

(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
2017 年 11 月 30 日 (30.11.2017)



(10) 国际公布号
WO 2017/201911 A1

(51) 国际专利分类号:
C01B 25/37 (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2016/098012

(22) 国际申请日: 2016 年 9 月 5 日 (05.09.2016)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
2016103448447 2016年5月24日 (24.05.2016) CN

(71) 申请人: 四川大学(SICHUAN UNIVERSITY) [CN/
CN]; 中国四川省成都市武侯区一环路南
一段24号, Sichuan 610065 (CN)。

(72) 发明人: 王贵欣(WANG, Guixin); 中国四川省成
都市武侯区一环路南一段24号, Sichuan 610065
(CN)。 许飞(XU, Fei); 中国四川省成都市武侯
区一环路南一段24号, Sichuan 610065 (CN)。 邹
江东(ZOU, Jiangdong); 中国四川省成都市武侯区
一环路南一段24号, Sichuan 610065 (CN)。 闫康
平(YAN, Kangping); 中国四川省成都市武侯区一
环路南一段24号, Sichuan 610065 (CN)。

(74) 代理人: 成都希盛知识产权代理有限
公司(SISUN INTELLECTUAL PROPERTY AGENT

CO.,LTD.); 中国四川省成都市武侯区永丰路6号
衣冠庙邮局A-37信箱, Sichuan 610041 (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, 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, 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,
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)。

(54) Title: METHOD FOR LOW TEMPERATURE MANUFACTURING OF Fe_xPO_4 -CONTAINING MATERIAL USING FERROPHOSPHORUS

(54) 发明名称: 一种由磷铁低温制备含 Fe_xPO_4 物质的方法

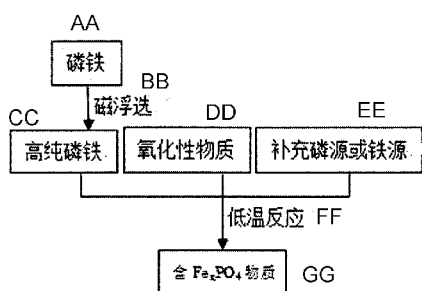


图 1

AA Magnet
BB Magnetic flotation separation
CC High purity ferrophosphorus
DD Oxidizing material
EE Phosphorus or iron replenishment
FF Low temperature reaction
GG Fe_xPO_4 -containing material

(57) Abstract: A method for low temperature manufacturing of a Fe_xPO_4 -containing material using a ferrophosphorus, wherein x is a number determined by a chemical composition. The method uses the ferrophosphorus as a raw material, and comprises the following steps: mixing the ferrophosphorus with an oxidizing material, performing phosphorus or iron replenishment according to the composition of the ferrophosphorus, performing a low temperature reaction, and obtaining a Fe_xPO_4 -containing material.

(57) 摘要: 一种由磷铁低温制备含 Fe_xPO_4 物质的方法, 以磷铁为原料, x 为不同化学组成所确定的系数, 其步骤如下: 将磷铁与氧化性物质混合, 根据磷铁组成补充磷源或铁源, 在低温下反应, 得到含 Fe_xPO_4 物质。

本国际公布：

- 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

一种由磷铁低温制备含 Fe_xPO_4 物质的方法

技术领域

本发明涉及一种由磷铁低温制备含 Fe_xPO_4 物质的方法，克服原料中杂质的影响，产物的
5 纯度高、粒度细、形貌易控制，工艺简单，可应用于化工固体废物的综合利用和高端磷酸盐材料的低成本清洁生产。

