

(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
2018 年 4 月 12 日 (12.04.2018)



(10) 国际公布号
WO 2018/064862 A1

(51) 国际专利分类号:
C01B 25/37 (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2016/108779

(22) 国际申请日: 2016 年 12 月 7 日 (07.12.2016)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
201610883730.X 2016 年 10 月 9 日 (09.10.2016) CN

(71) 申请人: 华南理工大学 (SOUTH CHINA UNIVERSITY OF TECHNOLOGY) [CN/CN]; 中国广东省广州市天河区五山路 381 号, Guangdong 510640 (CN)。

(72) 发明人: 廖世军 (LIAO, Shijun); 中国广东省广州市天河区五山路 381 号, Guangdong 510640 (CN)。 杨帆 (YANG, Fan); 中国广东省广州市天河区五山路 381 号, Guangdong 510640 (CN)。 郑龙 (ZHENG, Long); 中国广东省广州市天河区五山路 381 号, Guangdong 510640 (CN)。 黄斌 (HUANG, Bin); 中国广东省广州市天河区五山路 381 号, Guangdong 510640 (CN)。 张梦诗

(ZHANG, Mengshi); 中国广东省广州市天河区五山路 381 号, Guangdong 510640 (CN)。

(74) 代理人: 广州粤高专利商标代理有限公司 (YOGO PATENT & TRADEMARK AGENCY LIMITED COMPANY); 中国广东省广州市天河区体育西路中石化大厦 B 塔 3912 室, Guangdong 510620 (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, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, 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, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, 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,

(54) Title: METHOD FOR PREPARING IRON PHOSPHATE SUBSTANCE BY ADDING REDUCTIVE ORGANIC MATTER

(54) 发明名称: 一种添加还原性有机物制备磷酸铁材料的方法

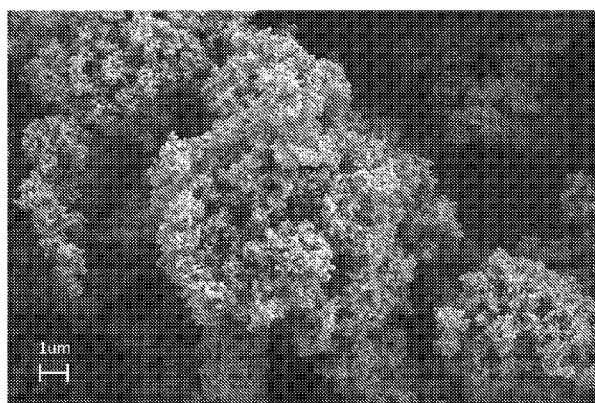


图 2

(57) Abstract: A method for preparing an iron phosphate material by adding a reductive organic substance, the method comprising: dissolving an iron source compound to obtain a solution, adding a reductive organic substance and stirring, adding a solution of a phosphorus source compound while stirring, and continuing the reaction to obtain a precursor slurry; carrying out spray-drying on the precursor slurry to obtain a precursor powder; calcining the precursor powder in air or an oxygen atmosphere, and cooling to obtain the iron phosphate material, wherein the calcination temperature is 350 ° C - 700 ° C, and the calcination time is 2 - 24 hours. The lithium iron phosphate material which is prepared by using the iron phosphate material prepared by using the present method as the raw material exhibits excellent electrochemical performance, the capacity at 0.2C may reach 160mAh/g or higher, the capacity at a rate of 1C may reach 148mAh/g or higher, and the capacity decay after 200 cycles is less than 2%. Said material is superior than existing commercial lithium iron phosphate materials, and thus can meet the needs of industrial production.

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))。

(57) 摘要: 一种添加还原性有机物制备磷酸铁材料的方法, 该方法为: 将铁源化合物溶解得到溶液, 然后加入还原性有机物搅拌, 再在搅拌下加入磷源化合物的溶液, 继续反应, 得到前驱体浆料; 将前驱体浆料进行喷雾干燥, 得到前驱体粉末; 将前驱体粉末在空气或氧气气氛下焙烧, 冷却后即制得磷酸铁材料; 所述焙烧的温度为 $350^{\circ}\text{C} \sim 700^{\circ}\text{C}$, 所述焙烧的时间为 $2 \sim 24\text{h}$ 。以这种方法制备的磷酸铁材料为原料制备的磷酸铁锂材料表现出优异的电化学性能, 在 0.2C 下容量可达 160mAh/g 以上, 1C 倍率下容量可达 148mAh/g 以上, 循环200圈容量衰减低于 2% , 大大优于目前的商品磷酸铁锂材料, 可满足工业化生产需要。

