



(21) 申请号 202010788662.5

(22) 申请日 2020.08.07

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 111908442 A

(43) 申请公布日 2020.11.10

(73) 专利权人 上海华谊(集团)公司

地址 200040 上海市静安区常德路809号

(72) 发明人 杭道金 陆君

(74) 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公
司 31100

专利代理师 朱黎明

(56) 对比文件

CN 107611427 A, 2018.01.19

CN 106340639 A, 2017.01.18

CN 109761210 A, 2019.05.17

CN 109650367 A, 2019.04.19

CN 103456954 A, 2013.12.18

CN 105449207 A, 2016.03.30

CN 105702954 A, 2016.06.22

CN 104518217 A, 2015.04.15

CN 109250698 A, 2019.01.22

审查员 尹晓琳

(51) Int. Cl.

C01B 25/45 (2006.01)

H01M 4/58 (2010.01)

H01M 10/0525 (2010.01)

权利要求书3页 说明书10页 附图4页

(54) 发明名称

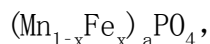
磷酸锰铁、磷酸锰铁锂及其制备方法

(57) 摘要

提供磷酸锰铁、磷酸锰铁锂及其制备方法。

无定形磷酸锰铁粉末具有下列通式： $(\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x)_a\text{PO}_4$ ，其中： $0.15 \leq x \leq 0.45$ ， $0.95 \leq a \leq 1$ ；它是用如下方法制得的：使化学计量量的二氧化锰、草酸亚铁和磷酸在还原剂的存在下反应，得到反应混合物；过滤得到滤饼，其主要含有 $(\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x)_a\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 晶体；在 $200 \sim 500^\circ\text{C}$ 的温度下将所述晶体热处理2-10小时，得到无定形 $(\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x)_a\text{PO}_4$ 粉末。

1. 一种具有下列通式的无定形磷酸锰铁粉末：



其中： $0.15 \leq x \leq 0.45, 0.95 \leq a \leq 1$ ；

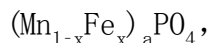
它是用如下方法制得的：

使化学计量的二氧化锰、草酸亚铁和磷酸在还原剂的存在下反应，得到反应混合物；

过滤得到滤饼，其主要含有 $(\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x)_a\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 晶体；

在200~500℃的温度下将所述晶体热处理1-24小时，得到无定形 $(\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x)_a\text{PO}_4$ 粉末。

2. 一种具有下列通式的无定形磷酸锰铁粉末的制备方法：



其中： $0.15 \leq x \leq 0.45, 0.95 \leq a \leq 1$ ；

它包括：

使化学计量的二氧化锰、草酸亚铁和磷酸在还原剂的存在下反应，得到反应混合物；

过滤得到滤饼，其主要含有 $(\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x)_a\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 晶体；

在200~500℃的温度下将所述晶体热处理1-24小时，得到无定形 $(\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x)_a\text{PO}_4$ 粉末。

3. 如权利要求1所述的无定形磷酸锰铁粉末或者权利要求2所述的方法，其特征在于 $0.18 \leq x \leq 0.42$ 。

4. 如权利要求1所述的无定形磷酸锰铁粉末或者权利要求2所述的方法，其特征在于 $0.22 \leq x \leq 0.38$ 。

5. 如权利要求1所述的无定形磷酸锰铁粉末或者权利要求2所述的方法，其特征在于 $0.25 \leq x \leq 0.35$ 。

6. 如权利要求1所述的无定形磷酸锰铁粉末或者权利要求2所述的方法，其特征在于 $0.28 \leq x \leq 0.32$ 。

7. 如权利要求1所述的无定形磷酸锰铁粉末或者权利要求2所述的方法，其特征在于 $0.96 \leq a < 1$ 。

8. 如权利要求1所述的无定形磷酸锰铁粉末或者权利要求2所述的方法，其特征在于 $0.97 \leq a \leq 0.99$ 。

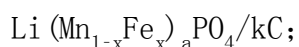
9. 如权利要求1所述的无定形磷酸锰铁粉末或者权利要求2所述的方法，其特征在于所述还原剂选自双氧水、草酸、抗坏血酸或其混合物。

10. 如权利要求1所述的无定形磷酸锰铁粉末或者权利要求2所述的方法，其特征在于对滤饼进行热处理的温度为250~480℃，处理的时间为2-18小时。

11. 如权利要求1所述的无定形磷酸锰铁粉末或者权利要求2所述的方法，其特征在于对滤饼进行热处理的温度为300~450℃，处理的时间为3-12小时。

12. 如权利要求1所述的无定形磷酸锰铁粉末或者权利要求2所述的方法，其特征在于对滤饼进行热处理的温度为350~420℃，处理的时间为4-8小时。

13. 一种具有下列通式的无定形磷酸锰铁锂：



其中， $0.15 \leq x \leq 0.45, 0.95 \leq a \leq 1$ ；

K是，按所述无定形磷酸锰铁锂的总重量计，碳的含量，为0.5-4重量%；

所述无定形磷酸锰铁锂是用下列方法制得的：

使化学计量的二氧化锰、草酸亚铁和磷酸在还原剂的存在下反应,得到反应混合物;
过滤得到滤饼,其主要含有 $(\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x)_a\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 晶体;
在200~500℃的温度下将所述晶体热处理1-24小时,得到无定形 $(\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x)_a\text{PO}_4$ 粉末;
将化学计量的所述无定形粉末、锂源和碳源研磨,得到 D_{50} 为0.1-2微米的颗粒;随后焙烧。

14. 一种具有下列通式的无定形磷酸锰铁锂的制备方法:

$\text{Li}(\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x)_a\text{PO}_4/\text{kC}$;

其中, $0.15 \leq x \leq 0.45$, $0.95 \leq a \leq 1$;

K是,按所述无定形磷酸锰铁锂的总重量计,碳的含量,为0.5-4重量%;

它包括:

使化学计量的二氧化锰、草酸亚铁和磷酸在还原剂的存在下反应,得到反应混合物;
过滤得到滤饼,其主要含有 $(\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x)_a\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 晶体;
在200~500℃的温度下将所述晶体热处理1-24小时,得到无定形 $(\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x)_a\text{PO}_4$ 粉末;
将化学计量的所述无定形粉末、锂源和碳源研磨,得到 D_{50} 为0.1-2微米的颗粒;随后焙烧。

15. 如权利要求13所述的无定形磷酸锰铁锂或者权利要求14所述的方法,其特征在于所述将化学计量的所述无定形粉末、锂源和碳源研磨的步骤包括:

按化学计量量称取锂源和所述无定形磷酸锰铁粉末,加入水,制备成悬浊液,并加入分散剂和有机碳源;

所述分散剂选自聚丙烯酸及其衍生物,抗坏血酸,柠檬酸或其混合物。

16. 如权利要求13所述的无定形磷酸锰铁锂或者权利要求14所述的方法,其特征在于:对滤饼进行热处理的温度为250~480℃,处理的时间为2-18小时;

