

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2025 年 5 月 22 日 (22.05.2025)



(10) 国际公布号
WO 2025/102446 A1

(51) 国际专利分类号:
H01M 4/36 (2006.01) **H01M 10/0525** (2010.01)
H01M 4/58 (2010.01) **C01B 25/45** (2006.01)
H01M 4/583 (2010.01) **C01B 32/05** (2017.01)
H01M 4/136 (2010.01) **C01B 32/205** (2017.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2023/136385

(22) 国际申请日: 2023 年 12 月 5 日 (05.12.2023)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
202311520716.X 2023年11月15日 (15.11.2023) CN

(71) 申请人:湖北亿纬动力有限公司(EVE POWER CO., LTD.) [CN/CN]; 中国湖北省荆门市荆门高新区掇刀区荆南大道68号 448000 (CN)。

(72) 发明人:温圣耀(WEN, Shengyao); 中国湖北省荆门市荆门高新区掇刀区荆南大道68号 448000 (CN)。吴婷婷(WU, Tingting); 中国湖北省荆门市荆门高新区掇刀区荆南大道68号 448000 (CN)。高建行(GAO, Jianhang); 中国湖北省荆门市荆门高新区掇刀区荆南大道68号 448000 (CN)。陈勐(CHEN, Meng); 中国湖北省荆门市荆门高新区掇刀区荆南大道68号 448000 (CN)。刘范芬(LIU, Fanfen); 中国湖北省荆门市荆门高新区掇刀区荆南大道68号 448000 (CN)。车丽媛(CHE, Liyuan); 中国湖北省荆门市荆门高新区掇刀区荆南大道68号 448000 (CN)。

(74) 代理人: 深圳紫藤知识产权代理有限公司(PURPLEVINE INTELLECTUAL PROPERTY (SHENZHEN) CO., LTD.); 中国广东省深圳市

南山区粤海街道大冲社区华润置地大厦C座2901 518052 (CN)。

(81) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:
— 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

(54) Title: LITHIUM MANGANESE IRON PHOSPHATE MATERIAL AND PREPARATION METHOD THEREFOR, POSITIVE ELECTRODE SHEET, AND LITHIUM ION BATTERY

(54) 发明名称: 磷酸锰铁锂材料及其制备方法、正极极片及锂离子电池

(57) Abstract: Provided are a lithium manganese iron phosphate material and a preparation method therefor, a positive electrode sheet, and a lithium ion battery. The lithium manganese iron phosphate material comprises a core and a coating layer that coats the surface of the core. The chemical formula of the material of the core is $\text{Li}_a\text{Mn}_b\text{Fe}_c\text{M}_d\text{PO}_4$, wherein M comprises at least one element among magnesium, calcium, strontium, cobalt, titanium, zirconium, molybdenum, vanadium, niobium, nickel, scandium, chromium, copper, zinc, beryllium, lanthanum and aluminum. The coating layer is formed by sintering a carbon source, and the carbon coating layer comprises graphitized carbon.

(57) 摘要: 提供一种磷酸锰铁锂材料及其制备方法、正极极片以及锂离子电池, 所述磷酸锰铁锂材料包括内核以及包覆在内核表面的包覆层, 内核材料的化学式为 $\text{Li}_a\text{Mn}_b\text{Fe}_c\text{M}_d\text{PO}_4$, 其中M包括镁、钙、锶、钴、钛、锆、钼、钒、铌、镍、钪、铬、铜、锌、铍、镧以及铝中的至少一种元素, 包覆层通过碳源烧结后形成, 并且碳包覆层中包括石墨化碳。

WO 2025/102446 A1

磷酸锰铁锂材料及其制备方法、正极极片及锂离子电池

本申请要求在 2023 年 11 月 15 日提交中国专利局、申请号为 202311520716.X 的中国专利申请的优先权，以上申请的全部内容通过引用结合在本申请中。

技术领域

本申请涉及电极材料技术领域，具体涉及一种磷酸锰铁锂材料及其制备方法、正极极片及一种锂离子电池。

背景技术

锂离子二次电池的正极材料主要是磷酸铁锂 (LiFePO_4)，磷酸锰铁锂 (LiMnFePO_4) 是在 LiFePO_4 的基础上增加锰元素后获得的一种正极材料，锰的加入可使磷酸锰铁锂具有更高的电压平台，其中磷酸锰铁锂的氧化还原电压大致为 4.1V，磷酸铁锂的氧化还原电压大致为 3.4V，相关技术中，磷酸锰铁锂作为电池的正极材料还处于产业化初期，其主要原因是磷酸锰铁锂的循环性能及比能量低，严重影响其商业应用。

技术问题

本申请提供一种磷酸锰铁锂材料、磷酸锰铁锂材料的制备方法以及锂离子电池，可以改善磷酸锰铁锂的比能量低以及循环性能差的技术问题。

技术解决方案

第一方面，本申请实施例提供了一种磷酸锰铁锂材料，所述磷酸锰铁锂材料包括内核以及包覆在所述内核表面的包覆层，所述内核的材料包括化学式为 $\text{Li}_a\text{Mn}_b\text{Fe}_c\text{M}_d\text{PO}_4$ ，其中 M 包括镁、钙、锶、钴、钛、锆、钼、钒、铌、镍、钽、铬、铜、锌、铍、镧以及铝中的至少一种元素，所述包覆层配置为通过碳源烧结后形成，并且所述碳包覆层中包括石墨化碳。

第二方面，本申请实施例提供了一种磷酸锰铁锂材料的制备方法，所述制备方法包括：

将锂源、锰源、铁源、磷源、掺杂金属源、碳源进行混合得到前体 1；

在惰性气氛保护下，将所述前体 1 进行烧结处理，得到磷酸锰铁锂材料；

其中，所述掺杂金属源包括镁源、钙源、锶源、钴源、钛源、锆源、钼源、钒源、铌源、镍源、铈源、铬源、铜源、锌源、铍源、镧源以及铝源中的一种或多种。

第三方面，本申请实施例提供了一种磷酸锰铁锂材料的制备方法，所述制备方法包括以下步骤：

将锰源、铁源、磷源、掺杂金属 M 源、双氧水和络合剂进行混合得到混合液 1；

10 将所述混合液 1 进行加热后，过滤干燥得到前体 2；

将所述前体 2、碳源、锂源、表面活性剂进行混合得到前体 3；

将所述前体 3 进行烧结处理后得到磷酸锰铁锂材料；

15 其中，所述掺杂金属源包括镁源、钙源、锶源、钴源、钛源、锆源、钼源、钒源、铌源、镍源、铈源、铬源、铜源、锌源、铍源、镧源以及铝源中的一种或多种。

第四方面，本申请提供一种正极极片，包括正极集流体，以及正极活性物质层，所述正极活性物质层位于所述正极集流体的表面，所述正极活性物质层的材料包括上述磷酸锰铁锂材料或上述制备方法得到的磷酸锰铁锂材料。

20 第五方面，本申请提供一种锂离子电池，所述锂离子电池包括上述磷酸锰铁锂材料。

本申请的有益效果

本申请的有益效果为：

25 (1) 本申请在磷酸锰铁锂的内核材料中掺杂金属元素 M 进而提升磷酸锰铁锂材料的循环性能，在磷酸锰铁锂的内核材料的外表面包覆含有石墨化碳的碳包覆层，通过石墨化碳来提升磷酸锰铁锂材料的比能量；

(2) 通过在碳包覆层中使用石墨化碳材料可以提升电池的比能量，当在

碳包覆层中含有的石墨化碳越高，锂离子界面扩散有关，进而电池的倍率性能越好，克容量越高，进而比能量越高；但是锂离子界面扩散越快，电池的容量保持率会变差，进而可能导致电池的循环保持率会变差，因此通过在磷酸锰铁锂的内核材料中掺杂金属元素 M 进而提升电池的循环性能，从而通过掺杂金属元素以及使用含有石墨化碳的碳包覆层来协同改善磷酸锰铁锂的比能量低以及循环性能差的技术问题。

本发明的实施方式

除非另行定义，文中所使用的所有专业与科学用语与本领域技术人员所熟悉的意义相同，并且本申请实施例和对比例中所用的材料或试剂可商购获得。

此外，任何与所记载内容相似或均等的方法及材料皆可应用于本申请中。文中所述的较佳实施方法与材料仅作示范之用，但不能限制本申请的内容。

需说明的是，以下实施例的描述顺序不作为对实施例优选顺序的限定。本申请的各个实施例可以以一个范围的型式存在；应当理解，以一范围型式的描述仅仅是因为方便及简洁，不应理解为对本申请范围的硬性限制；因此，应当认为所述的范围描述已经具体公开所有可能的子范围以及该范围内的单一数值。例如，应当认为从 1 到 6 的范围描述已经具体公开子范围，例如从 1 到 3，从 1 到 4，从 1 到 5，从 2 到 4，从 2 到 6，从 3 到 6 等，以及所数范围内的单一数字，例如 1、2、3、4、5 及 6，此不管范围为何皆适用。另外，每当在本文中指出数值范围，是指包括所指范围内的任何引用的数字(分数或整数)。

