

## 锂离子电池负极析锂检测方法的研究进展

周 宇<sup>1</sup>, 邓 哲<sup>1</sup>, 黄震宇<sup>3</sup>, 沈 越<sup>2</sup>, 黄 锴<sup>1</sup>

(1. 华中科技大学无锡研究院, 江苏 无锡 214174; 2. 华中科技大学材料科学与工程学院, 武汉 430074;  
3. 江苏集萃华科智能装备科技有限公司, 江苏 无锡 214174)

**摘 要:** 锂离子电池作为目前应用最广泛的电化学储能器件, 其安全性和循环稳定性问题备受关注。负极材料表面析锂是锂离子电池常见的失效原因, 因此也是相关产业界的研究热点。然而, 由于锂离子电池的封闭式外包装, 许多常规的检测手段无法直接应用于电池内部, 导致析锂检测成为了锂离子电池行业的难点问题。针对该问题, 从构造特殊原位电池、外部特性推测、新物理量测量等角度出发, 综述了近期析锂检测方法的研究进展, 并对未来发展方向进行了展望。

**关键词:** 锂离子电池; 析锂; 检测方法; 原位电池

中图分类号: TQ175 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2022)01-0084-17

网络出版时间: 2021-12-27



## Research Progress on Detection Methods for Lithium Plating in Anode of Lithium-Ion Batteries

ZHOU Yu<sup>1</sup>, DENG Zhe<sup>1</sup>, HUANG Zhenyu<sup>3</sup>, SHEN Yue<sup>2</sup>, HUANG Kai<sup>1</sup>

(1. Hust-Wuxi Research Institute, Huazhong University of Science and Technology, Wuxi 214174, Jiangsu, China;  
2. School of Materials Science and Engineering, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China;  
3. Jiangsu Jitri-Hust Intelligent Equipment Technology Company Limited, Wuxi 214174, Jiangsu, China)

**Abstract:** The safety and cycling stability issues of lithium-ion battery as a prevalent electrochemical energy storage device have attracted much recent attention. Lithium plating on the anode material is a common failure reason of lithium-ion battery, thus becoming a hot research area in industry. However, some common detection methods are not applied for the batteries due to the closed packed structure. Therefore, the detection of lithium plating becomes a problem in the lithium-ion battery industry. To address this issue, this review represented recent progress on lithium plating detection methods *via* the following aspects, *i.e.*, building special *in-situ* cells, prediction according to external properties, and measurement of new physical parameters. In addition, the future developing trend was also prospected.

**Keywords:** lithium-ion battery; lithium plating; detection method; *in-situ* cell

近年来, 随着移动电子产品、新能源汽车和电力系统储能等产业的发展, 人们对高性能能量存储器件的需求与日俱增。在各种能量存储器件中, 锂离子电池因其具有高能量密度、高能量效率、长循

环寿命、安装灵活等优点而获得了广泛的应用, 成为目前最成功的电化学储能器件<sup>[1]</sup>。然而, 锂离子电池仍然存在一些性能瓶颈, 极大制约了其进一步发展。比如, 锂离子电池的安全性仍难以令人满意,

收稿日期: 2021-08-07。 修订日期: 2021-09-23。

基金项目: 国家自然科学基金(52027816)。

第一作者: 周 宇(1995—), 男, 硕士。

通信作者: 沈 越(1983—), 男, 博士, 副教授;

黄 锴(1994—), 男, 硕士。

Received date: 2021-08-07. Revised date: 2021-09-23.

First author: ZHOU Yu (1995—), male, Master.

E-mail: zhoutech@yeah.net

Correspondent author: SHEN Yue (1983—), male, Ph.D., Associate Professor;  
HUANG Kai (1994—), male, Master.

E-mail: shenyue1213@hust.edu.cn (SHEN Yue);

kailhkh@outlook.com (HUANG Kai)

电动汽车自燃事故屡见不鲜;其循环寿命也有必要进一步提升,许多电动车在使用数年后,续航里程就会显著下降。为了进一步改进锂离子电池的性能,人们进行了大量锂离子电池失效机制研究,发现析锂是导致锂离子电池容量衰退甚至起火爆炸的重要原因。

析锂是指锂离子电池充电过程中,锂离子在负极侧没有嵌入负极材料,而是以金属锂的形式在负极表面析出的异常现象,在低温、快充、过充等过程中较容易出现<sup>[2]</sup>。导致析锂产生的原因众多,主要可以分为制作工艺方面和充电工况方面。制作工艺方面的原因如下:1) 负极余量不足,当负极余量不够时,正极脱嵌的锂离子无法全部嵌入负极,就会在表面析出;2) 隔膜褶皱,隔膜褶皱会造成嵌锂路径异常,对应位置的无法均匀嵌入负极,造成析锂;3) 电芯变形,电芯变形较剧烈时,对应变形位置电极材料接触不良,也会出现析锂;4) 负极压实密度过高,电解液扩散通道狭窄,锂离子会难以进入电极深层,而析出在负极表面;5) 电解液浸润不良,锂离子在未充分浸润区域没有足够的通道,也会导致析锂。充电工况导致的析锂原因主要有:1) 低温充电,负极的嵌锂速率低于正极的脱嵌速率,正极脱嵌的锂无法及时的嵌入负极,从而在表面析出;2) 大倍率充电,负极也会因为无法及时完成嵌锂而发生析锂;3) 过充,当电池充电容量超过设计容量,正极会有更多的锂离子脱嵌,但是负极的设计量不足以容纳多出的锂离子,也会导致发生析锂。析出的金属锂往往不是形成平整的镀层,而是以树枝状结晶的形式存在,被称为锂枝晶,锂枝

晶在多种商品化的电池负极材料中都可能出现。锂离子电池负极材料最常见的有石墨、钛酸锂以及硅碳复合材料等。石墨负极因导电率高、嵌锂电位低且原材料广泛、价格便宜,其应用最为广泛,但也正因其电位低,其存在析锂可能性较高;钛酸锂负极材料为零应变材料,其电位较高,即使在快速充电过程中也不易产生锂枝晶,但不排除其局部容量失配导致析锂的可能性;硅的理论比容量达到  $4\,200\text{ mA}\cdot\text{h/g}$  左右,是石墨的 10 倍之多,因而被认为是下一代负极材料,其嵌锂电位高于石墨,有助于抑制析锂,但是另一方面,其合金化反应的动力学特性不如石墨,在大电流下仍然存在析锂的可能性<sup>[3-4]</sup>。除了上述 3 种电极材料之外,一些研发中的负极材料,例如氧化物或合金材料,其工作电位也接近于金属锂,也可能会遇到负极析锂问题<sup>[5-6]</sup>。可见,锂枝晶的形成是多种负极材料共同面临的问题。

锂枝晶具有非常强的还原活性和较大的比表面积,其生长会带来许多危害,如图 1 所示:1) 过度生长的锂枝晶可能刺穿隔膜,导致正负极短路,甚至会引起锂离子电池的起火和爆炸;2) 锂枝晶在放电过程中并不能完全可逆氧化,可能从根部断裂,形成“死锂”,导致电池内部活性锂的损耗,降低 Coulombic 效率,降低容量;3) 新生成的金属锂表面与电解质反应,生成新的 SEI 膜,同时消耗电解液,导致电池内阻增大,局部失去活性,降低容量。基于上述原因,负极析锂现象的成因及其边界条件是锂离子电池生产厂家和应用客户非常关切的研究热点,也是电芯设计、充电过程控制的重要依据。

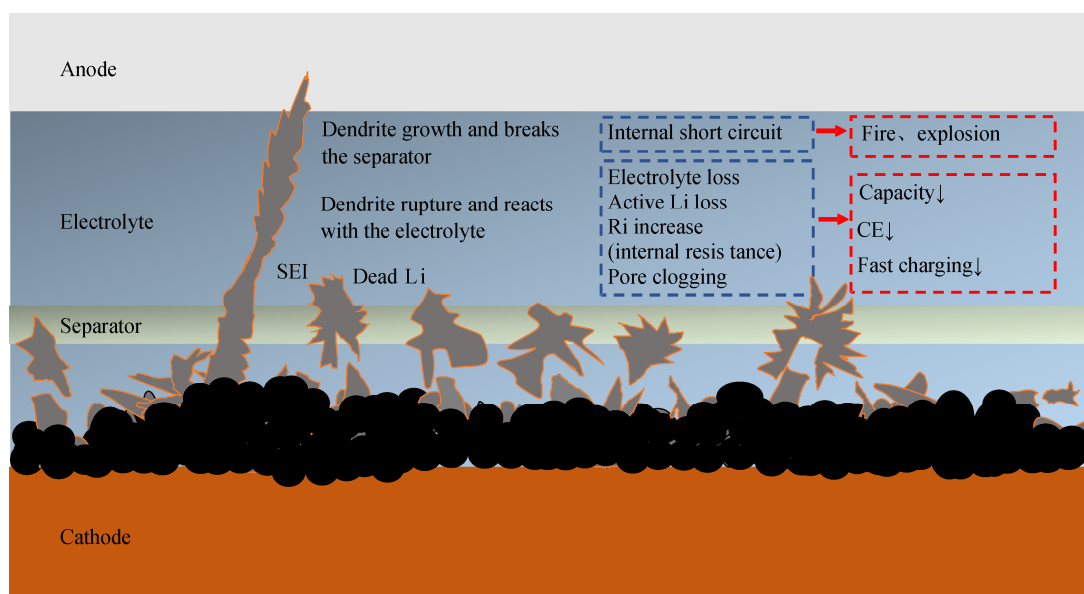


图 1 锂离子电池负极析锂的危害

Fig. 1 Harms of lithium plating on the negative electrode of lithium-ion battery

由于锂离子电池通常具有封闭式的外包装,其内部析锂的检测一直是困扰产业界的难题。金属锂作为一种高活性物质,暴露在大气中会快速氧化变质,使得拆解分析难以得到真实的结果;另一方面,锂元素在元素周期表中是排名第3的轻质元素,对X射线的衍射能力极弱,对基于X射线的无损分析技术构成了巨大的挑战。

为了解决上述难题,近期科学家们进行了大量创新工作,主要思路包括:1) 构建特殊结构的电池,使得传统的观测手段可以绕过电池外包装,直接观测电池内部析锂情况;2) 构建物理模型,开发先进算法,通过电压、电流等外部信号的测量,推测电池内部析锂情况;3) 从新的物理维度出发,通过声、热、磁共振等物理信号的测量,分析析锂。本综述将系统介绍近期析锂检测技术的进展,并对该领域未来发展方向做出展望。

## 1 基于特殊原位电池的析锂检测

商品锂离子电池通常具有铝合金或者铝塑复合膜外包装,电极材料与外界完全隔离,导致负极表面的析锂难以直接检测。解决上述问题的一个有效手段就是构建特殊的电池,在模拟真实电池工作环境、保证电极材料不与大气直接接触的同时,使得光、电子束、X射线、微探针等检测信号可以进入电池内部,作用于负极材料表面,检测析锂。特殊原位电池与商品电池通常具有较大的结构差异,所以这类方法并不能直接解决商品电池析锂边界条件检测问题,但是对于理解析锂过程、研发析锂抑制方法有着重要的指导意义。

### 1.1 原位光学成像

原位光学成像技术作为最早用于析锂表征的技术,可以直接对锂离子沉积过程和生长形貌进行动态观测和分析,其主要由可视电池、恒电流仪、电荷耦合相机(CCD)和光学显微镜等部分组成,其中可视电池留有特殊透光窗口以供外部观测。

根据待检测电池类型,可将原位光学成像分为三电极体系和两电极体系两大类。两电极体系主要包含边-边和面-面两大类结构,边-边结构采取锂片平行固定,侧面相对,面-面结构依据传统扣式电池正极和负极堆叠式放置,其基本结构如图2所示<sup>[7-9]</sup>。

