

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
COURBEVOIE

①1 N° de publication : **3 143 870**

(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

②1 N° d'enregistrement national : **22 13518**

⑤1 Int Cl⁸ : **H 01 M 4/62 (2023.01), H 01 M 4/131, 4/133, 4/134, 4/04, 10/052**

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 16.12.22.

③0 Priorité :

④3 Date de mise à la disposition du public de la
demande : 21.06.24 Bulletin 24/25.

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

⑥0 Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

Demande(s) d'extension :

⑦1 Demandeur(s) : ARKEMA FRANCE SA — FR.

⑦2 Inventeur(s) : MARCHAL Lauréline, BIZET
Stéphane, DEVISME Samuel et SUAÛ Jean-Marc.

⑦3 Titulaire(s) : ARKEMA FRANCE SA.

⑦4 Mandataire(s) : ARKEMA FRANCE.

⑤4 Liant pour électrode, f ormulation d'électrode pour batterie Li-ion et procédé de fabrication d'électrode sans solvant.

⑤7 La présente invention concerne un liant pour électrode revêtue à sec d'une batterie secondaire comprenant un polymère fluoré A et un polymère acrylique B, caractérisé en ce que ledit liant est sous la forme d'une poudre.

FR 3 143 870 - A1



Description

Titre de l'invention : Liant pour électrode, formulation d'électrode pour batterie Li-ion et procédé de fabrication d'électrode sans solvant

Domaine technique

[0001] La présente invention concerne de manière générale le domaine du stockage d'énergie électrique dans des batteries de stockage au lithium de type Li-ion. Plus spécifiquement, l'invention concerne un liant pour une électrode revêtue à sec pour une batterie Li-ion. Un autre sujet de l'invention est un procédé pour la préparation d'une électrode en utilisant ledit liant. L'invention concerne également des batteries lithium-ion fabriquées en incorporant ladite électrode.

Arrière-plan technologique de l'invention

[0002] Une cellule élémentaire d'une batterie de stockage Li-ion ou d'une batterie au lithium comprend une anode (à la décharge), et une cathode (également à la décharge) généralement composée d'un composé d'insertion de lithium de type oxyde métallique, tel que LiMn_2O_4 , LiCoO_2 ou LiNiO_2 , entre lesquelles est inséré un électrolyte qui conduit les ions lithium.

[0003] Les cellules rechargeables ou secondaires sont plus avantageuses que les cellules primaires (non rechargeables) puisque les réactions chimiques associées qui ont lieu au niveau des électrodes positive et négative de la batterie sont réversibles. Les électrodes de cellules secondaires peuvent être régénérées plusieurs fois en appliquant une charge électrique. De nombreux systèmes d'électrodes avancés ont été développés pour stocker une charge électrique. En parallèle, beaucoup d'efforts ont été consacrés au développement d'électrolytes capables d'améliorer les capacités de cellules électrochimiques.

[0004] Pour leur part, les électrodes comprennent généralement au moins un collecteur de courant sur lequel est déposé, sous la forme d'un film, un matériau composite constitué d'un matériau appelé matériau actif parce qu'il possède une activité électrochimique par rapport au lithium, un polymère qui agit comme un liant, plus un ou plusieurs additifs électriquement conducteurs qui sont généralement du noir de carbone ou du noir d'acétylène, et éventuellement un tensioactif.

[0005] Les liants sont classés parmi les composants appelés composants inactifs puisqu'ils ne contribuent pas directement à la capacité de la cellule. Cependant, leur rôle clé dans le traitement d'électrodes et leur influence considérable sur la performance électrochimique d'électrodes ont été largement décrits. Les principales propriétés physiques et chimiques pertinentes des liants sont la stabilité thermique, la stabilité chimique et

électrochimique, la résistance à la traction (fortes adhérence et cohésion), et la flexibilité. L'objectif principal d'utilisation d'un liant est de former des réseaux stables des composants solides des électrodes, c'est-à-dire des matériaux actifs et des agents conducteurs (cohésion). De plus, le liant doit assurer le contact étroit de l'électrode composite au collecteur de courant (adhérence).

[0006] Le procédé de fabrication actuel d'électrodes de batteries Lithium-ion, le procédé « slurry », fait appel à l'utilisation d'un solvant. Ce procédé consiste à préparer une encre en mélangeant un matériau actif, une charge conductrice et un liant polymère dans un solvant. Cette encre est ensuite déposée sur un collecteur de courant et le solvant est évaporé. Une large part de l'énergie consommée par ce procédé provient de l'étape d'évaporation du solvant. Une forte tendance dans le domaine des batteries Lithium-ion est de réduire les coûts de fabrication ce qui passe par limiter les coûts liés à la consommation d'énergie pour la fabrication.

[0007] Par comparaison avec le procédé conventionnel de fabrication d'électrodes en suspension humide, les procédés de fabrication à sec (sans solvant) sont plus simples ; ces procédés éliminent les émissions de composés organiques volatiles et offrent la possibilité de fabriquer des électrodes dotées d'épaisseurs plus grandes (> 120 µm), avec une densité d'énergie plus élevée du dispositif de stockage d'énergie final. Le changement de technologie de production aura peu d'impact sur le matériau actif des électrodes, cependant, les additifs de polymère responsables de l'intégrité mécanique des électrodes doivent être adaptés aux nouvelles conditions de fabrication. Le document US 2019/0305316 divulgue des films d'électrodes par traitement à sec comprenant un liant non fibrillable microparticulaire possédant certaines tailles de particules et un procédé d'obtention d'un film assez flexible pour être manipulé pour un traitement de rouleau à rouleau en utilisant des liants fibrillables. Cependant, les liants fibrillables requièrent un cisaillement supplémentaire en plus de la dispersion des composants. Ceci consomme beaucoup d'énergie et est destructif envers les matériaux actifs. Il est également connu du document US 2020/0313193 des films d'électrodes par traitement à sec comprenant un liant polymérique élastique dans lequel le film d'électrode à sec est autoportant et comprend au plus une quantité non substantielle de polytétrafluoroéthylène. Le document US 2020/0313193 divulgue principalement le polyéthylène, en tant que liant polymérique élastique, qui n'est pas assez stable électrochimiquement pour une utilisation à la fois dans une cathode et une anode des batteries secondaires lithium ion.

[0008] L'adhésion du revêtement sur le collecteur de courant obtenue avec un procédé sans solvant est souvent inférieure à celle obtenue avec un procédé slurry. Pour améliorer l'adhésion sur collecteur de courant, une solution consiste à avoir recours à un collecteur de courant recouvert d'un revêtement conducteur qui permet d'apporter

l'adhésion sur collecteur de courant et d'assurer le transfert électronique entre collecteur de courant et le revêtement d'électrode. Cependant, cette solution est onéreuse et apporte un surcoût significatif.

[0009] Par conséquent, il existe le besoin d'un liant offrant une bonne résistance électrochimique, apportant une bonne adhésion sur collecteur de courant métallique via un procédé de fabrication sans solvant. Il est en outre indispensable que le dit liant ait une haute affinité avec les autres ingrédients de la formulation sans solvant ceci afin que lors du passage ce liant apporte une cohésion intime.

Résumé de l'invention

[0010] Selon un premier aspect, la présente invention concerne un liant pour électrode revêtue à sec d'une batterie secondaire comprenant un polymère fluoré **A** et un polymère acrylique **B**, caractérisé en ce que ledit liant est sous la forme d'une poudre.

[0011] Le liant selon la présente invention comprenant deux types de polymères, i.e. un polymère fluoré et un polymère à base acrylique, permet d'améliorer l'adhésion au collecteur de courant. La mise en œuvre du liant sous forme de poudre permet une mise en œuvre sans solvant depuis la phase de mélange des constituants jusqu'aux phases de dépôts sur collecteur de courant et de consolidation. En outre, l'utilisation d'un liant sous forme de poudre pour la fabrication de l'électrode permet d'éviter d'avoir recours à des étapes de broyage ou de dispersion après mélange avec les matériaux actifs et les agents conducteurs.

[0012] Selon un mode de réalisation préféré, ledit liant possède une distribution de taille de particule dotée d'une D90 inférieure ou égale à 750 µm.

[0013] Selon un mode de réalisation préféré, ledit polymère acrylique **B** a un pH compris entre 1,5 et 4,0 mesuré dans l'eau à température ambiante.

[0014] Selon un mode de réalisation préféré, ledit polymère acrylique **B** comprend au moins 20% en poids d'unités monomériques contenant un groupement fonctionnel $-CO_2H$ sur base du poids total dudit polymère acrylique **B**.

[0015] Selon un mode de réalisation préféré, le polymère fluoré **A** contient au moins des unités monomériques issues d'un monomère sélectionné parmi le groupe consistant en le fluorure de vinyle; le fluorure de vinylidène (VDF); le trifluoroéthylène (VF₃); le chlorotrifluoroéthylène (CTFE); le 1,2-difluoroéthylène; le tétrafluoroéthylène (TFE); l'hexafluoropropylène (HFP); les perfluoro(alkyl vinyl) éthers tels que le perfluoro(méthyl vinyl)éther (PMVE), le perfluoro(éthyl vinyl) éther (PEVE) et le perfluoro(propyl vinyl) éther (PPVE); le perfluoro(1,3-dioxole); le perfluoro(2,2-diméthyl- 1,3 -dioxole) (PDD); le produit de formule $CF_2=CFOCF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2X$ dans laquelle X est SO_2F , CO_2H , CH_2OH , CH_2OCN ou CH_2OPO_3H ; le produit de formule $CF_2=CFOCF_2CF_2SO_2F$; le produit de formule $F(CF_2)_nCH_2$

OCF=CF₂ dans laquelle n est 1, 2, 3, 4 ou 5; le produit de formule R¹CH₂OCF=CF₂ dans laquelle R¹ est l'hydrogène ou F(CF₂)_m et m vaut 1, 2, 3 ou 4; le produit de formule R²OCF=CH₂ dans laquelle R² est F(CF₂)_p et p est 1, 2, 3 ou 4; le perfluorobutyl éthylène (PFBE); trifluoropropène, tétrafluoropropène, l'hexafluoroisobutylène, perfluorobutyléthylène, pentafluoropropène, bromotrifluoroéthylène, chlorofluoroéthylène, chlorotrifluoropropène et le 2-trifluorométhyl-3,3,3-trifluoro-1-propène ou un mélange de ceux-ci.

