

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 981 449**

21 Número de solicitud: 202390263

51 Int. Cl.:

C01B 25/37 (2006.01)

C01B 25/45 (2006.01)

H01M 10/0525 (2010.01)

H01M 4/58 (2010.01)

B01J 27/185 (2006.01)

C04B 35/447 (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A2

22 Fecha de presentación:

06.06.2022

30 Prioridad:

19.07.2021 CN 202110815191

43 Fecha de publicación de la solicitud:
08.10.2024

71 Solicitantes:

**GUANGDONG BRUNP RECYCLING
TECHNOLOGY CO., LTD. (33.3%)**

**Block 2, 7 And 9, No.6, Zhixin Avenue, Leping
Town, Sanshui District**

528137 Foshan, Guangdong CN;

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

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

72 Inventor/es:

QIN, Cunpeng;

LI, Changdong;

RUAN, Dingshan;

TANG, Shenghe;

SHI, Zhenshuan;

LI, Ling y

YIN, Lei

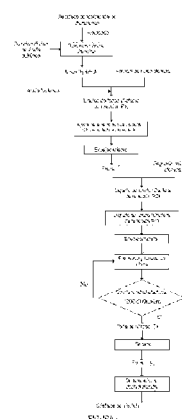
74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

54 Título: **Fosfato férrico, método de preparación y aplicación del mismo**

57 Resumen:

Se da a conocer un método de preparación de fosfato férrico que comprende los siguientes pasos: mezclar un tensioactivo con una primera solución metálica que contenga elementos de hierro y fósforo, añadir un cristal semilla, envejecer bajo calentamiento y agitación, filtrar, y secar y sinterizar el residuo de filtrado obtenido para obtener el fosfato férrico, en donde el cristal semilla es fosfato férrico dihidratado o fosfato férrico básico de amonio. En la presente invención, el cristal semilla se modifica mediante el tensioactivo para mejorar la actividad de la superficie del cristal semilla y, a continuación, se induce al Fe^{3+} y al PO_4^{3-} a crecer epitaxialmente en la superficie del cristal semilla, generando así núcleos de cristal secundarios e induciendo la formación del esqueleto básico de las partículas del producto. Mediante el proceso de envejecimiento, la deposición de núcleos de cristal en la superficie del cristal semilla hace que el esqueleto de las partículas de cristal sea más completo, de modo que la disposición de las partículas primarias es más compacta y ordenada, y tienden a formar partículas esféricas. El tamaño de partícula D50 del fosfato férrico anhidro final obtenido es de 2 a 30 μm , y las partículas son controlables, fáciles de lavar, tienen menos humedad y son fáciles de secar. Las partículas secundarias tienen una morfología uniforme y una alta densidad de tomas, y son adecuadas para preparar baterías de fosfato de hierro y litio compactadas a alta presión.



ES 2 981 449 A2

DESCRIPCIÓN

Fosfato férrico, método de preparación y aplicación del mismo

5 Campo técnico

La presente invención pertenece al campo de los materiales para baterías, y se refiere específicamente al fosfato férrico, a un método de preparación del mismo y a su uso.

10 Antecedentes

Las baterías de litio hierro fosfato son muy utilizadas por las empresas productoras de baterías de litio por su bajo coste, baja toxicidad, alta seguridad, larga vida útil y por no contener elementos raros como Ni y Co. El precursor de los materiales catódicos de litio hierro fosfato es el fosfato férrico, cuya calidad tendría un impacto directo en el rendimiento de la pila de litio hierro fosfato. En la tecnología actual, la sal ferrosa se utiliza principalmente como fuente de hierro para formar el fosfato férrico, y se añade un agente oxidante como el peróxido de hidrógeno para oxidar los iones de hierro divalentes en iones de hierro trivalentes. La oxidación consume una gran cantidad de peróxido de hidrógeno como agente oxidante, lo que supone un aumento del coste y una disminución de los beneficios en comparación con materiales como los ternarios. En la tecnología actual del mercado, el fosfato férrico dihidratado se prepara mayoritariamente mediante un método de coprecipitación en dos etapas que adopta el amoníaco acuoso y el NaOH como solución alcalina y el ácido fosfórico como agente de envejecimiento. La pasta preparada por este método tiene mayor viscosidad y peor estabilidad de lote. El uso masivo de la solución alcalina aumenta el coste de producción y tiende a incrementar la dificultad del tratamiento del agua.

El fosfato férrico de grado batería contiene menos impurezas y tiene una calidad estable, y la batería de litio y fosfato de hierro sintetizada a partir de él tiene un rendimiento estable y una mayor capacidad. El efecto esquelético del fosfato de hierro de grado batería sobre el rendimiento del fosfato de hierro y litio es más evidente: El fosfato de hierro y litio sintetizado a partir de fosfato férrico de grado cerámico o alimentario tiene una capacidad baja, por lo que sólo son materias primas adecuadas para la producción de cerámica de alto grado o suplementos nutricionales. Los principales problemas durante la preparación del fosfato férrico son los siguientes: 1. La preparación de fosfato férrico a partir de una fuente de hierro divalente tiene que consumir un agente oxidante, no puede garantizar la uniformidad de la

oxidación y el tiempo de oxidación, y aumenta el coste de producción. 2. El fosfato férrico de tamaño de grano más pequeño contiene SO_4^{2-} que es difícil de eliminar por lavado, es fácil de agregar y requiere varias veces de lavado para preparar productos con una pureza cualificada. 3. La estabilidad de los lotes es escasa, y los índices físicos y químicos presentan una gran fluctuación en los lotes, ya que el método de intermitencia se adopta comúnmente en el mercado, lo que conduce a una estabilidad de los lotes no garantizada. Por lo tanto, existe una necesidad urgente de desarrollar un método para preparar fosfato férrico de bajo coste y sin agregación, cuya impureza sea fácil de lavar, no sólo logrando beneficios económicos para las empresas sino también protegiendo el medio ambiente.

Breve descripción de la invención

La presente invención tiene como objetivo resolver al menos uno de los problemas técnicos mencionados anteriormente existentes en la técnica anterior. En consecuencia, la presente invención proporciona fosfato férrico, método de preparación del mismo y uso del mismo. El fosfato férrico anhidro preparado en la presente invención son partículas esféricas con un tamaño de partícula controlable y uniformemente distribuido, una alta densidad de toma y un tipo y morfología de cristal controlables, y puede utilizarse como material precursor del fosfato de hierro y litio de alta compacidad, y también tiene buenas perspectivas de aplicación en cerámica y catalizadores.

De acuerdo con un aspecto de la presente invención, se proporciona un método para preparar fosfato férrico, que comprende los siguientes pasos:

mezclar un tensioactivo con una primera solución metálica que contenga elementos de hierro y fósforo, añadir un cristal semilla, envejecer bajo calentamiento y agitación, filtrar la solución envejecida para obtener un residuo de filtración, y secar y sinterizar el residuo de filtración, obteniendo así el fosfato férrico, en donde el cristal semilla es fosfato férrico dihidratado o fosfato férrico básico de amonio.

En algunas realizaciones de la presente invención, un método para preparar el cristal semilla es el siguiente: añadir una primera solución alcalina a una segunda solución metálica que contenga elementos de hierro y fósforo, ajustar un valor de pH de una solución mezclada, y realizar la transformación y envejecimiento del cristal en la solución mezclada bajo calentamiento y agitación, obteniendo así el cristal semilla. Preferiblemente, la relación molar entre hierro y fósforo en la segunda solución metálica es de 1: (1.10 a 1.50).

En algunas realizaciones de la presente invención, la primera solución metálica y/o la segunda solución metálica es un filtrado obtenido por disolución ácida y filtración. Preferiblemente, el fosfato férrico de desecho es al menos uno de los siguientes: fosfato férrico anhidro, fosfato
5 férrico dihidrato, fosfato férrico amorfo y una escoria de polvo de cátodo de fosfato de hierro y litio de desecho con litio extraído. El uso de residuos de fosfato férrico como materia prima recicla los recursos residuales a un coste extremadamente bajo, con lo que no sólo se consiguen beneficios económicos para las empresas, sino que también se protege el medio ambiente.

10

En algunas realizaciones de la presente invención, con la condición de que el fosfato férrico de desecho sea fosfato férrico dihidratado, la disolución ácida se lleva a cabo tras un proceso de cocción, y el proceso de cocción se realiza a una temperatura de 250 °C a 450 °C durante
1 hora (h) a 5 h. Además, el proceso de cocción se realiza a una temperatura de 300 °C a
15 400 °C durante 2 h a 4 h. El proceso de cocción consiste en deshidratar el fosfato férrico dihidratado para convertirlo en fosfato férrico anhidro que se disolverá en la disolución ácida.

20

En algunas realizaciones de la presente invención, la solución ácida utilizada en la disolución ácida es al menos una de ácido sulfúrico, ácido clorhídrico y ácido fosfórico, con una
concentración de 0,8 mol/L a 3 mol/L. Además, la solución ácida es ácido sulfúrico con una
concentración de 1,2 mol/L a 2,0 mol/L. Además, una concentración en masa de ácido
fosfórico es del 80% al 90%, más preferiblemente del 85%.

25

En algunas realizaciones de la presente invención, la disolución ácida se lleva a cabo a una
temperatura de 25 °C a 90 °C durante 1 h a 10 h. Además, la disolución ácida se lleva a cabo
a una temperatura de 40 °C a 70 °C durante 2 h a 5 h.

30

En algunas realizaciones de la presente invención, una relación molar de hierro a fósforo en la primera solución metálica es 1: (1,10 a 1,50), preferiblemente 1: 1.15 a 1: 1.30.

