

2020-12-28

Degradation and Thermal Characteristics of $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ /Graphite Lithium Ion Battery after Different State of Charge Ranges Cycling

Cun WANG

Wei-jiang ZHANG

Teng-fei HE

Bo LEI

You-jie SHI

Yao-dong ZHENG

Wei-lin LUO

See next page for additional authors

Recommended Citation

Cun WANG, Wei-jiang ZHANG, Teng-fei HE, Bo LEI, You-jie SHI, Yao-dong ZHENG, Wei-lin LUO, Fang-ming JIANG. Degradation and Thermal Characteristics of $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ /Graphite Lithium Ion Battery after Different State of Charge Ranges Cycling[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2020 , 26(6): 777-788.

DOI: 10.13208/j.electrochem.200507

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol26/iss6/1>

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.

Degradation and Thermal Characteristics of $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ /Graphite Lithium Ion Battery after Different State of Charge Ranges Cycling

Authors

Cun WANG, Wei-jiang ZHANG, Teng-fei HE, Bo LEI, You-jie SHI, Yao-dong ZHENG, Wei-lin LUO, and Fang-ming JIANG

Corresponding Author(s)

Fang-ming JIANG(jiangfm@ms.giec.ac.cn)

DOI: 10.13208/j.electrochem.200507

Article ID:1006-3471(2020)06-0777-12

Cite this: *J. Electrochem.* 2020, 26(6): 777-788

Http://electrochem.xmu.edu.cn

NCA 三元锂离子电池分荷电状态循环的热特性和容量衰退研究

王存^{1#}, 张维江^{1,5#}, 何腾飞^{1#}, 雷博², 史尤杰²,
郑耀东³, 罗伟林⁴, 蒋方明^{1*}

(1. 中国科学院广州能源研究所, 中国科学院可再生能源重点实验室, 广东省新能源和可再生能源研究开发与应用重点实验室, 广东 广州 510640; 2. 直流输电技术国家重点实验室(南方电网科学研究院有限责任公司), 广东 广州 510063; 3. 中国南方电网有限责任公司, 广东 广州 510063; 4. 上海动力储能电池系统工程技术有限公司, 上海 200241; 5. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要: 层状三元材料 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ (NCA) 具有高能量密度和高比容量, 在电动汽车领域占据重要地位. 但是较差的容量保持率和热安全问题限制了其应用. 本文研究了 18650 型 NCA/graphite (2.4 Ah) 锂电池分区间循环容量衰退机理和热行为. 所考虑的荷电状态 (state of charge, SOC) 区间有 0% ~ 20% (低)、20% ~ 70% (中)、70% ~ 100% (高) 及 0% ~ 100% (全) 四个区间. 为了获得电池在不同 SOC 区间循环后衰减状况, 以 100 个循环为一个周期, 每个循环周期结束后, 在 25 °C 下测试四个电池的基础特性, 包括容量、容量增量 (incremental capacity, IC)、电阻及电化学阻抗谱 (electrochemical impedance spectroscopy, EIS), 同时监测电池放电时的温度来讨论电池不同区间循环后的热行为. 测试结果表明, 电池在全区间循环会降低电池寿命, 而在非全区间循环的电池都能一定程度上减缓电池衰老的速度. 另外, 全区间循环热特性最差而中端循环则表现出较好的热性能, 对容量增量曲线分析发现, 在高中低区间的性能衰退的主要原因是活性锂离子的损失, 而在全区间还包括活性材料的损失和反应内阻的增大.

关键词: 锂离子电池; 镍-钴-铝三元正极材料; 循环区间; 容量增量分析法; 电化学阻抗法; 衰退机理

中图分类号: O646

文献标识码: A

锂离子电池由于其高比容量、自放电低、无记忆效应、环境友好等优点目前已被广泛应用于智能手机、电子设备、电动汽车、电力储能等领域^[1-3]. 然而, 随着混合型动力汽车及大型电动汽车的发展, 传统的锂离子电池正极材料 LiMO_2 ($M = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}$) 及 LiFeO_4 等, 已经无法满足人们对锂离子电池高能量的要求. 对层状正极材料 LiNiO_2 经过掺杂改性得到的三元 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ (NCA) 正极材料, 与掺杂前相比, NCA 结构更加稳定并且能维持高比容量的优势, 在电动汽车和储能系统领域中得到广泛研究, 具有良好的应用前景^[4-5]. 但由于镍的含量较高, 随着循环进行, 正极阳离子混合度逐渐增加^[6-8], 容量衰减严重^[9], 较差的热稳定性

也限制了其应用^[10]. 因此, 研究其容量衰退机理及评估电池的热稳定性能更好地对电池组进行寿命预测, 有助于提高运行效率并优化维护计划, 同时也为电池管理系统的设计提供重要的参考参数.

锂离子老化机理可以通过双水箱模型来解释^[11]. 锂离子类似于水箱中的水, 正负极活性物质类似于水箱. 当给电池充电时, 锂离子从正极迁移到负极, 相反, 当电池放电时, 锂离子从负极迁移到正极, 充放电过程就类似于水在两个水箱中来回交换. 电池的容量表明在上述交换过程中在正极和负极之间交换的锂离子的数量. 对于水箱, 交换的水量取决于两个水箱的大小和可用水量. 因此, 整个水箱系统的老化机制与可用水的损失和

收稿日期: 2020-05-07, 修订日期: 2020-06-12. # 共同第一作者, * 通讯作者, Tel: (86-20)8705756, E-mail: jiangfm@ms.giec.ac.cn
国家重点研发计划课题 (No. 2018YFB0905300, No. 2018YFB0905303) 和广东省新能源和可再生能源研究开发与应用重点实验室基金 (No. E039030101, No. Y909jh1) 资助

两个水箱的容量损失有关. 因此造成电池容量衰退的机制也可概括为可循环锂损失 (loss of lithium inventory, LLI) 和活性材料损失 (loss of active material, LAM), 除此之外, 电池内阻增加 (increase of internal resistance, IIR) 也与容量衰退有关^[12]. 然而, 在电池内部, 这些老化模式是由内部某些物理或化学副反应引起的. 并且这些副反应都非常复杂, 甚至可能耦合在一起. 根据文献报道^[13-15], 引起 LAM 的因素可能有负极石墨剥离、金属从正极材料中溶解, 活性物质因集流体腐蚀、粘结剂分解导致接触失效等, LLI 可能与固体电解质界面 (solid electrolyte interphase, SEI) 的形成和连续增厚、正极电解质界面 (cathode electrolyte interphase, CEI) 的形成、锂离子沉积等因素有关, 而 IIR 可能是由 SEI 的形成并继续增厚和及电解液的消耗引起的.

目前, 国内外研究三元 NCA 材料电池内部衰减机理的文献较少. Keil 等^[16]将一批同一型号的 NCA/graphite 在不同 SOC 和不同温度下进行存储老化, 通过差分电压 (differential voltage, DV) 和库仑效率分析表明, 活性锂的减少是造成容量衰减的主要原因, 减少的活性锂主要是由于负极电解液还原分解、SEI 膜不断增长造成的, 同时发现增加正极副反应可以减少不可逆容量衰减, 特别是对于在高端 SOC 下存储. 朱等^[17]从四种不同健康状况 (state of health, SOH) 的电池中获得老化的 NCA 电极, 将获得的极片经过裁剪、冲洗、烘干、组装成对称电池. 对四种对称电池进行电化学阻抗测试, 采用等效电路图对测试结果进行拟合, 发现电荷转移电阻 (R_{ct}) 可以作为评估电池 SOH 的一项指标. Dubarry 等^[18]结合容量增量法 (incremental capacity, IC) 和近似平衡开路电压法 (close-to-equilibrium open-circuit voltage, cte-OCV) 研究了 18650 型 NCA/graphite 电池循环容量衰退路径, 该方法能够定性识别和定量分析容量衰减的四个主要原因. 然而, 很少有研究报道 NCA 材料在不同 SOC 区间循环使用时的衰退情况. 在实际的电池使用中, 受使用环境的影响, 电池的使用方式也不尽相同. 需要更深入地研究电池在不同使用环境下的内部衰退机理, 分析电池在不同使用路径下影响电池寿命的主要因素.

