

(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  
10 novembre 2022 (10.11.2022)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale  
WO 2022/234227 A1

(51) Classification internationale des brevets :  
H01M 4/04 (2006.01) H01M 4/62 (2006.01)  
H01M 4/13 (2010.01) H01M 10/0525 (2010.01)  
H01M 4/139 (2010.01)

(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML,  
MR, NE, SN, TD, TG).

(21) Numéro de la demande internationale :  
PCT/FR2022/050845

Publiée:

- avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues (règle 48.2(h))

(22) Date de dépôt international :  
02 mai 2022 (02.05.2022)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :  
2104641 03 mai 2021 (03.05.2021) FR

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

(72) Inventeurs : BONNET, Anthony ; ARKEMA FRANCE,  
420 rue d'Estienne d'Orves, 92705 COLOMBES CEDEX  
(FR). FINE, Thomas ; ARKEMA FRANCE, 420 rue  
d'Estienne d'Orves, 92705 COLOMBES CEDEX (FR).

(74) Mandataire : LECA, François ; 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, DJ, DK, DM, DO, DZ,  
EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR,  
HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN,  
KP, KR, KW, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN,  
TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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), eurasiatique (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

(54) Title: FLUOROPOLYMER BINDER

(54) Titre : LIANT POLYMERE FLUORE

(57) Abstract: The present invention relates generally to the field of electrical energy storage in rechargeable lithium-ion batteries. More specifically, the invention relates to a binder in powder form based on a homogeneous mixture of fluoropolymers. The invention also relates to a plurality of methods for producing said binder. Finally, the invention relates to an electrode containing said binder, and to the rechargeable lithium-ion batteries comprising at least one such electrode.

(57) Abrégé : La présente invention a trait de manière générale au domaine du stockage d'énergie électrique dans des batteries secondaires de type Li-ion. Plus précisément, l'invention concerne un liant sous forme de poudre à base d'un mélange homogène de polymères fluorés. L'invention concerne aussi plusieurs procédés de préparation dudit liant. L'invention se rapporte enfin à une électrode comprenant ledit liant, ainsi qu'aux batteries secondaires Li-ion comprenant au moins une telle électrode.



WO 2022/234227 A1

**LIANT POLYMERE FLUORE**DOMAINE DE L'INVENTION

La présente invention a trait de manière générale au domaine du stockage d'énergie  
5 électrique dans des batteries secondaires de type Li-ion. Plus précisément, l'invention concerne un  
liant sous forme de poudre à base d'un mélange intime de polymères fluorés. L'invention concerne  
aussi plusieurs procédés de préparation dudit liant. L'invention se rapporte enfin à une électrode  
comprenant ledit liant, ainsi qu'aux dispositifs de stockage d'énergie comprenant au moins une  
telle électrode tels que les batteries secondaires Li-ion et les supercondensateurs.

10

ARRIERE-PLAN TECHNIQUE

Une batterie Li-ion comprend au moins une électrode négative ou anode couplée à un  
collecteur de courant en cuivre, une électrode positive ou cathode couplée avec un collecteur de  
courant en aluminium, un séparateur, et un électrolyte. L'électrolyte est constitué d'un sel de  
15 lithium, généralement l'hexafluorophosphate de lithium, mélangé à un solvant qui est un mélange  
de carbonates organiques, choisis pour optimiser le transport et la dissociation des ions. Une  
constante diélectrique élevée 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  
20 système électrochimique.

De leur côté, les électrodes comprennent généralement au moins un collecteur de courant  
sur lequel est déposé, sous forme d'un film, un matériau composite qui est constitué par : un  
matériau dit actif car il présente une activité électrochimique vis-à-vis du lithium, un polymère qui  
joue le rôle de liant, plus un ou des additifs conducteurs électroniques qui sont généralement le  
25 noir de carbone ou le noir d'acétylène, et éventuellement un tensioactif.

Les liants sont comptés parmi les composants dits inactifs car ils ne contribuent pas  
directement à la capacité des cellules. Toutefois, leur rôle clé dans le traitement des électrodes et  
leur influence considérable sur les performances électrochimiques des électrodes ont été largement  
décrits. Les principales propriétés physiques et chimiques pertinentes des liants sont : la stabilité  
30 thermique, la stabilité chimique et électrochimique, la résistance à la traction (forte adhérence et  
cohésion), et la flexibilité. Le principal objectif de l'utilisation d'un liant est de former des réseaux  
stables des composants solides des électrodes, c'est-à-dire les matières actives et les agents  
conducteurs (cohésion). De plus, le liant doit assurer un contact étroit de l'électrode composite vers  
le collecteur de courant (adhésion).

Le poly(fluorure de vinylidène) (PVDF) est le liant le plus couramment utilisé dans les batteries lithium-ion en raison de son excellente stabilité électrochimique, de sa bonne capacité d'adhérence et de sa forte adhérence aux matériaux des électrodes et des collecteurs de courant. Cependant, le PVDF ne peut être dissous que dans certains solvants organiques tels que la N-méthyl pyrrolidone (NMP), qui est volatile, inflammable, explosive et très toxique, ce qui entraîne de graves problèmes environnementaux. L'utilisation de solvants organiques demande l'investissement important de moyens de production, de recyclage et de purification.

Par rapport à la méthode conventionnelle de fabrication d'électrodes en suspension humide, les procédés de fabrication en voie sèche (sans solvant) sont plus simples ; ces procédés éliminent l'émission de composés organiques volatils, et offrent la possibilité de fabriquer des électrodes ayant des épaisseurs plus élevées ( $>120\mu\text{m}$ ), avec une densité d'énergie plus élevée du dispositif de stockage d'énergie final.

Le polytétrafluoroéthylène (PTFE) est un matériau de choix pour la fabrication d'électrode en voie sèche, en raison de ses capacités de fibriller à température ambiante. La fibrillation du PTFE permet d'améliorer les propriétés mécaniques de l'électrode, et d'augmenter sa cohésion. Néanmoins, le PTFE présente deux limitations : il ne permet pas toujours de développer un niveau d'adhésion suffisant à la cathode (sur feuille d'aluminium) et doit être combiné avec d'autres binders ; à l'anode, il y a une réaction de réduction du PTFE, ce qui limite fortement son utilisation.

