



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 111663147 A

(43)申请公布日 2020.09.15

(21)申请号 202010393177.8

(22)申请日 2020.05.11

(71)申请人 湖南雅城新材料有限公司

地址 410600 湖南省长沙市宁乡经济技术
开发区新康路

(72)发明人 杨政 万文治 丁建华

(74)专利代理机构 广州嘉权专利商标事务所有
限公司 44205

代理人 肖云

(51) Int. Cl.

C25B 1/00(2006.01)

C25B 1/26(2006.01)

C25B 1/02(2006.01)

C25B 15/08(2006.01)

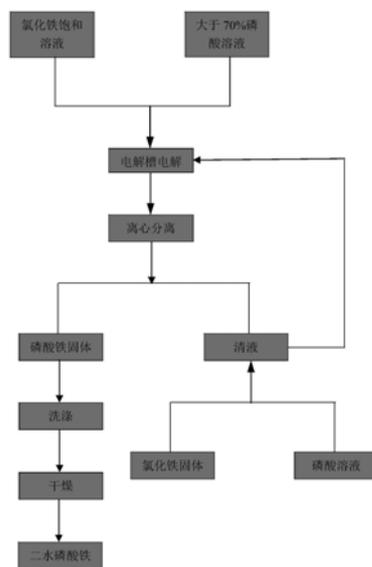
权利要求书1页 说明书4页 附图2页

(54)发明名称

一种电解法制备磷酸铁的工艺

(57)摘要

本发明公开了一种电解法制备磷酸铁的工艺,包括以下步骤:S1、将氯化铁溶液与磷酸溶液混合后加入电解槽中,在电解电压为2~10V,电流密度为1~10A/dm²的条件下,进行电解反应;S2、将经步骤S1处理后得到的物料进行固液分离,固相部分用经洗涤干燥后得到二水磷酸铁。本发明工艺操作简便且成本低廉,同时,反应过程中无氨氮废水产生,对环境污染小;工艺流程简短,操作简便,生产效率高;此外,生产过程对设备的腐蚀小,反应条件较为温和,对设备要求低,易于工业化大规模生产。



1. 一种电解法制备磷酸铁的工艺,其特征在于:包括以下步骤:

S1、将氯化铁溶液与磷酸溶液混合后加入电解槽中,在电解电压为2~10V,电流密度为1~10A/dm²的条件下,进行电解反应;

S2、将经步骤S1处理后得到的物料进行固液分离,固相部分用经洗涤干燥后得到二水磷酸铁。

2. 根据权利要求1所述的电解法制备磷酸铁的工艺,其特征在于:所述氯化铁与磷酸的摩尔比为1:1~1.2。

3. 根据权利要求1所述的电解法制备磷酸铁的工艺,其特征在于:所述磷酸的浓度大于70%。

4. 根据权利要求1所述的电解法制备磷酸铁的工艺,其特征在于:所述反应过程中温度维持在30~95℃;优选为50~90℃。

5. 根据权利要求1所述的电解法制备磷酸铁的工艺,其特征在于:所述反应的时间为1~4h;优选为2~4h。

6. 根据权利要求1所述的电解法制备磷酸铁的工艺,其特征在于:所述电压在2~6V之间。

7. 根据权利要求1所述的电解法制备磷酸铁的工艺,其特征在于:所述电流密度在2~7A/dm²。

8. 根据权利要求1至7任一项所述的电解法制备磷酸铁的工艺,其特征在于:所述电解槽的材质选自聚氯乙烯、聚丙烯、聚偏氟乙烯、玻璃钢或有机玻璃。

9. 根据权利要求1至7任一项所述的电解法制备磷酸铁的工艺,其特征在于:所述电解槽的阴极材料选自碳、石墨、铂或铱;所述电解槽的阳极材料选自碳、石墨、金或铂。

10. 根据权利要求1至7任一项所述的电解法制备磷酸铁的工艺,其特征在于:所述工艺还包括对步骤S2分离后得到的液相加入氯化铁固体,配制成质量百分数在35~80%之间的氯化铁溶液;优选地,配制成饱和氯化铁溶液。

