



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 115092902 A

(43) 申请公布日 2022. 09. 23

(21) 申请号 202210787306.0

(22) 申请日 2022.07.04

(71) 申请人 中南大学

地址 410083 湖南省长沙市岳麓区麓山南路932号

(72) 发明人 郑俊超 乐丁豪 黄英德 贺振江 杨培

(74) 专利代理机构 长沙星耀专利事务所(普通合伙) 43205

专利代理师 宁星耀 舒欣

(51) Int. Cl.

C01B 25/45 (2006.01)

H01M 4/58 (2010.01)

H01M 10/0525 (2010.01)

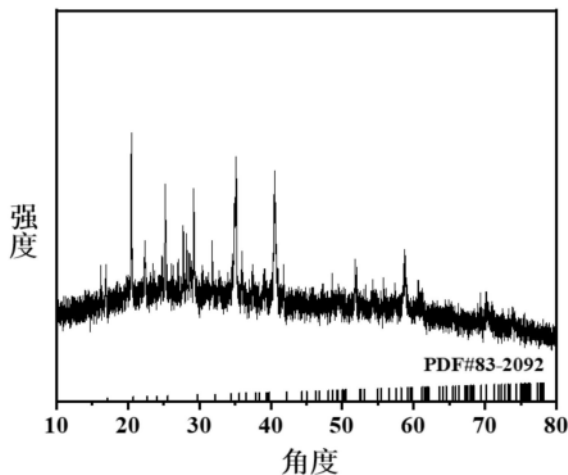
权利要求书1页 说明书4页 附图1页

(54) 发明名称

利用富铁锰渣制备磷酸铁锰锂正极材料的方法

(57) 摘要

利用富铁锰渣制备磷酸铁锰锂正极材料的方法,包括下列步骤:(1)将富铁锰渣回收,制成矿粉;(2)向步骤(1)所得的矿粉加入硫酸,进行两段浸出,合并两次浸出液,得混合浸出液;(3)将步骤(2)所得的混合浸出液净化除杂,得磷酸铁锰共沉淀产物;(4)将步骤(3)所得的磷酸铁锰共沉淀产物烧结脱水,配锂煅烧,得磷酸铁锰锂正极材料。本发明采用分段浸出回收锰渣中的铁锰元素,铁锰元素的浸出效果好,之后采用磷酸和双氧水来合成磷酸铁锰共沉淀产物,能够直接利用回收所得的产品,耗能低,经济高效;本发明所得磷酸铁锰锂正极材料电化学性能优异,具有卓越的长循环性能。



1. 利用富铁锰渣制备磷酸铁锰锂正极材料的方法,其特征在于,包括下列步骤:
  - (1) 将富铁锰渣回收,制成矿粉;
  - (2) 向步骤(1)所得的矿粉加入硫酸,进行两段浸出,合并两次浸出液,得混合浸出液;
  - (3) 将步骤(2)所得的混合浸出液净化除杂,得磷酸铁锰共沉淀产物;
  - (4) 将步骤(3)所得的磷酸铁锰共沉淀产物烧结脱水,配锂煅烧,得磷酸铁锰锂正极材料。
2. 根据权利要求1所述的利用富铁锰渣制备磷酸铁锰锂正极材料的方法,其特征在于,步骤(1)中,所述富铁锰渣中铁的含量为20-40wt%,锰的平均含量为3-5wt%。
3. 根据权利要求1或2所述的利用富铁锰渣制备磷酸铁锰锂正极材料的方法,其特征在于,步骤(2)中,所述两段浸出为使用硫酸对矿粉连续浸出两次,控制第一次浸出中的矿粉与浸出剂的固液比为1:5~15,浸出剂硫酸的浓度为0.5~1.5mol/L,浸出的温度为70~90℃,浸出的时间为2~5h,搅拌的强度为100~500r/min,浸出后用去离子水洗涤矿粉。
4. 根据权利要求1~3之一所述的利用富铁锰渣制备磷酸铁锰锂正极材料的方法,其特征在于,步骤(2)中,将矿粉进行第一次浸出后,固液分离,得滤渣,将滤渣进行第二次浸出,控制第二次浸出时滤渣与浸出剂的固液比为1:5~15,浸出剂硫酸的浓度为5~10mol/L,浸出的温度为70~90℃,浸出的时间为10~30h,搅拌的强度为100~500r/min,浸出后用硫酸酸洗滤渣。
5. 根据权利要求1~4之一所述的利用富铁锰渣制备磷酸铁锰锂正极材料的方法,其特征在于,步骤(3)中,所述净化除杂为将浸出液的pH值调节至1.8-2.3,控制磷酸的浓度为0.1-0.3mol/L,双氧水的浓度为0.1-0.2mol/L,使P/M值为1.00~1.05:1,协同脱除混合浸出液中铝、钡和镁元素。
6. 根据权利要求1~5之一所述的利用富铁锰渣制备磷酸铁锰锂正极材料的方法,其特征在于,步骤(4)中,所述烧结脱水的温度为200~400℃。
7. 根据权利要求1~6之一所述的利用富铁锰渣制备磷酸铁锰锂正极材料的方法,其特征在于,步骤(4)中,所述配锂煅烧的温度为600~900℃,配锂的量为Li:M为1.00~1.05:1。

