

克服电池测量过程中由于漂移现象而引起的阻抗评价错误

摘要: 电池和电池堆在交流阻抗测试过程中，由于状态的漂移这种物理现象会导致对交流阻抗的解析和产品的优化造成误判，使用平行阻抗测试技术和 Z-HIT 交流阻抗谱图重建技术会保证交流阻抗的解析的准确性，从而对产品研发提供准确的数据依靠。

能源生产以及能源存储系统的表征总技术是优化这些产品的前提条件。目前已经建立了燃料电池，特别是电池系统最有前途的系统，对于这些能源系统的测量，表征和最佳化技术来说，电化学研究方法已经成为标准的过程。

对于能源系统的电化学测量技术可分为二类，一类称之为直流技术，另一类称之为交流技术。在直流测量方法中，应用曲线（例如根据 ECE R101 技术要求）测量是最有实用价值的方法，即施加不同极性的恒电流技术获得电位翻转的周期变化测试，这种技术是实验测试中首选的测量方法。

而在交流技术测试中，电化学阻抗谱图(EIS)方法是目前是主要使用技术。然而在综合直流技术和交流技术的实验数据，对电池进行评价时就会发现一定的复杂性，而造成复杂性的原因是在测量过程中，这些被测试系统的状态一直在变化，即漂移现象。

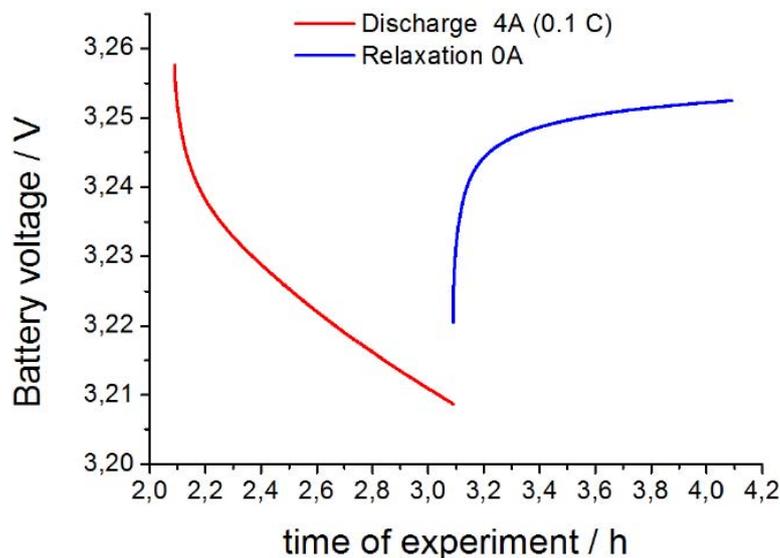


图 1：40Ah LiFePO₄ 电池周期实验的一部分；
红色曲线：放电电流为 4A (0.1C) 放电曲线。
蓝色曲线：放电电流被切断 (I=0A) 的开路电位恢复曲线。

如图 1 所示，描述的是一个周期的实验曲线。在该实验中，40Ah 的 LiFePO₄ 电池先进行放电（红色曲线，放电电流 I=4A；Q=0.1C）然后切断电流让电池处于开路恢复状态（蓝色曲线）。当然这种充电和放电的电流不对称造成充放电曲线不对称。但是这里有一个很重要

的特性，就是让电池放电后处于开路恢复状态而不是切换至充电周期。从图中，我们很容易发现电池开路电位恢复结束时的电位与电池起始放电时的电位是不一样的，这一特性是电池的电学测量的典型特征。这种特征是由于充电或放电改变了电池的状态，例如燃料电池的状态变化是其一个特性。与电池不同的是，燃料电池由燃料（氧气和氢气）连续提供能量使得燃料电池保持稳定状态（只要燃料电池性能没有下降）。

