

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2025 年 6 月 26 日 (26.06.2025)



(10) 国际公布号
WO 2025/129503 A1

(51) 国际专利分类号:
C01B 25/45 (2006.01) *H01M 4/58* (2010.01)
C01B 32/15 (2017.01) *H01M 4/62* (2006.01)
B82Y 40/00 (2011.01) *H01M 10/0525* (2010.01)
B82Y 30/00 (2011.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2023/140308

(22) 国际申请日: 2023 年 12 月 20 日 (20.12.2023)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

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

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

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

(74) 代理人: 广州嘉权专利商标事务所有限公司 (JIAQUAN IP LAW); 中国广东省广州市天河区黄埔大道西 100 号富力盈泰广场A栋910 510627 (CN)。

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

(84) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚

(54) Title: PREPARATION METHOD FOR NANO LITHIUM IRON PHOSPHATE AND APPLICATION THEREOF

(54) 发明名称: 纳米磷酸铁锂的制备方法及其应用

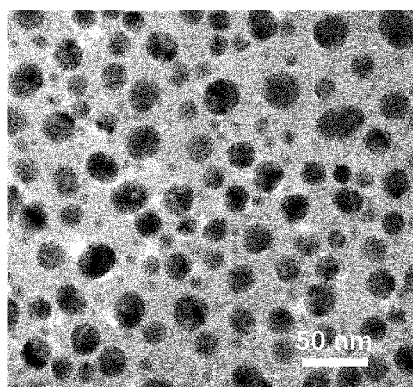


图 1

(57) Abstract: The present disclosure relates to the technical field of lithium-ion battery positive electrode materials. Disclosed are a preparation method for nano lithium iron phosphate and an application thereof. The method comprises: dispersing iron phosphate in an alcohol solvent, and performing ultrasonic treatment to obtain a suspension A; performing laser treatment on the suspension A, stirring the suspension A during the laser treatment, adding a lithium source and a carbon source into the suspension A having undergone laser treatment, and mixing same to obtain a suspension B; and performing spray drying on the suspension B to obtain dried powder, and sintering the dried powder in an inert atmosphere to obtain nano lithium iron phosphate.

(57) 摘要: 本公开属于锂离子电池正极材料技术领域, 公开了一种纳米磷酸铁锂的制备方法及其应用。该方法包括将磷酸铁分散于醇类溶剂中, 经超声后得到悬浊液A, 对悬浊液A进行激光处理, 激光处理期间对悬浊液A进行搅拌, 向激光处理后的悬浊液A中加入锂源和碳源, 混合后得到悬浊液B, 将悬浊液B进行喷雾干燥得到干燥粉体, 将干燥粉体置于惰性气氛下烧结, 即得纳米磷酸铁锂。

(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

根据细则4.17的声明:

— 发明人资格(细则4.17(iv))

本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

纳米磷酸铁锂的制备方法及其应用

技术领域

本公开属于锂离子电池正极材料技术领域，具体涉及一种纳米磷酸铁锂的制备方法及其应用。

背景技术

作为锂离子电池正极材料，磷酸铁锂比容量高、安全性好、循环寿命长、热稳定性好，同时原材料来源广泛、价格便宜，是一种与三元材料长期共存的正极材料。锂离子电池正极材料磷酸铁锂具虽然具有价格低廉、工作电压稳定、无毒环保、结构稳定、安全可靠、热稳定性好、循环寿命长等特点，但同样存在离子电导率低，低温性能差和振实密度小等缺点。目前，合成磷酸铁锂正极材料主要是通过高温固相反应法，即将锂源、铁源、磷源、掺杂或包覆物质一起研磨混合均匀，然后在高温下烧结而成。同时合成磷酸铁锂也有水热法，共沉淀法、微乳液法等其他方式。尽管制备磷酸铁锂的方法有多种，但是以纳微尺度的磷酸铁为原料，制备磷酸铁锂，也正受到人们的广泛关注。目前，小尺寸磷酸铁的制备方法存在产量低，成本高抑或是制备的材料粒度不够小，材料活性不足等问题。例如采用机械研磨的方式制备颗粒粒径小的磷酸铁材料，此种方法通常耗时长，能耗高，且颗粒容易团聚，无法暴露更多的活性位点。

