

12 DEMANDE DE BREVET D'INVENTION A1

22 Date de dépôt : 01.08.23.

30 Priorité : 04.08.22 CN 202210931373.5.

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

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

60 Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

○ Demande(s) d'extension :

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

72 Inventeur(s) : PENG Zhuo, LI Changdong, RUAN
Dingshan, DU Rui et SUN Jinming.

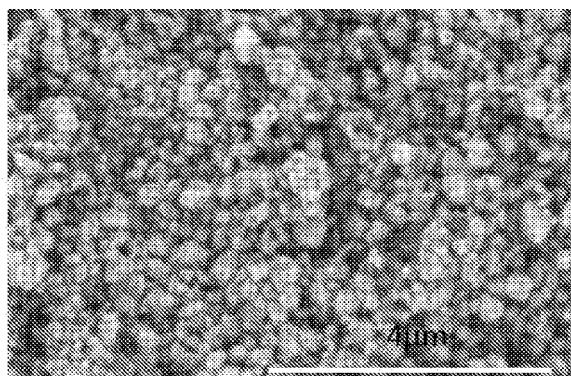
73 Titulaire(s) : Guangdong Brunp Recycling Technology
Co., Ltd. Société de droit chinois, HUNAN BRUNP
RECYCLING TECHNOLOGY CO., LTD. Société de
droit chinois.

74 Mandataire(s) : CASALONGA.

54 PROCÉDÉ DE PRÉPARATION ET UTILISATION D'UN MATÉRIAU DE CATHODE.

57 La présente invention divulgue un procédé de prépa-
ration et l'utilisation d'un matériau de cathode. Le procédé
de préparation comprend les étapes suivantes :
S1. mélanger et disperser une source de manganèse, une
source de fer, une source de lithium et une source de phos-
phore, soumettre le mélange résultant à un concassage et
à un séchage ; S2. soumettre la poudre obtenue après le
séchage dans l'étape S1 à un traitement thermique dans un
environnement de plasma micro-onde pour obtenir une
poudre de phosphate de lithium-manganèse-fer ; et
S3. soumettre la poudre obtenue dans l'étape S2 à un revê-
tement de carbone par dépôt chimique en phase vapeur par
plasma micro-onde et un concassage.

Figure pour l'abrégé : figure 2.



Description

Titre de l'invention : PROCÉDÉ DE PRÉPARATION ET UTILISATION D'UN MATÉRIAU DE CATHODE

- [0001] La présente divulgation appartient au domaine technique des nouveaux matériaux énergétiques et concerne, plus précisément, un procédé de préparation et l'utilisation d'un matériau de cathode.
- [0002] En raison d'une tension de fonctionnement élevée et d'excellentes performances de cyclage, les batteries lithium-ion (« *lithium-ion batteries* » en anglais, ou LIB) sont largement utilisées dans les véhicules à énergies nouvelles, les dispositifs mobiles, les centrales électriques de stockage d'énergie, et d'autres domaines. Avec le développement continu des technologies, de plus grandes exigences ont été mises en avant pour les LIB, et la conception et le développement de matériaux d'électrode à haute capacité, à haute puissance, à haute densité d'énergie et à stabilité importante au cyclage sont devenus des points cruciaux de recherche dans le domaine des nouvelles énergies.
- [0003] Le phosphate de lithium-fer (lithium-fer-phosphate ou LFP) de type olivine est principalement utilisé dans les LIB, les batteries pour véhicules électriques/hybrides ou les centrales électriques de stockage d'énergie, mais une plate-forme de tension de charge/décharge basse (3,4 V) du LFP de type olivine donne une faible densité d'énergie, ce qui limite le développement du LFP de type olivine dans le domaine du stockage de l'énergie. Les matériaux de cathode de type phosphate de lithium-manganèse-fer (lithium-manganèse-fer-phosphate ou LMFP) présentent une tension de décharge plus élevée (deux plates-formes : 3,4 V et 4,1 V) que les matériaux de cathode LFP, et une densité d'énergie de LMFP est supérieure de 20 % à une densité d'énergie de LFP. Le LMFP possède une structure cristalline très similaire à celle du LFP, c'est-à-dire une structure d'olivine, et une capacité spécifique théorique du LMFP est de 170 mAh.g⁻¹. Les performances électrochimiques du LMFP sont limitées par le transport des électrons et la diffusion des ions. Une forte liaison covalente P-O dans PO₄³⁻ stabilise les atomes d'oxygène, ce qui garantit que Li⁺ peut être intercalé/désintercalé dans une structure cristalline stable. Ainsi, la structure LMFP de type olivine présente une sécurité et une stabilité au cyclage importantes. Cependant, le LMFP est un composé semi-conducteur à conductivité électronique extrêmement basse. Comme les octaèdres M-O (M = Fe ou Mn) sont séparés par des tétraèdres P-O, il n'y a pas de réseau M-O continu dans une structure cristalline de LMFP. De plus, la forte liaison covalente P-O empêche également le Li⁺ de traverser le tétraèdre PO₄³⁻, et donc le transport de Li⁺ ne peut être qu'une diffusion unidimensionnelle le long de l'axe b, ce qui réduit la vitesse

de diffusion du Li^+ et aboutit à une conductivité électrique médiocre.

