

19 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
COURBEVOIE

11 N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

3 138 570

21 N° d'enregistrement national : 23 08124

51 Int Cl⁸ : H 01 M 4/02 (2023.01)

12

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

22 Date de dépôt : 27.07.23.

30 Priorité : 28.07.22 CN 202210897741.9.

43 Date de mise à la disposition du public de la
demande : 02.02.24 Bulletin 24/05.

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 Tao, YU Haijun, XIE Yinghao, LI Aixia, ZHANG Xuemei et LI Changdong.

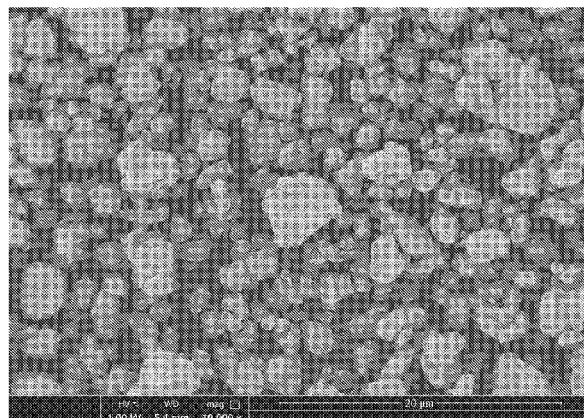
73 Titulaire(s) : Guangdong Brunp Recycling Technology Co., Ltd. Société de droit chinois, HUNAN BRUNP RECYCLING TECHNOLOGY CO., LTD. Société de droit chinois.

74 Mandataire(s) : CASALONGA.

54 PROCÉDÉ D'ÉLIMINATION D'ALCALINS RÉSIDUELS D'UN MATÉRIAU DE CATHODE TERNAIRE À HAUTE TENEUR EN NICKEL ET DE REVÊTEMENT D'UN MATÉRIAU DE CATHODE TERNAIRE À HAUTE TENEUR EN NICKEL, ET UTILISATION.

57 La présente invention porte notamment sur un procédé d'élimination des alcalins résiduels d'un matériau de cathode ternaire à haute teneur en nickel et de revêtement du matériau de cathode ternaire à haute teneur en nickel, et son utilisation. Le procédé comprend les étapes suivantes : le placement d'un matériau de cathode ternaire à haute teneur en nickel fritté et broyé dans un dispositif de réaction, l'introduction d'ozone et un chauffage pour permettre une réaction ; l'introduction d'un gaz inerte et l'évacuation de l'ozone, et l'introduction de tétrachlorure de titane gazeux en chauffant pour permettre une réaction ; et l'introduction d'oxygène et un chauffage pour permettre une réaction afin d'obtenir un matériau de cathode ternaire à haute teneur en nickel revêtu.

Figure pour l'abrégé : figure 1



FR 3 138 570 - A1



Description

Titre de l'invention : PROCÉDÉ D'ÉLIMINATION D'ALCALINS RÉSIDUELS D'UN MATÉRIAU DE CATHODE TERNAIRE À HAUTE TENEUR EN NICKEL ET DE REVÊTEMENT D'UN MATÉRIAU DE CATHODE TERNAIRE À HAUTE TENEUR EN NICKEL, ET UTILISATION

- [0001] La présente divulgation appartient au domaine technique des matériaux de cathode pour batteries au lithium-ion et, en particulier, concerne un procédé d'élimination d'alcalins résiduels d'un matériau de cathode ternaire à haute teneur en nickel et de revêtement du matériau de cathode ternaire à haute teneur en nickel.
- [0002] Les batteries au lithium-ion ternaires sont largement utilisées dans les dispositifs électroniques portables, tels que les téléphones mobiles, les alimentations mobiles et les ordinateurs portables, en raison de leur haute sécurité, de leur haute densité d'énergie, de leur respect de l'environnement et de leurs performances électrochimiques importantes. De plus, avec le développement continu de l'industrie automobile à énergies nouvelles, la demande du marché pour les batteries au lithium-ion augmente. À l'heure actuelle, la quête d'une densité d'énergie spécifique élevée représente un axe de recherche important pour les batteries au lithium-ion, et elle est également la ligne de mire de la R&D et de l'industrialisation futures.
- [0003] Il est bien connu qu'avec l'augmentation de la teneur en nickel dans un matériau ternaire, la densité d'énergie est améliorée, et que la teneur en alcalins résiduels augmente également, ce qui est une raison importante de l'échec de la production des matériaux à haute teneur en nickel à l'échelle industrielle. Lorsqu'un matériau ternaire pulvérulent est exposé à l'air, la structure, la morphologie et la composition du matériau ternaire pulvérulent changent et les performances électrochimiques diminuent progressivement. En particulier, quand le matériau ternaire pulvérulent est exposé à l'air humide, des produits alcalins Li_2CO_3 et LiOH sont facilement produits. Une suspension préparée à partir d'un matériau ternaire à haute teneur en alcalins résiduels absorbe très facilement l'eau et forme une substance gélatineuse, et la substance gélatineuse est difficile à revêtir, ce qui aboutit à une maniabilité médiocre d'une plaque positive. De plus, les alcalins résiduels peuvent réagir avec un électrolyte pour générer un gaz qui provoque le gonflement d'une batterie et affecte ainsi les performances de sécurité.
- [0004] À l'heure actuelle, l'alcalinité de surface excessive d'un matériau ternaire à haute teneur en nickel est réduite principalement en raison des aspects suivants :