Le document WO 2015/161289 décrit un dispositif de stockage d'énergie ayant une cathode, une anode et un séparateur entre l'anode et la cathode, où au moins une des électrodes comprend un matériau liant composite à base de polytétrafluoroéthylène (PTFE). Le matériau liant composite PTFE peut comprendre du PTFE et au moins l'un des matériaux suivants : polyfluorure de vinylidène (PVDF), copolymère de PVDF et poly(oxyde d'éthylène) (PEO). L'exemple 6 décrit un procédé de fabrication pour former le film d'électrode cathodique, ledit procédé comprenant d'abord le mélange du carbone actif avec du PVDF en poudre, dans un rapport massique de 2 : 1 pendant 10 minutes, suivi d'une étape de broyage par pulvérisation sous une pression d'environ 80 psi, puis l'ajout d'une poudre mélangée comprenant du NMC, du charbon actif et du noir de carbone, et enfin de l'ajout du PTFE et mélange pendant 10 minutes.

L'inconvénient de ce type de liant composite est le manque de cohésion durable, à savoir que même si on obtient un mélange initial homogène de plusieurs types de particules, ces particules ne sont pas attachées entre elles et sont donc sujettes à des phénomènes de décantation lors du stockage ou du transport, et donc à une perte d'homogénéité au cours du temps.

Il existe toujours un besoin de développer de nouveaux liants d'électrodes pour batteries Li-ion qui sont adaptés à une fabrication d'électrode par voie sèche (sans solvant).

L'invention a donc pour but de fournir des compositions et des méthodes de fabrication de liants et de films, à base de particules solides, pour des électrodes de batterie.

5 Un autre but de la présente invention est de fournir une électrode qui comporte un taux massique de liant relativement faible afin de permettre d'augmenter le taux de charge active dans la cathode afin de maximiser la capacité des batteries.

L'invention vise également à fournir un procédé de fabrication d'électrode pour batterie Li-ion mettant en œuvre lesdites compositions, par une technique de dépôt sans solvant sur un  
10 substrat métallique. L'invention se rapporte enfin à une électrode obtenue par ce procédé.

Enfin, l'invention vise à fournir dispositifs de stockage d'énergie comprenant au moins une telle électrode tels que les batteries secondaires Li-ion et les supercondensateurs comprenant au moins une telle électrode.

## 15 RESUME DE L'INVENTION

La présente invention concerne un liant utilisable dans une batterie lithium-ion. Il s'agit d'un liant composite formé d'un mélange intime de deux polymères fluorés, le PTFE et le PVDF.

L'invention concerne en premier lieu un liant polymère fluoré pour batterie lithium-ion, consistant en un mélange d'une phase de PTFE formée de particules de PTFE ayant une taille  
20 allant de 10 nm à 1 µm, et d'une phase de PVDF formée de particules de PVDF ayant une taille allant de 10 nm à 1 µm, ledit liant étant sous forme de poudre.

Selon un mode de réalisation, le PVDF est 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-  
25 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.

L'invention concerne également différents procédés de fabrication dudit liant.

30 Selon un mode de réalisation, ledit liant est préparé par coatomisation de latex de PVDF et de PTFE, le procédé comprenant les étapes suivantes :

- a. mélanger un latex de PVDF avec un latex de PTFE,
- b. rajouter de l'eau au mélange des latex de PVDF et PTFE pour ramener l'extrait sec à une teneur entre 10 et 50% en poids de polymère,

- c. coatomiser le mélange ainsi obtenu pour obtenir une poudre composite formée de particules de PTFE et de particules de PVDF.

Selon un mode de réalisation, ledit liant est préparé par polymérisation de PVDF en présence d'une semence de PTFE.

- 5 Selon un mode de réalisation, ledit liant est préparé par polymérisation de PTFE en présence d'une semence de PVDF.

Un autre objet de l'invention est une électrode de batterie Li-ion comprenant une charge active pour anode ou cathode, une charge conductrice électronique, et un liant de polymère fluoré tel que décrit ci-dessus. La Demanderesse a mis en évidence qu'il est possible de fabriquer des électrodes pour des batteries lithium-ion qui contient un taux massique de liant égal ou supérieur à 1% et égal ou inférieur à 5% ; ceci représente une quantité moindre de liant par rapport à une technique ne permettant pas de combiner de façon intime les deux types de liants, ce qui se traduit par la nécessité de devoir augmenter la quantité de liant à utiliser pour obtenir des propriétés de manipulation, flexibilité et d'adhésion équivalentes. La diminution de la quantité de liant permet d'augmenter le taux de charge active dans la cathode et d'augmenter ainsi la capacité de charge de cette dernière.

L'invention concerne également un procédé de fabrication d'une électrode de batterie Li-ion, par une voie sans solvant.

Un autre objet de l'invention est une batterie secondaire Li-ion comprenant une électrode négative, une électrode positive et un séparateur, dans laquelle au moins une électrode est telle que décrite ci-dessus.

La présente invention permet de surmonter les inconvénients de l'état de la technique. Elle fournit plus particulièrement une technologie qui permet de :

- améliorer la capacité du matériau d'électrode d'être manipulé, pour un taux moindre de liant dans l'électrode ;
- maîtriser la répartition du liant et de la charge conductrice à la surface de la charge active ;
- assurer la cohésion et l'intégrité mécanique de l'électrode, en garantissant une bonne filmification ou consolidation des formulations qui peut être difficile à réaliser pour des procédés sans solvant;
- améliorer l'homogénéité de la composition d'électrode dans l'épaisseur et la largeur de l'électrode ;
- diminuer le taux global de liant dans l'électrode, qui, dans le cas des procédés sans solvant connus, reste supérieur par rapport à un procédé « slurry » standard,

- améliorer la tenue mécanique de films auto-supportés de formulations d'électrodes. Cela signifie que dans le cas où le procédé de fabrication d'électrode sans solvant passe par une phase intermédiaire de fabrication d'un film auto-supporté de la formulation avant assemblage sur le collecteur de courant, la formulation permet d'obtenir un comportement

5 mécanique suffisant pour les phases de manipulation et d'enroulement/déroulement.

### DESCRIPTION DE MODES DE REALISATION DE L'INVENTION

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

10 Selon un premier aspect, l'invention concerne un liant de polymère fluoré pour batterie lithium-ion, consistant en un mélange d'une phase de polytétrafluoroéthylène (PTFE), et d'une phase de polyfluorure de vinylidène (PVDF).

