

19 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
COURBEVOIE

11 N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

3 138 966

21 N° d'enregistrement national : 23 07981

51 Int Cl⁸ : H 01 M 4/04 (2023.01), H 01 M 4/36

12

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

22 Date de dépôt : 25.07.23.

30 Priorité : 19.08.22 CN 202211009342.0.

43 Date de mise à la disposition du public de la
demande : 23.02.24 Bulletin 24/08.

56 Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Ce dernier n'a pas été
établi à la date de publication de la demande.*

60 Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

○ Demande(s) d'extension :

71 Demandeur(s) : GUANGDONG BRUNP RECYCLING
TECHNOLOGY CO., LTD. Société de droit chinois —
CN et HUNAN BRUNP RECYCLING TECHNOLOGY
CO., LTD. Société de droit chinois — CN.

72 Inventeur(s) : YU Haijun, XIE Yinghao, LI Aixia,
ZHANG Xuemei et LI Changdong.

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

74 Mandataire(s) : Laurent & Charras.

54 MATÉRIAU COMPOSITE DE PHOSPHATE DE FER LITHIÉ FACILE À TRAITER ET SON PROCÉDÉ DE
PRÉPARATION.

57 L'invention concerne un matériau composite de phosphate de fer lithié facile à traiter et un procédé de préparation de celui-ci, qui appartient au domaine des matériaux de batterie. Le matériau composite de phosphate de fer lithié modifié par un polymère conducteur est préparé par un matériau de gabarit spécifique et un matériau modifié dans le procédé de préparation de la présente demande, et en plus d'améliorer efficacement la conductivité du phosphate de fer lithié, le matériau peut également résoudre efficacement les problèmes de détériorations structurelles et d'agglomération inégale, qui sont fréquents dans le processus de la feuille d'électrode positive de batterie en utilisant le phosphate de fer lithié de structure composite existant, en résolvant ainsi le problème de taille de particule inégale du matériau composite de phosphate de fer lithié après le processus de la feuille d'électrode.

FR 3 138 966 - A1



Description

Titre de l'invention : MATÉRIAU COMPOSITE DE PHOSPHATE DE FER LITHIÉ FACILE À TRAITER ET SON PROCÉDÉ DE PRÉPARATION

Domaine technique

[0001] La présente demande concerne le domaine des matériaux de batterie, et concerne en particulier un matériau composite de phosphate de fer lithié facile à traiter, et un procédé de préparation de celui-ci.

ARRIÈRE-PLAN TECHNOLOGIQUE

[0002] Le phosphate de fer lithié est largement utilisé dans la préparation de matériaux d'électrode positive pour batteries lithium-ion en raison de sa capacité spécifique théorique élevée, de sa plate-forme de tension modérée et de sa bonne performance en matière de sécurité. À l'heure actuelle, la préparation de la feuille d'électrode positive commerciale au phosphate de fer lithié inclut principalement : premièrement, une préparation d'une poudre de phosphate de fer lithié par un procédé en phase solide à haute température, un procédé de co-précipitation en phase liquide ou un procédé hydrothermique à haute température, où la taille de particule du produit peut être commandée par les paramètres du procédé et la poudre de phosphate de fer lithié peut également être modifiée en structure ou en composition selon les besoins en même temps, et en outre, un mélange de la poudre de phosphate de fer lithié préparée avec un agent conducteur et un agent liant uniformément pour préparer un précurseur de feuille d'électrode par un traitement de broyage ou un traitement centrifuge, et enfin une application en revêtement du précurseur sur un collecteur de courant pour obtenir la feuille d'électrode positive.

[0003] Cependant, en raison de la grande quantité de poudre de phosphate de fer lithié commerciale dans la préparation du précurseur de feuille d'électrode, cela mène facilement à la granulation de la poudre de phosphate de fer lithié dans le processus de traitement, et en particulier, certains matériaux de phosphate de fer lithié avec la structure composite peuvent être détériorés ou agglomérés, la taille de particule des matériaux est inégale, et enfin la performance de la feuille d'électrode positive obtenue après le traitement secondaire est mauvaise. En particulier, la différence de performance de certains matériaux de phosphate de fer lithié modifiés entre l'étape expérimentale et la production industrielle de masse peut atteindre environ 40 %.

[0004] **RÉSUMÉ**

[0005] Compte tenu des lacunes de l'art antérieur, la présente demande vise à fournir un matériau composite de phosphate de fer lithié facile à traiter, et un procédé de pré-

paration de celui-ci. Ce procédé prépare un matériau composite de phosphate de fer lithié modifié par un polymère conducteur par l'intermédiaire d'un matériau de gabarit spécifique et d'un matériau modifié ; en plus d'améliorer efficacement la conductivité du phosphate de fer lithié, le matériau peut également résoudre efficacement les problèmes de détériorations structurales et d'agglomération inégale, qui sont fréquents dans le processus de la feuille d'électrode positive de batterie en utilisant du phosphate de fer lithié dont la structure est existante, en résolvant ainsi le problème de la taille de particule inégale du matériau composite de phosphate de fer lithié après le processus de la feuille d'électrode.

