

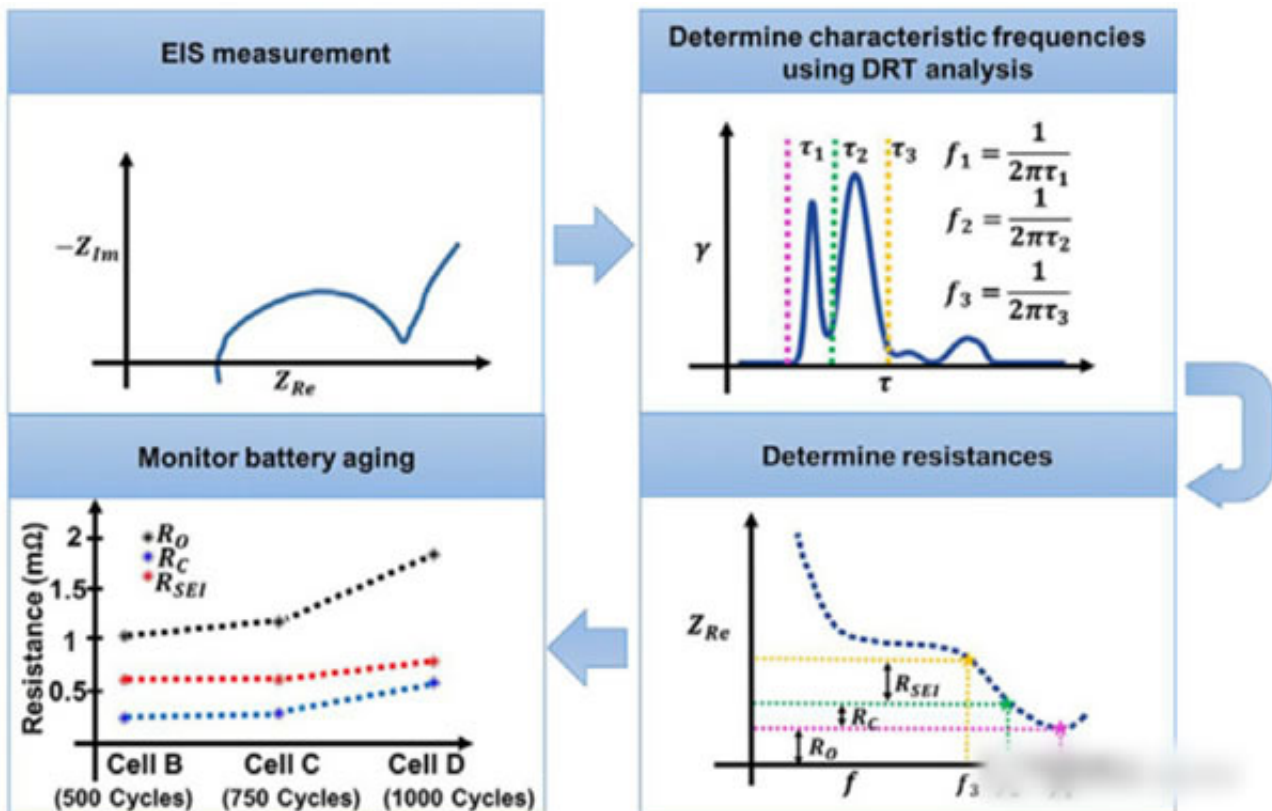
“三点式”交流阻抗方法快速监控锂离子电池寿命衰减

通常我们认为锂离子电池寿命衰减大都与界面副反应有关,例如估计持续的SEI膜生长,正极表面结构变化等,界面副反应在导致电池可逆容量衰减的同时还会引起电池内阻的增加,因此内阻常常被用作反映电池寿命衰减的一个重要的指标。锂离子电池的内阻分为两种:一种是直流内阻,通常通过脉冲放电的方式测量,主要能够反应电池内部极化和欧姆阻抗的情况;一种是交流阻抗,交流内阻能够反应的信息则比较丰富,例如电池欧姆阻抗、电荷交换阻抗和扩散阻抗等都能够清晰的反映在交流阻抗图谱中,通过等效电路拟合我们能够区分锂离子电池中这几种不同的阻抗形式。然而,交流阻抗测试非常耗费时间,我们以100KHz-0.01Hz这样的一个常规交流阻抗测试为例,其耗时可达15分钟以上,严重影响了测试效率,因此交流阻抗测试仅仅是作为实验中一种研究手段使用。

