



## (12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 114105117 B

(45) 授权公告日 2024.02.20

(21) 申请号 202111220730.9

(22) 申请日 2021.10.20

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 114105117 A

(43) 申请公布日 2022.03.01

(73) 专利权人 合肥国轩高科动力能源有限公司

地址 230011 安徽省合肥市新站区岱河路  
599号

(72) 发明人 刘宏强 陈道明 张纬阳

(74) 专利代理机构 合肥天明专利事务所(普通

合伙) 34115

专利代理师 张梦媚

(51) Int. Cl.

C01B 25/45 (2006.01)

H01M 4/58 (2010.01)

H01M 4/62 (2006.01)

H01M 10/0525 (2010.01)

B82Y 30/00 (2011.01)

B82Y 40/00 (2011.01)

(56) 对比文件

CN 102208627 A, 2011.10.05

CN 102468479 A, 2012.05.23

CN 102856545 A, 2013.01.02

CN 108336352 A, 2018.07.27

CN 108520947 A, 2018.09.11

US 2013022866 A1, 2013.01.24

US 3327008 A, 1967.06.20

汪贝贝;雍自俊;田哲;周竹发. 石墨烯包覆磷酸铁锂正极材料的合成及性能研究. 江苏陶瓷. 2013, 46(06), 第14-16+19页.

审查员 宋伟杉

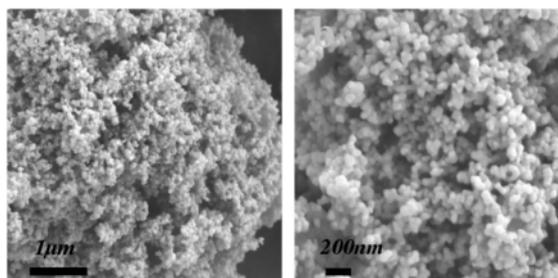
权利要求书1页 说明书7页 附图3页

(54) 发明名称

一种前驱体及磷酸镍铁锂正极材料的制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种前驱体及磷酸镍铁锂正极材料的制备方法,该前驱体的制备包括下列步骤:将铁源溶液、镍源溶液和磷源溶液充分混合,获得第一混合溶液;利用氨水调节所述第一混合溶液的pH至2-3后,于10-80℃充分搅拌,获得混合均匀的第二混合溶液;将所述第二混合溶液喷雾干燥,获得前驱体,即通式为 $Ni_xFe_{1-x}PO_4$ 的磷酸镍铁,其中, $x=0.2-0.5$ 。该制备方法获得的前驱体更加环保,在生产中的安全风险更低,能够有效的增加前驱体颗粒间的连接性,易于实现工业化批量制备前驱体,为后续磷酸镍铁锂的制备提供支撑。



1. 一种前驱体的制备方法,其特征在于,包括下列步骤:

将铁源溶液、镍源溶液和磷源溶液充分混合,获得第一混合溶液,所述第一混合溶液中,Fe:Ni:P元素的摩尔比控制在0.5-0.8:0.2-0.5:0.8-1.1;

利用氨水调节所述第一混合溶液的pH至2-3后,于10-80℃充分搅拌,获得混合均匀的第二混合溶液;

将所述第二混合溶液喷雾干燥,烧结获得前驱体,即通式为 $Ni_xFe_{1-x}PO_4$ 的磷酸镍铁,其中, $x=0.2-0.5$ 。

2. 如权利要求1所述的前驱体的制备方法,其特征在于,所述镍源选自硝酸镍、硫酸镍中的至少一种;

所述铁源选自硫酸铁、硝酸铁中的至少一种;

所述磷源选自磷酸二氢胺、磷酸氢二胺中的至少一种。

3. 如权利要求1所述的前驱体的制备方法,其特征在于,所述喷雾干燥的进风温度为150-250℃。

4. 一种磷酸镍铁锂正极材料的制备方法,其特征在于,包括下列步骤:

提供磷酸镍铁,其采用如权利要求1-3任一项所述的前驱体的制备方法获得;

将磷酸镍铁与碳源、锂源充分混合后,球磨、干燥、烧结,获得磷酸铁镍锂;

将所述磷酸铁镍锂粉体与快离子导体、石墨烯粉体充分混合后,二次烧结,获得包覆型磷酸镍铁锂。

5. 如权利要求4所述的磷酸镍铁锂正极材料的制备方法,其特征在于,所述碳源选自葡萄糖、蔗糖、果糖、乳糖中的至少一种;

所述锂源选自碳酸锂。

6. 如权利要求4所述的磷酸镍铁锂正极材料的制备方法,其特征在于,所述磷酸镍铁锂中,P元素与Li元素的摩尔比控制在1:0.9-1.2。

7. 如权利要求4所述的磷酸镍铁锂正极材料的制备方法,其特征在于,所述包覆型磷酸镍铁锂中,磷酸铁镍锂、快离子导体和石墨烯粉体的质量比为1:0.001-0.05:0.01-2。

8. 如权利要求4所述的磷酸镍铁锂正极材料的制备方法,其特征在于,所述快离子导体选自AgI、PbF、Na-β-AlO中的至少一种。

9. 如权利要求4所述的磷酸镍铁锂正极材料的制备方法,其特征在于,所述烧结的温度为300-600℃,时间为2-6h;

