

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
COURBEVOIE

①① N° de publication : **3 131 094**
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)
②① N° d'enregistrement national : **21 13775**
⑤① Int Cl⁸ : **H 01 M 4/13 (2022.01), H 01 M 10/052**

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

②② Date de dépôt : 17.12.21.

③③ Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public de la
demande : 23.06.23 Bulletin 23/25.

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

⑥③ Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

☐ Demande(s) d'extension :

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

⑦② Inventeur(s) : **SCHMIDT Gregory et MATHIEU**
Cyrille.

⑦③ Titulaire(s) : **ARKEMA FRANCE Société Anonyme.**

⑦④ Mandataire(s) : **ARKEMA FRANCE.**

⑤④ **COMPOSITION DE CATHODE POUR BATTERIE LI-ION.**

⑤⑦ La présente invention a trait de manière générale au
domaine du stockage d'énergie électrique dans des batte-
ries secondaires rechargeables de type Li-ion. Plus précisé-
ment, l'invention concerne une composition de cathode
pour batterie Li-ion. L'invention se rapporte également à un
procédé de fabrication d'une telle composition de cathode,
ainsi qu'aux batteries secondaires Li-ion comprenant une
telle cathode.

FR 3 131 094 - A1



Description

Titre de l'invention : COMPOSITION DE CATHODE POUR BATTERIE LI-ION

DOMAINE DE L'INVENTION

- [0001] La présente invention a trait de manière générale au domaine du stockage d'énergie électrique dans des batteries secondaires rechargeables de type Li-ion. Plus précisément, l'invention concerne une composition de cathode pour batterie Li-ion. L'invention se rapporte également à un procédé de fabrication d'une telle composition de cathode, ainsi qu'aux batteries secondaires Li-ion comprenant une telle cathode.

ARRIERE-PLAN TECHNIQUE

- [0002] Une batterie secondaire au lithium peut être utilisée comme source d'alimentation pour une variété d'appareils électroniques allant des téléphones cellulaires, des ordinateurs portables et des petits appareils électroniques domestiques aux véhicules et aux dispositifs de stockage d'énergie haute capacité et autres, et la demande en batteries lithium secondaires ne cessent de croître.
- [0003] Pour un développement massif des véhicules électriques, une diminution du coût de fabrication des batteries est primordiale, et l'une des options envisagée est l'utilisation de matières actives bas coût sans cobalt. De plus, l'augmentation de la densité d'énergie massique des batteries de véhicules électriques reste un enjeu majeur pour l'adoption de masse de cette technologie. L'augmentation de l'épaisseur des électrodes et la diminution de la taille des particules de matières actives permettraient d'atteindre ces objectifs en terme de coût et de densité d'énergie.
- [0004] L'augmentation de l'épaisseur des électrodes implique d'améliorer l'adhésion électrode/collecteur. La diminution de la taille des particules implique une augmentation de viscosité de l'encre empêchant sa mise en œuvre dans un procédé classique de dépôt pour la réalisation d'électrode.
- [0005] La publication de M. Singh et al. dans *Journal of The Electrochemical Society*, **162** (7) A1196-A1201 (2015) a montré que les couches d'électrodes plus épaisses (320 μm) pour les cellules lithium-ion présentent un rapport électrode/collecteur de courant favorable par volume de pile et permettent de réduire les coûts de fabrication des cellules. Cependant, si cette approche des électrodes épaisses pourrait être suffisante pour certaines applications de stockage d'énergie stationnaire, elle ne conviendrait pas pour la fabrication de véhicules électriques.
- [0006] Les appareillages industriels actuels de revêtements de cathode imposent une fenêtre de processabilité sur la viscosité de l'encre à déposer sur le collecteur de courant. En effet, une encre ayant une viscosité comprise entre 2000 et 8000 mPa.s @ 10s⁻¹ est une

encre aisément applicable sur un collecteur de courant. En dessous de 2000 mPa.s, on observe une relaxation de l'encre pendant l'application du revêtement, et le séchage qui provoque une énorme variation de l'épaisseur et de la masse déposée. Au-dessus de 8000 mPa.s, l'encre ne se dépose plus de manière uniforme.

