

DOI: 10.19650/j.cnki.cjsi.J2311872

锂离子电池膨胀特性检测方法研究进展*

秦亚莉¹, 杨续来^{1,2,3}

(1. 合肥大学安徽省锂离子动力与储能电池产业共性技术研究中心 合肥 230601; 2. 北京理工大学重庆创新中心 重庆 401120; 3. 国科能源技术创新中心 合肥 230031)

摘要:锂离子电池凭借其高能量密度和长循环寿命等优势被广泛应用于便携式电子设备、电动汽车、储能系统等领域。然而在锂离子电池的反复充放电使用过程中,会出现可逆的嵌锂膨胀和过充过放等原因导致的不可逆的膨胀,且后者是影响锂离子电池循环寿命等性能的重要因素。因此,研究锂离子电池的膨胀特性,有助于进一步了解电池老化机理,进而指导电池系统的安全设计,在新能源汽车及储能领域有巨大的应用价值。本文基于此,结合应用场景总结了外置传感器、内置传感器以及数字成像技术等检测方法应用于锂离子电池膨胀特性研究的现状与进展,同时讨论分析了各类方法的主要优缺点,并展望了锂离子电池膨胀特性检测技术的发展趋势和未来前景。

关键词: 锂离子电池; 膨胀特性; 检测方法; 传感器; 数字成像技术

中图分类号: TM912 TH82

文献标识码: A

国家标准学科分类代码: 430.99

Research progress on measuring methods for expansion of lithium-ion batteries

Qin Yali¹, Yang Xulai^{1,2,3}

(1. LIB Technology Center of Anhui Province, Hefei University, Hefei 230601, China; 2. Beijing Institute of Technology Chongqing Innovation Center, Chongqing 401120, China; 3. NETC Innovation Center, Hefei 230031, China)

Abstract: Lithium-ion batteries are widely used in portable electronic devices, electric vehicles, energy storage systems, and other fields owing to their advantages of high energy density and long cycle life. However, in the process of repeatedly charging and discharging the lithium-ion battery, irreversible expansion due to reversible lithium insertion expansion, over-charge, or over-discharge might occur. The irreversible expansion is an important factor affecting the cycle life of lithium-ion batteries. Therefore, the study of the expansion characteristics of lithium-ion batteries is helpful to further understanding the aging mechanism of batteries. Then, the safety design of the battery system is given, which has great application value in the field of new energy vehicles and energy storage. Based on this, this article summarizes the present situation and progress of the research on the expansion characteristics of lithium-ion batteries using external sensors, internal sensors, and digital imaging technology. Meanwhile, the main technical characteristics of the various methods are discussed and analyzed. The development trend and future prospects of the measurement technology for the expansion characteristics of lithium-ion batteries are prospected.

Keywords: lithium ion battery; expansion characteristics; detection method; sensor; digital imaging technology

0 引言

随着全球环境污染问题的不断加剧以及传统化石能源逐渐枯竭,新能源领域的发展日益受到人们的广泛关注。在众多新能源技术中,锂离子电池凭借其高能量密

度、长循环寿命等优势迅速获得产业界和科研界的高度关注^[1-3]。随着锂离子电池相关新材料不断涌现以及关键装备和生产制造技术飞速发展,锂离子电池的能量密度不断攀升,性价比持续提高^[4-5]。然而,尽管锂离子电池在多个领域展现出广阔的应用前景,其在使用过程中仍然面临一系列挑战,其中之一就是膨胀问题。膨胀作

收稿日期:2023-09-03 Received Date: 2023-09-03

* 基金项目:安徽省科技重大专项(2021e03020001,202203a05020017)、安徽高校协同创新项目(GXXT-2021-025)资助

为锂离子电池使用过程中的一种普遍现象,主要源于电池内部化学反应和电极材料膨胀之间的复杂相互作用^[6-8]。其对电池的健康状态(state of health, SOH)、安全性和使用寿命存在威胁,困扰着锂离子电池的大规模市场化应用^[9-13]。

为了更好地了解电池的循环机理、预防电池故障以及进一步完善电池行业的发展,对电池膨胀特性进行检测和分析显得尤为重要^[14-15]。研究人员利用外置传感器、内置传感器以及数字成像技术等手段,开展了大量关于锂离子电池膨胀特性的检测方法的研究。这些方法不仅有助于深入了解锂离子电池的工作机制和膨胀现象的产生机理,还能够为电池制造和应用提供实用的指导和技术支持。

在本综述中,首先阐述锂离子电池膨胀的定义以及其产生机理,深入分析嵌锂膨胀和不可逆膨胀之间的联系。随后,详细介绍基于外置传感器的电池膨胀检测方法,这些方法通过外部设备实时监测电池体积的变化,为电池性能评估和故障诊断提供重要数据支持。同时,我们也深入探讨基于内置传感器的电池膨胀检测方法,这些方法将传感器直接集成到电池内部,实现对膨胀特性的精准监测。此外,数字成像技术作为一种非接触式的检测手段,在电池膨胀问题的研究中发挥着重要作用,我们也对其原理和应用进行详细介绍。最后,对锂电池膨胀特性检测技术进行总结和展望。

1 锂离子电池膨胀现象及产生机理

1) 电池膨胀特性

锂离子电池在搁置和充放电使用的过程中会出现体积膨胀现象,主要表现为厚度和应力的变化^[16]。当电池的封装不同时,电芯膨胀的表现形式也不同,例如软包和方形电池,外壳材质一般为柔软的铝壳材质,当出现膨胀现象时会表现为明显的厚度变化,即所谓的“鼓包”现象;而对于外壳较硬的材质,如圆柱形电池通常采用钢制外壳,电池的膨胀现象则表现为应力的变化。因此,在检测电池膨胀特性时需要考虑不同的封装方式,获取电池膨胀厚度或应力的变化。电池的膨胀对其电芯和模组均会产生危害,过度膨胀情况下处理不当甚至会对电池的结构框成毁坏,导致电池的内部出现短路。

2) 电池膨胀产生的机理

锂离子电池膨胀主要涉及可逆形变和不可逆形变两个方面。可逆形变指电池在完整的充放电循环中材料恢复其原始形状的形变,主要由锂离子的嵌入和脱出过程引起。充电时,锂离子嵌入负极,增大晶格间距使其膨胀;放电时,锂离子从负极游离回到正极,电池恢复初始

形状^[17]。可逆形变的大小与充放电过程中锂离子数量的变化密切相关,同时与电池的 SOH 相关,随着 SOH 的降低,可逆形变逐渐减小^[14,18]。

不可逆形变指锂化/脱锂过程中产生的永久性形变,主要由负极固体电解质界面(solid electrolyte interface, SEI 膜)的生长和气体产生引起。SEI 膜由电极与电解质反应产生的不溶性产物组成,随着负极的锂化和脱锂,活性颗粒在充放电循环过程中体积膨胀和收缩导致 SEI 膜损伤和修复,使 SEI 膜逐渐增厚,进而引起整个电极的不可逆体积膨胀,如图 1 所示^[19]。电池循环过程中产生气体的原因主要有过充和短路引起的温度升高导致电解液分解以及过放导致 SEI 膜分解。连续的气体产生导致负极上固体电解质界面层不断增厚和锂含量逐渐耗尽,进而引起整个电池容量损失^[17]。

