

(12) **BREVET D'INVENTION**

- (11) N° de publication : **MA 64166 A1** (51) Cl. internationale : **H01M 4/525; H01M 4/36**
- (43) Date de publication : **31.12.2024**

-
- (21) N° Dépôt : **64166**
- (22) Date de Dépôt : **22.09.2022**
- (30) Données de Priorité : **29.07.2022 CN 202210903702.5**
- (86) Données relatives à la demande internationale selon le PCT: **PCT/CN2022/120637 22.09.2022**
- (71) Demandeur(s) :
- **GUANGDONG BRUNP RECYCLING TECHNOLOGY CO., LTD., No. 6 Zhixin Avenue, Leping Town, Sanshui District Foshan, Guangdong 528137 (CN)**
 - **HUNAN BRUNP RECYCLING TECHNOLOGY CO., LTD., No. 508, East Jinning Road, Hi-Tech Zone Ningxiang Changsha, Hunan 410600 (CN)**
- (72) Inventeur(s) : **YU, Haijun ; XIE, Yinghao ; LI, Changdong ; LI, Aixia**
- (74) Mandataire : **ABU-GHAZALEH INTELLECTUAL PROPERTY (TMP AGENTS)**

(54) Titre : **PROCÉDÉ DE REVÊTEMENT POUR MATÉRIAU D'ÉLECTRODE POSITIVE D'OXYDE DE LITHIUM-NICKEL-COBALT-MANGANÈSE**

- (57) Abrégé : La présente invention se rapporte au domaine technique de la synthèse de matériaux d'électrode positive. L'invention concerne un procédé de revêtement pour un matériau d'électrode positive d'oxyde de lithium-nickel-cobalt-manganèse. La présente invention concerne un procédé de revêtement pour un matériau d'électrode positive d'oxyde de lithium-nickel-cobalt-manganèse, lequel procédé comprend les étapes suivantes : (1) mélanger un matériau d'électrode positive d'oxyde de lithium-nickel-cobalt-manganèse avec une solution de permanganate de potassium, et introduire une oléfine sur celui-ci ; et (2) après que la réaction est terminée, sécher et calciner celui-ci pour obtenir un matériau d'électrode positive d'oxyde de lithium-nickel-cobalt-manganèse revêtu de dioxyde de manganèse ; le nombre d'atomes de carbone dans l'oléfine étant inférieur ou égal à 10, et le nombre de doubles liaisons carbone-carbone dans l'oléfine étant de 1. Dans le procédé de revêtement pour un matériau d'électrode positive d'oxyde de

lithium-nickel-cobalt-manganèse selon la présente invention, au moyen du mélange du matériau d'électrode positive d'oxyde de lithium-nickel-cobalt-manganèse avec la solution de permanganate de potassium, et l'introduction d'oléfine dans celui-ci, un revêtement directionnel sur des défauts de surface est obtenu, sans avoir besoin de générer une couche de revêtement sur-épaisse. C'est-à-dire qu'une solution électrolytique peut être empêchée d'être soumise à une réaction secondaire avec le matériau d'électrode positive par l'intermédiaire des défauts de surface.

- أ -

طريقة لطلاء مادة من كاثود أكسيد المنجنيز والكوبالت ونيكل الليثيوم)

الملخص

يتعلق الاختراع الحالي بالكشف عن طريقة لطلاء مادة من كاثود أكسيد المنجنيز والكوبالت

ونيكال الليثيوم، وتتعلق بالمجال التقني الخاص بتخليق مواد الكاثود. يوفر الكشف الحالي طريقة

لطلاء مادة من كاثود أكسيد المنجنيز والكوبالت ونيكل الليثيوم، وتشتمل على الخطوات التالية:

(1) خلط مادة كاثود أكسيد المنجنيز والكوبالت ونيكل الليثيوم مع محلول من برمنجنات 5

البوتاسيوم، وإدخال أوليفين؛ و(2) بعد اكتمال تفاعل، يتم تخفيف منتج تفاعل وتكليس

للحصول على مادة من كاثود أكسيد المنجنيز والكوبالت ونيكل الليثيوم مطلية بثاني أكسيد

المنجنيز؛ حيث يكون عدد ذرات الكربون في الأوليفين ≥ 10 ، فيما يكون عدد روابط الكربون-

الكربون الثنائية في الأوليفين يساوي 1. يوفر الكشف الحالي طريقة لطلاء مادة من كاثود أكسيد

المنجنيز والكوبالت ونيكل الليثيوم. وعن طريق إدخال الأوليفين عند خلط مادة كاثود أكسيد 10

المنجنيز والكوبالت ونيكل الليثيوم مع محلول من برمنجنات البوتاسيوم، يتم الحصول على طلاء

موجه للعيوب السطحية، ويمكن منع محلول الإلكتروليت بنسبة مُرضية من الخضوع لتفاعلات

جانبية مع مادة الكاثود في العيوب السطحية، دون توليد طبقة طلاء سميكة أكثر من اللازم.

