





高倍率放电条件下锂离子电池非线性老化特性的超声诊断

EI检





SCI基础版 工程技术I区

SCI Q1

IF 9.79

孙博⁻, 庄张⁻  , 徐志成⁻, 刘素珍^{a b}, 清心 杨⁻^A 河北工业大学 电气设备可靠性与智能化国家重点实验室 天津 300130^b 河北工业大学 河北省电磁场与电器可靠性重点实验室, 天津 300130

2023 年 1 月 3 日收到, 2023 年 2 月 17 日修订, 2023 年 3 月 4 日接受, 2023 年 3 月 20 日在线提供, 记录版本 2023 年 3 月 20 日。

[显示较少](#)  大纲 |  分享  引用  easyScholar文献收藏<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2023.232921> [获得权利和内容](#) 

强调

- 声学框架是基于电池损坏机制构建的。
- 提出了S值来诊断电池容量的非线性老化行为。
- 事实证明, 拉伸断裂是电池内部损坏的主导因素。

抽象的

锂离子电池非线性老化行为的诊断和分析对其安全监控和管理具有重要意义。本文采用一种重要的无损表征技术, 即超声波, 通过分析声波的变化来检测电池内部机械结构的演变。具体来说, 提出了S值来反映声波的能量耗散, 揭示了电池容量的非线性衰减轨迹。同时, 正极材料的塌陷被证实是电池在高倍率放电条件下容量衰减的主要原因, 特征峰的降低证明了这一点。而且, 理论分析和实验验证均表明拉伸型断裂对电池性能的伤害最为严重。以上结果可为电池健康状态预警提供可靠参考。



期

下



关键词

非线性老化; 超声波; 声波; 特征峰; 拉伸型断裂

缩略语

图书馆

锂离子电池

SEI	固体电解质界面
LLI	可用锂离子的损失
林培	正极活性物质损失
蓝奈	负极活性物质损失
NMC811	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$
CEI	正极电解液界面
锂离子	锂离子
片上系统	充电状态
苏赫	健康状况
P2D	伪二维
RA	振幅率
自动对焦	平均频率
电池管理系统	电池管理系统
CC	恒流
简历	恒压
扫描电镜	扫描电子显微镜

1. 介绍

锂离子电池（LIB）技术在过去几十年里发展迅速，推动了交通领域的电气化革命和更新换代（[1], [2], [3], [4]）。目前，里程焦虑是电动汽车进一步发展和广泛部署的主要障碍，显然可以通过提高车载锂离子电池的能量密度来缓解这一问题。然而，随着能量密度的增加，电极材料会出现体积变化、应力释放、电极断裂等力学问题，从而导致电池容量和性能下降[[5]、[6]。], [7]]。因此，许多研究致力于通过数值模拟或原位技术探索锂离子电池老化过程与其典型特性变化之间的内在关系([8, 9])。通常，LIB的容量衰减轨迹是非线性的，可能由许多潜在因素引起，例如电极材料的腐蚀溶解[10]、[结构解体](#) [11]、颗粒碎裂[12]、固体电解质界面的生长（SEI）和进一步的锂枝晶[13]等。上述因素都可能导致不同程度的锂库存损失（LLI）或活性物质损失（LAM），这两种情况都被认为是LIB的特定老化模式[14]。值得注意的是，LAM和LLI在其他工作条件下对容量衰减有不同的影响。例如，在连续循环的后期阶段，LAM将主导LIB的容量衰减过程，尤其是在高倍率放电期间[15]。LAM和LLI都会破坏电极材料的机械结构。因此，研究电池电极在整个生命周期中的机械演化是必要且具有挑战性的，引起了广泛关注。

目前，有限元、相场及其耦合方法被广泛用于研究材料的力学结构变化，通过计算杨氏模量、模拟应力分布和预测裂纹演化([16, 17])。原位表征技术也已在([18, 19])用于电池内部结构的可视化。电池结构演化的研究，不仅需要足够的精度，还应该是无损和高效的，这是上述方法无法做到的。因此，本文采用超声波这种常用于检测工业部件结构演化的工具。超声波反射和传输强度取决于材料界面的声阻抗([20, 21])。因此，超声波信号可以反映界面的细微变化，有助于以无损方式识别和验证电池内部信息（[[22]，[23]，[24]]）。

通常，材料结构的稳定性用其动态特性来描述。许多内在的力学性能并不容易获得，并且在过去十年的研究中对它们的认知不断更新[25]。而且，电极的多层复合结构使得超声波的传播更加复杂。因此，大多数声学指标表示内在材料特性的整体测量。克内尔等人。[26]发现膨胀电池的有效模量降低，由测量的 ToF 偏移证明。罗宾逊等人。[27]通过观察充电过程中的声强，分别确定了阳极层和阴极层的结构和性能。张等。[28]计算了声速并进一步测量了电池的有效刚度。黄等。[29]利用介质的有效密度和纵向模量构建了分离器的计算模型，估计比破坏性测量更准确。以上研究为电池状态的无损评估提供了参考。然而，迄今为止，似乎还没有关于电池在长期使用过程中的结构退化行为的声学研究，尤其是容量非线性衰减机制的研究较少。因此，探索退化行为与检测到的超声响应之间的结构-活性关系非常必要，在此基础上可以合理解释和准确识别与机械演化相关的“潜水”能力现象。

本文的主要贡献是提出了一种基于声学模型表征锂离子电池非线性老化过程的方法。通过LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O₂电极内部多层结构的仿真和实验结果验证了该方法的可行性和有效性。(NMC811) 电池。此外，通过分析声波的时域特性，提出了一种具有更高可靠性和更低计算成本的声学度量，在此基础上表征了电池容量的衰减过程，证明了拉伸断裂对电池损伤的主导作用。最后，实验结果证实，高倍率放电电池非线性容量衰减的原因是正极材料的塌陷。S值的特征峰值变化也为评估电池健康状态提供了有效的前兆信息。

其余论文组织如下。第2节提出了基于 LIB 老化机制的电化学声学模型。第3节模拟了电池电极多层结构的机械响应，证实了声学指标的可行性和有效性。并通过超声波测试实验验证了高倍率放电电池的老化机制不包括镀锂。第4节详细分析了实验结果。最后，本文以第5节的结论结束。

2. 电化学-声学模型

这部分探讨了电池高速放电的老化机制和机械演化，并在此基础上提出并解释了声学度量。

2.1 。老化机制背景

如前所述，电池的容量直接取决于活性材料的数量和可用的锂离子。例如，高等人。[30]发现，当放电电流速率增加到2C时，NMC电池的容量“跳水”现象出现得更早。此时，正极的塌陷主导了容量衰减过程，而不是负极中发生的锂镀层，表明正极（即LAM_{PE}）中活性材料的损失对电池容量有很大影响。另一方面，对于大多数商用锂离子电池，已证明在循环使用的初始阶段，SEI 会在负极表面生长，这被认为是LLI的老化机制（LLI₁）在本文中。然后，最初形成的SEI在长期循环过程中会在频繁的扩散应力下破裂，导致SEI重新生长和增厚，这有助于LLI（LLI₂）的另一种老化机制。其他副反应，例如阴极电解质界面（CEI）和锂电镀，对电池容量的非线性衰减几乎没有影响（[31], [32], [33]）。因此，本文主要关注上述三种老化机制，即LAM_{PE}、LLI₁和LLI₂。由此产生的机械演化和损坏将通过以下小节中构建的电化学声学模型进行分析。

2.2 。机械进化

耦合的电化学声学模型表示为方程式。(1)表示声波长度大于电极层尺寸时电池厚度方向的等效波动方程。电池的声学能见度由其有效密度和杨氏模量决定。

$$\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} = \frac{1}{\left(\frac{E}{\rho}\right)} \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} \quad (1)$$

