

文章编号: 1674-2869(2018)01-0066-05

圆片状超细二水磷酸铁的制备与表征

苏勇杰¹, 张勇^{*1}, 陈喆¹, 海吉忠², 杨小波², 刘海平²

1. 武汉工程大学材料科学与工程学院, 湖北 武汉 430205;

2. 青海盐湖工业股份有限公司, 青海盐湖资源综合利用重点实验室, 青海 格尔木 816000

摘要:以还原铁粉和磷酸为原料, 通过过氧化氢的辅助氧化制备了二水磷酸铁, 并利用扫描电子显微镜、粒度分析仪、X衍射分析仪、红外光谱和热重分析仪, 对其形貌、晶体结构与化学组成进行表征。实验结果表明溶铁效果最佳的条件为反应温度 60 ℃ ~ 65 ℃, 磷铁摩尔比为 2.1:1。在 60 ℃ 条件下向磷酸二氢亚铁溶液中加入过氧化氢并在 60 ℃ 条件下陈化 2 h, 获得产率可达 97.3% 的略带粉色的二水磷酸铁。结果表明所得的二水磷酸铁材料可用于正极材料磷酸铁锂的生产。

关键词: 二水磷酸铁; 超细; 还原铁粉; 氧化

中图分类号: TQ126.3*5 文献标识码: A doi: 10.3969/j.issn.1674-2869.2018.01.012

Preparation and Characterization of Ultrafine Disc Shaped Ferric Phosphate Dihydrate

SU Yongjie¹, ZHANG Yong^{*1}, CHEN Zhe¹, HAI Jizhong², YANG Xiaobo², LIU Haiping²

1. School of Materials Science and Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430205, China;

2. Key Laboratory of Salt Lake Resources Integrated Utilization of Qinghai, Qinghai Salt Lake Industry Co., LTD, Golmud 816000, China

Abstract: The ferric phosphate dihydrate were prepared by the hydrogen peroxide-assisted oxidation with reduced iron powder and phosphoric acid as precursors. The morphology, crystal structure and chemical component of the products were characterized by scanning electron microscopy, particle size analyzer, X-ray diffractometer, Fourier transform infrared spectroscopy and thermal gravimetric analyzer. The results showed that when the reaction temperatures ranged from 60 ℃ to 65 ℃ and the mole ratio of phosphorus to iron was 2.1:1, the dissolution of iron achieved the best. The yield of ferric phosphate dihydrate reached 97.3% when hydrogen peroxide was added into the ferrous dihydrogen phosphate solution at 60 ℃ and aging for 2 hours. The characterization results show that the quality of the obtained ferric phosphate dihydrate can satisfy the demand of the production of cathode material of lithium iron phosphate.

Keywords: ferric phosphate dihydrate; ultrafine; reduced iron powder; oxidation

磷酸铁(FePO_4)最初广泛使用于涂料、防锈材料^[1], 之后的研究发现其具有丰富的骨架结构, 因此在催化^[2-4]、离子交换^[5]、生物矿化^[6]和抑制剂^[7]等领域也有较多的应用。由于近年来能源材料的发展, FePO_4 作为锂离子正极材料磷酸铁锂的前驱

体而被人们广泛关注, 磷酸铁锂由于其良好的安全性能、成本低廉等特点, 被广泛应用于锂电池的正极材料^[8-9]。然而较低的电导率和金属锂离子扩散系数制约了磷酸铁锂的大倍率输出, 需要精确控制其磷铁比以及磷元素与铁元素的含量,

收稿日期: 2017-06-23

基金项目: 青海盐湖资源综合利用重点实验室开放基金课题(Q-SYS-201516-KF-04; Q-SYS-201516-KF-05)

作者简介: 苏勇杰, 硕士研究生。E-mail: 849628061@qq.com

*通讯作者: 张勇, 博士, 教授。E-mail: 38323490@qq.com

引文格式: 苏勇杰, 张勇, 陈喆, 等. 圆片状超细二水磷酸铁的制备与表征 [J]. 武汉工程大学学报, 2018, 40(1): 66-70.

