

19 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
COURBEVOIE

11 N° de publication : 3 138 850
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)
21 N° d'enregistrement national : 23 06842

51 Int Cl⁸ : H 01 M 4/134 (2023.01), H 01 M 10/052

12 DEMANDE DE BREVET D'INVENTION A1

22 Date de dépôt : 29.06.23. 30 Priorité : 15.08.22 CN 202210975495.4.	71 Demandeur(s) : GUANGDONG BRUNP RECYCLING TECHNOLOGY CO., LTD. Société à responsabilité limitée — CN et HUNAN BRUNP RECYCLING TECHNOLOGY CO., LTD. Société à responsabilité limitée — CN.
43 Date de mise à la disposition du public de la demande : 16.02.24 Bulletin 24/07.	72 Inventeur(s) : YU Haijun, LI Changdong, XIE Yinghao et LI Aixia.
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.	73 Titulaire(s) : GUANGDONG BRUNP RECYCLING TECHNOLOGY CO., LTD. Société à responsabilité limitée, HUNAN BRUNP RECYCLING TECHNOLOGY CO., LTD. Société à responsabilité limitée.
60 Références à d'autres documents nationaux apparentés :	74 Mandataire(s) : WR Europe SNC.
○ Demande(s) d'extension :	

54 Matériau de cathode ainsi que son procédé de préparation et son application.

57 La présente invention concerne un matériau de cathode ainsi qu'un procédé de préparation et une application de celui-ci. Le procédé de préparation comprend les étapes suivantes : mélange d'un matériau de cathode à haute teneur en nickel devant être traité avec de l'hexafluoronickelate de potassium et mise en œuvre d'un traitement thermique sur le mélange obtenu sous atmosphère d'oxygène pour obtenir le matériau de cathode. Selon la présente invention, le matériau de cathode à haute teneur en nickel devant être traité est oxydé par utilisation d'hexafluoronickelate de potassium, de sorte que le nickel et le fluor sont dopés dans la couche superficielle du matériau de cathode, ce qui résout le problème selon lequel le nickel trivalent sur la surface du matériau de cathode se décompose pour générer du nickel bivalent au cours du frittage oxydatif, réduit la création de défauts lithium/nickel sans introduire de matériaux métalliques ayant une inertie électrochimique ou des impuretés qui sont difficiles à éliminer, ce qui va améliorer la capacité et la stabilité des cycles du matériau de cathode.
(A publier avec la Figure 1).

FR 3 138 850 - A1



Description

Titre de l'invention : Matériau de cathode ainsi que son procédé de préparation et son application

Domaine technique

[0001] La présente invention appartient au domaine technique des batteries lithium-ion et porte sur un matériau de cathode ainsi que sur un procédé de préparation et sur une application de ce dernier.

Arrière-plan

[0002] Les matériaux de batterie comprennent un matériau de cathode, un matériau d'anode, un séparateur, un électrolyte, etc. Le matériau de cathode est l'un des matériaux clés pour la fabrication de batteries lithium-ion et représente plus de 25 % du coût de la batterie. Les performances du matériau de cathode affectent directement différents indices de performance de la batterie. En conséquence, le matériau de cathode occupe une position centrale dans les batteries lithium-ion. À l'heure actuelle, les matériaux de cathode des batteries au lithium qui ont été commercialisés comprennent le cobaltate de lithium, le manganate de lithium, le lithium-oxyde de nickel, le lithium-phosphate de fer, un matériau ternaire et d'autres produits, dans lesquels le matériau ternaire intègre les avantages des trois matériaux, et donc présente un coût fortement réduit, de bonnes performances de cycle et des performances globales supérieures à celles de l'un quelconque des matériaux de cathode uniques décrits ci-dessus.

[0003] Le matériau de cathode d'une batterie lithium-ion ternaire à haute teneur en nickel devient un point critique de la recherche, en raison de sa grande capacité spécifique, de son faible coût, de sa bonne sécurité et d'autres avantages, et il est considéré comme un matériau de cathode prometteur dans les batteries d'alimentation lithium-ion. Cependant, la haute teneur en nickel soulève simultanément les problèmes d'instabilité de structure et de sérieux dégazage à haute température, en particulier une création de défauts lithium/nickel, l'ion nickel bivalent incorporé dans la couche de lithium est oxydé en l'ion nickel trivalent lors de l'extraction de l'ion lithium, ce qui provoque un effondrement de la structure locale, l'ion lithium est plus difficilement incorporé dans les sites effondrés, ce qui conduit à une perte de capacité. En conséquence, les recherches portant sur une oxydation préalable du précurseur de matériau de cathode ternaire dans le but de réduire la création de défauts lithium/nickel présentent une très grande importance pratique.

