

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B1)

(11)特許番号
特許第7536985号
(P7536985)

(45)発行日 令和6年8月20日(2024.8.20)

(24)登録日 令和6年8月9日(2024.8.9)

(51)国際特許分類

F I

C O 1 B 25/45 (2006.01)

C O 1 B 25/45 Z

H O 1 M 4/58 (2010.01)

H O 1 M 4/58

請求項の数 19 (全46頁)

(21)出願番号	特願2023-198880(P2023-198880)	(73)特許権者	523124740
(22)出願日	令和5年11月24日(2023.11.24)		湖北融通高科先進材料集団股▲フン▼有
審査請求日	令和5年11月24日(2023.11.24)		限公司
(31)優先権主張番号	202310823764.X		中華人民共和国 4 3 5 1 0 0 湖北省黄
(32)優先日	令和5年7月5日(2023.7.5)		石市大冶市羅家橋街道長樂大道6 6 号
(33)優先権主張国・地域又は機関		(74)代理人	100230086
	中国(CN)		弁理士 譚 粟元
(31)優先権主張番号	202310821159.9	(72)発明者	孫 傑
(32)優先日	令和5年7月5日(2023.7.5)		中華人民共和国 4 3 5 1 0 0 湖北省黄
(33)優先権主張国・地域又は機関			石市大冶市羅家橋街道長樂大道6 6 号
	中国(CN)	(72)発明者	楊 吉
(31)優先権主張番号	202310824556.1		中華人民共和国 4 3 5 1 0 0 湖北省黄
(32)優先日	令和5年7月5日(2023.7.5)		石市大冶市羅家橋街道長樂大道6 6 号
(33)優先権主張国・地域又は機関		(72)発明者	魏 義華
	中国(CN)		中華人民共和国 4 3 5 1 0 0 湖北省黄
	最終頁に続く		最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ヒドロキシリン酸鉄からリン酸鉄リチウムを製造する方法及び適用

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

チタンホワイトの副生成物である硫酸第一鉄をリン源及び沈殿剤に加えて精製し、加圧濾過して精製した後、硫酸第一鉄溶液を得るステップS1と、

硫酸第一鉄溶液に適量のリン酸を加えて、硫酸第一鉄溶液のpH値を低下させるステップS2と、

硫酸第一鉄溶液に過酸化水素水、リン酸、リン酸二水素アンモニウム溶液及びアンモニア水を加えた後、一定時間反応させて混合スラリーを形成し、混合スラリーを一定時間保温した後、複数回水洗して加圧濾過し、複数の鉄リン比を有するヒドロキシリン酸鉄前駆体を形成するステップS3と、

ヒドロキシリン酸鉄前駆体をフラッシュ蒸発器でフラッシュ蒸発して乾燥させ、一定時間高温焼結し、複数の鉄リン比と複数の比表面積を有するヒドロキシリン酸鉄前駆体の製品を得るステップS4と、

焼結された材料をメカノミルで粉碎し、かつリボンミキサーで混合することにより、鉄リン比及び比表面積がそれぞれ異なる第1ヒドロキシリン酸鉄及び第2ヒドロキシリン酸鉄を得るステップS5と、

得られた第1ヒドロキシリン酸鉄と、得られた第2ヒドロキシリン酸鉄とを所定の割合で混合した後、前記第1ヒドロキシリン酸鉄及び前記第2ヒドロキシリン酸鉄が混合された混合物と、リチウム源と、鉄源とを所定の割合で配合し、かつ、これらに一定量の炭素源及び添加剤を加えて混合材料を形成し、前記第1ヒドロキシリン酸鉄の鉄リン比が第2ヒ

ドロキシリン酸鉄の鉄リン比よりも高いステップ S 6 と、

上記混合材料をサンドミリングし、ナノ化されたサンドミリングスラリーを得て、ナノ化されたサンドミリングスラリーを噴霧乾燥させて、噴霧材料を得るステップ S 7 と、

上記噴霧材料をボックス炉に入れて焼結して焼結材料を得て、焼結材料をジェットミルで粉碎して粉碎材料を得るステップ S 8 と、

上記粉碎材料を更に篩い分け、バッチ合成、包装の工程を経てリン酸鉄リチウムの製品を得るステップ S 9 と、を含む、

ことを特徴とするヒドロキシリン酸鉄からリン酸鉄リチウムを製造する方法。

【請求項 2】

前記ステップ S 1 では、質量比で、前記硫酸第一鉄：前記リン源：前記沈殿剤 = 1 : [0.001 ~ 0.005] : [0.005 ~ 0.007] であり、精製反応温度は、40℃であり、反応 pH 値は、2.2 ~ 2.5 であり、反応時間は、1 h であり、前記リン源は、リン酸、リン酸一アンモニウム、リン酸二アンモニウム、リン酸ナトリウムのうちの一種又は複数種であり、前記沈殿剤は、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、アンモニア水のうちの一種又は複数種である、
ことを特徴とする請求項 1 に記載のヒドロキシリン酸鉄からリン酸鉄リチウムを製造する方法。

10

【請求項 3】

前記ステップ S 2 では、前記リン酸の添加量は、モル比で、 $n(\text{Fe}) : n(\text{リン酸}) = 1 : 0.15$ であり、前記ステップ S 3 では、混合スラリーにおける鉄リンの供給配合比が鉄リンのモル比： $\text{Fe} / \text{P} = 1.475 \sim 1.490$ を満たす場合、第 1 ヒドロキシリン酸鉄を形成し、混合スラリーにおける鉄リンの供給配合比が鉄リンのモル比： $\text{Fe} / \text{P} = 1.460 \sim 1.475$ を満たす場合、第 2 ヒドロキシリン酸鉄を生成する、
ことを特徴とする請求項 1 に記載のヒドロキシリン酸鉄からリン酸鉄リチウムを製造する方法。

20

【請求項 4】

前記ステップ S 3 では、水洗回数は、複数回であり、1 回目の水洗では、不純物であるマグネシウム、マンガン、硫黄の元素を洗い落とし、最後の水洗では、1 : 1 に希釈したアンモニア水を加えて pH 値を 6.5 ~ 7.0 に調整して、 SO_4^{2-} イオンを洗い落とし、前記過酸化水素水の濃度は、30% ~ 60% であり、前記混合スラリーの常温での保温時間は、3 h である、
ことを特徴とする請求項 1 に記載のヒドロキシリン酸鉄からリン酸鉄リチウムを製造する方法。

30

【請求項 5】

前記ステップ S 3 は、

硫酸第一鉄溶液に過剰の過酸化水素水を加え、一定時間酸化し続けるステップ S 3 1 1 と、

リン酸二水素アンモニウム粉体に水を加えて溶解して濃度が 30% のリン酸二水素アンモニウム溶液に調製し、溶解温度を 30 ~ 40℃ とし、次にリン酸溶液及びアンモニア水をリン酸二水素アンモニウム溶液に加えて均一に攪拌して混合し、リン酸アンモニウム混合溶液を形成するステップ S 3 1 2 と、

40

リン酸アンモニウム混合溶液を酸化後の硫酸第一鉄溶液に加え、溶液の pH 値を 3.00 ± 0.02 に調整し、一定時間反応させた後に混合スラリーを形成し、混合スラリーを常温で一定時間保温した後、複数回水洗して加圧濾過し、複数の鉄リン比を有するヒドロキシリン酸鉄前駆体を形成するステップ S 3 1 3 と、を含む、

ことを特徴とする請求項 1 に記載のヒドロキシリン酸鉄からリン酸鉄リチウムを製造する方法。

【請求項 6】

前記ステップ S 4 では、前記フラッシュ蒸発器の吸気温度を $220 \pm 20^\circ\text{C}$ 、排気温度を $110 \pm 5^\circ\text{C}$ に制御し、焼結雰囲気空気を空気とし、焼結温度を $535 \sim 560^\circ\text{C}$ とし、焼

50

結時間を4～5 hとし、前記ステップS5では、 $D_{10} \geq 1.0 \mu\text{m}$ 、 $D_{50} : 6 \sim 15 \mu\text{m}$ 、 $D_{90} \leq 60 \mu\text{m}$ となるように粒径を制御し、ミキサーの混合周波数を $35 \pm 2 \text{ Hz}$ に制御し、混合時間を1～2 hとする、
ことを特徴とする請求項1に記載のヒドロキシリン酸鉄からリン酸鉄リチウムを製造する方法。

【請求項7】

前記ステップS5では、前記第1ヒドロキシリン酸鉄は、第1比表面積を有し、かつその鉄リンのモル比が $\text{Fe}/\text{P} = 1.460 \sim 1.480$ を満たし、その比表面積が $\text{BET} = 15 \sim 20 \text{ m}^2/\text{g}$ を満たし、前記第2ヒドロキシリン酸鉄は、第2比表面積を有し、かつその鉄リンのモル比が $\text{Fe}/\text{P} = 1.440 \sim 1.460$ を満たし、その比表面積が $\text{BET} = 5 \sim 10 \text{ m}^2/\text{g}$ を満たし、前記第1比表面積は、前記第2比表面積よりも高い、
ことを特徴とする請求項1に記載のヒドロキシリン酸鉄からリン酸鉄リチウムを製造する方法。

【請求項8】

前記ステップS6では、モル比で、 $\text{Li}:\text{Fe}:\text{P} = [1.03 \sim 1.04]:1:[1.03 \sim 1.04]$ であり、前記炭素源の添加量は、最終製品における炭素含有量が1.2%～1.6%の間にあり、前記リチウム源は、リン酸リチウム、炭酸リチウム、リン酸鉄リチウム電極シート材料、リン酸鉄リチウム低炭素製品材料のうち的一种又は複数種であり、前記鉄源は、リン酸鉄、酸化鉄のうち的一种又は複数種であり、前記炭素源は、スクロース、グルコース、クエン酸、デンプン、ポリエチレングリコールのうち的一种又は複数種であり、前記添加剤は、二酸化チタン、メタバナジン酸アンモニウム、五酸化ニオブから選ばれる一种又は複数種であり、ドーブ量が300～3000 ppmの間に制御され、前記ステップS7では、前記サンドミリングスラリーにおけるサンドミリング粒度を $0.45 \sim 0.75 \mu\text{m}$ の間に制御し、噴霧乾燥では、吸気温度を $200 \sim 220^\circ\text{C}$ とし、排気温度を $80 \sim 110^\circ\text{C}$ とし、送風周波数を80 Hzとし、前記噴霧材料における噴霧粒度を $D_{50} = 20 \sim 40 \mu\text{m}$ の間に制御し、前記ステップS8では、焼結雰囲気窒素ガスとし、焼結温度を $750 \sim 780^\circ\text{C}$ とし、昇温速度を $3^\circ\text{C}/\text{min}$ とし、焼結時間を8～12 hとし、次に自然降温冷却を経て、前記焼結材料を得ることができ、粉碎過程において、気圧を $0.2 \sim 0.4 \text{ MPa}$ の間に制御し、分級周波数を $80 \sim 200 \text{ Hz}$ とし、前記粉碎材料の粒径を $D_{10} > 0.35 \mu\text{m}$ 、 $D_{50} = 0.7 \sim 2.0 \mu\text{m}$ 、 $D_{90} < 10 \mu\text{m}$ 、 $D_{100} < 30 \mu\text{m}$ を満たすようにする、
ことを特徴とする請求項1に記載のヒドロキシリン酸鉄からリン酸鉄リチウムを製造する方法。

【請求項9】

チタンホワイトの副生成物である硫酸第一鉄をリン源及び沈殿剤に加えて精製し、加圧濾過して精製した後、硫酸第一鉄溶液を得るステップS1と、

硫酸第一鉄溶液に適量のリン酸を加えて、硫酸第一鉄溶液のpH値を低下させるステップS2と、

硫酸第一鉄溶液に過酸化水素水、リン酸、リン酸二水素アンモニウム溶液及びアンモニア水を順に加えた後、一定時間反応させて混合スラリーを形成し、混合スラリーを一定時間加熱保温した後、複数回水洗して加圧濾過し、複数の鉄リン比を有するヒドロキシリン酸鉄前駆体を形成するステップS3Aと、

ヒドロキシリン酸鉄前駆体をフラッシュ蒸発器でフラッシュ蒸発して乾燥させ、一定時間高温焼結し、複数の鉄リン比と複数の比表面積を有するヒドロキシリン酸鉄前駆体の製品を得るステップS4と、

焼結された材料をメカノミルで粉碎し、かつリボンミキサーで混合することにより、鉄リン比及び比表面積がそれぞれ異なる第1ヒドロキシリン酸鉄及び第2ヒドロキシリン酸鉄を得るステップS5と、
得られた第1ヒドロキシリン酸鉄と、得られた第2ヒドロキシリン酸鉄とを所定の割合で混合した後、前記第1ヒドロキシリン酸鉄及び前記第2ヒドロキシリン酸鉄が混合された

混合物と、リン酸鉄、リン酸リチウム及び炭酸リチウムとを所定の割合で配合し、かつ、これらに一定量の炭素源及び添加剤を加えて混合材料を形成し、前記第1ヒドロキシリン酸鉄の鉄リン比が前記第2ヒドロキシリン酸鉄の鉄リン比よりも高く、前記第1ヒドロキシリン酸鉄の比表面積が前記第2ヒドロキシリン酸鉄の比表面積よりも高いステップS6Aと、

上記混合材料をサンドミリングし、ナノ化されたサンドミリングスラリーを得て、ナノ化されたサンドミリングスラリーを噴霧乾燥させて、噴霧材料を得るステップS7と、

上記噴霧材料をボックス炉に入れて焼結して焼結材料を得て、焼結材料をジェットミルで粉碎して粉碎材料を得るステップS8と、

上記粉碎材料を更に篩い分け、バッチ合成、包装の工程を経てリン酸鉄リチウムの製品を得るステップS9と、を含む、

ことを特徴とするヒドロキシリン酸鉄からリン酸鉄リチウムを製造する方法。

【請求項10】

前記ステップS3Aは、

硫酸第一鉄溶液に過剰の過酸化水素水を加え、一定時間酸化し続けるステップS321と、

リン酸溶液を酸化後の硫酸第一鉄溶液に加え、次にリン酸二水素アンモニウム粉体に水を加えて溶解して濃度が30%のリン酸二水素アンモニウム溶液に調製して、溶解温度を30~40℃とし、酸化後の硫酸第一鉄溶液に加えるステップS322と、

硫酸第一鉄溶液にアンモニア水を加え、溶液のpH値を3.00±0.02に調整し、一定時間反応させた後に混合スラリーを形成し、混合スラリーを一定時間加熱保温した後に複数回水洗して加圧濾過し、複数の鉄リン比を有するヒドロキシリン酸鉄前駆体を形成するステップS323と、を含む、

ことを特徴とする請求項9に記載のヒドロキシリン酸鉄からリン酸鉄リチウムを製造する方法。

【請求項11】

チタンホワイトの副生成物である硫酸第一鉄をリン源及び沈殿剤に加えて精製し、加圧濾過して精製した後、硫酸第一鉄溶液を得るステップS1と、

硫酸第一鉄溶液に適量のリン酸を加えて、硫酸第一鉄溶液のpH値を低下させるステップS2と、

硫酸第一鉄溶液にリン酸、リン酸二水素アンモニウム溶液、過酸化水素水及びアンモニア水を順に加えた後、一定時間反応させて混合スラリーを形成し、混合スラリーを一定時間加熱保温した後、複数回水洗して加圧濾過し、複数の鉄リン比を有するヒドロキシリン酸鉄前駆体を形成するステップS3Bと、

ヒドロキシリン酸鉄前駆体をフラッシュ蒸発器でフラッシュ蒸発して乾燥させ、一定時間高温焼結し、複数の鉄リン比と複数の比表面積を有するヒドロキシリン酸鉄前駆体の製品を得るステップS4と、

焼結された材料をメカノミルで粉碎し、かつリボンミキサーで混合することにより、鉄リン比及び比表面積がそれぞれ異なる第1ヒドロキシリン酸鉄及び第2ヒドロキシリン酸鉄を得るステップS5と、

得られた第1ヒドロキシリン酸鉄と、得られた第2ヒドロキシリン酸鉄とを所定の割合で混合した後、前記第1ヒドロキシリン酸鉄及び前記第2ヒドロキシリン酸鉄が混合された混合物と、酸化鉄、リン酸リチウム、炭酸リチウム、リン酸二水素アンモニウムとを所定の割合で配合し、かつ、これらに一定量の炭素源及び添加剤を加えて混合材料を形成し、前記第1ヒドロキシリン酸鉄の鉄リン比が前記第2ヒドロキシリン酸鉄の鉄リン比よりも高く、前記第1ヒドロキシリン酸鉄の比表面積が前記第2ヒドロキシリン酸鉄の比表面積よりも高いステップS6Bと、

上記混合材料をサンドミリングし、ナノ化されたサンドミリングスラリーを得て、ナノ化されたサンドミリングスラリーを噴霧乾燥させて、噴霧材料を得るステップS7と、

上記噴霧材料をボックス炉に入れて焼結して焼結材料を得て、焼結材料をジェットミル

10

20

30

40

50

で粉碎して粉碎材料を得るステップ S 8 と、

上記粉碎材料を更に篩い分け、バッチ合成、包装の工程を経てリン酸鉄リチウムの製品を得るステップ S 9 と、を含む、

ことを特徴とするヒドロキシリン酸鉄からリン酸鉄リチウムを製造する方法。

【請求項 1 2】

前記ステップ S 3 B は、

リン酸溶液を硫酸第一鉄溶液に加え、次にリン酸二水素アンモニウム粉体に水を加えて溶解して濃度が 30 % のリン酸二水素アンモニウム溶液に調製して、溶解温度を 30 ~ 40 °C とし、硫酸第一鉄溶液に加えるステップ S 3 3 1 と、

硫酸第一鉄溶液に過剰の過酸化水素水を加え、一定時間酸化し続けるステップ S 3 3 2 と、

硫酸第一鉄溶液にアンモニア水を加え、溶液の pH 値を 3.00 ± 0.02 に調整し、一定時間反応させた後に混合スラリーを形成し、混合スラリーを一定時間加熱保温した後に複数回水洗して加圧濾過し、複数の鉄リン比を有するヒドロキシリン酸鉄前駆体を形成するステップ S 3 3 3 と、を含む、

ことを特徴とする請求項 1 1 に記載のヒドロキシリン酸鉄からリン酸鉄リチウムを製造する方法。

【請求項 1 3】

チタンホワイトの副生成物である硫酸第一鉄をリン源及び沈殿剤に加えて精製し、加圧濾過して精製した後、硫酸第一鉄溶液を得るステップ S 1 と、

硫酸第一鉄溶液に適量のリン酸を加えて、硫酸第一鉄溶液の pH 値を低下させるステップ S 2 と、

硫酸第一鉄溶液に過酸化水素水、リン酸、リン酸二水素アンモニウム溶液及びアンモニア水を加えた後、一定時間反応させて混合スラリーを形成し、混合スラリーを常温で一定時間保温した後、複数回水洗して加圧濾過し、複数の鉄リン比を有するヒドロキシリン酸鉄前駆体を形成するステップ S 3 C と、

ヒドロキシリン酸鉄前駆体をフラッシュ蒸発器でフラッシュ蒸発して乾燥させ、一定時間高温焼結し、複数の鉄リン比と複数の比表面積を有するヒドロキシリン酸鉄前駆体の製品を得るステップ S 4 と、

焼結された材料をメカノミルで粉碎し、かつりボンミキサーで混合することにより、鉄リン比及び比表面積がそれぞれ異なる第 1 ヒドロキシリン酸鉄及び第 2 ヒドロキシリン酸鉄を得るステップ S 5 と、

得られた第 1 ヒドロキシリン酸鉄と、得られた第 2 ヒドロキシリン酸鉄とを所定の割合で混合した後、前記第 1 ヒドロキシリン酸鉄及び前記第 2 ヒドロキシリン酸鉄が混合された混合物と、リン酸リチウム及びリン酸鉄リチウム電極シート材料とを所定の割合で配合し、かつ、これらに一定量の炭素源及び添加剤を加えて混合材料を形成し、前記第 1 ヒドロキシリン酸鉄の鉄リン比が第 2 ヒドロキシリン酸鉄の鉄リン比よりも高いステップ S 6 C と、

上記混合材料をサンドミリングし、ナノ化されたサンドミリングスラリーを得て、ナノ化されたサンドミリングスラリーを噴霧乾燥させて、噴霧材料を得るステップ S 7 と、

上記噴霧材料をボックス炉に入れて焼結して焼結材料を得て、焼結材料をジェットミルで粉碎して粉碎材料を得るステップ S 8 と、

上記粉碎材料を更に篩い分け、バッチ合成、包装の工程を経てリン酸鉄リチウムの製品を得るステップ S 9 と、を含む、

ことを特徴とするヒドロキシリン酸鉄からリン酸鉄リチウムを製造する方法。

【請求項 1 4】

前記ステップ S 3 C は、

硫酸第一鉄溶液に過剰の過酸化水素水を加え、一定時間酸化し続けるステップ S 3 4 1 と、

リン酸二水素アンモニウム粉体に水を加えて溶解して濃度が 30 % のリン酸二水素アン

10

20

30

40

50

モニウム溶液に調製し、溶解温度を30～40℃とし、次にリン酸溶液及びアンモニア水をリン酸二水素アンモニウム溶液に加えて均一に攪拌して混合し、リン酸アンモニウム混合溶液を形成するステップS342と、

リン酸アンモニウム混合溶液を酸化後の硫酸第一鉄溶液に加え、溶液のpH値を3.00±0.02に調整し、一定時間反応させた後に混合スラリーを形成し、混合スラリーを常温で一定時間保温した後、複数回水洗して加圧濾過し、複数の鉄リン比を有するヒドロキシリン酸鉄前駆体を形成するステップS343と、を含む、

ことを特徴とする請求項13に記載のヒドロキシリン酸鉄からリン酸鉄リチウムを製造する方法。

【請求項15】

前記ステップS6Cでは、前記リン酸鉄リチウム電極シート材料の製造方法は、廃棄リン酸鉄リチウム正極シートを粉碎して篩にかけ、箔材とリン酸鉄リチウム電極シート材料の原料を分離するステップと、リン酸鉄リチウム電極シート材料の原料を不活性雰囲気中で焼結し、焼結温度を400～500℃とし、焼結時間を1～4時間とし、その後、粒度が1～5μmになるまで粉碎して、前記リン酸鉄リチウム電極シート材料を得るステップとを含む、

