

用于电池测试的 高级电化学阻抗谱 (EIS) 技术

测量硬件、校准和电化学数据解释

本白皮书介绍了如何使用先进的电化学阻抗谱 (EIS) 技术对电池电芯进行可靠的电气测试和诊断评估。使用专用机械夹具和电气校准方案展示准确的 EIS 测量。从材料学的角度解释 EIS 结果，并结合电路建模推导出主要电化学参数。依据这些参数，我们可以确定电芯质量。更高的测量准确度有助于改善 EIS 在电芯、模组和电池包测试领域的可重复性、稳健性和应用。



EIS 简介

锂离子电池 (LIB) 能量高、功率密度大，因此得到了广泛应用。用户希望电池能够快速充电且保持高效率，这样的需求推动电芯化学和结构不断改进。尤其是在汽车应用中，电池阻抗 (Z) 已经下降到了非常低的程度。当今的电池阻抗最低可以达到几 $\mu\Omega$ ，同时行业主要研究的频率范围通常为 1 mHz 至 10+ kHz。在锂电池性能不断提升的同时，业界对高性能测量设备的需求也随之增长。电化学阻抗谱 (EIS) 技术是一种非常成熟的方法，可以提供对电化学特性的深入洞察，还可以表征电池的寄生电路元件。EIS 经常是在电池研发、在线电芯制造和离线质量控制中使用。根据 EIS 和其他数据，我们可以通过建模来定量预测充电状态 (SOC) 和健康状态 (SOH)。本文介绍了 EIS 以及一种新颖的校准工作流程，后者允许在宽频范围内精确测量最小达到 $\mu\Omega$ 级的低电池阻抗。此外，我们还可以使用经过校准的数据来建立等效电路模型，并从材料学和分析电化学的角度来解释电化学问题。



低阻抗 EIS

汽车应用中的电池阻抗已经下降到非常低的程度——只有几 $\mu\Omega$ ，同时行业主要研究的频率范围通常为 1 mHz 至 10 kHz。

从介电谱到 EIS

在材料学研究中，研究人员使用介电谱直接测量材料在 MHz 到 GHz 这个高频范围内的电气特性。如图 1 所示，通过比较传统介电谱与 EIS 在这一工作频率内的表现，我们可以更深入地了解方法本身的能力以及材料学方面的能力。

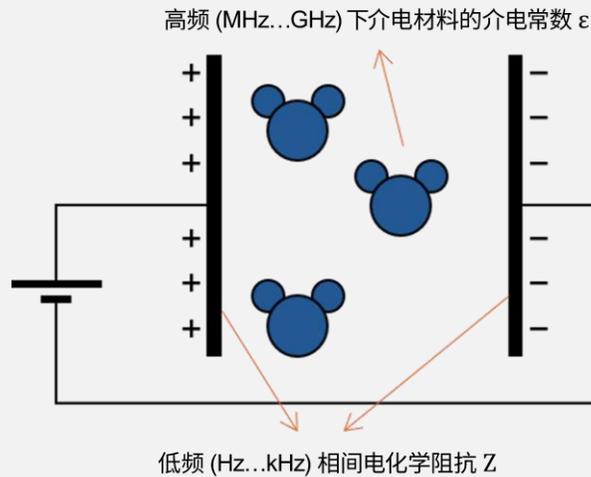


图 1. 介电过程和电化学过程

介电特性包括介电常数（衡量储电能力的指标）和电导率（衡量转移电荷能力的指标）。我们可以使用多种仪器（如阻抗分析仪或网络分析仪）来测量 MHz 到 GHz 频率范围内的介电谱。例如，是德科技介电探头套件可在 10 MHz 至 50 GHz 的宽广频率范围内测量材料特性 [1]。通过介电谱测量的两个参数——介电常数和电导率——都与分子特性有关。例如，电介质是一种电容电流（异相）超过电阻电流（同相）的材料。理想的电介质是一种没有自由电荷的绝缘体，能够存储电能。在介电分析中，我们将介电常数和电导率合并，用一个复介电常数 ϵ^* 来表示，即 $\epsilon^* = \epsilon' - j \cdot \epsilon''$ 。式中的 ϵ' 是与偶极子的能量存储和排列相关的实介电常数，而 ϵ'' 是与离子传导相关的虚介电常数或损耗因子。介电响应是以能量存储和由此产生的弛豫概念为基础，它指的是偶极分子在外部交流电场中完成可逆地自身定向所需的时间。介电材料与频率的相关性，如电容、介电常数和电导率，可以使用单个弛豫频率的德拜 (Debye) 模型来描述。过去，介电分析的一个用途是分析聚合物、塑料、复合材料、非水流体的介电特性，通常是在 1 MHz 以上频率运行（教材 [2] 对此做了介绍）。

EIS采用了类似的概念，不过是在较低频率（mHz至kHz）进行介电谱测量，并且基于复阻抗 $Z^* = Z_{\text{real}} + j \cdot Z_{\text{imag}}$ 执行数据分析。因此，虚介电常数 ϵ'' 与 Z_{real} 的倒数有关，而实介电常数 ϵ' 则与 Z_{imag} 的倒数有关。EIS 的研究对象是发生在电极样本界面的电荷和电化学动力学过程，尤其是在低至 mHz 的低频范围内。而阻抗分析与介电谱不同，它不是以材料研究为基础，而是以界面阻抗参数为基础，包括法拉第和双层界面动力学以及直流电位调制的影响。总之，我们在低频下使用 EIS 研究界面极化，在高频下则使用介电谱研究溶液效应（教材 [3] 对此做了介绍）。

EIS 测量原理

典型的 EIS 测量系统包括测量硬件、用于控制硬件和计算阻抗的软件、连接被测器件 (DUT) 的夹具以及电缆和连接器，如图 2 所示。向 DUT 施加交流信号（恒电流模式）或交流电压信号（恒电位模式）并记录系统响应（分别是 DUT 端子上的压降 V 和通过 DUT 端子的电流 I ），通过这种方式完成 EIS 测量。

