

19 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
COURBEVOIE

11 N° de publication :

3 138 735

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

21 N° d'enregistrement national :

23 08342

51 Int Cl⁸ : H 01 M 4/139 (2023.01), H 01 M 4/505, 4/525, C 23 C 24/08

12

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

22 Date de dépôt : 01.08.23.

30 Priorité : 04.08.22 CN 202210935577.6.

43 Date de mise à la disposition du public de la demande : 09.02.24 Bulletin 24/06.

56 Liste des documents cités dans le rapport de recherche préliminaire : *Ce dernier n'a pas été établi à la date de publication de la demande.*

60 Références à d'autres documents nationaux apparentés :

○ Demande(s) d'extension :

71 Demandeur(s) : Guangdong Brunp Recycling Technology Co., Ltd. Société de droit chinois — CN et HUNAN BRUNP RECYCLING TECHNOLOGY CO., LTD. Société de droit chinois — CN.

72 Inventeur(s) : WANG Qian, RUAN Dingshan, LI Changdong, LIU Weijian et LIU Genghao.

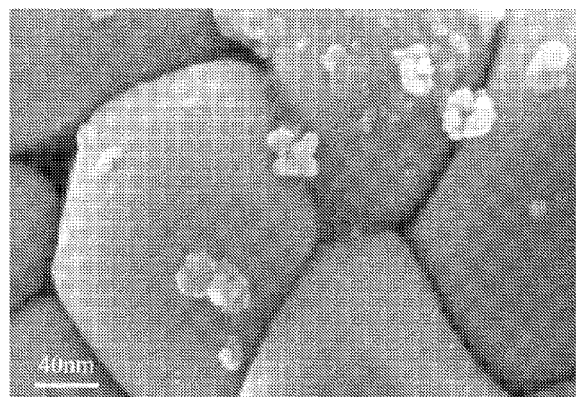
73 Titulaire(s) : Guangdong Brunp Recycling Technology Co., Ltd. Société de droit chinois, HUNAN BRUNP RECYCLING TECHNOLOGY CO., LTD. Société de droit chinois.

74 Mandataire(s) : CASALONGA.

54 MATÉRIAU DE CATHODE ET PROCÉDÉ DE PRÉPARATION ET UTILISATION DE CELUI-CI.

57 La présente invention divulgue un procédé de préparation comprenant les étapes suivantes : mélanger un matériau de cathode vierge, un agent de revêtement contenant M et un agent de revêtement contenant N, et soumettre le mélange résultant à un traitement thermique, ledit traitement thermique comprend une première étape de traitement thermique et une seconde étape de traitement thermique ; la première étape de traitement thermique est effectuée à une température allant de 550 °C à 750 °C ; la seconde étape de traitement thermique est effectuée à une température allant de 250 °C à 550 °C ; M est au moins un élément sélectionné dans le groupe consistant en B, W, Nb, Mo, Sb, Sr, Sn et Mo ; N est au moins un élément sélectionné dans le groupe consistant en Ni, Co, Mn, Zr, Al, Mg, Ti, Sr, W, Y, Zn, La, Ce, et F.

Figure pour l'abrégé : figure 1.



FR 3 138 735 - A1



Description

Titre de l'invention : MATÉRIAU DE CATHODE ET PROCÉDÉ DE PRÉPARATION ET UTILISATION DE CELUI-CI

- [0001] La présente divulgation appartient au domaine technique des nouveaux matériaux énergétiques et concerne, plus précisément, un matériau de cathode et un procédé de préparation et l'utilisation de celui-ci.
- [0002] En raison d'une tension de fonctionnement élevée et d'excellentes performances de cyclage, les batteries au lithium-ion (LIB) sont largement utilisées dans les véhicules à énergies nouvelles, les dispositifs mobiles, les centrales électriques de stockage d'énergie, et d'autres domaines. Avec le développement continu des technologies, de plus grandes exigences ont été mises en avant pour les LIB, et la conception et le développement de matériaux d'électrode à haute capacité, à haute puissance, à haute densité d'énergie et à stabilité importante au cyclage sont devenus des points cruciaux de recherche dans le domaine des nouvelles énergies.
- [0003] À l'heure actuelle, le chargement de cathodes jusqu'à une tension plus élevée de manière à fournir davantage d'énergie est l'une des principales voies techniques qui conduisent aux LIB à haute densité d'énergie. Pour atteindre l'objectif susmentionné, les stratégies de modification qui s'appliquent aux matériaux de cathode traditionnels doivent garantir la sécurité et l'intégrité de la cathode. Cependant, quand un matériau de cathode est chargé à une tension accrue ou que davantage d'ions de lithium sont extraits, il y a des conséquences néfastes telles que la destruction de la structure cristalline, la destruction de la structure des particules, la précipitation de gaz, la dissolution des métaux de transition et l'augmentation des réactions secondaires à l'interface de surface, ce qui fait subir au matériau de cathode une diminution de capacité, une détérioration des performances électrochimiques et une dégradation des performances de sécurité.
- [0004] Il est donc actuellement urgent de fournir un matériau de cathode présentant une stabilité améliorée à haute tension.
- [0005] La présente divulgation vise à résoudre au moins un des problèmes techniques existant dans l'art antérieur. Compte tenu de cela, la présente divulgation fournit un procédé de préparation d'un matériau de cathode. Un matériau de cathode préparé selon ledit procédé présente une stabilité structurelle élevée au niveau d'une interface de surface et d'un joint de grain, et présente donc une stabilité élevée lorsqu'il est utilisé à haute tension.
- [0006] La présente divulgation fournit également un matériau de cathode préparé selon le procédé de préparation.

