

## 大尺寸锂离子电池在不同衰降模式下的体积变化特点

锂离子电池在充电的过程中Li<sup>+</sup>从正极的晶格中脱出，经过电解液，嵌入到负极之中，随着锂离子电的嵌入和脱出，会导致正负极材料的体积发生变化，我们以常见的高镍体系为例，在脱锂的过程中晶胞体积会发生5%-10%的收缩，而石墨材料在嵌锂过程中则会发生10-20%的体积膨胀，这些材料层面的体积变化最终会转变为电芯层面的体积变化，从而在电池内部产生较大的应力。

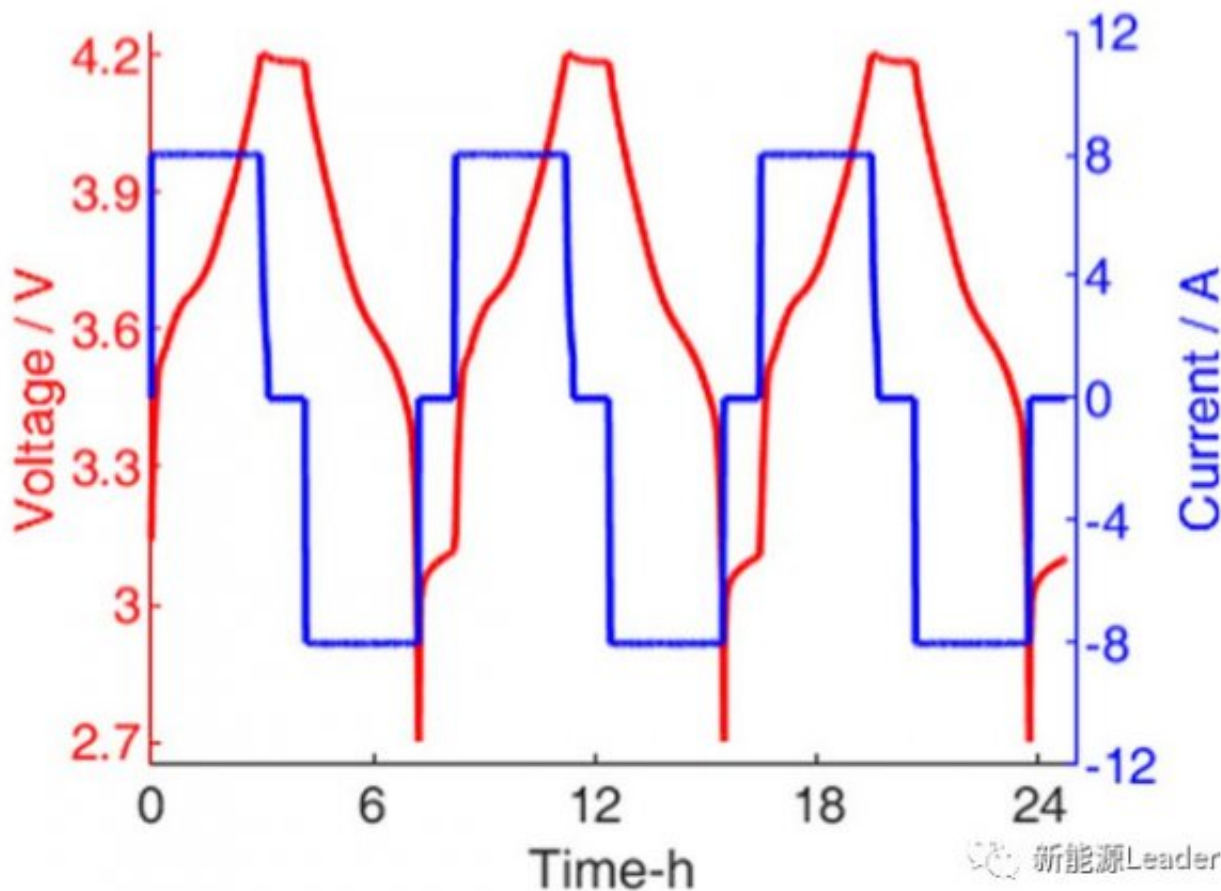
近日，清华大学的Ruihe Li（第一作者）和Zhichao Hou（通讯作者）等人对锂离子电池在不同的衰降模式下的体积变化进行了研究，随着电池老化程度的增加，电池的可逆体积变化减小，不可逆体积变化增加。

在锂离子使用过程中的体积变化可能来自于正负极活性物质在嵌锂、脱锂过程中的体积变化，电池结构的热变形，产气等原因，这其中正负极材料的体积变化是可逆的，而产气等因素导致的变形是非可逆的。

锂离子电池在循环过程中的衰降模式主要有三种：1) 活性Li的损失，例如SEI膜的持续生长，负极析锂等；2) 活性物质损失，例如正极析氧，过渡金属元素溶解，正极活性物质颗粒破碎，负极活性物质颗粒破碎，电极层的剥落等；3) 内阻增加，通常是由于SEI膜的增厚，正极表面的结构衰变和正极界面膜的生长等因素导致。

锂离子电池不同的衰降模式会导致电池产生不同的体积膨胀特点，因此作者分别测试了-5 /1 C、55 /1 C、25 /4 C和55 /100% SOC存储四种制度下的电池体积变化特点。

实验中采用的电池为24Ah的软包电池，正极为NCM111，负极为石墨，电池的尺寸为200 mm × 150 mm × 7.7mm。为了确定电池的容量，作者采用新威尔的充放电测试设备在25 的环境下对电池进行了容量测试，电池首先以C/3的倍率充电到4.2V，然后4.2V恒压充电至电流下降到C/20，在静置1h后电池再以C/3的倍率放电到2.7V，上述测试进行3次，以最后一次容量为电池的容量。

