

2016-12-28

Lithium Plating Identification from Degradation Behaviors of Lithium-Ion Cells

Jian-bo ZHANG

Lai-suo SU

Xin-yu LI

Hao GE

Ya-kun ZHANG

Zhe LI

Beijing Co-innovation Center for Electric Vehicles, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China,
lizhe1212@gmail.com

Recommended Citation

Jian-bo ZHANG, Lai-suo SU, Xin-yu LI, Hao GE, Ya-kun ZHANG, Zhe LI. Lithium Plating Identification from Degradation Behaviors of Lithium-Ion Cells[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2016 , 22(6): 160561.

DOI: 10.13208/j.electrochem.160561

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol22/iss6/14>

This Article is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

DOI: 10.13208/j.electrochem.160561

Artical ID:1006-3471(2016)06-0607-10

Cite this: *J. Electrochem.* 2016, 22(6): 607-616

Http://electrochem.xmu.edu.cn

基于锂离子电池老化行为的析锂检测

张剑波^{1,2}, 苏来锁¹, 李新宇¹, 葛昊¹, 张雅琨¹, 李哲^{1,2*}

(1. 清华大学, 汽车安全与节能国家重点实验室, 北京 100084;

2. 北京理工大学, 北京电动车辆协同创新中心, 北京 100081)

摘要: 析锂会极大地影响锂离子电池的寿命和安全性, 锂离子电池的析锂检测十分必要. 本文根据锂离子电池的两种主要老化机理—SEI(Solid Electrolyte Interface)膜生长和析锂对老化行为上的不同影响, 基于多应力作用下的锂离子电池循环老化实验结果, 提出了两种检测析锂的方法, 分别为内阻-容量轨迹法和阿伦尼乌斯准则法. 两种方法的判定结果具有良好的一致性. 之后, 利用微分电压法区分了电池容量损失的不同来源, 并进行了电池负极片 EDS(Energy Dispersive Spectrometer)能谱分析, 对析锂检测方法进行了验证. 本文方法只需利用电池老化过程中可测的容量和内阻等电学量, 判断方法简便, 可实现非解体检测; 同时, 利用了单次循环的微量析锂在时间尺度上的累积, 对析理工况的辨识具有较高的敏感性. 本文方法对锂离子电池的寿命加速测试、延寿使用、安全管理等具有重要意义.

关键词: 锂离子电池; 析锂检测; 老化行为; 内阻-容量轨迹图; 阿伦尼乌斯准则

中图分类号: O646

文献标识码: A

锂离子电池由于其能量密度高、循环寿命长等优点, 已经在各类便携式电子产品及电动汽车上得到了广泛的应用. 然而, 目前锂离子电池在使用过程中, 还存在一些问题. 当锂离子电池经历过充、低温充电、快速充电等工况时, 锂离子可能会在负极表面还原成锂金属, 发生析锂现象. 析锂对锂离子电池的寿命和安全性都有较大影响: 一方面, 由于析出的部分锂金属在放电时无法被氧化为锂离子, 造成电池容量的衰减; 另一方面, 析出的锂金属可能形成枝晶, 枝晶的持续生长可能刺穿隔膜, 诱发电池内短路, 导致危险事故. 因此, 对锂离子电池析锂现象的研究尤为必要.

在对锂离子电池析锂现象的研究中, 一个重要的内容是析锂的检测. 目前, 文献中已有的析锂检测手段包括形貌观察^[1-2]、核磁共振技术^[3]、中子技术^[4]、还原滴定法^[5]和外特性法^[6-7]等. 形貌观察法利用光学显微镜、扫描电子显微镜(Scanning Electron Microscope, SEM)等观察特定的模型电池或解体后的负极极片上锂枝晶的形貌, 其缺点是难以进行定量的分析与表征; 核磁共振技术和还原滴

定法需要解体获得电池负极材料, 通过对负极材料的物化分析来检测析锂, 对电池具有不可逆的破坏性; 中子技术需要的分析设备较为昂贵, 目前国内外可以开展中子实验的场所非常有限. 相比于上述几种方法, 外特性法的实验开展相对容易, 且对电池无破坏性. 外特性方法是利用电池使用过程中的充放电等数据, 通过数据处理与分析来判断其内部是否发生析锂, 包括循环伏安法^[6]、充放电曲线的微分处理方法^[7]等. 但是, 现有的外特性方法大多基于特定工况下的单次循环, 析锂检测的敏感度较低, 通常只能检测出恶劣工况下大量析出的锂金属; 在某种较为温和的工况下, 单次充放电负极表面析出的锂金属较少时, 现有的外特性方法很难检测出是否发生了析锂. 因此有必要提出新的用于检测电池内部析锂的外特性方法. 一种可行的思路是进行电池在特定工况下的循环老化实验, 将单次充放电过程中的微量析锂在时间上进行累积, 通过分析其老化行为特征来辨析是否发生析锂.

本文进行了多应力作用下的锂离子电池的循

环老化实验, 根据不同老化机理对电池老化行为的不同影响, 提出了两种检测析锂的外特性方法, 分别为内阻-容量(R-Q)轨迹法和阿伦尼乌斯准则法, 两种方法的判定结果具有良好一致性. 之后, 利用微分电压法(Differential Voltage Analysis, DVA)和电池负极片 EDS(Energy Dispersive Spectrometer)能谱分析, 对检测结果进行了验证. 这两种方法只需要利用电池的容量和内阻等电学量, 判断方法简便, 能够实现非解体在线检测, 且具有高敏感度的特点, 能够判断引发电池微量析锂的工况. 本文方法对锂离子电池的寿命加速测试、延寿使用、安全管理等具有实际的指导意义.

1 实验

1.1 测试样品与仪器

实验电池样品为一致性好的、商业化程度高的三星 18650 电池, 电池的型号为 Samsung INR 18650-29E, 电池的组成和部分性能参数如表 1 所示.

表 1 电池样品信息

Tab. 1 Specifications of the test cells.

Item	Specification
Cathode	LiNi _x Co _y Mn _z O ₂
Anode	Graphite
Nominal capacity	2.85 Ah (C/3, 25 °C)
Maximum charging current	1 C
Charging cut-off voltage	4.20 V
Maximum discharging current	2 C
Discharging cut-off voltage	2.50 V
Operating temperature	Charging: 0 ~ 45 °C
	Discharging: -20 ~ 60 °C

测试过程中使用电池充放电设备 (Maccor Series 4000, Maccor Inc) 进行电池循环老化实验和性能测试实验; 使用高低温箱 (GDW/JB-0100, Naya) 控制测试温度.

