

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2023 年 6 月 29 日 (29.06.2023)



(10) 国际公布号
WO 2023/116019 A1

(51) 国际专利分类号:
C01B 25/45 (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2022/115295

(22) 国际申请日: 2022 年 8 月 26 日 (26.08.2022)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
202111578337.7 2021 年 12 月 22 日 (22.12.2021) CN

(71) 申请人: 广东邦普循环科技有限公司 (GUANGDONG BRUNP RECYCLING TECHNOLOGY CO., LTD.) [CN/CN]; 中国广东省佛山市三水区乐平镇智信大道 6 号, Guangdong 528137 (CN)。 湖南邦普循环

科技有限公司 (HUNAN BRUNP RECYCLING TECHNOLOGY CO., LTD.) [CN/CN]; 中国湖南省长沙市宁乡高新技术产业园区金宁东路 508 号, Hunan 410600 (CN)。 宜昌邦普时代新能源有限公司 (YICHANG BRUNP CONTEMPORARY AMPEREX CO., LTD.) [CN/CN]; 中国湖北省宜昌市中国 (湖北) 自贸区宜昌片区发展大道 57-5 号创新创业服务中心 6213, Hubei 443000 (CN)。

(72) 发明人: 钟应声 (ZHONG, Yingsheng); 中国广东省佛山市三水区乐平镇智信大道 6 号, Guangdong 528137 (CN)。 余海军 (YU, Haijun); 中国广东省佛山市三水区乐平镇智信大道 6 号, Guangdong 528137 (CN)。 谢英豪 (XIE, Yinghao); 中国广东省佛山市三水区乐平镇智信大道 6 号, Guangdong 528137 (CN)。 李爱霞 (LI, Aixia);

(54) Title: LITHIUM IRON PHOSPHATE MATERIAL AND PREPARATION METHOD THEREFOR

(54) 发明名称: 一种磷酸铁锂材料及其制备方法

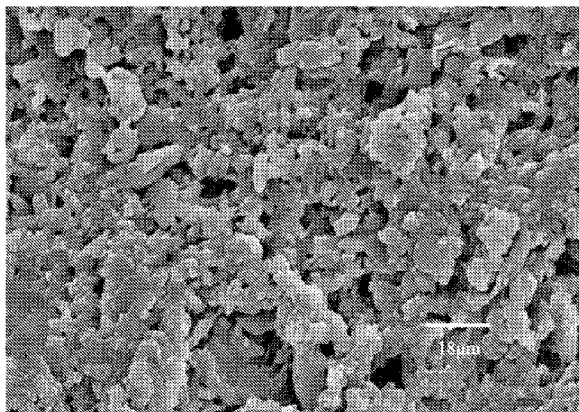


图 1

(57) Abstract: The present invention discloses a preparation method for a lithium iron phosphate material. The preparation method comprises the following steps: (1) mixing a zinc source, a copper source and a complexing agent solution, then mixing same with an iron source and a phosphoric acid source, subjecting the resulting mixture to evaporation and dehydration to obtain a jelly, and subjecting the jelly to primary sintering in a protective atmosphere to obtain a solid phase; and (2) mixing the solid-phase substance prepared in step (1) with a lithium source, grinding same, and subjecting same to secondary sintering in a protective atmosphere to obtain the lithium iron phosphate material. The lithium iron phosphate material prepared by using the method has a relatively good electrochemical performance, and can meet the increasingly high quality requirements of the market for electrode materials.

(57) 摘要: 本发明公开了一种磷酸铁锂材料的制备方法, 包括以下步骤: (1) 将锌源、铜源及络合剂溶液混合, 再与铁源及磷酸源混合, 蒸发脱水得到胶状物, 然后将胶状物在保护气氛下 1 次烧结得到固相物; (2) 将步骤 (1) 制得的固相物与锂源混合后, 研磨, 保护气氛下 2 次烧结, 即得。该方法制备得到的磷酸铁锂材料具有较好的电化学性能, 能满足市场对电极材料越来越高的质量要求。

中国广东省佛山市三水区乐平镇智信大道6号, Guangdong 528137 (CN)。 秦存鹏(QIN, Cunpeng); 中国广东省佛山市三水区乐平镇智信大道6号, Guangdong 528137 (CN)。 李长东(LI, Changdong); 中国广东省佛山市三水区乐平镇智信大道6号, Guangdong 528137 (CN)。

(74) 代理人: 广州嘉权专利商标事务所有限公司(JIAQUAN IP LAW); 中国广东省广州市天河区黄埔大道西100号富力盈泰广场A栋910, Guangdong 510627 (CN)。

(81) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

根据细则4.17的声明:

— 发明人资格(细则4.17(iv))

本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

一种磷酸铁锂材料及其制备方法

技术领域

本发明属于锂离子电池材料技术领域，特别涉及一种磷酸铁锂材料及其制备方法。

背景技术

近十年来，以锂离子电池为支撑的新能源产业技术发展迅速，取得了巨大的商业成功。在各种锂离子电池技术中，磷酸铁锂（Ferrous lithium phosphate, LiFePO_4 , LFP）电池以其优异的安全性能、长循环稳定性和经济性在电力储能、电动交通中发挥着关键作用。而磷酸铁锂材料在磷酸铁锂电池的成本中占比超过 4 成，具有举足轻重的位置。

