

(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
2024 年 9 月 26 日 (26.09.2024)



(10) 国际公布号
WO 2024/192604 A1

(51) 国际专利分类号:
C01B 25/45 (2006.01) *C01B 32/05* (2017.01)
H01M 4/36 (2006.01) *H01M 4/62* (2006.01)
H01M 4/58 (2010.01) *H01M 10/0525* (2010.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2023/082364

(22) 国际申请日: 2023 年 3 月 18 日 (18.03.2023)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(71) 申请人: 广东邦普循环科技有限公司 (GUANGDONG BRUNP RECYCLING TECHNOLOGY CO., LTD.) [CN/CN]; 中国广东省佛山市三水区乐平镇智信大道6号2座、7座、9座, Guangdong 528137 (CN)。湖南邦普循环科技有限公司 (HUNAN BRUNP RECYCLING TECHNOLOGY CO., LTD.) [CN/CN]; 中国湖南省长沙市宁乡高新技术产业园区金宁东路508号, Hunan 410600 (CN)。

(72) 发明人: 余海军 (YU, Haijun); 中国广东省佛山市三水区乐平镇智信大道6号2座、7座、9座, Guangdong 528137 (CN)。谢英豪 (XIE, Yinghao); 中国广东省佛山市三水区乐平镇智信大道6号2座、7座、9座, Guangdong 528137 (CN)。李

爱霞 (LI, Aixia); 中国广东省佛山市三水区乐平镇智信大道6号2座、7座、9座, Guangdong 528137 (CN)。李长东 (LI, Changdong); 中国广东省佛山市三水区乐平镇智信大道6号2座、7座、9座, Guangdong 528137 (CN)。

(74) 代理人: 广州三环专利商标代理有限公司 (SCIHEAD IP LAW FIRM); 中国广东省广州市越秀区先烈中路80号汇华商贸大厦1508室, Guangdong 510070 (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

(54) Title: LITHIUM MANGANESE IRON PHOSPHATE POSITIVE ELECTRODE MATERIAL, AND PREPARATION METHOD THEREFOR AND USE THEREOF

(54) 发明名称: 一种磷酸锰铁锂正极材料及其制备方法与应用

(57) Abstract: The present invention belongs to the technical field of lithium-ion battery positive electrode materials, and disclosed are a lithium manganese iron phosphate positive electrode material, and a preparation method therefor and the use thereof. The preparation method comprises the following steps: carrying out ball milling on a lithium source, an iron source, a manganese source, a phosphorus source, a carbon source and an emulsifier, and drying, grinding, calcining and ball-milling an obtained slurry A to obtain a large-particle-size precursor with a D_{50} of 0.8-1.5 μm and a small-particle-size precursor with a D_{50} of 0.1-0.4 μm ; then adding the small-particle-size precursor to a starch suspension, after ultrasonic dispersion, adding a cross-linking agent thereto, heating and stirring same to perform a reaction, and drying and ball-milling an obtained colloid mixture to obtain a material C; and finally mixing the large-particle-size precursor with the material C, and calcining the obtained mixture under a protective gas to obtain a lithium manganese iron phosphate positive electrode material. The preparation method reduces the agglomeration of the lithium manganese iron phosphate positive electrode material, and improves the dispersity and the conductivity of the lithium manganese iron phosphate positive electrode material, thereby improving the comprehensive performance of a battery.

(57) 摘要: 本发明公开了一种磷酸锰铁锂正极材料及其制备方法与应用, 属于锂离子电池正极材料技术领域。该制备方法包括以下步骤: 将锂源、铁源、锰源、磷源、碳源、乳化剂进行球磨, 所得浆料A经干燥、研磨、煅烧、球磨后, 得到 D_{50} 为0.8-1.5 μm 的大粒径前驱体和 D_{50} 为0.1-0.4 μm 的小粒径前驱体; 然后将小粒径前驱体加入淀粉悬浊液中, 超声分散后, 加入交联剂, 加热搅拌反应, 所得胶体混合物经干燥、球磨, 得到材料C; 最后将大粒径前驱体和材料C混合, 所得混合物在保护气体下进行煅烧, 得到磷酸锰铁锂正极材料。该制备方法减少了磷酸锰铁锂正极材料的团聚, 并增加磷酸锰铁锂正极材料的分散性和导电性, 从而提升电池综合性能。

(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))。

一种磷酸锰铁锂正极材料及其制备方法与应用

技术领域

本发明涉及锂离子电池正极材料技术领域，具体涉及一种磷酸锰铁锂正极材料及其制备方法与应用。

背景技术

磷酸盐基正极材料为橄榄石型结构，具有较高的安全性能和成本优势。目前，磷酸铁锂在部分动力电池领域得到了规模化的应用，但其电压平台较低，理论能量密度低，难以满足更高的需求。而磷酸锰铁锂在继承磷酸铁锂优势的基础上，利用锰和铁的协同效应，能够提升其电压平台和理论能量密度。但磷酸锰铁锂的电子电导率低、锂离子扩散速率低，压实密度较小，影响电池的电化学性能和能量密度。为了提高磷酸锰铁锂正极材料的电化学性能，常采取以下方法：降低晶体尺寸至纳米级、控制粒子形貌、包覆导电碳以及掺杂阳离子等。但当颗粒粒径减少时，相应的比表面积和表面能会增加，颗粒间的聚合倾向也会增加导致分散困难，影响分散均匀性；同时，颗粒越小副反应越多，循环性能越差。

