

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
COURBEVOIE

①① N° de publication :

3 141 159

(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

②① N° d'enregistrement national :

23 11483

⑤① Int Cl⁸ : C 01 B 25/45 (2023.01), C 01 D 15/00, H 01 M 4/58,
10/052

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 23.10.23.

③③ Priorité : 24.10.22 CN 202211301285.3.

④③ Date de mise à la disposition du public de la
demande : 26.04.24 Bulletin 24/17.

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.*

⑥③ 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) : CABINET GERMAIN ET MAUREAU.

⑤④ PROCÉDÉ DE PRÉPARATION D'UN MATÉRIAU D'ÉLECTRODE POSITIVE DE PHOSPHATE DE LITHIUM-MANGANESE-FER PAR CO-PRÉCIPITATION ET SON UTILISATION.

⑤⑦ La présente invention divulgue un procédé de préparation d'un matériau d'électrode positive de phosphate de lithium-manganèse-fer par co-précipitation et son utilisation. D'abord, du carbonate de manganèse ferreux est préparé par le procédé de co-précipitation. Le fer et le manganèse sont uniformément mélangés pour obtenir du carbonate de manganèse ferreux. Ensuite, du pentoxyde de phosphore et du carbonate de manganèse ferreux sont soumis à une réaction eutectique pour générer du pyrophosphate de manganèse ferreux. Ensuite, le radical pyrophosphate est hydrolysé par une réaction hydrothermale à faible pH pour générer un radical phosphate, et le produit existe sous forme de phosphate de lithium-manganèse-fer. Grâce au procédé, le fer et le manganèse peuvent non seulement être mélangés uniformément au niveau atomique, mais le rapport du phosphore sur le fer et le manganèse peut également atteindre la valeur théorique, de manière à obtenir un matériau d'électrode positive de phosphate de lithium-manganèse-fer avec une capacité élevée et des performances de cycle élevées.

FR 3 141 159 - A1



Description

Titre de l'invention : PROCÉDÉ DE PRÉPARATION D'UN MATÉRIAU D'ÉLECTRODE POSITIVE DE PHOSPHATE DE LITHIUM-MANGANÈSE-FER PAR CO-PRÉCIPITATION ET SON UTILISATION

Domaine technique

[0001] La présente invention appartient au domaine technique des matériaux d'électrode positive pour batteries au lithium, et concerne en particulier un procédé de préparation d'un matériau d'électrode positive de phosphate de lithium-manganèse-fer par co-précipitation et son utilisation.

ARRIÈRE-PLAN

[0002] Le phosphate de lithium-fer (en abrégé LFP) présente de nombreux avantages comme suit : (1) il a une densité d'énergie élevée, avec une capacité spécifique théorique de 170 mAh/g ; (2) il présente un plateau de décharge de 3,45 V (potentiel par rapport à Li/Li⁺), ce qui élargit le champ d'application de la solution électrolytique organique ; (3) il présente une stabilité thermique et une stabilité chimique élevées sans aucun élément métallique lourd nocif pour le corps humain, et constitue actuellement le matériau d'électrode positive le plus sûr pour la batterie au lithium-ion ; (4) il présente de bonnes performances de cycle, et peut être chargé et déchargé 2000 fois ou plus ; (5) il présente de bonnes performances de vitesse, et peut réaliser une charge et une décharge rapides ; et (6) ses matières premières sont de faible prix. Cependant, le LFP présente les défauts d'une faible capacité de charge et de décharge et d'une faible tension de décharge. Par conséquent, du LiMnPO₄ principalement composé de Mn, un élément ayant un potentiel d'oxydo-réduction plus élevé que Fe, est proposé pour l'électrode positive des batteries au lithium-ion. Cependant, le phosphate de lithium-manganèse présente une grande quantité de Mn³⁺ à la fin de la charge, et le Mn³⁺ à spin élevé provoquera un effet Jahn-Teller, qui provoquera une distorsion et une rupture de la structure du matériau de phosphate de lithium-manganèse, affectant ainsi sérieusement ses performances de cycle. Le phosphate de lithium-manganèse-fer (en abrégé LMFP) est actuellement l'un des matériaux actifs d'électrode positive les plus concernés et les plus prometteurs pour la préparation d'une batterie de traction au lithium-ion.

[0003] Actuellement, la plupart des procédés de production à grande échelle de LMFP sont des procédés en phase solide à haute température, comprenant : le mélange de matières premières telles qu'une source de lithium, une source de manganèse, une source de fer, une source de phosphore et une source de carbone selon un certain rapport, le broyage

à boulets et le séchage du mélange, puis le chauffage du mélange jusqu'à une température définie dans une atmosphère inerte ou réductrice dans un four à moufle, et la mise en réaction pendant une période de temps pour obtenir un matériau de phosphate de lithium-manganèse-fer. Cependant, il est très difficile pour ces procédés de contrôler avec précision le rapport entre le fer et le manganèse, et il est très difficile pour les métaux de transition d'être répartis uniformément dans la structure principale du matériau, ce qui entraînera un grave effet Jahn-Teller de Mn^{3+} , affectant les performances de cycle et les performances de vitesse de la batterie. En revanche, en raison des différents environnements de précipitation du phosphate de fer et du phosphate de manganèse, il est difficile d'obtenir un produit phosphate de lithium-manganèse-fer présentant un rapport fer-manganèse cible par un procédé de co-précipitation.

