

锂离子电池日历老化机制的研究进展

龚正良^{1*}, 温芳梅¹, 汤士军¹, 胡泳钢²

(1. 厦门大学能源学院, 福建 厦门 361102; 2. 厦门大学化学化工学院, 福建 厦门 361005)

摘要: [背景] 锂离子电池凭借其低成本和高能量密度, 在当今清洁和高效能源领域发挥着越来越重要的作用. 然而, 电动汽车和储能电站的电池日历老化现象会显著影响其使用寿命. 因此, 深入了解锂离子电池的日历老化机制, 对改进电池管理系统和优化电池制造工艺, 提升电池综合性能至关重要. [进展] 本文总结了近年来锂离子电池日历老化的研究进展, 归纳和探讨了环境温度、存储时间、荷电状态和动态存储条件对锂离子电池日历老化的影响. 此外, 从负极固体电解质界面的生长、存储过程电解液的分解和正极过渡金属的溶出等方面总结了锂离子电池日历老化机制和相关表征技术, 分析了不同老化机制对电池性能的影响, 并总结了日历老化模型的研究进展. [展望] 目前日历老化的研究仍存在实际工况下电池老化行为不明确、缺乏老化过程定量表征等问题, 通过设计合理的日历老化路径, 结合先进的表征技术, 有望深入理解锂离子电池的日历老化机制, 为锂离子电池的设计和寿命预测提供理论依据和参考.

关键词: 锂离子电池; 日历老化; 老化因素; 老化机制

中图分类号: O646

文献标志码: A

文章编号: 0438-0479(2025)01-0031-14

Research progress on calendar aging mechanism of lithium-ion batteries

GONG Zhengliang^{1*}, WEN Fangmei¹, TANG Shijun¹, HU Yonggang²

(1. College of Energy, Xiamen University, Xiamen 361102, China; 2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract: [Background] In recent years, with the rapid development of energy storage systems, lithium-ion batteries have become crucial for the energy storage applications due to their low cost and high energy density. However, prolonged periods of inactivity in electric vehicles and energy storage power stations lead to calendar aging in these batteries. During storage, complex chemical and electrochemical processes cause self-discharge inside the batteries, resulting in capacity degradation and increased resistance, which significantly affect battery lifetime. Therefore, a comprehensive understanding of the aging mechanisms in lithium-ion batteries is essential for enhancing battery management systems and optimizing manufacturing processes to improve overall performance of batteries. [Progress] This paper provides an overview of recent research progress on the factors influencing calendar aging and aging mechanisms of lithium-ion batteries, emphasizing the effects of ambient temperature, storage time, state of charge (SOC), and dynamic storage. Calendar aging accelerates with increased temperature, storage time, and SOC, resulting in varied aging behaviors under different conditions. The relationship between capacity fade and time is non-linear during storage, with the battery capacity decaying faster initially and then slowing over time. The aging behaviors differ significantly between high and low temperature storage. High temperature storage markedly accelerates the aging rate of the battery, while low temperature storage slows the parasitic reactions rate and reduces the self-discharge rate. The effect of storage SOC on battery capacity aging can be categorized into three regions, including low, medium, and high SOC ranges. Batteries stored at high SOC experience greater capacity degradation,

收稿日期: 2024-06-24 录用日期: 2024-11-05

基金项目: 国家重点研发计划(2021YFB2401800)

* 通信作者: zlgong@xmu.edu.cn

引文格式: 龚正良, 温芳梅, 汤士军, 等. 锂离子电池日历老化机制的研究进展[J]. 厦门大学学报(自然科学版), 2025, 64(1): 31-44.

Citation: GONG Z L, WEN F M, TANG S J, et al. Research progress on calendar aging mechanism of lithium-ion batteries[J]. J Xiamen Univ Nat Sci, 2025, 64(1): 31-44. (in Chinese)



whereas those stored at low SOC show minimal degradation. During dynamic storage aging, battery aging conditions constantly vary throughout the testing procedure, providing data that more accurately depict battery aging behaviors under real operation conditions. The different sequences of temperatures and SOC's have a minor effect on aging behavior, whereas varying sequences of storage and cyclic aging affect the overall aging of the battery. In addition, the mechanisms of calendar aging and related characterization techniques of lithium-ion batteries are analyzed in terms of the solid electrolyte interphase (SEI) on the anode, electrolyte decomposition, and the dissolution of transition metals in the cathode. As the storage time increases, the SEI thickens, with high temperature storage leading to the transformation of the organic component into a denser inorganic component of the SEI. Furthermore, electrolyte decomposition accelerates at elevated temperatures and high SOC, and the interface reactions between the electrolyte and electrodes are aggravated, enhancing the reaction activity of electrolyte decomposition. The dissolution of transition metals in the cathode is significantly influenced by calendar aging conditions as well, which increases with higher temperatures, SOC, and longer storage time. Moreover, the various structures of cathode active materials also have impact on transition metals dissolution. Finally, research progress on calendar aging model is summarized. Empirical data-based models suggest a square root relationship between calendar aging capacity degradation and time, consistent with SEI growth observed during calendar aging.

[**Perspective**] Current research on calendar aging still faces challenges, such as unclear aging behaviors of batteries under practical operation conditions and the lack of quantitative characterization of the aging process. Integrating a reasonable-designed calendar aging path with advanced characterization techniques is expected to provide a comprehensive understanding of the calendar aging mechanisms in lithium-ion batteries. Such efforts can serve as a foundational basic and reference for improving battery design and lifespan prediction.

Keywords: lithium-ion battery; calendar aging; aging factor; aging mechanism

锂离子电池由于其能量密度高,自放电率较低和循环寿命长等优点,成为便携式电子设备、电动汽车和分布式及电网级规模储能系统等各种应用中不可或缺的组件^[1-6].但在日常的使用和存储过程中,由于内部副反应的发生,锂离子电池不可避免出现老化现象,通常表现为电池容量衰减和内阻上升;且当电池暴露在极端环境时,老化现象更为显著^[7-9].明晰和缓解这些老化过程对于提高锂离子电池的可靠性、安全性以及延长使用寿命至关重要.通常来说,电池的老化可以分为循环老化和日历老化^[10-12].循环老化是指电池在充放电循环过程中发生的性能退化,是化学和电化学反应的耦合.循环老化不仅受到电解液分解和固体电解质界面(solid electrolyte interphase, SEI)生长的影响,在充放电循环中锂离子频繁的嵌入和脱出还会导致电极材料的结构发生变化,从而引起电池活性材质的损失.日历老化则是指电池在长时间静置或存储的过程中,内部化学反应的进行导致电池性能的衰退,而存储过程中高温/高荷电状态(state of charge, SOC)引起的 SEI 形成和持续增厚导致的活性锂损失是造成容量损失的主要原因.

日历老化对于电池长时间处于待机模式的应用尤其重要,如长时间停放的电动汽车有 80% 时间处于非工作状态,固定式储能系统也是长时间处于静置状态或低电流密度的运行状态^[13],电池在存储期间的日历老化现象同样会对电池寿命造成重要影响.因此,本文从老化因素对电池的影响及老化机制的分析两

方面对锂离子电池的日历老化研究进展进行综述和展望,以便更好地理解锂离子电池日历老化行为.

1 锂离子电池日历老化

锂离子电池是一种动态的电化学系统,随着时间推移或在不同条件下使用时,其内部状态会发生变化,外在表现为锂离子电池的老化现象^[14].电池在开路状态下存储时会经历自放电过程,造成可逆和不可逆容量衰减.不可逆容量衰减表明锂离子在存储过程中的永久损耗,而可逆容量衰减可通过后续循环重新恢复.锂离子电池的自放电速率常受存储条件影响,因此可通过改变存储条件来加速或减慢电池老化.

锂离子电池日历老化过程涉及一系列复杂的化学/电化学过程,包括 SEI 生长、电解液分解、过渡金属离子溶解和电极材质退化等,这些过程受到温度^[15]、时间、SOC 和电池所使用的化学体系等各种因素的影响^[16-17].随着老化的进行,电池通常会会出现容量下降和阻抗上升的现象.为了更直观地对比锂离子电池不同的老化状态,通常把老化前后的容量和内阻变化作为判断电池老化状态的指标.通过测试老化前后电池的性能,可以得到电池的健康状态(state of health, SOH),从而判断电池的健康寿命状况^[18].电池存储在不同条件下时其老化行为通常会有所差别,老化机制相应改变,为此需要综合利用各种表征方法

分析内在的老化机制, 从而更好地理解电池日历老化行为。

2 不同老化因素的影响

温度、存储时间、SOC 和存储路径是影响锂离子电池日历老化的主要因素(图 1)。一般来说, 日历老化会随着存储温度的升高、存储时间的增加以及 SOC 的升高而加剧。存储路径的不同也会影响锂离子电池的日历老化寿命。电池存储过程中, 负极 SEI 增厚导致的活性锂损失是主要的老化机制。高温存储会加速电池内部化学反应的发生, 导致电解液的分解和 SEI 的快速生长, 从而加速电池的容量衰减和性能下降。电池的日历老化速率和存储期间 SEI 的生长速度密切相关, 因此温度是影响电池日历老化的关键因素。

