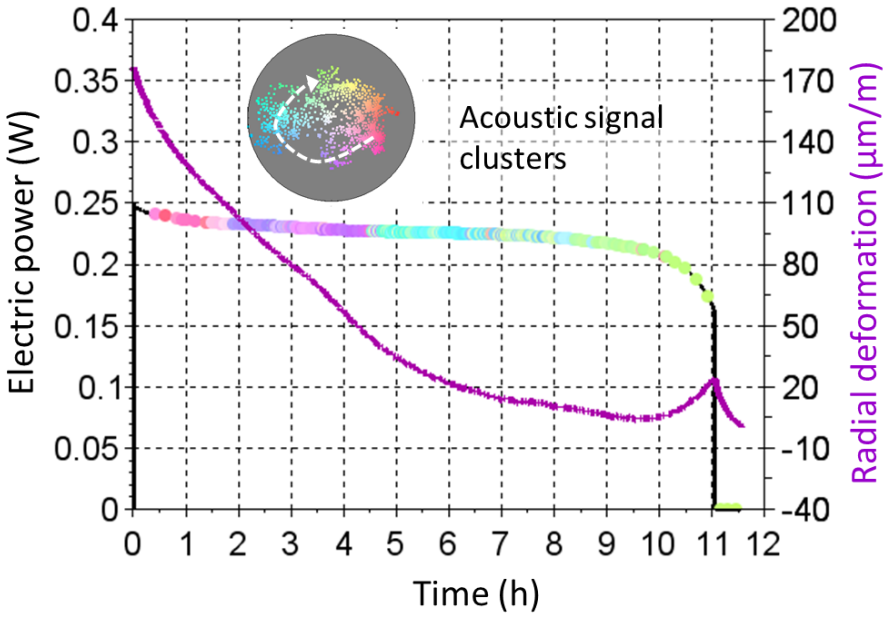
通过结合应变计测量和声发射研究镍锌电池

F. Degret[1,2], S. Lespinats[1], N. Guillet[1], M. Alias[1], P.-X. Thivel[21]格勒诺布尔阿尔卑斯大学、法国原子能和替代能源委员会、新技术研究所、DTS，F-38000 格勒诺布尔[2]格勒诺布尔阿尔卑斯大学、法国国家科学研究中心、LEPMI，F-38000 格勒诺布尔，法国

摘要：
本研究结合两种不同的无损检测技术，研究电池运行过程中内部材料的力学行为：利用应变计测量电池外壳的变形，以及检测电池材料内部机械应力释放所产生的声发射。实验在一款商用镍锌AA型电池上进行，我们尤其关注过充电过程中发生的现象。除了本研究中对镍锌电池的实例分析外，这两种技术还能提供互补信息，对不同类型电池的监测和管理非常有用。

图形摘要



关键词：镍锌电池、过充电、声发射、应变计

1. 引言

对大多数应用而言，电池的性能与安全监测至关重要。然而，当前嵌入电池管理系统（BMS）中的电池监测方法通常仅基于温度和电化学参数的测量（电池电压、施加电流、库仑计数等）。这些方法无法提供足够相关的信息来检测运行不当的早期迹象，而这类问题可能导致性能不可逆衰退，甚至引发安全隐患。

为了延长电池循环寿命、提升性能并确保安全，需要开发能够更好地了解电池内部反应的电池管理系统（BMS）。事实上，准确监测电池有助于根据具体运行条件持续调整电池的运行限值（电压范围、最大充放电电流），而不是采用任意设定的固定值；这类固定值通常是针对寿命初期的电池而保守设定的。要实现这种电池管理，就需要收集与电池运行期间行为相关的重要信息。

为此，我们考虑采用两种互补的表征技术，以补充电池常规的电化学监测：使用应变计测量记录电池单体的变形，并通过声发射（AE）检测电池材料内部机械应力释放后在电池中传播的瞬态弹性波。

应变片信号表现为电阻变化，这是样品表面传感器发生变形所引起的。应变计传感器由一个小型电阻电路构成，该电路由多个部分组成，并粘接在待研究的样品上。应变计通常按照三种不同方向排列，例如矩形应变花、T形应变花或三角形应变花，因此无需预先知道主变形轴，也可以自由放置应变花。这项技术已用于研究电化学系统 [1,2] ，而对电池变形的测量不仅能为了解电池运行期间内部发生的机制提供重要补充信息 [3,4] ，还有望用于估算荷电状态和健康状态 [5,6]。

声发射技术是一种无损检测技术（NDT），用于检测材料内部及界面处积累的机械应力释放时自发产生的瞬态弹性波。这些弹性波在材料中传播并产生声信号，从而能够在测试过程中实时检测事件 [7]。该技术广泛应用于工业领域，可用于过程监测、材料表征或损伤评估。可能产生声发射的变形和损伤机制种类繁多。其中，声发射已用于研究或监测腐蚀 [8,9] 或电解等电化学现象 [10,11]。就电池而言，锂嵌入、钝化膜形成或电极粉化等现象已成为许多研究的主题 [7,12–17]。

本研究的主要目标是评估这两种非电化学、非侵入式且可用于工况原位表征的技术，在运行过程中检测材料及界面细微变化（例如由体积变化、裂纹、析气等引起的变化）的能力与局限性。

本评估针对商用镍锌（Ni-Zn）电池开展。这种电池是一种碱性可充电系统，于19th 世纪末开发。该发明先后于1899 [18,19], 由Titus von Michalowski、于1901 [20]由托马斯·爱迪生获得专利。与其他镍基电池相比，该系统的优势在于电池电压较高（电化学对的理论开路电压为1.73 V；Ni-Fe为1.4 V，Ni-MH为1.35 V），理论比能量较高（334 Wh.kg^{-1}，接近锂离子电池的理论值400 Wh.kg^{-1}，而目前市售性能最佳的镍锌电池仅达到70至80 Wh.kg^{-1}），使用的材料储量丰富、环境影响较小且易于回收利用[21,22]。长期以来，这项技术受电池循环寿命较短的限制，原因在于锌在碱性电解液中的溶解行为复杂[23–27]。自20世纪70年代以来，为稳定锌电极所做的改进延长了循环寿命，并提升了人们对这种电池的兴趣，使其成为多种应用的电源，包括固定式储能、电动自行车和电动滑板车等车辆，以及无线设备.....[22,28–31]

镍锌电池采用羟基氧化镍 / 氢氧化镍（NiOOH / $Ni(OH)_2$）电化学对作为正极，并采用锌 / 氢氧化锌（Zn / $Zn(OH)_2$）作为负极。

放电：

Positive electrode: $2\ NiOOH + 2\ H_2O + 2\ e^- \rightarrow 2\ Ni(OH)_2 + 2\ OH^-$ Eq. 1

负极：$Zn + 2\ OH^- \rightarrow Zn(OH)_2 + 2\ e^-$ Eq. 2

Overall reaction: $2\ NiOOH + 2\ H_2O + Zn \rightarrow 2\ Ni(OH)_2 + Zn(OH)_2$ Eq. 3

镍电极与其他技术（如镍镉、镍铁和镍氢电池）中使用的电极大致相同 [29]。它由多孔结构的金属镍制成，同时也用作集流体。锌负极通常在放电状态下制备：将氧化锌浆料沉积在机械支撑体上，该支撑体也用作负极集流体（例如泡沫铜、镀锡铜扩展箔[30–32]）。电极置于碱性水系电解液中（通常为 25 wt.% 氢氧化钾 [28,32]），并在电极之间放置隔膜 [30,31]。