发明内容

本公开旨在至少解决上述现有技术中存在的技术问题之一。为此，本公开提出一种纳米磷酸铁锂的制备方法及其应用。该方法主要通过调节单脉冲能量和激光作用的时间进行产物的控制，激光作用于不断搅拌的磷酸铁醇类溶剂，在高效细化磷酸铁的同时增加纳米磷酸铁颗粒与周围液体环境的进一步反应，进而制得羟基官能团修饰的纳米磷酸铁颗粒，产物无团聚，分散性高。

根据本公开的一个方面，提出了一种纳米磷酸铁锂的制备方法，包括以下步骤：

S1：将磷酸铁分散于醇类溶剂中，经超声后得到悬浊液A；

S2: 对所述悬浊液 A 进行激光处理, 激光波长 220-760nm, 脉冲宽度 5-15ns, 脉冲频率 10-100Hz, 单脉冲能量 100-300mJ, 激光处理期间对所述悬浊液 A 进行搅拌;

S3: 向激光处理后的悬浊液 A 中加入锂源和碳源, 混合后得到悬浊液 B;

S4: 将所述悬浊液 B 进行喷雾干燥得到干燥粉体, 将所述干燥粉体置于惰性气氛下烧结, 即得所述纳米磷酸铁锂。

在本公开的一些实施方式中, 步骤 S1 中, 所述磷酸铁的粒径 D50 为 1-20 μm 。

在本公开的一些实施方式中, 步骤 S1 中, 所述醇类溶剂为异丙醇、乙醇、丙醇、丁醇、乙二醇或异丁醇中的至少一种。

在本公开的一些实施方式中, 步骤 S1 中, 所述超声的频率为 40-60KHz, 超声的时间为 10-30min。

在本公开的一些实施方式中, 步骤 S1 中, 所述磷酸铁与醇类溶剂的质量比为 1:(2-4)。

在本公开的一些实施方式中, 步骤 S2 中, 所述激光处理的时间为 0.5-2h。

在本公开的一些实施方式中, 步骤 S2 中, 所述搅拌的速度为 400-700r/min。

在本公开的一些实施方式中, 步骤 S3 中, 所述锂源为氢氧化锂、碳酸锂、硝酸锂或氯化锂中的至少一种。

在本公开的一些实施方式中, 步骤 S3 中, 所述磷酸铁中 Fe 与锂源中 Li 的摩尔比为 1: (1-1.05)。

在本公开的一些实施方式中, 步骤 S3 中, 所述磷酸铁和碳源的质量比为 1: (0.14-0.17)。

在本公开的一些实施方式中, 步骤 S3 中, 所述碳源为葡萄糖、柠檬酸、蔗糖或抗坏血酸中的至少一种。

在本公开的一些实施方式中, 步骤 S4 中, 所述喷雾干燥的进风温度为 180-200 $^{\circ}\text{C}$; 所述喷雾干燥的进料速率为 500-700ml/h。

在本公开的一些实施方式中, 步骤 S4 中, 所述烧结的温度为 600-900 $^{\circ}\text{C}$ 。

在本公开的一些实施方式中, 步骤 S4 中, 所述烧结的时间为 8-14h。

在本公开的一些实施方式中,步骤S4中,所述纳米磷酸铁锂的粒径D50为8-40nm。

本公开还提供所述的制备方法在制备锂离子电池中的应用。

根据本公开的实施方式,至少具有以下有益效果:

1、本公开通过激光液相溶蚀技术制备得到颗粒均匀,分散性好的纳米磷酸铁材料,当处于搅拌下的液体中的磷酸铁被激光照射,脉冲激光穿过液体与材料相互作用后产生大量的高温等离子体,形成一个高温高压的局部环境,在材料与液体的固液界面处产生激光诱导的等离子体羽,在高能量的激光溶蚀作用下,材料的原子或离子具备很高的动能,同时由于等离子体羽内部有很大的内压作用,使得熔融的固相材料物质喷射到液相环境中,最后等离子体羽在液体束缚中淬灭,新相的成核与生长就发生在这一过程,新生成的产物向外扩散到液相环境中,并快速冷却下来成为最终的纳米材料。等离子体羽在液体中的淬灭时间非常的短暂(大约为100ns),这使得生长在等离子体羽淬灭过程中的晶粒尺度一般都在纳米尺度。制备得到的磷酸铁具有良好的分散性能,同时其样品粒径均达到纳米级,且形状规整。

