

12 DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

22 Date de dépôt : 20.12.23.

30 Priorité : 20.12.22 CN 2022116436621.

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 : *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) : LI Aixia, YU Haijun, XIE Yinghao 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) : CABINET GERMAIN ET MAUREAU.

54 MATÉRIAU DE CATHODE TERNAIRE MODIFIÉ, SON PROCÉDÉ DE PRÉPARATION ET SON UTILISATION.

57 La présente invention porte sur un matériau de ca-
thode ternaire modifié, son procédé de préparation et son
utilisation. Le procédé de préparation comprend les étapes
suivantes : (1) préparation de sulfate de manganèse en une
solution de sulfate de manganèse, et pulvérisation de la so-
lution de sulfate de manganèse sur une surface d'un ma-
térial de cathode ternaire par un procédé de pulvérisation ; (2)
mélange d'un matériau avec un solvant pour obtenir une
suspension, ajout simultané de la suspension, d'une solu-
tion de source de manganèse, d'une solution de source de
fer et d'une solution d'agent complexant, goutte à goutte,
dans un solvant, et réalisation d'une réaction sur celles-ci, et
ajustement du pH pour obtenir un précurseur ; et (3) mé-
lange du matériau précurseur, d'une source de lithium et
d'une source de phosphore, ajout d'une source de carbone,
broyage, et frittage pour obtenir le matériau de cathode ter-
naire modifié ; dans lequel, dans une couche d'enrobage du
matériau précurseur obtenu à l'étape (2), une teneur en élé-
ment manganèse diminue progressivement le long d'un
noyau, depuis l'interface jusqu'à l'extérieur, et une teneur en
élément fer augmente progressivement à partir de zéro le
long du noyau, depuis l'interface jusqu'à l'extérieur. D'une
part, la présente demande surmonte le problème de sécuri-
té des matériaux ternaires à haute teneur en nickel et,

d'autre part, elle évite une réaction entre le phosphate de li-
thium-manganèse-fer et le matériau ternaire pendant la for-
mation d'une couche d'enrobage de carbone.



Description

Titre de l'invention : MATÉRIAU DE CATHODE TERNAIRE MODIFIÉ, SON PROCÉDÉ DE PRÉPARATION ET SON UTILISATION

Domaine technique

- [0001] La présente demande a trait au domaine technique des batteries au lithium-ion et se rapporte à un matériau de cathode ternaire modifié, à son procédé de préparation et à son utilisation.
- [0002] ARRIÈRE-PLAN
- [0003] Au cours des dernières décennies, les batteries au lithium-ion ont suscité un intérêt croissant du fait de leur haute densité énergétique, de leur faible poids, de leur longue durée de vie et de leur respect de l'environnement, et elles ont été largement utilisées dans des domaines tels que les véhicules électriques et les dispositifs électroniques. Parallèlement, sous l'effet de l'influence des politiques de marché et de l'exigence croissante d'une grande longévité des véhicules électriques, la demande de batteries au lithium-ion à haute densité énergétique augmente également. Cependant, la capacité spécifique des matériaux de cathode constitue un facteur clé lorsqu'il s'agit de déterminer la densité énergétique des batteries. Les matériaux ternaires à haute teneur en nickel ont suscité beaucoup d'intérêt du fait de leurs avantages, tels qu'une capacité spécifique élevée, un faible coût, le respect de l'environnement, le fait qu'ils ne nécessitent pas d'électrolyte haute tension, etc.
- [0004] La stabilité thermique des matériaux diminue à mesure que la teneur en nickel augmente ; en outre, la sécurité des batteries diminue à mesure que la teneur en nickel augmente.
- [0005] Le brevet CN110233249A divulgue un matériau de cathode ternaire à haute teneur en nickel enrobé d'une nanopoudre de phosphate de lithium-fer, et son procédé de préparation, incluant les étapes suivantes : (1) mélange d'un précurseur nickel-cobalt-manganèse et d'une source de lithium dans un dispositif de mélange selon un rapport de lithiation donné pour obtenir un mélange précurseur ternaire ; (2) calcination du mélange précurseur ternaire obtenu à l'étape (1) et broyage ; (3) préparation d'une solution de polyéthylène glycol, ajout d'une nanopoudre de phosphate de lithium-fer dans la solution et agitation continue jusqu'à ce qu'un gel soit formé ; immersion d'un matériau ternaire à haute teneur en nickel ne nécessitant pas d'être enrobé de phosphate de lithium-fer dans le gel obtenu, et agitation continue pour obtenir un mélange ; et (4) séchage du mélange et enrobage du phosphate de lithium-fer sur la surface du matériau ternaire à haute teneur en nickel ; frittage du matériau

obtenu après séchage, et broyage pour obtenir un matériau de cathode ternaire à haute teneur en nickel enrobé de phosphate de lithium-fer.

