

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: 2 988 502

21 Número de solicitud: 202390162

51 Int. Cl.:

C01B 25/45 (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A2

22 Fecha de presentación:

26.08.2022

30 Prioridad:

22.12.2021 CN 202111578337

43 Fecha de publicación de la solicitud:

20.11.2024

71 Solicitantes:

GUANGDONG BRUNP RECYCLING
TECHNOLOGY CO., LTD. (33.3%)
No. 6, Zhixin Avenue, Leping Town
Sanshui District
528137 Foshan, Guangdong CN;
HUNAN BRUNP RECYCLING TECHNOLOGY CO.,
LTD. (33.3%) y
YICHANG BRUNP CONTEMPORARY AMPEREX
CO., LTD. (33.3%)

72 Inventor/es:

ZHONG, Yingsheng;
YU, Haijun;
XIE, Yinghao;
LI, Aixia;
QIN, Cunpeng y
LI, Changdong

74 Agente/Representante:

CURELL SUÑOL, S.L.P.

54 Título: MATERIAL DE FOSFATO DE LITIO Y HIERRO Y MÉTODO DE PREPARACIÓN PARA EL MISMO

57 Resumen:

Método de preparación para un material de fosfato de litio y hierro. El método de preparación comprende las siguientes etapas: (1) mezclar una fuente de zinc, una fuente de cobre y una disolución de agente complejante, a continuación, mezclarla con una fuente de hierro y una fuente de ácido fosfórico, someter la mezcla resultante a evaporación y deshidratación para obtener una gelatina, y someter la gelatina a sinterización primaria en una atmósfera protectora para obtener una fase sólida; y (2) mezclar la sustancia en fase sólida preparada en la etapa (1) con una fuente de litio, triturlarla, y someterla a sinterización secundaria en una atmósfera protectora para obtener el material de fosfato de litio y hierro. El material de fosfato de litio y hierro preparado usando el método presenta un rendimiento electroquímico relativamente bueno, y puede cumplir los requisitos de calidad cada vez más exigentes del mercado para materiales de electrodo.

ES 2 988 502 A2

DESCRIPCIÓN

Material de fosfato de litio y hierro y método de preparación para el mismo

5 Campo de la invención

La presente invención pertenece al campo técnico de materiales de baterías de iones de litio, en particular a un material de fosfato de litio ferroso y a un método de preparación del mismo.

10

Estado de la técnica

En los últimos diez años, la tecnología de la nueva industria de la energía apoyada por las baterías de iones de litio se ha desarrollado rápidamente y ha logrado un gran éxito comercial. Entre las diversas tecnologías de baterías de iones de litio, la batería de fosfato de litio ferroso (LiFePO_4 , LFP) desempeña un papel clave en el almacenamiento de energía eléctrica y el transporte eléctrico debido a su excelente rendimiento de seguridad, estabilidad de ciclo prolongada y economía. El material de fosfato de litio ferroso representa más del 40% del coste de la batería de fosfato de litio ferroso, que desempeña un papel importante.

20

Es indiscutible que el material de fosfato de litio ferroso es uno de los materiales esenciales de las baterías de iones de litio en la actualidad. En 2021, la producción y capacidad instalada de las baterías de fosfato de litio ferroso en China alcanzó más del 50 % a mediados de año. Desde 2022 hasta 2023, se espera que las baterías de fosfato de litio ferroso para turismos representen más de la mitad de los tipos de batería para turismos. En 2024, el transporte global de las baterías de fosfato de litio ferroso superará 550 GWh, y la demanda de materiales de fosfato de litio ferroso puede superar 120 W, alcanzado una tasa de crecimiento anual promedio de más del 60 %. Para cumplir con la demanda de consumo actual y futura de los materiales de fosfato de litio ferroso y resolver la contradicción entre oferta y demanda aguas arriba y aguas abajo de las baterías de fosfato de litio ferroso, los principales métodos actuales son los siguientes: por un lado, a través de la nueva estrategia de reciclado eficiente de baterías de fosfato de litio ferroso de desecho y la obtención de excelentes recursos de ácido fosfórico y litio, se logran los propósitos de baja contaminación

30

para el medio ambiente y alto rendimiento de los recursos; por otro lado, debe aprovechar al máximo los abundantes recursos de fósforo y litio en China y otras partes del mundo, ampliar la fuente de los recursos materiales necesarios y mejorar la producción. Por tanto, es particularmente importante investigar y desarrollar recursos de fósforo y litio, especialmente para estudiar y sintetizar los precursores de fosfato de litio ferroso y los materiales de fosfato de litio ferroso basándose en los ricos recursos de fósforo de China.

Los métodos de preparación existentes de los materiales de fosfato de litio ferroso son principalmente un procedimiento de mezclado en seco. Aunque este procedimiento es simple, los materiales de fosfato de litio ferroso preparados presentan un rendimiento electroquímico deficiente y no pueden cumplir los requisitos de calidad cada vez más exigentes para los materiales de electrodo en el mercado.

Descripción de la invención

La presente invención tiene como objetivo resolver por lo menos uno de los problemas técnicos existentes en la tecnología existente. Con este fin, la presente invención proporciona un material de fosfato de litio ferroso y un método de preparación del mismo. El material de fosfato de litio ferroso preparado mediante este método tiene un buen rendimiento electroquímico y puede cumplir los requisitos de calidad cada vez más exigentes para materiales de electrodo en el mercado.

El objetivo técnico anterior de la presente invención se realiza a través de la siguiente solución técnica: un método de preparación de un material de fosfato de litio ferroso, que incluye las siguientes etapas: (1) mezclar la fuente de zinc, la fuente de cobre y la disolución de agente complejante, a continuación, mezclar con una fuente de hierro y una fuente de ácido fosfórico, evaporar y deshidratar para obtener una gelatina, y a continuación, someter la gelatina a sinterización primaria en una atmósfera protectora para obtener un material en fase sólida; y (2) mezclar el material en fase sólida preparado en la etapa (1) con una fuente de litio, triturar y someter a sinterización secundaria en una atmósfera protectora para obtener el material de fosfato de litio ferroso.

