

基于应力信号的多类型电池析锂检测研究

魏振伟¹, 毛烁源¹, 汪宇², 韩雪冰¹, 卢兰光¹, 欧阳明高¹

(1. 清华大学 车辆与运载学院, 北京 100084; 2. 上海理工大学 机械工程学院, 上海 200093)

摘要: 为解决传统析锂检测方法精度低和实时性差等问题, 引入应力信号研究电池在析锂过程中的机械特性, 并从机理实验和模拟仿真等角度展开定性和定量研究。运用弛豫电压信号和超声检测方法确定了电池的析锂阈值, 并采用 COMSOL Multiphysics 仿真平台建立了电池三维机械-电化学耦合模型, 导出仿真应力信号。最终通过应力关于容量的微分这一指标实时检测并与实验标定的析锂阈值进行比较, 以此来判断电池在充放电过程中是否产生了析锂, 实现实时且无损地对电池进行析锂检测的目标。研究成果为锂离子电池析锂检测提供新的方法和思路。

关键词: 机械应力; 锂离子电池; 析锂检测

中图分类号: TM 912 **文献标志码:** A

Lithium plating detection of multi-type batteries based on stress signals

WEI Zhenwei¹, MAO Shuoyuan¹, WANG Yu², HAN Xuebing¹, LU Languang¹, OUYANG Minggao¹

(1. School of Vehicle and Mobility, Tsinghua University, Beijing 100084, China; 2. School of Mechanical Engineering, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China)

Abstract: In order to solve the problems of low accuracy and poor real-time performance in the traditional lithium plating detection methods, the stress signal was introduced to study the mechanical characteristics of the battery in the lithium plating process, and qualitative and quantitative researches were carried out from the perspectives of mechanism experiment and simulation. The relaxation of voltage signal was used to determine the lithium plating threshold of the battery. A coupled mechanical-electrochemical model of the battery was developed using COMSOL Multiphysics to explain the feasibility of the method from the mechanistic level. Eventually, through the stress on the capacity of the differential real-time detection and compared with the experimental calibration of the lithium plating threshold to determine whether the battery induce lithium plating in the charging process, this indicator can be realized for real-time and nondestructive lithium plating detection of the battery. The study provided a new idea for the battery lithium plating detection.

Keywords: mechanical stress; lithium-ion battery; lithium plating detection

收稿日期: 2023-09-15

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(52177217)

第一作者: 魏振伟(2001-), 男, 博士研究生。研究方向: 智慧能源。E-mail: weizw23@mails.tsinghua.edu.cn

通信作者: 韩雪冰(1987-), 男, 助理研究员。研究方向: 智能电池管理。E-mail: hanxuebing@mail.tsinghua.edu.cn

动力电池是新能源汽车的核心部件之一,其安全性和可靠性对汽车的使用寿命和稳定运行具有重要影响^[1]。然而,随着电池的循环充放电,电池内部的状态会逐渐发生变化^[2],其中最常见的问题就是析锂。析锂不仅会降低电池的容量和循环寿命,还可能导致电池的热失控和爆炸等严重安全事故^[3]。因此,准确地检测电池内部的析锂情况对于保障新能源汽车的安全性和可靠性具有非常重要的意义,很多学者对电池析锂检测开展了一系列研究。

一些学者基于实验对电池析锂检测进行了研究。Pan等^[4]通过大量实验,提出了两种适用于在线和离线使用的析锂检测方法,并针对车用锂离子电池动态工况下的无损析锂检测进行了研究。文献[5-6]设计了一种无析锂快充的策略并进行了循环寿命测试,此方法在电池模组层级上获得了验证测试。Hovestadt等^[7]提出了一种局部分辨压力和温度的方法来判断析锂。Huang等^[8]应用压差传感技术来研究锂离子电池析锂情况,并创新性地定义了析锂的边界压力。文献[9-11]发现了电池充电后弛豫时间内的电压平台信号是析锂检测的表征信号,并结合不同工况下析锂的情况对该表征信号进行了全面的阐述。上述析锂检测实验主要依靠电池的电热信号,存在检测精度低和实时性差等问题。而基于电池应力信号进行的研究相对较少,对于电池析锂过程的力学测试和机理分析尚不全面。

另一些学者基于模拟仿真的方法对电池析锂检测进行了研究。莱布尼茨大学的Hovestadt等^[12]建立了锂离子电池析锂现象简化的伪二维模型,探究压力信号与电信号之前的关系。Sauerteig等^[13]考虑了电极膨胀和边界应力等现象,建立了力学-电化学耦合模型。Jiang等^[14]为了实时估计电池的荷电状态,完成了基于力学信号反馈的闭环SOC(state of charge)估计模型。Mohtat等^[15]开发了一种力学耦合电化学的模型来研究电池的机械膨胀响应,并指出了此类方法相较于电压信号的优势。上述仿真工作主要针对电池的二维模型进行研究,对电池的部分特征参数进行了简化处理,仿真结果相较于真实情况有较大差距。

目前,学界主要通过实验或者模拟仿真的方式对电池析锂检测进行研究,检测过程主要依靠电池的电热特性,常用的检测方法有弛豫电压法、植入参比电极测试法和表征分析法等。弛豫

