





锂离子电池全寿命不可逆镀锂原位定量检测

EI检索

SCI基础版 工程技术I区





SCI Q1

IF 9.79

苟泽友^{a,b}, 傅江^{a,c}, 建工主^{a,b}, 王雪媛^{a,b}, 高雅市^{a,b}, 广帅^{a,d}, 魏雪哲^{a,b}, 戴海峰^{a,b}  ^A 同济大学汽车学院, 上海, 201804^b 同济大学清洁能源汽车工程中心, 上海 201804^c 同济大学机械工程博士后流动站, 上海, 201804^d 同济大学高等研究院, 上海 200092

电子 上海艾新能源创新平台有限公司, 上海, 201804, 中国

2022 年 11 月 14 日收到, 2023 年 2 月 9 日修订, 2023 年 2 月 23 日接受, 2023 年 3 月 1 日在线提供, 记录版本 2023 年 3 月 1 日。

显示较少  大纲 |  分享  引用  easyScholar文献收藏<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2023.232892> [获得权利和内容](#) 

强调

- 解决了post-mortem导致的老化信息不连续的问题。
- 清楚地探索了不可逆锂电镀的演变过程。
- 清楚地探索了 SEI 膜厚度的演变过程。
- 提出了不可逆锂电镀的原位定量检测。
- 构建了在线全生命周期不可逆镀锂检测框架。

抽象的

不可逆的锂电镀是一种不需要的副反应, 具有加速降解以破坏锂离子电池 (LIB) 电化学性能的高风险。目前, 现有的不可逆镀锂检测方法多为定性或死后定量, 尚缺乏有效的不可逆镀锂原位定量检测方法。在此, 提出了一种在 LIB 的整个生命周期内进行原位定量不可逆锂电镀检测的方法。针对低温和大电流两种滥用场景设计多电池并联老化实验。通过使用扫描电子显微镜 (SEM)、电感耦合等离子体质量 (ICP) 和 Argon-CP 技术, 探索了不可逆锂电镀的定性演变和定量检测方法。为了使所提出的检测方法无损, 分析了两个原位因素, 以建立与测量的不可逆锂电镀的映射关系。这使得在没有验尸的情况下, 不可逆锂电镀首次仅通过从循环数据中提取的原位因素进行定量测量成为可能。我们的工作为不可逆锂电镀的定量和车载检测提供了可能, 这对于电池预测和健康管理 (PHM) 的发展以及梯次利用具有重要意义。

图形概要



下载: 下载高分辨率图像 (263KB)

下载: 下载全尺寸图像

< 期

下 >

关键词

锂离子电池; 多电池并行老化实验; 不可逆锂电镀; 原位定量检测法

1. 介绍

锂离子电池 (LIBs) 作为节能减排政策的主要贡献者, 近年来在电动汽车 (EVs) 和储能系统 (EESs) 中得到广泛应用[1], [2], [3]。然而, 与汽油车的加油时间相比, 从客户的角度来看, 明显更长的充电时间是一个很大的缺点。将充电时间减少到 15-20 分钟 (即, 充电电流增加 3 或 4 倍) 将显著缩小与加油时间的差距, 并促进 EV 进入汽车大众市场 [4]。此外, 在低温条件下, 锂离子电池的循环寿命和安全性能也会严重下降, 这已成为锂离子电池进一步发展的关键瓶颈[5]、[6]、[7]。锂离子电池在充放电过程中, 石墨负极经常会发生正常的锂脱嵌, 这可能伴随着石墨层间距的收缩和膨胀, SEI膜的形成, 可逆锂和不可逆锂电镀的沉淀和再溶解。为了进一步提高 LIBs 的性能, 对失效机理进行了大量研究, 发现不可逆的锂电镀是导致容量快速衰减甚至热失控的重要原因 [8], [9], [10], [11]。

现有的安全保护监测指标通常基于电池电压和温度[12]、[13]、[14]。但是, 温度和电压在反映电池内部状态时具有滞后性。当外部性能发生明显变化时, 再通过干预或维护来防止电池失效就来不及了, 或错过了最佳时期。因此, 原位定量检测不可逆锂电镀作为重要的内部指标, 对于电池寿命和安全性的提升具有重要意义, 可为早期发现容量骤降等故障奠定基础, 内部短路和热失控。

近年来, 对不可逆锂电镀的检测做出了相当大的努力, 其方法可分为物理锂电镀检测法和电化学锂电镀检测法两大类[15], [16], [17], [18]。大多数物理检测方法都是基于拆解电池的验尸方法。同时, 可以使用透明外壳等定制电池进行实验, 达到原位检测的目的[19]。常用的物理检测方法有光学法、X射线衍射 (XRD) 法、核磁共振法(NMR)方法、原始中子方法和超声检测方法。光学检测方法如光学显微镜 (OM) [20]、拉曼光谱[21]、扫描电子显微镜 (SEM) [22]、[23]、[24]、透射电子显微镜 (TEM) [25]、[26]等方法[27]多用于锂电镀表面形貌观察, 难以进行定量分析。XRD技术广泛应用于锂电镀的定性和定量分析, 且不破坏材料[28], [29], [30], [31]。水等。[28]将XRD技术应用于Li-O₂电池, 首次揭示了不同老化状态和不同放电深度下负极成分的变化。然而, XRD技术往往基于定制电池, 存在普通X射线强度难以穿透外壳的问题, 因此其应用受到限制。格雷等人。[32, 33]首次将核磁共振技术应用于锂电对称电池, 探索内部锂电晶体生长行为。然而核磁共振技术往往需要拆解电池, 存在对电池造成不可逆损坏的缺点。大崎等人。[34]探索了锂电镀的超声无损检测方法。本研究基于超声波对气体的敏感性来检测锂电镀层与电解液的反应和放气。但放气反应是锂电镀后的延迟特征, 不能及时反映电池的锂电镀状态。

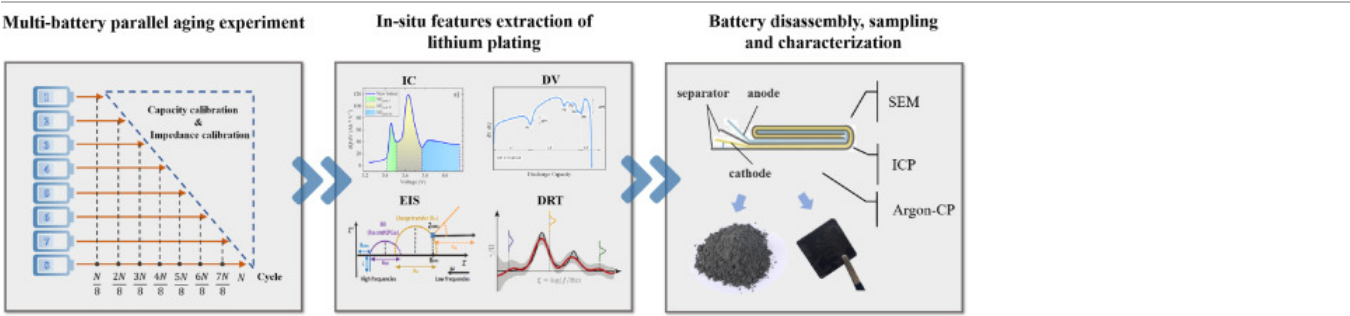
与上述物理检测方法相比, 电化学检测方法具有无需使用专用设备、无需定制电池、无破坏性拆解电池、操作简单等优点。因此, 电化学方法也被认为是理想的锂电镀检测方法, 但不能对锂电镀进行定量检测。常用的电化学检测方法有增量容量差分电压 (IC-DV) 法[35]、[36]、[37]、[38]、[39]、[40]、Arrhenius法[41]。、内阻-容量法 (RQ法) [42, 43]和弛豫时间分布 (DRT) 法[44]。聪明等。[38]通过放电电压平台鉴别锂电镀, 认为电压平台的长短是锂电镀量的指标。Petzl 等人。[39]分析放电曲线得到IC曲线, 通过观察是否有极小值来诊断锂电镀。Arrhenius方法认为, 电池容量下降完全源于锂电镀和固体电解质界面 (SEI) 膜的生长。如果容量老化不符合Arrhenius标准, 则认为容量退化是由SEI的生长和锂电镀引起的, 这证明了锂电镀的发生。张等。[43]使用RQ方法诊断是否发生了锂电镀。因为导电性锂电金属在负极表面析出的效果优于SEI膜, 在容量退化程度相同的情况下, 锂电镀电池的内阻更小。因此, RQ曲线的趋势可以知道是否发生了锂电镀。

