

锂离子电池电化学阻抗谱研究综述

冷晓伟¹, 戴作强¹, 郑莉莉¹, 李希超², 任可美¹

(1. 青岛大学 机电工程学院 动力集成及储能系统工程技术中心, 山东 青岛 266071;

2. 中国科学院 青岛生物能源与过程研究所, 山东 青岛 266101)

摘要:自电动汽车问世以来, 锂离子电池一直是制约其发展的瓶颈。电化学阻抗谱是一种电化学测量手段, 在锂离子电池的性能研究中越来越受重视。综述了锂离子电池阻抗谱动力学参数随 SOC、充放电倍率、温度等影响因素的变化规律, 以及在锂离子电池状态检测中的应用, 并展望了电化学阻抗谱在锂离子电池研究上的发展方向。

关键词:锂离子电池; 电化学阻抗谱; 动力学参数; 状态检测

中图分类号: TM 912.9

文献标识码: A

文章编号: 1002-087 X(2018)11-1749-04

Review on electrochemical impedance spectroscopy of lithium-ion batteries

LENG Xiao-wei¹, DAI Zuo-qiang¹, ZHENG Li-li¹, LI Xi-chao², REN Ke-mei¹

(1. Power & Energy Storage System Research Center, School of Electromechanic Engineering, Qingdao University, Qingdao Shandong 266071, China;

2. Qingdao Institute of Bioenergy and Bioprocess Technology, Chinese Academy of Sciences, Qingdao Shandong 266101, China)

Abstract: Since the birth of electric vehicle, lithium-ion batteries are the bottleneck restricting the development of electric vehicle all the time. Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) is one of the methods used in the measurement of electrochemical performance, and getting more and more attention in the research of lithium-ion batteries. The law between dynamic parameter of EIS and SOC, charge/discharge rate, temperature were reviewed and the application in detection of lithium-ion batteries state was summarized. The prospects of the EIS research on lithium-ion batteries were also discussed.

Key words: lithium-ion batteries; electrochemical impedance spectroscopy; dynamic parameter; state detection

当前, 能源危机以及大气环境污染促使传统汽车行业向清洁、绿色方向发展, 电动汽车作为可替代燃油汽车的新一代产品应运而生。电池是电动汽车的动力源, 也是电动汽车的核心技术之一。采用现代化测试手段研究锂离子电池性能是降低电池成本、提高续航里程的重要实现形式。电化学阻抗谱广泛应用于锂离子电池正负极材料分析、锂离子脱嵌动力学参数研究、固体电解质、界面反应和 SOC 预测等方面的研究^[1], 是分析锂离子电池性能的有力工具。本文综合了电化学阻抗谱研究锂离子电池性能的成果, 前瞻电化学阻抗谱的应用进展和发展方向。

1 电化学阻抗谱简介

电化学阻抗谱(EIS)是一种无损的参数测定和有效的电池动力学行为测定方法。对电池系统施加频率为 w_1 小振幅的正弦波电压信号, 系统产生一个频率为 w_2 的正弦波电流响应, 激励电压与响应电流的比值变化即为电化学系统的阻抗谱^[2]。EIS 具有很高的实用性, 这种测试方法可以从很低频率扫描(几 μHz)到很高频率(几 MHz)来实现宽频范围的电化学界面

反应研究^[3]。目前, 国内的大部分研究仍处在初级探索阶段, 大部分集中于 EIS 的曲线分析及相关的电化学解释。国外研究在 EIS 数学模型的建立以及 EIS 实际应用方面(例如基于 EIS 的电池温度预测)都有突破。综合国内外的研究, 锂离子电池的阻抗谱大致包含四部分^[4], 如图 1 所示。

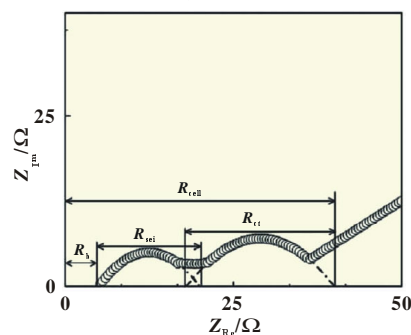


图 1 锂离子电池的阻抗谱^[4]