焙烧是在惰性气氛下进行的,焙烧的温度为550-800℃,焙烧的时间为1-12小时之间。

17. 如权利要求13所述的无定形磷酸锰铁锂或者权利要求14所述的方法,其特征在于:对滤饼进行热处理的温度为300~450℃,处理的时间为3-12小时;

焙烧是在惰性气氛下进行的,焙烧的温度为600-750℃;焙烧的时间为1-6小时。

18. 如权利要求13所述的无定形磷酸锰铁锂或者权利要求14所述的方法,其特征在于:对滤饼进行热处理的温度为350~420℃;处理的时间为4-8小时;

焙烧是在惰性气氛下进行的,焙烧的温度为600-750℃;焙烧的时间为1-6小时。

19. 如权利要求13所述的无定形磷酸锰铁锂,其特征在于焙烧是在惰性气氛下,先从常温以1-5℃/min的速度升温到350-450℃,保温3-6小时,再按1-5℃/min的速度升温到550-800℃,保温3-6小时,再自然冷却。

20. 如权利要求13所述的无定形磷酸锰铁锂,其特征在于焙烧是在惰性气氛下,先从常温以2-4℃/min的速度升温到380-420℃,保温3-6小时,再按1-5℃/min的速度升温到600-750℃,保温3-6小时,再自然冷却。

21. 如权利要求14所述的方法,其特征在于焙烧是在惰性气氛下,先从常温以1-5℃/min的速度升温到350-450℃,保温3-6小时,再按1-5℃/min的速度升温到550-800℃,保温3-6小时,再自然冷却。

22. 如权利要求14所述的方法,其特征在于焙烧是在惰性气氛下,先从常温以2-4℃/

min的速度升温到380-420℃,保温3-6小时,再按1-5℃/min的速度升温到600-750℃,保温3-6小时,再自然冷却。

磷酸锰铁、磷酸锰铁锂及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种锂离子电池正极材料前驱体材料磷酸锰(III)铁(III)、锂离子电池正极材料磷酸锰铁锂、以及它们的制备方法。本发明方法制得的磷酸锰铁锂锂离子电池正极材料具有高的振实密度,使得用其制得的锂离子电池具有改进的电池容量。

技术背景

[0002] 作为锂离子电池正极材料,以磷酸铁锂为代表的磷酸盐材料具有循环寿命长,安全性高,资源丰富,环境友好,成本低等优点,在锂离子电池正极材料体系中占有重要地位。磷酸盐系列正极材料的合成工艺,可以分为水热法,草酸盐法,金属氧化物法和磷酸盐法等。其中,以磷酸盐法所制备的磷酸盐正极材料,具有压实密度高,电化学活性高,制备工艺简单,产品批次稳定性好等优点。

[0003] 相较于磷酸铁锂,磷酸锰铁锂具有电压平台提高,循环寿命长,资源丰富等优点,在近几年逐渐兴起。但是,同磷酸铁锂相比,磷酸锰铁锂的前驱体来源较少,尚需摸索稳定可靠的合成工艺路线。针对上述不足,目前公开的文献,提出了如下几种合成工艺:

[0004] CN102781827B公开了一种水热法制备磷酸锰铁锂的工艺路线。该路线核心包括如下步骤:通过原料混合溶液的中和反应得到水系浆料的第一工序;将第一工序中得到的浆料进行水热处理,使所得到的化合物的 $\text{LiMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{PO}_4$ ($0.05 \leq x \leq 0.5$) 满足一定条件后,清洗该化合物的第二工序;再对第二工序产物进行包覆和热处理,得到碳包覆的磷酸锰铁锂产物。

[0005] CN103762362B公开了一种磷酸锰铁锂的水热合成方法。该方法中,将含Mn、Fe、Ti和P的混合液,泵入到一定温度的含Li和P的混合液中进行水热反应,然后降温洗涤沉淀,混入有机碳源后,喷雾干燥得到粉末,再通过热处理,得到产品。

[0006] CN1632970A公开了一种球形磷酸铁锂及磷酸锰铁锂的制备方法。通过共沉淀的手段,将Mn、Fe、P和铵根离子共沉淀,得到球形的磷酸锰铁铵前驱体,进而和碳酸锂混合后,热处理得到产物。

[0007] CN107311853A公开了一种电池级草酸锰铁的合成方法。该方法步骤为,通过铁和稀硫酸反应得到硫酸亚铁,加入硫酸锰,得到锰铁混合液,再以草酸和草酸铵混合液作为沉淀剂,使锰铁沉淀得到草酸锰铁,作为磷酸锰铁锂的前驱体。

[0008] 上述方法包括了水热法、草酸盐、磷酸锰铁铵前驱体法等,它们均涉及废水的产生和处理,环保投入高,并且产物的质量也并不稳定。

[0009] CN105355885A公开了一种高能球磨法制备磷酸锰铁锂的方法。该方法中,首先通过将锰、铁、磷和有机碳源均匀混合后高能球磨处理,然后热处理得到碳包覆的焦磷酸锰铁,再与锂源混合,热处理得到产品。该工艺属于高能球磨工艺,其元素难以做到均匀分布,产品的批次稳定性差。

[0010] CN105185993A公开了一种磷酸锰铁锂的制备方法,如其实施例3所述,其制造方法以草酸亚铁为铁源、磷酸为磷源,二氧化锰为锰源,在球磨机先混合二氧化锰和草酸亚

铁(转速200rpm,时间1h),随后混入磷酸和聚乙烯比咯烷酮,加入 H_2O_2 ,搅拌、陈化、洗涤至pH值=7.0、过滤、在80℃下干燥,得到黄白色掺杂锰元素的磷酸铁($Fe_{0.97}Mn_{0.03}PO_4 \cdot 2H_2O$)。以此磷酸铁为原料,碳酸锂为锂源,加入蔗糖,在高纯氮气中,750℃保温8h合成 $LiFePO_4/C$ 材料。

[0011] 现有技术仍需开发具有高电化学活性和高振实密度的磷酸锰铁锂材料,用它制得的锂离子电池具有高的能量密度。本发明还需开发这种材料的制造方法。

发明内容

[0012] 本发明的一个目的是提供一种磷酸锰铁前驱体材料及其制备方法。

[0013] 本发明的另一个目的是提供一种磷酸锰铁锂及其制备方法,这种磷酸锰铁锂材料具有高的振实密度,并且用这种磷酸锰铁锂材料制得的锂离子电池具有高电化学活性。

[0014] 因此,本发明的一个方面涉及一种具有下列通式的无定形磷酸锰铁粉末:

[0015] $(Mn_{1-x}Fe_x)_aPO_4$,

[0016] 其中: $0.15 \leq x \leq 0.45, 0.95 \leq a \leq 1$;

[0017] 它是用如下方法制得的:

[0018] 使化学计量量的二氧化锰、草酸亚铁和磷酸在还原剂的存在下反应,得到反应混合物;