- [0004] Par conséquent, cela constitue actuellement une priorité absolue de trouver comment améliorer la vitesse de diffusion et la conductivité électronique du Li^+ dans le LMFP.
- [0005] La présente divulgation vise à résoudre au moins un des problèmes techniques existant dans l'art antérieur décrits ci-dessus. Compte tenu de cela, la présente divulgation fournit un procédé de préparation d'un matériau de cathode, lequel peut donner un matériau de cathode LMFP dans lequel la vitesse de diffusion et la conductivité électronique du Li^+ sont améliorées.
- [0006] La présente divulgation fournit également l'utilisation d'un matériau de cathode préparé par le procédé de préparation du matériau de cathode dans la préparation d'une batterie secondaire.
- [0007] Selon un premier mode de réalisation de la présente divulgation, un procédé de préparation d'un matériau de cathode est fourni, comprenant les étapes suivantes :
- [0008] étape S1 : mélanger et disperser une source de manganèse, une source de fer, une source de lithium et une source de phosphore, soumettre le mélange résultant à un concassage (« *crushing* » en anglais) et à un séchage ;
- [0009] étape S2 : soumettre la poudre obtenue après le séchage dans l'étape S1 à un traitement thermique dans un environnement de plasma micro-onde pour obtenir une poudre de phosphate de lithium-manganèse-fer (LMFP) ; et
- [0010] étape S3 : soumettre la poudre obtenue dans l'étape S2 à un revêtement de carbone par dépôt chimique en phase vapeur par plasma micro-onde (« *microwave plasma chemical vapor deposition* » en anglais ou MPCVD), et concasser.
- [0011] En d'autres termes, lors de cette étape S3, du carbone est déposé sur la poudre obtenue dans l'étape S2, i.e. à l'issue de l'étape S2, par dépôt chimique en phase vapeur par plasma micro-onde, de telle sorte que la poudre est revêtue d'un revêtement de carbone.
- [0012] Le procédé de préparation du matériau de cathode selon un mode de réalisation de la présente divulgation présente au moins les effets bénéfiques suivants :
- [0013] 1. Une couche de carbone déposée par MPCVD dans l'étape S3 peut protéger une feuille d'électrode positive revêtue de carbone contre la corrosion par un électrolyte, et un degré élevé de graphitisation résultant du matériau de cathode améliore la conductivité électronique, puis favorise les performances électrochimiques du matériau de cathode.
- [0014] 2. Le procédé MPCVD permet de synthétiser un matériau LMFP revêtu de carbone ayant une taille de particule contrôlée. Par rapport au frittage (« *sintering* » en anglais) classique sous atmosphère d'azote, le procédé MPCVD évite la croissance et l'agglomération des particules dans le matériau lors du frittage à haute température, et améliore ainsi la capacité spécifique et la stabilité au cyclage du matériau.

- [0015] 3. Le revêtement d'une surface d'un matériau LMFP avec une couche de carbone est un moyen efficace pour améliorer les performances électrochimiques du matériau d'électrode. La couche de carbone existe parmi les particules, ce qui peut améliorer la conductivité électrique du matériau et affaiblir la polarisation. La couche de carbone peut également fournir de nombreux tunnels rapides de transport d'électrons, et le revêtement de carbone peut inhiber la croissance des grains et favorise le raccourcissement d'une distance de déplacement des ions de lithium, en améliorant ainsi les performances de vitesse du matériau LMFP actif.
- [0016] Selon certains modes de réalisation de la présente divulgation, la source de manganèse comprend au moins une source sélectionnée dans le groupe consistant en l'oxalate de manganèse, le monoxyde de manganèse, le tétraoxyde de trimanganèse, le trioxyde de manganèse, le phosphate manganoux (« *manganous phosphate* » en anglais) et l'hydrogénophosphate de manganèse.
- [0017] Selon certains modes de réalisation de la présente divulgation, la source de fer est au moins une source sélectionnée dans le groupe consistant en le phosphate de fer, l'oxyde de fer, l'oxalate ferreux et une poudre de fer.
- [0018] Selon certains modes de réalisation de la présente divulgation, la source de phosphore est au moins une source sélectionnée dans le groupe consistant en le phosphate de monoammonium (« *monoammonium phosphate* » en anglais ou MAP), le phosphate de diammonium (« *diammonium phosphate* » en anglais ou DAP), le dihydrogénophosphate de lithium, le phosphate de lithium et l'acide phosphorique.
- [0019] Selon certains modes de réalisation de la présente divulgation, la source de lithium est au moins une source sélectionnée dans le groupe consistant en le phosphate de lithium, le dihydrogénophosphate de lithium, le carbonate de lithium et l'hydroxyde de lithium.
- [0020] Selon certains modes de réalisation de la présente divulgation, avant la dispersion, l'étape S1 comprend en outre : l'ajout d'un dopant.
- [0021] Selon certains modes de réalisation de la présente divulgation, le dopant comprend au moins un élément sélectionné dans le groupe consistant en un dopant Zn, un dopant Mg, un dopant Ti, un dopant Al, un dopant Cr, un dopant Zr, un dopant Ni et un dopant Co.
- [0022] Un trajet de transport des ions de lithium s'étend le long du plan cristallin [010]. Le dopage des ions métalliques diminue une longueur de liaison dans un octaèdre MO_6 ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}$ ou Mg) de la structure d'olivine et augmente une longueur de la liaison Li-O dans l'octaèdre LiO_6 , de sorte qu'un canal de diffusion d'ions de lithium est agrandi, ce qui facilite la migration et est propice à l'amélioration des performances électrochimiques. Par conséquent, la distorsion du réseau provoquée par le dopage des éléments métalliques ci-dessus peut réduire l'énergie de surface du matériau cristallin

de cathode et inhiber la croissance du cristal, de sorte qu'un LMFP à l'échelle nanométrique peut être synthétisé.

