

磷酸铁锂前驱体、磷酸铁锂材料及其制备方法和应用

技术领域

本发明具体涉及磷酸铁锂前驱体、磷酸铁锂材料及其制备方法和应用。

背景技术

近年来，锂离子电池和钠离子电池等新能源电池得到迅猛发展。尤其是锂离子电池的正极材料被广泛研究，其中磷酸铁锂（ LiFePO_4 ）和磷酸锰铁锂（ LiMnFePO_4 ）受到了极大的重视，尤其是磷酸铁锂，由于其循环性、价格、安全性、比能量等方面的特点，使其成为当今最吸引人的正极材料。

目前工业化的磷酸铁锂产品采用的制备工艺主要为液相法和固相法，其中固相法占主导地位，其中液相法包括水热法、溶胶凝胶法、溶剂蒸发法等，固相法包括高温固相法、碳热还原法、喷雾热解法等。液相法采用可溶性原料达到分子级别的混合，在高温高压条件下结晶制备出纳米化的前驱体；固相法多采用磷酸铁作为前驱体，再通过物理共混和干燥得到磷酸铁锂前驱体。通过烧结制备出磷酸铁锂。

液相法和固相法各有优缺点，例如液相法制备的磷酸铁锂颗粒大小均匀，比容量高，循环性能好，但是其加工性能差。固相法制备的磷酸铁锂加工性能好，但是其循环性能差，比容量低。往往通过牺牲某方面的性能来弥补其他的性能，无法同时兼顾加工性能和电化学性能。例如现有技术中常用的改性方法包括：掺杂、纳米化和碳包覆。其中纳米化有助于提高电性能，但是不利于提高加工性能，在制备磷酸铁锂前驱体过程中，砂磨粒径越大，对应成品的磷酸铁锂加工性能越好，反之，则电性能越好。如中国专利 CN113896182A 制得的磷酸铁锂前驱体的砂磨粒径较小，具有良好的电化学性能，但损失了部分加工性能。

因此，如何制备一种兼具加工性能与电化学性能的磷酸铁锂材料，是正极材料领域一个亟待解决的问题。

发明内容

本发明主要为了克服现有技术中的磷酸铁锂材料无法兼顾加工性能和电化学性能的缺陷，而提供了磷酸铁锂前驱体、磷酸铁锂材料及其制备方法和应用。本发明的磷酸铁锂材料用于电池中时具有良好的电化学性能以及加工性能。

本发明提供了一种磷酸铁锂材料，其包括花簇结构，所述花簇结构包括二次颗粒，

所述二次颗粒由一次颗粒经包覆层团聚形成；所述一次颗粒的材料为磷酸铁锂。

本发明中，所述二次颗粒包含所述一次颗粒的个数可为 2-512，较佳地为 10-450，例如 300、400 或 450。

本发明中所述二次颗粒包含所述一次颗粒的个数测试的方法为通过扫描电镜观察表面一次颗粒的个数，通过统计表面一次颗粒的平均大小估算内部一次颗粒，所述二次颗粒包含的一次颗粒的个数为表面一次颗粒与内部一次颗粒的个数总和。根据扫描电镜图可测得二次颗粒的 D50 平均值与一次颗粒的 D50 的平均值，根据二次颗粒 D50 粒径的三次方与一次颗粒 D50 的三次方的比值估算得到二次颗粒中一次颗粒的数量。

本发明中，所述磷酸铁锂材料中还包括游离一次颗粒，所述游离一次颗粒的个数占“二次颗粒与游离一次颗粒个数总和”的百分比为 0.1%-5%，较佳地为 0.1%-4.5%，更佳地为 0.1%-3%，进一步更佳地为 0.1%-2%。所述游离一次颗粒是指未团聚成二次颗粒的一次颗粒，其个数可通过扫描电镜观察得到。

本发明中，所述包覆层可理解为一层颗粒表面的部分或者全部覆盖有包覆层，包覆层的存在减少了小颗粒聚集而形成的空隙，降低了材料的比表面积，从而降低材料的表面能，有利于提高磷酸铁锂材料的加工性能。

在一些实施方式中，所述包覆层的原料为碳材料，所述包覆层的厚度为 2-20nm，例如 4-5nm。

本发明中，所述一次颗粒的形状可为球状、椭球状、棒状、片状和星形中的一种或多种。

在一些实施方式中，所述一次颗粒为椭球状，所述一次颗粒的 D50 为 <300nm；所述一次颗粒的 D90 为 <600nm。

在一些实施方式中，所述一次颗粒中，粒径为 30nm-140nm 占比为 50%，粒径为 140nm-200nm 占比为 37.76%，粒径为 200nm-270nm 占比 7.14%，粒径为 270nm-1000nm 占比 5.1%。

