

# 电池级磷酸铁短流程清洁制备工艺研究<sup>①</sup>

梅振勇<sup>1,2</sup>, 杨黎<sup>1</sup>, 郭强<sup>2</sup>, 李永利<sup>2</sup>, 崔伟勇<sup>2</sup>

(1.昆明理工大学 冶金与能源工程学院, 云南 昆明 650093; 2.中国科学院过程工程研究所, 战略性金属资源绿色循环利用国家工程研究中心, 北京 100190)

**摘要:** 以铁粉和磷酸为主要原料, 探索电池级磷酸铁短流程制备新工艺。考察了铁粉溶解机制、磷酸铁反应条件以及母液循环等对产品指标的影响。结果表明, 溶解温度 70 °C、磷酸浓度 20%、铁磷比 1/3、铁粉粒度 150 μm 条件下, 铁粉溶解率达到 97.92%; 沉淀温度 100 °C、沉淀时间 1 h、过氧化氢添加量为理论量 110% 条件下, 磷酸铁  $D_{50}$  为 2 μm, 沉淀率为 98.86%。磷酸铁样品晶型稳定、晶粒规整且杂质元素含量显著优于 HG/T 4701—2021 标准规定。该工艺过程中沉淀母液可循环利用, 能有效实现低碳绿色生产。

**关键词:** 铁粉; 磷酸铁; 电池级; 铁磷比; 母液循环; 短流程

中图分类号: TF111

文献标志码: A

doi:10.3969/j.issn.0253-6099.2025.04.027

文章编号: 0253-6099(2025)04-0147-06

## Short-Process and Clean Preparation Technique for Battery-Grade Iron Phosphate

MEI Zhenyong<sup>1,2</sup>, YANG Li<sup>1</sup>, GUO Qiang<sup>2</sup>, LI Yongli<sup>2</sup>, CUI Weiyong<sup>2</sup>

(1. School of Metallurgical and Energy Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, Yunnan, China; 2. National Engineering Research Center for Green Recycling of Strategic Metal Resources, Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

**Abstract:** A new short-process preparation technique for battery-grade iron phosphate was explored with iron powder and phosphoric acid as main raw materials. The effects of iron powder dissolution mechanism, iron phosphate reaction conditions, and mother liquor recycle on product indicators were investigated. The results show that the dissolution rate of iron powder can reach 97.92% at a temperature of 70 °C, with phosphoric acid at a concentration of 20%, iron and phosphorus at a ratio of 1/3, and iron powder at a size of 150 μm; after 1 h precipitation at 100 °C, with an addition of hydrogen peroxide at 110% of the theoretical amount, an iron phosphate with  $D_{50}$  of 2 μm was prepared with the precipitation rate of 98.86%. The obtained iron phosphate has stable crystal form with uniform crystal grains, and the contents of elemental impurities are significantly lower than the requirements specified in the HG/T 4701—2021 standard. The precipitated mother liquor in the process can be recycled, leading to actualization of low-carbon and green production.

**Key words:** iron powder; iron phosphate; battery-grade; iron-phosphorus ratio; mother liquor recycle; short-process

磷酸铁是磷酸铁锂电池的重要前驱体, 它的品质是决定电池性能的关键因素之一<sup>[1-4]</sup>。铁盐法是当前主流的磷酸铁合成工艺, 但该工艺在反应过程中使用氨水等, 导致反应体系产生大量硝酸盐、硫酸盐, 不仅影响磷酸铁的纯度, 还进一步增加了废液的处理难

度<sup>[5-7]</sup>。铁粉法制备磷酸铁具有工艺流程短、杂质产生量少等优点<sup>[8-10]</sup>, 被认为是电池级磷酸铁研究的未来方向。然而, 当前铁粉法工艺尚不成熟, 主要问题有铁粉溶解率低、产物的粒度难以控制以及酸利用率不高等。基于此, 本文提出添加过量磷酸提供酸性环境, 通

① 收稿日期: 2025-02-17

基金项目: 内蒙古科学技术研究院产业技术创新项目(2022CYCX05002)

