

DOI: 10.13208/j.electrochem.150749

Artical ID:1006-3471(2015)05-0465-06

Cite this: *J. Electrochem.* 2015, 21(5): 465-470

Http://electrochem.xmu.edu.cn

电极水分对磷酸铁锂电池性能的影响

牛俊婷¹, 孙琳², 康书文², 赵政威², 马紫峰^{1,2*}

(1. 上海交通大学化学工程系, 上海电化学能源器件工程技术研究中心, 上海 200240;

2. 中聚电池研究院, 上海 200241)

摘要: 通过库仑法水分测试仪标定不同水分含量(0.3‰~0.7‰)的磷酸铁锂正极片, 将其制备成软包型锂离子电池, 对其电化学循环性能、倍率性能、交流阻抗进行了测试. 结果表明, 不同水分含量极片制备的电池循环性能及倍率性能与电极水分含量有密切关系, 水分含量在 0.4‰~0.5‰之间时循环性能最优, 水分含量超过 0.6‰时电化学性能衰减严重, 电池的内阻和电化学反应阻抗明显增加. 将循环 200 周后的软包电池进行拆解, 分别使用激光粒度仪、XRD、SEM 对循环后磷酸铁锂正极片进行微观形貌分析, 发现水分含量超过 0.6‰时极片表面发生颗粒破裂现象. XRD 晶相分析表明, 随着水分含量的升高, 衍射峰晶面的位置有所偏移, 但主要衍射峰的位置基本相同, 晶型并未发生改变.

关键词: 水分; 磷酸亚铁锂; 软包电池; 循环性能

中图分类号: O646

文献标识码: A

锂离子电池具有工作电压高、容量高、自放电小、循环寿命长、无记忆效应以及无环境污染等显著优点, 是目前最具实用价值的移动电子设备电源及电动汽车动力电池^[1-4]. 对于应用于电动汽车及大型储能装置中的大容量型动力锂离子电池, 限制其推广应用的主要因素是电池的循环性能、安全性和成本. 电池制造过程中, 电极水分控制对于电池的循环寿命和安全性有着重要影响^[4-7]. 吴宁宁等研究了锰酸锂体系锂离子电池水分控制方案及水分对电池的循环性能影响^[8]. 张海林等对钴酸锂体系锂离子电池电极水分对其电化学性能及安全性的影响进行了研究^[9]. Burns 等通过向钴酸锂和三元材料锂离子电池电解液中注水的方式研究了水分含量对其性能的影响^[10]. 朱静等在钴酸锂体系的锂离子电池电解液中注水研究了高低温下水分对其电化学性能的影响^[12]. 吴凯等向电解液中定量注水, 研究了水分对钛酸锂锂离子电池胀气程度的影响^[11]. Zaghib 等将碳包覆磷酸铁锂正极材料浸入水中, 发现浸水后碳包覆层并不能保护磷酸铁锂材料^[13]. 徐丹等将磷酸铁锂材料浸泡在蒸馏水中 96 h 后, 在 2.5~4.5 V 区间、C/10 倍率的充放电测试表明, 蒸馏水浸泡的 LiFePO_4 和未经蒸馏水浸泡

的 LiFePO_4 的首次放电比容量分别为 $131.8 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $140 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 20 次循环后容量分别为 $96 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $117 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 浸水后磷酸铁锂循环性能衰减严重^[14]. 王子君通过改变烘烤时间研究水分对软包磷酸铁锂电池胀气程度的影响^[15]. 但以上研究均没有涉及对极片水分含量的定量研究. 自 1997 年 Goodenough 首次提出具有橄榄石结构的磷酸铁锂正极材料以来, 经过多年的理论研究和产业化实践, 基于磷酸铁锂体系的动力锂离子以其安全性好、成本低、寿命长已经应用于电动汽车电池及储能领域^[16-20]. 然而, 大容量磷酸铁锂动力电池制造过程中, 电池的一致性至关重要, 无论是车用动力电池系统还是大容量储能系统, 电池系统集成多为上百节甚至上千节单体电池混联使用, 系统的可靠性取决于最弱的一个电池, 系统的安全性取决于最不稳定的一個電池, 因此, 对单体电池的一致性要求要比消费品电子产品用電池高得多. 电极片生产是锂离子电池生产中的核心环节之一, 电极水分是影响電池品质的重要技术指标^[4, 9, 15, 18]. 工业生产中對電池極片的水分含量还没有精确的控制标准, 这是影响磷酸铁锂电池一致性的重要影响因素之一. 目前, 对磷酸铁锂体系锂离子电池极片水

