

超声检测锂电池缺陷的应用进展

李浩^{1#}, 夏广^{1,2#}, 姜伟^{1*}, 陆瑞强¹, 刘超¹, 莫梁君¹,
郑志军^{2*}, 邓哲^{3*}

(1. 广州海关技术中心, 广东 广州 510000; 2. 华南理工大学 机械与汽车工程学院, 广东 广州 510641;
3. 无锡领声科技有限公司, 江苏 无锡 214000)

摘要: 近年来, 我国大力推动新能源技术的发展。随着新能源技术的全面普及, 行业内对锂电池的安全性能和储能性能有着更高的要求, 因此对电池内部信息进行更深入的了解和研究显得尤为重要。由于电池内部环境相对封闭, 常规方法很难获取到理想的电池内部信息, 超声无损检测技术的应用实现了对锂电池内部信息准确、高效的原位表征。该文首先对超声检测技术的原理和主要应用领域进行了简要综述, 并总结了该技术在电池检测领域中应用的相对优势。其次, 概述了超声检测技术在锂电池领域的应用, 包括电解液浸润性检测、析锂检测、内部产气检测、荷电状态和健康状态检测、电解质界面稳定性检测。最后, 对超声检测技术在锂电池领域的未来发展前景进行了展望。

关键词: 超声检测; 锂电池; 电池缺陷; 电池检测技术

中图分类号: O657.1; TM911 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-4957(2024)12-2043-10

Progress in Ultrasonic Detection of Defects in Lithium Batteries

LI Hao^{1#}, XIA Guang^{1,2#}, JIANG Wei^{1*}, LU Rui-qiang¹, LIU Chao¹, MO Liang-jun¹,
ZHENG Zhi-jun^{2*}, DENG Zhe^{3*}

(1. Guangzhou Customs Technology Center, Guangzhou 510000, China; 2. School of Mechanical and Automotive Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510641, China; 3. TopSound Technology Co., LTD., Wuxi 214000, China)

Abstract: In recent years, China has vigorously promoted the development of new energy technology. With the comprehensive popularization of new energy technology, the industry has higher requirements for the safety performance and energy storage performance of lithium batteries, so it is particularly important to conduct a deeper understanding and research on the internal information of batteries. Due to the relatively closed internal environment of the battery, it is difficult to obtain the ideal internal information of the battery by conventional methods. The application of ultrasonic non-destructive testing (NDT) technology realizes the accurate and efficient in-situ characterization of the internal information of the lithium battery. In this paper, the principle and main application fields of ultrasonic non-destructive testing are briefly reviewed, and the relative advantages of NDT in the field of battery testing are summarized. Secondly, the paper summarizes the application of ultrasonic technology in the field of lithium batteries, including electrolyte infiltration detection, lithium analysis detection, internal gas production detection, charge state and health state detection, electrolyte interface stability detection. Finally, the future development prospects of ultrasonic testing technology in the field of lithium batteries are prospected.

Key words: ultrasonic detection; lithium battery; battery defects; battery testing technology

超声检测是利用超声探头将电能转换成超声波, 根据其在物体内部传播的特性, 通过接收和分析反馈波形的信号振幅 (Signal amplitude, SA)、飞行时间 (Time of flight, TOF) 以及相位等波形参数的变化来探测物体内部缺陷或结构的一种无损检测方法, 检测过程如图 1 所示。

收稿日期: 2024-03-19; **修回日期:** 2024-07-08

基金项目: 国家重点研发计划 (2022YFF0607201); 广州市科技计划项目 (2023A04J1013); 海关总署课题 (2022HK062)

* **通讯作者:** 姜伟, 博士, 高级工程师, 研究方向: 电池均衡和电池检测, E-mail: jiangw@iqtenet.cn

郑志军, 博士, 教授, 研究方向: 金属 3D 打印材料表征和电池健康状态检测, E-mail: zjzheng@scut.edu.cn

邓哲, 博士, 研究方向: 锂离子电池先进超声检测设备相关研究, E-mail: dengzhe@top-sound.tech

共同第一作者

如图 2 所示，超声无损检测是一项比较成熟的技术，被广泛应用于轨道交通、机械、土木、航空航天、医疗等领域。如在轨道交通领域主要用于检测轨道和车轮的变形、裂缝和金属疲劳等损伤，减小事故风险和维修成本。在金属焊接过程中，可通过超声检测焊接接头的质量，确保焊接的强度和可靠性^[1-4]。在工程上，超声波多用于混凝土结构、地基的评估，以及管道和压力容器内部腐蚀、裂纹等其他缺陷的检测^[5-6]。在医学领域广泛应用于生物组织的成像，如超声心电图、超声腹部检查等^[7]。

超声技术作为一种非侵入式的诊断工具，不仅可应用于医学领域的心脏病变、肿瘤等各种疾病的诊断，工业领域的材料检测和质量控制，生物领域的细胞和组织的研究，也可用于电池和储能领域出现的问题和挑战。

1 超声检测在锂电池中的应用

随着我国能源结构绿色转型的推动，锂电池因为优异的能量密度和循环性能在储能和动力领域的应用愈加广泛，对锂电池的性能要求也更加严格。然而，在锂电池的使用过程中，产气、析锂、退浸润等问题会严重影响其循环性能和使用寿命，甚至存在火灾爆炸等安全隐患。因此，对密封状态下的电池内部信息进行更深入的了解和研究显得尤为重要。由于锂电池属于一个封闭的系统，对其内部信息进行表征一直是一个难题。超声无损检测技术凭借其操作简单、经济效益高等特点，被拓展应用于锂电池性能检测领域，实现了对锂电池内部信息更准确、高效的原位表征。

1.1 超声检测锂电池原理

超声波是一种机械波，在介质中传播时由于传播过程中介质的吸收以及介质晶粒表面的散射会发生衰减。当超声波通过两种不同介质的界面时，会出现与光波类似的反射与透射现象，当入射波以一定角度射向与另一介质之间的分界面时，在界面两侧会产生超声反射波和透射波。

反射波与透射波的强度与两介质的声阻抗差异相关。当超声波垂直入射时，若两介质的声阻抗相差很大，则超声波的反射系数接近 1，透射系数接近 0。当锂电池内部出现退浸润或产气等缺陷，超声波在固气界面或液气界面传播时，其反射率可达 99.9%，因此超声波对锂电池内部的气体是非常敏感的。根据以上特性，超声检测可以实现对锂电池内部缺陷的检测。