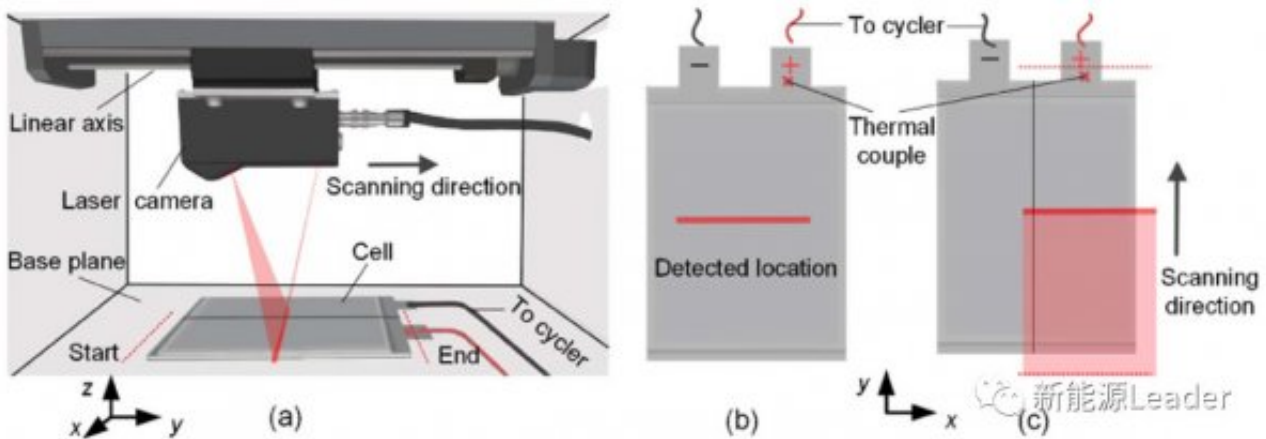


进行容量测试后，电池被分为四组按照下表所示的制度进行循环和存储。

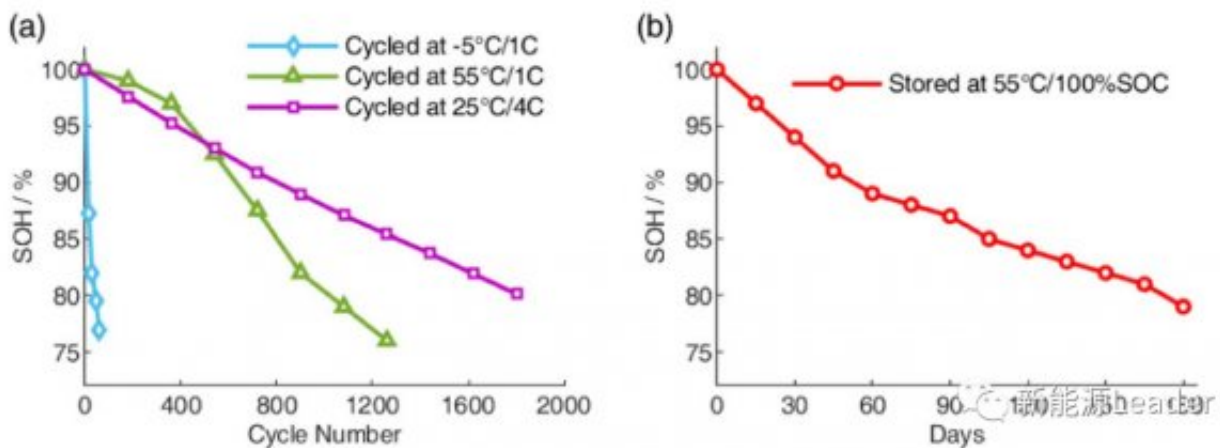
Table I. Degradation condition.

Test No.	Charge rate	Discharge rate	Temperature/°C	Condition	Stop to characterize
Group 1	1 C	1 C	-5	Cycle	Every 15 cycles
Group 2	1 C	1 C	55	Cycle	Every 180 cycles
Group 3	4 C	1.5 C	25	Cycle	Every 180 cycles
Group 4	~	~	55	Store at 100% SOC	Every 15 days

为了测试不同循环制度中电池体积变化的特点，作者设计了下图所示的装置对电池在循环和存储过程中的体积变化进行测量。



下图展示了四个分组电池的容量衰降情况，从下图a可以看到在-5℃下1C循环的电池衰降速度最快，仅仅60次循环后容量就下降到了77%，其次为55℃下1C循环的电池，在经过1260次循环电池的容量保持率下降到了76%，而在25℃下4C循环的电池在经过1800次循环后还能够剩余79%的容量，而55℃下100%DOD存储的电池在经过180天的存储后，剩余容量为80%。



下图为不同制度衰降的电池在C/3倍率放电的dQ/dV曲线，从图中能够看到一共有四个特征峰，其中3.4V附近的特征峰1和3.7V附近的特征峰3对应的为石墨材料的相变，4.1V附近的4号特征峰对应的为NCM111材料的相变，3.59V附近的2号特征峰则为NCM111正极和石墨负极混合而成。