- [0007] De plus, dans l'industrie des batteries, la stabilité rhéologique de l'encre pendant sa conservation est un paramètre critique pour l'optimisation de la productivité. En effet, l'encre doit garder ses propriétés rhéologiques précitées jusqu'à 72h de stockage.
- [0008] Par ailleurs, les procédés de fabrication industrielle d'électrodes par enroulement (en anglais « roll to roll ») impliquent une valeur minimale d'adhésion de la matière sèche déposée sur le collecteur de courant. Pour une bonne tenue mécanique de l'électrode, cette valeur d'adhésion obtenue par un test de pelage à 180° doit être supérieure à 20N/m.
- [0009] Il existe toujours un besoin de développer des compositions de liant pour cathode qui permettent d'augmenter la densité d'énergie massique dans une batterie Li-ion pour une application dans les véhicules électriques, tout en gardant de bonnes propriétés mécaniques et d'adhésion.
- [0010] De manière surprenante, les inventeurs ont découvert l'importance d'un paramètre physique du liant polymère utilisé dans la fabrication de cathodes sur les performances rhéologiques et mécaniques des cathodes obtenues. En effet, sur des matériaux actifs de cathode revêtus par du carbone, la présente invention démontre qu'une turbidité initiale du liant polymère fluoré comprise entre 45 et 390 NTU permet d'être dans un optimum de processabilité et de tenue mécanique des électrodes finales.

Résumé de l'invention

- [0011] La solution technique proposée par la présente invention est de fournir une composition de cathode pour une batterie, ladite composition comprenant un liant polymère fluoré, une matière active d'électrode et un matériau conducteur.
- [0012] De manière caractéristique, ledit liant polymère fluoré présente une turbidité initiale du liant polymère comprise entre 45 et 390 NTU, de préférence comprise entre 100 et 300 NTU.
- [0013] De manière caractéristique, ladite matière active d'électrode est revêtue d'une couche de carbone.
- [0014] L'invention vise également à fournir un procédé de fabrication des compositions de cathode mettant en œuvre des matériaux actifs revêtus par du carbone, et un liant polymère fluoré présentant une turbidité initiale comprise entre 45 et 390 NTU à une concentration de 7% dans la NMP.
- [0015] Un autre objet de l'invention est une batterie secondaire Li-ion comprenant une électrode négative, une électrode positive et un électrolyte (liquide ou solide), dans

laquelle la cathode est telle que décrite ci-dessus.

[0016] La présente invention permet de surmonter les inconvénients de l'état de la technique. Elle fournit une composition de cathode pour une batterie permettant de remplir tous les spécificités requises pour la fabrication et obtention de cathodes performantes, en matière de propriétés mécaniques et d'adhésion sur le collecteur de courant, et ce, quelque-soit la nature du liant polymère fluoré utilisé, du moment que sa turbidité est comprise entre 45 et 390 NTU à une concentration de 7% dans la NMP.

[0017] DESCRIPTION DE MODES DE REALISATION DE L'INVENTION

[0018] L'invention est maintenant décrite plus en détail et de façon non limitative dans la description qui suit.

[0019] Selon un premier aspect, l'invention concerne une composition de cathode pour une batterie ladite composition comprenant :

[0020] - un liant polymère fluoré (composant A),

[0021] - une matière active d'électrode (composant B), et

[0022] - un matériau conducteur (composant C),

[0023] dans laquelle ledit liant polymère présente une turbidité initiale du liant polymère comprise entre 45 et 390 NTU, de préférence comprise entre 100 et 300 NTU, et ladite matière active d'électrode est revêtue d'une couche de carbone.

[0024] Selon diverses réalisations, ladite composition d'électrode comprend les caractères suivants, le cas échéant combinés. Les teneurs indiquées sont exprimées en poids, sauf si indiqué autrement.

Composant A

[0025] Le liant polymère utilisé dans l'invention est un polymère à base de difluorure de vinylidène et est désigné génériquement par l'abréviation PVDF.

[0026] Selon un mode de réalisation, le PVDF est un poly(fluorure de vinylidène) homopolymère ou un mélange d'homopolymères de fluorure de vinylidène.

[0027] Selon un mode de réalisation, le PVDF est un poly(fluorure de vinylidène) homopolymère ou un copolymère du difluorure de vinylidène avec au moins un comonomère compatible avec le difluorure de vinylidène.

[0028] Selon un mode de réalisation, le PVDF est semi-cristallin.

[0029] Les comonomères compatibles avec le difluorure de vinylidène peuvent être halogénés (fluorés, chlorés ou bromés) ou non-halogénés.

