

2017-12-28

Effects of jet milling and classifying process on the performance of LiFePO₄/C in full batteries

Xing-liang LIU

Mao-ping YANG

Wei-wei WANG

Yong CAO

Hefei Guoxuan High-tech Power Energy Co.,Ltd, Hefei, Anhui 230011, China,, caoyong@gotion.com.cn

Recommended Citation

Xing-liang LIU, Mao-ping YANG, Wei-wei WANG, Yong CAO. Effects of jet milling and classifying process on the performance of LiFePO₄/C in full batteries[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2017 , 23(6): 661-666.

DOI: 10.13208/j.electrochem.160930

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol23/iss6/4>

This Article is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

DOI: 10.13208/j.electrochem.160930

Artical ID:1006-3471(2017)06-0661-06

Cite this: *J. Electrochem.* 2017, 23(6): 661-666

Http://electrochem.xmu.edu.cn

分级过程对 LiFePO_4/C 电池性能的影响

刘兴亮, 杨茂萍, 汪伟伟, 曹 勇*

(合肥国轩高科动力能源有限公司, 安徽 合肥 230011)

摘要: 本文采用磷酸铁工艺路线制备碳包覆的磷酸铁锂(LiFePO_4/C)复合正极材料, 系统考察了气流粉碎分级过程对 LiFePO_4/C 正极材料及全电池性能的影响. 研究表明, 分级前磷酸铁锂颗粒粒度较大, 中值粒径为 $17.37 \mu\text{m}$, 呈规整球形形貌, 具有较高的振实密度和碳含量; 分级后球形被打碎, 振实减小. 全电池测试结果显示, 分级过程对全电池的容量、交流内阻、直流内阻、功率密度的影响较小; 但分级前电芯的低温放电容量保持率和 550 周的高温循环保持率分别 60.1% 和 87.5%, 明显优于分级后的 49.5% 和 84.7%. 分级前碳层能均匀包覆在磷酸铁锂表面形成均匀导电网络, 而分级过程将磷酸铁锂的碳层有一定的剥离和破坏导致性能下降.

关键词: 磷酸铁锂; 气流粉碎分级; 全电池; 电化学性能

中图分类号: O646; TM912

文献标识码: A

橄榄石型磷酸铁锂正极材料因其安全性优、环境友好、价格低廉、工艺简单等优势被广泛应用于锂离子二次电池中^[1-2], 但磷酸铁锂电子和离子电导率低等缺陷影响其电化学性能, 尤其是倍率性能的降低^[3]. 针对这些缺陷的改性主要包括碳包覆^[4]、离子掺杂^[5-6]、粒度控制^[7]及极片改性^[8]等方法. 目前, 工业化制备磷酸铁锂主要是采用磷酸铁配锂源和碳源的工艺路线, 该工艺路线过程简单、能耗较低, 且制备的磷酸铁锂具有优秀的电化学性能^[9-11]. 磷酸铁锂控制粒度主要是希望得到粒度较小的一次颗粒^[12]. 磷酸铁锂材料在保护气氛煅烧后采用气流粉碎分级, 通过气流的带动下, 磷酸铁锂在粉碎腔中相互碰撞、摩擦而粉碎, 降低二次颗粒大小, 以达到提升材料的加工性能及高压实密度的目的. 而煅烧后未经气流粉碎分级的磷酸铁锂材料使用涂碳铝箔后的加工性能不受影响, 亦能做到高压实密度, 且降低设备及人力的投入.

本文主要是从全电池工程化角度研究磷酸铁锂二次团聚体经气流粉碎分级前后物性变化与全电池性能差异, 并对全电池容量、内阻、倍率、功率、低温及高温循环等性能进行对比分析, 研究气流粉碎分级过程对磷酸铁锂电池性能的影响.

