

12 DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

22 Date de dépôt : 22.06.23.

30 Priorité : 27.06.22 CN 202210735943.3.

43 Date de mise à la disposition du public de la
demande : 29.12.23 Bulletin 23/52.

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) : YIN Lei, LI Changdong, RUAN
Dingshan, DU Rui et PENG Zhuo.

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

74 Mandataire(s) : CABINET GERMAIN ET MAUREAU.

54 PROCÉDÉ DE PRÉPARATION DE PHOSPHATE DE LITHIUM-MANGANÈSE-FER ET UTILISATION DE CELUI-
CI.

57 La présente divulgation divulgue un procédé de pré-
paration de phosphate de lithium-manganèse-fer et son uti-
lisation. Deux précurseurs de phosphate de lithium-
manganèse-fer avec différents rapports Mn/Fe sont respec-
tivement traités par broyage avec deux tailles de particules,
dont le précurseur à haute teneur en manganèse et à faible
teneur en fer de petites particules fournit principalement des
performances de capacité, et le précurseur à haute teneur
en fer et à faible teneur en manganèse de grosses parti-
cules fournit principalement la densité de compactage. Le
matériau de phosphate de lithium-manganèse-fer synthéti-
sé par la combinaison des deux précurseurs peut à la fois
assurer une performance électrochimique et une conducti-
vité électrique extrêmement élevées du matériau, et mainte-
nir une densité de compactage et une performance de
traitement extrêmement élevées du matériau. Les deux pré-
curseurs sont mélangés dans un système en phase liquide,
et la taille de particules de la suspension est la taille de la
particule primaire. Par la suite, la suspension est séchée par
atomisation, granulée, frittée dans une atmosphère, puis
pulvérisée pour régler la taille de particules du produit final
dans une certaine plage. Ce processus qualifie le produit
pour une excellente stabilité et uniformité, et règle de ma-

nière plus stable la stabilité de la taille de particules des pro-
duits entre les lots.



Description

Titre de l'invention : PROCÉDÉ DE PRÉPARATION DE PHOSPHATE DE LITHIUM-MANGANÈSE-FER ET UTILISATION DE CELUI-CI

DOMAINE

[0001] La présente divulgation appartient au domaine technique des matériaux d'électrodes positives pour batteries au lithium-ion, et se rapporte en particulier à un procédé de préparation de phosphate de lithium-manganèse-fer et à son utilisation.

ARRIÈRE-PLAN

[0002] En tant que matériau d'électrode positive pour batteries au lithium-ion, des matériaux de phosphate représentés par le phosphate de lithium-fer présentent les avantages d'une longue durée de vie, d'une sécurité élevée, de ressources abondantes, du respect de l'environnement et d'un faible coût, et jouent un rôle important dans le système de matériau d'électrode positive pour batteries au lithium-ion. Parmi eux, le matériau d'électrode positive au phosphate préparé par le procédé au phosphate présente les avantages d'une densité de compactage élevée, d'une activité électrochimique élevée, d'un processus de préparation simple et d'une bonne stabilité des produits entre les lots.

[0003] Par rapport au phosphate de lithium-fer, le phosphate de lithium-manganèse-fer présente les avantages d'une plate-forme haute tension, d'une longue durée de vie et de ressources abondantes. Le potentiel d'électrode du matériau de phosphate de lithium-manganèse-fer par rapport à Li^+/Li est de 4,1 V, qui est supérieur à celui du phosphate de lithium-fer de 3,4 V. Le phosphate de lithium-manganèse-fer conserve la stabilité thermique du matériau d'électrode positive au phosphate, ce qui peut améliorer considérablement la sécurité des batteries d'alimentation. De plus, en raison du prix relativement bas des ressources de phosphate de lithium-manganèse-fer, le coût peut être réduit après une production à grande échelle. Cependant, par rapport au phosphate de lithium-fer, la conductivité électrique du matériau de phosphate de lithium-manganèse est relativement faible. Par conséquent, dans le matériau de phosphate de lithium-manganèse-fer, plus la teneur en élément Mn est élevée, plus la performance électrochimique, la conductivité électrique et la performance de traitement du matériau de phosphate de lithium-manganèse-fer sont faibles, ce qui entrave considérablement l'application de matériaux de phosphate de lithium-manganèse-fer.

RÉSUMÉ

[0004] La présente divulgation vise à résoudre au moins un des problèmes techniques mentionnés ci-dessus existant dans l'art antérieur. À cet effet, la présente divulgation

propose un procédé de préparation de phosphate de lithium-manganèse-fer et son utilisation.

- [0005] Selon un aspect de la présente divulgation, un procédé de préparation de phosphate de lithium-manganèse-fer est fourni, comprenant les étapes de :
- [0006] S1 : conception de différents rapports d'élément manganèse sur élément fer, et préparation d'au moins un phosphate de manganèse-fer à haute teneur en manganèse et à faible teneur en fer et d'au moins un phosphate de manganèse-fer à haute teneur en fer et à faible teneur en manganèse respectivement par : mélange d'une source de manganèse, d'une source de fer, d'une source de phosphore, d'un agent réducteur et de l'eau pour une réaction de précipitation afin d'obtenir un précipité, et chauffage du précipité pour obtenir du phosphate de manganèse-fer, où la préparation du phosphate de manganèse-fer à haute teneur en manganèse et à faible teneur en fer comprend en outre l'ajout d'un premier agent dopant lors de la réaction de précipitation ;
- [0007] S2 : préparation du phosphate de manganèse-fer à haute teneur en manganèse et à faible teneur en fer et du phosphate de manganèse-fer à haute teneur en fer et à faible teneur en manganèse sous forme d'une première suspension avec une taille de particules D50 allant de 200 à 400 nm et sous forme d'une deuxième suspension avec une taille de particules D50 allant de 600 à 800 nm respectivement par : mélange du phosphate de manganèse-fer, d'une source de lithium, d'une source de carbone, d'un deuxième agent dopant et de l'eau, et broyage pour obtenir une suspension ; et
- [0008] S3 : mélange de la première suspension et de la deuxième suspension pour obtenir une suspension mélangée, séchage par atomisation de la suspension mélangée pour obtenir une poudre sèche, frittage de la poudre sèche dans une atmosphère protectrice pour obtenir un produit fritté, et pulvérisation du produit fritté pour obtenir le phosphate de lithium-manganèse-fer.
- [0009] Il convient de noter que dans le phosphate de manganèse-fer à haute teneur en manganèse et à faible teneur en fer, la quantité molaire de manganèse est supérieure à celle du fer, et dans le phosphate de manganèse-fer à haute teneur en fer et à faible teneur en manganèse, la quantité molaire de fer est supérieure à celle du manganèse.
- [0010] Dans certains modes de réalisation de la présente divulgation, à l'étape S1, le phosphate de manganèse-fer à haute teneur en manganèse et à faible teneur en fer a un rapport molaire de l'élément Mn/Fe de $(1-a):a$, $0,2 \leq a \leq 0,45$; et le phosphate de manganèse-fer à haute teneur en fer et à faible teneur en manganèse a un rapport molaire de l'élément Mn/Fe de $(1-b):b$, $0,55 \leq b \leq 0,8$.
- [0011] Dans certains modes de réalisation de la présente divulgation, à l'étape S1, le premier agent dopant est choisi dans le groupe constitué par l'hydroxyde de magnésium, le sulfate de magnésium, le nitrate de magnésium et un mélange de ceux-ci. De préférence, le premier agent dopant est le sulfate de magnésium. Le dopage au