负极片表面处理试剂为异丙醇 (C₃H₇OH, 纯度为 99.9%); 采用 EDS 能谱分析仪 (JSM-7500F, JEOL) 进行负极材料元素分析.

1.2 老化实验设计

1.2.1 七应力三水平正交实验

本研究针对一种具有通用性的 CCCV 充电-CCCV 放电工况, 分析该工况下不同应力对电池老化的影响. 待研究应力种类包括环境温度(T)、恒流充电电流(i_1)、充电截止电压(V_1)、恒压充电时间(t_1)、恒流放电电流(i_2)、放电截止电压(V_2)、恒压放电时间(t_2)共七个应力; 每个应力选取了三个水平. 为减少实验成本, 用尽量少的实验次数获取主要的结论, 本文采用正交实验设计法, 用 $L_{18}(2 \times 3^7)$ 正交表构建本次实验设计方案. $L_{18}(2 \times 3^7)$ 实验设计方案如表 2 所示, 其中第 2 列为空白列, 第 3 列至第 9 列分别为七个因素的水平排布情况.

1.2.2 三应力三水平全析因子实验

由于温度、充电电流和充电截止电压三个应力对析锂的影响较大, 为了进一步研究发生析锂的工况, 除了上文所述的七应力正交实验, 还针对这三个应力设计了三应力三水平全析因子实验, 实验点以初步判断的析锂工况边界 (T, i_1, V_1) = (15 °C, 0.7 C, 4.15 V) 为中心, 应力水平的选取如表 3 所示, 应力水平选取的原则是尽量使得实验过程

表 2 $L_{18}(2 \times 3^7)$ 正交实验设计

Tab. 2 Orthogonal design of experiments: $L_{18}(2 \times 3^7)$

No.	Blank	$T/^\circ\text{C}$	i_1/C	V_1/V	t_1/min	i_2/C	V_2/V	t_2/min
1	1	0	0.2	4.1	0	0.5	2.4	0
2	1	0	0.5	4.2	15	1	2.5	15
3	1	0	1	4.3	30	2	3	30
4	1	25	0.2	4.1	15	1	3	30
5	1	25	0.5	4.2	30	2	2.4	0
6	1	25	1	4.3	0	0.5	2.5	15
7	1	50	0.2	4.2	0	2	2.5	30
8	1	50	0.5	4.3	15	0.5	3	0
9	1	50	1	4.1	30	1	2.4	15
10	2	0	0.2	4.3	30	1	2.5	0
11	2	0	0.5	4.1	0	2	3	15
12	2	0	1	4.2	15	0.5	2.4	30
13	2	25	0.2	4.2	30	0.5	3	15
14	2	25	0.5	4.3	0	1	2.4	30
15	2	25	1	4.1	15	2	2.5	0
16	2	50	0.2	4.3	15	2	2.4	15
17	2	50	0.5	4.1	30	0.5	2.5	30
18	2	50	1	4.2	0	1	3	0

中析锂实验组与无析锂实验组的数目大致相等。其余四个应力水平固定为 $(t_1, i_2, V_2, t_2) = (0 \text{ min}, 1 \text{ C}, 3 \text{ V}, 0 \text{ min})$ 。全析因子实验包括全部实验因素各水平的所有组合,实验点的个数共有 27 ($3 \times 3 \times 3$)个。

表 3 全析因子实验应力水平

Tab. 3 Stress levels in the full factorial design of experiments

Stress	Symbol	Level 1	Level 2	Level 3
Ambient temperature	$T/^\circ\text{C}$	0	15	30
Charging current of CC stage	i_1/C	0.4	0.7	1.0
Charging cut-off voltage	V_1/V	4.05	4.15	4.25

1.3 实验测试

1.3.1 性能测试

本次研究以电池的热力学容量和内阻的变化来刻画电池老化行为的主要特征。热力学容量指的是电池能被利用的最大容量,该特征量能够去除倍率、内阻对所测容量的影响,其测试方法为:在 25°C 下采用 CC-CV 充电方法将电池充满,其中 CC 阶段的充电截止电压为 4.2 V , CV 阶段的截止电流为 0.02 C , 休息 1 h 后,以 0.02 C 进行 CC 放电,放电截止电压为 2.5 V , 获取的放电容量即为热力学容量^[8]。内阻的测试方法为, 50% SOC 下采用电流阶跃法测得直流内阻,计算公式为^[9]:

$$R = \frac{V - V'}{I} \quad (1)$$

其中, V 是电流阶跃施加前的电压(V); V' 是电流阶跃施加 60 s 后的电压^[8](V); I 是施加的电流值(A),本次实验选取的阶跃电流大小为 0.5 C 。

1.3.2 循环测试

基于节 1.2 的实验设计方案,开展不同水平多应力作用下的电池循环老化实验。每个实验组选取 2 个电池样品来验证结果的重复性。所有的电池样品每循环 50 次后取出,利用节 1.3.1 中的测试方法标定电池的容量和内阻。实验的截止条件为循环次数达到 1000 次或容量衰减超过 50% 。

1.3.3 电池解体与析锂验证实验

分别选择节 1.2.1 中 $L_{18}(9)$, $L_{18}(18)$ 工况下两节老化电池和一节新电池作为电池解体实验的样品。解体实验进行前首先对电池放电,放电倍率为 0.5

C, 放电截止电压为 2.5 V 。电池在通风橱中解体后,分离出负极片并用陶瓷剪刀裁剪部分极片,裁剪长度约 5 cm 。将极片完全浸泡在异丙醇试剂中 5 min , 对负极片进行表面处理。表面处理后的极片放置于通风橱中风干 25 min 。利用 EDS 对表面处理后的负极片进行表面元素分析,验证电池内部是否发生析锂。

2 结果与讨论

2.1 内阻-容量轨迹法检测析锂

内阻-容量图是表征电池老化模式的手段之一^[8,10-11]。将正交实验 $L_{18}(2 \times 3^7)$ 中 36 只电池循环老化过程中内阻和容量的关系演变情况做出内阻-容量图,如图 1 所示。从图中可以清楚地看出,根据内阻和容量演变轨迹的不同,可将 $L_{18}(2 \times 3^7)$ 实验中所有电池的老化模式大致分为两类,分别为“老化模式 1”和“老化模式 2”,图中用虚线区分了这两种老化模式。大多数“老化模式 2”对应工况下的电池容量衰减快于“老化模式 1”。通过分析两种老化模式对应的实验工况发现,在本次 $L_{18}(2 \times 3^7)$ 正交实验的 18 个工况中,“老化模式 2”只出现在 $T = 0^\circ\text{C}$, $i_1 = 1 \text{ C}$ 或 $V_1 = 4.3 \text{ V}$ 的三种情况下。另外,实验条件越接近于 $(i_1, V_1, T) = (1 \text{ C}, 4.3 \text{ V}, 0^\circ\text{C})$,“老化模式 2”表现得越明显;反之,实验条件越接近 $(i_1, V_1, T) = (0.2 \text{ C}, 4.1 \text{ V}, 50^\circ\text{C})$,“老化模式 1”表现得越明显。

