

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle
Bureau international

(43) Date de la publication internationale
9 septembre 2016 (09.09.2016)


WIPO | PCT

(51) Classification internationale des brevets :

| | |
|------------------------------|-------------------------------|
| <i>H01M 4/131</i> (2010.01) | <i>H01M 4/62</i> (2006.01) |
| <i>H01M 4/136</i> (2010.01) | <i>H01M 10/0525</i> (2010.01) |
| <i>H01M 4/1391</i> (2010.01) | <i>H01M 4/02</i> (2006.01) |
| <i>H01M 4/1397</i> (2010.01) | |

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2016/050481

(22) Date de dépôt international :
3 mars 2016 (03.03.2016)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
1551763 3 mars 2015 (03.03.2015) FR

(71) Déposant : ARKEMA FRANCE [FR/FR]; 420, Rue d'Estienne d'Orves, 92700 Colombes (FR).

(72) Inventeurs : CHAUVEAU, Jérôme; 10 rue de l'hippodrome, 27000 Evreux (FR). SCHMIDT, Grégory; 17 rue de la Waldwisse, 69440 Mornant (FR). BIZET, Stéphane; 8, Rue du Val Monnier, 27170 Barc (FR).

(74) Mandataire : ALBANI, Dalila; Arkema France, Département Propriété Industrielle, 420, rue d'Estienne d'Orves, 92705 Colombes Cedex (FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

— avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))

(54) Title : ELECTRODES OF LI-ION BATTERIES WITH IMPROVED CONDUCTIVITY

(54) Titre : ELECTRODES DE BATTERIES LI-ION A CONDUCTIVITÉ AMELIORÉE

(57) Abstract : The invention relates to the field of storing electrical energy in secondary lithium batteries of the Li-ion type. More precisely, the invention relates to an electrode material for a Li-ion battery, to the method for the production thereof, and to the use of same in a Li-ion battery. The invention also relates to Li-ion batteries produced using said electrode material.

(57) Abrégé : La présente invention a trait au domaine du stockage d'énergie électrique dans des batteries secondaire lithium de type Li-ion. Plus précisément, l'invention se rapporte à un matériau d'électrode de batterie Li-ion, sa méthode de préparation et son utilisation en batterie Li-ion. L'invention a aussi pour objet les batteries Li-ion fabriquées en incorporant ce matériau d'électrode.

WO 2016/139426 A1

ELECTRODES DE BATTERIES LI-ION A CONDUCTIVITE AMELIOREE

5 DOMAINE DE L'INVENTION

La présente invention a trait de manière générale au domaine du stockage d'énergie électrique dans des batteries secondaire lithium de type Li-ion. Plus précisément, l'invention se rapporte à un matériau d'électrode de batterie Li-ion, sa méthode de préparation et son utilisation en batterie Li-ion.
10 L'invention a aussi pour objet les batteries Li-ion fabriquées en incorporant ce matériau d'électrode.

ARRIERE-PLAN TECHNIQUE

Une cellule élémentaire d'une batterie secondaire Li-ion ou accumulateur au lithium comporte une anode (à la décharge), généralement en lithium métallique ou à base de carbone, et une cathode (idem : à la décharge), généralement en un composé d'insertion du lithium de type oxyde métallique tel que LiMn_2O_4 , LiCoO_2 ou LiNiO_2 , entre lesquelles se trouve intercalé un électrolyte conducteur des ions lithium.
15

Une cathode ou une anode comprennent généralement au moins un collecteur de courant sur lequel est déposé un matériau composite qui est constitué par : un ou plusieurs matériaux dits actifs car ils présentent une activité électrochimique vis-à-vis du lithium, un ou plusieurs polymères qui jouent le rôle de liant et qui sont généralement des polymères fluorés fonctionnalisés ou non comme le poly difluorovinyle ou des polymères à base aqueuse, de type Carboxyméthylcellulose ou des latex styrène-butadiène, plus un ou plusieurs additifs conducteurs électroniques qui sont généralement des formes allotropiques du carbone.
20
25

Les matériaux actifs classiques à l'électrode négative sont généralement le lithium métal, le graphite, les composites silicium/carbone, le silicium, les graphites fluorés de type CF_x avec x compris entre 0 et 1 et les titanates type $\text{LiTi}_5\text{O}_{12}$.
30

Les matériaux actifs classiques à l'électrode positive sont généralement du type LiMO_2 , du type LiMPO_4 , du type $\text{Li}_2\text{MPO}_3\text{F}$, du type Li_2MSiO_4 où M est Co, Ni, Mn, Fe ou une combinaison de ces derniers, du type LiMn_2O_4 ou du type S_8 .
35

Récemment, des additifs permettant d'améliorer la perméabilité de l'électrolyte au cœur de l'électrode ont été utilisés. Du fait de la demande croissante en batterie haute énergie c'est-à-dire avec des capacités de stockage électrique plus élevées, l'épaisseur des électrodes augmente et donc la perméabilité de l'électrolyte devient importante dans la résistance globale de la batterie. Dans le but d'améliorer cette perméabilité, le document 5 WO2005/011044 décrit l'ajout de charge dite minérale d'oxyde de métaux tels qu' Al_2O_3 et SiO_2 . Ces charges minérales sont ajoutées au cours du procédé classique de fabrication des électrodes. Ce procédé classique consiste à 10 mélanger les différents constituants dans un solvant ou un mélange de solvants comme par exemple la N-méthylpyrrolidone, l'acétone, l'eau ou l'éthylène carbonate:

- 15 1. au moins un additif conducteur à un taux allant de 1 à 5% en poids, de préférence de 1,5 à 4% ou 1 à 2,5% en poids, de préférence de 1,5 à 2,2% en poids par rapport au poids total du matériau composite ;
2. un oxyde, un phosphate, un fluorophosphate ou un silicate de lithium comme matériau actif d'électrode capable de former de façon réversible un composé d'insertion avec le lithium, ayant un potentiel électrochimique supérieur à 2V par rapport au couple Li/Li^+ ;
- 20 3. un liant polymère.