本文对在不同 SOC 区间循环的 NCA/graphite 电池的容量、内阻、表面温度进行分析和对比, 揭示了电池在不同 SOC 区间循环的容量衰退情况和

热行为, 同时采用容量增量法, 分析不同阶段造成电池容量衰退的内部机理.

1 实验方法

1.1 容量增量分析法

容量增量 (incremental capacity, IC) 即增加单位电压后增多的容量 (dQ/dV), 可以从充放电期间获得的电压-容量曲线转换而来, 是现阶段分析锂离子电池性能的有效工具. 在充放电过程中, 锂离子电池会经历多个相平衡过程, 在每个相平衡过程中正负极的化学势保持不变, 对应的半电池在其电压-容量曲线中表现为一个较为平缓的平台^[18]. IC 曲线的峰值也在此时出现, 因此该峰对应于电池充放电时的相平衡过程. 对于全电池, 电池包括负极和正极, 全电池的 IC 曲线是两个电极之间相互作用的结果. 充电或放电过程中全电池的电压由一个电极的对电极处于电位平稳状态来确定的^[19], 这意味着 IC 曲线中的峰可以描绘正极或负极的状态. 为了获得更加准确的 IC 曲线, 一般会选取较小的电流对电池进行充放电测试, 以确保电池在近似平衡状态下工作^[20-21]. 图 1(F) 展示了 NCA/graphite 全电池充电电压曲线及对应的容量增量曲线, 可以看出容量增量将充放电电压曲线中相变的电压平台转化成能明确识别的 dQ/dV 峰, 能更好地反映出锂离子在不同电压平台下的脱嵌能力, 通过监测和分析这些 dQ/dV 峰, 可以掌握电池容量衰退的信息^[22].

1.2 混合脉冲测试法

电池内阻是决定电池寿命的重要参数之一. 锂离子电池的内阻分为欧姆内阻和极化内阻. 欧姆内阻主要是由电极材料、电解液、隔膜及其组成部件的接触电阻组成的. 极化内阻是指由电化学反应时由于极化引起的电阻, 主要是电化学极化和浓差极化引起的. 混合脉冲测试 (hybrid pulse power characteristic, HPPC) 是一种非常简单并且无损的测试电池内阻方法, 其原理是对电池施加一段电流, 由于欧姆内阻和极化内阻引起的电压变化形式不同, 所以可以根据施加电流前后电池电压的响应, 来计算电池的欧姆内阻和极化内阻, 但是这种方法并不能对电池不同反应过程的阻抗成分进行解析.

1.3 电化学阻抗谱法

电化学阻抗谱法是一种无损化测量锂离子电池内部电阻的方法, 通过对锂离子电池两端施加

一个频率不同的电势波,记录在不同频率下的交流阻抗,进而解析出不同反应过程对应的阻抗成分,是研究电池老化规律的重要途径之一^[23-25]。电化学阻抗谱一般以 Nyquist 曲线展示,它包括两个半圆和一条直线,每个部分代表着不同的物理-化学过程。高频区,即曲线与实轴的交点是电池的欧姆电阻 R_o ^[26],是集流体,活性材料,电解液和隔膜电阻之和,属于物理性电阻;第一个半圆与电极表面 SEI 的阻值有关,用 R_{sei} 表示^[27];第二个半圆与电极界面电荷传递有关,也叫反应电阻,用 R_c 表示^[23];最后的直线代表锂离子在电极材料中的扩散电阻,用 W_o 表示^[28]。通过等效电路对阻抗图进行

拟合即可以解析出不同反应过程中的电阻值。

2 实验设计

本文采用的实验样品为同一批商用 18650 型电池,正极材料为层状三元 NCA,负极材料为石墨,标称容量为 2.4 A·h。

所有电池的测试均包括两个部分:区间循环老化测试和基础性能测试(reference performance test, RPT)。所有测试均在 25 °C 下完成。电池充放电测试由 Arbin BT2000 电池测试系统控制完成。区间循环老化共 400 圈,区间测试的具体流程及截止条件(见附件表 1-4)。在循环之前,四个电池均进行了初始性能测试,获得基本性能,以后每

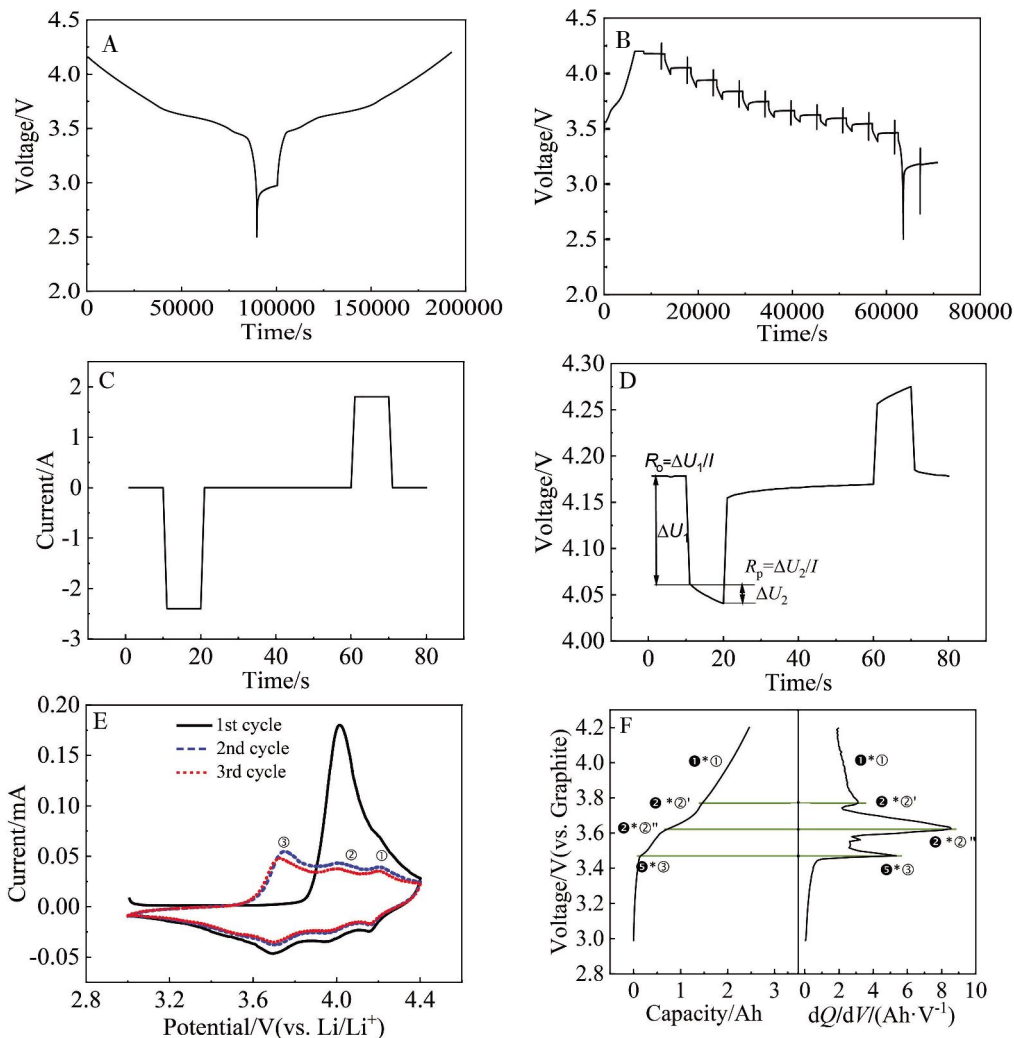


图 1 IC 测试过程中时间-电压曲线(A),HPPC 测试过程中时间-电压曲线(B),HPPC 测试中的电流(C)电压(D)曲线,半电池 NCA/Li 的循环伏安曲线(E)全电池 NCA/graphite 在 25 °C 下恒流充电容量-电压曲线(左)和 dQ/dV 曲线(右)(F)
Fig. 1 The voltage-time curves for IC test (A) and HPPC test (B), the current-time (C) and voltage-time (D) responses under the HPPC test, cyclic voltammograms for NCA/Li (E), capacity-voltage curve of full-cell NCA/graphite (left) and dQ/dV curve (right) at 25 °C (F).