Preferentemente, la disolución de agente complejante se obtiene mezclando una disolución de ácido cítrico y acetilacetona, la concentración del ácido cítrico en la disolución de ácido

cítrico es del 1 al 20 % p/p, y la acetilacetona representa del 1 al 12 % v/v de la disolución de ácido cítrico.

5 Preferentemente, la masa de la fuente de zinc representa del 0.1 al 5 % p/p de la disolución de ácido cítrico, y la masa de la fuente de cobre representa del 0.1 al 5 % p/p de la disolución de ácido cítrico.

Preferentemente, la razón molar del ácido fosfórico, el hierro y el litio en el ácido fosfórico, la fuente de hierro y la fuente de litio es de (1.0-1.2):(1.0-1.05):(1.0-1.01).

10

Preferentemente, la temperatura de sinterización de la sinterización primaria y la sinterización secundaria es de 600 a 950 °C, y el tiempo de sinterización es de 6 a 15 horas.

15 Preferentemente, el tamaño de partícula del material después del triturado en la etapa (2) es de menos de 80 µm.

Preferentemente, la fuente de litio es por lo menos una de entre hidróxido de litio, carbonato de litio, nitrato de litio o cloruro de litio.

20 Preferentemente, la fuente de ácido fosfórico es por lo menos una de entre ácido fosfórico, fosfato de amonio, fosfato de potasio, fosfato de litio, dihidrogenofosfato de amonio, dihidrogenofosfato de sodio o dihidrogenofosfato de potasio.

25 Preferentemente, la atmósfera protectora descrita en la etapa 1 es de por lo menos uno de entre Ne, Ar, Kr o He.

Preferentemente, la fuente de hierro es por lo menos una de entre cloruro ferroso, sulfato ferroso o hidróxido ferroso.

30 Preferentemente, la fuente de ácido fosfórico es ácido fosfórico, que se prepara a partir de concentrado de fósforo.

Además, preferentemente, el método de preparación del ácido fosfórico incluye las siguientes etapas:

A1: preparación de ácido fosfórico en bruto: añadir un primer ácido al concentrado de fósforo para la reacción de activación, a continuación, añadir un segundo ácido, lixiviar y filtrar con
5 prensa para obtener el filtrado, y a continuación, añadir agua para ajustar la concentración para obtener el ácido fosfórico en bruto.

A2: preparación de ácido fosfórico: añadir un extractante en el ácido fosfórico en bruto, mezclar y extraer, separar por oscilación para obtener una disolución de extracción primaria y una disolución de impurezas, lavar con ácido la disolución de extracción primaria para
10 obtener un ácido fosfórico primario, someter a extracción secundaria y separación por oscilación el ácido fosfórico primario para obtener una disolución de extracción secundaria, lavar con ácido la disolución de extracción secundaria para obtener un ácido fosfórico secundario, y a continuación, extraer de manera repetida y lixiviar con ácido el ácido fosfórico secundario (de 3 a 8 veces) para obtener el ácido fosfórico requerido.

Preferentemente, la proporción en masa de P_2O_5 en el concentrado de fósforo en la etapa A1 es superior o igual al 24 %.

Preferentemente, el primer ácido en la etapa A1 es por lo menos uno de entre ácido fórmico, ácido acético o ácido fosfórico.

Preferentemente, la razón estequiométrica (kg/l) del concentrado de fósforo con respecto al primer ácido utilizado en la reacción de activación en la etapa A1 es de (0.1-15):(0.2-30).

Preferentemente, el segundo ácido en la etapa A1 es ácido clorhídrico con una concentración del 5.0 al 37.5 % p/p.

Preferentemente, la razón estequiométrica (kg/l) del concentrado de fósforo con respecto al segundo ácido en la etapa A1 es de (0.1-15):(0.2-100).

Preferentemente, la temperatura de lixiviación en la etapa A1 es de 35 a 70 °C.

Preferentemente, después de ajustar la concentración con agua en la etapa A1, la concentración del ácido fosfórico en el ácido fosfórico en bruto obtenido es del 1 al 30 %.

5 Preferentemente, el extractante en la etapa A2 se obtiene mezclando acetato de propilo/formiato de propilo y diisopropil éter según una razón volumétrica de (0.5-5):(0.5-3).

Preferentemente, la extracción en la etapa A2 es para extraer mezclando el ácido fosfórico en bruto con el extractante según una razón volumétrica de (1-2):(3-20).

10 Preferentemente, el lavado con ácido en la etapa A2 es para mezclar el agua desionizada con la disolución de extracción según una razón volumétrica de 1: (1-5), a continuación, someter a oscilación durante un periodo de 1 a 10 minutos y dejar reposar de 5 a 30 minutos, y siendo el líquido inferior la disolución de ácido fosfórico.

15 Preferentemente, el contenido de impurezas en el ácido fosfórico preparado en la etapa A2: Ca < 0.01 %, Mg < 0.02 %, Al < 0.02 %.

Preferentemente, la fuente de zinc es por lo menos una de entre óxido de zinc, hidróxido de zinc, cloruro de zinc o sulfato de zinc.

20

Preferentemente, la fuente de cobre es por lo menos una de entre óxido de cobre, hidróxido de cobre, cloruro de cobre o sulfato de cobre.

25 Se preparó un material de fosfato de litio ferroso mediante el método de preparación, tal como se describió anteriormente.

