高性能电池级磷酸铁制备工艺优化研究①

黄欢[1]，张仲懿[1]，兰倩[2]，王致富[3,4,5,6]，程琦[3]

（1.中汽研汽车检验中心(武汉)有限公司，湖北 武汉 430056；2.武汉彼欧英瑞杰汽车系统有限公司，湖北 武汉 430223；3.宜昌邦普循环科技有限公司，湖北 宜昌 443215；4.宜昌市电池循环利用与绿色低碳重点实验室，湖北 宜昌 443215；5.广东省电池循环利用企业重点实验室，广东 佛山 528137；6.新能源汽车动力电池循环利用国家地方联合工程研究中心，广东 佛山 528137）

摘　要：为提高锂离子电池正极材料前驱体磷酸铁($FePO_4$)的合成效率与产品性能，以硫酸亚铁和磷酸铵为原料，采用“氧化沉淀-转化”两步法制备磷酸铁，探究了氧化剂过氧化氢添加量、投料速率、反应温度等关键参数对产物粒径分布(D_{50})、纯度及铁磷比的影响。确定的优化工艺条件为：氧化阶段过氧化氢添加量为理论量的 1.25 倍、投料时长 50 min、氧化温度 40 ℃、氧化时间 2 h，沉淀阶段磷酸铵投料时长 50～55min、沉淀温度 40 ℃，转化阶段转化温度 90 ℃、磷酸浓度 0.6 mol/L。在此条件下成功制备出 D_{50} 为 3.0 μm、杂质含量低于 0.01%、Fe/P 物质的量比 0.997 的高纯度磷酸铁。SEM 与 XRD 表征结果显示产品为片状一次颗粒堆积而成的规则球形二次颗粒，结晶度良好。

关键词：锂离子电池；磷酸铁锂；磷酸铁；液相沉淀法；工艺优化

中图分类号：TQ115　　**文献标志码**：A　　doi：10.3969/j.issn.0253-6099.2026.01.033

文章编号：0253-6099(2026)01-0197-05

Preparation Process Optimization for High-Performance Battery-Grade Iron Phosphate

HUANG Huan[1], ZHANG Zhongyi[1], LAN Qian[2], WANG Zhifu[3,4,5,6], CHENG Qi[3]

(1.*CATARC Automotive Inspection Center (Wuhan) Co., Ltd., Wuhan* 430056, *Hubei*, *China*; 2.*Wuhan Plastic Omnium Auto Inergy Co., Ltd., Wuhan* 430223, *Hubei*, *China*; 3.*Yichang Brunp Recycling Technology Co., Ltd., Yichang* 443215, *Hubei*, *China*; 4.*Yichang City Key Laboratory of Battery Recycling and Green and Low-Carbon, Yichang* 443215, *Hubei*, *China*; 5.*Guangdong Provincial Key Laboratory of Battery Recycling and Reuse, Foshan* 528137, *Guangdong*, *China*; 6.*The National-Local Joint Engineering Research Center for Recycling of New Energy Vehicle Traction Batteries, Foshan* 528137, *Guangdong*, *China*)

Abstract: To improve synthesis efficiency and performance of iron phosphate ($FePO_4$) product, a precursor for cathode materials of lithium-ion batteries, a two-step process consisting of oxidation-precipitation, and conversion was proposed to prepare iron phosphate with ferrous sulfate and ammonium phosphate as raw materials. The effects of key parameters, such as addition amount of hydrogen peroxide (oxidant), feeding rate, and reaction temperature, on the particle size distribution (D_{50}), purity, and Fe/P ratio of the product were investigated. The optimized process conditions were determined as follows: oxidation at a temperature of 40 ℃ for 2 h by adding hydrogen peroxide at an amount of 1.25 times the theoretical dosage and feeding material for 50 min in the oxidation stage; precipitation at a temperature of 40 ℃ by feeding ammonium phosphate for 50～55 min in the precipitation stage; and with phosphoric acid at concentration of 0.6 mol/L and a temperature of 90 ℃ for the conversion stage. As a result, a high-purity iron phosphate with D_{50} of 3.0 μm, impurity content lower than 0.01%, and Fe/P at a molar ratio of 0.997 can be successfully prepared. SEM and XRD characterization results show that the product consists of regular spherical secondary particles formed with densely stacked primary lamellar crystals, presenting higher degree of crystallinity.

