

钛白副产物制备电池级磷酸铁及性能研究

张明霞^{1,2}, 王志鹏^{1,2}, 廖扬青^{1,2}, 武成桢^{1,2}

¹甘肃东方钛业有限公司, 甘肃 白银

²甘肃泽通新能源材料有限公司, 甘肃 白银

收稿日期: 2023年6月9日; 录用日期: 2023年7月20日; 发布日期: 2023年7月27日

摘要

本文以钛白副产物为铁源, 磷酸一铵为磷源, 双氧水为氧化剂来合成电池级磷酸铁, 并研究陈化时间, 反应温度, 搅拌速度对磷酸铁性能的影响。利用扫描电子显微镜、X射线衍射分析仪、激光粒度分析仪、电感耦合等离子体发射光谱仪等对制备的磷酸铁形貌、晶体、粒度和杂质元素含量进行表征, 采用滴定法测定磷酸铁的铁磷比。实验结果表明, 磷酸铁制备过程的最佳实验条件为: 反应温度90℃, 反应时间2.5 h, 搅拌速度35 r/min。在最佳条件下制备的磷酸铁微观形貌均匀, 结晶度高, 杂质元素含量低, 粒度D50 = 5.390, 铁磷比 = 0.98。上述性能表征数据均符合HG/T 47041-2014磷酸铁标准。

关键词

钛白副产物, 电池级磷酸铁, 粒度

Preparation and Properties of Battery Grade FePO₄ from Titanium Dioxide By-Product

Mingxia Zhang^{1,2}, Zhipeng Wang^{1,2}, Yangqing Liao^{1,2}, Chengzhen Wu^{1,2}

Gansu Orient Titanium Industry Co., Ltd., Baiyin Gansu

Gansu Zetong New Energy Materials Co., Ltd., Baiyin Gansu

Received: Jun. 9th, 2023; accepted: Jul. 20th, 2023; published: Jul. 27th, 2023

Abstract

The battery grade iron phosphate was synthesized with titanium dioxide by-product as iron source, monoammonium phosphate as phosphorus source and hydrogen peroxide as oxidant. The effects of aging time, reaction temperature and stirring speed on the performance of iron phosphate were studied. Used SEM, XRD, ICP to study characterizes the morphology, crystal, particle size and impurity element of FePO₄. The iron phosphorus ratio of FePO₄ was deter-

mined by titration. The experimental results showed that the best experimental conditions for the preparation of FePO_4 were: reaction temperature 90°C , reaction time 2.5 h, and stirring speed 35 r/min. The FePO_4 prepared under the optimum conditions has uniform micro morphology, high crystallinity, low impurity element content, particle size $D_{50} = 5.390$, and iron phosphorus ratio = 0.98. The above performance characterization data meet the HG/T 47041-2014 iron phosphate standard.

Keywords

Titanium Dioxide By-Product, Battery Grade Iron Phosphate, Particle Size

Copyright © 2023 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

随着双碳目标的提出,人们更趋向于绿色、环保、低碳的生活方式,这使储能及动力系统积极地向环保靠近。全球学者及企业为响应这一目标,积极地研究满足这一要求的材料。众多材料中,三元材料及锂离子材料脱颖而出。近年来,电池企业降低成本压力增大,磷酸铁锂具有更低的成本,性价比优势明显,市场关注度更高[1] [2]。自2020年下半年以来,磷酸铁锂行业进入了发展的快车道,年度产量由2020年16万吨增长到2022年100万吨,标志着磷酸铁锂进入百万级市场。磷酸铁锂市场高需求量引起上游企业的重视,以主营钛白粉、磷化工行业涉足磷酸铁锂和磷酸铁市场。钛白粉企业中有原料优势,进入铁锂行业具有更大的优势。

