

DOI:10.3969/j.issn.1003-5060.2023.07.022

锂离子电池 2 种内阻测试方法关联性的研究

吴欢欢, 邵素霞, 代娟, 张峥, 彭文

(合肥国轩高科动力能源有限公司 验证工程院, 安徽 合肥 230011)

摘要:文章基于锂离子全电池及半电池体系,研究其在 10%~90%荷电状态 (state of charge, SOC) 内直流阻抗 (direct current resistance, DCR) 与交流阻抗 (electrochemical impedance spectroscopy, EIS) 之间的关联性。结果表明:在一定脉冲电流范围内,DCR 的大小仅与脉冲时间有关;在 1~100 mV 的扰动电压范围内,EIS 保持不变。当选取 EIS 谱图中交流阻抗处的时间常数 $t_{R_s+R_f+R_{ct}}$ 作为 DCR 测试的脉冲时间时,对于全电池体系,2 种阻抗测试方法在所考察的 SOC 范围内均具有较好的关联性,测得的阻抗值相对偏差小于 14.2%;对于半电池体系,2 种阻抗测试方法仅在 40%~90% SOC 内具有较好的关联性,得到的阻抗值相对偏差小于 10.7%。该文将锂离子电池 2 种阻抗测试方法相关联,对锂离子电池阻抗的测试及分析具有一定的意义。

关键词:锂离子电池;直流阻抗(DCR);交流阻抗(EIS);关联性;测试方法

中图分类号:TM912 **文献标志码:**A **文章编号:**1003-5060(2023)07-1003-06

Study on the correlation of two kinds of internal resistance measurement approaches for lithium-ion battery

WU Huanhuan, SHAO Suxia, DAI Juan, ZHANG Zheng, PENG Wen

(Validation Engineering Institute, Hefei Gotion High-Tech Power Energy Co., Ltd., Hefei 230011, China)

Abstract: The correlation between direct current resistance (DCR) measurement and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) measurement in a state of charge (SOC) range from 10% to 90% for full-cell and half-cell lithium-ion batteries is studied. The results show that the DCR is only related to the pulse time within a certain pulse current range. The EIS remains unchanged in the disturbance voltage range of 1-100 mV. When taking the time constant $t_{R_s+R_f+R_{ct}}$ at the electrochemical impedance in the EIS as the pulse time of the DCR, there is a good correlation between DCR and EIS at various SOC for the full cell and the relative deviation of impedance is less than 14.2%. And it is the same for the half cell only in 40%-90% SOC and the relative deviation of impedance is less than 10.7%. Two kinds of resistance measurement approaches are correlated in this paper, which is of significance for the impedance measurement and analysis of lithium-ion battery.

Key words: lithium-ion battery; direct current resistance (DCR); electrochemical impedance spectroscopy (EIS); correlation; measurement approach

0 引言

锂离子动力电池因其循环寿命长、能量密度高等优点而被广泛用作电动汽车的动力来源。在锂离子电池的性能评价中,电池内阻是影响其性

能的一个重要参数^[1-3]。电池内阻是指电流流过电池内部所受到的阻力,主要分为欧姆内阻和极化内阻。欧姆内阻主要是由电解液、电极材料、电池零部件等引起的,在检测过程中不发生变化。极化内阻又包括电化学极化内阻和浓差极化内

收稿日期:2020-12-30;修回日期:2021-05-10

基金项目:国家重点研发计划资助项目(2016YFB0100304)

作者简介:吴欢欢(1989—),女,安徽阜阳人,合肥国轩高科动力能源有限公司工程师。

阻,电化学极化内阻是由电池内部化学反应产生的;浓差极化内阻则是由电池反应过程中反应离子浓度差异引起的,不同的反应时间内,电池内部的电化学反应进程不一样,离子浓度不一样,极化内阻也会不同,因此,极化内阻具有时间和电流的动态特性^[4-5]。