[0019] 过滤得到滤饼,其主要含有 $(Mn_{1-x}Fe_x)_aPO_4 \cdot H_2O$ 晶体;

[0020] 在200~500℃的温度下将所述晶体进行热处理,得到无定形 $(Mn_{1-x}Fe_x)_aPO_4$ 粉末。

[0021] 本发明的另一方面涉及一种具有下列通式的无定形磷酸锰铁粉末的制备方法:

[0022] $(Mn_{1-x}Fe_x)_aPO_4$,

[0023] 其中: $0.15 \leq x \leq 0.45, 0.95 \leq a \leq 1$;

[0024] 它包括:

[0025] 使化学计量量的二氧化锰、草酸亚铁和磷酸在还原剂的存在下反应,得到反应混合物;

[0026] 过滤得到滤饼,其主要含有 $(Mn_{1-x}Fe_x)_aPO_4 \cdot H_2O$ 晶体;

[0027] 在200~500℃的温度下将所述晶体进行热处理,得到无定形 $(Mn_{1-x}Fe_x)_aPO_4$ 粉末。

[0028] 本发明的另一方面涉及一种具有下列通式的无定形磷酸锰铁锂:

[0029] $Li(Mn_{1-x}Fe_x)_aPO_4/kC$;

[0030] 其中, $0.15 \leq x \leq 0.45, 0.95 \leq a \leq 1$;

[0031] K是,按所述无定形磷酸锰铁锂的总重量计,碳的含量,为0.5-4重量%;

[0032] 所述无定形磷酸锰铁锂是用下列方法制得的:

[0033] 使化学计量量的二氧化锰、草酸亚铁和磷酸在还原剂的存在下反应,得到反应混合物;

[0034] 过滤得到滤饼,其主要含有 $(Mn_{1-x}Fe_x)_aPO_4 \cdot H_2O$ 晶体;

[0035] 在200~500℃的温度下将所述晶体进行热处理,得到无定形 $(Mn_{1-x}Fe_x)_aPO_4$ 粉末;

[0036] 将化学计量量的所述无定形粉末、锂源和碳源研磨,得到 D_{50} 为0.1-2微米的颗粒;随后焙烧。

[0037] 本发明的再一方面涉及一种具有下列通式的无定形磷酸锰铁锂的制备方法:

- [0038] $\text{Li}(\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x)_a\text{PO}_4/\text{kC}$;
- [0039] 其中, $0.15 \leq x \leq 0.45$, $0.95 \leq a \leq 1$;
- [0040] K是,按所述无定形磷酸锰铁锂的总重量计,碳的含量,为0.5-4重量%;
- [0041] 它包括:
- [0042] 使化学计量量的二氧化锰、草酸亚铁和磷酸在还原剂的存在下反应,得到反应混合物;
- [0043] 过滤得到滤饼,其主要含有 $(\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x)_a\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 晶体;
- [0044] 在200~500℃的温度下将所述晶体进行热处理,得到无定形 $(\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x)_a\text{PO}_4$ 粉末;
- [0045] 将化学计量量的所述无定形粉末、锂源和碳源研磨,得到 D_{50} 为0.1-2微米的颗粒;随后焙烧。

附图说明

- [0046] 下面结合附图进一步说明本发明,附图中:
- [0047] 图1是本发明一个实例所得通式为 $\text{Mn}_{0.85}\text{Fe}_{0.15}\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 前驱体的XRD图;
- [0048] 图2是图1前驱体经热处理后的无定形粉末的XRD图;
- [0049] 图3是图1前驱体经热处理后的无定形粉末的SEM图;
- [0050] 图4是本发明一个实例所得磷酸锰铁锂产品粉末的XRD图;
- [0051] 图5是用图1所得前驱体制得的磷酸锰铁锂产品粉末的充放电图;
- [0052] 图6是本发明一个实例所得磷酸锰铁锂产品粉末的充放电图;
- [0053] 图7是比较例1所得磷酸锰铁锂产品粉末的充放电图;
- [0054] 图8是比较例1所得非纯相的磷酸锰铁锂的XRD图。

具体实施方式

- [0055] 1. 无定形前驱体粉末
- [0056] 本发明无定形磷酸锰铁粉末具有下列通式:
- [0057] $(\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x)_a\text{PO}_4$,
- [0058] 其中: $0.15 \leq x \leq 0.45$, 较好 $0.18 \leq x \leq 0.42$, 更好 $0.22 \leq x \leq 0.38$, 宜为 $0.25 \leq x \leq 0.35$, 优选 $0.28 \leq x \leq 0.32$;
- [0059] $0.95 \leq a \leq 1$, 较好 $0.96 \leq a < 1$, 更好 $0.97 \leq a \leq 0.99$;
- [0060] 本发明无定形磷酸锰铁前驱体粉末的制备方法包括:
- [0061] a) 使化学计量量的二氧化锰、草酸亚铁和磷酸在还原剂的存在下反应,得到反应混合物
- [0062] 适用于本发明方法的还原剂无特别的限制,只要其对反应无不利影响即可。从产物纯度出发,所述还原剂较好选自双氧水、草酸、抗坏血酸或其混合物,优选双氧水。
- [0063] 在本发明的一个实例中,采用水作为反应介质。
- [0064] 在本发明的一个实例中,借助超声、湿磨或高速均质机的物理分散、研磨作用下进行所述反应。
- [0065] 反应的温度无特别的限制,可以是本领域已知的常规反应温度。在本发明的一个实例中,所述反应在50-90℃之间,优选在60-80℃之间进行。

[0066] 在本发明的一个实例中,得到的反应混合物的总固含量介于20-55重量%之间,优选地,在30~45重量%之间。

[0067] b) 过滤得到滤饼,其主要含有 $(\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x)_a\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 晶体

[0068] 适用于本发明方法的过滤手段无特别的限制,可以是本领域已知的常规过滤手段。

[0069] 在本发明的一个实例中,过滤得到的滤饼的含水率在30-70重量%之间,较好 在35-60重量%之间,更好在40-50重量%之间。

[0070] 本发明方法任选地包括对滤饼进行干燥的步骤。合适的干燥方法无特别的限制,可以是本领域已知的任何干燥方法。在本发明的一个实例中,将滤饼在90-130℃, 较好在100-120℃的温度下干燥1-5小时,较好干燥2-4小时。

[0071] 为测定过滤得到的固体的组成,可对其进行XRD分析和TG-DSC分析,以确 定得到的滤饼主要含有 $(\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x)_a\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 晶体。

[0072] c) 在200~500℃的温度下将所述晶体进行热处理,一般时间控制在1-24小时 之间,使其脱水,形成非晶相,得到无定形 $(\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x)_a\text{PO}_4$ 粉末。

[0073] 对滤饼进行热处理的温度为200~500℃,较好为250~480℃,更好为300~450℃, 宜为350~420℃;处理的时间为1-24小时,较好为2-18小时,更好为3-12小时, 宜为4-8小时。

