

2020-06-28

## Degradation Mechanism of $\text{LiNi}_{0.83}\text{Co}_{0.12}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_2$ Cycled at 45 °C

Hong-yun MA

*Tianjin Lishen Battery Joint-Stock Co., Ltd. Tianjin 300384, China;*, hongyunma@126.com

Xiao-hui YAO

Meng-yao MIAO

Yang YI

Shao-zhong WU

Jiang ZHOU

---

### Recommended Citation

Hong-yun MA, Xiao-hui YAO, Meng-yao MIAO, Yang YI, Shao-zhong WU, Jiang ZHOU. Degradation Mechanism of  $\text{LiNi}_{0.83}\text{Co}_{0.12}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_2$  Cycled at 45 °C[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2020 , 26(3): 431-440.

DOI: 10.13208/j.electrochem.190123

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol26/iss3/14>

This Article is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

DOI: 10.13208/j.electrochem.190123

Article ID:1006-3471(2020)03-0431-10

Cite this: *J. Electrochem.* 2020, 26(3): 431-440

Http://electrochem.xmu.edu.cn

# 高镍正极材料( $\text{LiNi}_{0.83}\text{Co}_{0.12}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_2$ ) $45^\circ\text{C}$ 循环失效机理研究

马洪运\*, 姚晓辉, 妙孟姚, 易阳, 伍绍中, 周江

(天津力神电池股份有限公司, 天津 300384)

**摘要:** 本文研究了高镍 NCM811 材料  $\text{LiNi}_{0.83}\text{Co}_{0.12}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_2$  高温  $45^\circ\text{C}$  循环失效机理. 通过电化学交流阻抗谱 (EIS) 技术分析发现  $45^\circ\text{C}$  循环失效前后 SEI 膜阻抗 ( $R_{\text{SEI}}$ ) 和电荷转移阻抗 ( $R_{\text{ct}}$ ) 增长率最快, 分别达到 83.43% 和 211.34%. 采用 XPS、TEM 及 FFT 转换、XRD、XANES 等手段分别分析了  $R_{\text{SEI}}$  和  $R_{\text{ct}}$  增长的主要影响因素. 其中,  $R_{\text{SEI}}$  增长因素主要包括部分有机 SEI 膜组分转化成碳酸锂等无机成分, 同时反应生成的 LiF 富集在活性物质周围, SEI 膜厚度增长, 阻抗升高.  $R_{\text{ct}}$  增长因素主要包括晶体结构被破坏, 层状晶相结构向尖晶石和岩盐相的转化, 材料开裂, 使电荷转移阻抗增加. 此外, 对固相传质阻抗 ( $R_w$ ) 影响因素也进行了分析, 主要包括锂镍混排加剧, 过渡金属元素溶出导致锂离子固相传质阻抗上升.

**关键词:**  $\text{LiNi}_{0.83}\text{Co}_{0.12}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_2$ ;  $45^\circ\text{C}$  循环失效; 电化学阻抗谱; 固体电解质界面膜; 电荷转移阻抗

**中图分类号:** O646

**文献标识码:** A

自 1991 年 Sony 公司商业化第一支锂离子电池以来, 锂离子电池已在消费类产品、动力电池产品及大型储能领域得到广泛应用<sup>[1]</sup>. 然而, 随着人们对锂离子电池能量密度、价格、循环寿命以及安全等指标要求的不断提高, 锂离子电池也在经历着持续的更新换代. 尤其是随着新能源汽车的快速发展, 对动力电池的比能量要求越来越高. 高镍三元材料因其高克容量、高电压平台、低钴含量 (可降低成本<sup>[2]</sup>)、低阻抗等显著优点而得到广泛研究<sup>[3]</sup>. 然而, 高镍材料循环寿命低的技术难题仍制约着其在动力电池领域的普遍应用, 尤其在高温循环过程中容量快速衰减. 因此, 进一步提升高镍三元正极材料的循环寿命对于其商业化应用具有重要意义.

目前, 对锂离子电池正极材料失效研究报道较多, 包括  $\text{LiCoO}_2$  材料在电化学循环过程中的相变及锂离子传质动力学变化研究<sup>[4]</sup>, NCM111 材料  $80^\circ\text{C}$  循环失效机理的研究<sup>[5]</sup>,  $\text{LiFePO}_4$  材料日历和循环失效的研究<sup>[6]</sup>, Siyang Liu 等系统研究了 NCM622 材料在  $55^\circ\text{C}$  不同截止电压条件下的失效机理<sup>[7]</sup>等. 然而当前很多新能源汽车的设计应

用中对动力电池体系均提出了严格的  $45^\circ\text{C}$  循环寿命指标要求. 对于高镍体系该方面的失效研究报道不多, 尤其是针对不低于 83% 镍含量的高镍材料在高温循环过程中的极化增长显著的相关研究.

为了高效且有针对性的提升高镍三元材料在  $45^\circ\text{C}$  条件下的循环寿命指标, 本文从欧姆极化阻抗、电荷转移阻抗以及固相传质阻抗三方面入手, 采用 XPS 和 EDS-F 谱图技术对固体电解质界面膜 (SEI 膜) 阻抗的增长进行了分析; 采用 XRD、XANES、TEM 等技术手段对晶体结构变化进行了分析; 采用 EIS 和过渡金属负极溶出量检测手段对固相传质阻抗增长进行了分析, 系统分析研究了  $45^\circ\text{C}$ 、1 C/1 C 倍率循环条件下高镍三元正极材料失效机理.

## 1 实验

### 1.1 极片研制及电池组装

将高镍三元正极材料  $\text{LiNi}_{0.83}\text{Co}_{0.12}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_2$  (简称 NCM811, 电池级)、导电炭黑 (电池级)、聚偏氟乙烯 (PVDF, 电池级) 按照质量比 97:1.5:1.5 混合均匀, 加入 N-甲基吡咯烷酮 (NMP, 电池级) 搅拌研

磨,获得正极浆料,涂覆于厚度为  $15\ \mu\text{m}$  的铝箔表面,在  $100\ ^\circ\text{C}$  条件下烘干后碾压裁切. 负极采用石墨(电池级)、羧甲基纤维素钠(CMC, 电池级)及丁苯橡胶(SBR, 电池级)按照质量比 97:1.3:1.7 均匀混合,加入蒸馏水搅拌研磨,获得负极浆料,涂覆于厚度为  $8\ \mu\text{m}$  的铜箔表面,在  $130\ ^\circ\text{C}$  条件下烘干后碾压裁切. 将上述正负极极片与 PVDF 涂胶隔膜(电池级)组装成  $5.5\ \text{Ah}$  的软包电池,采用的电解液为浓度  $1.0\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  的  $\text{LiPF}_6$  和 EC、EMC 及 DEC(质量比分别为 3:2:5)以及少量电解液添加剂.