[0006] La présente demande utilise les solutions techniques suivantes.

[0007] Un procédé de préparation d'un matériau composite de phosphate de fer lithié facile à traiter, incluant les étapes suivantes :

(1) dissoudre une source de phosphate dans de l'eau, ajouter un monomère d'aniline I et une poudre de carbone contenant du silicium de source biomasse, mélanger et disperser le système uniformément, ajouter une source de fer et un catalyseur de polymérisation en même temps pour une réaction de précipitation avec un traitement par ultrasons et un traitement par agitation à une température de -5 à 5°C, filtrer le système après la fin de la réaction et effectuer une conservation de la chaleur à une température de 200 à 300°C pendant 1 à 2 heures dans une atmosphère d'air pour obtenir un précurseur composite de phosphate de fer ; une teneur massique du silicium dans la poudre de carbone contenant du silicium de source biomasse étant supérieure ou égale à 30 % ;

(2) tremper le précurseur composite de phosphate de fer avec une solution d'acide fluorhydrique, puis ajouter une source de lithium, mélanger uniformément le système, puis effectuer une conservation de chaleur primaire à une température de 400 à 500°C pendant 3 à 6 heures dans une atmosphère protectrice, puis effectuer une conservation de chaleur secondaire à une température de 700 à 800°C pendant 8 à 14 heures pour obtenir le précurseur composite de phosphate de fer lithié ; et

(3) ajouter le précurseur composite de phosphate de fer lithié et un monomère d'aniline II dans de l'éthanol absolu selon un rapport massique de 1:(0,1-0,15) et mélanger le système uniformément, puis ajouter un catalyseur de polymérisation avec un traitement par ultrasons et un traitement d'agitation à une température de -5 à 5°C pour une réaction de précipitation, filtrer le système après la fin de la réaction, et laver et sécher le produit pour obtenir le matériau composite de phosphate de fer lithié facile à traiter.

[0008] Dans le procédé de préparation d'un matériau composite de phosphate de fer lithié facile à traiter de la présente demande, la poudre de carbone contenant du silicium de source biomasse est d'abord introduite dans le mélange contenant du phosphate et du

monomère d'aniline, puis la source de fer est ajoutée pour initier la formation et la précipitation du phosphate de fer, et en même temps, un catalyseur est ajouté pour initier la polymérisation in situ du monomère d'aniline ; dans le procédé de polymérisation, la poudre de carbone contenant du silicium de source biomasse et le phosphate de fer précipité sont rassemblés et revêtus du monomère d'aniline par polymérisation, et enfin le précurseur de phosphate de fer du composite à trois substances est obtenu. Dans le processus de trempage de l'acide fluorhydrique, la silice qui est riche dans la poudre de carbone contenant du silicium de source biomasse sera éliminée du précurseur par gravure, en formant une couche de pores de carbone qui présente une distribution uniforme et préserve la structure de squelette de biomasse, ce qui est propice à l'insertion ultérieure d'ions lithium et à la formation éventuelle de phosphate de fer lithié. Dans le même temps, dans la préparation de la feuille d'électrode positive (en particulier lors du mélange avec des adhésifs, du noir de carbone conducteur et de l'agitation et de la fabrication de suspension), le matériau composite peut être entièrement utilisé comme couche tampon de contrainte et maintenir un certain degré d'aptitude à la restauration de déformation (la plupart des poudres de carbone de source biomasse présentent une structure de biomasse microscopique unique et présentent une structure de squelette de carbone avec une variété de résistances mécaniques après carbonisation), de sorte que l'ensemble du matériau composite présente un taux de détérioration significativement plus faible dans la préparation du précurseur de feuille d'électrode positive et n'est pas facile à agglomérer, et la taille de particule uniforme peut être maintenue dans la feuille d'électrode positive finale.

[0009] De plus, dans le procédé de la présente demande, après que le précurseur composite de phosphate de fer lithié ait été obtenu, sa surface est ensuite soumise à une modification de revêtement polymère in situ. Du fait que le polymère appliqué en revêtement le plus externe et le polymère précurseur interne sont tous deux de la polyaniline, le degré de liaison est plus élevé, et après avoir été revêtue de polyaniline deux fois, la structure de couche poreuse de carbone de biomasse interne est protégée de l'exposition pour mieux garantir qu'elle ne sera pas détériorée lors de la préparation de la feuille d'électrode positive. Le matériau composite de phosphate de fer lithié finalement préparé contient un matériau conducteur de carbone et un matériau conducteur de polymère conducteur, et les deux matériaux conducteurs travaillent ensemble pour augmenter la conductivité globale du matériau.