循环寿命限制归因于若干问题，其中包括循环过程中导致电极承受机械应力的物理变化，以及过充电/过放电：

- 放电过程中，锌被氧化，并可形成复杂的锌酸根离子（例如 $Zn(OH)_4^{2-}$），它们在碱性溶液中仅部分可溶。它们会自然地扩散至电池各处，并在达到溶解度极限时沉淀为氧化锌。锌酸根的溶解度高度依赖温度和 pH值，而这两者可能会在局部发生很大变化，因为每氧化一个锌原子，都会消耗两个 $H_4^{2-}O$ 分子

。氧化物沉淀可能导致多孔结构堵塞，并在负极表面形成绝缘的氧化锌层。在下一次充电时，锌不会均匀地沉积在电极上，而且这种现象会随着循环次数增加而加剧，最终导致电极膨胀与收缩，甚至出现枝晶生长。

- 另一个问题是，当电池过充电或过度放电时，会通过副反应产生氢气和氧气 [33–36]。过充电期间，镍电极上会发生析氧反应（OER），而锌电极上则可观察到析氢反应（HER）。如果电池过度放电，由于大多数系统受正极（镍）限制，镍电极上也可能生成氢气 [25]。

析氧反应（OER）： $4\ OH^- \rightarrow O_2 + 2\ H_2O + 4\ e^-$
式 4 析氢反应（HER）： $2\ H_2O + 2\ e^- \rightarrow H_2 + 2\ OH$
- 式 5

除了降低库仑效率外，气泡的形成还会使电极孔隙和隔膜中的电解液变干，从而增加内阻。此外，镍电极在过充电期间产生的氧气可能会穿过电解液，并氧化负极上的金属锌。图 1 展示了镍锌电池的示意图。

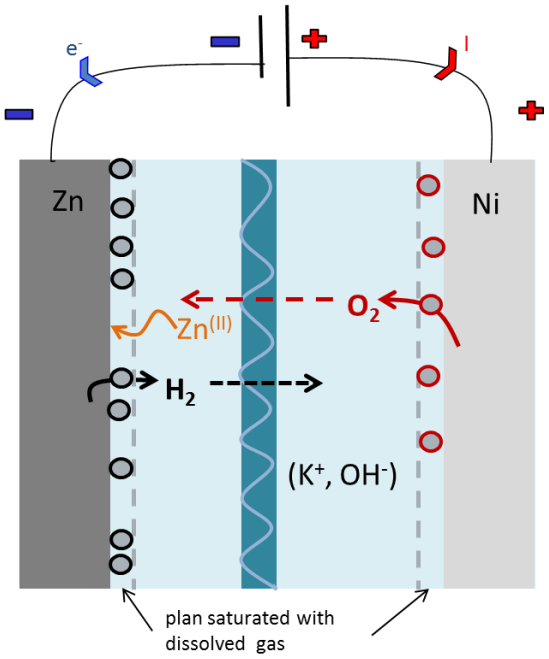


图 1：镍锌体系示意图。

为了解决这些问题，人们进行了大量研究[37]，，重点关注锌电极添加剂 [38–41]，、隔膜材料的改进 [24] 以及电解液的组成[21,28,42]。

为研究电池内部发生并缩短循环寿命的这些现象，我们考虑将前文所述的两种不同的工况原位非侵入式表征技术结合起来的可能性：应变计，用于测量外壳的整体变形；以及声发射（AE）技术，用于检测材料内部机械应力释放后在整个电池中传播的瞬态弹性波。

2. 实验装置

本研究使用了 PKCell 生产的 AA 型 2500mWh、1.6V 锌二次电池[43]。其额定容量约为 1,450 mAh。建议的充电方案是以 C/2 至 C（即 725 至 1450 mA）的电流充电至 1.9 V，随后在 1.9V 下恒压充电 90 分钟，或直至电流降至 50 mA 以下。建议的最大放电电流为 1450 mA，截止电压为 1.2 V。电化学测量使用 Bio-Logic SAS 恒电位仪/恒电流仪 SP300 进行。

Nickel-Zinc cells

所用应变计为 Micro-Measurements 制造的 062LR 矩形应变花，适用于钢材通用用途[44]。

声信号由 Mistras 数据采集系统记录。为检测声波，我们使用了 MISTRAS Group, Inc. 提供的 nano30 型压电传感器 [45]，将其置于电池单体表面。该传感器的温度范围为 -65 至 +177 °C，工作频率范围为 125 至 750 kHz；其共振频率（陶瓷受压变化时的输出，单位为 V/µbar）为 300 kHz。压电传感器输出的电信号由 Mistras Group [46] 的 2/4/6 电压前置放大器放大（可选增益为 20、40 和 60 分贝）。信号采集和数字信号处理通过 Mistras Group 同样制造的 PCI-2 AE系统板完成。前置放大增益设为 60 dB，采样率为每秒 2 兆个样本（MSPS）。当信号超过 27 dB 的阈值时，即记录声信号。对波形采样后得到的数值数据被导入 Matlab，以计算功率谱密度（PSD），并通过计算 PSD 之间的欧几里得距离来识别不同的波形簇。

整个实验装置的示意图如图 2 (a) 所示，矩形应变花的详细信息见图 2 (b)。

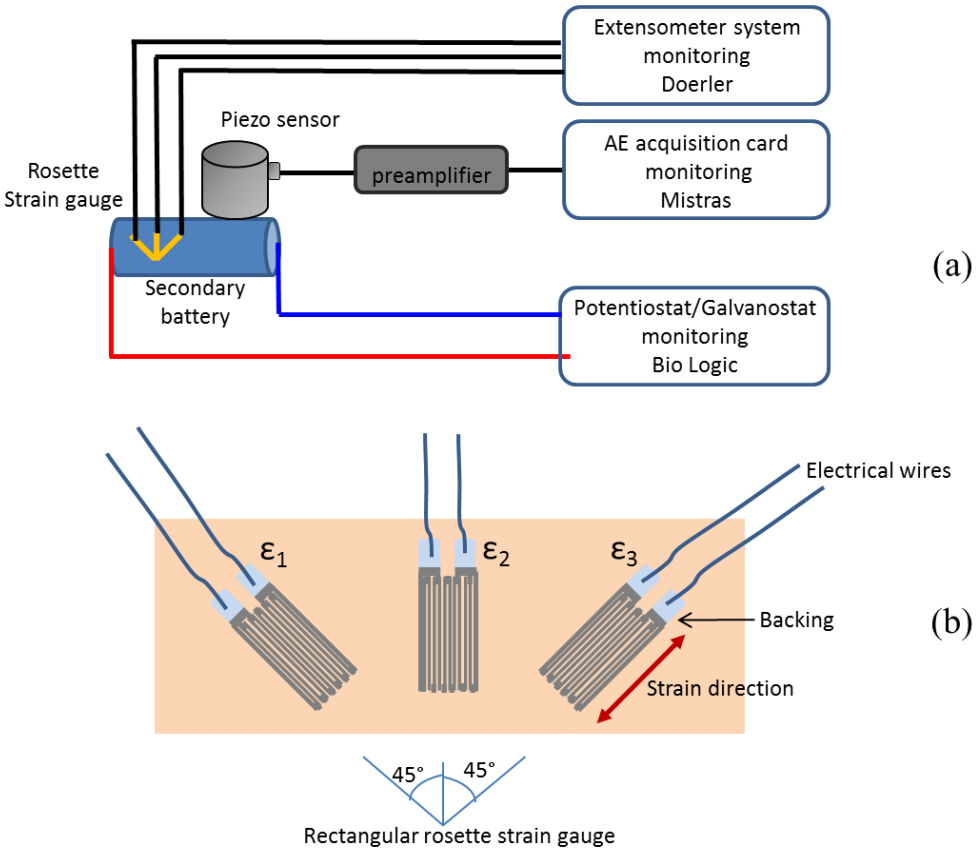


图 2：实验装置：(a) 整体视图，(b) 矩形应变花。

3. 结果与讨论

3.1 电池循环过程中的应变计测量

电池上安装了一个应变花，用于记录结构的机械变形。该应变花置于圆柱形电池的中部，其2轴垂直于圆柱体的主轴。通过这种布置，我们可以根据三项变形测量值 ε_1、ε_2 和 ε_3 计算径向和纵向变形 E_1 和 E_2,：

$$E_1 = \sin\left(\frac{\pi}{4}\right) \times (\varepsilon_1 + \varepsilon_3) \quad (1)$$

$$E_2 = \varepsilon_2 + \cos\left(\frac{\pi}{4}\right) \times (\varepsilon_1 + \varepsilon_3) \quad (2)$$

