

分类号_____

学校代码 10255

UDC _____

学 号 2191767

硕 士 学 位 论 文

基于直流阻抗谱的锂离子电池寿命研究

**RESEARCH ON LITHIUM-ION BATTERY LIFE WITH
DIRECT CURRENT IMPEDANCE SPECTROSCOPY**

姓 名 _____ 陈源生 _____

指 导 老 师 _____ 鲍云 _____

申请学位级别 _____ 硕士 _____ 学科专业名称 _____ 物理学 _____

论文提交日期 2021 年 12 月 论文答辩日期 2022 年 1 月

培 养 单 位 _____ 东华大学理学院 _____

学位授予单位 _____ 东华大学 _____

东华大学学位论文原创性声明

本人郑重声明：我恪守学术道德，崇尚严谨学风。所呈交的学位论文，是本人在导师的指导下，独立进行研究工作所取得的成果。除文中已明确注明和引用的内容外，本论文不包含任何其他个人或集体已经发表或撰写过的作品及成果的内容。论文为本人亲自撰写，我对所写的内容负责，并完全意识到本声明的法律结果由本人承担。

学位论文作者签名：

日期： 年 月 日

东华大学

硕士学位论文答辩委员会成员名单

| 姓名 | 职称 | 职务 | 工作单位 | 备注 |
|-----|-----|---------|--------|----|
| 丁士进 | 研究员 | 答辩委员会主席 | 复旦大学 | |
| 钟晓霞 | 教授 | 答辩委员会委员 | 上海交通大学 | |
| 杜诚然 | 研究员 | 答辩委员会委员 | 东华大学 | |
| 徐金洲 | 教授 | 答辩委员会委员 | 东华大学 | |
| 卢洪伟 | 副教授 | 答辩委员会委员 | 东华大学 | |
| 杨唯 | 讲师 | 答辩委员会秘书 | 东华大学 | |

基于直流阻抗谱的锂离子电池寿命研究

摘 要

随着近几年环保理念的逐渐升级和政府政策的扶持,电动汽车产业得到了蓬勃发展。作为电动汽车动力系统核心的锂离子动力电池的出货量也得到了快速增长。为了确保锂离子动力电池的性能、安全性等能够满足客户日常使用需求,汽车厂商需要对锂离子动力电池的状态进行检测,这就推动了对车载锂离子电池实时诊断的需求。电池实时诊断技术可以快速获得电池老化状态的信息(如最大容量、充电电压、内部电阻等),能够有效地在一些安全问题(如电池突然失效,电池爆炸等)发生之前就做出预警。

锂离子电池的容量大小主要由其内部电阻控制,电阻随电池状态(例如温度、充电状态和健康状态)的变化而变化。因此,表征电阻对于评估电池性能和跟踪其健康状态是必不可少的。目前,有许多技术已用于估计电池的电阻,其中包括:使用直流脉冲信号的检测方法,例如脉冲功率测试或混合脉冲功率特性(HPPC)测试;使用交流脉冲信号的检测方法,如电化学阻抗谱(EIS)和多正弦脉冲法等等。其中,电化学阻抗谱的精确度和认可度很高,被认为是最有潜力的汽车电池诊断技术,但电化学阻抗谱也面临着测试环境复杂、测试系统

成本高、测试周期长等问题，大范围投入使用的可行性较低。

针对以上问题，本文以 18650 电池作为研究对象，提出了一种低成本、高精度的电动汽车动力电池诊断方法——直流阻抗法（DCIS）。该方法根据电阻-电容（RC）结构时间常数模型，通过控制测量电阻的电流脉冲宽度，来检测电池电解质电阻（ R_{Ω} ）、固体电解质薄膜电阻（ R_{SEI} ）和电荷转移电阻（ R_{ct} ）。这些特征参数可以为电池容量、健康、安全等方面提供理论参数依据。而与交流阻抗法不同的是，DCIS 不依赖频域阻抗来获取电池内部参数，它是一种通过时间函数测量内部电阻的时域阻抗的方法。我们首先利用同一组电池，分别用 EIS 和 DCIS 两种方式测试特征参数，对比验证了 DCIS 方法在电池诊断中的有效性。然后根据 DCIS 的时域检测特点，并结合电动汽车电池诊断的特殊性，我们提出了一种仅测量电阻参数的快速 DCIS 方法，来满足目前消费市场对电动汽车动力电池检测的需求。

基于上述针对电池单体与 DCIS 的研究，我们对最大电池容量不同的 18650 锂离子电池做了内部特征参数采集与数据分析，得到了 18650 锂离子电池内部参数随电池老化而产生的变化情况。此外，我们还利用 DCIS 进行了工况测试，其结果表明，该方法可用于电池寿命和安全性的实时诊断，且具有较好的精度。

关键词： 锂离子电池;实时诊断;阻抗谱;电池老化;内部电阻

RESEARCH ON LITHIUM-ION BATTERY LIFE WITH DIRECT CURRENT IMPEDANCE SPECTROSCOPY

ABSTRACT

With the gradual upgrading of environmental protection concepts and the support of government policies in recent years, the electric vehicle industry has developed vigorously. Shipments of lithium-ion power batteries, the core of electric vehicle power systems, have also grown rapidly. In order to ensure that the performance and safety of lithium-ion power batteries can meet the daily needs of customers, car manufacturers need to detect the status of lithium-ion power batteries, which promotes the need for real-time diagnosis of on-board lithium-ion batteries. The battery real-time diagnosis technology can quickly obtain information on the aging state of the battery (such as maximum capacity, charging voltage, internal resistance, etc.), and can effectively make early warnings before some safety problems (such as sudden battery failure, battery explosion, etc.) occur.

The capacity of a lithium-ion battery is primarily controlled by its internal resistance, which varies with the state of the battery, such as temperature, state of charge, and state of health. Therefore, characterizing resistance is essential for evaluating battery performance and tracking its state of health. Currently, a number of techniques have been used to estimate the resistance of batteries, including detection methods using DC pulsed signals, such as pulsed power testing or hybrid pulse power characterization (HPPC) testing; detection methods using AC pulsed signals, such as electrochemical impedance spectrum (EIS) and multi-sine pulse method, etc. Among them, electrochemical impedance spectroscopy (EIS) is regarded as the most promising diagnostic technology for automotive batteries because of its high accuracy and recognition. However, electrochemical impedance spectroscopy also faces problems such as complex test environment, high test system cost, and long test cycle. The feasibility of being put into use on a large scale is low.

In response to the above problems, this article takes 18650 batteries as the research object, and proposes a low-cost, high-precision electric vehicle power battery diagnostic method—DC impedance spectroscopy (DCIS). This method detects the battery electrolyte resistance (R_{Ω}), solid electrolyte film resistance (R_{SEI}) and charge transfer resistance (R_{ct}) by controlling the current pulse width of the measured resistance according to the resistance-capacitance (RC) structural time constant model. These characteristic parameters can provide theoretical parameter basis for battery capacity, health, safety, and other aspects. Unlike the AC impedance, DCIS does not rely on frequency domain impedance to obtain battery internal parameters. It is a method of measuring the time domain impedance of internal resistance through a time function. We first use the same batteries to test the characteristic parameters in EIS and DCIS, and compare and verify the effectiveness of the DCIS method in battery diagnosis. Then, according to the time domain detection characteristics of DCIS, combined with the particularity of electric vehicle battery diagnosis, we propose a fast DCIS method that only measures resistance parameters to meet the market demand for electric vehicle power battery testing.

Based on the above research on battery cells and DCIS, we collected and analyzed the internal characteristic parameters of 18650 lithium-ion batteries with different maximum battery capacities, and obtained the changes of internal parameters of 18650 lithium-ion batteries with battery aging. In addition, we also used DCIS to test the working conditions, and the results show that this method can be used for real-time diagnosis of battery life, safety and has good accuracy.

Author: Chen Yuansheng(physics)

Supervised by: Bao Yun

KEY WORDS: Lithium-Ion Battery; Real-Time Diagnosis; Impedance Spectroscopy; Cycle Aging; Internal Resistance

目录

| | |
|-----------------------------------|------------|
| 摘 要..... | I |
| ABSTRACT..... | III |
| 第一章 绪论..... | 1 |
| 1.1 课题研究背景及意义..... | 1 |
| 1.2 国内外研究现状..... | 2 |
| 1.3 课题研究的主要内容..... | 3 |
| 第二章 锂离子电池基本原理..... | 4 |
| 2.1 引言..... | 4 |
| 2.2 锂离子电池基本原理..... | 5 |
| 2.3 锂离子电池老化机制..... | 7 |
| 2.4 锂离子电池的等效电路模型..... | 8 |
| 第三章 锂离子电池诊断方式..... | 10 |
| 3.1 引言..... | 10 |
| 3.2 直流阻抗（DCR）测试方法与原理..... | 10 |
| 3.3 交流阻抗法..... | 13 |
| 第四章 直流阻抗法（DCIS）原理分析..... | 17 |
| 4.1 DCIS 介绍..... | 17 |
| 4.2 DCIS（时域）与 EIS（频域）的对比与联系..... | 17 |
| 4.3 DCIS 诊断方式以及数据处理..... | 20 |
| 第五章 基于 DCIS 的锂离子电池诊断..... | 28 |
| 5.1 电池样本老化方案..... | 28 |
| 5.2 DCIS 实验方法介绍与 EIS 的实验表现对比..... | 30 |
| 5.3 DCIS 的静态快速测试..... | 40 |
| 5.4 DCIS 的工况测试..... | 44 |
| 第六章 结论与展望..... | 47 |
| 6.1 全文结论..... | 47 |
| 6.2 研究展望..... | 48 |
| 研究发表成果..... | 49 |
| 参考文献..... | 54 |
| 致谢..... | 55 |

第一章 绪论

1.1 课题研究背景及意义

世界上大多数国家正在面临环境污染和能源枯竭的巨大挑战。电动汽车减少了对石油的需求，有助于减少温室气体的排放，受到大量社会关注 and 政策扶持，电动汽车产业也因此在全球范围内蓬勃发展。根据国际能源署(IEA) 2021 年最新发布的《全球电动汽车展望》显示^[1]，截止到 2020 年底，全球电动汽车保有量已经突破 1000 万辆大关，在既定政策的发展情景下，2030 年这一数量将会达到 1.37 亿辆，而在可持续发展的情景下，全球电动汽车保有量更是有望突破 2 亿辆。由此可以看出电动汽车市场势头依旧十分强劲。

伴随着电动汽车产业的快速发展，锂离子电池的市场需求也快速增长。锂离子电池作为大多数电动汽车的储能设备，是电动汽车的动力核心，它不仅需要强劲的性能，还需要保持良好的状态，以确保电动汽车能够安全、可靠地行驶，并且锂离子电池的状态与电动汽车的续航表现同样密不可分。此外，电动汽车的二次销售以及电池的维护和回收服务也需要对锂离子电池的健康状况进行有效评估，这给锂离子电池的实时诊断带来了大量需求与挑战。

锂离子电池是一种可充电电池，一般使用碳材料作为负极，含锂化合物作为正极。锂离子电池工作时，正是依靠锂离子在两个电极之间的来回移动（锂离子可以在电极中嵌入/脱出）来完成充电/放电。在此过程中锂离子的数量决定了电池的容量，获得电池的容量是电池诊断的主要目标。电动汽车动力电池系统主要由大量锂离子电池通过一定的串联组成，结合电动汽车用锂离子电池的实际使用场景，它不能通过电池放电容量来获得。因为目前获得汽车电池放电的容量需要将车返厂，将电池充满电后连接到专业的测试设备，再进行完整的放电测试。这样的电池容量的获取方法会耗费大量的人力、物力、财力以及电能，并且在测试的时间内（目前完整测试需要耗费几天时间），消费者将无法使用汽车。这就使得电动汽车电池的实时诊断不同于一般的电池诊断，因此，亟需提出一种操作简单、快速、不具有任何破坏性且不影响消费者正常使用的针对电动汽车的电池诊断方法。

就目前来看，对电池的内部参数进行实时提取来进行电池容量的分析，既能够很好的规避累计误差，也更能体现诊断的实时性，是一种可行的电池诊断方法。通过这种方法分析电池内部参数与电池老化的关系，并建立快速、准确、低成本的锂离子电池实时诊断技术，对电动汽车电池管理有着至关重要的作用。

1.2 国内外研究现状

大量文献和书籍显示^[2,3,4], 锂离子电池的内部活性材料和电解液性质的退化, 是锂离子电池发生衰老退化的主要原因。Wladislaw Waag 等在 2013 年的研究中指出, 电荷转移电阻在不同的电池寿命区间内有着显著变化^[5]; Georg Bieker 等的研究表明, SEI 膜的形成以及锂枝晶的生长与电池的安全性密切相关^[6]。此外, Bingbin Wu 等的研究中也指出电池阻抗的增加和锂枝晶引起的电池短路是电池故障的两大原因^[7]。由此看出, 锂离子电池的健康与安全与内部参数密切相关, 电池内部特征参数的提取对研究电池老化以及电池安全有着重要意义。目前, 电池的实时诊断主要采用两种方式: 直流电阻法和交流阻抗法。

直流电阻法是利用充放电脉冲电流触发电池, 然后通过测量电压降和欧姆定律得到电阻值。该方法触发信号简单, 单次测试时间短, 因此在商用电池诊断中得到广泛应用。例如, 在 2003 年, 由 FreedomCAR 电化学能量贮存团队制定的电池测试手册中提出的混合脉冲功率特性测试 (HPPC)^[8], 它是电动汽车公司诊断电池系统的一种常规方法, 被广泛应用于电池功率性能测试。这种方法有上述的诸多优点, 但不能将内部电阻区分开测量。为解决这一问题, Anup Barai 等研究了电流脉冲时间与直流电阻值的关系, 并尝试将电阻除以脉冲时间^[9]。在他们的研究中, 将短脉冲宽度(0.1 s)测得的直流电阻值视为电池的欧姆电阻, 然后依次从中脉冲宽度(2 s)和长脉冲宽度(10 s)得到电荷转移电阻和极化电阻。这种电阻划分的方法高度依赖于脉冲宽度的选择。该方法分离的极化电阻值接近低频(0.1 Hz)交流阻抗结果, 而纯欧姆电阻和电荷转移电阻与高频(251 Hz 和 2 Hz)交流阻抗结果有很大不同。由于电池的安全健康状况更多地依赖于电池内部的高频结构, 这种电阻除以脉冲时间的方法不能满足电池诊断的高精度要求。

交流阻抗法又称电化学阻抗谱(EIS), 它是一种微扰表征技术, 采用微扰频率光谱, 揭示了宽频率范围内的潜在电化学过程, 它可以利用频率响应差来划分电池的内阻。其中, 单正弦 EIS 是最基础的离线电池诊断技术, 它需要很长时间才能获得完整的阻抗谱, 测试过程中温度和荷电状态(SoC)的变化会影响测量结果。为了更好地反应实际应用场景中的负载频率带宽并减少测试时间, Widanage, W.D.等人在单正弦 EIS 基础上提出了一种多正弦 EIS 技术^[10]。他们利用一种新的信号设计技术来生成脉冲多正弦信号, 相对于标准脉冲功率测试, 该信号在幅度和频率上更具动态性, 并且当随后应用于使用真实的电池运行模型时, 可以更好地预测电池性能。但是, 为了在测试中保持良好的稳定性和线性, 由多个正弦脉冲组成的信号的整体幅值较小, 导致每个正弦波的信号幅值较小。因此, 与单正弦 EIS 相比, 多正弦技术的信噪比通常较低。Liebhart, B.在 2019 年的研究中提出了一种无源阻抗谱技术^[11], 有望用于电动汽车的在线诊断。该技术不需要自己产生激励源, 只对行驶中的车辆的电流和电压信号进行采样, 然后通过傅里叶

变换计算频域阻抗谱。

1.3 课题研究的主要内容

本课题以松下 18650 锂电池为研究对象,根据电化学原理建立相应的电池等效电路模型,通过 DCIS 提取电池特征参数并分析各个参数与电池性能退化之间的变化关系并以此为电动汽车锂离子电池实时诊断需求打下理论基础。

综上所述,首先我们需要建立起合理的锂离子电池模型,分析其工作原理、模拟电池工作时的动态过程;其次,需要对影响电池健康状态的特征参数进行提取,分析各个参数随电池老化发生了什么变化;最后,还需要评估我们的检测方法在工况下的表现,为投入实际使用奠定基础。本文的主要研究内容如下:

1. 首先基于电化学原理和锂离子电池结构建立了锂离子电池的等效电路模型,分析其工作原理并模拟电池工作时的动态过程。然后,开创性地提出利用直流电阻的时间函数来组成 DCIS,并比较了 RC 网络的直流电阻(时域)和交流阻抗(频域)的数学表达式,以此来提供时域转换到频域的理论依据,用数学变换验证 DCIS 的有效性。

2. 以 18650 电池为研究对象,利用同一生产批次的电池样本以相同的工步进行充放电循环老化,来获取均匀分布在可用容量区间的电池样本。并在 1 的基础上制作了实验用的直流内阻检测设备来提取电池的特征参数。然后分别用 DCIS 和 EIS 对电池样本进行了对比实验,来验证 DCIS 提取锂离子电池特征参数的有效性。

3. 利用 DCIS 对大量的不同电池容量的电池样本进行静态快速检测,通过对大量数据的指数拟合来得到各个电池样本的内部参数数据。最后,分析各个特征参数与电池性能老化之间的变化关系,验证电池老化机理的同时为后续锂离子电池实时诊断提供理论基础。

4. 最后验证 DCIS 在工况下的准确性和可行性,利用 IM240 工况数据对研究的电池样本进行工况实验,并评估 DCIS 在工况下提取出的特征参数的表现,为后续投入实际使用奠定基础。

第二章 锂离子电池基本原理

2.1 引言

随着近几年环保理念的逐渐升级和传统能源的逐渐枯竭，在能源问题上，对可再生能源综合利用一直是科学家们研究的课题，而如何储存电能自然成为了关键技术之一。在诸多储存电能方式中电化学储能是人们研究的焦点，而各式各样的锂离子电池在电化学储能领域中扮演着关键角色，也很可能是未来电化学储能的主流技术。

锂是密度最低、电化学势和能量重量比最大的金属。锂离子具有低原子量和小尺寸的特点，这也加速了其扩散速度，这些优点让它成为制造电池的理想材料。与其他已经商业化的可充放电池相比，锂离子电池凭借其具备高功率承受能力（可大电流充放电）、高储存能量密度、较长的循环使用寿命、工作温度范围宽、自放率低和对环境的危害较小等优点，无论在研究还是制造领域都很受青睐和关注。时至今日，锂离子电池大家族已十分庞大，不同类型的锂离子电池的电化学结构、性能、成本和安全等特性均有一些差异：大部分手持电子产品使用的是锂聚合物电池（lithium polymer batteries, LIP），LIP 以高电导率聚合物电解质代替液体电解质，它能提供更高的能量密度，因此广泛用于对体积和重量要求严格的便携式电子产品。目前，锰酸锂电池、磷酸铁锂电池和三元锂电池已经在电动汽车领域得到广泛应用。我们有理由相信锂离子电池的发展会越来越好，应用场景会越来越广泛，能够继续推动人类文明的发展。在这里让我们先回顾那些为锂离子电池发展作出突出贡献的伟大科学家及其事迹。

锂离子电池是由锂电池发展而来，1912 年，美国物理化学家吉尔伯特·牛顿·刘易斯（Gilbert Newton Lewis）牵头了对锂电池的研究实验，并于 1913 年，和弗雷德里克·G·凯斯（Frederick G. Keyes）发表关于锂电极的研究成果^[12]。随着科技的发展与电池技术的深入研究，我们今天所说的锂电池，基本均为锂离子电池。但锂离子电池的问世却要等到 1970 年代，斯坦利·惠廷厄姆（M. Stanley Whittingham）提出了插层电极的概念，并起草了二硫化钛正极和铝锂负极的设计方案，随后由埃克森美孚基于其理论，制造出了首个新型锂离子电池。但出于安全性问题考虑， $\text{Li/LiClO}_4 / \text{TiS}_2$ 电池未能得到商业化。锂电池的重要发展发生在 1980 年代：1980 年，美国化学家约翰·班尼斯特·古迪纳夫（John B. Goodenough）在斯坦利·惠廷厄姆对电极材料的研究基础上，发现了使用质量轻、能量密度高的钴酸锂（ LiCoO_2 ）作为锂离子电池的正极材料，可以使锂离子电池容量增加一

倍。同年，摩洛哥科学家拉希德·亚扎米（Rachid Yazami）研究了用石墨材料作为锂离子电池的阳极；1987年，在旭化成（Asahi Kasei）公司工作的吉野彰（Akira Yoshino）报道了焦炭/ LiCoO_2 体系锂离子电池；1991年，Sony 能源技术公司开始使用旭化成（Asahi Kasei）的专利生产商用电池，次年，A&T 公司也将锂离子电池商业化；1997年，以 Goodenough J 为主的研究小组报导了橄榄石结构的磷酸钛及其可逆地脱出/嵌入锂的特性。

在几十年的锂离子电池的技术发展下，锂离子电池技术已经被应用到各种场景，在生活中无处不在，可以说锂离子电池的发明与发展对人类的生产生活产生了巨大的影响。在介绍我们的实验之前，有必要对锂离子电池进行包括电极反应、电极界面反应、锂离子脱嵌过程等在内的电化学相关过程的研究，以此作为后续特征参数提取的理论支撑。这部分我们主要介绍锂离子电池电化学基本原理，然后以此为基础建立合理的电池等效电路模型，分析并提取锂离子电池的整个充放电过程中的相关参数，如电荷转移阻抗、锂离子扩散速率等，这些参数对研究锂离子电池的放电容量、循环寿命和倍率性能有着重要的意义。