其中 u 是声振幅， x 是位移， E 是电池的有效杨氏模量， ρ 是电池的有效密度， t 是时间。

2.2.1 。电池有效密度

整个电池的有效密度计算为等式。(2)，强调了正极和SEI对电池密度的最大影响。

$$\rho_{eff} = \rho_{SEI}V_{SEI} + \rho_{NMC}V_{NMC} + \rho_0V_0 \quad (2)$$

其中 V_{SEI} 、 V_{NMC} 和 V_0 表示SEI、正极和其余部分（分别包括负极、隔膜和集电体）的体积分数。考虑到LLI和LAM_{PE}是LIB的主要老化机制，此处忽略剩余部分对电池有效密度计算的影响，取 ρ_0 和 V_0 为常量。

SEI的生长和致密化是一个渐进的过程。在循环开始时，在负电极表面形成初始SEI。然后，在进一步的长期循环中，副反应速率将随着电流的变化而变化，从而导致更致密的SEI。电流与SEI有效密度的关系表示如下：

$$\rho_{SEI,eff}(x,t) = f(j_{f,s}) = -\frac{M_{SEI}j_{f,s}(x,t)}{2F\kappa_{SEI}da_s} \quad (3)$$

其中 M_{SEI} 是SEI的平均摩尔质量， F 是法拉第常数， κ_{SEI} 是SEI电导率， a_s 是比表面积。 d 是SEI厚度，通常被认为是循环数的函数[34]。 $j_{f,s}(x,t)$ 是副反应电流的电体积密度，它取决于固体颗粒表面的锂离子(Li-ions)浓度，即 $c_{s,surf}$ 。

同时，由于SEI增长导致的LLI₁可以计算为等式。(4)，其中 A 是电池的总表面积。

$$LLI_1 = \int_0^t \left(\int_0^{L_N} -A j_{f,s}(x,t) dx \right) dt \quad (4)$$

正极或负极的密度由其锂离子含量决定 [22]。正极内的锂离子浓度与电极体积之间的关系表示如下 [35]：

$$\begin{cases} \frac{c_0}{k} = \frac{c_s(x,r,t)}{m} \\ m = f(a), m = f(c) \\ V = y(a, c) \end{cases} \quad (5)$$

其中 c_s 表示正极固相内的锂离子浓度， c_0 为其初始值。 m 是锂含量， k 是初始比例因子。 a 和 c 表示电极材料的晶格常数，与 m 成线性关系。 V 是细胞体积。

对于 NMC811，该材料的晶格结构属于六方晶系结构，具有 a -NaFeO₂ 层状结构，空间群为 R-3m。它类似于 LiNiO₂，其中 Ni 位置部分被 Co 和 Mn ([36, 37]) 取代。NMC811 材料的质量密度，即 $\rho_{NMC,t, mass}$ 的计算公式为 (6)：

$$\begin{cases} \rho_{NMC,t, mass} = \frac{1.99 \times 10^{-23} n}{V} \\ V_{lattice} = a^2 c \cdot \sin \frac{4}{3} \pi \end{cases} \quad (6)$$

其中 a 和 c 是晶格参数。 n 是单位晶格中包含的原子对数。

2.2.2。扩散应力和等效杨氏模量

材料颗粒内的体积膨胀或收缩受到其相邻部分的约束，从而导致机械应力。随着电池老化，扩散应力的频繁变化会扩大材料表面原有的微小裂纹，最终导致电极颗粒及其表面钝化膜的断裂。对于活性物质颗粒，由应力引起的径向和切向应变计算如下：

$$\begin{cases} \varepsilon_r = \frac{1}{E} [(1 + \nu) \delta_r - \nu \delta_t] + \frac{\Delta c \Omega}{3} \\ \varepsilon_t = \frac{1}{E} [(1 - \nu) \delta_t - \nu \delta_r] + \frac{\Delta c \Omega}{3} \end{cases} \quad (7)$$

其中 ε_r 和 ε_t 是径向和切向应变， ν 是泊松比， δ_r 和 δ_t 是径向和切向应力， Δc 是电极颗粒中的锂离子浓度， Ω 是部分摩尔体积。

通过以下表达式 ([38, 39]) 在嵌入和脱嵌过程中 SEI 上的径向和切向应力：

$$\begin{cases} \delta_{r-s}(r) = \frac{E_s}{V_{ari}} \left(\frac{1}{r^3} - \frac{1}{R_s^3} \right) \frac{\Omega}{R_p^3} \int_0^{R_p} (c - c_0) r^2 dr \\ \delta_{t-s}(r) = -\frac{E_s}{V_{ari}} \left(\frac{1}{2r^3} + \frac{1}{R_s^3} \right) \frac{\Omega}{R_p^3} \int_0^{R_p} (c - c_0) r^2 dr \\ V_{ari} = \frac{E_s(R_p^3 - R_s^3)(1 - 2\nu_p) - R_p^3 E_p(1 - 2\nu_s) - 0.5(1 + \nu_s) R_s^3 E_p}{R_s^3 R_p^3 E_n} \end{cases} \quad (8)$$

其中 V_{ari} 是中间变量。 E_s 和 ν_s 分别代表 SEI 的杨氏模量和泊松比。 R_p 是材料颗粒的半径，而 R_s 代表整个半径，包括材料颗粒和钝化膜。 r 是径向位置。 c 为材料颗粒中的固相锂离子浓度， c_0 为其初始值。

SEI 上的应力由电极活性材料的体积变化决定，这与锂离子的运动有关，这意味着 SEI 的应力会随着锂离子在充电过程中嵌入石墨材料而增加并减小当锂离子在放电过程中从石墨材料中释放出来时。

频繁的应力变化会使电极活性物质断裂。电极颗粒的断裂会导致部分电极活性物质脱离电子传输网络，无法继续进行 Li-ion 脱嵌。反过来，这部分活性物质就不能再使用了，也就是 LAM。对于电极材料，径向和切向应力计算的最终模型如下（正极不含 δ_s ）：

$$\begin{cases} \delta_{r-p}(r) = \frac{2\Omega E_p}{3(1 - \nu_p)} \left(\frac{1}{R_p^3} \int_0^{R_p} c r^2 dr - \frac{1}{r^3} \int_0^r c r^2 dr \right) + \delta_{r-s}(R_p) \\ \delta_{t-p}(r) = \frac{2\Omega E_p}{3(1 - \nu_p)} \left(\frac{1}{2r^3} \int_0^r c r^2 dr + \frac{1}{R_p^3} \int_0^{R_p} c r^2 dr - \frac{c}{2} \right) + \delta_{t-s}(R_p) \end{cases} \quad (9)$$

活性物质颗粒所承受的机械应力主要来源于锂离子在固相中扩散过程中的浓度梯度。需要强调的是，电极的有效杨氏模量和密度以及 SEI 是可变的。随着反应的进行，不断变化的 Li-ion 含量分布会改变活性物质的组成和结构。然后，电池状态（例如，充电状态（SoC）和健康状态（SoH））将发生变化，导致关于电池内声波传播的不同声学结果，如等式 1 中详述的。(1)。

当量。(10) 将有效应力 σ_{eff} 和有效应变 ε_{eff} 描述如下：

$$\begin{cases} \sigma_{eff} = \sqrt{\frac{(\sigma_r - \sigma_t)^2 + (\sigma_r - \sigma_\varphi)^2 + (\sigma_\varphi - \sigma_t)^2}{2}} \\ \varepsilon_{eff} = \frac{\sqrt{2}}{3} \sqrt{(\varepsilon_r - \varepsilon_t)^2 + (\varepsilon_\varphi - \varepsilon_t)^2 + (\varepsilon_r - \varepsilon_\varphi)^2} \end{cases} \quad (10)$$

在应力球张量中， $\sigma_\varphi = \sigma_t$ 。应变球张量中的 $\varepsilon_\varphi = \varepsilon_t$ 。韧性材料通常在弹性变形后表现出塑性变形，而塑性变形的开始取决于材料的屈服应力。Von Mises 等效效应力的取值如下：

$$\begin{cases} \sigma_{eff} = |\sigma_r - \sigma_t| \\ \varepsilon_{eff} = \frac{2}{3} |\varepsilon_r - \varepsilon_t| \end{cases} \quad (11)$$