本发明中，所述一次颗粒为纳米颗粒，所述一次颗粒的粒径较佳地为 30nm-1000nm，更佳地为 100nm-800nm，例如 150nm 或 200nm。

本发明中，所述一次颗粒的 D50 可为 100nm-300nm，较佳地所述一次颗粒的 D50 的平均值为 200nm。

本发明中，所述一次颗粒的结晶度可为 >96%。

本发明中，所述二次颗粒的 D10 可为 $\geq 0.35\mu\text{m}$ 。

本发明中，所述二次颗粒的 D50 可为 1-2.2 μm ，较佳地所述二次颗粒的 D50 的平均

值为 $1.6\mu\text{m}$ 。

本发明中，所述二次颗粒的 D_{90} 可为 $\leq 6.50\mu\text{m}$ 。

本发明中，所述二次颗粒的 $D_{99} \leq 12.50\mu\text{m}$ 。

本发明中，所述二次颗粒的粒径分布可以为单峰、双峰或者多峰。采用激光粒度仪测试粒径分布，选择“通用模式”时会出现单峰，选择“多重窄峰模式”时会出现双峰或者多峰。

本发明还提供了一种磷酸铁锂前驱体的制备方法，其包括如下步骤：

S1. 将铁源与磷酸溶液的混合物反应，反应完成后进行研磨得到产物 A；

将有机酸溶液、锂源和包覆源的混合物反应，反应完成后得到产物 B；所述产物 A 和所述产物 B 的制备先后顺序不限；

S2. 将所述产物 A 与所述产物 B 的混合物进行研磨，得到磷酸铁锂前驱体；

其中，所述磷酸铁锂前驱体粒径为 800nm - 2000nm 。

S2 中，较佳地，所述磷酸铁锂前驱体的粒径为 800nm - 1800nm ，例如为 1000nm 或 1400nm 。

本发明中，所述磷酸铁锂前驱体是沉淀物堆积而成的非晶物质或低结晶度的铁盐，锂盐及其混合物，控制磷酸铁锂前驱体的粒径只是改变堆积物的平均大小。经发明人研究偶然发现，控制所述磷酸铁锂前驱体的粒径可形成本发明中具有二次颗粒结构的磷酸铁锂产品。当磷酸铁锂前驱体的粒径小，在后续的气流破碎工序中更加容易破坏二次颗粒结构，相反，磷酸铁锂前驱体粒径大，后续的气流破碎等处理不会轻易完全破坏其二次颗粒结构。

本发明中，在步骤 S1 中，将铁源与磷酸溶液的混合反应完成状态，本领域技术人员知晓一般为反应无气体产生即可。

S1 中，所述反应在搅拌的条件下进行，所述搅拌的速度较佳地为 25Hz - 50Hz ，例如 30Hz 。搅拌的速度会影响沉淀物的生成，从而影响粒径分布。

S1 中，所述铁源本领域技术人员知晓，本发明是包含了制备磷酸铁的步骤后再制备得到了磷酸铁锂的工艺方法，由此，本领域技术人员知晓，此处的所述铁源不包括磷酸铁。

较佳地，所述铁源为含有铁元素和氧元素的化合物，更佳地为铁粉、三氧化二铁、四氧化三铁和硝酸铁的一种或多种，进一步更佳地为铁粉、三氧化二铁和四氧化三铁的一种或多种。

其中，较佳地，所述铁粉中铁的含量为 $95\text{wt}\%$ 以上，更佳地为 $99\text{wt}\%$ 以上，进一步

更佳地为 99.5wt% 以上，例如为 99.7wt%。

其中，较佳地，所述铁粉为一次还原铁粉、二次还原铁粉、羰基还原铁粉和电解铁粉的一种或多种。

其中，较佳地，所述三氧化二铁的纯度为 95wt% 以上，更佳地为 99wt% 以上，进一步更佳地为 99.5wt% 以上。

其中，较佳地，所述四氧化三铁的纯度为 95wt% 以上，更佳地为 99wt% 以上，进一步更佳地为 99.5wt% 以上。

S1 中，较佳地，所述铁源的目数为 100-1000 目，更佳地为 200-500 目，例如为 250 目或 300 目。

S1 中，所述磷酸溶液一般是指磷酸水溶液，所述磷酸溶液中磷酸的质量百分浓度较佳地为 20-85%，例如为 49%、59% 或 62%。

S1 中，所述磷酸溶液中的磷酸可为本领域常规的磷酸，例如为工业级磷酸、食品级磷酸、电器级磷酸或电子级磷酸等，所述电器级磷酸可购自广西钦州澄星化工科技有限公司。

S1 中，较佳地，所述铁源与磷酸溶液的混合物的反应温度为 20-95℃，更佳地为 30-90℃，例如为 35℃、45℃ 或 55℃。

S1 中，较佳地，所述铁源与磷酸溶液的混合物为将铁源加入在搅拌状态下的磷酸溶液制得。

S1 中，较佳地，所述铁源与磷酸溶液的混合物中，铁元素与磷酸的摩尔比为 (0.94-1.05): 1，更佳地为 (0.96-1.0): 1，例如为 0.98:1。

S1 中，所述铁源与磷酸溶液的混合物中还包括催化剂。催化剂在反应过程中具有催化效果，反应结束可作为掺杂元素改善磷酸铁锂产品的导电性。

其中，所述催化剂的种类较佳地为钛系催化剂。

其中，所述催化剂的添加量较佳地为铁源添加量的 0.5wt%-2wt%。

其中，所述催化剂的添加方式较佳地为先将所述催化剂与所述磷酸溶液混合，然后再加入铁源。

S1 中，所述研磨的操作和条件可为常规的研磨操作，可为砂磨或球磨。

其中，较佳地，所述研磨采用砂磨机进行。所述砂磨机较佳地为立式砂磨机、卧式砂磨机（例如为纳米级卧式砂磨机）、篮式砂磨机或双锥棒式砂磨机。所述砂磨机中采用磨珠的粒径较佳地为 0.1-3.0mm，例如为 0.3mm 或 0.4mm。所述砂磨机中采用的磨珠较佳地为氧化锆珠。

S1 中, 较佳地, 所述产物 A 的粘度为 8000-20000cps, 更佳地为 10000-20000cps, 例如为 15000cps。

S1 中, 较佳地, 所述有机酸溶液一般是指有机酸水溶液, 所述有机酸溶液中有有机酸的质量百分浓度较佳地为 5-98%, 例如为 55%、62%或 72%。

S1 中, 较佳地, 所述有机酸溶液中的有机酸为羧酸类化合物和/或抗坏血酸, 所述羧酸类化合物较佳地为甲酸、乙酸、草酸、柠檬酸、酒石酸和苹果酸中的一种或多种; 所述有机酸例如为柠檬酸和/或草酸, 或为苹果酸和/或酒石酸。