在本申请的描述中，术语“包括”是指“包括但不限于”。

术语“多种”、“多次”或其类似表达指的是两种(次)或两种(次)以上，例如可以是两种(次)、三种(次)、四种(次)、五种(次)、六种(次)等。

术语“和/或”的选择范围包括两个或两个以上相关所列项目中任一个项目，也包括相关所列项目的任意的和所有的组合，所述任意的和所有的组合包括任意的两个相关所列项目、任意的更多个相关所列项目、或者全部相关所列项目的组合。比如，“A 和/或 B”包括 A、B 以及 A+B 三种并列方案。又比

如, “A, 及/或, B, 及/或, C, 及/或, D”的技术方案, 包括 A、B、C、D 中任一项(也即均用“逻辑或”连接的技术方案), 也包括 A、B、C、D 的任意的和所有的组合, 也即包括 A、B、C、D 中任两项或任三项的组合, 还包括 A、B、C、D 的四项组合(也即均用“逻辑与”连接的技术方案)。。

5 第一方面, 本申请提供一种磷酸锰铁锂材料, 磷酸锰铁锂材料包括掺杂磷酸锰铁锂内核以及形成于掺杂磷酸锰铁锂内核表面的碳包覆层, 掺杂磷酸锰铁锂的化学式为 $\text{Li}_a\text{Mn}_b\text{Fe}_c\text{M}_d\text{PO}_4$, 其中掺杂金属 M 包括镁、钙、锶、钴、钛、锆、钼、钒、铌、镍、钨、铬、铜、锌、铍、镧以及铝中的一种元素、两种元素或者多种元素。

10 用于形成上述碳包覆层的碳源包括有机碳源, 适合的有机碳源包括葡萄糖、木糖醇、PEG (聚乙二醇)、蔗糖、乳糖、柠檬酸聚丙烯酰胺中的至少一种。

 上述碳包覆层中包括一定含量的石墨化碳, 碳源的石墨化是指非石墨质碳在高温环境、保护性介质中或者隔绝空气的情况下, 把非石墨质碳加热到其可石墨化温度以上, 因物理变化使六角碳原子平面网状层堆叠结构完善发展, 转
15 变成具有石墨三维规则有序结构的石墨质碳, 碳源的石墨化可以提升材料的体积密度、导电率、导热率、抗腐蚀性能以及机械加工性能, 而在本申请中有机碳源在经过高温焙烧碳化之后会形成一定程度的石墨化排序, 可理解的是, 由于有机碳源的石墨化温度通常比较高, 因此在本申请中的有机碳源在低于其石墨化温度的高温环境中、保护性介质中经过高温烧结也能够形成一定程度的石墨化排序, 其中有机碳源的石墨化程度与有机碳源本身的性质、以及所提供的焙烧温度以及焙烧时间有关, 其中有机碳源的石墨化温度与所提供的烧结温度越接近以及焙烧时间越长, 则有机碳源的石墨化度越高, 而在本申请的上述碳
20 包覆层中所含有的石墨化碳并非完全石墨化的碳, 而是形成一定石墨化三维规则结构的碳。
25 进一步地, 碳源在不同的焙烧温度下进行焙烧, 碳源所形成的石墨化碳的

石墨化程度会有不同，根据不同的碳源而控制使用不同的焙烧温度和保温时间，进而控制石墨化碳的质量百分比含量。

优选地，在本申请的一些实施中，石墨化碳的含量占磷酸锰铁锂活性材料的质量百分比为 0.48%~1.02%，其中石墨化碳的含量的计算公式为：

5 石墨化碳的含量 = (石墨化度*碳源的重量)/磷酸锰铁锂活性物质的重量

可理解的是，在掺杂磷酸锰铁锂材料中石墨化碳的含量可以是 0.48%~1.02%之间的任意数值，例如 0.5%、0.6%、0.7%、0.8%、0.9%、1.0%，或者在磷酸锰铁锂材料中石墨化碳的含量可以是 0.48%~1.02%之间的任意范围，例如 0.48%~0.8%、0.48%~0.9%、0.6%~0.9%、0.6%~1.0%。

通过在磷酸锰铁锂材料的碳包覆层中加入一定含量的石墨化碳，有利于增加正极材料的充放电比能量，由于在碳包覆层的内部包含一定含量的石墨化碳，石墨化碳具有规则排序的三维结构，因为有利于锂离子在其内部进行扩散，碳包覆层中的石墨化碳的含量越高，锂离子的扩散速度越快，进而磷酸锰铁锂活性材料的倍率性能越好，克容量越高，进而比能量越高；但是磷酸锰铁锂活性材料中的锂离子的扩散速度过快会导致磷酸锰铁锂活性材料的容量的保持率降低，进而导致磷酸锰铁锂活性材料的循环性能变差。

优选地，在本申请的一些实施中，在磷酸锰铁锂材料中，碳包覆层的质量百分比范围为 0.5%-3%，其中碳包覆层的质量百分比可以是 0.5%-3%之间的任意数值，例如 0.8%、1%、1.2%、1.5%、1.7%、2%、2.2%、2.5%、2.8%，或者碳包覆层的含量可以是 0.5%~3%之间的任意范围，例如 0.5%~1.5%、0.5%~2%、1%~3%、2%~3%。

磷酸锰铁锂材料配置为多元金属掺杂磷酸锰铁锂材料，磷酸锰铁锂具有和磷酸铁锂一样的橄榄石结构，其中 PO_4 具有稳定的四面体结构，在电池充分电的过程中， PO_4 的四面体结构用于作为结构支撑，从而使得磷酸锰铁锂材料具有优异的热力学和动力学稳定性。在磷酸铁锂中加入锰材料，可以提高正极材

料的电压平台，其中磷酸锰铁锂材料的电压平台为 4.1V，磷酸铁锂正极材料的电压平台为 3.4V，进而有效提升电池的能量密度。但是随着锰元素的增加，磷酸锰铁锂材料的导电性以及电化学活性降低，在本申请提供的磷酸锰铁锂材料中包括有至少一种掺杂金属元素 M，其中引入 M 所示掺杂元素替代 LiMnFePO₄ 晶体中 Fe 金属位点，改善了锂离子扩散通道进而提高正极材料的电导率，或者掺杂金属元素 M 和氧形成更稳定的晶格骨架，进而加强结构的稳定性，提高了材料的倍率性能和循环稳定性，同时提高了能量密度。

优选地，在本申请的一些实施中，M 包括镁、钙、锶、钴、钛、锆、钼、钒、铌、镍、钽、铬、铜、锌、铍、镧以及铝中的至少一种元素。可理解的是，M 可以包括一种金属元素、两种金属元素或者三种金属元素，并且在优选的实施中，M 所包含的金属元素中，一部分的金属元素的磷酸盐具有橄榄石结构，例如当 M 为镍元素或者钴元素时，或者 M 为镍元素和钴元素时，M 元素的磷酸盐与磷酸锰或者磷酸铁均配置为橄榄石结构，从而构成多元橄榄石系正极材料，多元橄榄石系正极材料的充放电曲线、循环性能曲线可以看作每种金属元素的磷酸盐所构成的橄榄石结构的充放电曲线、循环性能曲线的线性叠加，进而有效提升正极材料的循环性能。

在掺杂型磷酸锰铁锂材料中，氧原子形成六方密排晶格，晶格内的四面体空隙被磷酸根阴离子占据，晶格内的八面体空穴被锂离子、铁元素、锰元素以及 M 元素所占据，并且锂离子占据的空隙在整个晶格中形成连续的通道，因此锂元素的含量与掺杂金属元素 M 的含量的比值、以及掺杂元素 M 的含量与磷元素的含量的比值均与正极材料所构成的晶格结构内部的空穴数量有关，锂元素的含量与掺杂金属元素的含量的比值越高，正极材料的克容量越高，但材料的碱性增强，副反应增多，掺杂金属元素 M 的含量与磷元素的含量的比值越高，正极材料的克容量变低，比能量变低，但是有利于提升正极材料的循环性能。

在优选的实施中，综合考虑掺杂型磷酸锰铁锂材料中各个元素的作用，发

明人经研究发现, $\text{Li}_a\text{Mn}_b\text{Fe}_c\text{M}_d\text{PO}_4$ 中各个元素的摩尔比范围满足以下条件时, 有利于平衡磷酸锰铁锂材料的比能量和循环性能, 其中, $0.98 \leq a \leq 1.10$, $0.10 \leq b \leq 0.68$, $0.20 \leq c \leq 0.70$, $0.01 \leq d \leq 0.12$, 并且 $0.98 \leq a/(b+c+d) \leq 1.03$ 。