作者简介: 梅振勇(1999—), 男, 安徽黄山人, 硕士研究生, 主要研究方向为电池级磷酸铁的制备。E-mail: 2817606844@qq.com

通信作者: 杨黎(1984—), 男, 湖南邵东人, 博士, 教授, 博士研究生导师, 主要研究方向为微波在粉末冶金烧结过程中的应用等。E-mail: yanglikmust@163.com

郭强(1982—), 男, 北京人, 博士, 研究员, 主要研究方向为工业固废与难处理矿物深度资源化与高值化利用。E-mail: gqguo@ipe.ac.cn

过改变沉淀反应温度和过氧化氢添加方式调控磷酸铁的粒度与形貌;并进一步探索了反应后母液循环对磷酸铁的影响。

## 1 试验

### 1.1 试验原料

采用铁粉和磷酸作为铁源和磷源制备磷酸铁。铁粉选用市售二次还原铁粉,其化学多元素及粒度组成分析结果分别见表1和表2。主要试剂磷酸和过氧化氢均为分析纯,购于国药集团化学试剂有限公司;试验全过程所用水均为去离子水。

表1 还原铁粉化学多元素分析结果(质量分数)

Table 1 Multi-elemental analysis of reduced iron powder %

Fe	Si	Mn	C	S	P	O	不溶物
99.00	0.10	0.12	0.08	0.06	0.02	0.10	0.30

表2 样品筛分分析结果

Table 2 Sieve analysis results of sample

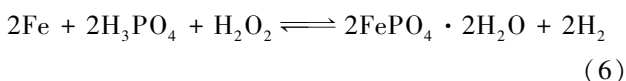
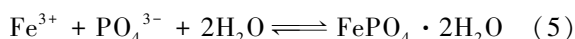
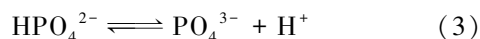
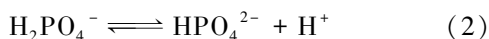
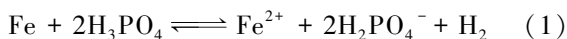
粒度/mm	产率/%
+0.150	0
-0.150+0.125	10.15
-0.125+0.100	53.40
-0.100+0.074	8.86
-0.074+0.045	19.99
-0.045	7.60
合计	100.00

### 1.2 试验仪器及表征

通过X射线衍射仪(XRD)表征材料的晶体结构。通过扫描电子显微镜(SEM)观察和分析材料形貌和微观结构。采用电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP)分析元素含量。通过激光粒度分析仪测试样品粒度。

### 1.3 试验原理

试验原理<sup>[11]</sup>如式(1)~(6)所示。



### 1.4 试验过程

取一定量磷酸置于三颈烧瓶中,加入去离子水配制成不同浓度的磷酸溶液,置于水浴锅中加热,达到一定温度后,添加化学计量比的铁粉,搅拌,反应至设定

时间,过滤;将滤液再置于三颈烧瓶中并水浴加热,添加过氧化氢溶液,以搅拌速度350 r/min搅拌一定时间后,经陈化、抽滤、洗涤和干燥,得到磷酸铁。

将反应完成后的母液重新返回烧瓶中,添加化学计量比的磷酸并调节溶液pH值,重复上述步骤,循环制备磷酸铁。

## 2 结果与讨论

### 2.1 铁粉溶解试验

#### 2.1.1 反应温度对铁粉溶解率影响

铁磷比1/3、磷酸浓度20%、铁粉粒度150 μm、搅拌机转速350 r/min条件下,反应温度对铁粉溶解率的影响如图1所示。随着反应温度升高,铁粉溶解率逐渐升高,70℃时铁粉溶解率达到了97.92%,反应温度70~90℃时,铁粉溶解率有所降低但并不显著。随着反应温度升高,粒子运动加剧,增大了粒子间相互碰撞的概率,有利于溶解反应正向进行。适宜的反应温度为70℃。