电压法需要对检测的电池进行长时间搁置并监测其电压信号,因此,该方法实时性较差。植入参比电极的方法存在微量析锂感知不准确和使用寿命短的问题。表征分析法需要拆解电池进行表征测试,存在测试成本高和无法原位无损表征等问题。为了解决传统析锂检测方法精度低、实时性差等问题,本文提出了基于机械应力信号的动力电池结构析锂检测方法。该方法可以实现实时原位检测,不需要对电池进行拆解。由于析锂会导致电池内部应力分布的不均匀,改变电池结构的应力信号,因此,利用机械应力信号来检测动力电池结构析锂具有可行性。本文首先通过实验的方式对电池的力学特性进行探究,制备实验所需的样品后,得到电池充放电过程中的应力信号。通过弛豫电压法、超声检测法、拆解电池、SEM电镜表征和负极滴水反应等方法确定电池析锂边界,应用不同的析锂检测方法交叉验证建立电池析锂阈值,保证对电池测试的可靠性和准确性。随后基于COMSOL Multiphysics仿真平台建立三维机械-电池耦合模型,导出仿真过程中的应力信号,从机理层面阐释该方法的可行性。最后将实验结果与仿真结果进行对比分析,得到应力信号与充放电过程中电池容量的关系,利用 dP/dQ (P 为应力, Q 为容量)的实时检测计算,并与析锂阈值进行比较来判断电池在充放电过程中是否产生了析锂现象。

1 电池应力特性实验测试与机理分析

电池单体类型主要分为软包电池、圆柱电池和方壳电池3种,不同结构的电池在生产生活中应用于不同场合。3类电池的堆叠和卷绕形式不同,其差异主要体现在能量密度、散热性能、成组形式和安全性能等方面。为了全面考察电池力学性能,使用不同结构的电池进行相关实验。

1.1 析锂过程膨胀应力异常现象

通过实验进行了电池力学性能的测试,实验过程中电压上限为4.5 V,电压下限为3 V,保护电压阈值相应扩大0.05 V,采样时间为1 s。实验电池样品长57 mm,宽51 mm,初始压力100 kg。进行0.5, 1, 2, 4 C的4种倍率恒流恒压充电实验,充电后搁置6 h,0.5 C放电,放电后搁置1 h,充分搁置目的是使电池达到稳态,从而得到更准确的采样数据。实验过程中,初始施加压力为

100 kg, 在加压之后的搁置过程中, 压力会逐渐下降并逐渐趋于稳定, 加压 10000 s 后压强趋于稳定, 实验系统处于稳定状态后开始充放电循环工步。此后的实验初始静置时间均设置为 3 h, 保证实验样品达到稳定状态后开展后续实验并节省实验的总时间。基于应力信号的析锂检测方法通过应力的变化量来进行检测, 实验施加的初始压力不会对该方法产生影响。化成过程中弛豫电压曲线并没有检测出析锂信号, 表明化成过程正常进行。

充电方式采用恒流恒压充电和恒流放电的方案, 基于元能膨胀分析仪监测 1 A·h 容量 NCM811 三元锂离子软包电池充放电过程中的应力信号, 结果如图 1 所示。4 种倍率的放电工况对应应力信号的变化一致, 电池整体性能表现稳定。但是在充电工况中 2 C 和 4 C 充电工步的应力信号出现了异常的极大值, 该极值是基于应力信号进行析锂检测的原始特征。

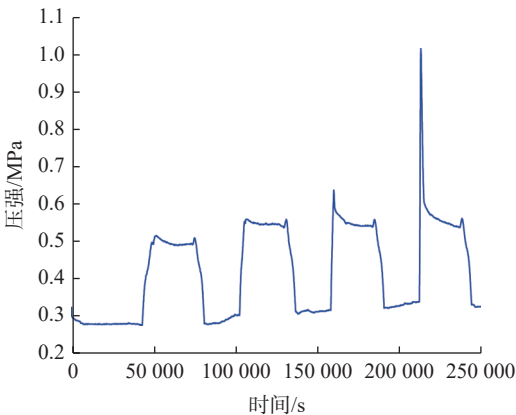


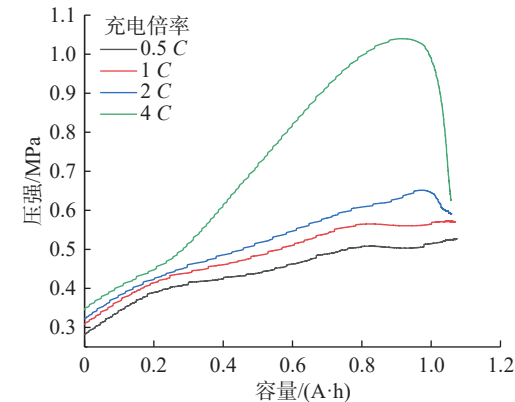
图 1 多倍率电池循环实验应力信号

Fig.1 Stress signal in multi-rate cycling experiment for lithium-ion battery

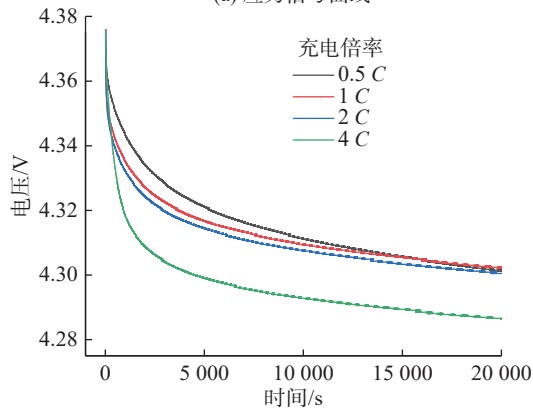
由 0.5, 1, 2, 4 C 这 4 种倍率恒流恒压充电实验得到的采样数据如图 2(a)所示, 整体应力水平在充电过程中处于上升趋势。推测大倍率充电应力增加较快可能是由于充电电流较大, 短时间内到达负极的锂离子太多, 锂离子无法全部进入石墨负极内部而在负极表面堆积造成膨胀, 这与电池常见的快充析锂情况相吻合。充电末期应力水平下降由可逆锂的重嵌入过程引起, 这一现象也从侧面说明了负极在正常工作状态下嵌锂对全电池的厚度影响要比异常析锂时小。析锂导致电池厚度异常增大, 在限制电池上下表面位移恒定的情况下表现为对外应力的异常增大, 这一现象