不可否认，磷酸铁锂材料是当下锂离子电池的主材料的核心之一，2021 年我国磷酸铁锂电池产量、装机量均在年中达到了 50% 以上，预计在 2022-2023 年乘用车磷酸铁锂电池占乘用车用电池类型比率有望超过一半，在 2024 年，全球磷酸铁锂电池出货将超过 550GWh，磷酸铁锂材料需求量可突破 120wt，达到 60% 以上的年均增长率。为满足当前以及未来磷酸铁锂材料消费需求量，解决磷酸铁锂电池上下游供需矛盾，当前主要方法有：一方面通过高效回收废弃的磷酸铁锂电池、从中获得优异的磷酸、锂资源的新策略，达到对环境的低污染、资源的高收益的目的；另一方面，发挥我国以及全球其他地区储量丰富的磷、锂资源，从所需材料资源的源头上扩增，提高产量。因此研究开发磷、锂资源，尤其是基于我国丰富的磷资源来研究合成磷酸铁锂前驱体、磷酸铁锂材料尤为重要。

现有的磷酸铁锂材料的制备方法多为干混工艺，这种工艺虽然简单，但是制备得到的磷酸铁锂材料的电化学性能较差，不能满足市场对电极材料越来越高的质量要求。

发明内容

本发明旨在至少解决现有技术中存在的技术问题之一。为此，本发明提出一种磷酸铁锂材料及其制备方法，通过该方法制备得到的磷酸铁锂材料具有较好的电化学性能，能满足市场对电极材料越来越高的质量要求。

本发明的上述技术目的是通过以下技术方案得以实现的：

一种磷酸铁锂材料的制备方法，包括以下步骤：（1）将锌源、铜源及络合剂溶液混合，再与铁源及磷酸源混合，蒸发脱水得到胶状物，然后将胶状物在保护气氛下 1 次烧结得到固相物；（2）将步骤（1）制得的固相物与锂源混合后，研磨，保护气氛下 2 次烧结，即得。

优选的，所述络合剂溶液为柠檬酸溶液与乙酰丙酮混合得到，所述柠檬酸溶液中柠檬酸的浓度为 1-20w/w%，所述乙酰丙酮占所述柠檬酸溶液的比为 1-12v/v%。

优选的，所述锌源的质量占所述柠檬酸溶液的 0.1-5w/w%，所述铜源的质量占所述柠檬

酸溶液的 0.1-5w/w%。

优选的，所述磷酸、铁源、锂源中磷酸、铁、锂物质的摩尔量比为 (1.0-1.2): (1.0-1.05): (1.0-1.01)。

优选的，所述 1 次烧结及 2 次烧结的烧结温度为 600-950°C，烧结时间为 6-15h。

优选的，步骤 (2) 中研磨后物料的粒度 <80 μ m。

优选的，所述锂源为氢氧化锂、碳酸锂、硝酸锂及氯化锂中的至少一种。

优选的，所述磷酸源为磷酸、磷酸铵、磷酸钾、磷酸锂、磷酸二氢铵、磷酸二氢钠及磷酸二氢钾中的至少一种。

优选的，步骤 1 中所述的保护气氛为 Ne、Ar、Kr、He 中的至少一种。

优选的，所述铁源为氯化亚铁、硫酸亚铁及氢氧化亚铁中的至少一种。

优选的，所述磷酸源为磷酸，所述磷酸为从磷精矿中制备得到。

进一步优选的，所述磷酸的制备方法包括以下步骤：

A1：制备粗磷酸：在磷精矿中加第一酸进行活化反应，然后再加入第二酸，浸出，压滤，得到滤液后加水调浓度得到粗磷酸。

A2：制备磷酸：在粗磷酸中加入浸提剂混合浸提、振荡，分离得到一次浸提液以及杂质液，一次浸提液洗酸得到一次磷酸，一次磷酸进行二次浸提、振荡分离得到二次浸提液，酸洗二次浸提液得到二次磷酸，然后将二次磷酸重复浸提、洗酸 (3-8 次)，得到所要求的磷酸。

优选的，步骤 A1 中所述磷精矿中 P_2O_5 的质量占比 $\geq 24\%$ 。

优选的，步骤 A1 中所述第一酸为甲酸、乙酸及磷酸中的至少一种。

优选的，步骤 A1 中所述活化反应用到的磷精矿与第一酸计量比 (kg/L) 为 (0.1-15): (0.2-30)。

优选的，步骤 A1 中所述第二酸为盐酸，浓度为 5.0-37.5w/w%。

优选的，步骤 A1 中所述磷精矿与第二酸计量比 (kg/L) 为 (0.1-15): (0.2-100)。

优选的，步骤 A1 中浸出的温度为 35-70°C。

优选的，步骤 A1 中加水调浓度后，得到的粗磷酸中磷酸浓度在 1-30%。

优选的，步骤 A2 中所述的浸提剂为乙酸丙酯/甲酸丙酯与二异丙醚按照体积比 (0.5-5): (0.5-3) 混合得到。

优选的，步骤 A2 中所述的浸提是将粗磷酸与浸提剂按照体积比 (1-2): (3-20) 混合后浸提。

优选的，步骤 A2 中所述的洗酸为将去离子水与浸提液按照体积比 1: (1-5) 混合后，振荡 1-10min，静置 5-30min，下层液体即为磷酸溶液。

优选的，步骤 A2 制得的磷酸中杂质含量： $\text{Ca}<0.01\%$ ， $\text{Mg}<0.02\%$ ， $\text{Al}<0.02\%$ 。

