



УДК 621.355.9
DOI 10.21685/2587-7704-2019-4-2-1



Open
Access

RESEARCH
ARTICLE

Влияние циклического воздействия на гистерезис и перенапряжение литий-ионных аккумуляторов

А. И. Чередов

Пензенский государственный университет, Россия, 440026 г. Пенза, ул. Красная, 40

Аннотация. Рассматриваются литий-ионные аккумуляторы, широко используемые в настоящее время, а также физические и химические процессы, происходящие в них. В частности, большое внимание уделяется влиянию циклического воздействия на гистерезис и перенапряжение в литий-ионных аккумуляторах типов: литий-никель-марганец-кобальт-оксидные или NMC с катодом LiNiMnCoO_2 и литий-железо-фосфатные с катодом LiFePO_4 (LFP).

Ключевые слова: NMC, OCV, LFP, гистерезис, время зарядки, увеличение перенапряжения, увеличение гистерезиса, клетка.

Effects of cycling on hysteresis and overvoltage of lithium-ion batteries

A. I. Cheredov

Penza State University, 40 Krasnaya Street, 440026, Penza, Russia

Abstract. This article discusses lithium-ion batteries widely used at present, as well as physical and chemical processes occurring therein. In particular, much attention is paid to the effect of cycling on hysteresis and overvoltage in lithium-ion batteries of two types: lithium-nickel-manganese-cobalt-oxide (NMC) battery with $\text{Li}(\text{NiMnCo})\text{O}_2$ cathode and lithium-iron-phosphate (LFP) battery with LiFePO_4 cathode.

Keywords: NMC, OCV, LFP, hysteresis, charging time, increase in overvoltage, increase in hysteresis, cell.

В настоящее время литий-ионные аккумуляторы широко используются в мобильных системах электропитания, поскольку их энергетические и весовые коэффициенты выше, чем у других систем накопления энергии. Однако для улучшения систем управления батареями (BMS) все еще требуется лучшее понимание их природы. Перенапряжения и гистерезис напряжения холостого хода (OCV) предоставляют ценную информацию о характеристиках батареи, но оценки этих параметров, как правило, неточны, что приводит к ошибкам в BMS. Исследования по гистерезису обычно избегаются, поскольку гистерезис зависит от состояния заряда и уровня деградации и требует длительных измерений. При рассмотрении гистерезиса и перенапряжения в коммерческих ячейках $\text{Li}(\text{NiMnCo})\text{O}_2/\text{graphite}$ и $\text{LiFePO}_4/\text{graphite}$ можно сделать вывод, что здесь присутствует прямая связь между увеличением гистерезиса OCV и увеличением перенапряжения заряда, когда клетки деградируют путем циклирования. Мы находим, что гистерезис связан с диффузией и увеличивается с образованием чистых фаз, в первую очередь связанных с графитовым электродом. В результате графитовый электрод является определяющим фактором для эффективности ячейки [1–3].

К основным недостаткам литий-ионных аккумуляторов относятся время зарядки и ухудшение производительности, что ставит под угрозу их срок службы. Деградация и внутренние потери ухуд-

шают работоспособность и производительность систем мониторинга батарей – battery-monitoring systems (BMSs) с циклическим циклом, где BMS зависят от напряжения холостого хода (OCV), рабочего напряжения (V_{cell}) и поданного заряда. OCV – это термодинамическое напряжение, обеспечиваемое химическим составом батареи, а рабочее напряжение – это напряжение на клеммах батареи. Потери в батареях связаны с перенапряжением и гистерезисом OCV, наблюдаемыми во время зарядки и разрядки. Перенапряжение приводит к внутренним потерям, которые отражают электрическую и ионную проводимость через различные компоненты ячейки и явления переноса заряда. В некоторых исследованиях побочные реакции, такие как образование твердоэлектролитного интерфейса (SEI), также рассматривались как перенапряжение. Таким образом, ожидается изменение перенапряжения при старении батареи, поскольку кинетика реакции и транспортные характеристики изменяются при старении, о чем обычно сообщается в литературе. Увеличение разрядного перенапряжения при циклировании NMC клеток (литий-никель-марганец-кобальт-оксидные или NMC с катодом LiNiMnCoO_2) связано с увеличением диффузионного перенапряжения, причем существует прямая зависимость между перенапряжением и фазовыми превращениями в электродах. Связь между увеличением перенапряжения, диффузионными и фазовыми образованиями также была зарегистрирована в литературе [1].

