

锂离子电池老化后性能变化研究进展

宋学伟^{1,2}, 于泽平¹, 肖阳^{1,2}, 王德平³, 袁泉⁴, 李欣卓¹, 郑迦文¹

(1. 吉林大学汽车工程学院, 长春 130022; 2. 吉林大学汽车仿真与控制国家重点实验室, 长春 130022; 3. 中国第一汽车集团有限公司研发总院, 长春 130022; 4. 宁波工程学院机械工程系, 浙江宁波 315336)

摘要:为厘清国内外对电池老化后机械、电、热性能变化的研究现状, 能够为电池性能预测和试验设计提供参考, 将电池老化与电池性能联系在一起, 总结了电池老化的内在机理, 梳理了电池在正常老化和非正常老化条件下的性能变化, 探讨了各类性能参数在老化后的变化特性。从电池组件和电池单体 2 个层面入手, 发现锂离子电池的机械性能随老化有不同程度衰减; 从电池的容量和阻抗变化等方面入手, 描述老化电池使用性能的降低; 以热失控特征温度作为电池热安全性能指标, 说明老化电池热安全性变化; 最后对电池性能研究的未来发展方向进行了展望。

关键词:车辆工程; 锂离子电池; 电池老化; 电池性能; 性能参数; 综述

中图分类号:U469.7 **文献标志码:**A **文章编号:**1671-5497(2025)06-1817-17

DOI:10.13229/j.cnki.jdxbgxb.20240763

Research progress on the performance changes of lithium-ion batteries after aging

SONG Xue-wei^{1,2}, YU Ze-ping¹, XIAO Yang^{1,2}, WANG De-ping³, YUAN Quan⁴,
LI Xin-zhuo¹, ZHENG Jia-wen¹

(1. College of Automotive Engineering, Jilin University, Changchun 130022, China; 2. State Key Laboratory of Automotive Simulation and Control, Jilin University, Changchun 130022, China; 3. Research and Development Institute, China FAW Group Corporation Limited, Changchun 130022, China; 4. Department of Mechanical Engineering, Ningbo University of Technology, Ningbo 315336, China)

Abstract: To clarify the current research status of mechanical, electrical, and thermal performance changes of batteries after aging at home and abroad, and to provide reference for battery performance prediction and experimental design, battery aging is linked to battery performance. The internal mechanism of battery aging is summarized, and the performance changes of batteries under normal aging and abnormal aging conditions are sorted out. The characteristics of various performance parameters after aging are explored. From the perspectives of battery components and individual cells, it was found that the mechanical properties of lithium-ion batteries deteriorate to varying degrees with aging; Starting from the changes in

收稿日期:2024-07-10.

基金项目: 国家科技部高端外国专家引进计划项目(G2021129008L); 一汽-大众中华环境保护基金会汽车环保创新引领计划项目; 汽车仿真与控制国家重点实验室开放基金项目(20210235).

作者简介: 宋学伟(1972-), 男, 教授, 博士. 研究方向: 电动汽车碰撞安全性. E-mail: sxw@jlu.edu.cn

通信作者: 肖阳(1984-), 男, 副教授, 博士. 研究方向: 车用动力电池机械完整性. E-mail: xiaoy2016@jlu.edu.cn

battery capacity and impedance, describe the decrease in performance of aging batteries; Using the characteristic temperature of thermal runaway as an indicator of battery thermal safety performance, explain the changes in thermal safety of aging batteries; Finally, the future development direction of battery performance research was discussed.

Key words: vehicle engineering; lithium-ion batteries; battery aging; battery performance; performance parameters; review

0 引言

随着汽车走进千家万户,使用化石燃料所带来的污染也日益严重,人们开始寻求更清洁和更高效的能源。我国“双碳战略”的实施^[1],更推动了由传统能源向清洁能源的快速转变。锂离子电池凭借能量密度高、循环寿命长、无记忆效应等优点被广泛应用于汽车领域,以实现更高的续航里程和使用寿命^[2]。近五年来我国新能源汽车销量一路走高,据中国汽车工业协会 2024 年第一季度的数据显示,新能源汽车的产销分别达到 211.5 万辆和 209 万辆^[3],汽车的电动化、智能化浪潮已经到来。随着人们对电动汽车续航里程的要求提升,更高能量密度的三元锂电池、硅石墨电池^[4]、锂硫电池^[5]、钛酸锂电池^[6]、锂离子电容器^[7]等新型电池被开发出来。这些高能量电池在提高续航里程的同时也具有更高的事故风险^[8,9],对人类的生命安全造成了巨大威胁,也阻碍了消费者对新能源汽车的购买信心。