[0006] Le brevet CN111668464A divulgue un matériau de cathode ternaire à base de nickel-cobalt-aluminium enrobé de phosphate de lithium-fer, son procédé de préparation et son utilisation. Un procédé de préparation du matériau de cathode ternaire à base de nickel-cobalt-aluminium enrobé de phosphate de lithium-fer est comme suit : dispersion uniforme d'eau, d'une source de carbone et de phosphate de fer, et broyage pour obtenir une taille de particule de 200-400 nm ; dispersion uniforme d'eau et d'hydroxyde de nickel-cobalt-aluminium, et broyage pour obtenir une taille de particule de 5-10 μm ; mélange uniforme des deux boues, ajout de sel de lithium, broyage à billes des boues, et mélange pour obtenir une boue mixte, séchage de la boue mixte pour obtenir un matériau en poudre ; et frittage du matériau en poudre dans une atmosphère d'oxygène pour obtenir le matériau de cathode ternaire à base de nickel-cobalt-aluminium enrobé de phosphate de lithium-fer.

[0007] Les solutions décrites ci-dessus améliorent la sécurité des matériaux grâce à la croissance *in situ* ou au broyage-enrobage du matériau de cathode à base de phosphate de lithium-fer sur la surface du matériau de cathode ternaire à haute teneur en nickel. Toutefois, une calcination à haute température est nécessaire dans le cadre du processus de synthèse du phosphate de lithium-fer, et les ions nickel trivalents et les ions cobalt trivalents dans les matériaux ternaires à haute température peuvent réagir avec les fers divalents dans le phosphate de lithium-fer, ce qui affecte par conséquent les performances globales des matériaux.

[0008] RÉSUMÉ

[0009] Ce qui suit est un résumé de l'objet décrit en détail dans le présent document. Ce résumé n'est pas destiné à limiter la portée de la protection des revendications.

[0010] La présente demande a pour objectif de fournir un matériau de cathode ternaire modifié, son procédé de préparation et son utilisation. D'une part, la présente demande surmonte le problème de sécurité des matériaux ternaires à haute teneur en nickel et, d'autre part, elle évite une réaction entre le phosphate de lithium-manganèse-fer et le matériau ternaire lors de la formation d'une couche d'enrobage de carbone.

[0011] Pour atteindre cet objectif, la présente demande adopte les solutions techniques décrites ci-dessous.

[0012] Dans un premier aspect, la présente demande fournit un procédé de préparation d'un matériau de cathode ternaire modifié, comprenant les étapes suivantes :

[0013] (1) mélange de sulfate de manganèse et d'un premier solvant pour obtenir une solution de sulfate de manganèse, et pulvérisation de la solution de sulfate de manganèse sur une surface d'un matériau de cathode ternaire par un procédé de pulvérisation ;