为本文提出的析锂检测方法提供了支撑。

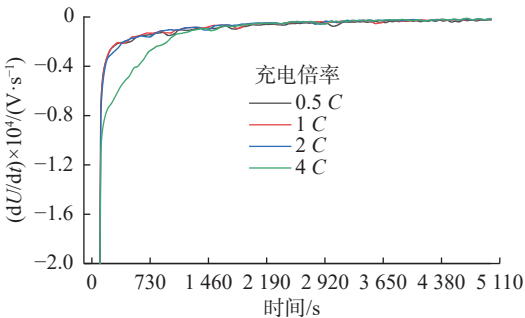
NCM811 锂离子电池多倍率充放电实验电压搁置曲线如图 2(b)所示, 电压搁置曲线中电压信号均平滑下降。其中, 0.5, 1, 2 C 倍率充电工况下电池电压搁置曲线一致性较好, 4 C 倍率充电工况下电池电压搁置曲线与前 3 种充电工况产生了较大的差异, 说明大倍率充电会影响电池的输出。总体来看, 这 4 种倍率充电工况下均未出现代表析锂特征的电压平台, 说明这些工况下的电池没有产生析锂, 或者电池已经析锂, 但该方法没有检测出来。NCM811 锂离子电池多倍率充



(a) 应力信号曲线



(b) 电压搁置曲线



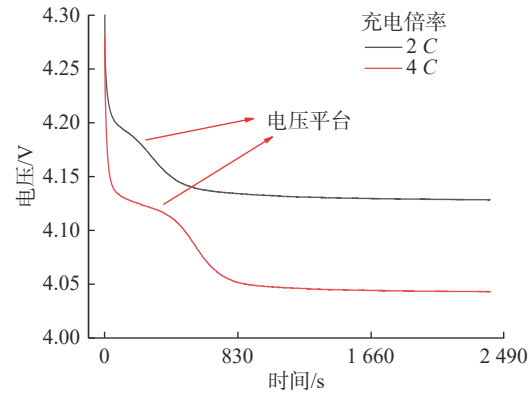
(c) dU/dr 曲线

图 2 NCM811 锂离子电池多倍率充放电实验采样数据

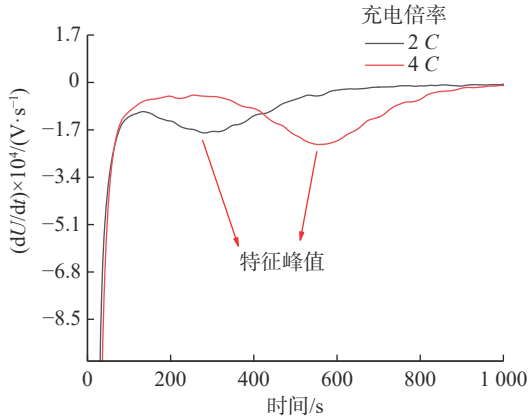
Fig.2 Sampling data in multi-rate cycling experiment for NCM811 lithium-ion battery

放电实验 dU/dt (U 为电压, t 为时间) 曲线如图 2(c) 所示, 曲线平缓上升并趋近于 0, 电压微分曲线中也没有析锂特征峰值的出现。上述现象也印证了提出一种可靠的无损检测电池析锂方法的必要性。

为了更加全面地探索该款电池的充放电性能, 进一步进行了同款电池的大倍率充电补充实验, 将 $2C$ 与 $4C$ 倍率充电方式由恒流恒压充电方式改为恒流充电方式, 舍弃充电末期的恒压阶段, 到截止电压立即停止充电。对比图 2(b) 与图 3(a), 可以明显看出恒流充电过程中, $2C$ 与 $4C$ 倍率已经产生搁置电压平台, 说明在恒流充电工况下 $2C$ 和 $4C$ 的大倍率充电工况出现了析锂副反应。恒流充电实验 dU/dt 曲线如图 3(b) 所示, 由电压微分曲线可以看到两个表征析锂信号的特征峰值, 由此得到该电池在 $2C$ 倍率恒流充电工况下会出现析锂现象。



(a) 电压搁置曲线



(b) dU/dt 曲线

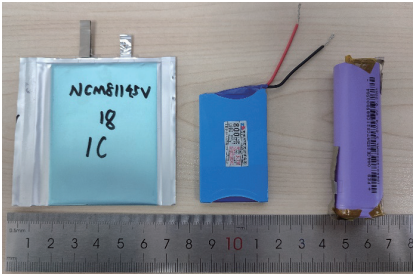
图 3 恒流充电补充实验

Fig.3 Supplementary experiment with constant current charging

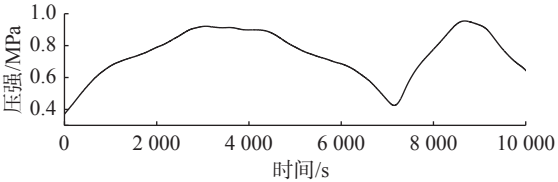
1.2 多类型电池应力信号检测

为了更加全面地考察不同结构电池对应的机械特性, 对软包、方壳和圆柱等不同结构的电池

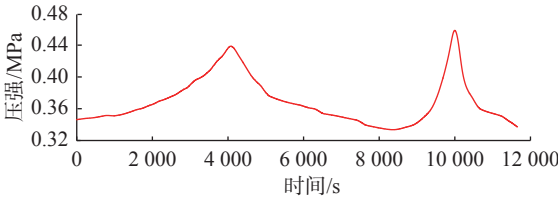
作了应力信号的测试, 测试结果见图 4。图 4(a) 所示为测试样品, 其中, 软包电池为 1 A·h 容量 NCM811 三元电池, 方壳电池为 ZCLP800 型号电池, 圆柱电池为 18650 型号电池。