L'encre obtenue est ensuite enduite sur le collecteur de courant et le ou les solvants sont évaporés par chauffage allant de 30 à 200 °C.

Les défauts de ces charges minérales sont de diminuer la quantité de matière active dans l'électrode et donc la capacité de la batterie mais 25 également ces charges ne permettent d'améliorer que la diffusion macroscopique de l'électrolyte.

Or dans l'électrode, c'est la résistance de charge à l'interface matériau actif / électrolyte qui est limitative pour les performances de la batterie. Cette résistance est un effet microscopique qui ne peut être améliorée par l'ajout de 30 charge minérale macroscopique.

Le demandeur a découvert que l'ajout d'un sel constitué d'un anion organique, choisi pour avoir une interaction favorable à la surface du matériau actif, permet d'augmenter la conductivité ionique de l'électrode.

Par ailleurs, il a été recherché une amélioration des propriétés de cohésion et d'adhésion de l'électrode sur métal par le choix particulier du liant polymère.

RESUME DE L'INVENTION

L'invention concerne une composition d'électrode caractérisée par la présence simultanée d'un liant polymère fluoré de haute performance apte à assurer de bonnes propriétés de cohésion et d'adhésion à faible taux dans la cathode, et d'un sel organique particulier qui améliore la conductivité ionique de l'électrode.

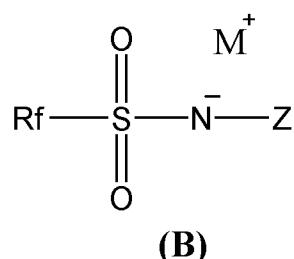
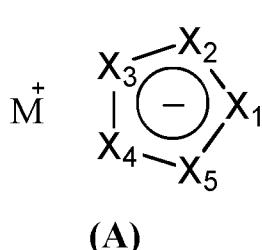
L'invention concerne en premier lieu l'utilisation de sels organiques comme additifs de conductivité ionique dans la formulation d'électrodes de batteries secondaires Li-ion, de préférence dans la formulation de cathode. Ces sels peuvent également être utilisés dans la formulation d'électrodes de batteries Na-ion.

L'invention a également pour objet l'utilisation de ladite formulation comme électrode de batteries.

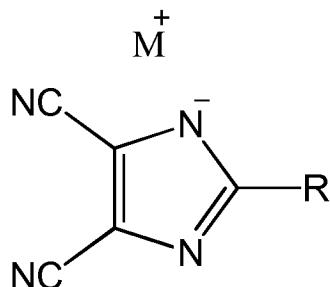
L'additif de conducteur ionique doit être capable de supporter les conditions du procédé de préparation des électrodes décrit précédemment. Par exemple, le LiPF₆, le sel de lithium actuellement utilisé dans la plupart des électrolytes, de part son instabilité à la température et aux solvants nucléophiles, ne peut être utilisé comme additif de conductivité ionique.

L'invention concerne aussi un matériau composite d'électrode de batterie Li-ion, de préférence matériau d'électrode positive comprenant :

- a) au moins un additif conducteur électronique à un taux allant de 1 à 5% en poids, de préférence de 1,5 à 4% ou de 1 à 2,5% en poids, de préférence de 1,5 à 2,2% en poids par rapport au poids total du matériau composite ;
- b) un oxyde, un phosphate, un fluorophosphate ou un silicate de lithium comme matériau actif d'électrode capable de former de façon réversible un composé d'insertion avec le lithium, ayant un potentiel électrochimique supérieur à 2V par rapport au couple Li/Li⁺ ;
- c) un liant polymère ;
- d) au moins un sel organique de formule A ou/et B,



Dans la formule (A), -Xi- représente indépendamment les groupements ou atomes suivants : -N=, -N-, -C(R)=, -C(R)-, -O-, -S(=O)(R)= ou -S(R)= et R représente un groupement choisi parmi F, CN, NO₂, S-CN, N=C=S, -OC_nH_mF_p, -C_nH_mF_p avec n, m et p des nombres entiers. Les composés de formule (A) particulièrement préférés sont les imidazolates représentés ci-dessous et avantageusement des imidazolates de lithium :



15 où R représente F ou -C_nH_mF_p. Ces sels de lithium sont particulièrement intéressants de par leur insensibilité à l'eau ce qui permet une utilisation simplifiée dans le processus de préparation de l'électrode.

20 Dans la formule (B), R_f représente F, CF₃, CHF₂, CH₂F, C₂HF₄, C₂H₂F₄, C₂H₃F₂, C₂F₅, C₃F₆, C₃H₂F₅, C₃H₄F₃, C₄F₉, C₄H₂F₇, C₄H₄F₅, C₅F₁₁, C₃F₅OCF₃, C₂F₄OCF₃, C₂H₂F₂OCF₃ ou CF₂OCF₃ et Z représente un groupement électro-attracteurs choisi parmi F, CN, SO₂R_f, CO₂R_f ou COR_f.

Dans les formules générales ci-dessus, M⁺ représente un cation lithium, un cation sodium, un ammonium quaternaire ou un imidazolium. De préférence, M⁺ représente un cation lithium ou un cation sodium.

25 De préférence, le constituant (d) peut varier entre 0,01 et 10% et avantageusement de 0,05 à 5 % en poids par rapport au poids total du matériau.

30 L'additif conducteur électronique est de préférence choisi parmi les différentes formes allotropiques du carbone ou des polymères organiques conducteurs.

