

· 双清论坛:变革性储能技术的化学工程科学问题 ·

电化学储能系统中的电位智能传感与应用*

闫崇^{1,2} 陈翔¹ 张强^{1**}

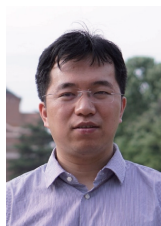
1. 清华大学 化学工程系, 北京 100084
2. 北京理工大学 前沿交叉科学研究院, 北京 100081

[摘要] 电化学储能的深度参与是构建新型低碳电力系统的核心。规模化储能电站和新能源汽车将作为电化学储能的重要载体,但其核心部件锂电池面临的安全问题也日益突显。因此,提升电化学储能系统的安全性、稳定性和可预警性是当务之急。基于传统单调采集外部信号的解决方案已无法满足当前储能系统的需求。在电池内部植入智能传感器(电位、温度、压力、气体等)实现多维度感知正发展成为解决电池研究的重要手段。深入理解电位传感器的原理与挑战,准确定义其关键科学问题,促进电池的化学工程过程定量描述,并结合数据科学和人工智能解析技术开发面向不同应用场景的电位智能传感器,在电池快充、安全预警及寿命预测等方面将发挥重要支撑作用。

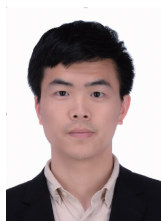
[关键词] 电位智能传感;电化学储能;析锂检测;电池快充;寿命预测;参比电极

1 电化学储能系统中电位智能传感的研究意义

“力争2030年前二氧化碳排放达到峰值,努力争取2060年前实现碳中和”目标是以习近平总书记为核心的党中央统筹国内国际新形势做出的重大战略决策。从碳排放达到峰值到实现碳中和目标,留给中国的时间只有30年,依靠传统的节能减排方式已无法完成如此艰巨的任务,其面临的是一场广泛且深刻的社会变革,也必然是一项复杂和长期的工程。2022年8月,科学技术部、国家发展和改革委员会、工业和信息化部等9部门印发《科技支撑碳达峰碳中和实施方案(2022—2030年)》,统筹提出支撑2030年前实现碳达峰目标的科技创新行动和保障举措,并为2060年前实现碳中和目标做好技术研发储备。构建新型电力系统,发展可再生能源,不断提升非化石能源发电的比例,统筹推进源网荷储协调发展,为推动能源绿色转型提供有力支撑,是实现“碳中和”宏伟目标,解决全球环境问题与保障我国



张强 清华大学长聘教授、博士生导师,国家杰出青年科学基金获得者。曾获中国青年科技奖、教育部青年科学奖、北京青年五四奖章。长期从事能源化学与能源材料的研究。其深入探索锂硫电池、锂金属电池等依靠多电子化学输出能量的化学电源的原理,发展了锂键化学理论,构筑了高比能电池器件。担任 *Angewandte Chemie* 杂志首届顾问编辑, *Journal of Energy Chemistry*、*Energy Storage Materials* 杂志副主编, *Matter*、《化学学报》、《储能科学与技术》等期刊编委。担任国家重点研发计划储能与智能电网专项专家组副组长。曾获得教育部自然科学奖一等奖等学术奖励。



闫崇 北京理工大学前沿交叉科学研究院特别研究员,博士生导师。2021年和2022年连续入选全球高被引科学家。主要从事锂电池负极材料及电解液的基础研究与应用技术开发,面向国家在双碳战略背景下的储能需求,开展锂电池快充及安全预警的原理与技术。曾入选博士后创新人才支持计划,主持国家自然科学基金青年科学基金、山西省重点研发计划等项目,国家重点研发计划骨干成员,发表SCI论文60余篇,被引10000余次,获国家发明专利授权8项。

收稿日期:2022-11-20;修回日期:2023-02-20

* 本文根据第311期“双清论坛”讨论的内容整理。

** 通信作者,Email:zhang-qiang@mails.tsinghua.edu.cn

本文受到国家自然科学基金项目(22109083,21825501,22109086)的资助。

能源安全的重要途径,也是我国的重大战略部署。可再生能源的高效、合理利用则亟需先进、高效、安全的储能器件和系统来实现。电化学储能系统,因其不受地理环境的限制,响应速度快,能量密度高,能量转化效率高,建设周期短等优势成为近几年新增的储能系统的主体,在技术和产业升级中的作用越发不可替代^[1, 2]。锂电池作为电化学储能系统之一,特别是锂离子电池,已被广泛地应用于便携式电子产品、电动汽车和电网储能,是新能源汽车和新型电力系统调频调峰等战略性新兴产业的技术支撑^[3]。因此,发展先进电化学储能技术对促进国家经济转型和产业升级具有重要意义。

截至 2022 年 8 月,国内外大规模储能电站或新能源汽车起火事故共发生至少 65 起。安全性事故严重制约电动汽车/大规模储能的市场接受度,阻碍了锂电池作为能源存储核心器件的推广进程。锂电池不安全行为的发生机制表明,大量能量在有限体积内以各种形式急剧转化,所产生的热量带来的电池内部产气形变和温度升高是造成锂电池出现破裂、燃烧、爆炸等危险行为的主要原因^[4]。

提升电化学储能系统的安全性、稳定性和可预警性已是当务之急。电池内部是无法直接感知的“黑箱”,基于传统单调采集外部信号的方式已无法满足当前储能器件与系统开发的要求,在电池的内部植入智能传感器(电位、温度、压力、气体等)实现多维度感知正发展成解决电池研究的重要手段^[5]。多维度传感器的引入,尤其是电位传感器的引入,能对锂离子电池“黑箱”内部的危险因素有提前的感知,成为解决电池安全问题的关键环节,也是未来电池研究的重要方向之一^[5, 6]。同时,电位传感器可

进一步拓展电化学信号处理方面的优势,结合机器学习、数字孪生等先进的数字化技术增强体系的智能化程度,有望在电池储能器件的安全快充、寿命预测、无损析锂检测等领域发挥支撑作用(图 1)。

2 电位智能传感的研究现状

2.1 电位传感器的工作原理

电位智能传感器是基于电化学系统中电极或电解质特性及相关的物理化学作用而开发的器件。电化学传感器的特征高度依赖于待探测的电化学体系,包括样品类型、离子传输、电荷转移以及器件中的扩散行为等^[7]。理解电化学的工作原理是开发电化学传感器的第一步。在此基础上,需要针对具体的操作环境、器件设计、特定的电极材料和结构特点以及传感器的工作环境等开展真实工况下电化学反应行为研究。

作为典型的两电极体系,传统锂电池包括以隔膜分离的正负极材料和用来传输锂离子的电解质材料。对应的常规测试系统采用四线法连接电池——具有分立的电压和电流检测回路,仅能提供耦合的两电极信息,这使得电池成为“黑箱”,无法获得关于单一电极特性的信息。参比电极是电化学体系中常用的电位传感器,将待测定的电极(工作电极)与参比电极构成电池,根据电压差可得出工作电极的电极电势(图 2),实现电化学体系中的各电极电势的测定^[8, 9]。在电化学储能系统中,可借助参比电极电位传感器来研究电池的正负极特性及正负极对电池整体性能的贡献,从而有利于解耦正负极的电极电势,深入分析内部发生的物理化学过程。