一种添加还原性有机物制备磷酸铁材料的方法

[1] 技术领域

[2] 本发明涉及锂离子电池正极材料的原料磷酸铁的制备，具体涉及一种添加还原性有机物制备磷酸铁材料的方法。

[3] 背景技术

[4] 锂离子电池具有工作电压高、能量密度高、循环性能好、自放电小、无记忆效应、工作温度范围宽等众多优点，广泛应用于移动电话、笔记本电脑、UPS、摄像机、各种便携式电动工具、电子仪表等，在电动车中也具有良好的应用前景，被认为是二十一世纪对国民经济和人民生活具有重要影响的高新技术产品。

[5] 与传统的钴酸锂正极材料相比较， LiFePO_4 具有原料来源丰富、低成本、环境友好、不吸潮、安全性能好、比容量较高（理论容量为 170mAh/g ）、电压平台适中、热稳定性和循环性能好等优点，被认为是一种最有可能应用于大功率锂离子电池的正极材料。

[6] 以磷酸铁为原料，添加碳酸锂、葡萄糖等一起球磨，然后焙烧制备磷酸铁锂是目前制备磷酸铁锂的最为重要的技术路线；因此，高性能的磷酸铁材料对于制得高性能的磷酸铁锂正极材料具有十分重要的影响；

[7] 目前工业上广泛应用的制备磷酸铁的方法主要是沉淀法，通常包含沉淀、老化、过滤、洗涤、干燥、破碎/球磨等一系列的工艺过程，存在工艺工程复杂、磷酸铁洗涤和干燥困难、生产过程产生大量废水等问题；

[8] 中国发明专利申请CN102849702A公开了一种制备磷酸铁的方法，该方法将铁源化合物、磷源化合物的溶液分别导入反应釜中，加热到一定的反应温度后，通过搅拌使物料保持内循环状态；向反应釜内加入沉淀剂调节体系PH，得到的反应物混合浆体；经过静置、陈化、分离后，用去离子水洗涤产物，将所得产物干燥并对其进行表面处理，即得到纳米球形磷酸铁。该发明具备制备过程条件温和，制得球形磷酸铁形貌规整，粒径均匀、可控等优点。

[9] 中国发明专利申请CN102897739A公开了一种制备磷酸铁的技术路线，将零价

铁源、腐蚀酸按摩尔比混合并加入一定量一次水和氨水，搅拌一段时间后缓慢加入双氧水直至铁源消失溶液变为橘黄色；随后向溶液中加入表面活性剂，然后在搅拌情况下按一定的Fe: P摩尔比向溶液中加入含磷酸根的试剂得到磷酸铁沉淀。然后，对产物进行虑洗，真空干燥得到 $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。该发明合成的磷酸铁材料的工艺成本较低、产品晶体结构好、杂质较少、粒度均匀，符合工业化生产的要求。

[10] 这些方法存在的问题在于：需要使用碱性物质对体系的PH值进行精确的调节，还需反复洗涤和过滤，制备工艺复杂，同时洗涤和过滤产生大量含有化学物质的废水。

[11] 为了解决这些问题，近年来人们探索了一些新的制备磷酸铁的技术：

[12] 中国发明专利申请CN104538629A公开了一种制备磷酸铁的技术路线，通过将铁源、磷源按照一定的摩尔比混合在一起，加入一定量的氧化剂和表面活性剂搅拌均匀，再缓慢加入氨水调控PH至3-8之间，然后通过高温火焰喷雾干燥过程，一步制得无水磷酸铁材料。该方法具有一定的新颖性，且制备的磷酸铁材料的振实密度较高，形貌较好，符合工业化生产的要求。然而，高温火焰喷雾干燥法存在耗能过高、设备投入高等问题。

[13] 申请人尝试采用普通的喷雾干燥技术制备磷酸铁的前驱体粉末，然后高温焙烧制备磷酸铁；该方法可将传统沉淀法制备工艺的7步缩减成为反应、干燥、焙烧等3步，可大大简化生产工艺，降低生产成本，消除废水的排放；同时，该工艺不存在传统沉淀法工艺存在的干燥磷酸铁块破碎困难的问题。进一步，我们发现在铁源溶液中加入特定的还原性有机物，可制得颗粒小（纳米级）、形貌可控、粒子分布均匀、比表面积高的磷酸铁材料；以该方法制得的磷酸铁为原料制得的磷酸铁锂材料具有成本低、容量高、循环稳定性好、倍率性能优良等重要优点，主要指标均明显优于以普通沉淀法制备的磷酸铁锂材料、以及不添加有机物的喷雾干燥法制备的磷酸铁为原料制得的磷酸铁锂材料。

