

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 982 934**

21 Número de solicitud: 202490004

51 Int. Cl.:

C01B 25/37 (2006.01)

H01M 10/0525 (2010.01)

H01M 4/58 (2010.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A2

22 Fecha de presentación:

01.12.2022

30 Prioridad:

28.01.2022 CN 202210105458

43 Fecha de publicación de la solicitud:

18.10.2024

71 Solicitantes:

YICHANG BRUNP YIHUA NEW MATERIAL CO., LTD. (33.3%)

Room 6213, Innovation and Entrepreneurship Service Center, Development Avenue No. 57-5, Free Trade Zone

443000 Yichang, Hubei CN;

GUANGDONG BRUNP RECYCLING

TECHNOLOGY CO., LTD (33.3%) y

HUNAN BRUNP RECYCLING TECHNOLOGY CO., LTD. (33.3%)

72 Inventor/es:

QIN, Cunpeng;

LI, Changdong;

RUAN, Dingshan;

TANG, Shenghe;

CHEN, Ruokui y

SHI, Zhenshuan

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

54 Título: **MÉTODO DE PREPARACIÓN DE FOSFATO DE HIERRO DE GRAN PUREZA Y USO DEL MISMO**

57 Resumen:

La presente solicitud pertenece al campo técnico de los materiales para baterías. Se da a conocer un método de preparación de un fosfato de hierro de gran pureza y su uso. El método de preparación comprende los siguientes pasos: mezclar y agitar un residuo de fosfuro de hierro, un líquido ácido, un oxidante y un adsorbente, calentar y lixiviar, y realizar la separación sólido-líquido para dar un primer filtrado y un primer residuo de filtrado; añadir un líquido alcalino al primer filtrado, ajustar el pH y conservar el calor, y realizar la separación sólido-líquido para dar un segundo residuo de filtrado y un segundo filtrado; realizar tratamiento térmico del segundo residuo de filtrado para obtener óxido de hierro; realizar molienda de bolas de alta energía del óxido de hierro y agregar un tensioactivo para activarlo y obtener una suspensión; y mezclar la suspensión con ácido fosfórico, calentar para la reacción, realizar la separación sólido-líquido, lavar una fase sólida y después sinterizar para obtener fosfato de hierro. Según la presente solicitud, el óxido de hierro y el ácido fosfórico se preparan a partir de los residuos de fosfuro de hierro y similares como materias primas. Tras la activación, mediante una reacción a baja temperatura, se prepara el fosfato de hierro de gran pureza. El proceso de reacción es una preparación de bucle cerrado y se producen menos residuos.

ES 2 982 934 A2

DESCRIPCIÓN

Método de preparación de fosfato de hierro de gran pureza y uso del mismo

5 Campo técnico

La presente divulgación pertenece al campo técnico de baterías de iones de litio (LIB), y en particular se refiere a un método de preparación de un método de preparación de fosfato de hierro de gran pureza a un uso del mismo.

10

Antecedentes

El material del cátodo es el componente más importante de una LIB. El fosfato de litio y hierro (LFP, LiFePO_4) con estructura de olivino tiene muchas ventajas, como su gran capacidad teórica, su alta seguridad, su respeto por el medio ambiente y su bajo coste. Como material catódico para las LIB, el LFP goza del favor de los investigadores y del mercado en el campo del almacenamiento de energía. Como precursor de un material de cátodo de LFP, el FePO_4 puede utilizarse para la producción a gran escala de LiFePO_4 altamente compactado, y su calidad y coste repercutirán directamente en el rendimiento y el coste de una batería de LFP. En la actualidad, el fosfato de hierro se prepara principalmente por el método técnico de coprecipitación, en el que se utilizan como materias primas un subproducto sulfato ferroso de la producción de dióxido de titanio, una fuente de fósforo, un licor alcalino, un oxidante y similares; y el licor alcalino se utiliza para ajustar un pH, y el fosfato de hierro se precipita a un pH adecuado. El método de preparación convencional incluye generalmente las dos etapas de reacción y envejecimiento, y la etapa de reacción requiere una temperatura y un consumo de energía relativamente elevados. Sin embargo, en un proceso de preparación, el ajuste del pH de un sistema es fácil que introduzca impurezas en un producto (la pureza del fosfato de hierro en la técnica anterior suele ser difícil que supere el 99 %), y conlleva un coste relativamente elevado y un proceso complicado. Por lo tanto, es necesario desarrollar un nuevo proceso para mejorar los índices físicos y químicos de un producto, y que los índices de rendimiento del producto cumplan los requisitos de preparación de las baterías LFP.

Breve descripción de la invención

35

A continuación, se resumen los temas descritos en detalle en la presente divulgación. El

presente resumen no pretende limitar el ámbito de protección de las reivindicaciones.

La presente divulgación proporciona un método de preparación de fosfato de hierro de gran pureza y su uso. El método de preparación utiliza materias primas baratas, produce menos
5 residuos y requiere una temperatura baja, lo que puede reducir eficazmente el coste del consumo de energía. Además, el fosfato de hierro preparado por el método de preparación tiene una pureza igual o superior al 99,8 %.

Para lograr el objetivo anterior, la presente divulgación adopta las siguientes soluciones
10 técnicas:

Se proporcionó un método de preparación de un fosfato de hierro, que incluía los siguientes pasos:

15 (1) mezclar y agitar un residuo de fosfuro de hierro, un licor ácido, un oxidante y un adsorbente, calentar para la lixiviación y someter la mezcla resultante a una separación sólido-líquido (SLS) para obtener un primer filtrado y un primer residuo de filtrado;

(2) añadir un licor alcalino al primer filtrado para ajustar un pH, mantener una temperatura de
20 la mezcla resultante y someter la mezcla a SLS para obtener un segundo residuo de filtrado y un segundo filtrado; y someter el segundo residuo de filtrado a un tratamiento térmico para obtener óxido de hierro;

(3) someter el óxido de hierro a una molienda de bolas de alta energía y añadir un
25 tensioactivo para su activación con el fin de obtener una suspensión;

(4) añadir un agente de extracción y un licor ácido al segundo filtrado obtenido en el paso
(2), llevar a cabo la extracción y separación, y someter una fase orgánica resultante a
extracción inversa para obtener ácido fosfórico; y

30 (5) mezclar la suspensión obtenida en el paso (3) con el ácido fosfórico, calentar para permitir una reacción, someter la mezcla resultante a SLS para obtener un sólido, y lavar y sinterizar el sólido para obtener el fosfato de hierro.

35 Preferiblemente, en el paso (1), el residuo de fosfuro de hierro puede incluir al menos uno seleccionado del grupo que consiste en Fe, Fe₃O₄, FeP, y Fe₂P; y más preferiblemente, el

residuo de fósforo de hierro puede incluir una mezcla de FeP y Fe₂P.

Preferiblemente, en el paso (1), el licor ácido puede ser al menos dos seleccionados del grupo que consiste en ácido nítrico, ácido sulfúrico y ácido clorhídrico.

5

Además, preferiblemente, el licor ácido puede ser una mezcla de ácido nítrico y ácido sulfúrico, y la relación molar del ácido nítrico con respecto al ácido sulfúrico puede ser de 1: (0,5-5).

10 Más preferiblemente, una relación molar del ácido nítrico al ácido sulfúrico puede ser 1: (0,5-2).

Preferiblemente, en el paso (1), el oxidante puede ser al menos uno seleccionado del grupo que consiste en peróxido de hidrógeno, oxígeno, ácido nítrico y persulfato de sodio.

