

储能材料与器件

磷酸铁锂动力电池常温循环衰减机理分析

刘晓梅^{1,2}, 姚 斌², 谢乐琼¹, 胡 乔¹, 王 莉¹, 何向明¹

(¹清华大学核能与新能源技术研究院, 北京 100084; ²宁德时代新能源科技股份有限公司, 福建 宁德 352100)

摘 要: 常温循环寿命是锂离子电池应用的重要指标, 磷酸铁锂电池具有阴极结构稳定和电解液成分简单的特点, 是研究锂离子电池工作机理的重要手段。研究磷酸铁锂电池的常温衰减机理对于完善锂离子电池衰减机理的认知和电化学性能提升有重要意义。本文以不同健康状态(SOH)的商业化磷酸铁锂电池为样本, 研究其常温循环容量衰减的原因。使用电化学微分容量曲线(dQ/dV)分析电芯常温循环过程中的极化变化规律, 通过曲线的峰面积变化规律推断电芯容量损失来源, 发现电芯的极化虽然随着循环增长, 但容量损失主要发生在石墨第3个平台。三电极电芯的电化学阻抗谱显示电芯循环中阳极 R_{ct} 增长迅速, 动力学下降。阴阳极扣电测试发现循环中阴阳极材料的活性没有发生变化。结合以上结果, 磷酸铁锂电池常温循环容量损失主要体现为活性锂损失, 活性锂损失主要与循环中固体电解质膜(SEI)增厚和电池膨胀应力导致的阳极动力学性能下降相关。动力学不足导致的阳极电位过低加速副反应消耗活性锂。

关键词: 磷酸铁锂; 常温循环; 衰减机理; 活性锂损失; 动力学

doi: 10.19799/j.cnki.2095-4239.2021.0144

中图分类号: TM 911

文献标志码: A

文章编号: 2095-4239 (2021) 04-1338-06

Analysis of the capacity fading mechanism in lithium iron phosphate power batteries cycled at ambient temperatures

LIU Xiaomei^{1,2}, YAO Bin², XIE Leqiong¹, HU Qiao¹, WANG Li¹, HE Xiangming¹

(¹Institute of Nuclear and New Energy Technology, Tsinghua University, Beijing 100084, China; ²Contemporary Amperex Technology Co., Limited, Ningde 352100, Fujian, China)

Abstract: Cycle life at ambient temperatures is an important indicator of power battery applications. With a stable cathode and a simple electrolyte, the analysis of the capacity fading mechanism in lithium iron phosphate (LFP) power batteries is of great significance for a comprehensive understanding of capacity fading in these power batteries and for improving electrochemical performance. This study discusses the capacity fading mechanism in ambient cycling based on commercial lithium iron phosphate power batteries at different states of health (SOH). Electrochemical differential capacity analysis is applied to batteries cycled at ambient temperature to determine the polarization alteration. The area charge of peaks on a differential capacity curve is used to analyze the source of the capacity loss. Capacity loss is mainly derived from the reaction of graphite on the third plateau, not from the result of polarization upon cycling. Charge transfer resistance of the anode is found to increase

收稿日期: 2021-04-06; 修改稿日期: 2021-04-26。

基金项目: 科技部国际合作项目 (2019YFE0010200), 科技部重点研发计划项目 (2019YFA0705703, 2018YFB0104400), 清华大学-佛山先进制造研究院基金项目 (2019THFS0132), 清华大学自主科研计划项目 (2019Z02UTY06)。

第一作者: 刘晓梅 (1981—), 女, 博士研究生, 研究方向为锂离子电池, E-mail: Liuxm@catlbattery.com; 通信作者: 何向明, 博士, 研究员, 主要研究方向为先进电池及其关键材料, E-mail: hexm@mail.tsinghua.edu.cn。

significantly in electrochemical impedance spectroscopy collected on tri-electrode cells. No evident capacity losses of positive and negative electrodes are observed on coin cells whose electrodes were collected from LFP batteries of different SOH, indicating no deterioration in cathode and anode materials. The investigation shows that the capacity fading at ambient temperature cycling is mainly caused by the active lithium loss from side reactions and kinetic fading of the anode. The kinetic fading of the anode is commonly exhibited during the cycles by the thickening of the SEI and stress on the batteries.