- [0023] Le dopage des éléments métalliques peut améliorer la vitesse de diffusion des ions de lithium dans le matériau LMFP et agrandir un canal de diffusion des ions de lithium, ce qui facilite la migration et améliore ainsi les performances électrochimiques du matériau. Il n'existe pas de défaut de compensation de charge entre différents éléments métalliques d'une même valence (tels que Mg^{2+} et Ni^{2+} à l'état M^{2+}) et, en raison du mécanisme de compensation de charge, le dopage homovalent peut aboutir à des lacunes et la substitution homovalente nécessite l'énergie la plus basse. De plus, plus la différence de charge entre un dopant et un ion hôte est importante, plus l'énergie de dopage du dopant est élevée, ce qui rend difficile un dopage hétérovalent.
- [0024] Selon certains modes de réalisation de la divulgation, dans l'étape S1, la granulométrie D_{50} du matériau obtenu après le concassage va de 0,3 μm à 1,0 μm .
- [0025] Un matériau LMFP ayant la taille de particule ci-dessus permet la désintercalation réversible d'une grande quantité de Li^+ sans provoquer de changement de structure. Si la taille de particule du matériau est trop grande, un trajet de diffusion de Li^+ est augmenté et une vitesse de migration du Li^+ est diminuée, ce qui détériore les performances de vitesse du matériau. Si la taille de particule du matériau est trop petite, l'énergie de surface augmente et il a tendance à s'agglomérer.
- [0026] Selon certains modes de réalisation de la présente divulgation, le concassage comprend un broyage (« *milling* » en anglais).
- [0027] Selon certains modes de réalisation de la présente divulgation, le broyage est effectué pendant 1 h à 10 h.
- [0028] Selon certains modes de réalisation de la présente divulgation, dans l'étape S1, le séchage comprend un séchage par pulvérisation.
- [0029] Selon certains modes de réalisation de la présente divulgation, le séchage est effectué avec une température d'entrée d'air allant de 180 °C à 250 °C.
- [0030] Selon certains modes de réalisation de la présente divulgation, le séchage est effectué avec une température de sortie d'air allant de 90 °C à 140 °C.
- [0031] Selon certains modes de réalisation de la présente divulgation, dans l'étape S1, le séchage par pulvérisation comprend un séchage par pulvérisation à vitesse constante et un séchage par pulvérisation à vitesse ralentie.
- [0032] Selon certains modes de réalisation de la présente divulgation, le séchage par pulvérisation est effectué avec une vitesse d'alimentation allant de 5 L/min à 10 L/min.
- [0033] Au stade de séchage à vitesse constante, la température de gouttelettes reste inchangée, l'humidité sur leur surface s'évapore en continu, tandis que l'humidité à l'intérieur des gouttelettes migre vers la surface ; l'air sec transfère en continu de la chaleur aux gouttelettes, et une température du gaz vecteur diminue ; et au stade de

séchage à vitesse ralentie, la surface des gouttelettes commence à se solidifier le gradient de température de l'extérieur vers l'intérieur diminue progressivement, et la teneur en humidité des particules diminue progressivement. Quand la température de l'air d'entrée/sortie est inférieure à 180 °C/90 °C, la solidification de la surface des gouttelettes prend beaucoup de temps, et les particules ont tendance à s'agglomérer à cause des collisions continues. Cependant, quand la température de l'air d'entrée/sortie est supérieure à 250 °C/140 °C, une modification des propriétés chimiques du précurseur est induite, où le Fe et le Mn dans le matériau sont facilement oxydés dans un état de valence élevée. Et la consommation d'énergie et le coût augmentent.

- [0034] Dans la présente divulgation, la technologie de séchage par pulvérisation peut permettre un transfert rapide de chaleur et de masse, de sorte que le matériau est rapidement séché et préparé en nanoparticules régulières avec une grande uniformité ; ensuite, le procédé MPCVD peut former une couche uniforme de carbone déposée sur la surface des particules.
- [0035] Selon certains modes de réalisation de la présente divulgation, dans l'étape S2, le traitement thermique est effectué à une température allant de 600 °C à 800 °C.
- [0036] Selon certains modes de réalisation de la présente divulgation, dans l'étape S2, le traitement thermique est effectué pendant 10 min à 60 min.
- [0037] Le MPCVD est utilisé pour synthétiser des nanoparticules en un temps très court, ce qui permet d'éviter la croissance des grains provoquée par le traitement thermique traditionnel à haute température et de longue durée. La petite taille de particule est propice au raccourcissement d'un trajet de migration des ions de lithium lors d'un processus de désintercalation, ce qui améliore efficacement les performances électrochimiques du LMFP.
- [0038] Selon certains modes de réalisation de la présente divulgation, dans l'étape S2, le plasma utilisé pour le plasma micro-onde comprend un plasma d'hydrogène. Selon certains modes de réalisation de la présente divulgation, le débit du plasma d'hydrogène va de 10 sccm à 100 sccm (sccm pour « *Standard cubic centimeters per minute* » ; 1 sccm est égal à 1 cm³/min dans des conditions standards de température et pression (stp) ; 1 sccm est égal à 1 cm³_{STP}/min). Ainsi, selon certains modes de réalisation de la présente divulgation, le débit du plasma d'hydrogène va de 10 à 100 cm³/min.
- [0039] Lors d'un MPCVD, la température, la durée et le débit de méthane sont des paramètres permettant de réguler une vitesse de pyrolyse du méthane, qui affecte l'effet de revêtement de carbone, garantit la décomposition du méthane par unité de temps pour produire des atomes de carbone, et évite l'accumulation d'un grand nombre de particules de carbone à cause d'une pyrolyse trop rapide du méthane.
- [0040] Selon certains modes de réalisation préférés de la présente divulgation, dans l'étape

S2, le traitement thermique est effectué dans une cuve de réaction de MPCVD.