De manière caractéristique, le liant polymère est choisi parmi des liants polymères fluorés de haute masse moléculaire et/ou porteurs de fonction(s) susceptible(s) de développer de l'adhésion sur un substrat métallique et une bonne cohésion du matériau composant l'électrode.

35 Selon un mode de réalisation, ledit liant est un polymère fluoré de haute masse moléculaire, de préférence un polymère fluoré de très haute masse

moléculaire. Les polymères fluorés sont choisis parmi les copolymères de fluorure de vinylidène et chlorotrifluoroéthylène, et le poly(fluorure de vinylidène).

Parmi ceux-ci est préféré le poly(fluorure de vinylidène) ou PVDF ayant une viscosité à l'état fondu supérieure ou égale à 2000 Pa.s à 232°C sous un cisaillement de 100s⁻¹. La viscosité est mesurée à 232°C, à un gradient de cisaillement de 100 s⁻¹ à l'aide d'un rhéomètre capillaire ou d'un rhéomètre à plaques parallèles, selon la norme ASTM D3825. Les deux méthodes donnent des résultats similaires.

Le terme « PVDF » employé ici comprend des homopolymères de fluorure de vinylidène (VDF) ou des copolymères de VDF et d'au moins un autre comonomère dans lesquels le VDF représente au moins 50% en moles. Les comonomères polymérisables avec le VDF sont choisis parmi le fluorure de vinyle, le trifluoroéthylène, le chlorotrifluoroéthylène (CTFE), le 1,2-difluoroéthylène, tétrafluoroéthylène (TFE), l'hexafluoropropylène (HFP), les perfluoro(alky vinyl) éthers tels que le perfluoro(méthylvinyl)éther (PMVE), le perfluoro(éthylvinyl)éther (PEVE), le perfluoro(propylvinyl)éther (PPVE), le perfluoro(1,3-dioxozole); le perfluoro(2,2diméthyl-1,3dioxozole) (PDD), le produit de formule CF₂=CFOCF₂CF(CF₃)OCF₂CF₂X dans laquelle X est SO₂F, CO₂H, CH₂OH; CH₂OCN ou CH₂OPO₃H, le produit de formule CF₂=CFOCF₂CF₂SO₂F; le produit de formule F(CF₂)_nCH₂OCF=CF₂ dans laquelle n est 1,2,3,4 ou 5, le produit de formule R₁CH₂OCF=CF₂ dans laquelle R₁ est l'hydrogène ou F(CF₂)_z et z vaut 1, 2, 3, ou 4; le produit de formule R₃OCF=CH₂ dans laquelle R₃ est F(CF₂)_z et z vaut 1, 2, 3, ou 4 ou encore le perfluorobutyléthylène (PFBE), le fluoroéthylènepropylène (FEP), le 3,3,3-trifluoropropène, le 2 trifluoromethyl-3,3,3-trifluoro-1-propène, le 2,3,3,3-tetrafluoropropène ou HFO-1234yf, le E-1,3,3,3-tetrafluoropropène ou HFO-1234zeE, le Z-1,3,3,3-tetrafluoropropène ou HFO-1234zeZ, le 1,1,2,3-tetrafluoropropene ou HFO-1234yc, le 1,2,3,3-tetrafluoropropène ou HFO-1234ye, le 1,1,3,3-tetrafluoropropène ou HFO-1234zc et le chlorotetrafluoropropène ou HCFO-1224.

Selon un mode de réalisation, le copolymère est un terpolymère.

Selon un autre mode de réalisation, ledit liant est un polymère fluoré porteur de fonction(s) susceptible(s) de développer de l'adhésion sur un substrat métallique et une bonne cohésion du matériau composant l'électrode. Il peut s'agir d'un polymère à base de VDF (contenant au moins 50% en moles de VDF) comprenant en outre des unités portant au moins l'une des fonctions suivantes : acide carboxylique, anhydride d'acide carboxylique, esters d'acide carboxylique, groupes époxy (tel que le glycidyle), groupes amide, groupes alcool, groupes carbonyle, groupes mercapto, sulfure, groupes oxazoline et groupes phénoliques. La fonction est introduite sur le polymère fluoré par une réaction chimique qui peut être du greffage ou une copolymérisation du polymère fluoré avec un composé portant au moins un desdits groupes fonctionnels, selon des techniques bien connues par l'homme du métier.

Selon un mode de réalisation, la fonction acide carboxylique est un groupe hydrophile de type acide (méth)acrylique choisi parmi l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, hydroxyéthyl(méth)acrylate, hydroxypropyl(méth)acrylate et hydroxyéthylhexyl(méth)acrylate.

Selon un mode de réalisation, les unités portant la fonction acide carboxylique comprennent en outre un hétéroatome choisi parmi l'oxygène, le soufre, l'azote et le phosphore.

Lorsque le polymère fluoré est fonctionnalisé, la teneur en groupes fonctionnels assurant l'adhésion du liant sur un métal est d'au moins 0,05% molaire, de préférence d'au moins 0,15 % molaire.

Les supports métalliques des électrodes sont généralement en aluminium pour la cathode et en cuivre pour l'anode.

25

PREPARATION DE L'ELECTRODE

La présente invention a également pour objet un procédé de préparation du matériau composite d'électrode décrit ci-dessus, qui comprend

30

- i) au moins une étape de préparation d'une suspension mettant en jeu :
 - un ou des sels organiques de formule A et/ou B ;
 - un additif conducteur électronique ;
 - un liant polymère selon l'invention;
 - un ou plusieurs solvants volatils ;

- un matériau actif d'électrode choisi parmi un oxyde, un phosphate, un fluorophosphate ou un silicate de lithium,

ii) et une étape d'élaboration d'un film à partir de la suspension préparée en (i).

