

锂离子动力电池内阻模型与实验研究

魏学哲, 杨 静, 刘耀锋, 朱建功

(同济大学 汽车学院, 上海 201804)

摘要: 首先, 根据多孔电极理论, 建立了锂离子动力电池的仿真模型. 对仿真模型的分析可知, 影响电池内阻的内部因素为锂离子在电极活性材料中的固相扩散系数及由极片的电子电导率、电解液的离子电导率和活性材料的电子电导率组成的电池总电导率. 分别设计制作磷酸铁锂和石墨半电池, 使用恒电流间歇滴定法(GITT)对半电池进行固相扩散系数的测量. 使用交流阻抗法(EIS)对半电池进行总电导率的测量. 对比半电池实验数据和磷酸铁锂锂离子动力电池实验数据可知, 电池的极化内阻由锂离子在电极活性材料中的固相扩散系数决定; 电池的欧姆内阻由电池的总电导率决定.

关键词: 锂离子电池; 多孔电极理论; 欧姆内阻; 极化内阻; 电导率; 固相扩散系数

中图分类号: TP1

文献标志码: A

Lithium-ion Power Battery Internal Resistance Model and Its Experiment Study

WEI Xuezhe, YANG Jing, LIU Yaofeng, ZHU Jiangong

(College of Automotive Studies, Tongji University, Shanghai 201804, China)

Abstract: According to the porous-electrode theory, a simulation model of lithium-ion power batteries is established. The preliminary analysis of the model indicates that the internal factors which affect the battery internal resistance is the solid phase diffusion coefficient of the electrodes and electronic conductivity, ion conductivity and electrodes conductivity of the battery. The Galvanostatic Intermittent Titration Technique (GITT) is applied to a lithium iron phosphate half-cell and a graphite half-cell for solid phase diffusion coefficient measurement. The Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) is applied to a lithium iron phosphate half-cell and a graphite half-cell for electrical conductivity measurement. The polarization resistance of the battery depends on the lithium-ion diffusion coefficient in the anode materials. And the ohmic resistance of the battery

depends on the electrical conductivity of the battery.

Key words: lithium-ion battery; porous-electrode theory; ohmic resistance; polarization resistance; electrical conductivity; solid phase diffusion coefficient

功率型动力电池应具有良好的脉冲充放电特性, 且能提供高倍率电流输出、输入, 满足车辆在启动和加速等条件下运行时对动力的特殊要求. 这就要求动力电池直流内阻, 确保电池能够发挥大功率特性.

锂离子电池的内阻在使用过程中主要受荷电状态和温度的影响. 目前, 国内外对电池内阻的分析一般仅限于内阻的测试和辨识方法^[1]以及在不同状态下的电池内阻特性研究^[2], 而对不同状态下引起电池内阻变化的内部影响因素提及较少. 本文根据 Newman^[3-4]等建立的多孔电极理论, Newman 等建立了数学模型研究锂离子电池的性能, 此模型基于多孔电极理论, 采用 Butler-Volmer 方程来描述电极与电解液界面间的电化学反应, 使用 Fick 定律描述锂离子在活性物质颗粒内部的嵌入与脱出, 根据浓溶液理论描述电解液中的锂离子传质过程. White^[5-6]等通过抛物线近似法从宏观上描述了固相中锂的平衡与扩散. Nyman^[7]等在 Newman 模型的基础上, 研究锂离子电池在间歇脉冲放电下的极化情况, 分析了不同荷电状态下欧姆极化、扩散极化以及电化学极化所占的比例. 建立锂离子动力电池的仿真模型, 基于模型内部参数对电池内阻影响的研究, 初步得出影响电池直流内阻的内部因素. 然后以电池荷电状态(S_{oc})和温度为桥梁, 通过实验测试不同温度和 S_{oc} 下, 磷酸铁锂动力电池的总电导率, 以及锂离子在正负极活性材料中的固相扩散系数, 得出其随温度和 S_{oc} 的变化规律, 结合磷酸铁锂电池的

收稿日期: 2014-07-13

基金项目: 国家自然科学基金(51207111); 国家“九七三”重点基础研究发展计划(2011CB711203)

第一作者: 魏学哲(1970—), 男, 教授, 博士生导师, 工学博士, 主要研究方向为汽车电子、新能源汽车储能电源系统.

E-mail: weixzh@tongji.edu.cn

内阻随温度和 S_{oc} 的变化规律,验证固相扩散系数及总电导率对电池内阻的影响。

1 理论分析及模型研究

1.1 动力电池内阻及测试方法

锂离子电池在时域上分析,通常分为欧姆内阻和极化内阻两部分^[8-10]。欧姆内阻主要是由电池电极材料、电解液、隔膜电阻以及各部分零件的接触电阻组成的。极化内阻则是指电池正极与负极在发生电化学反应时,由极化引起的电阻,包括电化学极化和浓差极化所引起的电阻。

本文使用时域直流脉冲法测试电池内阻,根据脉冲前后电池电压的升降,参照欧姆定律计算电池的欧姆内阻 $R_\Omega = \left| \frac{U_A - U_B}{I} \right|$,极化内阻为 $R_P = \left| \frac{U_B - U_C}{I} \right|$,直流内阻为 $R_D = \left| \frac{U_A - U_C}{I} \right|$,其中 U_A , U_B , U_C 分别为图 1 中 A, B, C 点的电压值, I 为激励电流^[8-10]。