15

Más preferiblemente, el oxidante puede ser uno seleccionado del grupo que consiste en peróxido de hidrógeno y oxígeno.

20 Preferiblemente, en el paso (1), el adsorbente puede ser uno seleccionado del grupo que consiste en carbón activado, grafito, tamiz molecular de carbón y tamiz molecular de zeolita.

Más preferiblemente, el adsorbente puede ser carbón activado o grafito.

25 Preferiblemente, en el paso (1), la velocidad de la agitación puede ser de 300 rpm a 500 rpm, y más preferiblemente, la velocidad de la agitación puede ser de 350 rpm a 450 rpm.

Preferiblemente, en el paso (1), el calentamiento para lixiviación puede llevarse a cabo entre 80°C y 100°C durante 2 h a 6 h; y aún más preferiblemente, el calentamiento para lixiviación puede llevarse a cabo entre 90°C y 100°C durante 2 h a 3 h.

30

Preferiblemente, en el paso (2), el licor alcalino puede ser al menos uno seleccionado del grupo que consiste en una solución de NaOH, una solución de KOH, agua amoniacal, una solución de urea, NH₄Cl, NH₄HCO₃, Na₂CO₃, y NaHCO₃.

35 Más preferiblemente, el licor alcalino puede ser uno seleccionado del grupo que consiste en una solución de NaOH, agua amoniacal y una solución de urea.

Preferiblemente, en el paso (2), el pH puede ajustarse de 2,5 a 5; y aún más preferiblemente, el pH puede ajustarse de 3,5 a 4,5.

- 5 Preferiblemente, en el paso (2), la temperatura puede mantenerse entre 80°C y 100°C durante 2 h a 4 h; y aún más preferiblemente, la temperatura puede mantenerse entre 85°C y 95°C durante 2 h a 3 h.

Preferiblemente, en el paso (2), el tratamiento térmico puede realizarse entre 400 °C y 650 °C durante 2 h a 4 h.

Además, preferentemente, el tratamiento térmico puede realizarse entre 450°C y 550°C durante 2 h a 4 h.

- 15 Preferiblemente, en el paso (2), el oxidante para el tratamiento térmico puede ser aire.

Preferiblemente, en el paso (3), el tensioactivo puede ser al menos uno seleccionado del grupo que consiste en dodecibencenosulfonato sódico (SDBS), polietilenglicol (PEG), dodecilsulfato sódico (SDS) y polivinilpirrolidona (PVP).

20 Más preferiblemente, el tensioactivo puede ser al menos uno seleccionado del grupo que consiste en SDBS y PEG.

Preferiblemente, en el paso (3), la molienda por bolas de alta energía puede llevarse a cabo durante 0,5 h a 3 h; y aún más preferiblemente, la molienda por bolas de alta energía puede llevarse a cabo durante 1 h a 1,5 h.

Preferiblemente, en el paso (3), el dispositivo utilizado para la molienda de bolas de alta energía puede ser una máquina de molienda de bolas de alta energía.

30 La molienda por bolas de alta energía se lleva a cabo para preactivar la suspensión, aumentar la actividad de la fuente de hierro (óxido de hierro), reducir la energía de activación de la reacción e inducir una reacción química a baja temperatura.

35 Preferiblemente, en el paso (4), se puede llenar un tanque de extracción utilizado en la extracción con agua pura con una temperatura de 85 °C a 100 °C; y aún más

preferiblemente, el agua pura puede tener una temperatura de 90 °C a 95 °C.

Preferiblemente, en el paso (4), el agente de extracción puede ser uno seleccionado del grupo que consiste en fosfato de tributilo (TBP), éter isopropílico (IPE), alcohol isopropílico (IPA), alcohol isoamílico, n-butano, y sulfóxido de dibutilo (DBSO).

Más preferiblemente, el agente de extracción puede ser uno seleccionado del grupo que consiste en TBP, IPA y *n*-butanol.

10 Preferiblemente, en el paso (4), la relación en masa del agente de extracción con respecto al ácido fosfórico puede ser de 1:(3-6); y aún más preferiblemente, la relación en masa del agente de extracción con respecto al ácido fosfórico puede ser de 1:(4,5-5,5).

Preferiblemente, en el paso (4), la extracción puede llevarse a cabo entre 50 °C y 80 °C durante 10 min a 120 min; y aún más preferiblemente, la extracción puede llevarse a cabo entre 60 °C y 70 °C durante 40 min a 70 min.

Preferiblemente, en el paso (4), el licor ácido puede ser ácido sulfúrico, que está configurado para aumentar un rendimiento de extracción; y una cantidad del ácido sulfúrico añadido puede ser del 1 % al 3 % de una masa de una fase orgánica extraída.

Preferiblemente, el paso (4) puede incluir además someter el ácido fosfórico a concentración para obtener ácido fosfórico concentrado refinado.

25 Preferiblemente, la concentración puede llevarse a cabo entre 85 °C y 105 °C durante 2 h a 10 h; y aún más preferiblemente, la concentración puede llevarse a cabo entre 95 °C y 100 °C durante 5 h a 8 h.

Preferiblemente, en el paso (5), la relación molar de Fe en el óxido de hierro con respecto al P en el ácido fosfórico puede ser de 1:(1-2); y aún más preferiblemente, la relación molar de Fe en el óxido de hierro con respecto al P en el ácido fosfórico puede ser de 1:(1,4-1,7).

Preferiblemente, en el paso (5), el calentamiento puede llevarse a cabo entre 50 °C y 80 °C, y el contenido de Fe en una fase líquida obtenida por el SLS puede ser inferior o igual a 20 mg/L; y aún más preferiblemente, el calentamiento puede llevarse a cabo entre 60 °C y 70 °C, y el contenido de Fe en la fase líquida puede ser inferior o igual a 10 mg/L.

Preferiblemente, en el paso (5), el lavado puede realizarse como sigue: pulpar el sólido en una relación sólido-a-líquido de 1:(10-15) g/L, filtrar y enjuagar una torta de filtración resultante con agua pura en una relación sólido-a-líquido de 1:10 g/L hasta que la
5 conductividad eléctrica sea $\leq 500 \mu\text{s}/\text{cm}$.

Preferentemente, en el paso (5), la sinterización puede llevarse a cabo como sigue: en una atmósfera creada por uno o más seleccionados del grupo que consiste en aire y nitrógeno, sinterizar a $200\text{ }^\circ\text{C}$ a $350\text{ }^\circ\text{C}$ durante 1 h a 3 h, calentar a $500\text{ }^\circ\text{C}$ a $650\text{ }^\circ\text{C}$, y sinterizar
10 durante 2 h a 3 h.

Preferiblemente, en el paso (5), el fosfato de hierro puede tener un contenido de impurezas inferior o igual al 0,10 %; y aún más preferiblemente, el fosfato de hierro puede tener un contenido de impurezas inferior o igual al 0,05 %.

15

Preferiblemente, en el paso (5), el fosfato de hierro puede tener una D50 de $2\text{ }\mu\text{m}$ a $6\text{ }\mu\text{m}$, una densidad de grifo de $0,80\text{ g}/\text{cm}^3$ a $1,30\text{ g}/\text{cm}^3$, y una superficie específica (SSA) de $4\text{ m}^2/\text{g}$ a $8\text{ m}^2/\text{g}$.

