

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 27.06.23.

③0 Priorité : 16.09.22 CN 202211127102.0.

④3 Date de mise à la disposition du public de la
demande : 22.03.24 Bulletin 24/12.

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) : YU Haijun, WANG Tao, XIE Yinghao,
LI Aixia, ZHANG Xuemei et LI Changdong.

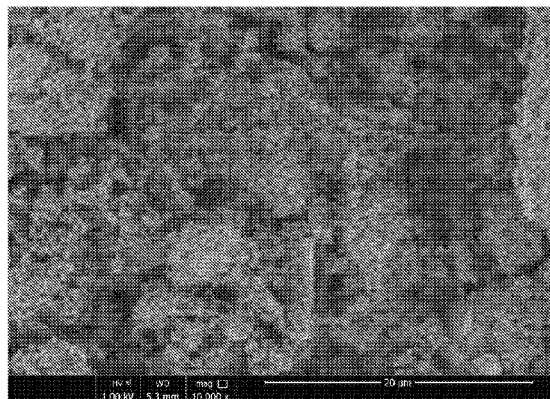
⑦3 Titulaire(s) : GUANGDONG BRUNP RECYCLING
TECHNOLOGY CO., LTD. Société de droit chinois,
HUNAN BRUNP RECYCLING TECHNOLOGY CO.,
LTD Société de droit chinois.

⑦4 Mandataire(s) : Laurent & Charras.

⑤4 PROCÉDÉ DE PRÉPARATION DE PHOSPHATE FERRIQUE DE LITHIUM-MANGANÈSE ET UTILISATION DE
CELUI-CI.

⑤7 L'invention concerne un procédé de préparation de
phosphate ferrique de lithium-manganèse, et une utilisation
de celui-ci. Le procédé de préparation comprend: prendre
une solution acide de ferrophosphore en tant que solution
de base, et ajouter la solution acide de ferrophosphore, une
solution prémélangée de phosphore-manganèse et une so-
lution alcaline en des flux parallèles pour réaction, la solu-
tion prémélangée de phosphore-manganèse étant obtenue
en mélangeant une solution de pyrophosphate de dihydro-
gène disodique avec une solution de sel de manganèse à
l'avance à travers un mélangeur tubulaire avant d'entrer
dans un système réactionnel ; laver et déshydrater le solide
obtenu pour obtenir un premier matériau solide ; mélanger
le premier matériau solide avec une source de lithium et de
l'eau pour une réaction hydrothermique ; ajouter une source
de carbone et effectuer un séchage par pulvérisation ; et ef-
fectuer une calcination pour obtenir le phosphate ferrique de
lithium-manganèse. L'invention concerne la préparation
d'un matériau de cathode de phosphate ferrique de lithium-
manganèse avec un rapport de phosphore à (fer + manga-
nèse) de 1:1 et un mélange uniforme de fer et de manga-
nèse. Le matériau présente une capacité spécifique et une
performance de cycle améliorées.

Figure pour l'abrégé : [Fig. 1]



Description

Titre de l'invention : PROCÉDÉ DE PRÉPARATION DE PHOSPHATE FERRIQUE DE LITHIUM-MANGANÈSE ET UTILISATION DE CELUI-CI

Domaine technique

[0001] La présente divulgation concerne le domaine technique des matériaux de cathode de batteries au lithium, et concerne en particulier un procédé de préparation de phosphate ferrique de lithium-manganèse, et leurs utilisations.

ARRIÈRE-PLAN TECHNOLOGIQUE

[0002] Il existe de nombreux types de matériaux de cathode pour les batteries lithium-ion, incluant principalement le cobaltate de lithium, le manganate de lithium, le matériau ternaire de nickel-cobalt-manganèse et le phosphate ferrique de lithium. En tant que l'un des matériaux de cathode existants avec le plus haut degré d'industrialisation, la technologie la plus mature et le plus grand rendement, le cobaltate de lithium est principalement appliqué dans le domaine des batteries compactes telles que les batteries dans les téléphones mobiles et les produits numériques. Cependant, les matières premières des métaux cobalt et nickel sont coûteuses et peuvent engendrer une grave pollution ; de plus, les batteries de cobaltate de lithium à grande échelle peuvent présenter un risque d'incendie ou d'explosion en raison d'une surchauffe. Par conséquent, la batterie lithium-ion avec les matériaux de cathode tels que le manganate de lithium, le matériau ternaire et le phosphate ferrique de lithium présente de meilleures performances de sécurité et un coût inférieur, de sorte que l'intrant industriel actuel est principalement axé sur ces matériaux. Parmi eux, le phosphate ferrique de lithium est généralement favorisé par l'industrie en raison des avantages potentiels en termes de durée de vie et de coût des matériaux qui ne sont pas disponibles dans les deux autres matériaux, ce qui représente une direction de développement future d'un matériau de cathode pour une batterie d'alimentation.

[0003] Le phosphate ferrique de lithium présente une structure de type olivine régulière, ce qui confère au phosphate ferrique de lithium les avantages d'une grande capacité de décharge, d'un faible coût, d'une non-toxicité et d'un faible risque de pollution de l'environnement ; et par conséquent, les recherches sur le phosphate ferrique de lithium ont été populaires ces dernières années.

[0004] Bien que le phosphate ferrique de lithium présente de nombreux avantages, en raison de sa limitation structurelle, il présente les inconvénients d'une faible conductivité, d'un faible coefficient de diffusion des ions lithium et d'une faible densité après tassement du matériau lors de son application à la batterie, ce qui limite grandement l'application

du phosphate ferrique de lithium. Afin d'élargir l'application du phosphate ferrique de lithium, un composé de manganèse est actuellement introduit dans le phosphate ferrique de lithium pour former une solution solide de phosphate ferrique de lithium-manganèse. Étant donné que le composé de manganèse présente une tension plus élevée pour une réaction électrochimique et une meilleure compatibilité électrolytique, la solution solide de phosphate ferrique de lithium-manganèse peut obtenir une meilleure capacité électrique et un meilleur effet de cycle.

[0005] Les procédés de l'art antérieur pour synthétiser un matériau de solution solide $\text{LiMn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$ comprennent généralement un procédé de réaction en phase solide à haute température, un procédé de co-précipitation en phase liquide, un procédé hydrothermique, un procédé sol-gel, un procédé d'oxydation-réduction, un procédé de micro-ondes en phase solide et un procédé de broyage mécanique à billes, etc. Actuellement, le procédé de réaction en phase solide à haute température et le procédé hydrothermique sont couramment utilisés.

