

锂离子电池阻抗参数的 Arrhenius 特性分析

王康康, 高飞, 杨凯, 耿萌萌, 刘皓, 范茂松, 张明杰

(中国电力科学研究院 新能源与储能运行控制国家重点实验室, 北京 100192)

摘要: 考察了环境温度对 18650 型磷酸铁锂 (LFP) 电池和高镍三元(NCA)电池充电容量的影响, 比较了 2 种电池的低温性能。对不同环境温度的满电状态电池进行电化学阻抗测试, 根据等效电路拟合计算了电池的欧姆电阻值(R_s)、膜电阻值(R_f)和电荷转移电阻值(R_{ct}), 并分析了各电阻与温度的特定关系, 结果表明 LFP 电池的欧姆电阻和膜电阻在 $-10\sim 25$ °C 温度区间具有 Arrhenius 关系, 电荷转移电阻在 $-10\sim 50$ °C 温度区间具有 Arrhenius 关系; NCA 电池的膜电阻和电荷转移电阻在 $0\sim 50$ °C 温度区间具有 Arrhenius 关系。对比分析不同温度的固相离子扩散系数表明, LFP 电池的固相离子迁移速率受低温影响较大, NCA 电池的固相离子扩散过程受环境温度影响较小。

关键词: 磷酸铁锂电池; 电化学阻抗; Arrhenius 关系; 离子扩散系数

中图分类号: TM911

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2019)04-1208-05

自 20 世纪 90 年代以来, 锂离子电池已广泛应用于各种电子消费品, 电动汽车的推广为锂离子电池的大规模使用迎来新的机遇。层状钴酸锂 (LiCoO_2) 是最早被应用于商品锂二次电池的正极材料, 因其含有稀有金属钴导致成本高昂, 并且使用安全性较差, 不建议大规模使用。橄榄石型磷酸铁锂 (LiFePO_4 , LFP) 因其低廉的成本、优越的循环性能等优点是目前使用最普遍的正极材料。高镍三元材料 ($\text{LiNi}_{0.80}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$, NCA) 相比于 LiCoO_2 具有成本低廉, 安全性好, 容量高等优点, 是当前商业实用容量最高的正极材料, 也是未来制备高能量密度动力电池的主要选择。

许多锂离子电池的研究关注于提高能量密度^[1-3]及保障安全^[4-6], 而环境温度对于锂离子电池的能量密度和安全方面均具有显著影响^[7,8], 主要体现在影响电池的电化学过程, 比如电极材料的电极过程动力学, 电荷转移过程等。电化学阻抗谱 (EIS) 可提供丰富的电化学反应过程信息, 是研究电化学过程的主要方法。奈奎斯特 (Nyquist) 图是当前最常用的阻抗测试结果图, 该图由 5 部分组成, 分布于第一和第四象限内, 相关文献^[9-11]已对阻抗谱各部分的代表意义做了明确说明。当前对阻抗谱的研究主要用于电极反应动力学^[12], 电池寿命预测^[13], 荷电状态分析^[11-14]及正、负极材料特性研究^[15-17]等。然而, 锂离子电池的内部特性参数与温度的特定关系缺乏相关研究, Li^+ 的固相扩

散速率受温度影响程度不明确。

鉴于此, 本研究以 18650 型磷酸铁锂电池 (LFP/Gr, 标称电压 3.2 V, 标称容量 1350 mAh) 和高镍三元电池 (NCA/Gr, 标称电压 3.7 V, 标称容量 3400 mAh) 为研究对象, 进行了不同环境温度下的充放电循环及 EIS 测试, 通过分析环境温度对锂离子电池电化学性能及阻抗参数的影响, 解析电池特性随温度的变化规律, 对于开发适合更宽温度的电池体系, 保障电池的安全使用, 延长电池的使用寿命具有积极意义。

1 实验

使用扫描电镜设备 (日立, S4800) 对正极材料 LFP 和 NCA 进行不同分辨倍率的形貌观察。

将 LFP 电池和 NCA 电池分别在 $-10, 0, 25, 50$ °C 4 个环境温度条件下以恒定电流密度恒流-恒压-静置-恒流充放电循环。恒温循环性能测试使用蓝电测试设备及高低温恒温箱, 电化学阻抗测试使用 BioLogic 生产的 VMP3 电化学工作站, 电压值振幅 10 mV, 频率范围 100 kHz ~ 0.01 Hz。

