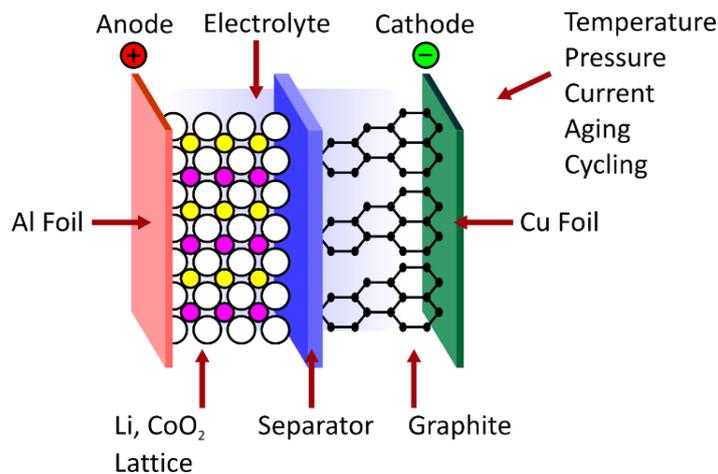


Admiral 电化学工作站在电池测试中的应用方法介绍

锂电池大致可分为两类：锂金属电池和锂离子电池。锂电池是一类由锂金属或锂合金为正/负极材料、使用非水电解质溶液的电池。1912 年锂金属电池最早由 Gilbert N. Lewis 提出并研究。20 世纪 70 年代时，M. S. Whittingham 提出并开始研究锂离子电池。随着不断地研究和改良，锂电池的性能得到很大的提高，已经成为了储能领域的主流，应用到我们生活的方方面面。而随着应用领域的扩展人们对锂电池性能的要求也越来越高，因此我们需要对锂电池的能量密度、循环次数、充电速度以及安全性方面继续改进。



目前主流的锂离子电池，一般按照正极材料类型命名，磷酸铁锂、锰酸锂等即为正极材料的类型；负极为石墨材质；正极集流体铝箔，负极集流体为铜箔。

放电时外部负载接通后，在电池本体以外形成电流通路。由于正负极之间存在电势差，负极附近的电子首先通集流体和外部导线向正极移动；负极周围的锂离子浓度升高。从负极经过外部电路到达正极的电子，与正极附近的锂离子结合，嵌入正极材料，正极附近的锂离子浓度降低。正负极之间的锂离子浓度差形成。这样，就完成了电池放电过程的第一推动。

随着锂离子在离子浓度差的推动下离开负极，负极附近出现空缺，负极材料内的锂离子，从负极脱嵌，进入电解液中；大量锂离子从电解液中穿越隔膜，自负极向正极移动。同时，原本与锂离子以结合形态存在的电子，则通过外部电路去往正极。电池开始了按照负载的需求进行的放电过程。

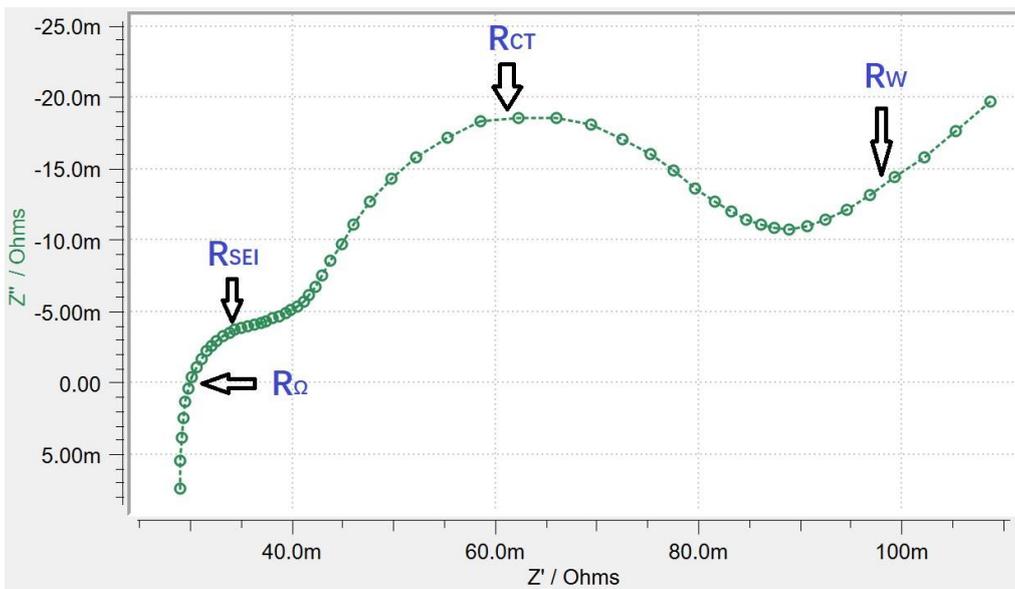
充电是放电的逆过程，同样的脱嵌，移动，嵌入几个阶段，只是推动过程发展的动力来自于充电机理，而离子的运动方向是自正极向负极运动。

