

(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 5 日 (05.06.2025)



(10) 国际公布号
WO 2025/112043 A1

(51) 国际专利分类号:
C01B 25/37 (2006.01) *H01M 4/58* (2010.01)
H01M 10/0525 (2010.01) *B82Y 40/00* (2011.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2023/135892

(22) 国际申请日: 2023 年 12 月 1 日 (01.12.2023)

(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)。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)。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: 北京远智汇知识产权代理有限公司 (BEIJING YZH IP FIRM); 中国北京市海淀区莲花池东路 39 号 6 层 608 室 100036 (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,

(54) **Title:** IRON PHOSPHATE AS WELL AS PREPARATION METHOD THEREFOR AND USE THEREOF

(54) 发明名称: 一种磷酸铁及其制备方法与用途



图 1

(57) **Abstract:** Iron phosphate as well as a preparation method therefor and the use thereof. The method comprises: preparing a precursor solution from an iron source, a phosphate source, an amide substance and a first solvent, filling a mesoporous material with the precursor solution to form a filling body; then adding a second solvent which is immiscible with the first solvent and has a different density, and wrapping the filling body in the second solvent, so as to seal the precursor solution in the cavities or pore channels in the mesoporous material, such that the mesoporous material has blocking and limiting effects, and the precursor solution in the cavity or the pore channel can generate, after reaction, iron phosphate particles smaller than the volume of the cavity; and then calcinating same to remove the mesoporous material, so as to obtain discrete iron phosphate particles having a small particle size.

(57) 摘要: 一种磷酸铁及其制备方法与用途, 将铁源、磷酸根源、酰胺类物质及第一溶剂配制得到的前驱体溶液并填充于介孔物料之内, 形成填充体, 再加入与第一溶剂互不相溶且密度不同的第二溶剂, 利用第二溶剂包裹填充体, 使前驱体溶液密封于介孔物料内部的空腔或孔道, 介孔物料产生阻挡和限制作用, 从而使空腔或孔道内的前驱体溶液反应后可生成小于空腔体积的磷酸铁颗粒, 再通过煅烧去除介孔物料后, 可以获得离散的小粒径磷酸铁颗粒。

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

本国际公布:

- 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

一种磷酸铁及其制备方法 with 用途

技术领域

本公开属于电池材料领域，涉及一种磷酸铁及其制备方法 with 用途。

背景技术

正极材料是直接决定电池能量密度和安全性的关键材料，其影响锂离子电池的综合性能，不同种类的正极材料也带来了性能情况的差异。

磷酸铁锂（分子式 LiFePO_4 ，Lithium Iron Phosphate，又称磷酸铁锂、锂铁磷，简称 LFP），是一种重要的锂离子电池正极材料。由于它不含钴等贵重元素，其使用的磷、锂、铁资源的储量及含量丰富，因此，相比于其他正极材料，磷酸铁锂具有原料广泛、供应稳定、成本低廉等优势。而且，其工作电压适中（3.2V）、电容量大（170mAh/g），还具备高放电功率、可快速充电、循环寿命长，在高温与高热环境下的稳定性高等优势。

磷酸铁锂材料凭借着优异的安全性能和低廉的价格，在动力电池市场占据了一席之地。但是由于其较低电子电导率（约 10^{-9}S/cm ）和离子电导率（约 $10^{-13}\sim 10^{-16}\text{S/cm}$ ）制约了其大电流充放电的能力。为了解决这一问题，人们提出了多种办法来提升磷酸铁锂材料的倍率性能，其中，降低磷酸铁锂材料的粒径大小是一种非常有效的方法，通过制备小尺寸的磷酸铁锂颗粒可以有效地缩短离子扩散的距离，从而达到提升磷酸铁锂倍率性能的目的。

可见，作为制备磷酸铁锂重要的原料之一，磷酸铁（ FePO_4 ）的微观结构及化学组分的微小变化都会对磷酸铁锂的性能产生巨大的影响。控制磷酸铁材料的合成质量，确保小尺寸磷酸铁材料的稳定生产及其性质的均一稳定，对制备高性能的磷酸铁锂材料非常关键。因此，开发一种新的可以控制磷酸铁粒径的

