

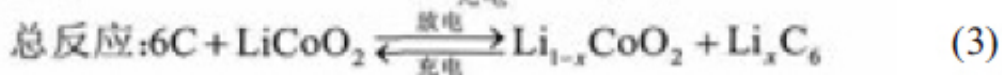
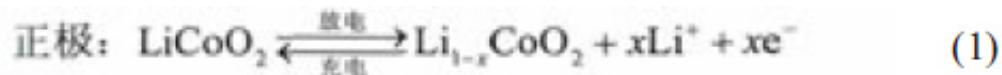
锂离子电池循环寿命影响因素分析

随着科技的发展和技术的成熟，锂离子电池的应用越来越广泛。锂离子电池具有单体电压高、相对质量轻、对环境友好等优点，但是经过多个周期充放电循环后会出现电池容量等性能下降的现象。相同条件下电池容量衰减的越快，电池品质就相对较差。锂离子电池的循环性能是衡量其质量的重要指标，许多关于锂离子电池的标准都有循环寿命这一项目。

锂离子电池充放电循环过程是一个复杂的物理化学反应过程，其循环寿命影响因素是多方面的。一方面与电池本身的特性相关，例如设计、制造工艺和材料性能退化等；另一方面与使用过程中电池受外界的影响有关，例如使用环境和充放电制度等。下面就对影响锂离子电池循环寿命的因素进行分析。

1 锂离子电池结构及原理简介

锂离子电池主要由正负极材料、电解液、隔膜、集流体和电池外壳组成，正负极材料由两种不同的锂离子嵌入化合物组成。充电时，锂离子从正极上脱嵌下来通过电解液经隔膜嵌入负极，放电时则相反。在锂离子电池首次充放电过程中，负极和电解液的相界面上能够形成一层钝化膜。它在电极与电解液之间起到隔膜作用，是电子绝缘体却是锂离子的优良导体，锂离子可以经过该钝化层自由地嵌入和脱出，具有固体电解质的特性，因此这层钝化膜被称为“固体电解质界面膜” (solid electrolyte interface)，简称SEI膜。锂离子电池充放电电极反应为：



2 设计和制造工艺的影响

在电池设计过程中，材料的选择是最重要的因素。不同的材料性能特性不同，所研发的电池性能也有差距。正负极材料匹配的循环性能好，电池的循环寿命才会长。在配料方面，要注意正、负材料的添加量。一般来说，设计装配过程中一般要求负极容量相对正极过量一些，如果不过量，在充电过程中负极会析出锂，形成锂枝晶从而影响安全性。负极相对正极过量太多，正极可能过度脱锂，造成结构坍塌。

电解液在电池可逆容量的影响上也是十分重要的因素。电极材料脱、嵌锂离子的过程始终是与电解液相互作用的过程，这种相互作用对电极材料的界面状况和内部结构的变化有重要影响。在与正负极材料相互作用的过程中电解液会损耗，另外在电池化成形成SEI膜和预充电时，也会消耗部分电解液，因此电解液的种类和注液量也影响着电池寿命。

锂离子电池的制造工艺流程主要包括：正负极配料、涂布、制片、卷绕、入壳、注液、封口、化成等。在电池生产过程中，对每一步的流程都要求非常严格。任何一个流程没有控制好都有可能影响电池循环性能。

在正负极配料过程中，应注意粘结剂的添加量、搅拌速度、浆料的浓度、温湿度，并保证物料能够分散均匀。

在涂布过程中，在保证电池高比能量前提下，合理控制正(负)极涂覆量，适当减小电极厚度有利于降低电池衰减速率。涂布后的极片还要用辊压机进一步压实，合适的正极压实密度可以增大电池的放电容量，减小内阻，减小极化损失，延长电池的循环寿命。

卷绕时，卷成的电芯应紧密、不松散。隔膜和正负极卷得越紧，内阻越小，但卷得过紧时会造成极片与隔膜湿润困难，致使放电容量变小；卷得太松会使极片在充放过程中发生过度膨胀，增大了内阻，降低了容量，缩短了循环寿命。

3 电池材料老化衰退的影响

锂离子电池充放电循环的过程即为锂离子通过电解液在正负极材料之间来回脱嵌、移动的过程。在锂离子电池循环

过程中，除在正极发生氧化还原反应外，还存在大量副反应。如果能将锂离子电池的副反应降低至低水平，使锂离子通过电解液始终能顺畅地往返于正负极材料之间，就能使锂离子电池的循环寿命得以增加。

