

19 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
COURBEVOIE

11 N° de publication : 3 143 207
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)
21 N° d'enregistrement national : 23 12737

51 Int Cl⁸ : H 01 M 4/13 (2024.01), H 01 M 4/36, 10/052

12 DEMANDE DE BREVET D'INVENTION A1

22 Date de dépôt : 20.11.23. 30 Priorité : 09.12.22 CN 2022115834551.	71 Demandeur(s) : GUANGDONG BRUNP RECYCLING TECHNOLOGY CO., LTD. LTD — CN et HUNAN BRUNP RECYCLING TECHNOLOGY CO., LTD. LTD — CN.
43 Date de mise à la disposition du public de la demande : 14.06.24 Bulletin 24/24.	72 Inventeur(s) : LI Aixia, YU Haijun, XIE Yinghao et LI Changdong.
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.	73 Titulaire(s) : GUANGDONG BRUNP RECYCLING TECHNOLOGY CO., LTD. LTD, HUNAN BRUNP RECYCLING TECHNOLOGY CO., LTD. LTD.
60 Références à d'autres documents nationaux apparentés :	74 Mandataire(s) : JACOBACCI CORALIS HARLE.
Demande(s) d'extension :	

54 MATERIAU DE CATHODE EN- LITHIUM-MANGANÈSE FER PHOSPHATE, SON PROCÉDÉ DE PRÉPARATION ET BATTERIE.

57 La présente invention concerne un matériau de cathode en lithium manganèse fer phosphate, un procédé de préparation de celui-ci et une batterie, et concerne le domaine technique des matériaux de batterie. En dopant les particules de lithium manganèse fer phosphate avec du bore et en faisant diminuer progressivement l'élément bore de l'intérieur vers l'extérieur le long du noyau, la conductivité du matériau de cathode diminue également en gradient de l'intérieur vers l'extérieur en conséquence, de sorte que le courant ne change pas soudainement, la résistance est réduite, les performances électrochimiques du lithium manganèse fer phosphate sont améliorées efficacement, et la conductivité et les performances électrochimiques du matériau de cathode de lithium manganèse fer phosphate peuvent être améliorées efficacement sans affecter la capacité en grammes.
(figure pour l'abrégé : fig. 1)

FR 3 143 207 - A1



Description

Titre de l'invention : MATERIAU DE CATHODE EN-LITHIUM-MANGANÈSE FER PHOSPHATE, SON PROCÉDÉ DE PRÉPARATION ET BATTERIE

Domaine technique

[0001] La présente invention concerne le domaine technique des matériaux de batterie, en particulier un matériau de cathode en lithium-manganèse fer phosphate, un procédé de préparation de celui-ci, et une batterie.

ARRIÈRE-PLAN TECHNOLOGIQUE

[0002] Avec l'application et la promotion des véhicules électriques, les exigences pour les matériaux de batterie de traction lithium-ion sont progressivement subdivisées, et le lithium-manganèse fer phosphate est devenu une zone sensible de la recherche en raison de son plateau de tension plus élevé et de sa densité énergétique spécifique élevée. Bien que par rapport au-lithium fer phosphate et au -lithium manganèse phosphate, le plateau de tension, la conductivité électrique et la conductivité lithium-ion du lithium-manganèse fer phosphate soient améliorés, la conductivité du lithium-manganèse fer phosphate seul est encore très faible, et le lithium-manganèse fer phosphate pur est presque un isolant. Par conséquent, il est très difficile de présenter pleinement les performances électrochimiques du matériau.

[0003] À l'heure actuelle, les performances électrochimiques du lithium-manganèse fer phosphate sont améliorées généralement au moyen d'un dopage avec des ions, d'un revêtement avec du carbone en phase conductrice, d'une nanocristallisation de la taille des particules et d'un contrôle de la morphologie. Cependant, un agent conducteur excessif et une couche de revêtement en carbone réduiront la capacité en grammes de matériaux de cathode, entraînant une diminution des performances de vitesse et des performances de cyclage. Par conséquent, il est urgent d'étudier un procédé pour améliorer la conductivité et les performances électrochimiques du lithium-manganèse fer phosphate sans affecter la capacité en grammes.

[0004] Compte tenu de ce qui précède, la présente invention est proposée.

RÉSUMÉ

[0005] La présente invention vise à fournir un matériau de cathode en lithium manganèse fer phosphate, un procédé de préparation de celui-ci et une batterie, de manière à améliorer la conductivité et les performances électrochimiques du lithium manganèse fer phosphate sans affecter la capacité en grammes.

[0006] La présente invention est mise en œuvre de la manière suivante :

[0007] Dans un premier aspect, la présente invention fournit un matériau de cathode en

lithium manganèse fer phosphate, comprenant des particules de lithium manganèse fer phosphate, dans lequel les particules de lithium manganèse fer phosphate sont dopées avec du bore, et une quantité de dopage de bore dans les particules de lithium manganèse fer phosphate diminue progressivement de l'intérieur vers l'extérieur.

- [0008] Dans un mode de réalisation facultatif, le matériau de cathode en lithium manganèse fer phosphate a une formule chimique $\text{LiMn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$, dans laquelle x est de 0,2 à 0,7, et un rapport molaire d'une quantité de dopage totale de bore à un élément de phosphore total est de (2-3) : (97-98) ;
- [0009] de préférence, dans diverses régions des particules de lithium manganèse fer phosphate de l'intérieur vers l'extérieur, une quantité de dopage maximale de bore est de 1,5 % à 2,0 %, et une quantité de dopage minimale de bore est de 0,008 % à 0,02 %.
- [0010] Dans un deuxième aspect, la présente invention fournit un procédé de préparation pour le matériau de cathode en lithium manganèse fer phosphate selon le mode de réalisation précédent, comprenant les étapes consistant à préparer un composé de lithium manganèse fer phosphate dopé au bore, mélanger le composé de lithium manganèse fer phosphate dopé au bore avec une source de fer, une source de manganèse et une source de phosphore pour préparer un fer manganèse phosphate à noyau-enveloppe, et mélanger le fer manganèse phosphate à noyau-enveloppe avec une source de lithium et une source de carbone pour frittage.
- [0011] Dans un mode de réalisation facultatif, le composé de lithium manganèse fer phosphate est préparé par un procédé de réaction solvothermique avec une source de lithium, une source de phosphore, une source de bore, une source de fer, une source de manganèse, un agent réducteur et un premier solvant en tant que matières premières.
- [0012] Dans un mode de réalisation facultatif, la source de lithium, la source de phosphore, la source de bore, la source de fer et la source de manganèse sont échantillonnées de manière stœchiométrique et mélangées avec l'agent réducteur et le premier solvant pour former une suspension, et la suspension est ensuite soumise à une réaction solvothermique à 160-200°C pendant 2 à 6 h ;
- [0013] de préférence, la source de lithium est d'abord mélangée avec le premier solvant, puis mélangée avec la source de phosphore et la source de bore pour une dissolution afin d'obtenir une solution mélangée, et la source de fer et la source de manganèse sont ensuite ajoutées dans la solution mélangée pour former une suspension ;
- [0014] de préférence, l'agent réducteur est au moins un agent choisi dans le groupe comprenant l'acide ascorbique et l'acide tartrique ;
- [0015] de préférence, le premier solvant est l'éthylène glycol ; et
- [0016] de préférence, une séparation solide-liquide, un lavage et un séchage sont effectués en séquence après la fin de la réaction solvothermique.
- [0017] Dans un mode de réalisation facultatif, un procédé de préparation du fer manganèse

phosphate à noyau-enveloppe comprend les étapes consistant à mélanger le composé de lithium manganèse fer phosphate dopé au bore avec la source de fer, la source de manganèse, la source de phosphore et un second solvant, puis à soumettre un mélange à une réaction solvothermique ;