[0030] Des exemples de comonomères fluorés appropriés sont : le fluorure de vinyle, le tétrafluoroéthylène, l'hexafluoropropylène, les trifluoropropènes et notamment le 3,3,3-trifluoropropène, les tétrafluoropropènes et notamment le 2,3,3,3-tétrafluoropropène ou le 1,3,3,3-tétrafluoropropène, l'hexafluoroisobutylène, le perfluorobutyléthylène, les pentafluoropropènes et notamment le 1,1,3,3,3-pentafluoropropène ou le 1,2,3,3,3-pentafluoropropène, les perfluoroalkylvi-

nyléthers et notamment ceux de formule générale $R_f-O-CF_2-CF_2$, R_f étant un groupement alkyle, de préférence en C1 à C4 (des exemples préférés étant le perfluoropropylvinyléther et le perfluorométhylvinyléther).

- [0031] Le comonomère fluoré peut comporter un atome de chlore ou de brome. Il peut en particulier être choisi parmi le bromotrifluoroéthylène, le chlorofluoroéthylène, le chlorotrifluoroéthylène et le chlorotrifluoropropène. Le chlorofluoroéthylène peut désigner soit le 1-chloro-1-fluoroéthylène, soit le 1-chloro-2-fluoroéthylène. L'isomère 1-chloro-1-fluoroéthylène est préféré. Le chlorotrifluoropropène est de préférence le 1-chloro-3,3,3-trifluoropropène ou le 2-chloro-3,3,3-trifluoropropène.
- [0032] Le copolymère de VDF peut aussi comprendre des monomères non halogénés tels que l'éthylène, et/ou des comonomères acryliques ou méthacryliques.
- [0033] Le polymère fluoré contient de préférence au moins 50 % en moles difluorure de vinylidène.
- [0034] Selon un mode de réalisation, le PVDF est un copolymère de fluorure de vinylidène (VDF) et d'hexafluoropropylène (HFP) (P(VDF-HFP)), ayant un pourcentage en poids d'unités monomères d'hexafluoropropylène de 2 à 23 %, de préférence de 4 à 15 % en poids par rapport au poids du copolymère.
- [0035] Selon un mode de réalisation, le PVDF est un mélange d'un poly(fluorure de vinylidène) homopolymère et d'un copolymère de VDF-HFP.
- [0036] Selon un mode de réalisation, le PVDF est un copolymère de fluorure de vinylidène et de tétrafluoroéthylène (TFE).
- [0037] Selon un mode de réalisation, le PVDF est un copolymère de fluorure de vinylidène et de
- [0038] chlorotrifluoroéthylène (CTFE).
- [0039] Selon un mode de réalisation, le PVDF est un terpolymère de VDF-TFE-HFP. Selon un mode de réalisation, le PVDF est un terpolymère VDF-TrFE-TFE (TrFE étant le trifluoroéthylène). Dans ces terpolymères, la teneur massique en VDF est d'au moins 10%, les comonomères étant présents en proportions variables.
- [0040] Selon un mode de réalisation, le PVDF comprend des unités monomères portant au moins l'une des fonctions suivantes: acide carboxylique, anhydride d'acide carboxylique, esters d'acide carboxylique, groupes époxy (tel que le glycidyle), amide, hydroxyle, carbonyle, mercapto, sulfure, oxazoline, phénoliques, ester, éther, siloxane, sulfonique, sulfurique, phosphorique, ou phosphonique. La fonction est introduite par une réaction chimique qui peut être du greffage, ou une copolymérisation du monomère fluoré avec un monomère portant au moins un desdits groupes fonctionnels et une fonction vinylique capable de copolymériser avec le monomère fluoré, selon des techniques bien connues par l'homme du métier.
- [0041] Selon un mode de réalisation, le groupement fonctionnel est porteur d'une fonction

acide carboxylique qui est un groupe de type acide (méth)acrylique choisi parmi l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, hydroxyéthyl(méth)acrylate, hydroxypropyl(méth)acrylate et hydroxyéthylhexyl(méth)acrylate.

[0042] 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.