- [0016] Selon un mode de réalisation préféré, ledit polymère fluoré **A** comprend des unités monomériques issues du fluorure de vinylidène et optionnellement des unités monomériques d'un monomère sélectionné parmi le groupe consistant en le fluorure de vinyle; le trifluoroéthylène (VF₃); le chlorotrifluoroéthylène (CTFE); le 1,2-difluoroéthylène; le tétrafluoroéthylène (TFE); l'hexafluoropropylène (HFP); les perfluoro(alkyl vinyl) éthers tels que le perfluoro(méthyl vinyl)éther (PMVE), le perfluoro(éthyl vinyl) éther (PEVE) et le perfluoro(propyl vinyl) éther (PPVE); le perfluoro(1,3-dioxole); le perfluoro(2,2-diméthyl- 1,3 -dioxole) (PDD); le produit de formule CF₂=CFOCF₂CF(CF₃)OCF₂CF₂X dans laquelle X est SO₂F, CO₂H, CH₂OH, CH₂OCN ou CH₂OPO₃H; le produit de formule CF₂=CFOCF₂CF₂SO₂F; le produit de formule F(CF₂)_nCH₂OCF=CF₂ dans laquelle n est 1, 2, 3, 4 ou 5; le produit de formule R¹CH₂OCF=CF₂ dans laquelle R¹ est l'hydrogène ou F(CF₂)_m et m vaut 1, 2, 3 ou 4; le produit de formule R²OCF=CH₂ dans laquelle R² est F(CF₂)_p et p est 1, 2, 3 ou 4; le perfluorobutyl éthylène (PFBE); trifluoropropène, tétrafluoropropène, l'hexafluoroisobutylène, perfluorobutyléthylène, pentafluoropropène, bromotrifluoroéthylène, chlorofluoroéthylène, chlorotrifluoropropène et le 2-trifluorométhyl-3,3,3-trifluoro-1-propène ou un mélange de ceux-ci.
- [0017] Selon un mode de réalisation préféré, le polymère fluoré **A** est un homopolymère du fluorure de vinylidène ou un copolymère comprenant des unités monomériques issues du fluorure de vinylidène et des unités monomériques issues d'un monomère sélectionnés parmi le groupe consistant en trifluoroéthylène, chlorotrifluoroéthylène, 1,2-difluoroéthylène, tétrafluoroéthylène, l'hexafluoropropylène ou un mélange de ceux-ci.
- [0018] Selon un mode de réalisation préféré, ledit polymère fluoré **A** comprend des unités monomères portant au moins l'une des fonctions sélectionnées parmi le groupe consistant en 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.
- [0019] Selon un mode de réalisation préféré, le polymère acrylique **B** a une température de transition vitreuse inférieure ou égale à 230°C.

- [0020] Selon un mode de réalisation préféré, le polymère acrylique **B** a une masse molaire en nombre supérieure ou égale à 3000 g.mol⁻¹.
- [0021] Selon un mode de réalisation préféré, le polymère acrylique **B** comprend des unités monomériques portant un groupement fonctionnel acide carboxylique ou anhydride d'acide carboxylique et des unités monomériques portant un groupement fonctionnel esters d'acide carboxylique.
- [0022] Selon un mode de réalisation préféré, le polymère acrylique **B** comprend des unités monomériques de formule $R^1R^2C=C(R^3)CO_2H$ dans laquelle les substituants R^1 , R^2 et R^3 sont indépendamment les uns des autres sélectionnés parmi le groupe consistant en H et C₁-C₅ alkyle, et des unités monomériques de formule $R^4R^5C=C(R^6)C(O)R^7$ dans laquelle les substituants R^4 , R^5 et R^6 sont indépendamment les uns des autres sélectionnés parmi le groupe consistant en H et C₁-C₅ alkyl et R^7 est sélectionné parmi le groupe consistant en $-NHC(CH_3)_2CH_2C(O)CH_3$ ou $-OR'$ avec R' sélectionné parmi le groupe consistant en C₁-C₁₈ alkyle optionnellement substitué par un ou plusieurs groupement(s) $-OH$ ou un hétérocycle à cinq ou six chaînons comprenant au moins un atome d'azote dans sa chaîne cyclique.
- [0023] Selon un mode de réalisation préféré, le taux massique de polymère acrylique **B** par rapport au polymère fluoré **A** est de 1 à 70%.
- [0024] Selon un autre aspect, la présente invention fournit un procédé de préparation du liant selon la présente invention caractérisé en ce qu'il comprend une étape de :
- Mélange dudit polymère **A** sous forme de latex et dudit polymère **B** sous forme d'une solution aqueuse ou de latex, et
 - Séchage du mélange obtenu, de préférence par atomisation ou co-atomisation,
 - Optionnellement broyage du mélange séché obtenu à l'étape précédente.
- [0025] Selon un autre aspect, la présente invention fournit une électrode revêtue à sec comprenant le liant selon la présente invention, un agent conducteur et un matériau actif sec.
- [0026] Selon un mode de réalisation préféré, l'électrode possède la composition massique suivante :
- [0027] a. 50 % à 99,9 % de matériau actif, préférablement 50 % à 99 %,
- [0028] b. 25 % à 0 % d'agent conducteur, préférablement 25 % à 0,5 %,
- [0029] c. 25 % à 0,05 % de liant selon la présente invention, préférablement 25 % à 0,5 %,
- [0030] d. 0 % à 5 % d'au moins un additif choisi dans le groupe constitué par un plastifiant, un liquide ionique, un agent dispersant pour additif conducteur, et un agent auxiliaire d'écoulement ;
- [0031] la somme de tous ces pourcentages étant de 100 %.
- [0032] Selon un mode de réalisation préféré, lesdits agents conducteurs étant composés d'un ou plusieurs matériaux parmi des noirs de carbone, tels que le noir d'acétylène, le noir

de Ketjen ; des fibres de carbone, telles qu'un nanotube de carbone, une nanofibre de carbone, une fibre de carbone par croissance en phase vapeur ; des poudres métalliques telles qu'une poudre SUS, et une poudre d'aluminium.

[0033] Selon un mode de réalisation préféré, pour une électrode positive, ledit matériau actif est choisi dans le groupe constitué par : LiCoO_2 , $\text{Li}(\text{Ni}, \text{Co}, \text{Al})\text{O}_2$, $\text{Li}(1+x)$, $\text{Ni}_a\text{Mn}_b\text{Co}_c$ (x représente un nombre réel de 0 ou plus, $a = 0,8, 0,6, 0,5$, ou $1/3$, $b = 0,1, 0,2, 0,3$, ou $1/3$, $c = 0,1, 0,2$, ou $1/3$), LiNiO_2 , LiMn_2O_4 , LiCoMnO_4 , $\text{Li}_3\text{NiMn}_3\text{O}_3$, $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$, $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$, un spinelle Li Mn substitué par un élément différent possédant une composition représentée par $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{MyO}_4$, M représentant au moins un métal choisi parmi Al , Mg , Co , Fe , Ni , et Zn , x et y représentant indépendamment un nombre réel compris entre 0 et 2, titanate de lithium Li_xTiO_y – x et y représentant indépendamment un nombre réel compris entre 0 et 2, et un phosphate de métal et de lithium possédant une composition représentée par LiMPO_4 , M représentant Fe , Mn , Co , ou Ni .

[0034] Selon un mode de réalisation préféré, pour une électrode négative, ledit matériau actif est choisi dans le groupe constitué par : un alliage de lithium, un oxyde métallique, un matériau de carbone tel que le graphite ou du carbone dur, le silicium, un alliage de silicium et $\text{Li}_4\text{TiO}_{12}$.

[0035] Selon un autre aspect, la présente invention fournit un procédé pour la préparation de l'électrode revêtue à sec selon la présente invention, comprenant une étape de traitement thermomécanique réalisée à une température T_1 comprise entre $T_f - 50^\circ\text{C} < T_1 < T_g + 50^\circ\text{C}$ lorsque $T_g > T_f$ ou à une température T_1 comprise entre $T_g - 50^\circ\text{C} < T_1 < T_f + 50^\circ\text{C}$ lorsque $T_f > T_g$ avec T_f étant la température de fusion du polymère fluoré **A** et T_g étant la température de transition vitreuse du polymère acrylique **B**.

[0036] Selon un mode de réalisation préféré, la présente invention fournit une batterie Li-ion comprenant une électrode positive, une électrode négative et un séparateur, au moins une électrode étant une électrode revêtue à sec selon la présente invention.

Descriptif détaillé de l'invention

[0037] Selon un premier aspect, un liant pour électrode revêtue à sec d'une batterie secondaire est fourni. De préférence, ledit liant comprenant un mélange au moins deux polymères. Ainsi, ledit liant comprend un polymère fluoré **A** et un polymère acrylique **B**.

[0038] De préférence, ledit liant est sous la forme d'une poudre. En particulier, ladite poudre possède une distribution de taille de particules dotée d'une D_{90} inférieure ou égale à $750\ \mu\text{m}$, avantageusement inférieure ou égale à $700\ \mu\text{m}$, de préférence inférieure ou égale à $650\ \mu\text{m}$, plus préférentiellement inférieure ou égale à $600\ \mu\text{m}$, en particulier inférieure ou égale à $550\ \mu\text{m}$, plus particulièrement inférieure ou égale à $500\ \mu\text{m}$. La D_{90} est la taille de particule au 90e percentile (en volume) de la distribution de taille de

particules cumulative. Ce paramètre peut être déterminé par granulométrie laser. Ceci s'applique à tous les D90 décrits dans la présente description. Avantagement, ladite poudre possède une distribution de taille de particules dotée d'une D90 inférieure ou égale à 450 µm, de préférence inférieure ou égale à 400 µm, plus préférentiellement inférieure ou égale à 350 µm, en particulier inférieure ou égale à 300 µm, plus particulièrement inférieure ou égale à 250 µm, de manière privilégiée inférieure ou égale à 200 µm, de manière avantagement privilégiée inférieure ou égale à 150 µm, de manière préférentiellement privilégiée inférieure ou égale à 100 µm, de manière particulièrement privilégiée inférieure ou égale à 50 µm. La D90 est la taille de particules au 90^{ème} percentile (en volume) de la distribution cumulative des tailles de particules. Ce paramètre est déterminé par granulométrie laser. Un analyseur de taille de particules de type Malvern INSITEC System est utilisé pour la mesure. Celle-ci est effectuée en voie sèche par diffraction laser sur une poudre avec un focal de 100 mm.