- [0018] de préférence, pendant le processus de préparation du fer manganèse phosphate à noyau-enveloppe, une température pour la réaction solvothermique est contrôlée pour être de 160-200°C, et le temps pour la réaction solvothermique est de 2 à 6 h ;
- [0019] de préférence, le second solvant est de l'eau ; et
- [0020] de préférence, le procédé de préparation du fer manganèse phosphate à noyau-enveloppe comprend en outre les étapes consistant à réaliser une séparation solide-liquide, laver et sécher en séquence après la réaction solvothermique.
- [0021] Dans un mode de réalisation facultatif, le fer manganèse phosphate à noyau-enveloppe est mélangé avec la source de lithium et la source de carbone, puis soumis à un frittage à une température de 550-650°C ; et
- [0022] de préférence, une vitesse de chauffage est de 8-12°C/min, et le temps de frittage est commandé pour être de 4 à 7 h après l'élévation de la température jusqu'à la température de frittage.
- [0023] Dans un mode de réalisation facultatif, la source de carbone est au moins une source choisie dans le groupe constitué du glucose et du saccharose ; et
- [0024] de préférence, un rapport d'une masse totale du fer manganèse phosphate à noyau-enveloppe et de la source de lithium à une masse de la source de carbone est de 100: (4-6).
- [0025] Dans un mode de réalisation facultatif, la source de fer est au moins une source choisie dans le groupe constitué de sulfate ferreux et de nitrate ferreux ;
- [0026] de préférence, la source de manganèse est au moins une source choisie dans le groupe constitué de sulfate de manganèse et de nitrate de manganèse ;
- [0027] de préférence, la source de lithium est au moins l'un parmi l'hydroxyde de lithium et le carbonate de lithium ; et
- [0028] de préférence, la source de bore est l'acide borique.
- [0029] Dans un troisième aspect, la présente invention fournit une batterie lithium-ion, comprenant le matériau de cathode en lithium manganèse fer phosphate de l'un quelconque des modes de réalisation mentionnés ci-dessus ou le matériau de cathode en lithium manganèse fer phosphate préparé par le procédé de préparation de l'un quelconque des modes de réalisation mentionnés ci-dessus.
- [0030] La présente invention présente les effets bénéfiques suivants : en dopant les particules de lithium manganèse fer phosphate avec du bore et en faisant diminuer progressivement la quantité d'élément bore de l'intérieur vers l'extérieur le long du noyau, la conductivité du matériau de cathode diminue également en gradient en conséquence

de l'intérieur vers l'extérieur, de sorte que le courant ne change pas soudainement, la résistance est réduite, et les performances électrochimiques du lithium manganèse fer phosphate sont améliorées efficacement. Par conséquent, la conductivité et les performances électrochimiques du matériau de cathode de lithium manganèse fer phosphate peuvent être améliorées efficacement sans affecter la capacité en grammes.

Brève description des dessins

[0031] Afin d'illustrer plus clairement les solutions techniques des exemples de la présente invention, les dessins utilisés dans les exemples de la présente invention vont être brièvement décrits ci-dessous. Il convient de comprendre que les dessins qui suivent n'illustrent que quelques exemples de la présente invention et ne doivent donc pas être considérés comme des limitations de la portée. L'homme du métier peut également déduire d'autres dessins relatifs à partir de ces dessins sans impliquer un quelconque effort inventif.

[0032] [Fig.1] est un motif DRX de matériaux préparés dans l'exemple 1 et l'exemple comparatif 1 ; et

[0033] [Fig.2] est une image de microscope électronique à balayage, SEM, du matériau préparé dans l'exemple 1.

DESCRIPTION DÉTAILLÉE DE MODES DE RÉALISATION

[0034] Afin de clarifier les objectifs, les solutions techniques et les avantages des exemples de la présente invention, les solutions techniques des exemples de la présente invention vont être décrites de manière claire et complète ci-dessous. Dans les exemples où aucune condition spécifique n'est spécifiée, les conditions conventionnelles ou suggérées par le fabricant doivent être suivies. Les réactifs ou instruments utilisés sur lesquels aucun fabricant n'est indiqué sont tous des produits conventionnels disponibles dans le commerce.

[0035] La présente invention fournit un procédé de préparation d'un matériau de cathode en lithium manganèse fer phosphate, comprenant les étapes suivantes consistant à :

[0036] S1. Préparation d'un composé de lithium manganèse fer phosphate dopé au bore.

[0037] Le procédé de préparation du composé de lithium manganèse fer phosphate dopé au bore n'est pas limité, et peut être, sans y être limité, un procédé de réaction solvothermique.

[0038] Dans certains exemples, le composé de lithium manganèse fer phosphate est préparé par un procédé de réaction solvothermique avec une source de lithium, une source de phosphore, une source de bore, une source de fer, une source de manganèse, un agent réducteur et un premier solvant en tant que matières premières. Au cours du processus de fonctionnement réel, la source de lithium, la source de phosphore, la source de bore, la source de fer et la source de manganèse sont échantillonnées de manière stœchio-

métrique et mélangées avec l'agent réducteur et le premier solvant pour former une suspension, et la suspension est ensuite transférée dans un autoclave pour une réaction solvothermique à 160-200°C pendant 2 à 6 h.

- [0039] Plus précisément, la température de la réaction solvothermique peut être de 160°C, 170°C, 180°C, 190°C, 200°C, etc., et la durée de la réaction solvothermique peut être de 2 heures, 3 heures, 4 heures, 5 heures, 6 heures, etc.
- [0040] Dans certains exemples, la source de lithium, la source de phosphore, la source de bore, la source de fer et la source de manganèse sont échantillonnées de manière stœchiométrique, de sorte que la formule chimique du composé de lithium manganèse fer phosphate dopé au bore synthétisé est contrôlée pour être $\text{LiMn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$, dans laquelle x est 0,2 à 0,7 (par exemple, il peut s'agir d'un composé anhydre de $\text{LiMn}_{0,3}\text{Fe}_{0,7}\text{PO}_4$), et le rapport molaire de la quantité de dopage totale de bore à l'élément phosphore total est (2-3): (97-98), tel que 2: 98 ou 3: 97.
- [0041] Dans certains exemples, la source de lithium est d'abord mélangée avec le premier solvant, puis mélangée avec la source de phosphore et la source de bore pour une dissolution afin d'obtenir une solution mélangée, et la source de fer et la source de manganèse sont ensuite ajoutées dans la solution mélangée pour former une suspension vert foncé. En contrôlant l'étape de mélange, les matières premières peuvent être mieux mélangées de manière uniforme.
- [0042] En outre, l'agent réducteur est au moins un choisi dans le groupe constitué par l'acide ascorbique et l'acide tartrique ; le premier solvant est l'éthylène glycol ; la source de fer est au moins un choisi dans le groupe constitué du sulfate ferreux et du nitrate ferreux ; la source de manganèse est au moins un choisi dans le groupe constitué du sulfate de manganèse et du nitrate de manganèse ; la source de lithium est au moins un choisi dans le groupe constitué d'hydroxyde de lithium et de carbonate de lithium ; et la source de bore est l'acide borique. La source de lithium, la source de phosphore, la source de bore, la source de fer, la source de manganèse, l'agent réducteur et le premier solvant sont choisis parmi certains des éléments ci-dessus, qui sont tous appropriés pour les systèmes de réaction dans les exemples de la présente invention, et par l'intermédiaire desquels un composé de lithium manganèse fer phosphate dopé au bore répondant aux exigences peut être préparé.
- [0043] Dans certains exemples, après la fin de la réaction solvothermique, la séparation solide-liquide, le lavage et le séchage sont effectués en séquence pour obtenir un produit intermédiaire solide. Le procédé de séparation solide-liquide n'est pas limité et peut être une centrifugation ; le lavage peut être effectué au moyen d'un lavage à l'eau combiné à un lavage à l'alcool, le nombre de fois étant illimité, de manière à éliminer les impuretés ioniques restant sur la surface ; et la température de séchage peut être, et n'est pas limitée à, d'environ 80°C, et le temps de séchage peut être de 10 à 15 h,

comme 10 h, 12 h, 14 h ou 15 h.

[0044] S2. Préparation du fer manganèse phosphate à noyau-enveloppe

[0045] Le composé de lithium manganèse fer phosphate dopé au bore est mélangé avec une source de fer, une source de manganèse et une source de phosphore pour préparer le fer manganèse phosphate à noyau-enveloppe. De même, cette étape peut être effectuée au moyen, sans y être limité, d'une réaction solvothermique.