Key words: lithium iron phosphate; cycle at ambient temperature; capacity fading mechanism; active lithium loss; kinetic

相比于其他可充电电池, 锂离子电池能量密度高, 循环寿命好, 且无记忆效应, 已被广泛应用于手机、笔记本电脑和数字电子等便携式电子设备^[1-2]。近年来, 随着锂离子电池集成化和大规模成组等技术快速发展, 其成为最有可能替代传统化石能源作为汽车动力的使用技术之一。然而, 锂离子电池作为一项发展中的技术, 有很多难题还未攻克。Tesla Model S的起火案例让人们意识到现在的技术并不完美, 同时激发人们思考存在的问题。经过对各类失效电芯的解剖分析, 人们意识到锂离子电池的发展必须解决容量衰减、内阻增大、内短路、胀气、热失控等难题。前人已有许多工作专注于解释三元电池的失效机理, 引起失效的主要原因被认为是活性材料溶解、颗粒破碎, 电解液分解、集流体腐蚀以及阳极副反应析锂等^[3-4]。Atalay等^[5]针对寿命末期线性衰减、加速非线性衰减建立理论模型进行计算, 认为电池容量衰减主要来自于SEI增厚、析锂和阳极孔隙压缩。同时, 在研究机械力对电池影响的过程中, 通过EIS测试发现机械应力最主要会影响阳极的动力学发挥, 使得电池内部的副反应加速^[6-7]。

现有文献大多针对三元锂离子电池进行研究, 针对磷酸铁锂电池的研究文献较少。从磷酸铁锂电池的使用材料看, 磷酸铁锂材料的化学性能在电池中相对稳定^[8-10], 很难出现活性材料溶解、颗粒破碎等问题^[11-13]; 同时, 目前商用化的磷酸铁锂电池电解液组分简单, 添加剂种类少, 期间发生的SEI反应和修复过程也相对简单。由于阴极稳定, 且电解液简单, 研究清楚磷酸铁锂电池的衰减机理更清晰地体现了阳极的反应机制, 对锂离子电池失效机理认识有重要意义。

本文对商业化的磷酸铁锂电池进行研究, 针对

电池后期线性衰减的原因进行研究。通过实验数据与反向拆解相结合的方式, 揭示了电池常温使用过程中衰减至失效的主要原因。

1 实 验

实验选用同一批次的宁德时代科技股份有限公司生产的标称240 A·h电池, 使用1 C在25 °C进行充放电循环, 循环充放电电压区间为2.5~3.65 V, 电池使用三片钢制夹具用于仿真电池包中的电池受力情况, 同时监控电池膨胀力的变化情况, 使用的初始预紧力为300 kgf(1 kgf=9.80665 N)。循环测试使用新威CT-8002-5 V 300 A设备, 钢制夹具厚度为15 mm, 使用科普瑞CPR162-5T-082型压力传感器, 使用腾达(TD)高低温试验箱维持常温测试。

在不同循环SOH(健康状态)状态拆除一颗电池进行分析, 拆除的SOH为88%、84%、80%。拆除电池后放电至2.5 V进行拆解, 在威格SG2400/750TS手套箱中取出阴阳极极片, 使用DMC将一面的活性物质擦除, 在手套箱中自然晾干。将阴阳极极片冲成直径14 mm的圆片, 均使用0.6 mm厚度锂片作为阳极, 使用直径15 mm Celgard 2400隔膜圆片装配CR2032扣式电池。另取擦除单面的阴阳极极片, 阴极冲成42.5 mm×49.5 mm的极片, 阳极冲成44 mm×51 mm, 使用Celgard 2400隔膜, 将阴极、隔膜和阳极依次叠好, 保证阳极每个边均大于阴极, 且隔膜每个边都大于阳极, 使用0.04 mm直径铜线镀锂作为参比电极(在测试过程中镀锂), 夹于隔膜中放入阳极和隔膜之间, 使用0.4 mm厚度铝塑膜进行封装, 制成单层叠片三电极电池。电池均使用EC:DMC:EMC比例为1:1:1, 1 mol/L LiPF₆溶液作为电解液。