## 1.2 样品表征及分析测试

软包电池的充放电循环采用 ARBIN 测试设备(LBT2108, ARBIN 公司, 美国)在  $3.0\sim 4.2\ \text{V}$  电压区间进行,电流大小设置为  $1\ \text{C}/1\ \text{C}$  ( $5.5\ \text{A}$ ) 的电流下进行( $45\ ^\circ\text{C}$  温度条件下测试),采用 X 射线衍射仪(XRD, Rint. 2000, Rigaku, 日本)对三元材料循环失效前后的结构进行分析,扫描速率为  $6\ ^\circ\cdot\text{min}^{-1}$ . 正极物质表面 SEI 膜成分测试采用美国的 Thermo Fisher Scientific 测试设备,型号为 ESCALAB 250Xi 数据拟合计算软件采用 Thermo Advantage 进行处理. 材料失效前后同步辐射测试过渡金属价态变化的 X 射线吸收精细结构谱(XANES)采用中国科学院高能物理研究所的 1W1B-XANES 实验站. 材料失效前后晶相变化测试采用日本的 JEM-2010FEF 型号的 TEM 测试设备. 循环前后的交流阻抗(EIS)测试采用 Gamery 公司的电化学工作站,采用电芯正极为工作电极、负极为辅助电极、插入电池内部的锂片为参比电极. 设置的交流

电频率为  $10\ \text{mHz}\sim 100\ \text{kHz}$ ,交流振幅为  $5\ \text{mV}$ .

## 2 结果与讨论

### 2.1 电化学性能分析

图 1 是每隔 1 次充放电循环(每次循环的制式:  $1\ \text{C}$  恒流充电至  $4.2\ \text{V}$ ,  $4.2\ \text{V}$  恒压充电至  $0.02\ \text{C}$  截止;  $1\ \text{C}$  倍率放电至  $3.0\ \text{V}$ ) 记录 1 次  $1\ \text{C}$  放电容量保持率和每隔 50 次充放电循环记录 1 次  $0.1\ \text{C}$  倍率放电容量保持率与循环次数的函数变化关系. 由结果可知, NCM811 正极材料  $45\ ^\circ\text{C}/1\ \text{C}$  循环 400 次以后,容量保持率接近  $80\%$ ,且容量保持率随着循环次数的增加基本呈现线性降低方式. 比较  $0.1\ \text{C}$  和  $1\ \text{C}$  倍率下容量保持率,可以发现,两者的差值随着循环次数的增加基本呈线性增长趋势,说明  $45\ ^\circ\text{C}$  高镍三元材料体系软包电芯的  $1\ \text{C}$  倍率循环过程中电化学极化逐渐增大,呈现近线性增长方式,极化的逐渐增长是导致容量保持率下降的核心原因之一. 因此,分析循环前后的极化阻抗来源是理解电池失效的关键因素.

为进一步分析循环前后的电芯极化问题,采用 EIS 技术以正极为工作电极、负极为辅助电极、插入电池内部的锂片为参比电极进行测试. 图 2 是循环失效前后 NCM 材料的交流阻抗图及对应拟合计算等效电路. 在 Nyquist 图谱中<sup>[7-9]</sup>,高频区的截距代表电芯的欧姆电阻( $R_s$ );随着频率的降低,第一个半圆代表电池充放电过程中锂离子传输时,穿过电极表面 SEI 膜的阻抗( $R_{\text{SEI}}/\text{CPE1}$ );第二个半圆代表锂离子进入电极后,发生脱嵌锂反应,对应的电荷转移电阻( $R_{\text{ct}}/\text{CPE2}$ );最后低频区的

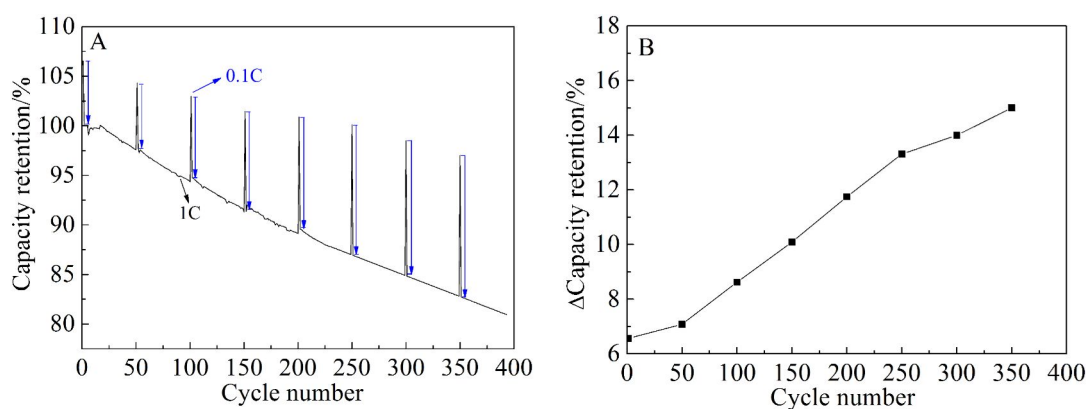


图 1  $45\ ^\circ\text{C}$  条件下, NCM811 材料的不同倍率循环容量保持率和循环次数的函数关系(A);  $0.1\ \text{C}$  与  $1\ \text{C}$  容量保持率差值随循环次数的变化关系(B)

Fig. 1 Capacity retention under different C rates cycled at  $45\ ^\circ\text{C}$  (A) and capacity retention difference ( $0.1\ \text{C}\sim 1\ \text{C}$ ) as a function of cycle number for NCM811