[0004] Dans le procédé de production de matériaux de cathode à haute teneur en nickel ($Ni > 0,6$), tels que le NCM et le NCA, un frittage à l'oxygène est requis pour amener le nickel bivalent dans ses précurseurs à s'oxyder en nickel trivalent. Avec

l'augmentation de la teneur en nickel, il est difficile d'oxyder le nickel bivalent en nickel trivalent par frittage oxydatif classique, ce qui est souvent résolu par un prolongement du temps de frittage oxydatif ou par une élévation de la température du frittage oxydatif dans la technologie existante. Cependant, l'effet n'est pas bon. Parce que le nickel trivalent se décompose facilement à haute température pour produire du nickel bivalent, et qu'un frittage à basse température à long terme conduit à une augmentation significative du coût.

- [0005] Dans la technologie existante, certaines personnes améliorent l'effet d'oxydation du nickel bivalent par une pré-oxydation du précurseur. Par exemple, dans CN108511746A, le précurseur à haute teneur en nickel est oxydé par l'intermédiaire du nitrate pour augmenter le nickel trivalent dans le matériau précurseur. Cependant, comme la température de surface du matériau de cathode est plus élevée que celle de la couche intérieure au cours du frittage oxydatif, le nickel bivalent est produit aisément par décomposition. En conséquence, il y a encore plus de nickel bivalent sur la surface du matériau de cathode obtenu par ce procédé de préparation, au point de risquer d'affecter sa capacité initiale et sa performance de cycle, avec entretemps introduction d'éléments N qui sont difficiles à éliminer.
- [0006] Dans un autre exemple, CN108461731A décrit un matériau de cathode d'une batterie au lithium ternaire à haute teneur en nickel et un procédé de préparation. Dans ce procédé, une nanopoudre d'oxydant et de la paraffine sont dispersées à grande vitesse, de sorte que la paraffine va uniformément envelopper la surface de la nanopoudre d'oxydant, pour former une nanopoudre d'oxydant à structure cœur-écorce ; puis la nanopoudre d'oxydant est mélangée à une source de nickel, une source de cobalt et une source de manganèse et mise à précipiter, le précipité est encore mélangé à une source de lithium, le mélange obtenu est fritté pour éliminer les matières organiques dans le but de préparer le matériau de cathode de la batterie au lithium ternaire à haute teneur en nickel. Dans cette demande de brevet, le précurseur est lui aussi pré-oxydé, ce qui soulève également le problème mentionné ci-dessus d'une décomposition aisée pour obtenir du nickel bivalent.
- [0007] En conséquence, la question de savoir comment réduire le problème de décomposition du nickel trivalent dans le procédé de frittage oxydatif de matériaux de cathode à haute teneur en nickel et améliorer leur capacité et leur performance de cycle, représente un problème technique qu'il s'agit de résoudre d'une manière urgente.

Résumé

- [0008] L'objectif de la présente invention est de fournir un matériau de cathode ainsi qu'un procédé de préparation et une utilisation de celui-ci. Selon la présente invention, le matériau de cathode à haute teneur en nickel devant être traité est oxydé par utilisation

d'hexafluoronickelate de potassium, de sorte que le nickel et le fluor sont dopés dans la couche superficielle du matériau de cathode, ce qui résout le problème selon lequel le nickel trivalent se trouvant sur la surface du matériau de cathode se décompose en produisant du nickel bivalent au cours du frittage oxydatif, réduit la création de défauts lithium/nickel sans introduire de matériaux métalliques présentant une inertie électrochimique ou des impuretés qui sont difficiles à éliminer, ce qui va améliorer la capacité et la stabilité des cycles du matériau de cathode.

- [0009] Pour atteindre l'objectif de la présente invention, la solution technique suivante est adoptée.
- [0010] Selon un premier aspect, la présente invention fournit un procédé de préparation d'un matériau de cathode, le procédé de préparation comprenant les étapes suivantes :
- [0011] mélange d'un matériau de cathode à haute teneur en nickel devant être traité avec de l'hexafluoronickelate de potassium, et mise en œuvre d'un traitement thermique sur le mélange obtenu, dans une atmosphère d'oxygène, pour obtenir le matériau de cathode.
- [0012] Le matériau de cathode à haute teneur en nickel devant être traité fourni par la présente invention est un matériau de cathode obtenu par un frittage oxydatif, qui peut être acheté directement ou est obtenu par mélange d'un précurseur avec une source de lithium, puis frittage du mélange obtenu. En outre, le matériau de cathode à haute teneur en nickel de la présente invention est un matériau de cathode dans lequel le rapport stœchiométrique du nickel est supérieur à 0,6.
- [0013] Dans la présente invention, le matériau de cathode à haute teneur en nickel devant être traité est oxydé à l'aide d'hexafluoronickelate de potassium, de sorte que le nickel et le fluor sont dopés dans la couche superficielle du matériau de cathode, ce qui résout le problème selon lequel le nickel trivalent se trouvant sur la surface du matériau de cathode se décompose en produisant du nickel bivalent au cours du frittage oxydatif, réduit la création de défauts lithium/nickel, sans introduire de matériaux métalliques ayant une inertie électrochimique et des impuretés qui sont difficiles à éliminer, ce qui va améliorer la capacité et la stabilité des cycles du matériau de cathode.
- [0014] Dans la présente invention, le matériau de cathode à haute teneur en nickel après frittage oxydatif est uniformément mélangé à de l'hexafluoronickelate de potassium, l'hexafluoronickelate de potassium oxyde le nickel bivalent se trouvant sur la surface du matériau de cathode en nickel trivalent, tout en obtenant du trifluorure de nickel et du fluorure de potassium du fait de la réduction faisant appel à l'hexafluoronickelate de potassium. Dans l'opération de frittage, le nickel trivalent, le fluor et le potassium sont dopés dans la surface du matériau de cathode, le nickel trivalent peut améliorer la capacité du matériau de cathode, le fluor peut remplacer le dopage des positions oxygène, ce qui va améliorer la stabilité du matériau de cathode, et le potassium se trouvant sur la surface peut être aisément éliminé par lavage.