ことを特徴とする請求項13に記載のヒドロキシリン酸鉄からリン酸鉄リチウムを製造する方法。

【請求項16】

チタンホワイトの副生成物である硫酸第一鉄をリン源及び沈殿剤に加えて精製し、加圧濾過して精製した後、硫酸第一鉄溶液を得るステップS1と、

硫酸第一鉄溶液に適量のリン酸を加えて、硫酸第一鉄溶液のpH値を低下させるステップS2と、

硫酸第一鉄溶液に過酸化水素水、リン酸、リン酸二水素アンモニウム溶液及びアンモニア水を加えた後、一定時間反応させて混合スラリーを形成し、混合スラリーを常温で一定時間保温した後、複数回水洗して加圧濾過し、複数の鉄リン比を有するヒドロキシリン酸鉄前駆体を形成するステップS3Cと、

ヒドロキシリン酸鉄前駆体をフラッシュ蒸発器でフラッシュ蒸発して乾燥させ、一定時間高温焼結し、複数の鉄リン比と複数の比表面積を有するヒドロキシリン酸鉄前駆体の製品を得るステップS4と、

焼結された材料をメカノミルで粉碎し、かつリボンミキサーで混合することにより、鉄リン比及び比表面積がそれぞれ異なる第1ヒドロキシリン酸鉄及び第2ヒドロキシリン酸鉄を得るステップS5と、

得られた第1ヒドロキシリン酸鉄と、得られた第2ヒドロキシリン酸鉄とを所定の割合で混合した後、前記第1ヒドロキシリン酸鉄及び前記第2ヒドロキシリン酸鉄が混合された混合物と、リン酸リチウム及びリン酸鉄リチウム低炭素製品材料とを所定の割合で配合し、かつ、これらに一定量の炭素源及び添加剤を加えて混合材料を形成し、前記第1ヒドロキシリン酸鉄の鉄リン比が第2ヒドロキシリン酸鉄の鉄リン比よりも高いステップS6Dと、

上記混合材料をサンドミリングし、ナノ化されたサンドミリングスラリーを得て、ナノ化されたサンドミリングスラリーを噴霧乾燥させて、噴霧材料を得るステップS7と、

上記噴霧材料をボックス炉に入れて焼結して焼結材料を得て、焼結材料をジェットミルで粉碎して粉碎材料を得るステップS8と、

上記粉碎材料を更に篩い分け、バッチ合成、包装の工程を経てリン酸鉄リチウムの製品を得るステップS9と、を含む、

ことを特徴とするヒドロキシリン酸鉄からリン酸鉄リチウムを製造する方法。

【請求項17】

前記ステップS3Cは、

硫酸第一鉄溶液に過剰の過酸化水素水を加え、一定時間酸化し続けるステップS351と、

10

20

30

40

50

リン酸二水素アンモニウム粉体に水を加えて溶解して濃度が30%のリン酸二水素アンモニウム溶液に調製し、溶解温度を30～40℃とし、次にリン酸溶液及びアンモニア水をリン酸二水素アンモニウム溶液に加えて均一に攪拌して混合し、リン酸アンモニウム混合溶液を形成するステップS352と、

リン酸アンモニウム混合溶液を酸化後の硫酸第一鉄溶液に加え、溶液のpH値を3.00±0.02に調整し、一定時間反応させた後に混合スラリーを形成し、混合スラリーを常温で一定時間保温した後、複数回水洗して加圧濾過し、複数の鉄リン比を有するヒドロキシリン酸鉄前駆体を形成するステップS353と、を含む、
ことを特徴とする請求項16に記載のヒドロキシリン酸鉄からリン酸鉄リチウムを製造する方法。

10

【請求項18】

前記ステップS6Dは、

酸化鉄をリン源、リチウム源、一次炭素源及びドーパントと混合した後、水を加えて攪拌し、スラリーを得るステップS61と、

スラリーを湿式研磨、噴霧乾燥、窒素ガス雰囲気下での焼結及び気流粉碎を順に行い、粉碎後のリン酸鉄リチウム低炭素製品材料を得るステップS62と、

第1ヒドロキシリン酸鉄と、第2ヒドロキシリン酸鉄とを所定の割合で混合した後、リン酸リチウム及びリン酸鉄リチウム低炭素製品材料と所定の割合で配合し、かつ一定量の二次炭素源及び添加剤を加えて混合材料を形成し、前記第1ヒドロキシリン酸鉄の鉄リン比が第2ヒドロキシリン酸鉄の鉄リン比よりも高いステップS63と、を含む、
ことを特徴とする請求項16に記載のヒドロキシリン酸鉄からリン酸鉄リチウムを製造する方法。

20

【請求項19】

前記ステップS61では、前記リン源は、リン酸、リン酸二水素アンモニウム及びリン酸水素二アンモニウムのうち的一种又は複数種であり、前記リチウム源は、炭酸リチウム及び／又は水酸化リチウムであり、前記一次炭素源は、スクロース、グルコース、クエン酸、デンプン、ポリエチレングリコールのうち的一种又は複数種であり、前記酸化鉄における鉄と前記リン源におけるリンとのモル比は、 $n(\text{Fe}) : n(\text{P}) = (0.96 \sim 1) : 1$ であり、前記リチウム源におけるリチウムと前記酸化鉄における鉄とのモル比は、 $n(\text{Li}) : n(\text{Fe}) = (1.02 \sim 1.05) : 1$ であり、前記ドーパントは、金属酸化物であり、前記金属は、Ti、V、Nb及びMgのうち少なくとも一种であり、前記ステップS63では、前記リン酸鉄リチウム低炭素製品材料における炭素含有量は、0.2%～0.5%の間にあり、前記混合材料において、モル比で、 $\text{Li} : \text{Fe} : \text{P} = [1.03 \sim 1.04] : 1 : [1.03 \sim 1.04]$ であり、前記二次炭素源は、スクロース、グルコース、クエン酸、デンプン、ポリエチレングリコールのうち的一种又は複数種であり、前記一次炭素源及び二次炭素源の添加量は、最終製品における炭素含有量が1.2%～1.6%の間にあり、前記添加剤は、二酸化チタン、メタバナジン酸アンモニウム、五酸化二ニオブから選ばれる一种又は複数種であり、ドーパ量が300～3000ppmの間に制御される、

30

ことを特徴とする請求項18に記載のヒドロキシリン酸鉄からリン酸鉄リチウムを製造する方法。

40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、リチウムイオン電池正極材料の製造方法の技術分野に関し、特に、ヒドロキシリン酸鉄からリン酸鉄リチウムを製造する方法及び適用に関する。

【背景技術】

【0002】

リン酸鉄リチウム正極材料は、中国で最も急速に発展しているリチウム電池正極材料であり、その原料の供給源が広く、安価であり、中国国内の電池業界において、自動車、電

50

動工具、エネルギー貯蔵装置、非常用電源装置及びモバイル電源などの分野に広く適用されている。新エネルギー電気自動車は、主な適用分野であり、リン酸鉄リチウムは、リチウム電池の正極材料の約45%以上を占める。リン酸鉄リチウムは、他の正極材料と比較して、安全、環境にやさしく、安価、サイクル寿命が長く、高温性能が良いなどの利点を有し、最も有望なリチウムイオン電池正極材料の1つである。現在、リン酸鉄リチウムを製造する方法は、主に固相法、炭素熱還元法、ゾル-ゲルテンプレート法などがある。

【0003】

例えば、CN105024073Aには、リチウムイオン電池正極材料であるヒドロキシリン酸鉄及びその製造方法が開示されており、前記リチウムイオン電池正極材料の分子式は、 $\text{Fe}_{2.95}(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_2$ であり、その製造方法は、 H_3PO_4 溶液、 FeCl_3 固体粉末を水を加えて均一に混合した後、塩化メチルトリエチルアンモニウムを加えてpHを2.0～3.5に調整し、温度を150～200℃に制御して、30h水熱合成反応させて、反応液を得て、反応液を遠心分離し、洗浄し、乾燥させて、 $\text{Fe}_{2.95}(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_2$ を得ることである。

【0004】

ジャーナル《ヒドロキシリン酸鉄から製造されたリン酸鉄リチウムのリチウムイオン電池正極材料としての性能に関する研究》において、リンの化学工業副生成物であるリン鉄廃棄物、リン酸、過酸化水素を原料としてヒドロキシリン酸鉄を合成してリン酸鉄リチウムを製造した。

【0005】

しかしながら、上記方法に必要な反応温度が高く、反応時間が長く、反応条件が厳しく、製造設備に対する要求が高く、かつ生成効率が低く、現在の市場におけるリン酸鉄リチウムのコスト削減ニーズを満たしていない。また、上記方法は、原材料のコストが高く、後の製品における不純物が多くて除去しにくく、後続にヒドロキシリン酸鉄の製品性能に影響を与え、リン酸鉄リチウムの製品性能にも影響を与える。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

以上の内容に鑑み、本発明は、従来技術に存在する技術的課題の少なくとも1つを解決することを目的とする。そのため、本発明は、ヒドロキシリン酸鉄からリン酸鉄リチウムを製造する方法及び適用を提供する。本方法は、硫酸第一鉄を材料とし、過酸化水素水、リン酸、リン酸二水素アンモニウム及びアンモニア水を加えてヒドロキシリン酸鉄を合成し、高プレス密度、高容量のリン酸鉄リチウムを製造する。また、当該方法は、製造効率が高く、製造コストが低く、大規模な工業的製造への適用に適する。

【課題を解決するための手段】

【0007】

そのため、第1態様では、本発明の第1実施例は、ヒドロキシリン酸鉄からリン酸鉄リチウムを製造する方法を提供する。前記方法は、チタンホワイトの副生成物である硫酸第一鉄をリン源及び沈殿剤に加えて精製し、加圧濾過して精製した後、硫酸第一鉄溶液を得るステップS1と、硫酸第一鉄溶液に適量のリン酸を加えて、硫酸第一鉄溶液のpH値を低下させるステップS2と、硫酸第一鉄溶液に過酸化水素水、リン酸、リン酸二水素アンモニウム溶液、アンモニア水を加えた後、一定時間反応させて混合スラリーを形成し、混合スラリーを一定時間保温した後、複数回水洗して加圧濾過し、異なる鉄リン比を有するヒドロキシリン酸鉄前駆体を形成するステップS3と、ヒドロキシリン酸鉄前駆体をフラッシュ蒸発器でフラッシュ蒸発して乾燥させ、一定時間高温焼結し、異なる鉄リン比と異なる比表面積を有するヒドロキシリン酸鉄前駆体の製品を得るステップS4と、焼結された材料をメカノミルで粉碎し、かつリボンミキサーで混合すれば、異なる鉄リン比と異なる比表面積を有するヒドロキシリン酸鉄の製品を得ることができるステップS5と、鉄リン比が高いヒドロキシリン酸鉄と、鉄リン比が低いヒドロキシリン酸鉄とを所定の割合で混合した後、リチウム源と、鉄源と所定の割合で配合し、かつ一定量の炭素源及び添加剤

10

20

30

40

50

を加えて混合材料を形成するステップ S 6 と、上記混合材料をサンドミリングし、ナノ化されたサンドミリングスラリーを得て、ナノ化されたサンドミリングスラリーを噴霧乾燥させて、噴霧材料を得るステップ S 7 と、上記噴霧材料をボックス炉に入れて焼結して焼結材料を得て、焼結材料をジェットミルで粉碎して粉碎材料を得るステップ S 8 と、上記粉碎材料を更に篩い分け、バッチ合成、包装などの工程を経てリン酸鉄リチウムの製品を得ることができるステップ S 9 と、を含む。

【0008】

好ましくは、前記ステップ S 1 では、質量比で、前記硫酸第一鉄：前記リン源：前記沈殿剤 = 1 : [0.001 ~ 0.005] : [0.005 ~ 0.007] であり、精製反応温度は、40℃であり、反応 pH 値は、2.2 ~ 2.5 であり、反応時間は、1 h であり、前記リン源は、リン酸、リン酸一アンモニウム、リン酸二アンモニウム、リン酸ナトリウムのうちの一つ又は複数種であり、前記沈殿剤は、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、アンモニア水のうちの一つ又は複数種である。

10

【0009】

好ましくは、前記ステップ S 2 では、前記リン酸の添加量は、モル比で、 $n(\text{Fe}) : n(\text{リン酸}) = 1 : 0.15$ である。前記ステップ S 3 では、混合スラリーにおける鉄リンの供給配合比が鉄リンのモル比： $\text{Fe} / \text{P} = 1.475 \sim 1.490$ を満たす場合、鉄リン比が高いヒドロキシリン酸鉄を形成することができ、混合スラリーにおける鉄リンの供給配合比が鉄リンのモル比： $\text{Fe} / \text{P} = 1.460 \sim 1.475$ を満たす場合、鉄リン比が低いヒドロキシリン酸鉄を生成することができる。

20

【0010】

好ましくは、前記ステップ S 3 では、水洗回数は、少なくとも複数回であり、1 回目の水洗では、主に、不純物であるマグネシウム、マンガン、硫黄の元素を洗い落とし、最後の水洗では、1 : 1 に希釈したアンモニア水を加えて pH 値を 6.5 ~ 7.0 に調整して、 SO_4^{2-} イオンを洗い落とす。前記過酸化水素水の濃度は、30% ~ 60% であり、前記混合スラリーの常温での保温時間は、3 h である。

【0011】

好ましくは、前記ステップ S 3 は、硫酸第一鉄溶液に過剰の過酸化水素水を加え、一定時間酸化し続けるステップと、リン酸二水素アンモニウム粉体に水を加えて溶解して濃度が 30% のリン酸二水素アンモニウム溶液に調製し、溶解温度を 30 ~ 40℃ とし、次にリン酸溶液及びアンモニア水をリン酸二水素アンモニウム溶液に加えて均一に攪拌して混合し、リン酸アンモニウム混合溶液を形成するステップと、リン酸アンモニウム混合溶液を酸化後の硫酸第一鉄溶液に加え、溶液の pH 値を 3.00 ± 0.02 に調整し、常温で一定時間保温した後、混合スラリーを形成し、混合スラリーを複数回水洗して加圧濾過した後、異なる鉄リン比を有するヒドロキシリン酸鉄前駆体を形成するステップと、を含む。

30

【0012】

好ましくは、前記ステップ S 4 では、前記フラッシュ蒸発器の吸気温度を 220 ± 20 ℃、排気温度を 110 ± 5 ℃ に制御し、焼結雰囲気空気を空気とし、前記焼結温度を $535 \sim 560$ ℃ とし、前記焼結時間を 4 ~ 5 h とし、前記ステップ S 5 では、 $D_{10} \geq 1.0 \mu\text{m}$ 、 $D_{50} : 6 \sim 15 \mu\text{m}$ 、 $D_{90} \leq 60 \mu\text{m}$ となるように前記粒径を制御し、前記ミキサーの混合周波数を $35 \pm 2 \text{ Hz}$ に制御し、前記混合時間を 1 ~ 2 h とする。

40

【0013】

好ましくは、前記ステップ S 5 では、前記鉄リン比が高いヒドロキシリン酸鉄は、高い比表面積を有し、かつその鉄リンのモル比が $\text{Fe} / \text{P} = 1.460 \sim 1.480$ を満たし、その比表面積が $\text{BET} = 15 \sim 20 \text{ m}^2 / \text{g}$ を満たし、前記鉄リン比が低いヒドロキシリン酸鉄は、低い比表面積を有し、かつその鉄リンのモル比が $\text{Fe} / \text{P} = 1.440 \sim 1.460$ を満たし、その比表面積が $\text{BET} = 5 \sim 10 \text{ m}^2 / \text{g}$ を満たす。

【0014】

好ましくは、前記ステップ S 6 では、モル比で、 $\text{Li} : \text{Fe} : \text{P} = [1.03 \sim 1.04] : 1 : [1.03 \sim 1.04]$ であり、前記炭素源の添加量は、最終製品における炭

50

素含有量が 1.2%～1.6%の間にあることを基準とし、前記リチウム源は、リン酸リチウム、炭酸リチウム、リン酸鉄リチウム電極シート材料、リン酸鉄リチウム低炭素製品材料のうち的一种又は複数種であり、前記鉄源は、リン酸鉄、酸化鉄のうち的一种又は複数種であり、前記炭素源は、スクロース、グルコース、クエン酸、デンプン、ポリエチレングリコールのうち的一种又は複数種であり、前記添加剤は、二酸化チタン、メタバナジン酸アンモニウム、五酸化二ニオブから選ばれる一种又は複数種であり、ドープ量が 300～3000ppmの間に制御され、前記ステップ S7では、前記サンドミリングスラリーにおけるサンドミリング粒度を 0.45～0.75 μm の間に制御し、噴霧乾燥では、吸気温度を 200～220℃とし、排気温度を 80～110℃とし、送風周波数を 80Hzとし、前記噴霧材料における噴霧粒度を $D_{50}=20\sim40\mu\text{m}$ の間に制御し、前記ステップ S8では、焼結雰囲気気を窒素ガスとし、焼結温度を 750～780℃とし、昇温速度を 3℃/minとし、焼結時間を 8～12hとし、次に自然降温冷却を経て、前記焼結材料を得ることができ、粉碎過程において、気圧を 0.2～0.4Mpaの間に制御し、分級周波数を 80～200Hzとし、前記粉碎材料の粒径を $D_{10}>0.35\mu\text{m}$ 、 $D_{50}=0.7\sim2.0\mu\text{m}$ 、 $D_{90}<10\mu\text{m}$ 、 $D_{100}<30\mu\text{m}$ を満たすようにする。
【0015】

好ましくは、本発明の第2実施例は、ヒドロキシリン酸鉄からリン酸鉄リチウムを製造する方法を提供する。前記方法は、チタンホワイトの副生成物である硫酸第一鉄をリン源及び沈殿剤に加えて精製し、加圧濾過して精製した後、硫酸第一鉄溶液を得るステップ S1と、硫酸第一鉄溶液に適量のリン酸を加えて、硫酸第一鉄溶液の pH 値を低下させるステップ S2と、硫酸第一鉄溶液に過酸化水素水、リン酸、リン酸二水素アンモニウム溶液及びアンモニア水を順に加えた後、一定時間反応させて混合スラリーを形成し、混合スラリーを一定時間加熱保温した後、複数回水洗して加圧濾過し、異なる鉄リン比を有するヒドロキシリン酸鉄前駆体を形成するステップ S3と、ヒドロキシリン酸鉄前駆体をフラッシュ蒸発器でフラッシュ蒸発して乾燥させ、一定時間高温焼結し、異なる鉄リン比と異なる比表面積を有するヒドロキシリン酸鉄前駆体の製品を得るステップ S4と、焼結された材料をメカノミルで粉碎し、かつりボンミキサーで混合すれば、異なる鉄リン比と異なる比表面積を有するヒドロキシリン酸鉄の製品を得ることができるステップ S5と、鉄リン比が高く比表面積が高いヒドロキシリン酸鉄と、鉄リン比が低く比表面積が低いヒドロキシリン酸鉄とを所定の割合で混合した後、リン酸鉄、リン酸リチウム及び炭酸リチウムと所定の割合で配合し、かつ一定量の炭素源及び添加剤を加えて混合材料を形成するステップ S6と、上記混合材料をサンドミリングし、ナノ化されたサンドミリングスラリーを得て、ナノ化されたサンドミリングスラリーを噴霧乾燥させて、噴霧材料を得るステップ S7と、上記噴霧材料をボックス炉に入れて焼結して焼結材料を得て、焼結材料をジェットミルで粉碎して粉碎材料を得るステップ S8と、上記粉碎材料を更に篩い分け、バッチ合成、包装などの工程を経てリン酸鉄リチウムの製品を得ることができるステップ S9と、を含む。

【0016】

好ましくは、前記ステップ S3は、硫酸第一鉄溶液に過剰の過酸化水素水を加え、一定時間酸化し続けるステップと、リン酸溶液を酸化後の硫酸第一鉄溶液に加え、次にリン酸二水素アンモニウム粉体に水を加えて溶解して濃度が 30%のリン酸二水素アンモニウム溶液に調製して、溶解温度を 30～40℃とし、酸化後の硫酸第一鉄溶液に加えるステップと、硫酸第一鉄溶液にアンモニア水を加え、溶液の pH 値を 3.00 ± 0.02 に調整し、一定時間反応させた後に混合スラリーを形成し、混合スラリーを一定時間加熱保温した後に複数回水洗して加圧濾過し、異なる鉄リン比を有するヒドロキシリン酸鉄前駆体を形成するステップと、を含む。

【0017】

好ましくは、本発明の第3実施例は、ヒドロキシリン酸鉄からリン酸鉄リチウムを製造する方法を提供する。前記方法は、チタンホワイトの副生成物である硫酸第一鉄をリン源及び沈殿剤に加えて精製し、加圧濾過して精製した後、硫酸第一鉄溶液を得るステップ S

1と、硫酸第一鉄溶液に適量のリン酸を加えて、硫酸第一鉄溶液のpH値を低下させるステップS2と、硫酸第一鉄溶液にリン酸、リン酸二水素アンモニウム溶液、過酸化水素水及びアンモニア水を順に加えた後、一定時間反応させて混合スラリーを形成し、混合スラリーを一定時間加熱保温した後、複数回水洗して加圧濾過し、異なる鉄リン比を有するヒドロキシリン酸鉄前駆体を形成するステップS3と、ヒドロキシリン酸鉄前駆体をフラッシュ蒸発器でフラッシュ蒸発して乾燥させ、一定時間高温焼結し、異なる鉄リン比と異なる比表面積を有するヒドロキシリン酸鉄前駆体の製品を得るステップS4と、焼結された材料をメカノミルで粉碎し、かつりボンミキサーで混合すれば、異なる鉄リン比と異なる比表面積を有するヒドロキシリン酸鉄の製品を得ることができるステップS5と、鉄リン比が高く比表面積が高いヒドロキシリン酸鉄と、鉄リン比が低く比表面積が低いヒドロキシリン酸鉄とを所定の割合で混合した後、酸化鉄、リン酸リチウム、炭酸リチウム、リン酸二水素アンモニウムと所定の割合で配合し、かつ一定量の炭素源及び添加剤を加えて混合材料を形成するステップS6と、上記混合材料をサンドミリングし、ナノ化されたサンドミリングスラリーを得て、ナノ化されたサンドミリングスラリーを噴霧乾燥させて、噴霧材料を得るステップS7と、上記噴霧材料をボックス炉に入れて焼結して焼結材料を得て、焼結材料をジェットミルで粉碎して粉碎材料を得るステップS8と、上記粉碎材料を更に篩い分け、バッチ合成、包装などの工程を経てリン酸鉄リチウムの製品を得ることができるステップS9と、を含む。