优选的，所述锌源为氧化锌、氢氧化锌、氯化锌及硫酸锌中的至少一种。

优选的，所述铜源为氧化铜、氢氧化铜、氯化铜及硫酸铜中的至少一种。

一种磷酸铁锂材料，由如上所述的制备方法制备得到。

本发明的有益效果是：

(1) 本发明磷酸铁锂材料的制备方法通过使用特定的络合剂将锌源、铜源与磷酸及铁源混合后烧结成固相物，再与锂源混合后烧结，制备得到锌/铜掺杂型的树皮多孔状磷酸铁锂材料，使得其具有较大的表面积，锂离子结合位点更丰富，从而增加电化学反应的化学反应位点，结构稳定，能使得磷酸铁锂和电解质之间的接触范围扩大，合成的磷酸铁锂，其储锂位点也相应的增加，同时缩短锂离子扩散路径，提高了充放电时锂离子的脱嵌速率，从而使得其具有较好的电化学性能，能满足市场对电极材料越来越高的质量要求；

(2) 本发明磷酸铁锂材料的制备方法中使用的磷源从磷精矿中制得，通过使用特定的浸提剂对粗磷酸中的磷酸进行浸提，使得制得的磷酸中杂质少，纯度高，分离效果好，同时浸提磷酸仅需要浸提剂及去离子水，生产工艺和设备比较简单，可以连续操作、生产能力大、适合工业化生产。

附图说明

图 1 为实施例 2 的磷酸铁锂材料的 SEM 图；

图 2 为实施例 5 的磷酸铁锂材料的 SEM 图。

具体实施方式

下面结合具体实施例对本发明做进一步的说明。

实施例 1：

一种磷酸铁锂材料的制备方法，包括以下步骤：

(1) 制备粗磷酸：称取 0.5kg 磷精矿，磷精矿中 P_2O_5 计的质量占比为 27.3%，与 1.2L 14.7w/w% 的乙酸混合，进行活化反应，加入 6.2L 26.5w/w% 的盐酸浸出，浸出温度为 39℃，压滤，得到滤液加 2.1L 水调浓度得到 8.3L 粗磷酸溶液。

(2) 制备磷酸：取步骤 (1) 制备得到的 8.3L 粗磷酸溶液与 12L 浸提剂（乙酸丙酯：二异丙醚体积比 2: 0.5 混合）进行混合、浸提，送至振荡器，振荡 15min，静置，分离得到约 12.4L 上层 1 次浸提液以及 7.9L 下层杂质液，1 次浸提液加 3L 去离子水混合送至振荡器、洗酸得到下层的 1 次磷酸，1 次磷酸再重复 6 次上述的浸提剂浸提、去离子水洗酸，得到 7 次

磷酸，再在 107°C 进行蒸发脱水得到约 91mL 的磷酸。

(3) 在 20mL 17.3w/w% 的柠檬酸中加入 1mL 乙酰丙酮、0.05g 氯化铜、0.35g 氯化锌，混合得到柠檬酸溶液，再加入 5.5mL 步骤 (2) 制得的磷酸、50mL 1.45mol/L 的硫酸亚铁溶液，混合均匀后蒸发脱水得到胶状物，充 Ar 下，将胶状物在管式炉中 640°C 烧结 12h 后，降温得到固相物。

(4) 将步骤 (3) 制得的固相物与 110mL 0.708mol/L 的氢氧化锂溶液混合均匀、送至烘干箱脱水，得到固相物，进行研磨，充 Ar 下，在管式炉中 710°C 烧结 7h，退火，得到磷酸铁锂材料。

一种磷酸铁锂材料，由上述制备方法制备得到。

实施例 2:

一种磷酸铁锂材料的制备方法，包括以下步骤:

(1) 制备粗磷酸: 称取 0.5kg 磷精矿，磷精矿中 P_2O_5 计的质量占比为 27.2%，与 1.3L 14.7w/w% 的乙酸混合，进行活化反应，加入 6.3L 26.5w/w% 的盐酸浸出，浸出温度为 52°C，压滤，得到滤液加 2.5L 水调浓度得到 8.4L 粗磷酸溶液。

(2) 制备磷酸: 取步骤 (1) 制备得到的 8.4L 粗磷酸溶液与 12.5L 浸提剂 (乙酸丙酯: 二异丙醚体积比 2: 0.8 混合) 进行混合、浸提，送至振荡器，振荡 15min，静置，分离得到约 12.8L 上层 1 次浸提液以及 8.1L 下层杂质液，1 次浸提液加 3.5L 去离子水混合送至振荡器、洗酸得到下层 1 次磷酸，1 次磷酸再重复 5 次上述的浸提剂浸提、去离子洗酸，得到 7 次磷酸，再在 107°C 进行蒸发脱水得到约 91mL 的磷酸。

(3) 在 20mL 17.3w/w% 的柠檬酸中加入 2mL 乙酰丙酮、0.15g 氯化铜、0.1g 氯化锌，混合得到柠檬酸溶液，再加入 5.5mL 步骤 (2) 制得的磷酸、50mL 1.45mol/L 的硫酸亚铁溶液，混合均匀后蒸发脱水得到胶状物，充 Ar 下，将胶状物在管式炉中 640°C 烧结 8h 后，降温得到固相物。

(4) 将步骤 (3) 制得的固相物与 1L 0.708mol/L 的氢氧化锂溶液混合均匀、送至烘干箱脱水，得到固相物，进行研磨，充 Ar 下，在管式炉中 710°C 烧结 7h，退火，得到磷酸铁锂材料。

一种磷酸铁锂材料，由上述制备方法制备得到。

实施例 3:

一种磷酸铁锂材料的制备方法，包括以下步骤:

(1) 制备粗磷酸: 称取 0.5kg 磷精矿，磷精矿中 P_2O_5 计的质量占比为 27.4%，与 1.4L 14.7w/w% 的乙酸混合，进行活化反应，加入 6.8L 26.5w/w% 的盐酸浸出，浸出温度为 54°C，

压滤，得到滤液加 2.8L 水调浓度得到 9.4L 粗磷酸溶液。

(2) 制备磷酸：取步骤 (1) 制备得到的 9.4L 粗磷酸溶液与 15L 浸提剂（乙酸丙酯：二异丙醚体积比 2.2: 1.0 混合）进行混合、浸提，送至振荡器，振荡 15min，静置，分离得到约 15.3L 上层 1 次浸提液以及 9L 下层杂质液，1 次浸提液加 3.6L 去离子水混合送至振荡器、洗酸得到下层 1 次磷酸，1 次磷酸再重复 4 次上述的浸提剂浸提、去离子洗酸，得到 5 次磷酸，再在 107°C 进行蒸发脱水得到约 90mL 的磷酸。

(3) 在 25mL 17.3w/w% 的柠檬酸中加入 2mL 乙酰丙酮、0.1g 氯化铜、0.25g 氯化锌，混合得到柠檬酸溶液，再加入 5mL 步骤 (2) 制得的磷酸、50mL 1.45mol/L 的硫酸亚铁溶液，混合均匀后蒸发脱水得到胶状物，充 Ar 下，将胶状物在管式炉中 670°C 烧结 6h 后，降温得到固相物。

(4) 将步骤 (3) 制得的固相物与 105ml 0.708mol/L 的氢氧化锂溶液混合均匀、送至烘干箱脱水，得到固相物，进行研磨，充 Ar 下，充 Ar 下，在管式炉中 710°C 烧结 7h，退火，得到磷酸铁锂材料。

一种磷酸铁锂材料，由上述制备方法制备得到。

实施例 4:

一种磷酸铁锂材料的制备方法，包括以下步骤：

(1) 制备粗磷酸：称取 0.5kg 磷精矿，磷精矿中 P_2O_5 计的质量占比为 27.3%，与 1.5L 14.7w/w% 的乙酸混合，进行活化反应，加入 7.3L 26.5w/w% 的盐酸浸出，浸出温度为 65°C，压滤，得到滤液加 2.4L 水调浓度得到 9.6L 粗磷酸溶液。

(2) 制备磷酸：取步骤 (1) 制备得到的 9.6L 粗磷酸溶液与 16L 浸提剂（乙酸丙酯：二异丙醚体积比 2.4: 1.0 混合）进行混合、浸提，送至振荡器，振荡 15min，静置，分离得到约 16.2L 上层 1 次浸提液以及 9.4L 下层杂质液，1 次浸提液加 3.8L 去离子水混合送至振荡器、洗酸得到下层 1 次磷酸，1 次磷酸再重复 7 次上述的浸提剂浸提、去离子洗酸，得到 8 次磷酸，再在 107°C 进行蒸发脱水得到约 89mL 的磷酸。

(3) 在 25mL 17.3w/w% 的柠檬酸中加入 3mL 乙酰丙酮、0.1g 硫酸铜、0.2g 硫酸锌，混合得到柠檬酸溶液，再加入 5mL 步骤 (2) 制得的磷酸、50mL 1.45mol/L 的硫酸亚铁溶液，混合均匀后蒸发脱水得到胶状物，充 Ar 下，将胶状物在管式炉中 650°C 烧结 7.5h 后，降温得到固相物。

(4) 将步骤 (3) 制得的固相物与 110mL 0.708mol/L 的氢氧化锂溶液混合均匀、送至烘干箱脱水，得到固相物，进行研磨，充 Ar 下，在管式炉中 630°C 烧结 8h，退火，得到磷酸铁锂材料。

一种磷酸铁锂材料，由上述制备方法制备得到。

实施例 5:

一种磷酸铁锂材料的制备方法, 包括以下步骤:

(1) 制备粗磷酸: 称取 0.5kg 磷精矿, 磷精矿中 P_2O_5 计的质量占比为 27.3%, 与 1.0L 14.7w/w% 的乙酸混合, 进行活化反应, 加入 7.6L 26.5w/w% 的盐酸浸出, 浸出温度为 68°C, 压滤, 得到滤液加 2.5L 水调浓度得到 9.9L 粗磷酸溶液。

(2) 制备磷酸: 取步骤 (1) 制备得到的 9.9L 粗磷酸溶液与 18L 浸提剂 (乙酸丙酯: 二异丙醚体积比 2.5: 1.3 混合) 进行混合、浸提, 送至振荡器, 振荡 15min, 静置, 分离得到约 18.2L 上层 1 次浸提液以及 9.7L 下层杂质液, 1 次浸提液加 3.8L 去离子水混合送至振荡器、洗酸得到下层 1 次磷酸, 1 次磷酸再重复 5 次上述的浸提剂浸提、去离子洗酸, 得到 6 次磷酸, 再在 107°C 进行蒸发脱水得到约 86mL 的磷酸。

(3) 在 30mL 17.3w/w% 的柠檬酸中加入 3mL 乙酰丙酮、0.1g 硫酸铜、0.3g 硫酸锌混合得到柠檬酸溶液, 再加入 5.5mL 步骤 (2) 制得的磷酸、52mL 1.45mol/L 的硫酸亚铁溶液, 混合均匀后蒸发脱水得到胶状物, 充 Ar 下, 将胶状物在管式炉中 650°C 烧结 7.5h 后, 降温得到固相物。