- [0015] En conséquence, par le procédé de préparation fourni par la présente invention, le matériau de cathode est oxydé et dopé par introduction d'hexafluoronickelate de potassium, ce qui peut résoudre le problème selon lequel le nickel trivalent se trouvant sur la surface du matériau de cathode se décompose en produisant du nickel bivalent dans le procédé de frittage oxydatif sans frittage à basse température à long terme, ce qui réduit le coût, réduit la création de défauts lithium/nickel sans introduire de matériaux métalliques ayant une inertie électrochimique ou des impuretés qui sont difficiles à éliminer, ce qui va améliorer la capacité et la stabilité des cycles du matériau de cathode.
- [0016] Dans la présente invention, si d'autres types d'oxydants, tels que le permanganate de potassium et d'autres oxydants forts, sont sélectionnés, du dioxyde de manganèse peut se former sur la surface du matériau, bien qu'ils puissent amener le nickel bivalent se trouvant sur la surface du matériau de cathode à s'oxyder en nickel trivalent dans une certaine mesure, en affectant ainsi sérieusement la capacité par gramme et la conductivité du matériau de cathode.
- [0017] De préférence, la quantité ajoutée d'hexafluoronickelate de potassium est de 0,1 à 10 %, par exemple de 0,1 %, 1 %, 2 %, 3 %, 4 %, 5 %, 5,3 %, 5,5 %, 5,8 %, 6 %, 6,5 %, 7 %, 7,5 %, 8 %, 8,5 %, 9 %, 9,5 %, 9,8 % ou 10 %, de préférence de 5 à 10 %, en poids par rapport au matériau de cathode à haute teneur en nickel devant être traité.
- [0018] Si l'hexafluoronickelate de potassium fourni par la présente invention est ajouté en une quantité de 5 à 10 %, il peut jouer un rôle meilleur. Dans cette plage, le nickel bivalent est plus complètement oxydé, et entretemps la capacité du matériau n'est pas réduite du fait du dopage du nickel. Cependant, si la quantité ajoutée est trop grande, supérieure à 10 %, la teneur de la surface en nickel est trop élevée, et la teneur en cobalt est trop faible, ce qui va réduire la stabilité des cycles. Si la quantité ajoutée est trop faible, inférieure à 5 %, une partie du nickel divalent n'est pas encore complètement oxydée, bien que l'on puisse dans une certaine mesure atteindre l'effet de réduction du nickel divalent se trouvant sur la surface.
- [0019] De préférence, le traitement thermique est mis en œuvre à une température de 200 à 500 °C, par exemple 200 °C, 205 °C, 210 °C, 220 °C, 230 °C, 240 °C, 250 °C, 260 °C, 270 °C, 280 °C, 290 °C, 300 °C, 350 °C, 400 °C, 450 °C ou 500 °C, de préférence de 200~300 °C.
- [0020] Dans la présente invention, quand la température du traitement thermique est dans la plage de 200 à 300 °C, le nickel bivalent sur la surface du matériau de cathode peut être oxydé en nickel trivalent. Si la température est trop élevée, supérieure à 300 °C, d'une part une consommation inutile d'énergie augmente, et d'autre part, la décomposition du nickel trivalent peut être favorisée.
- [0021] De préférence, le traitement thermique dure pendant 1 à 10 heures, par exemple

1 heure, 1,5 heure, 2 heures, 2,5 heures, 3 heures, 4 heures, 5 heures, 6 heures, 7 heures, 8 heures, 9 heures ou 10 heures, de préférence de 1 à 3 heures.