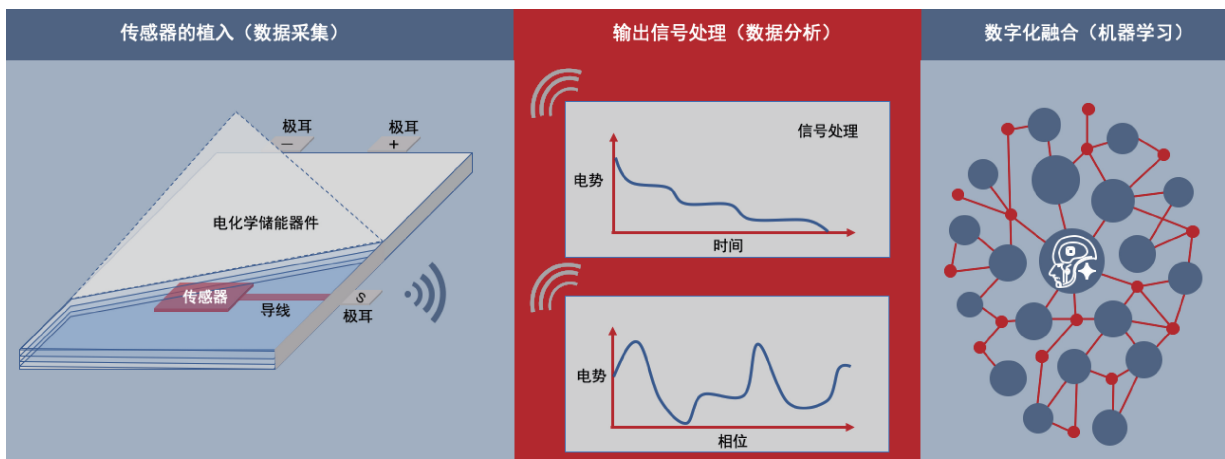


图 1 电位智能传感器在电化学储能系统研究中的意义

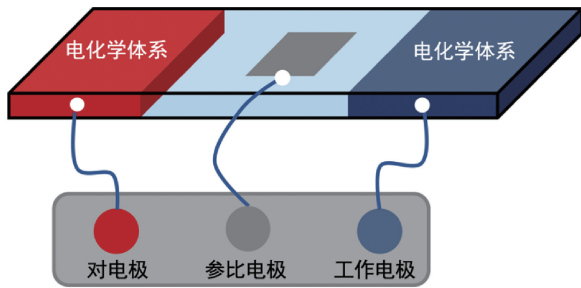


图2 参比电极作为电位传感器工作原理

基于上述工作原理,对于参比电极有特殊的要求:(1) 电极的可逆性好,具有较高的交换电流密度,其电极电势不轻易随着电流变化而改变,属于理想不极化电极;(2) 高度稳定性,无电流状态下指示电位不随时间的推移而发生变化,测试的重现性高,不受制造批次的影响;(3) 指示电位不随着测试温度的改变而发生明显偏差,具有较强的温度耐受性;(4) 制备工艺和方法简单,使用方便。

将参比电极电位传感器整合到电池中形成的三电极体系可分离和量化来自正负极的信号,从而能单独研究每个电极的特性及其对电池整体性能的影响。然而,在有机系二次电池的科学研究和产业应用中,长效参比电极电位传感器的实际构建仍然具有挑战性。因为电池储能系统不同于基础的电化学研究,其具有不同的构型,比如当前比较主流的圆柱形、方形、软包及纽扣,在开发参比电极时还需要额外考虑以下问题:(1) 小型化,能将参比电极的植入带来的兼容性问题降低至最小,传统的带有玻璃夹

套的参比电极已难以适用;(2) 兼容性,保证暴露在电解液中的参比电极能够与电解液有高的化学兼容性,且不发生电化学反应,实现长期的稳定工作;(3) 无污染,引入的参比电极不能污染电池系统,不向电池中释放杂质。

2.2 电位传感器的发展历史

开发高度可靠的电位传感器的本质是开发高精度、高稳定性、长寿命的参比电极。电化学储能系统中的参比电极作为电位传感器的核心器件,对于准确监测工作电极的实时状态以及发展安全智能的锂电池储能体系均具有重要价值^[10, 11]。然而,针对电化学储能体系的电位传感器的工作原理及有机溶剂体系的特殊要求,传统的水系参比电极已无法满足测试需求。近百年来,科学家们也在不断探索非水系参比电极^[12]。本文梳理了非水系参比电极电位传感器的发展历程,如图3所示。

从图3中可以分析出其发展历程分为四个阶段:(1) 早期研究者使用水系的参比电极直接迁移至有机溶剂体系,该方案不可避免地带来水分,影响实验的精确度;此外,即使是改进后的混入有机溶剂的参比电极体系仍会引入额外的金属离子和阴离子^[13],污染原有体系,该体系在主流的研究中已较少使用。(2) 随着金属锂材料的发现和提纯^[14],以及其在特定溶液环境下拥有最负的电极电势^[15],带来了锂电池的快速发展,金属锂也凭借简洁纯净的体系和较高的可逆性被作为参比电极开始使用^[16],并在大多数有机电解液体系中呈现出较强的稳定

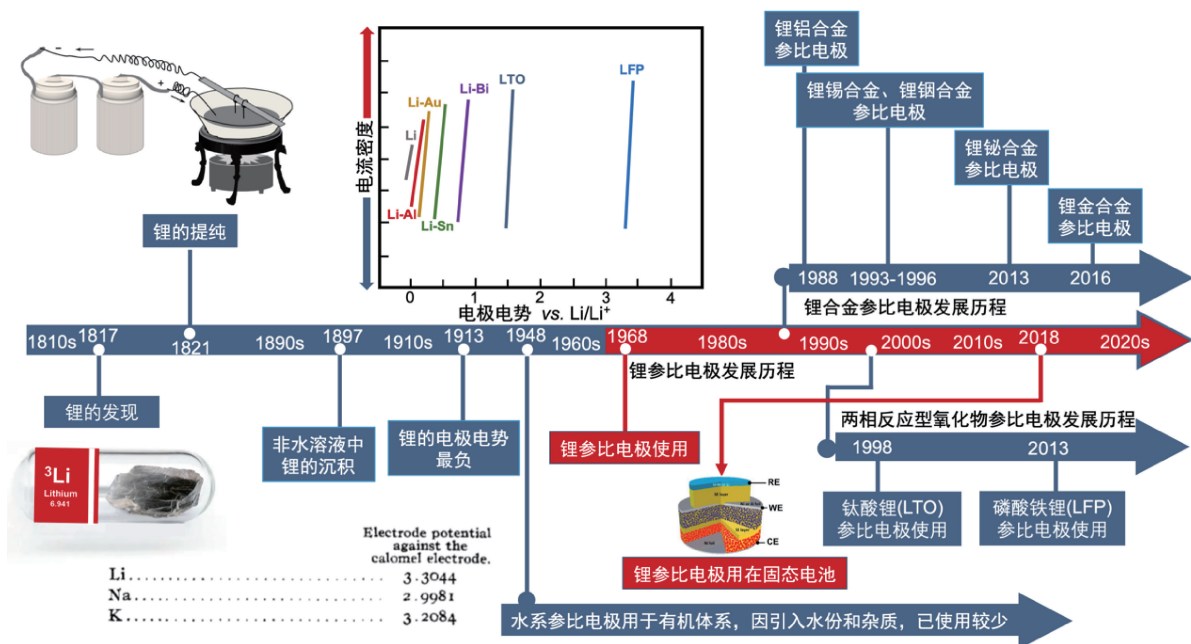


图3 参比电极电位传感器的发展历程

性。(3) 受限于金属锂的高活性和易氧化的问题, 研究电极电势相对较高且活性相对较低的锂金属合金(锂铝^[17]、锂锡^[12]、锂钢^[18]、锂铍^[19]、锂金^[20]等)参比电极。(4) 具有两相反应机制并呈现出特定电压平台的氧化物电极材料, 比如在锂电池中可以使用钛酸锂(LTO)^[21]、磷酸铁锂(LFP)^[22]作为参比电极。总结非水系参比电极的发展历程来看, 除水系参比电极的直接/间接使用外, 其余几类参比电极的反应机理主要涉及锂离子的嵌入/脱出或沉积/溶解过程, 故经常以对锂电位(*vs.* Li/Li⁺)表示工作电极的电极电势, 而非采用对标准氢电极(*vs.* Standard Hydrogen Electrode, SHE)的电极电势作为基准点。图 3 也给出了几种常见参比电极工作时相比锂电位的电极电势分布范围。

