

三星SDI负极Al₂O₃陶瓷涂覆18650电池低温循环及安全性表现

提到Al₂O₃，很多人都会自然而然想到目前常用的隔膜表面涂覆有Al₂O₃用以提高隔膜的热收缩性，进而提升电池的安全性能。除了可以涂覆在隔膜表面，Al₂O₃还可以涂覆在正极或负极表面，同样能起到改善电池安全性和电化学性能的效果，但出于种种考虑目前国内绝大多数电池企业较少这样做。因此，正极或负极表面经Al₂O₃陶瓷涂覆对电池性能的影响相信很多人都不了解。德国明斯特大学的Alex Friesen等人对三星SDI的所生产的3Ah LCO/石墨体系的18650电池的低温循环性能和安全性进行了深入研究。值得一提的是，该款电池是少有的负极表面经Al₂O₃涂覆处理的，这也给我们一次机会去详细了解负极表面Al₂O₃涂覆处理所带来的效果。成果以Al₂O₃ coating on anode surface in lithium ion batteries: Impact on low temperature cycling and safety behavior为题发表在Journal of Power Sources上。

图文浅析：

Anode (unwound) top view



Anode side view (schematic)



图1.三星SDI 3Ah LCO/石墨体系的18650电池拆解后负极极片照片及示意图。

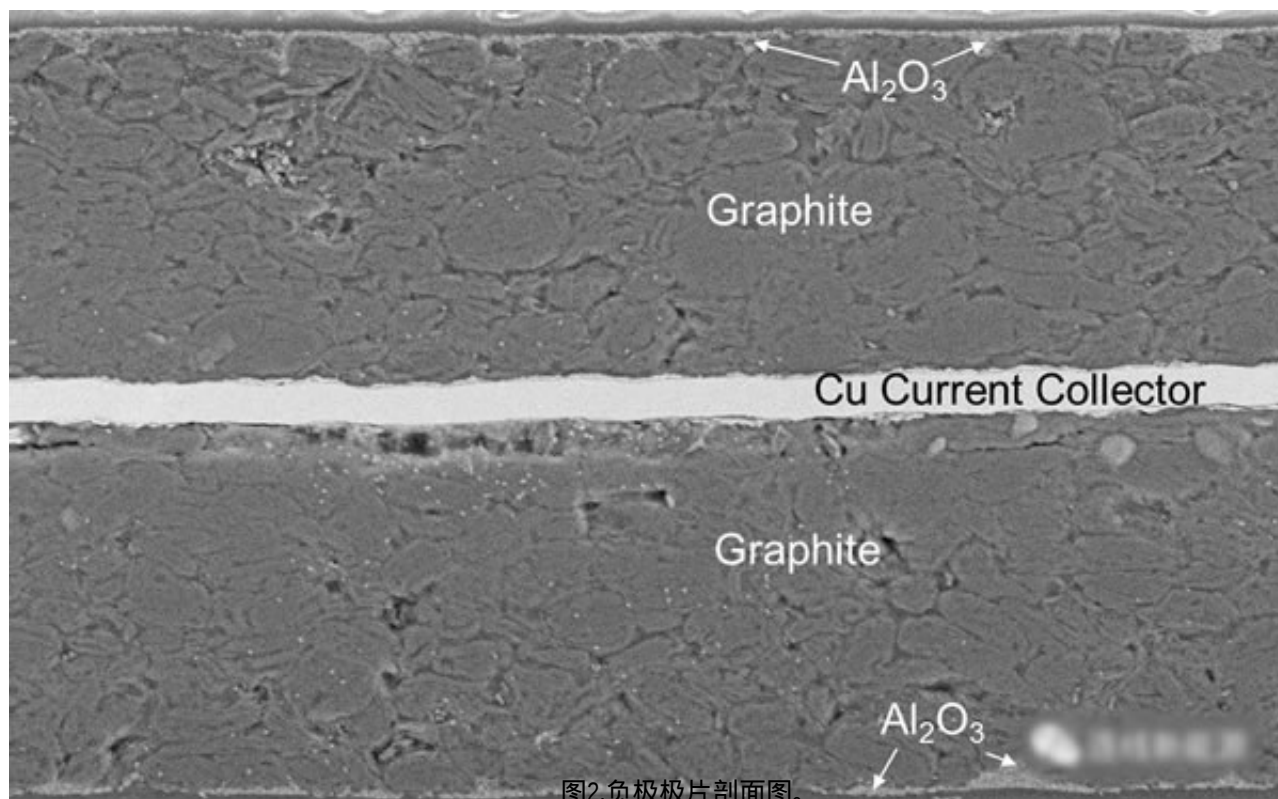


图2. 负极极片剖面图。

如图1所示，由于表面涂覆Al₂O₃的原因，三星该款电池拆解后负极极片表面呈银灰色，与普通的石墨负极极片颜色有所不同。负极极片总厚度165-170 μm，双面涂覆Al₂O₃，且部分铜箔区域也涂覆了2-10 μm厚度的Al₂O₃。从图2 SEM图像可以看到极片表面的Al₂O₃涂覆厚度很薄，虽然图中未给出具体标尺，但根据图1中所标注的尺寸及后文的介绍可了解到该Al₂O₃涂覆层厚度为1-5 μm。稍显遗憾的是电池拆解后作者之关注了负极的涂覆情况，对正极和隔膜表面是否有Al₂O₃涂覆未作介绍。