近日,国防科技大学的XingZhou(第一作者)和清华大学的Minggao Ouyang(通讯作者)等人采用三点交流阻抗方法对锂离子电池的容量衰减进行检测,不但大幅缩短了测试时间,还很好的保证了测试精度,并实现对欧姆阻抗 R_O 、接触阻抗 R_C 和SEI膜阻抗 R_{SEI} 区分,对于交流阻抗方法在锂离子电池寿命衰减实时监测中的应用具有非常重要的意义。

交流阻抗的测试原理是通过电池内部不同阻抗类型的反映速度不同(弛豫时间)来实现对电池内部阻抗的区分,在较高的频率下反映的是反应速度较快的欧姆阻抗,随后中频段是稍慢的SEI膜阻抗、电荷交换阻抗,在低频段则主要速度最慢的固相扩散阻抗。

实验中Xing Zhou将电池的阻抗分为五个部分:1)欧姆阻抗 R_O ,主要来自电解液离子阻抗和电极的电子阻抗;2)接触阻抗 R_C ,主要来自活性物质颗粒之间,以及活性物质颗粒与集流体之间的接触阻抗;3)SEI膜阻抗 R_{SEI} ,主要来自SEI膜;4)电荷交换阻抗 R_{CT} ,主要来自正负极界面的电化学反应;5)扩散阻抗 R_D ,主要来自 Li^+ 在活性物质内部扩散。



很多情况下我们会将欧姆阻抗与接触阻抗混为一谈,但是实际上接触阻抗与欧姆阻抗还是有很大区别的,接触阻抗主要来自于活性物质颗粒之间,以及活性物质与集流体之间的接触阻抗,这种阻抗看上去像是一个纯电阻,但是考虑到这些颗粒存在比较大的表面积(裸露在电解液之中),因此接触阻抗实际上可以看作一个欧姆阻抗与电容的并联形式,与欧姆阻抗具有不同的弛豫时间,可以通过交流阻抗测试与欧姆阻抗进行区分。

