LFP电池日历存储寿命衰降研究

锂离子电池在使用过程中存在两种衰降模式：日历衰降和循环衰降。第一种衰降模式主要指的是锂离子电池在存储的过程中，锂离子电池的可逆容量随着存储时间的增加而下降的现象，锂离子电池的日历存储衰降主要和锂离子电池的荷电状态（SoC），存储的温度等因素相关，一般来说荷电状态越高、存储温度越高锂离子电池的容量衰降速度也就越快，因此通常我们在锂离子电池需要存储时，一般都会将锂离子电池的荷电状态调低、并将电池存放在较低的温度下。循环衰降指的是锂离子电池在循环过程中发生的不可逆的容量损失，影响的因素很多，主要是环境温度、充放电倍率等。一般温度越高、充放电倍率越大则电池的容量衰降速度越快。在接下来的两篇文章中我们将分别对LFP/石墨电池的日历衰降和循环衰降特性进行介绍。

针对LFP/C电池的两种衰降模式，德国亚琛工业大学的Meinert Lewerenz利用电压差分法（DVA）对其进行了分析，通过DVA曲线的形状和峰的位置可以判断电池内活性Li分布的均匀性以及负极活性物质的损失LAAM。第一篇文章中我们主要介绍LFP/C电池的日历衰降特性。

锂离子电池的日历衰降实验安排如下表所示，实验中采用的电池为8Ah的功率型电池，正极为LFP，负极为石墨，电解液溶剂为EC-DMC-DEC-EMC，溶质为LiPF6。

Table 1
Matrix of calendaric aging test and the number of cells for the corresponding test.

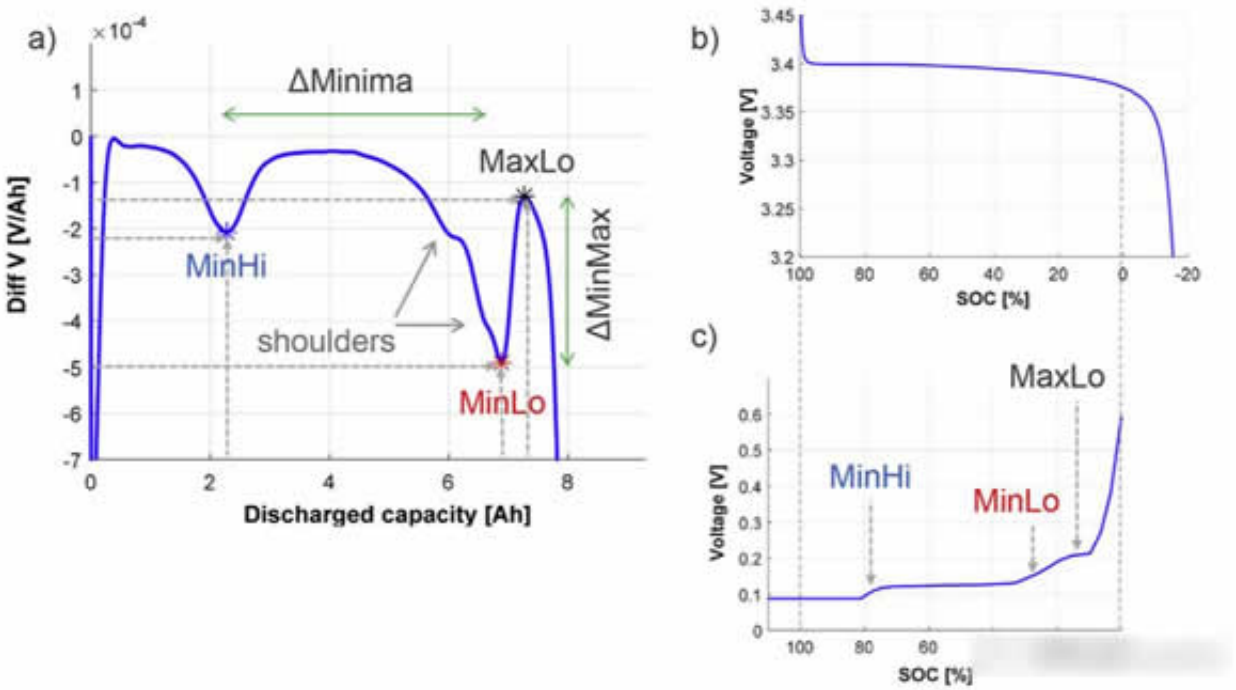
SOC	25 °C	40 °C	60 °C
20%		3	
50%	3	3	3
80%		3	
100%	3	3	3

