

doi: 10.12452/j.fxcxb.240617137

超声扫描成像检测锂电池电解液退浸润及成因分析

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

(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: 锂电池更好的循环性能和安全性能是电动汽车获得更广泛市场优势的迫切需要, 深入了解电解液退浸润的形成机理是长寿命电池发展的关键。该文采用一种超声无损检测方法, 从两个维度对市面上常用的3种包装类型的锂离子电池在使用过程中内部电解液发生的变化进行了研究。结果发现: 在长度方向, 极耳附近相比其他位置更容易出现电解液退浸润的情况, 且正极比负极更容易出现退浸润缺陷; 厚度方向上电池中间层比外层区域更容易出现退浸润现象。分析发现, 这主要是由于电池材料选取与结构设计导致极耳位置具有更高的电流密度和温度, 电解液发生反应消耗, 加快了此区域的老化进程。最后针对这一现象对未来电池选材与设计及锂电池的发展给出了建议。

关键词: 锂离子电池; 超声原位检测; 电解液退浸润; 形成机理

中图分类号: O646.21 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-4957(2025)02-0238-08

Ultrasonic Scanning Imaging Detection of Lithium Battery Electrolyte Deinfiltration and Causative Analysis

LI Hao^{1#}, XIA Guang^{1,2#}, JIANG Wei^{1*}, LU Rui-qiang¹, LIU Chao¹, ZHANG Jia¹, DENG Zhe³,
ZHENG Zhi-jun^{2*}

(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: To gain a broader market advantage for electric vehicles, it is imperative to enhance the cycle performance and safety of lithium batteries. Understanding the mechanisms of electrolyte depletion is crucial for developing durable batteries. This study employs ultrasonic non-destructive testing to investigate changes in the internal electrolyte during battery usage. The study focuses on three common types of lithium-ion battery packaging available on the market: hard-shell cells, soft pack cells, and cylindrical cells. These changes were examined in detail in both the length and thickness directions. The results indicate that, regardless of whether high or low current is used for charging and discharging, all three types of batteries exhibit similar electrolyte depletion characteristics. In the length direction, the area near the electrode tabs is more prone to electrolyte depletion compared to other areas, and the positive electrode is more susceptible to depletion defects than the negative electrode. In the thickness direction, the middle layer of the battery is more prone to depletion than the outer layers. This phenomenon is mainly due to the higher current density near the electrode tabs caused by the electrical properties of the battery materials and structural design. This results in the area near the tabs remaining in a state of overcharge and overdischarge during cycling, accelerating aging in this region. Additionally, the temperature in this region is relatively higher, causing the electrolyte to react and be consumed, leading to depletion. Through detailed analysis of different battery packaging types, it was found that certain specific features in battery structural design significantly impact electrolyte depletion. Prismatic cells and cylindrical cells, due to their better structural rigidity,

收稿日期: 2024-06-17; 修回日期: 2024-08-23

基金项目: 国家重点研究发展计划(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@iqtcn.net.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

共同第一作者

ty, demonstrate superior cycle stability under higher currents and harsher usage conditions. In contrast, soft pack cells exhibit relatively poorer cycle performance. This study not only reveals the spatial distribution patterns and mechanisms of electrolyte depletion but also proposes several targeted recommendations. These include prioritizing materials with lower resistance and higher thermal stability, optimizing the design of electrode tabs to reduce local current density, and improving battery packaging processes to enhance overall thermal management capabilities. By implementing these improvements, it is expected to significantly enhance the performance and lifespan of lithium batteries, thereby advancing the development of the electric vehicle market. In summary, this study provides important theoretical foundations and practical guidance for the design and optimization of lithium ion batteries, laying a solid foundation for the widespread adoption and application of future electric vehicles.

Key words: lithium-ion batteries; in-situ ultrasonic detection; electrolyte reabsorption; formation mechanisms

随着全球能源结构绿色转型的推动, 锂离子电池因其高能量密度和优异的循环性能, 被广泛运用于动力汽车、消费电子以及储能等领域^[1-2]。尽管在过去几十年中锂电池相关技术已经取得了巨大的进步^[3-5], 但在其使用过程中出现电池内部浸润不良的情况仍然是一个巨大的挑战^[6-7]。电解液浸润不良将会导致电池容量衰退、循环性能和使用寿命下降^[8], 除此之外, 电解液无法浸润极片将造成负极片有效嵌锂的面积减少, 从而加速锂枝晶的形成, 当枝晶生长到一定长度会引起电池内部正负极之间的短路, 进而可能导致起火爆炸等危险事故的发生^[9-10]。

