

Study on sulfur removal from ferric phosphate by high-temperature calcination

Wenbo LOU^{1,2}, Ying ZHANG^{2,3}, Yang ZHANG^{2,3}, Xiaojian WANG^{2,3}, Jianzhong LI¹, Shan QIAO^{2,3}, Shili ZHENG^{2,3*}, Yi ZHANG^{2,3}

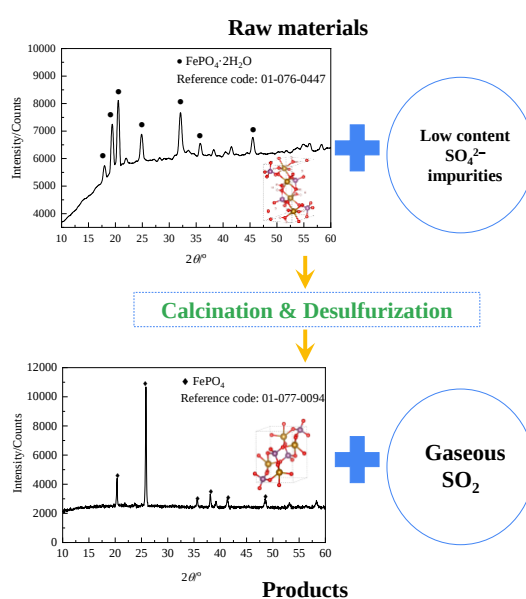
1. School of Metallurgy, Northeastern University, Shenyang, Liaoning 110819, China

2. CAS Key Laboratory of Green Process and Engineering, National Engineering Laboratory for Hydrometallurgical Cleaner Production Technology, Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China

3. Innovation Academy for Green Manufacture, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China

Abstract: Iron phosphate is the main material for the synthesis of lithium iron phosphate battery cathode material, which is mainly produced by co-precipitation method of using ferrous sulfate and phosphate salt. The sulfur content in the iron phosphate prepared by the co-precipitation process in the sulfate system is high, which has to be removed by washing with large amount of water of around 60~100 tons per ton of iron phosphate, bringing a huge burden of sulfate-bearing wastewater treatment. To reduce the amount of wastewater from the source, this research proposed an alternative way for desulfurization by high-temperature calcination based on the feature of sulfate decomposition at high temperatures. The thermodynamic feasibility and kinetics of the desulfurization were studied. The results showed that the sulfur in ferric phosphate existed in the form of sulfate, which can be effectively removed by high-temperature calcination. A higher temperature was preferred for a more satisfactory desulfurization efficiency. Kinetic study uncovered that the desulfurization reaction order was 2, and the activation energy was 88.075 kJ/mol, indicating a chemical reaction control mode. The sulfur content in iron phosphate can be reduced to less than 0.01wt% by calcining at 1173 K for 10 min.

Key words: iron phosphate; high-temperature calcination; desulfurization; thermodynamics; kinetics



收稿: 2021-02-04, 修回: 2021-04-06, 网络发表: 2021-05-06; Received: 2021-02-04, Revised: 2021-04-06, Published online: 2021-05-06

基金项目: 中国科学院重点部署项目(编号: ZDRW_CN_2020-1); 中国科学院绿色过程制造创新研究院自主部署项目(编号: IAGM-2019-A15)

作者简介: 娄文博(1992-), 男, 黑龙江省海伦市人, 博士研究生, 冶金物理化学专业, E-mail: 1510753205@qq.com; 郑诗礼, 通讯联系人, E-mail: slzheng@ipe.ac.cn.

引用格式: 娄文博, 张盈, 张洋, 等. 高温煅烧脱除磷酸铁中硫的研究. 过程工程学报, 2022, 22(2): 268-275.

Lou W B, Zhang Y, Zhang Y, et al. Study on sulfur removal from ferric phosphate by high-temperature calcination (in Chinese). Chin. J. Process Eng., 2022, 22(2): 268-275, DOI: 10.12034/j.issn.1009-606X.221043.

高温煅烧脱除磷酸铁中硫的研究

娄文博^{1,2}, 张盈^{2,3}, 张洋^{2,3}, 王晓健^{2,3}, 李建中¹, 乔珊^{2,3}, 郑诗礼^{2,3*}, 张懿^{2,3}

1. 东北大学冶金学院, 辽宁 沈阳 110819

2. 中国科学院过程工程研究所绿色过程与工程重点实验室, 湿法冶金清洁生产技术国家工程实验室, 北京 100190

3. 中国科学院绿色过程制造创新研究院, 北京 100190

摘要: 磷酸铁是合成磷酸铁锂电池正极材料的主要原料, 目前多采用硫酸亚铁和磷酸盐共沉淀方法制备。硫酸体系内共沉淀获得的磷酸铁中硫杂质含量较高, 目前采用水洗方式脱除, 吨磷酸铁洗水用量需 60~100 吨, 硫酸盐废水处理成本高。为从源头削减磷酸铁脱硫过程产生的大量废水, 根据硫酸盐高温分解的性质, 提出磷酸铁高温煅烧脱硫新方法, 开展了热力学可行性计算与高温煅烧脱硫动力学研究。结果表明, 磷酸铁中硫元素主要以硫酸根形式存在, 高温煅烧可有效促进含硫杂质分解, 温度越高, 脱硫效果越好。高温煅烧脱硫过程反应动力学级数为 2, 活化能为 88.075 kJ/mol, 属于化学反应控制。在温度 1173 K、煅烧时间 10 min 的条件下, 磷酸铁中硫杂质含量可降至 0.01wt% 以下。