[0005] (1) Dans l'étape de frittage du lithium mélangé, la proportion de sels de lithium peut être réduite et le régime de frittage peut être ajusté, pour que le lithium puisse se diffuser rapidement dans un cristal. Cependant, la réduction de la proportion de lithium aboutit à une diminution de la capacité.

[0006] (2) Le matériau ternaire peut être lavé à l'eau, puis soumis à un second frittage pour réduire une teneur en alcalins résiduels en surface. À l'heure actuelle, le procédé habituel de lavage des matériaux de cathode à haute teneur en nickel avec de l'eau comprend : l'agitation d'un mélange d'eau et du matériau ternaire à un rapport eau/matériau spécifié pendant une durée spécifiée, la soumission du mélange à une filtration par aspiration ou à une filtration sous presse, et finalement le séchage du mélange résultant dans une étuve. Certains autres procédés comprennent l'ajout de certains additifs, tels que l'acide fluorhydrique (HF) et l'acide borique, à l'eau. Cependant, lors du procédé de lavage à l'eau, il est facile de provoquer la dissolution de Li^+ dans les réseaux de surface du matériau ternaire, en générant du NiO sans activité électrochimique, ce qui détruit la structure de surface du matériau ternaire et affecte les performances électrochimiques du matériau ternaire. De plus, le matériau ternaire obtenu après lavage à l'eau doit être séché. Étant donné qu'une grande quantité d'humidité reste encore à la surface du matériau ternaire lors d'un procédé de séchage et que le lithium est hydrophile, une force d'entraînement est produite par l'humidité à la surface, ce qui favorise la précipitation du Li^+ , entraînant une perte de capacité de décharge du matériau ternaire.

[0007] Le document CN 2018 10 371 980.4 divulgue un procédé de réduction d'une teneur en alcalins résiduels sur la surface d'un matériau de cathode en couches d'une batterie au lithium-ion, dans lequel la teneur en alcalins résiduels sur la surface est réduite par lavage à l'eau, l'humidité résiduelle sur la surface est ensuite rapidement éliminée par lavage à l'alcool, et une structure de surface est finalement stabilisée par frittage avec une nano-zircone. L'invention ci-dessus peut réduire efficacement la teneur en alcalins résiduels sur la surface du matériau de cathode. Cependant, après le lavage à l'eau, la structure du matériau est détruite ; et, bien que la structure de surface soit stabilisée par frittage avec une nano-zircone, beaucoup de lithium est encore perdu lors du lavage à l'eau.

[0008] Par conséquent, il est urgent de développer un procédé permettant de réduire une haute teneur en alcalins résiduels (« *residual alkalis* » en langue anglaise) d'un matériau ternaire à haute teneur en nickel sans détruire la structure du matériau ternaire à haute teneur en nickel.

[0009] 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 d'élimination d'alcalins résiduels d'un matériau de cathode ternaire à haute

teneur en nickel et de revêtement du matériau de cathode ternaire à haute teneur en nickel, qui peut réduire une teneur en alcalins résiduels sur la surface du matériau de cathode ternaire à haute teneur en nickel tout en protégeant une structure interne du matériau ternaire à haute teneur en nickel pour garantir la maniabilité, les performances de sécurité et les performances électrochimiques du matériau.