很多研究者对锂电池电解液与电极材料的反应进行了研究, 发现新电池化成和使用过程中会产生微量的气体, 且大倍率和长循环工作条件下会加速电解液的反应消耗造成电池快速老化, 产生 CO、CO₂、C₂H₄ 等气体^[11-16]。电解液的消耗将导致电池内部电解液分布不均匀, 使得电池内部局部区域物质的状态改变, 这也会引起电池内部其他性能和安全问题的出现和加重。Yang 等^[17]研究了电解液不均匀分布对电池内部镀锂行为的影响。发现当石墨阳极周围有足够的电解液时, 有利于嵌锂, 而在电解液缺乏的区域 Li⁺则会因为迁移路径被限制导致嵌入石墨阳极受限, 使得石墨电极片表现为未嵌锂的黑色区域。然而通过常规的非原位检测手段无法观察到电池内部电解液的真实分布情况, 因此对完整锂电池进行原位电解液分布表征非常有意义。超声检测在电池领域主要应用于预测电池荷电状态(SOC)^[18-19]和健康状态(SOH)^[20], 近年来也有研究者利用超声技术进行电池浸润状态^[21]和电解液界面稳定性检测^[22], 但对于电池内部缺陷空间分布规律及成因的研究较少。

本文采用超声检测对锂电池电解液分布进行原位表征, 同时对锂电池进行多层成像分析, 可以清晰地观察到锂电池内部每层的电解液分布情况。通过研究发现了电池缺陷分布的一般规律, 并从多方面分析了电解液缺陷分布产生的原因, 可为电池材料的设计提供指导, 实现更高能量密度、更具安全性的锂电池的制造。

1 实验部分

1.1 样品与材料

实验样品为市面上比较流行的3种类型的电池, 且均为随机购买的正在销售的商业磷酸铁锂电池, 分别为3块容量为4 200 mAh的软包电池、两块5 000 mAh的方壳电池和两块3 300 mAh的圆柱电池, 其充电截止电压为3.65 V, 放电截止电压为2.7 V。

1.2 仪器与设备

ITS5300 电池充放电测试系统(美国艾德克斯公司), TOPS-RD-60A 超声成像设备(无锡领声科技有限公司)。

1.3 实验方法

所有实验均在25℃恒温环境下进行, 并采用恒流恒压(CC-CV)充电策略。对于软包电池, 以其中一块新电池作为对比, 第二块以1 C的速率进行充放电, 为了研究高倍率充电状态内部电解液的变化, 第三块软包电池选择3 C的速率进行高倍率充放电实验; 为了加快方壳电池的老化, 同时研究方

壳电池在超高倍率下循环后外观与内部信息的变化,将两块方壳电池的充放电速率分别设置为3 C和5 C;同时为了验证实验的一致性,将两个圆柱电池都设置为3 C的充放电速率。

采用超声检测设备对充放电循环电池进行内部电解液退浸润检测和超声切片成像分析,这些检测均在原位的情况进行,可以真实且清晰地观察到电池内部电解液的分布以及缺陷的存在情况。检测时针对不同类型的电池选用更合适的超声频率。本文采用液浸式的超声检测方式,扫描步进为0.2 mm,软包电池选用2 MHz的超声探头进行扫描,硬壳电池和圆柱电池外部较坚硬,选用0.5 MHz可获得更好的穿透性,透射发射电压均为4 V。

2 结果与讨论

2.1 外观特征

样品电池充放电循环前后的外观如图1所示,其中黄色矩形框线内标注的区域为软包电池极片引线夹板,红色矩形框为电池极片和电解液所在区域。样品电池1、样品电池2和样品电池3为软包电池,其下方为电池正极,上方为电池负极;样品电池4和5为硬壳电池,其左边为电池正极,右边为电池负极;样品电池6和7为圆柱电池,其上方为电池正极,下方为电池负极。

从图中可以看出,经过高倍率循环后,软包电池出现明显的鼓包膨胀(如图1C),表明电池内部电解液已经发生剧烈反应消耗殆尽,并生成了大量的气体,无法继续使用。相比之下,在低倍率循环下的软包电池从外观上并没有发生明显变化,不能直接判断电池内部是否出现电解液浸润不良的问题。对于硬壳电池和圆柱电池,无论是经低倍率循环还是高倍率循环,外观都没有发生明显变化,这可能与它们具有更加坚硬的外壳有关。上述现象是实际使用过程中经常遇到的情况,虽然从外观上看毫发无伤,但不能判断内部

是否发生损伤,是否存在发生起火爆炸等事故的风险,具有很高的安全隐患。因此在电池未出现外观变形前准确识别内部的真实变化和缺陷程度至关重要。本文主要对低倍率长循环和因具有坚固外壳等条件而导致的无法直接确定电池内部电解液损失程度的电池进行无损坏的安全检测。

2.2 超声透射成像检测

为了准确观察电池内部信息,对图1中不同工况不同种类的电池采用超声透射法的原理进行超声原位检测,如图2所示。如果电池内部出现浸润不足的缺陷,将出现固气界面和液气界面。机械波对这些界面具有高敏感性,在穿过这些界面时的信号强度将显著衰弱。接收到的信号强弱映射到色彩空间对应由红到蓝的变化:蓝色代表超声信号的低透射区,说明此处电池内部出现电解液缺失,导致超声信号减弱;红色则代表超声信号高透射区。正常情况下,状态良好的电池在超声图像中呈现为绿色。

