

## 锂离子电池交流阻抗测试

交流阻抗谱(EIS)对于研究锂离子电池系统有非常多的优点。通过一张 EIS 谱图可以获得电池的欧 姆阻抗(Rs),界面层(SEI),电荷转移反应(Rct)和扩散过程(W)的阻抗信息。EIS 测量过程中不 需要对电池进行拆解,这样避免了环境条件对电池材料的影响,并且可以在电池的工作状态下进行测 量。

本应用报告将对使用交流阻抗对锂电池进行测试及拟合的过程进行详细描述。

- 1. 设备:所有 Zahner 的电化学工作站都具有交流阻抗的测试功能
- 2. 连接:采用四电极连接方式,分别把工作电极黑色引线(WE power)和工作测试电极蓝色引线 (WE sense)连接到电池的正极(+),把对电极红色引线(CE)和参比电极绿色引线(RE)连接 到电池的负极(-).



3. 连接后,选中 EIS 测试方法 EIS potentiostatic 或 EIS galvanostatic 后,Online Display 窗口会自动显示电池开路电压(cell Voltage),检查其是否正确和稳定,如果发现异常,仔细检查连接是否正确。



Online display 可以实时显示电池开路电位(Cell voltage)



4. 测试设置: 这里注意的是测试方法的选定,通常有电压扰动(EIS potentiostatic)和电流扰动 (EIS galvanostatic)两种方法,两种方法测试结果相同。选择电压扰动(EIS potentiostatic 方法 时,要根据欧姆定律,估计一下得到的电流是否会超出仪器的最大量程。例如:内阻大约为 1mΩ,施加5mV 电压扰动,峰值电流就会达到5A。这样的电流就超出了仪器的量程,测试就不 能进行,严重的话可能会损坏硬件,同时大电流也影响到电池的 SOC,测试结果也会受到影响。所 以为了安全,当电池的内阻非常小时,例如在100mΩ 以下,建议使用电流扰动 EIS 方法(EIS galvanostatic)。一般是扣式电池用电压扰动,动力电池用电流扰动。

ThalesXT	Electrochemical Impedance Spectro frequency sweep galvanostatic mode	oscopy	
Projects			
Standard 🔹			
Applications	Parameter	Value	
All Applications	lower frequency limit [Hz]	10m	
Techniques	start frequency [Hz]	100K	
All Techniques	upper frequency limit [Hz]	100K	
Vethods	steps per decade (fmin)	5	
Control Potentiostat ElS potentiostatic ElS potentiostatic ElS potentiostatic at (drifting) OCP Current Voltage Curves (Steady State) Current Voltage Curves (Fixed Sampling Current Voltage Curves (Dynamic Scan) CV - Cyclic Voltammetry Open Circuit Potential General Polarization	steps per decade (>66 Hz)	10	
	measure periods (fmin)	4	
	measure periods (>66 Hz)	20	
	frequency scan strategy	single sine	•
	frequency sweep direction	up down	7
	Galvanostat	off	•
	DC current [A]	0	
Chrono Amperometry Chrono Potentiometry	AC amplitude [mA]	100	_
Chrono Coulometry Linear Sweep Voltammetry Polarization + OCV Universal Current/Voltage/Time			
Start Clas	sic Mode Last F	Result	Analysis

电流扰动 EIS(EIS galvanostatic)方法测试参数设置

如果确认产生的电流是在安全范围的话,也可以使用电压扰动 EIS(EIS potentiostatic)方法。

ThalesXT	Electrochemical In frequency sweep potentiostatic mod	mpedance Spectro de	oscopy			
Projects						
Applications	Parameter		Value			_
All Applications	lower frequence	lower frequency limit [Hz]				
Techniques	start frequency [Hz]		100K			
All Techniques -	upper frequent	upper frequency limit [Hz]				
Methods	steps per deca	ade (fmin)	5			
Control Potentiostat	steps per deca	steps per decade (>66 Hz)				
EIS potentiostatic EIS galvanostatic	measure perio	measure periods (fmin) measure periods (>66 Hz) frequency scan strategy frequency sweep direction Potentiostat				
EIS pseudo-galvanostatic EIS pseudo-galvanostatic EIS potentiostatic at (drifting) OCP Current Voltage Curves (Steady State)	measure perio					
	frequency scar					
Current Voltage Curves (Fixed Sampling Current Voltage Curves (Dynamic Scan)	frequency swe					
CV - Cyclic Voltammetry	Potentiostat			Ŧ		
General Polarization	DC potential	v]	(OCV)			
Chrono Amperometry Chrono Potentiometry	AC amplitude	AC amplitude [mV]		_		
Chrono Coulometry Linear Sweep Voltammetry Polarization + OCV Universal Current/Voltage/Time						
Start Cla	assic Mode	Last F	Result		Analysis	