扣式电池使用 Land CT2001A 进行可逆容量测试, 阴极的充放电区间为 2.0~3.75 V, 充放电电流为 0.1 C; 阳极的充放电区间为 0.005~2.0 V, 充放电电流为 0.05 C。单层叠片三电极电池使用 Solartron Analytical 1400 进行 EIS 测试, 频率区间为 10 mHz~100 kHz, 电压扰动振幅为 5 mV。

2 结果与讨论

由图 1(a)中可见, 所有平行样品电池衰减趋势一致性良好。80% SOH 可以达到 5000 圈, 从电池循环到 90% SOH 开始电池衰减趋势变成直线。图 1(b)是电池循环中平台压差的变化, 可见电池循环中的平台压差缓慢增长约 20%, 对应于电池使用过程中极化增长。图 1(c)是电池单圈最大膨胀力随循环的变化图, 可见电池在 92% SOH 之前膨胀力增长缓慢, 这与电池设计时厚度方向已经预留一定量的空隙相关。随着电池内部空间被卷芯膨胀慢慢吞噬, 90% SOH 以后电池单圈最大膨胀力随 SOH 基本呈

线性关系, 可见电池的膨胀力增长与电池内部空间受限直接相关。

通过电池的容量曲线对电池常温循环中的容量衰减情况做进一步分析。图 2(a)是不同 SOH 的充放电曲线, 电池充电阶段前 1/3 不同 SOH 循环基本一致, 表明电池充电起始阶段阳极残余锂量基本一致。电池的单圈充放电库仑效率接近 100%, 这里使用充电的微分容量曲线(dQ/dV)对比分析电池的容量损失情况。由图 2(b)可知, 电池充电的 dQ/dV 曲线有 3 个明显的峰, 可以分别对应石墨的 3 个嵌锂平台, 从峰位置可见电池的极化水平先减小后增大, 这和极片自由舒展导致极化降低以及 SEI 增厚导致极化增大, 两者的共同作用规律一致。 dQ/dV 的峰面积可以计算得到石墨每个平台的嵌锂容量, 从容量的损失情况可以反馈阳极的活性锂损失和活性位点损失(或者受阻)情况^[14]。由图 2(c)、(d)可知, 随着循环 SOH 降低, 峰 1 和峰 2 的容量在前 88% SOH 基本没有变化, 表明石墨的活性材料并没有发生损失, 在 88% 到 80% SOH 阶段石墨的容量基本呈线性下降趋势, 且峰 1 和峰 2 容量下降的比例基本一致, 对应于石墨的活性位点损失(或者受阻)。峰 3 容量随着 SOH 降低基本呈线性下降趋势, 且到 80% SOH 时峰 3 的容量下降 65%, 是电池容量衰减的主要原因^[14-15]。通过两者损失量对比, 循环中阳极石墨的可逆脱嵌锂能力仅下降 10%, 低于电池的容量损失。基于以上结果可以认为, 电池活性锂损失比石墨结构损失更快, 是电池容量损失的主要原因。

针对以上推测, 进一步选取电池进行拆解, 使用阴阳极极片分别对锂片制作扣电测试阴阳极的可逆容量^[16]。由前文分析可知电池在 88% SOH 以后才出现电池的活性位点损失(或者受阻), 故选取 88%、84%、80% SOH 状态的电池进行拆解分析。由图 3(a)可知, 随着 SOH 降低, 电池中阴极材料的对锂克容量基本保持一致达到 155 mA·h/g, 接近商业化磷酸铁锂的粉末扣电测试容量, 由于扣电测试补充了新的锂, 容量恢复, 表明在循环过程中阴极材料的结构并没有发生破坏, 电池的容量损失主要来自于活性锂的消耗。阳极石墨的克容量发挥也没有非常大的差异 [图 3(b)], 能达到 335 mA·h/g, 与商业化石墨的粉末扣电测试容量接近。值得一提的是, 随着 SOH 降低, 阳极的极化水平略显增大