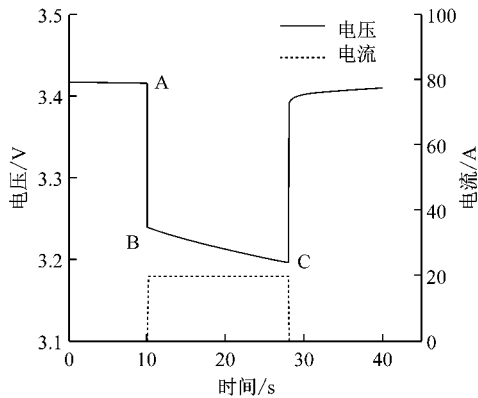


图 1 直流脉冲实验数据构成图

Fig.1 Experimental data of direct current pulses

1.2 基于多孔电极的理论分析

多孔电极理论是分析研究锂离子电池内部状态的重要理论之一,在锂离子电池的正负极固相基质中,有着电子的传输运动和锂离子的扩散运动。对于多孔固相基质,其电子的运动符合欧姆定律,得:

$$i_s = -\sigma \nabla \varphi_s \quad (1)$$

式中: i_s 为固相电流; σ 是固相基质的有效电子电导率,由各相导电物质决定,也即多孔性的正负极活性材料决定; φ_s 为固相电势。

根据多孔电极理论,锂离子电池的充放电过程,实质上就是锂离子在正负极活性材料颗粒中的嵌入嵌出过程。锂离子在活性球体颗粒中进行扩散传输,

其浓度分布符合 Fick 扩散定理,如下^[5-7]:

$$\frac{\partial C_{s,i}(r,t)}{\partial t} = D_{s,i} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left[r^2 \frac{\partial C_{s,i}(r,t)}{\partial r} \right] \quad (2)$$

式(2)适用于锂离子电池的正负极材料中的锂离子的嵌入嵌出过程, i 表示正负极的选取,当 $i=p$ 表示是正极活性材料, $i=n$ 表示为负极材料。 C_s 为固相球体颗粒中锂离子的浓度; D_s 为锂离子在固相活性材料中的扩散系数; r 为锂离子距固体活性颗粒中心的距离。

当(2)中 $r=r_s$ 时,也即锂离子处于球体颗粒表面处,此时的锂离子扩散传输过程参与到了电化学反应,所以有

$$-FD_s \left. \frac{\partial C_s}{\partial r} \right|_{r=r_s} = \frac{i_r}{a} = \frac{aJ_{Li^+}}{a} = J_{Li^+} \quad (3)$$

式中: i_r 为球体颗粒表面界面处的反应电流;用 aJ_{Li^+} 表示单元体积下的电化学反应,也即单元球体下的电化学反应,因此 $i_r = aJ_{Li^+}$ 。式中 a 为单元界面面积也即单元球体的表面积, J_{Li^+} 为孔隙界面处的锂离子通量密度也即单元球体的表面锂离子能量密度,也表示反应界面上的电流密度。

电池的总电导率由锂离子在电解液中传输的离子电导率、电子在正负极固相基质中传输的电子电导率以及电子在正负极集流体中传输的电子电导率组成^[13-14]。锂离子在电解液中的传输过程和电子在正负极集流体中的传输过程均符合欧姆定律,由式(1)可知,电子在正负极固相基质中的传输过程也符合欧姆定律。因此电池的欧姆内阻 R_Ω 的大小由电池的总电导率决定。

由式(2)和式(3)可知,锂离子在活性材料中的固相扩散系数 D_s 影响锂离子的通量密度 J_{Li^+} ,即影响电池的电化学反应,因此,锂离子在活性材料中的固相扩散系数 D_s 势必会影响电池的极化内阻。

基于锂离子电池多孔电极理论模型的推导可知,影响电池内阻的内部可能因素为电池的总电导率 σ 和锂离子在活性材料中的固相扩散系数 D_s 。当电池的工作温度和 S_{oc} 变化的情况下,其电池的总电导率 σ 和锂离子在活性材料中的固相扩散系数 D_s 均会产生变化,势必引起电池内阻的变化。

1.3 仿真模型的建立与研究

基于多孔电极理论,运用 COMSOL 建立仿真模型,初步验证分析电池内阻与内部影响因素之间的关系。

首先搭建一个如图 2 所示的一维模型,该模型能表征磷酸铁锂电池极片单元厚度方向的尺寸特征,并根据磷酸铁锂电池的制造参数和文献资料所

查阅到的磷酸铁锂电池的参数,依次赋予各极片材料特性和物理场特性.将所测得的活性材料的平衡电势代入到基于多孔电极理论下 COMSOL 仿真模型,使得仿真模型更进一步贴近实际的磷酸铁锂电池.

