

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **3 010 717**

21 Número de solicitud: 202390258

51 Int. Cl.:

C01B 25/37 (2006.01)

C01B 25/45 (2006.01)

H01M 10/0525 (2010.01)

H01M 4/58 (2010.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A2

22 Fecha de presentación:

16.03.2023

30 Prioridad:

20.05.2022 CN 202210549325

43 Fecha de publicación de la solicitud:

04.04.2025

71 Solicitantes:

**GUANGDONG BRUNP RECYCLING
TECHNOLOGY CO., LTD. (33.33%)
Block 2, 7 And 9, No.6, Zhixin Avenue, Leping
Town, Sanshui District
528137 Foshan, Guangdong CN;
HUNAN BRUNP RECYCLING TECHNOLOGY CO.,
LTD. (33.33%) y
HUNAN BRUNP EV RECYCLING CO., LTD.
(33.33%)**

72 Inventor/es:

**YU, Haijun;
XIE, Yinghao;
LI, Aixia;
ZHANG, Xuemei y
LI, Changdong**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

54 Título: **Fosfato de hierro poroso y método de preparación del mismo**

57 Resumen:

Un fosfato de hierro poroso y un método de preparación del mismo. El método de preparación comprende los siguientes pasos: (1) mezclar una solución de ferrofósforo y una solución alcalina de aluminio para una reacción de coprecipitación; (2) someter el material obtenido en el paso (1) a una separación sólido-líquido, para obtener un precipitado; (3) hacer reaccionar el precipitado preparado en el paso (2) con fosfuro de hidrógeno en condiciones de calentamiento; (4) una vez finalizada la reacción, enfilar el precipitado tratado en la etapa (3) y, a continuación, añadir el precipitado a una solución de ácido débil para su remojo; y (5) someter el material obtenido en la etapa (4) a una separación sólido-líquido y, a continuación, realizar una calcinación aeróbica para obtener el producto.

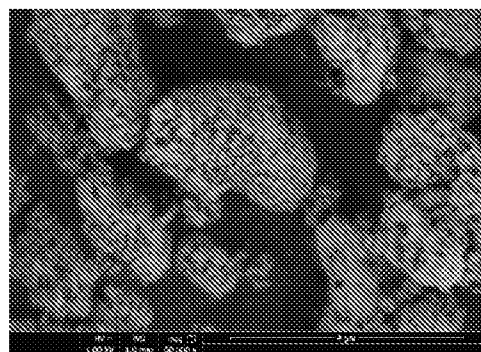


FIGURA 1

ES 3 010 717 A2

DESCRIPCIÓN

Fosfato de hierro poroso y método de preparación del mismo

5 Campo Técnico

La presente divulgación pertenece al campo técnico de los materiales catódicos para baterías de litio, y en particular se refiere a un fosfato de hierro poroso y a un método de preparación del mismo.

10

Antecedentes

Con el continuo desarrollo del mercado de vehículos eléctricos, cada vez se presta más atención a la seguridad y la economía de los vehículos eléctricos, especialmente a la seguridad. A menudo se informa de accidentes por incendio de las fuentes de alimentación de los vehículos eléctricos. Una fuente de alimentación es un componente clave de un vehículo eléctrico, y las baterías de iones de litio (LIB) están reconocidas como la fuente de alimentación más idónea. Que las LIB puedan ser ampliamente utilizadas depende principalmente de sus índices como el rendimiento, el precio y la seguridad. Debido a que el material del cátodo es un componente central de una LIB, el costo y el rendimiento del material del cátodo afectarán directamente al costo y al rendimiento globales de la batería. Por lo tanto, el desarrollo de materiales para cátodos con un rendimiento excelente y un precio bajo es el centro de atención de la investigación de la LIB.

25 Las baterías de litio-hierro-fosfato (LFP) presentan mayores ventajas de seguridad y menor costo que las baterías ternarias, y tienen ventajas como alta estabilidad térmica, una larga vida cíclica, respeto por el medio ambiente y fuentes ricas de materias primas. Los materiales de cátodo LFP son actualmente los materiales de cátodo con mayor potencial para las LIB y son los preferidos por cada vez más fabricantes de automóviles, y la cuota de mercado de los LFP sigue aumentando.