超声色彩成像是将超声波探头对锂电池进行扫描后接收到的超声波强度大小映射到 HSV 色彩空间，从而将波形图输出为色彩图，可更加直观方便地反映锂电池内部的缺陷，其原理图如图 3 所示。使用超声透射法原理进行超声色彩成像时，根据所设色彩阈值，由红到蓝分别表示超声信号透射率从强到弱。当有缺陷出现时，会使超声透射率大幅降低从而在超声成像中显示为蓝色区域。

综上，超声检测技术可以对锂电池内部产气、电解液缺失、析锂等缺陷进行准确的检测，通过超声成像图可以实时且直观地看到电池内部缺陷的样貌和大致位置，更加直观地了解锂电池工作过程中内部发生的一系列变化，为锂电池技术的发展助一臂之力。

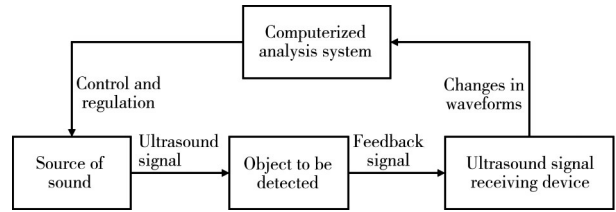


图 1 超声检测过程示意图

Fig. 1 Schematic diagram of ultrasonic testing process

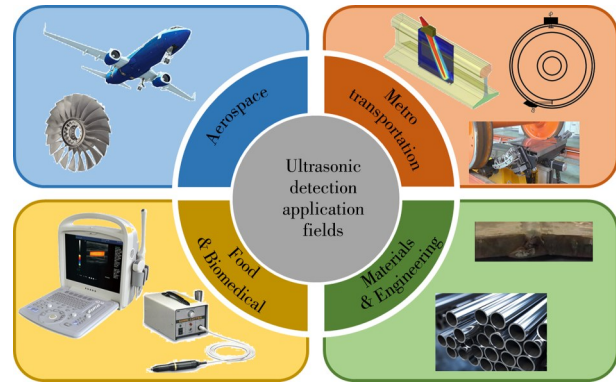


图 2 超声检测应用领域

Fig. 2 Application field of ultrasonic testing

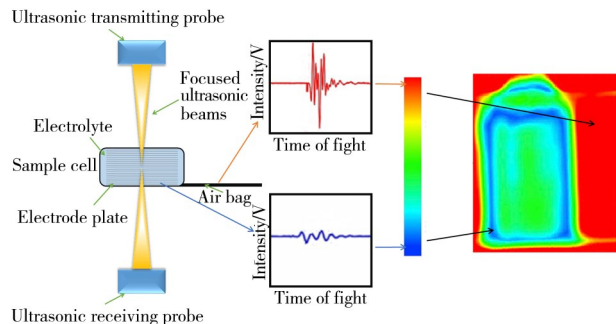


图 3 超声检测色彩成像原理图^[8]

Fig. 3 Color imaging principle of ultrasonic detection^[8]

1.2 超声检测锂电池的特点

锂电池的表征手段有很多种, 常规方法包括光学成像、电子显微镜、磁共振成像、X射线、中子成像、超声成像等(如表1所示)。在研究过程中为了便于开展实验, 会特制电池外部结构或者特殊电池结构组成, 如在电池外壳具有透明的窗口或使用特殊的电解液成分, 使得光学显微镜、电镜、磁共振成像等原本需要拆解或不适用的表征方法得以运用^[9-10]。同时也可将多个检测方法联合使用, 如X射线技术与计算机断层技术结合^[11]、聚焦离子光束技术与扫描电镜技术结合^[12], 以获得电池材料和性能更好的表征效果。

表1 锂电池表征方法分类

Table 1 Classification of characterization methods for lithium batteries

Characterization method	Disassembled or not	Resolution	Target of detection	Characteristic
光学显微镜	是	亚微米级	观测极片出现的微小破损、裂纹	环境要求较低, 对材料表面缺陷进行较宏观的观察
扫描电镜	是	微米级	提供样品表面微观形貌及成分信息	与光学显微镜和透射电镜相比, 具有分辨率高、成像直观、立体感强、放大倍数范围宽以及待测样品可在三维空间内进行旋转和倾斜等特点
透射电镜	是	纳米级	提供电池材料内部的纳米尺度微观形貌和晶体结构等信息	与光学显微镜和扫描电镜相比具有更高的分辨率, 且与XRD相比可获得微小区域内的物相信息, 但检测速度慢, 制样操作较难
原子力显微镜	是	纳米级	提供电池材料的表面三维形貌, 表征电化学界面和力学特性	分辨率高, 与扫描电镜和透射电镜相比无需样品导电、操作环境不受限制, 可直接观测表面粗糙度和原子级别三维表面立体图
红外光谱	是	-	识别分子的特征官能团化学组成、化学键的类型和结构等信息, 定量分析某些化合物的浓度	相比差分电化学质谱可分析固体、液体和气体样品, 可提供更详细的分子结构信息, 但样品需具备一定红外吸收特性
差分电化学质谱	是	-	实时定量检测电化学反应过程中生成和消耗的气体, 揭示电化学反应的机理	将电化学与质谱技术相结合, 相比红外光谱具有更高的灵敏度和精度, 定量分析气体产物的精确度较高, 但操作较复杂
拉曼光谱	是	微米级	分析电极材料表面的结构和化学变化、检测电池中的物质转移等信息	具有高选择性, 可对特定化学键或分子的振动模式进行动态过程监测, 具有较高环境适应性, 可在不同环境条件下进行测量
X射线衍射	是	-	研究材料的晶体结构, 检测电极材料在充放电过程中锂的相变和晶格变化	可提供详细的晶相和晶格信息, 可定量分析材料不同相的含量及变化, 与透射电镜相比无法指定某特定微小区域内的物相组成
超声成像检测	否	亚毫米级	提供电池内部电解液、析锂和气体分布的三维图像	对固体、液体、气体之间的界面均十分敏感, 可直观观测内部电解液和不同缺陷的分布, 且无需预处理
X射线断层扫描	否	微米级	生成电池内部结构的三维图像, 识别电池内部裂纹和其他结构不均匀性	具有高透过性, 只能看到固体物质的状态, 适用于研究多层封装电池, 与中子成像相比对重元素更敏感, 因此在检测内部材料裂纹和微观结构等方面更具优势
中子成像	否	微米级	提供电池内三维结构分析, 元素分布和扩散情况	具有强穿透性, 可透过较厚电池外壳观测内部结构, 与X射线断层扫描相比对轻元素的对比度更高
红外成像	否	微米级	检测电池的表面温度分布、热失控等问题	非接触测量, 实时直观显示电池温度分布, 但无法展现内部温度分布和结构变化
电化学阻抗谱分析	否	-	研究电池电极反应的电荷转移过程、电解质导电, 分析电极与电解质界面的阻抗特性及变化等	灵敏度高, 与电热阻抗谱相比主要关注电池的电化学特性, 可检测到内部细微变化(如SEI膜形成、电极材料微观结构变化等)
电热阻抗谱	否	-	测量电池温度响应, 评估电池内部热传导和热容性能等	相比电化学阻抗谱, 在结合电化学信息的同时, 可量化不同温度对电池充放电行为、寿命等方面的影响
充放电测试	否	-	评估电池的容量、能量密度、充放电效率和循环寿命等	可得到电池老化趋势以及电流电压变化、容量等信息, 但无法直观显示内部发生的变化和分布情况
微量热法	否	-	测量材料的热效应和热稳定性, 研究电池材料在充放电过程的相变和反应热行为	与电热阻抗谱相比, 具有高灵敏度, 可检测微小的热效应和相变, 可准确测定电化学反应的热效应