边-边结构制作简单,通常采取在对正极和锂片平行放置,侧面相对,中间留出缝隙,通过上方透明石英窗口观察内部枝晶生长状况,多应用于

早期研究。Fear 等<sup>[10]</sup>采用边-边结构,观测了石墨负极表面锂枝晶生长过程,并提出了以高倍率下石墨负极特征电位最小值可以作为析锂评估指标,其中固态电解质界面膜(SEI)的不断生长是导致Coulombic效率持续降低的根本原因。该方法优点在于可根据设计来调控石墨和金属锂之间的距离,从而便于观测枝晶生长形貌以及研究生长动力学问题,如图3a所示。Kazyak 等<sup>[11]</sup>利用原位光学显微技术考察了固态电池 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}/\text{Li}$ 界面的锂枝晶生长特性,该实验原位光学显微测试电池采用边-边结构,研究结果表明,界面的不均匀位置可为枝晶形核提供活性位点,并使其进一步生长。此外,原位光学显微镜不仅可以观察到枝晶生长过程,还可以对不同类型枝晶生长情况进行区分,其中包括直线生长枝晶、树状枝晶、剥落枝晶和弥散枝晶。面-面结构更接近于传统扣式电池结构,相比而言,可以更加真实地反应枝晶生长的过程。Li 等<sup>[12]</sup>基于面-面结构设计了特殊的矩形电池,实现了从侧面观测枝晶生长过程。Sano 等<sup>[13]</sup>通过在电极中心区域开孔

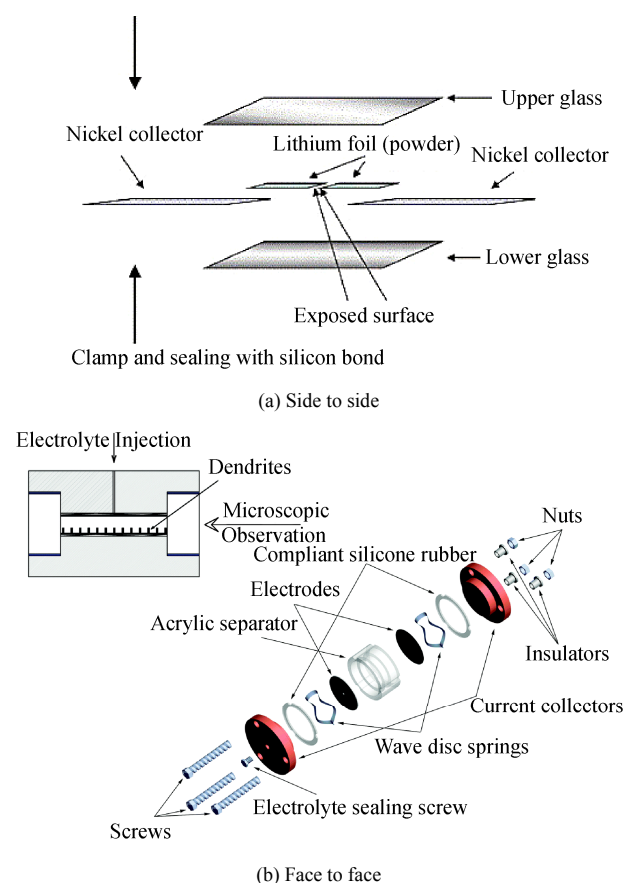


图2 锂离子电池原位光学电池结构示意图  
Fig. 2 Schematic diagram of *in situ* optical cell structure of lithium ion battery

实现了从俯视角度观察枝晶生长状况。相比于侧面观察和采用边-边结构,该方法可以观察到锂枝晶在平面方向上的分布,从而可以在统计学上对枝晶分布和数量作进一步分析。此外, Liu 等<sup>[14]</sup>通过设计毛细可视电池(图 3b),对不同循环下锂枝晶生长形貌进行了对比分析,同时,合成了一种无孔弹性隔膜,相比于传统聚烯烃隔膜可以更加有效抑制枝晶生长和金属锂在循环过程的体积膨胀。毛细电池设

计类似边-边结构,其中毛细管设计可以增大有效观测面积,便于观测枝晶生长过程。

虽然光学显微成像技术具有动态可视化、成本低等优点,但其对电池有特殊结构要求、分辨能力差、无法定量分析等缺点限制了其进一步发展。此外,由于石墨本身对可见光具有一定的吸收性,光学显微成像技术无法在锂枝晶初期形核和微量生长等方面进行有效地表征。

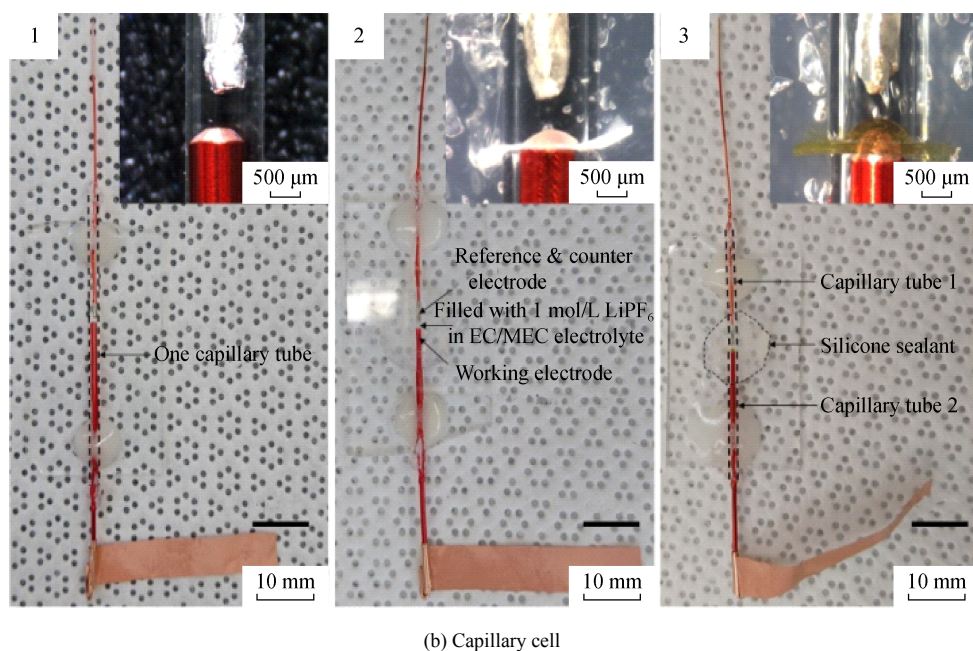
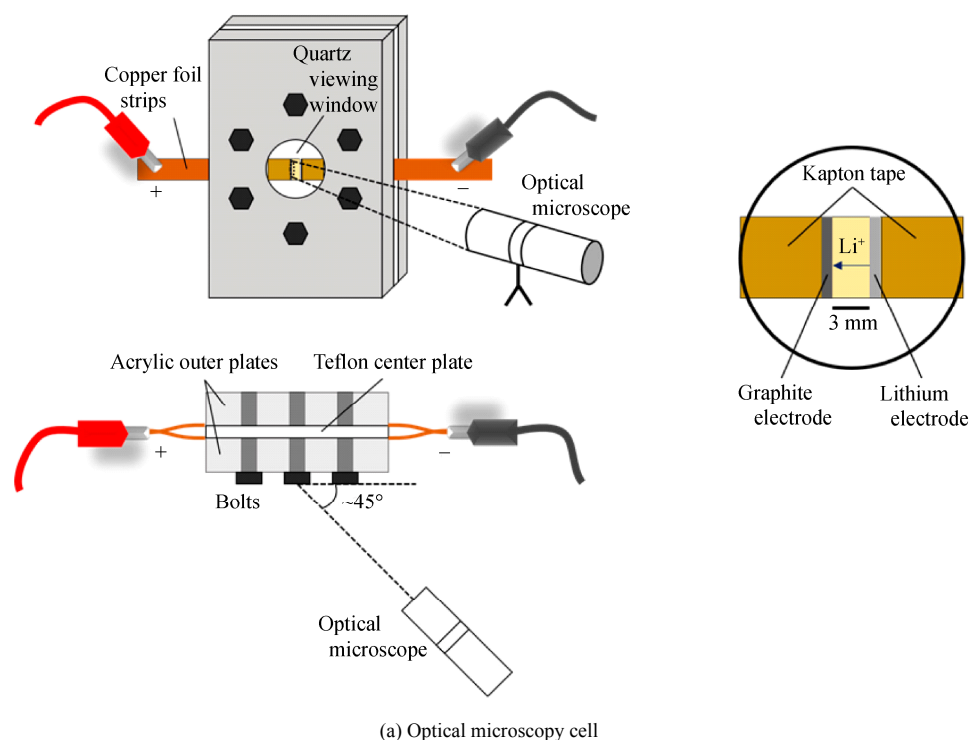


图 3 原位光学电池结构

Fig. 3 Schematic of *in situ* optical microscopy cell

## 1.2 原位电子成像

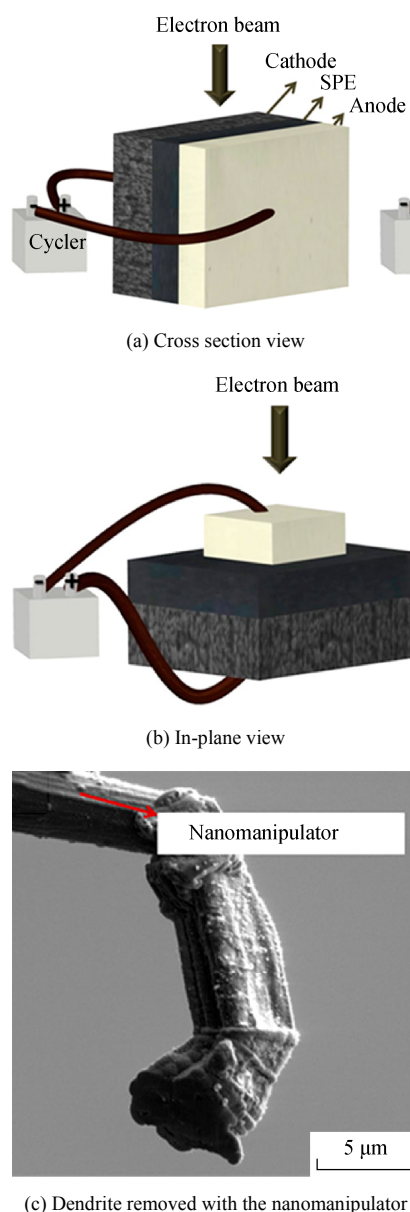
电子成像技术主要基于电子与样品表面相互作用, 分析经反射、透射、散射等作用后电子, 获得样品形貌高分辨成像结果, 其主要包括扫描电子显微技术(SEM)和透射电子显微技术(TEM)两大类。

目前, SEM 技术已广泛应用于锂枝晶形貌表征、机理研究和成分分析等方面<sup>[15]</sup>。由于液态电解质具有挥发性, 在检测前通常会在转移仓内对电极材料进行前处理或采用离子液体和固态电解质作为替代以去除电解液的干扰。因此, SEM 常用于固态电池界面表征。Golozar 等<sup>[16]</sup>利用 SEM 技术原位观察了聚合物基  $\text{LiFePO}_4/\text{Li}$  固态电池电解质界面锂枝晶的生长形貌。通过设计特殊结构电池, 同时采用原位数据采集软件有效地提升了同步成像精度。图 4a 和图 4b 为横截面成像原位电池结构示意图和平面成像示意图, 其中负极面积小于正极, 一方面有利于诱导枝晶生成, 同时还可以在循环过程中观测更多区域。通过引入聚焦离子束处理后可进一步观察空心层 SEI 形貌, 如图 4c 所示。枝晶优先直线生长, 其次纵向蔓延, 对电极施加一定的压力可以有效抑制枝晶的生长。