10

【0018】

好ましくは、前記ステップS3は、リン酸溶液を硫酸第一鉄溶液に加え、次にリン酸二水素アンモニウム粉体に水を加えて溶解して濃度が30%のリン酸二水素アンモニウム溶液に調製して、溶解温度を30～40℃とし、硫酸第一鉄溶液に加えるステップと、硫酸第一鉄溶液に過剰の過酸化水素水を加え、一定時間酸化し続けるステップと、硫酸第一鉄溶液にアンモニア水を加え、溶液のpH値を3.00±0.02に調整し、一定時間反応させた後に混合スラリーを形成し、混合スラリーを一定時間加熱保温した後に複数回水洗して加圧濾過し、異なる鉄リン比を有するヒドロキシリン酸鉄前駆体を形成するステップと、を含む。

20

【0019】

好ましくは、本発明の第4実施例は、ヒドロキシリン酸鉄からリン酸鉄リチウムを製造する方法を提供する。前記方法は、チタンホワイトの副生成物である硫酸第一鉄をリン源及び沈殿剤に加えて精製し、加圧濾過して精製した後、硫酸第一鉄溶液を得るステップS1と、硫酸第一鉄溶液に適量のリン酸を加えて、硫酸第一鉄溶液のpH値を低下させるステップS2と、硫酸第一鉄溶液に過酸化水素水、リン酸、リン酸二水素アンモニウム溶液及びアンモニア水を加えた後、一定時間反応させて混合スラリーを形成し、混合スラリーを常温で一定時間保温した後、複数回水洗して加圧濾過し、異なる鉄リン比を有するヒドロキシリン酸鉄前駆体を形成するステップS3と、ヒドロキシリン酸鉄前駆体をフラッシュ蒸発器でフラッシュ蒸発して乾燥させ、一定時間高温焼結し、異なる鉄リン比と異なる比表面積を有するヒドロキシリン酸鉄前駆体の製品を得るステップS4と、焼結された材料をメカノミルで粉碎し、かつりボンミキサーで混合すれば、異なる鉄リン比と異なる比表面積を有するヒドロキシリン酸鉄の製品を得ることができるステップS5と、鉄リン比

30

40

【0020】

好ましくは、前記ステップS3は、硫酸第一鉄溶液に過剰の過酸化水素水を加え、一定

50

時間酸化し続けるステップと、リン酸二水素アンモニウム粉体に水を加えて溶解して濃度が30%のリン酸二水素アンモニウム溶液に調製し、溶解温度を30～40℃とし、次にリン酸溶液及びアンモニア水をリン酸二水素アンモニウム溶液に加えて均一に攪拌して混合し、リン酸アンモニウム混合溶液を形成するステップと、リン酸アンモニウム混合溶液を酸化後の硫酸第一鉄溶液に加え、溶液のpH値を3.00±0.02に調整し、一定時間反応させた後に混合スラリーを形成し、混合スラリーを常温で一定時間保温した後、複数回水洗して加圧濾過し、異なる鉄リン比を有するヒドロキシリン酸鉄前駆体を形成するステップと、を含む。

【0021】

好ましくは、前記ステップS6では、前記リン酸鉄リチウム電極シート材料の製造方法は、廃棄リン酸鉄リチウム正極シートを粉碎して篩にかけ、箔材とリン酸鉄リチウム電極シート材料の原料を分離するステップと、リン酸鉄リチウム電極シート材料の原料を不活性雰囲気で焼結し、焼結温度を400～500℃とし、焼結時間を1～4時間とし、その後、粒度が1～5μmになるまで粉碎して、前記リン酸鉄リチウム電極シート材料を得るステップとを含む。

【0022】

好ましくは、本発明の第5実施例は、ヒドロキシリン酸鉄からリン酸鉄リチウムを製造する方法を提供する。前記方法は、チタンホワイトの副生成物である硫酸第一鉄をリン源及び沈殿剤に加えて精製し、加圧濾過して精製した後、硫酸第一鉄溶液を得るステップS1と、硫酸第一鉄溶液に適量のリン酸を加えて、硫酸第一鉄溶液のpH値を低下させるステップS2と、硫酸第一鉄溶液に過酸化水素水、リン酸、リン酸二水素アンモニウム溶液及びアンモニア水を加えた後、一定時間反応させて混合スラリーを形成し、混合スラリーを常温で一定時間保温した後、複数回水洗して加圧濾過し、異なる鉄リン比を有するヒドロキシリン酸鉄前駆体を形成するステップS3と、ヒドロキシリン酸鉄前駆体をフラッシュ蒸発器でフラッシュ蒸発して乾燥させ、一定時間高温焼結し、異なる鉄リン比と異なる比表面積を有するヒドロキシリン酸鉄前駆体の製品を得るステップS4と、焼結された材料をメカノミルで粉碎し、かつりボンミキサーで混合すれば、異なる鉄リン比と異なる比表面積を有するヒドロキシリン酸鉄の製品を得ることができるステップS5と、鉄リン比が高いヒドロキシリン酸鉄と、鉄リン比が低いヒドロキシリン酸鉄とを所定の割合で混合した後、リン酸リチウム及びリン酸鉄リチウム低炭素製品材料と所定の割合で配合し、かつ一定量の炭素源及び添加剤を加えて混合材料を形成するステップS6と、上記混合材料をサンドミリングし、ナノ化されたサンドミリングスラリーを得て、ナノ化されたサンドミリングスラリーを噴霧乾燥させて、噴霧材料を得るステップS7と、上記噴霧材料をボックス炉に入れて焼結して焼結材料を得て、焼結材料をジェットミルで粉碎して粉碎材料を得るステップS8と、上記粉碎材料を更に篩い分け、バッチ合成、包装などの工程を経てリン酸鉄リチウムの製品を得ることができるステップS9と、を含む。

【0023】

好ましくは、前記ステップS3は、硫酸第一鉄溶液に過剰の過酸化水素水を加え、一定時間酸化し続けるステップと、リン酸二水素アンモニウム粉体に水を加えて溶解して濃度が30%のリン酸二水素アンモニウム溶液に調製し、溶解温度を30～40℃とし、次にリン酸溶液及びアンモニア水をリン酸二水素アンモニウム溶液に加えて均一に攪拌して混合し、リン酸アンモニウム混合溶液を形成するステップと、リン酸アンモニウム混合溶液を酸化後の硫酸第一鉄溶液に加え、溶液のpH値を3.00±0.02に調整し、一定時間反応させた後に混合スラリーを形成し、混合スラリーを常温で一定時間保温した後、複数回水洗して加圧濾過し、異なる鉄リン比を有するヒドロキシリン酸鉄前駆体を形成するステップと、を含む。

【0024】

好ましくは、前記ステップS6は、酸化鉄をリン源、リチウム源、一次炭素源及びドーパントと混合した後、水を加えて攪拌し、スラリーを得るステップと、スラリーを湿式研磨、噴霧乾燥、窒素ガス雰囲気下での焼結及び気流粉碎を順に行い、粉碎後のリン酸鉄リ

10

20

30

40

50

チウム低炭素製品材料を得るステップと、鉄リン比が高いヒドロキシリン酸鉄と、鉄リン比が低いヒドロキシリン酸鉄とを所定の割合で混合した後、リン酸リチウム及びリン酸鉄リチウム低炭素製品材料と所定の割合で配合し、かつ一定量の二次炭素源及び添加剤を加えて混合材料を形成するステップと、を含む。

【0025】

好ましくは、前記リン源は、リン酸、リン酸二水素アンモニウム及びリン酸水素二アンモニウムのうちの一つ又は複数種であり、前記リチウム源は、炭酸リチウム及び／又は水酸化リチウムであり、前記一次炭素源は、スクロース、グルコース、クエン酸、デンプン、ポリエチレングリコールのうちの一つ又は複数種であり、前記酸化鉄における鉄と前記リン源におけるリンとのモル比は、 $n(\text{Fe}) : n(\text{P}) = (0.96 \sim 1) : 1$ であり、前記リチウム源におけるリチウムと前記酸化鉄における鉄とのモル比は、 $n(\text{Li}) : n(\text{Fe}) = (1.02 \sim 1.05) : 1$ であり、前記ドーパントは、金属酸化物であり、前記金属は、Ti、V、Nb及びMgのうちの一つ又は複数種であり、前記リン酸鉄リチウム低炭素製品材料における炭素含有量は、0.2%～0.5%の間にあり、前記混合材料において、モル比で、 $\text{Li} : \text{Fe} : \text{P} = [1.03 \sim 1.04] : 1 : [1.03 \sim 1.04]$ であり、前記二次炭素源は、スクロース、グルコース、クエン酸、デンプン、ポリエチレングリコールのうちの一つ又は複数種であり、前記一次炭素源及び二次炭素源の添加量は、最終製品における炭素含有量が1.2%～1.6%の間にあることを基準とし、前記添加剤は、二酸化チタン、メタバナジン酸アンモニウム、五酸化二ニオブから選ばれる一つ又は複数種であり、ドーパ量が300～3000ppmの間に制御される。

【0026】

第2態様では、本発明の実施例は、上記第1態様で提供されたヒドロキシリン酸鉄からリン酸鉄リチウムを製造する方法で処理されたリチウムイオン電池正極材料を提供する。

【0027】

第3態様では、本発明の実施例は、上記第2態様に記載のリチウムイオン電池正極材料を含むリチウムイオン電池を提供する。

【発明の効果】

【0028】

本発明の実施例に係るヒドロキシリン酸鉄からリン酸鉄リチウムを製造する方法は、チタンホワイトの副生成物である硫酸第一鉄を利用して硫酸鉄を生成し、他の材料を加えて反応させた後、異なる鉄リン比を有するヒドロキシリン酸鉄を生成し、次に異なる焼結プロセスを経て、鉄リン比が高く比表面積が高いヒドロキシリン酸鉄の製品と、鉄リン比が低く比表面積が低いヒドロキシリン酸鉄の製品とを得る。鉄リン比が高く比表面積が高いヒドロキシリン酸鉄と、鉄リン比が低く比表面積が低いヒドロキシリン酸鉄とを混合してから、リチウム源及び鉄源と所定の割合で混合した後、炭素源及び添加剤を加えて混合材料を形成し、混合材料をサンドミリング、噴霧乾燥、焼結、篩分け、バッチ合成、包装などの工程を経てリン酸鉄リチウムの製品を得ることができる。本方法は、鉄リン比が高いヒドロキシリン酸鉄と、鉄リン比が低いヒドロキシリン酸鉄とを混合して組み合わせ、2種類のヒドロキシリン酸鉄を混合して組み合わせることにより、大粒子と小粒子との組み合わせを形成し、リン酸鉄リチウム材料のプレス密度を向上させるとともに、電気化学的性能を向上させるのに役立つ。また、本方法に必要な反応温度が低く、反応時間が短く、設備に対する要求が低く、プロセスフローが簡単であり、製造効率を向上させ、大規模な工業的製造への適用に適する。

【図面の簡単な説明】

【0029】

【図1】本発明の第1実施例に係るヒドロキシリン酸鉄からリン酸鉄リチウムを製造する方法のフローチャートである。

【図2】本発明の第1実施例に係るヒドロキシリン酸鉄からリン酸鉄リチウムを製造する方法のステップS3の実施例のフローチャートである。

【図3】本発明の第2実施例に係るヒドロキシリン酸鉄からリン酸鉄リチウムを製造する

方法のフローチャートである。

【図 4】本発明の第 2 実施例に係るヒドロキシリン酸鉄からリン酸鉄リチウムを製造する方法のステップ S 3 の実施例のフローチャートである。

【図 5】本発明の第 3 実施例に係るヒドロキシリン酸鉄からリン酸鉄リチウムを製造する方法のフローチャートである。

【図 6】本発明の第 3 実施例に係るヒドロキシリン酸鉄からリン酸鉄リチウムを製造する方法のステップ S 3 の実施例のフローチャートである。

【図 7】本発明の第 4 実施例に係るヒドロキシリン酸鉄からリン酸鉄リチウムを製造する方法のフローチャートである。

【図 8】本発明の第 4 実施例に係るヒドロキシリン酸鉄からリン酸鉄リチウムを製造する方法のステップ S 3 の実施例のフローチャートである。

10

【図 9】本発明の第 5 実施例に係るヒドロキシリン酸鉄からリン酸鉄リチウムを製造する方法のフローチャートである。

【図 10】本発明の第 5 実施例に係るヒドロキシリン酸鉄からリン酸鉄リチウムを製造する方法のステップ S 3 の実施例のフローチャートである。

【図 11】本発明の第 5 実施例に係るヒドロキシリン酸鉄からリン酸鉄リチウムを製造するステップ S 6 のフローチャートである。

【図 12】本発明の実施例 1 で製造された鉄リン比が高く比表面積が高いヒドロキシリン酸鉄の S E M スペクトル図である。

【図 13】本発明の実施例 1 で製造されたリン酸鉄リチウム正極材料の S E M スペクトル図である。

20

【図 14】本発明の実施例 1 で製造された鉄リン比が高く比表面積が高いヒドロキシリン酸鉄の X R D スペクトル図である。

【図 15】本発明の実施例 1 で製造されたリン酸鉄リチウム正極材料の X R D スペクトル図である。

【図 16】本発明の実施例 2 で製造された鉄リン比が高く比表面積が高いヒドロキシリン酸鉄の S E M スペクトル図である。

【図 17】本発明の実施例 2 で製造されたリン酸鉄リチウム正極材料の S E M スペクトル図である。

【図 18】本発明の実施例 2 で製造された鉄リン比が高く比表面積が高いヒドロキシリン酸鉄の X R D スペクトル図である。

30

【図 19】本発明の実施例 2 で製造されたリン酸鉄リチウム正極材料の X R D スペクトル図である。

【図 20】本発明の実施例 3 で製造された鉄リン比が高く比表面積が高いヒドロキシリン酸鉄の S E M スペクトル図である。

【図 21】本発明の実施例 3 で製造されたリン酸鉄リチウム正極材料の S E M スペクトル図である。

【図 22】本発明の実施例 3 で製造された鉄リン比が高く比表面積が高いヒドロキシリン酸鉄の X R D スペクトル図である。

【図 23】本発明の実施例 3 で製造されたリン酸鉄リチウム正極材料の X R D スペクトル図である。

40

【図 24】本発明の実施例 4 で製造された鉄リン比が高く比表面積が高いヒドロキシリン酸鉄の S E M スペクトル図である。

【図 25】本発明の実施例 4 で製造されたリン酸鉄リチウム正極材料の S E M スペクトル図である。

【図 26】本発明の実施例 4 で製造された鉄リン比が高く比表面積が高いヒドロキシリン酸鉄の X R D スペクトル図である。

【図 27】本発明の実施例 4 で製造されたリン酸鉄リチウム正極材料の X R D スペクトル図である。

【図 28】本発明の実施例 5 で製造された鉄リン比が高く比表面積が高いヒドロキシリン

50

酸鉄のSEMスペクトル図である。

【図29】本発明の実施例5で製造されたリン酸鉄リチウム正極材料のSEMスペクトル図である。

【図30】本発明の実施例5で製造された鉄リン比が高く比表面積が高いヒドロキシリン酸鉄のXRDスペクトル図である。

【図31】本発明の実施例5で製造されたリン酸鉄リチウム正極材料のXRDスペクトル図である。

【図32】本発明の実施例1で製造されたリン酸鉄リチウム正極材料で組み立てられたボタン型半電池の充放電曲線（0.1C）である。

【図33】本発明の実施例1で製造されたリン酸鉄リチウム正極材料で組み立てられたボタン型半電池の充放電曲線（1C）である。

【発明を実施するための形態】

【0030】

以下、本発明の実施例を詳細に説明し、上記実施例の例は、図面に示され、全体を通して、同一又は類似の符号は、同一又は類似の部品、或いは同一又は類似の機能を有する部品を示す。以下、図面を参照しながら説明される実施例は、例示的なものであり、本発明を解釈するものであり、本発明を限定するものと理解すべきではない。

【0031】

以下の開示は、本発明の異なる構造を実現するために、多くの異なる実施例又は例を提供する。本発明の開示を簡単にするために、以下、特定の例の部材及び設置を説明する。当然のことながら、これらは、例示的なものに過ぎず、本発明を限定するためのものではない。また、本発明は、異なる例において参照数字及び／又は参照アルファベットを繰り返して用いることができる。また、本発明は、異なる例において同じ参照数字及び／又は参照アルファベットを繰り返して用いることができ、このような繰り返しは、簡略化及び明確を目的とし、その自体は説明される様々な実施形態及び／又は設置の間の関係を示すものではない。また、本発明は、様々な特定のプロセス及び材料の例を提供するが、当業者であれば、他のプロセスの適用可能性及び／又は他の材料の使用を認識することができる。

【0032】

本発明の第1実施例は、高プレス密度、高容量のリン酸鉄リチウムを製造するために、ヒドロキシリン酸鉄からリン酸鉄リチウムを製造する方法を提供する。図1に示すように、本方法は、以下のステップS1～S9を含む。

【0033】

ステップS1では、チタンホワイトの副生成物である硫酸第一鉄をリン源及び沈殿剤に加えて精製し、加圧濾過して精製した後、硫酸第一鉄溶液を得る。

【0034】

質量比で、硫酸第一鉄：リン源：沈殿剤＝1：[0.001～0.005]：[0.005～0.007]であり、精製反応温度は、40℃であり、反応pH値は、2.2～2.5であり、反応時間は、1hである。

【0035】

本実施例では、前記リン源は、リン酸、リン酸一アンモニウム、リン酸二アンモニウム、リン酸ナトリウムなどのうちの一種又は複数種であってもよく、前記沈殿剤は、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、アンモニア水などのうちの一種又は複数種であってもよい。

【0036】

ステップS2では、硫酸第一鉄溶液に適量のリン酸を加えて、硫酸第一鉄溶液のpH値を低下させる。

【0037】

リン酸の添加量は、モル比で、 $n(\text{Fe}) : n(\text{リン酸}) = 1 : 0.15$ である。

【0038】

ステップS3では、硫酸第一鉄溶液に過酸化水素水、リン酸、リン酸二水素アンモニウム溶液及びアンモニア水を加えた後、一定時間反応させて混合スラリーを形成し、混合スラリーを常温で一定時間保温した後、複数回水洗して加圧濾過し、異なる鉄リン比を有するヒドロキシリン酸鉄前駆体を形成する。

【0039】

混合スラリーにおける鉄リンの供給配合比が鉄リンのモル比： $Fe/P = 1.475 \sim 1.490$ を満たす場合、鉄リン比が高いヒドロキシリン酸鉄を形成することができ、混合スラリーにおける鉄リンの供給配合比が鉄リンのモル比： $Fe/P = 1.460 \sim 1.475$ を満たす場合、鉄リン比が低いヒドロキシリン酸鉄を生成することができる。

【0040】

本実施例では、前記過酸化水素水の濃度は、30%～60%の間にあり、混合スラリーの常温での保温時間は、3hである。水洗回数は、複数回であってもよく、1回目の水洗では、主に、不純物であるマグネシウム、マンガン、硫黄などの元素を洗い落とし、最後の水洗では、1：1に希釈したアンモニア水を加えてpH値を6.5～7.0に調整して、 SO_4^{2-} イオンを洗い落とす。具体的には、水洗回数は、3回であってもよく、そのうち、1、2回目の水洗は、主に、不純物であるマンガン、マグネシウム、硫黄などの元素を洗い落とし、3回目の水洗時に、1：1に希釈したアンモニア水を加えてpH値を6.5～7.0に調整して、 SO_4^{2-} イオンを洗い落とす。

【0041】

具体的には、本実施例では、図2に示すように、前記ステップS3は、硫酸第一鉄溶液に過剰の過酸化水素水を加え、一定時間酸化し続けるステップS311と、

リン酸二水素アンモニウム粉体に水を加えて溶解して濃度が30%のリン酸二水素アンモニウム溶液に調製し、溶解温度を30～40℃とし、次にリン酸溶液及びアンモニア水をリン酸二水素アンモニウム溶液に加えて均一に攪拌して混合し、リン酸アンモニウム混合溶液を形成するステップS312と、

リン酸アンモニウム混合溶液を酸化後の硫酸第一鉄溶液に加え、溶液のpH値を3.00±0.02に調整し、一定時間反応させた後に混合スラリーを形成し、混合スラリーを常温で一定時間保温した後、複数回水洗して加圧濾過し、異なる鉄リン比を有するヒドロキシリン酸鉄前駆体を形成するステップS313と、を含む。

【0042】

ステップS4では、ヒドロキシリン酸鉄前駆体をフラッシュ蒸発器でフラッシュ蒸発して乾燥させ、一定時間高温焼結し、異なる鉄リン比と異なる比表面積を有するヒドロキシリン酸鉄前駆体の製品を得る。

【0043】

ヒドロキシリン酸鉄前駆体をフラッシュ蒸発して乾燥させるのは、自由水を除去するためであり、フラッシュ蒸発器の吸気温度を220±20℃、排気温度を110±5℃に制御する。焼結雰囲気空気を空気とし、焼結温度を535～560℃としてもよく、焼結時間を4～5hとしてもよい。