在可供选择的其它实施例中, $\text{Li}_a\text{Mn}_b\text{Fe}_c\text{M}_d\text{PO}_4$ 中各个元素的摩尔比范围还可以是, $0.98 \leq a \leq 1.05$, $0.10 \leq b \leq 0.68$, $0.20 \leq c \leq 0.70$, $0.005 \leq d \leq 0.12$, 并且 $0.98 \leq a/(b+c+d) \leq 1.03$ 。

进一步地, 锂元素的摩尔比范围可以是 0.98~1.10 中的任意范围, 锰元素的摩尔比范围可以是 0.10~0.68 中的任意范围, 铁元素的摩尔比范围可以是 0.20~0.70 中的任意范围, 掺杂金属 M 的摩尔比范围可以是 0.005~0.12 之间的任意范围, 在本申请的实施例中不一一列举。

其中 $a/(b+c+d)$ 的比值可以是 0.98~1.03 之间的任意数值, 例如 0.99、1.0、1.01、1.02, 或者 $a/(b+c+d)$ 的比值可以是 0.98~1.03 之间的任意范围, 例如 0.98~1.02、0.99~1.01。

在进一步优选的实施中, 在 $\text{Li}_a\text{Mn}_b\text{Fe}_c\text{M}_d\text{PO}_4$ 中, 铁元素的摩尔含量小于锰元素的摩尔含量, 其中相对于铁元素的摩尔含量适当增加锰元素的摩尔含量, 有利于增加磷酸锰铁锂材料的能量密度。

第二方面, 本申请提供一种用于制备上述磷酸锰铁锂材料的制备方法, 该制备方法一配备为固相合成法, 具体的制备方法包括:

(1) 准备足量的锂源、锰源、铁源、掺杂金属源、磷源以及碳源, 并将锂源、锰源、铁源、M 源、磷源以及碳源进行混合得到前体 1; 其中锂源中的锂元素、锰源中的锰元素、铁源中的铁元素、掺杂金属源中的 M 元素以及磷源中的磷元素按照 $\text{Li}_a\text{Mn}_b\text{Fe}_c\text{M}_d\text{PO}_4$ 中的化学计量比进行配比, $0.98 \leq a \leq 1.10$, $0.10 \leq b \leq 0.68$, $0.20 \leq c \leq 0.70$, $0.01 \leq d \leq 0.12$, 并且 $0.98 \leq a/(b+c+d) \leq 1.03$, 碳源在所形成的磷酸锰铁锂活性材料中的质量百分比范围为 0.5%-3%;

(2) 将上述前体 1 在惰性气氛保护下进行焙烧, 并在惰性气氛下冷却至室温, 得到粉料, 其中惰性气氛包括氮气或者氩气或者氮气和氩气的混合气体,

适合的烧结工艺的过程控制参数包括：以 2min-10min℃ 的升温速率，升温至 600-950℃，保温 5-24h。

第三方面，本申请还提供一种用于制备上述磷酸锰铁锂材料的制备方法，该制备方法二包括液相法以及固相法合成的混合工艺，具体的制备方法包括：

5 (1) 将锰源、铁源、磷源、掺杂金属 M 源、双氧水和络合剂进行混合得到混合液 1；

(2) 将所述混合液 1 进行加热处理后，过滤干燥得到前体 2；其中加热处理的加热温度为 60℃-95℃；

(3) 将所述前体 2、碳源、锂源、表面活性剂进行混合得到前体 3；

10 (4) 将所述前体 3 进行烧结处理后得到磷酸锰铁锂材料；其中适合的烧结工艺的过程控制参数包括：以 2min-10min℃ 的升温速率，升温至 600-950℃，保温 5-24h。

在上述制备方法二的步骤 1 至步骤 3 中，锂源中的锂元素、锰源中的锰元素、铁源中的铁元素、掺杂金属源中的 M 元素以及磷源中的磷元素按照
15 $\text{Li}_a\text{Mn}_b\text{Fe}_c\text{M}_d\text{PO}_4$ 中的化学计量比进行配比， $0.98 \leq a \leq 1.05$ ， $0.10 \leq b \leq 0.68$ ， $0.20 \leq c \leq 0.70$ ， $0.005 \leq d \leq 0.12$ ，并且 $0.98 \leq a/(b+c+d) \leq 1.03$ ，碳源在所形成的磷酸锰铁锂活性材料中的质量百分比范围为 0.5%-3%。

在上述制备方法二中所使用的络合剂包括 HEDP(羟乙基二膦酸)或 ATMP(氨基三甲膦酸)或 DTPA(二乙酸四胺)中的一种或多种。

20 在上述制备方法二中所使用的表面活性剂包括 PEG(聚乙二醇)或 ATMP(氨基三甲膦酸)。

其中，在上述两种合成方法种，掺杂金属源包括镁源、钙源、锶源、钴源、钛源、锆源、钼源、钒源、铌源、镍源、钽源、铬源、铜源、锌源、铍源、镧源以及铝源中的一种或多种。

25 当碳源中包含有葡萄糖时，葡萄糖的碳化温度为 300℃，葡萄糖的石墨化温度不低于 800℃，因此在 600-950℃ 的长时间的焙烧温度以及惰性气氛保护

下,葡萄糖会形成一定石墨化规则排序的三维结构,其中焙烧的温度越高以及焙烧的保温时间越长,葡萄糖的石墨化度越高。

优选地,在本申请的一些实施中,上述两种合成方法中的锂源包括碳酸锂、磷酸二氢锂中的至少一种。

5 优选地,在本申请的一些实施中,上述两种合成方法中的铁源包括磷酸铁、磷酸氢铁、磷酸二氢铁、乙酸铁、铁粉中的至少一种。

优选地,在本申请的一些实施中,上述两种合成方法中的锰源包括硫酸锰、碳酸锰、硝酸锰、醋酸锰、草酸锰、磷酸锰、磷酸氢锰中的至少一种。

10 优选地,在本申请的一些实施中,上述两种合成方法中的磷源包括磷酸、磷酸二氢铵中的至少一种。

优选地,在本申请的一些实施中,上述两种合成方法中的 M 源包括镁、钙、锶、钴、钛、锆、钼、钒、铌、镍、钽、铬、铜、锌、铍、镧、铝中的至少一种元素的磷酸盐、磷酸氢盐、磷酸二氢盐、碳酸盐、甲酸盐、乙酸盐、羧乙酸盐、乳酸盐、酒石酸盐、草酸盐、氧化物、氢氧化物、氟化物、氯化物、15 硝酸盐、硫酸盐、溴化物中的至少一种。

进一步地,在一些优选的实施中, M 源包括镁、钙、锶、钴、钛、锆、钼、钒、铌、镍、钽、铬、铜、锌、铍、镧、铝中的至少一种元素的磷酸盐,并且所述 M 源包括镁、钙、锶、钴、钛、锆、钼、钒、铌、镍、钽、铬、铜、锌、铍、镧、铝中的至少一种元素的磷酸盐配置为橄榄石结构。例如,当 M 20 为镍元素或者钴元素或者当 M 元素为镍元素和钴元素时, M 元素的磷酸盐与磷酸锰或者磷酸铁均配置为橄榄石结构,从而构成多元橄榄石系正极材料,多元橄榄石系正极材料的充放电曲线、循环性能曲线可以看作每种金属元素的磷酸盐所构成的橄榄石结构的充放电曲线、循环性能曲线的线性叠加,进而有效提升正极材料的循环性能。

25 需要说明的是,在制备方法二中,通过液相法合成磷酸锰铁的前驱体,可实现 Mn、Fe 原子级别的混合,形成均匀的磷酸锰铁前驱体,减少 Mn 的偏析

及溶出；同时采用固相法合成 $\text{Li}_a\text{Mn}_b\text{Fe}_c\text{M}_d\text{PO}_4$ ，可以减少对磷酸锰铁前驱体的破坏，且易于工业实现。

第四方面，本申请提供一种正积极片，该正积极片包括正极集流体以及正极活性物质层，正极活性物质层位于正极集流体的表面，正极活性物质层的材料包括上述磷酸锰铁锂材料或上述制备方法得到的磷酸锰铁锂材料。

第五方面，本申请提供一种锂离子电池，锂离子电池包括上述磷酸锰铁锂材料或上述制备方法得到的磷酸锰铁锂材料，其中锂离子电池可以是铝壳锂离子电池或者软包锂离子电池。

下面通过提具体实施例和对比例的技术方案及技术效果进行详细说明，需要说明的是以下提供的实施例仅仅是本申请的部分实施例，并非对本申请作出具体限定。

性能测试 1:

通过对实施例 1、实施例 2、实施例 3 提供三种磷酸锰铁锂材料与对比例 1 和对比例 2 提供的两种磷酸锰铁锂材料的比能量性能以及循环性能参数进行对比分析，从而验证本申请所提供的磷酸锰铁锂材料的比能量性能以及循环性能相对于相关技术中的磷酸锰铁锂材料的比能量性能以及循环性能有显著提升。

实施例 1:

本实施例提供了一种磷酸锰铁锂材料，其中磷酸锰铁锂材料的内核材料的化学式为 $\text{Li}_{1.03}\text{Mn}_{0.65}\text{Fe}_{0.35}\text{Mg}_{0.1}\text{PO}_4$ ，形成磷酸锰铁锂材料的包覆层的碳源包括葡萄糖和 PEG，磷酸锰铁锂材料采用如下制备方法制备得到：

(1) 准备足量的碳酸锂、碳酸锰、磷酸铁、氧化镁、磷酸、葡萄糖和 PEG，并将碳酸锂、碳酸锰、磷酸铁、氧化镁、磷酸、葡萄糖和 PEG 进行混合研磨得到前体 1；其中碳酸锂中锂元素、碳酸锰中的锰元素、磷酸铁中的铁元素、氧化镁中的镁元素、磷酸中的磷元素按照化学式 $\text{Li}_{1.03}\text{Mn}_{0.65}\text{Fe}_{0.35}\text{Mg}_{0.1}\text{PO}_4$ 中的化学计量比进行配比，即按照摩尔比 $\text{Li}:\text{Mn}:\text{Fe}:\text{Mg}:\text{P}=1.03:0.65:0.35:0.1:1$ ；

(2) 将上述前体 1 在惰性气氛保护下进行烧结, 并在惰性气氛保护下冷却至室温, 得到粉料, 其中惰性气氛包括氮气或者氩气或者氮气和氩气的混合气体, 适合的烧结工艺的过程控制参数包括: 以 $6\text{min}^{\circ}\text{C}$ 的升温速率, 升温至 800°C , 保温 18h; 其中葡萄糖和 PEG 在 $\text{Li}_{1.03}\text{Mn}_{0.65}\text{Fe}_{0.35}\text{Mg}_{0.1}\text{PO}_4$ 的外表面形成碳包覆层, 并且葡萄糖和 PEG 经过高温焙烧形成石墨化碳, 在磷酸锰铁锂材料中石墨化碳的质量百分比含量为 1.0%。

实施例 2:

本实施例提供了一种磷酸锰铁锂材料, 其中磷酸锰铁锂材料的内核材料的化学式为 $\text{Li}_{1.02}\text{Mn}_{0.58}\text{Fe}_{0.35}\text{Nb}_{0.1}\text{PO}_4$, 形成磷酸锰铁锂材料的碳包覆层的碳源包括葡萄糖和 PEG, 磷酸锰铁锂材料采用如下制备方法制备得到:

(1) 准备足量的碳酸锂、碳酸锰、磷酸铁、 Nb_2O_5 、磷酸、葡萄糖和 PEG, 并将碳酸锂、碳酸锰、磷酸铁、 Nb_2O_5 、磷酸、葡萄糖和 PEG 进行混合研磨得到前体 1; 其中碳酸锂中的锂元素、碳酸锰中的锰元素、磷酸铁中的铁元素、 Nb_2O_5 中的 Nb 元素以及磷酸中的磷元素按照化学式 $\text{Li}_{1.02}\text{Mn}_{0.58}\text{Fe}_{0.35}\text{Nb}_{0.1}\text{PO}_4$ 中的化学计量比进行配比, 即按照摩尔比 $\text{Li}:\text{Mn}:\text{Fe}:\text{Nb}:\text{P}=1.02:0.58:0.35:0.1:1$;

(2) 将上述前体 1 在惰性气氛保护下进行焙烧, 并在惰性气氛下冷却至室温, 得到粉料, 其中惰性气氛包括氮气或者氩气或者氮气和氩气的混合气体, 适合的焙烧工艺的过程控制参数包括: 以 $6\text{min}^{\circ}\text{C}$ 的升温速率, 升温至 800°C , 保温 18h; 其中葡萄糖和 PEG 在 $\text{Li}_{1.02}\text{Mn}_{0.58}\text{Fe}_{0.35}\text{Nb}_{0.1}\text{PO}_4$ 的外表面形成碳包覆层, 并且葡萄糖和 PEG 经过高温焙烧形成石墨化碳, 在磷酸锰铁锂材料中石墨化碳的含量为 0.8%。

实施例 3:

本实施例提供了一种磷酸锰铁锂材料, 其中磷酸锰铁锂材料的内核材料的化学式为 $\text{Li}_{1.01}\text{Mn}_{0.58}\text{Fe}_{0.35}\text{Nb}_{0.08}\text{Ti}_{0.02}\text{PO}_4$, 形成磷酸锰铁锂材料的碳包覆层的碳源包括葡萄糖和 PEG, 磷酸锰铁锂材料采用如下制备方法制备得到:

(1) 准备足量的碳酸锂、碳酸锰、磷酸铁、 Nb_2O_5 、 TiO_2 、磷酸、葡萄

糖和 PEG，并将碳酸锂、碳酸锰、磷酸铁、Nb₂O₅、TiO₂、磷酸、葡萄糖和 PEG 进行研磨混合得到前体 1；其中碳酸锂中的锂元素、碳酸锰中的锰元素、磷酸铁中的铁元素、Nb₂O₅ 中的铌元素、TiO₂ 中的钛元素、以及磷酸中的磷元素按照化学式 Li_{1.01}Mn_{0.58}Fe_{0.35}Nb_{0.08}Ti_{0.02}PO₄ 中的化学计量比进行配比，即按照 5 摩尔比为 Li:Mn:Fe:Nb:Ti:P=1.01:0.58:0.35:0.08:0.02:1；

(2) 将上述前体 1 在惰性气氛保护下进行焙烧，并在惰性气氛下冷却至室温，得到粉料，其中惰性气氛包括氮气或者氩气或者氮气和氩气的混合气体，适合的焙烧工艺的过程控制参数包括：以 6min℃ 的升温速率，升温至 800℃，保温 18h；其中葡萄糖和 PEG 在 Li_{1.01}Mn_{0.58}Fe_{0.35}Nb_{0.08}Ti_{0.02}PO₄ 的外表面形成 10 碳包覆层，并且葡萄糖和 PEG 经过高温焙烧形成石墨化碳，在磷酸锰铁锂材料中石墨化碳的含量为 0.5%。

对比例 1:

本对比例一提供了一种磷酸锰铁锂材料，其中磷酸锰铁锂材料的内核材料的化学式为 Li_{1.04}Mn_{0.55}Fe_{0.35}Mg_{0.1}PO₄，形成磷酸锰铁锂材料的碳包覆层的碳源 15 为石墨，磷酸锰铁锂材料采用如下的制备方法制备得到：

(1) 准备足量的碳酸锂、碳酸锰、磷酸铁、氧化镁、磷酸、以及石墨，并将碳酸锂、碳酸锰、磷酸铁、氧化镁、磷酸、以及石墨进行混合得到前体 1；其中碳酸锂中的锂元素、碳酸锰中的锰元素、磷酸铁中的铁元素、氧化镁中的 20 镁元素、以及磷酸中的磷元素按照化学式 Li_{1.04}Mn_{0.55}Fe_{0.35}Mg_{0.1}PO₄ 中的化学计量比进行配比，即按照摩尔比 Li:Mn:Fe:Mg:P=1.04:0.55:0.35:0.1:1；

(2) 将上述前体 1 在惰性气氛保护下进行焙烧，并在惰性气氛下冷却至室温，得到粉料，其中惰性气氛包括氮气或者氩气或者氮气和氩气的混合气体，适合的焙烧工艺的过程控制参数包括：以 6min℃ 的升温速率，升温至 800℃，保温 18h；其中石墨在 Li_{1.04}Mn_{0.55}Fe_{0.35}Mg_{0.1}PO₄ 的外表面形成碳包覆层，在磷 25 酸锰铁锂材料中石墨的质量百分比含量为 1.2%。

对比例 2:

本对比例一提供了一种磷酸锰铁锂材料,其中磷酸锰铁锂材料的内核材料的化学式为 $\text{Li}_{1.04}\text{Mn}_{0.55}\text{Fe}_{0.35}\text{Co}_{0.1}\text{PO}_4$, 形成磷酸锰铁锂材料的碳包覆层的碳源为碳黑, 磷酸锰铁锂材料采用如下制备方法制备得到:

(1) 准备足量的碳酸锂、碳酸锰、磷酸铁、氧化钴、磷酸、以及炭黑, 5 并将碳酸锂、碳酸锰、磷酸铁、氧化钴、磷酸、以及炭黑进行混合得到前体 1; 其中碳酸锂中的锂元素、碳酸锰中的锰元素、磷酸铁中的铁元素、氧化钴中的钴元素、磷酸中的磷元素按照化学式 $\text{Li}_{1.04}\text{Mn}_{0.55}\text{Fe}_{0.35}\text{Co}_{0.1}\text{PO}_4$ 中的化学计量比进行配比, 即按照摩尔比 $\text{Li}:\text{Mn}:\text{Fe}:\text{Co}:\text{P}=1.04:0.55:0.35:0.1:1$;

(2) 将上述前体 1 在惰性气氛保护下进行焙烧, 并在惰性气氛下冷却至 10 室温, 得到粉料, 其中惰性气氛包括氮气或者氩气或者氮气和氩气的混合气体, 适合的焙烧工艺的过程控制参数包括: 以 $6\text{min}^\circ\text{C}$ 的升温速率, 升温至 800°C , 保温 18h; 其中碳黑在 $\text{Li}_{1.04}\text{Mn}_{0.55}\text{Fe}_{0.35}\text{Mg}_{0.1}\text{PO}_4$ 的外表面形成碳包覆层, 并且炭黑经过高温焙烧形成一定含量的石墨化碳, 在磷酸锰铁锂材料中石墨化碳的质量百分比含量为 1.05%。

15 实施例和对比例的锂离子电池的制备方法如下:

(1) 负极极片制备

将负极活性物质石墨、导电剂乙炔黑、粘结剂丁苯橡胶和增稠剂羧甲基纤维素钠按照重量比为石墨: 乙炔黑: 丁苯橡胶: 羧甲基纤维素钠 = 95:2:2:1 进行混合, 加入适量去离子水充分搅拌混合, 形成均匀的负极浆料; 将浆料涂覆 20 于负极集流体铜箔上后, 进行烘干、冷压, 得到负极极片。

(2) 正极极片制备

将相应的正极活性材料、导电剂乙炔黑和粘结剂聚偏二氟乙烯按重量比 96:2:2 进行混合, 使用 N-甲基吡咯烷酮作溶剂, 充分研磨搅拌混合后, 形成均匀的 25 正极浆料; 将浆料涂覆于正极集流体铝箔上后, 进行烘干、冷压, 得到正极极片。

(3) 电池的制备

将正极片、隔离膜(PE/PP 多孔聚合物薄膜)、负极片按顺序叠好,使隔离膜处于正负极片之间起到隔离的作用,然后卷绕得到裸电芯;将裸电芯置于外包装箔中,将 EC(碳酸乙烯酯)/EMC(碳酸甲基乙基酯)等有机溶剂和 LiPF₆ 组成的锂离子电解液注入到干燥后的电池中,然后经过真空封装、静置、化成、
5 整形等工序,获得锂离子电池。

性能测试方法:

使用恒温箱电池测试柜,在指定的温度下以 0.1C 电流,循环充放电三周,得到锂离子电池实际容量 Q;

分别将上述实施例 1、实施例 2、实施例 3、对比例 1 以及对比例 2 所制备得到的磷酸锰铁锂材料的电池进行 1C 放电比能量 (mAh/g) 测试;
10

分别将上述实施例 1、实施例 2、实施例 3、对比例 1 以及对比例 2 所制备得到的磷酸锰铁锂材料的电池进行 1C 充电比能量 (mAh/g) 测试;

在 25℃ 的恒温环境中,1C-1C 充放电条件下进行电池循环充放电寿命测试,测试上述实施例 1、实施例 2、实施例 3、对比例 1 以及对比例 2 所制备得到的磷酸锰铁锂材料的电池容量下降至额定容量的 20%,电池可达到的循环
15 次数;

在 45℃ 的恒温环境中,1C-1C 充放电条件下进行电池循环充放电寿命测试,测试上述实施例 1、实施例 2、实施例 3、对比例 1 以及对比例 2 所制备得到的磷酸锰铁锂材料的电池容量下降至额定容量的 20%,电池可达到的循环
20 次数;

经过测试,电池采用实施例 1、实施例 2、实施例 3、对比例 1 以及对比例 2 所制备得到的磷酸锰铁锂正极材料,所得到的电池 1C 充电比能量 (mAh/g)、1C 放电比能量 (mAh/g)、25℃ 的恒温环境中 1C-1C 充放电条件下电池循环充放电寿命测试 (次数),45℃ 恒温环境中 1C-1C 充放电条件下电池循环充放电寿命测试 (次数) 的数据如下表二所示:
25

表一、实施例及对比例的磷酸锰铁锂正极材料组成

项目	正极材料化学式	碳源	石墨化碳占比	a/(b+c+d)
对比例 1	$\text{Li}_{1.04}\text{Mn}_{0.55}\text{Fe}_{0.35}\text{Mg}_{0.1}\text{PO}_4$	石墨	1.2%	1.04
对比例 2	$\text{Li}_{1.04}\text{Mn}_{0.55}\text{Fe}_{0.35}\text{Co}_{0.1}\text{PO}_4$	炭黑	1.05%	1.04
实施例 1	$\text{Li}_{1.03}\text{Mn}_{0.65}\text{Fe}_{0.35}\text{Mg}_{0.1}\text{PO}_4$	葡萄糖&PEG	1.0%	0.94
实施例 2	$\text{Li}_{1.02}\text{Mn}_{0.58}\text{Fe}_{0.35}\text{Nb}_{0.1}\text{PO}_4$	葡萄糖&PEG	0.8%	0.99
实施例 3	$\text{Li}_{1.01}\text{Mn}_{0.55}\text{Fe}_{0.35}\text{Nb}_{0.08}\text{Ti}_{0.02}\text{PO}_4$	葡萄糖&PEG	0.5%	1.01

表二、实施例及对比例的比能量测试数据、循环性能测试数据

项目	1C 恒流比	1C 充电比能量	1C 放电比能量	25℃ 1C-1C 循环 @80%	45℃ 1C-1C 循环 @80%
对比例 1	75%	502	477	3000	1000
对比例 2	70%	522	496	3500	1500
实施例 1	93%	556	518	4000	2000
实施例 2	90%	545	510	4600	2700
实施例 3	85%	535	503	5000	3000

由实施例 1 所提供的磷酸锰铁锂材料的电池 1C 充电比能量可达到 556mAh/g、电池 1C 放电比能量可达到 518mAh/g，相对于对比例 1 和对比 2 有显著提升；

由实施例 3 所提供的磷酸锰铁锂材料的电池，在 25℃ 恒温环境中，以 1C-1C 充放电条件下，电池进行充放电循环测试次数可达到 5000 次；在 45℃ 恒温环境中，以 1C-1C 充放电条件下，电池进行充放电循环测试次数可达到 3000 次，相对于对比例 1 和对比例 2 有显著提升；

通过对比实施例 1、实施例 2 以及实施例 3 所提供的磷酸锰铁锂材料的电池 1C 充电比能量以及 1C 放电比能量测试数据，当磷酸锰铁锂材料中的石墨化碳的含量处于 0.48%~1.02%，随着石墨化碳的含量的增加，正极材料的充放

电比能量增加，而在 25℃ 恒温环境中，以 1C-1C 充放电条件下，电池进行充放电循环测试次数减少，同时在 45℃ 恒温环境中，以 1C-1C 充放电条件下，电池进行充放电循环测试次数也减少；

通过对比实施例 1、实施例 2、实施例 3、对比例 1 以及对比例 2 所提供的磷酸锰铁锂材料的电池 1C 充电比能量以及 1C 放电比能量测试数据，当磷酸锰铁锂材料中的石墨化碳的含量大于 1.02%，正极材料的充放电比能量显著减少；

通过对比实施例 1、实施例 2 以及实施例 3 所提供的磷酸锰铁锂材料的电池在 25℃ 恒温环境中，以 1C-1C 充放电条件下，电池进行充放电循环测试次数，当正极材料 $\text{Li}_a\text{Mn}_b\text{Fe}_c\text{M}_d\text{PO}_4$ 中的 $a/(b+c+d)$ 的比值处于 0.98~1.03，随着 $a/(b+c+d)$ 比值的增加，电池的循环寿命增加；通过对比实施例 1、实施例 2 以及实施例 3 所提供的磷酸锰铁锂材料的电池在 45℃ 恒温环境中，以 1C-1C 充放电条件下，电池进行充放电循环测试次数，当正极材料 $\text{Li}_a\text{Mn}_b\text{Fe}_c\text{M}_d\text{PO}_4$ 中的 $a/(b+c+d)$ 的比值处于 0.98~1.03，随着 $a/(b+c+d)$ 比值的增加，电池的循环寿命增加；