电压扰动 EIS(EIS potentiostatic)方法测试参数设置



5. 测试过程:测试中会实时显示扰动信号和反馈信号的波形图和分频信号图,可以清楚看到每个频 率的信号状态。并且可以同时显示 Bode 和 Nyquist 图。



测试过程中 Bode 图和 Nyquist 图



6. 测试完成后,可以存储为.ism 格式文件。然后可以用离线分析软件导出 txt 文件和进行分析拟合。

Zahner Analysis 分析软件 Nyquist 曲线显示界面

## 7. ZHIT 交流阻抗数据可靠性验证和重建

在 EIS 测量过程中的不稳定性经常会妨碍数据的分析,这种现象经常出现在许多电化学阻抗谱的应用中。使用 ZHIT 算法便可以检测出由于不稳定因素而造成的一些错误假象。此外 ZHIT 算法所获得的信息可用于重建阻抗谱图,从而进行正确的 EIS 数据分析。ZHIT 技术是利用相位来计算阻抗模值。方法是选择 BODE 图,电极 ZHIT 按钮,便可得到 ZHIT 前后的对比。从而确定是否利用重建的 ZHIT 来进行拟合。通过下图中 ZHIT 结果(紫色曲线)来看在低频 2mHz 以后存在一点漂移。由于低频测试时间较长,所以会出现漂移,但从图中看出这点漂移对拟合分析结果影响不大。





ZHIT 交流阻抗数据可靠性验证和重建

建立模型: 锂离子电池的交流阻抗模型已经非常清楚, 许多论文已经详细的描述。这里是一个常用的模型以及元件的初值。模型及初值可以修改保存以便以后直接调用。



9. 通过分析软件的 model Editor 的 Add 功能,添加元件建立上述模型或者直接调出已有的模型,设定合理的元件初值。点击 FIT 开始拟合。拟合完成后可以直观看到元件的数值和拟合曲线,并会给出总体误差,一般来说 5%以内误差是可以接受的拟合结果。用户可以根据体系的实际意义,判断是否要更改模型,或者改变初值再次拟合。也可以固定某些元件的值不变,其他元件参与拟合。



拟合前模型和 EIS Bode 图曲线显示





拟合完成后模型和 EIS Bode 图曲线显示及拟合结果

10. 拟合后的曲线可以显示为 Nyquist 图或其他表达方式。模型及 EIS 谱图可以保存为图片格式。拟合的曲线数据可以导出为 TXT 文件,也可保存如下的 PDF 格式拟合结果报告,报告显示拟合后每个元件值及误差以及总体误差(Overall Error)。



334 nH	26.6 mΩ	16.8	mΩ		31.1 mΩ	6.31 mDW
	l					
		1.57	F		4.48 956n	F
		0401			0001	
Element		Value	Significance	Error		
inductor (L)		334 nH	0.438	6.65%		
resistor (R)		26.6 mΩ	0.922	0.28%		
resistor (R)		16.8 mΩ	0.289	1.33%		
constant-phas	se-element (V)	1.57 F	0.146	1.82%		
constant-phas	se-element (exponent)	549 m	0.612	0.80%		
resistor (R)		31.1 mΩ	0.367	5.34%		
warburg-impe	dance (W)	6.31 mDW	0.392	15.24%		
constant-phas	se-element (V)	4.48 F	0.245	1.51%		
constant-phas	se-element (exponent)	956 m	0.700	0.24%		

	mean	maximum
Modulus Impedance Error:	0.17%	5.11%
Phase Angle Error:	0.0516°	1.47°
Overall Error:	1.79%	