根据表征状态, 可将上述方法分为拆解表征和无需拆解的原位表征。由于拆解表征的方法会对锂电池产生破坏, 导致电池无法继续使用, 且封装时的真实情况也难以再现, 而无损检测方法不仅可以反映电池正常工作状态下内部的真实信息, 还不会影响电池的后续使用, 同时也避免了拆解电池过程中可能出现的风险, 因此对锂电池无损快速检测的方法研究越来越广泛。原位表征的方法中, 电化学阻抗谱分析、电热阻抗谱、微量热法和充放电测试等均对电池参数进行测量, 且无法观测内部缺陷

的分布情况, 红外成像也只能显示电池表面的温度分布。X 射线、中子成像等检测方法操作复杂、检测时间长、价格昂贵、设备占据空间大, 且方法具有一定的放射性。CT 扫描可以通过不同角度采集的一系列 2D 图像重建完整的 3D 模型, 但该方法存在价格昂贵、检测耗时以及参数设置复杂等问题^[13]。相较于其他原位表征方法, 超声无损检测在锂电池检测方面展示出独特的优势, 其对固体、液体与气体之间的界面十分敏感, 可直观清楚地观察到电池内部电解液以及产气、析锂等缺陷的空间分布位置。此外, 该检测方法操作简单, 无需设置过多的复杂参数, 且缺陷检出率高, 检测速度非常快, 只需几分钟即可给出检测结果。该检测方法的经济效益好、环境损害小, 是一种高效、可靠、低成本且对环境友好的无损检测方法。

1.3 超声检测锂电池的应用现状

超声无损检测在锂电池领域的应用覆盖电池生产、使用和回收全生命周期过程, 如生产过程中电解液浸润效果的检测, 使用时电池内部出现的析锂、产气、退浸润等缺陷的检测, 以及电池的荷电状态、健康状态等电池参数指标, 电池回收时对材料的粉碎提取等。

在进行超声检测时, 探头频率的选择也很重要, 将直接影响其检测结果的清晰度和准确性。邓哲等^[14]研究发现超声探头发出的频率在 1.5~10 MHz 的超声信号对锂电池负极析锂的现象非常敏感, 这是因为析出的新鲜锂表面与电解液接触发生化学反应产生的微量气体, 会对该频率范围的超声波进行反射。而频率在 0.1~1.5 MHz 的超声信号对锂电池过充等情况发生的产气现象和电解液缺陷较敏感, 但是对析锂不敏感, 因为此频率范围的超声波波长较长, 析锂产生的气泡较小, 声波在穿过锂电池时会通过衍射绕过微小气泡。周宇^[15]指明对于软包单体电芯的超声波探头频率应选择 1.5~2.0 MHz, 对于方壳电池的超声波探头频率选择 0.5~1.0 MHz 更为合适。这是由于软包电池的外壳通常为柔软的铝塑膜, 方壳电池外包装一般为铝或钢, 相对较厚, 较低频率的超声波波长更长, 具有较好的穿透性, 因此适用于穿透金属壳体的深度检测。

1.3.1 锂电池的浸润性检测 在电池生产过程中化成是非常关键的步骤, 加入成膜添加剂后进行首次充放电, 会在电极材料表面形成一层固态电解质膜(Solid electrolyte interphase, SEI)^[16-17]。SEI 膜质量的好坏将直接影响锂电池的使用寿命和安全性能。

在化成过程前, 需要进行电池注液和静置, 电解液的注入量以及静置时间将影响电池的循环性能。Deng 等^[8]对锂电池注射不同量的电解液, 并静置不同时间来判断锂电池的最佳电解液量和考察静置时间对电解液浸润程度的影响, 实验结果如图 4 所示。超声色彩成像表明, 随着电解液注入量的增加, 电池的浸润效率更高, 同时随着静置时间的增加浸润效果也得到提高, 从而可以得到最佳电解液注入量和静置时间。超声成像技术可以快速判断锂电池电解液的浸润情况, 提高了锂电池的成品率, 对生产工艺的优化有着重要意义。

现阶段, 锂电池的浸润过程大多在静置状态下完成, 这个阶段往往需要数十小时, 而超声波在传播过程中会使物体发生震动, 这种震动可能通过改变超声的方向和大小等方式达到加快电解液浸润的效果, 该方式的可行性需要进一步研究。在研究加快锂电池电解液浸润速率新方法的同时, 超声也可以方便快速地展示出浸润效果。如果超声的传播可以促进电解液浸润的现象得到证实, 那么超声将有望成为加快电解液浸润并且与浸润效果检测相配合的一体化技术, 其在生产阶段的应用将大大加快锂电池的生产效率并降低成本。

在锂电池使用过程中, 随着充放电循环的增加或使用工况不符合规定时, 电解液会发生反应造成损耗, 引起电池内部电解液浸润不良^[18-19]。黄锴^[20]、Louli 等^[21]在常压与高压条件下对锂电池注液的影响进行了研究。如图 5 所示, 在循环次数相同的条件下, 当处于高压环境时, 超声低透射区的区域比低压环境少, 表明高压条件下电池退浸润缺陷出现的区域更少, 电池的循环性能更好。这可能是因

