

多层多孔锂离子电池结构的导波频散特征及其应用^{*}

吕 炎^{1†} 耿 亮¹ 宋国荣¹ 高 杰¹ 肖 婷² 李 杨² 聂新宇²

(1 北京工业大学 材料与制造学部 北京 100124)

(2 国标 (北京) 检验认证有限公司 北京 101407)

2021 年 12 月 29 日收到

2022 年 4 月 8 日定稿

摘要 采用状态矩阵与勒让德级数联合法, 同步联立 Biot 理论, 构建多层多孔锂离子电池声传播特性理论模型, 以厚 1.9 mm 软包钴酸锂电池为例, 数值分析了荷电状态 (State of Charge, SOC) 对多模态频散曲线的影响规律。同时, 建立了电池中的声传播特性频域仿真模型, 提取频域仿真中的超声导波频散曲线。此外, 以体积小、柔性强的压电纤维复合材料 (Macro Fiber Composite, MFC) 为基础, 实验探究了不同 SOC 对锂离子电池中声学行为的影响。采用互相关分析获取电池放电过程中声波渡越时间的偏移规律, 建立了 1.9 mm 软包钴酸锂电池的声学波动行为与电池 SOC 间的映射关系。

PACS 数: 43.20, 43.35

Guided wave dispersion characteristics of multi-layered porous lithium-ion batteries and their application

LYU Yan^{1†} GENG Liang¹ SONG Guorong¹ GAO Jie¹ XIAO Ting² LI Yang² NIE Xinyu²

(1 Department of Materials and Manufacturing, Beijing University Of Technology Beijing 100124)

(2 Guobiao (Beijing) Testing & Certification Co., Ltd. Beijing 101407)

Received Dec. 29, 2021

Revised Apr. 8, 2022

Abstract Based on the combination of state matrix and Legendre series method with Biot's theory, a theoretical model for wave propagation in multi-layered porous lithium-ion batteries is established. Taking 1.9 mm-thick soft-pack cobalt oxides lithium-ion battery as an example, the influence of State Of Charge (SOC) on the multi-mode dispersion curves is numerically analyzed. At the same time, a frequency-domain simulation model of the wave propagation characteristics of a multilayer porous lithium-ion battery is established, and the ultrasonic guided wave dispersion curves in frequency-domain simulation are extracted. In addition, based on Macro Fiber Composite (MFC) transducer which possesses small volume and strong flexibility, the influence of different states of charge on the acoustic behavior of lithium-ion batteries is explored experimentally. The cross-correlation analysis is used to obtain the shift in the time of flight during the discharging process. The mapping relationship between acoustic wave behavior and SOC of a 1.9 mm-thick soft-pack cobalt oxides lithium-ion battery is established.

引言

锂离子电池的摇摆过程致使电极力学性能呈现动态化特征, 从而影响了锂离子电池中声波的传播特性。

声波在锂离子电池所固有的多层多孔结构中的传播复杂多变。建立有效的声传播特性模型, 可以反映声波与此类多层多孔介质内在物质变化间的作用规律。因此, 建立锂离子电池中超声导波的频散特性与运行状态的映射关系是必要的。

^{*} 国家自然科学基金项目 (12072004, 11872082)、北京市教委科研计划重点项目 (KZ202110005005)、国家新材料测试评价平台有色金属材料行业中心项目 (51199915) 和北京市教委科研计划一般项目 (KM201710005012) 资助

[†] 通讯作者: 吕炎, lvyan@bjut.edu.cn

当前, 常用的 SOC 检测方法为安时积分法^[1]、开路电压法^[2]、卡尔曼滤波法^[3]以及数据驱动法^[4]等, 均为典型的电学参数原位检测方法。然而, 针对断电型设备及复杂在役环境的锂离子电池, 相应的电学参数难以获取, 致使运行状态的预测面临挑战。近年来, 超声无损检测方法因其应用广度、检测范围及距离上展现出的创新驱动动力而备受瞩目^[5-6], 并逐步拓展至锂离子电池状态参数的无损检测表征应用研究^[7]。Hsieh 等^[8]基于超声反射/透射技术对钴酸锂软包电池及 Li(NiCoAl)O₂/石墨 18650 电池中的声学行为测量, 揭示了渡越时间 (Time of flight, TOF)、声强幅值与充放电状态之间的内在联系。为了更加逼近对锂离子电池分析的真实性, Gold 等^[9]将声传播模型描述为由电解质完全填充的多孔结构, 并结合经典的 Biot 理论^[10-11]预测了体波的速度变化, 并采用超声传感器原位透射方法揭示了慢纵波幅值及 TOF 随 SOC 线性变化的趋势, 以此验证了理论的可行性。此外, Ladpli 等^[12]将锂离子电池视为由正极、隔膜、负极材料刚性堆叠的多层结构, 模拟分析了导波在锂离子电池中的声传播特性, 并使用压电片一激一收的形式实验获取声特征参量 (TOF 与声强幅值) 随锂离子电池 SOC 的变化规律, 并采用广义加性模型方法来实现荷电状态 SOC/健康状态 (State of Health, SOH) 的预测。江苏大学郝文峰等^[13]使用激光测振仪对单点压电陶瓷传感器激励的导波信号进行区域性的工字型扫查, 将采集到的三维波场矩阵进行成像, 实现了对电池内部声波传播过程的表征及缺陷检测。然而, 上述检测方法缺乏完整的锂离子电池中声传播特性的理论研究分析, 致使声波在锂离子电池中的作用机理仍需进一步讨论。

本文建立了多层多孔的锂离子电池声传播特性理论模型, 理论分析了荷电状态与导波频散特性间的内在联系。同时建立了相同结构特性的频域仿真模型, 与理论结果对比以实现相互验证。此外, 以上述分析结果为指导, 搭建了以压电纤维复合材料 (MFC) 为激励与接收传感器的超声导波测量实验平台, 研究了不同荷电状态软包锂离子电池的超声导波传播特性。以此为基础, 验证 MFC 用于锂离子电池 SOC 检测的可行与可靠性。