电池的等效杨氏模量根据等式的均质化方法计算。(12), 其中 r_1, r_2 和 r_3 代表负、正和SEI的体积分数。

$$\begin{cases} E_j = \frac{\sigma_{eff,j}}{\varepsilon_{eff,j}}, j = n, p, SEI \\ E_{eff} = \frac{1}{r_1 + r_2 + r_3} (r_1 E_n + r_2 E_p + r_3 E_{SEI}) \end{cases} \quad (12)$$

2.2.3。累积机械损伤

在锂离子嵌入过程中, 颗粒受到来自径向的拉应力, 中心的应力最大。在切线方向, 颗粒表面承受最大压应力。压应力由表面向中心逐渐减小, 演化为拉应力。这种模式在脱嵌过程中是相反的。在循环中, 一个循环中的最大应力不足以使电极活性材料颗粒或 SEI 断裂。然而, 持续的应力变化会对它们造成疲劳损伤。里面的细小裂纹慢慢生长, 最终会演化成断裂的形态。电池的使用条件是承受多级变幅加载,

根据 Manson-Halford 理论和疲劳裂纹扩展的 Paris 定律, 裂纹扩展速率与最大应力幅有关, 表示为 Eq. (13)。

$$\frac{da_{crk}}{dN} = C_{paris} (\Delta k)^m \quad (13)$$

其中 a_{crk} 是裂纹长度, N 是循环次数, C_{paris} 和 m 是材料相关因子, 是应力强度因子幅值。这里, 假设锂离子损失率与裂纹扩展率成正比。在正常的电池退化过程中, 基本上没有明显的 LAM。因此, 在老化机制建模中, 仅考虑 SEI 断裂后在暴露的石墨颗粒表面再生新的 SEI 所导致的 LLI₂ [40]。

SEI断裂导致的 LLI₂量与SEI裂纹扩展速率之间的关系, 以及正极活性材料颗粒破碎导致的 LAM_{PE}与正极颗粒速率、裂纹扩展之间的关系分别描述为Eq. (14)。

$$\begin{cases} LLI_2 = A_1 \int_0^{N_c} da_{crk_SEI} = A_1 \int_0^{N_c} C_{paris_SEI} (\delta_{ampl_SEI})^{m_{SEI}} dN \\ LAM_{PE} = A_2 \int_0^{N_c} da_{crk_PE} = A_2 \int_0^{N_c} C_{paris_PE} (\delta_{ampl_PE})^{m_{PE}} dN \end{cases} \quad (14)$$

其中 N_c 是循环数, A_1 和 A_2 是比例因子, C_{paris_SEI} 和 m_{SEI} 是与 SEI 的材料特性相关的常数, C_{paris_PE} 和 m_{PE} 是由 SEI 的特性决定的常数正极活性物质, δ_{ampl_SEI} 和 δ_{ampl_PE} 分别是 SEI 和正极活性材料颗粒所承受的最大机械应力振幅。参考文献中报道了Paris 参数 $\lg C$ 和 m 之间的强线性相关性。[41]。它也已在与电极具有相似结构的材料的裂纹扩展中得到证明 [42]。这里 C_{paris} 取材料初始杨氏模量的倒数, m 取2, 统计检验确定其值。

因此, LAM和LLI造成的总容量损失 C_{loss} 总结如下:

$$C_{loss} = LAM + LLI_1 + LLI_2 \quad (15)$$

2.3。提取声学域指标

LIB 的更薄尺寸和多层结构阻碍了声波在其厚度方向上的传播 [43]。典型的声波振幅和 ToF 在之前的研究中已被广泛讨论, 它们对电池状态的表征具有良好的灵敏度 ([44, 45])。然而, 这些指标的测量通常受到传感器位置、耦合剂类型和实验设备可靠性的影响。如果要实现实验的可重复性, 则需要付出相当大的努力 [28]。因此, 迫切需要一种高度可靠、易于处理且可重现的指标来表征长期服务中的结构变化。

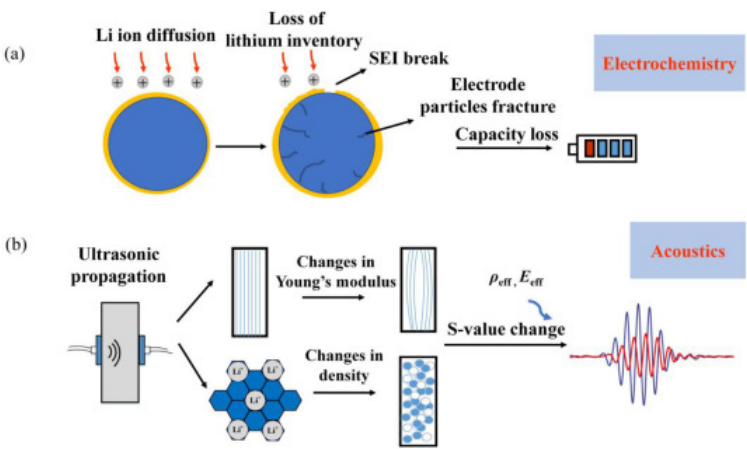
在这里, S 值被提出并计算为等式。(16)。它被命名为“S”, 来自“斜率”的首字母。它表示计算的两部分的比率, 可以定义如下:

$$s = \frac{\text{rate of amplitude}}{\text{average frequency}} \quad (16)$$

尽管

$$\begin{cases} \text{rate of amplitude} = \frac{t_{rise}}{v_{peak}} = RA \\ \text{average frequency} = \frac{\text{counts}}{t_{duration}} = AF \end{cases} \quad (17)$$

振幅率 (RA, $s \cdot V^{-1}$) 被计算为波包包络中声波上升过程的切线。它代表了一个事实, 即裂纹的深度影响材料的声阻抗, 从而改变声波的能量耗散。平均频率 (AF, Hz) 计算波包的往复振荡程度, 用于评价声活动的频率。因此, S 值是一个估计值。它表示根据内部结构特性, 声音在平均频率下在电极材料内传播的能量耗散程度。它既与电极材料的声阻抗 (裂纹的数量和深度) 有关, 也与电极结构的松动程度有关。4. 另外, S 值是由几个参数的比值组成的。该指标本质上更稳健, 并且可以减少由于设备一致性或两个实验条件之间的差异而导致的单位偏差。它还提高了硬件要求低的实验的可重复性。它可能适用于未来超声波技术在电池管理系统 (BMS) 应用中的集成。图 1 总结了理论模型的一般原理。



下载 : 下载高分辨率图像 (398KB)