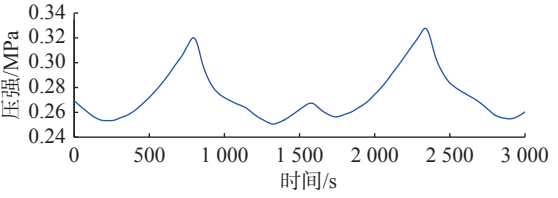
(a) 不同结构电池实验样品



(b) 软包电池



(c) 方壳电池



(d) 圆柱电池

图 4 不同结构电池充放电过程应力信号

Fig.4 Stress signals of batteries with different structures

充放电过程中应力信号如图 4(b) 所示, 软包电池在充放电过程中应力变化相对平缓且对外输出数值较大, 该现象较为明显, 方便进行压力信号的提取与解耦, 软包电池测试有专用的测试台架, 不需要对电池作过多的实验预处理。方壳电池在充放电循环测试过程中应力变化相较于软包电池更加突出, 总体应力水平较低, 测试结果呈现良好的对称性。圆柱电池在充放电循环测试过程中应力变化与方壳电池类似, 应力峰值出现时间最短, 总体应力水平在这 3 类电池中最小。圆柱电池在充电过程中出现了多峰值的现象, 这不利于解耦充放电过程中的电池力学特征与电池内

部化学反应过程的耦合关系。

经过3款电池充放电循环过程中的力学特性横向对比,确定为软包电池和方壳电池为较理想的测试对象。不同结构的电池在充放电循环过程中有着不同的力学性能表现,为了便于在实验初期建立基于应力信号检测电池析锂的方法,实验样品选用力学信号稳定且易于分析的电池结构种类。由于方壳电池和圆柱电池均有刚度较大的金属外壳包裹,对应力输出结果影响较大,实验以铝塑膜包裹的软包电池为主。

1.3 分布式应力信号测试实验

由于软包电池在平面内应力信号会有差异,为了更加全面地进行电池机械外特性研究,通过实验探究了软包电池分布式应力信号的特点。实验测试样品为2 A·h容量三元NCM523软包电池,测试电池的尺寸为长60 mm、宽62 mm。充放电实验选用 $\frac{1}{3}$, $\frac{1}{2}$, 1, 2 C的倍率,利用分布式压力传感器测量了电池9个点位的应力数据(用P1—P9表示),实验采集获得的应力信号如图5所示。电池充放电过程的应力信号表现出较好的对称性,除P9处应力由于电池制造工艺问题产生异常结果之外,其他点位的应力变化情况具有相似的趋势。在应力检测析锂方法建立之初,为了简化实验的影响因素,便于解耦电池充放电过程中的影响变量,采用全电池的上下表面宏观应力数据作为析锂检测数据来源。

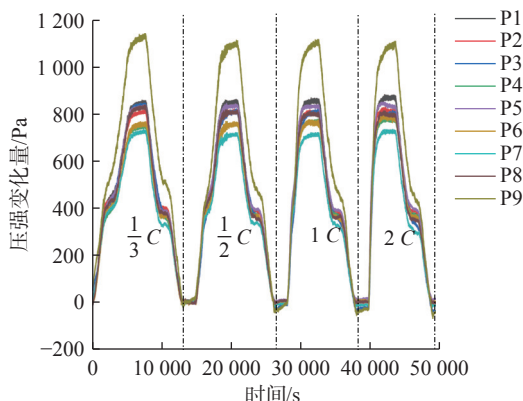


图5 分布式应力测试结果

Fig.5 Test results of the distributed stress

2 电池析锂特性实验测试与机理分析

2.1 基于超声原理无损析锂检测实验

利用电池超声检测设备进行电池声学性能的

检测,无损且直观地对电池内部的电解液浸润状态、产气和电池析锂等状态进行判断。基于超声波对结构差异和材料属性的高敏感性,探究电池内部析锂缺陷对超声波信号的影响。实验测试样品为1 A·h容量的三元NCM811软包电池,测试时软包电池被固定在测试夹具上,夹具在投射探头成像效果中显示为幅值较低的蓝色区域。由超声检测成像结果可以看出,不同倍率充放电循环下的电池内部状态差异较为明显,透射结果中电解液的声学幅值较高,固体和气泡的幅值较低,在大倍率充放电工况后的电池内部出现明显的不均匀性。

对比图6(a)和图6(b)可以看到,在反射探头测试的对照组和实验组中,经过4 C倍率5圈循环后,电池出现了明显的电解液消耗现象,幅值较高,红色区域减少,整体呈现了浅绿的形貌,扫描图像里电池中间的长方形区域是电池在制造过程中的固定胶带。对比反射探头扫描结果可以看出,两个样品在电池周围和负极极耳处区域出现了较多深蓝色低幅值区域,其他区域颜色分布均匀,说明电池内部一致性较好,声波穿透性接近,只在负极极耳处和电池边缘部分出现了析锂及产气,导致声波幅值衰减。