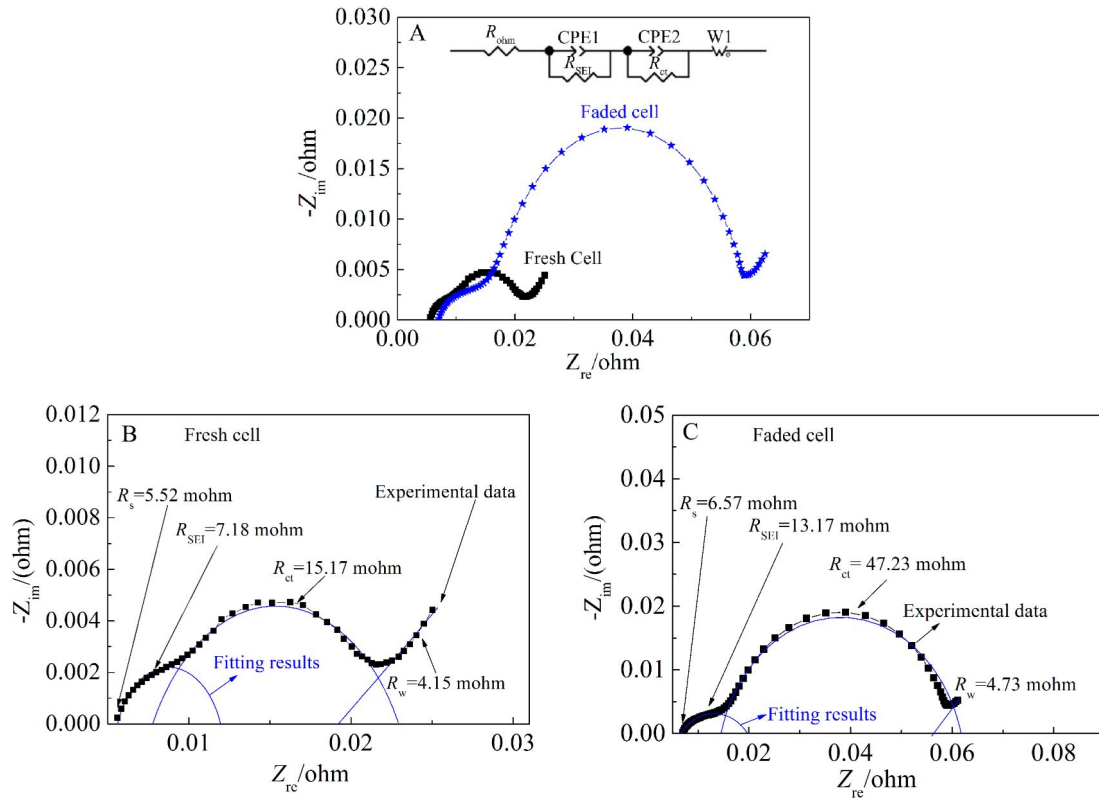


图 2 循环失效前后 NCM 材料的交流阻抗图及对应的等效电路(A);新鲜电池拟合计算过程(B);失效后电池拟合计算过程(C)

Fig. 2 EIS diagrams and equivalent circuit for EIS (A); the fitting results of the electrochemical parameters in fresh cell (B) and faded cell (C) cycled at 45 °C

表 1 循环失效前后电芯的体电阻( $R_s$ )、SEI 膜电阻( $R_{SEI}$ )、电荷转移电阻( $R_{ct}$ )和 Warburg 扩散电阻( $R_w$ )及增长率

Tab. 1 The Ohmic resistance ( $R_s$ ), SEI resistance ( $R_{SEI}$ ), charge transfer resistance ( $R_{ct}$ ) and Warburg diffusion impedance ( $R_w$ ) and growth ratio of NCM in fresh cell and faded cell cycled at 45 °C

Parameter	Fresh cell/ mohm	Faded cell/ mohm	Growth rate/%
$R_s$	5.52	6.57	19.02
$R_{SEI}$	7.18	13.17	83.43
$R_{ct}$	15.17	47.23	211.34
$R_w$	4.15	4.73	13.98

斜线代表锂离子在材料内部的 Warburg 扩散阻抗 ( $R_w$ )。

表 1 是通过拟合电路计算获得的循环失效前后电芯的  $R_s$ 、 $R_{SEI}$ 、 $R_{ct}$  以及  $R_w$  值和增长百分率。通

过对比发现,45 °C 循环后电芯的  $R_s$  和 Warburg 扩散阻抗  $R_w$  增幅较小,SEI 膜阻抗  $R_{SEI}$  增幅显著,而电荷转移阻抗  $R_{ct}$  增长速度最大,由循环前 15.17 mohm 增长至循环后 47.23 mohm,增长率达 211.34%。因此,高镍 NCM811 材料 45 °C/1 C 倍率循环失效的主要原因是电荷转移阻抗和 SEI 膜阻抗的快速增长。

## 2.2 $R_s$ 相关分析

通常情况下,循环失效后的电芯欧姆电阻  $R_s$  增长的主要原因包括:随着循环的进行电解液逐步被分解消耗<sup>[10]</sup>,活性物质与导电剂发生剥离<sup>[11-12]</sup>,铜箔、铝箔发生氧化,极片出现明显的物理外观损坏等。图 3 是电芯循环失效前后电芯拆解后的电极极片图。从图中可以明显看出,与循环前极片的状态相比,循环后极片无显著的物理外观损坏,表面平整,电解液出现部分消耗;同时,测量电极极片的面电阻发现,极片循环前的面电阻为 18.9 ohm,循环后极片面电阻增加至 20.4 ohm,增加幅度较低。

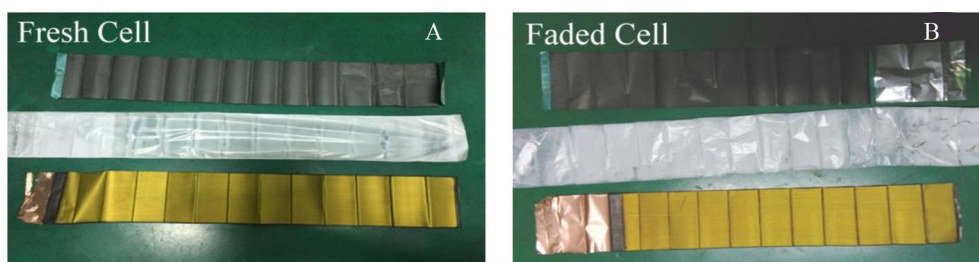


图 3 循环失效前(A)及失效后(B)拆解电芯的正极极片、负极极片及隔膜图

Fig. 3 Photographs showing cathode, anode and separator of fresh cell (A) and faded cell (B) cycled at 45 °C

说明欧姆阻抗的升高不是循环失效电芯阻抗上升的主要原因,与之前电化学阻抗谱测试结果相符.