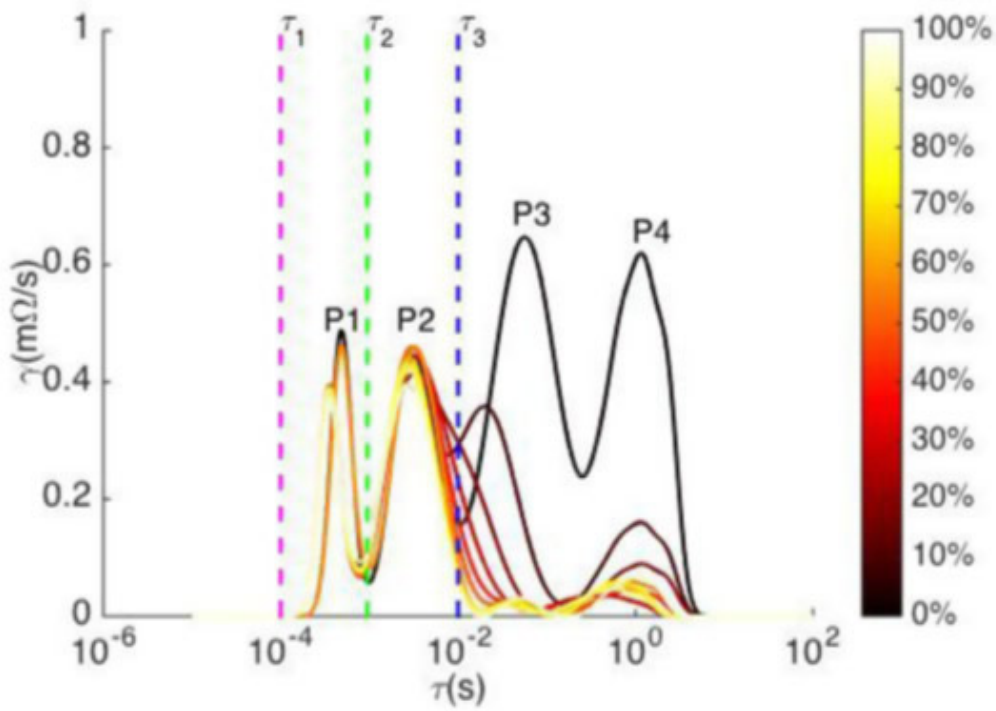
Active materials



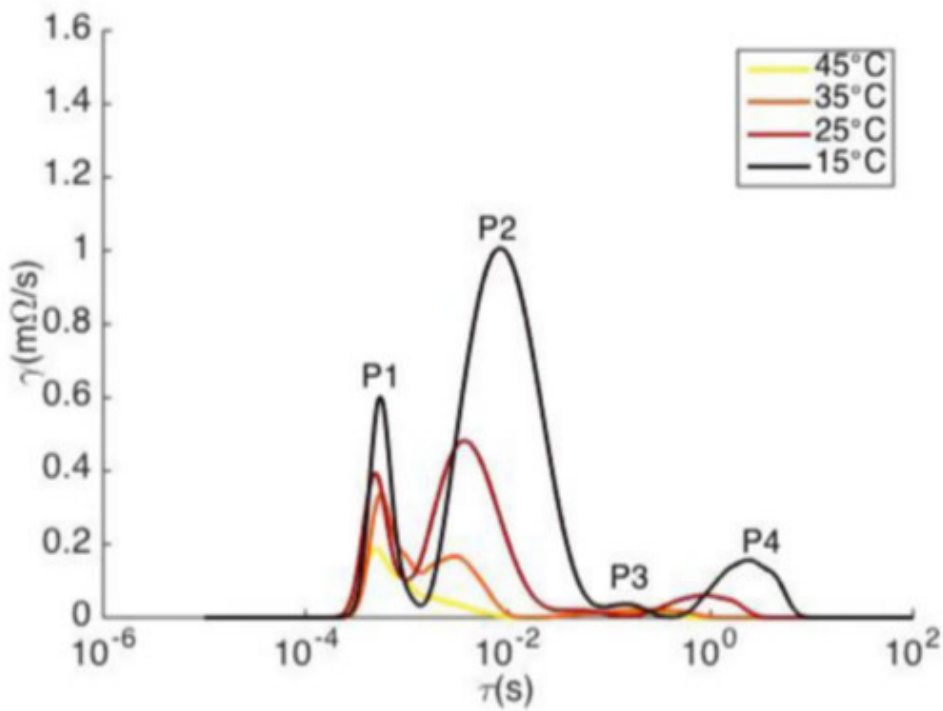
Current collector

等效电路拟合是处理EIS数据最为常见的方法，但是采用等效电路拟合时只有阻抗的弛豫时间的区别达到一到两个数量级以上时才能进行区分，因此这种方法实际上是一种分辨率较低的方法，因此Xing Zhou在这里并没有采用等效电路拟合的方法，而是采用了弛豫时间分布（DRT）的方法对交流阻抗数据进行处理。

从下图的弛豫时间分布曲线能够看到在整个范围内包含四个峰P1-P4，每个峰都代表一个弛豫时间不同的阻抗。从下图a我们能够看到P1和P2峰与电池的SoC状态关系比较小，而P3和P4峰则与电池的SoC状态存在密切的相关性，我们知道电荷交换阻抗与活性物质的荷电状态存在密切的关系，因此P3和P4主要反映的电荷交换阻抗。从下图b我们注意到随着温度的降低几个主要的峰都出现了一定程度的右移的现象，并且极化阻抗值也出现了明显的增加，特别是P2峰相比于P1峰受到温度的影响更大，我们知道SEI膜的阻抗受温度的影响非常大，而接触阻抗受温度影响相对比较小，因此P1峰主要反映接触阻抗，P2峰主要反映SEI膜阻抗。



(a)



(b)

由于电荷交换阻抗和Li+扩散阻抗受电池的SoC影响很大，因此测试强需要调整电池的SoC状态至固定状态，需要耗费大量时间，为了提高测试效率Xing Zhou通过检测电池的欧姆阻抗 R_O ，接触阻抗 R_C 和SEI膜阻抗 R_{SEI} 的方法对电池的寿命衰减进行监控，三种阻抗能够反映锂离子电池不同的衰减模式，例如 R_O 的增大主要反映电解液的分解， R_C 增加反映活性物质与集流体之间失去导电连接， R_{SEI} 增加反映SEI膜生长导致的电池的阻抗增加。

