

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **3 010 782**

21 Número de solicitud: 202390249

51 Int. Cl.:

C01B 25/45 (2006.01)

H01M 4/58 (2010.01)

H01M 10/0525 (2010.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A2

22 Fecha de presentación:

20.09.2022

30 Prioridad:

28.06.2022 CN 202210741388

43 Fecha de publicación de la solicitud:

04.04.2025

71 Solicitantes:

**GUANGDONG BRUNP RECYCLING
TECHNOLOGY CO., LTD. (50.00%)**

**Block 2, 7 And 9, No.6, Zhixin Avenue, Leping
Town, Sanshui District**

528137 Foshan, Guangdong CN y

**HUNAN BRUNP RECYCLING TECHNOLOGY CO.,
LTD. (50.00%)**

72 Inventor/es:

YU, Haijun;

XIE, Yinghao;

LI, Aixia;

ZHANG, Xuemei y

LI, Changdong

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

54 Título: **Método de preparación del fosfato amónico de hierro y manganeso, del fosfato de litio y manganeso y su uso**

57 Resumen:

La presente divulgación da a conocer un método de preparación de fosfato de hierro y manganeso de amonio, un fosfato de hierro y manganeso de litio y el uso de los mismos, método que comprende mezclar una solución mixta de sal metálica y una solución de fosfato dihidrogenado de amonio con una solución orgánica respectivamente para obtener una solución mixta de sal metálica y una solución mixta de fosfato, añadir la solución mixta de sal metálica, la solución mixta de fosfato y una primera agua amoniacal en paralelo a una solución base para la reacción, y realizar la separación sólido-líquido para obtener el fosfato de hierro y manganeso de amonio. Mediante la coprecipitación de una solución salina metálica mixta de una fuente ferrosa y una fuente de manganeso con una fuente de fósforo en una fase orgánica, la presente divulgación prepara un fosfato amónico de hierro y manganeso con un gran tamaño de partícula y una alta densidad de compactación. Tras mezclar el fosfato de hierro y manganeso y amonio con una fuente de litio y una fuente de carbono y sinterizarlo, se puede preparar un material de electrodo positivo de fosfato de hierro y manganeso y litio.

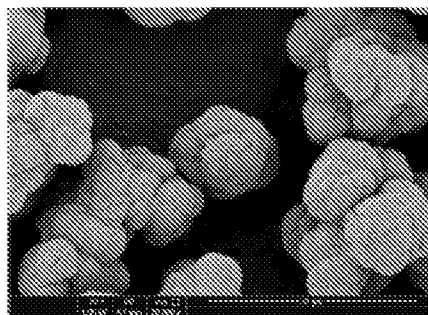


FIGURA 1

ES 3 010 782 A2

DESCRIPCIÓN

Método de preparación del fosfato amónico de hierro y manganeso, del fosfato de litio y manganeso y su uso

5

Campo de la invención

La presente divulgación pertenece al campo técnico de los materiales de electrodos positivos para baterías de litio, y en particular se refiere a un método de preparación de fosfato de hierro y manganeso de amonio, un fosfato de hierro y manganeso de litio y su uso.

10

Antecedentes

En comparación con las baterías ternarias, las de litio-hierro-fosfato presentan mayores ventajas de seguridad y menor coste. Tienen las ventajas de una buena estabilidad térmica, un ciclo de vida largo, son respetuosos con el medio ambiente y ricas fuentes de materias primas. Actualmente son los materiales de electrodos positivos con mayor potencial para las baterías de iones de litio de potencia, y se están ganando el favor de más fabricantes de automóviles, con una cuota de mercado cada vez mayor. El fosfato de hierro y litio tiene una estructura de olivino regular, lo que permite al fosfato de hierro y litio obtener las ventajas de una gran capacidad de descarga, bajo precio, no toxicidad y menor contaminación para el medio ambiente. Por ello, la investigación sobre el fosfato de hierro y litio se ha popularizado en los últimos años.

15

20

A pesar de estas ventajas, cuando se utiliza en baterías, el fosfato de hierro y litio tiene las desventajas de una baja conductividad electrónica, un bajo coeficiente de difusión de iones de litio y una baja densidad de compactación debido a la limitación de su estructura, lo que limita enormemente la aplicación del fosfato de hierro y litio. Para ampliar la aplicación del fosfato de hierro y litio, actualmente se adopta la introducción de compuestos a base de manganeso en el fosfato de hierro y litio para formar una solución sólida de fosfato de hierro y litio y manganeso. Dado que los compuestos a base de manganeso tienen un alto voltaje de reacción electroquímica y una buena compatibilidad con los electrolitos, la solución sólida de fosfato de hierro y manganeso y litio puede obtener una buena capacidad eléctrica y un buen efecto de ciclo.

25

30

35

En la actualidad, existen muchos métodos de síntesis del fosfato de hierro y manganeso de

litio básicamente similares a la síntesis del fosfato de hierro y litio, como el método completo en fase sólida que comprende la sinterización directa de una fuente de fósforo, una fuente de hierro, una fuente de manganeso una fuente de litio y otras materias primas para obtener fosfato de hierro y manganeso de litio, o un método que comprende sintetizar primero fosfato de manganeso como fuente de litio y una parte de fuente de fósforo, mezclar después el fosfato de manganeso, una fuente de hierro y una fuente de litio, y sinterizar para obtener fosfato de hierro y manganeso de litio. La desventaja es que el manganeso y el hierro no pueden mezclarse uniformemente a nivel atómico, y el fosfato de hierro y manganeso de litio preparado tiene una etapa de tensión constante de carga insatisfactoria y un rendimiento de descarga de baja tasa; además, el manganeso trivalente es propenso a la reacción de desproporción en solución para generar manganeso divalente y manganeso tetravalente, lo que resulta en una baja pureza del producto. El fosfato de hierro y manganeso y litio también puede prepararse por el método hidrotérmico, pero el coste es elevado porque la cantidad de litio utilizada es tres veces superior a la teórica. Además, el equipo de alta temperatura y alta presión utilizado supone una elevada inversión en equipos, lo que hace que el coste global sea mucho mayor que el del método en fase sólida.

