

## 锂离子电池交流阻抗图谱详细解读

锂离子电池内部的反应过程主要由电子传递、Li<sup>+</sup>在电解液内扩散、Li<sup>+</sup>在电极表面发生电荷交换，Li<sup>+</sup>在正负极活性物质内部扩散等过程构成，不同过程对于电流和电压变化的响应速度不同，我们称之为弛豫时间。电子传递和Li<sup>+</sup>在电解液内扩散的响应速度较快，弛豫时间较短，其行为更类似于纯电阻，而电荷交换过程响应速度稍慢，弛豫时间稍长，而Li<sup>+</sup>在正负极活性物质中扩散过程的响应速度最慢，弛豫时间最长，因此只有在极低的频率下才能体现出来。根据锂离子电池的这一特性，人们设计了交流阻抗测试设备，给锂离子电池施加一个从高到低逐渐降低频率的交流电压信号，根据获得的电流反馈信号对锂离子电池内部的反应过程进行分析，是研究锂离子电池反应的强有力工具。

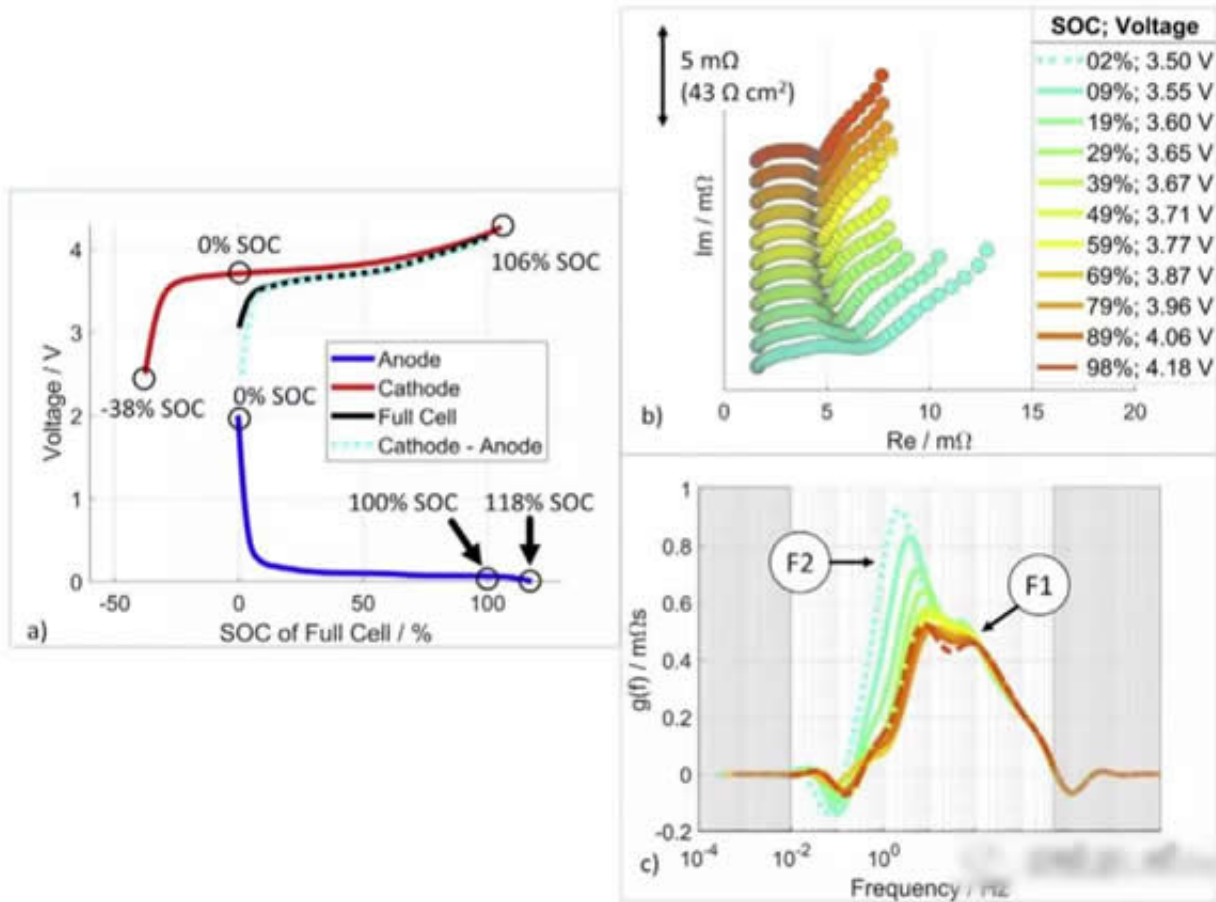
近日，德国亚琛工业大学的Pouyan Shafiei Sabet（第一作者、通讯作者）和Dirk Uwe Sauer两人对高能量密度锂离子电池（NCM/石墨体系）的交流阻抗图谱进行了深入的分析，明确了全电池交流阻抗图谱的反应过程对应的正负极反应，对于锂离子电池反应机理的研究具有重要的意义。