Электроды в литий-ионных аккумуляторах ослабевают до различных значений OCV после литиации и делитиации даже для одной и той же стехиометрии. OCV гистерезис определяется как разница между литиацией и делитиацией OCVs. Гистерезис является результатом термодинамических энтропийных эффектов, механических напряжений и микроскопических искажений в частицах активного материала. Термодинамический гистерезис связан с электродами, состоящими из многочисленных частиц активного материала и приписывается различным скоростям введения лития для частиц внутри комплексного электрода. Механический гистерезис может происходить одновременно с термодинамическим гистерезисом. Механический гистерезис обусловлен различными константами решетки литиированной и делитиированной фаз, которые вызывают механические напряжения на фазовом барьере. Механические воздействия связаны с изменением объема, поверхностного натяжения и другими механическими воздействиями. В частности, механический гистерезис связан с обратимыми и необратимыми процессами и комбинацией обоих. В некоторых исследованиях наблюдается уменьшение гистерезиса с увеличением приложенного тока. Одним из возможных механизмов такого поведения является межчастичный перенос заряда, вызванный сильными неоднородностями в содержании лития между частицами при высоких скоростях.

Несмотря на имеющиеся исследования, связанные с гистерезисом, остаются споры относительно причин и следствий гистерезиса. При возникновении структурных дефектов, таких как деформация, пластическая деформация или трещины, ожидается изменение электрических, тепловых и механических свойств, а также ионной диффузии и проводимости электродов. В настоящее время исследования влияния гистерезиса в коммерческих литий-ионных батареях обычно избегают, поскольку измерения гистерезиса отнимают много времени, причем гистерезис зависит от степени деградации батареи и состояния заряда (SoC). Если бы увеличение гистерезиса можно было определить по увеличению перенапряжения, которое может быть получено из данных, уже имеющихся в BMS, время, необходимое для обновления гистерезиса OCV в практических приложениях, было бы значительно сокращено. Мы стремимся найти связь между изменением перенапряжения со старением, которое отражает транспортные и передаточные характеристики клеток, и гистерезисом OCV.

Перенапряжения, создаваемые в ячейках NMC во время зарядки (η_{CH}) и разрядки (η_{DCH}) и гистерезиса OCV (VHYS), получают из разности напряжений элементов и OCV (рис. 1). Перенапряжения рассчитываются по низким показателям (C/50 и C/25) для свежих и состарившихся клеток (рис. 2). Как правило, мы обнаруживаем, что генерируемое перенапряжение увеличивается во время езды на велосипеде, за исключением определенных значений SoC, таких как около 60 %, при разряде при C/25 (рис. 2d).

Находим, что перенапряжение зависит от скорости заряда и разряда, как и ожидалось. Однако отметим, что зависимость от перенапряжения также зависит от SoC. Например, эта зависимость четко прослеживается при перенапряжении разряда в состаренной ячейке, если мы сравним результаты для SoC 64 % при C/50 (рис. 2b) и C/25 (рис. 2d), в которых наблюдается большая вариация по сравнению с соседними SoC.

Находим, что гистерезис OCV больше для состаренных клеток (рис. 3), за исключением SoC, приблизительно на 25 и 13 %, для которых нет изменений со старением. Для обоих состояний старения на кривых наблюдаются различные пики, которые связаны с большим гистерезисом при некоторых конкретных SoC. Мы находим, что эти пики имеют тенденцию сдвигаться к более высоким SoCs с возрастом клетки.

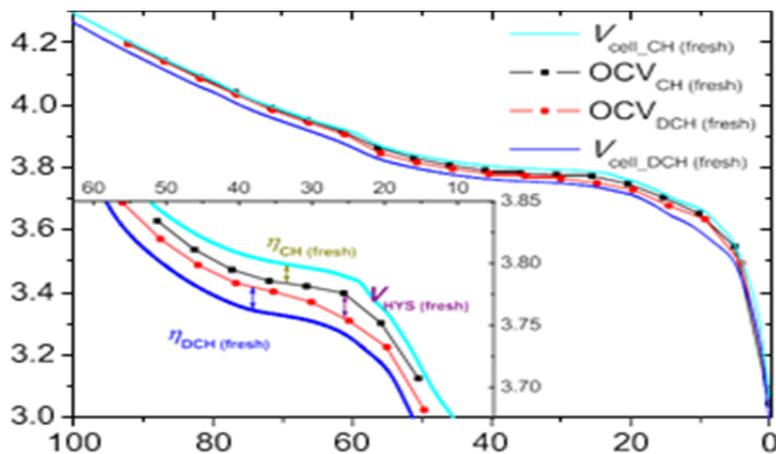


Рис. 1. Напряжение заряда и разряда в ячейках NMC со скоростью C/25 и OCV, соответствующих свежей ячейке NMC