TEM 分辨率可达原子级别, 可观测 SEI 的形成以及锂枝晶形核与生长, 但其要求待测材料具有足够薄的厚度以保证电子透射。在原位 TEM 测试中, 为防止图像失真, 一般采用薄膜包覆或低蒸汽压电解质防止电解质挥发带来的干扰, 除此之外, 构筑纳米电池对实时原位观测枝晶生长也至关重要。Liu 等<sup>[17]</sup>通过在 TEM 中嵌入开放式纳米电池, 实现了针对液态电池和固态电池不同的原位测试, 如图 5 所示。在液态电池中, 相比于传统薄膜包覆液态电解质存在分辨率差、可操作空间小等缺点, 采用离子液体进行替代; 在固态电池研究中, 利用金属 Li 自然生长的  $\text{Li}_2\text{O}$  替代离子液体进一步提升了成像稳定性。此外, 开放电池结构设计通过精确定位设计可实现对单个或多个纳米线脱嵌锂的观测, 极大地增强了操作灵活性。通过总结和对比  $\text{SnO}_2$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  纳米线嵌锂过程中存在的共性与差异, 对 TEM 表征技术和纳米电池设计之间的关联进行了详细阐述。

电子成像技术具有高分辨能力, 可原位观测枝晶形核生长和电极材料循环结构演变过程, 从而为实际应用提供更多理论支撑<sup>[18–19]</sup>, 但其一般需要在高真空环境下进行操作, 同时成像质量受制于电池材料本身的导电性、磁性、挥发性、热敏性等。此

外, 高能电子束对锂枝晶会造成一定损伤, 不能真实反应枝晶生长情况, 这都在一定程度上限制了它的功能和应用。



(c) Dendrite removed with the nanomanipulator

图 4 原位 SEM 成像结构示意图<sup>[16]</sup>

Fig. 4 Schematic of *in-suit* SEM<sup>[16]</sup>

常温下将锂金属置于高能电子束中, 某些界面组分会发生快速熔化和挥发, 这些问题严重阻碍研究者们对电极材料的化学和结构信息进行精确表征, 甚至会得到具有误导性的错误结果。幸运的是, 结构生物学领域近些年发展出了成熟的冷冻电镜技术(Cryo-EM), 恰好可以解决这类问题。Cryo-EM 通过快速低温处理技术可以使高敏感待测材料被高能电子束冲击后依然保持其原位特征和形貌, 从而在传统电镜较薄的检测厚度(<100 nm)的基础上进一

步拓宽了检测厚度。此外, 冷冻电镜通过降低电子束剂量可以有效增强成像信噪比, 极大提升分辨能力。目前, Cryo-EM 在原位揭示锂枝晶生长过程和 SEI 成分中发挥了重要作用。

Lee 等<sup>[20]</sup>将低温聚焦离子束与冷冻电镜技术相结合, 研究了电解液成分对锂离子沉积和 SEI 组分的影响, 研究表明, 电解液组成是影响 SEI 膜性质的关键因素, 溶剂、锂盐、添加剂在很大程度上决定了 SEI 膜的物理结构和化学组成。Li 等<sup>[21]</sup>利用冷冻电镜技术(图 6a)观察了基于碳酸酯类电解液中枝晶的生长情况, 解析了枝晶生长方向以及单个金属 Li 原子与电解液的作用, 同时揭示了不同电解液环境下 SEI 的形成过程。Zachman 等<sup>[22]</sup>将低温扫描透射电镜技术与低温聚焦离子束相结合, 对扣式电池(图 6b)固-液界面的形貌结构和化学反应(图 6c)进行了分析, 并提出了锂金属负极界面 2 种各具特征结构的枝晶共存模型: 一种是树突表面不存在 SEI, 另外一种是在树突表面存在不断生长的 SEI。经测量, SEI 厚度为 300~500 nm, 大于常规电镜所观测厚度。该结果验证了常规电镜测量过程中, 电子

束会对 SEI 造成损伤, 因此 SEI 所造成的不可逆容量损失更大。

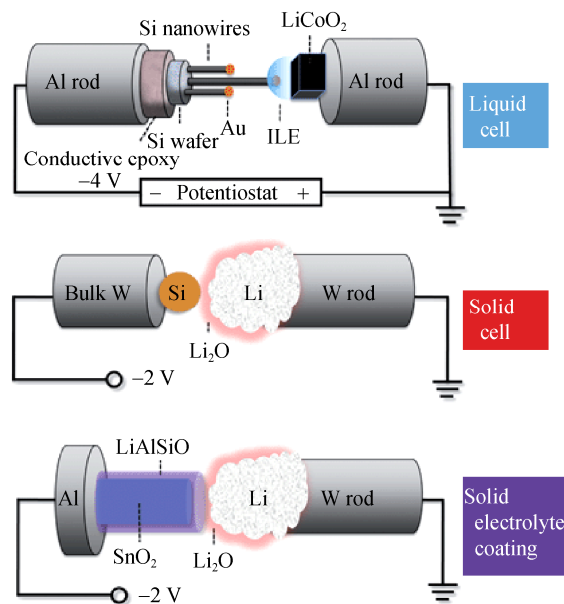


图 5 液态、固态、改性固态纳米电池 TEM 测试示意<sup>[17]</sup>  
Fig. 5 Schematic illustrations of the open cell nanobattery setup inside a TEM<sup>[17]</sup>

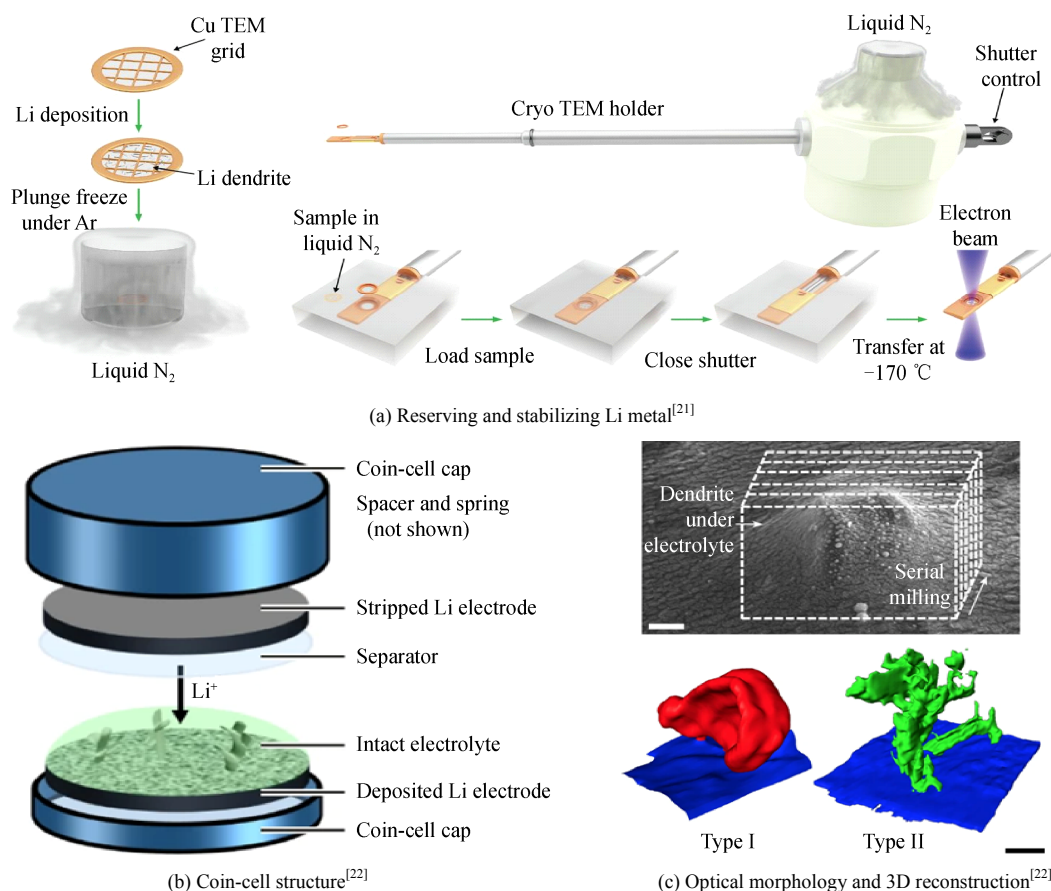


图 6 低温冷冻处理金属 Li 基本流程图、扣式电池结构图和锂枝晶光学形貌以及三维重构模型

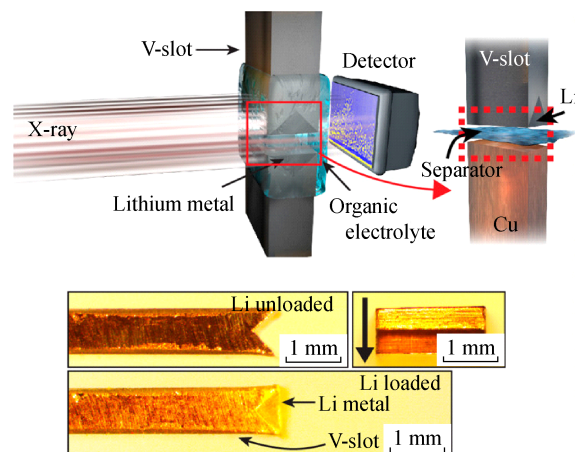
Fig. 6 Reserving and stabilizing Li metal, coin-cell structure and optical morphology and 3D reconstruction model of lithium dendrite

### 1.3 X 射线成像

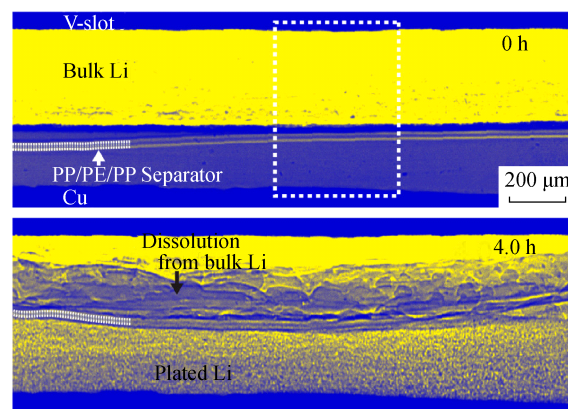
X 射线因其波长短、强穿透性等特点已被用于锂离子电池原位检测,通过分析透射 X 射线可以获得电极材料内部信息以及界面形貌特征。X 射线成像技术主要包括 X 射线显微成像技术(XMI)、X 射线断层扫描技术(XCT)以及同步辐射 X 射线成像。同电子成像相比, X 射线对锂枝晶损伤很小,且分辨率高于传统光学成像技术,目前已广泛应用于锂离子沉积界面表征。同步加速 X 射线源可以提供高通量 X 射线,有利于提高成像对比度,从而可以实现对低密度材料如 Li 等材料的表征,此外,因 X 射线具有较强穿透性,可以实现对商业电池的检测。X 射线成像也同样存在一定的局限性,其主要表现在衬度不足和对比分析工具尚不成熟 2 个方面。

利用 X 射线在穿透物质后幅值和相位的变化,可以对材料内部不同结构进行三维成像。基于幅值和相位变化成像中,物质内部微观结构以不同灰度呈现,其中相位变化对原子系数较为敏感,尤其是一些轻质元素。而电池内部存在许多重元素,因此 X 射线无法对其进行精确表征。为提升成像精度,增强成像对比度,Ho 等<sup>[23]</sup>设计了以聚醚醚酮工程塑料为电池支架的原位扣式电池,利用 X 射线显微层析成像技术研究了石墨负极表面的析锂现象,发现了在石墨负极表面存在扩散浓度梯度,该浓度梯度会造成锂枝晶的不断生长,不断生长的锂枝晶会进一步增大浓度梯度,最终阻碍石墨电极内层嵌锂行为。X 射线衍射技术可以对材料结构演变进行表征,但无法在二维或三维尺度进行分析。为探究锂枝晶初期核壳结构以及裂纹生长,Ebner 等<sup>[24]</sup>利用 X 射线断层扫描技术,对锡基氧化物脱嵌锂过程实现了三维成像,通过分析初始状态和计算生长速率,发现了锂枝晶是导致裂纹生长和缺陷扩散的原因,锂枝晶的不断生长最终引起电极材料结构坍塌和容量损失的不可逆损伤。同步辐射 X 射线具有高空间分辨、高衬度分辨和快时间分辨等特点,基于此,Yu<sup>[25]</sup>利用同步辐射 X 射线成像可视化地探究了锂离子在电镀和剥离过程中的形貌变化,并从动力学角度进一步考察了锂盐浓度、离子强度、电流密度以及不同电解液添加剂等因素对枝晶形貌的影响。图 7a 为 X 射线成像检测系统,通过 V 槽结构可以精确控制电流密度,从而达到实现调控枝晶生长的目的。如图 7b 所示,通过对比不同时间的锂离子沉积形貌,发现靠近隔膜侧会存在更致密的锂沉积,而在不断循环的过程中,锂离子的持续运动会

