

19 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
COURBEVOIE

11 N° de publication :

3 139 814

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

21 N° d'enregistrement national :

23 06738

51 Int Cl⁸ : C 01 B 25/37 (2023.01), C 01 B 25/30, C 01 G 49/00,
45/00, H 01 M 4/131, 4/139

12

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

22 Date de dépôt : 27.06.23.

30 Priorité : 16.09.22 CN 202211130826.0.

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) : WANG Tao, YU Haijun, LI Aixia, XIE
Yinghao, 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 D'UN MATÉRIAU DE CATHODE À BASE DE PHOSPHATE DE
FERROMANGANESE DE LITHIUM PAR COMBUSTION PAR PULVÉRISATION, ET UTILISATION DE CELUI-CI.

57 La présente invention décrit un procédé de prépara-
tion d'un matériau de cathode de phosphate de ferromanga-
nèse de lithium par combustion par pulvérisation, et une
utilisation de celui-ci. Le procédé comprend les étapes
consistant à : mélanger et dissoudre une source de manga-
nèse, une source de fer et une source de phosphore dans
un solvant organique pour obtenir une solution organique
contenant du phosphore, du fer et du magnésium, ajouter
un tensioactif et un agent améliorant la combustion, réaliser
une combustion par pulvérisation sur la solution mixte obte-
nue, mélanger le matériau solide obtenu avec une source
de lithium et de l'eau pour une réaction hydrothermique,
puis ajouter une source de carbone pour un séchage par
pulvérisation et une calcination pour obtenir le phosphate de
ferromanganèse de lithium. Selon l'invention, la source de
phosphore, la source de manganèse et la source de fer sont
mélangées et dissoutes par le solvant organique, de sorte
que la génération de précipités de phosphate de ferroman-
ganèse est évitée, et le phosphate de fer et le pyrophos-
phate manganéux correspondants sont obtenus par une
réaction de combustion par pulvérisation, de sorte que le
mélange de fer et de manganèse est plus uniforme, et une
capacité spécifique et une performance de cycle du maté-

riau sont améliorées.

FR 3 139 814 - A1



Description

Titre de l'invention : PROCÉDÉ DE PRÉPARATION D'UN MATÉRIAU DE CATHODE À BASE DE PHOSPHATE DE FER- ROMANGANÈSE DE LITHIUM PAR COMBUSTION PAR PUL- VÉRISATION, ET UTILISATION DE CELUI-CI

Domaine technique

[0001] La présente invention concerne le domaine technique des matériaux de cathode de batterie au lithium, et concerne en particulier un procédé de préparation d'un matériau de cathode de phosphate de ferromanganèse au lithium par combustion par pulvérisation et une utilisation de celui-ci.

ARRIÈRE-PLAN TECHNOLOGIQUE

[0002] Par comparaison à une batterie ternaire, une batterie au lithium-phosphate de fer présente les avantages d'une sécurité supérieure et d'un coût inférieur, ainsi que les avantages d'une bonne stabilité thermique, d'une longue durée de vie, d'un respect de l'environnement et de ressources abondantes en matières premières, et constitue actuellement le matériau de cathode au plus fort potentiel pour une batterie lithium-ion d'alimentation, étant ainsi favorisée par un plus grand nombre de constructeurs automobiles, avec une part de marché qui augmente continuellement.

[0003] Cependant, un matériau LiFePO_4 réduit une densité énergétique globale de la batterie du fait d'une plate-forme de potentiel de désintercalation de lithium plus faible (environ 3,4 V), en limitant ainsi le développement de celui-ci dans les véhicules électriques. Cependant, une tension de fonctionnement de LiMnPO_4 pour du Li est de 4,1 V, et si le LiMnPO_4 peut acquérir une capacité spécifique équivalente à celle du LiFePO_4 , cela signifie que la densité énergétique sera supérieure de 35 % à celle du LiFePO_4 . Dans le même temps, le faible coût des matières premières et le respect de l'environnement sont également les avantages du LiMnPO_4 . Cependant, le LiMnPO_4 présente une très faible conductivité, relevant presque d'un isolant, et la conductivité est seulement un millième de celle du LiFePO_4 . Dans le même temps, il peut y avoir un effet Jahn-Teller lors d'une réaction d'oxydoréduction, conduisant à une faible performance de débit et à une faible capacité spécifique de décharge des matériaux.