【0044】

ステップS5では、焼結された材料をメカノミルで粉碎し、かつリボンミキサーで混合すれば、異なる鉄リン比と異なる比表面積を有するヒドロキシリン酸鉄の製品を得る。

【0045】

粉碎過程において、 $D_{10} \geq 1.0 \mu m$ 、 $D_{50} : 6 \sim 15 \mu m$ 、 $D_{90} \leq 60 \mu m$ となるように粒径を制御する。ミキサーの混合周波数を35±2Hzに制御し、混合時間を1～2hとしてもよい。

【0046】

本実施例では、前記鉄リン比が高いヒドロキシリン酸鉄は、高い比表面積を有し、かつその鉄リンのモル比が $Fe/P = 1.460 \sim 1.480$ を満たし、その比表面積が $BET = 15 \sim 20 m^2/g$ を満たし、前記鉄リン比が低いヒドロキシリン酸鉄は、低い比表

10

20

30

40

50

面積を有し、かつその鉄リンのモル比が $Fe/P = 1.440 \sim 1.460$ を満たし、その比表面積が $BET = 5 \sim 10 m^2/g$ を満たす。

【0047】

ステップS6では、鉄リン比が高いヒドロキシリン酸鉄と、鉄リン比が低いヒドロキシリン酸鉄とを所定の割合で混合した後、リチウム源と、鉄源と所定の割合で配合し、かつ一定量の炭素源及び添加剤を加えて混合材料を形成する。

【0048】

本実施例では、鉄リン比が高いヒドロキシリン酸鉄と、鉄リン比が低いヒドロキシリン酸鉄との比は、2:8と8:2との間にあり、好ましくは、鉄リン比が高いヒドロキシリン酸鉄と、鉄リン比が低いヒドロキシリン酸鉄との比は、3:7を満たす。また、混合材料において、モル比で、 $Li:Fe:P = [1.03 \sim 1.04]:1:[1.03 \sim 1.04]$ である。前記リチウム源は、リン酸リチウム、炭酸リチウム、リン酸鉄リチウム電極シート材料、リン酸鉄リチウム低炭素製品材料のうちの一種又は複数種であってもよく、前記鉄源は、リン酸鉄、酸化鉄のうちの一種又は複数種であってもよく、前記炭素源の添加量は、最終製品における炭素含有量が1.2%~1.6%の間にあることを基準とする。

【0049】

本実施例では、前記炭素源は、スクロース、グルコース、クエン酸、デンプン、ポリエチレングリコールのうちの一種又は複数種であってもよく、前記添加剤は、二酸化チタン、メタバナジン酸アンモニウム、五酸化ニオブから選ばれる一種又は複数種であってもよく、ドーブ量が300~3000 ppmの間に制御される。

【0050】

ステップS7では、上記混合材料をサンドミリングし、ナノ化されたサンドミリングスラリーを得て、ナノ化されたサンドミリングスラリーを噴霧乾燥させて、噴霧材料を得る。

【0051】

サンドミリングスラリーにおけるサンドミリング粒度を0.45~0.75 μm の間に制御する。噴霧乾燥では、吸気温度を200~220℃としてもよく、排気温度を80~110℃としてもよく、送風周波数を80 Hzとしてもよく、最終的に形成された噴霧材料における噴霧粒度を $D_{50} = 20 \sim 40 \mu m$ の間に制御する。

【0052】

ステップS8では、上記噴霧材料をボックス炉に入れて焼結して焼結材料を得て、焼結材料をジェットミルで粉碎して粉碎材料を得る。

【0053】

焼結過程において、焼結雰囲気窒素ガスとし、焼結温度を750~780℃とし、昇温速度を3℃/minとし、焼結時間を8~12 hとし、次に自然降温冷却を経て、焼結材料を得ることができる。粉碎過程において、気圧を0.2~0.4 Mpaの間に制御し、分級周波数を80~200 Hzとすることにより、最終的に得られた粉碎材料の粒径が $D_{10} > 0.35 \mu m$ 、 $D_{50} = 0.7 \sim 2.0 \mu m$ 、 $D_{90} < 10 \mu m$ 、 $D_{100} < 30 \mu m$ を満たす。

【0054】

ステップS9では、上記粉碎材料を更に篩い分け、バッチ合成、包装などの工程を経てリン酸鉄リチウムの製品を得ることができる。

【0055】

本発明の第1実施例に係るヒドロキシリン酸鉄からリン酸鉄リチウムを製造する方法は、チタンホワイトの副生成物である硫酸第一鉄を利用して硫酸鉄を生成し、他の材料を加えて反応させた後、異なる鉄リン比を有するヒドロキシリン酸鉄前駆体を生成し、次に異なる焼結プロセスを経て、鉄リン比が高く比表面積が高いヒドロキシリン酸鉄の製品と、鉄リン比が低く比表面積が低いヒドロキシリン酸鉄の製品とを得る。本方法で製造されたヒドロキシリン酸鉄は、従来の方法で製造されたリン酸鉄と比較して、80~90℃の結晶転移合成ステップがなく、球状の小粒子非晶質前駆体に属する。水洗分離精製段階では

10

20

30

40

50

、不純物が結晶内部に吸蔵されにくく、複数回の水洗を経た後、主に、不純物であるMn、Mg、 SO_4^{2-} イオンなどの不純物を洗い落とすため、ヒドロキシリン酸鉄製品の不純物含有量が低く、製品の純度が高い。また、本方法によって生成されたヒドロキシリン酸鉄の鉄リン比は、調整可能であり、比表面積は、調整可能であり、必要に応じて異なる鉄リン比を有するヒドロキシリン酸鉄を生成することができる。鉄リン比が高く比表面積が高いヒドロキシリン酸鉄は、粒子が小さく、材料の放電容量を向上させることができる。鉄リン比が低く比表面積が低いヒドロキシリン酸鉄は、粒子が大きく、材料のプレス密度を向上させることができることにより、後続のリン酸鉄リチウムの結晶構造の構築により役立つ。

【0056】

本方法は、後続のステップでは、鉄リン比が高く比表面積が高いヒドロキシリン酸鉄と、鉄リン比が低く比表面積が低いヒドロキシリン酸鉄とを混合してから、リチウム源及び鉄源と所定の割合で混合した後、炭素源及び添加剤を加えて混合材料を形成し、混合材料をサンドミリング、噴霧乾燥、焼結、篩分け、バッチ合成、包装などの工程を経てリン酸鉄リチウムの製品を得ることができる。本方法は、鉄リン比が高いヒドロキシリン酸鉄と、鉄リン比が低いヒドロキシリン酸鉄とを混合して組み合わせることにより、大粒子と小粒子との組み合わせを形成し、リン酸鉄リチウム材料のプレス密度を向上させるとともに、電気化学的性能を向上させるのに役立つ。また、本方法に必要な反応温度が低く、反応時間が短く、設備に対する要求が低く、プロセスフローが簡単であり、製造効率を向上させ、大規模な工業的製造への適用に適する。

【0057】

本発明の第2実施例は、高プレス密度、高容量のリン酸鉄リチウムを製造するために、ヒドロキシリン酸鉄からリン酸鉄リチウムを製造する方法を提供する。図3に示すように、本方法は、以下のステップS1～S9を含む。

【0058】

ステップS1では、チタンホワイトの副生成物である硫酸第一鉄をリン源及び沈殿剤に加えて精製し、加圧濾過して精製した後、硫酸第一鉄溶液を得る。

【0059】

質量比で、硫酸第一鉄：リン源：沈殿剤＝1：[0.001～0.005]：[0.005～0.007]であり、精製反応温度は、40℃であり、反応pH値は、2.2～2.5であり、反応時間は、1hである。

【0060】

本実施例では、前記リン源は、リン酸、リン酸一アンモニウム、リン酸二アンモニウム、リン酸ナトリウムなどのうちの一種又は複数種であってもよく、前記沈殿剤は、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、アンモニア水などのうちの一種又は複数種であってもよい。

【0061】

ステップS2では、硫酸第一鉄溶液に適量のリン酸を加えて、硫酸第一鉄溶液のpH値を低下させる。

【0062】

リン酸の添加量は、モル比で、 $n(\text{Fe}) : n(\text{リン酸}) = 1 : 0.15$ である。

【0063】

ステップS3では、硫酸第一鉄溶液に過酸化水素水、リン酸、リン酸二水素アンモニウム溶液、アンモニア水を順に加えた後、一定時間反応させて混合スラリーを形成し、混合スラリーを一定時間加熱保温した後、複数回水洗して加圧濾過した後、異なる鉄リン比を有するヒドロキシリン酸鉄前駆体を形成する。

【0064】

本実施例では、まず、過酸化水素水を加えて二価鉄イオンを十分に酸化させて完全に三価鉄イオンにしてから、リン酸とリン酸二水素アンモニウムを加え、溶液イオンを適切な鉄リンのモル比に調整することにより、生成されたヒドロキシリン酸鉄前駆体をより安定

10

20

30

40

50

させることができるとともに、生成されたヒドロキシリン酸鉄前駆体の粒子をより大きくし、より容易に加圧濾過して洗浄することができる。

【0065】

混合スラリーにおける鉄リンの供給配合比が鉄リンのモル比： $\text{Fe} / \text{P} = 1.475 \sim 1.490$ を満たす場合、鉄リン比が高いヒドロキシリン酸鉄を形成することができ、混合スラリーにおける鉄リンの供給配合比が鉄リンのモル比： $\text{Fe} / \text{P} = 1.460 \sim 1.475$ を満たす場合、鉄リン比が低いヒドロキシリン酸鉄を生成することができる。

【0066】

本実施例では、前記過酸化水素水の濃度は、30%～60%の間にあり、前記混合スラリーを60～80℃に加熱した後の保温時間は、3hである。水洗回数は、複数回であってもよく、1回目の水洗では、主に、不純物であるマグネシウム、マンガン、硫黄などの元素を洗い落とし、最後の水洗では、1：1に希釈したアンモニア水を加えてpH値を6.5～7.0に調整して、 SO_4^{2-} イオンを洗い落とす。具体的には、水洗回数は、3回であってもよく、そのうち、1、2回目の水洗は、主に、不純物であるマンガン、マグネシウム、硫黄などの元素を洗い落とし、3回目の水洗時に、1：1に希釈したアンモニア水を加えてpH値を6.5～7.0に調整して、 SO_4^{2-} イオンを洗い落とす。

【0067】

具体的には、本実施例では、図4に示すように、前記ステップS3は、

硫酸第一鉄溶液に過剰の過酸化水素水を加え、一定時間酸化し続けるステップS321と、

リン酸溶液を酸化後の硫酸第一鉄溶液に加え、次にリン酸二水素アンモニウム粉体に水を加えて溶解して濃度が30%のリン酸二水素アンモニウム溶液に調製して、溶解温度を30～40℃とし、酸化後の硫酸第一鉄溶液に加えるステップS322と、

硫酸第一鉄溶液にアンモニア水を加え、溶液のpH値を 3.00 ± 0.02 に調整し、一定時間反応させた後に混合スラリーを形成し、混合スラリーを一定時間加熱保温した後に複数回水洗して加圧濾過し、異なる鉄リン比を有するヒドロキシリン酸鉄前駆体を形成するステップS323と、を含む。

【0068】

前記混合スラリーの加熱温度は、60～80℃であり、保温時間は、3hである。

【0069】

ステップS4では、ヒドロキシリン酸鉄前駆体をフラッシュ蒸発器でフラッシュ蒸発して乾燥させ、一定時間高温焼結し、異なる鉄リン比と異なる比表面積を有するヒドロキシリン酸鉄前駆体の製品を得る。

【0070】

ヒドロキシリン酸鉄前駆体をフラッシュ蒸発して乾燥させるのは、自由水を除去するためであり、フラッシュ蒸発器の吸気温度を $220 \pm 20^\circ\text{C}$ 、排気温度を $110 \pm 5^\circ\text{C}$ に制御する。焼結雰囲気空気をとし、焼結温度を $535 \sim 560^\circ\text{C}$ としてもよく、焼結時間を4～5hとしてもよい。

【0071】

ステップS5では、焼結された材料をメカノミルで粉碎し、かつリボンミキサーで混合すれば、異なる鉄リン比と異なる比表面積を有するヒドロキシリン酸鉄の製品を得ることができる。

【0072】

粉碎過程において、 $D_{10} \geq 1.0 \mu\text{m}$ 、 $D_{50} : 6 \sim 15 \mu\text{m}$ 、 $D_{90} \leq 60 \mu\text{m}$ となるように粒径を制御する。ミキサーの混合周波数を $35 \pm 2 \text{ Hz}$ に制御し、混合時間を1～2hとしてもよい。

【0073】

本実施例では、前記鉄リン比が高いヒドロキシリン酸鉄は、高い比表面積を有し、かつその鉄リンのモル比が $\text{Fe} / \text{P} = 1.460 \sim 1.480$ を満たし、その比表面積が $\text{BET} = 15 \sim 20 \text{ m}^2 / \text{g}$ を満たし、前記鉄リン比が低いヒドロキシリン酸鉄は、低い比表

10

20

30

40

50

面積を有し、かつその鉄リンのモル比が $Fe/P = 1.440 \sim 1.460$ を満たし、その比表面積が $BET = 5 \sim 10 m^2/g$ を満たす。

【0074】

ステップS6では、鉄リン比が高いヒドロキシリン酸鉄と、鉄リン比が低いヒドロキシリン酸鉄とを所定の割合で混合した後、リン酸鉄、リン酸リチウム及び炭酸リチウムと所定の割合で配合し、かつ一定量の炭素源及び添加剤を加えて混合材料を形成する。

【0075】

本実施例では、鉄リン比が高いヒドロキシリン酸鉄と、鉄リン比が低いヒドロキシリン酸鉄との比は、2:8と8:2との間にあり、好ましくは、鉄リン比が高いヒドロキシリン酸鉄と、鉄リン比が低いヒドロキシリン酸鉄との比は、3:7を満たす。また、混合材料において、モル比で、 $Li:Fe:P = [1.03 \sim 1.04]:1:[1.03 \sim 1.04]$ である。前記炭素源の添加量は、最終製品における炭素含有量が1.2%~1.6%の間にあることを基準とする。

【0076】

本実施例では、前記炭素源は、スクロース、グルコース、クエン酸、デンプン、ポリエチレングリコールのうち的一种又は複数種であってもよく、前記添加剤は、二酸化チタン、メタバナジン酸アンモニウム、五酸化ニオブから選ばれる一種又は複数種であってもよく、ドーパ量が300~3000 ppmの間に制御される。

【0077】

ステップS7では、上記混合材料をサンドミリングし、ナノ化されたサンドミリングスラリーを得て、ナノ化されたサンドミリングスラリーを噴霧乾燥させて、噴霧材料を得る。

【0078】

サンドミリングスラリーにおけるサンドミリング粒度を $0.45 \sim 0.75 \mu m$ の間に制御する。噴霧乾燥では、吸気温度を $200 \sim 220^\circ C$ としてもよく、排気温度を $80 \sim 110^\circ C$ としてもよく、送風周波数を $80 Hz$ としてもよく、最終的に形成された噴霧材料における噴霧粒度を $D50 = 20 \sim 40 \mu m$ の間に制御する。

【0079】

ステップS8では、上記噴霧材料をボックス炉に入れて焼結して焼結材料を得て、焼結材料をジェットミルで粉碎して粉碎材料を得る。

【0080】

焼結過程において、焼結雰囲気気を窒素ガスとし、焼結温度を $750 \sim 780^\circ C$ とし、昇温速度を $3^\circ C/min$ とし、焼結時間を $8 \sim 12 h$ とし、次に自然降温冷却を経て、焼結材料を得ることができる。粉碎過程において、気圧を $0.2 \sim 0.4 MPa$ の間に制御し、分級周波数を $80 \sim 200 Hz$ とすることにより、最終的に得られた粉碎材料の粒径が $D10 > 0.35 \mu m$ 、 $D50 = 0.7 \sim 2.0 \mu m$ 、 $D90 < 10 \mu m$ 、 $D100 < 30 \mu m$ を満たす。

【0081】

ステップS9では、上記粉碎材料を更に篩い分け、バッチ合成、包装などの工程を経てリン酸鉄リチウムの製品を得ることができる。

【0082】

本発明の第2実施例に係るヒドロキシリン酸鉄からリン酸鉄リチウムを製造する方法は、本方法で製造されたヒドロキシリン酸鉄に、まず、過酸化水素水を加えて二価鉄イオンを十分に酸化させて完全に三価鉄イオンにしてから、リン酸とリン酸二水素アンモニウムを加えて、溶液イオンを適切な鉄リンのモル比に調整することにより、生成したヒドロキシリン酸鉄前駆体をより安定させることができるとともに、混合スラリーを加熱した後に保温することにより、生成されたヒドロキシリン酸鉄前駆体の粒子をより大きくし、より容易に加圧濾過して洗浄することができる。また、鉄リン比が高いヒドロキシリン酸鉄と、鉄リン比が低いヒドロキシリン酸鉄とを混合してから、リン酸鉄、リン酸リチウム及び炭酸リチウムと所定の割合で混合し、添加剤を加えて混合材料を形成した後、混合材料をサンドミリング、噴霧乾燥、焼結、篩分け、バッチ合成、包装などの工程を経てリン酸鉄

10

20

30

40

50

リチウムの製品を得ることができる。本方法は、鉄リン比が高いヒドロキシリン酸鉄と、鉄リン比が低いヒドロキシリン酸鉄とを混合して組み合わせ、リン酸鉄、リン酸リチウム及び炭酸リチウムの３種類の材料を導入し、リン酸鉄及び炭酸リチウムを導入することにより、リン酸鉄リチウム粒子の凝集を低減し、リン酸鉄リチウム粒子の円形度を向上させることが容易となることにより、リン酸鉄リチウム材料のプレス密度及び電気化学的性能を向上させる。

【００８３】

本発明の第３実施例は、高プレス密度、高容量のリン酸鉄リチウムを製造するために、ヒドロキシリン酸鉄からリン酸鉄リチウムを製造する方法を提供する。図５に示すように、本方法は、以下のステップＳ１～Ｓ９を含む。

【００８４】

ステップＳ１では、チタンホワイトの副生成物である硫酸第一鉄をリン源及び沈殿剤に加えて精製し、加圧濾過して精製した後、硫酸第一鉄溶液を得る。

【００８５】

質量比で、硫酸第一鉄：リン源：沈殿剤＝１：〔０．００１～０．００５〕：〔０．００５～０．００７〕であり、精製反応温度は、４０℃であり、反応ｐＨ値は、２．２～２．５であり、反応時間は、１ｈである。

【００８６】

本実施例では、前記リン源は、リン酸、リン酸一アンモニウム、リン酸二アンモニウム、リン酸ナトリウムなどのうちの一つ又は複数種であってもよく、前記沈殿剤は、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、アンモニア水などのうちの一つ又は複数種であってもよい。

【００８７】

ステップＳ２では、硫酸第一鉄溶液に適量のリン酸を加えて、硫酸第一鉄溶液のｐＨ値を低下させる。

【００８８】

リン酸の添加量は、モル比で、 $n(\text{Fe}) : n(\text{リン酸}) = 1 : 0.15$ である。

【００８９】

ステップＳ３では、硫酸第一鉄溶液にリン酸、リン酸二水素アンモニウム溶液、過酸化水素水及びアンモニア水を順に加えた後、一定時間反応させて混合スラリーを形成し、混合スラリーを一定時間加熱保温した後、複数回水洗して加圧濾過し、異なる鉄リン比を有するヒドロキシリン酸鉄前駆体を形成する。

【００９０】

本実施例では、まず、リン酸とリン酸二水素アンモニウムを加えて、溶液イオンを適切な鉄リンのモル比に調整してから、過酸化水素水を加えて二価鉄イオンを十分に酸化させて完全に三価鉄イオンにすることにより、生成されたヒドロキシリン酸鉄前駆体をより安定させることができるとともに、生成されたヒドロキシリン酸鉄前駆体の粒子をより大きくし、より容易に加圧濾過して洗浄することができる。混合スラリーにおける鉄リンの供給配合比が鉄リンのモル比： $\text{Fe} / \text{P} = 1.475 \sim 1.490$ を満たす場合、鉄リン比が高いヒドロキシリン酸鉄を形成することができ、混合スラリーにおける鉄リンの供給配合比が鉄リンのモル比： $\text{Fe} / \text{P} = 1.460 \sim 1.475$ を満たす場合、鉄リン比が低いヒドロキシリン酸鉄を生成することができる。

【００９１】

本実施例では、前記過酸化水素水の濃度は、３０％～６０％の間にあり、前記混合スラリーを６０～８０℃に加熱した後の保温時間は、３ｈである。水洗回数は、複数回であってもよく、１回目の水洗では、主に、不純物であるマグネシウム、マンガン、硫黄などの元素を洗い落とし、最後の水洗では、１：１に希釈したアンモニア水を加えてｐＨ値を６．５～７．０に調整して、 SO_4^{2-} イオンを洗い落とす。具体的には、水洗回数は、３回であってもよく、そのうち、１、２回目の水洗は、主に、不純物であるマンガン、マグネシウム、硫黄などの元素を洗い落とし、３回目の水洗時に、１：１に希釈したアンモニア

10

20

30

40

50

水を加えてpH値を6.5～7.0に調整して、 SO_4^{2-} イオンを洗い落とす。

【0092】

具体的には、本実施例では、図6に示すように、前記ステップS3は、

リン酸溶液を硫酸第一鉄溶液に加え、次にリン酸二水素アンモニウム粉体に水を加えて溶解して濃度が30%のリン酸二水素アンモニウム溶液に調製して、溶解温度を30～40℃とし、硫酸第一鉄溶液に加えるステップS331と、

硫酸第一鉄溶液に過剰の過酸化水素水を加え、一定時間酸化し続けるステップS332と、

硫酸第一鉄溶液にアンモニア水を加え、溶液のpH値を 3.00 ± 0.02 に調整し、一定時間反応させた後に混合スラリーを形成し、混合スラリーを一定時間加熱保温した後に複数回水洗して加圧濾過し、異なる鉄リン比を有するヒドロキシリン酸鉄前駆体を形成するステップS333と、を含む。