下面介绍 Admiral 设备测试方法中关于电池测试的几种常用方法。

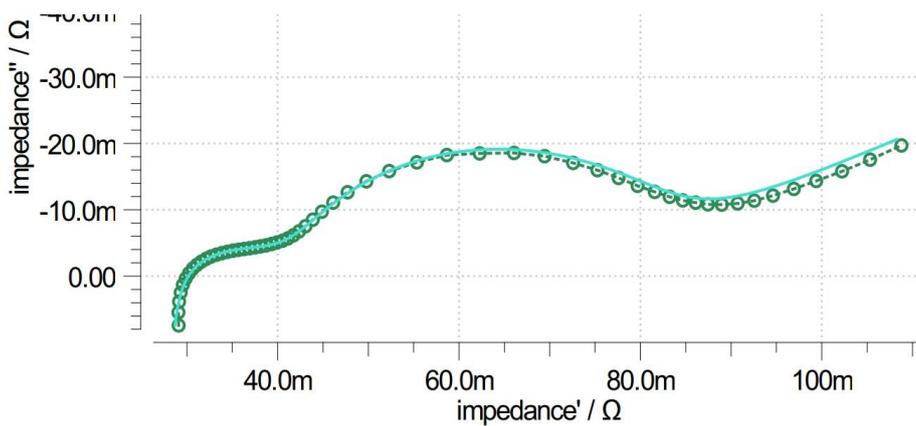
1. EIS 交流阻抗谱

锂电池在工作工程中主要的阻碍因素是电池的内阻，EIS 交流阻抗谱可以帮助我们快速得到这只电池的欧姆电阻 R_{Ω} ，SEI 膜的扩散电阻 R_{SEI} ，SEI 膜的电容值，电荷在电解液和活性物质界面间传递的等效电阻值 R_{CT} 以及电荷在电解液中扩散电阻值 R_w 。