一种电解法制备磷酸铁的工艺

技术领域

[0001] 本发明涉及锂离子电池技术领域,具体涉及锂离子电池正极材料制备技术。

背景技术

[0002] 随着新能源汽车的大力推广、数码电子产品的加速普及,锂离子电池市场也随之快速发展。锂离子电池的主要构成部件为正极材料、负极材料、隔离膜和电解液,其中,已大规模市场化应用的正极材料包括磷酸铁锂(LiFePO₄)、锰酸锂和三元材料等。作为锂离子电池的正极材料的LiFePO₄具有无毒、无污染、安全性能好、原材料来源广泛、价格便宜、寿命长等优点,是新一代锂离子电池的理想正极材料。LiFePO₄的产业化和普及应用对降低锂离子电池成本,提高电池安全性,扩大锂离子电池产业,促进锂离子电池大型化、高功率化具有十分重大的意义。

[0003] 目前,磷酸铁产业化的合成方法为沉淀法,即用双氧水、硫酸亚铁、磷酸一铵或磷酸二铵反应生成磷酸铁沉淀。该方法需要涉及到压滤、洗涤、干燥、煅烧、破碎等工序,不仅操作繁杂、耗时较长且会产生大量的氨氮洗涤废水,增加环保难度,整体成本也较高。中国发明专利文件CN102051630A公开了一种电解法制备超细磷酸铁的方法,其以磷酸或磷酸盐为电解液,以铁或含铁合金为阴极,以石墨、铜、铁或铁合金为阳极,在200~5000A/m²的电流密度下进行电解反应,电解结束后,加入氧化剂,将磷酸亚铁氧化为磷酸铁。该方法虽能制得纳米级磷酸铁,但其操作较为得杂且使用的电流密度较高,将引起较高的能耗。中国发明专利CN103556169A公开了一种蒲公英状磷酸铁微米球及电化学阳极氧化制备方法,该方法以磷酸与氟化铵的混合溶液为电解液,以高纯铁箔为阳极片,铂片为阴极片,通过牺牲阳极制备磷酸铁。该方法须以纯度大于99.5%的高纯铁箔为阳极,这将大幅增加原料成本,且同样会产生氨氮废水。

[0004] 因此,开发出一种低成本且环保的合成方法制备正极材料前驱体磷酸铁,成为了本领域研究人员的工作重点。

发明内容

[0005] 本发明旨在至少解决现有技术中存在的技术问题之一。为此,本发明提出一种电解法制备磷酸铁的工艺,能够克服现有技术存在的大量氨氮废水及成本高昂等缺陷。

[0006] 根据本发明实施方式的工艺,包括以下步骤:

[0007] S1、将氯化铁溶液与磷酸溶液混合后加入电解槽中,在电解电压为2~10V,电流密度为1~10A/dm²的条件下,进行电解反应;

[0008] S2、将经步骤S1处理后得到的物料进行固液分离,固相部分用经洗涤(优选地,洗涤水电导率不超过2000μs/cm)干燥后得到二水磷酸铁。

[0009] 根据本发明的一些实施方式,所述氯化铁与磷酸的摩尔比为1:1~1.2。

[0010] 根据本发明的一些实施方式,所述磷酸的浓度大于70%。

[0011] 根据本发明的一些实施方式,所述反应过程中温度维持在30~95℃;优选为50~

90℃。

[0012] 根据本发明的一些实施方式,通过水浴或油浴进行保温。

[0013] 根据本发明的一些实施方式,所述反应的时间为1~4h;优选为2~4h。

[0014] 根据本发明的一些实施方式,所述电压在2~6V之间。

[0015] 根据本发明的一些实施方式,所述电流密度在2~7A/dm²。

[0016] 根据本发明的一些实施方式,所述电解槽的材质选自聚氯乙烯、聚丙烯、聚偏氟乙烯、玻璃钢或有机玻璃。

[0017] 根据本发明的一些实施方式,所述电解槽的阴极材料选自碳、石墨、铂或铱。

[0018] 根据本发明的一些实施方式,所述电解槽的阳极材料选自碳、石墨、金或铂。

[0019] 根据本发明的一些实施方式,所述工艺还包括对步骤S2分离后得到的液相加入氯化铁固体,配制成质量百分数在35~80%之间的氯化铁溶液;优选地,配制成饱和氯化铁溶液。

