



高安全高能量锂离子电池设计： 高电压层状正极材料

陈小波^{1,2,3}, 陈世龙³, 林永寿³, 卢世刚^{1,2}, 吴 凯³

(1. 有研科技集团有限公司, 国家动力电池创新中心, 北京 100088;

2. 北京有色金属研究总院, 北京 100088;

3. 宁德时代新能源科技股份有限公司, 宁德 352100)

摘 要: 本文以钴酸锂正极材料为例, 采用热重-质谱联用技术(TG-MS), 分析了正极材料的热分解及其与电解液的反应热特性, 考察了不同充电态、电解液对层状正极材料热稳定性的影响, 并系统分析了 O_2 增加的原因。结果表明: 随着充电截止电压的增加, 钴酸锂的脱锂量增大, 层状结构破坏程度加剧, 热分解释放出更多的 O_2 。对比了 4.4 V 的 $LiNi_{0.33}Mn_{0.33}Co_{0.33}O_2$ (4.4 V-NMC111)和 4.2 V 的 $LiNi_{0.8}Mn_{0.1}Co_{0.1}O_2$ (4.2 V-NMC811)正极材料热稳定性, 并明确以 4.4 V-NMC111 与 4.2 V-NMC811 为阴极制作的全电池具有相近的能量密度, 但 4.4 V-NMC111 电池表现出更好的耐高温性。

关键词: 锂离子电池; 正极材料; 高电压; 热稳定性; 热重-质谱联用技术

文章编号: 1004-0609(2020)-12-2912-08

中图分类号: TM912.9

文献标志码: A

锂离子电池作为一种新型储能电源, 具有比能量高、工作温度范围宽、环境友好、体积小、寿命长等优点, 已广泛应用于电动汽车、储能领域以及各类电子产品中^[1-4]。然而, 锂离子电池在追求高能量密度的同时, 也存在着一系列的安全问题, 而这正是制约其向更多领域推广应用的主要瓶颈之一^[5-6]。事实上, 锂离子电池的安全问题归根于电池活性材料之间的放热反应^[7-8]。电池所采用的电极材料自身存在热稳定性问题, 并且与电解液之间还存在着化学反应, 因此在高温滥用条件下剧烈反应产热, 产生的热量又使得反应加剧, 当热量积累到一定程度时, 就会造成电池热失控^[9-11]。研究表明, 正极材料在高温热分解所产生的热量是相应的石墨负极材料的 3~4 倍, 这是导致锂离子电池最终发生热失控的主要原因^[12-14]。同时, 由于商业化锂电池正极材料的克容量仅是负极材料的一半, 导致正极材料是制约锂电池具有高能量密度的主要原因^[15-16]。为了获取高能量密度的锂电池, 商业化一般选取高克容量的正极材料, 或者高电压的正极材料。因此, 分析不同正极材料在高电压下的热稳定性,

对发展高安全和高能量密度的锂离子电池具有重要意义。

目前, 已报道的可用于研究电极活性材料放热行为的方法主要有: 加速量热法(ARC)、差示扫描量热法(DSC)以及热重法(TG)^[17-19]。肖忠良等采用等温量热仪与 LAND 电池测试系统联用技术, 测量在不同环境温度和倍率下充电放电循环过程中的产热情况^[3]。崔喜凤等通过仿真结合材料本征参数测试获取了锂离子电池的热物性参数^[20]。然而, 由于这些研究手段自身的限制, 只能检测到放热反应的一些特定参数(如放热温度、放热速率、放热量等), 但无法测量到放热反应过程中产生的气体副产物, 因此不能完全原位地反映锂电池活性材料放热反应过程。

本文结合热重法和质谱法, 采用热重-质谱法(TG-MS)研究在不同充电状态下正极材料本身以及与电解液之间的放热特性, 同时原位监测在放热反应过程中产生的气体成分。本文针对钴酸锂正极材料, 分析了不同充电状态 Li_xCoO_2 ($0 < x < 1.0$)的热稳定性、产热过程以及产气成分和原因。同时以目前电动汽车

基金项目: 国家重点研发计划资助项目(2016YFB0100400)

收稿日期: 2019-12-26; **修订日期:** 2020-06-08

通信作者: 卢世刚, 教授, 博士; 电话: 010-82241199; E-mail: lsg8867@163.com

吴 凯, 高级工程师, 博士; 电话: 0593-8901380; E-mail: WuK@catlbattery.com

使用最广的三元镍钴锰酸锂(NMC)正极材料为研究对象,对比分析了能量密度相近时,高克容量 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ 和高电压窗口的 $\text{LiNi}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$ 正极材料的热稳定性能。通过高电压下正极材料的热稳定性分析,对发展高安全和高能量密度的锂电池提供了重要依据。

1 实验

1.1 样品制备

正极极片制备:以钴酸锂为正极活性物质,偏聚氟乙烯(PVDF, Solef6020)为黏接剂,乙炔黑为导电剂,三者以 96:2:2 的质量比加入到 N-甲基吡咯烷酮(NMP)中制成正极浆料,涂覆在 Al 集流体表面,经过烘烤、压实后得到锂离子电池正极极片。以镍钴锰酸锂为正极活性物质,采用以上相同的方式获取以镍钴锰酸锂为活性物质的正极极片。正极极片活性材料的密度为 20 mg/cm^2 。