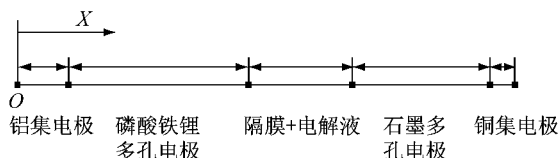


图 2 磷酸铁锂电池一维模型

Fig.2 One-dimension model of lithium iron phosphate battery

使用该磷酸铁锂电池的仿真模型,借助时域直流脉冲法,以电流大小 2.5C,持续时间 18 s 的直流脉冲作为激励,分析锂离子在正负极活性材料中的固相扩散系数 D_s 、电池总电导率 σ 两个参数与电池内阻之间的关系,所得的脉冲响应曲线结果如图 3~图 6 所示.

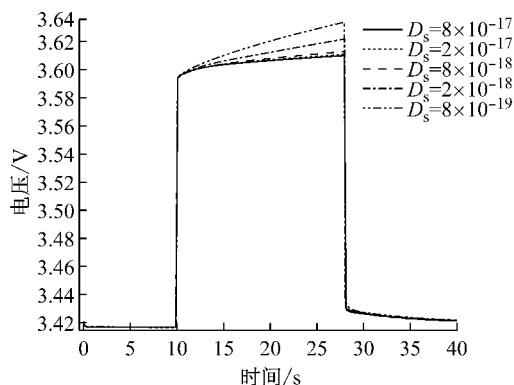


图 3 不同固相扩散系数下的充电直流脉冲响应

Fig.3 The response voltage under charging direct current with different solid phase diffusion coefficients

其中图 3 和图 4 均为电池仿真模型处于 S_{oc} 为 50% 时,其他参数不变,锂离子在正极活性材料中的固相扩散系数 D_s 分别为 8×10^{-17} , 2×10^{-17} , 8×10^{-18} , 2×10^{-18} , 8×10^{-19} ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) 时的充电直流脉冲响应和放电直流脉冲响应.根据电池内阻时域直流脉冲测试法,可由图 3 和图 4 的仿真测试结果得知,锂离子在正极活性材料中的固相扩散系数对电池充放电极化内阻有明显影响,但对充放电欧姆内阻影响不大.锂离子在负极活性材料中的固相扩散系数对电池内阻的仿真影响结果与正极相类似,因此不再赘述.

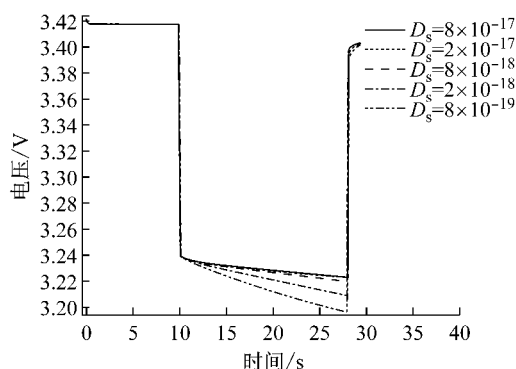


图 4 不同固相扩散系数下的放电直流脉冲响应

Fig.4 The response voltage under discharging direct current with different solid phase diffusion coefficients

图 5 和图 6 均为电池仿真模型处于 S_{oc} 为 50% 时,其他参数不变,正极活性材料的电子电导率分别等于 5, 1, 0.5, 0.1, 0.05 $\text{s} \cdot \text{m}^{-1}$ 时的充电直流脉冲响应和放电直流脉冲响应.根据电池内阻时域直流脉冲测试法,可由图 5 和图 6 的仿真测试结果得知,正极活性材料的电子电导率对电池充放电欧姆内阻有明显影响,但对充放电极化内阻影响不大.负极活性材料的电子电导率及电解液的离子电导率对电池内阻的仿真影响结果与正极相类似,因此也不再赘述.

在同一 S_{oc} 下,其他参数不变,欧姆内阻与电池的总电导率直接相关,且电池总电导率越大,电池欧姆内阻越小;而电池的极化内阻与锂离子在活性材料中的固相扩散系数直接相关,且扩散系数越大,电池的极化内阻越小.为了验证仿真结果的准确性,需要对磷酸铁锂电池进行相应的电池的总电导率和固相扩散系数的实验测试.

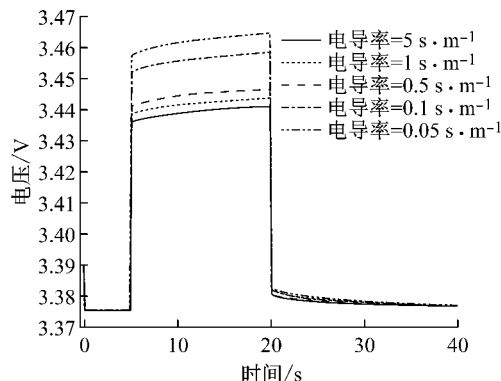


图 5 不同电导率下的充电直流脉冲响应

Fig.5 The response voltage under charging direct current with different values of electrical conductivity

