

激光与光电子学进展

光纤传感技术在储能电池监测中的研究进展

杨明红*, 叶雍欣, 聂琦璐, 刘志雄, 程蒙恩, 郭东来

武汉理工大学光纤传感技术与网络国家工程研究中心, 湖北 武汉 430070

摘要 电池状态监测对于电池健康运行至关重要。随着电池性能不断提升,应用日益广泛,开发一种经济有效的电池传感系统迫在眉睫。与传统的电池传感技术相比,光纤传感器具有独特的优势,包括灵敏度高、体积小、容易集成、成本低等。本文全面概述了可用于电池状态监测的各种光纤传感器,包括光纤光栅传感器、光纤干涉仪传感器、光纤倏逝波传感器、光纤光致发光传感器和光纤散射传感器等,探讨了其工作原理,介绍了不同传感参数对应的传感方法及其性能。最后,提出了未来电池传感研究的挑战并进行了展望。

关键词 电池传感; 光纤传感器; 温度监测; 应变监测; 充电状态和健康状态监测; 产气监测

中图分类号 TN2

文献标志码 A

DOI: 10.3788/LOP230698

Review on Research Progress of Optical Fiber Sensing Technology in Energy Storage Battery Performance Monitoring

Yang Minghong*, Ye Yongxin, Nie Qilu, Liu Zhixiong, Cheng Meng'en, Guo Donglai

National Engineering Research Center of Fiber Optic Sensing Technology and Networks, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, Hubei, China

Abstract Battery condition monitoring is crucial for the healthy operation of batteries. With the continuous improvement of battery performance and increasingly widespread application, it is urgent to develop an economical and effective battery sensing system. Compared to traditional battery sensing technology, optical fiber sensors have unique advantages, including high sensitivity, small size, easy integration, low cost, etc. This review summarizes all kinds of fiber optic sensors that can be used for battery condition monitoring, including fiber grating sensors, fiber optic interferometer sensors, fiber optic evanescent wave sensors, fiber optic photoluminescence sensors and fiber optic scattering sensors. Finally, the challenges and prospects for future battery sensing research are proposed.

Key words battery sensing; optical fiber sensor; temperature monitoring; strain monitoring; state of charge and state of health monitoring; gas production monitoring

1 引言

改革开放以来,伴随着经济的快速发展,我国对能源的需求持续增加。目前我国的能源消耗中化石能源占据着相当大的比重,2022年我国全年能源消耗总量为 53.91 亿吨标准煤,其中化石能源占比 82.6%^[1]。为了保护生态环境,促进经济的持续健康发展,我国提出 2030 年实现碳达峰、2060 年实现碳中和的“双碳”目标。为了确保“双碳”目标顺利完成,需要进行新能源革命,对能源结构进行优化,减小其中化石能源的比重,大力发展清洁能源。在今后的发展中,我国将逐渐形成以新能源为主体,多种能源形式并存的能源结构。

目前,世界主要的新能源为氢能、风能、太阳能、潮汐能,具备明显的波动性和间歇性,这意味着需要配备高性能的储能电池系统。因此,储能电池的发展是新能源发展中必不可少的组成部分,并且随着新能源技术与信息技术的进一步结合,将会产生新的能源体系,即能源互联网。在能源互联网中新能源系统智慧化水平将显著增强,通过互联网、物联网、人工智能、大数据、云技术等,将人、能源设备、能源服务互联互通^[2],而储能电池是三者互联互通的重要基础,因此储能电池的安全性和可靠性至关重要。然而目前高效的储能电池传感系统较少,对电池运行的了解有限,在准确预测和控制电池运行状态方面仍面临一些技术挑战,严重影

收稿日期: 2023-02-23; 修回日期: 2023-03-29; 录用日期: 2023-04-20; 网络首发日期: 2023-04-28

通信作者: *minghong.yang@whut.edu.cn

响了电池的品质、可靠性和寿命,因此迫切需要开发性能更加优异的电池传感系统。

目前,已有多种传感方法被应用于监测电池的

各项参数,表 1 分别列出了用于监测电池温度、应变、电池充电状态(SOC)和健康状态(SOH)的传统方法。

表 1 电池状态传感的传统方法

Table 1 Traditional battery sensing approaches

Parameter	Method	Accuracy / $^{\circ}\text{C}$	Location	Ref.
Temperature	Liquid-crystal thermography	$\pm 0.1-0.5$	External	[3-4]
Temperature	Infrared thermal imaging	$\pm 0.03-0.09$	External and internal	[5-8]
Temperature	Thermocouple	$\pm 1-2$	External and internal requires additional film preparation	[9-11]
Temperature	Thermistor	$\pm 0.01-0.05$	External and internal	[5-13]
Temperature	Resistance temperature detector (RTD)	$\pm 0.01-0.2$	External and internal	[13-16]
Strain	Strain-gauge		External	[17-19]
Strain	Load cell		External	[20]
Strain	Digital image		External	[21-23]
Strain	X-ray photoelectron spectroscopy (XPS)		External	[24-25]
Strain	X-ray diffraction		External	[26-27]
SOC/SOH	Electrochemical Impedance Spectroscopy		External	[28-30]
SOC/SOH	Data-driven methods		External	[31-32]
SOC/SOH	Equivalent circuit model (ECM)		External	[33-34]
SOC/SOH	Direct measurement (EM, SEM, TEM, XPS, etc)		External	[35-38]
Gas	Resistance		External	[39]
Gas	Infrared absorption		Internal	[40]

由于电池内部损坏等异常行为,受损部位的温度会偏离其相邻部位,导致局部失效,从而造成系统的整体老化,甚至引发热失控^[5],因此需要配备可靠的电池温度传感方法。热成像技术^[3-4]和红外热成像技术^[5-8]是观察电池表面温度分布的常用方法,但用于电池内部温度观测时,这两种技术系统复杂、空间分辨率差、精度有限,难以取得较好的效果。热电偶(TC)^[9-11]、热敏电阻^[5-13]和电阻温度检测器(RTD)^[13-16]等常规方法可以同时监测电池表面和内部温度,且具有体积小、灵敏度高、响应速度快、成本低等优点,但往往只能用于单点测量,难以获得空间范围内的温度分布,特别是在不均匀的表面。而在实际应用中,电池表面温度明显低于其内部温度,因此准确地监测内部温度更有助于保持电池在最佳工作温度范围内运行,提升电池的运行品质和寿命。

在电池使用过程中,电极在体积受限环境下发生膨胀,电池内堆叠层处压应力波动,最终导致电池形变,容量和功率降低。随着具有更高体积膨胀率的高容量材料(例如硅)被用作电池电极材料,监测电池内应变越来越重要^[20]。电极应力通常可以通过应变

仪^[17-19]和压力传感器^[20]检测电极的尺寸变化和整个电池的表面压力来反映^[41]。数字图像^[21-23]是一种非接触光学技术,通过一系列数字图像跟踪电池表面上的独特图案,直接测量二维或三维应变。但制备符合观测条件的电池比较复杂,分析成本高,而且难以测量电极应力,不适合商业应用。X射线光电子能谱(XPS)^[24-25]和X射线衍射(XRD)^[26-27]可以测量电池内部应变,但需要将电池破坏。

SOC和SOH是优化电池性能和延长电池寿命的最重要指标^[42-43]。然而,由于系统老化、非线性和其复杂的电化学反应,SOC和SOH的监测是一项具有挑战性的任务。目前,SOC/SOH的评估依赖于电池的各项物理特性(比如电流、电压、电阻、温度等)监测以及各种模型和算法的组合。电化学阻抗谱(EIS)^[28-30]是一种常用的分析方法,目前已经被用来估计电池的SOC/SOH,并协助开发各种等效电路模型(ECM)。数据驱动方法^[31-32]凭借计算机强大的数据处理和非线性拟合能力,先构建一个粗略的模型,然后用大量数据细化模型,使模型与数据一致,从而准确预测电池的

SOC/SOH,甚至用于量化电池组。此外,电子显微镜(EM)、扫描电子显微镜(SEM)、透射电子显微镜(TEM)、XPS等直接观测方法^[35-38]被用于以破坏性的方式在原子尺度上表征锂离子沉积和固体电解质界面(SEI)的演变来估计电池的SOC/SOH。

在所有电池传感方法中,光纤传感作为一种新兴技术,具有一些独特的优势。光纤韧性好、体积小、重量轻、不受电磁干扰,这使得其既可以附着在电池表面,也可以嵌入电池内部,更有望集成在电池管理系统中,用于监测电池的关键参数和状态。此外,光纤传感器的高灵敏度以及多路复用能力可以同时准确监测电池的多种参数和状态,且具有良好的空间和时间分辨率^[44]。本综述旨在全面评估光纤传感技术的最新研究进展及其在电池状态监测中的潜在应用。首先,回顾电池温度、应变、SOC/SOH监测的相关技术,讨论了其基本原理和研究现状。在第二节将讨论用于电池温度监测的光纤传感技术,包括光纤布拉格光栅(FBG)传感器、光纤光致发光传感器和分布式光纤传感器(DFOS)。第三节讨论用于电池应变监测的光纤传感技术,包括FBG传感器和法布里-珀罗干涉仪(FPI)传感器。第四节讨论光纤传感技术在电池SOC/SOH监测中的应用,包括光纤倏逝波(FOEW)传感器、光纤表面等离子体共振光谱和FBG传感器。最后总结全文并进行了研究展望。

2 基于光纤传感方法的电池温度监测

温度是影响电池安全性和可靠性的最重要的因素。目前,光纤传感技术在电池温度传感方面得到了广泛应用,其中最普遍的是光纤布拉格光栅(FBG)传感器,此外,光纤光致发光传感器、DFOS也已开始尝试应用于电池温度传感。

2.1 光纤布拉格光栅传感器

FBG传感器制造简单,反射信号强,是应用最广泛的光纤传感技术之一。FBG是通过沿纵向对光纤纤芯的折射率进行周期性调制而制成的;通过光敏效

应将折射率光栅刻写进光纤中,由于紫外线辐射,光纤的折射率发生永久性变化;当在光纤中传播的入射光与界面不连续的背散射光发生干涉时,会形成驻波图案。其基本结构和工作原理如图1^[45]所示。当光在光栅结构内部传播时,部分波长光从每个光栅平面反射回来。当满足布拉格条件时,所有反射光相长相加形成后向反射峰,其中心波长由布拉格条件给出

$$\lambda_B = 2\Delta n_{\text{eff}}, \quad (1)$$

式中: Δ 是光栅周期; n_{eff} 是光纤纤芯的有效折射率; λ_B 是布拉格波长。光栅结构反射特定波长 λ_B 并透射剩余波长的光信号。布拉格波长与光纤折射率和光栅周期密切相关,因此,布拉格波长是光纤外部环境参数变化的有力指标^[46-47]。在FBG传感器中,温度导致光纤热膨胀和光纤折射率发生变化时,由于温度变化引起的布拉格波长的偏移可以表示为

$$\frac{\Delta\lambda_B}{\lambda_B} = (\alpha + \xi)\Delta T, \quad (2)$$

式中: ΔT 是FBG传感器处的温度变化; α 表示热膨胀系数; ξ 表示热光系数。

2013年,Yang等^[48]首次将FBG传感器集成到锂离子电池中,监控电池运行中的温度变化,同时使用TC进行校准。第一个FBG传感器(F1)测量纽扣电池系统周围的环境温度变化,F2、F3和F4监控负极面,F5、F6和F7位于纽扣电池的正极,将电池系统放在一个与外部环境隔绝的盒子里,实时记录各种运行条件下锂电池不同点处的温度。测试环境温度为0℃、15℃、30℃、45℃、60℃,灵敏度为10 pm/℃,温度分辨率为0.1℃,采样频率为2 Hz。结果表明,与TC相比,FBG传感器在电池的充电和放电过程中均表现出更好的温度响应,但他们并未进行定量分析。

