

(12) BREVET D'INVENTION

- (11) N° de publication : **MA 63873 A1** (51) Cl. internationale : **C01B 25/37; C01B 25/45; C01B 25/375**
- (43) Date de publication : **31.12.2024**

-
- (21) N° Dépôt : **63873**
- (22) Date de Dépôt : **06.06.2022**
- (30) Données de Priorité : **23.07.2021 CN 202110834587.6**
- (86) Données relatives à la demande internationale selon le PCT: **PCT/CN2022/097182 06.06.2022**
- (71) Demandeur(s) :
- **GUANGDONG BRUNP RECYCLING TECHNOLOGY CO., LTD., Block2, 7 And 9, No.6, Zhixin Avenue, Leping Town, Sanshui, District, Foshan, Guangdong 528137 (CN)**
 - **HUNAN BRUNP RECYCLING TECHNOLOGY CO., LTD., No. 508, East Jinning Road, Hi-Tech Zone Ningxiang Changsha, Hunan 410600 (CN)**
 - **HUNAN BRUNP EV RECYCLING CO., LTD., No. 459, Section 3, Jinzhou Avenue, Hi-tech Zone, Ningxiang , Changsha, Hunan 410600 (CN)**
- (72) Inventeur(s) : **RUAN, Dingshan ; LI, Changdong ; CHEN, Ruokui ; QIAO, Yanchao ; DUAN, Jinliang ; XIA, Yang**
- (74) Mandataire : **SABA & CO.,TMP**

(54) Titre : **PHOSPHATE DE FER DE TYPE FEUILLE NANOMÉTRIQUE, SON PROCÉDÉ DE PRÉPARATION ET SON UTILISATION**

- (57) Abrégé : La présente invention concerne du phosphate de fer de type feuille nanométrique, son procédé de préparation et son utilisation. Le procédé de préparation comprend les étapes suivantes consistant à : dissoudre une source de phosphore et une source de fer dans une solution acide, ajouter un oxydant, et les mélanger pour obtenir une solution de phosphate de fer ; ajouter un agent auxiliaire de précipitation dans une partie de la solution de phosphate de fer, le chauffer jusqu'à ébullition, puis le diluer pour réaction afin d'obtenir une suspension de phosphate de fer primaire ; et ajouter goutte à goutte la solution de phosphate de fer restante dans la suspension de phosphate de fer primaire, puis la chauffer pour réaction afin d'obtenir du phosphate de fer. Dans la présente invention, du phosphate

de fer primaire est préparé à partir d'une source de phosphore et d'une source de fer en tant que matières premières au moyen d'une réaction de précipitation par dilution, et l'agent auxiliaire de précipitation est ensuite ajouté pour une précipitation en deux étapes pour réguler la croissance du phosphate de fer, de telle sorte que la morphologie du phosphate de fer est contrôlée, l'agent auxiliaire de précipitation ajouté pouvant non seulement réguler la morphologie, mais peut également être utilisé en tant que dopant, améliorant ainsi la surface spécifique et la densité de compactage du phosphate de fer.

Abrégé

La présente invention concerne du phosphate de fer de type feuille nanométrique, son procédé de préparation et son utilisation. Le procédé de préparation comprend les étapes suivantes consistant à : dissoudre une source de phosphore et une source de fer dans une solution acide, ajouter un
5 oxydant, et les mélanger pour obtenir une solution de phosphate de fer ; ajouter un agent auxiliaire de précipitation dans une partie de la solution de phosphate de fer, le chauffer jusqu'à ébullition, puis le diluer pour réaction afin d'obtenir une suspension de phosphate de fer primaire ; et ajouter goutte à goutte la solution de phosphate de fer restante dans la suspension de phosphate de fer primaire, puis la chauffer pour réaction afin d'obtenir du phosphate de fer. Dans la présente
10 invention, du phosphate de fer primaire est préparé à partir d'une source de phosphore et d'une source de fer en tant que matières premières au moyen d'une réaction de précipitation par dilution, et l'agent auxiliaire de précipitation est ensuite ajouté pour une précipitation en deux étapes pour réguler la croissance du phosphate de fer, de telle sorte que la morphologie du phosphate de fer est contrôlée, l'agent auxiliaire de précipitation ajouté pouvant non seulement réguler la morphologie,
15 mais peut également être utilisé en tant que dopant, améliorant ainsi la surface spécifique et la densité de compactage du phosphate de fer.

PHOSPHATE DE FER DE TYPE FEUILLE NANOMÉTRIQUE, SON PROCÉDÉ DE PRÉPARATION ET SON UTILISATION

Domaine de l'invention

5 La présente invention appartient au domaine technique des matériaux de batterie, et concerne en particulier un phosphate ferrique en nanofeuillet, son procédé de préparation et son utilisation.

État de la technique

10 Le phosphate ferrique est largement utilisé dans les céramiques, les pigments, les additifs, les catalyseurs, les aliments et d'autres industries comme bon produit chimique. Ces dernières années, le phosphate ferrique a été utilisé dans la production de matériaux cathodiques au phosphate de fer et de lithium pour les batteries lithium-ion en raison de sa structure chimique unique.