- [0007] La présente divulgation fournit également l'utilisation du matériau de cathode dans une batterie secondaire.
- [0008] Selon un premier mode de réalisation de la présente divulgation, un procédé de préparation d'un matériau de cathode est fourni, comprenant les étapes suivantes :
- [0009] mélanger un matériau de cathode vierge, un agent de revêtement contenant M et un agent de revêtement contenant N, et soumettre le mélange résultant à un traitement thermique,
- [0010] dans lequel le traitement thermique comprend une première étape de traitement thermique et une seconde étape de traitement thermique ;
- [0011] la première étape de traitement thermique est effectuée à une température allant de 550 °C à 750 °C ;
- [0012] la seconde étape de traitement thermique est effectuée à une température allant de 250 °C à 550 °C ;
- [0013] M est au moins un élément sélectionné dans le groupe consistant en B, W, Nb, Mo, Sb, Sr, Sn et Mo ;
- [0014] N est au moins un élément sélectionné dans le groupe consistant en Ni, Co, Mn, Zr, Al, Mg, Ti, Sr, W, Y, Zn, La, Ce, et F ;
- [0015] après le traitement thermique, du $\text{Li}_e\text{M}_f\text{O}_g$ ou un oxyde contenant M est généré par l'agent de revêtement contenant M, où $1 \leq e \leq 5$, $1 \leq f \leq 10$, et $1 \leq g \leq 10$; et
- [0016] après le traitement thermique, du $\text{Li}_e\text{N}_f\text{O}_g$ ou un oxyde contenant N est généré par l'agent de revêtement contenant N, où $1 \leq e \leq 5$, $1 \leq f \leq 10$, et $1 \leq g \leq 10$.
- [0017] Le procédé de préparation du matériau de cathode selon le mode de réalisation de la présente divulgation présente au moins les effets bénéfiques suivants :
- [0018] Un joint de grain est une interface entre des grains de même structure mais d'orientations différentes, difficilement observable à l'œil nu ou même avec un microscope électronique à balayage classique. Dans le matériau de la cathode, le joint de grain est fragile et des fissures se forment facilement au niveau du joint de grain lors d'un cyclage à long terme et même lors d'une charge et d'une décharge à haute tension, ce qui conduit finalement à la désintégration et à la défaillance du matériau de la cathode. Les techniques traditionnelles permettent difficilement de réaliser une micro-régulation au niveau du joint de grain.
- [0019] Dans la présente divulgation, une première étape de traitement thermique (plateau à haute température ou « *high-temperature platform* » en anglais) est effectuée à une température allant de 550 °C à 750 °C et une seconde étape de traitement thermique (plateau à basse température ou « *low-temperature platform* » en anglais) est effectuée à une température allant de 250 °C à 550 °C. Selon certains modes de réalisation préférés de la présente divulgation, la température appliquée lors de la première étape de traitement thermique est strictement supérieure à la température appliquée lors de la

seconde étape de traitement thermique. On peut savoir d'après le type de M que l'agent de revêtement contenant M est un agent de revêtement à bas point de fusion ou un composé capable de réagir avec une surface du matériau de cathode vierge (principalement du lithium résiduel). Lors de la première étape de traitement thermique (plateau à haute température) effectuée à une température allant de 550 °C à 750 °C, l'agent de revêtement contenant M est converti en une phase liquide ou un composé qui s'infiltre facilement dans le joint de grain (un espace entre des sphères primaires sur la surface de sphères secondaires) sur une surface du matériau de cathode vierge, puis se diffuse à l'intérieur du matériau le long du joint de grain et/ou de la couche de surface (dopage superficiel), en réalisant ainsi un dopage de surface tout en formant une couche de renforcement de joint de grain *in situ* ($\text{Li}_c\text{M}_f\text{O}_g$). On peut savoir d'après le type de N que l'agent de revêtement contenant N présente un point de fusion élevé, et de la première étape de traitement thermique (plateau à haute température), l'agent de revêtement contenant N ne fondra pas pour donner une phase liquide. Le plateau à basse température favorise la formation d'une couche de revêtement de type îlot de $\text{Li}_c\text{N}_f\text{O}_g$ (qui n'est pas une couche de revêtement continue) par l'agent de revêtement contenant N à point de fusion élevé sur la surface du matériau de cathode vierge, et améliore la conductance ionique du matériau de cathode. Les deux agents de revêtement jouent un rôle synergique pour éviter le déclin structurel accéléré d'une surface d'origine du matériau de cathode dû à la formation de fissures intragranulaires au niveau du joint de grain et ainsi éviter la formation de couches de reconstruction superficielle désordonnées du matériau de cathode, ce qui finalement améliore la stabilité structurelle à l'interface de surface et au niveau du joint de grain du matériau de cathode et améliore ainsi les performances de service du matériau de cathode à une haute tension.

