



爱思唯尔

内容列表可在ScienceDirect上找到

Journal of Power Sources

期刊主页: [www.elsevier.com/locate/jpowsour](http://www.elsevier.com/locate/jpowsour)



简短的沟通

# 一种易于实现的多点阻抗技术，用于监测锂离子电池的老化

邢Zhou<sup>a,b</sup>，正强Pan<sup>a,\*</sup>，学兵Han<sup>b</sup>，兰光Lu<sup>b</sup>，明高Ouyang<sup>b,\*\*</sup>

<sup>a</sup>国防科学技术大学系统工程学院，长沙410072

<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

H. H. H. I. H. H.

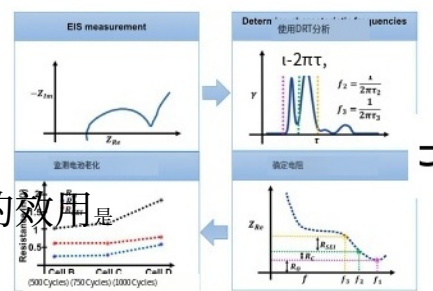
Graph I caa a b s a a c t

· 它需要阻抗测量在只测量频率点。三个频率点使用DRT分析校准。

· Itresistances。能区分

欧姆、接触和SEI吗

· 在监测电池老化方面的效用是演示。



这是我最喜欢的

摘要。

关键词:  
锂离子电池电动汽车电化学阻抗  
健康状态电池监测与筛选

对锂离子电池的快速诊断技术的需求正在升级。传统的基于阻抗的诊断方法通常需要时间才能完成完整的电化学阻抗谱测量，并且需要复杂的计算来提取电池信息，因此在电池监测中的应用有限。在这项研究中，我们提出了一种多点阻抗技术，涉及三个特征频率点的阻抗测量，并且能够分离欧姆、接触和固体电解质间相电阻。特征频率点使用弛豫时间分布法进行校准。这种多点阻抗技术具有大规模高通量电池监测和筛选的潜力。

## 1. 介绍

电化学阻抗谱(EIS)是锂离子电池表征和诊断的常规技术。通过对EIS数据的解释，可以识别出具有不同时间常数的物理化学过程，并提取物理参数来评估电池的性能[1,2]。等效电路模型(ecm)常用于复杂非线性最小二乘(CNLS)拟合法分析EIS数据[3-12]。

然而，正如Refs. [13,14]，如果没有物理上有意义的拟合模型和良好的初始参数选择，ECM方法无法保证过程的合理识别和参数的合理估计。为了估计物理过程的数量并对ECM参数进行良好的初始估计，Huang等人[14]提出了对Bode和Nyquist表示的阻抗数据进行图形分析。另一种基于理论的替代方法是采用基于物理的阻抗模型[15-21]。

松弛时间分布(DRT)方法允许

\* Corresponding author.

\*\* Corresponding author.

E-mail addresses: [panzhengqiang@nudt.edu.cn](mailto:panzhengqiang@nudt.edu.cn) (Z. Pan), [ouymg@tsinghua.edu.cn](mailto:ouymg@tsinghua.edu.cn) (M. Ouyang).

以无与伦比的分辨率将EIS数据反卷积到多个相关的宽频率范围内的极化过程[22,23]。Illig等[14]采用DRT方法分离LiFePO<sub>4</sub>阴极固态扩散、电荷转移反应和活性材料与集流体之间的接触电阻相关的极化。同一组的后续工作进一步确定了这些过程的具体时间常数和极化电阻[25]。此外,使用参考电极, Illig等人[26]能够分别分离与阴极和阳极相关的极化损耗。最近, DRT方法被用于比较18650细胞中的不同阴极[27]。