尽管已经有上文讨论的锂电镀检测的研究, 但仍有一些障碍需要进一步克服。(1)大部分检测方式都是异地, 需要拆卸电池。即使可以对锂电镀进行定量分析, 也不允许将电池信息的中断应用于锂离子电池的在线分析。(2)大多数原位方法只能定性分析锂电镀, 不能定量分析。(3)无法区分可逆和不可逆锂电镀。事实上, 不可逆的锂电镀是导致容量快速衰减的关键原因, 这将损害电池的健康和安全性能[45]。因此, 目前急需一种原位方法来检测和量化锂离子电池全寿命周期内的不可逆锂电镀。

本文提出了一种电池不可逆镀锂的原位定量检测方法。针对低温大电流应用场景，设计了多电池并行老化实验和不可逆镀锂检测的验尸实验。利用扫描电子显微镜（SEM）、电感耦合等离子体质谱（ICP）和Argon-CP技术，探索了锂电镀的定性演变和不可逆锂的定量检测方法。同时，为了使不可逆镀锂检测方法具有非破坏性，选择并分析了两个最优的原位表征因子，建立了原位表征因子与被测不可逆镀锂的映射关系，从而可以通过电压和阻抗信息直接测量不可逆锂电量。该工作填补了锂离子电池不可逆镀锂原位定量检测的空白，为电池预测与健康管理（PHM）和安全预警做出了重要贡献。

2. 实验

低温大电流充电条件容易诱发电池镀锂，造成不可逆的锂沉积积累。本文针对低温大电流极端滥用工况，设计了两组多电池并联老化实验，示意图如图1所示。每个实验组使用8节电池，在不同老化阶段进行标定拆解，对所有电芯进行容量标定和阻抗标定实验，观察所有电芯健康状态的一致性是否稳定。通过校准实验，我们使用IC-DV、EIS和DRT方法提取电池多维特征以获得不可逆锂电镀的潜在原位特征因子。紧接着，我们依次对电池进行充分放电、拆解、表征，保证了拆解电芯的负极没有可逆析锂。通过ICP、SEM和氩离子切割和抛光（Argon-CP）方法，对电池不可逆镀锂进行检测和量化。



下载 :[下载高分辨率图像 \(447KB\)](#)

下载 : [下载全尺寸图像](#)

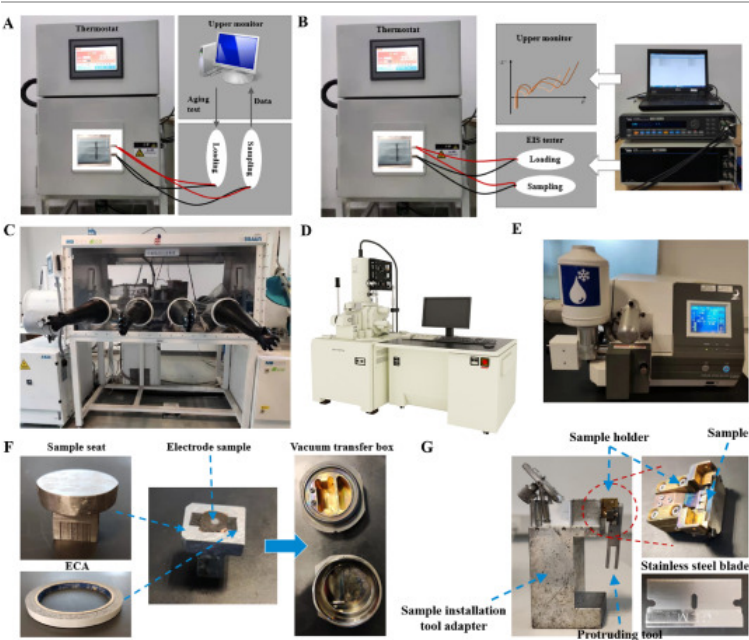
图 1。电池老化和表征实验程序。

通过以上流程，在保证并联老化电芯强一致性的前提下，我们可以得到整个老化过程中外部特征因素和内部不可逆镀锂的连续演化过程，解决了原位和老化过程的不连续性。电池验尸造成的异地信息。实验中的细胞信息和详细步骤将在后面的内容中进行介绍。

2.1 。锂离子电池和循环环境

本文实验电芯为定制化软包电池。正极材料为 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ (NCM811)，负极材料为石墨。使用1 mol LiPF_6 的市售电解液，还含有另外两种溶剂：碳酸亚乙酯（EC）和碳酸二乙酯（DEC），它们的重量含量分别为12.36%、43.82%和43.82%。定制电池额定容量为1Ah，充电截止电压为4.2V，放电截止电压为3V。

实验电池的正极片和负极片连接到电池充放电测试系统（Maccor）的负载和采样端，恒温器用于保持恒温。对实验电芯进行恒流恒压老化测试（CC-CV），如图2A所示，低温老化和大电流老化条件的详细步骤如表1和表2。



下载 :[下载高分辨率图像 \(824KB\)](#)

下载 : [下载全尺寸图像](#)

图 2。锂离子电池老化、校准和表征实验设备。

表 1。低温老化实验步骤。

不。	脚步	电流 (A)	结束条件	温度 (°C)
1个	休息		4小时	-5
2个	抄送费用	0.5	截止电压：4.2V	-5
3个	简历收费		截止电流：0.02A	-5
4个	休息		4小时	-5
5个	恒流放电	0.5	截止电压：3V	-5
6个	CV放电		截止电流：0.02A	-5
7	重复以上步骤			

表 2。大电流老化实验步骤。

不。	脚步	电流 (A)	结束条件	温度 (°C)
1个	休息		2小时	25
2个	抄送费用	4.5	截止电压：4.2V	25
3个	简历收费		截止电流：0.02A	25
4个	休息		2小时	25
5个	恒流放电	2个	截止电压：3V	25
6个	CV放电		截止电流：0.02A	25
7	重复以上步骤			