Novais等^[49]使用准分子激光刻写的FBG传感器精确测量了锂离子软包电池的内外温度梯度分布,实验装置示意图如图2^[49]所示。在锂离子软包电池中集成了两个内部FBG传感器和两个外部FBG传感器,用于测量电池内部和外部温度变化。在10℃和35℃

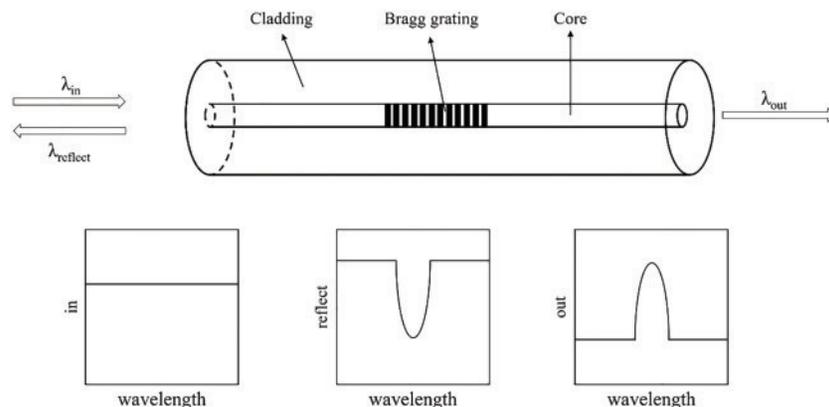


图1 FBG的结构以及透射、反射和输出光谱^[45]

Fig. 1 Structure of FBG and the transmitted, reflected, and output spectra^[45]

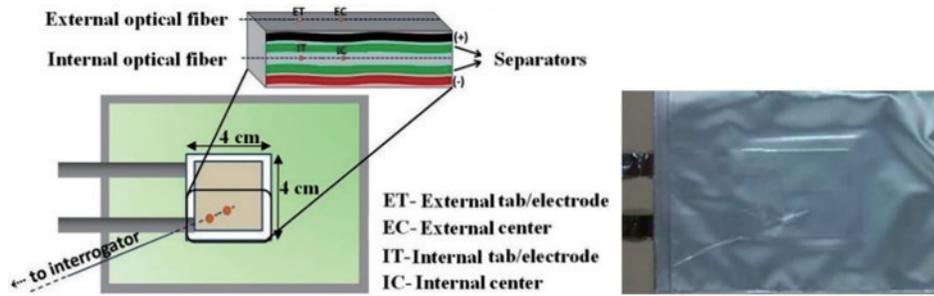


图 2 内部和外部 FBG 传感器示意图及实物图^[49]

Fig. 2 Schematic of internal and external FBG sensors and their photo^[49]

的温度范围内, 电池中心区域的外部观察到 $(1.5 \pm 0.1)^\circ\text{C}$ 的温度变化, 而相应的电池内部温度变化为 $(4.0 \pm 0.1)^\circ\text{C}$, 外部和内部的 FBG 传感器的平均灵敏度分别为 8.40 和 $10.255 \text{ pm}/^\circ\text{C}$ 。实验结果发现, FBG 温度传感器能够以出色的响应速度检测内部和外部多点位的温度变化, 但是电池温度模型和电池管理系统(BMS)的优化需要考虑内部和外部温度变化之间的差异。然而, 这些 FBG 传感器测量值未根据其

他商业传感器的温度测量值进行验证。

为了进一步比较 FBG 传感器与商用 K 型 TC 的性能, 同一课题组^[50]同时使用 FBG 传感器和 TC 监测锂电池三个不同位置的温度变化, 实验装置示意图如图 3^[50]所示。研究发现 FBG 传感器的响应速度比 TC 快 1.2 倍。在快速充放电时, 电池会发生快速的温度变化, 而 TC 无法完全响应, 因此作者认为与 TC 相比, FBG 传感器是实时监测电池表面温度的更优选择。

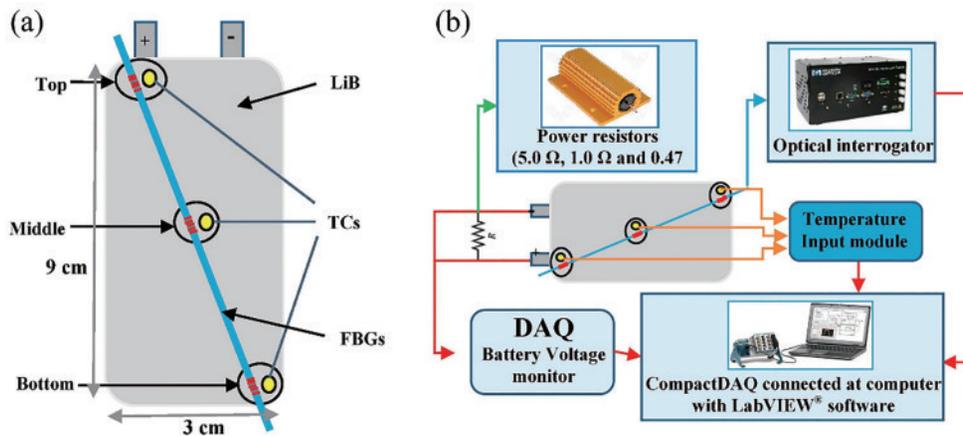


图 3 TC 和 FBG 传感器^[50]。(a) 在电池表面的传感器示意图; (b) 实验装置的示意图

Fig. 3 TC and FBG sensors^[50]. (a) Schematic of sensors on the battery surface; (b) schematic of the experimental device

Liu 等^[51]使用飞秒激光代替传统的准分子激光刻写 FBG, 在较高的测量温度下实现更好的热稳定性, 其温度灵敏度为 $9.89 \text{ pm}/^\circ\text{C}$, 线性度 $R^2=99.8\%$ 。将 FBG 传感器与 TC 组合并植入商用圆柱形电池的中心孔中, 另一 TC 放置在电池表面, 在 0.5C 、 1C 和 2C 的充放电循环速率下进行电池内外部温度的连续在线监测。如图 4(a)^[51]所示, FBG 和内部 TC 在 0.5C 循环下的温度曲线的局部放大图像显示 FBG 检测极限为 0.1°C , 具有更好的准确性和稳定性。在 0.5C 、 1C 和 2C 循环条件下, FBG 和 In-TC 监测的电压、电流和温度结果如图 4(b)^[51]所示, 与 TC 相同, FBG 传感器记录的温度响应曲线与电池的 CC/CV 充电和 CC 放电周期密切相关, 不存在明显滞后, 能提供准确的数据, 证明了其测温可行性。通过比较内部 TC 和表面 TC 在

充放电过程中的温度变化曲线得出, 电池内部温度始终高于电池表面, 在 2C 时, 温差达到 3.45°C , 这表明在电池温度传感中, 需要关注电池内部的温度。而 FBG 传感器能够对温度变化作出快速响应, 此外, 其低侵入性和抗腐蚀性使其成为电池内部温度传感的有效工具。

但是, 除了温度变化会引起 FBG 传感器中反射光谱的偏移之外^[52], 外部应变等也能导致反射波长的峰值偏移, 这导致实际应用时 FBG 传感器的校准较为困难。Zhang 等^[53]开发了一种集成数据驱动的校准模型。该模型包括线性部分和非线性补偿部分, 实验结果证实, 该方法可以在线进行 FBG 传感器温度校准, 并且重复测量得到准确的温度数据, 使 FBG 传感器更适用于实际应用。

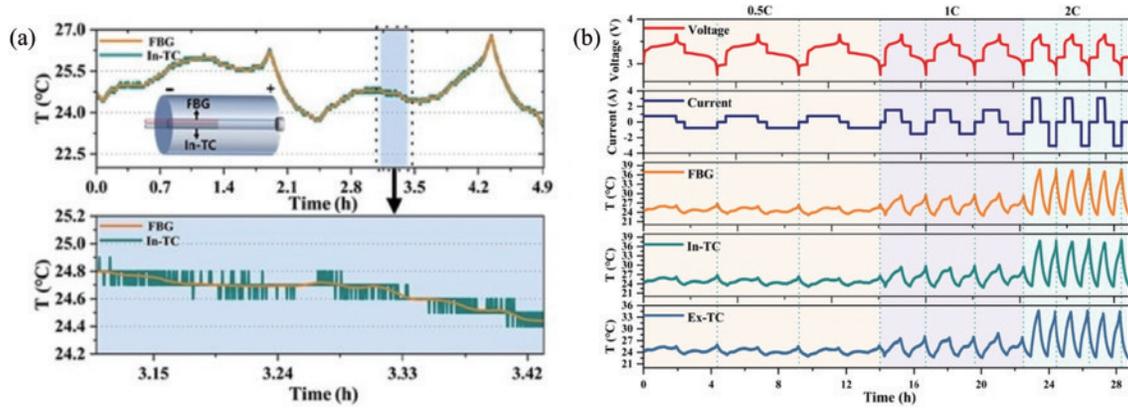


图 4 FBG、In-TC 和 Ex-TC^[51]。(a) 0.5C 下的温度响应曲线；(b) 在 0.5C、1C 和 2C 循环时测得的温度变化曲线
Fig. 4 FBG, In-TC, and Ex-TC^[51]. (a) Temperature response curve at 0.5C; (b) temperature variation curve measured at 0.5C, 1C, and 2C cycles

2.2 光纤光致发光传感器

光纤光致发光传感器可以建立电池特性和光学参量之间的关系,其中光学参量包括荧光强度、荧光寿命和荧光强度比(FIR)等^[54],目前已有研究将其用于监测电池内部温度^[55]和产气^[56]。当发光物质的电子被激发发光激发时,电子吸收光子的能量发生跃迁,随后释放出能量,重新跃迁回基态,此过程中发射的电磁辐射称为荧光和磷光。与吸光度相比,荧光光谱法具有更高的灵敏度,荧光团与各种分析物相互作用更加灵活。

Li 等^[55]使用光纤光致发光传感器监控电池温度,装置如图 5(a)^[55]所示。光纤探头的周围温度由温控装置控制,温控装置温度分辨率为 0.1 K,可实时读取温度。收集不同温度下光纤转换发射的绿色荧光,并用光谱仪进行强度定量分析。结果如图 5(b)^[55]所示,525 nm 和 540 nm 处荧光峰的位置不随温度的升高而变化,此外,540 nm 峰的强度在随着温度的升高明显降低。对荧光强度数据进行处理得到荧光强度比与温度的关系,如图 5(c)^[55]所示。

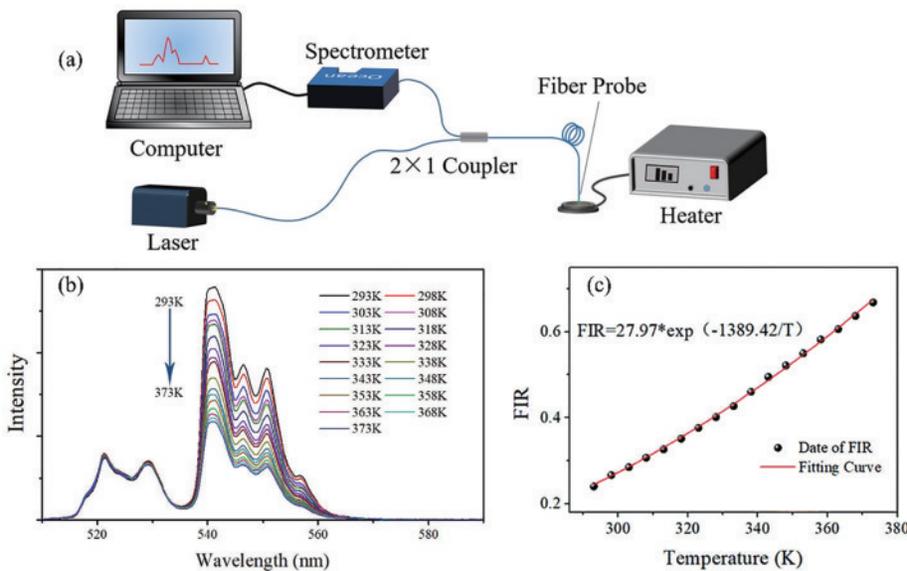


图 5 基于特殊光纤的温度传感^[55]。(a) 示意图；(b) 不同温度下光纤转换发射的荧光强度；(c) 荧光强度比与温度的关系
Fig. 5 Temperature sensing based on special optical fibers^[55]. (a) Schematic; (b) fluorescence intensity of optical fiber conversion emission at different temperatures; (c) relationship between fluorescence intensity ratio and temperature