[0006] Le brevet CN102769131A divulgue un procédé pour préparer un matériau composite de carbone/phosphate ferrique de lithium-manganèse, comprenant : une prise de phosphate de dihydrogène d'ammonium, d'une source de lithium, d'une source de manganèse, d'une source ferrique, d'une source de carbone et d'éléments métalliques pour un dopage en tant que matières premières, un mélange et un séchage des matières premières, un chauffage d'un résultant entre 450 et 700°C dans une condition d'atmosphère, un séchage du résultant pendant 1 à 12 h à une température constante, le refroidissement du résultant pour obtenir le matériau composite de carbone/phosphate ferrique de lithium-manganèse. Le procédé présente les inconvénients suivants : 1. la source de carbone est difficile à appliquer en revêtement uniformément sur la surface du matériau de cathode par le procédé en phase solide ; 2. il existe deux éléments de métal de transition de manganèse et de fer dans le phosphate ferrique de lithium-manganèse, par conséquent, le problème de la manière de mélanger uniformément ces deux éléments doit être pleinement prise en compte au cours d'un processus de préparation du matériau. Si le mélange n'est pas uniforme, les performances électrochimiques du matériau préparé ne peuvent pas répondre aux exigences des applications commerciales. Cependant, le procédé en phase solide décrit dans le brevet n'atteint le but de mélanger uniformément ces deux éléments.

[0007] Par conséquent, il est nécessaire de développer un procédé de préparation d'un matériau de cathode dans lequel le fer et le manganèse sont mélangés uniformément à une échelle atomique, pour obtenir un matériau de cathode de phosphate ferrique de lithium-manganèse avec une capacité élevée et des performances de cycle élevées.

RÉSUMÉ

[0008] La présente divulgation vise à résoudre au moins l'un des problèmes techniques ci-

dessus de la technique antérieure. Par conséquent, l'invention concerne un procédé de préparation de phosphate ferrique de manganèse-lithium et une utilisation de celui-ci. Un matériau de cathode de phosphate ferrique de lithium-manganèse avec un rapport de phosphore à (fer + manganèse) étant de 1:1 et un mélange uniforme de fer et de manganèse peut être préparé par l'intermédiaire du procédé, et le matériau présente une capacité spécifique et une performance de cycle améliorées.

[0009] Selon un aspect de l'invention, un procédé de préparation de phosphate ferrique de lithium-manganèse est fourni. Le procédé de préparation comprend:

S1 : mélanger un sel ferrique, un phosphate et un acide pour préparer une solution de ferrophosphore acide ;

S2 : prendre une partie de la solution de ferrophosphore acide en tant que solution de base, ajouter un alcali pour ajuster une valeur de pH de la solution de base, et ajouter la solution de ferrophosphore acide restante, une solution prémélangée de phosphore-manganèse et une solution alcaline dans des flux parallèles pour réaction, dans lequel la solution prémélangée de phosphore-manganèse est obtenue en mélangeant une solution de pyrophosphate de dihydrogène disodique avec une solution de sel de manganèse à l'avance à travers un mélangeur tubulaire avant d'entrer dans un système réactionnel ;

S3 : effectuer une séparation solide-liquide après la fin de la réaction en S2 pour obtenir un solide, laver et déshydrater le solide pour obtenir un premier matériau solide ;

S4 : mélanger le premier matériau solide avec une source de lithium et de l'eau, effectuer une réaction hydrothermique dans des conditions acides, ajouter une source de carbone après la fin de la réaction, mélanger et effectuer un séchage par pulvérisation pour obtenir un second matériau solide ; et

S5 : calciner le second matériau solide sous atmosphère inerte pour obtenir le phosphate ferrique de lithium-manganèse.

[0010] Dans certains modes de réalisation de la divulgation, à l'étape S1, le sel ferrique est au moins un parmi le sulfate ferrique, le chlorure ferrique ou le nitrate ferrique.

[0011] Dans certains modes de réalisation de la divulgation, à l'étape S1, le phosphate est au moins un parmi le phosphate de sodium, le phosphate d'ammonium ou le phosphate de potassium.

[0012] Dans certains modes de réalisation de la divulgation, à l'étape S1, l'acide est au moins un parmi l'acide sulfurique, l'acide chlorhydrique ou l'acide nitrique.

[0013] Dans certains modes de réalisation de la divulgation, à l'étape S1, un rapport molaire d'un élément ferrique à un élément phosphore dans la solution acide de ferrophosphore est de 1:(1,02 à 1,05).

[0014] Dans certains modes de réalisation de l'invention, à l'étape S1, une valeur de pH de la

solution acide de ferrophosphore est de -1,0 à 0,5.

- [0015] Dans certains modes de réalisation de la divulgation, à l'étape S2, une valeur de pH de la solution de base est de 1,8 à 2,0 ; et une valeur de pH du système réactionnel est régulé entre 1,8 et 2,0 pendant le processus de réaction.
- [0016] Dans certains modes de réalisation de la divulgation, à l'étape S2, le sel de manganèse est au moins un parmi le sulfate de manganèse, le chlorure de manganèse ou le nitrate de manganèse.
- [0017] Dans certains modes de réalisation de la divulgation, à l'étape S2, la solution alcaline est une solution d'hydroxyde de sodium. De préférence, une concentration de la solution alcaline est de 1,0 à 2,0 mol/L.
- [0018] Dans certains modes de réalisation de la divulgation, à l'étape S2, une concentration de la solution de pyrophosphate de dihydrogène disodique est de 0,5 à 1,0 mol/L, et une concentration de la solution de sel de manganèse est de 0,5 à 1,0 mol/L.
- [0019] Dans certains modes de réalisation de la divulgation, à l'étape S2, un flux d'alimentation de la solution acide de ferrophosphore est de 100 à 200 ml/h, une concentration d'ions ferriques dans la solution acide de ferrophosphore est de 0,1 à 2,0 mol/L, et la solution acide de ferrophosphore et la solution prémélangée de phosphore-manganèse sont alimentées à un rapport de fer-manganèse de (0,25 à 4):1.
- [0020] Dans certains modes de réalisation de la divulgation, à l'étape S2, la réaction est effectuée à une vitesse d'agitation de 200 à 350 tr/min.
- [0021] Dans certains modes de réalisation de la divulgation, à l'étape S3, une température de déshydratation est de 550 à 700°C. De plus, le temps de déshydratation est de 2 à 4 h. Un processus de déshydratation est conduit à transformer une forme cristalline en un système cristallin hexagonal, ce qui mène à une meilleure intercalation d'ions lithium.
- [0022] Dans certains modes de réalisation de la divulgation, à l'étape S4, après que le premier matériau solide ait été mélangé avec la source de lithium et de l'eau, un acide est ajouté pour ajuster une valeur de pH entre 2,5 et 4,0, puis la réaction hydrothermique est effectuée.
- [0023] Dans certains modes de réalisation de la divulgation, à l'étape S4, le premier matériau solide est mélangé à la source de lithium à un rapport molaire de (Fe+Mn)-Li de 1:(1,0 à 1,2).
- [0024] Dans certains modes de réalisation de la divulgation, à l'étape S4, une quantité d'eau est de 100 à 200 % d'une masse totale du premier matériau solide et du solide de source de lithium.
- [0025] Dans certains modes de réalisation de la divulgation, à l'étape S4, une température pour la réaction hydrothermique est de 100 à 120°C. En outre, un temps pour la réaction hydrothermique est de 2 à 4 h.
- [0026] Dans certains modes de réalisation de la divulgation, à l'étape S4, la source de