15 À l'heure actuelle, l'un des procédés de synthèse du phosphate de fer et de lithium est un procédé au phosphate ferrique, dans lequel le phosphate ferrique est principalement utilisé comme précurseur, broyé par voie humide et mélangé à une source de lithium et une source de carbone, et le matériau de cathode de phosphate de fer et de lithium est préparé par un procédé de réduction carbothermique. Le phosphate ferrique peut fournir à la fois une source de fer et
20 une source de phosphore, et seuls un sel de lithium et une source de carbone doivent être ajoutés pendant le processus de dosage. Par conséquent, les performances globales du matériau de cathode de phosphate de fer et de lithium préparé sont largement déterminées par la composition chimique, la structure, les propriétés physicochimiques et la réactivité du précurseur de phosphate ferrique. De plus, le précurseur du phosphate ferrique représente une
25 grande partie du coût de production du matériau de cathode au phosphate de fer et de lithium. Étant donné que le phosphate ferrique de haute pureté a une conductivité plus faible, il se diffuse lentement pendant le processus de charge et de décharge de la batterie au lithium, ce qui affectera les performances de la batterie au lithium fer phosphate, de sorte qu'il est nécessaire de modifier le lithium fer phosphate. Après des recherches, il s'avère que la nano
30 cristallisation du phosphate ferrique est bénéfique pour améliorer les performances électrochimiques des matériaux. À l'heure actuelle, le procédé hydrothermal est le principal procédé de préparation de nanomatériaux, qui fait référence à une réaction chimique dans laquelle l'eau est utilisée comme solvant dans un récipient fermé sous haute pression, haute

température et dans d'autres conditions. Cependant, le procédé impose des exigences plus élevées en matière d'équipement et pose des problèmes de sécurité. Par conséquent, il est urgent de développer un procédé permettant de préparer du phosphate ferrique à l'échelle nanométrique avec un faible coût et une opération simple et sûre.

5

Résumé de l'invention

La présente invention vise à résoudre au moins un des problèmes techniques mentionnés ci-dessus existant dans l'art antérieur. Pour cette raison, la présente invention concerne un phosphate ferrique en nanofeuillets, son procédé de préparation et son utilisation. Le procédé
10 peut réguler la morphologie du phosphate ferrique et augmenter une surface spécifique et une densité de compactage du phosphate ferrique.

Afin d'atteindre les objectifs décrits ci-dessus, la présente invention adopte les solutions techniques suivantes.

La présente invention concerne un procédé de préparation d'un phosphate ferrique en
15 nanofeuilles comprenant les étapes suivantes :

(1) dissoudre une source de phosphore et une source de fer dans une solution acide, ajouter un oxydant et mélanger pour obtenir une solution contenant du phosphore et du fer ;

(2) chauffer une partie de la solution contenant du phosphore et du fer jusqu'à ébullition, ajouter un agent auxiliaire de précipitation et effectuer une dilution pour une réaction afin
20 d'obtenir une suspension de phosphate ferrique primaire ; et

(3) ajouter goutte à goutte la solution restante contenant du phosphore et du fer dans la suspension de phosphate ferrique primaire, et effectuer un chauffage pour une réaction permettant d'obtenir du phosphate ferrique.

L'agent auxiliaire de précipitation est ajouté après ébullition, puis de l'eau est ajoutée
25 pour diluer le système réactionnel de la réaction, et la nucléation est stimulée par des changements drastiques dans les conditions de réaction (température, acide libre) lors de l'ajout d'eau.

De préférence, à l'étape (3), la filtration, le lavage et le séchage du phosphate ferrique sont en outre inclus.

De préférence, à l'étape (1), la source de fer est au moins l'un des éléments suivants : fer
30 élémentaire, sel ferrique, sel ferreux, magnétite ou hématite.

De préférence encore, dans le cas où la source de fer est du fer élémentaire et/ou du sel ferreux, un oxydant est également ajouté à la solution contenant du phosphore et du fer.

De préférence encore, l'oxydant est le peroxyde d'hydrogène.

De préférence encore, le fer élémentaire est de la poudre de fer.

De préférence encore, le sel ferrique est au moins un phosphate ferrique, un sulfate ferrique, un nitrate ferrique ou un chlorure ferrique.

De préférence encore, le sel ferreux est au moins l'un parmi le sulfate ferreux, le chlorure
5 ferreux ou le nitrate ferreux.

De préférence, à l'étape (1), la source de phosphore est au moins l'un parmi l'acide phosphorique, le dihydrogénophosphate, l'hydrogénophosphate, le diphosphonate d'hydroxyéthylidène ou le phosphate d'aminotriméthylène.

De préférence, à l'étape (1), la solution acide est au moins l'un des acides sulfurique,
10 acide chlorhydrique et acide nitrique.

De préférence, à l'étape (1), la solution acide a une concentration de 1 mol/L à 18 mol/L.

De préférence encore, à l'étape (1), la solution acide a une concentration de 2 mol/L à 10 mol/L.

De préférence, à l'étape (1), la solution contenant du phosphore et du fer a une
15 concentration en élément fer de 20 g/L à 75 g/L, plus préféablement de 30 g/L à 65 g/L.

De préférence, à l'étape (1), la solution contenant du phosphore et du fer a une concentration en élément phosphore de 11 g/L à 42 g/L, plus préféablement de 17 g/L à 36 g/L.

De préférence, à l'étape (1), la solution contenant du phosphore et du fer présente un
20 rapport fer-phosphore (rapport molaire) de 1 : (0.95-1.05).

