

12

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

22 Date de dépôt : 27.07.23.

30 Priorité : 28.07.22 CN 202210898632.9.

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

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

60 Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

○ Demande(s) d'extension :

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

72 Inventeur(s) : WANG Quele, LI Changdong, RUAN Dingshan, LIU Weijian et MIAO Jianlin.

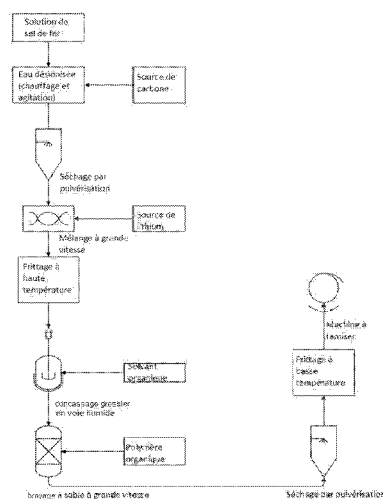
73 Titulaire(s) : Guangdong Brunp Recycling Technology Co., Ltd. Société de droit chinois, HUNAN BRUNP RECYCLING TECHNOLOGY CO., LTD. Société de droit chinois.

74 Mandataire(s) : CASALONGA.

54 PROCÉDÉ DE PRÉPARATION D'UN MATÉRIAU ACTIF POUR BATTERIE HAUTE CAPACITÉ, ET SON UTILISATION.

57 La présente invention porte notamment sur un procédé de préparation d'un matériau actif pour batterie haute capacité, et un procédé de préparation d'une batterie lithium-ion. Le procédé de préparation comporte les étapes suivantes consistant à : mélanger un colloïde d'hydroxyde de fer avec une source de carbone, et sécher par pulvérisation le mélange résultant pour obtenir un nano-oxyde de fer dopé au carbone ; mélanger le nano-oxyde de fer avec une source de lithium, et fritter dans une atmosphère inerte pour obtenir un matériau fritté ; mélanger le matériau fritté, un polymère organique et un solvant organique, broyer par voie humide, et sécher par pulvérisation un matériau broyé résultant sous une atmosphère protectrice pour obtenir un matériau sec ; et fritter le matériau sec dans une atmosphère inerte pour obtenir le matériau actif pour batterie.

Figure pour l'abrégi : figure 1



Description

Titre de l'invention : PROCÉDÉ DE PRÉPARATION D'UN MATÉRIAU ACTIF POUR BATTERIE HAUTE CAPACITÉ, ET SON UTILISATION

- [0001] La présente divulgation appartient au domaine technique de matériaux pour batterie lithium-ion (« *lithium-ion battery* » en langue anglaise, ou LIB), et concerne en particulier un procédé de préparation d'un matériau actif pour batterie haute capacité, et un procédé de préparation d'une batterie lithium-ion.
- [0002] À l'heure actuelle, des véhicules à nouvelle énergie nécessitent que les batteries d'alimentation aient une autonomie de déplacement croissante, ce qui met en avant des exigences avancées concernant la capacité de recyclage de matériaux pour batterie d'alimentation. Il est bien connu que, lorsqu'une LIB est chargée et déchargée pour la première fois, en raison de la formation d'un film d'interface d'électrolyte solide (« *solid electrolyte interface* » en langue anglaise, ou SEI), des ions lithium ne peuvent pas être renvoyés à 100 % vers une électrode positive et certains ions lithium seront perdus, de sorte que la première capacité de charge et de décharge et la capacité de cyclage de la LIB ne peuvent pas être pleinement déployées. Afin de résoudre le problème ci-dessus, certaines substances à capacité ultra élevée sont généralement ajoutées à un matériau de cathode pour amélioration.
- [0003] Li_5FeO_4 a une capacité théorique ultra-élevée, et ainsi l'ajout de Li_5FeO_4 selon une quantité spécifiée à un matériau de cathode peut réduire efficacement la perte d'ions lithium pendant la première charge et décharge. Les procédés de synthèse actuels de Li_5FeO_4 font encore face à certains problèmes. Par exemple, un matériau synthétisé a une grande taille de particule, ayant pour résultat un long chemin de migration d'ions lithium, une capacité relativement faible, et de faibles stabilité et conductivité électrique. Compte tenu des problèmes ci-dessus, une taille de particule d'un matériau est généralement réduite en réduisant une taille de particule d'oxyde de fer, mais il est difficile de faire en sorte que l'oxyde de fer présente une taille de particule à échelle nanométrique. De plus, l'oxyde de fer à échelle nanométrique sur le marché est cher, son approvisionnement est faible, et il ne présente aucun avantage en termes de coût. De plus, parmi les technologies de revêtement de carbone actuelles, il existe une technologie dans laquelle une matière organique gazeuse de faible poids moléculaire est utilisée pour un revêtement à la vapeur sur une surface d'un matériau, ce qui peut améliorer la conductivité électrique et la stabilité du matériau dans une certaine mesure. Cependant, le revêtement à la vapeur a des exigences élevées pour une production et un équipement sûrs, ce qui n'est pas propice à une industrialisation.

- [0004] La présente divulgation est destinée à résoudre au moins l'un des problèmes techniques existant dans la technique antérieure. Pour cette raison, la présente divulgation fournit un procédé de préparation d'un matériau actif pour batterie haute capacité, et un procédé de préparation d'une batterie lithium-ion.
- [0005] Selon un aspect de la présente divulgation, un procédé de préparation d'un matériau actif pour batterie haute capacité est fourni, comprenant les étapes suivantes consistant à :
- [0006] S1 : mélanger un colloïde d'hydroxyde de fer avec au moins une source de carbone, et sécher par pulvérisation le mélange résultant pour obtenir un nano-oxyde de fer dopé au carbone ;
- [0007] S2 : mélanger le nano-oxyde de fer avec au moins une source de lithium, et fritter sous une atmosphère inerte pour obtenir un matériau fritté ;
- [0008] S3 : mélanger le matériau fritté, au moins un polymère organique, et au moins un solvant organique, broyer par voie humide sous atmosphère protectrice, et sécher par pulvérisation le matériau broyé résultant sous atmosphère protectrice pour obtenir un matériau sec ; et
- [0009] S4 : fritter (« *sintering* » en langue anglaise) le matériau sec sous une atmosphère inerte pour obtenir le matériau actif pour batterie.
- [0010] Dans certains modes de réalisation de la présente divulgation, dans l'étape S1, le colloïde d'hydroxyde de fer est préparé de la manière suivante : ajout, de préférence lentement, d'une solution de sel de fer à de l'eau, de préférence chaude, sous chauffage et agitation, et maintient au chaud du mélange résultant pendant une période de temps spécifiée pour obtenir le colloïde d'hydroxyde de fer. Le colloïde d'hydroxyde de fer est préparé en chauffant une solution de sel de fer dans de l'eau pour permettre une réaction d'hydrolyse. En outre, l'eau est de l'eau désionisée présentant une teneur en impuretés inférieure ou égale à 1 000 ppm ; en outre, la solution de sel de fer présente une concentration de 0,1 mol/L à 12 mol/L ; en outre, la solution de sel de fer est chauffée à 80 °C ou plus ; et en outre, une fois l'ajout terminé, le mélange est maintenu au chaud pendant 10 min ou plus.
- [0011] Dans certains modes de réalisation de la présente divulgation, dans l'étape S1, l'eau chaude a une température de 80 °C ou plus, en particulier de 80°C à 100°C. Avantageusement, la solution de sel de fer et l'eau sont chauffés à une température de 80 °C ou plus, en particulier de 80°C à 100°C.
- [0012] Dans certains modes de réalisation de la présente divulgation, dans l'étape S1, la ou les sources de carbone sont choisies parmi nanotube de carbone (CNT), noir de carbone conducteur, poudre de graphite, polyéthylèneimine (PEI), glucose, alcool polyvinyle (PVA) et leurs mélanges. En outre, la source de carbone a une taille de particule en volume Dv50 allant de 0,5 µm à 3 µm.

