文章编号：2095-560X（2016）05-0364-09

锂离子电池容量衰减机理研究进展*

宋文吉[1,2,3]，陈永珍[1,2,3†]，吕　杰[1,2,3]，林仕立[1,2,3]，陈明彪[1,2,3]，冯自平[1,2,3]
（1. 中国科学院广州能源研究所，广州 510640；2. 中国科学院可再生能源重点实验室，广州 510640；
3. 广东省新能源和可再生能源研究开发与应用重点实验室，广州 510640）

摘　要：容量衰减与电池循环寿命直接相关。导致锂离子电池容量衰减的原因主要包括：固体电解质界面膜（SEI）的增长、电解液的分解、电极材料结构破坏、活性物质的溶解和相转变等。过充过放电、不良的储存或使用温度等外部因素也会导致电池容量衰减。本文综述了近年来锂离子电池容量衰减机理的研究进展。

关键词：锂离子电池；容量衰减；机理
中图分类号：TK02；TM912. 9　　**文献标志码：**A　　doi：10.3969/j.issn.2095-560X.2016.05.005

Research Progress on Capacity Fading Mechanisms of Lithium-Ion Batteries

SONG Wen-ji[1,2,3], CHEN Yong-zhen[1,2,3], LÜ Jie[1,2,3], LIN Shi-li[1,2,3], CHEN Ming-biao[1,2,3], FENG Zi-ping[1,2,3]
(1. Guangzhou Institute of Energy Conversion, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China;
2. Key Laboratory of Renewable Energy, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China;
3. Guangdong Provincial Key Laboratory of New and Renewable Energy Research and Development, Guangzhou 510640, China)

Abstract: Capacity fading is directly related to the cycle life of lithium-ion batteries. The reasons of capacity fading include growth of the solid electrolyte interface (SEI) film, degradation and dissolution and phase transition of active materials, overcharging-discharging, decomposition of the electrolyte, abnormal temperature, corrosion of current collector and so on. This article reviews the research progresses on capacity fading mechanisms of lithium-ion batteries in recent years.
Key words: lithium-ion battery; capacity fading; mechanism

0　引　言

锂离子电池具有能量密度高、放电电压高、自放电小、无记忆效应、对环境污染小等优点，目前已被广泛应用于电子产品、电动车等领域。随着锂离子电池充放电的不断进行，电池的容量逐渐降低。非正常容量衰减在一定程度上制约了锂离子电池的发展，研究电池衰减机理对提高电池循环寿命有重要的意义[1-2]。本文主要从电池主要材料和外部因素两方面综述锂离子电池容量衰减的机理、原因，总结近年来关于锂离子电池容量衰减的研究进展。

1　电池主要材料引起的容量衰减

1.1　正极材料性能衰退

1.1.1　微观结构破坏

正极材料结构破坏包括颗粒微观结构出现裂纹、颗粒间断裂等情况[3]。SWALLOW 等[4]通过纳米压痕法测量电极 Li_xCoO_2 在不同充电状态下的杨氏模量 E、硬度 H 及断裂韧度 K_{Ic}。一个循环后，E、H 值下降到 60%，K_{Ic} 下降到 70%，K_{Ic} 值的下降是由于锂的不足以及晶界大量的裂纹。颗粒表面裂纹和脱锂过程同时发生，充电 500 h 后裂纹深度

* 收稿日期：2016-07-28　　修订日期：2016-09-01
基金项目：广东省科技重大专项（2014B010128001）；广州市科技计划项目（201509030005）；中科院青年创新促进会项目（2013230）
† 通信作者：陈永珍，E-mail：chenyz@ms.giec.ac.cn

达到 70 μm，材料颗粒机械损伤从而导致电极电解液界面不稳定，均是电池衰减的原因。图 1a ~ 图 1c 分别为充电 0 h、50 h 和 500 h 时 Li_xCoO_2 表面裂纹变化。DIERCKS 等[5]对 1000 次循环后的正极 $LiCoO_2$ 颗粒进行研究，结果表明，循环后的 $LiCoO_2$ 表现出了各向异性，部分颗粒与颗粒间出现断裂，从结构中脱落，活性材料结构机械损坏直接导致了容量损失。

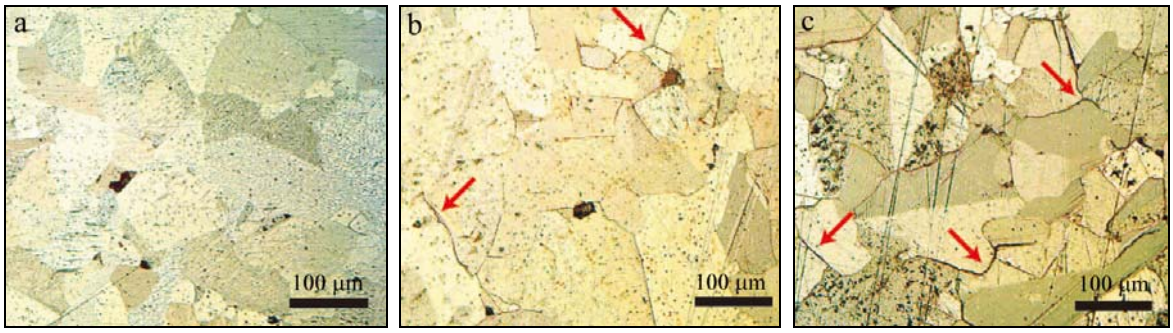

图 1　充电倍率为 C/1000 时不同充电时间 Li_xCoO_2 (LCO) 微分干涉图像的晶间裂纹：(a) (LCO-0)，(b) LCO-50，(c) LCO-500[4]

Fig. 1　Differential interference contrast (DIC) images of the indented surface of (a) Li_xCoO_2 (LCO-0), (b) LCO-50 (pellet charged at C/1000 for 50 h) and LCO-500 (c), showing grain boundary cracks near the polished surface[4]

1.1.2　相转变及结构无序

电极材料相转变可以引起晶格参数的变化及晶格失配，由此产生的诱导应力引起晶粒的破碎，并引发裂纹的传播，造成材料的结构发生机械破坏，从而引起电化学性能衰减[6-7]。KIM 等[8]对层状 $LiNi_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}O_2$ 正极材料的微观结构进行了研究分析，由于 Li^+（0.76 Å）与 Ni^{2+}（0.69 Å）有相近的离子半径，富镍材料较易出现 Ni^{2+}向 Li^+空穴迁移的情况，导致产生结构的无序性；体积的反复变化导致活性材料产生裂纹及孔隙，随着循环的进行，材料结构逐渐由菱方结构转变成尖晶石相，在循环初期结构的激烈变化导致容量及电压的快速衰退。