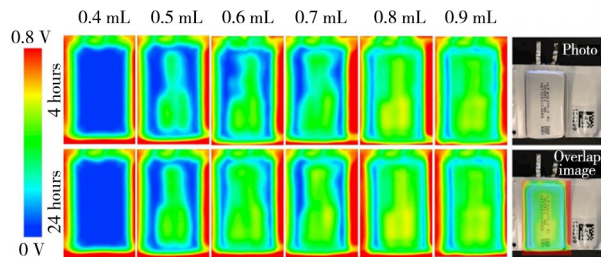


图 4 超声检测不同电解液量及静置时间对锂电池浸润的影响^[8]

Fig. 4 Ultrasonic detection of the influence of different electrolyte volume and standing time on the infiltration of lithium battery^[8]

为低压环境下沉积的金属锂随着循环的进行变得更加疏松, 使得电解液浸润不完全, 从而在超声图像中表现为蓝色的低透射区, 这也是电池在低压环境下容量衰减比高压环境下更严重的原因之一。

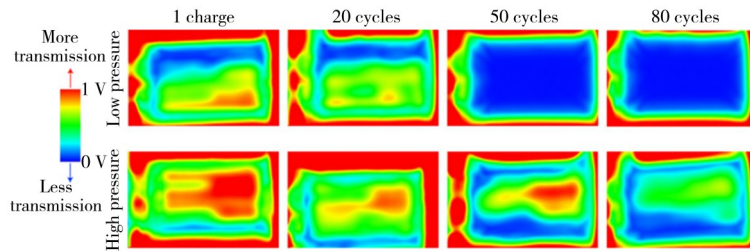


图5 不同压力条件下不同循环次数的超声成像图^[21]

Fig. 5 Ultrasound images of different cycles under different pressure conditions^[21]

1.3.2 锂电池内部气体的检测与去除 锂电池在使用过程中, 电池内部可能会因为操作不当或前期电池材料选择不合适、封装操作不规范等原因产生气体, 这给电池带来循环性能的损失和安全问题^[22-24]。因此, 对锂电池进行内部气体的检测是很有必要的。

Li等^[25]基于锂离子电池有限元仿真和空气耦合原理, 通过空气耦合超声透射信号表征了锂电池内部位于不同深度的气体缺陷。这为超声的应用提供了更多思路, 实现空气耦合对锂电池的检测将会大大提高实验和设备的便携性, 将来可能攻克超声应用的重点难题并成为热点。本课题组使用商用软包电池充放电循环后对其进行了液浸式超声透射检测, 如图6所示, 新鲜电池的超声成像显示完好, 电池区域全部显示为绿色, 循环后出现部分低透射区域, 显示为蓝色, 并且由于内部气体的存在导致碾压后低透射区发生了明显变化, 从而可以清晰地判断电池内部气体的产生。在锂电池化成过程中, 电解液与电极材料反应生成SEI膜时也会产生少量气体。辛晓冬等^[26]针对化成过程中以及化成后的锂电池, 利用锂电池的极柱将超声波传至电池内部, 使附着在极片或隔膜上的气泡破裂, 并使溶解于电解质的杂质气体以气泡形式逸出。该实验有效去除了锂电池在化成过程中产生或进入锂电池内部封闭系统的气体, 减小或消除了锂电池在生产过程中出现的缺陷, 为生产线提供了更优的工艺, 提高了锂电池的成品率。

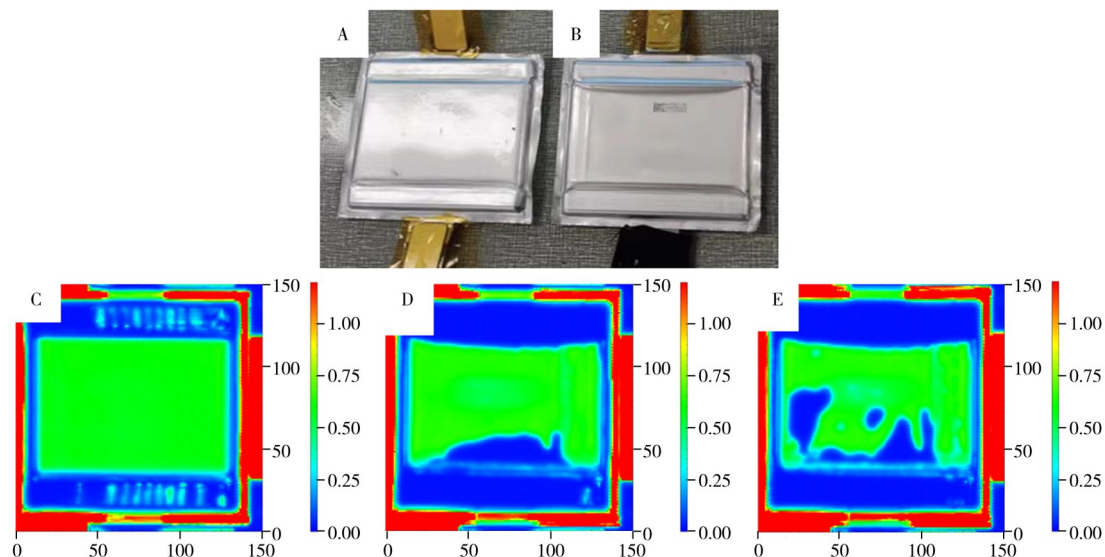


图6 超声检测锂电池内部

Fig. 6 Ultrasonic detection of inside lithium battery

A: appearance of fresh battery; B: appearance of battery after charge and discharge cycle; C: ultrasonic image of a battery; D: ultrasonic image of B battery before rolling; E: ultrasonic image of B battery after rolling

1.3.3 锂电池锂枝晶检测和去除 锂电池在低温环境、高倍率或过充电等条件下, 由于锂离子未及嵌入负极, 导致锂离子在负极表面被还原成锂单质, 称为锂电池的析锂现象^[27]。锂枝晶的生长会破坏电池内部的SEI膜, 死锂的形成导致电池循环性能和使用寿命下降, 并在锂枝晶穿透SEI膜后造成电池内短路进而可能引发爆炸等安全问题^[28]。