100 圈循环结束执行一次 RPT.

RPT 包括容量测试、容量增量测试、HPPC、EIS 测试和放电温度曲线测试. 除了容量增量测试外,其他所有测试均以 0.3 C (1C = 2.4 A h) 恒流充电到 4.2 V, 保持电压不变, 直到电流小于 96 mA 结束充电, 以 0.3 C 恒流放电, 直到电压小于 2.5 V 结束. 容量测试中将电池充放电 3 次, 取最后一次的放电容量作为每个循环周期后的实际容量. 为获得更准确的容量增量曲线, 低倍率 C/25 用来进行充放电测试, 以电压变化 9 mV 进行数据记录, 时间电压曲线如图 1 (A). 为了能尽可能展现整个放电状态下内阻的变化, 在 0% ~ 100% 区间内进行 HPPC 测试, 容量每增加 10% 测试一次, 图 1(B) 展示了 HPPC 测试过程中电池电压变化曲线. 典型的 HPPC 测试由 10 秒的放电脉冲 I_d (2.4 A), 40 秒静置和 10 秒充电脉冲 I_c (1.8 A) 组成 (见图 1(C)). 总内阻 R_d 可以通过 $(\Delta U_1 + \Delta U_2) / I_d$ 计算, 如图 1(D) 所示, 其中 ΔU_1 段代表由欧姆电阻引起的电压变化, ΔU_2 段代表由极化电阻引起的电压变化. 使用 Interface 5000 Gamry 电化学工作站, 测试电池在 100% SOC 下的电化学阻抗, 测试电压为 5 mV, 频率范围为 0.01 ~ 106 Hz. 在电池表面中心布置热电偶温度监测点, 用 Agilent 对电池放电表面温度进行数据采集, 每 1 秒钟采集一个点. 采用 Multi Autolab M204, 以 $0.1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 的速度在 3.0 ~ 4.4 V 之间对半电池 NCA/Li 进行循环伏安测试.

3 分析与讨论

18650 型 NCA/graphite 电池在不同 SOC 下的循环性能如图 2 所示. 图 2(A) 展示了四个电池在不同循环圈数后的放电容量, 从图中可以看出, 选

取测试的四个电池的初始容量大约都在 2.4 Ah. 随着循环圈数增大, 电池容量发生衰退, 并且发现全区间循环的 4 号电池容量下降最快, 循环 400 圈后容量保持率为 80.9%, 在低端循环的 1 号电池容量衰退最慢, 循环 400 圈后容量保持率为 96.7%; 在中高端循环的电池 (2 号和 3 号) 容量衰退情况居于中等, 容量保持率分别为 95.9% 和 96.1%. 同时, 4 号电池在 100 次循环后容量保持率为 95.9%, 2 号电池在 200 次循环后容量保持率为 98.0%, 显然在保持放电容量相同的情况下, 4 号电池性能衰减仍要比 2 号电池快. 根据 USABC 测试程序, SOH 由其放电容量与其初始值相比来确定, 并且 $\text{SOH} < 80\%$ 通常用于表示电池寿命终止^[29]. 由此来看电池在全区间循环会降低电池寿命, 而在非全区间循环的电池都能一定程度上减缓电池衰老的速度. 图 2(B) 展示了 4 个电池循环不同圈数后的能量效率, 从图中可以看出 4 个电池在循环 400 圈之后能量效率都有明显的下降, 表明电池在循环中均发生了内部能量损耗. 由于 4 个电池经历不同的循环路径, 电池容量衰退路径存在一定差异.

在放电过程中, 由于锂离子在电极上的嵌入和脱出, 锂离子浓度会发生变化. 不断变化的平衡电位和固相扩散限制使得内阻取决于 SOC^[30-31]. 图 3 展示了四个电池不同 SOC 状态下的内阻 R_d . 从图上可以看出当 SOC 大于 30% 时, R_d 保持相对恒定, 而在放电结束时电池内阻增加较快. 随着循环次数增加, 1 号、2 号和 3 号电池的内阻变化不太明显, 4 号电池内阻在循环 400 圈后内阻明显增加. 同时从图 3(A-C) 的局部放大图可以看到, 当电池

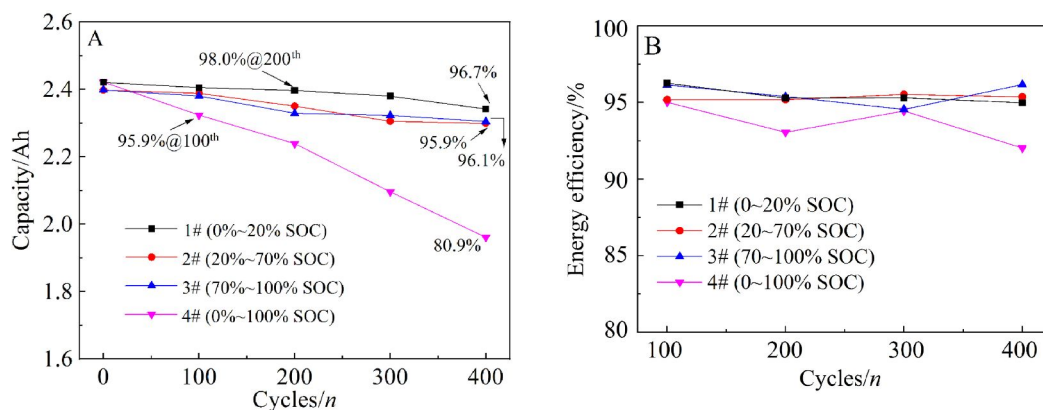


图 2 不同循环区间每循环 100 圈后的放电容量 (A) 和能量效率 (B)

Fig. 2 Discharge capacity (A) and energy efficiency (B) after every 100-cycle for different cells.

处于相同的 SOC 下,随着循环圈数增大,1、2 和 3 号电池内阻 R_d 先减小后增大,4 号电池内阻则一直增加.采用电化学阻抗谱法分析不同反应过程对应的阻抗成分,图 4 为四个电池在不同循环圈数的 EIS 曲线和拟合结果,曲线拟合采用同一个等效电路图(见图 4(A)).EIS 测试结果显示,四个电池在循环过程中欧姆内阻没有明显改变,但是与 SEI 有关的内阻 R_{sei} 都有明显减小,并且反应内阻 R_{ct} 存在先减小后增大的趋势,这说明测试用的电池存在一定程度的日历老化^[32].电池在存储期间处于充满状态($V \approx 4.2$ V),电池电势较高,电解液易与电极发生反应^[13,33],使得电解液成分和电极表面的 SEI 膜发生变化,这也可能是造成四个电池在最初测试时 R_{sei} 和 R_{ct} 不一致的原因.当电池循环时,在电极表面会产生新的 SEI 膜,并且由于循环区间不同,可能会导致形成不同的 SEI 膜.由 EIS 测试结果可知,四个电池在循环 100 圈后, R_{sei} 明显减小,但是随着循环次数增加, R_{sei} 几乎保持恒定,而 R_{ct} 在不断增加.对于 1、2 和 3 号电池, R_{ct} 增长速率较慢,而 4 号电池, R_{ct} 持续增加.电池循环 400

圈后 1、2、3 和 4 号电池的 R_{ct} 分别是 16.8、14.3、15.6 和 51.1 m Ω .随着电池循环不断继续,电池的容量不断下降,电池的 R_{ct} 在不断增加,由此可以看出电池容量衰减和 R_{ct} 的增加成正相关,所以可以通过测试电池 R_{ct} 来评估电池的 SOH^[17].综上,在全区间循环的反应内阻增加最快.对电池进行非全区间循环在循环初期可以减缓电池反应内阻的增加,改善电极界面膜,一定程度上减缓电池衰老;在全区间循环,虽然能在初期改善 R_{sei} ,但是由于反应电阻 R_{ct} 持续增加,电池极化增大,造成电池寿命缩短.

