

YS

中华人民共和国有色金属行业标准

YS/T XXXXX—XXXX

锂离子电池正极材料电化学性能测试 交流阻抗测试方法

Test method for electrochemical performance of lithium ion batteries cathode materials — Determination of electrochemical impedance spectroscopy method

(点击此处添加与国际标准一致性程度的标识)

在提交反馈意见时，请将您知道的相关专利连同支持性文件一并附上。

XXXX - XX - XX 发布

XXXX - XX - XX 实施

中华人民共和国工业和信息化部 发布

前 言

本文件按照GB/T 1.1—2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

本文件由全国有色金属标准化技术委员会（SAC/TC 243）提出并归口。

本标准起草单位：

本标准主要起草人：

锂离子电池正极材料电化学性能测试 交流阻抗测试方法

1 范围

本文件描述了锂离子电池正极材料的交流阻抗测试方法。

本文件适用于锂离子电池用钴酸锂、镍钴锰酸锂、磷酸铁锂、锰酸铁锂等正极材料的交流阻抗电化学性能测试。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

- GB/T 8170 数值修约规则与极限数值的表示和判定
- GB/T 23366 钴酸锂电化学性能测试 放电平台容量比率及循环寿命测试方法
- GB/T 37201 镍钴锰酸锂电化学性能测试 首次放电比容量及首次充放电效率测试方法
- GB/T 37207 镍钴锰酸锂电化学性能测试 放电平台容量比率及循环寿命测试方法
- GB/T 39861 锰酸锂电化学性能测试 放电平台容量比率及循环寿命测试方法
- GB/T 39864 锰酸锂电化学性能测试 首次放电比容量及首次充放电效率测试方法
- GB/T 42660 磷酸铁锂电化学性能测试 循环寿命测试方法
- GB/T 42161 磷酸铁锂电化学性能测试 首次放电比容量及首次充放电效率测试方法
- JJF 1910-2021 电化学工作站校准规范

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1 扣式半电池

采用标准扣式外壳封装，由工作电极、对电极/参比电极、电解液及隔膜组成的电化学体系。其中，对电极/参比电极由过量且电位稳定的碱金属（如锂等）构成，为工作电极材料的本征电化学性能测试提供基准。

注：本文件中提到扣式半电池的工作电极材料为正极材料。

3.2 阻抗 electrical impedance

在具有电阻、电感和电容的电路中，对电路中的电流所起的阻碍作用称为阻抗。

注：阻抗为复数，实部称为电阻，虚部称为电抗。

3.3

欧姆电阻 ohmic resistance

由电池电极材料、电解液、隔膜电阻及各部分零件的接触电阻组成的锂离子电池固有内阻，与电化学反应无关。

3.4

固体电解质界面阻抗 solid electrolyte interfacial impedance

锂离子电池正负极材料表面形成的固体电解质界面膜的阻抗，可分为正极界面阻抗和负极界面阻抗。

3.5

电荷转移阻抗 charge transfer impedance

电荷在电池内部移动产生的阻抗。

3.6

等效电路模型 Equivalent circuit model

用于模拟电化学系统中的变化过程，将电池简化为由理想电器元件（电压源、电流源、电容器和电阻器）等的组成。

3.7

交流阻抗谱图 Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) plot

通过在不同频率下测量系统的阻抗，绘制出的阻抗随频率变化的图谱。

注：常见的图谱形式包括奈奎斯特图（Nyquist Plot）和波特图（Bode Plot）。

4 原理

向电化学系统施加一个小幅度的正弦交流电压（或电流）扰动信号，并测量其电流（或电压）响应。通过分析阻抗 Z （即响应与扰动信号的比值）随角频率 ω 和相位角 φ 的变化，可以建立等效电路模型，拟合得到其各电路元件的参数，从而获得系统的阻抗特性信息。

5 试验条件

5.1 本文件所规定的各项试验步骤中，除扣式半电池装配按照电化学性能测试相关标准要求如 GB/T 23366、GB/T 37201 和 GB/T 42161 等执行外，其他试验步骤宜在环境温度为 $25^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ 、相对湿度不大于 60% 的条件下进行。

5.2 进行交流阻抗测试时应采用屏蔽箱等设备设施防止外界电磁干扰。

6 试剂或材料

6.1 扣式半电池：针对不同正极材料，其扣式半电池的制备可依据 GB/T 23366、GB/T 37201、GB/T 37207、GB/T 39861、GB/T 39864、GB/T 42161 和 GB/T 42660 等中的规定。