Key words: lithium-ion battery; lithium iron phosphate; iron phosphate; liquid phase precipitation; process optimization

① **收稿日期**：2025-07-30
作者简介：黄欢(1988—)，男，湖北武汉人，工程师，主要研究方向为锂电池检测及应用。E-mail：huanghuan@catarc.ac.cn
通信作者：程琦(1989—)，男，湖北武汉人，工程师，博士，主要研究方向为废旧锂电池资源化利用。E-mail：964716664@qq.com

近年来,随着新能源汽车产业快速发展,磷酸铁需求量大幅增加。磷酸铁是碳热还原法制备锂离子电池正极材料磷酸铁锂($LiFePO_4$)的关键前驱体,因具有成本低廉、结构稳定与环境友好等优势而受到广泛关注[1-4]。

磷酸铁能以非晶态(无定形)和多种晶态形式存在。晶态磷酸铁包括具有正交晶系、单斜晶系、三方晶系等结构的物相。其中,通过共沉淀法可获得无定形结构的磷酸铁,该结构有利于锂离子的快速脱嵌,相应的电池材料表现出优异的电化学性能;三方晶系结构的磷酸铁极其稳定,通常由含结晶水的磷酸铁在高温下脱水得到;正交晶系结构的磷酸铁属于亚稳态,常见于磷酸铁锂的脱锂产物中[5-7]。

作为锂离子电池正极材料的前驱体,$FePO_4$需满足严格的纯度要求:① 杂质(尤其是在700 ℃以上处理时形成的玻璃相)的存在会显著降低电池的电化学活性,因此要求$FePO_4$中的杂质含量应极低;② $FePO_4$需具备高比表面积和体积密度,这通常通过精确控制颗粒尺寸与形貌来实现;③ 合成工艺应兼具简单、经济、环保和可操作性。目前,$FePO_4$的制备方法主要包括共沉淀法、水热法以及溶胶-凝胶法等[8-11]。

共沉淀法因操作简便、能耗低、产物粒度分布均匀而被广泛采用。该方法通过在均匀的铁源和磷源溶液中引入沉淀剂(如NaOH或$NH_3\cdot H_2O$),经沉淀、过滤、洗涤和干燥后得到$FePO_4\cdot xH_2O$。根据铁源价态的不同,共沉淀法可进一步分为液相氧化沉淀法(以二价铁如$FeSO_4$为原料)和非氧化沉淀法[以三价铁如$FeCl_3$、$Fe(NO_3)_3$为原料][12]。然而,该工艺在实现粒度与形貌的精确控制、避免杂质引入以及提升经济性方面仍面临挑战。反应过程中的溶液浓度、pH值、搅拌速度和温度等因素均会对产物的粒度、形貌及电化学性能产生显著影响[13]。水热法虽可制备颗粒细小、分布均匀、结晶度高的$FePO_4$,但因反应过程涉及高压设备,控制难度大、安全风险高,限制了其规模化应用。溶胶-凝胶法虽能实现分子水平的均匀性且反应温度较低,但存在工艺复杂、周期长等缺点[14]。

针对上述问题,本文提出了一种以硫酸亚铁($FeSO_4$)和磷酸铵[$(NH_4)_3PO_4$]为原料的"氧化沉淀-转化"两步法新工艺。该方法首先在温和条件下利用H_2O_2将Fe^{2+}氧化为Fe^{3+},Fe^{3+}与磷酸铵反应形成前驱体;随后通过磷酸溶液中的转化反应获得最终产物磷酸铁。本文系统研究了各工艺参数对产物性能的影响,确定了适宜的工艺条件,并对所得产物进行了详细的理化性能表征。

