(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国 际 局

(43) 国际公布日
2023 年 3 月 16 日 (16.03.2023)

WIPO | PCT

(10) 国际公布号
WO 2023/036308 A1

(51) 国际专利分类号:
C01B 25/45 (2006.01) *H01M 10/0525* (2010.01)
H01M 4/58 (2010.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2022/118186

(22) 国际申请日: 2022 年 9 月 9 日 (09.09.2022)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
202111064354.9 2021年9月10日 (10.09.2021) CN

(71) 申请人: 上海量孚新能源科技有限公司 (SHANGHAI LIANGFU NEW ENERGY TECHNOLOGY CO., LTD.) [CN/CN]; 中国上海市松江区永丰街道玉树路269号5号楼33018室, Shanghai 201699 (CN)。

(72) 发明人: 于晓琳 (YU, Xiaolin); 中国上海市松江区永丰街道玉树路269号5号楼33018室, Shanghai 201699 (CN)。

(74) 代理人: 上海弼兴律师事务所 (SHANGHAI BESHINING LAW OFFICE); 中国上海市小木桥路681号外经大厦21楼, Shanghai 200032 (CN)。

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

WO 2023/036308 A1

(54) **Title:** NOVEL GREEN LITHIUM IRON PHOSPHATE PRECURSOR, PREPARATION METHOD THEREFOR AND APPLICATION THEREOF

(54) 发明名称: 一种新型绿色磷酸铁锂前驱体及其制备方法、应用

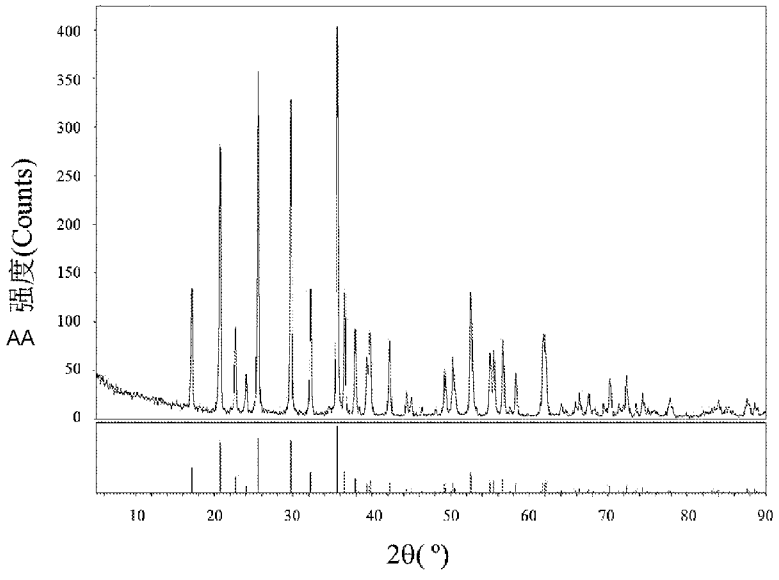

图 1

AA Intensity (Counts)

(57) **Abstract:** Disclosed in the present invention are a novel green lithium iron phosphate precursor, a preparation method therefor and an application thereof. The preparation method for the lithium iron phosphate precursor comprises the following steps: S1, reacting a mixture of an iron source and a phosphoric acid solution, and grinding after the reaction is completed to obtain a product A; reacting a mixture of an organic acid solution, a lithium source, and a carbon source, and obtaining a product B after the reaction is completed, the preparation order of the product A and the product B being not limited; and S2, grinding the mixture of the product A and the product B to obtain a lithium iron phosphate precursor. In the preparation process of the lithium iron phosphate precursor of the present invention,

[见续页]

SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW。

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

根据细则4.17的声明：

— 关于申请人有权申请并被授予专利(细则4.17(ii))

— 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))。

the solid content can be greatly improved, the energy consumption of the subsequent process is low, the preparation method is simple, and the cost is low. The prepared lithium iron phosphate precursor has extremely small particle size and high charge and discharge rate.

(57) 摘要：本发明公开了一种新型绿色磷酸铁锂前驱体及其制备方法、应用。该磷酸铁锂前驱体的制备方法包括如下步骤：S1.将铁源与磷酸溶液的混合物反应，反应完成后进行研磨得到产物A；将有机酸溶液、锂源和碳源的混合物反应，反应完成后得到产物B；所述产物A和所述产物B的制备先后顺序不限；S2.将所述产物A与所述产物B的混合物进行研磨，得到磷酸铁锂前驱体。本发明的磷酸铁锂前驱体的制备过程中，能够大幅提升固含量，后续工艺能耗小，制备方法简单；成本低；制得的磷酸铁锂前驱体粒径极小，充放电倍率高。

一种新型绿色磷酸铁锂前驱体及其制备方法、应用

本申请要求申请日为2021/9/10的中国专利申请2021110643549的优先权。本申请引用上述中国专利申请的全文。

技术领域

本发明提供了一种新型绿色磷酸铁锂前驱体及其制备方法、应用。

背景技术

近数十年来，全球范围内人们积极开发锂离子动力电池材料，以用于运输工具，如电动汽车和电动自行车等。作为车载动力的动力电池的研究，成为动力汽车发展的主要瓶颈。基于性价比的考虑，锂离子电池具有较大优势。磷酸亚铁锂（$LiFePO_4$），也称为磷酸铁锂，由于循环性、价格、安全性、比能量等方面的影响因素，$LiFePO_4$材料具有结构稳定、原料来源丰富、环境友好而成本低廉并具有170mAh/g的理论容量、3.5V的平稳放电平台等诸多优势，特别是其安全性能与循环寿命是其它材料所无法相比的，使磷酸亚铁锂成为当今最吸引人的正极材料。

目前$LiFePO_4$的合成方法主要集中在以磷酸铁为原材料的合成工艺。以磷酸铁为原材料的合成方法一般是将磷酸铁与锂源和碳源进行反应，其存在获得的产品固含量较低（一般为35%~40%），后续工艺的成本较高的问题。

另外，还可以铁粉为原料，通过铁粉、磷酸、锂源和碳源的反应，合成得到$LiFePO_4$。

例如，WO2004036671A1中记载采用金属铁与磷酸在水溶液中反应，添加碳酸锂或氢氧化锂制备磷酸铁锂前驱体并干燥，进行一次煅烧后添加碳源，并进行二次煅烧得到磷酸铁锂成品。但在金属铁粉与磷酸反应过程中，主要生成不溶性的二价铁化合物磷酸亚铁（$Fe_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$），该物质使得溶液呈白色膏状高粘物质，不利于金属铁粉的充分反应及后期锂源的混合，且合成产物固含量无法提高，不利于产能提升及干燥工艺成本节约。虽然文中提到可通过添加盐酸、草酸等工艺促进金属铁粉的反应，但盐酸会促使