引起隔膜不断拉伸和压缩,最终造成电池发生内短路。



(a) X-ray imaging system: V-slot structure, optical microscopy window, Li dendrite X-ray imaging results



(b) Li plating/stripping behavior at 0 h and 4 h

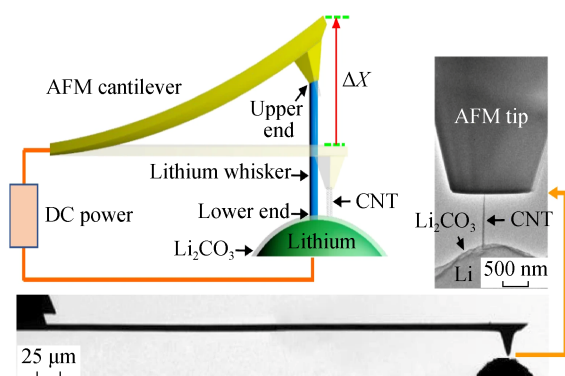
图 7 X 射线成像系统及 0 h 和 4 h 锂枝晶沉积结果

Fig. 7 X-ray imaging system and Li plating/stripping behavior at 0 h and 4 h

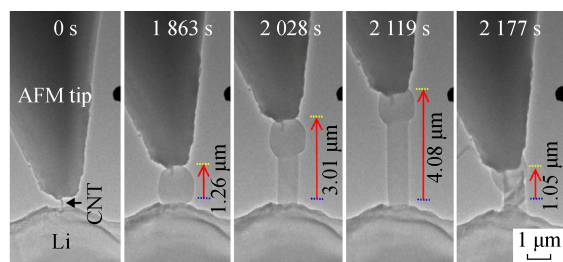
### 1.4 微探针成像

微探针技术利用特征识别(微电流、作用力等)或标记目标分子从而实现对待测物质的成像。目前,用于析锂分析的微探针技术主要有原子力显微成像(AFM)和荧光探针成像。原子力显微成像技术通过记录样品与探针之间的 van der Waals 力大小可以获得样品表面形貌结构信息和粗糙度信息,最高分辨率可达 10 nm 左右,并能够在非真空状态对样品进行表征,但其对样品表面平整度要求高,一般要求波动尺度在纳米级别,远小于锂枝晶微米级别波动范围,且扫描速度较慢。荧光探针技术是一种利用探针化合物的光物理和光化学特征,在分子水平上研究某些体系的物理、化学过程和检测特殊环境下材料的结构、物理性质的方法。

Kitta 等<sup>[26]</sup>利用 AFM 在恒电流条件下观测到金属 Li 表面的 Li 沉积和枝晶突起的形成, 并提出了界面均匀的有效调控可以抑制锂枝晶的形成。Li 等<sup>[27]</sup>利用峰力隧穿原子力显微镜(PFUAFM)研究了电极表面电导率分布对金属 Li 沉积和枝晶生长形貌的影响, 同时对比了电极表面涂层对电流密度分布和电池性能发挥的影响。Zhang 等<sup>[28]</sup>利用 AFM 和环境透射电子显微镜(ETEM)研究了枝晶生长机制与对应电化学-机械特性之间的关系。检测基本原理图如图 8a 所示, 通过在 ETETM 中通入  $\text{CO}_2$  并成功地在 Li 金属表面原位生长出纳米尺度的  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  固态电解质(SEI)保护层。通过观察锂枝晶生长过程, 发现锂枝晶生长过程中产生的应力可高达 130 MPa, 而原位压缩检测实验发现锂枝晶屈服强度为 244 MPa, 这一数值远高于宏观金属锂的屈服强度(约 1 MPa), 如图 8b 所示。此外该研究还表明, 在过电位作用下, 锂枝晶优先沉积在小孔或裂纹中并不断生长, 而通过消除表面缺陷和增强固态电解质的机械韧性抑制枝晶形成。



(a) Schematic of the AFM-ETEM set-up and TEM image showing an AFM cantilever approaching Li metal



(b) Time-lapse TEM images of Li whisker growth

图 8 AFM-ETEM 测试装置原理示意图和探针接触 Li 电极 TEM 图及 Li 枝晶生长过程 TEM 图

Fig. 8 Schematic of the AFM-ETEM set-up and TEM image showing an AFM cantilever approaching Li metal, and time-lapse TEM images of Li whisker growth

Cheng 等<sup>[29]</sup>受生物学和聚合物科学中的荧光探

测方法的启发, 设计了一种 9,10-二甲基(DMA)荧光探针, 成功地将锂离子电池中的死锂与活性锂区分开来, 并且在经过老化循环后, 荧光成像可以清楚地识别出锂枝晶的位置和形状。基于 DMA 这种广为人知的荧光素会与活性锂发生荧光猝灭反应, 而在副产物表面稳定而无反应发生的现象, 将荧光小分子 DMA 均匀涂覆在循环后的锂金属表面, 表征了锂离子电池阳极表面活性锂及其副产物在各种不同电解质中的分布情况。此外, 使用聚碳酸酯(PC)基电解质、碳酸亚乙烯酯(VC)基电解质以及碳酸乙烯酯/碳酸二甲酯(EC/DMC)基电解质在同等条件下做了对比实验, 发现荧光成像中 PC 基电解质荧光强度最高, 且 PC 基电解质组实验的电压曲线极化程度也最高, 证实了在不同电解质中副反应程度并不相同。DMA 在 2 种化学物质上不同的表现, 可以使得副产物的积累被可视化和半定量地识别。电池的性能衰减通常与副产物紧密相关, 因此, 荧光探针法可以把副产物的产生与电池的失效老化联系起来, 通过有无荧光猝灭反应来对电池的失效老化进行预警。这一方法创新性地实现了电化学循环过程中阳极活性锂分布的表征, 对“死锂”的检测和锂金属电池失效机制的分析提供了依据。但该方法须在拆解电池后配合使用荧光显微镜才能获得锂枝晶的形貌, 不具备无破坏性、实时性, 因而不适用于商业电池检测。

## 2 基于外部信号测量的析锂推测

前一章节中描述的构建特殊电池研究析锂主要适用于基础研究, 对具体的商品电池的析锂状态检测价值有限。目前, 产业界检测析锂, 除了拆解分析外, 最主要的方法是测量电池的电压、电流、容量等外部信号, 再通过物理、数学模型与电池析锂建立对应关系, 主要包括电化学分析法和数据驱动预测法。电化学分析主要是将锂离子电池的析锂与循环过程中 Coulombic 效率、阻抗、电极材料化学性质的变化联系起来, 并用相关仪器和测量方法直接或间接检测这些变化, 从而达到在时间维度上检测析锂的目的; 数据驱动法则则是基于大量电池样品的电化学测试与拆解分析数据, 建立稳健的算法模型, 实现对类似电池样品析锂状态的正确判断。

### 2.1 电压平台法

在实际的电池管理系统中, 检测电池老化反应最关键的需求是实时和无损, 为了电池的安全使用以及尽可能延长其使用寿命, 无损且实时的检测方

法至关重要,电压平台法就是其中一种。已有大量研究表明,电池放电过程中,出现特征放电电压平台往往意味着充电过程中电池发生了析锂。电压平台既可以出现在放电开始时,也可以出现在充电后的搁置过程。电压平台法通过分析放电电压曲线或者搁置电压曲线是否存在平台来判断是否发生析锂,还可以结合电压微分曲线和容量微分曲线来分析析锂过程中可能存在的相变反应。该方法无需拆解电池、成本低,目前已成为实际应用场景中最为便捷的析锂在线检测方法。

低温条件下,锂离子迁移速率会大幅度降低,易于诱发析锂。Smart 等<sup>[30]</sup>在研究不同电解液体系对负极析锂的影响时,首次发现在低温( $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ )充电后的析锂电池的放电曲线中会出现较高的电压平台,而且随着析锂量的增加,该电压平台有明显变宽的趋势,平台的出现归因于充电过程中负极表面的沉积锂的剥离。该方法为电解液筛选方法提供了重要参考,同时也给实时析锂检测提供了新的思路,但是其并未在量化析锂方面展开更多分析,因此对于析锂的检测,该方法更偏向于定性研究。

除定性分析析锂外,析锂的量化对于电池管理系统显得尤为关键。Petzl 等<sup>[31]</sup>提出了一种微分电压方法来量化析锂。将电池在低温下以  $1\text{ C}$  的倍率充电,并在充电后立即放电,放电曲线出现电压平台,对该放电曲线做微分处理,得到了  $dV/dQ(\text{DV})$  与充电容量之间的关系曲线以及  $dQ/dV(\text{DC})$  与电压之间的关系曲线。由于与电压平台对应的剥离反应实际上反应了两相平衡的过程,而 DV 峰表示相转变完成,两相转化成单相,也就是负极表面的可逆锂已被氧化而完成了剥离,因此 DV 峰和 DC 峰对应的横坐标数值分别对应沉积锂的剥离容量和剥离电压。作者进一步区分了负极表面沉积锂中的可逆锂与不可逆锂,计算了可逆锂对总容量的贡献量,以及不可逆锂对容量损失的贡献量,得出了负极析锂而导致的容量变化  $Q$ , 根据  $n=Q/F$  (Faraday 常数  $F=96\,485.339\,9\text{ C/mol}$ ) 得到了负极析锂的摩尔数,进而计算出了负极表面析锂的质量。

与 Smart 和 Petzl 的工作不同的是,Uhmann 等<sup>[19]</sup>提出在充电过后的搁置时间检测电压平台。相比于在放电期间的电压平台,电池处于搁置状态下没有外电流产生,其电压平台更加明显,因此,搁置期间的平台更易于检测和辨别。充电后的开路电压(OCV)表明,当电池处于搁置状态时,沉积在负极表面的金属锂可以再嵌入到石墨中,而负极表面

的沉积锂后嵌入石墨的过程产生了典型的双平台 OCV 特征,搁置过程中的第 1 个电位平台对应于沉积锂和锂化石墨( $\text{Li}_x\text{C}_6$ )的混合电位,随着沉积锂在负极表面再嵌入,直到沉积锂全部消耗,  $\text{Li}/\text{Li}_x\text{C}_6$  混合物电势在表面转变为纯化合物  $\text{Li}_x\text{C}_6$  的电势。

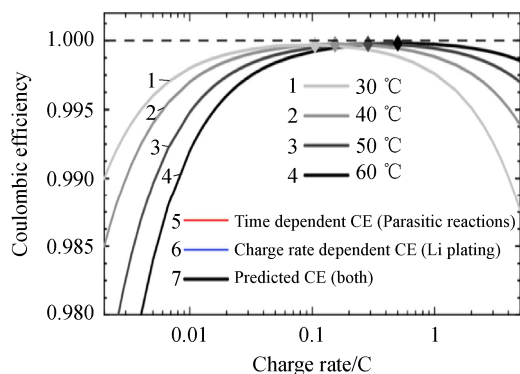
不同于分析可逆锂与不可逆锂含量从而达到量化析锂的方式。Lueders 等<sup>[32]</sup>结合电压平台法和中子衍射法对析锂的定量研究开辟了新的思路。通过先充电后搁置的方法,将搁置阶段的电压平台与  $\text{LiC}_{12}$  和  $\text{LiC}_6$  的相变结合起来,通过中子衍射法测算石墨锂化程度发现了析锂量与电压平台的持续时间成正比,中子衍射测试结果表明,沉积锂的剥离速率是恒定的,与沉积量无关。此外,还发现:在  $-2\text{ }^{\circ}\text{C}$  的条件下,当电流超过  $\text{C}/2$  时,析锂层会急剧增加;在  $\text{C}/2$  充电倍率下,负极锂沉积量为充电容量的  $5.5\%$ ,在  $1\text{ C}$  下,负极锂沉积量为充电容量的  $9.0\%$ ,该结果表明,负极表面锂沉积量与充电倍率有较强相关性。