20 La presente divulgación también proporciona el uso del método de preparación descrito anteriormente en la preparación de un material de batería.

En comparación con la técnica anterior, la presente divulgación tiene los siguientes efectos beneficiosos.

25

(1) En la presente divulgación, se utilizan un residuo de fosfuro de hierro y similares como materias primas para preparar óxido de hierro (una fuente de hierro) y ácido fosfórico; a continuación, la fuente de hierro se activa mediante molienda de bolas de alta energía y un tensioactivo, de forma que se mejora la actividad de la fuente de hierro, se reduce una
30 energía de activación de la reacción y una barrera de potencial de reacción química, y se induce una reacción química a baja temperatura para sintetizar fosfato de hierro (sin la adición de un agente precipitante y un licor alcalino). El fosfato de hierro anhidro obtenido tiene pocas impurezas, una distribución uniforme de las partículas y una estructura laminar, y puede utilizarse como precursor de LFP altamente compactado. En comparación con la
35 síntesis tradicional del fosfato de hierro, la presente divulgación adopta materias primas baratas e implica reacciones que facilitan un proceso de producción en circuito cerrado. El

método de preparación produce menos residuos y requiere una temperatura relativamente baja, lo que puede reducir eficazmente el coste del consumo de energía. El proceso de la presente divulgación implica dispositivos sencillos, operaciones fáciles y materias primas baratas, lo que puede aumentar los beneficios económicos de las empresas.

5

(2) La presente divulgación adopta una máquina de molienda de bolas de alta energía y un tensioactivo para activar la fuente de hierro, de forma que se mejora la actividad de la fuente de hierro y se reduce la energía de activación de la reacción y la barrera de potencial químico de reacción, y así la preparación de fosfato de hierro que normalmente requiere una
10 reacción a alta temperatura también puede lograrse a baja temperatura sin la adición de un agente precipitante y un licor alcalino, lo que reduce el consumo de reactivos.

(3) En la presente divulgación, sólo se utiliza un licor alcalino en el proceso de síntesis del óxido de hierro, y no se utiliza licor alcalino para ajustar un pH en el proceso de síntesis del
15 fosfato de hierro, durante el cual un pH de un sistema de reacción es relativamente bajo y no aumenta significativamente durante el proceso de reacción (no alcanzando un pH de precipitación de elementos de impureza), lo que reduce la adsorción de iones de impureza en el producto sólido durante el proceso de reacción, de forma que puede prepararse fosfato de hierro de gran pureza.

20

(4) La fuente de fósforo utilizada en la presente divulgación es el ácido fosfórico obtenido sometiendo un licor de lixiviación de un residuo de fosfuro de hierro a extracción, extracción
inversa y concentración, que puede utilizarse en el proceso de precipitación posterior para reducir el desperdicio de recursos.

25

(5) La síntesis tradicional del fosfato de hierro requiere generalmente una temperatura superior a 90 °C, mientras que la preparación del fosfato de hierro de la presente divulgación requiere una temperatura sólo de 50 °C a 80 °C (la molienda de bolas de alta energía se
lleva a cabo para preactivar la suspensión, aumentar la actividad de la fuente de hierro
30 (óxido de hierro), reducir la energía de activación de la reacción e inducir una reacción química a baja temperatura), lo que puede reducir eficazmente el coste del consumo de energía. En la presente divulgación, la utilización de la energía es alta, y el coste del consumo de energía es inferior al del proceso de preparación convencional.

35 Otros aspectos serán evidentes después de leer y entender las figuras y la descripción detallada.

Breve descripción de los dibujos

5 Los dibujos pretenden proporcionar una mayor comprensión de la solución técnica expuesta en la presente y forman parte de la Especificación, junto con las realizaciones de la presente divulgación, para explicar la solución técnica aquí expuesta y no constituyen una limitación de la solución técnica de la presente divulgación.

10 La FIGURA 1 es un diagrama esquemático que ilustra un flujo de proceso de un ejemplo de la presente divulgación.

La FIGURA 2 es un patrón de difracción de rayos X (DRX) del fosfato de hierro dihidrato preparado en el Ejemplo 1 de la presente divulgación;

15

La FIGURA 3 es una imagen de microscopía electrónica de barrido (SEM) del fosfato de hierro dihidrato preparado en el Ejemplo 1 de la presente divulgación;

La FIGURA 4 es una imagen DRX del fosfato de hierro anhidro preparado en el Ejemplo 1
20 de la presente divulgación;

La FIGURA 5 es una imagen SEM del fosfato de hierro anhidro preparado en el Ejemplo 1 de la presente divulgación;

25 La FIGURA 6 es un patrón DRX de LFP sintetizado a partir del precursor de fosfato de hierro anhidro preparado en el Ejemplo 1 de la presente divulgación; y

La FIGURA 7 muestra las curvas de carga-descarga del LFP sintetizado a partir del precursor de fosfato de hierro anhidro preparado en el Ejemplo 1 de la presente divulgación
30 a 0,1 C.

Descripción detallada de la invención

Los conceptos y efectos técnicos de la presente divulgación se describen de manera clara y
35 completa a continuación junto con realizaciones ejemplares, a fin de que los objetivos, las características y los efectos de la presente divulgación puedan entenderse plenamente.

Aparentemente, los ejemplos descritos son simplemente algunos en lugar de todos los ejemplos de la presente divulgación. Todos los demás ejemplos obtenidos por personas expertas en la técnica basados en los ejemplos de la presente divulgación sin esfuerzos creativos deberían estar comprendidos en el ámbito de protección de la presente divulgación.

Ejemplo 1

En este ejemplo se proporcionó un método de preparación de fosfato de hierro de gran pureza, que incluye específicamente los siguientes pasos:

(1) Se añadió 1 kg de un residuo de fosfuro de hierro, 4 L de ácido nítrico con una concentración de 1,5 mol/L, 3 L de ácido sulfúrico con una concentración de 1,5 mol/L y 100 g de carbón activado (un adsorbente) en un reactor cerrado de alta temperatura y alta presión mientras se introducía 1 mol de oxígeno y se mezclaron a fondo para obtener una suspensión A;

(2) la suspensión A se calentó a 95 °C, se agitó a una velocidad de 350 rpm para la lixiviación combinada y se mantuvo a la temperatura durante 2,5 h para obtener un primer filtrado B y un primer residuo de filtrado, donde las ecuaciones de reacción fueron las siguientes: $4\text{FeP}+8\text{O}_2 \rightarrow 2\text{Fe}_2\text{O}_3+2\text{P}_2\text{O}_5$, $4\text{Fe}_2\text{P}+11\text{O}_2 \rightarrow 4\text{Fe}_2\text{O}_3+2\text{P}_2\text{O}_5$, y $4\text{Fe}+3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{Fe}_2\text{O}_3$;

(3) se añadió 0,45 L de una solución de NaOH con una concentración del 30 % al primer filtrado B para ajustar un pH a 3,5, la mezcla resultante se mantuvo caliente durante 2 h y después se filtró en caliente para obtener un precipitado C (un segundo residuo de filtrado) que se enfrió rápidamente y un filtrado D (un segundo filtrado), y el segundo residuo de filtrado (el precipitado C) se sometió a un tratamiento térmico a 500 °C para obtener 1,3 kg de óxido de hierro;