[0004] Il ressort des situations de recherche actuelles que le matériau de cathode $\text{LiMn}_x\text{Fe}_{(1-x)}\text{PO}_4$ contient une densité énergétique élevée, ce qui peut compenser la carence en matériau de cathode LiFePO_4 à cet égard, et améliorer en même temps les problèmes de faible capacité spécifique de débit et de décharge du matériau de cathode LiMnPO_4 , en augmentant ainsi la possibilité de changer un matériau de cathode

d'acide phosphorique en un matériau de batterie lithium-ion d'alimentation.

[0005] Il existe de nombreux procédés pour synthétiser le phosphate de ferromanganèse de lithium. À l'heure actuelle, le matériau $\text{LiMn}_x\text{Fe}(1-x)\text{PO}_4$ est préparé par un unique procédé en phase solide à haute température. Cependant, selon ce procédé, il est difficile de commander avec précision un rapport du fer au manganèse lors de la préparation d'un précurseur, et il est difficile pour des métaux de transition d'être distribués uniformément dans une structure principale du matériau, ce qui peut entraîner un grave effet Jahn-Teller de Mn^{3+} , en affectant ainsi les performances du cycle et de débit de la batterie. L'utilisation d'une réaction de co-précipitation avec un phosphate et un sel ferreux, un sel de manganèse et un oxydant présente les problèmes suivants : étant donné qu'un précipité de phosphate de fer présente une faible valeur de pH tandis qu'un précipité de phosphate de manganèse présente une valeur de pH élevée, le sel ferreux va réagir avec l'oxydant pour obtenir de l'hydroxyde de fer à une valeur de pH plus élevée, ce qui entraîne une teneur élevée en hydroxyde ferrique, une faible pureté de phosphate de ferromanganèse de lithium et une faible teneur en phosphore.

[0006] Par conséquent, il est nécessaire de trouver un procédé de préparation d'un matériau de cathode de phosphate de ferromanganèse de lithium avec une capacité élevée et des performances de cycle élevées, qui peut non seulement faire en sorte que le fer et le manganèse soient mélangés uniformément à un niveau atomique, mais aussi faire en sorte qu'un rapport du phosphore au fer et au manganèse atteigne une valeur théorique.

[0007] DESCRIPTION DE L'INVENTION

[0008] La présente divulgation vise à résoudre au moins l'un des problèmes techniques mentionnés ci-dessus de la technique antérieure. Par conséquent, la présente invention fournit un procédé de préparation d'un matériau de cathode de phosphate de ferromanganèse de lithium par combustion par pulvérisation, et une utilisation de celui-ci. Le procédé peut préparer le matériau de cathode de phosphate de ferromanganèse de lithium avec le rapport phosphore:(fer + manganèse) étant de 1 : 1, et un mélange uniforme du fer et du manganèse. Le matériau présente une capacité spécifique et des performances de cycle élevées.

[0009] Selon un aspect de la présente invention, un procédé de préparation d'un matériau de cathode de phosphate de ferromanganèse de lithium par combustion par pulvérisation est fourni, comprenant les étapes consistant à :

S1 : mélanger et dissoudre une source de manganèse, une source de fer et une source de phosphore dans un solvant organique pour obtenir une solution organique contenant du phosphore, du fer et du magnésium ;

S2 : ajouter un tensioactif et un agent améliorant la combustion dans la solution organique pour obtenir une solution mixte ;

S3 : effectuer une combustion par pulvérisation sur la solution mixte 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 réaction, et effectuer un séchage par pulvérisation pour obtenir un second matériau solide ; et

S5 : calciner le second matériau solide sous une atmosphère inerte pour obtenir le phosphate de ferromanganèse de lithium.