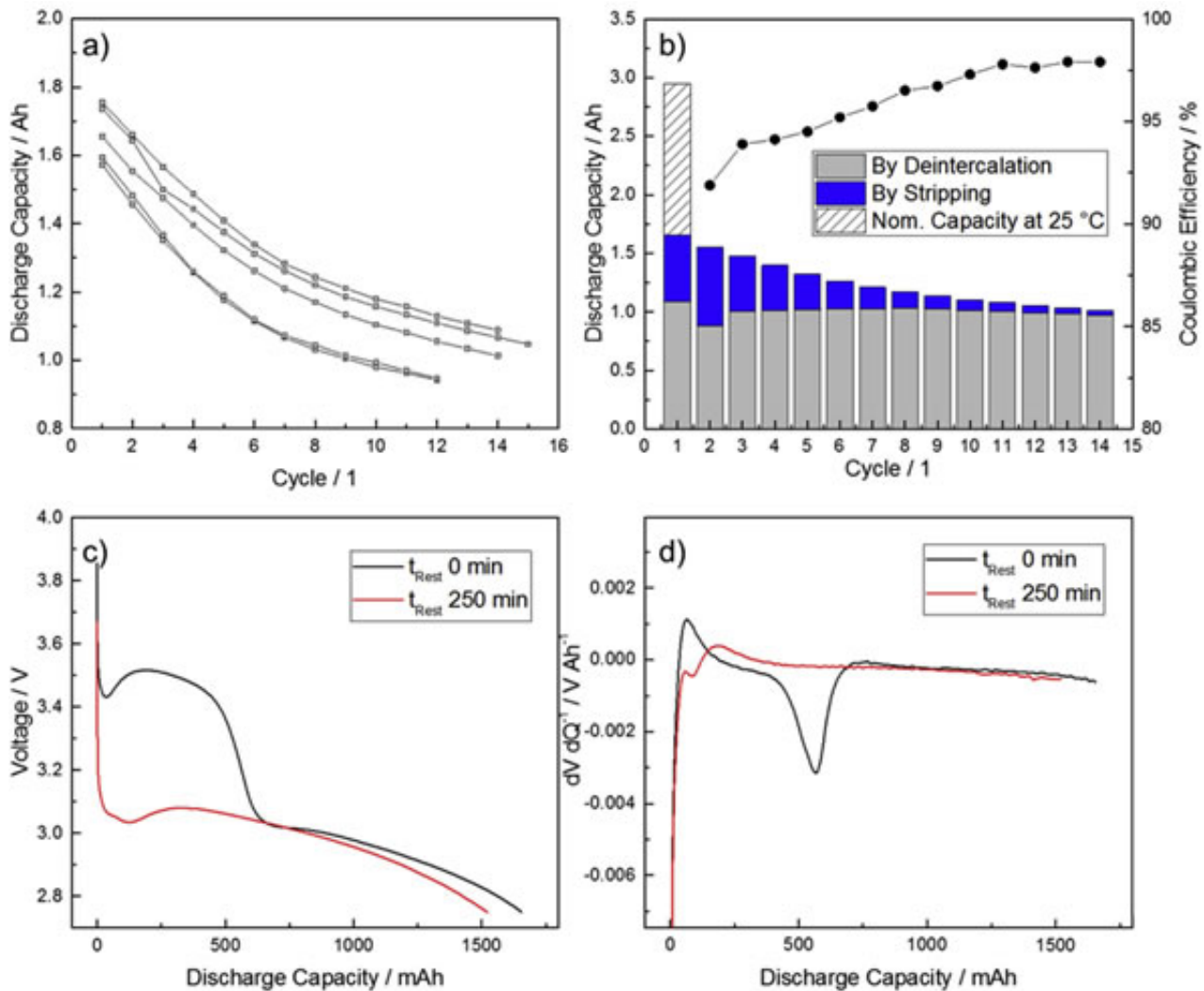


图3.电池在0、1C条件下循环:(a)放电容量随循环圈数关系;(b)放电容量中锂离子脱出和金属锂剥离占比;(c)电池0、1C满充后静置不同时间放电曲线对比;(d)由图C转换得到的dV/dQ曲线。

作者重点考察了三星SDI该款电池的低温循环析锂特性。如图3a所示,该款电池的标称容量为2.95Ah,但在0条件下电池的初始放电容量不超过1.8Ah。0条件下电池放电容量衰减极快,仅循环约14-15周即达到EOL状态。作者还统计了循环过程放电容量中锂离子脱出和金属锂剥离占比。如图3b所示,初始循环时金属锂剥离对放电容量的贡献超过30%,库伦效率只有约92%;循环10周后金属锂剥离对放电容量的贡献降至5%以下,库伦效率增加到超过97%,由此表明活性锂的损失从循环初期到EOL阶段不断降低。Bugga等[1]曾观察到析锂后的电池由于金属锂和嵌锂态石墨共存电压会出现平台,并提出根据该电压平台出现与否检测电池是否析锂。为了检验该方法的准确性,作者将0、1C满充后电池分别放置不同时间,随后进行放电并对比放电曲线和dV/dQ曲线。如图3c和图3d所示,满充后立刻放电的电池电压确实呈一段平台现象且dV/dQ曲线出现反向峰值,而满充后静置250min的再放电的电池则未出现以上现象。静置时间对析锂后电池电化学性能有较大影响,根本原因在于析出的金属锂会在静置阶段部分同石墨作用繁盛嵌锂反应,相关的研究报道有挺多,感兴趣的朋友可以去看下。