S1 中, 所述的有机酸可以为含有羧酸的不饱和烯通过自由基聚合共聚而成的高分子聚合物, 例如聚(甲基)丙烯酸。

S1 中, 较佳地, 所述锂源为一水氢氧化锂、碳酸锂、磷酸二氢锂、磷酸锂和醋酸锂中的一种或多种, 更佳地为一水氢氧化锂和/或醋酸锂; 所述碳酸锂较佳地为工业级碳酸锂或电池级碳酸锂。

S1 中, 较佳地, 所述锂源中的锂元素与所述磷酸溶液中的磷酸的摩尔比为 0.98-1.05, 例如为 1.02、1.03 或 1.04。

S1 中, 所述包覆源可为碳材料、金属化合物和导电高分子中的一种或多种。包覆源可以对金属离子进行络合, 有助于实现磷酸铁锂特殊的结构。其中, 所述碳材料较佳地为葡萄糖、葡萄糖衍生物、有机酸、有机酸衍生物、酚醛树脂、聚乙烯、聚乙二醇、聚乙烯醇、聚乙烯醇衍生物、聚丙烯酸、聚丙烯酸衍生物、带有 N 或 O 元素的杂环聚合物或者缩聚物。

所述葡萄糖衍生物较佳地包括葡萄糖、蔗糖、淀粉和环糊精中的至少一种。

所述有机酸较佳地包括甲酸、乙酸、草酸、柠檬酸、酒石酸和苹果酸中的至少一种。

所述聚丙烯酸衍生物较佳地包括聚丙烯酸酯。

所述带有 N 或 O 元素的杂环聚合物较佳地包括聚乙烯吡咯烷酮。

其中, 所述金属化合物较佳地包括氧化铝和/或锡酸锌。

其中, 所述导电高分子较佳地包括聚苯胺、聚苯乙烯硫醇、聚乙炔、碳酸锂和聚碳酸酯中的一种或多种。

在一些实施方式中, 所述包覆源为碳酸锂和蔗糖。

在一些实施方式中, 所述包覆源为柠檬酸和聚丙烯酸。

在一些实施方式中, 所述包覆源为碳酸锂、蔗糖和聚乙烯吡咯烷酮。

在一些实施方式中, 所述包覆源为聚乙烯醇、环糊精和聚乙二醇的混合物。

S1 中, 较佳地, 所述碳源的加入量占所述铁源的质量百分比为 1%-60%更佳地为 5%-

50%，进一步更佳地为 10%-40%。

S1 中，较佳地，所述有机酸、锂源和碳源的混合物的反应温度为 20-95℃，更佳地为 30-90℃，例如为 35℃、40℃或 45℃。

S1 中，较佳地，所述有机酸、锂源和碳源的混合物为将锂源和碳源加入在搅拌状态下的有机酸溶液中制得。

S2 中，所述产物 A 与所述产物 B 的混合物一般为将所述产物 A 和所述产物 B 混合即可。

S2 中，所述研磨的操作和条件可为本领域常规。所述研磨的优选实施方式可同 S1。

S2 中，所述研磨的时间可为本领域常规，会受到锆珠的大小、进料速度和锆珠的磨损等因素影响。具体控制浆料的平均粒径，砂磨至目标粒径时停止砂磨，所对应的时间不固定，例如为 6-10h。

本发明还提供了一种磷酸铁锂前驱体，其由如前所述的磷酸铁锂前驱体的制备方法制得。

本发明还提供了一种磷酸铁锂材料的制备方法，其包括如下步骤：

将如前所述的磷酸铁锂前驱体依次进行喷雾干燥、烧结和破碎。

本发明中，所述磷酸铁锂前驱体的合成工艺和后处理的工艺均会对二次颗粒结构的形成具有影响。

其中，所述喷雾干燥中，进气口温度可为 280℃。

其中，所述喷雾干燥中，出口温度可为 130℃。

其中，所述烧结的条件可为：在 99.999%纯度的氮气气氛下，从室温以 5℃/min 的升温速率逐步升温至 650℃-750℃，于 650℃-750℃条件下恒温 5-20h，降温得到烧结产品。烧结温度越高，一次颗粒更加容易融合从而破坏二次颗粒结构。

其中，所述破碎的条件可为：将烧结产品经气流破碎设备处理，得到粒径 D50=1.5-3μm 的目标成品正极磷酸铁锂材料。

本发明还提供了一种如前所述的制备方法制得的磷酸铁锂材料。

本发明还提供了一种如前所述的磷酸铁锂材料作为正极材料在锂离子电池中的应用。在符合本领域常识的基础上，上述各优选条件，可任意组合，即得本发明各较佳实例。

本发明所用试剂和原料均市售可得。

本发明的积极进步效果在于：

本发明提供的磷酸铁锂材料具有特殊的花簇结构，同时兼具良好的加工性能和循环

性能。

附图说明

图 1 为实施例 1 与对比例 1-2 制得的磷酸铁锂材料的循环性能图。

图 2 为实施例 1 制得的磷酸铁锂材料的微观形貌图。

图 3 为对比例 1 制得的磷酸铁锂材料的微观形貌图。

图 4 为对比例 2 制得的磷酸铁锂材料的微观形貌图。

图 5 为实施例 1 制得的磷酸铁锂材料的尺寸分布图。

图 6 为对比例 1 制得的磷酸铁锂材料的尺寸分布图。

图 7 为对比例 2 制得的磷酸铁锂材料的尺寸分布图。

图 8 为实施例 1 制得的磷酸铁锂材料的透射电镜形貌图。

图 9 为对比例 1 制得的磷酸铁锂材料的透射电镜形貌图。

图 10 为对比例 2 制得的磷酸铁锂材料的透射电镜形貌图。

图 11 为实施例 1 制得的磷酸铁锂材料的透射电镜尺寸图。

图 12 为对比例 1 制得的磷酸铁锂材料的透射电镜尺寸图。

图 13 为对比例 2 制得的磷酸铁锂材料的透射电镜尺寸图。

具体实施方式

下面通过实施例的方式进一步说明本发明，但并不因此将本发明限制在所述的实施例范围之中。下列实施例中未注明具体条件的实验方法，按照常规方法和条件，或按照商品说明书选择。