- [0010] Dans certains modes de réalisation de la présente invention, à l'étape S1, un rapport molaire du fer au manganèse dans la solution organique est de (0,25 à 4):1, et (Fe + Mn): P=1:(1 à 1,05).
- [0011] Dans certains modes de réalisation de la présente invention, à l'étape S1, la source de manganèse est l'acétate de manganèse et/ou le lactate de manganèse ; la source de fer est l'acétate ferrique et/ou le nitrate ferrique ; et la source de phosphore est le phosphate de diéthyle et/ou le phosphate de triéthyle.
- [0012] Dans certains modes de réalisation de la présente invention, à l'étape S1, le solvant organique est l'éthanol et/ou la glycérine.
- [0013] Dans certains modes de réalisation de la présente invention, à l'étape S1, un rapport solide/liquide d'un matériau mixte constitué de la source de manganèse, de la source de fer et de la source de phosphore au solvant organique est de (30 à 50) g/100 ml.
- [0014] Dans certains modes de réalisation de la présente invention, à l'étape S2, un rapport de dosage de la solution organique à l'agent tensioactif et à l'agent améliorant la combustion est de (100 à 200) ml:(0,5 à 1,0) g:(1,0 à 2,0) g.
- [0015] Dans certains modes de réalisation de la présente invention, à l'étape S2, le tensioactif est un lauryléter de polyoxyéthylène et/ou un éther de polyoxyéthylène de nonylphénol.
- [0016] Dans certains modes de réalisation de la présente invention, à l'étape S2, l'agent améliorant la combustion est choisi dans le groupe comprenant : alkylnitroanisole, nitrohydrazine, alcoxynitroaniline et nitrobenzophénone.
- [0017] Dans certains modes de réalisation de la présente invention, à l'étape S3, la combustion par pulvérisation est effectuée à une température de 550 à 700°C, une ouverture d'une buse utilisée est de 30 à 50 μ m, et une pression de pulvérisation est de 0,8 à 1,5 MPa. En outre, la solution mixte pénètre dans une chambre de combustion d'un dispositif de combustion par pulvérisation pour une combustion à travers un écoulement de gaz porteur, dans lequel un gaz porteur est de l'air ou de l'oxygène, et un débit d'écoulement de gaz porteur est de 100 L/h à 150 L/h.
- [0018] Dans certains modes de réalisation de la présente invention, à l'étape S4, après que le premier matériau solide ait été mélangé avec la source de lithium et de l'eau, le pH est

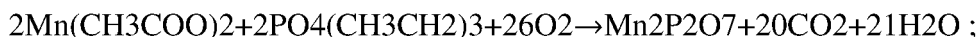
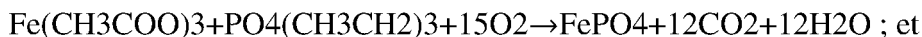
ajusté pour être de 2,5 à 4,0 en ajoutant un acide, puis la réaction hydrothermique est effectuée.

- [0019] Dans certains modes de réalisation de la présente invention, à l'étape S4, un dosage de l'eau est de 100 à 200 % d'une masse solide totale constituée du premier matériau solide et de la source de lithium.
- [0020] Dans certains modes de réalisation de la présente invention, à l'étape S4, un rapport du premier matériau solide à la source de lithium est tel que $(\text{Fe} + \text{Mn})\text{:Li} = 1\text{:}(1,0 \text{ à } 1,2)$.
- [0021] Dans certains modes de réalisation de la présente invention, à l'étape S4, la source de lithium est choisie dans le groupe comprenant le nitrate de lithium, l'acétate de lithium, l'hydroxyde de lithium ou le carbonate de lithium.
- [0022] Dans certains modes de réalisation de la présente invention, à l'étape S4, la réaction hydrothermique est effectuée à une température de 100 à 120°C. En outre, la réaction hydrothermique dure de 2 heures à 4 heures.
- [0023] Dans certains modes de réalisation de la présente invention, à l'étape S4, un dosage de la source de carbone est de 0,3 à 0,5 fois le poids moléculaire d'un élément de fer dans le premier matériau solide.
- [0024] Dans certains modes de réalisation de la présente invention, à l'étape S4, la source de carbone est choisie parmi le glucose, le saccharose ou le fructose.
- [0025] Dans certains modes de réalisation de la présente invention, à l'étape S5, la calcination est effectuée à une température de 600 à 850°C. En outre, la calcination dure de 6 heures à 20 heures.
- [0026] L'invention concerne également une utilisation du procédé dans la préparation d'une batterie lithium-ion.
- [0027] Selon un mode de réalisation préféré de la présente invention, la présente invention présente au moins les effets bénéfiques suivants.
- [0028] 1. Selon la présente invention, la source de manganèse, la source de fer et la source de phosphore sont dissoutes dans le solvant organique, de sorte que le phosphore, le fer et le manganèse sont mélangés uniformément, puis soumis à une combustion par pulvérisation pour générer différents phosphates de fer et de manganèse en utilisant les différentes stabilités des phosphates de fer et de manganèse, le fer existant sous la forme de phosphate de fer, et le manganèse existant de manière stable sous la forme de pyrophosphate de manganèse, de sorte à obtenir un mélange de phosphate de fer et de pyrophosphate de manganèse, et le pyrophosphate de manganèse dans le mélange est en outre soumis à une réaction hydrothermique sous des conditions acides, de sorte que le pyrophosphate de manganèse est en outre soumis à une hydrolyse hydrothermique, et le pyrophosphate de manganèse dans le précipité est formé à l'avance en phosphate de manganèse de lithium, puis la source de carbone est ajoutée, et après séchage par

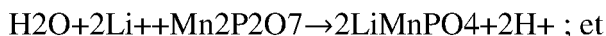
pulvérisation, le phosphate de ferromanganèse de lithium est préparé par frittage.