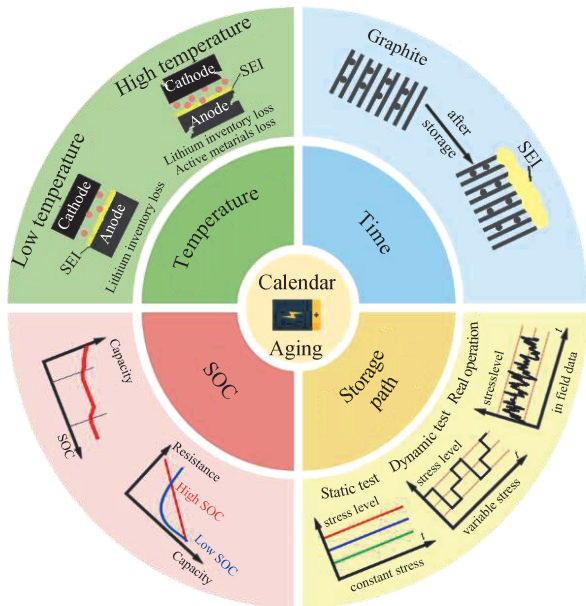


图 1 影响锂离子电池日历老化的因素

Fig. 1 Influence factors of calendar aging of lithium-ion batteries

2.1 温度

在锂离子电池应用过程中, 温度是最常见的影响日历老化的因素^[8,13,19-29]。锂离子电池的日历老化随着温度的升高而加快, 高温存储会显著加速电池老化速率; 反之, 低温存储可减缓电池的寄生反应速率, 降低自放电率, 最终延长电池的使用寿命。

高温存储下锂离子电池的日历老化行为和老化机制的研究最为广泛^[8,19-24,30-31]。随着存储温度的升高, 电池容量衰减速度加快, 并伴随内阻的升高。Hu

等^[22]将 $\text{LiNi}_{0.87}\text{Co}_{0.11}\text{Al}_{0.02}\text{O}_2$ (NCA) 电池在 45, 60 和 75 °C 下分别存储 30 d, 分析其容量衰减行为的变化, 以研究高温对电池老化的影响, 结果如图 2(a) 所示, 随着存储温度的升高, 电池容量衰减和电压降均增加, 表明温度升高会加速电池的日历老化。类似地, Wu 等^[23]将 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ (NMC811) 电池存储在不同温度下, 也发现随着温度的升高电池老化加快。为了研究实际的高温条件下的电池老化行为, Saeed 等^[8]将电池置于户外的不同条件下存储, 同样观察到高温对电池日历老化有明显的加速作用。

相比于高温对锂离子电池日历老化的影响, 低温存储时电池的容量衰减速度较慢, 相关研究较少^[13,24-25]。Zhang 等^[13]将 LiCoO_2 (LCO) 电池存储在 5~45 °C 范围内 10 个月, 发现存储温度的升高会显著加快电池容量衰减速度。Naumann 等^[30]测试了 LiFePO_4 (LFP)/石墨电池在 0~60 °C 范围内存储 885 d 的日历老化行为, 结果如图 2(b) 所示, 电池在高温和低温下存储表现出不同的老化现象: 存储温度较低时电池容量衰减速度和时间呈线性关系, 而在高温下存储电池的容量衰减速度和时间呈非线性关系。日历老化过程中 SEI 的生长是导致活性锂损失和容量衰减的主要因素: 当存储温度较低时, 电解液的分解速度较慢, 随着存储时间的增加, SEI 缓慢增长, 其厚度整体变化相对较小, 电池容量衰减速度和时间呈线性关系; 而在高温下存储时, 电解液分解加剧, 导致 SEI 厚度迅速增加, 电解液在界面的分解速率逐渐下降, 此时 SEI 的生长速度逐渐减缓, 因此在高温下存储时, 电池的容量衰减呈现出前期快速衰减、后期衰减较慢的非线性关系。Sun 等^[25]分析了 NMC811 电池在更低温度(-20 和 -40 °C) 下的日历老化行为, -40 °C 下表现出最低的日历老化行为, 可见低温存储会减慢锂离子电池内部的寄生反应速率, 降低电池存储时的自放电现象, 减缓电池容量衰减。

上述不同存储温度下的日历老化研究表明, 高温会加剧电池日历老化, 而低温能延长电池的存储寿命, 高温和低温存储表现出不同的老化机制。Zhang 等^[13]通过研究发现低温下主要是由存储过程的活性锂损失和内阻升高导致的容量衰减, 在高温存储时除活性锂损失外, 还存在着负极活性物质损失。该研究主要基于阻抗和半电池的电化学数据分析老化机制, 还需结合其他更直观有效的表征进一步解析高低温存储下老化机制的差异。

2.2 存储时间

锂离子电池的日历老化受存储时间的影响很大,

电池存储时间越长,容量下降越多,内阻上升越大. Grolleau 等^[31]研究了 15 Ah 的商业 LFP/石墨电池的存储老化行为,将电池存储在不同温度(30, 45 和 60 °C)和 SOC(30%, 65% 和 100%)下 450 d 后进行日历老化分析. 在不同条件下存储,电池的容量随着时间的增加逐渐降低,温度较低时电池容量衰减速度和时间的关系呈线性关系;但当存储温度升高到 60 °C 时,电池在存储前期容量衰减速度较快,存储后期逐渐减慢,存储过程电池容量的衰减和时间的平方根呈非线性关系.

在其他研究中也观察到容量衰减和时间的非线性变化关系. Naumann 等^[30]对 LFP/石墨电池的存储老化研究[图 2(b)]表明,随着存储时间增加,电池容量下降,内阻升高,在 60 °C 下容量衰减和时间呈非线性关系. Zhu 等^[32]对 24 Ah 的商用 LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O₂ (NMC111)/石墨软包电池在 55 °C 下进行加速日历老化研究,不同存储条件下电池的放电容量实验数据和拟合结果如图 2(c)和(d)所示,存储过程的容量衰减和时间的平方根($t^{1/2}$)呈线性相关.

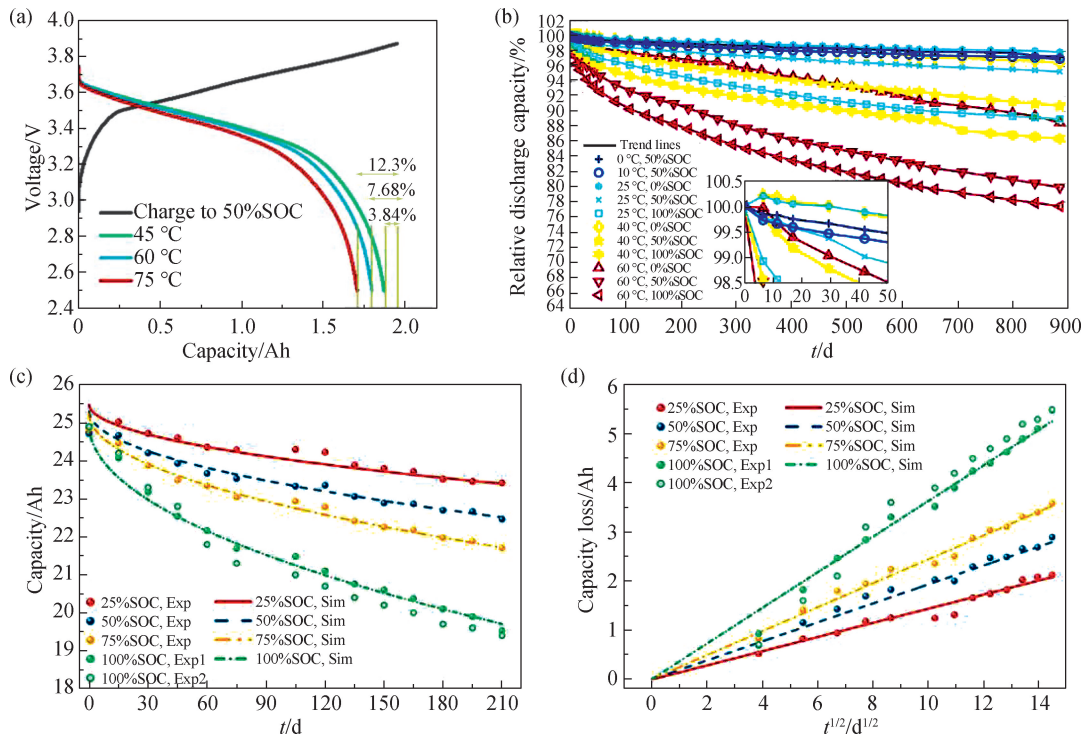


图 2 NCA 电池存储前充电曲线和不同温度(45,60 和 75 °C)下存储 30 d 后的放电曲线^[22](a);LFP 电池在不同温度和 SOC 下储存 885 d 的电池放电容量变化^[30](b);55 °C 下,NMC111/石墨软包电池在不同 SOC 存储条件下,电池的放电容量实验数据结果(符号)和模型拟合结果(线条)之间的对比^[32](c);电池存储过程的容量损失和 $t^{1/2}$ 呈线性相关^[32](d)
Fig. 2 Charge curve before storage and discharge curves after storage for 30 d at different temperatures (45,60 and 75 °C) for NCA cells^[22] (a);discharge capacity of LFP cells over 885 d under different storage SOC and temperatures^[30] (b); comparison of calendar aging model results (lines) with experimental data (symbols) in terms of variation of NMC111/graphite pouch cells discharge capacity during 55 °C storage under different SOC^[32] (c); capacity loss during battery storage and $t^{1/2}$ are linearly related^[32] (d)

2.3 SOC

电池的 SOC 是影响锂离子电池日历老化的另一重要因素. 许多日历老化研究^[21-22, 33-37]把 SOC 的影响和温度结合起来分析. Zheng 等^[33]分析不同温度下 SOC 对电池容量的影响发现:电池存储 SOC 越高,容量衰减越快;在 25 °C 时,不同 SOC 存储对电池老化行为的影响较小,但当存储温度升高时,更高的 SOC 会显著加速电池的老化.