实验条件 $(i_1, V_1, T) = (1 \text{ C}, 4.3 \text{ V}, 0^\circ\text{C})$ 对应的

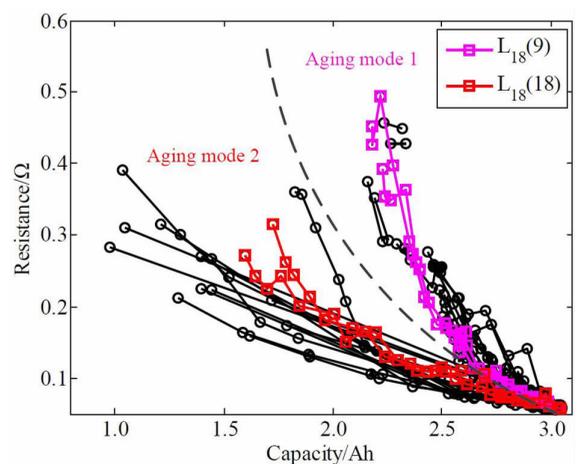


图 1 $L_{18}(2 \times 3^7)$ 实验中不同工况下电池的内阻-容量图。为了更清晰地区分两种老化模式,在图中人为地添加了一条辅助虚线

Fig. 1 The R - Q plots of the cells under different conditions in the experiments of $L_{18}(2 \times 3^7)$. A dashed line is added to indicate the separation of the two aging modes

工况为低温、高充电截止电压、大充电电流. 这三个条件都是诱发负极颗粒表面析锂的主要因素. 因此有理由推测两种老化模式的区别在于电池老化过程中是否存在析锂; 其中“老化模式 1”中的电池在循环过程中无析锂出现, 其老化机理主要为 SEI(Solid Electrolyte Interface)膜的生长; 而“老化模式 2”中电池有明显的析锂, 加快了电池的容量衰减速率. 同时, 析出的锂金属导电性良好, 对内阻影响较小, 但对电池的容量影响较大. 因此, 和“老化模式 1”相比, “老化模式 2”中的电池在损失相同容量的情况下内阻增加较小.

对图 1 进一步分析可以看出对于“老化模式 2”中不同工况的内阻-容量轨迹相对分散, “老化模式 1”中不同工况的内阻-容量图比较集中. 其原因是“老化模式 1”中, 电池老化机理主要为 SEI 膜的生长, 如果不同工况的电池在老化过程中 SEI 膜的成分相似, 则相同的容量衰减会对应相近的内阻增加, 因此内阻-容量图比较集中; 而“老化模式 2”中, 电池老化机理包括 SEI 膜的生长和析锂两种, 不同工况下这两种老化机理所占的比例不同, 导致较为分散的内阻-容量曲线.

2.2 阿伦尼乌斯准则法检测析锂

若电池老化过程中无析锂导致的容量损失, 可以初步认为容量损失全部来自负极表面 SEI 膜的生长. SEI 膜生长速率和温度近似满足阿伦尼乌斯准则, 即电池容量衰减速率和温度的关系为:

$$\ln k = -\left(\frac{E_a}{R}\right)\frac{1}{T} + \ln A \quad (2)$$

其中 k 是电池容量衰减速率, A 是指前因子, E_a 是副反应平均活化能 ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), R 是自由气体常数 ($\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$). 因此, 通过判断 $\ln k$ 和 $1/T$ 是否为线性关系就可以初步判断电池老化机理是否仅为 SEI 膜生长, 从而进一步判断电池内部是否发生析锂.

受益于节 1.2.2 中介绍的全析因子实验, 可以得到电池容量衰减速率对数 $\ln k$ 与温度倒数 $1/T$ 的关系, 如图 2 所示. 其中图例(T, 1, 1)表示 i_1 和 V_1 均取各自的水平 1 时对应的工况, 此时温度有三种可能, 对应图中的三个数据点; 其它图例代表的含义与(T, 1, 1)类似.

根据图 2 中所示的 $\ln k$ 与 $1/T$ 的关系, 可将图中所有数据点分为三类:

1) 无析锂的工况(蓝色数据点): 工况(T, 1, 1)

中三个温度对应的容量损失率与温度满足阿伦尼乌斯准则, 故(T, 1, 1)对应的三个工况下的电池在老化过程中没有发生析锂, 根据工况(T, 1, 1)对应直线的斜率可以求出公式(2)中的活化能 $E_a = 6.55 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 与文献中的结果相近^[2].

其它工况下容量损失率和温度的关系较为复杂, 无法用简单的线性关系描述. 工况(T, 1, 2)、(T, 2, 1)电池容量衰减速率在温度 15°C 和 30°C 下用阿伦尼乌斯准则拟合的结果和工况(T, 1, 1)在全温度范围拟合的结果有相似的斜率, 说明电池老化过程中其内部的副反应主要为 SEI 膜生长, 推测这四个工况下电池老化过程中无析锂发生. 因此可以初步判断图中用蓝色点(包括圆点、三角形和方形)标出的工况下, 电池的老化是由于 SEI 膜的生长导致, 负极表面无析锂.

2) 有析锂的工况(绿色数据点): 某些工况下, 电池在低温下的容量衰减速率比高温下更快, 可推测电池在低温下存在析锂, 从而导致容量的快速下降. 如工况(T, 1, 2)中电池容量衰减速率在 0°C 比 15°C 下更快, 则可以推测电池在 0°C 下循环时负极表面有析锂; 类似的, 工况(T, 2, 3)中电池容量衰减速率在 15°C 比 30°C 下更快, 则可以推测电池在 15°C 下循环时负极表面有析锂. 根据此方法, 绿色点(包括圆点、三角形和方形)标出了可以判断有析锂发生的工况.

3) 无法确定是否存在析锂的工况: 其它不同颜色(包括黑色、粉色和红色)的工况点表示目前无法判断电池老化过程中是否有析锂发生.