关键词: 磷酸铁; 高温煅烧; 脱硫; 热力学; 动力学

中图分类号: TM912; TQ138.11

文献标识码: A

文章编号: 1009-606X(2022)02-0268-08

1 前言

磷酸铁是一种重要的无机化工材料, 广泛用于电池电极^[1]、催化剂、陶瓷制造^[2]以及农业杀虫剂等诸多领域^[3], 目前主要用作制备磷酸铁锂电池正极材料的原料^[4]。据统计, 2018 年国内磷酸铁需求总量约为 8.42 万吨, 预计 2021 年需求量在 10 万吨以上^[5]。随着磷酸铁锂电池在新能源汽车和储能领域上的广泛应用, 磷酸铁市场前景更加广阔。

电池级磷酸铁的制备方法较多, 有水热法^[6]、溶胶-凝胶法、模板法^[7]以及共沉淀法^[8]等, 各方法均以铁源(如硫酸亚铁、硝酸铁等)、氧化剂(双氧水等, 当铁源为二价铁时需要)和磷源(磷酸二氢铵、磷酸一氢铵等)为原料, 在一定条件下合成磷酸铁^[9]。由于硫酸亚铁成本较低, 常被用作铁源, 导致获得的磷酸铁粗产品中硫含量偏高(0.5wt%~1.5wt%)。硫杂质严重影响磷酸铁锂电池的电化学性能, 骆艳华等^[10]研究了不同硫含量下磷酸铁锂的电化学性能, 发现当硫含量低于 0.22wt% 时, 1 C 放电条件下循环 150 次后, 其容量仍高达 140 mAh/g; 但硫含量高于 0.34wt% 时, 经过循环, 容量仅为 107 mAh/g。磷酸铁产品的行业标准(HG/T 4701-2014)明确要求磷酸铁中的硫含量要小于 0.01wt%, 因此含硫高的磷酸铁粗产品脱硫是磷酸铁制备的关键工序^[11]。

目前, 工业上主要采用水洗的方式使磷酸铁产品中硫含量达标(低于 0.01wt%)。据测算, 常温洗涤时每吨磷酸铁的洗水量高达 100~120 吨^[12]; 升高洗水温度至

50℃可降低浆料黏度, 进而将洗水量控制在约 80 吨^[13]。研究发现在洗水中加入 1wt% 的柠檬酸^[14], 可与杂质形成可溶于水的柠檬酸铁铵等成分, 洗水量可降低至 15 吨, 但柠檬酸成本高, 污染大, 且仍需对洗涤后的废水进行无害化处理。因此, 研发高效、经济、且对环境影响小的脱硫方法对提升电池级磷酸铁制备工艺水平具有重要意义。

针对目前磷酸铁脱硫耗水量大的难题, 本工作对磷酸铁原料进行系统分析, 确定其中硫元素赋存状态, 利用硫酸盐杂质可在高温分解的特性, 提出高温煅烧脱除磷酸铁中硫的新方法。以粗磷酸铁为原料, 分析高温煅烧脱硫的可行性, 随后开展脱硫动力学实验, 重点探究温度对脱硫效果的影响规律以及脱硫过程速控步骤, 并确定适宜的脱硫条件。

2 实验

2.1 材料与试剂

FeSO₄·7H₂O, NH₄H₂PO₄ 及 H₂O₂ 均为分析纯试剂(上海阿拉丁生化科技股份有限公司), 所用水均为 Millipore 净化系统处理过的超纯水(电阻率 18.2 MΩ·cm)。

2.2 实验设备与分析仪器

实验与分析仪器包括 SHJ-A6 水浴锅(中国亿能实验仪器有限公司), SX-5-12P 箱式电阻炉(中国泰斯特仪器有限公司), SGW30 电热鼓风干燥箱(中国一恒科学仪器有限公司), Empyrean 型 X 射线衍射仪(荷兰 PANalytical B.V.), JSM-7001F 热场发射扫描电镜(日本

电子株式会社北京事务所), Mastersizer 2000 型激光粒度分析仪(英国马尔文仪器有限公司), inVia 型拉曼光谱仪(英国 Renishaw 公司), ESCALAB 250Xi 型 X 射线光电子能谱仪(美国 Thermo Fisher Scientific 公司), TG-IR 联用仪(IR, T27, 德国 Bruker 公司/TG, Q600, 美国 TA 公司), CS-2800G 碳硫分析仪(钢研纳克检测技术有限公司)。

2.3 实验方法

2.3.1 含硫磷酸铁的制备

将硫酸亚铁和磷酸二氢铵在硫酸水溶液中混合均匀(初始 pH=1.04), 逐滴加入过量双氧水, 然后将溶液置于 368 K 水浴中反应 6 h, 反应结束后过滤, 滤液 pH=0.76, 对固体进行一次水洗, 水洗的条件为液固比 5:1、温度 313 K、时间 30 min、搅拌速率 400 r/min, 洗涤过滤获得的产物即为粗磷酸铁, 洗涤滤液 pH 为 3.11。

2.3.2 脱硫动力学实验

称取 20 g 磷酸铁原料置于 100 mm×50 mm×40 mm 的刚玉坩埚中, 每 8 个样品为一组; 将箱式电阻炉按照 10 K/min 的速率升温至指定温度(773~1173 K), 控温精度为±1 K; 待电阻炉温度达到设定温度后, 将装料的一组刚玉坩埚快速放入炉中, 并开始计时, 达到煅烧时长后, 迅速取出一个坩埚, 关闭炉门, 继续煅烧; 取出的坩埚在空气中自然冷却后称重, 并分析其中硫含量变化。