(سيتم نشره مع الشكل 1)

(طريقة لطلاء مادة من كاثود أكسيد المنجنيز والكوبالت ونيكل الليثيوم)

الوصف الكامل

المجال التقني:

يتعلق الكشف الحالي بالمجال التقني المتعلق بتخليق مواد الكاثود، وتحديدًا بطريقة طلاء مادة من كاثود أكسيد المنجنيز والكوبالت ونيكل الليثيوم. 5

الخلفية التقنية:

تعد مواد كاثود أكسيد المنجنيز والكوبالت ونيكل الليثيوم، وخاصة مواد الكاثود فائقة النيكل والتي يزيد محتوى ال Ni فيها على نسبة 90٪، عرضة لتوليد بقايا من الليثيوم على السطح. يشير الليثيوم المتبقي على السطح بصفة أساسية إلى مواد مثل LiOH و Li₂CO₃ موجودة على سطح جزيئات المادة. ومن ناحية، يرجع مصدر ذلك إلى حقيقة أن Li الذي لا يدخل إلى الجزء الداخلي عن طريق تفاعل التليد يبقى على السطح أو أن التليد عند درجة حرارة عالية يؤدي إلى تحلل المادة لإنتاج الليثيوم المتبقي على السطح، أما من ناحية أخرى، يتم استحداث المصدر عن طريق وضع المادة في الهواء لمدة زمنية طويلة. كلما زاد محتوى النيكل، أصبحت ظروف التليد أكثر قسوة، وزادت صعوبة التليد لتشكيل مادة ذات نسبة معينة من فلز الليثيوم، مما ينتج عنه المزيد من الليثيوم المتبقي على سطح المنتج الملبد. كذلك، فإنه كلما زاد محتوى Ni، أصبح من الأسهل على Li⁺ أن يتفاعل مع الماء وثاني أكسيد الكربون في الهواء لإنتاج LiOH و Li₂CO₃، مما يؤدي إلى ارتفاع نسبة الليثيوم المتبقية على السطح. مع زيادة محتوى Ni، يذوب المنجنيز بسهولة من مادة كاثود أكسيد المنجنيز والكوبالت ونيكل الليثيوم أثناء التدوير ويطرسب عند القطب السالب ليُتلف فيلم SEI للقطب السالب. أثناء التدوير، يخضع Mn³⁺ لتفاعلات الاختزال والأكسدة غير المتناسبة لتكوين Mn⁴⁺ و Mn²⁺، مما ينتج عنه جزيئات كاثود مهشمة، مما يؤثر بدرجة أكبر على أداء التدوير لمادة الكاثود. ولا بد أن تتشكل بعض العيوب السطحية، مثل

التنوعات والكسور، على سطح مادة الكاثود، وتسهم هذه العيوب السطحية في حدوث تفاعلات جانبية بين مادة الكاثود ومحلول الإلكتروليت.

من خلال تكوين طبقة طلاء على سطح مادة الكاثود، يمكن معالجة بعض العيوب السطحية ويمكن تخفيف التفاعلات الجانبية بين مادة الكاثود ومحلول الإلكتروليت؛ ومع ذلك، فإن طرق الطلاء التقليدية تنطوي على بعض المشكلات. حيث تتضمن طرق الطلاء التقليدية تكوين بعض

5

مناطق الطلاء على نحو عشوائي على سطح المادة. ويكون من الصعب ضمان اتساقه، كما يكون عامل الطلاء أقل، مما قد يؤدي إلى عدم طلاء بعض المناطق، خاصة مناطق العيوب السطحية، وقد يخضع محلول الإلكتروليت لتفاعلات جانبية مع مادة الكاثود في مناطق العيوب السطحية. علاوة على ذلك، إذا تمت زيادة كمية عامل الطلاء، فقد يكون الطلاء الموضعي سميكًا جدًا، مما قد يقلل من السعة المحددة وفي نفس الوقت يزيد كذلك من المعاوقة.

10

الكشف عن الاختراع:

في ضوء ما سبق، يتمثل الهدف من الكشف الحالي في توفير طريقة لطلاء مادة كاثود أكسيد المنجنيز والكوبالت ونيكل الليثيوم من أجل التغلب على أوجه القصور المذكورة أعلاه في التقنية السابقة. يوفر الكشف الحالي طريقة لطلاء مادة كاثود أكسيد منجنيز أكسيد المنجنيز والكوبالت ونيكل الليثيوم. عن طريق إدخال أوليفين عند خلط مادة كاثود أكسيد المنجنيز والكوبالت ونيكل الليثيوم مع محلول برمنجنات البوتاسيوم، يتم الحصول على طلاء موجه للعيوب السطحية، مع إمكانية منع محلول الإلكتروليت بنسبة مرضية من الخضوع لتفاعلات جانبية مع مادة الكاثود في العيوب السطحية، ودون توليد طبقة طلاء سميكة أكثر من اللازم.

15

ولتحقيق الهدف المذكور أعلاه، فإن الحل التقني المستخدم في الكشف الحالي هو طريقة لطلاء مادة كاثود أكسيد المنجنيز والكوبالت ونيكل الليثيوم، تشتمل على الخطوات التالية:

20

(1) خلط مادة كاثود أكسيد المنجنيز والكوبالت ونيكل الليثيوم مع محلول برمنجنات البوتاسيوم، وإدخال أوليفين؛ و

(2) بعد اكتمال التفاعل، يتم تخفيف منتج للتفاعل وتكليس للحصول على مادة كاثود من أكسيد المنجنيز مطلية بثاني أكسيد المنجنيز والكوبالت ونيكل الليثيوم؛

5 حيث يكون عدد ذرات الكربون في الأوليفين ≤ 10 ، وعدد روابط الكربون المزدوجة في الأوليفين هو 1.