方法，以制备出小尺寸的磷酸铁颗粒具有重要意义。

发明内容

以下是对本文详细描述的主题的概述。本概述并非是为了限制权利要求的保护范围。

鉴于现有技术中存在的问题，本公开的目的在于提供一种磷酸铁及其制备方法与用途，所述制备方法将铁源、磷酸根源、酰胺类物质及第一溶剂配制得到的前驱体溶液并填充于介孔物料之内，形成填充体，再加入与第一溶剂互不相溶且密度不同的第二溶剂，利用第二溶剂包裹填充体，使前驱体溶液密封于介孔物料内的空腔/孔道，介孔物料产生阻挡和限制作用，从而使空腔内的前驱体溶液反应后可生成小于空腔/孔道体积的磷酸铁颗粒，再通过煅烧去除介孔物料后，可以获得离散的小粒径磷酸铁颗粒。

为达此目的，本公开采用以下技术方案：

第一方面，本公开提供了一种磷酸铁的制备方法，所述制备方法包括：

混合前驱体溶液与介孔物料，使前驱体溶液填充于介孔物料之内，形成填充体，得到填充体溶液；所述前驱体溶液包括铁源、磷酸根源、酰胺类物质及第一溶剂；

混合填充体溶液与第二溶剂，使第二溶剂覆盖填充体的表面形成包覆体，得到包覆体溶液；

将包覆体溶液进行加热反应，在包覆体的内部生成磷酸铁，得到封存体；

将封存体进行煅烧，得到磷酸铁。

本公开所述制备方法使用介孔物料作为牺牲模板，将介孔物料与前驱体溶液混合，使介孔物料的孔道或空腔中充满前驱体溶液，形成填充体，再加入第二溶剂包裹填充体，去除填充体外部的的前驱体溶液，将内部的填充在空腔中的

前驱体溶液进行封存，即，第二溶剂起到类似于“油封”的作用，从而得到包覆体，可以理解的是，所述第二溶剂与所述第一溶剂互不相溶且密度不同（不互溶），才能使填充体转移至第二溶剂中时，使得第二溶剂能够排除第一溶剂并且覆盖在填充体表面；此时，加热包覆体，填充于空腔内部的前驱体溶液中的酰胺类物质将分解，进而调节已被封存的前驱体溶液的 pH，使前驱体溶液达到生成磷酸铁的条件，以进行生成反应。此时，由于介孔物料的存在，物理上限制了磷酸铁的生长，可以得到小粒径的磷酸铁锂颗粒，且由于介孔物料起到的物理隔离作用，相邻的包覆体中所生长的磷酸铁不会合并长大，因而得到离散形式的小颗粒磷酸铁。最后，通过煅烧，去除掉作为牺牲模板的介孔物料，得到最终产品。因此，所述制备方法能够控制并调节粒径，且有利于得到离散不团聚的产品。

需要说明的是，所述制备方法可以将铁源、磷酸根源、酰胺类物质及第一溶剂与介孔物料同时混合，也可以先形成前驱体溶液，再与介孔物料混合，只要保证混合均匀充分，铁源、磷酸根源、酰胺类物质均能完全溶解形成前驱体溶液，且所形成的前驱体溶液能充满介孔物料的空腔和孔道，形成填充体即可。因此，可以根据实际情况和需要调整前驱体溶液及介孔物料的具体用量。如前驱体溶液用量过多后，多余的前驱体溶液可以收集并与新的介孔物料混合使用。

以下作为本公开可选的技术方案，但不作为本公开提供的技术方案的限制，通过以下技术方案，可以更好地达到和实现本公开的技术目的和有益效果。

作为本公开可选的技术方案，按照铁元素、磷酸根及酰胺基团的摩尔比为 1:1:(1~1.8)，控制所述铁源、磷酸根源及酰胺类物质的用量，例如 1:1:1、1:1:1.5、1:1:2、1:1:2.5、1:1:3、1:1:3.5、1:1:4、1:1:4.5、1:1:5、1:1:5.5、1:1:6、1:1:6.5、1:1:7、1:1:7.5 或 1:1:8 等，但并不仅限于所列举的数值，上述数值范围内其他未

列举的数值同样适用。

在一个实施方式中，所述酰胺类物质包括尿素、甲酰胺或乙酰胺中的任意一种或至少两种的组合，所述组合典型但非限制性的实例包括尿素与甲酰胺的组合、尿素与乙酰胺的组合或甲酰胺与乙酰胺的组合。

酰胺类物质用于后续加热时分解，提高溶液 pH，以支持磷酸铁的产生。而其用量过大，会导致在加热前前驱体溶液中提前产生磷酸铁或氢氧化铁等杂质。

在一个实施方式中，所述铁源包括三价铁盐。

在一个实施方式中，所述三价铁盐包括硝酸铁和/或氯化铁。

在一个实施方式中，所述磷酸根源包括磷酸钠、磷酸氢铵或磷酸二氢铵中的任意一种或至少两种的组合，所述组合典型但非限制性的实例包括磷酸钠与磷酸氢铵的组合、磷酸钠与磷酸二氢铵的组合，或磷酸氢铵与磷酸二氢铵的组合。