2.3.3 脱硫效率计算

根据煅烧前后固体的质量及硫含量, 利用式(1)计算脱硫效率 x 。

$$x = \left(1 - \frac{M\omega}{M_0\omega_0}\right) \times 100\% \quad (1)$$

其中, M_0 和 M 分别是煅烧前后固体质量(g), ω_0 和 ω 分别为煅烧前后固体中硫含量(wt%)。

3 结果与讨论

3.1 原料分析

磷酸铁原料的化学成分采用 ICP 和碳硫分析仪确定, 分析结果见表 1, 原料中 S 含量为 0.68wt%, 远超出电池用磷酸铁质量标准($\omega_s < 0.01\text{wt}\%$)。原料的物相分析结果见图 1(a), 可检测到的物相为单斜晶系的 $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (JCPDS 标准卡片号 01-076-0447)。采用 XPS 技术对原料表层 S 的赋存形态进行了分析, 结果见图 1(b), 168.5 与 170.2 eV 的峰分别源于 S 2p_{3/2} 和 S 2p_{1/2}, 且两者面积比为 2:1, 经与文献[15]对比, 原料中 S 应以硫酸根(SO_4^{2-})的形式存在。原料的氮气吸附等温曲线见图 1(c), 存在 H2 型滞后回线, 是由原料颗粒不均匀堆积形成

的孔道残留气体或孔道内颗粒表面对气体的吸附造成的; 原料比表面积为 6.06 m²/g, 原料粒度分布见图 1(d), 整体尺寸为 6~38 μm, 有 50% 的颗粒尺寸为 11~16 μm, 分布较集中。

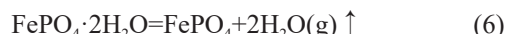
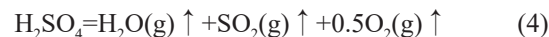
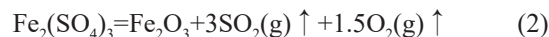
表 1 磷酸铁原料的化学组成

Table 1 Chemical composition of the ferric phosphate raw material

Element	Fe	P	S
Content/wt%	29.53	16.35	0.68

3.2 脱硫反应的热力学分析

因磷酸铁原料主物相为 $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 而 S 以 SO_4^{2-} 的形式存在, 结合其制备的酸性环境, 认为硫可能的存在物相为 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 和 H_2SO_4 。高温煅烧过程中, 可能发生的反应如下:



反应(2)~(6)的标准吉布斯自由能变化(ΔG^0)随温度(673~1273 K)的变化见图 2(a)。随温度升高, 各反应的 ΔG^0 下降, 且反应(2)~(4)会在某个温度时 ΔG^0 由正转负。 $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的分解反应 ΔG^0 表明, $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 在 673 K 以上即具有较大的自发分解趋势; $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 可分解出 SO_2 和 SO_3 气体, 其 ΔG^0 为 0 的临界温度分别为 1055.6 和 1056.5 K, 且两者 ΔG^0 曲线相交于 1053.9 K, 在该温度以下, 反应(3)自发趋势较大, 在该温度以上, 反应(2)的自发分解趋势更大。 H_2SO_4 分解反应式(4)的 ΔG^0 为 0 的临界温度为 755 K, 而另一个分解反应式(5)的 ΔG^0 在 673~1273 K 均为负值, 反应式(4)和(5)的 ΔG^0 曲线相交点在 1053.9 K 附近, 表明在 1053.9 K 以前, H_2SO_4 分解出 SO_3 的可能性较大, 温度高于 1053.9 K 时, SO_3 继续分解为 SO_2 的可能性更大。

反应(2)~(6)的标准焓变(ΔH^0)随温度的变化见图 2(b)。反应(2)~(5)的标准反应焓变随温度增加有小幅度下降, 且在计算的温度范围内均为正值, 为吸热反应; 其中, H_2SO_4 和 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 分解为 SO_2 的反应热效应均比各自分解为 SO_3 的反应热效应大。

3.3 煅烧尾气分析

图 3(a)为磷酸铁原料的 TG-DTA 分析结果。失重曲线表明, 样品在低温下(323~373 K)轻微失重, 可能是吸附气体逸出, 在 473 K 附近, 样品质量显著下降, 573 K 以后重量变化不大。对应的 DTA 曲线表明, 在约 473,