- [0041] Selon certains modes de réalisation de la présente divulgation, dans l'étape S2, après le traitement au plasma, le matériau pulvérulent de LMFP est obtenu.
- [0042] Selon certains modes de réalisation de la présente divulgation, dans l'étape S3, une source de carbone pour le revêtement de carbone comprend du méthane.
- [0043] Selon certains modes de réalisation de la présente divulgation, un débit du méthane est de 10 sccm à 100 sccm (10 à 100 cm³/min).
- [0044] Selon certains modes de réalisation de la présente divulgation, le concassage comprend un broyage à jet d'air.
- [0045] Selon certains modes de réalisation de la présente divulgation, le broyage à jet d'air est effectué avec une fréquence de classification allant de 150 Hz à 260 Hz.
- [0046] Selon certains modes de réalisation de la présente divulgation, le broyage à jet d'air est effectué sous une pression d'air allant de 0,3 MPa à 0,6 MPa.
- [0047] Selon certains modes de réalisation de la présente divulgation, le matériau de cathode est le matériau de cathode est $\text{LiMn}_x\text{Fe}_y\text{M}_z\text{PO}_4/\text{C}$, dans lequel $0 < x \leq 1$; $0 < y \leq 0,95$; $0 \leq z \leq 0,05$; $x + y + z = 1$, et M est au moins un élément sélectionné dans le groupe consistant en Zn, Mg, V, Ti, Al, Cr, Zr, Ni et Co.
- [0048] Selon certains modes de réalisation de la présente divulgation, le matériau de cathode est $\text{LiMn}_x\text{Fe}_y\text{M}_z\text{PO}_4/\text{C}$, où $0,59 \leq x \leq 0,61$, $0,36 \leq y \leq 0,38$, $0,02 \leq z \leq 0,04$, $x + y + z = 1$, et M est au moins un élément sélectionné dans le groupe consistant en Zn, Mg, V, Ti, Al, Cr, Zr, Ni et Co.
- [0049] Le LMFP n'est pas un simple mélange physique de phosphate de lithium-manganèse (LMP) et de LFP. Comme les ions de fer et de manganèse dans les matériaux possèdent des rayons similaires, une solution solide peut être facilement formée, et ainsi le mélange de ceux-ci au niveau atomique peut être réalisé. Lorsqu'une teneur en Mn est trop élevée, l'allongement d'une liaison Mn-O provoqué par la distorsion de Jahn-Teller de Mn^{3+} lors d'un processus de charge-décharge (qui est partagée avec une arête du tétraèdre PO_4^{3-} et responsable de l'augmentation de l'énergie d'activation de migration des porteurs) entraîne le retard de la dynamique intrinsèque du LMFP à haute teneur en Mn. Par conséquent, lorsque le rapport Mn: Fe est d'environ 6:4, le LMFP présente des performances optimales.
- [0050] Selon un deuxième mode de réalisation de la présente divulgation, l'utilisation d'un matériau de cathode préparé par le procédé de préparation décrit ci-dessus pour la préparation d'une batterie secondaire est fournie.
- [0051] D'autres caractéristiques et avantages de la présente divulgation sont illustrés dans la description qui suit, et certains d'entre eux deviendront apparents d'après la description ou seront compris par la mise en œuvre de la présente divulgation.

Brève description des dessins

- [0052] Les aspects et avantages ci-dessus et/ou d'autres aspects et avantages de la présente divulgation deviendront apparents et faciles à comprendre à la lecture de la description des exemples conjointement avec les dessins annexés suivants.
- [0053] [Fig.1] La [Fig.1] est un diagramme de diffraction de rayons X (« *X-Ray Diffraction* » en anglais, ou XRD) de l'exemple 3 de la présente divulgation ;
- [0054] [Fig.2] La [Fig.2] est une image de microscopie électronique à balayage (MEB) de l'exemple 3 de la présente divulgation ;
- [0055] [Fig.3] La [Fig.3] présente les performances électrochimiques de l'exemple 3 ;
- [0056] [Fig.4] La [Fig.4] présente les performances électrochimiques de l'exemple comparatif 1 ; et
- [0057] [Fig.5] La [Fig.5] présente l'impédance en courant alternatif (CA) de l'exemple 3 et de l'exemple comparatif 1.
- [0058] Les exemples de la présente divulgation sont décrits ci-dessous en détail. Des illustrations des exemples sont présentées sur les dessins. Des chiffres identiques ou similaires représentent des éléments identiques ou similaires ou des éléments ayant des fonctions identiques ou similaires dans l'ensemble de la description. Les exemples décrits ci-dessous en se référant aux dessins sont représentatifs. Ces exemples sont uniquement fournis pour expliquer la présente divulgation et ne doivent pas être interprétés comme une limitation de la présente divulgation.
- [0059] **Exemple 1**
- [0060] Dans cet exemple, un procédé de préparation d'un matériau de cathode est divulgué. Le $\text{LiMn}_{0,8}\text{Fe}_{0,18}\text{Mg}_{0,02}\text{PO}_4/\text{C}$ a été synthétisé conformément à $x:y:z = 0,8:0,18:0,02$, où M est Zn. Le procédé de préparation est le suivant :
- [0061] S1 : 1790 g d'oxalate de manganèse, 405 g d'oxalate ferreux, 1303 g de dihydrogénophosphate de lithium et 21 g d'oxyde de zinc ont été pesés et mélangés dans 10 l d'eau désionisée, et le mélange résultant a été parfaitement agité et broyé au sable dans un broyeur à sable (« *sand-milled in a sand mill* » en anglais) pour obtenir une suspension ayant une granulométrie D_{50} de 0,35 μm .
- [0062] S2 : La suspension a été soumise à un séchage par pulvérisation centrifuge avec une température d'entrée de 210 °C, une température de sortie de 110 °C et une vitesse d'alimentation de 5 L/min pour obtenir une poudre de précurseur sèche.
- [0063] S3 : La poudre de précurseur sèche a été placée sur un substrat dans une cuve de réaction de MPCVD, et un plasma d'hydrogène a été introduit avec un débit d'hydrogène de 10 sccm pour permettre une réaction à 600 °C pendant 15 min afin d'obtenir une nanoparticule de $\text{LiMn}_{0,8}\text{Fe}_{0,18}\text{Mg}_{0,02}\text{PO}_4$.
- [0064] S4 : Du méthane gazeux a été introduit pour permettre un revêtement de carbone sur

une surface de la nanoparticule de $\text{LiMn}_{0,8}\text{Fe}_{0,18}\text{Mg}_{0,02}\text{PO}_4$ pour obtenir du $\text{LiMn}_{0,8}\text{Fe}_{0,18}\text{Mg}_{0,02}\text{PO}_4/\text{C}$, le revêtement de carbone ayant été obtenu à 700 °C pendant 10 min avec un débit d'hydrogène de 100 sccm et un débit de méthane de 10 sccm.

[0065] S5 : Le $\text{LiMn}_{0,8}\text{Fe}_{0,18}\text{Mg}_{0,02}\text{PO}_4/\text{C}$ a été concassé par un broyeur à jet d'air avec une fréquence de classification de 220 Hz et une pression d'air de 0,5 MPa pour obtenir un produit final.

[0066] **Exemple 2**

[0067] Dans cet exemple, un procédé de préparation d'un matériau de cathode est divulgué. Le $\text{LiMn}_{0,7}\text{Fe}_{0,29}\text{M}_{0,01}\text{PO}_4/\text{C}$ a été synthétisé conformément à $x:y:z = 0,7:0,29:0,01$, où M est Ni. Le procédé de préparation est le suivant :

[0068] S1 : 994,5 g d'hydrogénophosphate de manganèse, 895 g d'oxalate de manganèse, 626,5 g de phosphate de fer, 523,5 g de carbonate de lithium et 11 g d'oxyde de nickel ont été pesés et mélangés dans 8 l d'eau désionisée, et le mélange résultant a été parfaitement agité et broyé au sable dans un broyeur à sable pour obtenir une suspension ayant une granulométrie D_{50} de 0,4 μm .