分控制工艺及水分含量对其电池电化学性能影响的系统性研究鲜见报道. 本文制备了不同水分含量的磷酸铁锂电池, 并对其进行电化学性能测试和物理表征, 探索了锂离子电池的极片水分控制标准 and 水分控制工艺, 以期进一步改善磷酸铁锂体系锂离子电池实际生产工艺中一致性低的问题.

1 实 验

1.1 试剂与仪器

磷酸铁锂 (LFP, 纯度 $\geq 99.0\%$, 杭州博骏科技有限公司), 人造石墨 (纯度 $\geq 99\%$, 上海杉杉科技有限公司), 日本超导炭黑 (SP, 纯度 $\geq 99.0\%$, 上海翠科化工有限公司), 聚氟乙烯 (PVDF, 纯度 $\geq 99.0\%$), N-甲基吡咯烷酮 (NMP, $\geq 99.0\%$, 上海凌峰化学试剂有限公司), 隔膜 (Celgard 2300 PP/PE/PP), 特制电解液 (8021, 天津中聚新能源设备有限公司).

831KF 库仑法水分测试仪 (831KF, 瑞士万通), 单面转移式间歇涂布机 (ZY-TSF4-3506D, 江苏金帆展宇新能源科技有限公司), 电化学工作站 (CHI604D, 上海辰华仪器有限公司), 蓝电电池测试系统 (CT2001A, 武汉市蓝电电子有限公司), 激光粒度仪 (APA2000, Malvern), X 射线衍射仪 (XRD) (Advance 8 型, 德国布鲁克公司), 扫描电子显微镜 (SEM, Nova NanoSEM450 型, 美国 FEI 公司).

1.2 电池制备

磷酸铁锂正极片的制备: 将活性物质 LFP、导电剂 SP、粘结剂 PVDF 按质量比 92:4:4 以 NMP 为溶剂制成浆料, 使用单面转移式涂布机将浆料涂布在铝 (Al) 集流体上, 控制面密度为 $253 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2}$, 烘干后将电极极片辊压至压实密度 $2.2 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$.

石墨负极片的制备: 将活性物质石墨、导电剂 SP、粘结剂 PVDF、按质量比 93:3:4 以 NMP 为溶剂制成浆料, 使用单面转移式涂布机将浆料涂布在铜 (Cu) 集流体上, 调节面密度为 $124 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2}$, 烘干后将电极极片辊压至压实密度 $1.6 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 安全系数控制在 1.05 ~ 1.10 之间. 将焊接极耳后的磷酸铁锂正极片放置在湿度和温度一定的干燥间, 通过控制搁置时间及库仑法水分测试仪标定得水分含量 0.3‰ ~ 0.7‰ 之间的正极片. 将以上磷酸铁锂正极、石墨负极、隔膜采用叠片法制成 85 mAh 软包锂离子电池芯包, 封装铝塑膜, 注入一定质量的电解液, 抽真空得软包型磷酸铁锂锂离子电池.