锂和其他金属的合金通常包含多个连续变化的金属间相, 具有不同组成范围的相态对应于不同的氧化还原电位, 这意味着锂合金参比在使用前需要被准确地锂化激活^[23]。然而, 在合金化过程中, 温度、电解液组成、基底状态、锂化电流和时间等对合金型参比的精确度影响巨大。这不仅提升了实际锂化激活过程的难度, 而且较窄的化学计量范围相区降低了电位稳定性并缩短了使用寿命。此外, 当在电池中对参比进行原位锂化或恢复时, 金属材料合金化过程所产生的体积变化容易导致电极的破坏甚至电池短路。

制备基于两相反应机制产生电压平台的锂嵌入氧化物(钛酸锂、磷酸铁锂等)参比电极, 需要进行电极涂覆和化成处理^[24, 25]。电极涂覆过程中的浆料配方或化成过程中的循环参数都会导致参比电极的性能差异, 这增加了制备两相反应类型活性材料, 并保障稳定性、平行性和一致性的难度。此外, 钛酸锂材料对湿度敏感, 而磷酸铁锂材料则与电解液兼容性差, 容易在氧化窗口较低的醚类电解液中失效, 较低的活性材料载量也使得此类参比电极在实际工况下工作时寿命大打折扣。

相比于使用锂合金(锂铝、锂锡、锂铍、锂金等)、两相反应类嵌入型氧化物(钛酸锂、磷酸铁锂)等活性材料的参比电极, 金属锂参比电极电位更稳、平台更长, 不需要控制化学计量比或者活化步骤^[9], 加之锂较快的氧化还原反应动力学, 高的交换电流密度, 制备工艺的简洁性和实验室惰性研究环境的实现^[26], 金属锂参比电极有望成为电位智能传感器的最佳化学和材料体系选择。

此外, 电位传感器材料本身的成本较低, 因制造

工艺和制造技术的成熟度仅处于概念验证的阶段, 市场化程度不高, 导致其目前的使用成本相对较高, 未来随着电位传感器需求的增长, 有望进一步降低成本。当前发展阶段距离规模化生产还有一定距离, 电位传感器未来的需求方向有两种可能性: 一是和压力、气体、温度等其他维度的感知元器件进行集成, 通过芯片控制电池的多维度数据输出和处理; 二是将研发阶段采集的数据结合机器学习、数字孪生等技术对电化学信号进行分析、处理和决策, 最终实现电位传感器的剥离, 作为数字信息存在电池中。

2.3 金属锂电位传感器的研究现状

金属锂作为电位传感器的主要活性材料也存在自身的局限性。主要体现在以下几方面: (1) 由于较高的反应活性, 金属锂易与正负极及电解液反应。此反应涵盖自发的化学反应和电化学势驱动下的电化学反应, 一方面生成的固体电解质界面膜(Solid Electrolyte Interphase, SEI)会影响检测电位; 另一方面活性材料的不断消耗会加速电极失效^[27]。(2) 高反应活性的金属锂对潮湿空气中水分的敏感性也显著增加了制备、储存和运输金属锂参比电极的难度, 水分的引入会使得材料失活, 甚至引发起火爆炸等安全问题。(3) 两种电接触并暴露于相同电解质环境的活泼性不同的金属之间发生原电池腐蚀。在这种情况下, 两个电极及其周围环境共同构成了一个短路的原电池。活性金属失去电子被氧化为相应的金属离子, 而电解液会在惰性金属电极(通常为铜集流体)表面获得电子被还原形成 SEI。如果铜集流体没有被完全包覆而暴露在电解液中, 活性材料和集流体之间将不可避免地发生原电池腐蚀。即使是在储存过程中, 两者的电势差会驱动电子迁移加速参比电极电位传感器的自发失效。这种情况在集流体和活性材料之间的表面积之比较大时更加严重, 因为电解质在暴露的导电表面有更多可用的还原位点。尽管随着分解产物的积累, 原电池腐蚀是自限性的, 但鉴于参比电极上活性材料有限的载量, 这种损失可能是致命的。因此, 使用过程中, 最大限度减少原电池腐蚀对于延长参比电极的使用寿命至关重要^[12]。(4) 锂参比电极的合理放置位置也是不容忽视的。为了减少欧姆阻抗带来的误差影响, 参比电极一般应放置在靠近工作电极的位置。处于离子流场中的金属锂电极会在电场作用下发生极化, 导致电极上金属锂的空间移动, 产生活性材料再分布^[28]。为此, 实用化金属锂参比电极作为电位智能传感器需要进一步优化构型并采取合理

的设置,才能为高精度、高稳定性电化学信号的提取和分析研究提供更可靠的指导。

针对锂参比电极自身的局限性,同时考虑到与锂电池有限电解液量的受限电化学系统的兼容性,为获得准确的电极电位并尽量减小对电池系统的影响,国内外研究者在参比电极的表面保护层和几何尺寸优化方面做了较多工作。例如,北京理工大学黄佳琦教授团队通过简单的液相浸润和热辅助交联工艺,创制了一种有效的电位传感器封装策略^[29, 30]。得益于交联聚(偏氟乙烯-六氟丙烯)(PVDF-HFP)固有的疏水性和紧凑的微观结构,封装后的锂金属对高湿度表现出显著的稳定性,在25 °C、30%相对湿度(Relative Humidity, RH)的潮湿空气和放置于纯水的液体测试评估都呈现出高度

耐水的特性。封装的锂金属传感器表现出良好的离子交换性,高分子交联保护层对非水电解质有优异亲和力,结构中的离子通道均匀且畅通。这展示了一种新颖有效的湿敏碱金属电位传感器的封装策略,为大规模低成本开发空气稳定性好、水氧耐受性强的锂金属基电位传感器奠定了理论基础并提供了可行方案。

采用纤维状的参比电极是实验室研究中常见的研究手法,但基于实验和理论证明,采用纤维状的参比电极会带来高的电化学阻抗,干扰拟研究的工作电极阻抗的检测,从而引入误差(图4a)^[31]。而网状几何构型的参比电极有助于均匀化应力分布,从而避免由于局部应力不均而带来的短路风险,但是较大的几何面积将阻碍离子迁移,引入额外的阻抗,极