1 理论分析

1.1 理论模型建立

图 1 为多层多孔的软包锂离子电池理论分析模型, 总体共计 $B = 51$ 层, 且厚度为 1.992 mm。其中上下表面均由 3 层铝塑膜及 1 层隔膜所组成, 内

部结构由正极、隔膜及负极材料不断卷绕或堆叠而成, 其中正极 (钴酸锂-铝箔-钴酸锂, 3 层) 及负极 (石墨-铜箔-石墨, 3 层) 材料均是由活性颗粒、粘接剂及导电粒子以不同的配比辊压而成, 同时内部孔隙填充的均为电解液。

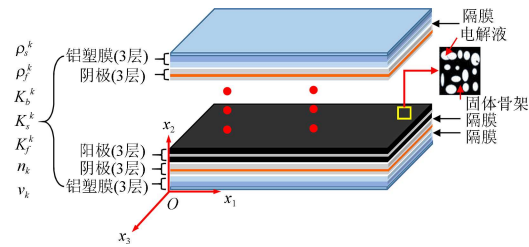


图 1 锂离子电池的几何示意图

由于微观机理的随机性和不规则性, 很难得到精确的液-固耦合质量系数。基于改进的 Biot 理论, 忽略液固系数 ρ_{12} , 此时第 k 层材料中的运动平衡方程可表示为:

$$\begin{cases} \sigma_{ij,i}^k = \rho_{11}^k \ddot{u}_j^k + b^k (\dot{u}_j^k - \dot{U}_j^k), \\ s_{ij,i}^k = \rho_{22}^k \ddot{U}_j^k - b^k (\dot{u}_j^k - \dot{U}_j^k), \end{cases} \quad (1)$$

$$i, j \in \{1, 2, 3\},$$

式中, σ^k, s^k 分别为固相及液相的应力分量; ρ_{11}, ρ_{22} 分别为固相与液相的耦合系数; u^k, U^k 分别为固相与液相的位移分量; b^k 为介质耗散系数。

此时, 双相多孔材料的几何方程及本构方程可表示为:

$$\begin{cases} \xi_{ij}^k = \frac{1}{2} (u_{i,j}^k + u_{j,i}^k), \\ e^k = u_{i,i}^k, \quad \varepsilon^k = U_{i,i}^k, \end{cases} \quad (2)$$

$$i, j \in \{1, 2, 3\},$$

$$\begin{cases} (\sigma_{ij}^k)^* = 2V^k \xi_{ij}^k + \delta_{ij}^k (A^k e^k + Q^k \varepsilon^k), \\ s^k = Q^k e^k + R^k \varepsilon^k, \end{cases} \quad (3)$$

$$i, j \in \{1, 2, 3\},$$

式中, e 和 ε 为固相和液相的体应变; V^k, A^k, Q^k, R^k 均为 Biot 系数^[14]。随后, 联立式 (1) — 式 (3) 可得到流体饱和多孔介质的波动控制方程:

$$\begin{aligned} V^k \nabla^2 \mathbf{u}^k + \text{grad} [(A^k + V^k) e + Q^k \varepsilon] = \\ \rho_{11}^k \frac{\partial^2 \mathbf{u}^k}{\partial t^2} + b^k \frac{\partial}{\partial t} (\mathbf{u}^k - \mathbf{U}^k), \end{aligned} \quad (4)$$

$$\text{grad} [Q^k e + R^k \varepsilon] = \rho_{22}^k \frac{\partial^2 \mathbf{U}^k}{\partial t^2} - b^k \frac{\partial}{\partial t} (\mathbf{u}^k - \mathbf{U}^k).$$

假设平面波沿 x_1 方向传播, 各层对应位移与应力分量可以用状态矩阵进行描述:

$$\begin{aligned} \mathbf{u}^k &= \begin{bmatrix} u_1^k \\ u_3^k \end{bmatrix} e^{-j[\zeta x_1^k - \omega t]}, \quad \mathbf{U}^k = \begin{bmatrix} U_1^k \\ U_3^k \end{bmatrix} e^{-j[\zeta x_1^k - \omega t]}, \\ \boldsymbol{\tau}_i^k &= \begin{bmatrix} \sigma_{i1}^k \\ \sigma_{i3}^k \end{bmatrix} e^{-j[\zeta x_1^k - \omega t]}, \quad \mathbf{s}_i^k = \begin{bmatrix} s_{i1}^k \\ s_{i3}^k \end{bmatrix} e^{-j[\zeta x_1^k - \omega t]}, \\ \mathbf{Y}_i^k &= \begin{bmatrix} \tau_i^k \\ \mathbf{s}_i^k \end{bmatrix}, \quad \mathbf{G}^k = \begin{bmatrix} \mathbf{u}^k \\ \mathbf{U}^k \end{bmatrix}, \end{aligned} \quad (5)$$

式中, ζ 为波数, ω 为角频率。

基于此, 将运动平衡方程及本构方程进行重组表示, 可推导出频散方程:

$$\begin{aligned} \zeta^2 \mathbf{E}_1^k \mathbf{G}^k + j\zeta \mathbf{E}_2^k \frac{\partial \mathbf{G}^k}{\partial x_2^k} + \mathbf{E}_3^k \mathbf{G}^k + \mathbf{E}_4^k \frac{\partial^2 \mathbf{G}^k}{\partial x_2^{k2}} &= 0, \\ \mathbf{E}_1^k &= [D_{11}^k], \quad \mathbf{E}_2^k = [D_{13}^k] + [D_{31}^k], \\ \mathbf{E}_3^k &= \mathbf{M}^k, \quad \mathbf{E}_4^k = -[D_{33}^k], \end{aligned} \quad (6)$$