目前评价电池内阻大小的方法主要包括交流阻抗(electrochemical impedance spectroscopy, EIS)测试和直流阻抗(direct current resistance, DCR)测试。其中,EIS测试是将待测电池置于电化学工作站上,对电池施加一小振幅正弦波的电压或者电流信号的扰动,因为不同类型的阻抗对于交流信号的响应速度不同,所以从高频到低频对电池进行扰动时,会得到不同的反馈信号,即获取一段频率域内不同频率点下的阻抗谱图,根据阻抗谱图建立相应的等效电路模型,拟合等效电路得到阻抗谱图中不同频域范围内由各种极化产生的阻抗值^[6],如欧姆阻抗 R_s 、固体电解质界面膜(solid electrolyte interface, SEI膜)阻抗 R_f 、电荷转移阻抗 R_{ct} 等。DCR测试则是在短时间内对电池施加一定电流的充电或放电,根据充电或者放电过程中电池电压的变化与施加电流的比值,计算得到电池某一时间内的直流阻抗值^[5,7-8]。文献[8]在分析2种阻抗测试方法时认为,交流阻抗测试能准确地提供电池每个阻抗的详细信息,但该方法通常需要将待测电池置于特定的阻抗测试仪器上进行测试,往往很多电池在实际测试中无法实现。而直流脉冲测试是直接对电池充放电柜上完成的,该方法更容易被实现,提供的信息也更具有现实意义。关于这2种阻抗测试方法的内在关联性,文献[5]将上述2种阻抗测试方法相结合用于锂离子电池欧姆阻抗测试的研究,初步得出电池欧姆阻抗测试的准确性与直流阻抗测试的采点时间有关。文献[9]研究了锂离子电池和电容器的欧姆阻抗,结果表明直流阻抗10 ms以内的电压变化对应着交流阻抗模拟元件中欧姆阻抗的大小。而关于直流阻抗与交流阻抗关联性的进一步研究目前报道较少。据此,本文以全电池及半电池体系为研究对象,进行不同荷电状态(state of charge, SOC)下的直流阻抗与交流阻抗测试,进一步探究2种阻抗测试方法之间的内在联系。

1 实验部分

1.1 电池的组装

将合肥国轩高科动力能源有限公司生产的正

极片 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 采用N-甲基吡咯烷酮(NMP),石墨负极片采用去离子水擦成单面极片,对极片进行冲片、烘干,再将极片与铜锂复合带进行极耳焊接,与隔膜(Celgard 2400膜)组装成单层叠片电芯,封装在铝塑膜内,注入一定量的电解液(1 mol/L LiPF_6 ,溶剂为EC、DEC、EMC,三者体积比为1:1:1),抽真空得到软包叠片全电池及半电池。

1.2 性能测试

1) 电性能测试。采用CT-9004-5V5A-G4型新威测试柜对组装后的电池进行充放电,首先0.05C化成1周,其次0.10C循环3周定容,最后0.10C充电至所需SOC备用。

2) EIS测试。将电性能测试后的电池置于25℃的恒温箱内,采用SOLARTRON ANALYTICAL 1400型高精度多通道电化学工作站对其进行EIS测试,测试频率范围为0.01~ 1.00×10^6 Hz,扰动模式为电压扰动模式,扰动电压范围为1~100 mV,得到的阻抗数据采用Zview软件进行拟合。

3) DCR测试。将EIS测试后的电池,搁置1 h,用不同电流 I 以一定时间 t 对电池进行脉冲充放电,并记录电池不同电流脉冲前后的电压差 ΔU ,对 $U-I$ 曲线进行线性拟合,得到的斜率即为该脉冲时间下的DCR。为减少因脉冲时SOC变化造成的影响,规定脉冲电流不大于1C,脉冲时间不大于10 s。DCR脉冲测试的具体过程如下:将EIS测试完成后的电池按预定脉冲电流充电一定时间,再按相同电流和时间进行脉冲放电,充电和放电之间静置30 min。上述一个完整的脉冲充放电完成后,增加脉冲电流,进行下一次脉冲充放电测试。

2种阻抗测试方法的相对偏差的计算公式为 $\alpha = (|R_{\text{DCR}} - R_{\text{EIS}}| / R_{\text{EIS}}) \times 100\%$,相对偏差在15%以内,认为这2种阻抗测试方法的差异可以忽略。

