

电池级无水磷酸铁制备方法研究

吴松, 王海涛, 黎金澄

(贵州磷化新能源科技有限责任公司, 贵州 福泉 550501)

[摘要] 磷酸铁是锂电池正极材料磷酸铁锂的核心前驱体, 磷酸铁的形貌及硫含量对合成的磷酸铁锂性能有重要影响。为得到颗粒尺寸合适以及低硫含量的磷酸铁产品, 对液相沉淀法进行优化: 一是将磷酸和氨水单独加料方式更改为将磷酸与氨水混合后形成磷酸一铵再加入, 有效降低了磷酸铁的硫含量; 二是在陈化时采用阶段式升温的方式并在不同阶段加入氨水和磷酸, 改变了磷酸铁的结晶度和形貌。采用此方法制备的磷酸铁产品硫的质量分数低至 4.2×10^{-5} , 为块状片状混合颗粒, 用其制备的磷酸铁锂压实密度达到 2.53 g/cm^3 。

[关键词] 电池级磷酸铁; 生产工艺; 低硫含量; 形貌

[中图分类号] TQ138.1*1 **[文献标志码]** A **[文章编号]** 2097-4566 (2024) 09-0017-05

Production process of battery grade anhydrous iron phosphate

WU Song, WANG Haitao, LI Jincheng

(Guizhou Phosphate New Energy Technology Co., Ltd., Fuquan 550501, China)

Abstract: Iron phosphate (FePO_4) is a key precursor for cathode material of lithium battery lithium iron phosphate (LiFePO_4). The morphology and sulfur content of FePO_4 significantly impact the performance of the synthesized LiFePO_4 . To achieve FePO_4 products with suitable particle size and low sulfur content, the liquid phase precipitation method is improved and optimized. Instead of adding phosphoric acid and ammonia water solely, ammonia water is mixed with phosphoric acid to form monoammonium phosphate, which is then added to FeSO_4 solution, this effectively reduced the sulfur content. During the aging process, the crystallinity and morphology of FePO_4 are changed by staged heating and adding ammonia water and phosphoric acid at different stages. The FePO_4 products prepared under this method have a low sulfur mass fraction of 4.2×10^{-5} , a morphology of block-like flake mixed particles, and the compaction density of LiFePO_4 produced by this FePO_4 is 2.53 g/cm^3 .

Key words: battery grade iron phosphate; production process; low sulfur content; morphology

新能源汽车的快速发展为我国经济高质量发展贡献了力量, 带动了具有高安全性、低成本以及长寿命的可持续新锂离子电池需求的增长。与现有其他锂电池正极材料(如钴酸锂、锰酸锂、镍钴锰酸锂等)相比, LiFePO_4 具有原料来源广泛、比容量高^[1-3]、放电平台稳定、安全性能高^[4]、循环性能好^[5]等优点, 但也存在材料导电性差^[6-7]、压实密度低^[8]等缺点。

在电化学储能领域, 作为磷酸铁锂正极材料的原料, 磷酸铁需要有合适的颗粒尺寸、较高的纯度、合适的铁磷比, 同时生产工艺还应具有成本低、对环境污染小、工艺流程简单、利于工业化的特点。目前磷酸铁的制备方法有水热法、溶胶凝胶法、液相沉淀法等。

水热法是在高温高压环境下, 以水溶液作为反

应体系, 使在室温条件下难溶或不溶的物质溶解并重结晶进而进行无机合成与材料处理的一种有效方法^[9], 缺点是需要耐高温高压的设备, 不仅成本高, 而且反应体系较为复杂, 在工业上难以规模化生产。

溶胶凝胶法合成磷酸铁过程中对温度的要求较低, 制得的材料具有化学成分分布均匀、加工性能良好的优点, 但也存在着设备复杂、反应条件难以控制、干燥后产品收缩严重、合成周期长、成本较高的问题, 而且制得的产品大倍率性能一般, 在工业生产中存在较多的技术难题^[10]。