## 利用富铁锰渣制备磷酸铁锰锂正极材料的方法

[0001]

### 技术领域

[0002] 本发明涉及一种磷酸铁锰锂盐正极材料的制备方法,具体涉及一种利用富铁锰渣制备磷酸铁锰锂正极材料的方法。

### 背景技术

[0003] 目前电池工业主要是由矿产资源直接合成,工业生产的电池包括有碱性电池、锌电池、铅酸电池和锂离子电池等,其中锂离子电池凭借其高能量密度、化学稳定性和良好的循环性能等优势得到了广泛的运用。然而,锂离子电池的快速发展导致对矿产资源的需求的大量提高,引起了人们对于电池材料供应的担忧。另外,矿产资源的紧缺以及原料价格的上涨,均使电池行业的高速发展受阻。

[0004] 从富铁锰渣中湿法浸出回收铁锰并制成磷酸铁锰锂是一种与传统生产工艺截然不同的技术。因为冶金废渣中通常含有锂,钴,镍,稀土等元素,含量通常高于原生矿石中的含量,因此冶金废渣也是电池材料的一种重要的二次资源,且浸出得到的铁锰元素可以直接用于合成磷酸铁锰锂材料,易于大型生产。但同时,也由于富铁锰渣所含的元素复杂,因此提取铁锰元素的操作复杂,且收率不高。

### 发明内容

[0005] 本发明要解决的技术问题是,克服现有技术存在的上述缺陷,提供一种操作简便、铁锰元素回收效果好、所得磷酸铁锰锂正极材料电化学性能优异的利用富铁锰渣制备磷酸铁锰锂正极材料的方法。

[0006] 本发明解决其技术问题采用的技术方案是,利用富铁锰渣制备磷酸铁锰锂正极材料的方法,包括下列步骤:

- (1) 将富铁锰渣回收,制成矿粉;
- (2) 向步骤(1)所得的矿粉加入硫酸,进行两段浸出,合并两次浸出液,得混合浸出液;
- (3) 将步骤(2)所得的混合浸出液净化除杂,得磷酸铁锰共沉淀产物;
- (4) 将步骤(3)所得的磷酸铁锰共沉淀产物低温烧结脱水,配锂煅烧,得磷酸铁锰锂正极材料。

[0007] 进一步,步骤(1)中,所述富铁锰渣中铁的含量为20-40wt%,锰的平均含量为3-5wt%。

[0008] 进一步,步骤(1)中,将富铁锰渣回收时进行干燥处理,干燥的温度为100~150°C,优选120°C,干燥的时间为5~30h,优选10~20h。

[0009] 进一步,步骤(2)中,所述两段浸出为使用硫酸对矿粉连续浸出两次,控制第一次浸出中的矿粉与浸出剂的固液比为1:5~15,优选1:10,浸出剂硫酸的浓度为0.5~1.5mol/L,

优选1.0mol/L,浸出的温度为70~90℃,优选85℃,浸出的时间为2~5h,优选3h,搅拌的强度为100~500r/min,优选200r/min,浸出后用去离子水洗涤矿粉。