实施例 1

(1) 按照铁元素与磷元素的摩尔比为 0.96: 1，将 85%的工业级磷酸 6.895kg 加入 5L 去离子水搅拌稀释至 49%浓度，在搅拌（转速为 30Hz）状态下缓慢加入 3.25kg 的 200 目、纯度 99%的二次还原铁粉，于 45℃下进行反应，反应过程会有部分气体生成，反应物颜色由灰黑色逐渐转变为灰白色。待反应无气体生成时，将物料进入砂磨机进行砂磨，砂磨机中的磨珠为 0.3mm 的氧化锆珠，砂磨过程中，其粘度逐渐增加至 15000cps，颜色逐渐变为纯白色，得到产物 A。

(2) 按照锂元素与磷元素的摩尔比为 1.04: 1，将 4kg 柠檬酸溶解于 3.25kg 去离子水配成溶液，在搅拌状态下将 2.3kg 电池级碳酸锂和 1kg 蔗糖逐渐加入该溶液中，于 40℃条件下反应，期间会有大量气体生成，反应至无气体生成，形成透明溶液，得到产物 B。

(3)将产物 B 加入产物 A 中,混合搅拌后体系粘度迅速降低至 1000cps,继续砂磨,研磨时间为 6-7 小时,待物料粒径研磨至 D50 约为 1800nm 时,反应结束得到固含量为 50%的浆料。

(4)将反应产物浆料经喷雾干燥、烧结、破碎后制得磷酸铁锂正极材料。

其中,喷雾干燥的条件为:进气口温度为 280℃,出口温度为 110℃。煅烧的条件为:在 99.999%纯度的氮气气氛下,从室温以 5℃/min 的升温速率逐步升温至 650℃,于 650℃条件下恒温 10h,降温得到烧结产品。破碎的条件为:将烧结产品经气流破碎设备处理,得到粒径 D50=1.5-3um 的目标成品具有花簇结构的磷酸铁锂材料。

实施例 2

实施例 2 较实施例 1 而言,不同点在于,步骤(2)中,将 3kg 柠檬酸和 2kg 聚丙烯酸溶解于 3.25kg 去离子水配成溶液。

实施例 3

实施例 3 较实施例 1 而言,不同点在于,步骤(2)中,在搅拌状态下将 2.3kg 电池级碳酸锂和 0.5kg 蔗糖和 0.3kg 聚乙烯吡咯烷酮逐渐加入该溶液中。

对比例 1

液相法产品

对比例 2

固相法产品

对比例 3

对比例 3 较实施例 1 而言,研磨时间为 8-10 小时,砂磨粒径控制为 200nm,由于粒径减小,浆料粘度会增加,浆料固含量调节为 35%,其他基本保持一致。

对比例 4

对比例 3 较实施例 1 而言,研磨时间为 4-5 小时,砂磨粒径控制为 2500nm,其他基本保持一致。

效果实施例

一、电化学性能

分别取实施例和对比例所制得的磷酸铁锂材料与碳黑及聚偏二氟乙烯(PVDF)以 80:10:10 的质量比混合均匀后,涂布于铝箔上,经烘干后,制成适当的正极试片,并与锂金属组成 2032 纽扣型电池。

1、放电比容量

利用充放电机(蓝电 CT3002A)1.1 在 2.0V-4.2V 的充放电范围,以分别以 0.1C 倍

率充放电、0.2C 倍率充放电、0.5C 倍率充放电，0.5C 倍率充电 1C 倍率放电、0.5C 倍率充电 2C 倍率放电、0.5C 倍率充电 5C 倍率放电、0.5C 倍率充电 10C 倍率放电、0.5C 倍率充电 20C 倍率。（数据可以做四舍五入处理，测试数据的单位为 mAh/g）

表 1

样品	0.1C	0.2C	0.5C	1C	2C	5C	10C	20C
实施例 1	161	158	153	147	139	123	108	87
实施例 2	161	159	153	147	138	124	110	89
实施例 3	160	158	153	146	137	122	108	89
对比例 1	161	158	151	144	135	117	101	79
对比例 2	160	159	154	148	138	119	98	66
对比例 3	161	158	154	147	139	124	113	35
对比例 4	153	148	143	134	130	115	89	72

2、功率充放电测试

利用充放电仪（蓝电 CT3002A）在 2.5V-3.75V 的电压范围内进行功率充放电测试。

功率倍充测试：分别以 0.1P 功率充放电、0.33P 功率充放电，1P 功率充 0.33P 功率放电、2P 充电 0.33P 功率放电、5P 充电 0.33P 功率放电、7P 充电 0.33P 功率放电、10P 功率充电 0.33P 放电，按照以上工步进行倍率充放电循环测试，每次循环测试两次，测试结果见表 2。