2.3 分布式光纤传感器

分布式光纤传感器(DFOS)也称为光纤散射传感器,其原理主要基于光纤中的瑞利、布里渊和拉曼散射效应,当局部温度^[57]、湿度^[58]、应变^[59]等发生变化时,光纤中的散射信号频移。DFOS 的两种主要技术是光时域反射计(OTDR)和光频域反射计(OFDR)。如图 6(a)^[60]

所示,在 OTDR 中,一系列的光脉冲被耦合到被测光纤,被测光纤中产生的反向散射光脉冲通过环形器或分离器被光电二极管检测。将信号波形转换为成数字格式并在数据采集设备中进行分析。数据采集设备与光脉冲源同步,可以精确计算出后向散射信号的传播时间,从而准确定位沿光纤的后向散射发生的位置。与

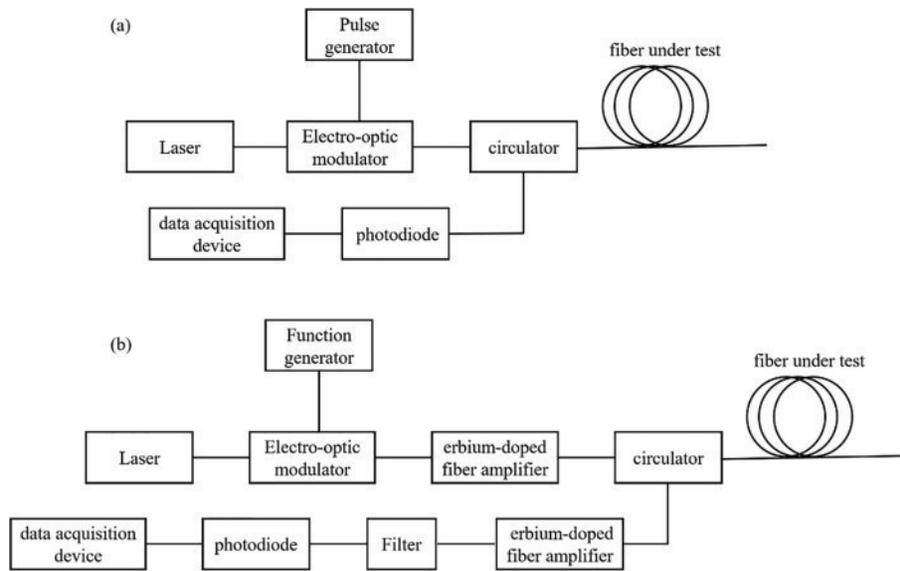


图 6 分布式光纤传感器^[60]。(a) OTDR 示意图; (b) OFDR 示意图

Fig. 6 Distributed optical fiber sensor^[60]. (a) Schematic of OTDR; (b) schematic of OFDR

OTDR 相比, OFDR 在短距离监测的情况下具有更高的分辨率和较大的动态范围。如图 6(b)^[60]所示, 在 OFDR 中, 光源为频率随时间线性扫描的连续波光源, 线性扫描信号被分成传感信号和参考信号。探测信号通过被测光纤发送, 将被测光纤反向散射的光与参考信号进行相干检测。增加频率扫描范围可以显著提高 OFDR 的空间分辨率, 但是其传感长度受光源的相干长度和沿光纤的偏振变化状态的限制。

与 FBG 传感器、光纤光致发光传感器等点式传感器相比, DFOS 可以更准确地测量电池的实际运行状态。Vergori 等^[61]使用基于瑞利散射的 DFOS 测定了电池单元在不同状态下的表面温度梯度, 并使用 TC 作为参照。该研究表明, 该方法不仅适用于监测锂离子电池循环过程中的表面温度梯度, 还具有设置更简单、使用的采集端口更少、采样点更多和空间分辨率更高等优点。Yu 等^[62]也尝试使用基于瑞利散射的 DFOS 技术进行锂离子软包电池的温度测量。实验研

究了软包电池在不同环境温度和负载电流下充放电过程中的热行为。结果表明, 与 TC 相比, DFOS 具有更高的温度精度和空间分辨率, 能够更好地监测电池充放电过程中的温度变化。

2022 年, Yu 等^[63]使用聚酰亚胺涂层光纤构建了基于瑞利散射的 DFOS 系统用于监测圆柱形电池表面和内部的温度变化。为了排除电池内部应力对结果的干扰, 光纤使用聚四氟乙烯管包裹, 并分别将其固定在 D1、D2、D3 处, 如图 7(a)^[63]所示。如图 7(b)^[63]所示, DFOS 未对电池容量造成明显影响。图 7(c)^[63]显示了两个电池在 0.1C 充电、0.3C 放电和充电、1C 放电和充电期间由 DFOS 采集的 D1 处温度变化曲线, 结果表明, 两个电池的曲线几乎完全重合, 这表明 DFOS 具有较好的重复性。图 8(b)~(d)^[63]分别为 0.3C 充放电速率下 DFOS 在距离 D1、D2、D3 负极 2 cm、4 cm、6 cm 处测得的温度变化曲线, 图 8(e)^[63]表示当电池放电至 2.6 V 时 D1、D2 和 D3 处的温度分布, 其空间分辨率为

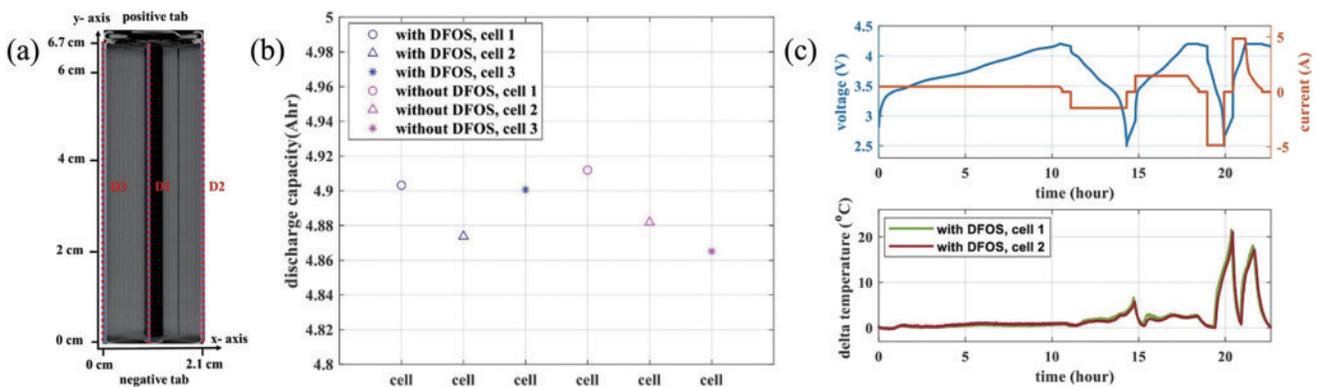


图 7 配备 DFOS 的圆柱形电池^[63]。(a) 示意图; (b) 不同电池的放电容量; (c) 不同充放电速率下的温度变化

Fig. 7 Cylindrical battery with DFOS^[63]. (a) Schematic; (b) discharge capacity of different batteries; (c) temperature changes under different charging and discharging rates

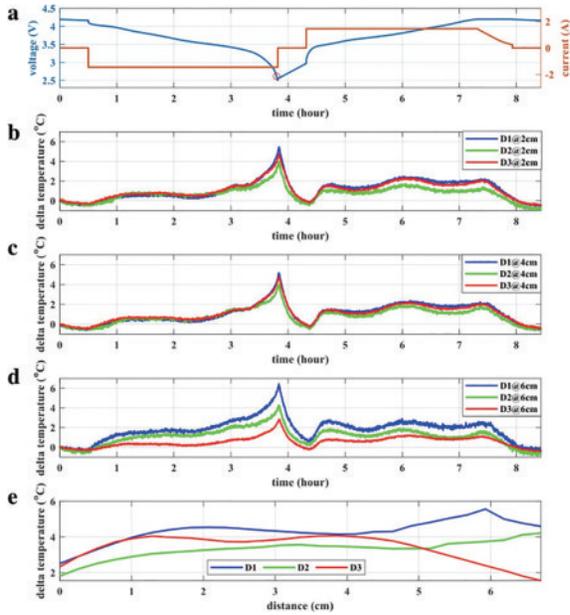


图 8 0.3C 充放电速率^[63]。(a) 电流和电压；(b) D1、D2、D3 距负极端面 2 cm 处的温差；(c) D1、D2、D3 距负极端面 4 cm 处的温差；(d) D1、D2、D3 距负极端面 6 cm 处的温差；(e) 电池完全放电时，D1、D2、D3 处的温度分布曲线

Fig. 8 0.3C charge and discharge rate^[63]. (a) Current and voltage; (b) delta temperature measured by D1, D2, and D3 at 2 cm from the negative terminal; (c) delta temperature measured by D1, D2, and D3 at 4 cm from the negative terminal; (d) delta temperature measured by D1, D2, and D3 at 6 cm from the negative terminal; (e) temperature distribution curve at D1, D2, and D3 when the battery is fully discharged

2.6 mm, 温度精度为 0.27 °C, 表明 DFOS 能以较高的空间分辨率和温度精度实时监测圆柱形电池内部和表面温度分布。

与 FBG 传感器相比, DFOS 空间分辨率高、传感范围大、重量轻, 对于大型储能电池系统, 使用 DFOS 进行电池内部和外部温度测量, 获得高分辨率的空间温度分

布信息, 能及时诊断热不均匀性, 确保电池安全运行。

3 基于光纤传感方法的电池应变监测

根据 Koerver 等^[64]的相关研究, 电池循环过程中所有的体积变化都可以归因于锂在正负极材料中的偏摩尔体积的不同, 充电时, 阳极的净体积膨胀大于阴极的体积收缩, 整体净体积膨胀, 电池外壳被拉伸, 导致 FBG 发生正应变。在放电过程中, 情况相反。然而, 一些锂滞留在阳极上, 导致在循环过程中, 电池总体积不断变大, 严重影响电池寿命。光纤传感器成本低、数据处理简单, 在电池应变监测领域具有一定的应用潜力。