[0046] Dans certains exemples, le procédé de préparation du fer manganèse phosphate à noyau-enveloppe comprend les étapes consistant à mélanger le composé de lithium manganèse fer phosphate dopé au bore avec la source de fer, la source de manganèse, la source de phosphore et le second solvant, puis à soumettre le mélange à une réaction solvothermique ; et la température pour la réaction solvothermique est contrôlée pour être de 160-200°C, et le temps pour la réaction solvothermique est de 2 à 6 h. Plus précisément, la température de la réaction solvothermique peut être de 160°C, 170°C, 180°C, 190°C, 200°C, etc., et la durée de la réaction solvothermique peut être de 2 h, 3 h, 4 h, 5 h, 6 h, etc.

[0047] Il convient de noter que lors du processus de préparation du fer manganèse phosphate à noyau-enveloppe, le rapport molaire de la source de fer à la source de manganèse à la source de phosphore est presque le même que celui de l'étape S1, de sorte que la composition chimique du produit de lithium manganèse fer phosphate finalement obtenu est uniforme. Pour les types de source de fer, de source de manganèse et de source de phosphore, il est également possible de se référer à l'étape S1, et aucune description répétée davantage ne sera donnée ici.

[0048] De même, après la réaction solvothermique, la séparation solide-liquide, le lavage et le séchage sont effectués en séquence pour obtenir un produit intermédiaire solide. Le procédé de séparation solide-liquide n'est pas limité et peut être une centrifugation ; le lavage peut être effectué au moyen d'un lavage à l'eau combiné à un lavage à l'alcool, le nombre de lavages étant illimité, de manière à éliminer les impuretés ioniques restant sur la surface ; et la température de séchage peut être, et n'est pas limitée à, d'environ 80°C, et le temps de séchage peut être de 10 à 15 h, comme 10 h, 12 h, 14 h ou 15 h.

[0049] Dans certains exemples, le second solvant est l'eau, et tous les exemples ci-dessus conviennent à une utilisation en tant que solvant dans cette étape.

[0050] S3. Préparation du lithium manganèse fer phosphate dopé au bore en gradient

[0051] Le fer manganèse phosphate à noyau-enveloppe est mélangé avec une source de lithium et fritté pour former le fer manganèse phosphate dans l'enveloppe de surface en lithium manganèse fer phosphate. L'oxyde de bore et le lithium forment un conducteur ionique rapide, le borate de lithium, qui accélère l'intercalation et la désintercalation d'ions lithium et améliore efficacement la conductivité du matériau de

cathode. En raison du point de fusion plus bas des oxydes de bore, le bore migre de l'intérieur vers l'extérieur le long du noyau pendant la calcination à haute température, en formant ainsi du lithium manganèse fer phosphate dont la teneur en bore diminue progressivement de l'intérieur vers l'extérieur le long du noyau. Au moyen d'un dopage avec la source de bore, des trous conducteurs et des électrons à paire unique sont introduits, ce qui améliore efficacement la conductivité du matériau de cathode. Étant donné que la teneur en bore dans les particules diminue en gradient de l'intérieur vers l'extérieur, la conductivité du matériau de cathode diminue également en gradient de l'intérieur vers l'extérieur, de sorte que le courant ne change pas soudainement, la résistance est réduite et les performances électrochimiques du lithium manganèse fer phosphate sont améliorées efficacement.

- [0052] Dans certains exemples, le fer manganèse phosphate à noyau-enveloppe est mélangé avec la source de lithium et la source de carbone, puis est fritté à 550-650°C. Un revêtement en carbone formé après le frittage de la source de carbone introduite est bénéfique pour améliorer davantage les performances électrochimiques du matériau. Plus précisément, la température de frittage peut être de 550°C, 580°C, 600°C, 620°C ou 650°C, etc. Le rapport molaire de la quantité d'utilisation de la source de lithium à la couche de revêtement du fer manganèse phosphate à noyau-enveloppe formé à l'étape S2 est de 1: 1.
- [0053] Dans certains exemples, pendant le processus de frittage, la vitesse de chauffage est commandée pour être de 8 à 12°C/min (comme 8°C/min, 10°C/min ou 12°C/min), et le temps de frittage est commandé pour être de 4 à 7 heures (comme 4 heures, 5 heures, 6 heures ou 7 heures) après avoir porté la température à la température de frittage.
- [0054] Dans certains exemples, la source de carbone est au moins un choisi dans le groupe constitué du glucose et du saccharose, et peut être un ou plusieurs des éléments ci-dessus. Le rapport de la masse totale du fer manganèse phosphate à noyau-enveloppe et de la source de lithium à la quantité de la source de carbone est de 100: (4-6), par ex. 100: 4, 100: 5, ou 100: 6.
- [0055] Un exemple de la présente invention fournit un matériau de cathode de lithium manganèse fer phosphate, comprenant des particules de lithium manganèse fer phosphate, dans lequel les particules de lithium manganèse fer phosphate sont dopées avec du bore, et la quantité de dopage de bore dans les particules de lithium manganèse fer phosphate diminue progressivement de l'intérieur vers l'extérieur. Le matériau de cathode de lithium manganèse fer phosphate peut être obtenu au moyen du procédé de préparation mentionné ci-dessus.
- [0056] En outre, le matériau de cathode de lithium manganèse fer phosphate a une formule chimique $\text{LiMn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$, dans laquelle x est compris entre 0,2 et 0,7, et le rapport molaire de la quantité de dopage totale de bore à l'élément phosphore total est de (2-3):

(97-98). Par exemple, il peut s'agir d'un composé anhydre de $\text{LiMn}_{0,3}\text{Fe}_{0,7}\text{PO}_4$. Dans diverses régions des particules de lithium manganèse fer phosphate de l'intérieur vers l'extérieur, la quantité de dopage maximale de bore est de 1,5 % à 2,0 % (telle que 1,5 % ou 2,0 %, etc.), et la quantité de dopage minimale de bore est de 0,008 % à 0,02 % (telle que 0,008 %, 0,01 % ou 0,02 %, etc.).

[0057] Il convient de noter que la quantité de dopage maximale est la teneur en bore dans la partie la plus interne du matériau, désignée comme la fraction massique de bore ; et la quantité de dopage minimale fait référence à la teneur en bore dans la partie la plus externe du matériau, désignée comme la fraction massique de bore.

[0058] Dans certains exemples, le matériau de cathode préparé de lithium manganèse fer phosphate peut être préparé davantage en une batterie lithium-ion. En raison des performances améliorées du matériau de cathode, il est avantageux d'améliorer davantage les performances électrochimiques de la batterie lithium-ion.

[0059] Les caractéristiques et les performances de la présente invention vont être décrites plus en détail en relation avec des exemples.

[0060] Exemple 1

[0061] Cet exemple a fourni un procédé de préparation d'un matériau de cathode en lithium manganèse fer phosphate, comprenant les étapes suivantes consistant à :

[0062] (1) Préparation of $\text{LiMn}_{0,3}\text{Fe}_{0,7}\text{PO}_4$ dopé au bore

[0063] De l'hydroxyde de lithium, de l'acide phosphorique, de l'acide borique, une source de fer, une source de manganèse, de l'acide ascorbique et de l'éthylène glycol ont été utilisés en tant que matières premières pour préparer un matériau $\text{LiMn}_{0,3}\text{Fe}_{0,7}\text{PO}_4$ par l'intermédiaire d'un procédé solvothermique.

[0064] Tout d'abord, 7,50 g d'hydroxyde de lithium heptahydraté ($\text{LiOH} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) ont été ajoutés dans 80 mL d'éthylène glycol de manière stœchiométrique sous agitation pendant 20 min. Ensuite, 4,90 g d'acide phosphorique (H_3PO_4) et 0,13 g d'acide borique (H_3BO_3) (rapport molaire de P : B = 96 : 4) ont été dissous dans la solution décrite ci-dessus de manière stœchiométrique sous agitation magnétique. Ensuite, 9,73 g de sulfate ferreux heptahydraté et 2,27 g de sulfate de manganèse (Mn : Fe = 0,3 : 0,7) ont été ajoutés dans la solution pour former une suspension vert foncé. Enfin, le mélange obtenu a été transféré dans un autoclave pour une réaction solvothermique à 180°C pendant 4 heures. Après une centrifugation à 80°C, un lavage et un séchage pendant 12 h, du $\text{LiMn}_{0,3}\text{Fe}_{0,7}\text{PO}_4$ dopé au bore pur a été produit.