下载 : 下载全尺寸图像

图 1。理论示意图。a) 循环引起的电化学结果。b) 电池老化引起的声学结果。

3. 仿真与实验

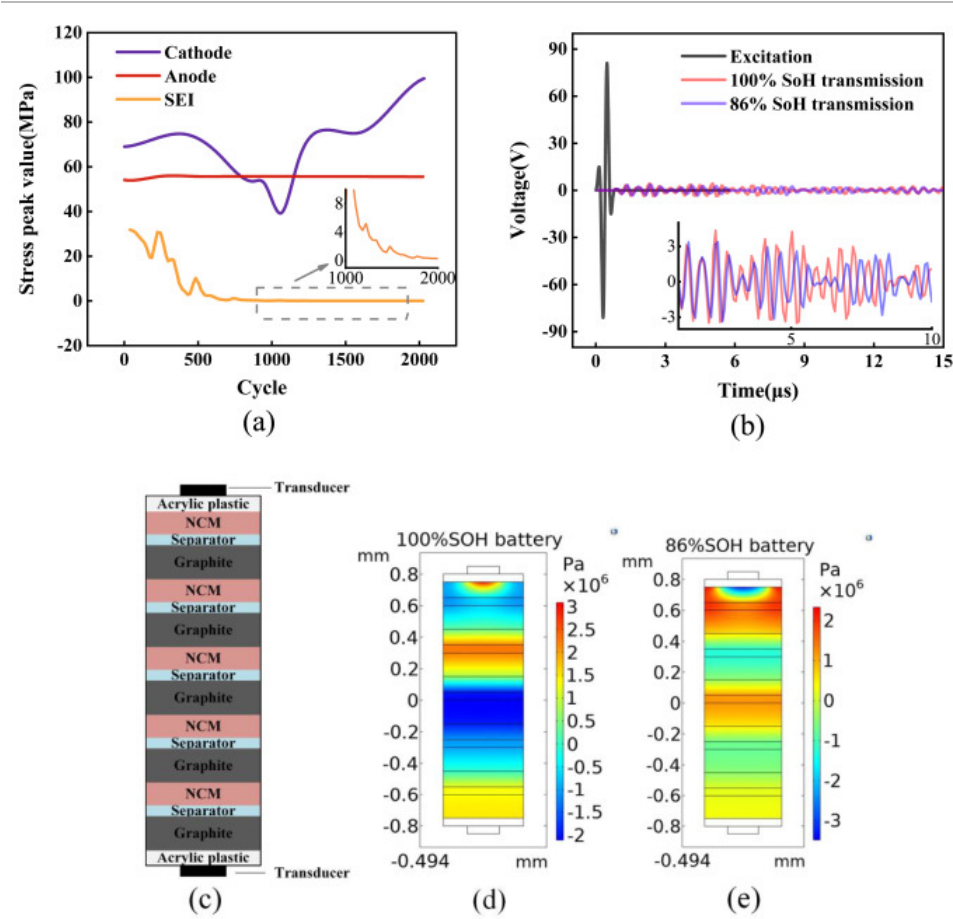
3.1。模型的模拟

在这一部分中，基于 COMSOL® 5.5 平台内采用的伪二维 (P2D) 理论对电池进行模拟，以显示声学 and 电化学之间的映射关系。由于电极的长度和宽度远大于厚度，通常认为液相中锂离子的传质过程只发生在其厚度方向，而锂离子在长度方向的分布忽略了其他方向。本研究采用纵波从厚度方向进行检测。因此，准二维是指极片的厚度方向 (x 轴) 在宏观尺度上是一维的。即微观尺度上球形粒子的半径方向是一维的模型。一般来说，它显示了不同容量电池的超声波响应比较结果。需要注意的是，当电池的材质、尺寸、实验温度发生变化时，以上型号均需适当调整。由于结构相似，该型号适用于市场上大多数商用锂离子软包电池。本数值工作中采用的材料属性列于表 1。

表 1。模拟中的模型参数。

范围	象征	价值			
		阳极	阴极	分隔器	SEI
半径	r (米)	5×10^{-6}	6×10^{-6}	–	–
杨氏模量	E (吉帕)	15	150	3.6	0.5
泊松比	ν	0.3	0.34	0.4	0.2
密度	ρ (公斤/米 ³)	2250	4870	900	–
液相体积分数	ε_-	0.444	0.41	–	–
固相体积分数	ε_+	0.384	0.42	–	–
液相扩散系数	D_e (m ² s ⁻¹)	2.88×10^{-10}	2.88×10^{-10}	2.88×10^{-10}	–
固相扩散系数	D_s (m ² s ⁻¹)	3×10^{-14}	1×10^{-13}	–	–
厚度	长 (微米)	5.5×10^{-5}	4×10^{-5}	3×10^{-5}	–
导电性	σ (S m ⁻¹)	100	3.8	–	5×10^{-6}
固相中的初始锂离子浓度	$c_{s,0}$ (摩尔 m ⁻³)	1.9×10^4	2×10^4	–	–
固相中最大锂离子浓度	$c_{s, \text{最大值}}$ (mol m ⁻³)	2.5×10^4	4.8×10^4	–	–
液相中的初始锂离子浓度	$c_{e,0}$ (摩尔 m ⁻³)	1200	1200	1200	–
法拉第常数	F	9.6487×10^4			
温度	θ	298			
气体常数	R (J 摩尔 ⁻¹ K ⁻¹)	8.314			

该模拟考虑了副反应，包括充放电循环期间的 SEI 生长。采用0.5C充电-1C放电策略（含搁置），计算中引入时间加速因子。活性颗粒表面的扩散应力最高。因此，断裂最有可能发生在表面。由于锂离子的嵌入或脱嵌，电池内部存在局部应力，电池内部的最大 Von Mises 应力值很大。因此，这里给出了表面上的等效扩散应力计算。图2(a)显示了正粒子、负粒子的等效扩散应力和扩散对SEI的等效机械应力随时间的变化曲线。阴极和SEI应力幅变化的模拟比阳极明显得多。这表明扩散应力在它们中更为活跃。



下载: 下载高分辨率图像 (900KB)

下载: 下载全尺寸图像

图 2。仿真结果。a) 阴极、阳极和 SEI 的等效应力最大值。b) 在不考虑换能器发射效率的情况下发射对应于 100% 和 86% SoH 电池的超声波信号。c) 建模配置的示意图。五个电极层的堆叠用于模拟软包电池的声学传播。顶部和底部采用锆钛酸铅 (PZT-5H) 和丙烯酸塑料的组合进行压电激发和接收。d) 和 e) 100% 和 86% SoH 电池模拟单元的声压。

声学仿真采用二维压电固体力学模型。等效杨氏模量和电极密度是根据方程式从电化学模拟中求解的应力和应变计算得出的。(2), (12)。它们用于显示受应力-应变关系影响的电极材料的结构变化，模拟压电换能器通过五个电极层后接收到的超声波（图 2 (c)），该结构曾经常用于多层介质中的超声波模型 [46]。新电池和老化电池模拟的声学响应比较如图 2 所示。(b)、(d) 和 (e)。波形表明老化的电池延迟了声波的到达并且振幅更小。图 2 (d) 和 (e) 显示老化电池的内部声压比新电池大，表明声音的能量更集中。老化的电池结构较松散，有效声阻抗较大，因此会耗散更多的声能。

放电持续时间越长，材料的应变越大。随着循环次数的增加，材料表面破裂和剥落越严重。更重要的是，正极的等效应力随着循环次数的增加而逐渐增大，且数值大于负极。因此，证明电池容量下降的“原因”主要是正极材料的崩溃和可用锂离子的损失。

由于模拟的压电模型不计算实际换能器的传输效率，因此图 2 (b) 中的可见波包通常很复杂。它是一种更理想化的声波传播状态。但是，从声波的明显反差中可以看出后续波包在振幅和时间上的差异。

3.2。电化学声学实验

实验在商用锂离子电池上进行，阴极和阳极分别为 NMC 和石墨。表 2 列出了电池的详细信息。实验设置类似于之前在 ([22, 44, 45]) 中描述的既定方法。电池测试系统的步骤如表 3 所示。采用加速老化试验进行实验，可显著缩短耗时的电池寿命试验。循环开始时以 0.5 C 的恒定电流充电至 4.35 V 的最大电压，然后以 4.35 V 的恒定电压充电，直到充电电流小于或等于 0.03 C。静置 5 分钟后，电池以 1C 放电至 3V，与电池厂商给出的标准充放电倍率 (0.2C) 相比，电池循环寿命缩短了 10 倍左右。测试后初始放电容量的平均值为 4720 mAh，测试样品在大约 70 次循环后衰减到 85%。根据第 2.1 节，该方法可确保正极材料的塌陷加剧，同时显著减少锂沉积。经过声学实验后，具有“潜水”能力的电池的内外表面如图 3 所示。可以看到电池外部没有明显的变形。负极材料表面也没有金属锂。通过扫描电子显微镜 (SEM) 表征了正极的真实结构和形貌。图 4 显示新电池和老化电池的 SEM 图像。以高速率放电的电池受循环应力的影响。新鲜电池材料的结构显