实验中所用的电压差分法如下图a所示，横坐标为放电容量Ah，纵坐标为电池电压与放电容量的差分值，有点类似我们常见的dQ／dV曲线，只不过是将电压换成了放电容量，这里需要注意的是由于LiFePO4材料的电压曲线非常平滑，因此本文中的电压差分曲线主要反映的是负极的变化。从图a上我们可以看到，在曲线上有三个关键点，第一个是高SoC下的最低点MinHi，低SoC下的最低点MinLo和最大点MaxLo，这三个点的位置和形状对于我们判断电池内的状态具有重要的意义。由上述三个点我们可以得出几个参考值，其中两个最低点的容量差值

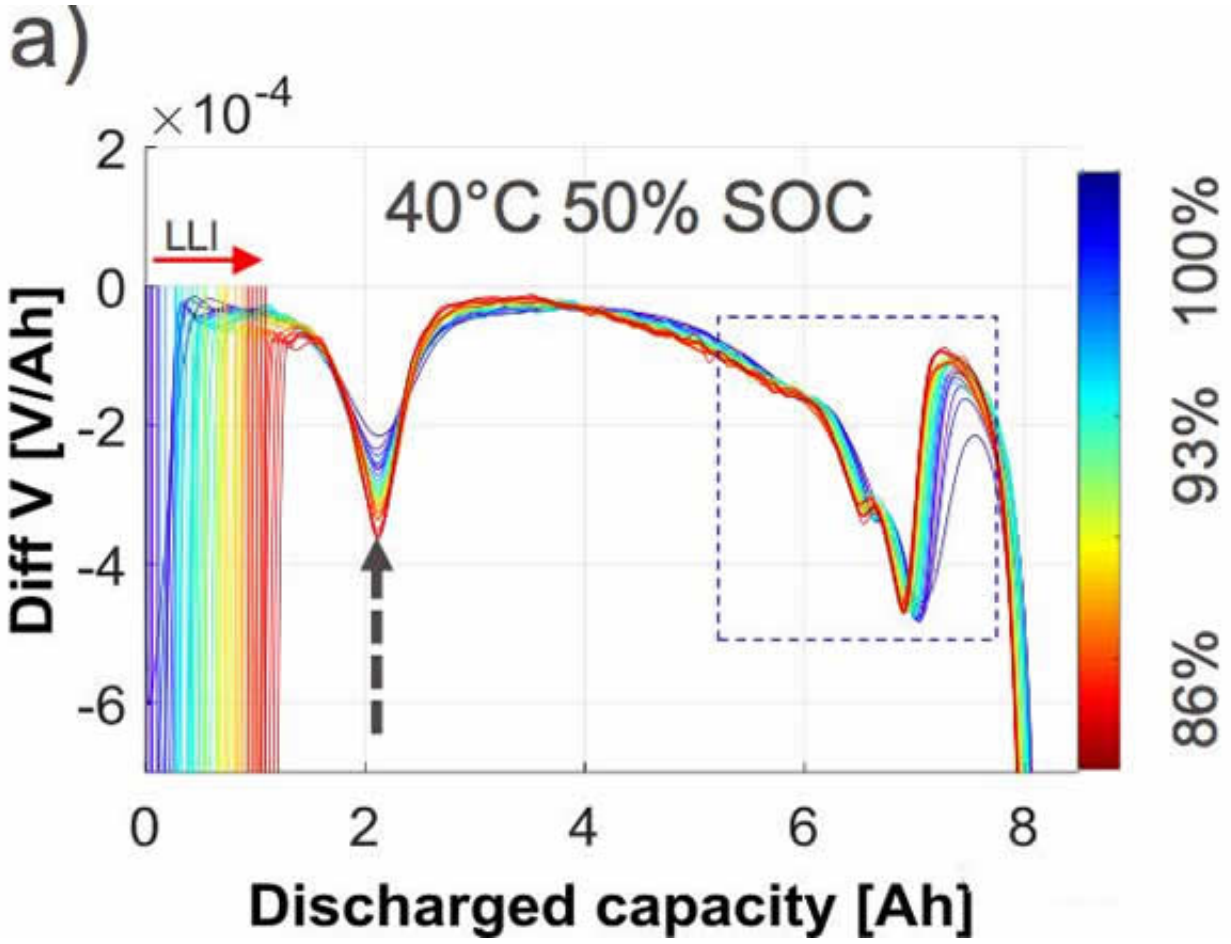
$$\Delta Minima = MinLo(x) - MinHi(x) \quad (1)$$