当锂电池出现析锂时,充放电过程的电流电压曲线会出现一段较平缓的电压平台,在电压微分曲线上表现为拐点,该现象被称为电压弛豫现象^[29]。周宇^[15]通过静置电压法对锂电池是否析锂做出判断,之后使用超声成像技术对锂电池进行检测,发现明显的低透射区,并对此时的锂电池进行拆解,发现析锂部位与图像中低透射区十分吻合。结果表明,通过超声成像技术可以对锂电池进行快速的析锂判断,方便快捷,经济性好。该方法虽然可以实现析锂的检测,但只能对刚发生析锂时的电池进行有效检测,而长循环后的锂电池可能伴有大量产气等缺陷,导致无法准确区分析锂和产气缺陷。

在电池领域还可以通过超声成像来检测、定位析锂位置,Zhang等^[30]使用超声对电池内锂枝晶的影响进行了研究。其使用自制纽扣电池进行实验,利用电解质中微小气泡在正负声压作用下不断生长、收缩、坍塌的相互作用过程中释放的能量来破坏金属枝晶,从而降低枝晶生长的高度和电池发生短路的风险。超声前后电池内锂枝晶的形貌如图7所示,可以清楚地看到超声后锂枝晶发生破碎并悬浮在电解液中,电极表面恢复如初。实验结果表明,超声的空化作用可以实现对电池内锂枝晶的分解,且不会对电池容量和内部结构产生负面影响。该实验为液体电解质锂电池中锂枝晶的抑制和消除提供了一个新思路,可能成为未来超声研究在锂电池领域发展的新热点。但对于固态电解质锂电池锂枝晶的去除可能依然具有挑战性,这与其锂枝晶的形成结构有关。Ning等^[31]研究发现锂枝晶可以在固体电解质内部发生,这使得利用超声准确识别锂枝晶并将其破损更加困难。

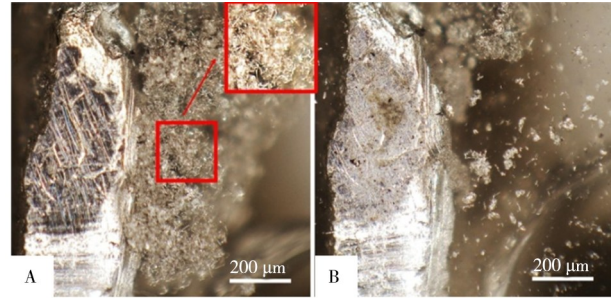


图7 超声消除锂枝晶显微对比图^[30]

Fig. 7 Microscopic comparison of lithium dendrite elimination by ultrasound^[30]

A: before ultrasound; B: after ultrasound

枝晶的抑制和消除提供了一个新思路,可能成为未来超声研究在锂电池领域发展的新热点。但对于固态电解质锂电池锂枝晶的去除可能依然具有挑战性,这与其锂枝晶的形成结构有关。Ning等^[31]研究发现锂枝晶可以在固体电解质内部发生,这使得利用超声准确识别锂枝晶并将其破损更加困难。

1.3.4 电解质界面稳定性检测与改善 电解质界面的稳定性与多种因素有关,如电解液的成分、浓度、pH值以及电极材料表面涂层等。界面稳定性直接影响电池效率、循环性能和使用寿命,稳定的电解质界面可以减少或阻止电解液产气,有效提高能量输出和储能效率。超声成像技术通过对循环后的电池进行电解质界面的研究来评估界面的稳定性,并通过改进电池组分从而得到循环性能和安全指数更优异的电池。

Huo等^[32]采用超声成像技术对Li/PLLZ@HP/Li对称电池的界面稳定性进行研究,如图8所示,前40次充放电循环的超声图像的低透射区逐渐减少与该循环过程中过电位减小的情况十分吻合,表明此阶段电解质与金属锂接触界面的润湿性变好,界面趋于稳定,同时也更加直观地验证了前人所推测的界面激活理论。充放电循环后并未出现大面积蓝色区域,也说明该电池的电解液界面较稳定,具有良好的循环性能。

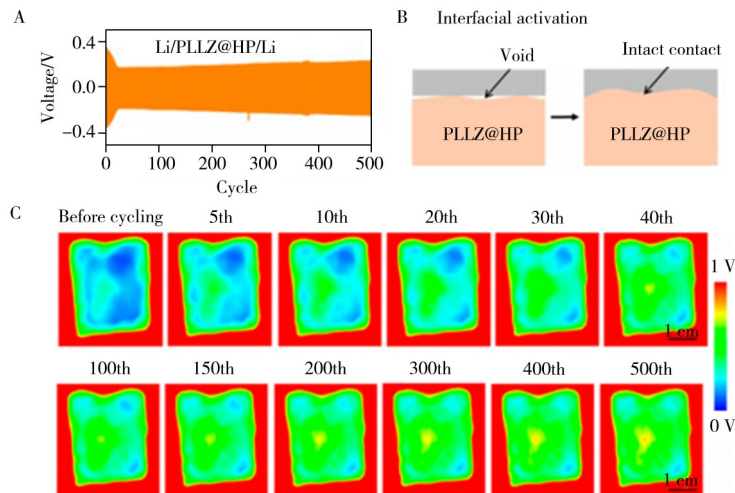


图8 Li/PLLZ@HP/Li对称电池界面稳定性研究^[32]

Fig. 8 Interface stability experiment of self-made Li/PLLZ@HP/Li symmetrical battery^[32]

A: constant current cycle time-voltage curve; B: diagram of interface activation process; C: ultrasonic image of 0-500 cycles

超声技术不仅有助于优化电池的设计和使用, 延长电池使用寿命, 而且可以提高电池的安全性, 降低危险事故发生的概率。Wang 等^[33]提出了一种新型超声-压融技术, 通过超声压合产生的热效应使电解质熔化并结合机械效应促进电解质的填充, 两者相互作用使电解液与电极结构紧密融合, 实验原理如图 9A 所示。结果显示, 超声-压融处理后的电池具有更低的内阻和更高的电荷传递效率, 且电解液界面的间距更小, 证实了该方法改善电解液界面接触性的有效性。