- [0039] Selon un mode de réalisation préféré, le taux massique de polymère acrylique **B** par rapport au polymère fluoré **A** est de 1 à 70%, avantagement de 2 à 60%, de préférence de 3 à 50%, plus préférentiellement de 4 à 40%, en particulier de 5 à 30%.
- [0040] Polymère fluoré **A**
- [0041] Selon un mode de réalisation préféré, ledit polymère fluoré **A** contient dans sa chaîne au moins un monomère choisi parmi les composés contenant un groupe vinyle capable de s'ouvrir pour se polymériser et qui contient, directement attaché à ce groupe vinyle, au moins un atome de fluor, un groupe fluoroalkyle ou un groupe fluoroalkoxy.
- [0042] De préférence, ledit polymère fluoré **A** contient au moins des unités monomériques issues d'un monomère sélectionné parmi le groupe consistant en le fluorure de vinyle; le fluorure de vinylidène (VDF); le trifluoroéthylène (VF3); le chlorotrifluoroéthylène (CTFE); le 1,2-difluoroéthylène; le tétrafluoroéthylène (TFE); l'hexafluoropropylène (HFP); les perfluoro(alkyl vinyl) éthers tels que le perfluoro(méthyl vinyl)éther (PMVE), le perfluoro(éthyl vinyl) éther (PEVE) et le perfluoro(propyl vinyl) éther (PPVE); le perfluoro(1,3-dioxole); le perfluoro(2,2-diméthyl- 1,3 -dioxole) (PDD); le produit de formule $CF_2=CFOCF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2X$ dans laquelle X est SO_2F , CO_2H , CH_2OH , CH_2OCN ou CH_2OPO_3H ; le produit de formule $CF_2=CFOCF_2CF_2SO_2F$; le produit de formule $F(CF_2)_nCH_2OCF=CF_2$ dans laquelle n est 1, 2, 3, 4 ou 5; le produit de formule $R^1CH_2OCF=CF_2$ dans laquelle R^1 est l'hydrogène ou $F(CF_2)_m$ et m vaut 1, 2, 3 ou 4; le produit de formule $R^2OCF=CH_2$ dans laquelle R^2 est $F(CF_2)_p$ et p est 1, 2, 3 ou 4; le perfluorobutyl éthylène (PFBE); trifluoropropène, tétrafluoropropène, l'hexafluoroisobutylène, perfluorobutyléthylène, pentafluoropropène, bromotrifluoroéthylène, chlorofluoroéthylène, chlorotrifluoropropène et le 2-trifluorométhyl-3,3,3-trifluoro-1-propène ou un mélange de ceux-ci. Parmi les trifluoropropènes on peut citer le 3,3,3-trifluoropropène. Parmi les tétrafluoropropènes,

on peut citer le 2,3,3,3-tétrafluoropropène, 1,3,3,3-tétrafluoropropène. Parmi les pentafluoropropène, on peut citer le 1,1,3,3,3-pentafluoropropène ou le 1,2,3,3,3-pentafluoropropène. 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.

[0043] En particulier, ledit polymère fluoré **A** comprend au moins des unités monomériques issues du fluorure de vinylidène. Le polymère fluoré **A** peut être un homopolymère ou un copolymère. Le copolymère peut également comprendre des monomères non-fluorés.

[0044] Selon un mode de réalisation, le polymère fluoré **A** est un homopolymère de fluorure de vinylidène.

[0045] Selon un mode de réalisation alternatif, le polymère fluoré **A** est un polymère comprenant des motifs issus du fluorure de vinylidène, et de préférence est choisi parmi le polyfluorure de vinylidène homopolymère et les copolymères comprenant des motifs de fluorure de vinylidène et des motifs issus d'au moins un autre comonomère copolymérisable avec le fluorure de vinylidène.

[0046] Ainsi, ledit polymère fluoré **A** comprend des unités monomériques issues du fluorure de vinylidène et des unités monomériques issues d'un monomère sélectionné parmi le groupe consistant en le fluorure de vinyle; le trifluoroéthylène (VF3); le chlorotrifluoroéthylène (CTFE); le 1,2-difluoroéthylène; le tétrafluoroéthylène (TFE); l'hexafluoropropylène (HFP); les perfluoro(alkyl vinyl) éthers tels que le perfluoro(méthyl vinyl)éther (PMVE), le perfluoro(éthyl vinyl) éther (PEVE) et le perfluoro(propyl vinyl) éther (PPVE); le perfluoro(1,3-dioxole); le perfluoro(2,2-diméthyl-1,3-dioxole) (PDD); le produit de formule $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{X}$ dans laquelle X est SO_2F , CO_2H , CH_2OH , CH_2OCN ou $\text{CH}_2\text{OPO}_3\text{H}$; le produit de formule $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$; le produit de formule $\text{F}(\text{CF}_2)_n\text{CH}_2\text{OCF}=\text{CF}_2$ dans laquelle n est 1, 2, 3, 4 ou 5; le produit de formule $\text{R}^1\text{CH}_2\text{OCF}=\text{CF}_2$ dans laquelle R^1 est l'hydrogène ou $\text{F}(\text{CF}_2)_m$ et m vaut 1, 2, 3 ou 4; le produit de formule $\text{R}^2\text{OCF}=\text{CH}_2$ dans laquelle R^2 est $\text{F}(\text{CF}_2)_p$ et p est 1, 2, 3 ou 4; le perfluorobutyl éthylène (PFBE); trifluoropropène, tétrafluoropropène, l'hexafluoroisobutylène, perfluorobutyléthylène, pentafluoropropène, bromotrifluoroéthylène, chlorofluoroéthylène, chlorotrifluoropropène et le 2-trifluorométhyl-3,3,3-trifluoro-1-propène ou un mélange de ceux-ci.

[0047] Selon un mode de réalisation préféré, le polymère fluoré **A** est un copolymère comprenant des unités de fluorure de vinylidène (VDF) et des unités issues d'un ou plusieurs monomères sélectionnés parmi le groupe consistant en fluorure de vinyle; trifluoroéthylène; chlorotrifluoroéthylène; 1,2-difluoroéthylène, tétrafluoroéthylène;

hexafluoropropylène; perfluoro(alkyl vinyl)éthers tels que le perfluoro(méthyl vinyl)éther, perfluoro(éthyl vinyl)éther ou perfluoro(propyl vinyl)éther; perfluoro(1,3-dioxole); perfluoro(2,2-diméthyl-1,3-dioxole); le produit de formule $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{X}$ dans laquelle X est SO_2F , CO_2H , CH_2OH , CH_2OCN ou $\text{CH}_2\text{OPO}_3\text{H}$; le produit de formule $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$; le produit de formule $\text{F}(\text{CF}_2)_n\text{CH}_2\text{OCF}=\text{CF}_2$ dans laquelle n est 1, 2, 3, 4 ou 5; le produit de formule $\text{R}'\text{CH}_2\text{OCF}=\text{CF}_2$ dans laquelle R' est hydrogène ou $\text{F}(\text{CF}_2)_z$ et z est 1, 2, 3 ou 4; le produit de formule $\text{R}''\text{OCF}=\text{CH}_2$ dans laquelle R'' est $\text{F}(\text{CF}_2)_z$ et z est 1, 2, 3 ou 4; trifluoropropène, tétrafluoropropène, l'hexafluoroisobutylène, perfluorobutyléthylène, pentafluoropropène, bromotrifluoroéthylène, chlorofluoroéthylène, chlorotrifluoropropène ou 2-trifluorométhyl-3,3,3-trifluoro-1-propène ou un mélange de ceux-ci.

[0048] De préférence, le polymère fluoré **A** est un copolymère comprenant des unités monomériques issues du fluorure de vinylidène et des unités monomériques issues d'un monomère sélectionnés parmi le groupe consistant en trifluoroéthylène, chlorotrifluoroéthylène, 1,2-difluoroéthylène, tétrafluoroéthylène et l'hexafluoropropylène ou un mélange de ceux-ci. Dans le polymère fluoré **A**, le taux massique des unités fluorure de vinylidène est d'au moins 50%, de préférence au moins 60%, plus préférablement supérieur à 70% et avantageusement supérieur à 80%.

[0049] Selon un mode de réalisation particulier, le polymère fluoré **A** est fonctionnalisé en tout ou partie, ce qui lui permet d'améliorer l'adhésion sur du métal. Ainsi, ledit polymère fluoré **A** peut comprendre des unités monomères portant au moins l'une des fonctions sélectionnées parmi le groupe consistant en 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 ; de préférence au moins une fonction acide carboxylique ou hydroxyle.

[0050] 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.

[0051] 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, l'acide acrylique de méthyle, hydroxyéthyl(méth)acrylate, hydroxypropyl(méth)acrylate, hydroxyéthylhexyl(méth)acrylate et l'acryloyloxy propylsuccinate.

[0052] 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.

- [0053] 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 exemple d'agent de transfert de ce type sont les oligomères d'acide acrylique. Selon un mode de réalisation préféré, l'agent de transfert est un oligomère d'acide acrylique de masse molaire inférieure ou égale à 20000 g/mol.
- [0054] 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.
- [0055] 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, selon la méthode ASTM D-3835 mesurée à 232°C et 100 sec-1.
- [0056] 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 ou en suspension.
- [0057] Selon un mode de réalisation, ils sont préparés par un procédé de polymérisation en émulsion en l'absence d'agent tensioactif fluoré.
- [0058] 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 20 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 dont la taille moyenne en poids est de 1 à 30 micromètres, et de préférence de 2 à 10 micromètres. Les agglomérats peuvent se briser en particules discrètes pendant la formulation et l'application sur un substrat.
- [0059] 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 du polymère. 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%.

[0060] Polymère acrylique **B**

[0061] Comme mentionné ci-dessus, ledit liant comprend également un polymère acrylique **B**.

[0062] De préférence, ledit polymère acrylique **B** a un pH compris entre 1,5 et 4,0, avantageusement entre 1,6 et 3,9, de préférence entre 1,7 et 3,8, plus préférentiellement entre 1,8 et 3,7, en particulier entre 1,9 et 3,6, plus particulièrement entre 2,0 et 3,5, mesuré dans l'eau à température ambiante.

[0063] De préférence, ledit polymère acrylique **B** comprend au moins 20% en poids d'unités monomériques contenant un groupement fonctionnel $-CO_2H$ sur base du poids total dudit polymère acrylique **B**.

[0064] De préférence, ledit polymère acrylique **B** a une température de transition vitreuse inférieure ou égale à 230°C. Avantageusement, ledit polymère acrylique **B** a une température de transition vitreuse inférieure ou égale à 220°C, de préférence inférieure à 200°C, plus préférentiellement inférieure à 180°C, en particulier inférieure à 160°C, plus particulièrement inférieure ou égale à 150°C.