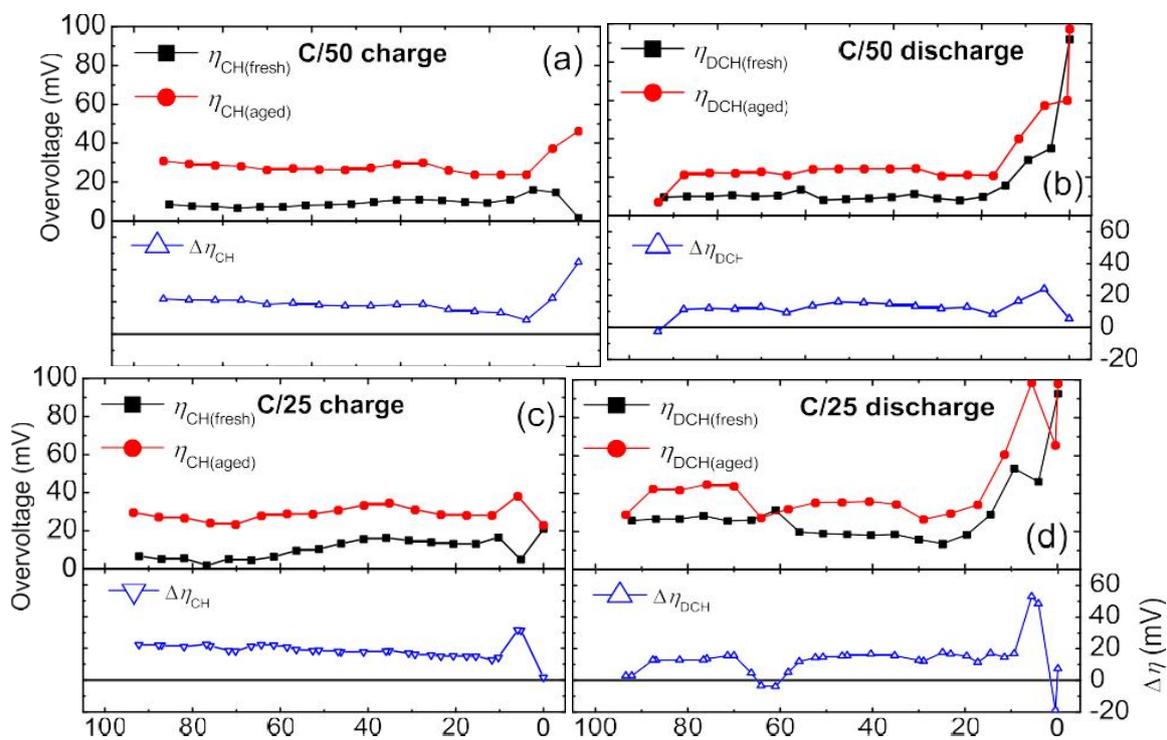


Рис. 2. Перенапряжения, создаваемые в ячейках NMC при C/50 во время (а) зарядки и (b) разрядки и при C/25 во время (c) зарядки и (d) разрядки. Увеличение перенапряжения после испытания на старение цикла показано на нижних панелях

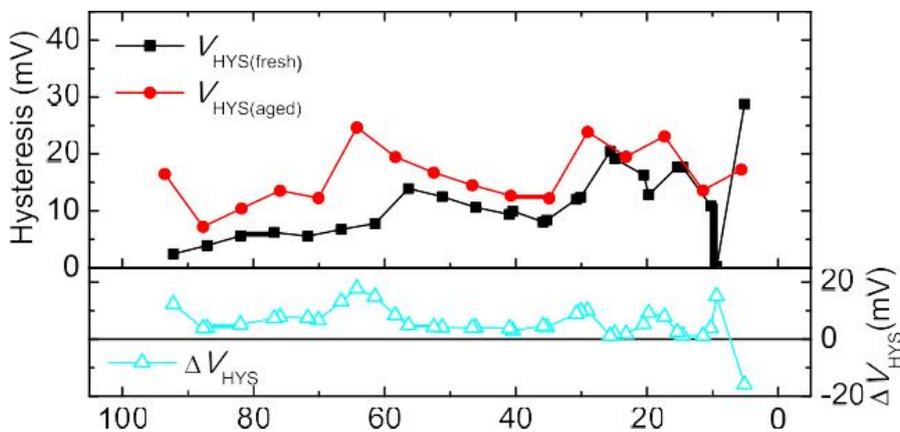


Рис. 3. Гистерезис, наблюдаемый в свежих и состарившихся клетках NMC, и соответствующее увеличение после теста на старение