[14] 发明内容

[15] 本发明所要解决的技术问题是通过新的制备技术实现形貌和结构可控的高性能磷酸铁材料。

- [16] 本发明的特点及创新在于：通过在三价铁离子溶液中加入还原性有机物，使三价铁离子全部（或者部分）还原得到二价铁离子的溶液（或者二价铁离子和三价铁离子的混合溶液），然后加入含有磷酸根的磷源溶液得到二价铁的磷酸盐浆料（或者二价铁和三价铁的磷酸盐的混合浆料）由于还原性有机物的加入，同时由于磷酸亚铁的溶度积（ 1.3×10^{-22} ）远远小于磷酸铁的溶度积（ 9.9×10^{-16} ），因此无需在沉淀制取浆料的过程中再添加碱性物质调节体系的PH值。最为重要的是，通过添加有机还原性物质可以实现对于产品的颗粒度及其形貌的控制，所制得的磷酸铁材料具有颗粒小、形貌可控、颗粒度分布均匀、比表面积高等重要优点。
- [17] 本发明目的通过如下技术方案实现：
- [18] 一种添加还原性有机物制备磷酸铁材料的方法，包括以下步骤：
- [19] （1）将铁源化合物溶解得到溶液，然后加入还原性有机物搅拌，再在搅拌下加入磷源化合物的溶液，继续反应，得到前驱体浆料；所述的铁源化合物包括硝酸铁、三氯化铁、柠檬酸铁、乙酸铁和草酸铁中的一种以上；所述磷源化合物为磷酸，磷酸二氢铵，磷酸氢二铵或磷酸铵中的一种以上；所述的还原性有机物为苯甲醛、乙醛，丙醛，戊二醛，甲酸或水杨酸中的一种以上；
- [20] （2）将步骤（1）制得的前驱体浆料进行喷雾干燥，得到前驱体粉末；所述的喷雾干燥仪器为旋转离心式喷雾干燥或者对流式气体喷雾干燥中的一种；
- [21] （3）将前驱体粉末在空气或氧气气氛下焙烧，冷却后即制得磷酸铁材料；所述焙烧温度为 $350^{\circ}\text{C} \sim 700^{\circ}\text{C}$ ，所述焙烧时间为 $2 \sim 24\text{h}$ 。
- [22] 进一步地，步骤（1）中，所述搅拌时间为 $0.5 \sim 12\text{h}$ 。
- [23] 进一步地，步骤（1）中，所述铁源化合物与磷源化合物的添加量满足：前驱体浆料中Fe：P摩尔比为 $1: 0.99 \sim 1.03$ ；所述还原性有机物的添加量满足：还原性有机物占前驱体浆料总体积分数的 $9\% \sim 23\%$ 。
- [24] 进一步地，步骤（1）中，所述的反应时间为 $3 \sim 48\text{h}$ ；所述的反应温度为 $50 \sim 110^{\circ}\text{C}$ 。
- [25] 进一步地，步骤（1）中，所用到的溶液中溶剂为去离子水或者醇水混合物；所述醇水混合物中的醇为乙醇；所述醇水混合物中醇与水的体积比为 $1:1 \sim 99$ 。

[26] 进一步地，步骤（2）中，所述喷雾干燥条件为：进风温度为130~220℃，出风温度为70~120℃，进料速率为300ml/h~1500ml/h。

[27] 与现有技术相比，本发明的优势在于：

[28] 1、过程无需PH调节，无需过滤、洗涤、烘干等过程，耗水量少，无污水产生，生产工艺大大简化；原料来源为廉价的三价铁盐，成本较低，适合工业化生产。

[29] 2、首次实现了通过引入还原性有机物，先部分或全部还原三价铁离子，再将其氧化来实现磷酸铁的制备过程。

[30] 3、所制备的磷酸铁材料具有颗粒度小、粒度分布均匀、具有特殊的一级及二级形貌、比表面积高等优点和特点，以该磷酸铁为原料制备的磷酸铁锂材料在0.2C下的容量可达160mAh/g以上，1C下可达148mAh/g以上，循环200圈，容量衰减小于2%，大大优于目前所使用的商业磷酸铁锂材料，满足工业化生产的基本要求。

[31] 附图说明

[32] 图1为实施例1所制得的磷酸铁材料的XRD图；

[33] 图2为实施例1所制得的磷酸铁材料的SEM图；

[34] 图3a为以实施例1所制得的磷酸铁材料为原料制备的磷酸铁锂材料在0.2C下的首圈充放电曲线图；

[35] 图3b为实施例1所制得的磷酸铁材料为原料制备的磷酸铁锂材料在1C下的首圈充放电曲线图。

[36] 具体实施方式

[37] 下面结合具体实施例对本发明作进一步地具体详细描述，但本发明的实施方式不限于此，对于未特别注明的工艺参数，可参经常规技术进行。

[38] 实施例1

[39] 分别将0.04mol的硝酸铁和磷酸二氢铵溶于100ml去离子水中形成均匀溶液，向硝酸铁的溶液中缓慢加入40ml甲酸(质量分数：88%)，搅拌30min后，再在搅拌下向其中加入磷酸二氢铵溶液，然后在70℃下反应36h得到前驱体浆料；在进风温度为190℃，出风温度为100℃，进料速率为600ml/h的条件下，进行喷雾干燥