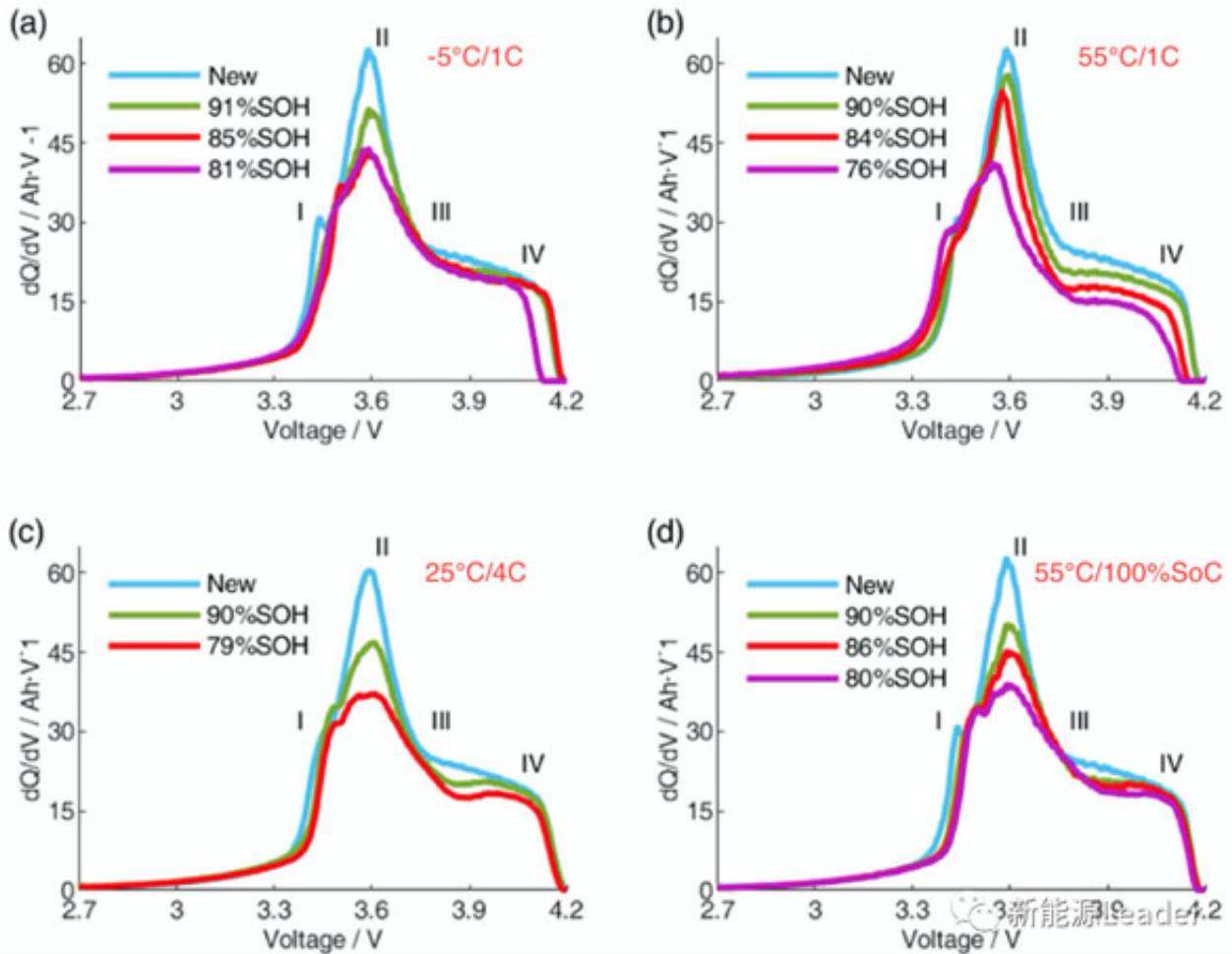
从下图a可以看到在-5℃下1C倍率循环的电池，2号特征峰在循环中衰降非常严重，1号和3号特征峰只是发生了轻微的衰降，表明石墨负极的活性物质损失比较轻微，4号特征峰的强度则几乎没有发生改变，表明NCM111正极没有发生活性物质损失，因此表明2号特征峰的强度减弱可能是由于负极表面严重的析锂，造成电池内部的活性Li数量不足造成的。

从下图b可以看到在55℃下1C循环的电池的4号特征峰出现了明显的减弱，表明正极的活性物质出现了明显的损失，同时2号和3号特征峰也都出现了明显的衰降，而1号特征峰的强度没有出现明显的衰降，因此表明负极的活性物质损失较少，而存在一定数量的活性Li的损失，而所有的特征峰都出现了明显的左移，表明电池的内阻出现了显著的增