图3展示了镍锌电池在典型循环过程中，参数 E_1（变形的径向分量）和 E_2（变形的纵向分量）随容量的变化。充电截止电压分别设为四种不同值：1.8V、1.85V、1.9V 和 1.95V。

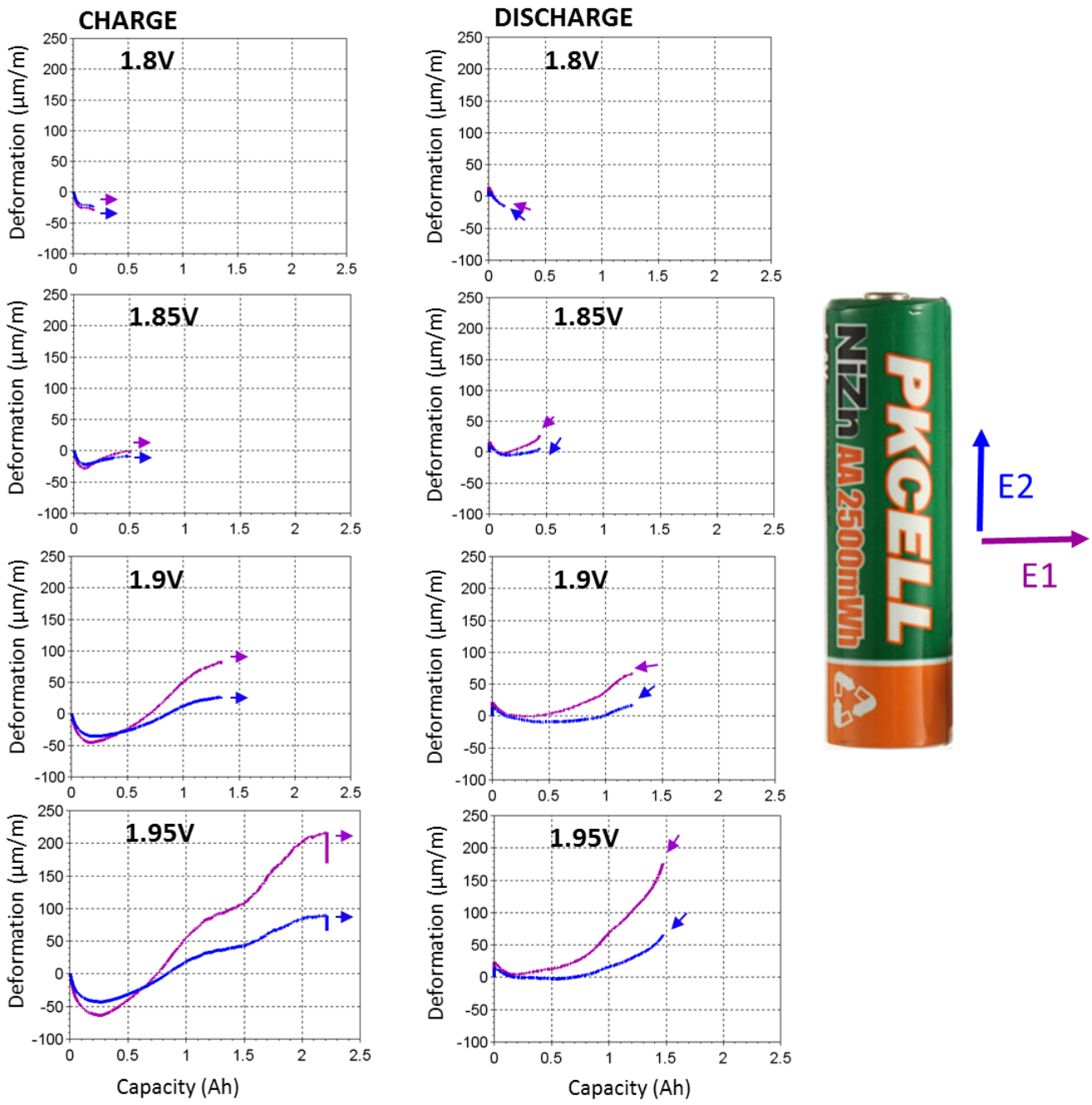


图3：镍锌电池在四种充电终止电压下典型循环过程中的参数 E1（紫色线）和 E2（蓝色线）随容量的变化：截止电压分别为 1.8 V、1.85 V、1.90 V 和 1.95 V。

当充电截止电压设为 1.8 或 1.85 V 时，径向和纵向方向上的变化都很小。在这种情况下，电池仅部分充电（截止电压为 1.8 V 和 1.85 V 时，荷电状态分别为 14% 和 34%）。充电初期（至 0.5 Ah），电池的两个分量均出现轻微收缩（小于 25 µm/m）。放电过程中，变形沿相反路径变化，但值得注意的是，放电结束时变形略呈正值（膨胀），并在放电后的静置阶段恢复至初始值。

当截止电压设为 1.9 V 时，径向和纵向变形的变化都比之前更显著：充电初期变形减小（收缩），在 0.7 Ah（荷电状态 50 %）后则开始增大（膨胀）。尽管径向（E1）和纵向（E2）变形的变化趋势相似，但电池的径向变形更为显著，表明外壳发生的是膨胀而非伸长。这通常称为“桶状效应”。

放电过程中，变形表现出与此前截止电压为 1.85 V 时相似的行为：变形先减小，随后在放电末段略有增加。之后，变形在静置阶段恢复至初始值。

充电至 1.95 V 时，变形继续增大，表明电池外壳发生了更加显著的膨胀。可以观察到三个不同阶段：初始时变形为负（最高至 0.2 Ah），随后逐渐增大，并似乎在 1.45 Ah（电池的标称容量）时达到平台期。超过 1.45 Ah 后，电池处于过充状态，变形再次增大，并在容量达到最大值 2.2 Ah 时达到峰值。可以观察到，充电后的静置阶段中，膨胀部分消退。放电过程中的表现与在 1.9 V 下充电后的情况相似，但开始时的变形值更高。

循环过程中，可能有许多现象导致外壳出现这一系列收缩和膨胀。充电时，外壳收缩可能是电极上发生的两种机制所致：$Ni(OH)_2$ 氧化为NiOOH，以及氢氧化锌物种还原为Zn^0：

- $Ni(OH)_2$ 氧化为NiOOH。–β-$Ni(OH)_2$ 氧化为β-$NiOOH_2$ 的过程通过脱去一个质子实现，并导致Ni-Ni间距缩短。据[47,48], 报道，体积可减少15%。- 氢氧化锌物种（$Zn(OH)_2$ 和/或$Zn(OH)_4^{2-}$，$Zn(OH)_2$ = 3的密度为.05 g/cm^3）转化为金属锌（密度为= 7.13 g/cm^3）。因此，相同量的物质占据的体积更小。