Как правило, увеличение перенапряжения больше во время зарядки, чем во время разрядки (рис. 4), что указывает на то, что во время зарядки больше энергии теряется с возрастом элементов, что снижает их энергетическую эффективность. Интересно, что большее увеличение перенапряжения во время зарядки по сравнению с разрядкой (определяемой по разнице между двумя вкладами) показывает прямую связь с увеличением гистерезиса (синие и зеленые открытые символы на рис. 4 соответственно). Более того, наблюдаются некоторые различия между результатами для C/25 и C/50 (рис. 4а, б). Наиболее очевидная разница обнаружена при SoC около 64 %, при котором увеличение перенапряжения заряда, полученное при более высокой скорости C/25 (рис. 4б), больше, чем при более низкой скорости C/50 (рис. 4а). Это различие может быть связано с кинетическим артефактом, вызванным большим током для C/25. Меньшие различия между кривыми (порядка нескольких милливольт) наблюдаются за пределами этого диапазона SoC [2].

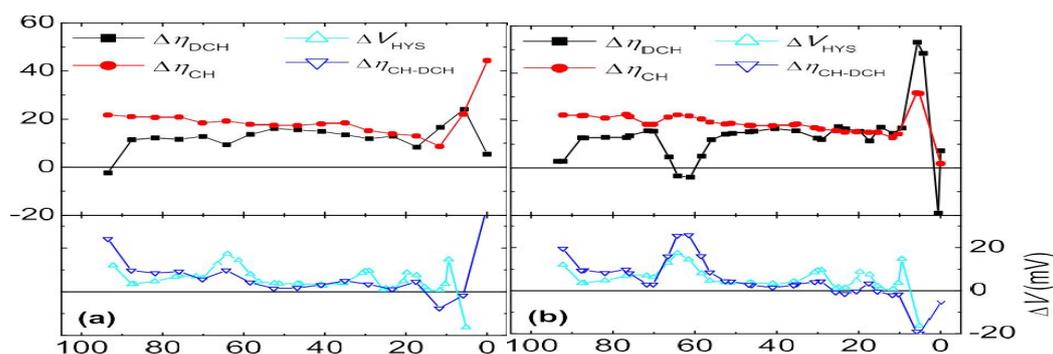


Рис. 4. Увеличение перенапряжения и гистерезиса после деградации ячейки NMC путем циклического анализа, оцениваемой при (а) C/50 и (б) C/25

Тот же самый анализ был проведен в ячейке LFP/графита для обобщения результатов, полученных для ячеек NMC/графита. Результаты для ячеек LFP (литий-железо-фосфатные с катодом LiFePO_4) показывают, что перенапряжение заряда увеличивается с возрастом, тогда как перенапряжение разряда уменьшается (рис. 5). Перенапряжение разрядки уменьшается в течение первых 300 циклов (из-за уменьшения импеданса), а затем увеличивается до конца испытания на старение (цикл 1049). Однако увеличение, испытываемое элементами во время циклического испытания, недостаточно для превышения начального перенапряжения разряда. Таким образом, если промежуточные циклы не оцениваются, можно ошибочно сделать вывод, что перенапряжение разряда уменьшается с циклом, тогда как в действительности перенапряжение увеличивается более 700 циклов. Для этой конкретной химии в литературе обычно сообщается о начальном снижении перенапряжения или импеданса. Сниженный импеданс и увеличенная емкость при высоких скоростях на начальных стадиях циклирования были ранее приписаны электрохимическому размолу или осаждению частиц LFP. Тем не менее цель этой статьи не в том, чтобы определить причину этого снижения, а в том, чтобы определить, существует ли какая-либо связь между перенапряжением и гистерезисом.

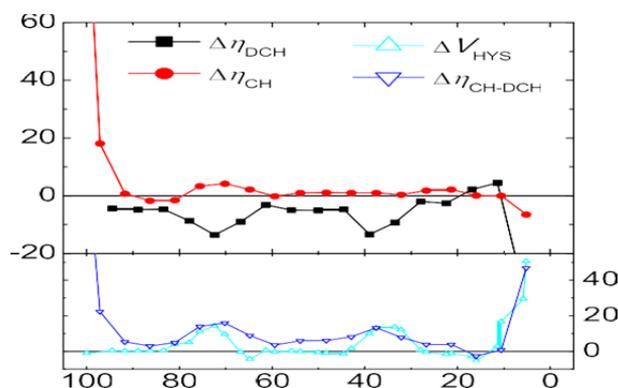


Рис. 5. Увеличение перенапряжения и гистерезиса после деградации клетки LFP путем циклического анализа, оценивается в C/25

Если мы сравним увеличение гистерезиса во время циклического теста (ΔV_{HYS}) с разницей между увеличением перенапряжений заряда и разряда ($\Delta CH-DCH$), мы найдем соответствие между

двумя параметрами (рис. 5), как это наблюдается для ячеек NMC (см. рис. 4). Хотя увеличение перенапряжения разряда является отрицательным, большее увеличение перенапряжения заряда соответствует той же тенденции, что и увеличение гистерезиса, и оба члена имеют схожие значения. Большие различия могут наблюдаться при значениях SoC выше 95 %.