加。

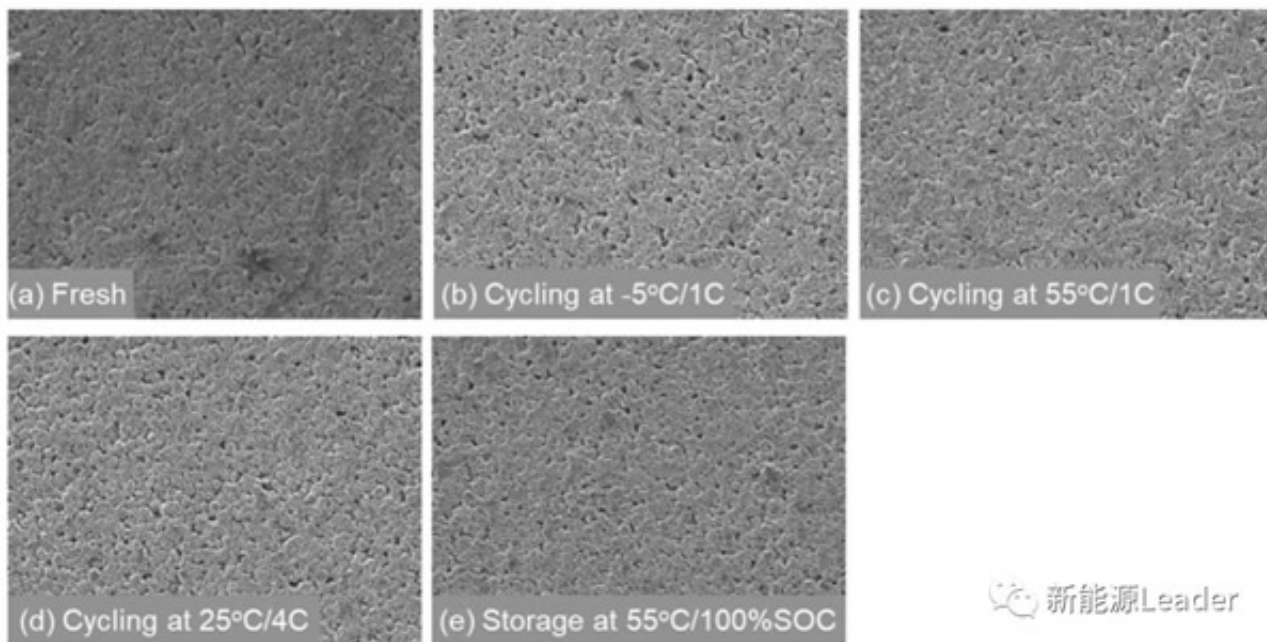
从下图c可以看到在25℃下4C循环的电池特征峰2和特征峰3都出现了明显的衰减，而特征峰1和4都没有出现明显的衰减，表明电池在循环过程中存在着显著的活性Li的损失。

从下图d可以看到在55℃下100%SoC存储的电池，1号、2号和3号特征峰都出现了轻微的衰减，表明负极出现了少量的活性物质损失。而2号特征峰的衰减程度要明显高于其他特征峰，表明存储过程中电池内部存在显著的活性Li的损失。



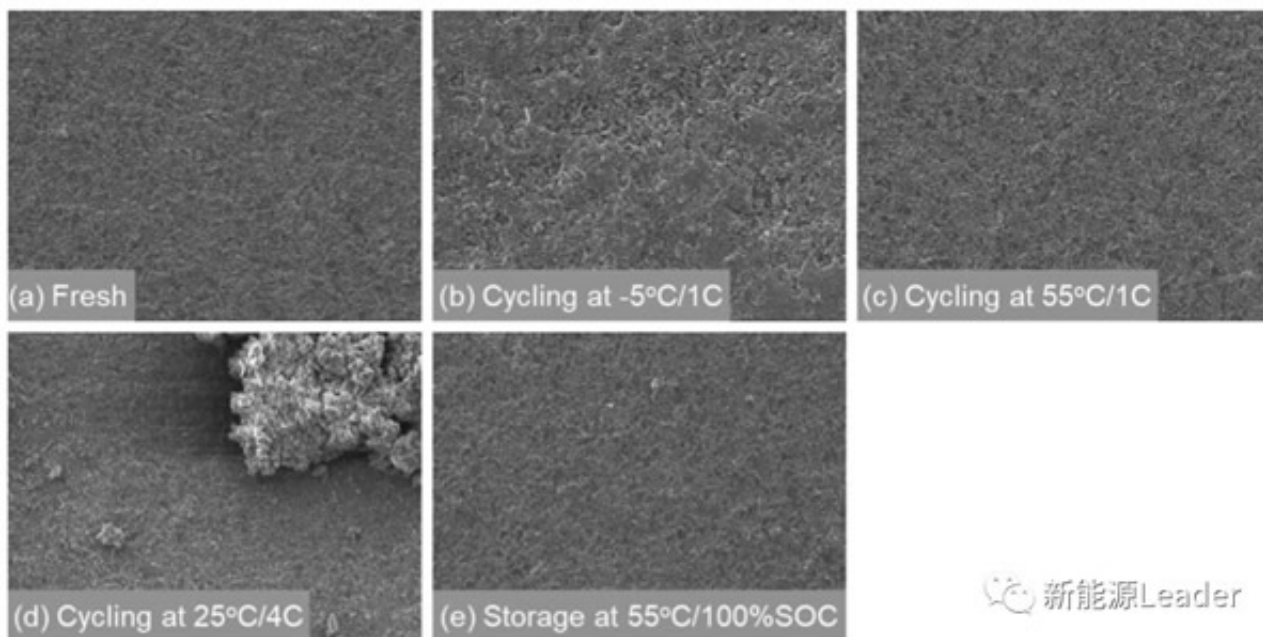
下图为不同制度老化后的NCM111正极的SEM图，从图中可以看到新鲜的正极表面与不同制度老化后的正极表面并没有显著的区别，这表明几种老化制度并没有在正极表面产生大量的分解产物。