De manière caractéristique, ledit liant est sous forme d'une poudre consistant en un mélange de particules primaires de PTFE ayant une taille allant de 10 nm à 1 µm, et de particules

15 primaires de PVDF ayant une taille allant de 10 nm à 1 µm.

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

Selon un mode de réalisation, lesdites particules de PTFE ont une taille allant de 50 nm à 500 nm, de préférence de 100 nm à 300 nm.

20 Selon un mode de réalisation, lesdites particules de PVDF ont une taille allant de 50 nm à 500 nm, de préférence de 100 nm à 300 nm.

Les particules primaires sont définies ici comme étant des particules ayant une taille inférieure à 1 µm.

La taille des particules de polymère est exprimée en diamètre moyen en volume (Dv50).  
25 Le Dv50 est le diamètre des particules au cinquantième percentile de la distribution des tailles cumulative des particules. Ce paramètre peut être mesuré par granulométrie laser.

Le rapport massique dans le liant entre le PVDF et le PTFE varie de 10 : 90 à 90 : 10.

Selon un mode de réalisation, le liant est fibrillisable, en raison de la présence du PTFE.

### 30 PVDF

Le polymère fluoré utilisé dans l'invention désigné génériquement par l'abréviation PVDF est un polymère à base de difluorure de vinylidène.

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

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  
5 difluorure de vinylidène.

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

Des exemples de comonomères fluorés appropriés sont : le fluorure de vinyle, le tétrafluoroéthylène, l'hexafluoropropylène, les trifluoropropènes et notamment le 3,3,3-  
10 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 perfluoroalkylvinyléthers et notamment ceux de formule générale  $R_f-O-CF-CF_2$ ,  $R_f$  étant un  
15 groupement alkyle, de préférence en C1 à C4 (des exemples préférés étant le perfluoropropylvinyléther et le perfluorométhylvinyléther).

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  
20 est préféré. Le chlorotrifluoropropène est de préférence le 1-chloro-3,3,3-trifluoropropène ou le 2-chloro-3,3,3-trifluoropropène.

Le copolymère de VDF peut aussi comprendre des monomères non halogénés tels que l'éthylène, et/ou des comonomères acryliques ou méthacryliques.

Le polymère fluoré contient de préférence au moins 50 % en moles difluorure de  
25 vinylidène.

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.

Selon un mode de réalisation, le PVDF est un mélange d'un poly(fluorure de vinylidène) homopolymère et d'un copolymère de VDF-HFP.  
30

Selon un mode de réalisation, le PVDF est un copolymère de fluorure de vinylidène et de tétrafluoroéthylène (TFE).

Selon un mode de réalisation, le PVDF est un copolymère de fluorure de vinylidène et de chlorotrifluoroéthylène (CTFE).

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.

Selon un mode de réalisation, le PVDF est un mélange de deux ou plusieurs copolymères VDF-HFP.

10 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, phosphonique. La fonction est introduite par une réaction chimique qui peut être du greffage, ou  
15 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.

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.

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.

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, phosphonique. Un  
25 exemple d'agent de transfert de ce type sont les oligomères d'acide acrylique.

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.

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 préférablement 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<sup>-1</sup> 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.

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.

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

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 préférablement 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.

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 14C 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%.

### PTFE

Le polymère fluoré utilisé dans l'invention désigné génériquement par l'abréviation PTFE est un polymère à base de tétrafluoroéthylène (TFE).

Selon un mode de réalisation, le PTFE est un poly(tétrafluoroéthylène) homopolymère ou  
5 un mélange d'homopolymères de tétrafluoroéthylène.

Selon un mode de réalisation, le PTFE est un poly(tétrafluoroéthylène) homopolymère ou un copolymère du tétrafluoroéthylène avec au moins un comonomère compatible avec le tétrafluoroéthylène, tel que le fluorure de vinylidène ou l'hexafluoropropylène.

Selon un mode de réalisation, le polytétrafluoroéthylène qui entre dans la composition du  
10 liant selon l'invention, en mélange avec le PVDF, est un polymère obtenu par polymérisation du TFE en émulsion, selon les conditions connues par l'homme du métier.

Selon un mode de réalisation, le TFE peut être copolymérisé avec au moins un autre monomère, tel que le fluorure de vinylidène ou l'hexafluoropropylène.

La polymérisation du PTFE aboutit à un latex ayant généralement une teneur en solides de  
15 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 préférentiellement 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.

Selon un mode de réalisation, le PTFE utilisé dans l'invention a un poids moléculaire élevé,  
20 de préférence supérieur à 100 000 g/mole

L'invention concerne également différents procédés de fabrication du liant polymère fluoré.

### Coatomisation

Selon un mode de réalisation, ledit liant est préparé par coatomisation des latex de PVDF  
25 et de PTFE décrits ci-dessus.

L'atomisation (ou coatomisation) est connue en elle-même. Pour une description générale de cette technologie voir par exemple le chapitre « Drying » par P.Y. Mc Cormick, dans « Encyclopedia of Polymer Science and Engineering », Volume 5, pp. 187-203, Wiley Intersciences,  
30 1990. Au cours de la préparation du liant sous forme de poudre, les polymères fluorés sont toujours sous forme de particules de taille inférieure à 1 µm.

Selon un mode de réalisation, on prépare une dispersion aqueuse en mélangeant sous agitation le mélange de latex de polymères fluorés (latex de PVDF et latex de PTFE, tels que décrits ci-dessus), afin de ramener l'extrait sec à une teneur entre 10 et 50% massique de polymères

PVDF + PTFE. Cette dispersion aqueuse est ensuite atomisée, de préférence en présence d'un agent antimousse de type polyéther modifié siloxane, pour conduire à une poudre composite qui peut être ensuite mise en œuvre dans la préparation des électrodes.

5 A l'issue de l'étape de fabrication de la poudre, la taille de particule peut être ajustée et optimisée par des méthodes de sélection ou de tamisage.

Polymérisation de PVDF en présence d'une semence de PTFE (écorce PVDF/cœur PTFE)

Selon un mode de réalisation, ledit liant est préparé par polymérisation de PVDF en présence d'une semence de PTFE.