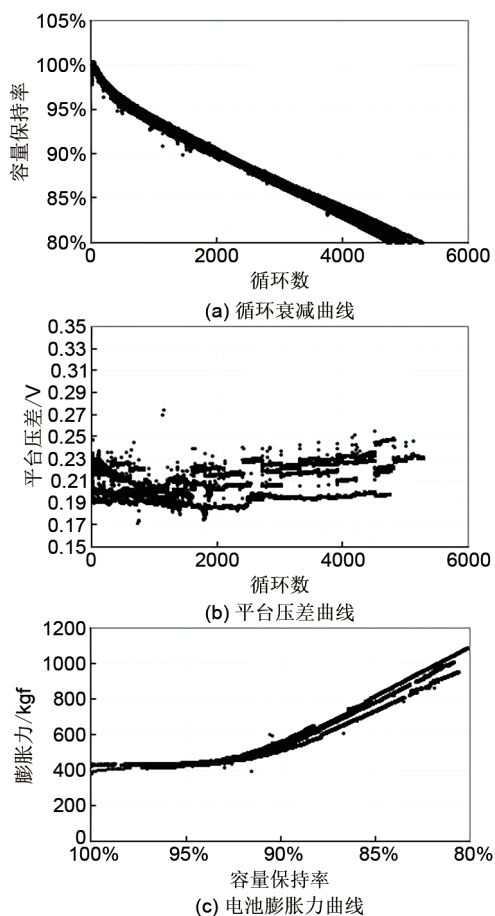


图 1 电池循环状态

Fig. 1 Cycle life of batteries

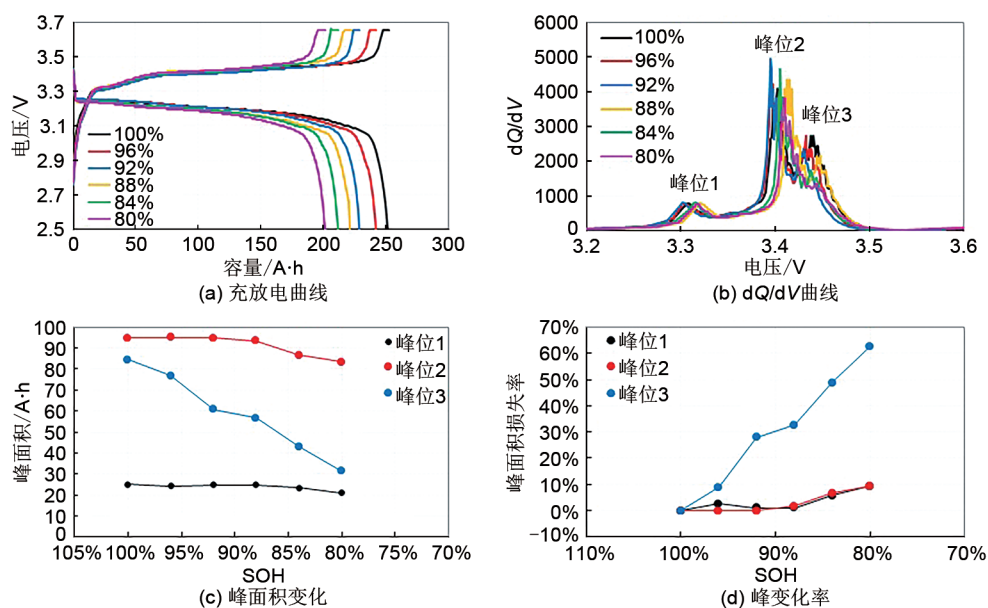


图2 电池SOH容量损失分析
Fig. 2 Analysis of capacity fading in batteries with different SOH