### 2.3 $R_{SEI}$ 相关分析

采用 XPS 技术分析了 NCM811 材料 45 °C 循环失效前后 SEI 膜组分的变化. 图 4 是循环失效前后 NCM 材料的 XPS 分析中 C 1s 和 F 1s 图谱. 表 2 是由 XPS C 1s 图谱提取的关键数据. 循环失效前后的 C 1s 谱图结果表明, 碳谱的特征吸收峰主要分为四种,按照结合能由低到高依次为 C-C 键、

$Li_2CO_3$ 、 $ROCO_2Li$  和其他形态的  $C^{[13-14]}$ . 将 C 1s 谱图中四种特征吸收峰位置和含量计算出来, 列入表 2. 从表 2 中可以看出, 循环失效后, 无机 SEI 膜组分  $Li_2CO_3$  含量增加明显, 由循环失效前电芯极片的 14.02% 增长至失效后极片的 18.37%, 而有机 SEI 膜组分  $ROCO_2Li$  含量减少, 由 5.72% 降低至 2.19%, 说明循环过程中部分有机 SEI 膜组分转化成碳酸锂等无机组分, 一定程度上降低了有机电解液的浸润性能, 从而使得锂离子在 SEI 膜中的电

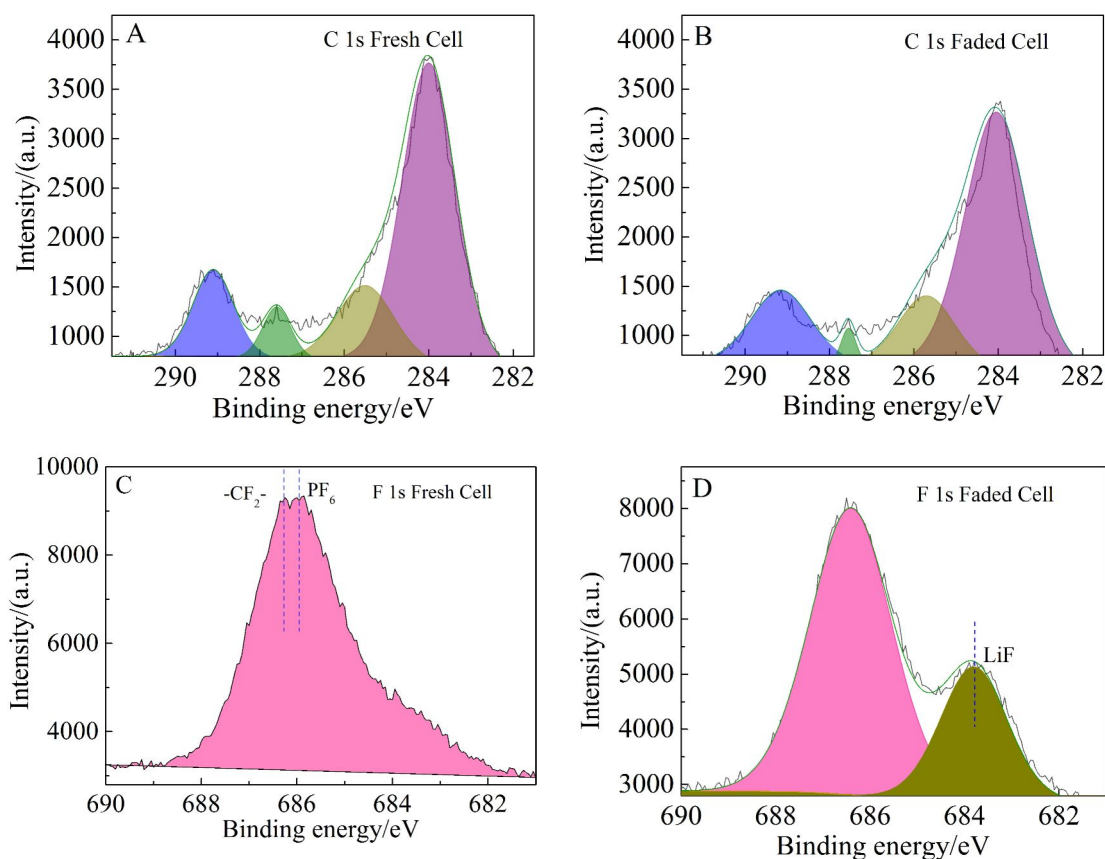


图 4 循环失效前后正极极片表面的 XPS C 1s 和 F 1s 分析图谱

Fig. 4 XPS spectra of C 1s and F 1s for cathode surface in fresh cell and faded cell cycled at 45 °C

表2 由 XPS 图谱提取的关键数据

Tab. 2 The key data of XPS spectra

Information	Binding energy/eV	Atomic of fresh cell/%	Atomic of faded cell/%
C-C	284.1	63.65	63.59
$\text{Li}_2\text{CO}_3$	289.8	14.02	18.37
$\text{ROCO}_2\text{Li}$	287.6	5.72	2.19
Other polymeric species	285.5	16.60	15.84

导率降低,导致  $R_{\text{SEI}}$  增加.同时,由 F 1s 谱图发现,与循环前相比,失效后 NCM 极片表面出现大量无机 SEI 膜组分 LiF,进一步提高了 SEI 膜中锂离子传质阻抗<sup>[15-16]</sup>.

图 5 是循环失效前后 NCM811 颗粒周围的 EDS(F-mapping)分析图谱.从图中可以明显看出,循环前电芯极片的 F 元素分布比较均匀,而循环失效后电极表面出现 F 元素富集,尤其在活性颗粒周围(区域 1)和微裂纹处(区域 2),这与 F 1s 的 XPS 测试结果相符.说明循环失效过程中, LiF 组

分逐渐富集于活性颗粒表面,同时正极颗粒破裂,微裂纹处电解液渗入,不断加厚 SEI 膜,导致锂离子在 SEI 膜中的传质阻抗增大,从而加速电池容量的衰减.

## 2.4 $R_{\text{ct}}$ 相关分析

电荷转移阻抗与正极材料的开裂程度呈正相关<sup>[17]</sup>,因此,材料的开裂程度直接可以反应  $R_{\text{ct}}$  在循环过程中的变化.图 6 是循环前后 NCM811 颗粒通过聚焦离子束(focused ion beam, FIB)切割后剖面 SEM 图像.通过对比发现,循环前 NCM 材料颗

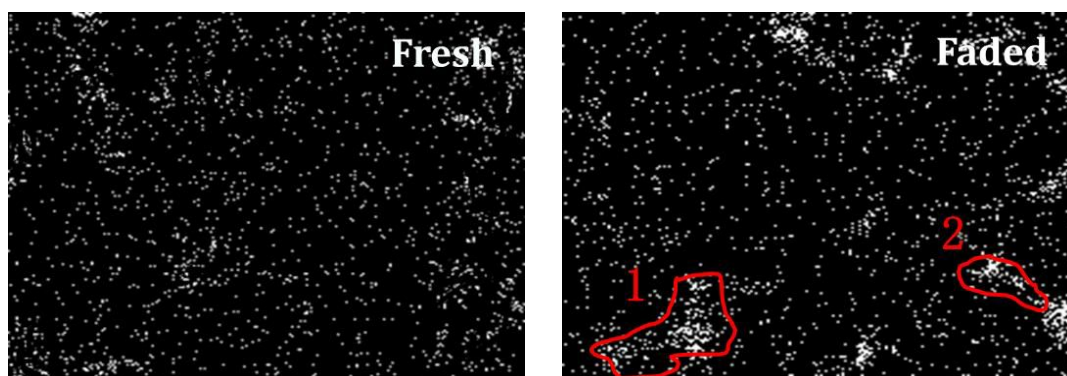


图5 循环失效前后正极极片的 EDS(F-mapping)分析图谱

Fig. 5 EDS analysis (F-mapping) images of positive electrode in fresh cell and faded cell

