

磷酸铁锂-石墨电池贮存性能衰减机理

母亚豪¹, 乔 昕^{1,2}, 裴 波², 彭 健¹, 王 硕¹

(1. 武汉理工大学材料科学与工程学院, 材料复合新技术国家重点实验室智能材料与器件中心, 武汉 430070;

2. 武汉船用电力推进装置研究所, 武汉 430064)

摘 要: 不同温度和荷电状态对磷酸铁锂电池贮存性能有较大的影响。为了提供理论依据来改善电池的循环性能且延长使用寿命, 研究了磷酸铁锂-石墨体系扣式电池在不同贮存温度(0、25、50 °C)和荷电状态[50%、100%荷电状态(SOC)]下的贮存性能衰减机理。结果表明: 高温和高 SOC 条件下贮存会导致电池容量衰减加剧。通过多种表征技术, 揭示了贮存过程中正负极材料结构、形貌以及正极电解质界面相 (CEI) 和固体电解质界面相 (SEI) 的演变规律。结果显示: 石墨负极表面无序程度增加; 随着 SOC 和温度的增加, 电解液分解加剧, CEI 和 SEI 层中的 LiF 含量增加, 其中温度对 SEI/CEI 的影响更为显著, 负极侧 SEI 层中 Li_2CO_3 由于分解导致其相对含量降低。

关键词: 磷酸铁锂-石墨电池; 贮存性能; 温度; 荷电状态; 固体电解质界面相

中图分类号: TQ152; TM912 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2025)07-2032-08

网络出版时间: 2025-05-26



磷酸铁锂-石墨(LFP-C)电池因其较高的能量密度、低成本、较高的安全性、良好的快充能力、长循环寿命以及环境友好性, 在便携式电子设备、电动汽车和储能系统等多个领域得到了广泛应用^[1-3]。然而, LFP-C 电池在实际应用过程中会因为长时间贮存而导致出现内阻增大、电压降低、容量衰减的问题, 这不仅降低了能量密度, 同时缩短了电池的使用寿命^[4-5]。贮存温度、荷电状态(SOC)和时间都会影响电池的贮存性能^[6-7]。其中温度对电池性能的影响最大, 高温下贮存, 电池内部的副反应加速, 可能会引起材料结构的不可逆变化, 将导致电池性能的快速衰减。高 SOC 也可能导致电池内部产生更多的副反应从而加速容量衰减。随着时间的推移, 电解液可能持续分解, 电极材料可能会发生老化, 这些都会影响电池的性能。

卜少华等^[8]通过以 Arrhenius 方程建立起磷酸铁锂电池老化的模型, 对电动汽车用锂离子电池进行寿命预测, 观察并分析了充放电速率、环境温度、

初始荷电状态(SOC)、放电深度等因素对电池容量衰减的影响。实验数据揭示, 在环境温度不超过 30 °C 的条件下, SOC 对电池容量衰减的影响并不显著。然而, 随着环境温度的进一步升高, SOC 对电池容量衰减的作用逐渐增强。Kassema 等^[9]的研究深入探讨了 LFP-C 动力电池在不同贮存条件下的老化现象。研究表明电池老化的主要原因在于正极、负极以及电解液之间的副反应, 这些副反应消耗了活性锂离子。特别是石墨负极, 其副反应更为严重, 主要表现为溶剂的分解和 SEI 膜的生长, 从而加速了电池的老化过程。随着贮存温度的升高, 容量损失越显著, 而提高 SOC 对容量衰减的影响相对较小。

Sarasketa-Zabala 等^[9]研究了 30%、70%、90% SOC 状态下的 LFP-C 商用 26650 型电池分别在 30、40、50 °C 下贮存的性能衰减规律。结果表明, 贮存温度以及 SOC 均对 LFP-C 电池的容量衰减产生影响, 但贮存温度的影响更为显著, 随着环境温度升高, 电池容量衰减加剧。在相同的环境温

收稿日期: 2024-12-24。 修订日期: 2025-01-11。

基金项目: 国家自然科学基金青年基金项目(52302305); 湖北省重点研发计划项目(2022BAA069)。

第一作者: 母亚豪(2000), 男, 硕士研究生。

通信作者: 王 硕(1996), 男, 副教授;

彭 健(1990), 男, 研究员;

裴 波(1985), 男, 高级工程师。

Received date: 2024-12-24. Revised date: 2025-01-11.

First author: MU Yahao (2000-), male, Master candidate.

E-mail: muyahao@whut.edu.cn

Correspondent author: WANG Shuo (1996-), male, Associate Professor.

PENG Jian (1990-), male, Professor.

PEI Bo (1985-), male, Senior Engineer.

E-mail: shuowang@whut.edu.cn; jianpeng@whut.edu.cn; peibohfy@163.com

度下, 高 SOC 贮存时, 电池容量衰减较大。然而关于贮存温度和 SOC 对 LFP-C 扣式电池正负极材料本身结构、SEI/CEI 层成分及含量演变的影响规律尚不清楚, 尚未构建老化过程中容量衰减与 SEI/CEI 层成分与含量演变之间的关系模型。

本工作系统地研究了贮存温度和 SOC 对 LFP-C 体系扣式电池长时间贮存性能的影响规律, 发现高 SOC 及高温下贮存, 都会导致电池容量的衰减, 且温度对电池容量衰减的影响更为显著。同时采用一系列表征技术, 包括 X 射线衍射(XRD)、扫描电子显微镜-能量色散 X 射线分析(SEM-EDX)、Raman 光谱, 傅里叶变换红外光谱(FTIR)、X 射线光电子能谱(XPS)等, 揭示了贮存温度和 SOC 对贮存过程中正负极材料结构、形貌以及 CEI 层和 SEI 层的演变的影响规律, 研究发现贮存过程中磷酸铁锂正极材料结构保持稳定, 石墨负极表面无序程度增加。随着 SOC 与温度的增加, 电解液持续分解, CEI 和 SEI 层中的 LiF 含量增加。其中温度对 SEI/CEI 的影响更为显著。在 50 °C SEI 层中 Li_2CO_3 由于分解, 导致相对含量占比下降。该项工作加深了对于贮存温度与 SOC 对电池贮存性能衰减的影响机制的理解, 为电池在实际使用过程中实现良好的循环性能和较长的使用寿命提供理论依据。