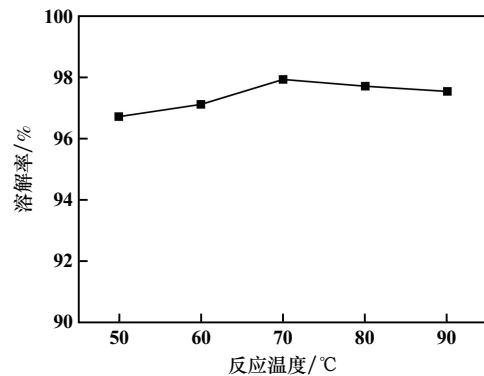


图1 反应温度对铁粉溶解率的影响

Fig. 1 Effect of reaction temperature on dissolution rate of iron powder

#### 2.1.2 铁磷比对铁粉溶解率影响

反应温度70℃、磷酸浓度20%、铁粉粒度150 μm、搅拌机转速350 r/min条件下,铁磷比对铁粉溶解率的影响如图2所示。铁磷比为1/1时,几乎无滤液滤出;随着磷含量增加,铁粉溶解率逐渐增大,铁磷比达到1/3时铁粉溶解率达到了97.92%;铁磷比高于1/3后,铁粉溶解率趋于稳定。适宜的铁磷比为1/3。

#### 2.1.3 磷酸浓度对铁粉溶解率的影响

反应温度70℃、铁磷比1/3、铁粉粒度150 μm、搅拌机转速350 r/min条件下,磷酸浓度对铁粉溶解率的影响如图3所示。由图3可知,磷酸浓度升高,铁粉溶解率先增大后减小,磷酸浓度20%时铁粉溶解率达到了峰值,为97.92%。适宜的磷酸浓度为20%。

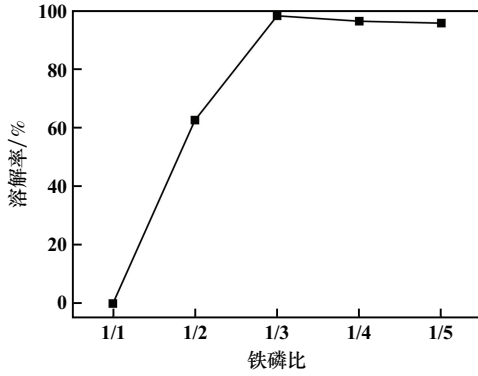


图2 铁磷比对铁粉溶解率的影响

Fig.2 Effect of Fe/P ratio on dissolution rate of iron powder

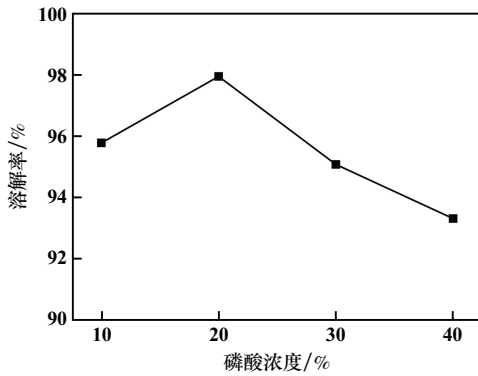


图3 磷酸浓度对铁粉溶解率的影响

Fig.3 Effect of phosphoric acid concentration on dissolution rate of iron powder

2.1.4 铁粉粒度对铁粉溶解率的影响

反应温度 70 °C、铁磷比 1/3、磷酸浓度 20%、搅拌机转速 350 r/min 条件下,铁粉粒度对铁粉溶解率的影响如表 3 所示。由表 3 可知,适宜的铁粉粒度为 150 μm。

表3 铁粉粒度对铁粉溶解率影响

Table 3 Effect of particle size of iron powder on its dissolution rate

铁粉粒度/μm	铁粉溶解率/%
74	96.16
150	97.92
270	85.89

2.2 沉淀试验

2.2.1 反应时间的影响

反应温度 80 °C、过氧化氢添加量为理论用量的 110%、过氧化氢采用间断添加、搅拌机转速 350 r/min,完成过氧化氢添加后计时,反应时间对磷酸铁沉淀率和粒度的影响见图 4。由图 4 可知:0~2 h 范围内,反应时间对磷酸铁沉淀率的影响不大;0~1 h 范围内,随着反应时间延长,磷酸铁粒度持续减小,1 h 时磷酸铁