- [0020] Selon certains modes de réalisation préférés de la présente divulgation, M est au moins un élément sélectionné dans le groupe consistant en B, W, Nb, Mo, Sb, Sr, et Sn.
- [0021] Selon certains modes de réalisation préférés de la présente divulgation, M est au moins un élément sélectionné dans le groupe consistant en B, W, et Nb.
- [0022] Selon certains modes de réalisation préférés de la présente divulgation, N est au moins un élément sélectionné dans le groupe consistant en Zr, Mg, Ti, et F.
- [0023] Selon certains modes de réalisation préférés de la présente divulgation, l'agent de revêtement contenant M comprend au moins un composé sélectionné dans le groupe consistant en B_2O_3 , WO_3 , Nb_2O_5 , et H_3BO_3 .
- [0024] Selon certains modes de réalisation préférés de la présente divulgation, l'agent de revêtement contenant N comprend au moins un composé sélectionné dans le groupe consistant en TiO_2 , MgO , LiF , et ZrO_2 .

- [0025] Selon certains modes de réalisation de la présente divulgation, le matériau de cathode vierge comprend au moins un sélectionné dans le groupe consistant en un matériau polycristallin, un matériau quasi-monocristallin et un matériau monocristallin.
- [0026] Selon certains modes de réalisation de la présente divulgation, la première étape de traitement thermique est effectuée pendant 0,5 h à 5 h.
- [0027] Selon certains modes de réalisation de la présente divulgation, la seconde étape de traitement thermique est effectuée pendant 3 h à 8 h.
- [0028] La seconde étape de traitement thermique (plateau à basse température) est effectuée pendant une durée relativement longue pour favoriser la formation d'une couche de revêtement de type îlot de $\text{Li}_x\text{N}_y\text{O}_z$ par l'agent de revêtement contenant N à point de fusion élevé sur la surface du matériau de cathode vierge. L'agent de revêtement contenant M réagit principalement avec le lithium résiduel sur la surface du matériau de cathode vierge, et le lithium résiduel est inévitable sur la surface du matériau de cathode et a un impact négatif sur les performances du matériau de cathode. Par conséquent, le procédé de préparation fourni par la présente divulgation peut également améliorer les performances globales du matériau de cathode en éliminant le lithium résiduel sur la surface du matériau de cathode.
- [0029] Selon certains modes de réalisation de la présente divulgation, le matériau de cathode vierge est préparé comme suit : mélanger un précurseur et une source de lithium, et fritter (« *sintering* » en anglais) et concasser (« *crushing* » en anglais) le mélange résultant.
- [0030] Selon certains modes de réalisation de la présente divulgation, la source de lithium comprend au moins un composé sélectionné dans le groupe consistant en LiOH et Li_2CO_3 .
- [0031] Selon certains modes de réalisation de la présente description, la source de lithium comprend au moins un composé sélectionné dans le groupe consistant en le LiOH micronisé, le LiOH à gros grains, le Li_2CO_3 de qualité batterie, le Li_2CO_3 quasiment de qualité batterie et le Li_2CO_3 industriel.
- [0032] Selon certains modes de réalisation de la présente divulgation, le frittage est effectué à une température allant de 750 °C à 1050 °C.
- [0033] Selon certains modes de réalisation de la présente divulgation, un rapport molaire du lithium dans la source de lithium par rapport à un métal de transition dans le précurseur est de (1 à 1,1):1.
- [0034] Lors du frittage, le Li (source de lithium) se volatilise, et une partie du Li reste sur la surface du matériau de cathode vierge sous forme de lithium résiduel. Il est donc nécessaire de s'assurer que la source de lithium est légèrement en excès.
- [0035] Selon certains modes de réalisation de la présente divulgation, une atmosphère pour le frittage comprend l'oxygène.