根据焦耳定律,内阻增大会导致电池内部温度升高.通过监测电池表面温度来分析不同循环区间电池的热行为特性.如图 5(A-D)所示,在放电过程中,4 个电池的表面温度一直处于上升状态,并且随着循环圈数增大,电池表面温度越来越高.图 5(F)展示了 4 个电池在循环 400 圈后的放电时间和放电结束时电池表面升高的温度.与电池 1、2 和 3 号相比,循环相同的圈数后,电池 4 号的放电时间最短,这与其较低的容量保持率和较

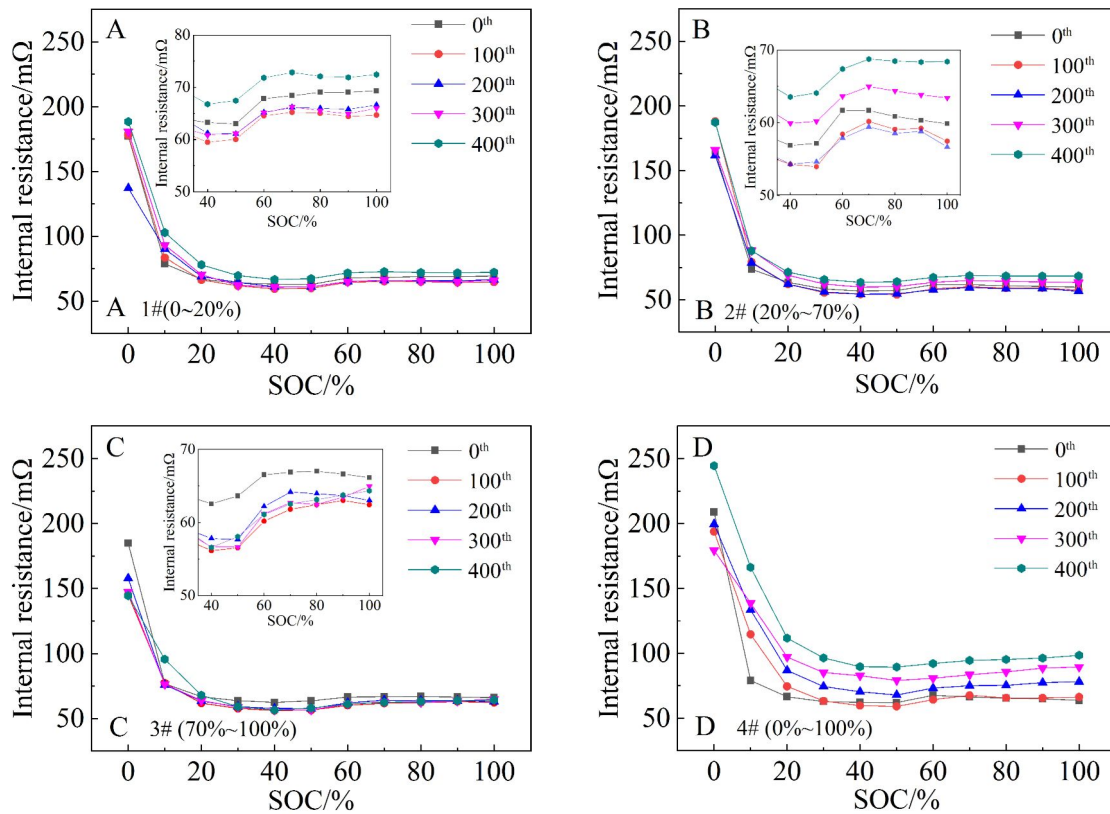


图 3 不同循环区间电池的 HPPC 测试内阻

Fig. 3 HPPC tested internal resistance plots of batteries before (0^{th}) and after every 100-cycle in different SOC ranges (A-D).

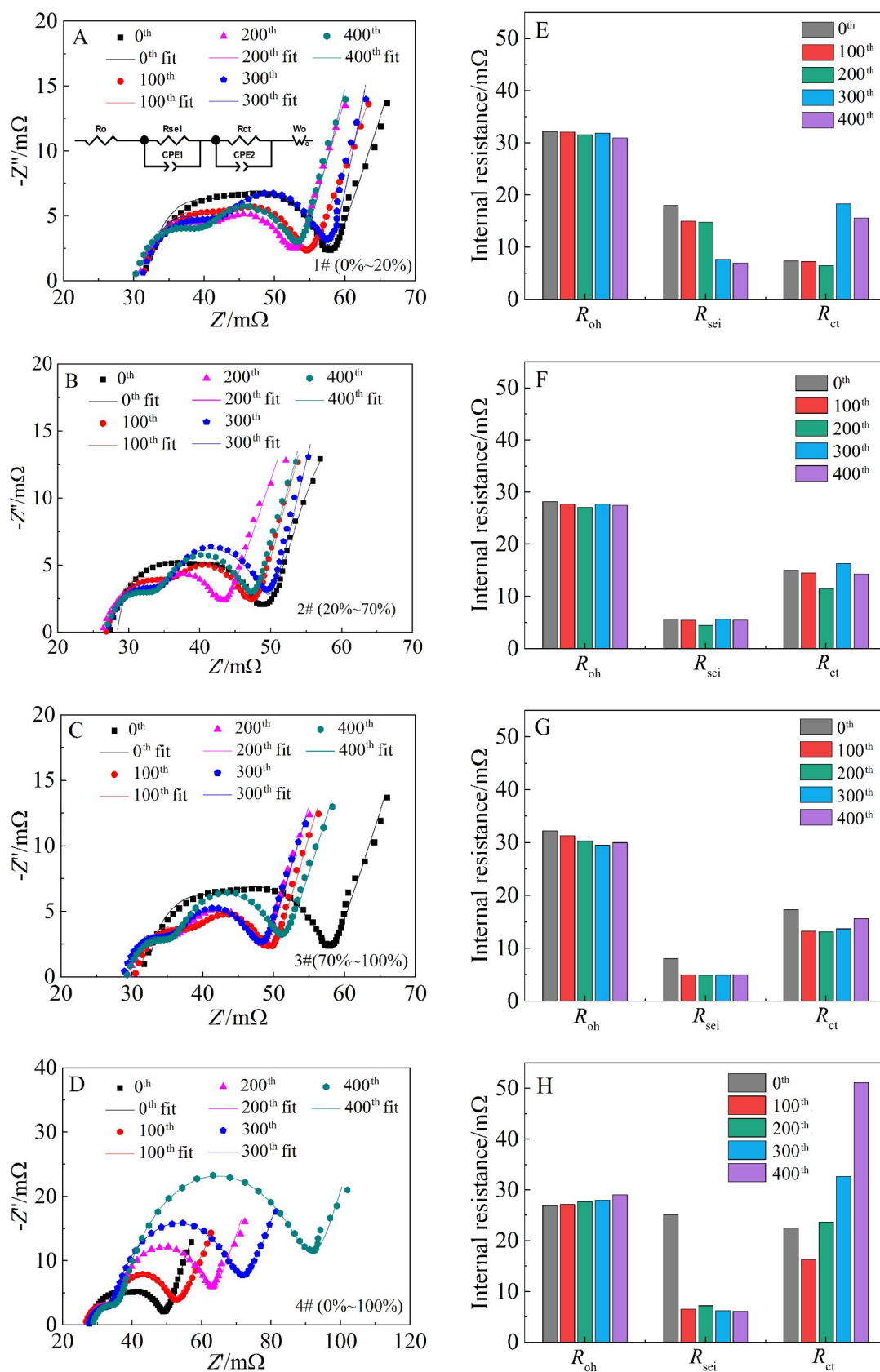


图 4 不同循环区间每循环 100 圈后电池的 EIS 阻抗谱(A-D)及拟合结果中的阻抗值(E-H)

Fig. 4 EIS curves (left) (A-D) and the fitted internal resistance values (right) (E-H) of the batteries before (0th) and after every 100-cycle in different SOC ranges.

