

# 基于电化学阻抗谱 (EIS) 的锂离子电池老化机理分析

朱波青

中汽新能 (天津) 电池科技有限公司 天津 300392

**摘要:** 锂离子电池的老化过程涉及复杂的电化学反应, 直接影响其循环寿命与安全性。本文基于电化学阻抗谱 (EIS) 技术, 系统解析锂离子电池老化过程中的阻抗演变规律, 揭示SEI膜生长、锂离子损失 (LLI)、活性材料损失 (LAM) 等关键老化机制。通过等效电路模型拟合阻抗谱数据, 量化不同老化阶段各阻抗参数的变化, 并探讨其与电池健康状态 (SoH) 的关联性。研究结果表明, LLI主导电池容量衰退, 而LAM与SoH呈线性相关, 为锂离子电池老化诊断与寿命预测提供了理论依据。

**关键词:** 锂离子电池; 电化学阻抗谱 (EIS); 老化机理; SEI膜; 锂离子损失 (LLI); 活性材料损失 (LAM)

## 1 锂离子电池老化机理概述

### 1.1 SEI膜生长与重构

SEI膜的形成是锂离子电池首次循环中的关键步骤, 其本质是电解液在负极表面的还原分解。当负极电位低于电解液的还原电位时, 溶剂分子 (如碳酸乙烯酯 EC、碳酸二甲酯DEC) 和锂盐 (如LiPF<sub>6</sub>) 发生断键反应, 生成有机锂盐 (如ROLi、ROCO<sub>2</sub>Li)、无机盐 (如Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、LiF) 及聚合物等产物, 这些产物在负极表面沉积形成一层致密的界面膜。SEI膜的离子导电性允许锂离子通过, 而电子绝缘性则阻止电解液进一步分解, 从而

保护负极材料免受腐蚀。然而, SEI膜并非静态结构, 而是随着循环动态演化。在充放电过程中, 锂离子的嵌入/脱出导致负极体积变化 (如石墨层间距变化达10%), 使SEI膜承受机械应力并发生破裂。暴露的新鲜负极表面会引发新的电解液分解, 导致SEI膜持续增厚。此外, 高温或高SOC条件下, 电解液分解速率加快, SEI膜生长速率显著提高, 膜的成分逐渐从有机物向无机物转变, 离子导电性下降, 膜电阻 (R<sub>SEI</sub>) 增加。SEI膜的动态重构不仅消耗活性锂离子 (LLI), 还导致电池内阻上升, 进而降低充放电效率和功率性能<sup>[1]</sup>。



图1 SEI膜生长与重构

### 1.2 锂离子损失 (LLI)

LLI是锂离子电池容量衰减的核心驱动力, 其来源可归结为多个相互关联的物理化学过程。在首次循环中, 约5%-15%的活性锂离子被用于SEI膜的形成, 这部分锂离子无法参与后续循环, 导致不可逆容量损失。随着循环次数增加, 锂枝晶的形成成为LLI的另一重要来源。在低温或高倍率充电条件下, 锂离子在负极表面的沉积速率超过扩散速率, 导致局部锂离子浓度过高, 形成枝晶状锂沉积。枝晶可能刺穿隔膜引发内部短路, 或与电解液反应生成“死锂”, 使锂离子无法脱出, 进一步加剧LLI。此外, 正极材料的结构退化也会导致LLI。例如, 层状氧化物正极 (如NMC) 在循环中可能发生层状结构

向尖晶石或岩盐相的转变, 导致部分锂离子被永久固定在晶格中, 无法参与电化学反应。过渡金属离子的溶解与迁移也会加剧LLI, 正极中的Ni、Co等高价金属离子可能溶解并迁移至负极, 破坏SEI膜的稳定性, 导致锂离子被持续消耗。LLI的累积效应直接表现为电池可用容量的下降, 同时伴随内阻增加和极化现象的加剧, 使电池在低温或高倍率条件下的性能显著恶化。

### 1.3 活性材料损失 (LAM)

LAM是锂离子电池老化的另一关键因素, 涉及正负极材料的结构退化、颗粒开裂及相变。在正极侧, 层状氧化物 (如NMC) 在循环中可能发生层状结构的坍塌, 导致锂离子扩散通道受阻。例如, NMC材料在高压下可