2 实验结果与讨论

2.1 全电池直流阻抗影响因素的考察

全电池50% SOC时不同脉冲时间(0.01、0.10、1.00、2.00、10.00 s)下的电压差与脉冲电流(脉冲电流范围为1~9 mA,电流间隔为1~2 mA)的拟合曲线如图1所示。

从图1可以看出,相同时间内,不同电流脉冲的电压差与相应的脉冲电流均呈现较好的线性关

系,其斜率为 DCR。该现象表明,相同时间内,不同电流脉冲下的 DCR 保持不变;相同脉冲电流时,当脉冲时间不同时,其电压差随着脉冲时间的增加而增加,拟合得到的斜率(即 DCR)因此值不断增加,具体数值见表 1 所列。综合上述现象认为,一定脉冲电流范围内,DCR 仅与脉冲时间呈正相关,与脉冲电流大小无关。

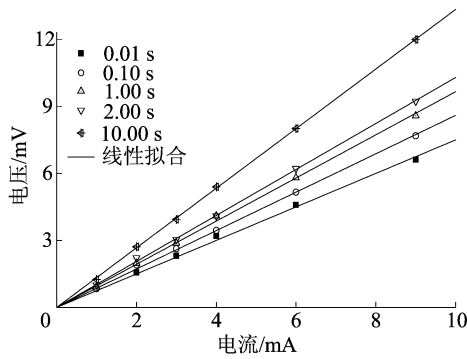


图 1 不同脉冲时间下电压与脉冲电流的拟合曲线

表 1 不同脉冲时间 DCR 的拟合

脉冲时间/s	0.01	0.10	1.00	2.00	10.00
阻抗/ Ω	0.750	0.860	0.966	1.029	1.334
R^2	0.996	0.999	0.999	0.999	0.999

初步分析认为,上述现象应与电池内部的极化响应有关。电池极化分为 3 类,每一种极化对电流扰动的响应时间不同,当对电池施加一定的电流后,引起电池电压变化的首先是欧姆极化,通常响应时间为微秒级别,然后是电化学反应极化,响应时间为毫秒至秒级别,最后是扩散极化,响应时间为秒至分钟级别^[10-11]。脉冲时间越长,电池体系内引入的极化因素越多,极化程度越大,得到的阻值也就越大,即 DCR 越大。

2.2 全电池交流阻抗影响因素的考察

全电池 50%SOC 时,不同幅度扰动电压下的 EIS 谱图如图 2 所示。

从图 2 可以看出,不同电压扰动下 EIS 在整个测试频率范围内由高频区域的半圆与低频区域的斜线 2 个部分组成,分别代表着电化学极化阻抗(包括膜阻抗 R_f 、电荷转移阻抗 R_{ct} 等)与扩散极化阻抗 R_z ^[6,12]。此外,半圆与实轴在高频区的交点代表欧姆阻抗 R_s ,半圆与斜线交点处频率 f 的倒数即时间常数($1/f = X_{R_s+R_f+R_{ct}}$)认为是该电池电化学极化响应的最长时间。

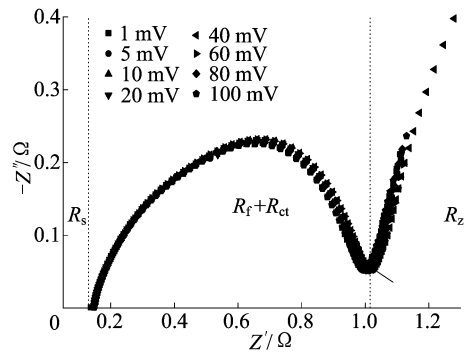


图 2 不同幅度扰动电压下的 EIS 谱图

将上述阻抗谱图用 Zview 软件进行拟合,得到的数据见表 2 所列。由表 2 可知,随着扰动电压幅度的增加,交流阻抗值的变化幅度较小,可认为一定电压范围内扰动,得到的 EIS 值保持不变。因此选取小幅度的电压扰动信号 5 mV 作为 EIS 的测试条件。