[0043] Selon un mode de réalisation, la fonctionnalité est introduite par l'intermédiaire de l'agent de transfert utilisé lors du procédé de synthèse. L'agent de transfert est un polymère de masse molaire inférieure ou égale à 20000 g/mol et porteur de groupes fonctionnels choisis parmi les groupes : acide carboxylique, anhydride d'acide carboxylique, esters d'acide carboxylique, les groupes époxy (tel que le glycidyle), amide, hydroxyle, carbonyle, mercapto, sulfure, oxazoline, phénoliques, ester, éther, siloxane, sulfonique, sulfurique, phosphorique, ou phosphonique. Un exemple d'agent de transfert de ce type sont les oligomères d'acide acrylique.

[0044] La teneur en groupes fonctionnels du PVDF est d'au moins 0,01% molaire, de préférence d'au moins 0,1 % molaire, et au plus de 15% molaire, de préférence au plus 10% molaire.

[0045] Le PVDF a de préférence un poids moléculaire élevé. Par poids moléculaire élevé, tel qu'utilisé ici, on entend un PVDF ayant une viscosité à l'état fondu supérieure à 100 Pa.s, de préférence supérieure à 500 Pa.s, plus préféablement supérieure à 1000 Pa.s, avantageusement supérieure à 2000 Pa.s. 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.

[0046] Les PVDF homopolymères et les copolymères de VDF utilisés dans l'invention peuvent être obtenus par des méthodes de polymérisation connues comme la polymérisation en émulsion.

[0047] Selon un mode de réalisation, ils sont préparés par un procédé de polymérisation en émulsion en l'absence d'agent tensioactif fluoré.

[0048] La polymérisation du PVDF aboutit à un latex ayant généralement une teneur en solides de 10 à 60 % en poids, de préférence de 10 à 50 %, et ayant une taille de particule moyenne en poids inférieure à 1 micromètre, de préférence inférieure à 1000 nm, de préférence inférieure à 800 nm, et plus préféablement inférieure à 600 nm. La taille moyenne en poids des particules est généralement d'au moins 10 nm, de préférence d'au moins 50 nm, et avantageusement la taille moyenne est comprise dans la gamme de 100 à 400 nm. Les particules de polymère peuvent former des agglomérats, appelés particules secondaires, dont la taille moyenne en poids est inférieure à 5000 µm, de préférence inférieure à 1000 µm, avantageusement comprise

entre 1 à 80 micromètres, et de préférence de 2 à 50 micromètres. Les agglomérats peuvent se briser en particules discrètes pendant la formulation et l'application sur un substrat.

[0049] Selon certains modes de réalisation, le PVDF homopolymère et les copolymères de VDF sont composés de VDF biosourcé. Le terme « biosourcé » signifie « issu de la biomasse ». Ceci permet d'améliorer l'empreinte écologique de la membrane. Le VDF biosourcé peut être caractérisé par une teneur en carbone renouvelable, c'est-à-dire en carbone d'origine naturelle et provenant d'un biomatériau ou de la biomasse, d'au moins 1 % atomique comme déterminé par la teneur en ^{14}C selon la norme NF EN 16640. Le terme de « carbone renouvelable » indique que le carbone est d'origine naturelle et provient d'un biomatériau (ou de la biomasse), comme indiqué ci-après. Selon certains modes de réalisation, la teneur en bio-carbone du VDF peut être supérieure à 5%, de préférence supérieure à 10%, de préférence supérieure à 25%, de préférence supérieure ou égale à 33%, de préférence supérieure à 50%, de préférence supérieure ou égale à 66%, de préférence supérieure à 75%, de préférence supérieure à 90%, de préférence supérieure à 95%, de préférence supérieure à 98%, de préférence supérieure à 99%, avantageusement égale à 100%.

[0050] De manière caractéristique, ledit liant polymère fluoré présente une turbidité initiale comprise entre 45 et 390 NTU à une concentration de 7% dans la NMP, de préférence comprise entre 100 et 300 NTU à une concentration de 7% dans la NMP. L'acronyme « NTU » signifie des unités de turbidité néphélométrique, et est équivalent à l'acronyme « UTN ».

[0051] La valeur de turbidité est mesurée à l'aide d'un turbidimètre préalablement étalonné avec de plusieurs solutions étalon de formazine Stablcal® allant de 10 à 800 NTU. Cette mesure est réalisée sur une solution de liant polymère dissous dans la N-méthylpyrrolidone (NMP) à une concentration massique de 77,5 g/L et à une température de 25°C, qui équivaut à une concentration de 7% dans la NMP (extrait sec).