[0074] 对所述晶体进行热处理的气氛无特别的限制,可以是本领域已知的任何常规的热处理气氛,例如可以为空气或氧气氛,优选空气氛。

[0075] 在本发明的一个实例中,所述制备无定形 $(\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x)_a\text{PO}_4$ 粉末的方法包括:称 取二氧化锰、草酸亚铁、磷酸和水,在搅拌下加入双氧水,搅拌均匀后,升温并 使温度维持在50-60℃之间,在超声作用下使体系进行反应。将上述反应液降温, 过滤,收集滤液和滤饼。将上述滤饼,摊开到陶瓷匣钵中,转入通氧气的马弗炉 中,先升温到100-130℃,较好110-120℃保温2-4小时,较好2.5-3.5小时,使水 分蒸发,再以1-4℃/min,较好1.5-3.5℃/min,更好2-3℃/min的速度升温到 200-500℃,较好250-480℃,更好300-450℃,保温3-6小时,较好保温4-5小时, 最终得到无定型的前驱体材料。

[0076] 2. 无定形磷酸锰铁锂粉末

[0077] 本发明无定形磷酸锰铁锂粉末具有下列通式:

[0078] $\text{Li}(\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x)_a\text{PO}_4/\text{kC}$;

[0079] 其中,x和a如前面所述;

[0080] K是,按所述无定形磷酸锰铁锂的总重量计,碳的含量,为0.5-4重量%,较 好为0.8-3.5重量%,更好为1-3重量%,优选1.5-2.5重量%。

[0081] 本发明所述无定形磷酸锰铁锂的制备方法包括:

[0082] c') 按照前面所述方法提供无定形 $(\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x)_a\text{PO}_4$ 粉末;和

[0083] d) 将化学计量的所述无定形粉末、锂源和碳源研磨,得到 D_{50} 为0.1-2微米 的颗粒;随后焙烧。

[0084] 在本发明的一个实例中,在研磨前本发明方法包括,按化学计量量称取锂源和 所述无定形磷酸锰铁粉末,加入水,制备成悬浊液,并加入分散剂和有机碳源。

[0085] 适用的锂源无特别的限制,可以是本领域已知的常规锂源。例如,所述锂源可 以

选自草酸锂、氢氧化锂、碳酸锂、醋酸锂或其两种或更多种的混合物,优选为 碳酸锂或氢氧化锂。

[0086] 在本发明的一个实例中, Li: (Mn+Fe) 的摩尔比例介于0.98-1.08之间, 优选在1.0-1.05之间。

[0087] 适用于本发明方法的分散剂无特别的限制, 可以是本领域已知的常规分散剂。在本发明的一个实例中, 所述分散剂选自聚丙烯酸及其衍生物, 抗坏血酸, 柠檬 酸或其混合物。

[0088] 分散剂的加入量无特别的限制, 只要满足促进分散的效果并且对反应无不利影响即可。在本发明的一个实例中, 按固体的总重量计, 分散剂的加入量为0.1-5 重量%, 较好为0.5-4重量%, 更好为1-3重量%。

[0089] 适用于本发明方法的有机碳源无特别的限制, 可以是本领域已知的常规有机碳源。在本发明的一个实例中, 所述有机碳源选自葡萄糖、半乳糖、乳糖、蔗糖、 焦糖、乙基纤维素、酚醛树脂或其两种或多种形成的混合物。优选为葡萄糖、蔗 糖、焦糖或其混合物。

[0090] 锂源、无定形粉末、碳源形成的悬浊液的固含量无特别的限制, 可以是本领域 已知的常规固含量。在本发明的一个实例中, 所述悬浮液的固含量在20-60重量% 之间, 优选在30-50重量%之间。

[0091] 适用的研磨方法无特别的限制, 可以是本领域常规的研磨方法。研磨后颗粒的 D_{50} 为0.1-2微米, 较好为0.2-1.8微米, 更好为0.3-1.6微米, 宜为0.5-1.4微米, 优选0.6-1.2微米。

[0092] 研磨后, 本发明方法还包括干燥步骤。适用的干燥方法无特别的限制, 可以是 本领域已知的常规干燥方法。在本发明的一个实例中, 采用喷雾干燥。

[0093] 干燥后, 得到干燥颗粒的 D_{50} 粒径为5-20微米, 较好为6-18微米, 更好为8-16 微米, 优选10-12微米。

[0094] 本发明方法包括对干燥后的颗粒进行焙烧的步骤。在本发明的一个实例中, 所 述焙烧是在惰性气氛下进行的, 所述的惰性气氛可以选自氮气、氩气、二氧化碳 或其混合气氛。焙烧的温度为550-800℃, 优选600-750℃。焙烧的时间为1-12 小时之间, 优选1-6小时。

[0095] 焙烧也可以采用分步升温法进行, 例如在惰性气氛下, 先从常温以1-5℃/min, 较好2-4℃/min的速度升温到350-450℃, 较好380-420℃, 保温3-6小时, 再按 1-5℃/min的速度升温到550-800℃, 较好600-750℃, 保温3-6小时, 再自然冷却, 过200目筛, 得到产物。

[0096] 在本发明的一个实例中, 所述无定形磷酸锰铁锂的制备方法包括: 用前面所述 的方法提供无定形磷酸锰铁粉末, 加入水, 在搅拌下加入锂源、有机碳源后通过 砂磨机进行砂磨。在砂磨过程中, 随着粘度上升, 适当加入聚丙烯酸铵水溶液。最终通过激光粒度仪测得中值粒径 D_{50} 满足要求后停止研磨。将研磨得到的浆料 通过离心盘喷雾干燥的手段进行喷雾干燥, 得到干燥粉体。将粉体转入气氛炉中, 在氮气保护气氛下, 先从常温以1-5℃/min的速度升温到350-450度, 保温3-6小 时, 再按1-5℃/min的速度升温到550-600度, 保温3-6小时, 再自然冷却, 过 200目筛, 得到产物。

[0097] 本发明的优势在于,

[0098] 本发明所涉及无水磷酸锰铁中锰和铁元素分布均匀, 产物为非晶态, 反应活性高, 并且反应原子经济性高, 反应条件温和, 过程简单, 无污水排放。

[0099] 本发明所涉及的磷酸锰铁锂,产品振实密度高,电化学活性高。

[0100] 实施例

[0101] 以下,结合具体实施例,进一步对本发明的内容进行说明。其中,所得磷酸锰 铁锂的电化学性能测试方法为:

[0102] 按照活性物质:导电剂:粘结剂=92.5:3.5:4的重量比例,并辅以NMP作为溶 剂,将活性物质和导电碳纤维及粘结剂混合,并按照 $\sim 10\text{mg}/\text{cm}^2$ 的面密度单面涂 布在铝箔上并真空干燥。将极片切圆后,以锂片为对电极,六氟合磷酸锂浓度为 1.2M ,DMC:EC=3:1 (V/V) 的溶液为电解液,20微米厚的PP隔膜隔离正负极, 组装成CR2025扣式电池。按照如下条件进行倍率测试:

[0103] 测试温度: $23\pm 2^\circ\text{C}$;

[0104] 电压范围:2.7-4.25V;

[0105] 测试流程:

[0106] 充电:按 $150\text{mA}/\text{g}$ 充,4.5V后 $1.5\text{mA}/\text{g}$ 恒压截止;

[0107] 放电:按 $15\text{mA}/\text{g}$ 活性物质放,2.7V后截止。

[0108] 实施例1

[0109] 称取电池级电解二氧化锰 1.89kg (纯度92%,下同),电池级二水草酸亚铁 0.635kg ,加入85%wt的工业级磷酸 2.71kg ,纯净水 1.77kg ,并在搅拌下,加入 25%wt的双氧水 640g ,搅拌均匀后,升温并使温度维持在 $50-60^\circ\text{C}$ 之间,放入300W 的超声探头,超声作用下,使体系进行反应。反应时间,3小时左右。

[0110] 将上述反应液降温,过滤,收集滤液和滤饼。滤液可以直接循环使用,滤饼经 测定,固含量33%。滤饼的XRD如图1所示,为 $\text{MnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 结构,并通过TG-DSC 确定其化学组成中含有一个结晶水,故结构式应为 $(\text{Mn}_{0.85}\text{Fe}_{0.15})_{1.00}\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。

[0111] 将上述滤饼,摊开到陶瓷坩埚中,转入通氧气的马弗炉中,先升温到120度保 温3小时,使水分蒸发,再以 $3^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速度升温到 350°C ,保温10小时。最终 得到无定型的前驱体材料,其XRD如图2所示,SEM图如图3所示,化学组成 为 $(\text{Mn}_{0.85}\text{Fe}_{0.15})_{1.00}\text{PO}_4$ 。

[0112] 称取 1.5kg 的前驱体材料,加入纯净水 2kg ,在搅拌下,加入电池级碳酸锂 0.370kg (1.00倍化学计量比),食品级葡萄糖 110g ,通过砂磨机,进行砂磨。在 砂磨过程中,随着粘度上升,适当加入50%的聚丙烯酰胺水溶液,共约 100g 。最 终通过激光粒度仪测得中值粒径D50为 $0.721\mu\text{m}$,固含量约50%。

[0113] 将上述浆料通过离心盘喷雾干燥的手段进行喷雾干燥,得到干燥粉体的中值粒 径D50为 $16\mu\text{m}$ 。随后将所得粉末转入气氛炉中,在氮气保护气氛下,先从常温 以 $3^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速度升温到 400°C ,保温5小时,再按 $3^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速度升温到 550°C ,保温5小时,再自然冷却, 过200目筛,得到产物。

[0114] 经测定,该产物的振实密度为 $1.27\text{g}/\text{cm}^3$,比表面积 $22\text{m}^2/\text{g}$,碳含量2.8%wt, 产品的0.1C克容量为 $143\text{mAh}/\text{g}$,1C克容量为 $135\text{mAh}/\text{g}$ 。其充放电特性如图5 所示。

[0115] 实施例2

[0116] 称取电池级电解二氧化锰 1.51kg ,电池级二水草酸亚铁 0.72kg ,加入85%wt 的工业级磷酸 2.33kg ;取实施例1的过滤液,补充纯净水,总计 3.3kg ,加入到上 述混合物中。在搅拌下,加入工业级无水草酸 180g ,搅拌均匀后,升温并使温度 维持在 $60-70^\circ\text{C}$ 之间,持续

搅拌,并通过转速为5000rpm的均质机,使体系持续反应。反应时间在4小时左右。

[0117] 将上述反应液降温,过滤,收集滤液和滤饼。滤液循环重复使用。所得滤饼,经测定,固含量38%。经XRD确定其具有 $\text{MnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 结构,并通过TG-DSC 确定其化学组成中含有一个结晶水,故结构式应为 $(\text{Mn}_{0.80}\text{Fe}_{0.20})_{0.99}\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。

[0118] 将上述滤饼,摊开到陶瓷坩埚中,转入通氧气的马弗炉中,先升温到120度 保温3小时,使水分蒸发,再以3℃/min的速度升温到350度,保温16小时。最终得到无定型的前驱体材料,其化学组成为 $(\text{Mn}_{0.80}\text{Fe}_{0.20})_{0.99}\text{PO}_4$ 。

[0119] 称取1.5kg的前驱体材料,加入纯净水3.1kg,在搅拌下,加入电池级氢氧化 锂0.428kg (1.02倍化学计量比),食品级蔗糖107g,食品级无水柠檬酸30g,通过砂磨机,进行砂磨。最终通过激光粒度仪测得中值粒径D50为0.32μm,固含量约45%。

[0120] 将上述浆料通过二流体喷雾干燥的手段进行喷雾干燥,得到干燥粉体的中值粒径D50为12μm。将所得粉末转入气氛炉中,在氮气保护气氛下,先从常温以3℃ /min的速度升温到350度,保温5小时,再按3℃/min的速度升温到580度,保温8小时,再自然冷却,过200目筛,得到产物。其XRD图如图4所示。

[0121] 经测定,该产物的振实密度为1.33g/cm³,比表面积19m²/g,碳含量2.4%wt,产品的0.1C克容量为151mAh/g,1C克容量为141mAh/g。

[0122] 实施例3

[0123] 称取电池级电解二氧化锰1.42kg,电池级二水草酸亚铁0.90kg,加入85%wt 的工业级磷酸2.40kg,纯净水4.5kg,搅拌均匀后,升温并使温度维持在70-80℃ 之间,持续搅拌,并通过转速为5000rpm的均质机,使体系持续反应。反应时间 在6小时左右。

[0124] 将上述反应液降温,过滤,收集滤液和滤饼。滤液循环重复使用。所得滤饼,经测定,固含量37%。经XRD确定其具有 $\text{MnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 结构,并通过TG-DSC 确定其化学组成中含有一个结晶水,故结构式应为 $(\text{Mn}_{0.75}\text{Fe}_{0.25})_{0.96}\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。

[0125] 将上述滤饼,摊开到陶瓷坩埚中,转入通氧气的马弗炉中,先升温到120度保温4小时,使水分蒸发,再以3℃/min的速度升温到400度,保温4小时。最终 得到无定型的前驱体材料,其化学组成为 $(\text{Mn}_{0.75}\text{Fe}_{0.25})_{0.96}\text{PO}_4$ 。

[0126] 称取1.5kg的前驱体材料,加入纯净水3.1kg,在搅拌下,加入电池级氢氧化 锂0.436kg (1.04倍化学计量比),食品级焦糖87g,食品级抗坏血酸40g,通过砂磨机,进行砂磨。最终通过激光粒度仪测得中值粒径D50为0.54μm,固含量 约40%。

[0127] 将所述浆料通过二流体喷雾干燥的手段进行喷雾干燥,得到干燥粉体的中值粒径D50为9μm。将所得粉末转入气氛炉中,在氮气保护气氛下,先从常温以3℃ /min的速度升温到350度,保温8小时,再按3℃/min的速度升温到650度,保温6小时,再自然冷却,过200目筛,得到产物。