magnésium peut effectivement élargir le canal de transport des ions lithium et augmenter la capacité.

- [0012] Dans certains modes de réalisation de la présente divulgation, à l'étape S1, la quantité du premier agent dopant ajoutée est de 0,05 à 0,5%, de préférence 0,3% de la masse du phosphate de manganèse-fer anhydre à haute teneur en manganèse et à faible teneur en fer produit théoriquement.
- [0013] Dans certains modes de réalisation de la présente divulgation, à l'étape S1, l'agent réducteur est choisi dans le groupe constitué par l'acide oxalique, l'acide ascorbique et un mélange de ceux-ci. De préférence, l'agent réducteur est l'acide oxalique.
- [0014] Dans certains modes de réalisation de la présente divulgation, à l'étape S1, le chauffage est effectué à une température allant de 300 à 550°C pendant 4 à 10 h.
- [0015] Dans certains modes de réalisation de la présente divulgation, à l'étape S1, la source de phosphore est choisie dans le groupe constitué par l'acide phosphorique, le dihydrogénéphosphate d'ammonium et un mélange de ceux-ci.
- [0016] Dans certains modes de réalisation de la présente divulgation, à l'étape S2, la source de carbone est choisie dans le groupe constitué par le glucose, le polyéthylène glycol, le saccharose, l'amidon, la cellulose et un mélange de ceux-ci.
- [0017] Dans certains modes de réalisation de la présente divulgation, à l'étape S2, la quantité de la source de carbone ajoutée est de 5 à 20%, de préférence 15% du poids du phosphate de manganèse-fer.
- [0018] Dans certains modes de réalisation de la présente divulgation, à l'étape S2, la source de lithium est choisie dans le groupe constitué par le carbonate de lithium, l'hydroxyde de lithium, l'acétate de lithium, le citrate de lithium et un mélange de ceux-ci.
- [0019] Dans certains modes de réalisation de la présente divulgation, à l'étape S2, le deuxième agent dopant est choisi dans le groupe constitué par un composé d'aluminium, un composé de titane, un composé de niobium, un composé de zirconium et un mélange de ceux-ci. De préférence, le deuxième agent dopant est choisi dans le groupe constitué par l'oxyde d'aluminium, l'oxyde de titane, le pentoxyde de niobium, l'oxyde de zirconium et un mélange de ceux-ci. Plus préférablement, le deuxième agent dopant est l'oxyde de titane.
- [0020] Dans certains modes de réalisation de la présente divulgation, à l'étape S2, la quantité du deuxième agent dopant ajoutée est de 0,05 à 0,4%, de préférence 0,25% du poids du phosphate de manganèse-fer.
- [0021] Dans certains modes de réalisation de la présente divulgation, à l'étape S3, la suspension mélangée a un rapport molaire de l'élément Mn/Fe allant de 0,25 à 4. De préférence, la suspension mélangée a un rapport molaire de l'élément Mn/Fe allant de 0,5 à 2,0, et plus préférablement, la suspension mélangée a un rapport molaire de l'élément Mn/Fe de 1,5.

- [0022] Dans certains modes de réalisation de la présente divulgation, à l'étape S3, le séchage par atomisation est effectué à une température d'entrée allant de 220 à 260°C et une température de sortie allant de 105 à 115°C.
- [0023] Dans certains modes de réalisation de la présente divulgation, à l'étape S3, le phosphate de lithium-manganèse-fer a une taille de particules D50 allant de 600 à 1500 nm et une densité de compactage allant de 2,4 à 2,6 g/cm³.
- [0024] Dans certains modes de réalisation de la présente divulgation, à l'étape S3, le mélange est effectué pendant 30 à 90 min.
- [0025] Dans certains modes de réalisation de la divulgation, à l'étape S3, l'atmosphère protectrice est une atmosphère réductrice ou de l'azote.
- [0026] Dans certains modes de réalisation de la présente divulgation, à l'étape S3, le processus de frittage est comme suit : premier chauffage jusqu'à une température de 350 à 450°C pendant 2 à 4 h de frittage, puis chauffage jusqu'à une température de 650 à 750°C pendant 4 à 10 h de frittage. En outre, la vitesse de chauffage est de 2 à 4°C/min.
- [0027] La présente divulgation concerne également l'utilisation du procédé dans la préparation d'une batterie au lithium-ion.
- [0028] Selon un mode de réalisation préféré de la présente divulgation, la présente divulgation a au moins les effets bénéfiques suivants :
- [0029] 1. En termes de principe de matériau, dans le phosphate de lithium-manganèse-fer, plus la teneur en élément manganèse est élevée, plus les propriétés du matériau se rapprochent du phosphate de lithium-manganèse. Au contraire, plus la teneur en élément fer est élevée, plus les propriétés du matériau se rapprochent du phosphate de lithium-fer. La présente divulgation dope des éléments dans l'étape de précipitation du phosphate de manganèse-fer à haute teneur en manganèse et à faible teneur en fer, ce qui élargit efficacement le canal de transport des ions lithium et améliore la capacité, et effectue une nanométrisation et un revêtement de carbone, ce qui peut améliorer considérablement la conductivité électrique et la capacité du matériau de phosphate de lithium-manganèse-fer, où l'élément dopant est de préférence le magnésium. Le dopage d'un élément aluminium/titane/niobium/zirconium dans l'étape de mélange et de broyage des deux phosphates de manganèse-fer peut améliorer efficacement les performances de débit du produit. La préparation du phosphate de manganèse-fer à haute teneur en fer et à faible teneur en manganèse sous forme de matériaux à particules relativement grosses peut améliorer efficacement la densité de compactage du matériau, augmentant ainsi la densité d'énergie du matériau, ce qui offre plus d'avantages en termes de performances. La présente divulgation traite deux précurseurs de phosphate de lithium-manganèse-fer avec différents rapports Mn/Fe respectivement par broyage avec deux tailles de particules, dont le précurseur à haute teneur en manganèse et à