2.2 。容量校准和阻抗校准实验

上述所有电池校准实验都将在额定电流和室温下进行。目的是提取老化的特征因子，检测剩余细胞的一致性。低温组每30-90个周期校准一次，而常温高电流组每20-50个周期校准一次。具体循环间隔根据电池健康状态（SoH）进行调整。为了使IC-DV方法能够提取有效的特

征因子，校准电流为0.1A。阻抗校准使用了TOYO Corporation China的设备，并在50%荷电状态（SoC）下对电池进行了测试。试验台如图2B所示。

2.3 。细胞验尸和表征实验

死后实验是各种锂离子电池异位表征实验的前提。电池的验尸需要在充满氩气的连体手套箱中进行，以防止样品氧化或污染。如图2C所示，连体手套箱（MBRAUN-MB-200B-MOD）提供了一个隔离空气的环境，里面充满了惰性气体。完成标定实验的电池将被送入手套箱，进行拆解取样。

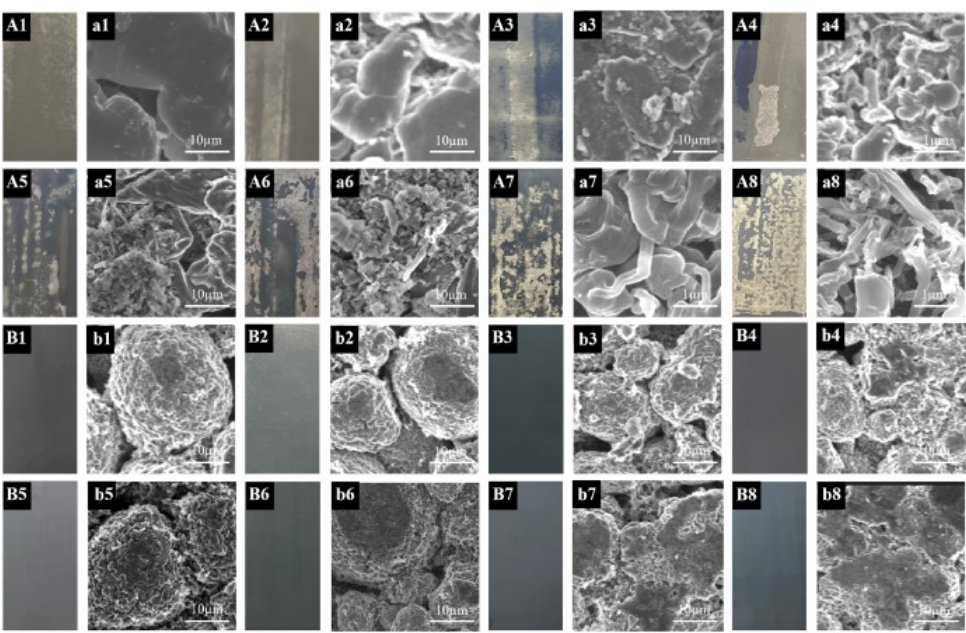
在拆卸程序之后，使用三种表征方法来探索不可逆锂沉积的量化，分别是 SEM、ICP 和 Argon-CP。通过SEM（JEOL JSM-7610FPLUS）观察正极、负极和隔膜的表面，从而确认锂电镀的发生，如图2 D所示。另外，样品需要切割和抛光以得到它的水平截面，得到的水平截面还需要用SEM观察，CP器件（IB-19520CCP）如图2E所示。为了检测其中锂和磷的含量示例中，使用了ICP（VARIAN 720-ES）。

特别地，为了保证样品在从手套箱转移到SEM的过程中始终处于真空环境中，需要使用真空转移箱，如图2F所示。同样，对于离子束切割，截面抛光仪要求样品露出样品架100μm。为实现这一目标，需要使用样品安装工具适配器、突出工具和样品架，如图2 G所示。

3 . 结果与讨论

3.1 。不可逆镀锂定量检测方法

随着锂离子电池在极端运行条件下的快速老化，不可逆析锂逐渐积累，不可逆镀锂的定量检测成为核心问题。针对这一问题，利用SEM、ICP和Argon-CP技术，探索了负极镀锂的定性演变和不可逆锂的定量检测方法。以低温组为例，分析不同老化程度下电极表面的宏观和微观形貌变化，如图3所示。



[下载:下载高分辨率图像\(1MB\)](#)

[下载：下载全尺寸图像](#)

图 3。低温组阴极和阳极的表面形貌和SEM图像。(A,a)低温组8个电池的阳极表面形貌和SEM图，数字1~8分别对应死后顺序；(B, b)低温组8个电池的正极表面形貌和SEM图，数字1~8分别对应死后顺序。

对于阳极，如图3 A（1-8）所示，从宏观角度可以看出石墨表面出现白色沉积物。这种白色沉积物是析出的锂元素缓慢氧化形成的，即镀锂。并且随着电池老化，白色沉积物的覆盖面积增加，说明镀锂现象更加严重。从微观角度看，通过SEM，可以在白色沉积区域看到大量的锂枝晶。对于正极，如图3 B（1-8）所示，宏观上没有明显的老化变化，表面仍然光滑，正极材料与集电器紧密结合。从微观层面看，正极颗粒表面有一层很薄的薄膜，也称为阴极电解质界面（CEI）膜。

此外，为了探究内部状态，采用Argon-CP技术切割电池正负极样品，得到两个电极的横截面形貌。结合高倍率下的SEM技术，探究了电极的横截面和表面膜厚度。此处选取低温组的代表性横截面图像进行分析，如图4所示。从图4 A和B可以看出，阴极颗粒的直径约为5-20μm，部分颗粒破碎，可能是老化或电池制造造成的。在整个实验过程中，CEI膜的厚度很难测量。在图4 C中，经过480次循环后，薄膜厚度仅为30-60 nm左右。

图 5。定量测量两个实验组的不可逆锂损失。(A)低温大电流组容量老化曲线；(B)低温组SEI膜厚度统计箱图和正态分布曲线；(C)大电流组SEI膜厚度统计箱图和正态分布曲线；(D)平均厚度随老化演变的拟合曲线；(E)完全放电的 ILL 成分；(F) ICP 测量的阳极总 ILL；(G) 锂盐中的锂含量；(H) SEI膜的 ILL；(I) 锂电镀的 ILL。

为了定量检测锂离子电池的不可逆锂电镀，需要对负极中所含的不可逆锂损失（ILL）进行定量测量。特别是在验尸前，阳极采用CV策略放电，截止电流为0.02A，此时的阳极大致处于完全放电状态。因此，ICP检测的负极中的ILL主要包括三类，即SEI膜中的ILL、锂电镀层中的ILL和锂盐中的ILL，如图5E所示。图5F为ICP检测到的负极总ILL，低温组和大电流组在各个老化级别的ILL非常接近。值得注意的是，在负极的ICP测试中，测量了Li和P两种元素的含量。原因是电解液中的锂盐仍然会附着在完全放电的阳极上，这些锂元素也会被ICP检测到。由于我们使用的电解液只含有一种含锂电解液，即LiPF₆，而且Li与P的比例为1:1，所以P的量可以用来排除锂盐中Li引起的误差，测量结果，以及锂盐中所含的锂含量变化如图5所示G。因此，我们通过P元素的测定排除了锂盐中的锂含量，只要排除了SEI膜中的ILL，其余完全ILL在镀锂中，即不可逆镀锂。