电解液的制备:配置碳酸乙烯酯(EC)/碳酸丙烯酯/碳酸二乙酯(DEC)(体积比为 10:40:50)的混合溶剂 1000 mL,向混合溶剂中加入 15.2 g LiPF_6 (1.0 mol/L)得到混合溶液,再向该混合溶液中加入 1%的碳酸亚乙酯(VC)和 3.0%的亚硫酸丙烯酯(PS),制备出电解液。

电池组装:将上述的正极极片、电解液、相应石墨负极及隔离膜(聚乙烯, $16 \mu\text{m}$)组装成方形硬壳全电池,电池尺寸为 $26.5 \text{ mm} \times 148 \text{ mm} \times 91 \text{ mm}$,电池总质量为 0.84 kg。为了得到不同充电态的正极极片,首先将电池以 0.5C 的速率恒流充电到设定的电压值,再恒压充电至 0.05C,然后将电池在充满氩气的手套箱内拆解,之后将搜集到的正极极片用碳酸二甲酯(DMC)清洗三次,以除去电极表面残留的 LiPF_6 ,最终得到不同充电态的极片。将清洗后的正极极片在真空烘箱中 60°C 干燥 2 h,去除极片中的 DMC,最后密封保存。

1.2 样品表征

热重质谱联用仪(TG-MS),用于材料的热稳定性测试。测量温度范围在 $50\sim 400^\circ\text{C}$,升温速率为 $5^\circ\text{C}/\text{min}$,所用样品质量在 $5\sim 8 \text{ mg}$ 。样品在 TG 仪器加热过程中产生的气体由质谱进行检测,检测质核比(m/z)为 18、32、44 的离子信号。

X 射线衍射用于材料的结构表征。本测试采用的

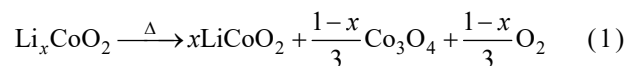
设备为 Rigaku TTR-III, $\text{Cu K}\alpha$, 衍射角度为 $15^\circ\sim 75^\circ$ 。

电池热箱实验:在电池大面布置温度感温线,在正负极布置电压线,将电池放置热箱中。热箱以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温到 100°C ,并保温 1 h,之后以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温,每升温 5°C ,保持 30 min,直至电池失效。

2 结果与讨论

正极活性物质钴酸锂的表面形貌形貌如图 1(a)所示。该活性物质呈颗粒状,分散均匀,颗粒粒径在数 μm 到数十 μm 之间(见图 1(a)),平均粒径约为 $20 \mu\text{m}$ (见图 1(b))。颗粒表面同时还具有一些独立分散的细颗粒物质(见图 1(a)插图),经电子衍射谱(见图 1(c))分析,其含有 Al 元素。这是 Al_2O_3 修饰物,为了提高正极材料的稳定性能^[20-21]。图 1(d)所示为 Li_xCoO_2 材料及标准卡片的 XRD 谱。由图 1(b)可以看到,本研究中所使用的商用 LiCoO_2 材料呈现出窄且尖锐的衍射峰,这说明它具有高晶化度的层状结构;另外,它的衍射峰位与 LiCoO_2 (JSPCD $R3m$, 菱方晶系)的标准衍射峰基本一致,同时未出现 Al_2O_3 的衍射峰,这说明了 Al_2O_3 涂覆层较薄。表面包覆的 Al_2O_3 呈分散状微小颗粒,而非连续包覆状态,同时改变 LiCoO_2 的结构,因此可以认为,它对后续正极材料反应机理研究并无影响。

为了充分反映正极材料在现实使用中的热稳定性能,将电池充电至 4.2 V 并拆解出正极材料,并经 DMC 清洗后、烘干之后得到不含电解液的正极极片。经 TG-MS 分析后,得到 4.2 V Li_xCoO_2 的 TG-MS 图,如图 2(a)所示。由图 2(a)可以看到,在加热至 231°C 时, Li_xCoO_2 开始热分解失重。通过 MS 图可以得知,反应产生的气体几乎都是 O_2 ,正极材料损失的质量主要是 O_2 释放所贡献,经过计算释氧量 6.23%。由于正极材料中除了 Li_xCoO_2 外,只含有 2%乙炔黑和 2%偏聚氟乙烯的非活性物质,而它们均不释放 O_2 ,因此活性材料 Li_xCoO_2 的热分解反应是唯一可能产生 O_2 的过程。在 400°C 加热后的正极粉末 XRD 谱中发现 LiCoO_2 和 Co_3O_4 的特征峰(见图 2(b)),可以得知正极材料高温下热分解,部分生成了 Co_3O_4 。综上所述,可以推断正极材料热分解反应式如下:



为了更加充分地反映正极材料在不同充电状态下材料的热稳定性能,进一步研究了不同充电状态的 Li_xCoO_2 在不同温度下的热失重。图 3(a)所示为

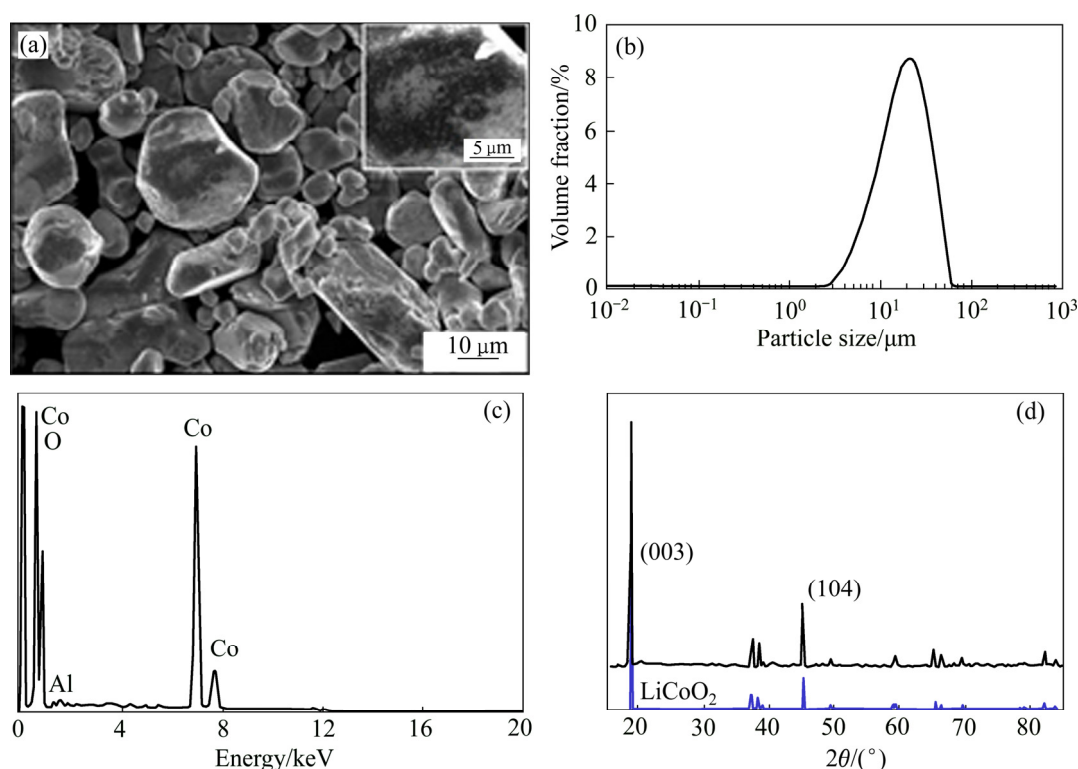


图1 LiCoO_2 原材料基本表征

Fig. 1 Characterization of cathode material LiCoO_2 : (a) SEM image; (b) Size distribution; (c) EDS spectrum; (d) XRD patterns

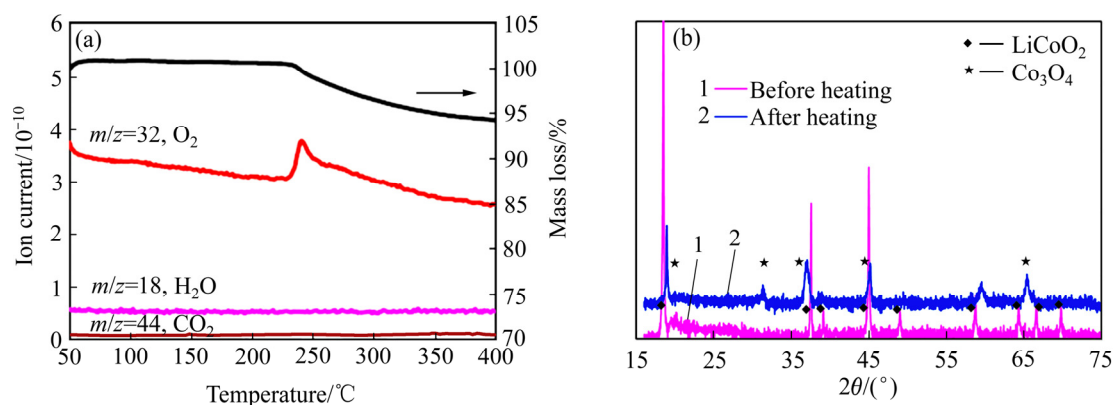


图2 4.2 V 满充 Li_xCoO_2 正极片的热稳定性

Fig. 2 Thermal stability of Li_xCoO_2 at 4.2 V: (a) TG-MS curve; (b) XRD patterns of before and after heat treatment

Li_xCoO_2 正极材料在 200~400 °C 之间有不同程度的质量损失, 且充电截止电压越高, 热失重起始温度越低, 且质量损失越大。为了进一步明确 Li_xCoO_2 的热反应机理以及热失重与充电态的关系, 采用 TG-MS 来分析正极材料高温时的产气情况。首先明确在不同充电态下, Li_xCoO_2 中 x 的值, 其对应关系如表 1 所示。将 x 值代入到式(1)中, 计算得到 O_2 释放量的理论值, 如图 3(b)虚线所示。经过计算不同充电态电池 O_2 的实际释放量如图 3(b)实线所示。实际 O_2 的释放量与式(1)