2.2 锂离子电池基本原理

锂离子电池通常由正极、负极、电解液和隔膜四个部分组成^[13]，如图 2-1 所示。其中，正极材料多为层状结构（如 LiCoO_2 ）或尖晶石结构（如锰基材料）的活性材料，负极一般为石墨材料。正极和负极具有不同的化学势，由隔膜隔开。电解液是电池正负极之间的锂离子传导通道，主要由有机溶剂、电解质锂盐和添加剂组成^[3]，合适的锂离子电池电解液可以最大限度地发挥锂离子电池的性能。隔膜则是一种置于电池的正负极板之间的由聚丙烯（PP）/聚乙烯（PE）等塑料制成的微孔薄膜。它为锂离子提供迁移的通道，从而完成电极反应，与此同时能够隔离正负极，避免电池自放电和两极因接触产生的短路问题。

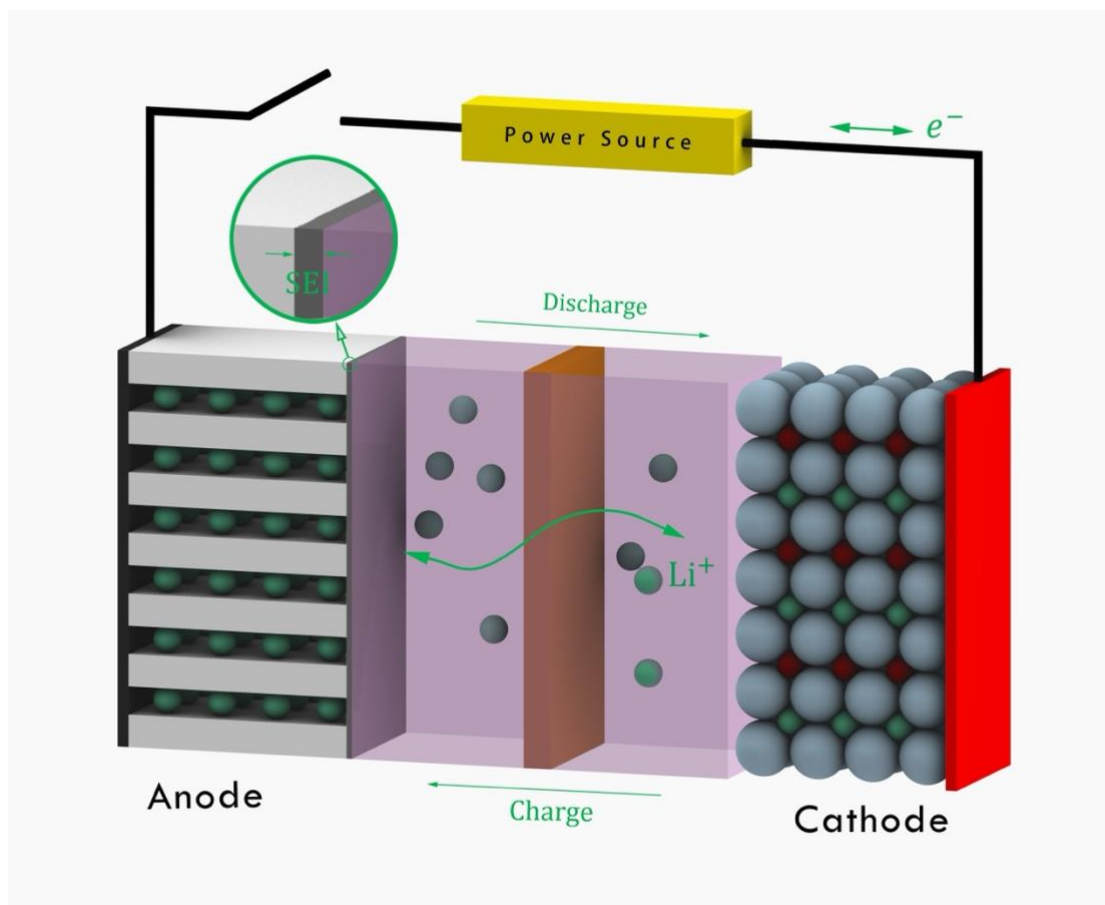
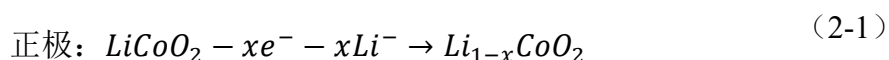


图 2-1 锂离子电池结构及锂离子迁移示意图

锂离子电池的基本结构和锂离子及电子的迁移示意图如图 2-1 所示。其工作原理可以从充电状态和放电状态来解释：当锂离子电池处于放电状态时，锂离子在阳极发生氧化反应，产生带正电的锂离子和带负电的电子。锂离子穿过电解质而电子穿过外电路，然后他们在阴极与阴极材料发生还原反应进行复合，电子通过外部电路从负极（阳极）流向正极（阴极）。当锂离子电池处于充电状态时，为了实现储能，发生与上述反应的逆过程，粒子传输方向也相反：锂离子从阴极移动到阳极，为了给电池充电，外部电路必须提供电能让电子能够通过外部电路从正极移动到负极。然后，该能量转化为化学能存储在电池中，这就实现了储能功能。正如上面所描述的场景，锂离子电池的两个电极都允许锂离子通过插入（嵌入）或提取（脱出）的过程进出其晶格结构。由于锂离子在两个电极之间来回“摇摆”，因此这些电池也被称为“摇椅电池”。充电状态时的电极氧化还原反应方程式如 2-1 和 2-2 所示，在放电状态时则发生下列过程的逆过程。



但实际上，锂离子电池的电极过程比上述的还要复杂。锂离子电池的电极

过程不只有阳极过程、阴极过程和反应物/产物的扩散过程，还有电解液中离子的迁移过程、电极界面双电层电容的充放电过程和 SEI 膜的形成与成长过程等^[14]。而影响这些电极反应速度的因素有很多，例如，电势、浓度梯度、电场梯度、温度梯度、电极材料特性、参与化学反应的面积和密度等。但在一般情况下，起决定性作用的影响因素只有一两个^[3]。为了明确提取哪些参数对研究电池寿命老化是有帮助的，我们需要对锂离子电池的老化机制进行进一步的研究与分析。

2.3 锂离子电池老化机制

在上述的锂离子电池工作过程中，研究人员发现电极与电解液的化学反应以及电极自身的分解会造成活性锂的流失，造成不可逆的电池容量损失^[15,16]。这种电池容量的损失被称为电池的循环老化。在这种循环老化过程中，电极、电解质及其界面状态将发生相应的变化。而电池老化信息可以通过检测这些内部状态的特征参数的变化情况来获得。然而，锂离子电池是一个非常复杂的电化学系统，这个系统并非都是线性、稳态的，它具有许多非线性和动态的行为^[17]。随着锂离子电池的使用（例如时间推移和充放电循环次数的增加），电池会发生不可逆的容量损失。了解锂离子电池中的电极老化机制对于解决寿命和安全挑战、进行精确的寿命预测以及提高电池性能具有重要意义。

电池老化的原因有很多，不同的老化机制共同导致电池退化。它们可以分为两种主要的老化机理^[18,19]：(1) 锂离子损失 (LLI)；(2) 活性材料的损失 (LAM)。锂离子损失主要由固体电解质中间相 (solid electrolyte interphase, SEI) 薄膜（以下简称 SEI 膜）的形成和分解、电解质分解和锂电镀引起；活性材料的损失主要与电池的副反应有关，这些副反应可能对电池的组分（包括粘合剂、集流体、隔膜、导电剂和溶剂等）有害，这些反应会导致锂离子电池容量下降/阻抗上升^[20]。

在锂离子电池首次循环放电过程中，部分锂原子会与非水溶剂反应，导致电解液的分解，同时伴随着活性锂的损失，导致初始不可逆容量的产生。由于电势低，所使用的电解质在热力学上对锂不稳定，它们的还原分解和锂电极的平行腐蚀导致分解产物覆盖在电极表面形成一层 SEI 膜^[21,22]。SEI 膜具有显著的离子导电性，它允许锂离子自由通过，同时它也是绝缘的，电子和其他电解液成分会被阻挡。在理想情况下，SEI 膜可以防止电解质在第二次充电后进一步分解，因此 SEI 膜常被当作一种防御层或钝化膜^[23-29]。但是，由于 SEI 膜的生成与生长过程中伴随发生的一些副反应会造成电池内可利用的 Li 资源减少，从而造成电池容

量的衰减。此外, M.J. Mühlbauer 和 O. Dolotko 等人利用空间分辨中子衍射技术对 25°C 下循环充放电 1000 次的 18650 电池的石墨阳极的锂离子浓度进行了无损探测。其研究结果显示, 锂离子电池寿命的老化不仅会造成电池内可利用的 Li 资源的减少, 还会造成 Li 资源在锂离子电池垂直方向上的分布不均^[4]。此外, 锂金属正极在充电和放电过程中, 锂的不均匀沉积和溶解最终会导致锂枝晶的形成^[6]。由于在锂枝晶的出现会增加锂的腐蚀, 以及锂枝晶与电子接触的断开, 这些都可能造成活性锂的损失。此外, 在电池反复循环后, 锂枝晶的生长可能会穿过电解液刺穿隔膜到达阴极, 容易导致电池的短路和爆炸, 这种情况对电池健康和使用者的人身安全十分不利(例如三星 note7 电池事故)。

在电动汽车实际应用场景中, 还需要考虑一些其他问题。因为电动汽车的动力电池系统是通过串联大量的单体锂离子电池构成的。电池串联连接时, 电池电阻的不同会使电池系统不平衡并导致其供电能力受限; 在电池并联连接中, 电池电阻的显著差异会导致电池组中电流负载不均匀, 从而导致温度梯度, 继而导致电池老化程度不同。除了整个电池组的热梯度之外, 由于工作情况下局部电流分布不均匀或内部制造缺陷, 热梯度也可能在单个电池上产生。这种不均匀的局部电流会导致局部加热升温, 从而导致局部电池温度接近隔膜可能熔化的值, 此外, 高温还会增加 SEI 膜的退化和分解, 甚至损坏或溶解 SEI 膜, 继而导致热失效(thermal runaway)^[30]。引起这种局部热点的内部缺陷与 SEI 膜的形成相关, 因此与电阻的局部差异有关^[31]。因此, SEI 膜的结构和化学组成对石墨性能非常重要^[6,7,32], 是研究电池老化的必要分析对象。

而活性材料的损失可以理解为容器损失, 无论是循环老化还是时间老化都可能导致正负极的活性材料损失, 这些损失也会导致内部结构阻抗的提升。综上所述, 锂离子的老化有许多复杂的原因, 但只要通过对电解液、电极、SEI 膜的等效直流电阻进行参数提取, 就可以帮助我们研究电池各组分与电池寿命老化的变化关系, 这对于电动汽车电池管理系统确保可靠运行和及时维护都至关重要。

2.4 锂离子电池的等效电路模型

由前两部分的介绍不难得出, 锂离子电池的性能和效率很大程度上取决于电化学反应系统的电阻。为了研究锂离子电池内阻特性, 首先需要建立锂离子电池的等效电路模型。结合锂离子电池的工作原理与锂离子在电极中的脱嵌过程, 可以得到典型的锂离子电池等效电路, 如图 2-2 所示。

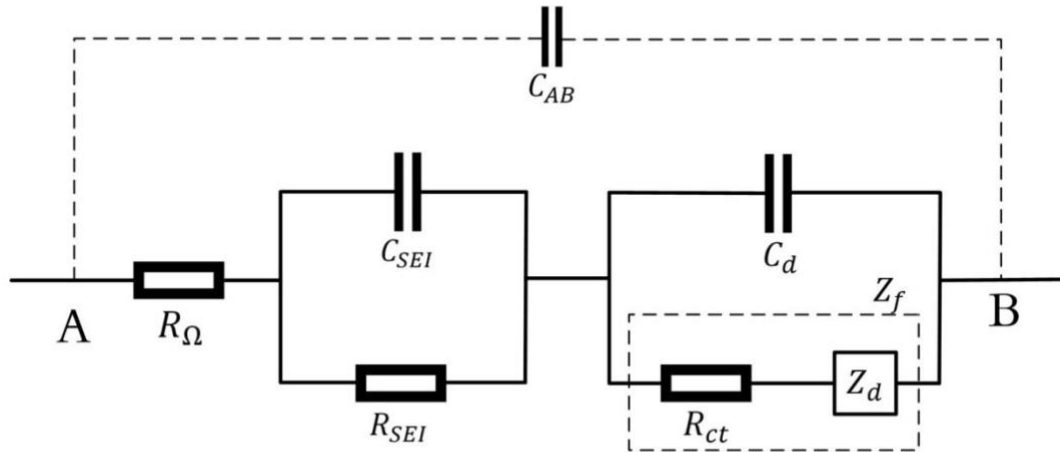


图 2-2 锂离子电池的等效电路模型

图中 A、B 两端分别代表锂离子电池的正负两个电极，由于两个电极的欧姆电阻很小，可以忽略不计，因此图中没有表示出。 C_{AB} 代表两电极之间的电容，由于双电层厚度一般不超过 $10^{-5}cm$ ，因此两个电极的间距比双电层的厚度大很多，故 C_{AB} 比双电层电容 C_d 小得多，且 R_{Ω} 不是很大，因此 C_{AB} 支路容抗很大， C_{AB} 可略去^[2]。 R_{Ω} 表示两电极之间的溶液电阻，是纯欧姆电阻。我们可以看到除此之外还有两个 RC 网络（电阻与电容通过并联方式连接构成）。其中，SEI 膜电容 C_{SEI} 和 SEI 膜电阻 R_{SEI} 构成了一个 RC 网络；电极界面双电层 C_d 和法拉第阻抗 Z_f 构成了另一个 RC 网络。并且，法拉第阻抗 Z_f 可以分解为电荷转移电阻 R_{ct} 和扩散阻抗 Z_d ，其中 R_{ct} 对应锂离子电池电化学系统中的电化学极化产生的阻抗，而 Z_d 对应电池的浓差极化产生的阻抗。如果可以通过测试得到模型中各等效电路参数的值，就可以得到电池在老化过程中的内部结构特性。

第三章 锂离子电池诊断方式

3.1 引言

锂离子电池的功率容量由其电阻控制，电阻随电池状态（例如温度、充电状态和健康状态）而变化。因此，表征电阻对于定义电池正常运行边界、估计其性能和跟踪其健康状态是不可或缺的。有许多技术已用于估计电池的电阻^[5,33]，其中包括：使用直流（DC）脉冲电流信号，例如混合脉冲功率性能（Hybrid Pulse Power Characterization, HPPC）测试；使用交流（AC）脉冲电流信号，例如电化学阻抗谱（electrochemical impedance spectroscopy, EIS）^[2]。但在锂离子电池等复杂的电化学系统中，电化学过程、电极微结构和复杂的传输现象都会导致内阻，因此从现有文献来看，这些技术被认为会产生不同的电阻值。在进行实验前，我们有必要对现有的主流测试方法做一些分析。

3.2 直流阻抗（DCR）测试方法与原理

电池的直流电阻是电压与电流的比率，由给定的电流/电压扰动 ($\Delta V/\Delta I$) 引起。由于阶跃电流（step-current）放电脉冲引起的电压降如图 3-1 所示。在锂离子电池系统中有很多现象会导致电压下降，并由它们各自的时间尺度控制：

1. 在最开始的瞬时电压下降是由于纯欧姆电阻 R_0 ，它包括了电池所有电子电阻和电解质离子电阻^[34]。
2. 最初几秒的电压下降现象是由于电极/电解质界面处的电荷转移反应造成的双电层电容 C_d 和电荷转移电阻 R_{ct} 引起的^[35]。
3. 最后的程度较低的、线性的（或接近线性）的电压下降是极化电阻 R_p 引起的。 R_p 表征的是离子在固相中的扩散现象，通常被认为由锂离子电池的速率决定的^[36]。

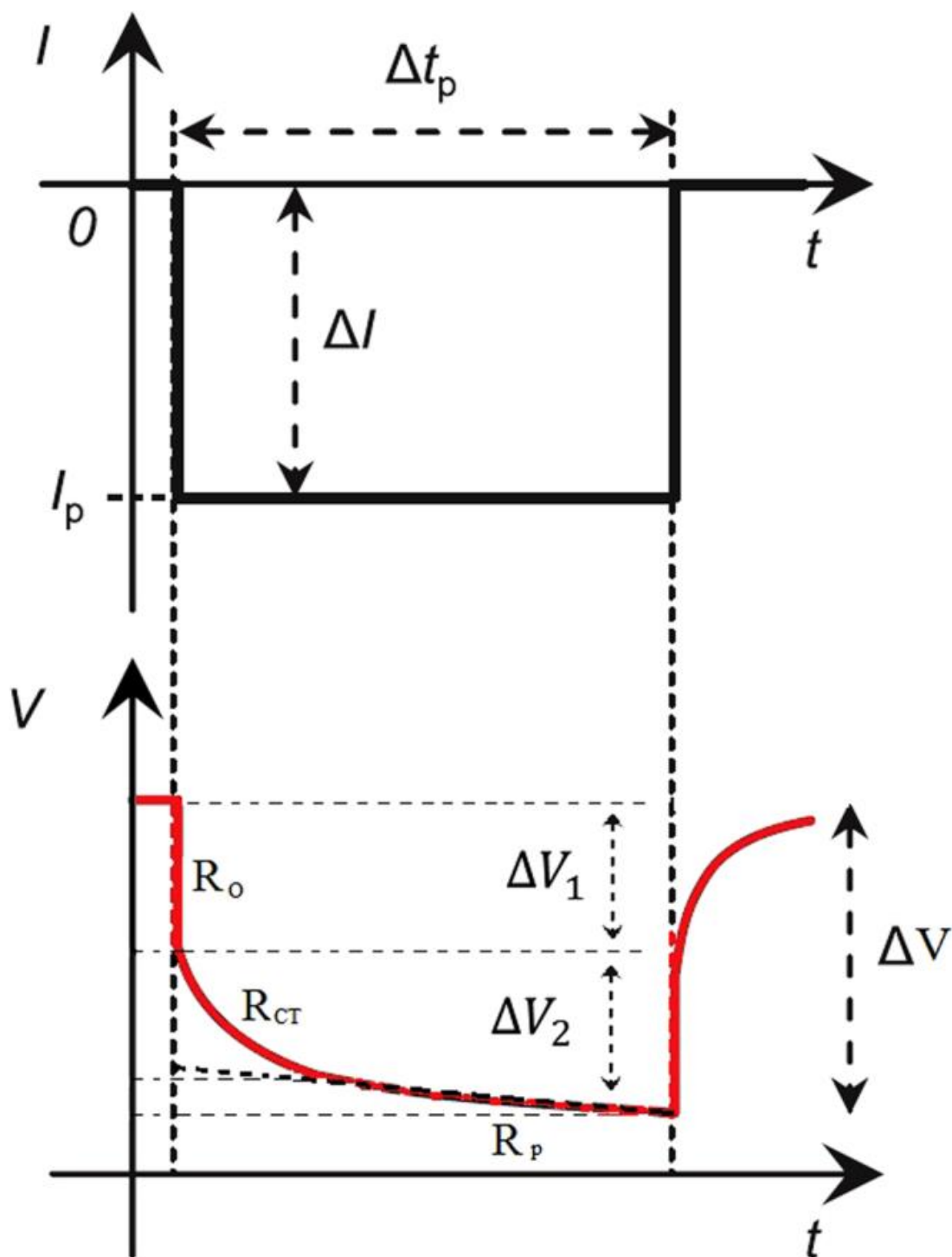


图 3-1 电池电压对脉冲电流的响应

我们可以分别计算这三部分的表现情况，来直观地了解电池系统中涉及的复杂的电化学反应。此外，我们还可以如文献^[37,38]中做的那样，利用脉冲的总电压降来计算电池的整体电阻，因此遗憾的是，使用 DCR 测试方法获得电阻的一个缺点是无法完全分离不同的电阻分量。除此之外，在一些文献和标准^[39,40]中用到了不同幅度的多个放电/充电脉冲计算来电池内部电阻的方法：首先设计不同幅度的电流脉冲，这些预定义幅度的电流脉冲会产生类似的电压响应，只要测试

过程中锂离子电池的荷电状态（State of Charge, SoC）的变化可以忽略不计并且电池不进入扩散限制状态^[38]，电压响应将保持线性变化，然后就可以通过电压与电流图的斜率（欧姆定律）得到电阻。

纯欧姆电阻 R_0 可以根据电压响应脉冲的下降沿、电流停止时的瞬时电压降来计算。 R_0 的值也可以通过测量由任何电流变化引起的瞬时电压变化从开关电流计算出来。原则上，这两种方法计算的 R_0 的值应与脉冲上升沿计算的 R_0 的值相等。然而，由于前面的电流负载，在下降沿的情况下，电池的电极表面是高度极化的。当电流负载关闭时，系统平衡，双层中的未嵌入的阳离子扩散回电解质中。在脉冲上升沿和下降沿之间的电极/电解质界面的锂离子浓度差异很小导致电压差异很小，从而导致 R_0 的计算值会不太准确。

目前，电动汽车行业最常用的锂离子动力电池功率测试方法是：混合脉冲功率性能（Hybrid Pulse Power Characterization, HPPC）测试。HPPC 测试方法出自美国 FreedomCAR 混合动力汽车检测手册^[8]，其测试的基本思路是在每隔 10% SoC 对动力电池进行一次脉冲充放电测试（在设备可用的充电和放电范围内），然后通过函数关系的计算来得出动力电池在全使用区间内的动态功率性能。HPPC 测试中，每隔 10% SoC 就会分别确定电池在 10s 放电脉冲结束时和 10s 反馈脉冲结束时的放电/充电脉冲功率能力。HPPC 测试所使用的脉冲曲线如图 3-2 所示。然后使用这些功率能力推导出其他性能特征，具体操作流程与计算方法如下：