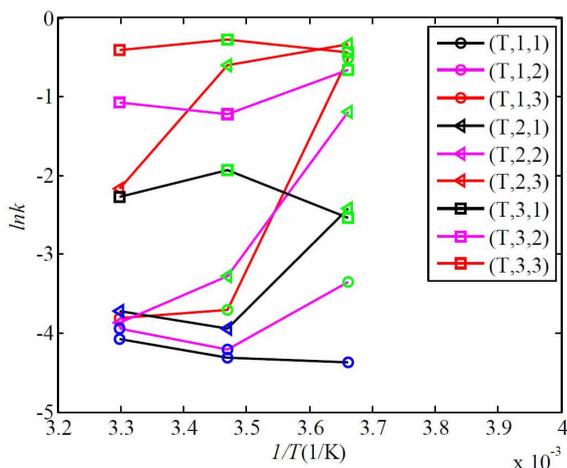


图 2 全析因子实验中 $\ln k$ 与 $1/T$ 的关系
Fig. 2 The $\ln k$ - $1/T$ plots in the full factorial design of experiments

2.3 内阻-容量轨迹法和阿伦尼乌斯准则法析锂检测结果的一致性

图 3 为全析因子实验中不同工况下电池在老化过程中的内阻-容量关系. 其中图 3A 为无析锂工况下电池老化情况, 由于电池的容量衰减速率较慢, 在本次实验中电池的容量损失和内阻增加较小, 内阻-容量图尚未充分发展, 无法判断出其趋势. 图 3B 为有析锂工况下电池老化过程中的内阻-容量关系, 将其与图 1 对比可知这些工况下电池老化属于“老化模式 2”, 即老化过程中有析锂现象, 因此采用阿伦尼乌斯准则法和内阻-容量轨迹法判断的结果一致, 在一定程度上说明了这两种方法的可靠性. 图 3C 为阿伦尼乌斯准则法难以判断是否存在析锂的工况下电池的内阻-容量关系, 将其与图 1 对比发现这些工况下电池老化均属于

“老化模式 2”, 因此可以初步推测这些工况下, 电池循环过程中存在析锂现象, 这也在一定程度上说明采用内阻-容量轨迹法和阿伦尼乌斯准则法相结合的判定方法能够得到更准确的结论.

2.4 析锂检测结果的验证

2.4.1 DVA 法区分容量损失来源

为了验证析锂检测方法的准确性, 从图 1 的两种老化模式中分别选择一个实验工况, 利用 DVA 法区分两个工况下电池的容量损失来源, 其中“老化模式 1”选择的工况为表 2 中的 $L_{18}(9)$, “老化模式 2”选择的工况为表 2 中的 $L_{18}(18)$. DVA 法是利用电池的放电曲线研究其老化机理的一种常用手段^[13-16], 该方法将放电曲线转换为有多个波峰波谷的 DVA 曲线, 每个波峰表示电池充/放电时电压变化较大的区域, 其对应相变的临界点, 因此

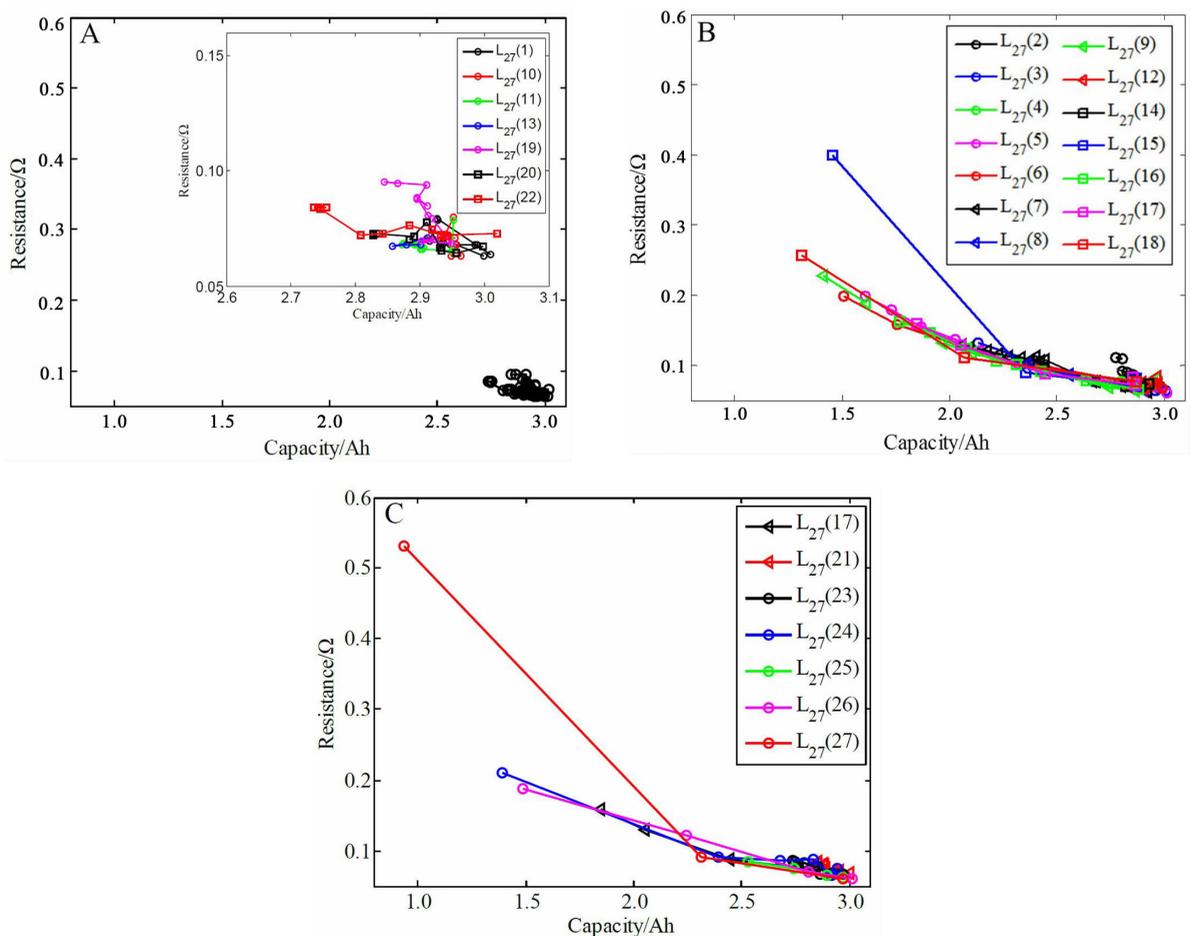


图 3 全析因子实验中不同工况下电池的内阻-容量图: A. 无析锂工况 (内嵌小图为局部放大的结果); B. 有析锂工况; C. 阿伦尼乌斯准则难以判断是否有析锂的工况