En algunas realizaciones de la presente invención, la agitación se lleva a cabo a una velocidad de 150 rpm a 450 rpm, preferiblemente de 200 rpm a 350 rpm.

De acuerdo con algunas modalidades de la presente solicitud, el calentamiento se realiza a
35 una temperatura de 60 °C a 95 °C.

En algunas realizaciones de la presente invención, el envejecimiento se lleva a cabo de 1 h a 10 h, preferentemente de 2 h a 5 h.

5 En algunas realizaciones de la presente invención, el método comprende además un proceso de adición de una segunda solución alcalina para ajustar un valor de pH después de añadir el cristal de siembra, en donde el valor de pH se controla de 0,5 a 4, preferentemente de 2 a 3.

10 En algunas realizaciones de la presente invención, la segunda solución alcalina es al menos una de las siguientes: bicarbonato de amonio, carbonato de amonio, cloruro de amonio, amoniaco acuoso, dihidrogenofosfato de amonio o hidrogenofosfato de diamonio. Preferiblemente, la segunda solución alcalina es una de cloruro de amonio o amoniaco acuoso.

15 En algunas realizaciones de la presente invención, en el método para preparar el cristal de siembra, el valor del pH se ajusta de 1,5 a 3,5, preferiblemente de 1,5 a 2,5.

20 En algunas realizaciones de la presente invención, la primera solución alcalina es al menos una de hidróxido sódico, hidróxido potásico, bicarbonato sódico, bicarbonato amónico, carbonato sódico, amoniaco acuoso o carbonato potásico. Preferiblemente, una concentración en masa de la primera solución alcalina es del 10% al 30%. Más preferiblemente, la primera solución alcalina es hidróxido de sodio o amoníaco acuoso con una concentración del 20% al 25%.

25 En algunas realizaciones de la presente invención, el tensioactivo es al menos uno de los siguientes: bromuro de cetiltrimetilamonio, dodecilsulfonato de sodio, dodecilsulfonato de sodio o polivinilpirrolidona. Además, una masa del tensioactivo es del 0,1% al 2% de una masa de hierro en la primera solución metálica.

30 En algunas realizaciones de la presente invención, el tensioactivo es uno de los siguientes: bromuro de cetiltrimetilamonio, dodecilsulfonato de sodio o polivinilpirrolidona. Además, la masa del tensioactivo es del 0,5% al 1% de la masa de hierro de la primera solución metálica.

35 En algunas realizaciones de la presente invención, el secado se lleva a cabo a una temperatura de 90 °C a 190 °C durante 6 h a 24 h. Además, el secado se lleva a cabo a una temperatura de 100 °C a 140 °C durante 12 h a 15 h.

En algunas realizaciones de la presente invención, el método comprende un proceso de lavado del residuo del filtro con agua antes del secado, y el lavado con agua se realiza hasta que la conductividad eléctrica del agua utilizada es de 500 $\mu\text{S}/\text{cm}$ o menos. Preferiblemente, el lavado con agua se realiza hasta que la conductividad eléctrica del agua utilizada es de 200 $\mu\text{S}/\text{cm}$ o menos.

En algunas realizaciones de la presente invención, la sinterización se lleva a cabo en una atmósfera de uno o más de aire, gas nitrógeno o gas argón. La velocidad de aumento de la temperatura para la sinterización es de 2 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ a 15 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$, y la sinterización se realiza a 200 $^{\circ}\text{C}$ a 350 $^{\circ}\text{C}$ durante 1 h a 3 h, seguida de un calentamiento a 500 $^{\circ}\text{C}$ a 650 $^{\circ}\text{C}$ y sinterización durante 2 h a 6 h.

En algunas realizaciones preferidas de la presente invención, el método para preparar fosfato férrico comprende las siguientes etapas:

(1) Cocción de los residuos de fosfato férrico y, a continuación, adición de una solución ácida para la disolución ácida, seguida de filtración para obtener un filtrado que es la solución metálica que contiene hierro y fósforo, y medición del contenido de hierro y fósforo en la solución metálica;

(2) añadir la solución metálica a una primera caldera de reacción como solución base, hacer fluir conjuntamente la solución metálica y una primera solución alcalina en la primera caldera de reacción mientras se agita la solución en la primera caldera de reacción, ajustar un valor de pH de la solución mezclada y suplementar fósforo o hierro según el contenido de hierro y fósforo en la solución metálica y un volumen total de la solución metálica, calentar la solución para la transformación y envejecimiento de los cristales, obteniendo así una pasta que contiene un cristal semilla;

(3) añadiendo un tensioactivo a una segunda caldera de reacción que contenga la solución metálica, bombeando la suspensión que contenga el cristal de siembra a la segunda caldera de reacción, coagitando la suspensión que contenga el cristal de siembra y una segunda solución alcalina en la segunda caldera de reacción mientras se agita la solución en la segunda caldera de reacción;

(4) controlar un valor de pH de la solución mezclada en la segunda caldera de reacción después de añadir completamente la lechada que contiene el cristal de siembra, calentar para

envejecer, lavar y filtrar la solución para obtener un residuo de filtrado, y secar el residuo de filtrado; y

- 5 (5) sinterizar un residuo de filtro en polvo obtenido por el proceso de secado de la etapa (4), obteniendo así el fosfato férrico.

En algunas realizaciones de la presente invención, un volumen de la primera caldera de reacción es de 50 L a 500 L, preferentemente de 300 L a 500 L.

- 10 En algunas realizaciones de la presente invención, en el paso (2) y el paso (3), las palas utilizadas en la agitación son las palas de tipo tornillo de cuatro palas, las palas de tipo turbina abierta de cuatro palas rectas, las palas de tipo turbina abierta de seis palas, las palas de tipo turbina de disco de seis palas rectas o las palas de tipo turbina de disco de seis palas. Además, las palas son del tipo turbina abierta de cuatro palas rectas o del tipo turbina de disco de seis
15 palas rectas.

En algunas realizaciones de la presente invención, en el paso (2), un volumen de la solución de base es de 1/5 a 1/3, preferentemente 1/5, del volumen de la primera caldera de reacción.

- 20 En algunas realizaciones de la presente invención, en el paso (2), una relación entre la velocidad de alimentación de la solución metálica y la velocidad de alimentación de la primera solución alcalina es 10: 1 a 3: 1, preferiblemente 10: 1 a 8: 1.

- En algunas realizaciones de la presente invención, en el paso (2), la temperatura de calentamiento es de 70 °C a 95 °C, y el tiempo de envejecimiento es de 3 h a 10 h. Además, la temperatura de calentamiento es de 80 °C a 95 °C, y el tiempo de envejecimiento es de 3 h a 5 h.

- 30 En algunas realizaciones de la presente invención, en el paso (3), un volumen de la segunda caldera de reacción es de 500 L a 1000 L, preferentemente de 1000 L a 5000 L.

- En algunas realizaciones de la presente invención, en el paso (3), la solución metálica en la segunda caldera de reacción es del 50% al 90%, preferentemente del 60% al 80%, del volumen de la segunda caldera de reacción.

35

En algunas realizaciones de la presente invención, en el paso (3), una relación entre la

velocidad de alimentación de la segunda solución alcalina y la velocidad de alimentación de la pasta que contiene el cristal de siembra es de (0 a 1): (1,5 a 3,5), preferentemente (0 a 0,5): 1.5 2.5.

- 5 En algunas realizaciones de la presente invención, el residuo filtrante en polvo obtenido por el proceso de secado en el paso (4) es fosfato férrico dihidratado o fosfato férrico de amonio básico.

- 10 En algunas realizaciones de la presente invención, en el paso (4), la temperatura de calentamiento es de 60 °C a 95 °C, y el tiempo de envejecimiento es de 1 h a 6 h. Además, la temperatura de calentamiento es de 80 °C a 90 °C, y el tiempo de envejecimiento es de 2 h a 4 h.

- 15 La presente invención también proporciona fosfato férrico preparado por el método anteriormente descrito. El fosfato férrico tiene un diámetro medio de partícula (D50) de 2 µm a 15 µm, preferiblemente de 5 µm a 10 µm, una densidad de toma de 0,80 g/cm³ a 1,50 g/cm³, una superficie específica de 1 m²/g a 10m²/g, y un contenido de impurezas ≤200 ppm.

- 20 La presente invención también proporciona el uso del fosfato férrico en la preparación de una batería, una cerámica o un catalizador.

De acuerdo con una modalidad preferida de la presente solicitud, se obtienen al menos los siguientes efectos beneficiosos:

- 25 1. En la presente invención, al añadir una pequeña cantidad de fosfato férrico dihidratado presintetizado o de fosfato férrico básico de amonio como cristal semilla en el sistema de reacción total de fosfato férrico, el cristal semilla puede reducir la barrera termodinámica para la nucleación de cristales en el sistema de reacción. Así, se puede formar una fase pura de fosfato férrico dihidratado o de fosfato férrico básico de amonio sin añadir una solución
- 30 alcalina, lo que acelera la formación de un producto bien cristalizado, disminuye el tiempo de síntesis del fosfato férrico dihidratado o del fosfato férrico básico de amonio y evita la formación de formas morfológicas múltiples de fosfato férrico cuando no se añade un cristal semilla. La fuerza motriz para la cristalización del fosfato férrico en la presente invención es el cristal semilla en lugar del ácido fosfórico que impulsa al producto amorfo a cristalizar en el
- 35 proceso de envejecimiento convencional. El producto formado es muy consistente en morfología y tamaño de partícula.