$D_{50}$  粒度约 9 μm,反应时间超过 1 h 后,磷酸铁粒度增大;反应时间 1 h 时磷酸铁粒度分布更集中。适宜的反应时间为 1 h。

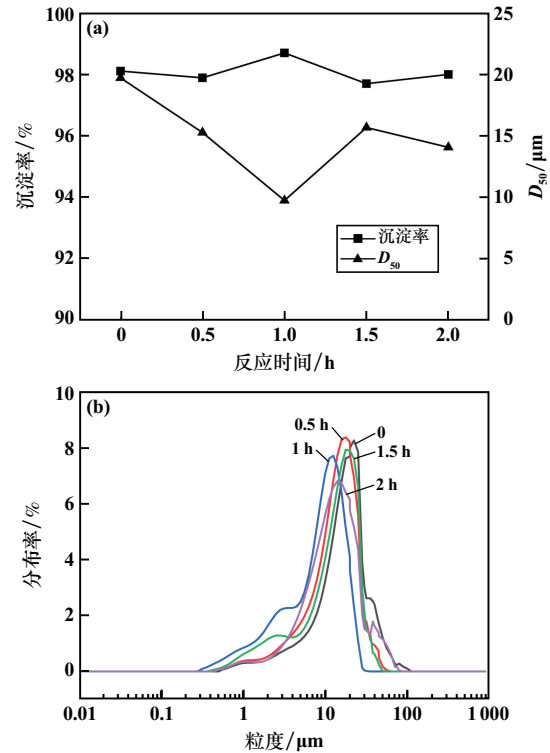


图4 反应时间对磷酸铁沉淀率和粒度的影响

Fig.4 Effect of reaction time on precipitation rate and particle size of iron phosphate

2.2.2 过氧化氢添加方式的影响

反应温度 80 °C、反应时间 1 h、过氧化氢添加量为理论用量的 110%、搅拌机转速 350 r/min,过氧化氢添加方式对磷酸铁沉淀率和粒度的影响如图 5 所示。5 种过氧化氢添加方式如下。方案 1:0.5 h 内每 15 min 添加一次;方案 2:1 h 内每 30 min 添加一次;方案 3:1 h 内每 20 min 添加一次;方案 4:1 h 内每 15 min 添加一次;方案 5:1 h 均匀持续滴加。由图 5 可知,不同过氧化氢添加方式对磷酸铁沉淀率影响不显著;方案 1、方案 2、方案 3 和方案 5 所得磷酸铁粒度分布较为集中,而方案 4 所得磷酸铁粒度分散性很大。方案 3 所得磷酸铁  $D_{50}$  最小,约 9 μm。结合添加方式对沉淀率的影响规律,适宜的添加方式为方案 3,即 1 h 内每 20 min 添加一次。

2.2.3 过氧化氢添加量的影响

反应温度 80 °C、反应时间 1 h、过氧化氢 1 h 内每 20 min 添加一次、搅拌机转速 350 r/min,过氧化氢添加量对磷酸铁沉淀率和粒度的影响如图 6 所示。由图 6 可知,过氧化氢添加量为理论值的 100%~140% 范围

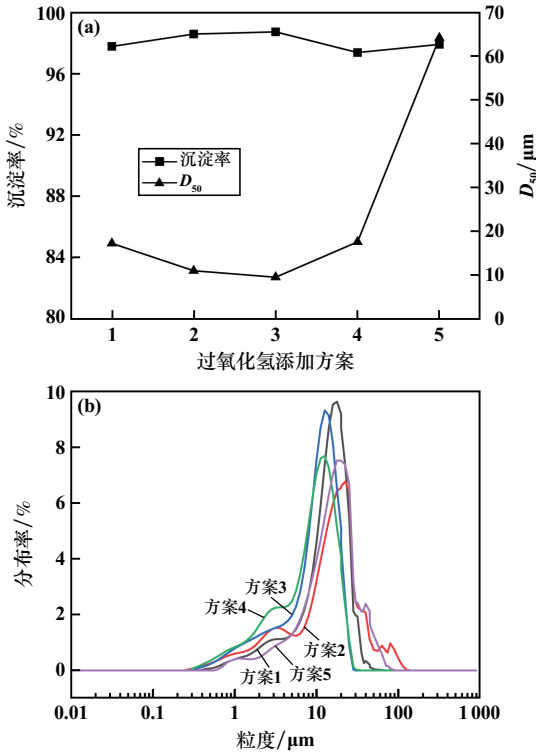


图5 过氧化氢添加方式对磷酸铁沉淀率和粒度的影响  
Fig.5 Effect of addition schemes of hydrogen peroxide on precipitation rate and particle size of iron phosphate