从图2A可以看出,全新电池内部显示绿色,说明电解液浸润良好,而样品电池2靠近正极极耳一侧出现一块较集中的低透射区,如图2B红色圈位置所示,表明该部位已出现局部电解液浸润不良。样品电池3则全部显示为蓝色,如图2C所示,表明已接近报废状态,这与直接从外观看到的情况十分吻合。同时还发现该电池对称分布在电池引线夹板两侧的条纹状高透射区在充放电循环后消失,可能是电解液逃逸到此处经过充放电循环后被消耗,也有可能是夹板使用的某种低声阻抗的材料在经过循环后因为发生某种变化导致声阻抗增加。为了进一步确认样品电池2在充放电循环后出现的电解液局部

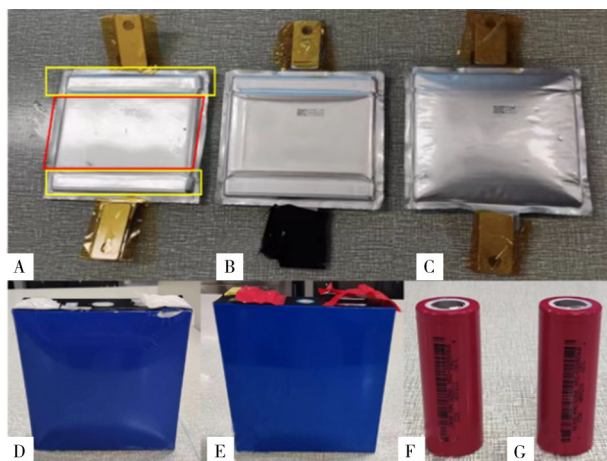


图1 各类电池外观图

Fig. 1 Appearance diagrams of various types of batteries
A-G: sample battery 1, fresh battery; sample battery 2, after 500 cycles of 1 C; sample battery 3, after 500 cycles of 3 C; sample battery 4, after 500 cycles of 3 C; sample battery 5, after 500 cycles of 5 C; sample battery 6, after 500 cycles of 3 C; sample battery 7, after 500 cycles of 3 C (样品电池1, 新鲜电池; 样品电池2, 1 C循环500圈后; 样品电池3, 3 C循环500圈后; 样品电池4, 3 C循环500圈后; 样品电池5, 5 C循环500圈后; 样品电池6, 3 C循环500圈后; 样品电池7, 3 C循环500圈后)

匮乏的问题,将该电池放置在平台上,用滚筒进行滚压后再次进行超声成像检测,结果如图2D所示。可以清楚地观察到电池下半部区域的超声低透射区发生了明显变化,说明内部由于剧烈的反应产生了大量气体,周围的电解液在压力变化和气体的挤压下分布位置发生了改变,因此可以判断此处确实存在电解液匮乏的缺陷。对比发现,样品电池2超声图像的上半部分有一段向下的圆弧状低透射区,但是碾压前后该区域并未发生明显变化,因此该区域并非因电解液缺少导致,而可能是外部铝封装袋褶皱导致了低透射区的形成。样品电池5在经历充放电循环后,外观上并没有发生变化,但其超声透射图像全部为蓝色(图2F),继续使用很可能出现胀包爆炸等危险,这也说明了仅从外观判断电池的健康状态不可行。相比之下,样品电池4电解液浸润不良的情况较少,且大多分布在极耳区域,远离极耳一侧和电池中心区域的电解液浸润较好,如图2E所示。可能是由于循环速率过大和极耳分布的原因,导致正负极极耳附近的电解液分布没有大的差别。从样品电池6和样品电池7的超声图像可以看出,相同工况下电解液消耗的情况也基本一致,如图2G和图2H所示,表明电解液缺陷更容易出现在靠近极耳一侧的现象具有普适性,该现象的出现不受电池种类和实验条件的影响。样品电池6和样品电池7表现出相同的电解液分布情况,电池正极附近大面积超声低透射区显示出蓝色,说明电解液消耗严重,而负极区域则表现良好。

