

# 基于电化学阻抗谱的电池老化寿命研究

徐鑫珉<sup>1</sup>, 王 练<sup>1</sup>, 史慧玲<sup>2</sup>

(1.上海大众汽车有限公司 产品工程部,上海 201805 2.同济大学 汽车学院,上海 201804)

**摘要** 电池老化寿命估算是电池管理系统的重要课题,采用电化学阻抗谱法研究电池单体的老化规律,介绍了电池单体 SOH 算法开发的整个过程,从电池寿命的定义、交流阻抗测量条件的制定,到阻抗参数与电池老化规律分析,至最终的 SOH 算法开发,初步验证了基于交流阻抗法估算电池 SOH 的可行性。

**关键词** 锂离子电池;电化学阻抗谱;电池 SOH

中图分类号:TM 912.9

文献标识码:A

文章编号:1002-087X(2015)12-2579-05

## Research on battery aging mechanisms based on electrochemical impedance spectroscopy

XU Xin-min<sup>1</sup>, WANG Lian<sup>1</sup>, SHI Hui-ling<sup>2</sup>

(1. Product Engineering Div., Shanghai Volkswagen Automotive Company Limited, Shanghai 201805, China; 2. Tongji University, Automotive Institute, Shanghai 201804, China)

**Abstract:** The research on battery life issue is the important theme of battery management system (BMS). In this paper, the electrochemical impedance spectroscopy (EIS) technique was introduced to study the prediction of cell aging life. The whole process of SOH algorithm development was described in the paper, including the definition of cell life, design of A.C. impedance test condition, analysis of cell aging phenomenon and development of SOH algorithm. The feasibility of SOH algorithm based on A.C. impedance was already verified.

**Key words:** Li-ion battery; battery EIS; battery SOH

电池老化寿命规律研究是新能源领域的重要课题,对电池经济性影响重大。电池从单体设计、生产、选型到成组匹配、电池使用、充电与维护等阶段无一不受电池寿命的影响与约束。目前关于电池寿命的研究仍存在诸多问题,主要体现在两个方面:

- (1) 缺乏简单可行的方法分析电池可能出现的老化原因;
- (2) 寿命的在线估算方法尚不成熟。

上述问题制约着电动汽车的发展,而电池内阻解析可以成为解决上述问题的突破点。电池内阻随着寿命发生变化,是表征寿命的一个重要参数,不同的内阻成分反应电池内部不同的反应过程,不同的老化因素将引起不同的内阻变化,学术研究及实验数据表明<sup>[1]</sup>,以内阻变化分析电池老化过程是可行的。

本文采用电化学阻抗谱法研究电池老化规律。该方法能在不破坏电池结构的前提下,测量不同频率下的电池交流阻抗,分析不同反应过程对应的阻抗成分,从电池阻抗的参数变化研究电池老化规律,定义动力电池 SOH,并实现电池寿命估算功能。

### 1 电池寿命相关定义分析

电池寿命问题的研究大致开始于上世纪末,出现了大量

探讨锂离子电池老化机理的研究成果<sup>[1]</sup>。在我国 QCT 743-2006 中明确定义了电池寿命终了(End of Life, EOL)条件:可用容量衰减到标称容量的 80%<sup>[2]</sup>。该 SOH 定义如下:

$$SOH = \frac{Q_{aged}}{Q_{rate}} \quad (1)$$

式中: $Q_{aged}$  为电池使用后的最大可用容量; $Q_{rate}$  为电池的标称容量。该定义简单明确,但由于容量很难准确、实时测量,在车载应用方面存在一定难度,更适用于 SOH 离线测量。

电池内阻是反应电池寿命状态的重要参数, Jonghoon Kim 等人曾基于内阻给出了寿命的计算方法<sup>[1]</sup>:

$$R_{EOL} = K \cdot R_{BOL} \quad (2)$$

式中: $R_{EOL}$  为电池使用后的电池内阻; $R_{BOL}$  为电池出厂后的初始内阻; $K$  为内阻衰老因子,表征电池 SOH。 $K$  达到某阈值可作为电池寿命终了条件。电池内阻可通过加载扰动激励实时检测,且精度较高<sup>[3]</sup>。

