

## 支持资料

### 用于监测锂离子电池老化的易于实现的多点阻抗技术

周<sup>a, b</sup>兴, 潘<sup>a\*</sup>正强, 韩<sup>b</sup>学兵, 卢<sup>b</sup>兰光, 欧阳明高

<sup>a</sup> 国防科学技术大学系统工程学院, 长沙 410072

电子邮件:[panzhengqiang@nudt.edu.cn](mailto:panzhengqiang@nudt.edu.cn)

<sup>b</sup> 清华大学汽车工程系, 汽车安全与能源国家重点实验室, 北京 100084

电子邮件:[ouymg@tsinghua.edu.cn](mailto:ouymg@tsinghua.edu.cn)

\*通讯作者

A. 实验与结果

本研究采用了 4 个商用大幅面  $\text{LiNiM}_{1/3}\text{nCoO}_{1/3}$ /石墨  $1/3$  袋  $2$  电池。电池的标称容量为 24ah，充电截止电压为 4.2V，放电截止电压为 2.7 V。实验前，A 电池在 25C 的环境下储存了大约一年。电池 B、电池 C、电池 D 分别在 45℃、1c 充放电倍率下进行循环试验老化。在 EIS 测量之前，按照推荐的方案测量电池容量，即电池以  $1/3$  C 的速率充电至 4.2 V，然后保持在 4.2 V，直到电池电流小于  $1/20\text{C}$  的临界值，然后以  $1/2\text{C}$  的速率放电至 2.7 V。该过程重复了 3 个周期。细胞的基本信息见表 1。

表 1。细胞基本信息

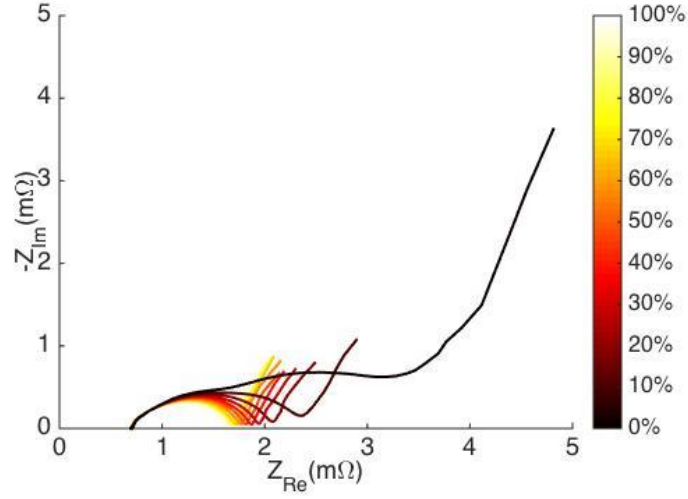
手机号	额定容量	周期数	目前的容量	全音阶
电池一个	24 啊	-	23.7 啊	99%
计算单元 B	24 啊	500 个周期	23.1 啊	96%
C 细胞	24 啊	750 个周期	21.1 啊	88%
细胞 D	24 啊	1000 个周期	19.6 啊	82%

EIS 测量使用 Autolab PGSTAT302N 阻抗分析仪进行。交流电压幅值为 5 mV，频率从 2 kHz 到 10 mHz 不等。使用 Neware BTS-3000 测试台调节电池的 SOC。温度由 DGBELL BE-HL-150M3 温度箱控制。EIS 测量的数据质量经 Kramers-Kronig (KK)关系检验，残差小于 1%。

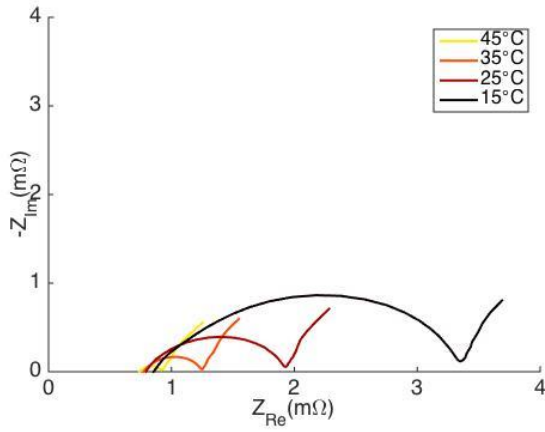
对于 cell A, EIS 数据在 25°C 下的 SOC 范围为 100%至 0%,间隔为 10%,如图 S1(A)所示。中频半圆和低频电容扩散分支高度依赖于 SOC,而高频域的阻抗数据对 SOC 的依赖性较弱。