[0065] Selon un mode de réalisation préféré, le polymère acrylique **B** a une masse molaire en nombre supérieure ou égale à 3000 g.mol⁻¹, avantageusement supérieure ou égale à 10000 g.mol⁻¹, de préférence supérieure ou égale à 50000 g.mol⁻¹, plus préférentiellement supérieure ou égale à 100000 g.mol⁻¹, en particulier supérieure ou égale à 150000 g.mol⁻¹, plus particulièrement supérieure ou égale

[0066] De préférence, le polymère acrylique **B** comprend des unités monomériques portant un groupement fonctionnel acide carboxylique ou anhydride d'acide carboxylique et optionnellement des unités monomériques portant un groupement fonctionnel esters d'acide carboxylique. L'utilisation d'un polymère acrylique **B** avec ce type de groupement fonctionnel selon la présente invention permet d'améliorer l'adhésion sur le collecteur de courant.

[0067] Selon un mode de réalisation préféré, le polymère acrylique **B** comprend :

- des unités monomériques **M1** issues d'un monomère de formule $R^1R^2C=C(R^3)CO_2H$ dans laquelle les substituants R^1 , R^2 et R^3 sont indépendamment les uns des autres sélectionnés parmi le groupe consistant en H et C₁-C₅ alkyle, de

- préférence H et C₁-C₃ alkyle, en particulier H ou CH₃ ; et
- optionnellement des unités monomériques **M2** issues d'un monomère de formule R⁴R⁵C=C(R⁶)C(O)R⁷ dans laquelle les substituants R⁴, R⁵ et R⁶ sont indépendamment les uns des autres sélectionnés parmi le groupe consistant en H et C₁-C₅ alkyl et R⁷ est sélectionné parmi le groupe consistant en -NHC(CH₃)₂CH₂C(O)CH₃ ou -OR' avec R' sélectionné parmi le groupe consistant en C₁-C₁₈ alkyle optionnellement substitué par un ou plusieurs groupement(s) -OH ou un hétérocycle à cinq ou six chaînons comprenant au moins un atome d'azote dans sa chaîne cyclique.
- [0068] La présence combinée des fonctions acide carboxylique et d'esters d'acide carboxylique permet à la fois d'améliorer l'adhésion sur le collecteur de courant mais également d'obtenir des particules de polymère déformables et compatibles avec le polymère fluoré **A**.
- [0069] Ledit hétérocycle peut être saturé ou insaturé ou aromatique. Ledit hétérocycle peut être monocyclique ou bicyclique. Ledit hétérocycle peut être un cycle pyrrole, pyrrolidine, pyridine, pipéridine, pyrimidine, pyrazine, 1,4-dihydropyridine, indole, oxindole, isatine, quinoléine, isoquinoléine, quinazoline, imidazoline, pyrazolidine, 2-pyrrolidone, deltalactame, succinimide, 2-imidazolidinone, 4-imidazolidinone. Ledit hétérocycle peut être substitué par un ou plusieurs groupements C₁-C₅ alkyle. Comme mentionné ci-dessus, le C₁-C₁₈ alkyle est optionnellement substitué par ledit hétérocycle. Ce dernier peut être lié à la chaîne alkyle par l'atome d'azote ou tout autre atome formant l'hétérocycle. De préférence l'hétérocycle est 2-pyrrolidone, deltalactame, succinimide, 2-imidazolidinone, 4-imidazolidinone.
- [0070] De préférence, ledit polymère acrylique **B** est à base d'un monomère **M2** d'acrylate d'alkyle de formule R⁴R⁵C=C(R⁶)C(O)R⁷ dans laquelle les substituants R⁴, R⁵ et R⁶ sont indépendamment les uns des autres sélectionnés parmi le groupe consistant en H et C₁-C₅ alkyle ; R⁷ est sélectionné parmi le groupe consistant en -NHC(CH₃)₂CH₂C(O)CH₃ ou -OR' avec R' sélectionné parmi le groupe consistant en C₁-C₁₈ alkyle optionnellement substitué par un ou plusieurs groupement(s) -OH un hétérocycle à cinq ou dix chaînons comprenant au moins un atome d'azote dans sa chaîne cyclique. De préférence, l'hétérocycle est tel que défini ci-dessus, en particulier l'hétérocycle est 2-pyrrolidone, deltalactame, succinimide, 2-imidazolidinone, 4-imidazolidinone. Dans la présente demande, le terme alkyle inclut les alkyles linéaires et branchés.
- [0071] Selon un mode de réalisation préféré, le substituant R' est sélectionné parmi le groupe consistant en méthyle, éthyle, propyle, n-butyle, isobutyle, t-butyle, n-dodécyle, amyle, isoamyle, hexyle, 2-éthylhexyle, lauryle, n-octyle, hydroxybutyle, hydroxypropyle, éthyle substitué par un groupement ureido, hydroxyéthyle.
- [0072] En particulier, ledit polymère acrylique **B** comprend des unités monomériques **M2** de

formule $R^4R^5C=C(R^6)C(O)R^7$ dans laquelle les substituants R^4 et R^5 sont H ; R^6 est H ou CH_3 ; R^7 est $-OR'$ avec R' sélectionné parmi le groupe consistant en méthyle, éthyle, propyle, n-butyle, isobutyle, t-butyle, n-dodécyle, amyle, isoamyle, hexyle, 2-éthylhexyle, lauryle, n-octyle, hydroxypropyle, hydroxybutyle, 2-pyrrolidone, deltalactame, succinimide, 2-imidazolidinone, 4-imidazolidinone éthyle substitué par un groupement ureido, hydroxyéthyle.

[0073] Ainsi, ledit polymère acrylique **B** comprend des unités monomériques **M2** issues l'acrylate de méthyle, l'acrylate d'éthyle, l'acrylate de propyle, l'acrylate de n-butyle, l'acrylate d'isobutyle, l'acrylate de t-butyle, l'acrylate de n-dodécyle, l'acrylate d'amyle, l'acrylate d'isoamyle, l'acrylate d'hexyle, l'acrylate de 2-éthylhexyle, l'acrylamide de diacétone, l'acrylate de lauryle, l'acrylate de n-octyle, le méthacrylate d'hydroxypropyle, l'acrylate d'hydroxybutyle, l'acide acrylique de méthyle, le méthacrylate de méthyle ou le méthacrylate d'ureido. Le terme « acrylate » comprend ici les acrylates et les méthacrylates.

[0074] En particulier, ledit polymère acrylique **B** comprend des unités monomériques **M1** de formule $R^1R^2C=C(R^3)CO_2H$ dans laquelle les substituants R^1 et R^2 sont H ; et R^3 est H ou CH_3 .

[0075] Optionnellement, le polymère acrylique **B** peut également comprendre des unités monomériques **M3** issues d'un monomère insaturé copolymérisable avec les monomères de formule $R^1R^2C=C(R^3)CO_2H$ et les monomères de formule $R^4R^5C=C(R^6)C(O)R^7$ tels que définis ci-dessus. Avantagusement, les unités monomériques **M3** issues peuvent être issues d'un monomère de formule $(R^8)(R^9)C=C(R^{10})(R^{11}-R^{12})$, $(R^8)(R^9)C=C(R^{10})(P(O)(OR^{13})(OR^{14}))$, $(R^8)(R^9)C=C(R^{10})(C(O)NH(R^{17}-R^{18}))$ ou $(R^8)(R^9)C=C(R^{10})(C(O)N(R^{15}-R^{16})(R^{17}-R^{18}))$ dans laquelle les substituants R^8 , R^9 et R^{10} sont indépendamment les uns des autres sélectionnés parmi le groupe consistant en H et C_1-C_5 alkyle ; R^{11} , R^{15} et R^{17} sont indépendamment les uns des autres sélectionnés parmi le groupe consistant en C_1-C_{18} alkyle, C_6-C_{18} aryle, C_4-C_{18} cycloalkyle, C_1-C_{18} fluoroalkyle, C_6-C_{18} fluoroaryle, C_4-C_{18} fluorocycloalkyle, les oligomères du propylène glycol, les oligomères de l'éthylène glycol, les oligomères de l'oxyde d'hexafluoropropylène et les oligomères de l'oxyde de tétrafluoroéthylène ; R^{12} , R^{16} et R^{18} sont indépendamment les uns des autres sélectionnés parmi le groupe consistant en CO_2H , $COOM$, OH , $CONH_2$, $CON(R^{19})_2$, SO_3H , SO_3M avec R^{19} étant C_1-C_5 alkyle, M est NH_4^+ , NR^{19}_4+ , Na^+ ou K^+ ; R^{13} et R^{14} sont indépendamment les uns des autres sélectionnés parmi le groupe consistant en H, C_1-C_{18} alkyle, C_6-C_{18} aryle, C_4-C_{18} cycloalkyle, C_1-C_{18} fluoroalkyle, C_6-C_{18} fluoroaryle, C_4-C_{18} fluorocycloalkyle, les oligomères du propylène glycol, les oligomères de l'éthylène glycol, les oligomères de l'oxyde d'hexafluoropropylène, les oligomères de l'oxyde de tétrafluoroéthylène, un cation alcalin, NH_4^+ et NR^{19}_4+ .

- [0076] De préférence, les unités monomériques **M3** peuvent être issues d'un monomère sélectionné parmi le groupe consistant en l'acide fumarique, l'acide crotonique, l'acide itaconique, acétate de vinyle, le vinyle néodécanoate, l'acrylamide, le méthacrylamide, le N-méthylacrylamide, le N-méthylméthacrylamide, le N-méthylolacrylamide, le N-méthylolméthacrylamide, le N-alkylacrylamide, le N-alkylméthacrylamide, le N,N-dialkylacrylamide, le N,N-dialkylméthacrylamide, le diacétone acrylamide, l'acrylate de 2-hydroxyéthyle, l'acrylate de N-dialkylaminoéthyle, l'acrylate de glycidyle, l'acrylate de n-dodecyl, l'acrylate de fluoroalkyle, le méthacrylate de dialkylaminoéthyle, le méthacrylate de fluoroalkyle, le méthacrylate de 2-hydroxyéthyle, le méthacrylate de n-octyle, t-butyl methacrylate, le méthacrylate de glycidyle, le diméthacrylate d'éthylèneglycol, l'anhydride maléique, et les composés d'éther de glycidyle alcénylique tels que par exemple l'éther de glycidyle allylique, le 1,3-butadiène, l'isoprène, benzène divinylque, l'acrylonitrile, le méthacrylonitrile. Parmi ceux-ci, on préfère l'acide itaconique, l'acide fumarique, le N-méthylolacrylamide, le N-méthylolméthacrylamide, l'acrylamide de diacétone, l'acide acrylamido-2-methylpropane sulfonique, l'acrylate de 2-hydroxyéthyle, le méthacrylate de 2-hydroxyéthyle et l'éther glycidylique d'allyle, le 1,3-butadiène et l'acrylonitrile. Ces composés peuvent être utilisés seuls ou en mélange de deux ou plusieurs.
- [0077] Selon un mode de réalisation préféré, ledit polymère acrylique **B** comprend au moins 30% en poids, avantageusement au moins 40% en poids, de préférence au moins 50% en poids d'unités monomériques **M1** sur base du poids dudit polymère acrylique **B**. Selon un autre mode de réalisation, ledit polymère acrylique **B** comprend au moins 90% en poids, avantageusement au moins 95% en poids, de préférence au moins 99% en poids, en particulier 100% en poids d'unités monomériques **M1** sur base du poids dudit polymère acrylique **B**.
- [0078] Selon un mode de réalisation préféré, ledit polymère acrylique **B** comprend au moins 1%, avantageusement au moins 5% en poids, de préférence au moins 10% en poids, plus préférentiellement au moins 20% en poids, en particulier au moins 30% en poids, plus particulièrement au moins 40% en poids d'unités monomériques **M2** sur base du poids dudit polymère acrylique **B**. Selon un mode de réalisation alternatif, le polymère acrylique **B** peut ne pas contenir d'unités monomériques **M2**.
- [0079] Selon un mode de réalisation particulier, le polymère acrylique **B** comprend moins de 30% en poids, avantageusement moins de 20% en poids, de préférence moins de 10% en poids, en particulier moins de 5% en poids, plus particulièrement moins de 1% en poids d'unités monomériques **M3** sur base du poids dudit polymère acrylique **B**. Selon un mode de réalisation alternatif, le polymère acrylique **B** peut ne pas contenir d'unités monomériques **M3**.
- [0080] Le polymère acrylique **B** utilisé dans l'invention peut être obtenus par polymérisation