通常, DRT方法需要在很宽的频率范围内进行EIS测量, 这通常需要使用商用电化学工作站进行, 并且涉及复杂的计算, 通常需要离线进行。这两个局限性限制了DRT方法在大规模高通量电池监测和筛选中的应用。作为修正这一问题的初步尝试之一, Love等人[28,29]提出了一种单点阻抗诊断方法, 用于监测LiCoO<sub>2</sub>电池的过充电滥用和健康状态(SOH)。在整个荷电状态(SOC)范围内, 单个指定频率下的阻抗响应几乎不变, 被认为与固体电解质膜相(SEI)膜有关。虽然简单, 但这种单点阻抗方法取决于整体阻抗量, 单个贡献完全抹去。

本文提出了一种易于补充、计算简单、能够区分欧姆电阻、接触电阻和SEI电阻的多点阻抗技术, 用于锂离子电池的监测和筛选。本文剩下的部分组织如下。第二节介绍了使用DRT方法将极化损耗分解为欧姆、电接触、SEI和电荷转移部分。根据上述详细的极化击穿, 在第三节中, 选择了三个特征频率点, 并演示了多点阻抗技术的实用性。第四节总结了主要发现。

## 2. 极化损耗的分离

根据前人的研究[23,30], 将锂离子电池的极化损耗分为五个部分:(1)欧姆电阻 $R_o$ , (2)接触电阻 $R_c$ , (3)SEI电阻 $R_{SEI}$ , (4)电荷转移电阻 $R_{CT}$ , (5)扩散电阻 $R_D$ 。 $R_o$ 与电解质中的离子传导和电极中的电子传导有关。 $R_c$ 是由活性材料和集流体之间的电接触产生的。 $R_{SEI}$ 与锂离子通过SEI膜的输运有关。 $R_{CT}$ 与电极/电解质界面上电化学反应的激活有关。 $R_D$ 源于锂离子在电解质和固体活性颗粒中的扩散(参见参考文献)。[19,20]详细讨论了它们的差异)。这些极化电阻对荷电状态(SOC)和温度的依赖性不同。 $R_o$ ,  $R_c$ 和 $R_{SEI}$ 与SOC几乎无关, 因为相应的极化损失与固体活性颗粒中锂离子的浓度无关。相反, 由于电荷转移和扩散过程依赖于固体活性颗粒的浓度,  $R_{CT}$ 和 $R_D$ 具有高度的soc依赖性。另一方面, 极化电阻的活化能也与相应的物理机制有关。Jamnik等人[31]提出, 接触阻抗不是纯粹的电阻, 而是电阻与电容的并联, 在奈奎斯特图中体现为高频半圆。此外, 接触阻抗可能会表现出来

一个时间常数分布, 正如在两者之间的分离距离上有一个分布, 如图1所示。凭借这一点, 可以将接触电阻与欧姆电阻区分开来, 欧姆电阻具有单个极小的时间常数, 可以安全地将其视为纯电阻。采用DRT方法来区分这些电阻。

实验中使用了四个商用大幅面LiNi<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub>/graphite袋细胞(表示为细胞A-D)。实验过程和原始EIS数据在配套材料中给出。为了进行有意义的DRT分析, 可以消除低频范围内的扩散阻抗, 这是Illig[24,25]提出的。然后, 利用DRT方法对剩余阻抗谱进行反卷积, 详见支撑材料。

电池A在25°C时SOC范围为100%至0%的DRT结果如图2(A)所示。可以清楚地识别出四个单独的峰, 记为P1-4。每个峰对应一个单独的过程。对于时间常数为 $\tau_L \sim \tau_U$ 的单个过程, 极化电阻 $R_p$ 可由Eq.(1)计算, 由支撑材料导出:

$$R_p = \int_{\tau_L}^{\tau_U} \gamma(\tau) d\tau \quad (1)$$

其中 $\gamma$ 表示极化损耗的分布,  $\gamma(\tau)d\tau$ 因此是由时间常数介于 $\tau$ 和 $\tau+d\tau$ 之间的极化损耗贡献的电阻。关于欧姆电阻, 它对应于一个极小的时间常数, 因此, 不能直接从图2中读取。相反, 我们可以通过将支撑材料中的Eq. (B.1)拟合到阻抗数据中来确定欧姆电阻作为模型参数。