式中, $[D_{11}^k], [D_{13}^k], [D_{31}^k]$ 和 $[D_{33}^k]$ 为各层性能参数组成的矩阵,

$$\mathbf{M}^k = \begin{bmatrix} j\omega b^k - \rho_{11}^k \omega^2 & 0 & -j\omega b^k & 0 \\ 0 & j\omega b^k - \rho_{11}^k \omega^2 & 0 & -j\omega b^k \\ -j\omega b^k & 0 & j\omega b^k - \rho_{22}^k \omega^2 & 0 \\ 0 & -j\omega b^k & 0 & j\omega b^k - \rho_{22}^k \omega^2 \end{bmatrix}. \quad (7)$$

为了便于计算, 在此引入归一化参数 C_0 、密度 ρ_0 和波数 $\zeta_0 = \omega \sqrt{\rho_0 / C_0}$ 。此时, 式 (6) 可整理为:

$$\xi^2 \frac{\mathbf{E}_1^k}{C_0} \mathbf{G}^k + j\xi \frac{\mathbf{E}_2^k}{\zeta_0 C_0} \frac{\partial \mathbf{G}^k}{\partial x_2^k} + \frac{\mathbf{E}_3^k}{\zeta_0^2 C_0} \mathbf{G}^k + \frac{\mathbf{E}_4^k}{\zeta_0^2 C_0} \frac{\partial^2 \mathbf{G}^k}{\partial x_2^{k2}} = 0. \quad (8)$$

随后, 结合 Legendre 多项式, 将多孔介质中固相与液相的位移矢量进行叠加拟合:

$$\mathbf{G}^k = \sum_{n=0}^{N^k-1} J_{n,l}^k P_n(\chi), \quad (9)$$

式中, $P_n(\chi)$ 为 n 阶 Legendre 多项式, $J_{n,l}^k$ 包含固体骨架 u 与液相 U 的未知位移幅值, N 为 Legendre 多项式的截止阶数。考虑到勒让德级数的有效作用区间为 $\chi \in [-1, 1]$, 因此需进行坐标转换:

$$\begin{aligned} \chi^k &= \ell^k (x_2^k - x_2^{k'}), \quad \ell^k = 2/h_k, \\ h_k &= x_2^{k+1} - x_2^k, \quad x_2^{k'} = \frac{x_2^{k+1} + x_2^k}{2}, \end{aligned} \quad (10)$$

式中, h_k 为 k 层材料的厚度, ℓ 为坐标转换过程中的系数。基于勒让德多项式的递推特性以及正交完备特性, 并综合考虑其有效区间, 式 (8) 可整理为:

$$\begin{aligned} \xi^2 \frac{\mathbf{E}_1^k}{C_0^k} \sum_{n=0}^{N^k-1} J_{n,l}^k \int_{-1}^1 P_n(\chi) P_m(\chi) d\chi + j\xi \frac{\mathbf{E}_2^k}{\zeta_0 C_0^k} \ell^k \sum_{n=0}^{N^k-2} a_m \int_{-1}^1 P_n(\chi) P_m(\chi) d\chi + \\ \frac{\mathbf{E}_3^k}{\zeta_0^2 C_0^k} \sum_{n=0}^{N^k-1} J_{n,l}^k \int_{-1}^1 P_n(\chi) P_m(\chi) d\chi + \frac{\mathbf{E}_4^k}{\zeta_0^2 C_0^k} (\ell^k)^2 \sum_{n=0}^{N^k-3} b_m \int_{-1}^1 P_n(\chi) P_m(\chi) d\chi = 0. \end{aligned} \quad (11)$$

对于整个多层多孔的锂离子电池结构来说, 不仅需要考虑到结构上下表面的自由应力边界条件; 同时, 对于在 $(k-1)$ 和 $(k+1)$ 层之间的第 k 层来说, 仍需要考虑到相邻界面处的连续性边界条件。也就是说, 在研究两种不同流体饱和多孔介质之间的波传播时, 既要保证固相中位移和应力分量的连续性, 又要保证流体中位移和应力分量的连续性。此时, 联立边界条件与式 (11), 即可推得线性特征方程:

$$\xi^2 \overline{R}^k \boldsymbol{\Omega}^k + j\xi \overline{S}^k \boldsymbol{\Omega}^k + \overline{T}^k \boldsymbol{\Omega}^k = 0, \quad (12)$$

式中:

$$\begin{aligned} \boldsymbol{\Omega}^k &= [\boldsymbol{\Omega}_1^k, \boldsymbol{\Omega}_2^k]^T, \\ \boldsymbol{\Omega}_1^k &= [g_0^k, \dots, g_{N-1}^k]^T, \\ \boldsymbol{\Omega}_2^k &= [Z_0^k, \dots, Z_{N-1}^k]^T, \\ \mathbf{g}_m &= [u_{1m}, u_{2m}, u_{3m}]^T, \\ \mathbf{Z}_m &= [U_{1m}, U_{2m}, U_{3m}]^T. \end{aligned}$$

为了将二次特征问题简化成线性特征值问题, 引入单位矩阵 $\mathbf{I}$ 与辅助变量 $\Lambda^k = j\xi R^k \boldsymbol{\Omega}^k$, 此时上述方程组可整理为:

$$\left(\begin{bmatrix} 0 & \overline{T} \\ \overline{T} & j\overline{S} \end{bmatrix} - \xi \begin{bmatrix} \overline{T} & 0 \\ 0 & \overline{R} \end{bmatrix} \right) \begin{bmatrix} \Omega \\ A \end{bmatrix} = 0. \quad (13)$$

最后，通过求解方程组的特征值与特征向量，即可获得其频率－波数频散曲线。详细的推导过程可参考前期工作^[15]。

1.2 锂离子电池导波频散特性理论分析

锂离子的摇摆过程使得钴酸锂及石墨层的材料参数呈现函数型变化。因此，基于准二维电化学仿真模型，通过联立电极中锂浓度变化与晶体结构特性，获取了循环过程中电极材料的密度及弹性模量参数。此时，将锂离子电池中各组分的性能参数汇总至表 1 所示。此外，电解液的相关性能参数均参考文献 9 中的数值。