Además, en la técnica relacionada, el fosfato de litio-manganeso-hierro suele tener una densidad de compactación de 2,1-2,2 g/cm³ y una capacidad específica de 135-150 mAh/g, lo que no puede satisfacer los requisitos de los fabricantes de baterías de potencia que necesitan urgentemente aumentar la densidad energética.

Breve Descripción de la Invención

La presente invención tiene como objetivo resolver al menos uno de los problemas técnicos mencionados anteriormente existentes en el arte previo. Para ello, la presente divulgación proporciona un método de preparación de fosfato de hierro y manganeso de amonio, un fosfato de hierro y manganeso de litio y su uso.

Según un aspecto de la presente divulgación, se proporciona un método para producir fosfato amónico de hierro y manganeso, que comprende las etapas de:

S1: mezclar una solución mixta de sales metálicas y una solución de dihidrogenofosfato de amonio con una solución orgánica respectivamente para obtener una solución mixta de sales metálicas y una solución mixta de fosfato, en la que la solución mixta de sales metálicas es una solución mixta de una sal de manganeso y una sal ferrosa, y la solución orgánica se

obtiene disolviendo un tensioactivo en un disolvente orgánico; y

S2: bajo una atmósfera inerte, añadir la solución mixta de sal metálica, la solución mixta de fosfato y una primera agua de amoníaco en paralelo a una solución base para la reacción, y cuando un material de reacción alcance un tamaño de partícula objetivo, realizar la separación sólido-líquido para obtener el fosfato de hierro y manganeso y amonio, en donde la solución base es una solución mixta de la solución mixta de fosfato y una segunda agua de amoníaco.

En algunas realizaciones de la presente divulgación, en el paso S1, la sal ferrosa se selecciona del grupo que consiste en sulfato ferroso, cloruro ferroso y una mezcla de los mismos.

En algunas realizaciones de la presente divulgación, en el paso S1, la sal de manganeso se selecciona del grupo que consiste en sulfato de manganeso, cloruro de manganeso y una mezcla de los mismos.

En algunas realizaciones de la presente divulgación, en el paso S1, la relación molar entre el elemento hierro y el elemento manganeso en la solución de sal mixta metálica es de (0,25-9): 1, la concentración total de iones metálicos en la solución mixta de sales metálicas es de 0,5-1,0 mol/L, y la relación de volumen entre la solución mixta de sales metálicas y la solución orgánica en la solución mixta de sales metálicas es de (1-5): 100.

En algunas realizaciones de la presente divulgación, en el paso S1, la concentración de la solución de dihidrogenofosfato de amonio es de 0,5-1,0 mol/L, y la relación de volumen entre la solución de dihidrogenofosfato de amonio y la solución orgánica en la solución mezclada de fosfato es de (1-5): 100.

En algunas realizaciones de la presente divulgación, en el paso S1, la relación entre la masa del tensioactivo y el volumen del disolvente orgánico es de (2-8) g: 100 ml.

En algunas realizaciones de la presente divulgación, en el paso S1, el tensioactivo se selecciona del grupo que consiste en CTAB, DBS, SDBS, PEG-400 y una mezcla de los mismos.

En algunas realizaciones de la presente divulgación, en el paso S1, el disolvente orgánico se prepara mezclando ciclohexano y n-butanol en una proporción de volumen de (8-9):(1-2).

En algunas realizaciones de la presente divulgación, en el paso S2, la solución base tiene un pH de 8-9, y el material de reacción se controla para que tenga un pH de 8-9 en la reacción.

- 5 En algunas realizaciones de la presente divulgación, en el paso S2, la concentración de la primera agua amoniacal es de 8,0-12,0 mol/L.

En algunas realizaciones de la presente divulgación, en el paso S2, la reacción se lleva a cabo a una velocidad de agitación de 200-350 r/min.

10

En algunas realizaciones de la presente divulgación, en el paso S2, la temperatura de la reacción se controla para que sea de 20-40°C.

- 15 En algunas realizaciones de la presente divulgación, en el paso S2, el tamaño de partícula objetivo del material de reacción es de 5-15 μm .

La presente divulgación también proporciona un fosfato de hierro y manganeso de litio, que se prepara calcinando el fosfato de hierro y manganeso de amonio preparado por el método con una fuente de litio y una fuente de carbono.

20

En algunas realizaciones de la presente divulgación, el fosfato de hierro y manganeso y amonio se pulveriza previamente en polvo con un tamaño de partícula de 2-5 μm .

- 25 En algunas realizaciones de la presente divulgación, la relación molar del fosfato amónico de hierro y manganeso, la fuente de litio y la fuente de carbono, (Fe+Mn): Li: fuente de carbono, es 1: (1,0-1,2): (0,3-0,5).