10 Selon un mode de réalisation, dans le réacteur ayant servi à la polymérisation en émulsion des monomères de TFE et à l'obtention du PTFE sous forme de latex, on rajoute de l'eau pour obtenir un extrait sec allant de 10 à 50%, auquel on rajoute le fluorure de vinylidène et un initiateur de polymérisation. A la fin de la réaction de polymérisation, on obtient un latex stable dont la taille de particule est dans la gamme 200 à 400 nm (Dv50). La composition massique PVDF : PTFE de  
15 ce latex varie de 10 :90 à 90 :10. Le taux de solide obtenu est compris entre 10 et 60%.

Selon un mode de réalisation, on obtient le latex de PTFE dans un premier réacteur, on le transfère dans un autre réacteur éventuellement après un temps de stockage, puis on démarre la polymérisation du PVDF.

20 Polymérisation de PTFE en présence d'une semence de PVDF (écorce PTFE/cœur PVDF)

Selon un mode de réalisation, ledit liant est préparé par polymérisation de PTFE en présence d'une semence de PVDF.

25 Selon un mode de réalisation, dans le réacteur ayant servi à la polymérisation en émulsion des monomères de VDF et à l'obtention du PVDF sous forme de latex, on rajoute de l'eau pour obtenir un extrait sec allant de 10 à 50%, auquel on rajoute le tétrafluoroéthylène et un initiateur de polymérisation. A la fin de la réaction de polymérisation, on obtient un latex stable dont la taille de particule est dans la gamme 200 à 400 nm (Dv50). La composition massique PVDF : PTFE de  
ce latex varie de 10 :90 à 90 :10. Le taux de solide obtenu est compris entre 10 et 60%.

30 Selon un mode de réalisation, on obtient le latex de PVDF dans un premier réacteur, on le transfère dans un autre réacteur éventuellement après un temps de stockage, puis on démarre la polymérisation du PTFE.

Un autre objet de l'invention est une électrode de batterie Li-ion comprenant une charge active pour anode ou cathode, une charge conductrice électronique, et un liant de polymère fluoré tel que décrit ci-dessus.

Dans le matériau d'électrode, le PTFE est fibrillé. L'étendue de la fibrillation et la qualité  
5 des fibrilles formées influencent certaines propriétés de l'électrode, telles que sa flexibilité et sa manipulabilité. Les fibrilles sont visibles par microscopie électronique à balayage (SEM).

Les matériaux actifs à l'électrode négative sont généralement le lithium métal, le graphite, le graphène, les composites silicium/carbone, le silicium, les graphites fluorés de type  $CF_x$  avec  $x$  compris entre 0 et 1 et les titanates type  $LiTi_5O_{12}$ .

10 Les matériaux actifs à l'électrode positive sont généralement du type  $LiMO_2$ , du type  $LiMPO_4$ , du type  $Li_2MPO_3F$ , du type  $Li_2MSiO_4$  où  $M$  est Co, Ni, Mn, Fe ou une combinaison de ces derniers, du type  $LiMn_2O_4$ , du type  $S_8$ , et des polysulfures de lithium représentés par la formule  $Li_2Sn$  avec  $n > 1$ .

Les charges conductrices sont choisies parmi les noirs de carbones, les graphites, naturel  
15 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.

Un mélange de ces charges conductrices peut également être réalisé. En particulier, l'utilisation de nanotubes de carbone en association avec une autre charge conductrice comme le  
20 noir de carbone peut présenter les avantages de diminuer le taux de charges conductrices dans l'électrode et de diminuer le taux de liant polymère du fait d'une surface spécifique moindre par rapport au noir de carbone.

Selon un mode de réalisation, un dispersant polymérique, qui est distinct dudit liant, est utilisé en mélange avec la charge conductrice pour désagréger les agglomérats présents et aider à  
25 sa dispersion dans la formulation finale avec le liant polymère et la charge active. Le dispersant polymérique est choisi parmi la poly(vinyl pyrrolidone), le poly(phényl acétylène), le poly(meta-phénylène vinylidène), le polypyrrole, le poly(para-phénylène benzobisoxazole, le poly(alcool vinylique), et leurs mélanges.

La composition massique de l'électrode est de :

- 30
- 50% à 99% de charge active, de préférence de 50 à 99%,
  - 25% à 0,05% de charge conductrice, de préférence de 25 à 0,5%,
  - 10 à 0,5% de liant polymère, de préférence de 6 à 1%,
  - 0 à 5% d'au moins un additif choisi dans la liste : plastifiant, liquide ionique, agent dispersant pour les charges conductrices, et agent d'écoulement pour la formulation,

la somme de tous ces pourcentages étant de 100%.

L'invention concerne également un procédé de fabrication sans solvant d'une électrode de batterie Li-ion, ledit procédé comprenant les étapes suivantes :

- mélange de la charge active, du liant polymère, de la charge conductrice et des éventuels additifs
- 5 à l'aide d'un procédé qui permet d'obtenir une formulation d'électrode applicable sur un support métallique par un procédé sans solvant ;
- dépôt de ladite formulation d'électrode sur le substrat métallique par un procédé dit « sans solvant », pour obtenir une électrode de batterie Li-ion, et
- la consolidation de ladite électrode par un traitement thermique (application d'une température
- 10 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 ou la thermo-compression.

On entend par procédé « sans solvant » un procédé qui ne nécessite pas d'étape d'évaporation de solvant résiduel en aval de l'étape de dépôt.

Un autre mode de réalisation du procédé de fabrication d'une électrode comprend les étapes

15 suivantes :

- mélange de la charge active, du liant polymère et de la charge conductrice à l'aide d'un procédé qui permet d'obtenir une formulation d'électrode dont les constituants sont mélangés de manière homogène ;
- fabrication d'un film auto-supporté de la formulation à l'aide d'un procédé thermo-mécanique
- 20 tel que l'extrusion, le calandrage ou la thermo-compression ;
- dépôt du film auto-supporté sur le substrat métallique par un procédé de calandrage ou de thermo-compression, et
- la consolidation de ladite électrode par un traitement thermique et/ou thermo-mécanique tel que le calandrage par exemple, cette dernière étape étant en option si l'étape précédente permet déjà
- 25 d'atteindre un niveau d'adhésion et/ou de porosité suffisant.