本公开中，铁源及磷酸根源用于生成磷酸铁。

作为本公开可选的技术方案，所述前驱体溶液的 pH 值为 1~1.5，例如 1、1.05、1.1、1.15、1.2、1.25、1.3、1.35、1.4、1.45 或 1.5 等，但并不仅限于所列举的数值，上述数值范围内其他未列举的数值同样适用。

在一个实施方式中，所述前驱体溶液的温度 $\leq 20^{\circ}\text{C}$ 。

由于前驱体溶液中含有酰胺类物质，为了抑制酰胺类物质在前驱体溶液进行加热反应前的分解，在前驱体溶液配制时，需要调节为强酸性的 pH 范围，此时，可以降低前驱体溶液的温度，进一步抑制酰胺类物质的分解，从而防止磷酸铁的提前产生，使前驱体溶液顺利填充于介孔物料之内。

作为本公开可选的技术方案，所述介孔物料包括介孔聚合物。

介孔聚合物具有强毛细作用力，有利于使其前驱体溶液充满介孔聚合物内

部的孔道和空腔中。

在一个实施方式中，所述介孔聚合物包括甲基丙烯酸酯聚合物、苯乙烯聚合物、苯乙烯衍生物聚合物中的任意一种或至少两种的组合，所述组合典型但非限制性的实例包括基丙烯酸酯聚合物与苯乙烯聚合物的组合、基丙烯酸酯聚合物与苯乙烯衍生物聚合物的组合，或苯乙烯聚合物与苯乙烯衍生物聚合物的组合。所述聚合物包括单聚物或共聚物。

在一个实施方式中，所述介孔物料为微球颗粒，所述微球颗粒的粒径为 2~50 μm ，例如 2 μm 、5 μm 、8 μm 、10 μm 、12 μm 、15 μm 、18 μm 、20 μm 、22 μm 、25 μm 、28 μm 、30 μm 、32 μm 、35 μm 、38 μm 、40 μm 、42 μm 、45 μm 、48 μm 或 50 μm 等，但并不仅限于所列举的数值，上述数值范围内其他未列举的数值同样适用。

介孔聚合物所能容纳的前驱体液体决定其参与反应的液体，因此可以通过调控介孔结合物微球的粒径来调整产出的磷酸铁粒径，能够产出 0.1~10 μm 的磷酸铁产品，例如 0.1 μm 、0.3 μm 、0.5 μm 、0.8 μm 、1 μm 、1.5 μm 、2 μm 、2.5 μm 、3 μm 、3.5 μm 、4 μm 、4.5 μm 、5 μm 、5.5 μm 、6 μm 、6.5 μm 、7 μm 、7.5 μm 、8 μm 、8.5 μm 、9 μm 、9.5 μm 或 10 μm 等，但并不仅限于所列举的数值，上述数值范围内其他未列举的数值同样适用。

作为本公开可选的技术方案，所述制备方法包括，在混合前驱体溶液与介孔物料时，通过抽真空处理，使得使前驱体溶液填充于介孔物料之内。

在一个实施方式中，所述抽真空处理的真空度为 0.05~0.2MPa，例如 0.05MPa、0.08MPa、0.1MPa、0.12MPa、0.14MPa、0.16MPa、0.18MPa 或 0.2MPa 等，但并不仅限于所列举的数值，上述数值范围内其他未列举的数值同样适用。

本公开可以进一步通过施加真空促介孔物料之内的前驱体溶液量的增加，确保介孔物料内的孔道和空腔的完全填充，增大磷酸铁的产出效率。

作为本公开可选的技术方案，所述第一溶剂包括水。

在一个实施方式中，所述第二溶剂包括食用油和/或液体石蜡。

由于铁源、磷酸根源一般为无机盐类，其溶解在水中，因此第一溶剂包括水，也有利于酰胺类物质的溶解；第二溶剂选择与水不互溶的溶剂，以排除介孔物料表面的水从而能起到油封作用，考虑到与水不互溶的有机溶剂具有一定挥发性和毒性，因此可选使用食用油和/或液体石蜡，当然也可以根据实际情况进行合理的调整。