表 2 不同扰动电压下 EIS 拟合的阻抗值

扰动电压/ mV	R_s/Ω	R_f/Ω	R_{ct}/Ω	$R_s+R_f+R_{ct}/\Omega$	t/s
1	0.144	0.326	0.527	0.997	1.58
5	0.144	0.334	0.525	1.004	1.58
10	0.144	0.329	0.536	1.009	1.69
20	0.145	0.313	0.555	1.013	1.81
40	0.145	0.329	0.540	1.014	1.88
60	0.144	0.327	0.543	1.015	2.15
80	0.146	0.299	0.552	0.997	1.85
100	0.145	0.309	0.531	0.985	1.58

2.3 DCR 与 EIS 关联性分析

为探究 2 种阻抗测试方法之间的关系,绘制不同脉冲时间下的 DCR 值与不同扰动电压下的 EIS 值直方图,如图 3 所示。

对比 2 种阻抗测试方法得到的阻抗值发现,EIS 测试得到的欧姆阻抗与电化学反应之和($R_s+R_f+R_{ct}$)介于 1 s 时 DCR 与 2 s 时 DCR 之间,且 EIS 谱图中 $R_s+R_f+R_{ct}$ 处的时间常数 t 同样位于 1~2 s 之间。综合上述现象分析认为,对于同一研究体系,相同时间内,2 种阻抗测试方法引起电池内部的极化响应是等效的,因此得到的阻抗值也较为接近。

为了进一步验证上述分析的准确性,下面将选取 EIS 谱图中 $R_s+R_f+R_{ct}$ 处的时间常数 t 作为 DCR 测试的脉冲时间,即 DCR,考察相同时间内不同 SOC 下 2 种阻抗测试方法之间是否仍具有上述关联性。

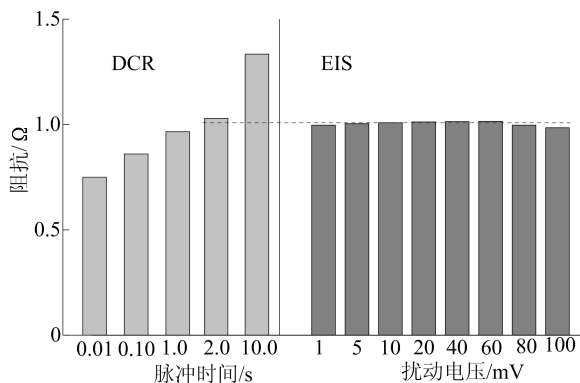


图 3 不同测试条件下 DCR 与 EIS 的阻抗值

2.4 不同 SOC 下 DCR 与 EIS 关联性分析

绘制全电池 10%~90%SOC 内 DCR 与 EIS 的测试结果,如图 4 所示。

从图 4 可以看出,针对 DCR,相同时间内不同 SOC 下测得的 DCR 抗值均满足 $DCR_{放电} \approx DCR_{充电}$,拟合系数 $R^2 > 0.999$ 。且随着 SOC 的增

加,DCR 总体呈现先减小后平缓变化的趋势,该变化趋势与 EIS 的变化趋势一致,对比其阻抗值大小发现,其相对偏差总体小于 14.2%,详细数据见表 3 所列。上述实验现象表明,对于全电池体系,2 种阻抗测试方法在不同 SOC 下均具有较好的关联性。

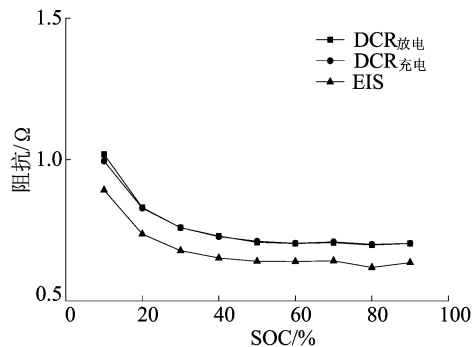
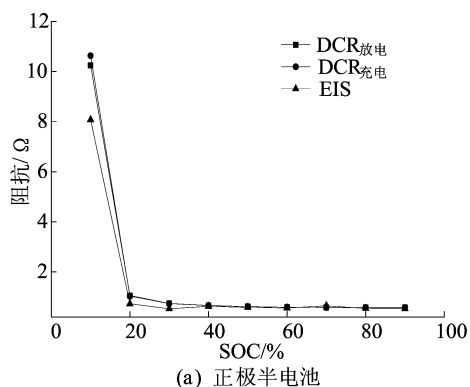


