

综合利用钛铁矿制备二氧化钛、钛酸锂和磷酸铁锂

李新海, 伍 凌, 王志兴, 郭华军, 彭文杰, 吴飞翔

(中南大学 冶金科学与工程学院, 长沙 410083)

摘 要: 以钛铁矿为原料, 经机械活化-盐酸浸出得到水解钛渣和富铁浸出液; 用 H_2O_2 将水解钛渣中的 Ti 配位溶出, 得到配位浸出液, 并以其为反应物制备纳米级片状的过氧钛化合物; 该过氧钛化合物经洗涤、煅烧制备得到纳米级片状的 TiO_2 , 其纯度高达 99.31%(质量分数)。将过氧钛化合物与 Li_2CO_3 混合, 球磨后煅烧合成性能优良的锂离子电池负极材料 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 。以富铁浸出液为原料, 经选择性沉淀制备含少量 Al 和 Ti 的 $\text{FePO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, 并以其为前驱体制备了 Al-Ti 掺杂的 LiFePO_4 。该 LiFePO_4 在 1C 和 2C 倍率下的首次放电比容量分别达 151.3 和 140.1 (mA·h)/g, 循环 100 次之后容量无衰减。该方法也可用于钛白粉副产品硫酸亚铁的回收利用, 制备性能优异的 LiFePO_4 。

关键词: 钛铁矿; 二氧化钛; 正极材料; 负极材料; 磷酸铁锂; 钛酸锂

中图分类号: TM912.9

文献标志码: A

Preparation of titanium dioxide, lithium titanium oxide and lithium iron phosphate from ilmenite

LI Xin-hai, WU Ling, WANG Zhi-xing, GUO Hua-jun, PENG Wen-jie, WU Fei-xiang

(School of Metallurgical Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: Titanium hydrolysate and iron-rich lixivium were obtained from the ilmenite by mechanical activation and hydrochloric acid leaching. By using H_2O_2 as a coordination agent, titanium was leached from the titanium-slag and a coordination lixivium was obtained. A nano-sized platelike peroxo-titania compound was prepared by heating the coordination lixivium. The peroxo-titania compound was washed and sintered, then a nano-sized platelike TiO_2 (99.31%, mass fraction) was obtained. $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ was synthesized by sintering the mixture of peroxo-titania compound and Li_2CO_3 , the sample shows a good electrochemical performance as an anode material for the lithium-ion batteries. A selective precipitation method was used to synthesize $\text{FePO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ precursor from the iron-rich lixivium. The Ti-Al doped LiFePO_4 was prepared using the $\text{FePO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ as the starting material. The as-prepared LiFePO_4 exhibits a first discharge capacity of 151.3 and 140.1 (mA·h)/g, respectively, and shows no capacity fading after 100 cycles. Also, this method was used to synthesize the high-performance LiFePO_4 from the ferrous sulfate waste slag produced by the titanium dioxide industry.

Key words: ilmenite; titanium dioxide; cathode material; anode material; lithium iron phosphate; lithium titanium oxide

当今时代, 为缓解全球能源危机、环境危机以及摆脱金融危机, 欧美发达国家、日本以及中国都将技术创新的焦点集中于新能源产业。在寻找新能源的过

程中, 锂离子电池作为新一代的清洁环保能源越来越受到重视。对于锂离子电池来说, 正负极材料是决定其电化学性能、安全性能以及价格成本的关键因素。

基金项目: 国家重点基础研究发展计划资助项目(2007CB613607); 湖南省科技重大专项资助项目(2009FJ1002)

收稿日期: 2011-05-12; **修订日期:** 2011-08-20

通信作者: 李新海, 教授, 博士; 电话: 0731-88836633; E-mail: xhli99@163.com

近年来,尖晶石结构的钛酸锂因其具有优异的结构稳定性(锂离子脱嵌过程“零应变”)和安全性能($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 相对 Li/Li^+ 的还原电位为 1.5 V,可避免金属锂析出),被认为是一种很好的高功率锂离子电池和非对称混合电池负极材料^[1-2]。而橄榄石结构的磷酸铁锂则因具有理论比容量高(170 (mA·h)/g)、循环性能好、热稳定性好、价格低廉、环境友好等优点,成为最有发展前景的锂离子电池正极材料之一^[3-4]。钛酸锂和磷酸铁锂性能的好坏很大程度上决定于其前驱体的好坏,目前制备钛酸锂的前驱体大多为化学纯或分析纯的钛盐,如微米级或纳米级二氧化钛(包括无定形、锐钛型和金红石型)^[5]、四氯化钛^[6]、有机钛^[7]等;而制备磷酸铁锂的前驱体大多为化学纯或分析纯的草酸亚铁^[8]、醋酸亚铁^[9]、磷酸铁^[10]、氧化铁^[11]、硫酸亚铁^[12-13]、硫酸铁^[14]、氯化亚铁^[15]、氯化铁^[16]、硝酸铁^[17]等。这些高纯钛盐或铁盐大部分是由矿石经过一系列的除杂工序获得,而用这些高纯原料制备钛酸锂和磷酸铁锂时又需添加一些对其电化学性能有益的掺杂元素,如 Mg、Mn、Al 和 Cr 等^[18-20],这些掺杂元素大多在天然矿物中就存在,从而导致流程重复,成本大幅增加。因此,直接利用矿物(或废料)制备锂离子电池电极材料的前驱体是降低其生产成本的有效方法。

另一方面,钛铁矿(FeTiO_3)资源的储量大,分布广,几乎遍布全球,世界现已探明的钛铁矿储量(按 TiO_2 计)约 3.8 亿 t^[21]。目前,人们主要是利用钛铁矿中的钛元素生产钛白、海绵钛和人造金红石等,而其它元素如铁、镁、铝、锰等都没有得到很好的利用,这不仅浪费了资源,而且也会对环境造成严重污染。随着资源的日益缺乏和环境问题的日渐突出,加快研发综合利用矿物中各种元素的新技术、新工艺已成为矿物利用的必然趋势。

在此,本文作者介绍了近几年来本课题组在钛铁矿多元材料化冶金—即综合利用钛铁矿(及其冶金废弃物)制备先进电池材料及其相关化合物等方面的研究成果。

1 实验

实验中以攀枝花钢铁有限责任公司钛业分公司生产的钛精矿为原料,矿粉的主要化学组成如表 1 所列,其粒度分布如图 1 所示。

总工艺流程如图 2 所示。钛铁矿先经机械活化,再用稀盐酸浸出,固液分离后得到富铁浸出液和水解钛渣。以钛渣为原料,用 H_2O_2 将 Ti 进行选择性配位

表 1 钛铁矿的化学组成

Table 1 Chemical composition of ilmenite (mass fraction, %)

TiO_2	Fe_t	FeO	Fe_2O_3	MgO
47.60	30.57	32.81	7.25	5.64
SiO_2	Al_2O_3	CaO	MnO_2	
3.35	1.66	0.70	0.663	

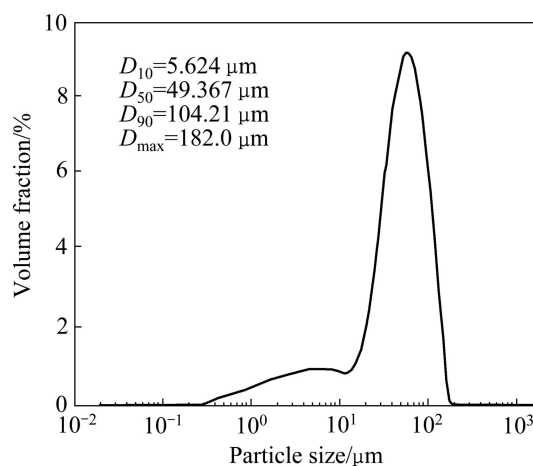


图 1 钛铁矿的粒度分布

Fig.1 Particle size distribution of ilmenite powders

溶出(与 Si 分离),得到钛液,将钛液加热即得过氧钛化合物。将该过氧钛化合物洗涤、煅烧即得锐钛型 TiO_2 ;若将过氧化钛化合物与 Li 盐混合,球磨后煅烧则得到锂离子电池负极材料 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 。以富铁浸出液为原料,首先将其进行选择性沉淀,得到含少量杂质元素的二水磷酸铁,然后混入 Li 盐和碳源,球磨后在氩气氛中煅烧得到锂离子电池正极材料 LiFePO_4 。详细的实验过程(工艺参数)、材料的表征以及电池的组装与测试等参考文献[22-26]。