所述二次烧结的温度为200-300℃,时间为30-60min。

## 一种前驱体及磷酸镍铁锂正极材料的制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于锂离子电池技术领域,具体涉及一种前驱体的制备方法,还涉及一种磷酸镍铁锂正极材料的制备方法。

### 背景技术

[0002] 随着锂电池技术的不断发展,目前锂电池对材料的容量发挥要求越来越高,  $\text{LiFePO}_4$  材料因具备高安全性能高,循环性能好,被广泛应用在锂电池正极材料领域,然而因磷酸铁锂材料的平台电压较低,克容量发挥较低导致  $\text{LiFePO}_4$  材料电芯的发展以渐至瓶颈。

[0003] 针对  $\text{LiFePO}_4$  材料存在的问题,目前主要是通过对磷酸铁前驱体进行改性,掺杂镍元素,使其改性成为前驱体磷酸镍铁材料,继而获得磷酸镍铁锂材料,一方面该方法具备生产可行性,另一方面获得的磷酸镍铁锂材料相比  $\text{LiFePO}_4$  材料而言,具有更高的平台电压和能量密度,因此,可克服  $\text{LiFePO}_4$  材料平台电压低以及克容量发挥低的问题。

[0004] 但磷酸镍铁锂材料也存在一定的缺陷,目前针对前驱体磷酸镍铁的生产工艺中主要是采用去离子或乙醇法,一方面其获得的前驱体颗粒间的连接性较差,且由于去离子法使用的是盐酸等酸洗方法进行离子交换,产生的副产物污染环境;而乙醇法使用燃料乙醇做溶剂,价格昂贵,且需要特殊的容器进行密封,生产环境管控严格,需要防止火源等引起爆炸等安全问题,因此,上述两种方法均不环保,存在一定的安全风险。

### 发明内容

[0005] 有鉴于此,本发明有必要提供一种前驱体的制备方法,该制备方法采用碱性氨水配合喷雾干燥的方式制备获得磷酸镍铁材料,使得获得的前驱体更加环保,在生产中的安全风险更低,能够有效的增加前驱体颗粒间的连接性,易于实现工业化批量制备前驱体。

[0006] 为了实现上述目的,本发明采用以下技术方案:

[0007] 本发明首先提供了一种前驱体的制备方法,包括下列步骤:

[0008] 将铁源溶液、镍源溶液和磷源溶液充分混合,获得第一混合溶液;

[0009] 利用氨水调节所述第一混合溶液的pH至2-3后,于10-80℃充分搅拌,获得混合均匀的第二混合溶液;

[0010] 将所述第二混合溶液喷雾干燥,获得前驱体,即通式为  $\text{Ni}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$  的磷酸镍铁,其中,  $x=0.2-0.5$ 。

[0011] 进一步方案,所述镍源选自硝酸镍、硫酸镍中的至少一种;

[0012] 所述铁源选自硫酸铁、硝酸铁中的至少一种;

[0013] 所述磷源选自磷酸二氢胺、磷酸氢二胺中的至少一种。

[0014] 进一步方案,所述第一混合溶液中,Fe:Ni:P元素的摩尔比控制在0.5-0.8:0.5-0.2:0.8-1.1。

[0015] 进一步方案,所述喷雾干燥的进风温度为150-250℃。

- [0016] 本发明进一步提供了一种磷酸镍铁锂正极材料的制备方法,包括下列步骤:
- [0017] 提供磷酸镍铁,其采用如权利要求1-4任一项所述的前驱体的制备方法获得;
- [0018] 将磷酸镍铁与碳源、锂源充分混合后,球磨、干燥、烧结,获得磷酸铁镍锂;
- [0019] 将所述磷酸铁镍锂粉体与快离子导体、石墨烯粉体充分混合后,二次烧结,获得包覆型磷酸镍铁锂。
- [0020] 进一步方案,所述碳源选自葡萄糖、蔗糖、果糖、乳糖中的至少一种;
- [0021] 所述锂源选自碳酸锂。
- [0022] 进一步方案,所述磷酸镍铁锂中,P元素与Li元素的摩尔比控制在1:0.9-1.2。
- [0023] 进一步方案,所述包覆型磷酸镍铁锂中,磷酸铁镍锂、快离子导体和石墨烯粉体的质量比为1:0.001-0.05:0.01-2。
- [0024] 进一步方案,所述快离子导体选自AgI、PbF、Na- $\beta$ -AlO中的至少一种。
- [0025] 进一步方案,所述烧结的温度为300-600℃,时间为2-6h;
- [0026] 所述二次烧结的温度为200-300℃,时间为30-60min
- [0027] 与现有技术相比,本发明具有以下有益效果:
- [0028] 本发明通过碱性氨水法配合喷雾干燥法制备前驱体磷酸镍铁材料,使得制得磷酸镍铁材料呈蜂窝状,颗粒间以较疏松的状态聚集在一起,前驱体颗粒间的连接性强,且内部存在孔洞,具有超大比表面积,从而为后续制备磷酸镍铁锂材料提供有利支撑。并且该制备方法工艺简单、环保,且安全性高。
- [0029] 本发明将磷酸镍铁前驱体与碳源混合后,再与快离子导体、石墨烯粉体混合,从而获得包覆型磷酸镍铁锂,利用快离子导体的离子导电性和碳材料的电子导电性,增加磷酸镍铁锂材料的离子和电子导电性能,从而使得获得的磷酸镍铁锂材料的结构稳定性好、能量密度高、导电性能优异。