- [0014] (2) mélange d'un matériau obtenu à l'étape (1) avec un deuxième solvant pour obtenir une suspension, ajout simultanée de la suspension, d'une solution de source de manganèse, d'une solution de source de fer et d'une solution d'agent complexant, goutte à goutte, dans un troisième solvant et réalisation d'une réaction sur celles-ci, et ajustement du pH pendant la réaction pour obtenir un matériau précurseur ; et
- [0015] (3) mélange du matériau précurseur, d'une source de lithium et d'une source de phosphore, ajout d'une source de carbone, broyage et frittage pour obtenir le matériau de cathode ternaire modifié,
- [0016] dans lequel, dans une couche d'enrobage du matériau précurseur obtenu à l'étape (2), la teneur en élément manganèse diminue progressivement le long d'un noyau, depuis l'interface jusqu'à l'extérieur, et la teneur en élément fer augmente progressivement à partir de zéro le long du noyau, depuis l'interface jusqu'à l'extérieur.
- [0017] Dans la présente demande, une couche de sel de manganèse est pulvérisée à l'avance sur la surface du matériau de cathode ternaire afin de servir de point de départ à la croissance *in situ* du phosphate de lithium-manganèse-fer. En régulant le débit et/ou la concentration de la solution de source de manganèse et de la solution de source de fer, respectivement, la teneur en élément manganèse diminue progressivement le long du noyau, depuis une interface ternaire jusqu'à l'extérieur, et la teneur en élément fer augmente progressivement à partir de zéro le long du noyau, depuis l'interface ternaire jusqu'à l'extérieur. Autrement dit, la teneur en élément fer à l'interface entre le matériau de cathode ternaire et le phosphate de lithium-manganèse-fer est nulle, et plus on s'éloigne de l'interface, plus la teneur en élément fer est élevée. La croissance *in situ* de matériaux de cathode à base de phosphate de lithium-manganèse-fer avec des changements de gradient dans les teneurs en Mn et Fe à la surface du matériau ternaire améliore la sécurité, la stabilité thermique et la performance cyclique du matériau ternaire à haute teneur en nickel.
- [0018] Éventuellement, le premier solvant à l'étape (1) inclut de l'eau désionisée.
- [0019] Éventuellement, la solution de sulfate de manganèse a une concentration molaire de 0,05-0,12 mol/L, par exemple 0,05 mol/L, 0,08 mol/L, 0,1 mol/L, 0,11 mol/L ou 0,12 mol/L, etc.
- [0020] Éventuellement, la solution de sulfate de manganèse et le matériau de cathode ternaire ont un rapport de masse de 1: (1,5-2,5), par exemple 1: 1,5, 1: 1,8, 1: 2, 1: 2,2 ou 1: 2,5, etc.
- [0021] Éventuellement, à l'étape (2), en régulant une concentration et/ou une vitesse de chute de la solution de source de manganèse et de la solution de source de fer, la teneur en élément manganèse est régulée pour diminuer progressivement le long du noyau, depuis l'interface jusqu'à l'extérieur, et la teneur en élément fer est régulée pour augmenter progressivement à partir de zéro le long du noyau, depuis l'interface jusqu'à

l'extérieur.

- [0022] Éventuellement, le deuxième solvant inclut de l'éthanol anhydre.
- [0023] Éventuellement, le manganèse dans la solution de source de manganèse et le fer dans la solution de source de fer ont un rapport molaire de 3: (1,5-2,5), par exemple 3: 1,5, 3: 1,8, 3: 2, 3: 2,2 ou 3: 2,5, etc.
- [0024] Éventuellement, la solution de source de fer inclut de l'acide citrique.
- [0025] Éventuellement, un soluté de la solution d'agent complexant inclut de l'oxalate d'ammonium.
- [0026] Éventuellement, la solution d'agent complexant a une concentration molaire de 0,8-1,2 mol/L, par exemple 0,8 mol/L, 0,9 mol/L, 1 mol/L, 1,1 mol/L ou 1,2 mol/L, etc.
- [0027] Éventuellement, le troisième solvant à l'étape (2) inclut de l'eau désionisée.
- [0028] Éventuellement, la réaction est effectuée à une température de 40-60°C, par exemple 40°C, 45°C, 50°C, 55°C ou 60°C, etc.
- [0029] Éventuellement, la durée de la réaction est de 3-5 heures, par exemple 3 heures, 3,5 heures, 4 heures, 4,5 heures ou 5 heures, etc.
- [0030] Éventuellement, la réaction est suivie de la réalisation d'une filtration par aspiration, d'un lavage et d'un séchage du matériau précurseur obtenu.
- [0031] Éventuellement, un agent de lavage pour la filtration par aspiration et le lavage inclut de l'eau désionisée et/ou de l'éthanol.
- [0032] Éventuellement, la filtration par aspiration et le lavage sont effectués 2 à 4 fois, par exemple 2, 3 et 4 fois.
- [0033] Éventuellement, le pH à l'étape (2) est de 4,5-5,5, par exemple 4,5, 4,8, 5, 5,2 ou 5,5, etc.
- [0034] Éventuellement, le procédé d'ajustement du pH inclut l'ajout d'acide sulfurique ou d'eau ammoniaquée.
- [0035] Éventuellement, la source de lithium à l'étape (3) inclut le carbonate de lithium.
- [0036] Éventuellement, la source de phosphore inclut le dihydrogénophosphate d'ammonium.
- [0037] Éventuellement, le matériau précurseur, l'élément lithium dans la source de lithium et la source de phosphore ont un rapport molaire de 1: (1,01-1,2): (0,8-1,2), par exemple 1: 1,01: 0,8, 1: 1,01: 1: 1, 1: 1,05: 1, 1: 1,08: 1,1 ou 1: 1,2: 1,2, etc.
- [0038] Éventuellement, la source de carbone inclut le glucose.
- [0039] Éventuellement, le broyage comprend le broyage humide à billes.
- [0040] Éventuellement, le solvant pour le broyage humide à billes inclut l'éthanol.
- [0041] Éventuellement, à l'étape (3), la température pour le frittage est de 500-700°C, par exemple 500°C, 550°C, 600°C, 650°C ou 700°C, etc.
- [0042] Éventuellement, le frittage est effectué pendant 6-10 heures, par exemple 6 heures, 7