En algunas realizaciones de la presente divulgación, la fuente de carbono se selecciona del grupo que consiste en glucosa, sacarosa y una mezcla de las mismas.

30

En algunas realizaciones de la presente divulgación, la fuente de litio se selecciona del grupo que consiste en carbonato de litio, hidróxido de litio y una mezcla de los mismos.

- 35 En algunas realizaciones de la presente divulgación, antes de la calcinación, ésta comprende además dispersar el fosfato amónico de hierro y manganeso, la fuente de litio y la fuente de carbono en agua, y a continuación realizar el secado por pulverización.

En algunas realizaciones de la presente divulgación, la cantidad de agua utilizada es del 20-35% de la masa total del fosfato amónico de hierro y manganeso, la fuente de litio y la fuente de carbono.

5

En algunas realizaciones de la presente divulgación, el proceso de calcinación consiste en calcinar a 600-850°C durante 6-20 h bajo la protección de un gas inerte.

La presente divulgación también proporciona el uso del fosfato de hierro y manganeso de litio en la fabricación de una batería de iones de litio.

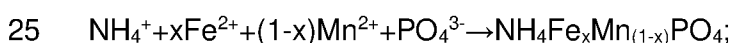
10

Según una realización preferida de la presente divulgación, la presente divulgación tiene al menos los siguientes efectos beneficiosos:

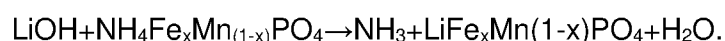
1. Mediante la coprecipitación de una solución salina metálica mixta de una fuente ferrosa y una fuente de manganeso con una fuente de fósforo en una fase orgánica, la presente divulgación prepara un fosfato amónico de hierro y manganeso con un gran tamaño de partícula y una alta densidad de compactación. Tras mezclar el fosfato de hierro y manganeso y amonio con una fuente de litio y una fuente de carbono y sinterizarlo, se puede preparar el producto acabado de un material de electrodo positivo de fosfato de hierro y manganeso y litio. Las ecuaciones de reacción son las siguientes:

20

Reacción de coprecipitación:



Reacción de calcinación:



30

2. En la preparación del precursor fosfato de hierro y manganeso y amonio, la presente divulgación, por un lado, utiliza la característica de que el fosfato de hierro y manganeso y amonio es difícil de disolver en la fase orgánica para permitir que la solución alcance rápidamente la sobresaturación y forme rápidamente núcleos cristalinos; y por otro lado, controla el pH de la reacción y utiliza fosfato como solución base para proporcionar suficientes iones fosfato. A medida que crece el núcleo cristalino, puede crecer lentamente bajo la

35

inducción de tensioactivos para formar una estructura de partícula densa, y con la adición de materiales, las partículas crecen gradualmente hasta formar una morfología de partícula grande. Con el lento crecimiento de las partículas, cuanto mayor sea el tamaño de éstas, más densa será la estructura, de modo que el material del electrodo positivo preparado por la sinterización siguiente puede heredar bien las características morfológicas del precursor, mejorando así la densidad de compactación del material del electrodo positivo.

3. Como precursor se utiliza el fosfato amónico de hierro y manganeso, en el que el hierro es divalente, por lo que no es necesaria una reducción posterior durante la sinterización, lo que reduce la cantidad de fuente de carbono utilizada. Además, el amonio que contiene se libera en forma de gas amoníaco, lo que es beneficioso para la formación de una estructura de canales porosos del material del electrodo positivo. La estructura porosa del canal favorece la infiltración del material positivo del electrodo y del electrolito, y mejora la eficacia de desintercalación de los iones de litio.

Breve descripción de los dibujos

La presente divulgación se describirá adicionalmente a continuación en conjunto con los dibujos y modalidades, en donde:

La FIGURA 1 es una imagen SEM del fosfato amónico de hierro y manganeso preparado en el Ejemplo 1 de la presente divulgación; y

La FIGURA 2 es una imagen SEM del fosfato de hierro manganeso litio preparado en el Ejemplo 1 de la presente divulgación.

Descripción Detallada

El concepto de la presente divulgación y los efectos técnicos producidos por la presente divulgación se describirán clara y completamente a continuación junto con las realizaciones, con el fin de comprender plenamente el propósito, las características y los efectos de la presente divulgación. Es evidente que las realizaciones descritas son sólo una parte de las realizaciones de la presente divulgación, y no todas. Todas las demás realizaciones obtenidas por personas expertas en la técnica basadas en las realizaciones de la presente divulgación sin ningún trabajo creativo están comprendidas en el alcance de la presente divulgación.

Ejemplo 1

En este ejemplo, se preparó un fosfato de hierro y manganeso de litio. El proceso específico es el siguiente:

5

Un método para producir un fosfato de hierro y manganeso de litio con gran tamaño de partícula y alta densidad de compactación y un precursor del mismo, que comprende las siguientes etapas:

10 Paso 1: Se preparó una solución de sal mixta metálica de cloruro de manganeso y cloruro ferroso con una concentración total de iones metálicos de 1,0 mol/L a una proporción molar de elemento hierro a elemento manganeso de 1:1.

15 Paso 2: Se preparó una solución de dihidrogenofosfato de amonio con una concentración de 1,0 mol/L.

Paso 3: Se preparó un disolvente orgánico con ciclohexano y n-butanol en una proporción de volumen de 8:1.

20 Paso 4: Se disolvió un tensioactivo en un disolvente orgánico en una proporción del tensioactivo con respecto al disolvente orgánico de 5 g: 100 ml para obtener una solución orgánica, y el tensioactivo fue CTAB.