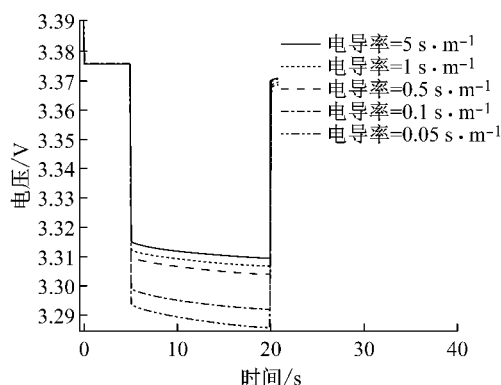


图 6 不同电导率下的放电直流脉冲响应

Fig.6 The response voltage under charging direct current with different values of electrical conductivity

2 实验测试及分析

2.1 不同状态下的电池内阻测试分析

在温度为 35℃ 时,分别使用时域直流脉冲法测试 8 A·h 的磷酸铁锂锂离子动力电池样品在 S_{OC} 为 10%, 30%, 50%, 70%, 90% 时的直流内阻以及欧姆内阻和极化内阻,见图 7 所示。

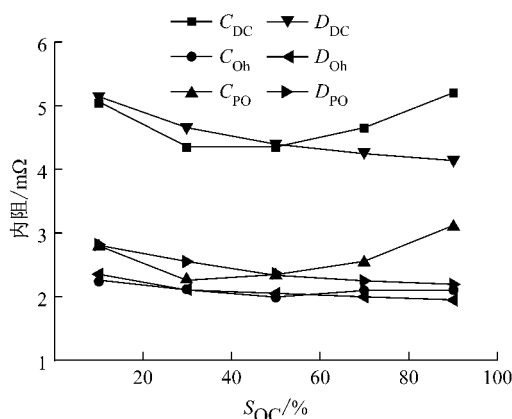
图 7 电池内阻随 S_{OC} 的变化曲线Fig.7 The curve of the battery resistance with different S_{OC}

图 7 中 C_{DC} 为充电时直流内阻随 S_{OC} 变化曲线; C_{Oh} 为充电时欧姆内阻随 S_{OC} 变化曲线; C_{PO} 为充电时极化内阻随 S_{OC} 变化曲线; D_{DC} 为放电时直流内阻随 S_{OC} 变化曲线; D_{Oh} 为放电时欧姆内阻随 S_{OC} 变化曲线; D_{PO} 为放电时极化内阻随 S_{OC} 变化曲线。由图可知,电池充电或放电,直流内阻随 S_{OC} 的增大而先减小后增大;且直流内阻在 S_{OC} 小于 20% 和大于 80% 时明显偏大。电池欧姆内阻在不同 S_{OC} 下基本保持不变,且放电欧姆内阻和充电欧姆内阻在数值上基本

相等。极化内阻和欧姆内阻的总和为直流内阻,因欧姆内阻基本保持不变,所以极化内阻随电池 S_{OC} 的变化趋势和直流内阻随 S_{OC} 的变化趋势是一样的。

当该电池处于同一 S_{OC} 状态下,电池内阻随环境温度的变化曲线如图 8 所示。由图可知,低温时电池的直流内阻、欧姆内阻以及极化内阻都非常大,且随着温度的增加,三者均有所减小,但减小的趋势随温度的升高慢慢变缓,内阻趋于平稳。直流内阻随温度增加变缓,由于欧姆内阻由正负极活性材料、集流体及电解液导电率影响,其中,正负极活性材料、集流体及电解液导电率受温度影响较小,而导电率受温度的影响较大;极化内阻则由电池电化学反应和扩散综合决定,其随温度的变化规律也是符合阿伦尼乌斯定律的。温度对磷酸铁锂电池的内阻影响很大,主要原因是温度影响电池内部活性材料的性质,特别是影响电池的总电导率以及锂离子在正负极活性材料中的固相扩散系数。

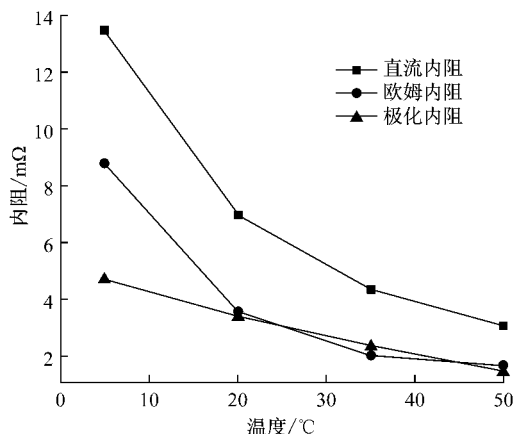


图 8 电池内阻随环境温度的变化曲线

Fig.8 The curve of the battery resistance with different temperatures

2.2 固相扩散系数的测定

在电化学研究领域,测量锂离子固相扩散系数的方法^[17-19]有电流脉冲弛豫法(C_{PR})、电位阶跃法(P_{SCA})^[20]、交流阻抗法(E_{IS})^[21-24]、容量间歇滴定法(C_{ITT})^[25]、恒电位间歇滴定法(P_{ITT})^[26]和恒电流间歇滴定法(G_{ITT})^[22, 24, 27-30]。Levi^[23]比较了 G_{ITT} 和 E_{IS} 两种方法,计算固相扩散系数的结果大致相同,且 G_{ITT} 方法得到的结果更为可靠。本文所采用的方法是恒电流间歇滴定法 (galvanostatic intermittent titration technique)。