10

【0093】

前記混合スラリーの加熱温度は、60～80℃であり、保温時間は、3hである。

【0094】

ステップS4では、ヒドロキシリン酸鉄前駆体をフラッシュ蒸発器でフラッシュ蒸発して乾燥させ、一定時間高温焼結し、異なる鉄リン比と異なる比表面積を有するヒドロキシリン酸鉄前駆体の製品を得る。

【0095】

ヒドロキシリン酸鉄前駆体をフラッシュ蒸発して乾燥させるのは、自由水を除去するためであり、フラッシュ蒸発器の吸気温度を $220 \pm 20^\circ\text{C}$ 、排気温度を $110 \pm 5^\circ\text{C}$ に制御する。焼結雰囲気空気をとし、焼結温度を535～560℃としてもよく、焼結時間を4～5hとしてもよい。

20

【0096】

ステップS5では、焼結された材料をメカノミルで粉砕し、かつリボンミキサーで混合すれば、異なる鉄リン比と異なる比表面積を有するヒドロキシリン酸鉄の製品を得ることができる。

【0097】

粉砕過程において、 $D_{10} \geq 1.0 \mu\text{m}$ 、 $D_{50} : 6 \sim 15 \mu\text{m}$ 、 $D_{90} \leq 60 \mu\text{m}$ となるように粒径を制御する。ミキサーの混合周波数を $35 \pm 2 \text{ Hz}$ に制御し、混合時間を1～2hとしてもよい。

30

【0098】

本実施例では、前記鉄リン比が高いヒドロキシリン酸鉄は、高い比表面積を有し、かつその鉄リンのモル比が $\text{Fe}/\text{P} = 1.460 \sim 1.480$ を満たし、その比表面積が $\text{BET} = 15 \sim 20 \text{ m}^2/\text{g}$ を満たし、前記鉄リン比が低いヒドロキシリン酸鉄は、低い比表面積を有し、かつその鉄リンのモル比が $\text{Fe}/\text{P} = 1.440 \sim 1.460$ を満たし、その比表面積が $\text{BET} = 5 \sim 10 \text{ m}^2/\text{g}$ を満たす。

【0099】

ステップS6では、鉄リン比が高いヒドロキシリン酸鉄と、鉄リン比が低いヒドロキシリン酸鉄とを所定の割合で混合した後、酸化鉄、リン酸リチウム、炭酸リチウム、リン酸二水素アンモニウムと所定の割合で配合し、かつ一定量の炭素源及び添加剤を加えて混合材料を形成する。

40

【0100】

本実施例では、鉄リン比が高いヒドロキシリン酸鉄と、鉄リン比が低いヒドロキシリン酸鉄との比は、2：8と8：2との間にあり、好ましくは、鉄リン比が高いヒドロキシリン酸鉄と、鉄リン比が低いヒドロキシリン酸鉄との比は、3：7を満たす。また、混合材料において、モル比で、 $\text{Li} : \text{Fe} : \text{P} = [1.03 \sim 1.04] : 1 : [1.03 \sim 1.04]$ である。前記炭素源の添加量は、最終製品における炭素含有量が1.2%～1.6%の間にあることを基準とする。

【0101】

50

本実施例では、前記炭素源は、スクロース、グルコース、クエン酸、デンプン、ポリエチレングリコールのうち的一种又は複数種であってもよく、前記添加剤は、二酸化チタン、メタバナジン酸アンモニウム、五酸化ニオブから選ばれる一種又は複数種であってもよく、ドープ量が300～3000ppmの間に制御される。

【0102】

ステップS7では、上記混合材料をサンドミリングし、ナノ化されたサンドミリングスラリーを得て、ナノ化されたサンドミリングスラリーを噴霧乾燥させて、噴霧材料を得る。

【0103】

サンドミリングスラリーにおけるサンドミリング粒度を0.45～0.75μmの間に制御する。噴霧乾燥では、吸気温度を200～220℃としてもよく、排気温度を80～110℃としてもよく、送風周波数を80Hzとしてもよく、最終的に形成された噴霧材料における噴霧粒度をD50=20～40μmの間に制御する。

【0104】

ステップS8では、上記噴霧材料をボックス炉に入れて焼結して焼結材料を得て、焼結材料をジェットミルで粉碎して粉碎材料を得る。

【0105】

焼結過程において、焼結雰囲気窒素ガスとし、焼結温度を750～780℃とし、昇温速度を3℃/minとし、焼結時間を8～12hとし、次に自然降温冷却を経て、焼結材料を得ることができる。粉碎過程において、気圧を0.2～0.4Mpaの間に制御し、分級周波数を80～200Hzとすることにより、最終的に得られた粉碎材料の粒径がD10>0.35μm、D50=0.7～2.0μm、D90<10μm、D100<30μmを満たす。

【0106】

ステップS9では、上記粉碎材料を更に篩い分け、バッチ合成、包装などの工程を経てリン酸鉄リチウムの製品を得ることができる。

【0107】

本発明の第3実施例に係るヒドロキシリン酸鉄からリン酸鉄リチウムを製造する方法は、鉄リン比が高いヒドロキシリン酸鉄と、鉄リン比が低いヒドロキシリン酸鉄とを混合してから、酸化鉄、リン酸リチウム、炭酸リチウム及びリン酸二水素アンモニウムと所定の割合で混合し、添加剤を加えて混合材料を形成した後、混合材料をサンドミリング、噴霧乾燥、焼結、篩分け、バッチ合成、包装などの工程を経てリン酸鉄リチウムの製品を得ることができる。本方法は、鉄リン比が高いヒドロキシリン酸鉄と、鉄リン比が低いヒドロキシリン酸鉄とを混合して組み合わせ、かつ酸化鉄、リン酸リチウム、炭酸リチウム及びリン酸二水素アンモニウムの4種類の材料を導入する。酸化鉄及びリン酸二水素アンモニウムの添加は、材料のコストを効果的に低減し、後続のサンドミリングスラリーの粘度を向上させ、スラリーの安定性を向上させることができる。また、酸化鉄原材料の一次粒子が小さく、製品のリン酸鉄リチウムの粒子が小さく、レート性能を効果的に向上させる。リン酸二水素アンモニウムは、リン源として、ガス発生量を増加させ、粒子の凝集を低減しやすい。

【0108】

本発明の第4実施例は、高プレス密度、高容量のリン酸鉄リチウムを製造するために、ヒドロキシリン酸鉄からリン酸鉄リチウムを製造する方法を提供する。図7に示すように、本方法は、以下のステップS1～S9を含む。

【0109】

ステップS1では、チタンホワイトの副生成物である硫酸第一鉄をリン源及び沈殿剤に加えて精製し、加圧濾過して精製した後、硫酸第一鉄溶液を得る。

【0110】

質量比で、硫酸第一鉄：リン源：沈殿剤=1：[0.001～0.005]：[0.005～0.007]であり、精製反応温度は、40℃であり、反応pH値は、2.2～2.5であり、反応時間は、1hである。

【0111】

本実施例では、前記リン源は、リン酸、リン酸一アンモニウム、リン酸二アンモニウム、リン酸ナトリウムなどのうちの一つ又は複数種であってもよく、前記沈殿剤は、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、アンモニア水などのうちの一つ又は複数種であってもよい。

【0112】

ステップS2では、硫酸第一鉄溶液に適量のリン酸を加えて、硫酸第一鉄溶液のpH値を低下させる。

【0113】

リン酸の添加量は、モル比で、 $n(\text{Fe}) : n(\text{リン酸}) = 1 : 0.15$ である。

10

【0114】

ステップS3では、硫酸第一鉄溶液に過酸化水素水、リン酸、リン酸二水素アンモニウム溶液及びアンモニア水を加えた後、一定時間反応させて混合スラリーを形成し、混合スラリーを常温で一定時間保温した後、複数回水洗して加圧濾過し、異なる鉄リン比を有するヒドロキシリン酸鉄前駆体を形成する。

【0115】

混合スラリーにおける鉄リンの供給配合比が鉄リンのモル比： $\text{Fe} / \text{P} = 1.475 \sim 1.490$ を満たす場合、鉄リン比が高いヒドロキシリン酸鉄を形成することができ、混合スラリーにおける鉄リンの供給配合比が鉄リンのモル比： $\text{Fe} / \text{P} = 1.460 \sim 1.475$ を満たす場合、鉄リン比が低いヒドロキシリン酸鉄を生成することができる。

20

【0116】

本実施例では、前記過酸化水素水の濃度は、30%～60%の間にあり、混合スラリーの常温での保温時間は、3hである。水洗回数は、複数回であってもよく、1回目の水洗では、主に、不純物であるマグネシウム、マンガン、硫黄などの元素を洗い落とし、最後の水洗では、1：1に希釈したアンモニア水を加えてpH値を6.5～7.0に調整して、 SO_4^{2-} イオンを洗い落とす。具体的には、水洗回数は、3回であってもよく、そのうち、1、2回目の水洗は、主に、不純物であるマンガン、マグネシウム、硫黄などの元素を洗い落とし、3回目の水洗時に、1：1に希釈したアンモニア水を加えてpH値を6.5～7.0に調整して、 SO_4^{2-} イオンを洗い落とす。

【0117】

具体的には、本実施例では、図8に示すように、前記ステップS3は、硫酸第一鉄溶液に過剰の過酸化水素水を加え、一定時間酸化し続けるステップS341と、

30

リン酸二水素アンモニウム粉体に水を加えて溶解して濃度が30%のリン酸二水素アンモニウム溶液に調製し、溶解温度を30～40℃とし、次にリン酸溶液及びアンモニア水をリン酸二水素アンモニウム溶液に加えて均一に攪拌して混合し、リン酸アンモニウム混合溶液を形成するステップS342と、

リン酸アンモニウム混合溶液を酸化後の硫酸第一鉄溶液に加え、溶液のpH値を 3.00 ± 0.02 に調整し、一定時間反応させた後に混合スラリーを形成し、混合スラリーを常温で一定時間保温した後、複数回水洗して加圧濾過し、異なる鉄リン比を有するヒドロキシリン酸鉄前駆体を形成するステップS343と、を含む。

40

【0118】

ステップS4では、ヒドロキシリン酸鉄前駆体をフラッシュ蒸発器でフラッシュ蒸発して乾燥させ、一定時間高温焼結し、異なる鉄リン比と異なる比表面積を有するヒドロキシリン酸鉄前駆体の製品を得る。

【0119】

ヒドロキシリン酸鉄前駆体をフラッシュ蒸発して乾燥させるのは、自由水を除去するためであり、フラッシュ蒸発器の吸気温度を $220 \pm 20^\circ\text{C}$ 、排気温度を $110 \pm 5^\circ\text{C}$ に制御する。焼結雰囲気空気を空気とし、焼結温度を $535 \sim 560^\circ\text{C}$ としてもよく、焼結時間を4～5hとしてもよい。

50

【0120】

ステップS5では、焼結された材料をメカノミルで粉碎し、かつりボンミキサーで混合すれば、異なる鉄リン比と異なる比表面積を有するヒドロキシリン酸鉄の製品を得ることができる。

【0121】

粉碎過程において、 $D_{10} \geq 1.0 \mu\text{m}$ 、 $D_{50} : 6 \sim 15 \mu\text{m}$ 、 $D_{90} \leq 60 \mu\text{m}$ となるように粒径を制御する。ミキサーの混合周波数を $35 \pm 2 \text{ Hz}$ に制御し、混合時間を1～2hとしてもよい。

【0122】

本実施例では、前記鉄リン比が高いヒドロキシリン酸鉄は、高い比表面積を有し、かつその鉄リンのモル比が $\text{Fe}/\text{P} = 1.460 \sim 1.480$ を満たし、その比表面積が $\text{BET} = 15 \sim 20 \text{ m}^2/\text{g}$ を満たし、前記鉄リン比が低いヒドロキシリン酸鉄は、低い比表面積を有し、かつその鉄リンのモル比が $\text{Fe}/\text{P} = 1.440 \sim 1.460$ を満たし、その比表面積が $\text{BET} = 5 \sim 10 \text{ m}^2/\text{g}$ を満たす。

10

【0123】

ステップS6では、鉄リン比が高いヒドロキシリン酸鉄と、鉄リン比が低いヒドロキシリン酸鉄とを所定の割合で混合した後、リン酸リチウム及びリン酸鉄リチウム電極シート材料と所定の割合で配合し、かつ一定量の炭素源及び添加剤を加えて混合材料を形成する。

【0124】

好ましくは、リン酸鉄リチウム電極シート材料は、材料コストを低減するために、回収された廃棄リン酸鉄リチウム正極シートを用いて製造することができる。具体的には、酸鉄リチウム電極シート材料は、以下の方法で製造することができる。廃棄リン酸鉄リチウム正極シートを粉碎して篩にかけ、箔材とリン酸鉄リチウム電極シート材料の原料を分離し、リン酸鉄リチウム電極シート材料の原料を不活性雰囲気中で焼結し、焼結温度を $400 \sim 500^\circ\text{C}$ とし、焼結時間を1～4時間とし、その後、粒度が $1 \sim 5 \mu\text{m}$ になるまで粉碎してリン酸鉄リチウム電極シート材料を得る。

20

【0125】

本実施例では、鉄リン比が高いヒドロキシリン酸鉄と、鉄リン比が低いヒドロキシリン酸鉄との比は、2：8と8：2との間にあり、好ましくは、鉄リン比が高いヒドロキシリン酸鉄と、鉄リン比が低いヒドロキシリン酸鉄との比は、3：7を満たす。また、混合材料において、モル比で、 $\text{Li} : \text{Fe} : \text{P} = [1.03 \sim 1.04] : 1 : [1.03 \sim 1.04]$ である。本実施例では、前記炭素源の添加量は、最終製品における炭素含有量が1.2%～1.6%の間にあることを基準とする。

30

【0126】

本実施例では、前記炭素源は、スクロース、グルコース、クエン酸、デンプン、ポリエチレングリコールのうち一種又は複数種であってもよく、前記添加剤は、二酸化チタン、メタバナジン酸アンモニウム、五酸化ニオブから選ばれる一種又は複数種であってもよく、ドープ量が $300 \sim 3000 \text{ ppm}$ の間に制御される。

【0127】

ステップS7では、上記混合材料をサンドミリングし、ナノ化されたサンドミリングスラリーを得て、ナノ化されたサンドミリングスラリーを噴霧乾燥させて、噴霧材料を得る。

40

【0128】

サンドミリングスラリーにおけるサンドミリング粒度を $0.45 \sim 0.75 \mu\text{m}$ の間に制御する。噴霧乾燥では、吸気温度を $200 \sim 220^\circ\text{C}$ としてもよく、排気温度を $80 \sim 110^\circ\text{C}$ としてもよく、送風周波数を 80 Hz としてもよく、最終的に形成された噴霧材料における噴霧粒度を $D_{50} = 20 \sim 40 \mu\text{m}$ の間に制御する。

【0129】

ステップS8では、上記噴霧材料をボックス炉に入れて焼結して焼結材料を得て、焼結材料をジェットミルで粉碎して粉碎材料を得る。

【0130】

50

焼結過程において、焼結雰囲気を窒素ガスとし、焼結温度を $750 \sim 780^{\circ}\text{C}$ とし、昇温速度を $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$ とし、焼結時間を $8 \sim 12\text{h}$ とし、次に自然降温冷却を経て、焼結材料を得ることができる。粉碎過程において、気圧を $0.2 \sim 0.4\text{Mpa}$ の間に制御し、分級周波数を $80 \sim 200\text{Hz}$ とすることにより、最終的に得られた粉碎材料の粒径が $D_{10} > 0.35\mu\text{m}$ 、 $D_{50} = 0.7 \sim 2.0\mu\text{m}$ 、 $D_{90} < 10\mu\text{m}$ 、 $D_{100} < 30\mu\text{m}$ を満たす。

【0131】

ステップS9では、上記粉碎材料を更に篩い分け、バッチ合成、包装などの工程を経てリン酸鉄リチウムの製品を得ることができる。

【0132】

本発明の第4実施例に係るヒドロキシリン酸鉄からリン酸鉄リチウムを製造する方法は、鉄リン比が高いヒドロキシリン酸鉄と、鉄リン比が低いヒドロキシリン酸鉄とを混合してから、リン酸リチウム及びリン酸鉄リチウム電極シート材料と所定の割合で混合し、炭素源及び添加剤を加えて混合材料を形成した後、混合材料をサンドミリング、噴霧乾燥、焼結、篩分け、バッチ合成、包装などの工程を経てリン酸鉄リチウムの製品を得ることができる。本方法は、鉄リン比が高いヒドロキシリン酸鉄と、鉄リン比が低いヒドロキシリン酸鉄とを混合して組み合わせ、かつリン酸リチウムと、回収された廃棄リン酸鉄リチウム正極シート材料から製造されたリン酸鉄リチウム電極シート材料とを導入することにより、回収されたリン酸鉄リチウム電極シート材料が材料のコストを大幅に低減し、かつ廃棄リン酸鉄リチウム電極シート材料を資源回収して再利用することができる。焼結過程において、リン酸鉄リチウム電極シート材料は、立体障害を提供し、リン酸鉄リチウム粒子の凝集を低減し、リン酸鉄リチウム粒子の円形度を向上させるのに役立つことにより、リン酸鉄リチウム材料のプレス密度及び電気化学的性能を向上させる。

【0133】

本発明の第5実施例は、高プレス密度、高容量のリン酸鉄リチウムを製造するために、ヒドロキシリン酸鉄からリン酸鉄リチウムを製造する方法を提供する。図9に示すように、本方法は、以下のステップS1～S9を含む。

【0134】

ステップS1では、チタンホワイトの副生成物である硫酸第一鉄をリン源及び沈殿剤に加えて精製し、加圧濾過して精製した後、硫酸第一鉄溶液を得る。

【0135】

質量比で、硫酸第一鉄：リン源：沈殿剤 $= 1 : [0.001 \sim 0.005] : [0.005 \sim 0.007]$ であり、精製反応温度は、 40°C であり、反応pH値は、 $2.2 \sim 2.5$ であり、反応時間は、 1h である。

【0136】

本実施例では、前記リン源は、リン酸、リン酸一アンモニウム、リン酸二アンモニウム、リン酸ナトリウムなどのうちの一つ又は複数種であってもよく、前記沈殿剤は、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、アンモニア水などのうちの一つ又は複数種であってもよい。

【0137】

ステップS2では、硫酸第一鉄溶液に適量のリン酸を加えて、硫酸第一鉄溶液のpH値を低下させる。

【0138】

リン酸の添加量は、モル比で、 $n(\text{Fe}) : n(\text{リン酸}) = 1 : 0.15$ である。

【0139】

ステップS3では、硫酸第一鉄溶液に過酸化水素水、リン酸、リン酸二水素アンモニウム溶液及びアンモニア水を加えた後、一定時間反応させて混合スラリーを形成し、混合スラリーを常温で一定時間保温した後、複数回水洗して加圧濾過し、異なる鉄リン比を有するヒドロキシリン酸鉄前駆体を形成する。

【0140】

混合スラリーにおける鉄リンの供給配合比が鉄リンのモル比： $Fe/P = 1.475 \sim 1.490$ を満たす場合、鉄リン比が高いヒドロキシリン酸鉄を形成することができ、混合スラリーにおける鉄リンの供給配合比が鉄リンのモル比： $Fe/P = 1.460 \sim 1.475$ を満たす場合、鉄リン比が低いヒドロキシリン酸鉄を生成することができる。

【0141】

本実施例では、前記過酸化水素水の濃度は、30%～60%の間にあり、保温時間は、3hである。水洗回数は、複数回であってもよく、1回目の水洗では、主に、不純物であるマグネシウム、マンガン、硫黄などの元素を洗い落とし、最後の水洗では、1：1に希釈したアンモニア水を加えてpH値を6.5～7.0に調整して、 SO_4^{2-} イオンを洗い落とす。具体的には、水洗回数は、3回であってもよく、そのうち、1、2回目の水洗は、主に、不純物であるマンガン、マグネシウム、硫黄などの元素を洗い落とし、3回目の水洗時に、1：1に希釈したアンモニア水を加えてpH値を6.5～7.0に調整して、 SO_4^{2-} イオンを洗い落とす。

【0142】

具体的には、本実施例では、図10に示すように、前記ステップS3は、

硫酸第一鉄溶液に過剰の過酸化水素水を加え、一定時間酸化し続けるステップS351と、

リン酸二水素アンモニウム粉体に水を加えて溶解して濃度が30%のリン酸二水素アンモニウム溶液に調製し、溶解温度を30～40℃とし、次にリン酸溶液及びアンモニア水をリン酸二水素アンモニウム溶液に加えて均一に攪拌して混合し、リン酸アンモニウム混合溶液を形成するステップS352と、

リン酸アンモニウム混合溶液を酸化後の硫酸第一鉄溶液に加え、溶液のpH値を3.00±0.02に調整し、一定時間反応させた後に混合スラリーを形成し、混合スラリーを常温で一定時間保温した後、複数回水洗して加圧濾過し、異なる鉄リン比を有するヒドロキシリン酸鉄前駆体を形成するステップS353と、を含む。

【0143】

ステップS4では、ヒドロキシリン酸鉄前駆体をフラッシュ蒸発器でフラッシュ蒸発して乾燥させ、一定時間高温焼結し、異なる鉄リン比と異なる比表面積を有するヒドロキシリン酸鉄前駆体の製品を得る。

【0144】

ヒドロキシリン酸鉄前駆体をフラッシュ蒸発して乾燥させるのは、自由水を除去するためであり、フラッシュ蒸発器の吸気温度を220±20℃、排気温度を110±5℃に制御する。焼結雰囲気空気を空気とし、焼結温度を535～560℃としてもよく、焼結時間を4～5hとしてもよい。

【0145】

ステップS5では、焼結された材料をメカノミルで粉砕し、かつリボンミキサーで混合すれば、異なる鉄リン比と異なる比表面積を有するヒドロキシリン酸鉄の製品を得ることができる。

【0146】

粉砕過程において、 $D_{10} \geq 1.0 \mu m$ 、 $D_{50} : 6 \sim 15 \mu m$ 、 $D_{90} \leq 60 \mu m$ となるように粒径を制御する。ミキサーの混合周波数を35±2Hzに制御し、混合時間を1～2hとしてもよい。