电池日历老化的测试通常是选取代表性 SOC(如 0%, 50% 和 100%)作为老化条件研究,因此对 SOC 如何影响电池日历老化的理解不够深入. Keil 等^[34]针对这一问题,将存储 SOC 从 0~100% 细分为 16 个值,如图 3(a~f)所示,并分别对 NCA、NMC111 和 LFP 电池进行 10 个月的存储测试,结果表明:电池日历老化的容量衰减行为整体上随着 SOC 增加呈加快的趋势,但又并非简单的线性关系. 根据对日历老化

的加速效果可将 SOC 划分成 3 个不同区域,分别是低 SOC、中等 SOC 和高 SOC 范围,不同区域的 SOC 表现出不同容量衰减行为. 以 LFP 电池为例,在 <40% 的低 SOC 范围内存储时,SOC 升高会加速电池存储过程的容量衰减;在 40%~70% 的 SOC 范围内出现一个平台区,SOC 升高对电池容量衰减影响较小;在 >70% SOC 的范围内,随着 SOC 的升高同样会出现明显的老化加速行为. 不同正极材料可能会表现出不同的 SOC 区域,但衰减趋势是类似的.

电池容量衰减和存储 SOC 的非线性关系对应于不

同的老化机制. 存储过程电池的容量和阻抗变化往往能最直观地体现电池的老化行为. Su 等^[38]使用阻抗-容量 ($R-Q$) 曲线区分电池在不同 SOC 存储下老化模式的差异,如图 3(g~i)所示,分别为 NMC/石墨电池在 95% 和 80% SOC 下存储 240 d 的容量衰减情况及对应的 $R-Q$ 曲线. 在 $R-Q$ 曲线 I 中容量和电阻呈线性关系,对应于电池在 95% SOC 下存储的老化模式;而 $R-Q$ 曲线 II 表明在 40%, 60% 和 80% SOC 下存储的电池容量和电阻呈抛物线关系. $R-Q$ 曲线的不同说明在 95% SOC 下存储的电池老化模式与其他 SOC 下的老化模式存在差异.

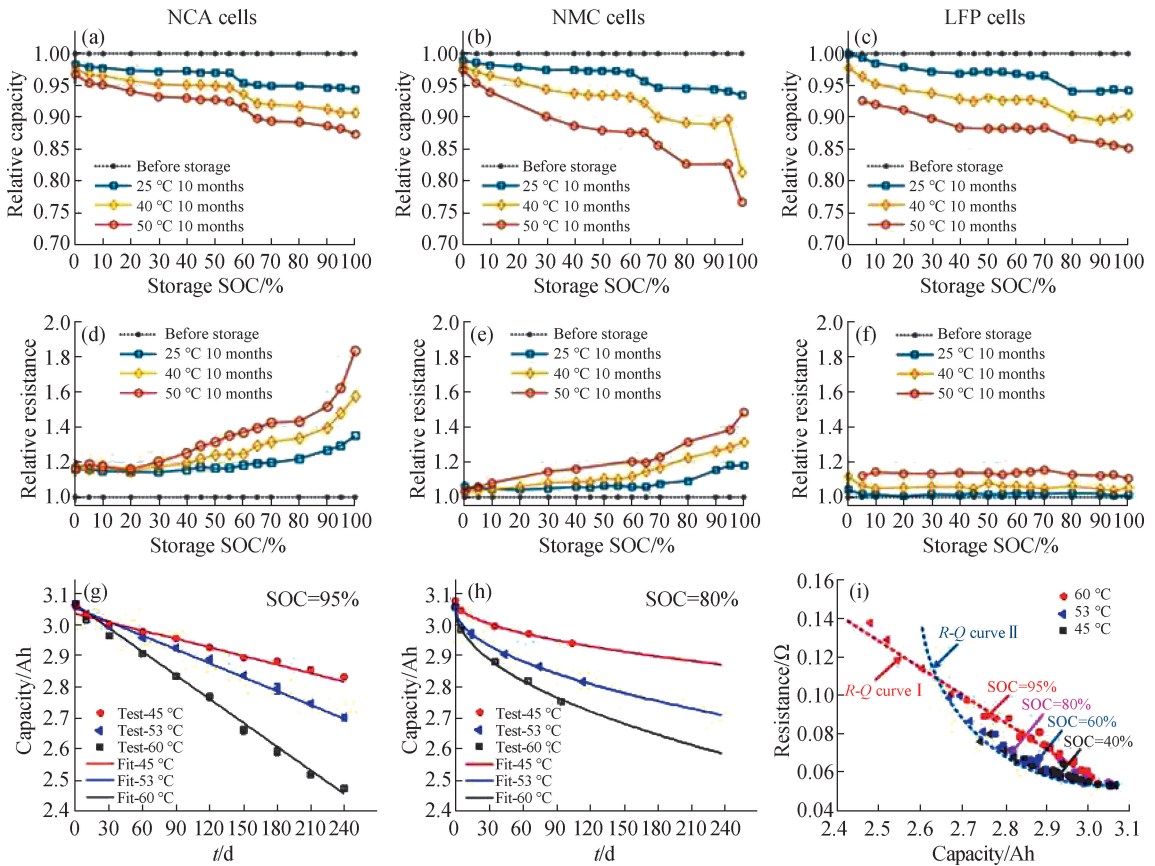


图 3 不同 SOC 和温度下电池在存储 10 个月后的容量衰减和内阻变化;NCA 电池(a,d)、NMC 电池(b,e)、LFP 电池(c,f)^[34]; NMC/石墨电池在 95% 和 80% SOC 下存储 240 d 的容量变化(g,h)以及老化过程电池内阻和容量变化关系(i)^[38]

Fig. 3 Capacity fade and change of internal resistances after 10 months of storage at various SOC and temperatures: NCA cells (a,d),NMC cells (b,e),LFP cells (c,f)^[34]; the capacity change of NMC/graphite cells storage at 95% and 80% SOC for 249 d (g,h),and the correlation between the cell resistance and the capacity during the aging process at different SOC (i)^[38]

2.4 动态存储老化测试

目前日历老化的研究集中于温度、SOC 等因素保持不变的静态条件下开展,但在实际应用中电池所处的环境通常是在不断变化的^[30,38-44],实验研究中单一应力的静态测试并不能很好地阐明实际情况下的电池老化行为. Röder 等^[41]对锂离子电池老化路径的相

关研究进行总结,指出电池从静态测试到实际运行,影响电池日历老化的因素是不断增加的[图 4(a)]. 相比于静态测试,动态老化测试得到的老化数据更接近实际条件下的数据,因此有必要在动态存储条件下进行老化测试. 研究电池动态存储老化的路径依赖性可为电池寿命预测提供更准确的参考.

在动态存储老化过程中,同一个电池的测试温度和 SOC 随测试进程发生变化. Sarasketa-Zabala 等^[39] 基于 LFP/石墨电池在不同温度和 SOC 下的老化趋势建立相关的日历老化模型,模拟老化过程 SEI 的生长和对应的 LLI,并对电池在不同温度和 SOC 下进行动态存储测试,验证了日历老化模型在老化应力变化下的准确性,但在老化路径的设计上缺乏对比性,需要更深入地探讨日历老化的路径依赖性.

Su 等^[38]进一步探究了 NMC/石墨电池日历老化的路径依赖性,具体实验设计如图 4(b)所示,电池所经历的老化条件主要是温度和 SOC 顺序不同,结果表明:高温下日历老化的容量衰减在不同路径下差异不大,老化条件的改变对电池日历老化影响较小,但 SOC 的顺序不同会导致电池的内阻出现差异. 由于电池存储过程中 SEI 的形成和生长是主要的老化机制,不同老化路径下相似的容量衰减行为可能对应于相同的 SEI 生长厚度,但 SEI 组分的差异可能是造成不同 SOC 下电池内阻变化的原因^[33].

除存储过程中温度和 SOC 的变化外,电池在使用

前通常会经历长时间的存储,其前期存储条件会影响电池的循环寿命,因此研究不同条件存储后电池的循环性能可为锂离子电池选择合适的存储条件提供指导,减少对电池循环寿命的影响.

Cai 等^[45]将 NMC111/石墨电池在 4 和 25 °C 下存储不同时间后进行相同的充放电循环测试,电池的循环老化受到初始存储状态的影响,电池在存储阶段的时间越长、存储的温度越高,相同条件下循环老化的速率越快. 同时,不同循环和存储顺序对电池容量衰减也有影响^[41-44,46]. Gering 等^[40]研究了功率脉冲和日历老化的组合对电池老化的影响. Dubarry 等^[44]则提出了关联日历老化和循环老化的 12 种老化路径. 他们的研究表明电池在经历不同的老化路径后老化行为会出现差异,但并未给出明确的日历老化和循环老化的路径依赖关系.