这里，根据前人杰出学者的研究[46, 47]，假设石墨颗粒为球体，SEI膜生长在球体表面。通过测量SEI膜的平均厚度，我们假设SEI膜在球体表面产生了一层厚度均匀的膜。另外，一般情况下，电池在第0循环时没有镀锂，此时ICP测得的锂含量全部来源于SEI膜和锂盐。因此，此时锂元素的量与SEI膜体积的比值即为单位体积SEI膜中锂元素的含量，SEI膜中所含的ILL和不可逆镀锂量为方程式(1)、(2)，它们的数量演化如图5H和I所示。

$$Li_{SEI} = (Li_{ICP,0\ cycle} - Li_{Salt}) \times \frac{\frac{4}{3}\pi((r+\Delta d_{i\ cycle})^3 - r^3)}{\frac{4}{3}\pi((r+\Delta d_0)^3 - r^3)} \quad (1)$$

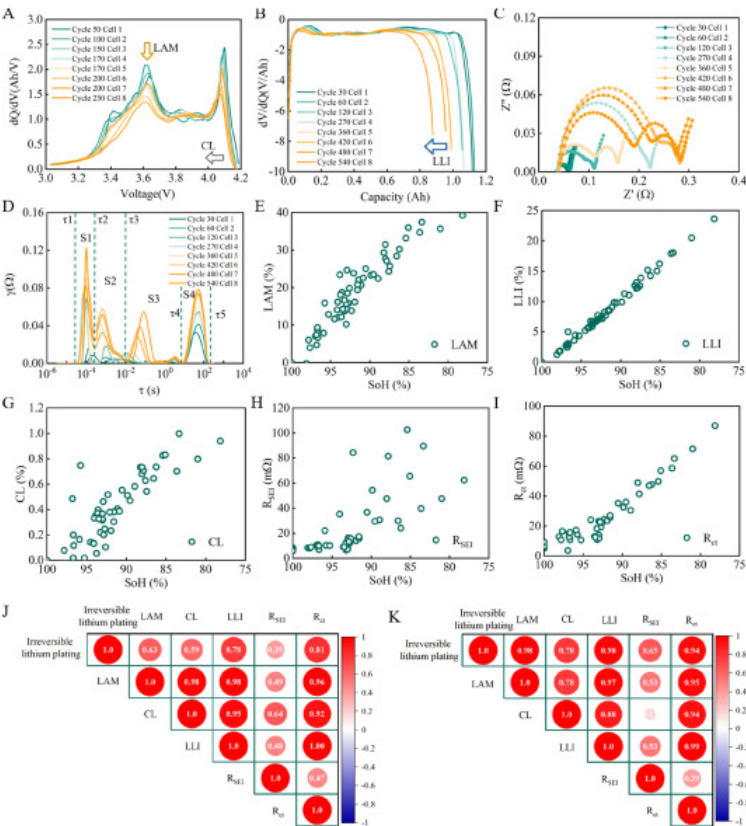
$$Li_{Plating} = Li_{ICP} - Li_{SEI} - Li_{Salt} \quad (2)$$

在哪里 Li_{SEI} 是SEI片中的ILL， $Li_{ICP,0\ cycle}$ 是在0循环时由ICP测量的完全放电时阳极的ILL， Li_{Salt} 是通过ICP测量的锂盐中的锂含量， r 是石墨颗粒的平均半径，为10.82 μm从SEM-Argon-CP获得的横截面测量获得， i 是拆解电池的老化循环次数， $Li_{Plating}$ 是锂电镀的ILL。

基于上述方法，对镀锂层和SEI膜中所含的ILL进行了定量检测，并探索了其在不同老化水平下的演变。比较图5H和I，在两种情况下，SEI引起的ILL的增长率随着老化而降低，而锂电镀引起的ILL的增长率正在增加。值得注意的是，该方法检测到的镀锂引起的ILL为不可逆镀锂。

3.2。原位表征因子的提取与分析

为了使不可逆镀锂检测方法无损检测，选取5个原位表征因子进行分析，建立原位表征因子与被测不可逆镀锂的映射关系。对于锂离子电池的在线应用，电池电压和阻抗绝对是信息量最大的。因此，本文分别采用IC-DV、EIS和DRT方法对电压数据和阻抗数据进行原位表征因子提取。以低温组为例，不同老化程度下的表征因素及其与上节测得的不可逆镀锂的相关性如图6所示。



下载：下载全尺寸图像

图 6。原位表征因子提取及相关分析。(A)低温组IC曲线；(B)低温组DV曲线；(C)低温组EIS曲线；(D)低温组DRT曲线；(E) LAM 的定量结果；(F) LLI的定量结果；(G) CL的定量结果；(H) 定量结果 R_{SEI} ；(I) 量化结果 R_{ct} ；(J) 不可逆镀锂与低温组原位表征因素的相关热图分析；(K) 不可逆镀锂与大电流组原位表征因素的相关热图分析。

IC-DV方法广泛应用于电池老化研究领域，通过对充电或放电曲线进行微分得到。在IC-DV曲线中，峰谷的高度变化和位置偏移与老化机制有着密切的联系。因此，许多学者借助锂库存损失（LLI）、活性物质损失（LAM）和电导率损失（CL）这三种机制相关的降解模式（DM）对其曲线特征进行了量化[48, 49]。如图 6 A 和 B 所示，最大电压 U_{max} 在IC曲线量化CL，最大容量 Q_{max} DV曲线中的用于量化 LLI，峰值 $\frac{\Delta Q}{\Delta U}$ 与 IC 曲线中的 LAM 有关，用于量化 LAM。最终，基于IC-DV方法的三种DM的定量公式如下。

$$CL = \frac{U_{max, fresh} - U_{max, aging}}{U_{max, fresh}} \times 100\% \quad (3)$$

$$LLI = \frac{Q_{max, fresh} - Q_{max, aging}}{Q_{max, fresh}} \times 100\% \quad (4)$$

$$LAM = \frac{\frac{\Delta Q}{\Delta U}_{fresh} - \frac{\Delta Q}{\Delta U}_{aging}}{\frac{\Delta Q}{\Delta U}_{fresh}} \times 100\% \quad (5)$$