1 实验

1.1 样品合成

LiFePO_4 正极材料以磷酸铁路线工艺制备而成, 以磷酸铁(电池级)、碳酸锂(电池级)为原料, 葡萄糖(食品级)为碳源, 采用每批次 200 kg 的中试级别. 主要合成工艺如下: 按锂、铁、磷化学计量比为 1.01:0.97:1 称取原料加入到 500 L 搅拌磨中, 以去离子水为研磨介质, 浆料固含量为 40%, 混合均匀后转移到超细纳米磨中充分研磨, 控制研磨粒度 $D_{50} < 300 \text{ nm}$; 浆料经过喷雾干燥得到 LiFePO_4 前驱体; 将 LiFePO_4 前驱体置于辊道炉中在 N_2 气氛保护下 $450 \text{ }^\circ\text{C}$ 预烧 5 h 后, $750 \text{ }^\circ\text{C}$ 下煅烧 15 h 制备纳米 LiFePO_4/C 复合材料; 可将此复合材料直接运用到全电池中. 作为对比样, LiFePO_4/C 复合材料经气流粉碎机粉碎分级后运用到全电池中, 分别命名为 LFP-分级前、LFP-分级后.

1.2 扣式电池的组装

将合成的正极材料、导电剂乙炔黑(电池级)和粘结剂聚偏氟乙烯 HSV900 (电池级), 按质量比 80:10:10 混合, 与 N-甲基吡咯烷酮(电池级)制成浆料, 以 $20 \mu\text{m}$ 厚涂碳铝箔为集流体(电池级)涂成正极片, 并裁成直径 12 mm 的圆片(约含 10 mg 活性物质), 在 $80 \text{ }^\circ\text{C}$ 真空(真空度 $< 133 \text{ Pa}$)干燥 12 h; 以金属锂片(电池级)为对电极, $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

LiPF₆/EC+DMC(体积比 1:1, 电池级)为电解液, 聚乙烯微孔膜为隔膜(美国产), 在充满高纯氩气保护的手套箱中组装成 CR2016 型扣式电池。

1.3 全电池的制作

采用的电芯是 22.5 Ah 的铝壳方形电池, 正极浆料及极片制作过程如下: 先将 PVDF 溶解于 NMP 中制成固含量为 5% 的胶液, 待胶液中的气泡全部消散后, 加入导电剂 Super P 和 KS-6, 搅拌均匀后加入 LiFePO₄ 正极材料进行高速分散并匀浆, 将得到的浆料均匀涂覆在涂碳铝箔上经过烘干制备得到正极极片。负极浆料及极片的制备过程如下: 先将 CMC 溶于去离子水中制备成固含量为 2% 的胶体, 待胶体中的气泡全消后加入导电剂 Super P, 搅拌均匀后加入石墨负极材料, 均匀分散后加入 SBR 调节浆料的粘度, 经过搅拌匀浆后得到浆料涂覆在铜集流体上经过烘干制备得到负极极片, 其中与正极材料匹配时负极容量过量 20%。将组装好的电池放入 80 °C 烘箱中烘烤 48 h 后, 测试极片水分小于 0.05%; 按每安时 6 g 的量注入电解液, 电池经 7000 mA 电流化成、22500 mA 电流分容后进行测试。

1.4 性能测试

用马尔文 2000 (Mastersizer 2000, 英国产) 对样品进行粒度测试分析, 折光率为 1.741; 用康塔振实测试仪(美国)进行振实测试; 用 HH2200A 型高频红外碳硫分析仪(无锡创想分析仪器有限公司)进行碳含量测试; 用 X'Pert PRO 型 X 射线衍射仪(荷兰)对样品进行物相分析, 辐射源 Cu K_α, 石墨单色器, 管电压 40 kV、管电流 0.2 A, 扫描速率为 8 °·min⁻¹, 步长为 0.02°; 用 CT-3008W-5V5mA (深圳市新威尔电子有限公司) 进行扣电测试, 窗口为 2.0 V ~ 4.0 V; 用 BTS-5V20A 和 5V100A 动力电池检测设备(深圳市新威尔电子有限公司)进行全电池测试, 窗口为 2.0 V ~ 3.65 V; 用 3554 型电池内阻测试仪(日本)进行交流内阻测试; 扣式电池、全电池测试(高温循环和低温放电除外)均在室温下进行。

2 结果与讨论

2.1 物性参数测试

为考察分级对于磷酸铁锂粒度的影响, 选取分级前、后的成品物料进行粒度分析测试, 结果示于图 1。因固化喷雾干燥机设备参数及煅烧条件, 所以分级前、后的粒度分布均呈现较规整的正态