[0069] S2 : La suspension a été soumise à un séchage par pulvérisation centrifuge avec une température d'entrée de 220 °C, une température de sortie de 100 °C et une vitesse d'alimentation de 10 L/min pour obtenir une poudre de précurseur sèche.

[0070] S3 : La poudre de précurseur sèche a été placée sur un substrat dans une cuve de réaction de MPCVD, et un plasma d'hydrogène a été introduit avec un débit d'hydrogène de 20 sccm pour permettre une réaction à 700 °C pendant 10 min afin d'obtenir une nanoparticule de $\text{LiMn}_{0,7}\text{Fe}_{0,29}\text{Ni}_{0,01}\text{PO}_4$.

[0071] S4 : Du méthane gazeux a été introduit pour permettre un revêtement de carbone sur une surface de la nanoparticule de $\text{LiMn}_{0,7}\text{Fe}_{0,29}\text{Ni}_{0,01}\text{PO}_4$ pour obtenir du $\text{LiMn}_{0,7}\text{Fe}_{0,29}\text{Ni}_{0,01}\text{PO}_4/\text{C}$, le revêtement de carbone ayant été obtenu à 650 °C pendant 20 min avec un débit d'hydrogène de 90 sccm et un débit de méthane de 20 sccm.

[0072] S5 : Le $\text{LiMn}_{0,7}\text{Fe}_{0,29}\text{Ni}_{0,01}\text{PO}_4/\text{C}$ a été concassé par un broyeur à jet d'air avec une fréquence de classification de 200 Hz et une pression d'air de 0,55 MPa pour obtenir un produit final.

[0073] **Exemple 3**

[0074] Dans cet exemple, un procédé de préparation d'un matériau de cathode est divulgué. Le $\text{LiMn}_{0,6}\text{Fe}_{0,37}\text{M}_{0,03}\text{PO}_4/\text{C}$ a été synthétisé conformément à $x:y:z = 0,6:0,37:0,03$, où M est Mg. Le procédé de préparation est le suivant :

[0075] S1 : 1580 g de trioxyde de manganèse, 936 g de phosphate de fer, 1092 g de dihydrogénophosphate de lithium, 230 g de carbonate de lithium et 20 g d'oxyde de magnésium ont été pesés et mélangés dans 10 l d'eau désionisée, et le mélange résultant a été parfaitement agité et broyé au sable dans un broyeur à sable pour obtenir une suspension ayant une granulométrie D_{50} de 0,55 μm .

- [0076] S2 : La suspension a été soumise à un séchage par pulvérisation centrifuge avec une température d'entrée de 200 °C, une température de sortie de 120 °C et une vitesse d'alimentation de 8 L/min pour obtenir une poudre de précurseur sèche.
- [0077] S3 : La poudre de précurseur sèche a été placée sur un substrat dans une cuve de réaction de MPCVD, et un plasma d'hydrogène a été introduit avec un débit d'hydrogène de 50 sccm pour permettre une réaction à 650 °C pendant 10 min afin d'obtenir une nanoparticule de $\text{LiMn}_{0,6}\text{Fe}_{0,37}\text{Mg}_{0,03}\text{PO}_4$.
- [0078] S4 : Du méthane gazeux a été introduit pour permettre un revêtement de carbone sur une surface de la nanoparticule de $\text{LiMn}_{0,6}\text{Fe}_{0,37}\text{Mg}_{0,03}\text{PO}_4$ pour obtenir du $\text{LiMn}_{0,6}\text{Fe}_{0,37}\text{Mg}_{0,03}\text{PO}_4/\text{C}$, le revêtement de carbone ayant été obtenu à 800 °C pendant 5 min avec un débit d'hydrogène de 50 sccm et un débit de méthane de 50 sccm.
- [0079] S5 : Le $\text{LiMn}_{0,6}\text{Fe}_{0,37}\text{Mg}_{0,03}\text{PO}_4/\text{C}$ a été concassé par un broyeur à jet d'air avec une fréquence de classification de 180 Hz et une pression d'air de 0,6 MPa pour obtenir un produit final.
- [0080] Un diagramme XRD du produit préparé dans l'exemple 3 est présenté sur la [Fig.1]. Les résultats montrent que le pic de diffraction de l'échantillon appartient à un système cristallin orthorhombique de structures cristallines de type olivine et est cohérent avec le pic de diffraction de la carte étalon du LiMnPO_4 (PFD#77-0178) ; le pic de diffraction X se décale à un angle élevé (car le rayon de 0,97 Å du Mn^{2+} est plus grand que le rayon de 0,92 Å du Fe^{2+}) ; le pas du réseau du matériau de cathode est diminué ; et les intensités de pic obtenues sont comparables et la cristallinité est importante, ce qui indique qu'un LMFP pur est synthétisé. Le carbone existe sous une forme amorphe et ne peut donc pas être détecté par XRD. Par conséquent, la présence de carbone n'affecte pas une structure cristalline du matériau.
- [0081] Une image prise au MEB du produit préparé dans l'exemple 3 est présentée sur la [Fig.2]. Les résultats montrent que le LMFP revêtu de carbone présente une répartition granulométrique uniforme, ce qui indique que le MPCVD est un moyen très efficace de contrôler une taille de particule. Ceci est dû au fait que le MPCVD peut synthétiser des nanoparticules en un temps très court, ce qui permet d'éviter la croissance des grains provoquée par le traitement thermique traditionnel à haute température et de longue durée. La petite taille de particule obtenue est propice au raccourcissement d'un trajet de migration des ions de lithium lors d'un processus de désintercalation, ce qui améliore efficacement les performances électrochimiques du LMFP.
- [0082] **Exemple 4**
- [0083] Dans cet exemple, un procédé de préparation d'un matériau de cathode est divulgué. Le $\text{LiMn}_{0,5}\text{Fe}_{0,48}\text{M}_{0,02}\text{PO}_4/\text{C}$ a été synthétisé conformément à $x:y:z = 0,5:0,48:0,02$, où M est Ti. Le procédé de préparation est le suivant :
- [0084] S1 : 790 g de trioxyde de manganèse, 768 g d'oxyde de fer, 1040 g de dihydrogène-

phosphate de lithium et 16 g de dioxyde de titane ont été pesés et mélangés dans 8 l d'eau désionisée, et le mélange résultant a été parfaitement agité et broyé au sable dans un broyeur à sable pour obtenir une suspension ayant une granulométrie D_{50} de 0,4 μm .