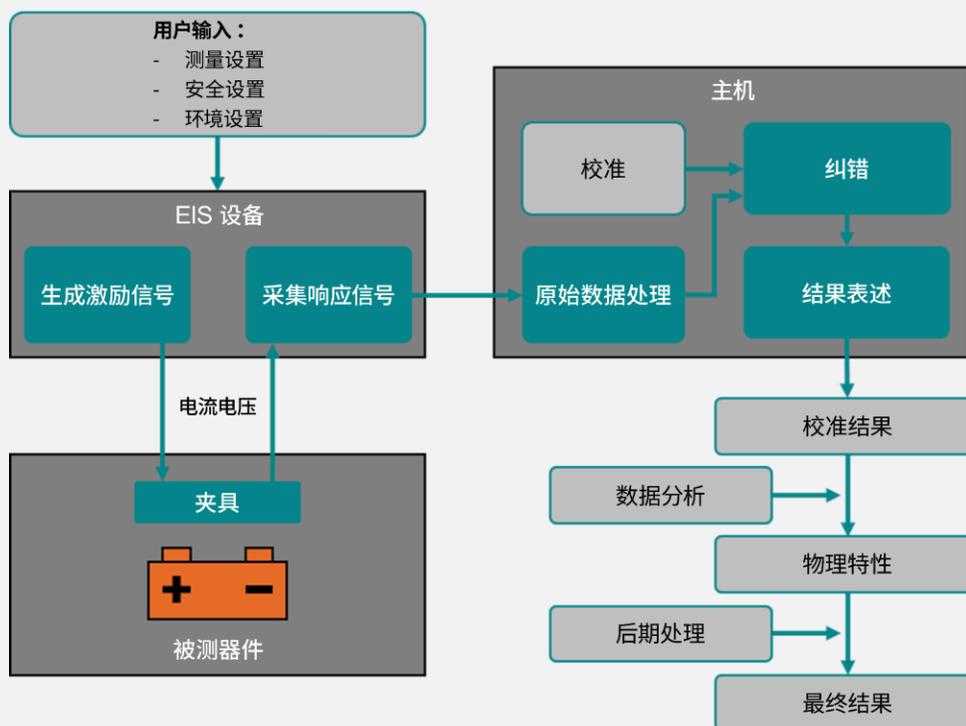


图 2. EIS基础方框图，包括硬件、软件、校准和数据分析

激励信号生成模块由一个信号波形发生器和一个功率放大器组成，它提供激励 DUT 所需的电压或电流幅度。EIS 设备通过四线开尔文连接方式与 DUT 相连，以便单独感应响应电压。响应信号采集模块会对电流和电压信号进行数字化和其他处理，然后以数据流形式传输给主机实施数据处理。激励信号的频率 $\omega = 2\pi f$ 在指定的频率窗口内扫描。对于每个感兴趣的频率，计算电流和电压信号之间的相位差 ϕ 以及它们的幅度（参见图 2）。然后，使用这些值计算复原阻抗 $Z(\omega) = \frac{U_A}{i_A} e^{j\phi}$ （单位： Ω ）。在接受误差校正后，校准后的最终结果可用于进一步分析。

阻抗 Z 可以通过两种方式来呈现：一种是以波特图的形式反映幅度 $|Z|$ 和相位 $\phi(Z)$ 与频率之间的关系，另一种是在复平面中绘图，频率充当独立参数，实部 $Re(Z)$ 轴和虚部 $Im(Z)$ 轴采用等轴比例。这种图称为奈奎斯特图，是电化学中交换虚部符号（即绘制数据的复共轭）的常见做法，如图 3 所示 [4]。

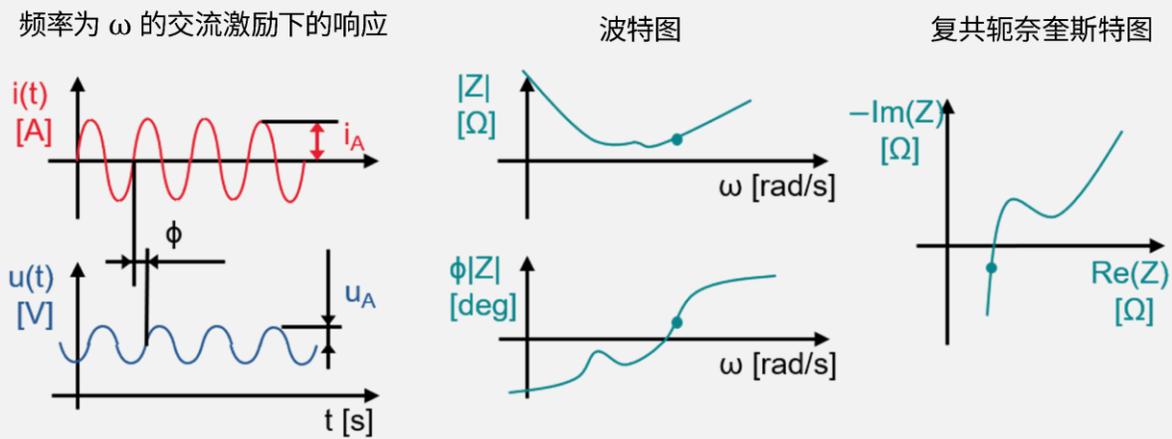


图 3. 激励信号和复阻抗的表示

EIS 的电化学界面模型

图 4 所示的 Randles 电路示例经常用作电芯中简单电化学反应机制的初始阻抗模型 [5]。高导电离子溶液的阻抗较低，可以用纯电阻元件 R_{SOL} 表示。电流在经过溶液电阻元件后，必须穿过溶液离子与电极中的电子发生电荷转移交换的界面。该过程由电荷转移电阻 R_{CT} 所表示的动力学过程控制。电解质界面处的离子

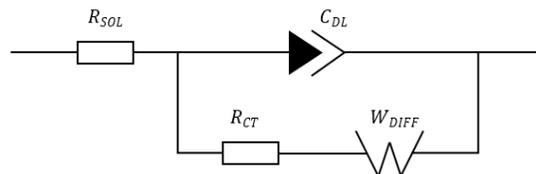


图 4. Randles 等效电路

电荷的沉积被电极界面上的相反电荷抵消，从而形成“双层电容” C_{DL} 。在 1 kHz 左右的相对较高频率下，系统阻抗实际上都具有电阻性，以 R_{SOL} 为主。在 1 至 100 Hz 左右的较低频率下， $C_{DL} || R_{CT}$ 表示的界面

动力学过程占主导地位，系统阻抗很大程度上受双层电容 C_{DL} 元件和电荷转移电阻 R_{CT} 的影响。特征频率为 $f_c = 1/2\pi R_{CT} C_{DL}$ 。奈奎斯特图中的理想半圆表示活化能控制下的电荷转移过程，而凹陷的半圆则表示具有相似弛豫时间常数或分布式非理想动力特性的多个过程。此外，我们还使用了几个非理想电路元件以求更好地描述实验结果，其中包括恒相位元件 (CPE) 和 Warburg 扩散阻抗 W_{DIFF} 。CPE 充当改性电容器，Warburg 元件则用于描述电极界面处的材料扩散。几个物理特性（电极孔隙率和表面粗糙度、电极电导率的可变性、晶界）导致与理想的电阻器和电容器响应发生偏离，需要用 CPE 表示 [2] [3]。

准确的 EIS 测量

EIS 夹具连接

我们必须确保正确连接了 EIS 仪器与夹具，因为夹具和电线会影响测量准确度。电缆要与仪器牢固连接并有稳定的位置，因为移动电缆可能导致测得的阻抗发生变化，尤其是阻抗值较低时。图 5-a 显示，激励信号由 EIS “强电” 端子提供，DUT 上的电流也同时进行测量。DUT 端子上产生的压降由连接设备 “感应” 端子的测试夹具中的各个触点（即 4 线连接）感测。用于强电和感应连接的双绞线可最大限度地减少互磁耦合，显著降低电缆产生的系统误差和随机误差。请注意，应当专门针对每种电池外形设计测试夹具。低阻抗电池 EIS 测量的准确度很大程度上取决于 DUT 相对于测试夹具的空间位置。图 5-b 显示了 DUT 相对于测量面的不同位置所形成的不同电流路径。测量面由 “短路” 标准件定义。DUT 位置不同，电流路径也会不同，因此它们会导致互磁耦合发生变化，并且会因为导电结构中的涡流引起损耗。后两种效应对较高频率（通常为 1 kHz 至 10 kHz）下的阻抗有很大影响。在实验期间，我们观察到了以下现象，并根据经验做出了估计：

$$|\overline{\Delta x}| = \frac{10^5 |\Delta Z_{max}(f_{max})|}{f_{max}}$$

最大频率 f_{max} [Hz] 和最大可接受的绝对阻抗变化 $|\Delta Z_{max}(f_{max})|$ [Ω] 提供了对所要求位置准确度的实际估计。