- a) 按照制造商推荐的方式将电池充满
- b) 静置电池样本一小时
- c) 恒流脉冲测试（脉冲曲线如图 3-2 所示）
- d) 放电 10%SoC
- e) 静置电池样本一小时
- f) 重复步骤 c~e 直至电池电量消耗 90%（或者是制造商规定的最大放电范围）

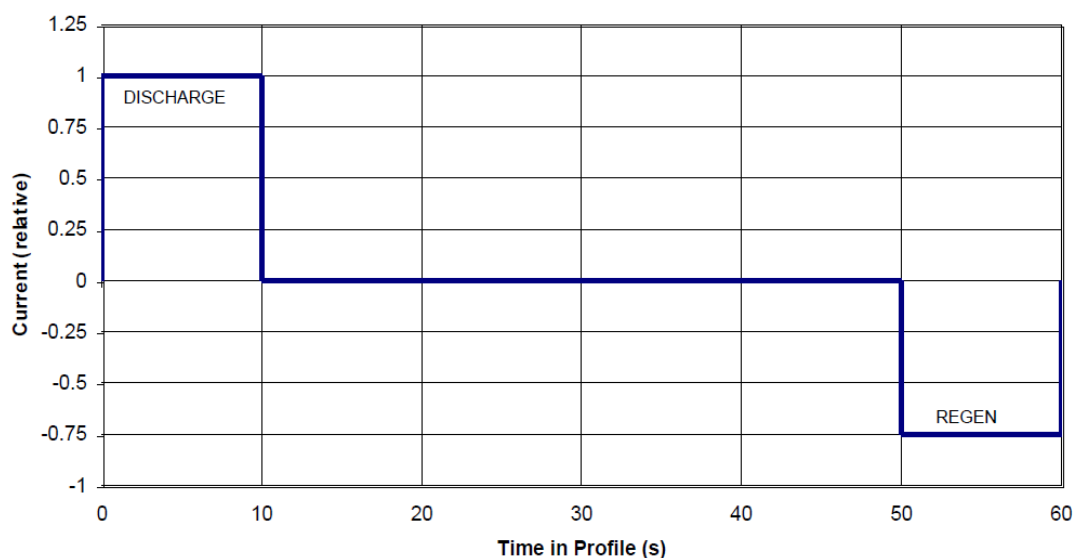


图 3-2 HPPC 测试使用的脉冲曲线

HPPC 测试过程中所使用的电流需要根据电池的最大放电倍率来设计，当最大放电倍率不能确定时，可以选用 5C 电流或者 75%的 I_{max} 。另外，通过处理 HPPC 测试数据得到的电流电压曲线，可以得到电池的欧姆电阻与极化阻抗和 SoC 之间的关系。正如目前许多企业在做的一样，HPPC 测试在电动汽车电池管理系统中也可以利用评估电池内阻，进行混合电池性能的开发与分析^[8]。

3.3 交流阻抗法

目前，交流阻抗法（AC impedance）中的 EIS 测试方法被认为是最有可能用于电动汽车电池诊断的技术之一，许多基于 EIS 的技术已经被发明出来。在众多的 EIS 技术中，单正弦 EIS 方法是最基础、商业化应用最多的离线诊断技术^[41,42]。电化学阻抗谱技术是一种把特定频率的正弦扰动施加在系统上并记录系统响应的技术，通过在一定频率范围内重复该过程来获得频谱，通常用于研究电化学系统的交流阻抗随频率的变化关系。结合电化学系统的等效电路模型，根据阻抗随激励信号频率的变化，可以计算出系统的相关参数^[43,44]。这些参数可用于分析电化学体系的反应机理。表 1 列出了三种基本的电学元件的阻抗和导纳。

表 1 三种基本电学元件的阻抗

| 元件名称 | 符号 | 参数 | 阻抗 | 导纳 |
|------|----|----|------------------------------|-------------------------|
| 电阻 | R | R | R | 1/R |
| 电容 | C | C | $-j \frac{1}{\omega C}$ （容抗） | $j\omega C$ |
| 电感 | L | L | $j\omega L$ （感抗） | $-j \frac{1}{\omega L}$ |

EIS 测试方法中，激励信号和反馈信号需要满足三个条件：

(1) 因果性；(2) 稳定性；由于在 EIS 测量过程中使用的是小幅度的正弦激励信号，可以避免电极体系偏离原有的稳定状态^[2]。(3) 线性；在电极过程中的极化电流和电势之间一般情况下是不满足线性条件的，但只要当外部信号引起的极化电位变化 $|\Delta\phi|$ 小于 10 mV 且信号时间足够短时，可以忽略浓差极化(电池模型中的 Z_d)的影响。因此，在 EIS 测试期间，施加的扰动信号的幅度需要尽可能低（通常 ≤ 20 mV），以便系统响应可以近似为线性，同时保持可接受的信噪比，这也是 EIS 的局限性之一。此时，对于角频率是 ω 的小信号，根据图 2 中的电池模型，可以确定电池的阻抗为

$$Z(\omega) = R_\Omega + \frac{1}{j\omega C_{SEI} + \frac{1}{R_{SEI}}} + \frac{1}{j\omega C_d + \frac{1}{R_{ct}}} \quad (3-1)$$

为了方便理解，我们把传荷过程中的阻抗单独拿出来计算，此时的阻抗为

$$Z = R_u + \frac{1}{j\omega C_d + \frac{1}{R_{ct}}} \quad (3-2)$$

整理上式，得到阻抗的复数形式的表达式

$$Z = R_u + \frac{R_{ct}}{1 + \omega^2 C_d^2 R_{ct}^2} - j \frac{\omega C_d R_{ct}^2}{1 + \omega^2 C_d^2 R_{ct}^2} \quad (3-3)$$

由此可以分别得到阻抗的实部为

$$Z_{Re} = R_u + \frac{R_{ct}}{1 + \omega^2 C_d^2 R_{ct}^2} \quad (3-4)$$

虚部为

$$Z_{Im} = \frac{\omega C_d R_{ct}^2}{1 + \omega^2 C_d^2 R_{ct}^2} \quad (3-5)$$

联立两式得到

$$\omega C_d R_{ct} = \frac{Z_{Im}}{Z_{Re} - R_u} \quad (3-6)$$

再代入(2)式中，可得

$$(Z_{Re} - R_u - \frac{R_{ct}}{2})^2 + Z_{Im}^2 = (\frac{R_{ct}}{2})^2 \quad (3-7)$$

由上式可知，在复数平面上， (Z_{Im}, Z_{Re}) 的轨迹是一个圆心在实轴上，直径为 R_{ct} 的圆。如图 3-3 所示。在半圆的顶点处，横坐标为：

$$(3-8)$$

$$(Z_{Re})_2 = R_u + \frac{R_{ct}}{1 + \omega_2^2 C_d^2 R_{ct}^2} = R_u + \frac{R_{ct}}{2}$$

因此可以得出 $\omega_2^2 C_d^2 R_{ct}^2 = 1$ ，即

$$C_d = \frac{1}{\omega_2 R_{ct}} \quad (3-9)$$

所以，利用半圆顶点的角频率即可算出 C_d 。而从本质上讲，复数平面图上的半圆轨迹形成是电极表面的双电层电容 C_d 在受到小幅度正弦交流电的扰动后，通过电荷传递电阻 R_{ct} 充放电的弛豫过程（relaxation process）引起的^[2]。这个弛豫过程的快慢可以用一个量纲为时间的特征量 τ （RC 的时间常数）来表征^[2]，在 RC 网络结构的电路中，它是电阻和电容的乘积，即 $\tau = 1/\omega = RC$ 。

类比到 R_{SEI} ，同样可以得到以上结论，因此可以得到锂离子电池复平面阻抗谱（奈奎斯特图）示意图如图 3-3 所示。

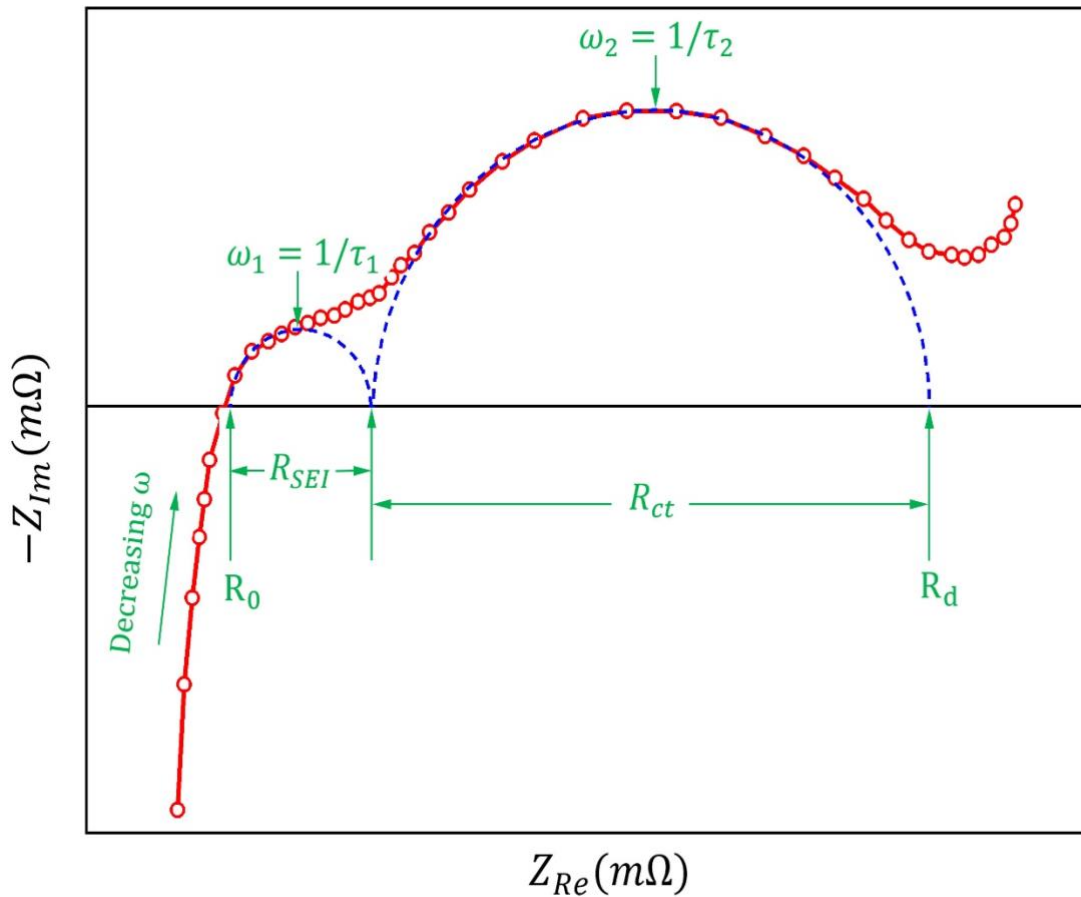


图 3-3 锂离子电池复平面阻抗谱（奈奎斯特图）示意图

在这里，我们将 $Z_{im} = 0$ 处的 x 轴值定义为 R_0 ， R_d 接近传统电池内阻， R_0 和 R_d 之间有两个半圆：奈奎斯特图上较小的半圆即高频区半圆，它代表锂离子迁移通过 SEI 膜产生的等效直流电阻（ R_{SEI} ）；奈奎斯特图上较大的半圆即中频区半

圆,它代表电解液和电极界面的电荷转移产生的等效直流电阻(R_{ct})^[45,46]。此外,半圆顶点出现在输入信号与 RC 电路共振的地方。 τ_1 和 τ_2 分别为高频 RC 网络 and 低频 RC 网络的时间常数,

因此,只要通过软件得到奈奎斯图,即可根据半圆的直径得到 R_{SEI} 和 R_{ct} 的值,再由半圆顶点对应的输入信号频率 ω_1 和 ω_2 求得 τ_1 和 τ_2 。

单正弦 EIS 技术作为一种离线电池诊断技术被广泛应用,但在电动汽车电池在线诊断中面临一些问题。例如, EIS 技术要求被测设备保持线性状态。但是,汽车工作电流产生的极化会使电池进入非线性状态。为了研究充放电过程中的阻抗特性,有团队提出了一种动态 EIS 技术^[47,48]。该技术将交流干扰叠加在直流电流/电压偏移上,以确保阻抗测试(通过交流干扰信号)本身仍然满足线性条件。然而,直流电流的大小会非线性地影响得到的阻抗值^[49,50]。因此,在动态 EIS 测试中,需要使系统的不稳定性最小化。

除了工作电流外,电池状态(温度和充电状态)的变化也会影响 EIS 测试结果^[51,52]。单正弦 EIS 需要很长时间才能获得完整的阻抗谱,测试过程中温度和荷电状态(SoC)的变化会影响测量结果。因此,不适合在线测试的要求。为了快速获得锂离子电池的阻抗谱, Widanage, W.D.等人提出了一种多正弦 EIS 技术^[10]。多正弦技术是一种比脉冲功率测试更能反映实际应用中负载频率带宽的方法。这种方法首先会设计一个激励信号,该信号由多个不同频率的正弦脉冲组成,所有正弦脉冲的完成时间相似。这样,通过一次测试就可以得到多个频率点的阻抗值,减少了诊断时间。但是,为了在测试中保持良好的稳定性和线性,由多个正弦脉冲组成的信号的整体幅值较小,导致每个正弦波的信号幅值较小。因此,与单正弦 EIS 相比,多正弦技术的信噪比通常较低。在多正弦技术中,也可以直接使用任意时域信号作为触发信号,测量系统对该信号的响应。然后通过数学方法(如傅里叶变换)对信号函数进行处理,即可得到频域阻抗谱^[53,54]。这种“时域信号+数学变换+频域阻抗谱”的方法可以扩展到各种诊断技术。例如,无源阻抗谱就是其中一种衍生技术,它有望用于电动汽车的在线诊断。该技术不需要自己产生激励源,只对行驶中的车辆的电流和电压信号进行采样,然后通过傅里叶变换计算频域阻抗谱^[11]。

第四章 直流阻抗法（DCIS）原理分析

4.1 DCIS 介绍

本文提出了一种新的电池参数诊断方法:直流阻抗谱(DC impedance spectroscopy, DCIS)。在电化学模型中,电池内部结构可以简化为多个电阻-电容(RC)网络,每个 RC 网络都有自己的时间常数和频率特性。交流阻抗谱利用这些 RC 网络的不同频率特性,在频域上获得电池的各种参数。在 DCIS 中,我们根据 RC 网络的不同时间常数特性,通过改变电流脉冲宽度来获得电池的不同电阻。当直流电流脉宽在时间常数附近变化时, RC 网络电压会产生明显的电容充电效应。由于测试设备的限制,传统直流电阻法使用的电流脉冲宽度在 $0.1\text{ s} \sim 30\text{ s}$ 之间^[9,37],远远大于电池内部高频 RC 网络的时间常数。因此,即使调整传统直流电阻法的电流脉宽,也无法获得高频网络特性。

本文在前人短脉冲直流电阻研究的基础上^[8],将电流脉冲时间控制在 0.25 ms 到 400 ms 之间,覆盖了锂离子电池 RC 网络的时间常数范围。通过采集不同脉宽(时间常数附近)的直流电阻值,然后根据 RC 网络的时间函数对这些数据进行拟合,得到 RC 网的时间常数和电阻值。DCIS 具有直流电阻法的方便性,也可以像交流阻抗法一样区分电池内部的各种电阻。DCIS 是一种完整的电池时域诊断方法。虽然 EIS 技术可以通过各种时域信号触发电池响应,但这些技术必须依靠傅立叶、拉普拉斯或其他变换从响应信号中获取阻抗谱。因此,这些技术虽然使用了时域检测技术,但在数据处理过程中,需要借助另一个域空间(如频域)来获得电池的最终诊断结果。DCIS 方法不仅可以测量时域信号,还可以根据响应信号的时间函数直接获取电池内部参数。DCIS 方法避免了时域 EIS 技术的数据跨域转换,降低了数据处理难度,提高了诊断处理速度。这符合电动汽车电池实时诊断的低成本、高速要求。

4.2 DCIS（时域）与 EIS（频域）的对比与联系

为了验证 DCIS 的可行性,我们可以通过数学变换实现 DCIS 所使用的时域测试与 EIS 所使用的频域测试的转换。

结合时间常数 $\tau = RC$, 我们可以把 (1) 式改写成

$$Z(\omega) = R_{\Omega} + \frac{1}{j\omega C_{SEI} + \frac{1}{R_{SEI}}} + \frac{1}{j\omega C_d + \frac{1}{R_{ct}}} = R_{\Omega} + \frac{R_{SEI}}{j\omega\tau_1 + 1} + \frac{R_{ct}}{j\omega\tau_2 + 1} \quad (4-1)$$

如图 3-3 所示，半圆顶点即是输入信号与 RC 电路共振的地方，根据该输入信号频率，可以得到 RC 电路的时间常数 τ 。因此， τ_1 和 τ_2 分别表示高频 RC 网络 and 低频 RC 网络的时间常数。

通过 RC 网络的频差，EIS 方法可以在频域上区分电池的内部结构。除了频率的差异，RC 网络的时间常数 τ 也不同。DCIS 可以利用它在时域上区分不同的内部参数。在这种方法中，使用方波脉冲电流 I 来放电电池。脉冲时间宽度为 t，在脉冲信号结束时测量电池电压变化量 ΔV 。当触发信号足够小时，扩散阻抗 Z_d 可以忽略，此时电池的等效直流电阻为

$$\bar{R}(t) = \frac{\Delta V(t)}{I} = R_{\Omega} + R_{SEI} \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau_1}}\right) + R_{ct} \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau_2}}\right) \quad (4-2)$$

由于电池的内部结构， $\bar{R}(t)$ 是时间 t 的函数。当 t 足够长时，该电阻是电池各部分电阻之和，即传统定义的电池内阻。随着 t 的减小，电阻的时变特性将显现出来。图 4-1 为单个 RC 网络结构在不同时间下的下的 \bar{R} 值。当时间变量 t 接近时间常数 τ 时， $\bar{R}(t)$ 值将清晰明确地表现出指数函数的特征。对于锂离子电池，随着时间 t 的减小，低频和高频 RC 网络的时间常数将依次出现在 DCIS 上。通过对这些时刻的数据进行指数拟合，可以得到 RC 网络时间常数 τ 和电阻值 R。当 t 降至 0 时，RC 网络几乎处于短路状态， $\bar{R}(t)$ 接近电池模型中纯欧姆电阻 R_{Ω} 的值。

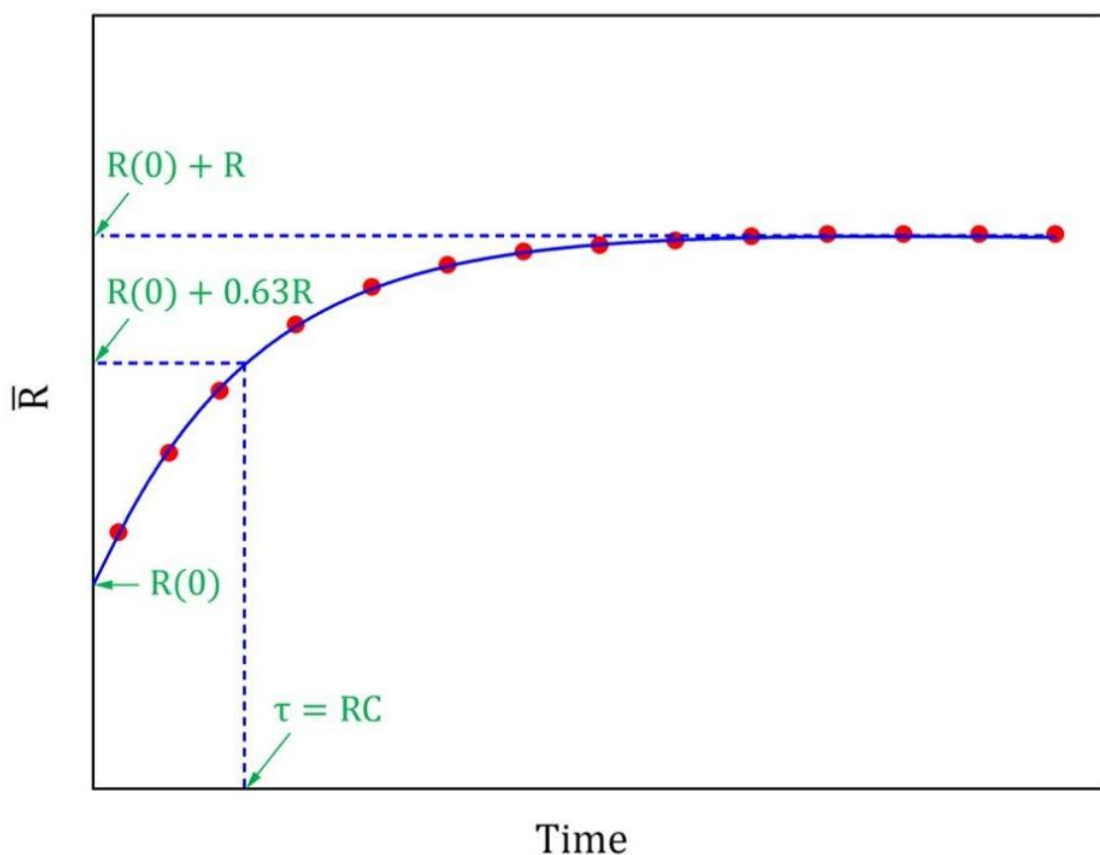


图 4-1 单个 RC 网络结构的 $\bar{R}(t)$ 函数

进一步的研究发现，等效电阻 $\bar{R}(t)$ 与交流阻抗 $Z(\omega)$ 之间可以建立联系，即可以通过数学方法完成时域到频域的转换。在等效电路模型中，脉冲放电电流 I 流过 RC 网络时，分为电容电流 I_C 和电阻电流 I_R 。由于 RC 网络， I_C 随时间呈指数衰减。这导致了脉冲放电的结束时通过 RC 网络的电压 U 是脉冲时间 t_p 的函数。

$$U(t_p) = R * I_R = R * (I - I_C) = R * I(1 - e^{-\frac{t_p}{\tau}}) \quad (4-3)$$