Fig. 3 Comparison in the $R-Q$ plots of the cells under different conditions in the full factorial design of experiments. A. without lithium plating (the insert shows the results at an enlarged scale); B. with lithium plating; C. with lithium plating being not identified with the Arrhenius method

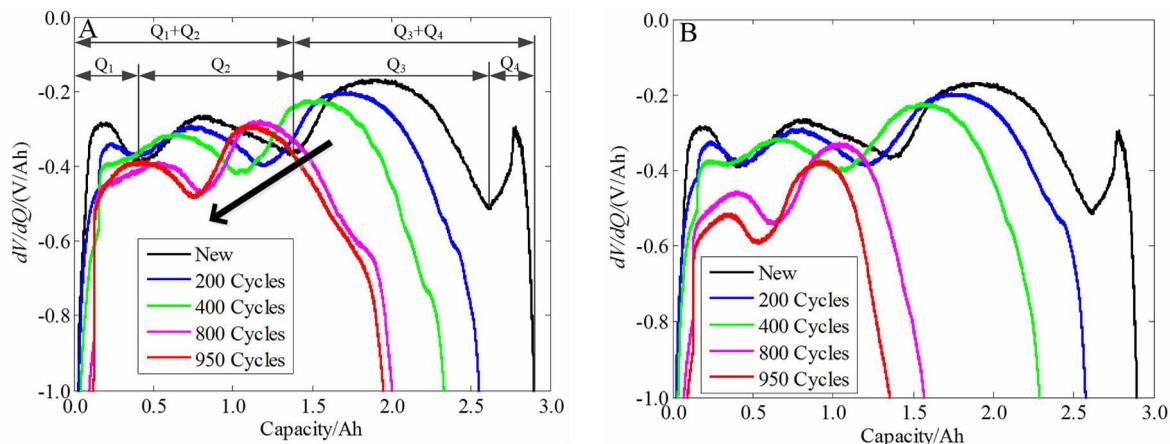


图 4 $L_{18}(9)$ (A) 和 $L_{18}(18)$ (B) 工况下 DVA 曲线随循环次数的变化

Fig. 4 The DVA curves with cycles of $L_{18}(9)$ (A) and $L_{18}(18)$ (B)

DVA 方法能够区分出电池放电过程中的几个相变区, 通过比较每个相平衡阶段的容量变化可以初步将电池的容量损失来源区分为锂离子损失(Loss of Lithium Inventory, LLI)和活性物质损失(Loss of Active Material, LAM).

图 4 为 $L_{18}(9)$ 和 $L_{18}(18)$ 两个工况下电池不同循环次数后的 DVA 曲线, 由图 4A 可以看出 $L_{18}(9)$ 工况下新电池的放电过程分为四个阶段, 对应四个相平衡过程, 每个相平衡阶段对应的放电容量分别为 Q_1 , Q_2 , Q_3 , Q_4 . 当电池经历 200 次循环后, Q_4 对应的放电平台和 Q_3 部分重合. 当电池经历 800 次循环后, Q_1 对应的放电平台和 Q_2 部分重合. 在整个循环过程中, Q_2 和 Q_3 之间的区分一直非常明显, 因此我们可以比较 Q_1+Q_2 和 Q_3+Q_4 在循环过程中的变化来分析电池的老化机理. 图 4B 中 $L_{18}(18)$ 工况下电池 DVA 曲线有类似的变化规律.

图 5 为通过 DVA 曲线区分不同相平衡阶段对应的容量随循环次数的变化. 其中图 5A 和图 5B 为两个工况下电池 Q_1+Q_2 , Q_3+Q_4 以及总容量绝对值的变化情况; 图 5C 和图 5D 为两个工况下容量相对值的变化情况, 即 Q_1+Q_2 和 Q_3+Q_4 与各自初始值比值的变化, 由图 5D 可以区分出 LAM 和 LLI.

图 5C 中, $L_{18}(9)$ 工况下电池在整个循环过程中, 其 LLI 和 LAM 均和循环次数近似成线性关系, 且 LLI 是电池容量衰减的主要原因. 故可将电池的老化机理理解为负极颗粒表面 SEI 膜生长, 一方面消耗可移动锂离子导致锂离子的损失, 另一方面隔绝部分负极颗粒导致活性物质损失.

图 5D 中, $L_{18}(18)$ 工况下电池在循环过程中的老化机理相对 $L_{18}(9)$ 工况的电池较为复杂, 可以初步将电池的老化分为两个阶段. 第一阶段 (0~400 次循环): 电池的老化机理和 $L_{18}(9)$ 工况非常相似, 可以将其理解为负极颗粒表面的 SEI 膜生长. 第二阶段 (400 次循环之后): 电池的 LLI 比 $L_{18}(9)$ 工况下有所加速. $L_{18}(18)$ 工况下电池的上限电位为 4.2 V, 而 $L_{18}(9)$ 工况下为 4.1 V, 故在接近满电态时 $L_{18}(18)$ 工况电池的负极电位更接近 0 V, 随着电池老化程度的增加, 电池在充电过程中的负极电位有可能低于 0 V, 从而诱发负极表面析出锂金属, 导致 LLI 速率的增加. 假设 $L_{18}(18)$ 工况下电池老化第二阶段 SEI 膜的生长速率和第一阶段一致, 则新增加的锂离子损失来自锂金属的析出, 因此可将 LLI 区分为两个部分, 分别为 SEI 膜生长导致的 LLI, 对应于图中的①, 和锂金属析出导致的 LLI, 对应于图中的②. DVA 方法结果表明, 与“老化模式 1”相比, “老化模式 2”体现出了不同的老化机理——锂金属的析出, 一定程度上也验证了本文析锂检测方法的正确性.