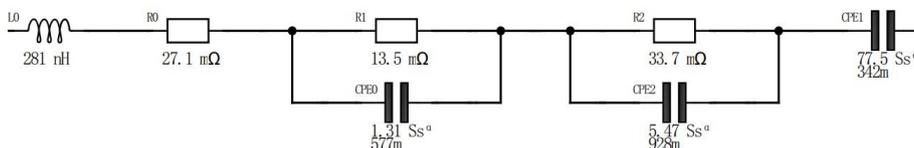
以下是一个 2300mAh 的 18650 电池的阻抗谱：



而需要得到这些电阻的准确值就需要等效电路拟合软件，Admiral 提供功能强大且操作简便的离线分析软件，可快速完成 EIS 等效电路拟合：



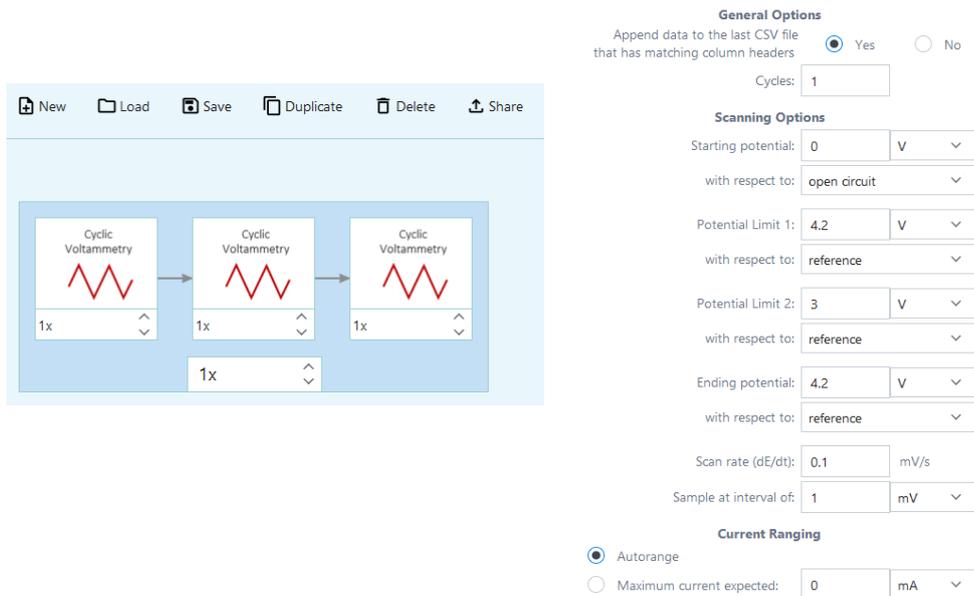
Equivalent Circuit



2. CV 循环伏安

循环伏安扫描可以得到电池的氧化还原峰电位的位置和峰电流的大小，用不同的扫描速率的曲线对比可以直观地观察到峰电位和峰电流的变化。

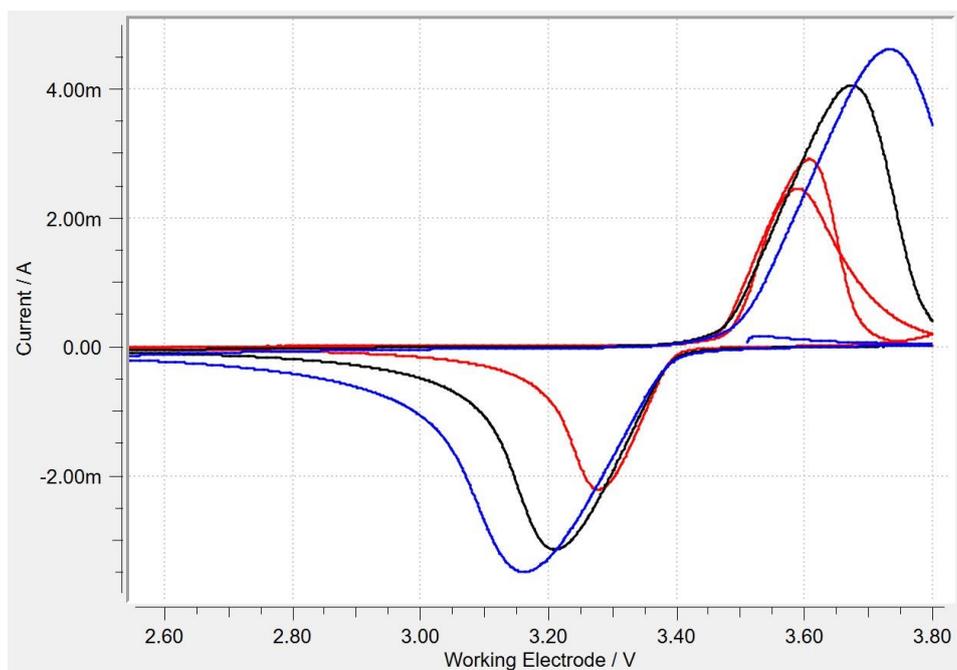
Admiral 的自建序列测试功能可以轻而易举地实现不同扫速的 CV 连续测试。



The screenshot displays the Admiral software interface. On the left, a sequence of three Cyclic Voltammetry (CV) tests is shown, each with a red waveform icon and a '1x' multiplier. On the right, the 'General Options' and 'Scanning Options' are detailed:

- General Options:**
 - Append data to the last CSV file that has matching column headers: Yes No
 - Cycles: 1
- Scanning Options:**
 - Starting potential: 0 V
 - with respect to: open circuit
 - Potential Limit 1: 4.2 V
 - with respect to: reference
 - Potential Limit 2: 3 V
 - with respect to: reference
 - Ending potential: 4.2 V
 - with respect to: reference
 - Scan rate (dE/dt): 0.1 mV/s
 - Sample at interval of: 1 mV
- Current Ranging:**
 - Autorange
 - Maximum current expected: 0 mA