- [0010] Selon un aspect de la présente divulgation, un procédé d'élimination des alcalins résiduels (« *residual alkalis* » en langue anglaise) du matériau de cathode ternaire à haute teneur en nickel et de revêtement du matériau de cathode ternaire à haute teneur en nickel est fourni, comprenant les étapes suivantes :
- [0011] S1 : placer un matériau de cathode ternaire à haute teneur en nickel, fritté et broyé, dans un dispositif de réaction, y introduire de l'ozone, et chauffer ledit dispositif de réaction pour permettre une réaction ;
- [0012] S2 : une fois la réaction de l'étape S1 terminée, introduire un gaz inerte et évacuer l'ozone, et introduire du tétrachlorure de titane gazeux en chauffant pour permettre une réaction ; et
- [0013] S3 : introduire de l'oxygène pour qu'à la fois du tétrachlorure de titane et de l'oxygène soient présents dans ledit dispositif de réaction, et chauffer ledit dispositif de réaction pour permettre une réaction ; et une fois ladite réaction terminée, soumettre ledit dispositif de réaction à une décompression et introduire au moins un gaz protecteur à des fins de lavage par flux d'air afin d'obtenir un matériau de cathode ternaire à haute teneur en nickel revêtu.
- [0014] Dans certains modes de réalisation de la présente divulgation, dans S1, le dispositif de réaction est un dispositif de dépôt en phase vapeur comprenant au moins une chambre de réaction, et le taux de remplissage du matériau de cathode ternaire à haute teneur en nickel dans ladite chambre de réaction dudit dispositif de dépôt en phase vapeur est de 2 % à 8 %.
- [0015] Dans certains modes de réalisation de la présente divulgation, dans S1, un débit de gaz de l'ozone est de 10 sccm à 100 sccm (sccm pour « *Standard cubic centimeters per minute* » équivalent à 1 cm³_{STP}/min).
- [0016] Dans certains modes de réalisation de la présente divulgation, dans S1, le chauffage du dispositif de réaction pour permettre une réaction est effectué comme suit : d'abord chauffer le dispositif de réaction entre 500 °C et 800 °C pour permettre une réaction à cette température pendant 4 h à 7 h ; et ensuite le refroidir jusqu'à 100 °C à 120 °C pour permettre une réaction pendant 1 h à 2 h.
- [0017] Dans certains modes de réalisation de la présente divulgation, dans S2, la réaction est effectuée entre 140 °C et 160 °C. Plus précisément, après l'évacuation de l'ozone dans S2, une température du dispositif de réaction est d'abord augmentée jusqu'à 140 °C à 160 °C, et du tétrachlorure de titane gazeux entre 140 °C et 160 °C est ensuite introduit

pour permettre une réaction. En outre, la réaction est effectuée pendant 0,5 h à 1 h.

[0018] Dans certains modes de réalisation de la présente divulgation, dans S2, le gaz inerte est au moins un sélectionné dans le groupe consistant en l'azote et l'argon.

[0019] Dans certains modes de réalisation de la présente divulgation, dans S2, après l'introduction du tétrachlorure de titane gazeux, la pression totale de gaz dans le dispositif de réaction est comprise entre 0,1 MPa et 1,0 MPa, et la pression partielle du tétrachlorure de titane gazeux est comprise entre 0,1 MPa et 1,0 MPa.

[0020] Dans certains modes de réalisation préférés de la présente divulgation, avant de mettre en œuvre S3, S1 et S2 peuvent être répétées de multiples fois pour réduire davantage les alcalins résiduels. Plus précisément, S1 et S2 sont répétées comme suit : après que la réaction de S2 est terminée, de l'azote est introduit pour remplacer le tétrachlorure de titane gazeux, puis de l'ozone est introduit pour permettre la réaction de S1.

[0021] Dans certains modes de réalisation de la présente divulgation, dans S3, après l'introduction de l'oxygène, un rapport molaire du tétrachlorure de titane gazeux par rapport à l'oxygène est compris dans la gamme allant de 1:5 à 1:20.

[0022] Dans certains modes de réalisation de la présente divulgation, dans S3, la réaction est effectuée entre 550 °C et 1 100 °C. En outre, la réaction est effectuée pendant 2 min à 60 min.

[0023] Dans certains modes de réalisation de la présente divulgation, dans S3, le ou les gaz protecteurs sont choisis dans le groupe consistant en l'azote, l'argon, l'oxygène et leurs mélanges, et le débit d'admission du ou des gaz protecteurs est de 5 sccm à 50 sccm.

[0024] La présente divulgation fournit également l'utilisation du procédé décrit ci-dessus dans la préparation d'une batterie au lithium-ion, ou plus particulièrement un procédé de préparation d'une batterie au lithium-ion comprenant au moins les étapes S1 à S3.

[0025] Selon un mode de réalisation préféré de la présente divulgation, la présente divulgation a au moins les effets bénéfiques suivants.