La ruta del proceso de sintetización de LFP a partir de fosfato de hierro es una de las rutas técnicas más utilizadas para preparar LFP. En comparación con el proceso de sintetización de LFP a partir de oxalato ferroso o rojo de óxido de hierro, la ruta de proceso de sintetización de LFP a partir de fosfato de hierro tiene un alto rendimiento, y un producto del mismo tiene un tamaño de partícula pequeño y un excelente rendimiento a baja temperatura y rendimiento

de tasa. Un cristal de LFP puede crecer directamente sobre la base de un cristal de fosfato de hierro. El rendimiento del fosfato de hierro determina directamente el rendimiento del LFP, y el costo del fosfato de hierro representa alrededor del 50 % del costo de las materias primas del LFP. Se sabe que la preparación de precursores económicos de fosfato de hierro grado
5 batería con un rendimiento excelente es clave en el campo de las baterías de LFP. En el método general de preparación del fosfato de hierro de grado batería, se utiliza una sal ferrosa como fuente de hierro, y es necesario introducir un agente oxidante como el peróxido de hidrógeno para la oxidación, lo que supone un costo elevado. Además, el tamaño microscópico y las características estructurales del fosfato de hierro tienen una gran influencia
10 en la estructura morfológica y el rendimiento electroquímico del LFP. Por lo tanto, para maximizar el rendimiento de los materiales LFP, se presentan requisitos cada vez más exigentes sobre la morfología y otras características de los precursores de fosfato de hierro.

Breve Descripción de la Invención

15 La presente divulgación tiene por objeto resolver al menos uno de los problemas técnicos existentes en la técnica anterior. En vista de ello, la presente divulgación proporciona un fosfato de hierro poroso y un método de preparación del mismo. El método de preparación puede dar lugar a un material de fosfato de hierro con una estructura porosa, mejorando así
20 el rendimiento electroquímico de un material LFP preparado posteriormente.

El anterior objetivo técnico de la presente divulgación se logra mediante las siguientes soluciones técnicas.

25 Se proporciona un método de preparación de un fosfato de hierro poroso que incluye las siguientes etapas:

(1) mezclar una solución de fósforo-hierro con una solución alcalina que contenga aluminio para permitir una reacción de coprecipitación;

30 (2) someter un sistema de reacción obtenido en la etapa (1) a una separación sólido-líquido (SLS) para obtener un precipitado;

(3) someter el precipitado obtenido en la etapa (2) a una reacción con fosfina bajo
35 calentamiento;

(4) una vez finalizada la reacción, enfriar un producto obtenido en la etapa (3) y sumergir el producto en una solución de ácido débil; y

5 (5) someter un sistema obtenido en la etapa (4) a SLS para obtener un sólido, y someter el sólido a calcinación aeróbica.

Preferiblemente, la solución de fósforo-hierro puede prepararse a partir de una fuente de hierro, una fuente de fósforo y un ácido fuerte; y en la solución de fósforo-hierro, una relación molar de hierro a fósforo puede ser de 1,0 a 1,6 y una concentración de iones de hierro puede ser de 0,5 mol/L a 2,0 mol/L.

Preferiblemente, la solución de fósforo-hierro puede tener un pH inferior a 1.

15 Preferiblemente, la fuente de hierro puede ser al menos una seleccionada del grupo que consiste en sulfato de hierro, cloruro de hierro y nitrato de hierro.

Preferiblemente, la fuente de fósforo puede ser al menos una seleccionada del grupo formado por el ácido fosfórico y el fosfato de dihidrógeno.

20 Preferiblemente, el ácido fuerte puede ser al menos uno seleccionado del grupo que consiste en ácido sulfúrico, ácido clorhídrico y ácido nítrico.

Preferiblemente, en la solución alcalina que contiene aluminio, una concentración de hidróxido de sodio puede ser de 1,0 mol/L a 4,0 mol/L y una concentración de tetrahidroxoaluminato de sodio puede ser de 0,05 mol/L a 0,4 mol/L.

Preferentemente, la mezcla en el paso (1) puede llevarse a cabo de la siguiente manera: alimentar simultáneamente la solución de fósforo-hierro y la solución alcalina que contiene aluminio en un reactor para permitir una reacción entre 80 °C y 95 °C, durante la cual se agita continuamente un sistema de reacción y se controla un pH del sistema de reacción entre 5 y 6.