能发生 $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$ 氧化还原对的失活,使部分锂离子无法脱出。此外,正极颗粒表面可能形成阻抗层(如CEI膜),进一步降低电化学反应活性。在负极侧,石墨负极在深度充放电时可能发生层状剥离,导致颗粒表面活性位点减少。而硅基负极因体积变化( $> 300\%$ )导致颗粒开裂和粉化,使活性材料与电解液的接触面积显著减小,锂离子扩散路径变长。LAM的直接后果是电池容量和功率性能的同步下降。随着循环次数增加,活性材料的电化学反应活性逐渐降低,电池的充放电效率下降,极化现象加剧,最终导致电池失效。

#### 1.4 电解液分解与气体产生

电解液在循环过程中的分解反应是锂离子电池老化的重要诱因。电解液主要由有机溶剂(如EC、DEC)和锂盐(如 $\text{LiPF}_6$ )组成,其稳定性受温度、电压及电极材料表面性质的影响。在负极侧,电解液在SEI膜形成过程中发生还原分解,生成气体(如 $\text{CO}_2$ 、 $\text{CH}_4$ )和固体产物(如 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ )。在正极侧,电解液可能被氧化生成 $\text{O}_2$ 或有机酸,导致pH值下降。此外,高温条件下电解液可能直接分解,生成HF等腐蚀性物质。气体和固体产物的积累对电池性能产生双重负面影响。气体(如 $\text{CO}_2$ 、 $\text{CH}_4$ )的生成导致电池内部压力升高,可能引发鼓包、漏液甚至爆炸。而固体产物(如 $\text{LiF}$ 、 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ )的沉积会阻塞电极孔隙,增加锂离子传输阻力,使电池内阻上升。电解液分解的累积效应不仅加速电池老化,还可能引发安全隐患,因此需通过优化电解液配方(如添加成膜添加剂)或改进电池设计(如采用耐高压电解液)来抑制分解反应。

#### 1.5 集流体腐蚀与粘结剂失效

集流体和粘结剂的老化是锂离子电池性能衰减的隐性因素。集流体(如铜箔、铝箔)在循环过程中可能发生腐蚀,导致电阻增加和电极脱落。在负极侧,铜箔在低电位下可能被电解液还原产物(如 $\text{Li}^+$ )腐蚀,生成 $\text{Cu}_2\text{O}$ 或 $\text{CuO}$ ,使集流体表面电阻增加,局部过热风险升高。在正极侧,铝箔在高温或高电压下可能被氧化或溶解,生成 $\text{Al}^{3+}$ 并迁移至负极,破坏SEI膜的稳定性<sup>[2]</sup>。粘结剂(如PVDF)的老化则表现为溶胀或分解,导致活性材料与集流体之间的结合力减弱。随着循环次数增加,电极颗粒逐渐脱落,暴露的新鲜表面与电解液反应,加速LAM和LLI。集流体腐蚀与粘结剂失效的交互作用进一步加剧电池老化,例如,铜箔腐蚀产物可能破坏粘结剂结构,导致电极脱落;而电极脱落又会暴露更多集流体表面,加速腐蚀。因此,需通过优化集流体材料(如采用涂层铜箔)或改进粘结剂配方(如采用耐电解液腐蚀的粘结剂)来延缓老化过程。

## 2 电化学阻抗谱(EIS)技术原理

EIS技术通过对电化学系统施加小振幅正弦波电位(或电流)扰动信号,测量系统产生的相应电流(或电位)响应,从而得到阻抗谱图。阻抗谱图反映了电化学系统的阻抗随频率的变化关系,提供了丰富的界面结构和动力学信息。

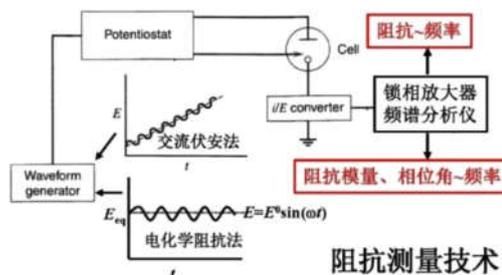


图2 电化学阻抗谱(EIS)