des monomères selon des méthodes de polymérisation connues comme la polymérisation en émulsion ou en suspension.

[0081] Selon un autre aspect, la présente invention fournit un procédé de préparation dudit liant selon la présente invention. Selon un mode de réalisation préféré, ledit procédé comprend une étape de :

- Mélange dudit polymère **A** sous forme de latex et dudit polymère **B** sous forme d'une solution aqueuse ou de latex, et
- Séchage du mélange obtenu à l'étape précédente, de préférence par atomisation ou co-atomisation,
- Optionnellement broyage du mélange séché obtenu à l'étape précédente.

[0082] L'étape de séchage peut être mise en œuvre par atomisation ou co-atomisation, de préférence à une température de 100°C à 220°C. La poudre peut également être obtenue par des techniques de broyage, telles qu'un cryobroyage, où le mélange est amené à une température inférieure à la température ambiante, au moyen d'azote liquide par exemple, avant le broyage. À la fin de l'étape de fabrication de la poudre, à savoir après l'étape de séchage, la taille de particule peut être ajustée et optimisée par des procédés de sélection ou de criblage et/ou par broyage.

[0083] De préférence, ledit liant a un pH compris entre 1,5 et 4,0, avantageusement entre 1,6 et 3,9, de préférence entre 1,7 et 3,8, plus préférentiellement entre 1,8 et 3,7, en particulier entre 1,9 et 3,6, plus particulièrement entre 2,0 et 3,5, mesuré dans l'eau à température ambiante.

[0084] Selon un autre aspect, la présente invention fournit une électrode revêtue à sec. L'électrode revêtue à sec comprend ledit liant selon la présente invention, un agent conducteur et un matériau actif sec.

[0085] Dans un mode de réalisation préféré, l'électrode revêtue à sec possède la composition massique suivante :

[0086] a. 50 % à 99,9 % de matériau actif, préférentiellement 50 % à 99 %,

[0087] b. 25 % à 0 % d'agent conducteur, préférentiellement 25 % à 0,5 %,

[0088] c. 25 % à 0,05 % dudit liant, préférentiellement 25 % à 0,5 %,

[0089] d. 0 % à 5 % d'au moins un additif choisi dans le groupe constitué par un plastifiant, un liquide ionique, un agent dispersant pour additif conducteur, et un agent auxiliaire d'écoulement ;

[0090] la somme de tous ces pourcentages étant de 100 %.

[0091] Les agents conducteurs dans l'électrode revêtue à sec sont composés d'un ou plusieurs matériaux qui peuvent améliorer la conductivité. Certains exemples comprennent des noirs de carbone tels que le noir d'acétylène, le noir de Ketjen ; des fibres de carbone, telles qu'un nanotube de carbone, une nanofibre de carbone, une fibre de carbone par croissance en phase vapeur ; des poudres métalliques telles qu'une poudre

SUS, et une poudre d'aluminium.

- [0092] Les matériaux actifs sont des matériaux qui sont capables de stocker et de libérer des ions lithium.
- [0093] Dans un mode de réalisation préféré, ladite électrode est une électrode négative. En particulier, pour une électrode négative, ledit matériau actif est choisi dans le groupe constitué par un alliage de lithium, un oxyde métallique, un matériau de carbone tel que le graphite ou du carbone dur, le silicium, un alliage de silicium et $\text{Li}_4\text{TiO}_{12}$. La forme du matériau actif d'électrode négative n'est pas particulièrement limitée mais est préférablement particulière.
- [0094] Dans un autre mode de réalisation préféré, ladite électrode est une électrode positive. Préférentiellement, pour une électrode positive, ledit matériau actif est choisi dans le groupe constitué par LiCoO_2 , $\text{Li}(\text{Ni}, \text{Co}, \text{Al})\text{O}_2$, $\text{Li}(1+x)$, $\text{Ni}_a\text{Mn}_b\text{Co}_c$ (x représente un nombre réel de 0 ou plus, $a = 0,8, 0,6, 0,5$, ou $1/3$, $b = 0,1, 0,2, 0,3$, ou $1/3$, $c = 0,1, 0,2$, ou $1/3$), LiNiO_2 , LiMn_2O_4 , LiCoMnO_4 , $\text{Li}_3\text{NiMn}_3\text{O}_3$, $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$, $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$, un spinelle Li Mn substitué par un élément différent possédant une composition représentée par $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x-y}\text{M}_y\text{O}_4$, M représentant au moins un métal choisi parmi Al , Mg , Co , Fe , Ni , et Zn , x et y représentant indépendamment un nombre réel compris entre 0 et 2, titanate de lithium Li_xTiO_y – x et y représentant indépendamment un nombre réel compris entre 0 et 2, et un phosphate de métal et de lithium possédant une composition représentée par LiMPO_4 , M représentant Fe , Mn , Co , ou Ni .
- [0095] De plus, la surface de chacun des matériaux décrits ci-dessus peut être revêtue. Le matériau de revêtement n'est pas particulièrement limité tant qu'il possède une conductivité des ions lithium et contient un matériau capable d'être maintenu sous la forme d'une couche de revêtement sur la surface du matériau actif. Des exemples du matériau de revêtement comprennent LiNbO_3 , $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, et Li_3PO_4 .
- [0096] La forme du matériau actif d'électrode positive n'est pas particulièrement limitée mais est préférablement particulière.
- [0097] Selon un autre aspect de la présente invention, un procédé de préparation de l'électrode revêtue à sec est fourni. Ledit procédé comprend une étape de traitement thermomécanique réalisée à une température T_1 comprise entre $T_f - 50^\circ\text{C} < T_1 < T_g + 50^\circ\text{C}$ lorsque $T_g > T_f$ ou à une température T_1 comprise entre $T_g - 50^\circ\text{C} < T_1 < T_f + 50^\circ\text{C}$ lorsque $T_f > T_g$ avec T_f étant la température de fusion du polymère fluoré **A** et T_g étant la température de transition vitreuse du polymère acrylique **B**.
- [0098] Ledit procédé de préparation de l'électrode revêtue à sec comprend les étapes suivantes :
- [0099] - mélange du matériau actif, dudit liant selon la présente invention sous forme de poudre tel que décrit ci-dessus, et de l'agent conducteur en utilisant un procédé qui

fournit une formulation d'électrode applicable à un substrat métallique par un procédé « sans solvant » ;

- [0100] - dépôt de ladite formulation d'électrode sur un substrat par un procédé sans solvant pour obtenir une électrode de batterie Li-ion, et
- [0101] - consolidation de ladite électrode par un traitement thermomécanique réalisé à une température $T1$ comprise entre $T_f - 50^\circ\text{C} < T1 < T_g + 50^\circ\text{C}$ lorsque $T_g > T_f$ ou à une température $T1$ comprise entre $T_g - 50^\circ\text{C} < T1 < T_f + 50^\circ\text{C}$ lorsque $T_f > T_g$ avec T_f étant la température de fusion du polymère fluoré **A** et T_g étant la température de transition vitreuse du polymère acrylique **B**.
- [0102] Un procédé « sans solvant » est un procédé qui ne requiert pas une étape d'évaporation de solvant résiduel après l'étape de dépôt.
- [0103] Un traitement thermomécanique fait référence à l'application $T1$ comprise entre $T_f - 50^\circ\text{C} < T1 < T_g + 50^\circ\text{C}$ lorsque $T_g > T_f$ ou à une température $T1$ comprise entre $T_g - 50^\circ\text{C} < T1 < T_f + 50^\circ\text{C}$ lorsque $T_f > T_g$ avec T_f étant la température de fusion du polymère fluoré **A** et T_g étant la température de transition vitreuse du polymère acrylique **B**, avec pression mécanique. Un tel traitement thermomécanique peut être réalisé par exemple par une machine de calandrage comportant des rouleaux pouvant être chauffés ou une presse à plaques qui peut également être chauffée.
- [0104] Comme procédés de mélange sans solvant des différents constituants de la formulation d'électrode avant la phase de dépôt sur le collecteur, 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 en lit fluidisé, mélange en mélangeur planétaire, mélange par mécano-fusion, mélange par extrusion, mélange par calandrage, mélange par broyage.
- [0105] Selon un mode de réalisation, après l'étape de mélange de poudre, l'électrode est fabriquée par un procédé de pulvérisation sans solvant, par dépôt de la formulation sur le substrat métallique, par un procédé de pulvérisation pneumatique, par pulvérisation électrostatique, par trempage dans un lit de poudre fluidisée, par aspersion, par sérigraphie électrostatique, par dépôt avec des brosses rotatives, par dépôt avec des rouleaux rotatifs d'ajout, par calandrage.
- [0106] Selon un mode de réalisation, la consolidation de l'électrode après un procédé dépôt sur le substrat métallique par pulvérisation sans solvant (procédé de pulvérisation pneumatique, par pulvérisation électrostatique, par trempage dans un lit de poudre fluidisée, par aspersion, par sérigraphie électrostatique, par dépôt avec des brosses rotatives, par dépôt avec des rouleaux rotatifs d'ajout) est réalisée par un procédé de calandrage. Ce procédé consiste à appliquer une pression sur l'électrode à l'aide de deux rouleaux éventuellement chauffés.