L'équation de la réaction est la suivante :

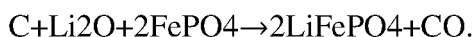
réaction de combustion par pulvérisation (en prenant par exemple de l'acétate ferrique, de l'acétate manganéux et du phosphate de triéthyle) :



Réaction hydrothermique :



Réaction de frittage :



- [0029] 2. Étant donné que les environnements de précipitation du phosphate de fer et du phosphate de manganèse sont différents, il est difficile d'obtenir une co-précipitation. Dans le procédé de combustion par pulvérisation selon la présente invention, tout d'abord, la source de phosphore, la source de manganèse et la source de fer sont mélangées et dissoutes dans le solvant organique pour éviter la génération d'un précipité de phosphate de ferromanganèse, puis le phosphate de ferromanganèse et le pyrophosphate de manganèse correspondants sont obtenus par réaction de combustion par pulvérisation. D'une part, le mélange de fer et de manganèse est plus uniforme, ce qui est bénéfique pour la préparation ultérieure du phosphate de ferromanganèse de lithium afin d'améliorer la capacité spécifique et les performances de cycle du matériau. D'autre part, (Fe + Mn): P=1:1 est assurée, ce qui assure une teneur en phosphore suffisante pour l'étape suivante de synthèse du phosphate de ferro-manganèse de lithium et évite le problème d'enrichissement de la source de phosphore.

Brève description des dessins

- [0030] La présente invention va être expliquée davantage en se reportant aux dessins annexés et aux exemples ci-dessous, où :

[Fig.1] est une image de SEM du phosphate de ferromanganèse de lithium préparé dans l'exemple 1 de la présente invention.

DESCRIPTION DÉTAILLÉE

- [0031] Les concepts et les effets techniques produits par la présente invention vont être clairement et complètement décrits en conjonction avec les exemples afin de comprendre suffisamment les objets, les caractéristiques et les effets de la présente invention. Bien entendu, les exemples décrits ne sont que quelques exemples de la présente invention, plutôt que tous les exemples. Tous les autres exemples obtenus par l'homme du métier sans passer par un effort créatif entrent dans la portée de protection de la présente invention.

- [0032] Exemple 1

Dans cet exemple, un phosphate de ferromanganèse de lithium a été préparé par combustion par pulvérisation, et le processus spécifique était le suivant :

étape 1 : mélange d'acétate de manganèse, d'acétate ferrique et de phosphate de triéthyle selon un rapport molaire du fer au manganèse de 1: 1, et (Fe + Mn): P=1:1, et dissolution du mélange dans de l'éthanol selon un rapport de 30 g/100 mL pour obtenir une solution organique contenant du phosphore, du fer et du manganèse ;

étape 2 : conformément à un rapport de matériaux de la solution organique:lauryléther de polyoxyéthylène:alkylnitroanisole étant de 100 mL:0,5 g:1,0 g, ajout du lauryléther de polyoxyéthylène et de l'alkylnitroanisole dans la solution organique, et mélange de manière uniforme pour obtenir une solution mixte ;

étape 3 : ajout la solution mixte dans un dispositif de combustion par pulvérisation, et entrer dans une chambre de combustion pour une combustion à travers un écoulement de gaz porteur ; dans lequel une ouverture de buse du dispositif de combustion par pulvérisation était de 30 μ m, une pression de pulvérisation était de 1,5 MPa, un gaz porteur était de l'oxygène, un débit d'écoulement de gaz porteur était de 100 L/h, et une température de la chambre de combustion était commandée à 550°C ;

étape 4 : après la réaction, recueil des matériaux solides dans la chambre de combustion, mélange des matériaux solides obtenus à l'étape 3 avec du nitrate de lithium selon un rapport molaire de (Fe + Mn):Li = 1:(1.0 à -1.2), ajout d'eau désionisée représentant 100 % d'une masse solide totale, ajustement du pH à 2,5 avec de l'acide nitrique, et réalisation d'une réaction hydrothermique pendant 4 h dans une cuve de réaction fermée à une température de réaction de 120°C ;

étape 5 : après la réaction hydrothermique, ajout de glucose avec une quantité molaire de 0,3 fois l'élément fer dans la cuve de réaction, mélange uniforme, puis réalisation d'un séchage par pulvérisation sur le mélange pour obtenir un matériau solide ; et

étape 6 : calcination du matériau solide obtenu à l'étape 5 à 750°C pendant 14 heures sous la protection d'un gaz inerte, et naturellement refroidissement à température ambiante pour obtenir un produit fini de matériau de cathode de phosphate de ferromanganèse de lithium.