RÉSUMÉ

- [0004] La présente invention vise à résoudre au moins l'un des problèmes techniques décrits ci-dessus dans l'art antérieur. Compte tenu de cela, la présente invention fournit un procédé de préparation d'un matériau d'électrode positive de phosphate de lithium-manganèse-fer par co-précipitation et son utilisation. Ce procédé permet non seulement de mélanger uniformément le fer et le manganèse au niveau atomique, mais permet également au rapport du phosphore sur le fer et le manganèse d'atteindre la valeur théorique, de manière à obtenir un matériau d'électrode positive de phosphate de lithium-manganèse-fer avec une capacité élevée et des performances de cycle élevées.
- [0005] Selon un aspect, la présente invention fournit un procédé de préparation de phosphate de lithium-manganèse-fer par co-précipitation, comprenant les étapes suivantes :
- [0006] S1 : le mélange d'un sel ferreux, d'un sel de manganèse, d'un agent réducteur et de l'eau pour préparer une solution mixte de sels ;
- [0007] S2 : sous une atmosphère inerte, l'ajout de la solution mixte de sels et d'une solution de bicarbonate d'ammonium à une solution de base en même temps pour réaliser une réaction de précipitation, la réalisation d'un vieillissement après que le produit de réaction a atteint une taille de particule cible, et la réalisation d'une séparation solide-liquide pour obtenir du carbonate de manganèse ferreux ;
- [0008] S3 : le mélange du carbonate de manganèse ferreux avec du pentoxyde de phosphore, le broyage du mélange sous une atmosphère inerte, et le chauffage et la mise en réaction du matériau broyé obtenu sous une atmosphère inerte pour obtenir du pyrophosphate de manganèse ferreux ; et
- [0009] S4 : le mélange du pyrophosphate de manganèse ferreux avec une source de lithium, une source de carbone et de l'eau, l'ajout d'un acide pour ajuster le pH entre 2,5 et 4,0, la réalisation d'une réaction hydrothermale dans un environnement fermé, et la calcination du produit hydrothermal obtenu dans une atmosphère inerte pour obtenir du phosphate de lithium-manganèse-fer.

- [0010] Dans certains modes de réalisation de la présente invention, à l'étape S1, le sel ferreux et le sel de manganèse sont mélangés selon un rapport molaire du fer sur le manganèse de (0,25-4) : 1.
- [0011] Dans certains modes de réalisation de la présente invention, à l'étape S1, le sel ferreux est au moins l'un du sulfate ferreux ou du chlorure ferreux.
- [0012] Dans certains modes de réalisation de la présente invention, à l'étape S1, le sel de manganèse est au moins l'un du sulfate de manganèse ou du chlorure de manganèse.
- [0013] Dans certains modes de réalisation de la présente invention, à l'étape S1, l'agent réducteur est au moins l'un de l'acide ascorbique, de l'hydrate d'hydrazine ou du borohydrure de sodium.
- [0014] Dans certains modes de réalisation de la présente invention, à l'étape S1, dans la solution mixte de sels, la concentration totale de l'ion ferreux et de l'ion manganèse est de 0,5 à 2,0 mol/L, et la concentration de l'agent réducteur est de 0,005 à 0,05 mol/L.
- [0015] Dans certains modes de réalisation de la présente invention, à l'étape S2, la solution de base est une solution de bicarbonate d'ammonium à une concentration de 2,5 à 3,0 mol/L.
- [0016] Dans certains modes de réalisation de la présente invention, à l'étape S2, la réaction de précipitation est réalisée dans un réacteur, et le volume de la solution de base représente 8% à 12% du volume du réacteur.
- [0017] Dans certains modes de réalisation de la présente invention, à l'étape S2, la réaction de précipitation est réalisée à une vitesse d'agitation de 200 à 500 tr/min.
- [0018] Dans certains modes de réalisation de la présente invention, à l'étape S2, la réaction de précipitation est réalisée à une température de 40 à 70°C.
- [0019] Dans certains modes de réalisation de la présente invention, à l'étape S2, la solution mixte de sels et la solution de bicarbonate d'ammonium sont ajoutées selon un rapport molaire des ions métalliques sur l'ion bicarbonate de 1 : (2,2-2,4).
- [0020] Dans certains modes de réalisation de la présente invention, à l'étape S2, D50 de la taille de particule cible est de 0,5 à 2,0 μm . Cette taille de particule est propice à la réaction eutectique ultérieure. Si la taille de particule est plus petite, une grande quantité d'agglomération entre les particules se produira facilement. Si la taille de particule est trop grande, il est difficile pour le pentoxyde de phosphore de détruire la structure de particules et de se combiner avec le fer et le manganèse à l'intérieur des particules, ce qui n'est pas bénéfique pour le mélange des matériaux pour la réaction eutectique ultérieure.
- [0021] Dans certains modes de réalisation de la présente invention, à l'étape S2, le vieillissement est réalisé pendant 1 à 2 heures.
- [0022] Dans certains modes de réalisation de la présente invention, à l'étape S2, une fois la séparation solide-liquide terminée, le carbonate de manganèse ferreux obtenu est

ensuite lavé avec de l'eau et séché. En outre, le séchage est effectué à une température de 100 à 120°C pendant 4 à 6 heures.

- [0023] Dans certains modes de réalisation de la présente invention, à l'étape S3, le rapport de matériaux du carbonate de manganèse ferreux sur le pentoxyde de phosphore est conforme au rapport molaire des éléments de (Fe+Mn) : P de 1 : (1-1,05).
- [0024] Dans certains modes de réalisation de la présente invention, à l'étape S3, la réaction est réalisée à une température de 550 à 700°C. En outre, le matériau broyé est chauffé jusqu'à la température de réaction à une vitesse de chauffage de 5 à 10°C/min.
- [0025] Dans certains modes de réalisation de la présente invention, à l'étape S3, la réaction est réalisée pendant 0,5 à 1,0 h.
- [0026] Dans certains modes de réalisation de la présente invention, à l'étape S3, le broyage est réalisé pendant 0,5 à 1,0 h.
- [0027] Dans certains modes de réalisation de la présente invention, à l'étape S4, avant de mélanger le pyrophosphate de manganèse ferreux avec la source de lithium, la source de carbone et l'eau, le pyrophosphate de manganèse ferreux est d'abord concassé, de sorte que le pyrophosphate de manganèse ferreux concassé ait une taille de particule D50 de 100 à 300 nm.
- [0028] Dans certains modes de réalisation de la présente invention, à l'étape S4, le pyrophosphate de manganèse ferreux, une source de lithium et une source de carbone sont mélangées selon un rapport molaire de (Fe+Mn) : Li : source de carbone de 1 : (1,0-1,2) : (0,3-0,5).
- [0029] Dans certains modes de réalisation de la présente invention, à l'étape S4, la quantité d'eau utilisée est de 100% à 200% de la masse totale de matières solides de pyrophosphate de manganèse ferreux, de source de lithium et de source de carbone.
- [0030] Dans certains modes de réalisation de la présente invention, à l'étape S4, la réaction hydrothermale est réalisée à une température de 100 à 120°C. En outre, la réaction hydrothermale est réalisée pendant 2 à 4 h.
- [0031] Dans certains modes de réalisation de la présente invention, à l'étape S4, la source de lithium est au moins l'un du chlorure de lithium, de l'acétate de lithium, de l'hydroxyde de lithium ou du carbonate de lithium.
- [0032] Dans certains modes de réalisation de la présente invention, à l'étape S4, la source de carbone est au moins l'un du glucose, de la saccharose ou du fructose.
- [0033] Dans certains modes de réalisation de la présente invention, à l'étape S4, la calcination est réalisée à une température de 600 à 850°C. En outre, la calcination est réalisée pendant 6 à 20 h.
- [0034] Dans certains modes de réalisation de la présente invention, l'atmosphère inerte est au moins l'un de l'azote gazeux ou de l'argon gazeux.
- [0035] La présente invention fournit en outre l'utilisation du procédé dans la préparation

d'une batterie au lithium-ion.