[0020] 根据本发明实施方式的工艺,至少具有如下有益效果:本发明工艺操作简便且成本低廉,同时,反应过程中无氨氮废水产生,对环境污染小;工艺流程简短,操作简便,生产效率;此外,生产过程对设备的腐蚀小,反应条件较为温和,对设备要求低,易于工业化大规模生产。

[0021] 本发明的附加方面和优点将在下面的描述中部分给出,部分将从下面的描述中变得明显,或通过本发明的实践了解到。

附图说明

[0022] 图1为本发明实施例的磷酸铁制备工艺的操作流程图;

[0023] 图2为本发明实施例2制得的二水磷酸铁的SEM图。

具体实施方式

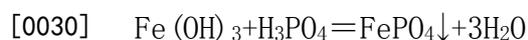
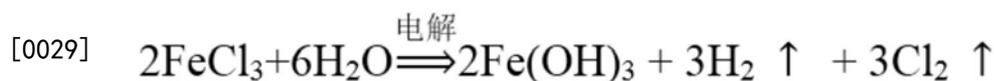
[0024] 为详细说明本发明的技术内容、所实现目的及效果,以下结合实施方式并配合附图予以说明。实施例中所使用的试验方法如无特殊说明,均为常规方法;所使用的材料、试剂等,如无特殊说明,均可从商业途径得到的试剂和材料。

[0025] 本发明的实施例一为:一种电解法制备磷酸铁的工艺,如图1所示,包括以下步骤:

[0026] (1) 磷酸与氯化铁的电解反应:

[0027] 将氯化铁溶液与磷酸溶液加入电解槽中,其中氯化铁与磷酸的摩尔比为1:1-1.2,保持电解反应温度30-95℃,在电解电压为2-10V,电流密度为1-10A/dm²的条件下,连续电解反应,氯离子不断向阳极表面迁移在阳极产生析氯反应,生成氯气,阴极主要发生析氢反应,产生氢气,电解结束即得到磷酸铁、盐酸、氯化铁和磷酸混合溶液。

[0028] 其化学反应式为:



[0031] (2) 混合溶液的分离:

[0032] 将混合溶液加入离心机中经过离心分离,得到的固体用纯水进行洗涤,然后再用

烘箱干燥得到二水磷酸铁。分离出来的清液向其中加入氯化铁固体,配置成溶液(优选为配制成饱和或接近于饱和的溶液),然后再按摩尔比例加入磷酸溶液返回电解槽中继续用于电解。清液溶解氯化铁固体,然后混合磷酸后继续进行电解反应,可实现连续性制备磷酸铁。

[0033] 本发明的实施例二为:一种电解法制备磷酸铁的工艺,包括以下步骤:

[0034] 将325g氯化铁溶于2L去离子水中,水温为50℃,然后再按照摩尔比例1:1加入261.3g浓度为75%的磷酸,形成混合溶液。电解槽的材质为聚丙烯,阳极为铂,阴极为石墨。电解槽放入50℃水浴中,向其中加入配好的混合溶液,在反应温度为50℃、电解电压为2.5V、电流密度为2A/dm²的条件下电解反应2h,电解产生的氢气和氯气分别干燥收集。得到磷酸铁、氯化铁、磷酸、盐酸的混合物,电流效率为55%。