2 结果与讨论

2.1 钛铁矿中各元素的定向分离

以球磨 2 h 钛铁矿为原料,在反应温度 100 °C、酸矿比 1.2 的条件下浸出 2 h 时各元素的浸出率如图 3^[22]。由图 3 可知,当盐酸浓度在 20%(质量分数)以上时,Fe、Mg、Al、Mn 和 Ca 的浸出率均在 95%以上,Ti 的浸出率低于 1.07%,Si 几乎不被浸出。因此,Ti 和 Si 作为渣相与其他元素得到分离。

图 4 所示为钛铁矿活化前后以及水解钛渣煅烧前后的 XRD 谱。未活化的钛铁矿衍射峰尖锐,除含有

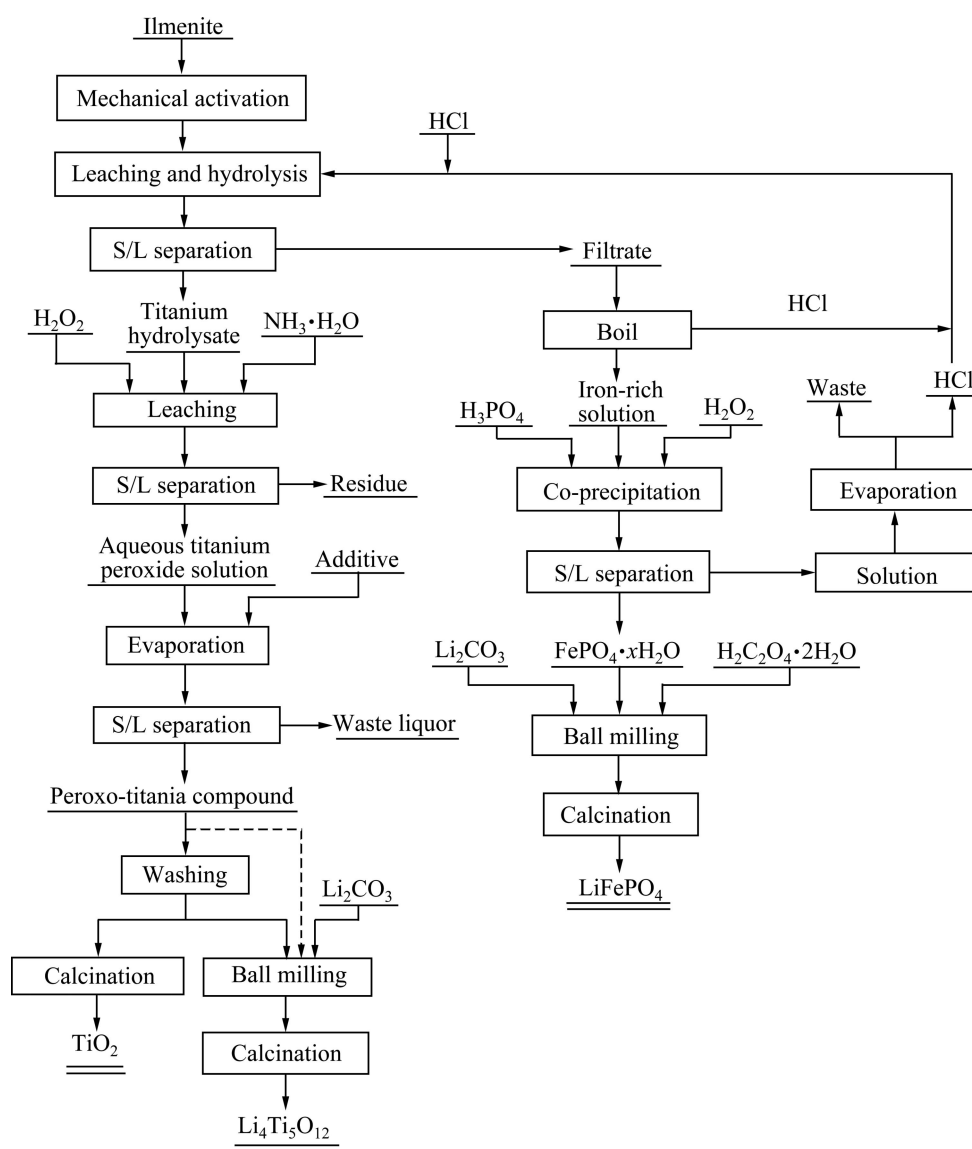


图 2 工艺流程图

Fig.2 Experimental flow chart (Dotted line means optional flow)

主物相 FeTiO_3 (六方晶系, 空间群 $R\bar{3}$) 外, 还含有 $(\text{Mg}, \text{Fe}, \text{Al})_6(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$ 相, 说明部分的 Mg 、 Al 、 Si 杂质是以晶态形式存在。而在机械活化后, 各样品均显示出单一的 FeTiO_3 相, 杂相消失。水解钛渣在煅烧前已显示出单一金红石型 TiO_2 的衍射峰, 但峰形较宽, 结晶度低; 由于浸出渣中含有 SiO_2 和大量结晶水, 因此钛渣更可能是无定形 $\text{TiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 、金红石型 TiO_2 和无定形 SiO_2 的混合物(或者 SiO_2 含量较低导致无法检测出其衍射峰); 该浸出渣在煅烧后的物相均为单一的金红石型 TiO_2 , 且峰型尖锐, 结晶度高。元素分析表明, 煅烧后的钛渣(质量分数)含 TiO_2 90.8%, Fe_2O_3 2.21%, 该纯度已达到氯化法生产钛白或海绵钛的要求, 但是其粒度仅有 $1\sim 5\ \mu\text{m}$ (见图 5), 因此, 还需造

粒($\geq 100\ \mu\text{m}$)^[27]后才能用于氯化法钛白的工业生产。

2.2 富钛渣定向净化制备 TiO_2 和 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$

以上得到的水解钛渣中含有较多的 Si , 以及少量的其它杂质元素(见表 2), 需进一步除杂才能用于制备精细的钛系产品。本文作者尝试采用 NaOH 除硅^[28], 实验证明, 用高浓度 NaOH 脱硅时每次的脱硅率约为 70%, 因此要得到较纯的产物需要多次反复脱硅, 最后还需用稀酸洗涤产物中大量的 Na , 整个工艺的时耗和能耗都较高, 而且产物的颗粒很粗且分布不均匀。实验中发现 H_2O_2 与 Ti(IV) 能形成稳定的橙色配合物^[29], 于是将 H_2O_2 用钛渣的配位溶出, 取得了非常好的效果, 结果表明配位浸出的最佳工艺条件如下:

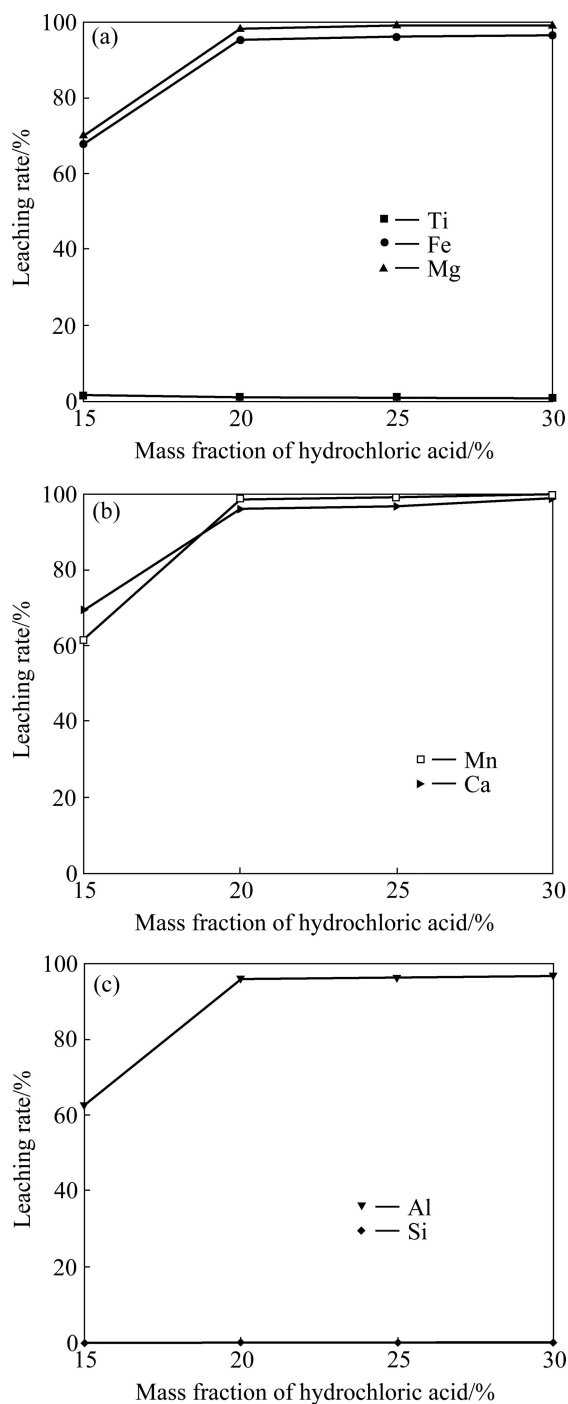


图3 不同浓度盐酸浸出钛铁矿时各元素的浸出率^[22]