2. En la presente invención, el tensioactivo se utiliza para la modificación del cristal de siembra con el fin de mejorar la actividad superficial del cristal de siembra. A continuación, al inducir el crecimiento epitaxial de Fe^{3+} y PO_4^{3-} en la superficie del cristal semilla, se generan núcleos de cristal secundarios, lo que induce la formación del armazón básico de las partículas del producto. A través del proceso de envejecimiento, la deposición de los núcleos de cristal en la superficie del cristal semilla hace que la estructura del grano de cristal sea más completa, de modo que las partículas primarias se disponen de forma más densa y ordenada y tienden a constituir partículas esféricas. El fosfato férrico anhidro finalmente preparado tiene un tamaño de partícula D50 de aproximadamente $2\text{ }\mu\text{m}$ a $30\text{ }\mu\text{m}$, las partículas son controlables y fáciles de lavar, y tiene menos humedad y es fácil de secar. Las partículas secundarias tienen una morfología uniforme y una mayor densidad de derivación, y son adecuadas para la preparación de baterías de fosfato de hierro y litio de gran compacidad.

2. El equipo que requiere la presente invención es sencillo y fácil de manejar. El proceso de producción no requiere múltiples veces de lavado, lo que se traduce en menos aguas residuales y un menor coste de tratamiento del agua. Con este fosfato férrico preparado por el método semicontinuo, se evita la escasa consistencia de los diferentes lotes de producto y se garantiza la estabilidad del producto por lotes.

3. En la presente invención, se puede preparar selectivamente fosfato férrico dihidratado y fosfato férrico básico de amonio, que se sinteriza a continuación para obtener fosfato férrico anhidro. Este proceso requiere menos consumo de ácido fosfórico y solución alcalina, por lo que tiene un coste bajo en comparación con el método de precipitación alcalina de intermitencia pura.

Breve descripción de los dibujos

La presente invención se describirá más adelante junto con los dibujos y ejemplos adjuntos.

La FIGURA 1 es un diagrama de flujo de un método del Ejemplo 2 de la presente invención.

La FIGURA 2 es una vista esquemática de un proceso de reacción microcósmica del Ejemplo 1 de la presente invención.

La FIGURA 3 es una imagen de difracción de rayos X (DRX) del fosfato férrico deshidratado

preparado en el Ejemplo 1 de la presente invención.

La FIGURA 4 es una imagen de microscopía electrónica de barrido (SEM) del fosfato férrico deshidratado preparado en el Ejemplo 1 de la presente invención.

5

La FIGURA 5 es una imagen de DRX del fosfato férrico anhidro preparado en el Ejemplo 1 de la presente invención.

La FIGURA 6 es una imagen SEM del fosfato férrico anhidro preparado en el Ejemplo 1 de la presente invención.

10

La FIGURA 7 es un diagrama que muestra las curvas de carga-descarga a 0,1 C del fosfato de hierro y litio sintetizado a partir del fosfato férrico anhidro del Ejemplo 1 de la presente invención.

15

Descripción detallada de las modalidades

Las soluciones técnicas y los efectos de las mismas se describirán de forma clara y completa a continuación junto con los ejemplos de la presente invención para que los objetos, las características técnicas y los efectos de la presente solicitud queden más claros. Aparentemente, los ejemplos descritos son sólo una parte y no todos los ejemplos de la presente invención. Basándose en los ejemplos de la presente invención, otros ejemplos obtenidos por una persona con conocimientos ordinarios en la materia basándose en los ejemplos de la presente invención sin esfuerzos creativos entrarán dentro del ámbito de protección de la presente invención.

20

25

Ejemplo 1

En este ejemplo, el fosfato férrico se prepara según el proceso siguiente:

30

(1) 100 kg de residuos de fosfato férrico dihidratado se cuecen a 300 °C durante 4 h para eliminar el agua cristalina, dejando unos 80 kg de material cocido. se añaden 80 kg del material cocido en un hervidor que contiene 666 L de solución de ácido sulfúrico 1,2 mol/L y se agita a 300 rpm, se calienta a 60 °C para su disolución durante unas 6 h y se deja reposar.

35

Tras utilizar un filtro preciso para filtrar el residuo filtrado, el filtrado obtenido, que es una solución metálica A que contiene Fe^{3+} y PO_4^{3-} , se transfiere a un tanque de almacenamiento.

Las concentraciones de los elementos Fe y P en la solución metálica A son de 40,51 g/L y 22,96 g/L, respectivamente. La relación molar entre Fe y P en la solución metálica A es 1: 1,022.

- 5 (2) Se inyectan 20 L de la solución metálica A en una caldera de reacción P1 de 100 L como solución base, y se agita a 300 rpm. La solución metálica A y una solución de NaOH se introducen conjuntamente en la caldera de reacción P1 a velocidades de alimentación de 50 L/h y 7,5 L/h respectivamente. Mediante un sistema de retroalimentación en tiempo real del valor del pH, la velocidad de alimentación de la solución de NaOH se ajusta con precisión. La
- 10 temperatura del hervidor de reacción P1 se ajusta a 40 °C. Al final de la etapa de co-flujo, el valor del pH de la solución en el hervidor de reacción P1 se ajusta a 1,8 para precipitar el fosfato férrico amorfo. El total de solución metálica A en la caldera de reacción P1 es de 80 L (incluyendo la solución base A y la solución metálica A co-fluida). 0.se añaden 435 L de ácido fosfórico a la caldera de reacción P1 hasta que la relación molar entre Fe y P sea igual a 1:
- 15 1,20, obteniéndose así la pasta B. La pasta B se calienta a 93 °C, se mantiene a esta temperatura durante 2,5 h para la transformación cristalina y se envejece durante 5 h, obteniéndose así la pasta C. El contenido de Fe residual en el filtrado cuando se filtra la pasta C es de 35 mg/L.
- 20 (3) Se inyectan 600 L de la solución metálica A en una caldera de reacción P2 con un volumen de 1m³. Bajo agitación a 250 rpm, se añaden 24 g de polivinilpirrolidona como tensioactivo, y la pasta C se bombea desde la caldera de reacción P1 a la caldera de reacción P2 a una velocidad de 100 L/h.
- 25 (4) Después de añadir completamente la suspensión C de fosfato férrico dihidratado, el valor de pH de la solución en la caldera de reacción P2 es de 0,8. La caldera de reacción P2 se calienta a 85 °C y se deja envejecer durante 3 h. El resultante se lava con agua y se filtra hasta que la conductividad eléctrica del agua utilizada sea inferior a 400 µS/cm. El residuo de filtrado se recoge para obtener una torta de filtrado de fosfato férrico dihidratado D, que se
- 30 seca a 100 °C durante 15 h, obteniéndose así fosfato férrico dihidratado en polvo E.
- (5) El polvo seco de fosfato férrico dihidratado E se introduce en un horno de mufla, cuya temperatura se aumenta a 10 °C/min hasta 350 °C, y se mantiene durante 3 h a esta temperatura, y después se aumenta a 10 °C/min hasta 550 °C, y se sinteriza durante 3 h a
- 35 esta temperatura, y después se enfría naturalmente a temperatura ambiente, obteniéndose así el FePO₄ anhidro cualificado. Por último, el producto obtenido se somete a la detección y

el análisis de fases y rendimientos. El contenido de impureza en el fosfato férrico anhidro es de 0,0057 % en peso.

Los índices físicos y químicos del fosfato férrico dihidratado y del fosfato férrico anhidro obtenidos en este ejemplo se muestran en la tabla 1.

Tabla 1. Índices físicos y químicos del fosfato férrico dihidratado y del fosfato férrico anhidro

Fosfato férrico dihidratado	Fe (% en peso)	P(% en pes)	Fe/P	D10(um)	D50(um)	D90(um)	(D90-D10)/D50
	29.01	16.46	0.977	4.43	6.88	10.7	0.911
	BET(m ² /g)	TD(g/cc)	Ni(% en peso)	Co(% en peso)	Mn(% en peso)	Ca (% en peso)	Mg(wt%)
	21,4	1,08	0,0009	0,0002	0,0005	0,0002	0,0001
	Na(% en peso)	Cu(% en peso)	Zn(% en peso)	S(% en peso)	Al(% en peso)	Ti(% en peso)	Mo(% en peso)
	0,0018	0,0001	0,0001	0,0055	0,0001	0,0009	0,0001
Fosfato férrico anhidro	Fe (% en peso)	P(% en peso)	Fe/P	D10(um)	D50(um)	D90(um)	(D90-D10)/D50
	36,36	20,61	0,978	4,35	6,95	11,54	1,035
	BET(m ² /g)	TD(g/cc)	Ni(% en peso)	Co(% en peso)	Mn(% en peso)	Ca (% en peso)	Mg(wt%)
	5,41	1,19	0,0012	0,0001	0,0001	0,0001	0,0003
	Na(% en peso)	Cu(% en peso)	Zn(% en peso)	S(% en peso)	Al(% en peso)	Ti(% en peso)	Mo(% en peso)
	0,0015	0,0001	0,0001	0,0005	0,0001	0,0015	0,0001

La tabla 1 muestra que los contenidos de hierro y fósforo y los contenidos de otros elementos en el fosfato férrico dihidratado y el fosfato férrico anhidro cumplen las normas nacionales de China para el fosfato férrico anhidro. La dispersión de la distribución granulométrica es relativamente pequeña, la distribución granulométrica es relativamente estrecha, las densidades de toma antes y después de la sinterización son ambas más altas, y los valores de la superficie específica son moderados. Por lo tanto, el producto de fosfato férrico es adecuado para ser utilizado como material precursor para la preparación de fosfato de hierro y litio de alta compacidad.