[0010] Sur la base de l'exploration expérimentale, il est possible de voir que sans le monomère de polymère introduit pour une polymérisation lors de la préparation du précurseur de phosphate de fer, il est difficile de combiner la poudre de carbone contenant du silicium de source biomasse et le phosphate de fer précipité pour former une structure composite ; et sans la couche de revêtement de polyaniline introduite sur

la surface du produit final, la couche structurelle de pores de carbone gravée sera facilement détruite lors de la préparation de la feuille d'électrode, générant beaucoup de particules brisées, et il est difficile de maintenir une bonne homogénéité dimensionnelle. D'autre part, lorsque la teneur en silicium dans la poudre de carbone contenant du silicium de biomasse est faible, l'effet tampon de la structure de pores gravée est également très limité.

- [0011] De préférence, la source de phosphate est un sel de phosphate soluble ; plus préférablement, la source de phosphore est au moins une parmi le phosphate d'ammonium et le dihydrogénophosphate d'ammonium.
- [0012] De préférence, la source de fer est un sel de fer soluble ; plus préférablement, la source de fer est au moins une parmi le nitrate de fer et le sulfate de fer.
- [0013] De préférence, la source de lithium est au moins une parmi l'acétate de lithium et le carbonate de lithium.
- [0014] De préférence, la poudre de carbone contenant du silicium de source biomasse est au moins une parmi de la poudre de carbone contenant du silicium provenant de la balle de riz, la poudre de carbone contenant du silicium provenant de la bagasse, la poudre de carbone contenant du silicium provenant de la feuille de bambou et la poudre de carbone contenant du silicium provenant de la coque de noix de coco. Plus préférablement, une teneur massique en silicium dans la poudre de carbone contenant du silicium de source biomasse est de 30 à 40 %.
- [0015] De manière plus préférée, une taille de particule de la poudre de carbone contenant du silicium de source biomasse est inférieure ou égale à 200 μm .
- [0016] Après que l'inventeur ait effectué les essais expérimentaux, toutes les espèces de la poudre de carbone contenant du silicium de source biomasse mentionnée ci-dessus présentent une teneur en silicium et une structure de squelette de carbone de biomasse idéales, présentant des effets tampons et conducteurs efficaces lorsqu'elles sont appliquées dans le matériau composite de phosphate de fer lithié dans la présente demande. En même temps, il convient de noter que la teneur massique en silicium dans la poudre de carbone contenant du silicium de source biomasse de 30 à 40 % ne fait pas référence à la teneur massique en silicium dans la source biomasse. De plus, la poudre de carbone contenant du silicium de source biomasse peut également être le produit qui n'est pas directement obtenu à partir de la source biomasse par carbonisation. Selon la situation réelle, la poudre de carbone contenant du silicium de source biomasse peut être un produit multitraité qui a subi de multiples procédés de traitement ou de multiples traitements pour atteindre la teneur massique attendue en silicium. La teneur massique en silicium peut être déterminée par thermogravimétrie conventionnelle ou par un procédé d'analyse élémentaire. Cependant, la taille des particules de phosphate de fer lithié générées par la précipitation chimique est petite, et afin de cor-

respondre aux particules, la poudre de carbone sélectionnée doit être des particules de petite taille.

- [0017] De préférence, le catalyseur de polymérisation est un sel de persulfate.
- [0018] De préférence, le phosphore dans la source de phosphate, le fer dans la source de fer et le lithium dans la source de lithium présentent un rapport molaire de (0,9-1,1):(0,9-1,1):(0,9-1,1).
- [0019] De préférence, un nombre de moles de fer dans la source de fer et une masse du monomère d'aniline I et une masse de la poudre de carbone contenant du silicium de source biomasse présentent un rapport de 1 mole:(8-10) g:(4-6) g.
- [0020] La quantité introduite de monomère d'aniline I et de poudre de carbone contenant du silicium de source biomasse présente une certaine relation avec la stabilité et la capacité spécifique par unité du produit final. Si ces deux composants sont introduits en trop grande quantité, la capacité spécifique effective unitaire de l'ensemble du produit sera réduite et, en même temps, cela peut également entraîner une dispersion inégale de chaque composant dans le processus de synthèse. Par conséquent, le produit peut garantir une bonne stabilité et une dispersion homogène dans la plage ci-dessus, ainsi qu'une capacité unitaire idéale.
- [0021] Un autre aspect de la présente demande est de fournir un matériau composite de phosphate de fer lithié préparé par le procédé de préparation d'un matériau composite de phosphate de fer lithié facile à traiter.
- [0022] Un autre aspect de la présente demande est de fournir une feuille d'électrode positive de batterie lithium-ion préparée via le matériau composite de phosphate de fer lithié dans la présente demande.
- [0023] Sur la base d'une structure modifiée spéciale, le matériau composite de phosphate de fer lithié de la présente demande ne va pas provoquer d'agglomération ni de détérioration structurelle évidente lorsqu'il est mélangé avec un agent conducteur, un agent de liaison, etc., et la feuille d'électrode positive obtenue après un processus secondaire peut obtenir l'effet de cycle de charge et de décharge attendu ; le matériau composite de phosphate de fer lithié présente un polymère conducteur et une couche structurelle de carbone qui améliorent tous deux la conductivité, et la feuille d'électrode positive obtenue présente une bonne conductivité.
- [0024] Les effets bénéfiques de la présente demande sont les suivants. La présente demande fournit un matériau composite de phosphate de fer lithié facile à traiter et un procédé de préparation de celui-ci. Dans le procédé de préparation de la présente demande, le matériau composite de phosphate de fer lithié modifié par un polymère conducteur est préparé par un matériau de gabarit spécifique et un matériau modifié, et en plus d'améliorer efficacement la conductivité du phosphate de fer lithié, le matériau peut également résoudre efficacement les problèmes de détériorations structurelles et