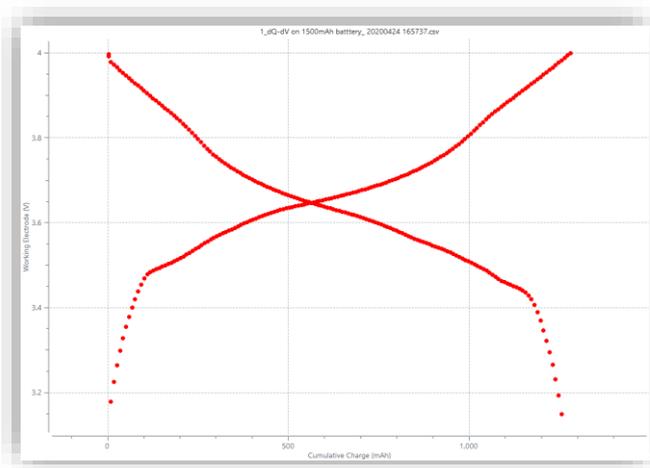
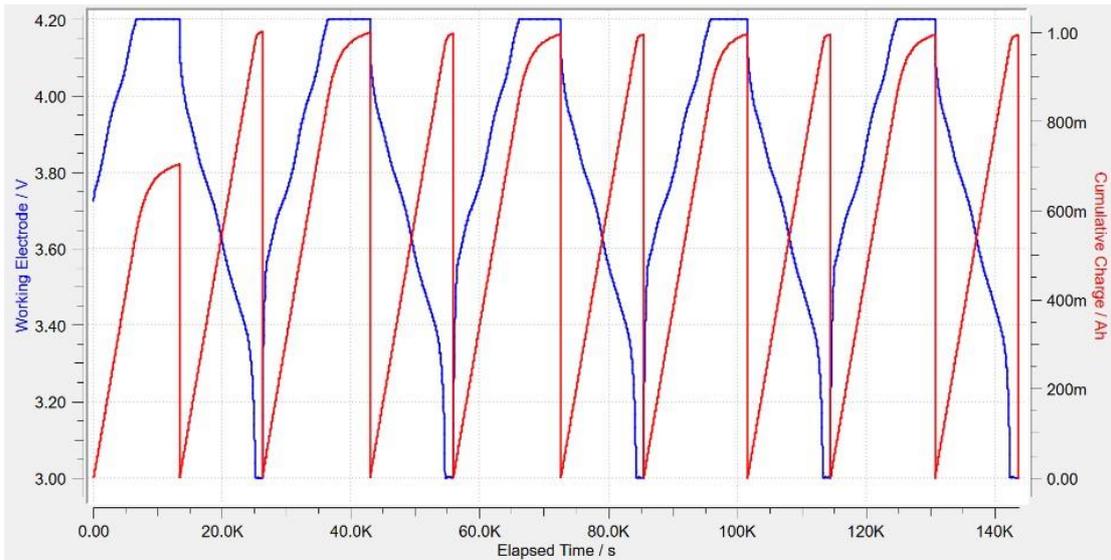
以下是一个扣式电池分别在 0.1mv/s, 0.2mv/s, 0.3mv/s, 得到的循环伏安 曲线。



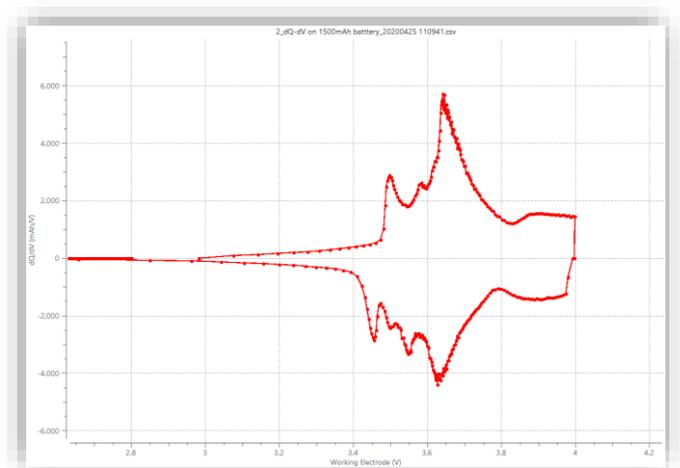
3. CC-CV (恒电流+恒电位) 充放电

循环充放电可以让我们知道电池在多次充放电循环后电池容量的衰减情况。

以下是一个 1000mAh 的小软包电池的充放电曲线，软件实时记录电流、电压、SoC、库伦效率、 dQ/dV (由于 Admiral 电化学工作站是 5 电极结构，如果电池有参比电极，仪器可以同时记录正极对参比和 负极对参比的电压)。