faible teneur en fer de petites particules fournit principalement la performance de capacité, et le précurseur à haute teneur en fer et à faible teneur en manganèse de grosses particules fournit principalement la densité de compactage. Le matériau de phosphate de lithium-manganèse-fer synthétisé par la combinaison des deux pré-curseurs peut à la fois assurer une performance électrochimique et une conductivité électrique extrêmement élevées du matériau, et maintenir une densité de compactage et une performance de traitement extrêmement élevées du matériau.

[0030] 2. En ajustant le rapport de l'élément Mn/Fe dans la formule, la présente divulgation permet de préparer des matériaux d'électrode positive au phosphate de lithium-manganèse-fer avec différentes tensions médianes (3,4 à 3,9V), qui a un large éventail d'applicabilité. Dans le processus, en réglant la taille de particules des deux suspensions précurseurs, le matériau de phosphate de lithium-manganèse-fer à haute capacité et à haute densité de compactage est préparé, de sorte que la densité d'énergie du matériau soit améliorée, ce qui offre plus d'avantages en termes de performance par rapport au phosphate de lithium-manganèse-fer ordinaire.

[0031] 3. Dans la présente divulgation, les deux précurseurs sont mélangés dans un système en phase liquide, et la taille de particules de la suspension est la taille des particules primaires. Par la suite, la suspension est séchée par atomisation, granulée et frittée dans une atmosphère. Les particules primaires et secondaires du produit croissent, puis sont pulvérisées pour régler la taille de particules du produit final dans une certaine plage. Ce processus qualifie le produit pour une excellente stabilité et uniformité, et règle de manière plus stable la stabilité de la taille de particules du produit entre les lots.

Brève description des dessins

[0032] La présente divulgation sera décrite de manière plus détaillée ci-dessous en conjonction avec les dessins et modes de réalisation, dans lesquels :

[0033] La [Fig.1] est une image SEM du phosphate de lithium-manganèse-fer préparé dans l'Exemple 1 de la présente divulgation ; et

[0034] La [Fig.2] est un diagramme XRD du phosphate de lithium-manganèse-fer préparé dans l'Exemple 1 de la présente divulgation.

DESCRIPTION DÉTAILLÉE

[0035] Le concept de la présente divulgation et les effets techniques produits par la présente divulgation seront clairement et complètement décrits ci-dessous en conjonction avec les modes de réalisation, afin de bien comprendre le but, les caractéristiques et les effets de la présente divulgation. Il est évident que les modes de réalisation décrits ne sont qu'une partie des modes de réalisation de la présente divulgation, plutôt que tous. Tous les autres modes de réalisation obtenus par l'homme du métier sur la base des modes de réalisation de la divulgation sans aucun travail créatif entrent dans le cadre

de la divulgation.

Exemple 1

[0036] Dans cet exemple, un phosphate de lithium-manganèse-fer a été préparé, et le processus spécifique est comme suit :

[0037] 1. (1) Selon le rapport stœchiométrique de $\text{Mn:Fe}=8:2$ et $(\text{Mn+Fe}):P=1$, du dioxyde de manganèse de qualité batterie, du sulfate ferreux, de l'acide phosphorique industriel à 85% en poids et du sulfate de magnésium avec une quantité de 0,3% de la masse du $\text{Mn}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{PO}_4$ anhydre théoriquement produit ont été utilisés et soumis à une réaction de précipitation à une température maintenue à 80°C dans une solution aqueuse avec 1 mol/L d'acide oxalique comme agent réducteur pour obtenir un précipité dopé avec du magnésium contenant de l'eau cristalline. Après lavage, filtration et séchage, une poudre de cristal a été obtenue, qui a ensuite été chauffée à 450°C pendant 6 h pour obtenir une poudre amorphe de phosphate de manganèse-fer à haute teneur en manganèse et à faible teneur en fer dopée au magnésium. (2) Selon le rapport stœchiométrique de $\text{Mn:Fe}=2:8$ et $(\text{Mn+Fe}):P=1$, du dioxyde de manganèse de qualité batterie, du sulfate ferreux et de l'acide phosphorique industriel à 85% en poids ont été utilisés et soumis à une réaction de précipitation à une température maintenue à 80°C dans une solution aqueuse avec de l'acide oxalique comme agent réducteur pour obtenir un précipité contenant de l'eau cristalline. Après lavage, filtration et séchage, une poudre de cristal a été obtenue, qui a ensuite été chauffée à 450°C pendant 6 h pour obtenir une poudre amorphe de phosphate de manganèse-fer à haute teneur en fer et à faible teneur en manganèse.

[0038] 2. Les deux poudres de phosphate de manganèse-fer avec un rapport Mn/Fe différent ont été traitées par différents processus : (1) Pour la poudre de phosphate de manganèse-fer à haute teneur en fer et à faible teneur en manganèse : selon le rapport stœchiométrique de $\text{Li:}(\text{Mn+Fe})=1,025:1$, la poudre de phosphate de manganèse-fer à haute teneur en fer et à faible teneur en manganèse a été mélangée avec du carbonate de lithium de qualité batterie, additionnée de, en poids de la poudre de phosphate de manganèse-fer à haute teneur en fer et à faible teneur en manganèse, 15% de glucose et 0,25% de dioxyde de titane, mélangée avec de l'eau pure à une teneur en solides de 35%, et broyée pour régler la taille de particules de la suspension A1 à $D_{50}=650$ nm. (2) Pour la poudre de phosphate de manganèse-fer à haute teneur en manganèse et à faible teneur en fer : selon le rapport stœchiométrique de $\text{Li:}(\text{Mn+Fe})=1,025:1$, la poudre de phosphate de manganèse-fer à haute teneur en manganèse et à faible teneur en fer a été mélangée avec du carbonate de lithium de qualité batterie, additionnée de, en poids de la poudre de phosphate de manganèse-fer à haute teneur en manganèse et à faible teneur en fer, 15% de glucose et 0,25% de dioxyde de titane, mélangée avec de l'eau pure à une teneur en solides de 35%, et broyée pour régler la taille de particules

de la suspension B1 à $D_{50}=350$ nm.