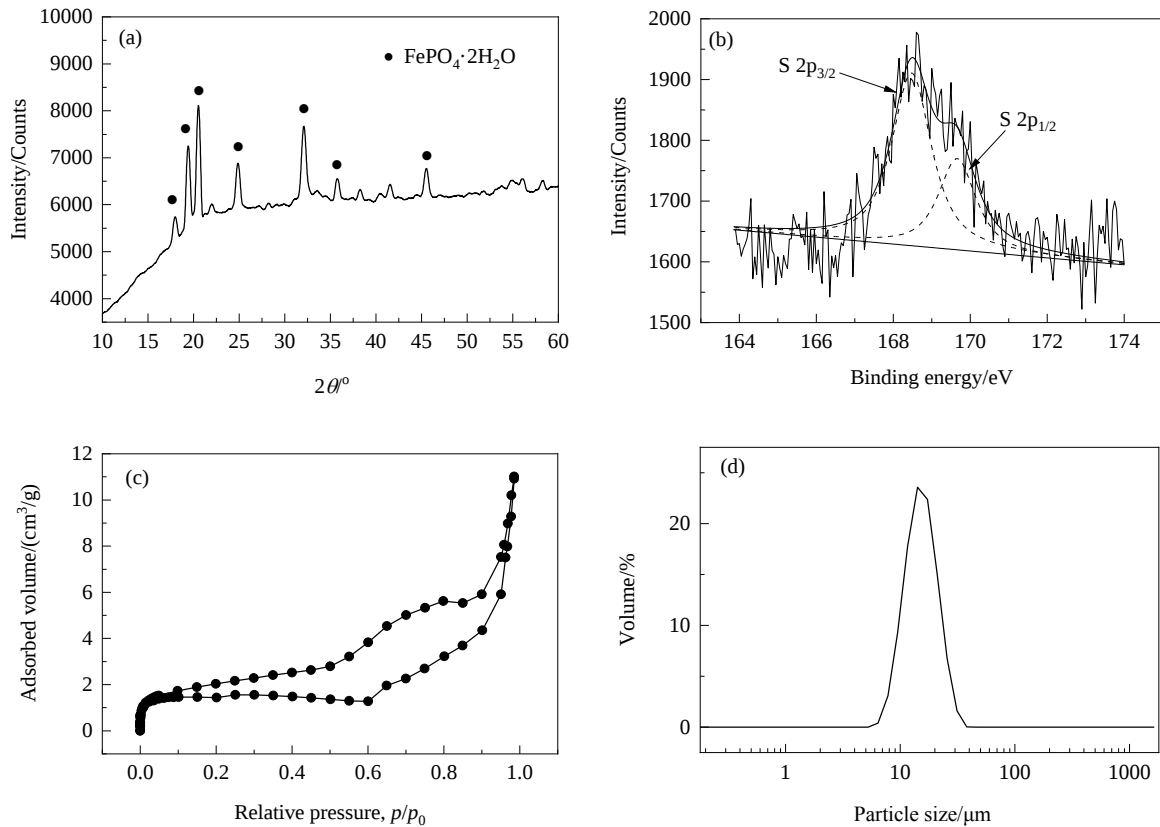


图1 磷酸铁原料的(a)物相分析; (b)硫杂质的XPS分析; (c)氮气吸附等温曲线; (d)粒度分析

Fig.1 (a) XRD analysis; (b) XPS analysis focused on high-resolution spectra in the vicinity of the S 2p peak; (c) nitrogen adsorption isotherm; (d) particle size distribution of the raw material of iron phosphate

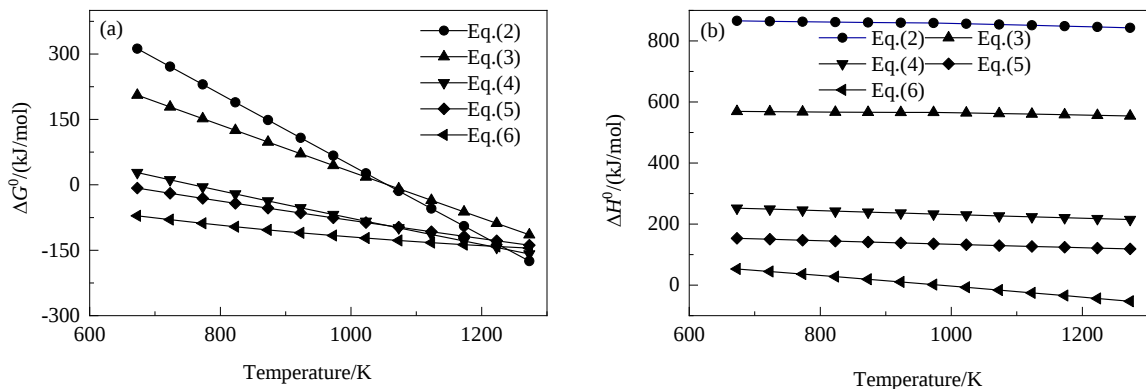


图2 温度(673~1273 K)对反应(2)~(6)的(a)标准吉布斯自由能变(ΔG°)影响; (b)标准焓变(ΔH°)影响(HSC 6.0软件模拟)

Fig.2 Effects of temperature (673~1273 K) on (a) the standard Gibbs free energy change (ΔG°); (b) the standard enthalpy change (ΔH°) of reactions (2)~(6) (simulated by HSC 6.0 software)

923 K处分别有一个吸热峰和放热峰,应分别来源于结晶水的脱除以及无水磷酸铁晶型的转变(单斜晶系→正交晶系)^[16];因硫杂质含量较低,含S物质分解的热效应不明显。图3(b)为热重分析过程中逸出气体的实时红外分析结果,473 K时,逸出气体主要为 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$,当温度增至673 K时,出现 SO_2 峰,温度继续升高, SO_2 峰强明显

