

doi:10.3969/j.issn.2095-0411.2021.01.003

工业 CT 在锂离子电池失效分析检测中的应用

刘 娟

(苏州工业园区服务外包职业学院 生物科技学院, 江苏 苏州 215128)

摘要:锂离子电池的失效分析是质量控制和安全性测试的重要环节。工业 CT 扫描技术在不破坏锂离子电池的前提下,可用于观测电池内部因装配工艺不到位、产气等原因导致的极片接触不良、电解液分布不均匀等问题,从而出现了内阻升高、断路或者容量衰减等失效现象。针对上述问题对装配工艺进行优化,锂离子电池表现出良好的电化学性能。实验表明工业 CT 可以清晰获取电池内部的三维结构信息,有效分析内部缺陷,对锂离子电池的质量控制和生产工艺有指导意义。

关键词:锂离子电池;无损检测;工业 CT;失效分析

中图分类号: TG 115.22

文献标志码: A

文章编号: 2095-0411(2021)01-0015-05

Application of Industrial Computed Tomography on the Failure Analysis of Lithium Ion Batteries

LIU Juan

(School of Biotechnology, Suzhou Industrial Park Institute of Services Outsourcing, Suzhou 215128, China)

Abstract: The failure analysis of lithium ion battery is an important part of quality control and safety test. Under the premise of not destroying the lithium ion batteries, industrial CT scanning technology can be used to observe the poor contact of battery pole piece and unevenly distribution of electrolyte caused by improper assembly process, gas production and other reasons inside the battery. Thus, failure phenomena such as increased internal resistance, broken circuit or capacity attenuation occur. In view of the above problems, the assembly process was optimized, and lithium ion batteries showed good electrochemical performance. The experimental results show that industrial CT can clearly obtain the three-dimensional structure information of batteries, and effectively analyze the internal shortage, which has guiding significance for the quality control and production process of lithium ion batteries.

收稿日期: 2020-09-23。

作者简介: 刘娟(1989—),女,江苏常州人,硕士,工程师。E-mail: liuj@siso.com.cn

引用本文: 刘娟. 工业 CT 在锂离子电池失效分析检测中的应用[J]. 常州大学学报(自然科学版), 2021, 33(1): 15-19.

Key words: lithium ion battery; industrial computed tomography; non-destructive testing; failure analysis

锂离子电池凭借其高电压、高能量密度和良好的循环性能,是目前应用最广泛的化学储能器件之一,逐步从手机电池扩展到消费电子、电动自行车等领域,尤其是在电动汽车产业拥有巨大的市场^[1]。中国在动力电池领域投入了巨大的资金和政策支持,已经涌现了比亚迪、比克、力神、中航锂电等全球电池行业引人注目的骨干企业。在对安全性、一致性要求更高的动力锂离子电池领域,锂电池生产使用过程中的失效分析显得尤为重要,不仅能够预测及预防失效现象的发生,带来巨大的经济效益和社会效益,而且作为全面质量控制、可靠性工程等重要环节或技术保证,为新材料的研发提供重要的理论与技术支持^[2-5]。锂电池装配好以后处于密闭性环境,绝大多数锂电池材料对空气中的水和氧敏感,空气中的水和氧会破坏关键材料,运行过程中电池内部变化、装配是否到位无法通过外观检测到,电池拆解过程中存在断路、破坏内部原始状态等隐患,不能直观了解故障原因。传统的检测方法如超声波检测、射线照相检测等测量方法已不能满足要求。

工业 CT 扫描技术在不破坏电池的情况下,真实再现内部结构,在新能源领域如锂离子电池、燃料电池、固态电池的质量控制,失效分析,新品研发中,已经成为不可替代的测试手段^[6-7]。工业 CT 在不破坏检测物体结构的条件下,以二维断层图像或三维立体图像的形式,直观地展示被检测物体的内部结构、材料构成及缺损状况,广泛应用于复合材料的内部缺陷位置及尺寸、密度变化及分布情况等,是内部围观尺寸结构的最佳无损检测技术^[8-9]。工业 CT 的扫描周期通常包括扫描时间、数据采集系统的数据处理和恢复时间、扫描装置重新定位时间等,通过设置扫描度数和扫描照片数量来控制扫描时间。针对产线快速检测需求,通过参数设置工业 CT 可以实现 5~10 min 的快速扫描,方便工业生产时高效率剔除存在缺陷的残次品。

1 实验部分

1.1 工业 CT 的工作原理

工业 CT(ICT)是工业计算机断层成像技术,其原理是射线源在受控状态下产生扇形高能 X 射线,X 射线穿透待检工件后发生衰减,不同的衰减程度反映了工件内部信息;探测器及后续系统接收 X 射线并将其转换为数字信号;在扫描过程中通过工件 360°旋转从多个角度获取投影数据;对所获投影数据进行梳理、重建及获得工件的透射和断层图像。