1 实验

1.1 材料

电极材料: 磷酸铁锂正极片厚度为 (65 ± 2) μm , 面载量为 (143 ± 2) g/m^2 , 石墨负极片厚度为 (143 ± 3) μm , 面载量为 (70 ± 1) g/m^2 。正负极 N/P 为 1.094。隔膜由 PP/PE/PP 3 层组成。正极极片直径为 12 mm, 负极极片直径为 14 mm。电解液溶剂为 V(EC): V(EMC)=1:1(体积比), 其中含有 1.0 mol/L LiPF_6 。

CR2025 扣式电池组装: 首先将正极片置于正极壳的中间, 使用移液枪滴加 40 μL 的电解液, 再将隔膜放于极片之上, 再次滴加 40 μL 的电解液, 然后将负极片、垫片、弹片依次放于隔膜的上方, 最后盖上负极壳, 使用电动封装机进行封装。整个组装过程在惰性气氛的手套箱中进行, 手套箱的含氧量 $<0.1\times 10^{-6}$, 含水量 $<0.1\times 10^{-6}$ 。

SOC 设定以及贮存后电池循环: 将 LFP-C 扣式电池以 0.1 C 的电流恒流充电至电压 ≥ 3.65 V, 静置 600 s, 然后以 0.1 C 的电流恒流放电至电压 ≤ 2.5 V 时结束, 重复此过程 3 次, 记录放电容量。随后若按照 0.1 C 的电流充电至总的平均放电容量的一半

时停止, 即完成 50%SOC 状态电池的设置。若按照 0.1 C 的电流充电至总的平均放电容量时, 即完成 100%SOC 状态电池的设置。

将不同 SOC(50%, 100%)下的电池分别在 0、25、50 °C 下贮存 1 个月, 分别命名为 0 °C-50%SOC、0 °C-100%SOC、25 °C-50%SOC、25 °C-100%SOC、50 °C-50%SOC、50 °C-100%SOC。取每组电池中的若干个进行充放电循环测试其电化学性能, 电池在 1 C 下进行 300 圈充放电循环, 观察在不同条件下贮存后的电池容量变化。将循环后的全部电池放电至 2.5V, 随后进行拆解, 取出正极与负极极片后使用碳酸二甲酯(DMC, aladdin, 无水级, $\geq 99\%$)在手套箱内进行清洗, 随后进行烘干。

1.2 表征手段

1.2.1 使用日本 Rigaku 公司的 Rigaku SmartLab 型 X 射线衍射仪对正负极极片进行 XRD 谱采集, 扫描范围为 $10^\circ\sim 90^\circ$, 扫描速率为 1 ($^\circ$)/min。

1.2.2 使用 Horiba 的 LabRAM Odyssey 对正负极极片表面多点进行 Raman 光谱测试, 固体激光波长为 532 nm, 光斑大小为 300 nm。

1.2.3 使用美国尼高力仪器公司(Thermo Nicolet Corporation)的 Nexus 系列智能傅里叶红外光谱仪对极片表面进行傅里叶变换红外光谱测试。

1.2.4 使用日本电子株式会社的 JSM-7610F Plus 型扫描电子显微镜观察极片表面活性物质的形貌。其工作电压为 5 kV, 电流为 7 mA。

1.2.5 采用来自 Oxford 公司的 X-Max 型 X 射线能量色散谱仪采集观察区域的元素分布。其工作电压为 15 kV, 电流为 16 mA。

1.2.6 使用来自 Kratos Analytical 公司的 Axis Supra 型号 X 射线光电子能谱仪对循环后的电池正负极极片进行表面成分和价态的分析, 其中使用的是单色化的 Al K_α X 射线(1486.6 eV), 使用 Ar^+ 束(3 keV)进行表面清洁, 时间为 30 s。

2 结果与讨论

2.1 电化学性能

LFP-C 扣式电池经过 1 个月贮存后, 在 1 C 循环 300 圈后, 发现 50 °C 贮存条件下, 电池完全失效, 不能释放容量。图 1 为 0 °C-50%SOC, 0 °C-100%SOC, 25 °C-50%SOC 和 25 °C-100%SOC 这 4 种条件下贮存 1 个月后的循环性能。循环 300 圈后放电比容量分别为 77.2、72.9、63.5、51.5 $\text{mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ 。对比不同的温度下贮存后的性能可以发现, 在 0 °C

贮存后的电池放电比容量明显大于在 25 °C; 对比不同荷电状态下贮存结果可以看出, 在 50% SOC 条件下贮存后的电池放电比容量大于在 100% SOC 条件下贮存后的电池。为探究不同条件下贮存后电池在随后循环过程中容量衰减的原因, 对贮存后的正负极极片进行一系列的结构、表面形貌、成分等分析。

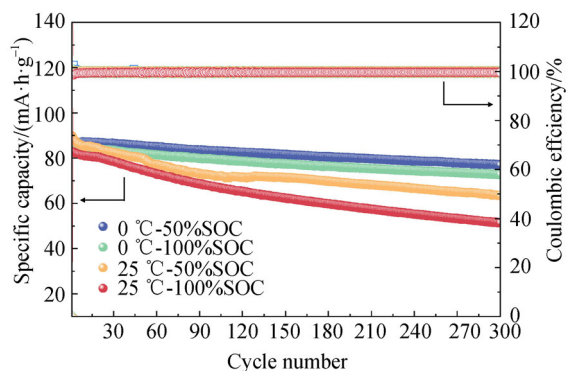


图1 不同条件贮存1个月后的1 C下循环性能

Fig. 1 Cyclic performance of the cells at 1 C after storage under different conditions for one month