事实上,从锂电池被生产出来就不断受到老化的影响,不仅存在着日历老化、循环老化等正常老化贯穿于电池的整个使用寿命,而且使用过程中的机械滥用、电滥用、热滥用等非正常老化同样影响着电池的循环次数,甚至还会危害电池的安全性能,使其发生过热、起火、爆炸等危险行为^[10,11],因此有必要对其老化过程进行详细研究。

国内外的专家们针对电池老化问题进行了大量研究,目前的研究主要集中于老化对电池机械、电、热 3 个方面性能的影响,如电池组件老化后的力学性能^[12-16]、电池的容量及阻抗等电性能^[17-21],以及在热滥用条件下的热学性能^[22-26],以这 3 类性能的变化表征电池的老化及安全性。对电池老化性能的研究有助于评估电池的健康状况,以及及时发现潜在的安全问题来提高电池的安全性,并且研究性能演变趋势能够更好地设计和优化 BMS,对延长电池的使用寿命具有重要意义。

目前,虽然已经对电池老化问题进行了广泛的研究,但仍然需要对老化及滥用过程中电池性能变化进行系统总结,这有助于电池参数的预测与原理分析。本文以老化的锂离子电池为研究对象,结合国内外电池老化研究文献,介绍了各种老化方式的内在机理,并综述了不同老化方式对电池各方面性能的影响,最后,就电池的发展趋势对未来的电池老化研究工作进行展望。

1 锂离子电池老化机制

电池的性能变化与老化的影响密不可分,无论正常老化还是非正常老化,最后都会对电池的机械、电、热 3 个方面性能造成影响,而它们又分别与电池的碰撞安全性、使用寿命、热安全性紧密相连(见图 1),因此对电池的老化机制进行分析是研究锂离子电池老化后性能变化的必要过程。

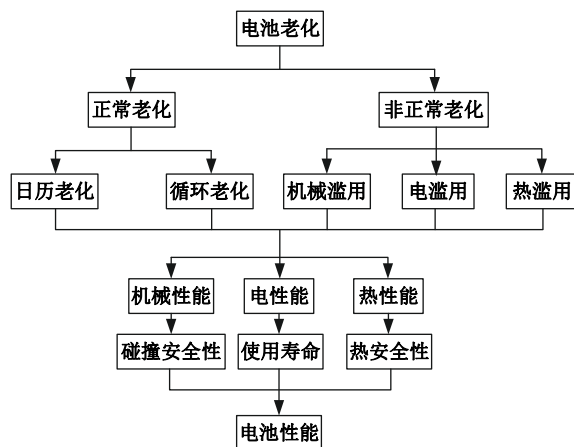


图 1 老化对电池性能的影响

Fig. 1 Effect of aging on battery performance

1.1 正常老化

正常老化是电池使用过程中最常见的老化方式,一般不会造成过于严重的后果,主要包括日历老化和循环老化。其老化形式分为活性物质损失(Loss of active matter, LAM)、可用锂积存损失(Loss of lithium inventory, LLI)、传导损失(Loss of conduction, LOC)^[27]。

日历老化是指电池在储存或运输中发生的老化过程,与是否有电流流过电池无关^[28]。图 2 为电池日历老化原理图,在电池形成之初,储存在阳极上的活性石墨层中的锂与电解质产生较高反应活性,二者之间反应形成了固体电解质界面(Solid electrolyte interface, SEI)膜^[29],这层膜可以在一定程度上保护阳极材料不再与电解质发生直接接触,从而避免进一步的反应^[30]。但随着储存时间的延长或温度的升高导致 SEI 膜发生分解,使