- [0107] Selon un mode de réalisation, après l'étape de mélange de poudre, l'électrode est fabriquée par un procédé sans solvant en deux étapes. Une première étape consiste en la fabrication d'un film autoportant à partir de la formulation prémélangée avec un procédé thermomécanique comme une extrusion, un calandrage ou une thermo-compression. Dans une deuxième étape, le film autoportant est stratifié sur le substrat métallique par un procédé combinant la température et la pression comme un calandrage ou une thermo-compression.
- [0108] Selon un mode de réalisation, après l'étape de mélange de poudre, l'électrode est fabriquée par un procédé sans solvant en utilisant un procédé de calandrage qui permet de réaliser l'étape de filmification et de transfert du revêtement sur le collecteur de courant en une seule étape c'est-à-dire sans passer par une étape de fabrication d'un film auto-supporté. Pour ce faire, la calandre utilisée possède plusieurs rouleaux (au moins trois). La poudre obtenue après l'étape de mélange est introduite entre les deux premiers rouleaux le plus souvent chauffés et possédant des vitesses de rotation différentielles pour cisailer la poudre. Le revêtement formé et resté collé sur le rouleau le plus rapide est ensuite directement laminé sur le collecteur de courant avec un troisième rouleau. L'électrode ainsi obtenue peut être repassée ultérieurement dans une calandre pour ajuster sa porosité ou son épaisseur si besoin.
- [0109] Le rapport en masse des agents conducteurs par rapport au matériau actif est préférablement de 0 à 10 %, plus préférablement de 0 à 7 %.
- [0110] Le rapport en masse de liant par rapport au matériau actif est préférablement de 0,1 à 10 %, plus préférablement de 0,5 à 7 %.
- [0111] Selon un mode de réalisation, les composants d'électrode sont tous mélangés en une fois selon des procédés conventionnels, conduisant à une formulation d'électrode.
- [0112] Selon un mode de réalisation, les composants d'électrode sont mélangés séquentiellement selon des procédés conventionnels, conduisant à une formulation d'électrode. Dans un mode de réalisation, ladite formulation d'électrodes est appliquée sur un substrat par sérigraphie électrostatique. Certains exemples de substrat sont des collecteurs de courant tels qu'une feuille métallique et une maille métallique, des films de polymère, ou une couche d'électrolyte solide d'une batterie à l'état solide.
- [0113] L'épaisseur préférée d'une électrode est de 0,1 μm à 1 000 μm , préférablement de 0,1 μm à 300 μm .
- [0114] Selon un autre aspect de la présente invention, une batterie Li-ion est fournie. Préférablement, la batterie Li-ion comprend une électrode positive, une électrode négative et un séparateur, au moins une électrode étant une électrode revêtue à sec selon la présente invention.

Exemples

- [0115] Les exemples suivants illustrent la présente invention sans limiter celle-ci.

Méthode de mesure du pH

[0116] On emploie un pH-mètre de marque Mettler Toledo SevenEasy ou équivalent et une Electrode In Lab Routine Pro. Avant l'étalonnage, on s'assure de l'état de propreté de l'électrode. Au besoin, nettoyer l'électrode avec de l'eau chaude savonneuse. On s'assure que l'électrode pH est toujours gardée remplie avec de la solution de remplissage KCl. L'appareil est étalonné avec des solutions tampons de pH 10, 7 et 4. Pour étalonner, on trempe l'électrode dans la solution tampons pH 10 et appuyer sur Cal, une fois le pH stabilisé répéter l'opération avec le tampon pH 7 puis 4. On rince à l'eau distillée et on sèche l'électrode entre chaque tampon. L'électrode est préparée au préalable avant la mesure par trempage dans une solution de l'HCl 0.1M pendant une à deux heures puis rincée à l'eau désionisée. Pour mesurer le pH, on trempe l'électrode dans le produit en l'état à tester et on agite quelques secondes. On laisse se stabiliser la mesure 15mn et on lit la valeur affichée par le pH-mètre. La mesure est faite à température ambiante.

Calcul de la température de transition vitreuse

[0117] Les températures de transition vitreuse indiquées ici sont calculées à l'aide de l'équation de Fox. L'équation de Fox est une équation utilisée pour prédire la température de transition vitreuse des copolymères statistiques :

$$[0118] \quad 1 / T_{g,copo} \approx \sum_i \omega_i / T_{g,i}$$

[0119] $T_{g,copo}$ est la température de transition vitreuse du copolymère,

[0120] $T_{g,i}$ sont celles des homopolymères i correspondant à chaque comonomère,

[0121] ω_i sont les fractions massiques des monomères i composant ce copolymère.

[0122] Les fractions massiques sont exprimées sans unité. Les températures de transition vitreuse sont exprimées en degré Kelvin. La température est ensuite convertie en degré Celsius.

Synthèse du polymère acrylique B

[0123] Plusieurs polymères acryliques **B** ont été préparés

[0124] Polymère **B-1**

[0125] Dans un réacteur de 1000ml en verre muni d'une agitation mécanique et d'un chauffage de bain d'huile, on a pesé 416g d'eau désionisée et 3,2g de dodecyl sulfate de sodium à 97%. Dans un premier récipient muni d'une agitation de type barreau magnétique, on a pesé 150g d'eau désionisée, 1,06g de dodecyl sulfate de sodium à 97%, 0,7g de diallylphthalate, 163 g d'acrylate d'éthyle, 116 g d'acide méthacrylique. Ce mélange est mis sous agitation constante tout au long de la polymérisation. Dans un second récipient, on a préparé une solution constituée de 0,7g de persulfate d'ammonium, 10g d'eau désionisée. Dans un troisième récipient, on a préparé une solution constituée de 0,1g de métabisulfite de sodium, 10g d'eau désionisée. Le

réacteur a été chauffé à 76°C. On a introduit dans celui-ci les contenus du second récipient et du troisième récipient, puis le contenu du premier récipient a été introduit toujours sous agitation à l'aide d'une pompe péristaltique dans le réacteur en 120mn à 76°C. La dispersion a été chauffée à 78°C pendant 60 min. Une dispersion contenant 28% de matières sèches a été obtenue. Les particules possèdent un diamètre médian mesuré par DDL de 100nm. Le pH de la dispersion aqueuse est de 3,1.

[0126] Polymère **B-2**

[0127] Le polymère B-2 a été préparé selon le procédé décrit dans le brevet WO2011/161151A1. Il est constitué de 57,7% d'acrylate d'éthyle, 40,9% d'acide méthacrylique, 0,3% de diallyl phtalate et de 1,1% d'AMPS. La dispersion obtenue contenait 25,8% de matières sèches. Les particules possèdent un diamètre médian mesuré par DDL de 187 nm. Le pH de la dispersion aqueuse est de 3,0.

[0128] Polymère **B-3**

[0129] Le polymère B-3 est réalisé selon le procédé décrit dans le brevet WO2011/161508A1.

[0130] Il est constitué de 67,2% d'acrylate d'éthyle, 32% d'acide acrylique, 0,25% de diallyl phtalate et de 0,55% d'AMPS. La dispersion obtenue contenait 19,8% de matières sèches. Les particules possèdent un diamètre médian mesuré par DDL de 191 nm. Le pH de la dispersion aqueuse est de 2,1.

[0131] Polymère **B-4**

[0132] Dans un réacteur de 1000ml muni d'un chauffage de type bain d'huile et d'une agitation mécanique, on a pesé 875g d'eau désionisée, 100g d'acide acrylique. L'ensemble a été chauffé à 72°C sous agitation. On a ajouté une solution constituée de 0,35g de persulfate d'ammonium et de 10 g d'eau désionisée. La température est montée à 90°C en 15 min puis maintenue 90 min à 90°C. La solution finale ainsi obtenue a été refroidie et de la soude 50% a été ajoutée jusqu'à obtenir un ph de 2,5. On obtient alors une solution aqueuse d'acide polyacrylique de pH 2,5.

[0133] Polymère **B-5**

[0134] Dans un réacteur de 1000ml muni d'un chauffage de type bain d'huile et d'une agitation mécanique, on a pesé 300g d'alcool isopropylique, 2g d'AZDN. L'ensemble a été monté à reflux de l'isopropanol (environ 81°C). Dans un récipient on a pesé 200g d'acide acrylique, 80g d'acrylate de butyle. Le mélange des monomères est alors ajouté à l'aide d'une pompe péristaltique en 130mn dans le réacteur toujours chauffé et dont l'ensemble est à reflux. Le reflux est maintenu pendant 60 min. On distille ensuite l'isopropanol en le remplaçant progressivement au cours de la distillation par de l'eau désionisée. Le polymère a une masse molaire en nombre d'environ 7.000g/mole.

[0135] Polymère **B-6**

[0136] Dans un réacteur de 1000ml muni d'un chauffage de type bain d'huile et d'une

agitation mécanique, on a pesé 463g d'eau désionisée, 0,68g de sulfate de cuivre pentahydraté. L'ensemble a été porté à 96°C. Dans un premier récipient on pèse 330g d'acide méthacrylique et 63g d'eau désionisée. Dans un deuxième récipient, on pèse 20g d'eau oxygénée à 35% et 54g d'eau désionisée. On ajoute alors en 120mn le contenu des deux récipients à l'aide de deux pompes péristaltiques. On rince les pompes à l'aide d'eau bipermutée. On maintient la température à 96°C pendant 90 min. L'ensemble est refroidi à température ambiante. On obtient une solution aqueuse de pH 2,5. Le polymère obtenu possède une masse molaire en nombre de 10,000g/mole.

[0137] Polymère **B-7**

[0138] Dans un réacteur de 1000ml en verre muni d'une agitation mécanique et d'un chauffage de bain d'huile, on a pesé 460g d'eau désionisée, 3,5g de dodecyl sulfate de sodium à 97%. Dans un premier récipient muni d'une agitation de type barreau magnétique, on a pesé 150g d'eau désionisée, 1,1g de dodecyl sulfate de sodium à 97%, 200g d'acrylate d'éthyle, 117g d'acide méthacrylique. Ce mélange est mis sous agitation constante tout au long de la polymérisation. Dans un second récipient, on prépare une solution constituée de 1g de persulfate d'ammonium, 10g d'eau désionisée. Dans un troisième récipient, on prépare une solution constituée de 0,1g de métabisulfite de sodium, 10g d'eau désionisée. Le réacteur a été chauffé à 76°C. On introduit dans celui-ci les contenus du second récipient et du troisième récipient puis le contenu du premier récipient est introduit sous agitation à l'aide d'une pompe péristaltique dans le réacteur en 120mn à 76°C. On a rincé la pompe avec de l'eau désionisée. La température est maintenue à 78°C pendant 60 min. Le polymère est alors refroidi. Une dispersion contenant 30% de matières sèches a été obtenue. Les particules possèdent un diamètre médian mesuré par DDL de 95nm. Le pH de la dispersion aqueuse est de 2,8.