Fig.3 Effect of hydrochloric acid concentration on leaching rate of elements^[22]

H_2O_2 与水解渣的质量比为 6, $\text{pH}=9$, 反应温度 $30\sim 40\text{ }^\circ\text{C}$ 左右, 时间 $10\sim 20\text{ min}$, H_2O_2 浓度为 10%(质量分数)。在最优条件下 Ti 的浸出率达 98.9%^[25]。

图 6 所示为水解钛渣、配位浸出渣、过氧钛化合物-I 及其在 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 下煅烧 4 h 后的 EDS 谱。结果表明, 富钛渣(见图 6(a))中的主要杂质元素为 Si、Fe 和 Cl,

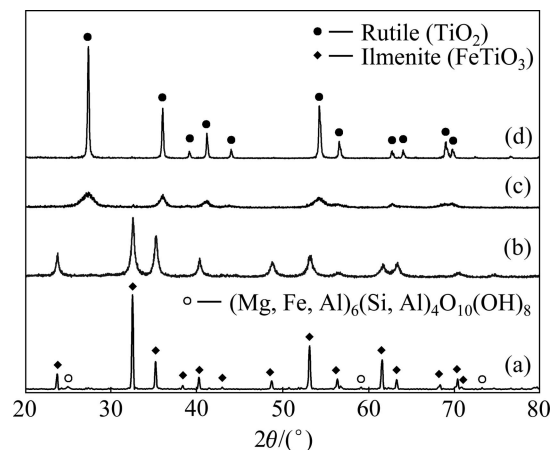


图4 未球磨钛铁矿、球磨 2 h 钛铁矿、水解钛渣以及钛渣在 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 下煅烧 4 h 后的 XRD 谱

Fig.4 XRD patterns of un-milled ilmenite (a), 2 h milled ilmenite (b), titanium hydrolysate (c) and hydrolysate (d) after being calcined at $900\text{ }^\circ\text{C}$ for 4 h

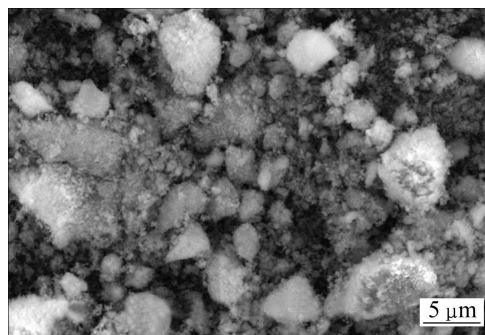


图5 水解钛渣在 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 下煅烧 4 h 后的 SEM 像

Fig.5 SEM image of titanium hydrolysate after being calcined at $900\text{ }^\circ\text{C}$ for 4 h

表2 水解钛渣的主要化学组成

Table 2 Chemical composition of titanium hydrolysate (mass fraction, %)

TiO_2	Fe	SiO_2
82.44	0.479 4	6.03

此外还含有微量的 Mg 和 Al。配位浸出渣(见图 6(b))主要含 Si、Ti 和 Fe, 此外 Mg 和 Al 也得到富集。而过氧钛化合物-I (见图 6(c))中只含有少量 Si 和 N, 在碱性条件下, 钛渣中有少量的 Si 溶解, 从而伴随 Ti 进入过氧钛化合物, 而 N 的存在是因为产物中含有残余的 NH_4^+ 。过氧钛化合物经 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧 4 h, 所得产物(见图 6(d))的 N 峰消失, 这是由于 NH_4^+ 热分解造成的。综上所述可知, 通过配位浸出, Ti 和大部分杂质得到分离, 但是产物中仍含有少量 Si, 因此, 尚需进

一步除 Si。

图 7 所示为过氧钛化合物- I 及其在 800 ℃ 下煅烧 4h 后的 SEM 像。由图 7 可知, 过氧钛化合物- I 的颗粒形貌不规则且结构致密, 其粒径小至 0.5 μm, 大至 6 μm, 这说明 Ti(IV)在缩聚过程中发生了严重团聚, 颗粒团聚可能是由于 PTC 水合离子带电引起。SCHWARZENBACH 等^[30-31]的研究表明, PTC 水合离

子的等电点为 pH=3, 当 pH<3 时水合离子带正电, 当 pH>3 时水合离子带负电。在本实验中, 虽然大部分 NH₄⁺在加热过程中分解成 NH₃ 逸出, 但体系的 pH 仍然大于 3, 因此 PTC 水合离子带负电, 从而在缩聚过程中形成胶团, 发生团聚。另外, 过氧钛化合物煅烧后所得 TiO₂ 的颗粒也较粗大, 约为几微米。因此, 尚需进一步防止颗粒团聚、细化产物粒径。

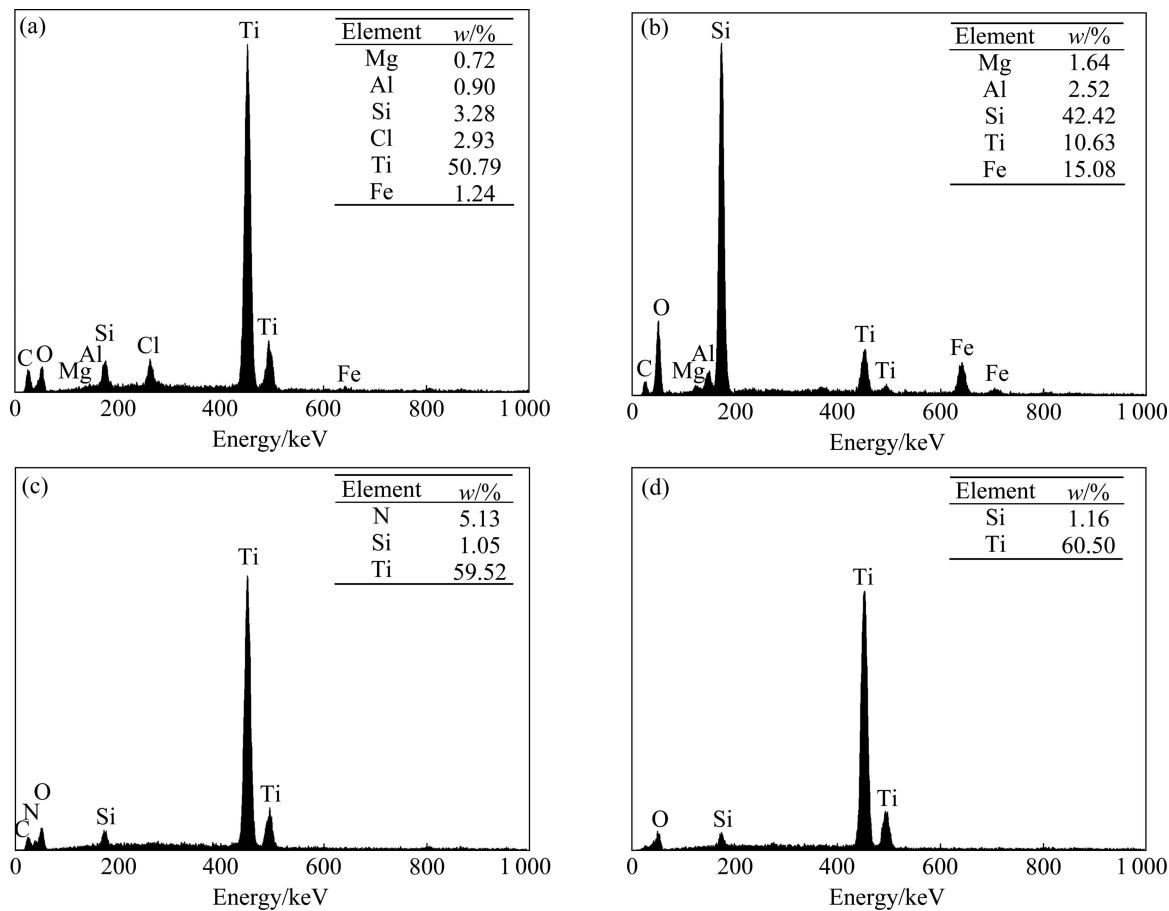


图 6 水解钛渣、配位浸出渣、过氧钛化合物- I 及其在 800 ℃ 下煅烧 4 h 后所得 TiO₂ 的 EDS 谱

Fig.6 EDS spectra of titanium hydrolysate (a), slag of coordination leaching (b), peroxo-titania compound- I (c) and titanium dioxide (d)