得内部的锂与电解质再次发生反应形成新的 SEI 膜,这就是 SEI 膜的生长现象^[31]。在 SEI 膜的生长过程中锂离子与电解质都不断消耗,从而发生了 LLI 和 LAM,导致电池容量下降^[32],并且越来越厚的 SEI 膜还会阻碍锂离子在充放电过程中的脱嵌与插入,使得电池的 SEI 电阻增加,电解质的消耗使得锂离子在电解质中的扩散电阻也增加^[33],储存温度和荷电状态(State of charge, SOC)都会影响日历老化的速率。

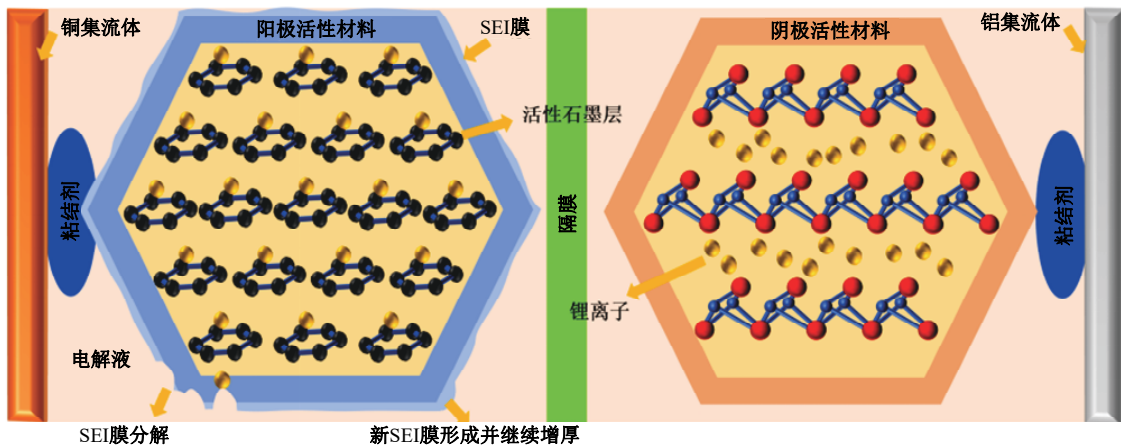


图 2 锂电池日历老化原理示意图

Fig. 2 Schematic diagram of the principle of lithium battery calendar aging

循环老化是指电池在使用过程中由于充放电电流流过产生反应,使得性能下降的老化过程^[34]。循环老化分为 3 个阶段,如图 3 所示。在电池使用过程中,锂离子随充放电循环从阴极到阳极来回迁移,锂离子嵌入会使得阳极体积膨胀高达 10%^[35],导致其上覆盖的 SEI 膜不断产生裂纹,无法产生保护作用^[36],内部的嵌入锂会与电解质发生反应产生新的 SEI 膜,发生 LLI,更厚的 SEI 膜会使锂离子更加难以穿过,降低了循环反应速率和电池的库仑效率,并且,持续的体积变化也会对电极活性材料造成破坏,发生 LAM,部分阴极电极材料(如锰等)会在阳极上沉积,充当催化剂使老化加快^[37]。当阳极电阻达到一定程度时,在充电过程中会产生锂电镀^[38],与电解液反

应使电池温度升高,促进副反应的发生,使电池性能衰减速度加快^[39]。

1.2 非正常老化

非正常老化即电池滥用,通常包括机械、电、热 3 个方面的影响,相较正常老化,它发生的频率较低,但对电池性能的影响要更大。滥用不仅会导致电池的容量和电阻性能下降,还会产生热失控甚至爆炸等严重后果。内短路是所有滥用最常见的特征,会导致电池内部的一系列链式反应发生,是热失控的最大原因^[40]。

机械滥用是指当电池在受到外力破坏时产生的破坏变形和位移,包括静态加载和动态冲击两种情况^[41]。机械滥用会导致电池内部组件产生挤压或穿透,较轻的机械滥用会使内部卷芯出现挤压变形,电极发生结构性破坏,降低电极的有效反应面积,影响电池的充放电效率并产生局部内短路^[42];严重的机械滥用会导致隔膜发生破坏,电池阴阳极直接接触,使得大面积内短路发生,产生极大的电流与热量,让电池温度快速升高,升高的温度又加速了其他副反应的发生,直至产生热失控^[43]。