25 Paso 5: La solución de sal mixta metálica y la solución de dihidrogenofosfato de amonio se mezclaron respectivamente con la solución orgánica en una proporción de volumen de 5 mL: 100 mL para obtener una solución mixta de sal metálica y una solución mixta de fosfato.

Paso 6: La solución mezclada de fosfato se añadió con agua amoniacal con una concentración de 12,0 mol/L para ajustar el pH a 9 y obtener una solución base.

30

Paso 7: Bajo una atmósfera de nitrógeno, la solución mixta de sal metálica, la solución mixta de fosfato y el agua amoniacal con una concentración de 12,0 mol/L se añadieron en paralelo a un reactor que contenía la solución base. La temperatura del reactor se controló a 20°C, el pH a 8,5 y la velocidad de agitación a 350 r/min.

35

Paso 8: Cuando se detectó que la D50 del material en el reactor alcanzaba los 15 μ m, se

detuvo la alimentación y se procedió a la separación sólido-líquido. A continuación, el material obtenido se lavó con agua desionizada seguida de etanol anhidro para obtener fosfato amónico de hierro y manganeso.

- 5 Paso 9: El fosfato de hierro y manganeso y amonio se pulverizó hasta obtener un polvo con un tamaño de partícula de 2-5 μm .

Paso 10: El fosfato amónico de hierro y manganeso pulverizado se mezcló con hidróxido de litio y glucosa en una proporción molar de (Fe+Mn): Li: fuente de carbono de 1:1,1:0,3, añadidos con agua desionizada en una cantidad del 35% de la masa total de fosfato de hierro y manganeso y amonio, hidróxido de litio y glucosa, mezclados bien y secados por pulverización.

15 Paso 11: Bajo la protección de un gas inerte, el sólido obtenido tras el secado por pulverización se calcinó a 850°C durante 14 h, y después se enfrió a temperatura ambiente de forma natural para obtener un producto acabado de un material de electrodo positivo de fosfato de hierro y manganeso de litio.

20 La FIGURA 1 es una imagen SEM del fosfato de hierro y manganeso y amonio preparado en este ejemplo, y en ella puede verse que las partículas del precursor tienen una estructura muy densa.

Ejemplo 2

25 En este ejemplo, se preparó un fosfato de hierro y manganeso de litio. El proceso específico es el siguiente:

Un método para producir un fosfato de hierro y manganeso de litio con gran tamaño de partícula y alta densidad de compactación y un precursor del mismo, que comprende las siguientes etapas:

35 Paso 1: Se preparó una solución de sal mixta metálica de sulfato de manganeso y sulfato ferroso con una concentración total de iones metálicos de 0,5 mol/L a una proporción molar de elemento hierro a elemento manganeso de 1:1.

Paso 2: Se preparó una solución de dihidrogenofosfato de amonio con una concentración de

0,5 mol/L.

Paso 3: Se preparó un disolvente orgánico con ciclohexano y n-butanol en una proporción de volumen de 8:1.

5

Paso 4: Se disolvió un tensioactivo en un disolvente orgánico en una proporción del tensioactivo con respecto al disolvente orgánico de 2 g: 100 ml para obtener una solución orgánica, y el tensioactivo fue SDBS.

10 Paso 5: La solución de sal mixta metálica y la solución de dihidrogenofosfato de amonio se mezclaron respectivamente con la solución orgánica en una proporción de volumen de 1 mL: 100 mL para obtener una solución mixta de sal metálica y una solución mixta de fosfato.

15 Paso 6: La solución mezclada de fosfato se añadió con agua amoniacal con una concentración de 8,0 mol/L para ajustar el pH a 8.5 y obtener una solución base.

20 Paso 7: Bajo una atmósfera de nitrógeno, la solución mixta de sal metálica, la solución mixta de fosfato y el agua amoniacal con una concentración de 8,0 mol/L se añadieron en paralelo a un reactor que contenía la solución base. La temperatura del reactor se controló a 30°C, el pH a 8,0 y la velocidad de agitación a 200 r/min.

25 Paso 8: Cuando se detectó que la D50 del material en el reactor alcanzaba los 5 µm, se detuvo la alimentación y se procedió a la separación sólido-líquido. A continuación, el material obtenido se lavó con agua desionizada seguida de etanol anhidro para obtener fosfato amónico de hierro y manganeso.

Paso 9: El fosfato de hierro y manganeso y amonio se pulverizó hasta obtener un polvo con un tamaño de partícula de 2-5 µm.

30 Paso 10: El fosfato amónico de hierro y manganeso pulverizado se mezcló con carbonato de litio y sacarosa en una proporción molar de (Fe+Mn): Li: fuente de carbono de 1:1,0:0,3, añadidos con agua desionizada en una cantidad del 20% de la masa total de fosfato de hierro y manganeso y amonio, carbonato de litio y sacarosa, mezclados bien y secados por pulverización.

35

Paso 11: Bajo la protección de un gas inerte, el sólido obtenido tras el secado por pulverización

se calcinó a 600°C durante 20 h, y después se enfrió a temperatura ambiente de forma natural para obtener un producto acabado de un material de electrodo positivo de fosfato de hierro y manganeso de litio.