增加^[17],说明高温煅烧有利于磷酸铁中硫的脱除,且硫主要以 SO_2 形式脱除。

3.4 煅烧动力学分析

3.4.1 煅烧脱硫过程分析

二水磷酸铁煅烧脱硫过程属于气固两相反应,涉及

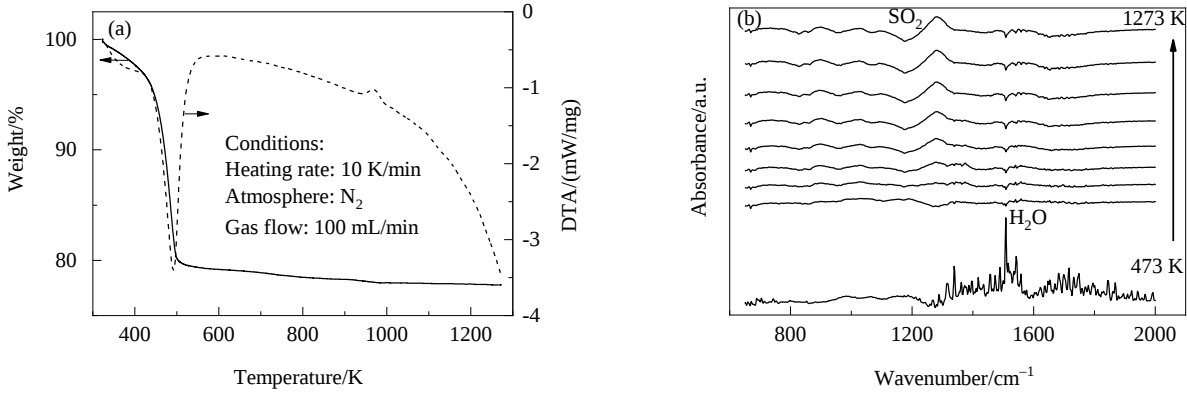


图3 (a) 磷酸铁原料的TG及DTA分析; (b) 热重分析过程中逸出气体的实时红外分析
Fig.3 (a) TG and DTA analysis of the raw material; (b) real-time infrared analysis of the escaped gas during the thermogravimetric analysis

的反应历程包括:①含硫杂质发生分解反应;②生成的硫化物气体传质通过固相介质层和气相边界层;③气体扩散进入主体气相环境。

对于脱硫反应过程,可能的控制环节包括化学反应控制以及产物气体扩散控制(内扩散/外扩散)。由于反应物主体为含硫杂质,其含量较少,常规收缩核模型等并不适用于此类反应过程^[18]。

在高温反应过程中,二水磷酸铁的脱硫属于等温、非均相反应过程,分解产生的气体量很小,且在反应前期二水磷酸铁快速失水,在微观颗粒中留下孔道,为硫化物气体扩散提供了有利条件,因此化学反应更有可能成为整个过程的速控环节。为描述此煅烧动力学过程,以硫杂质在不同时间的脱除效率来表征脱硫反应的速率^[19],同时引入动力学微分形式机理函数:

$$f(x)=(1-x)^n \tag{7}$$

积分形式:

$$G(x)=\int A e^{-E_a/RT} dt=kt \tag{8}$$

式中, n 为反应动力学级数, k 为反应速率常数, A 为指前因子, E_a 为反应活化能, R 为标准气体常数, T 为温度, t 为反应时间。其中,当 n 为0, 1/2, 1 和 2 时,反应机理函数 $f(x)$ 与 $G(x)$ 具体形式见表2。

3.4.2 脱硫反应动力学数据

不同温度下,脱硫效率与反应时间的关系见图4(a)。

表2 反应级数 n 与 $f(x)$, $G(x)$ 对应关系
Table 2 Reaction order n and its corresponding $f(x)$, $G(x)$

Reaction order, n	$f(x)$	$G(x)$
0	1	x
1/2	$(1-x)^{1/2}$	$2[1-(1-x)^{1/2}]$
1	$(1-x)$	$-\ln(1-x)$
2	$(1-x)^2$	$(1-x)^{-1}-1$

在反应前期(≤ 60 min),各温度下均可明显观察到脱硫效率迅速增加,超过 60 min 后,增长速率缓慢。温度分别为 773, 873, 973, 1073 和 1173 K 时,反应结束(180 min)后脱硫效率分别为 15.1%, 40.7%, 76.5%, 92.6% 和 99.9%,温度越高,脱硫效果越好。与之对应的固相中残余硫杂质含量与反应时间的关系见图4(b),随温度增加,反应结束后固相中残余硫杂质含量明显下降,当温度为 1173 K,反应 10 min 时,固相中残余硫杂质含量为 0.009wt%,延长煅烧时间,硫含量继续缓慢下降。

3.4.3 脱硫反应动力学级数

因 1173 K 脱硫速度过快,且各温度下煅烧超过 60 min 后脱硫效率变化不明显,因此选择 773~1073 K、5~60 min 的脱硫效率数据进行煅烧脱硫动力学过程拟合分析。当反应级数 n 分别为 0, 1/2, 1, 2 时,机理函数 $G(x)$ 的拟合效果见图 5(a)~5(d),拟合的相关系数见表 3。结果显示当 n 为 2 时,相关系数最高,因此确定煅烧脱硫反应的动力学级数为 2。

3.4.4 脱硫反应动力学方程

根据阿伦尼乌斯方程[式(9)],将图 5(d)中获得的反应速率常数及温度数据代入到式(9)中,得到图 6。拟合得出指前因子 $A=1958.63$,煅烧脱硫反应的活化能为 88.075 kJ/mol,确认该过程为化学反应控制,与前述分析一致。结合 3.4.1 节中机理函数 $G(x)$ 的具体形式,最终得到磷酸铁脱硫反应的动力学方程为式(10)。