而且产品的粒度对其性能有非常大的影响^[10-11]。

磷酸铁的合成方法有多种^[12],其中主要合成方法有水热合成法^[13]、液相合成法^[14]、均相沉淀法^[15]、微波结晶法^[16]等。水热合成法是采用三氯化铁或硝酸铁溶液与磷酸反应,在高温下使氯化氢或硝酸分解挥发,或用氨水中和过量酸得到磷酸铁^[3-4]。均相沉淀法是采取硫酸亚铁用磷酸酸化后与氯酸钠或者过氧化氢反应,生成磷酸二氢铁,再用氢氧化钠或氨水调节pH值为2左右,经分离操作生成磷酸铁^[17-18]。微波结晶法是以 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 为铁源, H_3PO_4 为磷源,通过加入硝酸,微波汽化、分解后产生气液界面,在pH为0.1~0.3的高酸度条件下,采用微波加热的方式制备电池级 FePO_4 ^[19]。这些工艺生产出来的磷酸铁纯度低,尤其是磷铁摩尔比不易控制,而且会产生大量含有磷酸根的废水,造成环境污染。为了适应绿色生产的工艺政策,本文提出了一种清洁绿色的实验方案制备磷酸铁,以还原铁粉和磷酸为原料,通过过氧化氢的辅助氧化首先制备了磷酸二氢亚铁溶液,再用过氧化氢进一步氧化亚铁离子制备了二水磷酸铁($\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$),避免了生产废水的产生。

1 实验部分

1.1 化学试剂与材料

还原铁粉(分析纯,天津博迪化工有限公司,质量分数98%),磷酸(分析纯,国药集团化学试剂有限公司,质量分数85%),过氧化氢(H_2O_2)(分析纯,郑州派尼化学试剂厂,质量分数30%)。

1.2 实验方法

称取一定量的还原铁粉和一定浓度的磷酸溶液后搅拌并加入 H_2O_2 ,控制反应温度至反应完成,过滤得绿色的澄清溶液。将溶液升温后搅拌,然后滴加过量 H_2O_2 ,此时有白色沉淀产生,继续陈化2 h至沉淀变为淡粉色,过滤并在110℃条件下干燥12 h,测定固体产率,所得粉体用于其他表征。

使用JSM-5510LV(Elec tronics Co., Japan)扫描电子显微镜(scanning electron microscope, SEM)观察产物的外观形貌;使用NET2SCH TG 209F3 TGA209F3A-0267-L对产物进行了热重分析(thermogravimetric analysis, TG和DTG);使用化学分析法对产物的成分进行了测定;采用AXS D8 Advance($\text{CuK}\alpha$, $\lambda = 0.154\ 06\ \text{nm}$, Bruker, Germany)对产物进行了物相分析(X-ray diffraction, XRD),扫描范围为 $10^\circ \sim 80^\circ$;使用Nicolet 6700(American Thermo Electron)对产物进行了红外光谱(infrared

spectrum, IR)分析;使用ASAP 2020(Micromeritics, USA)测定了产物的比表面积;使用LS-POP(9)激光粒度分析仪对产物进行了粒度分析。

2 结果与讨论

2.1 实验条件优化

2.1.1 铁与磷酸的溶解反应 图1为不同磷铁摩尔比投料下反应残渣生成情况,理论磷铁摩尔比为2:1,逐步增加磷铁摩尔比至2.7:1后不再增加。从图1中可以发现磷铁摩尔比在2:1到2.1:1时,反应残渣质量几乎差不多,在磷铁摩尔比为2.1:1时反应残渣质量最少。随着磷铁摩尔比的增加,残渣质量有逐渐增加的趋势,当磷铁摩尔比大于2.5以后残渣质量几乎不再增加。因为磷酸是中强酸,铁粉与其反应生成 Fe^{2+} ,这是导致磷铁摩尔投料比在2.1:1左右时反应残渣质量最小的原因。

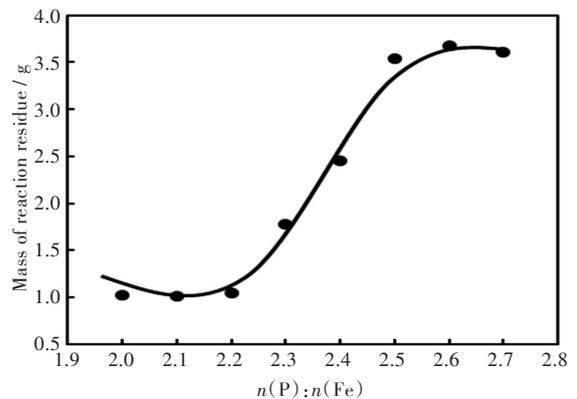


图1 磷铁摩尔比与反应残渣质量的关系

Fig. 1 Relation between mole ratio of phosphorus to iron and mass of reaction residue