绝对空间误差向量 $|\overline{\Delta x}|$ (单位: mm) 描述了 DUT 相对于校准面可接受的变化。例如，如果 10 kHz 时的绝对重复性误差低于 100 $\mu\Omega$ ，那么全部三个维度的位置准确度通常都要优于 1 mm。

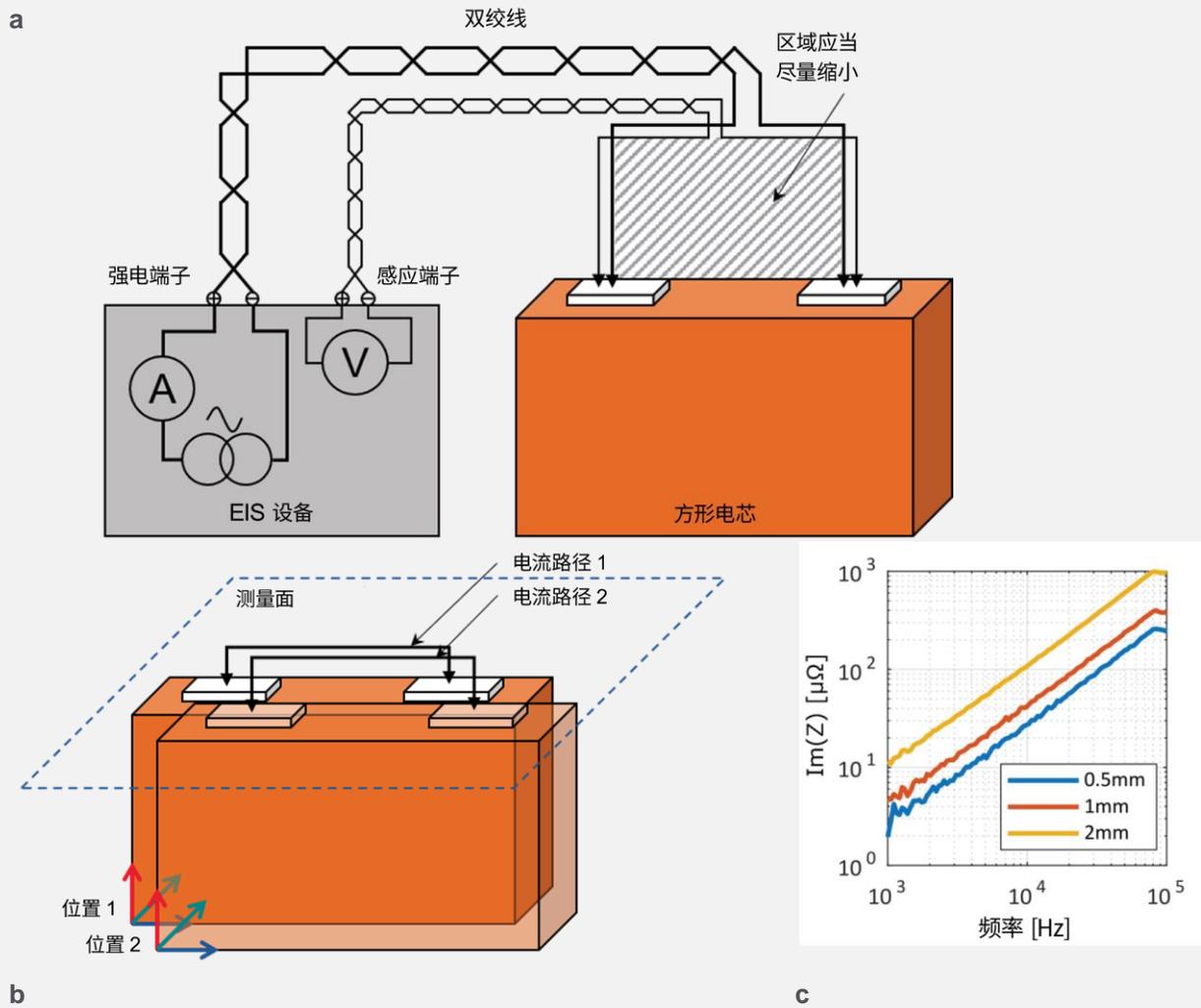


图 5. 夹具接线和准确度。
 (a) 双绞线接线示意图，包括强电端子和感应端子以及四线连接。
 (b) DUT 对应测量面的相对位置。
 (c) x 方向上三个不同位置相对于参考位置的频率上的虚部阻抗差

图 5-c 给出了一个测量示例，其中显示了 1 mΩ 验证标准件的虚部阻抗差，该标准件在 x 方向上分别错开了 0.5 mm、1 mm 和 2 mm。错开导致非同轴面积扩大，因此电感会增加。一般来说，如果充分考虑到以下几点，我们可以最大限度减少随机误差：

- 测试夹具应当具有机械刚性和稳定性，位置引导器应当准确定义 DUT 的位置以及标准件在全部三个维度的位置。
- 标准件应保持低漂移，并且能够以机械方式安装到测试夹具上，从电流路径的角度来看与 DUT 类似。

- 连接测试夹具与 DUT 的触点应当保持指定的接触压力。例如，您可以使用弹簧承载的触点，或者可以将螺纹端子拧紧到规定的扭矩。
- 另外您还要考虑到仪器的噪声和漂移。在 1 至 10 Hz 以上频率通常会产生随机热噪声，您可以通过窄带测量和平均功能来降低这种噪声，但测量时间会加长。仪器漂移与超低频测量（如 1mHz）有关系。
- 我们建议在稳定的恒温环境中使用经过适当预热的仪器进行测量。热接触电压可以产生一个恒定的偏置电压。但是，这不会影响 EIS 结果，因为测量是在交流信号上完成。如果设备温度在一次测量过程中发生了变化，那么也只在频率非常低时才会出现误差。

EIS 校准

在测量 DUT 之前，您需要先执行校准。EIS 测量的准确度通常会受到系统误差和随机误差的限制。系统误差可以通过校准和校正方法予以纠正，但系统噪声和夹具重复性等随机误差是无法纠正的。您可以使用不同复杂程度和准确度的多个校准工作流程，例如根据短时间测量结果简单地减去偏移，或者是采用三项法，使用三个抑制的标准件实施全面校准。您可以通过校准过程确定由设备带入测量结果的系统（可重复）误差。在随后的校正步骤中，您可以通过校准来校正 DUT 实际测量值。为此，您需要定义一个误差模型并测量标准件，从而获得误差系数。请务必使用为这个在用夹具专门设计的标准件。这里采用的校准方法使用了三个标准件，包括一个短路件和两个（电阻和电感）值已知的电阻器，它们都能覆盖 EIS 的整个频谱范围。