- [0013] Dans certains modes de réalisation de la présente divulgation, dans l'étape S1, le séchage par pulvérisation est effectué à une température allant de 180 °C à 250 °C.
- [0014] Dans certains modes de réalisation de la présente divulgation, dans l'étape S1, pendant le séchage par pulvérisation, le mélange doit être remué à une vitesse de rotation de 100 tours/min à 500 tours/min.
- [0015] Dans certains modes de réalisation de la présente divulgation, dans l'étape S1, la ou les sources de carbone ont été ajoutées selon une quantité allant de 5 % à 30 % en poids, par rapport à la masse du nano-oxyde de fer obtenu.
- [0016] Dans certains modes de réalisation de la présente divulgation, dans l'étape S1, le nano-oxyde de fer a une surface spécifique Brunauer–Emmett–Teller (BET) allant de 28 m²/g à 58 m²/g et une taille de particule en volume Dv50 allant de 100 nm à 700 nm.
- [0017] Dans certains modes de réalisation de la présente divulgation, dans l'étape S2, la ou les sources de lithium sont choisies parmi monohydrate d'hydroxyde de lithium, hydroxyde de lithium anhydre, oxyde de lithium et leurs mélanges, et un rapport molaire entre le lithium dans la source de lithium et le fer dans le nano-oxyde de fer va de 5,0 à 5,8.
- [0018] Dans certains modes de réalisation de la présente divulgation, dans l'étape S2, le frittage (« *sintering* » en langue anglaise) est effectué à une température allant de 600 °C à 900 °C. En outre, le frittage est effectué pendant 8 h à 36 h.
- [0019] Dans certains modes de réalisation de la présente divulgation, dans l'étape S3, le ou les polymères organiques sont choisis parmi les polypyrroles (PPy), les polythiophènes (PT), les polyacétylènes (PA), les polyphénylènes, les polyphénylacétylènes (PPA) et leurs mélanges. En outre, le ou les polymères organiques ont été ajoutés selon une quantité allant de 0,1 % à 3 % en poids de la masse théorique du matériau actif pour batterie obtenu.
- [0020] Dans certains modes de réalisation de la présente divulgation, dans l'étape S3, le ou les solvants organiques sont choisis parmi la triéthanolamine (TEA), le N-méthylpyrrolidone (NMP), le 2-hydroxyéthylamine, le glycérol, l'éther di-n-pentylique (DNPE) et leurs mélanges. Par comparaison à des solvants organiques à faible point d'éclair tels que le méthanol et l'éthanol, le solvant organique adopté dans la présente divulgation a un point d'éclair relativement plus élevé, ce qui assure le déroulement uniforme du séchage par pulvérisation.
- [0021] Dans certains modes de réalisation de la présente divulgation, dans l'étape S3, le broyage par voie humide est effectué de la manière suivante : ajout du matériau fritté au solvant organique, réalisation d'un concassage grossier par voie humide sous atmosphère protectrice, et réalisation d'un broyage à sable (« *sand-grinding* » en langue anglaise) au cours duquel le polymère organique est ajouté pour obtenir le matériau

broyé. En outre, le concassage grossier par voie humide est effectué à une vitesse de rotation allant de 400 tours/min à 800 tours/min, et un matériau obtenu après le concassage grossier par voie humide présente une taille de particule $Dv50$ inférieure ou égale à 20 μm . En outre, le broyage à sable est effectué à une vitesse de rotation allant de 2 000 tours/min à 3 000 tours/min.

[0022] Dans certains modes de réalisation de la présente divulgation, dans l'étape S3, le matériau broyé a une taille de particule en volume $Dv50$ allant de 0,5 μm à 3 μm .

[0023] Dans certains modes de réalisation de la présente divulgation, dans l'étape S3, le séchage par pulvérisation est effectué à une température allant de 150 °C à 220 °C.

[0024] Dans certains modes de réalisation de la présente divulgation, dans l'étape S4, le frittage est effectué à une température allant de 200 °C à 600 °C, plus préférentiellement de 400 °C à 600 °C. Et selon un mode de réalisation particulier, dans l'étape S4, le frittage est effectué à une température allant de 200°C à 400°C. En outre, le frittage est effectué avantageusement pendant 2 h à 10 h.

[0025] Dans certains modes de réalisation de la présente divulgation, dans l'étape S4, un matériau obtenu après frittage est tamisé, et le matériau actif pour batterie obtenu a une taille de particule en volume $Dv50$ allant de 2 μm à 8 μm .

[0026] La présente divulgation concerne également un procédé de préparation d'une batterie lithium-ion (LIB) comprenant au moins les étapes S1 à S4 selon l'invention.

[0027] Selon un mode de réalisation préféré de la présente divulgation, la présente divulgation présente au moins les effets bénéfiques suivants :

[0028] 1. La présente divulgation adopte un colloïde d'hydroxyde de fer comme source de fer. Par comparaison à de l'hydroxyde de fer préparé par une réaction directe entre une source de fer et une liqueur alcaline, puis par précipitation, le colloïde d'hydroxyde de fer a une meilleure dispersibilité et aboutit à des particules d'oxyde de fer plus petites, ce qui est propice à la préparation ultérieure de Li_5FeO_4 à petites particules ; et le matériau d'hydroxyde de fer préparé par une réaction directe entre une source de fer et une liqueur alcaline est sujet à une agglomération et a une grande taille de particule et une tension de plate-forme élevée. De plus, dans la présente divulgation, au moins une source de carbone conductrice est introduite dans le colloïde d'hydroxyde de fer, ce qui peut non seulement bloquer la croissance à l'état fondu du matériau pendant le frittage pour faire en sorte que les particules synthétisées aient une petite taille de particule, mais aussi aider à améliorer la conductivité électrique du matériau.