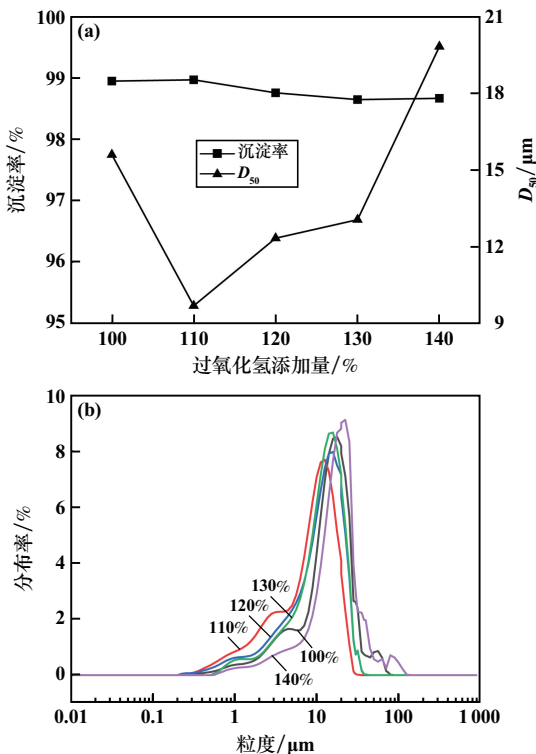


图6 过氧化氢添加量对磷酸铁沉淀率和粒度的影响  
Fig.6 Effect of hydrogen peroxide dosage on precipitation rate and particle size of iron phosphate

110%时,磷酸铁粒度分布更集中且磷酸铁  $D_{50}$  最小(约 9  $\mu\text{m}$ )。适宜的过氧化氢添加量为理论值的 110%。

2.2.4 反应温度的影响

反应时间 1 h、过氧化氢添加量为理论值的 110%、过氧化氢 1 h 内每 20 min 添加一次、搅拌机转速 350 r/min,反应温度对磷酸铁沉淀率和粒度的影响如图 7 所示。由图 7 可知:反应温度 60  $^{\circ}\text{C}$  时无沉淀产生,70~90  $^{\circ}\text{C}$  范围内磷酸铁沉淀率变化不大;随着反应温度升高,磷酸铁样品粒度持续减小;反应温度达到 100  $^{\circ}\text{C}$  时粒度达到最小,  $D_{50}$  约 2  $\mu\text{m}$ ; 100  $^{\circ}\text{C}$  时磷酸铁样品粒度分布更集中,磷酸铁粒度达到 HG/T 4701—2021 标准(以下简称标准)要求。适宜的反应温度为 100  $^{\circ}\text{C}$ ,此时沉淀率为 98.86%。