De préférence, à l'étape (2), de l'eau est ajoutée pour la dilution pendant la dilution de la réaction, le rapport volumique de l'eau ajoutée à la partie de la solution contenant du phosphore et du fer étant de (2-20) : 1, et plus préféablement (3-10) : 1.

La quantité d'eau ajoutée pour la dilution de la réaction est très importante pour cette
25 réaction. Si la quantité d'eau ajoutée est trop faible, il y aura trop d'acide libre lors de la dilution et les concentrations de fer et de phosphore seront trop élevées, ce qui ne favorisera pas la formation de noyau cristallin. Lorsque la quantité d'eau ajoutée est trop élevée, les concentrations de fer et de phosphore dans la solution contenant du phosphore et du fer seront trop faibles pour former un noyau cristallin.

De préférence, à l'étape (2), l'agent auxiliaire de précipitation est au moins l'un parmi le
30 chlorure de titane, le sulfate de titane, le dioxyde de titane, le chlorure d'aluminium, le sulfate d'aluminium ou le phosphate ferrique.

De préférence, à l'étape (2), la quantité ajoutée de l'agent auxiliaire de précipitation est de 0,1 % à 50 %, et plus préféablement de 1 % à 20 % de la quantité totale de fer et de

phosphore dans la partie de la solution contenant du phosphore et du fer. L'ajout de l'agent auxiliaire de précipitation avant dilution peut non seulement favoriser la réaction de précipitation, mais également réguler la croissance du produit et contrôler la morphologie.

De préférence, à l'étape (2), la dilution pour la réaction comprend l'ajout d'eau pour la dilution et le vieillissement ; et la dilution pour la réaction est divisée en deux étapes. La première étape est l'ajout continu d'eau, et le temps d'ajout d'eau est de 5 min à 120 min ; et la deuxième étape concerne le vieillissement, et la durée de vieillissement est de 5 min à 240 min, de préférence encore de 10 min à 180 min.

Le noyau cristallin se forme lors de la dilution pour la réaction, et le noyau cristallin s'accumule et se développe progressivement en vieillissant, le rendant plus stable.

De préférence, à l'étape (3), avant d'ajouter la solution restante contenant du phosphore et du fer dans la suspension de phosphate ferrique primaire, l'ajout de l'agent auxiliaire de précipitation dans la solution restante contenant du phosphore et du fer est en outre incluse. La quantité ajoutée de l'agent auxiliaire de précipitation est de 0,05 % à 25 %, et plus préférablement de 0,2 % à 10 % de la quantité totale de fer et de phosphore dans la solution restante contenant du phosphore et du fer.

De préférence, à l'étape (3), le temps d'ajout de la solution restante contenant du phosphore et du fer dans la suspension de phosphate ferrique primaire est de 10 min à 120 min.

De préférence, à l'étape (3), la température de chauffage pour la réaction est de 30 °C à 95 °C, et la durée de réaction est de 30 min à 360 min ; plus préférablement, la température de réaction est de 40°C à 95°C. La température de réaction a une plus grande influence sur le phosphate ferrique. À mesure que la température augmente, davantage de molécules non activées deviendront des molécules activées. Plus les molécules sont activées, plus les collisions sont efficaces et plus la vitesse de réaction est rapide. Cependant, lorsque la température est trop élevée, la quantité d'évaporation de la solution augmente, entraînant une augmentation de l'acidité du système, ce qui n'est pas propice à la croissance du phosphate ferrique.

Un phosphate ferrique en nanofeuillets est préparé par le procédé susmentionné. Le phosphate ferrique en nanofeuillets a une taille de particule D50 de 200 nm à 300 nm, une surface spécifique de 40 m²/g à 43 m²/g, et une densité de compactage de 2,4 g/cm³ à 2,8 g/cm³.

Un phosphate de fer et de lithium est préparé à partir du phosphate ferrique en nanofeuillets.

Par rapport à l'art antérieur, la présente invention présente les effets bénéfiques suivants.

1. Dans la présente invention, la source de phosphore et la source de fer sont utilisées comme matières premières, le phosphate ferrique primaire est préparé par dilution pour une réaction de précipitation, puis l'agent auxiliaire de précipitation est ajouté pour une
5 précipitation en deux étapes afin de réguler la croissance du phosphate ferrique. phosphate, contrôlant ainsi la morphologie du phosphate ferrique. L'agent auxiliaire de précipitation ajouté peut non seulement réguler la morphologie, mais également agir comme un dopant, ce qui augmente la surface spécifique et la densité de compactage du phosphate ferrique. Le processus de préparation ne nécessite aucune température élevée, haute pression ni autres
10 conditions difficiles, et est sûr et simple, et aucune autre impureté n'est introduite pendant la réaction, ce qui est respectueux de l'environnement et peu coûteux.

2. Le phosphate ferrique en nanofeuillet préparé par le procédé de la présente invention a un D50 de 200 nm à 300 nm, une surface spécifique de 40 m²/g à 43 m²/g, et une densité de compactage de 2,4 g/cm³ à 2,8 g/cm³.