众所周知，当多孔介质的孔隙度接近 1 时，两相饱和和多孔介质将退化为纯流体。相反，当孔隙率接近 0 时，则退化为弹性固体层。为了验证所提方法的正确性，选择以单层石墨为研究对象，数值计算了孔隙率为 0.01 时群速度频散曲线。其中，石墨层厚为 1 mm，其孔隙率、弹性模量、密度、泊松比的参

数可详见表 1 所示。与此同时，采用状态矩阵与勒让德级数联合法数值求解了相同材料特性的板结构中的超声导波传播特性，并与其相互对比，如图 2 所示。图 2 中红色圆圈为状态矩阵与勒让德级数联合法 (SVFLPH) 求得的板结构中的频散曲线，黑色实点即为所提方法 (SVFLPH-Biot) 计算结果。可以看出，基于状态矩阵与勒让德级数联合法与所提算法的求解结果均吻合较好，有力地说明了该方法数值模拟多孔介质中声传播特性的有效性。

据文献 10 可知，在充电过程中，石墨电极的孔隙率将由约 40% 逐渐递减至约 10%。然而，针对所研究的钴酸锂电池，不同荷电状态时准确的电极孔隙率变化状态是未知的。因此，为了便于分析，假设荷电状态为满电状态时，对应的石墨孔隙率为 10%；荷电状态为空电状态时，对应的孔隙率为 40%。随后，绘制了不同荷电状态软包锂离子电池中导波的频散曲线，如图 3 所示。其中，红色实线为 SOC 满

表 1 电池组成部分的材料特性

材料	孔隙率	弹性模量 (GPa)	密度 (g/cm ³)	泊松比	厚度 (μm)
钴酸锂	0.30	72.09~112.80	3.66~3.79	0.32	57.00
石墨	0.10~0.40	10.37~41.28	1.61~1.67	0.32	77.00
铜箔	0.01	104.17	8.00	0.34	8.00
铝箔	0.01	68.63	2.70	0.33	12.00
隔膜	0.30	3.14	0.92	0.45	15.00
尼龙	0.01	2.00	1.15	0.39	25.00
铝	0.01	70.00	2.70	0.34	40.00
聚丙烯	0.01	0.70	0.92	0.35	40.00

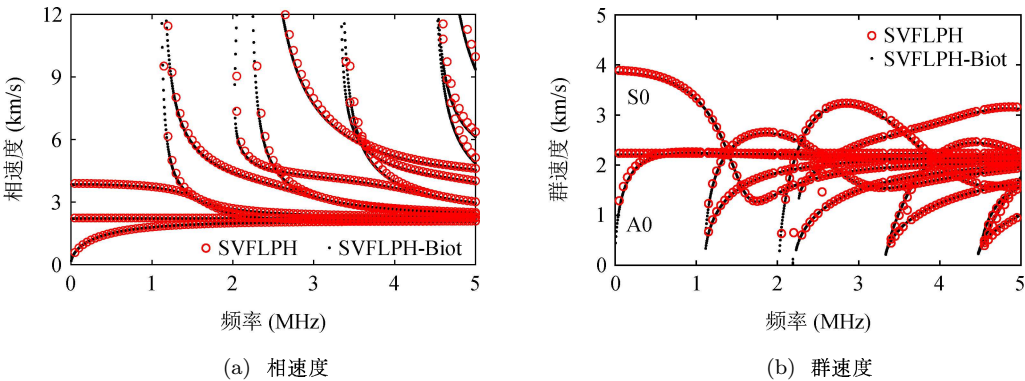


图 2 多孔石墨层相速度与群速度频散曲线对比

电状态 (此时, 石墨层孔隙率为 0.1), 由红色至黑色实线递变即为放电过程 (即石墨层孔隙率由 0.1 逐渐升至 0.4)。此处, 考虑到基础模态在低频范围内的高分辨率, 故着重分析了 A0 与 S0 模态随荷电状态的变化规律, 如图 3 中的局部放大图 A 与 B 处所示。

可以看出, 随着荷电状态的减小, 导波 A0 模

态的群速度值呈现明显减小的趋势, 对应的 TOF 值随之增大 (TOF 表征导波激励与接收信号间的时间差)。相对来说, 导波 S0 模态的群速度值与荷电状态间并无明显的规律性变化。因此, A0 模态可以更有效地表征声信号与荷电状态间的映射关系, 其为后期实验提供了理论依据。