1 实验材料和方法

1.1 原料和仪器

实验试剂包括硫酸、磷酸、过氧化氢、硫酸亚铁七水合物、磷酸铵等,均为分析纯。

实验仪器包括激光粒度分析仪、X射线衍射仪(XRD)、电感耦合等离子体发射光谱仪、扫描电子显微镜等。

1.2 实验步骤

实验包括氧化、沉淀、转化三个步骤。首先称量420 g硫酸亚铁,加水溶解配制成525 mL溶液;加入37.5 g浓硫酸,用过氧化氢将Fe^{2+}氧化成Fe^{3+}。随后往溶液中加入磷酸铵,生成沉淀,过滤、水洗得到黄褐色碱式磷酸铁[15]。再加入磷酸,使碱式磷酸铁转化成磷酸铁,反应终点标志为物料颜色由黄变白,然后过滤干燥、破碎,得到粒径(D_{50})约3 μm的磷酸铁。

Fe^{2+}被H_2O_2氧化成Fe^{3+},然后被$(NH_4)_3PO_4$沉淀生成$FePO_4\cdot xH_2O$,同时用H_3PO_4将水解产生的$Fe(OH)_3$转化成$FePO_4$[16]。反应过程如下:

$$2FeSO_4 + H_2SO_4 + H_2O_2 = Fe_2(SO_4)_3 + 2H_2O \quad (1)$$

$$Fe_2(SO_4)_3 + 2(NH_4)_3PO_4 = 2FePO_4 + 3(NH_4)_2SO_4 \quad (2)$$

$$Fe_2(SO_4)_3 + 6H_2O = 2Fe(OH)_3 + 3H_2SO_4 \quad (3)$$

$$Fe(OH)_3 + H_3PO_4 = FePO_4 + 3H_2O \quad (4)$$

2 结果与分析

2.1 氧化阶段

2.1.1 过氧化氢添加量对Fe^{2+}氧化率的影响

过氧化氢容易在高温环境中分解,故反应要控制在较低温度[17]。氧化温度40 ℃、氧化时长2 h、投料时长50 min条件下,考察了过氧化氢添加量(相对于理论加入量的倍数)对Fe^{2+}氧化率的影响,结果见图1。从图1可知,过氧化氢添加量对Fe^{2+}氧化率的

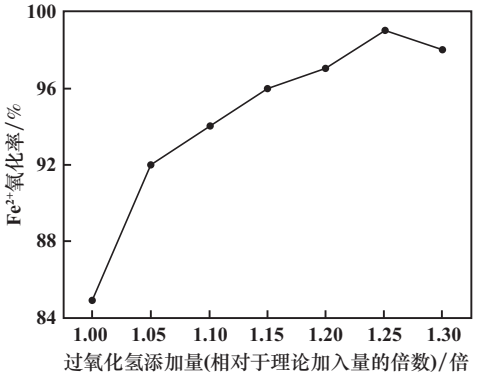


图1 过氧化氢添加量对Fe^{2+}氧化率的影响

Fig. 1 Effect of H_2O_2 addition on oxidation rate of Fe^{2+}

影响非常明显,随着过氧化氢添加量增大,Fe^{2+}氧化率逐渐升高。过氧化氢添加量达到理论量的 1.25 倍时,Fe^{2+}氧化率达到 99.5%。适宜的过氧化氢添加量为理论量的 1.25 倍。

2.1.2　过氧化氢投料时长对 Fe^{2+} 氧化率的影响

过氧化氢添加量为理论量的 1.25 倍,其他条件不变,过氧化氢投料时长对 Fe^{2+} 氧化率的影响见图 2,其中投料时长为累计时间,采用连续匀速投料方式。整个合成过程发生的化学反应均为放热反应,如果过氧化氢投料速度过快,体系温度急剧升高,过氧化氢会大量分解。实验结果表明:随着投料时长增加,Fe^{2+}氧化率增大,投料时长50 min 时,Fe^{2+} 氧化率为 98.7%,继续增加投料时长,Fe^{2+} 氧化率不再增大。适宜的过氧化氢投料时长为 50 min。