图 1 中, 横坐标 Z_{Re} 为阻抗的实部, 纵坐标 Z_m 为阻抗的虚部。其他各部分含义如下:

第一部分为超高频部分, 阻抗曲线与横轴相交部分: 欧姆阻抗 R_b ;

第二部分为高频部分, 半圆: 锂离子通过固体电解质阻抗

收稿日期: 2018-04-05

作者简介: 冷晓伟(1992—), 男, 山东省人, 硕士研究生, 主要研究方向为新能源汽车。

R_{sei} ;

第三部分为中频部分,半圆:电荷传递阻抗,也称为电极极化阻抗 R_{ct} ;

第四部分为低频部分, 45° 直线:锂离子扩散阻抗,也称为浓差极化阻抗 W 。

2 等效电路模型简介

锂离子电池是一个可以理解包含电阻、电感和电容的电路系统,等效模型的建立就是把电池简化为一个电路系统,从而模拟电化学系统中的变化过程。常用的锂离子电池等效电路模型如图2所示。与阻抗谱中各频率阻抗成分相对应, R_b 表示欧姆电阻; R_{sei} 和 C_{sei} 表示 SEI 膜的电阻和电容,与高频部分的半圆对应; R_{ct} 和 C_{dl} 分别代表电荷传递电阻和电双层电容,与中频部分半圆对应; W 为 Warburg 阻抗,即锂离子在电极材料中的扩散阻抗,在复平面上用与实轴呈 45° 的直线表示^[4]。

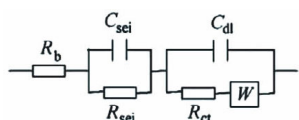


图2 锂离子电池等效电路模型^[4]

3 国内外研究现状

目前,关于电化学阻抗谱的研究,主要集中在 SOC 的预测、电极材料的分析、锂离子脱嵌过程和固体电解质膜的研究等方面。大量的研究致力于探究欧姆阻抗、电荷传递阻抗、扩散阻抗与 SOC、SOH、温度、充放电倍率之间的关系,并给出相关的电化学解释。等效电路模型的建立依附于电化学阻抗谱的曲线形式,有的学者提出了纯粹的数学模型替代等效电路模型,给数据拟合提供多种方案。综合相关研究,欧姆电阻受 SOC、温度、倍率等因素影响小,电荷传递电阻和锂离子扩散电阻受这些因素的影响明显。

4 研究进展

4.1 SOC 的影响

SOC 是电池荷电状态,也是电池电量使用状态的体现。使用 EIS 拟合的阻抗曲线可以判断电池内部各阻抗的变化情况。同时,EIS 也可以为电池最佳使用 SOC 区间的选取提供依据。席安静等^[5]对磷酸铁锂电池各阻抗随 SOC 的变化规律进行了研究,重点研究了中频阻抗。她发现在不同 SOC 时,欧姆阻抗保持不变,电荷转移阻抗和扩散阻抗受 SOC 影响明显。并验证了串联电容、双电层电容和电荷转移阻抗用于预测电池 SOC 的可行性。张文华等^[6]以容量为 60 Ah 的 C/LiFePO₄ 电池为研究对象,以 1.0 C 充放电倍率对 4 组不同循环次数的电池进行了全充全放实验,研究结果与席安静的研究相似。他们认为在不同 SOC 状态下,欧姆阻抗基本不变。电荷传递阻抗和扩散阻抗呈先减小后稳定再增大的趋势,在 SOC 为 0~25% 和 75%~100% 区间明显偏大,中间区间趋于平缓。他们认为这是低 SOC 和高 SOC 区间电极反应很弱引起的。