- [0022] Conformément au procédé de préparation fourni par la présente invention, le procédé de traitement thermique ne dure pas trop longtemps, et l'addition d'hexafluoronickelate de potassium peut efficacement réduire la durée du traitement thermique. 1 à 3 heures de traitement thermique peuvent plus efficacement éviter que le nickel trivalent sur la surface se décompose, plus de 3 heures de traitement thermique peuvent provoquer une consommation complète de l'hexafluoronickelate de potassium, ce qui ne va pas oxyder le nickel bivalent généré par décomposition du nickel trivalent sur la surface.
- [0023] De préférence, un procédé de préparation du matériau de cathode à haute teneur en nickel devant être traité comprend :
- [0024] le mélange d'un précurseur de cathode à haute teneur en nickel avec une source de lithium et le frittage du mélange obtenu sous atmosphère d'oxygène pour obtenir le matériau de cathode devant être traité.
- [0025] De préférence, la formule chimique générale du précurseur de cathode à haute teneur en nickel est $\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{M}_{1-x-y}(\text{OH})_2$, $x > 0,6$, $y \geq 0$, M comprend Mn et/ou Al. Par exemple, x peut valoir 0,63, 0,65, 0,7, 0,75, 0,8, 0,85, 0,9, 0,93 ou 0,95, et y peut valoir 0,05, 0,1, 0,13, 0,15, 0,2, 0,25, 0,3 ou 0,33, etc.
- [0026] De préférence, dans la formule chimique générale $\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{M}_{1-x-y}(\text{OH})_2$ du précurseur de cathode à haute teneur en nickel, $x > 0,9$, par exemple 0,91, 0,92, 0,93, 0,94 ou 0,95.
- [0027] De préférence, la source de lithium comprend de l'hydroxyde de lithium.
- [0028] Dans l'invention, l'hydroxyde de lithium est choisi comme source de lithium, de sorte que la réaction peut être mise en œuvre plus profondément. Si l'on choisit d'autres sources de lithium, tels que le carbonate de lithium, une décomposition incomplète risque de se produire.
- [0029] De préférence, le frittage est mis en œuvre à une température de 750 à 800 °C, par exemple 750 °C, 760 °C, 770 °C, 780 °C, 790 °C ou 800 °C.
- [0030] De préférence, le frittage dure pendant un temps de 8 à 20 heures, par exemple 8 heures, 9 heures, 10 heures, 11 heures, 12 heures, 13 heures, 14 heures, 15 heures, 16 heures, 17 heures, 18 heures, 19 heures ou 20 heures, de préférence de 8 à 12 heures.
- [0031] Quand le matériau de cathode à haute teneur en nickel devant être traité est préparé dans la présente invention, le procédé subséquent de traitement thermique par oxydation peut être mis en œuvre. Et quand on utilise comme oxydant de l'hexafluoronickelate de potassium, le temps d'oxydation du frittage peut être raccourci, ce qui va réduire le coût du frittage.

- [0032] De préférence, la substance, après traitement thermique, est successivement lavée et séchée.
- [0033] En tant que solution technique préférée, le procédé de préparation comprend les étapes suivantes :
- [0034] (1) mélange du précurseur de cathode avec de l'hydroxyde de lithium et frittage du mélange obtenu à la température de frittage de 750 à 800 °C pendant 8 à 12 heures sous atmosphère d'oxygène pour obtenir le matériau de cathode devant être modifié ;
- [0035] (2) mélange du matériau de cathode devant être modifié obtenu dans l'étape (1) avec de l'hexafluoronickelate de potassium, la quantité ajoutée d'hexafluoronickelate de potassium étant de 5 à 10 % par rapport au poids du matériau de cathode devant être modifié, et mise en œuvre d'un traitement thermique sur le mélange obtenu pendant 1 à 3 heures à la température de 200~300 °C sous atmosphère d'oxygène, lavage et séchage pour obtenir le matériau de cathode ;
- [0036] la formule chimique générale du précurseur de cathode étant $\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{M}_{1-x-y}(\text{OH})_2$, $x > 0,9$, $y \geq 0$ et M comprend Mn et/ou Al.
- [0037] Selon un second aspect, la présente invention fournit un matériau de cathode qui est préparé par le procédé de préparation du matériau de cathode décrit dans le premier aspect ; la couche superficielle du matériau de cathode est dopée par du fluor et du nickel.
- [0038] Dans le matériau de cathode fourni par la présente invention, le fluor et le nickel peuvent pénétrer dans la couche superficielle du matériau de cathode pendant le traitement thermique.
- [0039] Selon un troisième aspect, la présente invention fournit également une batterie lithium-ion qui comprend le matériau de cathode décrit dans le deuxième aspect.
- [0040] Par comparaison avec la technologie existante, la présente invention a les effets avantageux suivants :
- [0041] Dans le procédé de préparation fourni par la présente invention, le matériau de cathode est oxydé et dopé par introduction d'hexafluoronickelate de potassium, ce qui peut résoudre le problème selon lequel le nickel trivalent sur la surface du matériau de cathode se décompose pour générer du nickel bivalent dans le procédé de frittage oxydatif sans frittage à basse température à long terme. Ainsi, le coût est réduit, et la création de défauts lithium/nickel est réduite, sans introduire de matériaux métalliques ayant une inertie électrochimique ou des impuretés qui sont difficiles à éliminer. La couche superficielle du matériau de cathode à haute teneur en nickel est dopée par du fluor et du nickel, ce qui améliore la capacité et la stabilité des cycles du matériau de cathode et permet une augmentation globale des performances électrochimiques du matériau de cathode. La batterie fournie par la présente invention a une capacité de décharge supérieure à 206,9 mAh/g à 0,1C, et a un taux de rétention de la capacité su-

périeure à 85,3 % après 100 cycles.