[0085] S2 : La suspension a été soumise à un séchage par pulvérisation avec une température d'entrée de 210 °C, une température de sortie de 110 °C et une vitesse d'alimentation de 6 L/min pour obtenir une poudre de précurseur sèche.

[0086] S3 : La poudre de précurseur sèche a été placée sur un substrat dans une cuve de réaction de MPCVD, et un plasma d'hydrogène a été introduit avec un débit d'hydrogène de 20 sccm pour permettre une réaction à 700 °C pendant 10 min afin d'obtenir une nanoparticule de $\text{LiMn}_{0,5}\text{Fe}_{0,48}\text{Mg}_{0,02}\text{PO}_4$.

[0087] S4 : Du méthane gazeux a été introduit pour permettre un revêtement de carbone sur une surface de la nanoparticule de $\text{LiMn}_{0,6}\text{Fe}_{0,37}\text{Mg}_{0,03}\text{PO}_4$ pour obtenir du $\text{LiMn}_{0,6}\text{Fe}_{0,37}\text{Mg}_{0,03}\text{PO}_4/\text{C}$, le revêtement de carbone ayant été obtenu à 800 °C pendant 5 min avec un débit d'hydrogène de 50 sccm et un débit de méthane de 50 sccm.

[0088] S5 : Du méthane gazeux a été introduit pour permettre un revêtement de carbone sur une surface de la nanoparticule de LMFP pour obtenir du $\text{LiMn}_{0,5}\text{Fe}_{0,48}\text{Mg}_{0,02}\text{PO}_4/\text{C}$, le revêtement de carbone ayant été obtenu à 800 °C pendant 25 min avec un débit d'hydrogène de 100 sccm et un débit de méthane de 10 sccm.

[0089] **Exemple 5**

[0090] Dans cet exemple, un procédé de préparation d'un matériau de cathode est divulgué, lequel est différent de l'exemple 3 uniquement par le fait que le dopant contenant un élément dopant n'a pas été ajouté ; et la nanoparticule de $\text{LiMn}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{PO}_4/\text{C}$ a été synthétisée conformément à $x:y:z = 0,6:0,4:0$.

[0091] **Exemple 6**

[0092] Dans cet exemple, un procédé de préparation d'un matériau de cathode est divulgué, lequel est différent de l'exemple 3 uniquement par le fait que la poudre de précurseur sèche a été placée sur un substrat dans une cuve de réaction de MPCVD, et qu'un plasma d'hydrogène a été introduit avec un débit d'hydrogène de 80 sccm pour permettre une réaction à 700 °C pendant 20 min.

[0093] **Exemple 7**

[0094] Dans cet exemple, un procédé de préparation d'un matériau de cathode est divulgué, lequel est différent de l'exemple 3 uniquement par le fait que le dopant contenant un élément dopant ajouté était Ni.

[0095] **Exemple 8**

[0096] Dans cet exemple, un procédé de préparation d'un matériau de cathode est divulgué, lequel est différent de l'exemple 3 uniquement par le fait que, dans l'étape S1, le mélange a été broyé au sable dans un broyeur à sable pour obtenir une suspension ayant une granulométrie D_{50} de 0,8 μm .

[0097] **Exemple 9**

[0098] Dans cet exemple, un procédé de préparation d'un matériau de cathode est divulgué, lequel est différent de l'exemple 3 uniquement par le fait que, dans l'étape S3, la réaction a été effectuée à 750 °C.

[0099] **Exemple 10**

[0100] Dans cet exemple, un procédé de préparation d'un matériau de cathode est divulgué, lequel est différent de l'exemple 3 uniquement par le fait que, dans l'étape S3, la réaction a été effectuée pendant 25 minutes.

[0101] **Exemple 11**

[0102] Dans cet exemple, un procédé de préparation d'un matériau de cathode est divulgué, lequel est différent de l'exemple 3 uniquement par le fait que, dans l'étape S3, le plasma d'hydrogène a été introduit avec un débit d'hydrogène de 100 sccm.

[0103] **Exemple 12**

[0104] Dans cet exemple, un procédé de préparation d'un matériau de cathode est divulgué, lequel est différent de l'exemple 3 uniquement par le fait que, dans l'étape S4, la réaction a été effectuée à 600 °C.

[0105] **Exemple 13**

[0106] Dans cet exemple, un procédé de préparation d'un matériau de cathode est divulgué, lequel est différent de l'exemple 3 uniquement par le fait que, dans l'étape S3, la réaction a été effectuée pendant 25 minutes.

[0107] **Exemple 14**

[0108] Dans cet exemple, un procédé de préparation d'un matériau de cathode est divulgué, lequel est différent de l'exemple 3 uniquement par le fait que, dans l'étape S3, le revêtement de carbone a été obtenu avec un débit de méthane de 100 sccm.

[0109] **Exemple comparatif 1**

[0110] Dans cet exemple comparatif, un procédé de préparation d'un matériau de cathode est divulgué, lequel est différent de l'exemple 3 par le fait qu'une source de carbone organique soluble (glucose) a été mélangée avec la suspension, et que le mélange résultant a été broyé au sable, séché par pulvérisation et préparé en une nanoparticule de $\text{LiMn}_{0,6}\text{Fe}_{0,37}\text{M}_{0,03}\text{PO}_4/\text{C}$ sous une atmosphère d'azote dans un four tubulaire.