1.3 分析测试

使用 831KF 库仑法水分测试仪标定极片水分

含量. 使用单面转移式间歇涂布机涂布及干燥极片. 采用电化学工作站在开路电压下、 $10^{-2} \text{ Hz} \sim 10^5 \text{ Hz}$ 频率范围内进行交流阻抗测试. 在 2.5 ~ 3.8 V 之间进行充放电测试, 测试其循环性能、倍率性能. 将循环后的电池拆解, 采用 SEM 对样品的形貌进行分析. 将循环后的正极片粉体剥离, 使用激光粒度仪测试其粒径分布. 使用 XRD 对样品进行物相分析, 辐射源为 $\text{Cu K}\alpha$, 管电压为 40 kV, 管电流为 40 mA, 扫描速率为 $6^\circ \cdot \text{min}^{-1}$, 扫描范围 2θ 为 $10^\circ \sim 80^\circ$.

2 结果与讨论

2.1 水分对电池电化学性能的影响

水分含量不同的正极片叠片法组装成电池的循环性能曲线示于图 1. 在前 50 周循环中, 电极水分含量不同的电池容量衰减率接近, 循环稳定. 正极片水分含量在 0.4‰ ~ 0.5‰ 间的电池循环性能良好, 1C (电流密度 $170 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$) 电流充放电循环 200 周后, 电池放电容量仍保持为初始容量的 92.9%. 随着循环的进行, 正极片水分含量超过 0.6‰ 的电池容量急速衰减, 性能恶化, 循环 200 周后容量衰减至 $79.2 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 仅为初始容量的 63.81%. 磷酸铁锂电池的循环性能与电极水分密切相关. 这可能是由于充放电循环初始各电池极片析出的水分相差不多, 随着循环的进行, 水分含量较高 (超过 0.6‰) 的电池极片中有更多的水分扩散至电解液中, 与电解液中的锂盐发生反应产生了具有极强的腐蚀性 $\text{HF}^{[15]}$, 破坏了锂电池结构, 导致电池容量衰减. 尤其是随着充放电过程的进行, HF 含量越高的电池衰减越快.

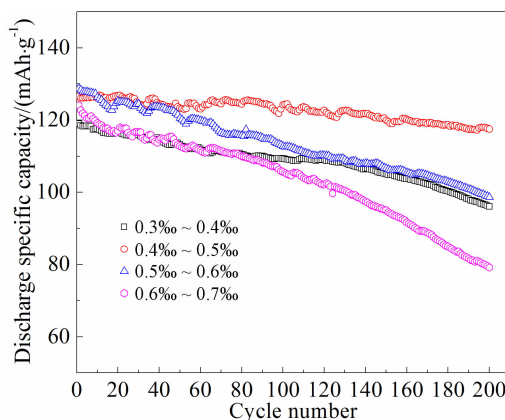


图 1 不同含水量电池 1C 循环性能曲线

Fig. 1 Comparative cycling performances of LFP Lithium-ion battery with different water contents at 1C rate

水分含量不同的正极片通过叠片法组装成电池,在不同倍率下的放电曲线以及其倍率性能对比示于图 2. 在 2.5 ~ 3.8 V 之间,采用 1C ~ 5C 恒定放电倍率进行放电测试. 1C(电流密度 $170 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$)倍率放电时, 电池正极片水分含量在 0.3‰ ~ 0.6‰ 之间的电池的放电比容量接近,约 $130 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,有着平稳的放电平台. 当电池正极片水分含量超过 0.6‰ 时, 电池的放电比容量急剧衰减到 $100 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$. 这说明当电池极片水分含量过多, 超过 0.6‰ 后,电

极水分对电池造成破坏性影响, 导致放电比容量降低. 图 2A、B、C、D、E 中 1C ~ 5C 的多倍率放电曲线均显示, 电池极片水分含量在 0.3‰ ~ 0.6‰ 区间的电池放电比容量较高且接近, 电池极片水分含量超过 0.6‰, 放电比容量急剧衰减. 从图 2F 中 1C ~ 5C 的倍率性能对比也可看出, 1C 放电时正极片水分含量在 0.3‰ ~ 0.6‰ 区间的电池放电比容量较高且接近. 随着放电倍率的增大(2C ~ 5C), 电池极片水分含量超过 0.6‰, 容量衰减速度增大.