(4) se pesaron 0,8 kg del óxido de hierro obtenido en el paso (3) y se mezclaron con 10 L de agua pura, después se añadieron 17,25 g de SDBS como tensioactivo, y la mezcla resultante se agitó durante 30 min y después se sometió a molienda de bolas de alta energía durante 1,5 h en una máquina de molienda de bolas de alta energía (Tencan Powder, XQM-12, 300 rpm, se utilizaron 100 ml de etanol como agente dispersante, se mezclaron bolas de circonio de 10 mm y 20 mm en una relación de 3:1, y la relación de masa de las bolas de molienda con respecto al polvo de óxido de hierro fue de 5:1) para

preactivar el óxido de hierro, y se recogieron 10,5 kg de una suspensión después de la molienda de bolas para su uso posterior;

(5) se añadieron 6 L del filtrado D obtenido en el paso (3) a un tanque de extracción de 10 L con 2 L de agua pura calentada a 90°C para obtener ácido fosfórico con impurezas, después se añadió 1 L de *n*-butanol (como agente de extracción) y 0,5 L de ácido sulfúrico con una concentración de 1,5 mol/L, y la mezcla resultante se agitó a 95 °C para la extracción con el fin de obtener una fase orgánica y un refinado; y la fase orgánica se sometió a extracción inversa para obtener ácido fosfórico diluido, el ácido fosfórico diluido se sometió a concentración a alta temperatura a 100 °C, y cuando se comprobó que una concentración del ácido fosfórico resultante era apta, se completó la concentración a alta temperatura para obtener ácido fosfórico concentrado refinado F;

(6) se tomaron 8 kg de la suspensión obtenida tras la molienda por bolas de alta energía y se añadieron a un reactor de 10 L, se añadieron 0,824 kg del ácido fosfórico concentrado preparado en el paso (5) para mantener una relación Fe/P total en un sistema de 1:1,15, y se agitó a fondo la mezcla resultante; se fijó una temperatura de calentamiento de 70 °C y una velocidad de agitación de 350 rpm para llevar a cabo una reacción durante 6 h, y después de que la suspensión se volviera completamente blanca, se llevó a cabo una SLS para obtener dihidrato de fosfato de hierro y un licor madre; y se recogió el licor madre, se comprobó que los contenidos de Fe y P en el licor madre eran de 18,5 mg/L y 3,75 g/L respectivamente, y el licor madre podía devolverse al primer filtrado o podía utilizarse para la preparación húmeda de ácido fosfórico; y

(7) el fosfato de hierro dihidrato se enjuagó con 15 L de agua pura para obtener una suspensión, y la suspensión se enjuagó con 10 L de agua pura hasta que la conductividad eléctrica fue de 395 $\mu\text{s}/\text{cm}$; y una torta de filtración obtenida tras el enjuague y el filtrado se secó a 100 °C durante 20 h, y 1.100 g de un polvo resultante se tostaron y deshidrataron para obtener fosfato de hierro anhidro con un contenido de impurezas inferior o igual al 0,1 %.

La FIGURA 1 es un diagrama esquemático que ilustra un flujo de proceso de un ejemplo de la presente divulgación; la FIGURA 2 y la FIGURA 3 son, respectivamente, un patrón de DRX y una imagen de SEM del fosfato de hierro dihidrato preparado en el ejemplo 1; y la FIGURA 4 y la FIGURA 5 son, respectivamente, un patrón de DRX y una imagen de SEM del fosfato de hierro anhidro preparado en el ejemplo 1. Según la FIGURA 2 y la FIGURA 4

con el 2 Theta (ángulo de difracción) como coordenada x y la intensidad como coordenada y, se puede determinar preliminarmente la cristalinidad y la pureza de un producto, y se puede ver que el fosfato de hierro preparado en el Ejemplo 1 muestra una alta pureza de fase y una cristalinidad prominente antes y después de la deshidratación y no tiene ninguna fase de impureza. En la FIGURA 3 puede observarse que las partículas primarias del fosfato de hierro dihidrato preparado presentan una estructura laminar y tienen una distribución del tamaño de las partículas estrecha y una dispersabilidad destacada. Puede verse en la FIGURA 5 que, después de someter el fosfato de hierro preparado a la sinterización a alta temperatura, las partículas primarias siguen presentando una morfología general escamosa, y la superficie de las partículas primarias está evidentemente fundida y tiene una estructura porosa, lo que cumple los requisitos para formar un precursor de batería LFP altamente compactado. La FIGURA 6 es un patrón de DRX del LFP sintetizado con el Ejemplo 1 como precursor, y puede verse que el LFP preparado por la presente divulgación no tiene ninguna fase de impureza, mientras que tiene una cristalinidad prominente, una estructura cristalina completa y una estructura de olivino. La FIGURA 7 muestra las curvas de carga-descarga del LFP sintetizado con el Ejemplo 1 como precursor a una corriente constante de 0,1 C, con la capacidad específica como coordenada x y el voltaje como coordenada y, y puede verse en las curvas que las capacidades iniciales de carga y descarga son de 159,5 mAh/g y 157,6 mAh/g respectivamente, los resultados de rendimiento eléctrico son similares a los de un producto comercial, y la compacidad puede alcanzar 2,42 g/cm³, lo que indica que el fosfato de hierro preparado por la presente divulgación es adecuado como material precursor para LFP altamente compactado.

Ejemplo 2

25

En este ejemplo se proporcionó un método de preparación de fosfato de hierro de gran pureza, que incluye específicamente los siguientes pasos:

(1) Se añadieron 1 kg de un residuo de fosfuro de hierro, 4,5 L de ácido nítrico con una concentración de 1,5 mol/L, 2 L de ácido sulfúrico con una concentración de 1,5 mol/L y 150 g de carbón activado en un reactor cerrado de alta temperatura y alta presión mientras se introducía 1 mol de oxígeno y se mezclaron a fondo para obtener una suspensión A;

(2) la pasta A se calentó a 93 °C, se agitó a una velocidad de 380 rpm para la lixiviación combinada y se mantuvo a esa temperatura durante 3 h para obtener un primer filtrado B y un primer residuo de filtración;

(3) Se añadieron 0,45 L de una solución de NaOH con una concentración del 30 % al primer filtrado B para ajustar un pH a 4, la mezcla resultante se mantuvo caliente durante 2,5 h y después se filtró en caliente para obtener un precipitado C (un segundo residuo de filtrado) que se enfrió rápidamente y un filtrado D (un segundo filtrado), y el precipitado C se sometió a un tratamiento térmico a 550 °C para obtener 1,35 kg de óxido de hierro;

(4) Se pesaron 0,8 kg del óxido de hierro obtenido en el paso (3) y se mezclaron con 10 L de agua pura, después se añadieron 25,87 g de SDBS, y la mezcla resultante se agitó durante 60 min y después se sometió a una molienda de bolas de alta energía durante 2 h en una máquina de molienda de bolas de alta energía para preactivar el óxido de hierro, y se recogieron 10 kg de una suspensión después de la molienda de bolas para su uso posterior;