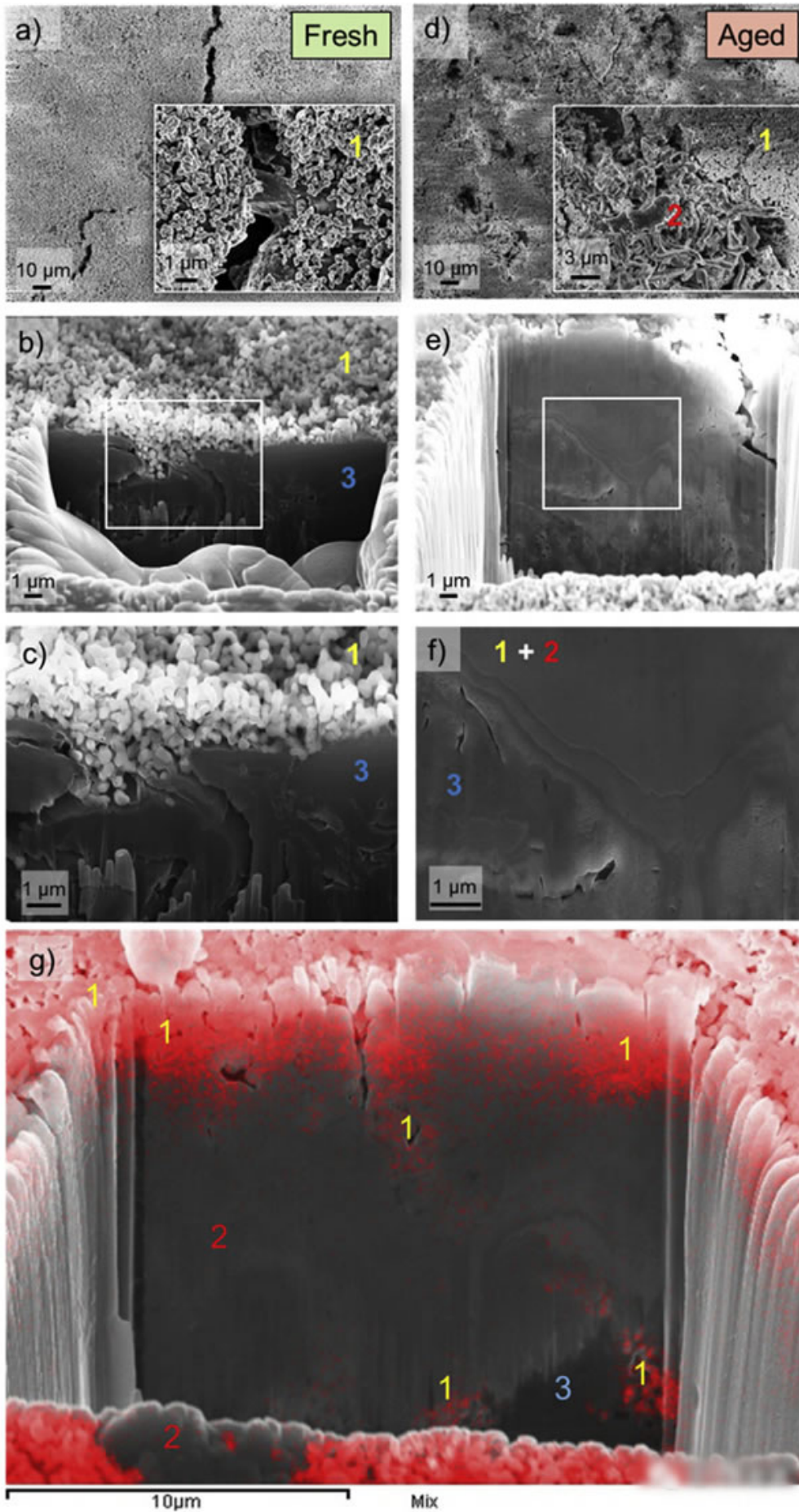


图4.(a-c)新鲜电池负极SEM图像；(d-f)电池0 循环老化EOL状态负极SEM图像；(g)电池0 循环老化EOL状态负极剖面SEM图像，其中红色所示为EDX得到的Al₂O₃分布。图中数字1、2、3分别代表Al₂O₃分布涂层、析出的金属锂和涂覆层下的石墨。

在分析了该电池在0、1C下的电化学性能后，作者对新鲜电池和析锂后电池的负极状态进行了SEM表征。如图4a-c所示，新鲜电池负极表面被致密的Al₂O₃涂层覆盖，Al₂O₃颗粒粒径约500nm，涂层厚度约1-5 μm，涂层下面的石墨清晰可见。如图4d-f所示，析锂老化后的电池清晰可见苔状和针状的金属锂，有的直接分布在极片表面，有的分布在石墨和Al₂O₃涂层之间。图4g通过EDX结果更细致展示了负极极片的剖面图，可以看到析出的金属锂绝大部分分布在石墨和Al₂O₃涂层之间。