## 附图说明

- [0030] 图1为实施例1中制备获得的前驱体磷酸镍铁的SEM图;
- [0031] 图2为实施例2中制备获得的前驱体磷酸镍铁的SEM图;
- [0032] 图3为实施例1中制备获得的磷酸镍铁锂正极材料的SEM图;
- [0033] 图4为实施例2中制备获得的磷酸镍铁锂正极材料的SEM图;
- [0034] 图5为实施例1和实施例2中磷酸镍铁锂正极材料在3.0-4.2V全电池中的放电曲线;
- [0035] 图6为实施例1和实施例2中磷酸镍铁锂正极材料的循环性能曲线。

## 具体实施方式

[0036] 为了便于理解本发明,下面将结合具体的实施例对本发明进行更全面的描述。但是,本发明可以以许多不同的形式来实现,并不限于本文所描述的实施方式。相反地,提供这些实施方式的目的是使对本发明的公开内容理解的更加透彻全面。

[0037] 除非另有定义,本文所使用的所有的技术和科学术语与属于本发明的技术领域的技术人员通常理解的含义相同。本文中在本发明的说明书中所使用的术语只是为了描述具体的实施方式的目的,不是旨在于限制本发明。

[0038] 本发明第一方面公开了一种前驱体的制备方法,包括下列步骤:

[0039] 将铁源溶液、镍源溶液和磷源溶液充分混合,获得第一混合溶液;

[0040] 利用氨水调节所述第一混合溶液的pH至2-3后,于10-80℃充分搅拌,获得混合均匀的第二混合溶液;

[0041] 将所述第二混合溶液喷雾干燥,获得前驱体,即通式为 $\text{Ni}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$ 的磷酸镍铁,其中, $x=0.2-0.5$ 。

[0042] 其中,本文中所述的铁源溶液、镍源溶液和磷源溶液均为铁源、镍源和磷源的水溶液,其具体的配制方式均为本领域中的常规手段,即将铁源、镍源、磷源分别加入去离子水中充分混合溶解即可。所述的铁源、镍源、磷源均为本领域中常规选择,没有特别的限定,具体可提及的实例有镍源可以选自硝酸镍、硫酸镍中的至少一种,铁源可以选自硫酸铁、硝酸铁中的至少一种,磷源可以选自磷酸二氢胺、磷酸氢二胺中的至少一种。

[0043] 进一步方案,本发明中铁源、镍源和磷源的混合比例可根据最终制备的前驱体中化学计量比进行调整,没有特别的限定,在本发明的一个或多个实施例中,以第一混合溶液为基准,Fe:Ni:P元素的摩尔比控制在0.5-0.8:0.5-0.2:0.8-1.1。其中,第一混合溶液的配制将铁源溶液、镍源溶液和磷源溶液混合即可,优选的,在本发明的一个或多个实施例中,将所得的磷源溶液逐滴加入到铁源溶液和镍源溶液的混合中,通过滴加的方式,防止局部浓度过高避免冷却结晶时出现快速大量结晶的问题,从而可以更为充分的形成混合均匀的复合物。

[0044] 进一步方案,本文中所述的喷雾干燥可以采用本领域中任意的可进行喷雾干燥的设备,如喷雾干燥机,其具体的干燥温度等可根据需要进行调整,故没有特别的限定,在本发明的一个或多个实施例中,所述喷雾干燥的进风温度为150-250℃,进料速率控制在400-800mL/h,优选为600mL·h<sup>-1</sup>。

[0045] 本发明采用碱性氨水法配合喷雾干燥制备磷酸镍铁前驱体,通过对磷酸铁前驱体进行改性,掺杂镍元素,采用碱性的氨水由于存在弱碱性,可以用来调节镍、铁、磷源混合液的pH范围,配合喷雾干燥可获得具有特殊蜂窝状结构的磷酸镍铁前驱体,有效的提升前驱体颗粒间的连接性,结构疏松多孔,为后续磷酸镍铁锂正极材料的制备提供支撑。

[0046] 本发明第二方面提供了一种磷酸镍铁锂正极材料的制备方法,包括下列步骤:

[0047] 提供磷酸镍铁,其采用如本发明第一方面所述的前驱体的制备方法获得;

[0048] 将磷酸镍铁与碳源、锂源充分混合后,球磨、干燥、烧结,获得磷酸铁镍锂;

[0049] 将所述磷酸铁镍锂粉体与快离子导体、石墨烯粉体充分混合后,二次烧结,获得包覆型磷酸镍铁锂。

[0050] 该磷酸镍铁锂材料的制备,首先将磷酸镍铁与碳源、锂源充分混合,制备获得磷酸镍铁锂/C复合材料,其中,碳源一是在烧结过程中提供还原性保护气氛,形成 $\text{Fe}^{2+}$ 和 $\text{Ni}^{4+}$ ;二是形成碳包覆在材料的表面,从而有效的提升磷酸镍铁锂材料的电导率。其中,本文中所述的碳源和锂源等没有特别的限定,可以采用本领域中常规的选择,具体的,所述碳源可以选自葡萄糖、蔗糖、果糖、乳糖中的至少一种,其添加比例可按照摩尔比 $\text{F}^{3+}:\text{C}=1:0.01-0.05$ 进行添加;所述锂源可以选自碳酸锂。进一步方案,本发明中磷酸镍铁锂中原料的添加比例没有特比的限定,可根据最终需要制备的磷酸镍铁锂材料进行调整,在本发明的一个或多个实施例中,P元素与Li元素、掺杂金属元素的摩尔比控制在1:0.9-1.2:0.001-0.05。