Los efectos beneficios de la presente invención son los siguientes:

30 (1) Según el método de preparación del material de fosfato de litio ferroso de la presente invención, se utiliza un agente complejante específico para mezclar la fuente de zinc, la fuente de cobre, el ácido fosfórico y la fuente de hierro, que a continuación, se sinteriza para dar un material en fase sólida, y luego se mezcla con una fuente de litio y se sinteriza para

preparar un material de fosfato de litio ferroso poroso con una corteza dopada con zinc/cobre, de modo que presenta una mayor área superficial y es más rico en sitios de unión a iones de litio, de modo que se aumentan los sitios de reacción química de la reacción electroquímica, la estructura es estable, puede agrandarse el intervalo de contacto entre el fosfato de litio ferroso y el electrolito, y se aumentan en consecuencia los sitios de almacenamiento de litio del fosfato de litio ferroso sintetizado. Al mismo tiempo, se acorta la trayectoria de difusión de los iones de litio, y se mejora la velocidad de desintercalación de los iones de litio durante la carga y descarga, de modo que presenta un mejor rendimiento electroquímico, y puede cumplir los requisitos de calidad cada vez más exigentes para los materiales de electrodo en el mercado;

(2) La fuente de fósforo utilizada en el método de preparación del material de fosfato de litio ferroso de la presente invención se prepara a partir de un concentrado de fósforo. Mediante la utilización de un extractante específico para extraer el ácido fosfórico en el ácido fosfórico en bruto, el ácido fosfórico preparado presenta menos impurezas, alta pureza y buen efecto de separación. Al mismo tiempo, la extracción de ácido fosfórico sólo necesita extractante y agua desionizada, el procedimiento y equipo de producción son relativamente simples y pueden hacerse funcionar de manera continua con una gran capacidad de producción, y son aptos para la producción industrial.

Breve descripción de los dibujos

La figura 1 es un diagrama de SEM del material de fosfato de litio ferroso de la forma de realización 2.

La figura 2 es un diagrama de SEM del material de fosfato de litio ferroso de la forma de realización 5.

Descripción detallada de unas formas de realización de la invención

La presente invención se describirá adicionalmente a continuación en combinación con formas de realización específicas.

Forma de realización 1:

Un método de preparación de un material de fosfato de litio ferroso que incluye las siguientes etapas:

- 5 (1) Preparación de ácido fosfórico en bruto: pesar 0.5 kg de concentrado de fósforo (siendo la proporción en masa de P_2O_5 en el concentrado de fósforo del 27.3 %), y mezclarlo con 1.2 l de ácido acético (14.7 % p/p) para la reacción de activación, añadir 6.2 l de ácido clorhídrico (26.5 % p/p) para lixiviar a una temperatura de lixiviación de 39 °C y filtrar con prensa para obtener un filtrado, añadir 2.1 l de agua para ajustar la concentración para
10 obtener 8.3 l de disolución de ácido fosfórico en bruto.
- (2) Preparación de ácido fosfórico: tomar 8.3 l de disolución de ácido fosfórico en bruto preparada en la etapa (1) y mezclar con 12 l de extractante (en una razón volumétrica de acetato de propilo con respecto a diisopropil éter de 2:0.5), extraer y enviar al oscilador, someter a oscilación durante 15 minutos, dejar reposar y separar para obtener
15 aproximadamente 12.4 l de disolución de extracción primaria superior y 7.9 l de disolución de impurezas inferior, mezclar la disolución de extracción primaria con 3 l de agua desionizada, enviarla al oscilador, lavar con ácido para obtener el ácido fosfórico primario inferior, repetir la extracción con extractante anterior, lavar el ácido con agua desionizada durante 6 veces para el ácido fosfórico primario para obtener 7 veces el ácido fosfórico, y
20 luego evaporar y deshidratar a 107 °C para obtener aproximadamente 91 ml de ácido fosfórico.
- (3) Añadir 1 mL de acetilacetona, 0.05 g de cloruro de cobre y 0.35 g de cloruro de zinc a 20 mL de ácido cítrico (17.3 % p/p), mezclarlo para obtener una disolución de ácido cítrico, y a continuación, añadir 5.5 mL de ácido fosfórico preparado en la etapa (2) y 50 mL de
25 disolución de sulfato ferroso (1.45 mol/l), mezclar de manera uniforme, luego evaporar y deshidratar para obtener una gelatina, someter la gelatina a sinterización bajo Ar en un horno tubular a 640 °C durante 12 horas, y a continuación, enfriar para obtener el material en fase sólida.
- (4) Mezclar el material en fase sólida preparado en la etapa (3) con 110 mL de disolución de hidróxido de litio (0.708 mol/l) de manera uniforme y enviarlo a un horno de secado para deshidratación para obtener el material en fase sólida, a continuación, triturar, someter a sinterización bajo Ar en un horno tubular a 710 °C durante 7 horas, y someter a recocido para obtener el material de fosfato de litio ferroso.
30

Se preparó un material de fosfato de litio ferroso mediante el método de preparación tal como se describió anteriormente.

Forma de realización 2:

5

Un método de preparación de un material de fosfato de litio ferroso que incluye las siguientes etapas:

(1) Preparación de ácido fosfórico en bruto: pesar 0.5 kg de concentrado de fósforo (siendo la proporción en masa de P_2O_5 en el concentrado de fósforo del 27.2 %), y mezclarlo con 1.3
10 l de ácido acético (14.7 % p/p) para la reacción de activación, añadir 6.3 l de ácido clorhídrico (26.5 % p/p) para lixiviar a una temperatura de lixiviación de 52 °C y filtrar con prensa para obtener un filtrado, añadir 2.5 l de agua para ajustar la concentración para obtener 8.4 l de disolución de ácido fosfórico en bruto.