Brève description des figures

[0042] La [Fig.1] est un graphique obtenu au microscope électronique à balayage (MEB) d'un matériau de cathode à haute teneur en nickel fourni dans le mode de réalisation 1.

Description détaillée

[0043] La solution technique de la présente invention va être décrite plus en détail dans les modes de réalisation spécifiques ci-après. L'homme du métier devrait comprendre que les modes de réalisation ont pour seul but d'aider à comprendre la présente invention et ne doivent pas être considérés comme des limitations spécifiques à la présente invention.

Mode de réalisation 1

[0044] Ce mode de réalisation a fourni un matériau de cathode à haute teneur en nickel, et la couche superficielle du matériau de cathode à haute teneur en nickel a été dopée au fluor et au nickel.

[0045] Le procédé de préparation du matériau de cathode à haute teneur en nickel a été le suivant :

[0046] (1) on a mélangé du $\text{Ni}_{0,9}\text{Co}_{0,05}\text{Mn}_{0,05}(\text{OH})_2$ avec du LiOH (le rapport en moles du Li au Ni était de 1:0,9) pendant 5 heures dans un broyeur à billes efficace pour obtenir un mélange uniformément mélangé ; puis le matériau mélangé a été placé dans un four atmosphérique dans lequel on avait introduit 3 l/min d'oxygène, la température du four a atteint 800 °C pour une vitesse de montée en température de 5 °C/min, puis le matériau mélangé obtenu a été fritté pendant 8 heures à température constante puis refroidi à la température ambiante après calcination, et les grosses particules ont été éliminées sur un tamis de 300 mesh, de façon à obtenir le matériau de cathode à haute teneur en nickel devant être traité $\text{LiNi}_{0,9}\text{Co}_{0,05}\text{Mn}_{0,05}\text{O}_2$;

[0047] (2) le matériau de cathode ci-dessus à haute teneur en nickel devant être traité a été mélangé à de l'hexafluoronickelate de potassium (rapport en masse 100:5) dans un mélangeur efficace pendant 20 minutes pour obtenir un matériau uniformément mélangé, puis le matériau mélangé ci-dessus a été placé dans un four atmosphérique dans lequel on a introduit 3 l/min d'oxygène, et le matériau mélangé ci-dessus a été soumis à un traitement thermique pendant 1 heure à la température de 300 °C, puis lavé et séché pour obtenir le matériau de cathode à haute teneur en nickel.

[0048] La [Fig.1] est un diagramme MEB d'un matériau de cathode à haute teneur en nickel fourni dans le mode de réalisation 1. On peut voir sur la [Fig.1] que le matériau de cathode à haute teneur en nickel du mode de réalisation 1 a une structure polycristalline, avec une couche de revêtement sur sa surface, des traces évidentes de réaction et des particules complètes.

Mode de réalisation 2

- [0049] Ce mode de réalisation fournit un matériau de cathode à haute teneur en nickel, et la couche superficielle du matériau de cathode à haute teneur en nickel a été dopée au fluor et au nickel.
- [0050] Le procédé de préparation du matériau de cathode à haute teneur en nickel a été le suivant :
- [0051] (1) on a mélangé du $\text{Ni}_{0,9}\text{Co}_{0,05}\text{Mn}_{0,05}(\text{OH})_2$ avec du LiOH (rapport en moles du Li au Ni 1:0,9) pendant 5 heures dans un broyeur à billes efficace pour obtenir un matériau uniformément mélangé ; puis on a placé le matériau mélangé dans un four atmosphérique dans lequel on a introduit 3 l/min d'oxygène, la température dans le four a atteint 780 °C pour une vitesse de montée en température de 5 °C/min, puis le matériau mélangé ci-dessus a été fritté pendant 10 heures à température constante puis refroidi à la température ambiante après calcination, et les grosses particules ont été éliminées sur un tamis de 300 mesh pour obtenir le matériau de cathode à haute teneur en nickel devant être traité $\text{LiNi}_{0,9}\text{Co}_{0,05}\text{Mn}_{0,05}\text{O}_2$;
- [0052] (2) le matériau de cathode ci-dessus à haute teneur en nickel devant être traité a été mélangé à de l'hexafluoronickelate de potassium (rapport en masse 100:8) dans un mélangeur efficace pendant 20 minutes pour obtenir un matériau uniformément mélangé, puis le matériau mélangé ci-dessus a été placé dans un four atmosphérique dans lequel on a introduit 3 l/min d'oxygène, et le matériau mélangé ci-dessus a été soumis à un traitement thermique pendant 2 heures à la température de 250 °C, puis lavé et séché pour obtenir le matériau de cathode à haute teneur en nickel.