[0051] 进一步的,在本发明的一些优选的实施方式中,在磷酸镍铁锂的制备中,还可以添加一些掺杂金属材料,提高材料性能,将其直接与磷酸镍铁、碳源和锂源混合即可。其中,所述掺杂金属材料中,掺杂金属元素包括但不限于Ti、Ge、Mg、Mn、Al中的至少一种,掺杂金属材料可以为掺杂金属元素的氧化物和氢氧化物,其具体的添加比例,可控制在P元素:掺杂金属元素=1:0.001-0.05之间。

[0052] 进一步方案,再将上述获得的磷酸镍铁锂材料与快离子导体、石墨烯粉体进行混合,进行包覆,形成快离子导体和碳双重包覆型磷酸镍铁锂材料,利用改善磷酸镍铁锂材料的导电性能。其中,其包覆量可根据需要进行调整,在本发明的一个或多个实施例中,所述包覆型磷酸镍铁锂中,磷酸铁镍锂、快离子导体和石墨烯粉体的质量比为1:0.001-0.05:0.01-2。

[0053] 进一步方案,本发明中的快离子导体采用熔点较低的物质,具体可提及的实例有AgI、PbF、Na-β-AlO中的至少一种,从而实现在烧结过程中保持稳定的相态,实现在较低温度下即可在磷酸镍铁锂材料表面进行稳定的包覆。

[0054] 进一步方案,所述烧结的温度为300-600℃,时间为2-6h;

[0055] 所述二次烧结的温度为200-300℃,时间为30-60min

[0056] 此外,本领域技术人员熟知正极材料的粒径尺寸对其性能具有一定的影响,因此,在制备过程中,本领域技术人员可根据需要对最终包覆型磷酸镍铁锂材料的粒径进行调整,一般在制备过程中,即可进行控制,在本发明的一个或多个实施例中,将球磨后的混合料的粒径D50控制在0.1-100μm之间,将烧结后的粉体进行粉碎(如气流磨),控制粉碎料的D50粒径为0.5-1.5μm;D90粒径≤8μm,Dmax粒径≤15μm;二次烧结可再通过分级设备进行破碎,使得粉体粒度均一。

[0057] 通过上述方法制备获得的磷酸镍铁锂材料表面仍呈现蜂窝状,碳管和快离子导体在其表面掺杂和包覆,通过在磷酸铁材料中掺杂镍元素,更改磷酸铁锂材料的晶格,利用镍元素高价态特性,提高铁锂材料的克容量发挥,再将磷酸镍铁材料与锂源、碳源混合通过烧结工艺生产出磷酸镍铁锂材料,将掺杂材料快离子导体和石墨烯材料与磷酸镍铁锂材料进行混合煅烧改性,利用快离子导体的离子导电性和碳材料的电子的导电性能,增加磷酸镍铁锂材料的离子及电子导电性能,获得结构稳定性好,能量密度高,导电性能优异的磷酸镍铁锂正极材料。

[0058] 下面结合具体的实施例对本发明的技术方案进行更加清楚完整的说明。

#### [0059] 实施例1

[0060] 前驱体的制备:按照Ni:Fe:P化学计量比为0.3:0.7:1.02分别称取0.03mol的硝酸镍、0.07mol的 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 和0.102mol的 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ,分别用100mL的去离子水溶解,获得对应溶液;将所得的 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 溶液逐滴加入到 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 溶液和硝酸镍溶液的混合溶液中搅拌30min后,滴加氨水溶液调节至体系pH=2左右,在70℃继续搅拌18h至溶液均匀,通过实验型喷雾干燥机在进风温度为190℃、进料速率 $600\text{mL} \cdot \text{h}^{-1}$ 的条件下进行喷雾干燥,收集粉体,即为所得的磷酸铁前驱体粉体;将所得粉体于700℃焙烧2h得到粉体即为 $\text{Ni}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}\text{PO}_4$ 材料,其表征结果如图1中所示的,该磷酸镍铁前驱体材料材料的D50控制在20-50nm之间,呈现蜂窝状,颗粒间以较为疏松的状态聚集在一起,内部存在孔洞,拥有超大的比表面积( $\text{SSA} \geq 15\text{m}^2/\text{g}$ )。

[0061] LiNiFePO<sub>4</sub>/C材料的制备:将Ni<sub>0.3</sub>Fe<sub>0.7</sub>PO<sub>4</sub>与Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>按摩尔比1:1-1:1.05混合,再按照摩尔元素比Fe:C=1:0.02加入葡萄糖,以无水乙醇为分散剂用玛瑙球磨机进行球磨,其中,球:料:分散剂的质量比为5:1:2,球磨转速为400r·min<sup>-1</sup>,球磨时间为12h;将球磨所得的浆料于70℃烘干12h,再将所得粉体置于回转窑中在N<sub>2</sub>气氛下焙烧,在400℃停留2h,然后在700℃保温8h,即可得到LiNi<sub>0.3</sub>Fe<sub>0.7</sub>PO<sub>4</sub>/C材料,其表结构如图1中所示的,呈蜂窝状,颗粒间以较为疏松的状态聚集在一起,内部存在孔洞,拥有超大的比表面积(SSA≥15m<sup>2</sup>/g);