5 La suspension peut être obtenue par dispersion et homogénéisation par tout moyen mécanique, par exemple à l'aide d'un rotor stator, d'une ancre d'agitation ou par ultrasons.

10 La suspension peut être préparée à partir du polymère à l'état pur ou sous forme d'une solution dans un ou plusieurs solvant(s) volatil(s), des sels organiques à l'état pur ou sous forme d'une suspension dans un ou plusieurs solvants volatils, de l'additif conducteur électronique et de la matière active à l'état pur, éventuellement après une étape de séchage à une température comprise entre 50 et 150°C.

15 De préférence, le ou les solvants volatils est ou sont choisi(s) parmi un solvant organique ou l'eau. Comme solvant organique, on peut citer notamment les solvants organiques la N-méthyle pyrrolidone (NMP) ou le diméthyle sulfoxyde (DMSO).

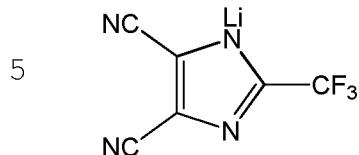
20 La préparation de la suspension peut être effectuée en une seule étape ou en deux ou trois étapes successives. Lorsqu'elle est effectuée en deux étapes successives, un mode de réalisation consiste à préparer dans la première étape une dispersion contenant le solvant, le ou les sels organiques et éventuellement tout ou partie du liant polymère, à l'aide de moyens mécaniques, puis à ajouter dans une deuxième étape à cette première dispersion les autres constituants du matériau composite. Le film est ensuite obtenu à partir de la suspension à l'issue de la deuxième étape.

25 Lorsqu'elle est réalisée en trois étapes successives, un mode de réalisation consiste à préparer dans la première étape une dispersion contenant le ou les sels organiques et éventuellement tout ou partie du liant polymère dans un solvant, puis à ajouter dans la deuxième étape le matériau actif et à éliminer le solvant pour obtenir une poudre, ensuite à ajouter du solvant et le restant des constituants du matériau composite pour obtenir une suspension. Le film est ensuite obtenu à partir de la suspension à l'issue de la troisième étape.

30 La mise en solution des sels organiques de formule A et/ou B peut se faire à des températures allant de 0 à 150°C de préférence entre 10 et 100°C.

35 La présente invention a en outre pour objet des batteries Li-ion incorporant ledit matériau.

Exemple 1 : Procédé de fabrication d'une cathode et composition d'une cathode selon l'invention



L'agitation se fait à l'aide d'un rotor stator. Dans un flacon, mettre 0,0197 g de LiTDI (formule ci-dessus). Solubiliser avec 7,08 g de NMP (N-méthyle pyrrolidone), laisser agiter pendant 10 min à 25°C. Ajouter 0,1974 g de liant selon l'invention (choisi parmi les liants définis ci-dessous), laisser agiter pendant 30 min à 50°C. Ajouter ensuite 0,1982 g de carbone Super P (Timcal®) et laisser agiter pendant 2h. Enfin ajouter 4,5567 g de LiMn₂O₄ et 2,52 g de NMP et laisser agiter pendant 3h. Etaler ensuite la suspension sous forme de film avec une épaisseur de 100 µm sur une feuille d'aluminium. Laisser sécher le film pendant 5h à 130°C.

Liants fluorés selon l'invention :

20 1a- Kynar® HSV900 : Homopolymère de PVDF commercialisé par Arkema France, de viscosité à l'état fondu supérieure à 4000 Pa.s à 232°C et 100s⁻¹

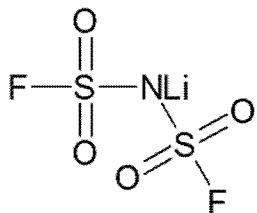
25 2a - Kynar® HSV500 : PVDF homopolymère commercialisé par Arkema France, de viscosité à l'état fondu de 3000 Pa.s à 232°C et 100s⁻¹

3a - Kynarflex® LBG : Copolymère de VDF et HFP commercialisé par Arkema France, de viscosité à l'état fondu de 3300 Pa.s à 232°C et 100s⁻¹

30 4a - Kureha® 7200 : PVDF homopolymère commercialisé par Kureha, de viscosité à l'état fondu supérieure à 2700 Pa.s à 232°C et 100s⁻¹

35 5a - Solef® 5130 : PVDF fonctionnalisé commercialisé par Solvay, de viscosité à l'état fondu supérieure à 2700 Pa.s à 232°C et 100s⁻¹.

Exemple 2 : Procédé de fabrication d'une cathode et composition d'une cathode selon l'invention



L'agitation se fait à l'aide d'un rotor stator. Dans un flacon, mettre 0,0183 g de LiFSI (formule ci-dessus). Solubiliser avec 6,56 g de NMP (N-méthyle pyrrolidone), laisser agiter pendant 10 min à 25°C. Ajouter 0,1831 g de liant selon l'invention (choisi parmi les liants définis ci-dessous), laisser agiter pendant 30 min à 50°C. Ajouter ensuite 0,1838 g de carbone Super P (Timcal®) et laisser agiter pendant 2h. Enfin ajouter 4,2257 g de LiNiMnCoO₂ (proportions de Ni, Mn et Co : 1/1/1) et 2,34 g de NMP et laisser agiter pendant 3h. Etaler ensuite la suspension sous forme de film avec une épaisseur de 100 µm sur une feuille d'aluminium. Laisser sécher le film pendant 4h à 130°C.