作为本公开可选的技术方案，所述加热反应的温度为 80~120°C，例如 80°C、83°C、86°C、89°C、92°C、95°C、98°C、100°C、103°C、106°C、109°C、112°C、115°C、118°C 或 120°C 等，时间为 2~4h，例如 2h、2.2h、2.4h、2.6h、2.8h、3h、3.2h、3.4h、3.6h、3.8h 或 4h 等，但并不仅限于所列举的数值，上述数值范围内其他未列举的数值同样适用。

加热反应的温度是磷酸铁产生的适宜温度，选择此温度时也应考虑到能使酰胺类物质分解而促进溶液 pH 值的提升。

在一个实施方式中，所述煅烧的温度为 550~650°C，例如 550°C、560°C、570°C、580°C、590°C、600°C、610°C、620°C、630°C、640°C 或 650°C 等，但并不仅限于所列举的数值，上述数值范围内其他未列举的数值同样适用。

在适宜的范围内，煅烧温度对磷酸铁的粒径的影响较小。

作为本公开可选的技术方案，所述制备方法包括：

使用去离子水作为第一溶剂，先利用酸调节去离子水的 pH 为 1，在搅拌下加入铁源、磷酸根源和酰胺类物质，按照铁元素、磷酸根及酰胺基团的摩尔比为 1:1:(1~1.8) 控制加入量，再利用酸调节 pH 为 1.0~1.5，保持温度为 20°C 以下，得到前驱体溶液；

使用粒径范围为 2~50 μm 的介孔苯乙烯聚合物微球颗粒作为介孔物料, 将介孔物料放入到前驱体溶液中, 充分搅拌, 通过抽真空至真空度为 0.05~0.2MPa, 使前驱体溶液填充于介孔物料之内, 形成填充体, 得到填充体溶液;

向填充体溶液中倒入第二溶剂, 所述第二溶剂与所述第一溶剂互不相溶且密度不同, 使填充体转移并浸没在第二溶剂中, 且第二溶剂覆盖填充体的表面形成包覆体, 移除与第二溶剂相分层的液体后, 得到包覆体溶液;

将包覆体溶液于 80~120 $^{\circ}\text{C}$ 下进行加热反应 2~4h, 在包覆体的内部生成磷酸铁纳米颗粒, 冷却并过滤后, 得到封存体;

将封存体于 550~650 $^{\circ}\text{C}$ 下煅烧, 进行多次水洗后干燥, 获得离散的磷酸铁颗粒。

第二方面, 本公开提供了一种磷酸铁, 所述磷酸铁使用第一方面所述的制备方法得到。

第三方面, 本公开提供了一种磷酸铁锂正极材料, 所述磷酸铁锂正极材料使用第二方面所述的磷酸铁制备得到。

与现有技术方案相比, 本公开至少具有以下有益效果:

本公开提供了一种能控制磷酸铁粒径并获得小粒径磷酸铁的制备方法, 所述制备方法使用介孔物料作为牺牲模板, 前驱体溶液包裹于内部后再通过酰胺类物质的分解, 使前驱体溶液达到生成磷酸铁的条件, 进行生成反应; 此时, 利用介孔物料起到的物理限制和隔绝作用, 可以有效控制磷酸铁的粒径, 获得离散的小颗粒磷酸铁。

在阅读并理解了附图和详细描述后, 可以明白其他方面。

附图说明

附图用来提供对本文技术方案的理解, 并且构成说明书的一部分,

与本申请的实施例一起用于解释本文的技术方案，并不构成对本文技术方案的限制。

图 1 是实施例 1 所得磷酸铁的扫描电镜测试图。

具体实施方式

下面通过具体实施方式来进一步说明本公开的技术方案。

本领域技术人员应该明了，所述实施例仅仅是帮助理解本公开，不应视为对本公开的具体限制。

实施例 1

本实施例提供了一种磷酸铁的制备方法，所述制备方法包括：

用硝酸调节去离子水溶液的 pH=1，然后在搅拌条件下加入硝酸铁，充分搅拌混合后，加入磷酸氢钠，保持硝酸铁和磷酸氢钠的摩尔比为 1:1，后加尿素充分搅拌混合均匀，保持硝酸铁、磷酸氢钠和尿素的摩尔比为 1:1:1.4，再用硝酸调节溶液 pH 值为 1.2，过程持续保持温度在 20℃以下，形成前驱体溶液。将直径为 20μm 的介孔聚苯乙烯微球颗粒浸没在前驱体溶液中，充分搅拌后，设置真空度为 0.1MPa 进行抽真空处理 15min，形成填充体；后将大豆油导入反应液体上层，再移除下层的反应液，形成包覆体；将剩余液体升高温度至 80℃进行加热反应 3h 后，经冷却、过滤得到封存体，经 600℃煅烧 30min 后，再经过水洗后在 110℃下干燥，获得小颗粒离散磷酸铁颗粒。