分布, 其 D₅₀ 分别为 17.37 和 3.19 μm; 而分级后的粒度分布更窄, 气流粉碎分级过程对于材料的粒度分布影响较大, 可将大颗粒的物料粉碎成较小的物料。分级前、后的振实密度大小分别为 1.12 和 0.96 g·mL⁻¹, 说明气流粉碎将二次颗粒破碎过程中, 降低了材料的振实密度; 而分级前、后的碳含量分别为 2.53 和 2.42%, 说明分级过程对 LiFePO₄/C 复合材料中的包覆碳有一定的剥离过程。

2.2 XRD 测试

图 2 为采用磷酸铁工艺合成的磷酸铁锂在分级前、后的 XRD 谱图。分级前、后的 LiFePO₄/C 复合材料的 XRD 谱图具有尖锐的衍射峰, 说明材料的结晶度较高, 与磷酸铁锂标准卡片(JCPDS #40-1499)相一致。没有检测出杂质峰, 说明采用磷酸铁工艺合成的磷酸铁锂纯度较高^[3]。而分级前、后的 XRD 图谱没有明显差别, 说明分级对材料晶型没有明显影响。

2.3 扣式电池性能测试

图 3 是分级前、后 LiFePO₄/C 不同倍率(0.2C、1C、2C、3C)下的首次充放电曲线(1C = 170 mA·g⁻¹)。从图中可知, 磷酸铁工艺制备的磷酸铁锂具有较好的扣电性能。0.2C 倍率分级前、后的放电比容量分别为 158.3、157.3 mAh·g⁻¹; 首次库仑效率分别为 97.78 和 97.04%; 对应的中值电压分别为 3.388 和 3.396 V。分级前在 1C、2C、3C 倍率下的放电比容量为 148.5、141.8、137.1 mAh·g⁻¹; 分级后在 1C、2C、3C 倍率下的放电比容量为 150.0、143.9、138.5 mAh·g⁻¹。分级前、后扣式电池性能差异较小, 说明分级过程对材料的扣式电池性能影响不大。

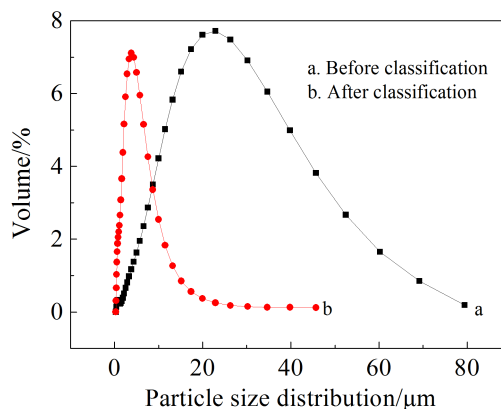


图 1 分级前、后 LiFePO₄/C 的粒度分布
Fig. 1 Particle size distributions of LiFePO₄/C before and after classification

表 1 分级前后 LiFePO₄/C 的物性参数
Tab. 1 Physical parameters of LiFePO₄/C before and after classification

Item	Particle size distribution/ μm			Tap density/($\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)	Carbon content/%
	D10	D50	D100		
Before classification	4.83	17.37	65.06	1.12	2.53
After classification	0.89	3.19	39.03	0.96	2.42

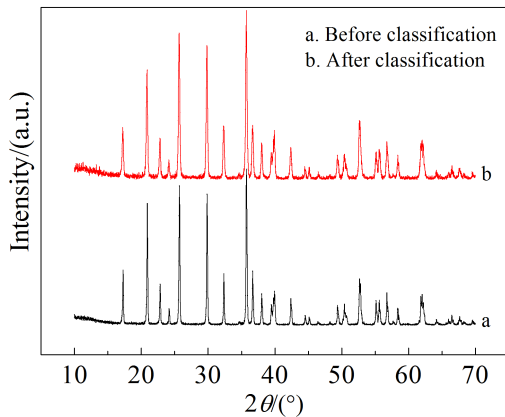


图 2 分级前、后 LiFePO₄/C 的 XRD 谱图
Fig. 2 XRD patterns of LiFePO₄/C before and after classification