Preferiblemente, en el paso (1), una vez completada la alimentación, el envejecimiento puede llevarse a cabo durante 1 h a 2 h.

35 Preferiblemente, en el paso (2), el secado puede realizarse a 100 °C a 120 °C durante 4 h a

6 h.

Preferentemente, en el paso (3), el precipitado puede colocarse en un orificio de ventilación inferior de un horno tubular, y el hipofosfito de sodio anhidro puede colocarse en un orificio de ventilación superior del horno tubular y calentarse para su descomposición a fin de producir un gas fosfina, donde una proporción en masa del hipofosfito de sodio anhidro al precipitado es de (4-8):1.

Preferiblemente, el calentamiento del horno tubular en el paso (3) puede realizarse de la siguiente manera: calentar a una velocidad de calentamiento de 2 °C/min a 5 °C/min hasta 300 °C a 400 °C, y mantener la temperatura durante 120 min a 180 min.

Preferiblemente, la solución de ácido débil en el paso (4) puede ser una solución de ácido acético con una concentración de 0,1 mol/L a 0,5 mol/L.

Preferiblemente, en el paso (4), el producto puede enfriarse a 10 °C o menos y, a continuación, sumergirse en la solución de ácido débil entre 2 °C y 10 °C de acuerdo con una proporción sólido-a-líquido de 1 a 5 g/mL.

Preferiblemente, en el paso (4), el remojo puede llevarse a cabo durante 10 min a 30 min.

Preferiblemente, en el paso (5), la calcinación aeróbica puede realizarse a 500 °C a 800 °C durante 0,5 h a 1 h.

Preferentemente, puede proporcionarse un método de preparación de un fosfato de hierro poroso que incluya las siguientes etapas:

S1. preparar una solución de fósforo-hierro a partir de una fuente de hierro, una fuente de fósforo y un ácido fuerte, donde en la solución de fósforo-hierro, una relación molar de hierro a fósforo es de 1,0 a 1,6 y una concentración de iones de hierro es de 0,5 mol/L a 2,0 mol/L; la solución de fósforo-hierro tiene un pH inferior a 1; la fuente de hierro es al menos una seleccionada del grupo que consiste en sulfato de hierro, cloruro de hierro y nitrato de hierro; la fuente de fósforo es al menos una seleccionada del grupo que consiste en ácido fosfórico y fosfato de dihidrógeno; y el pH se ajusta con al menos uno seleccionado del grupo que consiste en ácido sulfúrico, ácido clorhídrico y ácido nítrico;

S2. preparar una solución alcalina que contenga aluminio, donde en la solución alcalina que contenga aluminio, una concentración de hidróxido de sodio era de 1,0 mol/L a 4,0 mol/L y una concentración de tetrahidroxoaluminato de sodio era de 0,05 mol/L a 0,4 mol/L;

5 S3. alimentar simultáneamente la solución de fósforo-hierro preparada en S1 y la solución alcalina que contiene aluminio preparada en S2 en un reactor para permitir una reacción a una velocidad de agitación de 200 r/min a 500 r/min, un pH de 5 a 6 y una temperatura de 80 °C a 95 °C;

10 S4. una vez finalizada la alimentación, envejecer durante 1 h a 2 h;

S5. someter un sistema de reacción en el reactor a SLS para obtener un precipitado, someter el precipitado a lavado con agua pura y después a secado a 100 °C a 120 °C durante 4 h a 6 h, y colocar el precipitado secado en un orificio de ventilación inferior de un horno tubular;

15

S6. colocar hipofosfito sódico anhidro en un orificio de ventilación superior del horno tubular, donde una proporción de masa del hipofosfito sódico anhidro al precipitado es de (4-8):1;

S7. calentar el horno tubular a una velocidad de calentamiento de 2 °C/min a 5 °C/min hasta 20 300 °C a 400 °C, y mantener la temperatura de 120 min a 180 min;

S8. una vez finalizada la reacción, sacar el precipitado, enfriar el precipitado a 10°C o menos, y sumergir el precipitado en una solución de ácido acético de 0,1 mol/L a 0,5 mol/L a 2 °C a 10 °C durante 10 min a 30 min de acuerdo con una relación sólido-a-líquido de 1 a 5 g/mL; y

25

S9. realizar el SLS para obtener un precipitado, lavar el precipitado con agua desionizada y someter el precipitado a calcinación entre 500 °C y 800 °C durante 0,5 h a 1 h en una atmósfera de oxígeno para obtener el material de fosfato de hierro poroso.