### 2.1 EIS测试方法

经典的EIS测试需要在稳态或亚稳态条件下进行,通常对体系施加一个小振幅的不同频率的正弦扰动信号,以保证电流和电压间的线性关系。要得到质量合格的阻抗数据,需满足线性、因果性和稳定性三大条件。动态EIS因其在工况测试方面的潜力越来越受到研究者的重视,根据输入信号的差异,可分为线性时变(LTV)系统和非线性时变(NLTV)系统两类。

### 2.2 EIS数据解析

EIS数据通常以奈奎斯特图(Nyquist plot)或波特图(Bode plot)的形式呈现。奈奎斯特图以阻抗的实部为横轴、虚部的负数为纵轴绘制曲线;波特图则由描述阻抗模值随频率变化关系的曲线和描述阻抗的相位角随频率变换关系的曲线组成。通过等效电路模型拟合阻抗谱数据,可提取欧姆电阻( $R_{ohm}$ )、SEI膜电阻( $R_{SEI}$ )、电荷转移电阻( $R_{ct}$ )及Warburg阻抗( $Z_w$ )等关键参数,进而分析电池内部电化学反应的动力学特性。

## 3 基于EIS的锂离子电池老化机理分析

### 3.1 阻抗谱特征与老化机制关联

锂离子电池的电化学阻抗谱(EIS)是解析其内部老化机制的重要工具。EIS通过施加小振幅交流信号,测量电池在不同频率下的响应,从而揭示电极界面、电荷转移及离子扩散等过程的阻抗特性。在电池老化过程中,阻抗谱的形态和参数随循环次数或存储时间发生显著变化。高频区( $> 1 \text{ kHz}$ )的半圆通常对应于SEI膜电阻( $R_{SEI}$ )和欧姆电阻( $R_{ohm}$ ,包括电解液、集流体及接触电阻),中频区( $1 \text{ Hz}-1 \text{ kHz}$ )的半圆对应于电荷转移电阻( $R_{ct}$ ),而低频区( $< 1 \text{ Hz}$ )的直线部分对应于Warburg阻抗( $Z_w$ ),反映锂离子在电极固体颗粒中的扩

散过程。在新鲜电池中,阻抗谱的高频区半圆较小,表明SEI膜尚未完全形成或结构疏松;中频区半圆清晰,反映电荷转移阻力较低;低频区直线接近 $45^\circ$ ,表明锂离子扩散过程顺畅。随着循环次数增加,高频区半圆半径逐渐增大,表明SEI膜持续增厚或重构,导致RSEI增加;中频区半圆半径同步增大,反映电荷转移阻力因界面退化而增加;低频区直线逐渐偏离 $45^\circ$ ,斜率减小,表明锂离子扩散阻力增大。这种阻抗谱的演变与电池内部的老化机制密切相关。例如,RSEI的增加可能源于SEI膜的动态生长或电解液分解产物的积累,而Rct的增大可能与活性材料表面钝化或SEI膜增厚导致的电荷转移通道受阻有关。通过拟合阻抗谱并提取各阻抗分量,可定量分析不同老化机制对电池性能的影响程度,为老化诊断提供依据。

### 3.2 SEI膜生长与LLI机制

SEI膜的生长是锂离子电池老化的核心机制之一,其动态演化过程可通过EIS进行实时监测。在首次充电过程中,电解液在负极表面发生还原分解,形成一层由有机锂盐、无机盐及聚合物组成的SEI膜。初始形成的SEI膜疏松多孔,无法完全阻止电解液渗透,导致部分锂离子被消耗用于膜的增厚。EIS测试中,高频区半圆半径的初步增大反映了SEI膜的形成过程。随着循环次数增加,SEI膜在锂离子嵌入/脱出引发的体积变化中发生破裂与再生长。局部破裂导致新鲜负极表面暴露,引发新的电解液分解,使SEI膜持续增厚;而再生长过程中膜结构逐渐致密化,但局部缺陷(如裂纹、孔洞)仍存在。这种动态重构导致RSEI持续增加,同时中频区Rct也因膜增厚导致的电荷转移阻力增加而增大。此外,SEI膜的增厚消耗了大量活性锂离子(LLI),导致电池容量衰减。EIS通过监测RSEI和Rct的变化,可定量评估SEI膜的生长速率及其对LLI的贡献。例如,高温条件下SEI膜生长加速,RSEI的增加幅度显著高于常温,表明温度是SEI膜老化的关键影响因素<sup>[3]</sup>。