图 3 锂电池循环老化的 3 个阶段

Fig. 3 Three stages of lithium battery cycle aging

电滥用是电池管理系统(Battery management system, BMS)出现问题而导致电池出现外短路,或制造及使用过程中的不均匀使部分电池出现过充电或过放电。外短路一般是由于汽车BMS故障或电池发生变形或进水而产生的,可以导致锂离子电池内发生大电流快速放电,并产生大量欧姆热^[44]。过充电过程中,锂离子过度嵌入阳极,在阳极表面产生锂电镀,电镀锂与电解液反应放热,并诱导链式副反应发生,最终使隔膜熔化;而阴极由于锂离子过度脱嵌及电位变化,发生活性材料过渡金属溶解,导致电池结构被破坏并放出气体使电池膨胀^[45],热失控风险也大大提高。过放电过程中,阳极上的锂离子过度脱嵌使得SEI膜发生分解产生气体和热量^[46],当电位升高到3.21 V(与电池种类有关)时,阳极铜集流体也会被氧化,产生腐蚀与结构破坏,铜离子穿过隔膜在阴极上还原为铜颗粒^[47],堵塞阴极孔隙使电阻增加,并积聚成铜结晶,穿透隔膜发生内短路。

热滥用是电池受到外界温度影响或自身热管理系统故障,发生局部温度过高或过低的滥用。电池温度过高会加速SEI膜和电解液的分解与阴极的衰退,触发电池自加热,加速副反应发生,使电池温度异常升高,达到热失控临界点使电池进入热失控状态,高温下电池材料软化也使电池更易发生变形^[48]。温度过低则会使电解液导电率降低,阳极锂离子固相扩散系数也会降低,更易发生析锂引起不可逆的LLI^[49],低温导致的电极材料脆化也会对电池性能产生影响。电池组内部不均匀的温度分布也会使老化程度不均匀,降低电池寿命^[50,51]。

2 机械性能

电池的力学性能参数直接影响汽车的碰撞安全性,主要包括电池的内应力、电池单体的峰值载荷和应变速率等,以及隔膜、电极等组件的机械强度。不同条件下的老化会对电池的机械性能造成不同的影响,表1总结了影响老化电池机械性能的因素。

2.1 正常老化下的机械性能

隔膜能够分隔阴阳电极,防止其直接接触发生短路,是关乎电池安全性和耐久性的关键部件,但由于其硬度较低,容易受到老化影响。Xiao等^[52]提出了一种基于有限元的多尺度隔膜应力

表1 影响老化电池机械性能的因素
Table 1 Factors influencing the mechanical properties of aging batteries

因素	影响	参考文献
组件材料	不同材料组成的电极与隔膜的强度不同,将直接影响电池机械性能	[52-54]
电池类型	电池的外形参数不同使其损伤容限不同,在老化影响下机械性能变化规律也不同	[55-57]
SOC	高SOC电池可表现出更好的抗变形能力,但当超过一定范围的过充电与过放电时,电池强度会加速降低	[53,58-63]
循环次数	随循环次数增加,内部结构会发生改变,同时产生疲劳损伤,使机械性能下降	[53,64,65]
外部载荷	适当的外部压力可使老化均匀,延缓性能衰减,但在滥用下会破坏电池结构,加速性能衰减	[15,66-69]
环境温度	过高的温度使电池材料软化,而过低的温度则使电池脆化,二者都会影响力学稳定性	[14,70,71]
充放电倍率	较大充放电倍率会加大电池的应力和应变,降低机械性能	[72,73]

分析方法,计算电池循环过程中隔膜内的应力变化;Xie等^[72]分析了放电速率与隔膜应力、应变的关系,发现与电池放电过程中的温度场有关;Makki等^[73]研究了大电流循环老化对隔膜性能的影响,隔膜在大电流下发生沿厚度方向的孔闭和沿机械方向的裂纹积累,使其随循环次数的增加显示出韧性和延展性的下滑;Yang等^[64]比较了老化前后隔膜的力学性能,在1.5 C速率下循环200次后,隔膜抗拉强度下降了约6.7%,这是由于电池循环过程中电极体积不断地收缩膨胀,隔膜受到疲劳损伤。