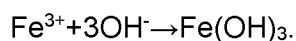
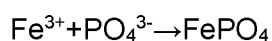
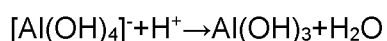
30 Se proporciona un fosfato de hierro poroso preparado mediante el método de preparación descrito anteriormente.

La presente divulgación tiene los siguientes efectos beneficiosos:

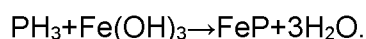
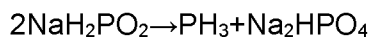
35 (1) En la presente divulgación, una solución ácida que contiene fósforo y hierro y una solución alcalina que contiene aluminio se alimentan simultáneamente para la precipitación con el fin

de producir un precipitado mixto de fosfato de hierro, hidróxido de hierro e hidróxido de aluminio; después se descompone el hipofosfito de sodio para producir fosfina, y la fosfina reacciona con el hidróxido de hierro para producir fosfuro de hierro; y finalmente se elimina el aluminio mediante disolución en un ácido débil, y se lleva a cabo la calcinación para obtener un material poroso de fosfato de hierro. Las ecuaciones de reacción son las siguientes:

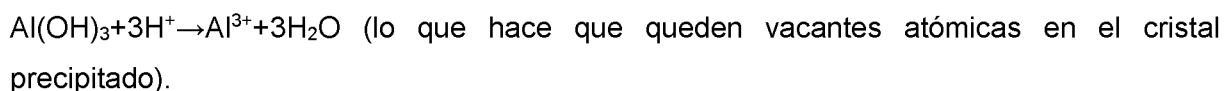
Reacción de coprecipitación:



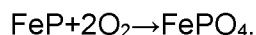
Reacción entre el precipitado y el hipofosfito de sodio anhidro bajo calentamiento:



Reacción de remojo en el ácido débil:



Reacción de calcinación en oxígeno:



(2) En la presente divulgación, se permite que el fósforo y el hierro coexistan en una solución controlando un pH, y durante la precipitación, el aluminio en la solución alcalina que contiene aluminio sólo existirá en forma de hidróxido de aluminio y no se producirá el precipitado de fosfato de aluminio, lo que favorece la posterior eliminación del aluminio para formar una estructura porosa; el fosfato reaccionará con el hierro férrico para producir fosfato de hierro, durante lo cual se producirá inevitablemente hidróxido de hierro; se producirá un fosfuro mediante una reacción posterior con fosfina, y se utilizará un ácido débil para eliminar el

aluminio, de forma que queden vacantes atómicas en el cristal precipitado para formar una estructura porosa; y finalmente se llevará a cabo la calcinación para obtener un material de fosfato de hierro poroso.

- 5 (3) El fosfato de hierro obtenido por la presente divulgación tiene una estructura porosa, que es beneficiosa para la posterior sinterización con una fuente de litio. Debido a la eliminación del aluminio, quedan vacantes atómicas que mejoran aún más la capacidad específica del material.

10 Breve descripción de los dibujos

La FIGURA 1 es una imagen de microscopía electrónica de barrido (SEM) del fosfato de hierro poroso preparado en la Realización ejemplar 1 de la presente divulgación.

15 Descripción detallada

La presente divulgación se describe más adelante con referencia a los dibujos y realizaciones ejemplares que la acompañan.

20 **Realización Ejemplo 1**

Se ha proporcionado un método de preparación de un fosfato de hierro poroso que incluye los siguientes pasos:

- 25 S1. se preparó una solución de fósforo-hierro a partir de sulfato de hierro, ácido fosfórico y ácido sulfúrico, donde en la solución de fósforo-hierro, una relación molar de hierro a fósforo era de 1,3 y una concentración de iones de hierro era de 1,0 mol/L; y la solución de fósforo-hierro tenía un pH de 0,8;

- 30 S2. se preparó una solución alcalina que contenía aluminio, donde en la solución alcalina que contenía aluminio, una concentración de hidróxido de sodio era de 2,0 mol/L y una concentración de tetrahidroxoaluminato de sodio era de 0,2 mol/L;