Al añadir una pequeña cantidad de fosfato férrico dihidratado presintetizado en la caldera de

reacción P1 como cristal semilla en la caldera de reacción P2 con el segundo sistema de reacción, el fosfato férrico dihidratado puede reducir la barrera termodinámica para la nucleación de cristales en el sistema de reacción. En la caldera de reacción P2, se obtiene una fase pura de fosfato férrico dihidratado sin añadir una solución alcalina, lo que acelera la formación de un producto bien cristalizado, disminuye el tiempo de síntesis del fosfato férrico dihidratado y evita la formación de formas morfológicas múltiples de fosfato férrico cuando no se añade un cristal semilla. La función del cristal semilla es proporcionar núcleos de cristal e inducir la cristalización. El proceso de cristalización se realiza según la ruta mostrada en la FIGURA 2. La fuerza impulsora de la cristalización del fosfato férrico es el cristal semilla y no el ácido fosfórico que impulsa al producto amorfo a cristalizar en el proceso de envejecimiento convencional. El producto formado tiene una morfología y un tamaño de partícula muy consistentes. El tensioactivo de la caldera de reacción se utiliza para modificar el cristal semilla y mejorar su actividad superficial. A continuación, al inducir el crecimiento epitaxial de Fe^{3+} y PO_4^{3-} en la superficie del cristal semilla, se generan núcleos de cristal secundarios, lo que induce la formación del armazón básico de las partículas del producto. A través del proceso de envejecimiento, la deposición de los núcleos de cristal en la superficie del cristal semilla hace que la estructura del grano de cristal sea más completa, de modo que las partículas primarias se disponen de forma más densa y ordenada y tienden a constituir partículas esféricas. Durante el proceso de crecimiento epitaxial, la partícula primaria crece siempre a lo largo de la dirección de la fuerza de cizallamiento debido al efecto de cizallamiento de los flujos tangenciales creados por el agitador, y forma así una estructura en forma de lámina. Comparado con el método que utiliza la solución alcalina para la precipitación y que utiliza el ácido fosfórico para el envejecimiento, el presente método no requiere un valor de pH elevado, por lo que la preparación puede llevarse a cabo en condiciones fuertemente ácidas. No se necesita una solución de ácido fosfórico para proporcionar la fuerza motriz de la cristalización, lo que reduce el tiempo de transformación del estado amorfo al cristalino, por lo que sólo se necesita un breve tiempo de envejecimiento para que la forma cristalina sea más completa y la precipitación más completa, de modo que la solución alcalina se consume menos y el rendimiento es elevado.

La FIGURA 3 y la FIGURA 4 muestran el patrón XRD y la imagen SEM del fosfato férrico dihidratado preparado en el Ejemplo 1, respectivamente. Puede verse en la FIGURA 3 que el fosfato férrico dihidratado preparado en el Ejemplo 1 tiene una pureza relativamente alta, una buena cristalinidad y no se han encontrado fases de impureza. Puede verse en la FIGURA 4 que las partículas de fosfato férrico dihidratado preparadas tienen una distribución uniforme del tamaño de las partículas, una buena consistencia de la partícula secundaria y una mejor

dispersión de las partículas.

Las FIGURAS 5 y 6 muestran el patrón XRD y la imagen SEM del fosfato férrico anhidro preparado en el Ejemplo 1, respectivamente. Puede verse en la FIGURA 5 que el fosfato férrico anhidro preparado en el Ejemplo 1 tiene muy buen grado de cristalinidad, sin que se encuentren fases de impureza. Se puede observar en la FIGURA 6 que las partículas de fosfato férrico anhidro preparadas tienen una estructura de partícula secundaria, mayor tamaño de partícula tras ser recocidas, menor superficie específica y mejor dispersión de la partícula.

La FIGURA 7 es un gráfico que muestra las curvas de carga y descarga a 0,1 C del fosfato de hierro y litio sintetizado a partir del precursor de fosfato férrico anhidro del Ejemplo 1. Puede observarse que el fosfato de hierro y litio preparado utilizando como precursor el fosfato férrico anhidro del Ejemplo 1 tiene unas capacidades iniciales de carga y descarga de 161,4 mAh/g y 158,4 mAh/g, respectivamente, mostrando unas prestaciones electroquímicas similares a las de los productos disponibles en el mercado.

Ejemplo 2

En este ejemplo, refiriéndose a la FIGURA 1, el fosfato férrico se prepara según el proceso siguiente:

(1) 100 kg de residuos de fosfato férrico dihidratado se cuecen a 400 °C durante 3 h para eliminar el agua cristalina, dejando unos 80 kg de material cocido. se añaden 72 kg del material cocido en un hervidor que contiene 600 L de solución de ácido sulfúrico 1,2 mol/L y se agita a 200 rpm, se calienta a 45 °C para su disolución durante unas 8 h y se deja reposar. Tras utilizar un filtro preciso para filtrar el residuo filtrado, el filtrado obtenido, que es una solución metálica A, se transfiere a un tanque de almacenamiento. Las concentraciones de los elementos Fe y P en la solución metálica A son de 42,51 g/L y 24,35 g/L, respectivamente. La relación molar entre Fe y P en la solución metálica A es 1: 1.033.

(2) Se inyectan 10 L de la solución metálica A en una caldera de reacción P1 de 50 L como solución base, y se agita a 350 rpm. La solución metálica A y una solución de NaOH se introducen conjuntamente en la caldera de reacción P1 a velocidades de alimentación de 40 L/h y 6 L/h respectivamente. Mediante un sistema de retroalimentación en tiempo real del valor del pH, la velocidad de alimentación de la solución de NaOH se ajusta con precisión. La

temperatura del hervidor de reacción P1 se ajusta a 45 °C. Al final de la etapa de co-flujo, el valor del pH de la solución en el hervidor de reacción P1 se ajusta a 2,1 para precipitar el fosfato férrico amorfo. El total de solución metálica A en la caldera de reacción P1 es de 45 L (incluyendo la solución base A y la solución metálica A co-fluida). Se añaden 0,687 L de ácido fosfórico a la caldera de reacción P1 hasta que la relación molar Fe/P sea igual a 1: 1,30, obteniendo así la suspensión B de fosfato férrico dihidratado. La suspensión B se calienta a 90 °C, se mantiene a esta temperatura durante 3 h para la transformación de los cristales y se envejece durante 3 h, obteniéndose así la suspensión C de fosfato férrico dihidratado. El contenido de Fe residual en el filtrado cuando se filtra el lodo C es de 1,05 mg/L.

10

(3) Se inyectan 400 L de la solución metálica A en una caldera de reacción P2 con un volumen de 0.5 m³. Bajo agitación a 300 rpm, se añaden 85 g de dodecilsulfonato sódico como tensioactivo, y la suspensión C de fosfato férrico dihidratado se bombea desde la caldera de reacción P1 a la caldera de reacción P2 a una velocidad de 100 L/h. Una velocidad de alimentación de la segunda solución alcalina es de 10 L/h.

15

(4) Después de añadir completamente la suspensión C de fosfato férrico dihidratado, el valor de pH de una solución mezclada en la caldera de reacción P2 es 3. La caldera de reacción P2 se calienta a 85 °C y se deja envejecer durante 3 h. El resultante se lava con agua y se filtra hasta que la conductividad eléctrica del agua utilizada sea inferior a 500 µS/cm. El residuo filtrado se recoge para obtener una torta de filtración D, que se seca a 120 °C durante 12 h, obteniéndose así fosfato férrico de amonio básico en polvo E.

20

(5) El polvo seco de fosfato férrico básico de amonio E se introduce en un horno de mufla, cuya temperatura se aumenta a 10 °C/min hasta 400 °C, y se mantiene durante 2 h a esta temperatura, y después se aumenta a 5 °C/min hasta 600 °C, y se sinteriza durante 2 h a esta temperatura, y después se enfría naturalmente a temperatura ambiente, obteniéndose así el FePO₄ anhidro cualificado. Por último, el producto obtenido se somete a la detección y el análisis de fases y rendimientos. El contenido de impureza en el fosfato férrico es del 0,0152% en peso.

30

Los índices físicos y químicos del fosfato férrico de amonio básico y del fosfato férrico anhidro obtenidos en este ejemplo se muestran en la tabla 2.