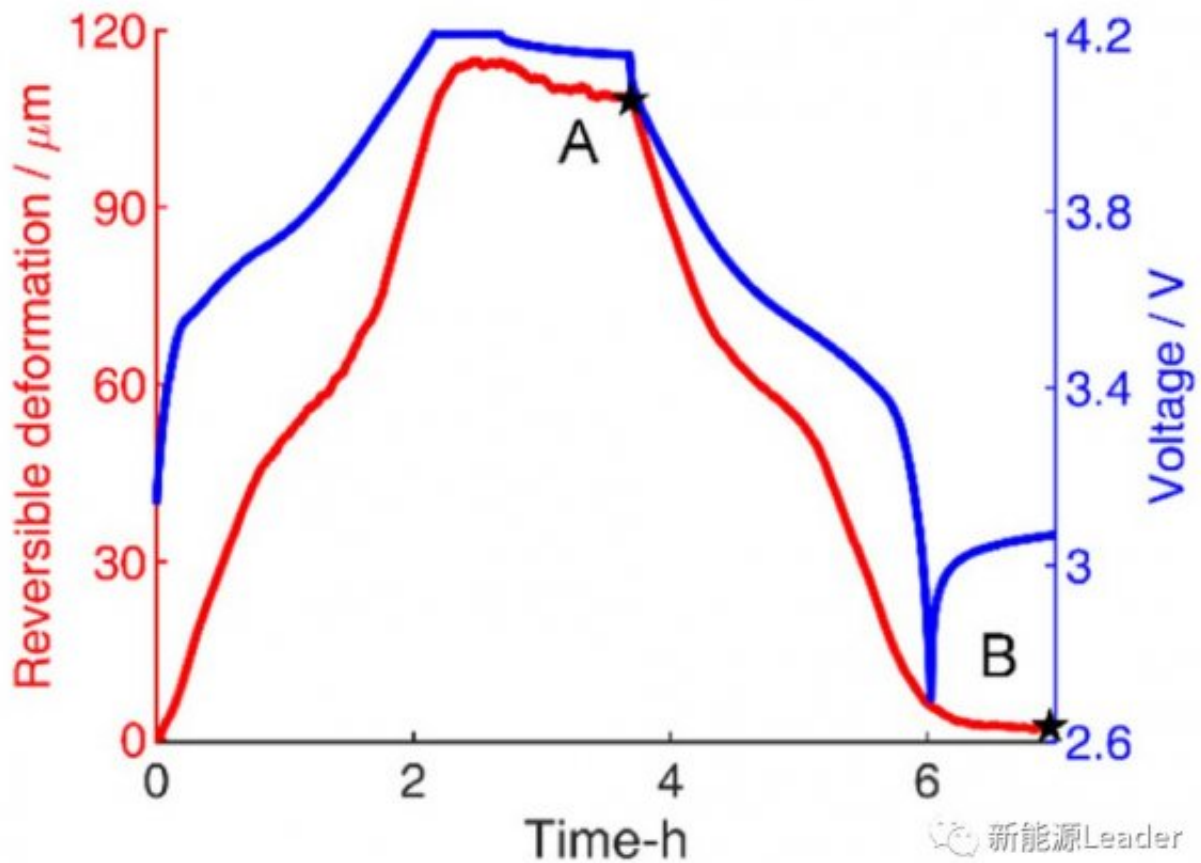
新能源Leader

下图为不同老化制度测试后的负极的SEM图，从图中能够看到新鲜的负极，55 /1C循环的负极和55 /100%SoC存储的负极形貌上几乎是相同的，但是-5 /1C循环的负极表面观测到了大量的分解产物，作者认为这主要是由于低温循环引起的负极析锂，加剧了电解液分解导致的。同时25 /4C循环的负极表面也观察到了大量的电解液分解产物，这可能是由于在大倍率下循环导致的负极SEI膜破坏，引起电解液分解加剧导致的。