[0062] 使用质量比1:1的AgI和PbF混合型快离子导体和石墨烯粉体与LiNi<sub>0.3</sub>Fe<sub>0.7</sub>PO<sub>4</sub>/C材料进行混合,混合质量比按照磷酸镍铁锂:快离子导体:石墨烯粉体=1:0.1:0.5混合,置于混合粉体材料置于转窑中二次烧结,控制烧结温度为300℃,烧结时间控制在45min;所获粉体材料即为快离子导体与石墨烯材料包覆的包覆型磷酸镍铁锂材料。

[0063] 将上述磷酸镍铁锂材料进行粉碎,获得粒径D50控制在3-5μm的粉体材料,其表征结果如图3中所示的,烧结完成的磷酸镍铁锂材料表面仍呈现与前驱体较为相似的蜂窝状,在材料表面可观察到较多的碳管、快离子导体在表面的掺杂与包覆。

#### [0064] 实施例2

[0065] 前驱体的制备:按照Ni:Fe:P化学计量比为0.5:0.5:1.03取0.05mol的硝酸镍、0.05mol的Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O和0.103mol的NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>,分别用100mL的去离子水溶解,将所得的NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>溶液逐滴加入到Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O溶液和硝酸镍溶液的混合溶液中搅拌30min,滴加氨水溶液调节至pH=2左右,在70℃继续搅拌18h至溶液均匀,通过实验型喷雾干燥机在进风温度为190℃、进料速率600mL·h<sup>-1</sup>的条件下进行喷雾干燥。将所得的粉体收集,即为所得的磷酸铁前驱体粉体。将所得粉体于750℃焙烧9.5h得到粉体即为Ni<sub>0.5</sub>Fe<sub>0.5</sub>PO<sub>4</sub>材料。其表征结果如图2中所示的,磷酸镍铁前驱体材料材料的D50控制在20-50nm之间,均呈现蜂窝状,颗粒间以较为疏松的状态聚集在一起,内部存在孔洞,拥有超大的比表面积(SSA≥15m<sup>2</sup>/g),为后续的烧结磷酸镍铁锂材料提供有力支撑。

[0066] LiNiFePO<sub>4</sub>/C材料的制备:将Ni<sub>0.5</sub>Fe<sub>0.5</sub>PO<sub>4</sub>与Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>按摩尔比1:1-1:1.03混合,再按照摩尔元素比Fe:C=1:0.025加入葡萄糖,以无水乙醇为分散剂用玛瑙球磨机进行球磨,其中,球:料:分散剂的质量比为5:1:2,球磨转速为400r·min<sup>-1</sup>,球磨时间为12h;将球磨所得的浆料于70℃烘干12h,再将所得粉体置于回转窑中在N<sub>2</sub>气氛下焙烧。在400℃停留2h,然后在680℃保温8h,即可得到LiNi<sub>0.3</sub>Fe<sub>0.7</sub>PO<sub>4</sub>/C材料;

[0067] 使用质量比1:1的AgI和PbF混合型快离子导体和石墨烯粉体与LiNi<sub>0.5</sub>Fe<sub>0.5</sub>PO<sub>4</sub>/C材料粉体进行混合,混合质量比按照磷酸镍铁锂:快离子导体:石墨烯粉体=1:0.15:0.45混合,置于混合粉体材料置于转窑中二次烧结,控制烧结温度为300℃之间,烧结时间控制在45min;所获粉体材料即为快离子导体与石墨烯材料包覆的磷酸镍铁锂材料;

[0068] 将上述磷酸镍铁锂材料进行粉碎,获得粒径D50控制在3-5μm的粉体材料。其表征结果如图4中所示的,烧结完成的磷酸镍铁锂材料表面仍呈现与前驱体较为相似的蜂窝状,在材料表面可观察到较多的碳管、快离子导体在表面的掺杂与包覆。

#### [0069] 实施例3

[0070] 前驱体的制备:按照Ni:Fe:P化学计量比为0.2:0.8:1.1分别称取0.02mol的硝酸镍、0.08mol的Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O和0.11mol的NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>,其他步骤同实施例1,制得Ni<sub>0.2</sub>Fe<sub>0.8</sub>PO<sub>4</sub>;

[0071]  $\text{LiNiFePO}_4/\text{C}$ 材料的制备:同实施例1;

[0072] 使用 $\text{Na-}\beta\text{-AlO}$ 快离子导体和石墨烯粉体与 $\text{LiNiFePO}_4/\text{C}$ 材料进行混合,混合质量比按照磷酸镍铁锂:快离子导体:石墨烯粉体=1:0.001:0.01混合,置于混合粉体材料置于转窑中二次烧结,控制烧结温度为 $200^\circ\text{C}$ ,烧结时间控制在60min;所获粉体材料即为快离子导体与石墨烯材料包覆的包覆型磷酸镍铁锂材料。