发明内容

本发明的目的在于克服现有技术的不足，提供一种磷酸锰铁锂正极材料及其制备方法与应用，该制备方法可以减少磷酸锰铁锂正极材料制备过程中的团聚，并增加磷酸锰铁锂正极材料的分散性和导电性，从而提升电池综合性能。

为实现上述目的，本发明采取的技术方案为：一种磷酸锰铁锂正极材料的制备方法，包括以下步骤：

S1：将锂源、铁源、锰源、磷源、碳源混合进行干法球磨，然后加入乳化剂进行湿法球磨，所得浆料 A 经干燥、研磨、煅烧，得到材料 B；

S2：将材料 B 进行球磨，得到 D_{50} 为 0.8-1.5 μm 的大粒径前驱体和 D_{50} 为 0.1-0.4 μm 的小粒径前驱体；

S3: 将小粒径前驱体加入淀粉悬浊液中, 超声分散后, 加入交联剂, 加热搅拌反应, 所得胶体混合物经干燥、球磨, 得到材料 C;

S4: 将大粒径前驱体和材料 C 混合, 所得混合物在保护气体下进行煅烧, 得到磷酸锰铁锂正极材料; 大粒径前驱体和材料 C 的质量比为 0.5-5:1。

本发明所提供的方法, 将小粒径前驱体加入淀粉悬浊液中, 通过超声分散, 使团聚的小粒径前驱体暂时分开, 加热搅拌使交联剂和淀粉交联反应形成胶体, 把暂时维持分散状态的小粒径前驱体逐渐固定在淀粉胶体形成的三维网络中, 避免撤去超声分散后, 小粒径前驱体再次团聚在一起。

本发明所提供的方法, 将大粒径前驱体和材料 C 混合均匀, 大粒径前驱体紧密排列形成的空隙, 由小粒径的材料 C 填充, 大大提高磷酸锰铁锂正极材料的压实密度和形貌; 材料 C 被淀粉包覆, 大粒径前驱体和材料 C 混合时, 淀粉的阻隔作用使小粒径前驱体和大粒径前驱体不会团聚, 混合均匀后进行烧结, 能够得到粒径分布均匀的磷酸锰铁锂正极材料, 从而提高磷酸锰铁锂正极材料的循环性能; 此外, 碳源在大粒径前驱体和小粒径前驱体表面形成碳包覆层, 淀粉在步骤 S4 中的烧结过程中会转变为碳, 进一步在大粒径前驱体和小粒径前驱体表面形成碳包覆层, 碳包覆层不仅能够防止磷酸锰铁锂正极材料发生团聚, 而且磷酸锰铁锂正极材料表面丰富的碳包覆层为电子传输提供了更多的路径, 进而提升了磷酸锰铁锂正极材料的电化学性能。

在步骤 S1 中, 为了进一步提高材料 B 的压实密度和形貌, 在煅烧前, 将干燥后的产品进行粉碎和研磨, 获得粒径较为均匀的粉末。

优选地, 所述步骤 S1 中, 锂源、铁源、锰源、磷源的加入量按照 $\text{LiFe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{PO}_4$ 的化学计量比计算得到, 其中 $0.1 \leq x \leq 0.5$; 所述碳源的质量为锂源、铁源、锰源、磷源和碳源总质量的 1-5%。

优选地, 所述锂源为碳酸锂、氢氧化锂、乙酸锂、磷酸二氢锂中的至少一种;

优选地, 所述铁源为硝酸亚铁、硫酸亚铁、氯化亚铁、草酸亚铁、磷酸铁中的至少一种;

优选地, 所述锰源为碳酸锰、草酸锰、磷酸锰、硫酸锰、二氧化锰、四氧化三锰中的至少一种;

优选地，所述磷源为磷酸铁、磷酸锰、磷酸二氢锂、磷酸二氢铵、磷酸氢二铵中的至少一种；

优选地，所述碳源为蔗糖、果糖、葡萄糖、淀粉、麦芽糖、柠檬酸中的至少一种；

优选地，所述乳化剂为聚乙二醇、甘油脂肪酸酯、蔗糖脂肪酸酯、聚氧乙烯醚中的一种。

优选地，所述步骤 S1 中，干法球磨和湿法球磨的转速均为 300-600r/min，例如 300 r/min、350 r/min、400 r/min、450 r/min、500 r/min、550 r/min 或 600 r/min；干法球磨和湿法球磨的总时间的时间为 3-8h，例如 3h、4h、5h、6h、7h 或 8h。

本发明通过干法球磨和湿法球磨将锂源、铁源、锰源、磷源、碳源均匀分散在浆料 A 中，提高了磷酸锰铁锂正极材料中各组分的分散性，从而提高磷酸锰铁锂正极材料的电化学性能。

优选地，所述步骤 S1 中，煅烧的具体步骤为：将研磨所得产物置于惰性气体气氛炉中进行烧结，烧结的升温速率为 5-10℃/min，烧结的温度为 400-500℃，烧结的时间为 3-5h。