[0036] Selon un mode de réalisation préféré de la présente invention, la présente invention présente au moins les effets bénéfiques suivants.

[0037] 1. La présente invention utilise les caractéristiques selon lesquelles le Ksp du précipité de l'ion ferreux avec le radical carbonate et le Ksp du précipité de l'ion manganèse avec le radical carbonate sont relativement proches. Premièrement, du carbonate de manganèse ferreux est préparé par un procédé de co-précipitation, de sorte que le fer et le manganèse soient uniformément mélangés pour obtenir du carbonate de manganèse ferreux avec une petite taille de particule. Ensuite, du pentoxyde de phosphore et du carbonate de manganèse ferreux sont soumis à une réaction eutectique pour générer du pyrophosphate de manganèse ferreux, de manière à obtenir (Fe+Mn) : P de 1 : 1. Ensuite, le radical pyrophosphate est hydrolysé par une réaction hydrothermale à faible pH pour générer un radical phosphate. Le produit existe sous forme de phosphate de lithium-manganèse-fer. La source de carbone est carbonisée par voie hydrothermale pour former du carbone amorphe, qui est appliqué sur la surface de phosphate de lithium-manganèse-fer. Après la calcination finale et la solidification, la structure cristalline du phosphate de lithium-manganèse-fer est encore stabilisée. Son équation de réaction est la suivante.

[0038] Réaction de co-précipitation :

[0039] $x\text{Fe}^{2+} + y\text{Mn}^{2+} + 2\text{HCO}_3^- \rightarrow \text{Fe}_x\text{Mn}_y\text{CO}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \quad (x+y=1)$;

[0040] Réaction eutectique :

[0041] $2\text{Fe}_x\text{Mn}_y\text{CO}_3 + \text{P}_2\text{O}_5 \rightarrow (\text{Fe}_x\text{Mn}_y)_2\text{P}_2\text{O}_7 + 2\text{CO}_2$; et

[0042] Réaction hydrothermale :

[0043] $\text{H}_2\text{O} + 2\text{Li}^+ + (\text{Fe}_x\text{Mn}_y)_2\text{P}_2\text{O}_7 \rightarrow 2\text{LiFe}_x\text{Mn}_y\text{PO}_4 + 2\text{H}^+$.

[0044] 2. Étant donné que les environnements de précipitation du phosphate ferrique et du phosphate de manganèse sont différents, il est difficile d'obtenir une co-précipitation. La présente invention utilise la propriété d'environnements de précipitation proches de sels de carbonate de fer et de manganèse pour préparer d'abord le précipité, du carbonate de manganèse ferreux dans lequel le fer et le manganèse sont uniformément mélangés, puis le pentoxyde de phosphore et le carbonate de manganèse ferreux sont soumis à une réaction eutectique pour former du pyrophosphate de manganèse ferreux, de manière à obtenir (Fe+Mn) : P de 1 : 1, garantissant ainsi une teneur en phosphore suffisante pour la synthèse ultérieure de phosphate de lithium-manganèse-fer, et évitant le problème de supplémentation d'une source de phosphore.

Brève description des dessins

[0045] La présente invention sera décrite plus en détail ci-dessous conjointement avec les dessins et les exemples, dans lesquels :

[0046] [Fig.1] est une image SEM du carbonate de manganèse ferreux préparé dans l'Exemple 1 de la présente invention ; et

[0047] [Fig.2] est une image SEM du phosphate de lithium-manganèse-de fer préparé dans l'Exemple 1 de la présente invention.

DESCRIPTION DÉTAILLÉE DE MODES DE RÉALISATION

[0048] Le concept et les effets techniques de la présente invention seront clairement et complètement décrits ci-dessous conjointement avec les exemples, de manière à bien comprendre le but, les caractéristiques et les effets de la présente invention. Apparemment, les exemples décrits ne représentent que certains des exemples de la présente invention, plutôt que tous. Sur la base des exemples de la présente invention, d'autres exemples obtenus par l'homme du métier sans faire d'efforts créatifs appartiennent au champ de protection de la présente invention.

[0049] Exemple 1

[0050] Dans cet exemple, un phosphate de lithium-manganèse-fer a été préparé. Le processus spécifique est comme suit.

[0051] Étape 1. Du sulfate ferreux et du sulfate de manganèse ont été dissous dans de l'eau désionisée selon un rapport molaire du fer sur le manganèse de 0,25 : 1, puis de l'acide ascorbique a été ajouté pour préparer une solution mixte de sels dans laquelle une concentration totale d'ions métalliques de fer et de manganèse était de 1,0 mol/L. Dans la solution mixte de sels, la concentration d'acide ascorbique était de 0,005 mol/L.

[0052] Étape 2. Une solution de bicarbonate d'ammonium avec une concentration de 2,5 mol/L a été préparée comme agent précipitant.

[0053] Étape 3. La solution de bicarbonate d'ammonium préparée à l'étape 2 a été ajoutée comme solution de base dans un réacteur, de sorte que le volume de la solution de base représentait 8% du volume du réacteur, et de l'azote gazeux a été introduit.

[0054] Étape 4. Selon un rapport molaire des ions métalliques totaux de fer et de manganèse sur l'ion bicarbonate de 1 : 2,2, la solution mixte de sels préparée à l'étape 1 et la solution de bicarbonate d'ammonium préparée à l'étape 2 ont été ajoutées au réacteur en même temps et mises en réaction, le réacteur a été agité à une vitesse de 200 tr/min, et la température à l'intérieur du réacteur était de 40°C.

[0055] Étape 5. L'ajout de matériau a été arrêté lorsqu'il a été détecté que le D50 du matériau dans le réacteur atteignait 1,0 µm, puis le matériau a été vieilli pendant 1 h.