[0026] 1. Dans la présente divulgation, un matériau de cathode ternaire à haute teneur en nickel fritté et broyé est d'abord davantage fritté avec de l'ozone. D'une part, sous la forte oxydabilité de l'ozone, les alcalins résiduels réagissent davantage avec le nickel divalent qui n'est pas oxydé, et une quantité extrêmement petite d'hydroxyde de lithium et de carbonate de lithium dans le lithium résiduel sera progressivement décomposée en oxyde de lithium. D'autre part, le lithium résiduel en surface est également davantage oxydé en peroxyde de lithium, et le peroxyde de lithium réagit avec le tétrachlorure de titane pour produire du titanate de lithium, en réalisant ainsi la neutralisation du lithium résiduel sur la surface du matériau de cathode ternaire à haute teneur en nickel. Finalement, le tétrachlorure de titane et l'oxygène sont soumis à une réaction de dépôt en phase vapeur pour déposer une couche de revêtement de

particules de dioxyde de titane sur la surface du matériau de cathode ternaire à haute teneur en nickel. Un principe de réaction est le suivant :

[0027] $O_3 + 3Li_2O \rightarrow 3Li_2O_2$;

[0028] $2Li_2O_2 + TiCl_4 \rightarrow Li_2TiO_3 + Li_2O + 2Cl_2$; et

[0029] $O_2 + TiCl_4 \rightarrow TiO_2 + 2Cl_2$.

[0030] 2. Le matériau de cathode ternaire à haute teneur en nickel est en outre fritté avec de l'ozone, et le lithium résiduel sur la surface est oxydé et ensuite neutralisé par le tétrachlorure de titane pour produire du titanate de lithium, ce qui résout les problèmes causés par les alcalins résiduels, tels que l'absorption d'eau et la production de substance gélatineuse, réduit l'alcalinité de la surface du matériau et évite la précipitation du lithium dans le réseau causée par le lavage à l'eau pour éliminer le lithium résiduel ; en plus, le dioxyde de titane est revêtu sur la surface du matériau par dépôt en phase vapeur. Le tétrachlorure de titane est utilisé comme matière première tout au long du procédé, ce qui évite un procédé complexe en raison du remplacement de la matière première. Le procédé de la présente divulgation peut réduire une teneur en alcalins résiduels sur la surface du matériau ternaire à haute teneur en nickel et protéger la structure interne du matériau ternaire à haute teneur en nickel par un revêtement de dioxyde de titane, de manière à garantir la maniabilité, les performances de sécurité et les performances électrochimiques du matériau ternaire à haute teneur en nickel.

Brève description des dessins

[0031] La présente divulgation est décrite plus en détail ci-dessous en se référant aux dessins et exemples joints.

[0032] [Fig.1] est une image prise par microscopie électronique à balayage (MEB) d'un matériau de cathode ternaire à haute teneur en nickel revêtu de dioxyde de titane préparé dans l'exemple 1 de la présente divulgation.

[0033] Le concept de la présente divulgation et les effets techniques produits par celle-ci vont être décrits ci-dessous de manière claire et complète en se référant aux exemples, afin de bien comprendre les objectifs, les caractéristiques et les effets de la présente divulgation. Évidemment, les exemples décrits sont seulement une partie de tous les exemples de la présente divulgation. Tous les autres exemples obtenus sans effort créatif par l'homme du métier sur la base des exemples de la présente divulgation tomberont dans la portée de protection de la présente divulgation.

[0034] Exemple 1

[0035] Un procédé d'élimination d'alcalins résiduels d'un matériau de cathode ternaire à haute teneur en nickel et de revêtement du matériau de cathode ternaire à haute teneur en nickel a été fourni, comprenant spécifiquement les étapes suivantes.

[0036] Étape 1. Un matériau de cathode ternaire à haute teneur en nickel fritté et broyé (NCM811, formule chimique : $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,1}\text{Mn}_{0,1}\text{O}_2$) a été placé dans une chambre de réaction d'un dispositif de dépôt en phase vapeur, dans lequel un taux de remplissage du matériau de cathode ternaire à haute teneur en nickel était de 5 % ; et de l'ozone y a été introduit à un débit de 50 sccm, et le matériau a d'abord été chauffé à 700 °C et soumis à une réaction à cette température pendant 5 h, puis refroidi jusqu'à 110 °C et maintenu à cette température pendant 1,5 h.

[0037] Étape 2 : De l'azote a été introduit et l'ozone a été évacué, et le matériau a été chauffé à 150 °C.

[0038] Étape 3. Du tétrachlorure de titane gazeux à 150 °C a été introduit ; une pression totale de gaz dans la chambre de réaction a été établie à 0,5 MPa et une pression partielle du tétrachlorure de titane gazeux a été établie à 0,2 MPa ; et une réaction a été effectuée à 150 °C pendant 1 h.

[0039] Étape 4. De l'oxygène a été introduit jusqu'à ce qu'un rapport molaire du tétrachlorure de titane gazeux par rapport à l'oxygène soit de 1:10, la température a été augmentée jusqu'à 800 °C et une réaction a été effectuée pendant 30 minutes dans un état fermé.