背景技术

作为铁的一种磷酸盐，含 Fe_xPO_4 物质的种类较多，常见的有磷酸铁、磷酸亚铁、羟基磷酸铁、羟基磷酸亚铁、碳酸磷酸铁、碳酸磷酸亚铁，在能源材料、催化剂、陶瓷、食品添加剂等领域有广泛的应用。在能源材料领域，含 Fe_xPO_4 物质本身既可作为电极材料，又可作为
10 制备 LiFePO_4 ， LiFeP_2O_7 和 $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ 等电极材料的原料。由于 Fe 与 P 在含 Fe_xPO_4 物质中已经分散比较均匀，只需要 Li^+ 扩散进去就能得到含锂电极材料，从理论和实践结果来说，由含 Fe_xPO_4 物质制备电极材料更容易进行，因此目前大量采用 Fe_xPO_4 同时作为铁源和磷源制备 LiFePO_4 和 $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ 等电极材料。目前商业化 FePO_4 通常以铁粉或铁盐与磷酸或磷酸盐
15 为原料，在溶液状态下搅拌反应，经 $90 \sim 100^\circ\text{C}$ 烘干后再在 $600 \sim 800^\circ\text{C}$ 焙烧得到，反应过程中产生大量废液，存在反应过程难以控制、原料单一、设备腐蚀严重、废液处理难度大、能耗高等问题，制备成本较高，导致目前 FePO_4 的市场价格较高（约 3 万/吨），从而导致由磷酸铁制备磷酸亚铁锂的价格较高。

磷铁是磷与铁形成的合金，略有金属光泽，比重较大，资源丰富，来源广泛，可以是矿物或其冶炼产物，也可以是黄磷或钙镁磷肥等磷化工和硅酸盐化工等生产中的副产物，也可
20 自制，产量较大，仅电炉法生产磷工艺中，生产 1 吨黄磷副产磷铁 80-150 公斤，其中， $w(\text{P})=18\%-26\%$ ， $w(\text{Fe})=70\%$ 。我国的磷铁资源丰富，应用领域不广，市场价格比较低，大部分廉价出口或被商贸部门以粗品收购。

为了扩展磷铁的应用领域，提高磷铁资源的高值利用，我们对磷铁开展了大量工作，率先提出了利用来源丰富的价廉磷铁制备电极材料的新思路 [中国专利 ZL200810045243.1，
25 CN101602500A，CN101659408A，200910263487.1，20091063486.7，200910263552.0，200910263553.5，201010126920.X.] 和由磷铁制备磷酸铁的特殊实施工艺 [中国专利 CN101659406A，CN102051629A]。在这些方法中，由磷铁制备电极材料与由磷铁制备磷酸铁的工艺方法不同。而我们原来由磷铁制备磷酸铁的特殊实施工艺 [中国专利 CN101659406A]

中，依靠磷铁在干燥含氧气氛中氧化为 Fe_2O_3 和 P_2O_5 后再次反应来降低磷铁中的杂质元素对产物的影响，中国专利 CN102051629A 中通过对磷铁进行电解除杂、调整溶液 pH 沉淀、洗涤、过滤等工艺过程制备磷酸铁，与本申请显然不同。文献报道的利用微波消解磷铁制备磷酸铁中[无机盐工业，2015,4(3):23-26]，利用硝酸和磷酸溶液，产生氮氧化物和大量废液，而且反应工艺过程复杂，也与本申请显然不同。另外，不同地域、不同工艺得到的磷铁中的杂质种类及含量不同，而这些杂质会对产物的性能有不同程度的影响，需要对其进行一定的提纯处理。另外，直接由磷铁制备磷酸铁时，产物的粒度受磷铁原料的粒度影响较大。

在此，本发明提出了与上述工艺不同的利用磷铁制备含 Fe_xPO_4 的全新工艺路线，克服目前 Fe_xPO_4 生产工艺的不足，利用磷铁的磁特性对其进行物理提纯，解决由磷铁制备 Fe_xPO_4 时磷铁原料中耗水多、耗能高、杂质种类及含量不确定导致难以全面提纯杂质元素和 Fe_xPO_4 产物粒度与形貌难以控制的技术难题，简化制备工艺，减少能耗和废物排放，本发明提出了一种与上述发明完全不同的新型工艺方法：由磷铁与氧化性物质在低温条件下反应制备 Fe_xPO_4 ，通过原料选择和工艺控制可以直接得到 Fe_xPO_4 成品，该成品可以进一步作为生产其他材料的原料，副产物的种类可控。本发明从源头上创新，创造性的提出一种由磷铁为原料低能耗制备磷酸铁的全新工艺路线，反应条件简单易行，同时可以通过控制原料和工艺参数对磷铁进行针对性提纯，也可以对 Fe_xPO_4 进行造粒处理，副产物种类可控并且可以加以回收利用，由该发明制备的 Fe_xPO_4 产物的纯度高、粒度小、形貌易控制，原料成本低，耗水少，能耗低，污染少，反应流程短，制备方法工艺简单，清洁环保，反应易操作，效益好。