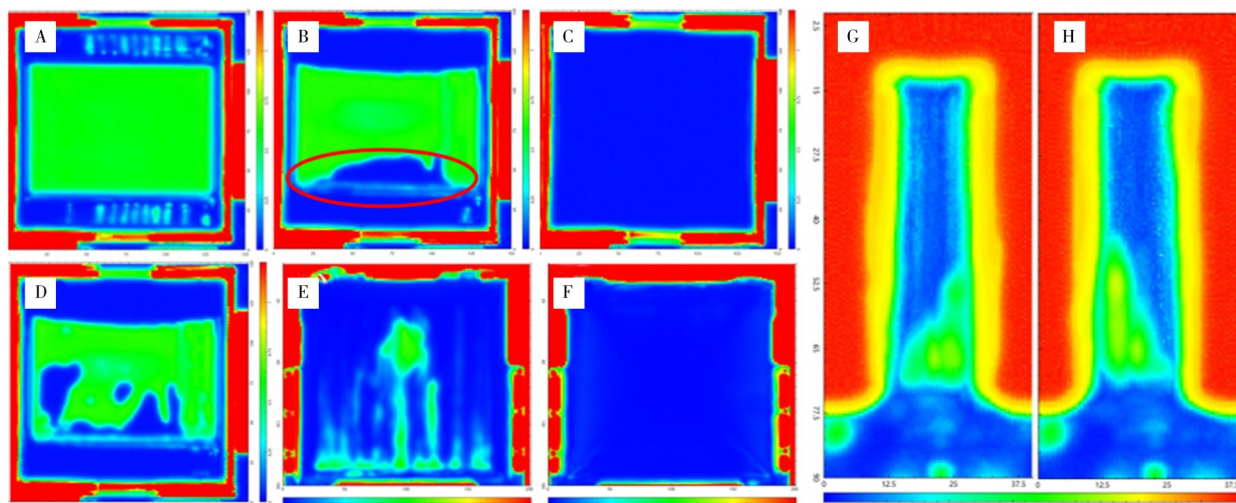


图2 超声透射成像图

Fig. 2 Ultrasonic transmission images

A-H: sample 1, fresh battery; sample 2 after cycling; sample 3 after cycling; sample 2 after cycling and rolling; sample 4 after cycling; sample 5 after cycling; sample 6 after cycling; sample 7 after cycling(样品电池1,新鲜电池;样品电池2循环后;样品电池3循环后;样品电池2循环+碾压后;样品电池4循环后;样品电池5循环后;样品电池6循环后;样品电池7循环后)

2.3 超声分层成像检测

上述实验对电池内部电解液退浸润的区域进行了原位表征,但其成像是所有缺陷重叠投影的效果,并不能很好地表现出退浸润所在的具体空间位置。为了更清晰地观察电池内部电解液的损耗及分布情况,使用超声方法对其进行“切片”,以分层的形式更直观地展示电池内部退浸润的程度和空间位置信息。此处的“切片”是指利用超声对电池不同位置产生的变化进行分段处理得到结果,而不是真正物理意义上的“切片”。

使用超声分层成像技术分别对样品电池2和样品电池4进行检测,该技术基于超声反射法原理,信号强的位置代表电池内部缺陷所在区域,与超声透射成像的显色逻辑相反,蓝色表示电池内部正常,绿色表示内部有缺陷存在。样品电池2的分层成像结果如图3所示,从切片1到切片7分别为电池内部近超声探头端到远离超声探头端的分层成像。可以清楚地看到,切片1和切片2基本没有缺陷,从切片3开始出现强反射区域,说明此处有电解液退浸润的情况,一直持续到切片6,图中显示的缺陷位置与图2B一致,在组合图中也可以看到明显的分界线。其中切片3和切片4所在位置的信号强度最大,表明靠近电池极耳的中间层位置出现电解液浸润不良的情况最严重。

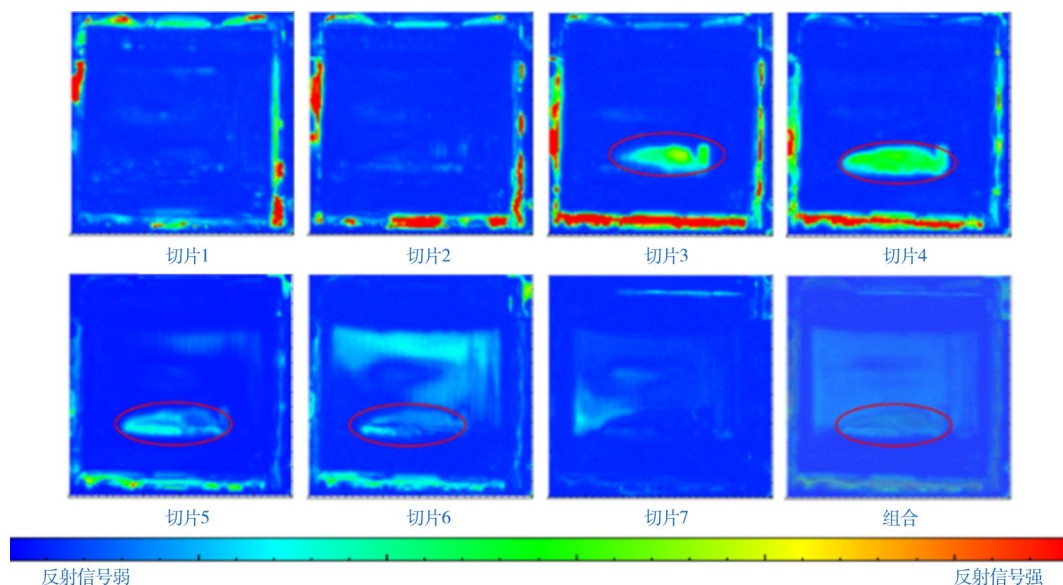


图 3 样品电池 2 的超声分层成像图片

Fig. 3 Ultrasonic layered imaging images of sample battery 2

样品电池 4 的超声分层成像效果较差, 如图 4 所示, 第 4 切片处又重新出现强反射区域(红圈标注), 这是因为回波干扰的存在导致超声结果受到干扰。因此该硬壳电池的分层成像结果不佳, 无法对内部电解液层间分布做进一步超声分析检测。