15

BRÈVE DESCRIPTION DES DESSINS

La présente invention sera décrite plus en détail ci-dessous en référence aux dessins et exemples annexés, dans lesquels :

La figure 1 montre une image au microscope électronique à balayage (MEB) d'un produit
20 phosphate ferrique de l'exemple 1 de la présente invention ; et

La figure 2 montre un diagramme de diffraction des rayons X (DRX) du produit phosphate ferrique de l'exemple 1 de la présente divulgation.

DESCRIPTION DÉTAILLÉE DES MODES DE RÉALISATION

25 Le concept et les effets techniques de la présente divulgation seront décrits clairement et complètement ci-après en référence aux exemples pour une compréhension approfondie des objectifs, des caractéristiques et des effets de la présente divulgation. Il est évident que les exemples décrits ne constituent qu'une partie des exemples de la présente divulgation, et que tous les exemples, ainsi que d'autres exemples obtenus par l'homme du métier sur la base des
30 exemples de la présente divulgation sans efforts créatifs, ne relèvent pas de la portée de protection de la présente invention.

Exemple 1

Un procédé de préparation d'un phosphate ferrique en nanofeuillets fourni par cet exemple comprenait les étapes suivantes.

(1) Le phosphate de sodium et le nitrate de fer ont été dissous dans 2 mol/L de solution d'acide sulfurique pour obtenir une solution contenant du phosphore et du fer avec une concentration en fer de 45 g/L et une concentration en phosphore de 25 g/L. La solution contenant du phosphore et du fer a été divisée en deux parties A et B (avec un rapport volumique de 1 : 1) pour être utilisée.

(2) La solution contenant du phosphore et du fer a été chauffée jusqu'à ébullition, et après avoir ajouté du sulfate de titane avec une quantité de 5 % de la quantité totale de phosphore et de fer dans la solution contenant du phosphore et du fer A, le système réactionnel a été dilué pendant une réaction en ajoutant de l'eau, de l'eau étant ajoutée pendant 30 minutes. Après avoir ajouté de l'eau, le système réactionnel a été laissé au repos pendant 120 minutes, puis une suspension de phosphate ferrique primaire a été obtenue.

(3) 2 % de sulfate de titane ont été ajoutés à la solution contenant du phosphore et du fer B, puis la solution contenant du phosphore et du fer B a été ajoutée à la suspension de phosphate ferrique primaire pendant 60 minutes, puis chauffée, agitée et mise à réagir à 80 °C pendant 120 minutes pour obtenir du phosphate ferrique.

(4) Le phosphate ferrique obtenu a été filtré, lavé et séché pour obtenir un produit phosphate ferrique.

La figure 1 montre une image SEM du produit phosphate ferrique de l'exemple 1 de la présente divulgation. On peut voir sur la figure 1 que les particules de phosphate ferrique préparées dans l'exemple 1 étaient uniformément réparties et avaient une structure en forme de feuille avec une taille de particule d'environ 250 nm sans agglomération.

La figure 2 montre une image XRD du produit phosphate ferrique de l'exemple 1 de la présente divulgation. On peut voir sur la figure 2 que le diagramme XRD du phosphate ferrique préparé présente des pics caractéristiques correspondant au diagramme de carte standard (72-0471), ses pics de diffraction étaient nets, les pics caractéristiques étaient évidents et il n'y avait pas de pics d'impuretés inutiles, indiquant que du phosphate ferrique à haute cristallinité a été obtenu.

Exemple 2

Un procédé de préparation d'un phosphate ferrique en nanofeuillets fourni par cet exemple comprenait les étapes suivantes.

(1) L'hydrogénophosphate de sodium et le sulfate de fer ont été dissous dans 3 mol/L de solution d'acide sulfurique pour obtenir une solution contenant du phosphore et du fer avec une concentration en fer de 53 g/L et une concentration en phosphore de 29 g/L. La solution contenant du phosphore et du fer a été divisée en deux parties A et B (avec un rapport

volumique de 1 : 1) pour être utilisée.

(2) La solution contenant du phosphore et du fer a été chauffée jusqu'à ébullition, et après avoir ajouté du sulfate d'aluminium avec une quantité de 6 % de la quantité totale de phosphore et de fer, de l'eau a été ajoutée en continu pendant 50 minutes à hauteur de 6 fois le volume de la solution. contenant du phosphore et du fer. Après avoir ajouté de l'eau, le système réactionnel a été laissé au repos pendant 150 minutes, et une suspension de phosphate ferrique primaire a été obtenue.

(3) 2 % de sulfate d'aluminium ont été ajoutés à la solution contenant du phosphore et du fer B, puis la solution contenant du phosphore et du fer B a été ajoutée en continu à la suspension de phosphate ferrique primaire pendant 40 minutes, puis chauffée, agitée et mise à réagir à 90 °C pendant 90 minutes pour obtenir du phosphate ferrique.

(4) Le phosphate ferrique obtenu a été filtré, lavé et séché pour obtenir un produit phosphate ferrique.

Exemple 3

Un procédé de préparation d'un phosphate ferrique en nanofeuillets fourni par cet exemple comprenait les étapes suivantes.

(1) Le phosphate de potassium et le chlorure de fer ont été dissous dans 2 mol/L de solution d'acide sulfurique pour obtenir une solution contenant du phosphore et du fer avec une concentration en fer de 49 g/L et une concentration en phosphore de 26 g/L. La solution contenant du phosphore et du fer a été divisée en deux parties A et B (avec un rapport volumique de 1 : 1) pour être utilisée.