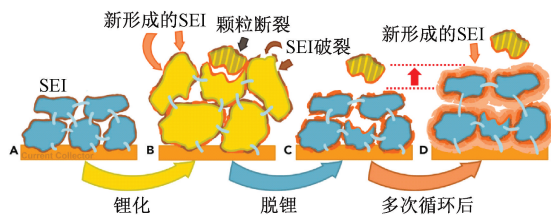


图 1 锂离子电池负极材料劣化机理示意图^[19]

Fig. 1 Scheme of negative electrode degradation mechanisms

同时,电极材料本身在循环过程中也会发生一定的形变,不同材料的形变程度与其结构稳定性和机械完整性有关。例如,石墨负极会形成 LiC_x (例如 LiC_{24} 、 LiC_{12} 和 LiC_6 等),与其他高容量负极材料相比,石墨负极在充放电过程中体积变化较小。相反,硅负极材料在锂化过程中会产生高达 300% 的膨胀^[20-22],导致负极材料与集流体之间的破裂和极片内活性材料颗粒的破碎,最终导致不可逆形变,性能下降^[23]。不可逆形变随着 SOH 的降低而增大,大部分呈线性变化趋势。此外,不可逆形变还会导致电极层分离,对电池性能产生重大影响。老化电池的不可逆形变甚至可以超过整个电池厚度的 45%,比可逆形变高一个数量级,因此对于电池不可逆形变的检测至关重要^[24]。

2 锂离子电池膨胀特性检测方法

电池膨胀检测方法的选择会导致电池的膨胀检测受到影响,检测的准确性、灵敏度和稳定性会影响电池使用过程的预警功能^[25]。通过监测电池的产气量,一定程度上可以表征电池的膨胀程度^[26],Huang 等^[27]利用排水法获得软包电池充放电过程中的产气量变化,以此来辅助研究电池的热行为。然而,排水法测体积的方法较难掌握电池内部压力情况。为此,学者们对膨胀检测方法进

行了深入的研究。根据文献研究,电池膨胀特性检测方法主要分为基于内置传感器的检测方法、基于外置传感器的检测方法和基于数字成像技术的检测方法等,其中所使用的传感器包括压力传感器和光纤传感器,数字成像技术又包括计算机断层扫描、X射线衍射、显微镜等方法,详细的电池膨胀特性检测方法分类如图2所示。本文将主要对基于传感器和数字成像技术的方法对电池的膨胀特性检测展开介绍。

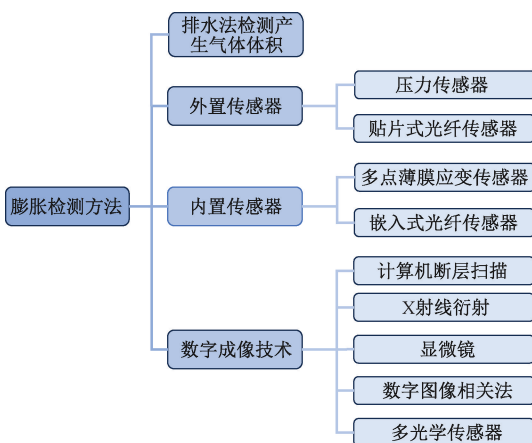


图2 电池膨胀特性检测方法分类

Fig. 2 Classification of battery expansion detection methods

2.1 基于外置传感器的电池膨胀检测方法

锂电池的膨胀与电池的各项性能相关,外置传感器由于通用性较强、操作简单和成本低等优势,适用于大多数实验过程中的电池膨胀检测。

1) 压力传感器

压力传感器作为一种常用传感器,具有重量轻、工作可靠、结构简单和灵敏度高优点,广泛应用于电池膨胀特性的检测。其中通过夹具固定电池,并将电池膨胀转换为压力数据是一种常见的检测方法。这种方法需要在夹具中安装压力传感器,通过压力检测与其他测试相结合来提高膨胀特性的判断效率^[28-29]。

Figueroa-Santos等^[30]通过膨胀力的测量来估计锂离子电池的荷电状态(state of charge, SOC)。其中测量电池膨胀力通过采用夹具固定电池,将压力传感器固定在活动板与夹具铝制端板之间来检测电池的整体膨胀力,如图3所示。利用仿真和实验数据的双重验证,证明压力检测与电压检测的结合,有效提高了SOC检测的效率。Cai等^[15]通过将压力传感器固定在钢板的4个角处,更均匀准确的检测电池的膨胀特性,通过压力检测与电压检测共同检测电池内部短路现象,提高了故障检测的准确率。Aufschläger等^[31]开发了一种新型的机械压缩试验台,在铝板夹具上贴附3个压力传感器,而底板选

用抛光的花岗岩,以达到压力能更加均匀分布的目的,该装置可以用于测量在电池内压在0.075~1.75 MPa之间的膨胀变化情况。

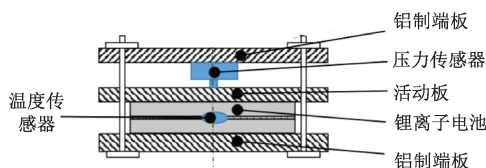


图3 电池内部压力测试装置^[30]

Fig. 3 Diagram of battery internal pressure test device

此外,对于圆柱形电池,由于其外形的特殊性,传统的夹具固定方法不太适用。因此,Hemmerling等^[32]设计了一种气体压力的原位检测系统,通过将温度传感器插入圆柱形电池卷中心的空腔内,将压力传感器压在密封盖板上,使其与电池循环过程中出现的气体压力均匀接触,经由盖板和电池中心的孔来实现对电池内部气体压力与环境压力差的检测。该方法解决了夹具装置不适应圆柱形电池的问题。

另一方面,锂离子电池在循环过程中往往会产生局部膨胀和变形,因此检测电池特定区域的膨胀变化对于分析膨胀产生的非均匀影响因素具有重要意义。

一般来讲,圆柱形电池使用过程中,其高度不会发生变化,只有直径会发生轻微改变。Willenberg等^[34]将应变计沿周向放置在圆柱电池壳体外部的中间位置,测量不同温度和充放电状态下电池的可逆和不可逆直径变化,观察到可逆和不可逆膨胀均随老化而增加。研究表明,应变计不仅可以用于预测电池故障,还可以用于健康状态诊断。Wu等^[33]通过在电池卷芯表面附着一圈应变计,对18650锂离子电池使用过程中钢壳的环向应变进行了原位监测,原位应变测量系统如图4所示,测试了在300次以上的长循环后的环向应变。研究了钢壳不均匀应变产生的机理,可以看出环向应变分布不均匀的主要原因是钢壳和卷芯之间间隙的变化,也证明通过在电池表面附着应变计的局部检测方法可以详细的分析电池产生不均匀膨胀的原因。

2) 贴片式光纤传感器

除了压力传感器外,贴片式光纤传感器也被应用于电池膨胀检测中。光纤传感器包括光纤布拉格光栅(fiber Bragg grating, FBG)^[35],倾斜光纤布拉格光栅^[36],外征光纤法布里-珀罗干涉仪^[37]和反射式法布里-珀罗模态干涉仪^[38]。在这些光学传感器中,相比其他传感器基于FBG的光纤传感器具有更为突出的优点,如FBG传感器更易于制作和解调且传感性能更稳定,它们对任何可以改变穿过光纤的光的强度、频率、偏振或相位的参数都很敏感^[39-40]。