优选地，所述惰性气体为氮气、氩气和氦气中的一种。

本领域技术人员可以根据实际情况选择合适的干燥温度和干燥时间对浆料 A 进行干燥，例如干燥温度为 80-100℃，干燥时间为 3-5h。

本领域技术人员可以根据实际需要，通过控制步骤 S2 中的球磨转速和球磨时间以获得 D_{50} 为 0.8-1.5 μm 的大粒径前驱体和 D_{50} 为 0.1-0.4 μm 的小粒径前驱体；例如，大粒径前驱体的球磨转速为 300-600r/min，时间为 2-5h；小粒径前驱体的球磨转速为 300-600r/min，时间为 10-13h。

优选地，所述步骤 S3 中，淀粉悬浊液的制备方法为包括：将淀粉加入去离子水中，搅拌均匀，得到淀粉悬浊液；

优选地，所述交联剂的质量为淀粉质量的 0.1-1%；交联剂为三偏磷酸钠；

优选地，所述步骤 S3 中，加热的温度为 40-65℃，温度的升温速率为 1-10℃/min，搅拌反应的时间为 1-3h。

以缓慢的升温速率加热是交联剂与淀粉交联反应形成胶体，能够更好的将小粒径前驱体分散均匀。

优选的，所述步骤 S3 中，球磨的转速为 300-600r/min，球磨的时间为 3-8h。

优选地，所述步骤 S4 中，大粒径前驱体和材料 C 的质量比为 1-3:1。

本发明中，大粒径前驱体和材料 C 的质量比在上述优选比例范围内能够较大幅度的提高磷酸锰铁锂正极材料压实密度和电化学性能。

优选地，所述步骤 S4 中，煅烧的温度为 650-800℃，煅烧的时间为 8-12h。

优选地，所述步骤 S4 中，所述混合物在煅烧前还需要进行预烧结，预烧结的温度为 250-350℃，预烧结的时间为 3-4h。

利用预烧结和煅烧结合的方法，可以在不同温度区间内实现磷酸锰铁锂前驱体间的粘结、致密化、组织结构变化及重排，提高磷酸锰铁锂正极材料的压实密度和电化学性能。

优选地，所述步骤 S4 中，预烧结和煅烧都是在惰性气体保护下进行，惰性气体为氮气、氩气和氦气中的一种。

优选地，所述步骤 S4 中，煅烧所得产物可以进行后处理，以进一步提高磷酸锰铁锂正极材料的形貌。后处理的步骤有粉碎、过筛等。

第二方面，本发明提供了一种磷酸锰铁锂正极材料，所述磷酸锰铁锂正极材料由所述磷酸锰铁锂正极材料的制备方法制得。

第三方面，本发明提供了一种正极片，所述正极片包括所述磷酸锰铁锂正极材料。

第四方面，本发明提供了一种锂离子电池，所述锂离子电池包括所述正极片。

与现有技术相比，本发明的有益效果为：

1、本发明将小粒径前驱体用淀粉悬浊液进行分散后，进行干燥，避免小粒径前驱体发生团聚；同时干燥后的小粒径前驱体表面包覆有淀粉，在和大粒径前驱体的混合过程中，淀粉的阻隔作用使小粒径前驱体和大粒径前驱体不会团聚，混合均匀后进行烧结，能够得到粒径分布均匀的磷酸锰铁锂正极材料，从而提高磷酸锰铁锂正极材料的循环性能。

2、本发明中，碳源在大粒径前驱体和小粒径前驱体表面形成碳包覆层，小粒径表面包覆的淀粉后续煅烧过程中会转变为碳，进一步在大粒径前驱体和小粒径前驱体表面形成碳包覆层，碳包覆层不仅能够防止磷酸锰铁锂正极材料发

生团聚，而且磷酸锰铁锂正极材料表面丰富的碳包覆层为电子传输提供了更多的路径，进而提升了磷酸锰铁锂正极材料的电化学性能。

具体实施方式

为了更好地说明本发明的目的、技术方案和优点，下面将结合具体实施例及对比例对本发明作进一步说明，其目的在于详细地理解本发明的内容，而不是对本发明的限制。本领域普通技术人员在没有做出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例，都属于本发明的保护范围。本发明实施所涉及的实验试剂及仪器，除非特别说明，均为常用的普通试剂及仪器。

实施例 1

本实施例提供了一种磷酸锰铁锂正极材料的制备方法，包括以下步骤：

S1：称取 9.05g 磷酸铁、3.48g 二氧化锰、3.75g 碳酸锂、4.60g 磷酸二氢铵、1.55g 蔗糖加入球磨罐中进行干法球磨 1h，干法球磨的转速为 400r/min；然后加入 120g 水和 0.2g 聚乙二醇进行湿法球磨 3h，湿法球磨的转速为 600r/min，得到浆料 A；

将浆料 A 置于鼓风炉中进行干燥，然后进行粉碎研磨后，所得粉末置于惰性气体气氛炉中在惰性气体保护下进行烧结，烧结的温度为 400℃，升温速率为 5℃/min，烧结时间为 3h，得到材料 B；

S2：将步骤 S1 所得材料 B 置于球磨罐中，在 400r/min 的球磨转速下，通过控制球磨时间得到不同粒径的前驱体；其中小粒径前驱体的 D_{50} 为 0.2 μm ，球磨时间为 12h；大粒径前驱体的 D_{50} 为 0.8 μm ，球磨时间为 5h；