[0065] (2) Préparation du fer manganèse phosphate à noyau-enveloppe

[0066] 20 g du composé anhydre $\text{LiMn}_{0,3}\text{Fe}_{0,7}\text{PO}_4$ dopé au bore préparé à l'étape (1) ont été prélevés et mélangés à 9,73 g de sulfate ferreux heptahydraté, 2,27 g de sulfate de manganèse et 4,90 g d'acide phosphorique (le rapport molaire de Mn/Fe/P était de 0,3 : 0,7 : 1.0) dans 100 mL d'eau désionisée ; le mélange a été agité de manière uniforme et

transféré dans une cuve de réaction hydrothermique pour une réaction solvothermique à 180°C pendant 4 h, puis centrifugé à 80°C, lavé et séché pendant 12 h.

[0067] (3) Préparation de lithium manganèse fer phosphate dopé au bore en gradient.

[0068] Les particules de fer manganèse phosphate à noyau-enveloppe préparées à l'étape (2) et de l'hydroxyde de lithium ont été mélangées uniformément selon un rapport molaire des particules de fer manganèse phosphate à noyau-enveloppe à l'hydroxyde de lithium de 1: 1, et 4 % en poids de glucose ont été ajoutés pour obtenir un mélange ; le mélange a été chauffé à 600°C à une vitesse de chauffage de 10°C/min et maintenu pendant 5 h dans une atmosphère d'azote, puis le mélange a été refroidi à température ambiante pour obtenir un matériau de cathode de lithium manganèse fer phosphate dopé avec du bore en gradient. À ce stade, dans diverses régions des particules de lithium manganèse fer phosphate de l'intérieur vers l'extérieur, la quantité maximale de dopage de bore était de 1,6 %, la quantité minimale de dopage était de 0,01 %, et le rapport molaire de la quantité de dopage totale de bore à l'élément phosphore total dans le matériau de cathode finalement obtenu était de 2: 98.

[0069] Exemple 2

[0070] Cet exemple a fourni un procédé de préparation d'un matériau de cathode en lithium manganèse fer phosphate, comprenant les étapes suivantes consistant à :

[0071] (1) Préparation of $\text{LiMn}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}\text{PO}_4$ dopé au bore

[0072] Les étapes spécifiques étaient les mêmes que dans l'exemple 1.

[0073] (2) Préparation du fer manganèse phosphate à noyau-enveloppe

[0074] Les étapes spécifiques étaient les mêmes que dans l'exemple 1.

[0075] (3) Préparation du lithium manganèse fer phosphate dopé au bore en gradient

[0076] La seule différence par rapport à l'exemple 1 réside en ce que la quantité ajoutée de glucose était de 6 % en poids, c'est-à-dire que le rapport massique de la masse totale des particules de lithium manganèse fer phosphate à noyau-enveloppe et de l'hydroxyde de lithium au glucose était contrôlé à 100: 6.

[0077] Exemple 3

[0078] Cet exemple a fourni un procédé de préparation d'un matériau de cathode en lithium manganèse fer phosphate, comprenant les étapes suivantes consistant à :

[0079] (1) Préparation of $\text{LiMn}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}\text{PO}_4$ dopé au bore

[0080] De l'hydroxyde de lithium, de l'acide phosphorique, de l'acide borique, une source de fer, une source de manganèse, de l'acide ascorbique et de l'éthylène glycol ont été utilisés en tant que matières premières pour préparer un matériau $\text{LiMn}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}\text{PO}_4$ par l'intermédiaire d'un procédé solvothermique.

[0081] Tout d'abord, 7,50 g d'hydroxyde de lithium heptahydraté ($\text{LiOH} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) ont été ajoutés dans 80 mL d'éthylène glycol de manière stœchiométrique sous agitation pendant 20 min. Ensuite, 4,90 g d'acide phosphorique (H_3PO_4) et 0,20 g d'acide

borique (H_3BO_3) (rapport molaire de P : B = 94 : 6) ont été dissous dans la solution décrite ci-dessus de manière stœchiométrique sous agitation magnétique. Ensuite, 9,73 g de sulfate ferreux heptahydraté et 2,27 g de sulfate de manganèse (Mn : Fe = 0,3 : 0,7) ont été ajoutés dans la solution pour former une suspension vert foncé. Enfin, le mélange obtenu a été transféré dans un autoclave pour une réaction solvothermique à 180°C pendant 4 heures. Après une centrifugation à 80°C, un lavage et un séchage pendant 12 h, du $\text{LiMn}_{0,3}\text{Fe}_{0,7}\text{PO}_4$ dopé au bore pur a été produit.

[0082] (2) Préparation du fer manganèse phosphate à noyau-enveloppe

[0083] Les étapes spécifiques étaient les mêmes que dans l'exemple 1.

[0084] (3) Préparation du lithium manganèse fer phosphate dopé au bore en gradient

[0085] Les étapes spécifiques étaient les mêmes que dans l'exemple 1. À ce stade, dans diverses régions des particules de lithium manganèse fer phosphate de l'intérieur vers l'extérieur, la quantité maximale de dopage du bore était de 2 % et la quantité minimale de dopage était de 0,01 %.

[0086] La seule différence par rapport à l'exemple 1 réside en ce que le rapport molaire P : B à l'étape (1) était de 94: 6, et le rapport molaire de la quantité de dopage totale de bore à l'élément phosphore total dans le matériau de cathode finalement obtenu était de 3: 97.

[0087] Exemple 4

[0088] Cet exemple a fourni un procédé de préparation d'un matériau de cathode en lithium manganèse fer phosphate, comprenant les étapes suivantes consistant à :

[0089] (1) Préparation of $\text{LiMn}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{PO}_4$ dopé au bore

[0090] De l'hydroxyde de lithium, de l'acide phosphorique, de l'acide borique, une source de fer, une source de manganèse, de l'acide ascorbique et de l'éthylène glycol ont été utilisés en tant que matières premières pour préparer un matériau $\text{LiMn}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{PO}_4$ par l'intermédiaire d'un procédé solvothermique.

[0091] Tout d'abord, 7,50 g d'hydroxyde de lithium heptahydraté ($\text{LiOH} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) ont été ajoutés dans 80 mL d'éthylène glycol de manière stœchiométrique sous agitation pendant 20 min. Ensuite, 4,90 g d'acide phosphorique (H_3PO_4) et 0,13 g d'acide borique (H_3BO_3) (rapport molaire de P : B = 96 : 4) ont été dissous dans la solution décrite ci-dessus de manière stœchiométrique sous agitation magnétique. Ensuite, 11,12 g de sulfate ferreux heptahydraté et 1,51 g de sulfate de manganèse (Mn : Fe = 0,2 : 0,8) ont été ajoutés dans la solution pour former une suspension vert foncé. Enfin, le mélange obtenu a été transféré dans un autoclave pour une réaction solvothermique à 180°C pendant 4 heures. Après une centrifugation à 80°C, un lavage et un séchage pendant 12 h, du $\text{LiMn}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{PO}_4$ dopé au bore pur a été produit.

[0092] (2) Préparation du fer manganèse phosphate à noyau-enveloppe

[0093] 25 g du composé anhydre $\text{LiMn}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{PO}_4$ dopé au bore préparé à l'étape (1) ont été

prélevés et mélangés à 11,12 g de sulfate ferreux heptahydraté, 1,51 g de sulfate de manganèse et 4,90 g d'acide phosphorique (le rapport molaire de Mn/Fe/P était de 0,2 : 0,8: 1.0) dans 100 mL d'eau désionisée ; le mélange a été agité de manière uniforme et transféré dans une cuve de réaction hydrothermique pour une réaction solvothermique à 180°C pendant 4 h, puis centrifugé à 80°C, lavé et séché pendant 12 h.