2.2 XRD 测试结果及分析

LFP-C 扣式电池经过 1 个月贮存后的正负极极片 XRD 谱结果如图 2 所示。图 2a 为正电极极片的 XRD 谱, 可以看出, 不同温度和 SOC 下贮存后的磷酸铁锂(LiFePO₄)极片之间 XRD 谱并无显著差异, 这表明 LiFePO₄ 相在高温和高 SOC 下贮存时仍然具有良好的结构稳定性。与贮存前的 LiFePO₄ 极片相比, 贮存后的电池极片除了大部分 LiFePO₄ 相外, 还有少量的 FePO₄ 相, 这可能是因为在设置不同 SOC 时

电池已经循环了几圈, 部分 LiFePO₄ 可能因锂离子的不可逆损失而转化为 FePO₄ 相^[10–11]。图 2b 为石墨负极片的 XRD 谱结果。在不同条件下贮存后, 石墨负极的 XRD 谱没有变化, 仅能观察到石墨的特征峰位以及与之对应的集流体 Cu 箔的峰位, 表明石墨负极在贮存过程中展示出良好的稳定性。

2.3 Raman 及红外测试结果及分析

图 3a 为不同条件下贮存 1 个月后 LiFePO₄ 正极极片的 Raman 光谱结果, 可以看出在 220、284 cm⁻¹ 处的特征峰对应于 Fe—O 基团, 而在 450、590、996 cm⁻¹ 处的峰则对应于 PO₄³⁻ 基团^[12–13]。不同条件下贮存后的 LiFePO₄ 正极极片的 Raman 特征峰并没有明显的区别, 说明 LiFePO₄ 正极材料无论在低温或高温环境下贮存, 亦或是在高 SOC 下贮存都能保持良好的电化学稳定性。

图 3b 为贮存前后石墨负极极片 Raman 光谱结果, 可以仅看到对应石墨材料的 D 峰(1345 cm⁻¹)和 G 峰(1583 cm⁻¹), 没有出现新的峰以及峰位的变化。D 峰和 G 峰的强度比(I_D/I_G)可以用来评估材料的石墨化程度和缺陷水平。较高的 I_D/I_G 比值通常表明材料中存在较多的缺陷^[14–16]。当电池的贮存温度从 0 °C 提高至 50 °C 时, I_D/I_G 值有着明显的提升, 表明高温贮存会造成石墨负极产生更多的缺陷, 无序程度提高, 进而会影响后续全电池循环过程中锂离子的嵌入与脱出, 从而导致电池容量的衰减。同样, 当荷电状态从 50%SOC 提高到 100%SOC 时, I_D/I_G 值也会有一定的增加, 表明高 SOC 下贮存会导致电池材料无序程度增加。相比于 SOC, 温度对电池贮存性能的影响是更大的。

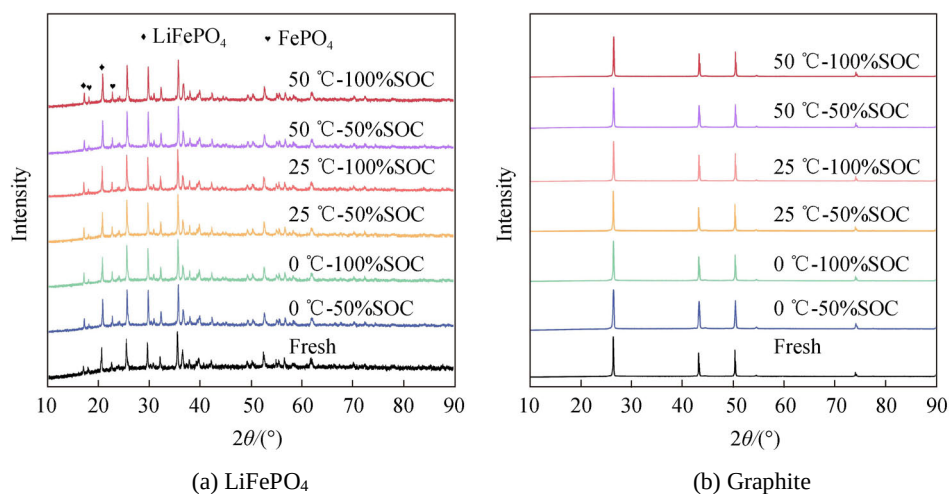


图2 不同 SOC 电池在不同温度下贮存 1 个月后的磷酸铁锂正极和石墨负极的 XRD 谱

Fig. 2 XRD patterns of LiFePO₄ positive electrode and graphite negative electrode of batteries after storage at different temperatures and SOC for one month