Comme procédés de mélange sans solvant des différents constituants de la formulation d'électrode, on peut citer sans être exhaustif: mélange par agitation, mélange par jet d'air, mélange à haut cisaillement, mélange par mélangeur en V, mélange par mélangeur de masse à vis, mélange par double cône, mélange par tambour, mélange conique, mélange par double bras en Z, mélange

30 en lit fluidisé, mélange en mélangeur planétaire, mélange par mécano-fusion, mélange par extrusion, mélange par calandrage, mélange par broyage.

Comme autre procédé de mélange, on peut citer des voies de mélange utilisant un liquide comme l'eau tel que le séchage par pulvérisation (co-atomisation ou « spray drying ») ou un procédé de pulvérisation d'un liquide contenant le liant et/ou la charge conductrice sur un lit de poudre fluidisée de la charge active.

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

La consolidation de ladite électrode se fait par un traitement thermique par passage dans  
10 un four, sous une lampe à rayonnement infra-rouge, dans une calandre avec rouleaux chauffés ou dans une presse à plateaux chauffants. Une autre alternative consiste en un procédé en deux étapes.

Tout d'abord, l'électrode subit un traitement thermique dans un four, sous une lampe à rayonnement infra-rouge ou au contact de plateaux chauffants sans pression. Puis une étape de compression à température ambiante ou à chaud est réalisée à l'aide d'une calandre ou d'une presse  
15 à plateaux. Cette étape permet d'ajuster la porosité de l'électrode et d'améliorer l'adhésion sur le substrat métallique.

L'invention concerne également une électrode de batterie Li-ion fabriquée par le procédé décrit ci-dessus.

Selon un mode de réalisation, ladite électrode est une anode.

20 Selon un mode de réalisation, ladite électrode est une cathode.

Un autre objet de l'invention est une batterie secondaire Li-ion comprenant une électrode négative, une électrode positive et un séparateur, dans laquelle au moins une électrode est telle que décrite ci-dessus.

Un autre objet de l'invention est un supercondensateur comprenant au moins une telle  
25 électrode.

### EXEMPLES

Les exemples suivants illustrent de façon non limitative la portée de l'invention.

#### 30 **Echantillon 1** - Préparation d'un latex de PTFE

Dans un réacteur on introduit de l'eau, un initiateur, un agent de transfert de chaîne, un émulsifiant non fluoré et du tétrafluorure d'éthylène. La polymérisation est réalisée à une température de 68°C et sous une pression de 3000 kPa. Après 180 min un latex contenant 29% de taux de solide est obtenu. La taille de particule primaire est de 250 nm (D50).

**Echantillon 2** - Préparation d'une poudre de PTFE

Le latex de l'échantillon 1 est ensuite séché par atomisation et permet l'obtention d'une poudre de PTFE.

5 **Echantillon 3** - Préparation d'un latex de PVDF

Dans un réacteur on introduit de l'eau, un initiateur, un agent de transfert de chaîne, un émulsifiant non fluoré et du fluorure de vinylidène. La polymérisation est réalisée à une température de 85°C et sous une pression de 9000 kPa. Après 180 min un latex contenant 37% de taux de solide est obtenu. La taille de la particule primaire est de 225 nm (D50).

10

**Echantillon 4** - Préparation d'une poudre de PVDF

Le latex correspondant à l'échantillon 3 est séché par atomisation et permet l'obtention d'une poudre de PVDF

15 **Echantillon 5** - Préparation d'un mélange de poudres de PVDF et de PTFE

Dans un mélangeur de poudre type Henschel FM10 pendant 2 minutes, on introduit 750g de poudre de PTFE correspondant à l'échantillon 2 et 250g de poudre de PVDF correspondant à l'échantillon 4. L'agitation se fait pendant 2min à une vitesse de rotation telle que la vitesse à l'extrémité des pales est de 20 m.s<sup>-1</sup>.

20

**Echantillon 6** - Préparation d'un liant composite PTFE / PVDF par coatomisation

On mélange le latex de PTFE correspondant à l'échantillon 1 (1,034 kg) et le latex de PVDF correspondant à l'échantillon 3 (0,27 kg) ainsi que 0,696 kg d'eau afin de ramener l'extrait sec à 20% de polymère PVDF + PTFE. Un produit antimousse (Byk 019) est aussi ajouté. L'ajout est fait sous agitation modérée dans un récipient de 5 (10 tr/min) et à température ambiante 20°C. LA dispersion aqueuse obtenue est facilement pompable). Le mélange latex de PTFE/ latex de PVDF ainsi préparé est ensuite pompé sous agitation modérée (10 tr/min) puis coatomisé en utilisant les conditions opératoires suivantes :

25 Température d'entrée du coatomiseur : 175°C

30 Température de sortie du coatomiseur : 55°C

Air comprimé : 220 kPa

La coatomisation des particules de latex de PVDF et des particules de PTFE permet la préparation de 400 gr de poudre composite PVDF/PTFE. Cette poudre composite contient 25% en masse de

PVDF et 75% en masse de PTFE. La taille des particules secondaires ainsi formées est de 23  $\mu\text{m}$  (D50).

#### **Echantillon 7** - Préparation d'une structure cœur-écorce, cœur PTFE / écorce PVDF

5 Dans un réacteur on introduit de l'eau, un initiateur, un agent de transfert de chaîne, un émulsifiant non fluoré et du tétrafluorure d'éthylène. La polymérisation est réalisée à une température de 68°C et sous une pression de 3000 kPa. Le volume réactionnel total est de 2 l. Après 180 min un latex contenant 29% de taux de solide est obtenu. Le latex ainsi obtenu est ensuite ramené à un extrait sec de 20% par ajout d'eau (900 g). La température est alors augmentée à 90°C et la pression est  
10 augmentée jusqu'à 4500 kPa par ajout de VF2 en continu dans le réacteur. Un ajout d'initiateur persulfate de potassium permet de démarrer la polymérisation d'une écorce de PVDF autour du cœur PTFE. Après 60 minutes de polymérisation on obtient un latex stable dont la taille de particule est de 280 nm (D50), La composition massique est de 75% de PTFE et 25% de PVDF. Le taux de solide obtenu est de 25%. La quantité totale consommée de 193 g de VF2.