1.2 仪器设备

采用德国依科视朗国际射线优先公司生产的工业 CT 系统(FF20)。X 射线管为 Y.FXT190.61 透射靶,最大输出电压 190 kV,最大功率 80 W,最小缺陷检测能力 150 nm,焦点尺寸 300 nm。采用非晶硅平板探测器,像素分辨率 139 μm ,有效面积 249 mm \times 302 mm,像素矩阵 1.792 \times 2.176,帧率 30 Hz。采用深圳新威尔有限公司的恒电流充放电仪(BTS 型)。电流测量范围 0.5~100 A,电压测量范围 0.025~5 V。

1.3 试样

扣式锂离子电池(图 1)是由正极壳、正极片、集流网、隔膜、负极片(锂)、负极盖、密封圈、电解液组装而成。实验选用的扣式锂离子电池壳型号为 2025 型,最大直径尺寸为 20 mm,高度为 2.5 mm。

1.4 锂离子电池的制备过程

锂离子电池常见的制备过程包含混料、涂布、干燥、辊压、卷绕、注液、封口、化成等过程,都直接与电池性能的发挥和安全性密切相关。

2 结果与讨论

正极材料、负极材料、电池隔膜、电解液是锂电池最重要的 4 项原材料,对这些材料的质量把控和失效分析显得尤为重要。目前锂电池常见的失效表现包括容量衰减、内阻增大、倍率性能降低、内短路、热失控、析锂等^[10],失效原因主要有活性颗粒出现裂纹或破碎、电解液分解或失效、电解液不足、集流体腐蚀或溶解、材料团聚、极片出现偏析等。锂电池复杂的系统组成、制备流程、应用环境是导致失效的多方面原因^[11-12]。由于锂电池封装后是密封状态,无法判断封装后电池的内部实际情况,因此通过工业 CT 的 X 射线断层三维扫描观察锂离子电池的内部结构情况,分析锂离子电池失效可能的原因。

2.1 极片接触不良的 CT 图像特征

负极片包括负极集流体和涂敷在集流体上的负极活性物质涂层,由于电极中活性物质的固相导电性不够好,集流体作为电池电机中不可缺少的重要组成部分,一方面支撑活性物质,使电极具有一定的机械强度;另一方面是集流作用,保证全部电极表面上电流密度基本均匀。增加集流体与活性物质的接触面积可使电流分布均匀,内阻降低。

电池的装配和封口工艺是影响扣式锂离子电池充放电性能的主要因素。在电池装配过程中要用到收口模具密封,难免会因为人工装配不到位导致正负极偏移或虚接等问题。从图 2 可以看出,负极片明显隆起,负极片与负极盖之间存在大量空隙,导致电池的负极盖与负极片的虚接,造成电池内阻高或者断路。造成上述失效现象的原因可能是由于电池装配封口不紧;过渡消耗电解液释放气体,造成内部压力过大而变形^[13-14];或者负极片干燥过程水分控制不到位导致的^[15]。可以采用调整负极片干燥温度、紧装配来避免上述失效现象的发生。

2.2 电解液分布不均匀的 CT 图像特征

电解液是锂离子电池关键技术之一,具有良好的离子导电性和电子绝缘性,在正负极之间起着输送粒子传导电流的作用,是连接正负极材料的桥梁。因此如若在装配滴加电解液的过程中电解液分布不均匀,或随着电池充放电次数的增加,电极氧化腐蚀消耗掉一部分电解液导致电解液匮乏,极片不能完全浸润到电解液中,会导致电化学反应不完全,使得电池容量衰减达不到设计要求,内阻升高,充电电位升高,放电电位下降,循环寿命变短,因此电解液干涸或者分布不均匀是导致电池失效的原因之一^[16]。

图 3 是锂离子电池同一位置不同方向的截面剖视图,可以看出电解液的灰度明显存在差异,电解液不足分布不均匀,部分区域电解液富集、部分区域电解液缺乏,这就导致了锂离子电子容量衰减、内阻增

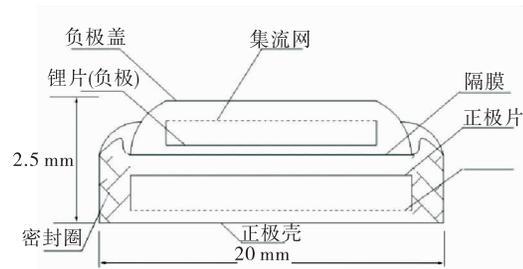


图 1 扣式锂离子电池的结构图

Fig.1 Structure of the lithium ion button battery

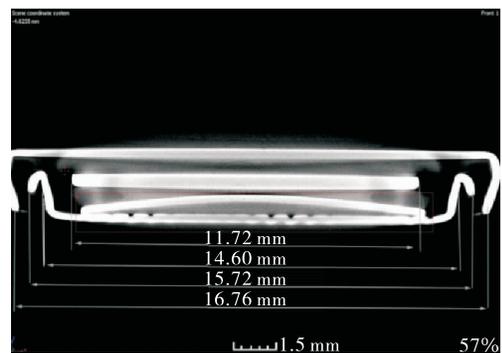


图 2 极片接触不良的锂离子电池的 CT 二维扫描截面图

Fig.2 Two-dimensional image cross section taken from CT scan of a lithium ion battery showing the poor contact of battery pole piece