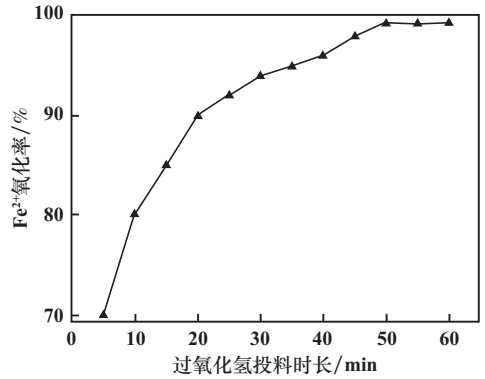


图 2　过氧化氢投料时长对 Fe^{2+} 氧化率的影响

Fig. 2　Effect of feeding time of H_2O_2 on oxidation rate of Fe^{2+}

2.2　沉淀阶段

2.2.1　磷酸铵投料时长对产品粒径的影响

过氧化氢添加量为理论值的 1.25 倍,投料时长 50 min,氧化温度 40 ℃、氧化时间 2 h 条件下进行氧化,往氧化所得溶液中添加磷酸铵进行沉淀反应。磷酸铵添加量为理论值、沉淀温度 40 ℃条件下,考察了磷酸铵投料时长对产品粒径(D_{50})的影响,结果见图 3,其中投料时长为累计时间,采用连续匀速投料方式。磷酸铵投料过快,投料瞬间就产生大量晶核,晶体成核速率大于生长速率,将导致二次晶体粒径细小;磷酸铵投料过慢,晶核生成少,后续新生成的微粒吸附在晶核表面,将导致二次晶体粒径大[18]。图 3 结果显示,要控制磷酸铁产品粒径在 3 μm 左右,投料时长应控制在 50~55 min。

2.2.2　沉淀温度对产品粒径的影响

磷酸铵投入量为理论值、投料时长 50~55 min 条件下,考察了沉淀温度对产品粒径的影响,结果见图 4。由图 4 可以看出,沉淀温度升高,D_{50}逐渐增大,沉淀温度 40 ℃时,磷酸铁产品粒径(D_{50})为 3.5 μm。

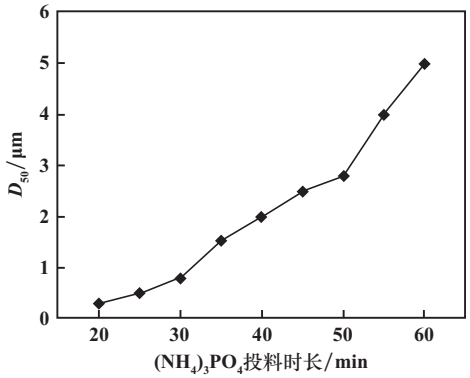


图 3　磷酸铵投料时长对磷酸铁产品粒径的影响

Fig. 3　Effect of feeding time of $(NH_4)_3PO_4$ on particle size of iron phosphate product

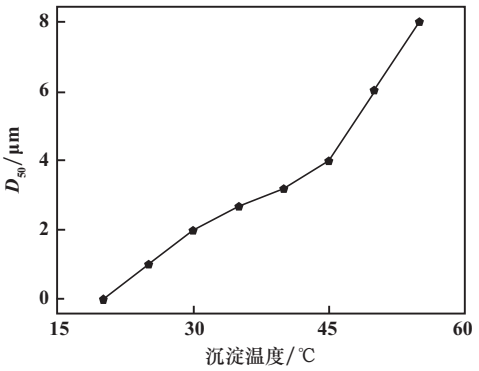


图 4　沉淀温度对磷酸铁产品粒径的影响

Fig. 4　Effect of precipitation temperature on particle size of iron phosphate products