[0029] 2. Dans la présente divulgation, le bloc Li_5FeO_4 synthétisé par frittage est broyé par voie humide dans un solvant organique et sous atmosphère protectrice pour réduire efficacement une taille de particule du matériau, ce qui peut empêcher le matériau de se détériorer dans l'air et est propice à raccourcir un chemin de migration d'ions lithium, améliorant ainsi une capacité du matériau. Le polymère organique est ajouté pendant le

broyage à sable pour former une couche de revêtement de nano-carbone sur une surface du matériau. Le polymère organique utilisé dans la présente divulgation a une chaîne moléculaire plus grande qu'une matière organique générale de faible poids moléculaire et peut ainsi former une couche de revêtement relativement dense sur la surface du matériau, et afin d'assurer un effet de revêtement, une épaisseur de la couche de revêtement peut être régulée, ce qui peut améliorer davantage la stabilité et la conductivité électrique du matériau. Par comparaison au revêtement à la vapeur, la présente divulgation a des exigences inférieures concernant l'équipement et une sécurité supérieure.

- [0030] Le matériau actif pour batterie haute capacité synthétisé par la présente divulgation implique un processus de synthèse simple, un faible coût de traitement, et un rendement élevé, et peut être facilement industrialisé.

Brève description des dessins

- [0031] La présente divulgation est décrite de manière plus détaillée ci-dessous en se reportant aux dessins et exemples annexés.
- [0032] [Fig.1] La [Fig.1] est un diagramme schématique illustrant un processus de synthèse de l'Exemple 1 de la présente divulgation ;
- [0033] [Fig.2] La [Fig.2] est une image de microscopie électronique à balayage (SEM) d'oxyde de fer synthétisé dans l'Exemple 1 ;
- [0034] [Fig.3] La [Fig.3] est une image SEM de Li_5FeO_4 synthétisé dans l'Exemple 1 ;
- [0035] [Fig.4] La [Fig.4] est une image de microscopie électronique à transmission (TEM) de Li_5FeO_4 synthétisé dans l'Exemple 1 ;
- [0036] [Fig.5] La [Fig.5] représente une courbe charge-décharge de Li_5FeO_4 synthétisé dans l'Exemple 1 ;
- [0037] [Fig.6] La [Fig.6] est une image SEM de Li_5FeO_4 synthétisé dans l'Exemple Comparatif 1 ;
- [0038] [Fig.7] La [Fig.7] représente une courbe charge-décharge de Li_5FeO_4 synthétisé dans l'Exemple Comparatif 1 ;
- [0039] [Fig.8] La [Fig.8] est une image SEM de Li_5FeO_4 synthétisé dans l'Exemple Comparatif 2 ; et
- [0040] [Fig.9] La [Fig.9] représente une courbe charge-décharge de Li_5FeO_4 synthétisé dans l'Exemple Comparatif 2.
- [0041] Le concept de la présente divulgation et les effets techniques produits par celle-ci vont être décrits clairement et complètement ci-dessous en référence aux exemples, de manière à permettre une parfaite compréhension des objectifs, des caractéristiques et des effets de la présente divulgation. Clairement, les exemples décrits ne sont que quelques-uns plutôt que tous les exemples de la présente divulgation. Tous les autres

exemples obtenus par l'homme du métier sur la base des exemples de la présente divulgation sans efforts créatifs se trouvent dans la portée de protection de la présente divulgation.

[0042] **Exemple 1**

[0043] Dans cet exemple, un matériau actif pour batterie haute capacité Li_5FeO_4 a été synthétisé, comme représenté sur la [Fig.1] ; et un processus de synthèse spécifique était le suivant :

[0044] (1) Sous chauffage à 90 °C et agitation à 80 tours/min, 3 l d'une solution de chlorure de fer ayant une concentration de 5 mol/L ont été lentement ajoutés à de l'eau désionisée, et un mélange résultant a été maintenu au chaud pendant 20 min pour obtenir une solution colloïdale d'hydroxyde de fer ; et une poudre de graphite avec D_{v50} de 1,5 μm a été ajoutée en tant que source de carbone selon une quantité de 6,5 % d'une masse théorique du nano-oxyde de fer produit final, et un mélange résultant a été encore agité à 300 tours/min, puis séché par pulvérisation à 200 °C pour obtenir un nano-oxyde de fer dopé au carbone. Une morphologie du nano-oxyde de fer a été représentée sur la [Fig.2], et il a été déterminé que le nano-oxyde de fer avait une taille de particule D_{v50} de 560 nm et une surface BET de 42 m^2/g .

[0045] (2) Le nano-oxyde de fer et l'hydroxyde de lithium ont été mélangés à une vitesse de rotation élevée de 600 tours/min pendant 40 min dans un mélangeur à grande vitesse avec un rapport molaire entre le lithium et le fer de 5,3 pour obtenir un matériau homogène, et le matériau homogène a été soumis à un frittage à haute température à 680 °C pendant 25 h sous une atmosphère d'azote pour obtenir un matériau en bloc fritté.

[0046] (3) Le matériau en bloc fritté a été placé dans un broyeur avec des rouleaux à un intervalle de 1,5 mm, un solvant 2-hydroxyéthylamine a été ajouté, et le matériau en bloc fritté a été soumis à un concassage grossier par voie humide à une vitesse de rotation de 650 tours/min dans une atmosphère d'azote jusqu'à ce qu'un matériau concassé ait une taille de particule D_{v50} de 12 μm ; le matériau concassé a été soumis à un broyage à sable à grande vitesse pendant 1,5 h à une vitesse de rotation de 2 600 tours/min jusqu'à ce qu'un matériau résultant ait une taille de particule de 0,9 μm , au cours duquel PT a été ajouté selon une quantité de 1 % d'une masse théorique du matériau finalement synthétisé ; et le matériau obtenu après le broyage à sable a été séché par pulvérisation à 220 °C dans une atmosphère d'azote pour obtenir un matériau sec.

[0047] (4) Le matériau sec a été soumis à un frittage à basse température à 520 °C pendant 10 h, et un matériau fritté résultant a été tamisé à travers un tamis à mailles 400 pour obtenir un matériau actif pour batterie haute capacité Li_5FeO_4 . Une taille de particule D_{v50} du matériau actif pour batterie haute capacité a été déterminée comme étant de 4 μm .

[0048] Test de caractérisation : Comme représenté sur la [Fig.3], le matériau Li_5FeO_4 synthétisé par le procédé ci-dessus avait une uniformité particulière majeure et une couche de revêtement importante, indiquant un effet de revêtement majeur.

[0049] **Exemple 2**

[0050] Dans cet exemple, un matériau actif pour batterie haute capacité Li_5FeO_4 a été synthétisé ; et un processus de synthèse spécifique était le suivant :

[0051] (1) Sous chauffage à 90 °C et agitation à 80 tours/min, 3 l d'une solution de chlorure de fer ayant une concentration de 5 mol/L ont été lentement ajoutés à de l'eau désionisée, et un mélange résultant a été maintenu au chaud pendant 20 min pour obtenir une solution colloïdale d'hydroxyde de fer ; et un CNT a été ajouté en tant que source de carbone selon une quantité de 6,5 % d'une masse théorique du nano-oxyde de fer produit final, et un mélange résultant a été encore agité à 300 tours/min, puis séché par pulvérisation à 200 °C pour obtenir un nano-oxyde de fer dopé au carbone.