2.4.2 电池负极片 EDS 能谱分析

本文采用异丙醇试剂对电池解体后的负极做表面处理^[18], 其表面处理的原理是异丙醇和空气中的 CO_2 共同作用, 可以将负极表面析出的 Li 氧化为 Li_2CO_3 , 附着在负极表面. 由于 Li 元素原子量较小, EDS 分析方法无法识别; 而负极片经过异丙醇表面处理, 负极析出的 Li 会以 Li_2CO_3 的形式存在, 导致负极片表面 O 含量明显增加, 因而可以利用 EDS 分析负极片表面 O 元素含量来检测负极

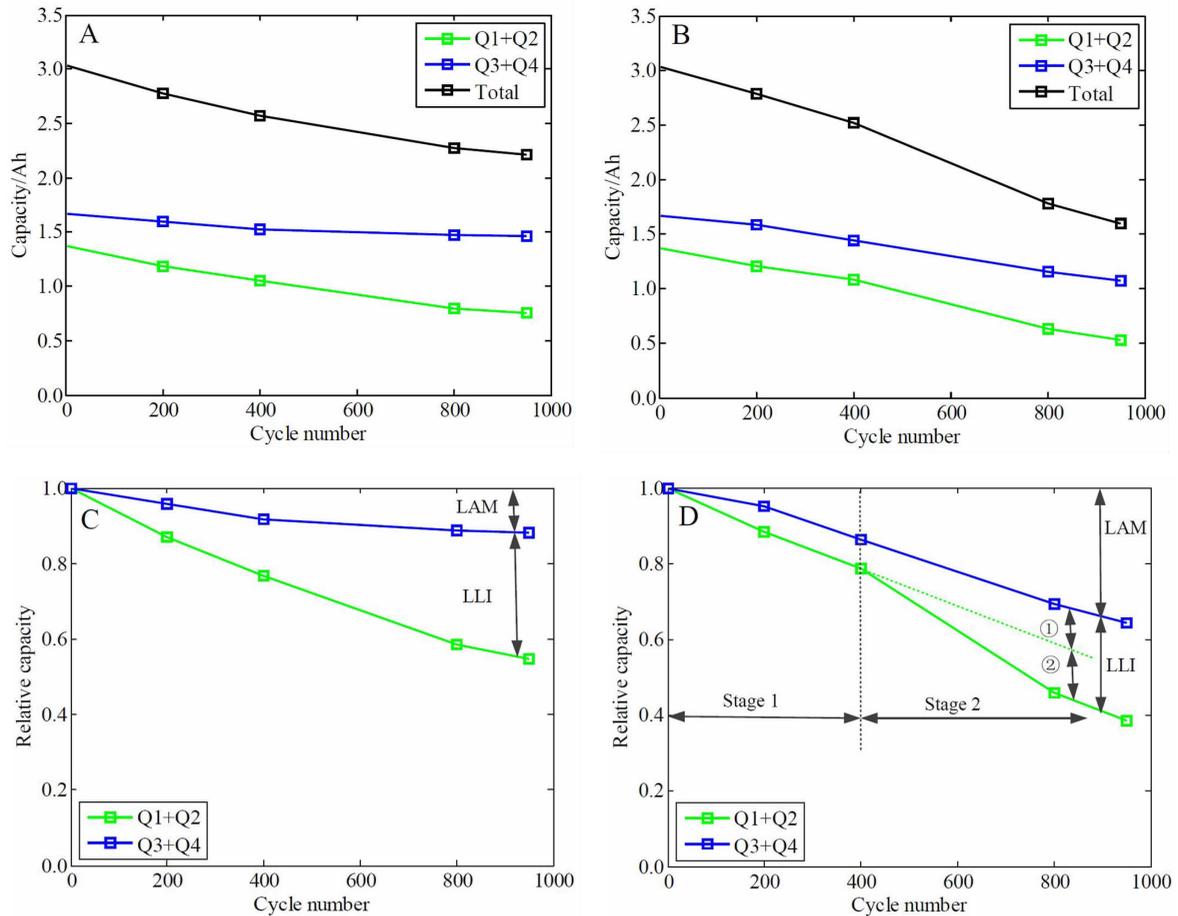


图 5 $L_{18}(9)$ 和 $L_{18}(18)$ 工况下不同 DVA 峰对应容量随循环次数的变化:A. $L_{18}(9)$, 绝对值;B. $L_{18}(18)$, 绝对值;C. $L_{18}(9)$, 相对值;D. $L_{18}(18)$, 相对值

Fig. 5 Capacities corresponding to different DVA peaks with cycles of $L_{18}(9)$ and $L_{18}(18)$: A. $L_{18}(9)$, absolute value; B. $L_{18}(18)$, absolute value; C. $L_{18}(9)$, relative value; D. $L_{18}(18)$, relative value

片是否析锂, 负极片表面 O 元素的重量百分比由其特征 X 射线的强度 I_0 与 O 元素标样中的 X 射线 $I_{(O)}$ 之比得出。

图 6~8 分别为新电池、 $L_{18}(9)$ 与 $L_{18}(18)$ 工况下老化电池负极片表面的 SEM/EDS 面扫描图, 通过对比 SEM 图发现, 新电池负极颗粒排布紧密, 表面比较平整, $L_{18}(9)$ 工况下的电池负极片表面粗糙, 而 $L_{18}(18)$ 工况下电池负极片表面已经看不到负极颗粒状的形貌特征, 出现一层表面层, 并有细微裂纹。表 3 为表面处理后的负极片表面 EDS 能谱分析结果, 从表中可以看出, 与新电池对比, $L_{18}(9)$ 、 $L_{18}(18)$ 工况下电池负极表面 O 含量均有不同程度的增加, $L_{18}(9)$ 工况下负极表面 O 含量为 12.7% (by mass, 下同), 与新电池负极 O 含量(10.2%)很接近, 对比图 6B 和图 7B 也可以看出 $L_{18}(9)$ 工况下负极表面 O 元素分布没有明显变化, 以上现象均验

证 $L_{18}(9)$ 工况下电池负极没有析锂; 而 $L_{18}(18)$ 工况下的电池负极片表面 O 含量很高(54.3%), 约为新电池负极表面的 O 含量的 5 倍, 对比图 6B 和图 8B, 可以看出 $L_{18}(18)$ 工况下电池负极表面 O 元素占主导, 这是由于 $L_{18}(18)$ 工况下电池负极表面大量析锂, 经异丙醇表面处理, 析出的锂金属被氧化并生成 Li_2CO_3 , 致使负极表面 O 元素含量增加。电池解体负极 EDS 实验析锂检测结果与本文方法的析锂检测结果相同, 直接验证了本文方法的准确性。

2.5 基于老化行为的析锂检测方法的依据及敏感度

本文析锂检测方法的依据为不同老化机理 (SEI 生长与析锂) 对电池老化行为有不同的影响, 具体表现在: 1) 相比于 SEI 膜, 析出的锂金属导电性良好, 对内阻影响较小, 但对电池的容量影响较