S3：在带超声装置的反应釜中加入 100mL 的去离子水中和 3.2g 的淀粉，超声搅拌均匀得到淀粉悬浊液；将步骤 S1 所得小粒径前驱体加入淀粉悬浊液中，加入过程中同时超声分散，混合均匀后，加入三偏磷酸钠 0.05g，所得混合物料 1 在搅拌下以 3℃/min 的升温速率加热至 50℃，使混合物料 1 完全变成胶体混合物，继续搅拌 1h 使小粒径前驱体在淀粉胶体中分散均匀；得到混合物料 2；

将所得混合物料 2 置于鼓风炉中干燥，所得干燥产物放入球磨罐中，在 400r/min 的球磨转速下，球磨 1h，得到材料 C；

S4: 将步骤 S2 所得大粒径前驱体和步骤 S3 所得材料 C 混合均匀, 所得混合物在氮气气氛保护下进行烧结, 烧结分为两段, 先在 300℃ 下煅烧 3h, 然后升温至 650℃ 煅烧 12h; 烧结所得材料进行粉碎、过筛后, 得到磷酸锰铁锂正极材料; 其中大粒径前驱体和材料 C 的质量比为 2:1。

本实施例还提供了一种锂离子电池的制备方法, 包括以下步骤:

将本实施例所得磷酸锰铁锂正极材料, 与导电剂 SP、PVDF, 按照 80:10:10 的质量比加入 N-甲基吡咯烷酮中, 所得混合物进行球磨均匀, 得到正极浆料; 将正极浆料涂覆在铝箔上, 真空烘干制得正极极片, 以 1mol/L 的 LiPF_6 为电解液, Celgard 聚丙烯膜为隔膜, 金属锂片为负极, 组装成锂离子电池。在 2.5V-4.5V 的电压范围, 0.1C 倍率下测试电池的电化学性能。测试结果如表 1 所示。

实施例 2

本实施例提供了一种磷酸锰铁锂正极材料的制备方法, 包括以下步骤:

S1: 称取 9.05g 磷酸铁、3.48g 二氧化锰、3.75g 碳酸锂、4.60g 磷酸二氢铵、1.55g 蔗糖加入球磨罐中进行干法球磨 1h, 干法球磨的转速为 400r/min; 然后加入 120g 水和 0.2g 聚乙二醇进行湿法球磨 3h, 湿法球磨的转速为 600r/min, 得到浆料 A;

将浆料 A 置于鼓风炉中进行干燥, 然后进行粉碎研磨后, 所得粉末置于惰性气体气氛炉中在惰性气体保护下进行烧结, 烧结的温度为 400℃, 升温速率为 5℃/min, 烧结时间为 3h, 得到材料 B;

S2: 将步骤 S1 所得材料 B 置于球磨罐中, 在 400r/min 的球磨转速下, 通过控制球磨时间得到不同粒径的前驱体; 其中小粒径前驱体的 D_{50} 为 0.3 μm , 球磨时间为 11h; 大粒径前驱体的 D_{50} 为 1.0 μm , 球磨时间为 4h;

S3: 在带超声装置的反应釜中加入 100mL 的去离子水中和 3.2g 的淀粉, 超声搅拌均匀得到淀粉悬浊液; 将步骤 S1 所得小粒径前驱体加入淀粉悬浊液中, 加入过程中同时超声分散, 混合均匀后, 加入三偏磷酸钠 0.05g, 所得混合物料 1 在搅拌下以 3℃/min 的升温速率加热至 60℃, 使混合物料 1 完全变成胶体混合物, 继续搅拌 0.8h 使小粒径前驱体在淀粉胶体中分散均匀; 得到混合物料 2;

将所得混合物料 2 置于鼓风炉中干燥, 所得干燥产物放入球磨罐中, 在

400r/min 的球磨转速下，球磨 1h，得到材料 C；

S4：将步骤 S2 所得大粒径前驱体和步骤 S3 所得材料 C 混合均匀，所得混合物在氮气气氛保护下进行烧结，烧结分为两段，先在 300℃ 下煅烧 3h，然后升温至 650℃ 煅烧 12h；烧结所得材料进行粉碎、过筛后，得到磷酸锰铁锂正极材料；其中大粒径前驱体和材料 C 的质量比为 3:1。

本实施例中电池的制备方法与实施例 1 的区别仅在于：磷酸锰铁锂正极材料为本实施例所得磷酸锰铁锂正极材料。本实施例中电池测试方法同实施例 1 保持一致。

实施例 3

本实施例提供了一种磷酸锰铁锂正极材料的制备方法，包括以下步骤：

S1：称取 9.05g 磷酸铁、3.48g 二氧化锰、3.75g 碳酸锂、4.60g 磷酸二氢铵、1.55g 蔗糖加入球磨罐中进行干法球磨 1h，干法球磨的转速为 400r/min；然后加入 120g 水和 0.2g 聚乙二醇进行湿法球磨 3h，湿法球磨的转速为 600r/min，得到浆料 A；

将浆料 A 置于鼓风炉中进行干燥，然后进行粉碎研磨后，所得粉末置于惰性气体气氛炉中在惰性气体保护下进行烧结，烧结的温度为 400℃，升温速率为 5℃/min，烧结时间为 3h，得到材料 B；