5 Ejemplo 3

En este ejemplo, se preparó un fosfato de hierro y manganeso de litio. El proceso específico es el siguiente:

- 10 Un método para producir un fosfato de hierro y manganeso de litio con gran tamaño de partícula y alta densidad de compactación y un precursor del mismo, que comprende las siguientes etapas:

Paso 1: Se preparó una solución de sal mixta metálica de cloruro de manganeso y cloruro
15 ferroso con una concentración total de iones metálicos de 0,8 mol/L a una proporción molar de elemento hierro a elemento manganeso de 1:1.

Paso 2: Se preparó una solución de dihidrogenofosfato de amonio con una concentración de
20 0,8 mol/L.

Paso 3: Se preparó un disolvente orgánico con ciclohexano y n-butanol en una proporción de volumen de 8:1.

Paso 4: Se disolvió un tensioactivo en un disolvente orgánico en una proporción del
25 tensioactivo con respecto al disolvente orgánico de 5 g: 100 ml para obtener una solución orgánica, y el tensioactivo fue PEG-400.

Paso 5: La solución de sal mixta metálica y la solución de dihidrogenofosfato de amonio se
30 mezclaron respectivamente con la solución orgánica en una proporción de volumen de 2.5 mL: 100 mL para obtener una solución mixta de sal metálica y una solución mixta de fosfato.

Paso 6: La solución mezclada de fosfato se añadió con agua amoniaca con una concentración de 10,0 mol/L para ajustar el pH a 8.0 y obtener una solución base.

35 Paso 7: Bajo una atmósfera de nitrógeno, la solución mixta de sal metálica, la solución mixta de fosfato y el agua amoniaca con una concentración de 10,0 mol/L se añadieron en paralelo

a un reactor que contenía la solución base. La temperatura del reactor se controló a 40°C, el pH a 8,0 y la velocidad de agitación a 300 r/min.

5 Paso 8: Cuando se detectó que la D50 del material en el reactor alcanzaba los 10 μm , se detuvo la alimentación y se procedió a la separación sólido-líquido. A continuación, el material obtenido se lavó con agua desionizada seguida de etanol anhidro para obtener fosfato amónico de hierro y manganeso.

10 Paso 9: El fosfato de hierro y manganeso y amonio se pulverizó hasta obtener un polvo con un tamaño de partícula de 2-5 μm .

15 Paso 10: El fosfato amónico de hierro y manganeso pulverizado se mezcló con hidróxido de litio y glucosa en una proporción molar de (Fe+Mn): Li: fuente de carbono de 1:1,1:0,4, añadidos con agua desionizada en una cantidad del 25% de la masa total de fosfato de hierro y manganeso y amonio, hidróxido de litio y glucosa, mezclados bien y secados por pulverización.

20 Paso 11: Bajo la protección de un gas inerte, el sólido obtenido tras el secado por pulverización se calcinó a 750°C durante 16 h, y después se enfrió a temperatura ambiente de forma natural para obtener un producto acabado de un material de electrodo positivo de fosfato de hierro y manganeso de litio.

Ejemplo comparativo 1

25 En este ejemplo, se preparó un fosfato de hierro y manganeso de litio. El proceso específico es el siguiente y difiere del ejemplo 1 en que no se añadió ninguna solución orgánica:

30 Paso 1: Se preparó una solución de sal mixta metálica de cloruro de manganeso y cloruro ferroso con una concentración total de iones metálicos de 0,05 mol/L a una proporción molar de elemento hierro a elemento manganeso de 1:1.

Paso 2: Se preparó una solución de dihidrogenofosfato de amonio con una concentración de 0,05 mol/L.

35 Paso 3: Se preparó agua amoniacal con una concentración de 12,0 mol/L.

Paso 4: La solución de dihidrogenofosfato de amonio se añadió con agua amoniacal con una concentración de 12,0 mol/L para ajustar el pH a 9 y obtener una solución base.

5 Paso 5: Bajo una atmósfera de nitrógeno, la solución de sal mixta metálica, la solución de dihidrogenofosfato de amonio y el agua amoniacal con una concentración de 12,0 mol/L se añadieron en paralelo a un reactor que contenía la solución base. La temperatura del reactor se controló a 20°C, el pH a 8,5 y la velocidad de agitación a 350 r/min.

10 Paso 6: Cuando se detectó que la D50 del material en el reactor alcanzaba los 15 µm, se detuvo la alimentación y se procedió a la separación sólido-líquido. A continuación, el material obtenido se lavó con agua desionizada seguida de etanol anhidro para obtener fosfato amónico de hierro y manganeso.

15 Paso 7: El fosfato de hierro y manganeso y amonio se pulverizó hasta obtener un polvo con un tamaño de partícula de 2-5 µm.

20 Paso 8: El fosfato amónico de hierro y manganeso pulverizado se mezcló con hidróxido de litio y glucosa en una proporción molar de (Fe+Mn): Li: fuente de carbono de 1:1,1:0,3, añadidos con agua desionizada en una cantidad del 35% de la masa total de fosfato de hierro y manganeso y amonio, hidróxido de litio y glucosa, mezclados bien y secados por pulverización.

25 Paso 9: Bajo la protección de un gas inerte, el sólido obtenido tras el secado por pulverización se calcinó a 850°C durante 14 h, y después se enfrió a temperatura ambiente de forma natural para obtener un producto acabado de un material de electrodo positivo de fosfato de hierro y manganeso de litio.