2.4 SEM 测试

图 4 是磷酸铁锂分级前、后的 SEM 照片. 磷酸铁水系喷雾干燥法制备的磷酸铁锂, 具有湿化学方法的优点并能克服其缺点^[4]. 从图中可以看出, 材料在分级前呈现球形形貌颗粒大小为 10 ~ 40 μm , 集中在 20 μm , 这与粒度分布测试二次颗粒大小较为吻合, 分级的一次颗粒大小为 200 ~ 700 nm. 从 40000 倍 SEM 照片可以看出, 磷酸铁锂一次颗粒之间有很多的絮状的碳使磷酸铁锂一次颗粒之间紧密接触形成网络通道, 保证了磷酸铁锂之间的导电性; 而分级后球形被破碎, 破碎后的一次颗粒呈类球形形貌, 没有明显的二次团聚体, 颗粒大小为 200 ~ 700 nm, 从 40000 倍的 SEM 照片中可以看出, 磷酸铁锂球形二次颗粒被打破后, 一次颗粒之间的碳层被剥离, 从 SEM 中得出分级过程对 LiFePO₄/C 复合材料的二次形貌影响较大, 对一次粒子几乎没有影响.

2.5 全电池性能测试

1) 容量和交流内阻比较

图 5 是分别选取 20 支 LiFePO₄/C 分级前、后

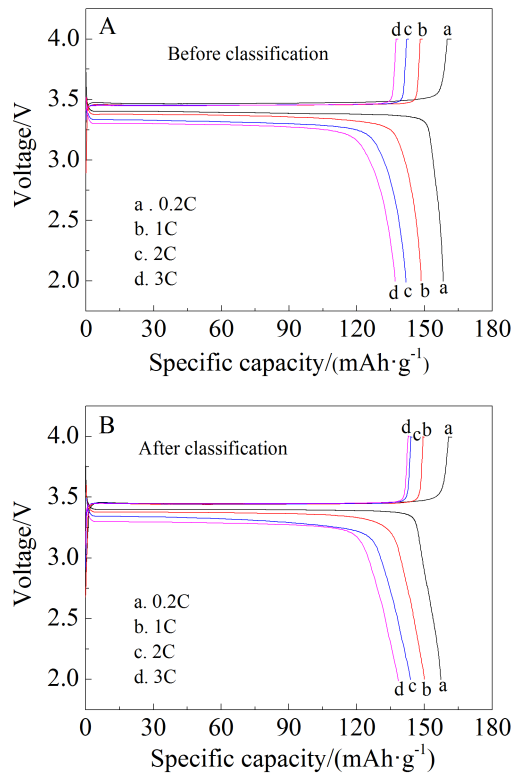


图 3 分级前(A)、后(B) LiFePO₄/C 的不同倍率首次充放电曲线
Fig. 3 Initial charge/discharge curves of LiFePO₄/C before (A) and after (B) classification

全电池进行容量和内阻进行比较, 从图中可以看出, 分级前、后的交流内阻均值分别为 1.448 m Ω 和 1.482 m Ω ; 分级过程对全电池的容量、内阻几乎没有影响, 说明分级过程只是一定程度上改变了 LiFePO₄/C 复合材料的二次颗粒, 并没有破坏 LiFePO₄/C 材料的一次颗粒.

2) 倍率放电测试

图 6 是 LiFePO₄/C 复合材料在不同倍率 (0.33C、0.5C、1C、2C、3C、4C) 下的放电曲线, 其中充电倍率均为 0.2C. 随着放电倍率的增加, 分级前后的电芯的中值电压均有一定的下降. 分级前、后

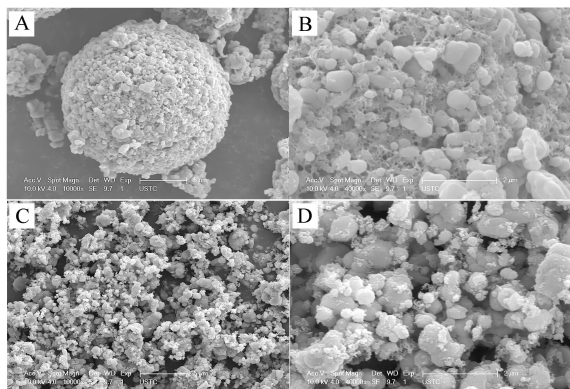


图 4 分级前(A、B)、后(C、D)LiFePO₄/C 的扫描电镜照片
Fig. 4 SEM images of LiFePO₄/C before (A, B) and after (C, D) classification