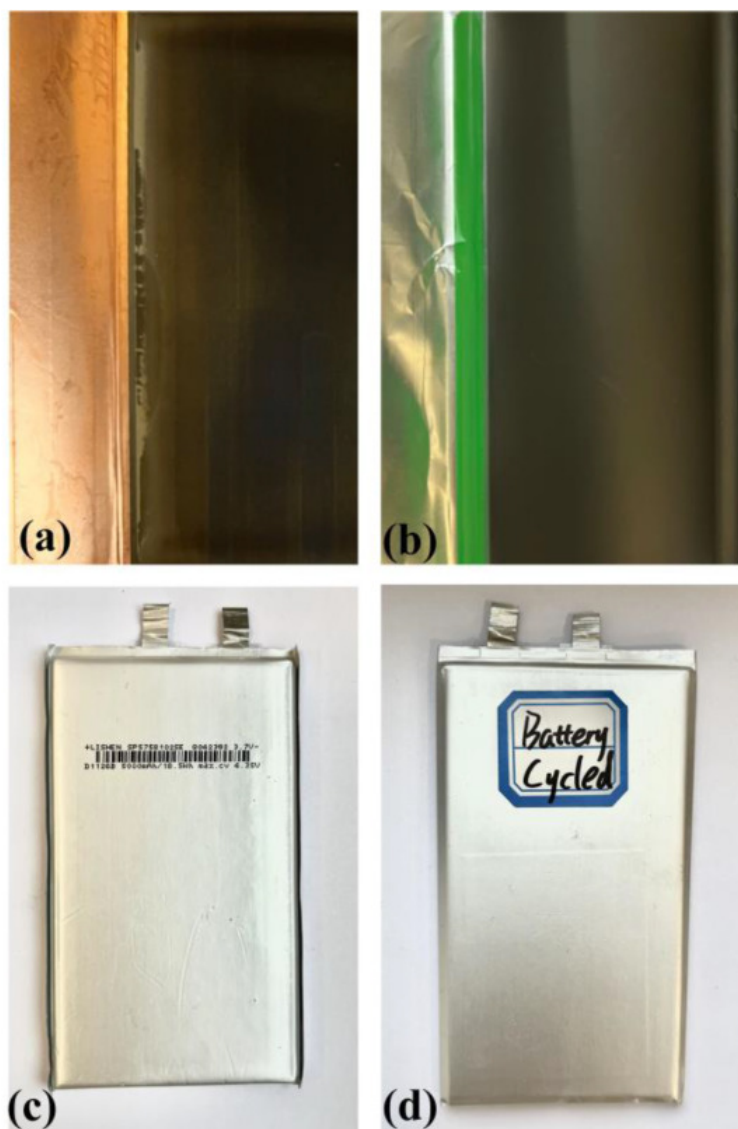
示出紧凑的结构。而对于老化的电池，电极材料结构的坍塌是显而易见的。材料的破裂导致颗粒之间的接触不良，因此导致一些活性材料失去活性。

表 2。电池的特性。

财产	价值
阳极	石墨
阴极	NMC811
重量	90 克
初始内部阻抗 (电池+断路器)	55 毫欧
初始放电容量	4720毫安时
储存情况	25°C，1周

表 3。电池测试系统设置。

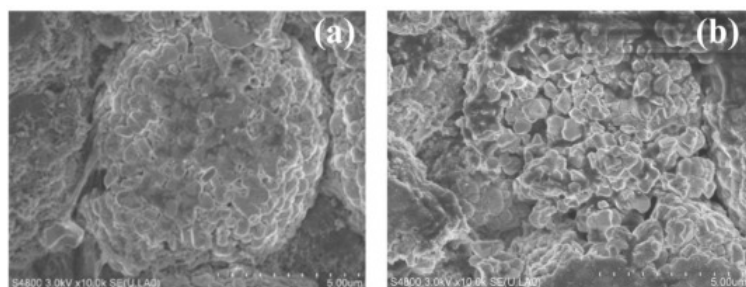
设置	模式	价值
充电过程	恒流 (CC)	0.5 C & 截止电压 4.35 V
	恒流 (CV)	4.35 V & 截止电流 0.03 C
休息	-	5分钟
放电过程	CC	1 C & 截止电压 3 V



[下载:下载高分辨率图像 \(830KB\)](#)

[下载: 下载全尺寸图像](#)

图 3。实验电池外观。a) 正极外观，无明显锂元素。b) 阳极外观。c) 和 d) 电池包没有明显的膨胀。



[下载:下载高分辨率图像 \(355KB\)](#)

[下载: 下载全尺寸图像](#)

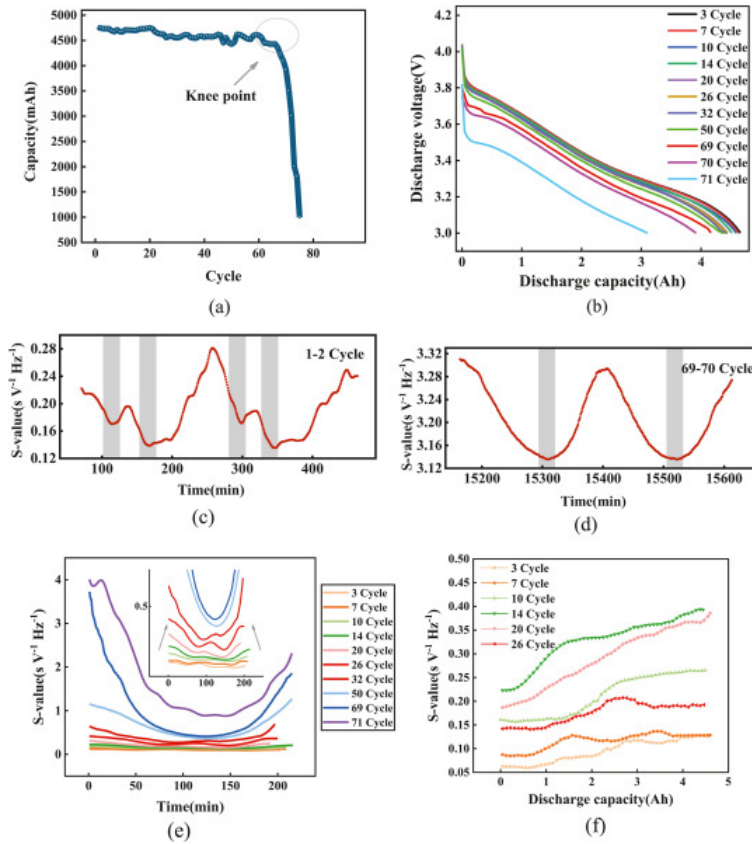
图 4。NMC 材料在循环过程中的 SEM 图像。a) 新电池。b) 结构损坏的“潜水”电池。

激励信号由脉冲电压发射器-接收器产生，并由 5 MHz 压电换能器（A405A-SB，奥林巴斯）转换为超声波。实验在 25 °C 的恒定温度下进行。电池测试系统（CT-4008，Neware Technology Limited）收集的数据每 30 秒记录一次。对于每一次超声波快照，上位机保持相同的采样频率并保存声波。数据经过高斯平滑和去趋势处理，去除噪声，更关注数据本身的波动。使用 MATLAB® 2021b 进行数据处理和计算。

4. 结果与讨论

4.1。声学响应的演变

图 5 显示了声学结果随周期的演变，同时相应地记录了电信号。电池的放电容量变化曲线如图 5 (a) 所示。第 69 个循环 (86.17% SoH) 对应于电池容量的转折点。代表性的 1 C 放电曲线如图 5 (b) 所示。曲线显示了 LIB 的典型特征。



下载: 下载高分辨率图像 (833KB)

下载: 下载全尺寸图像

图 5。声学实验结果。a) 容量衰减曲线。b) 全周期放电曲线。c) 具有两个不同特征峰的先前连续循环的 S 值变化。d) S 值在随后的连续循环中变化，具有一个峰值。e) 整个周期中典型的 S 值变化。f) S 值随上一循环放电容量的变化。