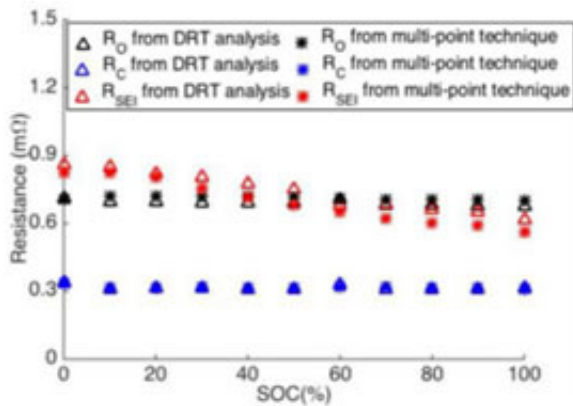
虽然我们确定了需要测量的参数，但是如果我们仍然采用传统的交流阻抗测试数据获得三种阻抗的数据，我们仍然面临着测试时间过长的的问题，为了有效缩短测试时间，Xing Zhou选择了三个频率（ f_1 、 f_2 、 f_3 ）进行测试， $Z(f_1)$ 主要是欧姆阻抗， $Z(f_2)$ 为欧姆阻抗+接触阻抗， $Z(f_3)$ 为欧姆阻抗+接触阻抗+SEI膜阻抗，因此阻抗 R_O 、 R_C 和 R_{SEI} 可以通过下式计算获得。

$$R_O \approx \text{Real}(Z(f_1)) \tag{2}$$

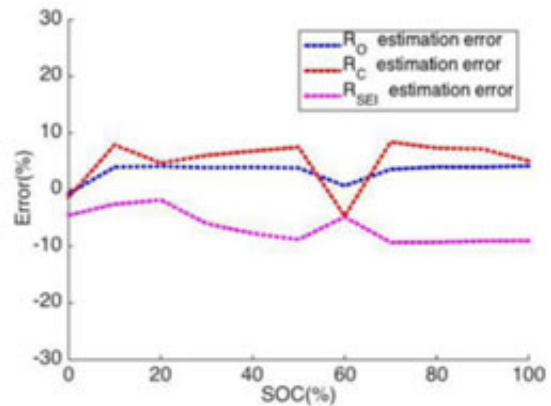
$$R_C \approx \text{Real}(Z(f_2)) - \text{Real}(Z(f_1)) \tag{3}$$

$$R_{SEI} \approx \text{Real}(Z(f_3)) - \text{Real}(Z(f_2)) \tag{4}$$

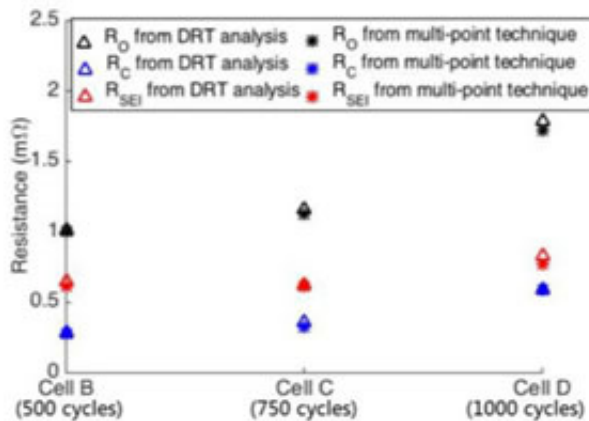
下图为普通EIS测试与三点式EIS测试得到的阻抗数据，从下图可以看到通过传统的交流阻抗与三点式交流阻抗测试得到的 R_O 、 R_C 和 R_{SEI} 结果是非常接近的，误差小于10%，同时从下图c我们能够看到三点式测量方法在电池的整个生命周期中测量误差都是非常小的，因此该方法可以应用于锂离子电池整个生命周期中的寿命衰减实时监测。



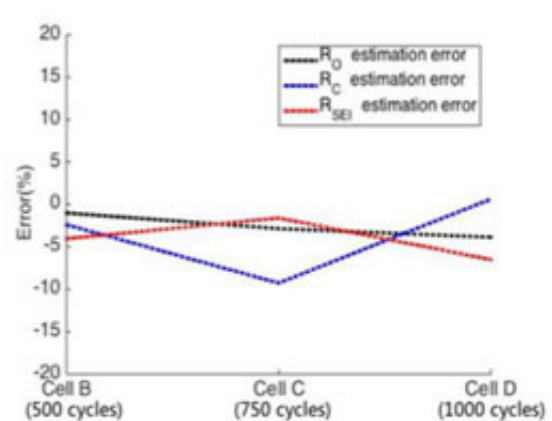
(a)



(b)



(c)



(d)

交流阻抗测试速度慢，难以在实际电池检测中使用，而Xing Zhou通过对电池不同阻抗的弛豫时间分布分析设计了三点式交流阻抗测试，不仅大幅缩短了测试时间，还保证了高测试精度，并实现了对RO、RC和RSEI三种阻抗的分析，对于交流阻抗测试方法在锂离子电池实时监测中的应用具有重要的意义。

原文地址：<http://www.china-nengyuan.com/tech/134053.html>