RHODES 等[9]通过原位 X 射线衍射光谱法研究了 $LiMn_{1.5}Ni_{0.5}O_4$ 的相转变过程。活性材料在充放电前 Ni 为+2 价的立方尖晶石结构，电池充电到 4.75 V 时，Ni 的氧化态转变为 Ni^{2+}、Ni^{3+}和 Ni^{4+}共存的混合状态。随着镍氧化态数量的增加，相应的尖晶石的晶格参数变小。在放电过程中，尖晶石的结构逐步发生转变，当放电到 2.75 V 时，转变为四方晶系，再次进行充电则会完全转变为立方晶系。但经过 15 次充放电循环后，四方晶系已基本消失，立方晶系也无法完全得到重现，即 $LiMn_{1.5}Ni_{0.5}O_4$ 逐渐从有序结构转变为无序结构，使活性材料中锂离子的嵌入与脱嵌受阻，造成电池容量及整体性能的衰减。

1.1.3　金属溶解及沉积

正极活性金属溶解后，通常以某种形式在负极表面沉积，使得电池阻抗变大，造成容量衰减[10]。JOSHI 等[11]对以 $Li_{1.05}Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ 为正极、石墨为负极的电池进行研究，通过在电解液中添加各 10 mM 的 $Ni(TFSI)_2$、$Mn(TFSI)_2$、$Co(TFSI)_2$（简称 NMC 盐）模拟金属溶解试验，FIB-SEM 双束电镜的测试结果表明，加入 NMC 盐后负极 SEI 层的厚度是常规电解液中的 4 倍，并有不规则的颗粒堆积，说明过渡金属的存在促进了 SEI 层生长，SEI 层的过度生长导致阻抗增加。容量衰减的另一个原因是过渡金属在石墨负极还原沉积，过程反应机理如下：

$$yM^{2+} + Li_xC_6 \rightarrow yM + Li_{x-2y}C_6 + 2yLi^+ \qquad (1)$$

该副反应会导致锂离子从石墨结构脱出，消耗大量的锂离子导致活性锂离子不足，无法进行电极完全可逆反应。图 2 分别为无过渡金属盐（图 2a）和溶解了过渡金属（图 2b）两种情况下循环后负极石墨表面形貌，从图 2b 中可以看到有明显的颗粒沉积在表面。

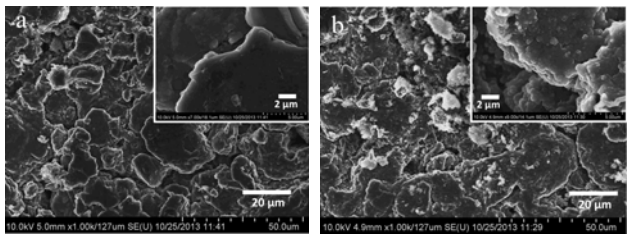

图 2　石墨负极表面形貌：（a）无过渡金属盐，（b）溶解了过渡金属[11]

Fig. 2　HR-SEM surface morphologies of graphite electrode from full cells with no transition metal salt (a) and with transition metal salt (b) after cycling[11]

1.2 负极表面及材料结构变化

1.2.1 SEI 膜的过度生长

锂离子电池负极材料与电解液的界面反应是导致电池容量衰减的一个重要原因。锂离子电池循环初期，在负极表面会形成有效阻止 Li^+以外的溶剂分子通过的钝化层，这层膜被称为 SEI 膜。影响 SEI 膜生长的因素包括石墨的类型及特性、电解液的组成、电化学条件和温度等因素，SEI 膜主要由 Li_2CO_3、Li_2O 和其他成分的锂盐（如 Li_2EDC）所组成。SEI 膜的形成和增长均会消耗电解液中的锂离子和溶剂，造成电池的不可逆容量损失[12]。

SEI 膜所造成的不可逆容量损失与负极比表面积有很大关系。JANA 等[13]对不同类型的碳纳米管（单壁碳纳米管、双壁碳纳米管、多壁碳纳米管）、碳纤维活性电极材料进行研究，结果表明，增加纳米管的比表面积可以提高充电容量，但是随着比表面积的继续增加形成的 SEI 层的覆盖度增加，造成不可逆容量损失。SMITH 等[14]对石墨半电池的研究也取得相似的结论，SEI 膜的生长速率主要受温度影响，SEI 膜的厚度近似地与时间的平方根成正比，材料的比表面积越大，形成 SEI 膜所消耗的锂离子越多，产生的不可逆容量也就越大。

1.2.2 微观结构变化

电极材料石墨化程度的下降也会引起电池容量的衰减。杨丽杰[15]对长期循环后的中间相碳微球（mesocarbon microbeads, MCMB）半电池进行研究，认为 MCMB 材料的无序化程度增加及结构变化，SEI 膜生长过程中不断消耗电解液，使得电池的欧姆阻抗、膜阻抗和传荷阻抗增加、脱嵌锂峰电流降低是材料容量衰减的主要原因。LIU 等[16]研究了 $LiFePO_4$/C 电池的容量衰减机制，发现循环后的碳材料虽然保持了石墨的形貌结构，但是其（002）晶面的半高宽变大，导致 *c* 轴方向的晶粒尺寸变小，晶体结构的改变导致碳材料出现裂纹，进而破坏负极表面的 SEI 膜并促进 SEI 膜的修复，SEI 膜的过度生长消耗活性锂，因此造成了电池的不可逆容量衰减。

1.2.3 锂沉积

由于石墨的嵌脱锂电位较低，接近锂的还原电位，因此在某些条件下负极容易出现锂沉积[17]。锂沉积较易发生在石墨电极的边缘位置，称之为“边缘效应”。锂沉积会消耗活性锂，产生不可逆容量损失。电池正负极活性材料不合理的配比、不良的充放电制度、石墨化程度、石墨颗粒的形状和表面积等因素均会影响锂的沉积。PARK 等[18]的研究表明，高度石墨化的材料锂沉积受温度影响较大，菱面体结构则更容易导致未插层的锂离子在石墨边缘累积及沉积。对于菱面体结构碳材料，如天然石墨，锂离子不仅可以在石墨层间存储，还可以存储于石墨晶界边缘，低温情况下，电解液的导电性及锂离子的扩散系数降低，锂容易在菱面体晶界沉积。