容量越大的电池，S 值越小，线性老化波动越大。最终，随着周期的增加，曲线趋于平滑并且包含更高的值 (图 5 (c) 和 (d))。有趣的是，S-value 的变化经历了两个过程。一种是具有两个特征峰的波动，另一种是具有一个特征峰的变化。图 5 总结了其中 11 个循环的 S 值变化的典型比较 (e)。首先，两个明显的峰值几乎出现在恒流充电结束和恒流放电开始时。循环前的应力梯度越大，应力增强扩散越强。它导致锂离子在固相中扩散过程中的浓度分布更均匀，浓度梯度更小。在这种情况下，超声波传播更为复杂。这解释了前几个周期 (1-20 个周期) 的 S 值曲线波动较大但值较小的原因。它也与模拟中应力幅值的变化一致 (0-500 次循环)。测得的声学响应与理论模型的模拟高度一致。然后，当电池容量衰减到 90% 时，第二个特征峰随着时间的推移开始减弱。它最终会聚于第一个明显的峰。P. Ladpli [[43]] 发现老化电池和新电池的微分声学指标中出现了类似的位移衰减，并表明这可能是电极材料的软化，尤其是负极材料。杨氏石墨模量的降低比阳极更明显。锂化石墨需要许多离子相互作用，因此刚度在脱锂时降低。当锂从结构中移除时，它让位给较弱的范德华相互作用。结果， LiC_6 具有更高的 E，这意味着锂化石墨的刚度值大于纯石墨的刚度值 [47]。

就老化电池的较高 S 值而言，对此的可能解释是阴极活性材料的损失。特别是在这种高倍率放电的情况下，其加速损耗会导致更不稳定的晶体结构。可以看到，在第 66 个循环时，放电期的第二个峰值不再明显。同时，S 值趋于明显的平滑变化趋势。第 69 次循环后，放电容量衰减至 86.17%。此时的最大值为 3.8。之后，电池容量开始非线性衰减。

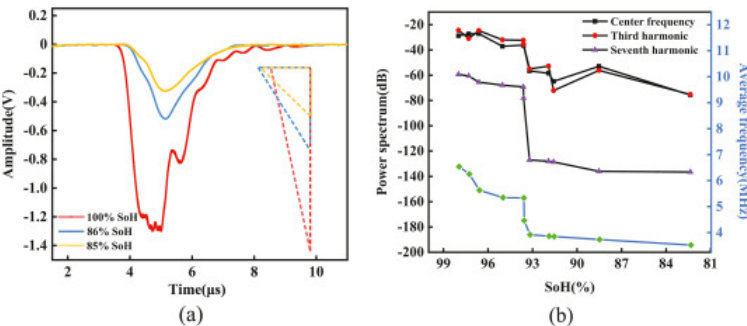
进一步的统计分析揭示了关于老化电池的更多见解，如图 5 (f) 所示。它显示了不同老化电池之间的一些放电容量和 S 值的结果。LLI 和 LAM_{PE} 在整个区间循环电池老化过程中的比例是相等的。但亚区间循环电池在老化过程中遭受的 LLI 远大于 LAM_{PE}。对于预循环中的电池，放电开始和结束之间的 S 值差异很小。这解释了 LLI₁ 对 S 值的影响。提高放电速率会加速负极粒子表面 SEI 的生长甚至改变 SEI 的化学成分。然后出现了一种新的反应机制——SEI 断裂和再生 (LLI₂)。此外，应力的往复运动使正极材料的损伤累积 (LAM_{PE})。这些加速了电池容量的下降和声能的衰减。因此，第二个峰值很快与第一个峰值合并。

4.2。电池内部产生的损坏类型

根据 2.3 节的描述， $\text{RA} (\text{s V}^{-1})$ 对应声波包络半三角形的切线，与裂纹深度有关。可以看作是裂纹的深度影响了材料的声阻抗，进而改变了声波的能量耗散。因为计数和持续时间都与阈值相关，所以 AF 是评估声音活动频率的协变量。由此可见，S 值是用来评估材料在受到激发

超声波后，根据材料内部结构特性，在平均频率下声音在电极材料内传播的能量耗散的估计值。整个电池中的声波。损坏越严重，声能耗散越少。

在建筑构件的结构健康监测研究中，张力断裂通常受到时间信号峰值下降和高频分量衰减的破坏 [48]。图 6 (a) 描绘了 RA 随容量衰减而降低。图 6 (b) 显示乘数分量相应减少。频域中的最大幅度先减小后增大，尤其是在容量即将跳水之前的一点点。该结果与参考文献描述的相似。 [49] 并被认为可能与电池材料的粘弹性有关。还给出了AF的变化曲线，其规律可以说明不同健康水平电池的频域特性。与新电池相比，老化电池往往更“软”。电极层之间的松散结构降低了整体有效刚度。波在介质层之间反射和传输的空间变大。在高倍率充电条件下，材料的结构稳定性变差。结果，传输波的能量降低，相应的声波振幅也大大降低。



下载: 下载高分辨率图像 (347KB)

下载: 下载全尺寸图像

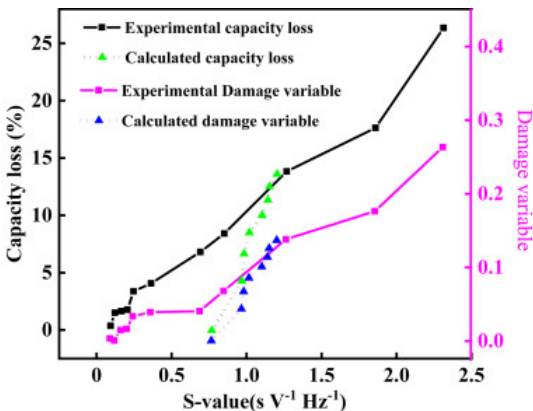
图 6. RA 和 AF 的变异。a) 100%、86%、85% SoH 电池在声波下包络线的比较及其正切三角形的变化。b) 功率谱幅度和容量衰减的对应图。它们用于反映倍频程分量的减少。相应的 AF 变化用蓝色曲线绘制。(为了解释这个图例中对颜色的引用，读者可以参考本文的网络版本。)

正如预期的那样，我们的数据显示电池内部的主要损坏是张力破裂。NMC 是通过将数百个数百纳米的初级粒子压缩团聚成单个几微米到几十微米的次级粒子而制备的。活性粒子在充放电过程中的膨胀和收缩很容易导致初级粒子界面的键合失效，从而产生裂纹。以往的研究表明，拉应力的发展可分为三个阶段：非破坏阶段、破坏阶段和裂纹形成阶段 [50]。也有人提出，在锂化/脱锂循环过程中拉伸/压缩应力的精确交替引起的疲劳损伤会导致电池循环性能不佳。这一发现与 S 值的结果一致。

总的来说，似乎电池内部反复的张力破裂损伤的累积最终会导致非线性容量衰减。最值得注意的是，这种技术没有给出裂纹扩展模式和裂纹类型的清晰图片。由于超声波技术的分辨率，它达不到显微结构表征的水平。但目前的结果从声学领域给出了对电池内部损坏的另一个层面的理解。也就是说，数据表明声学响应和结构演化之间存在联系。

4.3。电池容量损失和损坏

电池容量损失率、损伤变量和 S 值之间的关系如图 7 所示。放电时 SoC = 0 时收集的数据。这里突出的是这两个变量的分布特征是一致的（容量损失和损坏变量）。图 7 中采样的点与图 5 (a) 一致，几乎是等周期差采集的。但是，前一部分的采样点分布比后一部分的数据分布更紧凑。对此的一个可能解释是电池损坏往往会随时间非线性增加。正如文献中所述 [17]，伤害会逐渐累积。预循环期间的大部分容量衰减是由 LLI₁ 的 SEI 生成产生的。对于循环的后期，衰减率随时间增加，这可能与电极活性材料在反复大倍放放电过程后劣化有关。LAM PE 增加的影响可能部分解释了这一点。由于模拟的局限性，结果不能代替实验值。然而，它很好地证明了该理论的可行性。仿真和实验表明，电池在长期使用中以高倍率放电的容量损失是由机械损伤引起的。



