



LiFePO₄ 锂离子电池容量的衰减机制

任冬燕^{1,2}, 李 晶², 宋月丽²

(1. 绵阳职业技术学院 材料工程系, 四川 绵阳 621000; 2. 西南科技大学 材料科学与工程学院, 四川 绵阳 621010)

摘要: 为探讨 LiFePO₄ 锂离子电池容量衰减、电池循环性能失效的原因, 对 LiFePO₄ 锂离子电池进行循环性能测试, 通过拆解电池, 采用 X 射线衍射、扫描电子显微镜结构测试手段, 对多次充、放电循环前后锂离子电池 LiFePO₄ 正极材料和石墨负极材料的物理性能进行表征。结果表明, 石墨负极在 200 次循环后, 衍射峰的位置略微右移, 晶体粒径结构几乎没变化, 但是 LiFePO₄ 正极材料的晶体结构却发生不可逆变化, 晶粒从 3.73 nm 减小到 2.75 nm; 在 0.25 C 倍率下循环 200 次, 容量衰减 11.6%; 随着循环次数的增加, LiFePO₄ 正极材料微观结构和晶粒度细化造成 Li⁺ 传输阻力增大, 是造成 LiFePO₄ 锂离子电池容量衰减的主要原因。

关键词: 锂离子电池; 磷酸铁锂; 衰减机制; 电化学性能

中图分类号: TM911 **文献标志码:** A

文章编号: 1008-5548(2013)01-0068-04

Failure Mechanism of Lithium Ion Batteries with LiFePO₄ as Anode Materials

REN Dongyan^{1,2}, LI Jing², SONG Yueli²

(1. Department of Materials Engineering, Mianyang Vocational and Technical College, Mianyang 621000; 2. School of Material Science and Engineering, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China)

Abstract: To investigate the failure reasons of lithium ion batteries with LiFePO₄ as anode materials and the main reason for the reducing of capacity, the cycle performances of lithium ion batteries with LiFePO₄ as anode materials were tested. Through dismantling those batteries, physical performances of lithium ion batteries with LiFePO₄ as anode materials and graphite as cathode materials before and after cycle were characterized by XRD and SEM. The results indicate that the position of diffraction peak moves to right slightly after graphite cathode cycling 200 times. The crystal structure almost has no change. But the crystal structure of LiFePO₄ anode materials has irreversible change of amorphous transformer. The grain size decreases from 3.73 nm to 2.75 nm. The capacity of LiFePO₄ batteries reduces by 11.6% after cycling 200 times at 0.25 C discharge current. The microstructure and grain size of LiFePO₄ anode materials become smaller with the increase of cycle number. So the transfer resistance of Li⁺ increases. That is the main failure reason of lithium ion batteries with

LiFePO₄ as anode materials.

Key words: lithium ion battery; lithium ferric phosphate; failure mechanism; electrochemical performance

锂离子电池是目前最先进的二次电池, 有能量密度大、工作电压高、自放电率小、循环寿命长、无记忆效应、绿色环保等诸多优点, 近 10 多年来得到飞速发展。随着正极材料合成工艺的进步和新型锂电材料的出现, 锂离子电池的应用范围已从信息产业扩展到能源交通(纯电动汽车、混合动力汽车、不间断电源), 并积极向空间技术、国防工业等高精尖领域推进^[1-3]。高安全性、高可靠性已成为电子设备尤其是军事装备对锂离子电池的基本要求。提高锂离子电池的安全性、可靠性, 首先要深入、系统地研究其失效机理。锂离子电池经过多个周期充、放电循环^[4-6], 电池容量等各性能会下降, 从而最终导致电池失效。循环性能是考察锂离子电池质量的主要指标。

本文中通过 X 射线衍射、扫描电子显微镜和电化学研究手段, 对商用锂离子电池在充、放电循环过程中 LiFePO₄ 正极材料和石墨负极材料的物理性能变化进行研究, 分析锂电池材料性能退化对电池电化学性能的影响。