[0094] (3) Préparation du lithium manganèse fer phosphate dopé au bore en gradient

[0095] Les particules de fer manganèse phosphate à noyau-enveloppe préparées à l'étape (2) et de l'hydroxyde de lithium ont été mélangés uniformément selon un rapport molaire des particules de fer manganèse phosphate à noyau-enveloppe à l'hydroxyde de lithium de 1: 1, et 4 % en poids de glucose ont été ajoutés pour obtenir un mélange ; le mélange a été chauffé à 600°C (à une vitesse de chauffage de 10°C/min) et maintenu pendant 5 h dans une atmosphère d'azote, puis le mélange a été refroidi à température ambiante pour obtenir un matériau de cathode en lithium manganèse fer phosphate dopé avec du bore en gradient.

[0096] Exemple 5

[0097] Cet exemple a fourni un procédé de préparation d'un matériau de cathode en lithium manganèse fer phosphate, comprenant les étapes suivantes consistant à :

[0098] (1) Préparation of $\text{LiMn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$ dopé au bore

[0099] De l'hydroxyde de lithium, de l'acide phosphorique, de l'acide borique, une source de fer, une source de manganèse, de l'acide ascorbique et de l'éthylène glycol ont été utilisés en tant que matières premières pour préparer un matériau $\text{LiMn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$ par l'intermédiaire d'un procédé solvothermique.

[0100] Tout d'abord, 7,50 g d'hydroxyde de lithium heptahydraté ($\text{LiOH} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) ont été ajoutés dans 80 mL d'éthylène glycol de manière stœchiométrique sous agitation pendant 20 min. Ensuite, 4,90 g d'acide phosphorique (H_3PO_4) et 0,13 g d'acide borique (H_3BO_3) (rapport molaire de P : B = 96 : 4) ont été dissous dans la solution décrite ci-dessus de manière stœchiométrique sous agitation magnétique. Ensuite, 6,95 g de sulfate ferreux heptahydraté et 3,78 g de sulfate de manganèse (Mn : Fe = 0,5: 0,5) ont été ajoutés dans la solution pour former une suspension vert foncé. Enfin, le mélange obtenu a été transféré dans un autoclave pour une réaction solvothermique à 180°C pendant 4 heures. Après une centrifugation à 80°C, un lavage et un séchage pendant 12 h, du $\text{LiMn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$ dopé au bore pur a été produit.

[0101] (2) Préparation du fer manganèse phosphate à noyau-enveloppe

[0102] 20 g du composé anhydre $\text{LiMn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$ dopé au bore préparé à l'étape (1) ont été prélevés et mélangés à 6,95 g de sulfate ferreux heptahydraté, 3,78 g de sulfate de manganèse et 4,90 g d'acide phosphorique (le rapport molaire de Mn/Fe/P était de 0,5 : 0,5: 1.0) dans 100 mL d'eau désionisée ; le mélange a été agité de manière uniforme et transféré dans une cuve de réaction hydrothermique pour une réaction solvothermique

à 180°C pendant 4 h, puis centrifugé à 80°C, lavé et séché pendant 12 h.

[0103] (3) Préparation du lithium manganèse fer phosphate dopé au bore en gradient

[0104] Les particules de fer manganèse phosphate à noyau-enveloppe préparées à l'étape (2) et de l'hydroxyde de lithium ont été mélangées uniformément selon un rapport molaire des particules de fer manganèse phosphate à noyau-enveloppe à l'hydroxyde de lithium de 1: 1, et 4 % en poids de glucose ont été ajoutés pour obtenir un mélange ; le mélange a été chauffé à 600°C à une vitesse de chauffage de 10°C/min et maintenu pendant 5 h dans une atmosphère d'azote, puis le mélange a été refroidi à température ambiante pour obtenir un matériau de cathode en lithium manganèse fer phosphate dopé avec du bore en gradient.

[0105] Exemple 6

[0106] Cet exemple a fourni un procédé de préparation d'un matériau de cathode en lithium manganèse fer phosphate, comprenant les étapes suivantes consistant à :

[0107] (1) Préparation of $\text{LiMn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{PO}_4$ dopé au bore

[0108] De l'hydroxyde de lithium, de l'acide phosphorique, de l'acide borique, une source de fer, une source de manganèse, de l'acide ascorbique et de l'éthylène glycol ont été utilisés en tant que matières premières pour préparer un matériau $\text{LiMn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{PO}_4$ par l'intermédiaire d'un procédé solvothermique.

[0109] Tout d'abord, 7,50 g d'hydroxyde de lithium heptahydraté ($\text{LiOH} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) ont été ajoutés dans 80 mL d'éthylène glycol de manière stœchiométrique sous agitation pendant 20 min. Ensuite, 4,90 g d'acide phosphorique (H_3PO_4) et 0,13 g d'acide borique (H_3BO_3) (rapport molaire de P : B = 96 : 4) ont été dissous dans la solution décrite ci-dessus de manière stœchiométrique sous agitation magnétique. Ensuite, 4,17 g de sulfate ferreux heptahydraté et 5,23 g de sulfate de manganèse (Mn : Fe = 0,7: 0,3) ont été ajoutés dans la solution pour former une suspension vert foncé. Enfin, le mélange obtenu a été transféré dans un autoclave pour une réaction solvothermique à 180°C pendant 4 heures. Après une centrifugation à 80°C, un lavage et un séchage pendant 12 h, du $\text{LiMn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{PO}_4$ dopé au bore pur a été produit.

[0110] (2) Préparation du fer manganèse phosphate à noyau-enveloppe

[0111] 20 g du composé anhydre $\text{LiMn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{PO}_4$ dopé au bore préparé à l'étape (1) ont été prélevés et mélangés à 4,17 g de sulfate ferreux heptahydraté, 5,23 g de sulfate de manganèse et 4,90 g d'acide phosphorique (le rapport molaire de Mn/Fe/P était de 0,7 : 0,3: 1.0) dans 100 mL d'eau désionisée ; le mélange a été agité de manière uniforme et transféré dans une cuve de réaction hydrothermique pour une réaction solvothermique à 180°C pendant 4 h, puis centrifugé à 80°C, lavé et séché pendant 12 h.

[0112] (3) Préparation du lithium manganèse fer phosphate dopé au bore en gradient

[0113] Les particules de fer manganèse phosphate à noyau-enveloppe préparées à l'étape (2) et de l'hydroxyde de lithium ont été mélangées uniformément selon un rapport molaire

des particules de fer manganèse phosphate à noyau-enveloppe à l'hydroxyde de lithium de 1: 1, et 4 % en poids de glucose ont été ajoutés pour obtenir un mélange ; le mélange a été chauffé à 600°C à une vitesse de chauffage de 10°C/min et maintenu pendant 5 h dans une atmosphère d'azote, puis le mélange a été refroidi à température ambiante pour obtenir un matériau de cathode en lithium manganèse fer phosphate dopé avec du bore en gradient.

[0114] Exemple comparatif 1

[0115] Cet exemple comparatif a fourni un procédé de préparation du lithium manganèse fer phosphate $\text{LiMn}_{0,3}\text{Fe}_{0,7}\text{PO}_4$, qui était différent de l'exemple 1 en ce sens qu'il ne contient pas de source de bore, et le processus spécifique était le suivant :

[0116] (1) Préparation de $\text{LiMn}_{0,3}\text{Fe}_{0,7}\text{PO}_4$

[0117] De l'hydroxyde de lithium, de l'acide phosphorique, de l'acide borique, une source de fer, une source de manganèse, de l'acide ascorbique et de l'éthylène glycol ont été utilisés en tant que matières premières pour préparer un matériau $\text{LiMn}_{0,3}\text{Fe}_{0,7}\text{PO}_4$ par l'intermédiaire d'un procédé solvothermique.

[0118] Tout d'abord, 7,50 g d'hydroxyde de lithium heptahydraté ($\text{LiOH} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) ont été ajoutés dans 80 mL d'éthylène glycol de manière stœchiométrique sous agitation pendant 20 min. Ensuite, 4,90 g d'acide phosphorique (H_3PO_4) ont été dissous dans la solution décrite ci-dessus de manière stœchiométrique sous agitation magnétique. Ensuite, 9,73 g de sulfate ferreux heptahydraté et 2,27 g de sulfate de manganèse ($\text{Mn} : \text{Fe} = 0,3 : 0,7$) ont été ajoutés dans la solution pour former une suspension vert foncé. Enfin, le mélange obtenu a été transféré dans un autoclave pour une réaction solvothermique à 180°C pendant 4 heures. Après une centrifugation à 80°C, un lavage et un séchage pendant 12 h, du $\text{LiMn}_{0,3}\text{Fe}_{0,7}\text{PO}_4$ pur a été produit.