电池的这种特性影响了对电池的电学评价以及电池特性测量和优化。电池的状态变化不仅是发生在二次连续的测量过程中间而且也会发生在同一个测量过程中。

测量过程中漂移的例子

应用一个简单模拟测量系统很容易演示系统的变化而导致的漂移现象。

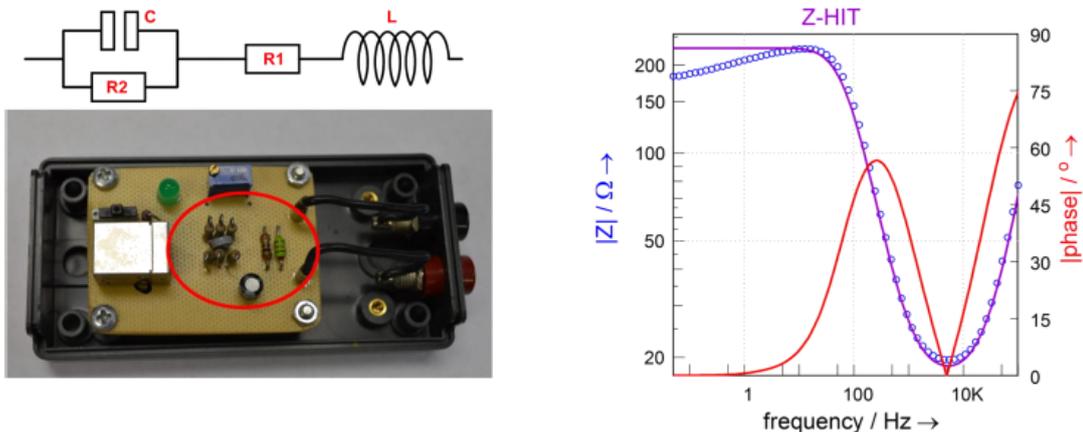


图 2： 左侧：电路板，模拟交流阻抗测量过程中的电池漂移。
右侧：Bode 图，包括：相位偏移（红色曲线），阻抗曲线（蓝色）以及漂移矫正过的阻抗曲线（Z-HIT，深紫色曲线）。

如图 2 所示：左侧为模拟测量的电路板，右侧为该电路板测量得到的交流阻抗曲线。电路板的等效电路位于左侧上边。电路板中的红色圆圈内包含：电感元件 L，电阻元件 R1，电容元件 C，电阻元件 R2。R2 是热敏电阻（NTC）元件。这个 NTC 元件由 6 个简单的碳膜电阻包围，这些碳膜电阻用于加热功能（加热达到 4--5⁰C）。电路板的 EIS 谱图包含相位偏移曲线（红色曲线）和测量得到的阻抗曲线（蓝色小圆圈）。在实验中，当频率大约为 100Hz 时相位偏移达到最大值，开始加热，从测量得到的阻抗曲线上的低频区很容易识别出加热的效果。在低频区电荷传质电阻 R2 成为主导元件且阻抗数值应该是恒定不变，然而被加热后，阻抗曲线趋向减小。这一现象可解释为在实验过程中由于加热原因导致热敏电阻 R2 的阻值减小。对等效电路进行分析，得到的电阻 R2 的数值比实际数值要小。这是因为测量体系是非稳态的，不符合交流阻抗测试要求，所以不能分析出正确的结果。

然而 ZAHNER 的 Thales 软件具有一个技术，此技术不但可以检测出人工测量的问题

(如互感问题)也可以消除电池测量过程中的漂移的影响,如上述模拟实验中出现的问題。Thales 软件使用了 Z-HIT 算法,能够重建由漂移影响的阻抗模值曲线,可得到可靠的阻抗谱图的理论分析结果。阻抗技术用于能源系统的分析的重要前提就是可以得到准确可靠结果,而 Z-HIT 算法技术是唯一的准确的阻抗模值曲线重建的方法。