1 实验

1.1 样品

实验样品采用四川省绵阳市鑫森华明新能源科技有限公司制备的 LiFePO₄ 锂离子电池, 容量为 500 mA·h。

1.2 循环性能测试

利用 LAND CT20YA01A 电池测试系统对 LiFePO₄ 锂离子电池进行循环性能测试, 电压为 2.6~4.5 V。充、放电制度如下:

- 1) 恒电流充电至 4.5 V, 电荷量为 0.25 C;
- 2) 恒电压 (4.5 V) 充电 120 min 或者电流小于 0.03 mA;
- 3) 在 0.25 C 倍率下恒电流放电至 2.6 V;
- 4) 循环。

1.3 材料表征

选取不同循环程度的电池拆解, 刮取正、负极材

收稿日期: 2012-05-07, 修回日期: 2012-06-03。

基金项目: 国家科技支撑计划项目, 编号: 2007BAE12800。

第一作者简介: 任冬燕(1973—), 女, 硕士研究生, 讲师, 研究方向为复合材料及新能源。电话: 18990178268, E-mail: rdy13550841873@126.com。

料,采用多功能 X 射线衍射仪(XRD,X'Pert PRO 型,荷兰帕纳科公司)分析原料的物相组成,通过立体扫描电子显微镜 (SEM,S440 型,Leica Cambridge 公司)观察样品微观形貌。

2 结果与讨论

2.1 物相分析

LiFePO₄ 正极材料 200 次循环前、后的 X 射线衍射谱图如图 1 所示,物相参数如表 1 所示。由图可知,循环前、后的特征衍射峰在位置上基本相同,但是 3 个强峰发生了变化且出现了 FePO₄ 相的衍射峰。由表可知,未经过循环的 LiFePO₄ 正极材料的 3 个强峰位置为 $2\theta=25.645\ 0^\circ$ 、 $29.783\ 2^\circ$ 、 $35.666\ 7^\circ$,经过 200 次充、放电循环后的 LiFePO₄ 正极材料的 3 个强峰位置则变为 $2\theta=20.918\ 7^\circ$ 、 $25.702\ 0^\circ$ 、 $35.601\ 1^\circ$ 。对比循环前后 3 个强峰半高宽值发现,200 次充、放电循环后明显变宽,表明锂离子和铁离子在充、放电循环过程中出现混排现象^[7]。

石墨负极材料 200 次循环前、后的 X 射线衍射谱图如图 2 所示。从图中可以发现,经过 200 次循环后,石墨负极的衍射峰强度减弱,从循环前、后石墨负极材料的 X 射线衍射窄谱图发现,特征峰明显宽

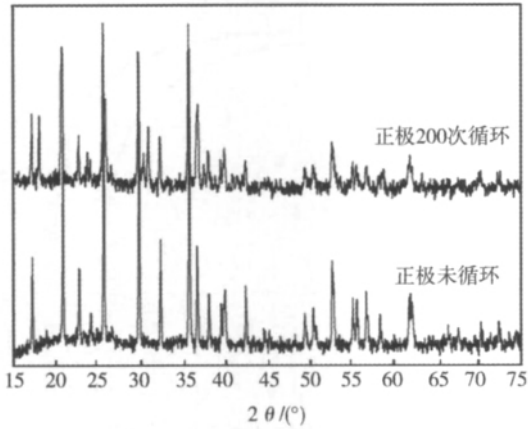
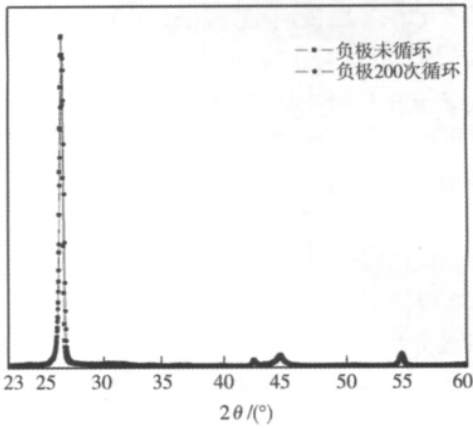