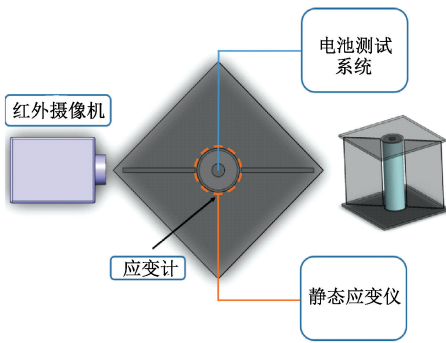
图 4 原位应变测量系统布局示意图^[33]

Fig. 4 The schematic diagram of the in-situ strain measurement system

FBG 传感器的工作机理如图 5 所示,布拉格光栅的反射点之间的距离始终保持相等,由周期性折射率扰动的每个波峰的反向散射是同相的,并且散射强度随着入射波耦合到反向传播波累积,FBG 传感器信号即是每个光栅反射产生的窄光谱。该峰值波长由光栅周期和有效折射率确定,其可以表示为^[41]:

$$\lambda_B = 2n_{eff}\Lambda \quad (1)$$

其中, λ_B 是布拉格波长, n_{eff} 是光栅的有效折射率, Λ 是光栅的周期,当 FBG 受到环境因素(如应变 ε 、温度 T 、压力 P 等)影响时,光纤光栅的 n_{eff} 和 Λ 都将改变,其引起反射波长的偏移。通过测量波长的偏移,可以推断出应变的程度。当 FBG 传感器受到温度 T 和应变 ε 影响时,对温度变化 ΔT 和应变变化 $\Delta\varepsilon$ 的响应可以通过式(2)确定:

$$\Delta\lambda_B = \lambda_B \left(\frac{1}{n_{eff}} \frac{\partial n_{eff}}{\partial T} + \frac{1}{\Lambda} \frac{\partial \Lambda}{\partial T} \right) \Delta T = \lambda_B (\alpha + \xi) \Delta T = K_T \Delta T$$

$$\Delta\lambda_B = \lambda_B \left(\frac{1}{n_{eff}} \frac{\partial n_{eff}}{\partial \varepsilon} + \frac{1}{\Lambda} \frac{\partial \Lambda}{\partial \varepsilon} \right) \Delta\varepsilon = \lambda_B (1 - p_e) \Delta\varepsilon = K_\varepsilon \Delta\varepsilon \quad (2)$$

其中, $\Delta\lambda_B$ 是布拉格波长的偏移, α 和 ξ 分别是光纤材料的热膨胀系数和热光系数, p_e 是纤维的光弹性常数, K_T 和 K_ε 分别是温度和应变灵敏度。

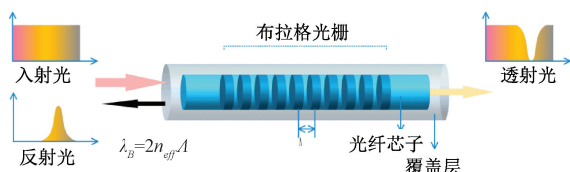
图 5 FBG 传感器一般工作机理^[44]

Fig. 5 General principle of the optical FBG sensor

贴片式光纤传感器贴在电池外表面,不会对电池的完整性造成破坏,并且不会引起潜在的短路风险。然而,

由于 FBG 传感器对多种影响因素敏感,可能存在交叉敏感的问题。因此,在用光纤传感器做电池表面应变检测实验中需要保持其他外部参数相对恒定,以避免干扰^[42-43]。

Li 等^[45] 将一个光纤光栅 (FBG 1) 用胶带固定在软包电池表面,并将另一个具有不同谐振波长的光纤光栅 (FBG 2) 自由放置在电池侧面,用于监测环境温度,以消除温度的影响,并监测无负极锂金属电池的应变演化。张雯等^[46] 通过将长周期光纤光栅 (long period fiber grating, LPFG) 与 FBG 级联,制成温度/应变双参数光纤传感器,对该传感器的双参数测量进行数据分析与误差处理。

然而,对于圆柱形电池,仅通过一个传感器进行检测会由于边缘效应等原因导致检测结果不均匀。为此, Rente 等^[47] 通过将 3 个基于 FBG 的光纤传感器附着在 18650 圆柱形电池表面,分别贴在相同高度的位置,但每个传感器都具有略微不同的方向,从而更全面、准确地检测出圆柱电池的膨胀特性,进而设计了一种圆柱电池的实时检测装置。

Li 等^[48] 提出了一种多参数 FBG (MP-FBG) 结构,通过将两个 FBG 粘在软包电池两侧的支撑板上,结构如图 6 所示。这样,两个支撑结构能够检测到相同的温度和相反的应变方向,实时监测电池的工作状态。

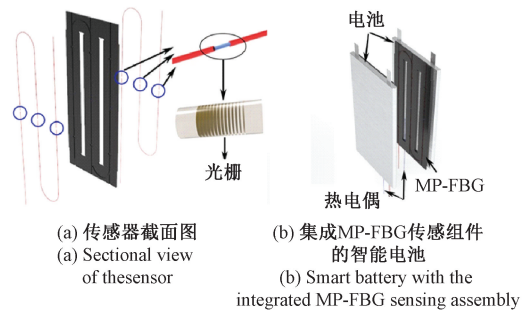
图 6 MP-FBG 传感器及锂离子电池实验装置^[48]

Fig. 6 MP-FBG sensor and experimental device for the Li-ion smart battery

为了增强 FBG 传感器的精度和灵敏度, Peng 等^[49] 根据应变集中和杠杆放大原理,优化了杠杆臂的长度,设计了一种更高灵敏度的应变检测设备。该传感器包括两个 FBG、灵敏度增强结构和保护罩,保护罩可以保护传感器不受外界因素对其影响和损害。其中,FBG I 是功能光栅,FBG II 是热补偿光栅。经过优化后的传感器响应是 FBG 传感器的 11.69 倍,这也能为电池管理系统 (battery management system, BMS) 提供更准确的数据。

2.2 基于内置传感器的电池膨胀检测方法

与外置传感器相比,内置传感器不受电池外壳屏蔽和外部温度等因素的影响,因此能够更准确且灵敏地检

测到电池内部细微的膨胀变化。欧洲《电池 2030+》也提出了将新型传感器嵌入电池中连续监控其“健康”和“安全状态”,进而开发出智能电池。下文将从嵌入式多点薄膜应变传感器和嵌入式光纤传感器两个方面进行基于内置传感器的电池膨胀检测方法总结。

1) 多点薄膜应变传感器

内置传感器传感需要嵌入电池内部进行检测,因此需要满足嵌入的传感器不影响电池正常的循环性能的要求。通过合理使用薄膜应变传感器,可以更好地理解电池内部反应机理。Zhu 等^[50]测试了多点薄膜应变传感器的稳定性和其对锂离子电池性能的影响,将传感器嵌入到 18650 电池的石墨负极中以监测内部应变。研究发现,圆柱形电池内部应变取决于卷芯与钢壳之间的间隙。该方法能够原位测量卷芯内部结构的电极变形,但是由于圆柱形电池的卷芯紧凑的结构,实验实际操作过程相对困难。Zhu 等^[51]还采用同样的方法通过检测锂电池内部应变,得到充放电过程中周向内部应变的变化,进而揭示了石墨负极的电化学反应机理。