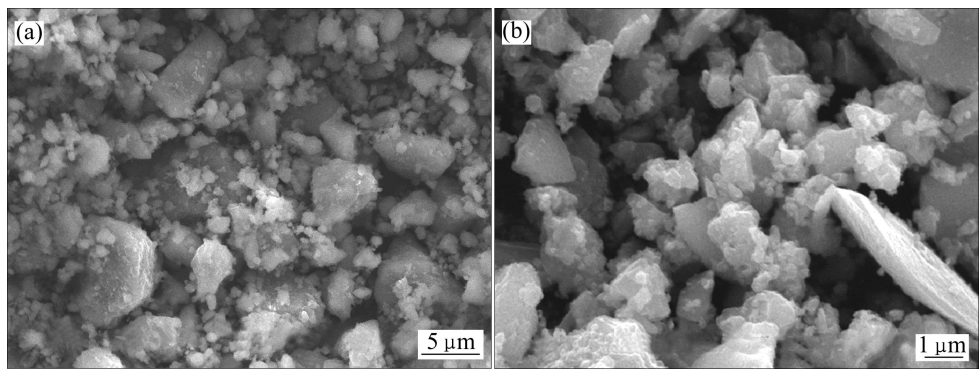


图 7 过氧钛化合物- I 及其在 800 ℃ 下煅烧 4 h 所得 TiO₂ 的 SEM 像

Fig.7 SEM images of peroxo-titania compound- I (a) and titanium dioxide (b)

考虑到钛盐与钠盐、钾盐反应很容易形成纳米晶须, 如 $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 、 $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ 和 $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ 晶须^[32], 因此, 向 PTC 水合离子中加入 K^+ 、 Na^+ 、 Li^+ 等离子不仅能防止颗粒团聚, 而且可能形成特殊形貌的纳米级产物。以加入 Li^+ 为例, 在 PTC 水合离子中加入适量 LiOH , 然后加热, 生成的过氧钛化合物-II 的形貌如图 8(a)和 (b)所示。样品的一次颗粒呈片状, 片的长宽大约为 100~200 nm, 这些片状颗粒团聚在一起形成球形的二次颗粒, 其粒径约 0.4~1.0 μm 。这些球形二次颗粒疏松多孔, 在球磨时极易破碎。向该化合物中补充 Li 源, 混合后煅烧即得 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 。若先将该化合物洗涤

后煅烧, 则得到一次颗粒为片状的 TiO_2 (见图 8(c)和 (d)), 且片状一次颗粒也团聚在一起形成球形的二次颗粒。此外, 本文作者还将这种方法用于从纯钛源制备钛系产品, 制备了针状、线状、棒状的纳米级 TiO_2 等^[33-35]。

图 9 所示为制备的 TiO_2 的 XRD 和 EDS 谱。由图 9 可知, 用改进后方法制备的 TiO_2 为单一的锐钛矿型结构, 其 EDS 谱中几乎不含 Si 的峰, 说明 Si 已得到较好的分离。ICP 测试表明 TiO_2 的纯度达 99.31%。

以上述过氧钛化合物为原料, 补充一定量 Li 源, 球磨混合后煅烧所得 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的 XRD 谱如图 10 所

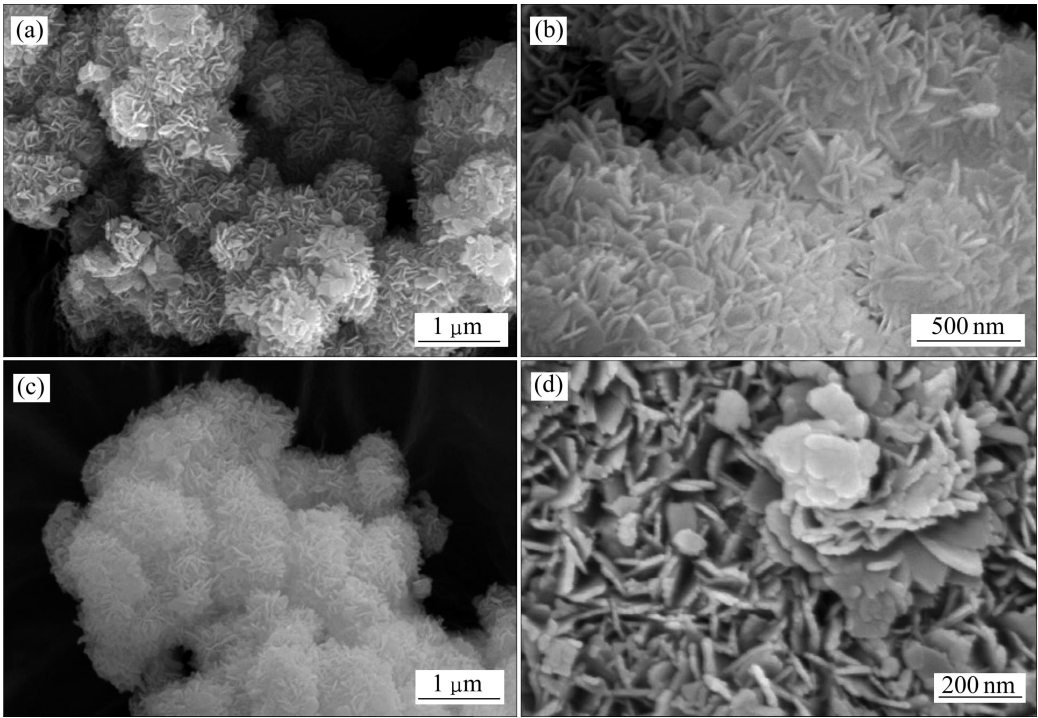


图 8 过氧钛化合物-II 和 TiO_2 的 SEM 像
Fig.8 SEM images of peroxo-titania compound-II ((a), (b)) and titanium dioxide ((c), (d))

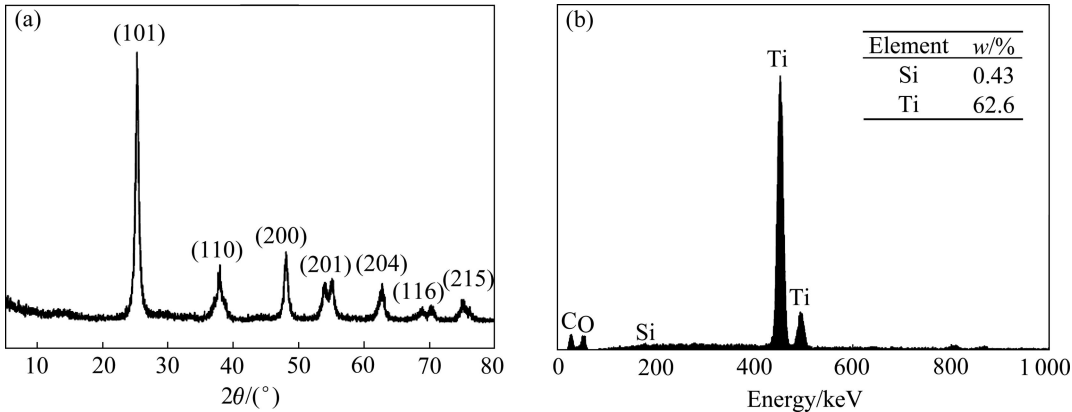


图 9 二氧化钛的 XRD 及 EDS 谱
Fig.9 XRD (a) and EDS (b) spectra of titanium dioxide.

示。由图 10 可知, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 为单一的尖晶石结构(立方晶系, $\text{Fd}\text{-}3\text{m}$ 空间群), 无任何杂质峰, 其晶格常数 $a=8.356\text{ \AA}$, 晶胞体积 $V=583.438\text{ \AA}^3$ 。

图 11 所示为钛酸锂的首次充放电和循环性能曲线。该样品在 0.1 C 、 0.5 C 和 1 C 倍率下的首次充电容量为 161 、 138 和 $113\text{ (mA}\cdot\text{h)/g}$, 循环 50 次后的容

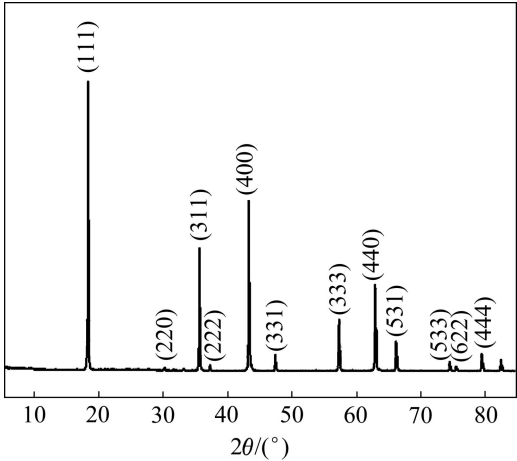


图 10 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的 XRD 谱
Fig.10 XRD pattern of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$

