

Study on the Capacity Fading Mechanism of Lithium-ion Battery

Dawei Cui

Department of Machinery, Weifang University
Weifang City, Shandong Province, China
cdw20003@163.com

Abstract—The capacity fading mechanism of lithium-ion battery during the cycling process, using $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_4$ as cathode material, was investigated by SEM, XRD, ICP, DSC. The results show that the reasons which lead to the capacity fading are: (1) the pulverization of the cathode powder, which enlarges the inner resistance from $10\text{m}\Omega$ to $28\text{m}\Omega$ during the cycling process. (2) the decomposition of the electrolyte, which lead to the increase of lithium element in the cathode and anode, in the cathode increasing from 5.349% to 6.632%, while in the anode increasing from 1.512% to 2.219% during the cycling process.

Keywords—lithium-ion battery; ternary cathode material; capacity fading

I. 引言

近年来, 面对全球能源消耗与环境污染的双重压力, 人们迫切地寻找新型的能源替代材料, 锂离子电池正是在这种背景下应运而生的。锂离子电池无论在能量密度、电压以及无记忆效应等方面有着其它材料所不具备的独特优势[1], 但在寿命方面还需极大的提高, 对锂离子电池容量衰减机理的研究已经引起了国内外众多学者的关注, 如 Aurbach 等[2]指出了限制锂离子电池循环寿命的一些因素; 吕东生等[3]研究了 LiMn_2O_4 的容量衰减机理和结构稳定的方法; Cho 等[4]研究了 LiMn_2O_4 在循环过程中结构的变化; Arira 等[5]提出了在 LiMn_2O_4 循环过程中 Mn 的溶出是造成容量衰减的原因; Gummow 等[6]提出了由于 John-Tellar 效应而引起尖晶石结构的破坏是导致 LiMn_2O_4 材料容量衰减的主要原因之一, 并且提出了一些改进的方法[7-9]。但迄今为止锂离子电池在循环过程中容量的衰减机理还不十分清楚, 有待进一步深入研究。

本文通过对正极为三元材料的锂离子电池在循环过程中组织结构的变化进行分析, 探讨了锂离子电池容量衰减的有关机理。

II. 试验材料及方法

以 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_4$ 作为正极物质, 聚偏氟乙烯(PVDF)为粘结剂, 乙炔黑和鳞片石墨为添加剂。制备时, 以 N-甲基吡咯烷酮(NMP)作溶剂, 充分溶解 PVDF 后, 再加入乙炔黑、鳞片石墨和活性物质, 充分混合制浆, 在专用涂布机上将其均匀涂布在铝箔上; 负极活性物质为天然改

性石墨, 涂布的基体为铜箔。然后进行烘干、压片、裁片、卷绕、注液(采用 $1\text{mol/L LiPF}_6/\text{EC} + \text{DMC} + \text{EMC}$ (体积比为 $1:1:1$) 为电解液), 组装成容量为 10Ah 的铝塑膜锂离子电池, 最后再预充化成。

对预充化成后的电池进行常温循环测试, 充放电制度为: 充电电流为 $1\text{C}10\text{A}$, 采用 CC/CV 充电, 用 1C 恒流放电。将循环前后(同一批次)的电池在真空手套箱中进行拆解。然后对正负极片分别进行 SEM 观察测试; 对其正负极粉末进行 XRD、DSC、ICP 测试, 观察循环前后电池正负极的变化情况。

III. 试验结果与讨论

A. 循环性能测试

图 1 是 10Ah 锂离子电池以充电电流为 $1\text{C}10\text{A}$, 采用 CC/CV 充电, 用 1C 恒流放电的充放电制度, 在经过 1000 次循环后的容量变化曲线图。从中可以看出, 在经过 1000 次充放电循环后, 电池的容量剩余 84.1%, 说明此类电池具有良好的循环性能。