(2) La solution contenant du phosphore et du fer a été chauffée jusqu'à ébullition, et après avoir ajouté du chlorure de titane avec une quantité de 3 % de la quantité totale de phosphore et de fer, de l'eau a été ajoutée en continu pendant 40 minutes à hauteur de 5 fois le volume de la solution contenant du phosphore et du fer. Après avoir ajouté de l'eau, le système réactionnel a été laissé au repos pendant 120 minutes, et une suspension de phosphate ferrique primaire a été obtenue.

(3) 3 % de chlorure de titane ont été ajoutés à la solution contenant du phosphore et du fer B, puis la solution contenant du phosphore et du fer B a été ajoutée en continu à la suspension de phosphate ferrique primaire pendant 50 minutes, puis chauffée, agitée et mise à réagir à 85 °C pendant 100 minutes pour obtenir du phosphate ferrique.

(4) Le phosphate ferrique obtenu a été filtré, lavé et séché pour obtenir un produit phosphate ferrique.

Exemple comparatif 1

Un procédé de préparation d'un phosphate ferrique en nanofeuillets fourni par cet exemple comparatif comprenait les étapes suivantes.

(1) Le phosphate de sodium et le sulfate ferreux ont été dissous dans 2 mol/L d'acide sulfurique, respectivement, pour obtenir une solution acide de fer et une solution acide de phosphore, qui ont été préparées dans une solution acide contenant du phosphore et du fer dans un rapport de fer à phosphore de 1 : 1,03.

(2) De l'oxygène a été introduit dans la solution acide contenant du phosphore et du fer pour oxyder pendant 2 heures jusqu'à ce que Fe^{2+} dans la solution soit oxydé en Fe^{3+} , puis aqueux. de l'ammoniaque a été ajoutée pour ajuster le pH à 3, le mélange a été mis à réagir à 90°C pendant 3 heures, puis du phosphate ferrique a été obtenu par séparation liquide-solide.

(3) Le phosphate ferrique obtenu a été lavé, filtré et séché pour obtenir un produit phosphate ferrique.

Exemple comparatif 2

Un procédé de préparation d'un phosphate ferrique en nanofeuillets fourni par cet exemple comparatif comprenait les étapes suivantes.

(1) Préparation du liquide de matière première de fer : selon les rapports molaires de $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 : (\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_3\text{PO}_4) = 1 : 0,2$ et $\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{H}_3\text{PO}_4 = 9 : 1$, une solution de sulfate de fer, une solution d'acide sulfurique et une solution d'acide phosphorique ont été mélangées pour obtenir un sulfate de fer brut matériau liquide, le liquide de matière première de sulfate de fer ayant un pH de 1,03, et une concentration massique d'élément de fer dans le liquide de matière première de sulfate de fer étant de 84 g/L.

(2) Préparation du liquide de matière première de phosphate : le phosphate d'ammonium a été dissous dans l'eau pour obtenir un liquide de matière première de phosphate. La concentration massique d'élément phosphore dans la matière première liquide phosphate était de 45 g/L.

(3) Déroulement de la réaction de synthèse : la matière première liquide phosphate obtenue à l'étape (2) a été progressivement ajoutée au liquide matière première sulfate de fer obtenu à l'étape (1) sous agitation, selon un rapport molaire de fer dans le liquide de matière première de sulfate de fer par rapport au phosphore dans la solution de phosphate était de 1 : 1, pour obtenir une solution mixte. Ensuite, la solution mélangée a été chauffée à 90°C et mise à réagir pendant 3 heures pour obtenir une suspension de phosphate ferrique.

(4) Le phosphate ferrique obtenu a été lavé, filtré et séché pour obtenir un produit phosphate ferrique.

Exemple comparatif 3

Un procédé de préparation d'un phosphate ferrique en nanofeuillets fourni par cet exemple comparatif comprenait les étapes suivantes.

(1) Une solution aqueuse contenant 0,05 mol/L de nitrate de fer et 0,05 mol/L d'acide phosphorique a été préparée pour obtenir une matière première A.

5 (2) 0,1 mol/L de solution aqueuse de phosphate d'ammonium a été préparée pour obtenir une matière première B, et 1 L de la matière première A et 1 L de la matière première B ont été rapidement mélangés à l'aide d'un micro-mélangeur à dispersion membranaire pour obtenir une bouillie C.

10 (3) La suspension C a été soumise à un traitement hydrothermique sous pression atmosphérique pendant 0,2 heure à une température de traitement de 100°C, puis un précipité a été filtré de la suspension C, puis le précipité a été lavé et séché pour obtenir un produit de phosphate ferrique.

Exemple comparatif 4

15 Comparaison de cet exemple comparatif avec l'exemple 1 : aucun agent auxiliaire de précipitation n'a été ajouté à l'étape (2).

Exemple comparatif 5

Comparaison de cet exemple comparatif avec l'exemple 1 : le système réactionnel n'a pas été dilué pour une réaction par l'eau dans l'étape (2).