生成物氧化，而草酸则易生成不溶的草酸亚铁，难以实现原料的均匀混合，很难顺利制备得到磷酸铁锂。

再例如，JP2007305585A 中，首先在含有磷酸和柠檬酸的水溶液中使铁粉末反应，接着添加氢氧化锂制备磷酸铁锂前驱体。但该方法铁粉末表面先与磷酸反应，生成不溶性的二价铁化合物磷酸亚铁（$Fe_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$），表层的产物阻碍了金属铁粉内部与磷酸的进一步反应，致使反应不充分，而柠檬酸也无法充分发挥螯合作用。

再例如专利文献 CN102348634A，是在反应是在氧化气氛中，控制与铁粉化学键合的氧量，使该铁粉与磷酸反应时与羧酸共存，通过羧酸螯合，促进铁粉与磷酸的反应，减少未反应铁粉的残留。但该方案铁粉与氧的键合量控制相对较复杂。

因此，现有技术中存在以磷酸铁为原料制备磷酸铁锂时固含量较低而导致工艺成本较高；以铁粉为原料制备磷酸铁锂时固含量难以控制到既能使得反应顺利得进行，又能使得后续工艺的能耗小的问题。

发明内容

本发明是为了解决现有技术中存在以磷酸铁为原料制备磷酸铁锂时固含量较低而导致工艺成本较高；以铁粉为原料制备磷酸铁锂时固含量难以控制到既能使得反应顺利得进行，又能使得后续工艺的能耗小等缺陷，而提供了一种新型绿色磷酸铁锂前驱体及其制备方法、应用。

发明人发现，现有技术中的磷酸铁锂的制备方法在以铁源为原料时，为了反应的顺利进行，不可避免地导致固含量过低，由此带来后续工艺的能耗大的缺陷；而若提升固含量，则会带来粘度过高无法进行搅拌的问题。发明人意外发现，通过先将铁源与磷酸充分反应获得的产物 A，与有机酸、锂源和碳源进行充分反应后获得的产物 B 再进行混合反应，能够使得磷酸铁锂前驱体中的固含量达到 50%以上，甚至为 60%，大大降低了磷酸铁锂前驱体制得磷酸铁锂过程中的能耗，制备方法简单，成本低。且本发明的方法能够制备得到粒径极小的磷酸铁锂前驱体，充放电倍率高。通过实验证明，若未将有机酸在产物 B 的反应中加入，则无法达到该效果。

本发明通过以下技术方案解决上述技术问题。

本发明提供了一种磷酸铁锂前驱体的制备方法，其包括如下步骤：

S1.将铁源与磷酸溶液的混合物反应，反应完成后进行研磨得到产物 A；

将有机酸溶液、锂源和碳源的混合物反应，反应完成后得到产物 B；所述产物 A 和所述产物 B 的制备先后顺序不限；

S2.将所述产物 A 与所述产物 B 的混合物进行研磨，得到磷酸铁锂前驱体。

本发明中，在步骤 S1 中，将铁源与磷酸溶液的混合反应完成状态，本领域技术人员知晓一般为反应无气体产生即可。

S1 中，所述铁源为本领域技术人员知晓，本发明是包含了制备磷酸铁的步骤后再制备得到了磷酸铁锂的工艺方法，由此，本领域技术人员知晓，此处的所述铁源不包括磷酸铁。较佳地，所述铁源为含有铁元素和氧元素的化合物，更佳地为铁粉、三氧化二铁、四氧化三铁和硝酸铁的一种或多种，进一步更佳地为铁粉、三氧化二铁和四氧化三铁的一种或多种。

其中，较佳地，所述铁粉中铁的含量为 95wt%以上，更佳地为 99wt%以上，进一步更佳地为 99.5wt%以上，例如为 99.7wt%，例如可为一次还原铁粉、二次还原铁粉、羰基还原铁粉和电解铁粉的一种或多种。

其中，较佳地，所述三氧化二铁的纯度为 95wt%以上，更佳地为 99wt%以上，进一步更佳地为 99.5wt%以上。

其中，较佳地，所述四氧化三铁的纯度为 95wt%以上，更佳地为 99wt%以上，进一步更佳地为 99.5wt%以上。

S1 中，较佳地，所述铁源的目数为 200~1000 目，更佳地为 200~500 目，例如为 250 目或 300 目。

S1 中，所述磷酸溶液一般是指磷酸水溶液，所述磷酸溶液中磷酸的质量百分浓度较佳地为 20~85%，例如为 49%、59%或 62%。

S1 中，所述磷酸溶液中的磷酸可为本领域常规的磷酸，例如为工业级磷酸、食品级磷酸、电器级磷酸或电子级磷酸等，所述电器级磷酸可购自广西钦州澄星化工科技有限

公司。

S1 中，较佳地，所述铁源与磷酸溶液的混合物的反应温度为 20~95℃，更佳地为 30~90℃，例如为 35℃、45℃或 55℃。

S1 中，较佳地，所述铁源与磷酸溶液的混合物为将铁源加入在搅拌状态下的磷酸溶液制得。

S1 中，较佳地，所述铁源与磷酸溶液的混合物中，铁元素与磷酸的摩尔比为（0.94~1.05）：1，更佳地为（0.96~1.0）：1，例如为 0.98:1。

S1 中，所述研磨的操作和条件可为常规的研磨操作，可为砂磨或球磨。

其中，较佳地，所述研磨采用砂磨机进行。所述砂磨机较佳地为立式砂磨机、卧式砂磨机（例如为纳米级卧式砂磨机）、篮式砂磨机或双锥棒式砂磨机。所述砂磨机中采用磨珠的粒径较佳地为 0.1~3.0mm，例如为 0.3mm 或 0.4mm。所述砂磨机中采用的磨珠较佳地为氧化锆珠。

S1 中，较佳地，所述产物 A 的粘度为 8000~20000cps，更佳地为 10000~20000cps，例如为 15000cps。

S1 中，较佳地，所述有机酸溶液一般是指有机酸溶液，所述有机酸溶液中有机酸的质量百分浓度较佳地为 5~98%，例如为 55%、62%或 72%。

S1 中，较佳地，所述有机酸溶液中的有机酸为羧酸类化合物和/或抗坏血酸，所述羧酸类化合物较佳地为甲酸、乙酸、草酸、柠檬酸、酒石酸和苹果酸中的一种或多种；所述有机酸例如为柠檬酸和/或草酸，或为苹果酸和/或酒石酸。

S1 中，较佳地，所述锂源为一水氢氧化锂、碳酸锂、磷酸二氢锂、磷酸锂和醋酸锂中的一种或多种，更佳地为一水氢氧化锂和/或醋酸锂；所述碳酸锂较佳地为工业级碳酸锂或电池级碳酸锂。