“校准”一词指的是确定测量器件系统误差的这个过程。“校正”一词指的是将从实际测量值中去除系统误差，从而得到更准确的结果这个过程。在 EIS 中，要测量的量是阻抗，它是电压与电流的比。若要校准阻抗计，您需要一个已知的标准阻抗。标准阻抗从何而来？这就要说到可溯源计量学这个主题。阻抗计量学是以通常保存在国家计量机构 (NMI) 的阻抗标准件为基础。例如，欧姆标准件目前是从量子霍尔效应得到的，准确度为 10^{-6} 。直流和交流的各个阻抗级标准件则通过比较法得出，其中用到了桥接电路和归零技术。校准实验室将这些标准件用作原始标准件。当前使用的标准件是以原始标准件为基础推导得出，最终用于仪器校准。如果仪器校准的每一步都可以溯源至原始标准件，我们称该校准“可溯源”。

图 6 概述了是德科技 EIS 设备中使用的校准和校正工作流程。上半部分是校准过程，在这个过程中测量已知阻抗的标准件（即在用标准件）。图 6 中有一个短路件、一个 10 mΩ 分流电阻器和一个 100 mΩ 分流电阻器。每个阻抗标准件都有一个已知的、与频率有关的复阻抗响应，该响应与不确定度一起存储在相应的标准件定义数据集中。这个定义数据集是由在用标准件与工厂校准中可追溯的原始标准件进行比较而确定的。结合使用测得的原始数据与定义数据来求解误差模型，得出与频率相关的复数误差系数。图 6 下半部分的两个奈奎斯特图显示了 25 Ah 方形锂离子电芯的校正效果。校正后的数据显示，电芯在高频下呈现出不同特性，表明电感有下降。EIS 硬件、阻抗范围和准确度要求不同，误差模型的复杂程度也会有不同。



EIS 校准

求解相应的方程组需要三个独立的标准测量值，并且通常会使用一个短路标准件和两个分流电阻标准件。

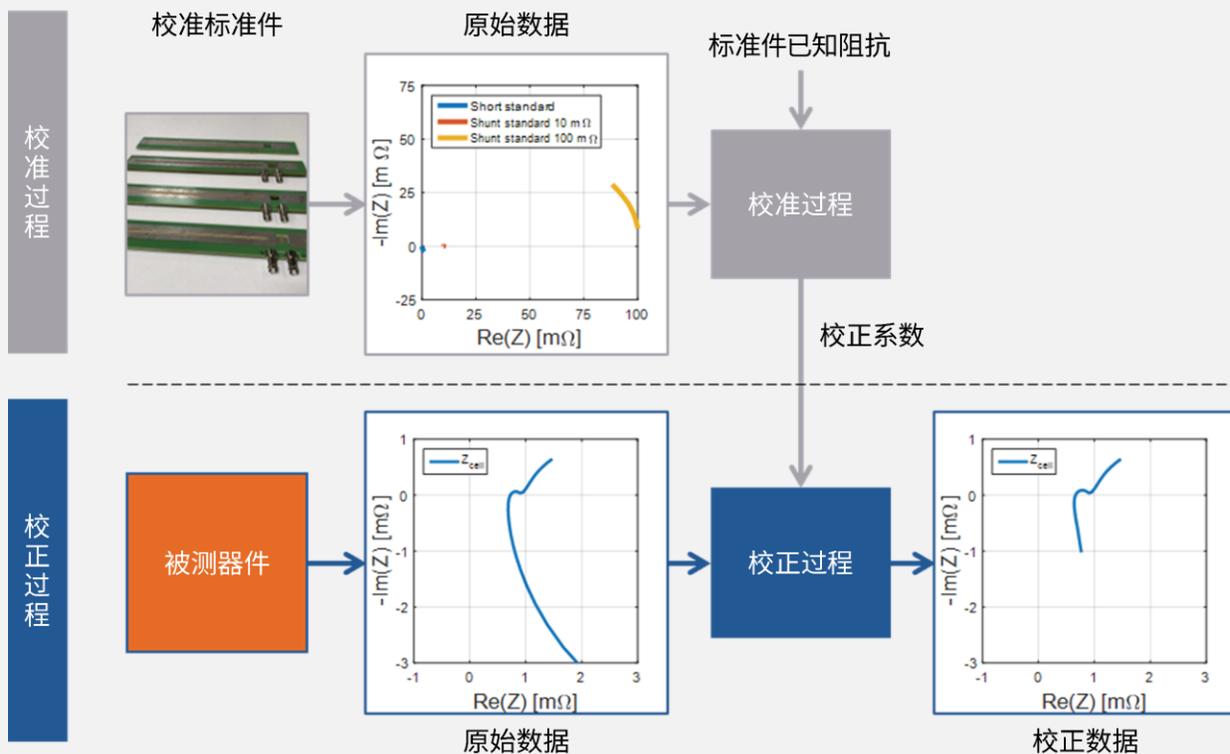


图 6. EIS 测量的校准和校正工作流程，以 25 Ah 方形锂离子电芯为例。

这里使用了最普通的三项误差模型，它涵盖了相当宽的阻抗范围，并可以全面校正系统误差。该模型实现了一个所谓的保角映射，它保留了原始数据域和校正数据域中两个向量之间的局部角度。例如，电阻器与电容器之间的 90 度相位角不会因校准方法不同而发生改变。求解相应的方程组需要三个独立的标准测量值，并且通常会使用一个短路标准件和两个分流电阻标准件。因此，分流值应当覆盖后续测得的电池电芯

阻抗范围（如 10 mΩ 和 100 mΩ）。图 6 下半部分展示了校正流程。测量 DUT，并将得到的原始数据和误差系数一起代入校正方程。校正方程是通过误差模型的数学转换推导而来。校准过程涉及三个测量步骤和方程组的求解，而校正过程则是将一组测量数据直接代入一个方程来计算结果。标准件的详细机电结构对校正阻抗有很大影响，尤其是在较高频率下。例如，较高频率的虚部主要由电芯的电感决定，这是一种纯几何效应。典型电芯（例如方形或软包电芯）的尺寸只有厘米级，电感值在 50 至 500 nH 之间。电感值与参考几何形状有关，而几何形状主要由短路标准件决定。该短路标准件应当是测试夹具的两个端子之间的高导电、低损耗连接。[6] 给出了全面的综述。

EIS 测量硬件

执行 EIS 测量所需要的信号生成和测量设备已经集成到了是德科技电池测试系统 (BTS) 中。因此，同一套设备既可以用于大电流充/放电、循环和脉冲测试，也可以用于 EIS 和循环伏安法等高精度测量。图 7 是控制软件 EnergyStorageDiscover (ESD) 在测量不同 SOC 下电芯阻抗谱时的屏幕快照。左侧显示的是测试序列；中间部分显示的是记录的电流和电压，其中交流充电和 EIS 测试步骤清晰可见；右侧的波特图和奈奎斯特图显示了不同 SOC 的阻抗谱。