2、选择醇类溶剂作为液相激光溶蚀的溶剂,并且在特定的激光参数下,通过激光的作用对纳米粒子表面进行官能团修饰,即在含有-OH的溶剂中溶蚀磷酸铁,可以获得表面有羟基基团修饰的纳米粒子,基团吸附于粒子表面,能够减少纳米粒子的团聚,提高颗粒分散性,在后续烧结制备磷酸铁锂时,控制晶粒的生长。该种制备方法能够在不添加表面活性剂的情况下将目标官能团修饰到纳米磷酸铁上,而且没有副产物。相比采用机械球磨方法和在水溶液中溶蚀的方法制备得到的磷酸铁锂材料,本方法制备得到的磷酸铁锂材料颗粒粒径小,分散性好,有利于锂离子的嵌入与脱出,提高活性物质的利用率。

附图说明

下面结合附图和实施例对本公开做进一步的说明,其中:

图1为本公开实施例1磷酸铁锂的TEM图;

图2为本公开对比例1磷酸铁锂的SEM图;

图 3 为本公开对比例 2 磷酸铁锂的 TEM 图。

具体实施方式

以下将结合实施例对本公开的构思及产生的技术效果进行清楚、完整地描述，以充分地理解本公开的目的、特征和效果。

实施例 1

本实施例制备了一种纳米磷酸铁锂，具体过程为：

(1) 称取粒径 D50 为 $10\ \mu\text{m}$ 的磷酸铁分散于异丙醇溶剂中，在室温条件下进行超声分散以得到悬浊液 A，其中，控制磷酸铁与异丙醇的质量比为 1:4，超声分散的频率为 53KHz，分散时间为 10min；

(2) 将上述悬浊液 A 进行激光处理，使用 Nd:YAG 脉冲激光器，激光波长 532 nm，脉冲宽度 10ns，脉冲频率 10Hz，单脉冲能量 100mJ，作用时间为 30min，激光处理期间使用磁力搅拌器对悬浊液进行搅拌，保持溶液混合均匀，搅拌速度为 400r/min；

(3) 向激光处理后的悬浊液 A 中加入碳酸锂搅拌分散均匀，其中磷酸铁中 Fe 与碳酸锂中的 Li 的摩尔比为 1:1，再加入葡萄糖，葡萄糖为磷酸铁质量的 0.14 倍，搅拌分散均匀，得到悬浊液 B。

(4) 将悬浊液 B 进行喷雾干燥，进风温度为 190°C 、进料速率 600ml/h，得到干燥粉体，随后对干燥粉体于氮气气氛下进行烧结，以 $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 进行升温至 600°C ，然后保温维持 8h，冷却出料即得到粒径 D50 为 40nm 的 LiFePO_4/C 材料。

图 1 为本实施例磷酸铁锂的 TEM 图，从图 1 中可以看出，制备得到 LiFePO_4/C 呈分散的纳米颗粒形态，并且粒径较为均匀。

实施例 2

本实施例制备了一种纳米磷酸铁锂，具体过程为：

(1) 称取粒径 D50 为 $10\ \mu\text{m}$ 的磷酸铁分散于异丙醇溶剂中，在室温条件下进行超声分散以得到悬浊液 A，其中，控制磷酸铁与异丙醇的质量比为 1:2.5，超声分散的频率为 53KHz，分散时间为 15min；

(2)将上述悬浊液 A 进行激光处理,使用 Nd:YAG 脉冲激光器,激光波长 355 nm,脉冲宽度 10ns,脉冲频率 10Hz,单脉冲能量 150mJ,作用时间为 1h,激光处理期间使用磁力搅拌器对悬浊液进行搅拌,保持溶液混合均匀,搅拌速度为 500r/min;

(3)向激光处理后的悬浊液 A 中加入碳酸锂搅拌分散均匀,其中磷酸铁中 Fe 与碳酸锂中的 Li 的摩尔比为 1:1.02,再加入葡萄糖,葡萄糖为磷酸铁质量的 0.15 倍,搅拌分散均匀,得到悬浊液 B。

(4)将悬浊液 B 进行喷雾干燥,进风温度为 190°C、进料速率 600ml/h,得到干燥粉体,随后对干燥粉体于氮气气氛下进行烧结,以 3°C/min 进行升温至 700°C,然后保温维持 10h,冷却出料即得到粒径 D50 为 34nm 的 LiFePO₄/C 材料。

实施例 3

本实施例制备了一种纳米磷酸铁锂,具体过程为:

(1)称取粒径 D50 为 20 μm 的磷酸铁分散于异丙醇溶剂中,在室温条件下进行超声分散以得到悬浊液 A,其中,控制磷酸铁与异丙醇的质量比为 1:3,超声分散的频率为 53KHz,分散时间为 20min;

(2)将上述悬浊液 A 进行激光处理,使用 Nd:YAG 脉冲激光器,激光波长 532 nm,脉冲宽度 10ns,脉冲频率 10Hz,单脉冲能量 200mJ,作用时间为 1.5h,激光处理期间使用磁力搅拌器对悬浊液进行搅拌,保持溶液混合均匀,搅拌速度为 600r/min;

(3)向激光处理后的悬浊液 A 中加入碳酸锂搅拌分散均匀,其中磷酸铁中 Fe 与碳酸锂中的 Li 的摩尔比为 1:1.03,再加入葡萄糖,葡萄糖为磷酸铁质量的 0.16 倍,搅拌分散均匀,得到悬浊液 B。

(4)将悬浊液 B 进行喷雾干燥,进风温度为 190°C、进料速率 600ml/h,得到干燥粉体,随后对干燥粉体于氮气气氛下进行烧结,以 3°C/min 进行升温至 800°C,然后保温维持 12h,冷却出料即得到粒径 D50 为 26nm 的 LiFePO₄/C 材料。

实施例 4

本实施例制备了一种纳米磷酸铁锂,具体过程为:

(1) 称取粒径 D50 为 $3\mu\text{m}$ 的磷酸铁分散于异丙醇溶剂中, 在室温条件下进行超声分散以得到悬浊液 A, 其中, 控制磷酸铁与异丙醇的质量比为 1: 4, 超声分散的频率为 53KHz, 分散时间为 30min;

(2) 将上述悬浊液 A 进行激光处理, 使用 Nd:YAG 脉冲激光器, 激光波长 760 nm, 脉冲宽度 10ns, 脉冲频率 10Hz, 单脉冲能量 300mJ, 作用时间为 2h, 激光处理期间使用磁力搅拌器对悬浊液进行搅拌, 保持溶液混合均匀, 搅拌速度为 700r/min;

(3) 向激光处理后的悬浊液 A 中加入碳酸锂搅拌分散均匀, 其中磷酸铁中 Fe 与碳酸锂中的 Li 的摩尔比为 1:1.05, 再加入葡萄糖, 葡萄糖为磷酸铁质量的 0.17 倍, 搅拌分散均匀, 得到悬浊液 B。

(4) 将悬浊液 B 进行喷雾干燥, 进风温度为 190°C 、进料速率 600ml/h, 得到干燥粉体, 随后对干燥粉体于氮气气氛下进行烧结, 以 $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 进行升温至 900°C , 然后保温维持 14h, 冷却出料即得到粒径 D50 为 10nm 的 LiFePO_4/C 材料。

对比例 1

本对比例制备了一种磷酸铁锂, 与实施例 1 的区别在于, 采用普通机械研磨的方式制备颗粒粒径小的磷酸铁材料, 具体过程为:

(1) 将粒径 D50 为 $10\mu\text{m}$ 的磷酸铁称量 20 克加入到卧式高能球磨机的研磨仓体内, 加入异丙醇作为溶剂, 球磨罐中料、球、异丙醇的质量比为 1: 3: 4, 1200r/min 的转速下球磨 18h, 获得混合溶液 A;

(2) 向混合溶液 A 中加入碳酸锂搅拌分散均匀, 其中磷酸铁中 Fe 与碳酸锂中的 Li 的摩尔比为 1:1, 再加入葡萄糖, 葡萄糖为磷酸铁质量的 0.14 倍, 搅拌分散均匀, 得到混合溶液 B。

(3) 将混合溶液 B 进行喷雾干燥, 进风温度为 190°C 、进料速率 600ml/h, 得到干燥粉体, 随后对干燥粉体于氮气气氛下进行烧结, 以 $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 进行升温至 600°C , 然后保温维持 8h, 冷却出料即得到粒径 D50 为 $1\mu\text{m}$ 的 LiFePO_4/C 材料