S1 中，较佳地，所述锂源中的锂元素与所述磷酸溶液中的磷酸的摩尔比为 0.98~1.05，例如为 1.02、1.03 或 1.04。

S1 中，较佳地，所述碳源包括葡萄糖、蔗糖、淀粉、酚醛树脂、环糊精、聚乙烯、聚乙二醇和聚乙烯醇中的一种或多种，更佳地为聚乙烯醇、环糊精和聚乙二醇的混合物。

S1 中，较佳地，所述碳源的加入量占所述铁源的质量百分比为 1%~60%更佳地为 5%~50%，进一步更佳地为 10%~40%。

S1 中，较佳地，所述有机酸、锂源和碳源的混合物的反应温度为 20~95℃，更佳地为 30~90℃，例如为 35℃、40℃或 45℃。

S1 中，较佳地，所述有机酸、锂源和碳源的混合物为将锂源和碳源加入在搅拌状态下的有机酸溶液中制得。

S2 中，所述产物 A 与所述产物 B 的混合物一般为将所述产物 A 和所述产物 B 混合即可。

S2 中，所述研磨的操作和条件可为本领域常规。所述研磨的优选实施方式可同 S1。

S2 中，较佳地，所述磷酸铁锂前驱体的粒径为 170~250nm，例如为 200nm 或 220nm。

本发明还提供了一种磷酸铁锂前驱体，其由如前所述的磷酸铁锂前驱体的制备方法制得。

本发明中，较佳地，所述磷酸铁锂前驱体的粒径为 170~250nm。

本发明还提供了一种磷酸铁锂的制备方法，其包括如下步骤：

将如前所述的磷酸铁锂前驱体进行喷雾干燥、煅烧和破碎。

其中，所述喷雾干燥、所述煅烧和所述破碎的操作和条件可为本领域常规。

其中，所述喷雾干燥中，进气口温度可为 280℃。

其中，所述喷雾干燥中，出口温度可为 110℃。

其中，所述煅烧的条件可为：在 99.999%纯度的氮气气氛下，从室温以 5℃/min 的升温速率逐步升温至 650℃，于 650℃条件下恒温 10h，降温得到烧结产品。

其中，所述破碎的条件可为：将烧结产品经气流破碎设备处理，得到粒径 D50=1.5~3μm 的目标成品正极磷酸铁锂材料。

本发明还提供了一种磷酸铁锂，其由如前所述的磷酸铁锂的制备方法制得。

本发明还提供了一种如前所述的磷酸铁锂在制备锂离子电池正极材料中的应用。

在符合本领域常识的基础上，上述各优选条件，可任意组合，即得本发明各较佳实例。

本发明所用试剂和原料均市售可得。

本发明的积极进步效果在于：

本发明的磷酸铁锂前驱体的制备过程中，能够大幅提升固含量，后续工艺能耗小，制备方法简单，绿色环保，无三废排放，成本低，实现以铁源为原料的正极材料磷酸铁锂的低成本生产。且本发明制得的磷酸铁锂前驱体粒径极小，充放电倍率高。

附图说明

图 1 为实施例 1 的磷酸铁锂的 XRD 谱图。

图 2 为实施例 1 的磷酸铁锂的扫描电镜照片。

图 3 为实施例 1 的磷酸铁锂的不同倍率下的充放电曲线。

具体实施方式

下面通过实施例的方式进一步说明本发明，但并不因此将本发明限制在所述的实施例范围之中。下列实施例中未注明具体条件的实验方法，按照常规方法和条件，或按照商品说明书选择。

实施例 1

1、按照铁元素与磷元素的摩尔比为 0.96：1，将 85%的工业级磷酸 6.895kg 加入 5L 去离子水搅拌稀释至 49%浓度，在搅拌状态下缓慢加入 3.25kg 的 200 目、纯度 99%的二次还原铁粉，于 45℃下进行反应，反应过程会有部分气体生成，反应物颜色由灰黑色逐渐转变为灰白色。待反应无气体生成时，将物料进入砂磨机进行砂磨，砂磨机中的磨珠为 0.3mm 的氧化锆珠，砂磨过程中，其粘度逐渐增加至 15000cps，颜色逐渐变为纯白色，得到产物 A。

2、按照锂元素与磷元素的摩尔比为 1.04：1，将 4kg 柠檬酸溶解于 3.25kg 去离子水配成溶液，在搅拌状态下将 2.3kg 电池级碳酸锂和 1kg 蔗糖逐渐加入该溶液中，于 40℃条件下反应，期间会有大量气体生成，反应至无气体生成，形成透明溶液，得到产物 B。

3、将产物 B 加入产物 A 中，混合搅拌后体系粘度迅速降低至 1000cps，继续砂磨。

待物料粒径研磨至 D50 约为 200nm 时，反应结束得到固含量为 50%的浆料。

4、将反应产物浆料经喷雾干燥、烧结、破碎后制得磷酸铁锂正极材料。

其中，喷雾干燥的条件为：进气口温度为 280℃，出口温度为 110℃。煅烧的条件为：在 99.999%纯度的氮气气氛下，从室温以 5℃/min 的升温速率逐步升温至 650℃，于 650℃条件下恒温 10h，降温得到烧结产品。破碎的条件为：将烧结产品经气流破碎设备处理，得到粒径 D50=1.5~3μm 的目标成品正极磷酸铁锂材料。

将实施例 1 制得的磷酸铁锂正极材料进行 PXRD（powder X-Ray diffraction）和扫描电子显微镜 SEM 测试。

图 1 的 PXRD 数据由布鲁克 Bruker D8 ADVANCE 测试得到。图 2 的 SEM 图由日立公司的 SU8010 测试得到。

实施例 2

1、按照铁元素与磷元素的摩尔比为 0.98：1，将 85%的食品级磷酸 13.8kg 加入 5L 去离子水搅拌稀释至 62.4%浓度，在搅拌状态下缓慢加入 6.6kg 的 250 目、纯度 99.5%的二次还原铁粉，于 35℃下进行反应，反应过程会有部分气体生成，反应物颜色由灰黑色逐渐转变为灰白色。待反应无气体生成时，将物料进入砂磨机进行砂磨，砂磨机中的磨珠为 0.4mm 氧化锆珠，砂磨过程中，其粘度逐渐增加至 20000cps，颜色逐渐变为纯白色，得到产物 A。

2、按照锂元素与磷元素的摩尔比为 1.03：1，将 4kg 柠檬酸和 4kg 草酸溶解于 5kg 去离子水配成溶液，在搅拌状态下将 2kg 葡萄糖和 5.18kg 工业级一水氢氧化锂逐渐加入该溶液中，于 35℃条件下反应，期间会有大量气体生成，反应至无气体生成，形成透明粘稠溶液，得到产物 B。