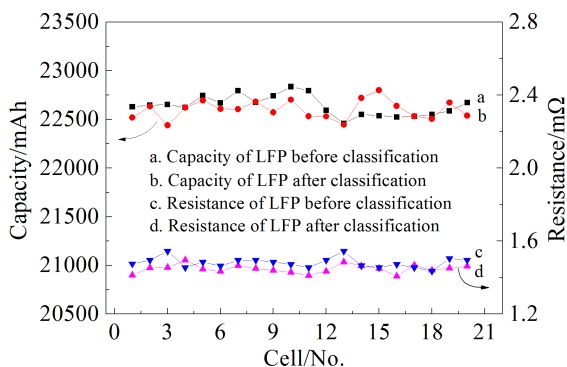


图 5 分级前、后电芯的容量和交流内阻
Fig. 5 The capacity and ACIR plots of LiFePO₄/C before and after classification

的电芯的 4C 倍率的中值电压分别为 3.042 V、2.986 V;4C/0.33C 倍率的容量保持率分别为 99.63%、99.23%。从放电曲线上看,分级前的电芯具有更小的极化。

3)混合动力脉冲性能的比较

为考察分级对电芯的动力脉冲能力特性,本文对分级前、后的全电池进行混合脉冲能力特性(Hybrid Power Characteristic, HPPC)测试^[15]。图 7 是分级前后的电池经过 10S 放电(4C)和 10S 反馈(3.75C)HPPC 测试后对不同放电深度(Depth of Discharge, DOD)下的直流内阻和质量功率密度曲线。在 50%DOD 条件下,分级前、后放电直流内阻(Direct Current Internal Resistance, DCIR)分别为 3.54 mΩ、3.60 mΩ,对比之前的交流内阻趋势,说明分级前的内阻值均小于分级后的内阻;分级前颗粒呈较规整的球形颗粒,颗粒与颗粒之间连接较

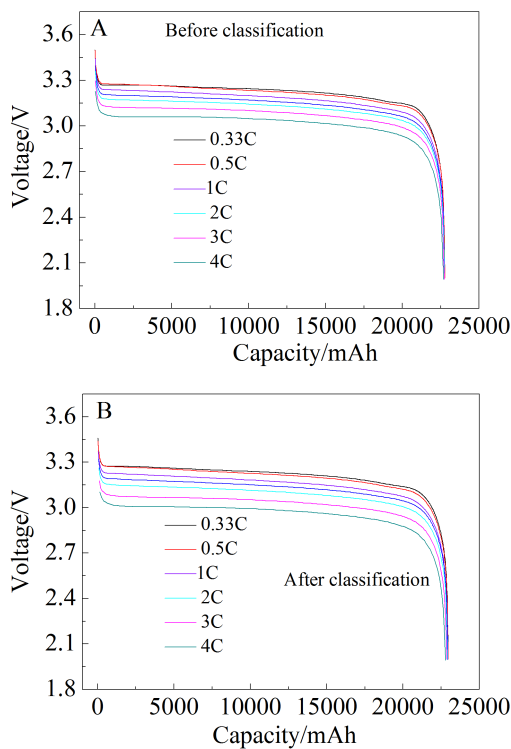


图 6 分级前(A)、后(B)LiFePO₄/C 的倍率放电性能
Fig. 6 The discharge curves of LiFePO₄/C at different rates before (A) and after (B) classification

为紧密,接触内阻更小.分级前后电池在 50%DOD 条件下的功率密度在 1200 W·kg⁻¹ 左右,属于较高水平,分级前、后质量功率密度没有明显差别。

4)低温放电性能比较

图 8 给出分级前后电池在 -20 °C、1C 倍率下的电芯放电曲线的比较.分级前的 LiFePO₄/C 材料制作的电芯有效明显的电压平台,其中值电压为 2.637 V,高于分级后的 2.537 V,且分级后未出现明显的电压平台.从容量保持率上看,分级前电池的容量保持率分别为 60.1%,优于分级后的电芯容量保持率(49.5%),可能是分级过程对磷酸铁锂碳包覆均匀产生一定的剥离和破坏导致低温性能降低。

5)高温循环性能比较

高温条件下可以加快电池内部的反应,缩短测试周期.图 9 是分级前、后电芯在高温 55 °C、1C 倍率下的高温循环性能,遴选循环前 20 周的平均值作为基准容量.高温测试前 10 周下,电池的容量保持率均呈现上升趋势,说明电池前几周循环有活化过程.分级前电芯容量保持率优于分级后的容量保持率,550 周高温循环,分级前、后的容量