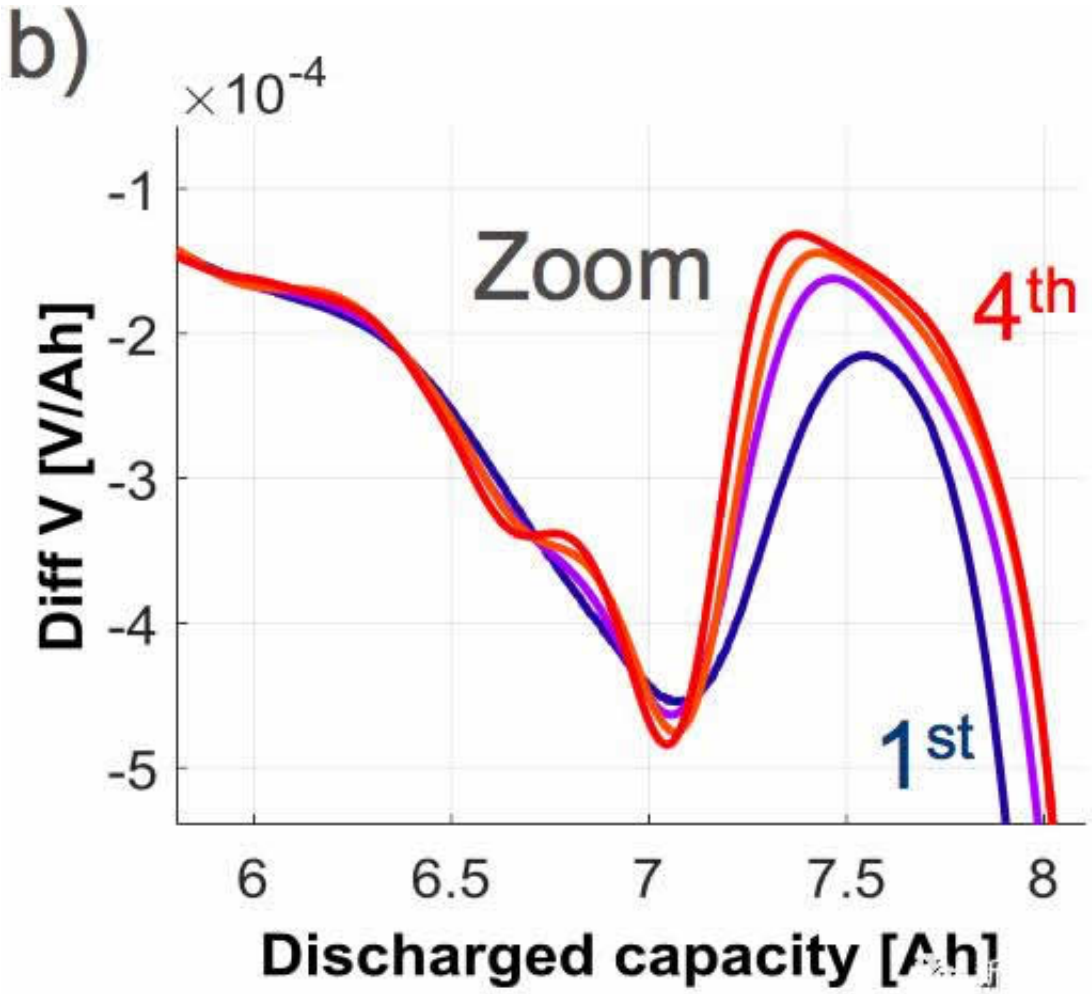
低SoC下的最低点和最高点之间的差值，这两个差值在后续的实验中会是我们判断电池信息的重要依据。