锂离子从正极移动到负极必然经过覆盖在碳负极上的SEI膜，SEI膜的好坏直接影响电池的循环寿命。国外学者对电池材料老化衰退的研究比较早，特别是对SEI膜的研究比较深入。主要的研究方法是通过电池寿命实验数据并结合电化学表征手段来分析电池材料的稳定性和衰退机制。

SEI膜的稳定性对电池的稳定性有重要影响。SEI膜不稳定容易析出锂金属，会导致负极活性材料快速衰退，形成稳定SEI膜的锂电池可以在高温条件下储存超过4年。D.Aurbach等拆解循环后的钴酸锂电池，通过SEM、XRD等实验对正负极片进行分析，将容量衰退主要归因于负极SEI膜持续消耗Li⁺以及正极LiCoO₂和HF形成的LiF界面膜等不可逆的副反应。P.Ramadass等通过描述充放电循环过程中负极SEI膜持续增长引起的锂离子损失的过程，建立了容量衰退模型。S.Sankarasubramanian等建立了包含溶剂的扩散和SEI膜的增长机制的容量衰退模型，并得出容量衰退与SEI膜厚度以及电池老化时间呈线性关系。

黄海江对进行了200次充放电循环的铝塑膜锂离子电池进行了研究，结果表明：电池放电容量逐渐降低、内阻和厚度逐渐增大。对不同循环次数的电池拆解后用实验观察显示：200次循环后正极表面出现很多裂纹，平均粒度下降；负极显示SEI膜变厚，并在循环末期有锂和锂化合物的沉淀。锂离子的脱出与嵌入会引起会产生晶格内应力，在这种内应力疲劳作用下，LiCoO₂形成裂纹最终颗粒尺寸下降。

J.Vetter等对电池内部材料随充放电循环的老化机理进行了深入分析，综述了电极材料晶体结构的稳定性、活性材料与电解液的界面副反应和粘结剂性能下降等因素都会对电池容量和功率性能产生影响，并对正负极老化的原因及影响进行了总结。对于负极材料，除由于SEI膜的生成、生长使阳极组分间的接触变差导致阻抗升高的因素外，主要因素有：溶剂嵌入C极产生气体导致C颗粒破裂、循环中体积的变化引起的活性物质颗粒间接触变差、析出的锂金属与电解液反应加速老化等。对于正极材料老化衰退的原因和影响如图1所示。



常见的电解液的组成成分为溶剂（常用的为烷基碳酸酯类，如EC、DEC、DMC等）、锂盐（常用的是LiPF₆、LiBF₄等）和各种添加剂。正负极材料脱、嵌锂离子的过程始终与电解液相互作用，复杂的氧化还原反应会因为这种作用在界面上发生，甚至会产生气体或固体产物从而使电解液发生损耗。气体会增加电池的内部压力导致电池变形，固体产物会在电极表面形成钝化膜而引起电池极化增大而降低电池的输出电压。这些因素都会对电池容量和安全产生不良的影响，最终影响电池的循环寿命。添加添加剂能有效改善锂离子蓄电池的循环性能，例如在EC/DEC溶剂体系中加入微量添加剂苯甲醚。

正负极集流体的性质也会影响电池的容量和循环寿命。锂离子电池正、负极常用的集流体材料分别为铝和铜，二者都是易腐蚀的金属材料。集流体被腐蚀后形成钝化膜、粘附性差、局部腐蚀（点蚀）和全面腐蚀都会使电池内阻增加，导致容量损失和放电效率降低。可通过酸-碱浸蚀、导电包覆等预处理方法增强其粘附性和耐腐蚀性。

4 电池使用环境的影响

锂离子电池的使用环境对其循环寿命影响也是非常重要的。其中，环境温度是十分重要的因素。环境温度过低或过高都会影响锂电池的循环寿命。

陈继涛等研究了C/LiCoO₂系锂离子电池在 - 20℃ 条件下的充放电性能。结果显示：电池的放电性能在低温下变差，0.2C放电容量仅为常温容量的77%，1C放电容量仅为0.2C放电容量的4%。低温下恒压充电时间增加，充电性能也明显恶化。

锂离子电池在低温下放电容量减少的主要原因包括：电解液电导率变差、隔膜的润湿和/或透过性变差、锂离子的迁移速度变慢、电极/电解液界面上电荷转移速率减缓等。另外，SEI膜的阻抗在低温下会增大，使锂离子通过电极/电解液界面的速度变慢。其中SEI膜的阻抗增加的原因是：锂离子在低温下从负极脱出较为容易，嵌入较为困难。充电时金属锂会出现并与电解液发生反应，形成新的SEI膜覆盖在原来的SEI膜上，使电池的阻抗增大从而导致电池的容量下降。