[0052] Le liant polymère est dissous dans la NMP par toutes méthodes connues de l'homme de l'art telles que mélangeur pseudo planétaire, mélangeur planétaire, mélangeur de type rouleau, disperseur et agitation classique. Le terme « initial » se rapporte à l'état du polymère fluoré dissous dans la NMP.

Composant B

[0053] Par l'expression « matière active revêtue par du carbone », on entend tous composés inorganiques d'insertion du lithium recouverts d'une couche graphitique allant de 5 nm à 1 μm , tel que mesuré par microscopie électronique à transmission.

[0054] La taille des particules élémentaires de matière active est comprise entre 100 nm à 5 μm , tel que mesuré par granulométrie laser.

[0055] Selon un mode de réalisation, la matière active à l'électrode positive est choisie

parmi le dioxyde de manganèse (MnO_2), l'oxyde de fer, l'oxyde de cuivre, l'oxyde de nickel, les oxydes composites lithium-manganèse (par exemple $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ ou Li_xMnO_2), les oxydes compositions lithium-nickel (par exemple Li_xNiO_2), les oxydes compositions lithium-cobalt (par exemple Li_xCoO_2), les oxydes composites lithium-nickel-cobalt (par exemple $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$), les oxydes composites lithium-nickel-cobalt-manganèse (par exemple $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ avec $x+y+z = 1$), les oxydes composites lithium-nickel-cobalt-manganèse enrichis en lithium (par exemple $\text{Li}_{1+x}(\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z)_{1-x}\text{O}_2$), les oxydes composites de lithium et de métal de transition, les oxydes composites de lithium-manganèse-nickel de structure spinelle (par exemple $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{Ni}_y\text{O}_4$), les oxydes composites haut voltage de nickel-manganèse (par exemple $\text{LiMn}_{1,5}\text{Ni}_{0,5-x}\text{O}_4$ (X étant choisi parmi : Al, Fe, Cr, Co, Rh et Nd avec $0 < x < 0,1$), les oxydes de vanadium, les oxydes du soufre de type S_8 et leurs mélanges.

- [0056] Selon un mode de réalisation, ladite matière active ne contient pas de cobalt, elle est choisie parmi le LiFePO_4 , LiMnPO_4 , $\text{LiFe}_x\text{Mn}_y\text{PO}_4$, LiFePO_4F , LiMnPO_4F et $\text{LiFe}_x\text{Mn}_y\text{PO}_4\text{F}$ où $x+y = 1$.

Composant C

- [0057] La matière conductrice électronique est choisie parmi les noirs de carbones, les graphites, naturel ou de synthèse, les fibres de carbone, les nanotubes de carbone, les fibres et poudres métalliques, et les oxydes métalliques conducteurs. Préférentiellement, elles sont choisies parmi les noirs de carbone, les graphites, naturel ou de synthèse, les fibres de carbone et les nanotubes de carbone.
- [0058] La composition massique du revêtement de cathode selon l'invention est :
- [0059] - Composant A avec un ratio massique compris entre 80 et 99 %;
- [0060] - Composant B avec un ratio massique compris entre 1 et 10 %;
- [0061] - Composant C avec un ratio massique compris entre 1 et 10%;
- [0062] la somme de ces ratios étant 100%.
- [0063] L'invention concerne également un procédé de fabrication des compositions de cathode mettant en œuvre des matériaux actifs revêtus par du carbone, un matériau conducteur et un liant polymère fluoré, ledit procédé comprenant les étapes suivantes :
- [0064] - préparation d'une solution de liant polymère par dissolution du composant A dans la N-méthylpyrrolidone (NMP) à taux d'extrait sec de 2 à 20%, de préférence de 2 à 15%, avantageusement de 4 à 14%;
- [0065] - ajout du composant B et du composant C à ladite solution de liant polymère, et mélange pour obtenir une formulation d'électrode (appelée également encre) applicable sur un support métallique.
- [0066] L'invention concerne aussi un procédé de fabrication d'une électrode positive de batterie Li-ion comprend les étapes suivantes :
- [0067] - fournir une formulation d'électrode applicable sur un support métallique;