Tabla 2. Índices físicos y químicos del fosfato férrico amónico básico y del fosfato férrico anhidro

35

Fosfato férrico de amonio básico	Fe (% en peso)	P(% en peso)	Fe/P	D10(um)	D50(um)	D90(um)	(D90- D10)/D50
	29,21	16,66	0,972	5,35	7,56	11,3	0,787
	BET(m ² /g)	TD(g/cc)	Ni(% en peso)	Co(% en peso)	Mn(% en peso)	Ca (% en peso)	Mg(wt%)
	19,57	1,35	0,0011	0,0001	0,0012	0,0001	0,0001
	Na(% en peso)	Cu(% en peso)	Zn(% en peso)	S(% en peso)	Al(% en peso)	Ti(% en peso)	Mo(% en peso)
	0,0036	0,0011	0,0001	0,0359	0,0001	0,0015	0,0001
Fosfato férrico anhidro	Fe (% en peso)	P(% en peso)	Fe/P	D10(um)	D50(um)	D90(um)	(D90- D10)/D50
	36,36	20,63	0,977	15,01	19,66	28,11	0,661
	BET(m ² /g)	TD(g/cc)	Ni(% en peso)	Co(% en peso)	Mn(% en peso)	Ca (% en peso)	Mg(wt%)
	2,31	1,40	0,0006	0,0001	0,0009	0,0001	0,0002
	Na(% en peso)	Cu(% en peso)	Zn(% en peso)	S(% en peso)	Al(% en peso)	Ti(% en peso)	Mo(% en peso)
	0,0045	0,0009	0,0001	0,0055	0,0001	0,0021	0,0001

En el Ejemplo 2, al añadir una pequeña cantidad de fosfato férrico dihidratado presintetizado en el hervidor de reacción P1 como cristal semilla en el hervidor de reacción P2, el fosfato férrico dihidratado sobresaturado puede reducir la barrera termodinámica para la nucleación del cristal, induciendo a NH_4^+ , Fe^{3+} y PO_4^{3-} a crecer epitaxialmente en la superficie del cristal semilla, creciendo así un nuevo núcleo cristalino secundario básico de fosfato de hierro y amonio en la superficie del cristal semilla, acelerando la formación de nuevos núcleos cristalinos con buena cristalinidad. No es necesario añadir ácido fosfórico en exceso para el envejecimiento, lo que reduce la cantidad utilizada de ácido fosfórico, acorta el tiempo de envejecimiento y reduce el consumo de energía. En la tabla 2 puede verse que el fosfato férrico de amonio básico preparado en el Ejemplo 2 tiene una pureza relativamente alta y una dispersión de partículas relativamente buena. Tras ser sinterizado, el fosfato férrico anhidro tiene muy buena cristalinidad. Los contenidos de hierro y fósforo y los contenidos de otros elementos en el fosfato férrico amónico básico y el fosfato férrico anhidro cumplen las normas nacionales chinas. El fosfato férrico anhidro tiene una densidad de toma de 1,40 g/cm³ y una superficie específica de 2,31 m²/g. Por lo tanto, el producto de fosfato férrico es adecuado para ser utilizado como material precursor para la preparación de fosfato de hierro y litio de alta compacidad.

Ejemplo 3

En este ejemplo, el fosfato férrico se prepara según el proceso siguiente:

5

(1) 100 kg de residuos de fosfato férrico dihidratado se cuecen a 300 °C durante 3 h para eliminar el agua cristalina, dejando unos 80 kg de material cocido. se añaden 72 kg del material cocido en un hervidor que contiene 600 L de solución de ácido sulfúrico 1,2 mol/L y se agita a 250 rpm, se calienta a 60 °C para su disolución durante unas 2 h y se deja reposar.

10 Tras utilizar un filtro preciso para filtrar el residuo filtrado, el filtrado obtenido, que es una solución metálica A, se transfiere a un tanque de almacenamiento. Las concentraciones de los elementos Fe y P en la solución metálica A son de 42,01 g/L y 24,10 g/L, respectivamente. La relación molar entre Fe y P en la solución metálica A es 1: 1,035.

15 (2) Se inyectan 20 L de la solución metálica A en una caldera de reacción P1 de 100 L como solución base, y se agita a 250 rpm. La solución metálica A y el amoníaco acuoso se introducen conjuntamente en la caldera de reacción P1 a velocidades de alimentación de 40 L/h y 6 L/h respectivamente. Mediante un sistema de retroalimentación en tiempo real del valor del pH, la velocidad de alimentación del amoníaco acuoso se ajusta con precisión. La
20 temperatura del hervidor de reacción P1 se ajusta a 40 °C. Al final de la etapa de co-flujo, el valor del pH de la solución en el hervidor de reacción P1 se ajusta a 2,1 para precipitar el fosfato férrico amorfo. El total de solución metálica A en la caldera de reacción P1 es de 45 L (incluyendo la solución base A y la solución metálica A co-fluida). Se añaden 0,68 L de ácido fosfórico a la caldera de reacción P1 hasta que la relación molar entre Fe y P sea igual a 1:
25 1,30, obteniéndose así la suspensión B. La suspensión B se calienta a 90 °C, se mantiene a esta temperatura durante 3 h para la transformación cristalina y se envejece durante 3 h, obteniéndose así la suspensión C de fosfato férrico de amonio básico. El contenido de Fe residual en el filtrado cuando se filtra el lodo C es de 1,05 mg/L.

30 (3) Se inyectan 400 L de la solución metálica A en una caldera de reacción P2 con un volumen de 0,5 m³. Bajo agitación a 300 rpm, se añaden 85 g de dodecilsulfonato de sodio como tensioactivo, y la suspensión C de fosfato férrico de amonio básico se bombea desde la caldera de reacción P1 a la caldera de reacción P2 a una velocidad de 100 L/h.

35 (4) Después de añadir completamente la suspensión C de fosfato férrico de amonio básico, el valor de pH de una solución mezclada en la caldera de reacción P2 es de 0,95. La caldera de

reacción P2 se calienta a 85 °C y se deja envejecer durante 3 h. El resultante se lava con agua y se filtra hasta que la conductividad eléctrica del agua utilizada sea inferior a 500 µS/cm. El residuo de filtrado se recoge para obtener una torta de filtrado de fosfato férrico dihidratado D, que se seca a 120 °C durante 12 h, obteniéndose así fosfato férrico dihidratado en polvo E.

(5) El polvo seco de fosfato férrico dihidratado E se introduce en un horno de mufla, cuya temperatura se aumenta a 10 °C/min hasta 400 °C, y se mantiene durante 1 h a esta temperatura, y después se aumenta a 5 °C/min hasta 550 °C, y se sinteriza durante 2 h a esta temperatura, y después se enfría naturalmente a temperatura ambiente, obteniéndose así el FePO₄ anhidro cualificado. Por último, el producto obtenido se somete a la detección y el análisis de fases y rendimientos. El contenido de impureza en el fosfato férrico anhidro es del 0,0042 % en peso.

Los índices físicos y químicos del fosfato férrico dihidratado y del fosfato férrico anhidro obtenidos en este ejemplo se muestran en la tabla 3.

Tabla 3. Índices físicos y químicos del fosfato férrico dihidratado y del fosfato férrico anhidro

Fosfato férrico dihidratado	Fe (% en peso)	P(% en peso)	Fe/P	D10(um)	D50(um)	D90(um)	(D90-D10)/D50
	29,12	16,54	0,976	6,58	9,86	15,44	0,899
	BET(m ² /g)	TD(g/cc)	Ni(% en peso)	Co(% en peso)	Mn(% en peso)	Ca (% en peso)	Mg(wt%)
	25,31	1,13	0,0001	0,0004	0,0002	0,0001	0,0002
	Na(% en peso)	Cu(% en peso)	Zn(% en peso)	S(% en peso)	Al(% en peso)	Ti(% en peso)	Mo(% en peso)
	0,0006	0,0001	0,0001	0,0125	0,0008	0,0001	0,0005
Fosfato férrico anhidro	Fe (% en peso)	P(% en peso)	Fe/P	D10(um)	D50(um)	D90(um)	(D90-D10)/D50
	36,25	20,63	0,974	10,41	16,01	25,23	0,926
	BET(m ² /g)	TD(g/cc)	Ni(% en peso)	Co(% en peso)	Mn(% en peso)	Ca (% en peso)	Mg(wt%)
	4,05	1,21	0,0004	0,0001	0,0001	0,0002	0,0002
	Na(% en peso)	Cu(% en peso)	Zn(% en peso)	S(% en peso)	Al(% en peso)	Ti(% en peso)	Mo(% en peso)

	0,0021	0,0001	0,0002	0,0004	0,0001	0,0001	0,0002
--	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------

En el ejemplo 3, al añadir una pequeña cantidad de fosfato férrico de amonio básico presintetizado en el hervidor de reacción P1 como cristal semilla en el hervidor de reacción P2 con el segundo sistema de reacción, el fosfato férrico de amonio básico sobresaturado puede reducir la barrera termodinámica de nucleación del cristal, induciendo al Fe^{3+} y al PO_4^{3-} a crecer epitaxialmente en la superficie del cristal semilla. Sin embargo, como en este proceso no se añade una solución alcalina que contenga amonio como materia prima para aumentar el valor del pH, el valor del pH en el sistema es demasiado bajo, por lo que el NH_4^+ del complejo básico de fosfato férrico de amonio se escapa y la estructura del esqueleto de fosfato férrico del fosfato férrico básico permanece estable. Además, se utiliza dodecil sulfonato sódico como tensioactivo, con lo que se mejora la actividad superficial de la estructura del esqueleto de fosfato férrico, generando así un nuevo núcleo cristalino secundario de fosfato férrico dihidratado en la superficie del cristal semilla, acelerando la formación de nuevos núcleos cristalinos con buena cristalinidad. No es necesario añadir ácido fosfórico en exceso para el envejecimiento, lo que reduce la cantidad utilizada de ácido fosfórico, acorta el tiempo de envejecimiento y reduce el consumo de energía. En el proceso de síntesis del fosfato férrico dihidratado utilizando fosfato férrico de amonio básico como cristal semilla, el NH_4^+ y el OH^- se disuelven y escapan de la unidad estructural fundamental del fosfato férrico de amonio básico ($\text{NH}_4\text{Fe}_2(\text{OH})(\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), pero la estructura esquelética básica $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ se conserva en alta acidez al principio de la adición del fosfato férrico de amonio básico. Por lo tanto, el esqueleto restante del fosfato férrico de amonio básico tiene una estructura porosa, que induce a nuevos núcleos a crecer epitaxialmente en la superficie del cristal semilla para formar una estructura porosa, y así el fosfato férrico dihidratado formado tiene una estructura porosa, que es propicia para la migración de iones de litio en el fosfato de hierro y litio preparado a partir de él, de modo que el fosfato de hierro y litio preparado tiene una densidad de toma relativamente alta y una capacidad específica elevada. De la tabla 3 se desprende que la fase de fosfato férrico dihidratado preparada en el ejemplo 3 tiene una pureza relativamente alta y una dispersión de partículas relativamente buena, así como una estructura porosa. Tras ser sinterizado, el fosfato férrico anhidro tiene muy buena cristalinidad. Los contenidos de hierro y fósforo y los contenidos de otros elementos en el fosfato férrico dihidratado y el fosfato férrico anhidro cumplen las normas nacionales chinas. El fosfato férrico anhidro tiene una densidad de toma de $1,21 \text{ g/cm}^3$ y una superficie específica de $4,05 \text{ m}^2/\text{g}$. Por lo tanto, el producto de fosfato férrico es adecuado para ser utilizado como material precursor para la preparación de fosfato de hierro y litio de alta compacidad.