在图 2 中,模拟测量部件阻抗谱图的重建模值曲线是紫色曲线,Z-HIT 阻抗模值重建曲线是根据相位曲线得到的。从测量的阻抗谱图中去除漂移的影响参见图 3 和图 4。

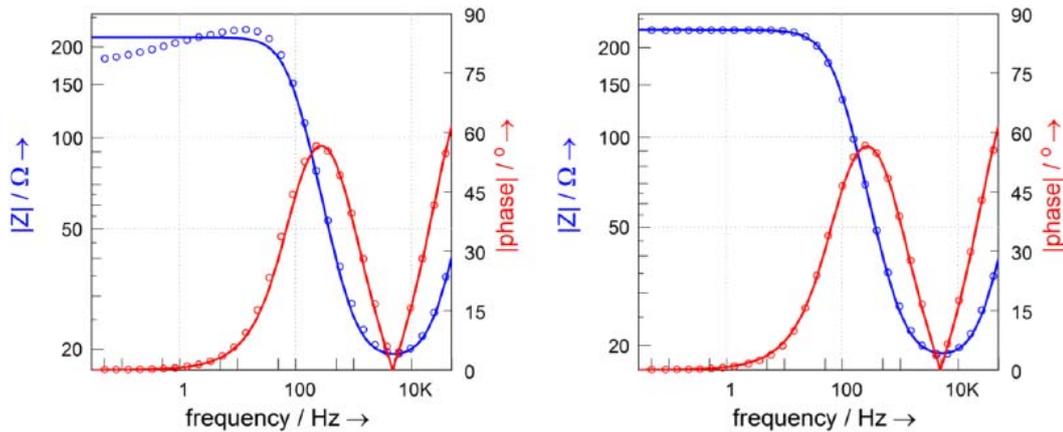


图 3: 对图 2 EIS 谱图进行等效电路拟合
左侧: 利用原始数据拟合。右侧: 利用 Z-HIT 重建阻抗模值曲线后拟合。

比较图 3 的拟合结果,可得出结论实验结果与拟合的阻抗模值之间有很大的误差,而用 Z-HIT 算法重建模值曲线和拟合的误差较小。这个简单的例子中,模型比较简单,可能很难看到漂移现象对拟合结果的严重影响。当测量未知的能源体系,情况发生了完全的变化,从图 4 的拟合误差分布图中可明显看出内在危险因素。即使应用简单的模拟测量部件的数据做拟合也可看出等效电路模型与测量数据之间在低频区有很大的不匹配误差。

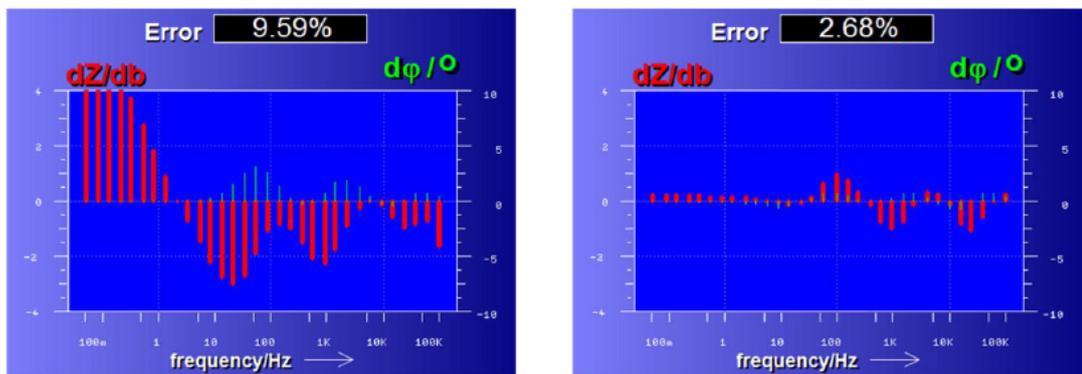


图 4: 左侧: 原始阻抗数据的拟合误差分布图;
右侧: 应用 Z-HIT 算法后拟合的误差分布图。

由于在低频区有较大误差曲线,人们往往可能会变化等效电路模型以减小误差。而对于未知体系,由于缺少有关测量过程中漂移的知识而导致过分强调等效电路的物理模

型，最后可能会导致对测量结果的错误解析。

通过比较拟合的阻抗数据和重建的阻抗数据（图 4 中右侧部分）发现，在低频区重建的阻抗数据中已经消除了特性误差。这样的结果可避免用户因变化等效电路而产生的物理模型结构上的较大误差。