[0052] (2) Le nano-oxyde de fer et l'hydroxyde de lithium ont été mélangés à une vitesse de rotation élevée de 600 tours/min pendant 40 min dans un mélangeur à grande vitesse avec un rapport molaire entre le lithium et le fer de 5,3 pour obtenir un matériau homogène, et le matériau homogène a été soumis à un frittage à haute température à 680 °C pendant 25 h sous une atmosphère d'azote pour obtenir un matériau en bloc fritté.

[0053] (3) Le matériau en bloc fritté a été placé dans un broyeur avec des rouleaux à un intervalle de 1,5 mm, un solvant NMP a été ajouté, et le matériau en bloc fritté a été soumis à un concassage grossier par voie humide à une vitesse de rotation de 650 tours/min dans une atmosphère d'azote ; un matériau concassé a été soumis à un broyage à sable à grande vitesse pendant 1,5 h à une vitesse de rotation de 2 600 tours/min jusqu'à ce qu'un matériau résultant ait une taille de particule de 0,9 μm , au cours duquel du polyphénylène a été ajouté selon une quantité de 1 % d'une masse théorique du matériau finalement synthétisé ; et le matériau obtenu après le broyage à sable a été séché par pulvérisation à 220 °C dans une atmosphère d'azote pour obtenir un matériau sec.

[0054] (4) Le matériau sec a été soumis à un frittage à basse température à 550 °C pendant 10 h, et un matériau fritté résultant a été tamisé à travers un tamis à mailles 400 pour obtenir un matériau actif pour batterie haute capacité Li_5FeO_4 .

[0055] **Exemple Comparatif 1**

[0056] Dans cet exemple comparatif, Li_5FeO_4 sans carbone a été synthétisé, ce qui était différent de l'Exemple 1 en ce sens que la source de carbone et le polymère organique n'ont pas été ajoutés ; et un processus de synthèse spécifique était le suivant :

[0057] (1) Sous chauffage à 90 °C et agitation à 80 tours/min, 3 l d'une solution de chlorure de fer ayant une concentration de 5 mol/L ont été lentement ajoutés à de l'eau

désionisée, et un mélange résultant a été maintenu au chaud pendant 20 min pour obtenir une solution colloïdale d'hydroxyde de fer ; et un mélange résultant a été séché par pulvérisation à 200 °C pour obtenir un nano-oxyde. Il a été déterminé que le nano-oxyde de fer avait une taille de particule $Dv50$ de 890 nm et une surface BET de 31 m²/g.

- [0058] (2) Le nano-oxyde de fer et l'hydroxyde de lithium ont été mélangés à une vitesse de rotation élevée de 600 tours/min pendant 40 min dans un mélangeur à grande vitesse avec un rapport molaire entre le lithium et le fer de 5,3 pour obtenir un matériau homogène, et le matériau homogène a été soumis à un frittage à haute température à 680 °C pendant 25 h sous une atmosphère d'azote pour obtenir un matériau en bloc fritté.
- [0059] (3) Le matériau en bloc fritté a été placé dans un broyeur avec des rouleaux à un intervalle de 1,5 mm, un solvant 2-hydroxyéthylamine a été ajouté, et le matériau en bloc fritté a été soumis à un concassage grossier par voie humide à une vitesse de rotation de 650 tours/min dans une atmosphère d'azote jusqu'à ce qu'un matériau concassé ait une taille de particule $Dv50$ de 12 µm ; le matériau concassé a été soumis à un broyage à sable à grande vitesse pendant 1,5 h à une vitesse de rotation de 2 600 tours/min jusqu'à ce qu'un matériau résultant ait une taille de particule de 1,2 µm ; le matériau obtenu après le broyage à sable a été séché par pulvérisation à 220 °C dans une atmosphère d'azote pour obtenir un matériau sec ; et le matériau sec a été tamisé à travers un tamis à mailles 400 pour obtenir un matériau actif pour batterie Li_3FeO_4 . Une taille de particule $Dv50$ du matériau actif pour batterie a été déterminée comme étant de 5,2 µm.
- [0060] Test de caractérisation : Comme représenté sur la [Fig.6], le matériau Li_3FeO_4 synthétisé par le procédé ci-dessus avait une uniformité particulaire majeure.
- [0061] Le nano-oxyde de fer obtenu dans cet exemple comparatif a une taille de particule plus grande que le nano-oxyde de fer obtenu dans l'Exemple 1. La raison en est que la poudre de graphite est introduite dans le colloïde d'hydroxyde de fer dans l'Exemple 1, de sorte que la croissance à l'état fondu de l'oxyde de fer peut être bloquée pour permettre une petite taille de particule du produit final de l'Exemple 1.
- [0062] **Exemple Comparatif 2**
- [0063] Dans cet exemple comparatif, un matériau actif pour batterie Li_3FeO_4 a été synthétisé, ce qui était différent de l'Exemple 1 en ce sens qu'un broyage à sec a été adopté ; et un processus de synthèse spécifique était le suivant :
- [0064] (1) Le nano-oxyde de fer de l'Exemple 1 et l'hydroxyde de lithium ont été mélangés à une vitesse de rotation élevée de 600 tours/min pendant 40 min dans un mélangeur à grande vitesse avec un rapport molaire entre le lithium et le fer de 5,3 pour obtenir un matériau homogène, et le matériau homogène a été soumis à un frittage à haute tem-

pérature à 680 °C pendant 25 h sous une atmosphère d'azote pour obtenir un matériau en bloc fritté.

[0065] (2) Le matériau en bloc fritté a été placé dans un broyeur avec des rouleaux à un intervalle de 1,5 mm et soumis à un broyage par flux d'air, puis PT a été ajouté selon une quantité de 1 % d'une masse théorique du matériau finalement synthétisé, et un mélange résultant a été mélangé à sec puis fritté à 520 °C dans une atmosphère d'azote.

[0066] (3) Un matériau fritté a été tamisé à travers un tamis à mailles 400 pour obtenir un matériau actif pour batterie Li_5FeO_4 . Une taille de particule D_{v50} du matériau actif pour batterie a été déterminée comme étant de 8,2 μm .

[0067] Test de caractérisation : Comme représenté sur la [Fig.8], le matériau Li_5FeO_4 synthétisé par le procédé ci-dessus avait une grande taille de particule.