Mode de réalisation 3

- [0053] Ce mode de réalisation a fourni un matériau de cathode à haute teneur en nickel, et la couche superficielle du matériau de cathode à haute teneur en nickel a été dopée au fluor et au nickel.
- [0054] Le procédé de préparation du matériau de cathode à haute teneur en nickel a été le suivant :
- [0055] (1) on a mélangé du $\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,1}\text{Mn}_{0,1}(\text{OH})_2$ avec du LiOH (rapport en moles du Li au Ni 1:0,8) pendant 5 heures dans un broyeur à billes efficace pour obtenir un matériau uniformément mélangé ; puis on a placé le matériau mélangé dans un four atmosphérique dans lequel on a introduit 3 l/min d'oxygène, la température dans le four a atteint 780 °C pour une vitesse de montée en température de 5 °C/min, puis le matériau mélangé ci-dessus a été fritté pendant 10 heures à une température constante puis refroidi à la température ambiante après calcination, et les grosses particules ont été éliminées sur un tamis de 300 mesh de façon à obtenir le matériau de cathode à haute teneur en nickel devant être traité $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,1}\text{Mn}_{0,1}\text{O}_2$;

- [0056] (2) le matériau de cathode ci-dessus à haute teneur en nickel devant être traité a été mélangé avec de l'hexafluoronickelate de potassium (rapport en masse 100:10) dans un mélangeur efficace pendant 20 minutes pour obtenir un matériau uniformément mélangé, puis le matériau mélangé ci-dessus a été placé dans un four atmosphérique dans lequel on a introduit 3 l/min d'oxygène, et le matériau mélangé ci-dessus a été soumis à un traitement thermique pendant 3 heures à la température de 200 °C, puis lavé et séché pour obtenir le matériau de cathode à haute teneur en nickel.

Mode de réalisation 4

- [0057] Ce mode de réalisation différait du mode de réalisation 1 par le fait que le rapport en masse du matériau de cathode à haute teneur en nickel devant être traité de l'étape (2) de ce mode de réalisation à l'hexafluoronickelate de potassium était de 100:3.
- [0058] Les autres procédés de préparation et paramètres étaient compatibles avec ceux du mode de réalisation 1.

Mode de réalisation 5

- [0059] Ce mode de réalisation différait du mode de réalisation 1 par le fait que le rapport en masse du matériau de cathode à haute teneur en nickel devant être traité de l'étape (2) de ce mode de réalisation à l'hexafluoronickelate de potassium était de 100:10.
- [0060] Les autres procédés de préparation et paramètres étaient compatibles avec ceux du mode de réalisation 1.

Mode de réalisation 6

- [0061] Ce mode de réalisation différait du mode de réalisation 1 par le fait que le rapport en masse du matériau de cathode à haute teneur en nickel devant être traité de l'étape (2) de ce mode de réalisation à l'hexafluoronickelate de potassium était de 100:15.
- [0062] Les autres procédés de préparation et paramètres étaient compatibles avec ceux du mode de réalisation 1.

Mode de réalisation 7

- [0063] Ce mode de réalisation différait du mode de réalisation 1 par le fait que la durée du traitement thermique de l'étape (2) de ce mode de réalisation était de 5 heures.
- [0064] Les autres procédés de préparation et paramètres étaient compatibles avec ceux du mode de réalisation 1.

Mode de réalisation 8

- [0065] Ce mode de réalisation différait du mode de réalisation 1 par le fait que la température du traitement thermique de l'étape (2) de ce mode de réalisation était de 500 °C.
- [0066] Les autres procédés de préparation et paramètres étaient compatibles avec ceux du mode de réalisation 1.

Exemple comparatif 1

[0067] Cet exemple comparatif différait du mode de réalisation 1 par le fait que l'hexafluoronickelate de potassium n'a pas été ajouté dans l'étape (2) de cet exemple comparatif.

[0068] Les autres procédés de préparation et paramètres étaient compatibles avec ceux du mode de réalisation 1.

Exemple comparatif 2

[0069] Cet exemple comparatif différait du mode de réalisation 1 par le fait que l'on utilisait du permanganate de potassium pour l'oxydation dans cet exemple comparatif, et le procédé de préparation a été le suivant :

[0070] on a oxydé du $\text{Ni}_{0,9}\text{Co}_{0,05}\text{Mn}_{0,05}(\text{OH})_2$ par utilisation de permanganate de potassium (rapport en masse 5:100), puis on l'a mélangé à du LiOH (rapport en moles du Li au Ni 1:0,9) pendant 5 heures dans un broyeur à billes efficace pour obtenir un matériau uniformément mélangé ; le matériau mélangé a été placé dans un four atmosphérique dans lequel on a introduit 3 l/min d'oxygène, la température dans le four a atteint 800 °C pour une vitesse de montée en température de 5 °C/min, puis le matériau mélangé ci-dessus a été fritté pendant 8 heures à température constante puis refroidi à la température ambiante après calcination, et les grosses particules ont été éliminées sur un tamis de 300 mesh, de façon à obtenir le matériau de cathode à haute teneur en nickel $\text{LiNi}_{0,9}\text{Co}_{0,05}\text{Mn}_{0,05}\text{O}_2$.