电池测量过程中的漂移

不仅是单体电池系统的交流阻抗测量过程中漂移的修正是必要的，而且对电池组的漂移修正同样是必要的。以下 2 个例子阐述了这个事实。

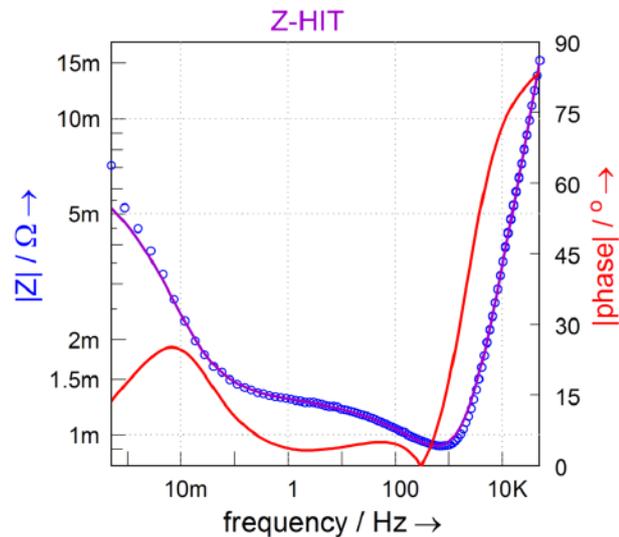


图 5:40Ah LiFePO₄ 电池交流阻抗谱图，施加了 2A 放电电流。
红色曲线：表示相位偏移；蓝色圆圈：表示原始记录的交流阻抗曲线；
紫色曲线：表示 Z-HIT 算法重建的阻抗模值曲线。

图 5 是单体电池的交流阻抗 BODE 图。在交流扰动电流测量 EIS 的基础上施加了 2A 的放电电流。因电池具有 40Ah 的容量，放电电流相对于电池容量来说只是它的十分之一。由于延长了测量时间，人们可发现原始的阻抗曲线（蓝色圆圈）和 Z-HIT 预测的曲线（紫色曲线）之间在低频区有偏差。这一偏差很容易解释，原始的阻抗谱图曲线与上面提到的模拟测量部件类似，即电池的状态在测量过程中发生了变化。电池放电结果使得电池内阻明显增加，这种内阻增加的现象可应用 Z-HIT 算法可靠的检测出，而且电池的漂移可以计算出来并进行消除（紫色曲线）。消除漂移后的阻抗曲线可根据适当的等效电路模型进行分析评价。

第二个例子是对电池堆进行研究，观察其状态变化。单体电池的交流阻抗测量是比较简单的，但是当几个电池组合在一起时情况要复杂得多，每个电池的状态会有不同的变化，单体电池之间也有相互交叉影响。