对比例 2

本实施例制备了一种磷酸铁锂，与实施例 3 的区别在于，异丙醇替换为去离子水，具体过程为：

(1) 称取粒径 D50 为 $20\mu\text{m}$ 的磷酸铁分散于去离子水中，在室温条件下进行超声分散以得到悬浊液 A，其中，控制磷酸铁与异丙醇的质量比为 1:3，超声分散的频率为 53KHz，分散时间为 20min；

(2) 将上述悬浊液 A 进行激光处理，使用 Nd:YAG 脉冲激光器，激光波长 532 nm，脉冲宽度 10ns，脉冲频率 10Hz，单脉冲能量 200mJ，作用时间为 1.5h，激光处理期间使用磁力搅拌器对悬浊液进行搅拌，保持溶液混合均匀，搅拌速度为 600r/min；

(3) 向激光处理后的悬浊液 A 中加入碳酸锂搅拌分散均匀，其中磷酸铁中 Fe 与碳酸锂中的 Li 的摩尔比为 1:1.03，再加入葡萄糖，葡萄糖为磷酸铁质量的 0.16 倍，搅拌分散均匀，得到悬浊液 B。

(4) 将悬浊液 B 进行喷雾干燥，进风温度为 190°C 、进料速率 600ml/h，得到干燥粉体，随后对干燥粉体于氮气气氛下进行烧结，以 $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 进行升温至 800°C ，然后保温维持 12h，冷却出料即得到粒径 D50 为 27nm 的 LiFePO_4/C 材料。

对比例 3

本实施例制备了一种磷酸铁锂，与实施例 3 的区别在于，激光参数不同，具体过程为：

(1) 称取粒径 D50 为 $20\mu\text{m}$ 的磷酸铁分散于异丙醇中，在室温条件下进行超声分散以得到悬浊液 A，其中，控制磷酸铁与异丙醇的质量比为 1:3，超声分散的频率为 53KHz，分散时间为 20min；

(2) 将上述悬浊液 A 进行激光处理，使用 Nd:YAG 脉冲激光器，激光波长 1064nm，脉冲宽度 10ns，脉冲频率 10Hz，单脉冲能量 60mJ，作用时间为 1.5h，激光处理期间使用磁力搅拌器对悬浊液进行搅拌，保持溶液混合均匀，搅拌速度为 600r/min；

(3) 向激光处理后的悬浊液 A 中加入碳酸锂搅拌分散均匀，其中磷酸铁中 Fe 与碳酸锂中的 Li 的摩尔比为 1:1.03，再加入葡萄糖，葡萄糖为磷酸铁质量的 0.16 倍，搅拌

分散均匀，得到悬浊液 B。

(4) 将悬浊液 B 进行喷雾干燥，进风温度为 190℃、进料速率 600ml/h，得到干燥粉体，随后对干燥粉体于氮气气氛下进行烧结，以 3℃/min 进行升温至 800℃，然后保温维持 12h，冷却出料即得到粒径 D50 为 53nm 的 LiFePO₄/C 材料。

试验例

选择上述实施例和对比例中制备得到的 LiFePO₄/C 材料为正极材料，导电剂选用乙炔黑，粘结剂采用 PVDF，以 92:4:4 的比例称取正极材料，导电剂及粘结剂，并加入有机溶剂 NMP，搅拌后涂覆于铝箔上制成正极片，负极采用金属锂片，在充满氩气的手套箱内制成扣式电池。测试扣式电池的电化学性能，结果如表 1 所示。

表 1

	0.1C 放电容量 mAh/g	1C 放电容量 mAh/g	3C 放电容量 mAh/g
实施例 1	161.0	147.1	133.8
实施例 2	161.7	148.0	134.6
实施例 3	162.3	148.6	135.1
实施例 4	161.2	147.8	134.0
对比例 1	155.3	139.2	115.6
对比例 2	159.8	145.6	130.8
对比例 3	159.6	144.7	128.5

由表 1 可见，对比例 1、对比例 2、对比例 3 的放电容量均比实施例低，这是因为对比例 1 采用机械球磨将原材料破碎分散制备磷酸铁锂，从图 2 中可以看出得到的碎片形态的磷酸铁锂团聚较为严重，无法暴露更多的活性位点，导致容量降低，同时机械球磨耗能高，反应时间长。对比例 2 使用去离子水作为液相进行激光溶蚀，虽然也可以制备得到纳米形态的颗粒，但从图 3 可以看到存在颗粒团聚现象，分散性差于使用醇类溶