1.3 电解液分解及副反应

电解液的分解并与电极表面物质发生反应会引起电极的衰退[19]。电解质 $LiPF_6$ 的分解产物 PF_5 与电解液中微量水反应会生成 HF[20]：

$$LiPF_6 \rightarrow LiF(s)+PF_5 \quad (2)$$

$$H_2O+PF_5 \rightarrow POF_3+HF \quad (3)$$

TEBBE 等[21]通过密度泛函理论研究了电解液分解副反应产物 HF 与具有 Al、Zn 氧化物涂层及无涂层 $LiCoO_2$ 的反应。$LiCoO_2$ 与 HF 反应会生成 LiF 及 H_2O，LiF 在电解液中不可溶并沉积在电极表面，从而阻碍 Li^+迁移到电极–电解液界面引起容量的衰减。涂层存在的情况下，HF 与氧化铝涂层反应产生含氟氧化铝表面而不是 AlF_3 和 H_2O，即氧化铝薄膜通过吸附清除 HF 并避免水的生成，因此避免了无保护涂层 $LiCoO_2$ 的快速衰退。多层（六层）的氧化锌薄膜与 HF 反应生成含氟氧化锌表面同样可以减缓容量的损失，而与此相对的是，HF 会蚀刻单层氧化锌涂层，从而不能避免容量的衰减。

YANG 等[22]对原位加入正极成膜添加剂联苯（0.5%、1%）的 $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$/石墨体系进行分析，联苯对各部分的形貌影响见图 3。在电解液中加入联苯前后，对正极及正极侧的隔膜影响不大。加入 0.5%联苯时，可以降低过渡金属锰的溶解及减小正极材料晶格的变化，并进一步抑制锰在石墨负极的沉积及形成过多的SEI膜。而当联苯加入量为1%时，石墨负极的沉积层较厚，并且负极侧隔膜微孔结构受到破坏，孔道封闭，电极表面及隔膜的变化均抑制锂离子正常的嵌入/脱出反应并增加电化学极化，导致容量的衰减，但是联苯对负极的作用机理还需进一步研究。

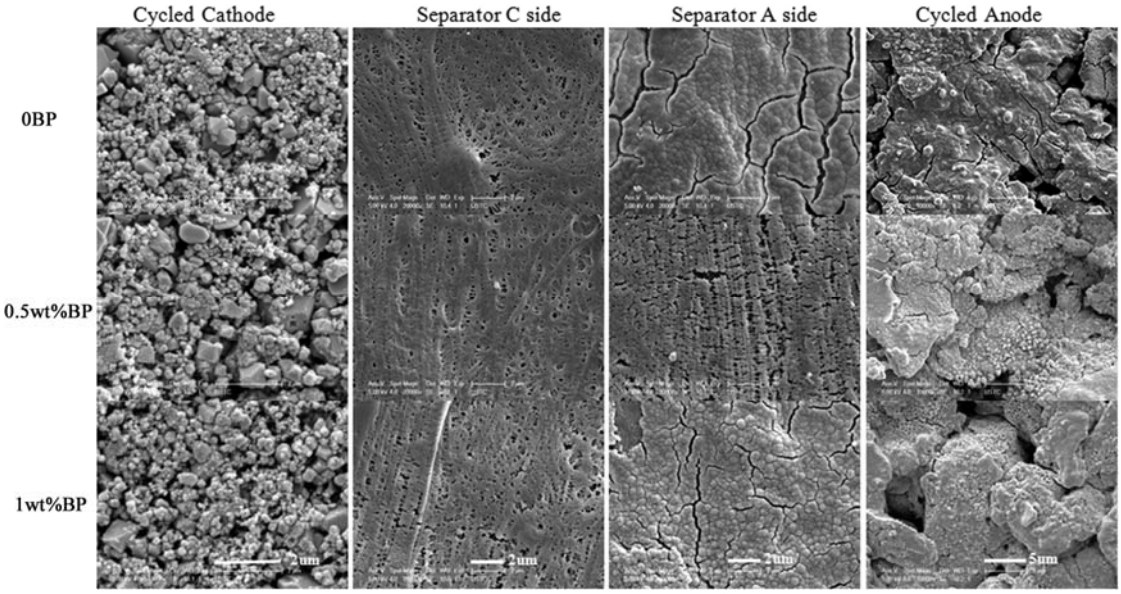

图 3　电解液中分别加入 0、0.5wt%、1wt%联苯（BP）的 $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$/石墨体系，室温下 0.5 C 充放电 110 个循环后正极、正极侧隔膜、负极侧隔膜、负极的 SEM 图[22]

Fig. 3　SEM images of cycled electrodes and separators from the $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$/graphite cells with 0BP, 0.5wt%BP, 1wt%BP respectively added in the control electrolyte after 110 cycles with 0.5 C charge–discharge rate at room temperature[22]

1.4　集流体腐蚀

Al 箔和 Cu 箔分别是锂离子电池正、负极中最常用到的集流体。随着电池的不断使用，集流体会出现结合力下降、局部腐蚀（如点蚀）和均匀腐蚀等现象[23]，导致电池的内阻增加和容量的衰减。NIEDZICKI 等[24]对 Al 在 $LiPF_6$ 电解液的研究中发现，Al 集流体在多次循环后出现点蚀现象，点蚀的位置形成了表面堆积，其主要成分是 Al 和 Al_2O_3。电解质盐制备或电解液配制的过程中，总不可避免地引入一些杂质，如水、Cl^-等。研究发现少量的水分能够提高 Al 的腐蚀电阻，抑制 Al 腐蚀。在以 $LiPF_6$ 为电解质的电解液中，一定的水份（0.015%以内）能够促进 $LiPF_6$ 分解，最终形成 Li_2CO_3、LiF 等稳定的无机盐，提高 Al 的腐蚀电阻，抑制 Al 集流体的腐蚀。但当水分含量过高时，会消耗大量的锂离子，并大大增加电池内阻，带来巨大的不可逆容量，降低电池的循环寿命[25-26]。当电池发生过放时，Cu 集流体会发生溶解生成 Cu^+，Cu^+通过电解液在负极中再沉积生成树突状的 Cu，造成电池性能衰退，并且这种形态的铜有穿透隔膜的危险，最终导致电池的不安全[15,27]。