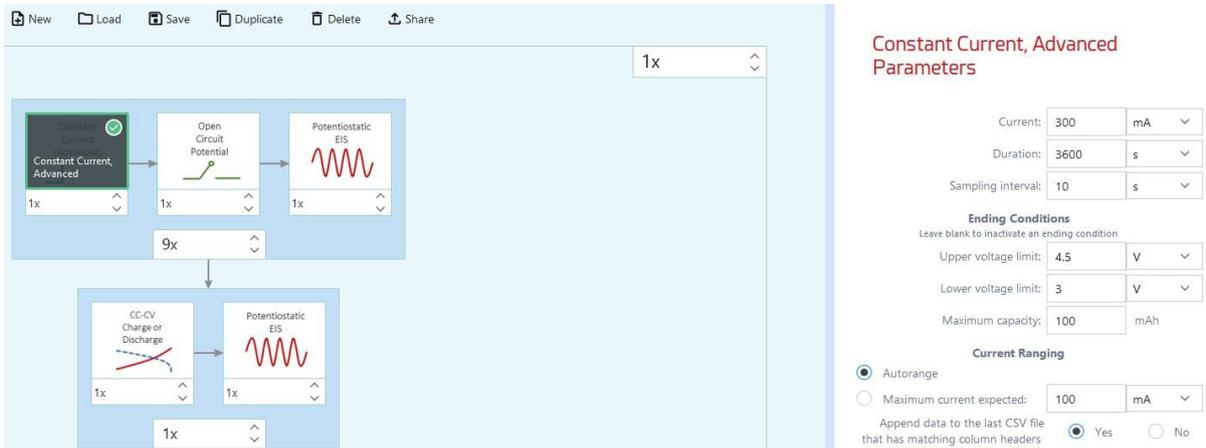
充放电过程中电压 V 和电量 Q 关系图



充放电过程中 dQ/dV 图

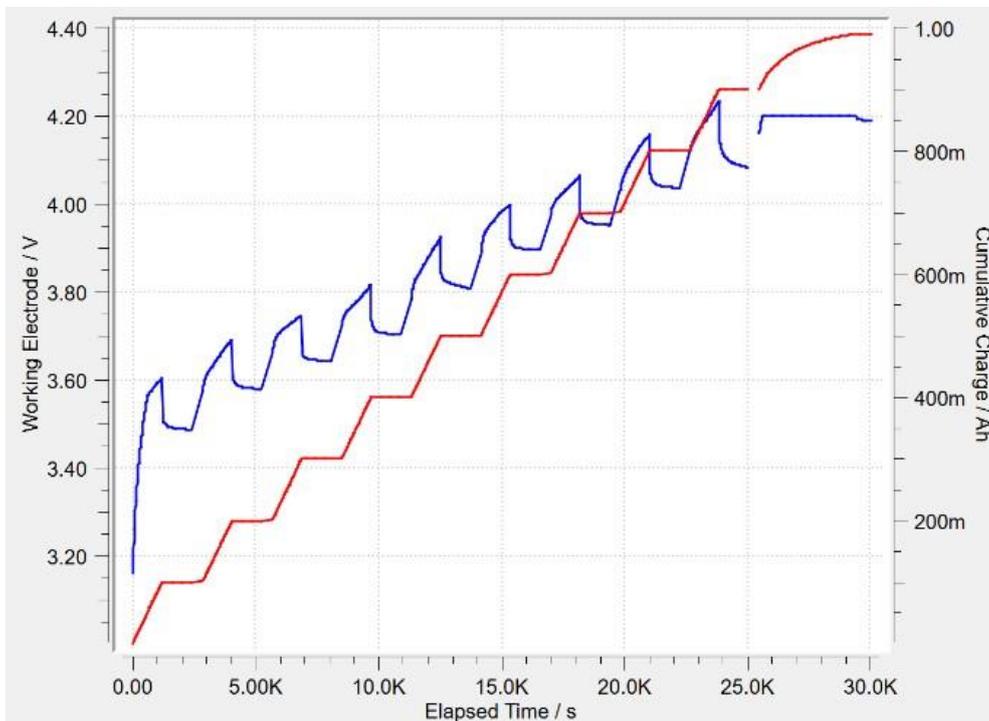
4. 不同 SOC 下交流阻抗测试

测试不同 SOC 状态下电池阻抗的变化情况在电池研究中也是经常会用到。用 Admiral 的自建序列测试功能也能轻松实现。

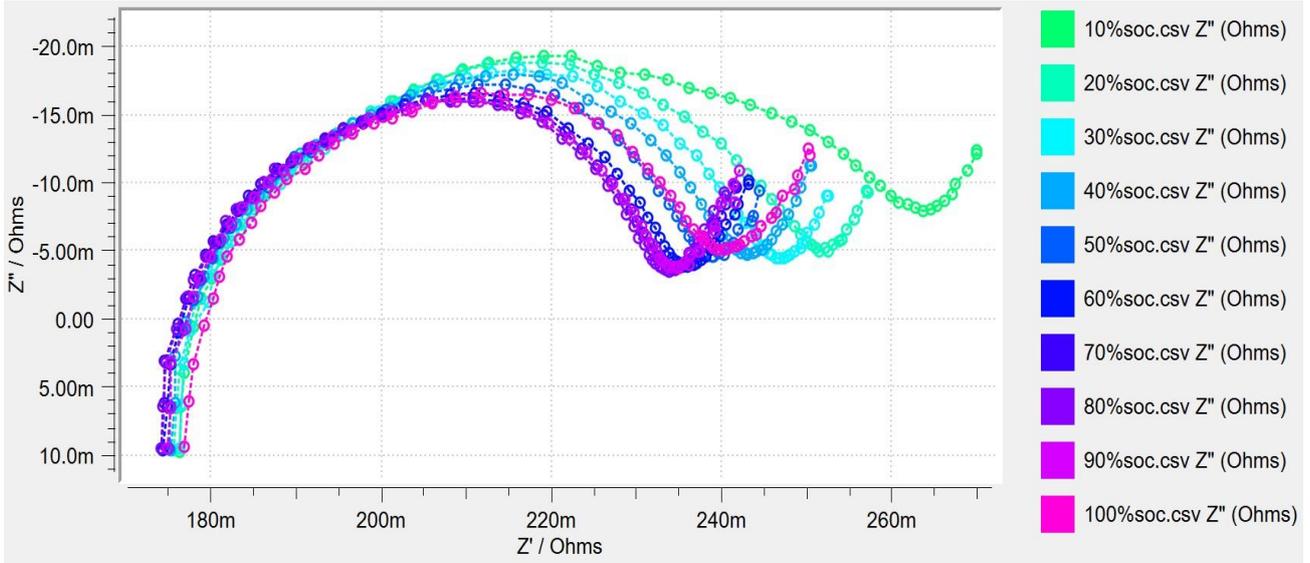


CC-CV 等间隔 SOC 充电及 EIS 测试序列

以下是一个 1000mAh 的小软包电池在不同 SOC 下交流阻抗测试的例子，SOC 增加的步长为 10%，采用开路下电压扰动的交流阻抗的测试方法。

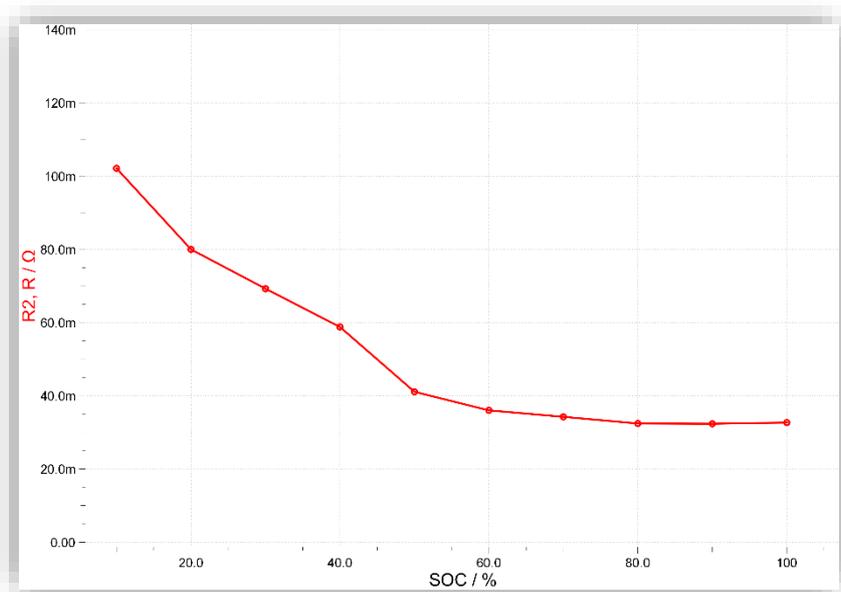


CC-CV 充电曲线，SOC 以电池容量的 10%递增



并可以通过分析软件完成批量拟合，大大节省数据处理的时间，并且可以获得不同元件的变化趋势。

Series Parameters	Fit									
	L0, L/H	R0, R/Ω	R1, R/Ω	CPE0, C _{eq} /F	CPE0, α	R2, R/Ω	CPE2, C _{eq} /F	CPE2, α	W0, W/DW	Status
model4.isfx	282.89 n	94.551 m	32.256 m	6.2308 m	647.31 m	102.22 m	716.47 m	507.17 m	7.2414 m	Template
10%SOC.csv	282.17 n	93.984 m	32.928 m	6.7268 m	636.99 m	102.09 m	716.56 m	507.63 m	7.2471 m	fitted