通过对比实施例 1、实施例 2、实施例 3、对比例 1 以及对比例 2 所提供的磷酸锰铁锂材料的电池在 25℃ 恒温环境中，以 1C-1C 充放电条件下，电池进行充放电循环测试次数，当正极材料 $\text{Li}_a\text{Mn}_b\text{Fe}_c\text{M}_d\text{PO}_4$ 中的 $a/(b+c+d)$ 的比值大于 1.03 时，电池的循环寿命显著减少；通过对比实施例 1、实施例 2、实施例 3、对比例 1 以及对比例 2 所提供的磷酸锰铁锂材料的电池在 45℃ 恒温环境中，以 1C-1C 充放电条件下，电池进行充放电循环测试次数，当正极材料 $\text{Li}_a\text{Mn}_b\text{Fe}_c\text{M}_d\text{PO}_4$ 中的 $a/(b+c+d)$ 的比值大于 1.03 时，电池的循环寿命显著减少。

采用上述磷酸锰铁锂材料制备形成的锂离子电池，在使用的过程中会出现锰析出的问题，即正极材料中的锰离子从正极材料中析出并沉积在负极或者其他部件上，锰析出会导致电池容量的降低，电池寿命的缩短以及安全性能的下降。

通过采用本申请实施例提供的第二种制备方法,即采用液相法合成磷酸锰铁的前体 2,采用固相法合成磷酸锰铁锂材料,通过采用液相法合成磷酸锰铁的前体 2,可实现 Mn、Fe 原子级别的混合,形成均匀的磷酸锰铁的前驱体,减少锰的析出。

5 性能测试 2:

通过采用上述实施例所提供的第二种制备方法合成实施例 4、实施例 5、实施例 6 所提供三种磷酸锰铁锂材料,以及采用纯固相法合成对比例 1 和对比例 2 提供的两种磷酸锰铁锂材料,并通过对实施例 4、实施例 5、实施例 6 以及对比例 1 和对比例 2 所制备的锂电池材料的锰的析出重量进行分析测试。

10 实施例 4:

本实施例提供了一种磷酸锰铁锂材料,其中磷酸锰铁锂材料的内核材料的化学式为 $\text{Li}_{1.03}\text{Mn}_{0.65}\text{Fe}_{0.35}\text{Mg}_{0.1}\text{PO}_4$,磷酸锰铁锂材料采用如下制备方法制备得到:

15 (1) 准备足量的硫酸锰、磷酸铁、氧化镁、磷酸进行混合,缓慢加入双氧水、HEDP 得到混合液 1,将混合液 1 加热至 90°C ,过滤干燥后得到前体 2;

(2) 将前体 2、葡萄糖、PEG 和碳酸锂进行混合研磨得到前体 3;其中碳酸锂中锂元素、硫酸锰中的锰元素、磷酸铁中的铁元素、氧化镁中的镁元素、磷酸中的磷元素按照化学式 $\text{Li}_{1.03}\text{Mn}_{0.65}\text{Fe}_{0.35}\text{Mg}_{0.1}\text{PO}_4$ 中的化学计量比进行配比,即按照摩尔比 $\text{Li}:\text{Mn}:\text{Fe}:\text{Mg}:\text{P}=1.03:0.65:0.35:0.1:1$;

20 (3) 将上述前体 3 在惰性气氛保护下进行烧结,并在惰性气氛保护下冷却至室温,得到粉料,其中惰性气氛包括氮气或者氩气或者氮气和氩气的混合气体,适合的烧结工艺的过程控制参数包括:以 $6\text{min}^\circ\text{C}$ 的升温速率,升温至 800°C ,保温 18h;其中葡萄糖和 PEG 在 $\text{Li}_{1.03}\text{Mn}_{0.65}\text{Fe}_{0.35}\text{Mg}_{0.1}\text{PO}_4$ 的外表面形成碳包覆层,并且葡萄糖和 PEG 经过高温焙烧形成石墨化碳,在磷酸锰铁锂材料中石墨化碳的质量百分比含量为 1.0%。

25 实施例 5:

本实施例提供了一种磷酸锰铁锂材料，其中磷酸锰铁锂材料的内核材料的化学式为 $\text{Li}_{1.02}\text{Mn}_{0.58}\text{Fe}_{0.35}\text{Nb}_{0.1}\text{PO}_4$ ，磷酸锰铁锂材料采用如下制备方法制备得到：

- 5 (1) 准备足量的硫酸锰、磷酸铁、 Nb_2O_5 、磷酸进行混合，缓慢加入双氧水、HEDP 得到混合液 1，将混合液 1 加热至 90°C ，过滤干燥后得到前体 2；
- (2) 将前体 2、葡萄糖、PEG 和碳酸锂进行混合研磨得到前体 3；其中碳酸锂中锂元素、硫酸锰中的锰元素、磷酸铁中的铁元素、氧化铌中的铌元素、磷酸中的磷元素按照化学式 $\text{Li}_{1.02}\text{Mn}_{0.58}\text{Fe}_{0.35}\text{Nb}_{0.1}\text{PO}_4$ 中的化学计量比进行配比，即按照摩尔比 $\text{Li}:\text{Mn}:\text{Fe}:\text{Nb}:\text{P}=1.02:0.58:0.35:0.1:1$ ；
- 10 (3) 将上述前体 3 在惰性气氛保护下进行烧结，并在惰性气氛保护下冷却至室温，得到粉料，其中惰性气氛包括氮气或者氩气或者氮气和氩气的混合气体，适合的烧结工艺的过程控制参数包括：以 $6\text{min}^\circ\text{C}$ 的升温速率，升温至 800°C ，保温 18h；其中葡萄糖和 PEG 在 $\text{Li}_{1.02}\text{Mn}_{0.58}\text{Fe}_{0.35}\text{Nb}_{0.1}\text{PO}_4$ 的外表面形成碳包覆层，并且葡萄糖和 PEG 经过高温焙烧形成石墨化碳，在磷酸锰铁锂
- 15 材料中石墨化碳的含量为 0.8%。

实施例 6:

本实施例提供了一种磷酸锰铁锂材料，其中磷酸锰铁锂材料的内核材料的化学式为 $\text{Li}_{1.01}\text{Mn}_{0.58}\text{Fe}_{0.35}\text{Nb}_{0.08}\text{Ti}_{0.02}\text{PO}_4$ ，磷酸锰铁锂材料采用如下制备方法制备得到：

- 20 (1) 准备足量的硫酸锰、磷酸铁、 Nb_2O_5 、 TiO_2 、磷酸进行混合，缓慢加入双氧水、HEDP 得到混合液 1，将混合液 1 加热至 90°C ，过滤干燥后得到前体 2；
- (2) 将前体 2、葡萄糖、PEG 和碳酸锂进行混合研磨得到前体 3；其中碳酸锂中锂元素、硫酸锰中的锰元素、磷酸铁中的铁元素、氧化铌中的铌元素、
- 25 氧化钛中的钛元素、磷酸中的磷元素按照化学式 $\text{Li}_{1.01}\text{Mn}_{0.58}\text{Fe}_{0.35}\text{Nb}_{0.08}\text{Ti}_{0.02}\text{PO}_4$ 中的化学计量比进行配比，即按照摩尔比 $\text{Li}:\text{Mn}:\text{Fe}:\text{Nb}:\text{Ti}:\text{P} = 1.01:0.58:0.35:$

0.08: 0.02:1;

(3) 将上述前体 3 在惰性气氛保护下进行烧结，并在惰性气氛保护下冷却至室温，得到粉料，其中惰性气氛包括氮气或者氩气或者氮气和氩气的混合气体，适合的烧结工艺的过程控制参数包括：以 6min℃ 的升温速率，升温至 800℃，保温 18h；其中葡萄糖和 PEG 在 $\text{Li}_{1.01}\text{Mn}_{0.58}\text{Fe}_{0.35}\text{Nb}_{0.08}\text{Ti}_{0.02}\text{PO}_4$ 的外表面形成碳包覆层，并且葡萄糖和 PEG 经过高温焙烧形成石墨化碳，在磷酸锰铁锂材料中石墨化碳的含量为 0.5%。

对比例 1 和对比例 2 同性能测试 1 部分所提供。

实施例 4-6 和对比例 1-2 的锂离子电池的制备方法同上。

10 锰离子析出重量测试测试方法：

(1) 采用上述实施例 4-6 以及对比例 1-2 的锂离子电池样品，将各个锂离子电池样品充电至一标准电压，确保电池处于正常工作状态 24h；

(2) 取出上述实施例 4-6 以及对比例 1-2 的锂离子电池样品，并将上述实施例 4-6 以及对比例 1-2 的锂离子电池样品进行分解，分解方法是将电池进行溶剂萃取，并使用适当的溶剂将电池中的锰离子溶解出来；