Liants fluorés selon l'invention :

- 20 1a- Kynar® HSV900 : Homopolymère de PVDF commercialisé par Arkema France, de viscosité à l'état fondu supérieure à 4000 Pa.s à 232°C et 100s⁻¹

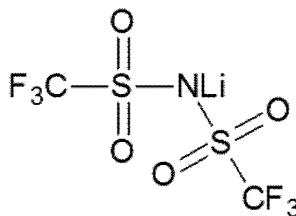
25 2a - Kynar® HSV500 : PVDF homopolymère commercialisé par Arkema France, de viscosité à l'état fondu de 3000 Pa.s à 232°C et 100s⁻¹

30 3a - Kynarflex® LBG : Copolymère de VDF et HFP commercialisé par Arkema France, de viscosité à l'état fondu de 3300 Pa.s à 232°C et 100s⁻¹

35 4a - Kureha® 7200 : PVDF homopolymère commercialisé par Kureha, de viscosité à l'état fondu supérieure à 2700 Pa.s à 232°C et 100s⁻¹

40 5a - Solef® 5130 : PVDF fonctionnalisé commercialisé par Solvay, de viscosité à l'état fondu supérieure à 2700 Pa.s. à 232°C et 100s⁻¹.

Exemple 3 : Procédé de fabrication d'une cathode et composition d'une cathode selon l'invention



L'agitation se fait à l'aide d'un rotor stator. Dans un flacon, mettre 0,0203 g de LiTFSI (formule ci-dessus). Solubiliser avec 7.30 g de NMP (N-méthyle pyrrolidone), laisser agiter pendant 10 min à 25°C. Ajouter 0,2038 g de liant selon l'invention (choisi parmi les liants définis ci-dessous), laisser agiter pendant 30 min à 50°C. Ajouter ensuite 0,2046 g de carbone Super P (Timcal®) et laisser agiter pendant 2h. Enfin ajouter 4,7037 g de LiNiMnCoO₂ (proportions de Ni, Mn et Co : 5/3/2) et 2,60 g de NMP et laisser agiter pendant 3h. Etaler ensuite la suspension sous forme de film avec une épaisseur de 100 µm sur une feuille d'aluminium. Laisser sécher le film pendant 4h à 130°C.

Liants fluorés selon l'invention :

20 1a- Kynar® HSV900 : Homopolymère de PVDF commercialisé par Arkema France, de viscosité à l'état fondu supérieure à 4000 Pa.s à 232°C et 100s⁻¹

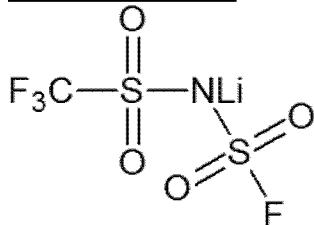
25 2a - Kynar® HSV500 : PVDF homopolymère commercialisé par Arkema France, de viscosité à l'état fondu de 3000 Pa.s à 232°C et 100s⁻¹

3a - Kynarflex® LBG : Copolymère de VDF et HFP commercialisé par Arkema France, de viscosité à l'état fondu de 3300 Pa.s à 232°C et 100s⁻¹

30 4a - Kureha® 7200 : PVDF homopolymère commercialisé par Kureha, de viscosité à l'état fondu supérieure à 2700 Pa.s à 232°C et 100s⁻¹

35 5a - Solef® 5130 : PVDF fonctionnalisé commercialisé par Solvay, de viscosité à l'état fondu supérieure à 2700 Pa.s à 232°C et 100s⁻¹.

Exemple 4 : Procédé de fabrication d'une cathode et composition d'une cathode selon l'invention



L'agitation se fait à l'aide d'un rotor stator. Dans un flacon, mettre 0,0201 g de LiFTFSI (formule ci-dessus). Solubiliser avec 7.23 g de NMP (N-méthyle pyrrolidone), laisser agiter pendant 10 min à 25°C. Ajouter 0,2016 g de liant selon l'invention (choisi parmi les liants définis ci-dessous), laisser agiter pendant 30 min à 50°C. Ajouter ensuite 0,2025 g de carbone Super P (Timcal®) et laisser agiter pendant 2h. Enfin ajouter 4,6547 g de LiCoO₂ et 2,57 g de NMP et laisser agiter pendant 3h. Etaler ensuite la suspension sous forme de film avec une épaisseur de 100 µm sur une feuille d'aluminium. Laisser sécher le film pendant 4h à 130°C.

Liants fluorés selon l'invention :

20 1a- Kynar® HSV900 : Homopolymère de PVDF commercialisé par Arkema France, de viscosité à l'état fondu supérieure à 4000 Pa.s à 232°C et 100s⁻¹

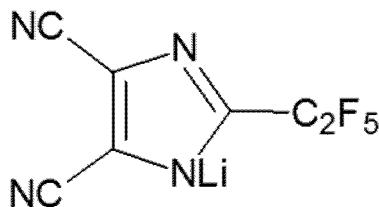
25 2a - Kynar® HSV500 : PVDF homopolymère commercialisé par Arkema France, de viscosité à l'état fondu de 3000 Pa.s à 232°C et 100s⁻¹

3a - Kynarflex® LBG : Copolymère de VDF et HFP commercialisé par Arkema France, de viscosité à l'état fondu de 3300 Pa.s à 232°C et 100s⁻¹

30 4a - Kureha® 7200 : PVDF homopolymère commercialisé par Kureha, de viscosité à l'état fondu supérieure à 2700 Pa.s à 232°C et 100s⁻¹

35 5a - Solef® 5130 : PVDF fonctionnalisé commercialisé par Solvay, de viscosité à l'état fondu supérieure à 2700 Pa.s à 232°C et 100s⁻¹.