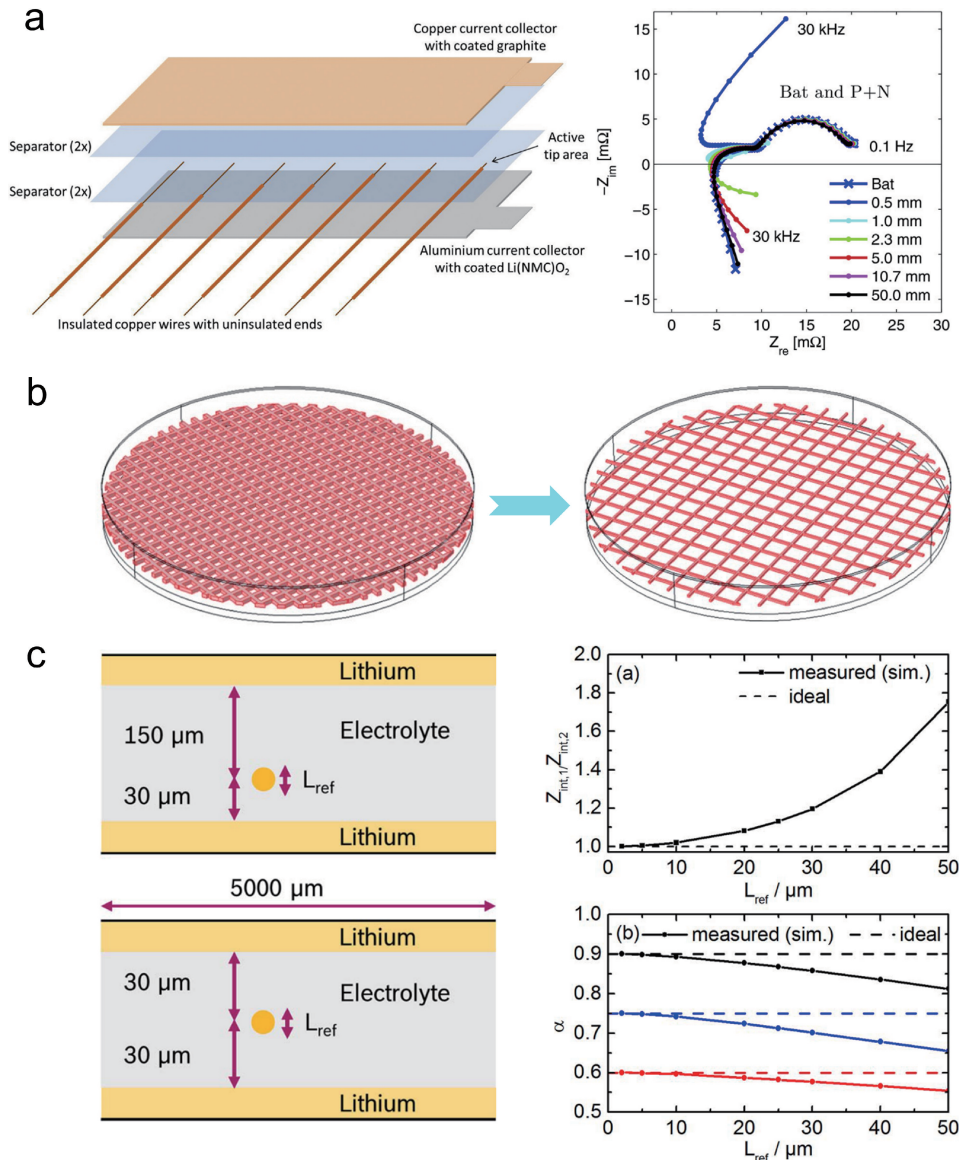


图4 参比电极几何形状对相关检测和电池性能的影响^[12] (a. 参比电极尖端活性面积对三电极阻抗谱测试的影响; b. 网状参比电极几何形状优化; c. 电池设置示意图以及相应的参数随参比电极直径变化的模拟评估结果)

大地影响电池性能,特别是倍率性能。因此,需要对线径和开孔面积进行优化,以确保网状参比电极对电池循环最小的植入影响(图 4b)^[32]。

德国吉森大学 Jürgen Jane 教授等^[33]分析了参比电极检测可靠性对其几何直径的依赖性。如图 4c 所示,在基于有限元方法的模拟中构建了两个电池模型。通过比较两个标准的模拟值和理想值来评估参比电极设置,包括不对称位置下参比电极的界面阻抗比($Z_{int,1}/Z_{int,2}$)和对称位置下的传递系数(α)。研究表明,当参比电极直径小于 $10\ \mu\text{m}$ 时,模拟结果与理想值几乎没有偏差。然而,很难在实验中获得如此小直径的参比电极,这对实际器件的加工和制造提出巨大挑战。综上,在理想情况下,参比电极几何构型应是和紧凑配置的锂电池兼容的微型参比电极,具有较低的电化学阻抗和较小度传质阻碍面积,符合以上条件的参比电极电位传感器才能更好的发挥效用。

2.4 电位传感器的植入

核心活性材料的筛选和优化是电位传感器研发的第一步。当活性材料选择确定后,电位传感器的植入研究同样关键,该过程关系到传感器最终能否走向储能系统的应用。电位传感器的植入需要考虑以下问题:(1) 如何确保传感系统在电解液/腐蚀性气体环境中不发生损坏。电化学储能系统中的电解液为酯类有机溶剂和含氟锂盐,电池出厂化成时部分溶剂/锂盐在电化学条件下发生分解,产生乙烯、二氧化碳、氢气等体系。传感器需在该特定的液体环境下以及面对可能产生的气体具有相应的抵抗能力,防止被腐蚀或破坏。(2) 如何实现传感系统放入电化学储能系统有限的内部空间中。为最大程度提高电池的能量密度,电池器件的内部空间已得到充分利用,并未预留足够的空间放置其余材料,因此,需要考虑传感器在植入时与原有工艺的兼容性,尽量减少植入步骤,同时避免因传感器的植入带来电化学稳定性的下降问题。(3) 如何保证宽温域工作条件下,传感器正常工作并且不发生数据的漂移。规模储能电站的工作环境较为稳定(一般为 $25\ ^\circ\text{C}$),但新能源汽车的工作温度覆盖 $-50\ ^\circ\text{C}$ 到 $60\ ^\circ\text{C}$ 。如何保证传感器植入后指示电位不随着环境温度的变化而发生明显波动,且不发生数据的漂移是植入后需要重点考虑的问题。(4) 如何将获取的电化学信号传输输出系统。信号的输出可通过导线或无线传输,导线传输会改变现有的电池极耳构型,从两极耳

变成三极耳,引入额外传感输出通道,该过程对于电池器件生产工艺会产生一定影响;无线传输需要在电池内部加装无线模块,如模块足够小,能有机会和电池外壳或者电池管理系统(Battery Management System, BMS)进行集成,对电池生产工艺影响较小。

电位传感器植入研究因涉及到物理、化学、通讯、计算机等多个学科的交叉融合,又涉及到工程工艺的集成和改进,整体研究难度大,目前相关报道较少,主要报道集中在放置位置对传感器指示电位的影响。

理想情况下,传感器应尽可能靠近被测电极,以减少欧姆电势降(iR 降)对电极电势检测的干扰,这也是电解槽中设置鲁金毛细管的目的。同时,毛细管的尖端和工作电极之间的距离需要超过毛细管直径的两倍,以获得对工作电极的最小电场屏蔽。然而,在实际情况下,与紧凑的电池结构相比,植入的传感器体积是相当大的。当传感器位于正极和负极之间时,势必会屏蔽部分电场并扭曲离子通道;此外,传感器放置于两层隔膜的夹层中,将进一步增加电池的内阻。对于固态模具电池,这种现象更为严重,其中需要额外的固体电解质来防止嵌入式传感器可能引发的短路。因此,厚度大于 $1\ \text{mm}$ 的固体电解质层导致更大的电阻,并导致极化增加和电池性能下降^[18]。