(2) Preparación de ácido fosfórico: tomar 8.4 l de disolución de ácido fosfórico en bruto
15 preparada en la etapa (1) y mezclar con 12.5 l de extractante (en una razón volumétrica de acetato de propilo con respecto a diisopropil éter de 2:0.8), extraer y enviar al oscilador, someter a oscilación durante 15 minutos, dejar reposar y separar para obtener aproximadamente 12.8 l de disolución de extracción primaria superior y 8.1 l de disolución de impurezas inferior, mezclar la disolución de extracción primaria con 3.5 l de agua
20 desionizada, enviarla al oscilador, lavar con ácido para obtener el ácido fosfórico primario inferior, repetir la extracción con extractante anterior, lavar el ácido con agua desionizada durante 5 veces para el ácido fosfórico primario para obtener 7 veces el ácido fosfórico, y luego evaporar y deshidratar a 107 °C para obtener aproximadamente 91 mL de ácido fosfórico.

(3) Añadir 2 mL de acetilacetona, 0.15 g de cloruro de cobre y 0.1 g de cloruro de zinc a 20
25 mL de ácido cítrico (17.3 % p/p), mezclarlo para obtener una disolución de ácido cítrico, y a continuación, añadir 5.5 mL de ácido fosfórico preparado en la etapa (2) y 50 mL de disolución de sulfato ferroso (1.45 mol/l), mezclar de manera uniforme, a continuación, evaporar y deshidratar para obtener una gelatina, someter la gelatina a sinterización bajo Ar
30 en un horno tubular a 640 °C durante 8 horas, y a continuación, enfriar para obtener el material en fase sólida.

(4) Mezclar el material en fase sólida preparado en la etapa (3) con 1 l de disolución de hidróxido de litio (0.708 mol/L) de manera uniforme y enviarlo a un horno de secado para deshidratación para obtener el material en fase sólida, luego triturar, someter a sinterización

bajo Ar en un horno tubular a 710 °C durante 7 horas, y someter a recocido para obtener el material de fosfato de litio ferroso.

5 Se preparó un material de fosfato de litio ferroso mediante el método de preparación, tal como se describió anteriormente.

Forma de realización 3:

10 Un método de preparación de un material de fosfato de litio ferroso que incluye las siguientes etapas:

(1) Preparación de ácido fosfórico en bruto: pesar 0.5 kg de concentrado de fósforo (siendo la proporción en masa de P_2O_5 en el concentrado de fósforo del 27.4 %), y mezclarlo con 1.4 l de ácido acético (14.7 % p/p) para la reacción de activación, añadir 6.8 l de ácido clorhídrico (26.5 % p/p) para lixiviar a una temperatura de lixiviación de 54 °C y filtrar con
15 prensa para obtener un filtrado, añadir 2.8 l de agua para ajustar la concentración para obtener 9.4 l de disolución de ácido fosfórico en bruto.

(2) Preparación de ácido fosfórico: tomar 9.4 l de disolución de ácido fosfórico en bruto preparada en la etapa (1) y mezclar con 15 l de extractante (en una razón volumétrica de acetato de propilo con respecto a diisopropil éter de 2.2:1.0), extraer y enviar al oscilador,
20 someter a oscilación durante 15 minutos, dejar reposar y separar para obtener aproximadamente 15.3 l de disolución de extracción primaria superior y 9 l de disolución de impurezas inferior, mezclar la disolución de extracción primaria con 3.6 l de agua desionizada, enviarla al oscilador, lavar con ácido para obtener el ácido fosfórico primario inferior, repetir la extracción con extractante anterior, lavar el ácido con agua desionizada
25 durante 4 veces para el ácido fosfórico primario para obtener 5 veces el ácido fosfórico, y a continuación, evaporar y deshidratar a 107 °C para obtener aproximadamente 90 mL de ácido fosfórico.

(3) Añadir 2 mL de acetilacetona, 0.1 g de cloruro de cobre y 0.25 g de cloruro de zinc a 25 mL de ácido cítrico (17.3 % p/p), mezclarlo para obtener una disolución de ácido cítrico, y a
30 continuación, añadir 5 mL de ácido fosfórico preparado en la etapa (2) y 50 mL de disolución de sulfato ferroso (1.45 mol/l), mezclar de manera uniforme, luego evaporar y deshidratar para obtener una gelatina, someter la gelatina a sinterización bajo Ar en un horno tubular a 670°C durante 6 horas, y luego enfriar para obtener el material en fase sólida.

(4) Mezclar el material en fase sólida preparado en la etapa (3) con 105 mL de disolución de hidróxido de litio (0.708 mol/l) de manera uniforme y enviarlo a un horno de secado para deshidratación para obtener el material en fase sólida, a continuación, triturar, someter a sinterización bajo Ar en un horno tubular a 710 °C durante 7 horas, y someter a recocido para obtener el material de fosfato de litio ferroso.

Se preparó un material de fosfato de litio ferroso mediante el método de preparación, tal como se describió anteriormente.

Forma de realización 4:

Un método de preparación de un material de fosfato de litio ferroso que incluye las siguientes etapas:

(1) Preparación de ácido fosfórico en bruto: pesar 0.5 kg de concentrado de fósforo (siendo la proporción en masa de P_2O_5 en el concentrado de fósforo del 27.3 %), y mezclarlo con 1.5 l de ácido acético (14.7 % p/p) para la reacción de activación, añadir 7.3 l de ácido clorhídrico (26.5 % p/p) para lixiviar a una temperatura de lixiviación de 65 °C y filtrar con prensa para obtener un filtrado, añadir 2.4 l de agua para ajustar la concentración para obtener 9.6 l de disolución de ácido fosfórico en bruto.

(2) Preparación de ácido fosfórico: tomar 9.6 l de disolución de ácido fosfórico en bruto preparada en la etapa (1) y mezclar con 16 l de extractante (en una razón volumétrica de acetato de propilo con respecto a diisopropil éter de 2.4:1.0), extraer y enviar al oscilador, someter a oscilación durante 15 minutos, dejar reposar y separar para obtener aproximadamente 16.2 l de disolución de extracción primaria superior y 9.4 l de disolución de impurezas inferior, mezclar la disolución de extracción primaria con 3.8 l de agua desionizada, enviarla al oscilador, lavar con ácido para obtener el ácido fosfórico primario inferior, repetir la extracción con extractante anterior, lavar el ácido con agua desionizada durante 7 veces para el ácido fosfórico primario para obtener 8 veces el ácido fosfórico, y a continuación, evaporar y deshidratar a 107 °C para obtener aproximadamente 89 mL de ácido fosfórico.