Raj 等^[42]进一步研究了不同电流倍率(0.25 和 0.50 C)下日历和循环老化的顺序对 NCA/石墨电池性能的影响,发现在 0.50 C 电流倍率下,老化路径对电池整体容量衰减的影响更明显. Rogge 等^[43]也设计

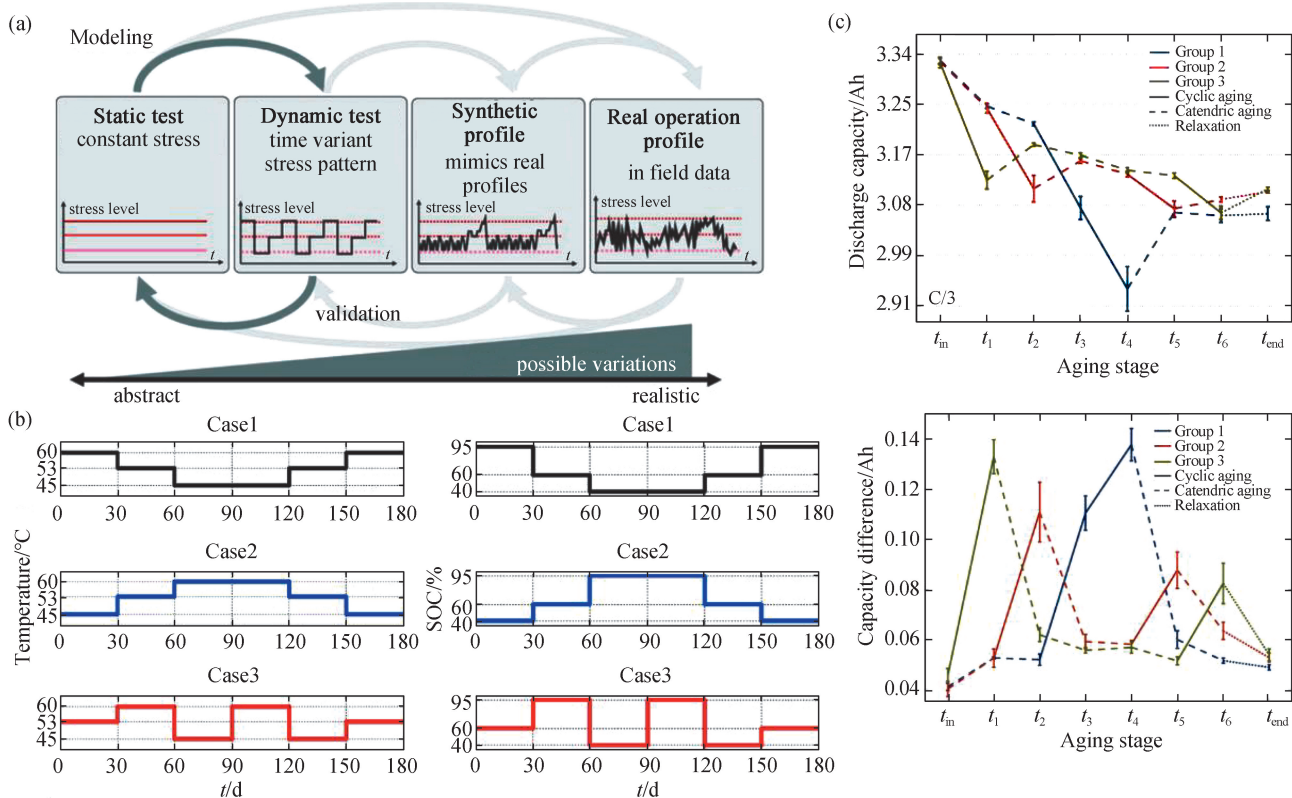


图 4 电池运行特征描述的不同层次^[41](a),NMC 电池存储过程动态温度老化测试和动态 SOC 老化测试^[38](b), 电池在不同老化路径的放电容量变化和 C/15 和 C/3 倍率下的容量差异分析(CDA)^[43](c)

Fig. 4 Illustration of different levels of abstractions for characterizing battery operation^[41](a),dynamic temperature and SOC storage aging tests of NMC cells^[38](b),discharge capacity results of different aging paths and capacity differences analysis (CDA) at C/15 and C/3^[43](c)

实验验证 Röder 等^[41]提出的老化路径,以确定锂离子电池老化的路径依赖性,共设计了 3 组不同的老化路径,每个路径包括 2 个循环老化阶段和 4 个日历老化阶段,按不同的顺序进行老化.如图 4(c)所示,电池老化阶段的顺序会影响整体的老化行为,具体表现在容量和内阻上的差异:第 1 组电池(Group 1)由于经历了 2 个连续的循环老化过程,和其他组的电池相比表现出更高的容量衰减,并在所有经历循环老化后的日历老化阶段电池均表现出容量恢复行为.老化测试结果表明简单的 SOH 并不足以描述电池经历不同老化路径下的老化行为,因此本课题组^[38]提出 CDA 方法以解释老化路径依赖性,CDA 通过计算电池在 C/15 和 C/3 倍率下的容量差异得到,Group 1 在经历连续的循环老化后表现出更大的容量差异值,表明电芯中锂的不均匀性更显著;此外,电池在不同老化阶段的差分电压分析(differential voltage analysis, DVA)曲线上峰的变化表明,随着老化的进行,正极特征峰整体向低 SOC 偏移,负极特征峰则是逐渐模糊和消失,这主要归因于活性材料中锂的不均匀分布.结合老化过程的 CDA 和 DVA 结果,老化过程锂的不均匀分布可能是造成老化路径差异的原因.

2.5 不同电池体系日历老化行为差异

除存储条件的影晌外,不同电池体系之间的日历老化行为也有所差异,目前对于不同材料电池的日历老化行为差异的研究较少,主要基于单一的电池体系(包括 LFP、LCO、NMC、NCA 等)开展研究工作,表 1 总结了相关文献中不同体系的电池在经历不同日历老化条件后老化行为的差异,由于不同文献中电池日历老化可能并未覆盖所有条件,不同材料体系电池日历老化行为的差异仅基于目前已有文献中常见的老化条件进行对比分析.Keil 等^[34]对 NCA、NMC 和 LFP 3 个体系的电池分别进行不同 SOC 的存储测试,结果如图 3(a~f)所示,与 LFP 和 NCA 电池相比,NMC

电池整体容量衰减速度更快,当 SOC 升高,特别是当电池在 100%SOC 下存储时电池容量衰减显著加快,表明 NMC 电池受到存储 SOC 的影响更大;在不同温度下存储时,NMC 和 LFP 电池的老化比 NCA 受温度的驱动更明显;而对 LCO 电池的日历老化研究表明,温度对存储老化的影响大于 SOC 的影响.

总的来说,锂离子电池的存储条件和电池体系的差异对其日历老化有很大的影响.电池的日历老化随着存储温度和存储时间的增加而加剧,存储过程的容量衰减高温下与时间的平方根呈线性相关.电池存储在较高的 SOC 也会加剧电池日历老化行为,从而影响电池的日历老化寿命.除静态日历老化测试外,动态老化测试的研究也越来越深入,电池初始的存储时间越长,存储温度越高,电池的循环容量衰减速率越快,因此电池应尽量避免长时间的存储,且低温存储可降低长时间存储带来的老化问题.动态老化测试能够模拟更接近电池实际应用情况下的老化,但如何通过合理设计老化路径以获得准确的结果仍需对老化机制具有更清晰的认识和理解.

3 日历老化机制分析和表征

不同老化应力下的容量衰减是由不同物理或化学反应机制引起的.如图 5(a)所示,Birkel 等^[52]概括了目前报道的锂离子电池正极和负极的主要老化反应,电极界面和电解液在存储过程发生化学反应,导致负极上 SEI 的形成和生长^[32,53-55]、电解液的分解^[22,56-57]和正极上过渡金属的溶解^[58-59]等.不同老化过程的化学反应可进一步总结为 3 种常见老化模式,即活性锂损失、活性材质损失和电池阻抗增加^[60-61].

