

超声无损技术对锂电池性能检测研究进展

张凤琳

宁德时代新能源科技股份有限公司， 福建宁德 352107

摘要:随着高性能储能系统需求的快速增长，锂离子电池已成为各领域的主导技术。然而，确保电池的安全性和可靠性仍然是一个关键的挑战。超声检测作为一种无损、有效的分析锂离子电池内部状态的方法，已逐渐成为提高电池安全性、可靠性和性能的重要手段。本文分析了利用超声技术如何与电池内部状态建立联系，详细综述了超声无损检测技术对电池状态检测的应用，包括对电池内部电荷状态、电解液、电极和产气情况等，同时剖析了当前基于超声的检测方法的优势和局限性。该综述旨在促进为下一代储能系统开发强大的基于超声波的检测解决方案。

关键词: 锂离子电池；超声无损检测；检测机制；应用

DOI: 10. 69979/3041-0673. 24. 2. 031

1. 前言

能源和环保问题是可持续发展过程中亟需解决的两大主体。面临能源短缺与环境污染物的问题，世界能源结构需迫切调整。如今，新型能源：太阳能、风能、地热能、潮汐能等被相继开发，但其在时间与空间维度上具有很强的分散性，亟需开发适合的储能方式。化学储能因其具有高效、环保、循环使用、低成本等优良特性，被认为是解决上述问题的有效手段。其中，锂电池作为储能中转站的一种，凭借其高电压、高储能、低放电率、高安全性的优势而被广泛用于新能源汽车、智能设备、储能站等领域。

随着科技进步，锂电池在容量、循环寿命、倍率特性及安全性能等方面具有更高的应用要求，为一步提升

其性能，研究者借助多种表征来检测电池在充放电过程中内部变化规律，探究电池失效的根本原因。因锂电池是一密闭的反应体系，在无损条件下获取电池内容特征一直是难题。类似黑箱结构，致使在动态过程中无法原位获取电池的微量气体生成、金属锂的析出、电解液浸润状态等参数，上述问题对电池的老化机制、设计新型电池的等工作带来一定的限制。目前，无损检测作为电池性能检测的先进手段，因对电池无需拆解的情况就可分析、监测和预警析锂、产气、跳水、安全等问题，受到广泛关注。常用的无损检测技术有超声、射线、渗透、磁粉、涡流、红外热成像检测等，其优缺点如表 1。其中，超声检测通过原子间的互相碰撞产生的压力而传播，在样品中具有很强的穿透性，且不破坏样品，是一种优良的无损检测手段。

表 1 不同无损检测技术的比较

无损检测	优点	缺点
射线检测	穿透时间短，时间快，高分辨率	具有放射性；对反应过程观察存在局限
磁粉检测	缺陷直观显示，灵敏度高，成本低，响应速度快	只能用于铁磁性材料的检测，不适用于非铁磁性材料的检验
涡流检测	检测快速，适应高温，无需耦合剂，适用于电池内部异性结果	对形状复杂的缺陷应用有限，易受干扰，不能显示缺陷图形等
红外热成像	可视化面/区域检测，无需直接接触电池，远程监控	如极端环境或特定电池材料的情况下，可能仍需进一步验证其适用性和安全性
超声检测	无损，高分辨成像，成本低快捷，自动化程度高，可揭示电池内容演化规律等	成熟度和普及度有待提高

2. 超声无损技术工作原理

基于声波学，超声波比传统声波的声压、声强和声速更高，且其穿透能力强，可利用超声技术实现对锂电池在不拆解且不影响任何性能的条件下进行检测，即无

损检测。基本原理如下：

(1) 超声波的发出：利用设定好的函数信号设备发射出交流脉冲信号，压电陶瓷片接收脉冲信号产生压电效应后，以高频率振动进而产生超声波及超声信号；为排出空气干扰，借助耦合手段将超声探头与电池紧密接触，使超声波进入电池内部，“扫描”电池内部相关

内容。

(2) 锂电池内部信息获取：超声波穿透表层进入内部，与电芯材料及其存在的缺陷互相作用，因为在缺陷处或缺陷与其他临界面的阻抗具有很大差异，导致超声波传播方向或者原特征被改变。穿透锂电池的超声波被接收探头获得，进一步的被检测单元模块接收，然后利用设计的算法将声学信号通过数学分析、变换和处理得到可视化波形图。