(3) Añadir 3 mL de acetilacetona, 0.1 g de sulfato de cobre y 0.2 g de sulfato de zinc a 25 mL de ácido cítrico (17.3 % p/p), mezclarlo para obtener una disolución de ácido cítrico, y a continuación, añadir 5 mL de ácido fosfórico preparado en la etapa (2) y 50 mL de disolución de sulfato ferroso (1.45 mol/l), mezclar de manera uniforme, a continuación, evaporar y

deshidratar para obtener una gelatina, someter la gelatina a sinterización bajo Ar en un horno tubular a 650 °C durante 7.5 horas, y a continuación, enfriar para obtener el material en fase sólida.

5 (4) Mezclar el material en fase sólida preparado en la etapa (3) con 110 mL de disolución de hidróxido de litio (0.708 mol/l) de manera uniforme y enviarlo a un horno de secado para deshidratación para obtener el material en fase sólida, a continuación, triturar, someter a sinterización bajo Ar en un horno tubular a 630°C durante 8 horas, y someter a recocido para obtener el material de fosfato de litio ferroso.

10 Se preparó un material de fosfato de litio ferroso mediante el método de preparación tal como se describió anteriormente.

Forma de realización 5:

15 Un método de preparación de un material de fosfato de litio ferroso que incluye las siguientes etapas:

(1) Preparación de ácido fosfórico en bruto: pesar 0.5 kg de concentrado de fósforo (siendo la proporción en masa de P_2O_5 en el concentrado de fósforo del 27.3 %), y mezclarlo con 1.0 l de ácido acético (14.7 % p/p) para la reacción de activación, añadir 7.6 l de ácido
20 clorhídrico (26.5 % p/p) para lixiviar a una temperatura de lixiviación de 68 °C y filtrar con prensa para obtener un filtrado, añadir 2.5 l de agua para ajustar la concentración para obtener 9.9 l de disolución de ácido fosfórico en bruto.

(2) Preparación de ácido fosfórico: tomar 9.9 l de disolución de ácido fosfórico en bruto preparada en la etapa (1) y mezclar con 18 l de extractante (en una razón volumétrica de acetato de propilo con respecto a diisopropil éter de 2.5:1.3), extraer y enviar al oscilador,
25 someter a oscilación durante 15 minutos, dejar reposar y separar para obtener aproximadamente 18.2 l de disolución de extracción primaria superior y 9.7 l de disolución de impurezas inferior, mezclar la disolución de extracción primaria con 3.5 l de agua desionizada, enviarla al oscilador, lavar con ácido para obtener el ácido fosfórico primario
30 inferior, repetir la extracción con extractante anterior, lavar el ácido con agua desionizada durante 5 veces para el ácido fosfórico primario para obtener 6 veces el ácido fosfórico, y luego evaporar y deshidratar a 107 °C para obtener aproximadamente 86 mL de ácido fosfórico.

(3) Añadir 3 mL de acetilacetona, 0.1 g de sulfato de cobre y 0.3 g de sulfato de zinc a 30 mL de ácido cítrico (17.3 % p/p), mezclarlo para obtener una disolución de ácido cítrico, y a continuación, añadir 5.5 mL de ácido fosfórico preparado en la etapa (2) y 52 mL de disolución de sulfato ferroso (1.45 mol/l), mezclar de manera uniforme, a continuación, evaporar y deshidratar para obtener una gelatina, someter la gelatina a sinterización bajo Ar en un horno tubular a 650 °C durante 7.5 horas, y a continuación, enfriar para obtener el material en fase sólida.

(4) Mezclar el material en fase sólida preparado en la etapa (3) con 115 mL de disolución de hidróxido de litio (0.708 mol/l) de manera uniforme y enviarlo a un horno de secado para deshidratación para obtener el material en fase sólida, a continuación, triturar, someter a sinterización bajo Ar en un horno tubular a 630°C durante 8 horas, y someter a recocido para obtener el material de fosfato de litio ferroso.

Se preparó un material de fosfato de litio ferroso mediante el método de preparación, tal como se describió anteriormente.

Ejemplo comparativo 1:

Un método de preparación de un material de fosfato de litio ferroso que incluye las siguientes etapas:

(1) Preparación de ácido fosfórico en bruto: pesar 0.5 kg de concentrado de fósforo (siendo la proporción en masa de P_2O_5 en el concentrado de fósforo del 27.3 %), y mezclarlo con 1.2 l de ácido acético (14.7 % p/p) para la reacción de activación, añadir 7.3 l de ácido clorhídrico (26.5 % p/p) para lixiviar a una temperatura de lixiviación de 45 °C y filtrar con prensa para obtener un filtrado, añadir 2.5 l de agua para ajustar la concentración para obtener 9.2 l de disolución de ácido fosfórico en bruto.

(2) Preparación de ácido fosfórico: tomar 9.2 l de disolución de ácido fosfórico en bruto preparada en la etapa (1) y mezclar con 14 l de extractante (en una razón volumétrica de acetato de propilo con respecto a diisopropil éter de 2:0.6), extraer y enviar al oscilador, someter a oscilación durante 15 minutos, dejar reposar y separar para obtener aproximadamente 14.2 l de disolución de extracción primaria superior y 9.1 l de disolución de impurezas inferior, mezclar la disolución de extracción primaria con 3.5 l de agua desionizada, enviarla al oscilador, lavar con ácido para obtener el ácido fosfórico primario inferior, repetir la extracción con extractante anterior, lavar el ácido con agua desionizada

durante 5 veces para el ácido fosfórico primario para obtener 6 veces el ácido fosfórico, y luego evaporar y deshidratar a 107 °C para obtener aproximadamente 91 mL de ácido fosfórico.