图 4 全电池不同 SOC 下 DCR 与 EIS 的阻抗值

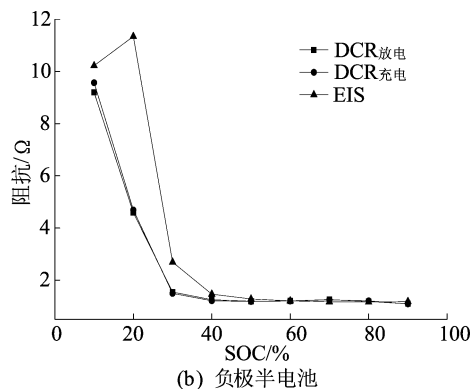
表 3 全电池不同 SOC 下 DCR 与 EIS 的阻抗值

SOC /%	DCR _{放电}			DCR _{充电}			EIS	
	阻抗/Ω	R ²	相对偏差/%	阻抗/Ω	R ²	相对偏差/%	R _s +R _f +R _{ct} /Ω	t/s
90	0.703	1.000	10.535	0.704	0.999	10.692	0.636	0.398
80	0.698	0.999	12.763	0.700	0.999	13.086	0.619	0.398
70	0.706	1.000	9.969	0.709	0.999	10.436	0.642	0.464
60	0.703	0.999	9.844	0.704	0.999	10.000	0.640	0.398
50	0.707	1.000	10.469	0.711	0.999	11.094	0.640	0.464
40	0.730	0.999	11.963	0.728	0.999	11.656	0.652	0.631
30	0.759	0.999	11.947	0.760	0.999	12.094	0.678	0.736
20	0.830	0.999	12.619	0.829	0.999	12.483	0.737	1.000
10	1.018	0.999	14.126	0.995	0.999	11.547	0.892	1.585

为进一步研究 2 种阻抗测试方法上述关联性的普适性,本实验还对半电池体系进行了不同 SOC 下的 DCR 与 EIS 阻抗测试,测试结果如图 5 所示。



(a) 正极半电池



(b) 负极半电池

图 5 半电池不同 SOC 下 DCR 与 EIS 的阻抗值

由图 5a 可知,对于正极半电池,2 种阻抗测试方法得到的阻抗值在所考察的 SOC 的变化趋势基本一致。对比阻抗值大小发现,2 种阻抗值仅在 40%~90%SOC 内差异性较小,总体相对

偏差小于 10.7%。由图 5b 可知,在 10%~30% SOC 内,2 种阻抗值差异性较大,负极半电池同样出现上述现象,具体数值见表 4 所列,为避免赘述,这里仅列出脉冲充电拟合得到的 DCR。综合上述现象认为,对于半电池体系而言,2 种阻抗测试方法仅在 40%~90% SOC 内具有较好的关联性,而在 10%~30% SOC 内关联性较差。

针对上述半电池低 SOC 时,分析认为 2 种阻抗测试方法关联性较全电池较差的原因如下:因为半电池体系是由正极/负极电极材料与锂箔组成的电池,其充放电曲线不同于全电池的充放电曲线,在低 SOC 时会存在较大的电压突变区域,此时小幅度的扰动或者脉冲可能会引起电池电压的突变,电池状态发生较大的改变,而电池在同一 SOC 下进行 2 种阻抗方法测试时,需保持电池状