2 结果与讨论

2.1 正极材料形貌分析

2 种正极材料外貌近似球形结构, 颗粒粒径 $5\sim 15$ μm 不等, 如图 1a、1c 所示。在更高倍率下对局部颗

收稿日期: 2018-04-25

基金项目: 国家自然科学基金 (51407166); 国家电网公司科技项目 (DG71-16-006)

作者简介: 王康康, 男, 1988 年生, 硕士, 中国电力科学研究院新能源与储能运行控制国家重点实验室, 北京 100192, 电话: 010-82813028, E-mail: wangkangkang@epri.sgcc.com.cn

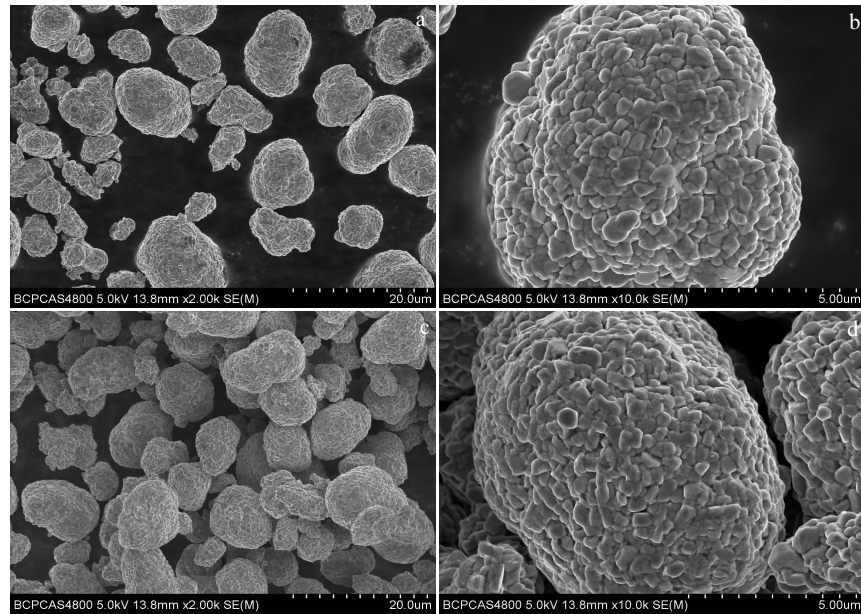


图1 正极材料LFP和NCA的SEM照片

Fig.1 SEM images of LFP (a, b) and NCA (c, d) cathode materials

粒观察，可以看到球形颗粒由粒径几百纳米的不规则颗粒堆积组成，如图1b、1d。纳米颗粒间致密接触，有效增加了材料的体积密度，并且颗粒的纳米尺寸缩短了充放电时离子迁移距离，有助于提高电池的倍率性能。

2.2 温度对电池循环性能的影响

LFP和NCA电池在4个温度下分别以1300和2800 mA电流时的循环性能如图2所示。室温25℃和高温50℃时，2种电池充电容量变化相对平稳，尤其是LFP电池循环100周后容量保持率超过95%，这得益于LFP正极材料优越的循环性能，而且50℃时LFP电池充电容量略高于标称容量，电池循环至100周时充电容量仍达1423.3 mAh，仍高于标称容量。低温-10℃时，充电容量衰减明显，80周循环后容量保持率42%。然而NCA电池循环性能稍差，4个温度条件下充电容量均出现衰减。低温-10℃时，充电容量波动较小，循环40周后趋于稳定，80周循环后容量保持率64%。这表明，NCA电池的低温性能优于LFP电池。

2.3 电池Nyquist图分析

图3a、3b分别给出了4个环境温度2种电池在首周满电状态(SOC≈100%)的Nyquist图。LFP电池阻抗曲线的高频和中频半圆区分不明显，这是由于-10~50℃温度区间，2个半圆代表的内部过程同时发生的结果^[7]。随着温度升高，中频半圆直径越来越小，