5 (3) Mezclar 5 mL de la disolución de ácido fosfórico preparado en la etapa (2) con 50 mL de disolución de sulfato ferroso (1.45 mol/l) de manera uniforme, evaporar y deshidratar para obtener una sustancia sólida, someter a sinterización la sustancia sólida bajo Ar en un horno tubular a 740 °C durante 7.5 horas, y a continuación, enfriar para obtener el material en fase sólida.

10 (4) Mezclar el material en fase sólida preparado en la etapa (3) con 110 mL de hidróxido de litio (0.708 mol/l) de manera uniforme y enviarlo a un horno de secado para deshidratación para obtener el material en fase sólida, a continuación, triturar, someter a sinterización bajo Ar en un horno tubular a 680 °C durante 10 horas, y someter a recocido para obtener el material de fosfato de litio ferroso.

15 Se preparó un material de fosfato de litio ferroso mediante el método de preparación tal como se describió anteriormente.

Ejemplo comparativo 2:

20 Un método de preparación de un material de fosfato de litio ferroso que incluye las siguientes etapas:

(1) Preparación de ácido fosfórico en bruto: pesar 0.5 kg de concentrado de fósforo (siendo la proporción en masa de P_2O_5 en el concentrado de fósforo del mismo 27.3 %), y mezclarlo con 1.2 l de ácido acético (14.7 % p/p) para la reacción de activación, añadir 7.3 l de ácido
25 clorhídrico (26.5 % p/p) para lixiviar a una temperatura de lixiviación de 45 °C y filtrar con prensa para obtener un filtrado, añadir 2.5 l de agua para ajustar la concentración para obtener 9.2 l de disolución de ácido fosfórico en bruto.

(2) Preparación de ácido fosfórico: tomar 9.2 l de disolución de ácido fosfórico en bruto preparada en la etapa (1) y mezclar con 14 l de acetato de propilo, extraer y enviar al
30 oscilador, someter a oscilación durante 15 minutos, dejar reposar y separar para obtener aproximadamente 14.3 l de disolución de extracción primaria superior y 8.9 l de disolución de impurezas inferior, mezclar la disolución de extracción primaria con 3.2 l de agua desionizada, enviarla al oscilador, lavar con ácido para obtener el ácido fosfórico primario inferior, repetir la extracción con extractante anterior, lavar el ácido con agua desionizada

durante 5 veces para el ácido fosfórico primario para obtener 6 veces el ácido fosfórico, y a continuación, evaporar y deshidratar a 107 °C para obtener aproximadamente 88 mL de ácido fosfórico.

(3) Añadir 5 mL de ácido fosfórico preparado en la etapa (2) y 50 mL de disolución de sulfato ferroso (1.45 mol/l) a 30 mL de ácido cítrico (17.3 % p/p), y mezclar de manera uniforme, a continuación, evaporar y deshidratar para obtener una gelatina, someter la gelatina a sinterización bajo Ar en un horno tubular a 650 °C durante 7.5 horas, y a continuación, enfriar para obtener el material en fase sólida.

(4) Mezclar el material en fase sólida preparado en la etapa (3) con 110 mL de disolución de hidróxido de litio (0.708 mol/l) de manera uniforme y enviarlo a un horno de secado para obtener el material en fase sólida, luego triturar, someter a sinterización bajo Ar en un horno tubular a 680 °C durante 10 horas, y someter a recocido para obtener el material de fosfato de litio ferroso.

Se preparó un material de fosfato de litio ferroso mediante el método de preparación tal como se describió anteriormente.

Experimento

Se sometió a prueba el contenido de impurezas en el ácido fosfórico en bruto y el ácido fosfórico preparados en las formas de realización 1-5 y los ejemplos comparativos 1-2. Los resultados de la prueba se muestran en la tabla 1. Al mismo tiempo, los materiales de fosfato de litio ferroso preparados en las formas de realización 1-5 y los ejemplos comparativos 1-2 se utilizaron como material de ánodo de la batería para fabricar una batería de botón, y luego se sometieron a prueba los rendimientos químicos de la batería de botón, y los resultados de la prueba se muestran en la tabla 2.

Tabla 1: Contenido de impurezas en el ácido fosfórico en bruto y el ácido fosfórico preparados en las formas de realización 1-5 y los ejemplos comparativos 1-2

Grupo	Ácido fosfórico en bruto (%)			Ácido fosfórico (%)		
	Ca	Mg	Al	Ca	Mg	Al
Forma de	5.52	1.47	0.34	0.0034	0.0014	0.0007

realización 1						
Forma de realización 2	5.74	1.54	0.47	0.0028	0.0012	0.0005
Forma de realización 3	5.63	1.58	0.42	0.0031	0.0013	0.0007
Forma de realización 4	6.14	1.63	0.48	0.0038	0.0017	0.0004
Forma de realización 5	6.07	1.56	0.50	0.0040	0.0014	0.0004
Ejemplo comparativo 1	6.16	1.57	0.46	0.0031	0.0018	0.0006
Ejemplo comparativo 2	6.23	1.67	0.55	0.0172	0.0066	0.0084

Tabla 2: Datos de rendimiento electroquímico del material de fosfato de litio ferroso preparado en las formas de realización 1-5 y los ejemplos comparativos 1-2

Muestras	Capacidad de descarga específica (mAh·g ⁻¹)/tiempos de ciclo				Eficiencia culómbica (%)/tiempos de ciclo				BET (m ² /g)
	1	20	50	100	1	20	50	100	
Forma de realización 1	148.8	139.4	131.5	124.6	83.4	88.1	91.5	97.3	1.38
Forma de realización 2	146.9	137.9	132.2	125.7	82.3	87.9	91	95.9	1.2
Forma de realización 3	154.3	153.6	131.3	127.8	81.3	86.5	92.8	95.8	1.65
Forma de realización 4	151.2	146.1	132.8	128.3	80.4	88.3	92.3	96.9	1.31
Forma de realización 5	150.3	146.7	133.6	128.6	81.9	90.7	94.5	96.3	1.47
Ejemplo comparativo 1	140.8	137.6	130.7	127.6	80.1	84.7	89.5	93.3	1.07
Ejemplo comparativo 2	143.6	138.3	131.2	126.1	79.6	86.8	88.2	95.0	0.92

Mientras tanto, el material de fosfato de litio ferroso de la forma de realización 2 se sometió a prueba mediante SEM, y los resultados de la prueba se muestran en la figura 1. El material de fosfato de litio ferroso de la forma de realización 5 se sometió a prueba mediante SEM, y los resultados de la prueba se muestran en la figura 2.