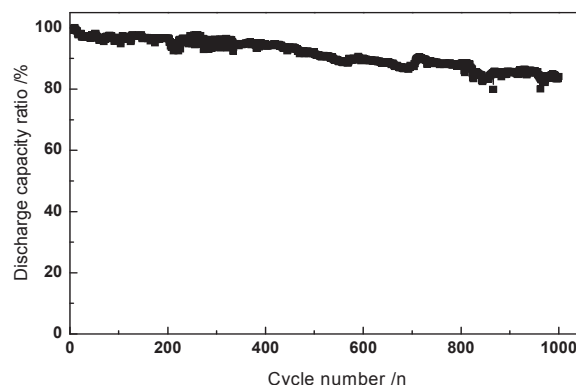


图 1 循环容量衰减曲线图

B. 微观形貌观察

对循环前后的电池在真空手套箱中进行拆解，然后观察其显微结构的变化。图 2 为正极极片在循环前后的 SEM 照片。从图中我们可以看出，在经过 1000 次的循环后，正极极片上的颗粒出现了粉化现象。图 3 为正极极片材料循环前后的 XRD 图谱，可以看出，在循环前后正极极片材料的 XRD 图谱基本没有发生变化。正极极片上的颗粒出现了粉化现象，这将减小颗粒之间的有效接触面积，极大的影响了电导性和锂离子的传输，从而增大了电池在循环过程中的内阻。通过对循环前后的电池内阻的测试得到：电池的内阻由循环前的 10mΩ 增大到循环后的 28mΩ。

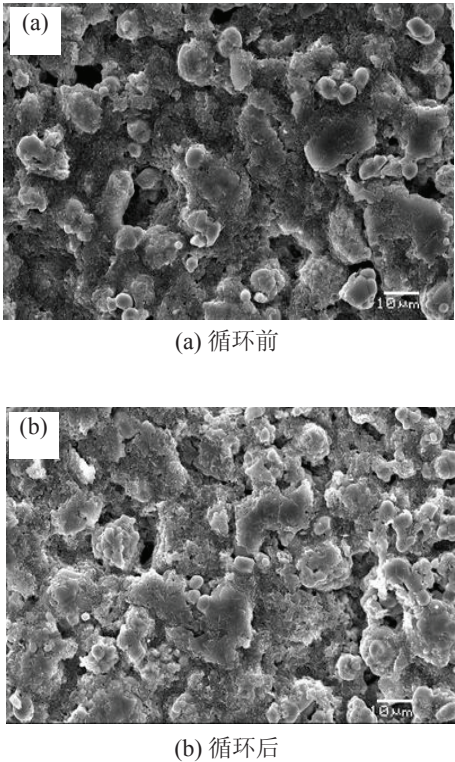


图 2 正极极片循环前后的 SEM 照片

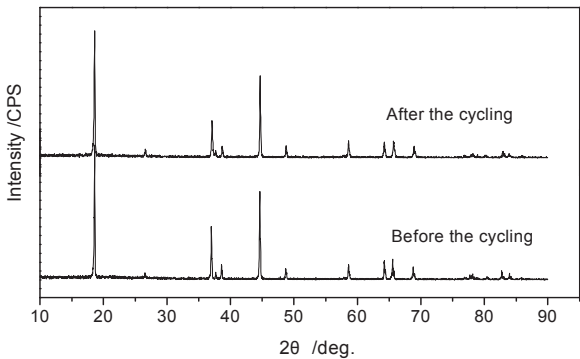


图 3 正极极片循环前后的 XRD 图谱

图 4 为负极极片在循环前后的 SEM 照片。图中显示在局部区域出现颗粒变大的情况。图 5 为负极极片材料循环前后的 XRD 图谱，从图中可以看出，在循环前后负极极片材料的 XRD 图谱基本没有发生变化。