参比电极的放置位置不仅对电池性能有显著影响,还对三电极测量的准确性也有很大影响。尽管在正负电极之间放置参比电极将引入额外的传质电阻,对电池性能产生不利影响,但这种配置对阻抗测量的干扰最小。当采用放置在电极的背面时,虽然避免了正极和负极之间的离子传输问题,提供参比尺寸的更多选择,但对于具有双面加载活性物质的商业化电池而言,在动态充电/放电循环期间,电极背面的锂离子传质可能不足,会产生显著的浓度梯度,导致参比电极将无法监测实际电势。因此,没有一种理想的放置位置可满足所有测试需求,应充分考虑测试目的和电池规格来最终决定参比电极传感器的植入位置。

电位传感器的植入是电位智能传感器走向实用化的关键领域,目前尚有较多科学和技术难题拟待解决。此外,电位传感器在植入时需要考虑如何集成和融合其他维度(温度、压力、气体等)的传感器件,最终实现智能电池的多维度感知。

3 电位智能传感器的研究挑战与关键科学问题

3.1 研究挑战

由以上研究进展可知,电化学储能系统中的电位智能传感器在实用化过程中面临严峻挑战。电位传感器的可靠性以及合理的检测设置是发挥其使用价值的前提。可靠性既强调传感器自身的稳定性,又要求减小各种误差保证检测的准确性,而这些又与参比电极的设置密切相关。在锂电池内部,腐蚀性的电解液环境不仅会干扰电位传感器的检测,造成传感器测不准,还会不断影响其稳定性,使得传感器工作寿命短。此外,现有的常规电池均为两电极体系,紧密的电池构型无法不受影响地接纳额外的电极,容易产生不兼容的问题,借鉴鲁金毛细管的设置要求,参比电极需要尽量靠近待测电极,但又不能太过接近而产生屏蔽作用。在电位传感器的储运和使用过程中,特别是在电池充放电循环中更要保证其稳定,抑制环境对传感器活性材料的腐蚀、再分布等影响。

3.2 关键科学问题

关键科学问题一:工作状态下的真实电化学信号与传感器检测信号的差异。

电化学储能体系不是稳态体系,在真实工作状态通常附带有电流的产生。在没有电流产生的条件下,正极和负极会存在确定的平衡电极电势。该电极电势的大小与电池所处的荷电状态(State of Charge, SOC)有密切关联。SOC越接近100%,正极的电极电势越高,负极的电极电势越低;当电化学体系有电流产生时,正负极的电极电势会在原有的平衡电极电势上叠加因电流带来的过电势,电流越大,对正负极的电极电势影响也越大,叠加过电势后的电极电势是最为真实的电化学信号,直接决定着电极表面的物理化学反应过程^[34]。但因电位传感器本身的特性,加上其所处的电解液环境中会存在特定的欧姆降(iR 降),易造成采集的电化学信号并非真实的电极电势信号,存在一定的偏差。如何在可控范围内得到更接近真实的电化学信号是传感器研究面临的关键科学问题。

关键科学问题二:输出传感信号与电化学储能系统内部物理化学特性的关联。

电化学储能系统内部随着电池的工作状态不同,发生的物理化学过程存在差异^[35]。以最为简单的充电过程为例,充电时,石墨负极不断发生锂离子的嵌入,形成石墨层间化合物(LiC_{36} 、 LiC_{24} 、 LiC_{12} 、

LiC_6 等),随着嵌入深度的不同,负极呈现的电位平台存在差异^[36]。当石墨层间化合物达到饱和状态时,再继续嵌锂会发生金属锂在石墨电极的析出,该过程意味着新的物理化学过程发生,并且此过程的机制完全不同于锂离子的嵌入机制^[37]。因此,能够将传感器输出的电化学信号与电化学内部的物理化学过程进行定量关联,通过不断的摸索和解析电化学信号,实现电信号判定物理化学过程是传感器研究面临的另一个关键科学问题。

针对以上关键科学问题,需要对传感器进行封装设计,通过选材、制备、测试迭代来实现电位传感器在湿空气稳定性、电位检测准确性、结构稳定性等方面的平衡,同时又要考虑传感器的几何构型、植入位置及传感器在工作状态下对内部和外部环境的耐受性等因素,最终完成电位传感器与电化学储能系统的内部过程的智能关联。

4 电位智能传感的应用与发展趋势

电位智能传感器的基础功能是实现电池正负极状态的评估和电极电势精确提取,同时可结合电化学阻抗等测试方法进行拓展。需要强调的是,电位传感器本身无法实现智能功能,其在电池内部发挥着测定电位信号的功能,传统的测试分析设备可提取传感器输出的信号,但还不具备“智能”特征。实现电位智能传感,需要结合机器学习的方法,分析电池的电化学信号与内部物理化学过程的关联,通过海量数据深度学习,使其具备自动化校正电位偏差,避免长时间或极端条件使用下产生的电位偏差;不仅能自动采集数据,还能实时响应,处理数据,实现电池状态预警。结合数字孪生技术,将电池内部的电信号转变成数字信号,实现电池环境信息与电池内部信息的双向通信,一体化分析电池状态,最终能建立准确的算法,同时具备算法判断、决策处理的功能。

因此,通过对电池内部提取出的电化学信号进行再加工,结合软件运算、机器学习、数字孪生等新兴技术,可实现电化学储能系统的快充控制、析锂检测与预警、寿命预测等更为“智能”的功能,构建电池的化学工程过程定量描述体系及建立数据驱动的电池调控策略。

4.1 电化学储能系统的快充

影响电化学储能体系的快充的因素较多:主要呈现为电极材料体系、电极结构体系、电解液体系以及电极/电解质界面体系、温度体系等因素^[38]。电

位传感器的植入可促进电极体相、表界面性质、电极动力学和变温电化学等过程的研究^[39, 40]。

例如,基于三电极电化学阻抗谱建立电容与单个电极的电化学活性表面积之间的关系,由于快充循环过程中的体积变化,正极颗粒会发生破裂,电极/电解质界面特性会显著影响电极过程动力学。结合传感器变温阻抗测试,可根据 Arrhenius 方程拟合锂离子脱溶剂化能垒以及在 SEI 中的扩散能垒,以此鉴定电极快充过程中反应的速度控制步骤^[41]。在锂离子电池石墨负极表面,SEI 是影响电池快充的关键因素。SEI 的形成是一个电位依赖过程,借助原位原子力显微镜和定量的电化学石英晶体微天平,可呈现快充状态下石墨电极表面 SEI 的动态演变过程。结合原子尺度下的信息和传感器的输出电信号,将为理解电极的界面微观物理化学过程提供建设性的指导^[42]。戴姆勒公司研发人员使用来自锂离子软包电池作为研究对象,引入锂金属作为参比电极

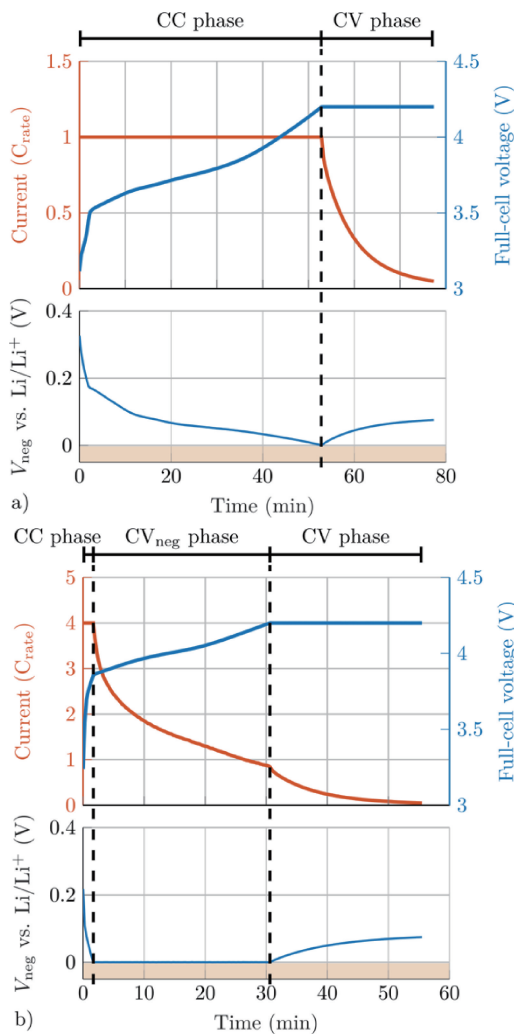


图 5 标准的恒流恒压 (CC-CV) 充电模式与传感器控制下的恒电位快充模式对比^[43]