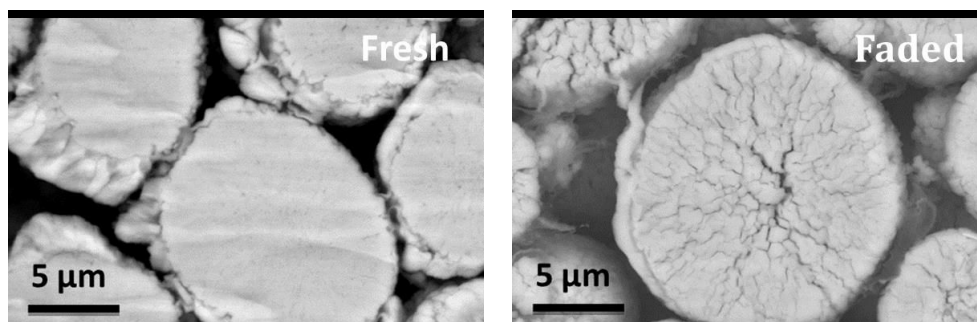


图6 45 °C 循环失效前后 NCM811 颗粒通过 FIB 切割后的 SEM 图像

Fig. 6 SEM images of NCM811 particles cut by FIB in fresh cell and faded cell cycled at 45 °C

粒内部较为紧实,无显著裂纹现象,而循环失效后颗粒内部出现较多的网状微裂纹.说明高温循环嵌脱锂过程使材料内部产生严重的微裂纹,生成许多新的晶界面,从而使电荷转移阻抗升高,加速循环寿命衰减.此外,新生态的晶界面对电解液有

较强的氧化性,可加速与电解液之间的副反应发生,与图 5 的 EDS 测试的 F 谱具有较好的一致性.

循环前后 NCM811 材料的 TEM 图像以及所对应区域的 FFT 分析如图 7 所示.观察发现,循环前电芯极片 NCM811 颗粒体相区域(A1)和表面区

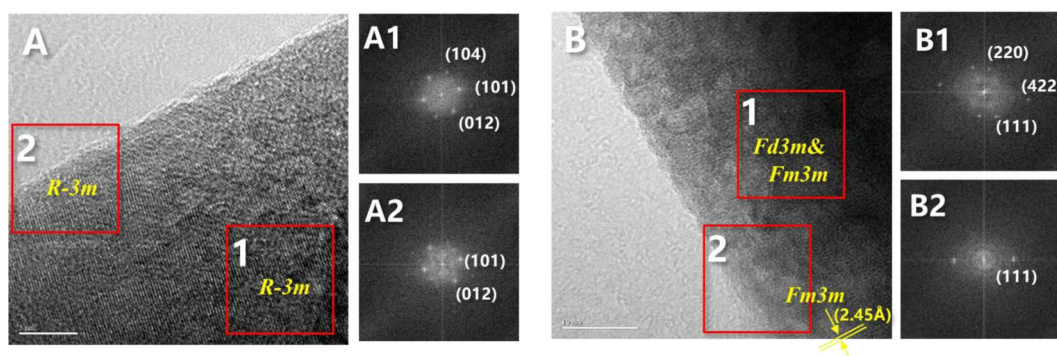


图 7 循环失效前(A)和失效后(B)NCM811 材料的 TEM 图像以及对应区域 FFT 分析  
Fig. 7 TEM and FFT images of NCM811 in fresh cell (A) and faded cell (B) cycled at 45 °C

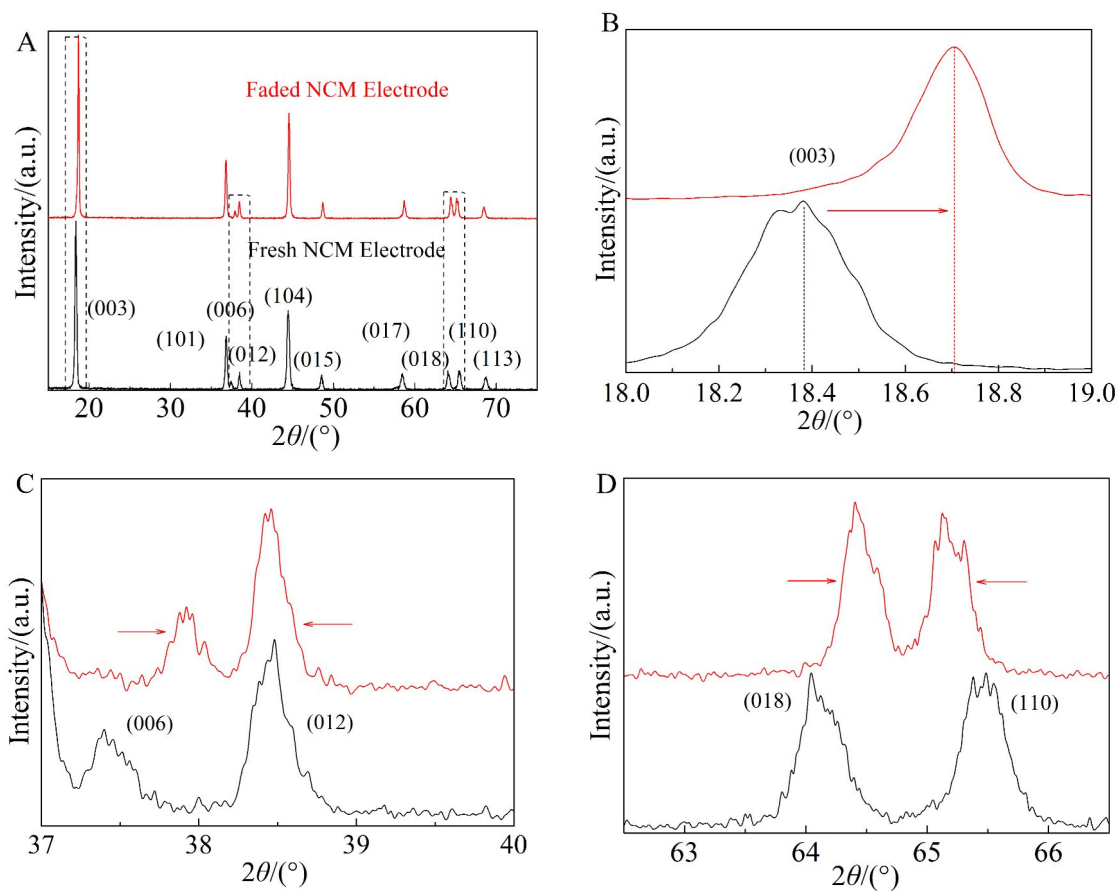


图 8 循环失效前后 NCM811 材料的 XRD 图谱(A)及局部峰放大图(B/C/D)  
Fig. 8 XRD analyses of NCM811 in fresh and faded cell showing full patterns (A) and diffraction peaks shifting in (003) (B), (006)/(012) (C) and (018)/(110) (D).