姜久春等^[7]测试了磷酸铁锂电池在不同 SOC 下的阻抗谱。

相比较于张文华等的研究,姜久春等所获得的阻抗谱曲线能高精度地区分电荷转移阻抗和扩散阻抗,很好地印证了锂离子浓度、电极材料电化学特性所引起的电极极化和浓差极化的显著变化。基于阿列尼乌斯方程(Arrhenius)10%、50%和 90% SOC 下的电荷转移阻抗特性分析,为电池能量管理策略的 SOC 使用区间的选取提供了理论依据和估算办法。袁翔等^[8]对动力锂离子电池在充放电条件下的阻抗特性进行了实验研究。与张文华等的研究不谋而合,他们测得的欧姆阻抗几乎不随 SOC 变化,但是电荷传递阻抗在充电和放电时却有很大的不同。充电深度加大,电荷传递阻抗降低,0.1~0.2 SOC 区间的变化最为明显,如图3所示。放电时,电解质活性物质的消耗导致电荷传递阻抗增大,低 SOC 时陡然上升。对于扩散阻抗,充电过程与放电过程变化规律都是高 SOC 区间和低 SOC 区间的值较小,中间 SOC 区间的值比较大。但是放电到 10% SOC 以下时,扩散系数迅速减小,如图4所示。扩散阻抗与扩散系数成反比,因而扩散阻抗大幅度增加。

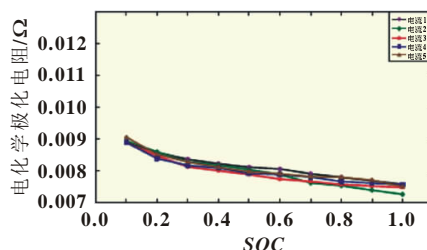


图3 电池充电过程的电荷传递阻抗变化^[8]

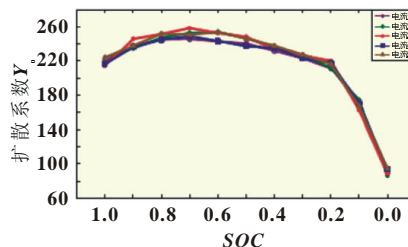


图4 电池放电过程的扩散系数 Y_0 的变化^[8]

4.2 温度的影响

锂离子电池中,几乎所有的扩散过程都受温度的影响。电池充放电过程的自放热以及环境温度都影响电池内部电荷的转移以及锂离子在电极活性材料中的脱嵌。谢媛媛等^[9]对电池阻抗谱的热影响进行了实验研究,测试不同循环次数下的电池阻抗谱。首次循环中,温度对中高频阻抗影响小,对低频阻抗影响大。高温条件下,低频阻抗变化很小,中频阻抗变化很大。这是由于 SEI 被破坏并与电解液反应,生成新的 SEI,引起了阻抗谱的震荡^[10]。姜久春等^[7]研究了 263~318 K 温度条件下的阻抗谱。研究表明,随着温度的升高电化极化阻抗减小,318 K 条件下曲线近乎呈斜线状,难以区分各阻抗成分,如图5所示。综合考虑 SOC 和温度的影响可以总结:低温条件下电池内部的电解质活性低,极化严重。高温时,反应物高活性使得界面阻抗和电荷转移阻抗变小,同时伴随着电池副反应——界面衰退。他们的研究可用于电池管理系统选择合理的温度区间(例如 5~45 $^\circ\text{C}$),可以根据某个温度阻抗数据估计其他温度的阻抗,也可以形成合理的温度区间控制策略。

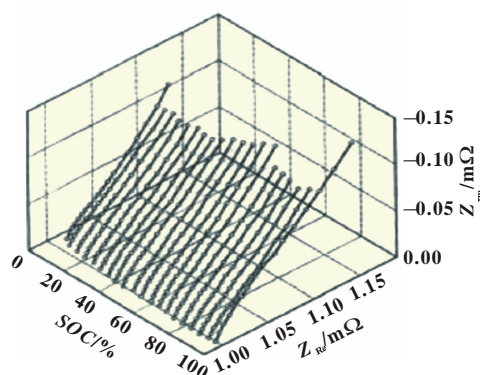


图5 318 K条件下阻抗谱^[7]