(3) 分别测定上述实施例 4-6 以及对比例 1-2 的锂离子电池样品中的锰离子的重量，在重量测量方法中，用溶剂将锰离子从溶液中沉淀出来，经过干燥和称重后，计算析出的锰离子的重量。

20 经过测试上述实施例 4-6 以及对比例 1-2 所制备的锂离子电池的锰的析出重量结果如下：

表三、实施例 4-6 及对比例 1-2 的锰析出分析数据

项目	正极材料化学式	锰析出 PM 重量 (g)
对比例 1	$\text{Li}_{1.04}\text{Mn}_{0.55}\text{Fe}_{0.35}\text{Mg}_{0.1}\text{PO}_4$	462
对比例 2	$\text{Li}_{1.04}\text{Mn}_{0.55}\text{Fe}_{0.35}\text{Co}_{0.1}\text{PO}_4$	217
实施例 4	$\text{Li}_{1.03}\text{Mn}_{0.65}\text{Fe}_{0.35}\text{Mg}_{0.1}\text{PO}_4$	21.5

实施例 5	$\text{Li}_{1.02}\text{Mn}_{0.58}\text{Fe}_{0.35}\text{Nb}_{0.1}\text{PO}_4$	15.8
实施例 6	$\text{Li}_{1.01}\text{Mn}_{0.55}\text{Fe}_{0.35}\text{Nb}_{0.08}\text{Ti}_{0.02}\text{PO}_4$	2.9

通过将实施例 4-6 与对比例 1-2 的锰析出重量进行比对分析,可得出采用本申请实施例提供第二种制备方法,即采用液相法合成前驱体,并采用固相法合成磷酸锰铁锂材料,可明显减少锂离子电池中的锰析出,制备出性能更好的

5 锂离子电池。

权利要求书

1、一种磷酸锰铁锂材料，所述磷酸锰铁锂材料包括内核以及包覆在所述内核表面的包覆层，所述内核的材料包括化学式为 $\text{Li}_a\text{Mn}_b\text{Fe}_c\text{M}_d\text{PO}_4$ ，其中 M 包括镁、钙、锶、钴、钛、锆、钼、钒、铌、镍、钽、铬、铜、锌、铍、镧以及铝中的至少一种元素，所述碳包覆层中包括石墨化碳。

2、根据权利要求 1 所述的磷酸锰铁锂材料，其中，在所述磷酸锰铁锂材料中所述石墨化碳的质量百分含量为 0.48%~1.02%。

3、根据权利要求 1 所述的磷酸锰铁锂材料，其中，所述包覆层配置为通过碳源烧结后形成，并且形成所述包覆层的碳源包括葡萄糖、木糖醇、聚乙二醇、蔗糖、乳糖、柠檬酸聚丙烯酰胺中的至少一种。

4、根据权利要求 1-3 任一项所述的磷酸锰铁锂材料，其中，在所述磷酸锰铁锂材料中所述碳包覆层的质量百分含量为 0.5%-3%。

5、根据权利要求 1-3 任一项所述的磷酸锰铁锂材料，其中，在所述 $\text{Li}_a\text{Mn}_b\text{Fe}_c\text{M}_d\text{PO}_4$ 中， $0.98 \leq a \leq 1.10$ ， $0.10 \leq b \leq 0.68$ ， $0.20 \leq c \leq 0.70$ ， $0.01 \leq d \leq 0.12$ ， $0.98 \leq a/(b+c+d) \leq 1.03$ ；或者，在所述 $\text{Li}_a\text{Mn}_b\text{Fe}_c\text{M}_d\text{PO}_4$ 中， $0.98 \leq a \leq 1.05$ ， $0.10 \leq b \leq 0.68$ ， $0.20 \leq c \leq 0.70$ ， $0.005 \leq d \leq 0.12$ ， $0.98 \leq a/(b+c+d) \leq 1.03$ 。

6、根据权利要求 5 所述的磷酸锰铁锂材料，其中，在所述 $\text{Li}_a\text{Mn}_b\text{Fe}_c\text{M}_d\text{PO}_4$ 中，锰元素的摩尔含量大于铁元素的摩尔含量。

7、一种磷酸锰铁锂材料的制备方法，所述制备方法包括以下步骤：

将锂源、锰源、铁源、磷源、掺杂金属 M 源、碳源进行混合得到

前体 1;

在惰性气氛保护下,将所述前体 1 进行烧结处理,得到磷酸锰铁锂材料;

其中,所述掺杂金属 M 源包括镁源、钙源、锶源、钴源、钛源、锆源、钼源、钒源、铌源、镍源、钨源、铬源、铜源、锌源、铍源、镧源以及铝源中的一种或多种。

8、根据权利要求 7 所述的磷酸锰铁锂材料的制备方法,其中,将锂源、锰源、铁源、磷源、掺杂金属 M 源、碳源进行混合得到前体 1 的步骤中,所述锂源中的锂元素、所述锰源中的锰元素、所述铁源的铁元素以及所述掺杂金属源中的掺杂金属元素的摩尔比为 $(0.98\sim 1.10): (0.10\sim 0.68): (0.20\sim 0.70): (0.01\sim 0.12)$ 。

9、根据权利要求 7 所述的磷酸锰铁锂材料的制备方法,其中,将所述前体 1 进行烧结处理包括将所述前体 1 以第一升温速率升温至第一温度,保温第一时间;其中:

所述第一升温速率为 $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ - $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$; 和/或

所述第一温度为 600°C - 950°C ; 和/或

所述第一时间为 5-24h。

10、一种磷酸锰铁锂材料的制备方法,所述制备方法包括以下步骤:

将锰源、铁源、磷源、掺杂金属 M 源、双氧水和络合剂进行混合得到混合液 1;

将所述混合液 1 进行加热后,过滤干燥得到前体 2;

将所述前体 2、碳源、锂源、表面活性剂进行混合得到前体 3;

将所述前体 3 进行烧结处理后得到磷酸锰铁锂材料;

其中,所述掺杂金属源包括镁源、钙源、锶源、钴源、钛源、锆源、钼源、钒源、铌源、镍源、钨源、铬源、铜源、锌源、铍源、镧源以

及铝源中的一种或多种。

11、根据权利要求 10 所述的磷酸锰铁锂材料的制备方法，其中，将锂源、锰源、铁源、磷源、掺杂金属 M 源、碳源进行混合得到前体 1 的步骤中，所述锂源中的锂元素、所述锰源中的锰元素、所述铁源的铁元素以及所述掺杂金属源中的掺杂金属元素的摩尔比为 $(0.98\sim1.05) : (0.10\sim0.68) : (0.20\sim0.70) : (0.005\sim0.12)$ 。

12、根据权利要求 10 所述的磷酸锰铁锂材料的制备方法，其中，将所述混合液 1 进行加热包括将所述混合液 1 升温至第二温度，其中所述第二温度为 60°C - 95°C 。

13、根据权利要求 10 所述的磷酸锰铁锂材料的制备方法，其中，将所述前体 3 进行烧结处理包括将所述前体 3 以第一升温速率升温至第一温度，保温第一时间；其中：

所述第一升温速率为 $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ - $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ；和/或

所述第一温度为 600°C - 950°C ；和/或

所述第一时间为 5-24h。

14、根据权利要求 7 或 10 所述的磷酸锰铁锂材料的制备方法，其中，所述锂源包括碳酸锂、磷酸二氢锂中的至少一种。

15、根据权利要求 7 或 10 所述的磷酸锰铁锂材料的制备方法，其中，所述铁源包括硫酸亚铁、磷酸铁、磷酸氢铁、磷酸二氢铁、乙酸铁、铁粉中的至少一种。

16、根据权利要求 7 或 10 所述的磷酸锰铁锂材料的制备方法，其中，所述锰源包括硫酸锰、碳酸锰、硝酸锰、醋酸锰、草酸锰、磷酸锰、磷酸氢锰中的至少一种。

17、根据权利要求 7 或 10 所述的磷酸锰铁锂材料的制备方法，其中，所述磷源包括磷酸、磷酸二氢铵中的至少一种。

18、根据权利要求 7 或 10 所述的磷酸锰铁锂材料的制备方法，

其特征在于，所述掺杂金属 M 源包括镁、钙、锶、钴、钛、锆、钼、钒、铌、镍、钨、铬、铜、锌、铍、镧、铝中的至少一种元素的磷酸盐、磷酸氢盐、磷酸二氢盐、碳酸盐、甲酸盐、乙酸盐、羟乙酸盐、乳酸盐、酒石酸盐、草酸盐、氧化物、氢氧化物、氟化物、氯化物、硝酸盐、硫酸盐、溴化物中的至少一种。