lithium est au moins un parmi le nitrate de lithium, l'acétate de lithium, l'hydroxyde de lithium ou le carbonate de lithium.

- [0027] Dans certains modes de réalisation de la divulgation, à l'étape S4, une quantité de la source de carbone est de 0,3 à 0,5 fois un poids molaire d'un élément ferrique dans le premier matériau solide.
- [0028] Dans certains modes de réalisation de la divulgation, à l'étape S4, la source de carbone est au moins un parmi le glucose, le saccharose ou le fructose.
- [0029] Dans certains modes de réalisation de la divulgation, à l'étape S5, une température de calcination est de 600 à 850°C. En outre, un temps de calcination est de 6 à 20 h.
- [0030] L'invention concerne également une utilisation de ce procédé pour préparer une batterie lithium-ion.
- [0031] Selon l'un des modes de réalisation préférés, la divulgation présente au moins les effets bénéfiques suivants :
- [0032] 1. Dans le processus de co-précipitation de l'invention, la valeur de pH est commandée de sorte que le fer et le manganèse réagissent avec différents précipitants pour générer différents précipités, en obtenant ainsi le mélange de précipités de phosphate ferrique et de précipités de pyrophosphate de manganèse ; et le pyrophosphate de manganèse dans les précipités est en outre hydrolysé de manière hydrothermique pour former le phosphate de lithium-manganèse à l'avance par la réaction hydrothermique dans des conditions acides, puis la source de carbone est ajoutée, avant un séchage par pulvérisation, et un frittage est effectué pour obtenir le phosphate ferrique de lithium-manganèse. Les équations de réaction sont les suivantes :
- Réaction de co-précipitation :
- $$2\text{Mn}^{2+} + \text{P}_2\text{O}_7^{4-} \rightarrow \text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7 ;$$
- $$\text{Fe}^{3+} + \text{PO}_4^{3-} \rightarrow \text{FePO}_4 ;$$
- Réaction hydrothermique :
- $$\text{H}_2\text{O} + 2\text{Li}^+ + \text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7 \rightarrow 2\text{LiMnPO}_4 + 2\text{H}^+ ;$$
- Réaction de frittage :
- $$\text{C} + \text{Li}_2\text{O} + 2\text{FePO}_4 \rightarrow 2\text{LiFePO}_4 + \text{CO}.$$
- [0033] 2. Puisque l'ion ferrique se combine non seulement avec des radicaux de phosphate pour former le précipité, mais également avec des radicaux de pyrophosphate, pendant un processus de co-précipitation de la divulgation, un cristal d'ensemencement de phosphate ferrique est pré-synthétisé en premier dans la solution de base ; et pendant l'alimentation, le pyrophosphate et le sel de manganèse sont mélangés dans le mélangeur tubulaire pour une pré-cristallisation afin d'éviter que le fer ferrique entre en concurrence avec le manganèse pour des radicaux de pyrophosphate. Les particules de cristal de pyrophosphate de manganèse générées pénètrent dans un système réactionnel contenant le phosphate ferrique et sont agglomérées avec le phosphate

ferrique. La co-précipitation du fer et du manganèse est effectuée sous l'induction du cristal d'ensemencement de phosphate ferrique, et un précipité final est un mélange de phosphate ferrique et de pyrophosphate de manganèse. La coprécipitation du phosphate ferrique et du pyrophosphate de manganèse permet d'obtenir un mélange relativement uniforme de fer et de manganèse, ce qui permet d'améliorer la capacité spécifique et les performances de cycle du matériau obtenu lors de la préparation ultérieure du phosphate ferrique de lithium-manganèse. (Fe+Mn):P=1:1 dans le précipité est assuré d'être maintenu pendant tout le processus, ce qui peut assurer la teneur en phosphore suffisante pour la synthèse ultérieure du phosphate ferrique de lithium-manganèse, en résolvant ainsi le problème du réapprovisionnement de la source de phosphore.

Brève description des dessins

- [0034] L'invention est décrite plus en détail ci-dessous en combinaison avec des dessins et des modes de réalisation.
- [0035] [Fig.1] est une image de SEM du précipité de fer-manganèse préparé dans le mode de réalisation 1 de la divulgation ; et
- [0036] [Fig.2] est une image de SEM du phosphate ferrique de lithium-manganèse préparé dans le mode de réalisation 2 de la divulgation.

DESCRIPTION DÉTAILLÉE

- [0037] Les concepts et les effets techniques obtenus de la divulgation sont clairement et complètement décrits ci-dessous en combinaison avec les modes de réalisation suivants, de sorte que les buts, les caractéristiques et les effets de la divulgation vont être pleinement compris. Il est évident que les modes de réalisation décrits ne sont qu'une partie des modes de réalisation de la divulgation, mais pas tous. Sur la base des modes de réalisation divulgués ici, tous les autres modes de réalisation obtenus par l'homme du métier sans effort créatif devraient appartenir au champ de protection de la divulgation.