表1为不同反应温度与残渣质量的关系,由表1可知反应温度由30℃逐步增加到60℃时,残渣量也逐步减小,反应温度由60℃增加到80℃时,残渣量几乎没有变化,最佳反应温度为60℃~65℃。温度过高时会导致 $\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ 的分解从而生成了少量 $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ 沉淀,反应中要严格控制温度。

表1 反应残渣质量随反应温度和时间的变化

Tab. 1 Mass of reaction residue with reaction temperature and time

反应温度 / °C	反应时间 / min	反应残渣质量 / g
30	70	4.01
40	70	3.58
50	60	2.50
60	30	1.12
65	40	1.21
70	45	1.15
80	50	1.18

2.1.2 磷酸铁沉淀反应 图2为不同温度下滴加 H_2O_2 的体积与生成沉淀质量的关系,随着 H_2O_2 添加量的增加,任何温度下沉淀质量均随之增加,当添加6 mL H_2O_2 时沉淀质量达到最大值,继续添加 H_2O_2 沉淀量不再增加。在较低温度下沉淀产生的速度较慢,反应不完全。在60℃以及以后沉淀产生速度明显增加,而且反应较完全,在60℃时反应效果最佳。

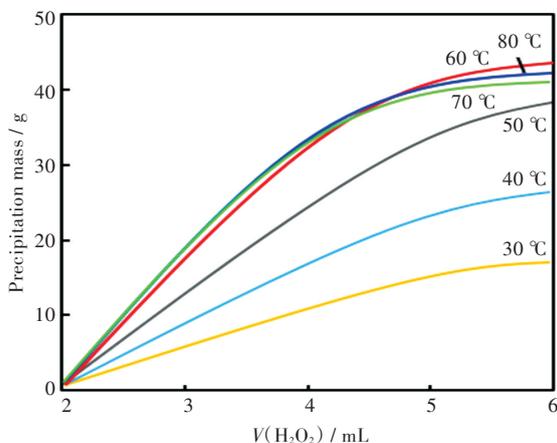


图2 不同温度下 H_2O_2 滴加体积和沉淀质量关系

Fig. 2 Relations between volume of H_2O_2 and precipitation mass at different temperatures

2.1.3 产率计算 表2是还原反应中反应温度和最大沉淀质量之间的关系,实验中称量每个温度下最大 H_2O_2 滴加量的沉淀质量,每次称取Fe的质量为15 g,以60℃为最佳反应计算产率。

$$\text{产率} = \frac{\text{实际产量}}{\text{理论产量}} \times 100\% = \frac{48.54}{15 \times 0.98 \times 187} \times 100\% = 98.88\%$$

表2 反应温度与最大沉淀质量

Tab. 2 Reaction temperature and maximum precipitation mass

反应温度 / $^{\circ}\text{C}$	最大沉淀质量 / g
30	17.32
40	28.24
50	40.01
60	48.54
70	47.65
80	47.59

2.2 IR、TG-DTG 表征和成分分析

此工艺生产的 $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的IR图和TG-DTG曲线如图3所示。 $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的IR特征峰主要是由 PO_4^{3-} 基团吸收峰 Fe^{3+} 的特征吸收峰还有结合水的特征吸收峰组成,其中 $3\,386\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\,637\text{ cm}^{-1}$ 的吸收峰分别是样品所带结合水或者是游离水的

弯曲震动(δ_{OH})伸缩振动(ν_{OH}); $1\,038\text{ cm}^{-1}$ 这个吸收峰是 PO_4^{3-} 基团的PO反对称伸缩振动和PO对称伸缩振动; 577 cm^{-1} 的吸收峰是 PO_4^{3-} 的 PO_2 的反对称弯曲震动强吸收峰; 791 cm^{-1} 处的吸收峰是 PO_4 基团中2个参与成键的桥氧离子的伸缩振动,而 $\text{Fe}-\text{O}$ 基团的吸收峰是 587 cm^{-1} 的不对称伸缩振动。