20 Tableau 1 Comparaison des données de test spécifiques du phosphate ferrique préparé dans les exemples 1 à 3 et du phosphate ferrique préparé dans les exemples comparatifs

	Taille des particules D50 (nm)	Densité de compactage (g/cm ³)	Surface spécifique (m ² /g)
Exemple 1	249	2.57	41.32
Exemple 2	260	2.41	40.20
Exemple 3	255	2.47	40.63
Exemple comparatif 1	3200	2.19	22.96
Exemple comparatif 2	5300	1.96	17.63
Exemple comparatif 3	3700	2.11	20.42
Exemple	2980	1.97	24.3

comparatif 4			
Exemple comparatif 5	2200	2.15	30.65

Il ressort des données du tableau 1 que le phosphate ferrique préparé dans les exemples de la présente invention était du phosphate ferrique à l'échelle nanométrique, tandis que le phosphate ferrique préparé dans les exemples comparatifs était du phosphate ferrique à l'échelle microscopique. La comparaison des données a montré que le phosphate ferrique à l'échelle nanométrique préparé peut améliorer considérablement la surface spécifique et la densité de compactage du phosphate ferrique.

Les modes de réalisation de la présente invention sont décrits en détail ci-dessus, mais la présente invention n'est pas limitée aux modes de réalisation ci-dessus, et diverses modifications peuvent être apportées sans s'éloigner de l'objectif de la présente invention dans le cadre des connaissances possédées par l'homme du métier. De plus, les modes de réalisation de la présente invention et les caractéristiques des modes de réalisation peuvent être combinés les uns avec les autres sans conflit.

Ce qui est revendiqué est :

1. Procédé de préparation d'un phosphate ferrique en nanofeuilles comprenant les étapes suivantes :

5 (1) dissoudre une source de phosphore et une source de fer dans une solution acide pour obtenir une solution contenant du phosphore et du fer ;

(2) chauffer une partie de la solution contenant du phosphore et du fer jusqu'à ébullition, ajouter un agent auxiliaire de précipitation et effectuer une dilution pour une réaction afin d'obtenir une suspension de phosphate ferrique primaire ; et

10 (3) ajouter goutte à goutte la solution restante contenant du phosphore et du fer dans la suspension de phosphate ferrique primaire, et effectuer un chauffage pour une réaction permettant d'obtenir du phosphate ferrique.

2. Le procédé selon la revendication 1, dans lequel l'étape (3) comprend en outre la filtration, le lavage et le séchage du phosphate ferrique.

15

3. Le procédé selon la revendication 1, dans lequel à l'étape (1), la source de fer est au moins l'un parmi le fer élémentaire, le sel ferrique, le sel ferreux, la magnétite ou l'hématite ; de préférence, dans le cas où la source de fer est du fer élémentaire et/ou un sel ferreux, un oxydant est en outre ajouté à la solution contenant du phosphore et du fer.

20

4. Le procédé selon la revendication 1, dans lequel à l'étape (1), la source de phosphore est au moins l'un parmi l'acide phosphorique, le dihydrogénophosphate, l'hydrogénophosphate, le diphosphonate d'hydroxyéthylidène ou le phosphate d'aminotriméthylène.

25 5. Le procédé selon la revendication 1, dans lequel à l'étape (2), la solution acide est au moins l'un des acides sulfurique, acide chlorhydrique et acide nitrique.

30 6. Le procédé selon la revendication 1, dans lequel à l'étape (2), de l'eau est ajoutée pour dilution pendant la dilution pour la réaction, dans lequel un rapport volumique de l'eau ajoutée à la partie de la solution contenant du phosphore et du fer est de (2-20) : 1 ; de préférence, à l'étape (2), la dilution pour la réaction comprend la dilution par ajout d'eau et le vieillissement.

7. Le procédé selon la revendication 1, dans lequel à l'étape (2), l'agent auxiliaire de

précipitation est au moins l'un parmi le chlorure de titane, le sulfate de titane, le dioxyde de titane, le chlorure d'aluminium, le sulfate d'aluminium ou le phosphate ferrique.

8. Le procédé selon la revendication 1, dans lequel l'étape (3) comprend en outre l'ajout de
5 l'agent auxiliaire de précipitation dans la solution restante contenant du phosphore et du fer avant d'ajouter la solution restante contenant du phosphore et du fer dans la suspension de phosphate ferrique primaire.

9. Phosphate ferrique en nanofeuillets, qui est préparé par le procédé selon l'une quelconque
10 des revendications 1 à 8, dans lequel le phosphate ferrique en nanofeuillets a un diamètre de feuille D50 de 200 nm à 300 nm, une surface spécifique de 40 m²/g à 43 m²/g, et une densité de compactage de 2,4 g/cm³ à 2,8 g/cm³.

10. Phosphate de fer et de lithium, qui est préparé à partir du phosphate ferrique en
15 nanofeuillets selon la revendication 9.