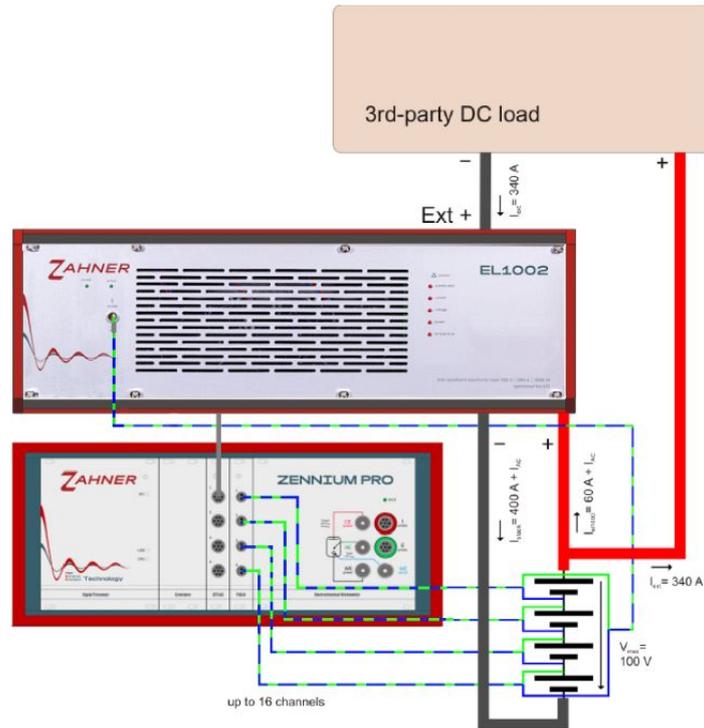


图 6: 使用 ZAHNER 公司设备建立的电池堆交流阻抗测试系统。
 电池堆的开路电压可达到 100V 最大值;
 Zennium 电化学工作站包括 4 通道扩展接口卡 (PAD4);
 EL1000 电子负载 (最大电流为 200A);
 附加的外置电子负载设备, 使放电电流达到 600A。

图 6 完整地给出了测量电池堆的实验装置结构图。电池堆由 3 个总容量为 400Ah 的电池串联组成, 其中 2 个是 400Ah 的单体电池, 第三个电池由 2 个容量为 200Ah 的单体电池并联组成。

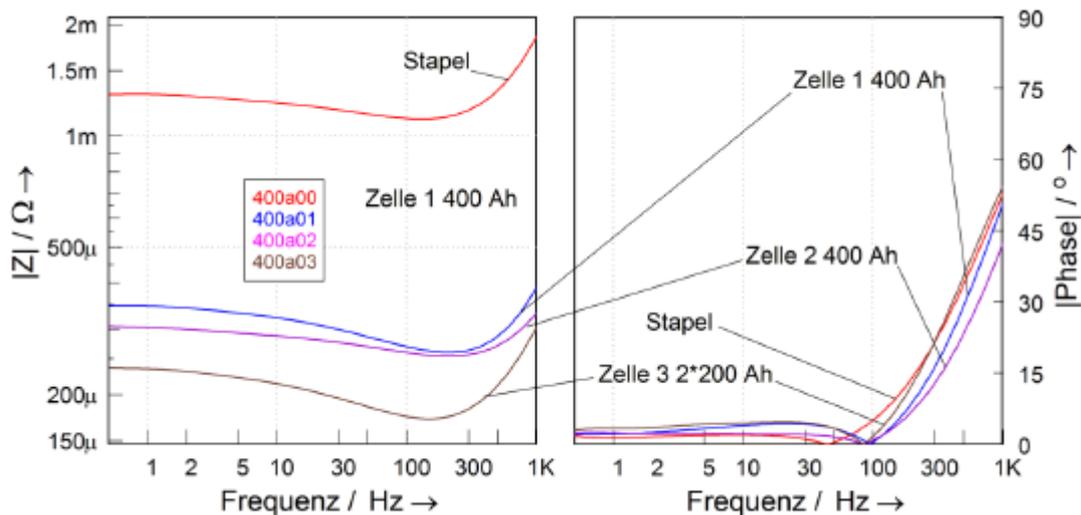


图 7: ” 3” 个 400Ah LiFePO₄ 电池组成电池堆的交流阻抗测量结果, 放电电流为 400A。
 左侧: 交流阻抗模值曲线; 右侧: 应用 PAD4 同时测量得到的相位偏移曲线;
 图 7 表示电池堆的交流阻抗测量结果, 左侧部分是每个单体电池的阻抗曲线以及电池堆总的