电池内部阻抗过大,大电流放电时还可能导致电池异常温升,造成电池热失控。为了保证电池的热安全,电池温度预测和估算就显得尤为重要。J.G.Zhu等^[11]使用电化学阻抗谱预测电池内温。通过阻抗谱探寻可用于电池内温估计的激励频率范围。由于SOC难以估计,发现SOC低频高频等特性并不友好,但是仅有温度变化的阻抗谱让他们找到了最佳激励频率范围,并建立了与激励频率相关的温度预测数学模型。他们得出了在温度估计方面,低频优于高频,移相优于阻抗谱幅值的结论。H.P.G.J.Beelen等^[12]给出了依据设定温度估计电池温度的测量系统,使用含激励频率 f 、阻抗幅值等参数的计算公式去估计电池温度。阻抗谱的温度估算方法分两步走,一是确定作用于实验设定值的激励频率,二是使用阻抗幅值估计电池温度。实验设计和参数估计的结合,使研究人员获得了最精确的温度值。关于温度估算的准确性,研究人员使用Monte-Carlo方法研究了电池温度估计的精确性,发现具有 0.4°C 的绝对偏差和 0.7°C 的标准偏差,因此精确度良好。研究人员的研究对于电池热管理系统的温度管控具有很好的参考价值。影响阻抗的因素有很多,若将多重因素综合考虑,可探求不同因素对阻抗影响的大小。Alexander Farmann等^[13]对新旧电池在不同SOC、不同温度下的动力学参数进行了研究。他们认为:电解质对温度的敏感导致了低温高阻抗,高温低阻抗。在电池使用寿命内,欧姆阻抗和电荷传递阻抗随SOC和温度变化的曲线形状基本不变,且温度对阻抗的影响大于SOC对阻抗的影响。他们还拟合了总体阻抗随SOC和温度变化曲线,可以用于电动汽车中的电池电压预测。同样,D Andre等^[13]使用电化学阻抗谱探究了温度和SOC对高功率锂离子电池性能的影响,并考虑了电动汽车低温启动的工况,阐明了电池的设计需要满足一定的低温条件。与Alexander Farmann的研究类似,同样得到了电池内部阻抗主要受温度影响,受SOC的影响较小的结论。

4.3 充放电倍率的影响

锂离子动力电池经常遇到动力需求不同的工况,进而需要的充放电电流变化很大,这也影响着电池内部的电荷传递过程以及电化学反应进程。为了探究不同充放电倍率下电池阻抗情况,谢媛媛等^[9]以锂离子电池为研究对象,测试了 0.1C 、 0.2C 和 0.5C 充放电倍率下的阻抗谱。研究人员认为小电流充放电,电池阻抗在一定的循环次数下变化不大,且小电

流具有降低电池低频阻抗的作用。而大电流充放电,中频部分半圆增大,电荷传递阻抗增大。同时还发现,尽管低充放电率可以大大降低在中高频范围内循环对电池阻抗的影响,但其对阻抗谱的低频成分影响仍然显著。

电化学阻抗谱是研究电极/电解质界面电化学反应的有力工具之一,广泛应用于正负极材料的阻抗以及锂离子在正负极材料中的嵌入和脱出等研究^[11]。Masayuki Itagaki等^[14]着重研究了电池正负极材料在 0.5C 、 1.0C 和 1.5C 充放电倍率下的电荷传递阻抗和欧姆阻抗。研究表明, 1.5C 倍率下,正负电极的电荷转移阻抗的变化呈现出一定的滞后现象,影响因素是电流方向。关于欧姆阻抗,无论是正极材料还是负极材料,倍率对其大小和变化趋势的影响都不明显。可以这样认为,在锂离子电池的电极中,脱锂过程的电荷传递阻抗要大于嵌锂过程的电荷传递阻抗。