液相沉淀法是采用硫酸铁盐及磷酸盐为原料,

[收稿日期] 2024-05-13

[作者简介] 吴松(1975-), 男, 贵州福泉人, 工程师, 研究方向为磷酸铁制备与工业化。E-mail: 15761227963@139.com

在溶液中控制一定反应条件沉淀生成磷酸铁产品及副产物硫酸盐。该法工艺流程简单,虽然对pH的调控要求比较高,但相比其他方法方便易行,可用于大规模机械化生产。

目前,大多数厂家采用加大洗涤水用量及增加晶型熟化工艺的方式除去磷酸铁中的硫,造成大量洗涤废水难处理、产品质量不稳定等问题,并且磷酸铁产品因为形貌呈现片状团聚,进一步加大了除硫的难度,毫无规律的晶体团聚以及较低的结晶度使得磷酸铁产品压实密度无法得到突破,最终制成电池的电化学性能也受到较大影响。

笔者以钛白渣、磷酸、氨水和过氧化氢为原料,采用液相沉淀法制备磷酸铁,在反应阶段改变投放顺序,将磷酸、氨水混合后形成的磷酸一铵溶液在 Fe^{2+} 氧化之前加入,氧化后 Fe^{3+} 和磷酸根形成配合物,在隔离硫酸根方面发挥作用。反应后使用脱盐水进行3次洗涤,主要目标是去除硫酸根和金属离子杂质,最后一次洗涤过滤后加入脱盐水对磷酸铁进行陈化转晶。在陈化阶段调整升温时间,分别在两个不同温度保温,在不同时间段加入磷酸和氨水调整pH从而控制磷酸铁颗粒的转晶过程,在晶体结晶度提高方面效果明显。陈化后对陈化料进行2次洗涤,去除硫酸根和金属离子。洗涤后的陈化料于鼓风干燥机进行干燥去除游离水,将干燥磷酸铁放入马弗炉中分3个阶段进行高温煅烧,在初始去除结合水后不断改变晶体形状,最后得到满足行业要求的磷酸铁产品。

1 实验内容

1.1 实验原料

实验原料为钛白渣($w(\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O})$ 85%)、磷酸($w(\text{H}_3\text{PO}_4)$ 85%,分析纯)、过氧化氢($w(\text{H}_2\text{O}_2)$ 27.5%,分析纯)、氨水($w(\text{NH}_3)$ 25%~28%,分析纯)。

1.2 实验过程

根据磷酸铁的制备过程,可分为原料预处理、絮凝结合、铁的氧化、水解沉淀、洗涤过滤、陈化结晶和干燥煅烧7个阶段。

原料预处理:用脱盐水溶解钛白渣,使用除杂剂去除溶液中大部分絮凝状浮渣和金属杂质,得到较纯净的硫酸亚铁溶液。该步骤主要目的是减少产品金属杂质含量,降低对最终产品带电性能的影响。

絮凝结合:将预处理后的硫酸亚铁溶液与磷酸和氨水制备的磷酸一铵溶液混合,磷酸一铵溶液的pH维持在5.8~8.1。铁与磷的摩尔比设置为1.1:1.0,

保证铁离子在接下来的反应中保持过量。

铁的氧化:将絮凝结合后的溶液与过量的过氧化氢缓慢混合,确保铁元素有足够的氧化率($\geq 99.5\%$),为避免造成过氧化氢浪费,本实验中过氧化氢过量10%~45%。