实验中采用的锂离子电池来自韩国电池生产商EIG的软包结构电池，其正极为NMC442，负极为石墨，电池容量为20Ah，能量密度为174Wh/kg，电极有效面积为8725.8cm<sup>2</sup>。

### 1. 交流阻抗图谱分析

#### 1.1 全电池阻抗图谱

下图a为全电池的电压曲线和对应的正极、负极的电压曲线，从图中能够看到在全电池处于0%SoC状态时，负极处于0%SoC，而正极SoC状态仍然较高，这主要是因为锂离子电池在首次化成的过程中负极成膜过程消耗了部分活性锂。而在全电池100%SoC状态时，负极的实际状态要低于100%SoC，这主要是因为负极在设计中一般是过量的。下图b和c为全电池的交流阻抗图谱，从图b中能够看到在中频区域至少包含一个反应过程（图中的一个压缩半圆），但是根据弛豫时间分析（下图c），中频区域的压缩半圆实际上是由两个过程共同构成：第一部分是在较高频率（36-76Hz）的过程F1；第二部分是较低频率（2-14Hz）的过程F2，但是这两个过程对应的正负极反应还需要进一步分析。



## 1.2扣式半电池阻抗图谱

为了将全电池交流阻抗图谱中的F1和F2反应过程对应到正负极具体的反应，Pouyan Shafiei Sabet将全电池中的正负极分别进行解剖，然后制作为扣式电池进行交流阻抗测试（结果如下图所示）。