[0128] 经测定,该产物的振实密度为1.27g/cm³,比表面积14m²/g,碳含量1.8%wt,产品的0.1C克容量为150mAh/g,1C克容量为144mAh/g。

[0129] 实施例4

[0130] 称取电池级电解二氧化锰1.98kg,电池级二水草酸亚铁1.62kg,加入85%wt 的工业级磷酸3.60kg,纯净水13.2kg,搅拌均匀后,升温并使温度维持在80-90℃ 之间,持续搅拌,进行湿磨处理,使体系持续反应。反应时间在3小时左右。

[0131] 将上述反应液降温,过滤,收集滤液和滤饼。滤液循环重复使用。所得滤饼,经测定,固含量35%。经XRD确定其具有 $\text{MnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 结构,并通过TG-DSC 确定其化学组成中含有一个结晶水,故结构式应为 $(\text{Mn}_{0.70}\text{Fe}_{0.30})_{0.96}\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。

[0132] 将上述滤饼,摊开到陶瓷匣钵中,转入通空气的马弗炉中,先升温到120度 保温4小时,使水分蒸发,再以3℃/min的速度升温到450度,保温6小时。最终得到无定型的前驱体材料,其化学组成为 $(\text{Mn}_{0.70}\text{Fe}_{0.30})_{0.96}\text{PO}_4$ 。

[0133] 称取2.25kg的前驱体材料,加入纯净水5.3kg,在搅拌下,加入电池级氢氧化锂0.661kg (1.05倍化学计量比),水溶性酚醛树脂88g,50%的聚丙烯酸铵水溶液80g,通过砂磨机,进行砂磨。最终通过激光粒度仪测得中值粒径D50为0.45 μm,固含量约37%。

[0134] 将所述浆料通过二流体喷雾干燥的手段进行喷雾干燥,得到干燥粉体的中值粒径D50为11μm。将所得粉末转入气氛炉中,在氮气保护气氛下,先从常温以3℃/min的速度升温到350度,保温5小时,再按3℃/min的速度升温到680度,保温8小时,再自然冷却,过200目筛,得到产物。

[0135] 经测定,该产物的振实密度为1.39g/cm³,比表面积11.7m²/g,碳含量1.9%wt,产品的0.1C克容量为154mAh/g,1C克容量为150mAh/g。

[0136] 实施例5

[0137] 称取电池级电解二氧化锰1.76kg,电池级二水草酸亚铁1.80kg,加入85%wt 的工业级磷酸3.40kg,纯净水8.39kg,搅拌均匀后,升温并使温度维持在70-80℃ 之间,持续搅拌,进行湿磨处理,使体系持续反应。反应时间在3小时左右。

[0138] 将上述反应液降温,过滤,收集滤液和滤饼。滤液循环重复使用。所得滤饼,经测定,固含量35%。经XRD确定其具有 $\text{MnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 结构,并通过TG-DSC 确定其化学组成中含有一个结晶水,故结构式应为 $(\text{Mn}_{0.65}\text{Fe}_{0.35})_{0.97}\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。

[0139] 将上述滤饼,摊开到陶瓷匣钵中,转入通空气的马弗炉中,先升温到120度 保温4小时,使水分蒸发,再以3℃/min的速度升温到450度,保温5小时。最终得到无定型的前驱体材料,其化学组成为 $(\text{Mn}_{0.65}\text{Fe}_{0.35})_{0.97}\text{PO}_4$ 。

[0140] 称取2.25kg的前驱体材料,加入纯净水5.3kg,在搅拌下,加入电池级氢氧化锂0.661kg (1.05倍化学计量比),食品级乳糖99g,50%的聚丙烯酸铵水溶液 80g,通过砂磨机,进行砂磨。最终通过激光粒度仪测得中值粒径D50为0.43μm,固含量约34%。

[0141] 将所述浆料通过二流体喷雾干燥的手段进行喷雾干燥,得到干燥粉体的中值粒径D50为10μm。将所得粉末转入气氛炉中,在氮气保护气氛下,先从常温以3℃/min的速度升温到350度,保温5小时,再按3℃/min的速度升温到700度,保温8小时,再自然冷却,过200目筛,得到产物。

[0142] 经测定,该产物的振实密度为1.38g/cm³,比表面积9.8m²/g,碳含量1.6%wt,产品的0.1C克容量为153mAh/g,1C克容量为147mAh/g。

[0143] 实施例6

[0144] 称取电池级电解二氧化锰1.70kg,电池级二水草酸亚铁2.16kg,加入85%wt 的工业级磷酸3.60kg,纯净水11.7kg,搅拌均匀后,升温并使温度维持在70-80℃ 之间,持续搅拌,进行湿磨处理,使体系持续反应。反应时间在3小时左右。

[0145] 将上述反应液降温,过滤,收集滤液和滤饼。滤液循环重复使用。所得滤饼,经测

定,固含量27%。经XRD确定其具有 $\text{MnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 结构,并通过TG-DSC 确定其化学组成中含有一个结晶水,故结构式应为 $(\text{Mn}_{0.60}\text{Fe}_{0.40})_{0.97}\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。

[0146] 将上述滤饼,摊开到陶瓷匣钵中,转入通空气的马弗炉中,先升温到120度 保温4小时,使水分蒸发,再以3℃/min的速度升温到400度,保温10小时。最终得到无定型的前驱体材料,其化学组成为 $(\text{Mn}_{0.60}\text{Fe}_{0.40})_{0.97}\text{PO}_4$ 。

[0147] 称取2.25kg的前驱体材料,加入纯净水5.2kg,在搅拌下,加入电池级氢氧化锂0.661kg (1.05倍化学计量比),涂料级乙基纤维素99g,食品级无水柠檬酸 水50g,通过砂磨机,进行砂磨。最终通过激光粒度仪测得中值粒径D50为0.32 μm,固含量约37%。

[0148] 将所述浆料通过二流体喷雾干燥的手段进行喷雾干燥,得到干燥粉体的中值 粒径D50为11um。将所得粉末转入气氛炉中,在氮气保护气氛下,先从常温以3℃ /min的速度升温到400度,保温5小时,再按3℃/min的速度升温到720度,保 温12小时,再自然冷却,过200目筛,得到产物。

[0149] 经测定,该产物的振实密度为1.40g/cm³,比表面积7.9m²/g,碳含量1.3%wt, 产品的0.1C克容量为149mAh/g,1C克容量为144mAh/g。

[0150] 实施例7

[0151] 称取电池级电解二氧化锰2.08kg,电池级二水草酸亚铁3.24kg,加入85%wt 的工业级磷酸4.70kg,纯净水21.3kg,搅拌均匀后,升温并使温度维持在70-80℃ 之间,持续搅拌,进行湿磨处理,使体系持续反应。反应时间在3小时左右。