d'agglomération inégale, qui sont fréquents dans le processus de la feuille d'électrode positive de batterie en utilisant le phosphate de fer lithié de structure composite existant, en résolvant ainsi le problème de taille de particule inégale du matériau composite de phosphate de fer lithié après le processus de la feuille d'électrode.

Brève description des dessins

- [0025] La [Fig.1] est une image au microscope électronique à balayage d'un matériau composite de phosphate de fer lithié obtenu dans l'exemple 1 de la présente demande.

DESCRIPTION DÉTAILLÉE

- [0026] Afin de mieux illustrer les objets, les solutions techniques et les avantages de la présente demande, la présente demande va être décrite davantage ci-dessous à travers des exemples spécifiques et des exemples comparatifs, qui sont utilisés pour mieux comprendre la présente demande, mais qui ne sont pas une limitation de la présente demande. Tous les autres modes de réalisation obtenus par l'homme du métier sans effort créatif entrent dans la portée de protection de la présente demande. Les réactifs expérimentaux, les matières premières et les instruments impliqués dans les exemples et les exemples comparatifs de la présente demande, sauf indication contraire, sont des réactifs, des matières premières et des instruments couramment utilisés.

- [0027] Exemple 1

Un exemple de matériau composite de phosphate de fer lithié facile à traiter et un procédé de préparation de celui-ci dans la présente demande sont fournis, incluant les étapes suivantes :

(1) 1 mole de phosphate d'ammonium a été dissoute dans de l'eau, et 9 g de monomère d'aniline I et 5 g de poudre de carbone, qui a été préparée à partir de balle de riz et présentait une teneur en silicium d'environ 38 % en poids (la taille de particule était inférieure à 200 μm après broyage et tamisage), ont été ajoutés en même temps et mélangés et dispersés uniformément ; avec un traitement par ultrasons à une température de 0°C et un traitement d'agitation avec une vitesse de 100 tr/min, 1 mole de nitrate de fer et 1 g de persulfate d'ammonium de catalyseur de polymérisation ont été ajoutés pour la réaction de précipitation ; après la fin de la réaction, le système a été filtré et une préservation de la chaleur a été réalisée à une température de 250°C pendant 2 heures dans une atmosphère d'air, et un précurseur composite de phosphate de fer a été obtenu ;

(2) le précurseur composite de phosphate de fer a été trempé avec 1 L de solution d'acide fluorhydrique à 0,1 mol/L sous agitation pendant 24 heures, une filtration et un lavage ont été effectués, et 1 mole d'acétate de lithium a été ajoutée et mélangée uniformément, puis une préservation de chaleur primaire a été réalisée à une température de 450°C pendant 5 heures dans une atmosphère d'azote, puis une préservation de

chaleur secondaire a été réalisée à une température de 750°C pendant 10 heures, et un précurseur composite de phosphate de fer lithié a été obtenu ; et

(3) le précurseur composite de phosphate de fer lithié et le monomère d'aniline II ont été ajoutés dans de l'éthanol absolu selon un rapport massique de 1:0,12 et mélangés de manière uniforme, puis avec un traitement par ultrasons à une température de 0°C et un traitement d'agitation avec une vitesse de 100 tr/min, du persulfate d'ammonium de catalyseur de polymérisation a été ajouté pour la réaction de précipitation, et après la fin de la réaction, la filtration, le lavage et le séchage par pulvérisation ont été effectués, et le matériau composite de phosphate de fer lithié facile à traiter a été obtenu ; le produit obtenu a été observé par microscopie électronique à balayage ; le résultat est montré dans la [Fig.1], et il est possible de voir que les particules de produit sont dispersées uniformément et qu'il n'y a pas de phénomène d'agglomération évident.