(4) 将步骤 (3) 制得的固相物与 115mL 0.708mol/L 的氢氧化锂溶液混合均匀、送至烘干箱脱水, 得到固相物, 进行研磨, 充 Ar 下, 在管式炉中 630°C 烧结 8h, 退火, 得到磷酸铁锂材料。

一种磷酸铁锂材料, 由上述制备方法制备得到。

对比例 1:

一种磷酸铁锂材料的制备方法, 包括以下步骤:

(1) 制备粗磷酸: 称取 0.5kg 磷精矿, 磷精矿中 P_2O_5 计的质量占比为 27.3%, 与 1.2L 14.7w/w% 的乙酸混合, 进行活化反应, 加入 7.3L 26.5w/w% 的盐酸浸出, 浸出温度约为 45°C, 压滤, 得到滤液加 2.5L 水调浓度得到 9.2L 粗磷酸溶液。

(2) 制备磷酸: 取步骤 (1) 制备得到的 9.2L 粗磷酸溶液与 14L 浸提剂 (乙酸丙酯: 二异丙醚体积比 2: 0.6 混合) 进行混合、浸提, 送至振荡器, 振荡 15min, 静置, 分离得到约 14.2L 上层 1 次浸提液以及 9.1L 下层杂质液, 1 次浸提液加 3.5L 去离子水混合送至振荡器、洗酸得到下层 1 次磷酸, 1 次磷酸再重复 5 次上述的浸提剂浸提、去离子洗酸, 得到 6 次磷酸, 再在 107°C 进行蒸发脱水得到约 91mL 的磷酸。

(3) 将 5mL 步骤 (2) 制得的磷酸、溶液 50mL 1.45mol/L 的硫酸亚铁溶液混合均匀, 蒸发脱水得到固体物质, 充 Ar 下, 将固体物质在管式炉中 740°C 烧结 7.5h 后, 降温得到固相物。

(4) 将步骤(3)制得的固相物与 110mL 0.708mol/L 的氢氧化锂混合均匀、送至烘干箱脱水,得到固相物,进行研磨,充 Ar 下,在管式炉中 680℃烧结 10h,退火,得到磷酸铁锂材料。

一种磷酸铁锂材料,由上述制备方法制备得到。

对比例 2:

一种磷酸铁锂材料的制备方法,包括以下步骤:

(1) 制备粗磷酸:称取 0.5kg 磷精矿,磷精矿中 P_2O_5 计的质量占比为 27.3%,与 1.2L 14.7w/w%的乙酸混合,进行活化反应,加入 7.3L 26.5w/w%的盐酸浸出,浸出温度约为 45℃,压滤,得到滤液加 2.5L 水调浓度得到 9.2L 粗磷酸溶液。

(2) 制备磷酸:取步骤(1)制备得到的 9.2L 粗磷酸溶液与 14L 乙酸丙酯进行混合、浸提,送至振荡器,振荡 15min,静置,分离得到约 14.3L 上层 1 次浸提液以及 8.9L 下层杂质液,1 次浸提液加 3.2L 去离子水混合送至振荡器、洗酸得到下层 1 次磷酸,1 次磷酸再重复 5 次上述的浸提剂浸提、去离子洗酸,得到 6 次磷酸,再在 107℃进行蒸发脱水得到约 88mL 的磷酸。

(3) 在 30mL 17.3w/w%的柠檬酸中加入 5mL 步骤(2)制得的磷酸、50mL 1.45mol/L 的硫酸亚铁溶液混合均匀,蒸发脱水得到胶状物质,充 Ar 下,将胶状物质在管式炉中 650℃烧结 7.5h 后,降温得到固相物。

(4) 将步骤(3)制得的固相物与 110mL 0.708mol/L 的氢氧化锂溶液混合均匀、送至烘干箱,得到固相物,进行研磨,充 Ar 下,在管式炉中 680℃烧结 10h,退火,得到磷酸铁锂材料。

一种磷酸铁锂材料,由上述制备方法制备得到。

试验例:

对实施例 1-5 及对比例 1-2 中制得的粗磷酸及磷酸中的杂质含量进行测试,测试结果见表 1,同时将实施例 1-5 及对比例 1-2 制得的磷酸铁锂材料作为电池正极材料制作成扣式电池,然后对扣式电池的电化学性能做测试,测试结果见表 2。

表 1: 实施例 1-5 及对比例 1-2 中制得的粗磷酸及磷酸中的杂质含量

组别	粗磷酸 (%)			磷酸 (%)		
	Ca	Mg	Al	Ca	Mg	Al
实施例 1	5.52	1.47	0.34	0.0034	0.0014	0.0007
实施例 2	5.74	1.54	0.47	0.0028	0.0012	0.0005
实施例 3	5.63	1.58	0.42	0.0031	0.0013	0.0007
实施例 4	6.14	1.63	0.48	0.0038	0.0017	0.0004
实施例 5	6.07	1.56	0.50	0.0040	0.0014	0.0004
对比例 1	6.16	1.57	0.46	0.0031	0.0018	0.0006

对比例 2	6.23	1.67	0.55	0.0172	0.0066	0.0084
-------	------	------	------	--------	--------	--------

表 2: 实施例 1-5 与对比例 1-2 制得的磷酸铁锂材料电化学性能数据

样品	放电比容量 (mAh·g ⁻¹)/圈次				库伦效率 (%) /圈次				BET (m ² /g)
	1	20	50	100	1	20	50	100	
实施例 1	148.8	139.4	131.5	124.6	83.4	88.1	91.5	97.3	1.38
实施例 2	146.9	137.9	132.2	125.7	82.3	87.9	91	95.9	1.2
实施例 3	154.3	153.6	131.3	127.8	81.3	86.5	92.8	95.8	1.65
实施例 4	151.2	146.1	132.8	128.3	80.4	88.3	92.3	96.9	1.31
实施例 5	150.3	146.7	133.6	128.6	81.9	90.7	94.5	96.3	1.47
对比例 1	140.8	137.6	130.7	127.6	80.1	84.7	89.5	93.3	1.07
对比例 2	143.6	138.3	131.2	126.1	79.6	86.8	88.2	95.0	0.92