3、将产物 B 加入产物 A 中，混合搅拌后体系粘度迅速降低至 1200 cps，继续砂磨。待物料粒径研磨至 D50 约 220nm 时，反应结束得到固含量为 53%的浆料。

4、将反应产物浆料经喷雾干燥、烧结、破碎后制得磷酸铁锂正极材料。

其中，喷雾干燥的条件为：进气口温度为 280℃，出口温度为 110℃。煅烧的条件为：在 99.999%纯度的氮气气氛下，从室温以 5℃/min 的升温速率逐步升温至 650℃，于 650℃

条件下恒温 10h，降温得到烧结产品。破碎的条件为：将烧结产品经气流破碎设备处理，得到粒径 D50=1.5~3μm 的目标成品正极磷酸铁锂材料。

实施例 3

1、按照铁元素与磷元素的摩尔比为 1：1，将 85%的食品级磷酸 27.6kg 加入 12L 去离子水搅拌稀释 59.2%浓度，在搅拌状态下缓慢加入 13.5kg 的 300 目、纯度 99.7%的电解铁粉，于 55℃下进行反应，反应过程会有部分气体生成，反应物颜色由灰黑色逐渐转变为灰白色。待反应无气体生成时，将物料进入球磨机进行球磨，球磨过程中，其粘度逐渐增加至 10000cps，颜色逐渐变为纯白色，得到产物 A。

2、按照锂元素与磷元素的摩尔比为 1.02：1，将 6kg 苹果酸和 7kg 酒石酸溶解于 5kg 去离子水配成溶液，在搅拌状态下将 4kg 聚乙二醇和 9.03kg 工业级碳酸锂逐渐加入该溶液中，于 45℃条件下反应，期间会有大量气体生成，反应至无气体生成，形成透明粘稠溶液，得到产物 B。

3、将产物 B 加入产物 A 中，混合搅拌后体系粘度迅速降低，继续砂磨。待物料粒径研磨至 D50 约 170nm 时，反应结束得到固含量为 60%的浆料。

4、将反应产物浆料经喷雾干燥、烧结、破碎后制得磷酸铁锂正极材料。

其中，喷雾干燥的条件为：进气口温度为 280℃，出口温度为 110℃。煅烧的条件为：在 99.999%纯度的氮气气氛下，从室温以 5℃/min 的升温速率逐步升温至 650℃，于 650℃条件下恒温 10h，降温得到烧结产品。破碎的条件为：将烧结产品经气流破碎设备处理，得到粒径 D50=1.5~3μm 的目标成品正极磷酸铁锂材料。

实施例 4

1、按照铁元素与磷元素的摩尔比为 0.98：1，将 85%的食品级磷酸 13.8kg 加入 5L 去离子水搅拌稀释至 62.4%浓度，在搅拌状态下缓慢加入 9.11kg 的 250 目、纯度 99.5%的四氧化三铁，于 35℃下进行反应，反应过程会有部分气体生成，反应物颜色由灰黑色逐渐转变为灰白色。待反应无气体生成时，将物料进入砂磨机进行砂磨，砂磨机中的磨珠为 0.4mm 氧化锆珠，砂磨过程中，其粘度逐渐增加至 20000cps，颜色逐渐变为纯白色，得到产物 A。

2、按照锂元素与磷元素的摩尔比为 1.03：1，将 4kg 柠檬酸和 4kg 草酸溶解于 5kg 去离子水配成溶液，在搅拌状态下将 2kg 葡萄糖和 3kg 工业级一水氢氧化锂、3.43kg 醋酸锂混合物逐渐加入该溶液中，于 35℃条件下反应，期间会有大量气体生成，反应至无气体生成，形成透明粘稠溶液，得到产物 B。

3、将产物 B 加入产物 A 中，混合搅拌后体系粘度迅速降低至 1200 cps，继续砂磨。待物料粒径研磨至 D50 约 220nm 时，反应结束得到固含量为 53%的浆料。

4、将反应产物浆料经喷雾干燥、烧结、破碎后制得磷酸铁锂正极材料。

其中，喷雾干燥的条件为：进气口温度为 280℃，出口温度为 110℃。煅烧的条件为：在 99.999%纯度的氮气气氛下，从室温以 5℃/min 的升温速率逐步升温至 650℃，于 650℃条件下恒温 10h，降温得到烧结产品。破碎的条件为：将烧结产品经气流破碎设备处理，得到粒径 D50=1.5~3μm 的目标成品正极磷酸铁锂材料。

实施例 4

1、按照铁元素与磷元素的摩尔比为 0.98：1，将 85%的食品级磷酸 13.8kg 加入 5L 去离子水搅拌稀释至 62.4%浓度，在搅拌状态下缓慢加入 2.2kg 的 250 目、纯度 99.5%的二次还原铁粉、3.03kg 四氧化三铁和 3.14kg 三氧化二铁的混合物，于 35℃下进行反应，反应过程会有部分气体生成，反应物颜色由灰黑色逐渐转变为灰白色。待反应无气体生成时，将物料进入砂磨机进行砂磨，砂磨机中的磨珠为 0.4mm 氧化锆珠，砂磨过程中，其粘度逐渐增加至 20000cps，颜色逐渐变为纯白色，得到产物 A。

2、按照锂元素与磷元素的摩尔比为 1.03：1，将 4kg 柠檬酸和 4kg 草酸溶解于 5kg 去离子水配成溶液，在搅拌状态下将 2kg 聚乙烯醇、环糊精、聚乙二醇的混合物和 5.18kg 工业级一水氢氧化锂逐渐加入该溶液中，于 35℃条件下反应，期间会有大量气体生成，反应至无气体生成，形成透明粘稠溶液，得到产物 B。

3、将产物 B 加入产物 A 中，混合搅拌后体系粘度迅速降低至 1200 cps，继续砂磨。待物料粒径研磨至 D50 约 220nm 时，反应结束得到固含量为 50%的浆料。

4、将反应产物浆料经喷雾干燥、烧结、破碎后制得磷酸铁锂正极材料。

其中，喷雾干燥的条件为：进气口温度为 280℃，出口温度为 110℃。煅烧的条件为：

在99.999%纯度的氮气气氛下，从室温以5℃/min的升温速率逐步升温至650℃，于650℃条件下恒温10h，降温得到烧结产品。破碎的条件为：将烧结产品经气流破碎设备处理，得到粒径D50=1.5~3μm的目标成品正极磷酸铁锂材料。