为了进一步研究电池的老化模式,电池的表征技术发展至关重要.目前已有许多表征技术^[62-64]用于分析电池日历老化机制,包括非破坏性表征分析和事后表征分析.非破坏性表征可以在不损坏电池的情况下对电池进行分析,从而解析电池的退化情况,并提供老化模式信息.表征锂离子电池日历老化常用的非破坏性表征分析方法包括:增量容量分析(incremental capacity analysis, ICA)^[30,34,65]、DVA^[49]和电化学阻抗谱(electrochemical impedance spectroscopy, EIS)^[26,30,33].相对而言,事后分析通常需要拆解电池去分析相关电池组分的变化情况,从而为分析电池老化机制提供更直观的证据.主要的事后分析技术包括 X 射线衍射(X-ray diffraction, XRD)技术^[27]、扫描电子显微镜(scanning electron microscope, SEM)^[28]、X 射线光电

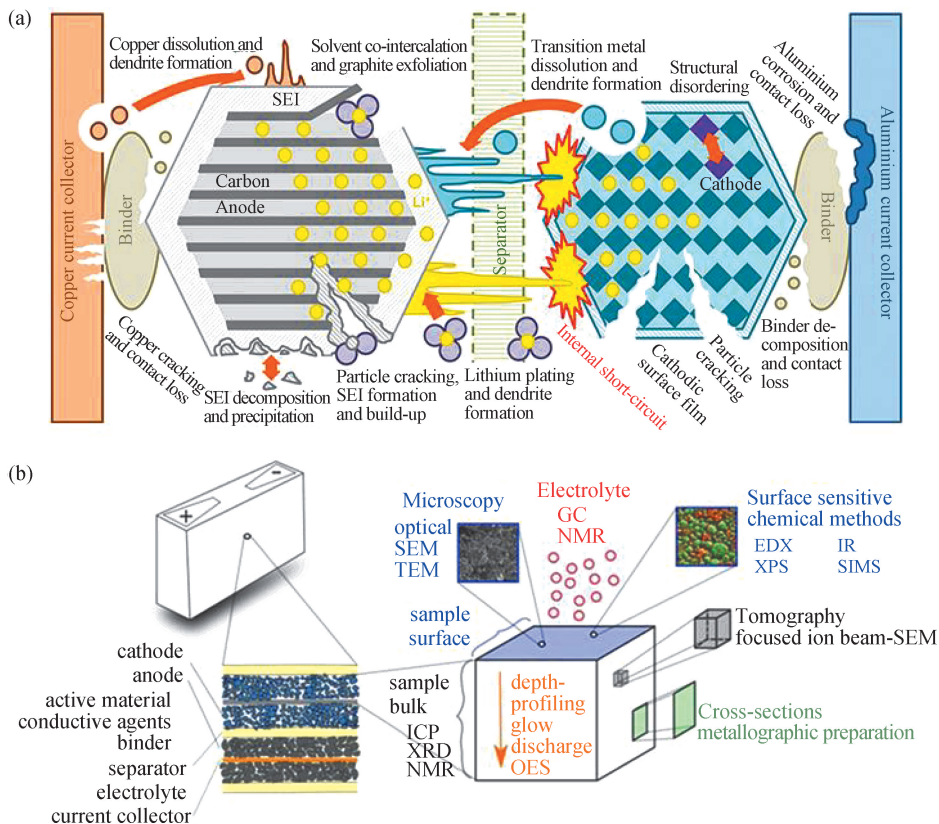
表 1 不同材料体系电池的日历老化行为及机制差异

Tab. 1 Differences in calendar aging behavior and mechanism of different systems of batteries

电池体系	日历老化行为	文献
LFP/C	受温度的影响大于存储 SOC	[14,28,33,36]
NMC/C	整体日历老化较快	[15-17,29,46-48]
NCA/C	整体日历老化较慢,老化后期内阻变化较大	[8,27,35,49]
LCO/C	存储 SOC 的影响大于温度	[12-13,50-51]

子能谱(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)^[26]、电感耦合等离子体光学发射光谱(inductively coupled plasma optical emission spectrometry, ICP-OES)^[15,28]和飞行时间二次离子质谱(time of flight secondary ion mass spectrometry, TOF-SIMS)^[27]等,如图 5(b)所示,这些都是非原位表征技术.此外,先进的原位表征技术可以提供电池在老化过程中的动态电化行

为及结构演变过程,包括原位显微技术、原位 X 射线表征技术、原位光学技术和原位 MS 分析技术等^[66].但目前关于电池日历老化的研究中采用的大多是非原位表征技术,对原位检测技术的应用相对较少.通过这些技术,研究者们对老化过程中 SEI 生长、电解液分解、电极结构变化等多种老化机制进行了详细研究.



TEM. 透射电子显微镜;GC. 气相色谱;NMR. 核磁共振;EDX. 能量色散 X 射线光谱;IR. 红外光谱.

图 5 锂离子电池中主要的老化机制^[52](a)和锂离子电池主要的事后分析方法^[63](b)

Fig. 5 Main degradation mechanisms in Li-ion cells^[52] (a) and main post-mortem analysis methods for lithium-ion batteries^[63] (b)

3.1 负极 SEI 的生长

目前已有的日历老化研究普遍认为存储期间 SEI 的生长与电池老化行为密切相关^[16,67]. 电解液分解引起的 SEI 生长和组分的变化对锂离子电池性能和寿命有着很大的影响,因此对 SEI 的表征分析是理解日历老化机制的关键.在存储期间,SEI 厚度会随着时间不断增加,且不同的老化条件可能导致生成的 SEI 组分出现差异,造成不同的容量衰减行为.如图 6(a)所示,Zhu 等^[32]研究表明锂离子电池中使用的碳酸盐溶剂的化学/电化学不稳定性是 SEI 形成和生长的主要原因,碳酸盐溶剂在低电位下发生还原反应,分解成不同组分,在负极上沉积形成 SEI.

高温存储会导致 SEI 增长速度加快,组分发生改变. Ouyang 等^[24]发现在 60 °C 下存储后的 LiNi_{0.5}Mn_{0.3}Co_{0.2}O₂ (NMC532)/石墨电池在 XPS 谱图上 C 1s 和 F 1s 的峰加强,说明高温会加快石墨负极上 SEI 的形成. Zheng 等^[33]对新鲜态石墨电极和存储 10 个月后的石墨电极进行 XPS 对比分析,在 55 °C 的高温存储过程中 ROCO₂Li 向 Li₂CO₃转变,表明有机的 SEI 组分转变为更致密的无机 SEI 组分. Zhang 等^[59]在高温日历老化研究中也观察到同样的 SEI 组分变化现象.

存储时的 SOC 也会影响老化过程 SEI 的生长. Storch 等^[16]在固定温度 55 °C 下对不同 SOC 状态的

NMC111/石墨电池进行存储测试,并对存储后的电池进行拆解分析:ICP-OES 的分析结果表明随着 SOC 的升高,石墨负极的 Li 含量不断增加;在日历老化过程中 SEI 的增长也与存储 SOC 密切相关,存储前后的 XPS 和 SEM 结果表明随着 SOC 的升高,SEI 厚度逐渐增加。

3.2 电解液分解

锂离子电池在存储过程中的电解液分解也是造成日历老化的关键因素之一,通常包括 LiPF_6 、碳酸盐溶剂和添加剂的分解。Hu 等^[22]研究表明,在高温或高 SOC 状态下存储的电池电解液分解行为会加速。碳酸

盐溶剂对高温十分敏感,而较高的氧化电位会加剧电解液分解反应,使得电解液组分发生改变,从而影响电池性能。

Hu 等^[22]通过傅里叶变换红外光谱(Fourier transform-infrared spectroscopy, FT-IR)和气相色谱-质谱法(gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS)分析存储 30 d 后 NCA/石墨电池内部电解液的分解情况,拆解后的电池使用碳酸二乙酯(diethyl carbonate, DEC)清洗收集电解液,如图 6(b)所示,电池在不同温度和 SOC 下存储相同时间后 FT-IR 和 GC-MS 谱图中峰的强度发生变化:随着存储温度的升

