

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C01B 25/37 (2006.01)



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200810026602.9

[43] 公开日 2008年9月24日

[11] 公开号 CN 101269807A

[22] 申请日 2008.3.5

[21] 申请号 200810026602.9

[71] 申请人 广州融捷材料科技有限公司

地址 510730 广东省广州市保税区广保大道
215号2楼208室

[72] 发明人 吕向阳 左一村

[74] 专利代理机构 广州市深研专利事务所
代理人 陈雅平

权利要求书2页 说明书5页

[54] 发明名称

一种高密度球形磷酸铁及其制备方法

[57] 摘要

一种高密度球形磷酸铁及其制备方法，制备的材料主要用于制备锂离子电池正极材料磷酸亚铁锂。该方法是以铁源及添加剂为原料，用无离子水溶解制成混合溶液A；以磷酸盐及中和剂为原料，用无离子水溶解制成混合溶液B。把A和B溶液混合反应，对制备材料进行洗涤及烘干处理，则得到平均粒径1.5~5微米，振实密度 $\geq 0.95\text{g/cm}^3$ ，颗粒分散，大小均匀的高密度球形磷酸铁。使用高密度球形磷酸铁制备的磷酸亚铁锂，晶体结构更加趋于完美，锂离子嵌入/脱嵌通道正常，在1C条件下放电容量能达到140mAh/g。该方法工艺简单，容易实现工艺化，并且用这种磷酸铁合成的磷酸亚铁锂具有更好的结晶度及最佳的晶体结构，能提高磷酸亚铁锂的电化学性能。

1、一种高密度球形磷酸铁，其特征在于：所制备的磷酸铁为球形分散颗粒，大小均匀，平均粒径 1.5~5 微米，振实密度 $\geq 0.95\text{g/cm}^3$ 。

2、一种高密度球形磷酸铁的制备方法，其特征在于：所述的制备高密度球形磷酸铁的工艺，包括一下步骤：

①、称取工业级铁源和添加剂，溶于无离子水，配制成铁源浓度为 0.5~4mol/L、添加剂浓度为 0.05~4 mol/L 的混合溶液 A；

②、称取工业级磷酸盐及中和剂，溶于无离子水，配制成磷酸盐浓度为 0.5~5mol/L、中和剂浓度为 0.5~4mol/L 的混合溶液 B；

③、在搅拌容器中加入 1/6~2/3 容积的无离子水，并将水加热到 40°C~60°C，在强搅拌下，按流量 A:B=1:0.4~3，将 A、B 两种溶液同时加入到反应容器中，控制 PH 值 0.3~4.0，反应生成的沉淀溢流在另一容器中陈化 4~10 小时即可；

④、然后过滤③项的沉淀，并用滤饼 3~10 倍重量的去离子水洗涤 1~5 次，直到 PH 大于 7.0，然后过滤，滤饼在 100~120°C 的烘箱中烘 4~15 小时，即可得到高密度球形磷酸铁。