2　外部因素引起的容量衰减

2.1　不良的充放电制度

电池过充电、过放电有可能引起电解液分解、负极锂沉积、电阻变大、电极材料结构变化、热失控等不良后果。

2.1.1　钴酸锂体系

钴酸锂电池比容量高、综合性能突出，主要用于中小型号电芯，在手机、笔记本电脑及其他便携式电子设备中应用广泛。EROL 等[28]对商业钴酸锂扣式电池的研究表明，过高电压（充电至 5.0 V）会导致电池内阻的增大，并且可能是由于 SEI 膜的过度生长消耗锂离子，造成容量损失，过高电压造成放电损失约 20%，充电损失约 15%；而低电压（放电至 2.2 V）对电池内阻及容量影响相对较小。但是当过放电压达到 0 V 时，则会导致电池膨胀及容量衰减，主要原因是过放电时 Cu 箔被氧化成 Cu^{2+}，导致充放电效率降低，并且由于 Li^+的过度脱出引起 SEI 膜的分解及再生，引起容量衰减，同时由于 CO_2 等气体的生成导致电池膨胀[29]。ZHANG 等[30]的研究取得了相似的结果，$LiCoO_2$/MCMB 在 102%DOD、105%DOD 及 115%DOD 过放电情况下，铜箔出现了腐蚀并在负极材料中检测到了铜，过放电下导致的容量损失主要原因是由于集流体的溶解并沉积在负极表面，阻碍锂的嵌入与脱出，并促进 SEI 膜形成，造成容量损失。

2.1.2　磷酸铁锂体系

磷酸铁锂电池是目前国内动力电池的重要研究对象，磷酸铁锂材料具有良好的结构稳定性。LAMB

等[31]对 1 A·h 的 18650 磷酸铁锂电池进行过充电研究，在电池满充状态下（100% SOC），继续以 1 A 的电流对电池进行过充测试，当 SOC 为 110%以下时，温度由 25℃平稳上升至 31℃；而当 SOC 达到 113%后温度快速上升；当 SOC 为 130%时电压达到 20 V、温度达到 102℃，电池损坏。ZHENG 等[32]对 $LiFePO_4$/石墨体系的过放电性能进行研究，电池分别放电至 1.5 V、1.0 V、0.5 V、0.0 V 循环 110 次，过放电至 1.5 V、1.0 V 时容量衰减约为 5%，并且在 110 次常规循环充放电（倍率 1 C，电压范围 2.0～3.65 V）后容量得以恢复。而过放电至 0.5 V、0 V 容量衰减达到 12.56%和 24.88%，并且在常规循环充放电 110 次后容量无法恢复，损失仍达到 7.79%及 24.46%。深度过放电时（0.5 V、0 V）SEI 膜被击穿及溶解是造成循环性能衰减的主要原因，如图 4 所示，过放电至 1.5 V、1.0 V 时，石墨的表面变化不大，而深度过放电时石墨表面可以看到有粗大的颗粒及一层厚膜覆盖。且负极发生副反应分解出 H_2、CH_4 和 C_2H_6 等气体。ZHENG 等[32]同时对 $LiFePO_4$ 及石墨组装成半电池进行研究，$LiFePO_4$ 半电池过放电没有造成明显的容量损失，仅表现为阻抗增大，而石墨半电池过放电容量损失严重，如图 5 所示。SHU 等[33]对 $LiFePO_4$ 材料进行过放电研究得到类似结果，当过放电至 1.0 V（电压范围 1.0 ～ 4.3 V vs Li/Li+）时，锂离子的嵌入/脱出反应可逆进行，表明材料的稳定性好。

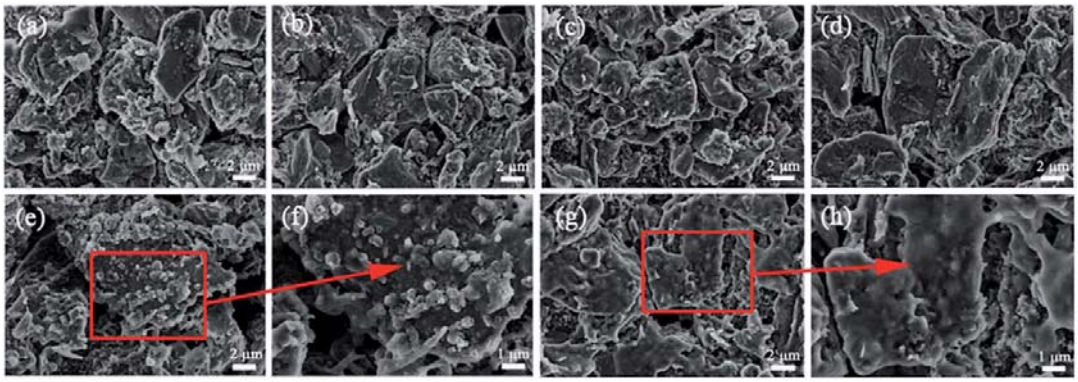

图 4 循环前后的石墨电极 SEM 图：（a）循环前；放电至（b）2 V、（c）1.5 V、（d）1 V、（e 和 f）0.5 V、（g 和 h）0.0 V[32]

Fig. 4 SEM images of graphite electrodes before and after cycling: (a) fresh graphite; aged at (b) 2 V, (c) 1.5 V, (d) 1 V, (e and f) 0.5 V and (g and h) 0.0 V[32]

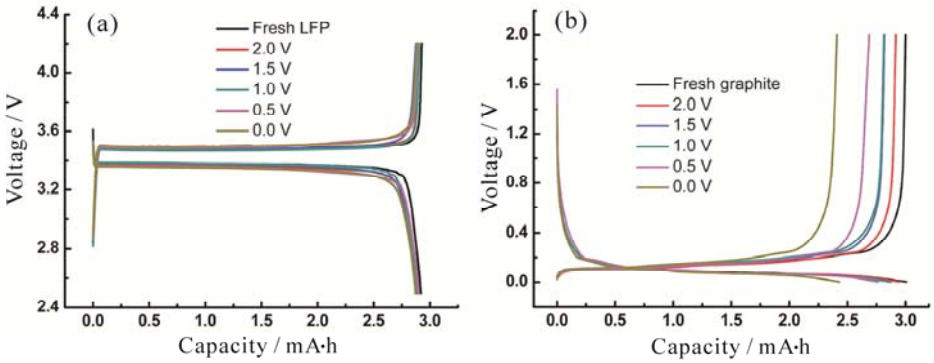

图 5 循环前后电极组装半电池 0.1 C、25℃下的充放电曲线：（a） $LiFePO_4$ 电极，（b）石墨电极[32]