电极是对电池性能起主要作用的部件,在老化过程中不仅随锂离子的嵌入和脱嵌发生周期性体积变化,SEI膜的生长和电镀的产生都会对其力学性能造成影响。Lee等^[58]通过分子动力学模拟发现,LMO阴极的杨氏模量是SOC的函数,其变化最大可达18%;Xu等^[53]采用纳米压痕试验测量了SOC和循环次数对镍钴锰三元锂电池(Nickel manganese cobalt, NMC)阴极的弹性模量和硬度的影响,发现阴极的力学性能主要取决于SOC,并且会随着循环次数的增加而退化;Demirocak等^[55]和Ramdon等^[56]分别对棱柱形磷酸铁

锂(Lithium iron phosphate, LFP)电池和圆柱形LFP电池的阴极在老化影响下的力学性能进行研究,发现棱柱形LFP电池的阴极随老化进行,其弹性模量和硬度均有所降低,而圆柱形LFP电池则正相反,且循环速率对力学性能的影响比SOC更为突出;Guo等^[59]测量了不同状态下石墨阳极的力学性能,发现充满电的阳极的断裂形式为脆性,其他状态下则为韧性,其界面剥离强度也远大于其他状态;Sprenger等^[54]研究了循环老化对电池各组件力学性能的影响,发现其对阳极和隔膜的力量与刚度有显著影响,随老化程度加深,机械性能降低;刘孟军^[74]利用扫描电子显微镜观察了高温日历老化前后镍钴铝三元锂电池(Nickel cobalt aluminum, NCA)电极的微观形态(见图4),其中图4(a)(c)为老化前,而图4(b)(d)为老化后,可以观察到老化后的电极活性颗粒发生破裂,并且产生了许多沉积物,从微观上解释了电极老化后机械性能下降。

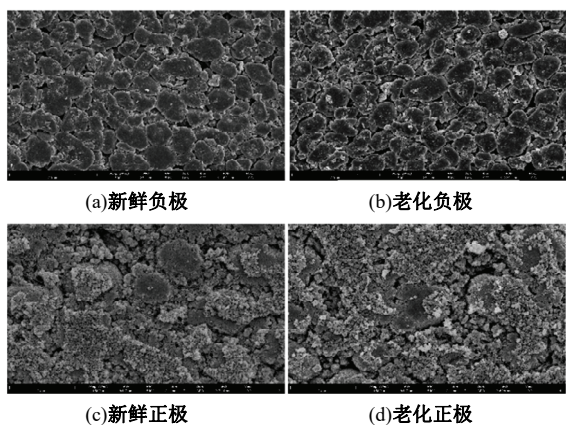


图4 NCA 电池电极老化前后微观形态^[74]

Fig. 4 Microscopic morphology of NCA battery electrodes before and after aging^[74]

除了各组件所受影响外,电池单体的力学性能变化是电池机械性能受老化影响的直观体现,很多学者都对电池单体这一层面进行了深入研究。Liu等^[65]研究了软包电池的内应力水平与老化程度的关系,发现循环次数的增加导致应力松弛,在老化初期主导非线性应力行为,但后期逐渐被线性应力增加机制所取代;Feiler等^[75]利用无创超声和扩张测量方法测量软包电池老化过程中的变化,发现由于更厚、更软的SEI膜生长,电池整体有效杨氏模量下降,厚度却不可逆上升;Blazek等^[57]采用微计算机X射线断层扫描及虚拟展开技术探究18650电池卷芯的轴向和径向不均

匀膨胀行为,与未老化的电池比较,发现在靠近芯轴的无约束位置卷芯膨胀更为迅速;Wang等^[60]对不同SOC下的18650电池进行测试,发现电池的抗变形能力随SOC增大而增大,呈现出机械硬化,并借此开发了电池有限元模型。

电池机械性能受老化影响显著。在组件层面,隔膜受温度影响而具有较高内应力,随循环的进行积累疲劳损伤导致韧性和延展性下滑;电极的机械性能与SOC有关,随老化的进行弹性模量下降导致脆化,容易受循环过程中体积变化影响导致损伤,长期老化还可能导致黏合剂性能下降使活性材料剥落,影响机械稳定性^[76]。在单体层面,软包电池由于其无外壳约束,在老化过程中往往表现出厚度等增加,力学性能也主要取决于电极的变化;而圆柱形电池或棱柱形电池等在老化过程中虽然组件力学性能在不断变化,但由于有外壳约束,更易在内部产生内应力的影响^[77]。电池内应力相关的研究还尚不完善,需要学者们投入更多精力。