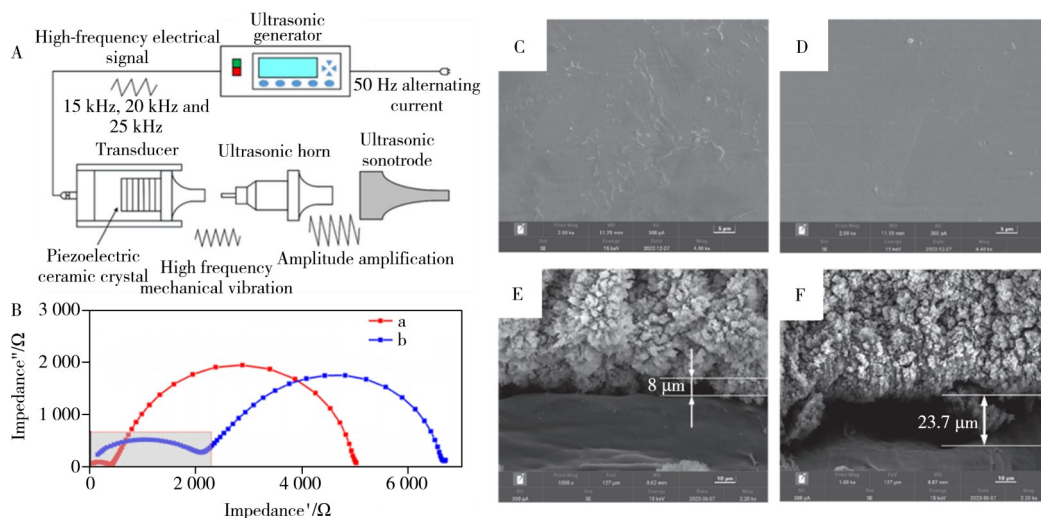


图 9 超声-压融技术改善电解液与电极界面^[33]

Fig. 9 Improvement of electrolyte-electrode interface by ultrasound-compression fusion^[33]

A: schematic diagram of the experiment; B: electrochemical impedance spectra, a: treated cell, b: untreated cell; C: SEM image of the treated cell, 2 000 \times ; D: SEM image of the untreated cell, 2 000 \times ; E: internal interface of the treated cell, 1 000 \times ; F: internal interface of the untreated cell, 1 000 \times

1.3.5 电池荷电状态预测 电池荷电状态(State of charge, SOC)反映了电池的真实可用电量, 也是电池组单体一致性的重要衡量指标。目前主要是利用电池的电学特征进行电池荷电状态估算, 但电学特征与SOC之间的关系是非线性的, 且锂电池大多存在电压平台, 此区域电学特征较稳定, 导致通过电学特征预测SOC的难度增加。超声信号可以较为简便地实现SOC估测, 主要是通过对接收的超声信号提取特征值, 并结合人工智能算法(如BP神经网络、卷积神经网络等)进行预测^[34-38]。

Hsieh 等^[39]首次报道了超声特性与电池SOC之间的关系, 提出将电池内密度和模量的变化描述为电池充电状态的函数, 通过声学TOF测量可以了解电池的机械演变和实现电池充电状态的预测。这一发现开启了超声在锂电池领域应用的研究热潮。Gold 等^[40]利用超声检测锂电池时发现可将回波分为“快波”和“慢波”两部分, 且与Ke 等^[41]均发现慢波的SA和TOF随SOC的变化存在线性关系。Davies 等^[42]在此基础上加入充放电循环电压数据进行监督机器学习来预测SOC, 预测结果误差在1%左右。Huang 等^[43]认为虽然超声透射波的某些特征值随荷电状态发生改变, 但其间的关联性不够强, 因此需要对整个波形进行分析, 而不是简单的声学特征拟合, 他们采用聚焦超声束对锂电池进行扫描, 引入机器深度学习算法并进行了优化, 经过验证其SOC估计的均方根误差达到3.02%。这一研究表明超声预测SOC关注整个波形的变化是更科学合理的, 为超声预测SOC提供了更加科学有效的预测路径。

虽然超声接收信号与SOC的大小在理论上存在强相关性, 但由于电池内部在充放电过程中模量等物理参数发生变化, 而超声将各参数的变化均反映在接收信号中, 无法准确提取仅由SOC变化引起的信号变化, 因此在未来可能需要加入一定的修正参数来更精确地描述超声信号随SOC的变化。

1.3.6 电池健康状态的预测 电池的健康状态(State of health, SOH)指电池现最大容量与初始最大容量的比值^[44]。传统电池管理系统(Battery management system, BMS)通过监控外部参数, 如电流、电压和温度来跟踪电池SOH^[45-47], 但需要整个充放电过程才能对电池进行评估, 测试时间较长。使用超声对电池SOH进行评估, 只需采集其某种特征参数放入预测模型中即可得到结果, 是一种更快速、便捷的方法。

由于电池 SOC 与 SOH 的联系紧密, Davies 等^[42]在用超声预测 SOC 时也对电池 SOH 进行了评估。此外, Wu 等^[48]设计了一套超声测试系统(如图 10 所示),对温度、充放电数据和超声信号进行收集,分析发现 TOF 表征锂电池的 SOH 比 SA 更可靠,将温度传感器数据与超声传感器数据相结合,开发了基于马氏距离(MD)的数据融合 SOH 的预测方法,扩展了传统电池管理系统的功能。该方法可直接确定电池是否退化,而不再需要电池放电容量等信息,实现了电池 SOH 的快速预测,同时较传统用温度预测电池失效具有更早的失效预警,增加了电池故障预防时间,提高了电池使用过程中的安全性。Zhang 等^[49]通过超声波电池健康实验同样证实了 TOF 与电池 SOH 的强相关性,TOF 随电池 SOH 的下降而增加。他们认为与 SEI 生长、析锂相比,TOF 很大程度上受到循环过程导致的粘结剂刚度降低的影响。

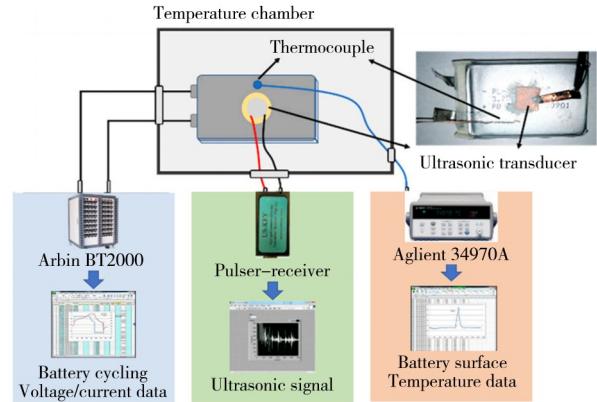


图 10 超声电池测试系统^[48]
Fig. 10 Ultrasonic battery test system^[48]