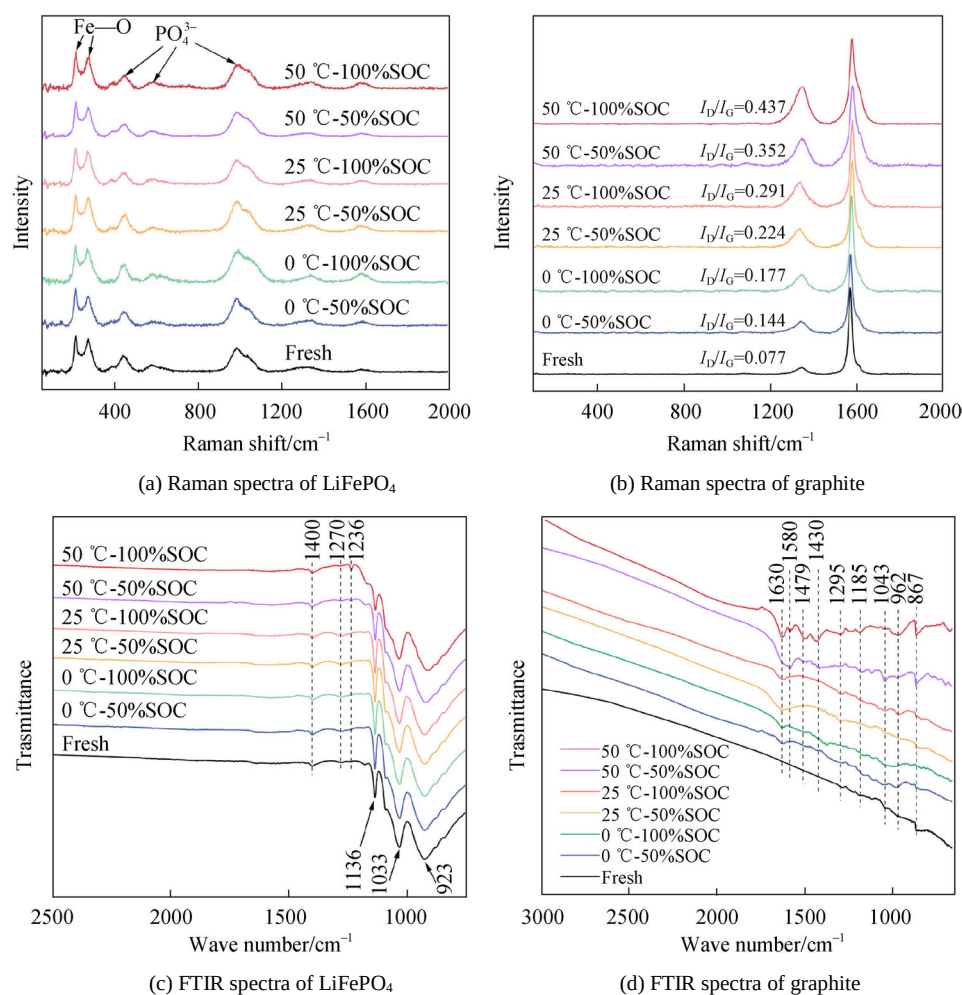


图 3 不同条件下贮存前后的磷酸铁锂正极和石墨负极的 Raman 光谱、FTIR 谱

Fig. 3 Raman spectra and FTIR spectra of LiFePO₄ and graphite electrodes before and after storage under different conditions

接着, 为了进一步观察不同荷电状态条件下的电池在不同温度下贮存后正负极极片表面的沉积物的成分, 对磷酸铁锂正极和石墨负极极片进行傅里叶变换红外光谱测试, 结果如图 3c 和图 3d 所示。从图 3c 可知, 923、1033、1136 cm⁻¹ 处的峰对应 PO₄³⁻ 基团^[12]。1236 cm⁻¹ 和 1270 cm⁻¹ 处的峰对应 C—O 键^[17-18], 随着贮存温度达到 50 °C, 此峰变得逐渐明显, 表示随着温度的升高, 正极表面副反应产物累积增多, 1400 cm⁻¹ 处的峰对应 O—CH₂ 基团, 表明 CEI 层中存在 (CH₂OCOOLi)₂^[19]。并且发现在不同 SOC 及温度下贮存后的正极表面红外光谱结果基本上没有区别, 表明不同条件下贮存正极表面 CEI 层的组成几乎相同。

从图 3d 可知, 1630、1580、1295 cm⁻¹ 处对应 C=O 非对称伸缩振动^[12], 1497 cm⁻¹ 处对应 CH₂ 弯曲振动, 表明 SEI 层中形成了 (CH₂OCO₂Li)₂ 或者 ROCO₂Li, 1430、1185、962、1043 cm⁻¹ 处对应 C—O 对称伸缩振动, 867 cm⁻¹ 处对应 OCO₂ 弯曲振动,

表明 SEI 层中形成了 Li₂CO₃^[20-21]。并且在不同温度及 SOC 下贮存得到的石墨负极表面 SEI 层组成没有变化, 但是 50 °C 贮存比 0 °C 或 25 °C 某些特征峰强度要更强, 这是因为电池在高温贮存过程中副反应加剧, 导致 SEI 层分解产物的量增多。

2.4 SEM-EDX 测试结果分析

不同条件下贮存后磷酸铁锂正极极片表面形貌如图 4a~图 4g 所示, 可以看出在不同条件下贮存后正极材料颗粒表面形貌没有明显的区别。石墨负极极片在不同条件下贮存 1 个月后, 石墨颗粒表面粗糙(图 4h~图 4n)。表 1 展示的是石墨负极极片在长时间贮存前后的 EDX 结果, 可以看出在高温以及高 SOC 下, 石墨负极极片中氟(F)和磷(P)元素的含量则有所增加。这一结果表明, 随着贮存温度的升高, 更多的电解液分解, 导致 SEI 层中形成更多的 LiF。同样, 随着扣式电池 SOC 的提高, 也表现出相同的趋势。并且在高温下, SOC 对 SEI 各组分含量的影响相比于室温更明显, 表现为形成更多的 LiF。