实施例 2

本实施例提供了一种磷酸铁的制备方法，所述制备方法包括：

用盐酸调节去离子水溶液的 pH=1，然后在搅拌条件下加入氯化铁，充分搅拌混合后，加入磷酸氢铵，保持氯化铁和磷酸氢铵的摩尔比为 1:1，后加甲酰胺充分搅拌混合均匀，保持氯化铁、磷酸氢铵和甲酰胺的摩尔比为 1:1:1，再用盐

酸调节溶液 pH 值为 1，过程持续保持温度在 20°C 以下，形成前驱体溶液。将直径为 50 μ m 的介孔聚苯乙烯微球颗粒浸没在前驱体溶液中，充分搅拌后，设置真空度为 0.05MPa 进行抽真空处理 15 分钟，形成填充体；后将大豆油导入反应液体上层，再移除下层的反应液，形成包覆体；将剩余液体升高温度至 120°C 进行加热反应 4h 后，经冷却、过滤得到封存体，经 650°C 煅烧 60min 后，再经过水洗后在 110°C 下干燥，获得小颗粒离散磷酸铁颗粒。

实施例 3

本实施例提供了一种磷酸铁的制备方法，所述制备方法包括：

用硫酸调节去离子水溶液的 pH=1，然后在搅拌条件下加入硝酸铁，充分搅拌混合后，加入磷酸二氢铵，保持氯化铁和磷酸二氢铵的摩尔比为 1:1，后加乙酰胺充分搅拌混合均匀，保持硝酸铁、磷酸二氢铵和乙酰胺的摩尔比为 1:1:1.8，再用磷酸调节溶液 pH 值为 1，过程持续保持温度在 20°C 以下，形成前驱体溶液。将直径为 2 μ m 的介孔聚苯乙烯微球颗粒浸没在前驱体溶液中，充分搅拌后，设置真空度为 0.2MPa 进行抽真空处理 15 分钟，形成填充体；后将大豆油导入反应液体上层，再移除下层的反应液，形成包覆体；将剩余液体升高温度至 100°C 进行加热反应 2h 后，经冷却、过滤得到封存体，经 550°C 煅烧 120min 后，再经过水洗后在 110°C 下干燥，获得小颗粒离散磷酸铁颗粒。

实施例 4

本实施例提供了一种磷酸铁的制备方法，所述制备方法将介孔聚苯乙烯微球颗粒的直径由 20 μ m 调整为 0.9 μ m，除以上外，其他条件与实施例 1 完全相同。

实施例 5

本实施例提供了一种磷酸铁的制备方法，所述制备方法将介孔聚苯乙烯微球颗粒的直径由 20 μ m 调整为 2 μ m，除以上外，其他条件与实施例 1 完全相同。

实施例 6

本实施例提供了一种磷酸铁的制备方法，所述制备方法将介孔聚苯乙烯微球颗粒的直径由 20 μm 调整为 30 μm ，除以上外，其他条件与实施例 1 完全相同。

实施例 7

本实施例提供了一种磷酸铁的制备方法，所述制备方法将抽真空处理的真空度由 0.1MPa 调整为 0.05MPa，除以上外，其他条件与实施例 1 完全相同。

对比例 1

本对比例提供了一种磷酸铁的制备方法，所述制备方法不使用酰胺类物质，即不使用尿素，除以上外，其他条件与实施例 1 完全相同。

对比例 2

本对比例提供了一种磷酸铁的制备方法，所述制备方法不使用第二溶剂大豆油，将所得填充体直接进行加热反应，然后煅烧、破碎，除以上外，其他条件与实施例 1 完全相同。

对比例 3

本对比例提供了一种磷酸铁的制备方法，所述制备方法不使用介孔物料、不进行抽真空处理，且不使用第二溶剂大豆油，将所得前驱体溶液直接进行加热反应，然后煅烧、破碎，除以上外，其他条件与实施例 1 完全相同。

图 1 为实施例 1 所得磷酸铁的扫描电镜测试图，从图 1 中可以看出，所得磷酸铁为类球形，颗粒之间为离散状态，未发生团聚，颗粒内部具有介孔聚苯乙烯微球留下的空隙，其粒径在 2~4 μm 。