高的电阻有关^[34]。并且当循环达到 400 圈后,4 号电池表面温度较室温升高 15.8 °C,远远超过其他三个电池(分别是 11.4 °C、11.4 °C 和 11.6 °C)。图 5(E)展示了 4 个电池在循环 400 圈后放电过程中的温升速率,从图中可以看出,1、3 和 4 号电池的温升速率曲线呈现一个开口向上的 U 型,说明在这三个区间循环的电池,在放电初期和末期有较大的温升速率。相比 1 号和 3 号电池,4 号电池右侧 U 型更为陡峭,说明在全区间循环的 4 号电池在放电末期产热速率更快。而在循环区间为 20%~70% 的 2 号,电池温升曲线几乎为一条直线,说明此区间电池产热最慢,表现出较好的热行为,这与内阻的测试结果一致。

充电时,锂离子不断嵌入石墨,使得 C 从一种锂化合物转化成另一种锂化合物,最终转化成 LiC₆,这期间至少要经过 5 个不同的电化学阶段,为了方便后续讨论,我们将负极的 5 个反应阶段分别记为 ①~⑤,其中 ① 表示 LiCl₂ 转化为 LiC₆ 的过程,而 ⑤ 表示石墨嵌锂的最初阶段;放电过程相反,一般 ③ 和 ④ 对应的峰很弱,涉及的容量变化较小^[11,21-22,35],本文不予讨论。对于正极,NCA 充电过程比较复杂,图 1(E)为半电池 NCA/Li 的循环伏安曲线,图中可以观察到有三对氧化还原峰(标记为 ③,②,①)。这是由于在脱锂/嵌锂过程中,NCA 由六方晶向单斜晶(H₁ 到 M,3.75 V),单斜晶向立方晶(M 到 H₂,4.02 V)和六方晶再到六方晶的相变引起的(H₂ 到 H₃,4.20 V)^[36-40]。全电池 NCA/graphite 的充电电压曲线上存在三个明显的电压平稳期,参照文献^[18],将这三个平台标记为 ②*②',②*②" 和 ⑤*③(见图 1(F)),其中由于负极电位过渡,使得 ② 被分成 ②' 和 ②" 两个峰;电势在 3.8 V 以上时,全电池的充电曲线为一条倾斜的直线,在 IC 曲线上显示为平行于 X 轴的直线,标记为 ①*①,代表此时电池正极处于反应阶段 ①,产生单相固溶区,同时负极处于反应阶段 ①。在锂离子电池的循环老化过程中 IC 曲线峰的位置、高度和范围都可能发生变化,造成这些变化的主要原因包括 LAM、LLI 和 IIR。

图 6(A-D)为四个电池不同循环圈数的 IC 曲线。从图中可以看出,4 个电池在循环过程中 IC 曲线变化的趋向相同。充电时,曲线都往更高的电位偏移;放电时,曲线都往更低电位偏移,IC 曲线中峰位置发生偏移说明 4 个电池内部内阻增加。

同时从图 6(E)中可以看出,1、2 和 3 号电池循环 400 圈后,与初始性相比,IC 曲线中所有充电峰的强度都相对减弱,说明 1、2 和 3 号电池内部活性材料发生了轻微的损失,并且从峰的减弱情况上看,3 号电池相比 1 和 2 号电池,活性材料的损失会更大一点。除此之外,3 个电池的放电峰 ⑤*③ 相比其他峰衰弱更加突出,⑤*③ 号峰的变化说明没有足够多的活性锂离子参与反应,所以造成 1、2 和 3 号电池性能衰退的原因除了活性材料损失还包括活性锂的损失,并且从峰的减弱情况,活性锂的损失占主导地位。活性锂离子的减少主要是因为电池内部发生一些副反应,包括形成 SEI 膜^[41]、析锂等行为。同时,从图 6(B)可以看到 2 号电池在循环 400 圈后充电峰 ②*②' 和 ②*②" 会慢慢合成一个峰,这可能是由于负极材料损失造成的。从图 6(E)看出,4 号电池峰的强度衰减最为明显,说明 4 号电池内部发生较为严重的活性材料损失,且 4 号电池放电峰 ⑤*③ 和充电峰 ②*②' 在 400 圈循环后也彻底消失,表明活性锂离子进一步减少,并且发生负极活性材料损失。SOC 范围越大,每一圈石墨结构的变形量越大,也越容易造成石墨负极晶体结构的坍塌^[42]。随着电池容量衰退,初始 C/25 倍率的电流对应实际倍率会越来越大,对于容量衰退最严重的 4 号电池的影响也最大。

为了定量比较这三种衰老机制对不同 SOC 循环下电池的影响,根据文献^[43],三种衰老机制的量化方程如下:

$$\text{LAM} = \frac{\max\left(\frac{\Delta Q}{\Delta V}\right)_{\text{dis}(0-22')} - \max\left(\frac{\Delta Q}{\Delta V}\right)_{\text{dis}(n-22')}}{\max\left(\frac{\Delta Q}{\Delta V}\right)_{\text{dis}(0-22')}} \times 100 \quad (1)$$

$$\text{LLI} = \frac{\max\left(\frac{\Delta Q}{\Delta V}\right)_{\text{dis}(0-53)} - \max\left(\frac{\Delta Q}{\Delta V}\right)_{\text{dis}(n-53)}}{\max\left(\frac{\Delta Q}{\Delta V}\right)_{\text{dis}(0-53)}} \times 100 \quad (2)$$

$$\text{IIR} = \frac{V_{\text{dis}(0-22')} - V_{\text{dis}(n-22')}}{V_{\text{dis}(0-22')}} \times 100 \quad (3)$$

其中, $\max\left(\frac{\Delta Q}{\Delta V}\right)_{\text{dis}(0-22')}$ 表示 4 号电池在 0 次循环后放电 IC 曲线中 ②*②" 的峰值; $\max\left(\frac{\Delta Q}{\Delta V}\right)_{\text{dis}(0-22')}$ 表示第 n 号电池在循环 400 圈后放电 IC 曲线