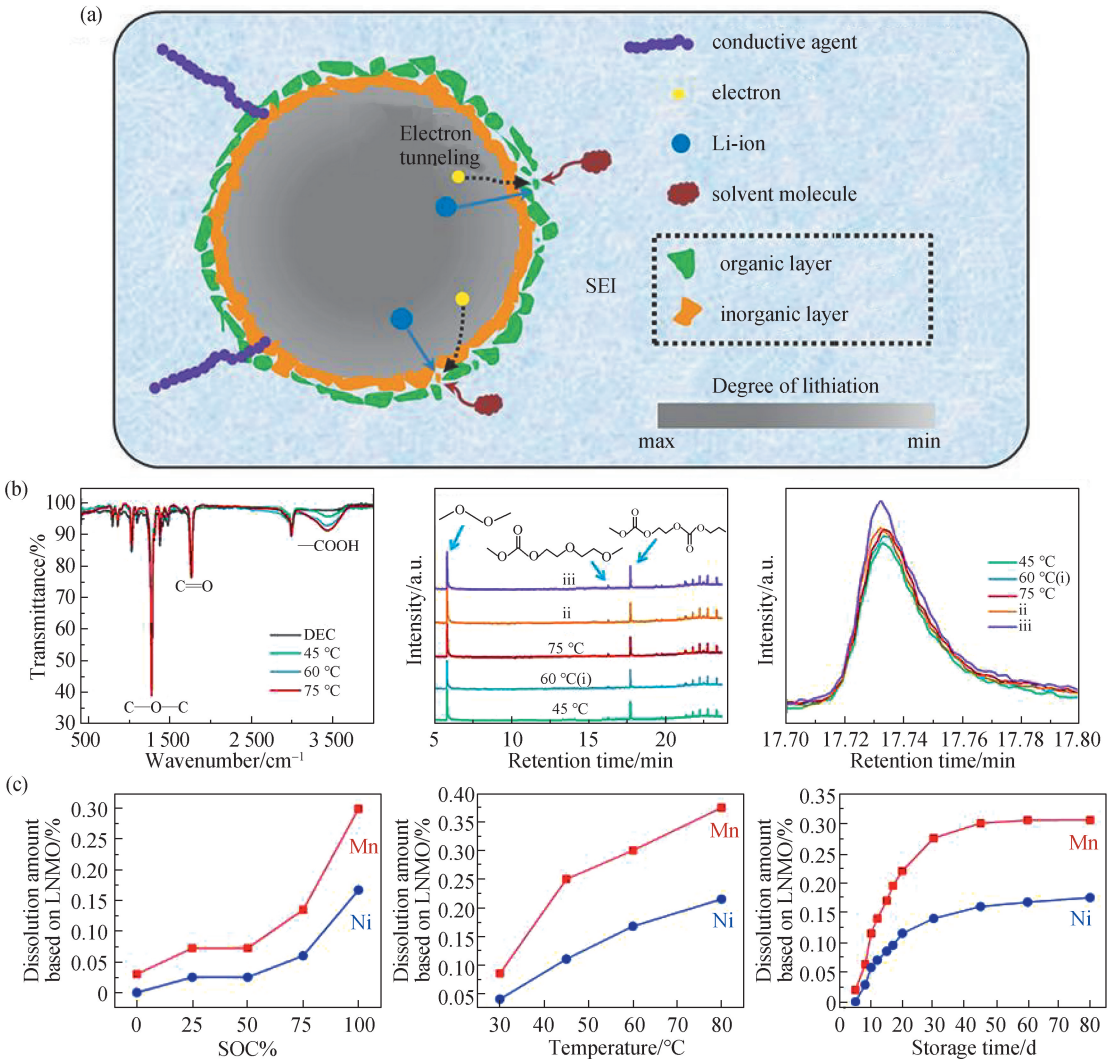


图 6 日历老化过程中负极处 SEI 的生长机制^[32] (a), NCA/石墨电池在不同温度(45, 60 和 75 °C)和 SOC(i: 50%; ii: 80%; iii: 100%)存储下电解液的 FT-IR 和 GC-MS 谱图和 GC-MS 保留时间在 17.73 min 处的局部图^[22] (b), 通过 XRF 分析 LNMO 电池存储在不同 SOC、温度和时间下电解液中溶解的 Mn 和 Ni 元素含量^[58] (c)

Fig. 6 The SEI growth mechanism in the anode during calendar aging^[32] (a), FT-IR spectra and GC-MS chromatograms of electrolytes at different temperatures (45, 60 and 75 °C) and SOC (i: 50%; ii: 80%; iii: 100%) storage and local magnification of GC-MS chromatograms around a retention time of 17.73 min of NCA/graphite cells^[22] (b), Mn and Ni dissolution amount in aged LNMO cells by XRF after storage at various SOC, temperature and time^[58] (c)

高, FT-IR 谱图中 $3\ 300\sim 3\ 500\ \text{cm}^{-1}$ 处的峰逐渐增强, 这在纯 DEC 样品中是不存在的, 表明碳酸盐溶剂分解; 在 GC-MS 谱图中, 保留时间为 17.73 min 处的峰强度也随着存储温度和 SOC 的增加而增加, 表明电解液在高温和高 SOC 下分解行为加剧。为了研究电解液分解对电池容量衰减的影响, Klick 等^[57] 进一步研究了不同电解液体积下电池的老化行为, 通过对比容量衰减、EIS 和 DVA 曲线, 发现电解液含量的降低会显著加速电池的日历老化。

Bauer 等^[56] 使用差热分析 (differential thermal analysis, DTA) 方法分析了 NMC532/石墨电池在 20, 40 和 55 °C 下存储长达 5 年的电解液分解情况。他们将 DTA 作为一种非破坏性方法, 基于待测样品和参考材料之间的温度差来定性分析电池存储前后内部电解液的变化情况, 与存储 SOC 相比, 高温下电池的电解液分解更为严重。但该研究仅通过 DTA 观察到电解液存在分解, 不能给出电解液组分的变化情况。结合其他的表征技术全面分析老化条件对电解液各组分分解的影响, 将有利于深入解析温度对电池日历老化行为的影响。

3.3 正极上过过渡金属的溶出

对于正极侧, 过渡金属溶出通常是电池日历老化的主要原因。Pieczonka 等^[58] 对比了 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ (LNMO) 材料在不同 SOC、温度和存储时间下的过渡金属溶出行为。他们将 LNMO 电极存储在新鲜的电解液中, 经历不同条件的存储老化后通过 X 射线荧光光谱 (X-ray fluorescence spectrometer, XRF) 法分析

溶出的过渡金属的含量, 如图 6(c) 所示, 电解液中 Mn 和 Ni 的含量随着 SOC、温度和存储时间的增加而变大, 说明日历老化条件显著影响过渡金属的溶出行为。过渡金属的溶解量随时间变化呈前期快速增加、后期增速减缓、最后趋于稳定的趋势^[30]。

已有研究表明过渡金属的溶出对 SOC 的变化比温度变化更敏感^[22], 在高温和高 SOC 储存过程中, 过渡金属的溶解会破坏正极结构的稳定性, 导致正极活性材质损失, 引起电池老化。

此外, 对于不同的正极活性材料, 过渡金属溶出现象也有所差别。Zheng 等^[33] 对 55 °C 和不同 SOC 下 10 个月存储老化后的 LFP 电极进行 XRD、TEM 和 SEM 表征, 结果表明不同条件下长时间的存储对 LFP 电极结构的改变影响较小。Zhang 等^[59] 则根据 XRD 结果研究正极 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ (NMC631) 的结构变化, 发现随着日历老化的进行, 晶格常数逐渐增大, 这可能是由于高温老化过程中过渡金属溶解脱离正极后, 阳离子和氧离子之间的排斥力增强, 导致晶格常数的增加。目前许多日历老化的相关研究中都观察到过渡金属的溶出行为, 还需应用和发展各种先进表征技术进一步量化不同老化条件下过渡金属的溶出量及对电池老化的贡献程度。

日历老化的主要老化因素、老化机制以及与老化模式之间的联系如图 7 所示, 外在条件如存储时间、温度、SOC 和动态存储条件会引起锂离子电池内部不同的老化机制, 对应于不同的老化模式, 最终表现为电池的容量衰减和内阻上升。

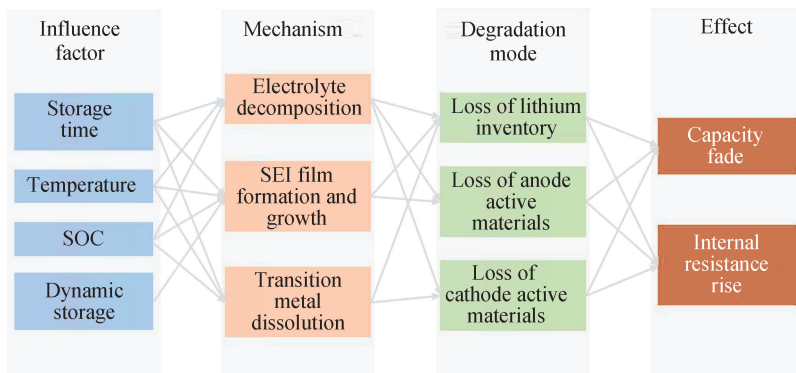


图 7 日历老化的主要衰减机制和对应的老化模式^[60,68]

Fig. 7 Main degradation mechanisms of calendar aging and associated degradation modes^[60,68]

4 日历老化模型

前文重点讨论了影响锂离子电池日历老化的因素以及相关老化机制的表征和分析方法, 但由于实现

大规模应用的电池体系的寿命周期较长, 实验室的测试结果通常不能覆盖电池自然衰减过程的全寿命周期, 即设计端老化测试研究和应用端实际老化过程之间存在隔阂。对锂离子电池日历老化行为进行建模描述及分析, 是弥合这一隔阂的一种重要技术手段。电

池老化建模的最终目的是构建加速老化因素条件和电池性能衰减之间的定量关系模型,并根据模型输出对电池未来老化行为的预测结果. 老化模型的控制方程构建、参数化及结果有效性验证依赖于实验室级测试表征结果,最终通过改变电池模型的负载输入、运行因素条件推广,预测电池在不同使用条件下的性能退化.

在日历老化过程中,由于电极材料体相不发生锂离子的嵌入、脱出及扩散过程,通常认为其主导的老化机制是 SEI 的形成及持续增厚,主要影响因素条件为存储时间、温度以及 SOC. 目前常用的模拟锂离子电池存储过程容量损失的模型主要分为两种类型:基于经验数据的模型和基于物理的多物理场耦合模型^[20,30,32,45,53,69]. 构建基于物理的多物理场耦合的老化机制模型需要研究者对特定电池系统的老化机制具有深入的理解. 该类模型以一组偏微分方程(partial differential equation, PDE)作为控制方程对电池内部的物理场以及老化行为进行数学物理描述,其输出能力强、泛化能力高,且对于非线性老化现象具备模拟能力,但由于电池的老化是一个极为复杂的过程,老化机制模型也面临一系列挑战:1) 深入理解电池老化机制本身极具挑战性,需要具备对研究体系的深入理解或开展一系列测试表征工作以获得充分的认识;2) 基于物理的模型需要确定大量的模型参数,精准的参数测定和拟合辨识存在挑战;3) PDE 组难以获得解析解,其数值求解要求较高的计算机硬件算力,其仿真求解速度通常远慢于经验模型. 而基于数据的建模则是根据现有数据集,建立老化条件和老化路径图谱之间的相关性,其中包括电池老化的经验模型. 经验模型假设影响老化的变量(如温度、SOC、时间)与关键电池老化指标的衰减趋势之间的数学关系,对现有数据进行拟合,并对未来运行趋势进行外推,从而对电池寿命实现预测. 常见的老化经验模型包括阿伦尼乌斯定律和艾林定律,阿伦尼乌斯定律用来描述化学反应速率和温度之间的关系,艾林定律则是将阿伦尼乌斯定律扩展到其他老化应力的影响. 经验模型因具有实现难度低、算力要求低、计算速度快等优势得到广泛应用,但其面临数据依赖、泛化性能差和对非线性老化的预测能力不足等问题,对于复杂老化行为的描述和预测的有效性往往受到质疑.