$$\ln k = \ln A - E_a/RT \tag{9}$$

$$(1-x)^{-1} - 1 = 1958.63 \exp\left(\frac{-88075}{RT}\right) t \tag{10}$$

3.5 脱硫前后结构和形貌变化

高温煅烧脱硫过程会对磷酸铁产品的结构和形貌产生一定影响。图 7(a)为温度 1173 K、煅烧 10 min 后,

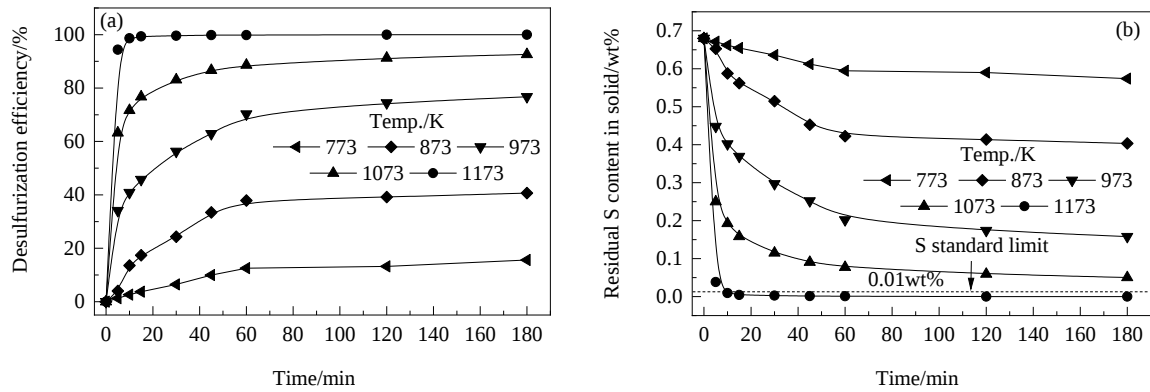


图4 不同温度(773~1173 K)下(a)脱硫效率与反应时间的关系; (b) 固相中残余硫杂质含量与反应时间的关系
Fig.4 (a) Desulfurization efficiency vs. reaction time; (b) the residual sulfur content in solid vs. reaction time at different temperatures (773~1173 K)

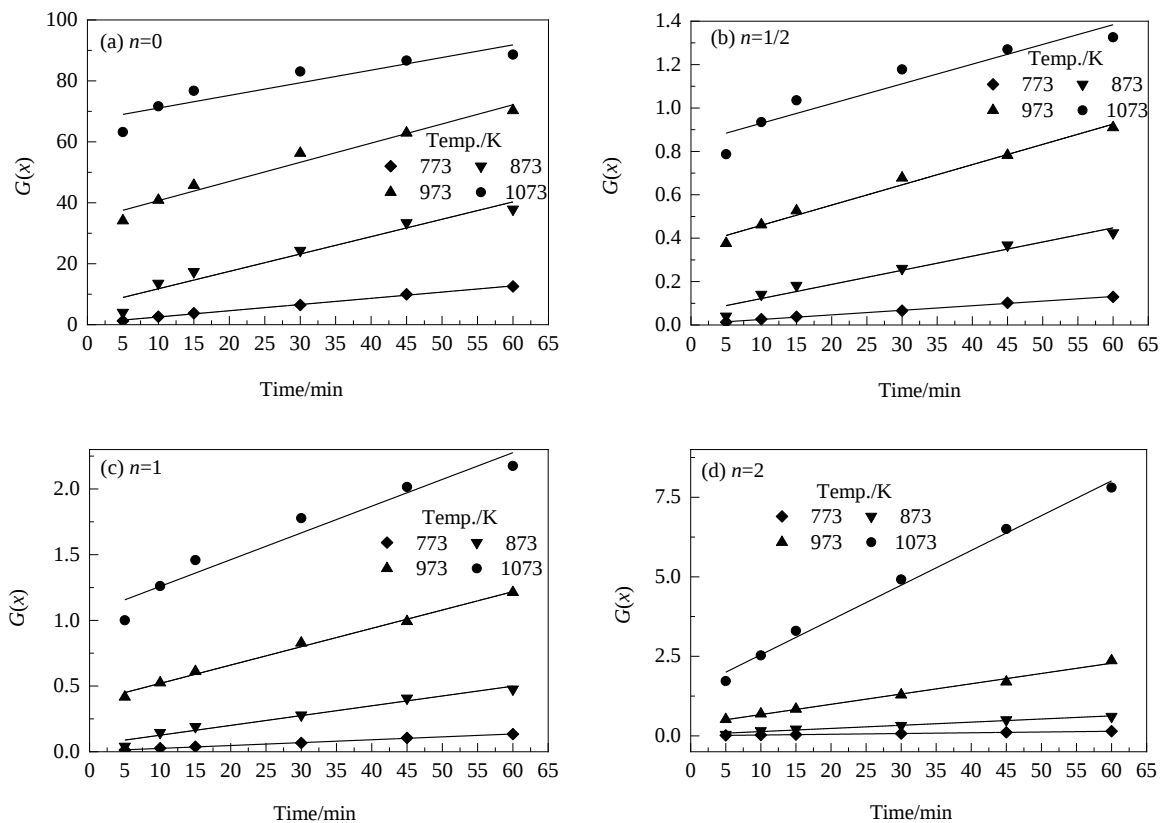


图5 反应级数 $n=0, 1/2, 1, 2$ 时机理函数 $G(x)$ 随反应时间的变化

Fig.5 $G(x)$ vs. time for $n=0, 1/2, 1, 2$, respectively

脱硫前后固体物相变化,煅烧前物相为 $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,高温处理后物相为 FePO_4 (JCPDS 标准卡片号 01-077-0094)。由于硫含量过低,未检测到含硫物相。

脱硫前后的固体拉曼谱图变化见图7(b)。煅烧前固体在 990 cm^{-1} 附近处的峰属于P-O-P键的对称拉伸振动; $1000\sim 1085\text{ cm}^{-1}$ 处的峰属于P-O-P的伸缩振动; $988, 1000$ 及 1032 cm^{-1} 处的峰均为 $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的特征

峰^[20]。煅烧后该区域仅存在 1013 cm^{-1} 峰,为 FePO_4 的特征峰。脱硫前固体中 447 cm^{-1} 处峰源于O-S-O键弯曲振动, $980, 1124\text{ cm}^{-1}$ 处微弱的峰对应的分别为S-O键对称伸缩振动和S-O键弯曲振动,这些峰均为 SO_4^{2-} 的拉曼特征峰^[21]。脱硫后,相应位置处的特征峰均消失,表明脱硫效果明显。

表3 当 $n=0, 1/2, 1, 2$ 时不同温度下拟合的相关系数
Table 3 Fitted correlation coefficients at different temperatures when $n=0, 1/2, 1$ and 2