对比例1

1、按照铁元素与磷元素的摩尔比为0.96：1，将85%的工业级磷酸6.895kg加入5L去离子水搅拌稀释至49%浓度，在搅拌状态下缓慢加入3.25kg的200目、纯度99%的二次还原铁粉，于45℃下进行反应，反应过程会有部分气体生成，反应物颜色由灰黑色逐渐转变为灰白色。待反应无气体生成时，将物料进入砂磨机进行砂磨，砂磨机中的磨珠为0.3mm的氧化锆珠，砂磨过程中，其粘度逐渐增加至15000cps，颜色逐渐变为纯白色，得到产物A。

2、按照锂元素与磷元素的摩尔比为1.04：1，将2.3kg电池级碳酸锂和1kg蔗糖在搅拌状态下逐渐加入至3.25kg，40℃的去离子水中配成浆料（碳酸锂在水中溶解度低），得到产物B。

3、将产物B加入产物A中，混合搅拌后体系粘度迅速增加，浆料固化，砂磨工序无法进行。

对比例2

1、按照铁元素与磷元素的摩尔比为0.96：1，将85%的工业级磷酸6.895kg加入5L去离子水搅拌稀释至49%浓度，在搅拌状态下缓慢加入3.25kg的200目、纯度99%的二次还原铁粉，于45℃下进行反应，反应过程会有部分气体生成，反应物颜色由灰黑色逐渐转变为灰白色。待反应无气体生成时，将物料进入砂磨机进行砂磨，砂磨机中的磨珠为0.3mm的氧化锆珠，砂磨过程中，其粘度逐渐增加至15000cps，颜色逐渐变为纯白色，得到产物A。

2、为避免与产物B混合出现固化问题，将产物A内加入25kg去离子水进行稀释。

3、按照锂元素与磷元素的摩尔比为1.04：1，将2.3kg电池级碳酸锂和1kg蔗糖在搅拌状态下逐渐加入3.25kg，40℃去离子水中配成浆料（碳酸锂在水中溶解度低），得到产物B。

4、将产物 B 加入产物 A 中，混合搅拌后体系未出现固化问题，继续砂磨。物料一次粒径最终在 D50 约为 800nm 时，达到稳定；继续砂磨，一次颗粒粒径未出现降低趋势。反应停止，反应结束得到固含量为 17%的浆料。

5、将反应产物浆料经喷雾干燥、烧结、破碎后制得磷酸铁锂正极材料。

其中，喷雾干燥的条件为：进气口温度为 280℃，出口温度为 110℃。煅烧的条件为：在 99.999%纯度的氮气气氛下，从室温以 5℃/min 的升温速率逐步升温至 650℃，于 650℃条件下恒温 10h，降温得到烧结产品。破碎的条件为：将烧结产品经气流破碎设备处理，得到粒径 D50=1.5~3μm 的目标成品正极磷酸铁锂材料。

对比例 3

1、按照铁元素与磷元素的摩尔比为 0.96：1，将 85%的工业级磷酸 6.895kg 加入 5L 去离子水搅拌稀释至 49%浓度，在搅拌状态下缓慢加入 3.25kg 的 200 目、纯度 99%的二次还原铁粉，再加入 4kg 柠檬酸，于 45℃下进行反应，反应过程会有部分气体生成，反应物颜色由灰黑色逐渐转变为黄绿色。待反应无气体生成时，将物料进入砂磨机进行砂磨，砂磨机中的磨珠为 0.3mm 的氧化锆珠，砂磨过程中，其粘度逐渐增加至 15000cps，颜色逐渐变为黄绿色，得到产物 A。

2、按照锂元素与磷元素的摩尔比为 1.04：1，将 2.3kg 电池级碳酸锂和 1kg 蔗糖在搅拌状态下逐渐加入 3.25kg，40℃去离子水中配成浆料（碳酸锂在水中溶解度低），得到产物 B。

3、将产物 B 加入产物 A 中，混合搅拌后体系粘度逐渐增加至 20000cps 以上，为保证工艺的顺利进行，需要补加 10L 去离子水降低粘度至 1200cps，物料粒径研磨至 D50 约为 500 nm 时，反应结束得到固含量为 35%的浆料。

4、将反应产物浆料经喷雾干燥、烧结、破碎后制得磷酸铁锂正极材料。

其中，喷雾干燥的条件为：进气口温度为 280℃，出口温度为 110℃。煅烧的条件为：在 99.999%纯度的氮气气氛下，从室温以 5℃/min 的升温速率逐步升温至 650℃，于 650℃条件下恒温 10h，降温得到烧结产品。破碎的条件为：将烧结产品经气流破碎设备处理，得到粒径 D50=1.5~3μm 的目标成品正极磷酸铁锂材料。

分别取实施例 1~5 及对比例 2~3 所制得的磷酸铁锂粉末与碳黑及聚偏二氟乙烯（PVDF）以 80:10:10 的质量比混合均匀后，涂布于铝箔上，经烘干后，制成适当的正极试片，并与锂金属组成 2032 钮扣型电池，利用充放电机（蓝电 CT2001A）在 2.0V～4.2V 的充放电范围，以 C/10、C/5、C/2、1C、2C、5C 的充放电速率进行充放电循环测试。结果如图 3 和表 1 所示。

表 1 实施例 1~5 与对比例 2~3 的不同放电倍率下的放电比容量（mAH/g）

放电倍率	0.1C	0.2C	0.5C	1C	2C	5C
实施例 1	157.8	157.4	153.1	146.3	137.7	123.1
实施例 2	157.5	157.0	152.2	145.7	136.0	122.2
实施例 3	158.1	157.9	154.2	146.8	138.3	124.2
实施例 4	157.3	157.0	152.8	145.9	137.5	123.0
实施例 5	157.2	156.8	152.1	145.8	137.2	122.9
对比例 2	142.1	138.2	134.2	113	97.3	84.2
对比例 3	156.4	155.5	150.1	140.3	130.2	108.8

表 2 实施例 1~5 与对比例 2~3 的产物浆料固含量及喷雾干燥脱水情况

	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	对比例 2	对比例 3
成品浆料固含量/%	50	53	60	50	50	17	35
1kg 前驱体所需脱水量/kg	1.0	0.88	0.66	1.0	1.0	4.88	1.86
1kg 前驱体所需脱水能耗	低	低	低	低	低	高	高

如表 2 所示，实施例 1~5 相比于对比例 2~3，能够显著降低制备得到的前驱体需要的脱水量，进而显著降低脱水所需能耗。对比例 1 中，基于现有技术的制备方法，仅提升固含量，存在粘度过高无法进行搅拌的问题。对比例 2~3 中未将有机酸在产物 B 的反应中加入，无法实现本发明的效果。

虽然以上描述了本发明的具体实施方式，但是本领域的技术人员应当理解，这些仅是举例说明，在不背离本发明的原理和实质的前提下，可以对这些实施方式做出多种变更或修改。因此，本发明的保护范围由所附权利要求书限定。