电池交流阻抗也是电池内阻的一种形式,能准确反映电池阻抗的频谱特性,且在线性区域内,阻抗值与测试工况无关,仅表征电池特性。对于锂离子电池而言,交流阻抗谱的形态基本相似(如图 1),是电池普遍特性之一。

本文结合公式(1)、(2)的 SOH 定义,提出了适用于交流阻抗谱的 SOH:

$$SOH = \begin{cases} 100\% & BOL \\ f(Z_{ac}) & \text{aging} \\ 0\% & EOL \end{cases} \quad (3)$$

收稿日期:2015-05-12

作者简介:徐鑫珉(1986—),男,上海市人,硕士研究生,主要研究方向为新能源电池系统。

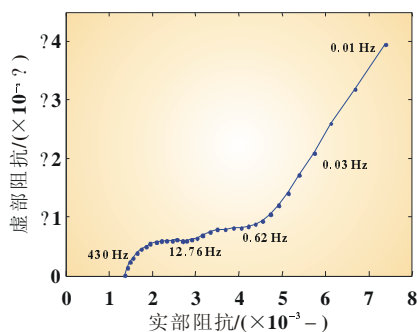


图1 国内某款8 Ah磷酸铁锂电池阻抗谱

式中  $Z_{ac}$  为 0 到 1 之间的电池阻抗与 SOH 的插值函数, 根据实验数据可拟合阻抗与电池 SOH 的函数  $Z_{ac}$  为阻抗参数; BOL 定义为新电池, EOL 定义为电池可用容量衰减为 80%。采用公式(3), 可通过检测电池阻抗参数推导电池 SOH。

## 2 电化学阻抗谱法

### 2.1 电化学阻抗谱解析

电化学阻抗谱是电池在一段频率内测得的交流阻抗谱, 通过交流阻抗谱可解析电池特性。

锂离子电池为非线性时变系统, 当电池两端加载交流扰动激励(电流/电压)时, 响应信号(电压/电流)幅值满足伏安法原理, 在相位上也会产生相角延迟。假设扰动电流源为  $\Delta I = I_{max} \sin(\omega t)$ , 那么电池两端的响应电压为:

$$\Delta U = U_{max} \sin(\omega t + \phi)^{[4]}$$

在复平面上分析锂离子电池交流阻抗(如图2)可以发现, 阻抗曲线与实轴交点为欧姆内阻; 中低频区为容性区, 在复平面上呈半圆形和直扩散线。欧姆内阻是由电流集电器、电解液、电极材料的传导电阻产生; 容性阻抗由双层电容效应以及电极/电解液处的电荷转移反应等多种因素产生<sup>[5]</sup>。

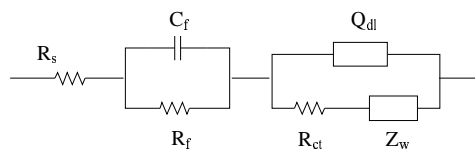


图2 阻抗等效电路

采用等效电路拟合电池阻抗特性, 等效电路结构如图2所示,  $R_0$  描述欧姆内阻,  $R_{ct}$  描述电荷转移等效电阻,  $C_{dl}$  描述双层电容,  $W$  表示 Warburg 阻抗, 描述电池扩散阻抗<sup>[5]</sup>。等效电路阻抗谱如图1所示。大量文献成果[6-8]表明, 以阻抗测量值匹配电路模型参数, 并通过模型参数变化估算电池内部状态的研究是可行的。

### 2.2 EIS 测试原理

EIS 测试方法是在电池静置时, 对电池施加小幅正弦电压/电流信号作为激励, 以得到电池的电流/电压响应, 通过响应和激励求出电池的阻抗, 测量不同频率下的阻抗以得到电池的阻抗谱。