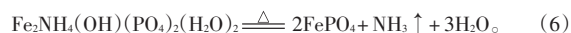
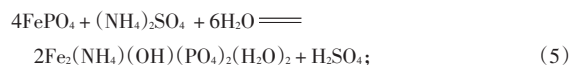
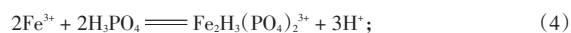
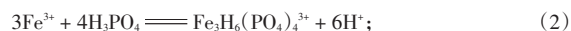
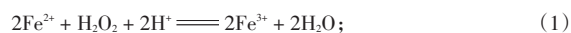
水解沉淀:向氧化后体系中加入氨水,水解生成 $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 沉淀。最终pH需要严格控制,过高会导致产生碱式磷酸铁,大幅度降低产品电化学性能,过低复合磷酸盐无法转化为沉淀,同时硫含量也会增高,造成后续产品硫指标不合格,pH一般控制在1.0~2.0,反应温度保持在60~70℃。

洗涤过滤:将反应完成后的混合液过滤以去除硫酸根离子和金属杂质,滤饼加入脱盐水搅拌均匀再次过滤,这个过程重复3次,能够进一步降低磷酸铁中的硫含量和金属杂质。

陈化结晶:将洗涤后的滤饼按照水料质量比2:1加入脱盐水混合,搅拌均匀后加入氨水并提高温度至60~80℃,并在此温度下保温4~5h,将温度提升到85~95℃再加入磷酸保温3~5h。

干燥煅烧:将陈化后得到的二水磷酸铁放入鼓风干燥箱,调整温度至100~150℃,干燥2~4h。烘干完成后将样品研磨成粉末状,放入坩埚,在马弗炉内设置不同温度,在200~300℃、320~400℃、480~600℃3个温度梯度分别煅烧1~2h得到无水磷酸铁产品。

磷酸铁制备过程中发生的反应如式(1)至(6)所示。



1.3 测试表征

利用红外碳硫仪(JinyiboCS-8800C)测定产品硫含量,利用压实密度仪测定产品振实密度,利用扫描电子显微镜(SEM, HitachiSU5000)观察产品形貌,利用X射线衍射仪(XRD D/max-r A型Cu K α 1)表征产品结构,使用Mastersizer3000型激光粒度仪测试产品粒度。

2 结果及讨论

2.1 实验条件优化

2.1.1 陈化过程搅拌转速对产品粒度的影响

陈化过程中搅拌转速会一定程度的影响颗粒的

聚集和分散。在搅拌转速较高的条件下，微观结构差距较大，溶液体系由小颗粒磷酸铁和液态水组成，孔隙缺陷少，分散时剪切方向的力小，因此体系在开始陈化时可以分散均匀。在磷酸铁颗粒转晶过程中，晶体间接触面积变大，并且因为形状不同摩擦力增大，体系在短时间内难以分散均匀，因此在实验设计时考虑将搅拌转速设置得相对偏高。搅拌转速对产品粒度的影响见表1。

表1 不同搅拌转速下产品粒度
Table 1 Particle size of products with different mixing speeds

搅拌转速/(r·min ⁻¹)	产品粒径 $D_{50}/\mu\text{m}$
600	3.5
900	3.1
1 200	3.0

由表1可以看出，随着搅拌转速提高，陈化过程中晶体的分散程度逐步增加，但进一步提高搅拌转速，晶体分散程度增加有限，因此将搅拌转速设置为900 r/min就能将粒径控制在合理范围内。

2.1.2 反应温度对产品金属杂质的影响

由于实验使用的原料是 $w(\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O})$ 85% 的钛白渣，相比纯净硫酸铁，本身所带的杂质比较多，虽然在原料预处理阶段会去除掉绝大部分包含金属离子在内的杂质，但仍有部分金属离子会伴随硫酸亚铁溶液进入实验过程中，金属离子和硫酸根、磷酸根结合形成沉淀，在温度变化时，溶解度也会发生变化，因此设置实验验证温度对于金属离子去除的影响，结果见表2。

表2 反应温度对于产品金属杂质的影响
Table 2 Effect of reaction temperature on metal impurities in products