功率倍放测试：分别以 0.1P 功率充放电、0.33P 功率充放电，0.33P 功率充 1P 功率放电、0.33P 充电 2P 功率放电、0.33P 充电 5P 功率放电、0.33P 充电 7P 功率放电、0.33P 功率充电 10P 放电，按照以上工步进行倍率充放电循环测试，每次循环测试两次，测试结果见表 3。（数据可以做四舍五入处理，测试数据的单位为 mAh/g）

表 2

样品	0.1P- 0.1P	0.33P- 0.33P	1P- 0.33P	2P- 0.33P	5P- 0.33P	7P- 0.33P	10P- 0.33P
实施例 1	157.2	148.7	146.9	144.2	130.3	118.4	96.3
实施例 2	158	148	147	143	131	118	97
实施例 3	157	147	147	143	130	119	94
对比例 1	154.4	145.3	140.4	133.0	106.5	50.6	1.1
对比例 2	154.3	148.5	147.3	143.2	126.3	108.3	41.4
对比例 3	159	148	148	145	135	122	101

对比例 4	150	140	128	114	87	30	0.5
-------	-----	-----	-----	-----	----	----	-----

表 3

样品	0.1P- 0.1P	0.33P- 0.33P	0.33P- 1P	0.33P- 2P	0.33P- 5P	0.33P- 7P	0.33P- 10P
实施例 1	157.2	148.7	137.9	127.1	102.9	83.9	56.4
实施例 2	158	148	147	126	103	87	59
实施例 3	157	147	147	126	105	85	62
对比例 1	154.4	145.3	131.2	119.0	94.2	56.7	0.7
对比例 2	154.3	148.5	133.5	123.2	98.0	76.5	22.8
对比例 3	159	148	147	131	107	92	74
对比例 4	151	140	129	113	89	28	0.1

3、循环性能

将实施例与对比例制得的磷酸铁锂材料组装成为软包电池进行测试，具体步骤如下：

①正极片的制备：分别将 94g 实施例和对比例制备的正极活性物质磷酸铁锂，4g 粘结剂聚偏氟乙烯（PVDF）和 4g 导电剂乙炔黑加入到 80g 的 N-甲基吡咯烷酮中，制备均匀的正极浆料，涂布在厚度为 16μm 的铝箔两侧，然后再 120℃下烘干，辊压，裁切制备 540*43.5 mm 的正极片，其中活性物质磷酸铁锂重量约为 7.3g 左右；

负极片的制备：将 94g 负极活性成分天然石墨、1.4g 的 CMC、2g 的导电炭黑加入到 125g 去离子水中，并加入 1.6g 的 SBR 制备均匀的负极浆料，涂布在厚度为 8μm 的铜箔两侧，在 90℃下烘干，辊压，裁切制得尺寸为 400*44mm 的负极片，其天然石墨活性物质含有 3.6g。

②电池的装配

分别将上述正极片、负极片与聚乙烯隔膜卷绕成方型锂离子电池的极芯，随后将六氟磷酸锂（LiPF₆）按照 1mol/L 的浓度溶解在 EC/EMC/DEC=1:1:1 的混合溶剂中作为电解液，将该电解液以 3.25g/Ah 的用量注入电池铝壳中，密封，制备锂离子软包电池，锂离子软包电池的 0.2C 条件下放电容量为 1050mAh 左右。

（1）25℃时的循环性能测试

将上述锂离子软包电池在 25℃恒温箱中以 1C 倍率进行恒流恒压充电，截止电压为 4.5V，搁置 30 分钟，以 1C 的电流从 4.5V 放电到 2.0V，循环测试，记录首次放电容量，待剩余容量低于 80%时停止测试，记录循环的次数，结果如图 1 和表 4 所示。

对比例 1 中液相法产品衰减至 80%时，循环圈数为 691 圈，对比例 2 中固相法衰减

至 80%时, 循环圈数为 402 圈, 对比例 4 选择较大的磷酸前驱体的粒径, 衰减至 80%时, 循环圈数仅为 294 圈, 实施例 1-3 的样品衰减至 80%时, 循环圈数为 1031 圈以上, 可以看出实施例 1-3 的样品具有明显的优势。

表 4

样品	初始比容量 (mAh/g)	衰减至 80%时容量	循环圈数
实施例 1	147	115.2	1031
实施例 2	146	116.8	1121
实施例 3	146	116.8	1109
对比例 1	145	116	691
对比例 2	143	114.4	402
对比例 3	147	117.6	1189
对比例 4	138	110.4	294

(2) 低温容量保持率

将上述锂离子软包电池在 $23\pm2^{\circ}\text{C}$ 的条件下, 按照恒流恒压充电模式用 0.2C 对电池充放电, 以 0.2C 充至限制电压 4.2V, 改为 0.05C 恒压充, 直至充电电流小于或等于 0.02C 电流值, 停止充电。调节高(低)温恒温箱温度为 -10°C , 恒温 3h。以 0.2C 放电至终止电压 2V, 放电终止。计算放电比容量与 $23\pm2^{\circ}\text{C}$ 的条件下 0.2C 放电比容量的比值。

表 5 中的数据可以看出, 对比例 1、2 和 4 的低温容量保持率均比实施例差, 本发明的磷酸铁锂产品在低温下的应用具有明显优势。

表 5

样品	低温保持率 (-10°C)
实施例 1	66.2%
实施例 2	67.2%
实施例 3	69.5%
对比例 1	51.3%
对比例 2	48.6%
对比例 3	68.4%
对比例 4	41.7%

(3) 自放电率

在 25°C 条件下, 搁置 30min, 充电截止电压 4.2V, 恒压充电截止电流 0.05C, 放电截止电压 2.0V。进行 0.5C 充, 放电得到放电容量。在 55°C 高温条件下放置 7 天。进行