阻抗曲线，右侧部分是相对应的相位曲线。人们很容易发现电池堆中的每个单体电池的特性不同，不仅阻抗模值曲线不同，而且相位偏移曲线也不同。

电池堆的总阻抗谱图和每个单体电池的阻抗谱图是同时测量得到的，即真正平行测量得到的阻抗谱图。使用 Zennium 电化学工作站安装 1 个 PAD4 扩展卡即可实现阻抗谱图的同时测量。1 个 PAD4 卡可同时测量 4 个通道的阻抗谱图，即可测量每个单体电池的电压，也可测量电池堆的总电压，再结合测量电池堆的总电流，可同时测量每个单体电池的复阻抗谱图。对比电池堆阻抗谱图和燃料电池的阻抗谱图，可得出结论，同时记录单体的复阻抗对燃料电池来说更重要。若考虑每个单体燃料电池漂移特性，例如单体电池的气体通道中水的减少是随机的，图 8 的实验清楚的表明必须考虑每个单体电池的不同特性，虽然测量时间比图 5 中的单体电池的测量时间短几分钟，但是当放电电流为 400A ($Q=1C$) 是可以改变电池的状态的。时通过比较原始的阻抗模值数据点（蓝色圆点）和 Z-HIT 算法（紫色曲线）重建的阻抗模值曲线，可以看到电池状态产生的变化。

假设每个单体电池对总阻抗的贡献不同，只有同时测量每个单体电池才能同时检测出单体电池的漂移对电池堆总阻抗的影响。如果忽略单体电池的贡献情况或者忽略单体电池的漂移会，仅仅考虑电池堆总阻抗的结果会导致对阻抗谱图的正确解释。