如图2(a)所示, P1和P2的SOC依赖性较弱。相反, P3和P4高度依赖于SOC。特别是当SOC低于20%时, P3和P4随着SOC的降低而迅速增加。因此, P3和P4与电荷转移电阻有关。然而, 本研究并未尝试进一步区分阳极和阴极。

图2(b)显示了电池A在15°C至45°C四种温度下50%SOC下的DRT结果。这四个峰是温度相关的。随着温度的降低, P2-4的时间常数向右移动, P1-4的极化电阻显著增大。此外, P2对温度的敏感性远高于P1。据报道, SEI电阻高度依赖于温度[32], 而接触电阻被认为是弱温度依赖。因此, 我们将P1和P2分别归为接触阻抗和SEI阻抗。

图S4给出了这四种电阻与温度的关系。在电阻的对数和绝对温度的倒数之间观察到线性关系。根据Arrhenius定律的线性关系, 四个电阻的活化能分别为: $R_o$ 为0.09 eV,  $R_c$ 为0.16 eV,  $R_{SEI}$ 为0.79 eV,  $R_{CT}$ 为0.67 eV。参考文献[24]报道了LiFePO<sub>4</sub>阴极的eV为0.14 $R_o$ , eV为0.06 $R_c$ , eV为0.72 $R_{SEI}$ , eV为0.45 $R_{CT}$ 。从极化击穿中获得的信息总结在图3中。

## 3. 多点阻抗技术

极化电阻对SOC的依赖性不同。具体来说, 电荷转移和扩散电阻是高度依赖于soc的。开发基于阻抗的监测和筛选技术是本研究的目标, 应采用与SOC无关的电阻, 否则我们需要调整电池SOC, 这既费时又耗钱。因此, 本工作利用前三种电阻来监测电池老化。例如,  $R_o$ 的增加通常反映了电解质的分解,  $R_c$ 的增加反映了电流造成的接触损耗

<sup>1</sup> In this work, SOC is defined by  $C_N - Q_D / C_N$ , where  $C_N$  is the nominal capacity, and  $Q_D$  is the capacity discharged from a fully charged battery cell.

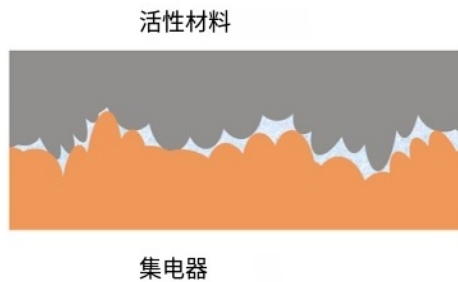
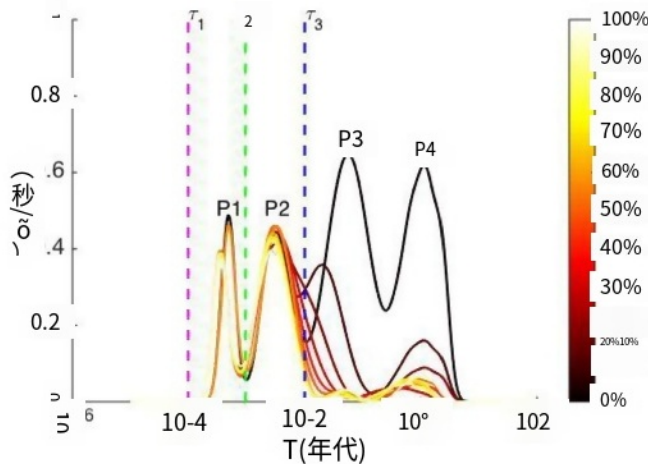
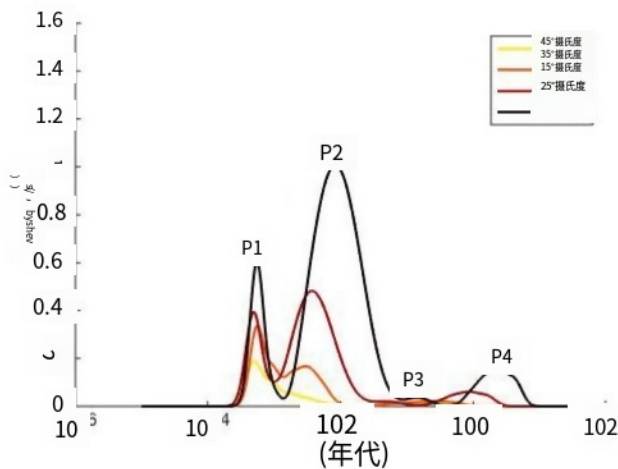