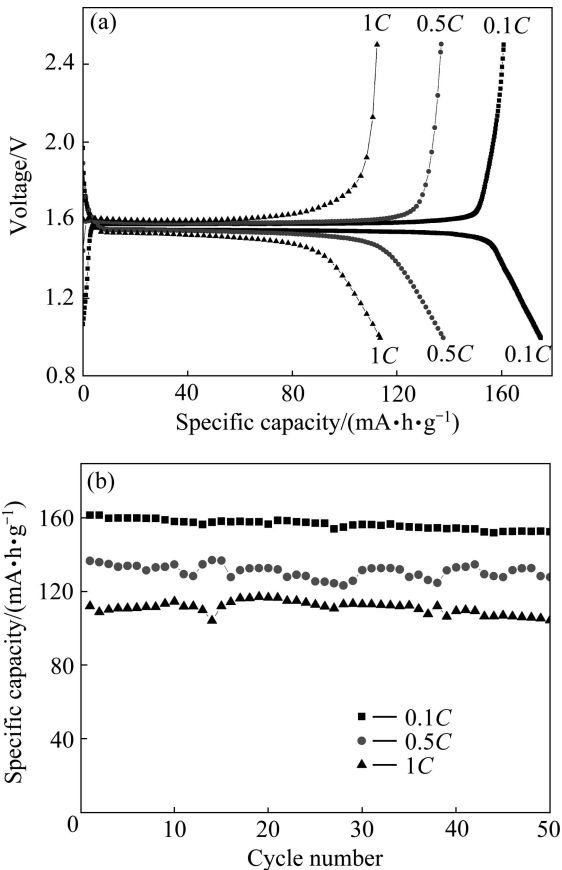


图 11 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的首次充放电曲线和循环性能曲线
Fig.11 Initial charge and discharge profiles (a) and cycle performance curves (b) of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$

量保持率为 94.72% 、 93.97% 和 93.30% , 这与许多研究者从纯钛源制备的钛酸锂性能相当。

2.3 钛铁矿浸出液定向净化制备 LiFePO_4 及其前驱体

钛铁矿浸出液除了含有主元素 Fe 外, 还含有大量的杂质元素(成分见表 3), 因此很难回收利用。目前, 研究者主要是通过将其蒸发浓缩—高温热解来制备 Fe_2O_3 和回收 HCl [27,36], 但是这样制备出的产品杂质含量很高, 附加值低, 且能耗高; 而如果利用其制备高纯铁盐, 则必须采用大量的除杂工艺, 成本极高。在此, 本课题组提出一种全新的方法来处理富铁浸出液, 即选用合适的沉淀剂, 通过选择性共沉淀法制备含少量杂质(如 Ti、Al 等)的 $\text{FePO}_4\cdot x\text{H}_2\text{O}$, 而后制备高性能锂离子电池正极材料 LiFePO_4 ; 另外, 在共沉淀的同时 Cl^- 与 H^+ 结合生成稀盐酸, 可循环用于钛铁矿的浸出, 形成盐酸的闭路循环 [22–24]。

由于浸出液中还残余了较多的盐酸, 为了减少合成过程中氨水的消耗, 首先将浸出液加热至沸腾后保持 10 min , 以便将大部分游离的 HCl 蒸发、回收, 并可循环用于浸出。将浸出液稀释至全 Fe 浓度为 0.25 mol/L , 此时浸出液中各元素的浓度见表 3。查阅各元素的难溶化合物, 发现此体系中磷酸盐的溶度积相差最大, 因此用磷酸根作沉淀剂容易将 Fe 与其它元素分离。在磷酸盐体系中, 除了考虑难溶磷酸盐外, 还需考虑水解产物的可能性, 如 Ti^{4+} 极易水解等。综合考虑, 该体系中最可能生成沉淀的初始沉淀之 pH 值列如表 3。

表 3 稀释后钛铁矿浸出液中各元素的含量、相应难溶化合物在 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 时的 $\text{p}K_{\text{sp}}$ 以及理论初始沉淀 pH 值

Table 3 Chemical composition of material (lixivium leached by 20% (mass fraction) hydrochloric acid), $\text{p}K_{\text{sp}}$ ($25\text{ }^\circ\text{C}$) and theoretic initial precipitation pH (pH_0) of corresponding in-soluble compounds

Element	Concentration/ ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	$\text{p}K_{\text{sp}}$ of insoluble compounds	pH_0 of initial precipitation
Fe	0.250 0	21.89	0.318
Mg	0.068 0	23.00–27.00	3.496–4.163
Mn	0.003 8	12.00	4.219
Al	0.014 7	18.24	0.728
Ca	0.005 6	28.70	3.755
Ti	0.002 7	29.00	0.784
Si	~0	–	–

由表 3 可知, Fe、Al 和 Ti 产生沉淀的初始 pH 值分别为 0.318、0.728 和 0.784, 而其它元素形成沉淀的初始 pH 值均在 3.4 以上。因此, 理论上若控制 pH 值在一定的范围便可将元素选择性的沉淀。如控制 $0.318 < \text{pH} < 0.7$, 将只有 FePO_4 生成, 但是本文作者以往的研究^[14, 37]表明, 在 $\text{pH} \leq 1.5$ 时合成的 FePO_4 不适合作为 LiFePO_4 的前驱体, 因为产物的电化学性能很差; 在 $\text{pH}=2.0\sim 2.1$ 左右时合成的 $\text{FePO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 最适合作为 LiFePO_4 的前驱体, 而在此 pH 值下只有 Fe、Al、Ti 会产生沉淀, 其它元素将保留在溶液中。

以 H_3PO_4 作沉淀剂(P、Fe 摩尔比为 1.1), 在 pH 值为 2.0 的条件下合成了 $\text{FePO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, 原料(浸出液)和产物中各元素的摩尔比见表 4。结果表明, 浸出液中的 Mg、Mn 和 Ca 完全保留在溶液中, 没有产生沉淀, 这与理论计算的结果非常一致。Fe 的沉淀率约 99.6%, Ti 也几乎完全沉淀, 而 Al 约沉淀了 30%。因此, 在此条件下基本达到了 Fe 与其它杂质分离的效果。

图 12(a) 所示为 $\text{FePO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 的 SEM 像。 $\text{FePO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 的一次颗粒约 50~300 nm, 一次颗粒团聚成多孔的二次颗粒, 这种蓬松的结构具有很大的比表面积, 有利于前驱体与锂源以及还原剂接触。以该磷

酸铁为前驱体制备的 LiFePO_4 的形貌如图 12(b)所示, 对应的 EDS 谱如图 12(c)所示。由图 12 可知, LiFePO_4 的一次颗粒粒径约为 50~500 nm, 部分一次颗粒团聚成 1~2 μm 的二次颗粒; EDS 表明 LiFePO_4 样品中含有少量的 Al 和 Ti, 与元素分析的结果一致。图 12(d)所示为 LiFePO_4 的 XRD 谱, 该样品为单一的橄榄石型 LiFePO_4 结构(正交晶系, 空间群 Pnma), 没有任何杂质峰出现, 说明掺杂离子 Al^{3+} 和 Ti^{4+} 已掺入到 LiFePO_4 晶格之中。

图 13 所示为 Ti-Al 掺杂 LiFePO_4 的首次充放电和循环性能曲线。该样品在 0.1 C、1 C、2 C 和 5 C 倍率下的首次放电比容量分别为 159、151.3、140.1 和 122.9 (mA·h)/g。在 1 C 和 2 C 倍率下循环 100 次以后的容量

表 4 钛铁矿浸出液和 $\text{FePO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 中 Fe、Mg、Mn、Al、Ca、Ti 和 Si 的摩尔比

Table 4 Molar ratio of Fe, Mg, Mn, Al, Ca, Ti and Si in lixivium and $\text{FePO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$

Element	Fe	Mg	Mn	Al	Ca	Ti	Si
Lixivium	100	27.2	1.52	5.88	2.24	1.080	~0
$\text{FePO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	100	~0	~0	1.694	~0	1.086	~0