Mode de réalisation 1

- [0038] Dans le mode de réalisation 1, un phosphate ferrique de lithium-manganèse a été préparé par un processus spécifique comprenant:
- Étape 1 : mélanger du sulfate ferrique avec du phosphate de sodium selon un rapport molaire d'un élément ferrique à un élément phosphore de 1:1,02, et ajouter de l'acide sulfurique pour préparer une solution acide de phosphate ferrique avec une concentration en ions ferriques étant de 0,1 mol/L et une valeur de pH étant de 0,5 ;
- Étape 2 : préparer une solution de pyrophosphate de dihydrogène disodique présentant une concentration de 0,5 mol/L ;
- Étape 3 : préparer une solution de sulfate de manganèse présentant une concentration

de 0,5 mol/L ;

Étape 4 : préparer une solution d'hydroxyde de sodium présentant une concentration de 1,0 mol/L ;

Étape 5 : prendre la solution acide de phosphate ferrique en tant que solution de base, et ajouter la solution de base à une cuve de réaction jusqu'à ce que la solution de base submerge la palette d'agitation de fond ; ajouter la solution d'hydroxyde de sodium préparée à l'étape 4 à la cuve de réaction ; ajuster une valeur de pH dans la cuve entre 1,8 et 2,0 ; et commander la vitesse d'agitation de la cuve à 200 tr/min ;

Étape 6 : ajouter la solution acide de phosphate ferrique préparée à l'étape 1, une solution prémélangée de phosphore-manganèse, et la solution d'hydroxyde de sodium préparée à l'étape 4 à la cuve de réaction en flux parallèles, la solution prémélangée de phosphore-manganèse ayant été obtenue en mélangeant la solution de pyrophosphate de dihydrogène disodique préparée à l'étape 2 avec la solution de sel de manganèse préparée à l'étape 3 selon un rapport du manganèse au phosphore de 1:1 à travers un mélangeur tubulaire avant de s'écouler vers la cuve de réaction ; le flux de la solution acide de phosphate ferrique entrant dans la cuve de réaction a été commandé à 100 ml/h ; le rapport du fer au manganèse introduit dans la cuve de réaction était de 1:1 ; la valeur de pH dans la cuve a été commandée entre 1,8 et 2,0 ; et la vitesse d'agitation de la cuve a été commandée à 200 tr/min ;

Étape 7 : terminer l'alimentation si la cuve de réaction était pleine, effectuer une séparation solide-liquide, laver le solide par de l'eau purifiée et déshydrater le matériau solide obtenu pendant 4 h à 550° pour obtenir un précipité de ferro-manganèse ;

Étape 8 : mélanger le précipité de ferro-manganèse obtenu à l'étape 7 avec du nitrate de lithium selon un rapport molaire de (Fe+Mn) à Li de 1:(1.0-1.2), ajouter de l'eau désionisée avec une quantité étant 100 % d'une masse solide totale, ajustement une valeur de pH à 2,5 avec de l'acide nitrique, et effectuer une réaction hydrothermique pendant 4 h dans une cuve de réaction scellée à une température de réaction de 120°C ;

Étape 9 : après la fin de la réaction hydrothermique, ajouter du glucose avec une quantité égale à 0,3 fois le poids molaire de l'élément ferrique à la cuve de réaction, mélanger de manière uniforme, puis effectuer un séchage par pulvérisation pour obtenir un matériau solide ; et

Étape 10 : calciner le matériau solide obtenu à l'étape 9 pendant 14 h à 750°C sous la protection d'un gaz inerte, et refroidir naturellement à température ambiante pour obtenir un produit de matériau de cathode de phosphate ferrique de lithium-manganèse fini.

Mode de réalisation 2

[0039] Dans le mode de réalisation 2, un phosphate ferrique de lithium-manganèse a été préparé par un processus spécifique comprenant:

Étape 1 : mélanger du nitrate ferrique avec du phosphate d'ammonium selon un rapport molaire d'un élément ferrique à un élément phosphore de 1:1,04, et ajouter de l'acide nitrique pour préparer une solution acide de phosphate ferrique avec une concentration en ions ferriques étant de 1,0 mol/L et une valeur de pH étant 0 ;

Étape 2 : préparer une solution de pyrophosphate de dihydrogène disodique présentant une concentration de 0,8 mol/L ;

Étape 3 : préparer une solution de nitrate de manganèse présentant une concentration de 0,8 mol/L ;

Étape 4 : préparer une solution d'hydroxyde de sodium présentant une concentration de 1,5 mol/L ;

Étape 5 : prendre la solution acide de phosphate ferrique en tant que solution de base, et ajouter la solution de base à une cuve de réaction jusqu'à ce que la solution de base submerge la palette d'agitation de fond ; ajouter la solution d'hydroxyde de sodium préparée à l'étape 4 à la cuve de réaction ; ajuster une valeur de pH dans la cuve entre 1,8 et 2,0 ; et commander la vitesse d'agitation de la cuve à 300 tr/min ;

Étape 6 : ajouter la solution acide de phosphate ferrique préparée à l'étape 1, une solution prémélangée de phosphore-manganèse, et la solution d'hydroxyde de sodium préparée à l'étape 4 à la cuve de réaction en flux parallèles, la solution prémélangée de phosphore-manganèse ayant été obtenue en mélangeant la solution de pyrophosphate de dihydrogène disodique préparée à l'étape 2 avec la solution de sel de manganèse préparée à l'étape 3 selon un rapport du manganèse au phosphore de 1:1 à travers un mélangeur tubulaire avant de s'écouler vers la cuve de réaction ; le flux de la solution acide de phosphate ferrique entrant dans la cuve de réaction a été commandé à 150 ml/h ; le rapport du fer au manganèse introduit dans la cuve de réaction était de 2:1 ; la valeur de pH dans la cuve a été commandée entre 1,8 et 2,0 ; et la vitesse d'agitation de la cuve a été commandée à 300 tr/min ;

Étape 7 : terminer l'alimentation si la cuve de réaction était pleine, effectuer une séparation solide-liquide, laver le solide par de l'eau purifiée et déshydrater le matériau solide obtenu pendant 3 h à 600°C pour obtenir un précipité de ferro-manganèse ;

Étape 8 : mélanger le précipité de ferro-manganèse obtenu à l'étape 7 avec de l'acétate de lithium selon un rapport molaire de (Fe+Mn) à Li de 1:(1.0-1.2), ajouter de l'eau désionisée avec une quantité étant 150% d'une masse solide totale, ajustement une valeur de pH à 3,0 avec de l'acide nitrique ; et effectuer une réaction hydrothermique pendant 3 h dans une cuve de réaction scellée à une température de réaction de 110°C ;

Étape 9 : après la fin de la réaction hydrothermique, ajouter du saccharose avec une quantité égale à 0,4 fois le poids molaire de l'élément ferrique à la cuve de réaction, mélanger de manière uniforme, puis effectuer un séchage par pulvérisation pour obtenir un matériau solide ; et

Étape 10 : calciner le matériau solide obtenu à l'étape 9 pendant 20 h à 600 °C sous la protection d'un gaz inerte, et refroidir naturellement à température ambiante pour obtenir un produit de matériau de cathode de phosphate ferrique de lithium-manganèse fini.