Exemple comparatif 3

[0071] Cet exemple comparatif différait du mode de réalisation 3 par le fait que l'hexafluoronickelate de potassium n'a pas été ajouté dans l'étape (2) de cet exemple comparatif.

[0072] Les autres procédés de préparation et paramètres étaient compatibles avec ceux du mode de réalisation 3.

[0073] Les matériaux de cathode à haute teneur en nickel fournis dans les modes de réalisation 1 à 8 et les exemples comparatifs 1 à 3 ont été utilisés pour fabriquer des piles de type bouton pour un essai de performances électrochimiques de batteries lithium-ion. L'essai comprenait spécifiquement les étapes suivantes : une matière active de cathode a été uniformément mélangée à du noir d'acétylène et à du poly(fluorure de vinyle) (PVDF), avec de la N-méthylpyrrolidone comme solvant selon une proportion en masse de 9,2:0,5:0,3, et le mélange obtenu a été appliqué sur une feuille d'aluminium, soumis à un séchage forcé à l'air pendant 8 heures à 80 °C puis séché pendant 12 heures sous vide à 120 °C. On a monté une batterie dans une boîte à gants avec protection par argon, une cathode était une feuille de lithium métallique, un séparateur était un film de polypropylène, et l'électrolyte était 1 M LiPF_6 -EC/DMC (1:1, v/v), la coque de la pile bouton 2032 a été montée dans une pile de type bouton

dans la boîte à gants sous protection par argon, puis on a mené l'essai de performances électrochimiques sous 3,0-4,5 V à 25 °C. Les résultats sont présentés dans le [Tableau 1] ci-dessous.

[Tableaux1]

	Capacité de décharge 0,1C, mAh/g	Capacité spécifique de décharge après 100 cycles, mAh/g	Taux de rétention de la capacité après 100 cycles (%)
Mode de réalisation 1	225,2	199,3	88,5
Mode de réalisation 4	221,9	194,7	87,7
Mode de réalisation 5	227,6	194,1	85,3
Mode de réalisation 6	229,1	191,9	83,8
Mode de réalisation 7	220,7	194,9	88,3
Mode de réalisation 8	210,9	182,2	86,4
Exemple comparatif 1	193,5	154,6	79,9
Exemple comparatif 2	180,4	161,2	89,4
Mode de réalisation 2	223,8	197,4	88,2
Mode de réalisation 3	206,9	187,4	90,6
Exemple comparatif 3	184,7	147,2	79,7

- [0074] Il ressort des résultats des données du mode de réalisation 1 et des modes de réalisation 4 à 6 que le rapport en masse de l'hexafluoronickelate de potassium était inférieur à 5 %, ce qui n'était pas favorable pour ce qui est d'améliorer la capacité par gramme et d'améliorer la stabilité des cycles. S'il est supérieur à 10 %, la teneur en nickel sur la surface va être trop élevée, ce qui va réduire la stabilité des cycles.
- [0075] Il ressort des résultats des données du mode de réalisation 1 et du mode de réalisation 7 que, après l'addition de l'hexafluoronickelate de potassium, la durée du traitement thermique était trop longue, ce qui d'une part exige la consommation d'une plus grande quantité d'énergie pour provoquer la décomposition du nickel trivalent sur la surface, et d'autre part réduit la capacité par gramme.
- [0076] Il ressort des résultats des données du mode de réalisation 1 et du mode de réalisation 8 que, après addition de l'hexafluoronickelate de potassium, la température du traitement thermique était trop élevée, ce qui conduit à la décomposition du nickel trivalent sur la surface, réduit la capacité par gramme tout en améliorant la création de défauts lithium/nickel et réduit la stabilité des cycles.

- [0077] Il ressort des résultats des données du mode de réalisation 1 et du mode de réalisation comparatif 1, du mode de réalisation 3 et de l'exemple comparatif 3, que la teneur en nickel bivalent sur la surface du matériau de cathode ne peut être réduite sans ajouter d'hexafluoronickelate de potassium pour oxydation, ce qui conduit à une sérieuse création de défauts lithium/nickel, avec pour conséquence une réduction significative de la stabilité des cycles et de la capacité par gramme.
- [0078] Il ressort des résultats des données du mode de réalisation 1 et de l'exemple comparatif 2 que, bien qu'il soit possible d'améliorer dans une certaine mesure la stabilité des cycles du matériau de cathode grâce au choix d'autres types d'oxydants, il est difficile d'atteindre une double amélioration, celle de la capacité et celle du cycle, c'est-à-dire que l'amélioration des performances électrochimiques, selon un aspect, se fait aux dépens d'autres performances.
- [0079] Pour récapituler, grâce au procédé de préparation fourni par la présente invention, le matériau de cathode est oxydé et dopé par introduction d'hexafluoronickelate de potassium, ce qui peut résoudre le problème selon lequel le nickel trivalent sur la surface du matériau de cathode se décompose pour générer du nickel bivalent dans le procédé de frittage oxydatif sans frittage à basse température à long terme. En conséquence, le coût est réduit, et la création de défauts lithium/nickel est réduite, sans introduire de matériaux métalliques ayant une inertie électrochimique et des impuretés qui sont difficiles à éliminer. La couche superficielle du matériau de cathode à haute teneur en nickel est dopée au fluor et au nickel, ce qui améliore la capacité et la stabilité des cycles du matériau de cathode et favorise complètement les performances électrochimiques du matériau de cathode. La batterie fournie par la présente invention a une capacité de décharge supérieure à 206,9 mAh/g à 0,1C et a un taux de rétention de la capacité supérieur à 85,3 % après 100 cycles.
- [0080] Le déposant déclare que les descriptions ci-dessus ne sont que des modes de réalisation spécifiques de la présente invention, mais que l'étendue de protection de la présente invention n'y est pas limitée. L'homme du métier devrait comprendre que tous changements ou remplacements pouvant être aisément envisagés par l'homme du métier dans le cadre de l'étendue technique exposée par la présente invention entrent dans le cadre de la protection et de l'exposé de la présente invention.