与收缩相抵消的膨胀可归因于另一种羟基氧化镍相的形成：γ-NiOOH，该相主要在过充电和高倍率充电期间形成。据[47,48], 报道，该相的形成伴随着44%的体积增加。过充电时，正极和负极分别发生析氧和析氢[33]。

3.2 电池循环过程中的声发射测量

Fi图 4.(a) 显示了电池循环期间的变化过程。电终止电压进行充放电循环期间的活动。电池循环包括先释放剩余容量（上一次充电），随后进行三次正常充电状态下的循环（截止电压为 1.9 V），再进行三次轻度

过充电循环（截止电压为 1.95 V）。充放电倍率为 C/2（725 mA），放电截止电压为 1.2 V。充电期间，施加的电流保持恒定（恒流：CC），直至达到所选的截止电压：正常条件下为 1.9 V，过充电条件下为 1.95 V。随后，电池电压保持恒定（恒压：CV），直至电流降至 C/10（140 mA）。充电阶段之后，电池处于开路电压（OCV）状态 0.5 小时。每个检测到的声发射事件均以黑色星号标示在电压-时间曲线上。声发射事件似乎主要在充电末期（CV 阶段）和放电初期被检测到。为更好地比较“正常循环”（截止电压为 1.9 V）和轻度过充电（截止电压为 1.95 V）期间记录的声发射事件数量，我们在图4 (b) 中展示了记录到的声发射事件累计数量随时间的变化。在“正常”条件下循环时，仅记录到极少数声发射事件，且主要发生在放电期间。当截止电压提高至 1.95 V 时，可以看到记录到的声发射事件数量显著增加，每个循环最多可达 700 次。

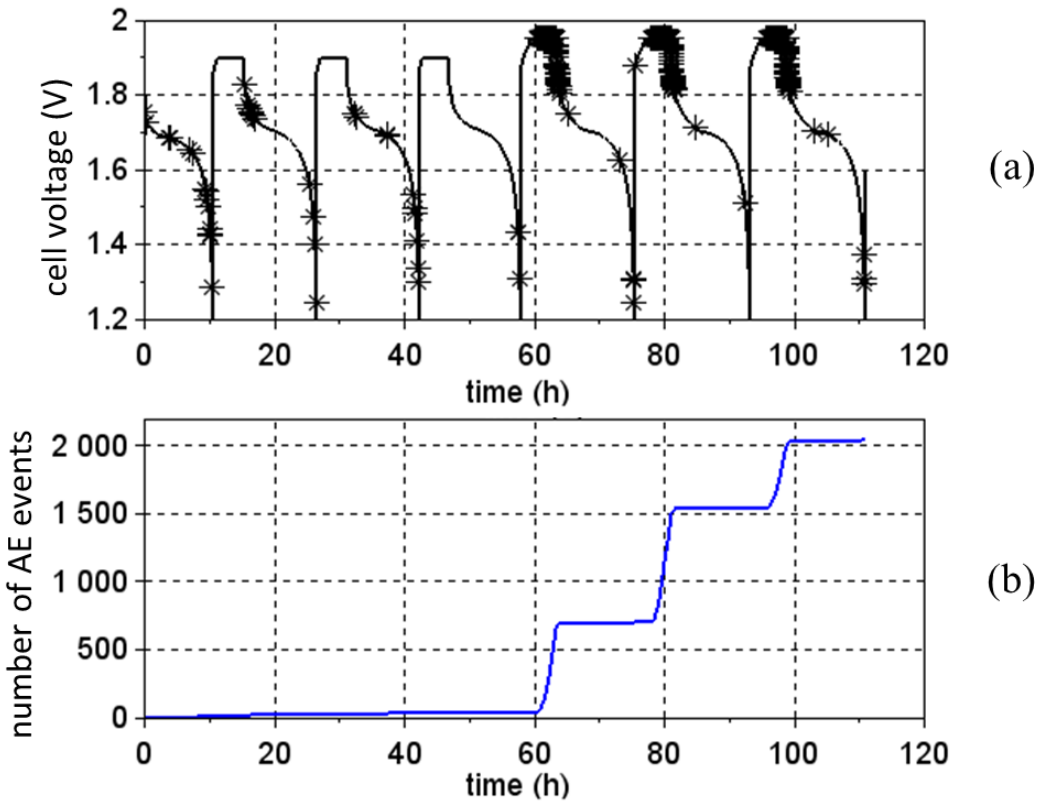


图4：镍锌电池充放电循环期间声发射活动的演变：(a) 电池电压曲线和声发射活动（*）随时间的变化；(b) 累积声发射命中次数随时间的变化。

为确认这一现象，对几节相同类型的电池进行循环测试，所采用的截止电压分别为：1.8 V、1.85 V、1.9 V、1.95 V 和 2 V。循环过程中

充电因子（定义为：放电电量必须乘以该数值，才能确定使电池恢复至其原始荷电状态所需的充电电量）以及循环期间记录的声发射事件数量随充电容量的变化情况如图5所示。

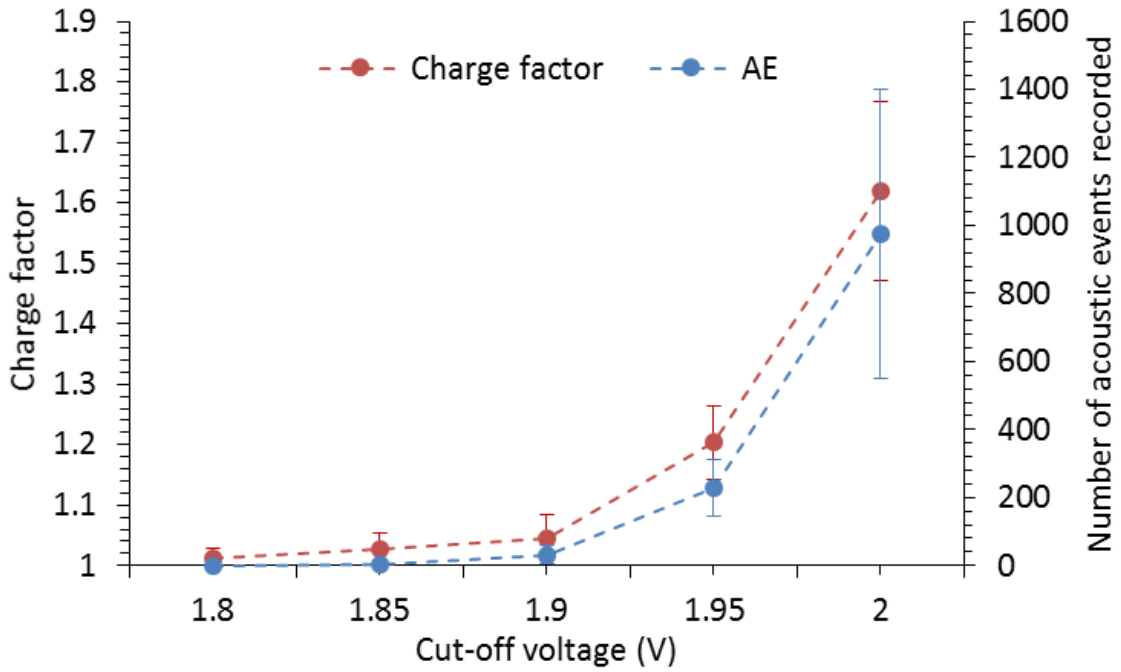


图5：完整循环期间充电因子和记录到的声发射事件数量随截止电压的变化。

只要截止电压低于 1.9 V，充电因子就保持在接近 1 的水平（放电期间恢复的容量接近充入的容量），且循环过程中只记录到少量声发射事件。当截止电压设定为高于 1.9 V（即 1.95 V 或 2 V）时，尽管充电容量高得多（例如在 2 V 时接近 2500 mAh），电池的放电容量却不超过 1500 mAh。充电因子的数值为 1.66。供给电池的很大一部分功率被副反应（产热和析气）消耗，无法在放电期间回收。与此同时，声发射事件数量急剧增加。这一增长与充电因子的增加直接相关。该结果证实了镍锌电池的声学活动与其过充电之间的相关性，并表明实验具有良好的可重复性。