为了更好的检测电池的不均匀性机械应变,Zhong 等^[52]开发了一种带有嵌入式压力传感器、应变片和光学显微镜的原位测试平台。该平台致力于对内部信息的研究,以及分析电池组内部的机械不均匀性与组件性能的关系。

Chen 等^[53]通过将自制的薄膜压力传感器集成到动力电池内部以检测卷芯和电池硬壳之间的内部压力,原位检测容量和应力较大的商用大型方形电池的应力变化。实验结果表明,壳内压力反映了卷芯的膨胀和收缩。与外部传感器相比,该方法测量的压力高出 2~3 倍,更加直接的反映出电池的实际情况,而实验过程成本可控

且简单可靠,有助于改进电池设计并优化检测策略。

2) 嵌入式光纤传感器

相比于传统的电应变计,光纤传感器更耐腐蚀且不受强电磁 (electromagnetic interference, EMI) 环境干扰^[54]。光纤传感器还具有体积小、重量轻的特点,不会影响嵌入复合材料的特性,也不会降低结构的完整性。同时,光纤传感器可以填充在电池组和模块的微小缝隙中,对电池组中的电池进行逐一监测,了解可充电电池的内部健康状况和电化学变化^[55]。

Miao 等^[56]通过对比正常的 Li-S 软包电池与嵌入 FBG 传感器的软包电池的循环性能和电压-比容量曲线,清晰地表明嵌入式 FBG 对 Li-S 电池的电化学行为影响几乎可以忽略不计。

Albero 等^[57]使用 FBG 传感器对由致密化分层堆叠组成的全固态电池 (all-solid-state battery, ASSB) 进行内部应变检测,进一步开发了 FBG 传感器在电池领域的用途。研究表明,对于 ASSB 局部应变检测的高灵敏度是无法通过外部压力传感器获得的。

为了尽可能减少嵌入式传感器对电池本身的电化学性能的影响,Xi 等^[58]采用改进的短光纤布拉格光栅 (short fiber Bragg grating, sFBG) 传感器对固态电池恒流充放电过程中的内部温度和应变进行实时在线监测。与其他常见的 FBG 传感器相比,该传感器长度更短,体积更小,可以更准确的定位到应变的产生。Nascimento 等^[59]则通过组合 FBG 和法布里-珀罗 (Fabry-Perot, FP) 的信号来增强锂离子电池中 FBG 的应变和温度的内部差异,因此可以更灵敏、准确的检测内部响应情况。

以上检测方法的优缺点如表 1 所示。

表 1 基于传感器的内置外置膨胀检测方法对比

Table 1 Comparison of sensor based internal and external expansion detection methods

传感器种类	优点	缺点
外置 压力传感器	结构简单;操作便捷	不够精准;灵敏度低;空间布置困难,不能实时检测商用电池
贴片式光纤传感器	灵敏度高	交叉敏感;难以了解内部电化学变化
内置 薄膜传感器	设备简单;信号处理简单;适用范围广泛	检测条件受限;受强电磁和腐蚀环境干扰
嵌入式光纤传感器	不受强电磁和腐蚀环境干扰;检测更灵敏,准确	操作复杂;价格昂贵;交叉敏感

2.3 基于数字成像技术的电池膨胀检测方法

锂离子电池在膨胀特性下,其内部极片的表面形貌和晶体结构等都有所改变。可以通过各种数字成像技术对电池极片状态进行表征,以此来判断电池的膨胀特性。

1) 计算机断层扫描

锂离子电池在高的充电、放电电流密度下会导致电极部件的变形、活性材料的剥离和 Li 枝晶的出现,进而引发电池膨胀。通过计算机断层扫描 (computed tomography,

CT) 可以清楚的查看电池系统的内部结构变化。

Chen 等^[60]通过 2 D/3D X 射线计算机断层扫描结合微区分析原位表征电池系统的内部结构变化,研究了锂离子电池组在低温循环下的失效机制。负极外部向内弯曲、电极部件的屈曲和交叉都表明该区域出现严重变形。该方法对电池的整个系统检测,便于在锂离子电池组系统内定位具体故障点而不改变原有的故障特性。

Tippens 等^[61]使用原位 CT 来揭示在电化学循环过程中由界面生长所造成的 $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ (LAGP) 固态电解质内的机械损伤的演变。CT 成像能够将固体电解质与电池的锂电极和钢壳体区分开,并将电化学行为与机械损伤相关联。

Zhao 等^[62]提出了使用多维激光扫描方法来检测锂电池膨胀的不均匀性和缺陷,通过该方法讨论在新鲜电池中观察到的不均匀性体积膨胀与老化后电极上的异常沉积物的关系。该方法表明 CT 可以验证电池设计,评估制造质量,也证明对电池的局部不均匀性检测可以作为非破坏性电池质量检测工具。

2) X 射线衍射

在锂离子电池的充电、放电期间,由于锂化引起晶体电极材料(正极、负极和集流体)晶格间距的变化导致电池体积的变化。

Yu 等^[63]通过 X 射线衍射(X-ray diffraction, XRD)原位监测晶体电极材料的间距变化,以此判断锂电池的锂化程度,从而判断电池的膨胀特性。实验保持温度不变,通过集流体晶格间距的变化给出了在固定的内部温度下由于锂化引起的机械应变,因此将测得的热应变与机械应变分离。

高能 X 射线衍射技术(highly extensible X-ray diffraction, HEXRD)是一种可以在锂离子软包电池内部进行厚度测量的新技术。该技术具有亚毫米的空间分辨率,可以同时确定局部温度、两个电极的局部充电状态和集流体中的局部平面内弹性应变^[64-65]。Paul 等^[64]使用高能 X 射线衍射原位检测锂离子电池的损坏,概述了如何将晶体物质(如 Li、锂化石墨和石墨)的 HEXRD 空间图转换成整个电池上该物质的原子的体积/数量,量化负极上镀覆的 Li 的总量。研究表明,石墨负极的嵌锂是随机且不均匀的。

3) 显微镜

锂沉积和负极 SEI 膜的形成是锂离子电池膨胀的重要原因,因此,通过各种显微镜设备观察负极脱嵌锂、锂枝晶生长状态和 SEI 膜的演变过程可以推断电池的膨胀特性。

扫描电子显微镜(scanning probe microscope, SEM)能够观察到多孔锂和死锂的形成,以及循环后锂金属表面的形态变化,以此可以判断应力的产生和不可逆的体积膨胀^[66]。然而 SEM 仅能获得样品表面信息,对于样品内部结构信息的获得则需要选择透射电子显微镜(transmission electron microscope, TEM),TEM 通常用于研究单个电极颗粒的体积膨胀^[67]。Wang 等^[68]使用原位透射电子显微镜对直径小于 60 nm 的硅纳米线的锂化行为进行了研究。研究表明,在介观尺度上,存在局部应力和缺陷的环境可以改变锂化界面的形状和偏移状态,这对于实现锂离子电池高充电容量具有重大意义。然而原