在这里， τ 是 RC 网络的时间常数，是 R 与 C 的乘积。通过欧姆定律，我们定义了 RC 网络的等效直流电阻。它的值是

$$\bar{R}(t) = \frac{U(t_p)}{I} = R \left(1 - e^{-\frac{t_p}{\tau}}\right) = \int_0^{t_p} \left(\frac{R}{\tau} e^{-\frac{t}{\tau}}\right) dt = \int_0^{t_p} \left(\frac{R}{\tau} e^{-\frac{t}{\tau}}\right) u(t) dt \quad (4-4)$$

其中 $u(t)$ 为单位阶跃函数

$$u(t) = \begin{cases} 0 & t < 0 \\ 1 & t \geq 0 \end{cases} \quad (4-5)$$

对积分内函数进行傅里叶变换可得到

$$\mathcal{F}\left[\left(\frac{R}{\tau}e^{-\frac{t}{\tau}}\right)u(t)\right] = \int_{-\infty}^{+\infty} \left\{\left[\left(\frac{R}{\tau}e^{-\frac{t}{\tau}}\right)u(t)\right]e^{-j\omega t}\right\}dt = \frac{R}{j\omega\tau + 1} = Z(\omega) \quad (4-6)$$

这是 RC 网络在频域的阻抗值。证明了等效直流电阻 $\bar{R}(t)$ 实际上是阻抗 $Z(\omega)$ 在时域的表现。因此,通过在时域测量 $\bar{R}(t)$,理论上可以得到与频域阻抗测量相同的信息。

进一步地把整个 $\bar{R}(t)$ 函数进行傅里叶变换

$$\begin{aligned} \mathcal{F}(\bar{R}) &= \mathcal{F}\left[\int_0^{t_p} \left(\frac{R}{\tau}e^{-\frac{t}{\tau}}\right)u(t)dt\right] = \mathcal{F}\left[\int_{-\infty}^{t_p} \left(\frac{R}{\tau}e^{-\frac{t}{\tau}}\right)u(t)dt\right] \\ &= \frac{1}{j\omega}Z(\omega + \pi Z(0)\delta(\omega)) \end{aligned} \quad (4-7)$$

其中, $\pi Z(0)\delta(\omega)$ 是积分过程的初始项,它通过 DCIS 保留在频域中。通过这一项,DCIS 可以检测电池模型中的纯欧姆电阻值,这是 EIS 方法无法检测的。在 EIS 中,随着信号频率的变化,电池表现出不同的容抗和感抗行为。在图 3-3 中, R_0 处的电感行为被电容行为完全补偿了。由于频率 ω 的限制,这一点的阻抗值实际上是纯欧姆电阻和一些附加电阻^[5]的总和。此外,还有一个电极电容 C_{AB} 与电池模型并联。由于该电容值较小,在 EIS 分析中常被忽略。但当 ω 足够大时, C_{AB} 和 R_Ω 将构成一个新的 RC 网络,其阻抗

$$Z(\omega) = \frac{1}{j\omega C_{AB} + \frac{1}{R_\Omega}} \quad (4-8)$$

当 ω 趋于无穷大时,EIS 得到的 RC 阻抗值为零。此时,EIS 中的 R_Ω 信号将被 C_{AB} 短路。而在 DCIS 中,在频域中保留 R_Ω 作为积分的初始值,它可以通过较低频率 RC 网络(如 SEI 层)的 DCIS 获得。如图 4-1 中 $\bar{R}(t)$ 函数与 y 轴在时域的交点即为积分初始值。

4.3 DCIS 诊断方式以及数据处理

4.3.1 DCIS 诊断方法与实验装置介绍

与 EIS 采用 5 mA 的激励电流在 0.05-5 kHz 的频率范围内进行测试的方式不同,DCIS 方法使用恒定放电电流进行测试,并在脉冲放电前后采集电池电压,并结合放电电流的大小来计算等效直流电阻 $\bar{R}(t)$ 。

DCIS 使用 0.25A 的放电电流进行测试,高频测试脉冲宽度(0.25 ms~10ms)以 0.25 ms 为步长进行扫描,低频测试脉冲宽度(10ms~400 ms)以 10 ms 步长进行扫描。这样,高频区和低频区的 DCIS 线就各包含 40 个测试点。为了让电

池在两个测试点之间有足够的恢复时间，两个测试点之间的间隔为 10s。本文所使用的 DCIS 测试装置如图 4-1 所示。

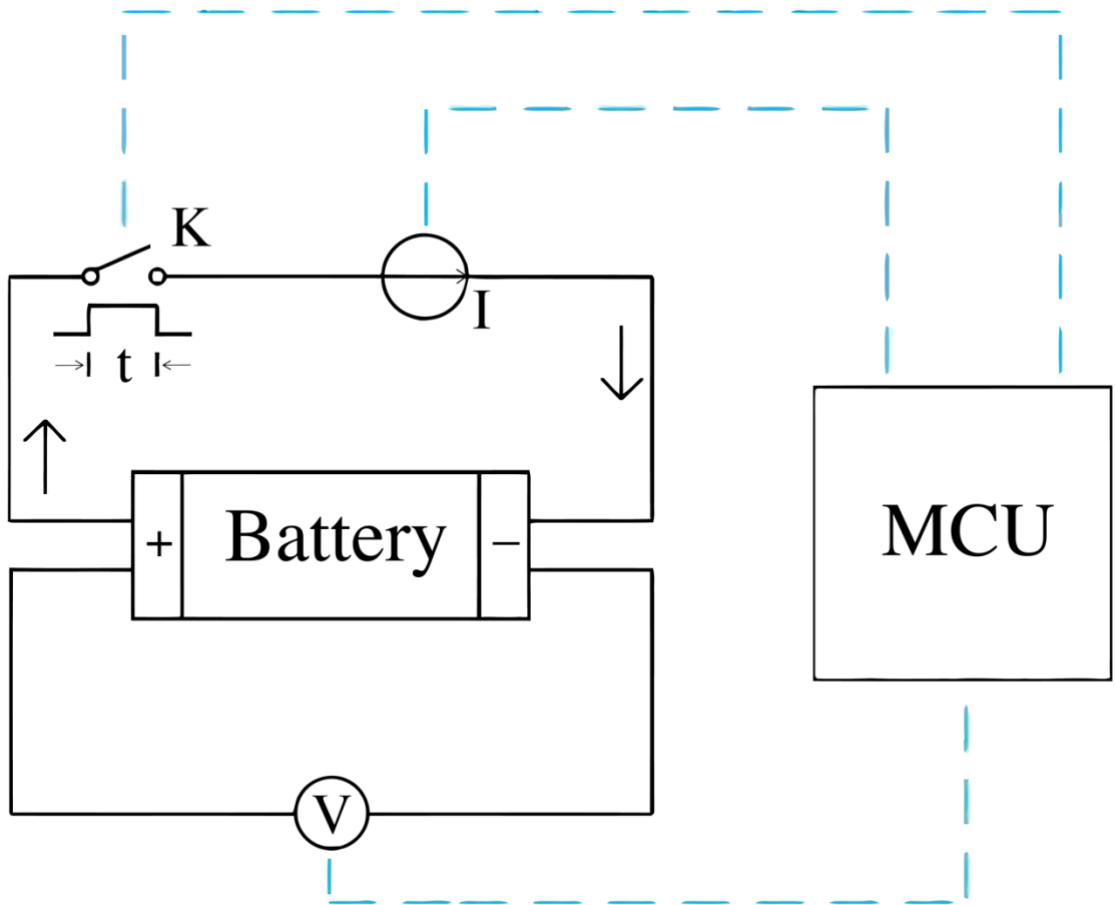


图 4-1 DCIS 测试装置

该装置在电池样本的两个电极之间添加了一个通过微控制器单元 (MCU) 控制的脉冲放电回路 (装置中的所有放电、开关的开闭合和电压检测过程均由 MCU 控制) 来触发样本电池的放电。其中，放电脉冲的电流值由电路中的电流源 I 控制，脉冲时间宽度由开关 K 控制。由于电池的内部内阻通常是毫欧级的，因此检测装置需要产生放电响应电压，该放电响应电压可以通过大的放电电流来准确地测量。同时，大的放电电流会抵消测量中电池负载的干扰^[56]。另外，整个测量电路不会对电池产生很大的影响。此处的脉冲时间非常短，以确保在检测过程中电池电量不会显著变化。DCIS 测试装置的实物图如图 4-2 所示。

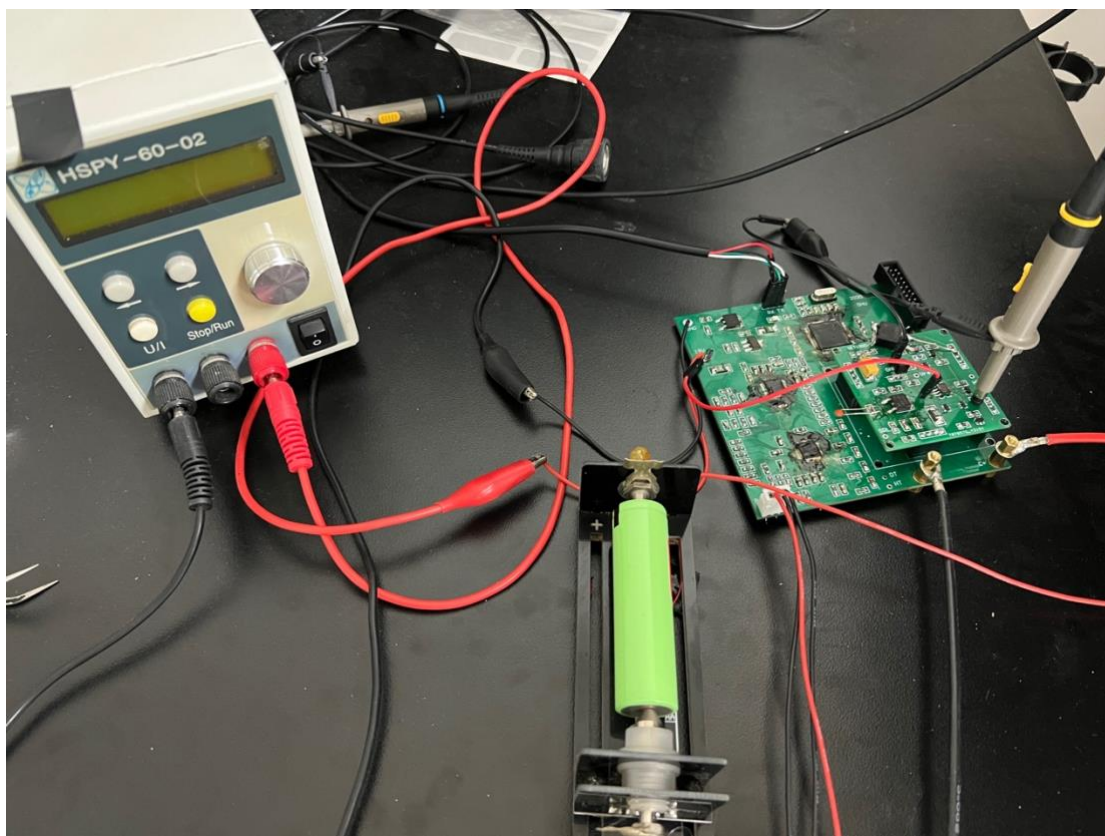


图 4-2 DCIS 测试装置

测试装置中使用的是一块 16 位高阻抗商用的 MCU，它包括了 ADC 和 DAC 模块，其中 ADC 模块用来采集电池电压，DAC 模块负责实现控制放电电流的功能。整个测试装置还与示波器（型号为 RIGOL DS1102E）连接，用来观察脉冲放电引起的电池电压变化；此外，测试装置还通过串行接口连接到计算机，以便将 DCIS 测得的实验数据通过串口传输到计算机进行显示与存储。样本电池充放电设备与整个测试系统（测试装置、示波器、计算机等）如图 4-3 所示。



图 4-3 电池老化与 DCIS 测试系统

4.3.2 DCIS 测试的数据获取及处理

DCIS 通过 ADC 芯片采集电池电压：第一次电压采集在电池静止时完成，然后立即用脉冲宽度为 t 的脉冲对电池进行放电。在放电结束时，进行第二次电压采集。继而通过两次采集电压的电压差以及放电电流大小，利用欧姆定律来计算等效直流电阻 $\bar{R}(t)$ 。然后通过软件，利用 (4-2) 式分别拟合高频区和低频区的所有的 $\bar{R}(t)$ 的数据，从而得到电池的内部电阻值 (R_{Ω} , R_{SEI} , R_{ct}) 和时间常数 (τ_1 , τ_2) 并以此推算出电容值。

实验装置通过串口连接到计算机后，可以利用串口助手软件对实验数据进行采集与保存，原始数据如图 4-4 所示，可以看到每个测试点都进行了四次脉冲放电与电压采集，通过取这四次的电压差的平均数值来保证测试结果的准确性和可靠性。面对原始数据，我们利用自己编写的 python 脚本进行准确且快速的数据处理，其中一个脚本如图 4-5 所示。


```

*****2020/8/20 16:55:30*****
1-Volt, 2-Res, 3-Imped LF, 4-Imped HF, 5-R-ct, 6 R-SEI
1-Volt, 2-Res, 3-Imped LF, 4-Imped HF, 5-R-ct, 6 R-SEI|
1-Volt, 2-Res, 3-Imped LF, 4-Imped HF, 5-R-ct, 6 R-SEI
Rct measurement

10 ms
IC1,C0=41654, C1=14247, C2=27723, C3=28089,
IC1,C0=41536, C1=14362, C2=27721, C3=28089,

IC1,C0=41645, C1=14251, C2=27717, C3=28083,
IC1,C0=41524, C1=14369, C2=27721, C3=28087,

IC1,C0=41633, C1=14261, C2=27719, C3=28087,
IC1,C0=41519, C1=14377, C2=27721, C3=28087,

IC1,C0=41297, C1=14595, C2=27721, C3=28083,
IC1,C0=41181, C1=14715, C2=27719, C3=28085,

400 ms
IC1,C0=41301, C1=14598, C2=27719, C3=28085,
IC1,C0=41154, C1=14741, C2=27721, C3=28087,

IC1,C0=41297, C1=14596, C2=27719, C3=28083,
IC1,C0=41154, C1=14745, C2=27721, C3=28087,

IC1,C0=41294, C1=14600, C2=27721, C3=28085,
IC1,C0=41152, C1=14751, C2=27721, C3=28085,

IC1,C0=41294, C1=14600, C2=27715, C3=28083,
IC1,C0=41152, C1=14747, C2=27719, C3=28089,

1-Volt, 2-Res, 3-Imped LF, 4-Imped HF, 5-R-ct, 6 R-SEI
R-SEI measurement

250 us
IC1,C0=41288, C1=14606, C2=27719, C3=28087,
IC1,C0=41185, C1=14699, C2=27725, C3=28089,

```

图 4-4 通过计算机串口助手收集到的 DCIS 实验数据


```

import re
#新建ok.txt, 如果里面有内容就先清空再重新新建
fin = open('ok.txt', 'w')
fin.truncate()
fin.close()
fin = open('ok.txt', 'a')
for j in range(4):
    #读文件
    file = open(str(j+1) + '.txt', 'r', encoding = 'utf-8')
    file1 = file.read()
    # 用正则找到所有CO数据
    ms = re.findall('\nIC1,C0=(.*?),', file1)
    # 按照要求对减
    dif_ms = []
    for i in range(len(ms)):
        if i % 2 == 0:
            a = str((int(ms[i]) - int(ms[i + 1])) / 2.5)
            dif_ms.append(a)
        else:
            pass
    #求平均
    avg_ms = []
    for i in range(len(dif_ms)):
        if i%4 == 3 :
            a = (float(dif_ms[i])+float(dif_ms[i-1])+float(dif_ms[i-2])+float(dif_ms[i-3]))/4
            avg_ms.append(round(a, 2))
        else:
            pass
    #2-1, 4-3
    final_ms = []
    final_ms.append(round(avg_ms[1]-avg_ms[0], 2))
    final_ms.append(round(avg_ms[3]-avg_ms[2], 2))
    final_ms.append(round(avg_ms[3], 2))
    #保存
    s1 = '\t'.join([str(x) for x in final_ms])+'\n'
    fin.write(s1)
fin.close()

```

图 4-5 通过 python 脚本对实验数据进行快速处理

原始数据通过脚本处理后，就会得出每一个测试点的等效直流电阻 $\bar{R}(t)$ ，如图 4-6 和 4-7 所示，它们表示了是利用上述装置对电池样本进行 DCIS 测试得到的高频区谱线和低频区谱线及其拟合情况。其中圆点为利用欧姆定律计算出的 $\bar{R}(t)$ 值，而实线则为通过拟合软件得到的直流阻抗谱。

高频谱线主要由 R_{SEI}/C_{SEI} 这一组 RC 网络产生，可以通过拟合软件显示的各个参数值并结合公式（4-2）和拟合方程来计算出网络时间常数 τ_1 、电阻值 R_{SEI} 和 R_Ω ；低频谱线主要由 R_{ct}/C_d 网络产生，可以通过与高频谱线相同的方式计算出网络时间常数 τ_2 和电阻值 R_{ct} 。再利用 $\tau = RC$ ，可以推出两个 RC 网络对应的电容值 C_d 和 C_{SEI} 。至此，等效电路图 2-2 中的所有特征参数均已提取完毕。

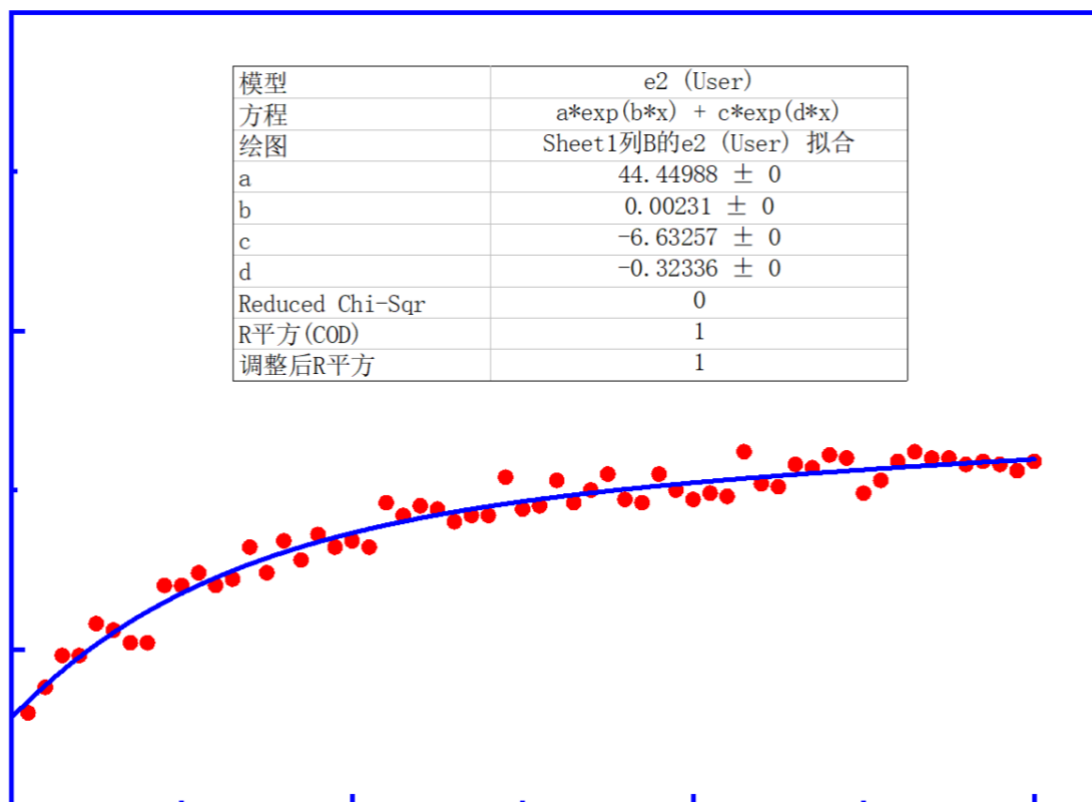


图 4-6 实心圆点代表高频区各时间下的 $\bar{R}(t)$ 值，实线则代表 $\bar{R}(t)$ 值通过指数函数拟合得到的直流阻抗谱线，通过对拟合得到的各个参数（图中的 a, b, c, d）可以得到 R_{Ω}

$$(\text{=a+c}), R_{SEI} (\text{= (-1) *c}) \text{ 和 } \tau_1 (\text{=1/d})$$

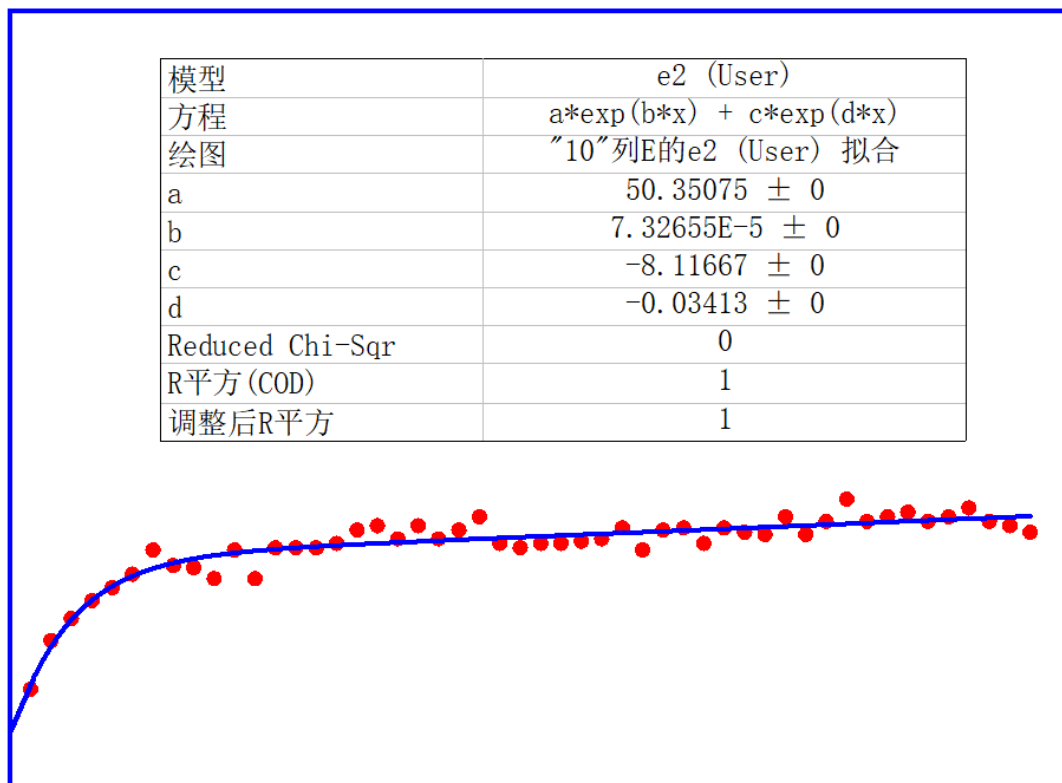


图 4-7 实心圆点代表低频区各时间下的 $\bar{R}(t)$ 值，实线则代表 $\bar{R}(t)$ 值通过指数函数拟合得到的直流阻抗谱线，通过对拟合得到的各个参数（图中的 a, b, c, d）可以得到

$$R_{ct} = (-1) \cdot c, \quad \tau_2 (=1/d)。$$

第五章 基于 DCIS 的锂离子电池诊断

5.1 电池样本老化方案

锂离子电池的性能表现会随着电池寿命衰减而发生变化,通常研究的性能参数包括电池系统的内部参数包括电阻、电容、电池容量等。通过合理的电池循环老化试验获得不同电池容量的电池样本,并通过 DCIS 快速测试这样样本,分析电池特征参数的变化规律,定性分析电池老化的原因。