[0028] Exemple 2

Un exemple de matériau composite de phosphate de fer lithié facile à traiter et un procédé de préparation de celui-ci dans la présente demande sont fournis, incluant les étapes suivantes :

(1) 1 mole de phosphate d'ammonium a été dissoute dans de l'eau, et 9 g de monomère d'aniline I et 5 g de poudre de carbone, qui a été préparée à partir de feuilles de bambous et présentait une teneur en silicium d'environ 40 % en poids (la taille de particule était inférieure à 200 µm après broyage et tamisage), ont été ajoutés en même temps et mélangés et dispersés uniformément ; avec un traitement par ultrasons à une température de 0°C et un traitement d'agitation avec une vitesse de 100 tr/min, 1 mole de nitrate de fer et 1 g de persulfate d'ammonium de catalyseur de polymérisation ont été ajoutés pour la réaction de précipitation ; après la fin de la réaction, le système a été filtré et une préservation de la chaleur a été réalisée à une température de 300°C pendant 1 heures dans une atmosphère d'air, et un précurseur composite de phosphate de fer a été obtenu ;

(2) le précurseur composite de phosphate de fer a été trempé avec 1 L de solution d'acide fluorhydrique à 0,1 mol/L sous agitation pendant 24 heures, une filtration et un lavage ont été effectués, et 1 mole de carbonate de lithium a été ajoutée et mélangée uniformément, puis une préservation de chaleur primaire a été réalisée à une température de 500°C pendant 4 heures dans une atmosphère d'azote, puis une préservation de chaleur secondaire a été réalisée à une température de 750°C pendant 10 heures, et un précurseur composite de phosphate de fer lithié a été obtenu ; et

(3) le précurseur composite de phosphate de fer lithié et le monomère d'aniline II ont été ajoutés dans de l'éthanol absolu selon un rapport massique de 1:0,15 et mélangés de manière uniforme, puis avec un traitement par ultrasons à une température de 0°C et un traitement d'agitation avec une vitesse de 100 tr/min, du persulfate d'ammonium de ca-

talyseur de polymérisation a été ajouté pour la réaction de précipitation, et après la fin de la réaction, la filtration, le lavage et le séchage par pulvérisation ont été effectués, et le matériau composite de phosphate de fer lithié facile à traiter a été obtenu.

[0029] Exemple 3

Un exemple de matériau composite de phosphate de fer lithié facile à traiter et un procédé de préparation de celui-ci dans la présente demande sont fournis, incluant les étapes suivantes :

(1) 1 mole de phosphate d'ammonium a été dissoute dans de l'eau, 9 g de monomère d'aniline I et 5 g de poudre de carbone, qui a été préparée à partir de de source biomasse et présentait une teneur en silicium d'environ 32 % en poids (la taille de particule était inférieure à 200 μm après broyage et tamisage), ont été ajoutés en même temps et mélangés et dispersés uniformément ; avec un traitement par ultrasons à une température de 0°C et un traitement d'agitation avec une vitesse de 100 tr/min, 1 mole de nitrate de fer et 1 g de persulfate d'ammonium de catalyseur de polymérisation ont été ajoutés pour la réaction de précipitation ; après la fin de la réaction, le système a été filtré et une préservation de la chaleur a été réalisée à une température de 200°C pendant 2 heures dans une atmosphère d'air, et un précurseur composite de phosphate de fer a été obtenu ;

(2) le précurseur composite de phosphate de fer a été trempé avec 1 L de solution d'acide fluorhydrique à 0,1 mol/L sous agitation pendant 24 heures, une filtration et un lavage ont été effectués, et 1 mole d'acétate de lithium a été ajoutée et mélangée uniformément, puis une préservation de chaleur primaire a été réalisée à une température de 400°C pendant 6 heures dans une atmosphère d'azote, puis une préservation de chaleur secondaire a été réalisée à une température de 750°C pendant 10 heures, et un précurseur composite de phosphate de fer lithié a été obtenu ; et

(3) le précurseur composite de phosphate de fer lithié et le monomère d'aniline II ont été ajoutés dans de l'éthanol absolu selon un rapport massique de 1:0,1 et mélangés de manière uniforme, puis avec un traitement par ultrasons à une température de 0°C et un traitement d'agitation avec une vitesse de 100 tr/min, du persulfate d'ammonium de catalyseur de polymérisation a été ajouté pour la réaction de précipitation, et après la fin de la réaction, la filtration, le lavage et le séchage par pulvérisation ont été effectués, et le matériau composite de phosphate de fer lithié facile à traiter a été obtenu.

[0030] Exemple 4

La différence entre cet exemple et l'exemple 1 est uniquement qu'une quantité d'ajout du monomère d'aniline I est de 15 g.

[0031] Exemple 5

La différence entre cet exemple et l'exemple 1 est uniquement qu'une quantité d'ajout de la poudre de carbone est de 10 g.