[0056] Étape 6. Le matériau dans le réacteur a été soumis à une séparation solide-liquide pour obtenir un matériau solide, et le matériau solide obtenu a été lavé avec de l'eau pure et séché à 100°C pendant 6 heures pour obtenir du carbonate de manganèse ferreux.

[0057] Étape 7. Le carbonate de manganèse ferreux et le pentoxyde de phosphore ont été mélangés selon un rapport molaire d'éléments de (Fe+Mn) : P de 1 : 1, puis le mélange

a été broyé à boulets dans une atmosphère d'azote sec pendant 0,5 h.

- [0058] Étape 8. Le produit broyé à boulets a été placé dans un four à résistance et sous la protection de l'azote gazeux, chauffé à une température de 550°C à une vitesse de 5°C/min, et maintenu à cette température pendant 0,5 h pour obtenir du pyrophosphate de manganèse ferreux, qui a ensuite été concassé jusqu'à une taille de particule D50 de 250 nm.
- [0059] Étape 9. Le pyrophosphate de manganèse ferreux concassé obtenu à l'étape 8 a été mélangé avec du chlorure de lithium et du glucose selon un rapport molaire de (Fe+Mn) : Li : source de carbone de 1 : 1,1 : 0,3, puis de l'eau désionisée avec une masse de 100% de la masse totale des matières solides de pyrophosphate de manganèse ferreux, de chlorure de lithium et de glucose a été ajoutée. De l'acide chlorhydrique a été ajouté pour ajuster le pH à 2,5. Une réaction hydrothermale a été réalisée dans un réacteur fermé à une température de 100°C pendant 2 heures.
- [0060] Étape 10. Une séparation solide-liquide a été réalisée. Le produit solide a été calciné à 600°C pendant 20 h sous la protection d'un gaz inerte, et naturellement refroidi à température ambiante pour obtenir un produit fini de matériau d'électrode positive de phosphate de lithium-manganèse-fer.
- [0061] Exemple 2
- [0062] Dans cet exemple, un phosphate de lithium-manganèse-fer a été préparé. Le processus spécifique est comme suit.
- [0063] Étape 1. Du chlorure ferreux et du chlorure de manganèse ont été dissous dans de l'eau désionisée selon un rapport molaire du fer sur le manganèse de 1 : 1, puis de l'acide ascorbique a été ajouté pour préparer une solution mixte de sels dans laquelle une concentration totale d'ions métalliques de fer et de manganèse était de 1,0 mol/L. Dans la solution mixte de sels, la concentration d'acide ascorbique était de 0,02 mol/L.
- [0064] Étape 2. Une solution de bicarbonate d'ammonium avec une concentration de 2,8 mol/L a été préparée comme agent précipitant.
- [0065] Étape 3. La solution de bicarbonate d'ammonium préparée à l'étape 2 a été ajoutée comme solution de base dans un réacteur, de sorte que le volume de la solution de base représentait 10% du volume du réacteur, et de l'azote gazeux/argon gazeux a été introduit.
- [0066] Étape 4. Selon un rapport molaire des ions métalliques totaux de fer et de manganèse sur l'ion bicarbonate de 1 : 2,3, la solution mixte de sels préparée à l'étape 1 et la solution de bicarbonate d'ammonium préparée à l'étape 2 ont été ajoutées au réacteur en même temps et mises en réaction, le réacteur a été agité à une vitesse de 350 tr/min, et la température à l'intérieur du réacteur était de 55°C.
- [0067] Étape 5. L'ajout de matériau a été arrêté lorsqu'il a été détecté que le D50 du matériau dans le réacteur atteignait 1,5 µm, puis le matériau a été vieilli pendant 1,5 h.

- [0068] Étape 6. Le matériau dans le réacteur a été soumis à une séparation solide-liquide pour obtenir un matériau solide, et le matériau solide obtenu a été lavé avec de l'eau pure et séché à 110°C pendant 5 heures pour obtenir du carbonate de manganèse ferreux.
- [0069] Étape 7. Le carbonate de manganèse ferreux le pentoxyde de phosphore ont été mélangés selon un rapport molaire d'éléments de (Fe+Mn) : P de 1 : 1, puis le mélange a été broyé à boulets dans une atmosphère d'azote sec pendant 1,0 h.
- [0070] Étape 8. Le produit broyé à boulets a été placé dans un four à résistance, sous la protection de l'azote gazeux, chauffé à une température de 650°C à une vitesse de 8°C/min, et maintenu à cette température pendant 1,0 h pour obtenir du pyrophosphate de manganèse ferreux, qui a ensuite été concassé jusqu'à une taille de particule D50 de 210 nm.
- [0071] Étape 9. Le pyrophosphate de manganèse ferreux concassé obtenu à l'étape 8 a été mélangé avec de l'acétate de lithium et du saccharose selon un rapport molaire de (Fe+Mn) : Li : source de carbone de 1 : 1,1 : 0,4, puis de l'eau désionisée avec une masse de 150% de la masse totale des matières solides de pyrophosphate de manganèse ferreux, d'acétate de lithium et de saccharose a été ajoutée. De l'acide chlorhydrique a été ajouté pour ajuster le pH à 3,0. Une réaction hydrothermale a été réalisée dans un réacteur fermé à une température de 110°C pendant 3 heures.
- [0072] Étape 10. Une séparation solide-liquide a été réalisée. Le produit solide a été calciné à 750°C pendant 12 h sous la protection d'un gaz inerte, et naturellement refroidi à température ambiante pour obtenir un produit fini de matériau d'électrode positive de phosphate de lithium-manganèse-fer.
- [0073] Exemple 3
- [0074] Dans cet exemple, un phosphate de lithium-manganèse-fer a été préparé. Le processus spécifique est comme suit.
- [0075] Étape 1. Du sulfate ferreux et du sulfate de manganèse ont été dissous dans de l'eau désionisée selon un rapport molaire du fer sur le manganèse de 4 : 1, puis de l'acide ascorbique a été ajouté pour préparer une solution mixte de sels dans laquelle une concentration totale d'ions métalliques de fer et de manganèse était de 2,0 mol/L. Dans la solution mixte de sels, la concentration d'acide ascorbique était de 0,05 mol/L.
- [0076] Étape 2. Une solution de bicarbonate d'ammonium avec une concentration de 3,0 mol/L a été préparée comme agent précipitant.
- [0077] Étape 3. La solution de bicarbonate d'ammonium préparée à l'étape 2 a été ajoutée comme solution de base dans un réacteur, de sorte que le volume de la solution de base représentait 12% du volume du réacteur et de l'argon gazeux a été introduit.
- [0078] Étape 4. Selon un rapport molaire des ions métalliques totaux de fer et de manganèse sur l'ion bicarbonate de 1 : 2,4, la solution mixte de sels préparée à l'étape 1 et la

solution de bicarbonate d'ammonium préparée à l'étape 2 ont été ajoutées au réacteur en même temps et mises en réaction, le réacteur a été agité à une vitesse de 500 tr/min, et la température à l'intérieur du réacteur était de 70°C.