反应温度/ ℃	$w(\text{Mg})/$ ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	$w(\text{Al})/$ ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	$w(\text{Ti})/$ ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	$w(\text{Mn})/$ ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)
60	5.68	15.81	8.88	19.78
70	10.52	24.12	12.16	33.54
80	67.44	80.31	15.47	67.84

由表2可知，升高温度会降低杂质金属沉淀溶解度，沉淀完成的杂质会跟随磷酸铁进入下一步实验中，并且沉淀与磷酸铁颗粒互相包裹，在洗涤过滤时很难除去，影响产品质量，因此实验选择温度为60~70℃。

2.2 改进方法对所得产品指标的影响

实验组在反应阶段磷酸氨水混合形成磷酸一铵溶液，与硫酸亚铁混合后再加入过氧化氢将 Fe^{2+} 氧

化，之后补加氨水调节pH；在陈化阶段60~80℃添加氨水保温一段时间，升温到85~95℃后再添加磷酸保温一段时间；在煅烧阶段经过200~300℃、320~400℃、480~600℃分段式煅烧1~2h得到无水 FePO_4 产品。针对实验组的反应、陈化、煅烧3个阶段设置对照组。

2.2.1 反应阶段

反应阶段设置对照组①、②：对照组①，先氧化硫酸亚铁溶液，再加入磷铵溶液，再补加氨水调节pH；对照组②，将磷酸和氨水分别加入硫酸亚铁溶液形成混合液，再氧化 Fe^{2+} ，补加氨水调节pH。

图1为生产过程中不同阶段硫含量的变化情况。实验组母液、一洗滤液、二洗滤液、产品中硫的质量分数分别为 1.2342×10^{-2} 、 1.502×10^{-3} 、 2.27×10^{-4} 和 4.2×10^{-5} 。对照组①硫的质量分数分别为 1.0342×10^{-2} 、 2.102×10^{-3} 、 4.85×10^{-4} 和 1.42×10^{-4} 。对照组②硫的质量分数分别为 9.802×10^{-3} 、 2.182×10^{-3} 、 5.35×10^{-4} 和 1.52×10^{-4} 。因为反应原料存在硫酸亚铁，所以反应完后过滤得到的母液硫含量非常高，而实验组先加磷铵再氧化所导致的母液中硫含量更高，滤饼中的硫含量比对照组减少了很多。在煅烧生成磷酸铁产品后再次检测硫含量，实验产品中 $w(\text{S})$ 要比对照组低，磷酸氨水混合加入硫酸亚铁溶液再氧化确实能有效减少硫酸根的包裹从而降低硫含量。

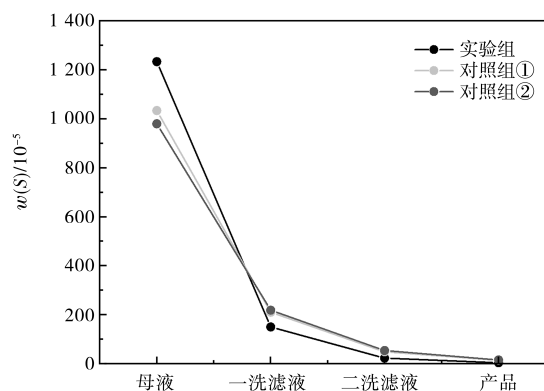


图1 不同阶段硫含量变化

Fig. 1 Changes in sulfur content at different stages

使用XRD分析不同阶段硫含量变化的原因，对实验中分阶段煅烧后的产品和反应完成后的溶液样品做XRD分析，结果见图2。反应完成后的样品中主要成分是复合磷酸盐，它的生成提高了结晶度，降低了产品硫包裹现象，这与反应方程(5)结果一致。在分阶段高温煅烧过后得到的是正 FePO_4 ，这与反应方程(6)结果一致。