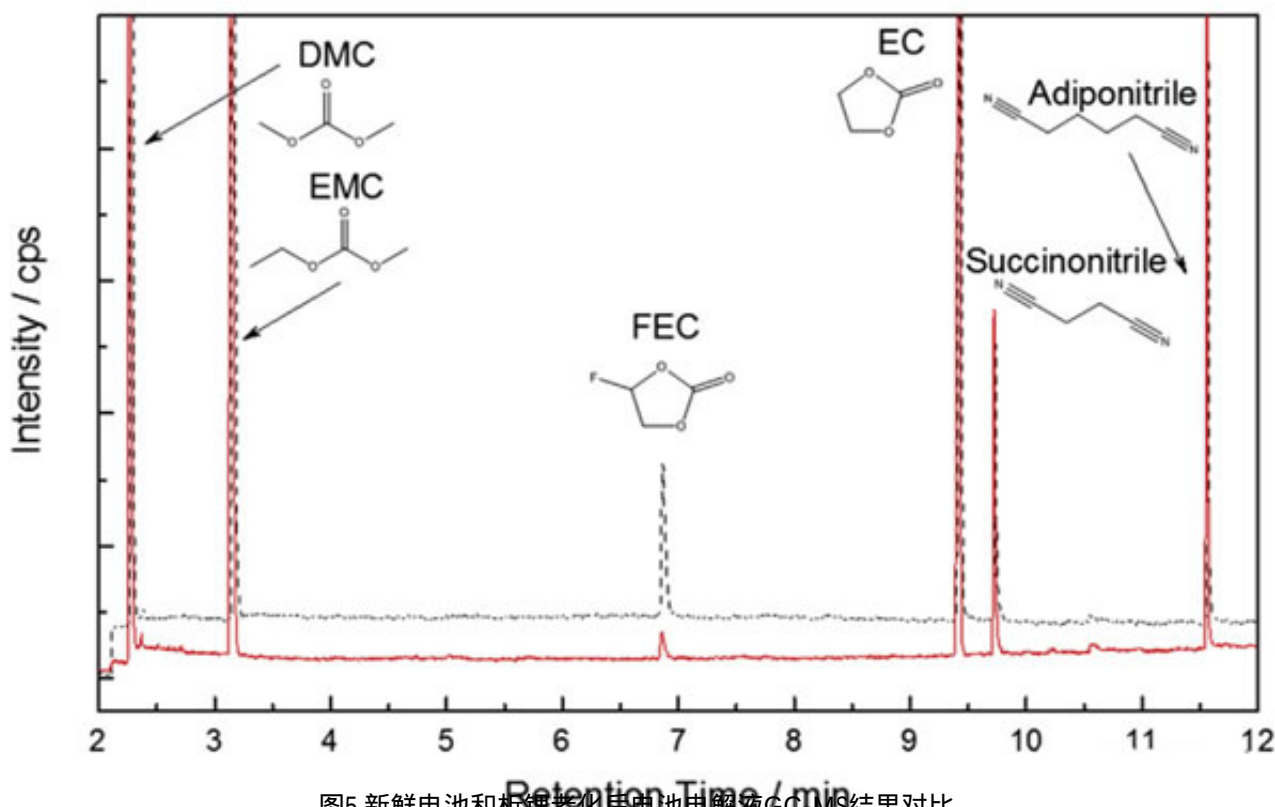


图5.新鲜电池和析锂老化后电池电解液GC-MS结果对比。

作者还进一步对新鲜电池和析锂老化后电池电解液成分进行了分析。GC-MS结果显示三星SDI该款电池电解液溶剂组分主要为EC、EMC和DEC，电解液添加剂包含FEC、succinonitrile(丁二腈)和adiponitrile(己二腈)。其中EMC的作用主要是提升电池在低温下的电化学性能，FEC作为成膜添加剂之一同样能提高电池的低温表现，而丁二腈和己二腈则可以降低电解液在高温和高电压下的氧化反应。GC-MS结果析锂老化后的电池电解液组分中FEC含量较新鲜电池有显著降低，原因在于FEC同析出的金属锂作用在其表面形成SEI膜。