(3) 锂电特性分析：依据可视化的信号特征，判断声波在传播过程中的变化，并结合声波相关理论知识评断电池内部是否存在缺陷及弊端。

3. 超声无损技术对锂电池性能分析应用

3.1 荷电状态

因新能源的快速发展，锂离子电池被广泛应用，精准掌握电池的荷电状态（SOC）可以让使用者合理安排电池的使用，同时对电池的安全使用具有一定的指导意义。然而，SOC 不能像电池电流、电压等参数直接测得，研究者对 SOC 的估算方法深入研究，评估分两种：离线评估和在线评估。离线评估法是在电池开路条件下，将 SOC 与电池的电压、电流等相关因素建立相关关系，通过相关关系获得当前时间点下的 SOC。但离线评估不能实时获取电池的 SOC，评估时要使电池处于开路状态，使电池无法正常使用。在线估计方法可克服离线评估的方法的缺点和弊端。

Sun 等^[1]提出一种通过计算超声波衰减系数来监测快充电池容量衰减的方法。在高倍率充电过程中，电池容量更容易受到镀锂的影响；且衰减系数可以用来说明声音通过电极传播时的能量耗散特性。Sun 等^[2]采用超声无损表征技术对锂离子电池的非线性老化行为进行诊断和分析，通过分析声波强度和峰形的变化来评估电池内部机械结构的演变，如图 1（a）。通过模型计算出，S 值表示声波的能量耗散，进而揭示了电池的 SOC 的非线性衰减轨迹；也证实了 SOC 的衰减是由正极材料的坍塌产生。上述研究表明超声无损检测对锂电池的 SOC 评估具有很好的应用潜力。

3.2 电解液

3.2.1 电解液浸润

电解液是电池必不可少的组成部分。电解液一般由有机脂类和有机/无机类锂盐等物质组成。若电解液在电芯上不能均匀的浸润则会导致内阻增加、电流传输不均匀、局部析锂、电池老化加速。传统电池行业，锂离子电解液浸润需要 40 h 甚至更久时间完成，但因外壳不透明，致使不能对整个浸润过程有所了解和认识。若能够实时观测锂电池电解液的浸润程度及建立评估手

段则可有效预防安全事故的发生。

超声无损检测对锂电池电解液浸润分析，因系统参数对超声成像具有很大的影响。为获得具有可靠和高分辨的超声成像结果，需要在检测前对系统参数优化标定，脉冲电压、扫描步进、脉冲宽度等。黄锴^[3]首先构建了超声无损检测装置，利用超声无损检测技术的特性与锂电池电极对电解液的浸润程度关系建立标定模型，进而实现了电解液的浸润效果成像，如图 1（b）。依托超声无损检测的技术，验证了真空电解液的注入可加快电解液的浸润。

3.2.2 电解液含量

电解液含量对电池的基本性能和安全性至关重要；它是使电池获得高电压、高比能等优点的重要前提。当电解液含量过低时，影响第一化学反应，导致隔膜不能有效浸润，导致电导率降低；当电解液减少到一定程度时，可能会产生安全问题，例如，电池容量的跳水。但当电解液含量过多时，也会产生一定影响。例如，在充放电过程中产生大量气体，进而导致电池循环性能降低、电池内部压力增加，从而使电池外壳破裂和电解液泄漏。因电池的封闭结构，电解液含量的无损在线检测非常困难。

Hou 等^[4]开发了一种非接触式、多通道超声检测方案，用于无损、原位检测和定量估算锂电池中的电解质含量。首先，制备具有不同电解液含量的样品电池；根据能量色散谱和扫描电子显微镜获得的特征元素的相应质量比，标定样品电池不同局部区域的电解液含量；进而建立超声波传播特性与电池电解液含量之间的映射关系，如图 1（c）。对于电解液含量充足的电池，电解液含量估算方法的误差在 3% 以内，即使对于电解液含量低的电池，电解液含量的误差也小于 6%。

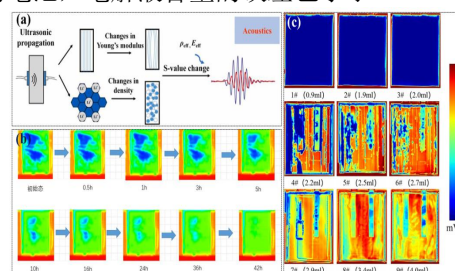


图 1（a）超声无损检测技术对锂离子电池的非线性老化行分析机制；（b）电解液浸润时间超声成像变化过程；（c）电解液含量对超声成像变化过程的模型建立

3.3 锂电池温度实时监测

锂电池在极端温度下运行，会降低其寿命和容量。储能站中的电池模块高密度堆叠安装，若单个锂电池不能与其他电池保持均匀的温度，产生的温差可能导致内

阻不同,进而引发不平衡的老化和局部发热不均匀,最终导致安全问题。因此,准确的衡量储能站中单个锂离子电池单元的内部温度已称为电池热管理的基础和关键问题。Cheng 等^[5]利用超声波测温非接触式测量的特性,采用一系列电池进行温度和超声波延时测量实验,利用测试结果构建得到温度与超声延时的对应关系,验证了超声实时检测大型储能站的温度的可行性。Owen 等^[6]利用超声波的飞行时间(TOF)和温度建立一定的非线性关系,利用超声波的飞行时间脉冲信号的变化进而分析锂电池内部温度的变化。利用超声信号在锂电池中的变化,可以判断电池发生的损伤的程度和性质。