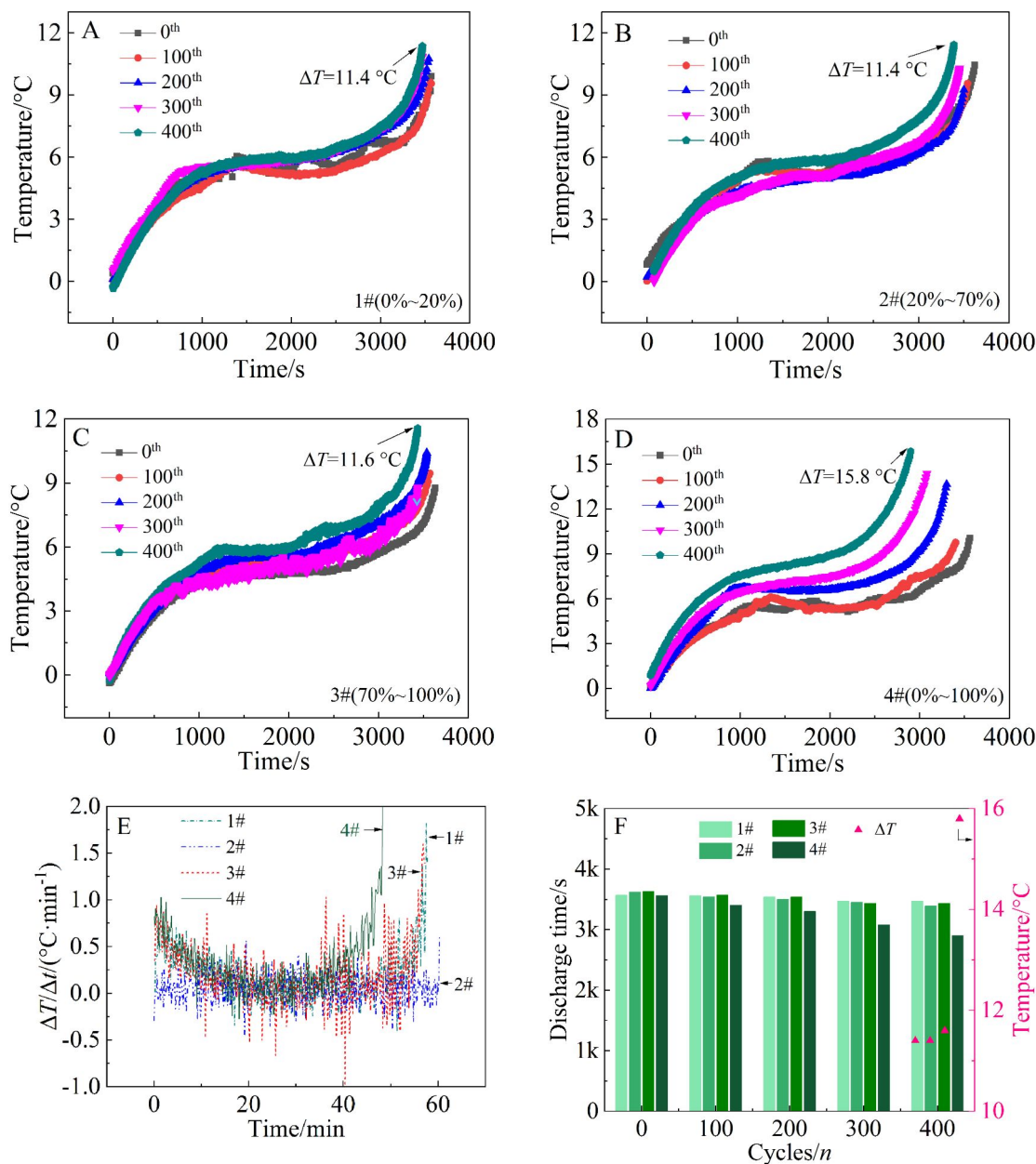


图 5 不同循环区间每循环 100 圈后电池的放电表面温度(A-D), 循环 400 圈后每个电池的放电温升速度和升高的温度(F)

Fig. 5 Surface discharge temperature-time curves of the batteries before (0th) and after every 100-cycle in different SOC ranges (A-D). The discharging temperature rate-time curves of four batteries (E), and discharge time and elevated temperature of four batteries before (0th) and after 400 cycles in different SOC ranges (F).

中 ②*②" 的峰值; $\max\left(\frac{\Delta Q}{\Delta V}\right)_{\text{dis}(n-53)}$ 表示 4 号电池在 0 次循环后放电 IC 曲线中 ⑤*③ 的峰值; $\max\left(\frac{\Delta Q}{\Delta V}\right)_{\text{dis}(n-53)}$ 表示第 n 号电池在循环 400 圈后放电 IC 曲线中 ⑤*③ 的峰值; $V_{\text{dis}(0-22^\circ)}$ 表示 4 号电池在 0 次循环后放电 IC 曲线中 ②*②" 峰值对应

的电压; $V_{\text{dis}(n-22^\circ)}$ 表示第 n 号电池在循环 400 圈后放电 IC 曲线中 ②*②" 峰值对应的电压, 计算结果见图 6 (F). 从图中可以看出, 在 1、2 和 3 号电池中, LLI 要远远大于 LAM 和 IIR, 说明造成 1、2 和 3 号电池性能衰退的主要原因是活性锂的损失. 图 6(F) 的计算结果也可以看出在 4 号电池中, 三种衰老机制的强度都比其他三个电池的要高, 并且

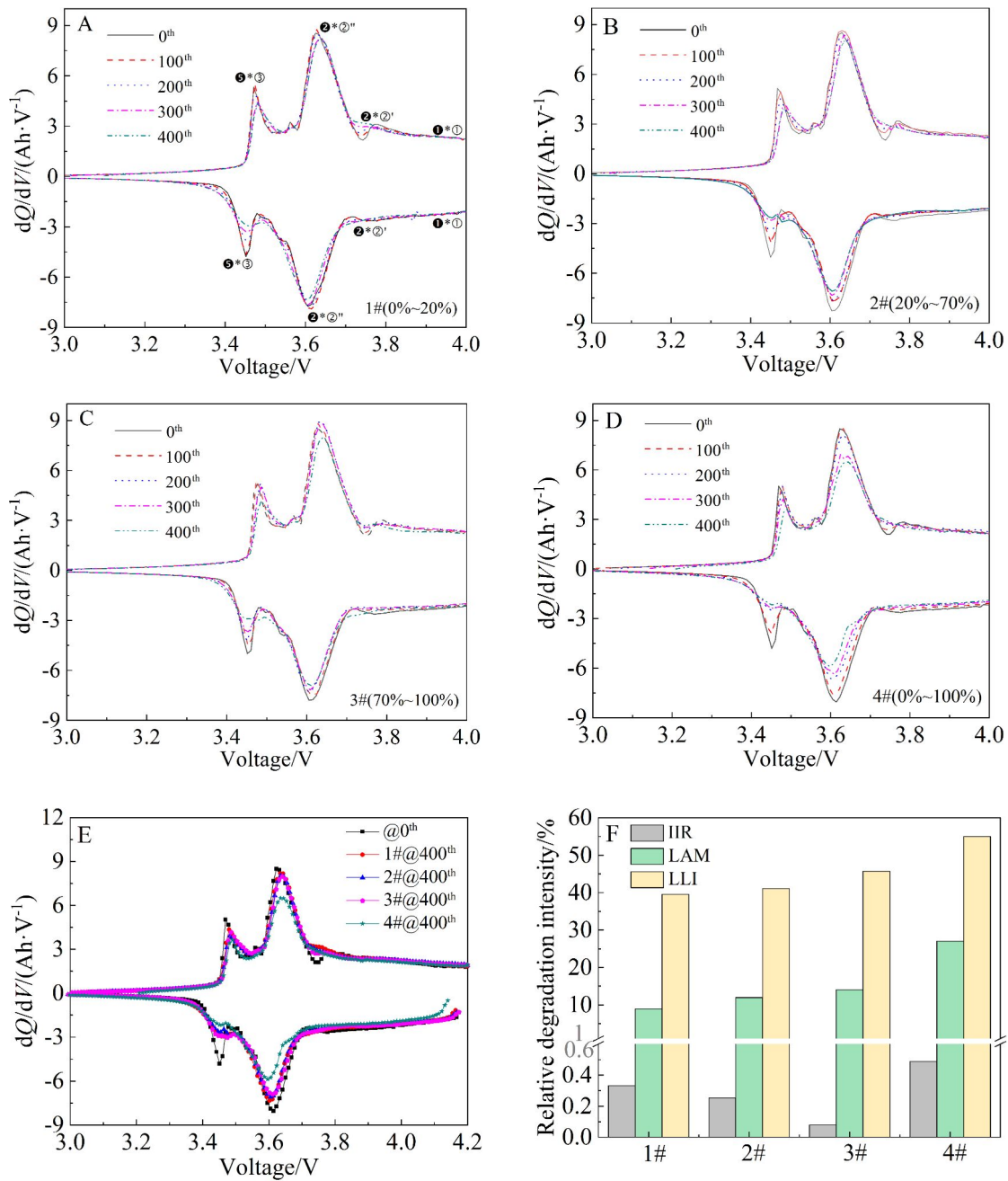


图 6 不同循环区间每循环 100 圈后电池的容量增量曲线 (A-D),4 号电池 0 次和 1-4 号电池第 400 次循环后的 IC 曲线 (E),1-4 号电池 400 次循环后的三种衰退机制的相对强度(F).