4.4 SOH的影响

SOH是电池健康状态的反映,是电池老化状态的判断指标。电池经过一定次数的充放电循环后,电池的衰退明显加剧,主要表现在放电电压和放电容量的降低,这会对电池的使用性能产生挑战^[15]。张文华等^[6]探究了磷酸铁锂电池老化状态与电池阻抗的关系,详细分析各阻抗成分随循环次数的变化规律。发现800次以上的循环周期对电荷传递阻抗影响很大,对欧姆阻抗和扩散阻抗的影响微乎其微。他们认为SOH在95%~100%之间,欧姆阻抗、电荷转移阻抗和扩散阻抗基本保持稳定,电池处于充放电稳定状态。SOH降低到90%以下,电荷转移阻抗和扩散阻抗显著增大,电解质与电极的界面结构逐渐发生破坏,阻抗谱中低频区域出现了一段新的圆弧,究其原因可能是电池负极材料受到破坏,嵌锂反应变慢。他们的研究显示出交流阻抗与电池劣化程度的相关性,可以用来筛选出老化的电池,有利于锂离子电池的梯次利用。

基于电化学阻抗谱,张彩萍等^[16]对电池老化特征进行了分析,提出了梯次利用锂离子电池从而延长寿命的方式。将新旧电池的阻抗谱曲线进行对比,发现使用后的电池性能衰退主要是电化学极化阻抗和浓差极化阻抗增大引起的,并且提出了控制充放电倍率来控制极化程度的方法。张彩萍等的研究考虑了锂离子电池的循环利用问题,对降低电池全寿命周期成本,推动电池行业健康绿色发展具有重要意义。在电池老化寿命研究方面,徐鑫珉等^[17]采用循环充放电方式对磷酸铁锂电池样本进行了老化实验和电化学阻抗谱测试。他们提出了基于交流阻抗的SOH计算公式,并验证了电流扰动激励测试电池交流阻抗的可行性。依据所获得的阻抗数据,发现低频阻抗与SOH呈现单调递增的规律。最后使用线性拟合方式获得了电池老化曲线,这为使用阻抗数据计算SOH,预测电池使用寿命提供了算法支持和理论依据。

等效电路模型对于阻抗定量的分析具有积极作用。谢媛媛等^[9]将模型预测的阻抗与实验获得的阻抗结合到一起分析,既验证了模型的有效性,又可以充分利用模型和实验在区分阻抗成份上各自具有的优势。实验条件为充电倍率 0.5C ,温度 25°C ,模型与实验对比,如图6所示。循环次数增加,欧姆

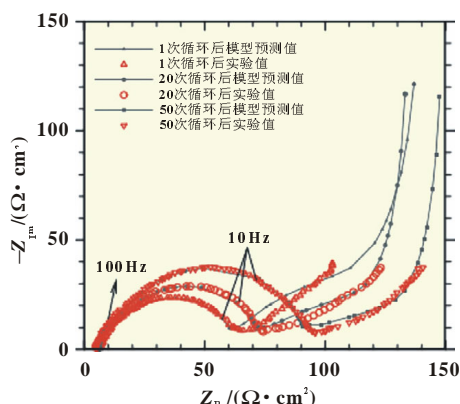


图6 1次、20次和50次循环下模型阻抗和实验阻抗^[9]

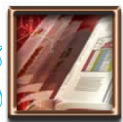
阻抗变化不明显,电荷传递阻抗明显增加,扩散阻抗减小,总体阻抗呈增大的趋势。可以预测,随着循环次数增加,阻抗谱很难区分各频率成分的影响,使用等效模型计算各阻抗参数将变得更加有效。

5 研究展望

目前,大量的研究致力于探究 SOC、温度和倍率等因素对阻抗的影响以及确定 SOC、温度和倍率的最佳使用区间,大部分的研究停留在曲线分析的层面,在探究阻抗与各影响因素之间的相关性和函数关系式等方面需要进一步的加强。使用阻抗谱研究电池性能,大部分都应用在单体电池上,需要进一步扩大到电池模块和电池包上,这对于选择一致性良好的电池具有指导作用。