图 1 LiFePO₄ 正极材料 200 次循环前、后的 X 射线衍射谱图
Fig.1 XRD patterns of LiFePO₄ anode materials before and after 200 times cycle process

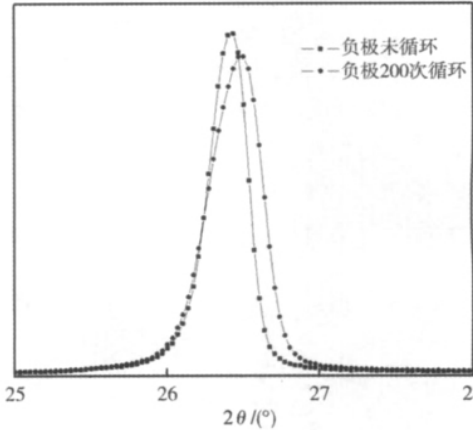
表 1 LiFePO₄ 正极材料 200 次循环前、后的物相参数

Tab.1 Phase parameters of LiFePO₄ anode materials before and after 200 times cycle process

循环次数	$2\theta/(\circ)$	晶面间距/nm	半高宽
0	20.844 4	0.426 167	0.097 4
0	25.645 0	0.347 377	0.129 9
0	29.783 2	0.299 986	0.097 4
0	35.666 7	0.251 735	0.129 9
200	20.918 7	0.424 669	0.227 3
200	25.702 0	0.346 618	0.129 9
200	29.850 9	0.299 321	0.194 8
200	35.734 0	0.251 276	0.194 8



(a) 全谱



(b) 窄谱

图 2 石墨负极材料 200 次循环前、后的 X 射线衍射谱图

Fig.2 XRD patterns of graphite cathode materials before and after 200 times cycle process

化,200 次循环后的衍射峰峰位明显右移,这与石墨负极的晶体结构变化是分不开的。

表 2 列举了循环前、后 LiFePO₄ 正极材料和石墨负极材料的晶胞参数。LiFePO₄ 正极材料在经过 200 次循环后,晶胞参数 a 明显减小, b 值略有减小,晶胞体积由 $0.291\ 57\ \text{nm}^3$ 减小为 $0.289\ 96\ \text{nm}^3$ 。根据半高宽的宽化值,通过 Scherrer 公式计算得到 LiFePO₄ 正极材料的晶粒粒度从 $3.73\ \text{nm}$ 减小到 $2.75\ \text{nm}$ 。因为 Li^+ 在 $[010]$ 方向一维扩散,这种扩散方式的晶格隧道容易被阻挡而不能发生 Li^+ 扩散。在 LiFePO₄ 循环过程中,存在如电解液分解与还原,正、负极活性物质溶解

表 2 电极材料 200 次循环前、后的晶胞参数

Tab.2 Crystal parameters of electrodes before and after 200 times cycle process

样品	正极未循环	正极 200 次循环	负极未循环	负极 200 次循环
a/nm	0.602 7	0.595 0	0.246 3	0.2463 5
b/nm	1.029 7	1.027 0	0.246 3	0.2463 5
c/nm	0.471 0	0.474 0	0.673 2	0.673 2
V/nm^3	29.157	28.996	3.538	3.538
$L_{(040)}/\text{nm}$	3.729 00	2.750 00	0.482 44	0.333 24

及金属锂沉积等副反应,造成 LiFePO_4 正极材料晶体结构的变化,堵塞 Li^+ 扩散通路。晶胞体积的缩小实际上也减少了在材料中嵌入和脱出的通道,不利于离子的扩散,增大的扩散阻力使得的固相扩散系数减小^[8]。相对于正极来说,石墨负极的晶胞体积和晶粒度略微减小,在此情况下,锂离子仍有能力大量、可逆地嵌入、脱出石墨负极材料,几乎不影响 LiFePO_4 锂离子电池的容量。