态一致,所以对于半电池体系 2 种阻抗测试方法在低 SOC 时关联性变弱。而全电池是由正极电极和负极电极材料组成,在充放电过程中,正、负极的电压范围要小于半电池充放电的电压范围,低 SOC 下电极电压可能避开了突变区间,或者两电极电压的突变区间有所重叠,电池状态的稳定性较半电池好,因此,在进行 2 种阻抗方法测试时,电池状态变化不大,测试得到的阻抗值一致性较好。

此外,由于半电池体系的稳定性较全电池略差,相同时间内对正弦波扰动的 EIS 与 DCR 响应可能有所差异,低 SOC 时,电池阻抗增加,极化增加,这种差异可能变大,这也可能是导致半电池体系在低 SOC 时,2 种阻抗测试方法关联性变差的原因之一。

表 4 半电池不同 SOC 下 DCR 与 EIS 的阻抗值

SOC/%	正极半电池 DCR _{充电}			正极半电池 EIS		负极半电池 DCR _{充电}			负极半电池 EIS	
	阻抗/ Ω	R^2	相对偏差/%	$R_s+R_t+R_{ct}/\Omega$	t/s	阻抗/ Ω	R^2	相对偏差/%	$R_s+R_t+R_{ct}/\Omega$	t/s
90	0.585	0.999	9.142	0.536	0.398	1.090	0.999	7.392	1.177	0.464
80	0.580	0.999	7.011	0.542	0.293	1.200	0.999	3.538	1.159	0.464
70	0.580	0.999	10.632	0.649	0.398	1.250	0.999	6.838	1.170	0.541
60	0.591	0.999	5.348	0.561	0.341	1.200	0.999	0.166	1.202	0.464
50	0.617	0.999	5.290	0.586	0.293	1.180	0.999	7.813	1.280	0.464
40	0.660	0.999	5.263	0.627	0.215	1.210	0.999	17.180	1.461	0.398
30	0.738	0.999	38.983	0.531	0.224	1.490	0.999	44.589	2.689	0.341
20	1.038	0.998	42.192	0.730	0.215	4.690	0.999	58.660	11.345	1.848
10	10.633	0.998	31.662	8.076	0.158	9.570	0.999	6.415	10.226	1.585

3 结 论

本文以全电池及半电池体系为研究对象,研究了不同 SOC 时 DCR 与 EIS 之间的关系。研究表明,对于同一研究体系,一定条件下,2 种阻抗测试方法在相同时间内引起电池内的极化响应是等效的,因此得到的阻抗值也较为接近,具有较好的关联性。

该实验通过交流阻抗谱图中电化学阻抗处的时间常数为连接点,将 2 种阻抗测试方法相关联,在前人的研究基础上,进一步探究了锂离子电池 DCR 与 EIS 之间的内在关系,为间接在线监控交流阻抗提供了可能,也为后续锂离子电池阻抗测试的分析及应用提供了新思路。而关于半电池体系低 SOC 时 2 种阻抗关联性较弱的原因,初步判断是由于半电池在充放电过程中电压的范围不同于全电池充放电时正极/负极的电压范围,存在着电压突变区域,导致低 SOC 脉冲/扰动时电池状

态发生了变化,详细原因还有待于进一步研究。

[参 考 文 献]

- [1] 胡焱,何湘柱,邓忠德,等. 锂离子电池正极材料 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 和 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2/\text{LiFePO}_4$ 容量衰减原因分析[J]. 电化学,2017,23(6):675-683.
- [2] WAAG W, KABITZ S, SAUER D U. Experimental investigation of the lithium-ion battery impedance characteristic at various conditions and aging states and its influence on the application[J]. Appl Energ,2013,102:885-897.
- [3] LANDESFEIND J, HATTENDORFF J, EHRL A, et al. Tortuosity determination of battery electrodes and separators by impedance spectroscopy [J]. J Electrochem Soc, 2017,164(7):A1373-A1387.
- [4] 徐克成,秋天,陈军,等. 动力型蓄电池欧姆内阻测定[J]. 电池工业,2011,16(1):3-5.
- [5] 徐晶,张彩萍,汪国秀,等. 梯次利用锂离子电池欧姆内阻测试方法研究[J]. 电源技术,2015,139(2):252-256.
- [6] 庄全超,徐守云,邱祥云,等. 锂离子电池的电化学阻抗谱分析[J]. 化学进展,2010,22(6):1044-1056.
- [7] RATNAKUMAR B V, SMART M C, WHITCANANACK

