

1. 简介

- ◆ 锂离子电池在过充的情况下, 由于负极余量不够会在负极表面析出一层锂金属, 一方面, 析锂会造成大量的锂离子损失, 造成内阻增加和容量衰减; 另一方面, 如果析出的锂继续增长会生成锂枝晶, 锂枝晶会刺穿隔膜造成内部短路触发热失控, 对电池的安全性造成极大的威胁, 因此检测析锂对电池管理系统至关重要。
- ◆ 该工作通过差分电压和差分容量的方法得到了析锂容量和锂溶解电位, 并基于析锂动力学模型对实验现象进行了解释, 根据负极析锂程度定义了完全析锂和不完全析锂。并提出了一种抑制锂离子电池析锂的方法。

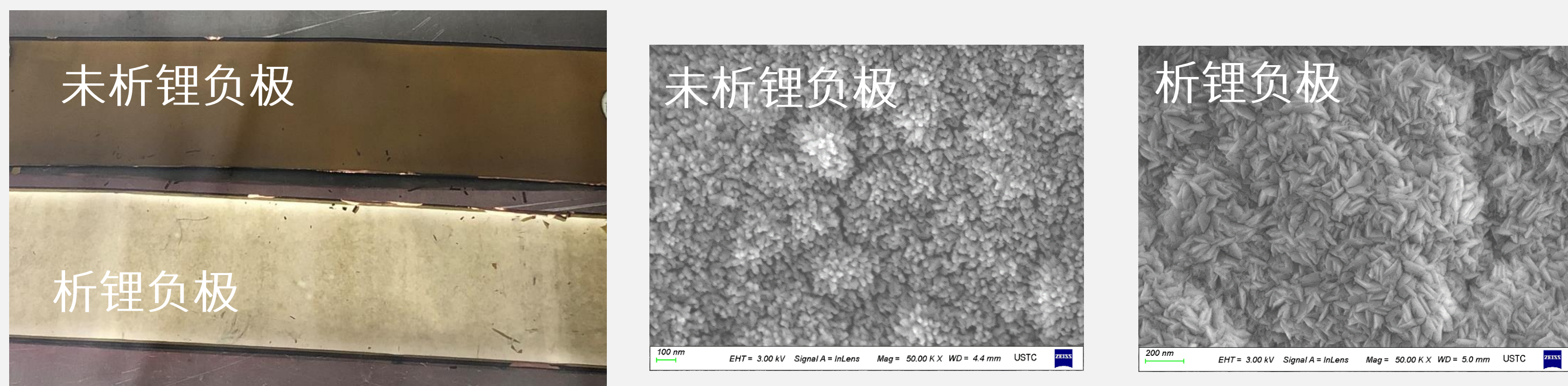


图 1. 析锂负极与未析锂负极在手套箱中的拆解图片和SEM

3. 基于模型的析锂检测

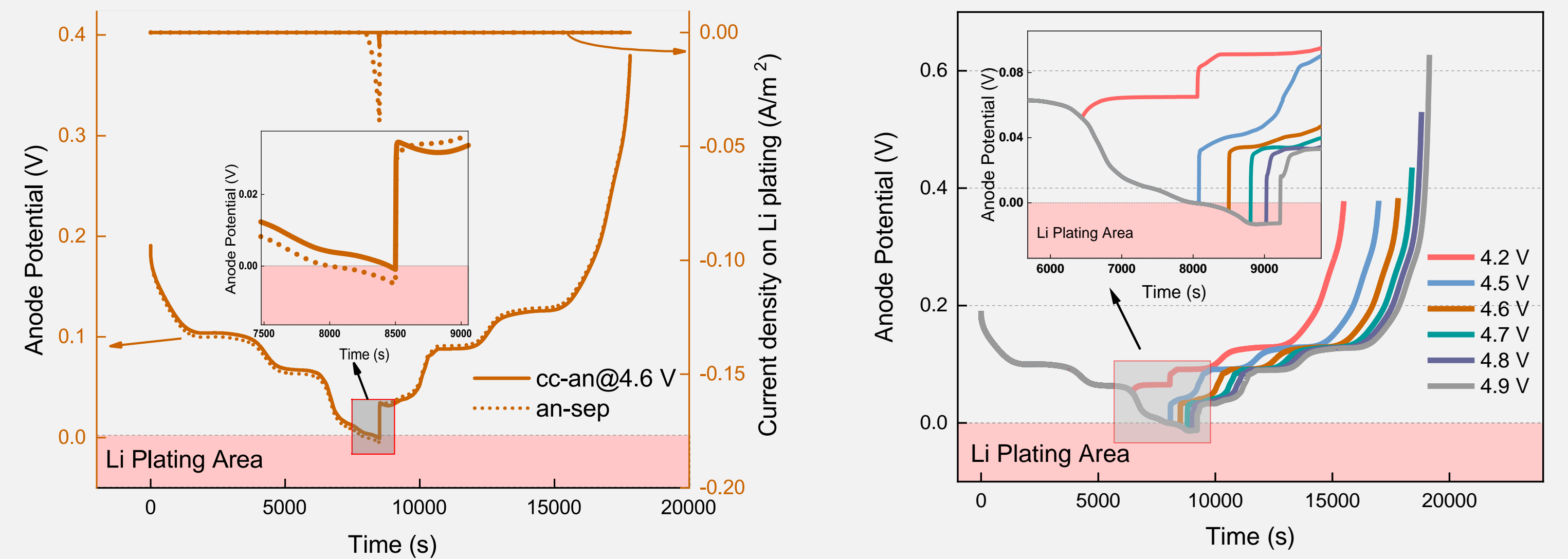


图 3. 0.5 C过充至4.6 V时的负极电位和析锂电流密度

图 4. 各个电压下负极-隔膜界面的负极电位

- ◆ 模拟检测析锂的原理如下: 当电池发生析锂时, 负极电位会下降至0V, 此时析锂动力学开始进行。因此检测负极电位和析锂电流密度可以检测出析锂。
- ◆ 由于负极存在一定的厚度, 因此模拟分析了在负极-隔膜界面以及集流体-负极界面的负极电位和析锂电流密度
- ◆ 随着过充电压的提升, 负极析锂时间延长, 电池过充至4.5-4.9V时, 负极-隔膜界面均进入析锂区域。

2. 过充析锂模型的建立

模型为1D电化学模型, 并将析锂动力学作为寄生副反应

◆ 嵌锂电流密度

$$j_{int} = S_a i_{0,int} \left[\exp\left(\frac{\alpha_{an,int} \eta_{int} F}{RT}\right) - \exp\left(\frac{\alpha_{ca,int} \eta_{int} F}{RT}\right) \right]$$

$$\eta_{int} = \phi_s - \phi_l - E_{eq} \quad \leftarrow \text{嵌锂过电位}$$

◆ 析锂电流密度

$$j_{pl} = S_a i_{0,pl} \left[\exp\left(\frac{\alpha_{an,pl} \eta_{pl} F}{RT}\right) - \exp\left(\frac{\alpha_{ca,pl} \eta_{pl} F}{RT}\right) \right], \eta_{pl} \leq 0 V$$

$$\eta_{pl} = \phi_s - \phi_l - \frac{j_{total}}{S_a} R_{film} \quad \leftarrow \text{析锂过电位}$$