[0152] 将上述反应液降温,过滤,收集滤液和滤饼。滤液循环重复使用。所得滤饼, 经测定,固含量22%。经XRD确定其具有 $\text{MnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 结构,并通过TG-DSC 确定其化学组成中含有一个结晶水,故结构式应为 $(\text{Mn}_{0.55}\text{Fe}_{0.45})_{0.98}\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。

[0153] 将上述滤饼,摊开到陶瓷匣钵中,转入通空气的马弗炉中,先升温到120度 保温4小时,使水分蒸发,再以3℃/min的速度升温到400度,保温14小时。最终得到无定型的前驱体材料,其化学组成为 $(\text{Mn}_{0.55}\text{Fe}_{0.45})_{0.98}\text{PO}_4$ 。

[0154] 称取3.00kg的前驱体材料,加入纯净水9.85kg,在搅拌下,加入电池级氢氧化锂0.881kg (1.05倍化学计量比),食品级蔗糖88g,食品级无水柠檬酸水50g, 通过砂磨机,进行砂磨。最终通过激光粒度仪测得中值粒径D50为0.29μm,固 含量约29%。

[0155] 将所述浆料通过二流体喷雾干燥的手段进行喷雾干燥,得到干燥粉体的中值 粒径D50为11um。将所得粉末转入气氛炉中,在氮气保护气氛下,先从常温以3℃ /min的速度升温到400度,保温5小时,再按3℃/min的速度升温到750度,保 温12小时,再自然冷却,过200目筛,得到产物。

[0156] 经测定,该产物的振实密度为1.45g/cm³,比表面积6.2m²/g,碳含量1.1%wt, 产品的0.1C克容量为147mAh/g,1C克容量为133mAh/g。其充放电特性如图6 所示。

[0157] 对比例1 (不经马弗炉热处理)

[0158] 重复实施例1的步骤,得到前驱体滤饼,其主要包含 $(\text{Mn}_{0.85}\text{Fe}_{0.15})_{1.00}\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。

[0159] 将上述滤饼摊开到陶瓷匣钵中,转入通氧气的马弗炉中,升温到120度保温3 小时,使水分蒸发。

[0160] 称取1.5kg的前驱体材料,加入纯净水2kg,在搅拌下,加入电池级碳酸锂 0.370kg (1.00倍化学计量比),食品级葡萄糖110g,通过砂磨机,进行砂磨。在 砂磨过程中,随着粘

度上升,适当加入50%的聚丙烯酸铵水溶液,共约100g。最终通过激光粒度仪测得中值粒径D50为0.721 μm ,固含量约50%。

[0161] 将上述浆料通过离心盘喷雾干燥的手段进行喷雾干燥,得到干燥粉体的中值粒径D50为16 μm 。随后将所得粉末转入气氛炉中,在氮气保护气氛下,先从常温以3 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速度升温到400度,保温5小时,再按3 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速度升温到550度,保温5小时,再自然冷却,过200目筛,得到产物。

[0162] 产物为非纯相的磷酸锰铁锂,0.1C克容量为102mAh/g,且产物非纯相的磷酸锰铁锂,带有焦磷酸锰 $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 杂相,其充放电图如图7所示,其XRD图如图8所示。