由于无法利用磷酸铁锂动力电池直接测出电导率和锂离子在正负极活性材料中的固相扩散系数 D_s ,为了测出 8 A·h 磷酸铁锂动力电池的总电导率

及分别获得锂离子在正负极活性材料中的固相扩散系数 D_s , 本实验分别制作基于该磷酸铁锂电池正负极活性材料的半电池样品, 再分别进行实验测试分析. 制造磷酸铁锂型纽扣电池和石墨型纽扣电池, 需要分别选取同一批次 $8 \text{ A} \cdot \text{h}$ 磷酸铁锂动力电池的正极材料——磷酸铁锂活性材料, 和负极材料——石墨活性材料分别作为纽扣电池的正极材料, 均选取锂金属极片作为负极材料, 电解液和隔膜材料也都与 $8 \text{ A} \cdot \text{h}$ 磷酸铁锂动力电池的电解液和隔膜相同.

半电池做持续时间为 τ 的微小电流充放电时, 电池端电压与 $\sqrt{\tau}$ 近似成线性关系, 根据 Fick 第二扩散定理, 该线性关系的斜率 $\Delta E/\sqrt{\tau}$ 可以用来表征锂离子在固相活性材料中的扩散阻力. 半电池中活性材料的固相扩散系数 D_s 可由式(4)^[21-23]求得.

$$D_s = \frac{4\tau}{\pi} \left(\frac{IV_m}{FA} \right)^2 \left(\frac{\Delta E_s}{\Delta E_r} \right)^2 \quad (4)$$

式中: τ 为微小恒定电流的持续时间; I 为所加载激励电流的大小; V_m 为所测活性材料的摩尔体积; F 为法拉第常量; A 为半电池中活性材料涂层的横截面积; ΔE_s 为半电池充放电前后稳态平衡电势的差值; ΔE_r 为充放电过程中的端电压压降值. 在不同温度 and 不同 S_{OC} 下, 分别对磷酸铁锂半电池和石墨半电池进行 G_{ITT} 实验, 得出相应条件下的锂离子在磷酸铁锂和石墨活性材料中的固相扩散系数 D_s .

本文对电池加载电池容量值的二十分之一作为激励电流, 激励时间取 $\tau = 7200 \text{ s}$, 半电池涂层面积为 $A = 1.3273 \text{ cm}^2$, 根据式(4), 可测出锂离子在磷酸铁锂和石墨中的固相扩散系数 D_s . 在不同温度 and 不同 S_{OC} 下的值, 其变化趋势如图 9 和图 10 所示.

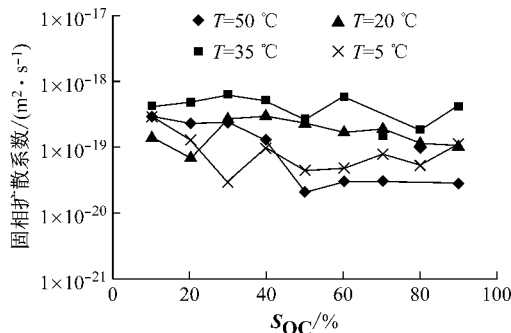


图 9 磷酸铁锂中固相扩散系数随温度和 S_{OC} 的变化曲线
Fig.9 The curve of solid phase diffusion coefficients of lithium iron phosphate with different temperatures and S_{OC}

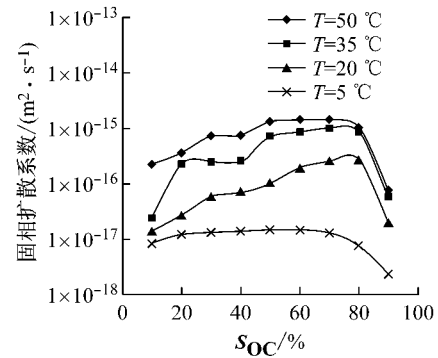


图 10 石墨中固相扩散系数随温度和 S_{OC} 的变化曲线
Fig.10 The curve of solid phase diffusion coefficients of graphite with different temperatures and S_{OC}

由图 9 可知, 温度对锂离子在磷酸铁锂中扩散系数影响不大, 基本上在一定范围内波动, 原因是扩散系数与磷酸铁锂分子的物理结构、材料活性有关, 是其物理属性, 跟外界扰动影响不大. 由图 10 可知, 随着温度的增加, 锂离子在石墨活性材料中的固相扩散系数也随之增大. 由图 7 可知, 锂离子在磷酸铁锂中的固相扩散系数比锂离子在石墨中的固相扩散系数小. 所以在单体磷酸铁锂电池内部, 锂离子在磷酸铁锂中的固相扩散系数对锂离子的扩散阻碍起主导作用, 即锂离子在磷酸铁锂活性材料中的扩散系数对极化内阻起主导的作用. 由图 10 可知, 锂离子在磷酸铁锂中的固相扩散系数随 S_{OC} 的变化规律与图 8 中的极化内阻随 S_{OC} 变化规律相类似, 结合仿真测试结果分析可知, 电池的极化内阻由锂离子在正极材料中的扩散系数决定.