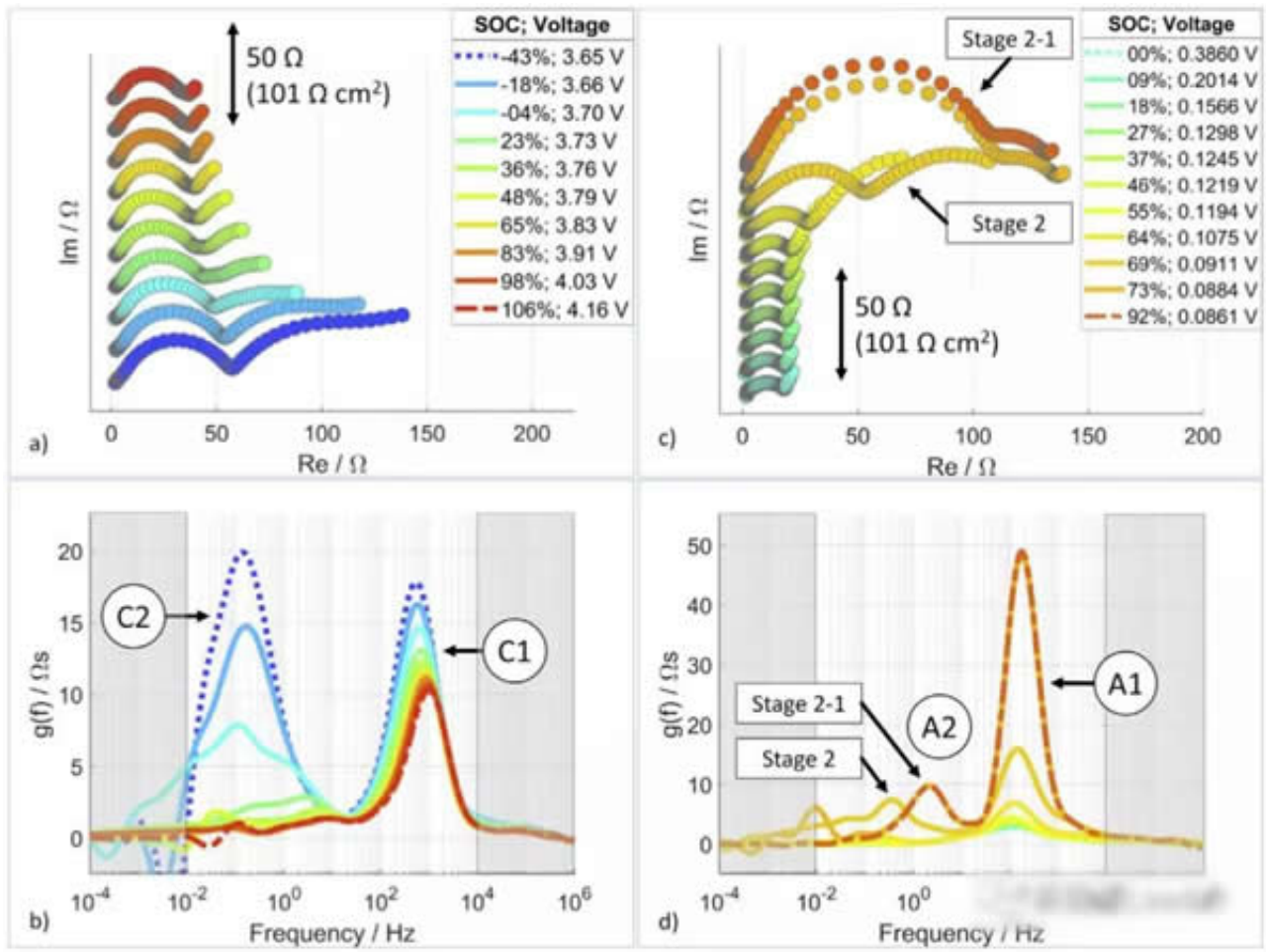
### 正极

正极的交流阻抗图谱和弛豫时间如下图a和b所示，根据正极的弛豫时间曲线可以看到正极主要包含两个过程：533-926Hz的C1过程和0.1-9Hz的C2过程，其中C2过程的频率和行为都与电池中的F2过程十分接近，其频率都会随着SoC的增加而提高，因此全电池中的F2过程对应的应为层状正极材料（NCM/NCA）的电荷交换过程。