对比图6(c)和图6(d)可以看到,在投射探头测试的对照组和实验组中,经过4 C倍率的5圈循环后,电池出现了局部缺陷,这一现象为电池高倍率充电过程中会产生析锂提供了依据。图6(c)空白对照组中除去正负极区域外,整体的扫描结果均一性良好,整体呈现较深的红色形貌,电解液浸润均匀。从图6(d)中可以观察到电解液的消耗,幅值较高的红色区域减少,产生的局部缺陷可能为电池析锂固体聚集、气体产生等原因导致。经后续的电池拆解实验得到验证,该实验电池样品发生了析锂现象。超声测试为电池的无损析锂检测提供了一条高效的途径,是一种时间成本低、检测效果可靠的测试方式。

2.2 基于拆解和表征的析锂检测

经过上述一系列的无损析锂检测实验后,初步获得了电池充放电过程中的应力信号特征和析锂阈值,为了更加准确和全面地论证上述结果,对电池进行了破坏性拆解以便于更加直观地进行析锂检测实验。值得一提的是,拆解电池作表征测试是电池析锂检测最可靠的方法,但无法应用于实车在线检测。

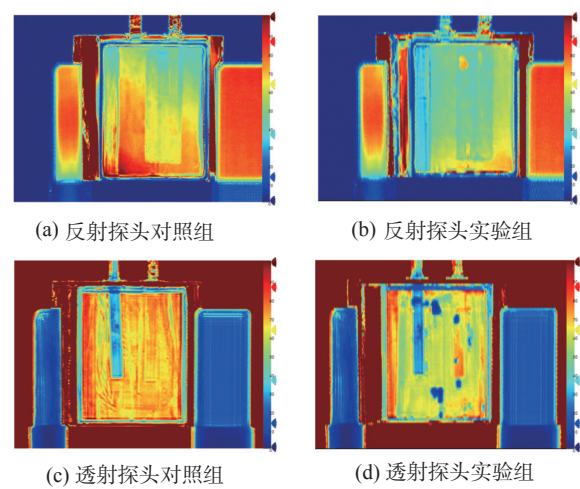


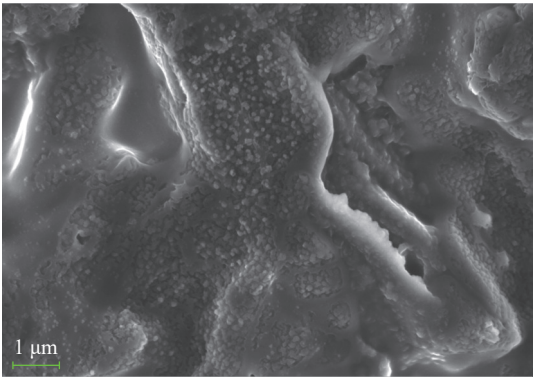
图6 超声检测结果
Fig. 6 Results of the ultrasound test

当电池在恶劣工况下产生析锂，且析锂量积累到一定程度而形成锂枝晶时，则有刺穿隔膜使正负极直接相连引发内短路的风险，严重时会产生起火或爆炸等危险事故。对放空电量的电池负极进行滴水实验，可以看到大量锂金属和水反应产生的气泡，实验现象如图7(a)所示，这是由析出的金属锂遇水后放出的气体。

对于拆解后的电池负极进行了SEM扫描电镜



(a) 拆解电池滴水测试



(b) SEM表征结果

图7 拆解电池测试
Fig. 7 Test of the disassembled battery

表征测试。在测试之前，石墨负极样品在氩气手套箱中转移进SEM样品真空转移中，防止样品与空气接触氧化测试样品。电镜放大10000倍的SEM表征结果如图7(b)所示，在进行4C倍率5圈充放电循环之后出现了微量的锂容量损失，死锂以苔藓状的形态逐渐沉积在负极表面，并未观察到由于大量析锂而呈现的锂枝晶形貌。

石墨表面的锂沉积并不像SEI膜一样整体生长并逐渐增厚，而是局部散落在负极表面，在SEI膜上形成了散落的析锂初始根部，然后像树枝一样逐渐积累生长。宏观表现为全电池厚度的增加，固定电池上下表面的位移后则表现为电池内部应力的增加。上述锂析出的微观表现为应力信号检测析锂奠定了理论基础。

3 电池析锂机理建模与仿真研究

通过上述分析，本课题欲建立一套由应力信号判断锂离子电池析锂的检测方法。为了从机理层面了解这一科学问题的本质，利用COMSOL Multiphysics 仿真平台搭建三维锂离子电池析锂模型，并导出在正常充放电和析锂过程中的应力信号。实验均为常温工况，且电池体积小，散热较好，实验中除去化成阶段外没有产气现象，化成阶段产生的气体利用气袋排出，故模型中不考虑温度变化和气体产生对于全电池体积变化的影响。

在锂离子电池仿真模型基础上建立机-电耦合模型，耦合机理如图8所示。固体力学中的应力输出量影响锂离子电池的离子扩散过程，锂离子电池模块仿真可以得到电池工作过程中的电特性输出量，锂离子浓度这一变量经由稀物质传递模块输出并导入固体力学模块中。由于正负极膨胀系数不同，锂离子电池中正负极脱嵌锂引起电池厚度的变化，应力为电池的名义应变与电池等效杨氏模量的乘积。由上述耦合机制可以得到锂离子电池机-电耦合模型，模型可以模拟不同工况下电池的机械特性和电特性。