- [0036] Selon certains modes de réalisation de la présente divulgation, une concentration volumique en oxygène va de 22 % à 99,99 %.
- [0037] Selon certains modes de réalisation de la présente divulgation, le procédé de préparation comprend en outre : l'ajout d'un additif pendant le mélange du matériau de cathode vierge, de l'agent de revêtement contenant M et de l'agent de revêtement contenant N.
- [0038] Selon certains modes de réalisation de la présente divulgation, l'additif comprend au moins un élément sélectionné dans le groupe consistant en Ni, Co, Mn, Zr, Al, Mg, Ti, Sr, W, Y, Mo, Sb, Nb, Sn, Zn, La, Ce, B, et F.
- [0039] Une liaison chimique forte est formée entre l'élément dans l'additif et l'oxygène dans le matériau de cathode vierge, ce qui stabilise la structure du réseau et améliore les performances à haute tension du matériau de cathode.
- [0040] Selon certains modes de réalisation de la présente divulgation, le procédé de préparation comprend en outre : soumettre le matériau de cathode à un tamisage, à une élimination de fer et à un conditionnement.
- [0041] Selon un deuxième mode de réalisation de la présente divulgation, un matériau de cathode préparé par le procédé de préparation est fourni,
- [0042] le matériau de cathode comprenant : un matériau de cathode vierge avec un joint de grain sur sa surface ;
- [0043] un premier composant de revêtement étant au moins un composé sélectionné dans le groupe consistant en $\text{Li}_c\text{M}_f\text{O}_g$ et un oxyde contenant M et étant concentré au niveau du joint de grain ; et
- [0044] un second composant de revêtement étant réparti sur la surface du matériau de cathode vierge.
- [0045] Selon certains modes de réalisation de la présente divulgation, la formule chimique du matériau de cathode est $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{R}_a\text{O}_2 @ \text{M}_b\text{N}_c$, dans lequel $0 < x \leq 1$, $0 \leq y \leq 0,3$, $0 \leq z \leq 0,6$, $0,001 \leq a \leq 0,01$, $0,001 \leq b \leq 0,005$, $0,001 \leq c \leq 0,008$, et $x + y + z + a = 1$, R étant au moins un élément sélectionné dans le groupe consistant en Ni, Co, Mn, Zr, Al, Mg, Ti, Sr, W, Y, Mo, Sb, Nb, Sn, Zn, La, Ce, B, et F.
- [0046] R est un élément de l'additif, et la présence de R garantit l'amélioration des performances à haute tension du matériau de cathode après dopage tout en évitant la diminution d'une capacité par gramme du matériau de cathode.
- [0047] Quand le matériau de cathode vierge est un matériau polycristallin, le premier composant de revêtement est davantage concentré dans les espaces entre les particules primaires dans le matériau polycristallin. Étant donné que les espaces sont également des parties fragiles du matériau polycristallin, le premier composant de revêtement concentré dans les espaces peut également entraver la pénétration d'un électrolyte et améliorer l'adhérence entre les particules primaires, ce qui joue un rôle positif dans

l'amélioration des performances à haute tension du matériau de cathode.

[0048] Selon un troisième mode de réalisation de la présente divulgation, l'utilisation du matériau de cathode dans une batterie secondaire est fournie.

[0049] Selon certains modes de réalisation de la présente divulgation, une tension de test pour la batterie secondaire est de 2,8 V à 4,25 V.

[0050] D'autres caractéristiques et avantages de la présente divulgation sont illustrés dans la description qui suit, et certains d'entre eux deviendront apparents d'après la description ou seront compris par la mise en œuvre de la présente divulgation.

Brève description des dessins

[0051] Les aspects et avantages ci-dessus et/ou d'autres aspects et avantages de la présente divulgation deviendront apparents et faciles à comprendre à la lecture de la description des exemples conjointement avec les dessins suivants.

[0052] [Fig.1] La [Fig.1] est une image de microscopie électronique à balayage (MEB) du matériau de cathode obtenu dans l'exemple 1 ;

[0053] [Fig.2] La [Fig.2] est une image prise au MEB du matériau de cathode obtenu dans l'exemple 1 ; et

[0054] [Fig.3] La [Fig.3] est une image prise au MEB du matériau de cathode obtenu dans l'exemple comparatif 1.

[0055] Les exemples de la présente divulgation sont décrits ci-dessous en détail. Des illustrations des exemples sont présentées sur les dessins. Des chiffres identiques ou similaires représentent des éléments identiques ou similaires ou des éléments ayant des fonctions identiques ou similaires dans l'ensemble de la description. Les exemples décrits ci-dessous en se référant aux dessins annexés sont représentatifs. Ces exemples sont uniquement fournis pour expliquer la présente divulgation et ne doivent pas être interprétés comme une limitation de la présente divulgation. Sauf indication contraire, les matériaux, réactifs ou analogues utilisés dans les exemples suivants sont tous disponibles dans le commerce.

[0056] Exemple 1

[0057] Dans cet exemple, un procédé de préparation d'un matériau de cathode est divulgué, comprenant spécifiquement les étapes suivantes :

[0058] S1. Un précurseur de $\text{Ni}_{0,70}\text{Co}_{0,05}\text{Mn}_{0,25}(\text{OH})_2$, du LiOH micronisé, du ZrO_2 et de l' Al_2O_3 ont été parfaitement mélangés et soumis à un frittage à haute température dans une atmosphère aérobie. Le $\text{Ni}_{0,70}\text{Co}_{0,05}\text{Mn}_{0,25}(\text{OH})_2$ et le LiOH ont été introduits selon un rapport molaire $\text{Li}/(\text{Ni}+\text{Co}+\text{Mn})$ de 1,05 ; et les additifs ZrO_2 et Al_2O_3 ont été ajoutés à des quantités de 4000 ppm et 1000 ppm (sur la base d'une proportion en masse de Zr/Al de $\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ dans le précurseur), respectivement. Pendant le frittage, la concentration volumique en oxygène était de 95 % et la température était de 915 °C.

Un matériau fritté a été grossièrement concassé (« *coarsely crushed* » en anglais) jusqu'à ce qu'un matériau concassé présente une taille de particule D_{v50} de $8 \pm 0,5 \mu\text{m}$.