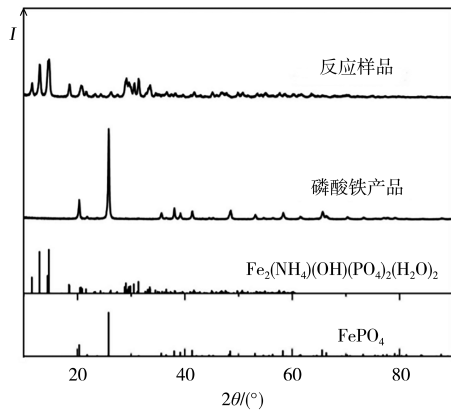


图2 无水磷酸铁XRD

Fig. 2 XRD diagram of anhydrous iron phosphate

2.2.2 陈化阶段

反应阶段使用实验组方法作为前提，陈化阶段设置对照组③，对照组③在陈化阶段直接升温到85~95℃进行转晶陈化。图3、图4分别为实验组和对照组③经过分阶段高温煅烧后的产品SEM图。由图3可知，在各个区域都形成了块状磷酸铁晶体，它们各自作为一个局部中心，周围的片状磷酸铁将其包裹，并填充周围空间。陈化直接升温并且不加入氨水调节pH时所得产品中不存在块状磷酸铁，片状磷酸铁呈现不规则分布，各自团聚的程度也各不相同。

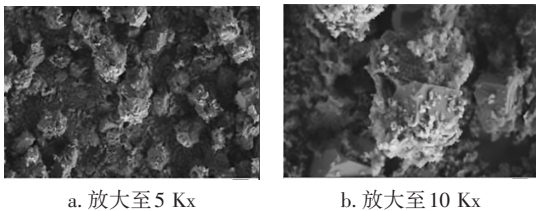


图3 实验组所得磷酸铁产品SEM图

Fig. 3 SEM image of iron phosphate product obtained by experimental treatment

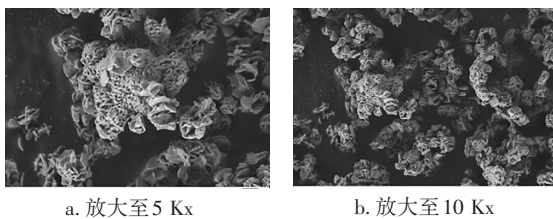


图4 对照组③所得磷酸铁产品SEM图

Fig. 4 SEM image of iron phosphate product obtained by control treatment ③

2.2.3 煅烧阶段

反应阶段和陈化阶段都以实验组为前提，进行后续分组煅烧。煅烧阶段设置对照组④，对照组④在煅烧时直接升温至600℃煅烧1~2h。

要得到块状磷酸铁（见图3），首先必须确保在陈化过程中在不同温度下控制pH来影响转晶过程发生时的晶体聚集生长过程。在控制好磷酸铁晶体的颗粒大小和团聚程度的前提下对磷酸铁进行分阶段脱水煅烧。在煅烧阶段使用新型阶梯升温煅烧工艺，分别设置300、400、600℃的阶梯温度，对磷酸铁进行阶梯高温脱水，有利于磷酸铁晶体颗粒表面加速生长。在阶梯升温的整个过程中，磷酸铁晶体颗粒内外温差得到缓解，最终煅烧得到的磷酸铁呈现块状，并且表面光滑（比表面积8.5 m²/g）。

不使用分段煅烧得到的磷酸铁产品（见图5），聚集程度更高，局部出现了没有磷酸铁存在的情况，极高的重叠度使得磷酸铁颗粒的结晶度提高变得困难，而且统一的片状形貌，难以形成特定球形或块状，因此表面始终保持粗糙，这些都使得磷酸铁产品的比表面积（5.6 m²/g）难以提高。