19、根据权利要求 18 所述的磷酸锰铁锂材料的制备方法，其中，所述掺杂金属源包括镁、钙、锶、钴、钛、锆、钼、钒、铌、镍、钨、铬、铜、锌、铍、镧、铝中的至少一种元素的磷酸盐，并且所述掺杂金属源包括镁、钙、锶、钴、钛、锆、钼、钒、铌、镍、钨、铬、铜、锌、铍、镧、铝中的至少一种元素的磷酸盐配置为橄榄石结构。

20、根据权利要求 10 所述的磷酸锰铁锂材料的制备方法，其中，所述络合剂包括 HEDP、ATMP、DTPA 中的至少一种。

21、根据权利要求 10 所述的磷酸锰铁锂材料的制备方法，其中，所述表面活性剂包括 PEG 和 ATMP 中的至少一种。

22、一种正极极片，包括正极集流体，以及正极活性物质层，所述正极活性物质层位于所述正极集流体的表面，所述正极活性物质层的材料包括权利要求 1-6 任一项所述的磷酸锰铁锂材料或权利要求 7-21 任一项所述的制备方法得到的磷酸锰铁锂材料。

23、一种锂离子电池，所述锂离子电池包括权利要求 1-6 任一项所述的磷酸锰铁锂材料。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2023/136385

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER H01M4/36(2006.01)i; H01M4/58(2010.01)i; H01M4/583(2010.01)i; H01M4/136(2010.01)i; H01M10/0525(2010.01)i; C01B25/45(2006.01)i; C01B32/05(2017.01)i; C01B32/205(2017.01)i According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC																				
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC: H01M4/-, H01M10/-, C01B25/-, C01B32/- Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CNTXT, ENTXT, CNKI, ISI Web of Science: 正极, 电池, 磷酸锰铁锂, 核, 壳, 包覆, 石墨, 碳, 掺杂, 烧结, positive pole, battery, manganese iron lithium phosphate, core, shell, coating, graphitize, carbon, doped, sinter																				
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT <table border="1"> <thead> <tr> <th>Category*</th> <th>Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th>Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>CN 115863579 A (NINGBO RONBAY NEW ENERGY TECHNOLOGY CO., LTD.) 28 March 2023 (2023-03-28) description, paragraphs 10-12, 35-36, and 69-70</td> <td>1, 3-9, 14-19, 22-23</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 115863579 A (NINGBO RONBAY NEW ENERGY TECHNOLOGY CO., LTD.) 28 March 2023 (2023-03-28) description, paragraphs 10-12, 35-36, and 69-70</td> <td>2, 10-22</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 110085839 A (FOSHAN DYNANONIC CO., LTD.) 02 August 2019 (2019-08-02) description, paragraphs 6, 8-11, 41, 45, and 58</td> <td>2</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 116216682 A (GUANGDONG BRUNP RECYCLING TECHNOLOGY CO., LTD. et al.) 06 June 2023 (2023-06-06) description, embodiment 3, and paragraph 58</td> <td>10-22</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>US 2018145319 A1 (SAMSUNG SDI CO., LTD.) 24 May 2018 (2018-05-24) entire document</td> <td>1-23</td> </tr> </tbody> </table>			Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	X	CN 115863579 A (NINGBO RONBAY NEW ENERGY TECHNOLOGY CO., LTD.) 28 March 2023 (2023-03-28) description, paragraphs 10-12, 35-36, and 69-70	1, 3-9, 14-19, 22-23	Y	CN 115863579 A (NINGBO RONBAY NEW ENERGY TECHNOLOGY CO., LTD.) 28 March 2023 (2023-03-28) description, paragraphs 10-12, 35-36, and 69-70	2, 10-22	Y	CN 110085839 A (FOSHAN DYNANONIC CO., LTD.) 02 August 2019 (2019-08-02) description, paragraphs 6, 8-11, 41, 45, and 58	2	Y	CN 116216682 A (GUANGDONG BRUNP RECYCLING TECHNOLOGY CO., LTD. et al.) 06 June 2023 (2023-06-06) description, embodiment 3, and paragraph 58	10-22	A	US 2018145319 A1 (SAMSUNG SDI CO., LTD.) 24 May 2018 (2018-05-24) entire document	1-23
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.																		
X	CN 115863579 A (NINGBO RONBAY NEW ENERGY TECHNOLOGY CO., LTD.) 28 March 2023 (2023-03-28) description, paragraphs 10-12, 35-36, and 69-70	1, 3-9, 14-19, 22-23																		
Y	CN 115863579 A (NINGBO RONBAY NEW ENERGY TECHNOLOGY CO., LTD.) 28 March 2023 (2023-03-28) description, paragraphs 10-12, 35-36, and 69-70	2, 10-22																		
Y	CN 110085839 A (FOSHAN DYNANONIC CO., LTD.) 02 August 2019 (2019-08-02) description, paragraphs 6, 8-11, 41, 45, and 58	2																		
Y	CN 116216682 A (GUANGDONG BRUNP RECYCLING TECHNOLOGY CO., LTD. et al.) 06 June 2023 (2023-06-06) description, embodiment 3, and paragraph 58	10-22																		
A	US 2018145319 A1 (SAMSUNG SDI CO., LTD.) 24 May 2018 (2018-05-24) entire document	1-23																		
☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.																				
* Special categories of cited documents: “A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance “D” document cited by the applicant in the international application “E” earlier application or patent but published on or after the international filing date “L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) “O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means “P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed “T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention “X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone “Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art “&” document member of the same patent family																				
Date of the actual completion of the international search 17 July 2024		Date of mailing of the international search report 23 July 2024																		
Name and mailing address of the ISA/CN China National Intellectual Property Administration (ISA/CN) China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao, Haidian District, Beijing 100088		Authorized officer Telephone No.																		

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2023/136385

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	115863579	A	28 March 2023	WO	2024119727	A1	13 June 2024
CN	110085839	A	02 August 2019	None			
CN	116216682	A	06 June 2023	None			
US	2018145319	A1	24 May 2018	WO	2016108385	A1	07 July 2016
				KR	20160083616	A	12 July 2016

A. 主题的分类

H01M4/36(2006.01)i; H01M4/58(2010.01)i; H01M4/583(2010.01)i; H01M4/136(2010.01)i; H01M10/0525(2010.01)i; C01B25/45(2006.01)i; C01B32/05(2017.01)i; C01B32/205(2017.01)i

按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

IPC: H01M4/-, H01M10/-, C01B25/-, C01B32/-

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))

CNTEXT, ENTXT, CNKI, ISI Web of Science: 正极, 电池, 磷酸锰铁锂, 核, 壳, 包覆, 石墨, 碳, 掺杂, 烧结, positive pole, battery, manganese iron lithium phosphate, core, shell, coating, graphitize, carbon, doped, sinter

C. 相关文件

类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
X	CN 115863579 A (宁波容百新能源科技股份有限公司) 2023年3月28日 (2023 - 03 - 28) 说明书第10-12、35-36、69-70段	1, 3-9, 14-19, 22-23
Y	CN 115863579 A (宁波容百新能源科技股份有限公司) 2023年3月28日 (2023 - 03 - 28) 说明书第10-12、35-36、69-70段	2, 10-22
Y	CN 110085839 A (佛山市德方纳米科技有限公司) 2019年8月2日 (2019 - 08 - 02) 说明书第6、8-11、41、45、58段	2
Y	CN 116216682 A (广东邦普循环科技有限公司等) 2023年6月6日 (2023 - 06 - 06) 说明书实施例3, 第58段	10-22
A	US 2018145319 A1 (SAMSUNG SDI CO., LTD.) 2018年5月24日 (2018 - 05 - 24) 全文	1-23

☐ 其余文件在C栏的续页中列出。

☒ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型:

“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

“D” 申请人在国际申请中引证的文件

“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的)

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件

“X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性

“&” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期

2024年7月17日

国际检索报告邮寄日期

2024年7月23日

ISA/CN的名称和邮寄地址

中国国家知识产权局
中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088

授权官员

凌辉

电话号码 (+86) 010-53962219

PCT/ISA/210 表(第2页) (2022年7月)

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2023/136385

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利			公布日 (年/月/日)
CN	115863579	A	2023年3月28日	WO	2024119727	A1	2024年6月13日
CN	110085839	A	2019年8月2日	无			
CN	116216682	A	2023年6月6日	无			
US	2018145319	A1	2018年5月24日	WO	2016108385	A1	2016年7月7日
				KR	20160083616	A	2016年7月12日