[0040] Étape 5. Après la fin de la réaction de l'étape 4, la chambre de réaction a été soumise à une décompression jusqu'à une pression normale et a été refroidie jusqu'à température ambiante dans un flux d'azote, dans lequel un débit d'admission d'azote était de 25 sccm pour effectuer un lavage au gaz sur le matériau de cathode ternaire à haute teneur en nickel de manière à éviter le résidu de tétrachlorure de titane, de sorte qu'un matériau de cathode ternaire à haute teneur en nickel revêtu de dioxyde de titane et à alcalins résiduels éliminés a été obtenu.

[0041] **Exemple 2**

[0042] Un procédé d'élimination d'alcalins résiduels d'un matériau de cathode ternaire à haute teneur en nickel et de revêtement du matériau de cathode ternaire à haute teneur en nickel a été fourni, comprenant spécifiquement les étapes suivantes.

[0043] Étape 1. Un matériau de cathode ternaire à haute teneur en nickel fritté et broyé (NCM811, formule chimique : $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,1}\text{Mn}_{0,1}\text{O}_2$) a été placé dans une chambre de réaction d'un dispositif de dépôt en phase vapeur, dans lequel un taux de remplissage du matériau de cathode ternaire à haute teneur en nickel était de 2% ; et de l'ozone y a été introduit à un débit de 10 sccm, et le matériau a d'abord été chauffé à 500°C et soumis à une réaction à cette température pendant 7 h, puis refroidi jusqu'à 100°C et maintenu à cette température pendant 2 h.

[0044] Étape 2 : De l'azote a été introduit et l'ozone a été évacué, et le matériau a été chauffé à 140°C.

[0045] Étape 3. Du tétrachlorure de titane gazeux à 140 °C a été introduit ; une pression

totale de gaz dans la chambre de réaction a été établie à 1,0 MPa et une pression partielle du tétrachlorure de titane gazeux a été établie à 0,1 MPa ; et une réaction a été effectuée à 140 °C pendant 1 h.

- [0046] Étape 4. De l'oxygène a été introduit jusqu'à ce qu'un rapport molaire du tétrachlorure de titane gazeux par rapport à l'oxygène soit de 1:20, la température a été augmentée jusqu'à 550 °C et une réaction a été effectuée pendant 60 minutes dans un état fermé.
- [0047] Étape 5. Après la fin de la réaction de l'étape 4, la chambre de réaction a été soumise à une décompression jusqu'à une pression normale et a été refroidie jusqu'à température ambiante dans un flux d'argon, dans lequel un débit d'admission d'argon était de 5 sccm pour effectuer un lavage au gaz sur le matériau de cathode ternaire à haute teneur en nickel de manière à éviter le résidu de tétrachlorure de titane, de sorte qu'un matériau de cathode ternaire à haute teneur en nickel revêtu de dioxyde de titane et à alcalins résiduels éliminés a été obtenu.
- [0048] **Exemple 3**
- [0049] Un procédé d'élimination d'alcalins résiduels d'un matériau de cathode ternaire à haute teneur en nickel et de revêtement du matériau de cathode ternaire à haute teneur en nickel a été fourni, comprenant spécifiquement les étapes suivantes.
- [0050] Étape 1. Un matériau de cathode ternaire à haute teneur en nickel fritté et broyé (NCM811, formule chimique : $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,1}\text{Mn}_{0,1}\text{O}_2$) a été placé dans une chambre de réaction d'un dispositif de dépôt en phase vapeur, dans lequel un taux de remplissage du matériau de cathode ternaire à haute teneur en nickel était de 8% ; et de l'ozone y a été introduit à un débit de 100 sccm, et le matériau a d'abord été chauffé à 800°C et soumis à une réaction à cette température pendant 4 h, puis refroidi jusqu'à 120°C et maintenu à cette température pendant 1 h.
- [0051] Étape 2 : De l'azote a été introduit et l'ozone a été évacué, et le matériau a été chauffé à 160°C.
- [0052] Étape 3. Du tétrachlorure de titane gazeux à 160 °C a été introduit ; une pression totale de gaz dans la chambre de réaction a été établie à 1,0 MPa et une pression partielle du tétrachlorure de titane gazeux a été établie à 0,8 MPa ; et une réaction a été effectuée à 160 °C pendant 0,5 h.
- [0053] Étape 4. De l'oxygène a été introduit jusqu'à ce qu'un rapport molaire du tétrachlorure de titane gazeux par rapport à l'oxygène soit de 1:5, la température a été augmentée jusqu'à 1 100 °C et une réaction a été effectuée pendant 2 minutes dans un état fermé.
- [0054] Étape 5. Après la fin de la réaction de l'étape 4, la chambre de réaction a été soumise à une décompression jusqu'à une pression normale et a été refroidie jusqu'à température ambiante dans un flux d'oxygène, dans lequel un débit d'admission d'oxygène

était de 50 sccm pour effectuer un lavage au gaz sur le matériau de cathode ternaire à haute teneur en nickel de manière à éviter le résidu de tétrachlorure de titane, de sorte qu'un matériau de cathode ternaire à haute teneur en nickel revêtu de dioxyde de titane et à alcalins résiduels éliminés a été obtenu.