权利要求

1、一种磷酸铁锂前驱体的制备方法，其特征在于，其包括如下步骤：

S1.将铁源与磷酸溶液的混合物反应，反应完成后进行研磨得到产物 A；

将有机酸溶液、锂源和碳源的混合物反应，反应完成后得到产物 B；所述产物 A 和所述产物 B 的制备先后顺序不限；

S2.将所述产物 A 与所述产物 B 的混合物进行研磨，得到磷酸铁锂前驱体。

2、如权利要求 1 所述的磷酸铁锂前驱体的制备方法，其特征在于，所述制备方法满足下列条件的一种或多种：

（1）所述磷酸铁锂前驱体中的固含量为 50%以上；

（2）所述铁源为含有铁元素和氧元素的化合物，较佳地为铁粉、三氧化二铁、四氧化三铁和硝酸铁的一种或多种，更佳地为铁粉、三氧化二铁和四氧化三铁的一种或多种；

较佳地，所述铁粉中铁的含量为 95wt%以上，较佳地为 99wt%以上，更佳地为 99.5wt%以上，例如为 99.7wt%；

较佳地，所述铁粉为一次还原铁粉、二次还原铁粉、羰基还原铁粉和电解铁粉的一种或多种；

较佳地，所述三氧化二铁的纯度为 95wt%以上，较佳地为 99wt%以上，更佳地为 99.5wt%以上；

较佳地，所述四氧化三铁的纯度为 95wt%以上，较佳地为 99wt%以上，更佳地为 99.5wt%以上；

（3）所述铁源的目数为 200~1000 目，较佳地为 200~500 目，例如为 250 目或 300 目。

3、如权利要求 1 或 2 所述的磷酸铁锂前驱体的制备方法，其特征在于，所述制备方法满足下列条件的一种或多种：

（1）所述磷酸溶液中磷酸的质量百分浓度为 20~85%，例如为 49%、59%或 62%；

（2）所述磷酸溶液中的磷酸为工业级磷酸、食品级磷酸、电器级磷酸或电子级磷酸；

（3）所述铁源与磷酸溶液的混合物的反应温度为 20~95℃，较佳地为 30~90℃，例如为 35℃、45℃或 55℃；

（4）所述铁源与磷酸溶液的混合物中，铁元素与磷酸的摩尔比为（0.94~1.05）：1，较佳地为（0.96~1.0）：1，例如为 0.98:1。

4、如权利要求 1~3 中至少一项所述的磷酸铁锂前驱体的制备方法，其特征在于，所述制备方法满足下列条件的一种或多种：

（1）所述研磨采用砂磨机进行；

所述砂磨机较佳地为立式砂磨机、卧式砂磨机、篮式砂磨机或双锥棒式砂磨机；

所述砂磨机中采用磨珠的粒径较佳地为 0.1~3.0mm，例如为 0.3mm 或 0.4mm；

所述砂磨机中采用的磨珠较佳地为氧化锆珠；

（2）所述产物 A 的粘度为 8000~20000cps，较佳地为 10000~20000cps，例如为 15000cps；

（3）所述有机酸溶液中有机酸的质量百分浓度为 5~98%，例如为 55%、62%或 72%；

（4）所述有机酸溶液中的有机酸为羧酸类化合物和/或抗坏血酸；

所述羧酸类化合物较佳地为甲酸、乙酸、草酸、柠檬酸、酒石酸和苹果酸中的一种或多种；

所述有机酸较佳地为柠檬酸和/或草酸，或为苹果酸和/或酒石酸。

5、如权利要求 1~4 中至少一项所述的磷酸铁锂前驱体的制备方法，其特征在于，所述制备方法满足下列条件的一种或多种：

（1）所述锂源为一水氢氧化锂、碳酸锂、磷酸二氢锂、磷酸锂和醋酸锂中的一种或多种，较佳地为一水氢氧化锂和/或醋酸锂；

所述碳酸锂较佳地为工业级碳酸锂或电池级碳酸锂；

（2）所述锂源中的锂元素与所述磷酸溶液中的磷酸的摩尔比为 0.98~1.05，例如为 1.02、1.03 或 1.04；

（3）所述碳源包括葡萄糖、蔗糖、淀粉、酚醛树脂、环糊精、聚乙烯、聚乙二醇和聚乙烯醇中的一种或多种，较佳地为聚乙烯醇、环糊精和聚乙二醇的混合物；

（4）所述碳源的加入量占所述铁源的质量百分比为 1%~60%，较佳地为 5%~50%，进一步更佳地为 10%~40%；

（5）所述有机酸、锂源和碳源的混合物的反应温度为 20~95℃，较佳地为 30~90℃，例如为 35℃、40℃或 45℃；

（6）所述磷酸铁锂前驱体的粒径为 170~250nm，例如为 200nm 或 220nm。

6、一种磷酸铁锂前驱体，其特征在于，其由如权利要求 1~5 任一项所述的磷酸铁锂前驱体的制备方法制得。

7、如权利要求 6 所述的磷酸铁锂前驱体，其特征在于，所述磷酸铁锂前驱体的粒径为 170~250nm。

8、一种磷酸铁锂的制备方法，其特征在于，其包括如下步骤：将如权利要求 6 或 7 所述的磷酸铁锂前驱体进行喷雾干燥、煅烧和破碎。

9、一种磷酸铁锂，其特征在于，其由如权利要求 8 所述的磷酸铁锂的制备方法制得。

10、一种如权利要求 9 所述的磷酸铁锂在制备锂离子电池正极材料中的应用。

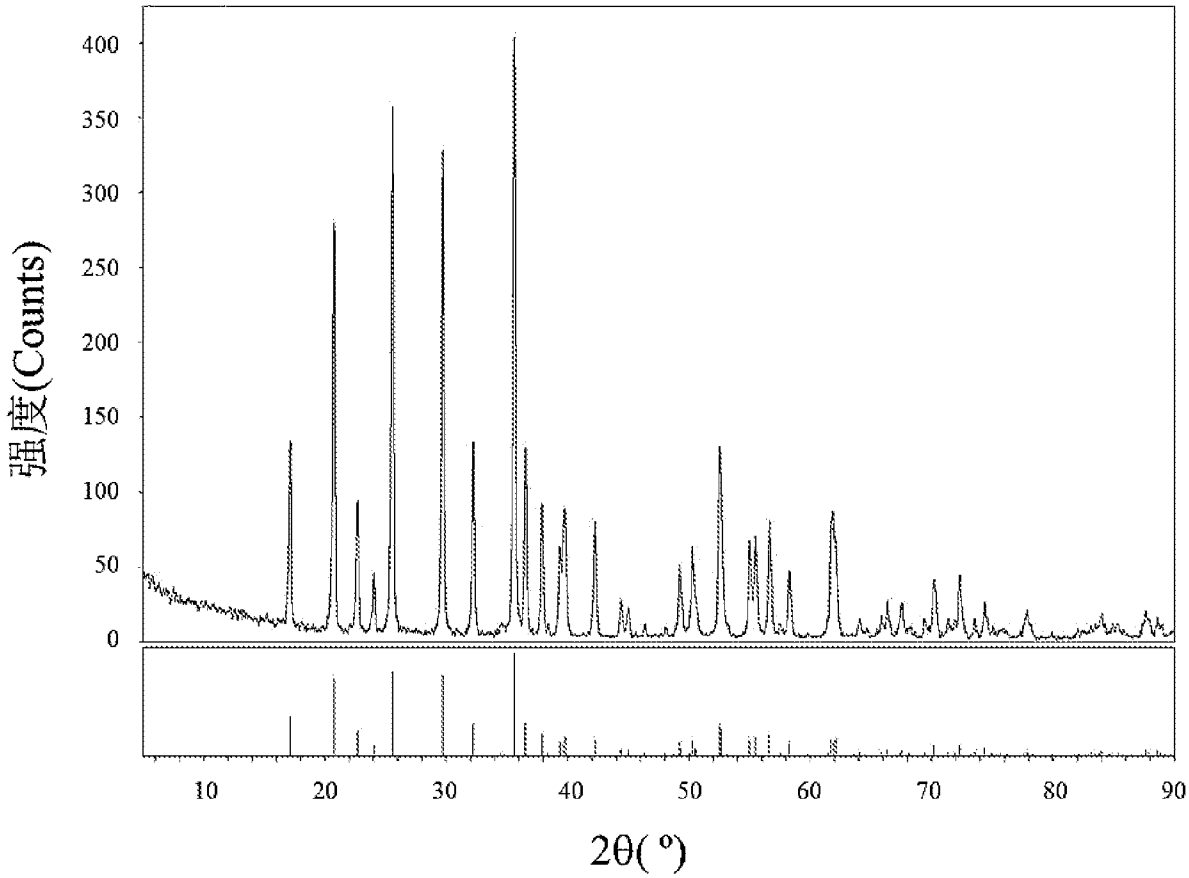
强度(Counts)
400
350
300
250
200
150
100
50
0
10
20
30
40
50
60
70
80
90
2θ(°)