20% SOC.csv	308.46 n	91.457 m	41.483 m	15.883 m	581.03 m	79.947 m	432.77 m	608.04 m	5.9599 m	fitted
30%SOC.csv	307.18 n	88.796 m	48.179 m	39.354 m	497.49 m	69.221 m	350.22 m	657.13 m	6.2658 m	fitted
40%SOC.csv	290.70 n	96.273 m	46.591 m	157.86 m	417.61 m	58.757 m	305.22 m	704.53 m	8.2203 m	fitted
50%SOC.csv	223.48 n	119.89 m	32.633 m	275.13 m	555.37 m	41.060 m	284.57 m	792.85 m	9.9576 m	fitted
60%SOC.csv	216.64 n	120.66 m	33.186 m	239.14 m	582.86 m	35.978 m	288.48 m	808.19 m	7.3627 m	fitted
70%SOC.csv	219.29 n	120.26 m	32.505 m	231.14 m	583.75 m	34.216 m	280.65 m	809.22 m	7.3469 m	fitted
80%SOC.csv	215.93 n	120.71 m	32.059 m	222.95 m	593.51 m	32.391 m	280.99 m	812.60 m	6.8045 m	fitted
90%SOC.csv	215.55 n	120.67 m	32.209 m	220.53 m	592.81 m	32.324 m	281.56 m	810.70 m	7.2427 m	fitted
99.9%SOC.csv	216.67 n	120.70 m	32.500 m	219.83 m	592.88 m	32.638 m	284.51 m	809.58 m	7.7275 m	fitted