[0119] (2) Les particules de lithium manganèse fer phosphate préparées à l'étape (1) et de l'hydroxyde de lithium ont été mélangées uniformément selon un rapport molaire des particules de lithium manganèse fer phosphate à l'hydroxyde de lithium de 1: 1, et 4 % en poids de glucose ont été ajoutés pour obtenir un mélange ; le mélange a été chauffé à 600°C (à une vitesse de chauffage de 10°C/min) et maintenu pendant 5 h dans une atmosphère d'azote, puis le mélange a été refroidi à température ambiante pour obtenir un matériau de cathode en lithium manganèse fer phosphate.

[0120] Exemple comparatif 2

[0121] Cet exemple comparatif a fourni un procédé de préparation de lithium manganèse fer phosphate $\text{LiMn}_{0,3}\text{Fe}_{0,7}\text{PO}_4$, et le processus spécifique était le suivant :

[0122] (1) Préparation de $\text{LiMn}_{0,3}\text{Fe}_{0,7}\text{PO}_4$

[0123] De l'hydroxyde de lithium, de l'acide phosphorique, de l'acide borique, une source de fer, une source de manganèse, de l'acide ascorbique et de l'éthylène glycol ont été utilisés en tant que matières premières pour préparer un matériau $\text{LiMn}_{0,3}\text{Fe}_{0,7}\text{PO}_4$ par

l'intermédiaire d'un procédé solvothermique.

- [0124] Tout d'abord, du $\text{LiOH} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ a été ajouté dans de l'éthylène glycol de manière stœchiométrique sous agitation pendant 20 min. Ensuite, du H_3PO_4 a été dissous dans la solution décrite ci-dessus de manière stœchiométrique sous agitation magnétique. Ensuite, du nitrate ferreux et du nitrate de manganèse ont été ajoutés à la solution pour former une suspension vert foncé. Enfin, le mélange obtenu a été transféré dans un autoclave pour une réaction solvothermique à 180°C pendant 4 h. Après une centrifugation à 80°C , un lavage et un séchage pendant 12 h, du $\text{LiMn}_{0,3}\text{Fe}_{0,7}\text{B}_{0,4}\text{P}_{0,96}\text{O}_4$ pur a été produit.
- [0125] (2) Les particules de lithium manganèse fer phosphate préparées à l'étape (1) et de l'hydroxyde de lithium ont été mélangées uniformément selon un rapport molaire des particules de lithium manganèse fer phosphate à l'hydroxyde de lithium de 1: 1, et 6 % en poids de glucose ont été ajoutés pour obtenir un mélange ; le mélange a été chauffé à 600°C (à une vitesse de chauffage de $10^\circ\text{C}/\text{min}$) et maintenu pendant 5 h dans une atmosphère d'azote, puis le mélange a été refroidi à température ambiante pour obtenir un matériau de cathode en lithium manganèse fer phosphate.
- [0126] La différence par rapport à l'exemple comparatif 1 réside en ce que la quantité ajoutée de glucose était de 6 % en poids, c'est-à-dire que le rapport massique de la masse totale des particules de lithium manganèse fer phosphate à noyau-enveloppe et de l'hydroxyde de lithium au glucose était contrôlé à 100 : 6.
- [0127] Exemple comparatif 3
- [0128] Cet exemple a fourni un procédé de préparation d'un matériau de cathode en lithium manganèse fer phosphate, comprenant les étapes suivantes consistant à :
- [0129] (1) Préparation of $\text{LiMn}_{0,3}\text{Fe}_{0,7}\text{PO}_4$ dopé au bore
- [0130] De l'hydroxyde de lithium, de l'acide phosphorique, de l'acide borique, une source de fer, une source de manganèse, de l'acide ascorbique et de l'éthylène glycol ont été utilisés en tant que matières premières pour préparer un matériau $\text{LiMn}_{0,3}\text{Fe}_{0,7}\text{PO}_4$ par l'intermédiaire d'un procédé solvothermique.
- [0131] Tout d'abord, 7,50 g d'hydroxyde de lithium heptahydraté ($\text{LiOH} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) ont été ajoutés dans 80 mL d'éthylène glycol de manière stœchiométrique sous agitation pendant 20 min. Ensuite, 4,90 g d'acide phosphorique (H_3PO_4) et 0,06 g d'acide borique (H_3BO_3) (rapport molaire de P : B = 98 : 2) ont été dissous dans la solution décrite ci-dessus de manière stœchiométrique sous agitation magnétique. Ensuite, 9,73 g de sulfate ferreux et 2,27 g de sulfate de manganèse (Mn : Fe = 0,3: 0,7) ont été ajoutés dans la solution pour former une suspension vert foncé. Enfin, le mélange obtenu a été transféré dans un autoclave pour une réaction solvothermique à 180°C pendant 4 heures. Après une centrifugation à 80°C , un lavage et un séchage pendant 12 h, du $\text{LiMn}_{0,3}\text{Fe}_{0,7}\text{PO}_4$ dopé au bore pur a été produit.

- [0132] (2) Préparation du fer manganèse phosphate à noyau-enveloppe
- [0133] Les étapes spécifiques étaient les mêmes que dans l'exemple 1.
- [0134] (3) Préparation du lithium manganèse fer phosphate dopé au bore en gradient
- [0135] Les étapes spécifiques étaient les mêmes que dans l'exemple 1. À ce stade, dans diverses régions des particules de lithium manganèse fer phosphate de l'intérieur vers l'extérieur, la quantité maximale de dopage du bore était de 1 % et la quantité minimale de dopage était de 0,01 %.
- [0136] La seule différence par rapport à l'exemple 1 réside en ce que le rapport molaire P : B à l'étape (1) était de 98 : 2, et le rapport molaire de la quantité de dopage totale de bore à l'élément phosphore total dans le matériau de cathode finalement obtenu était de 1 : 99.
- [0137] Exemple comparatif 4
- [0138] Cet exemple a fourni un procédé de préparation d'un matériau de cathode en lithium manganèse fer phosphate, comprenant les étapes suivantes consistant à :
- [0139] (1) Préparation du $\text{LiMn}_{0,3}\text{Fe}_{0,7}\text{PO}_4$ dopé au bore
- [0140] De l'hydroxyde de lithium, de l'acide phosphorique, de l'acide borique, une source de fer, une source de manganèse, de l'acide ascorbique et de l'éthylène glycol ont été utilisés en tant que matières premières pour préparer un matériau $\text{LiMn}_{0,3}\text{Fe}_{0,7}\text{PO}_4$ par l'intermédiaire d'un procédé solvothermique.
- [0141] Tout d'abord, 7,50 g d'hydroxyde de lithium heptahydraté ($\text{LiOH} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) ont été ajoutés dans 80 mL d'éthylène glycol de manière stœchiométrique sous agitation pendant 20 min. Ensuite, 4,90 g d'acide phosphorique (H_3PO_4) et 0,27 g d'acide borique (H_3BO_3) (rapport molaire de P : B = 92 : 8) ont été dissous dans la solution décrite ci-dessus de manière stœchiométrique sous agitation magnétique. Ensuite, 9,73 g de sulfate ferreux et 2,27 g de sulfate de manganèse (Mn : Fe = 0,3 : 0,7) ont été ajoutés dans la solution pour former une suspension vert foncé. Enfin, le mélange obtenu a été transféré dans un autoclave pour une réaction solvothermique à 180°C pendant 4 heures. Après une centrifugation à 80°C, un lavage et un séchage pendant 12 h, du $\text{LiMn}_{0,3}\text{Fe}_{0,7}\text{PO}_4$ dopé au bore pur a été produit.
- [0142] (2) Préparation du fer manganèse phosphate à noyau-enveloppe
- [0143] Les étapes spécifiques étaient les mêmes que dans l'exemple 1.
- [0144] (3) Préparation du lithium manganèse fer phosphate dopé au bore en gradient
- [0145] Les étapes spécifiques étaient les mêmes que dans l'exemple 1. À ce stade, dans diverses régions des particules de lithium manganèse fer phosphate de l'intérieur vers l'extérieur, la quantité maximale de dopage du bore était de 2,5 % et la quantité minimale de dopage était de 0,01 %.
- [0146] La seule différence par rapport à l'exemple 1 réside en ce que le rapport molaire P : B à l'étape (1) était de 92 : 8, et le rapport molaire de la quantité de dopage totale de bore

à l'élément phosphore total dans le matériau de cathode finalement obtenu était de 4 : 96.