[0010] 进一步,步骤(2)中,将矿粉进行第一次浸出后,固液分离,得滤渣,将滤渣进行第二次浸出,控制第二次浸出时滤渣与浸出剂的固液比为1:5~15,优选1:10,浸出剂硫酸的浓度为5~10mol/L,优选6mol/L,浸出的温度为70~90℃,优选85℃,浸出的时间为10~30h,优选20h,搅拌的强度为100~500r/min,优选85℃,浸出后用硫酸酸洗滤渣。

[0011] 进一步,步骤(3)中,所述磷酸的0.05~0.15mol/L,优选0.1mol/L。

[0012] 进一步,步骤(3)中,所述净化除杂为将浸出液的pH值调节至1.8-2.3,控制磷酸的浓度为0.1-0.3mol/L,双氧水的浓度为0.1-0.2mol/L,使P/M值(磷酸与金属元素量的比值)为1.00~1.05:1,优选1.03:1,协同脱除混合浸出液中铝、钡和镁元素。

[0013] 进一步,步骤(3)中,所述磷酸铁锰共沉淀产物为白色。

[0014] 进一步,步骤(4)中,所述烧结合脱水的温度为200~400℃,优选300℃。

[0015] 进一步,步骤(4)中,所述配锂煅烧的温度为600~900℃,优选800℃,配锂的量为Li:M为1.00~1.05:1,优选1.03:1。

[0016] 研究发现,对含铁锰渣只进行一次浸出很难使铁和锰元素共同达到最高浸出率的结果,因为铁元素浸出率在上升的同时,锰的浸出率会出现下降的趋势。本发明通过加入过量的硫酸作为浸出剂,两段浸出,首先采用温和的条件获得最佳的锰浸出率,后续对滤渣进行第二步强化浸出使铁的浸出率达到最高,湿法浸出,将富铁锰渣中的铁、锰元素分离回收得到浸出液中,收集两次浸出液,进行定向沉淀,合成磷酸铁锰共沉淀产物作为正极材料前聚体,合成磷酸铁锰锂正极材料。

[0017] 本发明能耗低,无需高温和纯氧烧结,直接采用湿法进行锰渣资源的回收,成本低,适于大规模生产。本发明所合成的磷酸铁锰锂材料,形成了掺杂有多种稀贵元素如锂,钴,镍等的特殊电极材料,增强了电子传导性和丰富的活性位点,提供高可逆容量,并在0.5C的高电流密度下保持卓越的长期循环性能。

[0018] 与现有技术相比,本发明具有如下有益效果:

(1) 本发明采用分段浸出回收锰渣中的铁和锰元素,铁和锰元素的浸出效果好,之后采用磷酸和双氧水来合成磷酸铁锰共沉淀产物,直接利用回收所得的产品,耗能低,经济高效。

[0019] (2) 本发明所得磷酸铁锰锂正极材料电化学性能优异,具有卓越的长循环性能。

[0020] (3) 本发明操作简便,工艺流程简短,有利于大规模生产。

## 附图说明

[0021] 图1为实施例1所得磷酸铁锰锂正极材料的XRD图谱。

[0022] 图2为实施例1所得磷酸铁锰锂正极材料的电化学性能测试图。

## 具体实施方式

[0023] 下面结合附图和具体实施例对本发明作进一步说明。

[0024] 以下实施例中,铁锰元素的浸出率由ICP检测得到,电化学数据由电化学工作站检测得到。

[0025] 在没有特别说明的情况下,所有材料均采用普通市售产品。

#### [0026] 实施例1

利用富铁锰渣制备磷酸铁锰锂正极材料的方法,包括下列步骤:

(1)将富铁锰渣于120°C的烘箱中干燥20h后,破碎磨细并过200目筛,制成矿粉;

(2)向步骤(1)所得的10g矿粉进行两段浸出,第一段浸出加入100ml的1mol/L硫酸溶液,浸出温度为85°C,时间为3h,搅拌强度为200r/min,将浸出后的溶液过滤,用去离子水洗涤,得到浸出液及浸出渣;将浸出渣转入100ml的6mol/L的硫酸中进行第二段浸出,浸出温度为85°C,时间为20h,用6mol/L硫酸溶液洗涤得到浸出液,将其与第一段浸出液合并,得铁锰混合浸出液;