计算的理论值基本重合, 这也充分说明 Li_xCoO_2 正极材料在无电解液的情况下, 在不同充电态质量损失是正极材料本身热分解产生 O_2 造成^[22-24]。高电压态 4.6 V 的 Li_xCoO_2 正极材料释放了其本身质量 10.5% 的 O_2 , 较 4.2 V 释 O_2 量 6.6% 高出了 3.9%。这是因为随着充电电压的增大, Li_xCoO_2 中的(003)峰位降低, 峰宽变大, 同时(104)峰位降低, Li_xCoO_2 的结晶完整度和正离子排列有序度降低, 导致了 Li_xCoO_2 层状结构破坏程度增加(见图 4)^[25-26]。

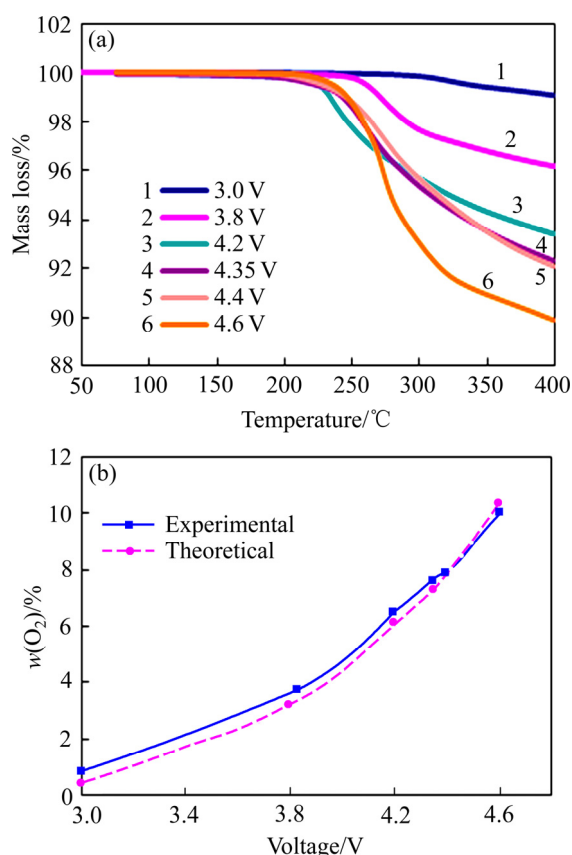
图3 不同充电态下 Li_xCoO_2 的热稳定性

Fig. 3 Thermal stability of Li_xCoO_2 at different charging end-off voltages: (a) TG-MS curve; (b) Amount of O_2 released for theoretical and experimental data

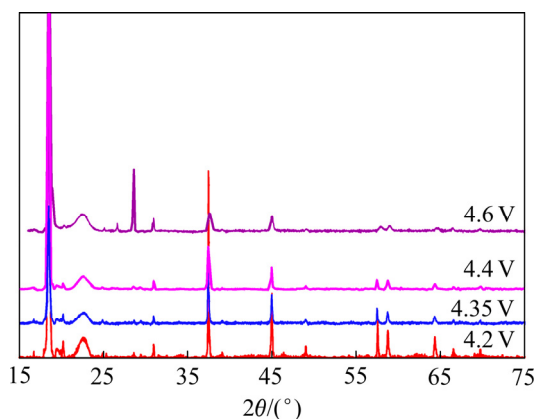
图4 不同充电态下 Li_xCoO_2 的 XRD 谱

Fig. 4 XRD patterns of Li_xCoO_2 at different charging end-off voltages

而在实际电池使用中, 正极材料包含了电解液。因此, 进一步利用 TG-MS 分析含有电解液的正极材料以研究电解液对正极材料热稳定性能的影响^[17]。图 5(a)所示为含有电解液的满充态(4.2 V) Li_xCoO_2 的

表1 全电池的充电截至电压和 Li_xCoO_2 中的 x 的关系

Table 1 Relationship between charging end-off voltage of full cell and x in Li_xCoO_2