3.1 光纤布拉格光栅传感器

目前已经有不少研究将 FBG 传感器粘贴到电池表面或者嵌入电池内部监测应变演变。电池应变导致 FBG 传感器的物理伸长和光弹性效应, 引起光栅折射率变化, 布拉格波长发生相应变化, 这一过程表示为

$$\frac{\Delta\lambda_B}{\lambda_B} = (1 - \rho_e)\epsilon, \quad (3)$$

式中: ϵ 是 FBG 传感器的纵向应变; ρ_e 是光纤纤芯的有效光弹性系数。

Sommer 等^[65]率先使用了 FBG 传感器研究了电池从充电阶段转换到空载阶段后发生的应变松弛过程。实验装置如图 9(a)^[65]所示, 系统配备了两个 FBG 传感器, 其布拉格波长分别为 1555 nm、1560 nm。其中一个 FBG 传感器同时检测电池的温度和应变, 另一个用导热膏松散地附着在电池表面, 只反映温度变化, 从而可以校正得到仅由电极体积变化引起的应变导致的布拉格波长变化。结果如图 9(b)^[65]所示, 仅在较高的 SOC 下观察到过量的体积变化, 在充放电速率水平为 100% 时应变信号松弛了 30%, 80% 的 SOC 水平下松弛约 15%。此外, 在不同温度下, 对于某个确定的 SOC, 残余应变随着温度的降低而增加, 在较高的 SOC 水平下, 残余应变之间的差异更大。

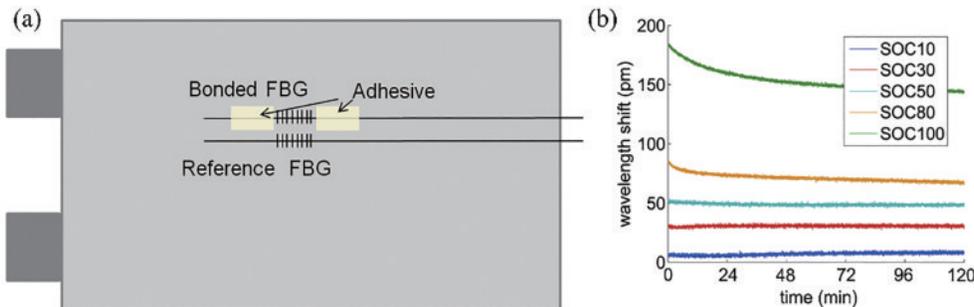


图 9 FBG 传感器监测锂离子软包电池应变^[65]。(a) 示意图; (b) 不同 SOC 后静止期间的应变信号

Fig. 9 FBG sensor monitoring of strain in lithium ion soft pack battery^[65]. (a) Schematic; (b) strain signal during standstill after different SOC

为了进一步分析 FBG 传感器的位置对电池应变测量的影响, Bae 等^[66]将两个 FBG 传感器分别粘贴和植入到锂钴氧化物锂离子电池的石墨阳极中, 以直接

检测尺寸变化, 如图 10^[66]所示。在充电-放电循环过程中对阳极不断变化的应变状态进行了测量。如图 11^[66]所示, 粘贴的 FBG 传感器仅发生了单调的峰偏移, 而植

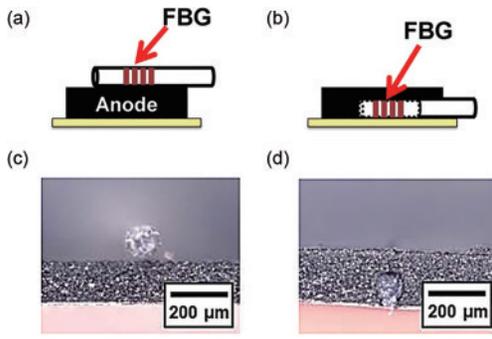


图 10 FBG 传感器的位置对电池应变测量的影响。(a)(c) 电池阳极粘贴 FBG 传感器的示意图和实物图; (b)(d) 电池阳极植入 FBG 传感器的示意图和示意图^[66]

Fig. 10 Influence of the position of FBG sensors on battery strain measurement. (a) (c) Schematic and physical diagram of the FBG sensor pasted on the battery anode; (b) (d) schematic and schematic diagram of battery anode implanted with FBG sensor^[66]

入的 FBG 传感器发生峰移和更复杂的峰分裂。原因是粘贴的 FBG 传感器仅受到阳极电极膨胀或收缩引起的轴向应变影响, 而植入的 FBG 传感器完全被石墨颗粒包围, 同时受到纵向和横向应变的影响, 导致了明

显的双折射。此外, 研究显示, 与植入式 FBG 传感器相比, 粘贴式的 FBG 传感器几乎不影响电池性能, 更容易与电池集成, 并且成本更低。

Li 等^[67] 使用 FBG 传感器监测了阴极材料为 NMC₅₃₂ 的无阳极锂金属电池 (AFLMBS) 表面的应变演变并将其与电池的电化学特性相关联。该研究将 FBG1 固定在电池表面监测应变, 另一个不同波长的 FBG2 自由放置在电池侧面监测温度, 实现温度补偿后系统灵敏度为 0.854 pm/ $\mu\epsilon$ 。恒流循环曲线和相应的电池表面应变演化如图 12(a)~(c)^[67] 所示, 在充放电过程中, 随着电压的变化, 表面应变相应的增大、减小, 与锂的嵌入、脱嵌引起的体积变化相吻合。对于 AFLMBS, SEI 层较厚, 呈现出多孔的刚性结构。在放电结束时, SEI 层不会随着锂的剥离而收缩, 而 NMC₅₃₂ 会随着锂的嵌入而膨胀, 导致应变信号的增加。这一过程可以从图 12(b) 中看到, 在放电结束之前, 应变达到最低, 随后增加。图 12(c) 显示了循环过程中应变的变化速度 ($d\mu\epsilon/dt$), 可以看到, 在充放电过程中, 应变的变化率并非恒定, 应变曲线的斜率在充放电开始附近较大, 在结束时趋于 0, 这能体现电池内部电学状态。

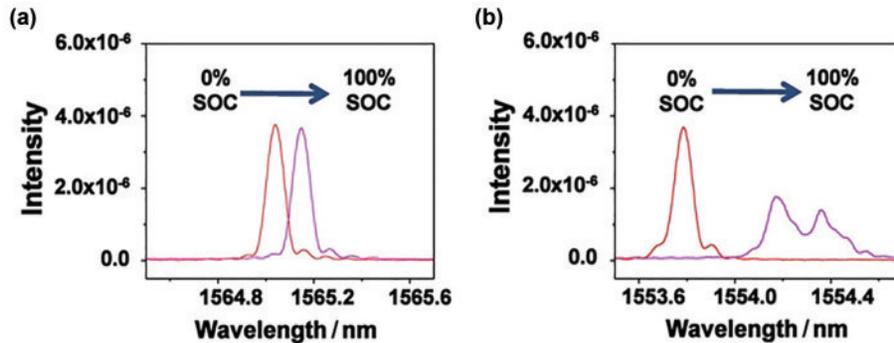


图 11 不同 FBG 传感器 0% 和 100% SOC 时的光谱^[66]。(a) 附加; (b) 植入

Fig. 11 Spectra at 0% and 100% SOC for different FBG sensors^[66]. (a) Attached; (b) implanted

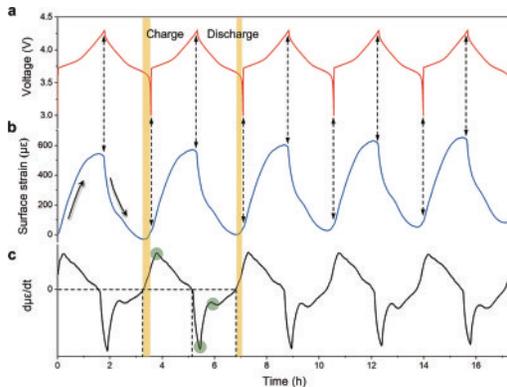


图 12 FBG 传感器监测 AFLMBS^[67]。(a) 恒流循环曲线; (b) 应变信号; (c) 应变随时间的导数

Fig. 12 FBG sensor monitoring AFLMBS^[67]. (a) Constant current circulation curve; (b) strain signal; (c) derivative of strain vs time

除此之外, FBG 传感器在应变测量方面还涌现了很多优化方法, Peng 等^[68] 提出了一种应变灵敏度增强保护结构, 如图 13^[68] 所示, 应变传感器由两个 FBG 传感器、敏化结构和保护盖组成, 采用了应变集中和杠杆放大理论。通过有限元分析对石英纤维和钢结构的机械性能进行了优化, 实现了 11.69 倍的应变感应信号的增强。

3.2 光纤法布里-珀罗干涉仪传感器

光纤法布里-珀罗干涉仪由两个相隔一定距离的平行反射面组成, 是一种常见的光纤传感结构^[69]。在空腔中, 当传播的光在界面之间多次透射和反射时, 光波会相互叠加, 发生干涉。输出光谱的波长相关强度调制由两个反射或透射光束之间的相位差引起。当光纤经历外部扰动时, 腔的长度和空腔材料的折射率会发生变化, 从而改变光学相位差并进一步对输出光谱

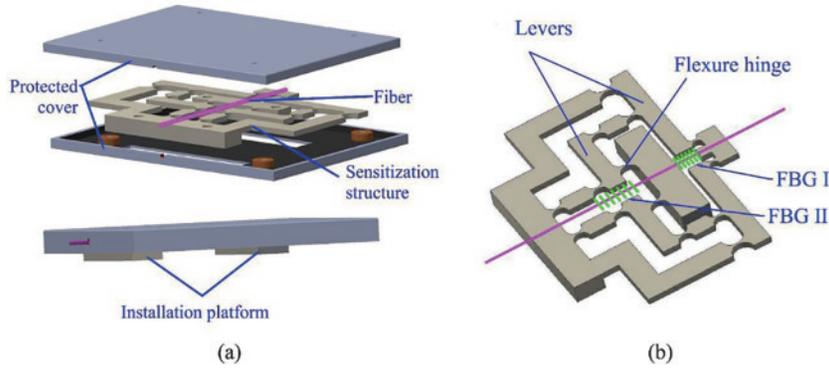


图 13 灵敏度增强型 FBG 传感器的结构^[68]。(a) 组装和分解图；(b) 灵敏度增强结构

Fig. 13 Structure of sensitivity enhanced optical FBG sensor^[68]. (a) Assembly and exploded view; (b) sensitivity enhanced structure

产生影响。FPI 传感器广泛应用于测量温度^[70-71]、应变^[72]、气体压力^[73]等。FPI 的反射光谱可以被描述为入射信号光谱的波长相关强度调制,其相位差 δ_{FPI} 可以表示为

$$\delta_{FPI} = \frac{4\pi nL}{\lambda}, \quad (4)$$

式中: n 是空腔材料的折射率; L 是腔体的长度; λ 是输出信号的波长。通过测量 FP 干涉的峰值波长偏移, 就可以获得扰动信息。当传感器受到扰动时, 相位差 δ_{FPI} 会随着干涉仪光程差的变化而受到影响。例如, 对 FPI 传感器施加纵向应变会改变空腔的物理长度和空腔材料的反射率, 从而导致相位变化。通过测量 FPI 波长光谱的偏移, 可以定量获得施加在其上的应变信息。

Nascimento 等^[74]提出了一种由 FBG 和法布里-珀罗腔组成的混合传感器, 用于同时监控应变和温度。FBG 和法布里-珀罗腔串联构成的传感结构示意图如图 14^[74]所示, 带有这两个传感器的光纤被预张紧并分别固定在电池表面顶部、中部、底部。结果表明, 在 0.3C 的充放电过程中, 放置在顶部的传感器记录的温度变化和应变变化的最大值分别为 $(2.7 \pm 0.1)^\circ\text{C}$ 和 $(20.0 \pm 0.1) \mu\epsilon$, 中部为 $(3.3 \pm 0.1)^\circ\text{C}$ 和 $(38.0 \pm 0.1) \mu\epsilon$ 。这表明较高的应变变化往往伴随着较高的温度变化, 当温度升高时, 电池材料发生热膨胀, 导致锂离子在正负极之间的快速迁移和嵌入, 进一步促进了应变的变化。