Mode de réalisation 3

[0040] Dans le mode de réalisation 3, un phosphate ferrique de lithium-manganèse a été préparé par un processus spécifique comprenant:

Étape 1 : mélanger du chlorure ferrique avec du phosphate de potassium selon un rapport molaire d'un élément ferrique à un élément phosphore de 1:1,05, et ajouter de l'acide chlorhydrique pour préparer une solution acide de phosphate ferrique avec une concentration en ions ferriques étant de 2,0 mol/L et une valeur de pH étant -1,0 ;

Étape 2 : préparer une solution de pyrophosphate de dihydrogène disodique présentant une concentration de 1,0 mol/L ;

Étape 3 : préparer une solution de chlorure de manganèse présentant une concentration de 1,0 mol/L ;

Étape 4 : préparer une solution d'hydroxyde de sodium présentant une concentration de 2,0 mol/L ;

Étape 5 : prendre la solution acide de phosphate ferrique en tant que solution de base, et ajouter la solution de base à une cuve de réaction jusqu'à ce que la solution de base submerge la palette d'agitation de fond ; ajouter la solution d'hydroxyde de sodium préparée à l'étape 4 à la cuve de réaction ; ajuster une valeur de pH dans la cuve entre 1,8 et 2,0 ; et commander la vitesse d'agitation de la cuve à 350 tr/min ;

Étape 6 : ajouter la solution acide de phosphate ferrique préparée à l'étape 1, une solution prémélangée de phosphore-manganèse, et la solution d'hydroxyde de sodium préparée à l'étape 4 à la cuve de réaction en flux parallèles, la solution prémélangée de phosphore-manganèse ayant été obtenue en mélangeant la solution de pyrophosphate de dihydrogène disodique préparée à l'étape 2 avec la solution de sel de manganèse préparée à l'étape 3 selon un rapport du manganèse au phosphore de 1:1 à travers un mélangeur tubulaire avant de s'écouler vers la cuve de réaction ; le flux de la solution acide de phosphate ferrique entrant dans la cuve de réaction a été commandé à 200 ml/h, le rapport du fer au manganèse introduit dans la cuve de réaction était de 4:1 ; la valeur de pH dans la cuve a été commandée entre 1,8 et 2,0 ; et la vitesse d'agitation de la cuve a été commandée à 350 tr/min ;

Étape 7 : terminer l'alimentation si la cuve de réaction était pleine, effectuer une séparation solide-liquide, laver le solide par de l'eau purifiée et déshydrater le matériau solide obtenu pendant 2 h à 700°C pour obtenir un précipité de ferro-manganèse ;

Étape 8 : mélanger le précipité de ferro-manganèse obtenu à l'étape 7 avec de l'hydroxyde de lithium selon un rapport molaire de (Fe+Mn) à Li de 1:(1.0-1.2),

ajouter de l'eau désionisée avec une quantité étant 200% d'une masse solide totale, ajustement une valeur de pH à 4,0 avec de l'acide nitrique ; et effectuer une réaction hydrothermique pendant 2 h dans une cuve de réaction scellée à une température de réaction de 120°C ;

Étape 9 : après la fin de la réaction hydrothermique, ajouter du fructose avec une quantité égale à 0,5 fois le poids molaire de l'élément ferrique à la cuve de réaction, mélanger de manière uniforme, puis effectuer un séchage par pulvérisation pour obtenir un matériau solide ; et

Étape 10 : calciner le matériau solide obtenu à l'étape 9 pendant 6 h à 850°C sous la protection d'un gaz inerte, et refroidir naturellement à température ambiante pour obtenir un produit de matériau de cathode de phosphate ferrique de lithium-manganèse fini.

Exemple comparatif 1

[0041] Dans l'exemple comparatif 1, un phosphate ferrique de lithium-manganèse a été préparé. La principale différence entre l'exemple comparatif 1 et le mode de réalisation 1 réside dans le fait que la source de phosphore est du phosphate de dihydrogène de sodium ; et la source de phosphore, la source de manganèse et la source ferrique ont été co-précipitées directement dans des flux parallèles dans l'exemple comparatif 1. Le processus spécifique comprenant :

Étape 1 : mélanger du sulfate ferrique avec du phosphate de sodium selon un rapport molaire d'un élément ferrique à un élément phosphore de 1:1,02, et ajouter de l'acide sulfurique pour préparer une solution acide de phosphate ferrique avec une concentration en ions ferriques étant de 0,1 mol/L et une valeur de pH étant 0,5 ;

Étape 2 : préparer une solution de phosphate de dihydrogène de sodium présentant une concentration de 0,5 mol/L ;

Étape 3 : préparer une solution de sulfate de manganèse présentant une concentration de 0,5 mol/L ;

Étape 4 : préparer une solution d'hydroxyde de sodium présentant une concentration de 1,0 mol/L ;

Étape 5 : prendre la solution acide de phosphate ferrique en tant que solution de base, et ajouter la solution de base à une cuve de réaction jusqu'à ce que la solution de base submerge la palette d'agitation de fond ; ajouter la solution d'hydroxyde de sodium préparée à l'étape 4 à la cuve de réaction ; ajuster une valeur de pH dans la cuve entre 1,8 et 2,0 ; et commander la vitesse d'agitation de la cuve à 200 tr/min ;

Étape 6 : ajouter la solution acide de phosphate ferrique préparée à l'étape 1, la solution de phosphate de dihydrogène de sodium préparée à l'étape 2, la solution de sulfate de manganèse préparée à l'étape 3, et la solution d'hydroxyde de sodium préparée à l'étape 4 à la cuve de réaction en des flux parallèles, dans lequel le flux de la

solution acide de phosphate ferrique vers la cuve de réaction a été commandé à 100 ml/h ; le rapport du fer au manganèse alimenté vers la cuve de réaction était de 1:1; le rapport molaire d'alimentation du phosphate de dihydrogène de sodium au sulfate de manganèse était de 1:1 ; la valeur de pH dans la cuve a été commandée entre 1,8 et 2,0 ; et la vitesse d'agitation de la cuve a été commandée à 200 tr/min ;