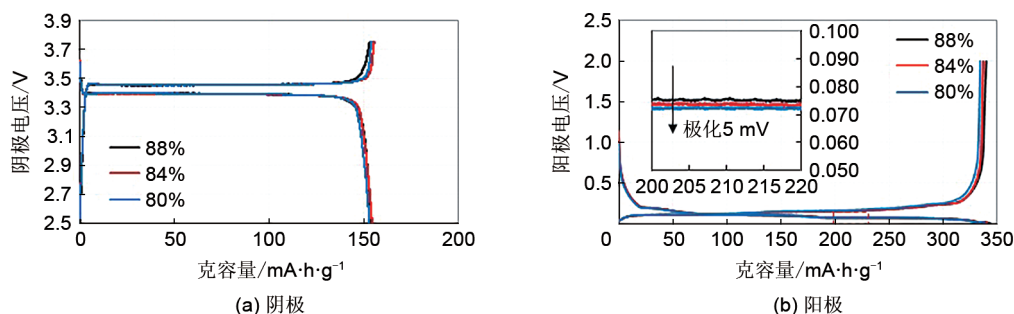


图3 拆解电芯阴阳极扣电充放电曲线
Fig. 3 Charge/discharge profile of coin cells whose electrodes disassembled from commercial batteries

趋势, SOH由88%降低至80%, 极化增长5 mV。此处扣电使用0.1 C进行测试, 由于电池的极化水平与电流成正比, 可以想象电池在1 C使用时, 阳极的极化增长可能是造成阳极活性位点无法正常发挥的重要原因^[17-19]。

为了研究电池的动力学变化情况, 将拆解的阴

阳极片重新装配成单层叠片三电极电池, 分别测试电池的阴阳极EIS, 如图4所示。从不同SOH电池的EIS对比可知, 阴极的 R_{ct} 随SOH降低变化很小, 曲线基本重合。阳极EIS图谱随SOH降低有明显变化, 88% SOH阳极可以观察到两个部分重叠的半圆, 高频区半圆对应于SEI阻抗, 中频区半圆与

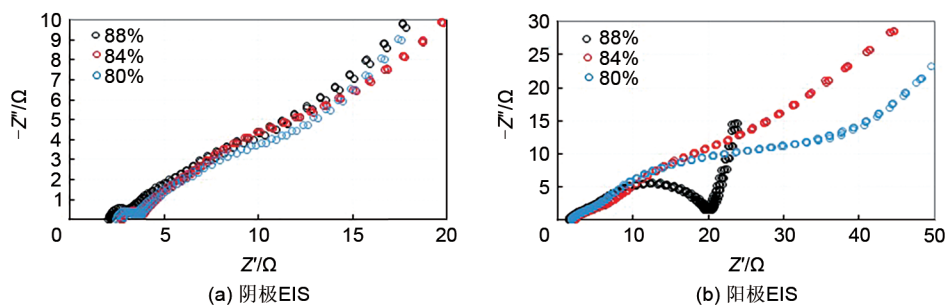


图4 单层叠片三电极EIS测试
Fig. 4 EIS test on single layer tri-electrode cell

实轴交点 R_{ct} 为 $20\ \Omega$ 。随着 SOH 降低, 高频区半圆对应的 SEI 阻抗变化并不明显, 中频区半圆与实轴不相交, 但半圆逐渐增大, 依据半圆推算阳极的 R_{ct} 明显增大。所以阳极 R_{ct} 增大导致的动力学恶化是电池衰减的重要原因之一^[20-21]。

实际电池应用后期, 膨胀力随着 SOH 降低基本呈线性增长趋势 [图 1(c)], 不同应力对电池的动力学会造成不同程度的影响。以 88% SOH 的极片为例, 使用单层叠片三电极电池测试施加应力后的 EIS 情况。同时使用铝箔作为工作电极和对电极, 与隔膜组成电池, 测试隔膜在不同应力下的阻抗表现。由图 5(a)、(b) 所示, 在电池受到 1.6 MPa