[0033] Exemple 2

Dans cet exemple, un phosphate de ferromanganèse de lithium a été préparé par combustion par pulvérisation, et le processus spécifique était le suivant :

étape 1 : mélange d'acétate de manganèse, de nitrate ferrique et de phosphate de triéthyle selon un rapport molaire du fer au manganèse de 2: 1, et (Fe + Mn): P=1:1, et dissolution du mélange dans de la glycérine selon un rapport de 40 g/100 mL pour obtenir une solution organique contenant du phosphore, du fer et du manganèse ;

étape 2 : conformément à un rapport de matériaux de solution organique:éther de polyoxyéthylène de nonylphénol:nitrohydrazine étant de 150 mL:0,8 g:1,5 g, ajout d'éther

de polyoxyéthylène de nonylphénol et de nitrohydrazine dans la solution organique, et mélange uniforme pour obtenir une solution mixte ;

étape 3 : ajout la solution mixte dans un dispositif de combustion par pulvérisation, et entrer dans une chambre de combustion pour une combustion à travers un écoulement de gaz porteur ; dans lequel une ouverture de buse du dispositif de combustion par pulvérisation était de 40 μm , une pression de pulvérisation était de 1,2 MPa, un gaz porteur était de l'air, un débit d'écoulement de gaz porteur était de 120 L/h, et une température de la chambre de combustion était commandée à 600°C ;

étape 4 : après la réaction, recueil des matériaux solides dans la chambre de combustion, mélange des matériaux solides obtenus à l'étape 3 avec de l'acétate de lithium selon un rapport molaire de (Fe + Mn):Li = 1:(1.0 à 1.2), ajout d'eau désionisée représentant 150% d'une masse solide totale, ajustement du pH à 3,0 avec de l'acide nitrique, et réalisation d'une réaction hydrothermique pendant 3 h dans une cuve de réaction fermée à une température de réaction de 110°C ;

étape 5 : après la réaction hydrothermique, ajout de saccharose avec une quantité molaire de 0,4 fois l'élément fer dans la cuve de réaction, mélange uniforme, puis réalisation d'un séchage par pulvérisation sur le mélange pour obtenir un matériau solide ; et

étape 6 : calciner le matériau solide obtenu à l'étape 5 à 600°C pendant 20 heures sous la protection d'un gaz inerte, et naturellement refroidissement à température ambiante pour obtenir un produit fini de matériau de cathode de phosphate de ferromanganèse de lithium.

[0034] Exemple 3

Dans cet exemple, un phosphate de ferromanganèse de lithium a été préparé par combustion par pulvérisation, et le processus spécifique était le suivant :

étape 1 : mélange de lactate manganeux, d'acétate ferrique et de phosphate de diéthyle selon un rapport molaire du fer au manganèse de 4:1 et (Fe + Mn): P=1:1, et dissolution du mélange dans de l'éthanol selon un rapport de 50 g/100 mL pour obtenir une solution organique contenant du phosphore, du fer et du manganèse ;

étape 2 : conformément à un rapport de matériaux de la solution organique:lauryléther de polyoxyéthylène:nitrobenzophénone étant de 200 mL:1,0 g: 2,0 g, ajout du lauryléther de polyoxyéthylène et de la nitrobenzophénone dans la solution organique, et mélange de manière uniforme pour obtenir une solution mixte ;

étape 3 : ajout la solution mixte dans un dispositif de combustion par pulvérisation, et entrer dans une chambre de combustion pour une combustion à travers un écoulement de gaz porteur ; dans lequel une ouverture de buse du dispositif de combustion par pulvérisation était de 50 μm , une pression de pulvérisation était de 0,8 MPa, un gaz porteur était de l'air ou de l'oxygène, un débit d'écoulement de gaz porteur était de

150 L/h, et une température de la chambre de combustion était commandée à 700°C ;
 étape 4 : après la réaction, recueil des matériaux solides dans la chambre de combustion, mélange des matériaux solides obtenus à l'étape 3 avec de l'hydroxyde de lithium selon un rapport molaire de (Fe + Mn): Li = 1:(1.0 à 1.2), ajout d'eau désionisée représentant 200% d'une masse solide totale, ajustement du pH à 4,0 avec de l'acide nitrique, et réalisation d'une réaction hydrothermique pendant 2 h dans une cuve de réaction fermée à une température de réaction de 120°C ;
 étape 5 : après la réaction hydrothermique, ajout de fructose avec une quantité molaire de 0,5 fois l'élément fer dans la cuve de réaction, mélange uniforme, puis réalisation d'un séchage par pulvérisation sur le mélange pour obtenir un matériau solide ; et
 étape 6 : calcination du matériau solide obtenu à l'étape 5 à 850°C pendant 6 heures sous la protection d'un gaz inerte, et naturellement refroidissement à température ambiante pour obtenir un produit fini de matériau de cathode de phosphate de ferromanganèse de lithium.