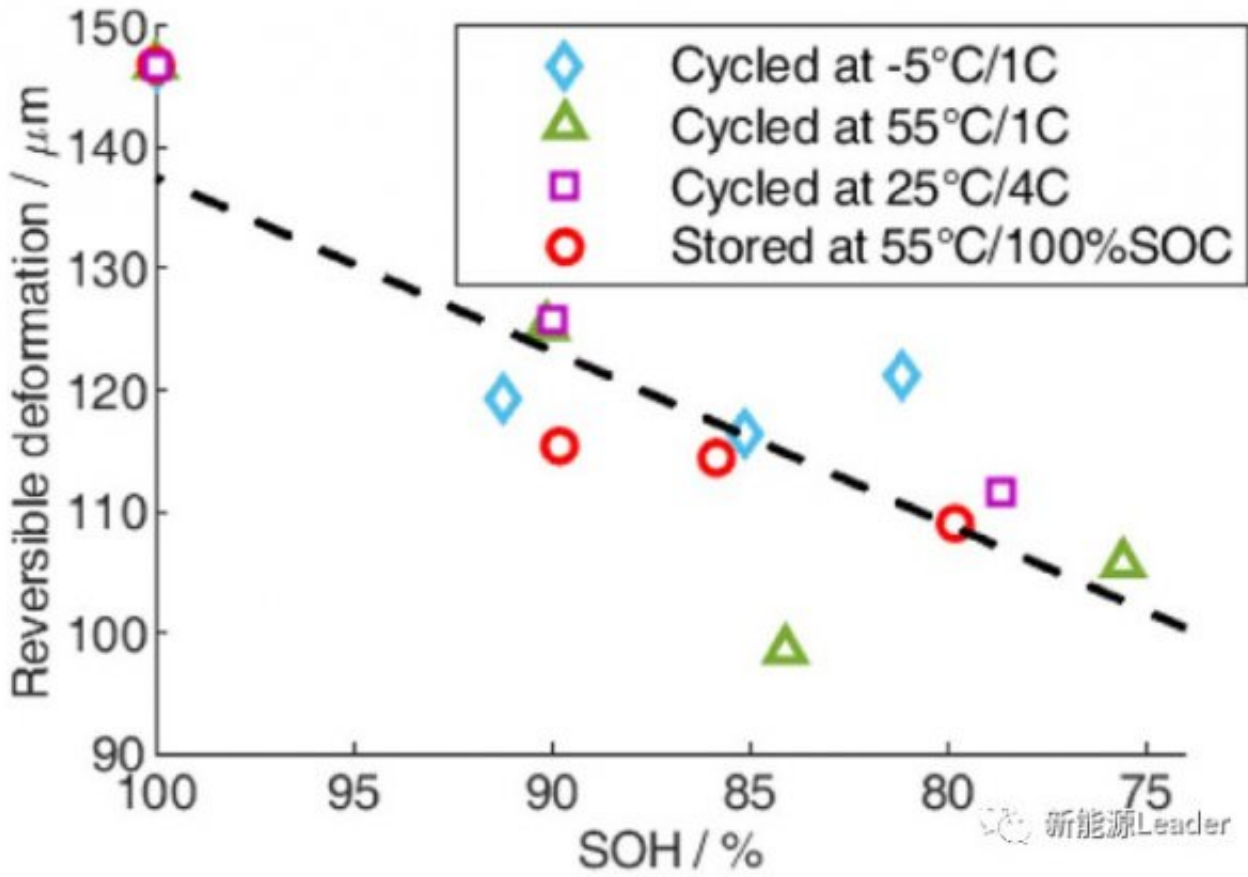


新能源Leader

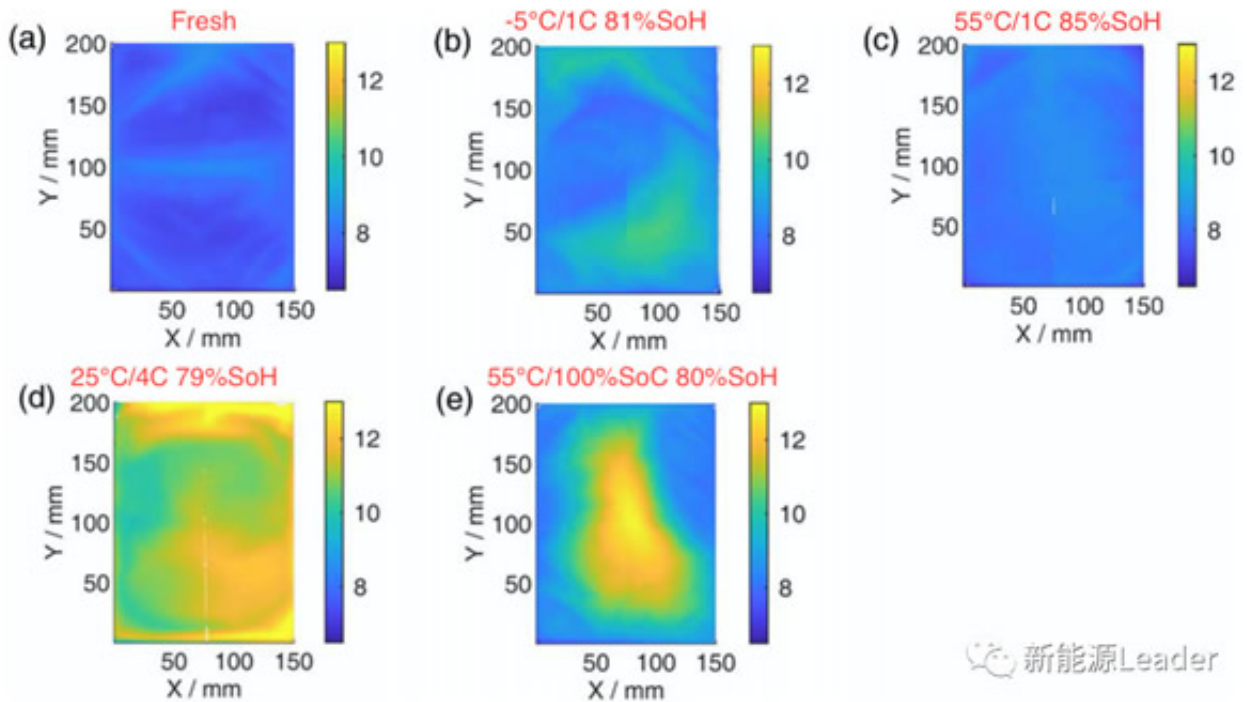
下图为C/3倍率下充放电过程中电池的可逆形变，可以看到在恒流充电的过程电池的可逆形变缓慢升高，在进入恒压充电的阶段后电池的形变开始出现轻微的下降，在随后的静置阶段电池的形变继续轻微下降，在恒流放电阶段电池的形变开始出现持续的下降，直到回到最初的状态。



下图为不同老化制度的可逆形变，从图中可以看到尽管不同老化制度的电池衰降模式上存在一定的区别，但是在电池的可逆形变上则几乎相同，这主要是电池的可逆形变主要取决于每个循环有多少Li能够从正极转移到负极（或从负极转移到正极），而这直接与电池的SoC状态有关。