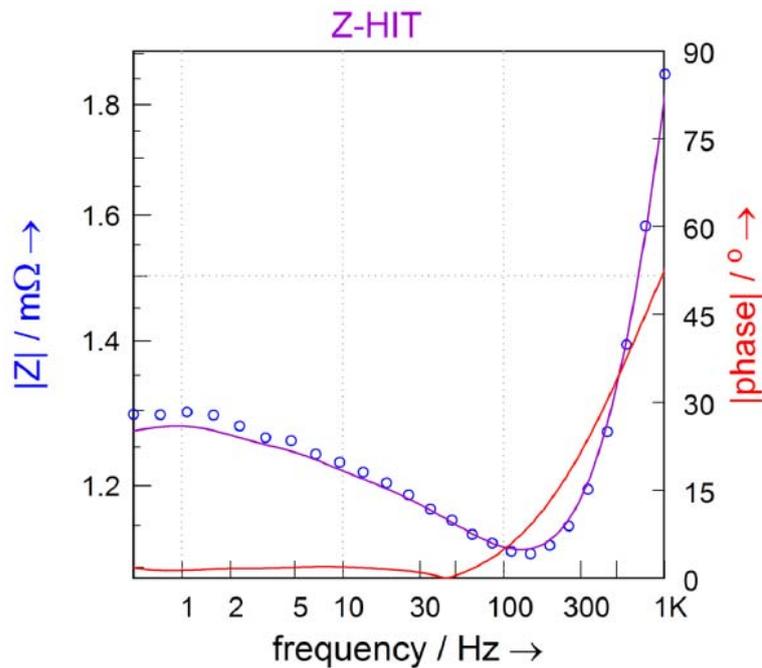


图 8：紫色曲线是电池堆总阻抗模值曲线的漂移修正（Z-HIT）曲线

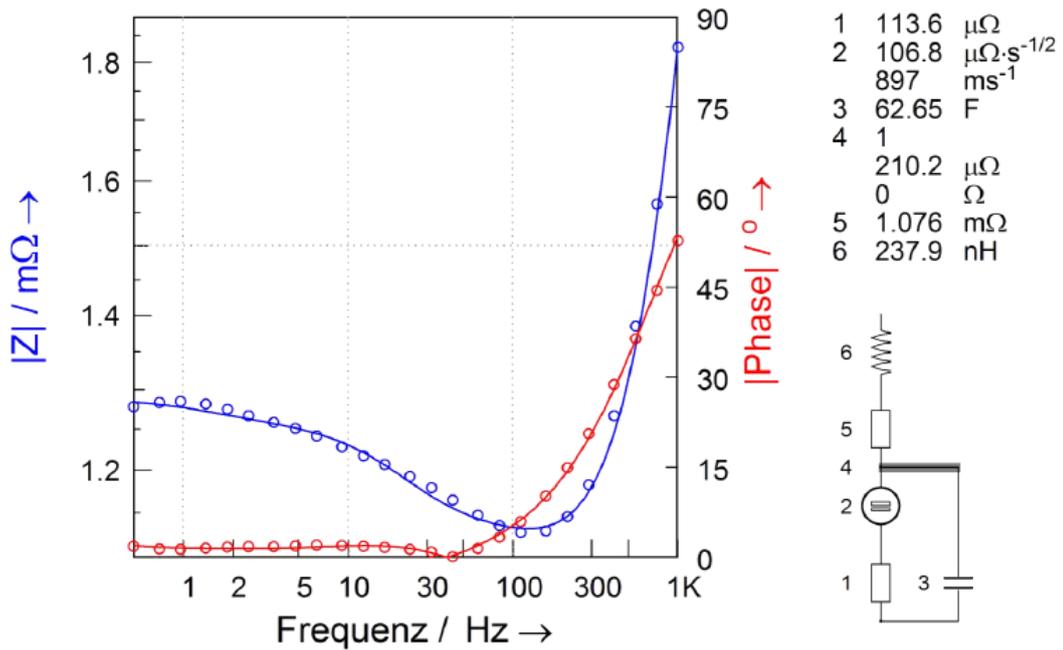


图 9: 阻抗谱图的拟合结果

蓝色圆圈表示 Z-HIT 修正的阻抗模值曲线，蓝色曲线表示拟合后的阻抗模值曲线；
 红色圆圈表示测量的相位曲线，红色曲线表示拟合后的相位曲线。
 右侧：拟合后的等效电路及元件参数值。

图 9 是总阻抗谱图的等效电路的拟合结果，拟合结果与实验数据的一致性非常好。从上面的分析情况可以看到对电池堆阻抗的同时测量技术和对测试结果的修正能力（Z-HIT 算法应用在 Zahner 公司的软件中），才能保证避免对电池组阻抗谱图的错误评价。

参考文献:

- W. Ehm, H. Göhr, R. Kaus, B. Röseler, C.A.Schiller, Acta Chim. Hung. 137 (2000) 145
- W. Ehm, R. Kaus, C. A. Schiller, W. Strunz, New Trends in Electrochemical Impedance Spectroscopy and Electrochemical Noise Analysis, ed. F. Mansfeld, F. Huet, O. R. Mattos, Electro-chemical Society Inc., Pennington, NJ, 2001, vol. 2000-24, 1
- C. A. Schiller, F. Richter, E. Gülzow, N. Wagner; J. Phys. Chem. Chem. Phys. 3 (2001) 2113
- C. A. Schiller, F. Richter, E. Gülzow, N. Wagner, J. Phys. Chem. Chem. Phys. 3 (2001) 374
- W. Strunz, C. A. Schiller, J. Vogelsang, Materials and Corrosion 59 (2008) 159
- C. A. Schiller, W. Strunz, El. Acta 46 (2001) 3619
- W. Strunz, C. A. Schiller, J. Vogelsang, El. Acta 51 (2006) 1437
- Wikipedia (keyword: ZHIT); available in German language, Nov. 2015 in English