[0073] 实施例4

[0074] 前驱体的制备:同实施例3,不同之处在于喷雾干燥的温度为 $150^\circ\text{C}$ ,进料速率为 $400\text{mL}\cdot\text{h}^{-1}$ ;

[0075]  $\text{LiNiFePO}_4/\text{C}$ 材料的制备:碳源采用果糖,其按照 $1\text{mol F}^{3+}:0.01\text{mol C}$ 进行添加,其他步骤同实施例3相同。

[0076] 实施例5

[0077] 采用同实施例4相同的实施方式,不同之处在于,碳源采用蔗糖,其按照 $1\text{mol F}^{3+}:0.05\text{mol C}$ 进行添加。

[0078] 实施例6

[0079] 前驱体的制备:同实施例3

[0080]  $\text{LiNiFePO}_4/\text{C}$ 材料的制备:将磷酸镍铁和碳酸锂、氧化铝按照 $\text{P}:\text{Li}:\text{Al}=1:0.9:0.001$ 进行混合,其他步骤同实施例3;

[0081] 其他步骤均采用同实施例3相同的实施方式。

[0082] 实施例7

[0083] 采用同实施例6相同的实施方式,不同之处在于:在 $\text{LiNiFePO}_4/\text{C}$ 材料的制备中,将磷酸镍铁和碳酸锂、氢氧化镁按照 $\text{P}:\text{Li}:\text{Mg}=1:1.2:0.05$ 进行混合

[0084] 对比例

[0085] 本对比例采用公开号为CN107644993A中公开的制备方法,制备获得磷酸镍铁锂/碳材料,其中,原料配比同实施例1;

[0086] 将磷酸镍铁锂/碳材料采用同实施例1相同的方法进行包覆,获得包覆型磷酸镍铁锂正极材料。

[0087] 将对比例中的磷酸镍铁锂/碳材料进行表征,其磷酸镍铁锂材料粒径较大,D50分布在 $20\mu\text{m}$ 左右,粒径较大,经一次粒子团聚形成的二次粒子结构疏松,晶体表面未见明显的碳包覆;通过制成极片测试,极片的电阻率在 $300\sim 500\Omega\cdot\text{m}$ ,相比于实施例1中的磷酸镍铁锂/碳材料,粒径大,结构稳定性较差,其极片电阻率明显偏高。

[0088] 测试例

[0089] 将实施例1-2中制备好的包覆型磷酸镍铁锂正极材料作为正极,负极采用商业人造石墨材料,制备成全电池,测试电池的放电性能及循环性能,测试结果见图5和图6。

[0090] 通过图5中的测试结果可以看出,采用实施例1-2中包覆型磷酸镍铁锂正极材料支撑的 $3.0\sim 4.2\text{V}$ 的全电池中,整体放电曲线与NCM材料放电曲线相似,且未出现磷酸铁锂材料的放电平台;而根据图6中的测试结果可以看出,该全电池的循环性能总体较好,可实现1000周80%以上的容量保持。

[0091] 进一步的,将对比例中制得的包覆型磷酸镍铁锂采用同实施例1-2中的正极材料相同的方式制备获得全电池,并进行同样的放电性能及循环性能测试,结果显示,其放电平

台电压较低,初始放电极化较大,表明电芯采用的正极极片内阻较高,在相同条件下电芯的循环寿命较低,低倍率0.33C循环1000周,容量保持率仅80%,明显低于实施例1-2中在更高的1C/1C条件下开展的循环测试结果。

[0092] 说明通过本发明中制得的前驱体磷酸镍铁材料为磷酸镍铁锂正极材料的制备提供了很好的支撑,使得后续制得的包覆型磷酸镍铁锂正极材料具有优异的效果。

[0093] 以上所述实施例的各技术特征可以进行任意的组合,为使描述简洁,未对上述实施例中的各个技术特征所有可能的组合都进行描述,然而,只要这些技术特征的组合不存在矛盾,都应当认为是本说明书记载的范围。

[0094] 以上所述实施例仅表达了本发明的几种实施方式,其描述较为具体和详细,但并不能因此而理解为对发明专利范围的限制。应当指出的是,对于本领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明构思的前提下,还可以做出若干变形和改进,这些都属于本发明的保护范围。因此,本发明的保护范围应以所附权利要求为准。