- [0059] S2. Le matériau concassé obtenu à l'étape S1 a été parfaitement mélangé avec un agent de revêtement à point de fusion bas B_2O_3 (un agent de revêtement contenant M, où M est B) et un agent de revêtement à point de fusion élevé TiO_2 (un agent de revêtement contenant N, où N est Ti), et le mélange résultant a été soumis à un frittage. Les agents de revêtement B_2O_3 et TiO_2 ont été ajoutés à des quantités de 1000 ppm et 1500 ppm (sur la base d'une proportion en masse de B/Ti de $\text{B}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ dans le matériau de cathode vierge obtenu à l'étape S1), respectivement. Le frittage a été effectué à un plateau T1 à haute température (550°C) pendant 2 h et à un plateau T2 à basse température (450°C) pendant 6 h. Le matériau fritté a été soumis à un tamisage, une élimination de fer et un conditionnement pour obtenir un produit fini.
- [0060] Un effet d'infiltration des agents de revêtement pour le joint de grain est présenté sur la [Fig.1].
- [0061] L'agent de revêtement contenant M a été converti en un composé qui s'infiltrer facilement dans le joint de grain (un espace entre des sphères primaires à la surface de sphères secondaires), puis se diffuse à l'intérieur du matériau le long du joint de grain et/ou de la couche de surface (dopage superficiel), en réalisant ainsi un dopage de surface tout en formant une couche de renforcement de joint de grain *in situ* ($\text{Li}_e\text{M}_f\text{O}_g$).
- [0062] La [Fig.2] est un diagramme schématique illustrant un effet de revêtement global du matériau de cathode dans cet exemple.
- [0063] On peut voir qu'une couche de revêtement de type îlot est formée sur la surface du matériau de cathode vierge.
- [0064] **Exemple 2**
- [0065] Dans cet exemple, un procédé de préparation d'un matériau de cathode est divulgué, comprenant spécifiquement les étapes suivantes :
- [0066] S1. Un précurseur de $\text{Ni}_{0,82}\text{Co}_{0,06}\text{Mn}_{0,12}(\text{OH})_2$, du LiOH à gros grain, du Y_2O_3 , et du Sb_2O_3 ont été parfaitement mélangés et ensuite soumis à un frittage à haute température dans une atmosphère aérobie.
- [0067] Le $\text{Ni}_{0,82}\text{Co}_{0,06}\text{Mn}_{0,12}(\text{OH})_2$ et le LiOH ont été introduits selon un rapport molaire $\text{Li}/(\text{Ni}+\text{Co}+\text{Mn})$ de 1,03 ; et les additifs Y_2O_3 et Sb_2O_3 ont été ajoutés à des quantités de 2000 ppm et 2000 ppm (sur la base d'une proportion en masse de Y/Sb de $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{Sb}_2\text{O}_3$ dans le précurseur), respectivement. Pendant le frittage, la concentration volumique en oxygène était de 98 % et la température était de 840°C . Un matériau fritté a été grossièrement concassé jusqu'à ce qu'un matériau concassé présente une taille de particule D_{v50} de $10 \pm 0,5 \mu\text{m}$.
- [0068] S2. Le matériau concassé obtenu à l'étape S1 a été parfaitement mélangé avec du

WO₃ qui réagit facilement avec le lithium résiduel sur la surface du matériau de cathode et un agent de revêtement contenant M à point de fusion élevé MgO, et le mélange résultant a été soumis à un frittage. Les agents de revêtement WO₃ et MgO ont été ajoutés à des quantités de 1500 ppm et 1000 ppm (sur la base d'une proportion en masse de W/Mg de WO₃/MgO dans le matériau de cathode), respectivement. Le frittage a été effectué à un plateau T1 à haute température (750 °C) pendant 0,5 h et à un plateau T2 à basse température (400 °C) pendant 5 h. Le matériau fritté a été soumis à un tamisage, une élimination de fer et un conditionnement pour obtenir un produit fini.

[0069] **Exemple 3**

[0070] Dans cet exemple, un procédé de préparation d'un matériau de cathode est divulgué, comprenant spécifiquement les étapes suivantes :

[0071] S1. Un précurseur de Ni_{0,55}Co_{0,12}Mn_{0,33}(OH)₂, du Li₂CO₃ de qualité batterie, du MO₃, et du La₂O₃ ont été parfaitement mélangés et ensuite soumis à un frittage à haute température dans une atmosphère aérobie.

[0072] Le Ni_{0,55}Co_{0,12}Mn_{0,33}(OH)₂ et le Li₂CO₃ ont été introduits selon un rapport molaire Li/(Ni+Co+Mn) de 1,06 ; et les additifs MO₃ et La₂O₃ ont été ajoutés à des quantités de 2500 ppm et 1000 ppm (sur la base d'une proportion en masse de M/La de MO₃/La₂O₃ dans le précurseur), respectivement. Pendant le frittage, la concentration volumique en oxygène était de 22 % et la température était de 950 °C. Un matériau fritté a été grossièrement concassé jusqu'à ce qu'un matériau concassé présente une taille de particule D_{v,50} de 4,5 ± 0,5 µm.