过充电与声学活动之间存在这种相关性并不令人意外。事实上，镍锌体系过充电引发的主要副反应之一就是析气（正极析氧，负极则可能析氢）。如图1所示，气体在电解质/电极界面处生成，并在电解液中形成溶解气体边界层。溶解气体浓度升高后，会形成气泡，直到达到饱和点

。气泡脱离界面后，会穿过溶解气体未饱和的不稳定环境，从而导致气泡坍塌。多项研究报道了利用声发射测量气体释放的一些特性，J. W. R. Boyd 和 J. Varley 的综述中对此有所介绍 [11]。气泡尤其被认为是声发射源 [49]，而气泡坍塌是产生瞬态弹性波的主要现象，这些波可被检测为声学事件 [10,50]。

对记录到的声信号进行分析，以确定能否区分出多个声学群体。每个声发射事件都具有特定的波形（如图 6 (a) 所示）。可以用不同参数描述该声发射波形，例如持续时间、最大振幅、能量 [15,17].....为了在频域描述每个波形，可以使用 Welch 周期图法 [51], 计算功率谱密度（PSD）（图 6 (b)）；该方法常用于非平稳测试，并能降低噪声。

采用先进的数据分析技术，探索此框架下这些功率谱密度的分布，从而呈现不同类型的发射（簇）。遗憾的是，信号位于极高维空间中（维度等于采样率，例如 1024 维）。为便于可视化，数据被映射到二维空间中。所选的非度量方法 [52] 基于最近邻分类器，可生成有效的映射。这种映射方法倾向于突出簇。所得映射上的分布（图 6 (c) 左侧插图）体现了数据之间的邻域排序。每个点对应一个记录的波形；X 轴和 Y 轴不具有任何物理意义（该映射在旋转和对称变换下保持不变）。随后，波形之间的邻近程度通过点的颜色编码。根据每个波形在映射上的位置 [53]，为其指定一种独特的颜色。颜色相近的点对应于功率谱密度相近的波形（图 6 (c) 右侧插图）。因此，不同颜色可用于区分不同的信号波形簇。

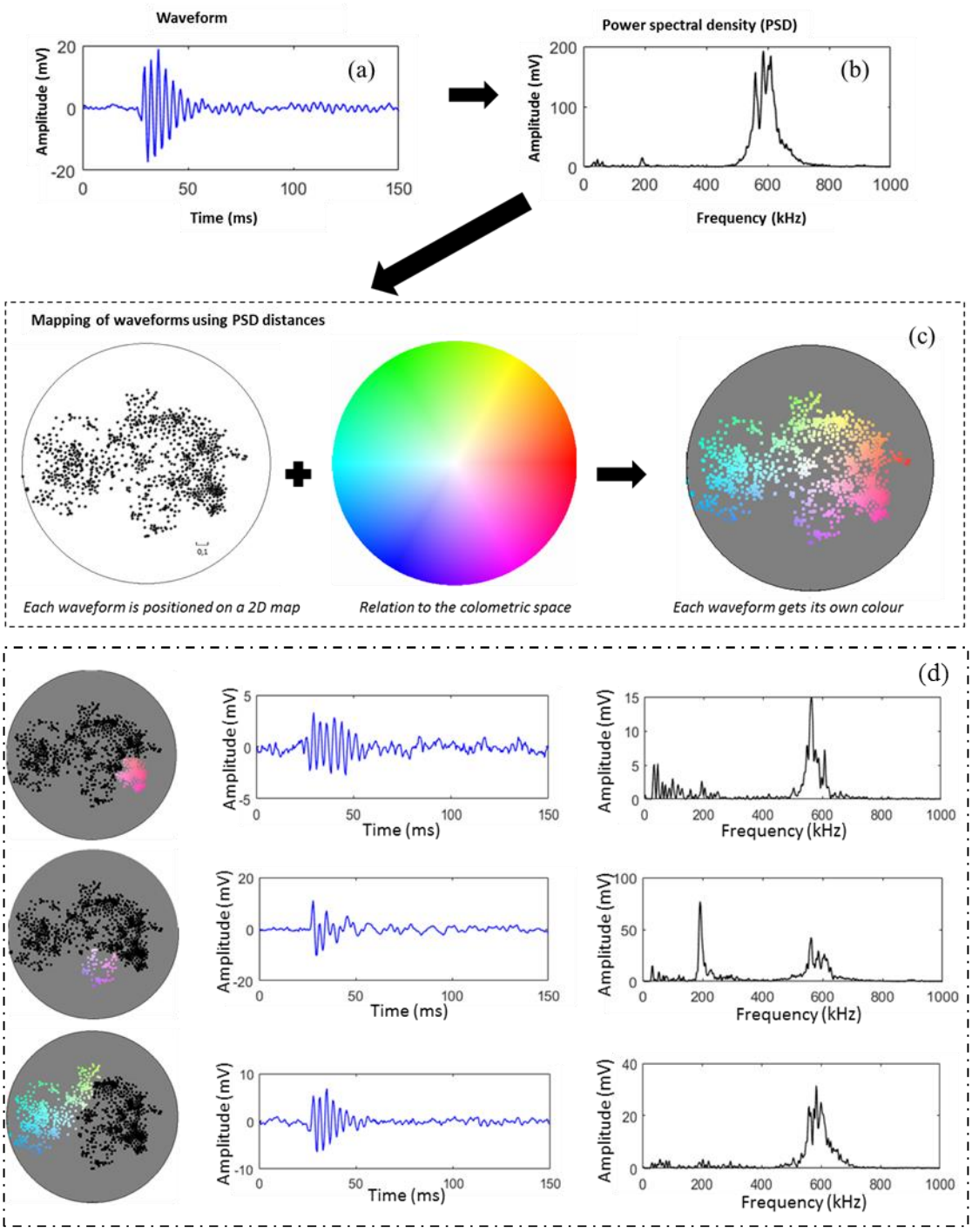


图 6：用于分析声发射波形并识别不同声信号簇的方法。

图 6 (c) 所示的映射基于此前所述循环测试期间记录的波形功率谱密度生成，测试采用了不同的充电截止电压：1.8 V、1.85 V、1.90 V 和 1.95 V 下各进行三个循环。

该图显示至少有三个区分明显的波形簇，如图 6 (d) 所示。第一个簇位于粉色区域，其特征是峰值频率约为 550 kHz，另有一个频率低于 200 kHz 的次峰。

波形的振幅低于 5 mV，因此声学信号的能量较低（<6 aJ = 6 10^{-18} J）。第二个簇位于紫色区域，其特征是有两个频率峰，一个位于 200 kHz，另一个略低于 600 kHz。该簇波形的振幅高于第一个簇，为 10 至 20 mV。第二个簇的声信号能量介于 3 至 10 aJ 之间。第三个簇位于蓝绿色区域，其特征是峰值集中在 600 kHz。波形振幅为 5 至 20 mV。因此，这些声学信号的能量最高可达 20 aJ。其他波形难以明确识别，主要是因为它们看起来是许多波形叠加的结果。在本研究余下部分中，我们将重点关注这三个簇。