表 3 由 XRD 图谱提取的关键数据  
Tab. 3 Analysis data based on XRD patterns

Parameter	Fresh cell	Faded cell
$I(003)/I(004)$	1.594	1.323
$a(\text{Å})$	2.849	2.862
$c(\text{Å})$	14.49	14.23
$c/a$	5.086	4.972
$V(\text{Å}^3)$	117.6	116.6

域(A2)结构晶相均匀一致,均为层状 R-3m 晶相;循环失效后,NCM811 颗粒体相和表面之间的过渡区域部分(B1),同时呈现尖晶石 Fd-3m 和岩盐相 Fm-3m 混合特征,表面区域(B2)完全转变为非活性岩盐相 Fm-3m,晶面间距为 2.45 Å,岩盐相类 NiO 相态无电化学活性,阻抗高,会导致高镍正极材料容量的快速衰减<sup>[18-19]</sup>.

### 2.5 R<sub>w</sub> 相关分析

图 8 为循环失效前后 NCM811 材料的 XRD

图谱.表 3 是由 XRD 图谱提取计算的关键数据.对比发现,循环失效前后 NCM811 材料对应的特征衍射峰位置基本没有发生变化,也没有新的杂相峰出现,说明循环嵌脱锂过程对 NCM811 材料的晶相结构没有产生显著影响.同时发现,晶面(003)、(006)和(018)对应衍射峰出现少量右移,晶面(012)和(110)对应衍射峰出现少量左移,导致(006)和(012)以及(018)和(110)劈裂程度降低,说明循环后材料的层状结构信号减弱,晶体结构受到轻微破坏; $I(003)/I(004)$ 比值减小,表明锂离子混排加剧;晶胞层间间距  $c$  轴减小,晶胞单元体积有所下降,晶胞结构收缩,对锂离子在颗粒内部的固相传质有一定的抑制作用; $c/a$  比值减小,表明活性锂缺陷增多,结构规整度逐步减弱<sup>[20]</sup>,从而使锂离子固相传质阻抗升高,加速循环失效<sup>[20-21]</sup>.

图 9 为循环前后 NCM811 材料的 XPS 中镍谱和 XANES 技术对镍和钴元素价态的分析谱图.由图 9(A)可知,45 °C 循环后,Ni 的 2P<sub>3/2</sub> 峰及其卫星峰和 Ni 的 2P<sub>1/2</sub> 峰及其卫星峰结合能均向高能态移动.图 9(B)的同步辐射结果发现,镍和钴元素

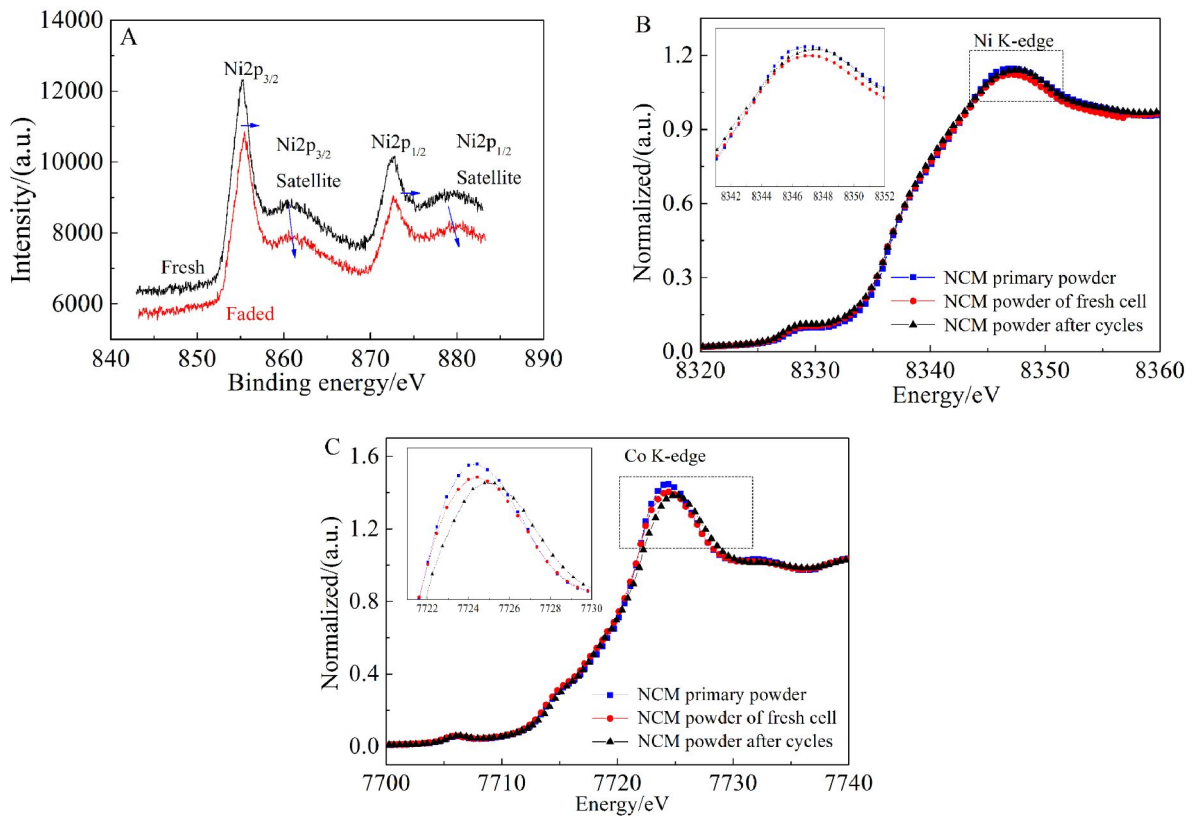


图 9 循环失效前后 NCM 材料的 XPS(A)和 XANES(B,C)分析谱图

Fig. 9 XPS (A) and XANES (B, C) results of NCM in fresh cell and faded cell cycled at 45 °C



的 K 边吸收能对于新鲜粉末和制备成电池充放电循环 3 次(新鲜电池极片)时无偏移现象,循环失效后较明显向高能方向偏移<sup>[22]</sup>,与 XPS 结果具有很好的一致性,同时表明镍和钴元素的电子云密度随着循环的进行逐渐变稀,过渡金属元素价态逐渐升高,说明材料结构发生无序化转变,从而导致锂离子在正极材料中的传质阻抗升高<sup>[23]</sup>.