[0055] **Exemple comparatif 1**

[0056] Un procédé de revêtement d'un matériau de cathode ternaire à haute teneur en nickel a été fourni, lequel était différent de celui de l'exemple 1 en ce que de l'ozone n'a pas été introduit et le dépôt en phase vapeur a été effectué directement. Un procédé spécifique était le suivant .

[0057] Étape 1. Un matériau de cathode ternaire à haute teneur en nickel fritté et broyé (NCM811, formule chimique : $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,1}\text{Mn}_{0,1}\text{O}_2$) a été placé dans une chambre de réaction d'un dispositif de dépôt en phase vapeur, dans lequel un taux de remplissage du matériau de cathode ternaire à haute teneur en nickel était de 5 %.

[0058] Étape 2. Du tétrachlorure de titane gazeux a été introduit jusqu'à ce qu'une pression partielle du tétrachlorure de titane gazeux soit de 0,2 MPa, et de l'oxygène a été introduit jusqu'à ce qu'un rapport molaire du tétrachlorure de titane gazeux par rapport à l'oxygène soit de 1:10 ; et la chambre de réaction a été chauffée à une température de 800 °C, et une réaction a été permise à cette température pendant 30 minutes dans un état fermé.

[0059] Étape 3. Après la fin de la réaction de l'étape 2, la chambre de réaction a été soumise à une décompression jusqu'à une pression normale et a été refroidie jusqu'à température ambiante dans un flux d'azote, dans lequel un débit d'admission d'azote était de 25 sccm pour effectuer un lavage au gaz sur le matériau de cathode ternaire à haute teneur en nickel de manière à éviter le résidu de tétrachlorure de titane, de sorte qu'un matériau de cathode ternaire à haute teneur en nickel revêtu de dioxyde de titane a été obtenu.

[0060] **Exemple comparatif 2**

[0061] Un procédé de revêtement d'un matériau de cathode ternaire à haute teneur en nickel a été fourni, lequel était différent de celui de l'exemple 2 en ce que de l'ozone n'a pas été introduit et le dépôt en phase vapeur a été effectué directement. Un procédé spécifique était le suivant .

[0062] Étape 1. Un matériau de cathode ternaire à haute teneur en nickel fritté et broyé (NCM811, formule chimique : $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,1}\text{Mn}_{0,1}\text{O}_2$) a été placé dans une chambre de réaction d'un dispositif de dépôt en phase vapeur, dans lequel un taux de remplissage du matériau de cathode ternaire à haute teneur en nickel était de 2%.

[0063] Étape 2. Du tétrachlorure de titane gazeux a été introduit jusqu'à ce qu'une pression partielle du tétrachlorure de titane gazeux soit de 0,1 MPa, et de l'oxygène a été introduit jusqu'à ce qu'un rapport molaire du tétrachlorure de titane par rapport à

l'oxygène soit de 1:20 ; et la chambre de réaction a été chauffée à une température de 550 °C, et une réaction a été permise à cette température pendant 60 minutes dans un état fermé.

[0064] Étape 3. Après la fin de la réaction de l'étape 2, la chambre de réaction a été soumise à une décompression jusqu'à une pression normale et a été refroidie jusqu'à température ambiante dans un flux d'argon, dans lequel un débit d'admission d'argon était de 5 sccm pour effectuer un lavage au gaz sur le matériau de cathode ternaire à haute teneur en nickel de manière à éviter le résidu de tétrachlorure de titane, de sorte qu'un matériau de cathode ternaire à haute teneur en nickel revêtu de dioxyde de titane a été obtenu.

[0065] **Exemple comparatif 3**

[0066] Un procédé de revêtement d'un matériau de cathode ternaire à haute teneur en nickel a été fourni, lequel était différent de celui de l'exemple 3 en ce que de l'ozone n'a pas été introduit et le dépôt en phase vapeur a été effectué directement. Un procédé spécifique était le suivant .

[0067] Étape 1. Un matériau de cathode ternaire à haute teneur en nickel fritté et broyé (NCM811, formule chimique : $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,1}\text{Mn}_{0,1}\text{O}_2$) a été placé dans une chambre de réaction d'un dispositif de dépôt en phase vapeur, dans lequel un taux de remplissage du matériau de cathode ternaire à haute teneur en nickel était de 8%.

[0068] Étape 2. Du tétrachlorure de titane gazeux a été introduit jusqu'à ce qu'une pression partielle du tétrachlorure de titane gazeux soit de 0,8 MPa, et de l'oxygène a été introduit jusqu'à ce qu'un rapport molaire du tétrachlorure de titane gazeux par rapport à l'oxygène soit de 1:5 ; et la chambre de réaction a été chauffée à une température de 1 100 °C, et une réaction a été permise à cette température pendant 2 minutes dans un état fermé.