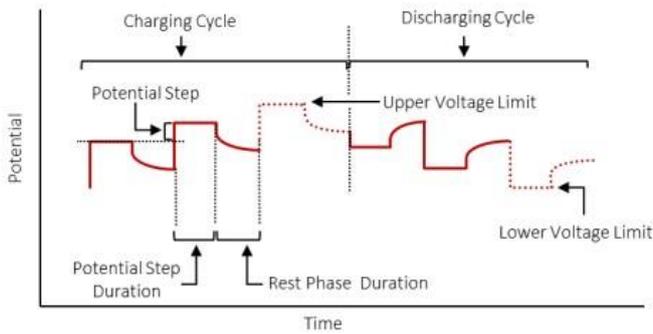


通过批量拟合，获得离子转移电阻 Rct 随 SOC 变化趋势曲线

5. 间歇滴定技术(PITT 和 GITT)

扩散是物质转移的重要形式。以锂离子电池为例，锂离子在电极材料中的嵌入脱出过程，就是一种扩散。锂离子的扩散系数决定了电池的反应速率，在一定程度上影响了电池的性能。因此，确定锂离子的扩散系数，对研究电池的电化学性能具有重要意义。

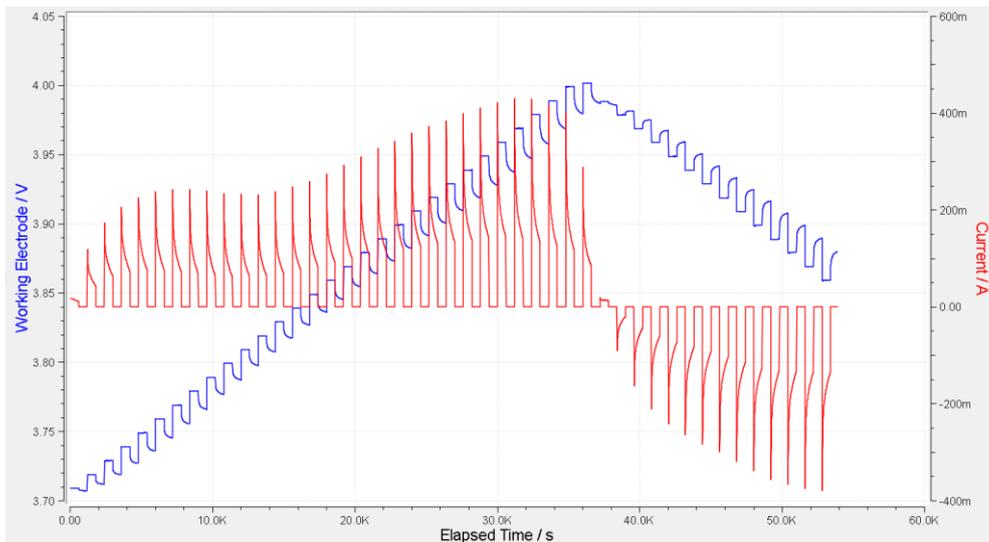
PITT(Potentiostatic intermittent titration technique): 施加一系列按一定步长增加的恒电压脉冲和开路序列，记录电流随时间变化。Admiral 设备经过简单的参数设置，即可开始测试。



Parameters

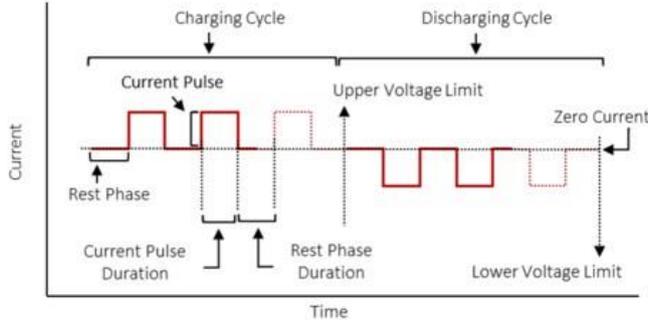
General Options	
Starting phase:	Charge first
Cycles:	1
Cycling Options	
Quiet time:	5 s
Quiet time sampling interval:	1 s
Upper voltage limit:	4 V
Lower voltage limit:	3 V
Potential step size:	10 mV
Potential step duration:	10 min
Potential step sampling interval:	10 s
Rest phase duration:	10 min
Rest phase sampling interval:	10 s

右图中参数的意义：从 OCP (开路电位) 开始充电。瞬时提升 10mV 的电位，保持 10 分钟，随后进入开路状态，进行 10 分钟的弛豫时间。每次施加 10mV 的电位增量，依次重复这个循环，直到达到 4V 的上限。然后进入放电阶段，每次减少 10mV，直到达到 3V 的下限，其余设置与充电环节类似。



