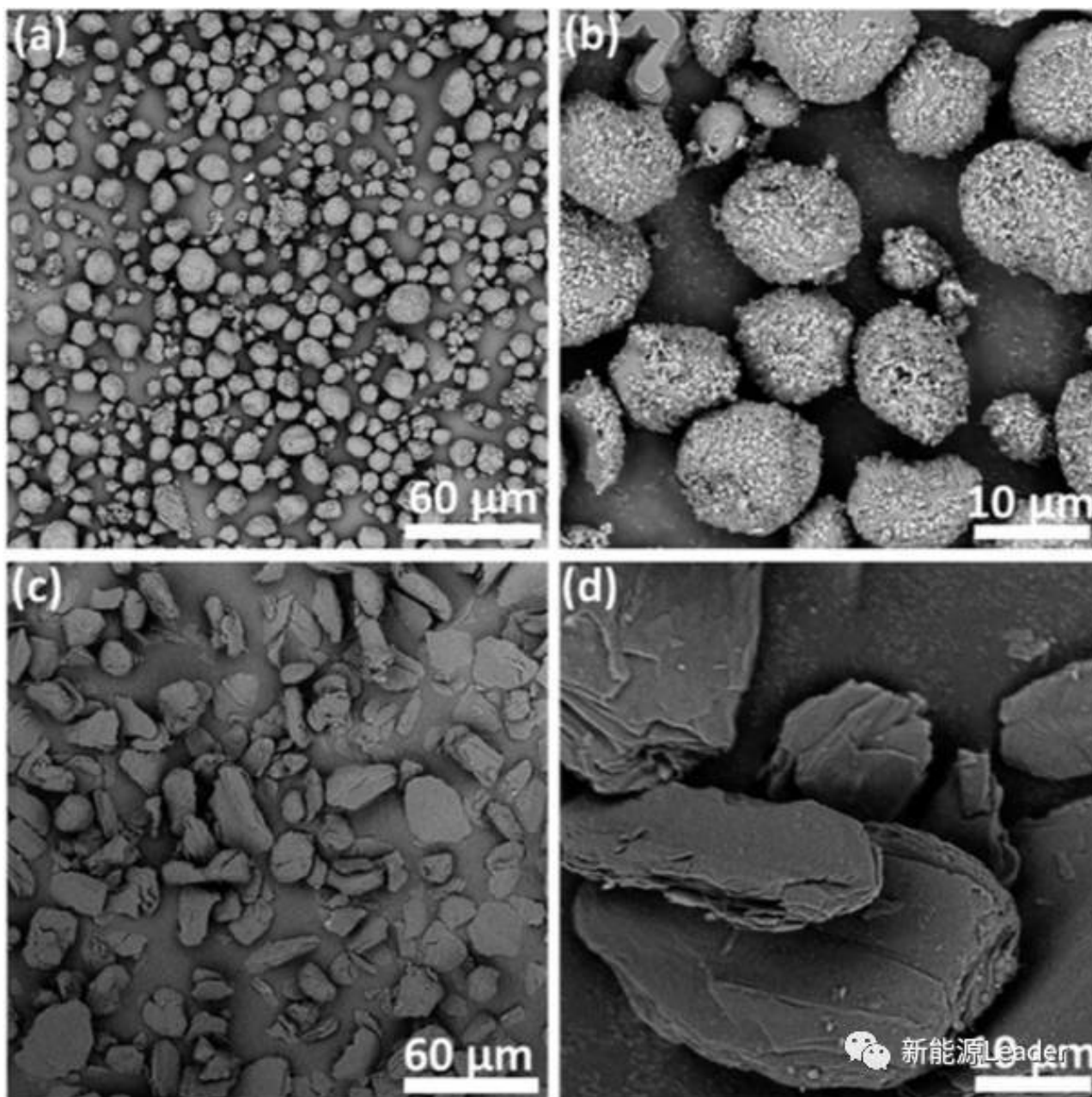


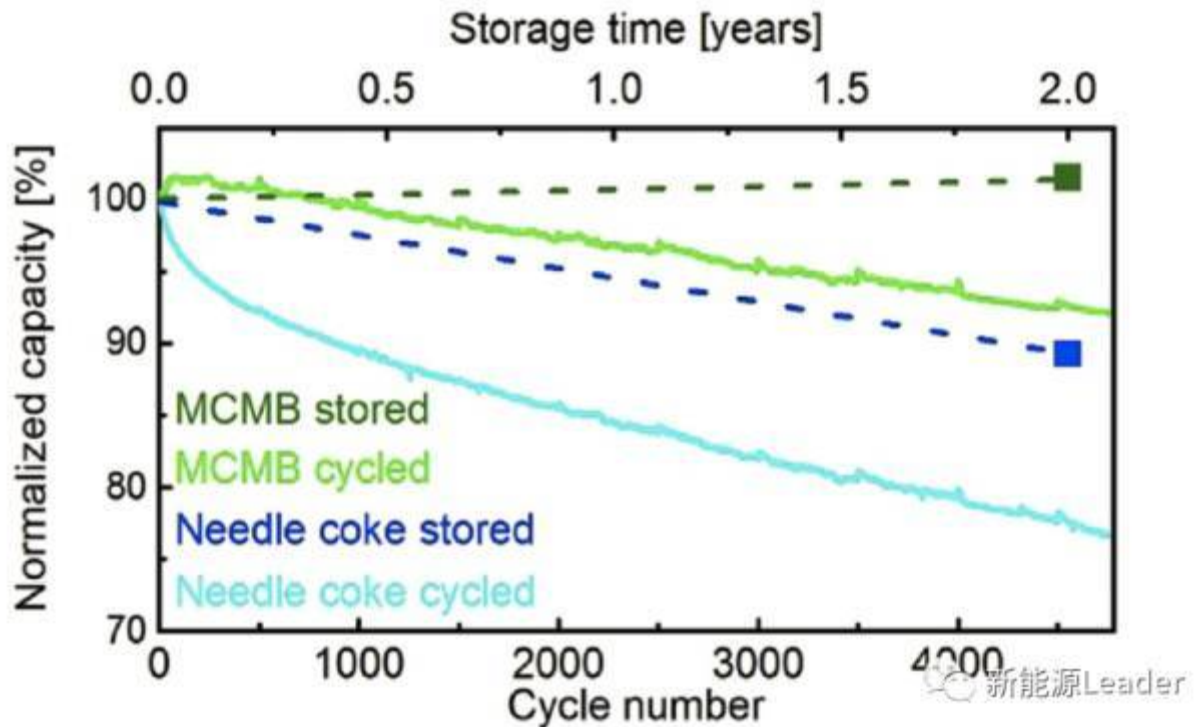
活性锂损失 磷酸铁锂电池衰减机理研究

比亚迪是磷酸铁锂材料的忠实支持者,其开发的众多新能源车型,包括比亚迪与戴姆勒公司合作开发的“腾势”豪华电动汽车都采用了磷酸铁锂电池。磷酸铁锂电池最大的优势是低成本、安全性和良好的循环性能,以及十分优异的快充性能。与传统的层状正极材料不同的是,磷酸铁锂材料具有稳固的橄榄石结构,使得磷酸铁锂材料具有非常好的热稳定性,以及循环稳定性,同时磷酸铁锂材料还具有非常优异的快充性能,可以在6min之内充满90%,因此磷酸铁锂材料十分适合作为动力电池的正极材料。