0.5C 倍率放电，得到放电比容量容量。55℃放置了 7 天，以 0.5C 测试其放电比容量值，与初始容量的差值除以初始容量，即为自放电率。

表 6

样品	自放电率
实施例 1	4.18%
实施例 2	3.58%
实施例 3	3.87%
对比例 1	5.18%
对比例 2	7.12%
对比例 3	4.02%
对比例 4	7.44%

根据表 6 的数据可以看出，实施例 1-3 的磷酸铁锂产品的自放电率低于对比例 1、2 和 4，具有良好的容量保持性能。

综上，本发明的磷酸铁锂产品具有比通过固相法和液相法或者采用较大粒径的前驱体制得的磷酸铁锂产品具有更好的电化学性能。

二、加工性能测试

电池浆料制备：依次向实施例与对比例制得磷酸铁锂材料中加入 NMP 共 1200g，粘结剂 PVDF 共 75 g，加入炭黑 64 g，在 2000r/min，真空条件下搅拌 5h。200 目过滤出料，测试浆料粘度、固含量、细度和极片压实密度。

表 7

样品	固含量（%）	细度（ μm ）	粘度（mPa.S）	极片压实（g/cm ³ ）
实施例 1	60.13%	<10	9137	2.46
实施例 2	57.41%	<10	7420	2.48
实施例 3	57.60%	<10	5460	2.51
对比例 1	57.34%	<10	14300	2.38
对比例 2	57.17%	<10	11270	2.45
对比例 3	57.14%	<10	28780	2.31
对比例 4	57.01%	<10	3402	2.58

根据表 7 的效果数据可以看出，本发明制得的磷酸铁锂产品在加工时，可保持较高固含量的同时具有较低粘度，有利于减小后续工艺的能耗，并便于后续加工。

综上，本发明制得的磷酸铁锂材料可同时兼具良好的循环性能、容量保持性能和加工性能，且制备方法简单，绿色环保，无三废排放，成本低。并且，能量密度和比容量和极片压实密度两个指标的相乘呈现正相关，极片压实密度越大，单位体积里面可以放更多的磷酸铁锂正极材料，容量越大，可以看出，本发明制得的磷酸铁锂材料还具有良好的能量密度。

三、结构表征

1、比表面积测试

采用比表面积仪测试（型号：TB400，厂家：北京精微高博），在 220℃条件下脱气 2 小时后，称取一定量质量的样品，分别测试比表面积和等温吸脱附曲线。

其等温吸脱附曲线测试的结果可以看出本发明的磷酸铁锂产品的孔径结构和对比例 1 和 2 制得的产品的结构一致，且均为窄缝结构，说明材料之间以堆叠方式存在，二次颗粒不存在微孔或者多孔的形貌。

如表 8 中的数据记载，实施例 1 的多点 BET 比表面积为 11.20m²/g，对比例 1（液相法制备）多点 BET 比表面积为 10.94m²/g，对比例 2（固相法制备）多点 BET 比表面积为 12.26 m²/g。实施例 1 的比表面积处于中等水平，结合微观形貌分析结果，说明一次颗粒碳包覆形成二次颗粒能够有效的降低比表面积。

表 8

样品	比表面积	等温吸脱附曲线
实施例 1	11.20	窄缝结构
实施例 2	10.84	窄缝结构
实施例 3	12.01	窄缝结构
对比例 1	10.94	窄缝结构
对比例 2	12.26	窄缝结构
对比例 3	15.41	窄缝结构
对比例 4	9.82	窄缝结构

2、微观形貌对比

采用场发射高分辨扫描电子显微镜（型号：Tescan Mira 3 XH，厂家：捷克 Tescan）进行微观形貌测试。图 2、图 3 和图 4 分别为实施例 1、对比例 1 和对比例 2 制得的磷酸铁锂材料的微观形貌图，图 5、图 6 和图 7 分别为实施例 1、对比例 1 和对比例 2 制得的磷酸铁锂材料的尺寸分布图。可以看出实施例 1 较对比例 1 和 2，颗粒粒径分布更窄，颗粒更小，一次颗粒通过包覆层形成二次颗粒。

表 9

样品	二次颗粒中一次颗粒的数目	游离的一次颗粒的占比
实施例 1	2-300	<2%
实施例 2	2-400	<3%
实施例 3	2-400	<4.5%
对比例 1	2-50	>95%
对比例 2	2-100	>98%
对比例 3	2-300	<4%
对比例 4	2-450	<2%

3、XRD 和结晶度测

采用 X 射线衍射仪（型号：Ultima，厂家：Rigaku Corporation）对粉体进行晶型和结晶度进行测试，采用铜靶，波长为 0.154nm。

根据表 10 中的数据，可以看出，XRD 测试结果表明，实施例和对比例都为磷酸铁锂产品，晶型为橄榄石结构，对应的 PDF 卡片号为 40-1499，三者的 XRD 晶型一致，但结晶度（Xc）存在差异。

表 10

样品	Xc
实施例 1	98.0%
实施例 2	98.3%
实施例 3	98.9%
对比例 1	97.9%
对比例 2	96.6%
对比例 3	99.40%
对比例 4	96.20%

4、拉曼光谱测试

采用拉曼光谱仪（型号：LABRAMHR800，生产厂家：美国 HORIBA）对磷酸铁锂石墨化程度，测试 3 次，取其平均值。

ID 对应无序结构的碳，IG 对应有序结构的石墨化碳，ID/IG 的比值越小，说明石墨化程度越高，结合表 11 的数据可以看出，实施例 1 的磷酸铁锂材料的无序结构碳占比少，石墨化程度高，有利于锂离子的传输。