[0039] 3. La suspension A1 et la suspension B1 ont été mélangées selon un rapport massique de suspension de 1:2, dispersées et agitées pendant 60 min pour obtenir une suspension mélangée C1. La suspension mélangée C1 a été passée à travers un équipement de séchage par atomisation à disque centrifuge (avec une température d'entrée de 240°C et une température de sortie de 115°C) pour obtenir une poudre sèche D1. Ensuite, la poudre sèche D1 a été placée dans un four à atmosphère, chauffée de la température ambiante à 350°C et maintenue pendant 2 h avec une vitesse de chauffage de $4^{\circ}\text{C}/\text{min}$ sous une atmosphère protectrice d'azote, puis chauffée à 710°C et maintenue pendant 10 h, puis refroidie naturellement pour obtenir un produit fritté E1. Le produit fritté E1 a été soumis à une pulvérisation au jet pour obtenir un matériau d'électrode positive au phosphate de lithium-manganèse-fer MF64-F1 avec un rapport Mn/Fe de 6:4, D_{50} de $1,12\text{ }\mu\text{m}$, une teneur en carbone de 1,523%, une teneur en Ti de 1489 ppm, et une teneur en Mg de 862 ppm.

[0040] La [Fig.1] est une image SEM du phosphate de lithium-manganèse-fer préparé dans cet exemple, qui montre un bon effet de revêtement de carbone et une distribution granulométrique uniforme. La [Fig.2] est un diagramme XRD du phosphate de lithium-manganèse-fer préparé dans cet exemple, qui ne montre aucun pic d'impureté dans le diagramme, une cristallinité intacte du cristal et une structure de réseau du phosphate de lithium-fer qui n'a pas été endommagée par l'ajout de Mn.

Exemple 2

[0041] Dans cet exemple, un phosphate de lithium-manganèse-fer a été préparé, et le processus spécifique est comme suit :

[0042] 1. (1) Selon le rapport stœchiométrique de $\text{Mn}:\text{Fe}=8:2$ et $(\text{Mn}+\text{Fe}):\text{P}=1$, du sulfate de manganèse, du sulfate ferreux, de l'acide phosphorique industriel à 85% en poids et du sulfate de magnésium avec une quantité de 0,3% de la masse du $\text{Mn}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{PO}_4$ anhydre théoriquement produit ont été utilisés et soumis à une réaction de précipitation à une température maintenue à 80°C dans une solution aqueuse avec 1mol/L d'acide oxalique comme agent réducteur pour obtenir un précipité dopé avec du magnésium contenant de l'eau cristalline. Après lavage, filtration et séchage, une poudre de cristal a été obtenue, qui a ensuite été chauffée à 450°C pendant 6 h pour obtenir une poudre amorphe de phosphate de manganèse-fer à haute teneur en manganèse et à faible teneur en fer dopée au magnésium. (2) Selon le rapport stœchiométrique de $\text{Mn}:\text{Fe}=2:8$ et $(\text{Mn}+\text{Fe}):\text{P}=1$, du dioxyde de manganèse de qualité batterie, du sulfate ferreux et de l'acide phosphorique industriel à 85% en poids ont été utilisés et soumis à une réaction de précipitation à une température maintenue à 80°C dans une solution aqueuse avec de l'acide oxalique comme agent réducteur pour obtenir un précipité contenant de l'eau cristalline. Après lavage, filtration et séchage, une poudre de cristal a été obtenue, qui a

ensuite été chauffée à 450°C pendant 6 h pour obtenir une poudre amorphe de phosphate de manganèse-fer à haute teneur en fer et à faible teneur en manganèse.

- [0043] 2. Les deux poudres de phosphate de manganèse-fer avec un rapport Mn/Fe différent ont été traitées avec différents processus : (1) Pour la poudre de phosphate de manganèse-fer à haute teneur en fer et à faible teneur en manganèse : selon le rapport stœchiométrique de $\text{Li}:(\text{Mn}+\text{Fe})=1,025:1$, la poudre de phosphate de manganèse-fer à haute teneur en fer et à faible teneur en manganèse a été mélangée avec du carbonate de lithium de qualité batterie, additionnée de, en poids de la poudre de phosphate de manganèse-fer à haute teneur en fer et à faible teneur en manganèse, 15% de glucose et 0,25% de dioxyde de titane, mélangée avec de l'eau pure à une teneur en solides de 35%, et broyée pour régler la taille de particules de la suspension A2 à $D50=650$ nm. (2) Pour la poudre de phosphate de manganèse-fer à haute teneur en manganèse et à faible teneur en fer : selon le rapport stœchiométrique de $\text{Li}:(\text{Mn}+\text{Fe})=1,025:1$, la poudre de phosphate de manganèse-fer à haute teneur en manganèse et à faible teneur en fer a été mélangée avec du carbonate de lithium de qualité batterie, additionnée de, en poids de la poudre de phosphate de manganèse-fer à haute teneur en manganèse et à faible teneur en fer, 15% de glucose et 0,25% de dioxyde de titane, mélangée avec de l'eau pure à une teneur en solides de 35%, et broyée pour régler la taille de particules de la suspension B2 à $D50=350$ nm.

- [0044] 3. La suspension A2 et la suspension B2 ont été mélangées selon un rapport massique de suspension de 2:1, dispersées et agitées pendant 60 min pour obtenir une suspension mélangée C2. La suspension mélangée C2 a été passée à travers un équipement de séchage par atomisation à disque centrifuge (avec une température d'entrée de 240°C et une température de sortie de 115°C) pour obtenir une poudre sèche D2. Ensuite, la poudre sèche D2 a été placée dans un four à atmosphère, chauffée de la température ambiante à 350°C et maintenue pendant 2 h avec une vitesse de chauffage de 4°C/min sous une atmosphère protectrice d'azote, puis chauffée à 710°C et maintenue pendant 10 h, puis refroidie naturellement pour obtenir un produit fritté E2. Le produit fritté E2 a été soumis à une pulvérisation au jet pour obtenir un matériau d'électrode positive au phosphate de lithium-manganèse-fer MF46-F2 avec un rapport Mn/Fe de 4:6, $D50$ de 1,18 μm , une teneur en carbone de 1,498%, une teneur en Ti de 1534 ppm, et une teneur en Mg de 423 ppm.