应力时, 阴极的 R_{ct} 基本不变, 阳极的 R_{ct} 约增长 50%, 动力学水平严重下降。同时, 隔膜的欧姆阻抗随着应力增加而降低 [图 5(c)], 但对低频段的扩散阻抗影响不大, 这是由于隔膜受压后厚度变薄, 电解液液层厚度下降, 欧姆阻抗减小。隔膜虽然压缩变薄, 其孔隙还足够锂离子扩散, 所以对扩散阻抗影响较小。这与 Mussa 等^[6]新鲜极片对称电池在不同应力的阻抗研究结果一致, 也与 Sauerteig 等^[7]电化学仿真结果一致。结合已有文献, 可以说明应力对电池造成的影响在不同 SOH 状态是一致的, 都会恶化阳极动力学, 导致电池的副反应速度增大, 最终体现为电池容量衰减。

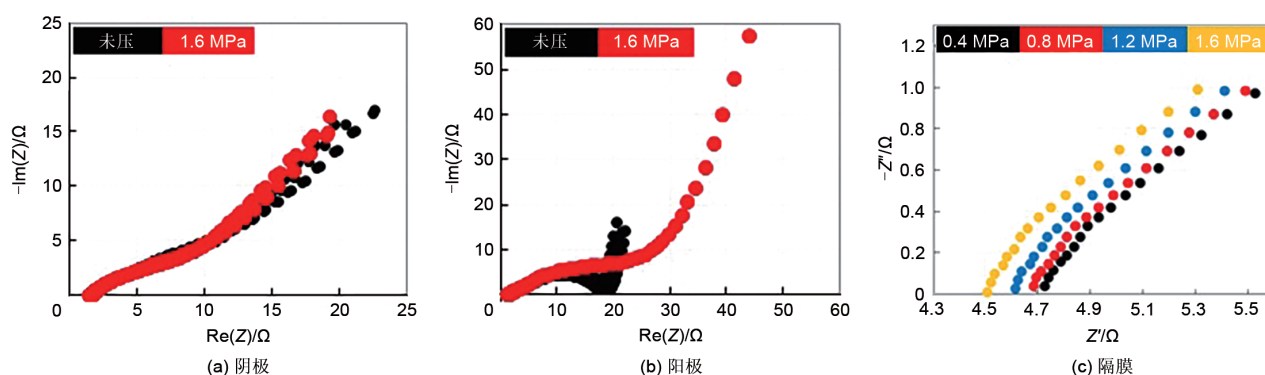


图5 不同应力阴极阳极及隔膜 EIS

Fig. 5 EIS plots of cathode, anode and separator exerted with different stress

3 结 论

通过分析商业化磷酸铁锂电池常温循环下的电化学微分容量分析、容量损失分析以及阴阳极材料容量衰减的分析表明, 活性锂损失是电池容量衰减的主要原因。另一方面, 电池阻抗随循环次数增加而增加, 这也是电池性能变差的原因之一。通过本研究可以确定磷酸铁锂常温循环容量衰减主要来源于活性锂损失, 而阴极磷酸铁锂和阳极石墨的活性物质在循环中没有发生本质改变。循环性能下降的主要原因是副反应导致的活性锂损失和循环过程中 SEI 增厚以及电池膨胀力增大导致的阳极动力学下降。以上结论有助于控制磷酸铁锂电池的容量衰减速率。

参考文献

[1] GOODENOUGH J B, KIM Y. Challenges for rechargeable Li batteries[J]. Chemistry of Materials, 2010, 22: 587-603.

[2] YANG G, JIANG C Y, HE X M, et al. Synthesis of size-controllable LiFePO_4/C cathode material by controlled crystallization[J]. Journal of New Materials for Electrochemical Systems, 2012, 15 (2): 75-78.

[3] 黄可龙, 吕正中, 刘素琴. 锂离子电池容量损失原因分析[J]. 电池, 2001, 31(3): 142-145.

HUANG K L, LYU Z Z, LIU S Q. On capacity fading and its mechanism for lithium-ion batteries[J]. Battery Bimonthly, 2001, 31(3): 142-145.

[4] 王其钰, 王朔, 张杰男, 等. 锂离子电池失效分析概述[J]. 储能科学与技术, 2017, 6(5): 1008-1025.