- [0068] - dépôt de ladite formulation d'électrode sur le substrat métallique,
- [0069] - la consolidation de ladite électrode par un traitement thermique (application d'une température allant jusqu'à 50°C au-dessus de la température de fusion du polymère, sans pression mécanique), et/ou traitement thermo-mécanique tel que le calandrage.
- [0070] Selon un mode de réalisation, la fabrication d'une cathode a été effectuée en suivant les étapes suivantes : on prépare une solution de liant polymère à 7 % en masse dans la N-méthyl-2-pyrrolidone jusqu'à dissolution complète du liant polymère. Puis, on ajoute à cette solution du noir de carbone Super P C65 (fournisseur Timcal). On mélange à l'aide d'un agitateur mécanique la solution. Puis on ajoute le matériau actif revêtus par du carbone. On obtient une encre qui contient en poids 94 parts de matériaux actifs revêtus par du carbone, 3 parts de noir de carbone et 3 parts de liant pour 100 parts du mélange matériaux actifs revêtus par du carbone /noir de carbone/ liant. On dépose l'encre obtenue sur une feuille d'aluminium de façon à avoir une épaisseur humide de 200 µm. Puis on évapore la NMP en chauffant la feuille revêtue pendant 15 minutes à 90°C puis pendant 30 minutes à 150°C. On obtient ainsi un revêtement ayant une épaisseur de $70 \pm 10 \mu\text{m}$.
- [0071] Les supports métalliques des électrodes sont généralement en aluminium pour la cathode. Les supports métalliques peuvent être traités en surface et avoir un primaire conducteur d'une épaisseur de 5µm ou plus. Les supports peuvent également être des tissés ou des non-tissés en fibre de carbone.
- [0072] Un autre objet de l'invention est une batterie secondaire Li-ion comprenant une électrode négative, une électrode positive et un électrolyte, dans laquelle la cathode est telle que décrite ci-dessus.
- [0073] EXEMPLES
- [0074] Les exemples suivants illustrent de façon non limitative la portée de l'invention.
- [0075] Homopolymère 1 : Homopolymère de fluorure de vinylidène caractérisé par une viscosité en solution de 4000 mPa.s dans la NMP.
- [0076] Homopolymère 2 : Homopolymère de fluorure de vinylidène caractérisé par une viscosité en solution de 5000 mPa.s dans la NMP.
- [0077] Homopolymère 3 : Homopolymère de fluorure de vinylidène caractérisé par une viscosité en solution de 2000 mPa.s dans la NMP.
- [0078] Homopolymère 4 : Homopolymère de fluorure de vinylidène caractérisé par une viscosité en solution de 11000 mPa.s dans la NMP.
- [0079] Homopolymère 5 : Homopolymère de fluorure de vinylidène caractérisé par une viscosité en solution de 10000 mPa.s dans la NMP.
- [0080] Copolymère fonctionnel 1 : Copolymère de fluorure de vinylidène et d'acide acrylique caractérisé par une viscosité en solution de 6000 mPa.s dans la NMP.
- [0081] Copolymère fonctionnel 2 : Copolymère de fluorure de vinylidène et d'acide

acrylique caractérisé par une viscosité en solution de 2000 mPa.s dans la NMP.

[0082] Pour tous ces produits, le taux d'extrait sec est de 8%.

[0083] Mesure de la viscosité de solution du liant polymère dissous dans la NMP :

[0084] Les mesures de viscosité sont réalisées avec un viscosimètre BROOKFIELD DV2T, équipé de la chambre SC4 et du mobile 25, la température est régulée avec un bain HUBER à 25 °C.

Mesure de la turbidité

[0085] On mesure la turbidité du liant polymère en dissolvant le polymère dans la N-méthylpyrrolidone (NMP) à une concentration massique de 77,5 g/L et à une température de 25°C.

[0086] LA détermination de la valeur de turbidité de fait par l'intermédiaire d'un turbidimètre Hach 2100 Q, préalablement étalonné à l'aide de plusieurs solutions étalon de formazine Stablcal allant de 10 à 800 NTU.

Mesure de l'adhésion

[0087] On mesure l'adhésion entre la couche formée du mélange matériaux actifs revêtus par du carbone /noir de carbone/liant et la feuille d'aluminium. Pour ce faire, on découpe une bandelette de 25 mm de large. Cette bandelette est ensuite collée sur une plaque d'aluminium rigide à l'aide d'un adhésif double-face, l'adhésif étant déposé du côté du revêtement matériaux actifs revêtus par du carbone /noir de carbone/liant. Le test de pelage est réalisé à l'aide d'un dynamomètre de chez Instron de type 34SC1 en fixant dans un mors la plaque d'aluminium rigide et dans l'autre mors la feuille d'aluminium souple sur laquelle le dépôt a été effectué. Dans cette configuration, l'angle de pelage est de 180°. La vitesse de déplacement des mors est fixée à 100mm/min.