## 2.2 高精度 Coulombic 法

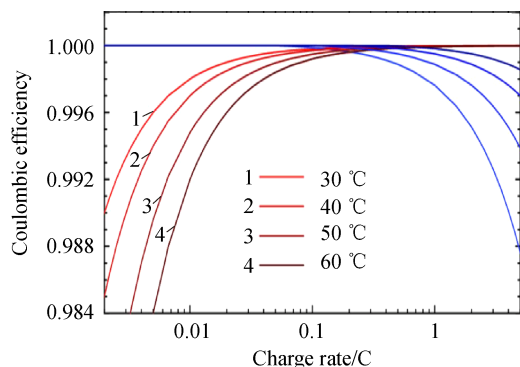
电压平台法利用对应的特征电压曲线分析进行析锂识别适用于在循环过程中发生较大程度的析锂。即使微量析锂的存在也可能造成电池容量衰减和安全事故,因此需要更高灵敏度的析锂检测手段。

Burns 等<sup>[33]</sup>提出用高精度 Coulombic 法对负极析锂进行检测,成功地获悉了电池负极析锂的临界充电倍率以及不同充电倍率下发生析锂的临界温度。该发现有助于发挥电池管理系统的最大性能,保证电池在不发生析锂的情况下以最大倍率工作。使用 NCM111/石墨体系的软包电池为研究对象,为大幅提高 Coulombic 效率测量的精度,使用超高精度电化学充电仪器采集所有电池循环数据,并对收集到的循环数据分析了 Coulombic 效率(CE)、每小时 Coulombic 效能差(CIE/h)、充电倍率与负极析锂的相关性。通过分析几组不同温度下循环数据的 CE 与充电倍率之间的关系得到如图 9 所示的曲线。图 9b 显示,在充电倍率足够低,不足以引发析锂的情况下,充电倍率越低或者温度越高,CE 偏离理想数值 1.0 越远,这是因为在低充电倍率下,电池充电循环周期变长,副反应更多而使电池内部降解老化,而在高温下,副反应活性加剧,也会加速电池内部降解老化,在这种情况下电池的降解老化纯由时间主导;而在更高的充电倍率下,CE 会因为产生析锂而偏离理想数值 1.0 较远,且

倍率越高, 偏离越远, 在这种情况下电池由于发生了析锂, 其降解老化由充电倍率主导; 图 9a 曲线显示, 更高的温度下, CE 相比于低温下离理想数值 1.0 更近, 说明电池在更高的温度下循环, 该温度将改变电池内部动力学条件从而一定程度抑制析锂发生。通过增大充电倍率, 如果判定 CE 偏离理想数值达到某一个临界点则可认为电池发生了析锂, 那么基于该曲线可以得到不同倍率下析锂发生的临界温度。



(a) Resulting CE versus rate curve at different temperature



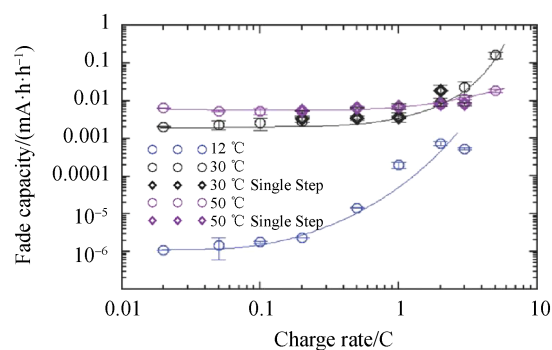
(b) Schematic of coulombic efficiency versus charge rate with both the time dependent and charge rate dependent resolved curves

图 9 Coulombic 效率与充电倍率在不同因素主导下的关系曲线<sup>[33]</sup>

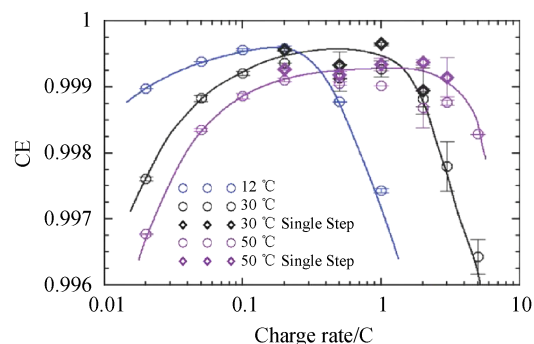
Fig. 9 Curves of Coulombic efficiency versus charge rate dominated by different factors<sup>[33]</sup>

Burns 等<sup>[33]</sup>分析了 C/50、C/20、C/10、C/5、C/2、1 C、2 C、3 C 和 5 C 多种充电倍率下各组数据的放电容量( $Q_D$ )、CE、CIE/h 与时间的关系, 发现充电倍率小于 2 C 的电池之间  $Q_D$  的差异很小; 对于 CIE/h, 所有低充电倍率的电池都十分接近, 这表明这些低充电倍率下的电池内部降解老化仅由时间因素决定。当充电温度为 1 C 或更高时, CIE/h 比那些降解老化仅由时间决定的电池更差, 说明除时间因素外, 有其他影响因素介入并主导了电池的降解老

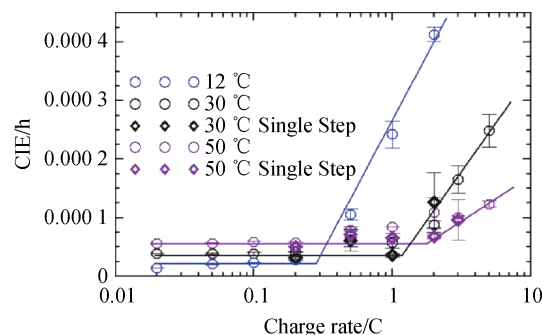
化。而 Smith 等<sup>[34]</sup>的研究表明, 电池内部降解老化的主要因素是时间和循环周期, 因而 CIE/h 变差可以认定是析锂开始发生所导致的。进一步分析最后 50 h 循环数据的平均衰减容量(Fade)、CE、CIE/h 与充电倍率之间的关系, 得到图 10 的曲线。如图 10c 所示, 在低充电倍率下, CIE/h 值恒定, 因为在低充电倍率下, 电池降解老化纯由时间主导, 而当增大充电倍率时, CIE/h 会偏离低倍率下恒定值而出现拐点, 拐点对应的充电倍率就表示了电池在该温度下工作发生析锂的充电倍率, 曲线中可以明显读出各个温度下发生析锂的临界充电倍率。



(a) Fade capacity versus charge rate



(b) Coulombic efficiency versus charge rate



(c) Coulombic inefficiency per hour (CIE/h) versus charge rate

图 10 不同温度和速率下充电过程对所有电池的平均衰减容量、CE 和 Coulombic 效能差(CIE/h)与充电倍率的关系总结<sup>[34]</sup>

Fig. 10 A summary of fade capacity, coulombic efficiency and Coulombic inefficiency per hour (CIE/h) versus charge rate for all cells at different temperatures and rates<sup>[34]</sup>

### 2.3 阻抗分析法

电化学阻谱(EIS) 是研究电化学界面过程的重要方法。在过去的十多年里, EIS 被广泛应用于研究锂离子在碳材料和过渡金属氧化物中的嵌入和脱出过程。EIS 技术是通过在电化学体系施加一定振幅、不同频率的正弦波交流信号, 获得频域范围内相应电信号反馈的交流测试方法<sup>[35]</sup>。EIS 谱中一般分为 4 个区域, 分别是超高频区域的欧姆阻抗( $R_b$ )、高频区域的固体电解质阻抗( $R_{SEI}$ )、中频部分的电荷传递阻抗( $R_{ct}$ )、低频部分的扩散阻抗( $W$ ), 已经有很多学者致力于对交流阻抗信息进行研究, 从而为锂离子电池的电化学过程设计、电极材料设计与开发, 以及车用电池管理系统提供依据。

EIS 在锂离子电池的研究中应用十分广泛, 例如: 1) 通过获得锂离子电池的交流阻抗信息来估算荷电状态(SoC)和健康状态(SoH), 有研究证明, 电池的中低频部分阻抗  $R_{ct}$ 、 $W$  与 SoC 有较强关联性, 对老化程度不同的电池而言,  $R_{ct}$  的变化显著, 且 SoH 在不同区间内  $R_{ct}$  和  $W$  的变化趋势存在较大差异, 因此可以将电池的优劣程度与交流阻抗联系起来, 用于筛选出老化电池<sup>[36–38]</sup>; 2) 通过测量电池内部阻抗变化, 表征电池材料状态稳定性, 对电池材料性能的研究和材料改性设计提供依据; 3) 通过分析电池不同类型阻抗研究电池电化学性能、电极反应动力学过程, 为提高电池循环寿命、安全和倍率性能提供参考等。

由于电压平台法中的 DV 曲线法需要恒定的放电电流, 而静置电压法在充电后需要相当长的搁置时间(超过 1 h), 高精度 Coulombic 法因为需要昂贵的高精度检测仪器, 限制了它们在实际场景的使用。阻抗分析法将阻抗变化与负极析锂结合, 该方法实时、便捷且成本相对较低, 目前对于 EIS 的研究国内外已愈发成熟, 因此, 在理论研究和实际应用方面都有较好的前景。

Koleti 等<sup>[39]</sup>提出了一种基于分析电池阻抗变化的在线检测析锂的方法, 该方法能够准确获悉析锂开始发生的时间点, 在电池管理系统上具有较好的应用前景。当电池发生析锂, 电池本身阻抗会发生变化。在此基础上, 通过跟踪阻抗值的细微变化, 可以在线获得析锂开始发生的时间点。由于电压平台法检测析锂获得的信息量有限, 为了得到更多关于混合电势的信息, Schindler 等<sup>[40]</sup>提出将阻抗作为特征信息用于负极析锂的判定与分析。在静置电压法的基础上并行使用交流阻抗谱对析锂进行探究,

得出: 在阻抗谱中观察到 2 个主要特征, 即高频交流阻抗的降低和代表阳极电荷转移过程的半圆直径的减小, 这 2 个特征标志析锂的发生, 且出现这种特征的实验组在静置电压法中也得到了对应析锂的电压平台。Petzl 等<sup>[41]</sup>在低温、高倍率充电工况下研究了磷酸铁锂( $LiFePO_4$ )/石墨体系的商用电池, 用于阐述析锂的老化反应。在 EIS 中,  $R_b$  显著增加, 这是因为析锂过程由于锂参与和电解液反应导致电解质损耗, 离子电导率下降所导致的。这样析锂就和交流阻抗信息成功联系起来, 可以通过监控 EIS 中  $R_b$  的变化来判断电池是否发生了析锂。Hernandez 等<sup>[42]</sup>用 EIS 对锂枝晶生长进行动态表征, 通过在恒流模式下对电极施加交流信号, 并在电极之间置放数字相机观测枝晶生长过程, 对比分析不同电流条件下枝晶生长的结果来探究锂枝晶的生长机制。通过实验结果得出锂沉积层的形态取决于实验中外施加的电流密度, 在低电流密度下, 沉积层薄而均匀, 无法生长出树枝状的锂枝晶; 随着电流密度的增加, 沉积层被破坏, 由于表层破裂和后续嵌入的锂在该点上连续局部沉积, 枝晶开始成长。基于这种现象, 获悉了树状枝晶开始形成的电流阈值, 当电流低于阈值, 锂枝晶不会形成。该方法在电化学角度揭示了锂枝晶生长的机理和条件, 对析锂的研究具有较好的指导意义。