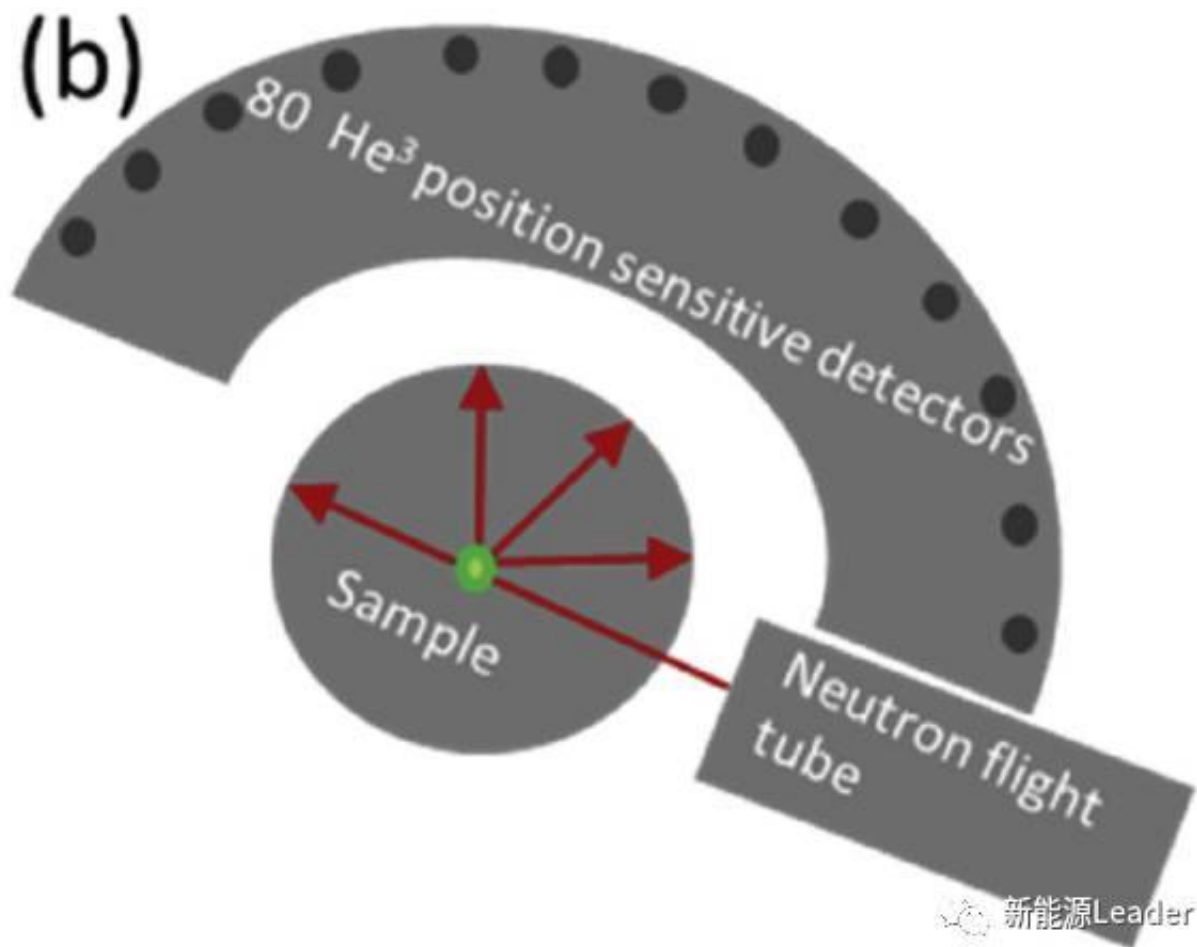
作为动力电池,使用寿命往往要达到10-15年,期间要进行1000次以上的充放电,因此对于动力电池的衰减机理研究就显得尤为重要,来自德国慕尼黑工业大学的Neelima Paul和他所在的团队就利用中子衍射的方法对磷酸铁锂电池衰减机理进行了研究。研究显示造成磷酸铁锂电池容量衰减的主要因素是活性Li的损失,在衰减电池中没有发现正负极材料的结构衰减和活性物质失活。