[0088] Mesure de la viscosité de la formulation d'électrode applicable sur un support métallique

[0089] La viscosité des formulations d'électrode a été mesurée à 23°C, à l'aide d'un rhéomètre TA HR 10. L'encre qui contient en poids 94 parts de matériaux actifs revêtus par du carbone, 3 parts de noir de carbone et 3 parts de liant pour 100 parts du mélange matériaux actifs revêtus par du carbone /noir de carbone/liant est déposée entre 2 plateaux parallèles (diamètre de 40mm) séparés par de 1mm (=gap de 1mm). On obtient les valeurs de viscosités à différents taux de cisaillement allant de 0,1s⁻¹ à 100 s⁻¹. La valeur de 10s⁻¹ est prise comme comparaison entre les différentes formulations.

[0090] Le tableau 1 montre les performances en termes d'adhésion des cathodes et de viscosité des formulations d'électrodes ayant des compositions selon l'invention (exemples 1, 2 et 7) versus les exemples comparatifs 3, 4 et 5.

[0091] [Tableaux1]

N°	Liant	Turbidité	Adhésion (N/m)	Viscosité T=0 (mPa.s) @ 10s ⁻¹	Viscosité t=24H (mPa.s) @ 10s ⁻¹
1	Homopolymère 1	130	22,5	3300	4470
2	Homopolymère 2	290	43,2	5540	7450
3	Homopolymère 3	40	17,8	1720	2590
4	Homopolymère 4	2	38,3	7720	9310
5	Homopolymère 5	400	46,6	6100	12300
6	Copolymère fonctionnel 1	3	160	6700	18000
7	Copolymère fonctionnel 2	134	40,7	2500	5220

Revendications

- [Revendication 1] Composition de cathode pour une batterie, ladite composition comprenant :
- un liant polymère fluoré (composant A),
 - une matière active d'électrode (composant B), et
 - un matériau conducteur (composant C),
- dans laquelle ledit liant polymère présente une turbidité initiale du liant polymère comprise entre 45 et 390 NTU, de préférence comprise entre 100 et 300 NTU, et ladite matière active d'électrode est revêtue d'une couche de carbone.
- [Revendication 2] Composition de cathode selon la revendication 1 dans laquelle ladite matière active revêtue par du carbone comprend des composés inorganiques d'insertion du lithium recouverts d'une couche graphitique allant de 5 nm à 1 μ m.
- [Revendication 3] Composition de cathode selon l'une des revendications 1 ou 2, dans laquelle ladite matière active revêtue par du carbone est formée de particules élémentaires de taille comprise entre 100 nm à 5 μ m, tel que mesuré par granulométrie laser.
- [Revendication 4] Composition de cathode selon l'une des revendications 1 à 3, dans lequel ladite matière active est choisie parmi le dioxyde de manganèse, l'oxyde de fer, l'oxyde de cuivre, l'oxyde de nickel, les oxydes composites lithium, les oxydes compositions lithium-nickel, les oxydes compositions lithium-cobalt, les oxydes composites lithium-nickel-cobalt, les oxydes composites lithium-nickel-cobalt-manganèse, les oxydes composites lithium-nickel-cobalt-manganèse enrichis en lithium, les oxydes composites de lithium et de métal de transition, les oxydes composites de lithium-manganèse-nickel de structure spinelle, les oxydes composites haut voltage de nickel-manganèse, les oxydes de vanadium, les oxydes du soufre de type S_8 et leurs mélanges.
- [Revendication 5] Composition de cathode selon l'une des revendications 1 à 3, dans laquelle ladite matière active est choisie parmi $LiFePO_4$, $LiMnPO_4$, $LiFe_xMn_yPO_4$, $LiFePO_4F$, $LiMnPO_4F$ et $LiFe_xMn_yPO_4F$ où $x+y=1$.
- [Revendication 6] Composition selon l'une des revendications 1 à 5, dans laquelle ledit composant A choisi parmi les poly(fluorure de vinylidène) homopolymères et les copolymères du difluorure de vinylidène avec au moins un comonomère choisi dans la liste : fluorure de vinyle, tétrafluoroéthylène, hexafluoropropylène, 3,3,3-trifluoropropène,