Exemple 5 : Procédé de fabrication d'une cathode et composition d'une cathode selon l'invention



L'agitation se fait à l'aide d'un rotor stator. Dans un flacon, mettre 0,0182 g de LiPDI (formule ci-dessus). Solubiliser avec 6.53 g de NMP (N-méthyle pyrrolidone), laisser agiter pendant 10 min à 25°C. Ajouter 0,1821 g de liant selon l'invention (choisi parmi les liants définis ci-dessous), laisser agiter pendant 30 min à 50°C. Ajouter ensuite 0,1829 g de carbone Super P (Timcal®) et laisser agiter pendant 2h. Enfin ajouter 4,2045 g de LiFePO₄ et 2,32 g de NMP et laisser agiter pendant 3h. Etaler ensuite la suspension sous forme de film avec une épaisseur de 100 µm sur une feuille d'aluminium. Laisser sécher le film pendant 4h à 130°C.

Liants fluorés selon l'invention :

20 1a- Kynar® HSV900 : Homopolymère de PVDF commercialisé par Arkema France, de viscosité à l'état fondu supérieure à 4000 Pa.s à 232°C et 100s⁻¹

25 2a - Kynar® HSV500 : PVDF homopolymère commercialisé par Arkema France, de viscosité à l'état fondu de 3000 Pa.s à 232°C et 100s⁻¹

3a - Kynarflex® LBG : Copolymère de VDF et HFP commercialisé par Arkema France, de viscosité à l'état fondu de 3300 Pa.s à 232°C et 100s⁻¹

30 4a - Kureha® 7200 : PVDF homopolymère commercialisé par Kureha, de viscosité à l'état fondu supérieure à 2700 Pa.s à 232°C et 100s⁻¹

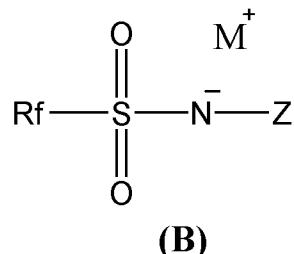
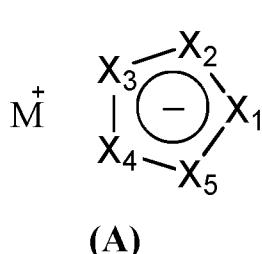
35 5a - Solef® 5130 : PVDF fonctionnalisé commercialisé par Solvay, de viscosité à l'état fondu supérieure à 2700 Pa.s à 232°C et 100s⁻¹.

REVENDICATIONS

1. Matériau composite d'électrode de batterie, de préférence matériau d'électrode positive, comprenant :

- 5 a) au moins un additif conducteur électronique à un taux allant de 1 à 5%, de préférence de 1,5 à 4% ou de 1 à 2,5% en poids, de préférence de 1,5 à 2,2% en poids par rapport au poids total du matériau composite ;
- 10 b) un oxyde, un phosphate, un fluorophosphate ou un silicate de lithium comme matériau actif d'électrode capable de former de façon réversible un composé d'insertion avec le lithium, ayant un potentiel électrochimique supérieur à 2V par rapport au couple Li/Li⁺ ;
- 15 c) un liant polymère fluoré ;
- d) au moins un sel organique,

caractérisé en ce que ledit sel organique présente la formule A ou/et la formule B,



25 avec -Xi- dans la formule A représentant indépendamment les groupements ou atomes suivants : -N=, -N⁻, -C(R)=, -C⁻(R)-, -O-, -S(=O)(R)= ou -S(R)= avec R représentant un groupement dans le groupe constitué parmi F, CN, NO₂, S-CN, N=C=S, -OC_nH_mF_p, -C_nH_mF_p avec n, m et p des nombres entiers ; R_f dans la formule B représentant F, CF₃, CHF₂, CH₂F, C₂HF₄, C₂H₂F₄, C₂H₃F₂, C₂F₅, C₃F₆, C₃H₂F₅, C₃H₄F₃, C₄F₉, C₄H₂F₇, C₄H₄F₅, C₅F₁₁, C₃F₅OCF₃, C₂F₄OCF₃, C₂H₂F₂OCF₃ ou CF₂OCF₃ et Z représentant un groupement électro-attracteur choisi parmi F, CN, SO₂R_f, CO₂R_f ou COR_f et M⁺ représentant un cation lithium, sodium, ammonium quaternaire ou imidazolium,

et en ce que ledit liant est un polymère fluoré de haute masse moléculaire et/ou porteur de fonction(s) susceptible(s) de développer de l'adhésion sur un substrat métallique.

- 5 2. Matériau selon la revendication 1 caractérisé les composés de formule A sont des imidazolates, de préférence des imidazolates de lithium.
- 10 3. Matériau selon l'une des revendications 1 ou 2 caractérisé en ce que le ou les sel (s) organiques représente entre 0,01 et 10%, de préférence entre 0,05 et 5 % en poids par rapport au poids total du matériau.
- 15 4. Matériau selon l'une quelconque des revendications 1 à 3 caractérisé en ce que ledit liant est un polymère fluoré de haute masse moléculaire, de préférence un polymère fluoré de très haute masse moléculaire, choisi parmi les copolymères de fluorure de vinylidène et chlorotrifluoroéthylène, et le poly(fluorure de vinylidène)
- 20 5. Matériau selon l'une des revendications 1 à 4 dans lequel ledit liant est le poly(fluorure de vinylidène) ou PVDF ayant une viscosité à l'état fondu supérieure ou égale à 2000 Pa.s comme mesurée à 232°C sous un cisaillement de 100s-1 selon la norme ASTM D3825.
- 25 6. Matériau selon l'une des revendications 1 à 3 dans lequel ledit liant est un PVDF portant au moins l'une des fonctions suivantes : acide carboxylique, anhydride d'acide carboxylique, esters d'acide carboxylique, groupes époxy (tel que le glycidyle), groupes amide, groupes alcool, groupes carbonyle, groupes mercapto, sulfure, groupes oxazoline et groupes phénoliques.
- 30 7. Matériau selon la revendication 6 dans lequel la fonction acide carboxylique est choisie parmi l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, hydroxyéthyl(méth)acrylate, hydroxypropyl(méth)acrylate et hydroxyéthylhexyl(méth)acrylate.