下载: 下载高分辨率图像 (314KB)

下载: 下载全尺寸图像

图 7。S 值的变化对应电池的损坏和容量损失。模拟的计算值用虚线绘制。

总体而言，S 值揭示了容量非线性衰减的内在机制。锂离子电池在老化后，如果仍然按照原有的管理策略和充放电控制阈值进行充放电管理，则存在电池性能加速衰减甚至急剧下降的风险。这将大大缩短电池的使用寿命，增加电池的安全风险和电动汽车的使用成本。这项研究发现，当电池的特征声峰数量开始减少时，容量衰减到约 88%。此时应发出警告标志，以避免不必要的电池滥用。需要更多的基础实验来开发电池安全状态的预测算法。

5. 结论

电池的声学响应与内部结构演化具有良好的映射关系。本研究非破坏性地展示了电池容量的非线性衰减过程，并通过超声波技术进一步深入了解电池内部的退化机制。综上所述，我们的工作实现如下。

A) 基于充电和放电过程中产生的扩散应力，在 SEI 破裂和正极材料塌陷的因果机制的前提下，提出了更详细的电池容量非线性衰减结构演化评估方法。

二) 根据仿真结果，老化电池和新电池之间的声响应差异证明了所提方法的可行性。

C) 提出了与电池内部损伤相关的声学指标，并通过实验证明了电池内部发生的张力断裂损伤。

四) 从 S 值的变化来看，电池容量的非线性衰减是由电极处发生的机械损伤引起的。电池的容量在非线性衰减之前已经显示出前兆。S 值特征峰的偏移可能提供有效信息。

CRediT 作者贡献声明

孙博：写作——初稿、准备、写作——评论和编辑。张闯：调查、监督、资金收购。Zhicheng Xu：数据规约，软件。刘素珍：项目管理。杨庆新：概念化，方法论。

竞争利益声明

作者声明，他们没有已知的可能影响本文报告的工作的竞争经济利益或个人关系。

致谢

本工作得到国家自然科学基金 (51977058)、中央河北省地方科技发展专项 (216Z4406G)、清华大学电力系统控制与仿真国家重点实验室的部分资助和发电设备 (SKLD21KZ04)。

推荐文章

数据可用性

使用的数据是保密的。

参考

[1]

OA 易卜拉欣等。
用于电化学能量转换的微流体
化学。牧师，122 (7) (2022)，第7236 - 7266页
[查看文章](#) [交叉引用](#) [在 Scopus 中查看](#) [谷歌学术](#) 

[2]

AA Kebede等人。
用于大规模可再生能源并网的固定式储能装置综合综述
更新。维持。能源修订版，159 (2022 年)，第112213条
 [查看PDF](#) [查看文章](#) [在 Scopus 中查看](#) [谷歌学术](#) [Crossref](#)

[3]

Y. Song , Y. Peng , D. Liu
基于模型的空间锂离子电池组健康诊断
IEEE 跨。工业电子。，68 (12) (2021)，第12375 - 12384页
[查看文章](#) [交叉引用](#) [在 Scopus 中查看](#) [谷歌学术](#) 

[4]

张海,孙成 _
用于大规模储能应用的具有成本效益的铁基水系氧化还原液流电池：综述
J. 电源，493 (2021 年)，第229445条

 [查看PDF](#) [查看文章](#) [在 Scopus 中查看](#) [谷歌学术](#)

- [5] T. 刘等人。
富锂层状氧化物正极结构退化的起源
自然, 606 (2022), pp. 305 - 312

[查看文章](#) [交叉引用](#) [在 Scopus 中查看](#) [谷歌学术](#) 

- [6] P. Shafiei Sabet等人。
由于加速老化导致的锂离子电池 (镍钴锰与石墨) 阳极/阴极退化的非侵入性但单独的研究
J. Power Sources , 449 (2020), Article 227369

 [查看PDF](#) [查看文章](#) [在 Scopus 中查看](#) [谷歌学术](#)

- [7] S. 杨等人。
用于锂离子电池寿命评估的耦合电化学-热-机械退化建模方法
电化学. 学报, 326 (2019 年), 第134928条

 [查看PDF](#) [查看文章](#) [谷歌学术](#)

- [8] TMM Heenan等人。
确定微观结构缺陷的起源, 例如锂离子电池的富镍 NMC811 阴极颗粒内的开裂
进阶 能源母校。 , 10 (47) (2020)

[谷歌学术](#)

- [9] D. 刘等人。
锂电池研究中原位/操作表征技术的最新发展综述
进阶 母校。 , 31 (28) (2019), 第1806620条

[查看文章](#) [交叉引用](#) [谷歌学术](#) 

- [10] Y. Qi , *et al.*
基于第一性原理计算的电池电极材料的锂浓度相关弹性特性
J. 电化学. 社会。 , 161 (11) (2014), pp. F3010 - F3018

 [查看PDF](#) [交叉引用](#) [在 Scopus 中查看](#) [谷歌学术](#) 

- [11] P. Yan等人。
晶内开裂是锂离子电池层状结构正极高压使用的关键障碍
纳特. 公社。 , 8 (2017 年), 第1 - 9页

 [查看PDF](#) [交叉引用](#) [谷歌学术](#) 

- [12] O. Badmos等人。
使用卷积神经网络在锂离子电池电极中进行基于图像的缺陷检测
J. Intell. 制造商。 , 31 (4) (2019), 第885 - 897页

[谷歌学术](#)

- [13] X.-B. 程
锂金属负极上固体电解质界面的综述
进阶 科学。 , 3 (3) (2015), 第1500213条

[在 Scopus 中查看](#) [谷歌学术](#)

- [14] X. 韩, 等。
锂离子电池全生命周期退化关键问题综述
电子交通, 1 (2019 年), 第100005条

 [查看PDF](#) [查看文章](#) [谷歌学术](#)

- [15] S. 孙等人。
LiFePO₄/石墨电池在高放电率下循环的加速老化和退化机制
RSC 进阶, 8 (45) (2019), 第25695 - 25703 页

[谷歌学术](#)

- [16] 张玉, 郭子 __
多因素影响电极活性粒子中心裂纹扩展的数值计算

机械学报 罪。 , 34 (4) (2018) , 第706 - 715页

[查看文章](#) [交叉引用](#) [在 Scopus 中查看](#) [谷歌学术](#) 

[17] X. 朱, 等。

锂离子电池电极循环机械损伤数值分析及实验验证
诠释。 J. 法蒂格。 , 142 (2021) , 第105915条

 [查看PDF](#) [查看文章](#) [在 Scopus 中查看](#) [谷歌学术](#)

[18] Y. 李, 等。

低温电子显微镜揭示敏感电池材料和界面的原子结构
科学, 358 (6362) (2017) , pp. 506 - 510

[谷歌学术](#)

[19] 曾国 强, 朱建军

锂离子充电电池薄膜正极的表面形貌、弹性模量和硬度
机甲。 母校。 , 91 (2015 年) , 第323 - 332页

 [查看PDF](#) [查看文章](#) [在 Scopus 中查看](#) [谷歌学术](#)

[20] H. 迈克尔等人。

相关的电化学声学飞行时间光谱和 X 射线成像监测单晶和多晶 NMC811/Gr 锂离子电池的性能
J. Power Sources , 542 (2022) , Article 231775

 [查看PDF](#) [查看文章](#) [在 Scopus 中查看](#) [谷歌学术](#)

[21] K. 孟等。

基于频域阻尼分析的锂离子电池鲁棒超声表征方法
J. Power Sources , 547 (2022) , Article 232003

 [查看PDF](#) [查看文章](#) [在 Scopus 中查看](#) [谷歌学术](#)

[22] AG Hsieh 等人。

电化学声学飞行时间：物理动力学与电池充电和健康的操作相关性
能源环境。 科学。 , 8 (5) (2015) , pp. 1569 - 1577

[在 Scopus 中查看](#) [谷歌学术](#)