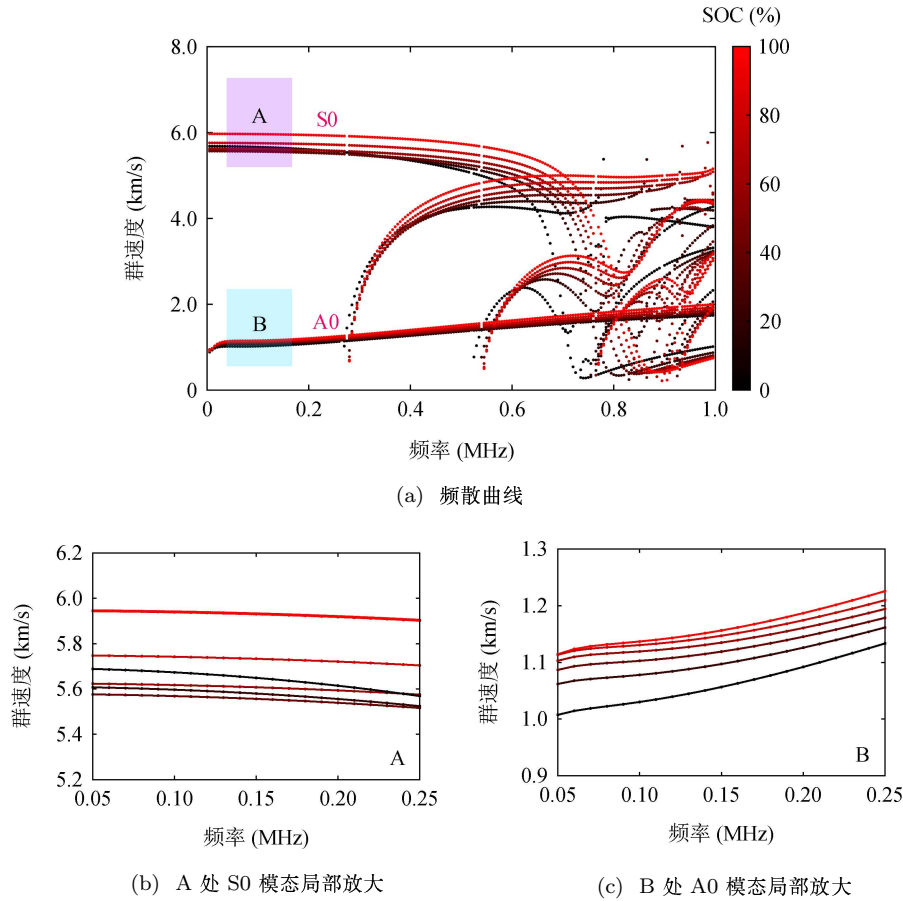


图 3 锂离子电池理论导波群速度频散曲线

2 锂离子电池导波频域仿真分析

为了反映多层多孔锂离子电池中导波传播特性数值计算的正确性, 在有限元仿真软件中建立了多层多孔锂离子电池频域仿真模型, 所用材料参数与理论计算保持一致, 参数化扫描波数以获取对应特征频率, 从而实现锂离子电池频散曲线的完整绘制。

2.1 模型建立

以厚 1.992 mm 软包锂离子电池的真实结构为主体, 建立二维多层多孔有限元频域仿真模型。此处, 仿真与理论模型结构保持一致, 如图 4 所示。其中, 详细结构尺寸均如上文所述。为使计算结果的有效区域尽可能大, 选取厚度与长度的尺寸之比为 10:1^[16], 考虑到厚度方向尺寸为 1.992 mm, 故长度方向尺寸

为 0.1992 mm。为展示模型结构中的细节, 此处将 x 轴与 y 轴进行缩放, 相应的比例为 5:1。

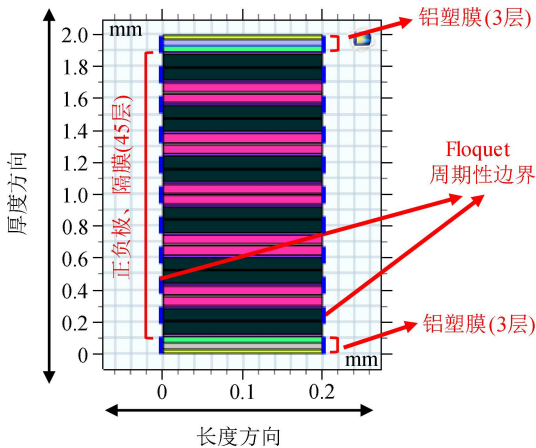


图 4 锂离子电池频域仿真模型

在图 4 中, 该模型采用多孔弹性波模块来模拟电池内部的多孔结构特性, 并在两侧添加 Floquet-Bloch 周期性边界条件, 以模拟无限大弹性平面波导。此外, 将仿真模型的上下表面均设置为自由边界, 以模拟边界处声波的传播过程。随后, 通过定义各层材料密度、杨氏模量、泊松比、孔隙率等性能参数, 以实现对不同荷电状态下锂离子电池的模拟。同时, 设置行波波数 k_f 的扫查起始和截止值分别为 10 和 9000, 设置扫查步长为 20, 并参数化扫描波数, 以计算对应的特征频率。在此基础上, 联立波数、频率与相 / 群速度间的物理关系^[17], 以提取相应频率处的群速度频散曲线。

2.2 锂离子电池导波频散曲线提取

利用图 4 所示的仿真模型, 对不同荷电状态下锂离子电池的导波传播特性进行模拟, 并提取对应的群速度频散曲线, 如图 5 所示。其中, 红色至黑色的渐变过程表示锂离子电池 SOC 由 100% 逐渐降低为 0%。同样地, 将低频阶段 S0、A0 模态导波进行局部放大, 如 A 与 B 处所示。可以看出, 低频阶段导波 S0 模态的波速变化与锂离子电池 SOC 之间并无规律性变化现象。相反地, 低频阶段 A0 模态波速

变化与 SOC 变化之间呈现良好的偏移规律, 即 A0 模态波速随着 SOC 的降低呈现逐渐降低的趋势。

为了验证理论和仿真结果的一致性, 以频率 $f=60\text{ kHz}$ 为例, 分别提取了理论及仿真结果中对应 A0 模态的群速度值, 详细的对应关系如表 2 所示。不难发现, 两者结果是相互吻合的, 进一步辅助验证了理论与仿真模型计算的正确性。

表 2 放电过程理论与仿真 A0 模态导波波速变化

SOC (%)	理论波速 (m/s)	仿真波速 (m/s)
0	1014	1009
20	1068	1051
40	1093	1072
60	1110	1085
80	1121	1093
100	1124	1102

3 实验探究

在实际应用中, 锂离子电池多以电池模组的形式紧密排布, 致使单体间的工作空间较为狭小, 使得传统超声传感器存在布置难题。与此同时, 复杂的工况环境使其难以实现服役状态锂离子电池的性能状