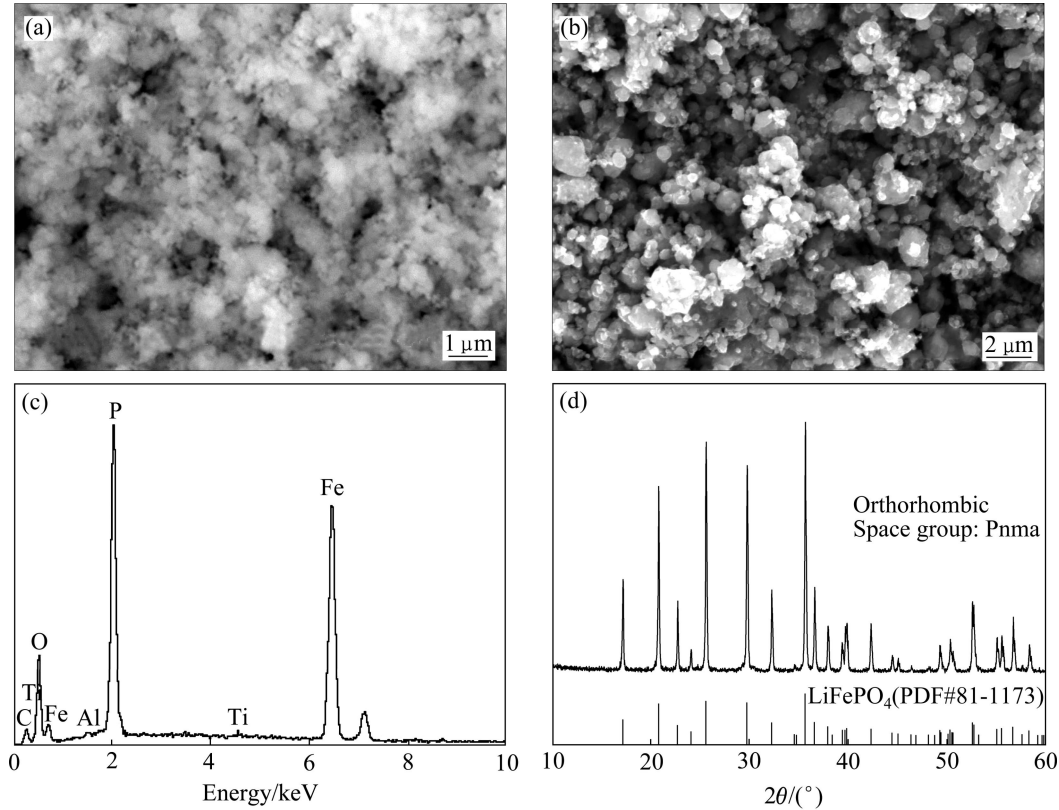


图 12 $\text{FePO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 和 LiFePO_4 的 SEM 像以及 LiFePO_4 的 EDS 和 XRD 谱
Fig.12 SEM images of $\text{FePO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (a) and LiFePO_4 (b), EDS (c) and XRD (d) spectra of LiFePO_4

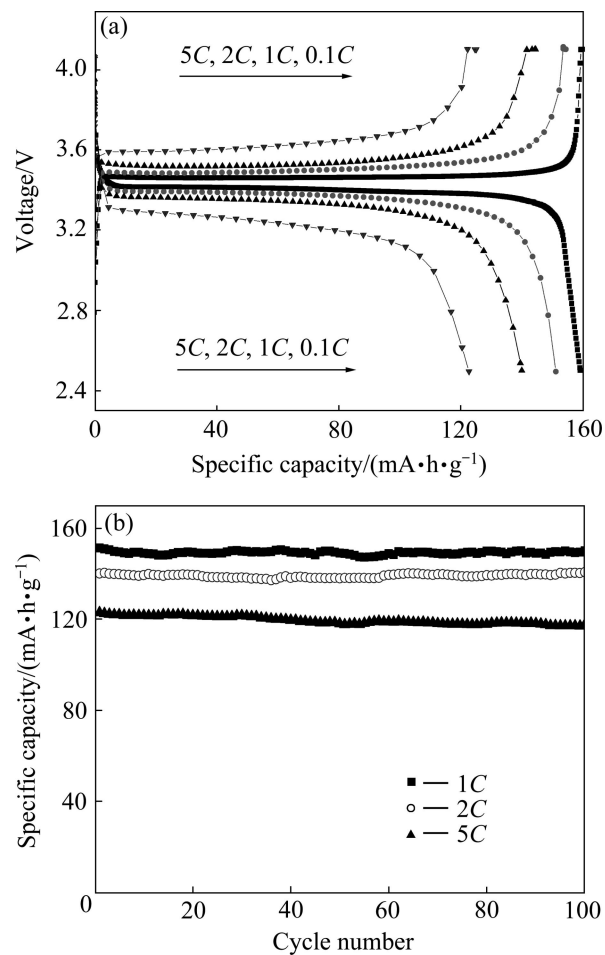


图 13 Ti-Al 掺杂 LiFePO_4 的首次充放电和循环性能曲线
Fig.13 Initial charge and discharge curves (a) and cycle performance profiles (b) of Ti-Al doped LiFePO_4

几乎无衰减; 在 5 C 倍率下循环 100 次后的容量保持率高达 95.9 %。

表 5 所列为国内外报道的从纯铁源制备 LiFePO_4 的电化学性能与本工作的比较。数据表明, 本研究从钛铁矿浸出液制备的 LiFePO_4 与 SUN 等^[38]以

$\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 为原料制备的 $\text{LiFePO}_4\text{-PAS}$ 复合材料的电化学性能相当; 与 WANG 等^[39]从 $\text{FeC}_2\text{O}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 制备的 LiFePO_4/C 在 1 C 倍率下的首次放电容量相当, 但优于其循环性能; 与 LIU^[40]以 FePO_4 为原料制备的 $\text{LiFe}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{PO}_4$ 的电化学性能相比也具有明显优势; 也明显优于 WANG 等^[41]从 $\text{FeC}_2\text{O}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 制备的 $\text{LiTi}_{0.01}\text{Fe}_{0.99}\text{PO}_4$ 的电化学性能。

2.4 钛白副产硫酸亚铁定向净化制备 LiFePO_4 及其前驱体

二氧化钛俗称钛白粉, 是一种重要的化工产品, 是全世界公认的性能最好的白色颜料。目前世界上开采的钛矿石(钛铁矿约占 93%)约有 90%用于生产钛白粉^[42]。钛白粉的生产方法主要有硫酸法和氯化法, 由于氯化法的技术难度大, 目前我国大多数厂家仍采用硫酸法。然而, 硫酸法每生产 1 t 钛白粉约产生 3~4 t 硫酸亚铁废渣(俗称绿矾)^[43], 由于这种废渣含有大量的 Mg、Mn、Al、Ca、Ti 等杂质(见表 6), 难以直接利用, 若长期堆放必将对环境造成严重污染, 同时也浪费了大量的资源。目前, 人们主要利用硫酸亚铁废渣制备聚合硫酸铁、颜料氧化铁和磁性氧化铁^[44~46]等产品。但是, 这些工艺均包含复杂的除杂工序, 成本高, 且产品的附加值较低。因此, 对于钛白副产硫酸亚铁而言, 开辟一条新的利用途径势在必行。

在 2.3 节中, 本文作者利用钛铁矿浸出液制备了电化学性能优异的 LiFePO_4 正极材料, 由于钛白副产硫酸亚铁与钛铁矿浸出液所含的杂质元素种类相似, 均含有 Mg、Mn、Al、Ca、Ti 等, 因此可用同样的方法来综合利用硫酸亚铁废渣, 即用磷酸根作沉淀剂, 从硫酸亚铁废渣直接制备含少量杂质(Al、Ca 和 Ti)的 $\text{FePO}_4\cdot x\text{H}_2\text{O}$, 然后合成锂离子电池正极材料 LiFePO_4 ^[47]。由图 14 可知, 以硫酸亚铁废渣制备的多元金属掺杂的 LiFePO_4 同样具备优异的电化学性能。

表 5 从纯铁源制备 LiFePO_4 的电化学性能与本工作的比较

Raw material	Chemical formula	Discharge capacity at 1C rate ($\text{mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$)			Discharge capacity at 5C rate ($\text{mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$)			Ref.
		1st	50th	100th	1st	50th	100th	
$\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$	$\text{LiFePO}_4/\text{PAS}$	141.3		141	120		117	[38]
$\text{FeC}_2\text{O}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	LiFePO_4/C	153	141					[39]
FePO_4	$\text{LiFe}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{PO}_4$	120	113					[40]
$\text{FeC}_2\text{O}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{LiTi}_{0.01}\text{Fe}_{0.99}\text{PO}_4$				91	84		[41]
Ilmenite lixivium	Ti-Al doped LiFePO_4/C	151.3	149.1	150.1	122.9	118.0	117.8	[22, 24]

表 6 钛白副产硫酸亚废渣的化学组成

Composition	Mass fraction/%
FeSO ₄ ·7H ₂ O	88.52
MgSO ₄ ·7H ₂ O	6.04
MnSO ₄ ·5H ₂ O	0.35
Al ₂ (SO ₄) ₃ ·18H ₂ O	0.28
CaSO ₄ ·2H ₂ O	0.18
TiOSO ₄	0.52
Water insoluble	3.83
Other impurities	0.28