为了研究锂离子电池随寿命老化而产生的内部参数变化,首先要设计合理的电池老化实验方案。为了避免因生产批次和生产工艺等因素造成的单体电池的差异性,我们选用了 48 节同一品牌同一生产批次(最大程度的保证电池样本的一致性)的松下 18650 电池进行老化实验。为了避免外界环境对电池老化实验造成影响,我们在恒定 25 摄氏度的室温下对电池进行充放电循环老化。电池老化实验(充放电循环)在一台新威 CT-3008-5V6A-A1 电池测试设备上完成。根据该型号 18650 电池的电池手册,我们制定的电池老化实验的技术参数如表 2 所示。

表 2 18650 电池与老化试验技术参数

| 技术参数名 | 数值 |
|--------|---------|
| 标称容量 | 3200mAh |
| 标称电压 | 4.2V |
| 充电截止上限 | 4.2V |
| 放电截止下限 | 2.8V |
| 标准充电电流 | 1C |
| 截止充电电流 | 0.1A |
| 标准放电电流 | 1C |
| 操作温度 | 25°C |
| 循环次数 | 1-70 次 |

为了研究电池老化对电池内部参数的影响,以及内部参数的变化规律,首先要获得不同寿命的电池样本。我们通过上述老化试验对 48 节电池进行不同次数的恒流恒压充电和恒流放电循环,以获得不同最大电池容量的电池样本。每一小组(5 次)循环的最后一次循环会用 C/2(1600mA)的恒定电流放电到 2.8V,以便设备和系统更精确的计算循环之后的电池容量。

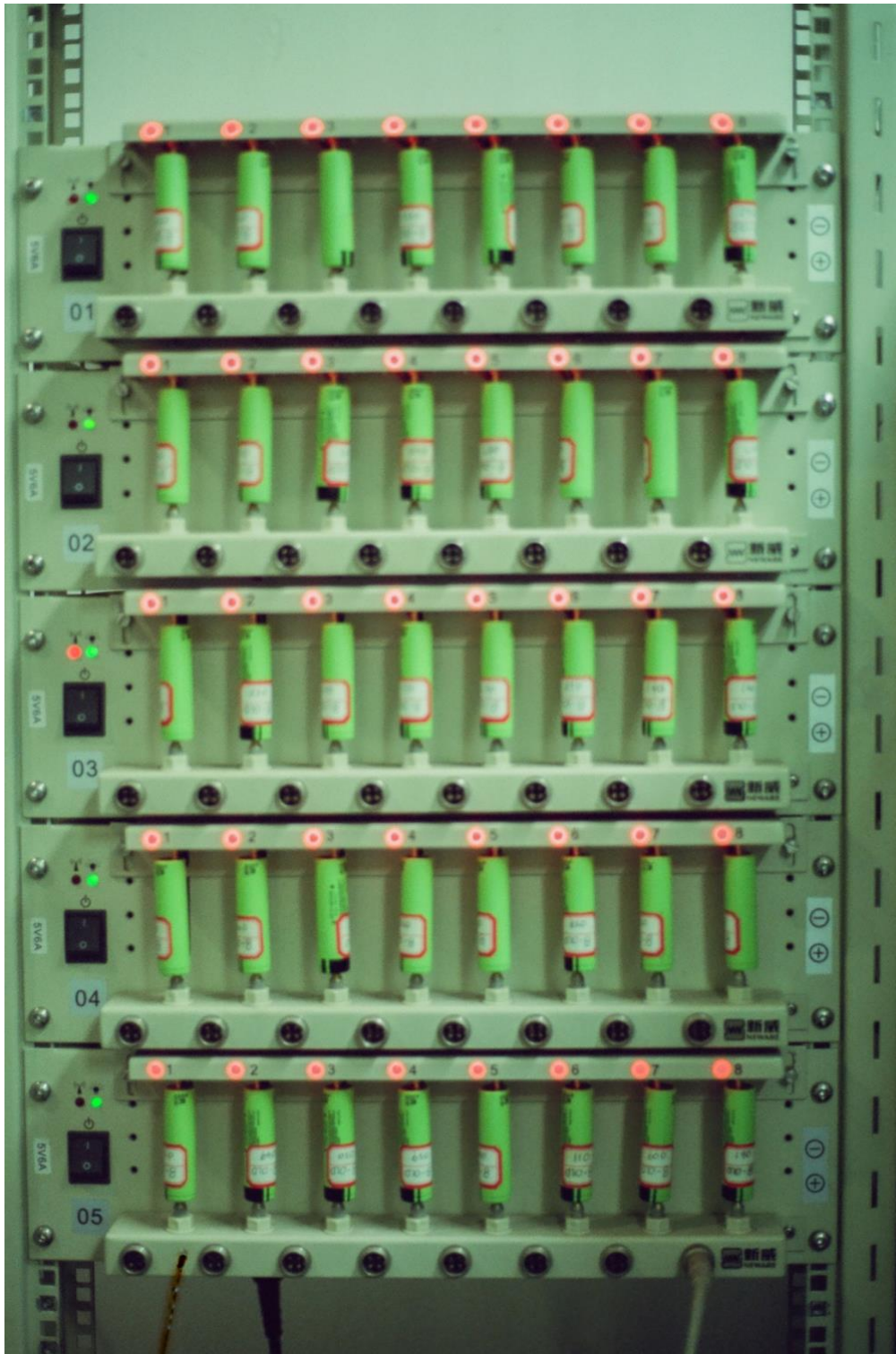


图 5-1 18650 电池进行循环老化图

当电动汽车动力锂离子退化到一定程度时，例如，当电池老化到只有 80% 的容量时，电池就走到了生命的尽头，电动汽车需要更换新电池，以确保汽车动力系统的安全性和可靠性。因此对电池寿命过低（低于 80% 标称容量）的样本的研究意义不大，所以在获得不同寿命的电池样本时，也只需要获取 80% 以上标称容量的电池样本，对于 18650 电池来说，就是实际电池容量大于 2550mAh 的样本。

经过不同次数的充放电循环并精确测量它们的容量后，获得了 48 个电池容量均匀分布在 2600mAh 至 3100mAh 的电池样本。

5.2 DCIS 实验方法介绍与 EIS 的实验表现对比

为了验证我们的电池诊断方法的有效性，我们从所有结束老化实验的电池中选择了三组不同容量的电池分别进行了 EIS 与 DCIS 的检测，并对两种方法提取出的特征参数进行。

5.2.1 利用 EIS 方法提取三个样本电池的特征参数

我们选用的三组不同电池容量的样品分别是 1 号电池(2650 mAh)、2 号电池(2850 mAh)和 3 号电池(3050 mAh)。三个电池均在充满电的状态下测试，且控制室温维持在 25°C。用 EIS 方法测得三个样品电池的奈奎斯特图如图 5-3 所示。

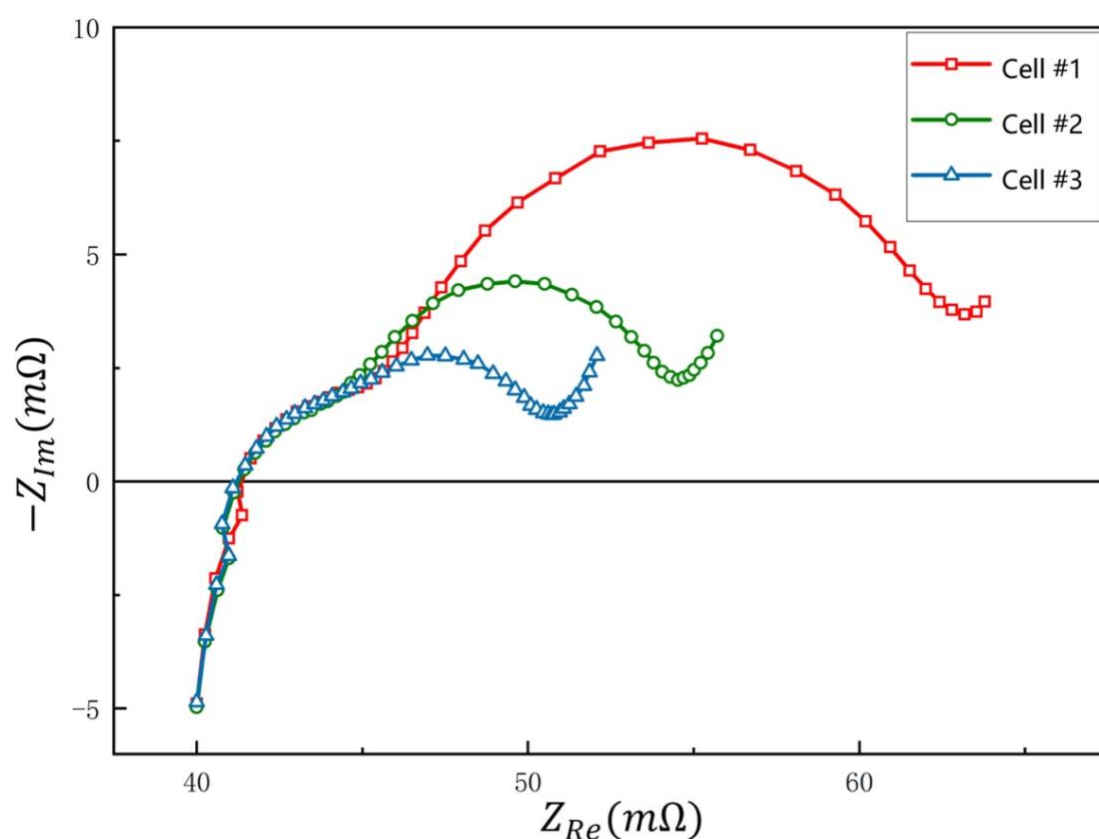


图 5-3 1 号电池 (2650 mAh)、2 号电池(2850 mAh) 和 3 号电池的 EIS 测量的奈奎斯特图

通过奈奎斯特图可以在频域清晰地看到三个样品电池均有明显的高频区和

低频区两个半圆，且低频区半圆的直径随着电池容量的减小而显著增大。根据 EIS 的定义，这个半圆的直径大小与电池内部电阻 R_{ct} 对应。这表明 R_{ct} 可以用来表示电池老化引起的容量变化，这与大量文献报道的结果一致^[5,53,57]。

在本文第三章中有介绍，在 EIS 方法中，电池的内部参数可以由电池在不同频率下的阻抗来获得。但电化学系统是复杂且不稳定的，实际情况下很难获得教科书般的阻抗谱（例如出现半圆偏移现象）。好在前人已经对这些系统的阻纳频谱有大量且深入的研究，故一般在用 EIS 方法研究一些常见的电极系统时，可以根据经验以及阻纳谱的大致特征确定其所对应的等效电路，在专业的电化学拟合软件上，获得阻抗值。我们会先在 EC-Lab 中打开电化学阻抗谱数据，并提取出频率数据，然后到在专业的电化学软件 Zview 中，选定适合的等效电路模型，进行数据处理。Zview 软件的使用如图 5-4 所示，电路中所有的参数均被拟合出来，再利用 $\tau = RC$ ，即可计算出 τ_1 和 τ_2 。

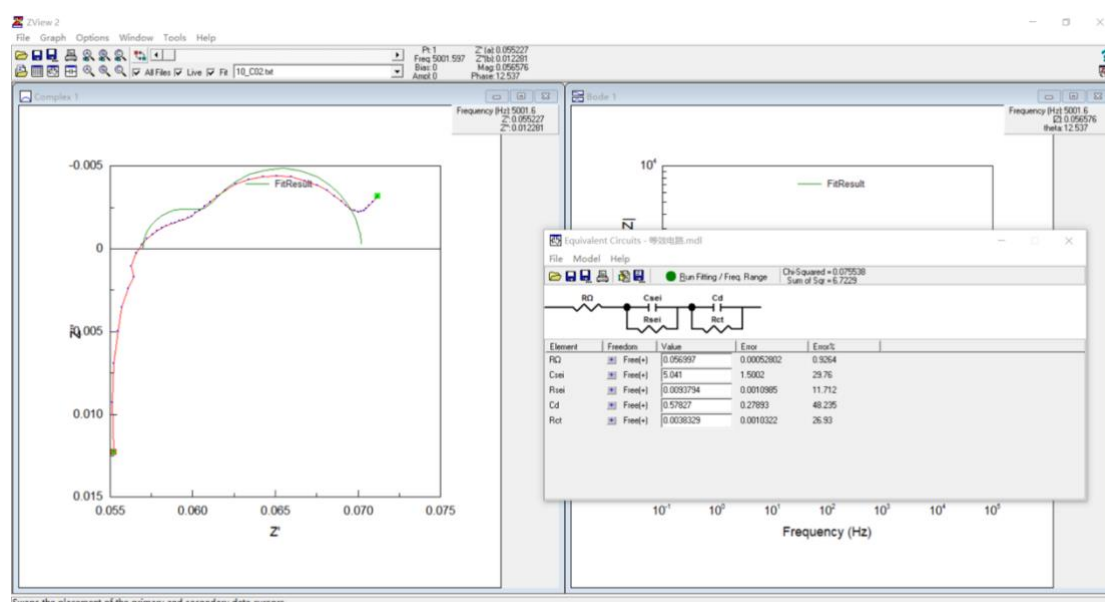


图 5-4 专业电化学软件 Zview 的使用

5.2.2 利用 DCIS 方法提取三个样本电池的特征参数

在 DCIS 试验中，我们测试了三个样品电池在不同时间点的 $\bar{R}(t)$ 值，根据 $\bar{R}(t)$ 的时间函数（公式（4-2））对多个电阻值进行指数拟合，得到 DCIS 谱线，如图 5-5 所示。其中，三个样品电池不同时间点的 $\bar{R}(t)$ 值用点表示，拟合出的 DCIS 谱线用实线表示。

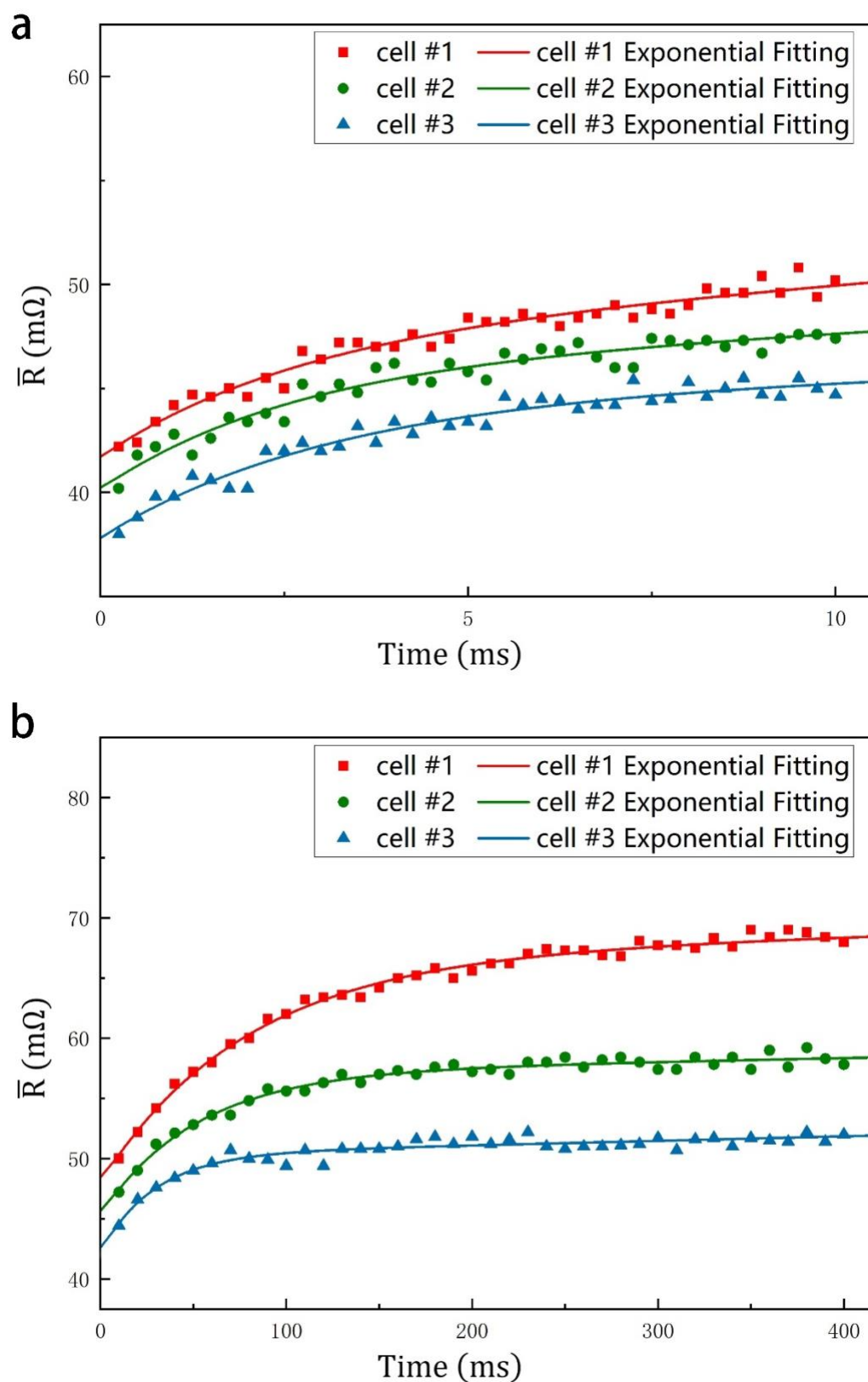


图 5-5 用 DCIS 测得的 1 号电池 (2650mAh)、2 号电池 (2850mAh)、3 号电池 (3050mAh) 的 \bar{R} 值。(a) 高频区三个样品电池的 \bar{R} 值与拟合函数曲线; (b) 低频区三

个样品电池的 \bar{R} 值与拟合函数曲线

高频谱线主要由 R_{SEI}/C_{SEI} 网络产生。由高频函数 $\bar{R}_H(t)$ 可得到网络时间常数 τ_1 、电阻值 $[R_\Omega + R_{SEI}]$ ($t = 5\tau_1$ 时的电阻值)和 R_Ω ($t = 0$ 时的电阻值), 如图 5-5 a 所示; 低频谱线主要由 R_{ct}/C_d 网络产生。由低频函数 $\bar{R}_L(t)$ 可得到其时间常数 τ_2 、电阻值 $[R_{ct} + R_\Omega + R_{SEI}]$ ($t = 5\tau_2$ 时电阻值)和 $[R_\Omega + R_{SEI}]$ ($t = 0$ 时电阻值), 如图 5-5 b 所示。因此, 等效电路中的三个电阻均可由 DCIS 谱线得到, 即 $R_{ct} = [\bar{R}_L(5\tau) - \bar{R}_L(0)]$, $R_{SEI} = [\bar{R}_H(5\tau) - \bar{R}_H(0)]$, $R_\Omega = \bar{R}_H(0)$ 。我们利用第四章中介绍的方法, 对 DCIS 提取出的 40 个的 $\bar{R}_H(t)$ 和 $\bar{R}_L(t)$ 分别进行拟合计算特征参数。从图 5-5 中不难看出, 在 DCIS 测试中, 随着电池容量的减小, R_{ct} 显著增大, 而 R_{SEI} 基本保持不变。这一结果与 EIS 测量结果相一致。