SoC, соответствующие образованию различных фаз, через которые проходят электроды во время процесса зарядки, определяли путем анализа возрастающей емкости (выделены желтым цветом и разделены вертикальными пунктирными линиями на рис. 6). Обнаружено соответствие между SoC, при которых гистерезис имеет тенденцию к увеличению, и SoC, при которых образуются фазы (рис. 6). В частности, шесть пиков (или несплошностей) обнаруживаются в гистерезисе для свежей клетки (численно помечены на рис. 6а, с), тогда как для состаренной клетки можно идентифицировать только пять пиков (рис. 6б, d). Пики, обозначенные как 2, 3 и 4, совпадают с образованием графитовых ступеней (рис. 6а). Относим фазовые изменения, совпадающие с пиками 2, 3, 4 и 5, к отрицательному электроду. В частности, эти изменения были связаны с образованием 4L, 3L, 2L и 2 ступеней графита. Тем не менее мы находим, что пик 6 совпадает с фазовым превращением в электроде из оксида лития (рис. 6б). К сожалению, не может быть предоставлена информация о конкретной фазе, в которую электрод преобразуется в этих SoC. В отличие от других пиков, происхождение пика 1 неясно, поскольку оно совпадает с образованием фаз на обоих электродах (рис. 6а, б) [2].

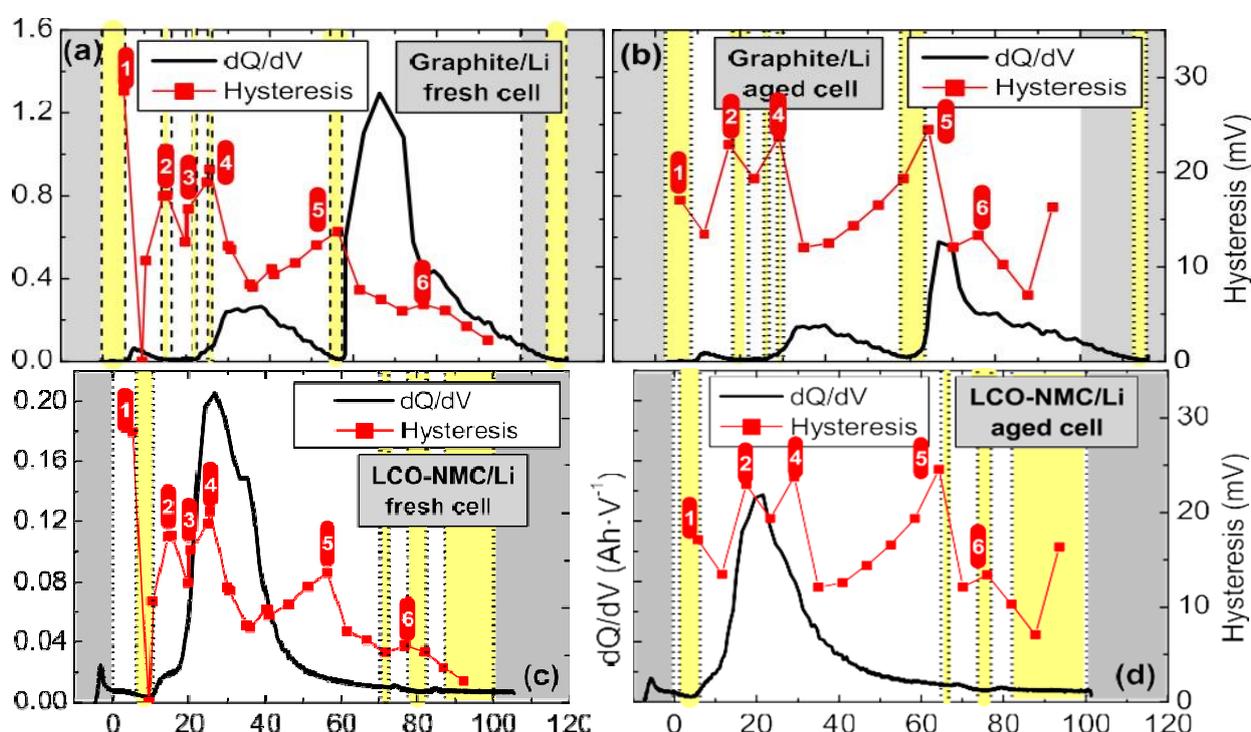


Рис. 6. Инкрементная емкость (А, В) графитовых и (С, D) электродов NMC, настроенных как полуэлементы во время зарядки при C/25, и гистерезис OCV при комнатной температуре. (а, с) представляют собой свежие электроды, и (б, d) представляют собой состаренные электроды.