[0069] Étape 3. Après la fin de la réaction de l'étape 2, la chambre de réaction a été soumise à une décompression jusqu'à une pression normale et a été refroidie jusqu'à température ambiante dans un flux d'oxygène, dans lequel un débit d'admission d'oxygène était de 50 sccm pour effectuer un lavage au gaz sur le matériau de cathode ternaire à haute teneur en nickel de manière à éviter le résidu de tétrachlorure de titane, de sorte qu'un matériau de cathode ternaire à haute teneur en nickel revêtu de dioxyde de titane a été obtenu.

[0070] **Exemple comparatif 4**

[0071] Un procédé d'élimination d'alcalins résiduels d'un matériau de cathode ternaire à haute teneur en nickel a été fourni, comprenant spécifiquement les étapes suivantes.

[0072] 500 ml d'eau désionisée ont été prélevés et maintenus à 30 °C sous agitation, 500 g d'un matériau de cathode ternaire à haute teneur en nickel (NCM811, formule chimique : $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,1}\text{Mn}_{0,1}\text{O}_2$) ont été ajoutés à l'eau désionisée, un mélange résultant

a été agité à 400 tr/min pendant 15 min, puis soumis à une filtration par aspiration pour séparer un gâteau de filtration de l'eau, et ensuite le gâteau de filtration a été séché à 120 °C pendant 10 h pour obtenir un matériau de cathode ternaire à haute teneur en nickel lavé à l'eau et séché.

[0073] Des matériaux de cathode ternaire à haute teneur en nickel provenant d'un même lot (NCM811, formule chimique : $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,1}\text{Mn}_{0,1}\text{O}_2$) ont été utilisés dans les exemples et exemples comparatifs ci-dessus.

[0074] **Exemple test**

[0075] Les matériaux de cathode ternaire à haute teneur en nickel obtenus dans les exemples et les exemples comparatifs et les matières premières de ceux-ci ont chacun été testés pour les teneurs en lithium résiduel.

[0076] Les matériaux de cathode ternaire à haute teneur en nickel obtenus dans les exemples et les exemples comparatifs et les matières premières de ceux-ci ont chacun été utilisés comme matériaux actifs pour assembler des piles boutons, et les piles ont été soumises à un test de performance électrochimique. Plus précisément, en utilisant de la *N*-méthylpyrrolidone (NMP) comme solvant, un matériau actif de cathode, du noir d'acétylène et un poly(fluorure de vinylidène) (PVDF) ont été parfaitement mélangés à un rapport massique de 8:1:1, le mélange résultant a été revêtu sur une feuille d'aluminium, séché par soufflage à 80 °C pendant 8 h, puis séché sous vide à 120 °C pendant 12 h ; et une batterie a été assemblée dans une boîte à gants protégée par de l'argon, avec une feuille de lithium en tant qu'électrode négative, une membrane en polypropylène (PP) en tant que séparateur et du $\text{LiPF}_6\text{-EC}$ 1 M/DMC (1:1, v/v) en tant qu'électrolyte. La capacité spécifique et les performances de cyclage ont été testées à une tension de coupure de charge/décharge de 2,7 V à 4,3 V et une densité de courant de 0,1 C. Les résultats des tests sont présentés dans le tableau 1.

[Tableaux1]

	Teneur totale en lithium résiduel (% en poids)	Teneur en LiOH résiduel (% en poids)	Teneur en Li_2CO_3 résiduel (% en poids)	Capacité de décharge à 0,1 C, mAh/g	Capacité de décharge spécifique après 100 cycles, mAh/g	Rétention après cyclage
Exemple 1	0,18	0,08	0,10	204,1	192,8	94,46 %
Exemple 2	0,16	0,05	0,11	203,8	192,6	94,50 %
Exemple 3	0,13	0,06	0,07	204,2	193,0	94,52 %
Exemple comparatif 1	0,82	0,44	0,38	204,2	189,7	92,90 %
Exemple comparatif 2	0,85	0,46	0,39	204,0	188,9	92,6 %
Exemple comparatif 3	0,84	0,48	0,36	203,9	188,1	92,66 %
Exemple comparatif 4	0,30	0,18	0,12	196,8	180,6	91,77 %
Matière première	1,65	0,97	0,66	202,4	181,7	89,77 %