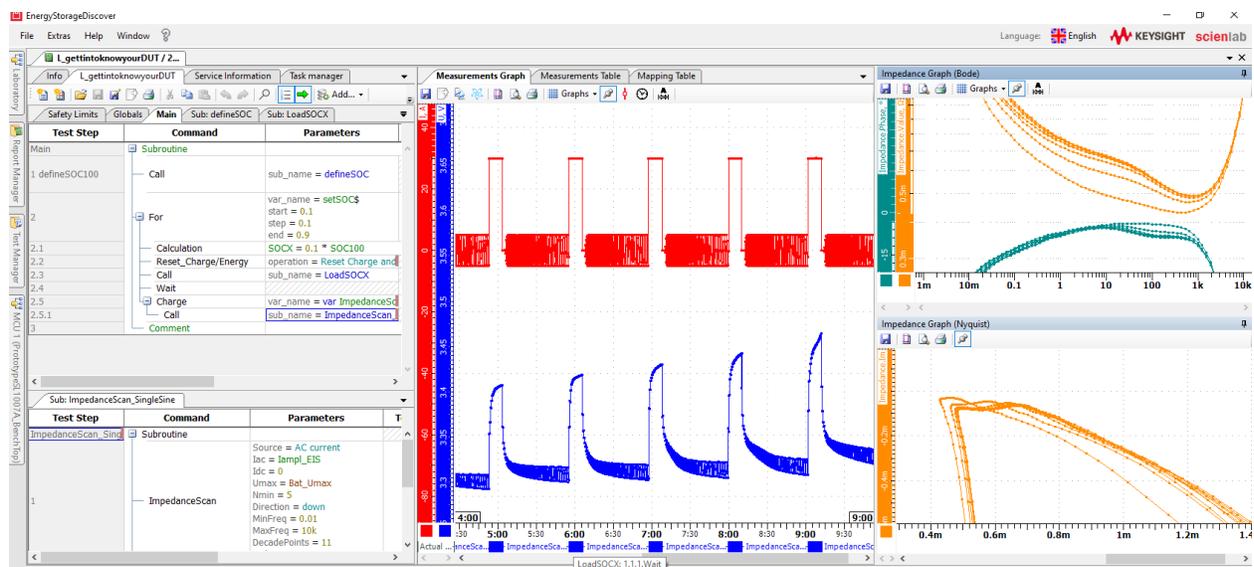


图 7. Energy Storage Discover (ESD) 控制软件，用于测试不同 SOC 下的 EIS。

图 8 显示了是德科技电池测试设备的示例。图 8-a 中的电池测试实验室拥有放置被测电芯的人工气候室以及容纳电池测试设备（可以控制电芯上电流、电压或功率的电子放大器）的独立机柜。图 8-b 展示了一个所谓的“组合式电池测试解决方案” (CBTS)，其中人工气候室（正面）和电子放大器（背面）组合在同一个机柜内。请注意，为了展示接触电芯用的夹具，我们已经将图中右侧人工气候室的门移除。这种 CBTS 方法的优点是可以减少设备在实验室中的占地面积，缩短电力电子器件到电芯之间的连接（机柜内），并且改善了屏蔽外部电磁影响的效果。图 8-a 中所所示的方法的优点是系统的模块化程度和灵活性比较高，且能够将电池测试电力电子器件与不同的气候、温度和存储室相匹配。



a



b

图 8. 是德科技电池测试系统。

(a) 位于带人工气候室的测试实验室内。

(b) 充当集成了人工气候室和电子放大器的机柜系统。

如图 9 所示，是德科技可以根据电芯外形提供不同的电芯夹具以及不同的标准件，以便进行准确的 EIS 测量。此外，与电芯外形一样，电芯容量和阻抗以及对 EIS 设备的要求也在发生变化，如表 1 所示。

表 1 不同电芯外形的典型电芯和 EIS 特性

特性	纽扣电芯	软包电芯	方形电芯
容量	<mAh 至 100 mAh	1 Ah 至 30 Ah	10 Ah 至 100 Ah
阻抗范围 Z	1 Ω 至 1 kΩ	10 mΩ 至 1 Ω	100 μΩ 至 10 mΩ
EIS 测试电流 (rms)	1 mA 至 10 mA	100 mA 至 5 A	1 A 至 10 A
EIS 阻抗分辨率	~10 mΩ	~1 mΩ	~10 μΩ

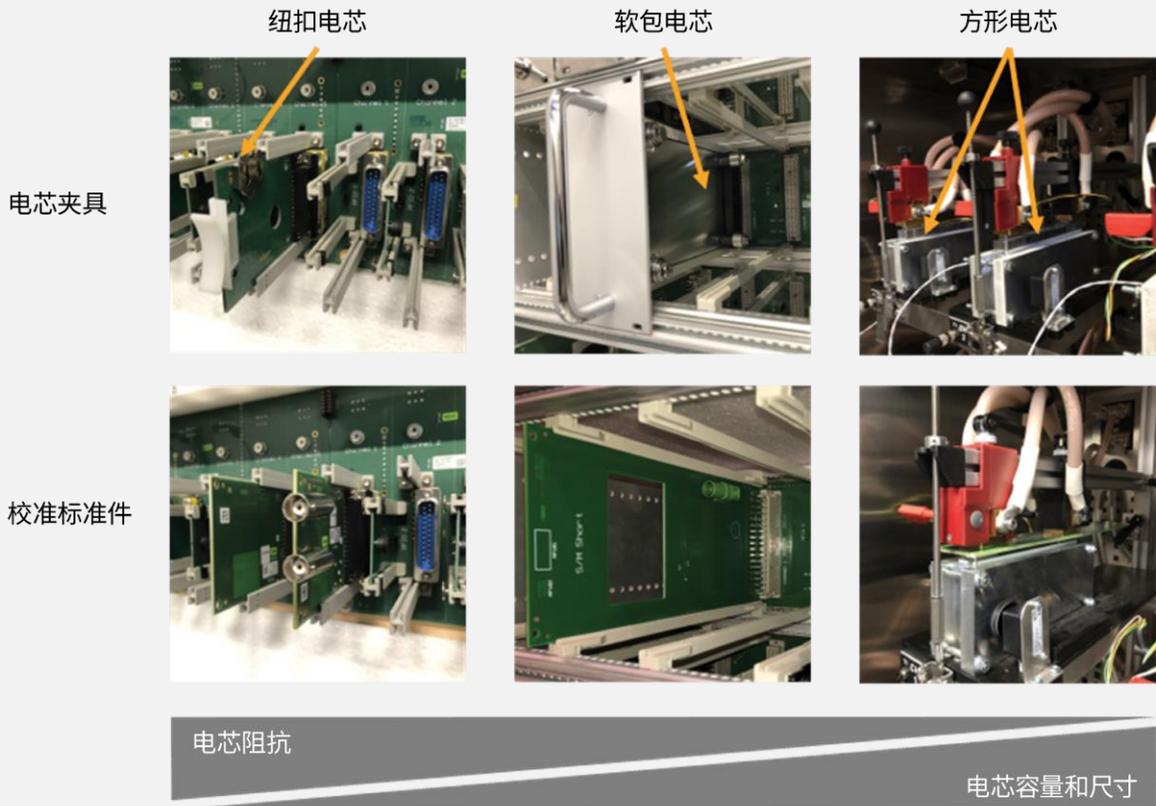


图 9. 适用于纽扣电芯（左列）、软包电芯（中列）和方形电芯（右列）的电芯夹具和标准件。

EIS 结果和数据解释

EIS 结果和数据拟合等效电路模型

图 10 显示了 10 mHz 至 10 kHz 频率范围内对两个商用电芯测得的 EIS 图，其中一个为圆柱形电芯（图 10-c），另一个为方形电芯（图 10-d）。如上所述校准 EIS 数据。为了拟合 EIS 实验数据，我们使用了图 10-a 所示的模型，它表示一个调整后的 Randles 电路，可归纳为 $L + R_{SOL} + [R_{SF} || C_{SF}] + [R_{CT} || C_{CT}] + \sigma_W$ [5]。