8. Matériau selon l'une des revendications 5 à 7 dans lequel le PVDF correspond à des homopolymères de fluorure de vinylidène (VDF) ou des copolymères de VDF et d'au moins un autre comonomère dans lesquels le VDF représente au moins 50% en moles, ledit comonomère étant choisis parmi le fluorure de vinyle, le trifluoroéthylène, le chlorotrifluoroéthylène (CTFE), le 1,2-difluoroéthylène, tétrafluoroéthylène (TFE), l'hexafluoropropylène (HFP), les perfluoro(alky vinyl) éthers tels que le perfluoro(méthylvinyl)éther (PMVE), le perfluoro(éthylvinyl)éther (PEVE), le perfluoro(propylvinyl)éther (PPVE), le perfluoro(1,3-dioxozole); le perfluoro(2,2diméthyl-1,3dioxozole) (PDD), le produit de formule $CF_2=CFOCF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2X$ dans laquelle X est SO₂F, CO₂H, CH₂OH; CH₂OCN ou CH₂OPO₃H, le produit de formule $CF_2=CFOCF_2CF_2SO_2F$; le produit de formule F(CF₂)_nCH₂OCF=CF₂ dans laquelle n est 1,2,3,4 ou 5, le produit de formule R₁CH₂OCF=CF₂ dans laquelle R₁ est l'hydrogène ou F(CF₂)_z et z vaut 1, 2, 3, ou 4; le produit de formule R₃OCF=CH₂ dans laquelle R₃ est F(CF₂)_z et z vaut 1, 2, 3, ou 4 ou encore le perfluorobutyléthylène (PFBE), le fluoroéthylènepropylène (FEP), le 3,3,3-trifluoropropène, le 2 trifluoromethyl-3,3,3-trifluoro-1-propène, le 2,3,3,3-tetrafluoropropène ou HFO-1234yf, le E-1,3,3,3-tetrafluoropropène ou HFO-1234zeE, le Z-1,3,3,3-tetrafluoropropène ou HFO-1234zeZ, le 1,1,2,3-tetrafluoropropene ou HFO-1234yc, le 1,2,3,3-tetrafluoropropène ou HFO-1234ye, le 1,1,3,3-tetrafluoropropène ou HFO-1234zc et le chlorotetrafluoropropène ou HCFO-1224.
- 25
9. Matériau selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que l'additif à conducteur électronique est choisi parmi les différentes formes allotropiques du carbone ou des polymères organiques conducteurs.
- 30
10. Procédé de préparation du matériau selon l'une quelconque des revendications 1 à 9 caractérisé en ce qu'il comprend (i) au moins une étape de préparation d'une suspension mettant en jeu :
- un ou des sels organiques de formule A et/ou B
- 35
- un additif conducteur électronique ;
- un liant polymère selon l'une des revendications 4 à 8,
- un ou plusieurs solvants volatils ;

- un matériau actif d'électrode choisi parmi un oxyde, un phosphate, un fluorophosphate ou un silicate de lithium, et
- ii) une étape d'élaboration d'un film à partir de la suspension préparée en (i).

5

11. Procédé selon la revendication 10 caractérisé en ce que le ou les solvant(s) volatil(s) est ou sont choisi(s) parmi des solvants organiques et l'eau.

10 12. Procédé selon la revendication 11 caractérisé en ce que les solvants organiques sont choisis parmi la N-méthyle pyrrolidone ou le diméthyle sulfoxyde.

15 13. Batterie Li-ion comprenant le matériau selon l'une quelconque des revendications 1 à 9.

14. Utilisation d'au moins un sel de formule A et/ou B comme additif de conducteur ionique dans la fabrication d'un matériau composite d'électrode.

20

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2016/050481

| | | | | |
|--|-------------|-----------|------------|------------|
| A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER | | | | |
| INV. | H01M4/131 | H01M4/136 | H01M4/1391 | H01M4/1397 |
| | H01M10/0525 | | | H01M4/62 |
| ADD. | H01M4/02 | | | |

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, INSPEC, COMPENDEX

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| X | US 2009/286163 A1 (UNIV. OF CALIFORNIA) 19 November 2009 (2009-11-19) | 1,3-5, 8-14 |
| A | paragraph [0009] - paragraph [0010] paragraph [0013] paragraph [0050] - paragraph [0059] paragraph [0065] - paragraph [0066]; table 2 example 5 claims 1, 19, 23 | 2,6,7 |

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

| | |
|--|--|
| Date of the actual completion of the international search | Date of mailing of the international search report |
| 2 May 2016 | 09/05/2016 |
| Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016 | Authorized officer Masson, Jean-Pierre |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

| |
|---|
| International application No PCT/FR2016/050481 |
|---|

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|---|-----------------------|
| X | US 2008/241705 A1 (SONY CORP.) 2 October 2008 (2008-10-02) | 1,3-5, 8-14 |
| A | paragraph [0020] - paragraph [0021] paragraph [0024] - paragraph [0026] paragraph [0050] - paragraph [0052] paragraph [0064] - paragraph [0069] paragraph [0074] - paragraph [0081] paragraph [0088] - paragraph [0090] examples 1.1-1.3, 1.5-1.8; table 1 examples 2.1-2.5; table 2 examples 3.1, 3.5; table 3 examples 9.1-9.7; table 9 examples 10.1-10.4; table 10 examples 11.1, 11.4; table 11 examples 12.1-12.5; table 12 examples 13.1, 13.5, 13.9, 13.10; table 13 examples 14.1-14.5; table 14 examples 15.1, 15.5; table 15 claims 29-38, 40-45, 48-56 ----- | 2,6,7 |
| A | US 2011/143196 A1 (HITACHI VEHICLE ENERGY, LTD.) 16 June 2011 (2011-06-16) paragraph [0015] - paragraph [0022] paragraph [0028] - paragraph [0035] paragraph [0042] - paragraph [0045] paragraph [0051] paragraph [0057]; examples 1-7; table 1 claims 1-6 ----- | 1-14 |
| A | WO 2010/106292 A1 (ARKEMA FRANCE; C.N.R.S.) 23 September 2010 (2010-09-23) page 5, line 17 - page 6, line 9 page 7, lines 10-17 page 11, lines 10-17 examples 1-8 claims 1, 2, 4, 5, 8, 15-17 ----- | 1-14 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2016/050481