Voltage/V	x
3.0	0.95
3.8	0.7
4.2	0.45
4.35	0.35
4.4	0.3
4.6	0.1

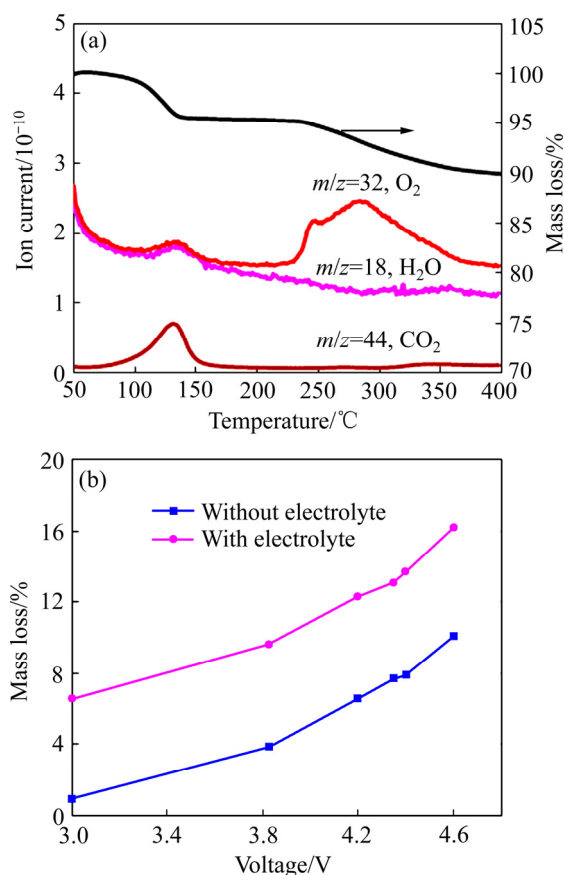
图5 Li_xCoO_2 /电解液的热稳定性

Fig. 5 Thermal stability of Li_xCoO_2 with electrolyte: (a) TG-MS curves at 4.2 V; (b) Mass loss with and without electrolyte at different charging end-off voltages

TG-MS 图。从图 5(a)中可以看出, 温度从 50 °C 到 400 °C, 正极材料质量损失约 10.3%。另外, TG 曲线有两个明显的热失重阶段: 第一个热失重阶段出现在 85~155 °C 之间, 对应的质量损失为 4.6%; 第二个热失重阶段发生在 231~377 °C 之间, 对应的质量损失为 5.7%。与此同时, 采用了原位质谱仪对 50~400 °C 升温过程中的产气进行了检测。与 4.2 V 纯 Li_xCoO_2 相似, 添加电解液后的 Li_xCoO_2 在 231~377 °C 之间也存

在明显的质量损失,但在 85~155 °C 区间额外出现了释氧峰。添加电解液后,正极材料的释氧量明显大于纯正极释氧量,因此,可以认为正极材料的释氧行为不仅与 Li_xCoO_2 的热稳定性有关,电解液的存在也起到了重要作用(见图 5(b))。另外,从质谱结果上可以得知, Li_xCoO_2 /电解液在 85~155 °C 之间会释放出 CO_2 和少量的 H_2O 、 O_2 。对比纯的 Li_xCoO_2 质谱结果,可以得知 CO_2 主要来自于电解液的分解,同时纯溶剂和锂盐在 180 °C 之前不会发生化学反应^[27-28]。即 85~155 °C 之间的产气质量损失是由 Li_xCoO_2 与电解液之间的化学反应带来的。综上可知,电解液的存在恶化正极材料 Li_xCoO_2 的热稳定性,加剧了正极材料 Li_xCoO_2 释氧及产热。

为了更加充分地反映正极材料的热稳定性能,目前电动汽车使用最广的三元镍锰钴酸锂(NMC)正极材料也经过 TG-MS 分析。在温度 50~400 °C 之间,充电电压为 4.2 V 时, $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ (NMC(811))和 $\text{LiNi}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$ (NMC(111))的质量损失分别为 14.2%和 4.8%(见图 6(a))。NMC(811)和 NMC(111) 的起始分解温度分别为 215 °C 和 290 °C。结果表明,在

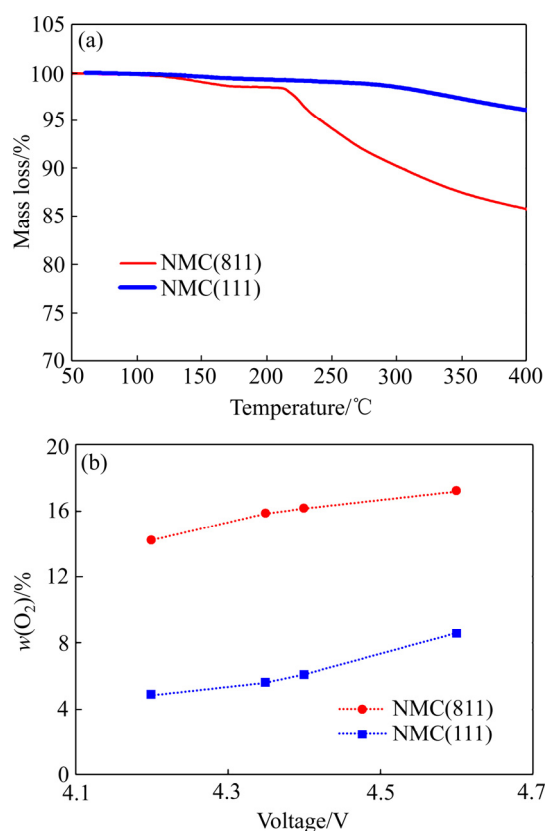


图 6 NMC(811)和 NMC(111)在不同温度下的热稳定性能
Fig. 6 Thermal stability of NMC(811) and NMC(111) cathode material at different temperatures: (a) TG curve at 4.2 V; (b) Amount of oxygen released at different charging voltages

