



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 113023700 A

(43)申请公布日 2021.06.25

(21)申请号 201911347607.6

(22)申请日 2019.12.24

(71)申请人 河南省净寰新能源科技有限公司
地址 461000 河南省许昌市建安区精细化
工园区

(72)发明人 任宏伟 谈霞 王豪杰 余文延
刘小攀 刘金伟 谈龙

(51)Int.Cl.

C01B 25/37(2006.01)

B82Y 30/00(2011.01)

权利要求书1页 说明书3页 附图1页

(54)发明名称

一种高纯度纳米级磷酸铁的制备方法

(57)摘要

本发明公开了一种高纯度纳米级磷酸铁的制备方法,包括以下步骤:将铁源和稀硫酸混合,反应至铁源完全溶解,得到浅绿色硫酸亚铁溶液A,铁源为铁粉、铁片、铁条中的一种或任两种或其三者混合;向步骤(1)中得到的溶液A加入一定量磷酸,控制磷铁摩尔比例,得到混合溶液B;将步骤(2)中混合溶液B升温至一定温度,开始加入 H_2O_2 ,完成后继续反应一段时间,再经过洗涤、压滤、干燥等工序后得到磷酸铁前驱体;将步骤(3)中得到的磷酸铁前驱体煅烧,即得到纳米级片状磷酸铁粉末。通过上述方式,本发明提供了一种高纯度纳米级磷酸铁的制备方法。

1. 一种高纯度纳米级磷酸铁的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

步骤一:将铁源和稀硫酸混合反应,过滤出不溶性黑色固体颗粒后,得到浅绿色硫酸亚铁溶液A,控制反应的终点;铁源为铁粉、铁片、铁条中的一种或任两种或其三者的混合;

步骤二:向步骤(1)中得到的溶液A中加入一定量磷酸,控制P与Fe摩尔比例,得到溶液B;

步骤三:将步骤(2)中溶液B升温至一定温度,开始加入H₂O₂,加完后继续反应一段时间,得到磷酸铁前驱体;

将步骤(3)中得到的磷酸铁前驱体煅烧,即得到纳米级无水磷酸铁。

2. 根据权利要求1所述的一种高纯度纳米级磷酸铁的制备方法,其特征在于,所述步骤(1)中铁的纯度 $\geq 99.0\%$ 的铁粉、铁片、铁条中其一或任两者及三者混合物。

3. 根据权利要求1所述的一种高纯度纳米级磷酸铁的制备方法,其特征在于,所述步骤(1)中Fe与S的摩尔比为1.0-2.0。

4. 根据权利要求1所述的一种高纯度纳米级磷酸铁的制备方法,其特征在于,所述步骤(2)中P与Fe的摩尔比1.0-2.0。

5. 根据权利要求1所述的一种高纯度纳米级磷酸铁的制备方法,其特征在于,所述步骤(3)中H₂O₂与Fe摩尔比0.5-2.0。

6. 据权利要求1所述的一种高纯度纳米级磷酸铁的制备方法,其特征在于,所述步骤(3)中H₂O₂的质量百分含量10%-30%。

7. 根据权利要求1所述的一种高纯度纳米级磷酸铁的制备方法,其特征在于,所述步骤(3)中加入H₂O₂时反应溶液的温度为65°C-95°C。

8. 根据权利要求1所述的一种高纯度纳米级磷酸铁的制备方法,其特征在于,所述步骤(4)中加入H₂O₂结束后保温在95°C-105°C。

9. 根据权利要求1所述的一种高纯度纳米级磷酸铁的制备方法,其特征在于,所述步骤(2)中加入H₂O₂后保温在0.5h-2h。

一种高纯度纳米级磷酸铁的制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于无机化学技术领域,特别涉及的是一种由铁粉、硫酸和磷酸反应制备高纯度纳米级电池用磷酸铁的方法。

背景技术

[0002] 磷酸铁锂具有安全、低廉、环境友好等优势,是锂离子电池重要的正极材料,因此,磷酸铁锂电池具有高温性能稳定,穿刺不爆炸,容易串联使用,能满足电动车频繁充放电及储能电池的需要,更受市场青睐。 FePO_4 作为制备 LiFePO_4 的基础材料,是生产电动汽车电池和储能电池的理想电极材料,具有环保,成本低,结构稳定等特点,由于 Li FePO_4 能保持 FePO_4 的微观结构,磷酸铁的微观形貌对磷酸铁锂材料的电化学性能有较大影响,因此,磷酸铁的制备成为 Li FePO_4 电池性能优劣的关键。