组装三电极电池,电池负极/电解质界面处的电势可实时准确采集。如图 5 所示,在充电过程中,电池的以负极电极电势始终保持在略高于 0 V (vs. Li/Li⁺) 的模式进行充电,该过程不同于标准的恒流恒压 (CC-CV) 充电模式。按照新的充电程序,在 25 °C 环境温度下,可实现 15 分钟内达到 80% 的充电状态^[43]。

依据电位传感器对电化学系统中电极材料和电极界面的分析,能不断摸索出不同 SOC 状态下材料使用边界和电极界面的电学和力学响应边界,实现电池的最优充电协议,在最短的时间内充入最多的电量。

4.2 电化学储能系统的析锂检测

电化学储能系统的无损快速析锂检测至今仍是安全检测的难题。目前已报道的大部分研究方法具有破坏性或者分辨率低的特点,而通过植入式电位传感器实时监测负极电位,可实时判定析锂过程的发生,具体实现的途径有多种:(1) 通过研究不同温度、截止电压和充电倍率下对电化学储能体系进行析锂分析,建立起充电倍率、截止电压和温度等运行参数之间搭建的析锂边界场景^[44]。(2) 电化学体系在析锂时,会发生电极阻抗和负极电压的变化,基于阻抗谱和电压拐点法用于检测析锂的发生^[45]。(3) 石墨负极在析锂时,因纳米尺寸下的金属颗粒具有较高的比表面积,其材料的总比表面积会迅速增大,根据电极电容跟随比表面积同步变化的原理,可构建快速响应的析锂检测技术^[46]。

巴登-符腾堡州太阳能和氢研究中心的研究团队在商用的 16 Ah 石墨/三元体系的软包电池中引入电位传感器,评估了导致锂离子电池析锂的主要影响参数:温度(T)、充电速率(C)和充电截止电压(V)。研究揭示了避免析锂的关键参数组合(图 6),为锂离子电池的无损析锂边界的研究搭建了基础框架^[44]。

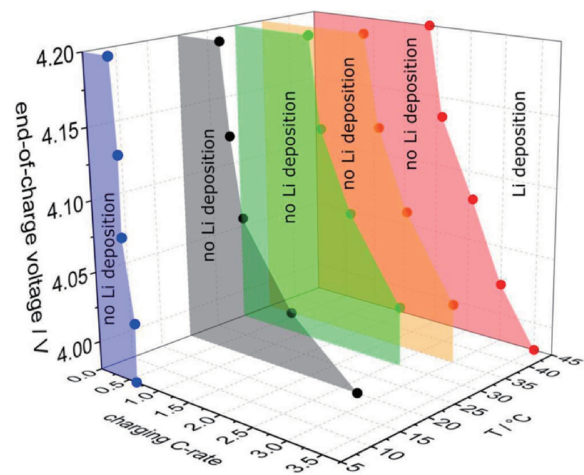


图 6 避免析锂的关键参数(温度、倍率、电压)组合的边界条件^[44]

上述方法同时促进了快充、无析锂负极的研究,也衍生出多种安全快充的充电协议,极大地保证了电池的健康状况和安全性^[47, 48]。相比于标准的恒流恒压充电程序,受负极电位约束的多步恒流充电协议可将充电时间缩短 30%,为了最大限度地利用负极过电位,恒定负极电位的充电步骤有望被纳入快速充电的模式^[49]。根据循环寿命测试,经过该程序充电的电池健康状态没有受到影响,而快充边界和充电速度却被极大地扩展。

开发基于高精度原位无损探测手段的电位传感器,对于鉴别电池内部物理化学过程的发生,解析化学过程与电化学信号、界面化学特性之间的内耦合关联,推动全生命周期范围内析锂、析氧、析氢机理的认识都具有十分关键的意义。

4.3 电化学储能系统的寿命预测

寿命预测是电化学储能系统的重要方向之一,在构筑超长循环寿命(>20年)储能系统中将发挥关键支撑作用。电池寿命预测核心在于利用电池前期使用情况(包括电池属性、前期工况及电化学循环信息等)预测其未来使用状态。目前,绝大多数电池寿命预测是基于电池早期充放电曲线提供特征值,描述电池寿命衰减情况,进一步采用相应机器学习模型,预测其未来寿命衰减轨迹,达到“以小见大、以短见长”的目的^[50, 51]。进一步耦合特征工程开展可解释性分析,可以在一定程度揭示电池寿命衰减的机制,并发现电池新“知识”^[52],指导后续实验开展。

然而,目前电池寿命主要是基于两电极测试获得的充放电曲线开展。电位智能传感器的引入将为电池寿命预测提供新的机遇和可能。通过三电极测试,可以分别得到正、负极电极电势随时间演变信息,而不是简单的正、负极间电势差随时间变化。进一步结合现有机器学习寿命预测模型,分别建立正负极衰减轨迹模型,实现正、负极衰减机制的解耦,从而揭示决定电池循环寿命的关键因素。因此,电位智能传感器能深入挖掘影响电池寿命的重要内在信息,并针对性地开发改性策略,为长寿命、高安全的电化学储能器件的构筑提供重要理论指导。

斯图加特大学 Kai Schofer 研究团队开发了基于遗传编程的符号回归的机器学习框架。这种演化算法可利用从电位传感器提取出的数据及电池老化数据中推断出物理上可解释的模型,不需要领域专业知识。如图 7 所示,该新方法与已有的方法相比,通过基于 104 项汽车锂离子电池周期和日历老化数据的寿命预测的研究,对存储时间和能量吞吐量的

推断的预测精度分别提高了 38% 和 13%^[53]。

类似于电位传感器,压力、温度、气体检测等传感器也在快速发展^[5, 54]。一方面,各类传感器从不同的维度共同监测电池内部状态,提供更加全面的诊断信息,有望建立多物理场耦合的电池寿命预测模型,更加精准地预测电池寿命衰减轨迹和开展风险预警。另一方面,对于电化学储能系统而言,电位传感器提供的电化学信号往往能够更加直接、本质地反映电池内部变化。因此,电位传感器的发展,可以从电化学原理层面分析其他传感信号变化的深层原因,为电池信息学的发展提供重要理论基础与技术支撑。

5 小结

可植入式的电位传感器具备测试、分析和诊断功能,使我们能够有效监测电池的实时状况,从而为锂电池的快充和寿命预测以及析锂预警等提供数据支持和理论指导。在开发电位传感器时,应关注不同参数的重要性,包括活性材料、封装材料、制备工艺、几何形状和应用导向,仔细筛选和优化关键因素,确保测量的精准度和基于输出信号分析的可信度。电位智能传感器的引入可解开电化学储能体系