图1所示。活性材料与集流器接触示意图。



(一)



(b)

图2所示。细胞在不同soc下25°C的DRT结果(a);(b)在50%SOC下的不同温度。

和 $R_{SEI}$ 的增加分别表现为SEI的增长，这被认为是电池退化的主要原因[33]。

那么关键问题就变成了如何以最小的成本快速确定这三个电阻。虽然采用DRT方法可以获得极化电阻，但EIS测量的频

率范围较宽，计算复杂，限制了其在大规模电池监测中的应用。为了快速监测电池，提出了一种替代方法来近似DRT法获得的极化电阻。

在一定频率下的总阻抗在不同程度上由所有极化损耗贡献。在某些特征频率上，其中一个或几个过程得到充分发展。我们选择三个这样的特征频率点 $f_1$ 、 $f_2$ 和 $f_3$ ，阻抗 $Z(f_1)$ 几乎完全由欧姆损耗贡献， $Z(f_2)$ 由欧姆和接触损耗的总和贡献， $Z(f_3)$ 由欧姆、接触和SEI损耗的总和贡献。然后，可以直接计算下面的欧姆、接触和SEI电阻：

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

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

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

特征频率点 $f_i$ 由第2节DRT分析得到的特征时间常数 $\tau_i$ 计算得到，通过 $f_i = 1/2\pi\tau_i$ 如图2(a)所示，在25°C时，我们得到 $\tau_1 = 10^{-4}$ s， $\tau_2 = 9.5 \times 10^{-4}$ s和 $\tau_3 = 10^{-2}$ s。时间常数小于 $\tau_1$ 的极化损耗对应于欧姆电阻，而接触电阻和SEI电阻分别在 $\tau_1 \sim \tau_2$ 和 $\tau_2 \sim \tau_3$ 范围内占主导地位。

我们进一步发现，同一组 $\tau_i$ 适用于不同老化水平的同类不同电池，这使得该技术能够诊断电池老化。图S3给出了细胞B(500个周期)、细胞C(750个周期)和细胞D(1000个周期)的DRT结果，其中标记出了从细胞A获得的 $\tau_1$ 、 $\tau_2$ 和 $\tau_3$ 。con-cluded,特征时间常数的三个细胞不同老化水平相当接近细胞a (DRT的结果,明确时间常数 $10^{-4}$ s特点, $10^{-3}$ s和 $10^{-2}$ s细胞B, $10^{-4}$ s, $10^{-3}$ s和 $10^{-2}$ s细胞C和 $10^{-4}$ s $9 \times 10^{-4}$ s和 $9 \times 10^{-3}$ s细胞d.)

在确定 $f_i$ 之后，目前的问题是从eq中计算出的阻力有多好。(2)-(4)在三个特征频率上表示在整个频率范围内从DRT分析中提取的“真实”值。如图4(a)所示，三点阻抗技术计算的电阻在整个SOC范围内与它们的“真实”值一致，误差小于图4(b)所示的10%。此外，图4(c)验证了该技术也适用于准确(如图4(d)所示，误差小于10%)预测不同老化水平下电池的电阻。