[0111] La [Fig.3] et la [Fig.4] présentent les performances de piles boutons fabriquées avec les produits préparés dans l'exemple 3 et l'exemple comparatif 1, respectivement. La [Fig.3] présente une courbe de charge-décharge de l'échantillon préparé dans l'exemple 3 à 0,1 C, et on peut voir qu'une capacité de décharge spécifique de l'échantillon à 0,1 C est de 155 mAh/g. La [Fig.4] présente une courbe de charge-décharge de l'échantillon préparé dans l'exemple comparatif 1 à 0,1 C, et on peut voir qu'une capacité de décharge spécifique de l'échantillon à 0,1 C est de 142 mAh/g. Les résultats montrent que le matériau LMFP revêtu de carbone par MPCVD présente des

performances remarquables.

[0112] La [Fig.4] et la [Fig.5] présentent les performances de piles boutons fabriquées avec les produits préparés dans l'exemple 3 et l'exemple comparatif 1, respectivement. La [Fig.5] présente l'impédance en CA de l'exemple 3 et de l'exemple comparatif 1, où un spectre d'impédance comprend une région haute fréquence et une région basse fréquence, un diamètre en demi-cercle de la région haute fréquence représente l'impédance de transfert électrochimique R_{ct} , et une ligne droite dans la région basse fréquence représente une vitesse de diffusion de Li^+ . L'exemple comparatif 1 présente la R_{ct} la plus grande, ce qui indique que l'impédance de l'échantillon de cet exemple comparatif est très élevée et que l'échantillon de cet exemple comparatif possède une conductivité électronique basse, ce qui donne une grande polarisation et une faible capacité spécifique pendant un processus de charge-décharge.

[0113] **Exemple test 1**

[0114] Dans cet exemple de test, les matériaux de cathode préparés dans les exemples 1 à 14 et l'exemple comparatif 1 ont chacun été soumis à un test de charge-décharge, et les résultats des tests ont été présentés dans le tableau 1. Avec chacun des exemples 1 à 14 et l'exemple comparatif 1 servant d'électrode positive, un mélange de $LiPF_6$ 1 M et de carbonate de diéthyle (« *diethyl carbonate* » en anglais ou DEC) en volumes égaux servant d'électrolyte, et une feuille de lithium servant d'électrode négative, une demi-pile bouton a été fabriquée ; et le testeur de contrôle de programme de batterie LAND (LAND CT2001A) a été utilisé pour tester les performances de débit de la batterie.

[0115] Tableau 1 Résultats des tests de performances

[Tableaux1]

	Capacité de décharge spécifique à 0,1 C (mAh/g)	Rendement initial (%)	Capacité de décharge spécifique à 1 C (mAh/g)
Exemple 1	145	96,5	130
Exemple 2	152	97,2	139
Exemple 3	155	98,8	141
Exemple 4	150	96,3	138
Exemple 5	143	96,5	132
Exemple 6	149	97,5	138
Exemple 7	153	97,2	139
Exemple 8	152	96,8	132
Exemple 9	151	93,9	131
Exemple 10	148	95,0	133
Exemple 11	149	94,6	133
Exemple 12	151	95,7	135
Exemple 13	152	92,9	136
Exemple 14	152	94,0	138
Exemple comparatif 1	142	94,1	129

[0116] Dans les exemples 1 à 14 de la présente divulgation, une couche de carbone déposée par MPCVD peut protéger une feuille d'électrode positive revêtue de carbone contre la corrosion par un électrolyte, et le degré élevé de graphitisation du matériau de cathode améliore la conductivité électronique/ionique et les performances électrochimiques.

[0117] Les exemples de la présente divulgation ont été décrits en détail ci-dessus en se référant aux dessins annexés, mais la présente divulgation n'est pas limitée à ceux-ci. Dans le cadre des connaissances que possède l'homme du métier, diverses modifications peuvent être apportées sans s'écarter de l'objet de la présente divulgation.

Revendications

- [Revendication 1] Procédé de préparation d'un matériau de cathode, comprenant les étapes suivantes :
- étape S1 : mélanger et disperser une source de manganèse, une source de fer, une source de lithium et une source de phosphore, soumettre le mélange résultant à un concassage et à un séchage ;
- étape S2 : soumettre la poudre obtenue après le séchage dans l'étape S1 à un traitement thermique dans un environnement de plasma micro-onde pour obtenir une poudre de phosphate de lithium-manganèse-fer ; et
- étape S3 : soumettre la poudre obtenue dans l'étape S2 à un revêtement de carbone par dépôt chimique en phase vapeur par plasma micro-onde, et concasser.
- [Revendication 2] Procédé selon la revendication 1, dans lequel, avant la dispersion, l'étape S1 comprend en outre : l'ajout d'un dopant ; et de préférence, le dopant comprend au moins un élément sélectionné dans le groupe consistant en un dopant Zn, un dopant Mg, un dopant Ti, un dopant Al, un dopant Cr, un dopant Zr, un dopant Ni, et un dopant Co.
- [Revendication 3] Procédé selon la revendication 1 ou 2, dans lequel, dans l'étape S1, la granulométrie D_{50} du matériau obtenu après le concassage va de $0,3\ \mu\text{m}$ à $1,0\ \mu\text{m}$.
- [Revendication 4] Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans lequel, dans l'étape S1, le séchage comprend un séchage par pulvérisation ; de préférence, le séchage par pulvérisation est effectué avec une température d'entrée d'air allant de $180\ ^\circ\text{C}$ à $250\ ^\circ\text{C}$; et de préférence, le séchage par pulvérisation est effectué avec une température de sortie d'air allant de $90\ ^\circ\text{C}$ à $140\ ^\circ\text{C}$.
- [Revendication 5] Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, dans lequel, dans l'étape S2, le traitement thermique est effectué à une température allant de $600\ ^\circ\text{C}$ à $800\ ^\circ\text{C}$.
- [Revendication 6] Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, dans lequel, dans l'étape S2, le plasma utilisé pour le plasma micro-onde comprend un plasma d'hydrogène ; et de préférence, le débit du plasma d'hydrogène va de $10\ \text{cm}^3/\text{min}$ à $100\ \text{cm}^3/\text{min}$.
- [Revendication 7] Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, dans lequel, dans l'étape S3, une source de carbone pour le revêtement de carbone comprend du méthane.
- [Revendication 8] Procédé selon la revendication 7, dans lequel le débit du méthane va de

10 à 100 cm³/min.