锂离子电池仿真模型搭建过程涉及到的参数较多，在调整参数时采用控制变量的原则先主后次进行参数优化。仿真模拟过程中单位统一采用国际单位制，特殊单位制变量作出特别说明。正极采用三元锂材料，负极采用石墨材料，电解液材料属性采用六氟磷酸锂，正极集流体材料为铝，负极集流体材料为铜。

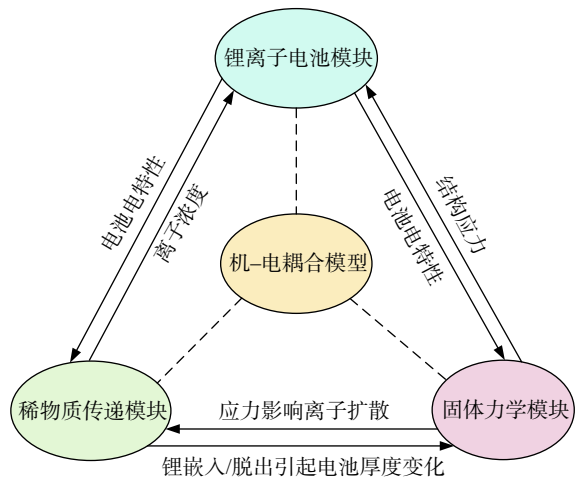


图8 机-电耦合模型耦合机制

Fig. 8 Coupling mechanism for the mechanical-electrical coupling model

耦合模型的控制方程如下所示, 当浓度梯度存在时, 应力-应变关系可以表示为

$$\varepsilon_{ij} = \frac{1}{E}[(1+\nu)\sigma_{ij} - \nu\sigma_{kk}\delta_{ij}] + \frac{(c-c_0)\Omega}{3}\delta_{ij} \quad (1)$$

式中: ε_{ij} 为应变分量; E 为杨氏模量; ν 为泊松比; σ_{ij} 和 σ_{kk} 为应力分量(i, j 和 k 表示公式使用张量记法中的阶数); δ 为延伸率; c 为当前锂浓度, c_0 为初始锂浓度, $(c-c_0)$ 反映锂浓度的变化量; Ω 为局部摩尔体积。

式(1)改写为应力分量的公式可以表示为

$$\sigma_{ij} = 2\mu\varepsilon_{ij} + [\lambda\varepsilon_{kk} - \beta(c-c_0)]\delta_{ij} \quad (2)$$

$$\mu = \frac{E}{2}(1+\nu) \quad (3)$$

$$\lambda = \frac{2\nu\mu}{(1-2\nu)} \quad (4)$$

$$\beta = \frac{\Omega(3\lambda+2\mu)}{3} \quad (5)$$

考虑热效应的正应力与线应变之间的关系, 如式(6)所示。

$$\begin{cases} \varepsilon_x - \alpha T = \frac{1}{E}[\sigma_x - \nu(\sigma_y + \sigma_z)] \\ \varepsilon_y - \alpha T = \frac{1}{E}[\sigma_y - \nu(\sigma_x + \sigma_z)] \\ \varepsilon_z - \alpha T = \frac{1}{E}[\sigma_z - \nu(\sigma_x + \sigma_y)] \end{cases} \quad (6)$$

式中: α 为热膨胀系数; T 为温度变化量, 由此可以灵活计算目标输出量。

仿真得到的应力信号如图9所示, 随着充放电循环的倍率增加, 应力峰值也随之增加, 且到达应力峰值的时间更短, 这为应力信号判断析锂

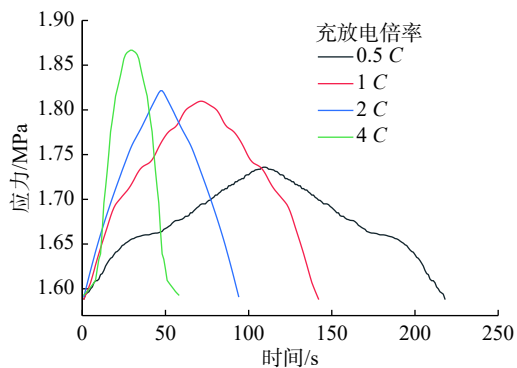


图9 仿真应力信号

Fig. 9 Stress simulation data

提供了原始依据。计算应力对电池容量的微分得到 dP/dQ 曲线, 由仿真边界确定的析锂阈值可以判断析锂的情况, 这与实验获得的应力数据有着良好的对应关系。在仿真结果中应力信号在电池充电和电池放电过程中呈现良好的对称性, 充电倍率越大, 应力变化越快。

4 电池析锂检测方法开发与验证

采用传统的弛豫电压曲线法来判断析锂具有检测时间长和检测可靠性不高等问题, 而基于应力信号的析锂检测可以做到实时检测且不受外界温度和气压的影响, 具有更高的检出率。其检测原理如下: 电极材料在电池充放电循环过程中发生嵌锂膨胀与脱锂收缩现象, 在电池充电过程中石墨负极嵌锂体积膨胀率约为13%, 三元正极脱锂体积收缩率约为1%, 放电过程反之。当固定电池上下表面位移之后, 电池体积变化将转化为壁面应力变化, 应力信号由元能原位膨胀分析仪监测。由于石墨负极产生的体积变化明显超过三元正极产生的体积变化, 因此, 电池在充放电循环过程中的应力本质上是由石墨负极所控制的。对于相同数量的锂离子, 负极析锂后锂会以单质的形式在负极表面沉积, 形成苔藓状或者枝晶状的沉积物, 负极析锂导致的应力变化比石墨负极嵌锂导致的应力变化显著。由于厚度变化导致压力的变化, 负极析锂引起的单位电荷的应力变化比石墨负极嵌锂引起的单位电荷应力变化更显著, 这一变化可以用应力对容量的微分来描述^[8]。

$$\left(\frac{dP}{dQ}\right)_{\text{析锂}} > \left(\frac{dP}{dQ}\right)_{\text{嵌锂}} \quad (7)$$