[0003] 目前磷酸铁的生产工艺主要是以硫酸亚铁作为铁源和以铁粉为铁源反应制备电池级磷酸铁,由于以七水硫酸亚铁为铁源工艺成本较高,导致生产磷酸铁的成本较高,在铁粉和磷酸中工艺虽然能很大程度上降低铁源成本,但是,由于磷酸中的氢离子不能完全电离,包括的阴阳离子有 H^+ 、 H_2PO_4^- 、 $\text{H}_2\text{PO}_4^{2-}$ 、 PO_4^{3-} ,利用滤液回收循环添加磷酸,虽然能很大程度上降低生产成本,随着循环的次数过多,溶液中离子 H_2PO_4^- 、 $\text{H}_2\text{PO}_4^{2-}$ 、 PO_4^{3-} 的比例会发生很大变化,因此不能保证物料成分和反应环境的稳定,从而,影响批次之间的稳定性,继而影响 FePO_4 品质的稳定性。另一方面,由于滤液长期循环使用会导致杂质元素富集,也会影响电池级磷酸铁的品质,本制备方法采用稀硫酸和铁粉为原料,主要是由于硫酸中氢离子能完全电离,能完全和铁粉反应,溶液成分单一,具有可重复性,通过控制铁源和磷源的比例,从而保证反应物料批次内的均匀性,确保批次之间的稳定性。

[0004] 目前市场上采用以纯铁粉和稀磷酸为原料制备磷酸铁,由于铁和磷酸发生反应比较复杂,生成的产物 $\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ 、 FeHPO_4 极具有不稳定,温度过高,易发生分解,在铁和磷酸反应过程中,有少部分会生成 FePO_4 沉淀,覆盖在纯铁的表面,影响反应继续进行,延长了反应时间,影响了生产效率,难以保证磷酸铁的品质稳定。

发明内容

[0005] 本发明主要解决的技术问题是提供一种高纯度纳米级磷酸铁的制备方法,能够解决现有以七水硫酸亚铁为铁源的工艺成本高和以纯铁粉和磷酸反应制备磷酸铁的批次之间的不稳定性。

[0006] 为解决上述技术问题,本发明采用的一个技术方案:将一定的纯铁粉与一定浓度的硫酸溶液混合,直至纯铁粉溶解,反应生成浅绿色硫酸亚铁溶液A,根据溶液A中铁源的量计算确定磷源的量,向溶液A中加入磷酸,搅拌混合除磁后得到溶液B,然后溶液B升温到合理范围后,加入 H_2O_2 氧化生成磷酸铁沉淀,经过滤、洗涤、干燥、煅烧得到高纯度纳米级片状磷酸铁。

[0007] 在采用以上技术方案的基础之上,本发明还可以采用以下优化的技术方案,它包

括以下步骤:

步骤一:将铁粉溶解在稀硫酸中,稀硫酸的质量百分含量10%-30%,Fe与S的摩尔比控制在1.0-2.0;

步骤二:至铁粉完全溶解,过滤出不溶性黑色固体杂质,经过除磁器处理后得到浅绿色硫酸亚铁溶液A;

步骤三:向硫酸亚铁溶液A中加入磷酸,控制磷铁比例在1.0-2.0;

步骤四:在25°C-95°C之间,用H₂O₂氧化亚铁盐得到磷酸铁前驱体;

步骤六:将得到的磷酸铁前驱体,经过洗涤、过滤、干燥、煅烧得到纳米级磷酸铁粉末。

[0008] 优选铁源包括铁的质量百分含量 $\geq 99.0\%$ 的纯铁条、铁粉、铁片其一或任两者或其三者混合使用。

[0009] 进一步的,为了避免引入新的杂质,影响磷酸铁的品质,氧化剂优选绿色氧化剂H₂O₂。

[0010] 进一步的,稀硫酸的质量百分含量控制在10%-30%,优选20%-25%;

进一步的,Fe与S的摩尔比控制在1.0-2.0之间,优选1.0-1.5;

进一步的,Fe与P的摩尔比控制在1.0-2.0之间,优选1.0-1.5;

进一步的,开始加入H₂O₂的温度控制在25°C-95°C之间,优选85°C-95°C;

进一步的,H₂O₂加入结束后控制结晶的温度65-105°C,优选95°C-105°C;