Exemple 3

- [0045] Dans cet exemple, un phosphate de lithium-manganèse-fer a été préparé, et le processus spécifique est comme suit :

- [0046] 1. (1) Selon le rapport stœchiométrique de $\text{Mn}:\text{Fe}=8:2$ et $(\text{Mn}+\text{Fe}):\text{P}=1$, du dioxyde de manganèse de qualité batterie, du sulfate ferreux, de l'acide phosphorique industriel à 85% en poids et du sulfate de magnésium avec une quantité de 0,3% de la masse du

$\text{Mn}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{PO}_4$ anhydre théoriquement produit ont été utilisés et soumis à une réaction de précipitation à une température maintenue à 80°C dans une solution aqueuse avec 1 mol/L d'acide oxalique comme agent réducteur pour obtenir un précipité dopé avec du magnésium contenant de l'eau cristalline. Après lavage, filtration et séchage, une poudre de cristal a été obtenue, qui a ensuite été chauffée à 450°C pendant 6 h pour obtenir une poudre amorphe de phosphate de manganèse-fer à haute teneur en manganèse et à faible teneur en fer dopée au magnésium. (2) Selon le rapport stœchiométrique de $\text{Mn}:\text{Fe}=2:8$ et $(\text{Mn}+\text{Fe}):\text{P}=1$, du dioxyde de manganèse de qualité batterie, du sulfate ferreux et de l'acide phosphorique industriel à 85% en poids ont été utilisés et soumis à une précipitation réaction à une température maintenue à 80°C dans une solution aqueuse avec de l'acide oxalique comme agent réducteur pour obtenir un précipité contenant de l'eau cristalline. Après lavage, filtration et séchage, une poudre de cristal a été obtenue, qui a ensuite été chauffée à 450°C pendant 6 h pour obtenir une poudre amorphe de phosphate de manganèse-fer à haute teneur en fer et à faible teneur en manganèse.

- [0047] 2. Les deux poudres de phosphate de manganèse-fer avec un rapport Mn/Fe différent ont été traitées par différents processus : (1) Pour la poudre de phosphate de manganèse-fer à haute teneur en fer et à faible teneur en manganèse : selon le rapport stœchiométrique de $\text{Li}:(\text{Mn}+\text{Fe})=1,025:1$, la poudre de phosphate de manganèse-fer à haute teneur en fer et à faible teneur en manganèse a été mélangée avec du carbonate de lithium de qualité batterie, additionnée de, en poids de la poudre de phosphate de manganèse-fer à haute teneur en fer et à faible teneur en manganèse, 15% de glucose et 0,25% de dioxyde de titane, mélangée avec de l'eau pure à une teneur en solides de 35%, et broyée pour régler la taille de particules de la suspension A3 à $\text{D}_{50}=800$ nm. (2) Pour la poudre de phosphate de manganèse-fer à haute teneur en manganèse et à faible teneur en fer : selon le rapport stœchiométrique de $\text{Li}:(\text{Mn}+\text{Fe})=1,025:1$, la poudre de phosphate de manganèse-fer à haute teneur en manganèse et à faible teneur en fer a été mélangée avec du carbonate de lithium de qualité batterie, additionnée de, en poids de la poudre de phosphate de manganèse-fer à haute teneur en manganèse et à faible teneur en fer, 15% de glucose et 0,25% de dioxyde de titane, mélangée avec de l'eau pure à une teneur en solides de 35%, et broyée pour régler la taille de particules de la suspension B3 à $\text{D}_{50}=300$ nm.

- [0048] 3. La suspension A3 et la suspension B3 ont été mélangées selon un rapport massique de suspension de 1:2, dispersées et agitées pendant 60 min pour obtenir une suspension mélangée C3. La suspension mélangée C3 a été passée à travers un équipement de séchage par atomisation à disque centrifuge (avec une température d'entrée de 240°C et une température de sortie de 115°C) pour obtenir une poudre sèche D3. Ensuite, la poudre sèche D3 a été placée dans un four à atmosphère,

chauffée de la température ambiante à 350°C et maintenue pendant 2 h avec une vitesse de chauffage de 4°C/min sous une atmosphère protectrice d'azote, puis chauffée à 710°C et maintenue pendant 10 h, puis refroidie naturellement pour obtenir un produit fritté E3. Le produit fritté E3 a été soumis à une pulvérisation par jet pour obtenir un matériau d'électrode positive au phosphate de lithium-manganèse-fer MF64-F3 avec un rapport Mn/Fe de 6:4, D50 de 1,25 µm, une teneur en carbone de 1,524%, une teneur en Ti de 1488 ppm et une teneur en Mg de 886 ppm.

Exemple Comparatif 1

- [0049] Dans cet exemple comparatif, un phosphate de lithium-manganèse-fer a été préparé, et le processus spécifique est comme suit :
- [0050] 1. Selon le rapport stœchiométrique de Mn:Fe=6:4 et (Mn+Fe):P=1, du dioxyde de manganèse de qualité batterie, du sulfate ferreux, de l'acide phosphorique industriel à 85% en poids et du sulfate de magnésium avec une quantité de 0,2% de la masse du $\text{Mn}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{PO}_4$ anhydre théoriquement produit (cohérente avec la quantité ajoutée dans l'Exemple 1) ont été utilisés et soumis à une réaction de précipitation à une température maintenue à 80°C dans une solution aqueuse avec 1mol/L d'acide oxalique comme agent réducteur pour obtenir un précipité dopé avec du magnésium contenant de l'eau cristalline. Après lavage, filtration et séchage, une poudre de cristal a été obtenue, qui a ensuite été chauffée à 450°C pendant 6 h pour obtenir une poudre amorphe de phosphate de manganèse-fer.
- [0051] 2. Selon le rapport stœchiométrique de Li:(Mn+Fe)=1,025:1, la poudre de phosphate de manganèse-fer a été mélangée avec du carbonate de lithium de qualité batterie, additionnée de, en poids de la poudre de phosphate de manganèse-fer, 15% de glucose et 0,25% de dioxyde de titane, mélangée avec de l'eau pure à une teneur en solides de 35%, et broyée pour régler la taille de particules de la suspension Z1 à D50=350 nm.
- [0052] 3. La suspension Z1 a été passée à travers un équipement de séchage par atomisation à disque centrifuge (avec une température d'entrée de 240°C et une température de sortie de 115°C) pour obtenir une poudre sèche. Ensuite, la poudre sèche a été placée dans un four à atmosphère, chauffée de la température ambiante à 350°C et maintenue pendant 2 h avec une vitesse de chauffage de 4°C/min sous une atmosphère protectrice d'azote, puis chauffée à 710°C et maintenue pendant 10 h, puis refroidie naturellement pour obtenir un produit fritté. Le produit fritté a été soumis à une pulvérisation au jet pour obtenir un matériau d'électrode positive au phosphate de lithium-manganèse-fer MF64-C1 avec un rapport Mn/Fe de 6:4, D50 de 1,13 µm, une teneur en carbone de 1,493%, une teneur en Ti de 1564 ppm et une teneur en Mg de 876 ppm.