heures, 8 heures, 9 heures ou 10 heures, etc.

[0043] Dans un deuxième aspect, la présente demande fournit un matériau de cathode ternaire modifié obtenu par le procédé décrit dans le premier aspect.

[0044] Dans un troisième aspect, la présente demande fournit une feuille d'électrode de cathode, qui inclut le matériau de cathode ternaire modifié tel que décrit dans le deuxième aspect.

[0045] Dans un quatrième aspect, la présente demande fournit une batterie au lithium-ion, qui inclut la feuille d'électrode de cathode décrite dans le troisième aspect.

[0046] Par rapport à l'état antérieur de la technique, la présente demande a les effets bénéfiques décrits ci-dessous.

[0047] (1) Le matériau de cathode ternaire modifié fourni dans la présente demande a une teneur extrêmement élevée en élément manganèse à la jonction entre le noyau ternaire et le phosphate de lithium-manganèse-fer, et une teneur presque nulle en élément fer, évitant ainsi la réaction entre le fer ferreux dans le phosphate de lithium-manganèse-fer et le cobalt trivalent et le nickel trivalent dans le matériau ternaire pendant la formation d'une couche d'enrobage de carbone, améliorant ainsi la stabilité et la performance cyclique du matériau ternaire.

[0048] (2) Le matériau de cathode ternaire modifié fourni dans la présente demande peut produire une batterie avec une capacité de décharge spécifique initiale de 211 mAh/g ou plus à 0,1 C, une efficacité de charge et de décharge de 92% ou plus, une capacité de décharge spécifique de 192 mAh/g ou plus au 100e cycle à 0,1 C, et un taux de rétention de capacité de 91,3% ou plus après 100 cycles à 0,1 C.

[0049] D'autres aspects apparaîtront à la lecture et à la compréhension de la description détaillée.

[0050] DESCRIPTION DÉTAILLÉE DES MODES DE RÉALISATION

[0051] Les solutions techniques de la présente demande sont décrites plus en détail ci-dessous dans le cadre des modes de réalisation spécifiques. Il doit apparaître clairement à l'homme du métier que les exemples sont simplement utilisés pour offrir une meilleure compréhension de la présente demande et qu'ils ne doivent pas être considérés comme une limitation spécifique de la présente demande.

Exemple 1

[0052] Cet exemple fournit un matériau de cathode ternaire modifié, et un procédé de préparation du matériau de cathode ternaire modifié est comme suit :

[0053] (1) du sulfate de manganèse a été ajouté dans 50 mL d'eau désionisée pour préparer 0,1 mol/L d'une solution de sulfate de manganèse, puis la solution a été pulvérisée sur la surface de 100 g d'un matériau NCM811 par un procédé de pulvérisation, et séchée à 100°C ;

[0054] (2) le NCM811 de l'étape (1) a été ajouté à 100 g d'éthanol anhydre, et le mélange a