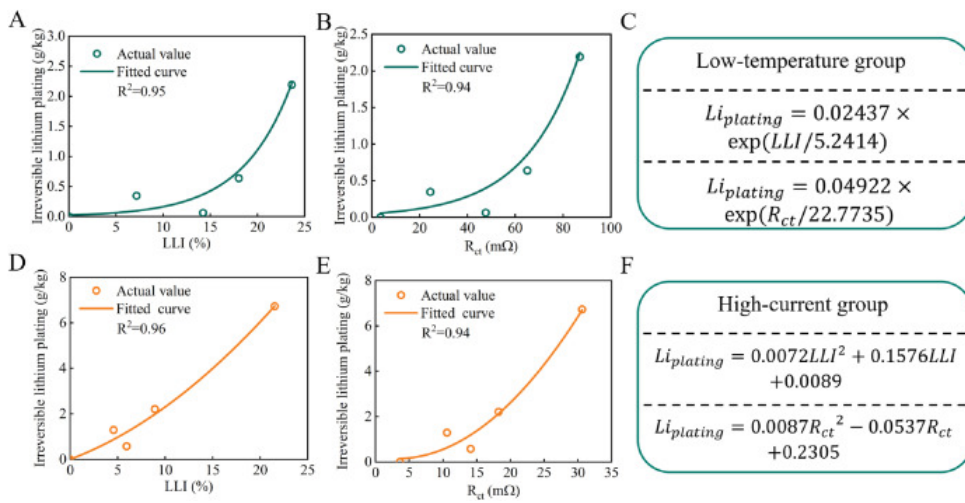
与IC-DV方法不同，EIS方法更侧重于电池的功率特性，会深入分析电池在不同频率下的阻抗。根据实验方案，选择0.01Hz~10kHz的频率范围，既保证EIS与横轴有交点，可以表征欧姆电阻，同时超高频部分不要太长。另外，不同SoC下EIS的变化趋势基本一致，这里选取50% SoC数据进行详细介绍，8个低温电池的EIS信息如图6C所示

然而，EIS总是需要结合等效电路模型（ECM）进行分析[50, 51]，通过参数识别来表征内部电化学过程。同时，相同的EIS数据与不同的ECM可以拟合出不同的结果，这使得EIS的分析结果往往充满了模糊性和不确定性[52, 53]。为了解决上述问题，DRT被提出并广泛应用于分析电池老化的相关问题[54]。DRT可以确定时间常数的个数及其频率范围，大大降低了EIS分析中的不确定性。不同的电化学过程具有不同的弛豫时间分布，因此可以通过DRT分析来区分不同的电化学过程。DRT 可用于将极化过程分离和量化为四个电阻[55]，即欧姆电阻 R_{ohm} ，接触电阻 R_c ，界面电阻 R_i 和扩散阻力 R_d 。此外，界面电阻 R_i 与电荷传输和电荷转移反应有关，分为SEI膜电阻 R_{SEI} 和转移阻力 R_{ct} 。如图 6 D所示，DRT 曲线由 S1、S2、S3 和 S4组成，对应于 R_c 、 R_{SEI} 、 R_{ct} 和 R_d ，时间常数范围为 $\tau_1 - \tau_2$ 、 $\tau_2 - \tau_3$ 、 $\tau_3 - \tau_4$ 和 $\tau_4 - \tau_5$ 分别[54]。应该注意的是 R_{ohm} 无法用DRT曲线表征，其电阻值可通过DRT工具直接计算[56]。

基于上述方法，从电压和阻抗信息中，筛选出5个与不可逆镀锂呈正相关的原位表征因子，即LAM、LLI、CL、 R_{SEI} 和 R_{ct} 。它们随电池老化的演变如图6 E-I所示。从图中可以看出，5个表征因子均随着电池老化呈现上升趋势，与实测不可逆镀锂的变化趋势呈正相关。此外，图6 J和K分别是低温组和高电流组特征因子与实测不可逆锂电镀的相关热图。对于低温组电池，LLI 和 R_{ct} 与不可逆锂电镀具有最强的相关性。对于大电流组，LAM、LLI、 R_{ct} 不可逆镀锂高于0.94。对于LLI，它是一个描述活性锂离子损失的指标，活性锂离子的损失与不可逆的锂电镀密切相关，尤其是当电池进入非线性老化时。因此，LLI 与不可逆锂电镀之间存在很强的相关性。 R_{ct} 与电池中的电荷转移过程有关，也与不可逆的锂电镀密切相关。阻力越大 R_{ct} ，锂离子在负极的插入反应越困难，越容易导致镀锂。对于LAM，它与活性物质的结构转变和电解质的分解有关。活性物质的损失也会导致可回收活性锂离子的减少。然而，LAM仅与大电流条件下的不可逆锂电镀有很强的相关性，而这种相关性对于低温老化电池来说是微弱的。因此，为了使提取的表征因子同时适应低温和大电流条件，本文将电压数据提取的 LLI和 R_{ct} 选择由阻抗数据提取的参数作为不可逆镀锂的最佳原位定量表征因子。

3.3。锂离子电池全寿命不可逆镀锂原位定量检测方法及服务框架

基于多电池平行老化实验，分别得到了不同老化水平下低温组和大电流组不可逆镀锂的定量测量及其对应的最优原位表征因子。结合上述优化的LLI原位定量表征因素和 R_{ct} ，提出了一种在 LIBs 的整个生命周期中的原位定量不可逆锂电镀检测方法。图 7 A、B 为 LLI 特征因子与 R_{ct} 和低温条件下的不可逆锂电镀。图7C为其定量方程式，通过该方程式，无需事后分析，只需对电压数据或阻抗数据进行简单处理，即可知道类似工况电池的真实不可逆镀锂情况。对于大电流组的电池，如图7所示还建立了DF、原位特征因子与不可逆镀锂的映射关系和定量方程。另外，对于低温组的电池，由于充电电流小，不可逆镀锂在前期几乎是不可累积的。对于大电流组的电池，镀锂情况发生得更早，也更严重。



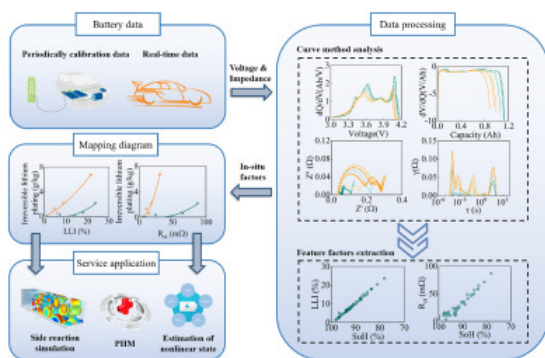
下载: 下载高分辨率图像 (568KB)

下载: 下载全尺寸图像

图 7。2个实验组不可逆镀锂与原位因素的关系及定量方程 (B) 不可逆锂电镀的关系曲线，其特征为 R_{ct} 低温组；(C) 低温组不可逆镀锂原位定量检测方程；(D) 大电流组以 LLI 为特征的不可逆镀锂关系曲线；(E) 不可逆锂电镀的关系曲线，其特征在于 R_{ct} 大电流组；(F) 大电流组不可逆镀锂的原位定量检测方程。

从以上分析可以看出，低温大电流条件下取两个典型的特定工况（ -5°C ，0.5A和 25°C ，4.5A）进行原位定量检测不可逆的锂电镀。并且从结果来看，温度和电流这两个影响因素对电池的镀锂副反应有着不同的影响。当电池仅处于低温或大电流等极端工作条件之一时，不可逆锂电镀可以通过本文得到的结论直接进行原位量化。同时，由于该方法得到的是每单位正极活性物质的 ILL，因此该方法适用于同一正电极材料下的多种类型电池。但是，面对非标准温度和非标准电流的耦合时，不可逆镀锂原位定量检测方法的定量方程也应该耦合，这需要大量的实验来验证。当然，本工作提出的实验设计和过程适用于其他工况下不可逆镀锂的定量探索。在非标准温度和非标准电流条件下，研究人员可以使用我们提出的实验流程，通过相应的工况实验获得不可逆镀锂的原位定量检测方法。