[0032] Exemple comparatif 1

Un procédé de préparation d'un matériau composite de phosphate de fer lithié est fourni, incluant les étapes suivantes :

(1) 1 mole de phosphate d'ammonium a été dissoute dans de l'eau, et 5 g de poudre de carbone, qui a été préparé à partir de balle de riz et présentait une teneur en silicium d'environ 38 % en poids (la taille de particule était inférieure à 200 μm après broyage et tamisage), ont été ajoutés et mélangés et dispersés uniformément ; avec un traitement par ultrasons à une température de 0°C et un traitement d'agitation avec une vitesse de 100 tr/min, 1 mole de nitrate de fer a été ajoutée pour la réaction de précipitation ; après la fin de la réaction, le système a été filtré et une préservation de chaleur a été réalisée à une température de 250°C pendant 2 heures dans une atmosphère d'air, et un précurseur composite de phosphate de fer a été obtenu ;

(2) le précurseur composite de phosphate de fer a été trempé avec 1 L de solution d'acide fluorhydrique à 0,1 mol/L sous agitation pendant 24 heures, une filtration et un lavage ont été effectués, et 1 mole d'acétate de lithium a été ajoutée et mélangée uniformément, puis une préservation de chaleur primaire a été réalisée à une température de 450°C pendant 5 heures dans une atmosphère d'azote, puis une préservation de chaleur secondaire a été réalisée à une température de 750°C pendant 10 heures, et un précurseur composite de phosphate de fer lithié a été obtenu ; et

(3) le précurseur composite de phosphate de fer lithié et le monomère d'aniline II ont été ajoutés dans de l'éthanol absolu selon un rapport massique de 1:0,12 et mélangés de manière uniforme, puis avec un traitement par ultrasons à une température de 0°C et un traitement d'agitation avec une vitesse de 100 tr/min, du persulfate d'ammonium de catalyseur de polymérisation a été ajouté pour la réaction de précipitation, et après la fin de la réaction, la filtration, le lavage et le séchage par pulvérisation ont été effectués, et le matériau composite de phosphate de fer lithié a été obtenu.

[0033] Exemple comparatif 2

Un procédé de préparation d'un matériau composite de phosphate de fer lithié est fourni, incluant les étapes suivantes :

(1) 1 mole de phosphate d'ammonium a été dissoute dans de l'eau, 9 g de monomère d'aniline I et 5 g de poudre de carbone, qui a été préparée à partir de balle de riz et présentait une teneur en silicium d'environ 38 % en poids (la taille de particule était inférieure à 200 μm après broyage et tamisage), ont été ajoutés en même temps et mélangés et dispersés uniformément ; avec un traitement par ultrasons à une température de 0°C et un traitement d'agitation avec une vitesse de 100 tr/min, 1 mole de nitrate de fer et 1 g de persulfate d'ammonium de catalyseur de polymérisation ont été ajoutés pour la réaction de précipitation ; après la fin de la réaction, le système a été filtré et une préservation de la chaleur a été réalisée à une température de 250°C

pendant 2 heures dans une atmosphère d'air, et un précurseur composite de phosphate de fer a été obtenu ;

(2) le précurseur composite de phosphate de fer a été imbibé de 1 L de solution d'acide fluorhydrique à 0,1 mol/L sous agitation pendant 24 h, la filtration et le lavage ont été effectués, et 1 mol d'acétate de lithium a été ajouté et mélangé uniformément, puis une conservation thermique primaire a été effectuée à une température de 450 °C pendant 5 h dans une atmosphère d'azote, puis une conservation thermique secondaire a été effectuée à une température de 750 °C pendant 10 h, et le matériau composite de phosphate de fer lithié a été obtenu.

[0034] Exemple comparatif 3

La différence entre cet exemple comparatif et l'exemple 1 était uniquement que le lot de poudre de carbone était différent, et la poudre de carbone utilisée dans cet exemple comparatif était une poudre de carbone avec une teneur en silicium d'environ 15 % en poids préparée par de la balle de riz (la taille de particule était inférieure à 200 µm après broyage et tamisage).

[0035] Exemple comparatif 4

La différence entre cet exemple comparatif et l'exemple 1 est uniquement que la poudre de carbone a été remplacée par une poudre de graphène conductrice de même masse avec une pureté de 99,9 %.

[0036] Exemple comparatif 5

La différence entre cet exemple comparatif et l'exemple 1 était uniquement que la poudre de carbone a été remplacée par de la poudre de silice de même masse avec une taille moyenne de particule de 200 µm, une concentration de la solution d'acide fluorhydrique à l'étape (2) était de 0,2 mol/L, et un temps du traitement de trempage était de 30 heures.

[0037] Exemple d'effet 1

Afin de vérifier les performances de traitement et d'utilisation du matériau composite de phosphate de fer lithié facile à traiter dans la présente demande, les opérations suivantes présentent été effectuées séparément pour chaque exemple et exemple comparatif : (1) procédé de laboratoire, une suspension de feuille d'électrode positive a été préparée par broyage manuel et revêtue pour préparer une feuille d'électrode positive ; et (2) procédé d'usine, une suspension de feuille d'électrode positive a été préparée par broyage et agitation à 200 tr/min avec un mélangeur de broyage et revêtue pour préparer une feuille d'électrode positive. Dans cet exemple, les matières premières de la suspension comprennent un matériau composite de phosphate de fer lithié, du noir d'acétylène et du fluorure de polyvinylidène, un rapport massique des trois étant de 80:12:8, et un dispersant étant NMP.