Fig. 6 IC curves of the batteries before (0th) and after every 100-cycle in different SOC ranges (A-D), IC curves of 4# battery at 0 cycle, and the four batteries after 400 cycles (E) and relative degradation intensity of four batteries after 400 cycles (F).

可以看到 4 号电池的 LAM 和 IIR 比重进一步增加,说明 4 号电池内部电极材料也存在较大程度的损失。

综上所述,通过对四种电池不同循环圈数的 IC 曲线分析,分别得到不同区间循环的 NCA/graphite 衰退路径.1,2 和 3 号电池性能的衰

退主要原因是由活性锂离子减少,同时也存在轻微的活性物质损失,并且 3 号电池的活性材料损失较 1 和 2 号电池进一步增大.2 号电池在循环 400 圈后,监测到有部分负极材料损失.4 号电池的容量衰退最为严重,从 IC 曲线上分析,在 4 号电池在 400 次循环后开始进入全面衰退阶段,在全

区间循环过程中正负极材料结构可能遭到较大程度的破坏,同时电池内部副反应加剧,导致锂离子电池活性锂减少,材料的损失和活性锂的损失诱导电池内阻增大,最终导致电池容量衰退.

4 结 论

本文以三元 NCA 材料为研究对象,选取一致性较好的四个电池,分别让其在不同的 SOC 区间循环. 结果发现:1) 在全区间循环的电池容量衰减最快,较低的区间使用时衰退速率较慢,衰退速率的大小关系为:4 号(80.9% @400 次循环) > 2 号(95.9% @400 次循环) > 3 号(96.1% @400 次循环) > 1 号(96.7% @400 次循环);2) 通过 HPPC, EIS 等无损法测试四个电池的内阻,发现随着循环次数增加,在全区间循环的电池内阻增加最快,而且 EIS 结果表明四个电池都存在一定程度的日历老化,对日历老化电池进行非全区间循环可以减缓电池反应内阻增加的速度,延长电池寿命;3) 由于内阻增加,电池内部产热也会增加. 通过监测电池表面温度变化发现,在全区间循环的电池热行为最差,在 SOC 中段区间循环的电池热行为相对良好,而在高端和低端区间循环的电池热行为居中;4) 电池在高端、中段和低端区间性能衰退主要是由活性锂离子的损失造成的,同时轻微的活性材料损失和内阻增加也一定程度会影响电池容量的发挥;而在全区间造成电池容量衰减的主要因素除了活性锂减少,还存在严重的正负极活性材料损失和反应内阻的增加.

参考文献(References):

- [1] Goodenough J B, Park K S. The Li-ion rechargeable battery: a perspective[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2013, 135(4): 1167-1176.
- [2] Armand M, Tarascon J M. Building better batteries[J]. *Nature*, 2008, 451(7179): 652-657.
- [3] Wang J(王剑), Li T J(李桐进), Qi L(其鲁). Progress in high power lithium-ion secondary battery[J]. *Acta Physico-Chimica Sinica(物理化学学报)*, 2007, 23(Supp): 75-79.
- [4] Tran H Y, Täubert C, Wohlfahrt-Mehrens M. Influence of the technical process parameters on structural, mechanical and electrochemical properties of $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ based electrodes - A review[J]. *Progress in Solid State Chemistry*, 2014, 42(4): 118-127.
- [5] Chen C H, Liu J, Stoll M E, et al. Aluminum-doped lithium nickel cobalt oxide electrodes for high-power lithium-ion batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2004, 128(2): 278-285.
- [6] Zhecheva E, Stoyanova R, Alcántara R, et al. Cation order/disorder in lithium transition-metal oxides as insertion electrodes for lithium-ion batteries[J]. *Pure and Applied Chemistry*, 2002, 74(10): 1885-1894.
- [7] Sasaki T, Nonaka T, Oka H, et al. Capacity-fading mechanisms of LiNiO_2 -based lithium-ion batteries I. Analysis by electrochemical and spectroscopic examination[J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 2009, 156(4): A289-A293.
- [8] Muto S, Sasano Y, Tatsumi K, et al. Capacity-fading mechanisms of LiNiO_2 -based lithium-ion batteries II. Diagnostic analysis by electron microscopy and spectroscopy[J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 2009, 156(5): A371-A377.
- [9] Kang S H, Yoon W S, Nam K W, et al. Investigating the first-cycle irreversibility of lithium metal oxide cathodes for Li batteries[J]. *Journal of Materials Science*, 2008, 43(14): 4701-4706.
- [10] Bang H J, Joachin H, Yang H, et al. Contribution of the structural changes of $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ cathodes on the exothermic reactions in Li-ion cells[J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 2006, 153(4): A731-A737.
- [11] Dubarry M, Truchot C, Cugnet M, et al. Evaluation of commercial lithium-ion cells based on composite positive electrode for plug-in hybrid electric vehicle applications. part I: initial characterizations[J]. *Journal of Power Sources*, 2011, 196: 10328-10335.
- [12] Han X B, Ouyang M G, Lu L G, et al. A comparative study of commercial lithium ion battery by cycle life in electrical vehicle: aging mechanism identification[J]. *Journal of Power Sources*, 2014, 251: 38-54.
- [13] Han X B, Lu L G, Zheng Y J, et al. A review on the key issues of the lithium ion battery degradation among the whole life cycle[J]. *eTransportation*, 2019, 1: 100005.
- [14] Deshpande R, Verbrugge M, Cheng Y, et al. Battery cycle life prediction with coupled chemical degradation and fatigue mechanics[J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 2012, 159(10): A1730-A1738.
- [15] 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.
- [16] Keil P, Jossen A. Calendar aging of NCA lithium-ion batteries investigated by differential voltage analysis and coulomb tracking[J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 2017, 164(1): A6066-A6074.
- [17] Zhu X H, Macía L F, Jagemont J, Hoog J D, et al. Elec-