Exemple Comparatif 2

- [0053] Dans cet exemple comparatif, un phosphate de lithium-manganèse-fer a été préparé,

et le processus spécifique est comme suit :

- [0054] 1. Selon le rapport stœchiométrique de $\text{Mn:Fe}=4:6$ et $(\text{Mn+Fe}):P=1$, du sulfate de manganèse de qualité batterie, du sulfate ferreux, de l'acide phosphorique industriel à 85% en poids et du sulfate de magnésium avec une quantité de 0,1% de la masse du $\text{Mn}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{PO}_4$ anhydre théoriquement produit (cohérente avec la quantité ajoutée dans l'Exemple 2) ont été utilisés et soumis à une réaction de précipitation à une température maintenue à 80°C dans une solution aqueuse avec 1mol/L d'acide oxalique comme agent réducteur pour obtenir un précipité dopé avec du magnésium contenant de l'eau cristalline. Après lavage, filtration et séchage, une poudre de cristal a été obtenue, qui a ensuite été chauffée à 450°C pendant 6 h pour obtenir une poudre amorphe de phosphate de manganèse-fer.
- [0055] 2. Selon le rapport stœchiométrique de $\text{Li:}(\text{Mn+Fe})=1,025:1$, la poudre de phosphate de manganèse-fer a été mélangée avec du carbonate de lithium de qualité batterie, additionnée de, en poids de la poudre de phosphate de manganèse-fer, 15% de glucose et 0,25% de dioxyde de titane, mélangée avec de l'eau pure à une teneur en solides de 35%, et broyée pour régler la taille de particules de la suspension Z2 à $D_{50}=350$ nm.
- [0056] 3. La suspension Z2 a été passée à travers un équipement de séchage par atomisation à disque centrifuge (avec une température d'entrée de 240°C et une température de sortie de 115°C) pour obtenir une poudre sèche. Ensuite, la poudre sèche a été placée dans un four à atmosphère, chauffée de la température ambiante à 350°C et maintenue pendant 2 h avec une vitesse de chauffage de 4°C/min sous une atmosphère protectrice d'azote, puis chauffée à 710°C et maintenue pendant 10 h, puis refroidie naturellement pour obtenir un produit fritté. Le produit fritté a été soumis à une pulvérisation au jet pour obtenir un matériau d'électrode positive au phosphate de lithium-manganèse-fer MF46-C2 avec un rapport Mn/Fe de 4:6, D_{50} de 1,28 μm , une teneur en carbone de 1,562%, une teneur en Ti de 1368 ppm et une teneur en Mg de 419 ppm.

Exemple Comparatif 3

- [0057] Dans cet exemple comparatif, un phosphate de lithium-manganèse-fer a été préparé. Le processus spécifique est comme suit et diffère de l'Exemple 3 en ce que la suspension A3 et la suspension B3 ont été respectivement séchées par atomisation et frittées, puis les deux produits frittés ont été mélangés :
- [0058] 1. (1) Selon le rapport stœchiométrique de $\text{Mn:Fe}=8:2$ et $(\text{Mn+Fe}):P=1$, du dioxyde de manganèse de qualité batterie, du sulfate ferreux, de l'acide phosphorique industriel à 85% en poids et du sulfate de magnésium avec une quantité de 0,3% de la masse du $\text{Mn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{PO}_4$ anhydre théoriquement produit ont été utilisés et soumis à une réaction de précipitation à une température maintenue à 80°C dans une solution aqueuse avec 1mol/L d'acide oxalique comme agent réducteur pour obtenir un précipité dopé avec du magnésium contenant de l'eau cristalline. Après lavage, filtration et séchage, une

poudre de cristal a été obtenue, qui a ensuite été chauffée à 450°C pendant 6 h pour obtenir une poudre amorphe de phosphate de manganèse-fer à haute teneur en manganèse et à faible teneur en fer dopée au magnésium. (2) Selon le rapport stœchiométrique de $\text{Mn:Fe}=2:8$ et $(\text{Mn+Fe}):P=1$, du dioxyde de manganèse de qualité batterie, du sulfate ferreux et de l'acide phosphorique industriel à 85% en poids ont été utilisés et soumis à une réaction de précipitation à une température maintenue à 80°C dans une solution aqueuse avec de l'acide oxalique comme agent réducteur pour obtenir un précipité contenant de l'eau cristalline. Après lavage, filtration et séchage, une poudre de cristal a été obtenue, qui a ensuite été chauffée à 450°C pendant 6 h pour obtenir une poudre amorphe de phosphate de manganèse-fer à haute teneur en fer et à faible teneur en manganèse.