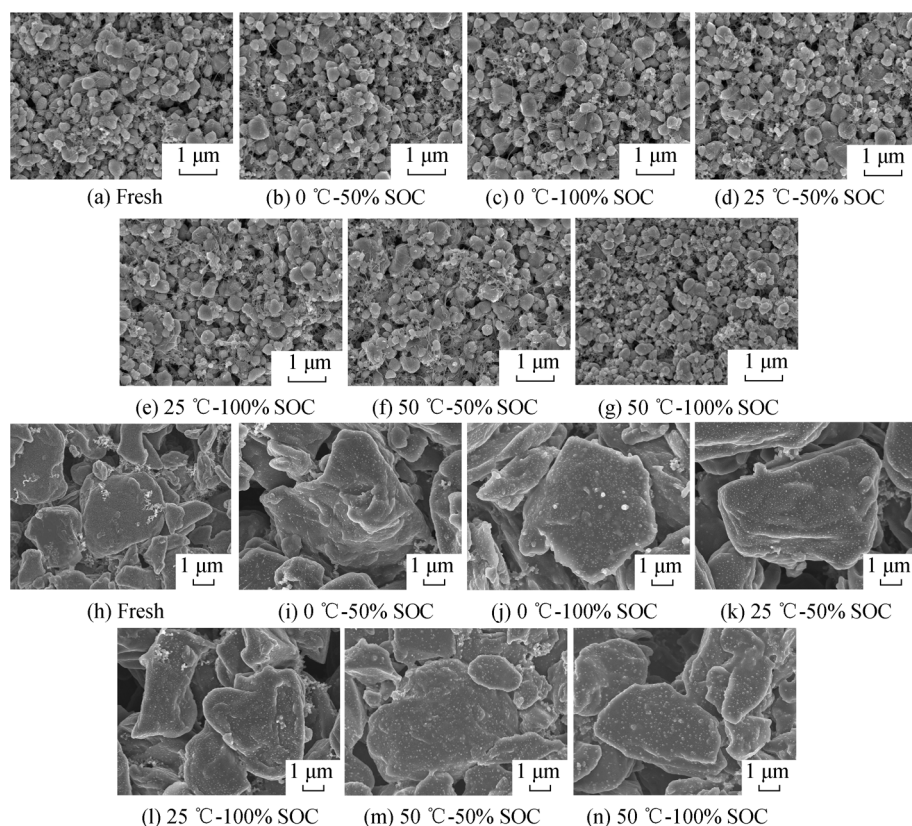


图4 不同条件下贮存后磷酸铁锂正极和石墨负极极片表面的 SEM 照片

Fig. 4 SEM images of LiFePO_4 positive and graphite negative electrodes after storage under different conditions

表1 不同条件贮存后石墨负极表面 EDX 结果

Table 1 EDX results of the graphite anode surface after storage under different conditions

Sample	C	O	F	P
Fresh-1	94.7	4.2	0.9	0.1
Fresh-2	92.7	6.7	0.5	0.1
Fresh-3	92.7	6.4	0.7	0.1
0 °C-50%SOC-1	93.1	5.9	0.9	0.2
0 °C-50%SOC-2	93.6	5.4	0.8	0.2
0 °C-50%SOC-3	94.2	4.9	0.7	0.2
0 °C-100%SOC-1	93.5	5.2	1.2	0.2
0 °C-100%SOC-2	94.5	4.2	1.1	0.1
0 °C-100%SOC-3	92.5	6.2	1.1	0.2
25 °C-50%SOC-1	94.4	3.8	1.6	0.2
25 °C-50%SOC-2	93.7	4.2	1.8	0.3
25 °C-50%SOC-3	93.9	4.1	1.7	0.3
25 °C-100%SOC-1	93.4	4.5	1.9	0.2
25 °C-100%SOC-2	91.7	6.2	1.9	0.2
25 °C-100%SOC-3	92.4	5.5	1.9	0.2
50 °C-50%SOC-1	93.5	3.9	2.1	0.6
50 °C-50%SOC-2	93.5	3.9	2.2	0.4
50 °C-50%SOC-3	90.0	7.6	2.2	0.1
50 °C-100%SOC-1	90.3	6.0	3.3	0.4
50 °C-100%SOC-2	90.7	5.5	3.4	0.4
50 °C-100%SOC-3	89.6	7.3	2.7	0.3

2.5 正负极片 XPS 测试结果分析

不同条件下贮存后磷酸铁锂正集表面 C 1s、O

1s、F 1s 及 P 2p 的 XPS 谱结果如图 5 所示。所有 C 1s 谱中均包括 C—C/C—H(284.8 eV)、C—O(286.3 eV)、C=O(288.8 eV)与 C—F/ CO_3^{2-} (291.1 eV)4 个峰^[22–25]。在不同条件下贮存 1 个月后的正极极片 C 1s 的 XPS 谱与贮存前相比较并没有明显的变化。所有的 O 1s XPS 谱均包含位于 531.8 eV 处的 CO_3^{2-} 和位于 533.8 eV 处的 C—O 这 2 个峰^[26]，相比于贮存前，贮存过后的正极极片表面的 CO_3^{2-} 相对含量降低，对比不同的温度及 SOC 下 XPS 谱无明显的区别。

所有 F 1s XPS 谱包括位于 685.5 eV 的 Li—F 键和位于 688 eV 的 P—F 键，对应于 LiPF_6 分解形成 PF_5 等物质^[26]。相同 SOC 下，50 °C 贮存后正极片表面 LiF 相对含量明显大于 25 °C，并且明显比 0 °C 大；相同温度下，不同 SOC 电池贮存后 CEI 中 LiF 相对含量仅有较小的变化。总体来看，温度对 CEI 层中 LiF 形成的影响相比于 SOC 更为显著。

所有 P 2p XPS 谱包括位于 133.3 eV 的峰，其对应于 P—O/P=O 键；另一位于 136.1 eV 的峰，对应于 P—F 键^[27–29]。由于磷酸铁锂正极材料本身含有大量的 P—O/P=O 键，因此贮存过程中电解液分解可以通过 P—F 键的相对含量变化来看。随着贮存

温度的升高, P—F 键的相对含量不断增大, 在相同温度不同 SOC 条件下贮存, P—F 键的相对含量随 SOC 的升高有所增加, 但增幅较小。

图 6 为不同条件下贮存前后石墨负极极片表面 C 1s、O 1s、F 1s、P 2p 的 XPS 谱。其中所有 C 1s 的 XPS 谱, 包括了 C—C/C—H 键, C—O 键、C=O 键, 以及 C—F/CO₃²⁻ 键。在长时间贮存过后 CO₃²⁻

的峰强度减小, 特别是 25 °C 和 50 °C 贮存后 CO₃²⁻ 对应的峰强度更弱。从不同条件下贮存后的 O 1s XPS 谱可以看出, 无机氧和有机氧的占比变化情况与 C 1s 谱分析的结果一致。

从 F 1s XPS 谱可以看出随着 SOC 和贮存温度的提高, 对应的 LiF 含量占比明显变大, 在 0 °C 贮存情况下提高 SOC, LiF 含量占比略微提高; 当温