【0147】

本実施例では、前記鉄リン比が高いヒドロキシリン酸鉄は、高い比表面積を有し、かつその鉄リンのモル比が $Fe/P = 1.460 \sim 1.480$ を満たし、その比表面積が $BET = 15 \sim 20 m^2/g$ を満たし、前記鉄リン比が低いヒドロキシリン酸鉄は、低い比表面積を有し、かつその鉄リンのモル比が $Fe/P = 1.440 \sim 1.460$ を満たし、その比表面積が $BET = 5 \sim 10 m^2/g$ を満たす。

【0148】

ステップS6では、鉄リン比が高いヒドロキシリン酸鉄と、鉄リン比が低いヒドロキシ

10

20

30

40

50

リン酸鉄とを所定の割合で混合した後、リン酸リチウム及びリン酸鉄リチウム低炭素製品材料と所定の割合で配合し、かつ一定量の炭素源及び添加剤を加えて混合材料を形成する。

【0149】

本実施例では、リン酸鉄リチウム低炭素製品材料における炭素含有量は、0.2%～0.5%の間にある。具体的には、本実施例では、図11に示すように、前記ステップS6は、以下のステップS61～ステップS63を含む。

【0150】

ステップS61では、酸化鉄をリン源、リチウム源、一次炭素源及びドーパントと混合した後、混合材料を得て、次に水を加えて攪拌し、スラリーを得る。

【0151】

前記リン源は、リン酸、リン酸二水素アンモニウム及びリン酸水素二アンモニウムのうちの一種又は複数種であってもよく、前記リチウム源は、炭酸リチウム及び／又は水酸化リチウムであってもよく、前記一次炭素源は、スクロース、グルコース、クエン酸、デンプン、ポリエチレングリコールのうちの一種又は複数種であってもよく、前記酸化鉄における鉄と前記リン源におけるリンとのモル比は、 $n(\text{Fe}) : n(\text{P}) = (0.96 \sim 1) : 1$ であり、前記リチウム源におけるリチウムと前記酸化鉄における鉄とのモル比は、 $n(\text{Li}) : n(\text{Fe}) = (1.02 \sim 1.05) : 1$ である。前記ドーパントは、金属酸化物であり、前記金属は、Ti、V、Nb及びMgのうちの少なくとも一種である。

【0152】

ステップS62では、スラリーを湿式研磨、噴霧乾燥、窒素ガス雰囲気下での焼結及び気流粉碎を順に行い、粉碎後のリン酸鉄リチウム低炭素製品材料を得る。

【0153】

焼結温度は、500～600℃であり、焼結時間は、6～10hであり、焼結圧力は、50～200Paである。

【0154】

ステップS63では、鉄リン比が高いヒドロキシリン酸鉄と、鉄リン比が低いヒドロキシリン酸鉄とを所定の割合で混合した後、リン酸リチウム及びリン酸鉄リチウム低炭素製品材料と所定の割合で配合し、かつ一定量の二次炭素源及び添加剤を加えて混合材料を形成する。

【0155】

好ましくは、鉄リン比が高いヒドロキシリン酸鉄と、鉄リン比が低いヒドロキシリン酸鉄との比は、2：8と8：2との間にあり、好ましくは、鉄リン比が高いヒドロキシリン酸鉄と、鉄リン比が低いヒドロキシリン酸鉄との比は、3：7を満たす。また、混合材料において、モル比で、 $\text{Li} : \text{Fe} : \text{P} = [1.03 \sim 1.04] : 1 : [1.03 \sim 1.04]$ である。

【0156】

本実施例では、前記二次炭素源は、スクロース、グルコース、クエン酸、デンプン、ポリエチレングリコールのうちの一種又は複数種であってもよく、前記一次炭素源及び二次炭素源の添加量は、最終製品における炭素含有量が1.2%～1.6%の間にあることを基準とする。前記添加剤は、二酸化チタン、メタバナジン酸アンモニウム、五酸化ニオブから選ばれる一種又は複数種であってもよく、ドーパ量が300～3000ppmの間に制御される。

【0157】

ステップS7では、上記混合材料をサンドミリングし、ナノ化されたサンドミリングスラリーを得て、ナノ化されたサンドミリングスラリーを噴霧乾燥させて、噴霧材料を得る。

【0158】

サンドミリングスラリーにおけるサンドミリング粒度を0.45～0.75μmの間に制御する。噴霧乾燥では、吸気温度を200～220℃としてもよく、排気温度を80～110℃としてもよく、送風周波数を80Hzとしてもよく、最終的に形成された噴霧材料における噴霧粒度を $D_{50} = 20 \sim 40 \mu\text{m}$ の間に制御する。

10

20

30

40

50

【0159】

ステップS8では、上記噴霧材料をボックス炉に入れて焼結して焼結材料を得て、焼結材料をジェットミルで粉碎して粉碎材料を得る。

【0160】

焼結過程において、焼結雰囲気気を窒素ガスとし、焼結温度を750～780℃とし、昇温速度を3℃/minとし、焼結時間を8～12hとし、次に自然降温冷却を経て、焼結材料を得ることができる。粉碎過程において、気圧を0.2～0.4Mpaの間に制御し、分級周波数を80～200Hzとすることにより、最終的に得られた粉碎材料の粒径が $D_{10} > 0.35 \mu\text{m}$ 、 $D_{50} = 0.7 \sim 2.0 \mu\text{m}$ 、 $D_{90} < 10 \mu\text{m}$ 、 $D_{100} < 30 \mu\text{m}$ を満たす。

10

【0161】

ステップS9では、上記粉碎材料を更に篩い分け、バッチ合成、包装などの工程を経てリン酸鉄リチウムの製品を得ることができる。

【0162】

本発明の第5実施例に係るヒドロキシリン酸鉄からリン酸鉄リチウムを製造する方法は、鉄リン比が高いヒドロキシリン酸鉄と、鉄リン比が低いヒドロキシリン酸鉄とを混合してから、リン酸リチウム及びリン酸鉄リチウム低炭素製品材料と所定の割合で混合し、炭素源及び添加剤を加えて混合材料を形成した後、混合材料をサンドミリング、噴霧乾燥、焼結、篩分け、バッチ合成、包装などの工程を経てリン酸鉄リチウムの製品を得ることができる。本方法は、鉄リン比が高いヒドロキシリン酸鉄と、鉄リン比が低いヒドロキシリン酸鉄とを混合して組み合わせ、リン酸リチウム及びリン酸鉄リチウム低炭素製品材料を導入することにより、焼結過程において、リン酸鉄リチウム低炭素製品材料が二次成長しにくいとともに、立体障害を増加させ、リン酸鉄リチウム粒子の凝集を低減し、リン酸鉄リチウム粒子の円形度を向上させ、より多くのより小さい粒子を提供することにより、リン酸鉄リチウム材料のプレス密度と電気化学的性能を向上させることができる。

20

【0163】

以下、いくつかの具体的な実施例を参照して、本発明のヒドロキシリン酸鉄を用いてリン酸鉄リチウムを製造する方法の具体的な過程と効果を更に詳細に説明するが、本発明の保護範囲を限定するものではない。

【実施例1】

30

【0164】

本実施例に係るヒドロキシリン酸鉄からリン酸鉄リチウムを製造する方法は、以下のステップS1～S9を含む。

【0165】

ステップS1では、チタンホワイトの副生成物である硫酸第一鉄を4%質量分率のリン酸と5%質量分率の水酸化ナトリウム溶液に加えて精製し、加圧濾過して精製した後、硫酸第一鉄溶液を得る。

【0166】

ステップS2では、モル比で、 $n(\text{Fe}) : n(\text{リン酸}) = 1 : 0.15$ で硫酸第一鉄溶液にリン酸を加え、硫酸第一鉄溶液のpH値を低下させる。

40

【0167】

ステップS3では、硫酸第一鉄溶液に過剰の濃度が40%の過酸化水素水を加え、次に硫酸第一鉄溶液にリン酸溶液及び濃度が30%のリン酸二水素アンモニウム溶液を加えることにより、混合スラリーにおける鉄リンの供給配合比が鉄リンのモル比： $\text{Fe} / \text{P} = 1.490$ 及び $\text{Fe} / \text{P} = 1.460$ を相次いで満たすようにし、次に硫酸第一鉄溶液にアンモニア水を加えて混合スラリーを形成し、前記混合スラリーを常温で3h保温した後、水洗して加圧濾過し、異なる鉄リン比を有するヒドロキシリン酸鉄前駆体を形成する。

【0168】

ステップS4では、ヒドロキシリン酸鉄前駆体をフラッシュ蒸発器でフラッシュ蒸発して乾燥させ、フラッシュ蒸発器の吸気温度を200℃に制御し、空気の雰囲気及び535

50

℃と560℃の高温で5h焼結する。

【0169】

ステップS5では、焼結された材料をメカノミルで粉碎し、 $D_{10} \geq 1.0 \mu\text{m}$ 、 $D_{50} : 6 \sim 15 \mu\text{m}$ 、 $D_{90} \leq 60 \mu\text{m}$ となるように粒径を制御し、かつリボンミキサーを用いて35Hzの周波数で1h混合し、鉄リン比が高く比表面積が高いヒドロキシリン酸鉄と、鉄リン比が低く比表面積が低いヒドロキシリン酸鉄の製品を得る。

【0170】

実施例1により製造された鉄リン比が高く比表面積が高いヒドロキシリン酸鉄のSEMスペクトル図を図12に示す。

【0171】

実施例1により製造された鉄リン比が高く比表面積が高いヒドロキシリン酸鉄のXRDスペクトル図を図14に示す。

【0172】

ステップS6では、鉄リン比が高く比表面積が高いヒドロキシリン酸鉄と、鉄リン比が低く比表面積が低いヒドロキシリン酸鉄とを3:7の割合で混合した後、リン酸リチウムとモル比で、 $Li : Fe : P = 1.03 : 1 : 1.03$ の割合で配合し、かつ製品における炭素含有量が1.3%となるスクロースとポリエチレングリコールとからなる炭素源混合物及びドーパ量が2500ppmである二酸化チタンを加えて、混合材料を形成する。

【0173】

ステップS7では、上記混合材料をサンドミリングし、サンドミリングの粒度を $0.60 \mu\text{m}$ に制御し、ナノ化されたサンドミリングスラリーを得て、ナノ化されたサンドミリングスラリーを噴霧乾燥させ、吸気温度を220℃、排気温度を100℃、送風周波数を80Hzに制御して、噴霧粒度 $D_{50} = 20 \sim 40 \mu\text{m}$ の噴霧材料を得る。

【0174】

ステップS8では、上記噴霧材料をボックス炉に入れて窒素ガスの雰囲気下で焼結し、昇温速度を $3^\circ\text{C}/\text{min}$ とし、焼結温度を760℃とし、焼結時間を10hとし、次に自然降温冷却を経て焼結材料を得て、焼結材料をジェットミルで粉碎し、気圧を0.3MPa、分級周波数を130Hzに制御し、粒径が $D_{10} > 0.35 \mu\text{m}$ 、 $D_{50} = 0.8 \sim 1.8 \mu\text{m}$ 、 $D_{90} < 10 \mu\text{m}$ 、 $D_{100} < 30 \mu\text{m}$ の粉碎材料を得る。

【0175】

ステップS9では、上記粉碎材料を更に篩い分け、バッチ合成、包装などの工程を経てリン酸鉄リチウムの製品を得ることができる。

【0176】

実施例1により製造されたリン酸鉄リチウム正極材料のSEMスペクトル図を図13に示す。

【0177】

実施例1により製造されたリン酸鉄リチウム正極材料のXRDスペクトル図を図15に示す。

【実施例2】

【0178】

本実施例に係るヒドロキシリン酸鉄からリン酸鉄リチウムを製造する方法は、以下のステップS1～S9を含む。

【0179】

ステップS1では、チタンホワイトの副生成物である硫酸第一鉄を4%質量分率のリン酸と5%質量分率の水酸化ナトリウム溶液に加えて精製し、加圧濾過して精製した後、硫酸第一鉄溶液を得る。

【0180】

ステップS2では、モル比で、 $n(Fe) : n(\text{リン酸}) = 1 : 0.15$ で硫酸第一鉄溶液にリン酸を加え、硫酸第一鉄溶液のpH値を低下させる。

【0181】

ステップ S 3 では、硫酸第一鉄溶液に過剰の濃度が 40 % の過酸化水素水を加え、次に硫酸第一鉄溶液にリン酸溶液及び濃度が 30 % のリン酸二水素アンモニウム溶液を加えることにより、混合スラリーにおける鉄リンの供給配合比が鉄リンのモル比： $Fe/P = 1.490$ 及び $Fe/P = 1.460$ を相次いで満たすようにし、次に硫酸第一鉄溶液にアンモニア水を加えて混合スラリーを形成し、混合スラリーを 60 °C に加熱して 3 h 保温した後、複数回水洗して加圧濾過し、異なる鉄リン比を有するヒドロキシリン酸鉄前駆体を形成する。

【0182】

ステップ S 4 では、ヒドロキシリン酸鉄前駆体をフラッシュ蒸発器でフラッシュ蒸発して乾燥させ、フラッシュ蒸発器の吸気温度を 200 °C に制御し、空気の雰囲気及び 535 °C と 560 °C の高温で 5 h 焼結する。

10

【0183】

ステップ S 5 では、焼結された材料をメカノミルで粉碎し、 $D_{10} \geq 1.0 \mu m$ 、 $D_{50} : 6 \sim 15 \mu m$ 、 $D_{90} \leq 60 \mu m$ となるように粒径を制御し、かつリボンミキサーを用いて 35 Hz の周波数で 1 h 混合し、鉄リン比が高く比表面積が高いヒドロキシリン酸鉄と、鉄リン比が低く比表面積が低いヒドロキシリン酸鉄を得る。

【0184】

実施例 2 により製造された鉄リン比が高く比表面積が高いヒドロキシリン酸鉄の SEM スペクトル図を図 16 に示す。

【0185】

20

実施例 2 により製造された鉄リン比が高く比表面積が高いヒドロキシリン酸鉄の XRD スペクトル図を図 18 に示す。

【0186】

ステップ S 6 では、鉄リン比が高く比表面積が高いヒドロキシリン酸鉄と、鉄リン比が低く比表面積が低いヒドロキシリン酸鉄とを 3 : 7 の割合で混合した後、リン酸鉄、リン酸リチウム及び炭酸リチウムとモル比で、 $Li : Fe : P = 1.03 : 1 : 1.03$ の割合で配合し、かつ製品における炭素含有量が 1.35 % となるスクロースとポリエチレングリコールとからなる炭素源混合物及びドープ量が 2200 ppm である二酸化チタンを加えて、混合材料を形成する。

【0187】

30

ステップ S 7 では、上記混合材料をサンドミリングし、サンドミリングの粒度を $0.62 \mu m$ に制御し、ナノ化されたサンドミリングスラリーを得て、ナノ化されたサンドミリングスラリーを噴霧乾燥させ、吸気温度を 220 °C、排気温度を 100 °C、送風周波数を 80 Hz に制御して、噴霧粒度 $D_{50} = 20 \sim 40 \mu m$ の噴霧材料を得る。

【0188】

ステップ S 8 では、上記噴霧材料をボックス炉に入れて窒素ガスの雰囲気下で焼結し、昇温速度を 3 °C/min とし、焼結温度を 765 °C とし、焼結時間を 10 h とし、次に自然降温冷却を経て焼結材料を得て、焼結材料をジェットミルで粉碎し、気圧を 0.3 MPa、分級周波数を 130 Hz に制御し、粒径が $D_{10} > 0.35 \mu m$ 、 $D_{50} = 0.8 \sim 1.8 \mu m$ 、 $D_{90} < 10 \mu m$ 、 $D_{100} < 30 \mu m$ の粉碎材料を得る。

40

【0189】

ステップ S 9 では、上記粉碎材料を更に篩い分け、バッチ合成、包装などの工程を経てリン酸鉄リチウムの製品を得ることができる。

【0190】

実施例 2 により製造されたリン酸鉄リチウム正極材料の SEM スペクトル図を図 17 に示す。

【0191】

実施例 2 により製造されたリン酸鉄リチウム正極材料の XRD スペクトル図を図 19 に示す。

【実施例 3】

50

【0192】

本実施例に係るヒドロキシリン酸鉄からリン酸鉄リチウムを製造する方法は、以下のステップS1～S9を含む。

【0193】

ステップS1では、チタンホワイトの副生成物である硫酸第一鉄を4%質量分率のリン酸と5%質量分率の水酸化ナトリウム溶液に加えて精製し、加圧濾過して精製した後、硫酸第一鉄溶液を得る。

【0194】

ステップS2では、モル比で、 $n(\text{Fe}) : n(\text{リン酸}) = 1 : 0.15$ で硫酸第一鉄溶液にリン酸を加え、硫酸第一鉄溶液のpH値を低下させる。

10

【0195】

ステップS3では、硫酸第一鉄溶液にリン酸溶液及び濃度が30%のリン酸二水素アンモニウム溶液を加えることにより、混合スラリーにおける鉄リン供給配合比が鉄リンのモル比： $\text{Fe}/\text{P} = 1.485$ 及び $\text{Fe}/\text{P} = 1.465$ を相次いで満たすようにし、次に硫酸第一鉄溶液に過剰の濃度40%の過酸化水素水を加えて、硫酸第一鉄溶液にアンモニア水を加えて混合スラリーを形成し、前記混合スラリーを60℃に加熱して3h保温した後、複数回水洗して加圧濾過し、異なる鉄リン比を有するヒドロキシリン酸鉄前駆体を形成する。

【0196】

ステップS4では、ヒドロキシリン酸鉄前駆体をフラッシュ蒸発器でフラッシュ蒸発して乾燥させ、フラッシュ蒸発器の送風温度吸気温度を200℃に制御し、空気の雰囲気及び540℃と560℃の高温で5h焼結する。

20

【0197】

ステップS5では、焼結された材料をメカノミルで粉碎し、 $D_{10} \geq 1.0 \mu\text{m}$ 、 $D_{50} : 6 \sim 15 \mu\text{m}$ 、 $D_{90} \leq 60 \mu\text{m}$ となるように粒径を制御し、かつリボンミキサーを用いて35Hzの周波数で1h混合し、鉄リン比が高く比表面積が高いヒドロキシリン酸鉄と、鉄リン比が低く比表面積が低いヒドロキシリン酸鉄を得る。

【0198】

実施例3により製造された鉄リン比が高く比表面積が高いヒドロキシリン酸鉄のSEMスペクトル図を図20に示す。

30

【0199】

実施例3により製造された鉄リン比が高く比表面積が高いヒドロキシリン酸鉄のXRDスペクトル図を図22に示す。

【0200】

ステップS6では、鉄リン比が高く比表面積が高いヒドロキシリン酸鉄と、鉄リン比が低く比表面積が低いヒドロキシリン酸鉄とを3：7の割合で混合した後、酸化鉄、リン酸リチウム、炭酸リチウム及びリン酸二水素アンモニウムとモル比で、 $\text{Li} : \text{Fe} : \text{P} = 1.03 : 1 : 1.03$ の割合で配合し、かつ製品における炭素含有量が1.3%となるスクロースとポリエチレングリコールとからなる炭素源混合物及びドープ量が2500ppmである二酸化チタンを加えて、混合材料を形成する。

40

【0201】

ステップS7では、上記混合材料をサンドミリングし、サンドミリングの粒度を $0.60 \mu\text{m}$ に制御し、ナノ化されたサンドミリングスラリーを得て、ナノ化されたサンドミリングスラリーを噴霧乾燥させ、吸気温度を220℃、排気温度を100℃、送風周波数を80Hzに制御して、噴霧粒度 $D_{50} = 20 \sim 40 \mu\text{m}$ の噴霧材料を得る。

【0202】

ステップS8では、上記噴霧材料をボックス炉に入れて窒素ガスの雰囲気下で焼結し、昇温速度を $3^\circ\text{C}/\text{min}$ とし、焼結温度を760℃とし、焼結時間を10hとし、次に自然降温冷却を経て焼結材料を得て、焼結材料をジェットミルで粉碎し、気圧を 0.3 MPa 、分級周波数を130Hzに制御し、粒径が $D_{10} > 0.35 \mu\text{m}$ 、 $D_{50} = 0.8 \sim$

50

1. $8\text{ }\mu\text{m}$ 、 $D90 < 10\text{ }\mu\text{m}$ 、 $D100 < 30\text{ }\mu\text{m}$ の粉碎材料を得る。

【0203】

ステップS9では、上記粉碎材料を更に篩い分け、バッチ合成、包装などの工程を経てリン酸鉄リチウムの製品を得ることができる。

【0204】

実施例3により製造されたリン酸鉄リチウム正極材料のSEMスペクトル図を図21に示す。

【0205】

実施例3により製造されたリン酸鉄リチウム正極材料のXRDスペクトル図を図23に示す。

【実施例4】

【0206】

本実施例に係るヒドロキシリン酸鉄からリン酸鉄リチウムを製造する方法は、以下のステップS1～S9を含む。

【0207】

ステップS1では、チタンホワイトの副生成物である硫酸第一鉄を4%質量分率のリン酸と5%質量分率の水酸化ナトリウム溶液に加えて精製し、加圧濾過して精製した後、硫酸第一鉄溶液を得る。

【0208】

ステップS2では、モル比で、 $n(\text{Fe}) : n(\text{リン酸}) = 1 : 0.15$ で硫酸第一鉄溶液にリン酸を加え、硫酸第一鉄溶液のpH値を低下させる。

【0209】

ステップS3では、硫酸第一鉄溶液に過剰の濃度が40%の過酸化水素水を加え、次に硫酸第一鉄溶液にリン酸溶液及び濃度が30%のリン酸二水素アンモニウム溶液を加えることにより、混合スラリーにおける鉄リンの供給配合比が鉄リンのモル比： $\text{Fe} / \text{P} = 1.490$ 及び $\text{Fe} / \text{P} = 1.460$ を相次いで満たすようにし、次に硫酸第一鉄溶液にアンモニア水を加えて混合スラリーを形成し、前記混合スラリーを常温で3h保温した後、水洗して加圧濾過し、異なる鉄リン比を有するヒドロキシリン酸鉄前駆体を形成する。