大等问题^[17]。造成上述失效现象可能是在封装过程中注入的电解液不够或者随着电化学反应电解液消耗过多^[18]。可以通过改善注液工艺,延长真空静置时间或分批注入电解液便于在电解液量不变的情况下,缩短浸润时间,保证电解液充分浸润极片;适量加入添加剂可以有效改善电解液与电极材料的界面问题,包括成膜问题和界面浸润问题,提高电池的容量、改善放电倍率特性。

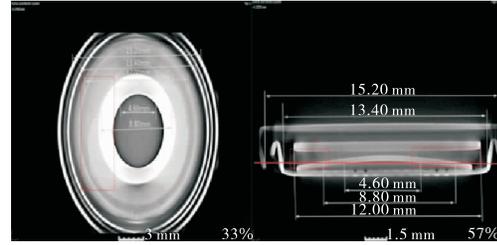


图3 电解液不足的锂离子电池的 CT 二维扫描截面图
Fig.3 Two-dimensional image cross sections (top and right) taken from CT scan of a lithium-ion battery lacking of electrolyte

2.3 工艺优化后锂离子电池的 CT 图像和电化学性能

根据上述工业 CT 的失效分析,对锂离子电池进行工艺优化。一方面优化装配工艺,在涂片、干燥、预压片后增加二次压片和二次干燥。对正负极片放在油压机上进行二次压片,多次试验得到压片的最佳工艺为正极片的最佳压力为 20 MPa,负极片压力为 16 MPa,达到预定的压力后静置 30 s;在一定温度、真空条件下二次干燥极片,除去压片、冲片和二次压片时在空气中操作所吸收的水分,以及一次干燥过程中残留的溶剂。另一方面改善注液工艺,在真空条件下注液,延长真空下静置的时间,减少气体对电解液注入的阻力,保证电解液充分浸润极片;添加电解液浸润剂,添加量不高于 0.5%,降低液体的表面张力,观察到添加浸润剂后注液速度明显改善。

图 4 是对装配工艺、电解液注液工艺优化后的锂离子电池的 CT 三维扫描图。由图 4 可知,锂离子电池内部结构完整,集流体、电极材料和电极壳(盖)之间接触足够紧密,电解液分布均匀,不存在明显的内部缺陷。对该锂离子电池进行充放电实验,图 5(a)是工艺优化后的锂离子电池的首次充放电曲线,充放电效率达 70%,表现出良好的电化学性能。观察首次放电曲线,在 4.7~4.5 V 的电压区间内,曲线存在一段明显的快速下降,对应的是首次放电过程中固体电解质(SEI)膜的形成过程。从图 5(b)可以看出,200 次循环后,工艺优化前后的放电比容量分别是 71.40 mA·h·g⁻¹ 和 110.53 mA·h·g⁻¹,分别比第一次的放电比容量下降 35.09% 和 19.04%,工艺优化后的锂离子电池的比容量明显优于未优化的样品,说明通过工业 CT 扫描对锂离子电池的失效分析可以有效地保证其循环稳定性。

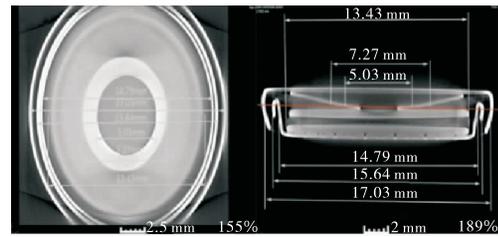
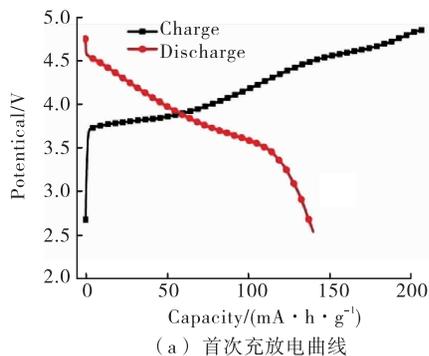
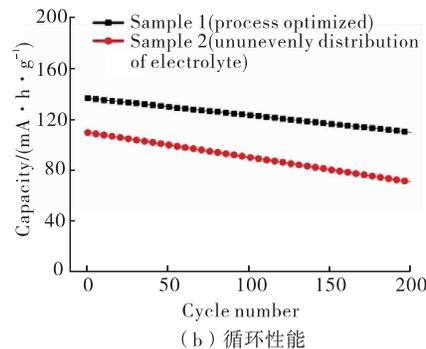