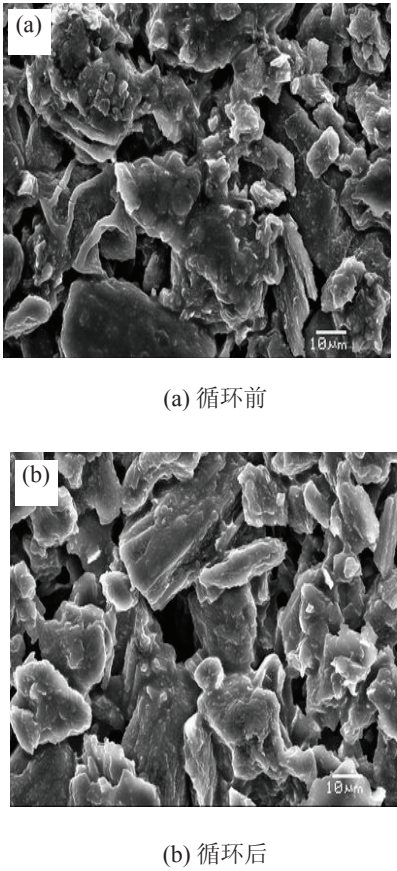


图 4 负极极片循环前后的 SEM 照片

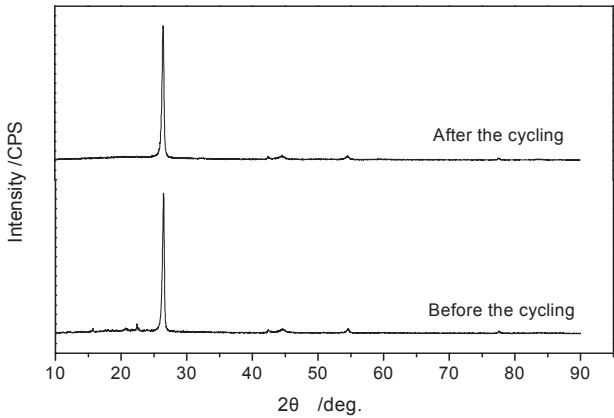


图 5 负极极片循环前后的 XRD 图谱

通过对负极极片粉末进行 ICP 测试，发现锂元素的含量从循环前的 1.512% 增加到循环后的 2.219%，在循环过程中锂元素的不可逆量逐渐增加，反映在 SEM 照片上就是部分颗粒会随着循环次数的增加而逐渐增大。

对正极极片粉末进行 ICP 测试，结果显示：锂元素的含量从循环前的 5.349% 增加到循环后的 6.632%，这部分锂的增加主要是由于电解液的分解，生成的分解产物将在正极表面出现，主要有 LiF ， Li_2CO_3 ， LiOH ， ROCO_2Li 等沉积[10]，从而导致正极极片上锂元素的含量增加。在循环过程中电解液会部分分解，因此电解液的分解也是导致电池容量衰减的一个主要原因。

三元材料在放电时 Li^+ 沿固体颗粒的径向扩散，如在动力学平衡条件下， Li^+ 有足够的时间扩散到基体中，但是实际的充放电过程是动力学非平衡过程，没有足够的时间让 Li^+ 从基体颗粒的表面扩散到基体，这可能会造成 Li^+ 在颗粒表面富集，表面过分锂化的结果是导致颗粒表面锂含量的增加，产生 John-Teller 效应。表面四方晶系与颗粒内部立方晶系不相容，颗粒内部应力增加，这样会造成循环过程中颗粒的粉化，减小颗粒之间的有效接触，极大地影响导电性和锂离子的扩散，造成电池容量损失[6]。

C. DSC 测试

把循环前后的电池在真空手套箱中进行拆解，刮下极片上的粉末，对其进行 DSC 测试。测试循环前后材料热稳定性发生的变化。图 6 为正极材料在循环前后的 DSC 曲线。从曲线中可以看出，正极极片上的材料的放热温度由循环前的 62.8℃ 的减小到循环后的 58.8℃，可见循环后材料的放热温度提前，减弱了电池的安全性，同时影响了电池的循环寿命，也验证了上述 SEM、ICP 的结果，电池容量的部分衰减是由于正极极片发生的变化引起的。

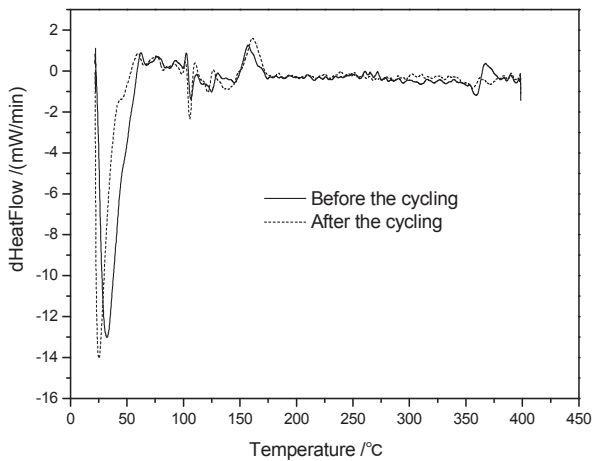


图 6 正极材料循环前后的 DSC 曲线

图 7 为负极材料在循环前后的 DSC 曲线。从曲线中看出：负极极片上材料的放热温度由循环前的 63.2℃ 的减小到循环后的 61.3℃，可见循环后材料的放热温度提前，减弱了电池的安全性，同时影响了电池的循环寿命，同时验证了上述 SEM、ICP 的结果，电池容量的部分衰减是由于负极极片发生的变化引起的，说明了电解液分解对电池寿命的影响较大。