将实施例及对比例所得磷酸铁进行粒径测试，结果记录于表 1。

表 1

组别	磷酸铁粒径(μm)
实施例 1	2~4
实施例 2	5~10
实施例 3	0.2~0.4
实施例 4	0.05~0.15
实施例 5	0.1~0.35
实施例 6	0.8~2
实施例 7	1.5~3.5
对比例 1	2~4
对比例 2	团聚体
对比例 3	团聚体

由表 1 可以看出：

通过控制介孔聚合物的粒径小，可以控制磷酸铁的粒径大小；同时可以看出，通过抽真空作用，可以增加介孔内空腔反应溶液的填充量，从而使磷酸铁粒径变化。

电化学性能测试：将实施例 1、对比例 1 及对比例 3 所得磷酸铁作为前驱体原料与 Li_2CO_3 装入球磨机内，用无水乙醇湿法球磨以 600rpm 的转速球磨 5h；按照摩尔比为 0.05:1.05:1.0 的葡萄糖、碳酸锂和制得的磷酸铁前驱体在氮气氛围下，经过 600℃煅烧得到磷酸铁锂材料。

将制得的磷酸铁锂正极材料与乙炔黑和聚偏氟乙烯(PVDF)的环己烷溶液在常温常压下混合形成浆料（按照正极材料:乙炔黑:PVDF 重量份比为 75:15:10），均匀涂敷于铝箔衬底上，作为模拟电池的正极。模拟电池的负极使用锂片，电

解液为 1mol LiPF₆ 溶于 1L EC（碳酸乙烯酯）和 DMC（碳酸二甲酯）的混合溶剂中（体积比 1:1）。将正极、负极、电解液，隔膜在氩气保护的手套箱内组装成模拟电池，所述隔膜为聚丙烯多孔膜。模拟电池的倍率测试步骤：首先以 30mA/g 充电至 4.2V，然后倍率电流放电至 2.0V，所放出的容量即为该倍率下的放电容量，放电结束后再以 30mA/g 放电至 2.0V。然后进行下一倍率的测试。结果如表 2 所示：

表 2

实施例	放电容量(mAh/g)		
	0.2C	1C	5C
实施例 1	163	152	140
对比例 1	147	136	123
对比例 3	142	130	120

由上表可知，与实施例 1 相比，对比例 1 不添加尿素，在低 pH 下形成的磷酸铁前驱体，作为磷酸铁锂的前驱体材料，其作用效果差；而通过对比例 3 所形成的前驱体经破碎，不能得到离散粒度均一的磷酸铁，则所得磷酸铁锂，性能效果明显更差。

权 利 要 求 书

1. 一种磷酸铁的制备方法，包括：

混合前驱体溶液与介孔物料，使前驱体溶液填充于介孔物料内部，形成填充体，得到填充体溶液；所述前驱体溶液包括铁源、磷酸根源、酰胺类物质及第一溶剂；

混合填充体溶液与第二溶剂，使第二溶剂覆盖填充体的表面形成包覆体，得到包覆体溶液；

将包覆体溶液进行加热反应，在包覆体的内部生成磷酸铁，得到封存体；

将封存体进行煅烧，得到磷酸铁。

2. 根据权利要求 1 所述的制备方法，其中，按照铁元素、磷酸根及酰胺基团的摩尔比为 1:1:(1~1.8)，控制所述铁源、磷酸根源及酰胺类物质的用量。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的制备方法，其中，所述酰胺类物质包括尿素、甲酰胺或乙酰胺中的任意一种或至少两种的组合。

4. 根据权利要求 1-3 任一项所述的制备方法，其中，所述前驱体溶液的 pH 值为 1~1.5。

5. 根据权利要求 1-4 任一项所述的制备方法，其中，所述前驱体溶液的温度 $\leq 20^{\circ}\text{C}$ 。

6. 根据权利要求 1-5 任一项所述的制备方法，其中，所述介孔物料包括介孔聚合物。

7. 根据权利要求 6 所述的制备方法，其中，所述介孔聚合物包括甲基丙烯酸酯聚合物、苯乙烯聚合物、苯乙烯衍生物聚合物中的任意一种或至少两种的组合。

8. 根据权利要求 1-7 任一项所述的制备方法，其中，所述介孔物料为微球颗粒，所述微球颗粒的粒径为 2~50 μm 。

9. 根据权利要求 1-8 任一项所述的制备方法, 其中, 所述制备方法包括, 在混合前驱体溶液与介孔物料时, 通过抽真空处理, 使得使前驱体溶液填充于介孔物料之内。