[0068] **Exemple Comparatif 3**

[0069] Dans cet exemple comparatif, un matériau actif pour batterie Li_5FeO_4 a été synthétisé, ce qui était différent de l'Exemple 1 en ce sens qu'une matière organique de faible poids moléculaire a été utilisée à la place du polymère ; et un processus de synthèse spécifique était le suivant :

[0070] Un matériau en bloc fritté a été préparé selon les étapes (1) et (2) de l'Exemple 1 ; le matériau en bloc fritté a été placé dans un broyeur avec des rouleaux à un intervalle de 1,5 mm, un solvant 2-hydroxyéthylamine a été ajouté, et le matériau en bloc fritté a été soumis à un concassage grossier par voie humide à une vitesse de rotation de 650 tours/min dans une atmosphère d'azote jusqu'à ce qu'un matériau concassé ait une taille de particule D_{v50} de 12 μm ; le matériau concassé a été soumis à un broyage à sable à grande vitesse pendant 1,5 h à une vitesse de rotation de 2 600 tours/min jusqu'à ce qu'un matériau résultant ait une taille de particule de 0,9 μm , au cours duquel du glucose a été ajouté selon une quantité de 1 % d'une masse théorique du matériau finalement synthétisé ; le matériau obtenu après le broyage à sable a été séché par pulvérisation à 220 °C dans une atmosphère d'azote pour obtenir un matériau sec ; et

[0071] le matériau sec a été fritté à 550 °C pendant 10 h, et un matériau fritté résultant a été tamisé à travers un tamis à mailles 400 pour obtenir un matériau actif pour batterie Li_5FeO_4 .

[0072] **Exemple Test**

[0073] Le Li_5FeO_4 préparé dans chacun des Exemples 1 et 2 et des Exemples Comparatifs 1, 2 et 3 a été fabriqué en une batterie bouton, comprenant les étapes de préparation de suspension, de revêtement, de séchage, de pressage, d'assemblage, et de test sur un boîtier : 1) préparation de suspension : 4 g d'un matériau ont été pesés et mélangés avec un agent conducteur et un liant, où le matériau, l'agent conducteur et le liant étaient dans un rapport massique de 8:1:1, le liant était du fluorure de polyvinylidène

(PVDF), et l'agent conducteur était du carbone conducteur ; 2) revêtement : le mélange a été revêtu sur une feuille d'aluminium avec un racloir ; 3) séchage : la feuille d'électrode revêtue a été séchée dans un four de séchage sous vide à 120 °C pendant 2 h ; 4) pressage : la feuille d'électrode séchée a été pressée avec une machine de laminage ; et 5) assemblage : des composants de batterie tels qu'une feuille d'électrode positive, une feuille d'électrode négative, un séparateur et un électrolyte ont été assemblés en la batterie bouton. Une capacité spécifique a été testée à une tension de charge de 4,25 V et un taux de charge de 0,1 C. Les résultats de test sont présentés dans le Tableau 1.

[Tableaux1]

N° d'échantillon	Capacité de charge, mAh/g
Exemple 1	705
Exemple 2	698
Exemple Comparatif 1	220
Exemple Comparatif 2	545
Exemple Comparatif 3	621

[0074] Il ressort du Tableau 1 qu'une capacité de charge de l'Exemple Comparatif 3 est inférieure à celle de l'Exemple 1. La raison en est que le matériau de revêtement en carbone de l'Exemple Comparatif 3 est une matière organique de faible poids moléculaire et, ainsi, une couche de revêtement en carbone formée n'est pas aussi dense que celle de l'Exemple 1, ce qui entraîne une capacité réduite.

[0075] La [Fig.5] représente une courbe charge-décharge de Li_5FeO_4 synthétisé dans l'Exemple 1, et il ressort de la figure que le matériau a une capacité allant jusqu'à 705 mAh/g.

[0076] La [Fig.7] représente une courbe charge-décharge de Li_5FeO_4 synthétisé dans l'Exemple Comparatif 1, et il ressort de la figure qu'une capacité du matériau est de 220 mAh/g, ce qui est nettement inférieur à une capacité du matériau dopé au carbone et revêtu de l'Exemple 1, indiquant que le dopage au carbone et le revêtement peuvent grandement améliorer la capacité du matériau.

[0077] La [Fig.9] représente une courbe charge-décharge de Li_5FeO_4 synthétisé dans l'Exemple Comparatif 2, et il ressort de la figure qu'une capacité du matériau est de 545 mAh/g, ce qui est environ 160 mAh/g inférieur à la capacité de Li_5FeO_4 à petites particules synthétisé par broyage par voie humide dans l'Exemple 1, indiquant que le broyage par voie humide peut réduire efficacement une taille de particule d'un matériau pour raccourcir un chemin de migration d'ions lithium et améliorer une capacité d'un matériau.

[0078] Les exemples de la présente divulgation ont été décrits de manière détaillée ci-dessus en référence aux dessins annexés, mais la présente divulgation n'est pas limitée à ceux-ci. Dans le cadre des connaissances possédées par les hommes du métier, diverses modifications peuvent être apportées sans sortir du but de la présente divulgation. De plus, en l'absence de conflit, les exemples de la présente divulgation et les caractéristiques dans les exemples peuvent être combinés les uns avec les autres.

Revendications

- [Revendication 1] Procédé de préparation d'un matériau actif pour batterie, comprenant les étapes suivantes :
- étape S1 : mélanger un colloïde d'hydroxyde de fer avec au moins une source de carbone, et sécher par pulvérisation le mélange résultant pour obtenir un nano-oxyde de fer dopé au carbone ;
- étape S2 : mélanger ledit nano-oxyde de fer avec au moins une source de lithium, et fritter sous une atmosphère inerte pour obtenir un matériau fritté ;
- étape S3 : mélanger ledit matériau fritté, au moins un polymère organique et au moins un solvant organique, broyer par voie humide sous atmosphère protectrice, et sécher par pulvérisation le matériau broyé résultant sous atmosphère protectrice pour obtenir un matériau sec ; et
- étape S4 : fritter ledit matériau sec sous une atmosphère inerte pour obtenir le matériau actif pour batterie.
- [Revendication 2] Procédé de préparation selon la revendication 1, dans lequel, dans l'étape S1, le colloïde d'hydroxyde de fer est préparé de la manière suivante : ajout lent d'une solution de sel de fer à de l'eau sous chauffage et agitation, et maintien au chaud du mélange résultant pendant une période de temps spécifiée pour obtenir le colloïde d'hydroxyde de fer.
- [Revendication 3] Procédé de préparation selon la revendication 1 ou 2, dans lequel, dans l'étape S1, la ou les sources de carbone sont choisies parmi nanotube de carbone, noir de carbone conducteur, poudre de graphite, polyéthylèneimine, glucose, alcool polyvinylique, et leurs mélanges.
- [Revendication 4] Procédé de préparation selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans lequel, dans l'étape S1, le séchage par pulvérisation est effectué à une température allant de 180 °C à 250 °C.
- [Revendication 5] Procédé de préparation selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, dans lequel, dans l'étape S1, la ou les source(s) de carbone ont été ajoutées selon une quantité allant de 5 % à 30 % en poids, par rapport à la masse du nano-oxyde de fer obtenu.
- [Revendication 6] Procédé de préparation selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, dans lequel, dans l'étape S2, le frittage est effectué à une température allant de 600 °C à 900 °C.
- [Revendication 7] Procédé de préparation selon l'une quelconque des revendications 1 à 6,