[0073] S2. Le matériau concassé obtenu à l'étape S1 a été parfaitement mélangé avec du Nb₂O₅ qui réagit facilement avec le lithium résiduel sur la surface du matériau de cathode et un agent de revêtement à point de fusion élevé LiF, et le mélange résultant a été soumis à un frittage. Les agents de revêtement Nb₂O₅ et LiF ont été ajoutés à des quantités de 1500 ppm et 1000 ppm (sur la base d'une proportion en masse de Nb/F de Nb₂O₅/LiF dans le matériau de cathode), respectivement. Le frittage a été effectué à un plateau T1 à haute température (700 °C) pendant 1 h et à un plateau T2 à basse température (550 °C) pendant 6 h. Le matériau fritté a été soumis à un tamisage, une élimination de fer et un conditionnement pour obtenir un produit fini.

[0074] **Exemple 4**

[0075] Dans cet exemple, un procédé de préparation d'un matériau de cathode est divulgué, comprenant spécifiquement les étapes suivantes :

[0076] S1. Un précurseur de Ni_{0,60}Co_{0,07}Mn_{0,33}(OH)₂, du Li₂CO₃ industriel, du CeO₂, et du ZnO ont été parfaitement mélangés et ensuite soumis à un frittage à haute température dans une atmosphère aérobie.

[0077] Le Ni_{0,60}Co_{0,07}Mn_{0,33}(OH)₂ et le Li₂CO₃ ont été introduits selon un rapport molaire Li/

(Ni+Co+Mn) de 1,07 ; et les additifs CeO_2 et ZnO ont été ajoutés à des quantités de 1500 ppm et 1200 ppm (sur la base d'une proportion en masse de Ce/Zn de CeO_2/ZnO dans le précurseur), respectivement. Pendant le frittage, la concentration en oxygène était de 40 % et la température était de 930 °C. Un matériau fritté a été grossièrement concassé jusqu'à ce qu'un matériau concassé présente une taille de particule D_{v50} de $5,5 \pm 0,5 \mu\text{m}$.

[0078] S2. Le matériau concassé obtenu à l'étape S1 a été parfaitement mélangé avec un agent de revêtement à point de fusion bas H_3BO_3 et un agent de revêtement à point de fusion élevé ZnO_2 , et le mélange résultant a été soumis à un frittage. Les agents de revêtement H_3BO_3 et ZnO_2 ont été ajoutés à des quantités de 800 ppm et 1500 ppm (sur la base d'une proportion en masse de B/Zr de $\text{H}_3\text{BO}_3/\text{ZrO}_2$ dans le matériau de cathode), respectivement. Le frittage a été effectué à un plateau T1 à haute température (600 °C) pendant 3 h et à un plateau T2 à basse température T2 (450 °C) pendant 7 h. Le matériau fritté a été soumis à un tamisage, une élimination de fer et un conditionnement pour obtenir un produit fini.

[0079] **Exemple comparatif 1**

[0080] Dans cet exemple comparatif, un procédé de préparation d'un matériau de cathode est divulgué, lequel est différent de l'exemple 1 uniquement par le fait que l'agent de revêtement à point de fusion bas B_2O_3 n'a pas été ajouté.

[0081] La [Fig.3] est une image prise au MEB illustrant le revêtement de type îlot dans l'exemple comparatif 1.

[0082] On peut voir que l'agent de revêtement n'infiltré pas le joint de grain dans l'exemple comparatif 1.

[0083] **Exemple comparatif 2**

[0084] Dans cet exemple comparatif, un procédé de préparation d'un matériau de cathode est divulgué, lequel est différent de l'exemple 2 uniquement par le fait que le plateau à basse température à l'étape S2 n'a pas été adopté.

[0085] **Exemple test 1**

[0086] Dans cet exemple test, les matériaux de cathode des exemples 1 à 4 et des exemples comparatifs 1 et 2 ont chacun été soumis à un test de charge-décharge, et les résultats des tests ont été présentés dans le tableau 1. Le procédé de test est le suivant : Avec de la N-méthylpyrrolidone (NMP) en tant que solvant, un matériau de cathode, du noir d'acétylène et un poly(fluorure de vinylidène) (PVDF) ont été parfaitement mélangés à un rapport en masse de 9,2:0,5:0,3 pour obtenir une suspension, puis la suspension a été revêtue sur une feuille d'aluminium, et la feuille d'aluminium a été séchée par soufflage d'air chaud à 80 °C pendant 8 h et ensuite séchée sous vide à 120 °C pendant 12 h pour obtenir une électrode positive. Une batterie a été assemblée dans une boîte à gants protégée par de l'argon, avec une feuille de lithium comme électrode négative,

une membrane en polypropylène (PP) comme séparateur, du 1MLiPF₆-EC/DMC (1:1, v/v) comme électrolyte, et un boîtier de pile bouton type 2032. Les performances électrochimiques de la pile bouton ont été testées, et une rétention de capacité a été calculée par un rapport capacité spécifique par gramme dans le Nième cycle sur capacité spécifique par gramme dans le premier cycle. Un mécanisme de test spécifique était le suivant : la décharge a été effectuée à 0,1 C et 2,8 V à 4,25 V, 100 cycles ont été effectués à 1 C/1 C et 2,8 V à 4,25 V, et une rétention de capacité a été enregistrée après les 100 cycles.