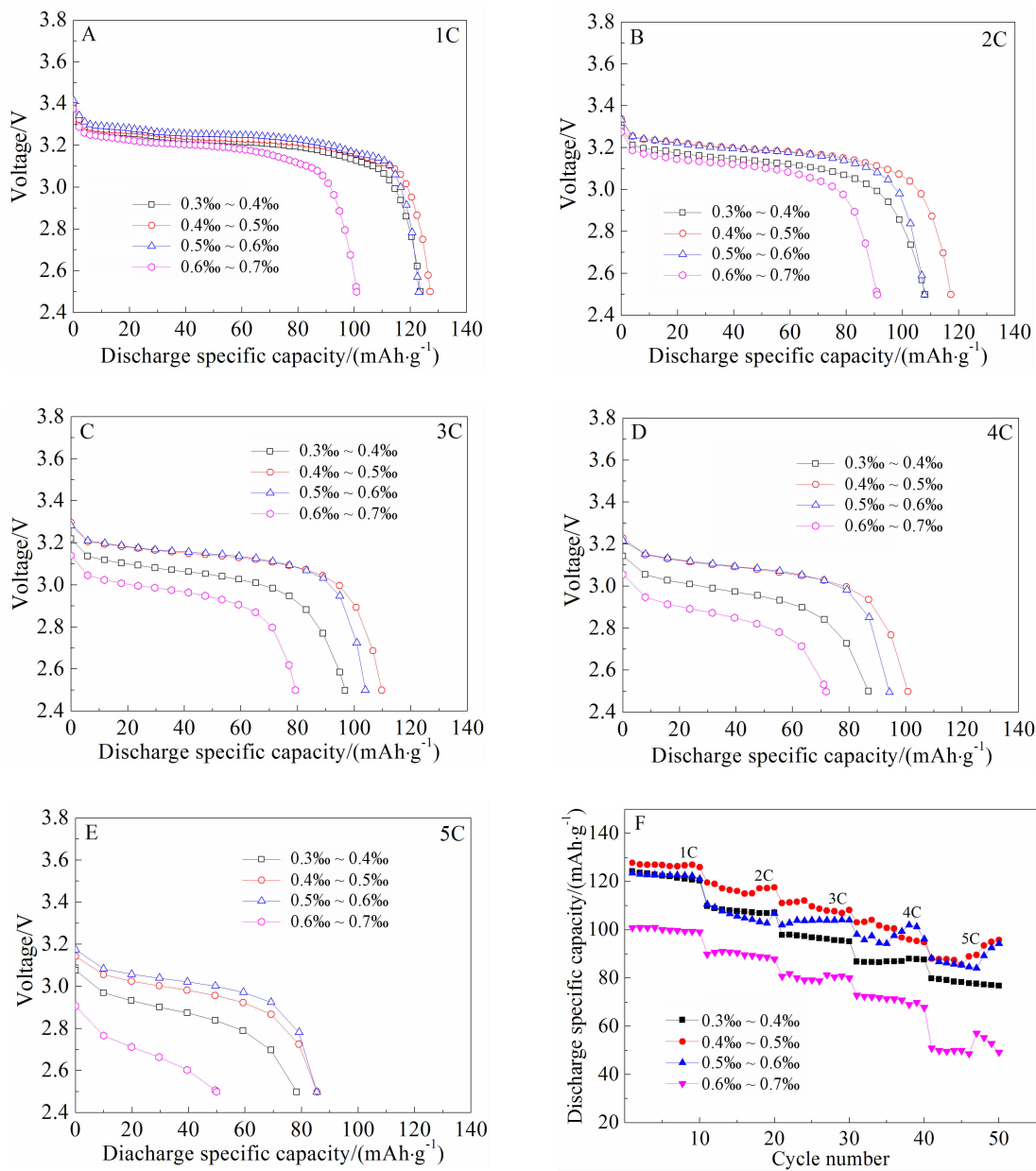


图 2 不同水分含量电池在 1C ~ 5C 倍率下的放电曲线(A-E)以及不同水分含量电池的倍率性能对比(F)