Желтые области представляют однофазные области, а серые области обозначают рабочий SoC полной ячейки

Ожидается сходство в гистерезисе между двумя клетками, рассмотренными в этой статье (NMC и LFP), поскольку обе клетки содержат графит в качестве отрицательного электрода. Поэтому гистерезис, измеренный для клеток NMC, сравнивался с гистерезисом для клеток LFP (рис. 7). Та же самая картина наблюдалась (рис. 7а) с точным соответствием для положения пиков и амплитуд, за исключением пика при самом низком SoC (пик 1) для клетки, состоящей из LFP и графита. Обнаружено, что пики 1–5 появляются в обеих оцененных клетках (NMC и LFP), особенно в свежих клетках (рис. 7а). Эти результаты показывают, что пики 1–5 соответствуют графитовому электроду. Графит проходит через пять различных фаз во время литиации и делитиации, которые соответствуют пяти пикам, идентифицированным в наших результатах (рис. 7а). Для ячеек NMC единственным пиком, который не мог быть связан с конкретным электродом на рис. 6, был пик 1, потому что в обоих электродах образовались отдельные фазы. Из сравнения с ячейкой LFP ясно, что пик 1 соответствует графитовому электроду (рис. 7). Несмотря на четкую идентификацию пиков, соответствующих графиту, пики возникают при разных SoC и имеют разные амплитуды в зависимости от химического состава.

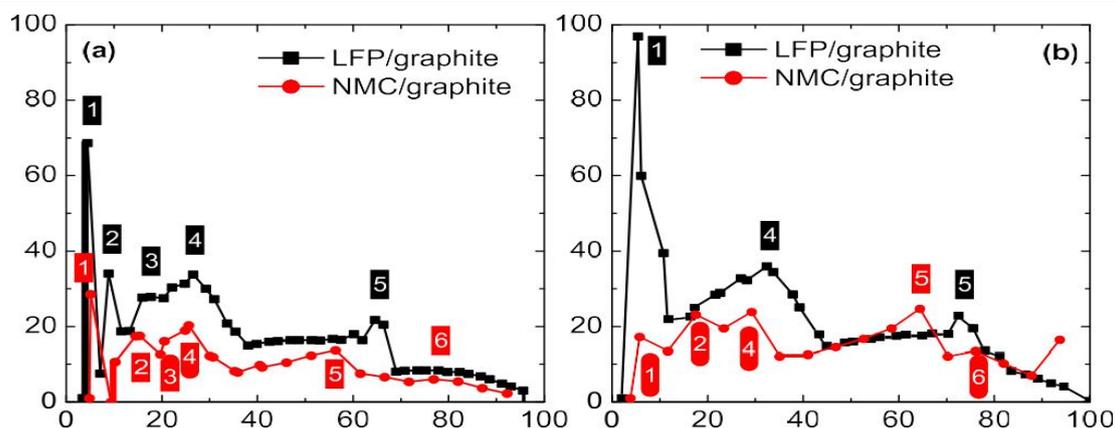


Рис. 7. Гистерезис OCV в (а) свежих и (б) выдержанных клетках NMC и LFP.

Идентифицированные пики численно маркированы от самого низкого до самого высокого SoC

Обнаружено, что увеличение перенапряжения при очень низких скоростях ($C/50$ и $C/25$) после процесса разложения (ΔCH и $\Delta \eta DCH$) совпадают как для зарядки, так и для разрядки, но при зарядке возникает дополнительный термин. Этот дополнительный термин напрямую связан с гистерезисом. Это подтверждение действительно как для химии, так и для NMC и LFP, как видно из рис. 4 и 5. В качестве физической интерпретации предполагается, что один компонент переноса и переноса заряда в равной степени подвержен старению во время зарядки и разрядки, тогда как другой компонент на транспорт и передачу заряда (и возможные побочные реакции) влияет только во время зарядки. В общем, увеличение перенапряжения при циклировании можно объяснить тем, что транспорт ионов становится более неэффективным (т.е. рассеивается больше энергии) и (или) замедляется перенос заряда, что также рассеивает больше энергии. Этот эффект возникает из-за потребления дополнительной энергии в процессе зарядки, так как элемент работает в цикле. Следовательно, конечное состояние ячейки отличается в зависимости от направления тока, что отражается гистерезисом. Мы пришли к выводу, что дополнительная энергия, необходимая для зарядки аккумулятора после циклирования, обусловлена увеличением гистерезиса, что видно из результатов (рис. 4 и 5).