发明内容

本发明的目的是为了解决上述问题，克服现有技术的不足，简化由磷铁制备含 Fe_xPO_4 物质的反应工艺流程，降低合成过程中的能耗和水耗，创造性的提出一种由磷铁在低温下与氧化性物质反应获得含 Fe_xPO_4 物质的全新工艺方法，利用不同的化工措施强化反应过程，可以对产物进行造粒处理，控制温度和反应工艺条件可以调控副产物组成、产物的粒度和形貌，滤液经处理后可以循环使用，耗电量低，操作简便。

本发明的基本构思在于：本发明利用氧化性物质中的氧在低温条件下将磷铁的 P 氧化为 PO_4^{3-} ，节约水和能量，利用简便的化工措施对磷铁进行提纯和强化反应过程，通过原料选择和工艺参数调控制备的含 Fe_xPO_4 物质纯度、形貌与粒度及副产物类型。

本发明所述由磷铁制备含 Fe_xPO_4 物质的方法，具体工艺步骤如下：将磷铁与氧化性物质混合，根据磷铁组成补充磷源或铁源，在低温下反应，得到含 Fe_xPO_4 物质。

本发明中，所述的氧化性物质指含氧的物质。

本发明中，所述的低温指外界提供给反应体系的温度不超过 600°C。

本发明中，所述的补充磷源指含磷的物质。

本发明中，所述的补充铁源指含铁的物质。

5 本发明中，所述的含 Fe_xPO_4 物质指组成中含有 Fe_xPO_4 的物质。

本发明中，所述的含 Fe_xPO_4 物质中， $0 < x \leq 2$ ，尤其指磷酸铁、磷酸亚铁、羟基磷酸铁、羟基磷酸亚铁、碳酸磷酸铁、碳酸磷酸亚铁。

本发明中，可以根据磷铁的磁性和产物的溶解性消除原料中杂质对产物的影响、强化反应过程、促进反应朝期待的方向发生。

10 本发明中，可以通过工艺条件来控制含 Fe_xPO_4 物质的形貌、结晶度和粒径大小及分布等，也可以根据需要对产物进行球磨或气流粉碎、改性等后处理。

本发明与现有技术相比，本发明实现了由磷铁在低温条件下制备含 Fe_xPO_4 物质的技术难题，解决了由磷铁制备含 Fe_xPO_4 物质时磷铁原料杂质元素对产物的影响和含 Fe_xPO_4 物质粒度与形貌难以控制的系列技术难题，克服了由磷铁组成多样性引起的原料配比难的问题，消除了磷铁氧化时能耗高和设备易腐蚀及气固反应速度慢的不足，创造性的提出“利用氧化性物质中的氧给磷铁中的 P 提供氧源，实现磷铁和氧化性物质发生氧化还原反应的物料平衡”的新型低成本制备方法，不需要另外补充其他氧源，利用原料的磁性和产物溶解性可以对原料提纯、降低杂质元素影响和对产物进行造粒，具有以下优点和突出性效果：反应工艺独特，通过对反应进行设计，可以调控副产物的种类和含 Fe_xPO_4 物质的粒度与形貌，实现磷铁在低
15 温下较容易得到含 Fe_xPO_4 物质，成本低；通过原料的选择和工艺的控制，可以不产生副产物，也可以调控仅副产水，实现绿色环保清洁生产；能够消除原料中杂质元素对产物的影响，通过控制磁场强度对磷铁进行针对性提纯；耗水或其他溶剂少，不产生有害的副产物，实现节能降耗；能够有效控制 Fe_xPO_4 产物的形貌和粒度分布，通过对含 Fe_xPO_4 物质溶液进行造粒、结晶等能有效控制含 Fe_xPO_4 物质的形貌和粒度分布，容易得到纳微尺度的球形材料；工艺流程简单，易操作，生产成本低廉，无三废污染，清洁环保，资源利用率高，投资少，效益好。
20
25