结合电池阻抗频谱特性和等效电路模型, 采用数据拟合方法确定电路模型参数, 从模型参数变化预测电池 SOH。成少安等人<sup>[9]</sup>对 MH-Ni 电池进行循环老化实验, 在过程中定期测

量电池的电化学阻抗谱, 并建立等效电路模型, 分析模型参数的变化, 研究电池性能的循环衰退。法国开展的研究项目 A-LIDISSI<sup>[10-11]</sup>利用电化学阻抗测试作为 HEV 锂离子电池 SOC 和 SOH 的诊断工具。该项目实验结果表明电化学阻抗随电池老化变化明显, 采用多项式拟合的方法, 利用电化学阻抗测试参数实现了 SOH 估算算法。

### 2.3 EIS 测试条件选取

锂离子电池交流阻抗在电池老化过程中, 变化缓慢且变化幅度小。基于交流阻抗研究电池老化规律, 就必须通过实验方法寻找适用于实验对象的测试条件, 以获得准确的、稳定的电池交流阻抗谱。基于以上目标, 整个测试必须满足如下三个基本条件, 所测结果才是可靠的。

(1) 因果性: 电池输出的有效信号仅是针对给定扰动激励的响应, 随机干扰信号应通过一定方式过滤去除, 确保对扰动激励与系统响应间是唯一的因果关系;

(2) 稳定性: 对电池的扰动激励不会引起电池内部结构发生变化, 当扰动停止后, 电池能恢复到初始状态;

(3) 线性: 系统输出的响应信号与系统输入的扰动信号之间应为线性关系。满足线性条件时, 若扰动信号与响应信号之间具有因果关系, 那么两者是具有统一角频率  $\omega$  的正弦波信号, 易于阻抗准确测量。

结合本文中的被测电池特性(本文实验对象为国内某款 8 Ah 磷酸铁锂电池), EIS 测试条件选取主要针对以下几个参数:

(1) 激励源: 本文采用正弦交流电流作为激励源, 加载于电池正负极, 要求电池在激励电流作用下, 产生完整且可准确测量的电压响应。而电池内阻属于毫欧级微电阻, 测试设备电压检测精度为毫伏级, 因此, 电流不宜过小。然而, 鉴于电池本身为非线性系统, 电池内阻与 SOC 呈非线性关系, 若电流过大, 在低频时一个周期内的交流激励下, SOC 可能发送波动, 即电流不宜过大。本文采用多种电流幅值激励电池, 测量交流阻抗。如图3所示, 激励电流为 100 mA 时, 能准确获得电池阻抗谱, 可作为有效激励源。

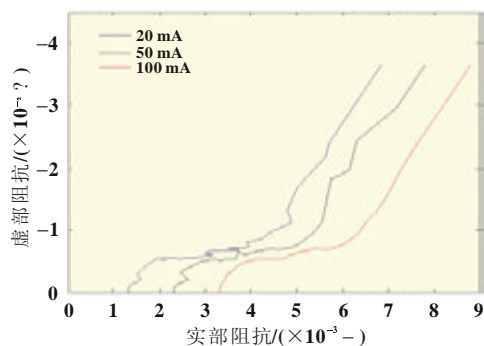


图3 不同电流激励下的电池交流阻抗谱

(2) 激励扫频范围: 扫频范围越大, 所得阻抗谱越完整, 但所需时间越长。在能充分描述电池阻抗特征的前提下, 扫频范围越小越好。通过实验发现 1 kHz~10 MHz 能完整反映电池阻抗成分, 如图4所示, 曲线与实轴交点为欧姆内阻, 半圆区为电荷转移阻抗, 斜线为扩散阻抗。