4.2 V 时, NMC(111)较 NMC(811)有更好的热稳定性能,在充电态为 4.2 V 时, NMC(111)其质量损失仅为 NMC(811)的 34%。锂电池在实际使用中,电池在发生安全事故时,正极材料释 O_2 会显著加剧电池热失控的风险^[29-30]。因此,高电压态正极材料的热稳定性能和释 O_2 对安全风险评判极其重要。图 6(b)所示为 NMC(811)和 NMC(111)正极材料在不同充电态的释 O_2 量。结果表明: NMC 正极材料的释 O_2 量都随着充电电压的增大而增大;在相同的充电态下, NMC(111)的释 O_2 量始终较 NMC(811)低;即使在 4.6 V 高充电态下, NMC(111)的释 O_2 量也比 NMC(811)的释 O_2 量 5.7%。这表明即使是 4.6 V-MC(111),其稳定性能也优于 4.2 V-NMC(811)。

获得高能量密度锂离子电池的方式有两种,一种是提高材料的克容量,另一种是提高正极材料的电压。目前商业中使用最为广泛的镍锰钴酸锂(NMC)正极材料,提高正极材料的克容量的方式是提高镍含量,如 NMC(811),但是使用高镍含量的 NMC(811)会降低锂电池的最大窗口电压。基于以上正极材料的热稳定性分析,4.4 V-NMC(111)的释氧量(6.0%)仅为 4.2 V-NMC(811)释氧量(14.2%)的一半。因此,特意制备出基于 4.4 V-NMC(111)和 4.2 V-NMC(811)正极材料的锂离子电池。基于全电池 4.4 V-NMC(111)和 4.2 V-NMC(811)电池容量分别为 49 和 52 A·h,能量密度分别为 218 和 228 W·h/kg。电池热箱测试是商业评判电池的耐高温性能的一种常用方法,同时也是检测电极材料在电池中的热稳定性能的重要手段。基于两种电池的热箱结果如图 7 所示。在炉温 135 °C 时,4.2 V-NMC(811)开始发生内短路,电压降下降,当炉温达到

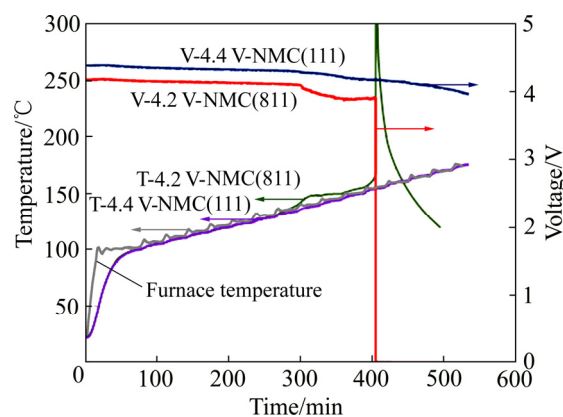


图 7 基于 4.2-NMC(811)和 4.4 V-NMC(111)正极材料组装的电池在热箱中的热稳定性

Fig. 7 Thermal stability of hot box based on batteries assembled 4.2 V-NMC(811) and 4.4 V-NMC(111) cathode material

150 ℃时,4.2 V-NMC(811)失效。而4.4 V-NMC(111)失效时,炉温是180 ℃。热箱实验结果表明,基于4.4 V-NMC(111)比4.2 V-NMC(811)的锂电池具有更好的热稳定性能,更加安全。尽管4.4 V-NMC(111)的能量密度低一些,但是其具有更高的热稳定性能,这结果对指导高能量、高安全的电池设局具有重大意义。

3 结论

1) 随着充电截止电压的增大,正极材料的热稳定性下降、释氧量增加。对于 Li_xCoO_2 正极材料,充电截止电压的增大,导致 Li_xCoO_2 层状结构逐渐被破坏,热稳定性变差,分解更多的 O_2 。同时,电解液的存在,会恶化正极材料的热稳定性。

2) 基于4.2 V-NMC (811)正极材料的能量密度为228 W·h/kg,而基于4.4 V-NMC (111)正极材料的能量密度为218 W·h/kg,尽管4.4 V-NMC (111)正极材料的能量密度略低,但是4.4 V-NMC (111)正极材料的释氧量不及4.2 V-NMC (811)正极材料释氧量的一半。

3) 基于4.4 V-NMC (111)和4.2 V-NMC (811)正极材料组装的电池表明,4.4 V-NMC (111)耐高温性能更好,电池更加安全。这为发展高能量密度、高安全性的锂离子电池提供了新的思路。