$$\Delta MinMax = MaxLo(y) - MinLo(y) \quad (2)$$

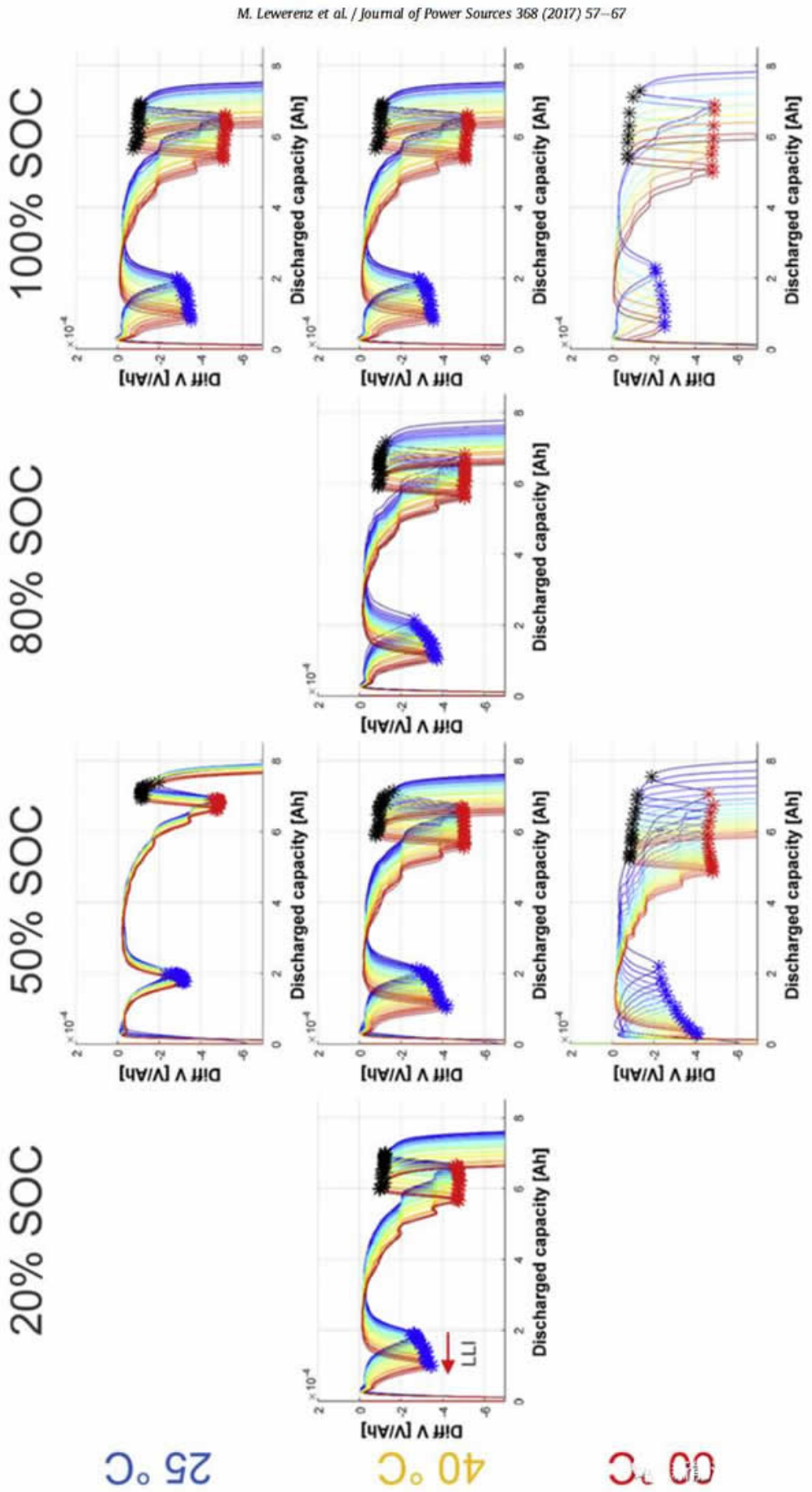


接下来我们看看存储条件对锂离子电池DVA的曲线影响，从蓝色到红色电池的容量衰降开始逐步增加，从下图可以看到从最初的几次容量测试开始，DVA曲线就开始变的陡峭，并在6-7Ah附近出现两个峰（如图b所示），造成这一现象的原因可能是电池内部Li分布的均匀性的改变，随着电池在存储过程中进行小电流的容量测试，会促进电池内的Li分布更加均匀。同时我们也注意到DMinHi在存储的过程中保持恒定，这表明在存储过程中造成电池衰降的主要因素是活性Li的损失。


a)
×10^-4
2
0
-2
-4
-6
40°C 50% SOC
LLI
Diff V [V/Ah]
0
2
4
6
8
Discharged capacity [Ah]
100%
93%
86%



下图展示了不同的存储条件下锂离子电池的DVA曲线的变化，从图上我们可以看到随着存储时间的增加MinHi峰变的更加尖锐，这表明石墨负极内部的Li的分布开始变的更加均匀。


M. Lewerenz et al. / Journal of Power Sources 368 (2017) 57–67
100% SOC
80% SOC
50% SOC
20% SOC
25 °C
40 °C
60 °C
Discharged capacity [Ah]
Diff V [V/Ah]
LLI

下图为60°C，50%SoC下存储的电池的DVA曲线，Meinert Lewerenz将整个过程分为两部分，第一部分为50-100天之间，第二部分为50-100天以后，从数据上看，第一部分的衰降速度要明显快于第二部分，下表中总结了第一部分和第二部分的电池衰降速度，第一部分的衰降速度要明显快于第二部分。从图c中我们可以发现，这主要与电池内阻的增加有关，在前50-100天，电池内阻增加很快，但是之后电池内阻就基本上稳定。