Fig. 2 Rate discharge curves of LFP/1C (A), LFP/2C (B), LFP/3C (C), LFP/4C (D), LFP/5C (E), and comparison of rate capability of LFP lithium-ion battery with different water contents (F)

图 3 为水分含量不同的正极片叠片法组装成电池化成后的交流阻抗谱图. 交流阻抗图由 1 个半圆和 1 条斜线组成, 高频区的半圆反应了界面上的电荷转移电阻, 高频区的半圆弧线曲线的直径越大, 说明材料颗粒之间的电荷转移电阻越大, 低频区的斜线为锂离子在固相电极材料种的扩散引起的^[14]. 从交流阻抗谱图可见, 电池高频区半圆与实轴的交点在电极水分含量超过 0.6‰ 时明显右移, 说明电池内部接触电阻在电极水分含量超过 0.6‰ 时明显增大, 这可能是由于电极水分含量超过 0.6‰ 的电池在电极表面生成的不溶吸附物较多, 导致电池内接触电阻增大. 同时, 电极水分含量超过 0.5‰ 时圆弧半径增大, 可见其阻抗增大, 电极水分含量超过 0.5‰ 会阻碍电化学反应的进行, 开始影响磷酸铁锂电池的电化学性能.

图 4 为不同水分含量正极片叠片法组装成电池循环 200 周后的交流阻抗谱图. 电极水分含量 0.4‰ ~ 0.7‰ 的电池循环 200 周后, 中低频区直线的起始端出现了 1 个新的圆弧, 随之高频区半圆半径逐渐减小, 从而使整个 EIS 曲线变成由两段不规则的圆弧和一条斜线组成. 交流阻抗谱的中低频区出现的新圆弧可能与电池结构的破坏导致电化学脱嵌锂反应变慢有关, 使电池性能恶化^[21]. 电极水分含量低于 0.4‰ 的电池循环 200 周后电池结构保持良好, 未出现新的圆弧. 可见, 电池的循环过程中少量水的存在并不会对电池的结构造成破坏性影响, 当水分含量超过 0.4‰ 时, 水的存在会破坏电池结构, 影响电池的循环性能.

2.2 水分对正极材料结构稳定性的影响

图 5 为不同水分含量正极片的电池 200 周循

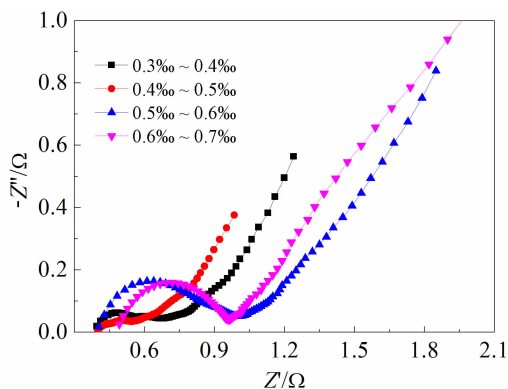


图 3 不同水分含量 LFP 锂离子电池化成后的阻抗特性
Fig. 3 ASR performance of LFP Lithium-ion battery with different water contents

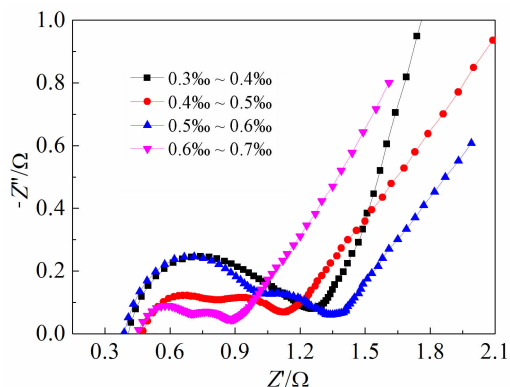


图 4 不同水分含量 LFP 锂离子电池循环 200 周后阻抗特性
Fig. 4 ASR performance of LFP Lithium-ion battery after 200 cycles with different water contents