été agité uniformément pour obtenir une suspension A, du sulfate de manganèse et du sulfate ferreux ont été respectivement pesés selon un rapport stœchiométrique de $n(\text{Mn}): n(\text{Fe})$ égal à 0,6: 0,4 pour préparer 1 mol/L d'une solution de sulfate de manganèse B et 1 mol/L d'une solution de sulfate ferreux C, et 0,2 g d'acide citrique ont été ajoutés à la solution C pour empêcher l'oxydation ; de l'oxalate d'ammonium a été dissous dans de l'eau désionisée pour préparer 1 mol/L d'une solution d'oxalate d'ammonium D, puis la suspension A, la solution B, la solution C et la solution D ont été simultanément ajoutées goutte à goutte dans une cuve de réaction à 50°C contenant 100 mL d'eau désionisée et une réaction s'est produite, dans laquelle la solution de sulfate de manganèse a été ajoutée goutte à goutte à une vitesse diminuant de 4 mL/min à 0,1 mL/min, la solution de sulfate ferreux a été ajoutée goutte à goutte à une vitesse augmentant de 0,1 mL/min à 4 mL/min, et 1 mol/L d'acide sulfurique et d'eau ammoniacuée ont été ajoutés pendant la réaction pour stabiliser le pH du système de réaction à environ 5 ; un précipité a été obtenu après 4 heures de réaction, et le précipité a été filtré par aspiration à plusieurs reprises, et lavé avec de l'eau désionisée et de l'éthanol trois fois, et ensuite séché à 60°C pendant 7 heures afin d'obtenir un matériau précurseur ; et

- [0055] (3) le matériau précurseur, le carbonate de lithium et le dihydrogénophosphate d'ammonium ($n(\text{Mn}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}): n(\text{Li}): n(\text{PO}_4)$ est égal à 1: 1: 1) ont été mélangés uniformément, puis 5% de glucose ont été ajoutés comme source de carbone, une quantité appropriée d'éthanol a été ajoutée, et le mélange a été broyé à billes pendant 5 heures, puis calciné à 600°C pendant 8 heures dans une atmosphère d'azote afin d'obtenir le matériau de cathode ternaire modifié.

Exemple 2

- [0056] Cet exemple fournit un matériau de cathode ternaire modifié, et un procédé de préparation du matériau de cathode ternaire modifié est comme suit :
- [0057] (1) du sulfate de manganèse a été ajouté dans 50 mL d'eau désionisée pour préparer 0,12 mol/L d'une solution de sulfate de manganèse, puis la solution a été pulvérisée sur la surface de 100 g d'un matériau NCM811 par un procédé de pulvérisation, et séchée à 100°C ;
- [0058] (2) le NCM811 de l'étape (1) a été ajouté à 100 g d'éthanol anhydre, et le mélange a été agité uniformément pour obtenir une suspension A, du sulfate de manganèse et du sulfate ferreux ont été respectivement pesés selon un rapport stœchiométrique de $n(\text{Mn}): n(\text{Fe})$ égal à 0,58: 0,42 pour préparer 1 mol/L d'une solution de sulfate de manganèse B et 1 mol/L d'une solution de sulfate ferreux C, et 0,2 g d'acide citrique ont été ajoutés à la solution C pour empêcher l'oxydation ; de l'oxalate d'ammonium a été dissous dans de l'eau désionisée pour préparer 1 mol/L d'une solution d'oxalate d'ammonium D, puis la suspension A, la solution B, la solution C et la solution D ont

été simultanément ajoutées goutte à goutte dans une cuve de réaction à 50°C contenant 100 mL d'eau désionisée et une réaction s'est produite, dans laquelle la solution de sulfate de manganèse a été ajoutée goutte à goutte à une vitesse diminuant de 4 mL/min à 0,1 mL/min, la solution de sulfate ferreux a été ajoutée goutte à goutte à une vitesse augmentant de 0,1 mL/min à 4 mL/min, et 1 mol/L d'acide sulfurique et d'eau ammoniacuée ont été ajoutés pendant la réaction pour stabiliser le pH du système de réaction à environ 5,2 ; un précipité a été obtenu après 4 heures de réaction, et le précipité a été filtré par aspiration à plusieurs reprises, et lavé avec de l'eau désionisée et de l'éthanol à trois reprises, puis séché à 60°C pendant 7 heures afin d'obtenir un matériau précurseur ; et

- [0059] (3) le matériau précurseur, le carbonate de lithium et le dihydrogénophosphate d'ammonium ($n(\text{Mn}_{0,6}\text{Fe}_{0,4})$: $n(\text{Li})$: $n(\text{PO}_4)$ est égal à 1: 1,02: 1) ont été mélangés uniformément, puis 5% de glucose ont été ajoutés comme source de carbone, une quantité appropriée d'éthanol a été ajoutée, et le mélange a été broyé à billes pendant 5 heures, puis calciné à 600°C pendant 8 heures dans une atmosphère d'azote afin d'obtenir le matériau de cathode ternaire modifié.