5

Puede observarse a partir de la tabla 2 que el área superficial específica del material de fosfato de litio ferroso preparado mediante el método de preparación del material de fosfato de litio ferroso de la presente solicitud puede alcanzar $1.2 \text{ m}^2/\text{g}$ o más. Al mismo tiempo, después de montarse el material de fosfato de litio ferroso preparado mediante el método de preparación del material de fosfato de litio ferroso de la presente solicitud en una batería, la primera capacidad de descarga específica de la batería puede alcanzar $146.9 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ o más. Después de 100 ciclos, su capacidad de descarga específica es todavía de $124.6 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ o más, y su primera eficiencia culómbica es del 80.4 % o más. Después de 100 ciclos, su eficiencia culómbica puede alcanzar todavía el 95.8 % o más.

15

Además, al comparar la forma de realización 1 y los ejemplos comparativos 1-2, puede observarse que cuando la fuente de zinc y la fuente de cobre no se mezclan a través del agente complejante específico de la presente invención en el procedimiento de preparación del material de fosfato de litio ferroso, se reducirá significativamente el área superficial específica del material de fosfato de litio ferroso preparado, y el rendimiento de la batería también se reducirá significativamente después de montarse el material de fosfato de litio ferroso en una batería.

En comparación con el ejemplo comparativo 1 y el ejemplo comparativo 2, puede observarse que cuando la disolución de ácido fosfórico en bruto se obtiene lixiviando con ácido clorhídrico a partir del concentrado de fósforo, y cuando se utiliza el extractante específico en la descripción de la presente invención, se reducirán significativamente las impurezas tales como calcio, magnesio y aluminio, etc., en el ácido fosfórico preparado después de la evaporación y la deshidratación.

30

Además, puede observarse a partir de la figura 1 y la figura 2 que los materiales de fosfato de litio ferroso de las formas de realización 2 y 5 presentan una estructura porosa y suelta de tipo corteza y, al mismo tiempo, la figura 2 muestra la inclusión de partes de partículas esféricas de 20-50 μm en el material de fosfato de litio ferroso de la forma de realización 5.

Las formas de realización anteriores son formas de realización preferidas de la presente invención, pero las formas de realización de la presente invención no se limitan a las formas de realización anteriores, y cualesquiera otras alteraciones, modificaciones, sustituciones, 5 combinaciones y simplificación hechas sin apartarse del espíritu y el principio de la presente invención deben ser alternancias equivalentes, y se incluyen todas en el alcance de la protección de la presente invención.

REIVINDICACIONES

1. Método de preparación de un material de fosfato de litio ferroso, caracterizado por que comprende las siguientes etapas:

- 5 (1) mezclar una fuente de zinc, una fuente de cobre y una disolución de agente complejante, a continuación, mezclar con una fuente de hierro y una fuente de ácido fosfórico, evaporar y deshidratar para obtener una gelatina, y a continuación, someter la gelatina a sinterización primaria en una atmósfera protectora para obtener un material en fase sólida;
- (2) mezclar el material en fase sólida preparado en la etapa (1) con una fuente de litio, 10 triturar y someter a sinterización secundaria en una atmósfera protectora para obtener el material de fosfato de litio ferroso.

2. Método de preparación de un material de fosfato de litio ferroso según la reivindicación 1, caracterizado por que la disolución de agente complejante se obtiene mezclando una 15 disolución de ácido cítrico y acetilacetona, la concentración del ácido cítrico en la disolución de ácido cítrico es del 1 al 20 % p/p, y la acetilacetona representa del 1 al 12 % v/v de la disolución de ácido cítrico.

3. Método de preparación de un material de fosfato de litio ferroso según la reivindicación 2, caracterizado por que la masa de la fuente de zinc representa del 0.1 al 5 % p/p de la 20 disolución de ácido cítrico, y la masa de la fuente de cobre representa del 0.1 al 5 % p/p de la disolución de ácido cítrico.

4. Método de preparación de un material de fosfato de litio ferroso según la reivindicación 1, caracterizado por que la razón molar del ácido fosfórico, el hierro y el litio en el ácido 25 fosfórico, la fuente de hierro y la fuente de litio es de (1.0-1.2):(1.0-1.05):(1.0-1.01).

5. Método de preparación de un material de fosfato de litio ferroso según la reivindicación 1, caracterizado por que la temperatura de sinterización de la sinterización primaria y la 30 sinterización secundaria es de 600 a 950 °C, y el tiempo de sinterización es de 6 a 15 horas.

6. Método de preparación de un material de fosfato de litio ferroso según la reivindicación 1, caracterizado por que el tamaño de partícula del material después del triturado en la etapa (2) es de menos de 80 μm .

5 7. Método de preparación de un material de fosfato de litio ferroso según la reivindicación 1, caracterizado por que la fuente de litio es por lo menos una de entre hidróxido de litio, carbonato de litio, nitrato de litio o cloruro de litio.

10 8. Método de preparación de un material de fosfato de litio ferroso según la reivindicación 1, caracterizado por que la fuente de ácido fosfórico es por lo menos una de entre ácido fosfórico, fosfato de amonio, fosfato de potasio, fosfato de litio, dihidrogenofosfato de amonio, dihidrogenofosfato de sodio o dihidrogenofosfato de potasio.