上图为 PITT 测试结果

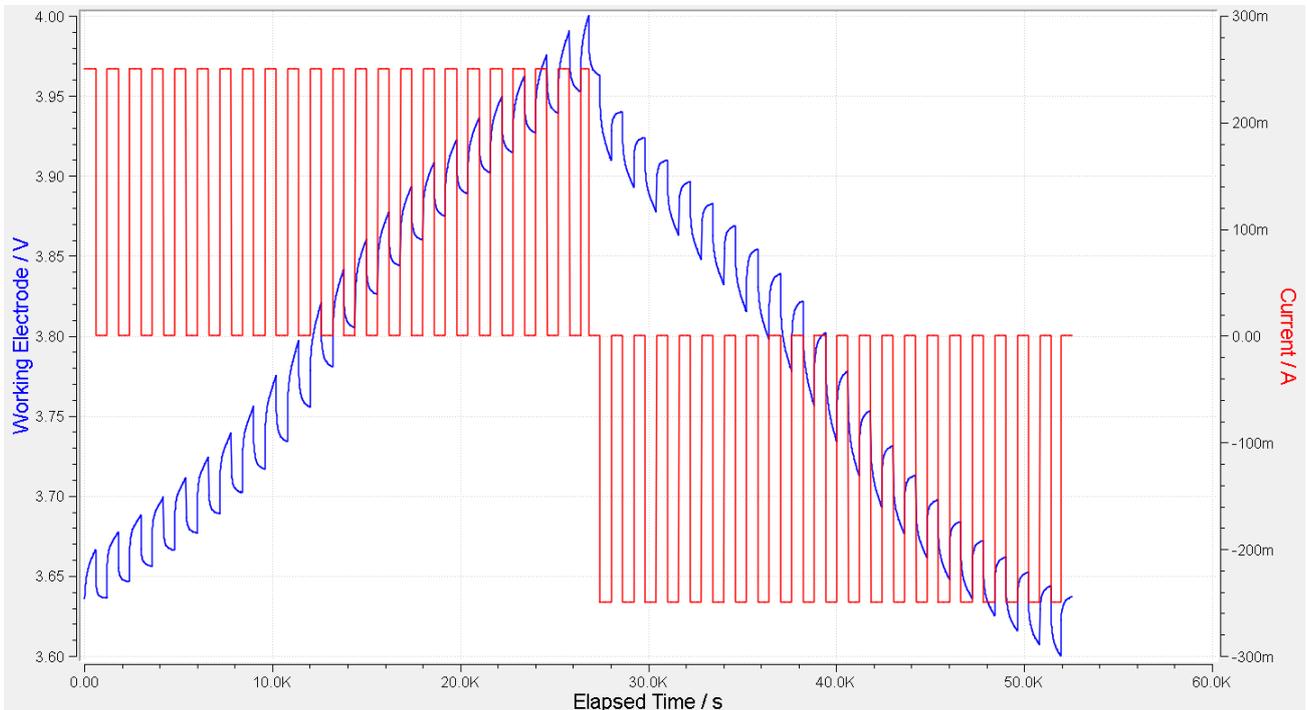
GITT(Galvanostatic intermittent titration technique): 施加一系列恒电流脉冲和开路序列, 记录电压随时间变化。Admiral 设备经过简单的参数设置, 即可开始测试。



Parameters

General Options	
Starting phase:	Charge first
Cycles:	1
Cycling Options	
Quiet time:	10 s
Quiet time sampling interval:	1 s
Upper voltage limit:	4 V
Lower voltage limit:	3.6 V
Current pulse size:	25 mA
Current pulse duration:	10 min
Current pulse sampling interval:	10 s
Rest phase duration:	10 min
Rest phase sampling interval:	10 s

右图中参数的意义: 从 OCP (开路电位) 开始充电。施加 25mA 的恒电流, 保持 10 分钟, 随后进入开路状, 时间为 10 分钟进行充分的弛豫。依次重复这个循环, 直到达到 4V 的上限。然后进入放电阶段, 恒电流变为- 25mA, 其余设置与充电环节类似, 直到达到 3.6V 的下限。



上图为 GITT 测试结果

另外，Admiral 电化学工作站还能做其它关于电池的测试方法，如：恒功率充电/恒电阻放电、恒功率充/放电，恒电阻放电，以及用户根据需要可编辑的自建序列测试。

Admiral 有一系列的设备型号：Squidstat Plus, Squidstat Prime, Squidstat Ace, Squidstat Solo, Squidstat Cyler, Squidstat Penta, Squidstat Decka, Squidstat Venta, 以及定制型 Cyler。

各种不同量程的电化学工作站，可以满足从扣式电池到动力电池的测试需求。