- 35 S3. la solución de fósforo-hierro preparada en S1 y la solución alcalina que contiene aluminio preparada en S2 se introdujeron simultáneamente en un reactor para permitir una reacción a una velocidad de agitación de 350 r/min, un pH de 5,5 y una temperatura de 88 °C;

S4. una vez finalizada la alimentación, se procedió al envejecimiento durante 1,5 h;

5 S5. el sistema de reacción en el reactor se sometió a SLS para obtener un precipitado, y el precipitado se lavó con agua pura, después se secó a 110 °C durante 5 h, y se colocó en el orificio de ventilación inferior de un horno tubular;

10 S6. se colocó hipofosfito sódico anhidro en un orificio de ventilación superior del horno tubular, donde la relación de masa del hipofosfito sódico anhidro respecto al precipitado era de 6:1;

S7. el horno tubular se calentó a una velocidad de calentamiento de 3 °C/min hasta 350 °C, y se mantuvo a esa temperatura durante 150 min;

15 S8. una vez completada la reacción, se extrajo el precipitado, se enfrió a 6 °C y se sumergió en una solución de ácido acético de 0,2 mol/L a 6 °C durante 20 min según una relación sólido-a-líquido de 2 g/mL; y

20 S9. se realizó un SLS para obtener un precipitado, y el precipitado se lavó con agua desionizada y después se sometió a calcinación a 700 °C durante 0,5 h en una atmósfera de oxígeno para obtener el material de fosfato de hierro poroso.

Se proporcionó un fosfato de hierro poroso preparado mediante el método de preparación descrito anteriormente, y se mostró una imagen SEM del mismo en la FIGURA 1.

25 Realización Ejemplo 2

Se ha proporcionado un método de preparación de un fosfato de hierro poroso que incluye los siguientes pasos:

30 S1. se preparó una solución de fósforo-hierro a partir de cloruro de hierro, fosfato monosódico (MSP) y ácido clorhídrico, donde en la solución de fósforo-hierro, una relación molar de hierro a fósforo era de 1,0 y una concentración de iones de hierro era de 0,5 mol/L; y la solución de fósforo-hierro tenía un pH de 0,8;

35 S2. se preparó una solución alcalina que contenía aluminio, donde en la solución alcalina que contenía aluminio, una concentración de hidróxido de sodio era de 1,0 mol/L y una

concentración de tetrahidroxoaluminato de sodio era de 0,05 mol/L;

S3. la solución de fósforo-hierro preparada en S1 y la solución alcalina que contiene aluminio preparada en S2 se introdujeron simultáneamente en un reactor para permitir una reacción a una velocidad de agitación de 200 r/min, un pH de 5 y una temperatura de 80 °C;

S4. una vez finalizada la alimentación, se procedió al envejecimiento durante 1 h;

S5. el sistema de reacción en el reactor se sometió a SLS para obtener un precipitado, y el precipitado se lavó con agua pura, después se secó a 100 °C durante 6 h, y se colocó en el orificio de ventilación inferior de un horno tubular;

S6. se colocó hipofosfito sódico anhidro en un orificio de ventilación superior del horno tubular, donde la relación de masa del hipofosfito sódico anhidro respecto al precipitado era de 4:1;

S7. el horno tubular se calentó a una velocidad de calentamiento de 2 °C/min hasta 300 °C, y se mantuvo a esa temperatura durante 120 min;

S8. una vez completada la reacción, se extrajo el precipitado, se enfrió a 2 °C y se sumergió en una solución de ácido acético de 0,1 mol/L a 2 °C durante 30 min según una relación sólido-a-líquido de 1 g/mL; y

S9. se realizó un SLS para obtener un precipitado, y el precipitado se lavó con agua desionizada y después se sometió a calcinación a 500 °C durante 1 h en una atmósfera de oxígeno para obtener el material de fosfato de hierro poroso.

Se proporcionó un fosfato de hierro poroso preparado mediante el método de preparación descrito anteriormente.