；将所得粉体收集，于可控温电炉中，在空气气氛下600°C焙烧6h，即可得到无水磷酸铁。

[40] 从图1的XRD谱图可以看出该材料为结晶态的磷酸铁，无杂质峰，晶型完整。

[41] 图2为实施例1所制备的材料放大5000倍的效果，可以看到材料具备类似球形及椭球形形貌，颗粒度在100nm左右，在图2中，我们还可以看到这些粒子轻度粘连后呈现出一种类似于“珊瑚”状的三维多孔结构和形貌。

[42] 图3a和图3b为以实施例1所制备的磷酸铁为原料制备的磷酸铁锂材料的0.2C和1C下的充放电曲线，可以看到材料的容量非常高，满足工业化需求，表明所制备的磷酸铁材料电化学性能良好。

[43] 实施例2

[44] 分别将0.02mol的三氯化铁和0.0206mol的磷酸氢二铵溶于100ml去离子水后形成均匀溶液，在三氯化铁溶液中缓慢加入20ml水杨酸（质量分数：99.5%），搅拌30min后，再在搅拌下缓慢加入磷酸氢二铵溶液，然后在90°C下反应48h得到前驱体浆料；在进风温度为170°C，出风温度为80°C，进料速率1500ml/h的条件下，进行喷雾干燥，将所得粉体收集，于空气气氛下在可控温电炉中700°C焙烧2h；即可得到无水磷酸铁。本实施例所得产品效果及参数见表1。

[45] 实施例3

[46] 将0.04mol的三氯化铁溶于100ml的乙醇体积分数占50%的醇水混合液中，将0.0396mol磷酸二氢铵溶于100ml去离子水中形成均匀溶液，向三氯化铁的溶液中缓慢加入20ml甲酸（质量分数：88%），搅拌30min后，再在搅拌下向其中加入磷酸二氢铵溶液，然后在70°C下反应36h得到前驱体浆料；在进风温度为190°C，出风温度为100°C，进料速率300ml/h的条件下，进行喷雾干燥；将所得粉体收集，于可控温电炉中，在氧气气氛下350°C焙烧6h；即可得到无水磷酸铁。本实施例所得产品效果及参数见表1。

[47] 实施例4

[48] 分别将0.04mol的硝酸铁和磷酸氢二铵溶于100ml去离子水中形成均匀溶液，向硝酸铁的溶液中缓慢加入60ml甲酸（质量分数：88%），搅拌30min后，再在搅拌下向其中加入磷酸氢二铵溶液，然后在70°C下反应36h得到前驱体浆料；在进风

温度为190℃，出风温度为100℃，进料速率400ml/h的条件下，进行喷雾干燥；将所得粉体收集，于可控温电炉中，在空气气氛下700℃焙烧6h；即可得到无水磷酸铁。本实施例所得产品效果及参数见表1。

[49] 实施例5

[50] 将0.04mol的柠檬酸铁溶于200ml的乙醇体积分数占1%的醇水混合液中形成均匀溶液，向柠檬酸铁的溶液中缓慢加入40ml苯甲醛 (质量分数：98.5%)，搅拌30min后，再在搅拌下向其中加入0.04mol的磷酸溶液，然后在70℃下反应3h得到前驱体浆料；在进风温度为190℃，出风温度为100℃，进料速率800ml/h的条件下，进行喷雾干燥；将所得粉体收集，于可控温电炉中，在空气气氛下600℃焙烧2h；即可得到无水磷酸铁。本实施例所得产品效果及参数见表1。

[51] 实施例6

[52] 分别将0.04mol的硝酸铁和磷酸氢二铵溶于100ml去离子水中形成均匀溶液，向硝酸铁的溶液中缓慢加入40ml甲酸 (质量分数：88%)，搅拌30min后，再在搅拌下向其中加入磷酸氢二铵溶液，然后在70℃下反应48h得到前驱体浆料；在进风温度为190℃，出风温度为100℃，进料速率1000ml/h的条件下，进行喷雾干燥；将所得粉体收集，于可控温电炉中，在空气气氛下600℃焙烧24h；即可得到无水磷酸铁。本实施例所得产品效果及参数见表1。

[53] 实施例7

[54] 分别将0.04mol的乙酸铁和磷酸铵溶于100ml去离子水中形成均匀溶液，向乙酸铁的溶液中缓慢加入40ml乙醛 (质量分数：40%)，搅拌30min后，再在搅拌下向其中加入磷酸铵溶液，然后在50℃下反应36h得到前驱体浆料；在进风温度为190℃，出风温度为100℃，进料速率1500ml/h的条件下，进行喷雾干燥；将所得粉体收集，于可控温电炉中，在空气气氛下600℃焙烧6h；即可得到无水磷酸铁。本实施例所得产品效果及参数见表1。