[0139] Polymère **A**

[0140] On dispose d'une dispersion aqueuse de polymère PVDF se présentant sous la forme d'un latex avec un pH de 3,6, d'extrait sec 24,1% et dont les tailles de particules sont de 145nm. Le PVDF est un copolymère de fluorure de vinylidène et d'hexafluoropropylène caractérisé par une température de fusion de 148°C mesurée par DSC (differential scanning calorimetry).

[0141] Les formulations aqueuses sont réalisées selon le procédé suivant :

[0142] On pèse dans un récipient le polymère **A** et sous agitation à l'aide d'un agitateur mécanique on introduit en 10mn le polymère acrylique **B**. Le temps d'agitation après introduction du polymère acrylique est de 10mn.

[0143] Exemple 1

[0144] On pèse 73,31g de polymère **A** et on ajoute 27,14g du polymère **B-1**. On obtient une

dispersion aqueuse stable de pH 2,9, d'extrait sec 25% et de diamètre particulaire mesuré de 128nm.

[0145] Exemple 2

[0146] On pèse 66,22g de polymère **A** et on ajoute 34,55g du polymère **B-2**.

[0147] On obtient une dispersion aqueuse stable de pH 2,7, d'extrait sec 23% et de diamètre particulaire mesuré de 270nm.

[0148] Exemple 3

[0149] On pèse 70,8g de polymère **A** et on ajoute 29,24g du polymère **B-3**.

[0150] On obtient une dispersion aqueuse stable de pH 2,5, d'extrait sec 24% et de diamètre particulaire mesuré de 174nm.

[0151] Exemple 4

[0152] On pèse 57,8g de polymère **A** et on ajoute 59g du polymère **B-4**. On obtient une dispersion aqueuse visqueuse de pH 2,7, d'extrait sec 16% et de diamètre particulaire mesuré de 150nm.

[0153] Exemple 5

[0154] On pèse 213,7g de polymère **A** et on ajoute 48,7g du polymère **B-5**. On obtient une dispersion aqueuse de pH 2,2, d'extrait sec 24,6% et de diamètre particulaire mesuré de 160nm.

[0155] Exemple 6

[0156] On pèse 195,5g de polymère **A** et on ajoute 60,3g du polymère **B-6**. On obtient une dispersion aqueuse de pH 2, d'extrait sec 26,1% et de diamètre particulaire mesuré de 155nm.

[0157] Exemple 7

[0158] On pèse 75,7g de polymère **A** et on coule dessus 25,5g du polymère **B-7**. On obtient une dispersion aqueuse de pH 3,3, d'extrait sec 26,4% et de diamètre particulaire mesuré de 135nm.

[0159] Chaque formulation aqueuse contenant en ratio sec 70% massique de PVDF et 30% de polymère acrylique est disposée dans un cristallisateur et séché 24h dans une étuve à 110°C. On obtient dans chaque cas des poudres homogènes qui sont broyées à l'aide d'un broyeur électrique à couteaux de type moulin à café dans un premier temps, puis cryobroyée à l'aide d'un broyeur à boulet dans un second temps. Les poudres obtenues sont particulièrement homogènes et permettent d'être très facilement compressée afin d'obtenir des couches polymériques sur des surfaces métalliques, ceci à l'aide par exemple de presse ou de machines à calandrer. Ce procédé original permet donc de réaliser un couchage à sec sur des supports de type aluminium ce qui permet de produire des cathodes sans la présence de solvant toxique tels que de la NMP voire d'éviter des procédés aqueux qui nécessitent des séchages particulièrement onéreux et des formulations complexes demandant une maîtrise difficile de la rhéologie. Le même

type de procédé sans solvant peut être utilisé pour la fabrication d'anode.

Préparation d'une électrode

[0160] Des anodes de batterie lithium-ion en graphite ont été réalisées selon un procédé sans solvant. Le graphite utilisé est le graphite Actilion GHDR 15-4 commercialisé par la société IMERYS. Les anodes sont constituées de 95% en poids de graphite et 5% en poids de liant polymère selon l'invention. Chaque électrode est préparée selon le protocole suivant. Le graphite et la poudre de liant polymère sont pesés et introduits dans un pot métallique de 250ml. La formulation graphite/liant est mélangée pendant 1 minute trente à l'aide d'un mélangeur vibrant de type Minimix commercialisé par la société MERRIS. Une fois mélangée, la formulation sous forme de poudre est déposée par saupoudrage sur un collecteur de courant en cuivre de 18 μ m d'épaisseur. La quantité déposée est comprise entre 15 et 20mg/cm² sur une surface de 10x5 cm². Une fois l'étape de dépôt réalisée, l'électrode est consolidée à l'aide d'une calandre de table (modèle CA3/200-SP commercialisé par SUMET GmbH). La température et la vitesse des rouleaux sont respectivement fixés à 110°C et 0.1 m/min. La force de compression est contrôlée de façon à appliquer une force par unité de longueur de 44 N/mm. Pour éviter l'adhésion de l'électrode sur le rouleau supérieur, une feuille de papier siliconé résistant en température est introduit entre le revêtement et le rouleau supérieur.

[0161] Exemple 8 (selon l'invention)

[0162] Anode à base de graphite et du mélange de l'exemple 1

[0163] Exemple 9 (selon l'invention)

[0164] Anode à base de graphite et du mélange de l'exemple 2

[0165] Exemple 10 (selon l'invention)

[0166] Anode à base de graphite et du mélange de l'exemple 4

[0167] Exemple 11 (selon l'invention)

[0168] Anode à base de graphite et du mélange de l'exemple 7

[0169] Exemple 12 (exemple comparatif)

[0170] Anode à base de graphite et de poudre du polymère A.

[0171] Evaluation de l'adhésion :

[0172] L'adhésion est jugée comme nulle si le revêtement se délamine spontanément à l'issue de l'étape de consolidation.

[0173] Tableau 1 : Résultats de l'évaluation de l'adhésion sur cuivre

| | Exemple 8 | Exemple 9 | Exemple 10 | Exemple 11 | Exemple 12 (comparatif) |
|-----------------------------------|-----------------------|--------------------------------|-----------------------|-----------------------|--|
| Adhésion du revêtement sur cuivre | Adhésion avec rupture | Adhésion avec rupture cohésive | Adhésion avec rupture | Adhésion avec rupture | Pas d'adhésion-délamination spontanée du |

| | | | | | |
|--|-------------------------------------|-------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|-------------|
| | cohésive dans le re- vêtement | dans le re- vêtement | cohésive dans le re- vêtement | cohésive dans le re- vêtement | revêtement. |
|--|-------------------------------------|-------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|-------------|

[0174] Tous les revêtements des électrodes avec un liant de l'invention présentent une adhésion avec une rupture cohésive dans le revêtement. Le niveau d'adhésion obtenu est suffisant pour permettre une manipulation de l'électrode. Au contraire, le revêtement avec un liant en pur PVDF ne présente aucune adhésion, le revêtement se détache spontanément du cuivre après l'étape de calandrage.

Revendications

- [Revendication 1] Liant pour électrode revêtue à sec d'une batterie secondaire comprenant un polymère fluoré **A** et un polymère acrylique **B**, caractérisé en ce que ledit liant est sous la forme d'une poudre.
- [Revendication 2] Liant selon la revendication précédente caractérisé en ce qu'il possède une distribution de taille de particule dotée d'une D90 inférieur ou égal à 750 μm .
- [Revendication 3] Liant selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que ledit polymère acrylique **B** comprend au moins 20% en poids d'unités monomériques contenant un groupement fonctionnel $-\text{CO}_2\text{H}$ sur base du poids total dudit polymère acrylique **B**.
- [Revendication 4] Liant selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que le polymère fluoré **A** contient au moins des unités monomériques issues d'un monomère sélectionné parmi le groupe consistant en le fluorure de vinyle; le fluorure de vinylidène (VDF); le trifluoroéthylène (VF3); le chlorotrifluoroéthylène (CTFE); le 1,2-difluoroéthylène; le tétrafluoroéthylène (TFE); l'hexafluoropropylène (HFP); les perfluoro(alkyl vinyl) éthers tels que le perfluoro(méthyl vinyl)éther (PMVE), le perfluoro(éthyl vinyl) éther (PEVE) et le perfluoro(propyl vinyl) éther (PPVE); le perfluoro(1,3-dioxole); le perfluoro(2,2-diméthyl- 1,3 -dioxole) (PDD); le produit de formule $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{X}$ dans laquelle X est SO_2F , CO_2H , CH_2OH , CH_2OCN ou $\text{CH}_2\text{OPO}_3\text{H}$; le produit de formule $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$; le produit de formule $\text{F}(\text{CF}_2)_n\text{CH}_2\text{OCF}=\text{CF}_2$ dans laquelle n est 1, 2, 3, 4 ou 5; le produit de formule $\text{R}^1\text{CH}_2\text{OCF}=\text{CF}_2$ dans laquelle R^1 est l'hydrogène ou $\text{F}(\text{CF}_2)_m$ et m vaut 1, 2, 3 ou 4; le produit de formule $\text{R}^2\text{OCF}=\text{CH}_2$ dans laquelle R^2 est $\text{F}(\text{CF}_2)_p$ et p est 1, 2, 3 ou 4; le perfluorobutyl éthylène (PFBE); trifluoropropène, tétrafluoropropène, l'hexafluoroisobutylène, perfluorobutyléthylène, pentafluoropropène, bromotrifluoroéthylène, chlorofluoroéthylène, chlorotrifluoropropène et le 2-trifluorométhyl-3,3,3-trifluoro-1-propène ou un mélange de ceux-ci.
- [Revendication 5] Liant selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que ledit polymère fluoré **A** comprend des unités monomériques issues du fluorure de vinylidène et optionnellement des unités monomériques d'un monomère sélectionné parmi le groupe consistant en le fluorure de vinyle; le trifluoroéthylène (VF3); le chlorotrifluoroéthylène

(CTFE); le 1,2-difluoroéthylène; le tétrafluoroéthylène (TFE); l'hexafluoropropylène (HFP); les perfluoro(alkyl vinyl) éthers tels que le perfluoro(méthyl vinyl)éther (PMVE), le perfluoro(éthyl vinyl) éther (PEVE) et le perfluoro(propyl vinyl) éther (PPVE); le perfluoro(1,3-dioxole); le perfluoro(2,2-diméthyl- 1,3 -dioxole) (PDD); le produit de formule $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{X}$ dans laquelle X est SO_2F , CO_2H , CH_2OH , CH_2OCN ou $\text{CH}_2\text{OPO}_3\text{H}$; le produit de formule $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$; le produit de formule $\text{F}(\text{CF}_2)_n\text{CH}_2\text{OCF}=\text{CF}_2$ dans laquelle n est 1, 2, 3, 4 ou 5; le produit de formule $\text{R}^1\text{CH}_2\text{OCF}=\text{CF}_2$ dans laquelle R^1 est l'hydrogène ou $\text{F}(\text{CF}_2)_m$ et m vaut 1, 2, 3 ou 4; le produit de formule $\text{R}^2\text{OCF}=\text{CH}_2$ dans laquelle R^2 est $\text{F}(\text{CF}_2)_p$ et p est 1, 2, 3 ou 4; le perfluorobutyl éthylène (PFBE); trifluoropropène, tétrafluoropropène, l'hexafluoroisobutylène, perfluorobutyléthylène, pentafluoropropène, bromotrifluoroéthylène, chlorofluoroéthylène, chlorotrifluoropropène et le 2-trifluorométhyl-3,3,3-trifluoro-1-propène ou un mélange de ceux-ci.