参考文献:

- [1] 李革臣,古艳磊.电化学阻抗谱法预测锂电池荷电状态[J].电源技术,2008,32(9):599-602.
- [2] 郭凯.基于模型的锂离子电池 SOC 估计研究[D].北京:北京工业大学,2013.
- [3] FARMANN A, WAAG W, SAUER D U. Application-specific electrical characterization of high power batteries with lithium titanate anodes for electric vehicles[J]. Energy, 2016, 112:294-306.
- [4] 朱基亮,杜翀,何亮明,等.锂离子电池的热稳定性和大电流充放电稳定性研究[J].四川大学学报:工程科学版,2011,43(4):205-208.
- [5] 席安静,田光宇,白鹏.磷酸铁锂锂离子电池 EIS 参数随 SOC 变化的规律[J].电池,2012,42(2):77-80.
- [6] 张文华,裴锋,刘平,等.磷酸铁锂电池循环过程中电化学交流阻抗研究[J].电源技术,2015,39(1):54-57.
- [7] 姜久春,时玮,张言茹,等.磷酸铁锂动力电池阻抗谱参数分析[J].北京理工大学学报,2014(5):470-474.
- [8] 袁翔,张毅.动力电池阻抗特性的分析与验证[J].汽车工程学报,2014,4(6):447-454.
- [9] XIE Y, LI J, YUAN C. Mathematical modeling of the electrochemical impedance spectroscopy in lithium ion battery cycling[J]. Electrochimica Acta, 2014, 127:266-275.
- [10] 王惠娟,郭利健.电化学阻抗谱在锂电池状态检测中的应用[J].电源技术,2014,38(1):73-74.
- [11] ZHU J G, SUN Z C, WEI X Z, et al. A new lithium-ion battery internal temperature on-line estimate method based on electrochemical impedance spectroscopy measurement [J]. Journal of Power Sources, 2014, 274:990-1004.
- [12] BEELEN H P G J, RAIJMAKERS L H J, DONKERS M C F, et al. A comparison and accuracy analysis of impedance-based temperature estimation methods for Li-ion batteries [J]. Applied Energy, 2016, 175:128-140.
- [13] ANDRE D, MEILER M, STEINER K, et al. Characterization of high-power lithium-ion batteries by electrochemical impedance spectroscopy. I. Experimental investigation[J]. Journal of Power Sources, 2011, 196(12):5349-5356.
- [14] ITAGAKI M, HONDA K, HOSHI Y, et al. In-situ EIS to determine impedance spectra of lithium-ion rechargeable batteries during charge and discharge cycle[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2015, 737:78-84.
- [15] 成少安,张鉴清,刘鸿,等. MH-Ni 电池循环衰退的电化学阻抗谱分析[J].电源技术,1999,23(s1):62-63.
- [16] 张彩萍,姜久春,张维戈,等.梯次利用锂离子电池电化学阻抗模型及特性参数分析[J].电力系统自动化,2013,37(1):54-58.
- [17] 徐鑫珉,王练,史慧玲.基于电化学阻抗谱的电池老化寿命研究[J].电源技术,2015,39(12):2579-2583.



新书介绍

《开关电源设计(第三版)》

本书为二十几年来世界公认最权威的电源的设计指导著作《开关电源设计》的再版(第三版)。

书中系统地论述了开关电源最常用拓扑的基本原理、磁性元件的设计原则及闭环反馈稳定性和驱动保护等。本书在讲述的过程中应用教学式、How&Why 方法,讨论时结合了大量设计实例、设计方程和图表。本书同时涵盖了开关电源技术、材料和器件的最新发展等内容。

本书的主要特色内容包括:各种最常用开关电源拓扑设计、解决日常设计难题所需的基础知识、变压器及磁设计原理的深入分析,以及在第二版基础上补充的电抗器设计和现代高速 IGBT 的最佳驱动条件等。