S2：将步骤 S1 所得材料 B 置于球磨罐中，在 400r/min 的球磨转速下，通过控制球磨时间得到不同粒径的前驱体；其中小粒径前驱体的 D_{50} 为 0.1 μ m，球磨时间为 13h；大粒径前驱体的 D_{50} 为 1.2 μ m，球磨时间为 3h；

S3：在带超声装置的反应釜中加入 100mL 的去离子水中和 3.2g 的淀粉，超声搅拌均匀得到淀粉悬浊液；将步骤 S1 所得小粒径前驱体加入淀粉悬浊液中，加入过程中同时超声分散，混合均匀后，加入三偏磷酸钠 0.05g，所得混合物料 1 在搅拌下以 3℃/min 的升温速率加热至 45℃，使混合物料 1 完全变成胶体混合物，继续搅拌 1h 使小粒径前驱体在淀粉胶体中分散均匀；得到混合物料 2；

将所得混合物料 2 置于鼓风炉中干燥，所得干燥产物放入球磨罐中，在 400r/min 的球磨转速下，球磨 1h，得到材料 C；

S4：将步骤 S2 所得大粒径前驱体和步骤 S3 所得材料 C 混合均匀，所得混

合物在氮气气氛保护下进行烧结，烧结分为两段，先在 300℃ 下煅烧 3h，然后升温至 650℃ 煅烧 12h；烧结所得材料进行粉碎、过筛后，得到磷酸锰铁锂正极材料；其中大粒径前驱体和材料 C 的质量比为 1:1。

本实施例中电池的制备方法与实施例 1 的区别仅在于：磷酸锰铁锂正极材料为本实施例所得磷酸锰铁锂正极材料。本实施例中电池测试方法同实施例 1 保持一致。

实施例 4

本实施例提供了一种磷酸锰铁锂正极材料的制备方法，包括以下步骤：

S1：称取 9.05g 磷酸铁、3.48g 二氧化锰、3.75g 碳酸锂、4.60g 磷酸二氢铵、1.55g 蔗糖加入球磨罐中进行干法球磨 2h，干法球磨的转速为 300r/min；然后加入 120g 水和 0.2g 聚乙二醇进行湿法球磨 6h，湿法球磨的转速为 400r/min，得到浆料 A；

将浆料 A 置于鼓风炉中进行干燥，然后进行粉碎研磨后，所得粉末置于惰性气体气氛炉中在惰性气体保护下进行烧结，烧结的温度为 450℃，升温速率为 8℃/min，烧结时间为 4h，得到材料 B；

S2：将步骤 S1 所得材料 B 置于球磨罐中，在 400r/min 的球磨转速下，通过控制球磨时间得到不同粒径的前驱体；其中小粒径前驱体的 D_{50} 为 0.2 μm ，球磨时间为 12h；大粒径前驱体的 D_{50} 为 0.8 μm ，球磨时间为 5h；

S3：在带超声装置的反应釜中加入 100mL 的去离子水中和 3.2g 的淀粉，超声搅拌均匀得到淀粉悬浊液；将步骤 S1 所得小粒径前驱体加入淀粉悬浊液中，加入过程中同时超声分散，混合均匀后，加入三偏磷酸钠 0.05g，所得混合物料 1 在搅拌下以 3℃/min 的升温速率加热至 50℃，使混合物料 1 完全变成胶体混合物，继续搅拌 1h 使小粒径前驱体在淀粉胶体中分散均匀；得到混合物料 2；

将所得混合物料 2 置于鼓风炉中干燥，所得干燥产物放入球磨罐中，在 400r/min 的球磨转速下，球磨 1h，得到材料 C；

S4：将步骤 S2 所得大粒径前驱体和步骤 S3 所得材料 C 混合均匀，所得混合物在氮气气氛保护下进行烧结，烧结分为两段，先在 300℃ 下煅烧 3h，然后升温至 700℃ 煅烧 10h；烧结所得材料进行粉碎、过筛后，得到磷酸锰铁锂正极

材料；其中大粒径前驱体和材料 C 的质量比为 0.5:1。

本实施例中电池的制备方法与实施例 1 的区别仅在于：磷酸锰铁锂正极材料为本实施例所得磷酸锰铁锂正极材料。本实施例中电池测试方法同实施例 1 保持一致。

实施例 5

本实施例提供了一种磷酸锰铁锂正极材料的制备方法，包括以下步骤：

S1：称取 9.05g 磷酸铁、3.48g 二氧化锰、3.75g 碳酸锂、4.60g 磷酸二氢铵、1.55g 蔗糖加入球磨罐中进行干法球磨 1h，干法球磨的转速为 600r/min；然后加入 120g 水和 0.2g 聚乙二醇进行湿法球磨 5h，湿法球磨的转速为 300r/min，得到浆料 A；

将浆料 A 置于鼓风炉中进行干燥，然后进行粉碎研磨后，所得粉末置于惰性气体气氛炉中在惰性气体保护下进行烧结，烧结的温度为 500℃，升温速率为 10℃/min，烧结时间为 5h，得到材料 B；

S2：将步骤 S1 所得材料 B 置于球磨罐中，在 400r/min 的球磨转速下，通过控制球磨时间得到不同粒径的前驱体；其中小粒径前驱体的 D_{50} 为 0.2 μm ，球磨时间为 12h；大粒径前驱体的 D_{50} 为 0.8 μm ，球磨时间为 5h；