环后正极粉体的 XRD 谱图. 使用碳酸二甲酯 (DMC) 洗去正极片表面锂盐, 溶剂 NMP 浸泡、离心分离除去粘结剂 PVDF, 烘干后的正极粉体进行 XRD 测试. 正极粉体包括商用碳包覆磷酸铁锂、导电剂乙炔黑以及残存的少量 PVDF. 与磷酸铁锂的标准 PDF 卡片比对可见, 不同水分含量的电池极片循环 200 周后衍射峰晶面的位置有所偏移, 主要衍射峰的位置基本相同, 晶型并未发生改变, 但随着水分含量的升高, 衍射峰强度逐渐增加, 可知样品中的晶粒在逐渐变大.

不同水分含量正极片叠片法组装成的电池, 循环 200 周后拆解得到的正极片表面的 SEM 照片示于图 6. 对比循环前粉体图 (A) 可以看出, 在循环后 4 种样品均在不同程度上发生了颗粒破裂,

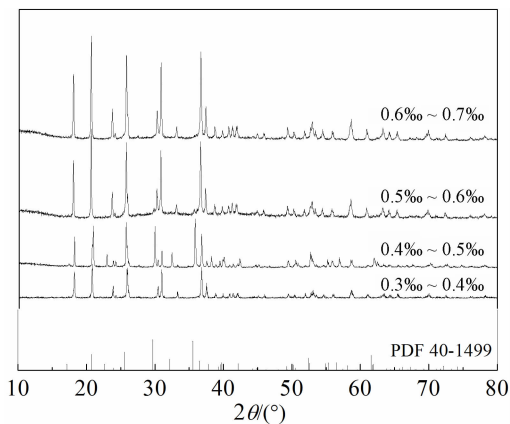


图 5 不同含水量电池循环后 200 周正极 XRD 谱图
Fig. 5 XRD patterns of LFP electrode after 200 cycles with different water contents

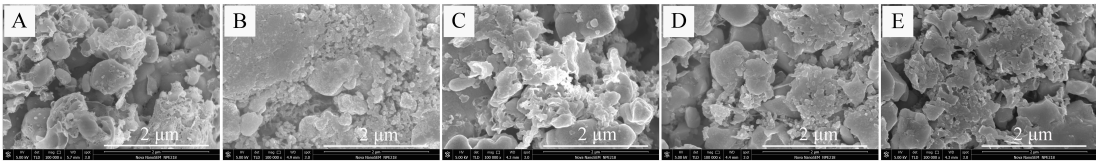


图 6 不同水分含量电池循环 200 周后正极 SEM照片
A. 循环前粉体;B. 0.3‰~0.4‰;C. 0.4‰~0.5‰;D. 0.5‰~0.6‰;E. 0.6‰~0.7‰
Fig. 6 SEM images of LFP electrode after 200 cycles with different water contents
A. Powder before cycling;B. 0.3‰~0.4‰;C. 0.4‰~0.5‰;D. 0.5‰~0.6‰;E. 0.6‰~0.7‰

表 1 循环 200 周后正极材料粒径分布
Tab. 1 Particle size distribution after 200 cycles with different water contents

Water content	$D(0.1)/\mu\text{m}$	$D(0.5)/\mu\text{m}$	$D(0.9)/\mu\text{m}$	$D(0.95)/\mu\text{m}$
0.3‰~0.4‰	0.780	3.433	15.052	26.150
0.4‰~0.5‰	3.739	20.177	51.177	61.230
0.5‰~0.6‰	1.526	7.145	35.162	48.320
0.6‰~0.7‰	1.733	6.770	45.929	61.300