Exemple 3

- [0060] Cet exemple diffère de l'exemple 1 uniquement en ce que la solution de source de manganèse et la solution de source de fer avaient un rapport volumique de 3: 1, et les autres conditions et paramètres étaient entièrement identiques à ceux de l'exemple 1.

Exemple 4

- [0061] Cet exemple diffère de l'exemple 1 uniquement en ce que la solution de source de manganèse et la solution de source de fer avaient un rapport volumique de 1: 1,2, et les autres conditions et paramètres étaient entièrement identiques à ceux de l'exemple 1.

Exemple comparatif 1

- [0062] Cet exemple comparatif utilise directement un matériau de cathode ternaire à base de NCM811.

Exemple comparatif 2

- [0063] Cet exemple comparatif diffère de l'exemple 1 uniquement en ce que le sulfate de manganèse n'a pas été pulvérisé à l'avance sur la surface du matériau de cathode ternaire, et les autres conditions et paramètres étaient entièrement identiques à ceux de l'exemple 1.

Exemple comparatif 3

- [0064] Cet exemple comparatif diffère de l'exemple 1 uniquement en ce que la solution de source de manganèse et la solution de source de fer ont été ajoutées goutte à goutte à une vitesse constante, et les autres conditions et paramètres étaient entièrement identiques à ceux de l'exemple 1.

Test de performance

- [0065] Les matériaux de cathode obtenus à partir des exemples décrits ci-dessus et des exemples comparatifs ont été utilisés comme substance active, le super P a été utilisé comme agent conducteur, et le polyfluorure de vinylidène (PVDF) a été utilisé comme liant, dans lequel le rapport de masse des trois était de 8: 1: 1. Une poudre PVDF a été dissoute dans une petite quantité de NMP, puis 0,56 g de la substance active, 0,07 g de super P et une quantité appropriée de PVDF ont été placés dans une petite bouteille et agités magnétiquement pendant la nuit. Après avoir été uniformément remuée, une boue a été enrobée sur la surface d'un collecteur de courant et séchée sous vide, puis une feuille d'électrode de cathode a été obtenue.
- [0066] Une pile bouton 2025 a été utilisée, du Celgard 2400 a été utilisé comme séparateur, du polypropylène a été utilisé comme micro-séparateur, et une solution électrolytique de 1,0 mol/L de LiPF_6 a été dissoute dans un mélange de DMC, DEC et EC. Dans une boîte à gants remplie de gaz inerte, la feuille d'électrode de cathode a été placée dans une coque de cathode, deux gouttes de solution électrolytique ont été ajoutées goutte à goutte pour humidifier complètement la feuille d'électrode de cathode ; le séparateur a été lentement placé sur la feuille d'électrode de cathode, et trois gouttes de solution électrolytique ont été ajoutées goutte à goutte ; une feuille de lithium métallique a été placée en guise de contre-électrode, puis une entretoise et un ressort ont été placés, et enfin une coque d'électrode négative a été fixée et la batterie a été scellée à l'aide d'une machine à sceller. Des tests de charge et de décharge ont été effectués dans une plage de tension de 2-4 V à 0,1 C, et après 100 cycles, la capacité de décharge spécifique et le taux de rétention de capacité sont indiqués dans le tableau 1.

[0067] [Tableaux1]

	Capacité de décharge spécifique initiale à 0,1 C (mAh/g)	Efficacité de charge et de décharge (%)	Capacité de décharge spécifique au 100e cycle à 0,1 C (mAh/g)	Taux de rétention de capacité après 100 cycles à 0,1 C (%)
Exemple 1	212	93	196	92,5
Exemple 2	211	92	192	91,3
Exemple 3	210	88	188	89,6
Exemple 4	211	93	196	88,1
Exemple comparatif 1	215	86	179	83,6
Exemple comparatif 2	213	87	182	85,7
Exemple comparatif 3	210	88	185	87,9

[0068] Dans le tableau 1, les exemples 1-2 montrent que le matériau de cathode ternaire modifié fourni dans la présente demande peut produire une batterie avec une capacité de décharge spécifique initiale de 211 mAh/g ou plus à 0,1 C, une efficacité de charge et de décharge de 92% ou plus, une capacité de décharge spécifique de 192 mAh/g ou plus au 100e cycle à 0,1 C, et un taux de rétention de capacité de 91,3% ou plus après 100 cycles à 0,1 C.