[0035] Exemple comparatif 1

Dans cet exemple comparatif, un phosphate de ferromanganèse de lithium a été préparé, qui était différent de l'exemple 1 en ce sens qu'aucune réaction hydrothermique n'a été effectuée, et le processus spécifique était le suivant :

étape 1 : mélange d'acétate de manganèse, d'acétate ferrique et de phosphate de triéthyle selon un rapport molaire du fer au manganèse de 1: 1, et (Fe + Mn): P=1:1, et dissolution du mélange dans de l'éthanol selon un rapport de 30 g/100 mL pour obtenir une solution organique contenant du phosphore, du fer et du manganèse ;

étape 2 : conformément à un rapport de matériaux de la solution organique:lauryléther de polyoxyéthylène:alkylnitroanisole étant de 100 mL:0,5 g:1,0 g, ajout du lauryléther de polyoxyéthylène et de l'alkylnitroanisole dans la solution organique, et mélange de manière uniforme pour obtenir une solution mixte ;

étape 3 : ajout la solution mixte dans un dispositif de combustion par pulvérisation, et entrer dans une chambre de combustion pour une combustion à travers un écoulement de gaz porteur ; dans lequel une ouverture de buse du dispositif de combustion par pulvérisation était de 30 µm, une pression de pulvérisation était de 1,5 MPa, un gaz porteur était de l'oxygène, un débit d'écoulement de gaz porteur était de 100 L/h, et une température de la chambre de combustion était commandée à 550°C ;

étape 4 : après la réaction, recueil des matériaux solides dans la chambre de combustion, mélange des matériaux solides obtenus à l'étape 3 avec du nitrate de lithium selon un rapport molaire de (Fe + Mn): Li = 1:(1,0 à 1,2), ajout d'eau désionisée représentant 100% de la masse solide totale, en ajout de glucose avec une quantité molaire de 0,3 fois l'élément de fer, mélange uniforme et réalisation d'un

séchage par pulvérisation pour obtenir un matériau solide ; et
 étape 5 : calcination du matériau solide obtenu à l'étape 4 à 750°C pendant 14 heures sous la protection d'un gaz inerte, et naturellement refroidissement à température ambiante pour obtenir un produit fini de matériau de cathode de phosphate de ferromanganèse de lithium.

[0036] Exemple comparatif 2

Dans cet exemple comparatif, un phosphate de ferromanganèse de lithium a été préparé, qui était différent de l'exemple 2 en ce sens qu'aucune réaction hydrothermique n'a été effectuée, et le processus spécifique était le suivant :

étape 1 : mélange d'acétate de manganèse, de nitrate ferrique et de phosphate de triéthyle selon un rapport molaire du fer au manganèse de 2:1, et $(\text{Fe} + \text{Mn}): \text{P}=1:1$, et dissolution du mélange dans de la glycérine selon un rapport de 40 g/100 mL pour obtenir une solution organique contenant du phosphore, du fer et du manganèse ;

étape 2 : conformément à un rapport de matériaux de solution organique:éther de polyoxyéthylène de nonylphénol:nitrohydrazine étant de 150 mL:0,8 g:1,5 g, ajout d'éther de polyoxyéthylène de nonylphénol et de nitrohydrazine dans la solution organique, et mélange uniforme pour obtenir une solution mixte ;

étape 3 : ajout la solution mixte dans un dispositif de combustion par pulvérisation, et entrer dans une chambre de combustion pour une combustion à travers un écoulement de gaz porteur ; dans lequel une ouverture de buse du dispositif de combustion par pulvérisation était de 40 μm , une pression de pulvérisation était de 1,2 MPa, un gaz porteur était de l'air, un débit d'écoulement de gaz porteur était de 120 L/h, et une température de la chambre de combustion était commandée à 600°C ;

étape 4 : après la réaction, recueil des matériaux solides dans la chambre de combustion, mélange des matériaux solides obtenus à l'étape 3 avec de l'acétate de lithium selon un rapport molaire de $(\text{Fe} + \text{Mn}):\text{Li} = 1:(1,0 \text{ à } 1,2)$, ajout d'eau désionisée représentant 150 % de la masse solide totale, en ajout de glucose avec une quantité molaire de 0,4 fois l'élément de fer, mélange uniforme et réalisation d'un séchage par pulvérisation pour obtenir un matériau solide ; et

étape 5 : calcination du matériau solide obtenu à l'étape 4 à 600°C pendant 20 heures sous la protection d'un gaz inerte, et naturellement refroidissement à température ambiante pour obtenir un produit fini de matériau de cathode de phosphate de ferromanganèse de lithium.