## 4. 结论

本工作有助于提出一种多点阻抗技术，以显著降低成本监测锂离子电池的老化。在使用DRT方法对特征频率进行初始校准后，该技术能够估计不同老化水平下的欧姆、接触和SEI电阻，只需要在几个阻抗点进行阻抗测量。该技术的另一个优点是它对电池的SOC不敏感，从而免除了传统方法中调整SOC的难以承受的成本。在未来的工作中，我们将基于该技术开发一种低成本的器件，并将其实施到大规模的高通量电池监测和筛选中。

## 确认

基金资助:国家自然科学基金资助项目(批准号:No. 国际科技合作计划项目(项目编号:2016YFE0102200);北京市自然科学基金项目(项目编号:3184052)。本文作者感谢黄军博士

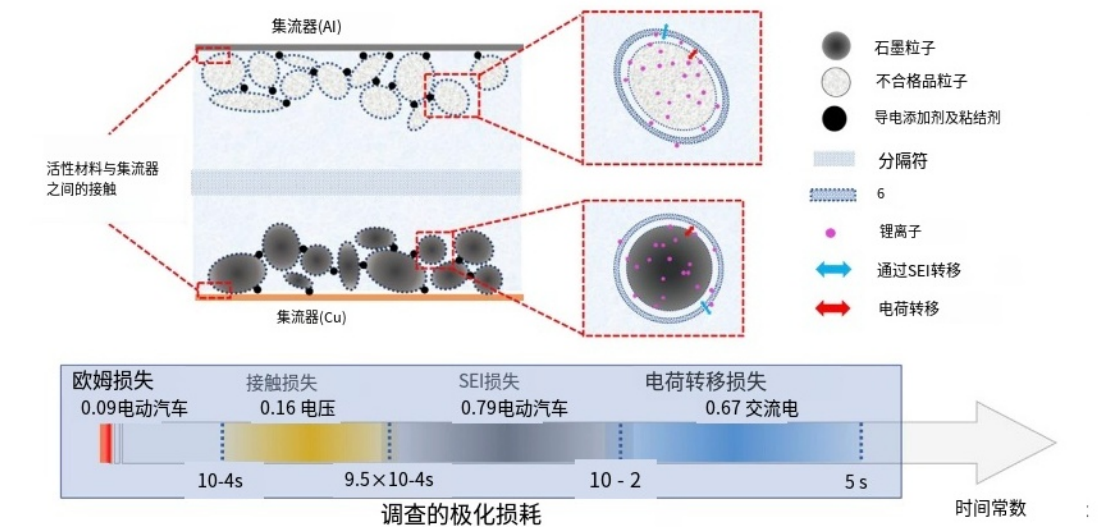


图3所示。25°C下NCM锂离子电池的极化示意图和击穿。

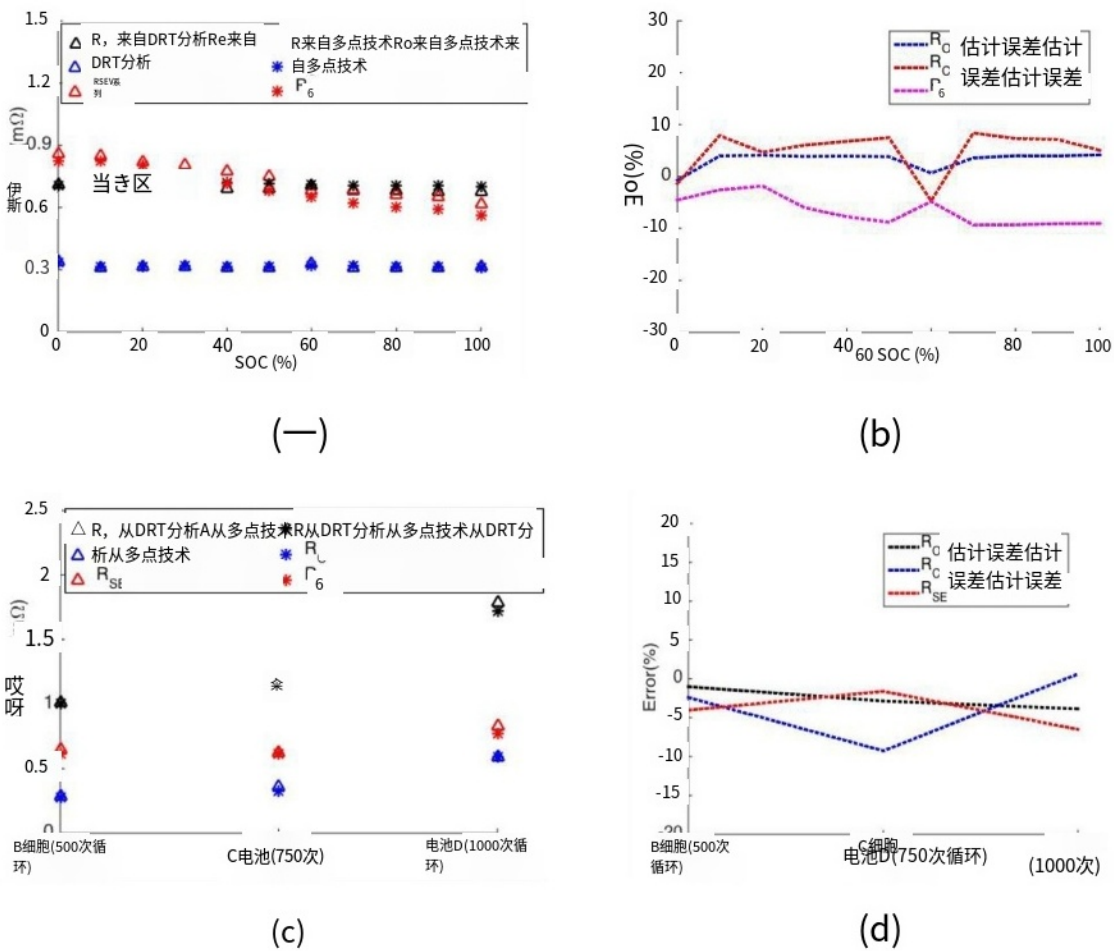


图4所示。DRT方法计算的极化电阻与多点阻抗技术计算的极化电阻比较。(a) 25°C时SOC变化的Cell a;(b) A细胞的估计误差;(c) 电池B、电池c和电池D在50%SOC和25°C条件下的估计误差;(d) 细胞B、细胞C和细胞d的估计误差。

中南大学进行有益的讨论和语言编辑。

附录A.补充资料

本文的补充数据可以在[https:// doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.11.087](https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.11.087)上找到。

参考文献。

[1] E. Barsoukov, J.R. Macdonald (Eds.), Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications, Wiley-Interscience, New York, 2005.  
[2] M.E. Orazem, B. Tribollet, Electrochemical Impedance Spectroscopy, John Wiley & Sons, 2011.  
[3] J.E.B. Randles, Kinetics of rapid electrode reactions, Discuss. Faraday Soc. 1 (1971)