في الكشف الحالي، وعن طريق إدخال أوليفين عند خلط مادة كاثود أكسيد المنجنيز والكوبالت ونيكل الليثيوم مع محلول برمنجنات البوتاسيوم، يصبح الالتصاق بمناطق العيوب السطحية (النُقَر والشقوق وما شابه) على سطح مادة الكاثود أسهل، ويمكن للغاز الملتصق أن يتفاعل مع

10 برمنجنات البوتاسيوم في المحلول في مناطق العيوب لتكوين راسب MnO_2 لتصحيح العيوب، حيث

يتم الحصول على طلاء موجه للعيوب السطحية، كما يمكن منع محلول الإلكتروليت بنسبة مرضية من التسبب في تفاعلات جانبية مع مادة الكاثود الموجودة في العيوب السطحية، ودون توليد

طبقة طلاء سميكة أكثر من اللازم. علاوة على ذلك، يتفاعل غاز الأوليفين مع محلول برمنجنات البوتاسيوم لتكوين راسب، والذي يحتوي على جزيئات أصغر وطلاء أكثر تجانسًا. يمكن أن يؤدي

15 طلاء MnO_2 على العيوب السطحية إلى تكوين طبقة غنية بـ MnO_2 داخل وخارج سطح مادة

الكاثود، وهو ما يمكن أن يمنع انحلال MnO_2 داخل مادة الكاثود وتفاعل اختزال وأكسدة غير متناسب لـ Mn^{3+} . يمكن إذابة منتجات ثانوية (مثل الكحولات) الناتجة عن التفاعل في المحلول

وإزالتها، ويتم تنظيف الغاز غير المتفاعل في مرحلة التجفيف، بحيث لا يتفاعل مع المادة، مما يؤدي إلى اختزال مادة الكاثود.

20 علاوة على ذلك، وفي الكشف الحالي، يمكن كذلك وضع مادة الكاثود في غاز اختزالي. يتم

وضع مادة الكاثود في بيئة أوليفينية عالية الضغط، بحيث يتم إدخال الأوليفين إلى داخل مادة

الكاثود عبر العيوب السطحية لخلط مادة الكاثود مع محلول برمنجنات البوتاسيوم. يتسرب غاز الأوليفين تدريجيًا من المحلول، ويخضع الأوليفين لتفاعل الأكسدة والاختزال مع برمنجنات البوتاسيوم لتكوين ثاني أكسيد المنجنيز، والذي يترسب على العيوب السطحية.

ويفضل أن يكون الأوليفين واحدًا على الأقل من بين الإيثيلين أو البروبيلين؛ ويفضل كذلك أن يكون الأوليفين هو الإيثيلين. 5

ويفضل، في الخطوة (1)، أن يكون التركيز الكتلي لمحلول برمنجنات البوتاسيوم يبلغ 5.0-5%، وأن تكون قيمة الأس الهيدروجيني لمحلول برمنجنات البوتاسيوم تبلغ 7-12، وأن تكون درجة حرارة الخلط تبلغ 10-50 درجة مئوية. ويفضل كذلك أن يكون التركيز الكتلي لمحلول برمنجنات البوتاسيوم يبلغ 0.5-2%، وأن تكون درجة حرارة الخلط من 10-25 درجة مئوية.

وقد وجد المخترعون أنه في إطار النطاقات المذكورة أعلاه للتركيز الكتلي لمحلول برمنجنات البوتاسيوم ودرجة حرارة التفاعل، يكون معدل التفاعل بطيئًا نسبيًا، وأنه يمكن تقليل فقدان الفقاعات قبل وصولها إلى العيوب السطحية. 10

ويفضل، في الخطوة (1)، أن تكون طريقة إدخال الأوليفين تتضمن إدخال الأوليفين على دفعات، حيث أنه أثناء إدخال الأوليفين يتم استخدام مضخة غاز، حيث تكون مضخة الغاز مزودة بأنبوب غاز مجهز بعنصر مرشح. 15

ويفضل أن يكون عدد مرات إدخال الأوليفين يتراوح من 3-10 مرات، وأن تكون نسبة الحجم الكلي للأوليفين المدخل إلى حجم محلول برمنجنات البوتاسيوم تبلغ (1-3.0):1. ويفضل كذلك أن تكون عدد مرات إدخال الأوليفين من 3-5 مرات، ونسبة الحجم الكلي للأوليفين المدخل إلى حجم محلول برمنجنات البوتاسيوم هي (5.0-0.3):1.

بعد إجراء العديد من الأبحاث التجريبية، وجد المخترعون أنه من خلال تحديد أوقات إدخال الأوليفين وكمية الأوليفين المدخل، يمكن التحكم في التفاعل على نحو أكثر دقة كما يكون تأثير الطلاء النهائي أفضل.

5 ويفضل أن يكون ضغط مضخة الغاز يتراوح من 0.013-0.020 ميغا باسكال، وأن يكون حجم المسام لعنصر المرشح يتراوح من 0.2-5.0 ميكرومتر.

وبعد العديد من الأبحاث التجريبية كذلك، وجد المخترعون أن قطر مسام عنصر المرشح هو العامل الرئيسي الذي يؤثر على حجم الفقاعة للغاز المدخل. فعندما يكون حجم المسام لعنصر المرشح يبلغ 0.2-5.0 ميكرومتر، يكون حجم الفقاعة للغاز المدخل مناسباً ويكون تأثير الطلاء أفضل.

10 ويفضل، في الخطوة (2)، أن تكون درجة حرارة التجفيف 60-80 درجة مئوية، وأن يكون زمن التجفيف يبلغ 8-12 ساعة؛ وأن تكون درجة حرارة التكليل 450-550 درجة مئوية، وزمن التكليل من 6-8 ساعات.

علاوة على ذلك، يوفر الكشف الحالي مادة من كاثود أكسيد المنجنيز والكوبالت ونيكل الليثيوم تم الحصول عليها باستخدام الطريقة المذكورة أعلاه لطلاء مادة من كاثود أكسيد المنجنيز والكوبالت ونيكل الليثيوم. 15

كذلك، يوفر الكشف الحالي استخدام مادة من كاثود أكسيد المنجنيز والكوبالت ونيكل الليثيوم في تصنيع بطارية من أيون الليثيوم.