图4 经过工艺优化后的锂离子电池的 CT 三维扫描图
Fig.4 Figure of X-rays computed tomography(CT)scans (top and right) of process optimized lithium-ion battery



(a) 首次充放电曲线



(b) 循环性能

图5 工艺优化前后锂离子电池的电化学性能

Fig.5 The electrochemical properties of lithium-ion battery before and after process optimized

3 结 论

利用工业 CT 技术对扣式锂离子电池的内部缺陷进行有效地检测并对其进行分析。结果表明,工业 CT 技术能准确观察到电池内部的组装情况、电解液的分散情况,确定缺陷位置及几何尺寸。借助工业 CT 技术结合锂离子电池的装配工艺,能更深入地理解材料和电池内部结构,不仅仅局限于对关键材料的失效分析,同时对材料的结构、制备过程、装配工艺等进行综合考虑,及时有效发现电极层之间的机械变形,探知界面区域的变化,从而改进锂离子电池的生产工艺,在锂离子电池的安全性测试与失效分析方面具有良好的应用前景。

参考文献:

- [1]SUN Y K. Future of electrochemical energy storage[J]. ACS Energy Letters, 2017, 2(3): 716.
- [2]TARASCON J M, ARAMAND M. Issues and challenges facing rechargeable of advances Li-ion batteries: a review [J]. Energy & Environmental Science, 2011, 4(9): 3243-3262.
- [3]CHO J. Porous Si anode materials for lithium rechargeable batteries[J]. J Mater Chem, 2010, 20: 4009-4014.
- [4]RAVDEL B, ABRAHAM K M, GITZENDANNER R, et al. Thermal stability of lithium-ion battery electrolytes[J]. Power Sources, 2003, 119(121): 805-810.
- [5]YOSHIO M, WANG H, FUKUDA K, et al. Effect of carbon coating on electrochemical performance of treated natural graphite as lithium-ion battery anode material[J]. Journal of The Electrochem Society, 2000, 147(4): 1245-1250.
- [6]YUFIT V, SHEARING P, HAMILTON R W, et al. Investigation of lithium-ion polymer battery cell failure using X-ray computed tomography[J]. Electrochemistry Communications, 2011, 13(6): 608-610.
- [7]FINEGAN D P, SCHEEL M, ROBINSON J B, et al. Investigation of lithium-ion battery materials during charge-induced thermal runaway: an operand and multi-scale X-ray CT study[J]. Physical Chemistry Physical, 2016, 18(45): 30912.
- [8]赵付宝, 王从科, 张霞, 等. 工业 CT 在树脂基复合材料缺陷检测中的应用[J]. 工程塑料应用, 2013, 41(11): 96-98.
- [9]王龙, 冯国林, 李志强, 等. X 断层扫描在材料力学行为研究中的应用[J]. 强度与环境, 2017, 44(6): 43-52.
- [10]WANG Q Y, WANG S, ZHOU G, et al. Progress on the failure analysis of lithium battery[J]. Acta Phys Sin, 2018, 67(12): 128501.
- [11]LI W S, QIU S Z. Causes for capacity decrease of Li ion batteries[J]. Chinese Battery Industry, 2001, 6(1): 21-24.
- [12]WOHLFAHRT-MEHENS M, VOGLER C, GARCHE J. Aging mechanisms of lithium cathode materials[J]. Journal of Power Sources, 2004, 127(1/2): 58-64.
- [13]KONG W, LI H, HUANG X, et al. Gas evolution behaviors for several cathode materials in lithium-ion batteries [J]. Journal of Power Sources, 2005, 142(1): 285-291.
- [14]陈益奎, 张世杰, 史鹏飞, 等. 聚合物锂离子电池不同化成电压下产生气体的研究[J]. 电化学, 2003, 9(4): 384-392.
- [15]HE M, CASTEL E, LAUMANN A, et al. In situ gas analysis of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ based electrodes at elevated temperatures [J]. Journal of The Electrochemical Society, 2015, 162(6): 870-876.
- [16]庄全超, 武山, 刘文元, 等. 锂离子电池有机电解液研究[J]. 电化学, 2001(4): 403-412.
- [17]王彩娟, 魏洪兵, 宋杨, 等. 锂离子电池使用过程中失效原因的分析[J]. 电池, 2011, 41(1): 26-29.
- [18]LI Y, TAKAHASHI M, WANG B F. A study on capacity fading of lithium-ion battery with manganese spinel positive electrode during cycling[J]. Electrochemical Acta, 2006, 51(16): 3228-3234.

(责任编辑:李艳)