许多研究都观察到存储时间对电池容量衰减的影响,对现有实验数据的建模^[20,30,32,53,69]结果表明日历老化容量衰减和时间之间符合平方根关系,而 $t^{1/2}$ 关系通常与日历老化中溶剂扩散控制的 SEI 生长现

象相关^[21,39,53,70]. 根据菲克扩散定律,SEI 厚度的增加会导致溶剂扩散速率的降低,使得 SEI 生长速度减缓,呈现自限性生长趋势,导致容量损失速率随着老化过程的进行而逐渐降低. 值得注意的是,由于不同日历老化研究中测试条件的不同,相关拟合结果也有所差异. Redondo-Iglesias 等^[47] 对不同 SOC(50%~100%)下存储的 NMC/石墨电池进行 200 d 的日历老化测试,观察到容量衰减量和时间呈线性相关,认为日历老化的主要机制是 SEI 的增长,提出了基于艾林定律的日历老化模型.

5 总结与展望

在电动汽车和大型储能装置中,日历老化是电池老化的重要组成部分,研究日历老化的机制对电池寿命评估和改进具有重要作用. 本文重点总结了影响日历老化的因素,包括存储温度、存储时间、SOC、老化路径和电池体系等. 锂离子电池的老化过程复杂,很大程度上取决于工况条件. 通常来说,电池的存储温度和 SOC 越高,存储时间越长,电池的容量损失越大,日历老化越明显. 电池暴露在不同的老化条件下时表现出不同的老化机制,负极上 SEI 的生长、电解液分解和正极中过渡金属的溶解是最主要的日历老化机制,引起电池老化过程中的活性锂损失和活性材质损失,表现为电池容量衰减和内阻上升. 在日历老化建模上,经验模型如阿伦尼乌斯和艾林定律常用来描述电池的老化速率,电池日历老化过程中容量衰减和时间或时间的平方根呈线性相关,这与日历老化过程中 SEI 的生长速率相关.

目前关于锂离子电池日历老化的机制已有广泛的研究,明晰了影响日历老化的主要因素和老化机制. 然而,考虑到研究电池存储老化过程所需的时间和成本限制,日历老化的研究仍面临一些挑战:1) 电池实际运行情况下发生的老化复杂多样,不同老化条件之间的相互作用难以识别和量化,需要进一步研究多应力耦合的存储老化测试,设计合理的日历老化路径,模拟和解析实际环境下不同条件之间的关系,为锂离子电池日历老化的研究提供更全面的视角. 2) 需要结合相关的原位检测技术对 SEI 生长和电解液分解等进行表征,以进一步量化不同条件对电池老化的影响,明确日历老化机制,为日历老化建模提供实验依据. 3) 在锂离子电池日历老化建模方面,机制模型建立在电池老化的电化学微观机制(SEI 生长等电化学过程)上,具有较高的精度,但要深入解析电池老化

机制以获取老化模型参数,且需针对不同材料体系的电池老化模型参数进行研究;基于数据的建模方法需要大量的数据集去验证模型的准确性,但电池的日历老化测试需要花费的时间成本较大,数据获取周期较长;而基于机制-数据驱动融合模型有望获得更高的效率和更好的效果,是未来电池老化建模的重要发展方向.在实际应用中应避免电池在高温和满充条件下长时间的存储,从而减缓日历老化速度.在电池管理方面,可以通过设置合理的充放电区间、定期监测电池的状态和优化电池热管理,确保电池在合适的状态下工作,从而提高电池的使用寿命和安全性.

参考文献:

- [1] SCROSATI B, HASSOUN J, SUN Y K. Lithium-ion batteries: a look into the future[J]. *Energy & Environmental Science*, 2011, 4(9): 3287-3295.
- [2] DUNN B, KAMATH H, TARASCON J M. Electrical energy storage for the grid: a battery of choices[J]. *Science*, 2011, 334(6058): 928-935.
- [3] CHOI S, WANG G X. Advanced lithium-ion batteries for practical applications: technology, development, and future perspectives[J]. *Advanced Materials Technologies*, 2018, 3(9): 1700376.
- [4] GREY C P, HALL D S. Prospects for lithium-ion batteries and beyond: a 2030 vision[J]. *Nature Communications*, 2020, 11(1): 1-4.
- [5] ZHU Z, JIANG T, ALI M, et al. Rechargeable batteries for grid scale energy storage[J]. *Chemical Reviews*, 2022, 122(22): 16610-16751.
- [6] 中国化学会电化学专业委员会. 电化学十大科学问题[J]. *电化学(中英文)*, 2024, 30(1): 2024121.
- [7] WEN J W, YU Y, CHEN C H. A review on lithium-ion batteries safety issues: existing problems and possible solutions[J]. *Materials Express*, 2012, 2(3): 197-212.
- [8] SAEED A, ALSHEHRI A, MUNTESHARI O. Calendar aging of commercial lithium ion batteries under realistic conditions[J]. *Thermal Science and Engineering Progress*, 2024, 49: 102436.
- [9] 曾其权, 张淑兴. 磷酸铁锂电池老化研究探讨[J]. *电器与能效管理技术*, 2023(5): 65-71.
- [10] BARRÉ A, DEGUILHEM B, GROLLEAU S, et al. A review on lithium-ion battery ageing mechanisms and estimations for automotive applications[J]. *Journal of Power Sources*, 2013, 241: 680-689.
- [11] CHAHBAZ A, MEISHNER F, LI W, et al. Non-invasive identification of calendar and cyclic ageing mechanisms for lithium-titanate-oxide batteries[J]. *Energy Storage Materials*, 2021, 42: 794-805.
- [12] 张博钊, 苟斌, 徐燕璋. 循环使用与储存条件对石墨/LiCoO₂ 电池寿命的影响分析[J]. *电气工程学报*, 2022, 17(2): 38-48.
- [13] ZHANG Q, WHITE R E. Calendar life study of Li-ion pouch cells[J]. *Journal of Power Sources*, 2007, 173(2): 990-997.
- [14] KASSEM M, BERNARD J, REVEL R, et al. Calendar aging of a graphite/LiFePO₄ cell[J]. *Journal of Power Sources*, 2012, 208: 296-305.
- [15] ITURRONDOBEITIA A, AGUESSE F, GENIES S, et al. Post-mortem analysis of calendar-aged 16 Ah NMC/graphite pouch cells for EV application[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2017, 121(40): 21865-21876.
- [16] STORCH M, HAHN S L, STADLER J, et al. Post-mortem analysis of calendar aged large-format lithium-ion cells: investigation of the solid electrolyte interphase[J]. *Journal of Power Sources*, 2019, 443: 227243.
- [17] ECKER M, NIETO N, KÄBITZ S, et al. Calendar and cycle life study of Li(NiMnCo)O₂-based 18650 lithium-ion batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2014, 248: 839-851.
- [18] YANG S J, ZHANG C P, JIANG J C, et al. Review on state-of-health of lithium-ion batteries: characterizations, estimations and applications[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2021, 314: 128015.
- [19] ARAKI K, SATO N. Chemical transformation of the electrode surface of lithium-ion battery after storing at high temperature[J]. *Journal of Power Sources*, 2003, 124(1): 124-132.
- [20] BLOOM I, WALKER L K, BASCO J K, et al. Differential voltage analyses of high-power lithium-ion cells. 4. Cells containing NMC[J]. *Journal of Power Sources*, 2010, 195(3): 877-882.
- [21] SCHMITT J, MAHESHWARI A, HECK M, et al. Impedance change and capacity fade of lithium nickel manganese cobalt oxide-based batteries during calendar aging[J]. *Journal of Power Sources*, 2017, 353: 183-194.
- [22] HU D Z, ZHANG Q Y, TIAN J, et al. High-temperature storage deterioration mechanism of cylindrical 21700-type batteries using Ni-rich cathodes under different SOCs[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13(5): 6286-6297.
- [23] WU K, WU X, LIN Z, et al. Identifying the calendar aging boundary and high temperature capacity fading mechanism of Li ion battery with Ni-rich cathode[J]. *Journal of Power Sources*, 2024, 589: 233736.
- [24] OUYANG D X, WENG J W, CHEN M Y, et al. Study