附图说明

图 1 用溶剂热法由磷铁低温制备含 Fe_xPO_4 物质的工艺流程图。

图 2 由磷铁低温制备含 Fe_xPO_4 物质的 XRD 图。

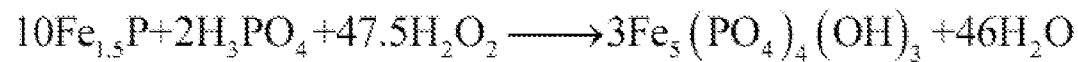
具体实施方式

30 以下结合实施例及附图对本发明作进一步说明，所述内容仅为本发明构思下的基本说明，

但是本发明不局限于下面例子，依据本发明的技术方案所作的任何等效变换，均属于本发明的保护范围。

实施例 1

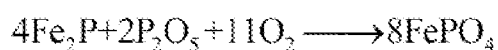
采用溶剂热法由磷铁 $\text{Fe}_{1.5}\text{P}$ 制备羟基磷酸铁 $\text{Fe}_5(\text{PO}_4)_4(\text{OH})_3$ ，将磷铁渣 $\text{Fe}_{1.5}\text{P}$ 粉碎至粒度在 400 目以上，根据磷铁与杂质的磁性不同利用磁浮选法将高纯度磷铁转移入一个干净容器中，从而提高原料磷铁的纯度，将高纯度磷铁放入带泄压阀的水热釜中，按比例添加磷酸和双氧水，根据需要，可以添加水或其他溶剂，在 $50^\circ\text{C} \sim 300^\circ\text{C}$ 反应 $5 \sim 75$ h，得到 $\text{Fe}_5(\text{PO}_4)_4(\text{OH})_3$ 水溶液，通过浓缩过程调控产物形貌与粒度，烘干后得到粒径为 $20 \sim 30$ nm 的球形 $\text{Fe}_5(\text{PO}_4)_4(\text{OH})_3$ 成品，工艺过程如图 1 所示，产物的 XRD 如图 2 所示。反应方程式如下所示：



该反应中，以磷酸为补充磷源，双氧水为氧化剂，不超过 300°C 反应，产物为磷酸铁 $\text{Fe}_5(\text{PO}_4)_4(\text{OH})_3$ 和水 H_2O ，没有其他有害副产物生成，水可以蒸发冷凝循环利用，实现了绿色环保清洁生产。

实施例 2

采用外加磁场强化传递过程和反应过程，由磷铁 Fe_2P 制备磷酸铁 FePO_4 ，将磷铁 Fe_2P 粉碎至粒度在 1000 目以上，然后与补充磷源 P_2O_5 粉体在干燥气氛下按比例混合均匀后转移入带减压阀的密闭加热容器中，通入一定量的空气使粉体达到沸腾状态，用 $1\text{T} \sim 10\text{T}$ 的外磁场强化磷铁粉在反应容器中的传递过程和反应，在 $100^\circ\text{C} \sim 500^\circ\text{C}$ 反应 $10 \sim 35$ h，得到 FePO_4 成品。反应方程式如下所示：



该反应中，以 P_2O_5 为补充磷源，空气中的 O_2 为氧化剂，产物只有磷酸铁 FePO_4 ，没有其他副产物形成，实现了绿色环保清洁生产，产物和原料通过他们的密度差异进行分离。另外，氧气 O_2 可以用臭氧 O_3 替代。