[Revendication 6]

Liant selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que le polymère fluoré **A** est un homopolymère du fluorure de vinylidène ou un copolymère comprenant des unités monomériques issues du fluorure de vinylidène et des unités monomériques issues d'un monomère sélectionnés parmi le groupe consistant en trifluoroéthylène, chlorotrifluoroéthylène, 1,2-difluoroéthylène, tétrafluoroéthylène, l'hexafluoropropylène ou un mélange de ceux-ci.

[Revendication 7]

Liant selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que ledit polymère fluoré **A** comprend des unités monomères portant au moins l'une des fonctions sélectionnées parmi le groupe consistant en 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.

[Revendication 8]

Liant selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que le polymère acrylique **B** a une température de transition vitreuse inférieure ou égale à 230°C.

[Revendication 9]

Liant selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que le polymère acrylique **B** a une masse molaire en nombre supérieure ou égale à 3000 g.mol⁻¹.

[Revendication 10]

Liant selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que le polymère acrylique **B** comprend des unités monomériques

portant un groupement fonctionnel acide carboxylique ou anhydride d'acide carboxylique et des unités monomériques portant un groupement fonctionnel esters d'acide carboxylique.

- [Revendication 11] Liant selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que le polymère acrylique **B** comprend des unités monomériques de formule $R^1R^2C=C(R^3)CO_2H$ dans laquelle les substituants R^1 , R^2 et R^3 sont indépendamment les uns des autres sélectionnés parmi le groupe consistant en H et C_1 - C_5 alkyle, et des unités monomériques de formule $R^4R^5C=C(R^6)C(O)R^7$ dans laquelle les substituants R^4 , R^5 et R^6 sont indépendamment les uns des autres sélectionnés parmi le groupe consistant en H et C_1 - C_5 alkyl et R^7 est sélectionné parmi le groupe consistant en $-NHC(CH_3)_2CH_2C(O)CH_3$ ou $-OR'$ avec R' sélectionné parmi le groupe consistant en C_1 - C_{18} alkyle optionnellement substitué par un ou plusieurs groupement(s) $-OH$ ou un hétérocycle à cinq ou six chaînons comprenant au moins un atome d'azote dans sa chaîne cyclique.
- [Revendication 12] Liant selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que ledit polymère acrylique **B** a un pH compris entre 1,5 et 4,0 mesuré dans l'eau à température ambiante.
- [Revendication 13] Liant selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que le taux massique de polymère acrylique **B** par rapport au polymère fluoré **A** est de 1 à 70%.
- [Revendication 14] Procédé de préparation du liant selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce qu'il comprend une étape de :
- Mélange dudit polymère **A** sous forme de latex et dudit polymère **B** sous forme d'une solution aqueuse ou de latex, et
 - Séchage du mélange obtenu, de préférence par atomisation ou co-atomisation,
 - Optionnellement broyage du mélange séché obtenu à l'étape précédente.
- [Revendication 15] Électrode revêtue à sec comprend le liant selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, un agent conducteur et un matériau actif sec.
- [Revendication 16] Électrode revêtue à sec selon la revendication précédente, possédant la composition massique suivante :
- a. 50 % à 99,9 % de matériau actif, préférablement 50 % à 99 %,
 - b. 25 % à 0,5 % d'agent conducteur,

c. 25 % à 0,05 % de liant selon l'une quelconque des revendications précédentes 1 à 13, préférablement 25 % à 0,5 %,

d. 0 % à 5 % d'au moins un additif choisi dans le groupe constitué par un plastifiant, un liquide ionique, un agent dispersant pour additif conducteur, et un agent auxiliaire d'écoulement ;

la somme de tous ces pourcentages étant de 100 %.

[Revendication 17] Électrode revêtue à sec selon l'une quelconque des revendications 15 et 16, lesdits agents conducteurs étant composés d'un ou plusieurs matériaux parmi des noirs de carbone, tels que le noir d'acétylène, le noir de Ketjen ; des fibres de carbone, telles qu'un nanotube de carbone, une nanofibre de carbone, une fibre de carbone par croissance en phase vapeur ; des poudres métalliques telles qu'une poudre SUS, et une poudre d'aluminium.

[Revendication 18] Électrode revêtue à sec selon l'une quelconque des revendications 15 à 17, dans laquelle, pour une électrode positive, ledit matériau actif est choisi dans le groupe constitué par : LiCoO_2 , $\text{Li}(\text{Ni}, \text{Co}, \text{Al})\text{O}_2$, $\text{Li}(1+x)$, $\text{Ni}_a\text{Mn}_b\text{Co}_c$ (x représente un nombre réel de 0 ou plus, $a = 0,8, 0,6, 0,5$, ou $1/3$, $b = 0,1, 0,2, 0,3$, ou $1/3$, $c = 0,1, 0,2$, ou $1/3$), LiNiO_2 , LiMn_2O_4 , LiCoMnO_4 , $\text{Li}_3\text{NiMn}_3\text{O}_3$, $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$, $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$, un spinelle Li Mn substitué par un élément différent possédant une composition représentée par $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x-y}\text{MyO}_4$, M représentant au moins un métal choisi parmi Al , Mg , Co , Fe , Ni , et Zn , x et y représentant indépendamment un nombre réel compris entre 0 et 2, titanate de lithium Li_xTiO_y – x et y représentant indépendamment un nombre réel compris entre 0 et 2, et un phosphate de métal et de lithium possédant une composition représentée par LiMPO_4 , M représentant Fe , Mn , Co , ou Ni .

[Revendication 19] Électrode revêtue à sec selon l'une quelconque des revendications 15 à 17, dans laquelle, pour une électrode négative, ledit matériau actif est choisi dans le groupe constitué par : un alliage de lithium, un oxyde métallique, un matériau de carbone tel que le graphite ou du carbone dur, le silicium, un alliage de silicium et $\text{Li}_4\text{TiO}_{12}$.

[Revendication 20] Procédé pour la préparation de l'électrode revêtue à sec selon l'une quelconque des revendications 15 à 19, comprenant une étape de traitement thermomécanique réalisée à une température T_1 comprise entre $T_f - 50^\circ\text{C} < T_1 < T_g + 50^\circ\text{C}$ lorsque $T_g > T_f$ ou à une température T_1 comprise entre $T_g - 50^\circ\text{C} < T_1 < T_f + 50^\circ\text{C}$ lorsque $T_f > T_g$ avec T_f étant la température de fusion du polymère fluoré **A** et T_g étant la température de transition vitreuse du polymère acrylique **B**.

[Revendication 21] Batterie Li-ion comprenant une électrode positive, une électrode négative et un séparateur, au moins une électrode étant une électrode revêtue à sec selon l'une quelconque des revendications 15 à 19.

**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**

N° d'enregistrement
national

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

FA 916015
FR 2213518

| 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 3 106 702 A1 (ARKEMA FRANCE [FR]) 30 juillet 2021 (2021-07-30) | 1, 4-7, 10, 11, 13-21 | H01M 10/0525 H01M 4/04 H01M 4/131 |
| A | * alinéas [0031] - [0034], [0041] - [0048], [0060] - [0066], [0074], [0077]; revendications 1-3, 7, 9-18, 20 * ----- | 2, 3, 8, 9, 12 | H01M 4/133 H01M 4/134 H01M 4/62 |
| X | US 8 182 912 B2 (BONNET ANTHONY [FR]; WERTH MICHAEL [FR] ET AL.) 22 mai 2012 (2012-05-22) | 1, 4-6 | |
| A | * exemples * ----- | 2, 3, 7-21 | |
| A | WO 2022/232091 A1 (ARKEMA INC [US]) 3 novembre 2022 (2022-11-03) * exemples * ----- | 1-21 | |
| | | | DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC) |
| | | | H01M |
| Date d'achèvement de la recherche | | Examineur | |
| 28 juillet 2023 | | Duval, Monica | |
| CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS | | | |
| X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire | | T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant | |

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 2213518 FA 916015**

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 **28-07-2023**
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

| Document brevet cité au rapport de recherche | | Date de publication | Membre(s) de la famille de brevet(s) | Date de publication |
|---|-----------|------------------------|---|------------------------|
| FR 3106702 | A1 | 30-07-2021 | CN 115191041 A | 14-10-2022 |
| | | | EP 4097779 A1 | 07-12-2022 |
| | | | FR 3106702 A1 | 30-07-2021 |
| | | | JP 2023512028 A | 23-03-2023 |
| | | | KR 20220132621 A | 30-09-2022 |
| | | | US 2023078004 A1 | 16-03-2023 |
| | | | WO 2021152269 A1 | 05-08-2021 |
| ----- | | | | |
| US 8182912 | B2 | 22-05-2012 | CN 101044216 A | 26-09-2007 |
| | | | EP 1844118 A2 | 17-10-2007 |
| | | | FR 2876626 A1 | 21-04-2006 |
| | | | US 2009155570 A1 | 18-06-2009 |
| | | | WO 2006042764 A2 | 27-04-2006 |
| ----- | | | | |
| WO 2022232091 | A1 | 03-11-2022 | TW 202302749 A | 16-01-2023 |
| | | | WO 2022232091 A1 | 03-11-2022 |
| ----- | | | | |