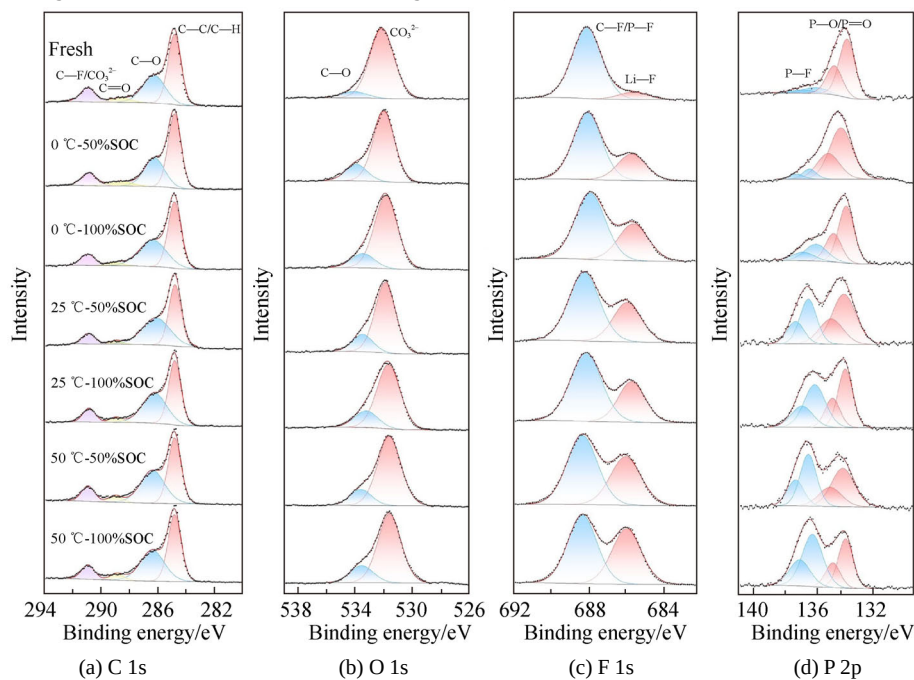


图 5 不同温度及荷电状态下贮存前后磷酸铁锂正极表面 XPS 结果

Fig. 5 XPS results of LiFePO₄ positive electrodes before and after storage at different temperatures and SOC

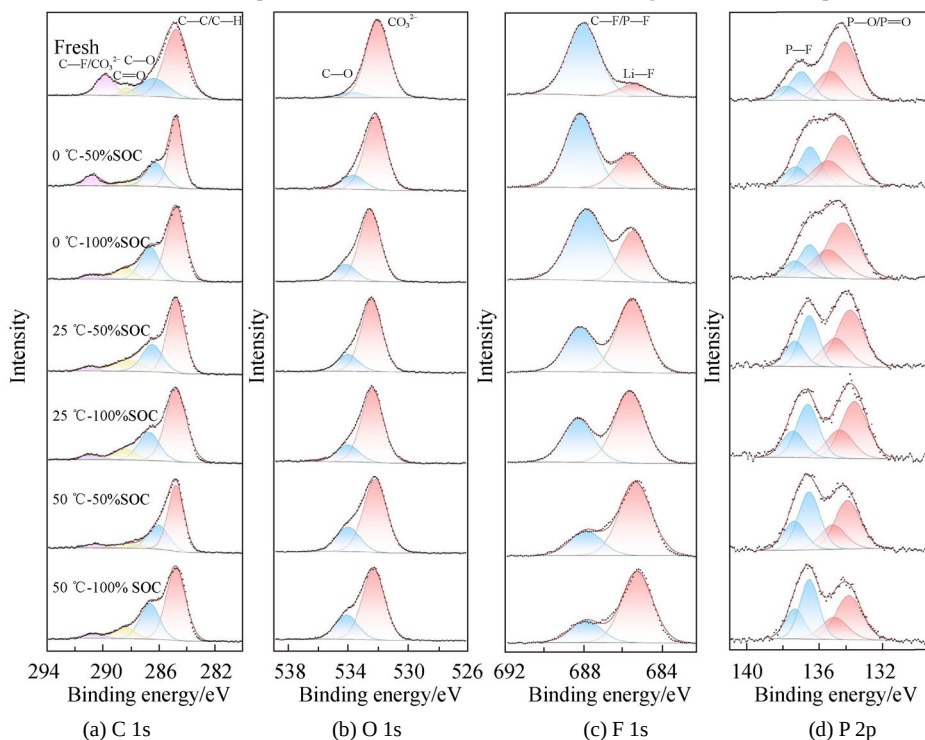


图 6 不同温度及荷电状态下贮存前后石墨负极表面 XPS 结果

Fig. 6 XPS results of graphite negative electrodes before and after storage at different temperatures and SOC

度从 0 °C 逐渐提高至 25 °C 及 50 °C 时, LiF 相对含量明显地提高。进一步观察 P 2p XPS 谱可以看出, 随着贮存温度的升高, 电解液分解加剧, P—F 键相对含量不断增加。

3 结论

1) 在 50 °C 贮存 1 个月的磷酸铁锂–石墨扣式电池已经完全失效, 电池的容量保持率从高到低依次为 0 °C-50%SOC、0 °C-100%SOC、25 °C-50%SOC、25 °C-100%SOC。

2) 随着贮存温度以及 SOC 的提高, 循环过程中磷酸铁锂正极材料结构稳定, 负极石墨无序程度增加, 表面形貌变得粗糙, 从而影响随后循环过程中锂离子的迁移, 其中温度的影响相比于 SOC 更大。

3) 贮存温度和 SOC 对电池正负极表面 CEI/SEI 层的成分及含量的影响规律。对于正极侧 CEI 层来说, 随着温度和 SOC 的提高, 电解液分解形成更多的 LiF 及 P—F。对负极侧的 SEI 层来说, 随着贮存温度的提高, LiF, P—F 相对含量占比有明显的提高, Li₂CO₃ 由于分解导致相对含量下降。但是相比于 SOC, 温度对 SEI 层的影响更为显著。

参考文献:

- [1] ZHU Z X, JIANG T L, ALI M, et al. Rechargeable batteries for grid scale energy storage[J]. *Chem Rev*, 2022, 122(22): 16610–16751.
- [2] PENG Y, YANG L Z, JU X Y, et al. A comprehensive investigation on the thermal and toxic hazards of large format lithium-ion batteries with LiFePO₄ cathode[J]. *J Hazard Mater*, 2020, 381: 120916.
- [3] ZHANG J Y, YANG X Q, ZHANG G Q, et al. Investigation on the root cause of the decreased performances in the overcharged lithium iron phosphate battery[J]. *Int J Energy Res*, 2018, 42(7): 2448–2455.
- [4] GROLLEAU S, DELAILLE A, GUALOUS H, et al. Calendar aging of commercial graphite/LiFePO₄ cell-Predicting capacity fade under time dependent storage conditions[J]. *J Power Sources*, 2014, 255: 450–458.
- [5] KASSEM M, BERNARD J, REVEL R, et al. Calendar aging of a graphite/LiFePO₄ cell[J]. *J Power Sources*, 2012, 208: 296–305.
- [6] LI J, ZHANG J, ZHANG X G, et al. Study of the storage performance of a Li-ion cell at elevated temperature[J]. *Electrochim Acta*, 2010, 55(3): 927–934.
- [7] LIN X R, SALARI M, ARAVA L M R, et al. High temperature electrical energy storage: Advances, challenges, and frontiers[J]. *Chem Soc Rev*, 2016, 45(21): 5848–5887.
- [8] 卜少华, 代鹏, 叶华国, 等. 基于 Arrhenius 方程下 EV 用磷酸铁锂电池寿命预测[J]. 佳木斯大学学报(自然科学版), 2021, 39(2): 98–104. BU Shaohua, DAI Peng, YE Huaguo, et al. J Jiamusi Univ Nat Sci Ed, 2021, 39(2): 98–104.
- [9] SARASKETA-ZABALA E, GANDIAGA I, RODRIGUEZ-MARTINEZ L M, et al. Calendar ageing analysis of a LiFePO₄/graphite cell with dynamic model validations: Towards realistic lifetime predictions[J]. *J Power Sources*, 2014, 272: 45–57.
- [10] JI G J, WANG J X, LIANG Z, et al. Direct regeneration of degraded lithium-ion battery cathodes with a multifunctional organic lithium salt[J]. *Nat Commun*, 2023, 14(1): 584.
- [11] ŠIMIĆ N, JODLBAUER A, OBERAIGNER M, et al. Phase transitions and ion transport in lithium iron phosphate by atomic-scale analysis to elucidate insertion and extraction processes in Li-ion batteries[J]. *Adv Energy Mater*, 2024, 14(34): 2304381.
- [12] BURBA C M, FRECH R. Raman and FTIR spectroscopic study of Li_xFePO₄ (0 ≤ x ≤ 1)[J]. *J Electrochem Soc*, 2004, 151(7): A1032.
- [13] PAQUES-LEDENT M T, TARTE P. Vibrational studies of olivine-type compounds: II orthophosphates, -arsenates and -vanadates AIBIXVO₄[J]. *Spectrochim Acta Part A Mol Spectrosc*, 1974, 30(3): 673–689.
- [14] GALAGUZ V, KORDUBAN O, PANOVA E, et al. The use of Raman and XPS spectroscopy to study the cathode material of LiFePO₄/C[J]. *J Serb Chem Soc*, 2020, 85(8): 1047–1054.
- [15] NANDA S S, KIM M J, YEOM K S, et al. Raman spectrum of graphene with its versatile future perspectives[J]. *Trac Trends Anal Chem*, 2016, 80: 125–131.
- [16] JORIO A, MARTINS FERREIRA E H, MOUTINHO M V O, et al. Measuring disorder in graphene with the G and D bands[J]. *Phys Status Solidi B*, 2010, 247(11/12): 2980–2982.
- [17] IKEZAWA Y, ARIGA T. *In situ* FTIR spectra at the Cu electrode/propylene carbonate solution interface[J]. *Electrochim Acta*, 2007, 52(7): 2710–2715.
- [18] JOHO F, NOVÁK P. SNIFTIRS investigation of the oxidative decomposition of organic-carbonate-based electrolytes for lithium-ion cells[J]. *Electrochim Acta*, 2000, 45(21): 3589–3599.
- [19] AURBACH D, EIN-ELI Y, MARKOVSKY B, et al. The study of electrolyte solutions based on ethylene and diethyl carbonates for rechargeable Li batteries: II. graphite electrodes[J]. *J Electrochem Soc*, 142(9): 2882–2890.
- [20] MARKEVICH E, SALITRA G, CHESNEAU F, et al. Very stable lithium metal stripping–plating at a high rate and high areal capacity in fluoroethylene carbonate-based organic electrolyte solution[J]. *ACS Energy Lett*, 2017, 2(6): 1321–1326.
- [21] ZHUANG G V, YANG H, ROSS P N, et al. Lithium methyl carbonate as a reaction product of metallic lithium and dimethyl carbonate[J]. *Electrochem Solid State Lett*, 2006, 9(2): A64–A68.
- [22] KANG S H, ABRAHAM D P, XIAO A, et al. Investigating the solid electrolyte interphase using binder-free graphite electrodes[J]. *J Power Sources*, 2008, 175(1): 526–532.
- [23] ZHAO L W, WATANABE I, DOI T, et al. TG-MS analysis of solid electrolyte interphase (SEI) on graphite negative-electrode in lithium-ion batteries[J]. *J Power Sources*, 2006, 161(2): 1275–1280.
- [24] EDSTRÖM K, HERSTEDT M, ABRAHAM D P. A new look at the solid electrolyte interphase on graphite anodes in Li-ion batteries[J]. *J Power Sources*, 2006, 153(2): 380–384.
- [25] ANDERSSON A M, EDSTRÖM K. Chemical composition and morphology of the elevated temperature SEI on graphite[J]. *J Electrochem Soc*, 2001, 148(10): A1100.
- [26] VERMA P, MAIRE P, NOVÁK P. A review of the features and analyses of the solid electrolyte interphase in Li-ion batteries[J]. *Electrochim Acta*, 2010, 55(22): 6332–6341.
- [27] KLETT M, ERIKSSON R, GROOT J, et al. Non-uniform aging of cycled commercial LiFePO₄/graphite cylindrical cells revealed by post-mortem analysis[J]. *J Power Sources*, 2014, 257: 126–137.
- [28] HELLQVIST KJELL M, MALMGREN S, CIOSEK K, et al. Comparing aging of graphite/LiFePO₄ cells at 22 °C and 55 °C—Electrochemical and photoelectron spectroscopy studies[J]. *J Power Sources*, 2013, 243: 290–298.
- [29] HERSTEDT M, ABRAHAM D P, KERR J B, et al. X-ray photoelectron spectroscopy of negative electrodes from high-power lithium-ion cells showing various levels of power fade[J]. *Electrochim Acta*, 2004, 49(28): 5097–5110.