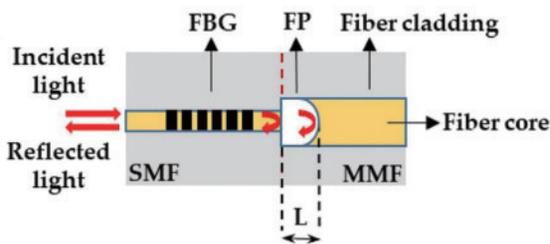


图 14 混合式传感器示意图^[74]

Fig. 14 Schematic of the hybrid sensor^[74]

4 基于光纤传感方法的电池 SOC 和 SOH 监测

BMS 系统的主要目标是监测电池组中各个电池的 SOC 和 SOH, 以有效控制电流实现最长电池寿命和最佳运行状态。常规的传感器往往用于测量与 SOC 和 SOH 相关的参量 (例如电压、电流), 而光学传感器则聚焦于内部材料特性的变化, 以提高估算 SOC 和 SOH 的准确性并检测电池故障。目前比较成熟的光纤传感器为光纤倏逝波 (FOEW) 传感器, 而光纤表面等离子体共振光谱 (SPR) 和光纤局部表面等离子体共振 (LSPR) 也逐渐成为新的研究热点。此外, FBG 传感器、光纤光致发光传感器等通过测量电池充放电过程中的电解液变化或气体浓度变化, 实现 SOC 和 SOH 的间接监测。

4.1 光纤倏逝波传感器

FOEW 传感器包层表面的倏逝场与光纤周围环境的相互作用, 从而导致透射光谱发生变化, 起到环境参量传感效果^[75]。倏逝波是光纤包层中呈指数衰减的电磁场, 对应于通过光纤的传输光的辐射损耗。指数衰减场具有穿透与光纤接触介质的能力, 穿透深度可以表示为

$$d_p = \frac{\lambda_m}{2\pi(n_{co}^2 \sin^2 \theta - n_{cl}^2)^{1/2}}, \quad (5)$$

式中: λ_m 是入射光的波长; θ 是光纤芯-包层界面处的入射角; n_{co} 和 n_{cl} 分别是光纤纤芯和包层的折射率。光纤倏逝波传感器的性能取决于传感区域中的倏逝波吸收系数和穿透深度。在光纤倏逝波传感器中, D 形结构^[76]已被确定为一种具有实用价值的设计, 其成本相对较低且制造简单, 可通过控制凹槽区域的曲率半径、深度和长度来提高灵敏度。此外, 光纤倏逝波传感器还有直线结构^[77]、U 形结构^[78]、锥形结构^[79]等。

Ghannoum 等^[80]使用 FOEW 光谱表征了 Swagelok 商用锂离子电池中石墨阳极的光学特性, 并估算其 SOC。如图 15(a)^[80]所示, 去除涂覆层的多模光纤被氢氟酸 (HF) 腐蚀至直径为 $105 \mu\text{m}$, 然后被嵌入在石

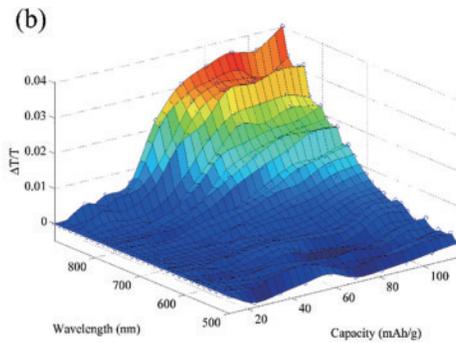
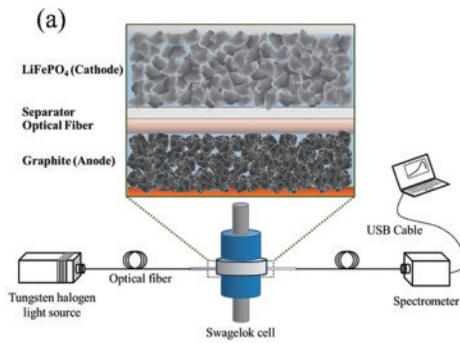


图 15 光纤倏逝波光谱^[80]。(a)实验装置示意图;(b)不同波长、不同SOC下的光纤归一化透射率

Fig. 15 Fiber evanescent wave spectroscopy^[80]. (a) Schematic of the experimental setup; (b) normalized transmittance of optical fiber at different wavelengths and different SOC

墨电极和隔膜之间。从刻蚀处逃逸的倏逝波与周围材料相互作用,不同SOC下调制耦合回载体光纤的光强不同。结果如图15(b)^[80]所示,当电池放电时,在750~900 nm(近红外波段)的波长范围内,透射率逐渐降低,SOC与测量结果之间存在直接相关性,证明FOEW传感器可用于测量锂离子电池的SOC。

同年,Ghannoum等^[81]将刻蚀后的光纤嵌入石墨阳极和软包电池的聚合物隔膜之间,搭配窄带光源和简易光电探测器,使用定制的光学传感器实时读取光纤传感器的透射率信号。结果如图16^[81]所示,与上文的Swagelok电池相比,使用软包电池时观察到显著的性能改善。包含FOEW传感器的软包电池实现了89%的首次循环效率,而Swagelok电池仅为72%。证明了商业化实施光纤传感系统以监测运行中的锂离子电池SOC的能力。

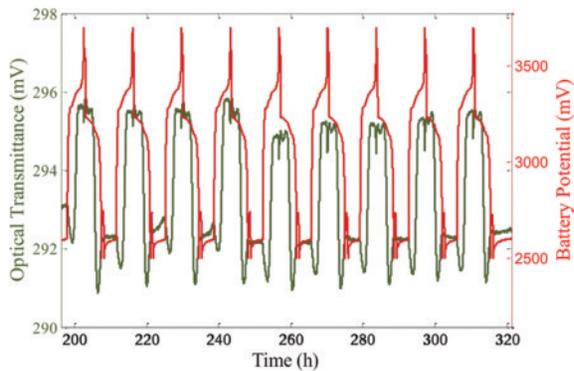


图 16 在 0% 和 100% SOC 之间循环时软包电池的透光率和电势^[81]

Fig. 16 Light transmittance and electric potential of the flexible battery when cycling between 0% and 100% SOC^[81]

2017年,Ghannoum等^[82]介绍了制造FOEW传感器以及将传感器集成到Swagelok电池和软包电池中的过程。对Swagelok电池和软包电池中配备的石墨电极的分析表明,使用软包电池时施加的压力会显著降低,从而使电池具有更长的使用寿命。使用浆料将传感器嵌入电池后,传感器与石墨电极的接触面积增加,传感器灵敏度显著提高,如图17^[82]所示。嵌入式

FOEW传感器的制造工艺优化展示了其在电池SOC和SOH监测领域的潜力。

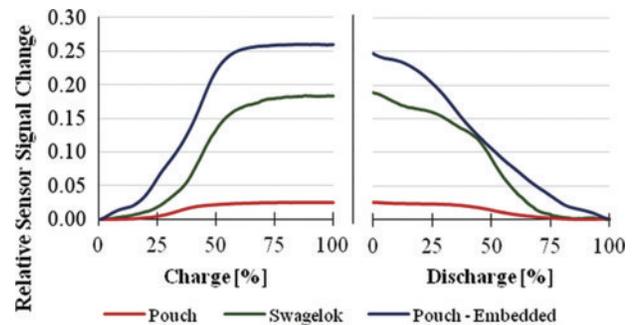


图 17 三种配置下充电和放电过程中的传感器信号^[82]

Fig. 17 Sensor signals during charging and discharging in three configurations^[82]

2020年,Ghannoum等^[83]对多次循环中锂离子电池内的FOEW传感器与石墨颗粒之间的相互作用进行了分析。结果表明,经过缓慢充电和长时间静止,FOEW传感器信号显示出对静止期间锂离子在石墨颗粒内缓慢扩散的响应,从而对石墨颗粒表面的锂浓度表现出敏感性。充电期间,FOEW传感器信号的斜率显示出三个不同的峰值,出现在锂化石墨的阶段过渡区内,此外,观察到三个峰值的偏离趋势与电池容量衰减相关,研究结果表明FOEW传感器实时检测容量衰减的能力。

4.2 光纤表面等离子体共振光谱

Lao等^[84]提出了一种名为电化学SPR光纤传感的新方法,该方法基于倾斜布拉格光栅实现对超级电容器的SOC进行原位综合监测。其配置和原理如图18(a)^[84]所示,在倾斜18°的倾斜布拉格光栅上沉积50 nm厚的高质量金层,并在光纤末端沉积金层,制成反射光信号的单端传感器。将其连接到超级电容器的电极上以监测电化学活性。结果如图18(b)^[84]所示,倾斜布拉格光栅的表面等离子体共振模式的光谱响应与超级电容器的电荷密度和SOC直接相关。因此,可以通过检测反射光谱来监测充放电过程中电荷密度和SOC的变化。此外,该器件的光传输光谱对环境不敏感,不受温度干扰的影响。

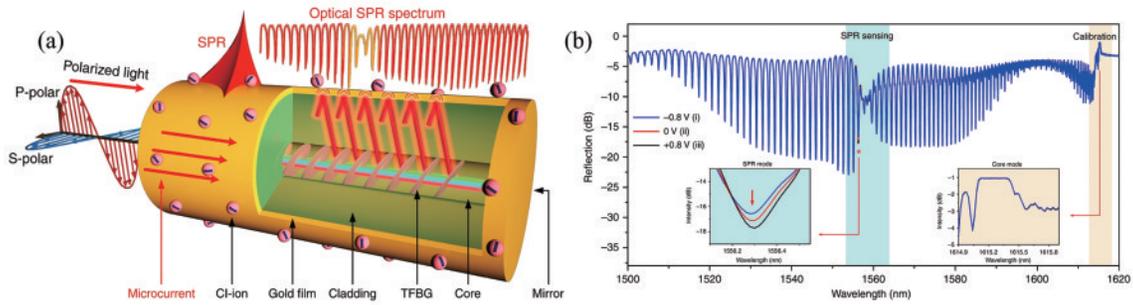


图 18 倾斜布拉格光栅^[84]。(a)配置和传感原理;(b)测量电荷密度的光谱响应

Fig. 18 Tilt Bragg grating^[84]. (a) Configuration and sensing principle; (b) spectral response to charge density

Qian 等^[85]提出了一种基于光纤局部表面等离子体共振的超级电容器 SOC 监测方法。如图 19^[85]所示,将 Au 纳米粒子沉积在多模光纤纤芯上,并在光纤末端沉积银反射镜。局部表面等离子体共振传感器被用于在充电和放电过程中对超级电容器中的电极进行实时在线 SOC 监测。结果表明局部表面等离子体共振光谱的强度偏移与电极的 SOC 具有良好的线性关系。与电化学表面等离子体共振相同,温度变化对光纤局部表面等离子体共振传感器的 SOC 检测影响很小。

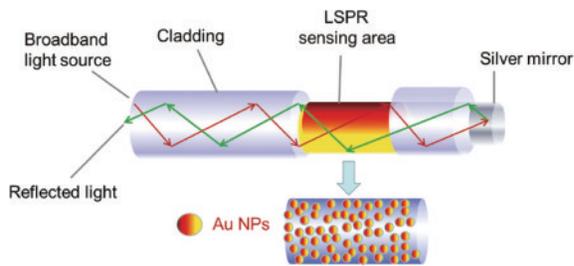


图 19 光纤局部表面等离子体共振传感探头示意图^[85]

Fig. 19 Schematic of optical fiber local surface plasmon resonance sensing probe^[85]