2.2 滥用下的机械性能

与正常老化相比,滥用情况下对电池的机械性能提出了更大的考验,机械滥用是电池研究中为模拟实际使用过程,施以静态挤压加载或动态落锤冲击等以探究电池的力学性能变化的一种方法。Budiman等^[66]对软包电池进行三点弯曲试验以验证其结构对机械完整性的影响,并根据试验结果建立有限元模型;Sheikh等^[67]采用4种不同压头探究不同类型机械滥用对电池力学性能的影响,发现在平板压头下电池最快达到失效应变;Voyiadjis等^[15]开发了超平面材料的标量损伤模型以预测压痕试验中电池的杨氏模量降低,并通过不同压痕试验进行了验证,杨氏模量随压痕深度增加而降低;Xu等^[68]研究了不同外部冲击速度下电池的力学响应,依据应力传播理论确定了力是逐层传播的,过大的冲击速度会导致更高的应变率并在内部发生应力集中,更易发生内短路;Kisters等^[69]研究了不同冲头下电池的应变率依赖性,测量了峰值力和最大侵入深度与冲击速度的关系,如图5所示,随着冲击速度不断增大,半球形冲头和平板冲头下的电池均显示出更低的峰值载荷和更小的侵入深度,这意味着电池可能在很小的形变下就发生失效,再加上较低的特征力值,在碰撞场景中有巨大威胁。

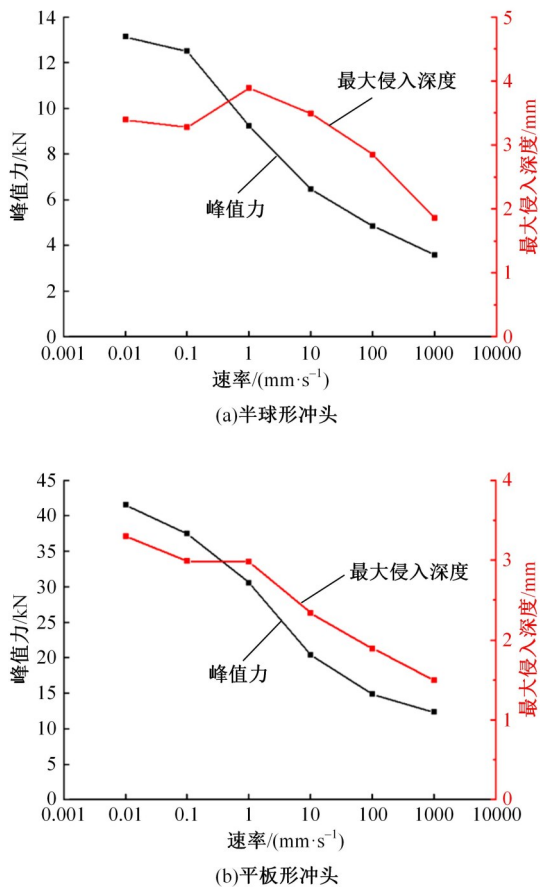


图 5 不同类型冲头下电池峰值力和最大侵入深度

Fig. 5 Peak force and maximum depth of penetration of the battery under different types of punches

除受到机械滥用外,当电池受到电滥用、热滥用后,其力学性能也会有一定程度的变化。Ma等^[61]利用中子成像技术对过放电情况下的电池进行研究,发现过放电电池隔膜抗拉强度、穿透强度、热收缩率等机械性能均有明显下降;Guo等^[62]使用纳米划痕实验量化了过放电电池的阴极和隔膜的力学性能,在150%放电深度(Depth of discharge, DOD)下阴极硬度下降76.75%,隔膜的抗拉强度和伸长率分别下降18.03%和31.33%;Zhang等^[63]对不同过充程度下的电池组件进行研究,与过放电情况相似,过充电情况下温度升高使隔膜收缩,因而其抗拉强度和断裂伸长率均降低,阴极的抗拉强度也因活性材料脱落而降低。虽然在过充电和过放电情况下阴极和隔膜的力学性能都随滥用程度增加而恶化,但目前的研究中并未发现阳极力学性能受到显著影响,需要对这一方面进行进一步研究。Mo等^[14]将电池置于5~50℃的不同温度下进行压缩试验,以验证温度对电池力学性能的影响,发现更高的温度