[0037] Exemple comparatif 3

Dans cet exemple comparatif, un phosphate de ferromanganèse de lithium a été préparé, qui était différent de l'exemple 3 en ce sens qu'aucune réaction hydrothermique n'a été effectuée, et le processus spécifique était le suivant :

étape 1 : mélange d'acétate de manganèse, d'acétate ferrique et d'une source de

phosphore étant du phosphate de diéthyle selon un rapport molaire du fer au manganèse de 4: 1, et (Fe + Mn):P=1:1, et dissolution du mélange dans de l'éthanol selon un rapport de 50 g/100 mL pour obtenir une solution organique contenant du phosphore, du fer et du manganèse ;

étape 2 : conformément à un rapport de matériaux de la solution organique:lauryléther de polyoxyéthylène:nitrobenzophénone étant de 200 mL:1,0 g:2,0 g, ajout du lauryléther de polyoxyéthylène et de la nitrobenzophénone dans la solution organique, et mélange de manière uniforme pour obtenir une solution mixte ;

étape 3 : ajout la solution mixte dans un dispositif de combustion par pulvérisation, et entrer dans une chambre de combustion pour une combustion à travers un écoulement de gaz porteur ; dans lequel une ouverture de buse du dispositif de combustion par pulvérisation était de 50 μ m, une pression de pulvérisation était de 0,8 MPa, un gaz porteur était de l'air ou de l'oxygène, un débit d'écoulement de gaz porteur était de 150 L/h, et une température de la chambre de combustion était commandée à 700°C ;

étape 4 : après la réaction, recueil des matériaux solides dans la chambre de combustion, mélange des matériaux solides obtenus à l'étape 3 avec de l'hydroxyde de lithium selon un rapport molaire de (Fe + Mn): Li = 1:(1,0 à 1,2), ajout d'eau désionisée représentant 200 % de la masse solide totale, en ajout de glucose avec une quantité molaire de 0,5 fois l'élément de fer, mélange uniforme et réalisation d'un séchage par pulvérisation pour obtenir un matériau solide ; et

étape 5 : calcination du matériau solide obtenu à l'étape 4 à 850°C pendant 6 heures sous la protection d'un gaz inerte, et naturellement refroidissement à température ambiante pour obtenir un produit fini de matériau de cathode de phosphate de ferromanganèse de lithium.

[0038] Exemple de test :

Le phosphate de ferromanganèse de lithium obtenu dans les exemples et les exemples comparatifs en tant que matériaux de cathode, du noir d'acétylène en tant qu'agent conducteur et du PVDF en tant qu'adhésif ont été mélangés selon un rapport massique de 8:1:1, et additionnés d'une certaine quantité de solvant organique NMP, et le mélange a été agité puis appliqué en revêtement sur une feuille d'aluminium pour préparer une plaque positive. Dans ce processus, il a été constaté qu'une suspension préparée à partir des matériaux de cathode de phosphate de ferromanganèse de lithium obtenus dans les exemples comparatifs était principalement semblable à de la gelée et difficile à appliquer en revêtement. Il a été supposé qu'il y avait beaucoup trop de lithium résiduel, de sorte qu'il était difficile de fritter davantage le pyrophosphate de manganèse et la source de lithium pour préparer le matériau de cathode de phosphate de ferromanganèse de lithium. Des teneurs en lithium résiduel dans les exemples et les exemples comparatifs ont été détectées. Les résultats sont indiqués dans le Tableau 1.

[0039] Une pile bouton 2023 comprenant la plaque d'électrode positive ci-dessus, une électrode négative constituée d'une plaque métallique de lithium, un diaphragme 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 LiPF₆ avec une concentration de 1,0 mol/L a été assemblée dans une boîte à gants. Une performance de cycle de charge et de décharge de la batterie a été testée, et des capacités de décharge spécifiques à 0,1 C et 1 C ont été testées dans une plage de tension de coupure de 2,2 V à 4,3 V. Les résultats de test de performance électrochimique ont été présentés dans le tableau 1.