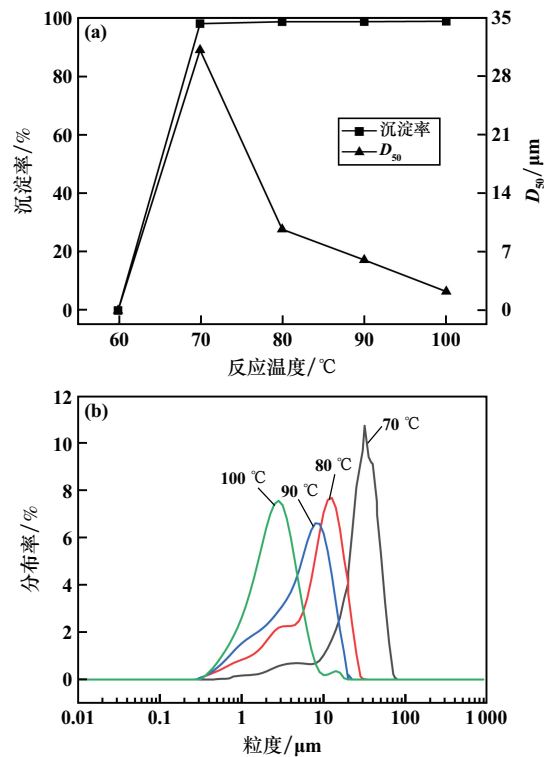


图7 反应温度对磷酸铁沉淀率和粒度的影响

Fig.7 Effect of reaction temperature on precipitation rate and particle size of iron phosphate

2.3 母液循环试验研究

在溶解温度 70  $^{\circ}\text{C}$ 、铁磷比 1/3、磷酸浓度 20%、铁粉粒度 150  $\mu\text{m}$ ,沉淀反应时间 1 h、过氧化氢 1 h 内每 20 min 添加一次、过氧化氢添加量为理论值的 110%、反应温度 100  $^{\circ}\text{C}$  条件下,开展母液循环试验研究。制备每批次磷酸铁后,分析母液中铁和磷含量,配制成铁磷比 1/3 的溶液,滤液倒入反应釜中,进行下一批试验,以此循环往复。反应沉淀经过陈化、抽滤、洗涤和干燥得到水合磷酸铁,水合磷酸铁在马弗炉中 800  $^{\circ}\text{C}$

内,其对磷酸铁沉淀率影响不明显;过氧化氢添加量

下煅烧 4 h 制得无水磷酸铁,并进行后续表征。

各批次循环制备的磷酸铁 XRD 图谱与标准卡片对比如图 8 所示。对比结果表明,制备的磷酸铁样品衍射峰明显。

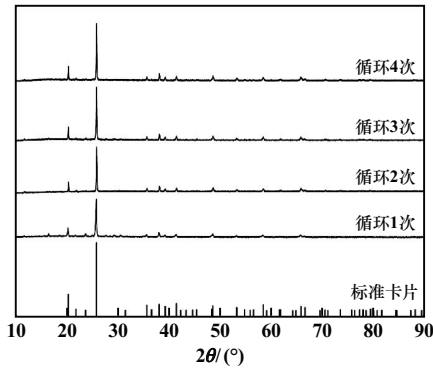


图 8 磷酸铁 XRD 图谱与标准卡片对比  
Fig.8 XRD patterns of iron phosphate

图 9 为母液循环过程中逐批次的杂质元素含量变化曲线。由图 9 可以看出,经过多次循环,母液中 K、Na、Al、Zn 元素未出现明显富集现象,Fe 元素含量在正常合理范围内波动,Ca、Mn 元素含量随着循环次数增加而增加,母液经过 4 次循环未影响磷酸铁样品沉淀及其质量。

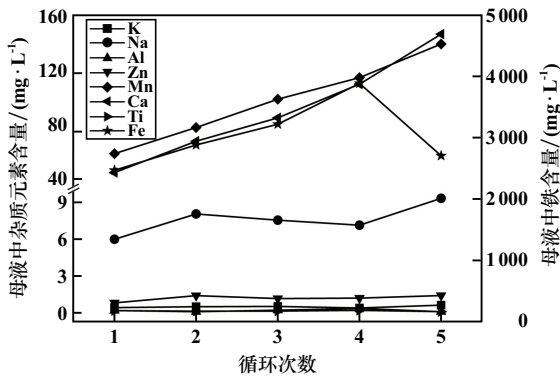


图 9 循环过程母液中元素变化规律  
Fig.9 Variation of elements in mother liquor during recycling process

在适宜试验条件下母液经过 4 次循环制备的磷酸铁中各元素含量如表 4 所示。由表 4 数据计算可知,水合磷酸铁中铁含量为 29.67%,磷含量 16.63%,铁磷物质的量比为 0.989 3,均达到 HG/T 4701—2021 标准要求。使用电感耦合等离子体发射光谱仪测定循环 5 次样品杂质含量,测定的水分含量为 19.46%,达到标准要求。