Предположение о побочных реакциях может быть уместным, поскольку напряжение во время зарядки больше, чем во время разрядки, что приводит к большей возможности для преодоления энергии активации вторичных реакций. Однако деградация транспортно-передаточных характеристик может быть вызвана изменением проводящих свойств любого из элементов, входящих в состав ячейки, или снижением скорости протекания электрохимической реакции. Для SoCs, при которых образуются одиночные фазы, наблюдается резкое увеличение перенапряжения и гистерезиса. Увеличение перенапряжения к концу фазового превращения было связано с ионным переносом, в частности диффузией. Таким образом, полученные результаты указывают на тесную взаимосвязь гистерезиса и диффузии. Возможные причины ухудшения транспортных свойств ячеек включают износ компонентов, потерю контакта или образование дефектов в структуре электрода. В частности, дефекты электродов были связаны с гистерезисом. К необратимым процессам, связанным с гистерезисом, относятся механические деформации, переломы частиц, образование дислокаций, структурная неупорядоченность, движение границ и пластическая деформация и изменение объема, дислокации или наличие примесей. К числу факторов, способствующих гистерезису и усиливающих морфологические изменения, относятся электрохимические неоднородности в фазе и составе, движение границы раздела или деформация аккомодации энергии фазовых превращений, вызванных объемными изменениями между литиевой и делитиевой фазами. Следовательно, возникновение морфологических изменений вследствие циклирования может быть обусловлено совпадением в перенапряжении и увеличении гистерезиса. На самом деле, дефекты электродов, полученные в процессе циклирования (в первую очередь в процессе зарядки), были зарегистрированы в литературе.

Гистерезис обычно не рассматривается в практических приложениях, поскольку на него обычно приходится небольшая часть от общей потери. Однако пренебрежение гистерезисом является источником погрешности, которая накапливается во время работы аккумулятора. Как уже было сказано, ценная информация может быть получена из гистерезисного поведения системы с точки зрения энергоэффективности и механической деградации. Для большей точности в практических приложениях есть стремление облегчить онлайн-расчет гистерезиса OCV путем определения зависимости между гистерезисом и производительностью батареи (из измерений перенапряжения). Существует

прямая зависимость между наблюдаемым увеличением гистерезиса при циклировании и увеличением перенапряжения при старении. Кроме того, одно и то же поведение наблюдалось в двух различных химиях, что указывает на возможное обобщение этого метода. Это обобщение позволило бы обновить гистерезис OCV, поскольку клетки циклируются в реальных приложениях [3].

Было проанализировано два типа коммерческих Li-ion ячеек с $\text{LiCoO}_2\text{-Li (NiMnCo)O}_2$ (LCO-NMC или просто NMC) и LiFePO_4 (LFP) в качестве положительного электрода и графита в качестве отрицательного электрода. Ячейки NMC имели емкость 2,8 Ah и были поставлены компанией LG Chem в формате 18650. Ожидаемый срок службы цикла, сообщенный заводом-изготовителем, при котором ячейка сохраняет емкость, равную или превышающую 78 % от номинальной емкости, составляет 300 циклов при зарядке и разрядке с симметричной скоростью C/2 при температуре 23 ± 2 °C.

Клетки LFP были обеспечены AA Portable Power Corp в форме 14430 с номинальной емкостью 0.4 Ah. Ожидаемый срок службы цикла, сообщенный заводом-изготовителем, при котором ячейка сохраняет емкость, равную или превышающую 70 % от номинальной емкости, составляет 1000 циклов при зарядке и разрядке с симметричной скоростью C/5 при температуре 20 ± 5 °C.

Для оценки клеток на разных уровнях старения клетку подвергали циклическому процессу старения. Элементы заряжались при постоянном токе и напряжении с рекомендованной скоростью саморазряда и разряжались при максимальной скорости саморазряда, разрешенной изготовителем.

Ячейки NMC заряжали при C/2 и разряжали при 3C/2 в Arbin Tester HVBT 5560, способном измерять ток и напряжение. Клетки подвергали 350 циклам в климатической камере при 25 °C. Потеря емкости, испытываемая клетками при разряде при C/25 и 3 C/2, составила 15 и 20 % соответственно.