(3)配制0.1 mol/L的浸出液和0.1 mol/L的磷酸溶液,使其P/M为1.03:1,加入0.13mol/L的双氧水,调节混合液的pH值为1.8,反应15min,过滤烘干,得无定型的磷酸铁锰水合物共沉淀产物;

(4)将步骤(3)所得的无定型的磷酸铁锰水合物共沉淀产物300°C烧结脱水,之后以1.4:1的比例进行配锂煅烧,煅烧的温度为800°C,煅烧的时间为8h,即得磷酸铁锰锂正极材料。

[0027] 经检测,本实施例富铁锰渣中铁的浸出率为95%,锰元素的浸出率为98%。

[0028] 电池的组装:称取0.08 g本发明实施例1所得磷酸铁锰锂正极材料,加入0.01 g乙炔黑作为导电剂和0.01 g聚偏氟乙烯作粘结剂,N-甲基吡咯烷酮作为分散剂,混合均匀后涂于铝箔上制成正极片,在真空手套箱中以金属锂片为负极,以PE、PP的复合膜为隔膜,1mol/L LiPF<sub>6</sub>/DMC:EC(体积比1:1)为电解液,组装成CR2032的扣式电池。

[0029] 经检测,所组装的电池,在2-4.2 V电压范围内,0.5 C(1C=158.7mAh/g)倍率下,其放电克容量为157.8mAh/g;在0.1C,0.2C、0.5C、2C、5C放电分别为175.6、170.5、163.4、147.8,133.9mAh/g;0.5 C倍率下循环200圈后的容量保持率为95.1%。

#### [0030] 对比例

利用富铁锰渣制备磷酸铁锰锂正极材料的方法,包括下列步骤:

(1)将富铁锰渣于120°C的烘箱中干燥20h后,破碎磨细并过200目筛,制成矿粉;

(2)向步骤(1)所得的10g矿粉进行一段浸出,浸出加入100ml的3mol/L硫酸溶液,浸出温度为85°C,时间为23h,搅拌强度为200r/min,将浸出后的溶液过滤,用去离子水洗涤,得到浸出液及浸出渣。

(3)配制0.1 mol/L的浸出液和0.1 mol/L的磷酸溶液,使其P/M为1.03:1,加入0.13mol/L的双氧水,调节混合液的pH值为1.8,反应15min,过滤烘干,得无定型的磷酸铁锰水合物共沉淀产物;

(4)将步骤(3)所得的无定型的磷酸铁锰水合物共沉淀产物300°C烧结脱水,之后以1.4:1的比例进行配锂煅烧,煅烧的温度为800°C,煅烧的时间为8h,即得磷酸铁锰锂正极材料。

[0032] 经检测,本对比例富铁锰渣中铁的浸出率仅有40%,锰元素的浸出率为90%。

[0033] 电池的组装:称取0.08 g本发明对比例所得磷酸铁锰锂正极材料,加入0.01 g乙炔黑作为导电剂和0.01 g聚偏氟乙烯作粘结剂,N-甲基吡咯烷酮作为分散剂,混合均匀后涂于铝箔上制成正极片,在真空手套箱中以金属锂片为负极,以PE、PP的复合膜为隔膜,

1mol/L LiPF<sub>6</sub>/DMC:EC(体积比1:1)为电解液,组装成CR2032的扣式电池。

[0034] 经检测,所组装的电池,在2-4.2 V电压范围内,0.5 C倍率下,其放电克容量为115.7mAh/g;在0.1C,0.2C、0.5C、2C、5C放电分别为121.6、118.5、113.4、112.9,111.4mAh/g;0.5 C倍率下循环200圈后的容量保持率为27.4%,电池整体性能较差。