[55] 实施例8

[56] 分别将0.04mol的草酸铁和磷酸二氢铵溶于100ml去离子水中形成均匀溶液，向草酸铁的溶液中缓慢加入40ml戊二醛 (质量分数：50%)，搅拌30min后，再在搅拌下向其中加入磷酸二氢铵溶液，然后在110℃下反应36h得到前驱体浆料；在进

风温度为190℃，出风温度为100℃，进料速率700ml/h的条件下，进行喷雾干燥；将所得粉体收集，于可控温电炉中，在空气气氛下600℃焙烧6h；即可得到无水磷酸铁。本实施例所得产品效果及参数见表1。

[57] 实施例9

[58] 分别将0.04mol的硝酸铁和磷酸二氢铵溶于100ml去离子水中形成均匀溶液，向硝酸铁的溶液中缓慢加入40ml水杨酸(质量分数：99.5%)，搅拌12h后，再在搅拌下向其中加入磷酸二氢铵溶液，然后在70℃下反应36h得到前驱体浆料；在进风温度为130℃，出风温度为70℃，进料速率600ml/h的条件下，进行喷雾干燥；将所得粉体收集，于可控温电炉中，在空气气氛下600℃焙烧6h；即可得到无水磷酸铁。本实施例所得产品效果及参数见表1。

[59] 实施例10

[60] 分别将0.04mol的硝酸铁和磷酸二氢铵溶于100ml去离子水中形成均匀溶液，向硝酸铁的溶液中缓慢加入40ml丙醛(质量分数：99.5%)，搅拌30min后，再在搅拌下向其中加入磷酸二氢铵溶液，然后在70℃下反应36h得到前驱体浆料；在进风温度为220℃，出风温度为120℃，进料速率600ml/h的条件下，进行喷雾干燥；将所得粉体收集，于可控温电炉中，在空气气氛下600℃焙烧6h；即可得到无水磷酸铁。本实施例所得产品效果及参数见表1。

[61] 表1

[Table 1]

	XRD 颗粒度 /nm	表观颗粒度 (SEM)/nm	0.2C 首次充放 电曲线 /mAh·g ⁻¹	1C 下 100 次循 环后容量保持 率
实施例 1	30	100	161.4	100%
实施例 2	32	150	158.1	99%
实施例 3	34	200	155.4	99%
实施例 4	30	200	155.2	99%
实施例 5	27	100	154.1	99%
实施例 6	30	200	153.7	99%
实施例 7	30	100	161.0	100%
实施例 8	30	100	162.0	100%
实施例 9	34	200	159.8	99%
实施例 10	32	180	158.7	99%

[62] 本发明的上述实施例仅仅是为清楚地说明本发明所作的举例，而并非是对本发明的实施方式的限定。对于所属领域的普通技术人员来说，在上述说明的基础上还可以做出其它不同形式的变化或变动。这里无需也无法对所有的实施方式予以穷举。凡在本发明的精神和原则之内所作的任何修改、等同替换和改进等，均应包含在本发明权利要求的保护范围之内。

权利要求书

- [权利要求 1] 一种添加还原性有机物制备磷酸铁材料的方法，其特征在于，包括以下步骤：
- （1）将铁源化合物溶解得到溶液，然后加入还原性有机物搅拌，再在搅拌下加入磷源化合物的溶液，继续反应，得到前驱体浆料；所述的铁源化合物包括硝酸铁、三氯化铁、柠檬酸铁、乙酸铁和草酸铁中的一种以上；所述磷源化合物为磷酸，磷酸二氢铵，磷酸氢二铵或磷酸铵中的一种以上；所述的还原性有机物为苯甲醛、乙醛，丙醛，戊二醛，甲酸或水杨酸中的一种以上；
- （2）将步骤（1）制得的前驱体浆料进行喷雾干燥，得到前驱体粉末；所述的喷雾干燥仪器为旋转离心式喷雾干燥或者对流式气体喷雾干燥中的一种；
- （3）将前驱体粉末在空气或氧气气氛下焙烧，冷却后即制得磷酸铁材料；所述焙烧的温度为 $350^{\circ}\text{C}\sim 700^{\circ}\text{C}$ ，所述焙烧的时间为2~24h。
- [权利要求 2] 根据权利要求1所述添加还原性有机物制备磷酸铁材料的方法，其特征在于，步骤（1）中，所述铁源化合物与磷源化合物的添加量满足：前驱体浆料中Fe：P摩尔比为1：0.99~1.03；所述还原性有机物的添加量满足：还原性有机物占前驱体浆料总体积分数的9%~23%；步骤（1）中，所述搅拌时间为0.5~12h。
- [权利要求 3] 根据权利要求1所述添加还原性有机物制备磷酸铁材料的方法，其特征在于，步骤（1）中，所述的反应时间为3~48h；所述的反应温度为 $50\sim 110^{\circ}\text{C}$ 。
- [权利要求 4] 根据权利要求1所述添加还原性有机物制备磷酸铁材料的方法，其特征在于，步骤（1）中，所用到的溶液中溶剂为去离子水或者醇水混合物；所述醇水混合物中的醇为乙醇；所述醇水混合物中醇与水的体积比为1:1~99。
- [权利要求 5] 根据权利要求1所述添加还原性有机物制备磷酸铁材料的方法，其