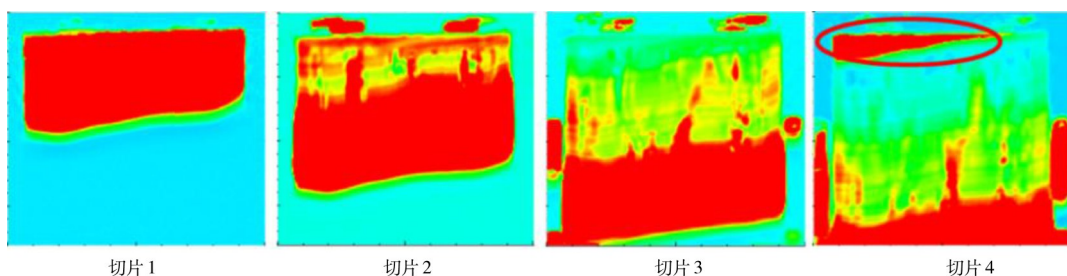


图 4 样品电池 4 超声分层成像图片

Fig. 4 Ultrasonic layered imaging images of sample battery 4

3 退浸润缺陷分布的原因分析

电解液是电池的重要组成部分之一, 磷酸铁锂电池的电解液主要成分包括锂盐、有机溶剂和添加剂。其中作为锂离子来源的锂盐一般是六氟磷酸锂(LiPF_6); 有机溶剂大多为酯类化合物, 如碳酸乙烯(EC , $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_3$)、碳酸二甲酯(DMC , $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$)和碳酸二乙酯(DEC , $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_3$)等, 起着锂离子导电介质的作用; 添加剂则用于提高电池的性能和安全性, 如导电盐、阻燃剂和稳定剂^[23]。电解液不仅可以为电池内部离子的移动提供路径, 为锂电池的正常工作提供条件, 同时它还可与阳极材料表面反应形成固态电解质膜(SEI), 并在阴极表面形成阴极电解质界面(CEI), SEI 和 CEI 形成后可凭借其优异的电绝缘特性抑制电解质与电极材料的反应^[24-26]。极片的厚度在电池充放电过程中会发生变化, 随着循环次数的增加, 极片可能会因为电解质界面机械强度的下降而发生破裂, 使新鲜的电极材料再一次暴露在电解液中发生反应, 加剧电解液的消耗, 或是在过度放电时造成电解质膜分解, 导致电解液与电极材料的进一步反应^[25-29]。当电池在低温环境和大倍率充电时会形成锂枝晶, 随着锂枝晶的生长其可能出现根部断裂, 从而使新鲜的电极裸露并与电解液反应产生气体。当然, 在其他恶劣工况例如高温、大倍率充放电等条件下, 离子和电子传输的速度变快, 电解液反应将进一步加快^[30]。随着电解液的消耗和气体反应产物的积累, 大量气体的存在将排开所在局部区域的电解液, 同时由于该区域的电解液不能得到及时补充, 进而导致电池内部出现电解液浸润不良的情况, 也叫退浸润现象。

3.1 极耳区域易产生电解液缺陷的原因分析

3.1.1 电位与电流密度分布 电池充放电过程中正负极耳之间会形成电位差产生电流, 由于极耳与电极片直接相连, 故电流经过极片流入和流出电池, 同时电流密度代表着电池内部的传质过程。但是由于电池内部处于一个相对封闭的系统, 电位和电流密度分布并不能通过直接测量或其他方式观察到。Tang等^[31]发现放电过程中正负极片的电位存在明显的梯度变化, 且靠近极耳区域最高, 远离极耳区域的电位则逐渐递减, 并且极耳侧的电位差大于远离极耳侧。电位的变化必然引起电流的变化, Gerver等^[32]通过对锂电池内部的电化学性能进行三维建模, 模拟了电流密度分布, 发现电池内部的电流分布呈现梯度变化。如图5A所示, 可以清晰地观察到靠近极耳一侧的电流密度最大, 随着与极耳之间距离的增加, 电流密度出现阶梯式下降, 远离极耳一侧的电流最小。这很可能是由于极片大截面与极耳小截面之间的突变引起的电位差异导致的电流密度变化。样品电池4的极耳分布情况与此模拟电池相同, 同时电流密度分布与真实的内部缺陷十分吻合。虽然样品电池2和样品电池6的极耳分布在对侧, 但仍然表现出靠近极耳位置的电解液退浸润较多的特点。因此电解液退浸润区域与电流模拟分布的结果相同, 不受电池种类和极耳分布位置的影响, 进一步验证了在充放电过程中电流密度分布不均对电池内部电解液退浸润及其分布区域的影响。