#### 2.4 样品 SEM 表征

图 10 为适宜条件下制备的磷酸铁 SEM 图。从图 10

表 4 磷酸铁中各元素含量

Table 4 Element contents in iron phosphate

元素	含量(质量分数)/%		是否合格
	标准	试验样品	
K	≤0.02	0.019	合格
Ca	≤0.01	0.008	合格
Na	≤0.02	0.017	合格
Mg	≤0.06	—	合格
Al	≤0.05	0.010	合格
Zn	≤0.015	0.003	合格
Cu	≤0.003	—	合格
Mn	≤0.1	0.007	合格
Ti	≤0.18	0.001	合格
Fe	28.5~30.0	29.67	合格
P	16.2~17.2	16.63	合格

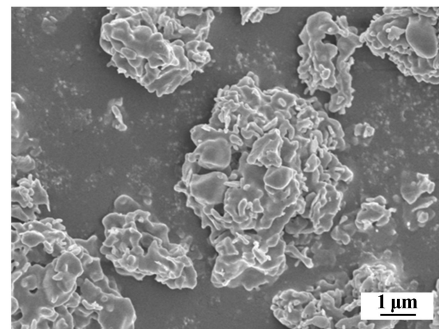
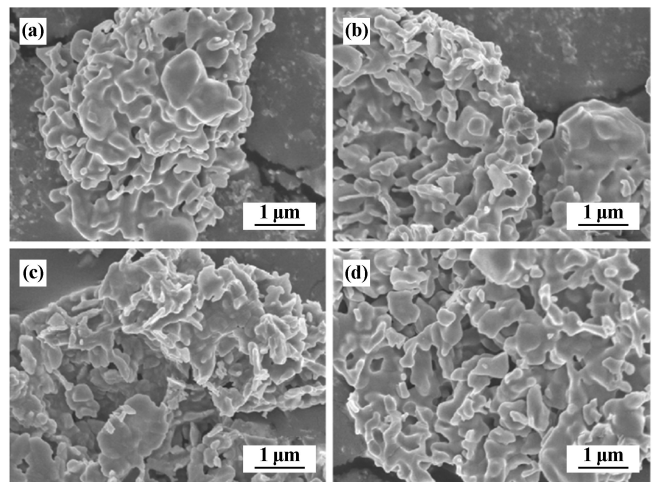


图 10 磷酸铁 SEM 图

Fig.10 SEM image of iron phosphate

可以看出,磷酸铁样品形貌规整,分散均匀,为粒度 1~3 μm 的片层状结构,达到标准要求。

图 11 为母液多次循环制备的磷酸铁 SEM 图。从图 11 中可以看出,母液循环 4 次对磷酸铁样品并无影响,磷酸铁形貌均符合标准要求。



(a) 循环 1 次; (b) 循环 2 次; (c) 循环 3 次; (d) 循环 4 次

图 11 母液循环制备的磷酸铁 SEM 图

Fig.11 SEM images of iron phosphate prepared by mother liquor recycle

### 3 结论

针对现有铁盐制备磷酸铁废盐产生量大、处置成本高等突出问题,本文提出以铁粉和磷酸为原料绿色短流程制备电池级磷酸铁新工艺,成功制备出达到标准要求的电池级磷酸铁。在溶解温度 70 ℃、铁磷比 1/3、磷酸浓度 20%、铁粉粒度-150 μm 条件下,铁粉溶解率达到 97.92%;沉淀时间 1 h、过氧化氢添加方式为 1 h 内每 20 min 等量添加一次、过氧化氢添加量为理论值的 110%、反应温度 100 ℃ 条件下,制得的磷酸铁  $D_{50}$  粒度为 2.27 μm,达到 HG/T 4701—2021 标准要求。在适宜的反应条件下,开展了母液循环制备磷酸铁的试验研究,母液经过 4 次循环,均制备出符合标准的磷酸铁。在溶解反应、沉淀反应以及母液循环过程中,试验均无大量废物产生,通过铁粉、磷酸和过氧化氢反应能够实现持续绿色短流程制备电池级磷酸铁。