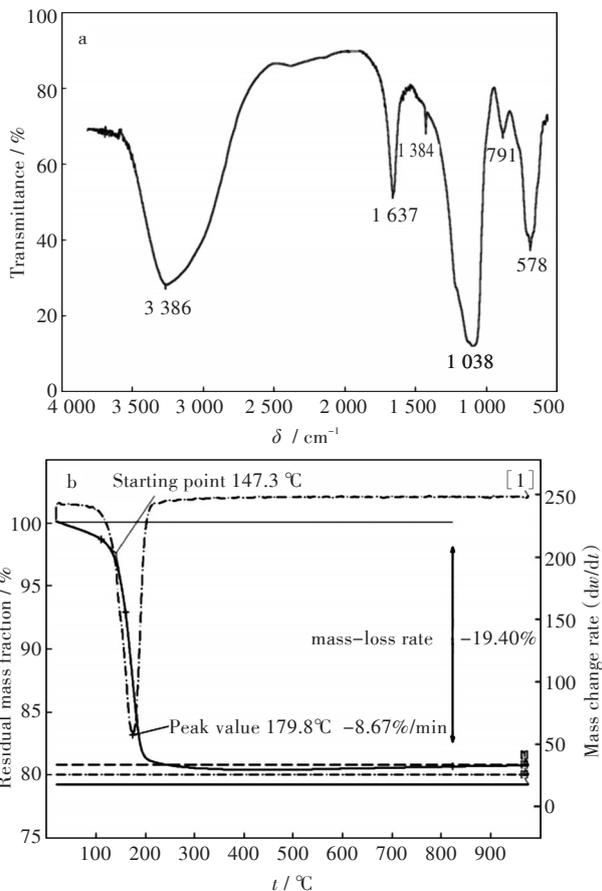


图3 $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的(a)IR图和(b)TG-DTG曲线

Fig. 3 (a) IR and (b)TG-DTG curve of $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

图3(b)为实验室合成的 $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的TG和DTG图,从图3(b)中可知 $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 在 $147.3\text{ }^{\circ}\text{C}$ 开始分解其中的结合水,分解速度最快的温度点是 $179.8\text{ }^{\circ}\text{C}$,失重速度是 $-8.67\%/\text{min}$ 。终止温度是 $800\text{ }^{\circ}\text{C}$,总的失重比为 19.40% ,理论失重比为 19.25% ,与理论失重比相近。由此可知此样品纯度较高,杂质较少,符合国家的磷酸铁标准。

磷酸铁中铁、磷摩尔比及其中的杂质含量的高低是影响磷酸铁锂电化学性能的重要因素。表3是磷铁摩尔比为1.1:1条件下合成的 $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的成分分析与行业标准对照表,其中铁的质量分数为 29.5% ,行业标准为 $29.0\% \sim 30.0\%$;磷的质量分数为 16.5% ,行业标准为 $16.2\% \sim 17.2\%$;铁磷摩尔比为1.01,行业标准为 $0.97 \sim 1.02$,这几项主要数据均符合行业标准,且其中的杂质含量也都在行

业标准以内。说明制备的 $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 在成分上完全符合标准。

表3 成分检测与行业标准对照

Tab. 3 Component inspection and industry standard

检测项目	检测结果	行业标准
$w(\text{Fe}) / \%$	29.5	29.0~30.0
$w(\text{P}) / \%$	16.5	16.2~17.2
磷铁摩尔比	1.01	0.97~1.02
$w(\text{Ca}) / \%$	0.004 8	≤ 0.005
$w(\text{Mg}) / \%$	0.002 5	≤ 0.005
$w(\text{Na}) / \%$	0.006 7	≤ 0.01
$w(\text{K}) / \%$	0.004 9	≤ 0.01
$w(\text{Cu}) / \%$	0.003 2	≤ 0.005

2.3 结构、形貌与粒度分析

图4为在此工艺条件下制备的 $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的XRD图谱。样品具有良好的晶型,特征峰与单斜二水磷酸铁标准卡片相吻合,通过对比发现没有杂峰的存在,所合成的磷酸铁纯度较高,结晶度高。