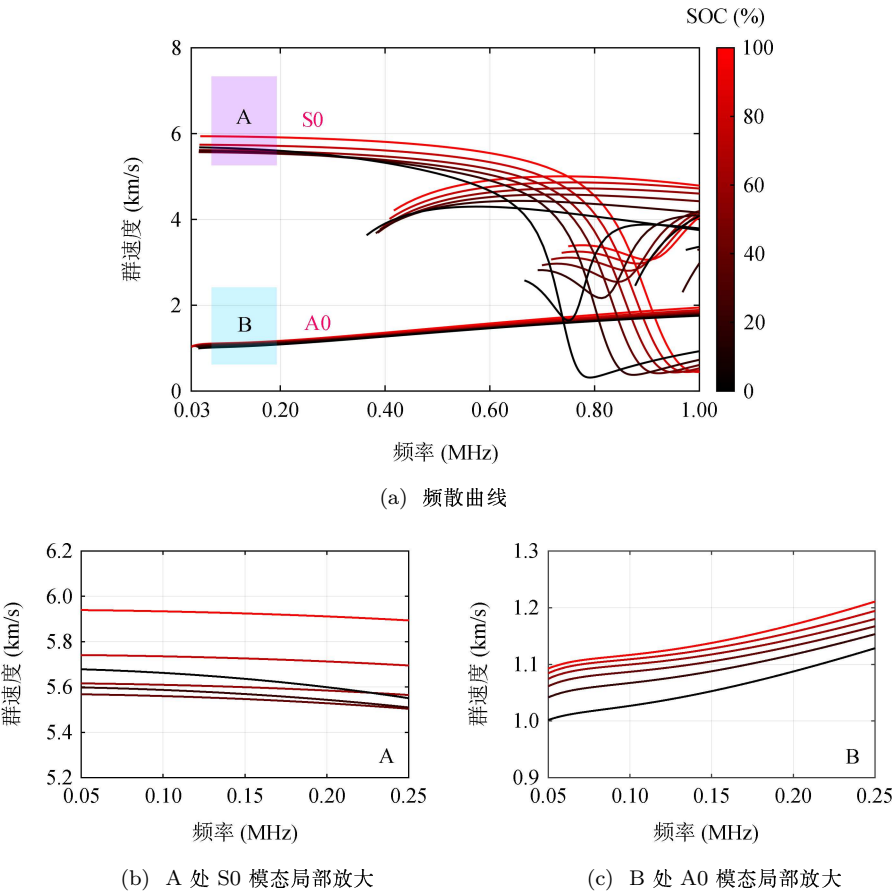


图 5 锂离子电池仿真导波群速度频散曲线

态监测。因此,选用体积小、柔性强的压电纤维复合材料 (MFC),以辅助实现锂离子电池运行状态的超声无损检测与评价。

压电纤维复合材料 MFC 是一种性能优越的薄片型执行器和传感器,得益于灵活的可弯曲性、耐压特性、良好的温度适应区间(极限工作低温 -35°C ,极限工作高温 130°C),以及高输出、高带宽等优点,促使其广泛应用于振动控制、能量采集、结构健康监测等领域。同时,MFC 自身的“柔”、“薄”特性,规避了传统压电传感器体积大、脆性强等不足,使其可以适应复杂机械构件、窄小空间等特殊工况,为锂离子电池的无损检测提供了坚实条件。

此时,锂离子电池超声导波传播特性的实验测量是基于超声导波检测技术,通过 P2 收缩型的 MFC 柔性压电传感器实现声信号的激励与接收,以此搭建了锂离子电池超声导波检测实验系统,并实时捕获不同 SOC 下的时域信息,实验验证了锂离子电池荷电状态对声学特征参数的影响规律。

3.1 实验系统的搭建

图 6 为锂离子电池 SOC 超声导波检测系统,主要由函数/信号发生器、数字示波器、新威 CT-4008T-5V6A 充放电仪、上位机以及 MFC 传感器等组成,如图 6(a) 所示。其中,选择与理论及仿真模型结构

一致的软包锂离子电池作为实验试件。此时,试件尺寸信息约为 $118\text{ mm}\times 88\text{ mm}\times 1.992\text{ mm}$,对应的理论容量为 2325 mAh ,如图 6(b) 所示。

此外,考虑到 A0 模态导波主要以离面位移为主,故选择中心频率为 60 kHz 的 P2 型 MFC (Smart Material) 传感器,所用型号为 M2814-P2, MFC 整体尺寸 $a=37\text{ mm}$, $b=18\text{ mm}$,致动区域尺寸 $c=28\text{ mm}$, $d=14\text{ mm}$,其实物图如图 6(c) 所示。需要指出的是,该传感器以一激励一接收的形式分布于间隔距离为 47 mm 的 A 与 B 两处。测量时,使用信号/函数发生器激励出中心频率为 60 kHz 的 5 周期汉宁窗调制的正弦脉冲信号,所激发脉冲的时域波形如图 7 所示。与此同时,在对锂离子电池中超声导波传播特性进行实时采集之前,还需设置充放电仪器的循环工步。在充电过程中,为了保证锂离子电池完全充满,选择恒流恒压模式,且充电倍率设置为 1 C ,恒压阶段时的截止电流为 0.05 C ;而在放电过程中,选择恒流模式,且放电倍率设置为 1 C 。其中,循环电压的范围设置为 $3.0\sim 4.2\text{ V}$ 。同时,为了便于观测并判断充放电过程的稳定性,有必要特别设置上位机,每间隔 10 s 自动采集并记录循环过程中的电学参数、充电量或放电量等的变化。需要指出的是,为了保证锂离子电池循环过程中的安全性,设置电压的安全电压上限为 4.5 V ,超过即自动立刻停止工步操作。