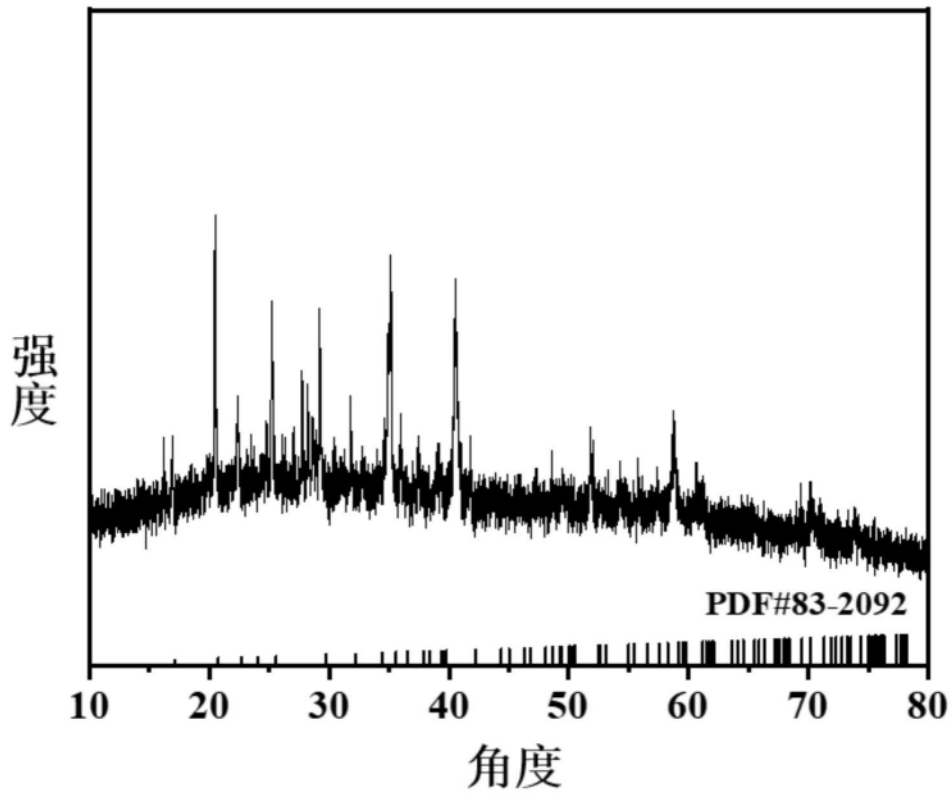


图1

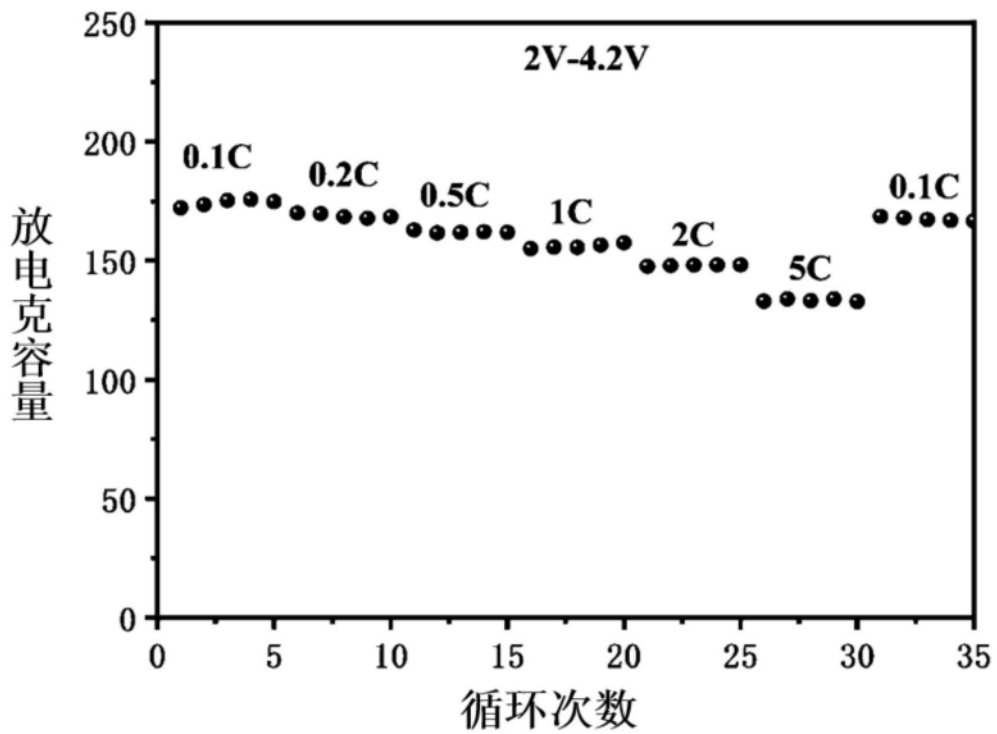


图2