【0210】

ステップS4では、ヒドロキシリン酸鉄前駆体をフラッシュ蒸発器でフラッシュ蒸発して乾燥させ、フラッシュ蒸発器の吸気温度を 200°C に制御し、空気の雰囲気及び 535°C と 555°C の高温で5h焼結する。

【0211】

ステップS5では、焼結された材料をメカノミルで粉碎し、 $D10 \geq 1.0\text{ }\mu\text{m}$ 、 $D50 : 6 \sim 15\text{ }\mu\text{m}$ 、 $D90 \leq 60\text{ }\mu\text{m}$ となるように粒径を制御し、かつリボンミキサーを用いて35Hzの周波数で1h混合し、鉄リン比が高く比表面積が高いヒドロキシリン酸鉄と、鉄リン比が低く比表面積が低いヒドロキシリン酸鉄を得る。

【0212】

実施例4により製造された鉄リン比が高く比表面積が高いヒドロキシリン酸鉄のSEMスペクトル図を図24に示す。

【0213】

実施例4により製造された鉄リン比が高く比表面積が高いヒドロキシリン酸鉄のXRDスペクトル図を図26に示す。

【0214】

ステップS6では、鉄リン比が高く比表面積が高いヒドロキシリン酸鉄と、鉄リン比が低く比表面積が低いヒドロキシリン酸鉄とを3:7の割合で混合した後、リン酸リチウム及びリン酸鉄リチウム電極シート材料とモル比で、 $\text{Li} : \text{Fe} : \text{P} = 1.03 : 1 : 1.03$ の割合で配合し、かつ製品における炭素含有量が1.3%となるスクロースとポリエチレングリコールとからなる炭素源混合物及びドープ量が 2800 ppm である二酸化チタンを加えて、混合材料を形成する。リン酸鉄リチウム電極シート材料は、廃棄リン酸鉄

10

20

30

40

50

リチウム正極シートを粉碎して篩にかけ、箔材とリン酸鉄リチウム電極シート原料を分離することができ、リン酸鉄リチウム電極シート原料を不活性雰囲気中で焼結し、焼結温度を400℃とし、焼結時間を4時間とし、その後、粒度が3 μmになるまで粉碎して得る。

【0215】

ステップS7では、上記混合材料をサンドミリングし、サンドミリングの粒度を0.60 μmに制御し、ナノ化されたサンドミリングスラリーを得て、ナノ化されたサンドミリングスラリーを噴霧乾燥させ、吸気温度を220℃、排気温度を100℃、送風周波数を80 Hzに制御して、噴霧粒度D50 = 20 ~ 40 μmの噴霧材料を得る。

【0216】

ステップS8では、上記噴霧材料をボックス炉に入れて窒素ガスの雰囲気中で焼結し、昇温速度を3℃/minとし、焼結温度を760℃とし、焼結時間を10 hとし、次に自然降温冷却を経て焼結材料を得て、焼結材料をジェットミルで粉碎し、気圧を0.3 MPa、分級周波数を130 Hzに制御し、粒径がD10 > 0.35 μm、D50 = 0.8 ~ 1.8 μm、D90 < 10 μm、D100 < 30 μmの粉碎材料を得る。

【0217】

ステップS9では、上記粉碎材料を更に篩い分け、バッチ合成、包装などの工程を経てリン酸鉄リチウムの製品を得ることができる。

【0218】

実施例4により製造されたリン酸鉄リチウム正極材料のSEMスペクトル図を図25に示す。

【0219】

実施例4により製造されたリン酸鉄リチウム正極材料のXRDスペクトル図を図27に示す。

【実施例5】

【0220】

本実施例に係るヒドロキシリン酸鉄とリン酸鉄リチウム低炭素製品材料からリン酸鉄リチウムを製造する方法は、以下のステップS1～ステップS9を含む。

【0221】

ステップS1では、チタンホワイトの副生成物である硫酸第一鉄を4%質量分率のリン酸と5%質量分率の水酸化ナトリウム溶液に加えて精製し、加圧濾過して精製した後、硫酸第一鉄溶液を得る。

【0222】

ステップS2では、モル比で、 $n(\text{Fe}) : n(\text{リン酸}) = 1 : 0.15$ で硫酸第一鉄溶液にリン酸を加え、硫酸第一鉄溶液のpH値を低下させる。

【0223】

ステップS3では、硫酸第一鉄溶液に過剰の濃度が40%の過酸化水素水を加え、次に硫酸第一鉄溶液にリン酸溶液及び濃度が30%のリン酸二水素アンモニウム溶液を加えることにより、混合スラリーにおける鉄リンの供給配合比が鉄リンのモル比： $\text{Fe} / \text{P} = 1.490$ 及び $\text{Fe} / \text{P} = 1.460$ を相次いで満たすようにし、次に硫酸第一鉄溶液にアンモニア水を加えて混合スラリーを形成し、前記混合スラリーを常温で3 h保温した後、水洗して加圧濾過し、異なる鉄リン比を有するヒドロキシリン酸鉄前駆体を形成する。

【0224】

ステップS4では、ヒドロキシリン酸鉄前駆体をフラッシュ蒸発器でフラッシュ蒸発して乾燥させ、フラッシュ蒸発器の吸気温度を200℃に制御し、空気の雰囲気及び535℃と560℃の高温で5 h焼結する。

【0225】

ステップS5では、焼結された材料をメカノミルで粉碎し、 $D10 \geq 1.0 \mu\text{m}$ 、 $D50 : 6 \sim 15 \mu\text{m}$ 、 $D90 \leq 60 \mu\text{m}$ となるように粒径を制御し、かつリボンミキサーを用いて35 Hzの周波数で1 h混合し、鉄リン比が高く比表面積が高いヒドロキシリン酸鉄と、鉄リン比が低く比表面積が低いヒドロキシリン酸鉄を得る。

10

20

30

40

50

【0226】

実施例5により製造された鉄リン比が高く比表面積が高いヒドロキシリン酸鉄のSEMスペクトル図を図28に示す。

【0227】

実施例5により製造された鉄リン比が高く比表面積が高いヒドロキシリン酸鉄のXRDスペクトル図を図30に示す。

【0228】

ステップS6では、鉄リン比が高く比表面積が高いヒドロキシリン酸鉄と、鉄リン比が低く比表面積が低いヒドロキシリン酸鉄とを3:7の割合で混合した後、リン酸リチウム及びリン酸鉄リチウム低炭素製品材料とモル比で、 $Li:Fe:P=1.03:1:1.03$ の割合で配合し、かつ製品における炭素含有量が1.3%となるスクロースとポリエチレングリコールとからなる炭素源混合物及びドープ量が2500ppmである二酸化チタンを加えて、混合材料を形成する。リン酸鉄リチウム低炭素製品材料の重要な製造パラメータとしては、サンドミリングスラリーの粒度を $0.45\mu m$ に制御し、300ppmの二酸化チタンをドープし、焼結温度を $500^{\circ}C$ とし、焼結時間を8時間とする。

【0229】

ステップS7では、上記混合材料をサンドミリングし、サンドミリングの粒度を $0.60\mu m$ に制御し、ナノ化されたサンドミリングスラリーを得て、ナノ化されたサンドミリングスラリーを噴霧乾燥させ、吸気温度を $220^{\circ}C$ 、排気温度を $100^{\circ}C$ 、送風周波数を80Hzに制御して、噴霧粒度 $D50=20\sim40\mu m$ の噴霧材料を得る。

【0230】

ステップS8では、上記噴霧材料をボックス炉に入れて窒素ガスの雰囲気下で焼結し、昇温速度を $3^{\circ}C/min$ とし、焼結温度を $760^{\circ}C$ とし、焼結時間を10hとし、次に自然降温冷却を経て焼結材料を得て、焼結材料をジェットミルで粉碎し、気圧を $0.3Mpa$ 、分級周波数を130Hzに制御し、粒径が $D10>0.35\mu m$ 、 $D50=0.8\sim1.8\mu m$ 、 $D90<10\mu m$ 、 $D100<30\mu m$ の粉碎材料を得る。

【0231】

ステップS9では、上記粉碎材料を更に篩い分け、バッチ合成、包装などの工程を経てリン酸鉄リチウムの製品を得ることができる。

【0232】

実施例5により製造されたリン酸鉄リチウム正極材料のSEMスペクトル図を図29に示す。

【0233】

実施例5により製造されたリン酸鉄リチウム正極材料のXRDスペクトル図を図31に示す。

【比較例1】

【0234】

本実施例に係るヒドロキシリン酸鉄からリン酸鉄リチウムを製造する方法は、以下のステップS1～S9を含む。

【0235】

ステップS1では、チタンホワイトの副生成物である硫酸第一鉄を6%質量分率のリン酸と4%質量分率の水酸化ナトリウム溶液に加えて精製し、加圧濾過して精製した後、硫酸第一鉄溶液を得る。

【0236】

ステップS2では、モル比で、 $n(Fe):n(\text{リン酸})=1:0.15$ で硫酸第一鉄溶液にリン酸を加え、硫酸第一鉄溶液のpH値を低下させる。

【0237】

ステップS3では、硫酸第一鉄溶液に過剰の濃度が10%の過酸化水素水を加え、次に硫酸第一鉄溶液にリン酸溶液及び濃度が30%のリン酸二水素アンモニウム溶液を加えることにより、鉄リンの供給配合比が鉄リンのモル比 $Fe/P=1.440$ を満たすよう

10

20

30

40

50

にし、次に硫酸第一鉄溶液にアンモニア水を加えて混合スラリーを形成し、前記混合スラリーを常温で2 h保温した後、水洗して加圧濾過し、ヒドロキシリン酸鉄前駆体を形成する。

【0238】

ステップS4では、ヒドロキシリン酸鉄前駆体をフラッシュ蒸発器でフラッシュ蒸発して乾燥させ、フラッシュ蒸発器の吸気温度を200℃に制御し、空気の雰囲気及び520℃の高温で2 h焼結する。

【0239】

ステップS5では、焼結された材料をメカノミルで粉碎し、 $D_{10} \geq 1.0 \mu\text{m}$ 、 $D_{50} : 6 \sim 15 \mu\text{m}$ 、 $D_{90} \leq 60 \mu\text{m}$ となるように粒径を制御し、かつリボンミキサーを用いて35 Hzで1 h混合し、単一の鉄リン比と単一の比表面積を有するヒドロキシリン酸鉄の製品を得る。

【0240】

ステップS6では、ヒドロキシリン酸鉄とリン酸リチウムとをモル比で、 $\text{Li} : \text{Fe} : \text{P} = 1.03 : 1 : 1.03$ の割合で配合し、かつ製品における炭素含有量が1.2%となるスクロースとポリエチレングリコールとからなる炭素源混合物及びドープ量が3000 ppmである二酸化チタンを加えて、混合材料を形成する。

【0241】

ステップS7では、上記混合材料をサンドミリングし、サンドミリングの粒度を $0.65 \mu\text{m}$ に制御し、ナノ化されたサンドミリングスラリーを得て、ナノ化されたサンドミリングスラリーを噴霧乾燥させ、吸気温度を220℃、排気温度を100℃、送風周波数を80 Hzに制御して、噴霧粒度 $D_{50} = 20 \sim 40 \mu\text{m}$ の噴霧材料を得る。

【0242】

ステップS8では、上記噴霧材料をボックス炉に入れて窒素ガスの雰囲気下で焼結し、昇温速度を $3^\circ\text{C}/\text{min}$ とし、焼結温度を765℃とし、焼結時間を10 hとし、次に自然降温冷却を経て焼結材料を得て、焼結材料をジェットミルで粉碎し、気圧を0.35 MPa、分級周波数を140 Hzに制御し、粒径が $D_{10} > 0.35 \mu\text{m}$ 、 $D_{50} = 0.8 \sim 1.8 \mu\text{m}$ 、 $D_{90} < 10 \mu\text{m}$ 、 $D_{100} < 30 \mu\text{m}$ の粉碎材料を得る。

【0243】

ステップS9では、上記粉碎材料を更に篩い分け、バッチ合成、包装などの工程を経てリン酸鉄リチウムの製品を得ることができる。

【0244】

本発明の実施例に係るヒドロキシリン酸鉄からリン酸鉄リチウムを製造する方法によって製造されたリン酸鉄リチウム正極材料の製品の品質を検証するために、上記実施例1～5、比較例1で製造されたリン酸鉄リチウム正極材料と、導電剤であるカーボンブラック及びバインダーであるポリフッ化ビニリデンとを、90 : 5 : 5の質量比でN-メチルピロリドンに分散させ、ボールミリングして均一に分散させた後、アルミニウム箔に塗布し、真空乾燥させ、正極シートを製造する。電解液は、 1 mol/L の LiPF_6 であり、溶媒体積比は、 $\text{EC} : \text{DMC} : \text{EMC} = 1 : 1 : 1$ であり、セパレータは、Celgardポリプロピレンフィルムであり、金属リチウムシートは、負極であり、共にボタン型半電池に組み立てられる。試験電圧範囲は、2.0 V～3.75 Vであり、定電流定電圧の充電方式で3.75 Vまで充電され、定電流の放電方式で2.0 Vまで放電され、充放電の電流は0.1 Cで2 サイクルであり、試験結果は表1に示される。本発明の実施例1で製造されたリン酸鉄リチウム正極材料により組み立てられたボタン型半電池の充放電曲線(0.1 C)は、図32に示され、本発明の実施例1で製造されたリン酸鉄リチウム正極材料により組み立てられたボタン型半電池の充放電曲線(1 C)は、図33に示される。

【0245】

表1、実施例1～5及び比較例1の試験項目及び試験結果

10

20

30

40

50

【表 1】

実施例の番号	0.1Cでの初回充電比 容量 (mAh/g)	0.1Cでの初回充電 比容量 (mAh/g)	1Cでの放電比容量 (mAh/g)
実施例1	160.45	158.16	140.15
実施例2	161.07	158.20	140.89
実施例3	161.03	158.47	140.56
実施例4	161.25	158.75	140.11
実施例5	161.33	158.62	140.16
比較例1	158.52	151.21	130.25

10

【0246】

上記実施例と比較例に基づいて試験して得られた試験結果を対比すると、実施例1～5におけるリン酸鉄リチウム正極材料で製造されたボタン型半電池は、0.1Cでの初回充電放電比容量及び1Cでの放電比容量がいずれも比較例1より顕著に向上した。

【0247】

以上より、本発明の実施例に係るヒドロキシリン酸鉄からリン酸鉄リチウムを製造する方法は、チタンホワイトの副生成物である硫酸第一鉄を利用して硫酸鉄を生成し、他の材料を加えて反応させた後、異なる鉄リン比を有するヒドロキシリン酸鉄を生成し、次に異なる焼結プロセスを経て、鉄リン比が高く比表面積が高いヒドロキシリン酸鉄の製品と、鉄リン比が低く比表面積が低いヒドロキシリン酸鉄の製品とを得る。鉄リン比が高く比表面積が高いヒドロキシリン酸鉄と、鉄リン比が低く比表面積が低いヒドロキシリン酸鉄とを混合してから、リチウム源と所定の割合で混合した後、炭素源及び添加剤を加えて混合材料を形成し、混合材料をサンドミリング、噴霧乾燥、焼結、篩分け、バッチ合成、包装などの工程を経てリン酸鉄リチウムの製品を得ることができる。本方法は、鉄リン比が高いヒドロキシリン酸鉄と、鉄リン比が低いヒドロキシリン酸鉄とを混合して組み合わせ、2種類のヒドロキシリン酸鉄を混合して組み合わせることにより、大粒子と小粒子との組み合わせを形成し、リン酸鉄リチウム材料のプレス密度を向上させるとともに、電気化学的性能を向上させるのに役立つ。本方法で製造されたリン酸鉄リチウム正極材料により組み立てられたボタン型半電池は、良好な安定性及び電気化学的性能を有する。また、本方法に必要な反応温度が低く、反応時間が短く、設備に対する要求が低く、プロセスフローが簡単であり、製造効率を向上させ、大規模な工業的製造への適用に適する。

20

【0248】

本明細書の説明において、用語「一実施例」、「いくつかの実施例」、「例」、「具体的な例」、「いくつかの例」などを参照する説明は、該実施例又は例を組み合わせで説明された具体的な特徴、構造、材料又は特性が本発明の少なくとも1つの実施例又は例に含まれることを意味する。本明細書において、上記用語の例示的な表現は、必ずしも同じ実施例又は例に限定されるわけではない。また、説明された具体的な特徴、構造、材料又は特性は、いずれか1つ又は複数の実施例又は例において適切に組み合わせることができる。また、互いに矛盾しない場合、当業者は本明細書で説明された異なる実施例又は例、及び異なる実施例又は例の特徴を結合するか又は組み合わせることができる。

30

40

【0249】

本発明の実施例を示し説明したが、当業者であれば、本発明の原理及び目的を逸脱しない限り、これらの実施例に対して様々な変更、補正、置換及び変形を行うことができ、本発明の範囲は特許請求の範囲及びその均等物によって限定されていることを理解することができる。

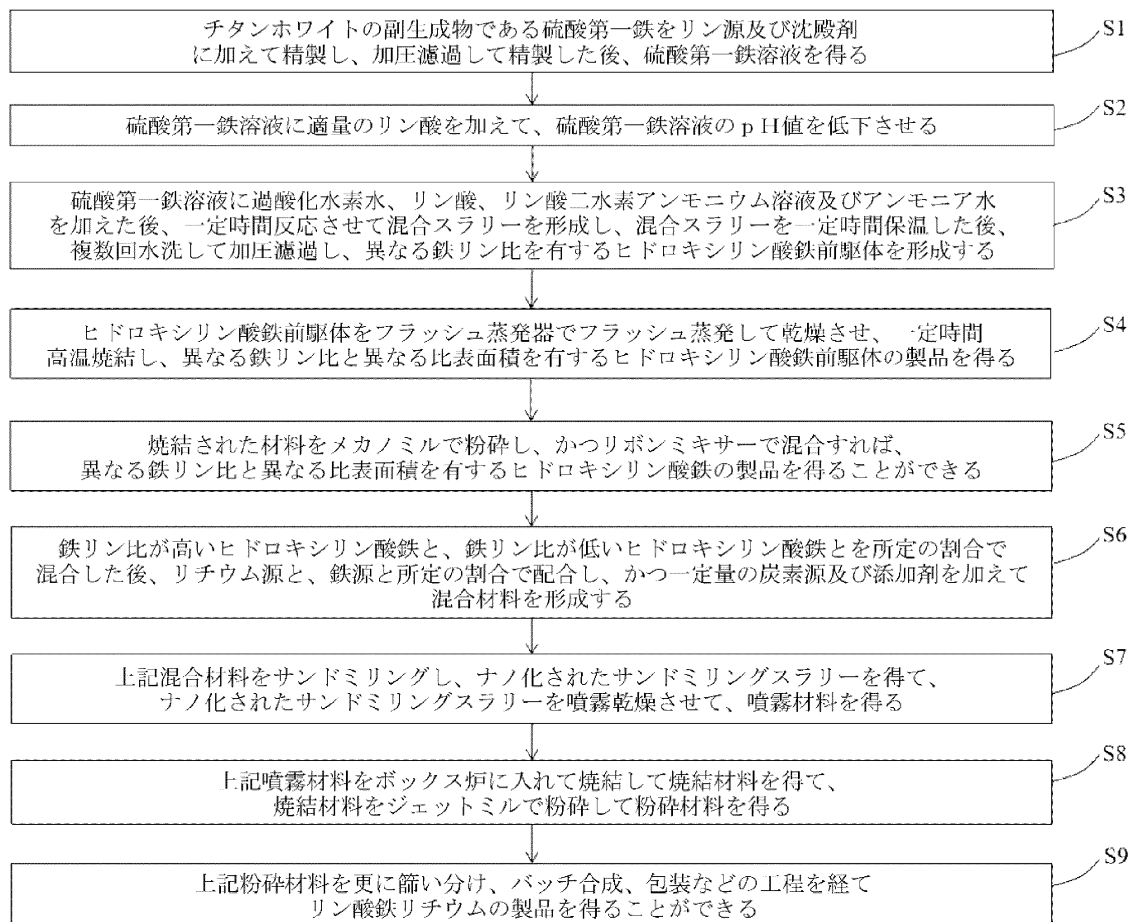
50

【要約】 (修正有)

【課題】製造効率が高く、製造コストが低く、大規模な工業的製造への適用に適するリン酸鉄リチウムの製法を提供すること。

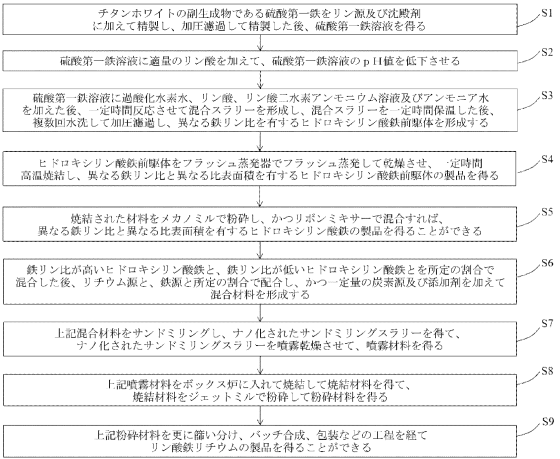
【解決手段】精製した硫酸第一鉄溶液に過酸化水素水、リン酸、リン酸二水素アンモニウム溶液及びアンモニア水を加えて、混合スラリーを形成後、一定時間保温し、水洗、加圧濾過し、異なる鉄リン比を有するヒドロキシリン酸鉄前駆体を形成する。次にフラッシュ蒸発乾燥と高温焼結粉碎を経て、異なる鉄リン比と異なる比表面積を有するヒドロキシリン酸鉄前駆体を得て、それらを粉碎、混合し、ヒドロキシリン酸鉄の製品を得る。鉄リン比が高いヒドロキシリン酸鉄と、鉄リン比が低いヒドロキシリン酸鉄とを所定の割合で混合後、リチウム源と、鉄源と所定の割合で配合し、炭素源及び添加剤を加えて混合材料を形成後、ボールミリング、サンドミリング、噴霧乾燥、焼結、粉碎、篩分け、バッチ合成、包装などの工程を経るリン酸鉄リチウムの製法。