Fig. 5 The charge and discharge profiles of coin cells measured at 0.1C and 25°C both for fresh and aged electrodes: (a) $LiFePO_4$ cathodes and (b) graphite anodes[32]

2.1.3 镍锰酸锂体系

镍锰酸锂体系存在输出电压高、成本低等优点，具有诱人的前景。$LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ 正极材料具有 4.7 V 的充放电平台，极易引起电解液的氧化还原反应，降低锂离子电池的电化学性能，表面包覆可避免或减少正极材料与电解液的直接接触，减少电解液的分解[34]。KIM 等[35]对尖晶石型 $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ 及以其为基材通过原子层沉积技术沉积了 Al_2O_3 的材料为活性材料组装成半电池。两组半电池均先在 0.2 C 下、电压 3～5 V 范围循环 3 周后，在 5.3 V 的高压

下保持 100 h，此电压高于常规电解液的极限电压。极限的高电压并没有对 $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ 的结构造成实质性的破坏，但是却严重影响了其电化学性能。对于无保护涂层材料，高电压引起电解液的分解，并有副产物沉积在电极表面，形成一层钝化层，从而增加电荷转移电阻并造成了极大的电化学极化。电极表面过厚的钝化层阻碍了颗粒间电子的流通、充放电过程中的不完全相变及在极限高压后表面 Ni 及 Mn 失去了电化学活性，均引起容量的损失。而 Al_2O_3 涂层有效地保护了材料表面，该半电池则表现了相对较好的电化学性能。

2.1.4　三元材料体系

目前三元材料的电芯部分代替了之前广泛使用的钴酸锂电芯，在笔记本电脑领域较为广泛使用。OUYANG 等[36]对 $Li_yNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ +$Li_yMn_2O_4$ 复合材料为正极、石墨为负极的 20 A·h 商用软包电池进行过充电研究，过充电造成电池容量损失及电池损坏可分为四个阶段：在 SOC 为 120%以下时，没有明显的容量损失；当 SOC 大于 120%，负极开始出现锂沉积，并且由于生成较厚的 SEI 膜，阻抗变大并造成活性锂的损失；当 SOC 达到 140%后，正极由于活性锂的缺乏出现不可逆的结构改变，负极则由于 SEI 膜分解、电极与电解液的副反应等原因引起活性材料的损失，同时，由于电解液被氧化，释放出气体而导致电池开始膨胀；随着电压的升高，电池继续膨胀，当压力达到极限后电池破裂，进一步地，空气进入破裂的电池并与电解液发生反应导致温度升高至 120℃，引起隔膜溶解进而出现内部短路，电池发生热失控。AGUBRA 等[37]对 $Li(Mn,Ni,Co)O_2$ /石墨体系 15.7 A·h 的大电池进行分析，结果显示，高的 SOC（90%）加快电解液分解反应速率，并在石墨负极形成厚的沉积层，该沉积层所含的锂以沉淀 $(CH_2OCO_2Li)_2$ 及 Li_2CO_3 等形式沉积后不可以再参与可逆反应；同时，较高的 SOC 及充电速率会出现大的锂浓度梯度，锂离子在负极嵌入及脱出时体积变化导致颗粒出现膨胀/收缩而使各材料间的粘结力减弱，并导致部分材料颗粒从集流体脱离而无法参与电化学反应而造成容量损失。

2.2　不合理的温度区间

过高或过低的温度可能会对体系的锂离子扩散系数、电解液分解、反应活性、电化学阻抗等因素产生影响。

2.2.1　钴酸锂体系

活性锂的损失、电阻的增加均可能引起电池的性能的衰退。CUI 等[38]研究了 $LiCoO_2$/MCMB 体系在 45℃下浅充浅放（30%DOD）的电池衰减机理。对经过 4000 次循环后的电池进行界面形态、体相结构以及单电极可逆容量的分析表明，负极沉积了大量的金属锂枝晶，该沉积层阻碍了锂离子的嵌入脱出，导致负极容量损失；并且由于活性锂离子在负极沉积，导致正极 SOC 偏移，是容量损失的直接及主要原因。而低温（−20℃）时，离子电导率急剧下降，电池阻抗变大，影响电池的循环稳定性[39]。

2.2.2　磷酸铁锂体系

温度的高低影响材料的活性进而对界面副反应的程度及锂扩散系数产生进一步的影响。SHI 等[40]对大容量（60 A·h）的 $LiFePO_4$/石墨电池在不同温度（0℃ ~ 50℃）下的循环性能进行研究，发现无论是单体电池还是串联模组，在适当的温度区间的循环稳定性要远优于在极端温度环境下。SHI 等利用间歇恒电流电位滴定法（GITT）、dQ/dV 峰值曲线方法对不同老化途径的活性物质损失进行定量分析表明，低温时锂离子嵌入脱出扩散系数降低造成的大量活性锂损失是容量衰减的主要原因，而高温时则主要是由于正极活性材料与电解液的界面副反应导致大量活性材料的损失。KLETT 等[41]研究了 55℃下 $LiFePO_4$/MCMB 软包电池的性能。高温对正极材料的影响主要在于，无论是存储状态还是循环状态，由于导电添加剂碳的性能衰退，颗粒与电子导体间的电阻增大。高温对负极材料的影响主要在循环状态时，石墨孔隙率降低及表面性能的变化引起电阻增大。

2.2.3　镍锰酸锂体系

在高温时，特别是电解液存在少量水分时，镍锰酸锂体系由于有机碳酸酯溶剂的氧化、$LiPF_6$ 分解、过渡金属溶解等，造成性能衰退[42]。ZIV 等[43]的研究表明，高温时（60℃）由于负极石墨材料的表面活性更高，更易导致过渡金属溶解后在负极的副反应发生。相对于室温，尖晶石结构的 $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ 在高温 60℃、120 mA/g 电流密度下，循环 40 次后即开始出现容量严重衰减，造成衰减的主要原因是活性材料、导电炭黑间以及集流体、电极材料间均出现了膨胀及产生裂纹，导致由活性材料、导电炭黑、集流体组成的导电网络被破坏（如