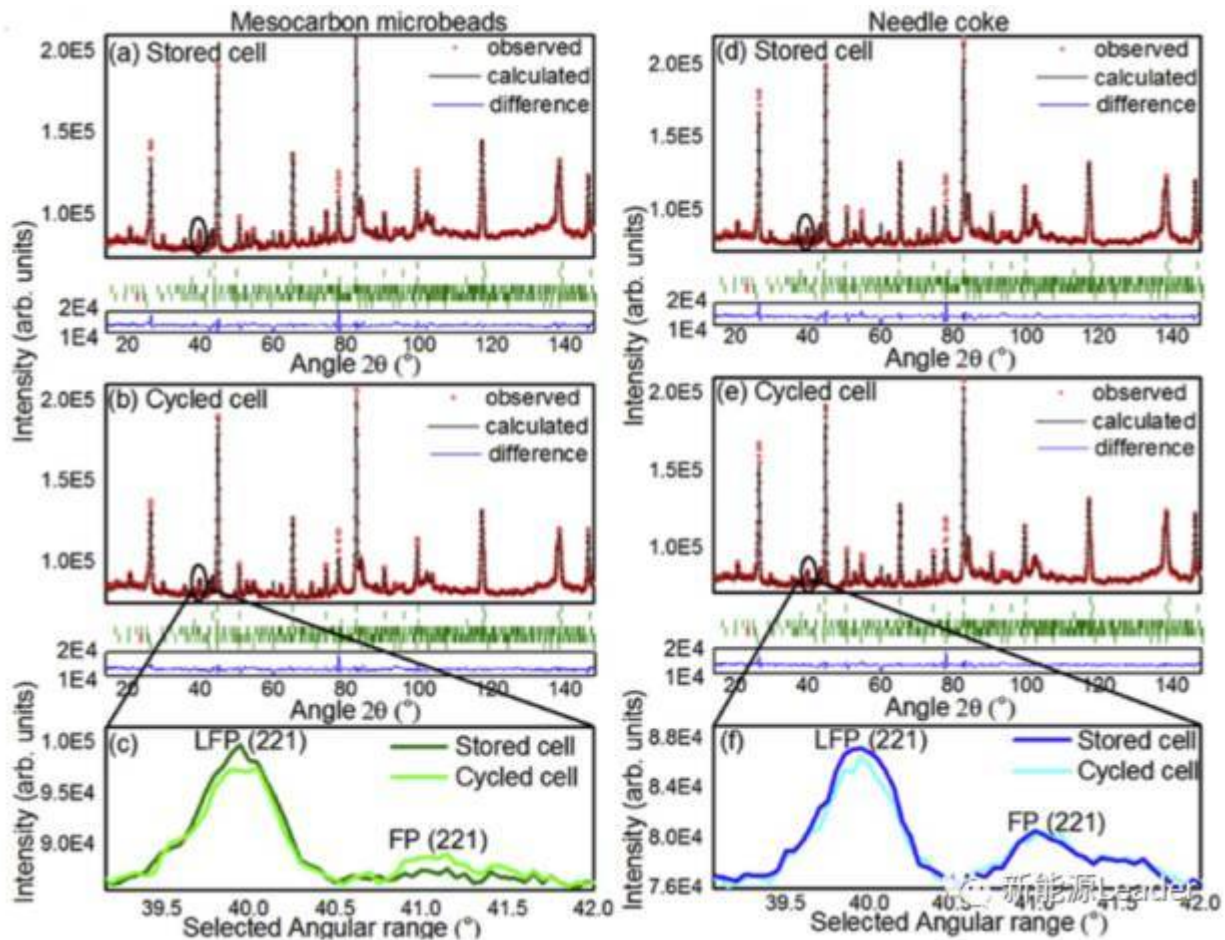
实验中Neelima Paul采用了18650型电池,正极采用磷酸铁锂LFP,负极分别采用了中间相碳微球MCMB和针状焦NC,两种负极材料形貌入上图所示(a,b为MCMB, c,d为NC),负极冗余度为1.25,每种负极的电池准备了2只,其中一只在1C倍率下循环4750次,另一只在20%SoC状态下存储2年。