[0035] 将电解后的溶液离心,得到固体用纯水进行洗涤,然后再烘箱进行干燥得到200g二水磷酸铁。离心后的清液向其中加入325g氯化铁固体和261.3g浓度为75%的磷酸,然后循环回电解槽继续进行电解反应。对实施例2制得的二水磷酸铁的微观形貌通过扫描电镜(scanning electron microscope, SEM)进行表征,结果如图2所示。从图2中可以看出,其制得的二水磷酸铁呈片状。此外,还对得到二水磷酸铁按照本领域常规手段进行检测,D₅₀为0.75μm,铁磷比为0.978,比表面积(BET)为30.58m²/g,氯含量为0.0014%。

[0036] 本发明的实施例三为:一种电解法制备磷酸铁的工艺,包括以下步骤:

[0037] 将400g氯化铁溶于3L去离子水中,水温为70℃,然后再按照摩尔比例1:1.1加入331.7g浓度为80%的磷酸,形成混合溶液。电解槽的材质为聚氯乙烯,阳极为石墨,阴极为碳。电解槽放入70℃水浴中,向其中加入配好的混合溶液,在反应温度为70℃、电解电压为4V、电流密度为3A/dm²的条件下电解反应3h,电解产生的氢气和氯气分别干燥收集。得到磷酸铁、氯化铁、磷酸、盐酸的混合物,电流效率为70%。

[0038] 将电解后的溶液离心,得到固体用纯水进行洗涤,然后再烘箱进行干燥得到315g二水磷酸铁。离心后的清液向其中加入300g氯化铁固体和248.7g浓度为80%的磷酸,然后循环回电解槽继续进行电解反应。将得到二水磷酸铁按照本领域常规手段进行检测,D₅₀为0.83μm,铁磷比为0.980,比表面积(BET)为32.06m²/g,氯含量为0.0017%。

[0039] 本发明的实施例四为:一种电解法制备磷酸铁的工艺,包括以下步骤:

[0040] 将300g氯化铁溶于3L去离子水中,水温为80℃,然后再按照摩尔比例1:1.15加入244.8g浓度为85%的磷酸,形成混合溶液。电解槽的材质为聚偏氟乙烯,阳极为金,阴极为铱。电解槽放入80℃水浴中,向其中加入配好的混合溶液,在反应温度为80℃、电解电压为5V、电流密度为7A/dm²的条件下电解反应2.5h,电解产生的氢气和氯气分别干燥收集。得到磷酸铁、氯化铁、磷酸、盐酸的混合物,电流效率为85%。

[0041] 将电解后的溶液离心,得到固体用纯水进行洗涤,然后再烘箱进行干燥得到287g二水磷酸铁。离心后的清液向其中加入350g氯化铁固体和285.5g浓度为85%的磷酸,然后循环回电解槽继续进行电解反应。将得到二水磷酸铁按照本领域常规手段进行检测,D₅₀为0.81μm,铁磷比为0.977,比表面积(BET)为29.73m²/g,氯含量为0.0019%。

[0042] 本发明的实施例五为:一种电解法制备磷酸铁的工艺,包括以下步骤:

[0043] 将500g氯化铁溶于3L去离子水中,水温为90℃,然后再按照摩尔比例1:1.05加入475g浓度为80%的磷酸,形成混合溶液。电解槽的材质为玻璃钢,阳极为石墨,阴极为铱。电

解槽放入90℃水浴中,向其中加入配好的混合溶液,在反应温度为90℃、电解电压为6V、电流密度为6A/dm²的条件下电解反应4h,电解产生的氢气和氯气分别干燥收集。得到磷酸铁、氯化铁、磷酸、盐酸的混合物,电流效率为65%。

[0044] 将电解后的溶液离心,得到固体用纯水进行洗涤,然后再烘箱进行干燥得到365g二水磷酸铁。离心后的清液向其中加入400g氯化铁固体和316.6g浓度为80%的磷酸,然后循环回电解槽继续进行电解反应。将得到二水磷酸铁按照本领域常规手段进行检测,D₅₀为0.92μm,铁磷比为0.976,比表面积(BET)为28.48m²/g,氯含量为0.0022%。