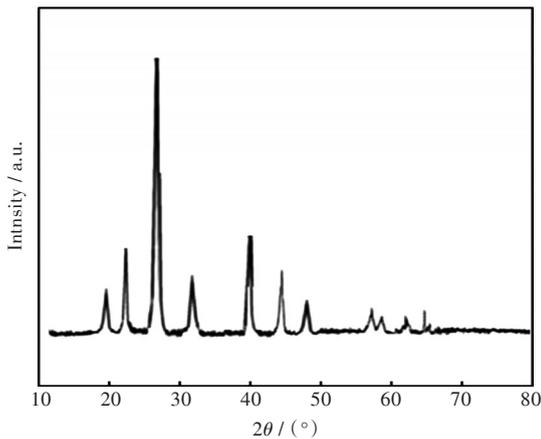


图4 $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的XRD图谱

Fig. 4 XRD pattern of $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

图5是合成的 $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的在不同放大倍数下的SEM图。由图5可知合成的 $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的直径为 $1 \mu\text{m} \sim 5 \mu\text{m}$ 、厚度为 $0.5 \mu\text{m} \sim 1 \mu\text{m}$ 的大小均匀的圆饼状薄片,且没有明显的团聚现象。

图6为实验室制备的 $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的粒度分析,由图6可知样品颗粒粒径全部为 $0.1 \mu\text{m} \sim 10 \mu\text{m}$,比率为100%,主要分布为 $1 \mu\text{m} \sim 5 \mu\text{m}$,比率为65.84%。所制备的 $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的比表面积为 $76.367 \text{ m}^2/\text{g}$ 。

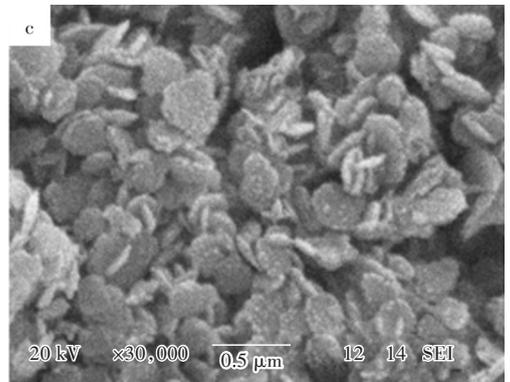
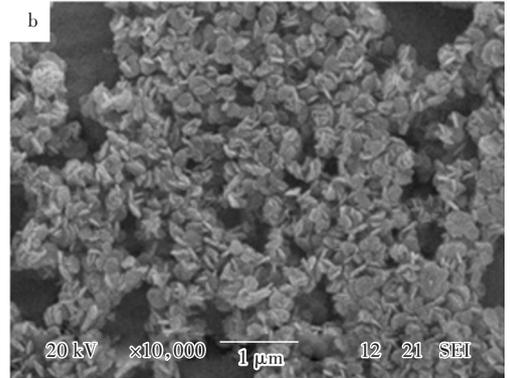
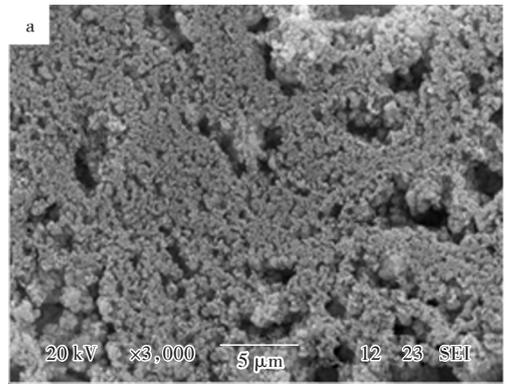


图5 不同放大倍数下 $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的SEM图:

(a) 3 000倍;(b) 10 000倍;(c) 30 000倍

Fig. 5 SEM images of $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ at magnification times

(a) 3 000, (b) 10 000 and (c) 30 000

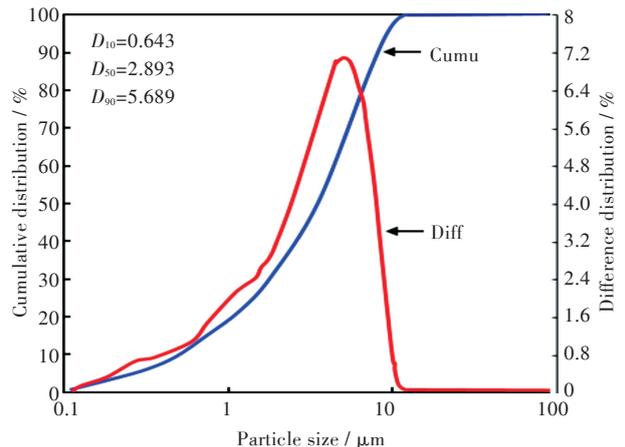


图6 $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的粒度分析

Fig. 6 Particle size analysis of $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