2.3 电导率的测定

当对半电池施加轻微扰动的扫频正弦交流信号激励时, 得到的交流阻抗谱中包含了容抗 $-Z''$ (虚部) 和阻抗 Z' (实部). 依据计算电导率的方法, 可得半电池的总电导率如下^[16, 26, 33-34]:

$$\sigma = (L/A)Z' / |Z|^2 \quad (5)$$

式中: L 为半电池中磷酸铁锂或石墨极片的厚度; A 为半电池中磷酸铁锂或石墨极片的面积; $|Z|$ 为阻抗的模. 利用式(5)即可测得不同温度和 S_{OC} 情况下的磷酸铁锂半电池和石墨半电池的总电导率 σ .

在环境温度 $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ 的情况下, 分别测试两种半电池在不同 S_{OC} 状态下的交流阻抗谱, 如图 11 和图 12 所示.

磷酸铁锂半电池或石墨半电池, 在高频区域(图中局部放大部分), 其阻抗基本不随 S_{OC} 变化而变化. 根据电导率的计算公式(5)可知, 电导率 σ 随电池的 S_{OC} 变化不大, 基本维持不变.

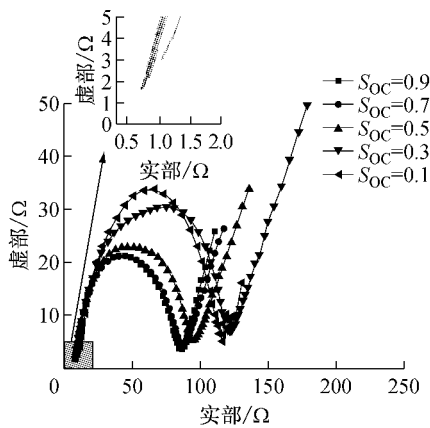


图 11 不同 S_{OC} 下磷酸铁锂半电池交流阻抗谱
Fig. 11 E_{IS} of lithium iron phosphate half-cell with different S_{OC}

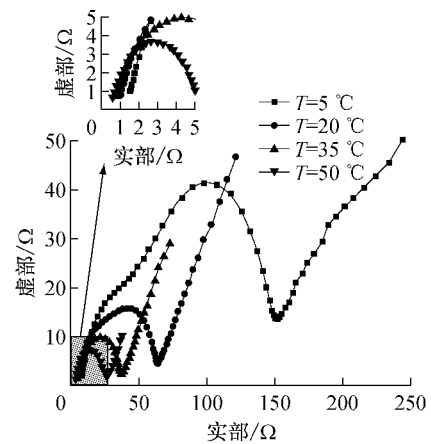


图 13 不同温度下磷酸铁锂半电池交流阻抗谱
Fig. 13 E_{IS} of lithium iron phosphate half-cell with different temperatures

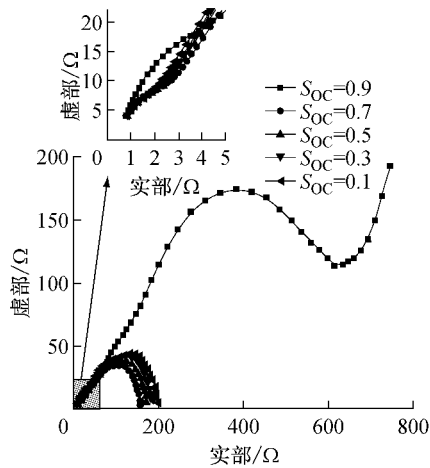


图 12 不同 S_{OC} 下石墨半电池交流阻抗谱
Fig. 12 E_{IS} of graphite half-cell with different S_{OC}

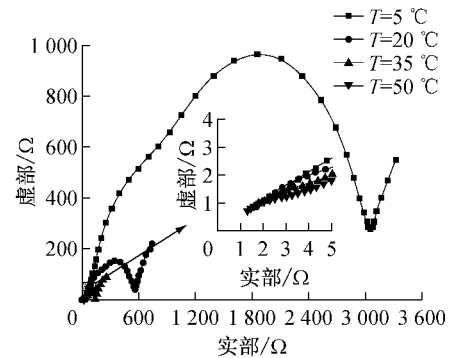


图 14 不同温度下石墨半电池交流阻抗谱
Fig. 14 E_{IS} of graphite half-cell with different temperatures

同样在电池 S_{OC} 为 50% 情况下, 分别测试两种半电池在不同温度下的交流阻抗谱, 如图 13 和图 14 所示. 磷酸铁锂半电池或石墨半电池, 在高频区域 (图中局部放大部分), 其阻抗随着温度的变化而变化, 且温度越高阻抗越小. 根据式 (5) 可知, 电池的总电导率随着温度的变化而变化. 因电导率与阻抗成反比例关系, 所以电池的总电导率 σ 随着温度的升高而变大. 根据图 11~图 14 测试结果, 结合电池欧姆阻抗, 可得出在不同温度 and 不同 S_{OC} 下充放电欧姆阻抗与电池的总电导率的变化规律, 如图 15~18 所示.