采用 ICP 方法对循环失效前后过渡金属元素在负极极片上的溶出情况进行了定量分析,结果如图 10 所示.可以看出,随着循环的进行,过渡金属元素 Ni、Co 和 Mn 都有不同量的析出,其中镍元素的析出量最大,导致 NCM811 材料体相结构发生改变,晶体结构出现一定程度的损坏,使锂离子

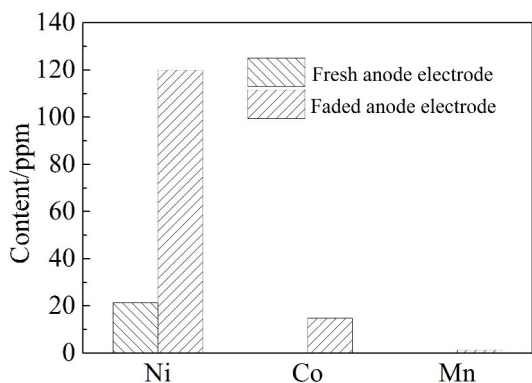


图 10 循环失效前后过渡金属元素负极端溶出结果  
Fig. 10 The dissolution contents for transition metal ions of NCM in negative electrode before and after cycled

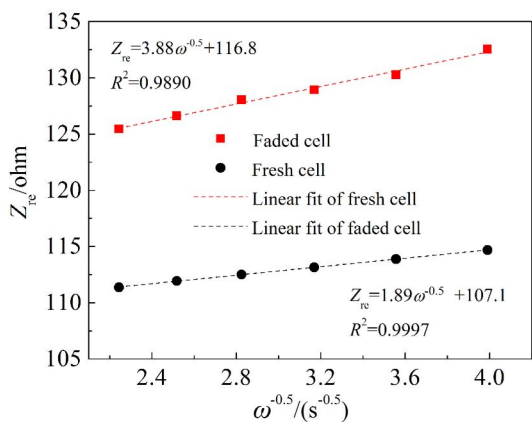


图 11 循环失效前后 NCM811 材料交流阻抗图的  $Z_{re}-\omega^{-0.5}$  拟合图  
Fig. 11 The  $Z_{re}-\omega^{-0.5}$  plots of NCM811 in fresh cell and faded cell cycled at 45 °C

子传质阻抗值升高.

参考 Zongyi Wang 等<sup>[24]</sup>报道的传质阻抗研究方法,分析了循环前后 NCM811 材料的 Warburg 阻抗系数的变化.现以正弦波频率  $\omega$  的平方根的倒数为  $x$  轴,以阻抗的实部  $Z_{re}$  为纵轴,得到图 11 循环失效前后 NCM 材料交流阻抗图的  $Z_{re}-\omega^{-0.5}$  拟合图.其中,循环前后两条拟合直线的拟合误差分别为 0.9997 和 0.9890.根据公式  $Z_{re} = R_s + R_{SEI} + R_{ct} + \sigma_w \times \omega^{-0.5}$  可以看出,斜率代表了 Warburg 系数  $\sigma_w$ ;且  $\sigma_w$  与固相传质系数  $D$  之间复合关系:  $D = 0.5 R^2 T^2 / (A F^2 \sigma_w C)^2$ ,其中,  $R$  表示气体常数 ( $R = 8.314 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ ),  $T$  表示绝对温度 ( $T = 298.15 \text{ K}$ ),  $A$  表示电极面积,  $F$  代表法拉第常数 ( $F = 96500 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$ ),  $C$  表示锂离子摩尔浓度.通过以上公式计算得出,高温 45 °C 循环前后的锂离子固相传质系数分别为  $5.63 \times 10^{-15} \text{ cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$  和  $1.33 \times 10^{-15} \text{ cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$ ,循环后锂离子扩散系数降低,导致锂离子在固相传质中阻抗的升高.结合 XRD、XANES 和过渡金属溶出数据分析,失效后晶胞结构参数  $c$  轴间距的压缩、材料体相微观结构的无序化以及过渡金属溶出导致的晶胞单元结构的损坏是引起锂离子固相传质阻抗上升的主要原因.

### 3 结 论

本文以软包电池为例,基于电化学阻抗谱拟合分析,研究了 NCM811 材料 45 °C 高温 1 C/1C 倍率循环条件下的失效机理,得出以下主要结论:

- 1) 循环失效后  $R_{SEI}$  增长率为 83.43%. 主要是部分有机 SEI 膜组分转化成碳酸锂等无机成分,同时反应生成的 LiF 富集,增加 SEI 膜厚度,从而降低锂离子电导率,增大阻抗.
- 2) 循环失效后  $R_{ct}$  增长率为 211.34%. 主要由于晶体结构被破坏,材料颗粒内部出现明显的微裂纹,使电荷转移阻抗增加.
- 3) 该研究为高温循环性能的改善提供了对应思路.一方面通过包覆、表面结构修饰、优化电解液等,抑制表面副反应,形成致密均匀稳定的 SEI 膜;另一方面可以利用体相掺杂、改善颗粒形貌及粒径等,提升体相结构的稳定性,有效控制电荷转移阻抗,对下一代高性能 NCM 材料的开发研究提供了重要的参考.