图 6），并且，ICP 检测到 80 次循环后溶解了 0.7%的 Mn 及 2.2%的 Ni，也是容量衰减的一个原因[44]。

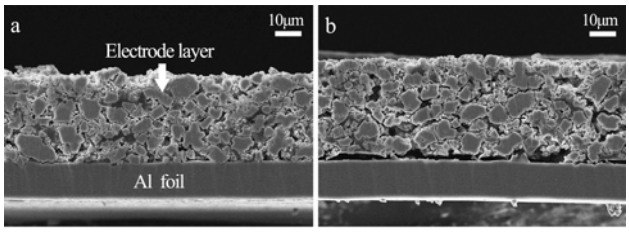

图 6 LNMO 电极横截面图：60℃、120 mA/g 下循环 30 次（a）和 40 次（b）[44]

Fig. 6 Cross-sectional views of LNMO composite electrodes; after 30 cycles (a) and 40 cycles (b) at 60℃; current density = 120 mA/g[44]

JIN 等[45]研究了 $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ 在不同温度下的阻抗性能。从室温降到 10℃，阻抗变化不大；而从 10℃降温至 0℃时，电荷传递电阻快速增大，且亚微米的材料比纳米级材料的阻抗更大，说明颗粒较大时锂离子的迁移需要克服更大的阻力，低温时容量损失也更大。

2.2.4 三元材料体系

高温条件下，三元材料各金属元素的配比及电解液的性能对电池容量有重要影响。PHAM 等[46]采用固相法合成了 $Li_{1.13}Mn_{0.463}Ni_{0.203}Co_{0.203}O_2$ 并作为正极，以石墨为负极，进行高温（55℃）下电化学性能的研究。在常规电解液中（1 M $LiPF_6$/EC + EMC），由于颗粒出现裂纹、正极金属溶解并在负极沉积以及负极石墨结构的衰退，导致循环 50 次后即出现 37%的容量损失；而在电解液中添加 5%的 $CF_3CH_2OCO_2CH_2CF_3$（DFDEC）和 3%的 $C_2H_3O_3$（VC）后，氟（F）源使正极表面产生金属氟化物，并且 DFDEC 和 VC 的协同作用使表面产生大量的有机物，有机/无机混合膜抑制了金属的溶解及正极的衰退，同时混合添加剂使石墨负极生成更加稳定的 SEI 膜，因此，极大的提高了体系高温条件下的循环性能。富锂三元材料 $Li[Li_{0.2}Ni_{0.13}Mn_{0.54}Co_{0.13}]O_2$ 在高温（55℃）下由于电解液（1 M $LiPF_6$/EC + EMC + DEC）分解，在电极表面生成厚而不均的钝化膜，电极结构的破坏，导致容量衰减严重，在电解液中加入 1%热稳定添加剂 DMAc 可显著提高材料的高温稳定性[47]。KOU 等[48]研究了 $Li_{1.2}Ni_{0.2-x}Co_{2x}Mn_{0.6-x}O_2$（$x$ = 0 ~ 0.05）在低温时的电化学性能，在 10℃ ~ 30℃，Co 含量 x 的值对容量稳定性的影响不大，随着温度的降低，特别是低温 0℃以下，电荷传递电阻明显变大，与此相对应，在−20℃ ~ 0℃区间，x 值越高容量稳定性越好。

2.3 其他

SHI 等[49]对 $LiFePO_4$/石墨体系电池并联模组为研究对象，基于并联电压和支路电流的等效电路建立并联模型，对不同荷电状态的电池并联模组支路电流的连续变化的影响进行理论计算和实验研究。结果表明，循环过程中不均衡电流的增加是造成电池容量衰减的主要原因。

CANNARELLA 等[50]研究了机械应力对电池容量衰减的影响，在充放电状态下分别施加 0.1 ~ 3 MPa 的不同压力，随着充电的进行，应力增加，随着放电过程，应力减小。电池拆卸后发现，在高应力的作用下，隔膜由于受到挤压变形损坏，并在负极观察到一层覆盖膜，且随着压力增大而增多，可供循环的锂离子越少，电池容量衰退严重；而低压应力时对电池性能影响不大。

3 结论与展望

引起电池容量衰减的原因主要包括以下几个方面：

（1）材料微观结构的破坏导致活性材料无法实现完全的可逆嵌/脱锂反应；

（2）电解液分解，金属的溶解、沉积等引起的副反应导致活性锂的损失、阻抗增大等有害后果，且镍锰酸锂体系、三元材料体系由于含有锰、镍等过渡金属元素，较容易发生金属溶解、离子共插层导致结构无序等不良情况；

（3）不当的充放电制度、不合理的温度区间等外力因素导致电解液分解、电池材料结构破坏、反应活性降低等引起容量损失，还可能出现热失控等安全问题。

因此，研究锂离子电池容量衰减机理，指导电池的设计、生产、储存及使用，提高电池循环寿命及最大化应用，可以从以下两个方面进行下一步的工作：①对电极材料、电解液的主要成分、配比及添加剂进行深入研究，以寻找到提高材料结构稳定性、电解液耐过充过放能力，降低金属溶解及沉积、电池体系内阻的有效途径；②对同类型的电池衰减机理、原因进行全面分析，确定主要影响因素，对于不受影响或影响小的主要材料（如电极活性材料）进行容量恢复或再回收利用等研究。

参考文献：

[1] 马苓, 杜光远, 徐强, 等. 锂离子电池容量衰减机理的研究进展[J]. 电源技术, 2014, 138(3): 553-556.

[2] RAMADESIGAN V, CHEN K J, BURNS N A, et al. Parameter estimation and capacity fade analysis of lithium-ion batteries using reformulated models[J]. Journal of the electrochemical society, 2011, 158(9): A1048-A1054. DOI: 10.1149/1.3609926.

[3] ISHIDZU K, OKA Y, NAKAMURA T. Lattice volume change during charge/discharge reaction and cycle performance of $Li[Ni_xCo_yMn_z]O_2$[J]. Solid state ionics, 2016, 288: 176-179. DOI: 10.1016/j.ssi.2016.01.009.