此外，基于提出的原位定量不可逆镀锂检测方法，构建了在线 LIB 全寿命不可逆镀锂定量检测服务框架，如图 8 所示。据我们所知，这项工作首次尝试在线量化 LIB 的不可逆锂电镀。不可逆镀锂的积累不仅会导致容量快速衰减，还可能引起电池的非线性老化和安全失效问题。因此，开发这种在线不可逆镀锂定量检测有助于丰富在线电池信息的维度，除了电压、温度、电流、阻抗等，这对深入电池建模、PHM、和准确估计各种非线性状态。



下载: 下载高分辨率图像 (491KB)

下载: 下载全尺寸图像

图 8。在线 LIB 全寿命不可逆镀锂定量检测服务框架。

4. 结论

不可逆的锂电镀是锂离子电池快速老化的重要原因，也可能导致严重的安全隐患。只有了解电池内部不可逆镀锂的程度，才能准确评估锂离子电池的实际老化和安全状态。但是，目前对于不可逆镀锂量的定性分析，只能通过一些原位的方法，即知道是否发生，或者通过电池的验尸进行定量分析。

本文提出了一种不可逆镀锂的原位定量检测方法。通过设计多电池并行老化实验，探索电池内部不可逆镀锂的演化过程，解决了后验过程导致电池信息不连续的问题。此外，通过 SEM、Argon-CP 和 ICP，提出了不可逆镀锂量的定性检测方法。为使不可逆镀锂检测方法无损检测，结合 IC-DV、EIS 和 DRT 方法，选取两个最优的原位表征因子并进行分析，建立原位表征因子与原位表征因子之间的映射关系。测量不可逆锂电镀。最终，在没有验尸的情况下，首次仅通过从循环数据中提取的原位特征因子对电池内部不可逆镀锂进行定量测量。此外，我

们应用原位定量不可逆镀锂检测方法，构建在线锂离子电池全寿命不可逆镀锂定量检测服务框架，为在线实时全寿命老化状态评估和故障诊断提供重要依据。电动汽车中的锂离子电池，[EES](#)和梯队利用。此外，重要的是，该方法有望扩展到锂离子电池以外的其他电池材料系统，这将为电池应用的发展做出重要贡献。

CRediT 作者贡献声明

Heze You：概念化、方法论、验证、形式分析、验证、数据管理、写作——原稿、可视化、写作——评论和编辑。**江波**：写作-审稿和编辑。**Jiangong Zhu**：资金收购，写作 - 评论和编辑。**Xueyuan Wang**：概念化，写作 - 评论和编辑。**Gaoya Shi**：软件，写作——原稿，验证。**韩广帅**：资源。**Xuezhe Wei**：资源，资金收购。**戴海峰**：调查、概念化、资源、监督、资金收购、项目管理、写作-评论和编辑。

竞争利益声明

作者声明，他们没有已知的可能影响本文报告的工作的竞争经济利益或个人关系。

致谢

这项工作得到了国家自然科学基金（NSFC，批准号[U20A20310](#)）和上海市学术/技术研究带头人计划（[22XD1423800](#)）的资助，也得到了中国国家自然科学基金（NSFC，批准号）的资助。[52107230](#)，编号[52176199](#)）。

推荐文章

数据可用性

作者无法或选择不指定使用了哪些数据。

参考

- [1] M.-K. 陈,福勒 _
锂离子电池故障诊断算法综述：当前进展与未来挑战
算法, 13 (2020)
[谷歌学术](#) ↗
- [2] W. Xie , X. Liu , R. He , Y. Li , X. Gao , X. Li , Z. Peng , S. Feng , X. Feng , S. Yang
锂离子电池快速充电的挑战和机遇
J. 储能, 32 (2020)
[谷歌学术](#) ↗
- [3] 孙伟 _
诊断锂电池
纳特。纳米技术。 , 13 (2018)
436-436
[谷歌学术](#) ↗
- [4] KG Gallagher 、 SE Trask 、 C. Bauer 、 T. Woehrle 、 SF Lux 、 M. Tschuch 、 P. Lamp 、 BJ Polzin 、 S. Ha 、 B. Long 、 Q. Wu 、 W. Lu 、 DW Dees 、 AN Jansen
通过了解锂离子电池电极的局限性来优化面容量
J.电化学。社会。 , 163 (2015 年) , 第A138 - A149页
[谷歌学术](#) ↗
- [5] B. Liu , Y. Jia , C. Yuan , L. Wang , X. Gao , S. Yin , J. Xu
机械滥用负载下锂离子电池的安全问题和机制：综述
储能材料。 , 24 (2020 年) , 第85 - 112页
 [查看PDF](#) [查看文章](#) [在 Scopus 中查看](#) ↗ [谷歌学术](#) ↗
- [6] H. You , J. Zhu , X. Wang , B. Jiang , H. Sun , X. Liu , X. Wei , G. Han , S. Ding , H. Yu , W. Li , DU Sauer , H. Dai
锂离子电池全寿命非线性健康评价
J.能源化学。 , 72 (2022 年) , 第333 - 341页
 [查看PDF](#) [查看文章](#) [在 Scopus 中查看](#) ↗ [谷歌学术](#) ↗
- [7] B. Jiang , H. Dai , X. Wei , Z. Jiang

参数优化的多核相关向量机用于锂离子电池循环老化预测

IEEE Journal of Emerging and Selected Topics in Power Electronics , 11 (2023) , pp. 175 - 186

[View article](#) [交叉引用](#) [在 Scopus 中查看](#) [谷歌学术](#) 

- [8] UR Koleti , A. Rajan , C. Tan , S. Moharana , TQ Dinh , J. Marco

镀锂对电池退化影响的研究

能源 , 13 (2020 年)

[谷歌学术](#)

- [9] T. Ma , D. Xu , M. Wei , H. Wu , X. He , Z. Zhang , D. Ma , S. Liu , B. Fan , C. Lin , L. Liu , F. Wang

动力电池老化过程中电极衰减率不一致导致镀锂的研究

固态离子学 (2020) , p. 345

[View article](#) [交叉引用](#) [在 Scopus 中查看](#) [谷歌学术](#) 

- [10] MW Verbrugge , DR 贝克

表面不均匀性对石墨电极过充和镀锂的影响

J. Phys Energy , 2 (2019)

[谷歌学术](#)

- [11] G. Zhang , X. Wei , X. Tang , J. Zhu , S. Chen , H. Dai

电动汽车用锂离子电池内部短路机理、实验方法和检测方法综述

更新。维持。能源修订版 , 141 (2021 年)

[谷歌学术](#)

- [12] W. Mei , L. Zhang , J. Sun , Q. Wang

研究锂离子电池过充电引起的锂离子沉积的实验和数值方法

储能材料。 , 32 (2020 年) , 第91 - 104页

 [查看PDF](#) [查看文章](#) [在 Scopus 中查看](#) [谷歌学术](#)

- [13] ID Campbell , M. Marzook , M. Marinescu , GJ Offer

锂电镀的可观察性如何？差分电压分析以识别和量化冷锂离子电池快速充电后的锂电镀

J.电化学。社会。 , 166 (2019 年) , 第A725 - A739 页

 [View PDF](#) [交叉引用](#) [在 Scopus 中查看](#) [谷歌学术](#) 