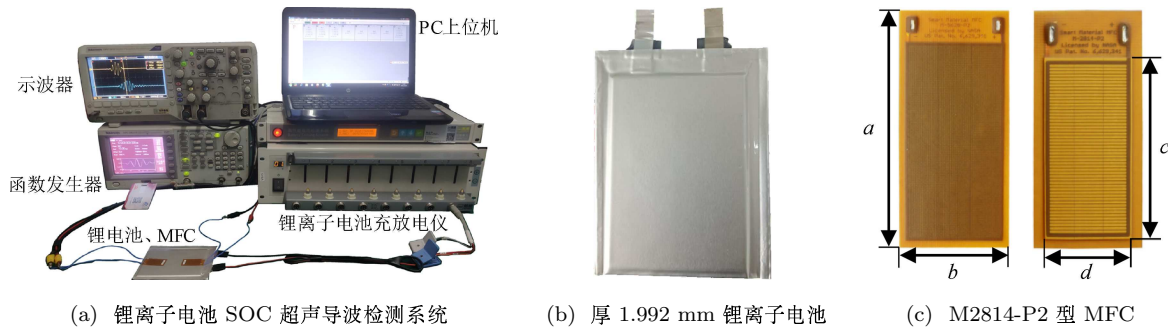


图 6 锂离子电池 SOC 超声导波检测系统

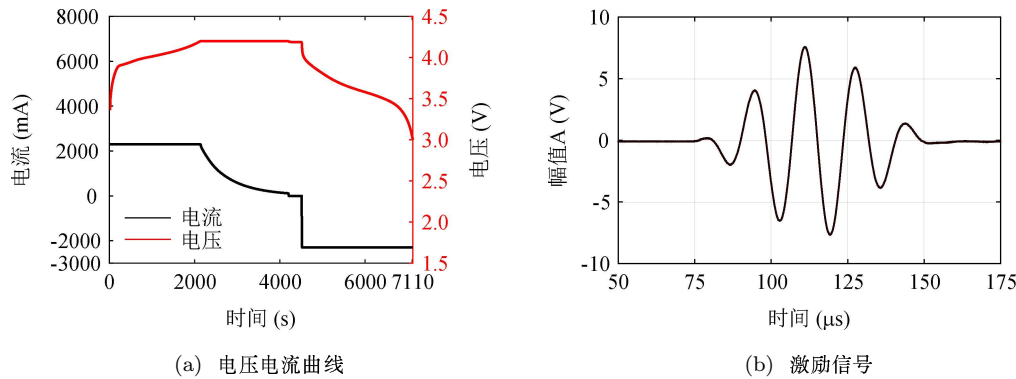


图 7 电流电压曲线与激励信号

3.2 实验结果及分析

利用搭建的超声导波检测平台,对放电过程中锂离子电池进行实验测量,并间隔 5 min 对接收端传感器所捕获的时域信号进行依次采集与存储。实验过程中锂离子电池的电流电压变化曲线如图 7 所示。与此同时,对采集信号同步进行带通滤波处理,以实现降噪效果。考虑到放电阶段为恒流模式,更便于分辨当前的荷电状态,因此选择将放电过程中 SOC 为 100% 至 0% 时对应的时域信号进行汇总,以直观地分析锂离子电池荷电状态对超声导波传播特性的影响规律,如图 8 所示。其中,绿色曲线为放电起始时所采集的时域信号,即 SOC = 100%;灰色至黑色的渐变过程表示对应的荷电状态逐渐降低,而黑色实线为空电状态。

仔细观察局部放大图可以看出,随着锂离子电池荷电状态的减小,超声导波信号的声强幅值逐渐降低,且时域信号整体呈现向右偏移的趋势,即渡越时间 TOF 逐渐增加,亦反映 A0 模态导波波速逐渐变小。上述现象主要因锂离子的嵌入或脱嵌过程导致的电极材料力学性能发生改变所引起。

依据电学参数的变化规律,分别提取了不同 SOC (对应放电时间) 时的超声导波时域信号,以分析 A0 模态 TOF 对 SOC 的敏感程度。同时,将其

与原始激励信号进行互相关运算,以此获取对应的 TOF 值,并绘制了锂离子电池放电过程中的 TOF 偏移曲线。与此同时,依据表 2 中所列的理论与仿真结果,并考虑实验过程中所设置的传感器间距,叠加绘制了理论与仿真 A0 模态 TOF 随 SOC 的偏移曲线,如图 9(a) 所示。

可以看出,理论、仿真及实验中的 SOC-TOF 映射关系曲线均呈现出相似的规律性变化趋势,且吻合效果良好。为了量化三者之间的相对误差,分别绘制了相互之间渡越时间的相对误差变化散点图,结果如图 9(b) 所示。结果表明,实验与仿真、理论与仿真之间的最大相对误差均保持在 4% 以内,而实验与理论之间的最大相对误差保持在了 6% 以内,以此反映了三者之间的高度吻合性。值得一提的是,本研究所获取的渡越时间及声强幅值随荷电状态的变化规律,与文献 13 中所提的实验结果相对比,均为理想偏移且规律对应一致。

文中对于实验时所处环境温度及锂离子电池 SOH 对实验造成的影响缺乏考虑,且理论和仿真分析计算中,仅局限于锂离子电池各材料层力学性能的改变,没有考虑电极膨胀应力及电解液的黏弹性影响,从而造成了一定的结果误差。此类内容也将是后期研究分析的环节之一。