[4] SWALLOW J G, WOODFORD W H, MCGROGAN F P, et al. Effect of electrochemical charging on elastoplastic properties and fracture toughness of Li_xCoO_2[J]. Journal of the electrochemical society, 2014, 161(11): F3084-F3090. DOI: 10.1149/2.0141411jes.

[5] DIERCKS D R, MUSSELMAN M, MORGENSTERN A, et al. Evidence for anisotropic mechanical behavior and nanoscale chemical heterogeneity in cycled $LiCoO_2$[J]. Journal of the electrochemical society, 2014, 161(11): F3039-F3045. DOI: 10.1149/2.0071411jes.

[6] SURACE Y, SIMÕES M, POKRANT S, et al. Capacity fading in Li_3MnO_4: a post-mortem analysis[J]. Journal of electroanalytical chemistry, 2016, 766: 44-51. DOI: 10.1016/j.jelechem.2016.01.029.

[7] ZHU J, ZENG K Y, LU L. Cycling effects on surface morphology, nanomechanical and interfacial reliability of $LiMn_2O_4$ cathode in thin film lithium ion batteries[J]. Electrochimica acta, 2012, 68: 52-59. DOI: 10.1016/j.electacta.2012.02.032.

[8] KIM N Y, YIM T, SONG J H, et al. Microstructural study on degradation mechanism of layered $LiNi_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}O_2$ cathode materials by analytical transmission electron microscopy[J]. Journal of power sources, 2016, 307: 641-648. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2016.01.023.

[9] RHODES K, MEISNER R, KIM Y, et al. Evolution of phase transformation behavior in $Li(Mn_{1.5}Ni_{0.5})O_4$ cathodes studied by in situ XRD[J]. Journal of the electrochemical society, 2011, 158(8): A890-A897. DOI: 10.1149/1.3596376.

[10] FANG X, DING N, FENG X Y, et al. Study of $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ synthesized via a chloride-ammonia co-precipitation method: electrochemical performance, diffusion coefficient and capacity loss mechanism[J]. Electrochimica acta, 2009, 54(28): 7471-7475. DOI: 10.1016/j.electacta.2009.07.084.

[11] JOSHI T, EOM K S, YUSHIN G, et al. Effects of dissolved transition metals on the electrochemical performance and SEI growth in lithium-ion batteries[J]. Journal of the electrochemical society, 2014, 161(12): A1915-A1921. DOI: 10.1149/2.0861412jes.

[12] AN S J, LI J L, DANIEL C, et al. The state of understanding of the lithium-ion-battery graphite solid electrolyte interphase (SEI) and its relationship to formation cycling[J]. Carbon, 2016, 105: 52-76. DOI: 10.1016/j.carbon.2016.04.008.

[13] JANA M, SIL A, RAY S. Morphology of carbon nanostructures and their electrochemical performance for lithium ion battery[J]. Journal of physics and chemistry of Solids, 2014, 75(1): 60-67. DOI: 10.1016/j.jpcs.2013.08.009.

[14] SMITH A J, BURNS J C, ZHAO X M, et al. A high precision coulometry study of the SEI growth in Li/graphite cells[J]. Journal of the electrochemical society, 2011, 158(5): A447-A452. DOI: 10.1149/1.3557892.

[15] 杨丽杰. 锂离子电池石墨类碳负极的容量衰减机制研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2014: 34-40.

[16] LIU P, WANG J, HICKS-GAMER J, et al. Aging mechanisms of $LiFePO_4$ batteries deduced by electrochemical and structural analyses[J]. Journal of the electrochemical society, 2010, 157(4): A499-A507. DOI: 10.1149/1.3294790.

[17] YANG L J, CHENG X Q, MA Y L, et al. Changing of SEI film and electrochemical properties about MCMB electrodes during long-term charge/discharge cycles[J]. Journal of the electrochemical society, 2013, 160(11): A2093-A2099. DOI: 10.1149/2.064311jes.

[18] PARK G, GUNAWARDHANA N, NAKAMURA H, et al. The study of electrochemical properties and lithium deposition of graphite at low temperature[J]. Journal of power sources, 2012, 199: 293-299. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2011.10.058.

[19] EDSTRÖM K, GUSTAFSSON T, THOMAS J O. The cathode-electrolyte interface in the Li-ion battery[J]. Electrochimica acta, 2004, 50(2/3): 397-403. DOI: 10.1016/j.electacta.2004.03.049.

[20] KAWAMURA T, OKADA S, YAMAKI J I. Decomposition reaction of $LiPF_6$-based electrolytes for lithium ion cells[J]. Journal of power sources, 2006, 156(2): 547-554. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2005.05.084.

[21] TEBBE J L, HOLDER A M, MUSGRAVE C B. Mechanisms of $LiCoO_2$ cathode degradation by reaction with HF and protection by thin oxide coatings[J]. ACS applied materials & interfaces, 2015, 7(43): 24265-24278. DOI: 10.1021/acsami.5b07887.

[22] YANG X L, XING J L, LIU X, et al. Performance improvement and failure mechanism of $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$/graphite cells with biphenyl additive[J]. Physical chemistry chemical physics, 2014, 16(44): 24373-24381. DOI: 10.1039/C4CP03173C.

[23] BRAITHWAITE J W, GONZALES A, NAGASUBRAMANIAN G, et al. Corrosion of lithium-ion battery current collectors[J]. Journal of the electrochemical society, 1999, 146(2): 448-456. DOI: 10.1149/1.1391627.

[24] NIEDZICKI L, ŻUKOWSKA G Z, BUKOWSKA M, et al. New type of imidazole based salts designed specifically for lithium ion batteries[J]. Electrochimica acta, 2010, 55(4): 1450-1454. DOI: 10.1016/j.electacta.2009.05.008.

[25] 肖顺华, 章明方. 水分对锂离子电池性能的影响[J]. 应用化学, 2005, 22(7): 764-767. DOI: 10.3969/j.issn.1000-0518.2005.07.014.

[26] 刘伶, 关昶. 锂离子电池铝集流体腐蚀行为的研究进展[J]. 电池工业, 2011, 16(2): 121-125. DOI: 10.3969/j.issn.1008-7923.2011.02.013.

[27] KIM Y S, LEE S H, SON M Y, et al. Succinonitrile as a corrosion inhibitor of copper current collectors for overdischarge protection of lithium ion batteries[J]. ACS applied materials & interfaces, 2014, 6(3): 2039-2043. DOI: 10.1021/am405092y.