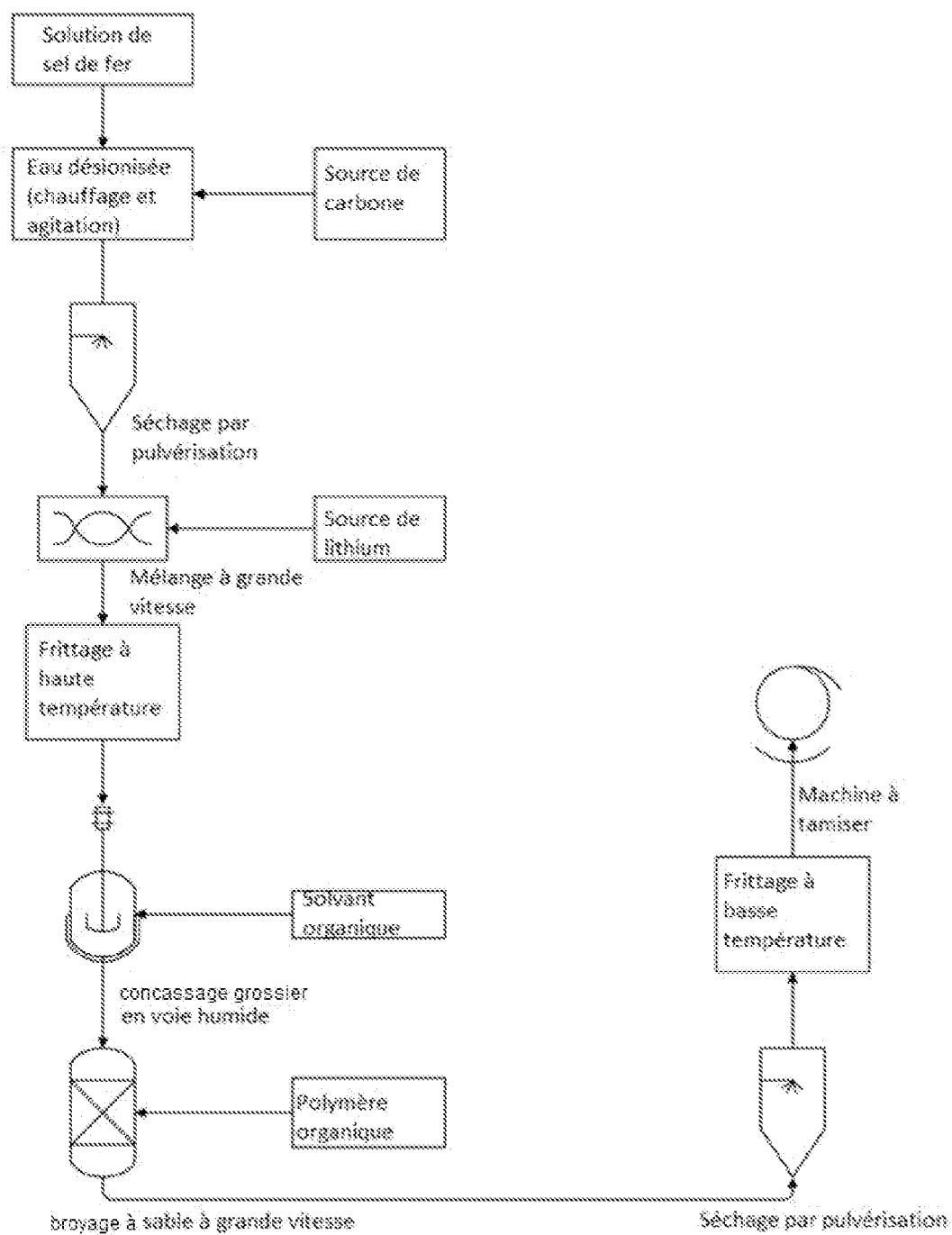
dans lequel, dans l'étape S3, le ou les polymères organiques sont choisis parmi les polypyrroles, les polythiophènes, les polyacétylènes, les polyphénylènes, les polyphénylacétylènes et leurs mélanges.

[Revendication 8] Procédé de préparation selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, dans lequel, dans l'étape S3, le matériau broyé a une taille de particule D_{v50} allant de 0,5 μm à 3 μm .

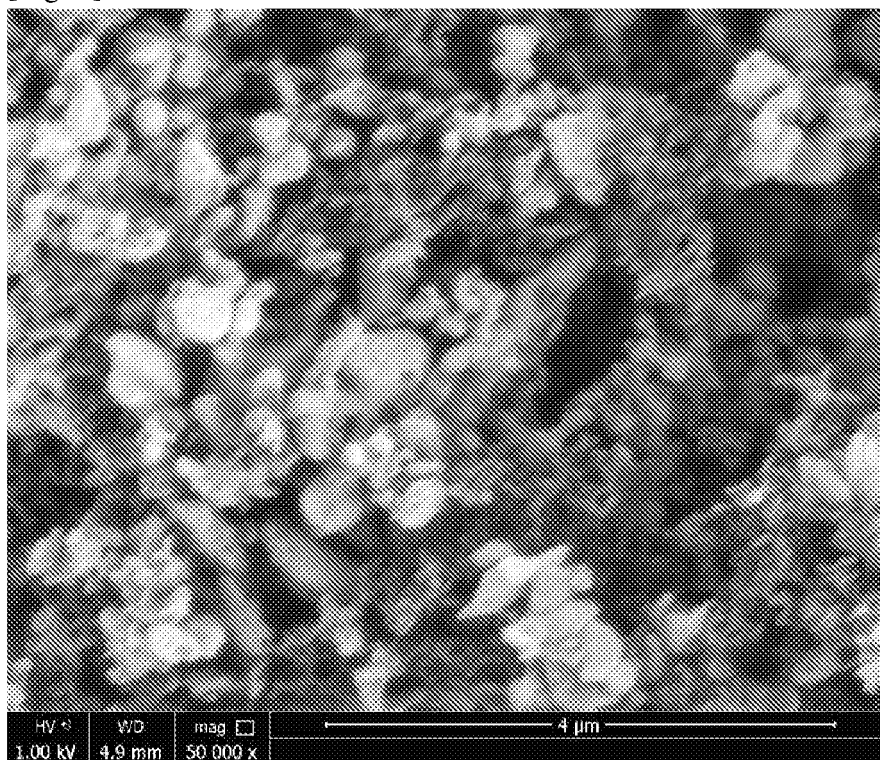
[Revendication 9] Procédé de préparation selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, dans lequel, dans l'étape S4, le frittage est effectué à une température allant de 400 °C à 600 °C.

[Revendication 10] Procédé de préparation d'une batterie lithium-ion, comprenant au moins les étapes S1 à S4 telles que définies selon l'une quelconque des revendications 1 à 9.