5.2.3 EIS 与 DCIS 所提取的特征参数的对比

利用 5.2.1 及 5.2.2 中的方法及数据计算出的主要特征参数值如表 3 所示。

表 3 EIS 与 DCIS 测得的三个样本电池的特征参数对比

| Cell | Method | R_{SEI} | R_{ct} | τ_1 | τ_2 |
|------|--------|-----------|----------|----------|----------|
| #1 | EIS | 4.9 | 17.0 | 1.7 | 77.8 |
| #1 | DCIS | 4.9 | 17.0 | 1.8 | 70.4 |
| #2 | EIS | 3.8 | 9.4 | 2.2 | 47.3 |
| #2 | DCIS | 4.4 | 9.5 | 2.2 | 47.6 |
| #3 | EIS | 3.4 | 5.4 | 2.2 | 25.2 |
| #3 | DCIS | 3.2 | 6.7 | 2.6 | 22.0 |

为了对两种方法测得的结果进行更直观的比较, 我们用直方图对这两种方法得到的 R_{SEI} , R_{ct} , τ_1 , τ_2 的值分别进行比较。

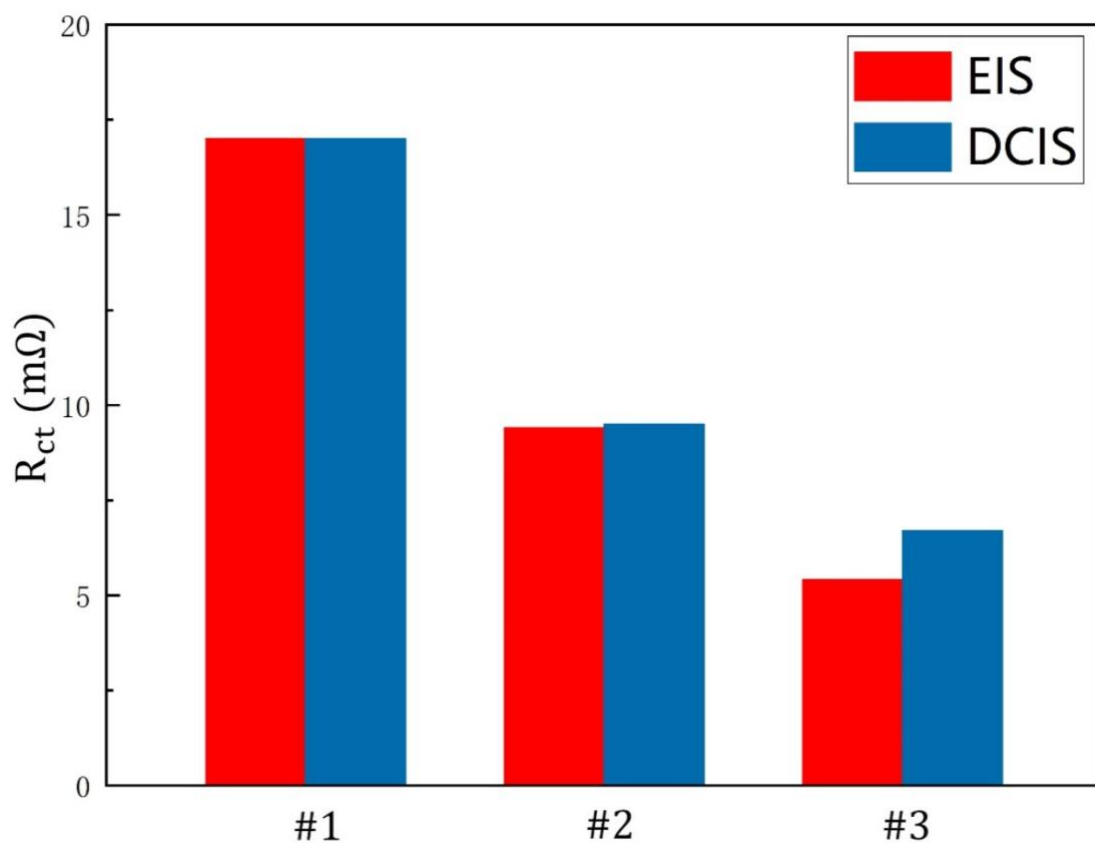


图 5-6 用 EIS 与 DCIS 测得的 1 号电池 (2650mAh)、2 号电池 (2850mAh)、3 号电池 (3050mAh) 的 R_{ct} 值的对比直方图

R_{ct} 的对比结果如图 5-6 所示, 我们对比发现 DCIS 方法测量的电池参数与 EIS 法测量的结果基本一致, 且 R_{ct} 随着电池老化均呈现出增大趋势。通过计算得出 R_{ct} 的平均偏差为 4.2%。

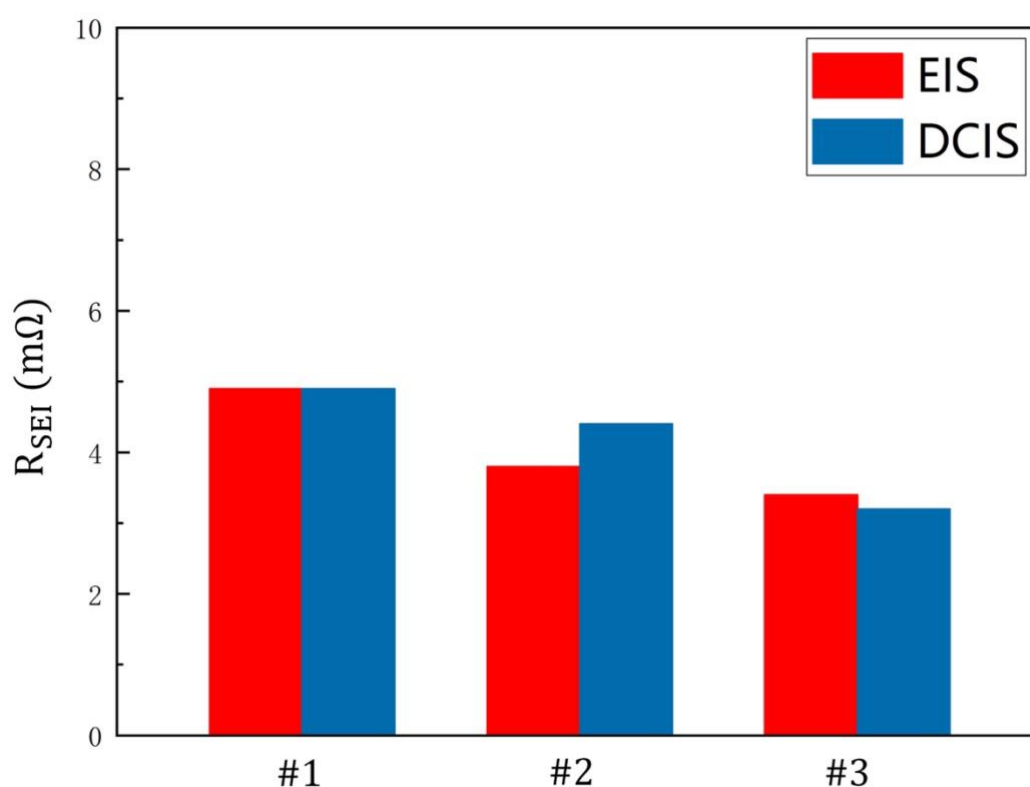


图 5-7 用 EIS 与 DCIS 测得的 1 号电池（2650mAh）、2 号电池（2850mAh）、3 号电池（3050mAh）的 R_{SEI} 值的对比直方图

R_{SEI} 的对比结果如图 5-7 所示，我们对比发现 DCIS 方法测量的电池参数与 EIS 法测量的结果基本一致，且 R_{SEI} 随着电池老化有略微增大的趋势，但增大的幅度较小。通过计算得出 R_{SEI} 的平均偏差为 3.2%。

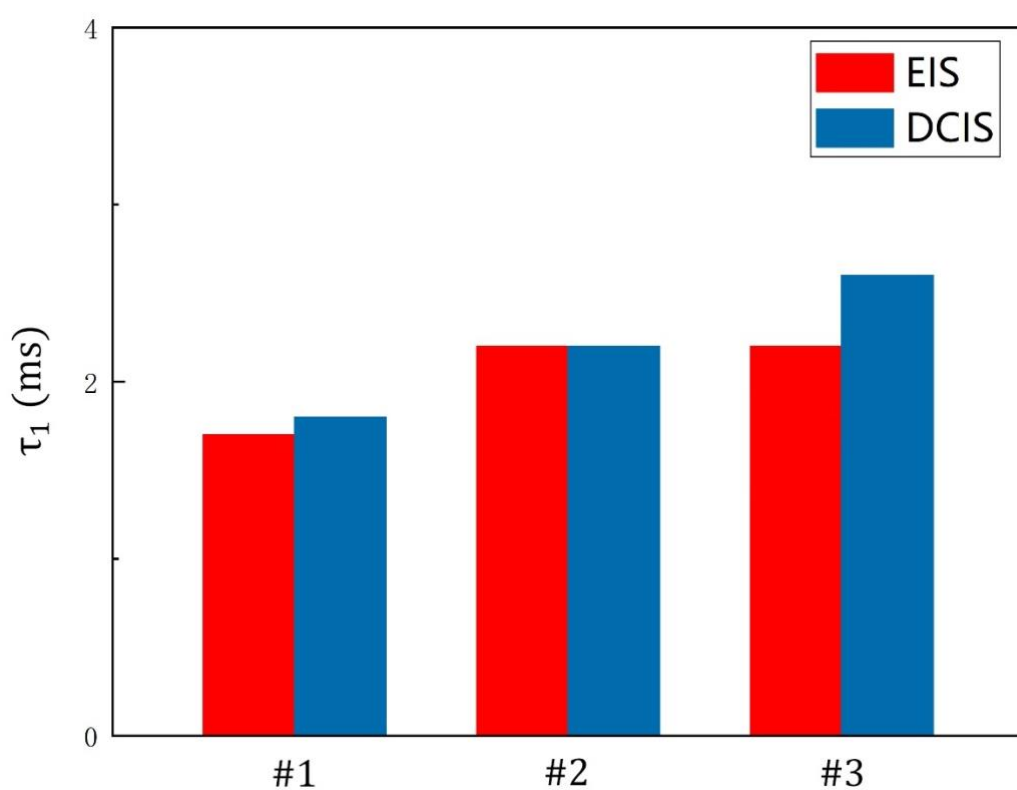


图 5-8 用 EIS 与 DCIS 测得的 1 号电池（2650mAh）、2 号电池（2850mAh）、3 号电池（3050mAh）的 τ_1 值的对比直方图

高频 RC 网络时间常数 τ_1 的对比结果如图 5-8 所示，我们对比发现 DCIS 方法测量的电池参数与 EIS 法测量的结果基本一致。通过计算得出 τ_1 的平均偏差为 7.5%。

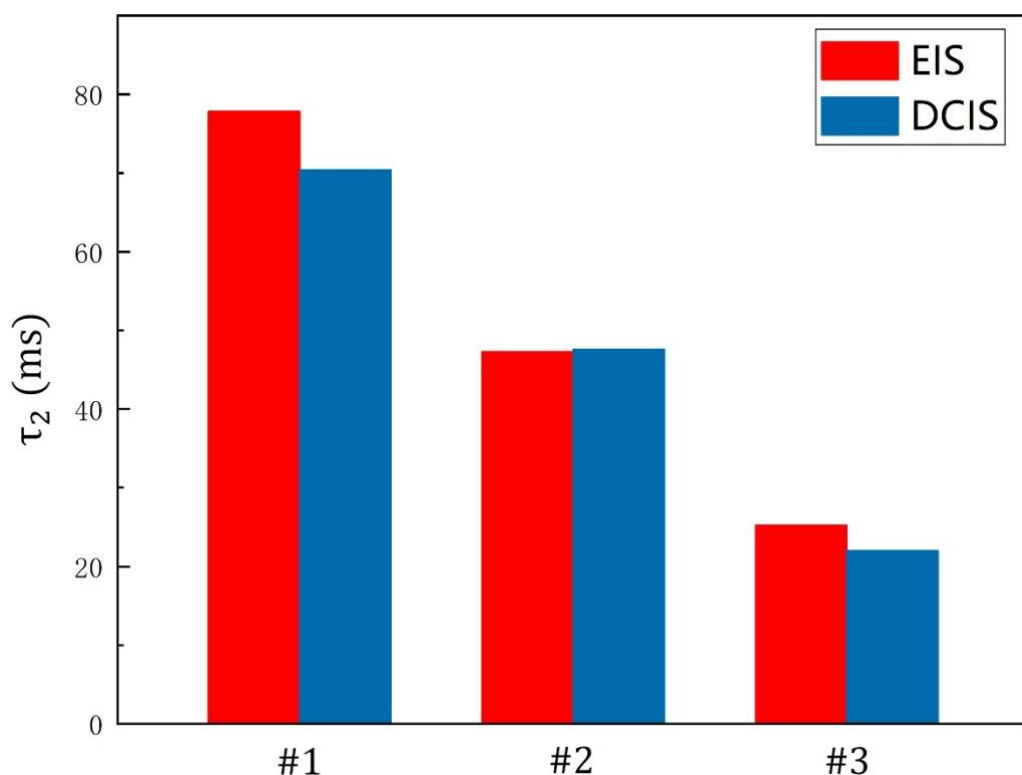


图 5-9 用 EIS 与 DCIS 测得的 1 号电池（2650mAh）、2 号电池（2850mAh）、3 号电池（3050mAh）的 τ_2 值的对比直方图

低频 RC 网络时间常数 τ_2 的对比结果如图 5-9 所示，我们对比发现 DCIS 方法测量的电池参数与 EIS 法测量的结果基本一致。通过计算得出 τ_2 的平均偏差为 6.8%。

综上所述，两种方法测得的 R_{SEI} 和 R_{ct} 的平均偏差分别为 3.2% 和 4.2%， τ_1 和 τ_2 的平均偏差分别为 7.5% 和 6.8%。由于两种方法在获取参数时均采用函数拟合的方法，因此这个范围内的偏差是可以接受的。

两种测量结果的差异是由许多因素造成的。例如，在 EIS 测量中，单个触发脉冲信号只包含一个固定频率的正弦波，而在 DCIS 测量中，每个触发方波脉冲信号是由多个频率信号组成的，这可能导致信号的谐振点移位。此外，DCIS 方法中使用的放电电流(0.25 A)远远大于 EIS 中的放电电流(5 mA)，这可能导致不同的时间常数和不同的电阻。但由于测试脉冲时间较短，且 DCIS 实验中极化阻抗引起的电位变化小于 5 mV，说明极化过程仍以电荷转移过程为主，静态测试条件没有改变。尽管存在以上因素，但相似的时间常数范围强烈说明 DCIS 利用 RC 网络获取电池参数，是一种有效的测量方法。

除了比较电池参数值外，我们还比较了两种方法的阻抗谱。上文提到时域是可以通过数学方法转换到频域的，将 DCIS 得到的 τ 和 R 值代入式(4-1)，即可计算出各频率点的阻抗值。由于 EIS 无法获得纯欧姆电阻，我们在比较两种方法的

频域阻抗时，故意去掉了 DCIS 的纯欧姆电阻部分，只比较了电池内部两级 RC 网络产生的阻抗值。此时，将 EIS 测试中的频率点带入式(4-1)，即可得到 DCIS 的频域阻抗值。图 5-10、5-11 和 5-12 分别给出了三个电池样品的两级 RC 网络的频域阻抗谱。其中，实心点线是 EIS 结果，空心点线是 DCIS 结果。