3、根据权利要求 2 所述的高密度球形磷酸铁的制备方法，其特征在于所用铁源为硝酸铁、硫酸铁、三氯化铁中的一种或几种。

4、根据权利要求 2 所述的高密度球形磷酸铁的制备方法，其特征在于所用的添加剂为柠檬酸铵、草酸铵中的一种或几种。

5、根据权利要求 2 所述的高密度球形磷酸铁的制备方法，其特征在于所用的磷酸盐为磷酸氢二铵、磷酸二氢铵、磷酸二氢钠及磷酸氢二钠中的一种或几种。

6、根据权利要求 2 所述的高密度球形磷酸铁的制备方法，其特征在于所用的中和剂为氢氧化钠、氨水、乙酸钠及乙酸铵中的一种或几种。

一种高密度球形磷酸铁及其制备方法

技术领域

本发明涉及一种高密度球形磷酸铁的制备方法，制备的材料主要用于制备锂离子电池正极材料磷酸亚铁锂。

背景技术

锂离子电池是一种新兴电源，它具有电压高、容量大、安全及环保等诸多优点，因此在二次电池领域受到广泛应用。

而目前锂离子电池主要是钴酸锂正极材料，但钴是战略资源且资源紧缺，钴酸锂的热稳定性相对又较差，难以满足作为动力锂离子电池安全性这一要求。而以磷酸亚铁锂为正极材料的锂离子二次电池具有优异的热稳定性和稳定的循环充放电性能，被业界称为“最安全的锂电池”，因此在近2年，磷酸盐系正极材料（磷酸亚铁锂）作为大容量动力电池应用的首选材料而备受国内外关注。

然而，磷酸亚铁锂存在两个明显的缺点，一是电导率低，导致高倍率充放电性能差，实际比容量低；二是堆积密度低，导致体积比容量低。这两个缺点阻碍了磷酸亚铁锂的实际应用。要解决这两个缺点必须要从提高原料性能着手，制备高密度及球形形貌的原材料是提高正极材料性能的方向。

发明内容

本发明提供了一种高密度球形磷酸铁制备方法，通过控制合成工

艺制备出球形颗粒，再把此化合物进行烘干，则可获得高密度球形磷酸铁。该法工艺简单，容易实现工艺化，并且用这种磷酸铁合成的磷酸亚铁锂具有更好的结晶度及更佳的晶体结构，能提高磷酸亚铁锂的电化学性能。

本发明的技术方案为：

一种高密度球形磷酸铁，为球形分散颗粒，大小均匀，平均粒径 1.5~5 微米，振实密度 $\geq 0.95\text{g/cm}^3$ 。

一种高密度球形磷酸铁的制备方法，包括以下步骤：

①、称取工业级铁源和添加剂，溶于无离子水，配制成铁源浓度为 0.5~4mol/L、添加剂浓度为 0.05~4 mol/L 的混合溶液 A。

②、称取工业级磷酸盐及中和剂，溶于无离子水。配制成磷酸盐浓度为 0.5~5mol/L、中和剂浓度为 0.5~4mol/L 的混合溶液 B。

③、在搅拌容器中加入 1/6~2/3 容积的无离子水，并将水加热到 40℃~60℃。在强搅拌下，按流量 A:B=1:0.4~3，将 A、B 两种溶液同时加入到反应容器中，控制 PH 值 0.3~4.0。反应生成的沉淀溢流在另一容器中陈化 4~10 小时即可。

④、然后过滤③项的沉淀，并用滤饼 3~10 倍重量的去离子水洗涤 1~5 次，直到 PH 大于 7.0，然后过滤，滤饼在 100~120℃的烘箱中烘 4~15 小时，即可得到高密度球形磷酸铁。

上述所用铁源为硝酸铁、硫酸铁、三氯化铁中的一种或几种。

上述所用的添加剂为柠檬酸铵、草酸铵中的一种或几种。

上述所用的磷酸盐为磷酸氢二铵、磷酸二氢铵、磷酸二氢钠

及磷酸氢二钠中的一种或几种。

上述所用的中和剂为氢氧化钠、氨水、乙酸钠及乙酸铵中的一种或几种。

本发明一种高密度球形磷酸铁的制备方法，具有以下优点：

- 1、 采用特殊的沉淀工艺制备磷酸铁，在制备的过程中，可有效的控制产品的平均粒径 1.5~6 微米、提高了材料振实密度 $\geq 0.95\text{g/cm}^3$ ；材料形状为球形颗粒，洗涤更容易，因而材料的纯度更高。
- 2、 使用本发明高密度球形磷酸铁合成的锂离子电池正极材料磷酸亚铁锂，材料的晶体结构更加趋于完美，锂离子嵌入/脱嵌通道正常，在 1C 条件下放电容量能达到 140mAh/g。
- 3、 使用高密度球形磷酸铁作为原材料，工艺路线简单，工序少，能降低制备磷酸亚铁锂的材料成本及加工成本。