7 仪器设备

7.1 电化学工作站：应按 JJF 1910-2021 进行校准，确保设备的响应和数据采集功能正常。还应配备频率响应分析仪，校准时需覆盖从高频到低频的完整频率范围，确保其在所有频率下的响应准确性。

8 试验步骤

8.1 电池状态检测

根据测试需求，将装配好的扣式半电池（6.1）进行活化、充放电、循环等电化学性能测试，使用电化学工作站（7.1）测试其开路电压，记录测试前的开路电压为 E_{OCV} 。

8.2 交流阻抗测试

8.2.1 将扣式半电池的正负极连接到电化学工作站的电极系统上，按照电化学工作站（7.1）说明书启动电化学工作站，选择测试项目为交流阻抗-电压扰动模式。

8.2.2 初始电压设置为 E_{OCV} ，测试频率范围宜选择 $0.01\text{Hz} \sim 100\text{kHz}$ ，交流电压幅度应选择 $5\text{mV} \sim 10\text{mV}$ 。

8.2.3 启动测试程序，测试完毕保存交流阻抗谱图的测试数据。

注：本文件中的交流阻抗谱图为奈奎斯特图。

9 实验数据处理

9.1 观察交流阻抗谱图形状，识别并剔除异常数据点（如高频或低频段明显偏离连续曲线的孤立点），避免其对拟合结果造成影响。

9.2 根据交流阻抗谱图形状选择合适的等效电路模型进行初步拟合，各电器元件参数的拟合误差 $< 20\%$ ，若个别电器元件误差超出此范围，可尝试调整拟合初值或检查模型适用性。

9.3 在初步拟合基础上调整部分电器元件参数，逐步迭代优化，直至所需关键电器元件的拟合误差 $< 10\%$ ，得到拟合结果和各电器元件数值。拟合结果按 GB/T 8170 的规定进行修约。

注1：锂离子电池等效电路模型的选择可参照附录A。同一阻抗谱图可能存在多个拟合效果良好的等效电路，即模型不具有唯一性，最终确定时应以元件是否具有明确的电化学含义、能否合理解释物理过程为根本依据，只有

同时满足数据拟合度与物理过程合理性。

注2：最终拟合结果应使整体谱图与实验数据良好吻合。

10 允许差

同一实验室、同一批次、同一电化学状态时测得的电器元件值的相对标准偏差不超过20%。

11 试验报告

试验报告应包括以下内容：

- a) 样品名称及批次；
- b) 试验结果；
- c) 试验日期；
- d) 本文件未规定的或视为可选的各种操作；
- e) 可能影响试验结果的情况；
- f) 本文件编号。