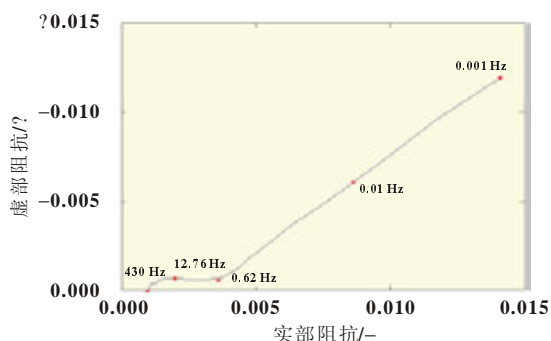


图4 频率范围为1 kHz~1 MHz时的测量结果

(3)SOC 测试点:应选取那些 SOC 发生略微变化时内阻稳定的工况点。本文分别测试 SOC 为 10%、30%、50%、70%、90%时的工况点,发现在 30%~70%区域内,阻抗增量稳定,与 SOC 呈线性关系,可作为 SOC 测试区域(如图 5)。本文以 SOC 为 50%作为阻抗测试点。

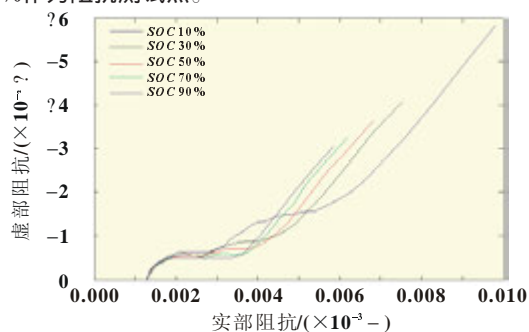


图5 不同 SOC 点的电池交流阻抗谱

通过实验数据分析,本文采用如表 1 所列的测试条件可准确测量被测电池的交流阻抗谱,测量结果稳定,误差小于 2%。

表1 测试条件参数

测试条件	测试参数
电池静置时间/h	6
激励源	100 mA 交流电流源
扫频范围	1 kHz~10 MHz
SOC 测试点/%	50

### 3 电池交流阻抗老化实验

#### 3.1 电池交流阻抗测试结果

本文采用循环充放电的方式对 3 个 8 Ah 磷酸铁锂电池样本进行老化实验。由于磷酸铁锂电池寿命长,为了加速实验进程,实验时将电池置于 45 °C 高温以 10 C 进行充放电循环老化直至电池容量衰减至 80%以下。每 50 次循环后,测试室温下电池可用容量、50% SOC 的电池交流阻抗谱以及 10 s 直流内阻。容量衰减曲线如图 6,容量在 400 次循环内基本呈线性下降,属正常老化,400 次后电池容量锐降,且不同电池容量会发生不一致性现象。图 7 为电池 50% SOC 时的交流阻抗谱曲线(SOC 在 30%~70%内呈相似规律),同频率下的电池交流阻抗随着循环次数增加逐步增加,与实轴的交点随着循环次数的增加右移,中频半圆区的半径均出现增加的情况,低频斜线右移且斜率不变,电池交流阻抗逐步老化。图 8 为电池直流内阻老化曲线,与交流阻抗变化规律吻合,随着电池老化阻值不断增加,且在循环末期,不同电池直流内阻也出现不一致现象。

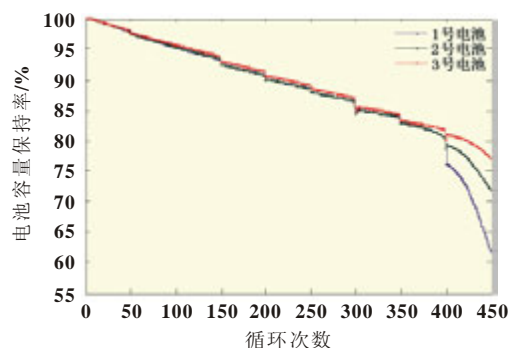


图6 电池容量老化曲线

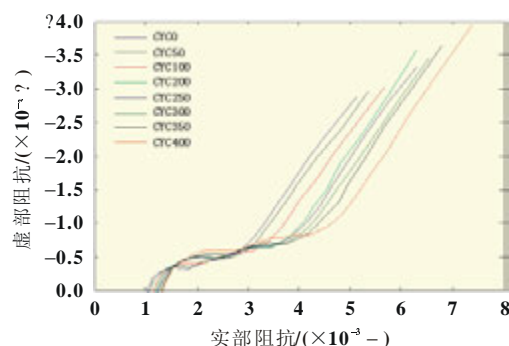


图7 电池交流阻抗谱老化曲线(SOC=50%)