10. 根据权利要求 9 所述的制备方法, 其中, 所述抽真空处理的真空度为 0.05~0.2MPa。

11. 根据权利要求 1-10 任一项所述的制备方法, 其中, 所述第一溶剂包括水。

12. 根据权利要求 1-11 任一项所述的制备方法, 其中, 所述第二溶剂包括食用油和/或液体石蜡。

13. 根据权利要求 1-12 任一项所述的制备方法, 其中, 所述加热反应的温度为 80~120°C, 时间为 2~4h。

14. 根据权利要求 1-13 任一项所述的制备方法, 其中, 所述煅烧的温度为 550~650°C, 时间为 0.5~2h。

15. 根据权利要求 1-14 任一项所述的制备方法, 其中, 所述制备方法包括:
使用去离子水作为第一溶剂, 先利用酸调节去离子水的 pH 为 1, 在搅拌下加入铁源、磷酸根源和酰胺类物质, 按照铁元素、磷酸根及酰胺基团的摩尔比为 1:1:(1~1.8)控制加入量, 再利用酸调节 pH 为 1.0~1.5, 保持温度为 20°C 以下, 得到前驱体溶液;

使用粒径范围为 2~50 μ m 的介孔苯乙烯聚合物微球颗粒作为介孔物料, 将介孔物料放入到前驱体溶液中, 充分搅拌, 通过抽真空至真空度为 0.05~0.2MPa, 使前驱体溶液填充于介孔物料之内, 形成填充体, 得到填充体溶液;

向溶填充体溶液中倒入第二溶剂, 所述第二溶剂与所述第一溶剂互不相溶且密度不同, 使填充体转移并浸没在第二溶剂中, 且第二溶剂覆盖填充体的表

面形成包覆体，移除与第二溶剂相分层的液体后，得到包覆体溶液；

将包覆体溶液于 80~120°C 下进行加热反应 2~4h，在包覆体的内部生成磷酸铁纳米颗粒，冷却并过滤后，得到封存体；

将封存体于 550~650°C 下煅烧 0.5~2h，进行多次水洗后干燥，获得离散的磷酸铁颗粒。

16. 一种使用权利要求 1-15 任意一项所述制备方法得到的磷酸铁。

17. 一种使用权利要求 16 所述磷酸铁制备得到的磷酸铁锂正极材料。



图 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2023/135892

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C01B 25/37(2006.01)i; H01M10/0525(2010.01)i; H01M4/58(2010.01)i; B82Y40/00(2011.01)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)

C01B25, H01M10, H01M4, B82Y40

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)

CNABS, CJFD, CNTXT, ENTXT, ENTXTC, DWPI, ISI Web of Science, 中国期刊网全文数据库, CJFD: 邦普循环科技, 余海军, 李爱霞, 谢英豪, 磷酸铁, FePO₄, FP, 介孔, 聚合物, 甲基丙烯酸酯, pmma, 丙烯酸丙酯, 聚苯乙烯, 苯乙烯聚合物, PS, 铁源, 磷源, 胺, 酰胺, 尿素, 前驱体, 油, 石蜡, 煅烧, 模板, 载体, 填充, 包覆, 包裹, 覆盖, 纳米, 粒径, 颗粒, 填入, 灌装, 灌充, 装, 烧结, nm, μm, 微米, 纳米, brunp recycling, iron phosphate, fepo₄, mesoporous, polymer?, amide, urea, formamide, acetamide, microspher, particle?, fill+, coat+, cover+, surface, calcin+, seal+

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 113387339 A (GUANGDONG BRUNP RECYCLING TECHNOLOGY CO., LTD. et al.) 14 September 2021 (2021-09-14) description, paragraphs 0004-0022	16-17
X	CN 102683674 A (HUANG GUIQING) 19 September 2012 (2012-09-19) description, paragraphs 0012-0038	16-17
X	CN 101693531 A (TSINGHUA UNIVERSITY) 14 April 2010 (2010-04-14) description, paragraphs 0008-0022	16-17
A	CN 101007624 A (EAST CHINA NORMAL UNIVERSITY) 01 August 2007 (2007-08-01) entire document	1-17
A	CN 101575091 A (SHANGHAI INSTITUTE OF TECHNOLOGY) 11 November 2009 (2009-11-11) entire document	1-17



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

16 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/CN2023/135892

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 101695998 A (TSINGHUA UNIVERSITY) 21 April 2010 (2010-04-21) entire document	1-17
A	CN 107359318 A (THE UNIVERSITY OF NOTTINGHAM NINGBO CHINA) 17 November 2017 (2017-11-17) entire document	1-17
A	CN 116605869 A (CHINA UNIVERSITY OF GEOSCIENCES (WUHAN)) 18 August 2023 (2023-08-18) entire document	1-17
A	US 2006292062 A1 (HOJO FUSAO et al.) 28 December 2006 (2006-12-28) entire document	1-17