是德科技开发了一款专用的 EIS 拟合软件，用于稳健地自动拟合 EIS 曲线。这里使用了两个串联的谐振元件，导致两个半圆 (Z_{ARC}) 大部分重叠。在扩展的 Randles 等效电路中，从左到右依次是：走线电感 L ，用于描述高频 (>1 kHz) 下走线和电极与集电器之间连接的影响。在大约 1 kHz 时，电解质电阻 (R_{SOL}) 与阻抗虚部为零的点有关。描述薄膜表面电阻 (R_{SF}) 和薄膜表面电容 (C_{SF}) 的第一个半圆 (Z_{ARC1}) 通过最佳拟合获得，与电解质界面和通过薄膜表面的锂迁移对应。

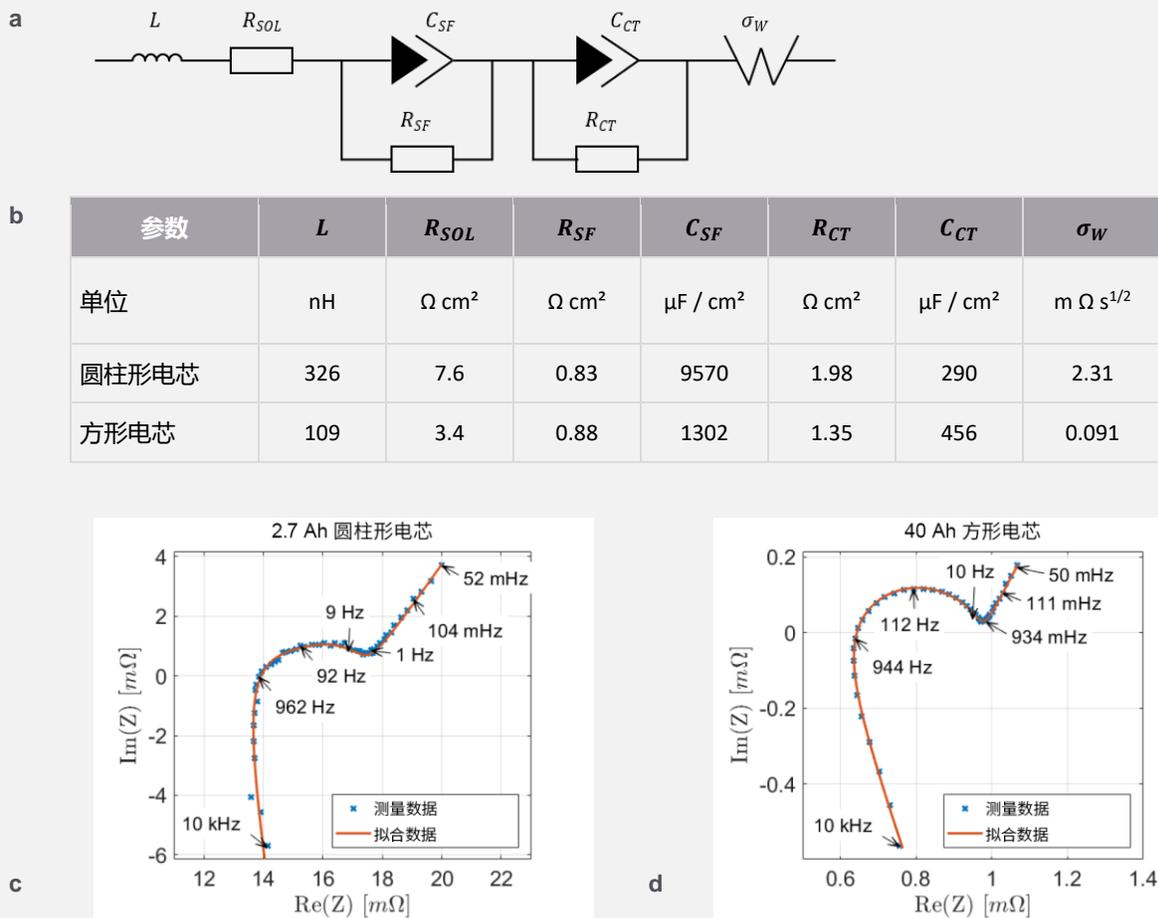


图 10. 校准后的 EIS 数据拟合到等效电路模型。

- (a) 用于计算电化学拟合参数的等效电路模型，包括两个 Z_{ARC} 元件——薄膜表面电阻 (R_{SF}) 和电荷转移电阻 (R_{CT})。
 (b) 针对圆柱形电芯 (有效电极表面 $A_{eff}=600 \text{ cm}^2$) 和方形电芯 ($A_{eff}=6300 \text{ cm}^2$) 给出了 7 个拟合参数的值。
 (c) 2.7 Ah 圆柱形电芯的阻抗图和 (d) 40 Ah 方形电芯的阻抗图，其中测量频率范围为 mHz 到 10 kHz。

较低频率下的另一个半圆 (Z_{ARC2}) 描述了电解质和固体表面之间的电荷转移电阻 (R_{CT}) 以及双层电容 (C_{CT})。两个半圆在 1 Hz 到 1 kHz 之间大部分重叠。

半圆顶点处的电容特性最强，可以确定双电层电容值。Warburg 阻抗与两个 Z_{ARC} 元件串联，给出谱的线性低频区域 ($< 1 \text{ Hz}$)，这是固态电极上材料扩散过程的特征。因此， σ_W 描述的是与氧化电活性物质 ((D_{Ox})) 和还原电活性物质 ((D_{Red})) 的扩散系数直接相关的 Warburg 系数。与基础的 Randles 电路相比，修改后的模型分别描述了薄膜表面电阻和电荷转移电阻 [2]、[3]。图 10-b 给出了由该模型得出的七个拟合参数，适用于圆柱形电芯和方形电芯。下一节我们将更详细地介绍电化学拟合参数。参数的确切值取决于电芯 SOC、循环次数，更普遍地来说，取决于电芯的 SOH。通常，电池在经历几次充/放电循环

之后，由于老化和容量衰落，薄膜表面电阻和电荷转移电阻值会增加。薄膜表面电阻比较小意味着电解质界面层有改善，包括阳极上的 SEI 和通常研究得较少的阴极界面层。

EIS 数据解释

在解释 EIS 测量数据时，我们通常使用七个特征项来描述电芯内部的各种效应，包括电化学过程、双层电容和质量传递扩散 [5] [2] [3]。这七个参数可能与电芯内部的某个具体化学或物理过程有关系，因此它们可以用来确定电芯的 SOH。如图 11 所示，这七个参数出现在 EIS 图的不同频率，因此可以很好地加以区分。请注意，给定的频率范围仅为示例，不同的电芯化学特性、外形和容量会有不同的频率范围。