Ejemplo 4

En este ejemplo, el fosfato férrico se prepara según el proceso siguiente:

- 5 (1) 200 kg de una escoria de residuos de polvo de cátodo de fosfato de hierro y litio con litio extraído se cuece a 350 °C durante 3 h para eliminar el agua cristalina, dejando unos 200 kg de material cocido. se añaden 200 kg del material cocido en un hervidor que contiene 1000 L de solución de ácido sulfúrico 1,5 mol/L y se agita a 400 rpm, se calienta a 60 °C para su disolución durante unas 3 h y se deja reposar. Tras utilizar un filtro preciso para filtrar el residuo
- 10 filtrado, el filtrado obtenido, que es una solución metálica A, se transfiere a un tanque de almacenamiento. Las concentraciones de los elementos Fe y P en la solución metálica A son de 48,12 g/L y 27,52 g/L, respectivamente. La relación molar entre Fe y P en la solución metálica A es 1: 1,031.
- 15 (2) Se inyectan 25 L de la solución metálica A en una caldera de reacción P1 de 100 L como solución base, y se agita a 300 rpm. La solución metálica A y una solución de NaOH se introducen conjuntamente en la caldera de reacción P1 a velocidades de alimentación de 100 L/h y 14 L/h respectivamente. Mediante un sistema de retroalimentación en tiempo real del valor del pH, la velocidad de alimentación de la solución de NaOH se ajusta con precisión. La
- 20 temperatura de la caldera de reacción P1 se ajusta a temperatura ambiente. Al final de la etapa de co-flujo, el valor del pH de la solución en la caldera de reacción P1 se ajusta a 2,5 para precipitar el fosfato férrico amorfo. El total de solución metálica A en la caldera de reacción P1 es de 80 L (incluyendo la solución base A y la solución metálica A co-fluida). Se añaden 0,548 L de ácido fosfórico a la caldera de reacción P1 hasta que la relación molar de
- 25 Fe hasta P sea igual a 1: 1,15, obteniendo así la suspensión B de fosfato férrico. La pasta B se calienta a 95 °C, se mantiene a esta temperatura durante 3,5 h para la transformación cristalina y se envejece durante 6 h, obteniéndose así la pasta C. El contenido de Fe residual en el filtrado cuando se filtra la pasta C es de 0,95 mg/L.
- 30 (3) Se inyectan 800 L de la solución metálica A en una caldera de reacción P2 con un volumen de 1 m³. Bajo agitación a 250 rpm, se añaden 345 g de bromuro de cetiltrimetilamonio como tensioactivo, y la suspensión C se bombea desde la caldera de reacción P1 a la caldera de reacción P2 a una velocidad de 100 L/h.
- 35 (4) Tras la adición completa de la pasta C, el valor de pH de la solución en la caldera de reacción P2 es de 0,85. La caldera de reacción P2 se calienta a 80 °C y se deja envejecer

durante 4 h. El resultante se lava con agua y se filtra hasta que la conductividad eléctrica del agua utilizada sea inferior a 200 $\mu\text{S}/\text{cm}$. El residuo de filtrado se recoge para obtener una torta de filtrado de fosfato férrico dihidratado D, que se seca a 140 °C durante 10 h, obteniéndose así fosfato férrico dihidratado en polvo E.

5

(5) El polvo seco de fosfato férrico dihidratado E se introduce en un horno de mufla, cuya temperatura se aumenta a 5 °C/min hasta 400 °C, y se mantiene durante 2 h a esta temperatura, y después se aumenta a 10 °C/min hasta 550 °C, y se sinteriza durante 3 h a esta temperatura, y después se enfría naturalmente a temperatura ambiente, obteniéndose así el FePO_4 anhidro cualificado. Por último, el producto obtenido se somete a la detección y el análisis de fases y rendimientos. El contenido de impureza en el fosfato férrico anhidro es del 0,0163% en peso.

10

Los índices físicos y químicos del fosfato férrico dihidratado y del fosfato férrico anhidro obtenidos en este ejemplo se muestran en la tabla 4.

15

Tabla 4. Índices físicos y químicos del fosfato férrico dihidratado y del fosfato férrico anhidro

Fosfato férrico dihidratado	Fe (% en peso)	P(% en peso)	Fe/P	D10(um)	D50(um)	D90(um)	(D90-D10)/D50
	29,04	16,39	0,983	3,10	4,57	6,67	0,781
	BET(m ² /g)	TD(g/cc)	Ni(% en peso)	Co(% en peso)	Mn(% en peso)	Ca (% en peso)	Mg(wt%)
	21,5	1,11	0,0021	0,0017	0,0021	0,0001	0,0012
	Na(% en peso)	Cu(% en peso)	Zn(% en peso)	S(% en peso)	Al(% en peso)	Ti(% en peso)	Mo(% en peso)
	0,0047	0,0001	0,0005	0,0132	0,0001	0,0021	0,0001
Fosfato férrico anhidro	Fe (% en peso)	P(% en peso)	Fe/P	D10(um)	D50(um)	D90(um)	(D90-D10)/D50
	36,45	20,71	0,976	3,03	4,86	7,01	0,819
	BET(m ² /g)	TD(g/cc)	Ni(% en peso)	Co(% en peso)	Mn(% en peso)	Ca (% en peso)	Mg(wt%)
	4,63	1,23	0,0013	0,0017	0,0025	0,0002	0,0008
	Na(% en peso)	Cu(% en peso)	Zn(% en peso)	S(% en peso)	Al(% en peso)	Ti(% en peso)	Mo(% en peso)
	0,0034	0,0015	0,0013	0,0005	0,0001	0,0029	0,0001

En la tabla 4 puede verse que el fosfato férrico dihidratado y el fosfato férrico anhidro preparados en el Ejemplo 4 tienen mejor cristalinidad. Los contenidos de hierro y fósforo y los de otros elementos cumplen las normas nacionales chinas. El fosfato férrico anhidro tiene una densidad de toma de $1,23 \text{ g/cm}^3$, y una superficie específica de $4,63 \text{ m}^2/\text{g}$. Por lo tanto, el producto de fosfato férrico es adecuado para ser utilizado como material precursor para la preparación de fosfato de hierro y litio de alta compacidad.

Ejemplos de prueba

El fosfato férrico preparado en los Ejemplos 1-4 y el fosfato férrico disponible comercialmente se preparan en fosfato de hierro y litio en las mismas condiciones según un método convencional, y se comprueban la densidad compactada y otros rendimientos eléctricos del fosfato de hierro y litio preparado. Los resultados de la prueba se muestran en la siguiente Tabla 5.

Tabla 5

	Densidad compactada (g/cm^3)	Capacidad de carga específica a 0,1 C (mAh/g)	Capacidad de descarga específica a 0,1 C (mAh/g)	Eficacia inicial (%)
Ejemplo 1	2,421	161,4	158,4	98,12
Ejemplo 2	2,375	160,8	158,2	98,38
Ejemplo 3	2,388	161,3	158,5	98,26
Ejemplo 4	2,393	161,6	158,0	97,77
Producto disponible comercialmente	2,382	160,1	157,2	98,19

Puede verse en la tabla 5 que la densidad compactada y los rendimientos eléctricos de los polvos de fosfato de hierro y litio preparados a partir del fosfato férrico anhidro sintetizado en los ejemplos 1-4 de la presente invención son similares a los del polvo de fosfato de hierro y litio preparado a partir del fosfato férrico disponible en el mercado, lo que indica que el fosfato férrico sintetizado en la presente invención alcanza el estándar del fosfato férrico anhidro de grado batería para el fosfato de hierro y litio.

Los ejemplos de la presente invención se describen en detalle anteriormente en conjunción con los dibujos adjuntos. Sin embargo, la presente invención no se limita a los ejemplos antes

mencionados. Se pueden realizar diversos cambios dentro del ámbito de conocimientos que posee una persona con conocimientos ordinarios en la materia sin apartarse del propósito de la presente invención. Además, los ejemplos de la presente invención y las características de los ejemplos pueden combinarse mutuamente en caso de que no haya conflicto.

REIVINDICACIONES

1. Un método de preparación de fosfato férrico, que comprende:

5 mezclar un tensioactivo con una primera solución metálica que contenga elementos de hierro y fósforo;

añadiendo un cristal de semillas;

10 envejecimiento bajo calentamiento y agitación;

filtrar la solución envejecida para obtener un residuo filtrante; y

secar y sinterizar el residuo del filtro, obteniendo así el fosfato férrico,

15 en donde el cristal semilla es fosfato férrico dihidratado o fosfato férrico básico de amonio.