بالمقارنة مع التقنية السابقة، نجد أن الكشف الحالي يوفر التأثيرات المفيدة التالية:

20 في الكشف الحالي، ومن خلال إدخال أوليفين عند خلط مادة من كاثود أكسيد المنجنيز والكوبالت ونيكل الليثيوم مع محلول برمنجنات البوتاسيوم، يصبح الالتصاق بمناطق العيوب السطحية (الثقور والشقوق وما شابه) على مادة الكاثود أسهل، ويصبح بإمكان الغاز الملصق أن

يتفاعل مع برمنجنات البوتاسيوم الموجود في المحلول في مناطق العيوب لتكوين راسب MnO_2 لإصلاح العيوب، حيث يتم الحصول على طلاء موجه للعيوب السطحية، ويمكن منع محلول الإلكتروليت على نحو مرضي من التسبب في تفاعلات جانبية مع مادة الكاثود في العيوب السطحية، ودون توليد طبقة طلاء سميكة أكثر من اللازم.

5 وصف مختصر للأشكال

الشكل 1 هو رسم تخطيطي لمادة من كاثود أكسيد المنجنيز والكوبالت ونيكل الليثيوم مطلية بثاني أكسيد المنجنيز تم تحضيرها في المثال 1.

الوصف التفصيلي

من أجل توفير توضيح أفضل للهدف والحل التقني ومزايا الكشف الحالي، سيتم تناول الكشف الحالي بمزيد من الإيضاح أدناه بالاقتران مع الرسومات المصاحبة والأمثلة المحددة. 10 في الأمثلة، تعد الطرق التجريبية المستخدمة كلها طرق تقليدية ما لم يرد نص بخلاف ذلك، ويمكن الحصول على المواد المستخدمة والكواشف وغيرها من مصادر تجارية ما لم يرد خلاف ذلك. يرد عرض الأمثلة 1-6 والأمثلة المقارنة 1 و2 أدناه.

المثال 1

15 قدم هذا المثال طريقة لطلاء مادة من كاثود أكسيد المنجنيز والكوبالت ونيكل الليثيوم. وكان الأوليفين المستخدم هو الإيثيلين، واشتملت الطريقة على الخطوات التالية:

(1) خلط 500 جم من مادة كاثود أكسيد المنجنيز والكوبالت ونيكل الليثيوم ($LiNi_{0.9}Co_{0.05}Mn_{0.05}O_2$) مع محلول برمنجنات البوتاسيوم، وإدخال أوليفين على دفعات، حيث تم استخدام مضخة غاز أثناء إدخال الإيثيلين، حيث تحتوي مضخة الغاز على أنبوب غاز مجهز بعنصر مرشح (عنصر مرشح للبولي إيثيلين PE)؛ 20

كان لمحلول برمنجنات البوتاسيوم تركيز كتلي قدره 0.5% وأس هيدروجيني يبلغ 8، فيما كانت درجة حرارة تفاعل الخلط 20 درجة مئوية؛ بينما كان عدد مرات إدخال الإيثيلين 5 مرات، وكان حجم الأوليفين المدخل في كل مرة 100 سم³، وكانت نسبة الحجم الكلي للإيثيلين المدخل إلى حجم محلول برمنجنات البوتاسيوم 1:0.5، وعلى وجه التحديد، كان الحجم الكلي للإيثيلين المستخدم 500 سم³، وكان حجم محلول برمنجنات البوتاسيوم 1 لتر؛ فيما كان ضغط مضخة الغاز 0.018 ميغا باسكال، وكان حجم المسام لعنصر المرشح 0.45 ميكرومتر؛ و (2) بعد اكتمال التفاعل، تم تجفيف منتج التفاعل وتكليسها للحصول على مادة كاثود أكسيد المنجنيز والكوبالت ونيكل الليثيوم المطلية بثاني أكسيد المنجنيز؛ حيث كانت درجة حرارة التجفيف 70 درجة مئوية، وزمن التجفيف 10 ساعات؛ بينما كانت درجة حرارة التكليس 450 درجة مئوية، وكان زمن التكليس 8 ساعات.

المثال 2

قدم هذا المثال طريقة لطلاء مادة كاثود أكسيد المنجنيز والكوبالت ونيكل الليثيوم. يكمن الاختلاف الوحيد بين هذا المثال والمثال 1 في أنه في الخطوة (1)، كان الأوليفين المستخدم هو البروبيلين؛ وكان محلول برمنجنات البوتاسيوم له تركيز كتلي يبلغ 0.5% وأس هيدروجيني 8، وكانت درجة حرارة تفاعل الخلط 20 درجة مئوية؛ وكانت عدد مرات إدخال البروبيلين 5 مرات، وكان حجم الأوليفين المدخل في كل مرة 100 سم³، وكانت نسبة الحجم الكلي للبروبيلين إلى حجم محلول برمنجنات البوتاسيوم 1:0.5، وتحديدًا كان الحجم الكلي للبروبيلين المستخدم 500 سم³، وكان حجم محلول برمنجنات البوتاسيوم 1 لتر؛ فيما كان ضغط مضخة الغاز 0.018 ميغا باسكال، وكان حجم المسام لعنصر المرشح 0.45 ميكرومتر.