阻抗的变化与锂离子电池多种特征存在关联, 例如 SoC、SoH、负极析锂和其他界面副反应等, 要将引起阻抗变化的多种电池内部特征反应区分开来存在难度, 而且由于电池内部反应复杂, 要设计只存在一种引起阻抗变化的内部反应的电池对电芯制作和充放电工况设计要求较为苛刻, 因此对于用单纯的阻抗分析来研究电池多种性能指标、状态和内部副反应有时候难以达到目的。

### 2.4 模型驱动预测

计算能力和数据生成技术的进步使数据驱动技术能够广泛应用于各种任务, 包括预测材料性质、识别化学合成路径、寻找用于能量储存和催化的材料<sup>[43]</sup>。典型的数据驱动方法就是基于统计学的机器学习技术, 其建立在早期实验数据收集的基础上, 可以对未来的各种现象做出预测, 或者对已有的不同数据对应不同的情形进行分类。基于电池在循环过程中电流、电压、内阻等特性变化, 收集大量数据, 通过建立模型可获取电池内部析锂状况<sup>[44–45]</sup>。

Chen 等<sup>[46]</sup>基于机器学习建立了预测析锂的分类框架, 将分类标签划分为 2 种活性锂的损耗方式,

分别是 SEI 的形成对活性锂的损耗和负极析锂对活性锂的损耗, 而 SEI 的形成不可避免, 但是析锂会对电池造成危害, 收集多组数据建立该分类框架, 以活性锂在电池内部的 2 种“去向”作为分类标尺, 成功地反映了析锂的走势。选取了 31 块同批次 NCM523/石墨体系的电池, 对前 25 个老化周期的数据进行模型训练。为了评价模型性能, 借助电压平台法作为验证, 发现模型对析锂电池的分类判定与电压平台法吻合很好, 误判率较低。在后续模型建立过程中, 又引入了多个电化学特征, 提高了该框架的分类准确率。该方法强烈依赖于实验过程中控制好的充放电协议, 这与某些实际使用情况不符而限制了其应用场景。除此之外, 该方法所使用的分类模型还可以细化成逻辑回归模型, 这样便有可能量化析锂的程度, 但是, 使用逻辑回归模型需要更庞大的数据池作为模型训练的支撑, 这也使实验成本和算力成本增加。

在锂离子电池广泛使用和技术不断改进的情况下, 电池模型是许多研究和开发活动的宝贵工具<sup>[47]</sup>。比如电化学模型使用基于物理现象的数学表达式和材料微观结构来预测电池性能<sup>[48]</sup>。当选择一个正确的模型时, 不但可以节省大量时间成本, 而且对于性能预测、电池设计和储能系统选型等任务来说, 将大大提高成功率。近年来, 人们开始发展数学方法来预测锂枝晶的生长。基于数学建模的方法可以量化锂离子沉积过程, 与原位和非原位实验检测手段相比, 通过建立模型可以更清楚地了解锂离子沉积动力学过程, 并有效指导锂离子电池设计和生产。Arora 等<sup>[49]</sup>基于 John Newman 和 Marc Doyle 提出的电化学模型提出了锂离子电池析锂模型, 并研究了电极颗粒大小、电极厚度以及电极载量对锂沉积的影响。Pringsheim 等<sup>[50]</sup>提出了二维析锂模型, 分析了电流密度在横向和纵向的分布, 并考察了析锂的边缘效应, 提出了正负极合理间距范围。N. Legrand 等<sup>[51]</sup>考察了不同时间尺度上的析锂现象, 发现了负极颗粒表面锂离子饱和浓度与固液相电势差是作为引发析锂的主要因素, 并计算了该模型下析锂临界电流密度。

基于电化学或物理的锂枝晶模型可实现一定程度的析锂预测, 与传统原位或非原位方法相比具有低成本、可预测等优点, 同时可为电动汽车等实际应用场景提供理论指导。但该方法对枝晶预测辨识度不高, 受限于数据样本和使用环境, 无法对实际工况进行很好的预测。

### 3 基于全新物理参数测量的析锂检测

上一章介绍的基于电压、电流、容量、阻抗等外部信号推测析锂的方法仍然存在着模型依赖性强、灵敏度不高、缺乏空间分辨能力等缺点, 并不能完全满足产业界对析锂检测的需要。为了更好地解决析锂检测难题, 近些年, 研究人员正在尝试从全新的物理维度出发, 将热、中子、磁共振、超声等全新的物理参数测量引入析锂检测, 并已经取得了一系列有价值的研究成果。

#### 3.1 量热法

与化学反应类似, 电化学反应也有热力学特征。温度变化会改变氧化还原和物质传输过程中的动力学条件, 这些温度变化还可能导致不良的结果, 如析锂和 SEI 的过生长。众所周知, 低温易引发析锂, 高温会加速 SEI 生长, 从而加剧电池老化。加速量热法(ARC)可提供一个精确的绝热环境, 在实验中, 量热仪温度与样品温度保持同步, 能够模拟电池内部热量来不及散失时放热反应过程中的热特性, 有助于了解电池真实的工作状况, 除此之外, ARC 实验的放热反应起始温度是衡量电池安全性的一个重要指标。

Fleischhammer 等<sup>[52]</sup>采用 ARC 和同步热分析(STA)从电池和材料层面分析了未老化和老化的 18650 型 NCM111/石墨体系的电池的安全性能差异。通过高倍率低温循环老化实验后, 得出结论: 老化对安全行为有很大的影响, 虽然在大电流下循环对电池安全没有很大的影响, 但析锂会导致热失控期间形成的热量大幅度增加, 对安全造成更高的危险。Waldmann 等<sup>[53]</sup>使用 ARC 成功辨别了析锂电池, 发现析锂电池相比于正常电池在更短的时间内产生热失效。Waldmann 等<sup>[53]</sup>在研究中以商用 NCA/石墨 18650 电池为例, 探究了循环结束后到 ARC 测试开始之间所静置的时间对 ARC 测试结果的影响。他们对 2 组析锂过后的电池静置时间分别为 1.5 h 和 8 d, 分别在 225 min 和 1 000 min 达到热失控温度, 且未析锂的新鲜电池达到热失控的最高温度所需时间最长(1 950 min)。所有析锂电池的测试显示, 达到热失控和最高温度的时间明显缩短。虽然 ARC 对析锂的电池具有很好的辨别, 但是 ARC 的测量仪器通常被设计用于研究小体积电池, 如 18650 或 26650 型电池, 为了研究更大的电动汽车电池, 必须为安全测量仪器进行定制设计, 这无疑增加了成本。

Downie 等<sup>[54]</sup>提出用电化学量热法原位检测石

墨负极析锂的起始时间点,在充电条件下对锂离子电池进行热流量测量可以显示出石墨负极析锂开始时间点的特征信号,且该信号很容易识别。基于该原理,利用电化学量热法,以 NCM422/石墨体系的电池为例,获得了负极析锂开始时的特征信号。除此之外,作者精确测量析锂电芯的 Coulombic 效率、副反应热能和容量衰减率,并研究了析锂对电极/电解液反应的影响,然后又利用这些参数的影响探究了析锂过程中金属锂在负极表面沉积的效率,该方法因其高时效性、信号易识别性,对析锂机理的研究具有很好的指导意义。

### 3.2 滴定气相色谱法

Fang 等<sup>[55]</sup>创新地用气相色谱滴定(TGC)方法来精确定量锂金属电池中的死锂。由于死锂化学组分的活性差异,比如在固体电解质中只有金属锂才会

和溶剂( $\text{H}_2\text{O}$ )发生反应产生  $\text{H}_2$ ,因此可以区分固体电解质中间相中的锂离子和锂金属。再通过气相色谱对反应产生的  $\text{H}_2$  进行定量检测,可以计算得到金属锂的准确含量。图 11 为 TGC 法的基本原理示意图。此外,还进一步用冷冻电镜观察微观下不同电解液中死锂的结构,发现随负极表面锂脱离率的增加,死锂横截面也会变厚。根据死锂的含量和不同条件下死锂的微观形态,作者提出了死锂的形成机制,第 1 个过程是  $\text{Li}^+$  溶解:在电场作用下,金属  $\text{Li}^0$  被氧化成  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Li}^+$  通过 SEI 层扩散并溶解到电解质中;第 2 个过程是 SEI 坍塌:当 Li 脱离,SEI 会收缩并向集流体方向坍塌。经过 2 个过程,锂金属沉积后与集流体的连接被切断或被 SEI 紧密包裹,导致结构上的接触不连续,最终形成“死锂”。

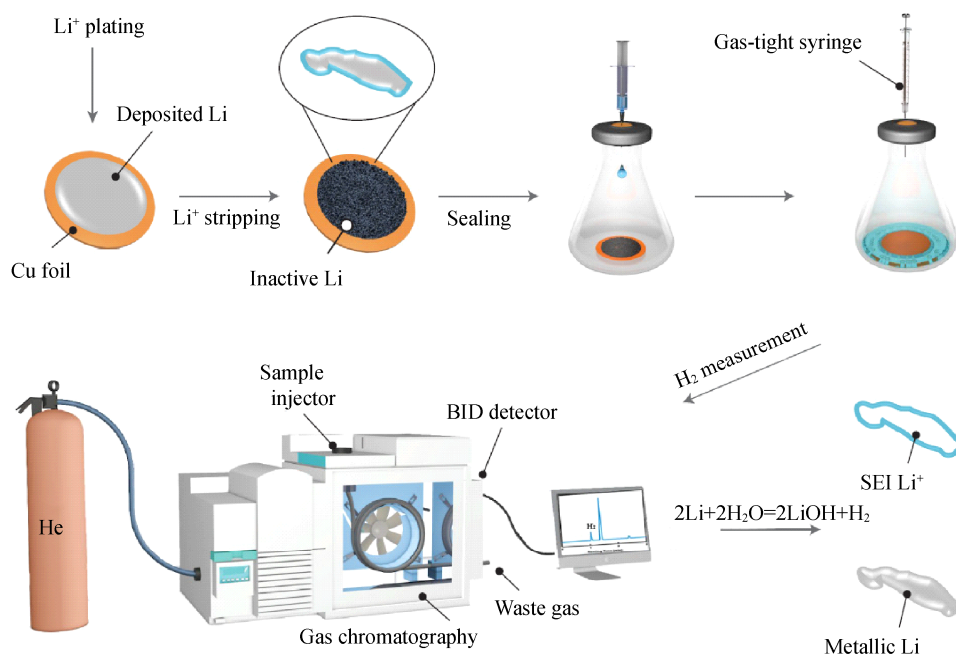


图 11 TGC 法工作原理示意图

Fig. 11 Schematic diagram of working principle of TGC method

这种在电场作用下形成“死锂”的反应会导致电池容量的迅速衰减,循环寿命下降。TGC 法对死锂的检测、定量和形成机制做了剖析,由于死锂也是析锂机理研究的一部分,所以这种创新的死锂检测方法对析锂机理的研究具有很好的指导性。

### 3.3 核磁检测

锂核磁共振(NMR)是一种原位无损研究电极材料在循环过程中发生结构变化的检测技术,它具有高空间分辨率、宽时间响应尺度和非侵入检测等优点,相较于分析传统充放电曲线,检测  $^7\text{Li}$  的信号

( $\text{Spin}=3/2$ ,  $\text{Nature Abundance}=92.5\%$ )可以更加快速获取锂的化学状态和结构环境。一般单质 Li 化学位移为  $(245 \pm 1)$ ,而沉积后金属 Li 化学位移一般大于  $258^{[56-58]}$ 。选择特定的时间间隔,通过对比化学位移强度可以定量检测活性物质在不同荷电状态下发生的结构变化。目前,基于磁共振成像技术已被证明能够直接或间接的对 Li 进行时间、空间分辨成像,并同时进行定量分析,其分辨率约为  $100 \mu\text{m}$ 。