表 11

样品	第一次	第二次	第三次	ID/IG
实施例 1	0.9150	0.9317	0.8878	0.9115
实施例 2	1.0015	0.9938	0.9722	0.9892
实施例 3	0.9893	0.9849	0.9817	0.9853
对比例 1	0.9757	0.9912	0.9589	0.9753
对比例 2	1.0687	0.9724	0.9815	1.0075
对比例 3	0.9939	0.950	0.9783	0.9743
对比例 4	1.0393	1.0801	1.0041	1.041

5、透射电镜测试

采用透射电镜测试磷酸铁锂微观形貌。图 8、图 9 和图 10 为实施例 1、对比例 1 和对比例 2 制得的磷酸铁锂材料的透射电镜形貌图。图 11、图 12 和图 13 为实施例 1、对比例 1 和对比例 2 制得的磷酸铁锂材料的透射电镜尺寸图，结合表 12 中的数据可知，实施例 1-3 制得的磷酸铁锂产品与对比例 1-4 制得的磷酸铁锂产品的碳层厚度都在 4-10nm 之间，说明具有碳包覆结构。

表 12

样品	碳层结构	碳层厚度
实施例 1	碳包覆	4-5nm
实施例 2	碳包覆	4-5nm
实施例 3	碳包覆	4-5nm
对比例 1	碳包覆	4-5nm
对比例 2	碳包覆	5-9nm
对比例 3	碳包覆	4-5nm
对比例 4	碳包覆	6-10nm

以上所述具体实施例，对本发明的目的、技术方案和有益效果进行了进一步详细说明，所应理解的是，以上所述仅为本发明的具体实施例而已，并不用于限制本发明，凡在本发明的精神和原则之内，所做的任何修改、等同替换、改进等，均应包含在本发明的保护范围之内。

虽然以上描述了本发明的具体实施方式，但是本领域的技术人员应当理解，这些仅是举例说明，在不背离本发明的原理和实质的前提下，可以对这些实施方式做出多种变更或修改。因此，本发明的保护范围由所附权利要求书限定。

权利要求

1、一种磷酸铁锂材料，其特征在于，其包括花簇结构，所述花簇结构包括二次颗粒，所述二次颗粒由一次颗粒经包覆层团聚形成；所述一次颗粒的材料为磷酸铁锂。

2、如权利要求1所述的磷酸铁锂材料，其特征在于，所述二次颗粒包含所述一次颗粒的个数为2-512，较佳地为10-450，例如300、400或450；

和/或，所述磷酸铁锂材料中还包括游离一次颗粒，所述游离一次颗粒的个数占“二次颗粒与游离一次颗粒个数总和”的百分比为0.1%-5%，较佳地为0.1%-4.5%，更佳地为0.1%-3%，进一步更佳地为0.1%-2%；

和/或，所述包覆层的厚度为2-20nm，例如4-5nm。

3、如权利要求1或2所述的磷酸铁锂材料，其特征在于，所述一次颗粒为纳米颗粒，所述一次颗粒的粒径范围较佳地为30nm-1000nm，更佳地为100nm-800nm，例如150nm或200nm；

较佳地，所述一次颗粒的D50为100nm-300nm，更佳地为200nm；

和/或，所述的一次颗粒的结晶度为>96%；

和/或，所述一次颗粒的形状为球状、椭球状、棒状、片状和星形中的一种或多种；

较佳地，所述一次颗粒为椭球状，所述一次颗粒的D50为<300nm；所述一次颗粒的D90为<600nm；

较佳地，所述一次颗粒中，粒径为30nm-140nm占比为50%，140nm-200nm占比为37.76%，200nm-270nm占比7.14%，270nm-1000nm占比5.1%；

和/或，所述二次颗粒的粒径满足下述条件（1）-（4）中的至少一个：

（1）所述二次颗粒的D10为 $\geq 0.35\mu\text{m}$ ；

（2）所述二次颗粒的D50为1-2.2 μm ，较佳地为1.6 μm ；

（3）所述二次颗粒的D90为 $\leq 6.50\mu\text{m}$ ；

（4）所述二次颗粒的D99为 $\leq 12.50\mu\text{m}$ 。

4、一种磷酸铁锂前驱体的制备方法，其特征在于，其包括如下步骤：

S1.将铁源与磷酸溶液的混合物反应，反应完成后进行研磨得到产物A；

将有机酸溶液、锂源和包覆源的混合物反应，反应完成后得到产物B；所述产物A和所述产物B的制备先后顺序不限；

S2.将所述产物A与所述产物B的混合物进行研磨，得到磷酸铁锂前驱体；

其中，所述磷酸铁锂前驱体粒径为800nm-2000nm。

5、如权利要求4所述的磷酸铁锂前驱体的制备方法，其特征在于，所述磷酸铁锂前驱体的粒径为800nm-1800nm，例如为1000nm或1400nm；

和/或，所述包覆源为碳材料、金属化合物和导电高分子中的一种或多种；

其中，所述碳材料较佳地为葡萄糖、葡萄糖衍生物、有机酸、有机酸衍生物、酚醛树脂、聚乙烯、聚乙二醇、聚乙烯醇、聚乙烯醇衍生物、聚丙烯酸、聚丙烯酸衍生物、带有N或O元素的杂环聚合物或者缩聚物；