特征在于，步骤（2）中，所述喷雾干燥条件为：进风温度为130～220℃，出风温度为70～120℃，进料速率为300ml/h~1500ml/h。

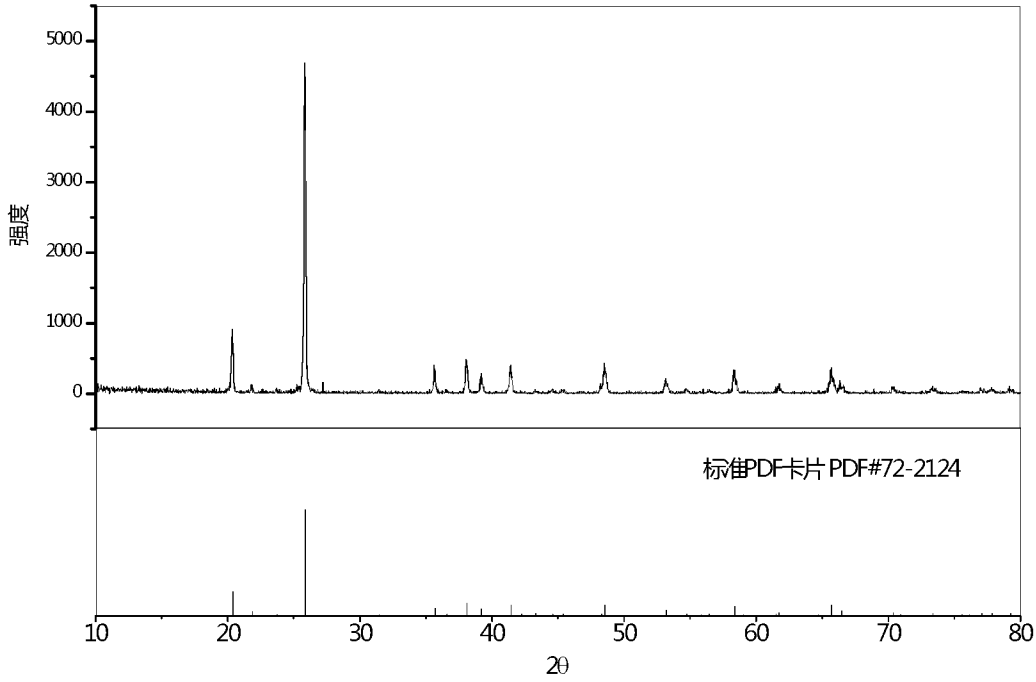


图 1

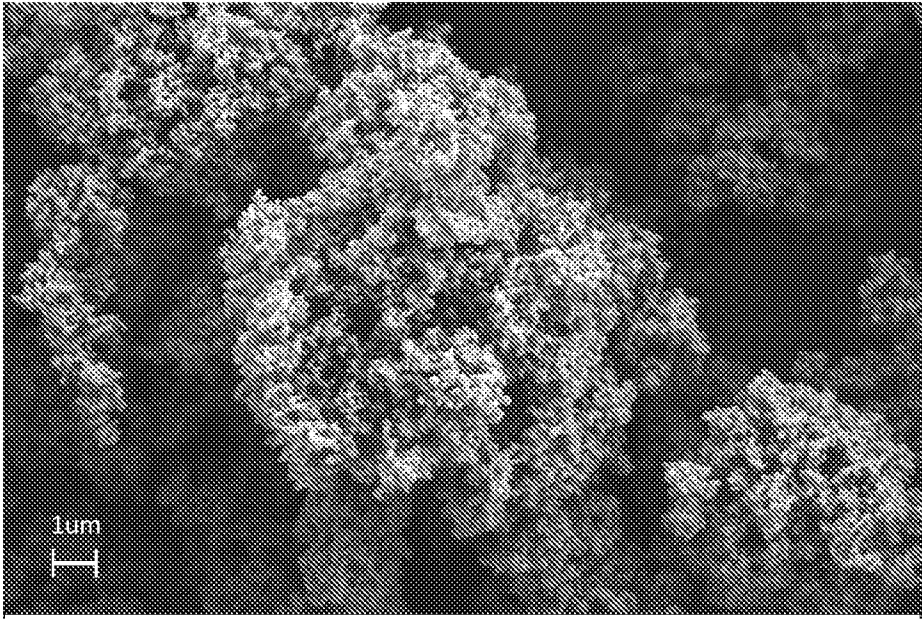


图 2

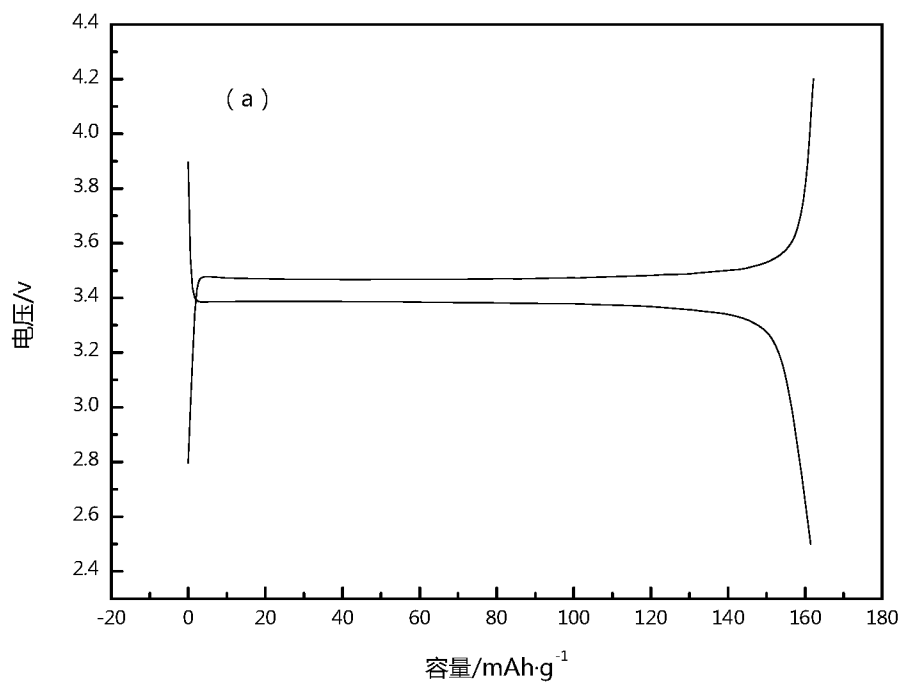


图 3a

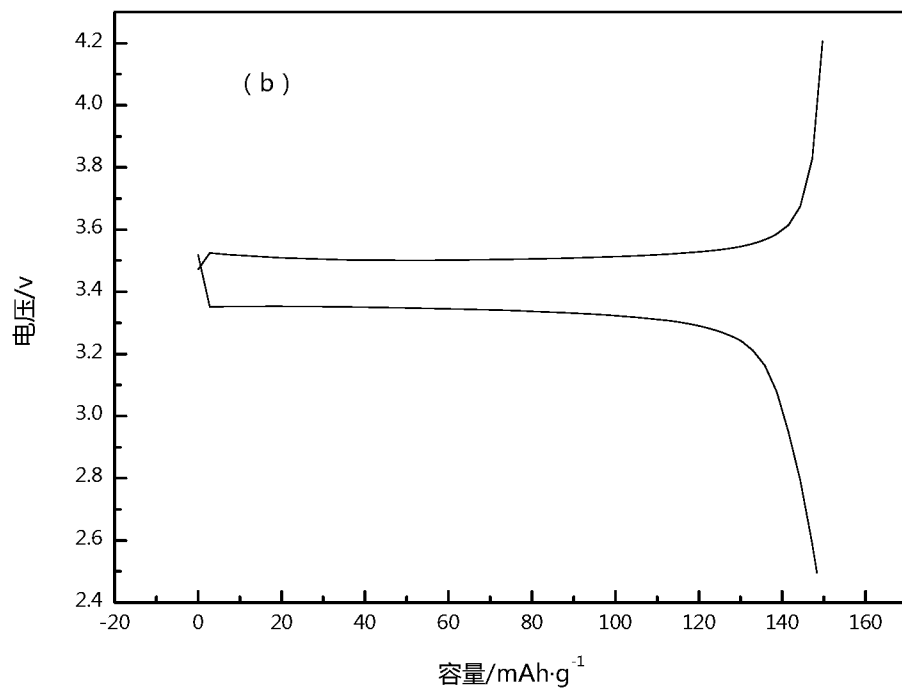


图 3b

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2016/108779

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C01B 25/37 (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-; H01M-

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)

CNXTXT; CNABS; CNKI; DWPI; EPODOC: 磷酸铁, 锂, 丙醛, 乙醛, 水杨酸, 甲酸, 还原, 有机酸, 华南理工, 氧气, 氧化, 有机, 苯甲醛, 戊二醛, 空气, 喷雾干燥, 廖世军, 醛, 还原剂, reduction, FePO₄, organic, ald+, acid, oxygen, oxide, spray drying