位 TEM 检测达到高分辨率成像就必须使用真空兼容型电解质,如离子液体或固态电解质,而不是常规有机电解质,且仅能测量非常薄的样品极片。

原子力学显微镜(atomic force microscope, AFM)可以用于表征电极表面 SEI 膜的形成过程及其结构在充放电前后的变化,并且不需要特别的制样技术,适用范围更为广泛。Lang 等^[69]利用 AFM 原位检测电池内部 Li/电解质界面的形态演变,包括开路电位下初始 SEI 膜的形成。Becker 等^[70]利用 AFM 定性、定量地检测纳米硅的形态演变,结合 SEM 对扫描成像分析,发现循环过程中硅负极变得多孔且结构不稳定,证明即使纳米级非晶硅在有机电解质中循环期间也遭受不可逆的机械损伤。

可见,不同的显微设备适用于不同的场合,其各自适用的场合及优缺点分析如图 7 所示。

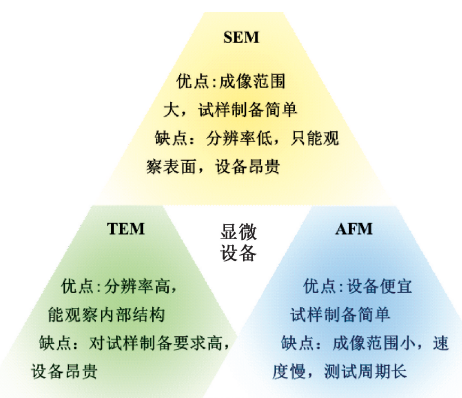


图 7 基于显微镜的检测方法对比

Fig. 7 Comparison of microscope-based detection methods

4) 数字图像相关法

光学检测系统结合计算机成像技术可直接获得所需数据,在检测领域具有巨大的应用潜力^[71]。数字图像相关法(digital image correlation, DIC)通过在物体表面喷涂随机散斑图案作为“参考”图像,能精确匹配发生形变前后的散斑对应点,以此可以原位测量电化学循环期间在电极中产生的应变。

Ozdogru 等^[72]利用数字图像相关技术建立了一个实时检测系统,通过 DIC 测量提供了对称电池循环期间固体电解质中化学机械变形的时间和空间分辨率。DIC 方法可分为 2D-DIC 和 3D-DIC^[73-74]。与 2D-DIC 相比,3D-DIC 不仅可以测量平面变形,还可以测量平面外的变形。Wang 等^[75]提出了一种考虑机械约束的改进 3D-DIC 方法,并将其用于薄膜的平面外位移场测量。该方法保留了传统方法易于实施、快速收敛和高效率的优势,改善了传统方法缺乏空间连续性和边界位移信息的丢失的缺点。

DIC 还可以与 SEM、TEM 以及 CT 等原位监测技术

直接结合应用于微观力学测量。Koohbor 等^[76]在高刚度氧化物固体电解质 LAGP 中采用高放大倍数的光学 SEM-DIC 对 Au 薄膜电极表面进行原位应变测量,来量化固态锂离子电池中电极工作中产生的应变,研究发现 Au 薄膜电极表面应变分布高度不均匀。该原位动态表征方法具有高分辨率和高放大倍数的优势,提高了对固态电池电化学机械性能的理解。

然而,与光学 DIC 相比,SEM-DIC 方法容易产生漂移和空间失真,需要用非参数方法校正以实现高测量精度。与 SEM 相比高分辨率透射电子显微镜 (high resolution transmission electron microscope, HRTEM) 具有独特的亚原子空间分辨率,可用于表征内部材料结构^[77-78], Wang 等^[79]通过对非晶硅的位移和应变分析证明了 HRTEM-DIC 技术的准确性和实用性,研究使用的 DIC 技术不能以其他显微镜为基础。该方法具有超高的空间分辨率和高位移检测灵敏度。

5) 多光束光学传感器

与 DIC 和 XRD 等其他内部表征方法相比,多光束光学传感器 (multi-beam optical sensor, MOS) 方法可以直接探测电极的平均应力演化情况。由于材料颗粒内的体积变化受到基板和环境的限制,电极材料中产生的应力会导致基板薄膜弯曲。利用 MOS 系统,测量薄膜的曲率可以计算薄膜中的诱导应力。

以硅薄膜电极为例,使用 Stoney 方程从衬底的曲率计算膜中的应力:

$$\sigma_f = \sigma_r + \frac{E_s h_s^2}{6h_f(1-\nu_s)} \Delta k \quad (3)$$

其中, σ_r 是硅膜中的平均应力, E_s 和 ν_s 分别是衬底的杨氏模量和泊松比, Δk 是衬底的曲率变化, h_s 是衬底的厚度, σ_r 是在溅射沉积期间形成的硅膜中的残余应力,并且通过膜溅射之前和之后的衬底曲率测量获得, h_f 是硅膜的厚度。

根据几何关系计算衬底的曲率变化:

$$\Delta k = \frac{d_0 - d \cos \alpha}{d_0} \frac{n_a}{2L} \frac{1}{n_e} \quad (4)$$

其中, d 是在 CCD 相机上测量的两个相邻激光光斑之间的距离, d_0 是激光光斑之间的初始距离, α 是激光束的反射角, L 是硅电极的反射表面与 CCD 相机之间的距离, n_a 和 n_e 分别是空气和电解质的折射率^[80]。

Hou 等^[81]使用 MOS 技术实时测量电化学锂化和脱锂过程中电极中的应力变化,研究了单晶 Li [Ni_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}]O₂ (NCM-C) 和球形二次多晶 Li [Ni_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}]O₂ (NCM-SP) 的充放电过程应力特性。Sethuraman 等^[82]通过 MOS 技术在电化学锂化和脱锂过程中进行硅薄膜电极应力演化的实时测量。所得实验数据表明应力的演化与机械能的损耗以及电极电位有关。

然而,硅膜电极的厚度变化对应力测量计算值有很大的影响,导致应力测量的准确性还存在一定的问题。为此,Chen 等^[83]提出了一个基于 MOS 技术和比色法原位监测系统,来研究硅薄膜电极锂化和脱锂演变过程中形态和应力的演化。根据多光学传感器和光学显微镜测量硅薄膜电极在锂化和脱锂过程中的曲率和颜色演变,利用颜色的演变来表征硅薄膜电极的厚度,将曲率和厚度数据结合 Stoney 方程可以得到 Li_xSi 薄膜在电化学循环过程中更为精确的应力。

3 展 望

通过对相关锂电池膨胀特性检测方法的总结分析,可以看出不同检测方法的优点以及不足。因此,对于锂电池膨胀的检测方法未来还有很大的改进空间。

1) 对于通过传感器检测电池膨胀的方法,外置传感器具有装置简单、易于操作等优点,但受到外界因素的干扰导致误差产生,同时还会占用电池组的设计空间;电池内置传感器会因电池内部空间有限而增加电池的设计复杂度和成本,这其中内置 FBG 光纤传感器对多种影响因素敏感,需要解决交叉敏感的问题,否则难以区分应变效果。

2) 对于目前锂电池膨胀特性检测方法,一方面主要针对单体电芯或模组进行测试,缺乏对整车电池系统的膨胀监测能力,而且对不同类型和规格的锂电池的适应性也有待提高;另一方面,锂电池膨胀检测方法目前主要关注电池的总膨胀量,缺乏对电池可逆/不可逆膨胀的有效分离和定量分析,而且对电池膨胀机理和影响因素的深入研究也不够充分。