同时,对实施例 2 的磷酸铁锂材料做 SEM 测试,测试结果如图 1 所示,对实施例 5 的磷酸铁锂材料做 SEM 测试,测试结果如图 2 所示。

由表 2 可知,本申请的磷酸铁锂材料的制备方法制备得到的磷酸铁锂材料的比表面积能达到 1.2 m²/g 及以上,同时本申请的磷酸铁锂材料的制备方法制备得到的磷酸铁锂材料组装成电池后,电池的首次放电比容量能达到 146.9 mAh·g⁻¹ 及以上,经过 100 次循环后,其放电比容量仍在 124.6 mAh·g⁻¹ 及以上,其首次库伦效率在 80.4%及以上,经过 100 次循环后,其库伦效率仍然能达到 95.8%及以上。

此外,对比实施例 1 与对比例 1-2 可知,当磷酸铁锂材料的制备过程中,不通过本发明特定的络合剂混合锌源及铜源时,制得的磷酸铁锂材料的比表面积会大幅下降,磷酸铁锂材料组装成电池后,电池的性能也较大幅度下降。

对比对比例 1 及对比例 2 可知,当在从磷精矿中用盐酸浸出得到粗磷酸溶液,当使用本发明说明书中特定的浸提剂时,蒸发脱水后制得的磷酸中钙、镁、铝等杂质会大幅度降低。

此外,由图 1、图 2 可知,实施例 2、5 的磷酸铁锂材料呈现树皮状疏松多孔的结构,同时图 2 中显示实施例 5 的磷酸铁锂材料中夹杂部分 20-50μm 的球形颗粒。

上述实施例为本发明较佳的实施方式,但本发明的实施方式并不受上述实施例的限制,其他的任何未背离本发明的精神实质与原理下所作的改变、修饰、替代、组合、简化,均应为等效的置换方式,都包含在本发明的保护范围之内。

权利要求书

1.一种磷酸铁锂材料的制备方法，其特征在于，包括以下步骤：

(1) 将锌源、铜源及络合剂溶液混合，再与铁源及磷酸源混合，蒸发脱水得到胶状物，然后将胶状物在保护气氛下 1 次烧结得到固相物；

(2) 将步骤 (1) 制得的固相物与锂源混合后，研磨，保护气氛下 2 次烧结，即得。

2.根据权利要求 1 所述的一种磷酸铁锂材料的制备方法，其特征在于，所述络合剂溶液为柠檬酸溶液与乙酰丙酮混合得到，所述柠檬酸溶液中柠檬酸的浓度为 1-20w/w%，所述乙酰丙酮占所述柠檬酸溶液的比为 1-12v/v%。

3.根据权利要求 2 所述的一种磷酸铁锂材料的制备方法，其特征在于，所述锌源的质量占所述柠檬酸溶液的 0.1-5w/w%，所述铜源的质量占所述柠檬酸溶液的 0.1-5w/w%。

4.根据权利要求 1 所述的一种磷酸铁锂材料的制备方法，其特征在于，所述磷酸、铁源、锂源中磷酸、铁、锂物质的摩尔量比为 (1.0-1.2)：(1.0-1.05)：(1.0-1.01)。