3 结 语

本文以还原铁粉、磷酸和过氧化氢为原料制备了圆片状超细 $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 粉体,并对其化学成分、晶体形貌等进行了分析,表明该粉体可用于正极材料磷酸铁锂的生产,所采用的生产工艺符合绿色生产的要求,环境友好,为 $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的生产提供了一种行之有效的方法。

参考文献:

- [1] PALOMAR-PARDAVÉM, RAMÍREZ-SILVA M T, VÁZQUEZ-COUTIÑO G A, et al. Electrocrystallization mechanism of iron phosphate coatings onto mild steel electrode surfaces [J]. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2013, 17(2):459-466.
- [2] 朱宇君,李静,杨向光,等. 乙酸存在下磷酸铁催化对甲酚气相选择性氧化[J]. *催化学报*, 2005, 26(4): 261-262.
- [3] AI M. Oxidation activity of iron phosphate and its characters [J]. *Catalysis Today*, 2003, 85 (2/3/4): 193-198.
- [4] REN T, YAN L, ZHANG X M, et al. Selective oxidation of benzene to phenol with N_2O by unsupported and supported FePO_4 catalysts [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2003, 244(1):11-17.
- [5] HAMAYUN M, MAHMOOD T, NAEEM A, et al. Equilibrium and kinetics studies of arsenate adsorption by FePO_4 [J]. *Chemosphere*, 2014, 99(3):207-215.
- [6] HE W, ZHOU W J, WANG Y J, et al. Biomineralization of iron phosphate nanoparticles in yeast cells [J]. *Materials Science & Engineering: C*, 2009, 29 (4): 1348-1350.
- [7] LIU R Q, ZHAO D Y. In situ immobilization of Cu(II) in soils using a new class of iron phosphate nanoparticles [J]. *Chemosphere*, 2007, 68 (10): 1867-1876.
- [8] 从长杰,张向军,卢世刚,等. 纳米磷酸铁锂的制备及电化学性能研究[J]. *无机化学学报*, 2011, 27(7): 1319-1323.
- [9] 张克宇,姚耀春. 锂离子电池磷酸铁锂正极材料的研究进展[J]. *化工进展*, 2015, 34(1):166-172.
- [10] 丁一刚,李鹏涛,刘东,等. 磷酸铁的湿法磷酸制备及其对合成的磷酸铁锂性能的影响[J]. *武汉工程大学学报*, 2014, 36(1):1-4.
- [11] 黄学杰. 锂离子电池正极材料磷酸铁锂研究进展[J]. *电池工业*, 2004, 9(4):176-180.
- [12] 周伟家,何文,张旭东,等. 磷酸铁的研究进展[J]. *化工科技市场*, 2008, 31(9):7-10.
- [13] 刘万丰,肖仁贵,林倩,等. 磷铁制备电池级磷酸铁放大实验研究[J]. *无机盐工业*, 2015, 47 (5): 75-78.
- [14] 那立艳,刘云凌. 具有四配位铁中心的微孔磷铁晶体的溶剂热合成与表征[J]. *化学世界*, 2010, 51 (8):287-292.
- [15] 张震,蒲薇华,任建国,等. 控制结晶法制备球形磷酸铁的团聚尺寸模型[J]. *化学工程*, 2011, 39(8): 20-24.
- [16] 彭昕,肖仁贵,曹建新,等. 微波结晶法制备电池级磷酸铁[J]. *现代化工*, 2015, 35(1):122-125.
- [17] 龚福忠,易均辉,周立亚,等. 两种不同形貌 FePO_4 的制备及其正极材料 LiFePO_4 的电化学性能[J]. *广西大学学报(自然科学版)*, 2009, 34(6):731-735.
- [18] 叶焕英,郑典模,陈骏驰,等. 超细二水磷酸铁的制备研究[J]. *无机盐工业*, 2012, 44(4):59-61.
- [19] ZAGHIB K, JULIEN C M. Structure and electrochemistry of $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ hydrate [J]. *Journal of Power Sources*, 2005, 142(1/2):279-284.

本文编辑:苗 变