[0087] Tableau 1 Résultats des tests de performances

[Tableaux1]

	Capacité de décharge spécifique à 0,1 C (mAh/g)	Rendement initial (%)	Capacité de décharge spécifique à 1 C (mAh/g)	Rétention de capacité après 100 cycles
Exemple 1	203	91,3	197	96,4
Exemple 2	214	92,6	209	95,2
Exemple 3	186	90,7	178	97,2
Exemple 4	202	89,7	193	96,1
Exemple comparatif 1	195	87,7	184	88,4
Exemple comparatif 2	202	87,3	188	86,2

[0088] Dans les exemples 1 à 4 de la présente divulgation, des plates-formes à haute température et à basse température sont adoptées. Le plateau à haute température favorise la conversion de l'agent de revêtement contenant M en une phase liquide ou un composé qui s'infiltre facilement dans le joint de grain sur la surface du matériau de cathode et se diffuse le long du joint de grain et/ou de la couche de surface vers l'intérieur du matériau, en réalisant ainsi un dopage de surface tout en formant une couche de renforcement de joint de grain *in situ* (Li_cM_fO_g). Le plateau à basse température est relativement plus long pour favoriser la formation d'une couche de revêtement de type îlot par l'agent de revêtement à point de fusion élevé sur la surface du matériau de cathode vierge, ce qui améliore la conductance ionique du matériau de cathode et améliore ainsi les performances de service du matériau de cathode. Comme l'agent de revêtement à point de fusion bas n'est pas adopté dans l'exemple comparatif 1, il est impossible d'obtenir un dopage de surface tout en formant une

couche de renforcement de joints de grain *in situ* ($\text{Li}_c\text{M}_f\text{O}_g$). Comme le plateau à basse température n'est pas adopté dans l'exemple comparatif 2, il est impossible de favoriser la formation d'une couche de revêtement de type îlot sur la surface par l'agent de revêtement à point de fusion élevé, ce qui affecte les performances de service du matériau de cathode.

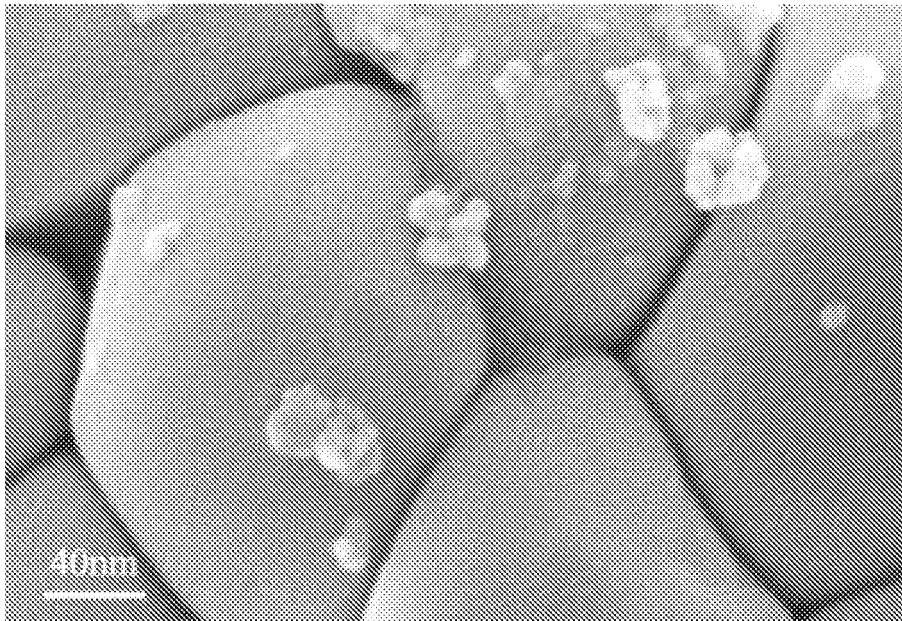
[0089] Les exemples de la présente divulgation ont été décrits en détail ci-dessus en se référant aux dessins annexés, mais la présente divulgation n'est pas limitée à ceux-ci. Dans le cadre des connaissances que possède l'homme du métier, diverses modifications peuvent être apportées sans s'écarter de l'objet de la présente divulgation.