S3：在带超声装置的反应釜中加入 100mL 的去离子水中和 3.2g 的淀粉，超声搅拌均匀得到淀粉悬浊液；将步骤 S1 所得小粒径前驱体加入淀粉悬浊液中，加入过程中同时超声分散，混合均匀后，加入三偏磷酸钠 0.05g，所得混合物料 1 在搅拌下以 3℃/min 的升温速率加热至 50℃，使混合物料 1 完全变成胶体混合物，继续搅拌 1h 使小粒径前驱体在淀粉胶体中分散均匀；得到混合物料 2；

将所得混合物料 2 置于鼓风炉中干燥，所得干燥产物放入球磨罐中，在 400r/min 的球磨转速下，球磨 1h，得到材料 C；

S4：将步骤 S2 所得大粒径前驱体和步骤 S3 所得材料 C 混合均匀，所得混合物在氮气气氛保护下进行烧结，烧结分为两段，先在 300℃下煅烧 3h，然后升温至 800℃煅烧 8h；烧结所得材料进行粉碎、过筛后，得到磷酸锰铁锂正极材料；其中大粒径前驱体和材料 C 的质量比为 5:1。

本实施例中电池的制备方法与实施例 1 的区别仅在于：磷酸锰铁锂正极材

料为本实施例所得磷酸锰铁锂正极材料。本实施例中电池测试方法同实施例 1 保持一致。

对比例 1

本对比例提供了一种磷酸锰铁锂正极材料的制备方法，包括以下步骤：

S1：称取 9.05g 磷酸铁、3.48g 二氧化锰、3.75g 碳酸锂、4.60g 磷酸二氢铵、1.55g 蔗糖加入球磨罐中进行干法球磨 1h，干法球磨的转速为 400r/min；然后加入 120g 水和 0.2g 聚乙二醇进行湿法球磨 3h，湿法球磨的转速为 600r/min，得到浆料 A；

将浆料 A 置于鼓风炉中进行干燥，然后进行粉碎研磨后，所得粉末置于惰性气体气氛炉中在惰性气体保护下进行烧结，烧结的温度为 400℃，升温速率为 5℃/min，烧结时间为 3h，得到材料 B；

S2：将步骤 S1 所得材料 B 置于球磨罐中，在 400r/min 的球磨转速下，通过控制球磨时间得到不同粒径的前驱体；其中小粒径前驱体的 D_{50} 为 0.2 μm ，球磨时间为 12h；大粒径前驱体的 D_{50} 为 0.8 μm ，球磨时间为 5h；

S3：在带超声装置的反应釜中加入 100mL 的去离子水中和 3.2g 的淀粉，超声搅拌均匀得到淀粉悬浊液；将步骤 S1 所得小粒径前驱体加入淀粉悬浊液中，加入过程中同时超声分散，混合均匀后，向混合物料 1 中加入大粒径前驱体，超声分散至混合均匀，然后加入三偏磷酸钠 0.05g，所得混合物料 2 在搅拌下以 3℃/min 的升温速率加热至 50℃，使混合物料 2 完全变成胶体混合物，继续搅拌 1h 使小粒径前驱体在淀粉胶体中分散均匀；，得到混合物料 3；

将所得混合物料 3 置于鼓风炉中干燥，所得干燥产物放入球磨罐中，在 400r/min 的球磨转速下，球磨 1h，得到材料 C；

S4：将步骤 S3 所得材料 C 在氮气气氛保护下进行烧结，烧结分为两段，先在 300℃下煅烧 3h，然后升温至 650℃煅烧 12h；烧结所得材料进行粉碎、过筛后，得到磷酸锰铁锂正极材料；其中大粒径前驱体和材料 C 的质量比为 2:1。

本对比例中电池的制备方法与实施例 1 的区别仅在于：磷酸锰铁锂正极材料为本对比例所得磷酸锰铁锂正极材料。本对比例中电池测试方法同实施例 1 保持一致。

对比例 2

本对比例提供了一种磷酸锰铁锂正极材料的制备方法，包括以下步骤：

S1：称取 9.05g 磷酸铁、3.48g 二氧化锰、3.75g 碳酸锂、4.60g 磷酸二氢铵、1.55g 蔗糖加入球磨罐中进行干法球磨 1h，干法球磨的转速为 400r/min；然后加入 120g 水和 0.2g 聚乙二醇进行湿法球磨 3h，湿法球磨的转速为 600r/min，得到浆料 A；

将浆料 A 置于鼓风炉中进行干燥，然后进行粉碎研磨后，所得粉末置于惰性气体气氛炉中在惰性气体保护下进行烧结，烧结的温度为 400℃，升温速率为 5℃/min，烧结时间为 3h，得到材料 B；

S2：将步骤 S1 所得材料 B 置于球磨罐中，在 400r/min 的球磨转速下，通过控制球磨时间得到不同粒径的前驱体；其中小粒径前驱体的 D₅₀ 为 0.2μm，球磨时间为 12h；大粒径前驱体的 D₅₀ 为 0.8μm，球磨时间为 5h；

S3：将步骤 S2 大粒径前驱体和小粒径前驱体混合均匀，所得混合物在氮气气氛保护下进行烧结，烧结分为两段，先在 300℃下煅烧 3h，然后升温至 650℃煅烧 12h；烧结所得材料进行粉碎、过筛后，得到磷酸锰铁锂正极材料；其中大粒径前驱体和材料 C 的质量比为 2:1。