- [0079] Étape 5. L'ajout de matériau a été arrêté lorsqu'il a été détecté que le D50 du matériau dans le réacteur atteignait 2,0 µm, puis le matériau a été vieilli pendant 2 h.
- [0080] Étape 6. Le matériau dans le réacteur a été soumis à une séparation solide-liquide pour obtenir un matériau solide, et le matériau solide obtenu a été lavé avec de l'eau pure et séché à 120°C pendant 6 heures pour obtenir du carbonate de manganèse ferreux.
- [0081] Étape 7. Le carbonate de manganèse ferreux et le pentoxyde de phosphore ont été mélangés selon un rapport molaire d'éléments de (Fe+Mn) : P de 1 : 1, puis le mélange a été broyé à boulets dans une atmosphère d'azote sec pendant 1,0 h.
- [0082] Étape 8. Le produit broyé à boulets a été placé dans un four à résistance et sous la protection de l'azote gazeux, chauffé à une température de 700°C à une vitesse de 10°C/min, et maintenu à cette température pendant 1,0 h pour obtenir du pyrophosphate de manganèse ferreux, qui a ensuite été concassé jusqu'à une taille de particule D50 de 280 nm.
- [0083] Étape 9. Le pyrophosphate de manganèse ferreux concassé obtenu à l'étape 8 a été mélangé avec de l'hydroxyde de lithium et du fructose selon un rapport molaire de (Fe+Mn) : Li : source de carbone de 1 : 1,1 : 0,5, puis de l'eau désionisée avec une masse de 200% de la masse totale des matières solides de pyrophosphate de manganèse ferreux, d'hydroxyde de lithium et de fructose a été ajoutée. De l'acide chlorhydrique a été ajouté pour ajuster le pH à 4,0. Une réaction hydrothermale a été réalisée dans un réacteur fermé à une température de 120°C pendant 4 heures.
- [0084] Étape 10. Une séparation solide-liquide a été réalisée. Le produit solide a été calciné à 850°C pendant 6 h sous la protection d'un gaz inerte, et naturellement refroidi à température ambiante pour obtenir un produit fini de matériau d'électrode positive de phosphate de lithium-manganèse-fer.
- [0085] Exemple comparatif 1
- [0086] Dans cet exemple comparatif, un phosphate de lithium-manganèse-fer a été préparé. Cet exemple comparatif diffère de l'Exemple 1 en ce que la réaction hydrothermale n'a pas été réalisée à l'étape 9. Le processus spécifique est comme suit.
- [0087] Étape 1. Du sulfate ferreux et du sulfate de manganèse ont été dissous dans de l'eau désionisée selon un rapport molaire du fer sur le manganèse de 0,25 : 1, puis de l'acide ascorbique a été ajouté pour préparer une solution mixte de sels dans laquelle une concentration totale d'ions métalliques de fer et de manganèse était de 1,0 mol/L. Dans la solution mixte de sels, la concentration d'acide ascorbique était de 0,005 mol/L.
- [0088] Étape 2. Une solution de bicarbonate d'ammonium avec une concentration de 2,5

mol/L a été préparée comme agent précipitant.

- [0089] Étape 3. La solution de bicarbonate d'ammonium préparée à l'étape 2 a été ajoutée comme solution de base dans un réacteur, de sorte que le volume de la solution de base représentait 8% du volume du réacteur, et de l'azote gazeux a été introduit.
- [0090] Étape 4. Selon un rapport molaire des ions métalliques totaux de fer et de manganèse sur l'ion bicarbonate de 1 : 2,2, la solution mixte de sels préparée à l'étape 1 et la solution de bicarbonate d'ammonium préparée à l'étape 2 ont été ajoutées au réacteur en même temps et mises en réaction, le réacteur a été agité à une vitesse de 200, tr/min et la température à l'intérieur du réacteur était de 40°C.
- [0091] Étape 5. L'ajout de matériau a été arrêté lorsqu'il a été détecté que le D50 du matériau dans le réacteur atteignait 1,0 µm, puis le matériau a été vieilli pendant 1 h.
- [0092] Étape 6. Le matériau dans le réacteur a été soumis à une séparation solide-liquide pour obtenir un matériau solide, et le matériau solide obtenu a été lavé avec de l'eau pure et séché à 100°C pendant 6 heures pour obtenir du carbonate de manganèse ferreux.
- [0093] Étape 7. Du carbonate de manganèse ferreux et du pentoxyde de phosphore ont été mélangés selon un rapport molaire d'éléments de (Fe+Mn) : P de 1 : 1, puis le mélange a été broyé à boulets dans une atmosphère d'azote sec pendant 0,5 h.
- [0094] Étape 8. Le produit broyé à boulets a été placé dans un four à résistance et sous la protection de l'azote gazeux, chauffé à une température de 550°C à une vitesse de 5°C/min, et maintenu à cette température pendant 0,5 h pour obtenir du pyrophosphate de manganèse ferreux, qui a ensuite été concassé jusqu'à une taille de particule D50 de 250 nm.
- [0095] Étape 9. Le pyrophosphate de manganèse ferreux concassé obtenu à l'étape 8 a été mélangé avec du chlorure de lithium et du glucose selon un rapport molaire de (Fe+Mn) : Li : source de carbone de 1 : 1,1 : 0,3, puis de l'eau désionisée avec une masse de 100% de la masse totale des matières solides de pyrophosphate de manganèse ferreux, de chlorure de lithium et de glucose a été ajoutée. Le mélange a été mélangé uniformément et séché par pulvérisation.
- [0096] Étape 10. Le produit a été calciné à 600°C pendant 20 h sous la protection d'un gaz inerte, et naturellement refroidi à température ambiante pour obtenir un produit fini de matériau d'électrode positive de phosphate de lithium-manganèse-fer.
- [0097] Exemple comparatif 2
- [0098] Dans cet exemple comparatif, un phosphate de lithium-manganèse-fer a été préparé. Cet exemple comparatif diffère de l'Exemple 2 en ce que la réaction hydrothermale n'a pas été réalisée à l'étape 9. Le processus spécifique est comme suit.
- [0099] Étape 1. Du chlorure ferreux et du chlorure de manganèse ont été dissous dans de l'eau désionisée selon un rapport molaire du fer sur le manganèse de 1 : 1, puis de