Hsieh 等<sup>[59]</sup>通过固态核磁技术原位和非原位研

究了对称电池中  $^7\text{Li}$  的变化, 并对其中活性锂的损失进行了定量。通过 NMR 和气相色谱-质谱仪 (GC-MS) 计算结果, 区分了形成 SEI 和死锂分别造成的活性锂损失, 并揭示了金属锂在工作电极和对电极上剥离和沉积时不同的微观结构和形貌。动态核极化技术(DNP)采用了约 1 000 倍顺磁电子的磁旋比使得原子核发生超极化, 进而可以有效增强 NMR 的灵敏度, 目前已经在液态和固态核磁表征技术中得到了广泛应用<sup>[60-61]</sup>。在外源性 DNP 测试中, 一般需要对加入自由基的样品进行低温冷却处理。目前, Jin 等<sup>[62]</sup>利用外源性 DNP 技术研究了氧化还原石墨烯和硅负极表面的 SEI, 在将其冷却至 100 K 以下前, 向其中加入自由基溶液, 通过减缓自由基电子弛豫时间, 使得电子自旋共振(ESR)跃迁更容易饱和, 从而进一步增强检测灵敏度。但核磁共振和电子顺磁共振测试过程需要射频信号作用于原子核, 依然无法透过商品锂离子电池的外包装, 所以需要构建特殊的原位电池, 且存在需要低温前处理、对 SEI 无选择性、可能改变 SEI 成分等缺点。

### 3.4 中子技术

轻质元素(Li、O、N 等)对中子的散射比率大于 X 射线, 因此中子衍射技术可以较好地识别轻质元素在晶胞中的占位。中子对轻质元素敏感, 与其作用后存在较强衰减, 因此可以实现对轻质元素 Li 的检测。当中子束穿过含锂样品时, 中子与  $^6\text{Li}$  同位素反应, 产生 2 个具有特征能量的带电粒子  $^4\text{He}$  (2 044 keV) 和  $^3\text{H}$  (2 727 keV), 通过已知速度计算能量损失, 可以确定锂元素在样品中的位置。基于此, 中子深层剖面技术(NDP)可以以较高的灵敏度测量 Li 元素的分布。该方法可用于识别电池中电化学反应的位置、锂枝晶的形成机理、界面输运行为和锂输运动力学, 从而进一步量化锂枝晶的密度, 评估电化学反应的可逆性。

Lueders 等<sup>[32]</sup>利用中子衍射技术研究了-20 °C 条件下, 不同倍率的循环条件对  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ /石墨电池负极析锂的影响, 其中  $\text{LiC}_6$ 、 $\text{LiC}_{12}$  以及  $\text{Li}_{1-x}\text{C}_{18}$  的强度可以有效反映锂离子嵌入状态。中子衍射结果显示, 以 C/5 倍率充电条件下锂离子嵌入速度要慢于 C/30 倍率, 通过增加静置时间可以使锂离子更加充分嵌入, 而直接放电过程中负极析出的锂会首先参与反应从而形成放电平台。进一步利用中子衍射法考察了静置电压弛豫过程中的  $\text{LiC}_6$  与  $\text{LiC}_{12}$  之间的相变, 并将其与静置电压曲线结合, 发

现了沉积层的金属锂保持一定沉积速度, 不随沉积层的锂量而发生改变。

目前, 中子衍射技术可以对商业电池进行量化表征, 但其成本高, 无法大规模应用。同时, 中子检测对样品平整度要求较高, 且天然锂元素中只有约 7.5 %的  $^6\text{Li}$  同位素会限制检测信噪比, 为获得高质量衍射数据, 一般需要选择使用  $^7\text{Li}$  同位素进行材料合成。此外, 测试过程中超薄金属集流体和非金属电池外壳对检测结果也存在一定干扰。

### 3.5 超声无损检测

超声作为一种无损表征手段, 具有灵敏度高、成本低、使用方便、速度快等优点, 在电池产气检测、浸润成像、荷电状态预测等方面已显示出巨大的应用潜力<sup>[63-64]</sup>。有研究表明, 电池析出的新鲜金属锂同大部分电解液反应过程中会释放出气体, 超声检测电池析锂本质是对这些由于析锂产生的气体的捕捉与测量<sup>[65]</sup>。

Deng 等<sup>[66]</sup>提出用超声无损技术用于检测锂离子电池负极析锂, 将磷酸铁锂软包电池置于超声扫描系统内, 在 0 °C 下以 1 C 的倍率进行充电, 再在扫描系统中每隔 3 min 扫描 1 张电池透射强度分布图。结果表明, 当电池荷电状态达到 80% 左右时, 成像结果中出现了超声强度信号骤降区域, 停止充电后拆解发现负极表面析锂位置与超声扫描结果中信号骤降区域高度吻合, 该结果表明超声无损成像技术对锂离子电池循环析锂具有一定的定性分析能力。超声成像方法创新地结合了声学 and 电化学知识, 并通过信号处理手段实时地判断了负极早期析锂的发生, 对商品化锂离子电池而言具有较大的应用潜力。

由于析锂过程锂枝晶与电解液反应产生的气体会在电池腔体内扩散, 进而导致除析锂位置以外其他位置超声强度信号也会降低, 最终影响析锂位置的判断, 该问题搭配使用第二章所提到的模型法对早期析锂进行实时预警可以得到较好地解决。但是该系统对所检测的电池有一定的限制, 对于已经发生过一些老化、胀气或者其他导致内部产气的副反应的电池, 需要在使用该系统检测前, 做抽气处理, 以排除其他因素干扰。

## 4 结论与展望

负极析锂是导致锂离子电池快速老化、安全性降低的主要因素之一。要设计更安全、寿命更长的电池, 解决负极析锂的问题至关重要, 而负极析

锂的有效检测可以为广大学者提供许多有价值的参考,可靠的检测结果可以得出负极析锂由哪些因素主导,如析锂发生的临界充电倍率、电池工作温度等。本文从不同角度综述了负极析锂现有的检测方法,并对其在空间分辨能力、实时原位特性 2 大方面进行了对比,得出如下结论:

1) 基于特殊原位电池的析锂检测方法一般具备高分辨能力可精确揭示锂离子在嵌入和脱嵌过程的行为动力学及沉积形貌适用于基础机理研究与分析。光学/电子成像和 X 射线成像检测方法成本较高,适用于对实验室锂离子电池的研究进而为实际应用提供理论指导。荧光探针法利用探针技术可有效区分锂枝晶、活性锂和“死锂”,其在电池失效机制研究方面展现出巨大发展潜力;而原子力显微技术可以量化枝晶生长模量,从力学角度拓宽了人们对枝晶生长的认识。基于特殊原位电池的析锂检测方法虽然无法应用于在线使用场景,但该方法可以有效揭示锂枝晶生长过程,加深对析锂形成原因分析与理解。

2) 基于外部信号测量的析锂推测方法具备实时、无损、可在线检测等优点,但无法对析锂空间分布进行表征。电化学方法如检测 Coulombic 效率、分析电压平台和电化学阻抗等方法,适用于商品化锂离子电池在线检测,但其结果依赖于电池数据样本,无法获得析锂的空间分布,需结合拆解实验来验证检测结果;基于数据驱动的预测方法能够基于先验数据,做出多种复杂工况下的析锂作出正确预测,其中机器学习擅长解耦各种复杂电池数据之间的关联,借助于计算机系统的先进算力生成最优权重,但是该方法对电池数据的规模性有较高要求,同时由于电池不同数据受多种因素影响,因而对相应算法的鲁棒性要求也较为苛刻,这也一定程度制约了该类型方法的发展。基于外部信号的析锂推测可实现对析锂的在线检测,在实际应用方面具有较大前景,但在检测精度和可靠性方面需要进一步完善。

3) 基于全新物理参数测量的析锂检测方法在实时原位等方面展现出了显著的优势,但其成本相当高。其中气相滴定色谱法可以区分固体电解质中间相中的锂离子和锂金属,能够对死锂进行定量;核磁共振检测可以区分不同锂化合物,对不同的锂化合物定量;超声波无损检测因时效快、成本低在产业化的锂离子电池方面更具吸引力;中子成像技术对轻质元素有良好的识别精度,可以实现对商业

电池进行检测。基于全新物理参数测量的析锂检测方法具备实时原位特性,但仍处于发展初期,有待进一步完善和发展。

虽然近些年析锂检测技术取得了明显的进步,但针对商业电池析锂的实时原位表征手段仍然有限,可靠性、空间分辨能力仍无法满足产业界需求,有必要进一步优化和完善,进而服务电池设计,提升锂离子电池循环性能和安全性能。从发展趋势来看,一方面,基于新物理量的析锂检测手段在实时原位特性上会得到进一步发展,正电子、磁导率等物理量也有望被引入到析锂检测中;另一方面,利用先进人工智能算法,深度整合多维度检测的数据,并将多种方法进行结合加以分析判断,可以有效提升析锂检测的时效性和准确性。可以预期,更先进的析锂检测技术将在电芯研发、电池管理、寿命评估、故障预警等领域发挥更大的作用,从而推动锂离子电池的进一步发展。

#### 参考文献:

- [1] WALDMANN T, HOGG B I, Wohlfahrt-Mehrens M. Li plating as unwanted side reaction in commercial Li-ion cells—A review[J]. J Power Sources, 2018, 384: 107–124.
- [2] VETTER J, NOVÁK P, WAGNER M R, et al. Ageing mechanisms in lithium-ion batteries[J]. J Power Sources, 2005, 147(1/2): 269–281.
- [3] SELIS L A, SEMINARIO J M. Dendrite formation in silicon anodes of lithium-ion batteries[J]. RSC adv, 2018, 8(10): 5255–5267.
- [4] MEGAHED S, SCROSATI B. Lithium-ion rechargeable batteries[J]. Journal of Power Sources, 1994, 51(1–2): 79–104.
- [5] 沈晓辉, 范瑞娟, 田占元, 等. 锂离子电池硅碳负极材料研究进展[J]. 硅酸盐学报, 2017, 45(10): 1530–1538.  
SHEN Xiaohui, FAN Ruijuan, TIAN Zhanyuan, et al. J Chin Ceram Soc, 2017, 45(10): 1530–1538.
- [6] ARYANFAR A, BROOKS D J, COLUSSI A J, et al. Quantifying the dependence of dead lithium losses on the cycling period in lithium metal batteries[J]. Phys Chem Chem Phys, 2014, 16(45): 24965–24970.
- [7] KIM W S, YOON W Y. Observation of dendritic growth on Li powder anode using optical cell[J]. Electroch Acta, 2004, 50: 541–545.
- [8] HARRIS S J, TIMMONS A, BAKER D R, et al. Direct in situ measurements of Li transport in Li-ion battery negative electrodes[J]. Chem Phys Lett, 2010, 485: 265–274.
- [9] KIM W S, YOON W Y. Observation of dendritic growth on Li powder anode using optical cell[J]. Electroch Acta, 2004, 50: 541–545.
- [10] FEAR C, ADHIKARY T, CARTER R, et al. In operando detection of the onset and mapping of lithium plating regimes during fast charging of lithium-ion batteries[J]. ACS Appl Mater Interf, 2020, 12(27): 30438–30448.
- [11] KAZYAK E, GARCIA-MENDEZ R, LEPAGE W S, et al. Li penetration in ceramic solid electrolytes: operando microscopy analysis of morphology, propagation, and reversibility[J]. Matter, 2020, 2(4): 1025–1048.
- [12] LI W, YAO H, YAN K, et al. The synergetic effect of lithium