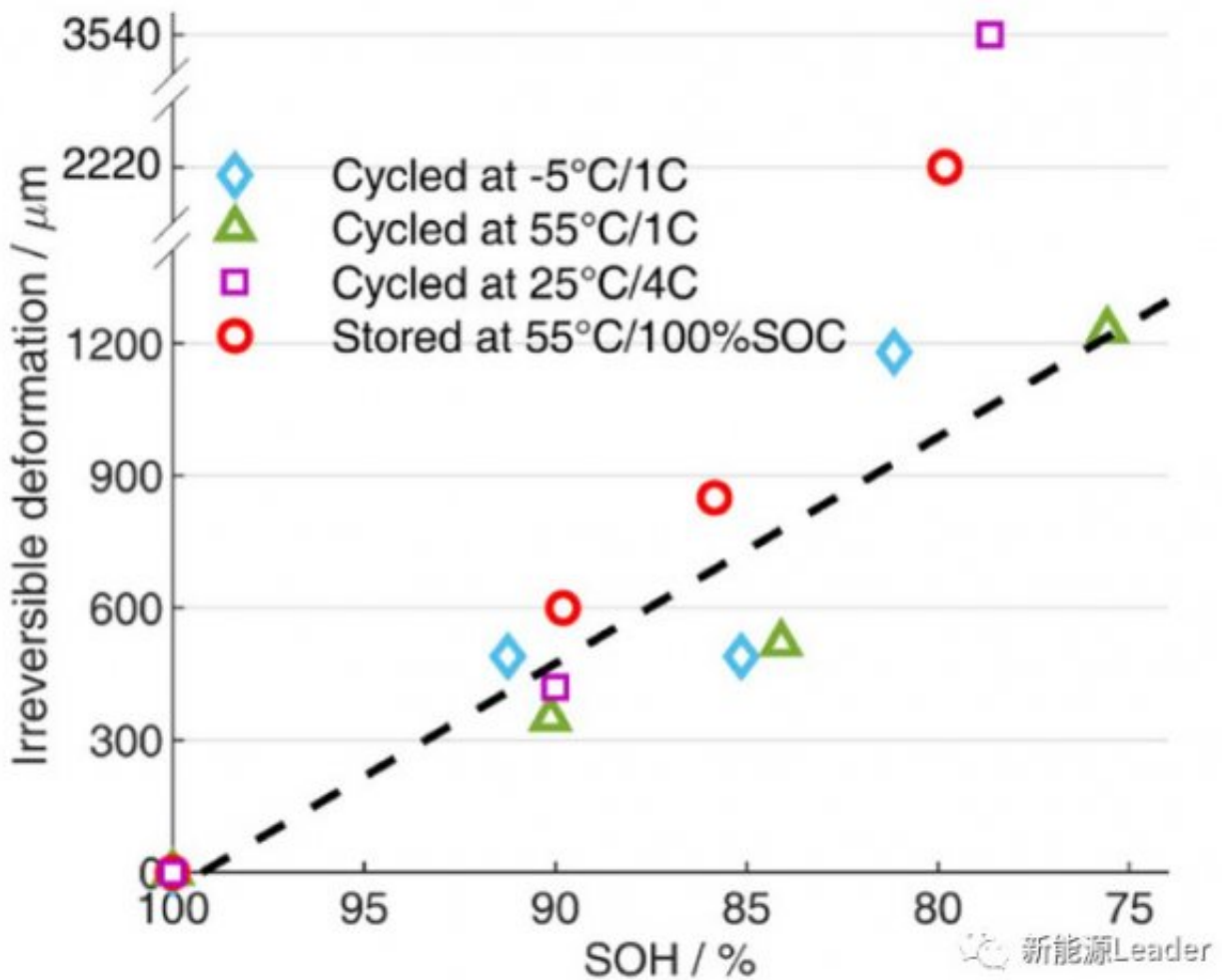
下图为在不同模式下衰减后的电池的不可逆变形照片，从图中能够看到新鲜电池、-5 /1C循环和55 /1C循环的电池表面都非常平整，但是25 /4C和55 /100%SoC存储的电池的形变则表现出了非常明显的不均匀现象，例如25 /4C循环的电池的边缘区域的厚度就要明显的大于中间位置的厚度，这主要是由于在大电流循环的过程中，极片边缘位置的电流分布更大，从而导致边缘位置产生了更厚的分解层。而55 /100%SoC存储的电池，中间的厚度则要显著高于电池边缘位置，这主要因为电池在存储过程中产生的气体引堆积造成的。



下图为不同模式衰降的电池的平均不可逆形变量的变化，从图中能够看到多数电池的不可逆形变与电池的衰降之间呈现线性关系，只有在SoH低于80%时出现了两个特别的点，特别是25 /4C循环的电池的平均厚度要远远高于其他电池，可能是负极的分解产物层增厚导致的。在55 /100%SoC存储的电池在小于80%SoH时也出现了显著的不可逆形变，这主要是存储的过程中产生的气体在电芯内堆积造成的。

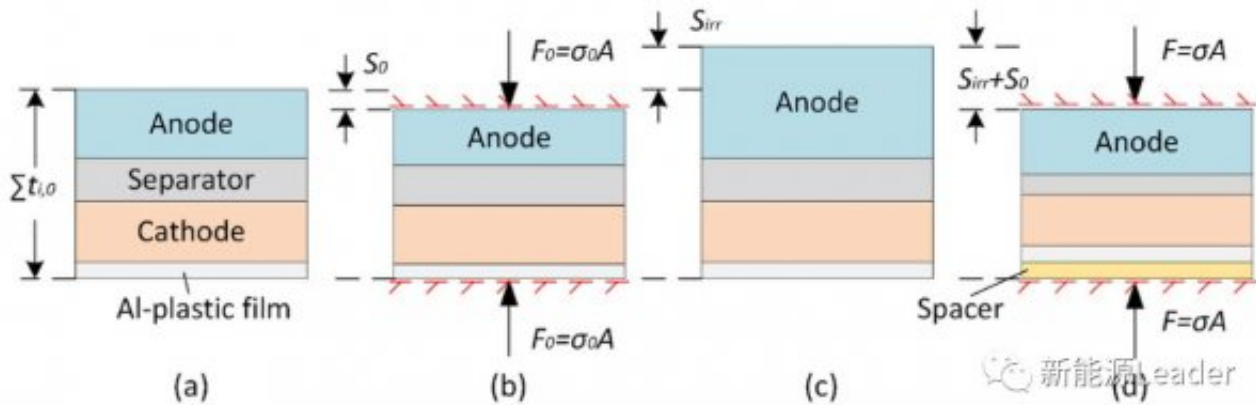
对于-5 /1C循环的电池，不可逆形变主要来自负极的析锂，当电池低于81%SoH时电池不可逆形变增加则主要是由于负极析出的金属Li与电解液反应产气的原因。对于55 /1C循环的电池，其不可逆形变比较线性，相比于其他衰降模式的电池的不可逆形变也比较小，这主要是由于正极界面膜和活性物质损失主要是对电池的不可逆容量损失影响比较大，对于电池厚度的影响比较小。