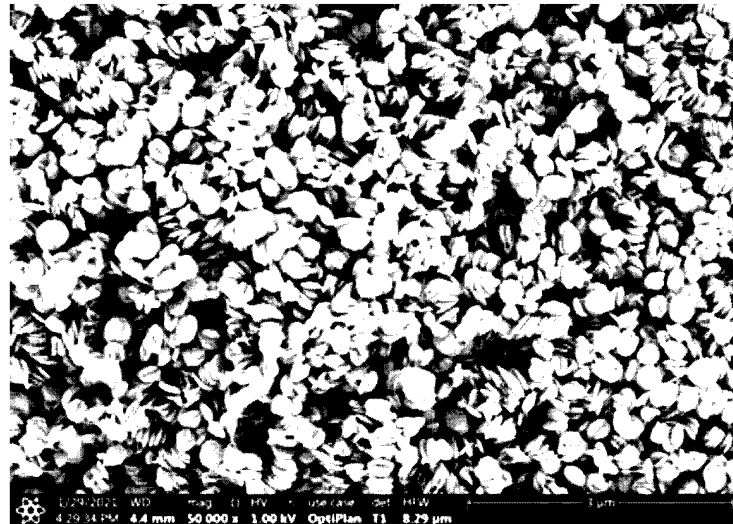


FIG. 1

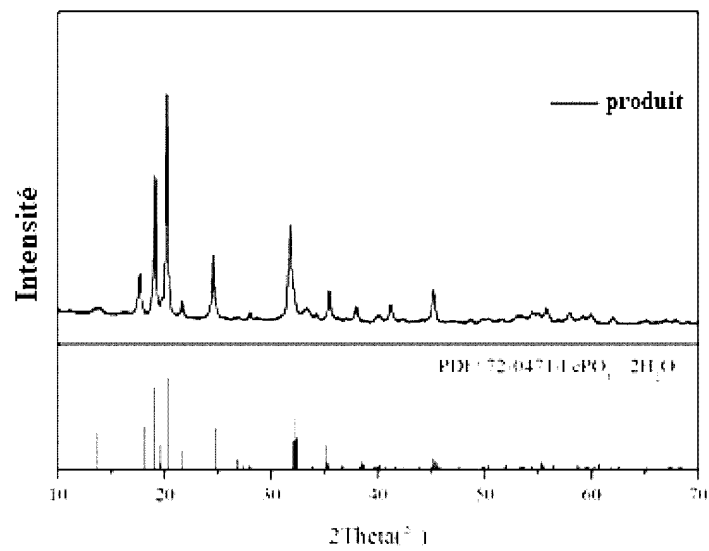


FIG. 2

**RAPPORT DE RECHERCHE
AVEC OPINION SUR LA BREVETABILITE**
(Conformément aux articles 43 et 43.2 de la loi 17-97 relative à la
protection de la propriété industrielle telle que modifiée et complétée
par la loi 23-13)

Renseignements relatifs à la demande	
N° de la demande : 63873	Date de dépôt : 06/06/2022
Déposant : GUANGDONG BRUNP RECYCLING TECHNOLOGY CO., LTD.; HUNAN BRUNP RECYCLING TECHNOLOGY CO., LTD. and HUNAN BRUNP EV RECYCLING CO., LTD.	Date d'entrée en phase nationale : 19/01/2024 Date de priorité : 23/07/2021
Intitulé de l'invention : PHOSPHATE DE FER DE TYPE FEUILLE NANOMÉTRIQUE, SON PROCÉDÉ DE PRÉPARATION ET SON UTILISATION	
Le présent document est le rapport de recherche avec opinion sur la brevetabilité établi par l'OMPIC conformément aux articles 43 et 43.2, et notifié au déposant conformément à l'article 43.1 de la loi 17-97 relative à la protection de la propriété industrielle telle que modifiée et complétée par la loi 23-13.	
Les documents brevets cités dans le rapport de recherche sont téléchargeables à partir du site http://worldwide.espacenet.com , et les documents non brevets sont joints au présent document, s'il y en a lieu.	
Le présent rapport contient des indications relatives aux éléments suivants :	
Partie 1 : Considérations générales	
<input checked="" type="checkbox"/> Cadre 1 : Base du présent rapport	
<input type="checkbox"/> Cadre 2 : Priorité	
<input type="checkbox"/> Cadre 3 : Titre et/ou Abrégé tel qu'ils sont définitivement arrêtés	
Partie 2 : Rapport de recherche	
Partie 3 : Opinion sur la brevetabilité	
<input type="checkbox"/> Cadre 4 : Remarques de forme et de clarté	
<input type="checkbox"/> Cadre 5 : Défaut d'unité d'invention	
<input type="checkbox"/> Cadre 6 : Observations à propos de certaines revendications exclues de la brevetabilité	
<input checked="" type="checkbox"/> Cadre 7 : Déclaration motivée quant à la Nouveauté, l'Activité Inventive et l'Application Industrielle	
Examineur: BRINI ABDELAZIZ	Date d'établissement du rapport : 17/12/2024
Téléphone: 212 5 22 58 64 14/00	



Partie 1 : Considérations générales**Cadre 1 : base du présent rapport**

Les pièces suivantes de la demande servent de base à l'établissement du présent rapport :

- Description
10 Pages
- Revendications
10
- Planches de dessin
1 Page

Partie 2 : Rapport de recherche

Classement de l'objet de la demande :

CIB : C01B25/37

CPC : C01B25/375 ; C01B25/45 ; C01P2002/72 ; C01P2004/03 ; C01P2006/10

Plateformes et bases de données électroniques de recherche :

EPOQUENET, WPI, ScienceDirect, IEEE, ORBIT

Catégorie*	Documents cités avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	N° des revendications visées
Y	CN110294466A ; SICHUAN UNIVERSITY OF SCIENCE & ENGINEERING [CN] ; 01-10-2019 Description, paragraphes [0007] à [0014] exemple 1	1-10
Y	CN112645299A ; GUANGDONG BRUNP RECYCLING TECHNOLOGY CO LTD [CN] et al ; 13-04-2021 Description, paragraphes [0008]-[0028]	1-10