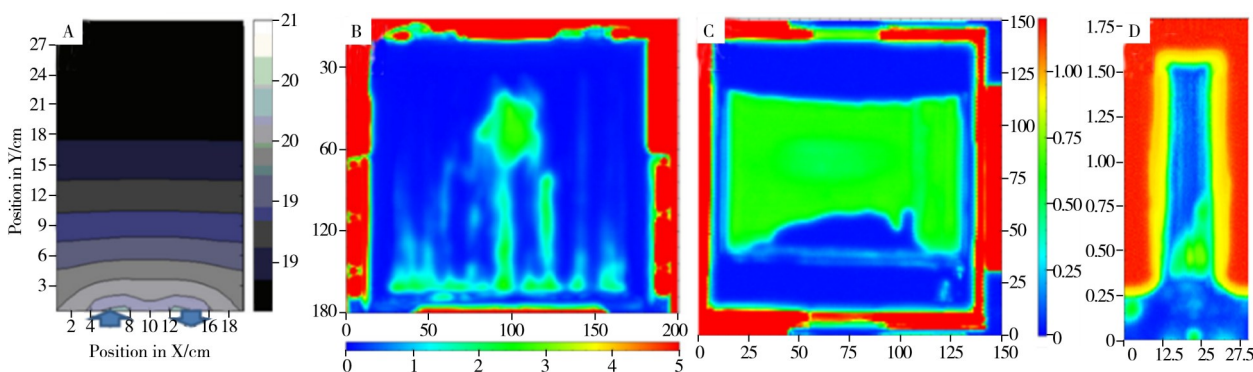


图5 电流分布与电解液消耗对比图

Fig. 5 Current distribution compared to electrolyte consumption

A. current density simulation results, B-D. ultrasonic transmission images of sample battery 4, sample battery 2, sample battery 6(A. 电流密度模拟结果, B-D. 样品电池4、样品电池2、样品电池6的超声透射成像图)

当电池处于过度放电状态, 电解质会发生还原, 主要的反应方程式如下: $C_3H_4O_3 + 2Li^+ + 2e^- \rightarrow C_2H_4 + Li_2CO_3$, $2C_3H_4O_3 + 2Li^+ + 2e^- \rightarrow C_2H_4 + (CH_2OCO_2Li)_2$, $C_3H_4O_3 + 2Li^+ + 2e^- \rightarrow (CH_2OLi)_2 + CO$, $(CH_3O)_2CO + 2Li^+ + 2e^- \rightarrow 2CH_3OLi + CO$, $(CH_3O)_2CO + 2Li^+ + H_2 + 2e^- \rightarrow Li_2CO_3 + 2CH_4$, $(CH_3O)_2CO + Li^+ + 1/2H_2 + e^- \rightarrow CH_3OCO_2Li + CH_4$, 碳酸二乙酯(DEC)也有着类似反应^[12-13, 15, 33]。电池过充时会出现活性锂在电解液中反应形成死锂, 消耗电解液且造成电池容量减少。

电流密度越大传输的电子也就越多, 导致化学反应越快。因此可能出现靠近极耳一侧由于更快的反应速率最先完成嵌锂的过程达到嵌锂饱和, 而远离极耳的区域还没有达到饱和的情况。然而这一情形无法通过外部的电信号测量进行观察, 当使用电信号判断充到满电时, 极耳附近区域实际处于过充的状态, 在放电时也会出现同理的情形, 这就使极耳附近区域形成过充或过放的正反馈循环, 进而造成该区域更容易出现电解液缺陷, 导致退浸润大部分分布在靠近极耳一侧。

3.1.2 温度 温度对电池的影响主要分为低温效应和高温效应, 低温效应主要与环境因素有关, 而高温则大多由锂电池工作过程中的内部发热引起。由于电池内阻和充放电过程中焓变的存在, 电池充放电过程中会产生一定的热量, 当处于大倍率等超负荷状态时会出现异常高温的情况。Gerver等^[32]发现温度与电流密度的分布规律类似。此外, 还有很多研究者实现了极耳不同位置分布对温度分布影响的模拟, 结果显示无论采取哪一种极耳分布方式, 都会在极耳附近区域形成最大的产热率和温度, 进一步证明了最大温度出现的位置与极耳位置的相关性^[34-35]。Yi^[36]和Panchal^[37]等对软包电池放电过程的热红外分析结果也得到了相同的结论。其热成像实际结果与模拟的温度分布几乎一致。这一结果也说明温度与电流密度存在正相关关系。此外, 极耳与极片的焊接会使得此处电池工作过程中因焊接电

阻、欧姆电阻和接触电阻的影响而产生更多的热量,导致温度相对更高。

实验发现,无论是模拟结果还是热成像结果,大部分正极极耳附近的温度比负极极耳附近更高,这与图 2B 出现缺陷的情况一致,说明正极附近比负极附近更容易出现电解液缺陷,这一情况出现的直接原因是正极耳处具有更高的温度。

由于温度的升高,电解液会发生分解,如: $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{CO} \xrightarrow{\Delta} (\text{CH}_3)_2\text{O} + \text{CO}_2$, $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_3 \xrightarrow{\Delta} \text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ (环氧乙烷) + CO_2 , 其中的锂盐也会发生热老化分解, $\text{LiPF}_6 \xrightarrow{60^\circ\text{C}} \text{LiF} + \text{PF}_5$, PF_5 的生成又会进一步促使电解液中有有机溶剂的分解^[15,38-39]。由于电池内部是一个相对封闭的环境,热量不易排出,只能通过电池外层包装散发出去,而散热能力差导致电池处于高温的时间更长。高温下,电解液和电解质膜都很不稳定,容易发生分解并加剧与电极材料的反应,上述电解液反应均为放热反应,这使得体系内温度进一步提高。这样一个能量正反馈循环过程极易导致热失控的形成。