Unravelling the Storage Degradation Mechanism of LiFePO₄-Graphite Batteries

MU Yahao¹, QIAO Xin^{1,2}, PEI Bo², PENG Jian¹, WANG Shuo¹

(1. Center of Smart Materials and Devices, State Key Laboratory of Advanced Technology for Materials Synthesis and Processing, School of Material Science and Engineering, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China;

2. Wuhan Institute of Marine Electric Propulsion, Wuhan 430064, China)

Extended Abstract

Introduction Lithium iron phosphate-graphite (LFP-C) batteries are widely used in various fields due to their high energy density, low cost, high safety, good rate performance, long cycle life, and environmental friendliness. However, prolonged calendar aging leads to increased internal resistance and capacity decay, thereby shortening their service life. In this work, the impacts of storage temperature and SOC on the calendar aging performance of LFP-C batteries were investigated. The results show that the capacity decay is more severe under high temperature and high SOC conditions. The structural evolution of the anode and cathode materials, as well as the cathode-electrolyte interphase (CEI) and solid electrolyte interphase (SEI) layers were analyzed. It is indicated that the structure of LiFePO₄ cathode remains stable, while the degree of disorder in the graphite anode increases. The decomposition of the liquid electrolyte leads to an increase of LiF content in the CEI and SEI layers with decreasing Li₂CO₃ content in the SEI layer at 50 °C.

Methods In an inert atmosphere glove box, several LFP-C CR2025 coin cells were assembled. The cells were charged to the targeted SOC, and then divided into six groups and stored under different conditions (*i.e.*, at 0°C-50%SOC, 0 °C-100%SOC, 25 °C-50%SOC, 25 °C-100%SOC, 50 °C-50%SOC, and 50 °C-100%SOC) for one month. After storage, each group of cells was cycled at 1C to assess the impact of different storage conditions on the electrochemical performance of the cells. Other cells were disassembled, and then cleaned to obtain the positive and negative electrodes. The capacity degradation mechanisms of batteries during calendar aging were characterized by X-ray diffraction (XRD), Raman spectroscopy, Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR), scanning electron microscopy coupled with energy dispersive X-Ray spectroscopy (SEM-EDX), and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS).

Results and discussion After 1-month storage, the LFP - graphite coin cells are charged and discharged at 1 C for 300 cycles. The results show that the cells stored at 50 °C cannot deliver any capacity. The cells stored at 0 °C exhibit a significantly higher discharge capacity, compared to the cells stored at 25 °C. The cycling performance results of the cells after storage at different states of charge (SOC) indicate that the discharge capacity of coin cells stored at 50% SOC is higher than that of cells stored at 100% SOC.

It is revealed that there is a slight difference in the XRD patterns of LFP electrodes stored under various temperatures and SOC conditions, indicating that the structure of LFP maintains a high stability under various storage conditions. The XRD patterns of the graphite anodes also remain unchanged, and only the peaks attributed to the graphite and current collector Cu foil appear.

The results by Raman spectroscopy indicate that the LFP material remains stable after storage, while the degree of disorder in the graphite anode increases significantly and becomes more pronounced with the increase of storage temperatures and SOC. The results by FTIR reveal the side reaction products on the surfaces of both the cathode and anode materials (*i.e.*, Li₂CO₃, (CH₂OCOOLi)₂, and ROCO₂Li).

The results by SEM-EDX indicate that there is a slight change in the elemental ratio on the surface of the cathode electrodes after storage under different conditions, further validating the stability of the LFP material. The surface of graphite particles becomes rough after storage, and the content of fluorine and phosphorus elements on the surface of graphite anodes increases under high-temperature and high-SOC conditions.

The results by XPS show that the content of LiF in the CEI layers increases with increasing the temperature and SOC. The storage temperature shows a more pronounced effect on the composition of the CEI rather than the SOC. The relative content of LiF and P—F in the SEI layers significantly increases, while the relative content of Li₂CO₃ decreases due to decomposition as the storage temperature increases.

Conclusions LiFePO₄-graphite coin cells with different SOC (*i.e.*, 50% and 100%) were stored at various temperatures (*i.e.*, 0, 25 °C and 50 °C) and for one month and then charged and discharged for 300 cycles. The results showed that cells stored at 50°C were completely inoperative. The battery capacity retention followed an order of 0 °C-50%SOC > 0 °C-100%SOC > 25 °C-50%SOC > 25 °C-100%SOC.

It was revealed that the LFP cathode exhibited a structural stability as the storage temperature and SOC increased. Conversely, the degree of disorder of graphite anode increased, having a detrimental effect on the lithium ion migration. It was evident that the temperature could have a dominant influence on the composition of the CEI rather than SOC. The relative content of Li₂CO₃ decreased, while the relative content of LiF decreased within the CEI layers as the storage temperatures and SOC increased. In addition, the relative content of LiF and P—F increased in the SEI layers with temperature, and the temperature had a more significant effect rather than SOC on the SEI layer.

Keywords lithium iron phosphate-graphite batteries; calendar aging performance; storage temperature; state of charge; solid electrolyte layer