2 总结与展望

发展至今,超声检测已经成为比较成熟的无损检测技术,近年来逐步应用于电池检测领域,在锂电池表征方面呈现出巨大的应用前景,这一系列应用为锂电池技术的发展提供了强大的推动力。然而,当前应用中仍然存在不足:

(1) 超声成像分辨率不高。提高超声波的频率可以更好地观察电池内微小变化,检测分辨率也更高。但是对于高频超声波需要更高信噪比的超声波发射与接收系统,同时高频超声波也会带来穿透力下降的问题,使得对深层次缺陷的表征产生负面影响。在对方壳电池进行检测时需要使用较低的超声频率,以提高超声波的穿透性,实现深层次的检测,但同时也会降低信号强度,且增益后其底噪也会增加,这给既需要强穿透力又要满足高清晰度和可信度的检测带来限制。所以需要改进超声探头、开发更高分辨率和清晰度的算法以及研发更高信噪比的设备来实现更准确、更高分辨率的超声扫描成像。

同时,在使用聚焦式探头对电池进行超声检测时,由于超声焦点位于电池内部的某一片层,但锂电池是多层结构,导致不能对每一层进行聚焦准确检测。因此研发高精度缺陷定位超声成像设备,如在检测过程中对探头聚焦点位置进行实时移动从而提高检测数据的准确性可能成为未来的研发重点。

(2) 超声检测设备不便于携带。目前,运用超声成像技术检测锂电池的设备已有多型号,但大多比较笨重,缺少适合更多场景需求的检测设备。目前超声检测设备的携带不便捷主要是由于液浸式超声检测方法所带来的局限性,在液浸环境下超声波不易衰减,虽然提高了检测的准确性和可靠性,但也使其便携性下降。未来需要优化超声设备的设计,同时提高探头空耦或接触式检测的性能,实现超声设备的便携化。

(3) 超声检测适用范围具有局限性。由于目前超声技术的限制,方壳电池的外包装会降低超声信号的强度导致难以对深层次的电池缺陷进行准确表征,电池内部近表面的缺陷也导致对该区域更深层次的电池缺陷表征更加困难,因此该方法在电池领域的应用仍具有一定局限性。未来需要提高超声技术来降低超声检测对电池尺寸和外包装的要求,同时提高对电池内小尺寸缺陷的检测精度和灵敏度。

目前超声检测锂电池产生的数据量十分庞大,未来提取处理检测过程的关键信息并利用数据分析和算法优化技术,不仅可以实现更准确的电池状态预测,提高超声检测系统的鲁棒性,也使超声成像技术可获得电池内部更加准确的信息。此外,通过将超声检测设备与其他设备的联合检测,如热红外成像、X 射线断层扫描等,利用多模态联合检测和数据融合,有望实现更高效、更准确的电池内部复杂缺陷检测。

尽管目前锂电池超声检测技术存在一些局限,但这一技术的潜力和优势已经引起越来越多研究者的关注。面对这些挑战,我们需要加强技术的改进,进一步提升超声成像技术在锂电池领域应用的可行

靠性。可以预见, 在技术不断革新的推动下, 超声成像技术必将实现更高的突破, 最终成为电池检测领域中一项成熟、可靠的技术。未来, 我们期待超声成像技术能够在锂电池研究和应用中发挥更为重要的作用, 为电池技术的发展贡献出更多的力量。

参考文献:

- [1] He J R, Chen Z J, Luo X H. *J. Phys.: Conf. Ser.*, **2020**, 1592(1): 012011.
- [2] Jiang B T, Yan S G, Huang J, Zhang B X. 15th Symposium on Piezoelectricity, Acoustic Waves, and Device Applications, Zhengzhou, China, **2021**.
- [3] Fidali M. *Appl. Cond. Monit.*, **2017**: 191–201. DOI: 10.1007/978-3-319-62042-8_18.
- [4] Wang Z, Shi Y W. *J. Aeronaut. Mater.* (王铮, 史亦韦. 航空材料学报), **2006**, (3): 357–358.
- [5] Paz da Silva F, Matos R S, da Fonseca Filho H D, da Silva M R P, Tãlu Ş, dos Santos Y T B, da Silva I C, Martins C O D. *Measurement*, **2023**, 218: 113221.
- [6] Song H, Popovics J S. *Appl. Sci.*, **2019**, 9(15): 3005.
- [7] Zhang L, Liu R, Liu R H, Wu M F, Ye S M. *Quant. Imaging Med. Surg.*, **2023**, 13(10): 7194.
- [8] Deng Z, Huang Z Y, Shen Y, Huang Y H, Ding H, Luscombe A, Johnson M, Harlow J E, Gauthier R, Dahn J R. *Joule*, **2020**, 4(9): 2017–2029.
- [9] Feng Q, Liang S S, Jia H J, Stadlmayr A, Tang L Q, Lan Z, Zhang D Y, Xia H H, Xu X Y, Jie Z Y. *Nat. Commun.*, **2015**, 6(1): 6528.
- [10] Rong G L, Zhang X Y, Zhao W, Qiu Y C, Liu M N, Ye F M, Xu Y, Chen J F, Hou Y, Li W F. *Adv. Mater.*, **2017**, 29(13): 1606187.
- [11] Finegan D P, Vamvakeros A, Cao L, Tan C, Heenan T M, Daemi S R, Jacques S D, Beale A M, Di Michiel M, Smith K. *Nano Lett.*, **2019**, 19(6): 3811–3820.
- [12] Lee J Z, Wynn T A, Schroeder M A, Alvarado J, Wang X F, Xu K, Meng Y S. *ACS Energy Lett.*, **2019**, 4(2): 489–493.
- [13] Wu Y, Saxena S, Xing Y J, Wang Y R, Li C, Yung W K, Pecht M. *Energies*, **2018**, 11(4): 925.
- [14] Deng Z, Shen Y, Liu L, Huang Z Y, Huang Y H. China Patent(邓哲, 沈越, 刘磊, 黄震宇, 黄云辉. 中国专利), CN108963356B. [2020–12–29].
- [15] Zhou Y. *A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements for the Degree of Master of Engineering*. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology(周宇. 超声无损技术用于锂离子电池负极析锂的探究. 武汉: 华中科技大学), **2019**.
- [16] Gallus D R, Wagner R, Wiemers-Meyer S, Winter M, Cekic-Laskovic I. *Electrochim. Acta*, **2015**, 184: 410–416.
- [17] An S J, Li J, Daniel C, Mohanty D, Nagpure S, Wood III D L. *Carbon*, **2016**, 105: 52–76.
- [18] Blomgren G E. *J. Power Sources*, **2003**, 119/121: 326–329.
- [19] Yang Y G, Zhang Z T, Yue H Y, Wang L, Yin Y H, Zhang X G, Zhang C M, Yang S T. *J. Power Sources*, **2020**, 464: 228241.
- [20] Huang K. *Electrolyte Based on Ultrasonic Imaging Study on Filling Process of Lithium-ion Battery*. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology(黄锴. 基于超声波成像技术的锂离子电池电解液浸润性研究. 武汉: 华中科技大学), **2019**.
- [21] Louli A, Eldesoky A, Weber R, Genovese M, Coon M, deGooyer J, Deng Z, White R, Lee J, Rodgers T. *Nat. Energy*, **2020**, 5(9): 693–702.
- [22] Kong W H, Li H, Huang X J, Chen L Q. *J. Power Sources*, **2005**, 142(1): 285–291.
- [23] Bartsch T, Strauss F, Hatsukade T, Schiele A, Kim A Y, Hartmann P, Janek J, Brezesinski T. *ACS Energy Lett.*, **2018**, 3(10): 2539–2543.
- [24] Jung R, Metzger M, Maglia F, Stinner C, Gasteiger H A. *J. Phys. Chem. Lett.*, **2017**, 8(19): 4820–4825.
- [25] Li H, Zhou Z. *Sensors*, **2019**, 19(10): 2391.
- [26] Xin X D, Zhang Z P, Zhao B, Guo N, Tian P F, Li P. China Patent(辛晓冬, 张振朋, 赵博, 郭扭, 田鹏飞, 李鹏. 中国专利), 10137696.1. [2018–07–06].
- [27] Vetter J, Novák P, Wagner M R, Veit C, Möller K C, Besenhard J O, Winter M, Wohlfahrt-Mehrens M, Vogler C, Hammouche A. *J. Power Sources*, **2005**, 147(1): 269–281.
- [28] Cheng X B, Zhang R, Zhao C Z, Zhang Q. *Chem. Rev.*, **2017**, 117(15): 10403–10473.
- [29] von Lüders C, Zinth V, Erhard S V, Osswald P J, Hofmann M, Gilles R, Jossen A. *J. Power Sources*, **2017**, 342: 17–23.
- [30] Zhang H Y, Zhang X R, Shen Z Y, Peng X, Wang F H, Xu F, Zhao X. *J. Energy Storage*, **2024**, 85: 110976.
- [31] Ning Z, Li G, Melvin D L R, Chen Y, Bu J, Spencer-Jolly D, Liu J, Hu B, Gao X, Perera J, Gong C, Pu S D, Zhang S, Liu B, Hartley G O, Bodey A J, Todd R I, Grant P S, Armstrong D E J, Marrow T J, Monroe C W, Bruce P G. *Nature*, **2023**, 618(7964): 287–293.