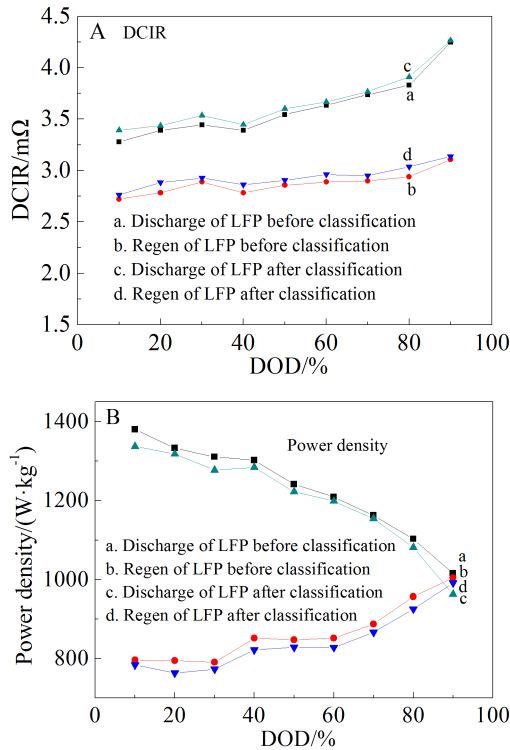


图 7 分级前后 LiFePO₄/C 直流内阻(A)和功率密度(B)
Fig. 7 DCIR (A) and power density (B) of LiFePO₄/C before and after classification

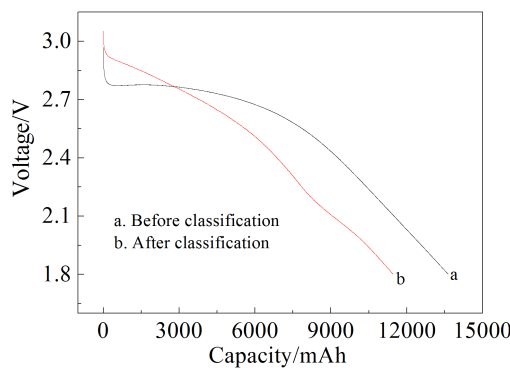


图 8 分级前、后电芯的低温性能比较
Fig. 8 The discharge profiles of LiFePO₄/C before and after classification at -20 °C

保持率分别为 87.5 和 84.7%；分级前的碳层能均匀包覆在磷酸铁锂周围形成均匀的导电网络，分级过程对磷酸铁锂的碳层有剥离或破坏作用，导致其容量衰减加快。

3 结 论

本文研究了气流粉碎分级过程对于磷酸铁工艺制备的 LiFePO₄/C 正极材料及全电池的影响。分

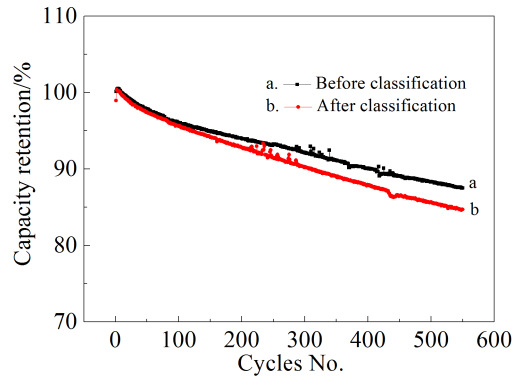


图 9 分级前、后电芯 55 °C 高温循环性能的比较
Fig. 9 Cycle performance of LiFePO₄/C at 1.0C before and after classification at 55 °C

级前的磷酸铁锂颗粒粒度较大，呈规整的球形，具有较高的振实密度和碳含量；分级后球形被打碎，振实减小，碳层出现一定的剥离。分级过程对全电池的容量、交流内阻、直流内阻、功率密度没有明显的影响，但分级过程对电池的低温保持率和高温循环性能有一定的破坏作用，分级前的碳层能均匀包覆在磷酸铁锂表面形成均匀的导电网络，而分级过程对磷酸铁锂的碳层有一定的剥离和破坏作用，导致性能下降。

参考文献(References):