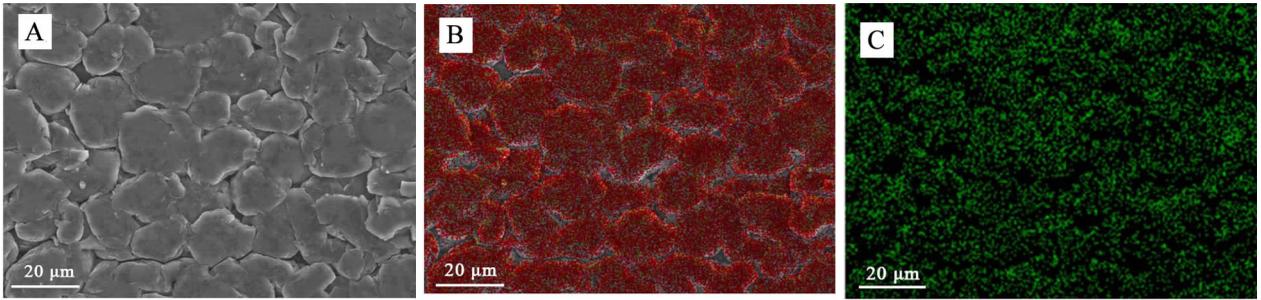


图 6 新电池负极片 SEM/EDS 图:A. SEM 图;B. EDS 面扫描图;C. O 元素分布图

Fig. 6 The SEM/EDS images of anode in fresh cell scanned at the same area: A. SEM image; B. EDS image; C. Oxygen elemental image

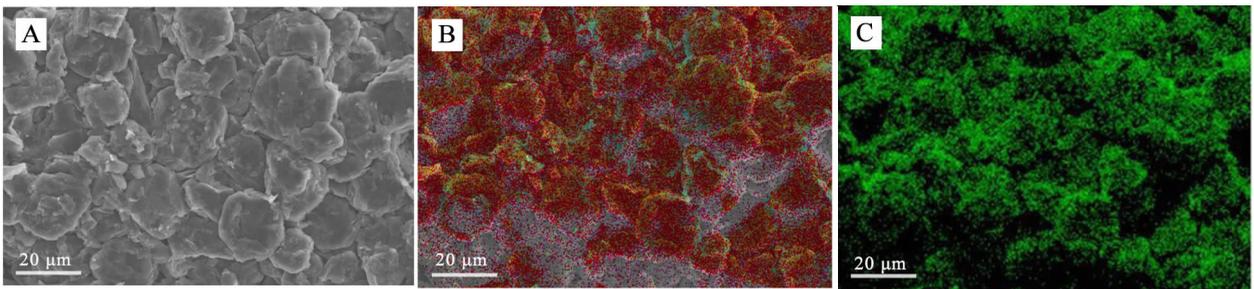


图 7 $L_{18}(9)$ 工况下老化电池负极 SEM/EDS 图:A. SEM 图; B. EDS 面扫描图;C. O 元素分布图

Fig. 7 The SEM/EDS images of anode aged under $L_{18}(9)$ condition and scanned at the same area: A. SEM image; B. EDS image; C. Oxygen elemental image

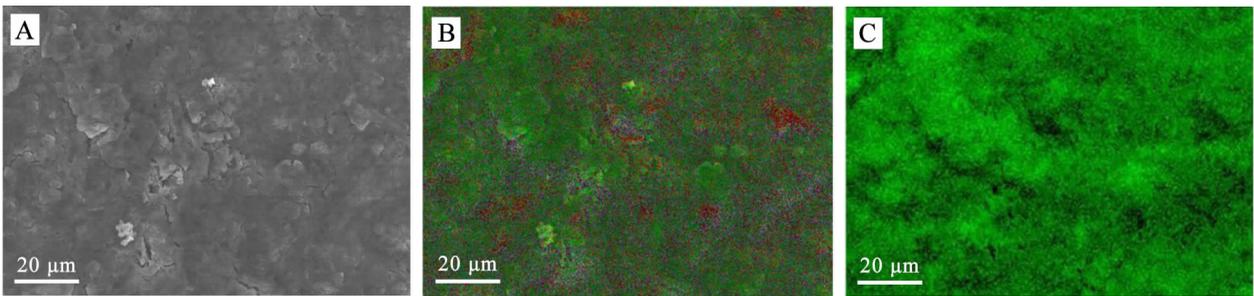


图 8 $L_{18}(18)$ 工况下老化电池负极 SEM/EDS 图:A. SEM 图; B. EDS 面扫描图; C. O 元素分布图

Fig. 8 The SEM/EDS images of anode aged under $L_{18}(18)$ condition and scanned at the same area: A. SEM image; B. EDS image; C. Oxygen elemental image

大. 因此,在内阻-容量轨迹图中,发生析锂的电池在损失相同容量的情况下内阻增加较小,两种老化模式呈现出不同的轨迹. 2) SEI 膜生长速率,即 SEI 膜生长带来的电池容量衰减速率,同温度满足阿伦尼乌斯准则. 析锂的存在会改变 SEI 膜生长单一机理作用下的容量衰减速率与温度的阿伦尼乌斯关系;析锂存在的工况下,电池在低温下的容量衰减速率比高温下更快.

利用内阻-容量轨迹法和阿伦尼乌斯准则法判断出能够引发析锂的工况中,不乏一些较为温和的工况,如 $(i_1, V_1, T) = (1\text{ C}, 4.1\text{ V}, 25\text{ }^\circ\text{C})$ 和 $(i_1, V_1, T) = (0.7\text{ C}, 4.15\text{ V}, 15\text{ }^\circ\text{C})$. 这两种工况下老化速率较慢,容量衰减均为 0.04 %每循环. 即使我们把所有的容量损失都归咎为析锂,平均单次循环析出的锂金属也只有 0.2 mg 左右. 现有的利用电池单次循环外特性检测析锂的方法^[7],其敏感度在 1 mg

表4 电池负极极片 EDS 分析结果
Tab. 4 The EDS results of surface-modified anodes

Cell	C(%)	O(%)	P(%)	F(%)
Fresh cell	87.4	10.2	2.1	0.3
L ₁₈ (9) condition	83.4	12.1	0.4	4.1
L ₁₈ (18) condition	21.7	54.3	2.1	12.7

以上,无法检测出类似工况下的析锂.因此,针对类似的每次循环只能诱发微量析锂的“温和”工况,本文基于电池老化行为的析锂检测方法,可以利用单次循环的微量析锂在时间尺度上的累积,对析锂工况的辨识展现出了较高的敏感性.