Realización Ejemplo 3

Se ha proporcionado un método de preparación de un fosfato de hierro poroso que incluye los siguientes pasos:

S1. se preparó una solución de fósforo-hierro a partir de nitrato de hierro, fosfato monopotásico (MKP) y ácido nítrico, donde en la solución de fósforo-hierro, una relación molar de hierro a

fósforo era de 1,6 y una concentración de iones de hierro era de 2,0 mol/L; y la solución de fósforo-hierro tenía un pH de 0,8;

5 S2. se preparó una solución alcalina que contenía aluminio, donde en la solución alcalina que contenía aluminio, una concentración de hidróxido de sodio era de 4,0 mol/L y una concentración de tetrahidroxoaluminato de sodio era de 0,4 mol/L;

10 S3. la solución de fósforo-hierro preparada en S1 y la solución alcalina que contiene aluminio preparada en S2 se introdujeron simultáneamente en un reactor para permitir una reacción a una velocidad de agitación de 500 r/min, un pH de 6 y una temperatura de 95 °C;

S4. una vez finalizada la alimentación, se procedió al envejecimiento durante 2 h;

15 S5. el sistema de reacción en el reactor se sometió a SLS para obtener un precipitado, y el precipitado se lavó con agua pura, después se secó a 120 °C durante 4 h, y se colocó en el orificio de ventilación inferior de un horno tubular;

20 S6. se colocó hipofosfito sódico anhidro en un orificio de ventilación superior del horno tubular, donde la relación de masa del hipofosfito sódico anhidro respecto al precipitado era de 8:1;

S7. el horno tubular se calentó a una velocidad de calentamiento de 5 °C/min hasta 400 °C, y se mantuvo a esa temperatura durante 180 min;

25 S8. una vez completada la reacción, se extrajo el precipitado, se enfrió a 9 °C y se sumergió en una solución de ácido acético de 0,5 mol/L a 10 °C durante 30 min según una relación sólido-a-líquido de 5 g/mL; y

30 S9. se realizó un SLS para obtener un precipitado, y el precipitado se lavó con agua desionizada y después se sometió a calcinación a 800 °C durante 0,5 h en una atmósfera de oxígeno para obtener el material de fosfato de hierro poroso.

Se proporcionó un fosfato de hierro poroso preparado mediante el método de preparación descrito anteriormente.

35

Ejemplo comparativo 1

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

5

S1. se tomaron sulfato ferroso y MSP en cantidades equimolares y se disolvieron en agua para obtener una solución con una concentración de iones ferrosos de 90 g/L, y la solución se colocó en un reactor;

10

S2. se añadió al reactor un exceso de peróxido de hidrógeno al 20 %;

S3. se calentó el reactor a 90 °C, se ajustó el pH a 1,8 con hidróxido de sodio y se mantuvo el reactor a esa temperatura durante 1 h;

15

S4. se realizó un SLS para obtener un precipitado y, a continuación, se lavó el precipitado con agua pura para obtener una torta de filtración;

S5. la torta de filtración se secó a 105 °C durante 8 h y después se trituró para obtener dihidrato de fosfato de hierro; y

20

S6. el dihidrato de fosfato de hierro se sometió a calcinación en un horno de mufla a 550 °C durante 3 h para obtener el fosfato de hierro.

Se proporcionó un fosfato de hierro preparado por el método de preparación descrito anteriormente.

25

Ejemplo de prueba

De acuerdo con una relación molar especificada de elementos en la fórmula química (Li:P:Fe:glucosa = 1:1:1:1), el fosfato de hierro obtenido a partir de cada uno de los Ejemplos de realización 1 a 3 y del Ejemplo comparativo 1 se mezcló con glucosa y carbonato de litio en agua desionizada, y la mezcla resultante se agitó a fondo en un tanque de mezcla, después se secó por pulverización, se mantuvo a 580 °C durante 9 h en una atmósfera inerte y se trituró para obtener LFP.

35

El LFP preparado anteriormente (como material de cátodo), negro de acetileno (como agente

conductor) y fluoruro de polivinilideno (PVDF) (como aglutinante) se pesaron y mezclaron en una relación de 92:4:4, luego se añadió una cantidad especificada de un disolvente orgánico N-metilpirrolidona (NMP), y una mezcla resultante fue agitada y recubierta en una hoja de aluminio para obtener una lámina de electrodo positivo; y luego con una lámina de litio metálica como electrodo negativo, se ensambló una batería de botón en una guantera llena de argón. Se probó el rendimiento electroquímico de la pila de botón y los resultados se muestran en la tabla 1.