15

#### **Echantillon 8** - Préparation d'une structure cœur-écorce, cœur PVDF / écorce PTFE

Dans un réacteur on introduit de l'eau, un initiateur, un agent de transfert de chaîne, un émulsifiant non fluoré et PVDF. La polymérisation est réalisée à une température de 90°C et sous une pression de 4500kPa. Le volume réactionnel total est de 2 l. Après 180 min un latex contenant 37% de taux  
20 de solide est obtenu, avec une taille de particule primaire D50 de 225 nm. Le latex ainsi obtenu est ensuite ramené à un extrait sec de 15% par ajout d'eau (2933 g). La température est alors diminuée à 70°C et la pression est diminuée jusqu'à 3000 kPa par ajout de TFE en continu dans le réacteur. Un ajout d'initiateur persulfate de potassium permet de démarrer la polymérisation d'une écorce de PTFE autour du cœur PVDF. Après 200 minutes de polymérisation on obtient un latex stable  
25 dont la taille de particule est de 338 nm (D50), La composition massique est de 75% de PTFE et 25% de PVDF. Le taux de solide obtenu est de 37,5%.

**Formulation d'électrode classique:** matière active, charge conductrice type noir de carbone (mais aussi graphène, nanotubes de carbone, fibres de carbone obtenues par croissance en phase vapeur  
30 (VGCF)), et liant PVDF.

#### **Procédé de fabrication d'électrode**

Le mélange liant matière active /charge conductrice est réalisé en deux temps. On mélange d'abord une charge active avec une charge conductrice par un procédé sans solvant. Dans un

second temps, on mélange le liant avec la charge active et la charge conductrice pré-mélangées. Comme procédé de mélange sans solvant des différents constituants de la formulation, il a été utilisé un mélangeur à pales rapides de type Henschel FM10 pendant 2 minutes à une vitesse de rotation telle que la vitesse à l'extrémité des pales est de 20 m.s<sup>-1</sup>.

- 5 La composition est ensuite préparée sous forme de film autosupporté par compression en utilisant une presse à plateaux parallèles chauffants. Pour ce faire, la formulation est déposée sur un film siliconé de façon à obtenir un grammage de 25 mg/cm<sup>2</sup>. Puis un second film de papier siliconé est déposé à la surface du dépôt. L'assemblage constitué de la première couche de papier siliconé, de la formulation et de la deuxième couche de papier siliconé est ensuite compressé à 200°C sous
- 10 700 kPa pendant 5 minutes. Après l'étape de compression, l'assemblage est retiré de la presse et laissé à refroidir à température ambiante. Un film auto-supporté est obtenu après avoir retiré les couches de papier siliconé. Dans un second temps, le film autosupporté est compressé sur le collecteur de courant en aluminium dans les mêmes conditions que la réalisation du film auto-supporté.
- 15 Les conditions de préparation des films et de la cathode finale ont été ajustées pour obtenir une épaisseur de 75 µm, et une porosité de 32-34% calculée d'une manière indirecte selon le poids surfacique sur le poids théorique par unité de surface.

### **Mesure de la manipulabilité du film**

- 20 Un test d'allongement à rupture est réalisé sur le film et un classement est réalisé pour déterminer sa manipulabilité. Le classement varie de H0 (rupture immédiate) à H3 (élongation à rupture supérieur à 3%).

### **Mesure de l'adhésion**

- 25 Test de pelage à 180° réalisé avec un dynamomètre à partir d'éprouvettes découpées de 15cm de longueur et 25mm de large. Un adhésif double face est utilisé pour évaluer la force de pelage. Une face de l'adhésif est collée sur l'électrode et l'autre face est collée sur un support rigide métallique de quelques millimètres d'épaisseur. Le support rigide est fixé dans la mâchoire inférieure du dynamomètre tandis que l'extrémité de l'électrode est fixée dans la mâchoire
- 30 supérieure du dynamomètre. La force de pelage est déterminée en faisant une traction à une vitesse de l'ordre de 100 à 200 mm/min. Cela permet d'établir le classement suivant – les valeurs sont à titre indicatif, car dépendant de l'appareil de mesure, de la force de pelage, de la vitesse de pelage et du fournisseur d'adhésif.

Le classement varie de A0 (pas d'adhésion) à A4 (adhésion excellente).

**Mesure de la flexibilité – test empirique** (décrit dans le document US 2002/0168569)

Des éprouvettes de 5cm de longueur et au moins 2cm de large sont découpées à partir des 5 électrodes. Ces éprouvettes sont ensuite enroulées autour d'un barreau métallique d'1mm de diamètre ou pliées sur elles même. La surface est ensuite observée visuellement pour identifier d'éventuelles craquelures et établir le classement suivant

Le classement varie de F0 (très mauvaise flexibilité) à F4 (excellente flexibilité).

[Tableau 1]

Cathode	Liant						Agent Conducteur	Matière active	Propriétés de l'électrode		
	Poudre de PTFE	Poudre de PVDF	Poudre PTFE/PVDF 75/25 (mélange des poudres)	Poudre PTFE/PVDF 75/25 (système de latex)	Poudre PTFE/PVDF 75/25 structure type cœur-Ecrou				Manipulation du film	Adhésion au collecteur de courant	Flexibilité
	Echantillon 2	Echantillon 4	Echantillon 5	Echantillon 6	Echantillon 7 Encore PVDF	Echantillon 8 Encore PTFE			H0 - H3	A0 - A4	F0-F4
Contre exemple 1	1,50%						1,5%	97,0%	H2	A0	F0
Contre exemple 2		1,50%					1,5%	97,0%	H0	A1	F1
Contre exemple 3	1,12%	0,38%					1,5%	97,0%	H1	A1	F1
Contre exemple 4			1,50%				1,5%	97,0%	H1	A1	F1
Contre exemple 5	2,25%	0,75%					3,0%	94,0%	H2	A2	F2
Contre exemple 6			3,00%				3,0%	94,0%	H2	A2	F2
Contre exemple 7	3,75%	1,25%					5,0%	90,0%	H3	A3	F4
Exemple 1				1,50%			1,5%	97,0%	H1	A1	F2
Exemple 2					1,50%		1,5%	97,0%	H1	A2	F2
Exemple 3						1,50%	1,5%	97,0%	H1	A2	F2
Exemple 4				3,00%			3,0%	94,0%	H3	A3	F4
Exemple 5					3,00%		3,0%	94,0%	H3	A3	F4
Exemple 6						3,00%	3,0%	94,0%	H3	A3	F4
Exemple 7				5,00%			5,0%	90,0%	H3	A3	F4
Exemple 8					5,00%		5,0%	90,0%	H3	A4	F4
Exemple 9						5,00%	5,0%	90,0%	H3	A4	F4