将声学波形与电池电压按容量进行插值，可以进一步了解这些波形。图7展示了在充电截止电压为1.95 V的循环中，电池电压随测得容量的变化。电池过充至2.2 Ah，放电容量为1.5 Ah（充电因子为1.46）。

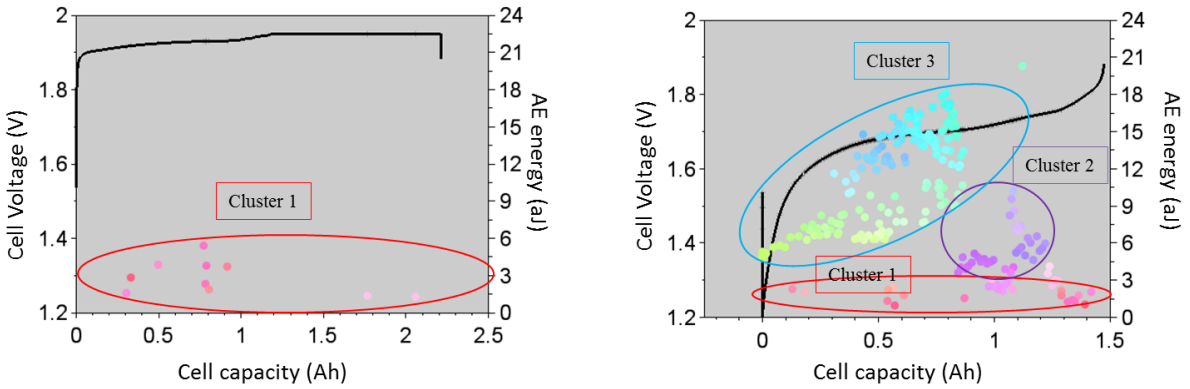


图7：镍锌电池充电（左，截止电压为1.95 V）和放电（右）过程中，电池电压及声学信号能量随容量的变化。

充电和放电过程中，每个声信号的能量均叠加显示在电池电压曲线上。声信号根据图 6（c）映射所赋予的位置，以彩色点表示。声学活动主要出现在放电过程中。充电期间仅观察到少量来自粉色区域（簇1）的声信号，主要出现在恒流充电的前半段。充电结束时，在1.95 V恒压阶段，几乎没有记录到声信号。不过，由于这类信号的能量较低，介于0至6 aJ之间，一些同类型信号可能未达到采集阈值，因此没有被记录下来。放电过程中也观察到这类声学信号，它们可能与锌电极释放的应力有关 [26]。

放电开始时，当储存容量仍在 1.5 至 0.8 Ah 之间时，也观察到来自紫色区域（簇2）的声信号，其能量为

3 至 10 aJ。这些声信号可能对应于镍电极中的材料裂纹，这是由过充电期间晶粒尺寸的变化导致的 [32]。

从0.9 Ah到放电结束，蓝色和绿色区域（簇3）出现了信号，其能量在初始阶段非常高，随后逐渐降低。这些声信号可能是由析氧反应和析氢反应产生的气泡破裂所致。事实上，这些波形与文献[54,55]中观察到的波形相似。它们在时间上的分布与Ito等人[33]已经观察到的现象一致：充电过程中产生的部分氢气被困在负极的孔隙中，并在放电过程中释放。

3.3 声发射与应变计测量的结合

通过放置在同一电池上的应变计获得的数据，可以借助时间插值将两者的结果结合起来。图8显示了在截止电压为1.95 V时充电/放电过程中的应变计信号和声发射活动。向电池（充电）提供或由电池（放电）输出的电功率（P=UI）随时间的变化已分别绘制出充电和放电曲线。

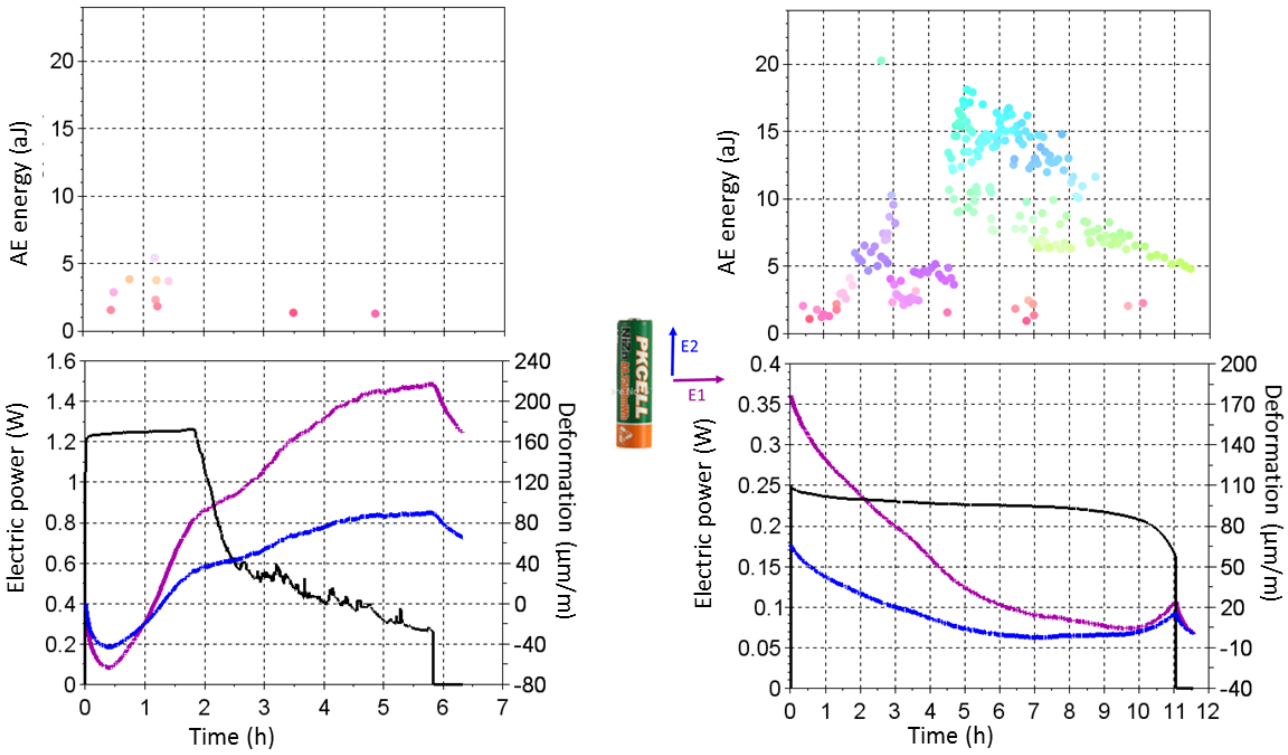


图8：截止电压为1.95 V时，镍锌电池充放电过程中声发射活动及应变计测得的变形随时间的变化。

在过充阶段（以C/2的恒流充电2小时后），可以观察到功率出现许多波动。这种行为是电极表面析气所导致后果的典型表现：气泡的形成会改变电池内部的电荷转移和质量传输。随着充电时间接近2小时后变形曲线越过平台期再次上升，也可以观察到这些波动。因此，有理由认为，变形曲线的上升与电池外壳内部压力的增加有关，而压力增加是由电极上的析气造成的。有趣的是，尽管观察到明显的变形，但充电期间仅检测到极少量、能量极低的声发射事件（簇1）。对于这种出人意料的低声发射活动，一种可能的解释是，与机械变形相关的声发射活动相较于所选阈值过弱。另一种可能性是，部分发出的声信号超出了传感器灵敏度的范围。