将导致电池内短路时的峰值载荷下降;Kovachev等^[70]研究电池在高温下循环时的力学性能,发现在高温下电池表现出较弱的机械响应,其刚度略有降低,但损伤容限升高;Wang等^[71]同样得到与上述类似的结论,即温度的升高会降低电池刚度与峰值载荷,并对电池组件进行研究,发现力学性能的变化来源于阳极;高菲等^[78]分别对高SOC和低SOC状态下的电池进行高温处理,发现当电池的SOC较低时,其载荷应力和模量受温度影响较小,而高SOC下电池机械性能则受温度影响较大。

机械冲击及挤压滥用可能直接造成电池内部结构的错位及破坏,极大损害电池的机械性能,使其无法正常工作甚至引发安全问题;当电池遭受过充电、过放电等电滥用时,电极会遭到破坏,发生集流器腐蚀并产生气体,导致电池膨胀甚至破坏,影响电池结构的完整性和稳定性^[79];而过度的热滥用可能使电池材料发生软化或脆化,破坏弹性模量和硬度的平衡,更容易在外力作用下损坏。

3 电性能

电池的电性能参数包括电池容量、阻抗、开路电压(Open circuit voltage, OCV)及功率等,是电池使用性能的直观体现,目前的多数研究集中在老化如何影响电池的容量、阻抗及倍率性能等方面。研究老化过程中电性能的变化对提高电池的使用寿命具有重要指导意义,表2总结了影响老化电池电性能的因素。

3.1 正常老化下的电性能

日历老化下的电性能主要受老化时间、环境温度、SOC等因素影响,许多学者对其规律进行了研究。Zhu等^[80]将电池在不同SOC下进行老化,发现储存SOC越高,容量损失也越大,老化电池对比新鲜电池其SEI膜明显变厚,依据SEI生长建立了日历老化模型;Genieser等^[81]研究OCV对老化的影响,发现最低的OCV在老化过程中产生最高的电压降,而最高的OCV则产生最大的电阻增加,这与电池发生LLI有关;Röder等^[82]将电池置于100% SOC、60℃下进行日历老化,发现容量随老化时间延长呈不断下降趋势,仅36周后容量就下降了50%,阻抗也在不断增加;Naumann等^[83]对电池进行了全面的日历老化研究,监测其容量和阻抗的发展,并基于实验结果开发了

表2 影响老化电池电性能的因素
Table 2 Factors influencing the electrical performance of aging batteries

因素	影响	参考文献
阳极类型	常用的石墨阳极理论容量较低;加入硅颗粒的阳极可增加能量密度,但在循环过程中会产生较大变形,缩短使用寿命;锂金属阳极使用时容易与电解液反应	[4,6,28]
存储与使用条件	随着存储和使用时间的延长,电性能会慢慢发生衰减,非正常的温度、湿度等条件都会加速这一过程	[80-85]
DOD	较大的DOD将缩短电池的循环寿命,降低库仑效率,超过正常DOD的过充电与过放电还会使电池发生内短路和自放电等现象	[86-91]
充放电倍率	高充放电倍率将会导致锂离子脱嵌与嵌入过程的不完全,增加电池内阻并降低电池容量	[39,92-94]
外部载荷	挤压、冲击等外部载荷的出现会破坏电极结构,导致电池反应面积减小及阻抗上升,降低电性能	[1,18,95,96]

预测电性能变化的老化模型,对容量和电阻的预测误差分别在2.2%和6.9%以下;Lewerenz等^[97]对日历老化后电池的倍率性能进行了研究,在日历老化后电池的倍率性能发生了下降,这是因为被固定在SEI膜中的锂离子在低倍率下才有足够的时间迁移到电极中。以上研究表明,日历老化下电性能受试验条件的影响,为延长电池存储寿命,可避免极端的存储温度,以防止副反应发生。同时,较低的储存SOC可延缓SEI膜的生长,并且针对软包电池可采用适度的环境压力以使SEI形成均匀,延缓容量衰减^[98]。