[0077] On peut voir dans le tableau 1 qu'une teneur totale en lithium résiduel dans chacun des exemples est significativement inférieure à une teneur totale en lithium résiduel dans chacun des exemples comparatifs, et la capacité de décharge et les performances de cyclage des batteries préparées avec des matériaux de cathode ternaires à haute teneur en nickel obtenus dans les exemples sont également améliorées. Comme les matériaux obtenus dans les exemples comparatifs 1 à 3 sont chacun revêtus de dioxyde de titane, les performances électrochimiques de chacune des batteries préparées avec les matériaux obtenus dans les exemples comparatifs 1 à 3 sont légèrement supérieures

aux performances électrochimiques de la batterie préparée avec le matériau non revêtu dans l'exemple comparatif 4 et les matières premières. Cependant, ces matériaux présentent encore chacun une haute teneur en lithium résiduel et peuvent donc facilement subir une modification structurale lorsqu'ils sont exposés à l'air. De plus, le lithium résiduel absorbera l'eau, et l'eau absorbée réagira avec un électrolyte pour produire du fluorure d'hydrogène qui corrodera les matériaux. En raison de l'action combinée des facteurs ci-dessus, les performances électrochimiques sont réduites.

[0078] Les exemples de la présente divulgation ont été décrits en détail ci-dessus en se référant aux dessins, mais la présente divulgation ne se limite pas à ceux-ci. Dans le cadre des connaissances possédées par l'homme du métier, diverses modifications peuvent être apportées sans s'écarter de l'objet de la présente divulgation. De plus, en l'absence de conflit, les exemples de la présente divulgation et les caractéristiques des exemples peuvent être combinés les uns avec les autres.

Revendications

- [Revendication 1] Procédé d'élimination des alcalins résiduels d'un matériau de cathode ternaire à haute teneur en nickel et de revêtement dudit matériau de cathode ternaire à haute teneur en nickel, comprenant les étapes suivantes :
- étape S1 : placer un matériau de cathode ternaire à haute teneur en nickel, fritté et broyé, dans un dispositif de réaction, y introduire de l'ozone, et chauffer ledit dispositif de réaction pour permettre une réaction ;
- étape S2 : une fois la réaction de l'étape S1 terminée, introduire un gaz inerte et évacuer l'ozone, et introduire du tétrachlorure de titane gazeux en chauffant pour permettre une réaction ; et
- étape S3 : introduire de l'oxygène pour qu'à la fois du tétrachlorure de titane et de l'oxygène soient présents dans ledit dispositif de réaction, et chauffer ledit dispositif de réaction pour permettre une réaction ; et une fois ladite réaction terminée, soumettre le dispositif de réaction à une décompression et introduire au moins un gaz protecteur à des fins de lavage par flux d'air afin d'obtenir un matériau de cathode ternaire à haute teneur en nickel revêtu.
- [Revendication 2] Procédé selon la revendication 1, dans lequel, dans l'étape S1, le dispositif de réaction est un dispositif de dépôt en phase vapeur comprenant au moins une chambre de réaction, et le taux de remplissage du matériau de cathode ternaire à haute teneur en nickel dans ladite chambre de réaction dudit dispositif de dépôt en phase vapeur est de 2 % à 8 %.
- [Revendication 3] Procédé selon la revendication 1 ou 2, dans lequel, dans l'étape S1, le débit de gaz de l'ozone est de 10 sccm à 100 sccm.
- [Revendication 4] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel, dans l'étape S1, le chauffage du dispositif de réaction pour permettre une réaction est effectué comme suit : d'abord chauffer le dispositif de réaction entre 500 °C et 800 °C pour permettre une réaction à cette température pendant 4 h à 7 h ; et ensuite le refroidir jusqu'à 100 °C à 120 °C pour permettre une réaction pendant 1 h à 2 h.
- [Revendication 5] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel, dans l'étape S2, la réaction est effectuée entre 140 °C et 160 °C.
- [Revendication 6] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel, dans l'étape S2, après l'introduction du tétrachlorure de titane

gazeux, la pression totale de gaz dans le dispositif de réaction est comprise entre 0,1 MPa et 1,0 MPa, et la pression partielle du tétrachlorure de titane gazeux est comprise entre 0,1 MPa et 1,0 MPa.

[Revendication 7] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel, dans l'étape S3, après l'introduction de l'oxygène, le rapport molaire du tétrachlorure de titane par rapport à l'oxygène est compris dans la gamme allant de 1:5 à 1:20.

[Revendication 8] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel, dans l'étape S3, la réaction est effectuée entre 550°C et 1 100°C.

[Revendication 9] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel, dans l'étape S3, le ou les gaz protecteurs sont choisis dans le groupe consistant en l'azote, l'argon, l'oxygène, et leurs mélanges, et le débit d'admission du ou des gaz protecteurs est de 5 sccm à 50 sccm.

[Revendication 10] Procédé de préparation d'une batterie au lithium-ion comprenant au moins les étapes S1 à S3 telles que définies selon l'une quelconque des revendications 1 à 9.

[Fig. 1]