[0147] Exemple comparatif 5

[0148] Cet exemple comparatif a fourni un procédé de préparation de lithium manganèse fer phosphate $\text{LiMn}_{0,3}\text{Fe}_{0,7}\text{PO}_4$, et le processus spécifique était le suivant :

[0149] (1) Préparation du $\text{LiMn}_{0,3}\text{Fe}_{0,7}\text{PO}_4$ dopé au bore

[0150] De l'hydroxyde de lithium, de l'acide phosphorique, de l'acide borique, une source de fer, une source de manganèse, de l'acide ascorbique et de l'éthylène glycol ont été utilisés en tant que matières premières pour préparer un matériau $\text{LiMn}_{0,3}\text{Fe}_{0,7}\text{PO}_4$ par l'intermédiaire d'un procédé solvothermique.

[0151] 7,5 g d'hydroxyde de lithium heptahydraté ($\text{LiOH} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), 4,90 g d'acide phosphorique (H_3PO_4), 0,14 g de trioxyde de bore (B_2O_3) (rapport molaire de P : B = 96 : 4), 9,73 g de sulfate ferreux heptahydraté, 2,27 g de sulfate de manganèse (Mn : Fe = 0,3 : 0,7) et 4 % en poids de glucose ont été mélangés de manière stœchiométrique et uniforme, et 10 mL d'éthanol ont été ajoutés pour obtenir un mélange ; le mélange a été broyé par billes à une vitesse de rotation de 300 t/min pendant 7 h, et les matières premières broyées par billes ont été chauffées à 650°C sous protection d'atmosphère d'azote pour une calcination afin d'obtenir du $\text{LiMn}_{0,3}\text{Fe}_{0,7}\text{PO}_4$ dopé au bore.

[0152] Exemple de test :

[0153] Le matériau de cathode en particules de lithium manganèse fer phosphate fourni dans les exemples ci-dessus et les exemples comparatifs a été utilisé et assemblé dans des batteries de la manière suivante.

[0154] Préparation de plaque de cathode : le matériau de cathode préparé ci-dessus, du noir conducteur et du fluorure de polyvinylidène respectivement pesés à un rapport massique de 8: 1: 1 ont été mélangés avec une quantité appropriée de N-méthylpyrrolidone ; puis le mélange a été homogénéisé avec un homogénéisateur ultrafin pendant 25 min pour obtenir une suspension de matériau de cathode mélangé ; la suspension de matériau de cathode a ensuite été appliquée en revêtement de manière uniforme sur une feuille d'aluminium (d'une épaisseur de 170 μm) par un séchoir à application en revêtement automatique ; la feuille d'aluminium appliquée en revêtement a été placée dans un four à vide pour séchage pendant 10 h, puis retirée et découpée pour former une plaque d'électrode de matériau de cathode, qui a ensuite été pressée par une presse à comprimer électrique.

[0155] Assemblage de la batterie : une plaque métallique de lithium en tant que contre-électrode, une membrane microporeuse de polyéthylène en tant que séparateur, de l'hexafluorophosphate de lithium en tant que solution électrolytique et la plaque d'électrode synthétisée et pressée du matériau en tant que plaque de cathode ont été assemblées dans la batterie dans une boîte à gants remplie d'argon selon le procédé

d'assemblage des piles bouton CR2025. Les performances électrochimiques ont ensuite été testées à 3,0-4,5 V à 25°C, et les résultats ont été présentés dans le tableau 1.

[0156] Tableau 1 : Résultats des tests de performance des matériaux de cathode obtenus dans les exemples et les exemples comparatifs

	Rct (Ω)	Capacité en grammes (mAh/g)	Capacité spécifique de décharge à 0,1 C (mAh/g)	Capacité spécifique de décharge à 0,5 C (mAh/g)	Capacité spécifique de décharge à 1 C (mAh/g)
Exemple 1	93,6	149	144	135	128
Exemple 2	140,4	141	149	141	133
Exemple 3	94,8	149	143	132	125
Exemple 4	95,3	149	147	137	130
Exemple 5	92,3	150	143	133	127
Exemple 6	91,5	148	140	130	124
Exemple comparatif 1	115,1	150	128	118	112
Exemple comparatif 2	171,2	143	135	127	120
Exemple comparatif 3	113,1	150	130	120	114
Exemple comparatif 4	111,8	146	125	115	109
Exemple comparatif 5	113,3	149	138	129	122

[0157] Comme le montrent les exemples 1 à 3, la résistance de transfert de charge (Rct) du matériau de cathode dopé au bore en gradient est inférieure à celle du matériau de cathode sans dopage au bore en gradient. Ceci est dû au fait que la conductivité du matériau de cathode a diminué en gradient de l'intérieur vers l'extérieur à mesure que la teneur en bore diminuait progressivement de l'intérieur vers l'extérieur, sans provoquer

de changement soudain de courant, en réduisant ainsi efficacement la résistance. Bien que les matériaux de cathode des exemples comparatifs 3 et 4 soient dopés au bore, la résistance de transfert de charge est proche de celle de l'exemple comparatif 1, indiquant que quand la quantité dopante de B est trop élevée ou que la quantité de dopage de B est trop faible, la résistance du matériau ne peut pas être réduite suffisamment. En outre, la résistance de transfert de charge de l'exemple comparatif 5 est proche de celle de l'exemple comparatif 1, ce qui indique également que le dopage avec B par un procédé conventionnel ne peut pas non plus réduire la résistance du matériau.

[0158] En outre, les capacités en grammes des exemples 1 à 3 sont proches de celles des exemples comparatifs 1 et 2, ce qui indique que le dopage en gradient avec la source de B n'a pas d'effet significatif sur la capacité en grammes du matériau de cathode. Les capacités spécifiques de décharge des exemples 1 à 3 à 0,1 C, 0,5 C et 1 C sont supérieures à celles des exemples comparatifs 1 et 2. La raison en est qu'au moyen d'un dopage avec la source de bore, des trous conducteurs et des électrons à paire unique sont introduits, ce qui améliore efficacement la conductivité du matériau de cathode. Pendant ce temps, l'oxyde de bore et le lithium forment un conducteur ionique rapide, borate de lithium, qui accélère l'entrée et la désintercalation des ions lithium et améliore efficacement la conductivité du matériau de cathode.

[0159] La capacité en grammes de l'exemple comparatif 4 est inférieure à celle de l'exemple comparatif 1, qui est causée par un dopage excessif avec du B ; en outre, si la quantité de dopage de B est trop élevée, les performances électrochimiques du matériau vont être réduites. Au contraire, si la quantité de dopage de B est trop faible (exemple comparatif 3), les performances électrochimiques du matériau ne seront pas bien améliorées.

[0160] EXEMPLE DE TEST 2

[0161] Les modèles de DRX des matériaux préparés dans l'exemple 1 et l'exemple comparatif 1 ont été testés, et les résultats ont été tels que représentés sur la [Fig.1].

[0162] Comme il est possible de le voir, en raison de l'ajout de B, le pic à 29,9° du lithium manganèse fer phosphate se déplace vers un angle plus élevé de 29,5°, ce qui est provoqué par le dopage réussi du lithium manganèse fer phosphate avec B en position du P.

[0163] L'image SEM du matériau préparé dans l'exemple 1 a été testée, et les résultats ont été tels que représentés sur la [Fig.2].

[0164] Comme il est possible de le voir, les particules de lithium manganèse fer phosphate préparées ont une taille de 100 à 150 nm.

[0165] Ce qui précède n'est que des exemples préférés de la présente invention et n'est pas utilisé pour limiter la présente invention. Diverses modifications et variantes peuvent

être apportées à la présente invention par l'homme du métier. Toutes les modifications, remplacements équivalents, améliorations, etc. effectués dans l'esprit et le principe de la présente invention doivent entrer dans la portée de protection de la présente invention.