图 1

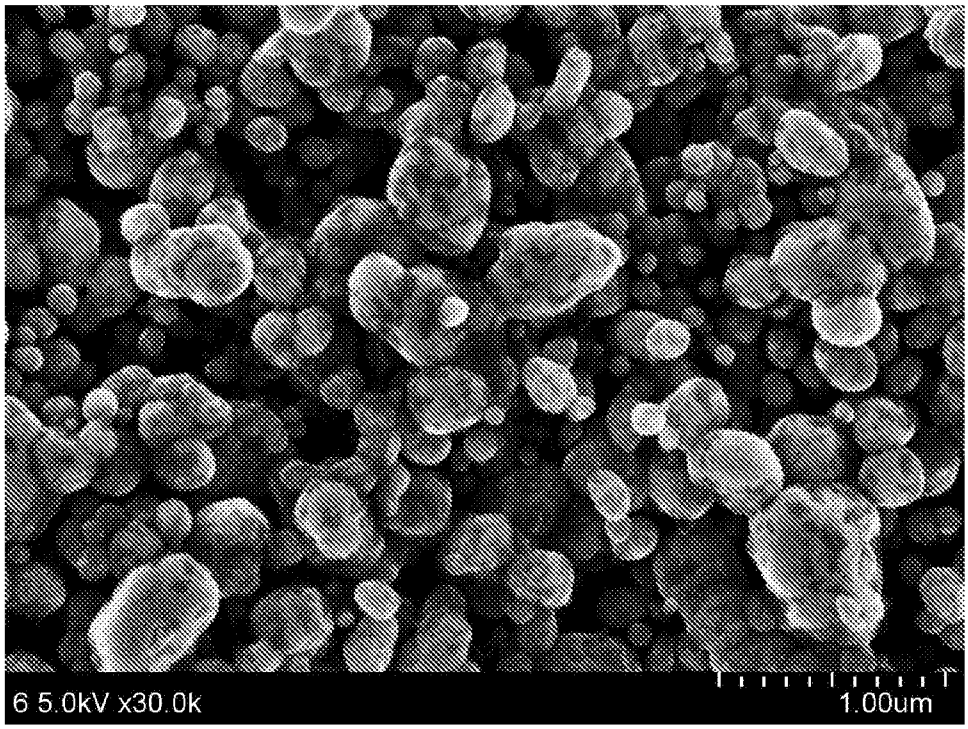

图 2

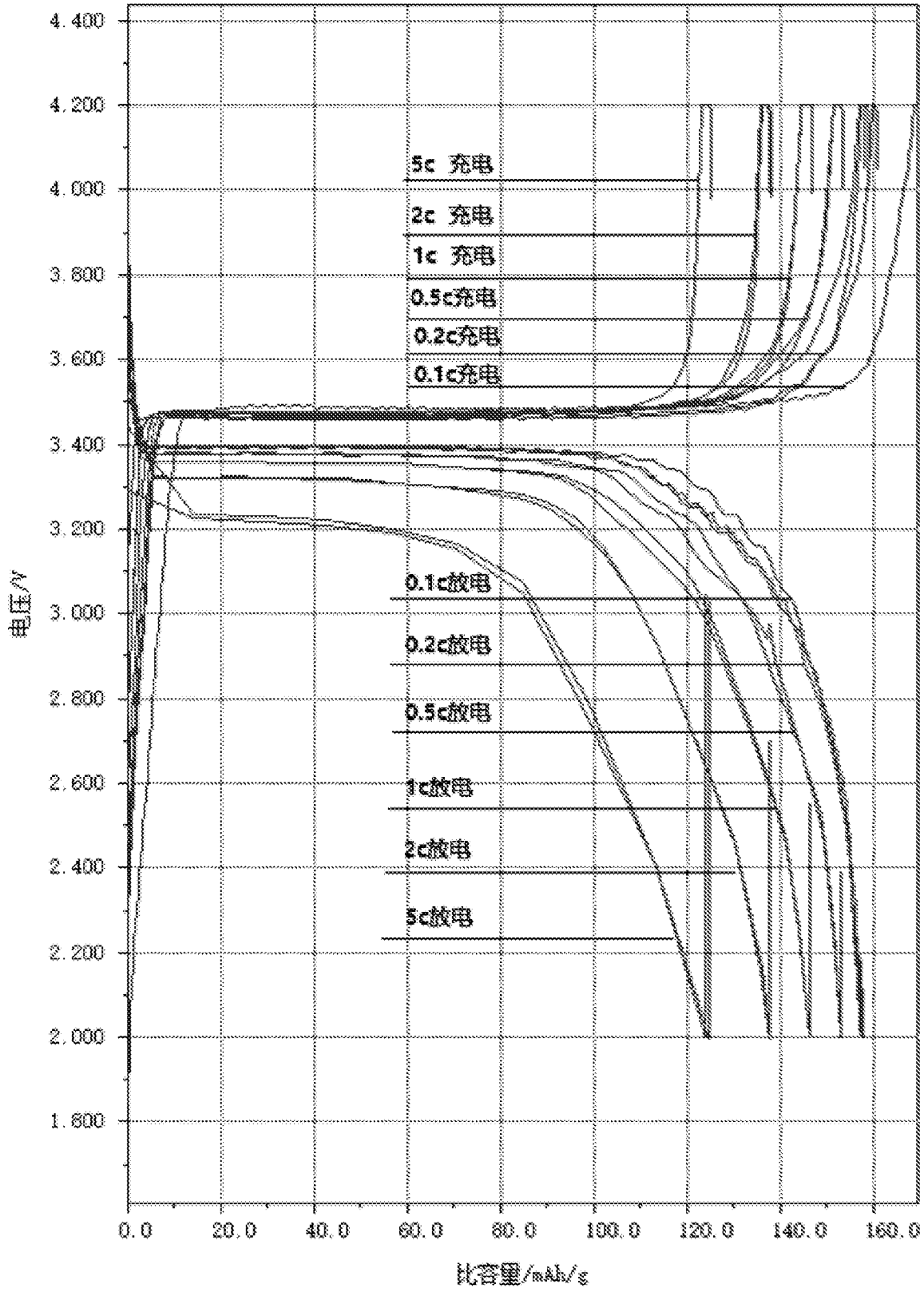
4.400
4.200
4.000
3.800
3.600
3.400
3.200
3.000
2.800
2.600
2.400
2.200
2.000
1.800
电压/V
0.0
20.0
40.0
60.0
80.0
100.0
120.0
140.0
160.0
比容量/mAh/g
5c 充电
2c 充电
1c 充电
0.5c充电
0.2c充电
0.1c充电
0.1c放电
0.2c放电
0.5c放电
1c放电
2c放电
5c放电

图 3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2022/118186

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C01B 25/45(2006.01)i; H01M 4/58(2010.01)i; H01M 10/0525(2010.01)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)

CNABS; CNTXT; CNKI; WPABS; VEN; WOTXT; EPTXT; USTXT; ISI_WEB OF SCIENCE: 上海量孚新能源科技有限公司, 于晓琳, 磷酸铁锂, 铁源, 磷酸, 有机酸, 锂源, 碳源, 固含量, 密度, 研磨, 喷雾干燥, 喷雾造粒, 电池, lithium iron phosphate, iron source, phosphoric acid, organic acid, lithium source, carbon source, grinding, solid content, density, spray drying, spray-granulating, battery

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 113896182 A (SHANGHAI LIANGFU NEW ENERGY TECHNOLOGY CO., LTD.) 07 January 2022 (2022-01-07) claims 1-10	1-10
X	CN 109607506 A (HEFEI RONGJIE ENERGY MATERIALS CO., LTD.) 12 April 2019 (2019-04-12) description, paragraphs 0004-0021	1-10
X	CN 109742352 A (ZHEJIANG NARADA POWER SOURCE CO., LTD. et al.) 10 May 2019 (2019-05-10) description, paragraphs 0005-0024	1-10
A	CN 107814372 A (SHENYANG KINGPOWER TECH NEW MATERIALS CO., LTD.) 20 March 2018 (2018-03-20) entire document	1-10
A	CN 112390241 A (HUBEI RONGTONG HIGH TECH ADVANCED MATERIAL CO., LTD.) 23 February 2021 (2021-02-23) entire document	1-10

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

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
20 October 2022	**11 November 2022**
Name and mailing address of the ISA/CN **China National Intellectual Property Administration (ISA/CN)** **No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao, Haidian District, Beijing 100088, China** Facsimile No. **(86-10)62019451**	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2022/118186

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