- [32] Huo H Y, Huang K, Luo W, Meng J T, Zhou L Y, Deng Z, Wen J Y, Dai Y M, Huang Z M, Shen Y. *ACS Energy Lett.*, **2022**, 7(2): 650–658.
- [33] Wang H, Cui X D, Wang J H, Chen Y Z, Hua L, Yang L, Lin J. *J. Electrochem. Soc.*, **2024**, 171(3): 030506.
- [34] Xu M K. *A Method of Real-time Monitoring the State of Charge of Lithium-ion Battery by the Ultrasonic Wave*. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology (许明康. 基于超声波无损检测技术的锂离子电池 SoC 估算的探究. 武汉: 华中科技大学), **2020**.
- [35] Zhou S J. *Research on Lithium-ion Power Battery Capacity Estimation Based on Ultrasonic Detection and Neural Network*. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology (周世杰. 基于超声检测及神经网络的锂离子动力电池容量估算研究. 武汉: 华中科技大学), **2020**.
- [36] Li W P. *Ultrasonic Detection Method and Characterization Model Analysis of Lithium-ion Battery SOC*. Hefei: Hefei University of Technology (李皖鹏. 锂电池 SOC 超声检测方法及其表征模型分析. 合肥: 合肥工业大学), **2022**.
- [37] Wu L F. *Portable Rapid Battery Capacity Detection Device Based on Ultrasonic Detection Technology*. Beijing: North China Electric Power University (吴立峰. 基于超声检测技术的便携式快速蓄电池容量检测装置研究. 北京: 华北电力大学), **2022**.
- [38] Liu Y, Zhang R C, Hao W F. *Ionics*, **2022**, 28(7): 3277–3288.
- [39] Hsieh A, Bhadra S, Hertzberg B, Gjeltema P, Goy A, Fleischer J W, Steingart D A. *Energy Environ. Sci.*, **2015**, 8(5): 1569–1577.
- [40] Gold L, Bach T, Virsik W, Schmitt A, Müller J, Staab T E M, Sextl G. *J. Power Sources*, **2017**, 343: 536–544.
- [41] Ke Q D, Jiang S Z, Li W P, Lin W, Li X Y, Huang H H. *J. Power Sources*, **2022**, 549: 232031.
- [42] Davies G, Knehr K W, Van Tassell B, Hodson T, Biswas S, Hsieh A G, Steingart D A. *J. Electrochem. Soc.*, **2017**, 164(12): A2746–A2755.
- [43] Huang Z Y, Zhou Y, Deng Z, Huang K, Xu M K, Shen Y, Huang Y H. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2023**, 15(6): 8217–8223.
- [44] Berecibar M, Gandiaga I, Villarreal I, Omar N, Van Mierlo J, Van den Bossche P. *Renewable Sustainable Energy Rev.*, **2016**, 56: 572–587.
- [45] Ahwiadi M, Wang W. *Trans. Instrum. Meas.*, **2019**, 68(3): 923–935.
- [46] Lipu M H, Hannan M, Hussain A, Hoque M, Ker P J, Saad M H M, Ayob A. *J. Cleaner Prod.*, **2018**, 205: 115–133.
- [47] Liu D T, Song Y C, Li L, Liao H T, Peng Y. *J. Cleaner Prod.*, **2018**, 199: 1050–1065.
- [48] Wu Y, Wang Y, Yung W K C, Pecht M. *Electronics*, **2019**, 8(7): 751.
- [49] Zhang S Y, Zuo P, Yin X S, Fan Z. *J. Energy Storage*, **2024**, 83: 110715.

(责任编辑: 丁 岩)