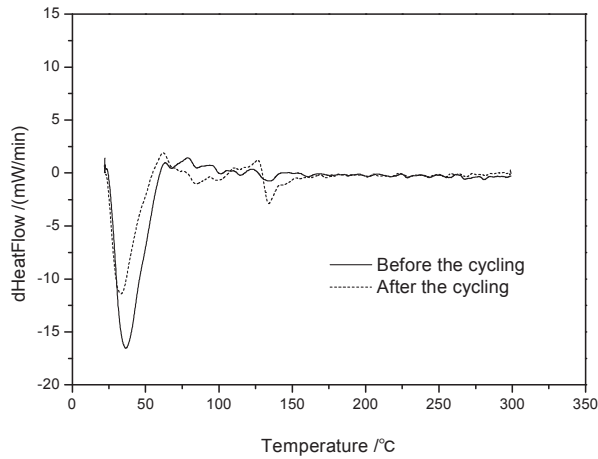


图 7 负极材料循环前后的 DSC 曲线

IV. 结论

对循环前后电极材料进行 SEM、XRD、ICP、DSC 分析表明，电池容量衰减主要是由于两方面原因：(1) 正极极片粉末的粉化，减小了颗粒之间的有效接触面积，极大的影响了导电性和锂离子的传输，从而增大了电池在循环过程中的内阻，由循环前的 10mΩ 增大到循环后的 28mΩ；(2) 电解液分解，在正、负极表面沉积成锂的化合物，使得正负极锂元素的含量增加，正极从循环前的 5.349% 增加到循环后的 6.632%，负极含量从循环前的 1.512% 增加到循环后的 2.219%，而此结论已经在 ICP 实验中得到了证实。

致谢

本研究获得国家自然科学基金项目(51004077)和山东省优秀中青年科学家科研奖励基金(BS2010CL046)资助。

REFERENCES

- [1] K. Helen, B. Wolfgang, and P. Jean, "Industrial awareness of lithium batteries in the world during the past two years," *Journal of Power Sources*, vol. 72, no. 1, pp. 43-50, January 1998.

- [2] D. Aurbach, E. Zinigrad, and H. Teller, "Factors which limit the cycle life of rechargeable lithium (metal) batteries," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 147, no. 4, pp. 1274-1279, April 2000.
- [3] D. S. Lu, W. S. Li, and X. Liu, "Mechanisms of capacity fading and methods to stabilize structure of spinel LiMn_2O_4 ," *Chinese Battery Industry*, vol. 9, no. 5, pp. 244-246, May 2004 (In Chinese).
- [4] J. Cho, M. M. Thackeray, "Structural changes of LiMn_2O_4 spinel electrodes during electrochemical cycling," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 146, no. 10, pp. 3577-3581, October 1999.
- [5] P. Arira, R. E. White, "Capacity fade mechanisms and side reaction in lithium-ion batteries," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 145, no. 10, pp. 3647-3667, October 1998.
- [6] R. J. Gummow, A. Kock, and M. M. Thackeray, "Improved capacity retention in rechargeable 4V lithium/lithium manganese oxide (spinel) cells," *Solid State Ionics*, vol. 69, pp. 59-67, September 1994.
- [7] D. S. Lu, H. L. Luo, and W. S. Li, "Studies on performances of cobalt-doped lithium manganese dioxide," *Chinese Journal of Power Sources*, vol. 25, no. 5, pp. 346-349, May 2001 (In Chinese).
- [8] S. C. Park, Y. S. Han, and Y. S. Kang, "Electrochemical properties of LiCoO_2 -coated LiMn_2O_4 prepared by solution-based chemical process," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 148, no. 7, pp. 680-686, July 2001.
- [9] C. Y. Wan, Y. N. Nuli, and Z. Y. Jiang, "Rare earth elements-doped spinel $\text{LiM}_{0.02}\text{Mn}_{1.98}\text{O}_4$ as the cathodic materials for lithium ion batteries," *Chemical Journal of Chinese*, vol. 23, no. 1, pp. 126-128, January 2002 (In Chinese).
- [10] Y. Matsuo, R. Kostecki, and F. McLarnon, "Surface layer formation on thin-film LiMn_2O_4 electrodes at elevated temperatures," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 148, no. 7, pp. 687-692, July 2001.