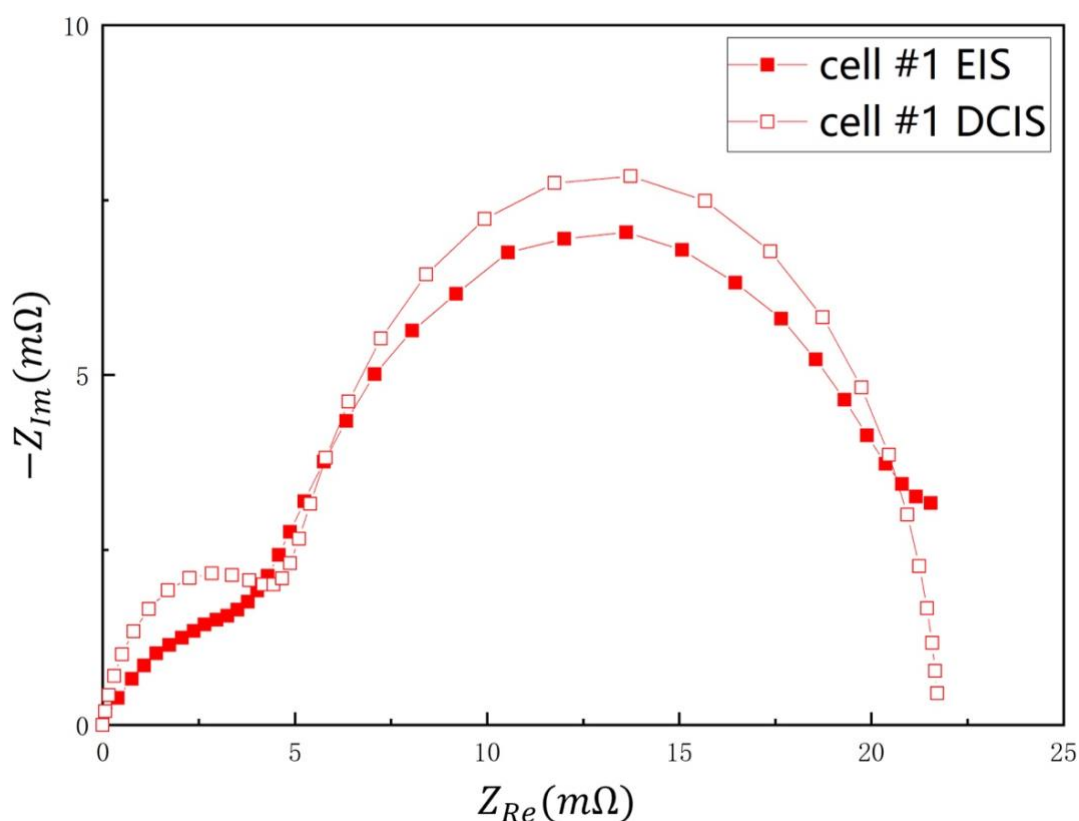


图 5-10 1 号电池(2650 mAh)的 EIS 测量(实心点线)和 DCIS 计算(空心点线)的奈奎斯特图。

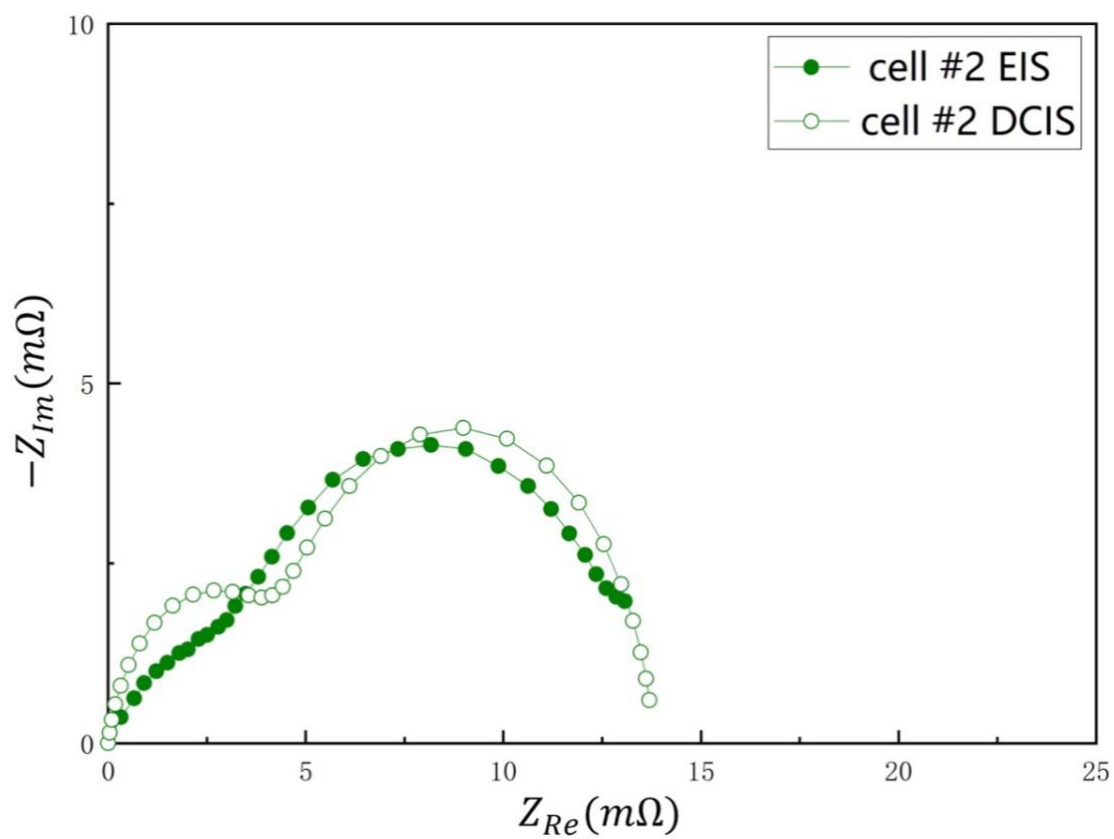


图 5-11 2 号电池(2850 mAh)的 EIS 测量(实心点线)和 DCIS 计算(空心点线)的奈奎斯特图。

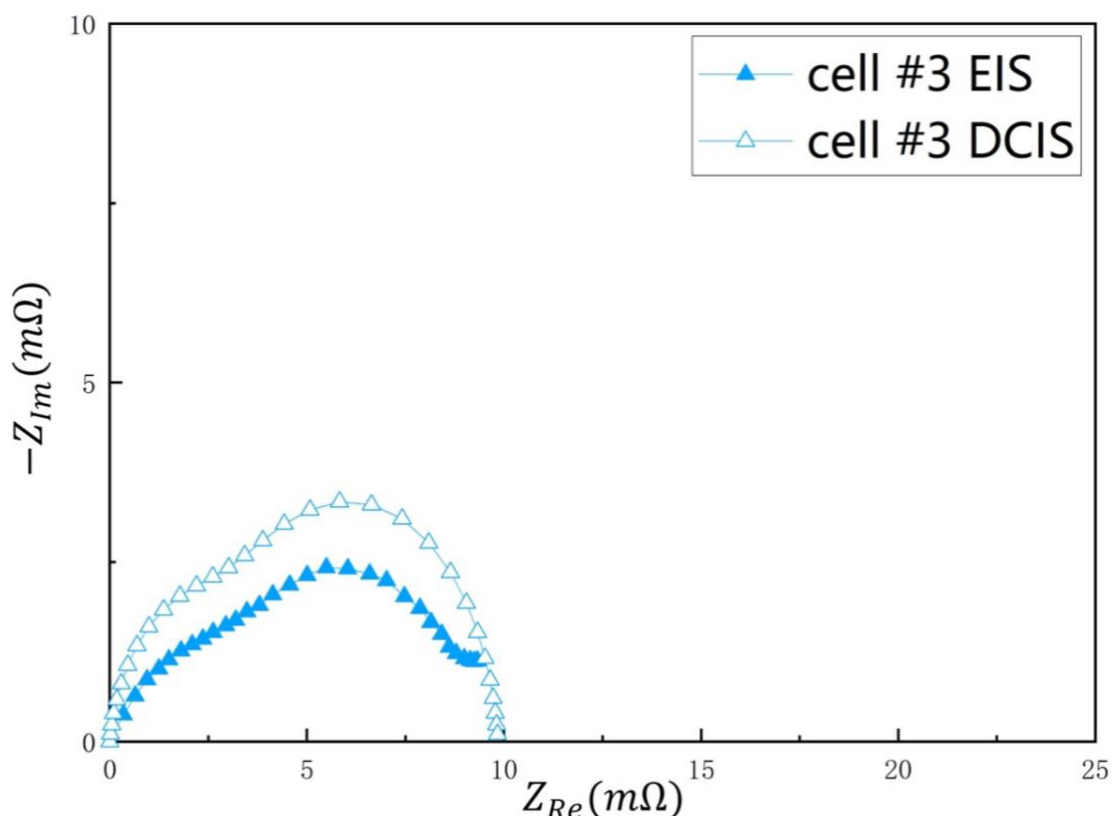


图 5-12 3 号电池(3050 mAh)的 EIS 测量(实心点线)和 DCIS 计算(空心点线)的奈奎斯特图。

从图 5-10、5-11 和 5-12 中可以看出, DCIS 谱线近似具有 EIS 的谱线特性。两者的区别主要来自于阻抗谱的半圆形的形状。DCIS 在频域呈现理想的半圆, 而 EIS 则没有。这是因为 DCIS 使用一个理想的平行板电容器模型, 每个 RC 网络只有一个时间常数 τ 。而在 EIS 中, 电容表面的不均匀性会在多频点测量中表现出来, 因此不具有理想 RC 模型的 τ 值。尽管存在这个因素, 但两种方法得到的半圆直径是相似的, 这说明 DCIS 是一种有效的电池内部参数测量方法。

通过以上两种与 EIS 的严谨的比较, 我们有理由相信 DCIS 是一种有效的电池参数测量方法。

5.3 DCIS 的静态快速测试

5.3.1 DCIS 的快速测试的原理

基于上述研究, 并结合电动汽车电池诊断的特殊性, 我们有针对性地提出了一种仅测量电阻参数的快速 DCIS 方法。

根据 RC 网络的时间常数, $\bar{R}(t)$ 函数对电池内阻进行分割细化成各个特征参

数。对于 RC 网络，当脉冲时间大于 5τ 时， $\bar{R}(t)$ 函数达到饱和。进入饱和状态后， $\bar{R}(t)$ 的值保持不变，如图 4-1 所示。在实际测量中，由于低频电阻(如 R_{ct} 或极化电阻)的影响， $\bar{R}(t)$ 值会继续增大。但在高频 RC 饱和点处，由于时间常数 τ 的不同，低频函数 $\bar{R}_L(t)$ 对高频函数 $\bar{R}_H(t)$ 的影响有限。此时的电阻值仍可视为 $\bar{R}(t)$ 的饱和值。根据 $\bar{R}(t)$ 函数的特性，电阻值可直接通过测量 RC 网络的饱和点电阻 $\bar{R}(5\tau)$ 和近零点电阻 $\bar{R}(\tau/5)$ 得到。

对于拥有两个 RC 网络的锂离子电池，采用三次短脉冲放电的快速 DCIS 即可得到 R_Ω 、 R_{SEI} 和 R_{ct} 值。在设计实验时，考虑到样品电池时间常数 τ_1 (≈ 2 ms) 和 τ_2 (20~80 ms)，我们将 3 个脉冲宽度分别设为 t_1 (0.25 ms)、 t_2 (10 ms) 和 t_3 (400 ms)。每两次脉冲间隔 250 ms，放电电流为 0.25 A。通过 DCIS 的静态快速测试，可在 1 秒内获得 3 个等效直流电阻。它们分别是 $\bar{R}(t_1)$ 、 $\bar{R}(t_2)$ 和 $\bar{R}(t_3)$ 。由于 $t_1 < \tau_1/5$ ，因此， $\bar{R}(t_1)$ 的值非常接近 R_Ω 。由于 $t_2 > 5\tau_1$ ，可以认为 $\bar{R}(t_2)$ 为高频 RC 饱和电阻，因此 $[\bar{R}(t_2) - \bar{R}(t_1)]$ 的值非常接近 R_{SEI} 。由于 $t_3 > 5\tau_2$ ，可以认为 $R(t_3)$ 为低频 RC 饱和电阻，因此 $[\bar{R}(t_3) - \bar{R}(t_2)]$ 的值非常接近 R_{ct} 。这就是 DCIS 的静态快速测试的原理，通过测量三次短脉冲放电得到的 $\bar{R}(t)$ 值，并进行两两相减，即可得到 R_{SEI} 和 R_{ct} ，而由宽度为 0.25ms 的脉冲得到的 $\bar{R}(t)$ 值即为 R_Ω 的值。

5.3.2 DCIS 的快速测试结果

通过 5.1 中的老化方案进行不同次数的电池循环老化处理，样品电池的容量分布在 2600 mAh~3100 mAh 之间，老化程度低的电池容量大，老化程度高的电池容量小。电池老化诊断的目的是通过检测电池老化引起的内部参数的变化来获得电池容量（这样就可以在不完全放电的情况下获得电池的老化状态）。

我们利用 DCIS 的快速测试方法，测量了 48 个不同寿命的锂离子电池的内阻参数， R_Ω 、 R_{ct} 和 R_{SEI} 随电池老化的变化趋势分别如图 5-13、5-14 和 5-15 所示。

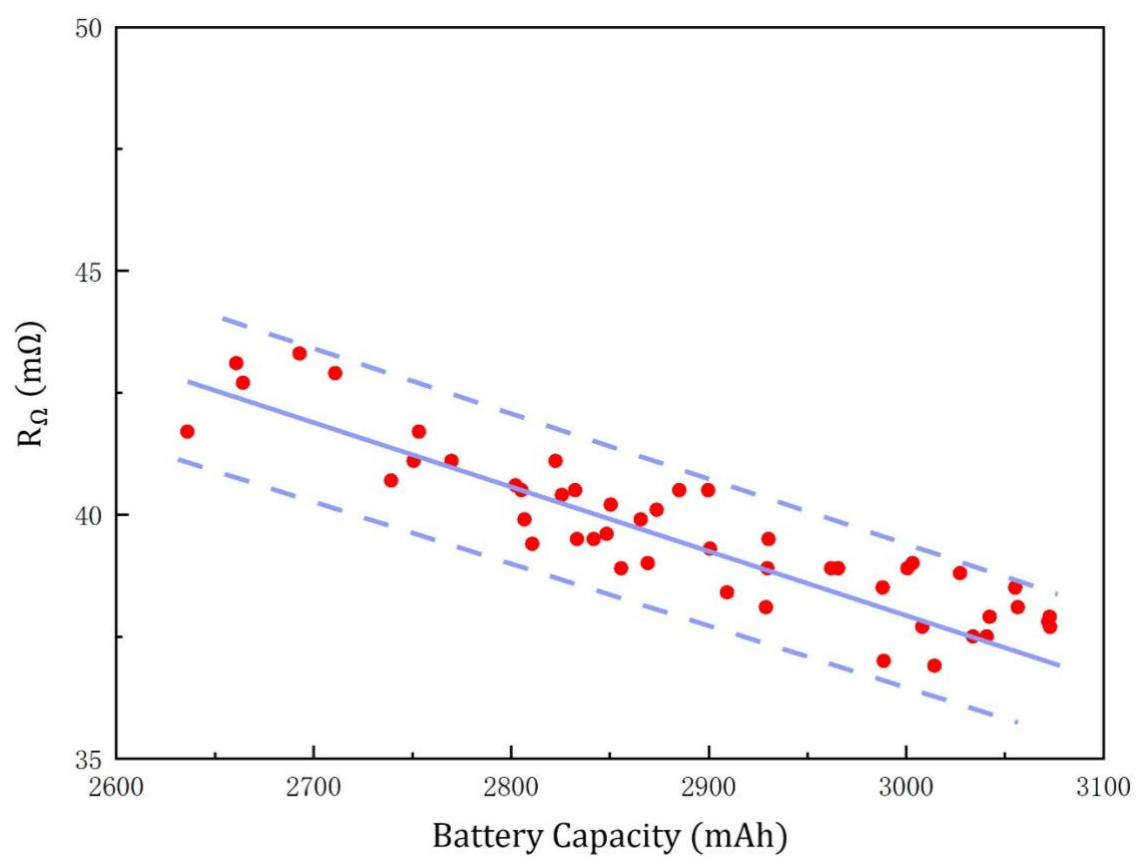


图 5-13 DCIS 静态快速检测的不同容量电池的 R_{Ω} 数据

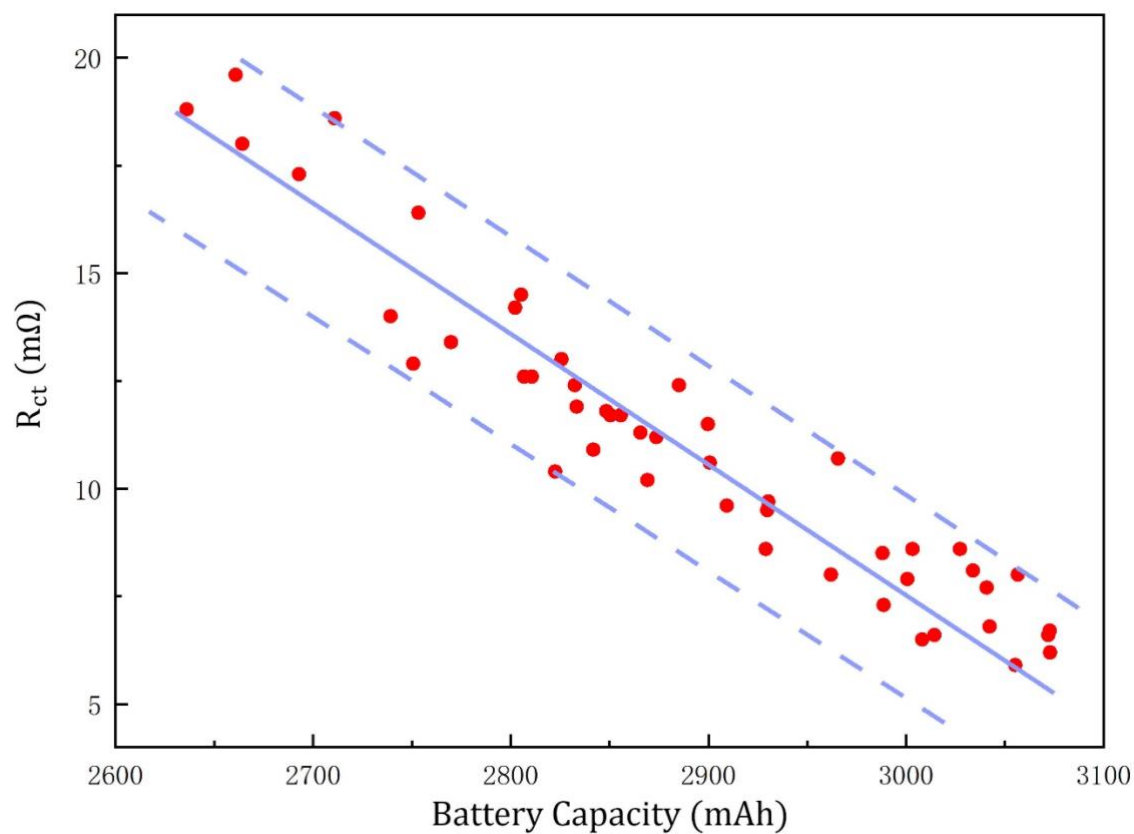


图 5-14 DCIS 静态快速检测的不同容量电池的 R_{ct} 数据

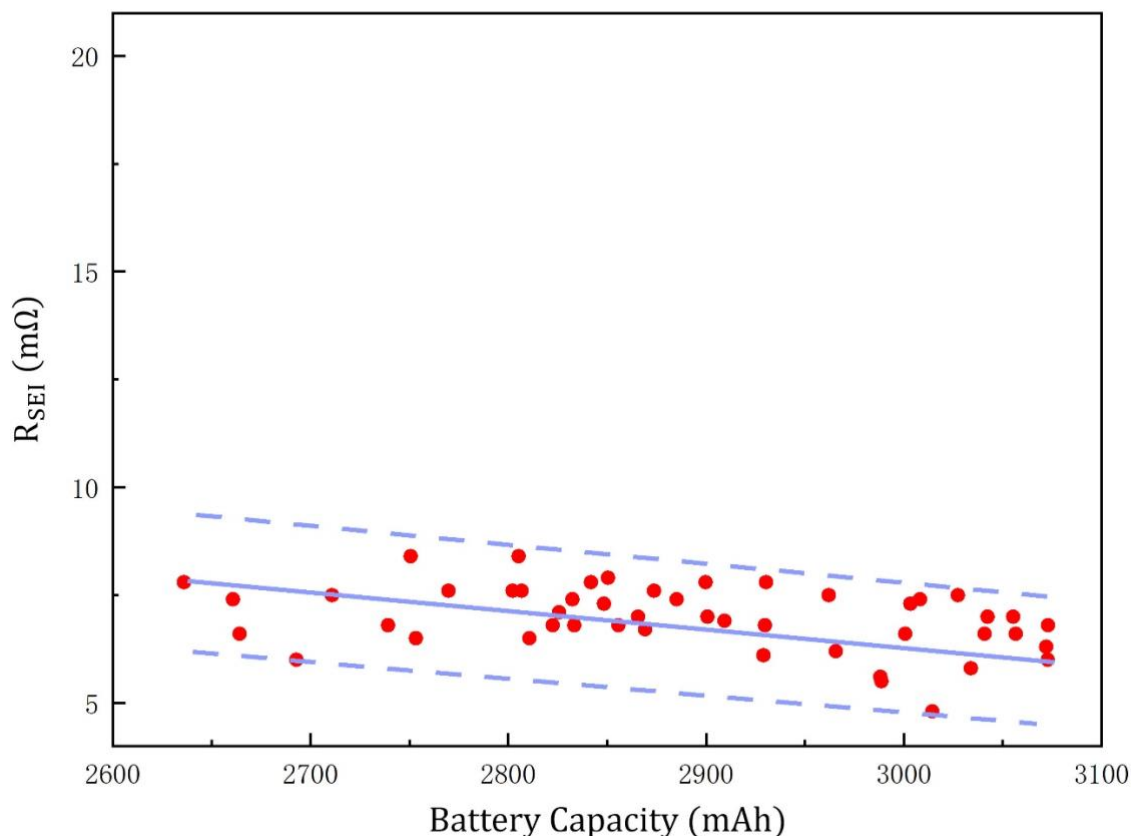


图 5-15 DCIS 静态快速检测的不同容量电池的 R_{SEI} 数据

实验结果表明,当电池容量从 3100mAh 下降到 2600 mAh 时, 由于电池老化, 电池内部特殊参数 R_{Ω} 的值从 44 $m\Omega$ 增长到了 51 $m\Omega$; R_{ct} 的值从 6 $m\Omega$ 增长到了 20 $m\Omega$; 而 R_{SEI} 的值仍保持在 6 $m\Omega$ 至 7 $m\Omega$ 之间。由此可以看出, R_{Ω} 和 R_{ct} 随电池老化而产生的变化趋势与一些相关研究报道一致^[5,58]。

在电化学模型中, R_{ct} 值可以用来表征老化过程中电极-电解液界面层的特性, 而溶液电阻 R_{Ω} 值可以间接表征老化过程中电极的分解情况。虽然 R_{ct} 和 R_{Ω} 反映了不同电池结构对老化的响应, 但它们都可以作为电池老化的指标。此外, R_{SEI} 在电池老化过程中没有明显变化, 说明在电池循环老化过程中石墨电极表面的 SEI 膜相对稳定。虽然结果表明, R_{SEI} 与电池老化相关性较低, 但它仍可以作为电池安全性能的指标, 也是电池诊断的一个重要参数。

5.4 DCIS 的工况测试

由于 DCIS 方法是基于电池等效电路模型的, 因此与 EIS 一样存在动态诊断问题。在汽车工作时, 电流产生的扩散阻抗 Z_d 不可忽视。这种随电流密度变化的阻抗使电池等效电路模型变得更加复杂。在这种情况下, 很难将电荷转移电阻 R_{ct}

与 Z_d 分离。不过幸运的是，在电池模型中， Z_d 对 R_Ω 和 R_{SEI} 的影响有限。这两个电阻可以分别表示电池的循环寿命和安全性。因此，在 DCIS 电池动态诊断中，可以忽略低频 RC，只使用高频 RC 作为测试项目。这进一步减少了 DCIS 测试时间，使单次动态快速 DCIS 测量时间小于 20ms。由于时间过于短暂，因此测量过程中温度和 SoC 变化的影响可以忽略不计。

在本研究中，动态 DCIS 使用的设备是新威 CT-4008-5V100A，实验中产生了两个连续放电脉冲，脉冲宽度分别为 0.25 ms 和 10 ms，脉冲间隔为 5 ms，放电电流为 0.25 A。在测试期间，每 2 秒对电池进行一次动态快速 DCIS 测量。为了模拟电池在汽车工作条件下的状态，锂离子电池动态测试采用了 IM240 汽车工况测试，这是一种由美国环境保护局制定的汽车检测/维护制度^[59]。在 IM240 工况测试中，汽车的速度（在电动汽车上可以表征为电池输出功率）随时间变化，整个测试时间为 240s。在我们的实验中，因为电池电压在测试时间内变化不大，输出功率的变化可以通过放电电流的变化来模拟。这里，电池放电电流按照 IM240 标准设定在 0-3.2 A 范围内，最终的工况放电电流随测试时间变化如图 5-16 实线所示。

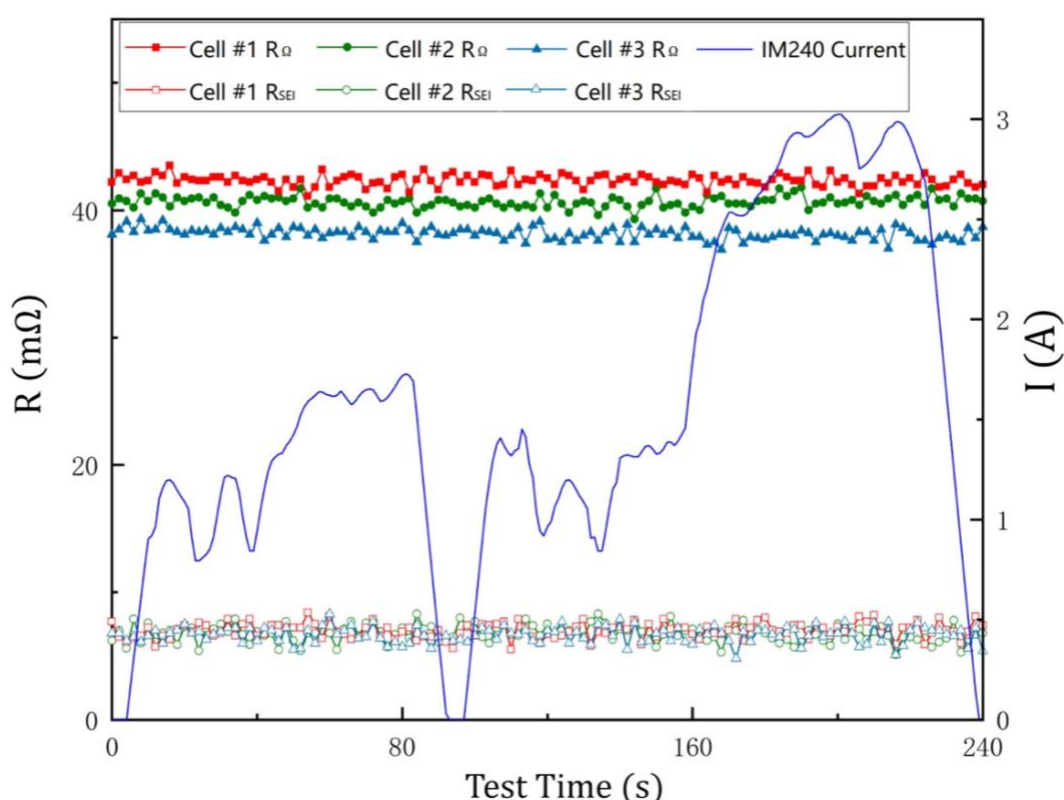


图 5-16 IM240 工况测试脉冲电流与 DCIS 对三个样品在 IM240 工况下的动态检测数据

在动态快速 DCIS 实验中，我们采集了三个电池样品的 R_Ω 和 R_{SEI} ，其结果分别如图 5-16 的实心点线和空心点线所示。三个电池样品的容量分别为 2650mAh、