3 结论

- 1) 以攀枝花钛铁矿为原料，经机械活化-盐酸浸出将钛铁分离，得到了水解钛渣和富铁浸出液，水解钛渣经洗涤后煅烧得到 TiO₂ 含量高于 90%的人造金红石。
- 2) 以 H₂O₂ 为配位剂，将 Ti 从水解钛渣中成功浸出，使 Ti 和 Si 等杂质得到分离。以配位浸出液为原料，制备了纳米级片状的过氧钛化合物、纳米级片状的 TiO₂(>99.3%，质量分数)以及性能优良的锂离子电池负极材料 Li₄Ti₅O₁₂。
- 3) 以富铁浸出液为原料，通过选择性沉淀的方法制备了含少量杂质的 FePO₄·xH₂O，并以它为前驱体制备了性能优异的锂离子电池正极材料 LiFePO₄。同样，这种方法也可应用于钛白粉副产物硫酸亚铁废渣的回收利用，并取得了很好的效果。
- 4) 本工艺为钛铁矿的综合利用提供了一条崭新的途径，为纳米级特殊形貌的 TiO₂、锂离子电池负极材料 Li₄Ti₅O₁₂ 以及正极材料 LiFePO₄ 的制备提供了优质且廉价的原料，同时也为硫酸法钛白企业产生的大量硫酸亚铁废渣提供了一条新的处理途径。

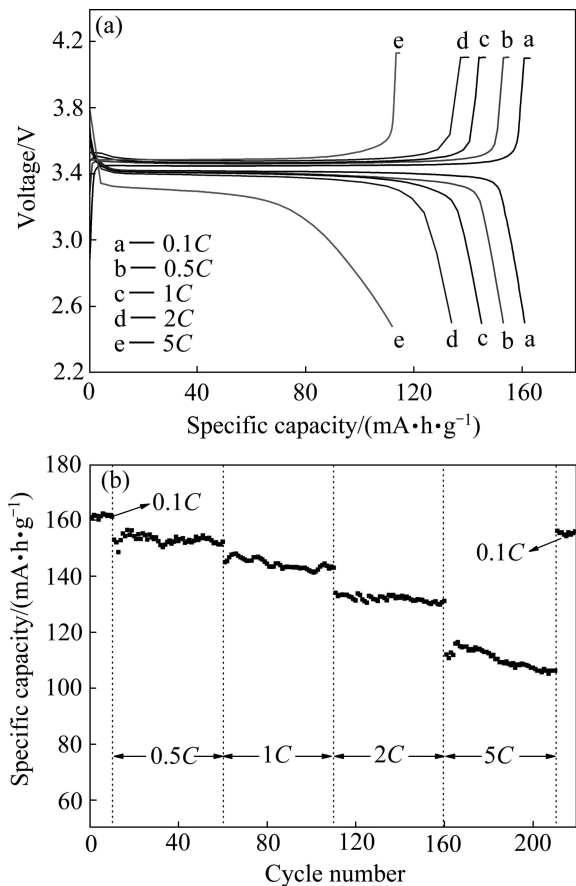


图 14 多元金属掺杂 LiFePO₄ 的首次充放电和循环性能曲线

Fig.14 Initial charge and discharge curves (a) and cycle performance profiles (b) of multi-doped LiFePO₄

此外，我们还以硫酸亚铁废渣为原料，用草酸盐作沉淀剂，首先制备了含少量 Mg、Mn、Ca 和 Ti 的草酸亚铁，然后以草酸亚铁为前驱体制备了性能优异的 LiFePO₄^[48]，在此不再赘述。

REFERENCES

[1] OHZUKU T, UEDA A, YAMAMOTO N. Zero-strain insertion material of Li[Li_{1/3}Ti_{5/3}]O₄ for rechargeable lithium cells[J]. J Electrochem Soc, 1995, 142(5): 1431-1435.

[2] ZAGHIB K, SIMONEAU M, ARMAND M, GAUTHIER M. Electrochemical study of Li₄Ti₅O₁₂ as negative electrode for Li-ion polymer rechargeable batteries[J]. J Power Sources, 1999, 81/82: 300-305.

[3] PADHI A K, NANJUNDASWAMY K S, GOODENOUGH G B. Phospho-olivines as positive-electrode materials for rechargeable lithium batteries[J]. J Electrochem Soc, 1997, 144(4): 1188-1194.

[4] KONAROVA M, TANIGUCHI I. Synthesis of carbon-coated LiFePO₄ nanoparticles with high rate performance in lithium secondary batteries[J]. J Power Sources, 2010, 195(11): 3661-3667.

[5] WOLFENSTINE J, LEE U, ALLEN J L. Electrical conductivity and rate-capability of Li₄Ti₅O₁₂ as a function of heat-treatment atmosphere[J]. J Power Sources, 2006, 154(1): 287-289.

[6] GAO J, JIANG C, YING J, WAN C. Preparation and characterization of high-density spherical Li₄Ti₅O₁₂ anode material for lithium secondary batteries[J]. J Power Sources,

- 2006, 155(2): 364–367.
- [7] JU S H, KANG Y C. Characteristics of spherical-shaped $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ anode powders prepared by spray pyrolysis[J]. *J Phys Chem Solids*, 2009, 70(1): 40–44.
- [8] NISHIMURA S I, KOBAYASHI G, OHYAMA K, KANNO R, YASHIMA M, YAMADA A. Experimental visualization of lithium diffusion in Li_xFePO_4 [J]. *Nat Mater*, 2008, 7: 707–711.
- [9] HU Y, DOEFF M M, KOSTECKI R, FIÑONES R. Electrochemical performance of sol-gel synthesized LiFePO_4 in lithium batteries[J]. *J Electrochem Soc*, 2004, 151: A1279–A1285.
- [10] WANG Y, WANG J, YANG J, NULI Y. High-rate LiFePO_4 electrode material synthesized by a novel route from $\text{FePO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [J]. *Adv Funct Mater*, 2006, 16: 2135–2140.
- [11] LIU H, WANG Z, LI X, GUO H, PENG W, ZHANG Y, HU Q. Synthesis and electrochemical properties of olivine LiFePO_4 prepared by a carbothermal reduction method[J]. *J Power Sources*, 2008, 184(2): 469–472.
- [12] ZHENG J, LI X, WANG Z, GUO H, ZHOU S. LiFePO_4 with enhanced performance synthesized by a novel synthetic route[J]. *J Power Sources*, 2008, 184: 574–577.
- [13] ZHU B Q, LI X H, WANG Z X, GUO H J. Novel synthesis of LiFePO_4 by aqueous precipitation and carbothermal reduction[J]. *Mater Chem Phys*, 2006, 98(2/3): 373–376.
- [14] 王志兴, 伍 凌, 李新海, 胡启阳, 郭华军, 彭文杰, 张云河. LiFePO_4 的前驱体制备与性能[J]. *功能材料*, 2008, 39(4): 614–617.
- WANG Zhi-xing, WU Ling, LI Xin-hai, HU Qi-yang, GUO Hua-jun, PENG Wen-jie, ZHANG Yun-he. Preparation of precursor and performance of LiFePO_4 [J]. *Journal of Functional Materials*, 39(4): 614–617.
- [15] KONAROVA M, TANIGUCHI I. Preparation of carbon coated LiFePO_4 by a combination of spray pyrolysis with planetary ball-milling followed by heat treatment and their electrochemical properties[J]. *Powder Technol*, 2009, 191: 111–116.
- [16] YANG H, WU X L, GAO M H, GUO Y G. Solvothermal synthesis of LiFePO_4 hierarchically dumbbell-like microstructures by nanoplate self-assembly and their application as a cathode material in lithium-ion batteries[J]. *J Phys Chem C*, 2009, 113: 3345–3351.
- [17] LIU H, XIE J, WANG K. Synthesis and characterization of $\text{LiFePO}_4/(\text{C}+\text{Fe}_2\text{P})$ composite cathodes[J]. *Solid State Ionics*, 2008, 179(27/32): 1768–1771.
- [18] MEETHONG N, KAO Y H, SPEAKMAN S A, CHIANG Y M. Aliovalent substitutions in olivine lithium iron phosphate and impact on structure and properties[J]. *Adv Funct Mater*, 2009, 19(7): 1060–1070.
- [19] CHUNG S Y, BLOKING J T, CHIANG Y M. Electronically conductive phospho-olivines as lithium storage electrodes[J]. *Nat Mater*, 2002, 1(2): 123–128.
- [20] HUANG S, WEN Z, GU Z, ZHU X. Preparation and cycling performance of Al^{3+} and F^- co-substituted compounds $\text{Li}_4\text{Al}_x\text{Ti}_{5-x}\text{F}_y\text{O}_{12-y}$ [J]. *Electrochim Acta*, 2005, 50(20): 4057–4062.
- [21] 莫 畏, 邓国珠, 罗方承. 钛冶金[M]. 第2版. 北京: 冶金工业出版社, 1998: 118–125.
- MO Wei, DENG Guo-zhu, LUO Fang-cheng. *Titanium metallurgy*[M]. 2nd ed. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1998: 118–125.
- [22] WU L, LI X, WANG Z, GUO H, WANG X, WU F, FANG J, WANG Z, LI L. A novel process for producing synthetic rutile and LiFePO_4 cathode material from ilmenite[J]. *J Alloy Compd*, 2010, 506(1): 271–278.
- [23] WU L, LI X, WANG Z, WANG X, LI L, FANG J, WU F, GUO H. Preparation of synthetic rutile and metal-doped LiFePO_4 from ilmenite[J]. *Powder Technol*, 2010, 199(3): 293–297.
- [24] 伍 凌. 综合利用钛铁矿制备锂离子电池正极材料 LiFePO_4 和负极材料 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的研究. 长沙: 中南大学, 2011.
- WU Ling. Synthesis of lithium-ion battery cathode material LiFePO_4 and anode material $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ from natural ilmenite[D]. Changsha: Central South University, 2011.
- [25] WU F, LI X, WANG Z, WU L, GUO H, XIONG X, ZHANG X, WANG X. Hydrogen peroxide leaching of hydrolyzed titania residue prepared from mechanically activated Panzhihua ilmenite leached by hydrochloric acid[J]. *Int J Miner Process*, 2011, 98: 106–112.
- [26] WU F, LI X, WANG Z, GUO H, WU L, XIONG X, WANG X. Preparation of TiO_2 nanosheets and $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ anode material from natural ilmenite[J]. *Powder Technol*, 2011, 213: 192–198.
- [27] LI C, LIANG B, WANG H. Preparation of synthetic rutile by hydrochloric acid leaching of mechanically activated Panzhihua ilmenite[J]. *Hydrometallurgy*, 2008, 91(1/4): 121–129.
- [28] WANG X, LI X, WANG Z, WU L, YUE P, GUO H, WU F, MA T. Preparation and characterization of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ from ilmenite[J]. *Powder Technol*, 2010, 204: 198–202.
- [29] DUNNINGTON F P. On metatitanic acid and the estimation of titanium by hydrogen peroxide[J]. *J Am Chem Soc*, 1891, 13(7): 210–211.
- [30] SCHWARZENBACH G, MUEHLEBACH J, MUELLER K. Peroxo complexes of titanium[J]. *Inorg Chem*, 1970, 9(11): 2381–2390.
- [31] SCHWARZENBACH G. Structure of a chelated dinuclear peroxytitanium(IV)[J]. *Inorg Chem*, 1970, 9(11): 2391–2397.
- [32] BAO N, SHEN L, FENG X, LU X. High quality and yield in potassium titanate whiskers synthesized by calcinations from hydrous titania[J]. *J Am Ceram Soc*, 2004, 87(3): 326–330.
- [33] WU F, LI X, WANG Z, GUO H, WU L, XIONG X, WANG X. A novel method to synthesize anatase TiO_2 nanowires as an anode material for lithium-ion batteries[J]. *J Alloy Compd*, 2011, 509: 3711–3715.