水分含量超过 0.6‰的颗粒破裂明显,颗粒的破裂可能会影响磷酸铁锂电池的电化学性能。

不同水分含量正极片叠片法组装成电池循环 200 周,剥离正极片上的粉体进行粒径分布测试的结果详见表 1. 电极水分含量在 0.4‰~0.5‰时正极粉体粒径较大,电化学循环性能最优,这可能归因于吸脱附过程相对较为频繁,锂离子的不断嵌入和脱出会增大粒径,循环 200 周后粒径较大. 电极水分含量在 0.3‰~0.4‰时正极粉体粒径较小,这可能是由于捕获锂离子后在正极材料中滞留不再脱出,仅进行一次脱吸附,粒径相对于多次吸附的正极材料较小,这可能也是其电化学性能并非最优的原因. 电极水分含量在 0.6‰~0.7‰的粉体粒径较大,循环 200 周后其晶粒增大,颗粒破裂,锂离子通道减少,电化学性能衰减^[22].

3 结 论

采用库仑法水分测试仪标定不同水分含量(0.3‰~0.7‰)的磷酸铁锂正极片,将其制备成软包型锂离子电池,进行电化学性能测试. 电池循环性能及倍率性能与电极水分含量密切相关. 电极水分含量超过 0.6‰时,电池循环性能和倍率性能降低,放电比容量严重衰减,循环 200 周后容量衰减至 $79.2\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,仅为首周容量的 63.81%,且电池内阻增大,电化学阻抗增加. 电池极片在实际生产中的装配环节会吸收水分,导致其电化学性能

衰减. 本文提出了磷酸铁锂系锂离子软包电池在实际生产中电极水分含量需低于 0.6‰的控制标准,以保证单体电池的一致性,提高商用化磷酸铁锂软包电池的循环性能. 限于实验采用符合实际工厂生产条件的大型设备,影响因素较多,电极水分含量低于 0.6‰的控制标准还需进一步探究充足的理论依据。

参考文献 (References):

[1] Armand M, Tarascon J M. Building better batteries[J]. Nature, 2008, 451(7179): 652-657.

[2] Tarascon J M, Armand M. Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries[J]. Nature, 2001, 414(6861): 359-367.

[3] Zhou X, Wang F, Zhu Y, et al. Graphene modified LiFePO_4 cathode materials for high power lithium ion batteries[J]. Journal of Materials Chemistry, 2011, 21(10): 3353-3358.

[4] Huang X J(黄学杰). Electric vehicles and Li-ion batteries [J]. Journal of Physics(物理), 2015, 44(1): 1-7.

[5] Zhang J B(张剑波), Lu L G(卢兰光), Li Z(李哲). Key technologies and fundamental academic issues for traction battery systems[J]. Journal of Automotive Safety and Energy(汽车安全与节能学报), 2012, 3(2): 87-104.

[6] Väyrynen A, Salminen J. Lithium ion battery production [J]. The Journal of Chemical Thermodynamics, 2012, 46: 80-85.