剂作为液相制备得到的材料,说明使用有醇类溶剂能够在激光过程中实现磷酸铁的表面官能团修饰,可阻止颗粒团聚,避免后续烧结过程中出现晶界融合,得到分散性好的纳米颗粒。对比例3采用较低的激光能量,不仅颗粒细度不够,还达不到羟基表面修饰的条件,颗粒存在团聚,降低了材料容量。

权 利 要 求 书

1. 一种纳米磷酸铁锂的制备方法，其特征在于，包括以下步骤：

S1：将磷酸铁分散于醇类溶剂中，经超声后得到悬浊液 A；

S2：对所述悬浊液 A 进行激光处理，激光波长 220-760nm，脉冲宽度 5-15ns，脉冲频率 10-100Hz，单脉冲能量 100-300mJ，激光处理期间对所述悬浊液 A 进行搅拌；

S3：向激光处理后的悬浊液 A 中加入锂源和碳源，混合后得到悬浊液 B；

S4：将所述悬浊液 B 进行喷雾干燥得到干燥粉体，将所述干燥粉体置于惰性气氛下烧结，即得所述纳米磷酸铁锂。

2. 根据权利要求 1 所述的制备方法，其特征在于，步骤 S1 中，所述磷酸铁的粒径 D50 为 1-20 μm 。

3. 根据权利要求 1 所述的制备方法，其特征在于，步骤 S1 中，所述醇类溶剂为异丙醇、乙醇、丙醇、丁醇、乙二醇或异丁醇中的至少一种。

4. 根据权利要求 1 所述的制备方法，其特征在于，步骤 S1 中，所述超声的频率为 40-60KHz，超声的时间为 10-30min。

5. 根据权利要求 1 所述的制备方法，其特征在于，步骤 S1 中，所述磷酸铁与醇类溶剂的质量比为 1：(2-4)。

6. 根据权利要求 1 所述的制备方法，其特征在于，步骤 S2 中，所述激光处理的时间为 0.5-2h。

7. 根据权利要求 1 所述的制备方法，其特征在于，步骤 S2 中，所述搅拌的速度为 400-700r/min。

8. 根据权利要求 1 所述的制备方法，其特征在于，步骤 S3 中，所述锂源为氢氧化锂、碳酸锂、硝酸锂或氯化锂中的至少一种。

9. 根据权利要求 1 所述的制备方法，其特征在于，步骤 S3 中，所述磷酸铁中 Fe 与锂源中 Li 的摩尔比为 1：(1-1.05)。

10. 根据权利要求 1 所述的制备方法，其特征在于，步骤 S3 中，所述磷酸铁和碳源

的质量比为 1: (0.14-0.17)。

11. 根据权利要求 1 所述的制备方法, 其特征在于, 步骤 S3 中, 所述碳源为葡萄糖、柠檬酸、蔗糖或抗坏血酸中的至少一种。

12. 根据权利要求 1 所述的制备方法, 其特征在于, 步骤 S4 中, 所述喷雾干燥的进风温度为 180-200°C; 所述喷雾干燥的进料速率为 500-700ml/h。