Revendications

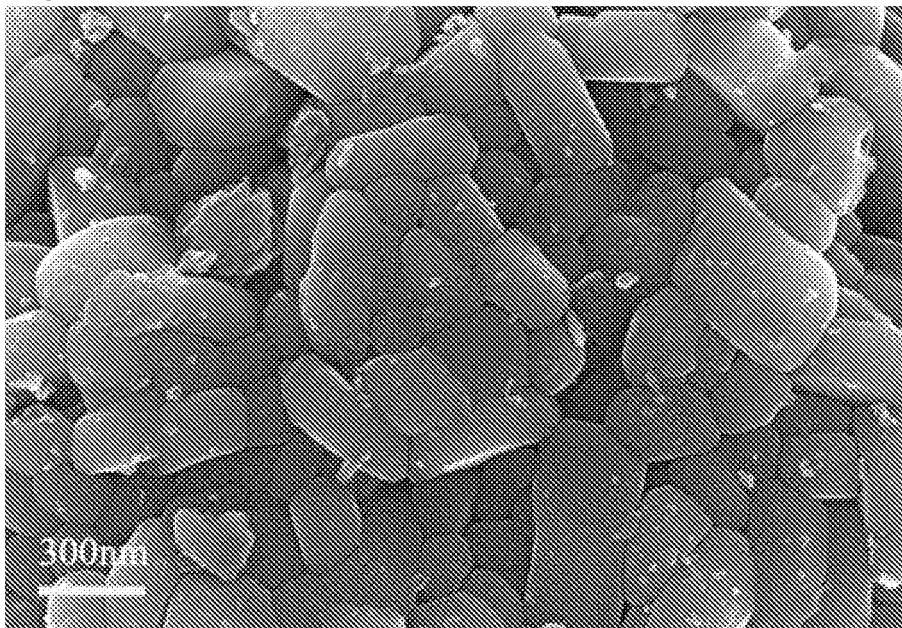
- [Revendication 1] Procédé de préparation d'un matériau de cathode, comprenant les étapes suivantes :
- mélanger un matériau de cathode vierge, un agent de revêtement contenant M et un agent de revêtement contenant N, et soumettre le mélange résultant à un traitement thermique, dans lequel le traitement thermique comprend une première étape de traitement thermique et une seconde étape de traitement thermique ; la première étape de traitement thermique est effectuée à une température allant de 550 °C à 750 °C ; la seconde étape de traitement thermique est effectuée à une température allant de 250 °C à 550 °C ;
- M est au moins un élément sélectionné dans le groupe consistant en B, W, Nb, Mo, Sb, Sr, Sn et Mo ;
- N est au moins un élément sélectionné dans le groupe consistant en Ni, Co, Mn, Zr, Al, Mg, Ti, Sr, W, Y, Zn, La, Ce, et F ;
- après le traitement thermique, du $\text{Li}_e\text{M}_f\text{O}_g$ ou un oxyde contenant M est généré par l'agent de revêtement contenant M, dans lequel $1 \leq e \leq 5$, $1 \leq f \leq 10$, et $1 \leq g \leq 10$; et
- après le traitement thermique, du $\text{Li}_e\text{N}_f\text{O}_g$ ou un oxyde contenant N est généré par l'agent de revêtement contenant N, dans lequel $1 \leq e \leq 5$, $1 \leq f \leq 10$, et $1 \leq g \leq 10$.
- [Revendication 2] Procédé selon la revendication 1, dans lequel la première étape de traitement thermique est effectuée pendant 0,5 h à 5 h.
- [Revendication 3] Procédé selon la revendication 1 ou 2, dans lequel la seconde étape de traitement thermique est effectuée pendant 3 h à 8 h.
- [Revendication 4] Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans lequel M est au moins un élément sélectionné dans le groupe consistant en B, W et Nb.
- [Revendication 5] Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, dans lequel N est au moins un élément sélectionné dans le groupe consistant en Zr, Mg, Ti et F.
- [Revendication 6] Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, dans lequel le matériau de cathode vierge est préparé comme suit : mélanger un précurseur et une source de lithium, et fritter et concasser le mélange résultant ; et de préférence, la source de lithium comprend au moins un composé sélectionné dans le groupe consistant en LiOH et Li_2CO_3 .

- [Revendication 7] Procédé selon la revendication 6, comprenant en outre : l'ajout d'un additif pendant le mélange du matériau de cathode vierge, de l'agent de revêtement contenant M et de l'agent de revêtement contenant N, dans lequel, de préférence, l'additif comprend au moins un élément sélectionné dans le groupe consistant en Ni, Co, Mn, Zr, Al, Mg, Ti, Sr, W, Y, Mo, Sb, Nb, Sn, Zn, La, Ce, B, et F.
- [Revendication 8] Matériau de cathode préparé selon le procédé tel que défini à l'une quelconque des revendications 1 à 7, comprenant : un matériau de cathode vierge avec un joint de grain sur sa surface, un premier composant de revêtement étant au moins un composé sélectionné dans le groupe consistant en $\text{Li}_c\text{M}_f\text{O}_g$ et l'oxyde contenant M, et étant concentré au niveau du joint de grain ; et un second composant de revêtement étant réparti sur la surface du matériau de cathode vierge.
- [Revendication 9] Matériau de cathode selon la revendication 8, dans lequel la formule chimique du matériau de cathode est $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{R}_a\text{O}_2 @ \text{M}_b\text{N}_c$, dans lequel $0 < x \leq 1$, $0 \leq y \leq 0,3$, $0 \leq z \leq 0,6$, $0,001 \leq a \leq 0,01$, $0,001 \leq b \leq 0,005$, $0,001 \leq c \leq 0,008$, et $x + y + z + a = 1$, R étant au moins un élément sélectionné dans le groupe consistant en Ni, Co, Mn, Zr, Al, Mg, Ti, Sr, W, Y, Mo, Sb, Nb, Sn, Zn, La, Ce, B, et F.
- [Revendication 10] Utilisation du matériau de cathode selon la revendication 8 ou 9 dans une batterie secondaire.

[Fig. 1]



[Fig. 2]



[Fig. 3]