[23] C. Bommier 等人。

NMC/SiGr 复合软包电池中 SEI 形成和长期循环的原位声学监测
J. 电化学。 社会。 , 167 (2) (2020) , 第020517条

 [查看PDF](#) [交叉引用](#) [在 Scopus 中查看](#) [谷歌学术](#) 

[24] Z. 邓等。

超声波扫描以观察锂离子软包电池中的润湿和“未润湿”
焦耳, 4 (9) (2020) , pp. 2017 - 2029

 [查看PDF](#) [查看文章](#) [在 Scopus 中查看](#) [谷歌学术](#)

[25] R. Deshpande , Y. Qi , Y.-T. 程

浓度依赖性弹性模量对电池应用中扩散应力的影响
J. 电化学。 社会。 , 157 (8) (2010) , p. A967

[查看文章](#) [交叉引用](#) [在 Scopus 中查看](#) [谷歌学术](#) 

[26] KW Knehr 等人。

了解锂离子电池的全电池演化和非化学电极串扰
焦耳, 2 (6) (2018 年) , 第1146 - 1159页

 [查看PDF](#) [查看文章](#) [在 Scopus 中查看](#) [谷歌学术](#)

[27] JB 罗宾逊等人。

锂离子电池电极的空间分辨超声诊断
物理。 化学。 物理。 , 21 (12) (2019) , 第6354 - 6361 页

 [查看PDF](#) [交叉引用](#) [在 Scopus 中查看](#) [谷歌学术](#) 

[28] W. Chang 等人。

通过声学信号处理测量锂离子电池的有效刚度

J. 母校。化学。 , 8 (32) (2020) , 第16624 - 16635 页

[查看文章](#) [交叉引用](#) [在 Scopus 中查看](#) [谷歌学术](#) 

[29] M. 黄等人。

使用超声共振定量表征锂离子电池内的层状结构

J. 储能 , 50 (2022) , 第104585条

 [查看PDF](#) [查看文章](#) [在 Scopus 中查看](#) [谷歌学术](#)

[30] Y. 高

Li(NiMnCo)O₂正极锂离子电池容量加速衰减机理及表征

J. 电化学。社会。 , 166 (8) (2019) , pp. A1623 - A1635

[查看文章](#) [交叉引用](#) [在 Scopus 中查看](#) [谷歌学术](#) 

[31] J. Vetter等人。

锂离子电池的老化机制

J. Power Sources , 147 (1–2) (2005) , pp. 269 - 281

 [查看PDF](#) [查看文章](#) [在 Scopus 中查看](#) [谷歌学术](#)

[32] S. Atalay等人。

锂离子电池的电池老化理论：容量衰减，非线性

J. Power Sources , 478 (2020) , Article 229026

 [查看PDF](#) [查看文章](#) [在 Scopus 中查看](#) [谷歌学术](#)

[33] X. 韩，等。

电动汽车商用锂离子电池循环寿命比较研究：老化机理识别

J. Power Sources , 251 (2014 年) , 第38 - 54页

 [查看PDF](#) [查看文章](#) [在 Scopus 中查看](#) [谷歌学术](#)

[34] A. Sarkar等人。

锂离子电池电池老化和容量衰减的化学经济学分析

J. Energy Storage , 25 (2019) , Article 100911

 [查看PDF](#) [查看文章](#) [在 Scopus 中查看](#) [谷歌学术](#)

[35] JN 赖默斯，JR 达恩

Li_xCoO₂中锂嵌入的电化学和原位 X 射线衍射研究

J. 电化学。社会。 , 139 (1992 年) , 第2091 - 2097 页

[查看文章](#) [交叉引用](#) [在 Scopus 中查看](#) [谷歌学术](#) 

[36] S.-K. 荣格等。

了解锂离子电池中LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O₂正极材料的降解机理

进阶 母校。 , 4 (1) (2014) , 第1300787条

[查看文章](#) [交叉引用](#) [谷歌学术](#) 

[37] H. 欧阳，等。

共沉淀喷雾热解法合成核壳结构LiNi_{0.8}Co_{0.2}Al_{0.05}O₂/LiMn_{1/3}Ni_{1/3}Co_{1/3}O₂提高电化学性能功能。母校。莱特。 , 11 (2018) , 第1850083条

04

[查看文章](#) [交叉引用](#) [在 Scopus 中查看](#) [谷歌学术](#) 

[38] R. Fu , M. Xiao , S.-Y. 崔

软包高功率锂离子电池机械应力产生和尺寸变化的建模、验证和分析

J. Power Sources , 224 (2013 年) , 第211 - 224 页

 [查看PDF](#) [查看文章](#) [在 Scopus 中查看](#) [谷歌学术](#)


[39] I. Laresgoiti等人。



模拟锂离子电池在循环过程中的机械退化：固体电解质相间断裂

J. Power Sources , 300 (2015 年) , 第112 - 122页

 [查看PDF](#) [查看文章](#) [在 Scopus 中查看](#) [谷歌学术](#)



- [40] K. Takahashi , V. 斯里尼瓦桑
检查石墨颗粒开裂作为锂离子电池的失效模式：模型实验研究
J.电化学。社会。 , 162 (4) (2015) , 第635 - 645页
[在 Scopus 中查看](#) [谷歌学术](#)

- [41] F. 伯格纳
疲劳裂纹扩展幂律方程中系数与指数关联的新方法
诠释。J.法蒂格。 , 22 (3) (2000) , pp. 229 - 239
 [查看PDF](#) [查看文章](#) [在 Scopus 中查看](#) [谷歌学术](#)

- [42] S.-J. 李等人。
沥青混凝土疲劳裂纹扩展的概率预测
工程。分形。机甲。 , 141 (2015 年) , 第212 - 229页
 [查看PDF](#) [查看文章](#) [交叉引用](#) [谷歌学术](#) 



- [43] P. Ladpli, F. Kopsaftopoulos 和 F.-K. Chang , 使用内置压电传感器/执行器估计锂离子电池的充电状态和健康状况 , J. Power Sources 384, 342-354。
[谷歌学术](#)


- [44] L. Gold等人。
使用超声波传输概念和实验室测试探测锂离子电池的充电状态
J. Power Sources , 343 (2017 年) , 第536 - 544 页
 [查看PDF](#) [查看文章](#) [在 Scopus 中查看](#) [谷歌学术](#)


- [45] G. 戴维斯等人。
使用飞行时间分析的电化学声学估计充电状态和健康状态
J.电化学。社会。 , 164 (12) (2017) , pp. A2746 - A2755
 [查看PDF](#) [交叉引用](#) [在 Scopus 中查看](#) [谷歌学术](#) 

- [46] MJS 罗威
多层介质中超声波建模的矩阵技术
IEEE 跨。超声波。铁电体频率。控制, 42 (4) (1995) , pp. 525 - 542
[在 Scopus 中查看](#) [谷歌学术](#)

- [47] KR Kganyago , PE 恩戈佩
嵌锂石墨LiC₆的结构和电子特性
物理。修订版 B , 68 (20) (2003 年) , 第205111条
[谷歌学术](#)

- [48] E. Rucka , K. Wilde
钢筋混凝土劈裂破坏超声监测试验研究
J. Nondestr. 评估。 , 32 (4) (2013) , 第372 - 383页
 [正在查找 PDF...](#) [交叉引用](#) [在 Scopus 中查看](#) [谷歌学术](#) 

- [49] MC Appleberry等人。
使用超声波检测早期故障机制避免锂离子电池热失控
J. Power Sources , 535 (2022) , Article 231423
 [查看PDF](#) [查看文章](#) [在 Scopus 中查看](#) [谷歌学术](#)

- [50] Y. Zhang , C. Zhao , Z. Guo
锂离子电池电极中二次颗粒在锂化/脱锂循环过程中的裂纹行为模拟
诠释。J. 机甲。科学。 , 155 (2019 年) , 第178 - 186页
 [查看PDF](#) [查看文章](#) [谷歌学术](#)