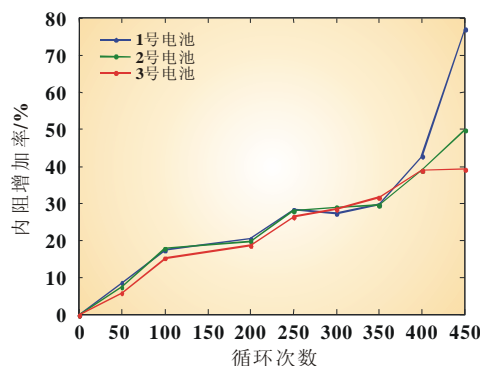


图8 电池直流内阻老化曲线(SOC=50%)

综上所述,400 次循环内可认为电池处于正常老化区域,400 次循环后,可判定电池寿命终止,实验结果将作为本文分析电池老化规律的主要依据。

#### 3.2 阻抗特征分析

阻抗特征分析就是选取交流阻抗特征频率下的参数,如幅值或相位,分析特征值变化评价电池寿命。相对于模型参数的寿命分析方法,阻抗特征为实际测量值,计算结果精度更高。

本文测量 50% SOC 时,多个特征频率点下的幅值和相位,结果如图 9、图 10。分析图 9 可知,阻抗幅值则随电池循环老化呈单调递增规律,适合作为寿命预测参数,且在 0.01 Hz 频率下,阻抗增幅明显,可达 2.5 mΩ(增幅 40%),便于精确测量。且该频率对应所需的周期不超过 100 s,扫频时间较短,在整个周期内 SOC 未发生显著变化。图 10 中的相角随电池老化出现波动,无明显单调规律,因此不适合作为寿命预测参数。

综上所述,本文采用 0.01 Hz 频率下的阻抗幅值作为这款电池老化寿命参数,该参数能准确表征电池老化状态。



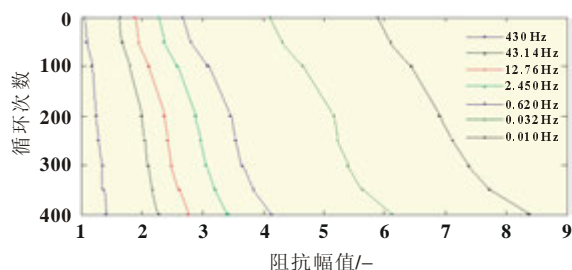


图9 特征频率的阻抗幅值

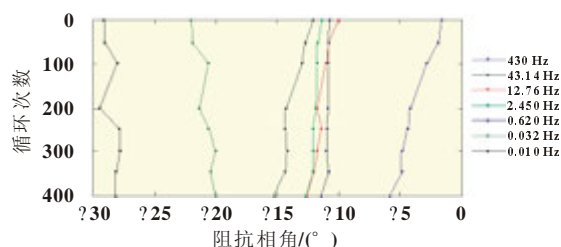


图10 特征频率的阻抗相

## 4 电池 SOH 估算算法设计

采用公式 (3) 定义这款磷酸铁锂电池 SOH, 则该款电池 SOH 变化规律如图 11。SOH 变化规律是 SOH 为 1 时, 新出厂电池可用容量为标称容量, SOH 为 0 时, 电池可用容量已衰减到 80% 标称容量; 充放电循环过程中, SOH 采用线性插值计算而得。该 SOH 定义能清晰直观表征电池老化状态。