Tabla 1 Rendimiento electroquímico de baterías

	Capacidad de descarga a 0,1 C, mAh/g	Retención de la capacidad después de 100 ciclos a 0,1 C.	Capacidad de descarga a 1 C, mAh/g	Retención de la capacidad después de 100 ciclos a 1 C.
Realización Ejemplo 1	166,3	97,3%	149,6	95,1%
Realización Ejemplo 2	165,6	97,6%	149,4	94,3%
Realización Ejemplo 3	164,4	97,1%	149,3	94,5%
Ejemplo comparativo 1	152,0	92,1%	138,0	87,3%

De la tabla 1 se desprende que un material catódico preparado a partir del fosfato de hierro poroso de la presente divulgación presenta un rendimiento electroquímico destacado, con una capacidad de descarga de 164,4 mAh/g o superior a 0,1 C, una retención de la capacidad del 97,1 % o superior tras 100 ciclos a 0,1 C, una capacidad de descarga de 149,3 mAh/g o superior a 1 C y una retención de la capacidad del 94,3 % o superior tras 100 ciclos a 1 C, que es superior al rendimiento electroquímico de un material catódico preparado a partir del fosfato de hierro del ejemplo comparativo 1.

Las realizaciones de ejemplo anteriores son las implementaciones preferidas de la presente divulgación. Sin embargo, las implementaciones de la presente divulgación no están limitadas por las realizaciones de ejemplo anteriores. Cualquier cambio, modificación, sustitución, combinación y simplificación realizados sin apartarse de la esencia espiritual y el principio de la presente divulgación debe ser una manera equivalente de reemplazo, y todos están incluidos en el alcance de protección de la presente divulgación.

REIVINDICACIONES

1. Un método de preparación de un fosfato de hierro poroso, que comprende las siguientes etapas:

5

(1) mezclar una solución de fósforo-hierro con una solución alcalina que contenga aluminio para permitir una reacción de coprecipitación;

10 (2) someter un sistema de reacción obtenido en la etapa (1) a una separación sólido-líquido (SLS) para obtener un precipitado;

(3) someter el precipitado obtenido en la etapa (2) a una reacción con fosfina bajo calentamiento;

15 (4) una vez finalizada la reacción, enfriar un producto obtenido en la etapa (3) y sumergir el producto en una solución de ácido débil; y

(5) someter un sistema obtenido en la etapa (4) a SLS para obtener un sólido, y someter el sólido a calcinación aeróbica.

20

2. El método de preparación del fosfato de hierro poroso de acuerdo con la reivindicación 1, donde la solución de fósforo-hierro se prepara a partir de una fuente de hierro, una fuente de fósforo y un ácido fuerte; en la solución de fósforo-hierro, una relación molar de hierro a fósforo es de 1,0 a 1,6 y una concentración de iones de hierro es de 0,5 mol/L a 2,0 mol/L; y la solución de fósforo-hierro tiene un pH inferior a 1.

25

3. El método de preparación del fosfato de hierro poroso de acuerdo con la reivindicación 1, donde en la solución alcalina que contiene aluminio, una concentración de hidróxido de sodio es de 1,0 mol/L a 4,0 mol/L y una concentración de tetrahidroxoaluminato de sodio es de 0,05 mol/L a 0,4 mol/L.

30

4. El método de preparación del fosfato de hierro poroso de acuerdo con la reivindicación 1, donde la mezcla en el paso (1) se lleva a cabo como sigue: alimentando simultáneamente la solución de fósforo-hierro y la solución alcalina que contiene aluminio en un reactor para permitir una reacción entre 80 °C y 95 °C, durante la cual se agita continuamente un sistema de reacción y se controla un pH del sistema de reacción entre 5 y 6.