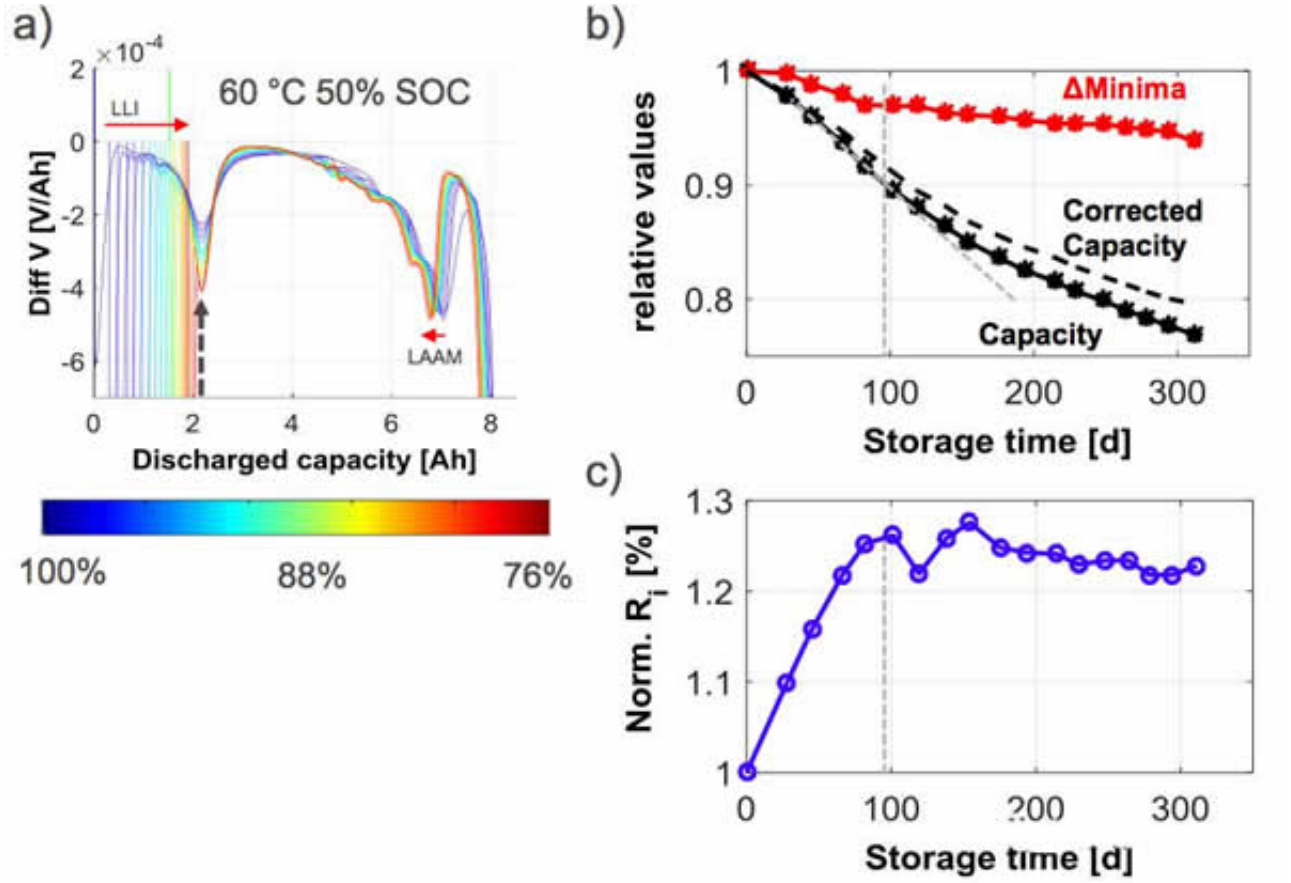


Table 3
Correlation of capacity loss rate C_{loss} and LAAM by evaluating the reduction of ΔMinima for test cells aged at 60 °C and the Fe deposition on Anode Fe_A/Fe_K.

	Phase 1		Phase 2		Fe_A/Fe_K
	C_{loss}	ΔMinima	C_{loss}	ΔMinima	
50% SOC	8–9	4–5	5–7	1–2	0.1%
100% SOC	18–20	7–8	12	3	

从上面的表格中我们也注意到，在100%SoC下，负极上沉积的Fe元素要比50%SoC状态下的电池高400-700%，这表明Fe的溶解与电池的容量衰降具有一定的关联性，但是我们也注意到DMinima只是增加了75%，这表明Fe在负极的作用机理并不是催化剂，其中一种理论认为在完全放电时溶解的铁元素会沉积在负极的表面，从而堵塞负极的微孔，使得活性物质失活，但是目前这种理论还没有得到实验证实。