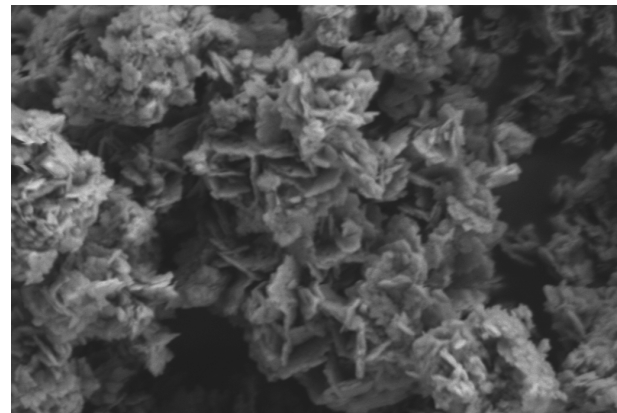


图5 对照组④磷酸铁产品SEM图

Fig. 5 SEM image of iron phosphate product obtained by control treatment ④

2.2.4 改进后方法对产品金属杂质含量的影响

将制备的磷酸铁溶解后用ICP测定金属元素含量，测定结果见表3。从表3中可见，改进方法前后制备的磷酸铁产品都符合HG/T 4701—2021中I型电池用无水磷酸铁行业标准，而改进方法后磷酸铁因金属杂质更少，具有更强的适应性和试错性。

表3 磷酸铁中金属杂质质量分数

Table 3 Metal impurity content in iron phosphate products

10⁻⁶

样品	w(Mg)	w(Al)	w(Na)	w(K)	w(Pb)	w(Cd)	w(Cr)	w(Ni)	w(Ti)	w(Mn)	w(Sn)	w(Zn)
实验组	1.00	13.71	1.49	3.59	10.17		1.74	5.71	7.44	10.66	1.49	7.19
对照组①	14.11	21.27	2.27	2.98	9.50	1.22	2.12	8.21	21.23	25.12	2.12	6.87

2.2.5 讨论

从上述实验可以分析得出,在 Fe^{3+} 与磷酸反应生成主要产品磷酸铁的过程中,过量的 Fe^{3+} 与 H_3PO_4 反应生成复合磷酸盐络合物,同时磷酸中的氨水也能够消耗 H^+ ,使得反应正向进行,而络合物复合磷酸盐能够与混合液中高浓度的硫酸根结合生成絮凝状沉淀,在一定的pH范围内持续增加。加入氨水,让pH进一步升高,复合磷酸盐会水解生成 $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 沉淀,硫酸根被释放出来,但此时反应已经接近完成阶段,硫酸根杂质不会大量进入到磷酸铁中,对最终生成的磷酸铁产品硫含量降低起到了巨大的作用。

在相对低温的环境下陈化,磷酸铁的过饱和度较大,容易将小颗粒团聚成大颗粒,但同时溶液中的 H^+ 能够在溶液中抑制沉淀的形成,陈化过程pH会持续降低,磷酸铁颗粒无法充分聚集,因此加入氨水中和 H^+ ,抑制作用减少,磷酸铁晶体获得了更多生长发育机会。将温度提升到 $95\text{ }^\circ\text{C}$ 保温3 h,高温能有效提高沉淀效率,此时再加入磷酸, H^+ 的抑制作用不再明显,而 PO_4^{3-} 的增加促进了具有无序排列的无定形沉淀物转变为稳定二元相,结晶度提高。陈化过程通过不同温度,氨水和磷酸的顺序加入影响了磷酸铁产品结晶度和形貌。陈化料在马弗炉内进行了分段式煅烧,最终得到的颗粒均匀度高。在开始高温煅烧时,二水磷酸铁的脱水属于非均相反应过程,而且样品中的二水快速脱除在晶体中形成孔道,颗粒之间的孔道互相连接从而提高了比表面积,实现了颗粒级配,提高了压实密度。