المثال 3

قدم هذا المثال طريقة لطلاء مادة كاثود أكسيد المنجنيز والكوبالت ونيكل الليثيوم. ويكمن الاختلاف الوحيد بين هذا المثال والمثال 1 في أنه في الخطوة (2)، كانت درجة حرارة التكلّيس 550 درجة مئوية، فيما كان زمن التكلّيس 6 ساعات.

5

المثال 4

قدم هذا المثال طريقة لطلاء مادة كاثود أكسيد المنجنيز والكوبالت ونيكل الليثيوم. ويكمن الاختلاف الوحيد بين هذا المثال والمثال 1 في أنه في الخطوة (1)، كان عدد مرات إدخال الإيثيلين 3 مرات، وكان حجم الأوليفين المدخل في كل مرة 100 سم³، وكانت نسبة الحجم الكلي للإيثيلين المدخل إلى حجم محلول برمنجنات البوتاسيوم 1:0.3؛ وعلى وجه التحديد، كان الحجم الكلي للإيثيلين المستخدم 300 سم³، وكان حجم محلول برمنجنات البوتاسيوم 1 لتر.

10

المثال 5

قدم هذا المثال طريقة لطلاء مادة كاثود أكسيد المنجنيز والكوبالت ونيكل الليثيوم. ويكمن الاختلاف بين هذا المثال والمثال 1 فقط في أنه في الخطوة (1)، أثناء إدخال الأوليفين على دفعات، تم استخدام مضخة غاز، ولم يتم تزويد أنبوب الغاز الخاص بمضخة الغاز بعنصر مُرشح.

5

المثال 6

قدم هذا المثال طريقة لطلاء مادة كاثود أكسيد المنجنيز والكوبالت ونيكل الليثيوم. ويكمن الاختلاف الوحيد بين هذا المثال والمثال 1 في أنه في الخطوة (1)، كان لمحلول برمنجنات البوتاسيوم تركيز كتلي قدره 5% وأس هيدروجيني قدره 8، وكانت درجة حرارة تفاعل الخلط 50 درجة مئوية؛ فيما كان عدد مرات إدخال الإيثيلين 5 مرات، وكان حجم الأوليفين الذي تم إدخاله في كل مرة 200 سم³، وكانت نسبة الحجم الكلي للإيثيلين المدخل إلى حجم محلول برمنجنات البوتاسيوم 1:1؛ وعلى وجه التحديد، كان الحجم الكلي للإيثيلين المستخدم 1000 سم³، فيما كان حجم محلول برمنجنات البوتاسيوم 1 لتر؛ وكان ضغط مضخة الغاز 0.018 ميجا باسكال، فيما كان حجم المسام لعنصر المرشح 0.45 ميكرومتر.

10

15

المثال المقارن 1

في هذا المثال المقارن، تم استخدام أكسيد المنجنيز وكوبالت ونيكل ليثيوم مطلي بالكربون لتحضير طبقة طلاء من برمنجنات البوتاسيوم. كانت طريقة التحضير كما يلي: تم أخذ 500 جم من $\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_2$ المطلي بـ C على السطح ووضعها في 1 لتر من محلول برمنجنات البوتاسيوم متعادِل بتركيز 0.5% في نسبة كتلة عند درجة حرارة تبلغ 20 درجة مئوية، بحيث تم غمر مادة الكاثود بالكامل في محلول برمنجنات البوتاسيوم؛ وبعد اكتمال التفاعل، تم فصل مادة

20

الكاثود عن المحلول، ووضع مادة الكاثود في فرن، ثم تم تخفيفها عند 70 درجة مئوية لمدة 10 ساعات، ثم تم تكليسها عند 450 درجة مئوية في فرن تغطية للعزل لمدة 8 ساعات.

المثال المقارن 2

5 في هذا المثال المقارن، تم تحضير طبقة طلاء من ثاني أكسيد المنجنيز باستخدام طريقة ترسيب تقليدية. وكانت طريقة التحضير كما يلي: تم أخذ 500 جم من $\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_2$ ووضعها في 1 لتر من محلول برمنجنات البوتاسيوم المتعادل بتركيز 0.5% في نسبة كتلة عند درجة حرارة تبلغ 20 درجة مئوية، بحيث يتم غمر مادة الكاثود بالكامل في محلول برمنجنات البوتاسيوم، ثم تمت إضافة 5 جم من هيدروكسيد المنجنيز إلى المحلول وتم إذابته؛ وبعد اكتمال الترسيب، تم فصل مادة الكاثود عن المحلول، ووضع مادة الكاثود في فرن، ثم تم تخفيفها عند 70 10 درجة مئوية لمدة 10 ساعات، ثم تم تكليسها عند 450 درجة مئوية في فرن تغطية للعزل لمدة 8 ساعات.

تجربة الأداء

15 عملية الاختبار: تم تحويل مواد الكاثود التي تم الحصول عليها في الأمثلة والأمثلة المقارنة إلى بطاريات شبيهة بالزر لاختبار الأداء الكهروكيميائي لبطاريات الليثيوم أيون، وكانت الخطوات المحددة لها كما يلي: تم خلط مادة الكاثود النشطة بوتيرة موحدة مع الأسيتيلين الأسود وPVDF في إن-ميثيل بيروليدون كمذيب بنسبة كتلة تبلغ 9.2:0.5:0.3، ثم تم تطبيقها على رقائق ألومنيوم، وتخفيفها في هواء مدفوع عند 80 درجة مئوية لمدة 8 ساعات، ثم تخفيفها في فراغ عند 120 20 درجة مئوية لمدة 12 ساعة. تم تجميع البطارية في صندوق مزود بقفازات ومحمي بالأرجون، حيث كان القطب السالب عبارة عن صفائح معدنية من الليثيوم، فيما كان الفاصل

هو فيلم من بولي برويلين، وكان محلول الإلكتروليت هو 1M LiPF₆-EC/DMC (1:1, v/v). تم تجميع بطارية زر باستخدام علبة بطارية زر 2032 في صندوق مزود بقفازات محمي بالأرجون ثم تم إخضاعها لاختبار للأداء الكهروكيميائي عند 25 درجة مئوية وعند 3.0-4.5 فولت. وكانت نتائج الاختبار كما هو مبين في الجدول 1 أدناه.