**REVENDICATIONS**

1. Liant polymère fluoré pour batterie lithium-ion, consistant en un mélange d'une phase de polytétrafluoroéthylène (PTFE) formée de particules primaires de PTFE ayant une  
5 taille allant de 10 nm à 1 µm, et d'une phase de polyfluorure de vinylidène (PVDF)  
formée de particules primaires de PVDF ayant une taille allant de 10 nm à 1 µm, ledit  
liant étant sous forme de poudre.
2. Liant selon la revendication 1, dans lequel les particules de PTFE ont une taille allant  
10 de 50 nm à 500 nm, de préférence de 100 nm à 300 nm.
3. Liant selon l'une des revendications 1 ou 2, dans lequel les particules de PVDF ont une  
taille allant de 50 nm à 500 nm, de préférence de 100 nm à 300 nm.
- 15 4. Liant selon l'une des revendications 1 à 3, dans lequel le PVDF est 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,  
20 perfluorobutyléthylène, 1,1,3,3,3-pentafluoropropène, 1,2,3,3,3-pentafluoropropène,  
perfluoropropylvinyléther, perfluorométhylvinyléther, bromotrifluoroéthylène,  
chlorofluoroéthylène, chlorotrifluoroéthylène, chlorotrifluoropropène, éthylène, et  
leurs mélanges.
- 25 5. Procédé de fabrication du liant selon l'une des revendications 1 à 4, par coatomisation  
de latex de PVDF et de PTFE, ledit procédé comprenant les étapes suivantes :
  - a. mélanger un latex de PVDF avec un latex de PTFE,
  - b. rajouter de l'eau au mélange des latex de PVDF et PTFE pour ramener l'extrait sec  
à une teneur entre 10 et 50% en poids de polymère,
  - 30 c. coatomiser le mélange ainsi obtenu pour obtenir une poudre composite formée de  
particules de PTFE et de particules de PVDF.
6. Procédé de fabrication du liant selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, par  
polymérisation de PVDF en présence d'une semence de PTFE.

7. Procédé de fabrication du liant selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, par polymérisation de PTFE en présence d'une semence de PVDF.
- 5 8. Electrode de batterie Li-ion comprenant une charge active pour anode ou cathode, une charge conductrice électronique, et un liant de polymère fluoré selon l'une quelconque des revendications 1 à 4.
- 10 9. Electrode selon la revendication 8, dans laquelle ladite charge active est choisie parmi le lithium métal, le graphite, les composites silicium/carbone, le silicium, le graphène, les graphites fluorés de type CF<sub>x</sub> avec x compris entre 0 et 1 et les titanates type LiTi<sub>5</sub>O<sub>12</sub> pour une électrode négative.
- 15 10. Electrode selon la revendication 8, dans laquelle ladite charge active est choisie parmi les matériaux actifs du type LiMO<sub>2</sub>, du type LiMPO<sub>4</sub>, du type Li<sub>2</sub>MPO<sub>3</sub>F, du type Li<sub>2</sub>MSiO<sub>4</sub> où M est Co, Ni, Mn, Fe ou une combinaison de ces derniers, du type LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, du type S<sub>8</sub>, et des polysulfures de lithium représentés par la formule Li<sub>2</sub>S<sub>n</sub> avec n > 1, pour une électrode positive.
- 20 11. Electrode selon l'une des revendications 8 à 10, dans laquelle les charges conductrices sont choisies parmi les noirs de carbones, les graphites, naturel ou de synthèse, les fibres de carbone, les nanotubes de carbone, les fibres et poudres métalliques, les oxydes métalliques conducteurs, ou leurs mélanges.
- 25 12. Electrode selon l'une des revendications 8 à 11, ayant la composition massique suivante:
- 50% à 99% de charge active, de préférence de 50 à 99%,
  - 25% à 0,05% de charge conductrice, de préférence de 25 à 0,5%,
  - 10 à 0,5% de liant polymère, de préférence de 6 à 1%,
  - 30 - 0 à 5% d'au moins un additif choisi dans la liste : plastifiant, liquide ionique, agent dispersant pour les charges conductrices, et agent d'écoulement pour la formulation, la somme de tous ces pourcentages étant de 100%.
- 35 13. Procédé de fabrication de l'électrode de batterie Li-ion selon l'une des revendications 8 à 12, ledit procédé comprenant les étapes suivantes :

- mélange de la charge active, du liant polymère et de la charge conductrice à l'aide d'un procédé qui permet d'obtenir une formulation d'électrode applicable sur un support métallique par un procédé sans solvant;
- dépôt de ladite formulation d'électrode sur le substrat métallique par un procédé sans solvant, pour obtenir une électrode de batterie Li-ion, et
- la consolidation de ladite électrode par un traitement thermique et/ou thermo-mécanique.

5

10

- 14.** Batterie secondaire Li-ion comprenant une anode, une cathode et un séparateur, dans laquelle au moins une des électrodes a la composition selon l'une des revendications 8 à 12.

15

20

25

30

35

- 15.** Supercondensateur comprenant au moins une électrode selon l'une des revendications 8 à 12.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
**PCT/FR2022/050845**

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> <b>INV.</b> <b>H01M4/04</b> <b>H01M4/13</b> <b>H01M4/139</b> <b>H01M4/62</b> <b>H01M10/0525</b> <b>ADD.</b>		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) <b>H01M</b>		
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) <b>EPO-Internal, WPI Data</b>		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
<b>X</b>	<b>US 5 707 763 A (SHIMIZU TETSUO [JP] ET AL)</b> <b>13 January 1998 (1998-01-13)</b> <b>examples 1-3, 5, 7-10, 12, 14, 15</b>	<b>1, 4,</b> <b>8-11, 14</b>
<b>A</b>	<b>examples 1-3, 5, 7-10, 12, 14, 15</b>	<b>2, 3, 5-7,</b> <b>12, 13, 15</b>
-----		
<b>X</b>	<b>US 2009/233206 A1 (LEE HYEUNG-JIN [KR] ET AL)</b> <b>17 September 2009 (2009-09-17)</b> <b>examples 49-64</b>	<b>1-4</b>
<b>A</b>	<b>examples 49-64</b>	<b>5-15</b>
-----		
<b>A</b>	<b>US 2015/303481 A1 (DUONG HIEU MINH [US] ET AL)</b> <b>22 October 2015 (2015-10-22)</b> <b>claims 1, 2, 4, 8, 9, 14, 17; examples</b>	<b>1-15</b>
<b>A</b>	<b>CN 107 541 122 A (RUYUAN DONGYANG PHOTO FLUORINE RESIN CO LTD)</b> <b>5 January 2018 (2018-01-05)</b> <b>abstract</b>	<b>1-15</b>
-----		
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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	"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	
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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	
"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)	"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	
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		
Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report	
<b>29 August 2022</b>	<b>21/10/2022</b>	
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  <b>Duval, Monica</b>	