进一步的,控制结晶时间在H₂O₂加完后0.5h-2h,优选1h-1.5h;

进一步的,本发明与现有的技术工艺相比较,具有如下优点:

优点一:本发明确定了的最佳反应条件,硫酸的起始浓度、铁源与硫源的摩尔比,磷源和铁源的摩尔比、加入H₂O₂时的温度,以及H₂O₂的浓度,铁和磷酸反应制备磷酸铁工艺有以下不足,a:由于磷酸不能完全电离,通过循环添加磷酸导致每个批次物料的组成成分不一致,而影响磷酸铁的品质不稳定性,b:由于滤液在体系中循环使用,导致杂质金属元素富集,导致产品中杂质金属元素含量偏高,纯铁粉和硫酸反应完全能保证物料组成在开始反应之前是一致的;c:由于铁和磷酸反应过程中,磷酸不能完全电离,反应终点不容易控制,需要在反应前调节pH,延长了生产时间,此工艺各组份比较恒定,铁和硫酸能反应完全,反应终点确定,不需要在反应之前调节pH值,能很大程度上节约反应时间。

[0011] 优点二:相比于以七水硫酸亚铁为铁源的工艺,一方面,此工艺减少硫酸亚铁结晶过程,在一定程度上减少能耗,从而降低铁源成本;另一方面,避免了使用氢氧化钠、氨水等碱液,有效避免了引入新的杂质离子到反应体系中,从而保证了磷酸铁的品质。

[0012] 优点三:此工艺生产的磷酸铁为片状磷酸铁,其二级结构80-100nm,各项数据指标达到制备磷酸铁锂正极材料的要求标准,是一种批次间稳定可行的低成本制备无水磷酸铁的方法。

附图说明

[0013] 图1为实施例1制备的磷酸铁的X射线衍射图谱。

[0014] 图2为实施例1制备的二水磷酸铁的SEM图。

具体实施方式

[0015] 下面结合附图对本发明的较佳实施例进行详细阐述,以使本发明的优点和特征能更易于被本领域技术人员理解,从而对本发明的保护范围做出更为清楚明确的界定。

[0016] 实施例1:将50g硫酸(98%)加入到117.9g去离子水中,搅拌均匀后配制成质量含量为21.5%的稀硫酸,加入28.28g铁粉(99.0%),保持温度至80°C-85°C,直至铁粉完全溶解,过滤出不溶性黑色固体颗粒,经过除磁器处理后得到浅绿色溶液A。向溶液中加入59.95g磷酸(85%),搅拌均匀后,得到混合溶液B,将B溶液加热至85°C,开始加入氧化剂31.48g H₂O₂,加完后保持温度在95°C-105°C之间,继续反应30min后,洗涤、过滤、干燥得到磷酸铁前驱体,然后将磷酸铁前驱体煅烧,得到纳米片状无水磷酸铁粉末。

[0017] 从图1中可以看出,以上实例1制备出的无水磷酸铁晶体,衍射峰位置与标准卡片84-875基本一致,且没有其他杂质衍射峰出现,说明产品的纯度较高,衍射峰很尖锐,说明产品晶型很好。

[0018] 从图2可以看出,样品是由比较规整的片状颗粒组成,大小比较规则,分散性良好,经测定,片状结构的平均厚度在80nm-100nm。

[0019] 实施例2:将50g硫酸(98%)加入到117.9g去离子水中,搅拌均匀后配制成质量含量为21.5%的稀硫酸,加入28.28g铁粉(99.0%),保持温度至80°C-85°C,直至铁粉完全溶解,过滤出不溶性黑色固体颗粒,经过除磁器处理后得到浅绿色溶液A。向溶液中加入61.1g磷酸(85%),搅拌混合均匀后,得到混合溶液B,将B溶液加热至85°C,开始加入氧化剂31.48g H₂O₂,加完后保持温度在95°C-105°C之间,继续反应30min后,洗涤、过滤、干燥得到磷酸铁前驱体,然后将磷酸铁前驱体煅烧,得到纳米片状无水磷酸铁粉末。

[0020] 实施例3:将50g硫酸(98%)加入到117.9g去离子水中,搅拌均匀后配制成质量含量为21.5%的稀硫酸,加入28.28g铁粉(99.0%),保持温度至80°C-85°C,直至铁粉完全溶解,过滤出不溶性黑色固体颗粒,经过除磁器处理后得到浅绿色溶液A。向溶液中加入59.95g磷酸(85%),搅拌混合均匀后,得到混合溶液B,将B溶液加热至85°C,开始加入氧化剂31.48g H₂O₂,加完后保持温度在95°C-105°C之间,继续反应60min后,洗涤、过滤、干燥得到磷酸铁前驱体,然后将磷酸铁前驱体煅烧,得到纳米片状无水磷酸铁粉末。