Étape 7 : terminer l'alimentation si la cuve de réaction était pleine, effectuer une séparation solide-liquide, laver le solide par de l'eau purifiée et déshydrater le matériau solide obtenu pendant 4 h à 550°C ;

Étape 8 : mélanger le matériau solide obtenu à l'étape 7 avec du nitrate de lithium selon un rapport molaire de (Fe+Mn) à Li de 1:(1,0 à 1,2), ajouter de l'eau désionisée avec une quantité étant de 100 % d'une masse de solide totale, ajouter du glucose avec une quantité égale à 0,3 fois le poids molaire de l'élément ferrique à la cuve de réaction, mélanger de manière uniforme, puis effectuer un séchage par pulvérisation pour obtenir un matériau solide ; et

Étape 9 : calciner le matériau solide obtenu à l'étape 8 pendant 14 h à 750 °C sous la protection d'un gaz inerte, et refroidir naturellement à température ambiante pour obtenir un produit de matériau de cathode de phosphate ferrique de lithium-manganèse fini.

Exemple comparatif 2

[0042] Dans l'exemple comparatif 2, un phosphate ferrique de lithium-manganèse a été préparé. La principale différence entre l'exemple comparatif 2 et le mode de réalisation 2 réside dans le fait que la source de phosphore est du phosphate de dihydrogène de sodium, et la source de phosphore, la source de manganèse et la source ferrique ont été co-précipitées directement dans des flux parallèles dans l'exemple comparatif 2. Le processus spécifique comprenant :

Étape 1 : mélanger du chlorure ferrique avec du phosphate de potassium selon un rapport molaire d'un élément ferrique à un élément phosphore de 1:1,05, et ajouter de l'acide chlorhydrique pour préparer une solution acide de phosphate ferrique avec une concentration en ions ferriques étant de 2,0 mol/L et une valeur de pH étant -1,0 ;

Étape 2 : préparer une solution de phosphate de dihydrogène de sodium présentant une concentration de 1,0 mol/L ;

Étape 3 : préparer une solution de nitrate de manganèse présentant une concentration de 1,0 mol/L ;

Étape 4 : préparer une solution d'hydroxyde de sodium présentant une concentration de 2,0 mol/L ;

Étape 5 : prendre la solution acide de phosphate ferrique en tant que solution de base, et ajouter la solution de base à une cuve de réaction jusqu'à ce que la solution de base submerge la palette d'agitation de fond ; ajouter la solution d'hydroxyde de sodium

préparée à l'étape 4 à la cuve de réaction ; ajuster une valeur de pH dans la cuve entre 1,8 et 2,0 ; et commander la vitesse d'agitation de la cuve à 350 tr/min ;

Étape 6 : ajouter la solution acide de phosphate ferrique préparée à l'étape 1, la solution de phosphate de dihydrogène de sodium préparée à l'étape 2, la solution de nitrate de manganèse préparée à l'étape 3, et la solution d'hydroxyde de sodium préparée à l'étape 4 à la cuve de réaction en des flux parallèles, dans lequel le flux de la solution acide de phosphate ferrique vers la cuve de réaction a été commandé à 200 ml/h ; le rapport du fer au manganèse alimenté vers la cuve de réaction était de 1:1 ; le rapport molaire d'alimentation du phosphate de dihydrogène de sodium au nitrate de manganèse était de 1:1 ; la valeur de pH dans la cuve a été commandée entre 1,8 et 2,0 ; et la vitesse d'agitation de la cuve a été commandée à 350 tr/min ;

Étape 7 : terminer l'alimentation si la cuve de réaction était pleine ; effectuer une séparation solide-liquide, laver le solide par de l'eau purifiée et déshydrater le matériau solide obtenu pendant 2 h à 700 °C ;

Étape 8 : mélanger le matériau solide obtenu à l'étape 7 avec de l'hydroxyde de lithium selon un rapport molaire de (Fe+Mn) à Li de 1:(1,0 à 1,2), ajouter de l'eau désionisée avec une quantité étant de 150 % d'une masse de solide totale, ajouter du fructose avec une quantité égale à 0,5 fois le poids molaire de l'élément ferrique à la cuve de réaction, mélanger de manière uniforme, puis effectuer un séchage par pulvérisation pour obtenir un matériau solide ; et

Étape 9 : calciner le matériau solide obtenu à l'étape 8 pendant 6 h à 850 °C sous la protection d'un gaz inerte, et refroidir naturellement à température ambiante pour obtenir un produit de matériau de cathode de phosphate ferrique de lithium-manganèse fini.

Exemple comparatif 3

[0043] Dans l'exemple comparatif 3, un phosphate ferrique de lithium-manganèse a été préparé. La principale différence entre l'exemple comparatif 3 et le mode de réalisation 3 réside dans le fait que la source de phosphore est du phosphate de dihydrogène de sodium ; et la source de phosphore, la source de manganèse et la source ferrique ont été co-précipitées directement dans des flux parallèles dans l'exemple comparatif 3. Le processus spécifique comprenant:

[0044] Étape 1 : mélanger du chlorure ferrique avec du phosphate de potassium selon un rapport molaire d'un élément ferrique à un élément phosphore de 1:1,05, et ajouter de l'acide chlorhydrique pour préparer une solution acide de phosphate ferrique avec une concentration en ions ferriques étant de 2,0 mol/L et une valeur de pH étant -1,0 ;

Étape 2 : préparer une solution de phosphate de dihydrogène de sodium présentant une concentration de 1,0 mol/L ;

Étape 3 : préparer une solution de chlorure de manganèse présentant une

concentration de 1,0 mol/L ;

Étape 4 : préparer une solution d'hydroxyde de sodium présentant une concentration de 2,0 mol/L ;

Étape 5 : prendre la solution acide de phosphate ferrique en tant que solution de base, et ajouter la solution de base à une cuve de réaction jusqu'à ce que la solution de base submerge la palette d'agitation de fond ; ajouter la solution d'hydroxyde de sodium préparée à l'étape 4 à la cuve de réaction ; ajuster une valeur de pH dans la cuve entre 1,8 et 2,0 ; et commander la vitesse d'agitation de la cuve à 350 tr/min ;