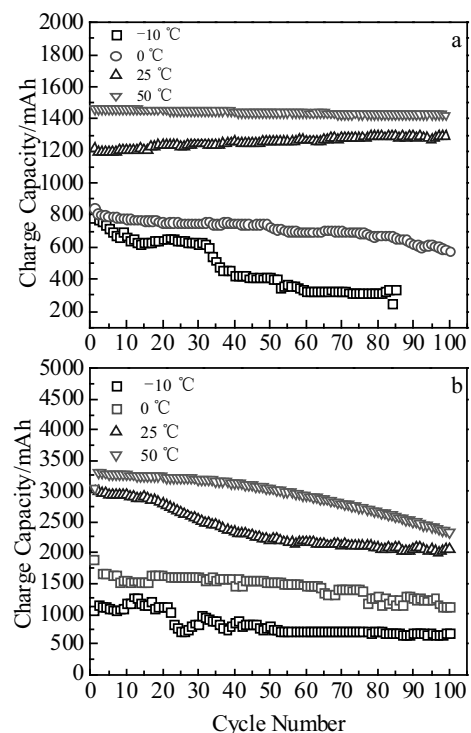


图2 LFP和NCA电池不同温度时的循环性能

Fig.2 Plots of cycling performance of LFP (a) and NCA (b) batteries at various temperatures

曲线与横轴的交点数值越来越小。NCA电池阻抗曲线在-10℃时呈现2个舒展的半圆，说明此温度下2个

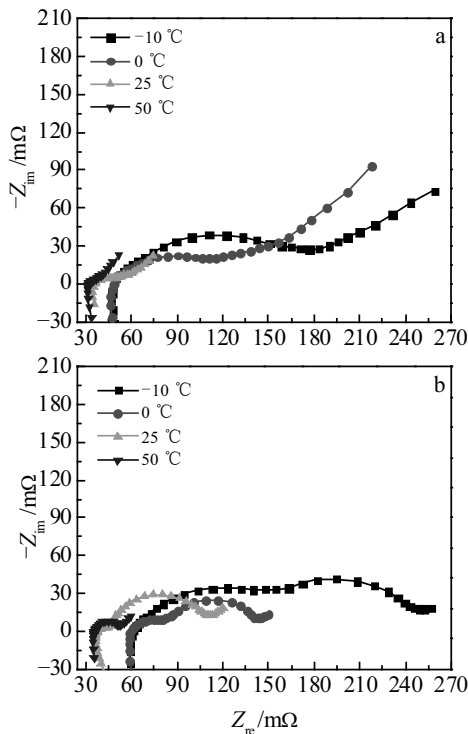


图 3 LFP 电池和 NCA 电池在满电状态不同温度的 Nyquist 图
Fig.3 Nyquist curves of LFP (a) and NCA (b) batteries at various temperatures at full-charged state

半圆代表的过程区分比较明显，随着温度升高，2 个半圆区分越来越不明显，并且半圆越来越小，直至 50 °C 时中高频半圆无法区分，并且曲线与横轴的交点数值越来越小。

根据 Voigt-FMG 模型^[18], Li⁺在电极的嵌入和脱出过程的每个步骤都用相应的电子元件描述，因卷绕结构引起的感抗用电感 L 表示，电极材料和电解液导电性用电阻 R_s 表示，Li⁺在 SEI 膜中的迁移的阻抗用双电层电容 C_1 与膜电阻 R_f 的并联表示，Li⁺在活性物质界面的阻抗用双电层电容 C_2 与电荷转移电阻 R_{ct} 的并联表示，Li⁺在活性物质中的扩散用 Z_w 表示，各步骤依据先后发生顺序串联。对于 LFP 电池的 Nyquist 曲线而言，中高频和中频半圆出现被压扁现象，此时的双电层电容是带有电容特性的准电容，用常相位角元素

Q 表示。综上所述分别获得图 4a、4b 所示的等效电路图，使用 EC-lab 拟合软件等效拟合求得欧姆电阻 R_s ，膜电阻 R_f ，电荷转移电阻 R_{ct} ，其结果见表 1。

由表 1 可知，2 种电池的 3 种电阻的电阻值均随着温度表现出相似的变化趋势。低温时电解液黏度增加，导电性变差^[19]，因此电池体系的欧姆电阻 R_s 随着温度降低而增加，50 °C 时 R_s 分别为 31.03 和 35.37 mΩ，-10 °C 时 R_s 分别达到 51.51 和 63.55 mΩ。并且低温条件下材料表面生成致密的 SEI 膜^[20]，Li⁺通过 SEI 膜过程的阻力 R_f 增加。