同时从图中我们能够注意到在寿命的末期，电池的不可逆形变普遍达到了1000um，部分电池的不可逆形变更是达到了3540um，达到了电池厚度的45.3%，这对于电池组的设计会是一个非常大的挑战。

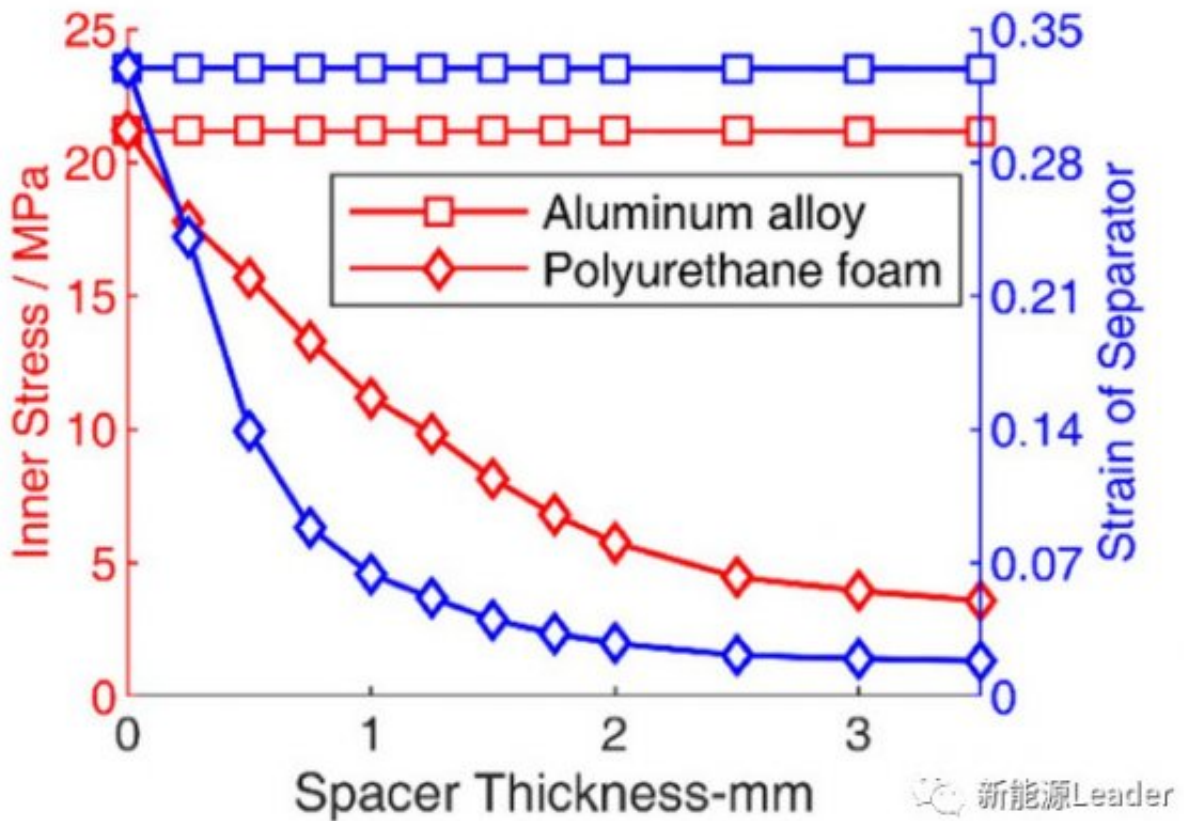


在该试验中所有的电池都是处于一个没有约束的自由状态，但是如果将电池装入到电池组之中，由于受到刚性约束，因此随着电池的不可逆形变的增加，会在电池内部产生较大的压力。作者采用下图所示的模型对于电池因为不可逆形变而产生的压力进行了研究。





下图为采用不同厚度的聚氨酯泡沫和Al板作为缓冲层时，电池发生2000um不可逆形变时电池内部的压力和隔膜应变情况，从图中能够看到聚氨酯泡沫板的厚度对于电池内部的压力有着显著的影响，当泡沫板厚度为0时（电池组为完全刚性），电池内部的压力可以达到21.21MPa，电池隔膜的应变也将达到0.33，这会严重的降低隔膜的离子电导率，但是如果将泡沫板的厚度提升至1mm，电池内部的压力就可以下降到11.19MPa，同时隔膜的应变也能够降低到0.064，能够有助于减少因隔膜变形而导致的阻抗增加。



Ruihe Li的工作分析了不同制度循环和存储时电池的衰降模式的差异，以及电池不可逆形变的区别，并探讨了导致不可逆形变差异的主要原因，同时Ruihe Li的工作还表明在锂离子电池循环寿命的后期会产生较大的不可逆形变，如果电池模组采用刚性约束会在电池内部产生较大的压力和隔膜形变，导致阻抗增加，甚至产生安全隐患，因此在电池组设计时需要充分考虑在寿命末期的不可逆形变，在电池组内设计缓冲层。

原文地址：<http://www.china-nengyuan.com/tech/150214.html>