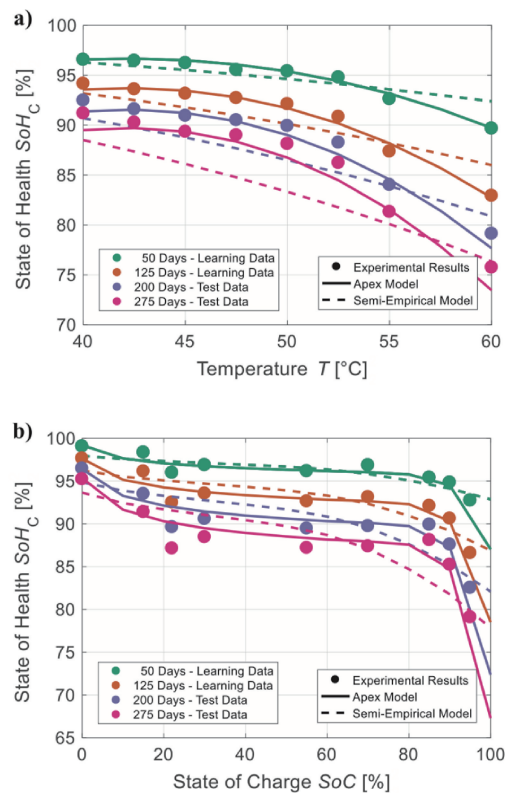


图 7 结合温度和荷电状态的机器学习框架对于存储时间的预测^[53]

中复杂的电化学耦合信号。深入理解电位传感器的原理与挑战,准确定义其关键科学问题,解析正负极电化学信号,能帮助更好地加深掌握锂电池“黑箱”内部的机理和并扩展广泛的应用。

锂离子电池中植入电位传感器目的是为了检测电极电位,从而对电池的电压进行显示与控制,可以对电池的过电压和欠电压进行有效保护,相较于压力、气体和温度传感器而言,电位传感器的技术尚不成熟。目前,常用的电位传感器在尺寸上可做到与传统传感器相当,但是造价相对较高,使用现有设备进行电位检测的成本相对较高,同时使用寿命相对较短。相较于光纤传感器的多功能特点,电位传感器的检测功能较为单一,并且由于自身不具备绝缘性,但优势是比光纤更易于在电池中集成。总之,超越传统单调采集外部信号的研究方式,植入智能传感器实现电池的内部多维度(电位、温度、压力、气体等)感知正发展成为电池研究的重要手段,有望成为电池研究的“脑机接口”。

传感器开发技术的突破,对于电池化学工程过程的定量描述,器件内部物理化学反应历程的探索,化学反应规律的掌握;对于电池的安全高效使用,安全使用边界的搭建;对于建立数据驱动的电池调控策略,发展电化学储能系统研究的新范式等都具有重大价值。

参 考 文 献

- [1] Zeng XQ, Li M, Abd El-Hady D, et al. Commercialization of lithium battery technologies for electric vehicles. *Advanced Energy Materials*, 2019, 9(27): 1900161.
- [2] Ziegler MS, Mueller JM, Pereira GD, et al. Storage requirements and costs of shaping renewable energy toward grid decarbonization. *Joule*, 2019, 3(9): 2134—2153.
- [3] Qin YD, Chen XR, Tomaszewska A, et al. Lithium-ion batteries under pulsed current operation to stabilize future grids. *Cell Reports Physical Science*, 2022, 3(1): 100708.
- [4] Feng XN, Ouyang MG, Liu X, et al. Thermal runaway mechanism of lithium ion battery for electric vehicles: a review. *Energy Storage Materials*, 2018, 10: 246—267.
- [5] Huang JQ, Albero Blanquer L, Bonafacio J, et al. Operando decoding of chemical and thermal events in commercial Na(Li)-ion cells via optical sensors. *Nature Energy*, 2020, 5(9): 674—683.
- [6] Gervillie-Mouravieff C, Boussard-Plédel C, Huang JQ, et al. Unlocking cell chemistry evolution with operando fibre optic infrared spectroscopy in commercial Na(Li)-ion batteries. *Nature Energy*, 2022, 7(12): 1157—1169.
- [7] Barker J. Three Electrode Electrochemical Voltage Spectroscopy (TEVS): evaluation of a model lithium ion system. *Electrochimica Acta*, 1995, 40(11): 1603—1608.
- [8] Cho HM, Park YJ, Yeon JW, et al. In-depth investigation on two- and three-electrode impedance measurements in terms of the effect of the counter electrode. *Electronic Materials Letters*, 2009, 5(4): 169—178.
- [9] Zhang SS. Identifying rate limitation and a guide to design of fast-charging Li-ion battery. *InfoMat*, 2020, 2(5): 942—949.
- [10] Li YL, Gao XL, Feng XN, et al. Parameter-independent error correction for potential measurements by reference electrode in lithium-ion batteries. *Journal of Energy Chemistry*, 2022, 67: 34—45.
- [11] Li YL, Han XB, Feng XN, et al. Errors in the reference electrode measurements in real lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 2021, 481: 228933.
- [12] Xiao Y, Xu R, Yan C, et al. A toolbox of reference electrodes for lithium batteries. *Advanced Functional Materials*, 2022, 32(13): 2108449.
- [13] Ruetschi P. Silver-silver sulfate reference electrodes for lead-acid batteries. *Journal of Power Sources*, 2003, 113(2): 363—370.
- [14] Winter M, Barnett B, Xu K. Before Li ion batteries. *Chemical Reviews*, 2018, 118(23): 11433—11456.
- [15] Lewis GN, Keyes FG. The potential of the lithium electrode. *Journal of the American Chemical Society*, 1913, 35(4): 340—344.
- [16] Burrows B, Jasinski R. The Li/Li⁺ reference electrode in propylene carbonate. *Journal of the Electrochemical Society*, 1968, 115(4): 365.
- [17] Fauteux D. Lithium electrode/PEO-based polymer electrolyte interface behavior between 60° and 120°C. *Journal of the Electrochemical Society*, 1988, 135(9): 2231—2237.
- [18] Chang GH, Choi HU, Kang S, et al. Characterization of limiting factors of an all-solid-state Li-ion battery using an embedded indium reference electrode. *Ionics*, 2020, 26(3): 1555—1561.
- [19] Gómez-Cámer JL, Novák P. Electrochemical impedance spectroscopy: understanding the role of the reference electrode. *Electrochemistry Communications*, 2013, 34: 208—210.
- [20] Solchenbach S, Pritzl D, Kong EJY, et al. A gold micro-reference electrode for impedance and potential measurements in lithium ion batteries. *Journal of the Electrochemical Society*, 2016, 163(10): A2265—A2272.