2.4 LFP 电池特性参数与温度关系分析

2.4.1 LFP 电池电极界面特性参数与温度关系分析

Li⁺的电极界面行为将直接影响电化学反应过程，即 Li⁺在电极界面的迁移、扩散将影响其在电极材料内部的嵌入脱出。

图 5 中的膜电阻 (R_f) 曲线在-10~25 °C 之间呈现良好的线性，表明在该温度区间膜电阻随温度呈指数级变化。温度高于 25 °C 时， R_f 的曲线变陡，由于高温会促使原有的 SEI 膜降解与新膜的沉积^[21]，说明温度高于常温时，LFP 电池电极材料表面 SEI 膜快速降解，Li⁺迁移通过 SEI 膜的阻力加速减小。然而在-10~50 °C 温度区间，欧姆电阻 (R_s) 和电荷转移电阻 (R_{ct}) 与温度间具有 Arrhenius 关系，说明在该温度区间，电荷转移电阻与温度具有稳定的指数关系。以上分析表明，温度可通过影响电解液导电性，膜厚度及电荷转移电阻影响电池的 electrochemical performance，环境温度高于 25 °C 时，SEI 膜降解厚度减小和电荷转移加快是 LFP 电池容量提高的主要原因。

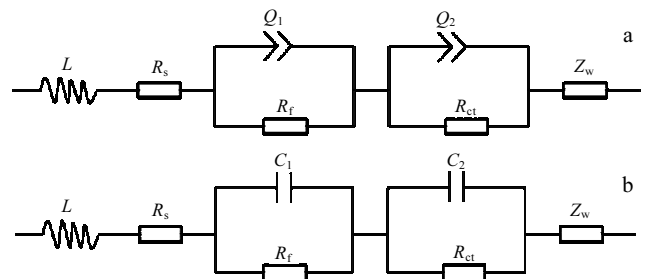


图 4 LFP 和 NCA 电池的等效电路图
Fig.4 Equivalent circuits of LFP (a) and NCA (b) batteries

表 1 等效电路拟合的各元件参数
Table 1 Values of the elements fitted by equivalent circuits

T/°C	LFP				NCA			
	-10	0	25	50	-10	0	25	50
$R_s/m\Omega$	51.51	46.31	34.84	31.03	63.55	59.83	36.87	35.37
$R_f/m\Omega$	34.02	24.76	10.74	2.20	73.62	59.83	8.71	2.70
$R_{ct}/m\Omega$	179.4	90.79	24.74	7.372	100.2	51.98	51.98	15.69

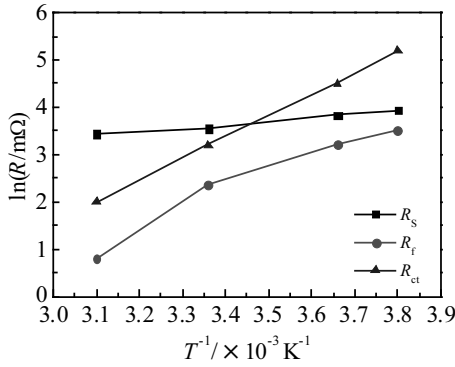


图 5 LFP 电池电极界面特性参数与温度的 Arrhenius 关系
Fig.5 Arrhenius relationship between interface characteristics parameters and temperatures for LFP battery

2.4.2 NCA 电池电极界面特性参数与温度关系分析

如图 6 所示，在-10~50 °C 温度区间，欧姆电阻与温度间没有出现明显的 Arrhenius 关系，在-10~0 °C 和 25~50 °C 温度区间欧姆电阻曲线相对平稳，表明欧姆电阻在这 2 个温度区间变化不明显，然而在 0~25 °C 温度区间，曲线最陡，表明欧姆电阻变化明显。图中膜电阻与电荷转移电阻曲线类似，在温度范围 0~50 °C 时，膜电阻和电荷转移电阻与温度间近似存在 Arrhenius 关系，温度低于 0 °C 时，曲线变陡，温度越低 SEI 膜更加致密，Li⁺通过 SEI 膜过程的阻力急剧增加，同时电荷转移过程的阻力急剧增加。以上分析表明，膜电阻增加和电荷转移电阻极速增加是 NCA 电池低温时容量变低的主要原因。

2.4.3 2 种电池的固相离子扩散系数对比分析

Li⁺在固相中的扩散过程是电化学反应的控制步骤，固相离子扩散系数作为主要的动力学参数可反映

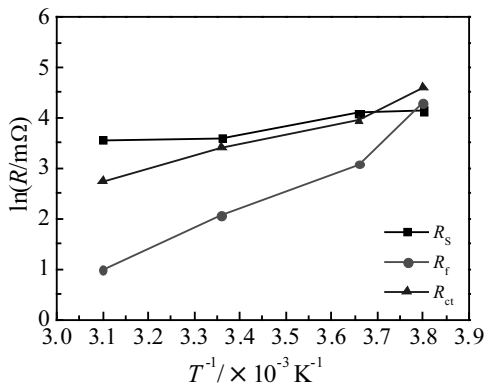


图 6 NCA 电池电极界面特性参数与温度的 Arrhenius 关系
Fig.6 Arrhenius relationship between interface characteristics parameters and temperatures for NCA battery