[7] Perujo A, Ciuffo B. The introduction of electric vehicles in

- the private fleet: Potential impact on the electric supply system and on the environment. A case study for the Province of Milan, Italy[J]. *Energy Policy*, 2010, 38(8): 4549-4561.
- [8] Wu N N(吴宁宁), An F Q(安富强), Yang D J(杨道均), et al. Investigations of moisture content and gas in LiMn_2O_4 based batter[J]. *Chinese Journal of Power Sources*(电源技术), 2014, 38(1): 35-37.
- [9] Zhang H L(张海林), He X Y(和祥运), Li Y(李艳). Effects of electrode water content on the performance of Li-ion batteries[J]. *Chinese Battery Industry*(电池工业), 2013, 18(1/2): 44-46.
- [10] Burns J C, Sinha N N, Jain G, et al. The impact of intentionally added water to the electrolyte of Li-ion cells I. Cells with graphite negative electrodes [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2013, 160(11): A2281-A2287.
- [11] Wu K(吴凯). Research on gas generation of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ based Li-ion power battery at elevated temperature[D]. Shanghai(上海): Shanghai Jiao Tong University(上海交通大学), 2014.
- [12] Zhu J(朱静), Yu S J(于申军), Chen Z K(陈志奎), et al. Effect of water contamination on the electrochemical performance of lithium-ion battery[J]. *Journal of Southchina Normal University: Natural Science Edition*(华南师范大学学报:自然科学版), 2009, S1: 115-117.
- [13] Zaghbi K, Dontigny M, Charest P, et al. Aging of LiFePO_4 upon exposure to H_2O [J]. *Journal of Power Sources*, 2008, 185(2): 698-710.
- [14] Xu D(徐丹), Gao S(高珊), Zheng W D(郑卫东), et al. Properties of LIB cathode material LiFePO_4 after extreme water soaking conditions[J]. *Chinese Battery Industry*(电池工业), 2012, 17(3): 161-164.
- [15] Wang Z J(王子君). Research of laminated LiFePO_4 Li-ion battery swollen[D]. Tianjin(天津): Tianjin University(天津大学), 2009.
- [16] Padhi A K, Nanjundaswamy K S, Goodenough J B D. Phospho olivines as positive electrode materials for rechargeable lithium batteries[J]. *Journal of the electrochemical society*, 1997, 144(4): 1188-1194.
- [17] Yamada A, Chung S C, Hinokuma K. Optimized LiFePO_4 for lithium battery cathodes[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2001, 148(3): A224-A229.
- [18] Li M L(李孟伦), Li Y D(李依达), Chen J T(陈杰泰), et al. Application and technology of aluminum bag lithium-ion polymer battery[J]. *Advanced Materials Industry*(新材料产业), 2007, 8: 24-29.
- [19] Ohzuku T, Brodd R J. An overview of positive-electrode materials for advanced lithium-ion batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2007, 174(2): 449-456.
- [20] Zhang S S. A review on electrolyte additives for lithium-ion batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2006, 162(2): 1379-1394.
- [21] Zhang W H(张文华), Pei F(裴锋), Liu P(刘平), et al. Electrochemical impedance analysis of LiFePO_4/C Batteries in cycling process[J]. *Electronic Technology*(电源技术), 2015, 39(1): 54-57.
- [22] Sun X L(孙学磊), Dai Y N(戴永年), Yao Y(姚耀), et al. Pilot scale production of spherical LiFePO_4/C cathode material[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报), 2011, 21(1): 125-130.

Impact of Water Content on the Performance of LiFePO_4 Based Lithium-Ion Battery

NIU Jun-ting¹, SUN Lin², KANG Shu-wen², ZHAO Zhen-wei², MA Zi-feng^{1,2*}

(1. Shanghai Electrochemical Energy Devices Research Center, Department of Chemistry and Chemical Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China;
2. Sinopoly Battery Research Center, Shanghai 200241, China)

Abstract: Through different dry conditions and measuring by moisture test instrument, cathode pole pieces with different water contents of 0.3‰ ~ 0.7‰ were obtained to prepare lithium-ion batteries. Cycling performance and high rate performance at 1C ~ 5C discharge rates were tested. Moreover, ASR performances of LiFePO_4 base lithium-ion batteries after 200 cycles with different water contents were investigated by EIS. The results showed that the cycle performance and rate performance were closely related to the water content of the electrode. When the water content went up to 0.6‰ the cycle stability and rate performance fell. Meanwhile, the internal resistance and the electrochemical reaction impedance increased after 200 cycles. The cells after running 200 cycles were dismantled to obtain the powder material which was studied by laser particle size analyzer, XRD and SEM to research the microstructure. The results revealed that when the water content exceeded 0.6‰ the obvious particle fracture phenomenon appeared. The XRD data indicated that the position of the main diffraction peak kept nearly the same and the crystal phase of the cathode material remained unchanged.

Key words: water content; LiFePO_4 ; full cell; cycle performance