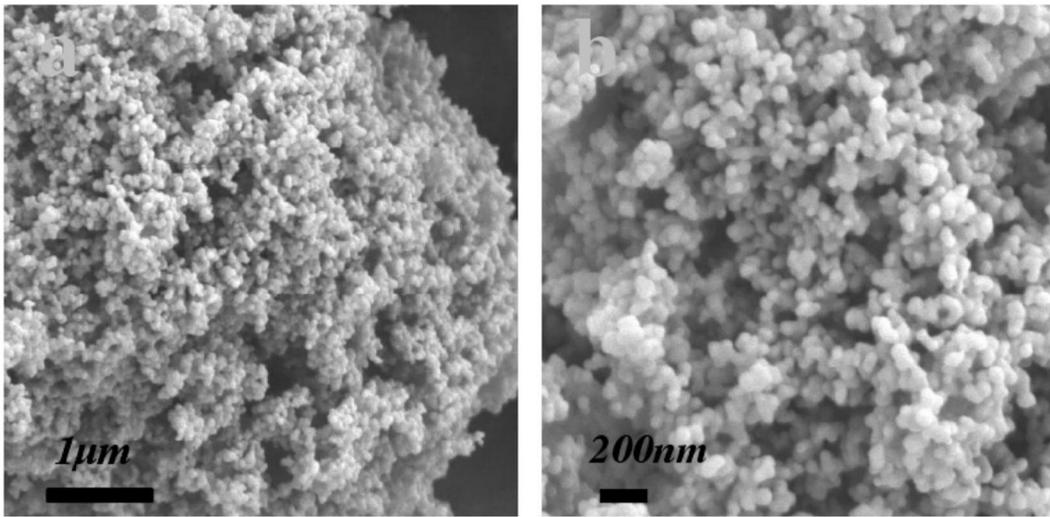


图1

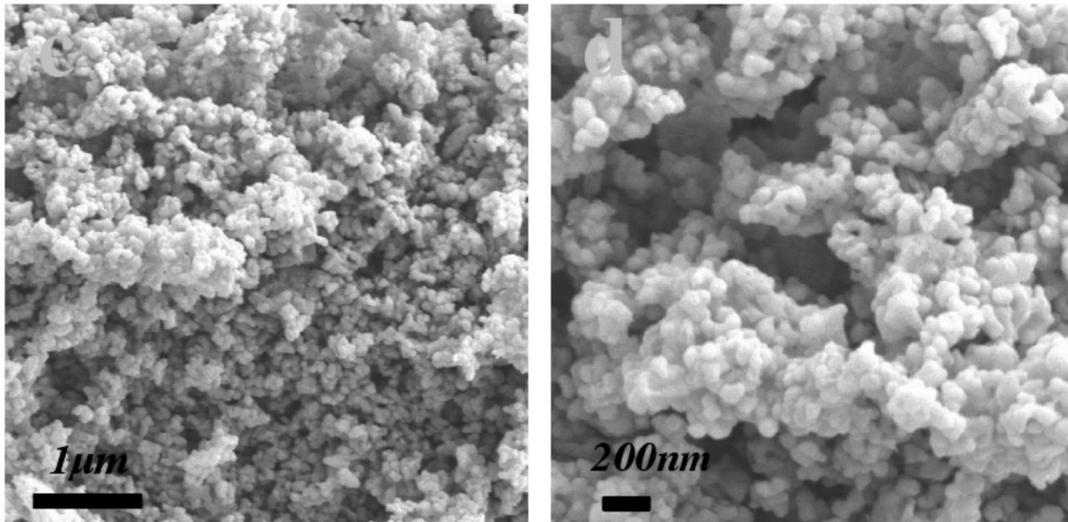


图2

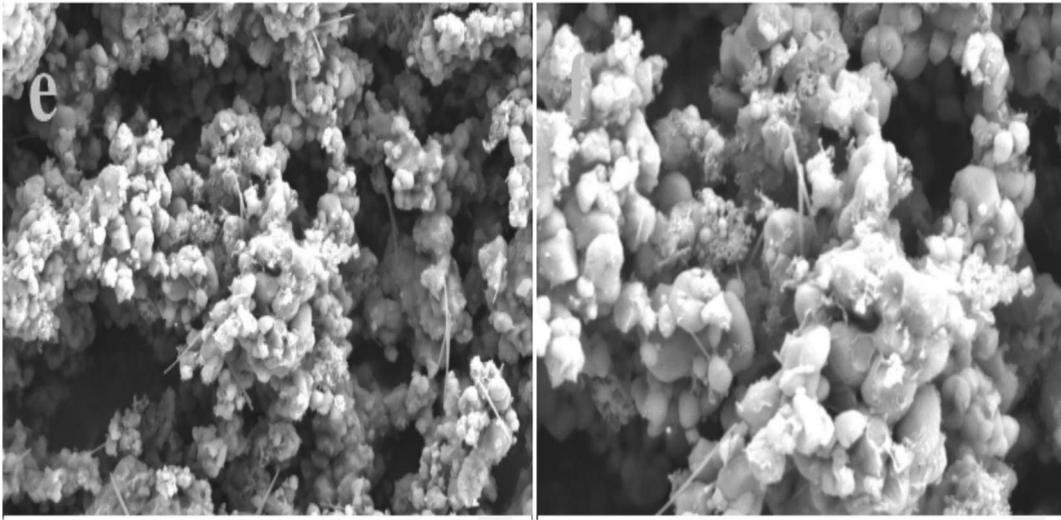


图3