Клетки LFP заряжали при C/5 и разряжали при 2C. Клетки 1000 раз циклировали в климатической камере при 25 °C. Клетки LFP циклически проходили в два этапа с двумя разными приборами. Первый этап циклирования выполнялся в тестере HVBT 5560 Arbin, а второй этап циклирования проводился с использованием биостатического потенциостата/гальваностата VSP в тех же условиях. Температуру контролировали с помощью лабораторного инкубатора ILW53, предоставленного Pol-Eko Aparatura. Потеря емкости, испытываемая клетками во время разряда при C/25 и 2C, составила 23 и 15 % соответственно.

Перед испытанием на циклическое старение клетки подвергались шести циклам формирования при 25 °C, чтобы стабилизировать их емкость и позволить начальное формирование слоя SEI. Таким образом, рассматриваются клетки как свежие сразу после циклов формирования (свежие клетки) и как состарившиеся в конце процедуры старения цикла (старые клетки). Исчезновение емкости, испытываемое ячейками NMC при скорости разряда 3C/2, составило 24 % по отношению к номинальной емкости и 15 % в случае элементов LFP, оцененных при скорости разряда 2C.

Способ изготовления полуячеек: открытие ячейки было применено к ячейкам NMC. Вскрытие клеток проводили для одной свежей клетки после циклов формирования (свежая клетка) и одной состаренной клетки после цикла – процесса старения (состаренная клетка). Круглые образцы диаметром 16 мм собирали с положительных и отрицательных электродов из свежих и выдержанных клеток.

Для построения полуячеек одну сторону активного вещества собранных образцов удаляли путем нанесения растворителя N-метил-2-пирролидона вручную до тех пор, пока активное вещество не отделялось от токосъемника. В частности, полуэлементы были построены в монетном формате ячейки путем введения собранного положительного или отрицательного электрода, свежего сепаратора, 90 мкл свежего электролита и металлического лития в качестве встречного электрода.

Инкрементальный анализ емкости был выполнен для полуячеек при 25 °C во время процесса зарядки при C/25. Таким образом, инжектируемый заряд измерялся в зависимости от измеряемого напряжения. В каждой точке инкрементная емкость была получена как часть емкости, связанная с каждым шагом напряжения (dQ/dV), и была представлена в виде функции SoC.

Пики в кривых инкрементной емкости указывают на сосуществование различных фаз (представленных в виде пластин в термодинамических кривых напряжения), что показано на рис. 1. Каждая химия имеет характерную пиковую картину, и каждый пик в дифференциальной кривой емкости имеет уникальную форму и интенсивность. В отличие от этого, изменения наклона кривой термодинамического напряжения (переходы между плато) связаны с образованием чистых или одиночных фаз.

Установлено, что гистерезис возрастает к концу фазовых превращений (т.е. образования чистых фаз), а также к перенапряжению, которое ранее было связано с диффузией (транспортными характеристиками). После старения клеток путем циклирования обнаружено, что гистерезис увеличился и что перенапряжение проявляло большее увеличение во время зарядки, чем при разрядке. Наиболее важным выводом данной статьи является прямое соответствие между дополнительным повыше-

нием перенапряжения при зарядке и увеличением гистерезиса после испытания на циклическое старение. Такая же тенденция была обнаружена и в клетках NMC и LFP. Установлено, что увеличение гистерезиса вследствие циклического старения связано в первую очередь с графитовым электродом. В частности, механическая деградация (т.е. структурная модификация ячеек) является возможной причиной, поскольку она изменит транспортные характеристики (диффузионное перенапряжение), а также будет отражаться на гистерезисе OCV.

Библиографический список

1. Ovejas, V. J. State of charge dependency of the overvoltage generated in commercial Li-ion cells / V. J. Ovejas, A. Cuadras // J. Power Sources. – 2019. – Vol. 418. – P. 176–185.
2. Evolution of redox couples in Li- and Mn-rich cathode materials and mitigation of voltage fade by reducing oxygen release / E. Hu et al. // Nat. Energy. – 2018. – Vol. 3. – P. 690–698.
3. Electrochemical activation, voltage decay and hysteresis of Li-rich layered cathode probed by various cobalt content / Y. Wu et al. // Electrochim. Acta. – 2018. – Vol. 265. – P. 115–120.

Образец цитирования:

Чередов, А. И. Влияние циклического воздействия на гистерезис и перенапряжение литий-ионных аккумуляторов / А. И. Чередов // Инжиниринг и технологии. – 2019. – Vol. 4 (2). – С. 1–8. – DOI 10.21685/2587-7704-2019-4-2-1.