3 结论

笔者采用一种新型工艺技术制备块状低硫 FePO_4 产品,以液相沉淀法为基础,以磷酸、氨水、过氧化氢、钛白渣为反应原料,在反应温度为 $60\sim 70\text{ }^\circ\text{C}$ 、搅拌转速为 900 r/min 、pH $5.8\sim 8.1$ 、磷酸pH $1.0\sim 2.0$ 的条件下反应1 h,洗涤过滤后分别在 $60\sim 80\text{ }^\circ\text{C}$ 加氨水保温 $4\sim 5\text{ h}$,在 $85\sim 95\text{ }^\circ\text{C}$ 加磷酸保温 $3\sim 5\text{ h}$,过滤后在 $100\sim 150\text{ }^\circ\text{C}$ 烘干 $2\sim 4\text{ h}$,最后经过 $200\sim 300\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $320\sim 400\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $480\sim 600\text{ }^\circ\text{C}$ 分别煅烧 $1\sim 2\text{ h}$ 得到无水 FePO_4 产品。在该工艺条

件下所制备的 FePO_4 产品中硫质量分数低至 4.2×10^{-5} ,最终产品形貌为块状磷酸铁为中心,片状磷酸铁包裹。用该磷酸铁制备的 LiFePO_4 产品压实密度较高,可达 2.53 g/cm^3 ,应用前景广阔。

[参考文献]

- [1] XIA Y, ZHANG W K, HUANG H, et al. Self-assembled mesoporous LiFePO_4 with hierarchical spindle-like architectures for high-performance lithium-ion batteries [J]. *Journal of Power Sources*, 2011, 196(13):5651-5658.
- [2] KIM D Y, JU S H, KANG Y C. Fine-sized LiCoO_2 particles prepared by spray pyrolysis from polymeric precursor solution [J]. *Materials Research Bulletin*, 2008, 42(2):362-370.
- [3] ZHANG L Q, NOGUCHI H, LI D C, et al. Synthesis and electrochemistry of cubic rocksalt Li-Ni-Ti-O compounds in the phase diagram of $\text{LiNiO}_2\text{-LiTiO}_2\text{-Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{2/3}]\text{O}_2$ [J]. *Journal of Power Sources*, 2008, 185(1):534-541.
- [4] RAVET N, CHOUINARD Y, MAGNAN J F, et al. Electroactivity of natural and synthetic triphylite [J]. *Journal of Power Sources*, 2001, 97-98:503-507.
- [5] 苗萌, 马冬梅, 贺狄龙. 磷酸铁锂电池失效的研究进展 [J]. *电源技术*, 2016, 40(2):458-460.
MIAO M, MA D M, HE D L. Progress in failure of power LiFePO_4 batteries [J]. *Chinese Journal of Power Sources*, 2016, 40(2):458-460.
- [6] MASSAROTTI V, CAPSONI D, BINI M. Nanosized LiMn_2O_4 from mechanically activated solid-state synthesis [J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2006, 179(2):590-596.
- [7] WANG Y G, WANG Y R, HOSONO E, et al. The design of a LiFePO_4 /carbon nanocomposite with a core-shell structure and its synthesis by an in situ polymerization restriction method [J]. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2008, 47(39):7461-7465.
- [8] PALOMARES V, LARRAMENDI R D I, ALONSO J, et al. LiFePO_4 thin films grown by pulsed laser deposition: Effect of the substrate on the film structure and morphology [J]. *Applied Surface Science*, 2010, 256(8):2563-2568.
- [9] 苏晓飞, 张校刚. 水热法制备 LiFePO_4 正极材料 [J]. *化学进展*, 2011, 23(6):1090-1099.
SU X F, ZHANG X G. Hydrothermal Synthesis of LiFePO_4 Cathode [J]. *Progress in Chemistry*, 2011, 23(6):1090-1099.
- [10] 刘帆. 溶胶凝胶法制备 LiFePO_4 正极材料及掺杂改性研究 [D]. 赣州:江西理工大学, 2017.
LIU F. Synthesis of LiFePO_4 Cathode material by sol-gel method and its modification research [D]. Ganzhou: Jiangxi University of Science and Technology, 2017.