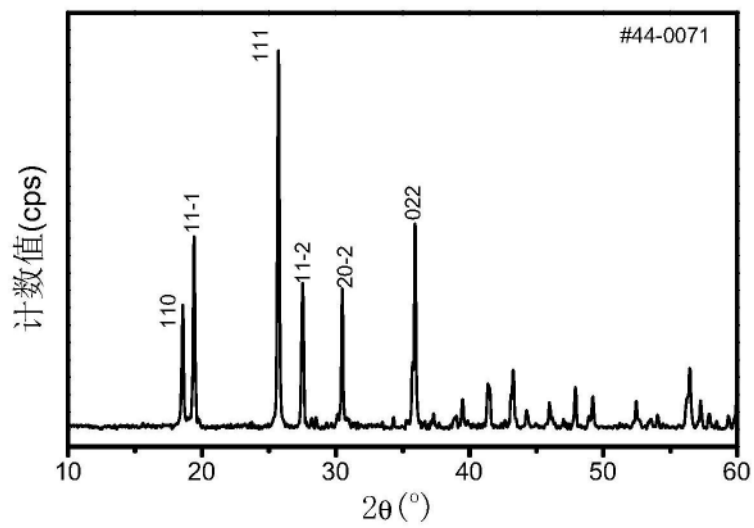


图1

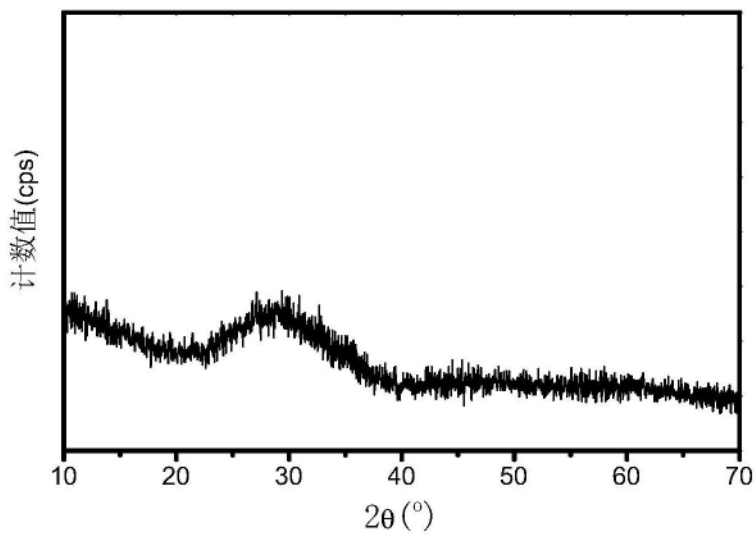


图2

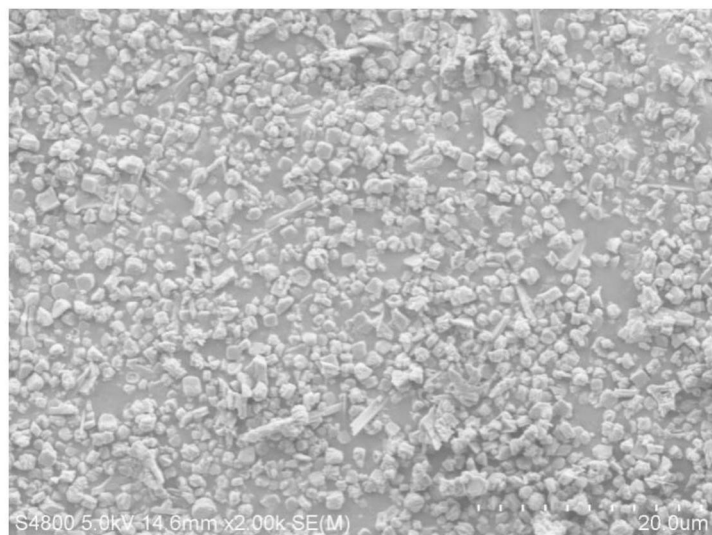


图3

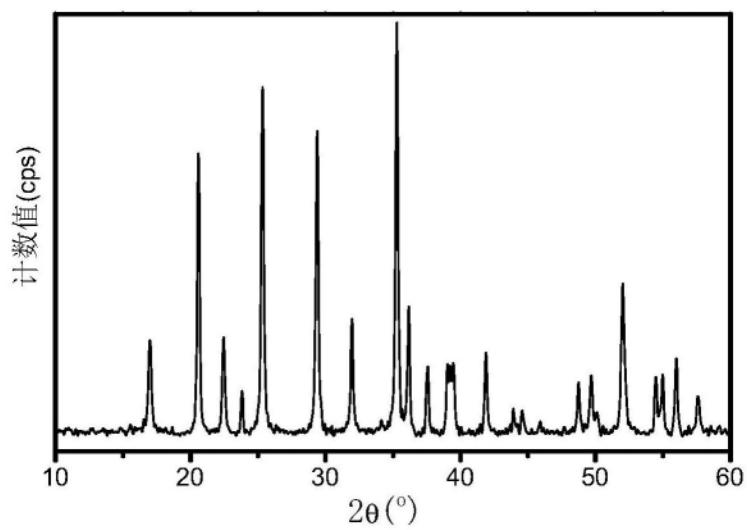


图4

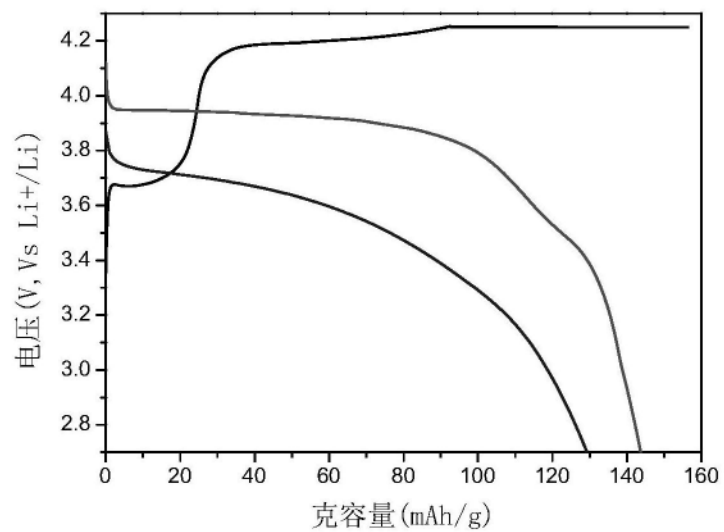


图5

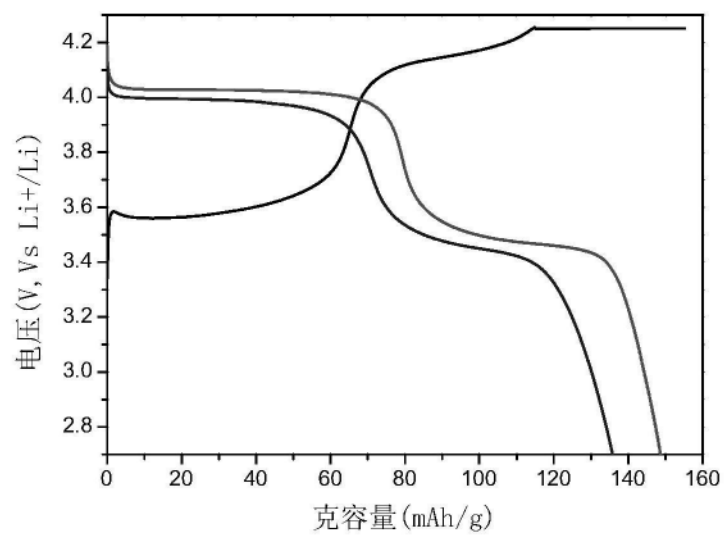


图6

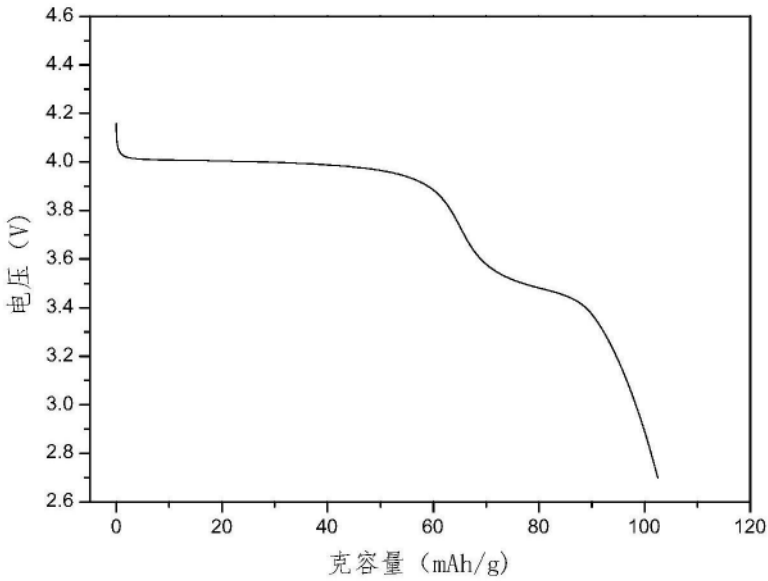


图7

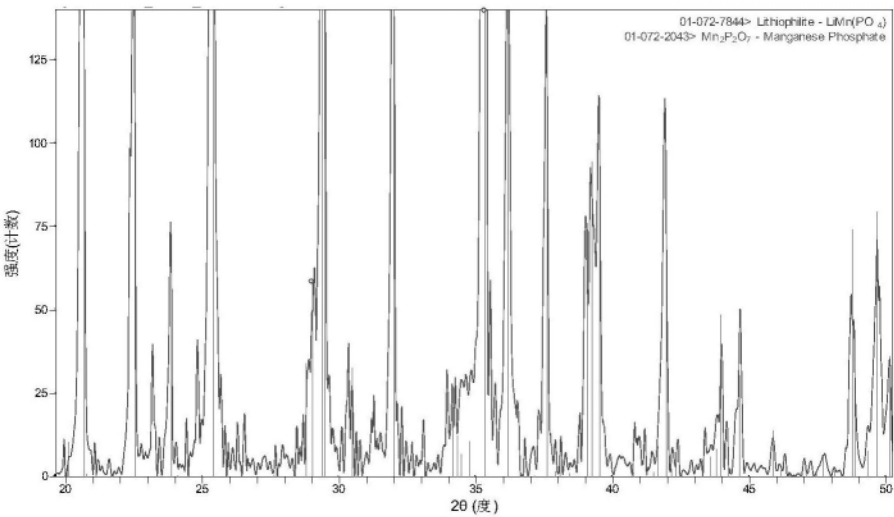


图8