唐涛[3]以 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 H_3PO_4 、 H_2O_2 为原料,采用间歇式与连续式方法制备 $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,其中连续式制备的 $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 粒度范围宽且粒度大,间歇式 $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 粒度范围窄且粒度小。李永佳[4]等人通过改变 H_2O_2 的滴加速度来控制 FePO_4 粒度分布。Boonchom B [5]在文中论述了 FePO_4 粒度分布及粒径直接影响压实密度,通过固定的工艺制备的 LiFePO_4 的压实密度受前驱体 FePO_4 压实密度影响,通过调控 FePO_4 压实密度,进而控制 LiFePO_4 的压实密度,从而调控其能量密度。

行业标准对电池级磷酸铁要求铁磷比,粒度在一定范围内。本文以钛白副产物硫酸亚铁,采用一步法制备电池级磷酸铁,通过铁源与磷源的加入量,控制成品磷酸铁的铁磷比。本研究在合成阶段,对比不同反应温度、反应时间、搅拌速度对磷酸铁粒径的影响,找出最优实验条件合成磷酸铁,考察其粒径,晶体结构及扫描电镜图。

2. 实验

2.1. 样品制备

将一定量纯化后硫酸亚铁溶液加入20 L反应釜中,采用泵打入方式加入磷盐溶液,在一定温度和搅拌速度下合成磷酸铁,陈化一定时间后,真空过滤,将滤饼用超纯水洗涤至一定电导率。最后将产品干燥、煅烧得到电池级磷酸铁。

2.2. 样品表征

采用重铬酸钾法测定 FePO_4 样品中 Fe 的质量分数,采用喹钼柠酮沉淀法测定 FePO_4 样品中 P 的质量

分数。采用 X-射线衍射仪(DX-2700BH)测定 FePO_4 粉末样品晶态结构, 采用扫描电镜(Gemini SEM300)观察 FePO_4 样品样貌。采用电感耦合等离子体原子发射光谱仪(ICAP PRO)测量杂质元素含量, 采用粒度仪(Malvern 3000, 折射率 1.692%, 吸收率 1.0)测 FePO_4 样品粒度。

3. 结果

3.1. 反应温度对 FePO_4 粒径的影响

将混有双氧水的磷盐溶液用泵打入反应釜中, 控制反应温度分别设定为 70°C , 80°C , 90°C , 95°C , 反应时间为 3 h, 搅拌速度为 30 r/min, 研究反应温度对磷酸铁性能的影响。

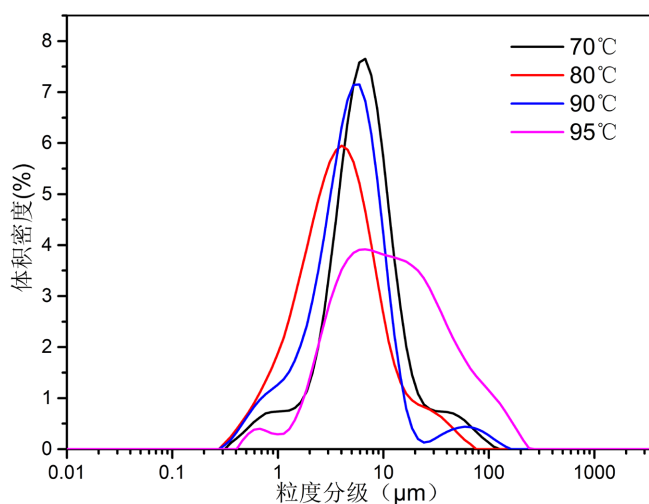


Figure 1. Grain size distribution at different temperatures

图 1. 不同温度下粒度分布图

由图 1 粒度分布图与表 1 不同温度下磷酸铁 D50 数据看出, 温度在 80°C 以下时, 磷酸铁粒度随温度的升高而降低; 温度继续升高时, 磷酸铁粒度随温度升高而增大; 温度较低时, 晶体生长占主导地位, 晶体粒径也较集中。温度升高, 晶体成核占主导地位, 晶体粒径较小, 温度升至 90°C 时, 晶体粒径增大, 粒径分布图表现出少量拖尾现象, 这是因为反应体系在该温度下表现为近沸腾状态, 反应体系中温度分布不均匀, 反应体系界面温度高于体系中温度, 处于体系界面的晶体以生长为主导。温度升高至 95°C , 溶液处于沸腾鼓泡状态, 体系中 Fe^{3+} 与 PO_4^{4-} 接触率增大, 成核速度加快, 晶体易团聚, 表现出磷酸铁粒径增大[6] [7], 粒径分布不均。