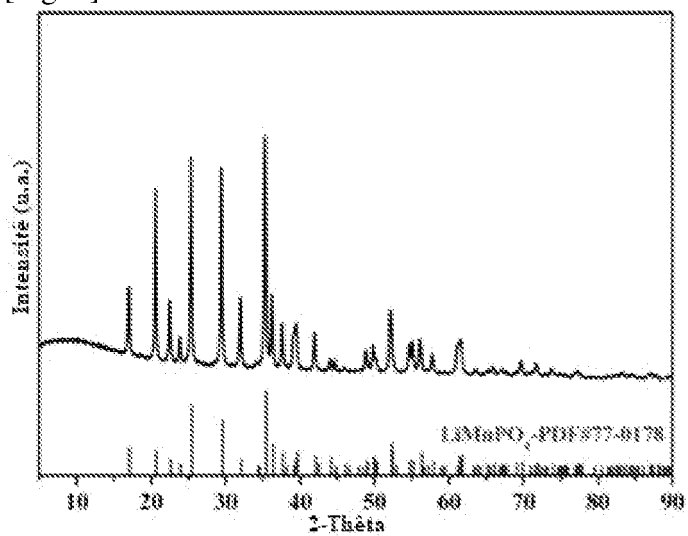
[Revendication 9]

Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, dans lequel le matériau de cathode est $\text{LiMn}_x\text{Fe}_y\text{M}_z\text{PO}_4/\text{C}$, dans lequel $0 < x \leq 1$; $0 < y \leq 0,95$; $0 \leq z \leq 0,05$; $x + y + z = 1$, et M est au moins un élément sélectionné dans le groupe consistant en Zn, Mg, V, Ti, Al, Cr, Zr, Ni et Co.

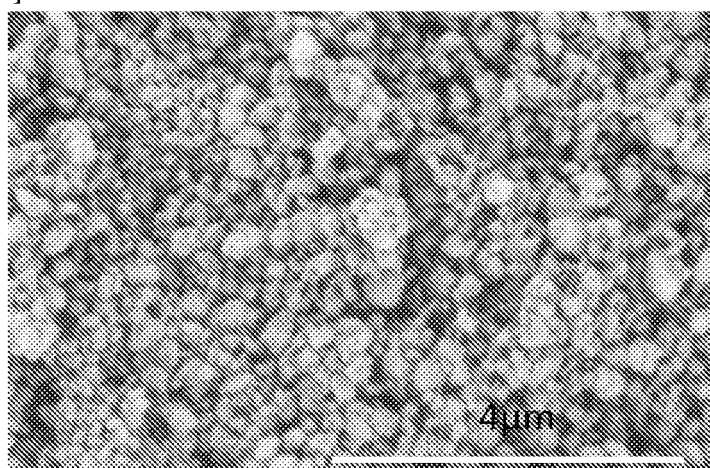
[Revendication 10]

Utilisation d'un matériau de cathode préparé par le procédé de préparation tel que défini à l'une quelconque des revendications 1 à 9 pour la préparation d'une batterie secondaire.

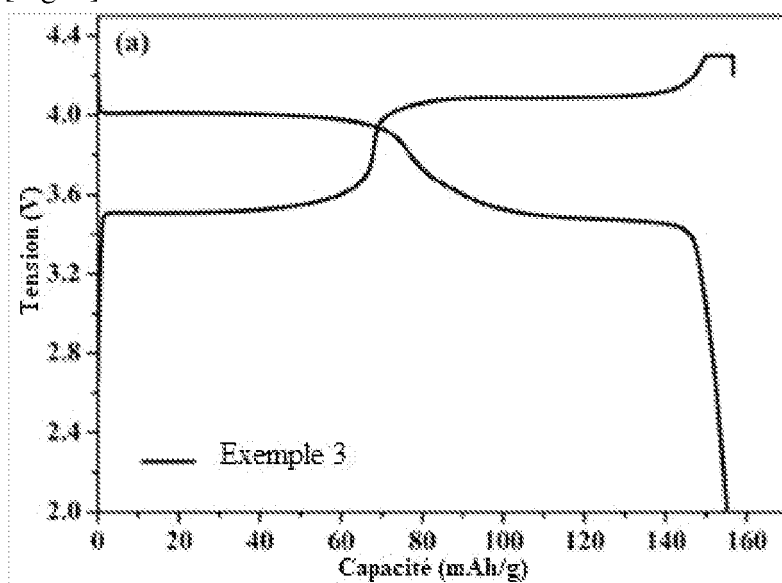
[Fig. 1]



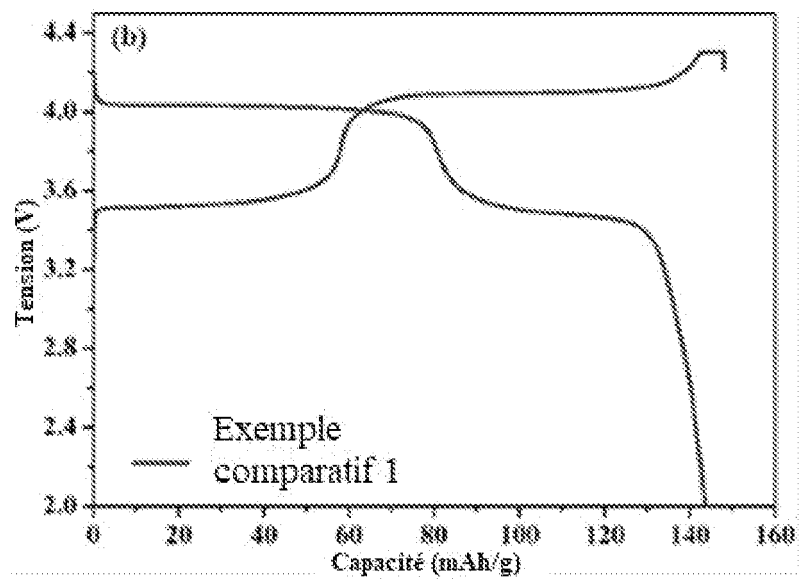
[Fig. 2]



[Fig. 3]



[Fig. 4]



[Fig. 5]