由图 15 和图 16 可知, 去除图 15 中的误差点可以得出, 电池的总电导率以及电池充放电欧姆内阻均不随 S_{OC} 变化而变化, 基本保持不变. 由此可得 S_{OC} 对电池的总电导率影响不明显, 以至对电池的充放电欧姆内阻的影响也不明显. 由图 17 和图 18 可知, 随着温度的升高, 磷酸铁锂半电池和石墨半电池

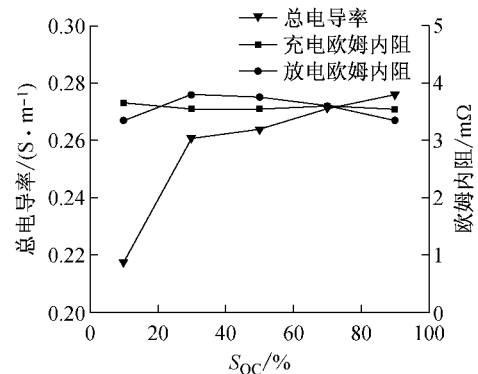


图 15 充放电欧姆内阻、磷酸铁锂半电池总电导率随 S_{OC} 变化曲线

Fig. 15 The curves of resistance and electrical conductivity of lithium iron phosphate half-cell with S_{OC}

的总电导率增大, 电池充放电欧姆内阻减小. 由实验数据结合物理学角度分析, 电池总电导率越大, 电阻越小, 可推断电池的欧姆内阻与电池总电导率成负相关, 即电池总电导率越大, 电池的欧姆内阻越小.

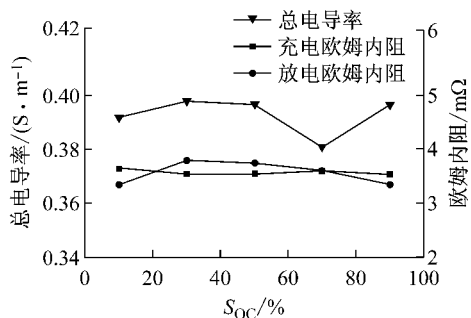


图 16 充放电欧姆内阻、石墨半电池总电导率随 S_{OC} 变化曲线

Fig.16 The curves of resistance and electrical conductivity of graphite half-cell with S_{OC}

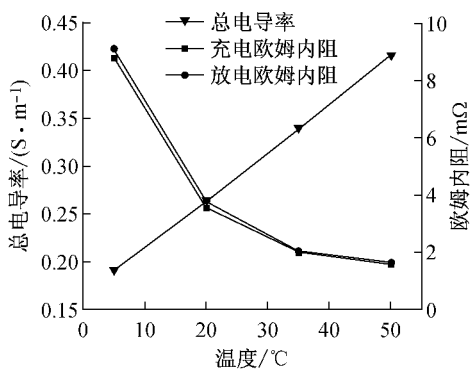


图 17 充放电欧姆内阻、磷酸铁锂半电池总电导率随温度变化曲线

Fig.17 The curves of resistance and electrical conductivity of lithium iron phosphate half-cell with temperatures

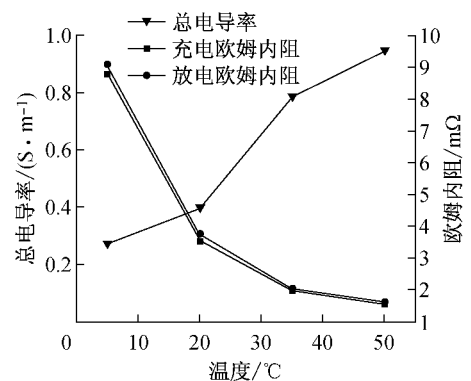


图 18 充放电欧姆内阻、石墨半电池总电导率随温度变化曲线

Fig.18 The curves of resistance and electrical conductivity of graphite half-cell with temperatures

分析;建立了锂离子电池的仿真模型.通过对模型参数的修改,初步分析模型参数对电池内阻产生的影响;通过对磷酸铁锂锂离子电池实验测试,得出内阻随温度及 S_{OC} 的变化规律,通过对磷酸铁锂锂离子电池正负极活性材料制作的半电池的实验测试,得出锂离子在正负极活性材料中的固相扩散系数和电池的总电导率随温度和 S_{OC} 的变化规律;将所测得的参数变化规律,及活性材料的平衡电势代入到仿真模型,增加模型的可靠性.论文以温度和 S_{OC} 为桥梁,对比实验数据,分析得出电池内部参数对锂离子电池的内阻影响.电池的极化内阻由锂离子在电极活性材料中的固相扩散系数决定;电池的欧姆内阻由电池的总电导率决定.