13. 根据权利要求 1 所述的制备方法, 其特征在于, 步骤 S4 中, 所述烧结的温度为 600-900°C。

14. 根据权利要求 1 所述的制备方法, 其特征在于, 步骤 S4 中, 所述烧结的时间为 8-14h。

15. 根据权利要求 1 所述的制备方法, 其特征在于, 步骤 S4 中, 所述纳米磷酸铁锂的粒径 D50 为 8-40nm。

16. 如权利要求 1-15 任一项所述的制备方法在制备锂离子电池中的应用。

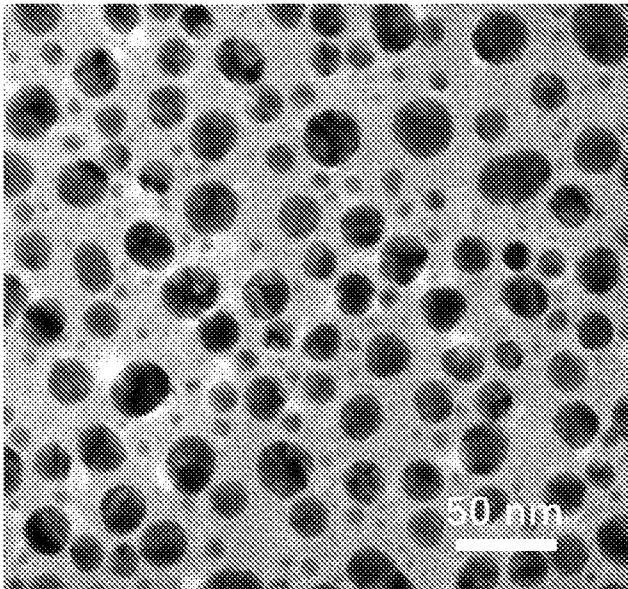


图 1

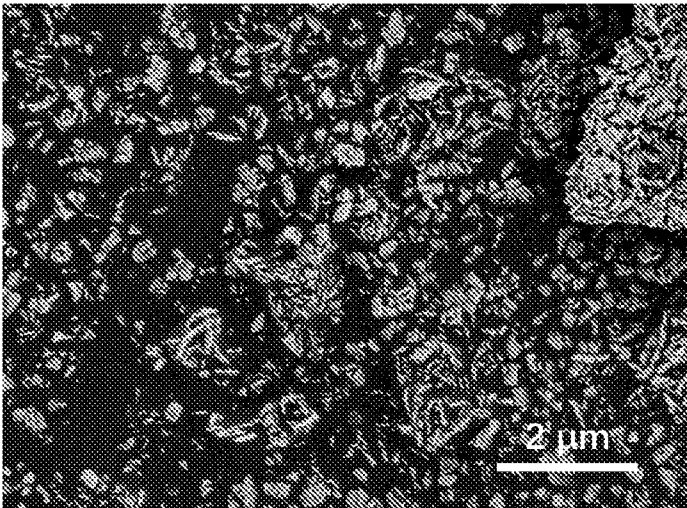


图 2

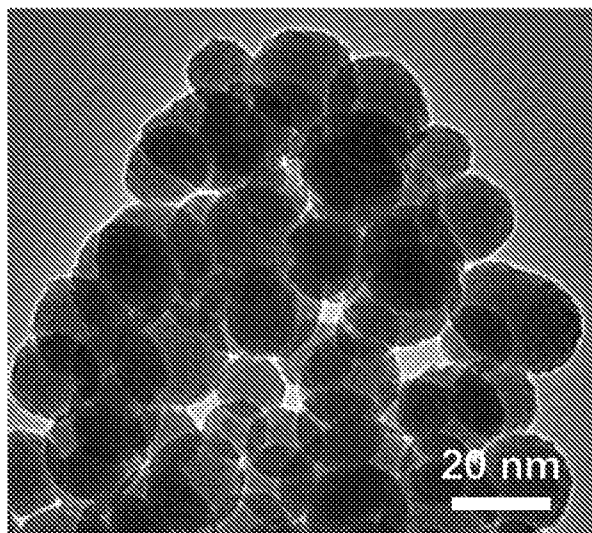


图 3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2023/140308

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C01B 25/45(2006.01)i; C01B 32/15(2017.01)i; B82Y 40/00(2011.01)i; B82Y 30/00(2011.01)i; H01M 4/58(2010.01)i;
H01M 4/62(2006.01)i; H01M 10/0525(2010.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC: C01B 25/-, C01B 32/-, B82Y 40/-, B82Y 30/-, H01M 4/-, H01M 10/-

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CNXTX, VEN, ENTXT, ENTXTC, CNKI, WEB OF SCIENCE: 磷酸铁, 醇, 溶剂, 超声, 激光, 锂源, 碳源, 悬浊液, 烧结, 焙烧, 烧, 煅烧, 纳米磷酸铁锂, iron phosphate, alcohol?, isopropanol, propanol, butanol, glycol, isobutanol, solvent, super sonic, laser, lithium source, carbon source, suspension, calcin+, roast+, sinter+, nano lithium iron phosphate

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 115974031 A (BTR (TIANJIN) NANO MATERIAL MANUFACTURING CO., LTD.) 18 April 2023 (2023-04-18) claims 1-10	1-16
A	CN 112599775 A (CHONGQING TERUI NEW ENERGY MATERIALS CO., LTD.) 02 April 2021 (2021-04-02) entire document	1-16
A	WO 2023226372 A1 (HUBEI WANRUN NEW ENERGY TECHNOLOGY CO., LTD.) 30 November 2023 (2023-11-30) entire document	1-16
A	US 2019355978 A1 (BEIJING TUNGHSU CARBON ADVANCED MATERIALS TECHNOLOGY CO., LTD. et al.) 21 November 2019 (2019-11-21) entire document	1-16