- [14] 江宝,戴 宏,魏晓 _

基于增量容量分析的考虑充电条件的锂离子电池自适应容量估计

申请 能源 , 269 (2020 年)

[谷歌学术](#)

- [15] X. Gao , X. Liu , W. Xie , L. Zhang , S. Yang

锂离子电池镀锂的多尺度观察

罕见的遇见。 , 40 (2021 年) , 第3038 - 3048 页

[View article](#) [交叉引用](#) [在 Scopus 中查看](#) [谷歌学术](#) 

- [16] U. Janakiraman , TR Garrick , ME Fortier

综述—锂离子电池镀锂检测方法

J.电化学。社会。 , 167 (2020 年)

[谷歌学术](#)

- [17] Y. Tian , C. Lin , H. Li , J. Du , R. Xiong

检测锂离子电池阳极上不需要的锂电镀——原位方法综述

申请 能源 , 300 (2021)

[谷歌学术](#)

- [18] D. Liu , Z. Shadike , R. Lin , K. Qian , H. Li , K. Li , S. Wang , Q. Yu , M. Liu , S. Ganapathy , X. Qin , QH Yang , M. Wagemaker , F. Kang , XQ Yang , B. Li

锂电池研究中原位/操作表征技术的最新发展回顾

进阶 母校。 , 31 (2019)

[谷歌学术](#) ↗

- [19] Z. Deng , X. Lin , Z. Huang , J. Meng , Y. Zhong , G. Ma , Y. Zhou , Y. Shen , H. Ding , Y. Huang
锂离子电池先进成像技术的最新进展
进阶 能源母校。 , 11 (2020 年)

[谷歌学术](#) ↗

- [20] F. Ringbeck 、 C. Rahe 、 G. Fuchs 、 DU Sauer
用电学和光学方法鉴定锂离子电池中的锂镀层
J.电化学。社会。 , 167 (2020 年)

[谷歌学术](#) ↗

- [21] T. Rauhala 、 K. Jalkanen 、 T. Romann 、 E. Lust 、 N. Omar 、 T. Kallio
商用石墨/磷酸铁锂电池在模拟电动汽车负载曲线下循环的低温老化机制——事后研究
J. 储能 , 20 (2018 年) , 第344 - 356页

 [查看PDF](#) [查看文章](#) [在 Scopus 中查看](#) ↗ [谷歌学术](#) ↗

- [22] G. Zhang , X. Wei , G. Han , H. Dai , J. Zhu , X. Wang , X. Tang , J. Ye
长期低温循环锂离子电池负极镀锂
J. Power Sources (2021) , p. 484

[谷歌学术](#) ↗

- [23] Y. Wang , C. Zhang , J. Hu , P. Zhang , L. Zhang , L. Lao
锂离子电池电解液泄漏的日历实验及失效机理研究
J. 储能, 54 (2022)

[谷歌学术](#) ↗

- [24] Y. Chen , L. Torres-Castro , K.-H. Chen , D. Penley , J. Lamb , M. Karulkar , NP Dasgupta
使用增量容量分析对锂离子电池快速充电过程中的锂镀层进行原位检测
J. 电源 , 539 (2022 年)

[谷歌学术](#) ↗

- [25] L. Geng , C. Zhao , J. Yan , C. Fu , X. Zhang , J. Yao , H. Sun , Y. Su , Q. Liu , L. Zhang , Y. Tang , F. Ding , J. 黄
原位成像钠金属沉积和剥离的动力学
J. 母校。化学。 , 10 (2022 年) , 第14875 - 14883 页

[View article](#) ↗ [交叉引用](#) ↗ [在 Scopus 中查看](#) ↗ [谷歌学术](#) ↗ 

- [26] Y. Li , X. Li , J. Chen , C. Cai , W. Tu , J. Zhao , Y. Tang , L. Zhang , G. Zhou , J. Huang
高温下锂枝晶氧化的原位TEM研究
进阶 功能。母校。 , 32 (2022 年)

[谷歌学术](#) ↗

- [27] KN Wood 、 E. Kazyak 、 AF Chadwick 、 KH Chen 、 JG Zhang 、 K. Thornton 、 NP Dasgupta
枝晶和凹坑：通过操作视频显微镜解开锂金属阳极的复杂行为
ACS 美分。科学。 , 2 (2016 年) , 第790 - 801页

 [View PDF](#) ↗ [交叉引用](#) ↗ [谷歌学术](#) ↗ 

- [28] S. Jiang Lan , O. John S , K. Peter , D. Howard A , Z. Dan , A. Jonathan D , L. Di Jia
可充电锂氧电池中阳极锂的可逆性
纳特。公社。 , 4 (2013)

[谷歌学术](#) ↗

- [29] KPC Yao 、 JS Okasinski 、 K. Kalaga 、 IA Shkrob 、 DP Abraham
使用原位能量色散 X 射线衍射量化锂离子电池石墨电极中的锂浓度梯度
能源环境。科学。 , 12 (2019 年) , 第656 - 665页

 [View PDF](#) ↗ [交叉引用](#) ↗ [在 Scopus 中查看](#) ↗ [谷歌学术](#) ↗ 

- [30] PP Paul 、 C. Cao 、 V. Thampy 、 H.-G. Steinrück 、 TR Tanim 、 AR Dunlop 、 SE Trask 、 AN Jansen 、 EJ Dufek 、 J. Nelson Weker 、 MF Toney

使用原位高能 X 射线衍射来量化锂离子电池在极端快速充电过程中的电极行为
ACS 申请 能源母校。 , 4 (2021 年) , 第11590 - 11598 页

[View article](#) [交叉引用](#) [在 Scopus 中查看](#) [谷歌学术](#) 

- [31] K. Sato 、 A. Tamai 、 K. Ohara 、 H. Kiuchi 、 E. Matsubara
利用同步加速器 X 射线衍射无损观察大型汽车锂离子电池中的镀锂分布
J. 电源 , 535 (2022 年)
[谷歌学术](#)

- [32] R. Bhattacharyya 、 B. Key 、 H. Chen 、 AS Best 、 AF Hollenkamp 、 CP Gray
锂电池中金属锂微结构形成的原位核磁共振观察
纳特。母校。 , 9 (2010 年) , 第504 - 510页

[View article](#) [交叉引用](#) [在 Scopus 中查看](#) [谷歌学术](#) 

- [33] HJ Chang 、 AJ Iltott 、 NM Trease 、 M. Mohammadi 、 A. Jerschow 、 CP Gray
使用 (7)Li MRI 将锂金属微结构生长与锂电池中电解质盐耗尽相关联
J. Am. 化学。 社会。 , 137 (2015 年) , 第15209 - 15216 页

[View article](#) [交叉引用](#) [在 Scopus 中查看](#) [谷歌学术](#) 

- [34] T. Ohsaki 、 T. Kishi 、 T. Kuboki 、 N. Takami 、 N. Shimura 、 Y. Sato 、 M. Sekino 、 A. Satoh
锂离子电池的过充反应
J. Power Sources , 146 (2005) , pp. 97 - 100

 [查看PDF](#) [查看文章](#) [在 Scopus 中查看](#) [谷歌学术](#)