- [0059] 2. Les deux poudres de phosphate de manganèse-fer avec un rapport Mn/Fe différent ont été traitées par différents processus : (1) Pour la poudre de phosphate de manganèse-fer à haute teneur en fer et à faible teneur en manganèse : selon le rapport stœchiométrique de $\text{Li:}(\text{Mn+Fe})=1,025:1$, la poudre de phosphate de manganèse-fer à haute teneur en fer et à faible teneur en manganèse a été mélangée avec du carbonate de lithium de qualité batterie, additionnée de, en poids de la poudre de phosphate de manganèse-fer à haute teneur en fer et à faible teneur en manganèse, 15% de glucose et 0,25% de dioxyde de titane, mélangée avec de l'eau pure à une teneur en solides de 35%, et broyée pour régler la taille de particules de la suspension A3 à $D_{50}=800$ nm. La suspension A3 a été passée à travers un équipement de séchage par atomisation à disque centrifuge (avec une température d'entrée de 240°C et une température de sortie de 115°C) pour obtenir une poudre sèche. Ensuite, la poudre sèche a été placée dans un four à atmosphère, chauffée de la température ambiante à 350°C et maintenue pendant 2 h avec une vitesse de chauffage de 4°C/min sous une atmosphère protectrice d'azote, puis chauffée à 710°C et maintenue pendant 10 h, puis refroidie naturellement pour obtenir un produit fritté. Le produit fritté a été soumis à une pulvérisation au jet pour obtenir un produit I. (2) Pour la poudre de phosphate de manganèse-fer à haute teneur en manganèse et à faible teneur en fer : selon le rapport stœchiométrique de $\text{Li:}(\text{Mn+Fe})=1,025:1$, la poudre de phosphate de manganèse-fer à haute teneur en manganèse et à faible teneur en fer a été mélangée avec du carbonate de lithium de qualité batterie, additionnée de, en poids de la poudre de phosphate de manganèse-fer à haute teneur en manganèse et à faible teneur en fer, 15% de glucose et 0,25% de dioxyde de titane, mélangée avec de l'eau pure à une teneur en solides de 35% et broyée pour régler la taille de particules de la suspension B3 à $D_{50}=300$ nm. La suspension B3 a été passée à travers un équipement de séchage par atomisation à disque centrifuge (avec une température d'entrée de 240°C et une température de sortie de 115°C) pour obtenir une poudre sèche. Ensuite, la poudre sèche a été placée dans un

four à atmosphère, chauffée de la température ambiante à 350°C et maintenue pendant 2 h avec une vitesse de chauffage de 4°C/min sous une atmosphère protectrice d'azote, puis chauffée à 710°C et maintenue pendant 10 h, puis refroidie naturellement pour obtenir un produit fritté. Le produit fritté a été soumis à une pulvérisation au jet pour obtenir un produit II.

- [0060] 3. Le produit I et le produit II ont été mélangés selon un rapport massique de 1:2 pendant 30 min pour obtenir un produit final, à savoir un matériau d'électrode positive au phosphate de lithium-manganèse-fer MF64-C3 avec un rapport Mn/Fe de 6:4, D50 de 1,21 μm , une teneur en carbone de 1,478%, une teneur en Ti de 1562 ppm, et une teneur en Mg de 854 ppm.

Exemple de Test

- [0061] Les matériaux de phosphate de lithium-manganèse-fer préparés dans les exemples et les exemples comparatifs ont été mélangés selon un rapport de poudre de matériau d'électrode positive : agent conducteur (SP) : agent adhésif (PVDF)=90:5:5, et préparés sous forme d'une suspension. La suspension préparée a été appliquée, poinçonnée et séchée. Une feuille de métal au lithium a été utilisée comme matériau d'électrode négative et un film microporeux en polypropylène a été utilisé comme séparateur pour s'assembler dans une batterie avec l'électrolyte. La batterie a été scellée, immobilisée pendant 2 h, puis soumise à des tests. La demi-pile bouton a été testée sur une armoire d'essai Land avec une plage de tension de test de 2V à 4.3V et un taux de cycle de 1C pour mesurer les indicateurs physiques et chimiques tels que la densité de compactage et la résistivité du matériau. Les résultats sont présentés dans le Tableau 1.

[Tableaux1]

N°.	Mn/Fe	Résistivité, $\Omega \cdot \text{cm}$	Densité de compactage, g/cm^3	Capacité 0,1C, mAh/g	Tension médiane, V	Capacité 1C, mAh/ g
Exemple 1 MF64-F1	6/4	12,58	2,445	160,8	3,872	144,5
Exemple 2 MF46-F2	4/6	8,67	2,436	160,2	3,723	145,2
Exemple 3 MF64-F3	6/4	14,56	2,523	159,2	3,838	143,3
Exemple Comparatif 1 MF64-C1	6/4	82,5	2,283	156,1	3,612	138,1
Exemple Comparatif 2 MF46-C2	4/6	45,3	2,301	158,5	3,489	139,5
Exemple Comparatif 3 MF46-C3	6/4	125	2,392	159,1	3,685	141,1

[0062] On peut voir d'après les résultats du Tableau 1 que les matériaux synthétisés par le processus de la présente divulgation présentaient de grands avantages en termes de densité de compactage, de capacité de pile bouton, de résistivité de la poudre et de tension de décharge médiane. Dans les deux Exemples Comparatifs 1 et 2, un précurseur avec un seul rapport Mn/Fe a été utilisé, et les propriétés correspondantes n'ont pas été améliorées. Par exemple, la teneur en Mn de l'Exemple Comparatif 1 était plus élevée et la conductivité électrique était relativement faible ; la teneur en Fe de l'Exemple Comparatif 2 était plus élevée, et la tension médiane était relativement faible. Bien que le rapport Mn/Fe soit le même dans les Exemples que dans les Exemples Comparatifs, les Exemples permettent une amélioration complète de la performance en combinant la conception de précurseurs avec différents rapports Mn/Fe et le réglage de différentes tailles de particules des précurseurs. Dans l'Exemple Comparatif 3, les grandes et petites particules ont été pulvérisées séparément puis

mélangées. Le processus de pulvérisation par jet a causé certains dommages au revêtement de carbone. Après mélange des phases solides, le phénomène de superposition de carbone s'est produit au matériau, ce qui entraîne une augmentation évidente de la résistivité de la poudre de matériau. De plus, en raison de la mauvaise homogénéité inhérente du mélange en phase solide, cela conduirait à une taille de particules non uniforme du matériau, réduisant ainsi la densité de compactage du matériau.

[0063] Les modes de réalisation de la présente divulgation ont été décrits de manière détaillée ci-dessus en conjonction avec les dessins. Cependant, la présente divulgation n'est pas limitée aux modes de réalisation susmentionnés, et diverses modifications peuvent être apportées sans s'écarter de l'objectif de la présente divulgation dans le cadre des connaissances possédées par les personnes ayant des compétences ordinaires dans l'art. De plus, en l'absence de conflit, les modes de réalisation de la présente divulgation et les caractéristiques dans les modes de réalisation peuvent être combinés les uns avec les autres.