[0038] Après la préparation de la feuille d'électrode positive, du lithium métallique a été

utilisé comme feuille d'électrode négative et un film de polyéthylène poreux commercial a été utilisé comme séparateur pour l'assemblage de la demi-pile bouton lithium-ion, et après que la batterie obtenue ait été laissée au repos pendant 12 heures, 50 cycles de charge et de décharge ont été effectués à 2,5-4,1 V et 0,1 C et sous la température ambiante, et les résultats sont présentés dans le tableau 1.

[0039] [Tableaux1]

Produit	Procédé de laboratoire		Procédé d'usine	
	Capacité spécifique de décharge initiale (mAh/g)	Taux de rétention de capacité après 50 cycles (%)	Capacité spécifique de décharge initiale (mAh/g)	Taux de rétention de capacité après 50 cycles (%)
Exemple 1	151	98,2	142,2	96,1
Exemple 2	147,5	98,6	139	97,4
Exemple 3	153	96,3	131,6	95,5
Exemple 4	142,5	97,5	135,7	96,3
Exemple 5	143,1	96,2	133	95
Exemple comparatif 1	132,5	92,5	115	82,7
Exemple comparatif 2	142	97,5	106,9	75,6
Exemple comparatif 3	146	96,4	128,2	86,9
Exemple comparatif 4	156	97,5	135,9	91,4
Exemple comparatif 5	134,5	95	108,5	69,7

[0040] Il ressort du tableau 1 que par rapport au procédé manuel de laboratoire de fabrication de suspension, la capacité et la stabilité de cycle de la feuille d'électrode positive obtenue par le procédé de fabrication de suspension d'usine sont diminuées, car le procédé de fabrication de suspension d'usine influence la stabilité structurelle et la dispersion du matériau composite de phosphate de fer lithié ; le matériau composite de phosphate de fer lithié préparé dans le procédé de préparation de la présente demande présente une bonne stabilité de traitement et une bonne performance d'utilisation, ce qui minimise ainsi l'écart entre les produits préparés à partir du procédé

de fabrication de suspension d'usine et le procédé de laboratoire. La capacité spécifique de décharge initiale du produit préparé par le procédé de laboratoire dans chaque exemple peut atteindre au maximum 153 mAh/g à 0,1 C, et le taux de rétention de capacité après 50 cycles peut atteindre au maximum 98,6 %. Même si la feuille d'électrode positive est préparée par le procédé d'usine présentant un taux de perte important, le produit peut toujours atteindre un maximum de 142,2 mAh/g, et le taux de rétention de capacité après les cycles est comparable à celui du produit préparé en laboratoire. Il ressort de la comparaison des performances de produit de l'exemple 1 avec l'exemple 4 et l'exemple 5 que dans la préparation du précurseur composite de phosphate de fer, la quantité d'addition du monomère d'aniline et de la poudre de carbone ne doit pas être trop importante, ce qui peut entraîner sinon une dispersion inégale des particules du produit, en entraînant ainsi un mauvais effet tampon mécanique du produit, et la feuille d'électrode positive préparée par le procédé d'usine présentant une faible capacité et une stabilité de cycle réduite. En revanche, aucune couche de réticulation de polyaniline n'est introduite dans la préparation du précurseur composite de phosphate de fer pour le produit de l'exemple comparatif 1, ce qui rend non seulement la poudre de carbone difficile à combiner étroitement avec le phosphate de fer actif, mais conduit également à une faible compacité de connexion de la couche externe suivante de polyaniline, et enfin il est difficile d'obtenir de bonnes performances de capacité et de stabilité de cycle. La polyaniline la plus externe n'est pas introduite dans le produit de l'exemple comparatif 2, et ainsi non seulement la conductivité est réduite, la couche de structure contenant des pores de carbone va également être détériorée pendant le processus de fabrication de la suspension, en particulier la capacité spécifique de décharge de la feuille d'électrode positive préparée par le procédé d'usine est trop faible, et le taux de rétention de capacité après les cycles est inférieur à 80 %. La teneur en silicium de la poudre de carbone utilisée dans le produit de l'exemple comparatif 3 est trop faible, et il est difficile d'obtenir la structure poreuse idéale après érosion, et les performances du produit sont médiocres ; bien que du graphène avec une meilleure conductivité soit utilisé dans le produit de l'exemple comparatif 4, il n'a pas la résistance mécanique et la capacité de tampon que possède la poudre de carbone de biomasse, et lorsque le matériau est préparé en la feuille d'électrode positive par le procédé d'usine, la capacité et la stabilité de cycle ne sont pas aussi bonnes que le produit de l'exemple 1. La poudre de silice est utilisée pour remplacer la poudre de carbone dans le produit de l'exemple comparatif 5. Bien que la couche de carbone obtenue par une carbonisation supplémentaire de la couche de polyaniline puisse également former une certaine structure de pores, la conductivité et la capacité de tampon du produit sont bien pires que celles du produit correspondant dans l'exemple 1, et les performances de test sont médiocres.