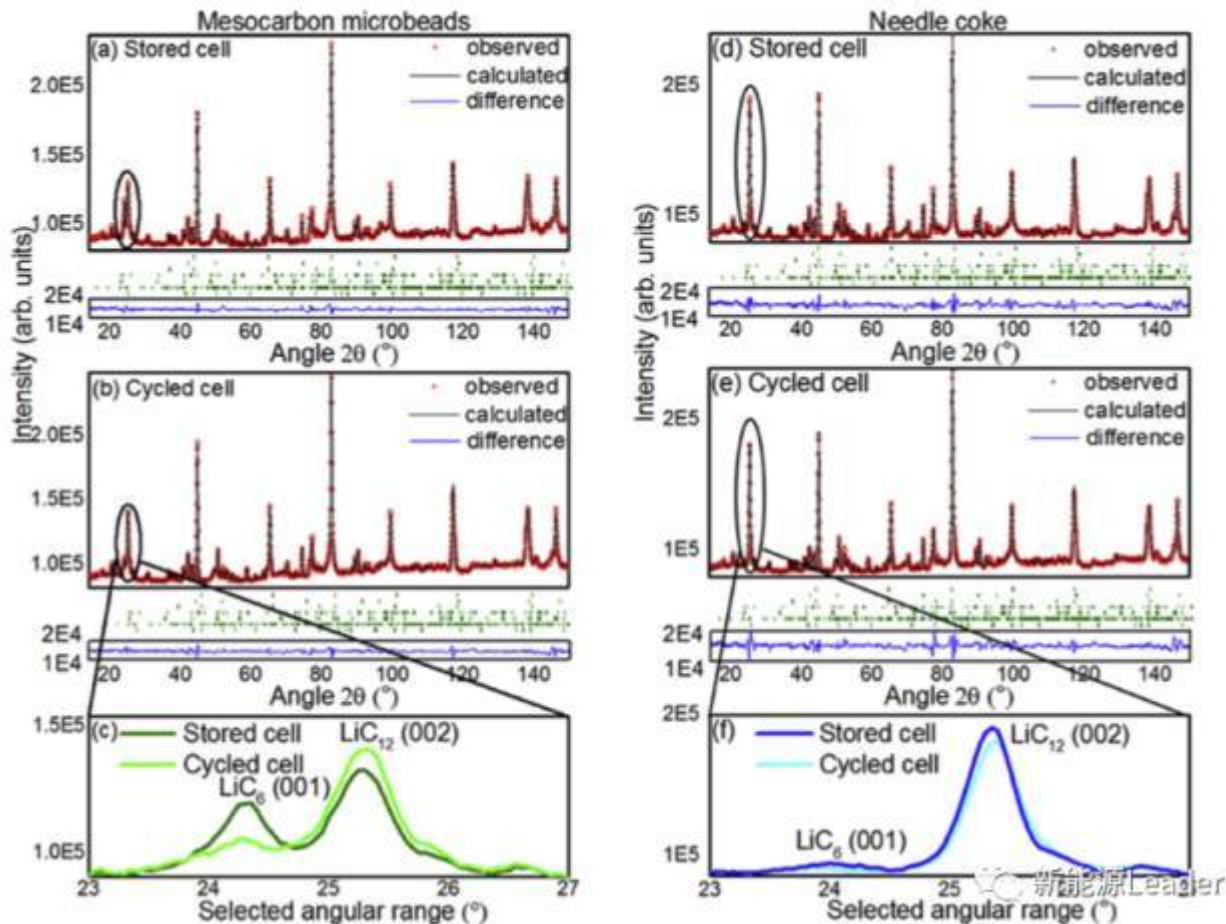
两种不同负极的磷酸铁锂电池的循环性能和储存性能如上图所示，从数据上我们可以看到，采用MCMB负极的电池衰减是呈现线性的，1C循环4750次容量损失8.2%。而采用NC负极的电池则呈现出了一个完全不同的衰减趋势，在前一千次容量衰减非常快，随后逐渐变慢，最后达到于MCMB负极电池相同的衰减速率，最终1C循环4750次，容量损失为23.1%。在20%SoC，23℃状态下存储2年的时间，采用MCMB负极的磷酸铁锂电池容量增加了1.5%，而采用NC负极的磷酸铁锂电池容量下降了10.8%。