3.4 锂电池电极

电极在锂电池中起着关键作用,因在电极生产过程中电极材料的分布不均匀、一些条件造成机械缺陷和损坏,对锂离子电池的寿命及安全性产生严重的威胁。因此,采用先进的分析手段对电极结构分析具有重要意义。Yi 等^[7]使用超声波技术扫描和分析电池内部不同类型的缺陷,并展示了该方法的检测能力。研究发现,金属缺陷与电池活性材料的声学特性差异对检测灵敏度有较大影响,与铝箔相比,铜箔和铜粉更容易被检测到,对超声信号的改变很大,在断层扫描图像中会产生明显的阴影伪影和速度位移现象,如图 2(a)。基于上述分析,超声无损技术为锂离子电池电极的研究提供了表面缺陷和杂质的高分辨率可视化,且可以定位微小的内部缺陷,并在一定程度上监测电极材料性能的演变。但在分辨率和检测速度方面仍具有一定的改进空间。

3.5 锂电池内部气体

锂电池在使用的过程中,可能有气体的产生,降低了锂电池的导电性,增加了内阻,进而对其寿命及安全产生影响。因此,实时检测电池内部产生的气体具有重要意义。超声波在电池内部遇到气体或空隙时,信号强度会衰减,同时在气液界面上表现出散射和反射。Xu 等^[8]一种利用超声阵列成像的方法用于检测、定位和表征电池内部产生的气体。该研究通过全矩阵捕获方法收集从内部气体散射的超声波信号,利用速度修正全聚焦方法产生显示气体的横截面图像,其可以清楚地揭示气体在横向和厚度方向上的位置和分布,如图 2(b)。Huo 等^[9]利用超声成像技术无损地研究固态袋式电池中的界面稳定性。利用超声成像有效地探测电池循环过程中的释放的气体,如图 2(c)。利用超声波图像中检测到的易燃气体突显了固态的安全问题。超声成像被证明是评估

固态电池界面稳定性的有力工具,可以指导界面的合理设计,提高固态电池的性能。

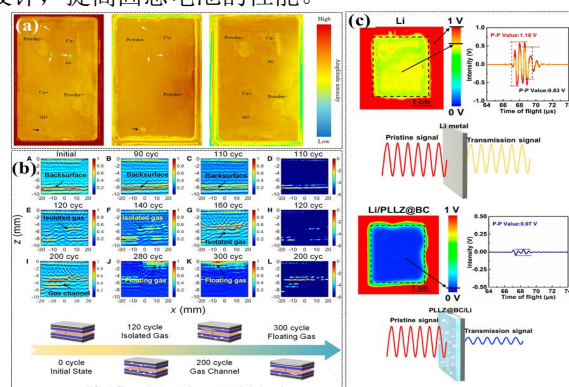


图 2 (a) 超声透射 C 扫描, 超声反射 C 扫描在前侧和后侧。(b) 不同循环阶段气体的全聚焦法图像和施加 6 dB 阈值后典型循环的后处理全聚焦法图像。(c) 超声波传输图像中的锂金属(PLLZ@BC/Li)和超声波在箭头标记的位置示意图

4. 结论展望

基于超声波无损检测技术的独特优势,有效分析锂电池内部演化过程,其解决了复杂制造过程和应用场景中产生的现场监测需求。本文探讨了锂电池超声无损检测的基本工作原理,系统地综述了基于超声波无损检测技术在对锂电池内部检测的应用,通过分析,超声无损检测技术作为锂电池原位的新技术提供了前瞻性的视角。

为更好地利用超声无损技术,仍需进一步探索:(a) 由于存在多层异质结构和声反射路径的复杂性,传统的 3D 成像算法在获取电池内部材料信息方面面临挑战。因此,在超声成像中需要进一步提高对锂电池的三维高分辨率成像;(b) 利用超声无损检测都是针对单个个体,而不具有普适性,应推广从个体到群体的参数映射;(c) 基于超声波的方法还不足以进行全面的监测,主要原因是电池整个生命周期的老化机制了解有限。未来的研究可通过综合分析不同类型和模式的超声波信号来实现对电池老化过程的更精确的评估。

参考文献

- [1]B. Sun, C. Zhang, S. Liu, et al., J Electrochem Soc 171 (2024) 030517..
- [2]B. Sun, C. Zhang, Z. Xu, S. Liu, Q. Yang, J Power Sour. 567 (2023).
- [3]黄锴, 华中科技大学 (2019).