附录 A
(资料性)
交流阻抗谱图和等效电路模型

A.1 交流阻抗谱图

A.1.1 当无固体电解质界面膜（或固体电解质界面膜较薄）的奈奎斯特图参照图A.1所示，含有欧姆电阻 R_{Ω} 和电荷转移电阻 R_{ct} ：

- 欧姆内阻 R_{Ω} ：曲线与实轴 Z_{Re} 的截距；
- 电荷转移电阻 R_{ct} ：拟合半圆的直径。

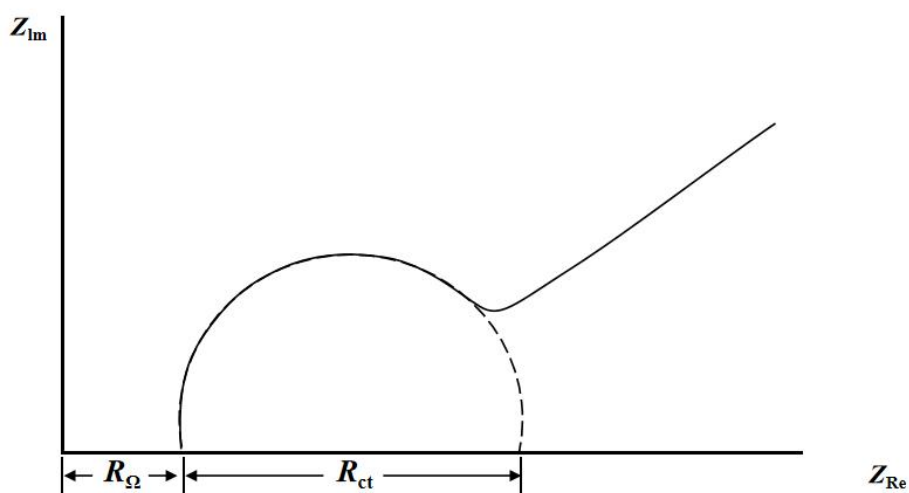


图 A.1 无固体电解质界面膜（或固体电解质界面膜较薄）的奈奎斯特图

A.1.2 有固体电解质界面膜的奈奎斯特图参照图A.2所示，含有欧姆电阻 R_{Ω} 、固体电解质界面膜电阻 R_{sf} 和电荷转移电阻 R_{ct} ：

- 欧姆内阻 R_{Ω} ：曲线与实轴 Z_{Re} 的截距；
- 固体电解质界面膜电阻 R_{sf} ：首个拟合半圆的直径
- 电荷转移电阻 R_{ct} ：第二个拟合半圆的直径。

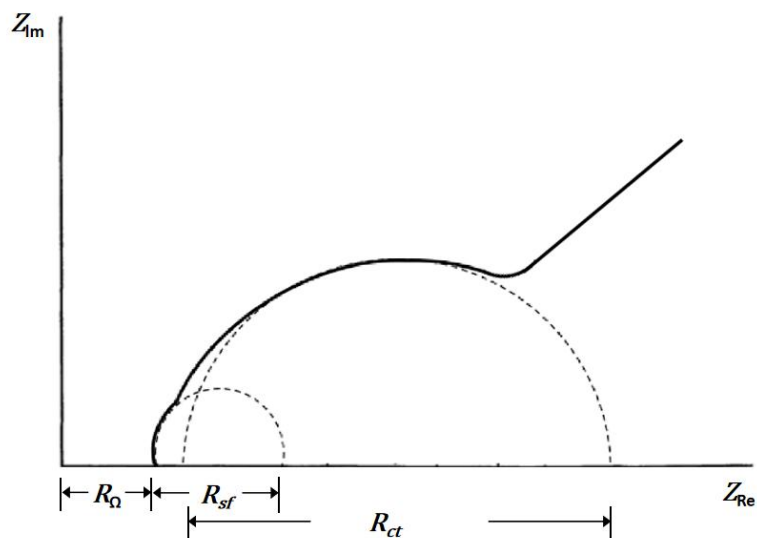


图 A.2 有固体电解质界面膜的奈奎斯特图

A.2 锂离子电池等效电路模型

典型的锂离子电池等效电路模型按是否有固体电解质界面阻抗分为（a）无固体电解质界面阻抗和（b）有固体电解质界面阻抗，示意图如图 A.3 所示。当奈奎斯特图为 A.1 时选择（a）模型，当奈奎斯特图为 A.2 时选择（b）模型。

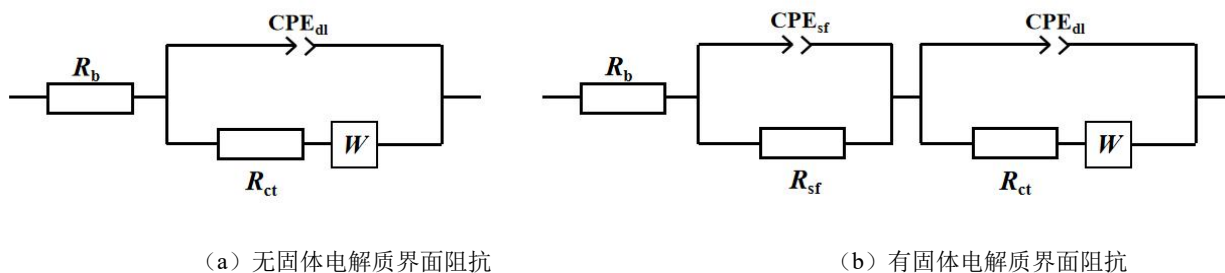


图 A.3 典型的锂离子电池等效电路模型

- R_{Ω} —— 欧姆电阻；
- R_{sf} —— 固体电解质界面膜的电阻；
- CPE_{sf} —— 固体电解质界面膜的电容；
- R_{ct} —— 电荷转移电阻；
- CPE_{dl} —— 双电层电容；
- W —— Warburg 阻抗，即锂离子扩散阻抗。