5.根据权利要求 1 所述的一种磷酸铁锂材料的制备方法，其特征在于，所述 1 次烧结及 2 次烧结的烧结温度为 600-950℃，烧结时间为 6-15h。

6.根据权利要求 1 所述的一种磷酸铁锂材料的制备方法，其特征在于，步骤 (2) 中研磨后物料的粒度<80μm。

7.根据权利要求 1 所述的一种磷酸铁锂材料的制备方法，其特征在于，所述锂源为氢氧化锂、碳酸锂、硝酸锂及氯化锂中的至少一种。

8.根据权利要求 1 所述的一种磷酸铁锂材料的制备方法，其特征在于，所述磷酸源为磷酸、磷酸铵、磷酸钾、磷酸锂、磷酸二氢铵、磷酸二氢钠及磷酸二氢钾中的至少一种。

9.根据权利要求 8 所述的一种磷酸铁锂材料的制备方法，其特征在于，所述磷酸源为磷酸，所述磷酸为从磷精矿中制备得到。

10.一种磷酸铁锂材料，其特征在于，由权利要求 1-9 任一项所述的制备方法制备得到。

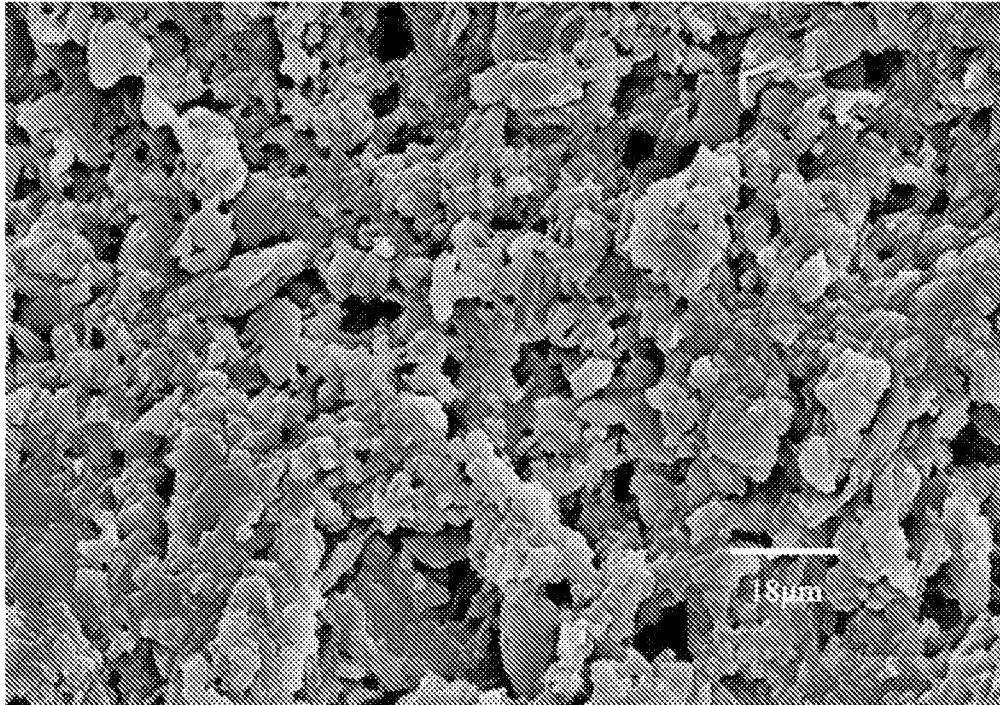


图 1

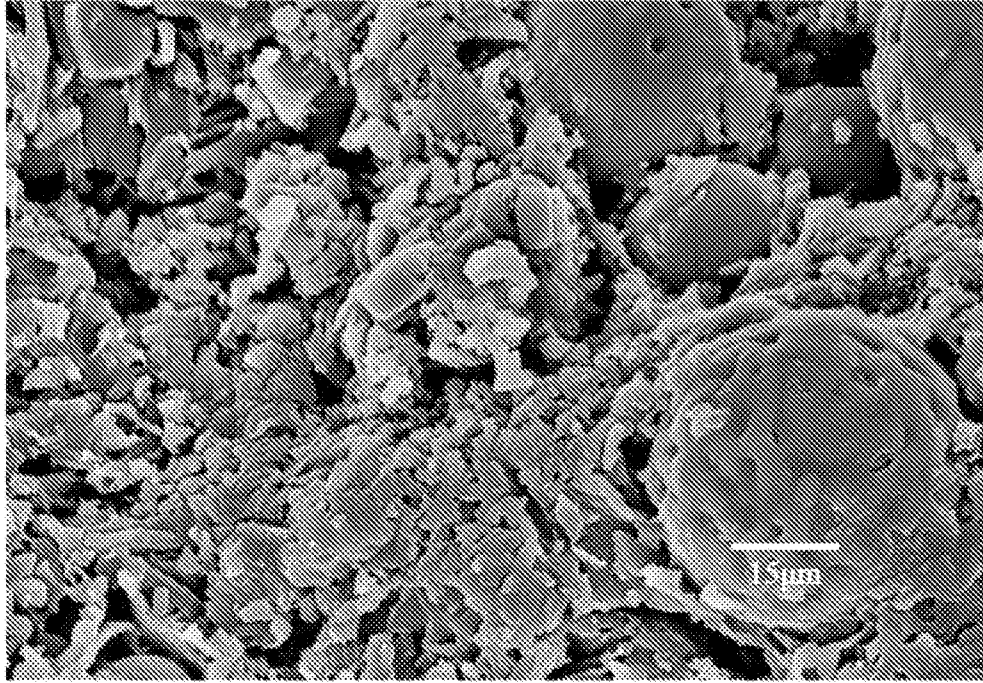


图 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2022/115295

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C01B 25/45(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C01B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CNABS; DWPI; WPABS; CNKI; CNTXT; USTXT; WOTXT; EPTXT; ISI_Web of Science: 邦普, 磷酸铁锂, 磷酸亚铁锂, 锌, 铜, 掺杂, 磷酸亚铁, 柠檬酸, 乙酰丙酮, 络合, LiFePO₄, Zn, Cu, Fe₃(PO₄)₂, Lithium iron phosphate, lithium ferrous phosphate, zinc, copper, doping, ferrous phosphate, citric acid, acetylacetone, complexing

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 114380281 A (GUANGDONG BRUNP RECYCLING TECHNOLOGY CO., LTD. et al.) 22 April 2022 (2022-04-22) claims 1-10	1-10
X	CN 108448070 A (SICHUAN UNIVERSITY) 24 August 2018 (2018-08-24) description, paragraphs 7-20	1-10
Y	CN 101428781 A (GUANGZHOU FULLRIVER BATTERY NEW TECHNOLOGY CO., LTD. et al.) 13 May 2009 (2009-05-13) description, page 2, paragraph 3 to page 5, paragraph 2	1-10
Y	CN 111217346 A (GUIZHOU WEITE HI-TECH ENERGY TECHNOLOGY CO., LTD.) 02 June 2020 (2020-06-02) claims 1-4	1-10
A	CN 101593831 A (NANKAI UNIVERSITY) 02 December 2009 (2009-12-02) entire document	1-10
A	CN 1792780 A (FUDAN UNIVERSITY) 28 June 2006 (2006-06-28) entire document	1-10

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 “E” earlier application or patent but published on or after the international filing date
 “L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 “O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 “P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 “X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 “Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 “&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