Table 1. Data of D50 FePO_4 at different temperatures

表 1. 不同温度下磷酸铁 D50 数据

温度/ $^\circ\text{C}$	70	80	90	95
D50/ μm	6.76	4.03	5.15	11.9

3.2. 反应时间对 FePO_4 粒径的影响

将混有双氧水的磷盐溶液用泵打入反应釜中, 控制反应温度分别设定为 90°C , 反应时间设定 2 h, 2.5 h, 3 h, 3.5 h, 搅拌速度为 30 r/min, 研究反应时间对磷酸铁性能的影响。

由图 2 粒度分布图与表 2 不同温度下磷酸铁 D50 数据看出, 随着反应时间的增加, 磷酸铁晶体粒径

逐渐增大。这是因为，随着反应时间的增加，晶体的生长时间更加充裕，晶体的粒径逐渐增大。

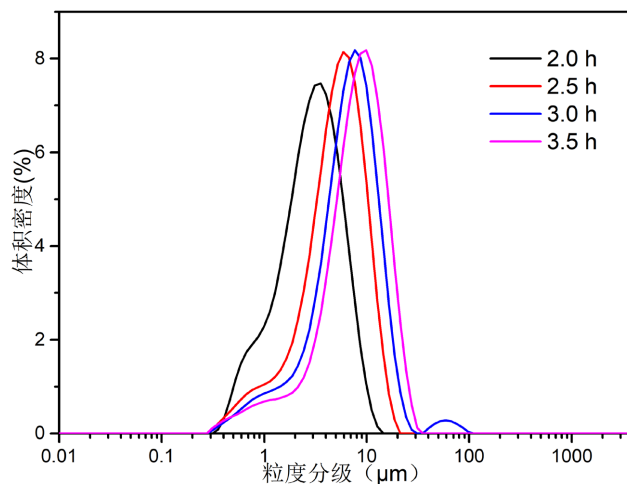


Figure 2. Grain size distribution at different response time

图 2. 不同反应时间下粒度分布图

Table 2. Data of D50 FePO_4 at different response time

表 2. 不同反应时间下磷酸铁 D50 数据

反应时间/h	2.0	2.5	3.0	3.5
D50/ μm	3.13	5.24	7.23	8.73

3.3. 搅拌速度对 FePO_4 粒径的影响

将混有双氧水的磷盐溶液用泵打入反应釜中，控制反应温度分别设定为 90°C ，反应时间设定 2.5 h，搅拌速度为 20 r/min, 30 r/min, 35 r/min, 40 r/min 研究搅拌速度对磷酸铁性能的影响。

由图 3 粒度分布图与表 3 不同温度下磷酸铁 D50 数据看出，随着搅拌速度的增大，磷酸铁晶体粒径逐渐减小。在较低转速下，晶体的生长速度大于成核速度，晶体表现出较大的粒径，在高转速下，磷酸铁软团聚被打散，二次粒径减小。