2.2 形貌分析

图 3 为 LiFePO_4 正极材料的扫描电子显微镜图像。由图可知,随着循环次数的增加,200 次时,没有观察到正极材料的颗粒发生明显粉化,但是循环后的正极材料颗粒边缘不规整。这种不规整边缘的出现可以从两方面解释:一方面,正极材料在长期循环过程中与有机电解液发生反应,生成非晶盐;另一方面,正极材料表面在长期循环过程中橄榄石有序结构的破坏与锂的积累,逐步转变成非晶态。

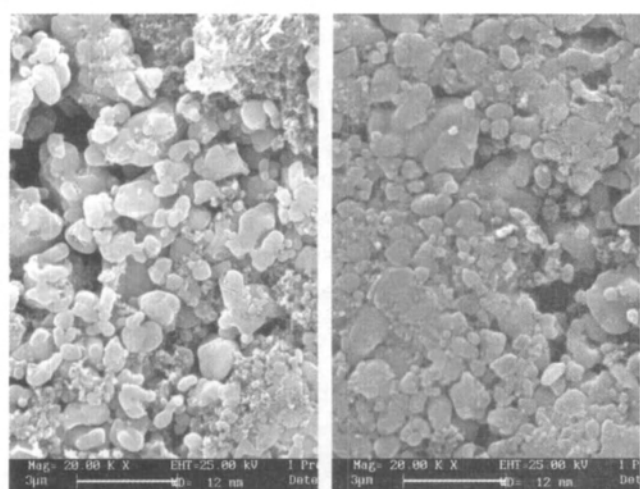
循环后的石墨负极表面包覆了一层致密的固体

电解质中间相(SEI 膜),这层膜有效地阻止有机电解液的还原分解,保护石墨颗粒不受腐蚀而破碎,避免新鲜的石墨负极表面暴露在电解液中,从而使石墨负极保持层状有序的晶体结构和较好的电化学性能。

2.3 锂离子电池的循环性能

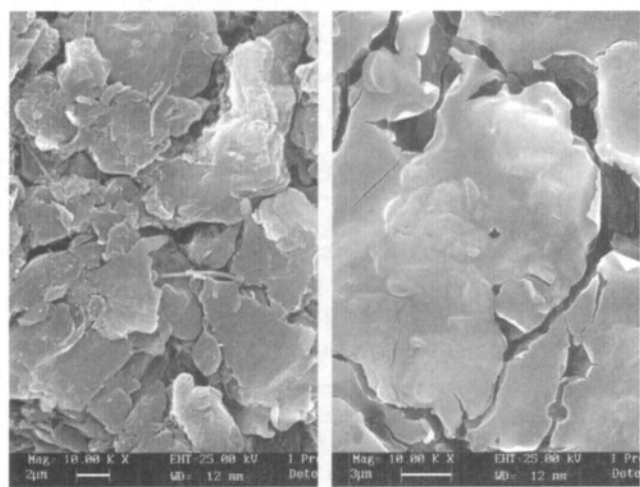
LiFePO_4 锂离子电池在 0.25 C 倍率下的充、放电曲线如图 4 所示。由图可知,锂离子电池首次放电容量为 523.4 mA·h,随着有机电解质浸润正、负极活性物质,锂离子电池容量略有增大,电池最高放电容量为 526.3 mA·h。随着充、放电循环的进行,放电容量逐渐减小,200 次循环后,减小到 462.5 mA·h,比初始放电容量衰减了 11.6%。随着循环的进行,充电电压逐渐增大,恒流充电阶段容量减小,恒压充电阶段容量增大,说明电池内阻增大,这与材料结构的变化是分不开的。

LiFePO_4 锂离子电池在 0.25 C 倍率下的循环性能如图 5 所示。从图中可以看出,锂离子电池放电容量在 140 次循环之前衰减缓慢,此时容量衰减仅为 3.3%,此后,电池容量骤降,至循环 200 次时,容量已比初始容量降低了 11.6%。