【選択図】 図 1

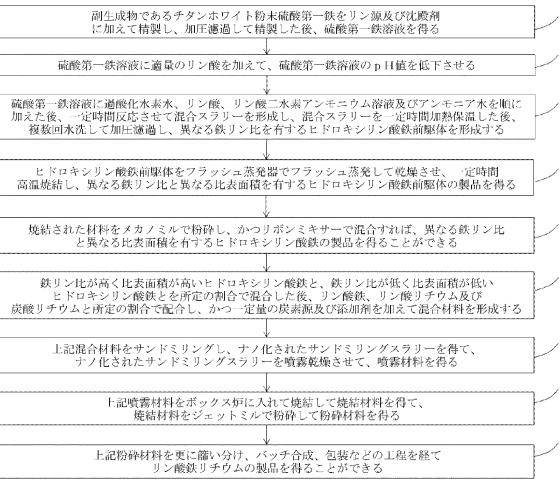


【図面】

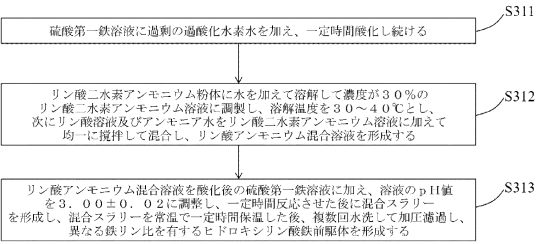
【図 1】



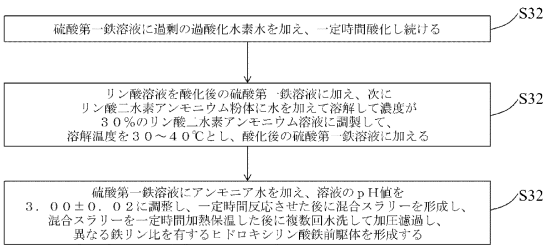
【図 3】



【図 2】



【図 4】



10

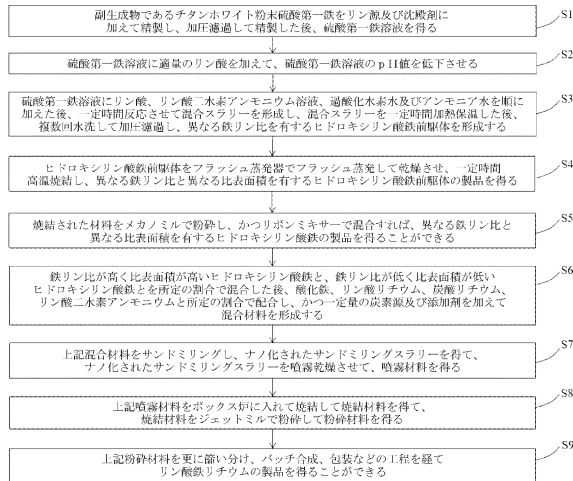
20

30

40

50

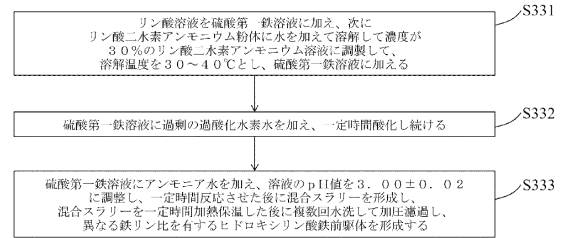
【図 5】



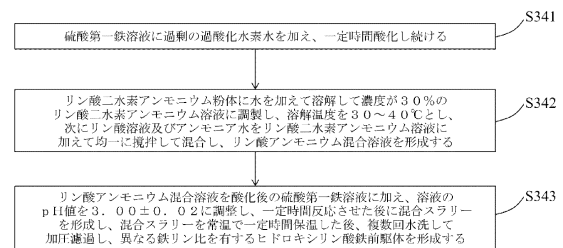
【図 7】



【図 6】



【図 8】



10

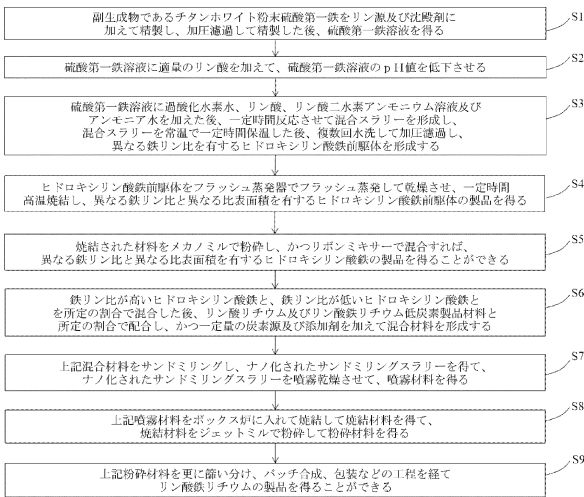
20

30

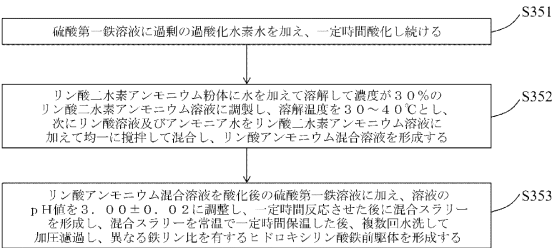
40

50

【図 9】

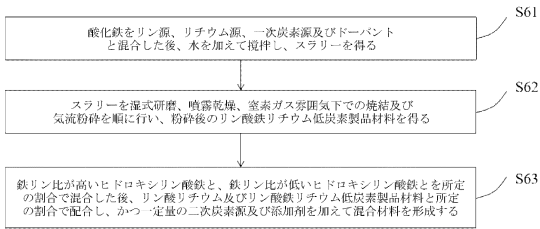


【図 10】

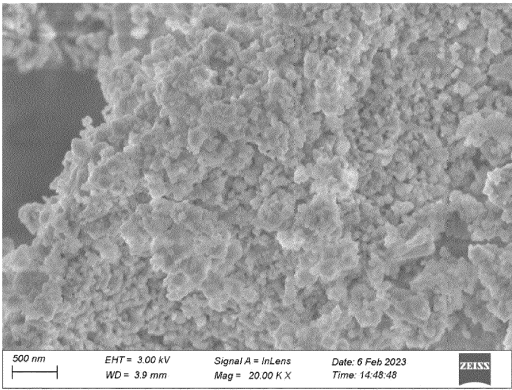


10

【図 11】



【図 12】



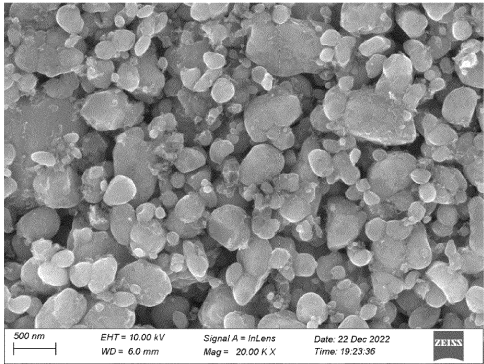
20

30

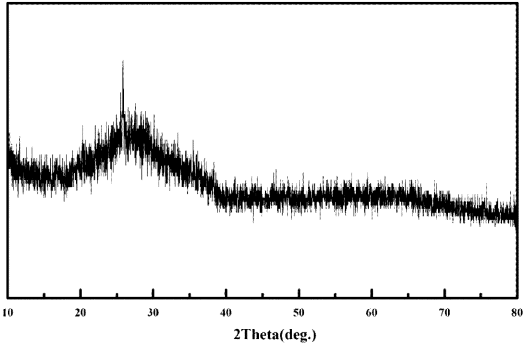
40

50

【図 1 3】

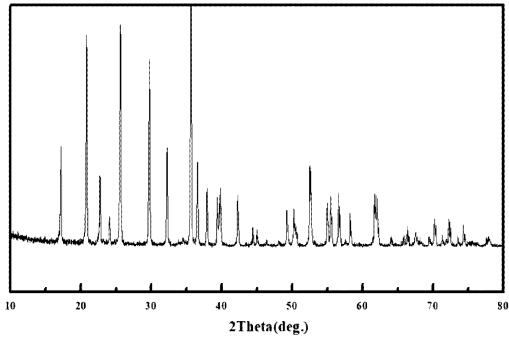


【図 1 4】

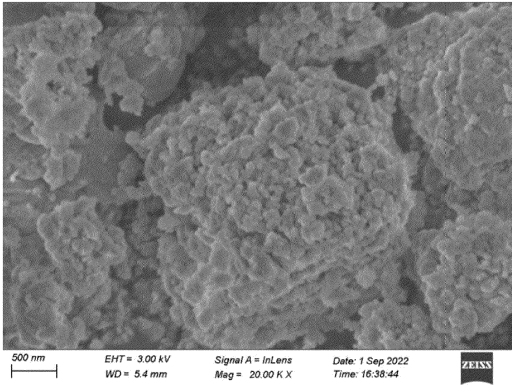


10

【図 1 5】

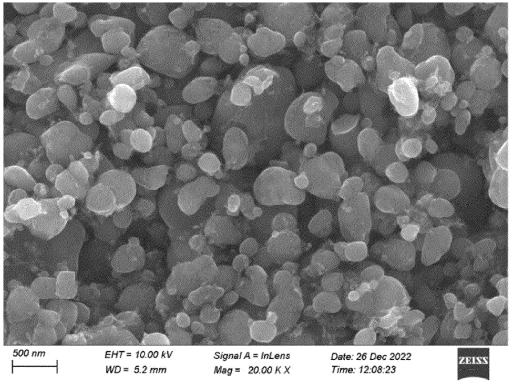


【図 1 6】

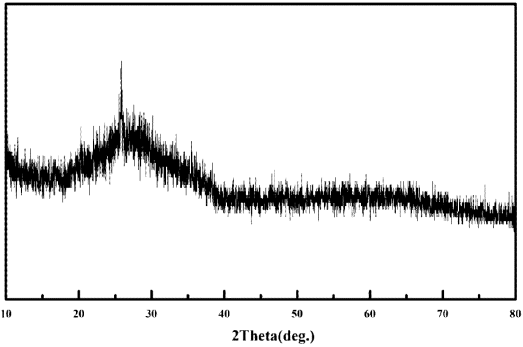


20

【図 1 7】



【図 1 8】

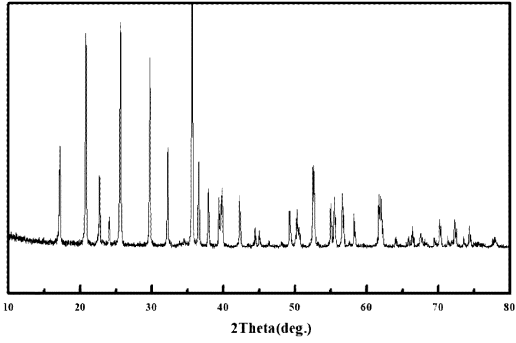


30

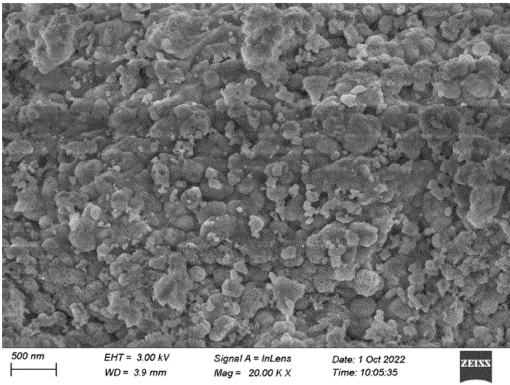
40

50

【図 19】

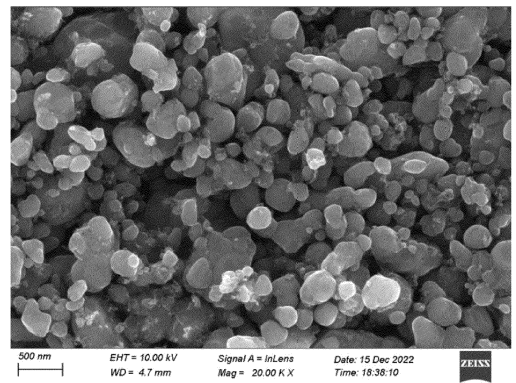


【図 20】

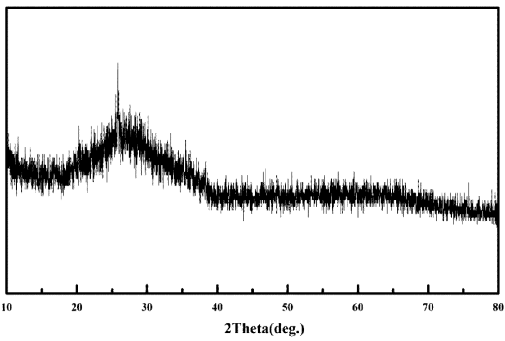


10

【図 21】

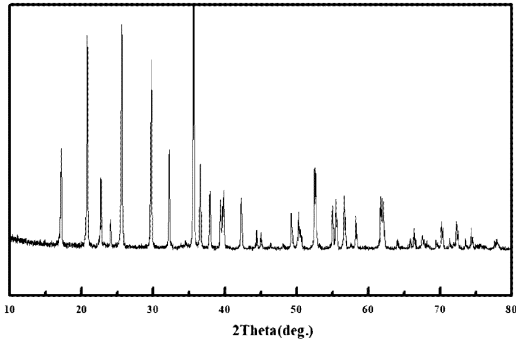


【図 22】

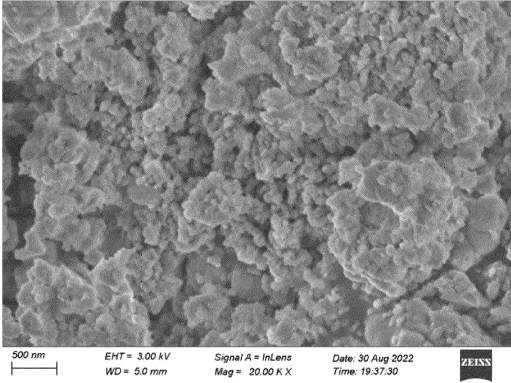


20

【図 23】



【図 24】

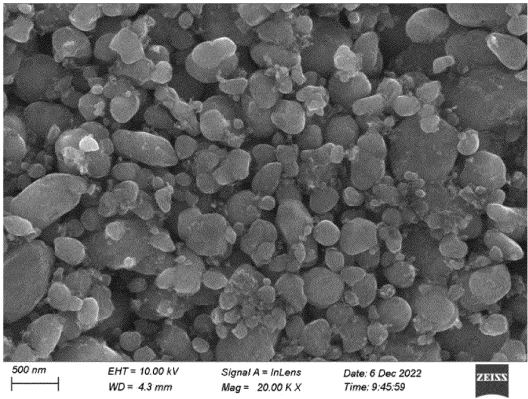


30

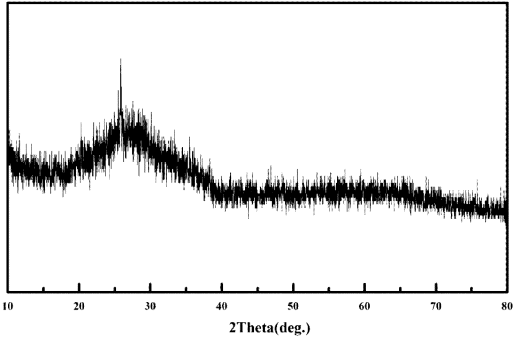
40

50

【図 2 5】

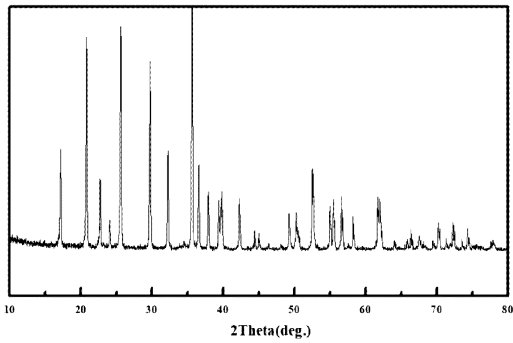


【図 2 6】

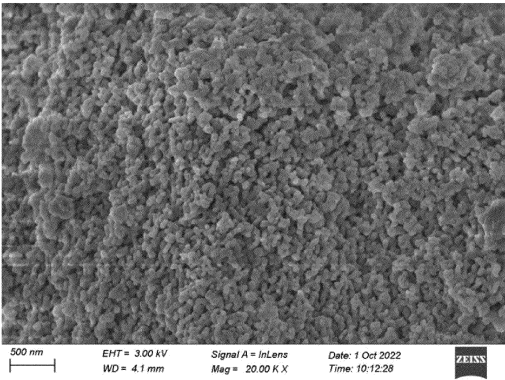


10

【図 2 7】

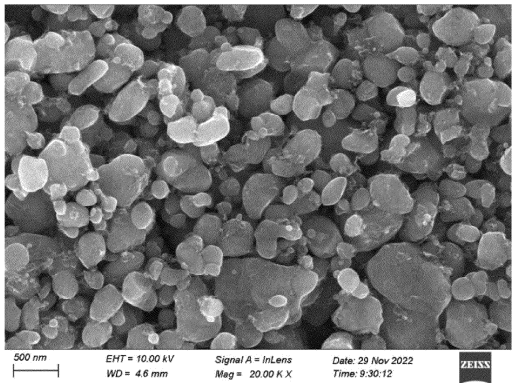


【図 2 8】

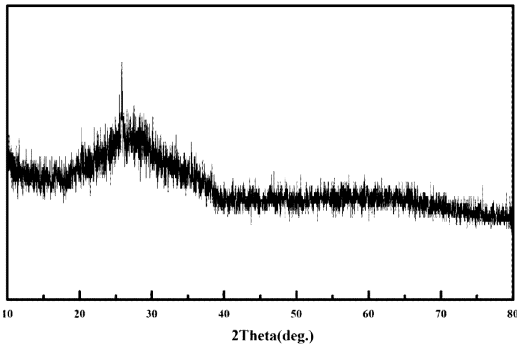


20

【図 2 9】



【図 3 0】

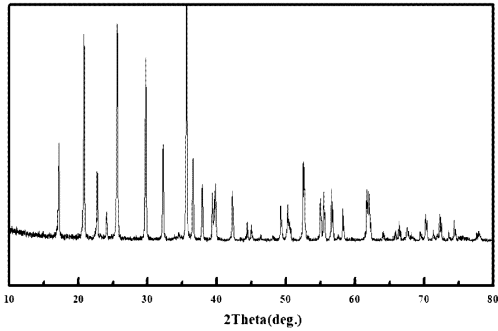


30

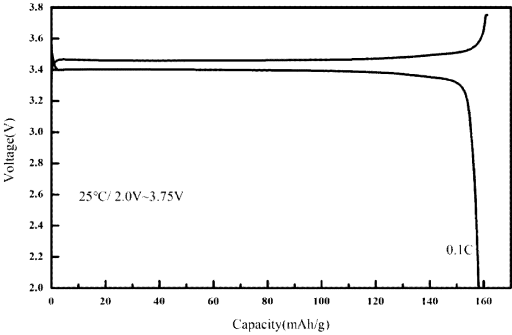
40

50

【図 3 1】

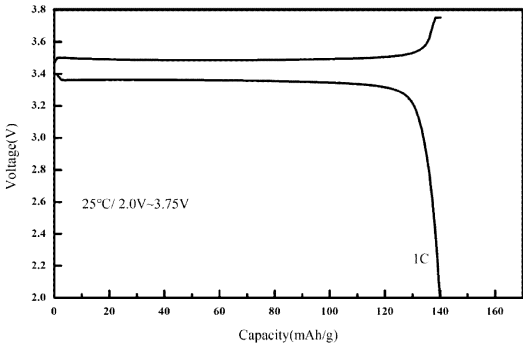


【図 3 2】



10

【図 3 3】



20

30

40

50

フロントページの続き

- (31)優先権主張番号 202310823771.X
(32)優先日 令和5年7月5日(2023.7.5)
(33)優先権主張国・地域又は機関
中国(CN)
(31)優先権主張番号 202310824566.5
(32)優先日 令和5年7月5日(2023.7.5)
(33)優先権主張国・地域又は機関
中国(CN)

早期審査対象出願

石市大冶市羅家橋街道長楽大道66号

- (72)発明者 何 中林
中華人民共和国 435100 湖北省黄石市大冶市羅家橋街道長楽大道66号
(72)発明者 何 健豪
中華人民共和国 435100 湖北省黄石市大冶市羅家橋街道長楽大道66号
(72)発明者 許 中柱
中華人民共和国 435100 湖北省黄石市大冶市羅家橋街道長楽大道66号
(72)発明者 梅 京
中華人民共和国 435100 湖北省黄石市大冶市羅家橋街道長楽大道66号
(72)発明者 程 光春
中華人民共和国 435100 湖北省黄石市大冶市羅家橋街道長楽大道66号
(72)発明者 林 碩
中華人民共和国 435100 湖北省黄石市大冶市羅家橋街道長楽大道66号
(72)発明者 徐 成
中華人民共和国 435100 湖北省黄石市大冶市羅家橋街道長楽大道66号
(72)発明者 林 平均
中華人民共和国 435100 湖北省黄石市大冶市羅家橋街道長楽大道66号
(72)発明者 余 孟華
中華人民共和国 435100 湖北省黄石市大冶市羅家橋街道長楽大道66号
(72)発明者 王 斌
中華人民共和国 435100 湖北省黄石市大冶市羅家橋街道長楽大道66号
(72)発明者 王 小▲ティン▼
中華人民共和国 435100 湖北省黄石市大冶市羅家橋街道長楽大道66号
(72)発明者 劉 超
中華人民共和国 435100 湖北省黄石市大冶市羅家橋街道長楽大道66号
(72)発明者 姚 遠
中華人民共和国 435100 湖北省黄石市大冶市羅家橋街道長楽大道66号

審査官 山本 吾一

- (56)参考文献 特開昭51-009097(JP, A)
特開2013-127898(JP, A)
(58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)
C01
H01M
Caplus/REGISTRY(STN)