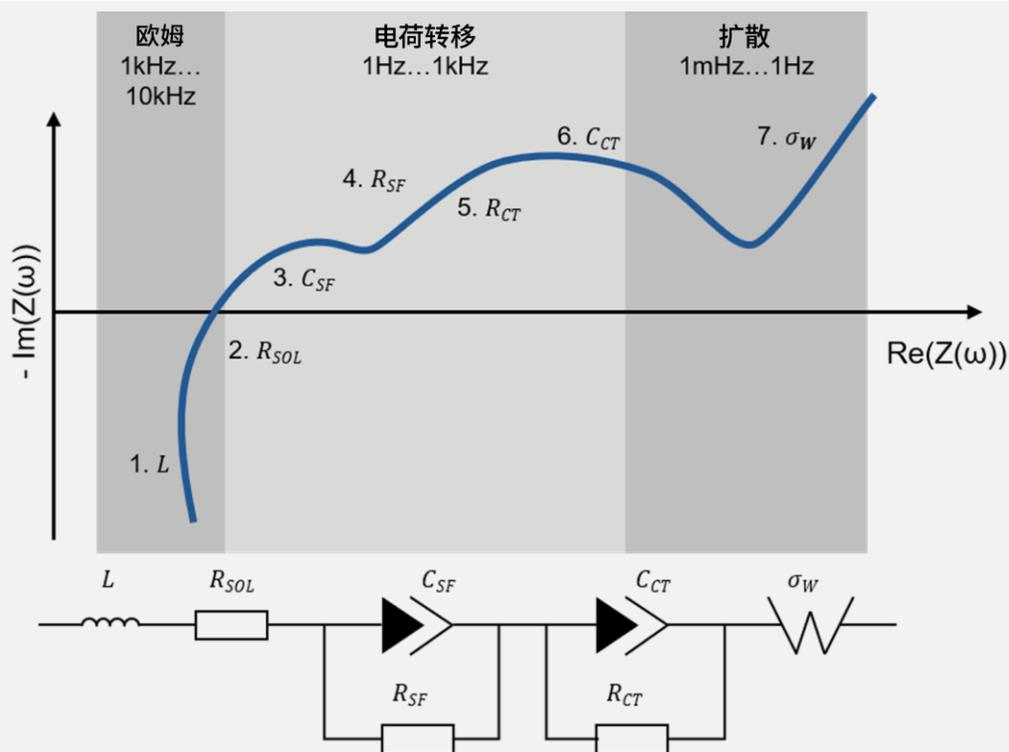


图 11 电池电芯等效电路模型的特征参数。

1. L ——电线和电极中的高频感应特性

L 描述了电线和电极中未补偿阻抗的高频（通常 >1 kHz）感应特性。通过使用准确的机械夹具并尽量减少感应线环，我们可以从 L 获得电气接触质量和电极表面孔隙率的各种影响。

2. R_{SOL} ——介质溶液电阻

R_{SOL} 描述的是介质传导，通常在 1 kHz 频率下测得。在 $R_{SOL} \sim 1/\sigma$ 中， σ 是电解质的电导率。假设使用标准水盐电解质，对于面积为 $A = 1 \text{ cm}^2$ 的工作电极，如果与相对电极的间隔为 $d = 0.1 \text{ cm}$ 且测得的阻抗 $|Z| = 1 \Omega$ ，电导率可以估算 [2] 为：

$$\sigma = \frac{d}{Z \cdot A} = \frac{0.1 \text{ cm}}{1 \Omega \cdot 1 \text{ cm}^2} = 10 \text{ S/m}$$

3. C_{SF} ——电化学薄膜表面的充电

4. R_{SF} ——电极薄膜表面吸附

薄膜表面电阻 R_{SF} 包括出现在 100 Hz 至 1 kHz 附近的吸附/解吸过程。它与薄膜表面电容 C_{SF} 平行，形成电化学吸附阻抗，由关系到具体吸附或解吸过程的电荷以及层的厚度和介电材料特性决定。它包括阳极 SEI 效应，也包括阴极界面层。与电荷转移电阻半圆相比，它通常会导致主半圆变形或在较高频率下出现额外的电弧。

5. R_{CT} ——电极表面附近的法拉第电子转移

6. C_{CT} ——电化学双层电容的充电

理想的双层电容 C_{CT} 通常用 CPE_{CT} 代替，双层电容充电通常发生在 1 至 500 Hz 的导电溶液中，其值约为 $C_{CT} = 10 \dots 500 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ 。电荷转移电阻 R_{CT} 描述了电芯内部的主要氧化还原反应。电荷转移反应受法拉第响应控制，该响应指的是在厚度约为 1 至 10 nm 的双层电极表面附近发生的、电子向电解质中电活性质粒转移的速率。动力学速率常数 k_0 可以表示为电极处 R_{CT} 的函数。控制电子转移的动力学速率常数与施加的电位和相应的标准电化学电位呈指数关系，因此由过电位决定。当过电位较高时， R_{CT} 变得与外部电位无关，电极过程将不受电化学动力学的限制。

7. σ_W ——从溶液到电极表面的质量传递，Warburg 扩散

电活性质粒带至电流的扩散电阻 Z_{DIFF} 会产生阻抗，称为 Warburg 元件 W_{DIFF} 。质量传递 Warburg 扩散 σ_W 控制着 1 mHz 至 1 Hz 附近的阻抗。电解质中的扩散层厚度可能从 100 Hz 时的 0.1 mm 增加到 0.01 Hz 时的 1 mm。在较薄的样本中，扩散层可能会一直延伸到相对电极，变得与整体样本厚度相当。对于标准电池而言，扩散通常以固态显示发生在电极表面层，扩散厚度约为 100 nm 至 100 μm 。Warburg 系数 σ_W 可以根据阻抗图的斜率确定， Z 与 $\omega^{-1/2}$ 得出几 $\text{m}\Omega\text{s}^{1/2}$ 的典型值，典型扩散系数为 $10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$ 。该扩散系数反映了电极和电解质界面的扩散，相比 $10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ 的标准电解质扩散系数要低得多。

EIS 与 SOC; 电芯的充电和放电

电芯的内阻和交流阻抗以及各种电化学参数由充电状态 (SOC) 和温度决定。图 12 显示了圆柱形电芯在不同 SOC 下的 EIS 数据, 其中参数 R_{CT} 随 SOC 发生了显著的变化。