- [1] Beninati S, Damen L, Mastragostino M. Fast sol-gel synthesis of LiFePO₄/C for high power lithium-ion batteries for hybrid electric vehicle application[J]. Journal of Power Sources, 2009, 194(2): 1094-1098.
- [2] Maier J. Nanoionics: Ion transport and electrochemical storage in confined system[J]. Nature Materials, 2005, 4(11): 805-815.
- [3] Wu K P, Peng Z D, Cao Y B, et al. Synthesis and characterization of high-rate LiMn_{1/3}Fe_{2/3}PO₄/C composite using nano MnFe₂O₄ as precursor[J]. Materials Letters, 2015, 152: 217-219.
- [4] Cui Y, Zhao X L, Guo R S. High rate electrochemical performances of nanosized ZnO and carbon co-coated LiFePO₄ cathode[J]. Materials Research Bulletin, 2010, 45(7): 844-849.
- [5] Molenda J, Ojczyk W, Swierczek K, et al. Diffusional mechanism of deintercalation in LiFe_{1-y}Mn_yPO₄ cathode material[J]. Solid State Ionics, 2006, 177(26/32): 2617-2624.
- [6] Xu G J, Liu Z H, Cui G L, et al. Strategies for improving the cyclability and thermo-stability of LiMn₂O₄-based bat-

- teries at elevated temperatures[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(8): 4092-4123.
- [7] Huang H, Yin S C, Nazar L F. Approaching theoretical capacity of LiFePO_4 at room temperature at high rates[J]. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2001, 4(10): 170-172.
- [8] Swain P, Viji M, Pavana S V, et al. Carbon coating on the current collector and LiFePO_4 nanoparticles-influence of sp^2 and sp^3 -like disordered carbon on the electrochemical properties[J]. *Journal of Power Sources*, 2015, 293: 613-625.
- [9] Rangappa D, Sone K, Kudo T, et al. Directed growth of nanoarchitected LiFePO_4 electrode by solvothermal synthesis and their cathode properties[J]. *Journal of Power Sources*, 2010, 195(18): 6167-6171.
- [10] Qian L C, Xia Y, Zhang W K, et al. Electrochemical synthesis of mesoporous FePO_4 nanoparticles for fabricating high performance LiFePO_4/C cathode materials[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2012, 152: 128-133.
- [11] Peng W X, Jiao L F, H Y Gao, et al. A nove sol-gel method based on $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ to synthesise submicrometer structured LiFePO_4/C cathode material[J]. *Journal of Power Sources*, 2011, 196(5): 2841-2847.
- [12] Yamada A, Chung S C, Hinokuma K. Optimized LiFePO_4 for lithium battery cathodes[J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 2001, 148: A224-229.
- [13] Tang Z Y(唐致远), Gao F(高飞), Xue J J(薛建军). Effects of ball-milling on the preparation of LiFePO_4 cathode material for lithium-ion batteries[J]. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry(无机化学学报)*, 2007, 23(8): 1415-1420.
- [14] Gao F(高飞), Tang Z Y(唐致远), Xue J J(薛建军). Preparation and characterization of nano-particle LiFePO_4 and LiFePO_4/C by spray-drying and post-annealing method[J]. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry(无机化学学报)*, 2007, 23(9): 1603-1608.
- [15] Zhang Y H, Song W J, Lin S L, et al. A novel model of the initial state of charge estimation for LiFePO_4 batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2014, 248(15): 1028-1033.

Effects of Jet Milling and Classifying Process on the Performance of LiFePO_4/C in Full Batteries

LIU Xing-liang, YANG Mao-ping, WANG Wei-wei, CAO Yong*
(*Hefei Guoxuan High-tech Power Energy Co., Ltd, Hefei 230011, China*)

Abstract: The carbon coated lithium iron phosphate (LiFePO_4/C) composite cathode material was prepared by using iron phosphate process. The effects of jet milling and classifying process on the electrochemical performance of LiFePO_4/C cathode material in full batteries were investigated. Scanning electron microscopic analyses suggested that the globose secondary particles were crustily crushed during the jet milling and classifying process, which would further result in lower tap density and carbon content. The LiFePO_4/C composite cathode materials with different physical characteristics were further tested in full batteries to evaluate the electrochemical properties. The results showed no obvious differences in capacity, AC resistance, DC resistance and power density. However, the globose LiFePO_4/C exhibited far better performances in low temperature discharge capacity retention rate and high temperature cycle retention than that of granulated composite cathode, which probably arisen from the certain delamination and destruction of conductive network during the jet milling and classifying process.

Key words: LiFePO_4/C ; jet milling and classifying; full battery; electrochemical performance