综上,为了解决以上检测过程中所遇到的问题,未来可以考虑在以下 2 个方面展开:

1) 针对提升传感器检测技术的测量精度及稳定性问题,可以采用多传感器联合的检测技术,利用不同类型的传感器如压力传感器、应变计、超声波传感器等,多维度对锂电池的膨胀行为进行监测,并通过数据融合算法对多源数据进行处理和分析。同时,还可以结合机器学习技术,利用历史数据建立锂电池膨胀行为的预测模型,并根据实时数据进行动态调整和优化。

2) 针对强化电池膨胀特性参数与电化学性能之间的关联性问题,未来的研究可以致力于建立统一的锂离子电池膨胀检测标准,并通过内部表征来深度探索电池膨胀机理,进一步改进现有的检测方法。

4 结 论

锂离子电池膨胀特性的检测在锂离子电池的循环寿

命和性能评估中具有重要意义。本文对锂离子电池的膨胀检测方法进行了详细的综述。首先,对锂离子电池膨胀现象及产生机理进行了阐述;然后,对比了基于外置传感器和内置传感器的检测方法的优缺点,并综述了基于 CT、XRD、DIC、MOS 和显微镜等数字成像技术的相关检测方法;最后,结合当前检测技术的现状,提出改进检测方法的有效措施以及未来的研究方向,为进一步深入研究锂离子电池特性提供了参考。

通过以上总结和分析,期望本文能有助于探索更先进的检测方法,更好地理解电池的膨胀特性及其对性能的影响,为提升电池循环寿命、安全性等性能提供重要的指导和支撑,促进新能源汽车和储能领域的发展。

参考文献

- [1] SEO M, SONG Y, KIM J, et al. Innovative lumped-battery model for state of charge estimation of lithium-ion batteries under various ambient temperatures [J]. Energy, 2021, 226: 120301.
- [2] REN X, LIU S, YU X, et al. A method for state-of-charge estimation of lithium-ion batteries based on PSO-LSTM [J]. Energy, 2021, 234: 121236.
- [3] 杨续来, 张峥, 曹勇, 等. 高能量密度锂离子电池结构工程化技术探讨 [J]. 储能科学与技术, 2020, 9(4): 1127-1136.
- YANG X L, ZHANG ZH, CAO Y, et al. The structural engineering for achieving high energy density li-ion batteries [J]. Energy Storage Science and Technology, 2020, 9(4): 1127-1136.
- [4] 索鑫敏, 李泓. 锂离子电池过往与未来 [J]. 物理, 2020, 49(1): 17-23.
- SUO L M, LI H. The past, present and future of lithium ion batteries [J]. Physics, 2020, 49(1): 17-23.
- [5] 杨续来, 袁帅帅, 杨文静, 等. 锂离子电池动力电池能量密度特性研究进展 [J]. 机械工程学报, 2023, 59(6): 239-254.
- YANG X L, YUAN SH SH, YANG W J, et al. Research progress on energy density of li-ion batteries for EVs [J]. Journal of Mechanical Engineering, 2023, 59(6): 239-254.
- [6] ZHANG S, ZHAO K, ZHU T, et al. Electrochemo-mechanical degradation of high-capacity battery electrode materials [J]. Progress in Materials Science, 2017, 89: 479-521.
- [7] 牛少军, 吴凯, 朱国斌, 等. 锂离子电池硅基负极循环过程中的膨胀应力 [J]. 储能科学与技术, 2022, 11(9): 2989-2994.
- NIU SH J, WU K, ZHU G B, et al. Studies on the swelling force during cycling of Si-based anodes in lithium ion batteries [J]. Energy Storage Science and Technology, 2022, 11(9): 2989-2994.
- [8] CAI Y, LIU C, YU Z, et al. Slidable and highly ionic conductive polymer binder for high-performance Si anodes in lithium-ion batteries [J]. Advanced Science, 2023, 10(6): 2205590.
- [9] ZHAO J, HONG M, JU Z, et al. Durable lithium metal anodes enabled by interfacial layers based on mechanically interlocked networks capable of energy dissipation [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2022, 61(52): e202214386.
- [10] ZHOU Y. External pressure: An overlooked metric in evaluating next-generation battery performance [J]. Current Opinion in Electrochemistry, 2022, 31: 100916.
- [11] FENG X, OUYANG M, LIU X, et al. Thermal runaway mechanism of lithium ion battery for electric vehicles: A review [J]. Energy Storage Materials, 2018, 10: 246-267.
- [12] WANG D, ZHENG L, LI X, et al. Effects of overdischarge rate on thermal runaway of NCM811 li-ion batteries [J]. Energies, 2020, 13(15): 3885.
- [13] 张朝龙, 罗来劲, 刘惠汉, 等. 基于增量能量法和 BiGRU-Dropout 的锂电池健康状态估计 [J]. 电子测量与仪器学报, 2023, 37(1): 167-176.
- ZHANG CH L, LUO L J, LIU H H, et al. State of health estimation of lithium-ion batteries based on incremental energy analysis and BiGRU-Dropout [J]. Journal of Electronic Measurement and Instrumentation, 2023, 37(1): 167-176.
- [14] MOHTAT P, LEE S, SIEGEL J B, et al. Reversible and irreversible expansion of lithium-ion batteries under a wide range of stress factors [J]. Journal of the Electrochemical Society, 2021, 168(10): 100520.
- [15] CAI T, PANNALA S, STEFANOPOULOU A G, et al. Battery internal short detection methodology using cell swelling measurements [C]. 2020 American Control Conference (ACC), IEEE, 2020: 1143-1148.
- [16] LI R, REN D, GUO D, et al. Volume deformation of large-format lithium ion batteries under different