实施例 3

采用等离子体法由磷铁 FeP 制备磷酸铁 FePO_4 ，以镀铝不锈钢为阳极、不锈钢槽壁为阴极、蒸馏水配置的溶液为电解液组成等离子体发生装置，将磷铁 FeP 放入钛篮中，置于产生等离子体的阳极区氧化 $0.5 \sim 5$ h，调控等离子体子电源的电压和电流调控氧化产物的组成，调整溶液组成调控磷酸盐氧化产物的溶解性，利用磷酸盐的溶解性对产物进行提纯，通过浓缩调

整粒度和形貌，烘干后得到 FePO_4 成品。另外，可以通过调整电解液对磷铁进行原位掺杂改性。

实施例 4

利用产物溶解性促进气固反应，由磷铁 Fe_2P 制备磷酸铁 FePO_4 ，首先将磷铁 Fe_2P 粉碎至粒度在 800 目以上，然后将磷铁粉体转移入一定浓度的磷酸水溶液中，通入臭氧氧化 1 ~ 3 h，用磷酸调控溶液 pH 在 1.5 以下，得到 FePO_4 溶液，通过溶液 pH 调控产物在溶液中的溶解度以促使反应朝着生成 FePO_4 的方向移动，反应完成后加氨水调整溶液 pH 在 2.5~4.0 之间，将 FePO_4 沉淀析出，经过滤、洗涤、烘干后得到 FePO_4 成品。

[0026] 该反应中，前期用原料磷酸调节 pH，后期添加氨水调节 pH，整个反应副产物为磷酸铵水溶液，可以用为化肥，利用反应过程除杂，实现了绿色环保清洁生产。

实施例 5

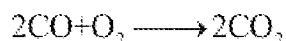
采用气固氧化法由磷铁 FeP 制备磷酸铁 FePO_4 ，首先将磷铁 FeP 粉碎至粒度在 2000 目以上，然后将磷铁粉体转移入沸腾炉中，通入空气达到沸腾状态，再通入臭氧在 $300^\circ\text{C} \sim 500^\circ\text{C}$ 氧化 1 ~ 3 h，通过通入的臭氧含量和沸腾炉温度调控反应过程，使其安全稳定运行，利用原料与产物的密度差异分离出产物，得到 FePO_4 成品。反应方程式如下所示：



该反应中，以臭氧为氧化剂，没有其他副产物形成，产物仅为磷酸铁 FePO_4 。

实施例 6

以磷铁 Fe_3P 为铁源和部分磷源制备 $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ ，将磷铁和补充磷源 P_2O_5 粉体按比例混合均匀，移入气氛炉中并通入 CO_2 ，利用 1~10T 外加磁场强化反应过程，在 $200^\circ\text{C} \sim 400^\circ\text{C}$ 反应 1 ~ 10 h，往产生的热尾气中通入空气，然后将处理的尾气重新通入反应体系中循环利用，降温后得到磷酸亚铁成品。反应方程式如下所示：



实施例 7

以磷铁 FeP 为铁源和部分磷源制备 $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ ，将磷铁和补充磷源 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 粉体按比例混合均匀，再与一定量生物质厚朴粉混合均匀后转移入气氛炉中，在 $200^\circ\text{C} \sim 550^\circ\text{C}$ 惰性气氛下反应 1 ~ 5 h，将产生的热尾气经空气氧化后重新通入反应体系中，降温后得到磷酸亚铁

成品。

实施例 8

5 以磷铁 Fe_2P 为铁源和部分磷源制备 $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ ，将磷铁和补充磷源 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 粉体按比例混合均匀，再与一定量甘蔗渣混合均匀后球磨 1~10h，转移入气氛炉中，经 300~600 W 微波炉处理 0.5 ~ 5 h，降温后得到磷酸亚铁成品。

权利要求书

1、一种由磷铁低温制备含 Fe_xPO_4 物质的方法，以磷铁为原料， x 为不同化学组成所确定的系数，其特征在于工艺步骤如下：将磷铁与氧化性物质混合，根据磷铁组成补充磷源或铁源，在低温下反应，得到含 Fe_xPO_4 物质。