目前的研究工作显示，Fe的沉积并不会在完全放电的状态下发生，而是在不同的SoC存储过程中发生的，这也就是说失活的这部分负极活性物质是带着活性Li一起失活的，这也导致了100%SoC下损失的活性Li要高于50%SoC下损失的活性Li，同时更高的SoC也意味着更高的电压，更多的Fe溶解，从而导致100%SoC下存储的容量衰降要明显快于50%SoC下存储的电池。

Meinert Lewerenz认为造成存储前期和后期容量衰降速度不一致的主要因素是，在前期Fe在负极沉积堵塞负极微孔的同时还造成了SEI膜的不稳定，因此会导致活性Li的损失增加。但是在存储的后期，溶解的Fe会在前期沉积在负极的Fe上面继续沉积，因此对负极微孔的堵塞和对SEI膜的影响都会相应地减弱，从而使的存储的后期电池的容量衰降速度

明显下降。

Meinert Lewerenz使用的电压差分法为研究锂离子电池的反应机理提供了一个有力的研究工具，通过对电池在小电流下的放电曲线进行简单处理就可以获得电池的电压差分曲线DVA，通过分析电压差分曲线DVA，我们就可以获得很多有用的电池信息，用于指导电池的设计。

原文地址：http://www.china-nengyuan.com/tech/115267.html