REFERENCES

- [1] BRAUN P V, CHO J, PIKUL J H, KING W P, ZHANG H. High power rechargeable batteries[J]. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 2012, 16(4): 186–198.
- [2] ZHANG X, CHENG F, YANG J, CHEN J. $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ porous nanorods as high-rate and long-life cathodes for Li-ion batteries[J]. *Nano Letters*, 2013, 13(6): 2822–2825.
- [3] 肖忠良, 周清清, 宋刘斌, 胡超明, 卢意鹏, 曹 忠. 锂离子电池正极材料 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 的热电化学[J]. *中国有色金属学报*, 2017, 27(4): 739–746.
XIAO Zhong-liang, ZHOU Qing-qing, SONG Liu-bin, HU Chao-ming, LU Yi-peng, CAO Zhong. Thermo-electrochemistry on $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ cathode material for lithium ion battery [J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2017, 27(4): 739–746.
- [4] 刘 焱, 胡清平, 陶芝勇. 锂离子动力电池技术现状及发展趋势[J]. *中国高科技*, 2018, 7(4): 58–64.
LIU Yan, HU Qing-ping, TAO Zhi-yong. Current status and development trend of lithium ion power battery technology[J]. *China High-Tech*, 2018, 7(4): 58–64.
- [5] LIU B H, JIA Y K, LI J, YIN S, YUAN C H, HU Z H, WANG L B, LI Y X, XU J. Safety issues caused by internal short circuits in lithium-ion batteries[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 43(6): 21475–21484.
- [6] 马 苓, 钟学奇, 桑 林, 丁 飞, 张硕卿, 刘兴江, 徐强. Li/CF_x 电池高温储存性能和失效机理[J]. *中国有色金属学报*, 2019, 29(7): 1466–1473.
MA Ling, ZHONG Xue-qi, SANG Lin, DING Fei, ZHANG Shuo-qing, LIU Xing-jiang, XU Qiang. Storage performances and failure mechanisms of $\text{Li}-\text{CF}_x$ batteries at high temperature[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2019, 29(7): 1466–1473.
- [7] FINEGAN D P, DARCY E, KEYSER M, TJADEN B, HEENAN T. Characterising thermal runaway within lithium-ion cells by inducing and monitoring internal short circuits[J]. *Energy & Environmental Science*, 2017, 10(6): 1377–1388.
- [8] AN Zhou-jian, JIA Li, WEI Li-ting, YANG Cheng-liang. Numerical modeling and analysis of thermal behavior and Li^+ transport characteristic in lithium-ion battery[J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2018, 127: 1351–1366.
- [9] SHAHABEDDIN K, MOHAMMADIAN, ZHANG Yu-wen. Improving wettability and preventing Li-ion batteries from thermal runaway using microchannels[J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2018, 118: 911–918.
- [10] LIU Hua-qiang, WEI Zhong-bao, HE Wei-dong, ZHAO Ji-yun. Thermal issues about Li-ion batteries and recent progress in battery thermal management systems: A review[J]. *Energy Conversion and Management*, 2017, 150(15): 304–330.
- [11] YANG S, WANG W W, LIN C, SHEN W X, LI Y D. Investigation of internal short circuits of lithium-ion batteries under mechanical abusive conditions[J]. *Energies*, 2019, 12(10): 1885–1890.
- [12] CHOI N S, CHEN Z H, FREUNBERGER S A, SUN Y K. Challenges facing lithium batteries and electrical double-layer capacitors[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2012, 51(40): 9994–10024.
- [13] 朱继平, 张阳阳, 程方圆, 张文蓝, 祝 杰, 王 娟, 王杰. 负极材料 LTO/G 和 LTO/Ag-G 的合成及其电化学性能[J]. *中国有色金属学报*, 2018, 28(2): 319–326.
ZHU Ji-ping, ZHANG Yang-yang, CHENG Fang-yuan, ZHANG Wen-lan, ZHU Jie, WANG Juan, WANG Jie.