Temperature/K	Correlation coefficient			
	$n=0$	$n=1/2$	$n=1$	$n=2$
773	0.99674	0.99719	0.99749	0.99762
873	0.93052	0.94637	0.95967	0.97857
973	0.96313	0.98158	0.99263	0.99049
1073	0.81095	0.87560	0.92861	0.99344

煅烧过程中磷酸铁的形貌变化见图8(a)~8(d)。图8(a)为磷酸铁原料的形貌,可见二水磷酸铁固体是由相互独立的小薄片聚集在一起形成的大颗粒。在1173 K煅烧10 min时,颗粒表面无明显变化。煅烧30 min后,小薄片逐渐融合增厚,煅烧60 min后,小薄片已融合在一

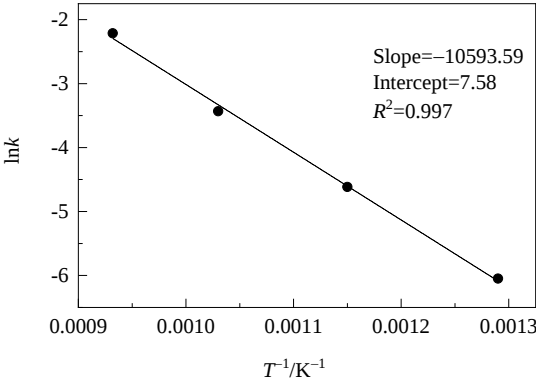


图6 $\ln k$ 与 T^{-1} 的关系
Fig.6 $\ln k$ vs. T^{-1}

起,致密性增强。

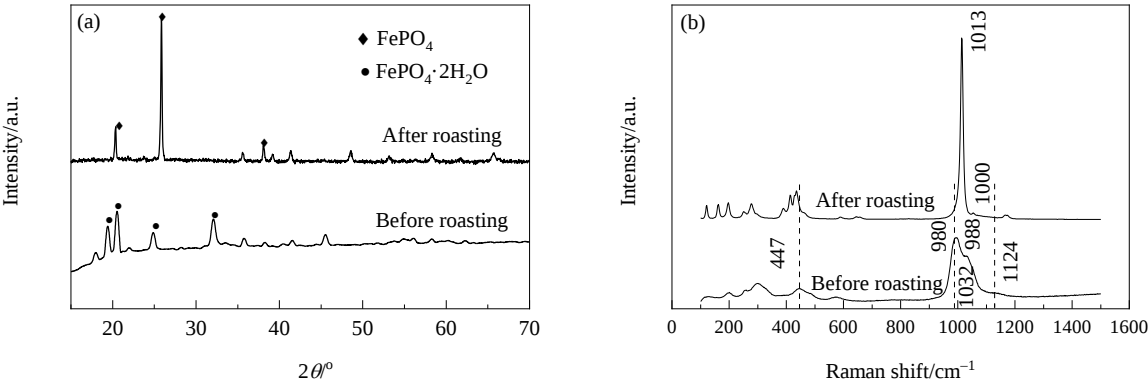


图7 1173 K下脱硫前后固体: (a) 物相变化; (b) 拉曼谱图变化
Fig.7 (a) Phase changes; (b) solid Raman spectra changes before and after desulfurization at 1173 K

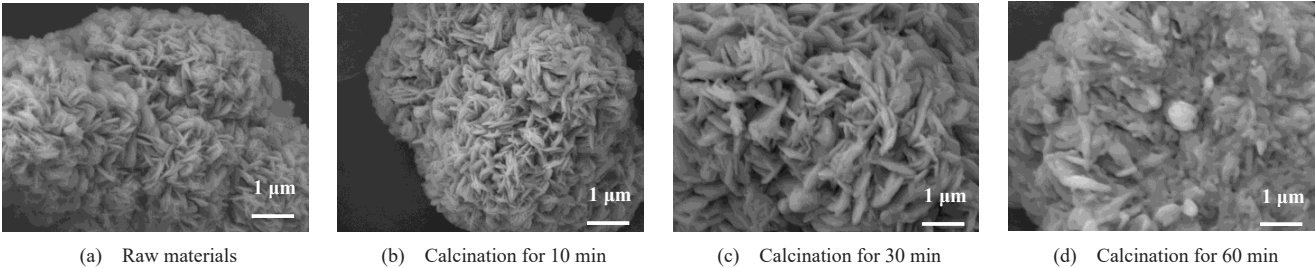


图8 1173 K下脱硫过程中固体SEM照片: (a) 原料; (b~d) 1173 K煅烧10, 30和60 min
Fig.8 SEM images of (a) raw materials; (b~d) calcined for 10, 30 and 60 min at 1173 K

4 结 论

通过对含硫磷酸铁原料的热力学分析测试,确定了高温煅烧脱硫的可行性,同时结合脱硫动力学实验,探究煅烧温度和时间对脱硫效果的影响规律及脱硫过程速控步骤,获得适宜的脱硫条件,得到以下结论:

(1) 磷酸铁粗产品中的硫基本上以硫酸根的形式存

在,以 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 和 H_2SO_4 作为含硫杂质物相的热力学计算表明,高温可促进含硫杂质物相分解。

(2) 磷酸铁高温煅烧过程的TG-IR联用测试结果表明,硫主要以二氧化硫形式挥发脱除;煅烧温度对脱硫效果影响显著,温度越高,脱硫效果越好。当煅烧温度为1173 K,时间为10 min时,磷酸铁中硫含量可降至