[0069] La comparaison entre l'exemple 1 et les exemples 3 et 4 montre qu'une quantité ajoutée de manganèse et de fer dans le processus de préparation du matériau de cathode ternaire modifié fourni dans la présente demande peut affecter les performances du matériau de cathode ternaire modifié. Le matériau de cathode ternaire modifié présente de meilleures performances lorsque la quantité ajoutée de manganèse et de fer est contrôlée à 3: (1,5-2,5). Si la proportion de manganèse est trop grande, la conductivité du phosphate de lithium-manganèse-fer s'en trouvera réduite. Si la proportion de fer est trop grande, le plateau de tension de la couche d'enrobage sera abaissé, ce qui créera un écart trop important avec le plateau de tension de la couche interne, et affectera ensuite la stabilité cyclique de l'ensemble du matériau de cathode.

[0070] La comparaison entre l'exemple 1 et l'exemple comparatif 1 montre que, bien que la capacité de décharge spécifique initiale du matériau ternaire enrobé de phosphate de lithium-manganèse-fer soit légèrement inférieure à celle du matériau de cathode

ternaire non enrobé, l'efficacité de charge et de décharge ainsi que la capacité de décharge spécifique et le taux de rétention à 100 cycles sont meilleurs que ceux du matériau ternaire non enrobé. Cela s'explique par le fait que la couche d'enrobage peut offrir une isolation efficace contre la corrosion et les dommages causés par la solution électrolytique à la structure du matériau ternaire, améliorant ainsi les performances de stabilité cyclique du matériau ternaire enrobé.

- [0071] La comparaison entre l'exemple 1 et l'exemple comparatif 2 montre qu'une couche de sulfate de manganèse est pulvérisée à l'avance sur la surface du matériau de cathode ternaire pour servir de point de départ à la croissance *in situ* du phosphate de lithium-manganèse-fer. En raison de la teneur en manganèse extrêmement élevée à la jonction entre le noyau ternaire et le phosphate de lithium-manganèse-fer, et de la teneur presque nulle en fer, la réaction entre le fer ferreux dans le phosphate de lithium-manganèse-fer et le cobalt trivalent et le nickel trivalent dans le matériau ternaire est évitée lors de la formation d'une couche d'enrobage de carbone, améliorant ainsi la stabilité et la performance cyclique du matériau ternaire.
- [0072] La comparaison entre l'exemple 1 et l'exemple comparatif 3 montre que la croissance *in situ* du matériau de cathode à base de phosphate de lithium-manganèse-fer avec des changements de gradient dans les teneurs en Mn et Fe à la surface du matériau ternaire améliore la sécurité, la stabilité thermique et les performances cycliques du matériau ternaire à haute teneur en nickel.
- [0073] Les demandeurs déclarent que le contenu décrit ci-dessus ne représente que les modes de réalisation spécifiques de la présente demande. Cependant, l'étendue de la protection de la présente demande ne s'y limite pas. Il devrait être clair pour l'homme du métier que toute modification ou substitution à laquelle l'homme du métier peut facilement penser dans le cadre de la portée technique divulguée dans la présente demande est comprise dans l'étendue de la protection et dans la divulgation de la présente demande.