3 结论

本文基于多应力作用下的锂离子电池循环老化实验结果,提出了两种检测析锂的方法,分别为内阻-容量迹法和阿伦尼乌斯准则法:存在析锂的锂离子电池老化过程中的内阻-容量图与无析锂工况的内阻-容量图呈现不同的轨迹;析锂会改变SEI膜生长单一机理作用下的容量衰减率与温度的阿伦尼乌斯关系.两种方法的判定结果具有一致性.之后,利用微分电压法和电池负极片EDS能谱分析,对检测结果进行了验证.本文方法只需要利用电池老化过程中的容量和内阻,判断方法简便,敏感度高,对锂离子电池的寿命加速测试、延寿使用、安全管理等具有指导意义.后续可在本文工作基础上开展对锂离子电池析锂定量化的研究,以及锂离子电池析锂边界的研究.

参考文献 (References):

- [1] Brissot C, Rosso M, Chazalviel J N, et al. *In situ* study of dendritic growth in lithium/PEO-salt/lithium cells[J]. *Electrochimica Acta*, 1998, 43(10): 1569-1574.
- [2] Honbo H, Takei K, Ishii Y, et al. Electrochemical properties and Li deposition morphologies of surface modified graphite after grinding[J]. *Journal of Power Sources*, 2009, 189(1): 337-343.
- [3] Smart M C, Ratnakumar B V. Effects of electrolyte composition on lithium plating in lithium-ion cells[J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 2011, 158(4): A379-A389.
- [4] Zinth V, von Lüdgers C, Hofmann M, et al. Lithium plating in lithium-ion batteries at sub-ambient temperatures investigated by *in situ* neutron diffraction [J]. *Journal of Power Sources*, 2014, 271: 152-159.
- [5] Armstrong A R, Lyness C, Panchmatia P M, et al. The lithium intercalation process in the low-voltage lithium battery anode Li_{1+x}V_{1-x}O₂[J]. *Nature Materials*, 2011, 10(3): 223-229.
- [6] Fan H, Li H, Fan L Z, et al. Preparation and electrochemical properties of gel polymer electrolytes using triethylene glycol diacetate-2-propenoic acid butyl ester copolymer for high energy density lithium-ion batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2014, 249: 392-396.
- [7] Petzl M, Danzer M A. Nondestructive detection, characterization, and quantification of lithium plating in commercial lithium-ion batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2014, 254: 80-87.
- [8] Su L, Zhang J, Huang J, et al. Path dependence of lithium ion cells aging under storage conditions[J]. *Journal of Power Sources*, 2016, 315: 35-46.
- [9] Wu B, Li Z, Zhang J. Thermal design for the pouch-type large-format lithium-ion batteries I. Thermo-electrical modeling and origins of temperature non-uniformity[J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 2015, 162(1): A181-A191.
- [10] Bauer M, Guenther C, Kasper M, et al. Discrimination of degradation processes in lithium-ion cells based on the sensitivity of aging indicators towards capacity loss [J]. *Journal of Power Sources*, 2015, 283: 494-504.
- [11] Su L, Zhang J, Wang C, et al. Identifying main factors of capacity fading in lithium ion cells using orthogonal design of experiments[J]. *Applied Energy*, 2016, 163: 201-210.
- [12] Spotnitz R. Simulation of capacity fade in lithium-ion batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2003, 113(1): 72-80.
- [13] Bloom I, Jansen A N, Abraham D P, et al. Differential voltage analyses of high-power, lithium-ion cells: 1. Technique and application[J]. *Journal of Power Sources*, 2005, 139(1): 295-303.
- [14] Bloom I, Christophersen J, Gering K. Differential voltage analyses of high-power lithium-ion cells: 2. Applications [J]. *Journal of Power Sources*, 2005, 139(1): 304-313.
- [15] Bloom I, Christophersen J P, Abraham D P, et al. Differential voltage analyses of high-power lithium-ion cells: 3. Another anode phenomenon[J]. *Journal of Power Sources*, 2006, 157(1): 537-542.
- [16] Bloom I, Walker L K, Basco J K, et al. Differential voltage analyses of high-power lithium-ion cells. 4. Cells containing NMC[J]. *Journal of Power Sources*, 2010, 195(3): 877-882.
- [17] Bernhard B, Andreas G. A new method for detecting lithium plating by measuring the cell thickness[J]. *Journal*

of Power Sources, 2014, 262: 297-302.

[18] Yvonne K, Claudia B, Julian F, et al. A new method for quantitative marking of deposited lithium by chemical

treatment on graphite anodes in lithium-ion cells[J]. ChemPubSoc Europe, 2015, 21: 6062-6065.

Lithium Plating Identification from Degradation Behaviors of Lithium-Ion Cells

ZHANG Jian-bo^{1,2}, SU Lai-suo¹, LI Xin-yu¹, GE Hao¹, ZHANG Ya-kun¹, LI Zhe^{1,2*}

(1. State Key Laboratory of Automotive Safety and Energy, Department of Automotive Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China; 2. Beijing Co-innovation Center for Electric Vehicles, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

Abstract: Lithium plating has huge impact on the lifetime and safety of lithium-ion cells. It is, therefore, necessary to identify lithium plating. In this study, the accelerated stress tests of lithium-ion cells were conducted under different conditions with multi-stress loads. Based on the different effects of the two major aging mechanisms, namely, SEI (Solid Electrolyte Interface) layer growth and lithium plating, on the degradation behaviors, two lithium plating identification methods of resistance-capacity plot and Arrhenius plot were employed. The experimental results revealed that the two identification methods are highly consistent with each other. Furthermore, the origins of capacity loss were distinguished and the degradation mechanisms were investigated with the differential voltage analysis methods, while the cells were disassembled and the elemental compositions of the anodes were analyzed by energy dispersive spectroscopy (EDS). The results verified the applicability of the two lithium plating identification methods. The advantages of the methods developed in this study are that the capacities and resistances of the cells at different aging cycles could be readily measured without disassembling the cell. In addition, these two methods are highly sensitive, as it allows the trace amount of plated lithium in a single cycle to be accumulated among numbers of cycles. The methods proposed in this study are of great significance to the accelerated stress test, durable use and safe operation of lithium-ion cells.

Key words: lithium-ion cells; lithium plating identification; degradation behaviors; resistance-capacity plot; Arrhenius law