- 11–19, <https://doi.org/10.1039/DF9470100011>.
- [4] M.D. Levi, D. Aurbach, Impedance of a single intercalation particle and of non-homogeneous, multilayered porous composite electrodes for Li-ion batteries, *J. Phys. Chem. B* 108 (2004) 11693–11703, <https://doi.org/10.1021/jp0486402>.
- [5] U. Tröltzsch, O. Kanoun, H.R. Tränkler, Characterizing aging effects of lithium ion batteries by impedance spectroscopy, *Electrochim. Acta* 51 (2006) 1664–1672, <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2005.02.148>.
- [6] C. Huang, K. Huang, S. Liu, Y. Zeng, L. Chen, Storage behavior of LiNi<sub>1</sub>/3Co<sub>1</sub>/3Mn<sub>1</sub>/3O<sub>2</sub>/artificial graphite Li-ion cells, *Electrochim. Acta* 54 (2009) 4783–4788, <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2009.02.018>.
- [7] Y. Zhang, C. Wang, Cycle-life characterization of automotive lithium-ion batteries with LiNiO<sub>2</sub> cathode, *J. Electrochem. Soc.* 156 (7) (2009) A527–A535, <https://doi.org/10.1149/1.3126385>.
- [8] D. Andre, M. Meiler, K. Steiner, H. Walz, T. Soczka-Guth, D.U. Sauer, Characterization of high-power lithium-ion batteries by electrochemical impedance spectroscopy. II: Modelling, *J. Power Sources* 196 (2011) 5349–5356, <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.07.071>.
- [9] K. Jalkanen, J. Karppinen, L. Skogström, T. Laurila, M. Nisula, K. Vuorilehto, Cycle aging of commercial NMC/graphite pouch cells at different temperatures, *Appl. Energy* 154 (2015) 160–172, <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2015.04.110>.
- [10] Q.A. Huang, Y. Shen, Y. Huang, L. Zhang, J. Zhang, Impedance characteristics and diagnoses of automotive lithium-ion batteries at 7.5% to 93.0% state of charge, *Electrochim. Acta* 219 (2016) 751–765, <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.09.154>.
- [11] Y. Leng, S. Ge, D. Marple, X.-G. Yang, C. Bauer, P. Lamp, C.-Y. Wang, Electrochemical cycle-life characterization of high energy lithium-ion cells with thick Li (Ni 0.6 Mn 0.2 Co 0.2) O<sub>2</sub> and graphite electrodes, *J. Electrochem. Soc.* 164 (2017) A1037–A1049, <https://doi.org/10.1149/2.0451706jes>.
- [12] C. Pastor-Fernández, K. Uddin, G.H. Chouchelamane, W.D. Widanage, J. Marco, A comparison between electrochemical impedance spectroscopy and incremental capacity-differential voltage as Li-ion diagnostic techniques to identify and quantify the effects of degradation modes within battery management systems, *J. Power Sources* 360 (2017) 301–318, <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2017.03.042>.
- [13] J. Ross MacDonald, Three to six ambiguities in immittance spectroscopy data fit-ting, *J. Phys. Condens. Matter* 24 (2012), <https://doi.org/10.1088/0953-8984/24/17/175004>.
- [14] J. Huang, Z. Li, B.Y. Liaw, J. Zhang, Graphical analysis of electrochemical impedance spectroscopy data in Bode and Nyquist representations, *J. Power Sources* 309 (2016) 82–98, <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.01.073>.
- [15] M. Doyle, J.P. Meyers, J. Newman, Computer simulations of the impedance re-sponse of lithium rechargeable batteries, *J. Electrochem. Soc.* 147 (2000) 99, <https://doi.org/10.1149/1.1393162>.
- [16] J.P. Meyers, M. Doyle, R.M. Darling, J. Newman, The impedance response of a porous electrode composed of intercalation particles, *J. Electrochem. Soc.* 147 (2000) 2930, <https://doi.org/10.1149/1.1393627>.
- [17] G. Sikha, R.E. White, Analytical expression for the impedance response for a li-thium-ion cell, *J. Electrochem. Soc.* 155 (2008) A893, <https://doi.org/10.1149/1.2976359>.
- [18] T.G. Zavalis, M. Klett, M.H. Kjell, M. Behm, R.W. Lindström, G. Lindbergh, Aging in lithium-ion batteries: model and experimental investigation of harvested LiFePO<sub>4</sub> and mesocarbon microbead graphite electrodes, *Electrochim. Acta* 110 (2013) 335–348, <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.05.081>.