李连兴等对同批锂电池分别在60℃ 和常温下进行300次充放电循环实验。初始阶段，60℃ 条件下电池表现出较高的放电容量。但随着循环的进行，电池容量衰减加快，循环稳定性降低，后期甚至有电池发生鼓胀现象。高温下锂离子电池的充放电循环是不稳定，高温导致电池的电极电学极化加剧和气体的产生，造成鼓胀现象，同时电荷传输电阻增加，离子传输动力学性能降低。

目前锂离子电池大多用LiPF₆作为电解液，由于电解液的不纯或微量水催化分解导电盐，电解液中含有一定酸性物质HF。HF会与SEI膜中的主要成分ROLi、ROCO₂Li等发生反应，生成LiF沉积在负极表面。含有LiF的SEI膜会阻碍锂离子的迁移。同时，产生的高阻抗物质会使石墨颗粒之间绝缘隔离。随着高温充放电的进行，负极性能会逐渐恶化最终导致电池失效。

使用锂离子电池的设备在运输或正常工作的情况下，有可能会经受振动、冲击、碰撞等条件的考验。某些锂电池在与系统通信时进行充放电并根据一定频率接收数据信息。设备振动时的频率有可能对电池频率产生干扰，从而引起芯片数据出错或引发保护电路动作。强振动或冲击下，锂离子电池的极耳、外部的连线、接线柱、焊点等可能会折断或脱落，电池极片上的活性物质也可能剥落，这都会影响电池的寿命甚至产生危险的情况。

5循环过程中充放电制度的影响

锂离子电池的使用过程即充放电循环的过程，充放电电流的大小、充放电截止电压的选择及采用何种充放电方式等充放电制度对锂离子电池的循环寿命也有很重要的影响。凡盲目增大电池的工作电流、增加充电截止电压、降低放电截止电压等都会使电池性能下降。

不同电化学体系的锂离子电池的充放电截止电压不同。在锂离子电池充电过程中凡超过充电截止电压就认为发生了过充电。K.Maher等将LiCoO₂电池的充电截止电压依次从4.2V设置到4.9V，并对实验后的电极材料进行了X射线衍射和Raman光谱实验，表明石墨负极和钴酸锂正极均发生了结构改变，通过测试不同截止电压充电后的电极不同SOC的焓变曲线，也同样发现电极材料发生了结构改变。锂离子电池过充时，从正极上脱出的过量的锂离子会沉积或嵌入到负极上，沉积的活性锂易与溶剂反应，放出热量使电池温度升高。正极受热分解放出氧气使电解液易分解并产生大量的热。当锂电池的放电电压低于放电截止电压时，就形成了过放电。在过放电的过程中，锂离子从负极上会过度脱出，下次充电时再嵌入会比较困难。余钟宝等对以MCMB为负极、LiCoO₂为正极的电池过放电到0V时，铜箔集流体遭到比较严重腐蚀，负极SEI膜遭破坏，再次形成的SEI膜性能较差，使负极阻抗增大、极化增强。电池在过放电以后的循环过程中放电容量、充放电效率大为降低。

李艳等对18650型锂离子蓄电池在不同倍率下的放电进行了研究。结果表明电池容量衰减随着充放电倍率的提高几乎成比例的增长。高倍率循环的LiCoO₂/石墨系锂离子蓄电池容量衰减严重。通过分析得出：容量严重衰减的基本原因是正极材料结构的改变和负极表面膜增厚导致Li⁺数量的减少及扩散通道阻塞。在大电流放电情况下，需要离子快速的嵌入、脱出正负极，反应速度很快。唐致远等通过实验分析认为：由于电池在大电流放电时需要在较短的时间内放出很大的容量，电极反应迅速剧烈，某些锂离子来不及脱嵌或穿越负极材料放电过程就已经结束了。另外，电池极耳可能会在大电流条件下熔断，设备元件也可能被损坏。

6结论

通过分析可知，无论在设计制造还是使用过程中，影响锂离子电池循环寿命的因素是多方面的。锂离子电池的应用越来越广泛，对锂电池的需求在数量和质量上都提出更高的要求。循环寿命直接影响锂离子电池的使用时间和品质，

因此生产者对其影响因素的研究是十分必要的。只有在研发和生产过程中将影响循环寿命的各个因素都把握好，企业才能在激烈的市场竞争中占据主动地位。消费者在使用过程中应注意锂离子电池的特性，根据说明书的提示正确使用电池。

原文地址：<http://www.china-nengyuan.com/tech/98513.html>