具体实施方式

通过以下实施例可以进一步阐述本发明，但本发明不仅局限于以下实施例。

实施例 1：

用去离子水将三氯化铁配成 3mol、柠檬酸铵配成 2mol 的混合溶液，用去离子水将磷酸氢二铵配成 3mol、氢氧化钠配成 1mol 的混合溶液，打开反应容器的搅拌，投入容器 1/3 容积的去离子水，并将底水加热到 40℃，三氯化铁以 5~15ml/min 的流速加入到反应容器中，磷酸氢二铵以 5~15ml/min 的流速加入到反应容器中，通过调节

磷酸氢二铵的流速，控制 PH 值为 3.0 ± 0.8 ，反应生成的沉淀悬浮液溢流到另一容器中陈化，陈化 6 小时后，将沉淀洗涤干净，直到洗涤水 PH 大于 6.8，然后过滤，滤饼在 $100 \sim 120^\circ\text{C}$ 的烘箱中烘 4~15 小时，即可得到高密度球形磷酸铁。

实施例 2:

用去离子水将硫酸铁配成 2mol、柠檬酸铵配成 1mol 的混合溶液，用去离子水将磷酸二氢钠配成 3mol、乙酸铵配成 2 mol 的混合溶液，打开反应容器的搅拌，投入容器 1/3 容积的去离子水，并将底水加热到 40°C ，硫酸铁以 $5 \sim 15\text{ml}/\text{min}$ 的流速加入到反应容器中，磷酸二氢钠以 $5 \sim 15\text{ml}/\text{min}$ 的流速加入到反应容器中，通过调节磷酸二氢钠的流速，控制 PH 值为 3.0 ± 0.8 ，反应生成的沉淀悬浮液溢流到另一容器中陈化，陈化 6 小时后，将沉淀洗涤干净，直到洗涤水 PH 大于 6.8，然后过滤，滤饼在 $100 \sim 120^\circ\text{C}$ 的烘箱中烘 4~15 小时，即可得到高密度球形磷酸铁。

实施例 3:

用去离子水将硝酸铁配成 4mol、柠檬酸铵配成 2mol 的混合溶液，用去离子水将磷酸二氢铵配成 3mol、氨水配成 2mol 的混合溶液，打开反应容器的搅拌，投入容器 2/3 容积的去离子水，并将底水加热到 40°C ，硝酸铁以 $5 \sim 15\text{ml}/\text{min}$ 的流速加入到反应容器中，磷酸二氢铵以 $5 \sim 15\text{ml}/\text{min}$ 的流速加入到反应容器中，通过调节磷酸二氢铵的流速，控制 PH 值为 3.0 ± 0.8 ，反应生成的沉淀悬浮液溢流到另一容器中陈化，陈化 6 小时后，将沉淀洗涤干净，直到洗涤水 PH 大于

6.8, 然后过滤, 滤饼在 100~120℃的烘箱中烘 4~15 小时, 即可得到高密度球形磷酸铁。

实施例 4:

用去离子水将硝酸铁配成 3mol、柠檬酸铵配成 2mol 的混合溶液, 用去离子水将磷酸二氢钠配成 3mol、乙酸钠配成 1mol 的混合溶液, 打开反应容器的搅拌, 投入容器 2/3 容积的去离子水, 并将底水加热到 40℃, 硝酸铁以 5~15ml/min 的流速加入到反应容器中, 磷酸二氢钠以 5~15ml/min 的流速加入到反应容器中, 通过调节磷酸二氢钠的流速, 控制 PH 值为 3.0 ± 0.8 , 反应生成的沉淀悬浮液溢流到另一容器中陈化, 陈化 6 小时后, 将沉淀洗涤干净, 直到洗涤水 PH 大于 6.8, 然后过滤, 滤饼在 100~120℃的烘箱中烘 4~15 小时, 即可得到高密度球形磷酸铁。