- degradation paths [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2019, 166(16): A4106.
- [17] MAO C, RUTHER R E, GENG L, et al. Evaluation of gas formation and consumption driven by crossover effect in high-voltage lithium-ion batteries with Ni-rich NMC cathodes [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(46): 43235-43243.
- [18] MUKHOPADHYAY A, SHELDON B W. Deformation and stress in electrode materials for li-ion batteries [J]. *Progress in Materials Science*, 2014, 63: 58-116.
- [19] LOULI A, ELLIS L, DAHN J. Operando pressure measurements reveal solid electrolyte interphase growth to rank li-ion cell performance [J]. *Joule*, 2019, 3: 745-761.
- [20] ZUO X, ZHU J, MÜLLER-BUSCHBAUM P, et al. Silicon based lithium-ion battery anodes: A chronicle perspective review [J]. *Nano Energy*, 2017, 31: 113-143.
- [21] WANG W, WANG Y, HUANG W, et al. In situ developed Si @ polymethyl methacrylate capsule as a lithium battery anode with high-rate and long cycle-life [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13(5): 6919-6929.
- [22] MA J, SUNG J, LEE Y, et al. Strategic pore architecture for accommodating volume change from high Si content in lithium-ion battery anodes [J]. *Advanced Energy Materials*, 2020, 10(6): 1903400.
- [23] 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.
- [24] LOULI AJ, 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.
- [25] YU X, CHEN R, GAN L, et al. Battery safety: From lithium-ion to solid-state batteries [J]. *Engineering*, 2023, 21: 9-14.
- [26] LI H, HUANG Z, YANG T, et al. Robust optimization of prismatic lithium-ion cells for reducing thermal performance fluctuations and manufacturing costs [J]. *Journal of Energy Storage*, 2023, 72: 108391.
- [27] HUANG Z, WANG H, YANG T, et al. Simulation of thermal behavior evolution in lithium-ion pouch cells using a coupled reaction-thermal-expansion model [J]. *Applied Thermal Engineering*, 2022, 217: 119255.
- [28] KARGL P, DREWS V, DAUBINGER P, et al. Investigation of voltage and expansion hysteresis of Si-alloy-C/NMC622 pouch cells using dilatometry [J]. *Journal of Power Sources*, 2022, 548: 232042.
- [29] VON K O, HOEHL T, HEUGEL P, et al. Electrochemical-mechanical parameterization and modeling of expansion, pressure, and porosity evolution in NMC811 | SiO_x-graphite lithium-ion cells [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2023, 170(9): 090534.
- [30] FIGUEROA-SANTOS M A, SIEGEL J B, STEFANOP-OULO A G. Leveraging cell expansion sensing in state of charge estimation: Practical considerations [J]. *Energies*, 2020, 13(10): 2653.
- [31] AUFSCHLÄGER A, KÜCHER S, KRAFT L, et al. High precision measurement of reversible swelling and electrochemical performance of flexibly compressed 5Ah NMC622/graphite lithium-ion pouch cells [J]. *Journal of Energy Storage*, 2023, 59: 106483.
- [32] HEMMERLING J, SCHÄFER J, JUNG T, et al. Investigation of internal gas pressure and internal temperature of cylindrical li-ion cells to study thermodynamical and mechanical properties of hard case battery cells [J]. *Journal of Energy Storage*, 2023, 59: 106444.
- [33] WU Y, ZHU S, WANG Z, et al. In-situ investigations of the inhomogeneous strain on the steel case of 18650 silicon/graphite lithium-ion cells [J]. *Electrochimica Acta*, 2021, 367: 137516.
- [34] WILLENBERG L K, DECHENT P, FUCHS G, et al. High-precision monitoring of volume change of commercial lithium-ion batteries by using strain gauges [J]. *Sustainability*, 2020, 12(2): 557.
- [35] BONEFACINO J, GHASHGHAIE S, ZHENG T, et al. High-fidelity strain and temperature measurements of lithium-ion batteries using polymer optical fiber sensors [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2022, 169(10): 100508.
- [36] HUANG J, HAN X, LIU F, et al. Monitoring battery electrolyte chemistry via in-operando tilted fiber Bragg grating sensors [J]. *Energy & Environmental Science*,

- 2021, 14(12): 6464-6475.
- [37] ZHU C, CHEN Y, GERALD RE, et al. Probing changes in pressure with subpascal resolution using an optical fiber Fabry-Perot interferometer[J]. IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement, 2020, 69(9): 6556-6563.
- [38] KOU J, FENG J, YE L, et al. Miniaturized fiber taper reflective interferometer for high temperature measurement[J]. Optics Express, 2010, 18(13): 14245-14250.
- [39] WU Y, LONG X, LU J, et al. Long-life in-situ temperature field monitoring using fiber Bragg grating sensors in electromagnetic launch high-rate hardcase lithium-ion battery[J]. Journal of Energy Storage, 2023, 57: 106207.
- [40] CHEN D, ZHAO Q, ZHENG Y, et al. Recent progress in lithium-ion battery safety monitoring based on fiber Bragg grating sensors[J]. Sensors, 2023, 23(12): 5609.
- [41] HILL KO, MELTZ G. Fiber Bragg grating technology fundamentals and overview[J]. Journal of Lightwave Technology, 1997, 15(8): 1263-1276.
- [42] WEI Z, ZHAO J, HE H, et al. Future smart battery and management: Advanced sensing from external to embedded multi-dimensional measurement[J]. Journal of Power Sources, 2021, 489: 229462.
- [43] UNTERKOFLE J, GLANZ G, KOLLER M, et al. Strain compensation methods for fiber Bragg grating temperature sensors suitable for integration into lithium-ion battery electrolyte[J]. Batteries, 2023, 9(1): 34.
- [44] 王颖, 徐毅, 章鹏, 等. 基于光纤光栅法珀腔传感器的结构表面温度测量方法[J]. 仪器仪表学报, 2022, 43(11): 40-52.
- WANG Y, XU Y, ZHANG P, et al. Structural surface temperature measurement method based on fiber grating-Farber cavity sensor[J]. Chinese Journal of Scientific Instrument, 2022, 43(11): 40-52.
- [45] LI Y, ZHANG Y, LI Z, et al. Operando decoding of surface strain in anode-free lithium metal batteries via optical fiber sensor[J]. Advanced Science, 2022, 9(26): 2203247.
- [46] 张雯, 刘小龙, 何巍, 等. LPFG 和 FBG 级联结构双参数光纤传感器研究[J]. 仪器仪表学报, 2017, 38(8): 2047-2054.
- ZHANG W, LIU X L, HE W, et al. Study on dual-parameter fiber sensor based on LPFG cascaded with FBG structure[J]. Chinese Journal of Scientific Instrument, 2017, 38(8): 2047-2054.
- [47] RENTE B, FABIAN M, VIDAKOVIC M, et al. Lithium-ion battery state-of-charge estimator based on FBG-based strain sensor and employing machine learning[J]. IEEE Sensors Journal, 2020, 21(2): 1453-1460.
- [48] LI Y, WANG W, YANG X, et al. A smart li-ion battery with self-sensing capabilities for enhanced life and safety[J]. Journal of Power Sources, 2022, 546: 231705.
- [49] PENG J, ZHOU X, JIA S, et al. High precision strain monitoring for lithium ion batteries based on fiber Bragg grating sensors[J]. Journal of Power Sources, 2019, 433: 226692.
- [50] ZHU S, YANG L, FAN J, et al. In-situ obtained internal strain and pressure of the cylindrical li-ion battery cell with silicon-graphite negative electrodes[J]. Journal of Energy Storage, 2021, 42: 103049.
- [51] ZHU S, YANG L, WEN J, et al. In operando measuring circumferential internal strain of 18 650 li-ion batteries by thin film strain gauge sensors[J]. Journal of Power Sources, 2021, 516: 230669.
- [52] ZHONG X, YANG L, LI N, et al. In-situ characterizations and mechanism analysis of mechanical inhomogeneity in a prismatic battery module[J]. Journal of Power Sources, 2022, 548: 232053.
- [53] CHEN Z, LIN J, ZHU C, et al. Detection of jelly roll pressure evolution in large-format li-ion batteries via in situ thin film flexible pressure sensors[J]. Journal of Power Sources, 2023, 566: 232960.
- [54] LENG J, ASUNDI A. Structural health monitoring of smart composite materials by using ENFI and FBG sensors[J]. Sensors and Actuators A: Physical, 2003, 103(3): 330-340.
- [55] RAO Y J. In-fibre Bragg grating sensors[J]. Measurement Science and Technology, 1997, 8(4): 355.
- [56] MIAO Z, LI Y, XIAO X, et al. Direct optical fiber monitor on stress evolution of the sulfur-based cathodes for lithium-sulfur batteries[J]. Energy & Environmental