5 2、根据权利要求 1 所述的由磷铁低温制备含 Fe_xPO_4 物质的方法，其特征在于：所述的氧化性物质指含氧的物质。

3、根据权利要求 1 所述的由磷铁低温制备含 Fe_xPO_4 物质的方法，其特征在于：所述的低温指外界提供给反应体系的温度不超过 600°C 。

10 4、根据权利要求 1 所述的由磷铁低温制备含 Fe_xPO_4 物质的方法，其特征在于：所述的补充磷源指含磷的物质。

5、根据权利要求 1 所述的由磷铁低温制备含 Fe_xPO_4 物质的方法，其特征在于：所述的补充铁源指含铁的物质。

6、根据权利要求 1 所述的由磷铁低温制备含 Fe_xPO_4 物质的方法，其特征在于：所述的含 Fe_xPO_4 物质指组成中含有 Fe_xPO_4 的物质。

15 7、根据权利要求 1 所述的由磷铁低温制备含 Fe_xPO_4 物质的方法，其特征在于：所述的含 Fe_xPO_4 物质中， $0 < x \leq 2$ ，尤其指磷酸铁、磷酸亚铁、羟基磷酸铁、羟基磷酸亚铁、碳酸磷酸铁、碳酸磷酸亚铁。

8、根据权利要求 1 或 3 所述的由磷铁低温制备含 Fe_xPO_4 物质的方法，其特征在于：所述的低温指 $80^\circ\text{C} \sim 400^\circ\text{C}$ 。