◆ 析锂发生的条件

当负极电位下降至 0V vs. Li⁺/Li 电位时, 发生析锂

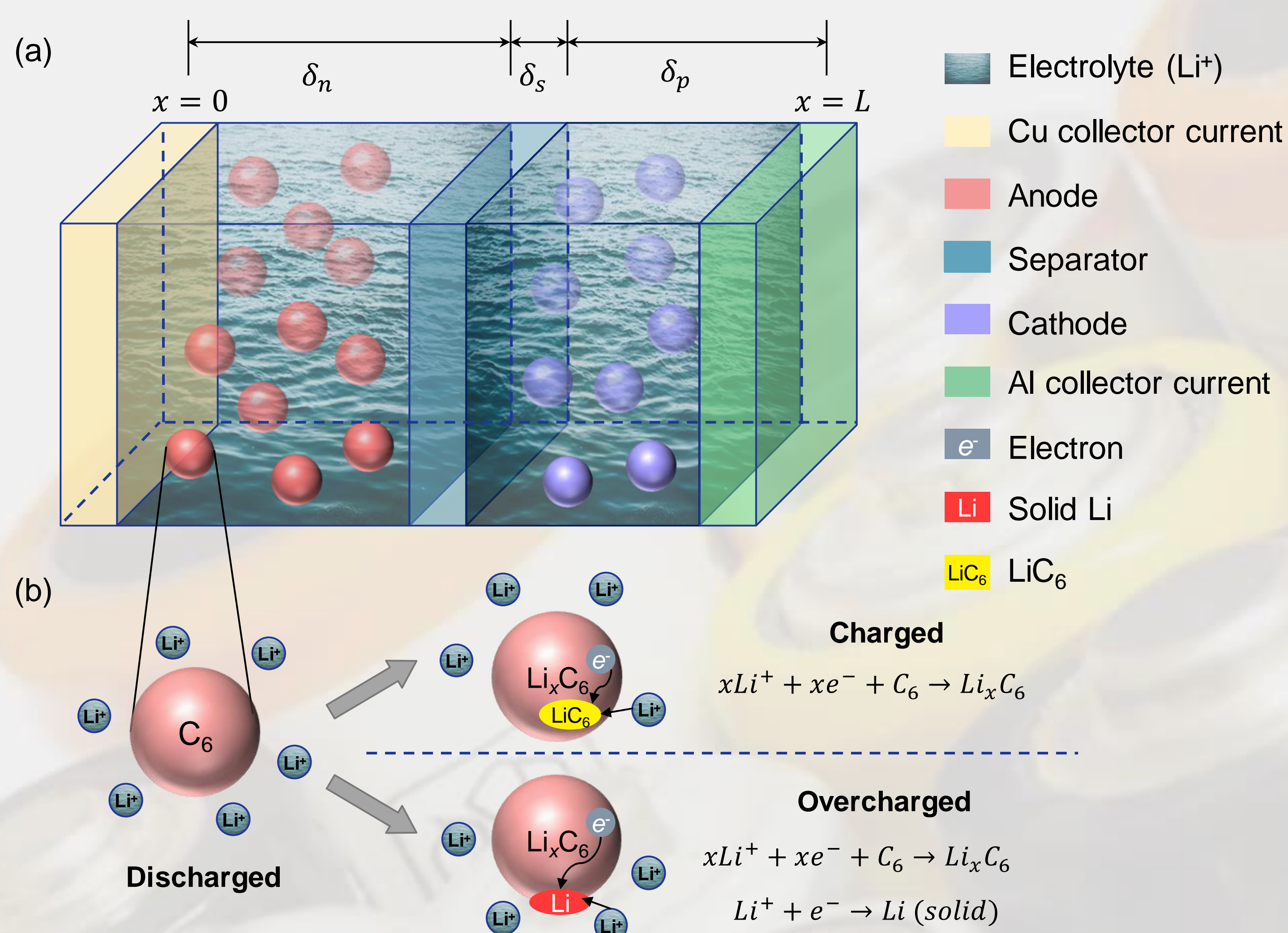


图 2. (a) 电化学模型示意图, (b) 过充导致析锂的过程图解

4. “不完全析锂”的电压区间确定

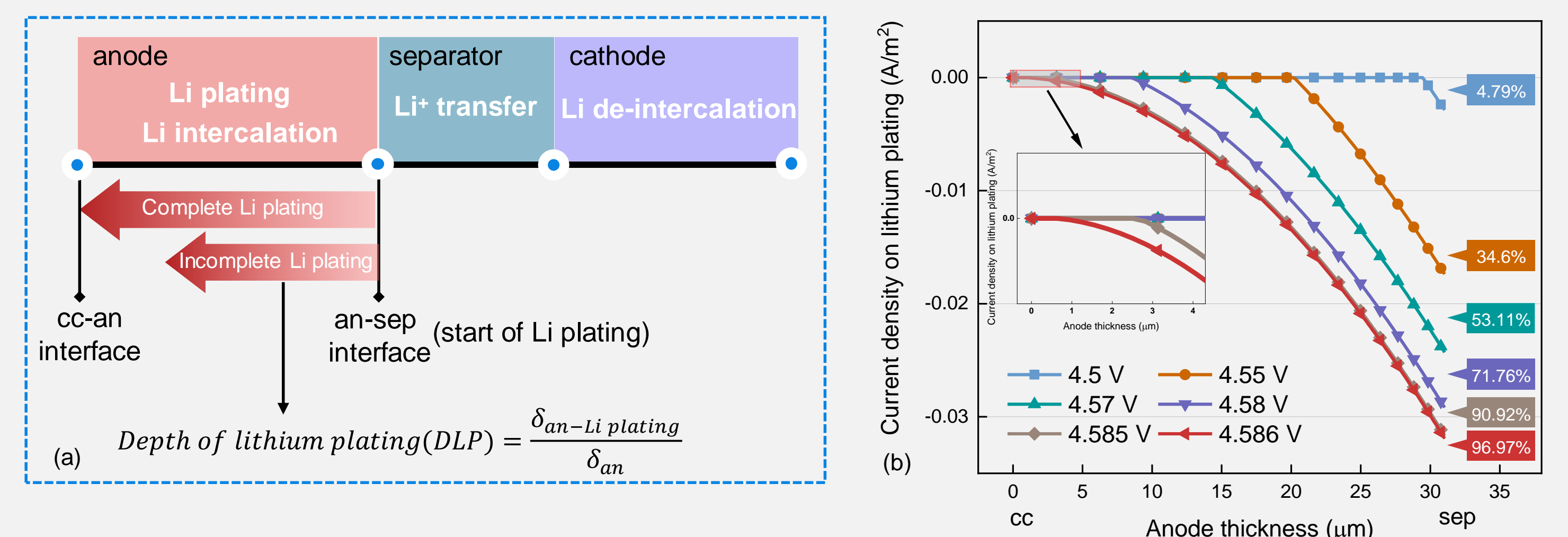


图 3. (a): “完全析锂”和“不完全析锂”图解, 以及析锂深度 (DLP) 的定义; (b): 0.5C时负极厚度方向的析锂电流密度以及计算的DLP。

- ◆ 析锂电流密度和负极电位低于0的时刻首先出现在负极-隔膜界面, 而后析锂动力学过程逐渐向集流体方向前进, 如果析锂动力学过程未到达集流体边界, 则称为“不完全析锂”, 反之, 若动力学过程进行至集流体边界, 则称之为“完全析锂”。
- ◆ 通过二分法粗略计算了0.5C过充条件下不完全析锂的电压区间, 如图3(b), 结果表明不完全析锂的电压区间在4.5-4.586V。

5. 结论

- ◆ 在不拆解电池的情况下对电池的析锂进行定性和定量的表征, 对电池管理系统至关重要。
- ◆ 创新性地提出了“不完全析锂”的概念, 并提出通过析锂深度表征不完全析锂的电压区间, 在不完全析锂区域进行析锂的抑制更有效。

6. 参考文献

1. Wenxin Mei, Lin Zhang, Jinhua Sun, Qingsong Wang*. Experimental and Numerical methods to investigate the overcharge caused lithium plating for lithium ion battery, *Energy Storage Materials* 32 (2020) 91-104.