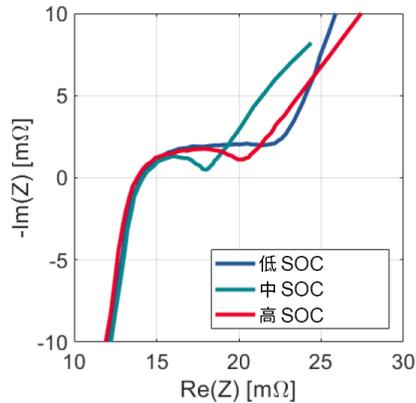


图 12. 在不同 SOC 水平 (10 mHz 到 10 kHz) 获得的圆柱形 LIB 电芯的 EIS 曲线

可以看出, 从低 SOC 增加到中 SOC 时, 尽管 R_{CT} 随 SOC 的增加而单调下降, 但当 SOC 达到较高值时, 该趋势会反转。因此, 为了获得一致的 EIS 数据, 我们需要在获取 EIS 数据之前将电芯充电至指定 SOC 值。为此, 我们要使用充电和放电循环, 并采用标准方法在特定时间段内对电池放电, 从而测试其性能, 包括额定容量、容量保持率、有效内阻、放电率对容量的影响、生命周期性能和延长过充电性能。接下来, 我们将使用电化学和 EIS 概念进一步解释电池的充电和放电。在充电和放电过程中, 选择的电压必须分别高于锂化和脱锂所需的电位差。充电初期, 电池电压上升, 然后进入平台期, 此时由于扩散的限制, 电流开始下降。当电流下降到额定电流的 3%至 5%时, 电池充满, 继续充电会增加锂镀层导致故障的风险, 有损安全性。在给电池放电时, 电压信号下降直至达到截止电压, 此后应当停止放电, 从而避免电芯内部发生不希望看到的不可逆变化。有关电池测试 (包括充电和放电、生命周期和电子负载) 的更多详细内容, 请参阅是德科技应用指南 [7]。

就充/放电期间的电化学反应而言, 我们假设正极上的活性材料为 LiCoO_2 , 负极材料为石墨。充电前, 锂的氧化态为 +1, 钴的氧化态为 +3。在充电过程中, Li^+ 从正极 (阴极) 上的活性材料中脱嵌, Co^{3+} 被氧化为 Co^{4+} 。负极 (阳极) 上的 Li^+ 被插入 (嵌入) 到导电集电器 (通常为铜) 的石墨化碳中。电荷转移过程发生在由石墨颗粒组成的多孔电极表面, 与电荷转移电阻 R_{CT} 有关。电解质通常为有机溶液——一种锂盐 (如 LiPF_6) 与环状碳酸酯 (如碳酸丙烯酯) 和线性碳酸酯 (如碳酸二甲酯) 形成的混合物。在生产线上发生的初始充/放电化成循环中, 部分电解质在阳极分解, 形成固体电解质界面 (SEI)。液体电解质是非质子溶液, 因为电池的电压超过了阴极和阳极的水稳定区域 4V。在电池放电期间, 电流由从阳极移动到阴极并通过非水电解质和隔膜的 Li^+ 离子携带。阴极上的过渡金属 (如 Co^{2+} 、 Mn^{2+}) 将被还原。对阳极阻抗谱而言, 扩散阻抗对应了锂离子在石墨颗粒中的固态扩散, 并遵循代表固体膜内部质量传递的标准

Warburg 扩散方程。阴极的阻抗与阳极相似，也包括薄膜表面阻抗、扩散阻抗和电荷转移阻抗。虽然 SEI 是在初始充/放电循环期间在阳极上形成，但电解质也会与阴极表面发生反应，尤其是在高电压下，从而生成薄膜表面。不过，知道这一点的人不多，它也不像阳极 SEI 那么突出。

结论

电池研究实验室目前在对几种不同的电芯化学特性展开研究。虽然我们希望能获得高能量密度，但安全性、使用寿命和热失控等方面同样不容忽视。目前，业界试图通过具有不同电芯化学特性的不同途径来满足所有这些要求，这些途径包括各种固态电芯、锂硫电池、锂空气（氧气）电池甚至是钠离子或镁离子等非锂系统。这里介绍的电化学方法是表征各种化学系统时必须要用到的方法。EIS 还用于根据电芯内部 SOH 对其进行分类，将好的电芯与坏的电芯区分开来，这对于大功率电池包等大容量应用尤为重要。针对本文所介绍的各种工作，是德科技设备能够在非常宽的频率范围内满足测量需求，并且能在 ≥ 10 kHz 的测量频率上实现几 $\mu\Omega$ 的高灵敏度。一般来说，我们可以在 EIS 谱中划分出三个特征频率区域：

- 低频区域（1 mHz 至 1 Hz）显示了基于 σ_w 的扩散受限质量传递
- 高频区域（1 Hz 至 1 kHz）由法拉第电荷转移和电容双层充电电流与特征频率之比决定

$$\omega_{RC} = 1/R_{CT}C_{CT}$$

- 超过临界频率（1 至 10 kHz）后，阻抗由溶液阻抗（电导率）以及导线和电极的电阻和电感决定。

前文已经提到，使用电池的频率相关复阻抗响应可以区分不同的电化学和物理影响，例如阳极和阴极的电化学反应、物理现象（扩散、电极动力学）或系统的电容和感应特性。我们必须特别注意确保稳定、可靠地进行 EIS 测量，才能获得高质量数据。现代电池的内部阻抗值较低，只有 1 m Ω 左右，因此我们首先考虑采用电流模式激励（恒电流模式）并进行准确的校准来比较不同实验室的测量结果。EIS 校准需要充足的标准，而标准的定义应当尽可能准确，首选的标准定义应当可以追溯到经过认证的校准实验室。结果可以用线性系统理论来解释，然后建模为等效电路并检查与 Kramers-Kronig 关系的差异。

鸣谢

这项工作由 Manuel Kasper 和 Ferry Kienberger（来自 Linz 的是德科技实验室）以及 Andrey Popov（来自是德科技 Scienlab 测试解决方案团队）完成。

参考文献

- [1] *Basics of Measuring the Dielectric Properties of Materials*, Keysight Technologies, 2020.
- [2] V. F. Lvovich, *Impedance spectroscopy: Applications to Electrochemical and Dielectric Phenomena*, Wiley, 2012, p. 368.
- [3] A. Lasia, *Electrochemical Impedance Spectroscopy and its Applications*, Springer, 2014.
- [4] *Impedance Measurement Handbook: A guide to measurement technology and techniques*, 6 ed., Keysight Technologies, 2016, p. 140.
- [5] T. Osaka, T. Momma, D. Mukoyama and H. Nara, "Proposal of novel equivalent circuit for electrochemical impedance analysis of commercially available lithium ion battery," *Journal of Power Sources*, vol. 205, pp. 483-486, 2012.
- [6] N. Meddings, M. Heinrich, F. Overney, J.-S. Lee, V. Ruiz, E. Napolitano, S. Seitz, G. Hinds, R. Raccichini, M. Gaberšček and J. Park, "Application of electrochemical impedance spectroscopy to commercial Li-ion cells: A review," *Journal of Power Sources*, vol. 480, 2020.
- [7] *Battery Testing*, Keysight Technologies, 2017.
- [8] A. J. Bard and L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, 2nd Edition, Wiley, 2000, p. 864.
- [9] C. H. Hamann, A. Hamnett and W. Vielstich, *Electrochemistry*, 2 ed., Weinheim: Wiley-VCH, 2007, p. 532.

如欲了解更多信息，请访问：www.keysight.com

如需了解关于是德科技产品、应用和服务的更多信息，请与是德科技联系。

如需完整的联系方式，请访问：www.keysight.com/find/contactus