Revendications

- [Revendication 1] Procédé de préparation d'un matériau de cathode, caractérisé en ce que le procédé de préparation comprend les étapes suivantes : mélange d'un matériau de cathode à haute teneur en nickel devant être traité avec de l'hexafluoronickelate de potassium et mise en œuvre d'un traitement thermique sur le mélange obtenu sous atmosphère d'oxygène pour obtenir le matériau de cathode.
- [Revendication 2] Procédé de préparation du matériau de cathode selon la revendication 1, caractérisé en ce que la quantité ajoutée d'hexafluoronickelate de potassium est de 0,1 à 10 %, de préférence de 5 à 10 %, par rapport au poids du matériau de cathode à haute teneur en nickel devant être traité.
- [Revendication 3] Procédé de préparation du matériau de cathode selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que le traitement thermique est mis en œuvre à une température de 200 à 500 °C, de préférence de 200 à 300 °C ; de préférence, le traitement thermique durant pendant un temps de 1 à 10 heures, de préférence de 1 à 3 heures.
- [Revendication 4] Procédé de préparation du matériau de cathode selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce qu'un procédé de préparation du matériau de cathode à haute teneur en nickel devant être traité comprend : le mélange d'un précurseur de cathode à haute teneur en nickel avec une source de lithium et le frittage du mélange obtenu sous atmosphère d'oxygène pour obtenir le matériau de cathode devant être traité ; de préférence, la formule chimique générale du précurseur de cathode à haute teneur en nickel étant $\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{M}_{1-x-y}(\text{OH})_2$, $x > 0,6$, $y \geq 0$, et M comprend Mn et/ou Al.
- [Revendication 5] Procédé de préparation du matériau de cathode selon la revendication 4, caractérisé en ce que, dans la formule chimique générale $\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{M}_{1-x-y}(\text{OH})_2$ du précurseur de cathode à haute teneur en nickel, $x > 0,9$.
- [Revendication 6] Procédé de préparation du matériau de cathode selon la revendication 4 ou 5, caractérisé en ce que la source de lithium comprend de l'hydroxyde de lithium.
- [Revendication 7] Procédé de préparation du matériau de cathode selon l'une quelconque des revendications 4 à 6,

caractérisé en ce que le frittage est mis en œuvre à une température de 750 à 800 °C ;

de préférence, le frittage dure pendant un temps de 8 à 20 heures, de préférence de 8 à 12 heures ;

de préférence, la substance soumise au traitement thermique est successivement lavée et séchée.

[Revendication 8]

Procédé de préparation du matériau de cathode selon l'une quelconque des revendications 1 à 7,

caractérisé en ce que le procédé de préparation comprend les étapes suivantes :

(1) mélange d'un précurseur de cathode avec de l'hydroxyde de lithium, puis frittage du mélange obtenu pendant 8 à 12 heures à une température de frittage de 750 à 800 °C, sous atmosphère d'oxygène pour obtenir un matériau de cathode devant être modifié ;

(2) mélange du matériau de cathode devant être modifié obtenu dans l'étape (1) avec de l'hexafluoronickelate de potassium, la quantité ajoutée d'hexafluoronickelate de potassium étant de 5 à 10 % par rapport au poids du matériau de cathode devant être modifié, mise en œuvre d'un traitement thermique pendant 1 à 3 heures à la température de 200 à 300 °C sous atmosphère d'oxygène, lavage et séchage pour obtenir le matériau de cathode ;

la formule chimique générale du précurseur de cathode étant $\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{M}_{1-x-y}(\text{OH})_2$, $x > 0,9$, $y \geq 0$, et M comprend Mn et/ou Al.

[Revendication 9]

Matériau de cathode,

caractérisé en ce que le matériau de cathode est préparé par le procédé de préparation du matériau de cathode selon l'une quelconque des revendications 1 à 8 ; la couche superficielle du matériau de cathode étant dopée au fluor et au nickel.

[Revendication 10]

Batterie lithium-ion,

caractérisée en ce que la batterie lithium-ion comprend le matériau de cathode selon la revendication 9.

[Fig. 1]