2. El método de preparación de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el método para preparar el cristal semilla es el siguiente:

20 añadir una primera solución alcalina a una segunda solución metálica que contenga elementos de hierro y fósforo;

ajustar un valor de pH de una solución mezclada; y

25 realizar la transformación cristalina y el envejecimiento de la solución mezclada bajo calentamiento y agitación, obteniendo así el cristal semilla;

30 preferentemente, la relación molar entre hierro y fósforo en la segunda solución metálica es de 1: (1,10 a 1,50).

3. El método de preparación de acuerdo con la reivindicación 2, en donde la primera solución metálica y/o la segunda solución metálica es un filtrado obtenido por disolución ácida y filtración del fosfato férrico de desecho;

35 preferiblemente, el fosfato férrico de desecho es al menos uno de los siguientes: fosfato férrico

anhidro, fosfato férrico dihidrato, fosfato férrico amorfo y una escoria de polvo de cátodo de fosfato de hierro y litio de desecho con litio extraído.

4. El método de preparación de acuerdo con la reivindicación 1, en donde una relación molar de hierro y fósforo en la primera solución metálica es 1: (1,10 a 1,50).

5. El método de preparación de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en donde la agitación se realiza a una velocidad de 150 rpm a 450 rpm;

10 Preferiblemente, el calentamiento se realiza a una temperatura comprendida entre 60 °C y 95 °C.

6. El método de preparación de acuerdo con la reivindicación 1, comprende además un proceso de adición de una segunda solución alcalina para ajustar un valor de pH después de añadir el cristal de siembra, en donde el valor de pH se controla entre 0,5 y 4;

preferentemente, la segunda solución alcalina es al menos una de las siguientes: bicarbonato de amonio, carbonato de amonio, cloruro de amonio, amoníaco acuoso, dihidrogenofosfato de amonio o hidrogenofosfato de diamonio.

20 7. El método de preparación de acuerdo con la reivindicación 2, en donde el valor pH se ajusta de 1,5 a 3,5;

preferentemente, la primera solución alcalina es al menos una de las siguientes: hidróxido sódico, hidróxido potásico, bicarbonato sódico, bicarbonato amónico, carbonato sódico, amoniaco acuoso o carbonato potásico.

8. El método de preparación de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el tensioactivo es al menos uno de los siguientes: bromuro de cetiltrimetilamonio, dodecylbencenosulfonato sódico, dodecilsulfonato sódico o polivinilpirrolidona;

preferiblemente, una masa del tensioactivo es del 0,1% al 2% de una masa de hierro en la solución metálica.

35 9. Un fosfato férrico preparado por el método de preparación de acuerdo con la reivindicación 1, en donde dicho fosfato férrico tiene una D50 de 2 µm a 30 µm, una densidad de toma de

0,80 g/cm³ a 1,50 g/cm³, una superficie específica de 1 m²/g a 10 m²/g, y un contenido de impurezas ≤ 200 ppm.

10. Uso del fosfato férrico de acuerdo con la reivindicación 9 en la preparación de una batería,
5 una cerámica o un catalizador.