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

**PCT/FR2022/050845**

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
US 5707763	A	13-01-1998	CA 2179392 A1	02-05-1996
			CN 1137284 A	04-12-1996
			DE 69520426 T2	18-10-2001
			EP 0735093 A1	02-10-1996
			JP 3295939 B2	24-06-2002
			KR 100201056 B1	15-06-1999
			KR 960706535 A	09-12-1996
			US 5707763 A	13-01-1998
			WO 9612764 A1	02-05-1996
			-----	
US 2009233206	A1	17-09-2009	CN 101443710 A	27-05-2009
			GB 2452173 A	25-02-2009
			KR 20080051748 A	11-06-2008
			US 2009233206 A1	17-09-2009
			WO 2008069599 A1	12-06-2008
-----				
US 2015303481	A1	22-10-2015	CN 106463267 A	22-02-2017
			CN 113223860 A	06-08-2021
			EP 3132481 A1	22-02-2017
			EP 4016666 A1	22-06-2022
			ES 2902211 T3	25-03-2022
			JP 6885864 B2	16-06-2021
			JP 6917418 B2	11-08-2021
			JP 2017517862 A	29-06-2017
			JP 2019216101 A	19-12-2019
			KR 20160145043 A	19-12-2016
			KR 20210156340 A	24-12-2021
			US 2015303481 A1	22-10-2015
			US 2020358100 A1	12-11-2020
			WO 2015161289 A1	22-10-2015
			-----	
CN 107541122	A	05-01-2018	NONE	
-----				

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

**PCT/FR2022/050845**

<b>A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE</b>				
INV. <b>H01M4/04</b>	<b>H01M4/13</b>	<b>H01M4/139</b>		
ADD.	<b>H01M4/62</b>	<b>H01M10/0525</b>		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB				
<b>B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE</b>				
Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) <b>H01M</b>				
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) <b>EPO-Internal, WPI Data</b>				
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS</b>				
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées		
<b>X</b> <b>A</b>	<b>US 5 707 763 A (SHIMIZU TETSUO [JP] ET AL)</b> <b>13 janvier 1998 (1998-01-13)</b> <b>exemples 1-3, 5, 7-10, 12, 14, 15</b>  ----- <b>X</b> <b>A</b>	<b>1, 4,</b> <b>8-11, 14</b> <b>2, 3, 5-7,</b> <b>12, 13, 15</b>  <b>1-4</b> <b>5-15</b>		
<b>A</b>	<b>US 2015/303481 A1 (DUONG HIEU MINH [US] ET AL)</b> <b>22 octobre 2015 (2015-10-22)</b> <b>revendications 1, 2, 4, 8, 9, 14, 17; exemples</b>  ----- <b>A</b>	<b>1-15</b>  <b>1-15</b>		
<b>A</b>	<b>CN 107 541 122 A (RUYUAN DONGYANG PHOTO FLUORINE RESIN CO LTD)</b> <b>5 janvier 2018 (2018-01-05)</b> <b>abrégé</b>  -----	<b>1-15</b>		
<input type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents <span style="margin-left: 200px;"><input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe</span>				
<p>* Catégories spéciales de documents cités:</p> <table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 50%; border: none; vertical-align: top;"> <p>"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent</p> <p>"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date</p> <p>"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)</p> <p>"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens</p> <p>"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée</p> </td> <td style="width: 50%; border: none; vertical-align: top;"> <p>"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</p> <p>"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</p> <p>"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</p> <p>"&amp;" document qui fait partie de la même famille de brevets</p> </td> </tr> </table>			<p>"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent</p> <p>"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date</p> <p>"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)</p> <p>"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens</p> <p>"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée</p>	<p>"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</p> <p>"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</p> <p>"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</p> <p>"&amp;" document qui fait partie de la même famille de brevets</p>
<p>"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent</p> <p>"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date</p> <p>"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)</p> <p>"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens</p> <p>"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée</p>	<p>"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</p> <p>"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</p> <p>"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</p> <p>"&amp;" document qui fait partie de la même famille de brevets</p>			
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale		
<b>29 août 2022</b>		<b>21/10/2022</b>		
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  <b>Duval, Monica</b>		

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2022/050845

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 5707763	A	13-01-1998	CA 2179392 A1	02-05-1996
			CN 1137284 A	04-12-1996
			DE 69520426 T2	18-10-2001
			EP 0735093 A1	02-10-1996
			JP 3295939 B2	24-06-2002
			KR 100201056 B1	15-06-1999
			KR 960706535 A	09-12-1996
			US 5707763 A	13-01-1998
			WO 9612764 A1	02-05-1996
			-----	
US 2009233206	A1	17-09-2009	CN 101443710 A	27-05-2009
			GB 2452173 A	25-02-2009
			KR 20080051748 A	11-06-2008
			US 2009233206 A1	17-09-2009
			WO 2008069599 A1	12-06-2008
-----				
US 2015303481	A1	22-10-2015	CN 106463267 A	22-02-2017
			CN 113223860 A	06-08-2021
			EP 3132481 A1	22-02-2017
			EP 4016666 A1	22-06-2022
			ES 2902211 T3	25-03-2022
			JP 6885864 B2	16-06-2021
			JP 6917418 B2	11-08-2021
			JP 2017517862 A	29-06-2017
			JP 2019216101 A	19-12-2019
			KR 20160145043 A	19-12-2016
			KR 20210156340 A	24-12-2021
			US 2015303481 A1	22-10-2015
			US 2020358100 A1	12-11-2020
			WO 2015161289 A1	22-10-2015
-----				
CN 107541122	A	05-01-2018	AUCUN	
-----				