在 15°C、25°C、35°C 和 45°C 条件下对 A 电池进行 EIS 测量,固定 SOC<sub>0</sub> 为 50%。如图 S1(b)所示,在较低温度下,宽频率范围内的阻抗数据增加。可以看出,中低频域的阻抗数据对温度的依赖性更强。

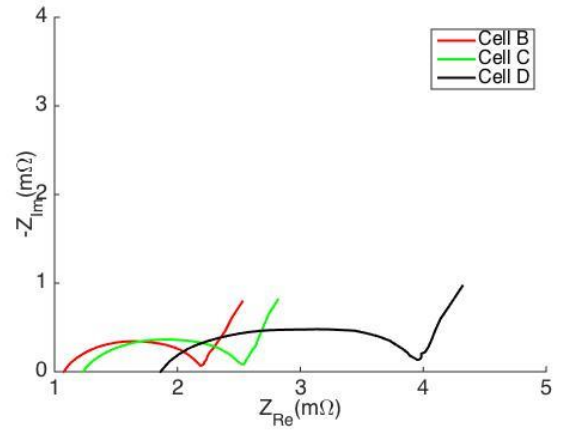
此外,在 25°C 下测量 50%SOC 下细胞 B、细胞 C 和细胞 D 的 EIS 数据。由于细胞的老化,EIS 数据在 Nyquist 图中向右侧移动,中频半圆的大小增大,如图 S1(c)所示。



(一)



(b)



(c)

图 S1。(a) a 细胞在 25°C 下不同 soc 下 EIS 数据的 Nyquist 图;(b)电池 A 在 50%SOC 下的不同温度;(c) 50%SOC 和 25°C 下的 B、c 和 D 细胞。

## B. DRT 分析

高频和中频范围的阻抗可以表示为多个  $rc$  元件的串联组合[1-3]。如[4]中提出的，低频扩散分支可以用广义有限长度 Warburg 单元(GFLW)和插层电容来建模。因此，阻抗表示为:

$$Z(f) = R_o + \int_0^\infty \frac{\gamma(\tau)}{1 + j2\pi f\tau} d\tau + Z_{diff}(f) \quad (\text{责任})$$

式中为欧姆电阻，第二项为无限组无限小差分 rc 元件的阻抗响应，为极化损耗的分布，

$$R_o\gamma(\tau)$$

$$Z_{diff}(f) = Z_w(f) + Z_c(f) = R_w \frac{\tanh([j2\pi f\tau_w]^{p_w})}{[j2\pi f\tau_w]^{p_w}} + \frac{1}{j2\pi f C_{ocv}} \quad (\text{B.2})$$

这里是 $Z_w$ GFLW 元件的阻抗，是插层电容的阻抗。 $Z_c$

如[2,3]中所指出的，包含低频扩散分支会导致阻抗不向实轴收敛。 $f \rightarrow 0$ 因此，在 DRT 分析之前，有必要从阻抗数据中提取扩散阻抗。

在本次预处理活动中，对低频扩散分支进行拟合，然后从 EIS 数据中减去，如图 S2 所示。 $Z_{diff}$ 对于剩余的 EIS 数据，可以计算 DRT 结果[5]。