本对比例中电池的制备方法与实施例 1 的区别仅在于：磷酸锰铁锂正极材料为本对比例所得磷酸锰铁锂正极材料。本对比例中电池测试方法同实施例 1 保持一致。

表 1 为各实施例和对比例所得电池的电化学性能。

表 1

编号	容量（mAh/g）	100 次循环后容量（mAh/g）
实施例 1	145	138
实施例 2	146	142
实施例 3	144	140
实施例 4	147	143
实施例 5	145	140
对比例 1	135	130

对比例 2	132	128
-------	-----	-----

从表 1 的试验结果可知，本发明的磷酸锰铁锂正极材料制备的电池的容量为 145-147 mAh/g，100 次循环后的容量为 138-143 mAh/g；说明本发明的磷酸锰铁锂正极材料具有优异的电化学性能。对比例 2 所得磷酸锰铁锂正极材料制备的电池的容量为 132 mAh/g，100 次循环后的容量为 128 mAh/g；与实施例 1 相比，说明直接将大小粒径的前驱体直接混合，会降低电池的容量和循环性能。

对比例 1 所得磷酸锰铁锂正极材料制备的电池的容量为 135 mAh/g，100 次循环后的容量为 130 mAh/g；与实施例 1 相比，说明将大小粒径的前驱体共同加入淀粉悬浊液中，会导致磷酸锰铁锂正极材料的颗粒聚集，导致电池的容量和循环性能下降。

最后所应当说明的是，以上实施例用以说明本发明的技术方案而非对本发明保护范围的限制，尽管参照较佳实施例对本发明作了详细说明，本领域的普通技术人员应当理解，可以对本发明的技术方案进行修改或者同等替换，而不脱离本发明技术方案的实质和范围。

权 利 要 求 书

1、一种磷酸锰铁锂正极材料的制备方法，其特征在于，包括以下步骤：

S1：将锂源、铁源、锰源、磷源、碳源混合进行干法球磨，然后加入乳化剂进行湿法球磨，所得浆料 A 经干燥、研磨、煅烧，得到材料 B；

S2：将材料 B 进行球磨，得到 D_{50} 为 0.8-1.5 μm 的大粒径前驱体和 D_{50} 为 0.1-0.4 μm 的小粒径前驱体；

S3：将小粒径前驱体加入淀粉悬浊液中，超声分散后，加入交联剂，加热搅拌反应，所得胶体混合物经干燥、球磨，得到材料 C；

S4：将大粒径前驱体和材料 C 混合，所得混合物在保护气体下进行煅烧，得到磷酸锰铁锂正极材料；大粒径前驱体和材料 C 的质量比为 0.5-5:1。

2、如权利要求 1 所述的制备方法，其特征在于，所述步骤 S1 中，锂源、铁源、锰源、磷源的加入量按照 $\text{LiFe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{PO}_4$ 的化学计量比计算得到，其中 $0.1 \leq x \leq 0.5$ ；所述碳源的质量为锂源、铁源、锰源、磷源和碳源总质量的 1-5%。

3、如权利要求 1 所述的制备方法，其特征在于，所述步骤 S1 中，干法球磨和湿法球磨的转速均为 300-600r/min，干法球磨和湿法球磨的总时间为 3-8h。

4、如权利要求 1 所述的制备方法，其特征在于，所述步骤 S1 中，煅烧的具体步骤为：将研磨所得产物置于惰性气体气氛炉中进行烧结，烧结的升温速率为 5-10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ，烧结的温度为 400-500 $^{\circ}\text{C}$ ，烧结的时间为 3-5h。

5、如权利要求 1 所述的制备方法，其特征在于，所述步骤 S3 中，交联剂的质量为淀粉质量的 0.1-1%；交联剂为三偏磷酸钠；加热的温度为 40-65 $^{\circ}\text{C}$ ，温度的升温速率为 1-10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ，搅拌反应的时间为 1-3h。

6、如权利要求 1 所述的制备方法，其特征在于，所述步骤 S4 中，大粒径前驱体和材料 C 的质量比为 1-3:1。

7、如权利要求 1 所述的制备方法，其特征在于，所述步骤 S4 中，煅烧的温度为 650-800 $^{\circ}\text{C}$ ，煅烧的时间为 8-12h；

优选地，所述步骤 S4 中，所述混合物在煅烧前还需要进行预烧结，预烧结

的温度为 250-350℃，预烧结的时间为 3-4h。

8、一种磷酸锰铁锂正极材料，其特征在于，由权利要求 1-7 任一项所述的制备方法制得。

9、一种正极片，其特征在于，所述正极片包含如权利要求 8 所述的磷酸锰铁锂正极材料。

10、一种锂离子电池，其特征在于，所述锂离子电池包含如权利要求 9 所述的正极片。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2023/082364

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C01B 25/45(2006.01)i; H01M 4/36(2006.01)i; H01M 4/58(2010.01)i; C01B 32/05(2017.01)i; H01M 4/62(2006.01)i; H01M 10/0525(2010.01)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: C01B 25/-; H01M4/-; C01B 32/-; H01M 10/-