20

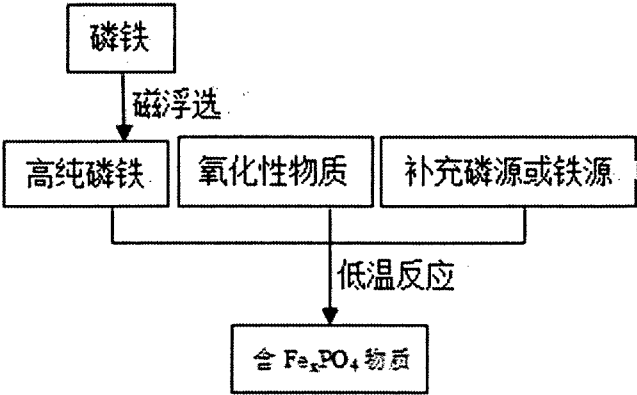


图 1

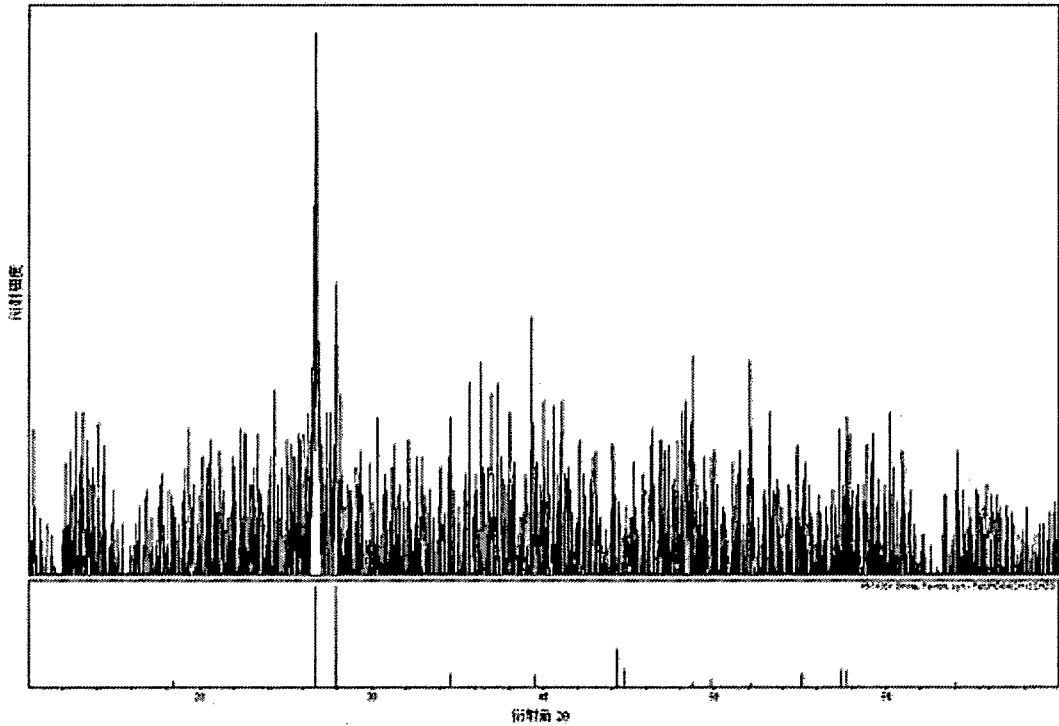


图 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2016/098012

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 25/-

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)

CNKI, WPI, ISI WEB OF KNOWLEDGE, CNABS, VEN: low temperature, ferrophosphorus, ferric phosphate, oxygen, oxidant

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 101659406 A (SICHUAN UNIVERSITY), 03 March 2010 (03.03.2010), claims 1 and 3	1-8
A	CN 102051629 A (SICHUAN UNIVERSITY), 11 May 2011 (11.05.2011), the whole document	1-8
A	CN 101830452 A (SICHUAN UNIVERSITY), 15 September 2010 (15.09.2010), the whole document	1-8

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	“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
“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	“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
“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date	“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
“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)	“&” document member of the same patent family
“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	

Date of the actual completion of the international search 17 January 2017 (17.01.2017)	Date of mailing of the international search report 09 February 2017 (09.02.2017)
Name and mailing address of the ISA/CN: 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 SHI, Weiliang Telephone No.: (86-10) 62085011

International application No.
PCT/CN2016/098012

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 2009)

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 25/- 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)) CNKI, WPI, ISI WEB OF KNOWLEDGE, CNABS, VEN: 磷铁, 磷酸铁, 氧, 低温, low temperature, ferrophosphorus, ferric phosphate, oxygen, oxidant														
C. 相关文件 <table border="1"> <thead> <tr> <th>类 型*</th> <th>引用文件, 必要时, 指明相关段落</th> <th>相关的权利要求</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>CN 101659406 A (四川大学) 2010年 3月 3日 (2010 - 03 - 03) 权利要求1和3</td> <td>1-8</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 102051629 A (四川大学) 2011年 5月 11日 (2011 - 05 - 11) 全文</td> <td>1-8</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 101830452 A (四川大学) 2010年 9月 15日 (2010 - 09 - 15) 全文</td> <td>1-8</td> </tr> </tbody> </table>			类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求	X	CN 101659406 A (四川大学) 2010年 3月 3日 (2010 - 03 - 03) 权利要求1和3	1-8	A	CN 102051629 A (四川大学) 2011年 5月 11日 (2011 - 05 - 11) 全文	1-8	A	CN 101830452 A (四川大学) 2010年 9月 15日 (2010 - 09 - 15) 全文	1-8
类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求												
X	CN 101659406 A (四川大学) 2010年 3月 3日 (2010 - 03 - 03) 权利要求1和3	1-8												
A	CN 102051629 A (四川大学) 2011年 5月 11日 (2011 - 05 - 11) 全文	1-8												
A	CN 101830452 A (四川大学) 2010年 9月 15日 (2010 - 09 - 15) 全文	1-8												
☐ 其余文件在C栏的续页中列出。 ☒ 见同族专利附件。 <table border="0"> <tr> <td> * 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 </td> <td> “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 </td> </tr> </table>			* 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										
* 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 1月 17日		国际检索报告邮寄日期 2017年 2月 9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		授权官员 史卫良 电话号码 (86-10) 62085011												

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2016/098012

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	101659406	A	2010年 3月 3日	CN	101659406	B	2011年 5月 11日
CN	102051629	A	2011年 5月 11日	CN	102051629	B	2013年 1月 2日
CN	101830452	A	2010年 9月 15日	CN	101830452	B	2012年 5月 30日