35

5. El método de preparación del fosfato de hierro poroso de acuerdo con la reivindicación 1, donde en el paso (3), el precipitado se coloca en un orificio de ventilación inferior de un horno tubular, y el hipofosfito de sodio anhidro se coloca en un orificio de ventilación superior del
5 horno tubular y se calienta para su descomposición con el fin de producir un gas fosfina, donde una relación en masa del hipofosfito de sodio anhidro al precipitado es de (4-8):1.
6. El método de preparación del fosfato de hierro poroso de acuerdo con la reivindicación 5, donde el calentamiento del horno tubular en el paso (3) se lleva a cabo como sigue: calentar
10 a una velocidad de calentamiento de 2 °C/min a 5 °C/min hasta 300 °C a 400 °C, y mantener la temperatura durante 120 min a 180 min.
7. El método de preparación del fosfato de hierro poroso de acuerdo con la reivindicación 1, donde la solución de ácido débil en el paso (4) es una solución de ácido acético con una
15 concentración de 0,1 mol/L a 0,5 mol/L.
8. El método de preparación del fosfato de hierro poroso de acuerdo con la reivindicación 1, donde en el paso (4), el producto se enfría a 10 °C o menos, y después se sumerge en la solución de ácido débil a una temperatura de 2 °C a 10 °C en una relación sólido-a-líquido de
20 1 a 5 g/mL.
9. El método de preparación del fosfato de hierro poroso de acuerdo con la reivindicación 1, donde la calcinación aeróbica en el paso (5) se lleva a cabo de 500 °C a 800 °C durante 0,5 h a 1 h.
25
10. Un fosfato de hierro poroso preparado por el método de preparación de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9.

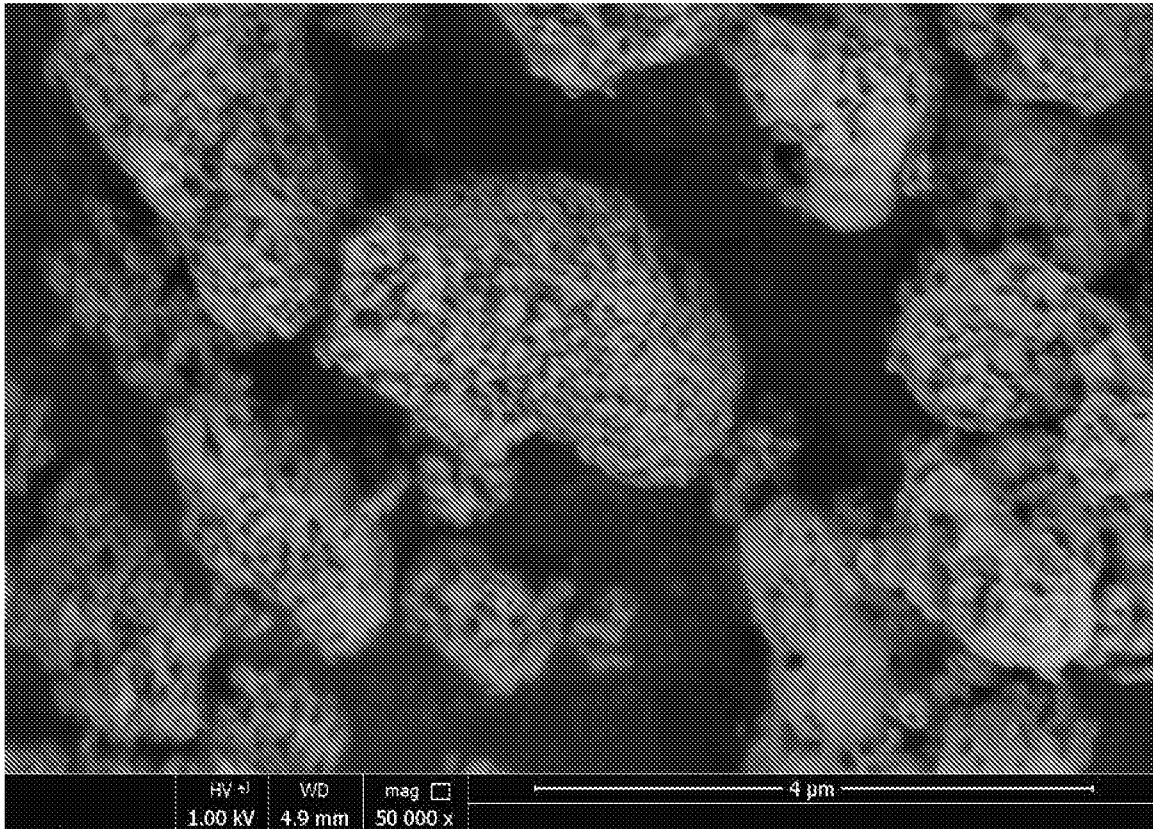


FIGURA 1