正极的C1过程的频率在SoC变化过程中变化不大，但是其高度随着SoC的增加而降低，因此该过程可能与半电池中的Li负极或者正极表面的界面膜有关。

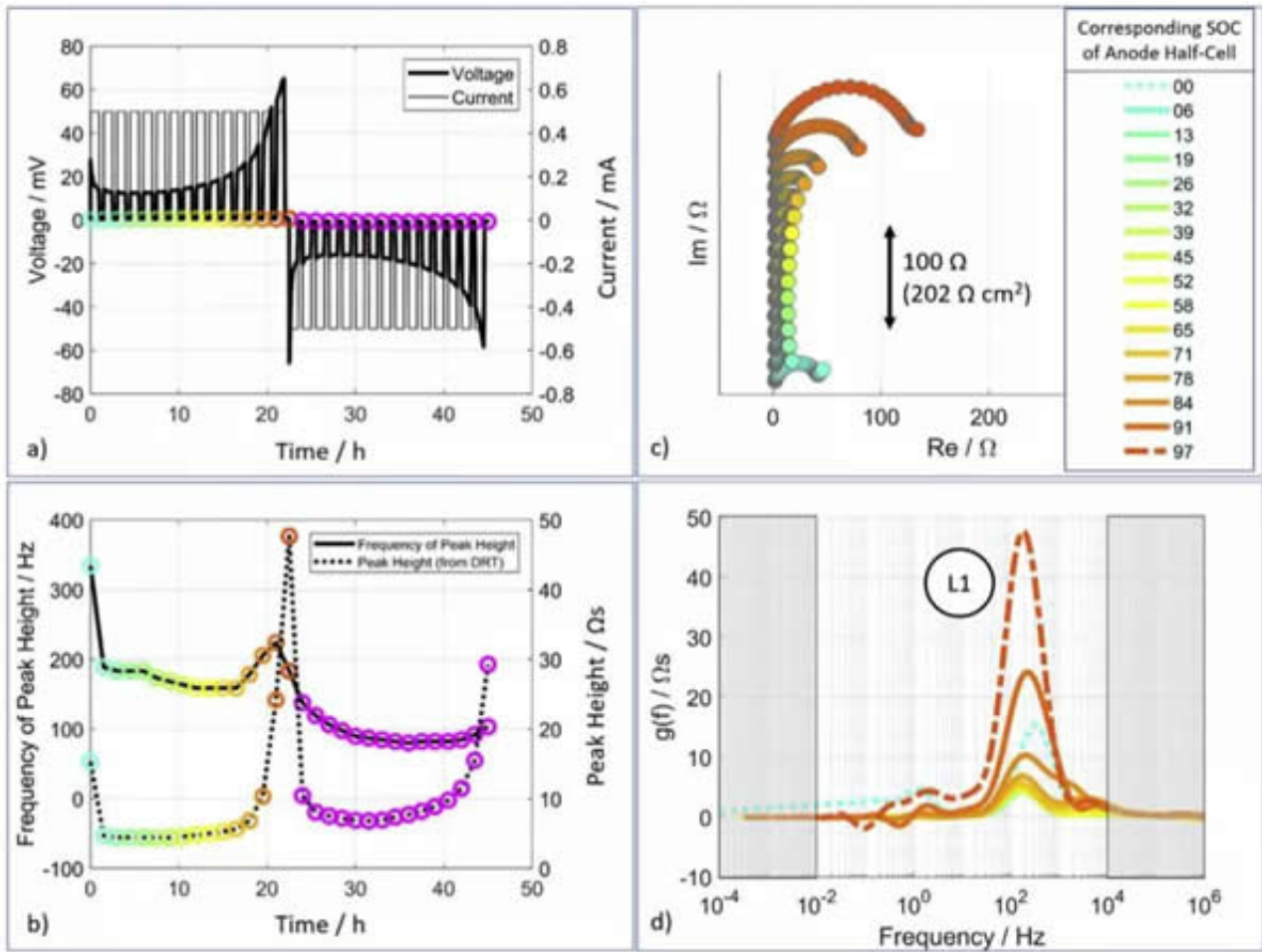
### 负极

我们从负极的弛豫时间（下图d）可以看到负极的交流阻抗图谱也分为两个过程：分别是118-174Hz的A1过程和2.2Hz的A2过程，其中A2过程是石墨负极的电荷交换过程，A1过程的频率与全电池的F1过程最为接近，但是经过分析我们发现全电池中的F1过程并不是负极的A1过程，因为A1过程的频率为118-174Hz，而F1过程的频率为36-78Hz，两者差距过大，因此A1更可能是Li金属对电极的反应过程。