5

الجدول 1

معدل الاحتفاظ الدوري	سعة التفريغ المحددة بعد 100 دورة، مللي أمبير/جرام	سعة التفريغ عند 0.1 درجة مئوية، مللي أمبير/جرام	الأداء
93.7%	193.1	206.1	المثال 1
93.0%	191.2	205.7	المثال 2
90.1%	189.7	208.5	المثال 3
92.0%	193.6	208.4	المثال 4
88.0%	184.5	209.7	المثال 5
89.1%	185.8	208.6	المثال 6
84.2%	163.5	194.2	المثال المقارن 1
82.7%	161.4	195.2	المثال المقارن 2

ويمثل الشكل 1 رسمًا تخطيطيًا لمادة كاثود من أكسيد المنجنيز والكوبالت ونيكل الليثيوم مطلية بثاني أكسيد المنجنيز والتي تم تحضيرها في المثال 1، وأظهر الجدول 1 نتائج اختبار الأداء الكهروكيميائي. عندما تم استخدام مواد كاثود أكسيد المنجنيز والكوبالت ونيكل الليثيوم المطلية بثاني أكسيد المنجنيز والمحضرة في أمثلة الكشف الحالي في بطاريات الأزرار، كانت سعة التفريغ عند 0.1 درجة مئوية تبلغ 200 مللي أمبير/جم أو أكثر، وكانت سعة التفريغ المحددة بعد 100 دورة 180 مللي أمبير/جرام، فيما وصل معدل الاحتفاظ الدوري إلى 88% أو أكثر.

5 من بينها، كان المثال 5، والذي لم تتم إضافة أي عنصر مرشح فيه، يحتوي على فقاعات أكبر، ويشتمل على التصاق أكثر صعوبة، وكمية طلاء أقل، وأداء دوران منخفض قليلاً. في المثال 6، كانت درجة حرارة تفاعل الخلط وتركيز الكتلة لمحلول برمنجنات البوتاسيوم مرتفعين للغاية، وكان التفاعل سريعاً للغاية، بحيث أن العديد من فقاعات الإيثيلين قد تفاعلت قبل أن تصل إلى سطح الجزيعات، مما تسبب في حدوث ترسيب كبير لثاني أكسيد المنجنيز. حتى لو تمت زيادة كمية غاز الإيثيلين المدخل، فإن تأثير الطلاء لا يكن بنفس جودته في المثال 1.

10 أخيراً، تجدر الإشارة إلى أن النماذج المذكورة أعلاه تُستخدم فقط لتوضيح الحل التقني للكشف الحالي، وليس للحد من نطاق حماية الكشف الحالي. ورغم أنه قد تم وصف الكشف الحالي بالتفصيل بالإشارة إلى النماذج المفضلة، إلا أنه يجب على أصحاب المهارات العادية في الفن أن يدركوا أن الحل التقني للكشف الحالي يمكن تعديله أو على نحو مكافئ استبداله دون الخروج عن جوهر ونطاق الحل التقني الخاص بالكشف الحالي.

15

عناصر الحماية

1- طريقة طلاء مادة كاثود من أكسيد المنجنيز والكوبالت ونيكل الليثيوم، تشتمل على الخطوات التالية:	1
(1) خلط مادة كاثود أكسيد المنجنيز والكوبالت ونيكل الليثيوم مع محلول من برمنجنات البوتاسيوم، وإدخال أوليفين؛ و	2
(2) بعد اكتمال التفاعل، يتم تخفيف منتج تفاعل وتكليس للحصول على مادة كاثود من أكسيد المنجنيز والكوبالت ونيكل الليثيوم مطلية بثاني أكسيد المنجنيز؛	3
حيث يكون عدد ذرات الكربون في الأوليفين ≥ 10 ، فيما يكون عدد روابط الكربون-	4
الكربون الثنائية في الأوليفين يساوي 1.	5
2- طريقة طلاء مادة كاثود أكسيد المنجنيز والكوبالت ونيكل الليثيوم وفقاً لعنصر الحماية	6
1، حيث يكون الأوليفين واحداً على الأقل من بين الإيثيلين أو البروبيلين؛ ويفضل أن يكون الأوليفين هو إيثيلين.	7
3- طريقة طلاء مادة كاثود أكسيد المنجنيز والكوبالت ونيكل الليثيوم وفقاً لعنصر الحماية	8
1، حيث أنه في الخطوة (1)، يكون التركيز الكتلي لمحلول برمنجنات البوتاسيوم يبلغ 0.5-	9
5%، وتكون درجة حرارة الخلط تبلغ 10-50 درجة مئوية. وحيث يفضل أن يكون التركيز	10
الكتلي لمحلول برمنجنات البوتاسيوم يبلغ 0.5-2%، وأن تكون درجة حرارة الخلط من	11
10-25 درجة مئوية.	12
4- طريقة طلاء مادة كاثود أكسيد المنجنيز والكوبالت ونيكل الليثيوم وفقاً لعنصر الحماية	13
1، حيث أنه في الخطوة (1)، تشتمل طريقة إدخال الأوليفين على إدخال الأوليفين على	14
دفعات، حيث أنه، أثناء إدخال الأوليفين، يتم استخدام مضخة غاز حيث تحتوي مضخة	15
الغاز على أنبوب غاز مزود بعنصر مرشح.	16