- [34] WU F, LI X, WANG Z, GUO H, WU L, XIONG X, WANG X. Inexpensive synthesis of anatase TiO_2 nanowires by a novel method and its electrochemical characterization[J]. *Mater Lett*, 2011, 65: 1514–1517.
- [35] WU F, WANG Z, LI X, GUO H. Hydrogen titanate and TiO_2 nanowires as anode materials for lithium-ion batteries[J]. *J Mater Chem*, 2011, 21: 12675–12681.
- [36] 马慧娟. 钛冶金学[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1982: 31–58. MA Hui-juan. Titanium metallurgy[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1982: 31–58.
- [37] 郑俊超, 李新海, 王志兴, 郭华军, 王丹琴. 制备过程 pH 值对 $\text{FePO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 及 LiFePO_4 性能的影响[J]. 中国有色金属学报, 2008, 18(5): 867–872. ZHENG Jun-chao, LI Xin-hai, WANG Zhi-xing, GUO Hua-jun, WANG Dan-qin. Effect of pH value on performance of $\text{FePO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ and LiFePO_4 in synthesis process[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2008, 18(5): 867–872.
- [38] SUN L Q, CUI R H, JALBOUT A F, LI M J, PAN X M, WANG R S, XIE H M. LiFePO_4 as an optimum power cell material[J]. *J Power Sources*, 2009, 189(1): 522–526.
- [39] WANG K, CAI R, YUAN T, YU X, RAN R, SHAO Z. Process investigation, electrochemical characterization and optimization of LiFePO_4/C composite from mechanical activation using sucrose as carbon source[J]. *Electrochim Acta*, 2009, 54(10): 2861–2868.
- [40] LIU Z. Preparation and electrochemical properties of spherical LiFePO_4 and $\text{LiFe}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{PO}_4$ cathode materials for lithium rechargeable batteries[J]. *J Appl Electrochem*, 2009, 39: 2433–2438.
- [41] WANG G X, BEWLAY S, NEEDHAM S A, LIU H K, LIU R S, DROZD, V A, LEE J F, CHEN J M. Synthesis and characterization of LiFePO_4 and $\text{LiTi}_{0.01}\text{Fe}_{0.99}\text{PO}_4$ cathode materials[J]. *J Electrochem Soc*, 2006, 153(1): A25–A31.
- [42] 杨 佳, 李 奎, 汤爱涛, 潘复生. 钛铁矿资源综合利用现状与发展[J]. 材料导报, 2003, 17(8): 44–46. YANG Jia, LI Kui, TANG Ai-tao, PAN Fu-sheng. Comprehensive utilization of ilmenite resources: present status and future prospects[J]. *Materials Review*, 2003, 17(8): 44–46.
- [43] 孙 康. 钛提取冶金物理化学[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2001: 7–12. SUN Kang. Physical chemistry of metallurgy for titanium extraction[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2001: 7–12.
- [44] 葛英勇, 秦贵平. 利用七水硫酸亚铁生产一水硫酸亚铁及聚合硫酸铁[J]. 无机盐工业, 1999, 31(5): 29–30. GE Ying-yong, QIN Gui-ping. The process for producing mono hydrate ferrous sulfate and poly ferric sulfate from ferrous sulfate[J]. *Inorganic Chemicals Industry*, 1999, 31(5): 29–30.
- [45] 蔡传琦, 曾昭仪, 徐启利. 钛白废副硫酸亚铁生产氧化铁红颜料的方法. 中国专利, ZL02148428.7[P]. 2002–12–04. CAI Chuan-qi, ZENG Zhao-yi, XU Qi-li. A method for preparing iron oxide red from the ferrous sulfate waste slag. CN, ZL02148428.7[P]. 2002–12–04.
- [46] 黄平峰. 用钛白副产硫酸亚铁生产氧化铁系列颜料[J]. 无机盐工业, 2003, 35(5): 7–9. HUANG Ping-feng. The production of series pigment of ferric oxide from the by-product ferrous sulfate in TiO_2 production[J]. *Inorganic Chemicals Industry*, 2003, 35(5): 7–9.
- [47] WU L, LI X, WANG Z, LI L, ZHEN J, GUO H, HU Q, FANG J. Synthesis and electrochemical properties of metals-doped LiFePO_4 prepared from the $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ waste slag[J]. *J Power Sources*, 2009, 189(1): 681–684.
- [48] WU L, WANG Z, LI X, GUO H, LI L, WANG X, ZHENG J. Cation-substituted LiFePO_4 prepared from the $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ waste slag as a potential Li battery cathode material[J]. *J Alloy Compd*, 2010, 497(1/2): 278–284.

(编辑 龙怀中)

李新海教授简介

李新海, 1962 年出生, 博士, 中南大学教授, 博士生导师, 国务院政府特殊津贴获得者。长期从事冶金、材料与电化学的研究开发, 先后主持国家“973”计划、国家科技支撑计划、湖南省科技计划重大专项等多项课题, 研究主要涉及先进电池与储能材料, 如锂离子电池、镍氢电池、无汞碱锰电池、燃料电池等先进电池及其关键材料; 炭素材料, 如炭纳米管、富勒烯、超级电容器用碳材料等; 有色金属资源高效利用, 如盐湖资源和复杂镍、钴、锰、锂资源等。先后有 12 项科研成果通过省部级科技成果鉴定, 荣获省部级以上科技奖励 10 项, 其中国家科技进步二等奖 1 项, 湖南省技术发明一等奖 1 项, 湖南省科技进步一等奖 1 项。申请国家发明专利 60 余项, 授权发明专利 30 多项, 发表学术论文 300 余篇, 出版专著《化学电源》1 部。