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	CN 102897738 A (JIANGSU GUOTAI LIBODE NEW MATERIAL CO., LTD.) 30 January 2013 (30.01.2013), description, paragraphs [0008]-[0012]	1-5
Y	CN 101262059 A (CENTRAL SOUTH UNIVERSITY) 10 September 2008 (10.09.2008), description, page 1, the third paragraph from the bottom to page 2, paragraph 6	1-5
A	CN 103274383 A (NANJING UNIVERSITY) 04 September 2013 (04.09.2013), description, paragraphs [0007]-[0009]	1-5
A	CN 105118995 A (HUNAN ZHENGYUAN ENERGY STORAGE MATERIALS AND DEVICE INSTITUTE) 02 December 2015 (02.12.2015), description, paragraph [0003]	1-5
A	JP 2005235437 A (TOYOTA CENTRAL RES. & DEV. et al.) 02 September 2005 (02.09.2005), description, paragraphs [0009]-[0012]	1-5

☒ 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	“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
“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date	“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
“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)	“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
“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	“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search 09 June 2017	Date of mailing of the international search report 19 June 2017
---	--

Name and mailing address of the ISA State Intellectual Property Office of the P. R. China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing 100088, China Facsimile No. (86-10) 62019451	Authorized officer XIA, Ruilin Telephone No. (86-10) 62415353
---	---

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2016/108779

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 2111907 A1 (VATTENFALL AB.) 28 October 2009 (28.10.2009), description, paragraphs [0013]-[0017]	1-5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2016/108779

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 102897738 A	30 January 2013	CN 102897738 B	23 July 2014
CN 101262059 A	10 September 2008	CN 101262059 B	04 August 2010
CN 103274383 A	04 September 2013	CN 103274383 B	15 July 2015
CN 105118995 A	02 December 2015	None	
JP 2005235437 A	02 September 2005	JP 4451154 B2	14 April 2010
EP 2111907 A1	28 October 2009	US 8318118 B2	27 November 2012
		DK 2111907 T3	13 May 2013
		SE 0800844 L	15 October 2009
		EP 2111907 B1	20 February 2013
		ES 2405579 T3	31 May 2013
		SE 532281 C2	01 December 2009
		CA 2662027 A1	14 October 2009
		CA 2662027 C	02 August 2016
		US 2009257936 A1	15 October 2009

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2016/108779

A. 主题的分类

C01B 25/37 (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-; H01M-

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))

CNTEXT; CNABS; 中国期刊全文数据库; DWPI; EPODOC: 磷酸铁, 锂, 丙醛, 乙醛, 水杨酸, 甲酸, 还原, 有机酸, 华南理工, 氧气, 氧化, 有机, 苯甲醛, 戊二醛, 空气, 喷雾干燥, 廖世军, 醛, 还原剂, reduction, FePO₄, organic, ald⁺, acid, oxygen, oxide, spray drying

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
Y	CN 102897738 A (江苏国泰锂宝新材料有限公司) 2013年 1月 30日 (2013 - 01 - 30) 说明书第0008-0012段	1-5
Y	CN 101262059 A (中南大学) 2008年 9月 10日 (2008 - 09 - 10) 说明书第1页倒数第3段-第2页第6段	1-5
A	CN 103274383 A (南京大学) 2013年 9月 4日 (2013 - 09 - 04) 说明书第0007-0009段	1-5
A	CN 105118995 A (湖南省正源储能材料与器件研究所) 2015年 12月 2日 (2015 - 12 - 02) 说明书第0003段	1-5
A	JP 特开2005235437 A (TOYOTA CENTRAL RES. & DEV. 等) 2005年 9月 2日 (2005 - 09 - 02) 说明书第0009-0012段	1-5
A	EP 2111907 A1 (VATTENFALL AB.) 2009年 10月 28日 (2009 - 10 - 28) 说明书第0013-0017段	1-5

☐ 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

2017年 6月 9日

国际检索报告邮寄日期

2017年 6月 19日

ISA/CN的名称和邮寄地址

中华人民共和国国家知识产权局 (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

夏瑞临

电话号码 (86-10) 62415353

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2016/108779

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	102897738	A	2013年 1月 30日	CN	102897738	B	2014年 7月 23日
CN	101262059	A	2008年 9月 10日	CN	101262059	B	2010年 8月 4日
CN	103274383	A	2013年 9月 4日	CN	103274383	B	2015年 7月 15日
CN	105118995	A	2015年 12月 2日	无			
JP	特开2005235437	A	2005年 9月 2日	JP	4451154	B2	2010年 4月 14日
EP	2111907	A1	2009年 10月 28日	US	8318118	B2	2012年 11月 27日
				DK	2111907	T3	2013年 5月 13日
				SE	0800844	L	2009年 10月 15日
				EP	2111907	B1	2013年 2月 20日
				ES	2405579	T3	2013年 5月 31日
				SE	532281	C2	2009年 12月 1日
				CA	2662027	A1	2009年 10月 14日
				CA	2662027	C	2016年 8月 2日
				US	2009257936	A1	2009年 10月 15日

表 PCT/ISA/210 (同族专利附件) (2009年7月)