2.3　转化阶段

2.3.1　转化温度对产品纯度的影响

转化反应是沉淀产物与 H_3PO_4溶液反应转化成磷酸铁。

过氧化氢添加量为理论值的 1.25 倍,投料时长 50 min,氧化温度 40 ℃、氧化时间 2 h 条件下进行氧化,往氧化所得溶液中添加磷酸铵,磷酸铵添加量为理论值、磷酸铵投料时长 50~55 min,沉淀温度 40 ℃条件下进行沉淀反应,所得沉淀产物用于转化反应。反应釜中磷酸浓度为 0.6 mol/L、转化时间 2 h 条件下,探究了转化温度对产品纯度的影响,结果见表 1。结果表明,转化温度较低时,产品呈微黄或浅黄,表明 $Fe(OH)_3$未全部转化成 $FePO_4$。转化温度升高,产品由黄变白,铁磷比(Fe/P 物质的量比)逐渐趋近于 1,表明 $FePO_4$纯度提高。转化温度 90 ℃时,$Fe(OH)_3$已全部转化,磷酸铁产品铁磷比达到 0.997,颜色为白色。适宜的转化温度为 90 ℃。

表1 转化温度对磷酸铁产品纯度及外观的影响

Table 1 Effect of conversion temperature on purity and appearance of iron phosphate products

温度/℃	颜色	铁磷比
80	微黄	1.017
85	浅黄	1.016
90	白	0.997
95	白	0.981

2.3.2 磷酸浓度对产品纯度的影响

转化温度90 ℃、转化时间2 h,探究了磷酸浓度对产品纯度的影响,结果见表2。在较低的酸度下,$Fe(OH)_3$只能部分转变为磷酸铁,产品颜色较深,铁磷比较高;磷酸浓度增大,产品由黄色变为白色,表明产品$FePO_4$纯度提高。磷酸浓度0.6 mol/L时,$FePO_4$产品为白色,铁磷比为0.998,结合转化效果及产品纯度,适宜的磷酸浓度为0.6 mol/L。

表2 磷酸浓度对磷酸铁产品纯度及铁磷比的影响

Table 2 Effect of H_3PO_4 concentration on purity and Fe/P ratio of iron phosphate products

磷酸浓度/(mol·L^{-1})	颜色	铁磷比
0.2	棕黄	1.022
0.4	浅黄	1.011
0.6	白	0.998

2.4 产品表征与分析

通过条件实验得到适宜的工艺参数为:氧化阶段过氧化氢投料量为理论量的1.25倍、投料时长50 min、氧化温度40 ℃;沉淀阶段磷酸铵投料时长50~55 min;转化阶段转化温度90 ℃、磷酸浓度0.6 mol/L。在该优化条件下制备得到了磷酸铁产品。

采用电感耦合等离子体发射光谱仪对磷酸铁产品进行元素分析,结果见表3。磷酸铁产品中杂质含量小于0.01%,铁磷比为0.997,杂质含量均在标准允许范围之内,磷酸铁纯度较高,符合电池级材料标准。如果杂质含量较高,在后段高温煅烧制备磷酸铁锂的工艺中,杂质离子会进入磷酸铁锂的晶格中,在充放电锂离子脱嵌过程中,阻碍锂离子的扩散,进而恶化锂离子电池的电化学性能。

图5为磷酸铁产品SEM图像。结果表明,磷酸铁产品呈片状一次颗粒堆积成的二次球状结构,粒度约3.0 μm,产品粒径分布均一。材料的形貌结构对电化学性能影响很大,产物的圆片堆积,颗粒与颗粒之间紧密,以此为原料合成磷酸铁锂有利于提高其振实密度,进而提高锂电池的体积能量密度。

表3 磷酸铁产品化学元素分析结果(质量分数)

Table 3 Elemental analysis of iron phosphate product %

元素	Ca	Mg	Na	K	Cu
标准	≤0.005	≤0.005	≤0.01	≤0.01	≤0.005
实测	0.003	0.002	0.007	0.008	0.004
元素	Zn	Ni	SO_4^{2-}	Cl^-	铁磷比[1)]
标准	≤0.005	≤0.005	≤0.01	≤0.01	0.975~1.0
实测	0.004	0.004	0.008	0.008	0.997