4.3 多点光纤传感器测量电解液浓度

铅蓄电池电解液的浓度在使用过程中逐渐降低,在充电过程中增加,因此,电解液浓度的变化曲线是反应 SOC 和 SOH 的良好指标。电解液折射率的变化与电解质浓度的变化有关,可以作为电池 SOH 监测的指标。此外,由于硫酸和水之间的密度差异,在充电过程中会发生分层现象,需要在不同深度测量电解液密度。Cao-Paz 等^[86]设计了一种多点光纤传感器,用于测量铅蓄电池中的电解质浓度。传感器示意图如图 20^[86]所示,将光纤弯曲成 U 形,去除 U 中间部位涂覆层,同时在弯曲处无护套,以使光纤包层与待测密度的液体直接接触。光传输至包层外露部分(敏感区),在该区域中,光部分折射至包层,随后部分折射至外部介质,剩余的光被传输到光纤的另一端,放置光电接收器,同时添加未去除涂覆层的光纤作为参考。分别将传感器放置于电池电解液的顶部区域、区域、中间和底部。在充电过程中观测接收光强度的演变,获得了不同高度的实时电解液浓度,从而估计铅蓄电池的 SOC 和

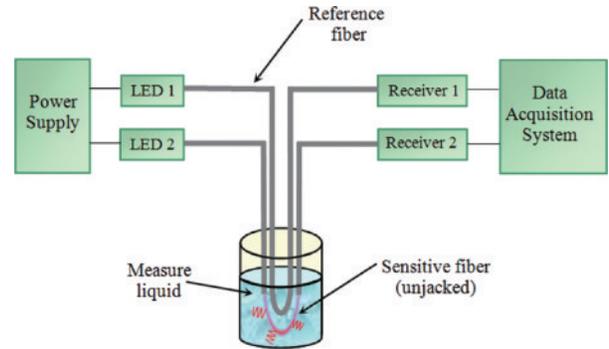


图 20 多点光纤传感器示意图^[86]

Fig. 20 Schematic of the multi-point optical fiber sensor^[86]

SOH。

4.4 光纤布拉格光栅传感器测量电解液浓度

与铅蓄电池相同,锂离子电池也采用液体电解质来确保快速的离子传输以获得高性能。2019 年, Nedjalkov 等^[87]提出了一种用于电解液折射率测量的自补偿 FBG 传感器。如图 21 所示,除了纤芯中的 FBG 传感器之外,还在光纤的包层内刻写了一个额外的光波导,使用相同的飞秒脉冲激光,对包层波导从光纤芯到边缘进行逐点刻写来获得可感知环境折射率的消逝场 FBG 传感器,纤芯的 FBG 可以补偿温度和应变的影响,两个 FBG 相互校正获得电解质折射率信息。

4.5 光纤光致发光传感器测量气体浓度

锂空气电池使用不可燃的水性电解质和氧作为电池阴极的活性材料。为了实现更高的功率密度,需要向多孔阴极提供足够的氧气。在电池运行过程中,随着电流密度的增加,氧气浓度急剧降低。监测并改善多孔阴极中的氧传输现象,可以获得性能更优的锂空气电池。2019 年, Fujimoto 等^[56]首次测量了锂空气电池多孔阴极中的氧浓度。四氟苯基卟啉铂(PtTFPP)暴露于激发光($\lambda=405\text{ nm}$)时,会发生磷光发射($\lambda=650\text{ nm}$),其强度取决于氧分压。因此,测量磷光强度可获得氧浓度信息。如图 22(a)所示,将 PtTFPP 涂抹在光纤端面构建传感器,随后将传感器置于电解液中的阴极下方,向上移动并插入阴极,将分叉光纤分别连接到激发光源和光谱仪。多孔阴极中某一点的反射磷光强度随时间变化的曲线如图 22(b)所示。当放电开

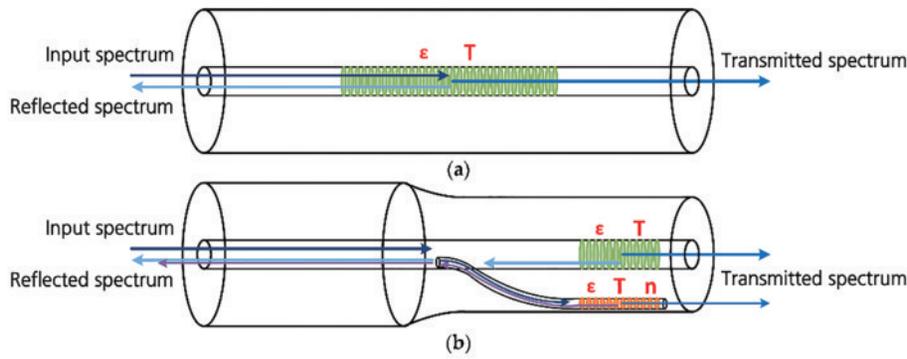


图 21 折射率传感器示意图^[87]。(a) FBG 的原始设计；(b) FBG 的自补偿设计

Fig. 21 Schematic of refractive index sensor^[87]. (a) Conventional design of fiber Bragg grating; (b) self-compensated FBG

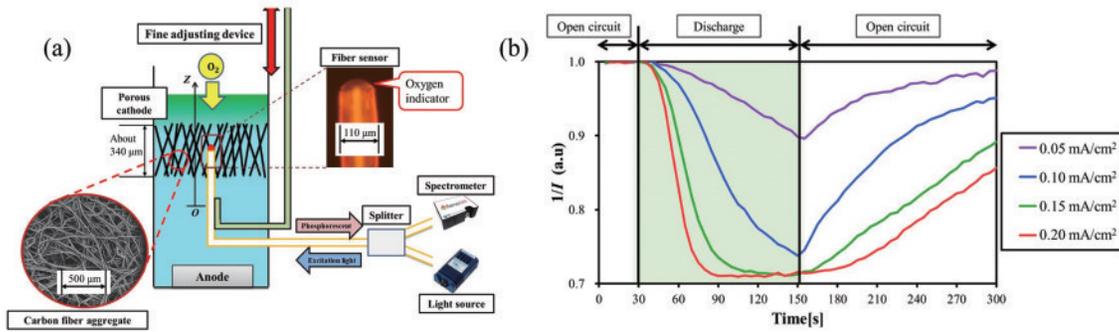


图 22 氧气浓度测量^[56]。(a) 示意图；(b) 充放电过程中阴极某一点的反射磷光强度变化曲线

Fig. 22 Oxygen concentration measurement^[56]. (a) Schematic; (b) intensity variation curve of reflected phosphorescence at a certain point on the cathode during the charging and discharging process

始时, 反射磷光强度逐渐降低, 当电流密度增加时, 逆磷光强度的变化率增加。此外, 放电过程结束后, 空气中的氧扩散到多孔阴极中, 反向磷光强度逐渐恢复并到达初始位置。

在电池充电过程中, 大量的气体伴随着 SEI 的形成而产生, 气体的积累会导致应变的增加, SEI 基本形成后, 产气量明显下降。此外, 当电池发生热失控时, 由于涉及复杂的连续过程, 也会产生大量的气体。当处于热失控初始阶段, 电池温度升高接近 90 °C 时, 电池内 SEI 的分解反应开始释放出大量的热量和 CO₂、CH₄、O₂ 气体, 使电池发生膨胀。当温度进一步上升至 120 °C 时, 电池阳极中嵌入的锂会与电解液发生反应^[88], 生成 CO 和一些碳氢化合物, 例如 C₂H₄、CH₄。除了以上反应, 在失控过程中电池内部会发生化学放热等一系列复杂且剧烈的反应, 例如电解液溶剂、电解质盐, 粘结剂会与电池内部化学物质发生反应产生 HF、CO、CO₂、H₂O、H₂ 等气体, 此时电池内压力升高, 导致电池破裂。由于电池内产生的 H₂ 和碳氢化合物等气体是高度易燃的, 在一定情况下会发生爆炸。因此, 实时测量电池充放电过程中的气体浓度, 从而实时监测电池的 SOH, 对确保电池安全运行来说至关重要。

Lochbaum 等^[89]使用光纤比色传感器监测锂离子电池过充电期间 CO₂ 的释放。Li 等^[90]设计了一种基于

多功能光纤的锂离子电池原位监测系统, 该系统分布式温度、气体和应变传感功能。CH₄、CO、CO₂ 和 HF 等气体通过可调谐二极管激光吸收光谱 (TDLAS) 检测, 精度为 2 × 10⁻⁵。

氢气是电池失控产生气体的主要成分, 电化学氢气传感器、半导体氢气传感器存在不同气体的交叉敏感, 需要定期标校, 稳定性差, 难以在具有腐蚀性的电解液中长时间使用, 具有很大局限性, 至今还未有成熟的解决方案, 光纤氢气传感器是一种很有潜力的技术手段。此外, 光纤红外吸收光谱多组分气体传感器、光纤增强拉曼光谱多组分气体传感器已开始应用于工业和环境气体分析, 但将其用于锂离子电池产气的相关研究仍处于起步阶段。与气体分析仪器 (傅里叶变换红外光谱、气相色谱-质谱、核磁共振) 相比, 光纤气体传感器具有更高的安全性、可靠性和更广泛的测试范围, 随着研究的不断深入, 必然能成为电池产气监测的重要手段。

5 结束语

随着电池储能技术的迅速发展, 储能电池应用日益广泛, 高效、经济的电池传感系统的开发至关重要。表 2 列出了本文中论述的电池的光纤传感方法及其细节, 与传统的电池传感技术相比, 光纤传感技术以其独特的优势, 近些年得到了迅速的发展。但是, 目前针对

表 2 电池的光纤传感方法
Table 2 Optical fiber sensing approaches for batteries

Parameter	Method	Sensitivity	Accuracy	Location	Ref
Temperature	FBG	$8\text{--}10 \text{ pm} \cdot \text{C}^{-1}$	$\pm 0.1 \text{ }^\circ\text{C}$	External and internal	[48-51]
Temperature	Optical fiber photoluminescent	$1.62\% \cdot \text{K}^{-1}$	$\pm 0.5 \text{ }^\circ\text{C}$	External and internal	[55]
Temperature	DFOS	$1.328 \text{ GHz} \cdot \text{C}^{-1}$	$\pm 0.27 \text{ }^\circ\text{C}$	External and internal	[61-63]
Strain	FBG	$0.854 \text{ pm} \cdot \mu\epsilon^{-1}$	$\pm 0.1 \mu\epsilon$	External and internal	[65-67]
Strain	FBG/FPI		$\pm 0.1 \mu\epsilon$	External and internal	[74]
SOC/SOH	FOEW			Internal	[80-83]
SOC/SOH	SPR/LSPR	$3.2 \times 10^{-3}\% \cdot \text{mC}^{-1}$	$R^2=98.5\%$	Internal	[84-85]
Electrolyte density	Multi-point fiber			Internal	[86]
Electrolyte refractive index	FBG			Internal	[87]
Gas	Optical fiber photoluminescent		0.12%	Internal	[56]
Gas	Colorimetric			Internal	[89]

电池内各项参数监测的相关光纤传感技术研究仍局限于实验室,其实际应用仍面临挑战。

首先,如何在电池系统中嵌入光纤传感器而不影响电池和光纤的性能。以温度为例,电池内部的温度往往比表面更高并且更能体现电池运行状态,因此传感器有必要嵌入电池内部,这意味着光纤需要在具有腐蚀性的电解液环境下长时间使用。由于光纤本身弯曲损耗高,应根据光纤的机械特性仔细设计光纤在电池内部的嵌入、连接和固定。此外,为了防止部署过程中光纤性能降低或者破坏,应在部署的过程中搭配相关的监测手段对光纤传感器进行监控和校准。