放电过程中，随着电池膨胀减小，记录到了显著的声学活动。然而，如前所见，这些信号至少可分为三个不同的簇。属于簇1的声信号在整个放电过程中均可检测到。由于充电过程中也能检测到这些信号，因此它们可能归因于电极变形。

放电开始时，当变形曲线的斜率最大，便可检测到来自簇2的信号。5小时后（剩余0.8 Ah）出现突然变化：簇2的信号停止，转而出现簇3的信号。此时，变形曲线的斜率也发生了变化。变形变化最缓慢时会出现能量最高的声学事件，并持续至实验结束，甚至在放电后的静置阶段也能检测到。

如上所述，与簇2和簇3相关的声学活动可能归因于气泡塌陷和电极中的材料裂纹，但声发射的真正原因难以确定。然而，如图5所示，声发射事件的数量与充电因子（即能量损失量）高度相关。因此，我们可以推测，簇2和簇3的声信号与析气有关。簇2的声信号可能是锌电极中应力释放所致，而簇3的信号则归因于锌电极溶解过程中释放的气泡塌陷。放电过程中，簇3声信号能量逐渐下降，这与Ito等人记录到的镍锌电池单体内部压力持续升高的现象十分吻合 [33]。

该图展示了结合两种能够提供互补信息的非侵入式技术的意义。事实上，应变计测量可以在确保电池膨胀处于可接受水平的同时，实现对电池充电过程的优化。尽管传感器灵敏度和背景噪声限制了对声发射的量化，但声发射仍能很好地指示镍锌电池的过充电状态。此外，所提出的数据分析方法能够确定与析气和材料裂纹相关的不同群体，为电池的评估与优化提供了有意义的前景。

4. 结论

本研究考察了一种用于镍锌电池监测的工况原位、非侵入式表征技术。研究采用声发射和应变测量，在多个充电电压截止值下对商用镍锌二次电池的循环过程进行监测。应变计测量突出了镍锌电池材料在循环过程中的自呼吸现象。变形测量显示，在充电过程中，外壳会依次发生收缩和膨胀。随着电池充电，外壳的膨胀显著增加，在过充电期间增加得更加明显。电池的机械变形伴随着声发射，且声发射主要发生在放电过程中。如果电池的变形与过充电直接相关，那么声发射似乎主要源于过充电过程中产生的气泡破裂。本研究表明，采用这两种互补表征技术对电池进行监测、管理以及研究其老化机制具有重要意义。

致谢 作者感谢 Bp

感谢ifrance通过OPERA2项目为本研究提供经费支持。

参考文献

[1] X. Wang、Y. Sone、G. Segami、H. Naito、C. Yamada、K. Kibe, 《利用原位测量研究锂离子电池充放电过程中的体积变化》, 《电化学学会志》154 (2007) A14。doi:10.1149/1.2386933。[2] K.Y. Oh、J.B. Siegel、L. Secondo、S.U. Kim、N.A. Samad、J. Qin、D. Anderson、K. Garikipati、A. Knobloch、B.I. Epureanu、C.W. Monroe、A. Stefanopoulou, 《锂离子电池膨胀的倍率依赖性》, 《电源杂志》267 (2014) 197–202。doi:10.1016/j.jpowsour.2014.05.039。[3] M. Winter、G.H. Wrodnigg、J.O. Besenhard、W. Biberacher、P. Novák, 《非水锂电池电解液中石墨电极的膨胀测量研究》, 《电化学学会志》147 (2000) 2427。doi:10.1149/1.1393548。[4] a. Tranchot、H. Idrissi、P.-X. Thivel、L. Roué, 《通过工况原位膨胀测量和声发射评估硅颗粒尺寸对硅基电极机械稳定性的影响》, 《电源杂志》330 (2016) 253–260。doi:10.1016/j.jpowsour.2016.09.017。[5] S. Zhou、G. Wang、Y. Xiao、Q. Li、D. Yang、K. Yan, 《荷电状态对Li(Ni $_{1/3}$ Co $_{1/3}$ Mn $_{1/3}$)O $_{2}$ 电池应力安全特性的影响》, RSC Adv. 6 (2016) 63378– 63389。doi:10.1039/C6RA08774D。[6] S. Mohan、Y. Kim、J.B. Siegel、N.A. Samad、A.G. Stefanopoulou, 《锂离子电池组体积力的现象学模型及其在荷电状态估算中的应用》, 《电化学学会志》161 (2014) A2222–A2231。doi:10.1149/2.0841414jes。[7] K.J. Rhodes, 《利用声发射和X射线衍射技术原位研究电化学储能材料》, 田纳西大学, 2011。http://trace.tennessee.edu/cgi/viewcontent.cgi?article=2251&context=utk_graddiss。[8] P. Ziehl、M. ElBatanouny, 《混凝土结构中的钢腐蚀》, Elsevier, 2016。doi:10.1016/B978-1-78242-381-2.00010-9。[9] H. Idrissi、S. Ramadan、J. Maghnouj、R. Boulif, 《磷酸介质中弹性体涂层碳钢损伤监测：声发射（AE）与电化学测量相结合的现代概念》, Prog. Org. Coatings. 63 (2008) 382–388。doi:10.1016/j.porgcoat.2008.06.011。[10] T.G. Crowther、A.P. Wade、P.D. Wentzell、R. Gopal, 《电解池声发射的表征》, Anal. Chim. Acta. 254 (1991) 223–234。doi:10.1016/0003-2670(91)90030-9。[11] J. W.R. Boyd、J. Varley, 《化学工程过程中声发射被动测量的用途》, Chem. Eng. Sci. 56 (2001) 1749–1767。doi:10.1016/S0009-2509(00)00540-6。[12] C. Villevieille、M. Boinet、L. Monconduit, 《声发射直接证实锂离子电池转化型电极的形貌变化》, Electrochem. Commun. 12 (2010) 1336–1339。doi:10.1016/j.elecom.2010.07.014。[13] N. Kircheva、S. Genies、C. Chabrol、P.X. Thivel, 《评估声发射作为LiAl/LiMnO2电池老化表征的适用工具》, Electrochim. Acta. 88 (2013) 488–494。doi:10.1016/j.electacta.2012.10.121。[14] N. Kircheva、S. Genies、D. Brun-Buisson、P.X. Thivel, 《利用声发射研究锂离子电池中的固体电解质界面形成与锂嵌入》, 《电化学学会志》159 (2012) A18–A25。doi:Doi 10.1149/2.045201jes。