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 “D” document cited by the applicant in the international application
 “E” earlier application or patent but published on or after the international filing date
 “L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 “O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 “P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

20 August 2024

Date of mailing of the international search report

22 August 2024

Name and mailing address of the ISA/CN

**China National Intellectual Property Administration (ISA/
CN)
China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao, Haidian District,
Beijing 100088**

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2023/140308

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	钟顺和等 (Clock Shunts et al.). "激光促进乙烯在磷酸铁上的表面反应 (Laser Stimulated Surface Reaction of C2H4 on FePO4)" <i>应用化学 (Chinese Journal of Applied Chemistry)</i> , Vol. 19, No. 1, 31 January 2002 (2002-01-31), pages 15-17	1-16

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2023/140308

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	115974031	A	18 April 2023	None			
CN	112599775	A	02 April 2021	None			
WO	2023226372	A1	30 November 2023	None			
US	2019355978	A1	21 November 2019	US	11108037	B2	31 August 2021
				EP	3565038	A1	06 November 2019
				EP	3565038	A4	15 July 2020
				KR	20190095471	A	14 August 2019
				KR	102257461	B1	27 May 2021
				WO	2018120147	A1	05 July 2018
				JP	2020504433	A	06 February 2020
				JP	7181218	B2	30 November 2022

A. 主题的分类

C01B 25/45(2006.01)i; C01B 32/15(2017.01)i; B82Y 40/00(2011.01)i; B82Y 30/00(2011.01)i; H01M 4/58(2010.01)i; H01M 4/62(2006.01)i; H01M 10/0525(2010.01)i

按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

IPC: C01B 25/-, C01B 32/-, B82Y 40/-, B82Y 30/-, H01M 4/-, H01M 10/-

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))

CNXTX, VEN, ENTXT, ENTXTC, CNKI, WEB OF SCIENCE: 磷酸铁, 醇, 溶剂, 超声, 激光, 锂源, 碳源, 悬浊液, 烧结, 焙烧, 烧, 煅烧, 纳米磷酸铁锂, iron phosphate, alcohol?, isopropanol, propanol, butanol, glycol, isobutanol, solvent, super sonic, laser, lithium source, carbon source, suspension, calcin+, roast+, sinter+, nano lithium iron phosphate

C. 相关文件

类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
A	CN 115974031 A (贝特瑞(天津)纳米材料制造有限公司) 2023年4月18日 (2023 - 04 - 18) 权利要求1-10	1-16
A	CN 112599775 A (重庆特瑞新能源材料有限公司) 2021年4月2日 (2021 - 04 - 02) 全文	1-16
A	WO 2023226372 A1 (湖北万润新能源科技股份有限公司) 2023年11月30日 (2023 - 11 - 30) 全文	1-16
A	US 2019355978 A1 (BEIJING TUNGHSU CARBON ADVANCED MATERIALS TECH CO LTD 等) 2019年11月21日 (2019 - 11 - 21) 全文	1-16
A	钟顺和 等, . "激光促进乙烯在磷酸铁上的表面反应" 《应用化学》, 第19卷, 第1期, 2002年1月31日 (2002 - 01 - 31), 第15-17页	1-16

☐ 其余文件在C栏的续页中列出。

☒ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型:

"A" 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

"D" 申请人在国际申请中引证的文件

"E" 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

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

"O" 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

"P" 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

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

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

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

"&" 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期

2024年8月20日

国际检索报告邮寄日期

2024年8月22日

ISA/CN的名称和邮寄地址

中国国家知识产权局
中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088

授权官员

周荃

电话号码 (+86) 010-62084698

PCT/ISA/210 表(第2页) (2022年7月)

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2023/140308

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利	公布日 (年/月/日)
CN	115974031	A	2023年4月18日	无	
CN	112599775	A	2021年4月2日	无	
WO	2023226372	A1	2023年11月30日	无	
US	2019355978	A1	2019年11月21日	US	11108037 B2 2021年8月31日
				EP	3565038 A1 2019年11月6日
				EP	3565038 A4 2020年7月15日
				KR	20190095471 A 2019年8月14日
				KR	102257461 B1 2021年5月27日
				WO	2018120147 A1 2018年7月5日
				JP	2020504433 A 2020年2月6日
				JP	7181218 B2 2022年11月30日