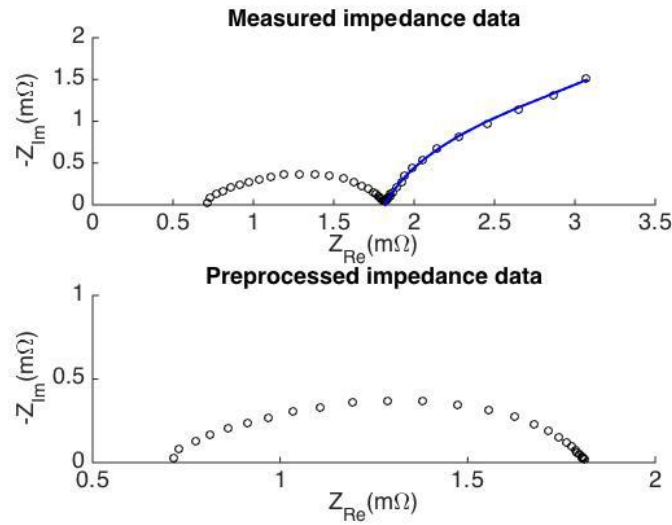


图 S2。A 电池在 SOC 为 50%和 25°C 时的阻抗测量数据和预处理阻抗数据

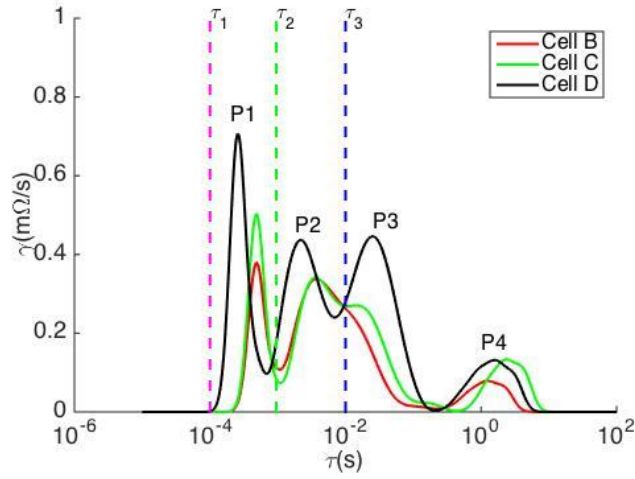


图 S3。细胞 B、细胞 C 和细胞 D 在 50%SOC 和 25°C 下的 DRT 结果。

### C. 个别极化损失的阿伦尼乌斯行为

为了定量研究单个极化损耗的温度依赖性，在电池 A 上进行了 EIS 测量，温度范围从 -20°C 到 45°C，间隔 5°C，SOC 为 50%。然后，通过 DRT 方法得到了欧姆、接触电阻、SEI 和电荷转移电阻。

图 S4 显示极化电阻较好地遵循阿伦尼乌斯行为。通过简单的拟合，可以计算出单个活化能。欧姆活化能、接触活化能、SEI 活化能和电荷转移电阻活化能分别为 0.09 eV、0.16 eV、0.79 eV 和 0.67 eV。

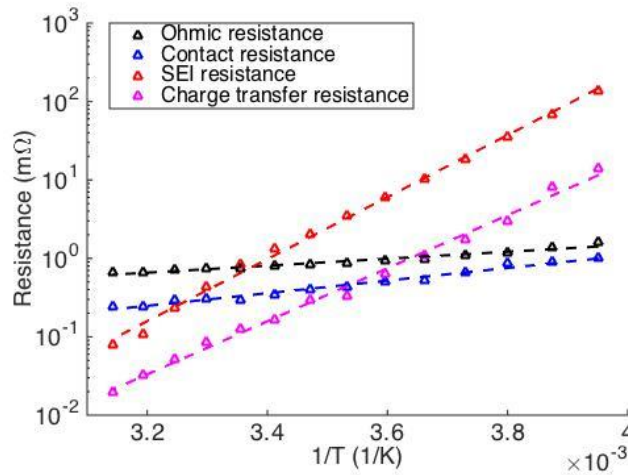


图 S4。极化电阻与绝对温度的反比，以及相应的阿伦尼乌斯拟合。

## 命名法

$R_O$	欧姆电阻, $\Omega$
$R_C$	接触电阻, $\Omega$
$R_{SEI}$	抗 SEI; $\Omega$
$R_{CT}$	电荷转移电阻, $\Omega$
$R_D$	扩散阻力, $\Omega$
$R_p$	极化电阻, $\Omega$
$\tau$	时间常数,s
$\gamma$	松弛时间的分布函数, $\Omega/s$
$f$	频率,赫兹
$Z$	阻抗, $\Omega$
$Z_{diff}$	扩散阻抗, $\Omega$
$Z_w$	广义有限长度 Warburg (GFLW)单元阻抗; $\Omega$
$Z_C$	插层容量阻抗; $\Omega$
$C_{ocv}$	夹层的能力,F



参考文献。

[1]刘志强, 刘志强, 《阻抗谱的理论、实验与应用》, 中国机械工程, 2005。

[2] J. Illig, M. Ender, T. Chrobak, J. p . Schmidt, D. Klotz, E. iversi - tiffée, 基于阻抗模型的 lifepo<sub>4</sub> 阴极电荷转移分离, 电化学学报。Soc. 159 (2012) A952-A960。jes doi: 10.1149/2.030207。

[3] J. p . Schmidt, T. Chrobak, M. Ender, J. Illig, D. Klotz, E. iversi - tiffmoei, 阻抗谱法研究 lifepo<sub>4</sub> 正极材料, 电源学报, 36(2011):5342-5348。doi: 10.1016 / j.jpowsour.2010.09.121。

[4]李建军, 李建军, 李建军, 锂离子掺杂石墨电极的电化学阻抗和循环伏安特性的同时测量和建模, 物理学报。化学。B. 101(1997) 4630-4640。doi: 10.1021 / jp9701909。

[5]陈建军, 张建军, 张建军, 基于贝叶斯和层次贝叶斯方法的电化学阻抗谱分析, 电化学学报。Acta. 167(2015) 439-454。doi: 10.1016 / j.electacta. 2015.03.123。