### 对称结构电池

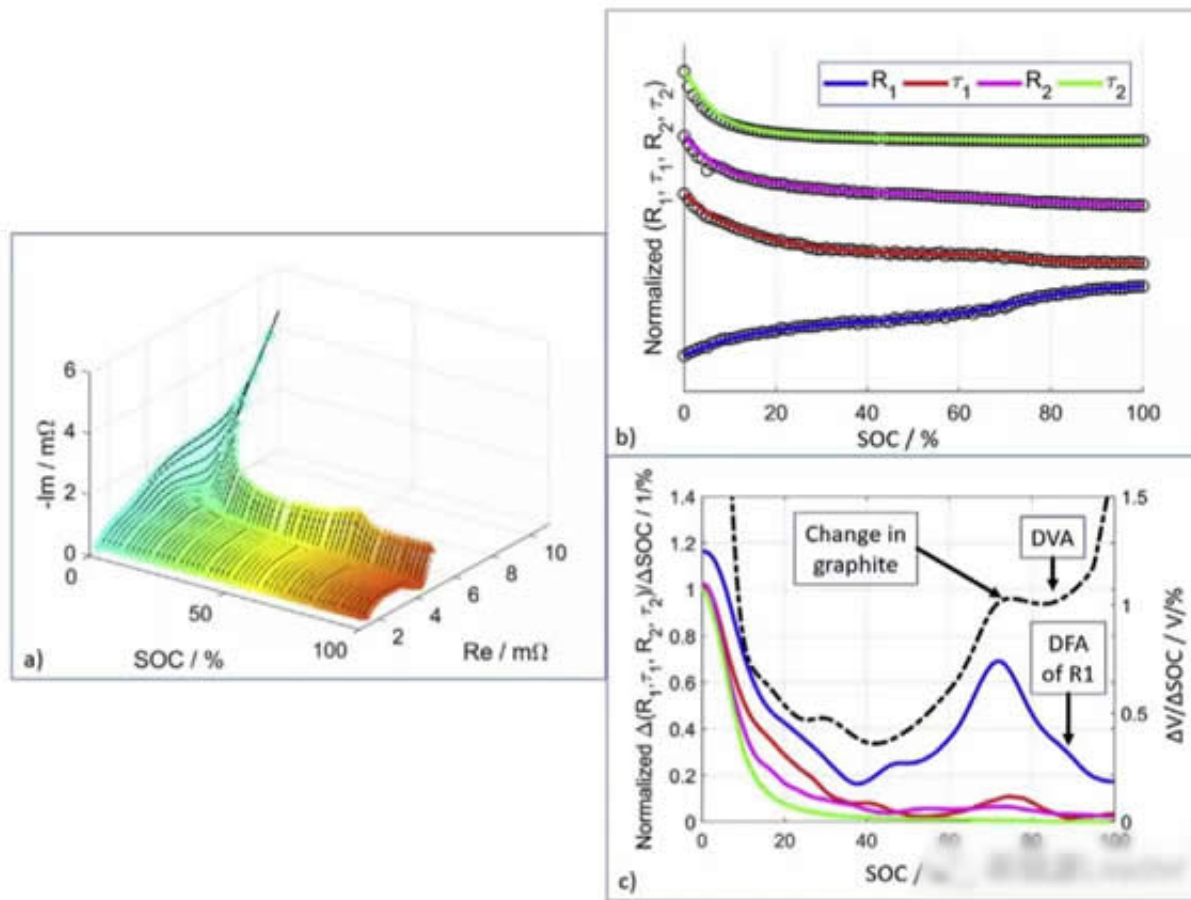
扣式电池中不仅包含被测试电极，还包含锂金属对电极，因此扣式电池的交流阻抗中还会有一部分反应金属锂对电极特性的过程，因此作者采用两片金属Li组成对称结构电池分析Li金属电极的反应过程。下图为对称结构的Li金属电池（两片同样的Li金属电极）的交流阻抗图，从下图d能够看到Li金属电极的交流阻抗包含一个过程：L1过程，其频率范围为159-335Hz，高度为4.4-48 s，与负极半电池的A1过程（频率范围118-174Hz，高度为118-174 s）高度一致，表明负极扣式半电池的A1过程实际上是反应锂金属对电极的反应过程。



### 1.3微分回归法

前面我们已经发现全电池的F2过程实际上反应的是正极的C2电荷交换过程，但是我们还没有找到全电池中F1过程所代表的反应，为此作者采用微分回归分析的方法对锂离子电池的交流阻抗图谱进行了分析。这里微分回归方法分析的主要是等效电路中的R1和时间常数t1，R2和时间常数t2，从下图能够看到R1和t1的行为从70%SoC后就开始发生了明显的改变，而这恰好是石墨负极从2相，向2-1混合相转变的过程（如下图c所示），从下图c我们可以看到R1的导数在此时发生了明显的改变，因此可以得出结论全电池F1过程（36-76Hz）主要反应的是负极的SEI膜特性。