- [21] Blyr A, Sigala C, Amatucci G, et al. Self-discharge of LiMn₂O₄/C Li-ion cells in their discharged state: understanding by means of three-electrode measurements. *Journal of the Electrochemical Society*, 1998, 145(1): 194—209.
- [22] La Mantia F, Wessells CD, Deshazer HD, et al. Reliable reference electrodes for lithium-ion batteries. *Electrochemistry Communications*, 2013, 31: 141—144.
- [23] Obrovac MN, Chevrier VL. Alloy negative electrodes for Li-ion batteries. *Chemical Reviews*, 2014, 114 (23): 11444—11502.
- [24] Martinet A, Le Gorrec B, Montella C, et al. Three-electrode button cell for EIS investigation of graphite electrode. *Journal of Power Sources*, 2001, 97/98: 83—86.
- [25] Epling B, Broda A, Rumberg B, et al. Development of durable 3-electrode lithium-ion pouch cells with LTO reference mesh: aging and performance studies. *Journal of the Electrochemical Society*, 2019, 166 (8): A1550—A1557.
- [26] 石鹏, 翟喜民, 杨贺捷, 等. 实用化复合锂负极研究进展. *储能科学与技术*, 2022, 11(6): 1725—1738.
- [27] Cheng XB, Zhang R, Zhao CZ, et al. Toward safe lithium metal anode in rechargeable batteries: a review. *Chemical Reviews*, 2017, 117(15): 10403—10473.
- [28] Liu F, Xu R, Wu YC, et al. Dynamic spatial progression of isolated lithium during battery operations. *Nature*, 2021, 600(7890): 659—663.
- [29] Xiao Y, Xu R, Yan C, et al. Waterproof lithium metal anode enabled by cross-linking encapsulation. *Science Bulletin*, 2020, 65(11): 909—916.
- [30] 黄佳琦, 肖也, 许睿, 闫崇. 一种适用于锂电池的空气稳定的长效参比电极: 中国, 2020107513371. 2020-11-20.
- [31] Raijmakers LHJ, Lammers MJG, Notten PHL. A new method to compensate impedance artefacts for Li-ion batteries with integrated micro-reference electrodes. *Electrochimica Acta*, 2018, 259: 517—533.
- [32] Ender M, Illig J, Ivers-Tiffée E. Three-electrode setups for lithium-ion batteries. *Journal of the Electrochemical Society*, 2016, 164(2): A71—A79.
- [33] Simon FJ, Blume L, Hanauer M, et al. Development of a wire reference electrode for lithium all-solid-state batteries with polymer electrolyte: FEM simulation and experiment. *Journal of the Electrochemical Society*, 2018, 165 (7): A1363—A1371.
- [34] Yan C, Xu R, Qin JL, et al. 4.5 V high-voltage rechargeable batteries enabled by the reduction of polarization on the lithium metal anode. *Angewandte Chemie International Edition*, 2019, 58(43): 15235—15238.
- [35] Huang QA, Bai YX, Wang L, et al. Time-frequency analysis of Li solid-phase diffusion in spherical active particles under typical discharge modes. *Journal of Energy Chemistry*, 2022, 67: 209—224.
- [36] Cai WL, Yan C, Yao YX, et al. Rapid lithium diffusion in Order @ Disorder pathways for fast-charging graphite anodes. *Small Structures*, 2020, 1(1): 2070001.
- [37] Yao YX, Chen X, Yan C, et al. Regulating interfacial chemistry in lithium-ion batteries by a weakly solvating electrolyte. *Angewandte Chemie (International Ed in English)*, 2021, 60(8): 4090—4097.
- [38] 杨毅, 闫崇, 黄佳琦. 锂电池中固体电解质界面研究进展. *物理化学学报*, 2021, 37(11): 62—74.
- [39] Al-Shara NK, Sher F, Iqbal SZ, et al. Electrochemical study of different membrane materials for the fabrication of stable, reproducible and reusable reference electrode. *Journal of Energy Chemistry*, 2020, 49: 33—41.
- [40] Qin YD, Zuo PY, Chen XR, et al. An ultra-fast charging strategy for lithium-ion battery at low temperature without lithium plating. *Journal of Energy Chemistry*, 2022, 72: 442—452.
- [41] Oswald S, Pritzl D, Wetjen M, et al. Novel method for monitoring the electrochemical capacitance by *in situ* impedance spectroscopy as indicator for particle cracking of nickel-rich NCMs: part I. theory and validation. *Journal of the Electrochemical Society*, 2020, 167(10): 100511.
- [42] Cai WL, Yao YX, Zhu GL, et al. A review on energy chemistry of fast-charging anodes. *Chemical Society Reviews*, 2020, 49(12): 3806—3833.
- [43] 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. *Journal of Power Sources*, 2019, 427: 260—270.
- [44] Waldmann T, Hogg BI, Kasper M, et al. Interplay of operational parameters on lithium deposition in lithium-ion cells: systematic measurements with reconstructed 3-electrode pouch full cells. *Journal of the Electrochemical Society*, 2016, 163(7): A1232—A1238.
- [45] Xu L, Yang Y, Xiao Y, et al. *In-situ* determination of onset lithium plating for safe Li-ion batteries. *Journal of Energy Chemistry*, 2022, 67: 255—262.

- [46] Xu L, Xiao Y, Yang Y, et al. Operando quantified lithium plating determination enabled by dynamic capacitance measurement in working Li-ion batteries. *Angewandte Chemie International Edition*, 2022, 61(39): e202210365.
- [47] 黄佳琦, 徐磊, 闫崇, 许睿. 一种锂离子电池析锂检测的阻抗测试方法: 中国, 2020112539687. 2021-03-05.
- [48] 黄佳琦, 徐磊, 闫崇, 许睿. 一种锂离子电池石墨负极析锂的检测方法: 中国, 2020112540970. 2021-03-02.
- [49] 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. *Journal of Power Sources*, 2019, 427: 260—270.
- [50] Chen X, Liu XY, Shen X, et al. Applying machine learning to rechargeable batteries: from the microscale to the macroscale. *Angewandte Chemie (International Ed in English)*, 2021, 60(46): 24354—24366.
- [51] Lombardo T, Duquesnoy M, El-Bouysidy H, et al. Artificial intelligence applied to battery research: hype or reality? *Chemical Reviews*, 2022, 122(12): 10899—10969.
- [52] Liu XY, Peng HJ, Li BQ, et al. Untangling degradation chemistries of lithium-sulfur batteries through interpretable hybrid machine learning. *Angewandte Chemie (International Ed in English)*, 2022, 61(48): e202214037.
- [53] Schofer K, Laufer F, Stadler J, et al. Machine learning-based lifetime prediction of lithium-ion cells. *Advanced Science (Weinheim, Baden-Wuerttemberg, Germany)*, 2022, 9(29): e2200630.
- [54] Wen BH, Deng Z, Tsai PC, et al. Ultrafast ion transport at a cathode-electrolyte interface and its strong dependence on salt solvation. *Nature Energy*, 2020, 5(8): 578—586.

Electric Potential Intelligent Sensor and Its Application in Electrochemical Energy Storage System

Chong Yan^{1, 2} Xiang Chen¹ Qiang Zhang^{1*}

1. *Department of Chemical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084*

2. *Advanced Research Institute of Multidisciplinary Science, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081*

Abstract The deep involvement of electrochemical energy storage is the crucial core of building a novel low-carbon power system. Large scale energy storage power stations and new-energy vehicles will be used as important carriers of electrochemical energy storage, but the safety issues faced by the core components of lithium batteries are also increasingly highlighted. Therefore, it is urgent to improve the safety, stability and early warning of the electrochemical energy storage system. The solution based on the traditional monotonic acquisition of external signals of the batteries cannot meet the needs of the current energy storage system. Implantation of intelligent sensors (electric potential, temperature, pressure, gas, etc.) inside the battery to achieve multi-dimensional perception is becoming an important method to solve the mentioned problems. Deeply understand the principles and challenges of electric potential sensors, accurately define their key scientific issues, promote the quantitative description of the chemical engineering process of batteries, and develop electric potential intelligent sensors for different application scenarios in combination with data science and artificial intelligence analysis technology, which will play an important dominant role in fast-charging, safety early-warning and life-span prediction of batteries.

Keywords electric potential intelligent sensor; electrochemical energy storage; lithium plating detection; fast-charging of batteries; life-span prediction; reference electrode

(责任编辑 崔国增 张强)

* Corresponding Author, Email: zhang-qiang@mails.tsinghua.edu.cn