- L D, et al. The impedance characteristics of mars exploration rover li-ion batteries [J]. *J Power Sources*, 2006, 159 (2): 1428-1439.
- [8] SU L, ZHANG J, HUANG J, et al. Path dependence of lithium ion cells aging under storage conditions [J]. *J Power Sources*, 2016, 315(31): 35-46.
- [9] ZHAO S H, WU F, YANG L X, et al. A measurement method for determination of dc internal resistance of batteries and supercapacitors [J]. *Electrochem Commun*, 2010, 12(2): 242-245.
- [10] DUBESHTER T, JOME J. Pulse polarization for Li-Ion battery under constant state of charge: part I, pulse discharge experiments [J]. *J Electrochem Soc*, 2017, 164(11): E3539-E3546.
- [11] DUBESHTER T, JOME J. Pulse polarization for Li-Ion battery under constant state-of-charge: part II. modeling of individual voltage losses and SOC prediction [J]. *J Electrochem Soc*, 2017, 164(11): E3395-E3405.
- [12] 史月丽, 吴楠, 沈明芳, 等. CuF₂/MoO₃/C 复合正极的电化学阻抗谱研究 [J]. *电化学*, 2013, 19(2): 155-163.

(责任编辑 张 镭)

(上接第 1002 页)

- [9] GHOBRIEL C, GRINSTAFF M W. The chemistry and engineering of polymeric hydrogel adhesives for wound closure: a tutorial [J]. *Chemical Society Reviews*, 2015, 44 (7): 1820-1835.
- [10] ZHANG K, FANG Y, HE Y, et al. Extravascular gelation shrinkage-derived internal stress enables tumor starvation therapy with suppressed metastasis and recurrence [J]. *Nature Communications*, 2019, 10(1): 1-17.
- [11] CAO M, WANG Y, HU X, et al. Reversible thermoresponsive peptide-PNIPAM hydrogels for controlled drug delivery [J]. *Biomacromolecules*, 2019, 20(9): 3601-3610.
- [12] 彭锐, 张晶晶, 杜春贵, 等. 温敏性抗菌水凝胶的制备与控释技术研究进展 [J]. *化学通报*, 2020, 83(1): 10-16.
- [13] XIE X, SUN T, XUE J, et al. Ag nanoparticles cluster with pH-triggered reassembly in targeting antimicrobial applications [J]. *Advanced Functional Materials*, 2020, 30 (17): 2000511.
- [14] TANG R, JI W, WANG C. Synthesis and characterization of new poly(ortho ester amidine) copolymers for nonviral gene delivery [J]. *Polymer*, 2011, 52(4): 921-932.
- [15] GUEDES G, WANG S, FONTANA F, et al. Dual-crosslinked dynamic hydrogel incorporating {Mo₁₅₄} with pH and NIR responsiveness for chemo-photothermal therapy [J]. *Advanced Materials*, 2021, 33(40): 2007761.

(责任编辑 闫杏丽)

· 信息与动态 ·**《合肥工业大学学报(自然科学版)》欢迎投稿**

《合肥工业大学学报(自然科学版)》是以基础理论、应用科学和工程技术为主的综合性学术刊物, 主要刊登机械与汽车工程、仪器科学与光电工程、材料科学与工程、电气与自动化工程、计算机与信息工程、电子科学与工程、土木与水利工程、资源与环境工程、交通工程、化学工程、生物与食品工程、医药工程、管理科学与工程、数理科学以及新兴科学技术等领域的研究论文、科研成果、学术讨论、专题综述及动态报道, 将优先刊发基金资助项目的论文。本刊自 2020 年 1 期改为彩色印刷, 欢迎高等院校师生、科研院所和企事业单位的广大科技工作者向本刊投稿, 在线投稿网址: <http://xbzss.hfut.edu.cn/xbzk.html>。