不仅长度方向上具有温度差异,在电池厚度方向上也存在温度梯度。Yi 等^[36]在对电池的模拟过程中发现,极耳附近温度随电池厚度方向的变化最明显,中间层温度最高,靠近电池外侧的温度逐渐降低,这将导致电池中间层的电解液消耗更快,最先出现电解液浸润不良的情况,与样品电池 2 的超声分层成像检测结果一致。

3.2 正负极耳之间产生电解液缺陷差异的原因分析

尽管电流密度在正极和负极附近都很大,但可能因为极耳材质等因素的影响,导致正负极对电解液的消耗程度不同。极耳与导线之间的接触通常表现为两种电阻,即欧姆电阻与接触电阻,二者在传热方面表现为热导率和接触热阻。通常,正极的极耳与极片选用铝箔,负极则采用铜箔,这两种材料与传热相关的物理参数见表 1。

表 1 极耳材料相关物理参数^[36]

Table 1 Material-related physical parameters of the tab^[36]

Tab	Resistivity $r/(\Omega \cdot \text{m})$	Contact resistivity $r_c/(\Omega \cdot \text{m})$	Contact heat resistance $h_c/(\text{W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot ^\circ\text{C}^{-1})$	Heat conductivity $k/(\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot ^\circ\text{C}^{-1})$
正极	2.8×10^{-8}	1.6×10^{-7}	391.2	217.7
负极	1.7×10^{-8}	4.1×10^{-8}	30.7	376.8

从表中数据可以看出,对于相同规格的正负极耳,正极耳的电阻率比负极耳大了约 1.6 倍,因接触产生的电阻比负极耳大了约 4 倍,这导致正极耳因为欧姆电阻产生的热量更多。与此同时,正极耳的接触热阻比负极耳大得多,相差约 12.7 倍,导致电池工作过程中正极耳产生的热量比负极耳更难通过热传导的方式扩散,这都将导致正极耳的温度比负极耳更高。Yi^[36]和 Lyu^[40]等对电池温度分布的模拟实验也显示出一致的结果。

4 结 论

本工作通过超声成像技术对市面上 3 种类型的锂电池充放电循环后内部电解液的分布进行了可视化研究,总结了电解液缺陷的分布规律,并从多角度对其产生原因进行了系统分析。结果发现:(1)原位超声成像检测可以实现电池的电解液退浸润空间分布成像;(2)极耳附近区域最先出现电解液浸润不良的情况,相比远离极耳区域更容易出现老化现象;(3)电池厚度方向上电解液的浸润情况也有所差异,极耳附近的中间层比靠近外层区域的电解液浸润不良等情况更严重。造成这些现象的主要原因是:1)电池在工作过程中,极耳附近的电流密度更大、温度更高,极耳附近中间层的温度也比外侧高,这种差异可能是极耳和极片之间的连接尺寸和方式导致的,大电流和高温度使得此区域电解液更容易发生反应分解,导致该区域附近出现退浸润;2)正极耳的导电性能和导热性能比负极耳差,在工作过程中产生更多的热量造成电池正极耳区域比负极耳区域更容易出现电解液退浸润。

综上,未来在电池的设计中应考虑极耳的设计以及改进极耳与极片之间的连接方式,尽可能采用更宽的极耳来削弱截面突变造成的电流电位变化,同时电池正负极耳的材质有待优化,以提高电池循环效率并减弱正负极之间的差异,实现电池的更高效更安全运行。

参考文献:

- [1] Winter M, Barnett B, Xu K. *Chem. Rev.*, **2018**, 118(23): 11433–11456.
- [2] Lu L G, Han X B, Li J Q, Hua J F, Ouyang M G. *J. Power Sources*, **2013**, 226: 272–288.
- [3] Armand M, Axmann P, Bresser D, Copley M, Edström K, Ekberg C, Guyomard D, Lestriez B, Novák P, Petráňková M, Porcher W, Trabesinger S, Wohlfahrt-Mehrens M, Zhang H. *J. Power Sources*, **2020**, 479: 228708.
- [4] Das U K, Shrivastava P, Tey K S, Bin Idris M Y I, Mekhilef S, Jamei E, Seyedmahmoudian M, Stojcevski A. *Renewable Sustainable Energy Rev.*, **2020**, 134: 110227.
- [5] Ameziane M, Mansell R, Havu V, Rinke P, van Dijken S. *Adv. Funct. Mater.*, **2022**, 32(29): 2113118.
- [6] Wang Q, Sun D D, Zhou X Y, Wang A P, Wang D, Zhu J L, Shen C, Liu Y, Guo B K, Wang D Y. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2020**, 12(23): 25826–25831.
- [7] Liu J, Zhang Y, Bai J L, Zhou L F, Wang Z R. *Electrochim. Acta*, **2023**, 454: 142362.
- [8] Fang R, Dong P, Ge H, Fu J, Li Z, Zhang J. *J. Energy Storage*, **2021**, 42: 103013.
- [9] Zhang X Y, Zhang Y D, Liu J D, Yan Z H, Chen J. *J. Energy Chem.*, **2021**, 63: 217–229.
- [10] Jia H, Xu W. *Trends Chem.*, **2022**, 4(7): 627–642.
- [11] Kumai K, Miyashiro H, Kobayashi Y, Takei K, Ishikawa R. *J. Power Sources*, **1999**, 81/82: 715–719.
- [12] Kong W H, Li H, Huang X J, Chen L Q. *J. Power Sources*, **2005**, 142(1): 285–291.
- [13] Teng X, Zhan C, Bai Y, Ma L, Liu Q, Wu C, Wu F, Yang Y S, Lu J, Amine K. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2015**, 7(41): 22751–22755.
- [14] Liu P, Yang L Y, Xiao B W, Wang H B, Li L W, Ye S H, Li Y L, Ren X Z, Ouyang X P, Hu J T, Pan F, Zhang Q L, Liu J H. *Adv. Funct. Mater.*, **2022**, 32(47): 2208586.
- [15] Lei Bing M, Peschel C, Horsthemke F, Wiemers-Meyer S, Winter M, Nowak S. *Batteries Supercaps*, **2021**, 4(11): 1731–1738.
- [16] Liu J L, Bian P W, Li J, Ji W J, Hao H, Yu A S. *J. Power Sources*, **2015**, 286: 380–387.
- [17] Yang Y, Xu L, Yang S J, Yan C, Huang J Q. *J. Energy Chem.*, **2022**, 73: 394–399.
- [18] Gold L, Bach T, Virsik W, Schmitt A, Müller J, Staab T E M, Sengl G. *J. Power Sources*, **2017**, 343: 536–544.
- [19] 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.
- [20] Wu Y, Wang Y, Yung W K, Pecht M. *Electronics*, **2019**, 8(7): 751.
- [21] 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.
- [22] 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.
- [23] Xu G J, Shang guan X H, Dong S M, Zhou X H, Cui G L. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2020**, 59(9): 3400–3415.
- [24] An S J, Li J L, Daniel C, Mohanty D, Nagpure S, Wood III D L. *Carbon*, **2016**, 105: 52–76.
- [25] Chu L H, Shi Y X, Li Z, Sun C X, Yan H, Ma J, Li X C, Liu C F, Gu J N, Liu K, Liu L H, Jiang B, Li Y F, Li M C. *Nano Res.*, **2023**, 16(9): 11589–11603.
- [26] Liu Q, Sun Y J, Wang S M, An Q, Duan L Y, Zhao G F, Wang C H, Doyle Davis K, Guo H, Sun X L. *Mater. Today*, **2023**, 64: 21–30.
- [27] An S J, Li J L, Daniel C, Mohanty D, Nagpure S, Wood D L. *Carbon*, **2016**, 105: 52–76.
- [28] Sungjemmenla S K V, Soni C B, Kumar V, Seh Z W. *Energy Technol.*, **2022**, 10(9): 2200421.
- [29] Zhang J N, Li Q H, Wang Y, Zheng J Y, Yu X Q, Li H. *Energy Stor. Mater.*, **2018**, 14: 1–7.
- [30] Cheng X B, Zhang R, Zhao C Z, Zhang Q. *Chem. Rev.*, **2017**, 117(15): 10403–10473.
- [31] Tang S, Liu Y, Li L X, Jia M, Jiang L X, Liu F Y, Ai Y, Yao C M, Gu H J. *Ionics*, **2020**, 26(11): 5513–5523.
- [32] Gerver R E, Meyers J P. *J. Electrochem. Soc.*, **2011**, 158(7): A835.
- [33] 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.
- [34] Samba A, Omar N, Gualous H, Capron O, van den Bossche P, van Mierlo J. *Electrochim. Acta*, **2014**, 147: 319–329.
- [35] Zhang X K, Chang X H, Shen Y D, Xiang Y. *J. Energy Storage*, **2017**, 11: 249–257.
- [36] Yi J, Kim U S, Shin C B, Han T, Park S. *J. Electrochem. Soc.*, **2013**, 160(3): A437–A443.
- [37] Panchal S, Dincer I, Agelin Chaab M, Fraser R, Fowler M. *Heat Mass Transfer*, **2017**, 53(3): 937–946.
- [38] Rong D, Zhang G D, Sun Q, Hu X Z. *J. Energy Storage*, **2023**, 74: 109367.
- [39] Strauss F, Teo J H, Schiele A, Bartsch T, Hatsukade T, Hartmann P, Janek J, Brezesinski T. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2020**, 12(18): 20462–20468.
- [40] Lyu P Z, Liu X J, Liu C Z, Rao Z H. *Int. J. Heat Mass Transfer*, **2023**, 202: 123770.