Ejemplo comparativo 2

30 En este ejemplo, se preparó un fosfato de hierro y manganeso de litio. El proceso específico es el siguiente y difiere del ejemplo 2 en que no se añadió ninguna solución orgánica:

35 Paso 1: Se preparó una solución de sal mixta metálica de sulfato de manganeso y sulfato ferroso con una concentración total de iones metálicos de 0,005 mol/L a una proporción molar de elemento hierro a elemento manganeso de 1:1.

Paso 2: Se preparó una solución de dihidrogenofosfato de amonio con una concentración de 0,005 mol/L.

Paso 3: Se preparó agua amoniacal con una concentración de 8,0 mol/L.

5

Paso 4: La solución de dihidrogenofosfato de amonio se añadió con agua amoniacal con una concentración de 8,0 mol/L para ajustar el pH a 8.5 y obtener una solución base.

Paso 5: Bajo una atmósfera de nitrógeno, la solución de sal mixta metálica, la solución de dihidrogenofosfato de amonio y el agua amoniacal con una concentración de 8,0 mol/L se añadieron en paralelo a un reactor que contenía la solución base. La temperatura del reactor se controló a 30°C, el pH a 8,0 y la velocidad de agitación a 200 r/min.

10

Paso 6: Cuando se detectó que la D50 del material en el reactor alcanzaba los 5 µm, se detuvo la alimentación y se procedió a la separación sólido-líquido. A continuación, el material obtenido se lavó con agua desionizada seguida de etanol anhidro para obtener fosfato amónico de hierro y manganeso.

15

Paso 7: El fosfato de hierro y manganeso y amonio se pulverizó hasta obtener un polvo con un tamaño de partícula de 2-5 µm.

20

Paso 8: El fosfato amónico de hierro y manganeso pulverizado se mezcló con carbonato de litio y sacarosa en una proporción molar de (Fe+Mn): Li: fuente de carbono de 1:1,0:0,3, añadidos con agua desionizada en una cantidad del 20% de la masa total de fosfato de hierro y manganeso y amonio, carbonato de litio y sacarosa, mezclados bien y secados por pulverización.

25

Paso 9: Bajo la protección de un gas inerte, el sólido obtenido tras el secado por pulverización se calcinó a 600°C durante 20 h, y después se enfrió a temperatura ambiente de forma natural para obtener un producto acabado de un material de electrodo positivo de fosfato de hierro y manganeso de litio.

30

Ejemplo comparativo 3

En este ejemplo, se preparó un fosfato de hierro y manganeso de litio. El proceso específico es el siguiente y difiere del ejemplo 3 en que no se añadió ninguna solución orgánica:

35

Paso 1: Se preparó una solución de sal mixta metálica de cloruro de manganeso y cloruro ferroso con una concentración total de iones metálicos de 0,02 mol/L a una proporción molar de elemento hierro a elemento manganeso de 1:1.

5

Paso 2: Se preparó una solución de dihidrogenofosfato de amonio con una concentración de 0,02 mol/L.

Paso 3: Se preparó agua amoniacal con una concentración de 10,0 mol/L.

10

Paso 4: La solución de dihidrogenofosfato de amonio se añadió con agua amoniacal con una concentración de 10,0 mol/L para ajustar el pH a 8,0 y obtener una solución base.

Paso 5: Bajo una atmósfera de nitrógeno, la solución de sal mixta metálica, la solución de dihidrogenofosfato de amonio y el agua amoniacal con una concentración de 10,0 mol/L se añadieron en paralelo a un reactor que contenía la solución base. La temperatura del reactor se controló a 40°C, el pH a 8,0 y la velocidad de agitación a 300 r/min.

15

Paso 6: Cuando se detectó que la D50 del material en el reactor alcanzaba los 10 µm, se detuvo la alimentación y se procedió a la separación sólido-líquido. A continuación, el material obtenido se lavó con agua desionizada seguida de etanol anhidro para obtener fosfato amónico de hierro y manganeso.

20

Paso 7: El fosfato de hierro y manganeso y amonio se pulverizó hasta obtener un polvo con un tamaño de partícula de 2-5 µm.

25

Paso 8: El fosfato amónico de hierro y manganeso pulverizado se mezcló con hidróxido de litio y glucosa en una proporción molar de (Fe+Mn): Li: fuente de carbono de 1:1,1:0,4, añadidos con agua desionizada en una cantidad del 25% de la masa total de fosfato de hierro y manganeso y amonio, hidróxido de litio y glucosa, mezclados bien y secados por pulverización.

30

Paso 9: Bajo la protección de un gas inerte, el sólido obtenido tras el secado por pulverización se calcinó a 750°C durante 16 h, y después se enfrió a temperatura ambiente de forma natural para obtener un producto acabado de un material de electrodo positivo de fosfato de hierro y manganeso de litio.

35

Tabla 1 Densidad de compactación de los Ejemplos y Ejemplos comparativos

	Densidad de compactación g/cm ³
Ejemplo 1	2,68
Ejemplo 2	2,66
Ejemplo 3	2,66
Ejemplo comparativo 1	2,14
Ejemplo comparativo 2	2,13
Ejemplo comparativo 3	2,16

Ejemplo de prueba

5

Los fosfatos de hierro y manganeso y litio obtenidos en los Ejemplos y en los Ejemplos comparativos como material del electrodo positivo, el negro de acetileno como agente conductor y el PVDF como agente aglutinante, se mezclaron en una proporción de masa de 8:1:1, después se añadieron con una cierta cantidad de disolvente orgánico NMP, se agitaron y, a continuación, se recubrieron sobre una lámina de aluminio para preparar la lámina del electrodo positivo. Se utilizó la lámina metálica de litio como electrodo negativo y la película porosa de polipropileno Celgard2400 como separador. Para el electrolito, el disolvente fue una solución compuesta de EC, DMC y EMC en una proporción de masa de 1:1:1, y el soluto fue LiPF₆ con una concentración de 1,0 mol/L. Se montó una batería de botón 2023 en una guanteras. Se probó el rendimiento del ciclo de carga-descarga de la batería para medir la capacidad específica de descarga a 0,2C y 1C dentro del intervalo de tensión de corte de 2,2-4,3 V. Los resultados del rendimiento electroquímico se muestran en la Tabla 2.