0.009wt%。

(3) 高温煅烧脱硫动力学研究表明, 高温脱硫反应的活化能为 88.075 kJ/mol, 属于化学反应控制, 脱硫反应动力学级数为 2, 脱硫反应动力学方程为

$$(1-x)^{-1} - 1 = 1958.63 \exp\left(\frac{-88075}{RT}\right)t$$

(4) 煅烧脱硫后, 磷酸铁物相由 $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 转变为 FePO_4 , 拉曼测试显示 SO_4^{2-} 的特征峰完全消失; 产物形貌受煅烧时间影响, 随着脱硫时间延长, 磷酸铁表面的小薄片逐渐融合、消失。

参考文献

- [1] 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(12): 1351-1362.
- [2] Xu D C, Wang W H, Zhu M Y, et al. Recent advances in desalination battery: an initial review [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(52): 57671-57685.
- [3] Salini P S, Gopinadh S V, Kalpakasseri A, et al. Toward greener and sustainable Li-ion cells: an overview of aqueous-based binder systems [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2020, 8(10): 4003-4025.
- [4] Wang Y, Feng Z, Laul D, et al. Ultra-low cost and highly stable hydrated FePO_4 anodes for aqueous sodium-ion battery [J]. *Journal of Power Sources*, 2018, 374: 211-216.
- [5] Li Y, Wang J, Yao J, et al. Enhanced cathode performance of LiFePO_4/C composite by novel reaction of ethylene glycol with different carboxylic acids [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2019, 224(17): 293-300.
- [6] Chen L, Huang Y F, Ma J, et al. Progress and perspective of all-solid-state lithium batteries with high performance at room temperature [J]. *Energy & Fuels*, 2020, 34(11): 13456-13472.
- [7] 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.
- [8] Ye F, Liao K, Ran R, et al. Recent advances in filler engineering of polymer electrolytes for solid-state Li-ion batteries: a review [J]. *Energy & Fuels*, 2020, 34(8): 9189-9207.
- [9] Zhang S, Ma J, Hu Z, et al. Identifying and addressing critical challenges of high-voltage layered ternary oxide cathode materials [J]. *Chemistry of Materials*, 2019, 31(16): 6033-6065.
- [10] 骆艳华, 何楠, 余世杰, 等. 硫含量对磷酸铁锂电化学性能的影响 [J]. *现代化工*, 2015, 35(7): 82-85.
- [11] Luo Y H, He N, She S J, et al. Influence of sulfur on electrochemical performance of lithium iron phosphate [J]. *Modern Chemical Industry*, 2015, 35(7): 82-85.
- [12] Zhang Z, Du Y, Wang Q C, et al. A yolk-shell-structured FePO_4 cathode for high-rate and long-cycling sodium-ion batteries [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2020, 59(40): 17504-17510.
- [13] Dang L, Zhang H, Xu X, et al. Preparation of spherical FePO_4 by chemical co-precipitation combined with spray-drying [J]. *Transactions of Tianjin University*, 2020, 26(1): 57-66.
- [14] 刘美霞, 张丹, 李文飞, 等. TRIZ 理论在湿法磷酸料浆过滤系统中的应用 [J]. *广州化工*, 2015, 43(20): 167-168.
- [15] Liu M X, Zhang D, Li W F, et al. Application of TRIZ in wet process phosphoric acid slurry filtration system [J]. *Guangzhou Chemical Industry*, 2015, 43(20): 167-168.
- [16] 刘美霞, 郭举, 张丹. 电池级磷酸铁中硫酸根的脱除研究 [J]. *云南化工*, 2017, 44(5): 20-22.
- [17] Liu M X, Guo J, Zhang D. Study on removal of sulfate impurity in battery-grade ferric phosphate [J]. *Yunnan Chemical Technology*, 2017, 44(5): 20-22.
- [18] Ren X, Sun Q, Zhu Y L, et al. Unveiling the role of hydroxyl architecture on polysulfide trapping for high-performance lithium-sulfur batteries [J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2020, 3(4): 4023-4032.
- [19] Aliouane N, Badeche T, Gagou Y, et al. Synthesis and phase transitions of iron phosphate [J]. *Ferroelectrics*, 2000, 241(1): 255-262.
- [20] 熊金钰, 刘铭, 李寒旭. 高硫煤灰中硫的释放规律 [J]. *煤炭转化*, 2019, 42(6): 88-94.
- [21] Xiong J Y, Liu M, Li H X. Release law of sulfur from high-sulfur coal ash [J]. *Coal Conversion*, 2019, 42(6): 88-94.
- [22] 马淑贤, 孙春宝, 张晓亮, 等. 微波焙烧黄铁矿热分解动力学研究 [J]. *中国矿业*, 2018, 27(5): 141-145.
- [23] Ma S X, Sun C B, Zhang X L, et al. Kinetics of thermal decomposition reaction of pyrite roasted by microwave [J]. *China Mining Magazine*, 2018, 27(5): 141-145.
- [24] 董凯, 王宏阳. 含锌炼钢炉粉高温焙烧脱氯的冶金动力学 [J]. *工业加热*, 2019, 48(3): 27-30.
- [25] Dong K, Wang H Y. Metallurgical kinetics of dechlorination of zinc-riching in steelmaking dust furnace powder by high temperature roasting [J]. *Industrial Heating*, 2019, 48(3): 27-30.
- [26] Zhang Y, Alarco J A, Nerkar J Y, et al. Spectroscopic evidence of surface Li-depletion of lithium transition-metal phosphates [J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2020, 3(3): 2856-2866.
- [27] Lee I, Kim J, Kim D, et al. Raman-spectroscopic investigation of sulfate ion concentration change in a continuously stirred tank reactor during the preparation of a cathode material precursor [J]. *Electrochimica Acta*, 2017, 246: 864-869.