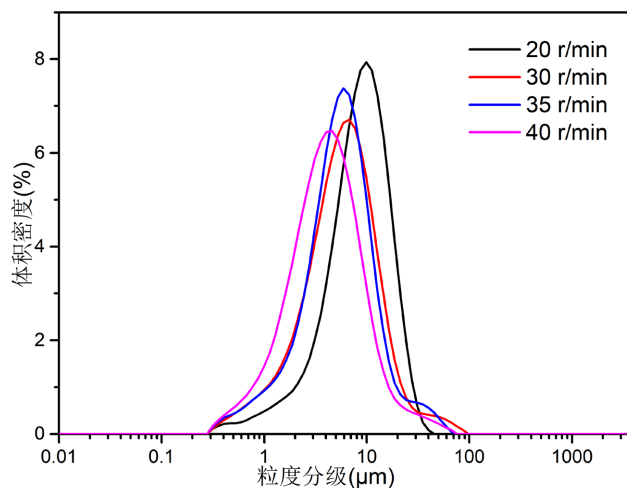


Figure 3. Grain size distribution at different stirring rate

图 3. 不同搅拌下粒度分布图

Table 3. Data of D50 FePO₄ at different stirring rate**表 3.** 不同搅拌速度下磷酸铁 D50 数据

搅拌速度(r/min)	20	30	35	40
D50/ μm	9.19	6.16	5.85	4.28

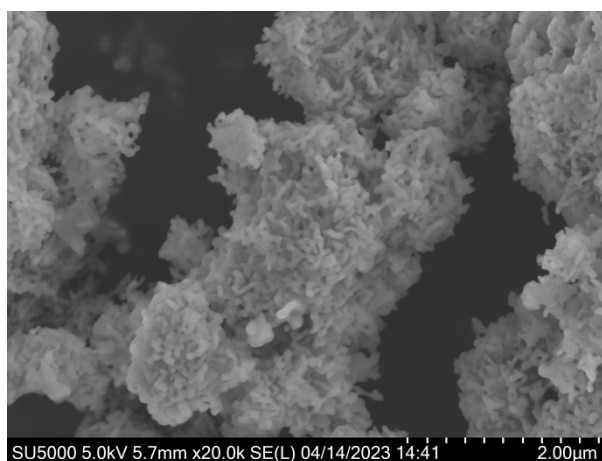
**Figure 4.** SEM diagram of the preparation of FePO₄ under optimal conditions**图 4.** 最优条件下制备磷酸铁的 SEM 图

图 4 是在最佳条件下制备的磷酸铁的 SEM 图，由图看出磷酸铁微观形貌均匀，结晶度高，一次粒径小于 2 μm 。

4. 结论

由上述实验数据得出：磷酸铁制备过程的最佳实验条件为：反应温度 90 $^{\circ}\text{C}$ ，反应时间 2.5 h，搅拌速度 35 r/min。经 ICP 检测磷酸铁杂质元素含量低，粒度仪分析得粒度 D50 = 5.390。

参考文献

- [1] Zhang, B., Zhang, J., Shen, C., *et al.* (2010) Effects of Reaction Conditions on Preparation of FePO₄·2H₂O and Properties of LiFePO₄ by Solution Precipitation route. 3rd International Nanoelectronics Conference, Hong Kong, 03-08 January 2010, 495-496. <http://doi.org/10.1109/INEC.2010.5424913>
- [2] 胡国荣, 周玉琳, 彭忠东, 等. LiFePO₄ 前驱体 FePO₄ 的制备及性能[J]. 电池, 2007, 37(5): 339-341.
- [3] 唐涛. 结晶态磷酸铁的一步法合成、表征及应用研究[D]: [硕士学位论文]. 西安: 长安大学, 2020.
- [4] 李永佳, 魏润宏, 鲁劲华, 等. 电池级磷酸铁的制备及性能[J]. 化工进展, 2021, 40(4): 2227-2233. <http://doi.org/10.16085/j.issn.1000-6613.2020-0996>
- [5] Boonchom, B. and Puttawong, S. (2010) Thermodynamics and Kinetics of the Dehydration Reaction of FePO₄·2H₂O. *Physica B: Condensed Matter*, **405**, 2350-2355. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2010.02.046>
- [6] 马广成, 李青. 正磷酸铁的合成及其性能的研究[J]. 河北大学学报: 自然科学版, 1993, 13(4): 4.
- [7] 马征程, 桂晨冉, 鲁伟. 基于利用硫酸法钛白粉副产物硫酸亚铁制备高性能磷酸铁的方法[J]. 石油石化物资采购, 2021(36): 190-192.