- 2,3,3,3-tétrafluoropropène, 1,3,3,3-tétrafluoropropène, hexafluoroisobutylène, perfluorobutyléthylène, 1,1,3,3,3-pentafluoropropène, 1,2,3,3,3-pentafluoropropène, perfluoropropylvinyléther, perfluorométhylvinyléther, bromotrifluoroéthylène, chlorofluoroéthylène, chlorotrifluoroéthylène, chlorotrifluoropropène, éthylène, et leurs mélanges.
- [Revendication 7] Composition de cathode selon la revendications 6, dans laquelle le PVDF comprend des unités monomères portant au moins l'une des fonctions suivantes: acide carboxylique, anhydride d'acide carboxylique, esters d'acide carboxylique, groupes époxy (tel que le glycidyle), amide, hydroxyle, carbonyle, mercapto, sulfure, oxazoline, phénoliques, ester, éther, siloxane, sulfonique, sulfurique, phosphorique, ou phosphonique.
- [Revendication 8] Composition de cathode selon l'une des revendications 1 à 7, dans laquelle le composant C est choisi parmi les noirs de carbones, les graphites, naturel ou de synthèse, les fibres de carbone, les nanotubes de carbone, les fibres et poudres métalliques, et les oxydes métalliques conducteurs.
- [Revendication 9] Composition de cathode selon l'une des revendications 1 à 8, ayant la composition massique suivante :
- Composant A avec un ratio compris entre 80 et 99 %,
 - Composant B avec un ratio compris entre 1 et 5%,
 - Composant C avec un ratio compris entre 1 et 5%,
- la somme de ces ratios étant 100%.
- [Revendication 10] Procédé de fabrication de la composition de cathode selon l'une des revendications 1 à 9, ledit procédé mettant en œuvre des matériaux actifs revêtus par du carbone (composant B), un matériau conducteur (composant C) et un liant polymère fluoré (composant A), ledit procédé comprenant les étapes suivantes :
- préparation d'une solution de liant polymère par dissolution du composant A dans la N-méthylpyrrolidone (NMP) à taux d'extrait sec de 2 à 20%, de préférence de 2 à 15%, avantageusement de 4 à 14%;
 - ajout du composant B et du composant C à ladite solution de liant polymère, et mélange pour obtenir une formulation d'électrode applicable sur un support métallique.
- [Revendication 11] Batterie secondaire Li-ion comprenant une anode, une cathode selon l'une des revendications 1 à 9 et un électrolyte.

RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

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

N° d'enregistrement
national

FA 903679
FR 2113775

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	FR 2 943 463 A1 (ARKEMA FRANCE [FR] ; CENTRE NAT RECH SCIENT [FR]) 24 septembre 2010 (2010-09-24)	1, 4-6, 8, 11	H01M4/13 H01M10/0525
A	* revendication 1; exemples 1-6 *	2, 3, 7, 9, 10	

L	FR 3 033 448 A1 (ARKEMA FRANCE [FR]) 9 septembre 2016 (2016-09-09) * page 8, lignes 20-34 *	1, 4-6, 8, 11	

A	KR 2017 0111069 A (LG CHEMICAL LTD [KR]) 12 octobre 2017 (2017-10-12) * exemples *	1-11	

			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
			H01M
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
22 août 2022		Duval, Monica	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		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	
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			

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE **RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 2113775 FA 903679**

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 **22-08-2022**
 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
FR 2943463	A1	24-09-2010	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

FR 3033448	A1	09-09-2016	AU	2016227523 A1	21-09-2017
			CA	2978022 A1	09-09-2016
			CN	107408668 A	28-11-2017
			EP	3266058 A1	10-01-2018
			FR	3033448 A1	09-09-2016
			HU	E048890 T2	28-08-2020
			JP	6695349 B2	20-05-2020
			JP	2018511143 A	19-04-2018
			KR	20170121284 A	01-11-2017
			PL	3266058 T3	15-06-2020
			US	2018076444 A1	15-03-2018
			WO	2016139426 A1	09-09-2016

KR 20170111069	A	12-10-2017	AUCUN		