为了在不破坏电池的前提下获取正极材料和负极材料详细的结构信息，Neelima Paul利用中子衍射的方法对循环和储存的磷酸铁锂电池进行了分析，中子衍射的结构如上图所示。放电后的磷酸铁锂电池的中子衍射图谱如下图所示。放电后的磷酸铁锂电池，正极磷酸铁锂处于嵌锂状态，而负极出于脱锂状态，但是实际上我们在衍射图谱上看到了正极中还存在着 FePO_4 的衍射峰，这表明正极中存在着数量可观的 FePO_4 。经过相关的计算显示，采用MCMB负极的储存电池LFP：FP比例为75:25，而循环电池的LFP：FP比例为67:33，采用NC负极的储存电池这一比例为58:42，循环电池的这一比例为55:45。我们在中子衍射图谱中没有观察到嵌锂状态的石墨 LiC_6 的衍射峰，这表明在电池中不存在嵌锂，但是与导电网络失去连接的嵌锂状态石墨 LiC_6 。



电池在充电状态下, 正极的磷酸铁锂材料完全脱锂, 负极发生嵌锂, 此时磷酸铁锂电池的中子衍射图谱如下图所示。从图上我们可以注意到负极主要由 LiC_6 和 LiC_{12} 的衍射峰组成, 经过计算可以得到, 采用MCMB负极的储存电池的 $\text{LiC}_6:\text{LiC}_{12}$ 为23:77, 对于循环电池这一比例为12:88, 但是采用NC负极的磷酸铁锂电池, 无论是经过循环还是经过存储后, LiC_6 的衍射峰都十分的微弱, 几乎不可见, 说明 LiC_6 所占的比例非常小。考虑到电池负极的冗余度1.25, 只有电池容量在理论容量(按LFP比容量为 160mAh/g 计算)的62.5%以上时才会出现 LiC_6 化合物, 由于采用NC负极的电池容量较低, 仅为理论容量的51.1%(存储)和52.8%(循环), 因此负极并不会形成 LiC_6 化合物。在所有电池的中子衍射图谱中都没有出现LFP的衍射峰, 这表明所有的LFP采用在充电过程中都会参与反应, 脱掉Li元素。



从上述分析中我们可以看出，造成磷酸铁锂电池容量衰减的原因并不是活性材料结构破坏或者活性物质的损失，主要是能够参与电化学反应的活性Li数量减少所致。我们可以通过放电状态下的LFP：FP比例，以及正极活性物质的数量对活性Li的数量进行计算。

磷酸铁锂容量的衰减主要有以下几种形式，1)化成过程中，SEI膜形成造成的Li损失。在化成中由于SEI膜的形成，采用MCMB的电池损失了26.7%的活性Li，而采用NC负极的电池损失了31.5%的活性Li。这要高于石墨负极常见的10%的活性Li损失，即使考虑了负极冗余1.25，也仅仅为12.5%，造成如此高的首次Li损失的原因目前还不是很清楚。2)锂离子电池的日历衰减，采用MCMB负极的电池没有观察到日历衰减，但是采用NC负极的电池却出现了较为严重的日历衰减，目前造成两种电池差异的原因还不甚清楚，推测可能是由于两种负极材料形成的SEI膜的结构不同所致，还需要进一步的研究。3)循环衰减，采用MCMB负极的电池展现出了线性的循环衰减，这与材料在循环过程微弱膨胀造成的SEI裂缝有关，而NC负极的电池展现出了完全不同的衰减模式，这说明对于NC负极还存在着其他的衰减模式，例如Li镀层等。

Neelima Paul的工作为我们揭示了使用不同的负极材料的磷酸铁锂电池不同的衰减模式和储存特性，并利用中子衍射技术研究了造成磷酸铁锂电池循环容量衰减和储存容量衰减的主要原因——活性锂损失，这也为磷酸铁锂电池的设计和生提供了重要的参考。

原文地址：<http://www.china-nengyuan.com/tech/106349.html>