其次,电池传感系统的一个重要的要求是为BMS提供更多的电池性能参数。本文讨论的光纤传感技术可以分别实现对各种参数的监测,但同步多参数监测传感是未来电池传感的关键性能。要揭示电池性能衰减和失效机制,开发高精度表征检测手段和失效分析方法是亟需解决的挑战性难题。目前对于储能电池的高精度原位检测和表征手段依旧存在瓶颈,要实现对上述困难的突破首先要解决两个关键性的科学问题。

1) 储能电池多层次、跨尺度结构的物性演化与电池性能衰退的定量关联机制:包括储能电池生命周期中材料结构、物性、界面、内阻、模量等动态演变规律,电池工作条件对电池多层次、跨尺度结构和物性演化的影响规律,电池宏观电化学特征和状态信息与电池材料微观变化的定量关联机制。

2) 基于多物理场信息融合的储能电池失效评估模型:包括储能电池正常/异常状态下电、热、力、气多元传感信号的时空演化规律及其与电池失效机制的本征联系,储能电池多场耦合机理模型及面向实际应用的模型轻量化方法,数据-特征-机理融合的云-边协同储能电池全生命周期状态估计、寿命预测、故障诊断和安全预警方法。

解决这两个问题需要对电池中的众多性能参数和环境参数进行在线或离线获取,以建立尽可能完善的

科学模型,并对其进行系统性的分析。根据现有的理论基础,结合光纤传感技术的特点,未来的技术路线主要聚焦于以下几点。

1) 基于原位表征与内置传感联用的储能电池生命周期的材料-阻抗-模量测量技术:电池老化过程中微观行为直接影响电池材料物化特性和宏观电池性能。利用光纤传感器体积小,柔韧性好,易于植入狭小空间且对环境敏感的特点,通过开发植入式光纤传感器对储能电池内部多物理化学参量进行原位监测,并建立与无损高精度表征进行协同的分析测试技术,实现对储能电池全生命周期材料、内阻和模量演化的高精度在线/离线测试是关键技术问题。

2) 储能电池电-热-空间-应力-气体-超声多物理场传感与无损检测技术:传统的电压和温度监测方案无法满足电池高精度建模的需求,而利用光纤传感器构建新型分布式、一体化、易安装的监测网络,实现储能系统热、力、气以及超声信号的准确监测,为储能系统状态估计及失效预测提供高精度测量数据,是未来光纤传感技术在储能电池监测领域一个重要的发展方向。

3) 多元信息与机理模型融合的服役储能电池实时安全评估技术:通过上述技术得到的相关性能参数和物理场参数后,探明电、热、力、气信号在电池全生命周期内的演化规律以及与电池容量衰减之间的对应关系,建立电-热-力耦合电池老化模型,实现对电池寿命及失效的准确预测,同时结合云端大数据分析,构建机理-数据融合的协同模型,实现基于云边协同的智能运维,是该技术领域未来大规模应用需要解决的关键问题。

最后,光纤传感器在电池中的应用和效果取决于电池系统的要求。光纤传感器的成本限制了它们在BMS中的实现,其中最昂贵的部件通常是光源和光电检测系统。大规模储能系统可以承担多路复用光纤传感系统所需要的成本,但对于电池级系统则比较困难。

使用发光二极管或钨基光源作为传感系统的光源、自主开发简易光电检测系统可以一定程度上降低光纤传感技术所需要的成本。随着低成本的光纤传感器与光电检测系统实现商业化,未来光纤传感器在电池传感中的更大规模应用将变得可行。

参 考 文 献

- [1] 戴宝华, 王德亮, 曹勇, 等. 2022 年中国能源行业回顾及 2023 年展望[J]. 当代石油石化, 2023, 31(1): 2-9.
Dai B H, Wang D L, Cao Y, et al. China's energy industry: 2022 review and 2023 prospect[J]. Petroleum & Petrochemical Today, 2023, 31(1): 2-9.
- [2] 王永中. 碳达峰、碳中和目标与中国的新能源革命[J]. 社会科学文摘, 2022(1): 5-7.
Wang Y. Carbon peak, carbon neutralization goal and china's new energy revolution[J]. Social Sciences Digest, 2022(1): 5-7.
- [3] Rao Y, Zang S S. Calibrations and the measurement uncertainty of wide-band liquid crystal thermography[J]. Measurement Science and Technology, 2010, 21(1): 015105.
- [4] Giuliano M R, Advani S G, Prasad A K. Thermal analysis and management of lithium-titanate batteries[J]. Journal of Power Sources, 2011, 196(15): 6517-6524.
- [5] Goutam S, Timmermans J M, Omar N, et al. Comparative study of surface temperature behavior of commercial Li-ion pouch cells of different chemistries and capacities by infrared thermography[J]. Energies, 2015, 8(8): 8175-8192.
- [6] Kosch S, Rheinfeld A, Erhard S V, et al. An extended polarization model to study the influence of current collector geometry of large-format lithium-ion pouch cells [J]. Journal of Power Sources, 2017, 342: 666-676.
- [7] Robinson J B, Darr J A, Eastwood D S, et al. Non-uniform temperature distribution in Li-ion batteries during discharge—a combined thermal imaging, X-ray microtomography and electrochemical impedance approach[J]. Journal of Power Sources, 2014, 252: 51-57.
- [8] Cumming D J, Elder R H. Thermal imaging of solid oxide cells operating under electrolysis conditions[J]. Journal of Power Sources, 2015, 280: 387-392.
- [9] Jen L S, Yuan L, Yu C M, et al. Lithium-ion battery module temperature monitoring by using planer homemade micro thermocouples[J]. International Journal of Electrochemical Science, 2013, 8(3): 4131-4141.
- [10] Mutyala M S K, Zhao J Z, Li J Y, et al. *In-situ* temperature measurement in lithium ion battery by transferable flexible thin film thermocouples[J]. Journal of Power Sources, 2014, 260: 43-49.
- [11] Wang C H, Lin T, Huang J T, et al. Temperature response of a high power lithium-ion battery subjected to high current discharge[J]. Materials Research Innovations, 2015, 19(sup2): S2-156.
- [12] Cao J A, Emadi A. Batteries need electronics[J]. IEEE Industrial Electronics Magazine, 2011, 5(1): 27-35.
- [13] Childs P R N, Greenwood J R, Long C A. Review of temperature measurement[J]. Review of Scientific Instruments, 2000, 71(8): 2959-2978.
- [14] Rad M S, Danilov D L, Baghalha M, et al. Adaptive thermal modeling of Li-ion batteries[J]. Electrochimica Acta, 2013, 102: 183-195.
- [15] Daud Z H C, Chrenko D, Dos Santos F, et al. 3D electro-thermal modelling and experimental validation of lithium polymer-based batteries for automotive applications [J]. International Journal of Energy Research, 2016, 40(8): 1144-1154.
- [16] Wang P D, Zhang X Y, Yang L, et al. Real-time monitoring of internal temperature evolution of the lithium-ion coin cell battery during the charge and discharge process[J]. Extreme Mechanics Letters, 2016, 9: 459-466.
- [17] Wang X M, Sone Y, Segami G, et al. Understanding volume change in lithium-ion cells during charging and discharging using *in situ* measurements[J]. Journal of The Electrochemical Society, 2007, 154(1): A14-A21.
- [18] Kirchev A, Guillet N, Brun-Buisson D, et al. Li-ion cell safety monitoring using mechanical parameters: part I. Normal battery operation[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2022, 169(1): 010515.
- [19] Hickey R, Jahns T M. Measuring individual battery dimensional changes for state-of-charge estimation using strain gauge sensors[C]//2019 IEEE Energy Conversion Congress and Exposition (ECCE), September 29-October 3, 2019, Baltimore, MD, USA. New York: IEEE Press, 2019: 2460-2465.
- [20] Cannarella J, Arnold C B. Stress evolution and capacity fade in constrained lithium-ion pouch cells[J]. Journal of Power Sources, 2014, 245: 745-751.
- [21] Li W, Xia Y, Zhu J E, et al. State-of-charge dependence of mechanical response of lithium-ion batteries: a result of internal stress[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2018, 165(7): A1537-A1546.
- [22] Leung P K, Moreno C, Masters I, et al. Real-time displacement and strain mappings of lithium-ion batteries using three-dimensional digital image correlation[J]. Journal of Power Sources, 2014, 271: 82-86.
- [23] Jones E M C, Silberstein M N, White S R, et al. *In situ* measurements of strains in composite battery electrodes during electrochemical cycling[J]. Experimental Mechanics, 2014, 54(6): 971-985.
- [24] Louli A J, Ellis L D, Dahn J R. Operando pressure measurements reveal solid electrolyte interphase growth to rank Li-ion cell performance[J]. Joule, 2019, 3(3): 745-761.
- [25] Verde M G, Baggetto L, Balke N, et al. Elucidating the phase transformation of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ lithiation at the nanoscale[J]. ACS Nano, 2016, 10(4): 4312-4321.
- [26] Yu X H, Feng Z L, Ren Y, et al. Simultaneous operando measurements of the local temperature, state of charge, and strain inside a commercial lithium-ion battery pouch cell[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2018, 165(7): A1578-A1585.
- [27] Li L X, Xie Y Y, Maxey E, et al. Methods for operando