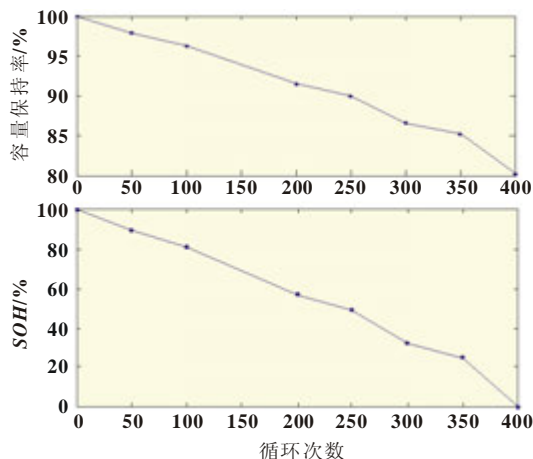


图11 45 °C 循环充放电, 电池 SOH 的变化情况

利用 0.01 Hz 下的交流阻抗测试结果表示 SOH, 可获得如图 12 的 SOH 和阻抗幅值关系图。在图 12 中, 阻抗数据进行归一化处理, 处理方式用当前值除以初始值, 即用当前寿命下的幅值除以初始阻抗幅值, 以阻抗相对变化量作为依据。分析数据可知, 电池 SOH 随阻抗老化单调下降, 且近似呈线性关系, 采用线性拟合方式可近似计算电池 SOH 老化规律曲线 (如图 12 中拟合曲线), 公式如下:

$$SOH = 2.43x + 3.42 \quad (4)$$

式中:  $x$  为归一化的电池阻抗, 表示阻抗变化率。均方差  $MSE$  和确定系数  $R$ -square 评价拟合优劣。 $MSE$  是预测数据和原始数据对应点误差的平方和的均值, 越接近于 0, 说明模型选择和拟合更好, 数据预测也越成功; 而  $R$ -square 表示回归平方和

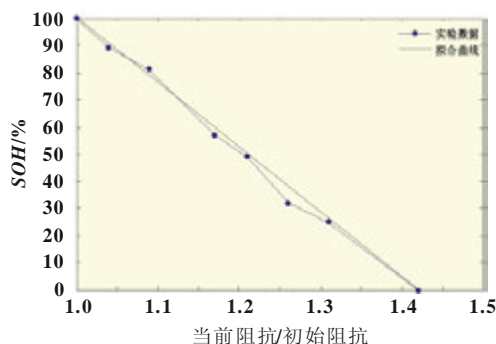


图12 10 MHz 50%SOC 电池 SOH 与阻抗关系

占总平方和的比例, 越接近 1, 表明方程的变量对实验数据的解释能力越强。拟合公式 (4) 的  $MSE$  为  $6.575 \times 10^{-4}$ , 拟合函数趋近于原数据,  $R$ -square 为 0.995 3, 方程的变量对数据的解释能力强, 拟合结果可信度高, 可表征 SOH 老化规律。

## 5 结论

本文采用高温高倍率充放方法对国内某款磷酸铁锂电池进行循环充放电老化实验和电化学阻抗谱测试, 获得了电池阻抗老化数据, 运用实验和理论分析方法验证了基于交流阻抗法估算电池寿命的可行性。通过研究, 得出如下成果与结论:

- (1) 分析电池 SOH 定义法及其优劣, 提出基于交流阻抗的电池 SOH 计算公式;
- (2) 分析交流阻抗实验数据, 验证了电流扰动激励测试电池交流阻抗的可行性, 提出动力电池交流阻抗测试原则, 并制定了阻抗测试条件;
- (3) 结合阻抗老化数据, 发现低频下电池阻抗与电池寿命的单调递增关系, 并采用线性函数拟合电池 SOH, 拟合效果佳。