12 October 2022

Date of mailing of the international search report

15 November 2022

Name and mailing address of the ISA/CN

China National Intellectual Property Administration (ISA/
CN)
No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao, Haidian District, Beijing
100088, China

Facsimile No. (86-10)62019451

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2022/115295

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 106328939 A (ZHEJIANG UNIVERSITY) 11 January 2017 (2017-01-11) entire document	1-10
A	CN 102751548 A (ZHEJIANG UNIVERSITY) 24 October 2012 (2012-10-24) entire document	1-10
A	CN 104733728 A (NO.18 RESEARCH INSTITUTE OF CETC) 24 June 2015 (2015-06-24) entire document	1-10
A	CN 101508431 A (BEIJING INSTITUTE OF TECHNOLOGY) 19 August 2009 (2009-08-19) entire document	1-10
A	CN 109148837 A (ZHOU XIA) 04 January 2019 (2019-01-04) entire document	1-10
A	CN 101332985 A (FUJIAN NORMAL UNIVERSITY) 31 December 2008 (2008-12-31) entire document	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2022/115295

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
CN	114380281	A	22 April 2022	None	
CN	108448070	A	24 August 2018	CN 108448070	B 11 December 2020
CN	101428781	A	13 May 2009	CN 101428781	B 19 January 2011
CN	111217346	A	02 June 2020	None	
CN	101593831	A	02 December 2009	None	
CN	1792780	A	28 June 2006	CN 100340475	C 03 October 2007
CN	106328939	A	11 January 2017	CN 106328939	B 22 October 2019
CN	102751548	A	24 October 2012	CN 102751548	B 27 August 2014
CN	104733728	A	24 June 2015	None	
CN	101508431	A	19 August 2009	None	
CN	109148837	A	04 January 2019	None	
CN	101332985	A	31 December 2008	CN 101332985	B 04 May 2011

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2022/115295

A. 主题的分类

C01B 25/45 (2006.01) i

按照国际专利分类 (IPC) 或者同时按照国家分类和 IPC 两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献 (标明分类系统和分类号)

C01B

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库 (数据库的名称, 和使用的检索词 (如使用))

CNABS;DWPI;WPABS;CNKI;CNTXT;USTXT;WOTXT;EPTXT;ISI Web of Science: 邦普, 磷酸铁锂, 磷酸亚铁锂, 锌, 铜, 掺杂, 磷酸亚铁, 柠檬酸, 乙酰丙酮, 络合, LiFeP04, Zn, Cu, Fe3(P04)2, Lithium iron phosphate, lithium ferrous phosphate, zinc, copper, doping, ferrous phosphate, citric acid, acetylacetone, complexing

C. 相关文件

类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
PX	CN 114380281 A (广东邦普循环科技有限公司 等) 2022年4月22日 (2022 - 04 - 22) 权利要求1-10	1-10
X	CN 108448070 A (四川大学) 2018年8月24日 (2018 - 08 - 24) 说明书第7-20段	1-10
Y	CN 101428781 A (广州丰江电池新技术有限公司 等) 2009年5月13日 (2009 - 05 - 13) 说明书第2页第3段至第5页第2段	1-10
Y	CN 111217346 A (贵州唯特高新能源科技有限公司) 2020年6月2日 (2020 - 06 - 02) 权利要求1-4	1-10
A	CN 101593831 A (南开大学) 2009年12月2日 (2009 - 12 - 02) 全文	1-10
A	CN 1792780 A (复旦大学) 2006年6月28日 (2006 - 06 - 28) 全文	1-10
A	CN 106328939 A (浙江大学) 2017年1月11日 (2017 - 01 - 11) 全文	1-10

☒ 其余文件在C栏的续页中列出。☒ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型:

“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件 (如具体说明的)

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件

“X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性

“&” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期

2022年10月12日

国际检索报告邮寄日期

2022年11月15日

ISA/CN的名称和邮寄地址

中国国家知识产权局 (ISA/CN)

中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088

传真号 (86-10)62019451

受权官员

李召

电话号码 (86-512)88997629

C. 相关文件

类 型*	引用文件，必要时，指明相关段落	相关的权利要求
A	CN 102751548 A (浙江大学) 2012年10月24日 (2012 - 10 - 24) 全文	1-10
A	CN 104733728 A (中国电子科技集团公司第十八研究所) 2015年6月24日 (2015 - 06 - 24) 全文	1-10
A	CN 101508431 A (北京理工大学) 2009年8月19日 (2009 - 08 - 19) 全文	1-10
A	CN 109148837 A (周霞) 2019年1月4日 (2019 - 01 - 04) 全文	1-10
A	CN 101332985 A (福建师范大学) 2008年12月31日 (2008 - 12 - 31) 全文	1-10

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2022/115295

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利	公布日 (年/月/日)
CN	114380281	A	2022年4月22日	无	
CN	108448070	A	2018年8月24日	CN 108448070	B 2020年12月11日
CN	101428781	A	2009年5月13日	CN 101428781	B 2011年1月19日
CN	111217346	A	2020年6月2日	无	
CN	101593831	A	2009年12月2日	无	
CN	1792780	A	2006年6月28日	CN 100340475	C 2007年10月3日
CN	106328939	A	2017年1月11日	CN 106328939	B 2019年10月22日
CN	102751548	A	2012年10月24日	CN 102751548	B 2014年8月27日
CN	104733728	A	2015年6月24日	无	
CN	101508431	A	2009年8月19日	无	
CN	109148837	A	2019年1月4日	无	
CN	101332985	A	2008年12月31日	CN 101332985	B 2011年5月4日