(5) los 6 L de filtrado D obtenidos en el paso (3) se añadieron a un tanque de extracción de 10 L con 2 L de agua pura calentada a 90 °C para obtener ácido fosfórico que contenía impurezas, después se añadieron 1,5 L de isobutanol (como agente de extracción) y 0,5 L de ácido sulfúrico con una concentración de 1,5 mol/L, y la mezcla resultante se agitó a 98 °C para la extracción con el fin de obtener una fase orgánica y un refinado; y la fase orgánica se sometió a extracción inversa para obtener ácido fosfórico diluido, el ácido fosfórico diluido se sometió a concentración a alta temperatura a 98 °C, y cuando se comprobó que una concentración del ácido fosfórico resultante era apta, se completó la concentración a alta temperatura para obtener ácido fosfórico concentrado refinado F;

(6) se tomaron 8,0 kg de la suspensión obtenida tras la molienda por bolas de alta energía y se añadieron a un reactor de 10 L, se añadieron 0,739 kg del ácido fosfórico concentrado preparado en el paso (5) para mantener una relación Fe/P total en un sistema a 1:1,1, y se agitó a fondo la mezcla resultante; se fijó una temperatura de calentamiento de 60 °C y una velocidad de agitación de 350 rpm para llevar a cabo una reacción durante 8 h, y después de que la suspensión se volviera completamente blanca, se llevó a cabo una SLS para obtener fosfato de hierro dihidrato y un licor madre (un segundo filtrado); y se recogió el licor madre, se comprobó que los contenidos de Fe y P en el licor madre eran de 19,3 mg/L y 2,35 g/L respectivamente, y el licor madre (un segundo filtrado) podía devolverse al primer filtrado o utilizarse para la preparación húmeda de ácido fosfórico; y

(7) el fosfato de hierro dihidrato se sometió a una suspensión con 12 L de agua pura para obtener una suspensión, y la suspensión se enjuagó con 10 L de agua pura hasta que la

conductividad eléctrica fue de 303 $\mu\text{s}/\text{cm}$; y una torta de filtración obtenida tras el enjuague y el filtrado se secó a 100 °C durante 20 h, y 900 g de un polvo resultante se tostaron y deshidrataron para obtener fosfato de hierro anhidro con un contenido de impurezas inferior o igual al 0,1 %.

5

Ejemplo 3

En este ejemplo se proporcionó un método de preparación de fosfato de hierro de gran
10 pureza, que incluye específicamente los siguientes pasos:

(1) Se añadieron 1 kg de un residuo de fosfuro de hierro, 2,5 L de ácido nítrico con una
concentración de 1,5 mol/L, 4,5 L de ácido sulfúrico con una concentración de 1,5 mol/L y
150 g de carbón activado en un reactor cerrado de alta temperatura y alta presión mientras
15 se introducía 2,5 mol de oxígeno y se mezclaron a fondo para obtener una suspensión A;

(2) la pasta A se calentó a 95 °C, se agitó a una velocidad de 400 rpm para la lixiviación
combinada y se mantuvo a esa temperatura durante 3 h para obtener un primer filtrado B y
un primer residuo de filtración;

20

(3) Se añadieron 0,6 L de una solución de NaOH con una concentración del 30 % al primer
filtrado B para ajustar un pH a 4,5, la mezcla resultante se mantuvo caliente durante 3 h y
después se filtró en caliente para obtener un precipitado C (un segundo residuo de filtrado)
que se enfrió rápidamente y un filtrado D (un segundo filtrado), y el precipitado C se sometió
25 a un tratamiento térmico a 450 °C para obtener 1,4 kg de óxido de hierro;

(4) se pesaron 0,7 kg del óxido de hierro obtenido en el paso (3) y se mezclaron con 12 L de
agua pura, después se añadieron 31,05 g de SDBS como tensioactivo, y la mezcla
resultante se agitó durante 45 min y después se sometió a una molienda de bolas de alta
30 energía durante 1,5 h en una máquina de molienda de bolas de alta energía para preactivar
la fuente de hierro, y se recogieron 10 kg de una suspensión después de la molienda de
bolas para su uso posterior;

(5) los 5,5 L de filtrado D obtenidos en la etapa (3) se añadieron a un tanque de extracción
35 de 10 L con 1,5 L de agua pura calentada a 95 °C para obtener ácido fosfórico con
impurezas, después se añadieron 2 L de alcohol isoamílico (como agente de extracción) y

0,7 L de ácido sulfúrico con una concentración de 1,5 mol/L, y la mezcla resultante se agitó a 95 °C para la extracción a fin de obtener una fase orgánica y un refinado; y la fase orgánica se sometió a extracción inversa con agua pura caliente para obtener ácido fosfórico diluido, el ácido fosfórico diluido se sometió a concentración a alta temperatura a 100 °C, y cuando se comprobó que una concentración del ácido fosfórico resultante era apta, se completó la concentración a alta temperatura para obtener ácido fosfórico concentrado refinado F;

(6) se tomaron 8,0 kg de la suspensión obtenida tras la molienda de bolas de alta energía y se añadieron a un reactor de 10 L, se añadieron 0,739 kg del ácido fosfórico concentrado preparado en el paso (5) para mantener una relación Fe/P total en un sistema de 1:1,18, y se agitó a fondo la mezcla resultante; se fijó una temperatura de calentamiento de 55 °C y una velocidad de agitación de 330 rpm para llevar a cabo una reacción durante 7 h, y después de que la suspensión se volviera completamente blanca, se llevó a cabo la SLS; y se recogió un licor madre resultante, se comprobó que los contenidos de Fe y P en el licor madre eran de 10,2 mg/L y 2,13 g/L respectivamente, y el licor madre podía devolverse al primer filtrado o podía utilizarse para la preparación húmeda de ácido fosfórico; y

(7) el fosfato de hierro dihidrato se sometió a una suspensión con 15 L de agua pura para obtener una suspensión, y la suspensión se enjuagó con 10 L de agua pura hasta que la conductividad eléctrica fue de 215 $\mu\text{s}/\text{cm}$; y una torta de filtración obtenida tras el enjuague y el filtrado se secó a 100 °C durante 18 h, y 890 g de un polvo resultante se tostaron y deshidrataron para obtener fosfato de hierro anhidro con un contenido de impurezas inferior o igual al 0,1 %.

25 **Ejemplo comparativo 1**

En este ejemplo comparativo se proporcionó un método de preparación de fosfato de hierro, que incluye específicamente los siguientes pasos:

30 (1) el sulfato ferroso de subproducto de la producción de dióxido de titanio se disolvió en agua pura para preparar una solución de sulfato ferroso A con una concentración de Fe de 45 g/L;

(2) se mezclaron una solución de dihidrogenofosfato de amonio (ADP), ácido fosfórico y 35 peróxido de hidrógeno para preparar una solución mixta fuente de fósforo/oxidante B;

(3) con la solución A como solución base en un reactor, la solución B mezclada se bombeó al reactor a una velocidad especificada bajo una temperatura y un estado de agitación especificados, de forma que una relación Fe/P en un sistema de reacción fuera de aproximadamente 1:1,1, y un pH en un proceso de reacción se mantuviera entre 1,5 y 2; y

5

(4) el sistema de reacción se calentó y se agitó a 88 °C para obtener un precipitado de fosfato de hierro, y el precipitado se envejeció durante 3 h tras volverse blanco, después se filtró, se lavó hasta que la conductividad eléctrica fue de 400 $\mu\text{s}/\text{cm}$ o menos, se secó y se deshidrató para obtener un polvo de fosfato de hierro anhidro.