- coherent X-ray diffraction of battery materials at the Advanced Photon Source[J]. *Journal of Synchrotron Radiation*, 2019, 26(1): 220-229.
- [28] Esser M, Rohde G, Rehtanz C. Electrochemical impedance spectroscopy setup based on standard measurement equipment[J]. *Journal of Power Sources*, 2022, 544: 231869.
- [29] Westerhoff U, Kroker T, Kurbach K, et al. Electrochemical impedance spectroscopy based estimation of the state of charge of lithium-ion batteries [J]. *Journal of Energy Storage*, 2016, 8: 244-256.
- [30] Zhang Q M, Huang C G, Li H, et al. Electrochemical impedance spectroscopy based state-of-health estimation for lithium-ion battery considering temperature and state-of-charge effect[J]. *IEEE Transactions on Transportation Electrification*, 2022, 8(4): 4633-4645.
- [31] Babaeiyazdi I, Rezaei-Zare A, Shokrzadeh S. State of charge prediction of EV Li-ion batteries using EIS: a machine learning approach[J]. *Energy*, 2021, 223: 120116.
- [32] Chemali E, Kollmeyer P J, Preindl M, et al. Long short-term memory networks for accurate state-of-charge estimation of Li-ion batteries[J]. *IEEE Transactions on Industrial Electronics*, 2018, 65(8): 6730-6739.
- [33] Zou Y, Hu X S, Ma H M, et al. Combined state of charge and state of health estimation over lithium-ion battery cell cycle lifespan for electric vehicles[J]. *Journal of Power Sources*, 2015, 273: 793-803.
- [34] He H W, Xiong R, Fan J X. Evaluation of lithium-ion battery equivalent circuit models for state of charge estimation by an experimental approach[J]. *Energies*, 2011, 4(4): 582-598.
- [35] Li Y Z, Li Y B, Pei A L, et al. Atomic structure of sensitive battery materials and interfaces revealed by cryo-electron microscopy[J]. *Science*, 2017, 358(6362): 506-510.
- [36] Guo R, Lu L G, Ouyang M G, et al. Mechanism of the entire overdischarge process and overdischarge-induced internal short circuit in lithium-ion batteries[J]. *Scientific Reports*, 2016, 6(1): 1-9.
- [37] Pieczonka N P W, Liu Z Y, Lu P, et al. Understanding transition-metal dissolution behavior in $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ high-voltage spinel for lithium ion batteries[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2013, 117(31): 15947-15957.
- [38] Mehdi B L, Qian J, Nasybulin E, et al. Observation and quantification of nanoscale processes in lithium batteries by operando electrochemical (S)TEM[J]. *Nano Letters*, 2015, 15(3): 2168-2173.
- [39] Wenger M, Waller R, Lorentz V R H, et al. Investigation of gas sensing in large lithium-ion battery systems for early fault detection and safety improvement [C]//IECON 2014-40th Annual Conference of the IEEE Industrial Electronics Society, October 29-November 1, 2014, Dallas, TX, USA. New York: IEEE Press, 2015: 5654-5659.
- [40] Berkes B B, Jozwiuk A, Sommer H, et al. Simultaneous acquisition of differential electrochemical mass spectrometry and infrared spectroscopy data for *in situ* characterization of gas evolution reactions in lithium-ion batteries[J]. *Electrochemistry Communications*, 2015, 60: 64-69.
- [41] Cheng X M, Pecht M. *In situ* stress measurement techniques on Li-ion battery electrodes: a review[J]. *Energies*, 2017, 10(5): 591.
- [42] Rivera-Barrera J, Muñoz-Galeano N, Sarmiento-Maldonado H. SoC estimation for lithium-ion batteries: review and future challenges[J]. *Electronics*, 2017, 6(4): 102.
- [43] Tian H X, Qin P L, Li K, et al. A review of the state of health for lithium-ion batteries: research status and suggestions[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2020, 261: 120813.
- [44] Hodgkinson J, Tatam R P. Optical gas sensing: a review [J]. *Measurement Science and Technology*, 2013, 24(1): 012004.
- [45] Sahota J K, Gupta N, Dhawan D. Fiber Bragg grating sensors for monitoring of physical parameters: a comprehensive review[J]. *Optical Engineering*, 2020, 59(6): 060901.
- [46] Campanella C E, Cuccovillo A, Campanella C, et al. Fibre Bragg grating based strain sensors: review of technology and applications[J]. *Sensors*, 2018, 18(9): 3115.
- [47] 刘帅, 曾琦, 黎超超, 等. 基于飞秒光纤光栅的准分布式高温传感器及应用[J]. *激光与光电子学进展*, 2022, 59(1): 0106007.
- Liu S, Zeng Q, Li C C, et al. Application of quasi-distributed high temperature sensor based on femtosecond fiber Bragg grating[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2022, 59(1): 0106007.
- [48] Yang G, Leitão C, Li Y H, et al. Real-time temperature measurement with fiber Bragg sensors in lithium batteries for safety usage[J]. *Measurement*, 2013, 46(9): 3166-3172.
- [49] Novais S, Nascimento M, Grande L, et al. Internal and external temperature monitoring of a Li-ion battery with fiber Bragg grating sensors[J]. *Sensors*, 2016, 16(9): 1394.
- [50] Nascimento M, Ferreira M S, Pinto J L. Real time thermal monitoring of lithium batteries with fiber sensors and thermocouples: a comparative study[J]. *Measurement*, 2017, 111: 260-263.
- [51] Liu Y B, Liu Z, Mei W X, et al. Operando monitoring Lithium-ion battery temperature via implanting femtosecond-laser-inscribed optical fiber sensors[J]. *Measurement*, 2022, 203: 111961.
- [52] Zhao Y, Liao Y B. Discrimination methods and demodulation techniques for fiber Bragg grating sensors [J]. *Optics and Lasers in Engineering*, 2004, 41(1): 1-18.
- [53] Zhang L, Liu X, Li K, et al. Real-time battery temperature monitoring using FBG sensors: a data-driven calibration method[J]. *IEEE Sensors Journal*, 2022, 22(19): 18639-18648.
- [54] 黄建伟, 刘婷. 光纤荧光温度传感探针的研究进展[J]. *激光与光电子学进展*, 2022, 59(15): 1516023.

- Huang J W, Liu T. Review of research on optical fiber fluorescence temperature probes[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2022, 59(15): 1516023.
- [55] Li H Y, Wei F, Li Y Z, et al. Optical fiber sensor based on upconversion nanoparticles for internal temperature monitoring of Li-ion batteries[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2021, 9(41): 14757-14765.
- [56] Fujimoto S, Uemura S, Imanishi N, et al. Oxygen concentration measurement in the porous cathode of a lithium-air battery using a fine optical fiber sensor[J]. *Mechanical Engineering Letters*, 2019, 5: 19-95.
- [57] Macchi E G, Tosi D, Braschi G, et al. Optical fiber sensors-based temperature distribution measurement in *ex vivo* radiofrequency ablation with submillimeter resolution[J]. *Journal of Biomedical Optics*, 2014, 19(11): 117004.
- [58] Thomas P J, Hellevang J O. A high response polyimide fiber optic sensor for distributed humidity measurements [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2018, 270: 417-423.
- [59] Liu T, Li H, Ai F, et al. Ultra-high resolution distributed strain sensing based on phase-OTDR[C]//2019 Optical Fiber Communications Conference and Exhibition (OFC), March 3-7, 2019, San Diego, CA, USA. New York: IEEE Press, 2019.
- [60] Lu P, Lalam N, Badar M, et al. Distributed optical fiber sensing: review and perspective[J]. *Applied Physics Reviews*, 2019, 6(4): 041302.
- [61] Vergori E, Yu Y F. Monitoring of Li-ion cells with distributed fibre optic sensors[J]. *Procedia Structural Integrity*, 2019, 24: 233-239.
- [62] Yu Y F, Vergori E, Worwood D, et al. Distributed thermal monitoring of lithium ion batteries with optical fibre sensors[J]. *Journal of Energy Storage*, 2021, 39: 102560.
- [63] Yu Y F, Vincent T, Sansom J, et al. Distributed internal thermal monitoring of lithium ion batteries with fibre sensors[J]. *Journal of Energy Storage*, 2022, 50: 104291.
- [64] Koerver R, Zhang W B, de Biasi L, et al. Chemo-mechanical expansion of lithium electrode materials - on the route to mechanically optimized all-solid-state batteries[J]. *Energy & Environmental Science*, 2018, 11(8): 2142-2158.
- [65] Sommer L W, Kiesel P, Ganguli A, et al. Fast and slow ion diffusion processes in lithium ion pouch cells during cycling observed with fiber optic strain sensors[J]. *Journal of Power Sources*, 2015, 296: 46-52.
- [66] Bae C J, Manandhar A, Kiesel P, et al. Monitoring the strain evolution of lithium-ion battery electrodes using an optical fiber Bragg grating sensor[J]. *Energy Technology*, 2016, 4(7): 851-855.
- [67] Li Y P, Zhang Y, Li Z, et al. Operando decoding of surface strain in anode-free lithium metal batteries via optical fiber sensor[J]. *Advanced Science*, 2022, 9(26): 2203247.
- [68] Peng J, Zhou X, Jia S H, et al. High precision strain monitoring for lithium ion batteries based on fiber Bragg grating sensors[J]. *Journal of Power Sources*, 2019, 433: 226692.
- [69] Flores R, Janeiro R, Viegas J. Optical fibre Fabry-Pérot interferometer based on inline microcavities for salinity and temperature sensing[J]. *Scientific Reports*, 2019, 9(1): 9556.
- [70] Zhu C, Huang J. A miniaturized optical fiber tip high-temperature sensor based on concave-shaped Fabry-Perot cavity[J]. *Proceedings of SPIE*, 2019, 10982: 1098236.
- [71] 彭敏, 鲁志琪, 刘昌宁. FP腔与MZI级联的三参量同时测量的光纤传感器[J]. *光学学报*, 2023, 43(1): 0106003.
- Peng M, Lu Z Q, Liu C N. Fiber optic sensor for simultaneous measurement of three parameters in FP cavity and MZI cascade[J]. *Acta Optica Sinica*, 2023, 43(1): 0106003.
- [72] Duan D W, Rao Y J, Hou Y S, et al. Microbubble based fiber-optic Fabry-Perot interferometer formed by fusion splicing single-mode fibers for strain measurement [J]. *Applied Optics*, 2012, 51(8): 1033-1036.
- [73] Sun B, Wang Y P, Qu J L, et al. Simultaneous measurement of pressure and temperature by employing Fabry-Perot interferometer based on pendant polymer droplet[J]. *Optics Express*, 2015, 23(3): 1906-1911.
- [74] Nascimento M, Novais S, Ding M S, et al. Internal strain and temperature discrimination with optical fiber hybrid sensors in Li-ion batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2019, 410/411: 1-9.
- [75] Leung A, Shankar P M, Mutharasan R. A review of fiber-optic biosensors[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2007, 125(2): 688-703.
- [76] Feng D J, Zhang M S, Liu G X, et al. D-shaped plastic optical fiber sensor for testing refractive index[J]. *IEEE Sensors Journal*, 2014, 14(5): 1673-1676.
- [77] Wu Y H, Deng X H, Li F, et al. Less-mode optic fiber evanescent wave absorbing sensor: parameter design for high sensitivity liquid detection[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2007, 122(1): 127-133.
- [78] Vijayan A, Fuke M, Hawaldar R, et al. Optical fibre based humidity sensor using co-polyaniline clad[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2008, 129(1): 106-112.
- [79] Batumalay M, Harith Z, Rafea H A, et al. Tapered plastic optical fiber coated with ZnO nanostructures for the measurement of uric acid concentrations and changes in relative humidity[J]. *Sensors and Actuators A: Physical*, 2014, 210: 190-196.
- [80] Ghannoum A, Norris R C, Iyer K, et al. Optical characterization of commercial lithiated graphite battery electrodes and *in situ* fiber optic evanescent wave spectroscopy[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(29): 18763-18769.
- [81] Ghannoum A, Iyer K, Nieva P, et al. Fiber optic monitoring of lithium-ion batteries: a novel tool to understand the lithiation of batteries[C]//2016 IEEE SENSORS, October 30-November 3, 2016, Orlando, FL, USA. New York: IEEE Press, 2017.
- [82] Ghannoum A, Nieva P, Yu A P, et al. Development of embedded fiber-optic evanescent wave sensors for optical

- characterization of graphite anodes in lithium-ion batteries [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2017, 9(47): 41284-41290.
- [83] Ghannoum A, Nieva P. Graphite lithiation and capacity fade monitoring of lithium ion batteries using optical fibers [J]. Journal of Energy Storage, 2020, 28: 101233.
- [84] Lao J J, Sun P, Liu F, et al. *In situ* plasmonic optical fiber detection of the state of charge of supercapacitors for renewable energy storage[J]. Light: Science & Applications, 2018, 7(1): 1-11.
- [85] Qian S Y, Chen X L, Jiang S Y, et al. Direct detection of charge and discharge process in supercapacitor by fiber-optic LSPR sensors[J]. Nanophotonics, 2020, 9(5): 1071-1079.
- [86] Cao-Paz A M, Marcos-Acevedo J, del Río-Vázquez A, et al. A multi-point sensor based on optical fiber for the measurement of electrolyte density in lead-acid batteries [J]. Sensors, 2010, 10(4): 2587-2608.
- [87] Nedjalkov A, Meyer J, Gräfenstein A, et al. Refractive index measurement of lithium ion battery electrolyte with etched surface cladding waveguide Bragg gratings and cell electrode state monitoring by optical strain sensors[J]. Batteries, 2019, 5(1): 30.
- [88] Tanaka N, Bessler W G. Numerical investigation of kinetic mechanism for runaway thermo-electrochemistry in lithium-ion cells[J]. Solid State Ionics, 2014, 262: 70-73.
- [89] Lochbaum A, Kiesel P, Wilko L, et al. Embedded fiber optic chemical sensing for internal cell side-reaction monitoring in advanced battery management systems[J]. MRS Online Proceedings Library, 2014, 1681(1): 8-13.
- [90] Li Z S, Wang S C, Bin W, et al. Design of *in situ* monitor system for lithium-ion battery based on multifunctional fiber[J]. Proceedings of SPIE, 2018, 10846: 108460N.