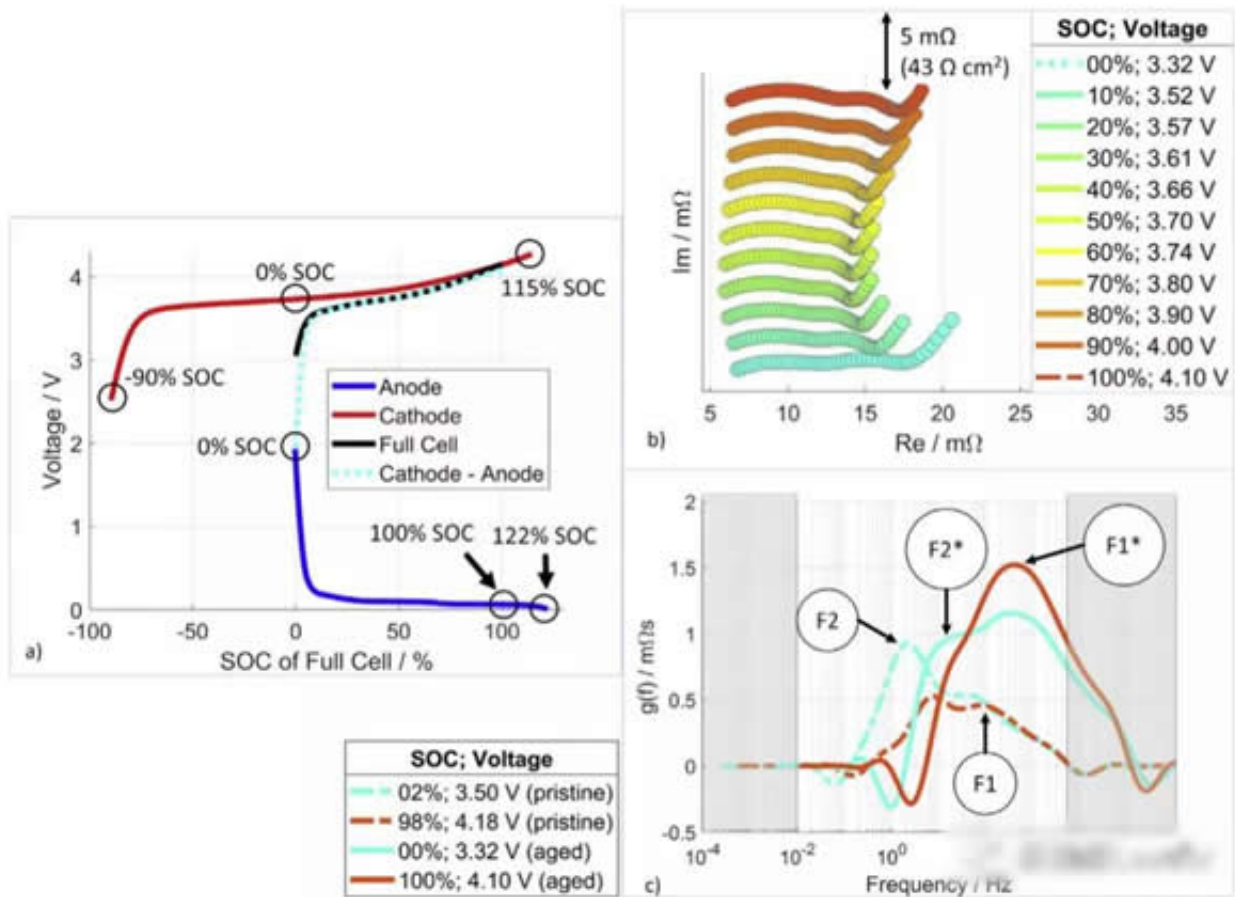


上面我们通过正负极扣式半电池、Li对称电池和微分回归法分析表明全电池中的F1过程（36-76Hz）反应的为负极的SEI膜，而F2过程（2-14Hz）反应的为NCM正极的电荷交换过程，接下来我们就尝试利用交流阻抗图谱对寿命末期的锂离子电池进行分析，找出其寿命衰减的主要原因。