### 参考文献(References):

[1] Lu J, Chen Z W, Pan F, et al. High-performance anode ma-

- terials for rechargeable lithium-ion batteries[J]. *Electrochemical Energy Reviews*, 2018, 1(1): 35-53.
- [2] Wang D W, Kou R H, Ren Y, et al. Synthetic control of kinetic reaction pathway and cationic ordering in high-Ni layered oxide cathodes[J]. *Advanced Materials*, 2017, 29(39): 1606715-1606722.
- [3] Manthiram A, Knight J C, Myung S T, et al. Nickel-rich and lithium-rich layered oxide cathodes: progress and perspectives[J]. *Advanced Energy Materials*, 2016, 6(1): 1501010-1501032.
- [4] Jiang D, Jiang Y Y, Li Z M, et al. Optical imaging of phase transition and Li-Ion diffusion kinetics of single LiCoO<sub>2</sub> nanoparticles during electrochemical cycling[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2017, 139(1): 186-192.
- [5] Genieser R, Ferrari S, Loveridge M, et al. Lithium ion batteries (NMC/graphite) cycling at 80 °C: Different electrolytes and related degradation mechanism[J]. *Journal of Power Sources*, 2018, 373: 172-183.
- [6] Li D, Danilov D L, Gao L, et al. Degradation mechanisms of C<sub>6</sub>/LiFePO<sub>4</sub> batteries: experimental analyses of cycling-induced aging[J]. *Electrochimica Acta*, 2016, 210: 445-455.
- [7] Liu S Y, Su J M, Zhao J Y, et al. Unraveling the capacity fading mechanisms of LiNi<sub>0.6</sub>Co<sub>0.2</sub>Mn<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub> at elevated temperatures[J]. *Journal of Power Sources*, 2018, 393: 92-98.
- [8] Chen T, Li X, Wang H, et al. The effect of gradient boracic polyanion-doping on structure, morphology, and cycling performance of Ni-rich LiNi<sub>0.8</sub>Co<sub>0.15</sub>Al<sub>0.05</sub>O<sub>2</sub> cathode material[J]. *Journal of Power Sources*, 2018, 374: 1-11.
- [9] Andre D, Meiler M, Steiner K, et al. Characterization of high-power lithium-ion batteries by electrochemical impedance spectroscopy. I. Experimental investigation[J]. *Journal of Power Sources*, 2013, 196(12): 5334-5341.
- [10] Michalak B, Berkes B B, Sommer H, et al. Gas evolution in LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub>/graphite cells studied in operando by a combination of differential electrochemical mass spectrometry, neutron imaging, and pressure measurements [J]. *Analytical Chemistry*, 2016, 88(5): 2877-2883.
- [11] Zheng H H, Yang R Z, Liu G, et al. Cooperation between active material, polymeric binder and conductive carbon additive in lithium ion battery cathode[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2012, 116(7): 4875-4882.
- [12] Shim J, Kostecki R, Richardson T, et al. Electrochemical analysis for cycle performance and capacity fading of a lithium-ion battery cycled at elevated temperature [J]. *Journal of Power Sources*, 2002, 112(1): 222-230.
- [13] Verma P, Maire P, Novak P. A review of the features and analyses of the solid electrolyte interphase in Li-ion batteries[J]. *Electrochimica Acta*, 2010, 55: 6332-6341.
- [14] Andersson A M, Abraham D P, Haasch R, et al. Surface characterization of electrodes from high power lithium-ion batteries[J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 2002, 149(10): A1358-A1369.
- [15] Edstrom K, Gustafsson T, Thomas J O. The cathode-electrolyte interface in the Li-ion battery[J]. *Electrochimica Acta*, 2004, 50: 397-403.
- [16] Castel E, Berg E J, El Kazzi M, et al. Differential electrochemical mass spectrometry study of the interface of  $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMO}_2$  (M = Ni, Co, and Mn) material as a positive electrode in Li-ion batteries[J]. *Chemistry of Materials*, 2014, 26(17): 5051-5057.
- [17] Watanabe S, Kinoshita M, Hosokawa T, et al. Capacity fading of LiAl<sub>3</sub>Ni<sub>1-x-y</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>2</sub> cathode for lithium-ion batteries during accelerated calendar and cycle life tests (effect of depth of discharge in charge/discharge cycling on the suppression of the micro-crack generation of LiAl<sub>3</sub>Ni<sub>1-x-y</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>2</sub> particle)[J]. *Journal of Power Sources*, 2014, 260: 50-56.
- [18] Zou L F, Zhao W G, Liu Z Y, et al. Revealing cycling rate-dependent structure evolution in Ni-rich layered cathode materials[J]. *ACS Energy Letters*, 2018, 3(10): 2433-2440.
- [19] Abraham D P, Twisten R D, Balasubramanian M, et al. Surface changes on LiNi<sub>0.8</sub>Co<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub> particles during testing of high-power lithium-ion cells[J]. *Electrochemistry Communications*, 2002, 4(8): 620-625.
- [20] Li W D, Liu X M, Celio H, et al. Mn versus Al in layered oxide cathodes in lithium-ion batteries: A comprehensive evaluation on long-term cyclability[J]. *Advanced Energy Materials*, 2018, 8(15): 1703154.
- [21] Guilnard M. Structural and electrochemical properties of LiNi<sub>0.70</sub>Co<sub>0.15</sub>Al<sub>0.15</sub>O<sub>2</sub>[J]. *Solid State Ionics*, 2003, 160(1/2): 39-50.
- [22] Nonaka T, Okuda C, Seno Y, et al. *In situ* XAFS and micro-XAFS studies on LiNi<sub>0.8</sub>Co<sub>0.15</sub>Al<sub>0.05</sub>O<sub>2</sub> cathode material for lithium-ion batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2006, 162(2): 1329-1335.
- [23] Shiraishi Y, Nakai I, Tsubata T, et al. Effect of the elevated temperature on the local structure of lithium manganese oxide studied by *in situ* XAFS analysis[J]. *Journal of Power Sources*, 1999, 81: 571-574.
- [24] Wang Z Y, Zhang Y, Chen B J, et al. Study on decrystallization of cathode material and decomposition of electrolyte in LiNi<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub>-based cells[J]. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2014, 18(6): 1757-1762.

## Degradation Mechanism of $\text{LiNi}_{0.83}\text{Co}_{0.12}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_2$ Cycled at 45 °C

MA Hong-yun\*, YAO Xiao-hui, MIAO Meng-yao, YI Yang, WU Shao-zhong, ZHOU Jiang  
(*Tianjin Lishen Battery Joint-Stock Co., Ltd. Tianjin 300384, China*)

**Abstract:** Nickel-rich layered material has been considered as the most promising one for lithium ion batteries due to its high specific capacity. To further improve the lifetime performance, it is significant to investigate the degradation mechanisms deeply. In this study, the degradation mechanism of NCM811 ( $\text{LiNi}_{0.83}\text{Co}_{0.12}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_2$ ) being cycled at 45 °C was systematically researched. Electrochemical impedance spectrum (EIS) results showed that the SEI resistance ( $R_{\text{SEI}}$ ) and charge transfer resistance ( $R_{\text{ct}}$ ) went up to 83.41% and 211.34% before and after the NCM811 material being cycled at 45 °C, respectively. The main factors that influenced the  $R_{\text{SEI}}$  and  $R_{\text{ct}}$  were analyzed by means of XPS, TEM, XRD and XANES. The increase of  $R_{\text{SEI}}$  was mainly ascribed to the conversion of some organic components to inorganic components such as lithium carbonate. Besides, the thickness of SEI film increased due to the side product of lithium fluoride (LiF) accumulated around the active materials. The increase of  $R_{\text{ct}}$  was ascribed to the destruction of crystal structure, the phase transformations from R-3m to Fd-3m and to Fm-3m, and the micro-cracks appeared inside of the active particles. In addition, the solid mass transfer resistance ( $R_{\text{w}}$ ) was found to become larger, which was mainly affected by the enhanced Li/Ni mixing and dissolutions of transition metal elements.

**Key words:**  $\text{LiNi}_{0.83}\text{Co}_{0.12}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_2$ ; 45 °C cycle degradation; electrochemical impedance spectrum; solid electrolyte interphase; charge transfer resistance