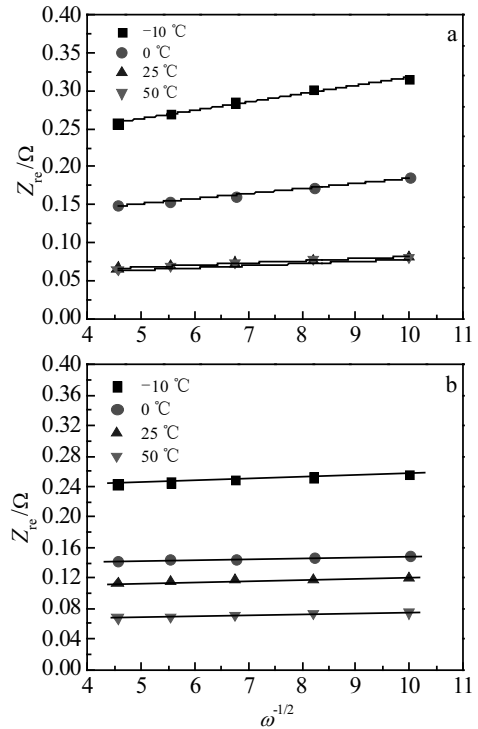


图 7 不同温度时 LFP 电池和 NCA 电池的 Z_{re} 与 ω^{-1/2} 关系图
Fig.7 Relationship between Z_{re} and ω^{-1/2} at various temperatures for LFP battery (a) and NCA battery (b)

电极高倍率放电的能力。通常，离子扩散系数可由下列公式求得： $D=R^2T^2/2A^2n^4F^4C^2\sigma^2$ ，其中 σ 是 Z_{re}-ω^{-1/2} 直线的斜率。因此可通过计算电池在不同温度时的 σ 比较 Li⁺的离子扩散系数。各环境温度时的 Z_{re} 与 ω^{-1/2} 关系如图 7 所示。

经计算，LFP 电池在 4 个环境温度时的离子扩散系数比值 $D_{-10\text{ °C}}:D_{0\text{ °C}}:D_{25\text{ °C}}:D_{50\text{ °C}}=1:2.891:19.43:20.77$ 。这表明，环境温度由-10 °C 上升到 25 °C 时，锂离子在固相材料中的扩散系数增长 1843%，25 °C 升温至 50 °C，离子扩散系数增长 7%。NCA 电池在 4 个环境温度时的离子扩散系数比值 $D_{-10\text{ °C}}:D_{0\text{ °C}}:D_{25\text{ °C}}:D_{50\text{ °C}}=1:3.600:5.078:5.612$ 。环境温度由-10 °C 升高到 25 °C，离子扩散系数增长 407.8%，25 °C 升温到 50 °C，离子扩散系数增长 10.5%。这表明 LFP 电池的固相离子迁移速率受低温影响较大，而 NCA 电池的固相离子迁移速率受低温影响较小。

3 结 论

- 1) NCA 电池的低温循环性能优于 LFP 电池。
- 2) 2 种电池的欧姆电阻、SEI 膜电阻以及电荷转移电阻均随温度升高而减小。
- 3) LFP 电池的欧姆电阻、SEI 膜电阻在-10~25 °C

温度区间与温度符合 Arrhenius 关系; 电荷转移电阻在 $-10\sim 50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 温度区间与温度符合 Arrhenius 关系。

4) NCA 电池的膜电阻和电荷转移电阻在温度范围 $0\sim 50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时与温度符合 Arrhenius 关系。