Étape 6 : ajouter la solution acide de phosphate ferrique préparée à l'étape 1, la solution de phosphate de dihydrogène de sodium préparée à l'étape 2, la solution de chlorure de manganèse préparée à l'étape 3, et la solution d'hydroxyde de sodium préparée à l'étape 4 à la cuve de réaction en des flux parallèles, dans lequel le flux de la solution acide de phosphate ferrique vers la cuve de réaction a été commandé à 200 ml/h ; le rapport du fer au manganèse alimenté vers la cuve de réaction était de 1:1; le rapport molaire d'alimentation du phosphate de dihydrogène de sodium au chlorure de manganèse était de 1:1 ; la valeur de pH dans la cuve a été commandée entre 1,8 et 2,0 ; et la vitesse d'agitation de la cuve a été commandée à 350 tr/min ;

Étape 7 : terminer l'alimentation si la cuve de réaction était pleine, effectuer une séparation solide-liquide, laver le solide par de l'eau purifiée et déshydrater le matériau solide obtenu pendant 2 h à 700 °C ;

Étape 8 : mélanger le matériau solide obtenu à l'étape 7 avec de l'hydroxyde de lithium selon un rapport molaire de (Fe+Mn) à Li de 1:(1,0 à 1,2), ajouter de l'eau désionisée avec une quantité étant de 200 % d'une masse de solide totale, ajouter du fructose avec une quantité égale à 0,5 fois le poids molaire de l'élément ferrique à la cuve de réaction, mélanger de manière uniforme, puis effectuer un séchage par pulvérisation pour obtenir un matériau solide ; et

Étape 9 : calciner le matériau solide obtenu à l'étape 8 pendant 6 h à 850 °C sous la protection d'un gaz inerte, et refroidir naturellement à température ambiante pour obtenir un produit de matériau de cathode de phosphate ferrique de lithium-manganèse fini.

[0045] Les produits de phosphate ferrique de lithium-manganèse obtenus dans les modes de réalisation 1 à 3 et les exemples comparatifs 1-3 ont été soumis à une détection par plasma à couplage inductif (ICP) pour les pourcentages des teneurs des éléments principaux, et les résultats sont présentés dans le tableau 1.

[0046] [Tableaux1]

	% de Li	% de Fe	% de Mn	% de P	Li:Fe:Mn:P	Formule chimique de calcul
Mode de réalisation 1	4,43	17,78	17,41	19,71	1:0,5:0,5:1	$\text{LiFe}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{PO}_4$
Mode de réalisation 2	4,42	23,66	11,61	19,68	1:0,66:0,33:1	$\text{LiFe}_{0,66}\text{Mn}_{0,33}\text{PO}_4$
Mode de réalisation 3	4,41	28,36	6,96	19,66	1:0,8:0,2:1	$\text{LiFe}_{0,8}\text{Mn}_{0,2}\text{PO}_4$
Exemple comparatif 1	4,40	35,26	0,12	19,64	1:1:0:1	LiFePO_4
Exemple comparatif 2	4,41	35,33	0,07	19,63	1:1:0:1	LiFePO_4
Exemple comparatif 3	4,40	35,35	0,042	19,63	1:1:0:1	LiFePO_4

[0047] D'après les résultats de détection du tableau 1, il est possible de voir que les teneurs en manganèse dans les exemples comparatifs sont très faibles, de sorte que le phosphate ferrique de lithium-manganèse idéal ne peut être obtenu. Cela montre que le procédé habituel de co-précipitation amène difficilement le fer et le manganèse à précipiter en même temps.

[0048] **Exemple de test :**

[0049] Les matériaux de cathode de phosphate ferrique de lithium-manganèse obtenus dans les modes de réalisation et les exemples comparatifs, du noir d'acétylène qui a servi d'agent conducteur et du PVDF qui a servi de liant ont été mélangés selon un rapport massique de 8:1:1, une certaine quantité de solvant organique de NMP a été ajoutée, et le mélange a été agité et appliquée en revêtement sur une feuille d'aluminium pour préparer une plaque d'électrode positive. Une pile bouton 2023 comprenant la plaque d'électrode positive ci-dessus, une électrode négative constituée d'une plaque métallique de lithium, un séparateur constitué d'une membrane poreuse de polypropylène Celgard2400 ; un électrolyte comprenant un solvant constitué de EC, DMC et EMC selon un rapport massique de 1:1:1 et un soluté de LiPF_6 avec une concentration de 1,0 mol/L a été assemblée dans une boîte à gants. La batterie a été soumise à un test de performance de cycle de charge/décharge, et la capacité de décharge spécifique à 0,1 C et 1 C a été testée à une tension de coupure de 2,2 à 4,3 V. Les résultats du test de performance électrochimique sont présentés dans le tableau 2.

[0050] [Tableaux2]

	Capacité de décharge à 0,1 C, (mAh/g)	Capacité de décharge à 0,1 C, (mAh/g)	Capacité de rétention pour 600 cycles à 1 C
Mode de réalisation 1	167,9	143,8	94,1 %
Mode de réalisation 2	167,4	143,4	93,5 %
Mode de réalisation 3	167,1	142,7	93,4 %
Exemple comparatif 1	144,4	126,7	81,1 %
Exemple comparatif 2	146,1	126,8	82,8 %
Exemple comparatif 3	146,0	126,2	81,4 %

[0051] À partir du tableau 2, il est possible de voir que les performances électrochimiques des modes de réalisation sont évidemment meilleures que celles des exemples comparatifs, indiquant que le phosphate ferrique de lithium-manganèse obtenu par frittage du phosphate ferrique de manganèse préparé selon la divulgation présente une capacité spécifique et des performances de cycle améliorées.

[0052] Les modes de réalisation de la divulgation ont été décrits en détail ci-dessus en combinaison avec les dessins. Cependant, la divulgation n'est pas limitée aux modes de réalisation ci-dessus. Pour les hommes du métier, diverses modifications peuvent également être apportées sans sortir du concept de la présente divulgation. En outre, les modes de réalisation dans la divulgation et des caractéristiques dans les modes de réalisation peuvent être combinés mutuellement sans conflit.