l'acide ascorbique a été ajouté pour préparer une solution mixte de sels dans laquelle une concentration totale d'ions métalliques de fer et de manganèse était de 1,0 mol/L. Dans la solution mixte de sels, la concentration d'acide ascorbique était de 0,02 mol/L.

- [0100] Étape 2. Une solution de bicarbonate d'ammonium avec une concentration de 2,8 mol/L a été préparée comme agent précipitant.
- [0101] Étape 3. La solution de bicarbonate d'ammonium préparée à l'étape 2 a été ajoutée comme solution de base dans un réacteur, de sorte que le volume de la solution de base représentait 10% du volume du réacteur, et de l'azote gazeux/argon gazeux a été introduit.
- [0102] Étape 4. Selon un rapport molaire des ions métalliques totaux de fer et de manganèse sur l'ion bicarbonate de 1 : 2,3, la solution mixte de sels préparée à l'étape 1 et la solution de bicarbonate d'ammonium préparée à l'étape 2 ont été ajoutées au réacteur en même temps et mises en réaction, le réacteur a été agité à une vitesse de 350 tr/min, et la température à l'intérieur du réacteur était de 55°C.
- [0103] Étape 5. L'ajout de matériau a été arrêté lorsqu'il a été détecté que le D50 du matériau dans le réacteur atteignait 1,5 μm , puis le matériau a été vieilli pendant 1,5 h.
- [0104] Étape 6. Le matériau dans le réacteur a été soumis à une séparation solide-liquide pour obtenir un matériau solide, et le matériau solide obtenu a été lavé avec de l'eau pure et séché à 110°C pendant 5 heures pour obtenir du carbonate de manganèse ferreux.
- [0105] Étape 7. Le carbonate de manganèse ferreux et le pentoxyde de phosphore ont été mélangés selon un rapport molaire d'éléments de (Fe+Mn) : P de 1 : 1, puis le mélange a été broyé à boulets dans une atmosphère d'azote sec pendant 1,0 h.
- [0106] Étape 8. Le produit broyé à boulets a été placé dans un four à résistance et sous la protection de l'azote gazeux, chauffé à une température de 650°C à une vitesse de 8°C/min, et maintenu à cette température pendant 1,0 h pour obtenir du pyrophosphate de manganèse ferreux, qui a ensuite été concassé jusqu'à une taille de particule D50 de 210 nm.
- [0107] Étape 9. Le pyrophosphate de manganèse ferreux concassé obtenu à l'étape 8 a été mélangé avec de l'acétate de lithium et du saccharose selon un rapport molaire de (Fe+Mn) : Li : source de carbone de 1 : 1,1 : 0,4, puis de l'eau désionisée avec une masse de 150% de la masse totale des matières solides de pyrophosphate de manganèse ferreux, d'acétate de lithium et de saccharose a été ajoutée. Le mélange a été mélangé uniformément et séché par pulvérisation.
- [0108] Étape 10. Le produit a été calciné à 750°C pendant 12 h sous la protection d'un gaz inerte, et naturellement refroidi à température ambiante pour obtenir un produit fini de matériau d'électrode positive de phosphate de lithium-manganèse-fer.
- [0109] Exemple comparatif 3

- [0110] Dans cet exemple comparatif, un phosphate de lithium-manganèse-fer a été préparé. Cet exemple comparatif diffère de l'Exemple 3 en ce que la réaction hydrothermale n'a pas été réalisée à l'étape 9. Le processus spécifique est comme suit.
- [0111] Étape 1. Du sulfate ferreux et du sulfate de manganèse ont été dissous dans de l'eau désionisée selon un rapport molaire du fer sur le manganèse de 4 : 1, puis de l'acide ascorbique a été ajouté pour préparer une solution mixte de sels dans laquelle une concentration totale d'ions métalliques de fer et de manganèse était de 2,0 mol/L. Dans la solution mixte de sels, la concentration d'acide ascorbique était de 0,05 mol/L.
- [0112] Étape 2. Une solution de bicarbonate d'ammonium avec une concentration de 3,0 mol/L a été préparée comme agent précipitant.
- [0113] Étape 3. La solution de bicarbonate d'ammonium préparée à l'étape 2 a été ajoutée comme solution de base dans un réacteur, de sorte que le volume de la solution de base représentait 12% du volume du réacteur, et de l'argon gazeux a été introduit.
- [0114] Étape 4. Selon un rapport molaire des ions métalliques totaux de fer et de manganèse sur l'ion bicarbonate de 1 : 2,4, la solution mixte de sels préparée à l'étape 1 et la solution de bicarbonate d'ammonium préparée à l'étape 2 ont été ajoutées au réacteur en même temps et mises en réaction, le réacteur a été agité à une vitesse de 500 tr/min, et la température à l'intérieur du réacteur était de 70°C.
- [0115] Étape 5. L'ajout de matériau a été arrêté lorsqu'il a été détecté que le D50 du matériau dans le réacteur atteignait 2,0 µm, puis le matériau a été vieilli pendant 2 h.
- [0116] Étape 6. Le matériau dans le réacteur a été soumis à une séparation solide-liquide pour obtenir un matériau solide, et le matériau solide obtenu a été lavé avec de l'eau pure et séché à 120°C pendant 6 heures pour obtenir du carbonate de manganèse ferreux.
- [0117] Étape 7. Le carbonate de manganèse ferreux et le pentoxyde de phosphore ont été mélangés selon un rapport molaire d'éléments de (Fe+Mn) : P de 1 : 1, puis le mélange a été broyé à boulets dans une atmosphère d'azote sec pendant 1,0 h.
- [0118] Étape 8. Le produit broyé à boulets a été placé dans un four à résistance et sous la protection de l'azote gazeux, chauffé à une température de 700°C à une vitesse de 10°C/min, et maintenu à cette température pendant 1,0 h pour obtenir du pyrophosphate de manganèse ferreux, qui a ensuite été concassé jusqu'à une taille de particule D50 de 280 nm.
- [0119] Étape 9. Le pyrophosphate de manganèse ferreux concassé obtenu à l'étape 8 a été mélangé avec de l'hydroxyde de lithium et du fructose selon un rapport molaire de (Fe+Mn) : Li : source de carbone de 1 : 1,1 : 0,5, puis de l'eau désionisée avec une masse de 200% de la masse totale des matières solides de pyrophosphate de manganèse ferreux, d'hydroxyde de lithium et de fructose a été ajoutée. Le mélange a été mélangé uniformément et séché par pulvérisation.