#### 参考文献(References):

- [1] 陈仪. 硝酸铁和磷酸为原料制备磷酸铁的工艺探讨[J]. 广东化工, 2023,50(17):14-16.  
CHEN Yi. Technological discussion on the preparation of iron phosphate from iron nitrate and phosphoric acid[J]. Guangdong Chemical Industry, 2023,50(17):14-16.
- [2] 郭纪岐,秦安瑞,姚耀春,等. 黄磷副产磷渣制备电池级磷酸铁[J]. 有色金属工程, 2023,13(8):9-15.  
GUO Jiqi, QIN Anrui, YAO Yaochun, et al. Preparation of battery grade iron phosphate from yellow phosphorus by-product iron phosphide slag[J]. Nonferrous Metals Engineering, 2023,13(8):9-15.
- [3] 任相宇,刘少葵,刘勇奇,等. 磷酸铁前驱体制备方法研究进展[J]. 矿冶工程, 2022,42(3):92-95.  
REN Xiangyu, LIU Shaokui, LIU Yongqi, et al. Technical progress in preparation of iron phosphate precursor[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2022,42(3):92-95.
- [4] 万青珂. 废磷酸铁锂正极粉磷酸法制备磷酸铁工艺研究[D]. 北京:中国科学院大学(中国科学院过程工程研究所), 2020.  
WAN Qingke. Study on the process of preparing iron phosphate from spent lithium iron phosphate cathode powder by phosphoric acid method[D]. Beijing: Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, 2020.
- [5] 袁明哲,秦安瑞,周桂民,等. 磷铁渣高温活化浸出-沉淀法制备电池级  $\text{FePO}_4$  的工艺及应用[J]. 化工进展, 2024,43(8):4726-4737.  
YUAN Mingzhe, QIN Anrui, ZHOU Guimin, et al. Process and application study on the preparation of battery-grade  $\text{FePO}_4$  by high-temperature activated leaching-precipitation of iron phosphate slag[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2024,43(8):4726-4737.
- [6] 赵雨婷,周自圆,刘志启,等. 废旧磷酸铁锂电池正极材料酸浸液除杂及同步回收  $\text{FePO}_4$  研究[J]. 矿冶工程, 2024,44(5):96-99.  
ZHAO Yuting, ZHOU Ziyuan, LIU Zhiqi, et al. Simultaneous removal of impurities and recovery of  $\text{FePO}_4$  from acid leaching solution of cathode materials from spent lithium iron phosphate batteries[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2024,44(5):96-99.
- [7] 王红强,柯君雄,王鏢,等. 以冷轧板为铁源制备片状磷酸铁[J]. 化工管理, 2023(22):143-146.  
WANG Hongqiang, KE Junxiong, WANG Biao, et al. Preparation of flaky shaped  $\text{FePO}_4$  with cold rolled plate as iron source[J]. Chemical Engineering Management, 2023(22):143-146.
- [8] DENG L, MA G Q, CHEN Q Y. Preparation of iron phosphate battery materials from industrial ferrous sulfate waste by liquid phase method[J]. Integrated Ferroelectrics, 2023,234(1):67-78.
- [9] XU X Q, GUO Z Q, TIAN X M, et al. Synergetic recovery of rutile and preparation of iron phosphate from titanium-extraction tailings by a co-leaching process [J]. Separation and Purification Technology, 2024,344:127234.
- [10] XU C, DAI W J, CHEN Y, et al. Control of dislocation density maximizing precipitation strengthening effect[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2022,127:133-143.
- [11] 姚耀春,鲁劲华,马毅,等. 用铁粉制备电池级材料磷酸铁的试验研究[J]. 湿法冶金, 2019,38(2):140-144.  
YAO Yaochun, LU Jinhua, MA Yi, et al. Preparation of battery grade ferric phosphate using iron powder [J]. Hydrometallurgy of China, 2019,38(2):140-144.
- 引用本文:梅振勇,杨黎,郭强,等. 电池级磷酸铁短流程清洁制备工艺研究[J]. 矿冶工程, 2025,45(4):147-152.  
MEI Zhenyong, YANG Li, GUO Qiang, et al. Short-process and clean preparation technique for battery-grade iron phosphate[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2025,45(4):147-152.