- Synthesis and electrochemical properties of LTO/G and LTO/Ag-G anode materials[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2018, 28(2): 319–326.
- [14] MALEKI H, DENG G, ANANI A, HOWARD J. Thermal stability studies of Li-ion cells and components[J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 1999, 146(9): 3224–3229.
- [15] LU Xi-bin, LI Xin-hai, WANG Zhi-xing, GUO Hua-jun, YAN Guo-chun, YIN Xing. A modified co-precipitation process to coat $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ onto $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ for improving the electrochemical performance[J]. *Applied Surface Science*, 2014, 279(4): 182–187.
- [16] 吴凯, 张耀, 曾毓群, 杨军. 锂离子电池安全性能研究[J]. *化学进展*, 2011, 23(2/3): 401–409.
- WU Kai, ZHANG Yao, ZENG Yu-qun, YANG Jun. Safety performance of lithium-ion battery[J]. *Process in chemistry*, 2011, 23(2/3): 401–409.
- [17] FENG X N, FANG M, HE X M, OUYANG M, LU L G, WANG Hao, ZHANG M X. Thermal runaway features of large format prismatic lithium ion battery using extended volume accelerating rate calorimetry[J]. *Journal of Power Sources*, 2014, 255(1): 294–301.
- [18] FENG X N, FANG M, HE X M, OUYANG M, LU L G, HAN X B, FANG M, PENG H. Characterization of large format lithium ion battery exposed to extremely high temperature[J]. *Journal of Power Sources*, 2014, 272(25): 457–467.
- [19] WANG Y D, JIANG J W, DAHN J R. The reactivity of delithiated $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$, $\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05})\text{O}_2$ or LiCoO_2 with non-aqueous electrolyte[J]. *Electrochemistry Communications*, 2007, 9(10): 2534–2540.
- [20] 崔喜凤, 张红亮, 龚阳, 李劫, 杨建红, 李旺兴. 方形硬壳锂离子动力电池的热物性参数[J]. *中国有色金属学报*, 2019, 29(12): 2747–2756.
- CUI Xi-feng, ZHANG Hong-liang, GONG Yang, LI Jie, YANG Jian-hong, LI Wang-xing. Thermal properties of hard cased lithium-ion power battery [J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2019, 29(12): 2747–2756.
- [21] GABRISCH H, YAZAMI R, FULTZ B. Hexagonal to cubic spinel transformation in lithiated cobalt oxide TEM investigation[J]. *Journal of Electrochemical Society*, 2004, 151(6): A891–A897.
- [22] YAMAKI J I, BABA Y, KATAYAMA N, TAKATSUJI H, EGASHIRA M, OKADA S. Thermal stability of electrolytes with Li_xCoO_2 cathode or lithiated carbon anode[J]. *Journal of Power Sources*, 2003, 119/121(1): 789–793.
- [23] LI Qiu-yuan, JIAO Shu-hong, LUO, Lang-li, DING M S, ZHENG Jian-ming, CARTMELL S S, WANG Chong-min, XU kang, ZHANG Ji-guang, XU Wu. Wide temperature electrolytes for lithium-ion batteries[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(22): 18826–18835.
- [24] 洪波, 闫霄林, 洪树, 赖延清, 李劫, 姜锋. 宽温域锂离子电池功能电解液的研究进展[J]. *中国有色金属学报*, 2017, 27(6): 1208–1221.
- HONG Bo, YAN Xiao-lin, HONG Shu, LAI Yan-qing, LI Jie, JIANG Feng. Review of functional electrolyte for lithium-ion battery working in wide temperature scope[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2017, 27(6): 1208–1221.
- [25] FURUSHIMA Y, YANAGISAWA C, NAKAGAWA T, AOKI Y, MURAKI N. Thermal stability and kinetics of delithiated LiCoO_2 [J]. *Journal of Power Sources* 2011, 196(4): 2260–2263.
- [26] BABA Y, OKADA S, YAMAKI, J I. Thermal stability of Li_xCoO_2 cathode for lithium ion battery[J]. *Solid State Ionics*, 2002, 148(3/4): 311–316.
- [27] 胡传跃, 李新海, 郭军, 汪形艳, 易涛. 高温下锂离子电池电解液与电极的反应[J]. *中国有色金属学报*, 2007, 17(4): 629–635.
- HU Chuan-yue, LI Xin-hai, GUO Jun, WANG Xing-yan, YI Tao. Reactions between electrolyte and electrode of lithium ion batteries at elevated temperature[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2007, 17(4): 629–635.
- [28] BOTTLE G G, WHITE R E, ZHANG Z. Thermal stability of $\text{LiPF}_6\text{-EC:EMC}$ electrolyte for lithium ion batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2001, 25(z1): 570–575.
- [29] BAK S M, HU E Y, ZHOU Y N, YU X Q, SENANAYAKE S D, CHO S J, KIM K B, CHUNG K Y, YANG X Q, NAM K W. Structural changes and thermal stability of charged $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ cathode materials studied by combined in situ time-resolved XRD and mass spectroscopy[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, 6(24): 22594–22601.
- [30] SANTANA I L, MOREIRA T F M, LELIS M F F, FREITAS M B J G. Photocatalytic properties of $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{LiCoO}_2$ recycled from spent lithium-ion batteries using citric acid as leaching agent[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2017, 190(1): 38–44.

Design of high-safety and high-energy density lithium ion battery: High voltage layered cathode materials

CHEN Xiao-bo^{1,2,3}, CHEN Shi-long³, LIN Yong-shou³, LU Shi-gang^{1,2}, WU Kai³

(1. National Automotive Cell Innovation Center, GRINM Group Co., Ltd., Beijing 100088, China;

2. General Research Institute for Nonferrous Metals, Beijing 100088, China;

3. Contemporary Amperex Technology Co., Ltd., Ningde 352100, China)

Abstract: The thermogravimetry-mass spectrometry (TG-MS) technique was used to analyze the thermal stability of cathode materials, including the thermal decomposition, the reaction thermal characteristics with the electrolyte, and the effects of different states of charge and electrolyte. For the lithium cobaltate cathode material, the reason why the O_2 increased in Li_xCoO_2 was systematically explored. The results show that the layered structure of the cathode materials is broken with the cut-off voltage increasing, resulting in the thermal stability decreasing, and even the thermal decomposition to release more oxygen with the increase of the amount of delithiation. Comparing the thermal stability of the cathode material of the full battery based on the 4.4 V $LiNi_{0.33}Mn_{0.33}Co_{0.33}O_2$ (4.4 V-NMC111) and 4.2 V $LiNi_{0.8}Mn_{0.1}Co_{0.1}O_2$ (4.2 V-NMC811), it is demonstrated that despite the similar energy density of 4.4 V-NMC111 and 4.2 V-NMC811, the 4.4 V-NMC111 has better high temperature resistance performance.

Key words: lithium ion battery; cathode materials; high voltage; thermal stability; thermogravimetry-mass spectrometry technique

Foundation item: Project(2016YFB0100400) supported by the National Key Research and Development Plan, China

Received date: 2019-12-26; **Accepted date:** 2020-06-08

Corresponding author: LU Shi-gang; Tel: +86-10-82241199; E-mail: lusg8867@163.com

WU Kai; Tel: +86-593-8901380; E-mail: WuK@catlbattery.com

(编辑 何学锋)