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | | | Publication date |
|--|------------------|-------------------------|------------------|--|------------------|
| US 2009286163 | A1 | 19-11-2009 | NONE | | |
| US 2008241705 | A1 | 02-10-2008 | US 2008241705 A1 | | 02-10-2008 |
| | | | WO 2008035707 A1 | | 27-03-2008 |
| US 2011143196 | A1 | 16-06-2011 | JP 2011124055 A | | 23-06-2011 |
| | | | US 2011143196 A1 | | 16-06-2011 |
| WO 2010106292 | A1 | 23-09-2010 | CN 102356490 A | | 15-02-2012 |
| | | | EP 2409350 A1 | | 25-01-2012 |
| | | | FR 2943463 A1 | | 24-09-2010 |
| | | | JP 5684226 B2 | | 11-03-2015 |
| | | | JP 2012521065 A | | 10-09-2012 |
| | | | KR 20110136867 A | | 21-12-2011 |
| | | | US 2012028117 A1 | | 02-02-2012 |
| | | | WO 2010106292 A1 | | 23-09-2010 |

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2016/050481

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

INV. H01M4/131 H01M4/136 H01M4/1391 H01M4/1397 H01M4/62
H01M10/0525

ADD. H01M4/02

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

H01M

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, WPI Data, INSPEC, COMPENDEX

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

| Catégorie* | Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents | no. des revendications visées |
|------------|--|-------------------------------|
| X | US 2009/286163 A1 (UNIV. OF CALIFORNIA) 19 novembre 2009 (2009-11-19) | 1, 3-5, |
| A | alinéa [0009] - alinéa [0010] alinéa [0013] alinéa [0050] - alinéa [0059] alinéa [0065] - alinéa [0066]; tableau 2 exemple 5 revendications 1, 19, 23 ----- -/- | 8-14 2, 6, 7 |



Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents



Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

2 mai 2016

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

09/05/2016

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Masson, Jean-Pierre

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2016/050481

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

| Catégorie* | Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents | no. des revendications visées |
|------------|---|-------------------------------|
| X | US 2008/241705 A1 (SONY CORP.) 2 octobre 2008 (2008-10-02) | 1,3-5, 8-14 |
| A | alinéa [0020] - alinéa [0021] alinéa [0024] - alinéa [0026] alinéa [0050] - alinéa [0052] alinéa [0064] - alinéa [0069] alinéa [0074] - alinéa [0081] alinéa [0088] - alinéa [0090] exemples 1.1-1.3, 1.5-1.8; tableau 1 exemples 2.1-2.5; tableau 2 exemples 3.1, 3.5; tableau 3 exemples 9.1-9.7; tableau 9 exemples 10.1-10.4; tableau 10 exemples 11.1, 11.4; tableau 11 exemples 12.1-12.5; tableau 12 exemples 13.1, 13.5, 13.9, 13.10; tableau 13 exemples 14.1-14.5; tableau 14 exemples 15.1, 15.5; tableau 15 revendications 29-38, 40-45, 48-56 ----- | 2,6,7 |
| A | US 2011/143196 A1 (HITACHI VEHICLE ENERGY, LTD.) 16 juin 2011 (2011-06-16) alinéa [0015] - alinéa [0022] alinéa [0028] - alinéa [0035] alinéa [0042] - alinéa [0045] alinéa [0051] alinéa [0057]; exemples 1-7; tableau 1 revendications 1-6 ----- | 1-14 |
| A | WO 2010/106292 A1 (ARKEMA FRANCE; C.N.R.S.) 23 septembre 2010 (2010-09-23) page 5, ligne 17 - page 6, ligne 9 page 7, lignes 10-17 page 11, lignes 10-17 exemples 1-8 revendications 1, 2, 4, 5, 8, 15-17 ----- | 1-14 |

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2016/050481

| Document brevet cité au rapport de recherche | Date de publication | Membre(s) de la famille de brevet(s) | | | Date de publication |
|---|------------------------|---|------------------|------------|------------------------|
| US 2009286163 | A1 | 19-11-2009 | AUCUN | | |
| US 2008241705 | A1 | 02-10-2008 | US 2008241705 A1 | 02-10-2008 | |
| | | | WO 2008035707 A1 | 27-03-2008 | |
| US 2011143196 | A1 | 16-06-2011 | JP 2011124055 A | 23-06-2011 | |
| | | | US 2011143196 A1 | 16-06-2011 | |
| WO 2010106292 | A1 | 23-09-2010 | CN 102356490 A | 15-02-2012 | |
| | | | EP 2409350 A1 | 25-01-2012 | |
| | | | FR 2943463 A1 | 24-09-2010 | |
| | | | JP 5684226 B2 | 11-03-2015 | |
| | | | JP 2012521065 A | 10-09-2012 | |
| | | | KR 20110136867 A | 21-12-2011 | |
| | | | US 2012028117 A1 | 02-02-2012 | |
| | | | WO 2010106292 A1 | 23-09-2010 | |