[28] EROL S, ORAZEM M E, MULLER R P. Influence of overcharge and over-discharge on the impedance response of $LiCoO_2$|C batteries[J]. Journal of power sources, 2014, 270: 92-100. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2014.07.038.

[29] LI H F, GAO J K, ZHANG S L. Effect of overdischarge on swelling and recharge performance of lithium ion cells[J]. Chinese journal of chemistry, 2008, 26(9): 1585-1588. DOI: 10.1002/cjoc.200890286.

[30] ZHANG L L, MA Y L, CHENG X Q, et al. Capacity fading mechanism during long-term cycling of over-discharged $LiCoO_2$/mesocarbon microbeads battery[J]. Journal of power sources, 2015, 293: 1006-1015. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2015.06.040.

[31] LAMB J, ORENDORFF C J, AMINE K, et al. Thermal and overcharge abuse analysis of a redox shuttle for overcharge protection of $LiFePO_4$[J]. Journal of power sources, 2014, 247: 1011-1017. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2013.08.044.

[32] ZHENG Y, QIAN K, LUO D, et al. Influence of over-discharge on the lifetime and performance of $LiFePO_4$/graphite batteries[J]. RSC advances, 2016, 6(36): 30474-30483. DOI: 10.1039/C6RA01677D.

[33] SHU J, SHUI M, XU D, et al. A comparative study of overdischarge behaviors of cathode materials for lithium-ion batteries[J]. Journal of solid state electrochemistry, 2012, 16(2): 819-824. DOI: 10.1007/s10008-011-1484-7.

[34] 张真，刘兴泉，张峥，等. 5V 锂离子电池正极材料 $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ 的进展[J]. 电池，2011，41(1): 47-50. DOI: 10.3969/j.issn.1001-1579.2011.01.015.

[35] KIM C A, CHOI H J, LEE J H, et al. Influence of surface modification on electrochemical performance of high voltage spinel ordered-$LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ exposed to 5.3V for 100h before and after surface modification with ALD method[J]. Electrochimica acta, 2015, 184: 134-142. DOI: 10.1016/j.electacta.2015.10.041.

[36] OUYANG M G, REN D S, LU L G, et al. Overcharge-induced capacity fading analysis for large format lithium-ion batteries with $Li_yNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ +$Li_yMn_2O_4$ composite cathode[J]. Journal of power sources, 2015, 279: 626-635. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2015.01.051.

[37] AGUBRA V A, FERGUS J W, FU R J, et al. Analysis of effects of the state of charge on the formation and growth of the deposit layer on graphite electrode of pouch type lithium ion polymer batteries[J]. Journal of power sources, 2014, 270: 213-220. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2014.07.126.

[38] CUI Y Z, DU C Y, GAO Y Z, et al. Recovery strategy and mechanism of aged lithium ion batteries after shallow depth of discharge at elevated temperature[J]. ACS applied materials & interfaces, 2016, 8(8): 5234-5242. DOI: 10.1021/acsami.5b10474.

[39] WON J H, LEE H S, HAMENU L, et al. Improvement of low-temperature performance by adopting polydimethyl-siloxane-g-polyacrylate and lithium-modified silica nanosalt as electrolyte additives in lithium-ion batteries[J]. Journal of industrial and engineering chemistry, 2016, 37: 325-329. DOI: 10.1016/j.jiec.2016.03.045.

[40] SHI W, HU X S, WANG J L, et al. Analysis of thermal aging paths for large-format $LiFePO_4$/graphite battery[J]. Electrochimica acta, 2016, 196: 13-23. DOI: 10.1016/j.electacta.2016.02.161.

[41] KLETT M, ZAVALIS T G, KJELL M H, et al. Altered electrode degradation with temperature in $LiFePO_4$/mesocarbon microbead graphite cells diagnosed with impedance spectroscopy[J]. Electrochimica acta, 2014, 141: 173-181. DOI: 10.1016/j.electacta.2014.06.081.

[42] YI T F, MEI J, ZHU Y R. Key strategies for enhancing the cycling stability and rate capacity of $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ as high-voltage cathode materials for high power lithium-ion batteries[J]. Journal of power sources, 2016, 316: 85-105. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2016.03.070.

[43] ZIV B, BORGEL V, AURBACH D, et al. Investigation of the reasons for capacity fading in Li-ion battery cells[J]. Journal of the electrochemical society, 2014, 161(10): A1672-A1680. DOI: 10.1149/2.0731410jes.

[44] YOON T, PARK S, MUN J, et al. Failure mechanisms of $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ electrode at elevated temperature[J]. Journal of power sources, 2012, 215: 312-316. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2012.04.103.

[45] JIN Y C, LU M I, WANG T H, et al. Synthesis of high-voltage spinel cathode material with tunable particle size and improved temperature durability for lithium ion Battery[J]. Journal of power sources, 2014, 262: 483-487. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2014.03.089.

[46] PHAM H Q, HWANG E H, KWON Y G, et al. Understanding the interfacial phenomena of a 4.7V and 55℃ Li-ion battery with Li-rich layered oxide cathode and graphite anode and its correlation to high-energy cycling performance[J]. Journal of power sources, 2016, 323: 220-230. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2016.05.038.

[47] TU W Q, XING L D, XIA P, et al. Dimethylacetamide as a film-forming additive for improving the cyclic stability of high voltage lithium-rich cathode at room and elevated temperature[J]. Electrochimica acta, 2016, 204: 192-198. DOI: 10.1016/j.electacta.2016.02.170.

[48] KOU J W, CHEN L, SU Y F, et al. Role of cobalt content in improving the low-temperature performance of layered lithium-rich cathode materials for lithium-ion batteries[J]. ACS applied Materials & interfaces, 2015, 7(32): 17910-17918. DOI: 10.1021/acsami.5b04514.

[49] SHI W, HU X S, JIN C, et al. Effects of imbalanced currents on large-format $LiFePO_4$/graphite batteries systems connected in parallel[J]. Journal of power sources, 2016, 313: 198-204. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2016.02.087.

[50] CANNARELLA J, ARNOLD C B. Stress evolution and capacity fade in constrained lithium-ion pouch cells[J]. Journal of power sources, 2014, 245: 745-751. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2013.06.165.

作者简介：

宋文吉（1978-），男，博士，副研究员，主要从事大规模储电系统及其控制技术研究。

陈永珍（1985-），女，硕士，工程师，主要从事锂离子电池研究。