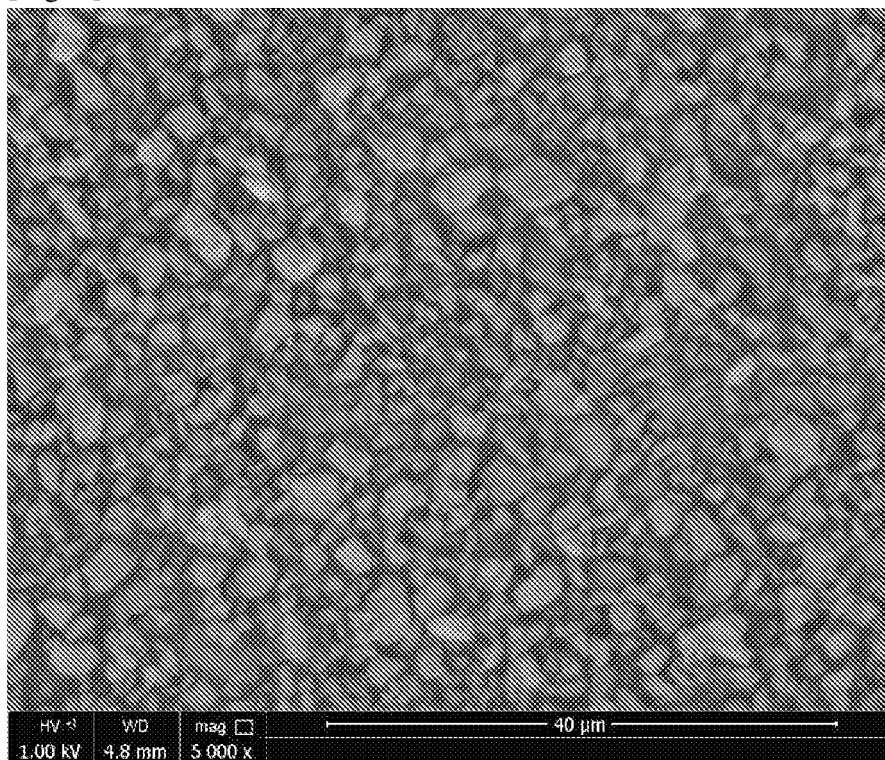
[Fig. 1]



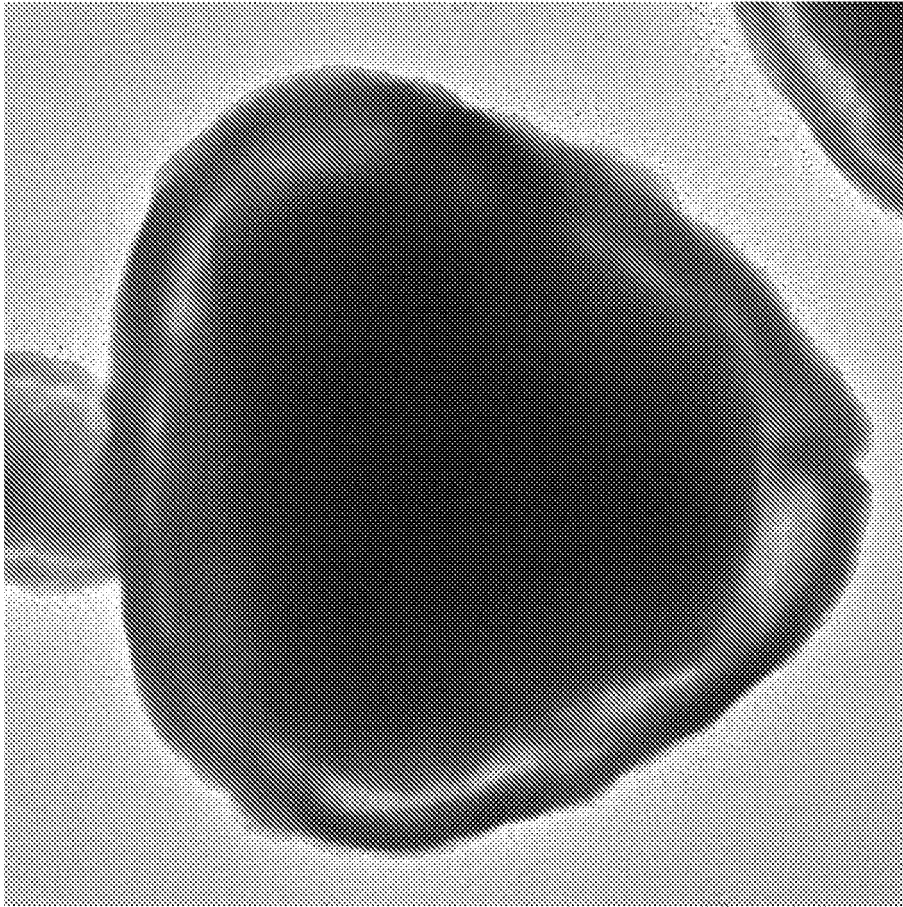
[Fig. 2]



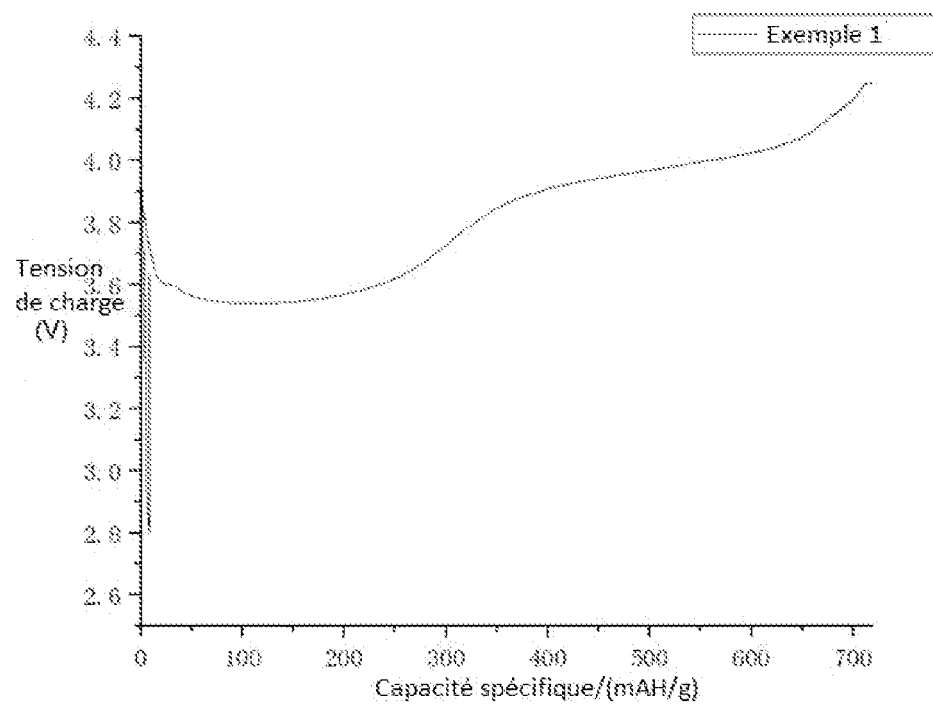
[Fig. 3]