### 3.3 LAM机制与阻抗演变

活性材料损失(LAM)是锂离子电池老化的另一重要机制,其本质是电极材料的结构退化导致锂离子存储能力下降。在充放电过程中,锂离子的嵌入/脱出引发活性材料的体积变化,产生机械应力。例如,石墨负极在深度充放电时层间距变化达10%,可能导致层状剥离;而硅基负极因体积变化(>300%)易发生颗粒开裂和粉化。此外,正极材料(如NMC)在循环中可能发生相变(如层状→尖晶石)或过渡金属离子溶解,导致晶格畸变和结构退化。EIS测试中,低频区Warburg阻抗(Zw)的变化与LAM密切相关。随着循环次数增加,Zw的模值增大且相位角偏离 $45^\circ$ ,表明锂离子在电极固体颗粒中的扩散阻力增

加。这种扩散阻力的增加源于两方面:一是活性材料颗粒的破裂导致锂离子扩散路径变长;二是结构退化使锂离子在晶格中的迁移能垒升高。例如,NMC材料在高压循环后,层状结构坍塌导致锂离子扩散通道受阻,Zw的斜率显著减小。此外,LAM还可能引发电极表面钝化,进一步增加电荷转移阻力(Rct)。通过EIS的阻抗谱拟合,可分离Zw和Rct的变化,从而区分LAM对电池老化的贡献<sup>[4]</sup>。

### 3.4 电解液分解与气体产生的影响

电解液分解是锂离子电池老化的重要诱因,其产物对电池性能的影响可通过EIS间接反映。电解液在循环过程中发生还原和氧化分解,生成气体(如 $\text{CO}_2$ 、 $\text{CH}_4$ )和固体产物(如 $\text{LiF}$ 、 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ )。气体积累导致电池内部压力升高,可能引发鼓包或漏液;而固体产物沉积在电极表面,阻塞孔隙,增加锂离子传输阻力。虽然EIS难以直接检测气体产生,但可通过阻抗谱的整体变化间接反映电解液分解的影响。随着循环次数增加,阻抗谱中各频率区的阻抗均增大,表明电池内部电阻增加。高频区RSEI的增加可能源于电解液分解产物在SEI膜中的积累,导致膜增厚;中频区Rct的增大可能与电极表面钝化有关;低频区Zw的增加则反映锂离子扩散阻力因孔隙阻塞而升高。例如,在高温或高电压条件下,电解液分解加速,阻抗谱的各阻抗分量均显著增大,表明电解液分解是电池老化的重要驱动因素。通过EIS的时序监测,可评估电解液分解对电池性能的长期影响。

### 结束语

未来研究可进一步结合动态EIS技术,实时监测电池在工况下的老化过程,提高老化诊断的准确性和时效性。同时,可探索基于机器学习算法的阻抗谱解析方法,实现老化机制的自动识别和量化分析。此外,针对不同类型锂离子电池(如固态电池、锂硫电池等)的老化机理研究也是未来的重要方向。通过深入研究锂离子电池的老化机理并开发有效的老化诊断与寿命预测方法,可显著提高电池的使用寿命和安全性,推动锂离子电池技术的进一步发展。

### 参考文献

- [1]张青松,赵启臣.过充循环对锂离子电池老化及安全性影响[J].高电压技术,2020,46(10):3390-3397.
- [2]张各.锂离子电池的加速寿命试验和寿命预测研究进展[D].哈尔滨工业大学,2020.
- [3]韩旭.锂离子电池过充条件性能衰减影响因素研究[D].哈尔滨理工大学,2020.
- [4]胡慧敏.车用锂离子电池健康状态估计及剩余寿命预测[D].长安大学,2020.