Revendications

[Revendication 1]

Procédé de préparation de phosphate de lithium-manganèse-fer, comprenant les étapes de :

S1 : conception de différents rapports de l'élément manganèse sur l'élément fer, et préparation d'au moins un phosphate de manganèse-fer à haute teneur en manganèse et à faible teneur en fer et d'au moins un phosphate de manganèse-fer à haute teneur en fer et à faible teneur en manganèse, respectivement, par : mélange d'une source manganèse, d'une source de fer, d'une source de phosphore, d'un agent réducteur et de l'eau pour une réaction de précipitation pour obtenir un précipité, et chauffage du précipité pour obtenir du phosphate de manganèse-fer, où la préparation du phosphate de manganèse-fer à haute teneur en manganèse et à faible teneur en fer comprend en outre l'ajout d'un premier agent dopant lors de la réaction de précipitation ;

S2 : préparation du phosphate de manganèse-fer à haute teneur en manganèse et à faible teneur en fer et du phosphate de manganèse-fer à haute teneur en fer et à faible teneur en manganèse sous forme d'une première suspension avec une taille de particules D50 de 200 à 400 nm et sous forme d'une deuxième suspension avec une taille de particules D50 de 600 à 800 nm respectivement par : mélange du phosphate de manganèse-fer, d'une source de lithium, d'une source de carbone, d'un deuxième agent dopant et de l'eau, et broyage pour obtenir une suspension ; et

S3 : mélange de la première suspension et de la deuxième suspension pour obtenir une suspension mélangée, séchage par atomisation de la suspension mélangée pour obtenir une poudre sèche, frittage de la poudre sèche dans une atmosphère protectrice pour obtenir un produit fritté, et pulvérisation du produit fritté pour obtenir le phosphate de lithium-manganèse-fer.

[Revendication 2]

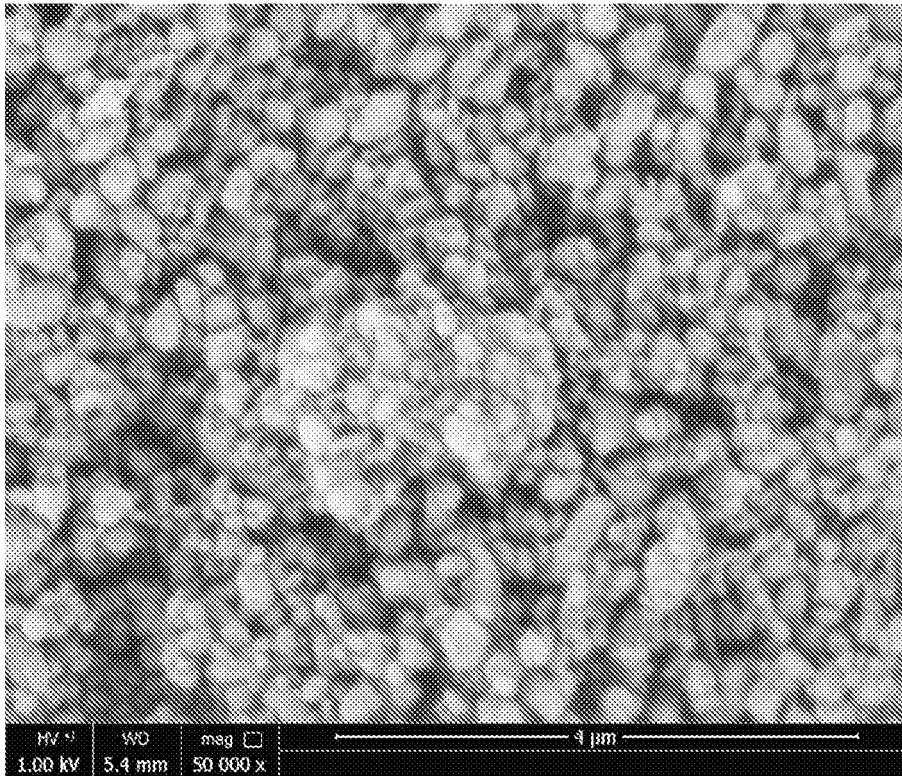
Procédé selon la revendication 1, dans lequel à l'étape S1, le phosphate de manganèse-fer à haute teneur en manganèse et à faible teneur en fer a un rapport molaire de l'élément Mn/Fe de (1-a):a, $0,2 \leq a \leq 0,45$; et le phosphate de manganèse-fer à haute teneur en fer et à faible teneur en manganèse a un rapport molaire de l'élément Mn/Fe de (1-b):b, $0,55 \leq b \leq 0,8$.

[Revendication 3]

Procédé selon la revendication 1, dans lequel à l'étape S1, le premier agent dopant est choisi dans le groupe constitué par l'hydroxyde de

- magnésium, le sulfate de magnésium, le nitrate de magnésium et un mélange de ceux-ci.
- [Revendication 4] Procédé selon la revendication 1, dans lequel à l'étape S1, l'agent réducteur est choisi dans le groupe constitué par l'acide oxalique, l'acide ascorbique et un mélange de ceux-ci.
- [Revendication 5] Procédé selon la revendication 1, dans lequel à l'étape S2, la source de carbone est choisie dans le groupe constitué par le glucose, le polyéthylène glycol, le saccharose, l'amidon, la cellulose et un mélange de ceux-ci.
- [Revendication 6] Procédé selon la revendication 1, dans lequel à l'étape S2, le deuxième agent dopant est choisi dans le groupe constitué par un composé d'aluminium, un composé de titane, un composé de niobium, un composé de zirconium et un mélange de ceux-ci.
- [Revendication 7] Procédé selon la revendication 1, dans lequel à l'étape S3, la suspension mélangée a un rapport molaire de l'élément Mn/Fe allant de 0,25 à 4.
- [Revendication 8] Procédé selon la revendication 1, dans lequel à l'étape S3, le séchage par atomisation est effectué à une température d'entrée allant de 220 à 260°C et une température de sortie allant de 105 à 115°C.
- [Revendication 9] Procédé selon la revendication 1, dans lequel à l'étape S3, le phosphate de lithium-manganèse-fer a une taille de particules D50 allant de 600 à 1500 nm et une densité de compactage allant de 2,4 à 2,6 g/cm³.
- [Revendication 10] Utilisation du procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9 dans la préparation d'une batterie au lithium-ion.

[Fig. 1]



[Fig. 2]