10

15

Tabla 2

	Capacidad de descarga a 0,2C, mAh/cm ³	Capacidad de descarga a 1C, mAh/cm ³	Tasa de retención de la capacidad durante 600 ciclos a 1C
Ejemplo 1	382,56	300,24	95,3%
Ejemplo 2	380,88	300,22	94,9%
Ejemplo 3	381,36	299,28	94,8%
Ejemplo comparativo 1	284,83	219,78	83,6%
Ejemplo comparativo 2	279,88	222,16	86,7%
Ejemplo comparativo 3	285,55	222,70	84,3%

20

De las tablas 1 y 2 se desprende que la densidad de compactación de los Ejemplos es significativamente superior a la de los Ejemplos comparativos, llegando a más de 2,6 g/cm³. El aumento de la densidad de compactación mejora la capacidad de descarga. La razón de este cambio es que en los Ejemplos comparativos, el método de preparación era el tradicional

de fase acuosa, y las partículas primarias de las partículas secundarias obtenidas tenían una estructura relativamente suelta, y eran propensas a separarse en la carbonización de la fuente de carbono durante la posterior sinterización, lo que dificultaba su aglomeración y cristalización, dando lugar a una estructura de partículas suelta y a una baja densidad tras la sinterización. Mediante el método de la presente divulgación, se puede formar una estructura de partículas altamente densa, mejorando así la densidad de compactación.

Las realizaciones de la presente divulgación se han descrito anteriormente en detalle junto con los dibujos. Sin embargo, la presente divulgación no se limita a las formas de realización antes mencionadas, y se pueden hacer varias modificaciones sin apartarse del propósito de la presente divulgación dentro del alcance de los conocimientos poseídos por aquellos con conocimientos ordinarios en la materia. Adicionalmente, en el caso de no conflicto, las realizaciones de la presente divulgación y los atributos en las realizaciones se pueden combinar entre sí.

REIVINDICACIONES

1. Un método para producir fosfato amónico de hierro y manganeso, que comprende los pasos de:

5

S1: mezclar una solución mixta de sales metálicas y una solución de dihidrogenofosfato de amonio con una solución orgánica respectivamente para obtener una solución mixta de sales metálicas y una solución mixta de fosfato, en la que la solución mixta de sales metálicas es una solución mixta de una sal de manganeso y una sal ferrosa, y la solución orgánica se
10 obtiene disolviendo un tensioactivo en un disolvente orgánico; y

S2: bajo una atmósfera inerte, añadir la solución mixta de sal metálica, la solución mixta de fosfato y una primera agua de amoníaco en paralelo a una solución base para la reacción, y cuando un material de reacción alcance un tamaño de partícula objetivo, realizar la separación
15 sólido-líquido para obtener el fosfato de hierro y manganeso y amonio, en donde la solución base es una solución mixta de la solución mixta de fosfato y una segunda agua de amoníaco.

2. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en donde en el paso S1, una relación molar del elemento hierro con respecto al elemento manganeso en la solución salina mixta metálica
20 es de (0,25-9): 1.

3. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en donde en el paso S1, una concentración de la solución de dihidrogenofosfato de amonio es 0,5-1,0 mol/L, y una relación de volumen de la solución de dihidrogenofosfato de amonio respecto a la solución orgánica en la solución
25 mezclada de fosfato es (1-5): 100.

4. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en donde en el paso S1, una relación entre la masa del tensioactivo y el volumen del disolvente orgánico es de (2-8) g: 100 ml.

5. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en donde en el paso S1, el tensioactivo se selecciona del grupo que consiste en CTAB, DBS, SDBS, PEG-400 y una mezcla de los
30 mismos.

6. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en donde en el paso S1, el disolvente orgánico se prepara mezclando ciclohexano y n-butanol en una proporción de volumen de (8-9):(1-2).
35

7. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en donde en el paso S2, la solución base tiene un pH de 8-9, y el material de reacción se controla para que tenga un pH de 8-9 en la reacción.
- 5 8. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en donde en el paso S2, el tamaño de partícula objetivo del material de reacción es de 5-15 μm .
9. Un fosfato de hierro y manganeso de litio, preparado calcinando el fosfato de hierro y manganeso de amonio preparado por el método según una cualquiera de las reivindicaciones
- 10 1-8 con una fuente de litio y una fuente de carbono.
10. Utilización del fosfato de litio-manganeso-hierro de acuerdo con la reivindicación 9 en la fabricación de una batería de iones de litio.