参考文献:

- [1] 魏学哲, 徐玮, 沈丹. 锂离子电池内阻辨识及其在寿命估计中的应用[J]. 电源技术, 2009, 33(3): 217.
WEI Xue zhe, XU Wei, SHEN Dan. Internal resistance identification of Li-ion battery and its application in battery life estimation [J]. Chinese Journal of Power Sources, 2009, 33 (3): 217.
- [2] Doyle M, Newman J, Gozdz A S, *et al.* Comparison of modeling predictions with experimental from plastic lithium ion cells[J]. Journal of the Electrochemical Society, 1996, 143 (6): 1890.
- [3] Doyle M, Fuller T F, Newman J. Modeling of galvanostatic charge and discharge of the lithium/polymer/insertion cell[J]. Journal of the Electrochemical Society, 1993, 140(6): 1526.
- [4] Scosati B, Garche J. Lithium batteries: Status, prospects and future[J]. Journal of Power Sources, 2010, 195: 2419.
- [5] Guo Meng, Sikha G, White R E. Sing-particle model for a lithium-ion cell: thermal behavior [J]. Journal of the Electrochemical Society, 2011, 158(5): 122.
- [6] Guo Meng, White R E. Thermal model for lithium ion battery pack with mixed parallel and series configuration [J]. Journal of the Electrochemical Society, 2011, 158(10): 1166.
- [7] Nyman A, Zavalis T G, Elger R, *et al.* Analysis of the polarization in a Li-ion battery cell by numerical simulations [J]. Journal of the Electrochemical Society, 2010, 157(11): 1236.
- [8] 郭宏榆, 姜久春, 王吉松, 等. 功率型锂离子电池的内阻特性[J]. 北京交通大学学报, 2011, 35(5): 119.
GUO Hongyu, JIANG Jiuchun, WANG Jisong, Characteristic on internal resistance of lithium-ion power battery [J]. Journal of Beijing Jiaotong University, 2011, 35(5): 119.

3 结论

结合多孔电极理论,对锂离子电池进行了内阻

- [9] 徐晓东,刘洪文,杨权. 锂离子电池内阻测试方法研究[J]. 中国测试, 2010,36(6):24.
XU Xiaodong, LIU Hongwen, YANG Quan, Study on impedance measurement about lithium ion batteries [J]. China Measurement & Test, 2010,36(6):24.
- [10] 王宏志,武俊峰. 基于 LabVIEW 的锂离子动力电池内阻测试系统[J]. 自动化技术与应用, 2009,28(4):80.
WANG Hongzhi, WU Junfeng. Inner resistance measurement system for li-ion power battery based on LabVIEW [J]. Instrumentation and Measurement, 2009,28(4):80.
- [11] Churikov A V, Volgin M A, Pridatko K I. On the determination of kinetic characteristics of lithium intercalation into carbon[J]. *Electrochimica Acta*, 2002,47(17):2857.
- [12] Dao T, Vyasarayani C P, McPhee J. Simplification and order reduction of lithium-ion battery model based on porous-electrode theory[J]. *Journal of Power Sources*, 2012,198:329.
- [13] 周骏,李琪,乔庆东. 提高锂离子电池正极材料 LiFePO_4 电导率的方法[J]. 化工科技, 2011,19(2):55.
ZHOU Jun, LI Qi, QIAO Qingdong. The method of improving the electrical conductivity of the LiFePO_4 battery anode material [J]. Science & Tecnology in Chemical Industry, 2011,19(2):55.
- [14] Rissouli K, Benkhoulja K, Ramos-Barrado J R, *et al.* Electrical conductivity in lithium orthophosphates [J]. *Materials Science and Engineering*, 2003,98(3):185.
- [15] Renganathan S, White R E. Semianalytical method of solution for solid phase diffusion in lithium ion battery electrodes: Variable diffusion coefficient[J]. *Journal of Power Sources*, 2011,196(1):442.
- [16] Andriiko A A, Rudenok P V, Nyrkova L I. Diffusion coefficient of Li^+ in solid-state rechargeable battery materials [J]. *Journal of Power Sources*, 1998,72(2):146.
- [17] 熊利芝,梁凯,何则强. 锂离子在 LiVOPO_4 中的扩散系数的测定[J]. 吉首大学学报:自然科学版, 2011,32(1):85.
XIONG Lizhi, LIANG Kai, HE Zeqiang. The testing method of lithium ion diffusion coefficient in LiVOPO_4 [J]. *Journal of Jishou University: Natural Science*, 2011,32(1):85.
- [18] Bohnke C, Bohnke O, Fourquet. Electrochemical intercalation of lithium into $\text{LiLaNb}_2\text{O}_7$ perovskite [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1997,144(4):1151.
- [19] Liu P, Wu H. Diffusion of lithium in carbon[J]. *Solid State Ionics*, 1996,92(1/2):91.
- [20] Zheng W, Shui M, Shu J, *et al.* GITT studies on oxide cathode $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ synthesized by citric acid assisted high-energy ball milling [J]. *Bulletin of Materials Science*, 2013,36(3):495.
- [21] Dees D W, Kawauchi S, Abraham D P, *et al.* Analysis of the galvanostatic intermittent titration technique (GITT) as applied to a lithium-ion porous electrode[J]. *Journal of Power Sources*, 2009,189(1):263.
- [22] 粟智,翁之望. 交流阻抗法测定锂离子电池正极材料的导电率[J]. 计算机与应用化学, 2011,28(5):623.
SU Zhi, WENG Zhiwang. AC impedance method to measure the conductivity of the lithium ion battery cathode material [J]. *Computers and Applied Chemistry*, 2011,28(5):623.
- [23] Levi M D, Aurbach D. Diffusion coefficients of lithium ions during intercalation into graphite derived from the simultaneous measurements and modeling of electrochemical impedance and potentiostatic intermittent titration characteristics of thin graphite electrodes [J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 1997,101(23):4641.