所述葡萄糖衍生物较佳地包括葡萄糖、蔗糖、淀粉和环糊精中的至少一种；

所述有机酸较佳地包括甲酸、乙酸、草酸、柠檬酸、酒石酸和苹果酸中的至少一种；

所述聚丙烯酸衍生物较佳地包括聚丙烯酸酯；

所述带有N或O元素的杂环聚合物较佳地包括聚乙烯吡咯烷酮；

其中，所述金属化合物较佳地包括氧化铝和/或锡酸锌；

其中，所述导电高分子较佳地包括聚苯胺、聚苯乙烯硫醇、聚乙炔、碳酸锂和聚碳酸酯中的一种或多种；

较佳地，所述包覆源为碳酸锂和蔗糖；

较佳地，所述包覆源为柠檬酸和聚丙烯酸；

较佳地，所述包覆源为碳酸锂、蔗糖和聚乙烯吡咯烷酮。

6、如权利要求4或5所述的磷酸铁锂前驱体的制备方法，其特征在于，所述铁源为含有铁元素和氧元素的化合物，较佳地为铁粉、三氧化二铁、四氧化三铁和硝酸铁的一种或多种，更佳地为铁粉、三氧化二铁和四氧化三铁的一种或多种；

较佳地，所述铁粉中铁的含量为95wt%以上，更佳地为99wt%以上，进一步更佳地为99.5wt%以上，例如为99.7wt%，

较佳地，所述铁粉为一次还原铁粉、二次还原铁粉、羰基还原铁粉和电解铁粉的一种或多种；

较佳地，所述三氧化二铁的纯度为95wt%以上，更佳地为99wt%以上，进一步更佳地为99.5wt%以上；

较佳地，所述四氧化三铁的纯度为95wt%以上，更佳地为99wt%以上，进一步更佳地为99.5wt%以上；

和/或，所述铁源的目数为100-1000目，较佳地为200-500目，例如为250目或300目；

和/或，所述磷酸溶液是指磷酸水溶液，所述磷酸溶液中磷酸的质量百分浓度较佳地为20-85%，例如为49%、59%或62%；

和/或，所述磷酸溶液中的磷酸为工业级磷酸、食品级磷酸、电器级磷酸或电子级磷酸；

和/或，所述铁源与磷酸溶液的混合物的反应温度为 20-95℃，较佳地为 30-90℃，例如为 35℃、45℃或 55℃；

和/或，所述铁源与磷酸溶液的混合物中，铁元素与磷酸的摩尔比为 (0.94-1.05): 1，较佳地为 (0.96-1.0): 1，例如为 0.98:1；

和/或，所述铁源与磷酸溶液的混合物中还包括催化剂；所述催化剂的种类较佳地为钛系催化剂；其中，所述催化剂的添加量较佳地为铁源添加量的 0.5wt%-2wt%；其中，所述催化剂的添加方式较佳地为先将所述催化剂与所述磷酸溶液混合，然后再加入铁源；

和/或，所述有机酸溶液中有机酸的质量百分浓度为 5-98%，例如为 55%、62%或 72%；

和/或，所述有机酸溶液中的有机酸为羧酸类化合物和/或抗坏血酸，所述羧酸类化合物较佳地为甲酸、乙酸、草酸、柠檬酸、酒石酸和苹果酸中的一种或多种；所述有机酸例如为柠檬酸和/或草酸，或为苹果酸和/或酒石酸；

和/或，所述的有机酸为含有羧酸的不饱和烃通过自由基聚合共聚而成的高分子聚合物，例如聚（甲基）丙烯酸或聚丙烯酸；

和/或，所述锂源为一水氢氧化锂、碳酸锂、磷酸二氢锂、磷酸锂和醋酸锂中的一种或多种，较佳地为一水氢氧化锂和/或醋酸锂；所述碳酸锂较佳地为工业级碳酸锂或电池级碳酸锂；

和/或，所述锂源中的锂元素与所述磷酸溶液中的磷酸的摩尔比为 0.98-1.05，例如为 1.02、1.03 或 1.04；

和/或，所述包覆源的加入量占所述铁源的质量百分比为 1%-60%，较佳地为 5%-50%，更佳地为 10%-40%；

和/或，所述有机酸、锂源和包覆源的混合物的反应温度为 20-95℃，更佳地为 30-90℃，例如为 35℃、40℃或 45℃；

和/或，所述有机酸、锂源和包覆源的混合物为将锂源和包覆源加入在搅拌状态下的有机酸溶液中制得；

和/或，S1 中，所述反应在搅拌的条件下进行，所述搅拌的速度较佳地为 25-50Hz，例如 30Hz；

和/或，S2 中，所述研磨为砂磨或球磨；较佳地，所述研磨采用砂磨机进行，所述砂磨机中采用磨珠的粒径较佳地为 0.1-3.0mm，例如为 0.3mm 或 0.4mm；所述砂磨机中采用的磨珠较佳地为氧化锆珠；

和/或，S2 中，所述研磨的时间为 6-10h。

7、一种磷酸铁锂前驱体，其特征在于，其通过如权利要求 4-6 中至少一项所述的制备方法制得。

8、一种磷酸铁锂材料的制备方法，其特征在于，其包括下述步骤：对如权利要求 7 所述的磷酸铁锂前驱体依次干燥、烧结和破碎，得到所述磷酸铁锂材料；

较佳地，所述干燥的方式为喷雾干燥；所述喷雾干燥的进气口温度较佳地为 280℃；所述喷雾干燥的出口温度较佳地为 130℃；

较佳地，所述烧结的条件为：在 99.999%纯度的氮气气氛下，从室温以 5℃/min 的升温速率逐步升温至 650℃-750℃，于 650℃-750℃条件下恒温 5-20h，降温；

较佳地，所述破碎的方式为气流破碎。

9、一种磷酸铁锂材料，其特征在于，其通过如权利要求 8 所述的制备方法制得。

10、一种如权利要求 1-3 和 9 中至少一项所述的磷酸铁锂材料作为正极材料在锂离子电池中的应用。