式中: P 为全电池应力; Q 为电池充电容量。

通过计算锂嵌入过程中的 dP/dQ 最大值建立一个识别析锂的阈值，正常石墨负极嵌锂过程中的 dP/dQ 值保持在阈值之下，发生析锂时 dP/dQ 值将超过阈值。在充电过程中电池应力水平总体呈现上升趋势，在放电过程中电池应力水平总体呈现下降趋势， $|dQ|$ 表示充电周期 (dP/dQ 为正值) 和放电周期 (dP/dQ 为负值)。由于锂离子电池被称为摇椅电池，锂离子嵌入反应具有高度可逆性， dP/dQ 数值的放电部分与充电部分几乎对称。

在充电过程中，应力随着容量的增加而上升，由于充电倍率的不同，大倍率充电会导致应力的快速上升，大倍率充电是导致锂离子电池析锂的一个重要因素。 dP/dQ 值可以很好地反映充放电过程中应力随容量变化的快慢情况，通过实验标定的阈值可以判断析锂的边界。

由上文锂离子电池析锂检测实验与析锂检测仿真分析的结果可以得到该款电池析锂阈值，阈值标记为图 10(a) 中的紫色虚线。将不同充放电倍率下的 dP/dQ 值与标定的析锂阈值进行比对，进而由压力信号来判断析锂。当蓝色曲线中的数值

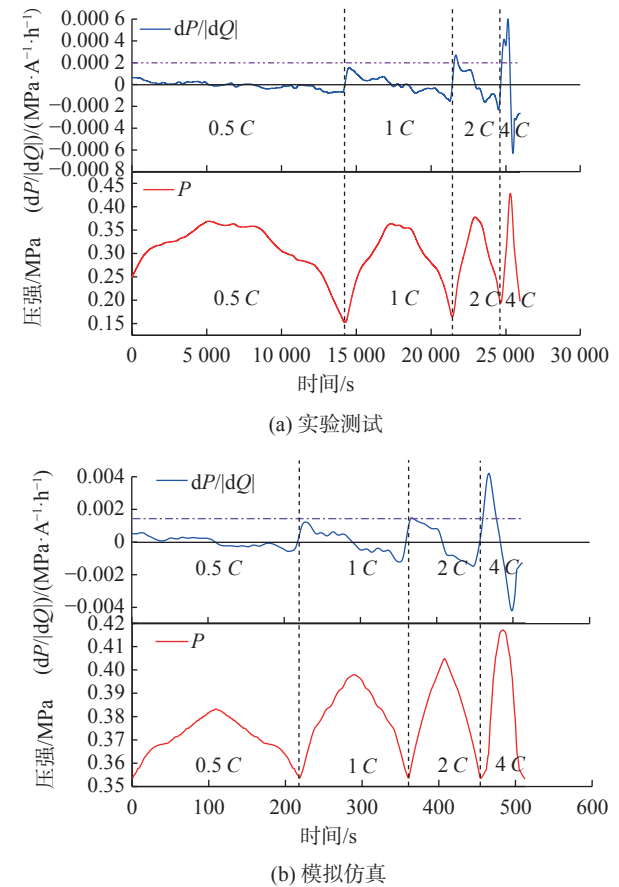


图 10 dP/dQ 析锂检测结果图

Fig. 10 dP/dQ lithium plating detection

超过紫色标定的析锂阈值时认为电池发生了析锂，此时应及时动态调整充电工况，防止析锂量进一步增加。由仿真得到的应力数据如图 10(b) 所示，仿真结果与实验结果结论一致。

应用本文提出的方法对测试样品为 2 A·h 容量的三元 NCM523 软包电池进行了不同倍率的重复循环测试，测试工况如图 11(a) 和图 11(b) 所示，并对电池进行了容量测试，如图 11(c) 所示。大倍