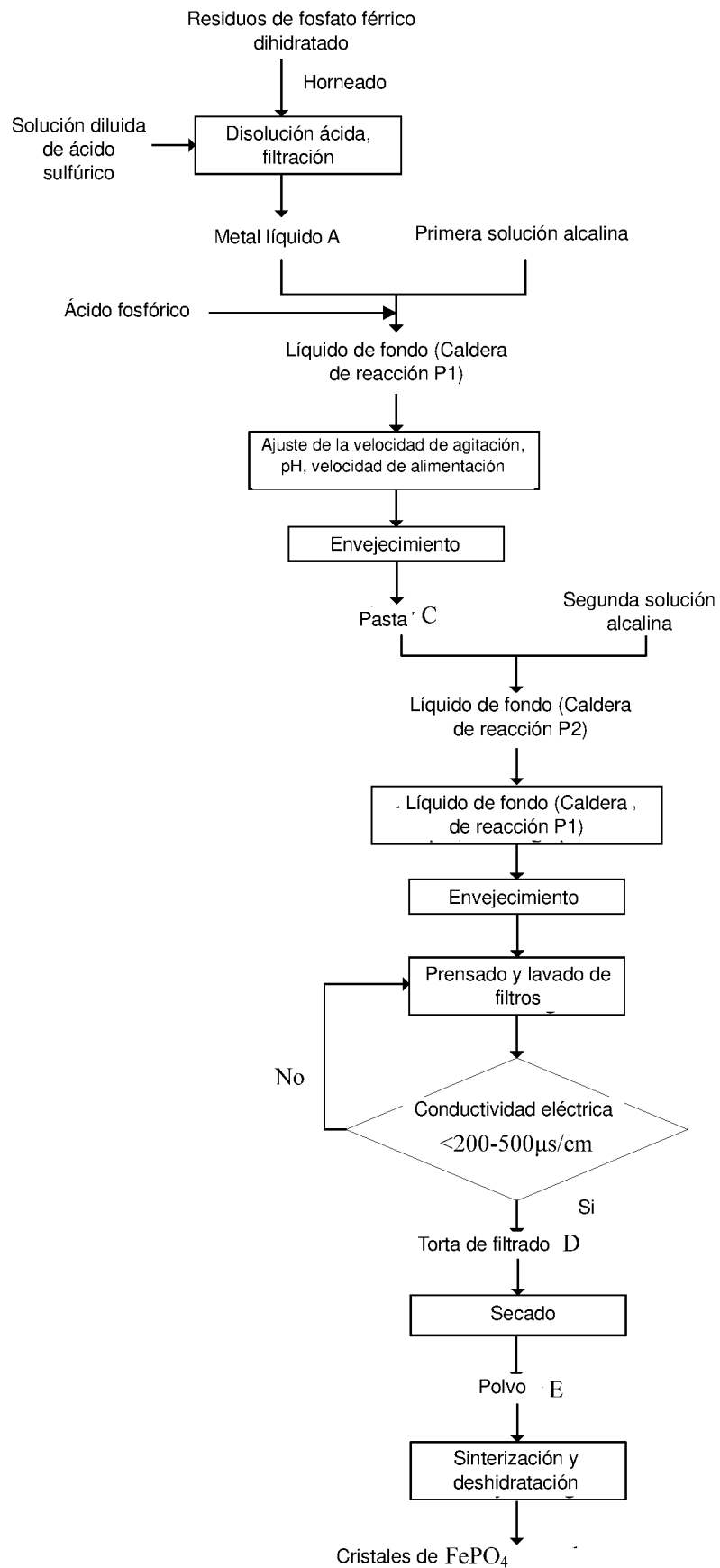


FIGURA 1

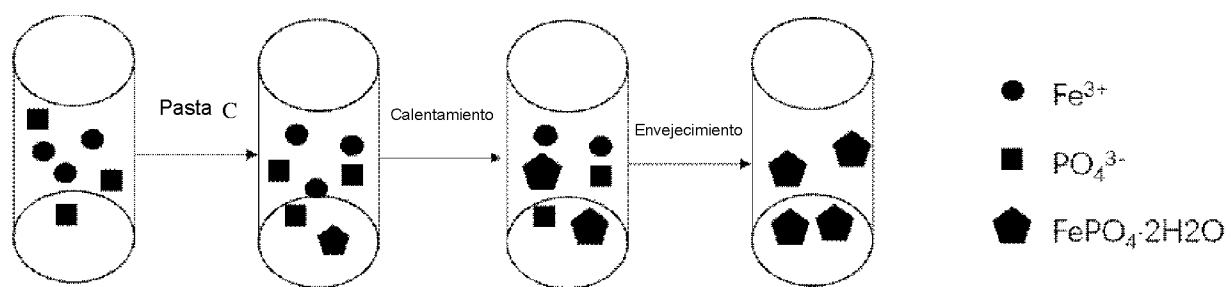


FIGURA 2

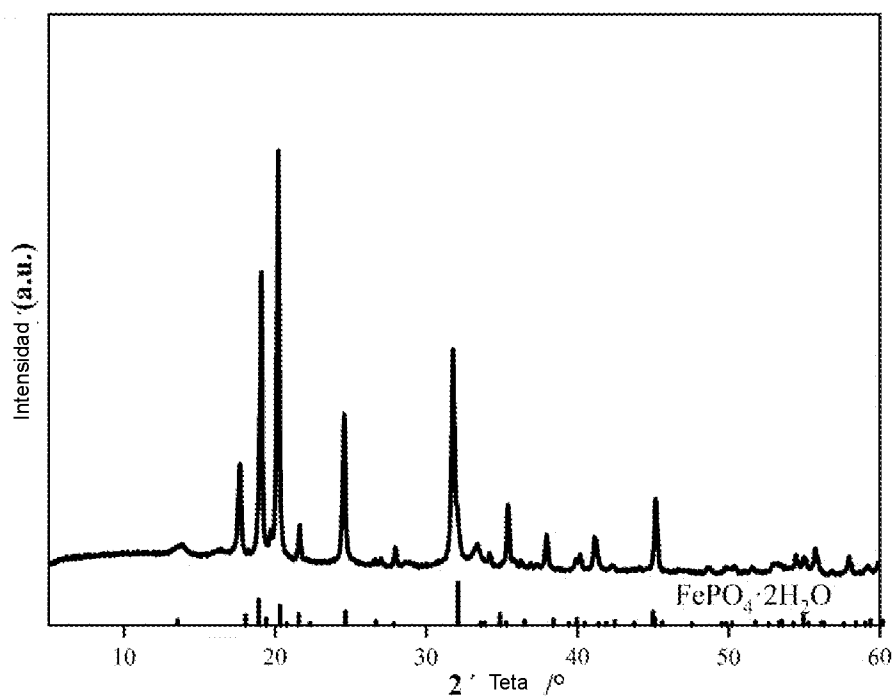


FIGURA 3

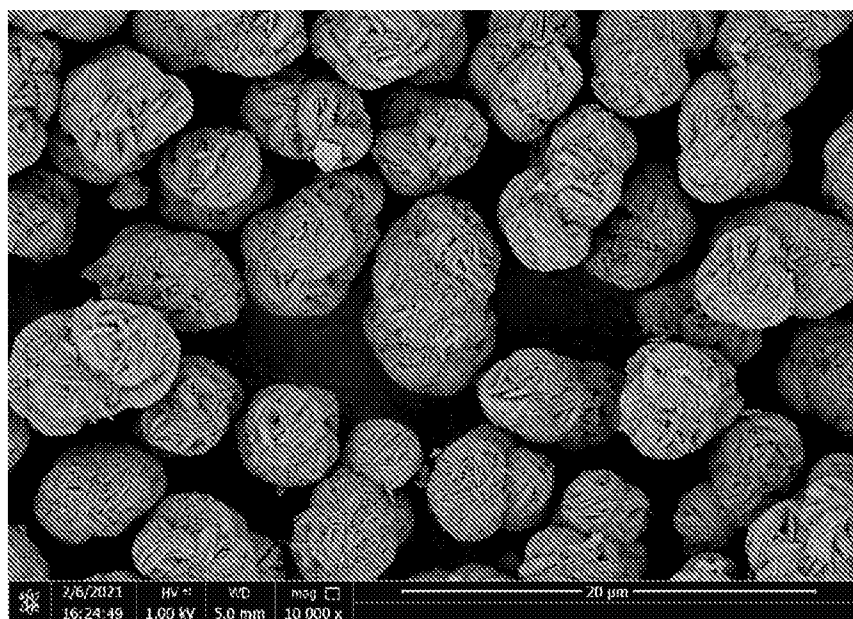


FIGURA 4

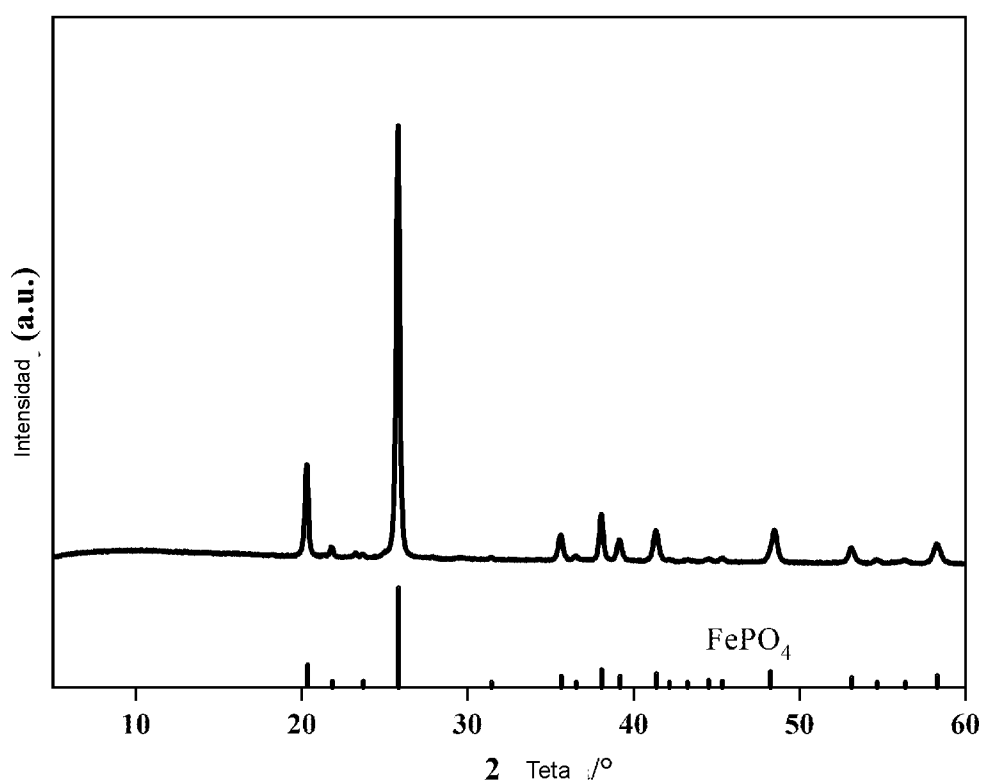


FIGURA 5

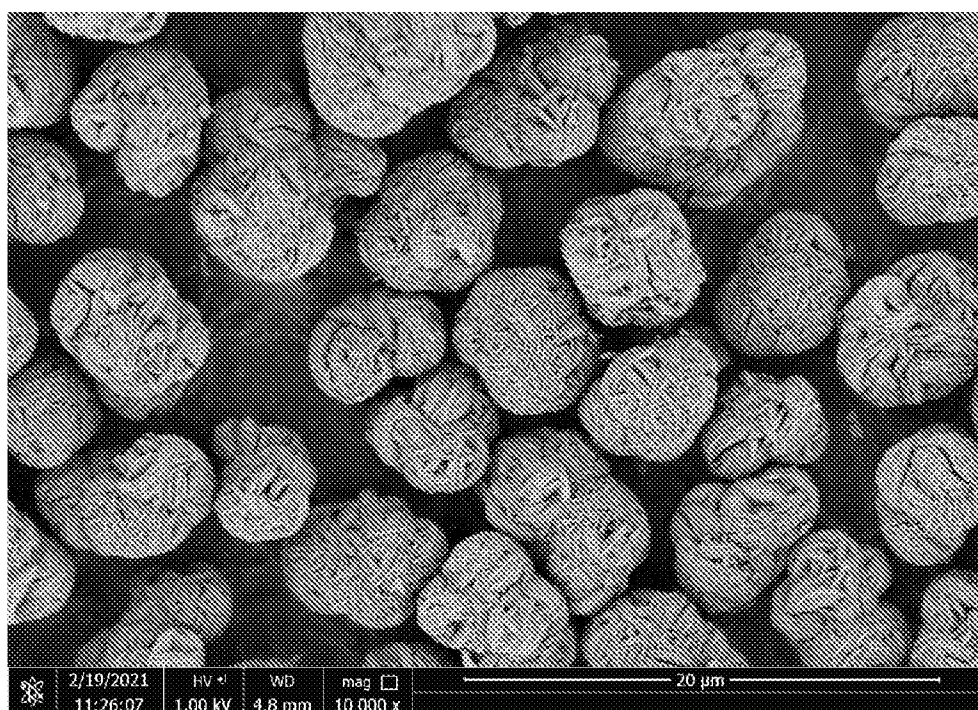


FIGURA 6

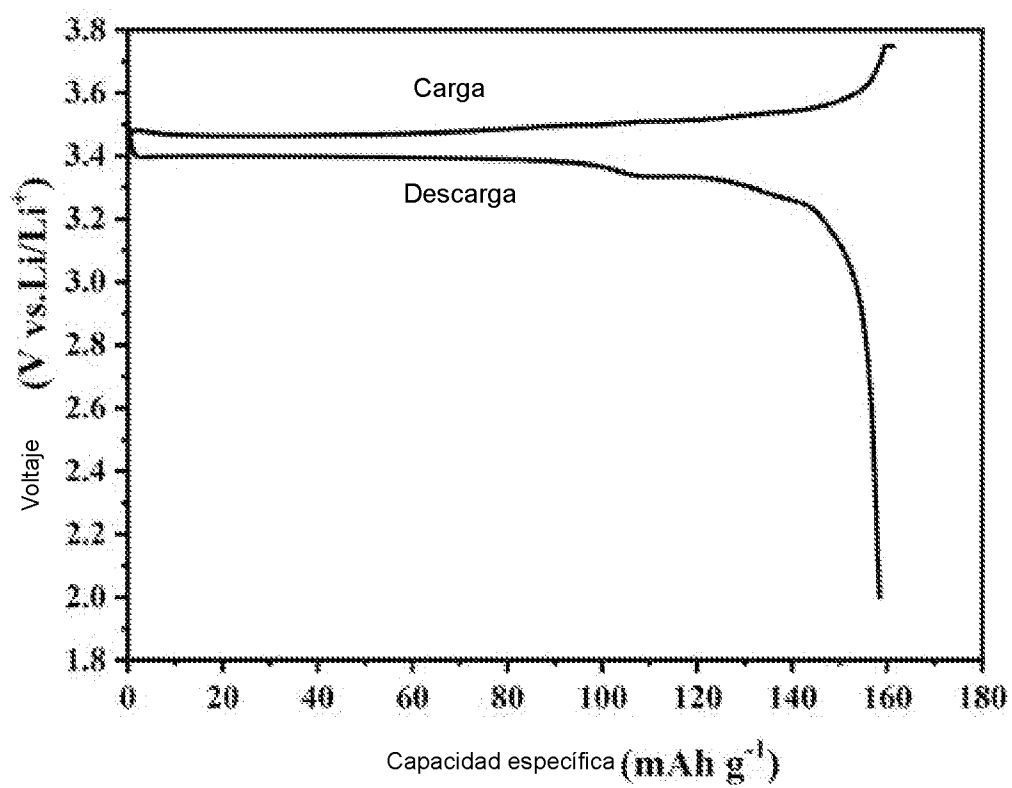


FIGURA 7