- [19] J. Huang, J. Zhang, Theory of impedance response of porous electrodes: simplifications, inhomogeneities, non-stationarities and applications, *J. Electrochem. Soc.* 163 (2016) A1983–A2000, <https://doi.org/10.1149/2.0901609jes>.
- [20] J. Huang, Z. Li, J. Zhang, S. Song, Z. Lou, N. Wu, An analytical three-scale impedance model for porous electrode with agglomerates in lithium-ion batteries, *J. Electrochem. Soc.* 162 (2015) A585–A595, <https://doi.org/10.1149/2.0241504jes>.
- [21] J. Huang, H. Ge, Z. Li, J. Zhang, An agglomerate model for the impedance of secondary particle in lithium-ion battery electrode, *J. Electrochem. Soc.* 161 (2014) E3202–E3215, <https://doi.org/10.1149/2.027408jes>.
- [22] H. Schichlein, H. Schichlein, E. Ivers-tiffé, E. Ivers-tiffé, M. Voigts, A. Kru, H. Schichlein, A.C. Mu, A. Müller, M. Voigts, Deconvolution of electrochemical impedance spectra for the identification of electrode reaction mechanisms in solid oxide fuel cells, *J. Appl. Electrochem.* 32 (2002) 875–882, <https://doi.org/10.1023/A:1020599525160>.
- [23] M. Ender, J. Illig, J.P. Schmidt, D. Klotz, E. Ivers-tiffé, Identification of reaction mechanisms in lithium-ion batteries by deconvolution of electrochemical impedance spectra, The 15th International Meeting on Lithium Batteries - IMLB 2010, The Electrochemical Society, 2010Abstract #784.
- [24] J. Illig, M. Ender, T. Chrobak, J.P. Schmidt, D. Klotz, E. Ivers-Tiffée, Separation of charge transfer and contact resistance in LiFePO<sub>4</sub>-cathodes by impedance modeling, *J. Electrochem. Soc.* 159 (2012) A952–A960, <https://doi.org/10.1149/2.030207jes>.
- [25] J.P. Schmidt, T. Chrobak, M. Ender, J. Illig, D. Klotz, E. Ivers-tiffée, Studies on LiFePO<sub>4</sub> as cathode material using impedance spectroscopy, *J. Power Sources* 196 (2011) 5342–5348, <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.09.121>.
- [26] J. Illig, J.P. Schmidt, M. Weiss, A. Weber, E. Ivers-tiffée, Understanding the impedance spectrum of 18650 LiFePO<sub>4</sub>-cells, *J. Power Sources* 239 (2013) 670–679, <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.12.020>.
- [27] B. Manikandan, V. Ramar, C. Yap, P. Balaya, Investigation of physico-chemical processes in lithium-ion batteries by deconvolution of electrochemical impedance spectra, *J. Power Sources* 361 (2017) 300–309, <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2017.07.006>.
- [28] C.T. Love, K. Swider-lyons, Impedance diagnostic for overcharged lithium-ion batteries, *Electrochem. Solid State* 15 (2012) 53–56, <https://doi.org/10.1149/2.014204esl>.
- [29] C.T. Love, M.B.V. Virji, R.E. Rocheleau, K.E. Swider-lyons, State-of-health monitoring of 18650 4S packs with a single-point impedance diagnostic, *J. Power Sources* 266 (2014) 512–519, <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.05.033>.
- [30] A. Nyman, T.G. Zavalis, R. Elger, M. Behm, G. Lindbergh, Analysis of the polarization in a Li-ion battery cell by numerical simulations, *J. Electrochem. Soc.* 157 (2010) A1236, <https://doi.org/10.1149/1.3486161>.
- [31] M. Gaberscek, J. Moskon, B. Erjavec, R. Dominko, J. Jamnik, The importance of interphase contacts in Li ion electrodes: the meaning of the high-frequency impedance arc, *Electrochem. Solid State Lett.* 11 (2008) A170, <https://doi.org/10.1149/1.2964220>.
- [32] N.S. Spinner, C.T. Love, S.L. Rose-pehrsson, S.G. Tuttle, *Electrochimica acta* expanding the operational limits of the single-point impedance diagnostic for internal temperature monitoring of lithium-ion batteries, *Electrochim. Acta* 174 (2015) 488–493, <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.06.003>.
- [33] J. Vetter, P. Novák, M.R. Wagner, C. Veit, K.C. Möller, J.O. Besenhard, M. Winter, M. Wohlfahrt-Mehrens, C. Vogler, A. Hammouche, Ageing mechanisms in lithium-ion batteries, *J. Power Sources* 147 (2005) 269–281, <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2005.01.006>.