<p>5- طريقة طلاء مادة كاثود أكسيد المنجنيز والكوبالت ونيكل الليثيوم وفقاً لعنصر الحماية 4، حيث يكون عدد مرات إدخال الأوليفين من 3-10 مرات، وتكون نسبة الحجم الكلي للأوليفين المدخل إلى حجم محلول برمنجنات البوتاسيوم هي (1:0.3): 1.</p>	<p>1 2 3</p>
<p>6- طريقة طلاء مادة كاثود أكسيد المنجنيز والكوبالت ونيكل الليثيوم وفقاً لعنصر الحماية 5، حيث يكون عدد مرات إدخال الأوليفين من 3-5 مرات، وتكون نسبة الحجم الكلي للأوليفين المدخل إلى حجم محلول برمنجنات البوتاسيوم هي (0.3-0.5): 1.</p>	<p>1 2 3</p>
<p>7- طريقة طلاء مادة كاثود أكسيد المنجنيز والكوبالت ونيكل الليثيوم وفقاً لعنصر الحماية 4، حيث يكون ضغط مضخة الغاز هو 0.013-0.020 ميغا باسكال، وحجم المسام لعنصر المرشح هو 0.2-0.5 ميكرومتر.</p>	<p>1 2 3</p>
<p>8- طريقة طلاء مادة كاثود أكسيد المنجنيز والكوبالت ونيكل الليثيوم وفقاً لعنصر الحماية 1، حيث أنه في الخطوة (2)، تكون درجة حرارة التجفيف 60-80 درجة مئوية، وزمن التجفيف هو 8-12 ساعة؛ فيما تكون درجة حرارة التكليل هي 450-550 درجة مئوية، وزمن التكليل من 6-8 ساعات.</p>	<p>1 2 3 4</p>
<p>9- مادة كاثود من أكسيد المنجنيز والكوبالت ونيكل الليثيوم تم الحصول عليها باستخدام طريقة طلاء مادة كاثود أكسيد المنجنيز والكوبالت ونيكل الليثيوم وفقاً لعنصر الحماية 1.</p>	<p>1 2</p>
<p>10- استخدام مادة كاثود أكسيد المنجنيز والكوبالت ونيكل الليثيوم وفقاً لعنصر الحماية 9 في تصنيع بطارية من أيون الليثيوم.</p>	<p>1 2</p>

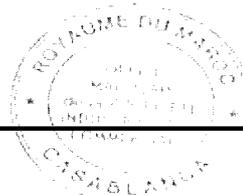


الشكل ١

أصل		
		اسم الطالب
1	رقم اللوحة	1
		عدد اللوحات
		رقم الطلب/التاريخ/الساعة
		توقيع الوكيل / الطالب

**RAPPORT DE RECHERCHE
AVEC OPINION SUR LA BREVETABILITE**
(Conformément aux articles 43 et 43.2 de la loi 17-97 relative à la
protection de la propriété industrielle telle que modifiée et complétée
par la loi 23-13)

Renseignements relatifs à la demande	
N° de la demande : 64166	Date de dépôt : 22/09/2022
Déposant : GUANGDONG BRUNP RECYCLING TECHNOLOGY CO., LTD. & HUNAN BRUNP RECYCLING TECHNOLOGY CO., LTD.	Date d'entrée en phase nationale : 14/02/2024
	Date de priorité: 29/07/2022
Intitulé de l'invention : PROCÉDÉ DE REVÊTEMENT POUR MATÉRIAU D'ÉLECTRODE POSITIVE D'OXYDE DE LITHIUM-NICKEL-COBALT-MANGANÈSE	
Le présent document est le rapport de recherche avec opinion sur la brevetabilité établi par l'OMPIC conformément aux articles 43 et 43.2, et notifié au déposant conformément à l'article 43.1 de la loi 17-97 relative à la protection de la propriété industrielle telle que modifiée et complétée par la loi 23-13.	
Les documents brevets cités dans le rapport de recherche sont téléchargeables à partir du site http://worldwide.espacenet.com , et les documents non brevets sont joints au présent document, s'il y en a lieu.	
Le présent rapport contient des indications relatives aux éléments suivants :	
Partie 1 : Considérations générales	
<input checked="" type="checkbox"/> Cadre 1 : Base du présent rapport	
<input type="checkbox"/> Cadre 2 : Priorité	
<input type="checkbox"/> Cadre 3 : Titre et/ou Abrégé tel qu'ils sont définitivement arrêtés	
Partie 2 : Rapport de recherche	
Partie 3 : Opinion sur la brevetabilité	
<input type="checkbox"/> Cadre 4 : Remarques de forme et de clarté	
<input type="checkbox"/> Cadre 5 : Défaut d'unité d'invention	
<input type="checkbox"/> Cadre 6 : Observations à propos de certaines revendications exclues de la brevetabilité	
<input checked="" type="checkbox"/> Cadre 7 : Déclaration motivée quant à la Nouveauté, l'Activité Inventive et l'Application Industrielle	
Examineur: Abdelfettah EL KADIRI	Date d'établissement du rapport : 03/12/2024
Téléphone: 212 5 22 58 64 14/00	



Partie 1 : Considérations générales**Cadre 1 : base du présent rapport**

Les pièces suivantes de la demande servent de base à l'établissement du présent rapport :