[0040] [Table 1] Teneurs en lithium résiduel et performances électrochimiques de phosphate de ferromanganèse de lithium

	Teneur totale en lithium résiduel (% en poids)	LiOH résiduel (% en poids)	Li ₂ CO ₃ résiduel (% en poids)	Capacité de décharge à 0,1 C, mAh/g	Capacité de décharge à 1 C, mAh/g	Taux de rétention de capacité pour 600 cycles à 1 C
Exemple 1	0,13	0,09	0,04	165,9	140,4	92,3 %
Exemple 2	0,14	0,08	0,06	165,4	141,1	93,1 %
Exemple 3	0,16	0,08	0,08	165,1	140,6	92,6 %
Exemple comparatif 1	8,36	5,63	2,73	86,5	64,7	73,2 %
Exemple comparatif 2	5,23	3,53	1,70	104,4	83,3	77,6 %
Exemple comparatif 3	3,87	2,46	1,41	122,5	101,6	82,4 %

[0041] Il ressort du tableau 1 que les capacités spécifiques des exemples comparatifs étaient toutes très faibles, car le pyrophosphate de manganèse n'a pas été soumis à la réaction hydrothermique et n'a pas été converti avec succès en phosphate de manganèse de lithium par séchage par pulvérisation avec la source de lithium, de sorte que le phosphate de ferromanganèse de lithium qualifié ne pouvait pas être préparé.

[0042] Les exemples de la présente invention sont décrits en détail en référence aux dessins ci-dessus, mais la présente invention n'est pas limitée aux exemples ci-dessus, et diverses modifications peuvent également être apportées au champ des connaissances de l'homme du métier sans sortir du but de la présente invention. En outre, en l'absence de conflit, les exemples dans la présente invention et les caractéristiques dans les

exemples peuvent être combinés les uns avec les autres.

Revendications

- [Revendication 1] Procédé de préparation d'un matériau de cathode de phosphate de ferromanganèse de lithium par combustion par pulvérisation, comprenant les étapes suivantes consistant à :
- S1 : mélanger et dissoudre une source de manganèse, une source de fer et une source de phosphore dans un solvant organique pour obtenir une solution organique contenant du phosphore, du fer et du magnésium ;
- S2 : ajouter un tensioactif et un agent améliorant la combustion dans la solution organique pour obtenir une solution mixte ;
- S3 : effectuer une combustion par pulvérisation sur la solution mixte 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 réaction, et effectuer un séchage par pulvérisation pour obtenir un second matériau solide ; et
- S5 : calciner le second matériau solide sous une atmosphère inerte pour obtenir le phosphate de ferromanganèse de lithium.
- [Revendication 2] Procédé selon la revendication 1, dans lequel à l'étape S1, la source de manganèse est l'acétate de manganèse et/ou le lactate de manganèse ; la source de fer est l'acétate ferrique et/ou le nitrate ferrique ; et la source de phosphore est le phosphate de diéthyle et/ou le phosphate de triéthyle.
- [Revendication 3] Procédé selon la revendication 1, dans lequel à l'étape S1, le rapport solide/liquide du mélange de la source de manganèse, de la source de fer et de la source de phosphore au solvant organique est de (30 à 50) g/100 ml.
- [Revendication 4] Procédé selon la revendication 1, dans lequel à l'étape S2, le rapport de dosage de la solution organique, du tensioactif et de l'agent d'amélioration de combustion est de (100 à 200) ml:(0,5 à 1,0) g:(1,0 à 2,0) g.
- [Revendication 5] Procédé selon la revendication 1, dans lequel à l'étape S2, le tensioactif est un lauryléther de polyoxyéthylène et/ou un éther de polyoxyéthylène de nonylphénol.
- [Revendication 6] Procédé selon la revendication 1, dans lequel à l'étape S2, l'agent améliorant la combustion est choisi dans le groupe constitué de : alkyl-nitroanisole, nitrohydrazine, alcoxy-nitroaniline et nitrobenzophénone.
- [Revendication 7] Procédé selon la revendication 1, dans lequel à l'étape S3, la combustion

par pulvérisation est effectuée à une température de 550°C à 700°C, une ouverture d'une buse utilisée est de 30 µm à 50 µm, et une pression de la pulvérisation est de 0,8 MPa à 1,5 MPa.

- [Revendication 8] Procédé selon la revendication 1, dans lequel à l'étape S4, après que le premier matériau solide a été mélangé avec la source de lithium et de l'eau, le pH est ajusté pour être de 2,5 à 4,0 par ajout d'un acide, puis la réaction hydrothermique est effectuée.
- [Revendication 9] Procédé selon la revendication 1, dans lequel à l'étape S4, la réaction hydrothermique est effectuée à une température de 100°C à 120°C.
- [Revendication 10] Utilisation du procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9 dans la préparation de batteries lithium-ion.

[Fig. 1]