- Science, 2022, 15(5): 2029-2038.
- [57] ALBERO BLANQUER L, MARCHINI F, SEITZ J R, et al. Optical sensors for operando stress monitoring in lithium-based batteries containing solid-state or liquid electrolytes[J]. Nature Communications, 2022, 13(1): 1153.
- [58] XI J, LI J, SUN H, et al. In-situ monitoring of internal temperature and strain of solid-state battery based on optical fiber sensors [J]. Sensors and Actuators A: Physical, 2022, 347: 113888.
- [59] NASCIMENTO M, NOVAIS S, DING M S, et al. Internal strain and temperature discrimination with optical fiber hybrid sensors in li-ion batteries [J]. Journal of Power Sources, 2019, 410-411: 1-9.
- [60] CHEN C, WEI Y, ZHAO Z, et al. Investigation of the swelling failure of lithium-ion battery packs at low temperatures using 2D/3D X-ray computed tomography[J]. Electrochimica Acta, 2019, 305: 65-71.
- [61] TIPPENS J, MIERS J C, AFSHAR A, et al. Visualizing chemomechanical degradation of a solid-state battery electrolyte [J]. Acs Energy Letters, 2019, 4(6): 1475-1483.
- [62] ZHAO Y, SPINGLER F B, PATEL Y, et al. Localized swelling inhomogeneity detection in lithium ion cells using multi-dimensional laser scanning [J]. Journal of the Electrochemical Society, 2019, 166(2): A27.
- [63] YU X, FENG Z, REN Y, et al. Simultaneous operando measurements of the local temperature, state of charge, and strain inside a commercial lithium-ion battery pouch cell[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2018, 165(7): A1578.
- [64] PAUL PP, CAO C, THAMPY V, et al. Using in situ high-energy X-ray diffraction to quantify electrode behavior of li-ion batteries from extreme fast charging[J]. ACS Applied Energy Materials, 2021, 4(10): 11590-11598.
- [65] PAUL PP, THAMPY V, CAO C, et al. Quantification of heterogeneous, irreversible lithium plating in extreme fast charging of lithium-ion batteries [J]. Energy Environmental Science, 2021, 14(9): 4979-4988.
- [66] LIANG P, SHAO G, WANG H, et al. In situ electrode stress monitoring: An effective approach to study the electrochemical behavior of a lithium metal anode[J]. ACS Applied Energy Materials, 2021, 4(4): 3993-4001.
- [67] LI Z, TAN X, LI P, et al. Coupling in situ TEM and ex situ analysis to understand heterogeneous sodiation of antimony [J]. Nano Letters, 2015, 15(10): 6339-6348.
- [68] WANG L, LIU D, YANG S, et al. Exotic reaction front migration and stage structure in lithiated silicon nanowires[J]. Acs Nano, 2014, 8(8): 8249-8254.
- [69] LANG S, SHEN Z, HU X, et al. Tunable structure and dynamics of solid electrolyte interphase at lithium metal anode[J]. Nano Energy, 2020, 75: 104967.
- [70] BECKER C R, STRAWHECKER K E, MCALLISTER Q P, et al. In situ atomic force microscopy of lithiation and delithiation of silicon nanostructures for lithium ion batteries[J]. Acs Nano, 2013, 7(10): 9173-9182.
- [71] 林星羽, 于瀛洁. 计算成像技术在光学检测领域的研究进展[J]. 仪器仪表学报, 2022, 43(10): 1-12.
- LIN X Y, YU Y J. Research progress of computational imaging in the field of optical measurement[J]. Chinese Journal of Scientific Instrument, 2022, 43(10): 1-12.
- [72] OZDOGRU B, PADWAL S, BAL B, et al. Coupling between voltage profiles and mechanical deformations in LAGP solid electrolyte during Li plating and stripping[J]. ACS Applied Energy Materials, 2022, 5(3): 2655-2662.
- [73] TANCOCNE-DEJEAN T, MOHR D. Indentation of small format lithium-ion pouch cells: Experiments and modeling[J]. International Journal of Solids and Structures, 2022, 257: 111900.
- [74] LI J, XIE X, YANG G, et al. Whole-field thickness strain measurement using multiple camera digital image correlation system[J]. Optics and Lasers in Engineering, 2017, 90: 19-25.
- [75] WANG L, LIU G, DENG Y, et al. Investigation on out-of-plane displacement measurements of thin films via a mechanical constraint-based 3D-DIC technique [J]. Optics Communications, 2023, 530: 129015.
- [76] KOOHBOR B, SANG L, ÇAPRAZ Ö Ö, et al. In situ strain measurement in solid-state li-ion battery electrodes[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2021, 168(1): 010516.
- [77] YANG L, GAO Z, LIU T, et al. Direct electrochemical leaching method for high-purity lithium recovery from

- spent lithium batteries [J]. *Environmental Science & Technology*, 2023, 57(11): 4591-4597.
- [78] WANG Z L. Transmission electron microscopy of shape-controlled nanocrystals and their assemblies [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2000, 104(6): 1153-1175.
- [79] WANG X, PAN Z, FAN F, et al. Nanoscale deformation analysis with high-resolution transmission electron microscopy and digital image correlation [J]. *Journal of Applied Mechanics*, 2015, 82(12): 121001.
- [80] PHARR M, SUO Z, VLASSAK J J. Measurements of the fracture energy of lithiated silicon electrodes of li-ion batteries [J]. *Nano Letters*, 2013, 13(11): 5570-5577.
- [81] HOU M, HU Y, ZHANG M, et al. Morphological effect on high compaction density nickel-rich layered oxide on [J]. *Electrochimica Acta*, 2021, 377: 138118.
- [82] SETHURAMAN V A, CHON M J, SHIMSHAK M, et al. In situ measurements of stress evolution in silicon thin films during electrochemical lithiation and delithiation [J]. *Journal of Power Sources*, 2010, 195(15): 5062-5066.
- [83] CHEN J, YANG L, HAN Y, et al. An in situ system for simultaneous stress measurement and optical observation of silicon thin film electrodes [J]. *Journal of Power Sources*, 2019, 444: 227227.

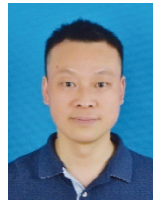
作者简介



秦亚莉, 2021 年于合肥城市学院获得学士学位, 现为合肥学院先进制造工程学院硕士研究生, 主要研究方向为锂离子动力与储能电池。

E-mail: 2649733024@qq.com

Qin Yali received her B. Sc. degree from City University of Hefei in 2021. She is currently a master student in the School of Advanced Manufacturing Engineering at Hefei University. Her main research interests include lithium-ion power and energy storage batteries.



杨续来(通信作者), 2010 年于中国科学技术大学获得博士学位, 现为合肥学院先进制造工程学院教授、正高级工程师, 安徽省锂离子动力与储能电池产业共性技术研究中心主任, 主要研究方向为锂离子动力与储能电池。

E-mail: yangxl@hfu.edu.cn

Yang Xulai (Corresponding author) received his Ph. D. degree from University of Science and Technology of China in 2010. He is currently a professor and a senior engineer in the School of Advanced Manufacturing Engineering at Hefei University. He is the Director of LIB Technology Center of Anhui Province. His main research interests include lithium-ion power and energy storage batteries.