- [35] W. Mei , L. Jiang , C. Liang , J. Sun , Q. Wang
对石墨电极上镀锂的理解：检测、量化和机理揭示
储能材料。 , 41 (2021 年) , 第209 - 221页

 [查看PDF](#) [查看文章](#) [在 Scopus 中查看](#) [谷歌学术](#)

- [36] A. Adam 、 E. Knobbe 、 J. Wandt 、 A. Kwade
应用差分充电电压分析确定锂离子电池快速充电过程中的锂电镀开始
J. Power Sources (2021) , p. 495

[在 Scopus 中查看](#) [谷歌学术](#)

- [37] M. Koseoglou 、 E. Tsioumas 、 D. Ferentinou 、 I. Panagiotidis 、 N. Jabbour 、 D. Papagiannis 、 C. Mademlis
在锂离子电池中使用差分充电电流分析进行锂电镀检测
J. 储能 , 54 (2022)

[谷歌学术](#)

- [38] MC Smart , BV 拉特纳库马尔
电解液组成对锂离子电池镀锂的影响
J. 电化学。 社会。 , 158 (2011 年) , 第A379 - A389页

[View article](#) [交叉引用](#) [在 Scopus 中查看](#) [谷歌学术](#) 

- [39] M. Petzl , M. Kasper , MA Danzer
商用锂离子电池中的锂电镀——低温老化研究
J. Power Sources , 275 (2015 年) , 第799 - 807 页

 [查看PDF](#) [查看文章](#) [在 Scopus 中查看](#) [谷歌学术](#)

- [40] 江宝,戴 宏,魏晓 _
一种基于多层差分模型的串联电池组电芯到组状态估计扩展方法
IEEE T. Transp. 电工。 , 8 (2022) , 2037 - 2049页

[View article](#) [交叉引用](#) [在 Scopus 中查看](#) [谷歌学术](#) 

- [41] T. Waldmann 、 M. Wilka 、 M. Kasper 、 M. Fleischhammer 、 M. Wohlfahrt-Mehrens
锂离子电池中温度依赖的老化机制——事后研究
J. Power Sources , 262 (2014 年) , 第129 - 135 页

 [查看PDF](#) [查看文章](#) [在 Scopus 中查看](#) [谷歌学术](#)

- [42] L. Xu , Y. Yang , Y. Xiao , W.-L. 蔡 , Y.-X. 姚X.-R. _ Chen , C. Yan , H. Yuan , J.-Q. 黄
原位测定安全锂离子电池的起始锂电镀
J.能源化学. , 67 (2022 年) , 第255 - 262页
 [查看PDF](#) [查看文章](#) [在 Scopus 中查看](#) [谷歌学术](#)
- [43] Z. Yakun , L. Xinyu , S. Laisuo , L. Zhe , L. Boryann , Z. Jianbo
从降解行为对锂离子电池中的锂电镀检测和定量
ECS反式. , 75 (2017 年) , 第37 - 50页
[谷歌学术](#)
- [44] Y. Mengchao , J. Fachao , Z. Guangjin , G. Dongxu , R. Dongsheng , L. Languang , O. Minggao
基于弛豫时间分布的锂电镀检测
IEEE 第四届国际电气与能源会议 (CIECEC)(2021)
2021年
[谷歌学术](#)
- [45] X.-G. 杨 , Y. Leng , G. Zhang , S. Ge , C.-Y. 王
锂离子电池镀锂诱导老化的建模：从线性老化到非线性老化的转变
J. Power Sources , 360 (2017 年) , 第28 - 40页
 [查看PDF](#) [查看文章](#) [在 Scopus 中查看](#) [谷歌学术](#)
- [46] S. Das 、 PM Attia 、 WC Chueh 、 MZ Bazant
炭黑上 SEI 生长的电动力学：第二部分。造型
J.电化学。社会. , 166 (2019 年) , 第E107 - E118页
 [View PDF](#) [交叉引用](#) [在 Scopus 中查看](#) [谷歌学术](#) 
- [47] A. Wang , S. Kadam , H. Li , S. Shi , Y. Qi
锂离子电池负极固体电解质界面 (SEI) 建模综述
npj 计算机。母校. , 4 (2018)
[谷歌学术](#)
- [48] M. Dubarry , C. Truchot , BY Liaw
通过诊断和预测模型综合电池退化模式
J. Power Sources , 219 (2012 年) , 第204 - 216 页
 [查看PDF](#) [查看文章](#) [在 Scopus 中查看](#) [谷歌学术](#)
- [49] C. Pastor-Fernández 、 K. Uddin 、 GH Chouchelamane 、 WD Widanage 、 J. Marco
电化学阻抗谱与增量容量-差分电压作为锂离子诊断技术的比较，用于识别和量化电池管理系统中退化模式的影响
J. Power Sources , 360 (2017 年) , 第301 - 318 页
 [查看PDF](#) [查看文章](#) [在 Scopus 中查看](#) [谷歌学术](#)
- [50] D. Andre 、 M. Meiler 、 K. Steiner 、 H. Walz 、 T. Soczka-Guth 、 DU Sauer
通过电化学阻抗谱表征高功率锂离子电池。二：造型
J. Power Sources , 196 (2011) , pp. 5349 - 5356
 [查看PDF](#) [查看文章](#) [在 Scopus 中查看](#) [谷歌学术](#)
- [51] B. Jiang , J. Zhu , X. Wang , X. Wei , W. Shang , H. Dai
电化学阻抗谱不同特征在锂离子电池健康状态评估中的比较研究
申请 能源, 322 (2022)
[谷歌学术](#)
- [52] F. 丘奇
模拟电化学阻抗谱
当前。意见。电化学. , 13 (2019 年) , 第132 - 139页
 [查看PDF](#) [查看文章](#) [在 Scopus 中查看](#) [谷歌学术](#)
- [53] J. Huang , Z. Li , BY Liaw , J. Zhang
以 Bode 和 Nyquist 表示法对电化学阻抗谱数据进行图形分析

J. Power Sources , 309 (2016 年) , 第82 - 98页

 [查看PDF](#) [查看文章](#) [在 Scopus 中查看](#) [谷歌学术](#)

[54] X. Zhou , J. Huang , Z. Pan , M. Ouyang

高温循环下锂离子电池老化的阻抗特性：电解质相扩散的重要性

J. Power Sources , 426 (2019 年) , 第216 - 222 页

 [查看PDF](#) [查看文章](#) [在 Scopus 中查看](#) [谷歌学术](#)

[55] IT 艾伦 , W. 安德烈

通过弛豫时间分布评估电化学阻抗谱

J. 陶瓷。社会。日本。 , 125 (2017 年) , 第1 - 4页

[在 Scopus 中查看](#) [谷歌学术](#)

[56] J. Liu , F. Ciucci

弛豫时间的高斯过程分布：用于分析和预测电化学阻抗谱数据的机器学习工具

电化学。学报, 331 (2020)

[谷歌学术](#)

被 (0) 引用

[查看摘要](#)

© 2023 Elsevier BV 保留所有权利。



版权所有 © 2023 Elsevier BV 或其许可人或贡献者。
ScienceDirect® is a registered trademark of Elsevier B.V.

The RELX logo, consisting of a stylized orange "R" followed by the text "RELX™" in black.