(a) 正极材料未循环

(b) 正极材料 200 次循环



(c) 负极材料未循环

(d) 负极材料 200 次循环

图 3 电极材料 200 次循环前、后的扫描电镜图像

Fig.3 SEM images of electrode materials before and after 200 times cycle process

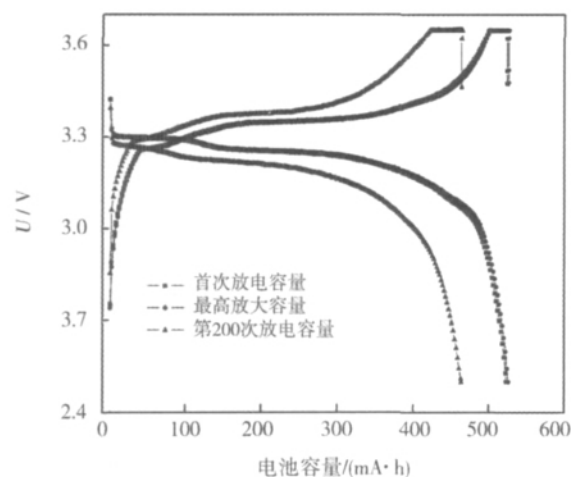


图 4 0.25 C 倍率下锂离子电池的充、放电曲线图

Fig.4 Charge-discharge voltage profiles of lithium ion batteries at 0.25 C rates

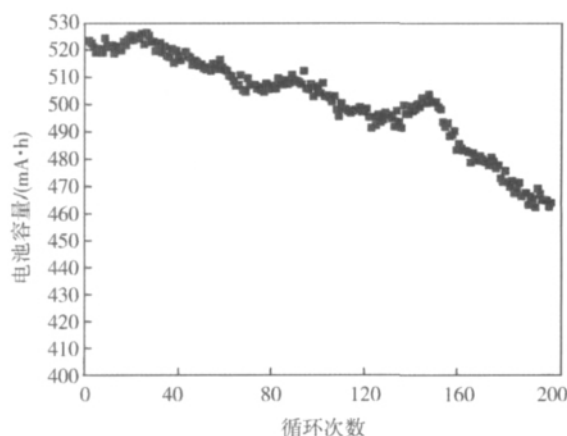


图 5 0.25 C 倍率下锂离子电池的循环性能图

Fig.5 Cycle performances of lithium ion batteries at 0.25 C rates

3 结论

1) 经过 200 次充放电循环后,石墨负极材料的 X 射线衍射峰主峰的位置略微右移,晶体结构几乎没变化; LiFePO_4 正极材料的晶体结构却发生了不可逆变化,晶粒粒径从 3.73 nm 减小到 2.75 nm。

2) 随着循环次数的增加, LiFePO_4 正极材料微观结构和晶粒细化造成 Li^+ 离子传输阻力增大,是造成 LiFePO_4 锂离子电池容量衰减的主要原因。

参考文献 (References):

- [1] PADHI A K, NANJUNDASWAMY K S, GOODENOUGH J B. Phospho-livines as positive -electrode materials for rechargeable lithium batteries[J]. Journal of the Electrochemical Society, 1997, 144(4): 1188-1194.
- [2] 安平,王剑. 锂离子电池在国防军事领域的应用[J]. 新材料产业, 2006(9): 34-40.

- [3] YANG C R, WANG Y Y, WAN C C. Composition analysis of the passive film on the carbon electrode of a lithium ion battery with an EC-based electrolyte[J]. Journal of Power Sources, 1998, 72(1): 66-70.
- [4] 杨军,解品莹,王久林. 化学电源测试原理与技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006.
- [5] ARORA P, WHITE R E, DOYLE M. Capacity fade mechanisms and side reactions in lithium ion batteries[J]. Journal of the Electrochemical Society, 1998, 145(10): 3647-3667.
- [6] LEVI M D, AURBACH D. Frumkin intercalation isotherm: a tool for the description of lithium insertion into host materials: a review[J]. Electrochimica Acta, 1999, 45: 167-185.
- [7] JEONG E D, WON M S, SHIM Y B. Cathodic properties of a lithium ion secondary battery using LiCoO_2 prepared by a complex formation reaction[J]. Journal of Power Sources, 1998, 70(1): 70-77.
- [8] TANG Xincun, LI Liqing, HUANG Baiyun, et al. Phenomenon of enhanced diffusion of lithium ion in LiMn_2O_4 induced by electrochemical cycling[J]. Solid State Ionics, 2006, 177(7/8): 687-690.