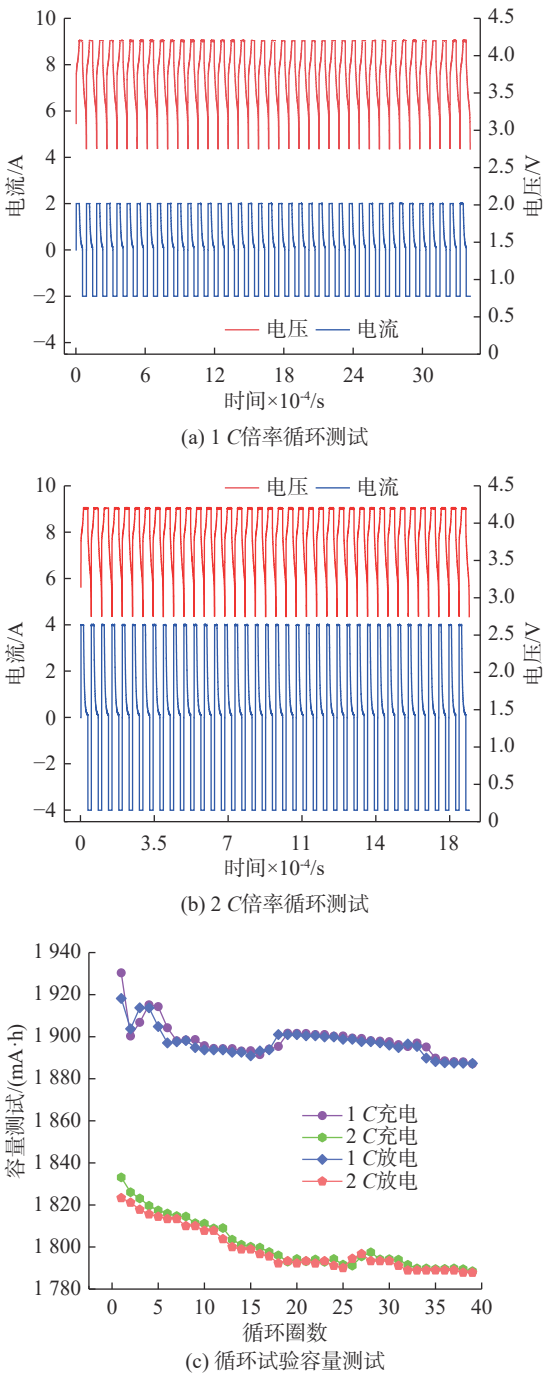


图 11 电池循环测试

Fig. 11 Battery cycle test

率循环工况电池容量衰减更快,通过应力信号可以很好地检测出循环过程中的析锂信号并可以及时对电池工况进行调整。将通过 dP/dQ 方法获取的应力数据与析锂阈值作比较,可以判断电池在充放电过程中的析锂特征。仿真结果也作了相同的处理,与实验结果可以进行良好的验证。本文提出的析锂检测方法具有可靠性高、检测效率高、检出率更加准确等优点。

5 结 论

目前,锂离子电池析锂检测主要针对电池的电热信号进行,且仅对单一类型电池展开研究,导致现有的析锂检测方法存在检测时间长、精度低和实时性差等问题。针对此问题,本文面向多类型锂离子电池展开深入研究,实验揭示了电池在析锂过程中的机械特性,并建立 CAE 模型进行了定量仿真计算。本文建立的锂离子电池机-电耦合模型,可以高精度仿真电池在充放电过程以及析锂副反应条件下的宏观应力变化情况。机理实验与模型相结合实现析锂检测策略开发与算法参数的可靠标定,通过监测应力关于容量的微分这一指标,并与建立的析锂阈值作对比,可以进行电池实时且无损地析锂检测,研究成果为锂离子电池析锂检测提供了新的方法和思路。

参考文献:

[1] ROJAS O E, KHAN M A. A review on electrical and mechanical performance parameters in lithium-ion battery packs[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2022, 378: 134381.

[2] LIN X K, KHOSRAVINIA K, HU X S, et al. Lithium plating mechanism, detection, and mitigation in lithium-ion batteries[J]. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2021, 87: 100953.

[3] WALDMANN T, HOGG B I, WOHLFAHRT-MEHRENS M. Li plating as unwanted side reaction in commercial Li-ion cells – A review[J]. *Journal of Power Sources*, 2018, 384: 107–124.

[4] PAN Y, REN D S, KUANG K, et al. Novel non-destructive detection methods of lithium plating in commercial lithium-ion batteries under dynamic discharging conditions[J]. *Journal of Power Sources*, 2022, 524: 231075.

[5] SONG M, CHOE S Y. Fast and safe charging method

suppressing side reaction and lithium deposition reaction in lithium ion battery[J]. *Journal of Power Sources*, 2019, 436: 226835.

[6] SIEG J, BANDLOW J, MITSCH T, et al. Fast charging of an electric vehicle lithium-ion battery at the limit of the lithium deposition process[J]. *Journal of Power Sources*, 2019, 427: 260–270.

[7] HOVESTADT L, WILDERMANN K, SAHHARY A, et al. Investigation of temperature and pressure behaviour of constrained Lithium ion cell under lithium plating conditions[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2020, 167(11): 110540.

[8] HUANG W X, YE Y S, CHEN H, et al. Onboard early detection and mitigation of lithium plating in fast-charging batteries[J]. *Nature Communications*, 2022, 13(1): 7091.

[9] YANG X G, GE S H, LIU T, et al. A look into the voltage plateau signal for detection and quantification of lithium plating in lithium-ion cells[J]. *Journal of Power Sources*, 2018, 395: 251–261.

[10] BAUER M, WACHTLER M, STÖWE H, et al. Understanding the dilation and dilation relaxation behavior of graphite-based lithium-ion cells[J]. *Journal of Power Sources*, 2016, 317: 93–102.

[11] LOULI A J, LI J, TRUSSLER S, et al. Volume, pressure and thickness evolution of Li-ion pouch cells with silicon-composite negative electrodes[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2017, 164(12): A2689–A2696.

[12] HOVESTADT L, LUX S, KOELLNER N, et al. Model based investigation of lithium deposition including an optimization of fast charging lithium ion cells[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2021, 168(5): 050538.

[13] SAUERTEIG D, HANSELMANN N, ARZBERGER A, et al. Electrochemical-mechanical coupled modeling and parameterization of swelling and ionic transport in lithium-ion batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2018, 378: 235–247.

[14] JIANG Y H, XU J, LIU M M, et al. An electromechanical coupling model-based state of charge estimation method for lithium-ion pouch battery modules[J]. *Energy*, 2022, 259: 125019.

[15] MOHTAT P, LEE S, SULZER V, et al. Differential expansion and voltage model for Li-ion batteries at practical charging rates[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2020, 167(11): 110561.