15 9. Método de preparación de un material de fosfato de litio ferroso según la reivindicación 8, caracterizado por que la fuente de ácido fosfórico es ácido fosfórico, que se prepara a partir de un concentrado de fósforo.

10. Material de fosfato de litio ferroso preparado mediante el método de preparación según una cualquiera de las reivindicaciones 1-9.

20

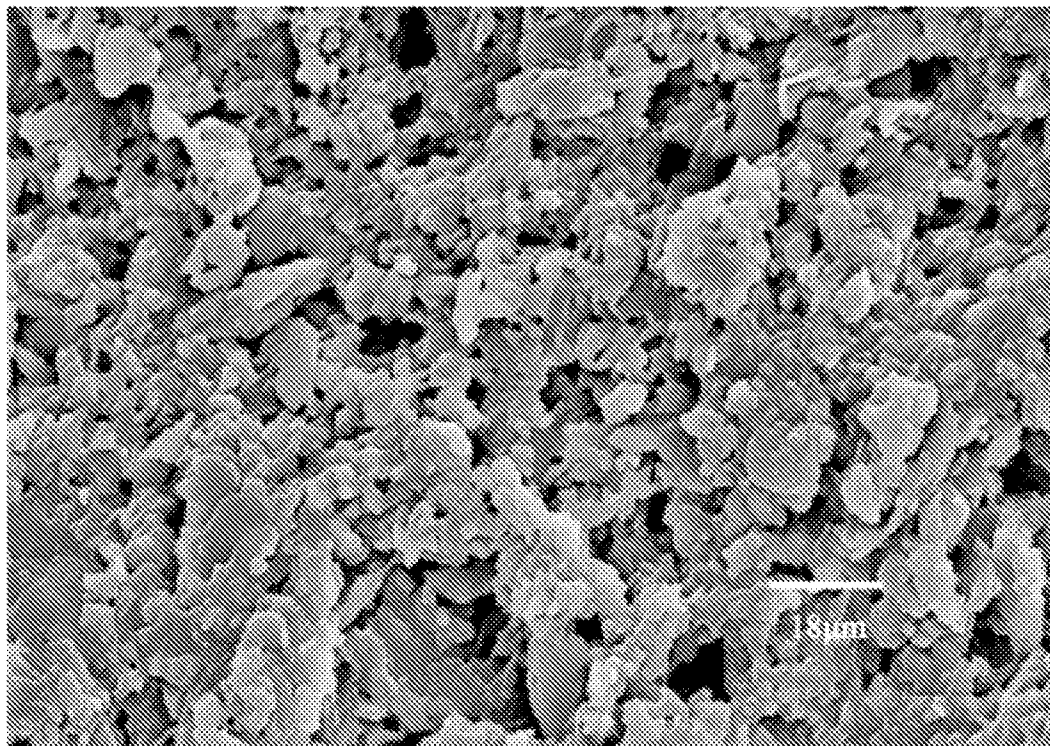


FIG. 1

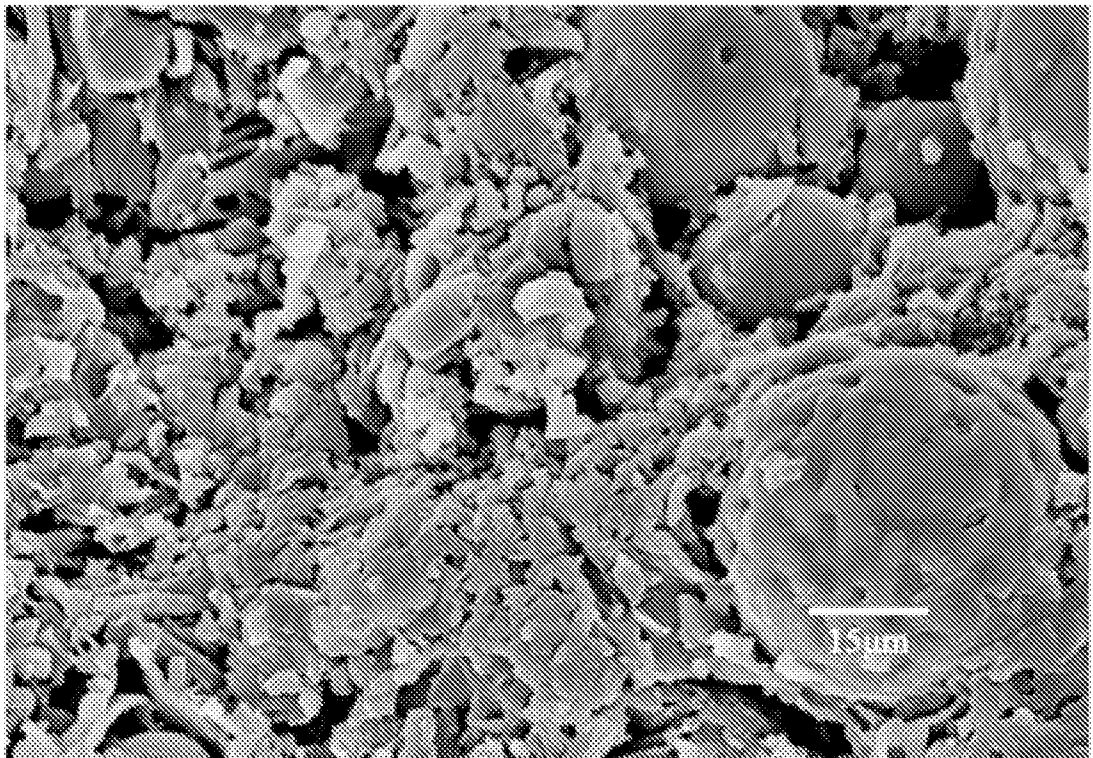


FIG. 2