- trochemical impedance study of commercial $\text{LiNi}_{0.80}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ electrodes as a function of state of charge and aging[J]. *Electrochimica Acta*, 2018, 287: 10-20.
- [18] Dubarry M, Svoboda V, Hwu R, et al. Incremental capacity analysis and close-to-equilibrium OCV measurements to quantify capacity fade in commercial rechargeable lithium batteries[J]. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2006, 9(10): A454-A457.
- [19] Dubarry M, Truchot C, Liaw B Y, et al. Evaluation of commercial lithium-ion cells based on composite positive electrode for plug-in hybrid electric vehicle applications. part II. Degradation mechanism under 2C cycle aging[J]. *Journal of Power Sources*, 2011, 196: 10336-10343.
- [20] Bloom I, Jansen A N, Abraham D P, et al. Differential voltage analyses of high-power, lithium-ion cells[J]. *Journal of Power Sources*, 2005, 139: 295-303.
- [21] Dubarry M, Truchot C, Liaw B Y. Synthesize battery degradation modes via a diagnostic and prognostic model[J]. *Journal of Power Sources*, 2012, 219: 204-216.
- [22] Ma Z Y(马泽宇), Jiang J C(姜久春), Wang Z G(王占国), et al. A research on SOC estimation for LiFePO_4 battery with graphite negative electrode based on incremental capacity analysis[J]. *Automotive Engineering(汽车工程)*, 2014, 36(12): 1439-1444.
- [23] Gao Q, Dai H, Wei X, et al. Impedance modeling and aging research of the lithium-ion batteries using the EIS technique[J]. *SAE Technical Paper*, 2019, 1: 0596.
- [24] Itagaki M, Kobari N, Yotsuda S, et al. LiCoO_2 electrode/electrolyte interface of Li-ion rechargeable batteries investigated by *in situ* electrochemical impedance spectroscopy[J]. *Journal of Power Sources*, 2005, 148: 78-84.
- [25] Chen C H, Liu J, Amine K. Symmetric cell approach and impedance spectroscopy of high power lithium-ion batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2001, 96: 321-328.
- [26] Belharouak I. Lithium ion batteries-new developments [M]//Zhuang Q C, Qiu X Y, Xu S D, et al. Diagnosis of electrochemical impedance spectroscopy in lithium-ion batteries. Rijeka: IntechOpen, 2012: 189-226.
- [27] Levi M D, Gamolsky K, Aurbach D, et al. On electrochemical impedance measurements of $\text{Li}_x\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.8}\text{O}_2$ and Li_xNiO_2 intercalation electrodes[J]. *Electrochimica Acta*, 2000, 45: 1781-1789.
- [28] Sauer D U, Karden E, Fricke B, et al. Charging performance of automotive batteries-an underestimated factor Influencing lifetime and reliable battery operation[J]. *Journal of Power Sources*, 2007, 168: 22-30.
- [29] Ungurean L, C?rstoiu G, Micea M V, et al. Battery state of health estimation: a structured review of models, methods and commercial devices[J]. *International Journal of Energy Research*, 2017, 41(2): 151-181.
- [30] Albertus P, Coutts J, Srinivasan V, et al. A combined model for determining capacity usage and battery size for hybrid and plug-in hybrid electric vehicles[J]. *Journal of Power Sources*, 2008, 183: 771-782.
- [31] Wu W X, Wu W, Wang S F. Thermal management optimization of a prismatic battery with shape-stabilized phase change material[J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2018, 121: 967-977.
- [32] Stiaszny B, Ziegler J C, Krauss E E, et al. Electrochemical characterization and post-mortem analysis of aged LiMn_2O_4 -NMC/graphite lithium ion batteries part II: Calendar aging[J]. *Journal of Power Sources*, 2014, 258: 61-75.
- [33] Kumai K, Miyashiro H, Kobayashi Y, et al. Gas generation mechanism due to electrolyte decomposition in commercial lithium-ion cell[J]. *Journal of Power Sources*, 1999, 81: 715-719.
- [34] Wu W X, Wu W, Qiu X H, et al. Low-temperature reversible capacity loss and aging mechanism in lithium-ion batteries for different discharge profiles[J]. *International Journal of Energy Research*, 2019, 43(1): 243-253.
- [35] Dubarry M, Liaw B Y, Chen M S, et al. Identifying battery aging mechanisms in large format Li ion cells[J]. *Journal of Power Sources*, 2011, 196: 3420-3425.
- [36] Huang B, Li X H, Wang Z X, et al. Synthesis of Mg-doped $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ oxide and its electrochemical behavior in high-voltage lithium-ion batteries[J]. *Ceramics International*, 2014, 40(8): 13223-13230.
- [37] Xie H B, Du K, Hu G R, et al. Synthesis of $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ with 5-sulfosalicylic acid as a chelating agent and its electrochemical properties[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(40): 20236-20243.
- [38] Wu F, Tian J, Su Y F, et al. Effect of Ni^{2+} content on lithium/nickel disorder for Ni-rich cathode materials[J]. *ACS Applied Materials Interfaces*, 2015, 7(14): 7702-7708.
- [39] Kosova N V, Devyatkina E T, Kaichev V V. Optimization of $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$ ratio in layered $\text{Li}(\text{Ni},\text{Mn},\text{Co})\text{O}_2$ cathodes for better electrochemistry[J]. *Journal of Power Sources*, 2007, 174: 965-969.
- [40] Chen M, Zhang Y G, Xing L D, et al. Morphology-conserved transformations of metal-based precursors to hierarchically porous micro-/nanostructures for electrochemical energy conversion and storage[J]. *Advance Materials*, 2017, 29(48): 1607015-1607042.
- [41] Vetter J, Novák P, Wagner M R, et al. Ageing mechanisms in lithium-ion batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2005, 147: 269-281.
- [42] Xue N(薛楠), Sui B X(孙丙香), Bai K(白恺), et al. Dif-

ferent state of charge range cycle degradation mechanism of composite material lithium-ion batteries based on incremental capacity analysis[J]. Transaction of China Electrochemical Society(电工技术学报), 2017, 32(13): 145-152.

[43] Pastor-Fernández C, Widanage W D, Chouchelamane, G H, et al. A SoH diagnosis and prognosis method to identify and quantify degradation modes in Li-ion batteries using the IC/DV technique[J]. 6th Hybrid and Electric Vehicles Conference. 2016.

Degradation and Thermal Characteristics of $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2/\text{Graphite}$ Lithium Ion Battery after Different State of Charge Ranges Cycling

WANG Cun^{1#}, ZHANG Wei-jiang^{1,5#}, HE Teng-fei^{1#}, LEI Bo², SHI You-jie²,
ZHENG Yao-dong³, LUO Wei-lin⁴, JIANG Fang-ming^{1*}

(1. Guangzhou Institute of Energy Conversion, Chinese Academy of Sciences, CAS Key Laboratory of Renewable Energy, Guangdong Provincial Key Laboratory of New and Renewable Energy Research and Development, Guangzhou 510640, China; 2. State Key Laboratory of HVDC, Electric Power Research Institute, China Southern Power Grid, Guangzhou 510063; 3. China Southern Power Grid, Guangzhou 510063; 4. Shanghai Power & Energy Storage Battery System Engineering Technology Co. Ltd., Shanghai 200241; 5. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049)

Abstract: The $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ (NCA) cathode exhibits high energy density and large reversible capacity, which plays an essential role in the field of electric vehicles (EVs). However, low capacity retention and poor thermal stability limit its application. Few literatures are found for the capacity degradation mechanism of NCA/graphite batteries at home and abroad. The different state of charge (SOC) ranges cycle degradation behaviors of 18650-type NCA/graphite (2.4 Ah) battery were studied in this paper. The SOC ranges considered were 0% ~ 20% (low), 20% ~ 70% (medium), 70% ~ 100% (high), and 0% ~ 100% (whole). To obtain the states of the batteries being cycled in different SOC ranges, the basic characteristics of the four batteries, including capacity, incremental capacity (IC), internal resistance, and electrochemical impedance spectroscopy (EIS), were tested at 25 °C before and after every 100-cycle up to 400 cycles. At the same time, the surface temperature of the batteries during discharging was monitored to analyze the thermal characteristics. A detailed analysis for the IC curve of NCA/graphite was performed, making the mechanism of capacity degradation more clear. The results show that the battery life would be shortened after the whole SOC range cycling and the battery aging rate would be reduced to a certain extent upon cycled in the partial range. In addition, the battery thermal characteristic became the worst after the whole SOC range cycling, but the battery thermal performance became the best after the medium SOC range cycling. Analyzing IC data reveals that the main reason for the performance degradation of batteries in the high, medium and low SOC ranges cycling may be the loss of active lithium ions, and that in the high SOC range cycling may also include the loss of active materials and the increase of reaction internal resistance.

Key Words: lithium ion battery; nickel-cobalt-aluminum ternary cathode material; cycle interval; incremental capacity analysis; electrochemical impedance spectroscopy; degradation mechanism