- [0120] Étape 10. Le produit a été calciné à 850°C pendant 6 h sous la protection d'un gaz inerte, et naturellement refroidi à température ambiante pour obtenir un produit fini de matériau d'électrode positive de phosphate de lithium-manganèse-fer.
- [0121] Exemple comparatif 4
- [0122] Dans cet exemple comparatif, un phosphate de lithium-manganèse-fer a été préparé. Cet exemple comparatif diffère de l'Exemple 1 en ce que le procédé de préparation du pyrophosphate de manganèse ferreux était différent. Le processus spécifique est comme suit.
- [0123] Étape 1. De l'oxalate ferreux, de l'oxalate de manganèse et du pentoxyde de phosphore ont été mélangés selon un rapport molaire du fer sur le manganèse de 0,25 : 1 et un rapport molaire de (fer + manganèse) : phosphore de 1 : 1, puis le mélange a été broyé à boulets dans une atmosphère d'azote sec pendant 0,5 h.
- [0124] Étape 2. Le produit broyé à boulets a été placé dans un four à résistance et sous la protection de l'azote gazeux, chauffé à 550°C à une vitesse de 5°C/min, et maintenu à cette température pendant 0,5 h pour obtenir du pyrophosphate de manganèse ferreux, qui a ensuite été concassé jusqu'à une taille de particule D50 de 250 nm.
- [0125] Étape 3. Le pyrophosphate de manganèse ferreux broyé concassé obtenu à l'étape 2 a été mélangé avec du chlorure de lithium et du glucose selon un rapport molaire de (Fe+Mn) : Li : source de carbone de 1 : 1,1 : 0,3, puis de l'eau désionisée avec une masse de 100% de la masse totale des matières solides de pyrophosphate de manganèse ferreux, de chlorure de lithium et de glucose a été ajoutée. De l'acide chlorhydrique a été ajouté pour ajuster le pH à 2,5. Une réaction hydrothermale a été réalisée dans un réacteur fermé à une température de 100°C pendant 2 heures.
- [0126] Étape 4. Une séparation solide-liquide a été réalisée. Le produit solide a été calciné à 600°C pendant 20 h sous la protection d'un gaz inerte, et naturellement refroidi à température ambiante pour obtenir un produit fini de matériau d'électrode positive de phosphate de lithium-manganèse-fer.
- [0127] Exemple de test
- [0128] Les matériaux d'électrode positive de phosphate de lithium-manganèse-fer obtenus dans les exemples et les exemples comparatifs, du noir d'acétylène comme agent conducteur et du PVDF comme agent de liaison ont été mélangés selon un rapport massique de 8 : 1 : 1. Une certaine quantité de solvant organique NMP a été ajoutée. Le mélange a été agité et appliqué sur un film d'aluminium pour préparer une feuille d'électrode positive. Une feuille de lithium métallique a été utilisée comme électrode négative. Le séparateur était une membrane poreuse de polypropylène Celgard2400. Le solvant dans la solution électrolytique était une solution composée d'EC, de DMC et d'EMC selon un rapport massique de 1 : 1 : 1, et le soluté était du LiPF₆ avec une concentration de 1,0 mol/L. Une pile plate de type 2023 a été assemblée dans une boîte

à gants. La pile a été soumise à un test de performances de cycle de charge-décharge. Dans une plage de tension de coupure de 2,2 à 4,3 V, la capacité spécifique de décharge a été mesurée à 0,1 C et 1 C. Les résultats du test des performances électrochimiques sont présentés dans le Tableau 1.

[Tableaux1]

	Capacité de décharge à 0,1 C mAh/g	Capacité de décharge à 1 C mAh/g	Taux de rétention de capacité à 1 C après 600 cycles
Exemple 1	166,2	142,1	90,1%
Exemple 2	165,7	141,8	90,6%
Exemple 3	165,5	141,2	89,8%
Exemple Comparatif 1	57,4	40,1	43,7%
Exemple Comparatif 2	55,6	41,3	46,1%
Exemple Comparatif 3	56,9	41,4	44,5%
Exemple Comparatif 4	148,6	122,4	73,7%

Performances électrochimiques des matériaux d'électrode positive de phosphate de lithium-manganèse-fer

[0129] On peut voir d'après le Tableau 1 que les performances électrochimiques des Exemples Comparatifs 1 à 3 étaient extrêmement mauvaises. Cela s'explique par le fait que le pyrophosphate de manganèse ferreux n'a pas été soumis à une réaction hydrothermale et le radical pyrophosphate ne peut pas être converti en radical phosphate par séchage par pulvérisation. Par conséquent, dans les exemples comparatifs, le phosphate de lithium-manganèse-fer ne peut pas être préparé avec succès. Il était difficile d'appliquer les produits dans les exemples comparatifs au matériau d'électrode positive. Le procédé de préparation du pyrophosphate de manganèse ferreux dans l'exemple comparatif 4 était la réaction mixte en phase solide de matières premières. Ses performances électrochimiques n'étaient toujours pas aussi bonnes que celles de l'Exemple 1. Cela s'explique par le fait que, dans le procédé en phase solide, il était difficile pour le métal de transition d'être réparti uniformément dans la structure principale du matériau, ce qui affectait principalement les performances de vitesse et les performances de cycle.

[0130] Les exemples de la présente invention ont été décrits en détail ci-dessus conjointement avec les dessins, cependant, la présente invention n'est pas limitée aux exemples décrits ci-dessus. Dans le champ des connaissances de l'homme du métier, diverses modifications peuvent être apportées sans s'écarter de l'esprit de la présente invention. De plus, les exemples de la présente invention et les caractéristiques dans les exemples peuvent être combinés les uns avec les autres s'il n'y a pas de conflit.