Revendications

- [Revendication 1] Procédé de préparation d'un matériau de cathode ternaire modifié, comprenant les étapes suivantes consistant à :
- (1) mélanger du sulfate de manganèse et un premier solvant pour obtenir une solution de sulfate de manganèse, et pulvériser la solution de sulfate de manganèse sur une surface d'un matériau de cathode ternaire par un procédé de pulvérisation ;
- (2) mélanger le matériau obtenu à l'étape (1) avec un deuxième solvant pour obtenir une suspension, ajouter simultanément la suspension, une solution de source de manganèse, une solution de source de fer et une solution d'agent complexant, goutte à goutte, dans un troisième solvant, et effectuer une réaction sur celles-ci, et ajuster le pH pendant la réaction pour obtenir un matériau précurseur ; et
- (3) mélanger le matériau précurseur, une source de lithium et une source de phosphore, ajouter une source de carbone, broyer et fritter pour obtenir le matériau de cathode ternaire modifié, dans lequel, dans une couche d'enrobage du matériau précurseur obtenu à l'étape (2), la teneur en élément manganèse diminue progressivement le long d'un noyau, depuis l'interface jusqu'à l'extérieur, et la teneur en élément fer augmente progressivement à partir de zéro le long du noyau, depuis l'interface jusqu'à l'extérieur.
- [Revendication 2] Procédé de préparation selon la revendication 1, dans lequel le premier solvant de l'étape (1) comprend de l'eau désionisée ;
- éventuellement, la solution de sulfate de manganèse a une concentration molaire de 0,05-0,12 mol/L ; et
- éventuellement, la solution de sulfate de manganèse et le matériau de cathode ternaire ont un rapport de masse de 1: (1,5-2,5).
- [Revendication 3] Procédé de préparation selon la revendication 1 ou 2, dans lequel, à l'étape (2), en régulant une concentration et/ou une vitesse de chute de la solution de source de manganèse et de la solution de source de fer, dans la couche d'enrobage du matériau précurseur, la teneur en élément manganèse est régulée pour diminuer progressivement le long du noyau, depuis l'interface jusqu'à l'extérieur, et la teneur en élément fer est régulée pour augmenter progressivement à partir de zéro le long du noyau, depuis l'interface jusqu'à l'extérieur ;
- éventuellement, le deuxième solvant comprend de l'éthanol anhydre ;
- éventuellement, l'élément manganèse dans la solution de source de

manganèse et l'élément fer dans la solution de source de fer ont un rapport molaire de 3: (1,5-2,5) ;

éventuellement, la solution de source de fer comprend de l'acide citrique ;

éventuellement, un soluté de la solution d'agent complexant comprend de l'oxalate d'ammonium ; et

éventuellement, la concentration molaire de la solution d'agent complexant est de 0,8-1,2 mol/L.

[Revendication 4] Procédé de préparation selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans lequel le troisième solvant de l'étape (2) comprend de l'eau désionisée ;

éventuellement, la réaction est effectuée à 40-60°C ;

éventuellement, la réaction est effectuée pendant 3-5 heures ;

éventuellement, la réaction est suivie de la réalisation d'une filtration par aspiration et d'un lavage, et d'un séchage du matériau précurseur obtenu ;

éventuellement, l'agent de lavage pour la filtration par aspiration et le lavage comprend de l'eau désionisée et/ou de l'éthanol ; et

éventuellement, la filtration par aspiration et le lavage sont effectués 2 à 4 fois.

[Revendication 5] Procédé de préparation selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, dans lequel le pH à l'étape (2) est de 4,5-5,5 ;

éventuellement, un procédé d'ajustement du pH comprend l'ajout d'acide sulfurique ou d'eau ammoniacale.

[Revendication 6] Procédé de préparation selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, dans lequel la source de lithium à l'étape (3) comprend du carbonate de lithium ;

éventuellement, la source de phosphore comprend le dihydrogéno-phosphate d'ammonium ;

éventuellement, le matériau précurseur, l'élément lithium dans la source de lithium et la source de phosphore ont un rapport molaire de 1:

(1,01-1,2): (0,8-1,2) ;

éventuellement, la source de carbone comprend du glucose ;

éventuellement, le broyage comprend un broyage humide à billes ; et

éventuellement, le solvant pour le broyage humide à billes comprend l'éthanol.

[Revendication 7] Procédé de préparation selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, dans lequel, à l'étape (3), le frittage est effectué à 500-700°C ; et

éventuellement, le frittage est effectué pendant 6-10 heures.

- [Revendication 8] Matériau de cathode ternaire modifié obtenu par le procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7.
- [Revendication 9] Feuille d'électrode de cathode, qui comprend le matériau de cathode ternaire modifié selon la revendication 8.
- [Revendication 10] Batterie au lithium-ion, qui comprend la feuille d'électrode de cathode selon la revendication 9.