- Description
12 Pages
- Revendications
1-10
- Planches de dessin
1 Page

Partie 2 : Rapport de recherche

Classement de l'objet de la demande :

CIB : H01M4/525, H01M4/36

CPC : H01M4/131, H01M4/1391, H01M4/366, H01M4/505, H01M4/525, H01M4/62

Plateformes et bases de données électroniques de recherche :

EPOQUENET, WPI, ScienceDirect, IEEE, ORBIT

Catégorie*	Documents cités avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	N° des revendications visées
Y	US2015016024A1 • 2015-01-15 • KOREA INST SCI & TECH [KR] description, paragraphes 5-58	1-10
Y	CN110137483A (B) • 2019-08-16 • GUIZHOU MEILING POWER SUPPLY CO LTD Description, revendications 2 & 7	1-10

***Catégories spéciales de documents cités :**

-« X » document particulièrement pertinent ; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
-« Y » document particulièrement pertinent ; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
-« A » document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
-« P » documents intercalaires ; Les documents dont la date de publication est située entre la date de dépôt de la demande examinée et la date de priorité revendiquée ou la priorité la plus ancienne s'il y en a plusieurs
-« E » Éventuelles demandes de brevet interférentes. Tout document de brevet ayant une date de dépôt ou de priorité antérieure à la date de dépôt de la demande faisant l'objet de la recherche (et non à la date de priorité), mais publié postérieurement à cette date et dont le contenu constituerait un état de la technique pertinent pour la nouveauté

Partie 3 : Opinion sur la brevetabilité**Cadre 7 : Déclaration motivée quant à la Nouveauté, l'Activité Inventive et l'Application Industrielle**

Nouveauté	Revendications 1-10 Revendications aucune	Oui Non
Activité inventive	Revendications aucune Revendications 1-10	Oui Non
Application Industrielle	Revendications 1-10 Revendications aucune	Oui Non

Il est fait référence aux documents suivants. Les numéros d'ordre qui leur sont attribués ci-après seront utilisés dans toute la suite de la procédure

D1 : US2015016024A1

D2 : CN110137483A

1. Nouveauté

Aucun document de l'état de l'art ne divulgue les mêmes caractéristiques techniques des revendications 1-10. Ainsi l'objet des revendications 1-10 est nouveau conformément à l'article 26 de la loi 17-97 telle que modifiée et complétée par la loi 23-13.

2. Activité inventive

Le document D1, considéré comme l'état de la technique le plus proche de l'objet de la revendication 1, divulgue (description, paragraphes 5-58) un matériau actif de cathode ayant une structure cœur-coquille, dans laquelle le cœur comprend un oxyde composite à base de Li-Ni-Mn-Co, la coquille comprend un oxyde de manganèse, et la méthode de préparation du matériau actif de cathode comprend : le mélange d'un oxyde de métal de transition de lithium avec de l'eau ou un solvant organique, l'agitation du mélange pendant 0.5 à 2 heures, puis ajouter un précurseur d'oxyde contenant du manganèse au mélange, réagir pendant 1 à 5 heures en présence d'un agent réducteur pour obtenir un copécipité, et filtrer et sécher pour obtenir le matériau actif de la cathode. L'exemple 1 indique que le précurseur d'oxyde de manganèse est $KMnO_4$ et que la coquille est MnO_2 .

L'objet de la revendication 1 diffère de D1 réside dans le fait que la méthode comprend une calcination, dans laquelle le nombre d'atomes de carbone dans l'oléfine est inférieur ou égal à 10, et le nombre de doubles liaisons carbone-carbone dans l'oléfine est de 1.

Le problème technique objectif est de réaliser un revêtement directionnel des défauts de surface du manganate de nickel-cobalt-lithium.

Le document D2 divulgue une méthode de préparation d'un matériau composite nickel-cobalt-manganèse qui comprend une étape de calcination dans laquelle : après la précalcination, le chauffage est poursuivi sous la protection d'un gaz inerte, puis chauffé à un gaz d'hydrocarbure insaturé pour former une couche de graphène à la surface du matériau de manganate de lithium, de nickel et de cobalt ; le gaz d'hydrocarbure insaturé est un ou plusieurs gaz d'acétylène, d'éthylène et de propylène. Selon D2, la production de la couche protectrice d'oléfine peut améliorer la conductivité du matériau composite nickel-cobalt-manganèse, améliorer la performance à haut débit du matériau composite, et en même temps inhiber la précipitation du lithium et des métaux lourds du nickel-cobalt-manganèse, améliorer davantage la stabilité thermique du matériau et satisfaire le matériau de haute qualité.

L'homme du métier peut utiliser les enseignements de D1 et D2 et utiliser les oléfines choisies parmi l'éthylène ou le propylène qui vérifient la condition revendiquée « le nombre d'atomes de carbone dans l'oléfine est inférieur ou égal à 10, et le nombre de doubles liaisons carbone-carbone dans l'oléfine est de 1 » dans l'étape de calcination pour arriver à l'objet de la revendication 1 sans l'exercice d'une activité inventive.

Les revendications 2-10 ne contiennent aucune caractéristique qui, en combinaison avec celles de l'une quelconque des revendications à laquelle elle se réfère, définisse un objet satisfaisant aux exigences concernant l'activité inventive conformément à l'article 28 de la loi 17-97 telle que modifiée et complétée par la loi 23-13.

3. Application industrielle

L'objet de la présente invention est susceptible d'application industrielle au sens de l'article 29 de la loi 17-97 telle que modifiée et complétée par la loi 23-13, parce qu'il présente une utilité déterminée, probante et crédible.