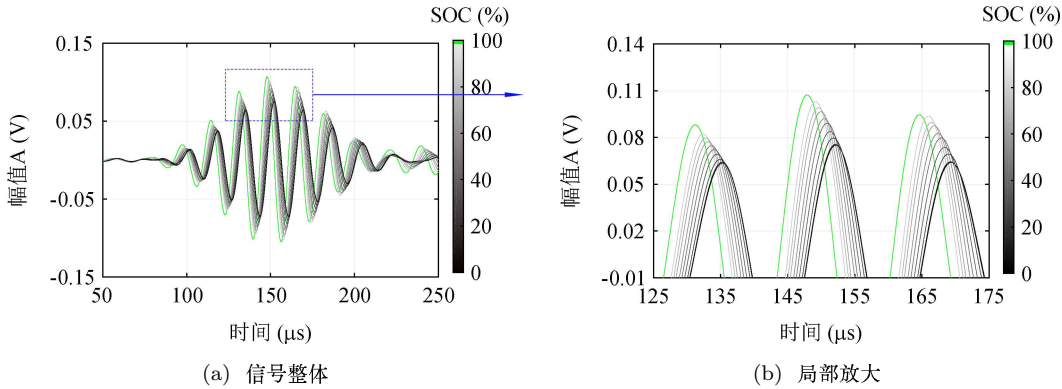


图 8 放电过程导波信号变化特征

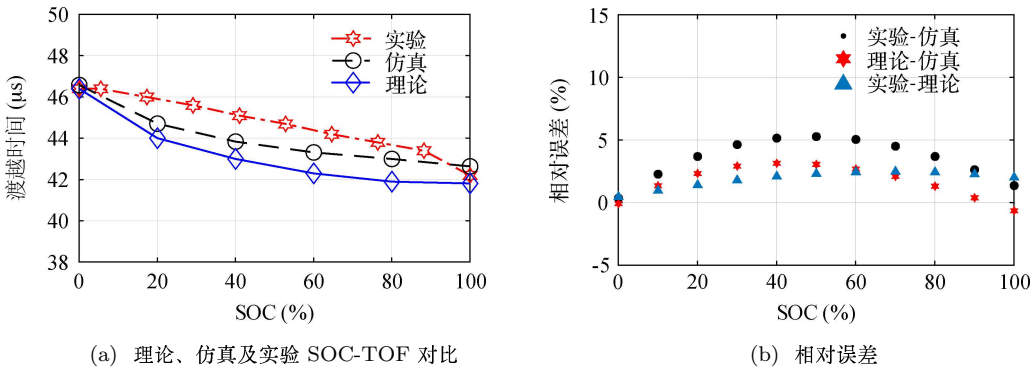


图 9 理论、仿真和实验 SOC-TOF 对比及相对误差

为了进一步分析三者 SOC-TOF 映射关系间的吻合程度,相互之间进行均方根误差 (RMSE) 计算,结果如表 3 所示。可以看出,各对比组间的均方根误差值均小于 1.72,表明各组之间的接近程度良好,有效地说明了基于 MFC 的超声导波检测技术对锂离子电池 SOC 的无损检测及评价的可行与可靠性。

表 3 理论、仿真和实验数据间的均方根误差

对比组	RMSE
实验 - 理论	1.7151
实验 - 仿真	0.9426
理论 - 仿真	0.8520

4 结论

基于超声导波检测技术,针对锂离子电池荷电状态的声学表征方法开展了理论、仿真及实验研究,并着重探讨了荷电状态对声学特征参数的影响规律。根据获取的理论、仿真和实验间的 SOC-TOF 映射关系,可得到以下主要结论:

(1) 基于状态矩阵与勒让德级数联合法与 Biot 理论,构建了多层多孔的锂离子电池中的导波传播理论模型,数值计算了荷电状态与超声导波频散特性间的内在联系。

(2) 通过仿真分析,提取了不同荷电状态下的群速度频散曲线,并指出了低频范围内,随着荷电状态的降低,A0 模态的群速度值呈现明显减小的趋势,且对应的 TOF 值逐渐增大。

(3) 以低频压电纤维复合材料 (MFC) 传感器为基础,搭建了超声导波检测实验平台,实验探究了不同荷电状态对锂离子电池中导波传播行为的影响,建立了声传播特性与电池 SOC 间的映射关系,实现了基于 MFC 压电传感器的锂离子电池 SOC 声学表征。

参 考 文 献

1 杨世春, 华旸, 顾启蒙等. 锂离子电池 SOC 及容量的多尺度联合估计. 北京航空航天大学学报, 2020; **46**(8): 1444—1452

2 Ahmed M S, Balasingam B, Pattipati K R. Experimental data on open circuit voltage characterization for Li-ion batteries. *Data brief*, 2021; **36**: 107071

3 郭向伟. 电动汽车电池荷电状态估计及均衡技术研究. 博士学位论文, 华南理工大学, 2016

4 Lipu M S H, Hannan M A, Hussain A *et al.* Data-driven state of charge estimation of lithium-ion batteries: Algorithms, implementation factors, limitations and future trends. *J. Cleaner Prod.*, 2020; **277**: 124110

5 郑阳, 何存富, 吴斌, 周进节. 采用超声导波阵列技术研究板类结构大面积检测. 声学学报, 2013; **38**(1): 71—79

6 刘增华, 彭秋玲, 何存富, 吴斌. 复合材料板声发射源定位的时间差映射方法. 声学学报, 2020; **45**(3): 385—393

7 Li H, Zhou Z. Numerical simulation and experimental study of fluid-solid coupling-based air-coupled ultrasonic detection of stomata defect of lithium-ion battery. *Sensors*, 2019; **19**(10): 2391

8 Hsieh A G, Bhadra S, Hertzberg B J *et al.* Electrochemical-acoustic time of flight: *in operando* correlation of physical dynamics with battery charge and health. *Energy Environ. Sci.*, 2015; **8**(5): 1569—1577

9 Gold L, Bach T, Virsik W *et al.* Probing lithium-ion batteries' state-of-charge using ultrasonic transmission-Concept and laboratory testing. *J. Power Sources*, 2017; **343**: 536—544

10 Biot M A. Theory of propagation of elastic waves in a fluid-saturated porous solid. I. Low-frequency range. *J. Acoust. Soc. Am.*, 1956; **28**(2): 168—178

11 许洲琛, 韩庆邦, 童紫薇, 齐立华, 王鹏, 单鸣雷, 朱昌平. 流体-孔隙介质圆柱界面波传播特性. 声学学报, 2018; **43**(1): 52—60

12 Ladpli P, Kopsaftopoulos F, Chang F K. Estimating state of charge and health of lithium-ion batteries with guided waves using built-in piezoelectric sensors/actuators. *J. Power Sources*, 2018; **384**: 342—354

13 Zheng S, Jiang S, Luo Y *et al.* Guided wave imaging of thin lithium-ion pouch cell using scanning laser Doppler vibrometer. *Ionics*, 2021; **27**(2): 643—650

14 Gao J, Lyu Y, Zheng M *et al.* Guided waves propagation in multi-layered porous materials by the global matrix method and Biot theory. *Appl. Acoust.*, 2021; **184**: 108356

15 Gao J, Lyu Y, Zheng M *et al.* Modeling guided wave propagation in multi-layered anisotropic composite laminates by state-vector formalism and the Legendre polynomials. *Compos. Struct.*, 2019; **228**: 111319

16 童韞哲, 范军, 王斌. Floquet-Bloch 理论在频散曲线计算中的应用. 声学技术, 2020; **39**(1): 11—14

17 刘镇清, 黄瑞菊. 薄板声-超声检测超声传播模式的实验研究. 声学学报, 2000; **25**(3): 268—273