10

Análisis de los Ejemplos 1 a 3 y del Ejemplo comparativo 1:

La tabla 1 muestra los contenidos de elementos de impureza en los productos de fosfato de hierro preparados en los Ejemplos 1, 2 y 3, el óxido de hierro preparado y el fosfato de hierro de Yarcher disponible comercialmente, los productos de fosfato de hierro preparados en el Ejemplo comparativo 1. Los datos específicos se obtuvieron mediante un instrumento de espectroscopia de emisión atómica por plasma acoplado inductivamente (ICP-AES). En la tabla 1 puede verse que hay muchas impurezas en la materia prima de óxido de hierro preparada; y como el método de preparación de la presente divulgación no cambia el pH del sistema y los elementos de impureza no se precipitan con el fosfato de hierro, el contenido de impurezas en cada uno de los productos de fosfato de hierro preparados en los ejemplos es significativamente inferior al del estándar disponible en el mercado, lo que indica que este método de preparación puede purificar en gran medida el fosfato de hierro y mejorar los índices físicos y químicos del producto.

25

Tabla 1

Elemento de impureza (%)	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Óxido de hierro	Fosfato de hierro Yarcher comercializado	Índice del fosfato de hierro comercializado	Ejemplo comparativo 1
Ni	0,0001	0,0009	0,0011	0,0082	0,0005	$\leq 0,0100$	0,0009
C	0,0015	0,0012	0,0014	0,0823	0,0008	$\leq 0,0100$	0,0015
Ca	0,0001	0,0005	0,0011	0,1012	0,0004	$\leq 0,0100$	0,0001
Cr	0,0001	0,0005	0,0003	0,0093	0,0011	$\leq 0,0100$	0,0001
S	0,0030	0,0009	0,0015	0,2786	0,0156	$\leq 0,0300$	0,0286
Si	0,0001	0,0005	0,0009	0,0211	0,0005	$\leq 0,0100$	0,0001
Ti	0,0025	0,0012	0,0014	0,0012	0,0009	$\leq 0,0100$	0,0052
Zn	0,0001	0,0001	0,0002	0,0027	0,0019	$\leq 0,0100$	0,0002
Al	0,0003	0,0001	0,0001	0,0038	0,0058	$\leq 0,0050$	0,0010
Co	0,0003	0,0005	0,0009	0,0012	0,0005	$\leq 0,0100$	0,0009
Mn	0,0005	0,0003	0,0002	0,0138	0,0174	$\leq 0,0100$	0,0001
Mg	0,0001	0,0002	0,0001	0,0093	0,0132	$\leq 0,0100$	0,0001
Materia	0,0001	0,0004	0,0005	0,0085	0,0021	$\leq 0,0100$	0,0009

insoluble							
-----------	--	--	--	--	--	--	--

Ejemplo de prueba

El fosfato de hierro anhidro preparado en los Ejemplos 1 a 3 y el fosfato de hierro de Yarcher disponible comercialmente se prepararon cada uno en LFP por un método convencional en las mismas condiciones, y se determinaron la densidad compactada y otras propiedades eléctricas para el LFP preparado. Los resultados se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2

	Densidad compactada (g/cm ³)	Capacidad de carga inicial a 0,1 C (mAh/g)	Capacidad de descarga inicial a 0,1 C (mAh/g)	Eficacia de descarga inicial a 0,1 C (%)	Retención de la capacidad después de 500 ciclos a 25 °C y 1 C (%)
Ejemplo 1	2,42	159,5	157,6	98,81	96,52
Ejemplo 2	2,41	160,1	157,3	98,25	96,56
Ejemplo 3	2,39	161,2	158,0	98,01	96,11
Fosfato de hierro comercializado	2,36	159,5	157,2	98,55	95,99
Ejemplo comparativo 1	2,38	159,8	157,2	98,37	96,03

Los polvos de LFP preparados a partir del fosfato de hierro anhidro preparado en los Ejemplos 1 a 3 de la presente divulgación exhibieron una densidad compactada y unas propiedades eléctricas cercanas a las del LFP preparado a partir del fosfato de hierro disponible comercialmente, lo que indica que el fosfato de hierro preparado en la presente divulgación cumple las normas del fosfato de hierro anhidro de calidad para baterías de LFP, y tiene un rendimiento que incluso supera al del fosfato de hierro disponible comercialmente.

Los ejemplos de la presente divulgación se describen en detalle con referencia a los dibujos adjuntos, pero la presente divulgación no se limita a los ejemplos anteriores. Dentro del ámbito del conocimiento que poseen aquellos expertos en la técnica, también se pueden realizar diversos cambios sin apartarse del propósito de la presente divulgación. Además, los ejemplos de la presente divulgación y las características de los ejemplos pueden combinarse entre sí en una situación no conflictiva.

REIVINDICACIONES

1. Un método de preparación de un fosfato de hierro poroso, que comprende los siguientes pasos:

5

(1) mezclar y agitar un residuo de fosfuro de hierro, un licor ácido, un oxidante y un adsorbente, calentar para la lixiviación y someter la mezcla resultante a una separación sólido-líquido (SLS) para obtener un primer filtrado y un primer residuo de filtrado;

10 (2) añadir un licor alcalino al primer filtrado para ajustar un pH, mantener una temperatura de la mezcla resultante y someter la mezcla a SLS para obtener un segundo residuo de filtrado y un segundo filtrado; y someter el segundo residuo de filtrado a un tratamiento térmico para obtener óxido de hierro;

15 (3) someter el óxido de hierro a una molienda de bolas de alta energía y añadir un tensioactivo para su activación con el fin de obtener una suspensión;

(4) añadir un agente de extracción y un licor ácido al segundo filtrado obtenido en el paso (2), llevar a cabo la extracción y separación, y someter una fase orgánica resultante a

20 extracción inversa para obtener ácido fosfórico; y

(5) mezclar la suspensión obtenida en el paso (3) con el ácido fosfórico, calentar para permitir una reacción, someter la mezcla resultante a SLS para obtener un sólido, y lavar y sinterizar el sólido para obtener el fosfato de hierro de gran pureza.

25

2. El método de preparación de acuerdo con la reivindicación 1, donde el paso (1), el residuo de fosfuro de hierro comprende al menos uno seleccionado del grupo que consiste en Fe, Fe_3O_4 , FeP, y Fe_2P .

30 3. El método de preparación de acuerdo con la reivindicación 1, donde en el paso (1), el licor ácido es al menos dos seleccionados del grupo que consiste en ácido nítrico, ácido sulfúrico, y ácido clorhídrico.

4. El método de preparación de acuerdo con la reivindicación 1, donde en el paso (1), el oxidante es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en peróxido de hidrógeno, oxígeno, ácido nítrico, y persulfato de sodio.