## 2.应用

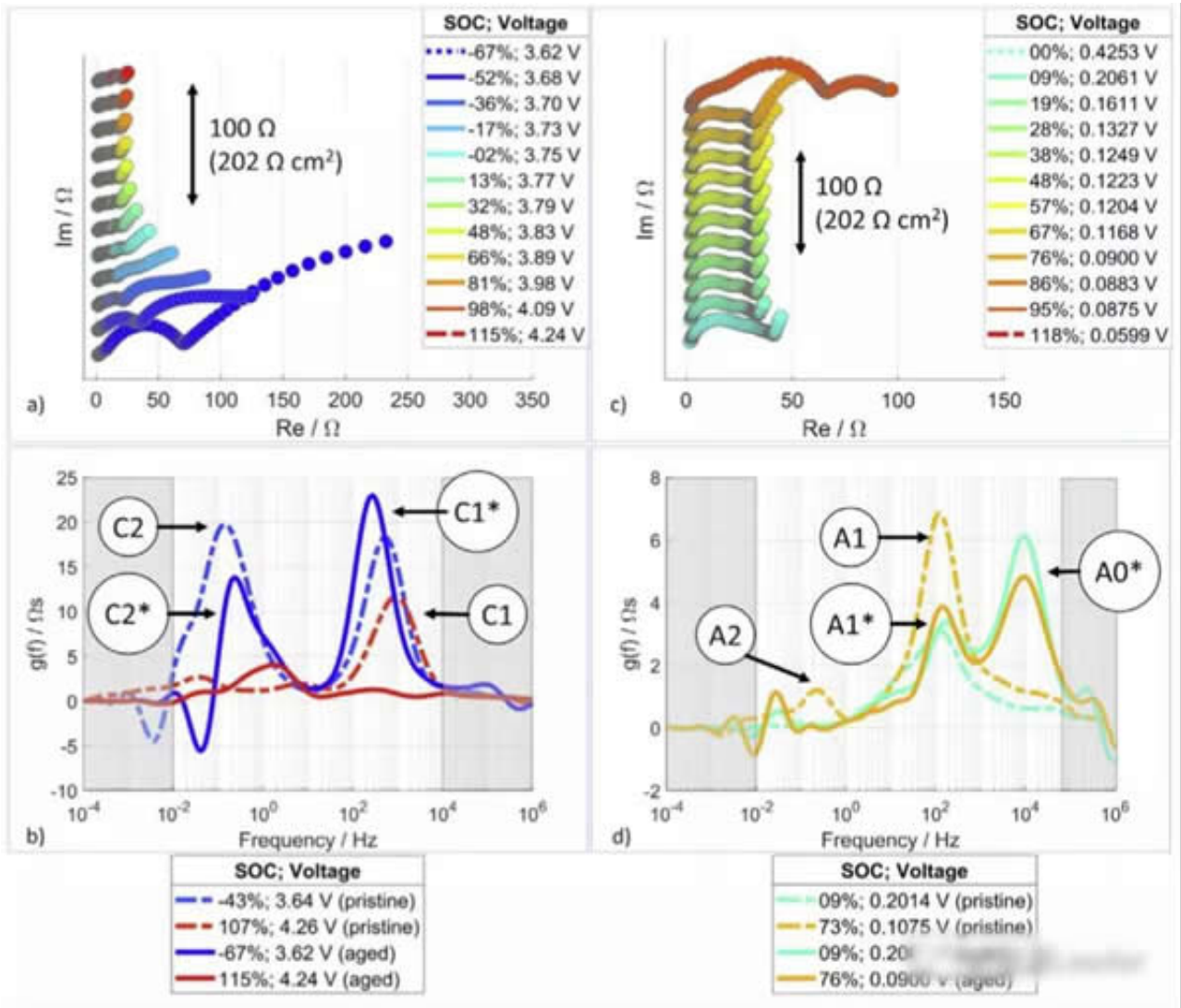
下图为一个在80%SoC状态下存储了4年的锂离子电池的交流阻抗图谱，从下图a能够看到存储后的电池经历了严重的活性Li的损失，存储后的电池完全放电状态正极只能嵌入56%的Li，但是新鲜的电池完全放电时正极能够嵌入74%的Li。从下图c能够看到老化电池的F1过程的频率范围为330-409Hz，相比于新鲜电池（36-76Hz），老化后的电池在F1过程的频率范围显著提高，同时高度也增大了将近4倍，这一现象可以通过SEI膜来解释，如果我们用RC电路来模拟SEI膜过程，则其时间常数可以定义为下式，由于电容C的值与电极表面积和电极距离相关，因此随着SEI膜的增厚，电容的距离d（电解液到电极的距离）会出现明显的增加，因此导致电容值C下降，因此时间常数降低，导致F1过程向更高频率迁移，因此F1过程的变化表明负极SEI膜存储过程中出现了明显的增厚，从而消耗了较多的活性Li。