[0021] 实施例4:将50g硫酸(98%)加入到117.9g去离子水中,搅拌均匀后配制成质量含量为21.5%的稀硫酸,加入28.28g铁粉(99.0%),保持温度至80°C-85°C,直至铁粉完全溶解,过滤出不溶性黑色固体颗粒,经过除磁器处理后得到浅绿色溶液A。向溶液中加入59.95g磷酸(85%),搅拌混合均匀后,得到混合溶液B,将B溶液加热至95°C,开始加入氧化剂31.48g H₂O₂,加完后保持温度在95°C-105°C之间,继续反应30min后,洗涤、过滤、干燥得到磷酸铁前驱体粉体材料,然后将磷酸铁前驱体煅烧,得到纳米片状无水磷酸铁粉末。

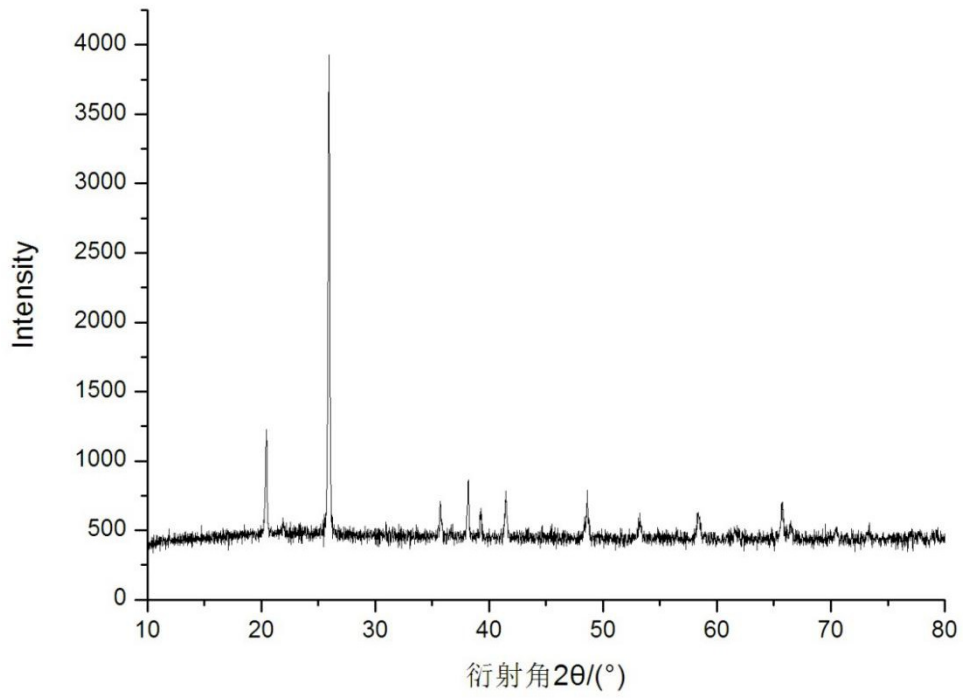


图1

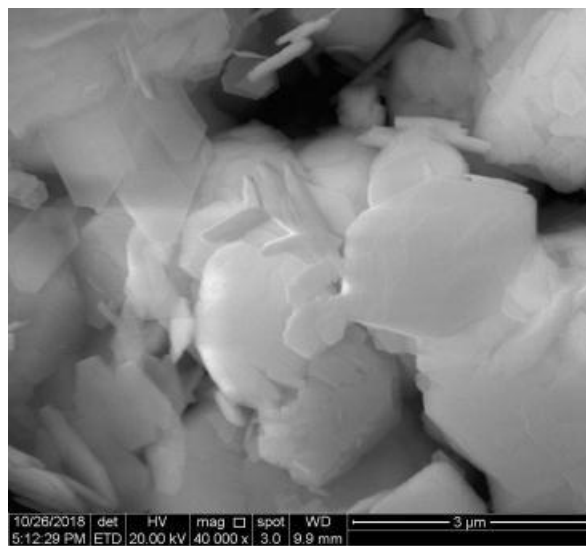


图2