35

5. El método de preparación de acuerdo con la reivindicación 1, donde en el paso (1), el adsorbente es uno seleccionado del grupo que consiste en carbón activado, grafito, tamiz molecular de carbón y tamiz molecular de zeolita.
- 5 6. El método de preparación de acuerdo con la reivindicación 1, donde en el paso (2), el licor alcalino es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en una solución de NaOH, una solución de KOH, agua amoniacal, una solución de urea, NH_4Cl , NH_4HCO_3 , Na_2CO_3 , y NaHCO_3 .
- 10 7. El método de preparación de acuerdo con la reivindicación 1, donde en el paso (3), el tensioactivo es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en dodecibencenosulfonato sódico, polietilenglicol, dodecilsulfato sódico y polivinilpirrolidona.
8. El método de preparación de acuerdo con la reivindicación 1, donde en el paso (4), el agente de extracción es uno seleccionado del grupo que consiste en fosfato de tributilo, éter isopropílico, alcohol isopropílico, *n*-butanol y sulfóxido de dibutilo.
- 15 9. El método de preparación de acuerdo con la reivindicación 1, donde en el paso (5), una relación molar de Fe en la suspensión con respecto al P en el ácido fosfórico es de 1:(1-2); el calentamiento para permitir una reacción se lleva a cabo de 50 °C a 80 °C durante 20 min a 60 min; y el fosfato de hierro tiene un D_{50} de 2 μm a 6 μm , una densidad de grifo de 0,80 g/cm^3 a 1,30 g/cm^3 , y una superficie específica (SSA) de 4 m^2/g a 8 m^2/g .
- 20 10. El método de preparación de acuerdo con la reivindicación 1, donde en el paso (5), el lavado se lleva a cabo como sigue: pulpar el sólido en una proporción sólido-a-líquido de 1: (10-15) g/L, filtrar, y enjuagar una torta de filtración resultante con agua pura en una proporción sólido-a-líquido de 1:10 g/L hasta que una conductividad eléctrica del agua sea \leq 500 $\mu\text{s}/\text{cm}$.
- 30 11. Uso del método de preparación de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10 en la preparación de un material de cátodo.