***Catégories spéciales de documents cités :**

-« X » document particulièrement pertinent ; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
-« Y » document particulièrement pertinent ; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
-« A » document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
-« P » documents intercalaires ; Les documents dont la date de publication est située entre la date de dépôt de la demande examinée et la date de priorité revendiquée ou la priorité la plus ancienne s'il y en a plusieurs
-« E » Éventuelles demandes de brevet interférentes. Tout document de brevet ayant une date de dépôt ou de priorité antérieure à la date de dépôt de la demande faisant l'objet de la recherche (et non à la date de priorité), mais publié postérieurement à cette date et dont le contenu constituerait un état de la technique pertinent pour la nouveauté

Partie 3 : Opinion sur la brevetabilité**Cadre 7 : Déclaration motivée quant à la Nouveauté, l'Activité Inventive et l'Application Industrielle**

Nouveauté	Revendications 1-10	Oui
	Revendications aucune	Non
Activité inventive	Revendications aucune	Oui
	Revendications 1-10	Non
Application Industrielle	Revendications 1-10	Oui
	Revendications aucune	Non

Il est fait référence aux documents suivants. Les numéros d'ordre qui leur sont attribués ci-après seront utilisés dans toute la suite de la procédure

D1 : CN110294466A

D2 : CN112645299A

1. Nouveauté

Aucun des documents susmentionnés ne divulgue les mêmes caractéristiques techniques telles que décrites dans les revendications 1-10, d'où celles-ci sont nouvelles conformément à l'article 26 de la loi 17-97 telle que modifiée et complétée par la loi 23-13.

2. Activité inventive

Le document D1 qui est considéré comme étant l'état de la technique le plus proche de l'objet de la revendication 1 décrit un procédé de préparation de phosphate de fer de type feuilles nanométriques comprenant : 1) l'ajout de fer noir à l'acide phosphorique ayant une concentration de 1,5 à 3 mol/L, avec une agitation et un chauffage continu de celui-ci pendant la réaction, après laquelle un précipité de phosphate de fer dihydraté blanc est obtenu ; et 2) la soumission du précipité obtenu à des traitements de filtration, lavage et séchage pour obtenir une poudre de phosphate de fer dihydraté, qui est mise dans un four à moufle pour un traitement de déshydratation de manière à obtenir du phosphate de fer de type feuilles nanométriques. Le phosphate de fer obtenu dans l'exemple 1 a une morphologie en feuilles nanométriques, des particules uniformes, une longueur de particule d'environ 600 à 800 nm et une épaisseur d'environ 80 à 100 nm (description, paragraphes [0007] à [0014] et exemple 1).

L'objet de la revendication 1 diffère de D1 en ce que le procédé comprend : (1) la dissolution d'une source de phosphore et d'une source de fer dans une solution acide pour obtenir une solution de ferro-phosphore ; (2) l'ajout d'un auxiliaire de précipitation pendant une réaction ; et (3) l'ajout de la solution de ferro-phosphore en deux étapes goutte à goutte.

Le problème que la présente demande se propose de résoudre peut-être considéré comme étant la fourniture d'un procédé alternatif.

La solution proposée est évidente pour la raison suivante :

En ce qui concerne la différence (1), sur la base du fait que D1 divulgue l'utilisation d'une source de fer et d'acide phosphorique comme matières premières, la dissolution d'une source de phosphore et d'une source de fer dans une solution acide comme matières premières aurait été facilement concevable pour un homme du métier.

En ce qui concerne la différence (2), le document D2 fournit la motivation technique pour ajouter un auxiliaire de précipitation pour favoriser la précipitation et le dopage uniforme du phosphate de fer de manière à faciliter la régulation et le contrôle de la morphologie. Ainsi, le document D2 décrit un procédé de préparation de phosphate de fer comprenant dans son étape (2), avant le chauffage, l'ajout d'un auxiliaire de précipitation à la solution acide de fer-phosphore ; l'auxiliaire de précipitation est l'acide métatitanique, le dioxyde de titane, l'oxyde d'aluminium ou l'hydroxyde d'aluminium (voir revendication 8).

En ce qui concerne la différence (3), l'ajout de matières premières à une réaction étape par étape et l'ajout goutte à goutte sont considérés comme des pratiques classiques dans de tel procédé.

Par conséquent, l'objet de la revendication 1 n'implique pas d'activité inventive conformément à l'article 28 de la loi 17-97 telle que modifiée et complétée par la loi 23-13 au vu d'une combinaison évidente des enseignements de D1 avec D2 et/ou les connaissances générales de l'homme du métier dans ce domaine.

Les revendications 2-10 ne contiennent pas de caractéristiques techniques qui satisfassent aux exigences concernant l'activité inventive conformément à l'article 28 de la loi 17-97 telle que modifiée et complétée par la loi 23-13, puisque ces caractéristiques techniques sont soit divulguées dans D1 et/ou D2, soit auraient été facilement sélectionnées et/ou déterminées par un homme du métier moyennant des ajustements des conditions de réaction.

3. Application industrielle

L'objet de la présente invention est susceptible d'application industrielle au sens de l'article 29 de la loi 17-97 telle que modifiée et complétée par la loi 23-13, parce qu'il présente une utilité déterminée, probante et crédible.