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2023/135892

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	113387339	A	14 September 2021	WO	2022267423	A1	29 December 2022
				CN	113387339	B	22 November 2022
				HU	202200310	A1	28 April 2023
				DE	112021005033T	T5	20 July 2023
				GB	2616229	A	30 August 2023
				US	2024034625	A1	01 February 2024
CN	102683674	A	19 September 2012	US	2012058039	A1	08 March 2012
				US	9139429	B2	22 September 2015
CN	101693531	A	14 April 2010	None			
CN	101007624	A	01 August 2007	CN	100460314	C	11 February 2009
CN	101575091	A	11 November 2009	CN	101575091	B	29 June 2011
CN	101695998	A	21 April 2010	None			
CN	107359318	A	17 November 2017	CN	107359318	B	17 January 2020
CN	116605869	A	18 August 2023	None			
US	2006292062	A1	28 December 2006	JP	2007001826	A	11 January 2007

A. 主题的分类

C01B 25/37(2006.01)i; H01M10/0525(2010.01)i; H01M4/58(2010.01)i; B82Y40/00(2011.01)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)

C01B25, H01M10, H01M4, B82Y40

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))

CNABS, CJFD, CNTXT, ENTXT, ENTXTC, DWPI, ISI Web of Science, 中国期刊网全文数据库: 邦普循环科技, 余海军, 李爱霞, 谢英豪, 磷酸铁, FePO4, FP, 介孔, 聚合物, 甲基丙烯酸酯, pmma, 丙烯酸丙酯, 聚苯乙烯, 苯乙烯聚合物, PS, 铁源, 磷源, 胺, 酰胺, 尿素, 前驱体, 油, 石蜡, 煅烧, 模板, 载体, 填充, 包覆, 包裹, 覆盖, 纳米, 粒径, 颗粒, 填入, 灌装, 灌, 充入, 装, 烧结, nm, μ m, 微米, 纳米, brunp recycling, iron phosphate, fepo4, mesoporous, polymer?, amide, urea, formamide, acetamide, microspher, particle?, fill+, coat+, cover+, surface, calcin+, seal+

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
X	CN 113387339 A (广东邦普循环科技有限公司 等) 2021年9月14日 (2021 - 09 - 14) 说明书第0004-0022段	16-17
X	CN 102683674 A (黄桂清) 2012年9月19日 (2012 - 09 - 19) 说明书第0012-0038段	16-17
X	CN 101693531 A (清华大学) 2010年4月14日 (2010 - 04 - 14) 说明书第0008-0022段	16-17
A	CN 101007624 A (华东师范大学) 2007年8月1日 (2007 - 08 - 01) 全文	1-17
A	CN 101575091 A (上海应用技术学院) 2009年11月11日 (2009 - 11 - 11) 全文	1-17
A	CN 101695998 A (清华大学) 2010年4月21日 (2010 - 04 - 21) 全文	1-17

☒ 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16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

程可可

电话号码 (+86) 010-53962716

PCT/ISA/210 表(第2页) (2022年7月)

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 107359318 A (宁波诺丁汉大学) 2017年11月17日 (2017 - 11 - 17) 全文	1-17
A	CN 116605869 A (中国地质大学 (武汉)) 2023年8月18日 (2023 - 08 - 18) 全文	1-17
A	US 2006292062 A1 (HOJO FUSAO et al.) 2006年12月28日 (2006 - 12 - 28) 全文	1-17

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2023/135892

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	113387339	A	2021年9月14日	WO	2022267423	A1	2022年12月29日
				CN	113387339	B	2022年11月22日
				HU	202200310	A1	2023年4月28日
				DE	112021005033T	T5	2023年7月20日
				GB	2616229	A	2023年8月30日
				US	2024034625	A1	2024年2月1日
CN	102683674	A	2012年9月19日	US	2012058039	A1	2012年3月8日
				US	9139429	B2	2015年9月22日
CN	101693531	A	2010年4月14日	无			
CN	101007624	A	2007年8月1日	CN	100460314	C	2009年2月11日
CN	101575091	A	2009年11月11日	CN	101575091	B	2011年6月29日
CN	101695998	A	2010年4月21日	无			
CN	107359318	A	2017年11月17日	CN	107359318	B	2020年1月17日
CN	116605869	A	2023年8月18日	无			
US	2006292062	A1	2006年12月28日	JP	2007001826	A	2007年1月11日