[15] A. Tranchot, A. Etiemble, P.X. Thivel, H. Idrissi, L. Rou??, L. Roué, 《锂离子电池硅基电极的原位声发射研究》, 《电源杂志》279（2015）259–266。doi:10.1016/j.jpowsour.2014.12.126。[16] K. Rhodes, M. Kirkham, R. Meisner, C.M. Parish, N. Dudney, C. Daniel, 《用于电池电化学循环过程中原位声发射与X射线衍射联合研究的新型电池设计》, Rev. Sci. Instrum. 82（2011）75107。doi:10.1063/1.3607961。[17] K. Rhodes, N. Dudney, E. Lara-Curzio, C. Daniel, 《利用声发射理解锂离子电池硅电极的衰退》, 《电化学学会志》157（2010）A1354–A1360。doi:10.1149/1.3489374。[18] T. Von Michalowski，二次电池，CH19795，1899年。[19] T. Von Michalowski，集电器电极，AT3388，1899年。[20] T. Edison，可逆原电池，US 684,204，1901年。[21] D. Coates, E. Ferreira, A. Charkey, 《用于心室辅助系统的改进型镍/锌电池》, 《电源杂志》65（1997）109–115。doi:10.1016/S0378-7753(96)02614-6。[22] J.F. Parker, C.N. Chervin, I.R. Pala, M. Machler, M.F. Burz, J.W. Long, D.R. Rolison, 《可充电镍–3D锌电池：一种能量密度高、更安全的锂离子电池替代方案》, 418（2017）415–418。[23] G. Payer, O. Ebil, 《高能量密度镍锌电池中锌电极形貌的演变》, J. Nanomater. 2016（2016）。doi:10.1155/2016/1280236。[24] A.P. Pavlov, L.K. Grigorieva, S.P. Chizhik, V.K. Stankov, 《长循环寿命镍锌电池》, 《电源杂志》62（1996）113–116。doi:10.1016/S0378-7753(96)02421-4。[25] J. McBreen, 《镍/锌电池》, 《电源杂志》51（1994）37–44。doi:10.1016/0378-7753(94)01954-1。[26] H. Chang, C. Lim, 《镍/锌电池充电过程中的锌沉积》, 《电源杂志》66（1997）115–119。doi:10.1016/S0378-7753(96)02536-0。[27] S. Thomas, I.S. Cole, M. Sridhar, N. Birbilis, 《重新审视碱性溶液中的锌钝化》, Electrochim. Acta. 97（2013）192–201。doi:10.1016/j.electacta.2013.03.008。[28] J.F. Parker, I.R. Pala, C.N. Chervin, J.W. Long, D.R. Rolison, 《最大限度减少可充电镍–锌电池锌海绵负极的形变：电解液配方的影响》, 《电化学学会志》163（2016）A351–A355。doi:10.1149/2.1001602jes。[29] a K. Shukla, S. Venugopalan, B. Hariprakash, 《镍基可充电电池》, 《电源杂志》100（2001）125–148。[30] J. Jindra, 《密封镍-锌电池的进展，1991–1995》, 《电源杂志》66（1997）15–25。doi:10.1016/S0378-7753(96)02466-4。[31] J. Jindra, 《密封镍-锌电池，1996–1998》, 《电源杂志》88（2000）202–205。doi:10.1016/S0378-7753(99)00525-X。[32] P. Bonnick, 《实验室规模可充电水系纽扣电池的开发及锌电极自放电率测量方法》, 达尔豪斯大学，加拿大新斯科舍省哈利法克斯，2015年。
h
t
t
p
s://
d
a
l
s
p
a
c
e.
l
i
brary.dal.ca/bitstrea
m/handle/10222/61214/Bonnick-Patrick-PhD-PHYC-August-2015.pdf?sequence=3&isAllowed=y。[33] Y. Ito, M. Nyce, R. Plivelich, M. Klein, S. Banerjee, 《流动辅助

锌–镍氧化物电池中的析气》，《电源杂志》196（2011）6583–6587。
doi:10.1016/j.jpowsour.2011.03.025。[34] J. Zhu, Y. Zhou, C. Gao，《表面活性剂对碱性溶液中锌电极电化学行为的影响》，《电源杂志》72（1998）231–235。
doi:10.1016/S0378-7753(97)02705-5。[35] P.H.L. Notten, E. Verbitskiy, W.S. Kruijt, H.J. Bergveld，《密封镍基可充电电池内部的析氧与复合动力学》，《电化学学会志》152（2005）A1423。doi:10.1149/1.1921849。[36] C. Cha, J. Yu, J. Zhang，《密封镍镉电池与镍–金属氢化物电池中析气反应和耗气反应的比较实验研究》，《电源杂志》129（2004）347–357。
doi:10.1016/j.jpowsour.2003.11.043。[37] K. Bass, P.J. Mitchell, G.D. Wilcox, J. Smith，《减少锌基二次电池形变和枝晶生长的方法》，《电源杂志》35（1991）333–351。
doi:10.1016/0378-7753(91)80117-G。[38] X. Xie, Z. Yang, Z. Feng, J. Huang，《十二烷基硫酸根阴离子对锌-铝水滑石作为锌/镍二次电池负极材料时电化学性能的影响》，Electrochim. Acta. 149（2014）101–107。doi:10.1016/j.electacta.2014.10.058。[39] M. Geng, D.O. Northwood，《先进可充电镍/金属氢化物电池和镍/锌电池的开发》，28（2003）633–636。[40] T. Wang, Z. Yang, B. Yang, R. Wang, J. Huang，《锌-锡-铝水滑石在锌-镍二次电池中的电化学性能》，《电源杂志》257（2014）174–180。doi:10.1016/j.jpowsour.2014.02.006。[41] Z. Zhang, Z. Yang, J. Huang, Z. Feng, X. Xie，《Electrochimica Acta：采用锌-铝-铋层状水滑石作为锌/镍二次电池负极材料以提升电化学性能》，Electrochim. Acta. 155（2015）61–68。doi:10.1016/j.electacta.2014.12.145。[42] C. Iwakura, H. Murakami, S. Nohara, N. Furukawa, H. Inoue，《聚合物水凝胶电解质镍/锌电池的充放电特性》，2005年。doi:10.1016/j.jpowsour.2005.03.175。[43] PKCell - 镍锌可充电电池 AA2500mWh，（2017）。http://www.pkcell.net/?p=856.[44] MicroMeasurements，通用应变计——矩形应变花062LR，（n.d.）。http://www.vishaypg.com/docs/11095/062lr.pdf。[45] Mistras，Nano30传感器，（n.d.）。
http://www.physicalacoustics.com/content/literature/sensors/Model_Nano30.pdf。[46] Mistras，2/4/6 前置放大器，（n.d.）8550。
h
t
t
p://
w
w
w.
p
h
y
s
i
c
a
lacoustics.co
m/content/literature/preamplifiers/2-4-6_Preampliflier_Product_Data_Sheet.pdf。[47] M. Oshitani, T. Takayama, K. Takashima, S. Tsuji，《烧结氢氧化镍电极膨胀研究》，J. Appl. Electrochem. 16（1986）403–412。doi:10.1007/BF01008851。[48] D. Singh，《γ-NiOOH的特性及其对电池性能的影响，以及在镍电极中对其进行定量的方法》，《电化学学会志》145（1998）116–120。

[49] T.G. Leighton，《声学气泡》，Elsevier，1994。doi:10.1016/B978-0-12-441920- 9.50006-7。[50] C. Brussieux，《产气电化学电池：通过声发射监测电解，并研究电极润湿性对电荷通量的影响》，（2011）。[51] P.D. Welch，《利用快速傅里叶变换估计功率谱：一种基于短时平均修正周期图的方法》，IEEE《音频与电声学汇刊》15（1967）70–73。[52] S. Lespinats、B. Fertil、P. Villemain、J. Hérault，《RankVisu：从邻域网络进行映射》，《神经计算》72（2009）2964–2978。doi:10.1016/j.neucom.2009.04.008。[53] S. Lespinats、B. Fertil，《ColorPhylo：用于准确显示分类学分类的颜色编码》，《进化生物信息学》（2011）。[54] A. Etiemble、H. Idrissi、L. Rou??，《通过原位声发射研究MgNi和LaNi5基电极的粉化机制》，《电源杂志》196（2011）5168–5173。doi:10.1016/j.jpowsour.2011.01.098。[55] T. Matsuo、M. Uchida、H. Chp，《用于检测锂离子电池劣化的声发射聚类方法的开发》，《固体力学与材料工程杂志》5（2011）678–689。doi:10.1299/JMMP.5.678。