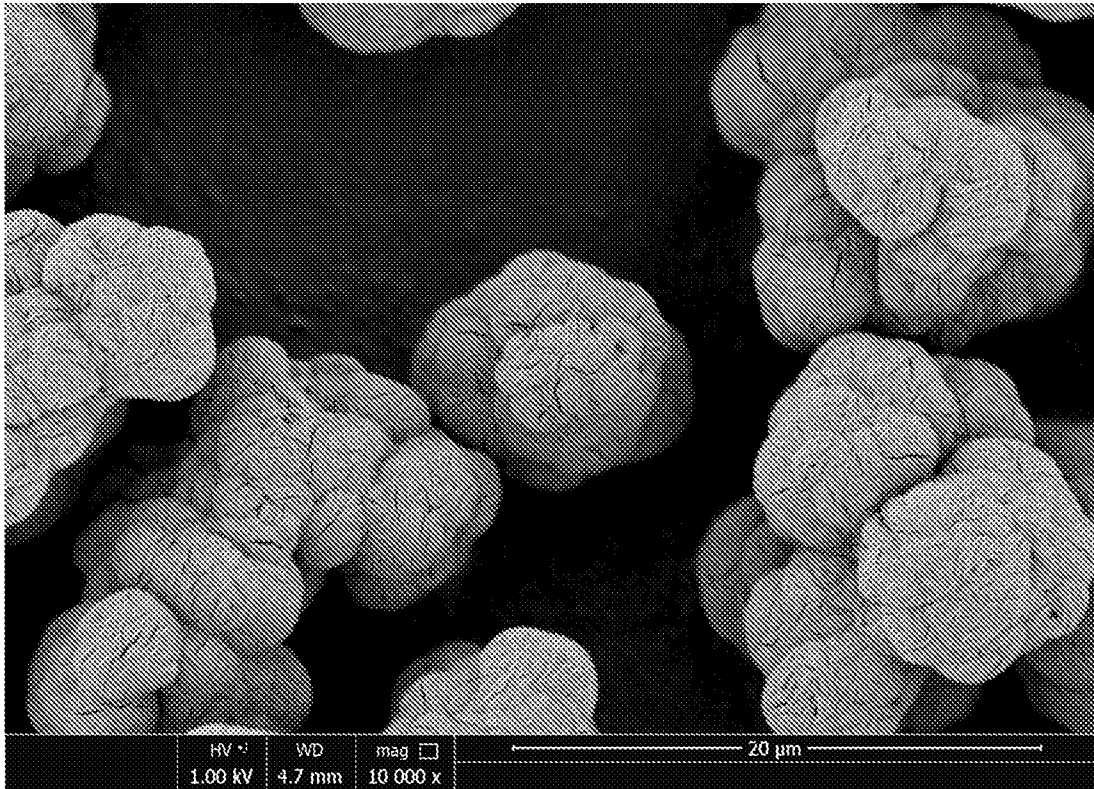


FIGURA 1

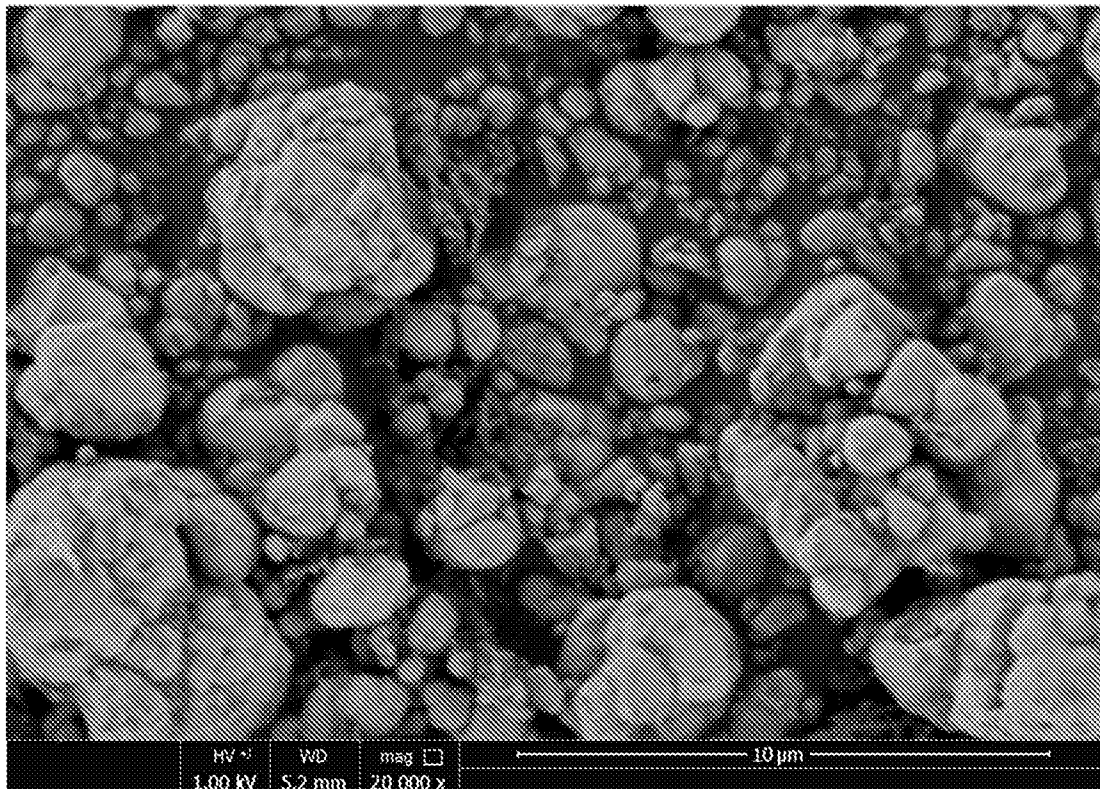


FIGURA 2