2850mAh 和 3050mAh。在图 5-16 中,可以看出 R_{Ω} 的值随着电池容量的减小而增大,而 R_{SEI} 的值基本不随电池容量的变化而变化。这样的实验结果与静态快速 DCIS 实验结果一致,说明工作电流的变化对 R_{Ω} 和 R_{SEI} 的测量结果影响不大。这与第二章通过电池模型分析得出的判断是一致的。总之,DCIS 在动态检测场景下也是一种有效的电池健康和工作安全的诊断方法。

第六章 结论与展望

6.1 全文结论

在本课题的研究中,以 18650 锂离子电池为研究对象,通过理论和实验方法,验证了直流阻抗谱在电池诊断领域的有效性,并对锂离子电池寿命进行了静态和动态诊断,研究了电池内部电解质电阻、SEI 膜电阻和传荷电阻 R_{ct} 与锂离子电池寿命直接的关系。课题主要研究成果如下:

(1) 本文针对当前车载动力锂离子电池的实时诊断现状和市场需求,提出了一种 DCIS 诊断方法,该方法利用 RC 网络结构的时间常数特性来完成锂离子电池特征参数的提取。与各种 EIS 技术利用频域阻抗获取电池参数不同,DCIS 是一种时域阻抗检测的方法,DCIS 可以直接从等效直流电阻的时间函数中获取电池参数。首先,我们通过数学方法分析了 RC 网络等效直流电阻的时间函数,从理论上证明了 DCIS 是阻抗谱在时域的表现形式(用数学方法连接了直流阻抗法(时域)与交流阻抗法(频域))。

(2) 我们比较了 DCIS 和 EIS 两种电池诊断方法对同一组样品电池的实验结果,利用实验数据验证了 DCIS 方法的有效性和可靠性。在此基础上,我们根据时间函数的饱和点和近零点的特点,提出了一种 DCIS 静态快速检测方法,并将其用于电池寿命老化诊断。

(3) 通过对静态电池的快速诊断结果,我们发现溶液电阻 R_Ω 和电荷转移电阻 R_{ct} 都可以用于表征电池寿命的老化程度。而 R_Ω 不受电流极化的影响,可以直接用于电池动态诊断,这为 DCIS 的动态诊断提供了理论基础。

(4) 我们根据 DCIS 谱线特征,提出了 DCIS 动态检测方法。通过模拟 IM240 工况条件对样品电池进行了动态诊断,检测结果的与静态测试结果相符合,这一结果验证了 DCIS 的动态诊断的可靠性。

本课题的研究中也存在一些不足的地方:

(1) 电池寿命诊断还需要考虑温度对 DCIS 测试精度的影响,有必要在不同的温度下利用 DCIS 方法进行参数提取测试,分析温度对该方法测量结果和精度的影响。

(2) 电池寿命诊断也需要考虑 SoC 的差异对 DCIS 测试精度造成的影响,有必要针对不同 SoC 做 DCIS 测试,得出其差异性并于现有的大量 EIS 参数与 SoC 变化关系的规律进行对比。

6.2 研究展望

在电动汽车电池的诊断中，DCIS 具有直流电阻法的所有优点。例如，使用的脉冲电流值可以根据电池容量灵活调整；在复杂的汽车电磁环境下，可以获得良好的测量信噪比。另外，由于电动汽车的电池是串联的，所以只需要一个脉冲放电模块就可以检测所有电池的 DCIS。该硬件可以集成到目前的汽车电池管理系统中，且成本非常低。这表明 DCIS 方法在电动汽车动力电池的诊断中具有很高的潜在价值。这也是我们后续工作的核心。

如图 6-1 为我们所设计的芯片的系统图，这个模块可以同步测量四个串联的电池组。我们会在后续工作中进行芯片的实验室测试以及上车测试。

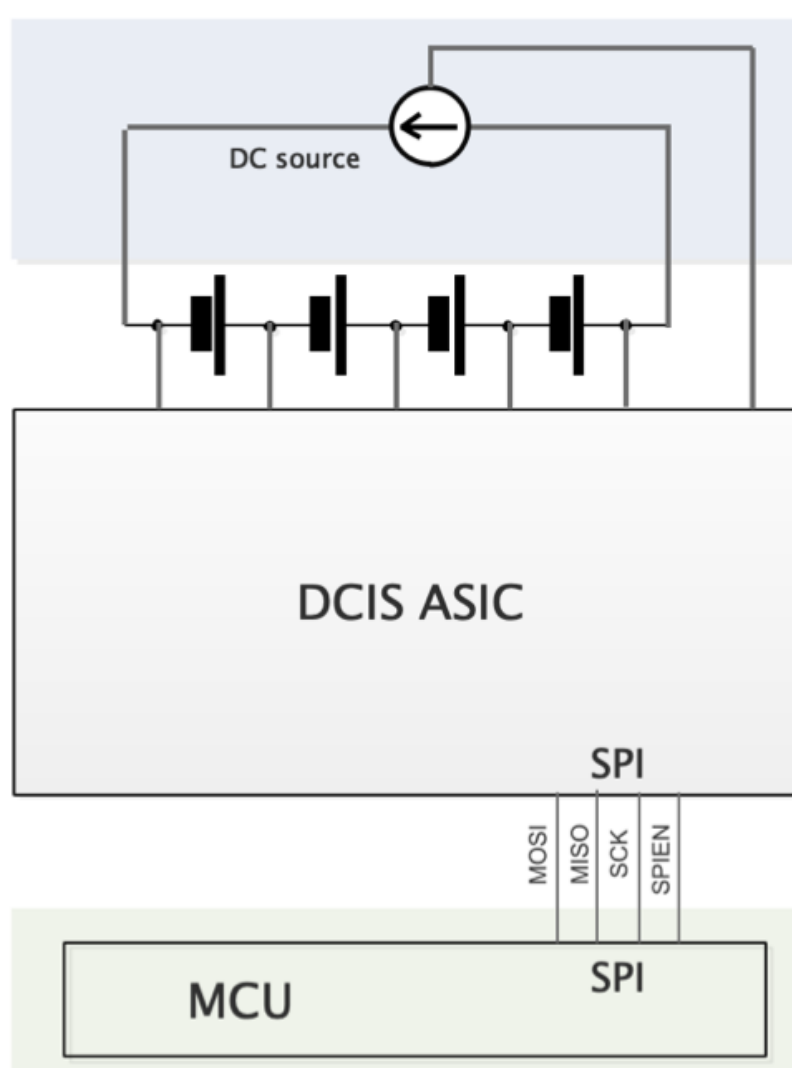


图 6-1 电池诊断芯片的系统示意图

参考文献

- [1] IEA (2021), Global EV Outlook 2021, IEA, <https://www.iea.org/reports/global-ev-outlook-2021>
- [2] 贾铮,戴长松,陈玲.电化学测量方法[M].北京:化学工业出版社,2006.
- [3] 谷亦杰,孙杰.动力及储能锂离子电池关键技术基础理论及产业化应用[M].北京:科学出版社,2020.
- [4] M.J. Mühlbauer,O. Dolotko,M. Hofmann,H. Ehrenberg,A. Senyshyn. Effect of fatigue/ageing on the lithium distribution in cylinder-type Li-ion batteries[J]. Journal of Power Sources,2017,348:
- [5] Wladislaw Waag,Stefan Käbitz,Dirk Uwe Sauer. Experimental investigation of the lithium-ion battery impedance characteristic at various conditions and aging states and its influence on the application[J]. Applied Energy,2013,102:
- [6] Georg, Bieker, Martin, et al. Electrochemical in situ investigations of SEI and dendrite formation on the lithium metal anode.[J]. Physical chemistry chemical physics : PCCP, 2015.
- [7] Bingbin Wu,Joshua Lochala,Tyler Taverne,Jie Xiao. The interplay between solid electrolyte interface (SEI) and dendritic lithium growth[J]. Nano Energy,2017,40:
- [8] Idaho National Engineering & Environmental laboratory, FreedomCAR Battery Test Manual for Power-Assist Hybrid Electric Vehicles, Oct 2003.
- [9] Barai Anup,Uddin Kotub,Widanage W D,McGordon Andrew,Jennings Paul. A study of the influence of measurement timescale on internal resistance characterisation methodologies for lithium-ion cells.[J]. Scientific reports,2018,8(1):
- [10] W.D. Widanage,A. Barai,G.H. Chouchelamane,K. Uddin,A. McGordon,J. Marco,P. Jennings. Design and use of multisine signals for Li-ion battery equivalent circuit modelling. Part 2: Model estimation[J]. Journal of Power Sources,2016,324:
- [11] Bernhard Liebhart,Lidiya Komsiyyska,Christian Endisch. Passive impedance spectroscopy for monitoring lithium-ion battery cells during vehicle operation[J]. Journal of Power Sources,2020,449(C):
- [12] Lewis Gilbert N.,Keyes Frederick G.. THE POTENTIAL OF THE LITHIUM ELECTRODE.[J]. Journal of the American Chemical Society,1913,35(4):
- [13] Yoshio E , Brodd R J , Kozawa A . Lithium-ion batteries : science and technologies /[M]. Springer, 2009.
- [14] [美]巴德(Bard A.J.),[美]福克纳(Faulkner L.R.)著,邵元华等译.电化学方法原理

与应用[M].北京:化学工业出版社.2005.

[15]Dian Wang,Yun Bao,Jianjun Shi. Online Lithium-Ion Battery Internal Resistance Measurement Application in State-of-Charge Estimation Using the Extended Kalman Filter[J]. Energies,2017,10(9):

[16]Traversa E B E , Armstrong T R , Eguchi K , et al. Solid-State Ionics - 2002[J].

[17]M. Broussely,Ph. Biensan,F. Bonhomme,Ph. Blanchard,S. Herreyre,K. Nechev,R.J. Staniewicz. Main aging mechanisms in Li ion batteries[J]. Journal of Power Sources,2005,146(1):

[18]V. Pop,H. J. Bergveld,P. P. L. Regtien,J. H. G. Op het Veld,D. Danilov,P. H. L. Notten. Battery Aging and Its Influence on the Electromotive Force[J]. Journal of The Electrochemical Society,2007,154(8):

[19]Understanding Lithium Inventory Loss and Sudden Performance Fade in Cylindrical Cells during Cycling with Deep-Discharge Steps[J]. J. Phys. Chem. C,2014(2):

[20]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]. Journal of Power Sources,2005,147(1):

[21]Besenhard J O , Wagner M W , Winter M , et al. Inorganic film-forming electrolyte additives improving the cycling behaviour of metallic lithium electrodes and the self-discharge of carbon—lithium electrodes[J]. Journal of Power Sources, 1993, 44(1-3):413-420.

[22]H. Schranzhofer,J. Bugajski,H.J. Santner,C. Korepp,K.-C. Möller,J.O. Besenhard,M. Winter,W. Sitte. Electrochemical impedance spectroscopy study of the SEI formation on graphite and metal electrodes[J]. Journal of Power Sources,2005,153(2):

[23]Winter M.,Spahr ME.,Novak P.,Besenhard JO.. Insertion electrode materials for rechargeable lithium batteries [Review][J]. Advanced Materials,1998,10(10):

[24]Martin Winter. The Solid Electrolyte Interphase – The Most Important and the Least Understood Solid Electrolyte in Rechargeable Li Batteries[J]. International journal of research in physical chemistry and chemical physics,2009,223(10-11):

[25]Xu Kang. Nonaqueous liquid electrolytes for lithium-based rechargeable batteries.[J]. Chemical reviews,2004,104(10):

[26]Pallavi Verma,Pascal Maire,Petr Novák. A review of the features and analyses of the solid electrolyte interphase in Li-ion batteries[J]. Electrochimica Acta,2010,55(22):

[27]E. Peled,D. Golodnitsky,G. Ardel. Advanced Model for Solid Electrolyte

Interphase Electrodes in Liquid and Polymer Electrolytes[J]. Journal of The Electrochemical Society,2019,144(8):

[28]Kiyoshi Kanamura,Hiroshi Tamura,Soshi Shiraishi,Zen - ichiro Takehara. XPS Analysis of Lithium Surfaces Following Immersion in Various Solvents ContainingLiBF₄[J]. Journal of The Electrochemical Society,2019,142(2):

[29]E. Peled. The Electrochemical Behavior of Alkali and Alkaline Earth Metals in Nonaqueous Battery Systems—The Solid Electrolyte Interphase Model[J]. Journal of The Electrochemical Society,1979,126(12):

[30]Salvio Chacko,Yongmann M. Chung. Thermal modelling of Li-ion polymer battery for electric vehicle drive cycles[J]. Journal of Power Sources,2012,213:

[31]P.J. Osswald,S.V. Erhard,A. Noel,P. Keil,F.M. Kindermann,H. Hoster,A. Jossen. Current density distribution in cylindrical Li-Ion cells during impedance measurements[J]. Journal of Power Sources,2016,314:

[32]Yadong Liu,Qi Liu,Le Xin,Yuzi Liu,Fan Yang,Eric A. Stach,Jian Xie. Making Li-metal electrodes rechargeable by controlling the dendrite growth direction[J]. Nature Energy,2017,2(7):

[33]Madeleine Ecker,Jochen B. Gerschler,Jan Vogel,Stefan Käbitz,Friedrich Hust,Philipp Dechent,Dirk Uwe Sauer. Development of a lifetime prediction model for lithium-ion batteries based on extended accelerated aging test data[J]. Journal of Power Sources,2012,215:

[34]Kotub Uddin,Alessandro Picarelli,Christopher Lyness,Nigel Taylor,James Marco. An Acausal Li-Ion Battery Pack Model for Automotive Applications[J]. Energies,2014,7(9):

[35]W.D. Widanage,A. Barai,G.H. Chouchelamane,K. Uddin,A. McGordon,J. Marco,P. Jennings. Design and use of multisine signals for Li-ion battery equivalent circuit modelling. Part 1: Signal design[J]. Journal of Power Sources,2016,324:

[36]Xiaosong Hu,Shengbo Li,Huei Peng. A comparative study of equivalent circuit models for Li-ion batteries[J]. Journal of Power Sources,2011,198:

[37]Belt J R . Battery Test Manual For Plug-In Hybrid Electric Vehicles[J]. Fuel Cells, 2010.

[38]Kandler Smith,Chao-Yang Wang. Solid-state diffusion limitations on pulse operation of a lithium ion cell for hybrid electric vehicles[J]. Journal of Power Sources,2006,161(1):

[39]Standards B . Secondary Lithium-Ion Cells For The Propulsion Of Electric Road Vehicles - Part 1: Performance Testing[J].

-
- [40]Kotub Uddin,Andrew D. Moore,Anup Barai,James Marco. The effects of high frequency current ripple on electric vehicle battery performance[J]. Applied Energy,2016,178:
- [41]Barsoukov Evgenij,Macdonald J. Ross. Impedance Spectroscopy:Theory, Experiment, and Applications[M].John Wiley & Sons, Inc.:2005-01-27.
- [42]Dongxu Guo,Geng Yang,Guangjin Zhao,Mengchao Yi,Xuning Feng,Xuebing Han,Languang Lu,Minggao Ouyang. Determination of the Differential Capacity of Lithium-Ion Batteries by the Deconvolution of Electrochemical Impedance Spectra[J]. Energies,2020,13(4):
- [43]Alexander Farmann,Dirk Uwe Sauer. Comparative study of reduced order equivalent circuit models for on-board state-of-available-power prediction of lithium-ion batteries in electric vehicles[J]. Applied Energy,2018,225:
- [44]Tetsuya Osaka,Toshiyuki Momma,Daikichi Mukoyama,Hiroki Nara. Proposal of novel equivalent circuit for electrochemical impedance analysis of commercially available lithium ion battery[J]. Journal of Power Sources,2012,205:
- [45]查全性.电极过程动力学导论[M].北京:科学出版社.2002:147-151
- [46]Zhaofeng Deng,Zhian Zhang,Yanqing Lai,Jin Liu,Jie Li,Yexiang Liu. Electrochemical Impedance Spectroscopy Study of a Lithium/Sulfur Battery: Modeling and Analysis of Capacity Fading[J]. Journal of The Electrochemical Society,2013,160(4):
- [47]S.S. Zhang,K. Xu,T.R. Jow. Charge and discharge characteristics of a commercial LiCoO₂-based 18650 Li-ion battery[J]. Journal of Power Sources,2006,160(2):
- [48]Huang J , Li Z , Zhang J . Dynamic electrochemical impedance spectroscopy reconstructed from continuous impedance measurement of single frequency during charging/discharging[J]. Journal of Power Sources, 2015, 273:1098-1102.
- [49]Huang J , Ge H , Li Z , et al. Dynamic Electrochemical Impedance Spectroscopy of a Three-Electrode Lithium-Ion Battery during Pulse Charge and Discharge[J]. Electrochimica Acta, 2015, 176:311-320.
- [50]Ernst Sabine,Heins Tom Patrick,Schlüter Nicolas,Schröder Uwe. Capturing the Current-Overpotential Nonlinearity of Lithium-Ion Batteries by Nonlinear Electrochemical Impedance Spectroscopy (NLEIS) in Charge and Discharge Direction[J]. Frontiers in Energy Research,2019,7:
- [51]Toshiyuki Momma,Mariko Matsunaga,Daikichi Mukoyama,Tetsuya Osaka. Ac impedance analysis of lithium ion battery under temperature control[J]. Journal of Power Sources,2012,216:

-
- [52] Jamie Gomez, Ruben Nelson, Egwu E. Kalu, Mark H. Weatherspoon, Jim P. Zheng. Corrigendum to “Equivalent circuit model parameters of a high-power Li-ion battery: Thermal and state of charge effects” [J. Power Sources 196 (10) (2011) 4826–4831][J]. Journal of Power Sources, 2012, 218:
- [53] Lohmann, N.; Weßkamp, P.; Haußmann, P.; Melbert, J.; Musch, T. Electrochemical impedance spectroscopy for lithium-ion cells: Test equipment and procedures for aging and fast characterization in time and frequency domain[J]. Journal of Power Sources, 2015, 273:613-623.
- [54] Kiyonami Takano, Ken Nozaki, Yoshiyasu Saito, Ken Kato, Akira Negishi. Impedance spectroscopy by voltage-step chronoamperometry using the laplace transform method in a lithium-ion battery[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2000, 147(3):
- [55] Belt J R . Battery Test Manual For Plug-In Hybrid Electric Vehicles[J]. Fuel Cells, 2010.
- [56] Yun Bao, Wenbin Dong, Dian Wang. Online Internal Resistance Measurement Application in Lithium Ion Battery Capacity and State of Charge Estimation[J]. Energies, 2018, 11(5):
- [57] Jalkanen, K.; Karppinen, J.; Skogström, L.; Laurila, T.; Nisula, M.; Vuorilehto, K. Cycle aging of commercial NMC/graphite pouch cells at different temperatures[J]. Applied energy, 2015.
- [58] Sheng Shui Zhang. The effect of the charging protocol on the cycle life of a Li-ion battery[J]. Journal of Power Sources, 2006, 161(2):
- [59] United States Environmental Protection Agency. IM240 & Evap Technical Guidance; United States Environmental Protection Agency: Washington, DC, USA, 1998.

研究发表成果

1. Bao, Y., Chen, Y.S., Lithium-Ion Battery Real-Time Diagnosis with Direct Current Impedance Spectroscopy, *Energies* 2021, 14, 4396. (2/2)

致谢

在即将结束研究生生涯之际，心中最想感谢的还是我的导师鲍云教授，衷心感谢鲍老师在研究生阶段对我科研、生活、人生规划和论文等方面的耐心指导，能遇到这样一位“传道授业、亦师亦友”的导师，倍感幸运。

我还要感谢在这两年半里一直陪伴着我，给我支持以及共同奋斗的朋友们，不一一列举名字了，但这段时光是我人生中最快乐的时光之一，谢谢有你们的支持。最后，感谢我的爸妈对我无条件的相信与支持，帮助我面对困难与压力继续前行，这股力量之前是，现在是，将来也会是治愈我一生的力量。当然还要感谢王晓纯啦，但是这些话需要亲口和她说，就不写在这里了，哈哈！

最后，回到论文本身，这个课题花了我很多个日夜，尤其是在 2020 年疫情，每天晚上十一点的末班轻轨，是我那个夏天最深刻的记忆。这个课题非常好，可是由于本人能力有限，以此浅陋之文作为硕士论文，诚不胜惶恐。