(上接第 63 页)

1) 在醇盐水解过程中加入超声辅助作用,能得到光催化活性高且粒径均匀的锐钛矿相 TiO_2 。

2) 当紫外光照 180 min 后,经超声处理制备的 TiO_2 对甲基橙的平均降解率能达到 90% 以上,锐钛矿相的 TiO_2 在紫外光照下具有很好的光催化活性。

参考文献 (References):

- [1] CHEN Y J, DIONYSIOU D D. Sol-gel synthesis of nanostructured TiO_2 films for water purification[M]// INNOCENZI P, ZUB Y L, KESSLER V G. NATO science for peace and security: series C: environmental security. Netherland: Springer, 2008: 67-75.
- [2] LAMOM P B, NOWOTNY J. Water purification using solar energy: effect of sulphur on photocatalytic properties of TiO_2 [J]. Energy Materials: Materials Science and Engineering for Energy Systems, 2009, 4(3): 150-158.
- [3] AMNA T, HASSAN M S, BARAKAT N A, et al. Antibacterial activity and interaction mechanism of electrospun zinc-doped titania nanofibers[J]. Applied Microbiology and Biotechnology, 2012, 93(2): 743-751.
- [4] FOSTER H A, DITTA I B, VARGHES S, et al. Photocatalytic disinfection using titanium dioxide: spectrum and mechanism of antimicrobial activity[J]. Applied Microbiology and Biotechnology, 2011, 90(6): 1847-1868.
- [5] 徐惠,徐增辉,刘超,等. PANI-Ag- TiO_2 纳米纤维复合材料的制备及其抗菌性能研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2011, 40(4): 749-752.

- [6] HOFFMANN M R, MARTIN S T, CHOI W, et al. Environmental applications of semiconductor photocatalysis[J]. Chem Rev, 1995, 95: 69-96.
- [7] ZHOU X P, PENG Z F, WANG Z Q, et al. Effect of trimethylamine on the formation of anatase titania nanoparticles by gel-sol method[J]. Colloid Journal, 2008, 70(1): 26-32.
- [8] KEFI B B, EL-ATRACHE L L, KOCHKAR H, et al. TiO_2 nanotubes as solid-phase extraction adsorbent for the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in environmental water samples[J]. Journal of Environmental Sciences, 2011, 23(5): 860-867.
- [9] ONO Y, RACHI T, OKUDA T, et al. An aqueous synthesis of photocatalyst by selective dissolution of titanium oxide-hydroxyapatite composite[J]. Ceramics International, 2011, 37(5): 1563-1568.
- [10] 孙玉秀,张大伟,金政伟. 纳米材料的制备方法及其应用[M]. 北京: 中国纺织出版社, 2010.
- [11] 林华香,王绪绪,付贤智,等. TiO_2 表面羟基及其性质[J]. 化学进展, 2007, 19(5): 665-670.
- [12] KHALIL L B, MOURAD W E, ROPHAEL M W. Photocatalytic reduction of environmental pollutant Cr(VI) over some semiconductors under UV-visible light illumination[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 1998, 17(3): 267-273.
- [13] GHOWSN, ENTEZARI M H. Ultrasound with low intensity assisted the synthesis of nanocrystalline TiO_2 without calcination[J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2010, 17(5): 878-883.
- [14] 高谦,郑珊,张青红. 纳米氧化钛光催化材料及应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002.
- [15] 国伟林,王西奎,宋广智,等. 超声化学法制备纳米二氧化钛[J]. 中国粉体技术, 2002, 8(4): 22-23.