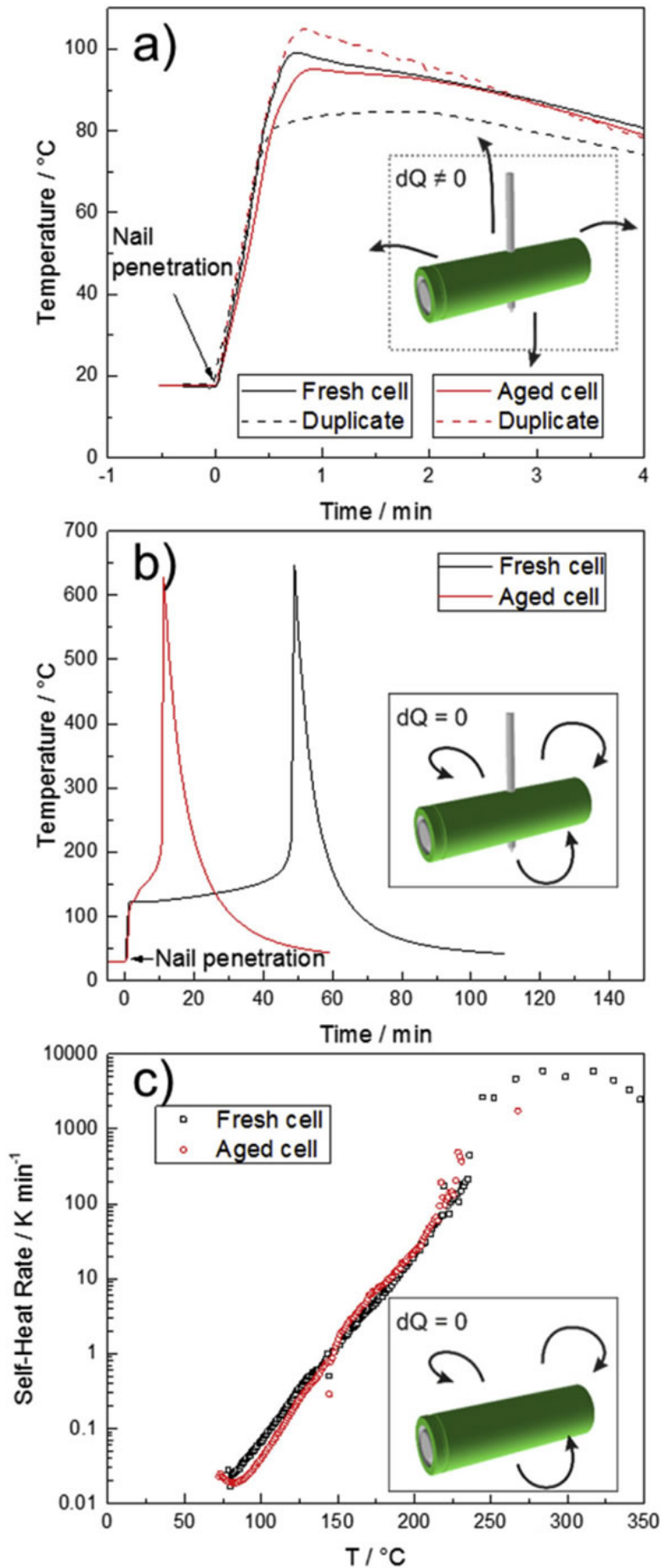


图6. 满充电池在开放条件下(a)和绝热条件下(b)针刺结果对比。(c)为ARC测试结果。

负极表面进行Al₂O₃涂覆处理是作者也是笔者关注的重点。如图6a所示，在开放环境下，无论是新鲜电池还是析锂老化后的电池，进行针刺实验均未发生热失控。图6b所示是绝热条件下的针刺实验结果，可以看到无论是新鲜电池还是析锂老化后电池均发生了热失控，且老化后电池发生热失控时间早于新鲜电池，这也与以往报道的结果相一致。图6c所示的ARC测试结果则显示新鲜电池和析锂老化后电池的热特征几乎一致，表明Al₂O₃涂层的存在抑制了析出的金属锂同电解液的相互作用。以上结果显示负极表面进行Al₂O₃涂覆确实可以提高电池的安全性，开放环境下针刺实验不会发生热失控让人印象深刻。

小结：目前国内动力电池企业在对负极表面进行Al₂O₃涂覆处理还鲜有行动，或许是有成本、工艺、能量密度等多方面的考虑，但在确实需要提高电池安全性等场景下值得尝试，毕竟三星早已行动了。

原文地址：<http://www.china-nengyuan.com/tech/137983.html>