$$\tau = RC \propto 1/f.$$

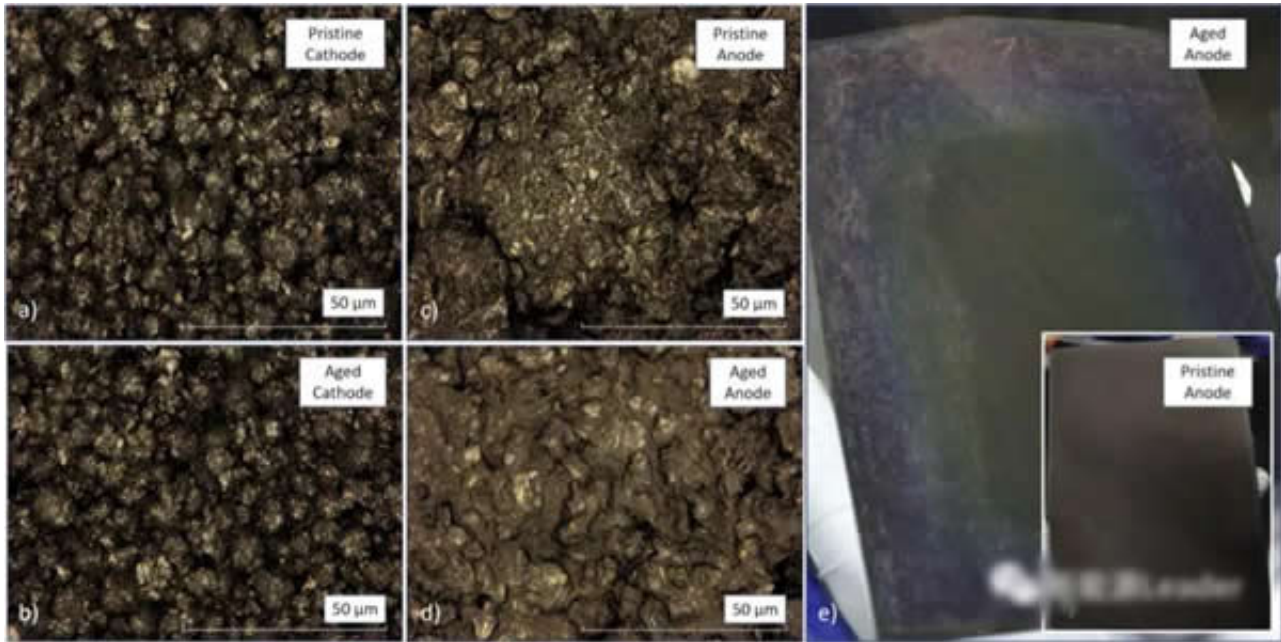


下图a和b为老化电池的正极半电池的交流阻抗图谱和弛豫时间图谱，从图中能够看到C2过程的频率范围几乎没有发生改变，这也表明在长期存储过程中正极的电荷交换阻抗几乎没有发生显著的改变。

下图c和d为老化电池的负极半电池的交流阻抗图谱和弛豫时间图谱，从图中能够注意到存储老化后的电池除了原有的反应过程外还增加了一个新的过程A0（7625-10150Hz），该过程可能与制作扣式电池过程中引起的SEI膜变厚有关。



下图为存储老化前后的正负极电极的SEM图片，从图中能够看到正极在存储后形貌基本上没有发生显著的改变，但是负极在存储后表面沉积了大量的电解液分解产物，石墨颗粒被电解液分解产物所覆盖，这与我们前面的分析是相一致的。



Pouyan ShafieiSabet等人的工作表明虽然全电池的交流阻抗图谱看上去是由一个半圆构成，但是实际上该半圆是由两个过程构成：反应负极SEI膜的F1过程和反应正极电荷交换阻抗的F2过程，通过分析锂离子电池的交流阻抗图谱，我们能够实现在不破坏锂离子电池的前提下分析锂离子电池的衰降原因。

原文地址：<http://www.china-nengyuan.com/tech/137916.html>