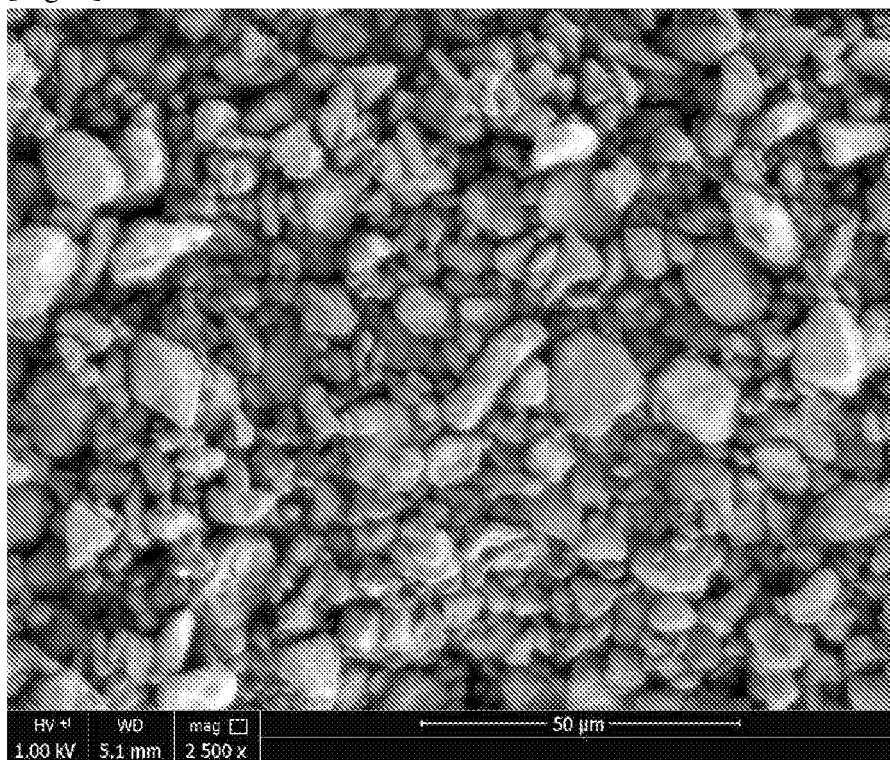
[Fig. 4]



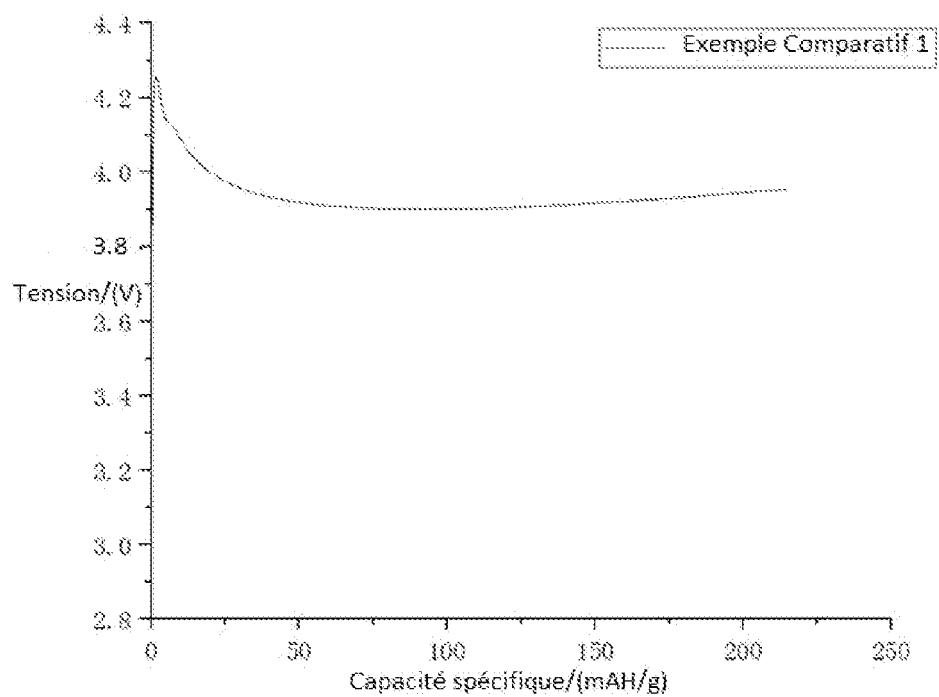
[Fig. 5]



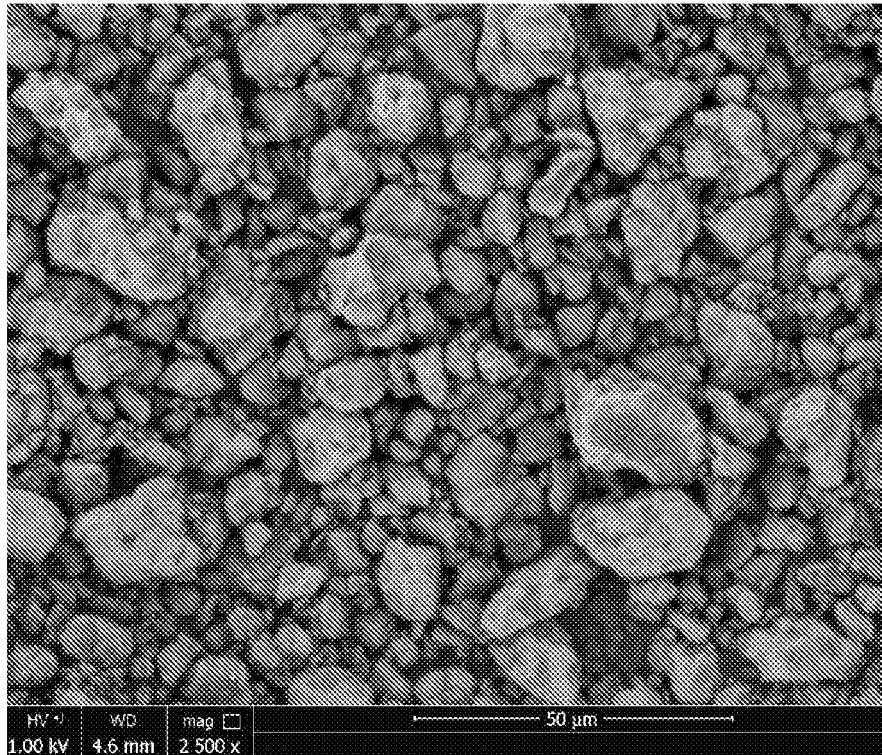
[Fig. 6]



[Fig. 7]



[Fig. 8]



[Fig. 9]