Revendications

- [Revendication 1] Matériau de cathode en lithium manganèse fer phosphate, comprenant des particules de lithium manganèse fer phosphate, dans lequel les particules de lithium manganèse fer phosphate sont dopées avec du bore, et la quantité de dopage de bore dans les particules de lithium manganèse fer phosphate diminue progressivement de l'intérieur vers l'extérieur.
- [Revendication 2] Matériau de cathode en lithium manganèse fer phosphate selon la revendication 1, dans lequel le matériau de cathode de lithium manganèse fer phosphate a une formule chimique $\text{LiMn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$, dans laquelle x est 0,2-0,7, et un rapport molaire d'une quantité de dopage totale de bore à un élément de phosphore total est (2-3): (97-98), de préférence, dans diverses régions des particules de lithium manganèse fer phosphate de l'intérieur vers l'extérieur, une quantité de dopage maximale de bore est de 1,5 % à 2,0 %, et une quantité de dopage minimale de bore est de 0,008 % à 0,02 %.
- [Revendication 3] Procédé de préparation du matériau de cathode en lithium manganèse fer phosphate selon la revendication 1 ou 2, comprenant les étapes consistant à préparer un composé de lithium manganèse fer phosphate dopé au bore, mélanger le composé de lithium manganèse fer phosphate dopé au bore avec une source de fer, une source de manganèse et une source de phosphore pour préparer manganèse fer phosphate à noyau-enveloppe, et mélanger le manganèse fer phosphate à noyau-enveloppe avec une source de lithium et une source de carbone pour un frittage.
- [Revendication 4] Procédé de préparation selon la revendication 3, dans lequel le composé de lithium manganèse fer phosphate est préparé par un procédé de réaction solvothermique avec une source de lithium, une source de phosphore, une source de bore, une source de fer, une source de manganèse, un agent réducteur et un premier solvant en tant que matières premières.
- [Revendication 5] Procédé de préparation selon la revendication 4, dans lequel la source de lithium, la source de phosphore, la source de bore, la source de fer et la source de manganèse sont échantillonnées de manière stœchiométrique et mélangées avec l'agent réducteur et un premier solvant pour former une suspension, et la suspension est ensuite soumise à une réaction solvothermique à 160-200°C pendant 2 à 6 h, de préférence, la source de lithium est d'abord mélangée avec le premier

solvant, puis mélangée avec la source de phosphore et la source de bore pour une dissolution afin d'obtenir une solution mélangée, et la source de fer et la source de manganèse sont ensuite ajoutées dans la solution mélangée pour former une suspension ;

de préférence, l'agent réducteur est au moins un agent choisi dans le groupe comprenant l'acide ascorbique et l'acide tartrique ;

de préférence, le premier solvant est l'éthylène glycol ; et

de préférence, la séparation solide-liquide, le lavage et le séchage sont effectués en séquence après la fin de la réaction solvothermique.

[Revendication 6]

Procédé de préparation selon la revendication 3, dans lequel un procédé de préparation du fer manganèse phosphate à noyau-enveloppe comprend les étapes consistant à mélanger le composé de lithium manganèse fer phosphate dopé au bore avec la source de fer, la source de manganèse, la source de phosphore et un second solvant, puis à soumettre un mélange à une réaction solvothermique,

de préférence, pendant le processus de préparation du fer manganèse phosphate à noyau-enveloppe, une température pour la réaction solvothermique est commandée pour être de 160-200°C, et le temps pour la réaction solvothermique est de 2 à 6 h ;

de préférence, le second solvant est de l'eau ; et

de préférence, le procédé de préparation du fer manganèse phosphate à noyau-enveloppe comprend en outre les étapes consistant à réaliser une séparation solide-liquide, laver et sécher en séquence après la réaction solvothermique.

[Revendication 7]

Procédé de préparation selon la revendication 3, dans lequel le fer manganèse phosphate à noyau-enveloppe est mélangé avec la source de lithium et la source de carbone, puis soumis à un frittage à une température de 550-650°C,

de préférence, une vitesse de chauffage est de 8-12°C/min, et le temps de frittage est commandé pour être de 4 à 7 h après l'élévation de la température jusqu'à la température de frittage.

[Revendication 8]

Procédé de préparation selon la revendication 7, dans lequel la source de carbone est au moins une choisie dans le groupe constitué du glucose et du saccharose,

de préférence, un rapport d'une masse totale du fer manganèse phosphate à noyau-enveloppe et de la source de lithium à une masse de la source de carbone est de 100: (4-6).

[Revendication 9]

Procédé de préparation selon l'une quelconque des revendications 4 à 8,

dans lequel la source de fer est au moins une choisie dans le groupe constitué de sulfate ferreux et de nitrate ferreux,

de préférence, la source de manganèse est au moins une source choisie dans le groupe constitué de sulfate de manganèse et de nitrate de manganèse ;

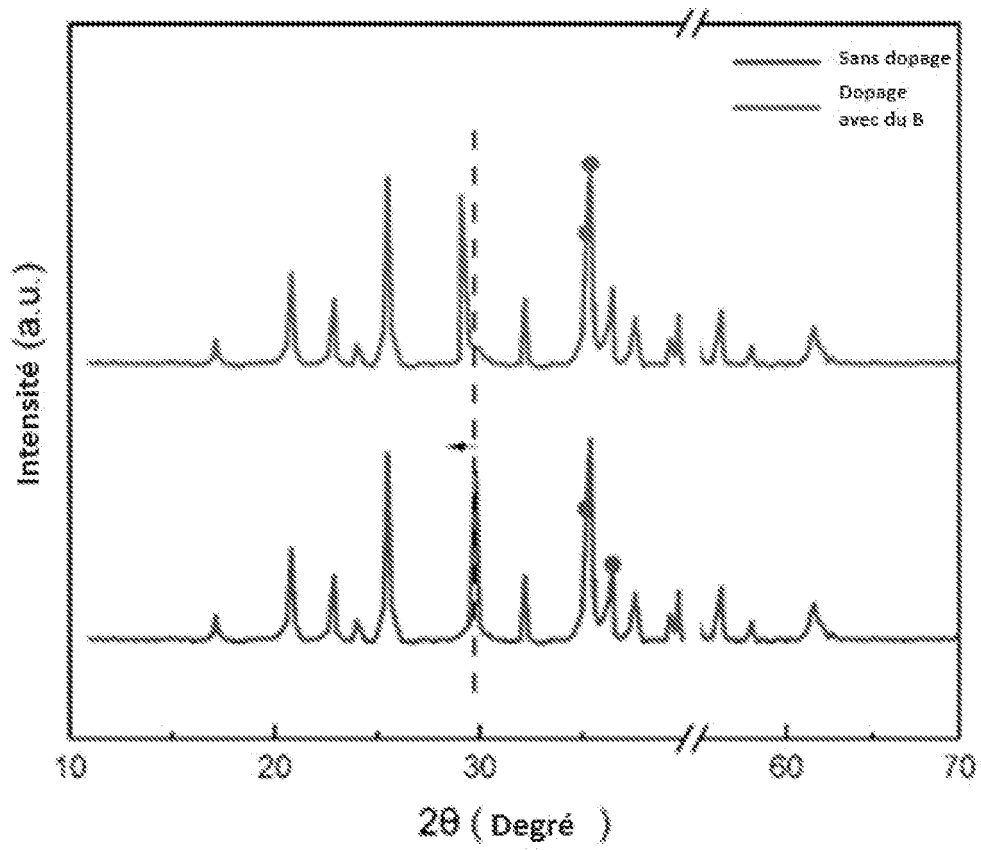
de préférence, la source de lithium est au moins un parmi l'hydroxyde de lithium et le carbonate de lithium ; et

de préférence, la source de bore est l'acide borique.

[Revendication 10]

Batterie lithium-ion, comprenant le matériau de cathode en lithium manganèse fer phosphate selon l'une quelconque des revendications 1 et 2 ou un matériau de cathode en lithium manganèse fer phosphate préparé par le procédé de préparation du matériau de cathode en lithium manganèse fer phosphate selon l'une quelconque des revendications 3 à 9.

[Fig. 1]



[Fig. 2]