1) Fe/P物质的量比。

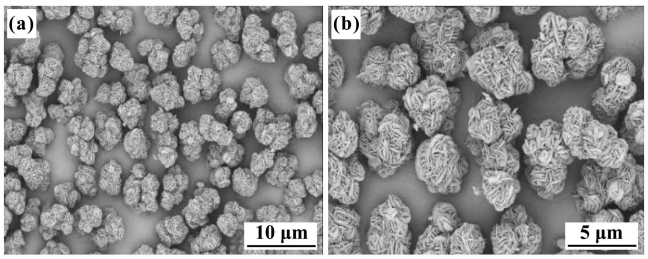


图5 磷酸铁产品SEM图像

Fig. 5 SEM images of iron phosphate

图6为500 ℃处理后产品的XRD图。经过500 ℃高温煅烧后的产品出现了明显的特征峰,与PDF#84-0876 $FePO_4$标准图谱[19]一致,表明经过高温处理后产品结晶度高、晶型完美。

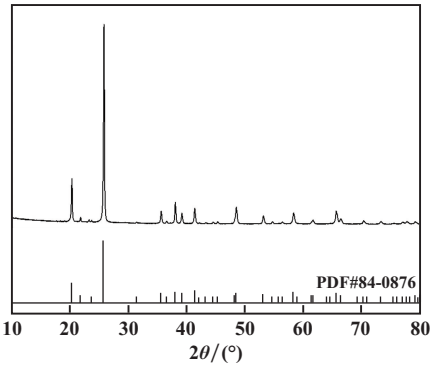


图6 500 ℃煅烧后磷酸铁产品的XRD图谱

Fig. 6 XRD pattern of iron phosphate products after calcination at 500 ℃

3 结论

1) 通过"氧化沉淀-转化"两步法制备了高性能电池级磷酸铁,确定了适宜的工艺参数为:过氧化氢投料量为理论量的1.25倍、投料时长50 min、氧化温度40 ℃;磷酸铵投料时长50~55 min;转化温度90 ℃、磷酸浓度0.6 mol/L。在优化条件下制备的磷酸铁产品具有规则的球形二次结构,球径(D_{50})约3.0 μm,Fe/P物质的量比0.997,符合制备电池级高比容量、高倍率、

高压实密度磷酸铁锂正极材料的标准。

2) 该工艺具有反应条件温和(常压)、设备要求低、操作简便、成本可控等优势,解决了传统共沉淀法产品纯度不高和水热法设备要求高的问题,有望实现$FePO_4$粒度、形貌与纯度的协同优化,满足电池材料的高标准要求,具有良好的工业化应用前景。

参考文献(References):

[1] CHEN T, LI M, BAE J. Recent advances in lithium iron phosphate battery technology: A comprehensive review[J]. Batteries, 2024, 10(12):424.

[2] 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.

[3] 刘晓峰,黄自力,肖骁,等. 废旧电池回收过程中磷酸铁渣的提纯[J]. 矿冶工程, 2024,44(2):78-82.
LIU Xiaofeng, HUANG Zili, XIAO Xiao, et al. Purification of iron phosphate waste generated after recycling of spent batteries[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2024,44(2):78-82.

[4] 颜群轩,罗碧云,陈嘉鑫,等. 废旧磷酸铁锂电池可持续回收技术研究进展[J]. 矿冶工程, 2023,43(4):174-177.
YAN Qunxuan, LUO Biyun, CHEN Jiaxin, et al. Progress in sustainable recycling of spent $LiFePO_4$ batteries[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2023,43(4):174-177.

[5] HU C, GENG M, YANG H, et al. A review of capacity fade mechanism and promotion strategies for lithium iron phosphate batteries[J]. Coatings, 2024,14(7):832.