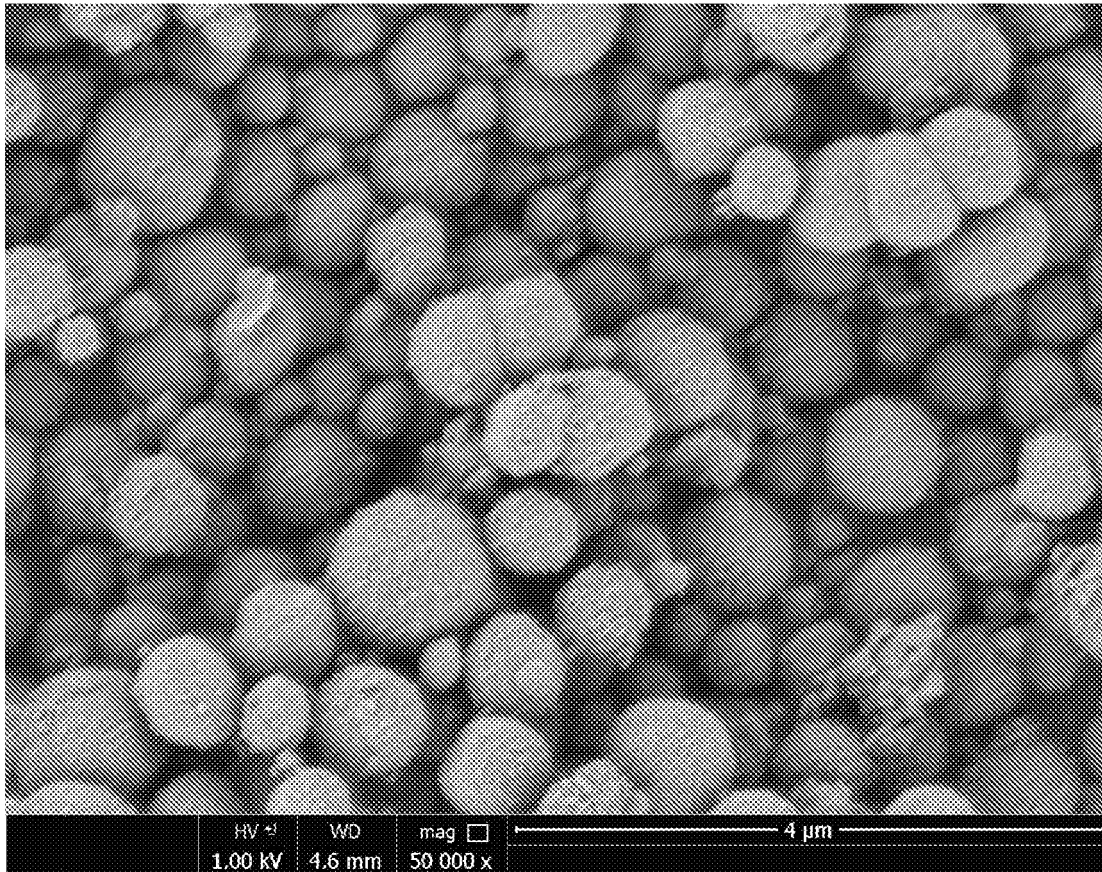
Revendications

- [Revendication 1] Procédé de préparation de phosphate de lithium-manganèse-fer par co-précipitation, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes :
- S1 : le mélange d'un sel ferreux, d'un sel de manganèse, d'un agent réducteur et de l'eau pour préparer une solution mixte de sels ;
- S2 : sous une atmosphère inerte, l'ajout de la solution mixte de sels et d'une solution de bicarbonate d'ammonium à une solution de base en même temps pour réaliser une réaction de précipitation, la réalisation d'un vieillissement après que le produit de réaction a atteint une taille de particule cible, et la réalisation d'une séparation solide-liquide pour obtenir du carbonate de manganèse ferreux ;
- S3 : le mélange du carbonate de manganèse ferreux avec du pentoxyde de phosphore, le broyage du mélange sous une atmosphère inerte, et le chauffage et la mise en réaction du matériau broyé obtenu sous une atmosphère inerte pour obtenir du pyrophosphate de manganèse ferreux ; et
- S4 : le mélange du pyrophosphate de manganèse ferreux avec une source de lithium, une source de carbone et de l'eau, l'ajout d'acide pour ajuster le pH entre 2,5 et 4,0, la réalisation d'une réaction hydrothermale dans un environnement fermé et la calcination du produit hydrothermal obtenu dans une atmosphère inerte pour obtenir du phosphate de lithium-manganèse-fer.
- [Revendication 2] Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que, à l'étape S1, le sel ferreux et le sel de manganèse sont mélangés selon un rapport molaire du fer sur le manganèse de (0,25-4) : 1.
- [Revendication 3] Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que, à l'étape S1, dans la solution mixte de sels, la concentration totale de l'ion ferreux et de l'ion manganèse est de 0,5 à 2,0 mol/L, et la concentration de l'agent réducteur est de 0,005 à 0,05 mol/L.
- [Revendication 4] Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que, à l'étape S2, la solution mixte de sels et la solution de bicarbonate d'ammonium sont ajoutées selon un rapport molaire des ions métalliques sur l'ion bicarbonate de 1 : (2,2-2,4).
- [Revendication 5] Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que, à l'étape S2, D50 de la taille de particule cible est de 0,5 à 2,0 μm .
- [Revendication 6] Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que, à l'étape S3, le chauffage et la mise en réaction sont réalisées à une température de 550

à 700°C.

- [Revendication 7] Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que, à l'étape S4, le pyrophosphate de manganèse ferreux, la source de lithium et la source de carbone sont mélangés selon un rapport molaire de (Fe+Mn) : Li : source de carbone de 1 : (1,0-1,2) : (0,3-0,5).
- [Revendication 8] Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que, à l'étape S4, la réaction hydrothermale est réalisée à une température de 100 à 120°C.
- [Revendication 9] Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que, à l'étape S4, la calcination est réalisée à une température de 600 à 850°C.
- [Revendication 10] Utilisation du procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9 dans la préparation d'une batterie au lithium-ion.

[Fig. 1]



[Fig. 2]