[0041] Enfin, il convient de préciser que les modes de réalisation ci-dessus ne sont utilisés que pour illustrer les solutions techniques de la présente demande, mais pas pour limiter la portée de protection de la présente demande, et bien que la présente demande soit décrite en détail en référence à un mode de réalisation préféré, les hommes du métier doivent comprendre que les solutions techniques de la présente demande peuvent être modifiées ou remplacées de manière équivalente, sans sortir du concept et de la portée des solutions techniques de la présente demande.

Revendications

[Revendication 1]

Procédé de préparation d'un matériau composite de phosphate de fer lithié facile à traiter, incluant les étapes suivantes :

(1) dissoudre une source de phosphate dans de l'eau, ajouter un monomère d'aniline I et une poudre de carbone contenant du silicium de source biomasse, mélanger et disperser le système uniformément, ajouter une source de fer et un catalyseur de polymérisation en même temps pour une réaction de précipitation avec un traitement par ultrasons et un traitement par agitation à une température de -5 à 5°C, filtrer le système après la fin de la réaction et effectuer une conservation de la chaleur à une température de 200 à 300°C pendant 1 à 2 heures dans une atmosphère d'air pour obtenir un précurseur composite de phosphate de fer ; une teneur massique du silicium dans la poudre de carbone contenant du silicium de source biomasse étant supérieure ou égale à 30 % ;

(2) tremper le précurseur composite de phosphate de fer avec une solution d'acide fluorhydrique, puis ajouter une source de lithium, mélanger uniformément le système, puis effectuer une conservation de chaleur primaire à une température de 400 à 500°C pendant 3 à 6 heures dans une atmosphère protectrice, puis effectuer une conservation de chaleur secondaire à une température de 700 à 800°C pendant 8 à 14 heures pour obtenir un précurseur composite de phosphate de fer lithié ; et

(3) ajouter le précurseur composite de phosphate de fer lithié et un monomère d'aniline II dans de l'éthanol absolu selon un rapport massique de 1:(0,1-0,15) et mélanger le système uniformément, puis ajouter un catalyseur de polymérisation avec un traitement par ultrasons et un traitement par agitation à une température de -5 à 5°C pour une réaction de précipitation, filtrer le système après la fin de la réaction, et laver et sécher le produit pour obtenir le matériau composite de phosphate de fer lithié facile à traiter.

[Revendication 2]

Procédé de préparation d'un matériau composite de phosphate de fer lithié facile à traiter selon la revendication 1, dans lequel la source de phosphate est un sel de phosphate soluble ; de préférence, la source de phosphore est au moins une parmi le phosphate d'ammonium et le dihydrogénophosphate d'ammonium.

[Revendication 3]

Procédé de préparation d'un matériau composite de phosphate de fer

- lithié facile à traiter selon la revendication 1, dans lequel la source de fer est un sel de fer soluble ; de préférence, la source de fer est au moins une parmi le nitrate de fer et le sulfate de fer.
- [Revendication 4] Procédé de préparation d'un matériau composite de phosphate de fer lithié facile à traiter selon la revendication 1, dans lequel la source de lithium est au moins une parmi l'acétate de lithium et le carbonate de lithium.
- [Revendication 5] Procédé de préparation d'un matériau composite de phosphate de fer lithié facile à traiter selon la revendication 1, dans lequel la poudre de carbone contenant du silicium de source biomasse est au moins une parmi la poudre de carbone contenant du silicium provenant de la balle de riz, la poudre de carbone contenant du silicium provenant de la bagasse, la poudre de carbone contenant du silicium provenant de feuilles de bambou et la poudre de carbone contenant du silicium provenant de coque de noix de coco ; de préférence, une teneur en masse de silicium dans la poudre de carbone contenant du silicium de source biomasse est de 30 à 40 %.
- [Revendication 6] Procédé de préparation d'un matériau composite de phosphate de fer lithié facile à traiter selon la revendication 1, dans lequel le catalyseur de polymérisation est un sel de persulfate.
- [Revendication 7] Procédé de préparation d'un matériau composite de phosphate de fer lithié facile à traiter selon la revendication 1, dans lequel le phosphore dans la source de phosphate, le fer dans la source de fer et le lithium dans la source de lithium présentent un rapport molaire de (0,9 à 1,1):(0,9 à 1,1):(0,9 à 1,1).
- [Revendication 8] Procédé de préparation d'un matériau composite de phosphate de fer lithié facile à traiter selon la revendication 1, dans lequel un nombre de moles de fer dans la source de fer et une masse du monomère d'aniline I et une masse de la poudre de carbone contenant du silicium source de biomasse présentent un rapport de 1 mole:(8 à 10) g:(4 à 6) g.
- [Revendication 9] Matériau composite de phosphate de fer lithié facile à traiter, préparé par le procédé de préparation d'un matériau composite de phosphate de fer lithié facile à traiter, selon l'une quelconque des revendications 1 à 8.
- [Revendication 10] Feuille d'électrode positive de batterie lithium-ion, qui est préparée à partir du matériau composite de phosphate de fer lithié selon la revendication 9.

[Fig. 1]