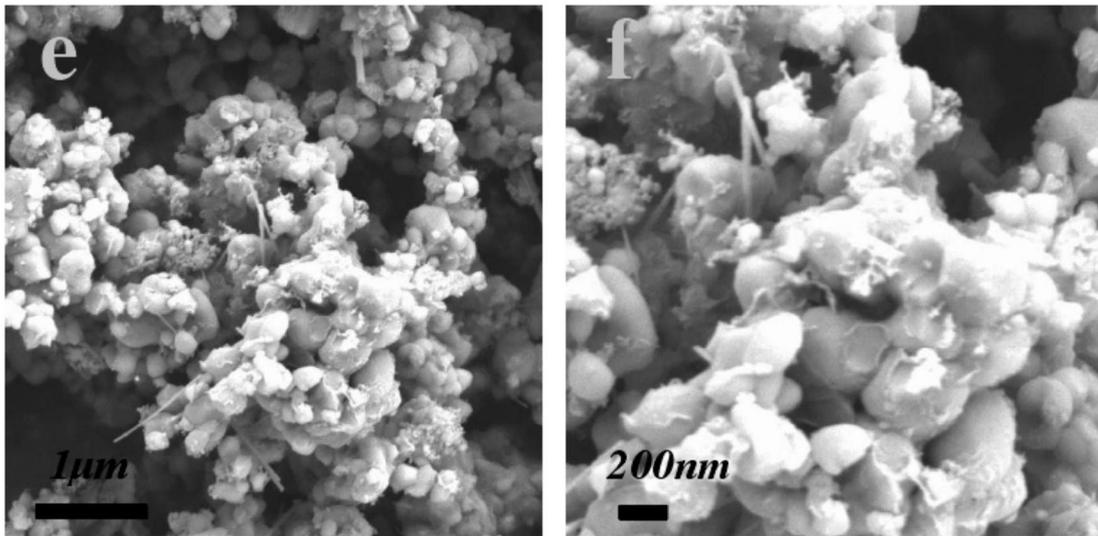


图4

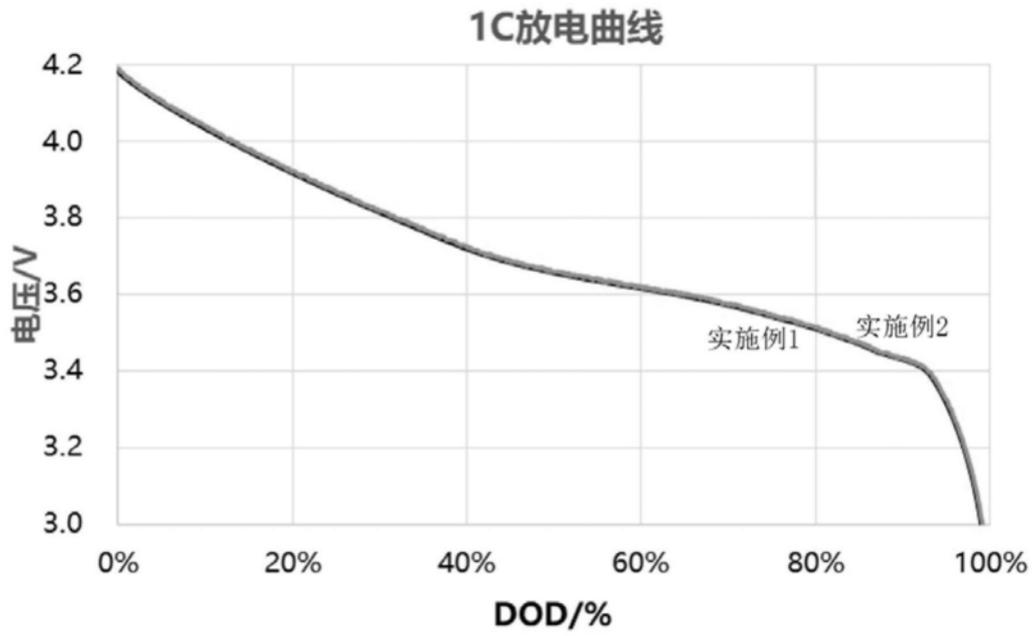


图5

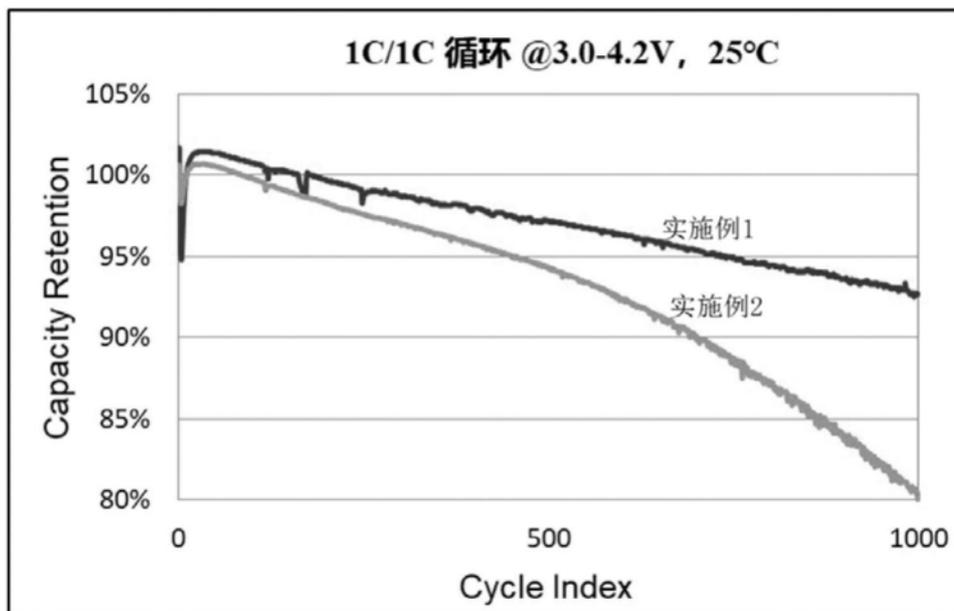


图6