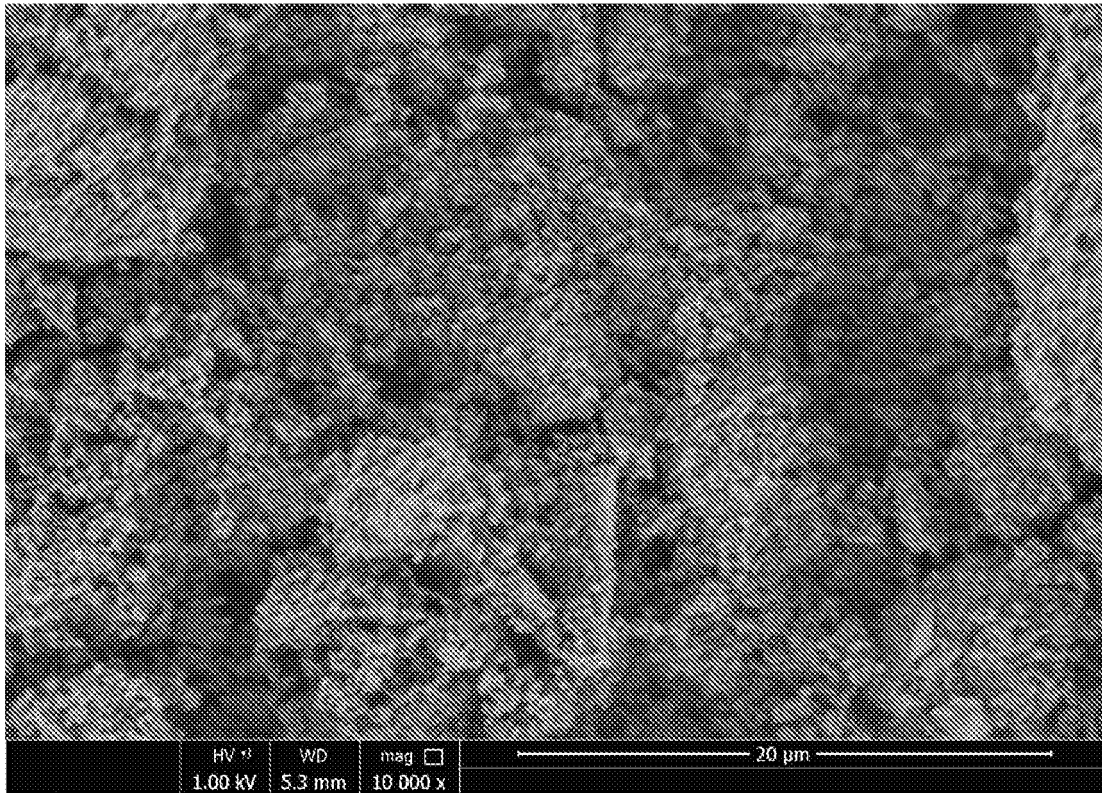
Revendications

- [Revendication 1] Procédé de préparation de phosphate ferrique de lithium-manganèse, comprenant :
- S1 : mélanger un sel ferrique, un phosphate et un acide pour préparer une solution de ferrophosphore acide ;
- S2 : prendre une partie de la solution de ferrophosphore acide en tant que solution de base, ajouter un alcali pour ajuster une valeur de pH de la solution de base, et ajouter la solution de ferrophosphore acide restante, une solution prémélangée de phosphore-manganèse et une solution alcaline dans des flux parallèles pour réaction, dans lequel la solution prémélangée de phosphore-manganèse est obtenue en mélangeant une solution de pyrophosphate de dihydrogène disodique avec une solution de sel de manganèse à l'avance à travers un mélangeur tubulaire avant d'entrer dans un système réactionnel ;
- S3 : effectuer une séparation solide-liquide après la fin de la réaction en S2 pour obtenir un solide, laver et déshydrater le solide pour obtenir un premier matériau solide ;
- S4 : mélanger le premier matériau solide avec une source de lithium et de l'eau, effectuer une réaction hydrothermique dans des conditions acides, ajouter une source de carbone après la fin de la réaction, mélanger et effectuer un séchage par pulvérisation pour obtenir un second matériau solide ; et
- S5 : calciner le second matériau solide sous atmosphère inerte pour obtenir le phosphate ferrique de lithium-manganèse.
- [Revendication 2] Procédé de préparation selon la revendication 1, dans lequel à l'étape S1, un rapport molaire d'un élément ferrique à un élément phosphore dans la solution acide de ferrophosphore est de 1:(1,02 à 1,05).
- [Revendication 3] Procédé de préparation selon la revendication 1, dans lequel à l'étape S1, une valeur de pH de la solution acide de ferrophosphore est de -1,0 à 0,5.
- [Revendication 4] Procédé de préparation selon la revendication 1, dans lequel à l'étape S2, une valeur de pH de la solution de base est de 1,8 à 2,0 ; et une valeur de pH du système réactionnel est régulée entre 1,8 et 2,0 pendant le processus de réaction.
- [Revendication 5] Procédé de préparation selon la revendication 1, dans lequel à l'étape S2, une concentration de la solution de pyrophosphate de dihydrogène disodique est de 0,5 à 1,0 mol/L, et une concentration de la solution de

sel de manganèse est de 0,5 à 1,0 mol/L.

- [Revendication 6] Procédé de préparation selon la revendication 5, dans lequel à l'étape S2, un flux d'alimentation de la solution acide de ferrophosphore est de 100 à 200 ml/h, une concentration d'ions ferriques dans la solution acide de ferrophosphore est de 0,1 à 2,0 mol/L, et la solution acide de ferrophosphore et la solution prémélangée de phosphore-manganèse sont alimentées à un rapport de fer-manganèse étant de (0,25 à 4):1.
- [Revendication 7] Procédé de préparation selon la revendication 1, dans lequel à l'étape S3, une température de déshydratation est de 550 à 700°C.
- [Revendication 8] Procédé de préparation selon la revendication 1, dans lequel à l'étape S4, après que le premier matériau solide ait été mélangé avec la source de lithium et de l'eau, un acide est ajouté pour ajuster une valeur de pH entre 2,5 et 4,0, puis la réaction hydrothermique est effectuée.
- [Revendication 9] Procédé de préparation selon la revendication 1, dans lequel dans l'étape S4, une température pour la réaction hydrothermique est de 100 à 120°C.
- [Revendication 10] Utilisation du procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9 pour préparer des batteries lithium-ion.

[Fig. 1]



[Fig. 2]