[6] ZHENG K, WANG Y, XIANG L, et al. A dual-cycle regeneration to recover high-value and high-purity $FePO_4$ from real wastewater for Li-battery application[J]. Water Research, 2023,242:120300.

[7] HU G R, HUANG K, DU K, et al. Efficient recovery and regeneration of $FePO_4$ from lithium extraction slag: Towards sustainable $LiFePO_4$ battery recycling[J]. Journal of Cleaner Production, 2024,434:140091.

[8] GUO J, YU M, WU F Y. Preparation of high purity iron phosphate based on the advanced liquid-phase precipitation method and its enhanced properties[J]. Journal of Solid State Chemistry, 2020,287:121346.

[9] ÖZDOGRU B, CHA Y, GWALANI B, et al. In situ probing potassium-ion intercalation-induced amorphization in crystalline iron phosphate cathode materials[J]. Nano Letters, 2021,21(18):7579-7586.

[10] YUAN Y J, HU J X, WANG L, et al. Structural properties and electrochemical performance of different polymorphs of $FePO_4$ as raw materials for lithium ion electrodes[J]. Journal of Materials Chemistry C, 2024,12(18):6511-6518.

[11] ZHANG C H, ZHONG Y, TU H, et al. Influence of iron phosphate on the performance of lithium iron phosphate as cathodic materials in rechargeable lithium batteries[J]. Ionics, 2024,30(7):3819-3829.

[12] SHI Z C, WEI S X, XIE T L, et al. High-throughput synthesis of high-purity and ultra-small iron phosphate nanoparticles by controlled mixing in a chaotic microreactor[J]. Chemical Engineering Science, 2023,280:119084.

[13] DONG B, GUO Y Q, YANG J, et al. Turbulence induced shear controllable synthesis of nano $FePO_4$ irregularly-shaped particles in a counter impinging jet flow T-junction reactor assisted by ultrasound irradiation[J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2023,99:106590.

[14] MING X L, WANG R Z, LI T, et al. Preparation of micro-nano-structured $FePO_4 \cdot 2H_2O$ for $LiFePO_4$ cathode materials by the turbulent flow cycle method[J]. ACS Omega, 2021,6(29):18957-18963.

[15] HUANG C, ZHOU Y, SHU H B, et al. Synergetic restriction to polysulfides by hollow $FePO_4$ nanospheres wrapped by reduced graphene oxide for lithium-sulfur battery[J]. Electrochimica Acta, 2020,329:1351-1362.

[16] WANG Z Y, LU Y C. Facile construction of high-performance amorphous $FePO_4$/carbon nanomaterials as cathodes of lithium-ion batteries[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2019,11(14):13225-13233.

[17] GUO J, MO X L, WU F Y, et al. A novel environment-friendly synthesis of high purity micron iron phosphate and its application as a precursor of lithium iron phosphate[J]. Materials Research Express, 2020,7(9):095504.

[18] 胡美世,陈靖,罗骏,等. 富镍钴铁浸出液除杂及磷酸铁制备研究[J]. 矿冶工程, 2025,45(1):97-102.
HU Meishi, CHEN Jing, LUO Jun, et al. Purification of nickel-cobalt-iron rich leachate and preparation of iron phosphate[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2025,45(1):97-102.

[19] 梁力勃,杨生龙,罗茂枭,等. 高温固相法再生废旧磷酸铁锂电池正极材料[J]. 矿冶工程, 2021,41(3):120-123.
LIANG Libo, YANG Shenglong, LUO Maoxiao, et al. Regeneration of cathode materials in spent lithium iron phosphate batteries by using high temperature solid-phase method[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2021,41(3):120-123.

引用本文:黄欢,张仲懿,兰倩,等. 高性能电池级磷酸铁制备工艺优化研究[J]. 矿冶工程, 2026,46(1):197-201.

HUANG Huan, ZHANG Zhongyi, LAN Qian, et al. Preparation process optimization for high-performance battery-grade iron phosphate[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2026,46(1):197-201.