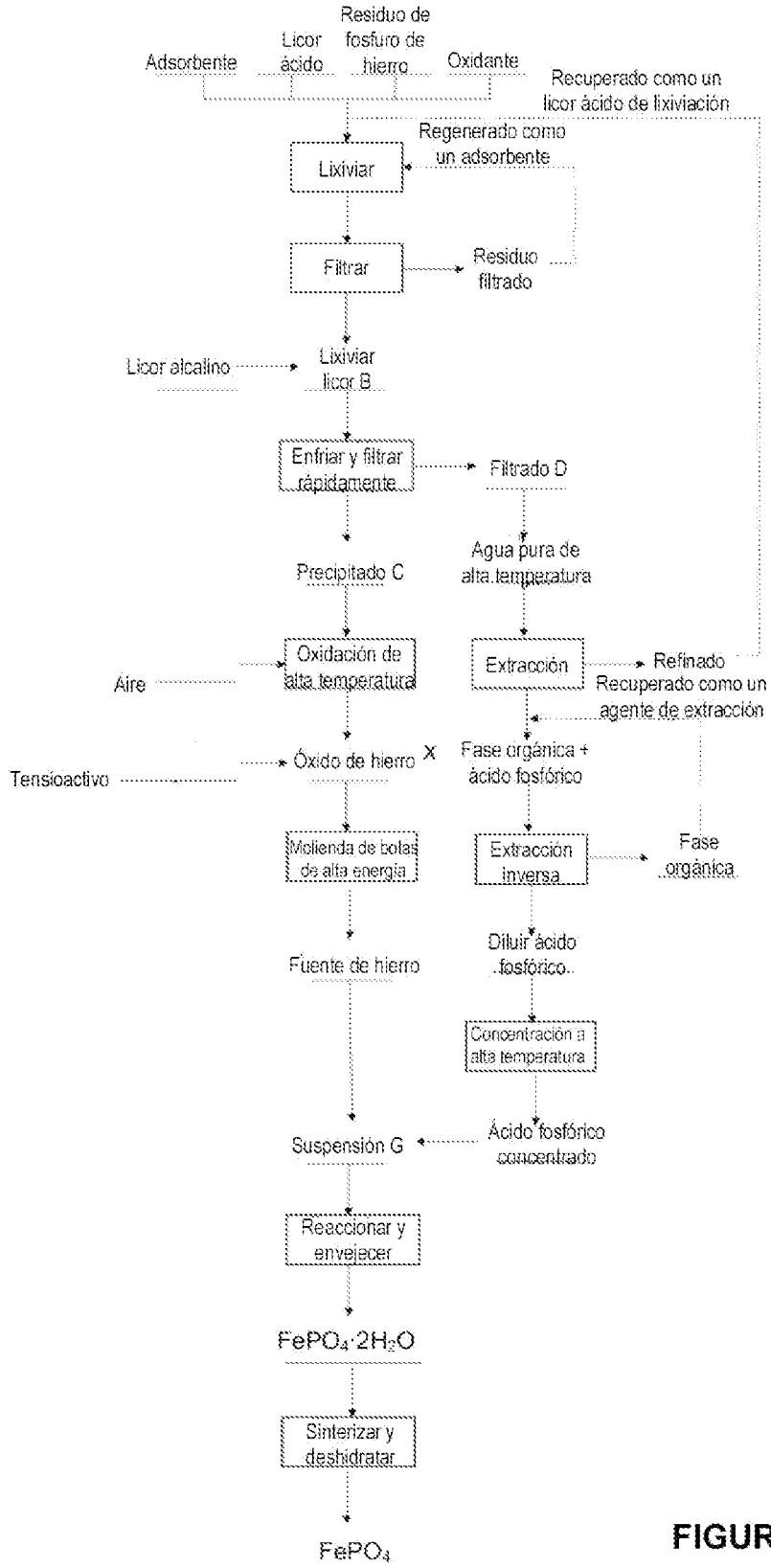


FIGURA 1

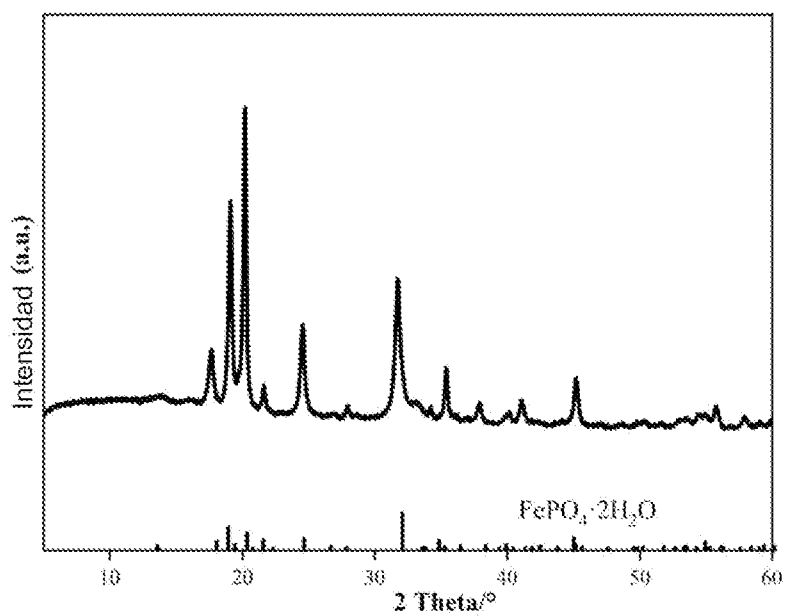


FIGURA 2

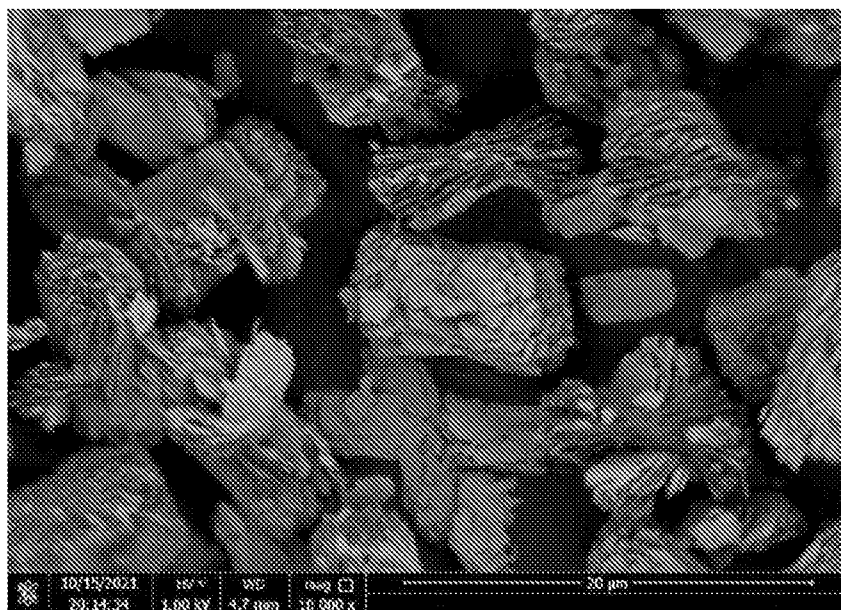


FIGURA 3

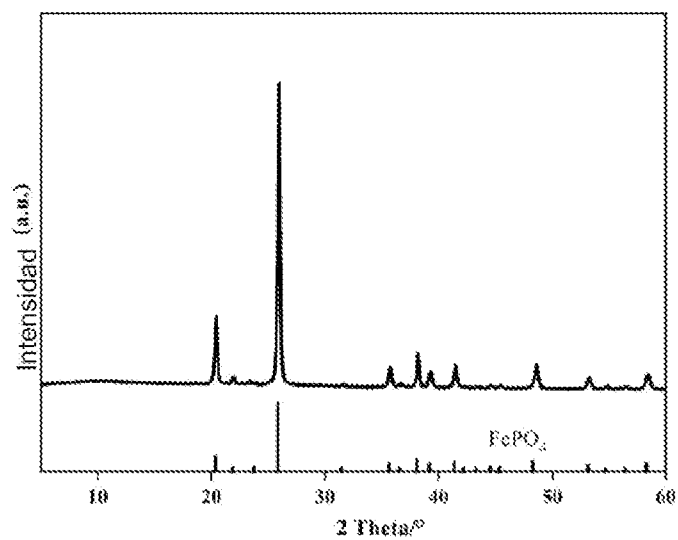


FIGURA 4

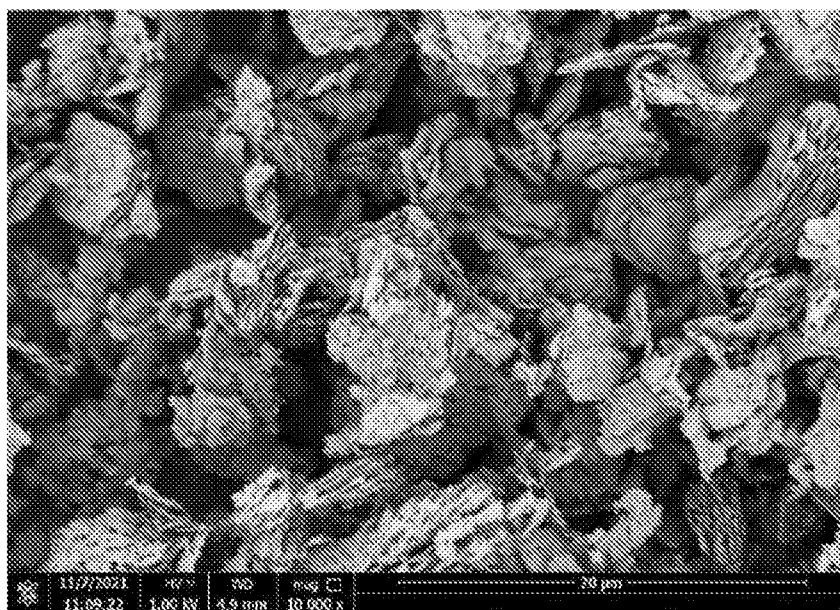


FIGURA 5

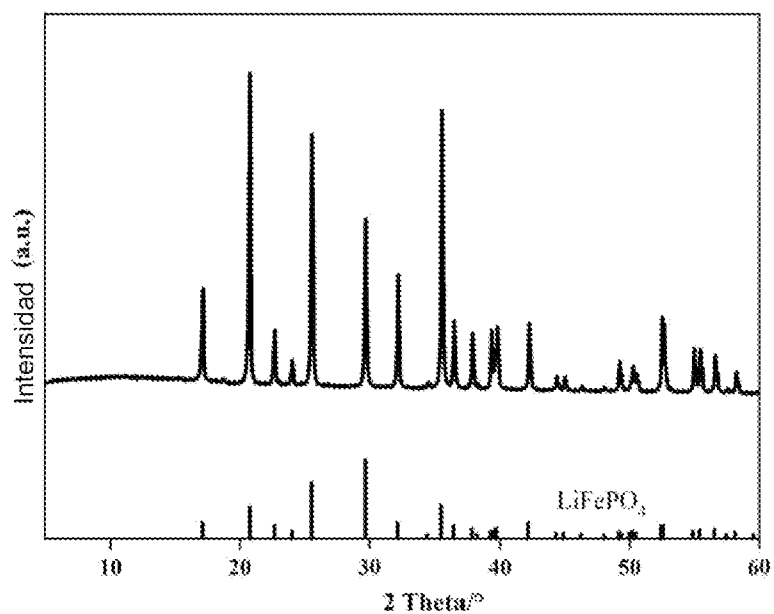


FIGURA 6

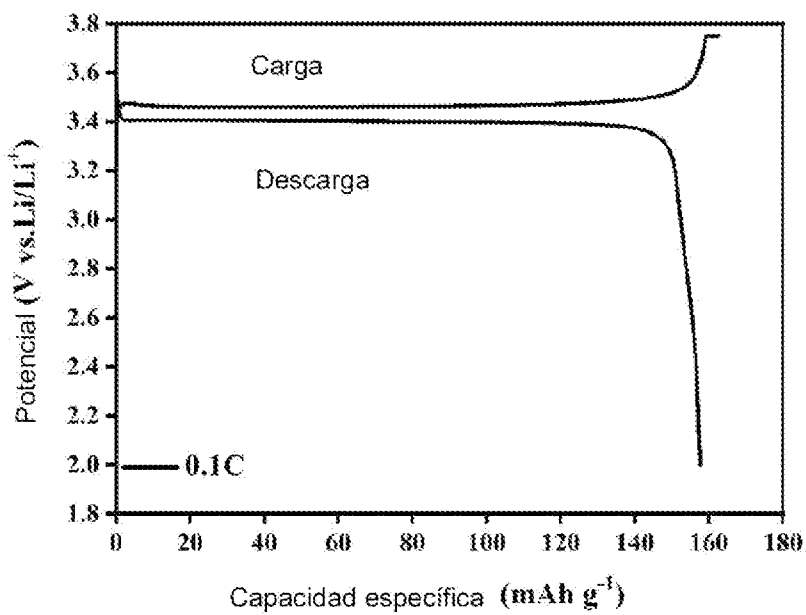


FIGURA 7