- polysulfide and lithium nitrate to prevent lithium dendrite growth[J]. *nature commun.*, 2015, 6(1): 1–8.
- [13] SANO H, SAKAEBE H, MATSUMOTO H. Observation of electrodeposited lithium by optical microscope in room temperature ionic liquid-based electrolyte[J]. *J Power Sources*, 2011, 196: 6663–6669.
- [14] LIU K, BAI P, BAZANT M Z, et al. Soft non-porous separator and its effectiveness in stabilizing Li metal anode cycling at 10 mA/cm<sup>2</sup> observed in-situ in a capillary cell[J]. *J Mater Chem A*, 2017, 5(9): 4300–4307.
- [15] GIREAUD L, GRUGEON S, LARUELLE S, et al. Lithium metal stripping/plating mechanisms studies: A metallurgical approach[J]. *Electrochem Commun*, 2006, 8(10): 1639–1649.
- [16] GOLOZAR M, HOVINGTON P, PAOLELLA A, et al. In situ scanning electron microscopy detection of carbide nature of dendrites in Li-polymer batteries[J]. *Nano Lett*, 2018, 18(12): 7583–7589.
- [17] LIU X H, HUANG J Y. In situ TEM electrochemistry of anode materials in lithium ion batteries[J]. *Energy Environm Sci*, 2011, 4(10): 3844–3860.
- [18] ORSINI F, DU PASQUIER A, BEAUDOIN B, et al. *In situ* scanning electron microscopy (SEM) observation of interfaces within plastic lithium batteries[J]. *J Power Sources*, 1998, 76(1): 19–29.
- [19] UHLMANN C, ILLIG J, ENDER M, et al. *In situ* detection of lithium metal plating on graphite in experimental cells[J]. *J Power Sources*, 2015, 279: 428–438.
- [20] LEE J Z, WYNN T A, SCHROEDER M A, et al. Cryogenic focused ion beam characterization of lithium metal anodes[J]. *ACS Energy Lett*, 2019, 4(2): 489–493.
- [21] LI Y, LI Y, PEI A, et al. Atomic structure of sensitive battery materials and interfaces revealed by cryo-electron microscopy[J]. *Science*, 2017, 358(6362): 506–510.
- [22] ZACHMAN M J, TU Z, CHOUDHURY S, et al. Cryo-STEM mapping of solid-liquid interfaces and dendrites in lithium-metal batteries[J]. *Nature*, 2018, 560(7718): 345–349.
- [23] HO A S, PARKINSON D Y, FINEGAN D P, et al. 3D detection of lithiation and lithium plating in graphite anodes during fast charging[J]. *ACS Nano*, 2021, 10.1021/acsnano.1c02942.
- [24] EBNER M, MARONE F, STAMPANONI M, et al. Visualization and quantification of electrochemical and mechanical degradation in Li ion batteries[J]. *Science*, 2013, 342(6159): 716–720.
- [25] YU S H, HUANG X, BROCK J D, et al. Regulating key variables and visualizing lithium dendrite growth: an operando X-ray study[J]. *J Am Chem Soc*, 2019, 141(21): 8441–8449.
- [26] KITTA M, SANO H. Real-time observation of Li deposition on a li electrode with operand atomic force microscopy and surface mechanical imaging[J]. *Langmuir*, 2017, 33(8): 1861–1866.
- [27] LI Q, PAN H, LI W, et al. Homogeneous interface conductivity for lithium dendrite-free anode[J]. *ACS Energy Lett*, 2018, 3(9): 2259–2266.
- [28] ZHANG L, YANG T, DU C, et al. Lithium whisker growth and stress generation in an in situ atomic force microscope-environmental transmission electron microscope set-up[J]. *Nat Nanotech*, 2020, 15(2): 94–98.
- [29] CHENG X, XIAN F, HU Z, et al. Fluorescence probing of active lithium distribution in lithium metal anodes[J]. *Angew Chem Intern Ed*, 2019, 58(18): 5936–5940.
- [30] SMART M C, RATNAKUMAR B V. Effects of Electrolyte Composition on Lithium Plating in Lithium-Ion Cells[J]. *J Electroch Soc*, 2011, 158(4): A379.
- [31] PETZL M, DANZER M A. Nondestructive detection, characterization, and quantification of lithium plating in commercial lithium-ion batteries[J]. *J Power Sources*, 2014, 254: 80–87.
- [32] VON LUEDERS C, ZINTH V, ERHARD S V, et al. Lithium plating in lithium-ion batteries investigated by voltage relaxation and *in situ* neutron diffraction[J]. *J Power Sources*, 2017, 342(28): 17–23.
- [33] BURNS, J C, STEVENS D A, DAHN J R. In-situ detection of lithium plating using high precision coulometry[J]. *J Electroch Soc*, 2015, 162(6): A959.
- [34] SMITH A J, BURNS J C, DAHN J R. A high precision study of the Coulombic efficiency of Li-ion batteries[J]. *Electroch Solid State Lett*, 2010, 13(12): A177.
- [35] 庄全超, 徐守冬, 邱祥云, 等. 锂离子电池的电化学阻抗谱分析[J]. *化学进展*, 2010, 22(6): 1044–1057.
- ZHUANG Quanchao, XU Shoudong, QIU Xiangyun, et al. *Progress Chem (in Chinese)*, 2010, 22(6): 1044–1057.
- [36] DENSMORE A, HANIF M. Determining battery SoC using electrochemical impedance spectroscopy and the extreme learning machine[C]//2015 IEEE 2nd International Future Energy Electronics Conference (IFEEC). IEEE, 2015: 1–7.
- [37] GALEOTTI M, CINÀ L, GIAMMANCO C, et al. Performance analysis and SOH (state of health) evaluation of lithium polymer batteries through electrochemical impedance spectroscopy[J]. *Energy*, 2015, 89: 678–686.
- [38] 张文华, 裴锋, 刘平, 等. 磷酸铁锂电池循环过程中电化学交流阻抗研究[J]. *电源技术*, 2015(1): 54–57.
- ZHANG Wenhua, PEI Feng, LIU Ping, et al. *Chin J Power Sources (in Chinese)*, 2015(1): 54–57.
- [39] KOLETI U R, DINH T Q, MARCO J. A new on-line method for lithium plating detection in lithium-ion batteries[J]. *J Power Sources*, 2020, 451(Mar.1): 227798.1–227798.12.
- [40] SCHINDLER S, BAUER M, PETZL M, et al. Voltage relaxation and impedance spectroscopy as in-operando methods for the detection of lithium plating on graphitic anodes in commercial lithium-ion cells[J]. *J Power Sources*, 2016, 304(FEB.1): 170–180.
- [41] PETZL M, KASPER M, DANZER M A. Lithium plating in a commercial lithium-ion battery—A low-temperature aging study[J]. *J Power Sources*, 2015, 275: 799–807.
- [42] HERNANDEZ-MAYA R, ROSAS O, SAUNDERS J, et al. Dynamic characterization of dendrite deposition and growth in Li-surface by electrochemical impedance spectroscopy[J]. *J Electrochem Soc*, 2015, 162(4): A687.
- [43] SEVERSON K A, ATTIA P M, JIN N, et al. Data-driven prediction of battery cycle life before capacity degradation[J]. *Nat Energy*, 2019, 4(5): 383–391.
- [44] YI M, JIANG F, ZHAO G, et al. Detection of lithium plating based on the distribution of relaxation times[C]//2021 IEEE 4th International Electrical and Energy Conference (CIEEC). IEEE, 2021: 1–5.
- [45] CHEN BOR-RONG, KUNZ M. Ross, TANIM TANVIR R., DUFEK ERIC J. Early Detection of Lithium Plating in Lithium Ion Batteries: Using Multiple Physics-Based Electrochemical Signatures to Construct a Machine Learning Framework[C]//ECS Meeting Abstracts. IOP Publishing, 2021(5): 274.
- [46] CHEN B R, KUNZ M R, TANIM T R, et al. A machine learning framework for early detection of lithium plating combining multiple

- physics-based electrochemical signatures[J]. *Cell Reports Phys Sci*, 2021, 2(3): 100352.
- [47] LI X, JING H, FAGHRI A. Modeling study of a Li–O<sub>2</sub> battery with an active cathode[J]. *Energy*, 2015, 81: 489–500.
- [48] TIPPMANN S, WALPER D, BALBOA L, et al. Low-temperature charging of lithium-ion cells part I: Electrochemical modeling and experimental investigation of degradation behavior[J]. *J Power Sources*, 2014, 252(apr.15): 305–316.
- [49] ARORA P, DOYLE M, WHITE R E. Mathematical modeling of the lithium deposition overcharge reaction in lithium-ion batteries using carbon-based negative electrodes[J]. *J Electrochem Soc*, 1999, 146(10): 3543.
- [50] PRINGSHEIM A. Two-Dimensional Modeling of Lithium Deposition during Cell Charging[J]. *Univers De Barcelona*, 2009, 51(2): 131–157.
- [51] LEGRAND N, KNOSP B, DESPREZ P, et al. Physical characterization of the charging process of a Li-ion battery and prediction of Li plating by electrochemical modelling[J]. *J Power Sources*, 2014, 245: 208–216.
- [52] FLEISCHHAMMER M, WALDMANN T, BISLE G, et al. Interaction of cyclic ageing at high-rate and low temperatures and safety in lithium-ion batteries[J]. *J Power Sources*, 2015, 274: 432–439.
- [53] WALDMANN T, WOHLFAHRT-MEHRENS M. Effects of rest time after Li plating on safety behavior—ARC tests with commercial high-energy 18650 Li-ion cells[J]. *Electrochem Acta*, 2017, 230: 454–460.
- [54] DOWNIE L E, KRAUSE L J, BURNS J C, et al. *In Situ* detection of lithium plating on graphite electrodes by electrochemical calorimetry[J]. *J Electrochem Soc*, 2013, 160(4): A588–A594.
- [55] FANG C, LI J, ZHANG M, et al. Quantifying inactive lithium in lithium metal batteries[J]. *Nature*, 2019, 572(7770): 511–515.
- [56] WANDT J, JAKES P, GRANWEHR J, et al. Quantitative and time-resolved detection of lithium plating on graphite anodes in lithium ion batteries[J]. *Mater Today*, 2018, 21(3): 231–240.
- [57] CHEVALLIER F, POLI F, MONTIGNY B, et al. *In situ* <sup>7</sup>Li nuclear magnetic resonance observation of the electrochemical intercalation of lithium in graphite: second cycle analysis[J]. *Carbon*, 2013, 61: 140–153.
- [58] KEY B, BHATTACHARYYA R, MORCRETTE M, et al. Real-time NMR investigations of structural changes in silicon electrodes for lithium-ion batteries[J]. *J Am Chem Soc*, 2009, 131(26): 9239–9249.
- [59] HSIEH Y C, LEIBING M, NOWAK S, et al. Quantification of dead lithium *via in situ* nuclear magnetic resonance spectroscopy[J]. *Cell Reports Phys Sci*, 2020, 1(8): 100139.
- [60] LESKES M, KIM G, LIU T, et al. Surface-sensitive NMR detection of the solid electrolyte interphase layer on reduced graphene oxide[J]. *J Phys Chem Lett*, 2017, 8(5): 1078–1085.
- [61] JIN Y, KNEUSELS N J H, MAGUSIN P C M M, et al. Identifying the structural basis for the increased stability of the solid electrolyte interphase formed on silicon with the additive fluoroethylene carbonate[J]. *J Am Chem Soc*, 2017, 139(42): 14992–15004.
- [62] JIN Y, KNEUSELS N J H, MARBELLA L E, et al. Understanding fluoroethylene carbonate and vinylene carbonate based electrolytes for Si anodes in lithium ion batteries with NMR spectroscopy[J]. *J Am Chem Soc*, 2018, 140(31): 9854–9867.
- [63] DENG Z, HUANG Z, SHEN Y, et al. Ultrasonic scanning to observe wetting and “Unwetting” in Li-ion pouch cells[J]. *Joule*, 2020, 4(9): 2017–2029.
- [64] LIU Q Q, XIONG D J, PETIBON R, et al. Gas evolution during unwanted lithium plating in Li-ion cells with EC-based or EC-free electrolytes[J]. *J Electrochem Soc*, 2016, 163(14): A3010.
- [65] ZINTH V, VON LÜDERS C, HOFMANN M, et al. Lithium plating in lithium-ion batteries at sub-ambient temperatures investigated by *in situ* neutron diffraction[J]. *J Power Sources*, 2014, 271: 152–159.
- [66] 邓哲, 黄震宇, 刘磊, 等. 超声技术在锂离子电池表征中的应用[J]. *储能科学与技术*, 2019, 8(6): 1033–1039.
- DENG Zhe, HUANG Zhenyu, LIU Lei, et al. *Energy Storage Sci Tech* (in Chinese), 2019, 8(6): 1033–1039.