5) 固相离子迁移速率极速变缓是 LFP 电池低温电学性能差的主要原因, 膜电阻和电荷转移电阻快速增大是 NCA 电池低温性能差主要原因。

参考文献 References

- [1] Zhang Yong, Huo Qingyuan, Du Peipei *et al. Synthetic Metals* [J], 2012, 162(13-14): 1315
- [2] Yuan Lixia, Wang Zhaohui, Zhang Wuxing *et al. Energy Environmental Science*[J], 2011, 4(2): 269
- [3] Wang Jiajun, Sun Xueliang. *Energy Environmental Science*[J], 2012, 5(1): 5163
- [4] Xia Lan(夏 兰), Li Suli(李素丽), Ai Xinping(艾新平) *et al. Progress in Chemistry*(化学进展)[J], 2011, 23(2): 328
- [5] Zhao Xuejuan, Xiao Huahua, Wang Qingsong *et al. Industrial Crops and Products*[J], 2013, 50: 383
- [6] Ping Ping, Wang Qingsong, Kong Depeng *et al. Journal of Electroanalytical Chemistry*[J], 2014, 731: 119
- [7] Andre D, Meiler M, Steiner K *et al. Journal of Power Sources* [J], 2011, 196(12): 5334
- [8] Suresh P, Shukla A K, Munichandraiah N. *Journal of Applied Electrochemistry*[J], 2002, 32(3): 267
- [9] Vetter J, Novák P, Wagner M R *et al. Journal of Power Sources*[J], 2005, 147(1-2): 269
- [10] Li J, Murphy E, Winnick J *et al. Journal of Power Sources*[J], 2001, 102(1-2): 294
- [11] Ecker M, Gerschler J B, Vogel J *et al. Journal of Power Sources*[J], 2012, 215: 248
- [12] Murugan A V, Reddy M V, Campet G *et al. Journal of Electroanalytical Chemistry*[J], 2007, 603(2): 287
- [13] Terbouche A, Lameche S, Ait-Ramdane C *et al. Measurement* [J], 2016, 92: 524
- [14] Xi Anjing(席安静), Tian Guangyu(田光宇), Bai Peng(白鹏). *Battery Bimonthly*(电池)[J], 2012, 42(2): 77
- [15] Prabu M, Selvasekarapandian S, Reddy M V *et al. Journal of Solid State Electrochemistry*[J], 2012, 16(5): 1833
- [16] Reddy M V, Rao G V S, Chowdari B V R. *Journal of Power Sources*[J], 2010, 195(17): 5768
- [17] Reddy M V, Sakunthala A, Selvasekarapandian S *et al. Journal of Physical Chemistry C*[J], 2013, 117(18): 9056
- [18] Lv Dongsheng(吕东生), Li Weishan(李伟善), Liu Xi(刘煦) *et al. Battery Bimonthly*(电池)[J], 2003, 33(5): 326
- [19] Xiao L F, Cao Y L, Ai X P *et al. Electrochimica Acta*[J], 2004, 49(27): 4857
- [20] Andersson A M, Edstrom K. *Journal of the Electrochemical Society*[J], 2001, 148(10): 1100
- [21] Ishikawa M, Tasaka Y, Yoshimoto N *et al. Journal of Power Sources*[J], 2011, 97-98: 262

Impedance Parameters Arrhenius Properties Analysis for Lithium Ion Batteries

Wang Kangkang, Gao Fei, Yang Kai, Geng Mengmeng, Liu Hao, Fan Maosong, Zhang Mingjie
(State Key Laboratory of Operation and Control of Renewable Energy & Storage Systems,
China Electric Power Research Institute, Beijing 100192, China)

Abstract: The influence of ambient temperatures on charging capacities of 18650 type LFP and NCA batteries were investigated, and the performance in low temperature was compared. The electrochemical impedance measurements were taken at various temperatures, the values of ohm, film and charge transfer resistances were confirmed according to equivalent circuits. The results show that as for LFP batteries, the ohmic resistance and film resistance are well meet the Arrhenius relations in the range of $-10\sim 25\text{ }^{\circ}\text{C}$, however, in a wider range of $-10\sim 50\text{ }^{\circ}\text{C}$ charge transfer resistance is well meet. However, as for NCA batteries, the film resistance and charge transfer resistance are complied with Arrhenius relations in range of $0\sim 50\text{ }^{\circ}\text{C}$. The comparison analyses of solid phase ion diffusion coefficient at different temperatures indicate that the ion diffusion rate of LFP battery is obviously affected by low temperatures, nevertheless, slightly affected for the NCA battery.

Key words: LiFePO₄ battery; electrochemical impedance; Arrhenius relation; ion diffusion coefficient

Corresponding author: Gao Fei, Ph. D., State Key Laboratory of Operation and Control of Renewable Energy & Storage Systems, China Electric Power Research Institute, Beijing 100192, P. R. China, Tel: 0086-10-82813028, E-mail: gaofei2@epri.sgcc.com