本文所得的电池老化规律对 SOH 算法开发意义重大, 为 SOH 算法车载应用提供理论与实验依据。

## 参考文献:

- [1] 戴海峰, 张晓龙, 顾伟军, 等. 电动汽车用动力锂离子电池寿命问题研究综述[J]. 中国科技论文在线, 2013, 3(57): 2-3.
- [2] 国家发展和改革委员会. QC/T 743-2006 电动汽车用锂离子蓄电池[S]. 北京: 国家发展和改革委员会, 2006.
- [3] ANDRE D, APPEL C, SOCZKA-GUTH T, et al. Advanced mathematical methods of SOC and SOH estimation for lithium-ion batteries[J]. Journal of Power Sources, 2013, 224: 20-17.
- [4] HUET F. A review of impedance measurements for determination of the state-of-charge or state-of-health of secondary batteries[J]. Journal of Power Sources, 1998, 70: 59-69.
- [5] RODRIGUES S, MUNICHANDRAIAH N, SHUKLA A K. A review of state-of-charge indication of batteries by means of A.C. impedance measurements[J]. Journal of Power Sources, 2000, 87: 12-20.
- [6] BUNDY K, KARLSSON M, LINDBERGH G, et al. An electrochemical impedance spectroscopy method for prediction of the state of charge of a nickel-metal hydride battery at open circuit and during discharge[J]. Journal of Power Sources, 1998, 72: 118-125.
- [7] SHALINI R, MUNICHANDRAIAH N, SHUKLA A K. AC impedance and state-of-charge analysis of a sealed lithium-ion rechargeable battery[J]. Journal of Solid State Electrochem, 1999, 3: 397-

- 405.
- [8] VISWANATHAN V V, SALKIND A J, KELLEY J J. Effect of state of charge on impedance spectrum of sealed cells part I: Ni-Cd cells[J]. Journal of Solid State Electrochem, 1995, 25: 716-728.
- [9] 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: 62-64.
- [10] SAUVANT-MOYNOT V, BERNARD J, MINGANT R, et al. A LIDISSI, a research program to evaluate electrochemical impedance spectroscopy as a SOC and SOH diagnosis tool for Li-ion batteries[J]. Oil & Gas Science and Technology, 2010, 65(1): 79-89.
- [11] MINGANT R, BERNARD J, SAUVANT-MOYNOT V, et al. EIS measurements for determining the SOC and SOH of li-ion batteries[J]. ECS Transactions, 2011, 33(39): 841-853.
- [12] 吕东生, 李伟善, 刘煦, 等. 锂离子嵌脱的交流阻抗模型[J]. 电池, 2003(5): 326-327.



产品博览

## 超导电乙炔炭黑 DENKA BLACK(电池用途)

广告

乙炔炭黑(DENKA BLACK)由日本 DENKA 公司生产,广泛用于干电池、锂电池及各类导电塑料、橡胶中。有 HS-100、(50%)压缩状和粒状三种现货供应。

### 特点:

高纯度、高结构、易分散、导电性好、高吸液性、不吸水(不用烘干,使用方便)、导热性好(易散热)。

### 用途:

1. HS-100 导电性极好,已被广泛应用于汽车动力电池。
2. 干电池:可用于所有类型的干电池、短路电流高、高容量、寿命长。
3. 锂电池:纯度高(金属铁含量低,安全性好)、导电性好,比表面积小(易分散)。
4. IC 封装、防静电材料、防爆盒等。

## 热熔封装树脂 Vyloshot

Vyloshot 是热熔成型聚酯树脂,具有低温低压成型的特点,在电池行业中用于电池的热熔封装(取代工程塑料外框架)。

### 特点:

1. 低温(180~220℃)和低压(10~50kg/cm<sup>2</sup>)的条件下成型,不会对电池有损伤。
2. 成型固化速度快,只有几秒钟(单组份,无溶剂)。
3. 耐低温到 -50℃(聚酰胺热熔料只有 -20℃)。
4. 吸潮率只有聚酰胺热熔料的十分之一,从而保证了电池的绝缘性能。
5. 与聚酰胺热熔料相比,耐水解性好。
6. 耐化学性好(只有 MC 可溶解)。
7. 与 PVC、ABS 等材料的粘接性好。

## 锂电池隔膜用耐热剂 KISUMA SP(日本产):大幅提高隔膜耐热性

上海华仲荣工贸有限公司

公司地址:上海徐汇区漕溪北路 398 号汇智大厦 802 室

TEL:(86-21) 33688 322

Http://www.mbchem.com

邮编 200030

FAX:(86-21) 33688 328

E-Mail: info@mbchem.com