[0045] 本发明的实施例六为:一种电解法制备磷酸铁的工艺,包括以下步骤:

[0046] 将300g氯化铁溶于3L去离子水中,水温为80℃,然后再按照摩尔比例1:1.15加入244.8g浓度为85%的磷酸,形成混合溶液。电解槽的材质为玻璃钢,阳极为石墨,阴极为铌。电解槽放入80℃水浴中,向其中加入配好的混合溶液,在反应温度为80℃、电解电压为10V、电流密度为10A/dm²的条件下电解反应4h,电解产生的氢气和氯气分别干燥收集。得到磷酸铁、氯化铁、磷酸、盐酸的混合物。

[0047] 将电解后的溶液离心,得到固体用纯水进行洗涤,然后再烘箱进行干燥得到二水磷酸铁。离心后的清液向其中加入氯化铁固体和磷酸,然后循环回电解槽继续进行电解反应。

[0048] 以上所述仅为本发明的实施例,并非因此限制本发明的专利范围,凡是利用本发明说明书及附图内容所作的等同变换,或直接或间接运用在相关的技术领域,均同理包括在本发明的专利保护范围内。

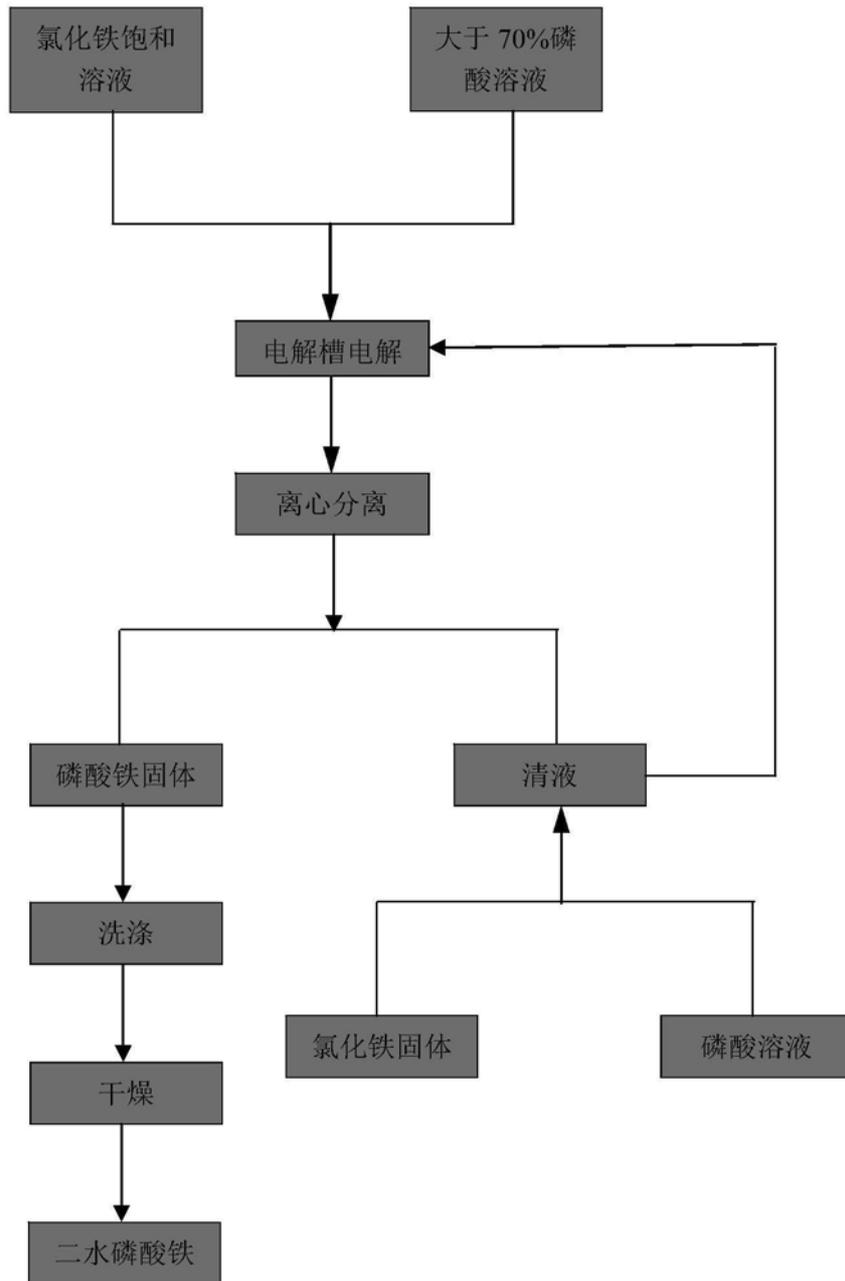


图1

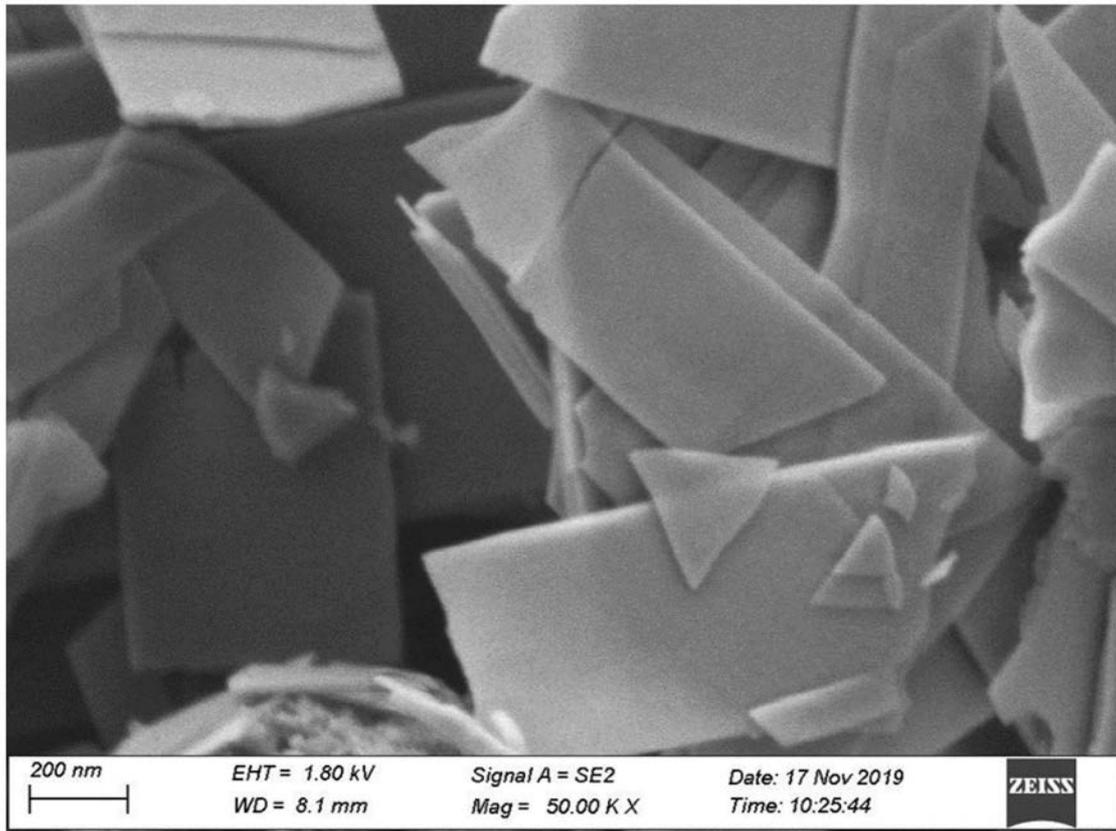


图2