CN 113896182 A	07 January 2022	None	
CN 109607506 A	12 April 2019	None	
CN 109742352 A	10 May 2019	None	
CN 107814372 A	20 March 2018	None	
CN 112390241 A	23 February 2021	None	

国际检索报告

国际申请号
PCT/CN2022/118186

A. 主题的分类

C01B 25/45(2006.01)i; H01M 4/58(2010.01)i; H01M 10/0525(2010.01)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））

CNABS;CNTXT;CNKI;WPABS;VEN;WOTXT;EPTXT;USTXT;ISI_WEB OF SCIENCE：上海量孚新能源科技有限公司，于晓琳，磷酸铁锂，铁源，磷酸，有机酸，锂源，碳源，固含量，密度，研磨，喷雾干燥，喷雾造粒，电池，lithium iron phosphate, iron source, phosphoric acid, organic acid, lithium source, carbon source, grinding, solid content, density, spray drying, spray-granulating, battery

C. 相关文件

类 型*	引用文件，必要时，指明相关段落	相关的权利要求
PX	CN 113896182 A (上海量孚新能源科技有限公司) 2022年1月7日 (2022-01-07) 权利要求1-10	1-10
X	CN 109607506 A (合肥融捷能源材料有限公司) 2019年4月12日 (2019-04-12) 说明书第0004-0021段	1-10
X	CN 109742352 A (浙江南都电源动力股份有限公司 等) 2019年5月10日 (2019-05-10) 说明书第0005-0024段	1-10
A	CN 107814372 A (沈阳国科金能新材料有限公司) 2018年3月20日 (2018-03-20) 全文	1-10
A	CN 112390241 A (湖北融通高科先进材料有限公司) 2021年2月23日 (2021-02-23) 全文	1-10

☐ 其余文件在C栏的续页中列出。

☑ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型：

"A" 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

"E" 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

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

"O" 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

"P" 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

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

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

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

"&" 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期	国际检索报告邮寄日期
2022年10月20日	2022年11月11日
ISA/CN的名称和邮寄地址 中国国家知识产权局(ISA/CN) 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088 传真号 (86-10)62019451	受权官员 张玲榕 电话号码 (86-512)88997633

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2022/118186

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 113896182 A	2022年1月7日	无	
CN 109607506 A	2019年4月12日	无	
CN 109742352 A	2019年5月10日	无	
CN 107814372 A	2018年3月20日	无	
CN 112390241 A	2021年2月23日	无	