WANG Q Y, WANG S, ZHANG J N, et al. Overview of the failure analysis of lithium ion batteries[J]. Energy Storage Science and Technology, 2017, 6(5): 1008-1025.

[5] ATALAY S, SHEIKH M, MARIANI A, et al. Theory of battery ageing in a lithium-ion battery: Capacity fade, nonlinear ageing and lifetime prediction[J]. Journal of Power Sources, 2020, 478: 229026-229034.

[6] MUSSA A S, KLETT M, LINDBERGH G, et al. Effects of external pressure on the performance and ageing of single-layer lithium-ion pouch cells[J]. Journal of Power Sources, 2018, 385: 18-26.

- [7] SAUERTEIG D, HANSELMANN N, ARZBERGER A. Electrochemical-mechanical coupled modeling and parameterization of swelling and ionic transport in lithium-ion batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2018, 378: 235-247.
- [8] YANG G, JIANG C Y, HE X M, et al. Preparation of $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{LiFePO}_4$ composite cathode material for lithium ion batteries[J]. *Ionics*, 2013, 19(9): 1247-1253.
- [9] YANG G, JIANG C Y, HE X M, et al. Preparation of V-LiFePO_4 cathode material for Li-ion batteries[J]. *Ionics*, 2012, 18(1/2): 59-64.
- [10] YING J R, LEI M, JIANG C Y, et al. Preparation and characterization of high-density spherical $\text{Li}_{0.97}\text{Cr}_{0.01}\text{FePO}_4/\text{C}$ cathode material for lithium ion batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2006, 158(1): 543-549.
- [11] WANG L, SUN W T, TANG X Y, et al. Nano particle LiFePO_4 prepared by solvothermal process[J]. *Journal of Power Sources*, 2013, 244: 94-100.
- [12] PADHI A K, NANJUNDASWARM K S, GOODENOUGH J B. Phospho-olivines as positive-electrode materials for rechargeable lithium batteries[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1997, 144(4): 1188-1194.
- [13] GOODENOUGH J B, PARK K S. The Li-Ion rechargeable battery: A perspective[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2013, 135(4): 1167-1176.
- [14] BARRE A, DEGUILHEM B, GROLLEAU S, et al. A review on lithium-ion battery ageing mechanisms and estimations for automotive applications[J]. *Journal of Power Sources*, 2013, 241: 680-689.
- [15] PARK K Y, PARK J W, SEONG W M, et al. Understanding capacity fading mechanism of thick electrodes for lithium-ion rechargeable batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2020, 468: 228369-228377.
- [16] 樊亚平, 晏莉琴, 简德超, 等. 锂离子电池失效中析锂现象的原位检测方法综述[J]. *储能科学与技术*, 2019, 8(6): 1040-1049.
- FAN Y P, YAN L Q, JIAN D C, et al. In situ detection of lithium dendrite in the failure of lithium-ion batteries[J]. *Energy Storage Science and Technology*, 2019, 8(6): 1040-1049.
- [17] WANG M, LI J J, HE X M, et al. The effect of local current density on electrode design for lithium-ion batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2012, 207: 127-133.
- [18] WANG L, HE X M, SUN W T, et al. Crystal orientation tuning of LiFePO_4 nanoplates for high rate lithium battery cathode materials[J]. *Nano Letter*, 2012, 12(11): 5632-5636.
- [19] HUANG X K, WANG L, LIAO H Y, et al. Charge rate influence on the electrochemical performance of LiFePO_4 electrode with redox shuttle additive in electrolyte[J]. *Ionics*, 2012, 18(5): 501-505.
- [20] ARORA P, WHITE R E, DOYLE M. Capacity fade mechanisms and side reactions in lithium-ion batteries[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1998, 145(10): 3647-3667.
- [21] 李丽, 吴锋, 陈实, 等. 锂离子蓄电池容量衰减的研究[J]. *现代化工*, 2006, 26(2): 204-206.
- LI L, WU F, CHEN S, et al. Degradation analysis of commercial lithium-ion batteries[J]. *Modern Chemical Industry*, 2006, 26(2): 204-206.