- on topographic, electrochemical, and safety characteristics of lithium-ion cells after long-term storage at abusive-temperature environments [J]. *International Journal of Energy Research*, 2022, 46(9):11903-11913.
- [25] SUN K, LI X Y, FU K, et al. Extending the calendar life of $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ -based lithium-ion batteries via low-temperature storage [J]. *Materials Today Communications*, 2024, 39:108765.
- [26] LIU W G, ZHENG J Q, ZHANG Z, et al. The capacity decay mechanism of the 100% SOC LiCoO_2 /graphite battery after high-temperature storage [J]. *Journal of Power Sources*, 2023, 580:233330.
- [27] CHA H, HWANG J, LEE T, et al. Exploring the degradation pathways of a nickel-rich cathode during high-temperature storage in high-energy lithium-ion batteries [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2023, 11(28):15475-15481.
- [28] ZHU Y L, ZHU J G, JIANG B, et al. Insights on the degradation mechanism for large format prismatic graphite/ LiFePO_4 battery cycled under elevated temperature [J]. *Journal of Energy Storage*, 2023, 60:106624.
- [29] 夏一晷, 刘智, 常增花, 等. 高镍三元/硅氧碳软包电池在不同温度下的日历老化机制 [J]. *材料工程*, 2023, 51(9):148-157.
- [30] NAUMANN M, SCHIMPE M, KEIL P, et al. Analysis and modeling of calendar aging of a commercial LiFePO_4 /graphite cell [J]. *Journal of Energy Storage*, 2018, 17:153-169.
- [31] GROLLEAU S, DELAILLE A, GUALOUS H, et al. Calendar aging of commercial graphite/ LiFePO_4 cell-predicting capacity fade under time dependent storage conditions [J]. *Journal of Power Sources*, 2014, 255:450-458.
- [32] ZHU W K, ZHOU P, REN D S, et al. A mechanistic calendar aging model of lithium-ion battery considering solid electrolyte interface growth [J]. *International Journal of Energy Research*, 2022, 46(11):15521-15534.
- [33] ZHENG Y, HE Y B, QIAN K, et al. Effects of state of charge on the degradation of LiFePO_4 /graphite batteries during accelerated storage test [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2015, 639:406-414.
- [34] KEIL P, SCHUSTER S F, WILHELM J, et al. Calendar aging of lithium-ion batteries [J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 2016, 163(9):A1872-A1880.
- [35] WERNER D, PAARMANN S, WETZEL T. Calendar aging of Li-ion cells: experimental investigation and empirical correlation [J]. *Batteries*, 2021, 7(2):28.
- [36] STROE D I, SWIERCZYNSKI M, KAR S K, et al. Degradation behavior of lithium-ion batteries during calendar ageing: the case of the internal resistance increase [J]. *IEEE Transactions on Industry Applications*, 2018, 54(1):517-525.
- [37] 汪红辉, 刘一凡, 储德韧. 不同荷电状态钛酸锂电池高温日历老化研究 [J]. *储能科学与技术*, 2023, 12(8):2606-2614.
- [38] SU L S, ZHANG J B, HUANG J, et al. Path dependence of lithium ion cells aging under storage conditions [J]. *Journal of Power Sources*, 2016, 315:35-46.
- [39] SARASKETA-ZABALA E, GANDIAGA I, RODRIGUEZ-MARTINEZ L M, et al. Calendar ageing analysis of a LiFePO_4 /graphite cell with dynamic model validations: towards realistic lifetime predictions [J]. *Journal of Power Sources*, 2014, 272:45-57.
- [40] GERING K L, SAZHIN S V, JAMISON D K, et al. Investigation of path dependence in commercial lithium-ion cells chosen for plug-in hybrid vehicle duty cycle protocols [J]. *Journal of Power Sources*, 2011, 196(7):3395-3403.
- [41] RÖDER F, RAMASUBRAMANIAN S. A review and perspective on path dependency in batteries [J]. *Energy Technology*, 2022, 10(11):2200627.
- [42] RAJ T, WANG A A, MONROE C W, et al. Investigation of path-dependent degradation in lithium-ion batteries [J]. *Batteries & Supercaps*, 2020, 3(12):1377-1385.
- [43] ROGGE M, JOSSEN A. Path-dependent ageing of lithium-ion batteries and implications on the ageing assessment of accelerated ageing tests [J]. *Batteries & Supercaps*, 2023, 7(1):e202300313.
- [44] DUBARRY M, BAURE G, DEVIE A. Durability and reliability of EV batteries under electric utility grid operations: path dependence of battery degradation [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2018, 165(5):A773-A783.
- [45] CAI W F, CHEN K C. Influence of the calendar aging on the cycle aging of LiNiMnCoO_2 lithium-ion batteries [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2021, 168(12):120525.
- [46] REDONDO-IGLESIAS E, VENET P, PELISSIER S. Calendar and cycling ageing combination of batteries in electric vehicles [J]. *Microelectronics Reliability*, 2018, 88/89/90:1212-1215.
- [47] REDONDO-IGLESIAS E, VENET P, PELISSIER S. Modelling lithium-ion battery ageing in electric vehicle applications: calendar and cycling ageing combination effects [J]. *Batteries*, 2020, 6(1):14.
- [48] THOMPSON L M, HARLOW J E, ELDESOKY A, et al. Study of electrolyte and electrode composition

- changes vs time in aged Li-ion cells[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2021, 168(2): 020532.
- [49] KEIL P, JOSSEN A. Calendar aging of NCA lithium-ion batteries investigated by differential voltage analysis and coulomb tracking [J]. Journal of the Electrochemical Society, 2016, 164(1): A6066-A6074.
- [50] ASAKURA K, SHIMOMURA M, SHODAI T. Study of life evaluation methods for Li-ion batteries for backup applications[J]. Journal of Power Sources, 2003, 119: 902-905.
- [51] RAMASAMY R P, WHITE R E, POPOV B N. Calendar life performance of pouch lithium-ion cells[J]. Journal of Power Sources, 2005, 141(2): 298-306.
- [52] BIRKL C R, ROBERTS M R, MCTURK E, et al. Degradation diagnostics for lithium ion cells[J]. Journal of Power Sources, 2017, 341: 373-386.
- [53] ATTIA P M, CHUEH W C, HARRIS S J. Revisiting the $t^{0.5}$ dependence of SEI growth[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2020, 167(9): 090535.
- [54] HEISKANEN S K, KIM J, LUCHT B L. Generation and evolution of the solid electrolyte interphase of lithium-ion batteries[J]. Joule, 2019, 3(10): 2322-2333.
- [55] WANG A P, KADAM S, LI H, et al. Review on modeling of the anode solid electrolyte interphase (SEI) for lithium-ion batteries[J]. NPJ Computational Materials, 2018, 4(1): 15.
- [56] BAUER M K G, HARLOW J, HYNES T, et al. Lithium-ion differential thermal analysis studies of the effects of long-term Li-ion cell storage on electrolyte composition and implications for cell state of health[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2023, 170(3): 030543.
- [57] KLICK S, STAHL G, SAUER D U. The influence of electrolyte volume on calendaric aging of lithium-ion batteries[J]. Energy Technology, 2024, 12(1): 2300566.
- [58] 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.
- [59] ZHANG G X, WEI X Z, CHEN S Q, et al. Research on the impact of high-temperature aging on the thermal safety of lithium-ion batteries [J]. Journal of Energy Chemistry, 2023, 87: 378-389.
- [60] HAN X B, LU L G, ZHENG Y J, et al. A review on the key issues of the lithium ion battery degradation among the whole life cycle[J]. eTransportation, 2019, 1: 100005.
- [61] 任东生, 冯旭宁, 韩雪冰, 等. 锂离子电池全生命周期安全性演变研究进展[J]. 储能科学与技术, 2018, 7(6): 957-966.
- [62] LI W, LI H, HE Z, et al. Electrochemical failure results inevitable capacity degradation in Li-ion batteries: a review[J]. Energies, 2022, 15(23): 9165.
- [63] WALDMANN T, ITURRONDOBEITIA A, KASPER M, et al. Post-mortem analysis of aged lithium-ion batteries: disassembly methodology and physico-chemical analysis techniques [J]. Journal of the Electrochemical Society, 2016, 163(10): A2149-A2164.
- [64] 赵瑞瑞, 彭燕秋, 赖学君, 等. 焦磷酸磷酸铁钠基钠离子电池日历老化容量衰减机理研究[J]. 储能科学与技术, 2024, 13(11): 4124-4132.
- [65] ANSEAN D, GARCIA V M, GONZALEZ M, et al. Lithium-ion battery degradation indicators via incremental capacity analysis [J]. IEEE Transactions on Industry Applications, 2019, 55(3): 2992-3002.
- [66] LIU D, SHADIKE Z, LIN R, et al. Review of recent development of *in situ*/operando characterization techniques for lithium battery research [J]. Advanced Materials, 2019, 31(28): e1806620.
- [67] LU M, CHENG H, YANG Y. A comparison of solid electrolyte interphase (SEI) on the artificial graphite anode of the aged and cycled commercial lithium ion cells [J]. Electrochimica Acta, 2008, 53(9): 3539-3546.
- [68] GUO J, LI Y Q, PEDERSEN K, et al. Lithium-ion battery operation, degradation, and aging mechanism in electric vehicles: an overview[J]. Energies, 2021, 14(17): 5220.
- [69] HORSTKÖTTER I, BÄKER B. An application-oriented lithium-ion battery degradation modelling framework for ageing prediction[J]. Journal of Energy Storage, 2023, 60: 106640.
- [70] LIU Y, XIE K, PAN Y, et al. Simplified modeling and parameter estimation to predict calendar life of Li-ion batteries[J]. Solid State Ionics, 2018, 320: 126-131.

(责任编辑:徐婷婷)