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, ENTXTC, CNABS, VEN, DWPI, WPABS, WPABSC, ENTXT, JPTXT, CNKI, WEB OF SCIENCE: 磷酸铁, 磷酸锰铁, 磷酸铁锰, 锂, 正极, 碳, 乳化剂, 淀粉, 交联, 交联剂, 胶体, 三偏磷酸?, 超声分散, 球磨, 煅烧, 烧结, iron phosphate, iron manganese phosphate, iron manganese phosphate, lithium, positive electrode, cathode, carbon, emulsifier, starch, cross-link +, cross-linking agent, colloid, trimetaphosphate, ultrasonic disper+, ball mill+, calcinat+, sinter+

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 115010108 A (ZHEJIANG GEPAL COBALT NEW MATERIAL CO., LTD.) 06 September 2022 (2022-09-06) description, paragraphs [0005]-[0011]	1-10
A	CN 115367724 A (HEBEI ZESAI BIOTECHNOLOGY CO., LTD.) 22 November 2022 (2022-11-22) entire document	1-10
A	CN 107552795 A (CHENGDU NEW KELI CHEMICAL SCIENCE CO., LTD.) 09 January 2018 (2018-01-09) entire document	1-10
A	CN 101154722 A (GUANGXI NORMAL UNIVERSITY) 02 April 2008 (2008-04-02) entire document	1-10
A	CN 115124010 A (HUBEI WANRUN NEW ENERGY TECHNOLOGY CO., LTD.) 30 September 2022 (2022-09-30) entire document	1-10



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

23 November 2023

Date of mailing of the international search report

28 November 2023

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

International application No.

PCT/CN2023/082364

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 115716642 A (GAODIAN (SHENZHEN) TECHNOLOGY CO., LTD. et al.) 28 February 2023 (2023-02-28) entire document	1-10
A	US 2021265615 A1 (LG CHEM, LTD.) 26 August 2021 (2021-08-26) entire document	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2023/082364

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	115010108	A	06 September 2022	None			
CN	115367724	A	22 November 2022	None			
CN	107552795	A	09 January 2018	None			
CN	101154722	A	02 April 2008	None			
CN	115124010	A	30 September 2022	None			
CN	115716642	A	28 February 2023	None			
US	2021265615	A1	26 August 2021	EP	3795541	A1	24 March 2021
				EP	3795541	A4	28 July 2021
				WO	2020055198	A1	19 March 2020
				JP	2021536098	A	23 December 2021
				KR	20200031305	A	24 March 2020
				KR	102306547	B1	30 September 2021

A. 主题的分类		
C01B 25/45(2006.01)i; H01M 4/36(2006.01)i; H01M 4/58(2010.01)i; C01B 32/05(2017.01)i; H01M 4/62(2006.01)i; H01M 10/0525(2010.01)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: C01B 25/-; H01M4/-; C01B 32/-; H01M 10/-		
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))		
CNTXT, ENTXTC, CNABS, VEN, DWPI, WPABS, WPABSC, ENTXT, JPTXT, CNKI, WEB OF SCIEN-CE: 磷酸铁, 磷酸锰铁, 磷酸铁锰, 锂, 正极, 碳, 乳化剂, 淀粉, 交联, 交联剂, 胶体, 三偏磷酸?, 超声分散, 球磨, 煅烧, 烧结, iron phosphate, iron manganese phosphate, iron manganese phosphate, lithium, positive elect-ronode, cathode, carbon, emulsifier, starch, cross-link+, cross-linking agent, colloid, trimetaphosphate, ultrasonic di-sper+, ball mill+, calcinat+, 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
A	CN 115010108 A (浙江格派钴业新材料有限公司) 2022年9月6日 (2022 - 09 - 06) 说明书第[0005]-[0011]段	1-10
A	CN 115367724 A (河北择赛生物科技有限公司) 2022年11月22日 (2022 - 11 - 22) 全文	1-10
A	CN 107552795 A (成都新柯力化工科技有限公司) 2018年1月9日 (2018 - 01 - 09) 全文	1-10
A	CN 101154722 A (广西师范大学) 2008年4月2日 (2008 - 04 - 02) 全文	1-10
A	CN 115124010 A (湖北万润新能源科技股份有限公司) 2022年9月30日 (2022 - 09 - 30) 全文	1-10
A	CN 115716642 A (高点(深圳)科技有限公司等) 2023年2月28日 (2023 - 02 - 28) 全文	1-10
☒ 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		国际检索报告邮寄日期
2023年11月23日		2023年11月28日
ISA/CN的名称和邮寄地址		授权官员
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		李芮麟
		电话号码 (+86) 010-62085010

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
A	US 2021265615 A1 (LG CHEMICAL LTD) 2021年8月26日 (2021 - 08 - 26) 全文	1-10

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2023/082364

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	115010108	A	2022年9月6日	无	
CN	115367724	A	2022年11月22日	无	
CN	107552795	A	2018年1月9日	无	
CN	101154722	A	2008年4月2日	无	
CN	115124010	A	2022年9月30日	无	
CN	115716642	A	2023年2月28日	无	
US	2021265615	A1	2021年8月26日	EP 3795541 A1	2021年3月24日
				EP 3795541 A4	2021年7月28日
				WO 2020055198 A1	2020年3月19日
				JP 2021536098 A	2021年12月23日
				KR 20200031305 A	2020年3月24日
				KR 102306547 B1	2021年9月30日