循环老化下的电性能则主要受DOD、循环速率、循环温度等的影响。Guo等^[39]对不同循环速率的老化电池性能进行研究,发现低速率下电池在500次循环后容量下降20%,而高速率下电池仅150次循环后容量就下降了40%,欧姆电阻也明显升高;Ecker等^[86]研究了不同DOD对循环老化的影响,发现在100% DOD下电池只经过440次循环即达到寿命的终结,而在5% DOD下电池的寿命可达到8 500个等效全循环,且适中的SOC范围可有效延缓容量衰减;Cloos等^[84]采用不同老化温度研究循环过程中的容量衰减,指出25℃是老化机制的分界点,且温度的瞬态变化不会加速容量衰减;Wildfeuer等^[87]对DOD、温度、

循环速率3种影响因素下电池的老化做了全面的研究,发现DOD对衰减影响最大,由于锂电镀,高循环速率下LLI为加速容量衰减的主要原因;Barcellona等^[99]探究了循环老化对电池OCV的影响,发现OCV随电池老化而缓慢降低,并利用OCV曲线特征开发了预测电池状态的模型;Huo等^[100]将电池置于不同的放电速率和环境温度下进行循环老化以寻找二者对电池放电平台的影响规律,发现放电电压平台随放电速率的增加而缩短,随温度的升高而延长;Abe等^[101]对阴极/阳极容量比(N/P)与锂离子电池倍率性能的关系进行研究,发现高 N/P 比的电池提高了阴阳极的工作范围,使锂离子在阴极中插入更浅,有助于在长期循环下保持倍率性能;韩雪冰等^[102]发现电池在50℃下循环老化后,其OCV曲线在中低电压下未发生变化,但在高电压区间其OCV曲线平台随老化的进行而逐渐消失。各试验因素对电池电性能有较大影响,为延缓容量衰减和电阻增加,可控制电池的DOD,以防止发生过多相变导致电池结构被破坏^[103],保持合适的循环速率以减少电极中的锂残留,从而减少容量衰减及镀锂的产生^[104],同时将电池的循环温度控制在理想范围内。

电性能参数随老化不断变化,LLI和LAM使电池容量随老化不断降低,能储存的电荷量降低,且内部副反应的发生会使电池的阻抗升高,影响放电效率。容量和阻抗共同影响了电池的OCV,使其逐渐下降,进一步导致电池的放电平台降低且维持时间缩短,无法提供稳定的电压输出,长时间的日历老化还会导致电池发生自放电,这些都严重影响了电池的使用寿命。

3.2 滥用下的电性能

滥用情况下的电池电性能会表现出更严重的衰减,尤其在发生内短路时,电池电压瞬间下降,电阻异常上升,产生大量的欧姆热,进而引起热失控的发生。机械滥用下的电性能变化受加载条件、破坏程度、SOC等因素的影响。孙智鹏等^[1]对电池进行不同程度的挤压滥用,发现随形变程度升高,电极褶皱增多导致电阻升高,且电极反应面积的减小也使得放电容量降低;Spielbauer等^[95]对不同压痕深度和电性能的关系进行研究,发现随压痕深度增加,电池容量大幅下降,且其库仑效率最大下降至78%,在之后的循环中老化速度也略微加快;Zhang等^[18]探究了外部压力对电性能的

影响,发现对电池分别施加刚性约束、弹性硅胶垫约束和弹簧约束,在相同时间内,弹簧约束比其他两种约束容量下降率低 5.13% 和 6.17%,欧姆电阻增加率低 8.67% 和 12.36%。除静态加载外,动态冲击同样对电性能有较大影响。朱瑞卿等^[96]以不同速度的落锤冲击电池,低速冲击下电池容量、阻抗几乎无变化,多次冲击后才会发生失效,但在高速冲击下仅一次即可让电性能大幅下降,发生失效;Boerger 等^[105]将电池装在机械摇臂上以探究不断移动对电性能的影响,发现由于锂浓度梯度降低,不断摇动可增加容量保持率使寿命延长 25%,但对电阻变化没有影响;Kim 等^[106]研究了不同初始 SOC 下机械疲劳对电性能的影响,发现在反复扭转下 70% SOC 电池有最高的容量保持率和最低的电阻增长率,其 OCV 降低幅度也最小。

电池在使用过程中除了会受到外界的机械滥用,还会因 BMS 的故障等原因产生电滥用和热滥用,同样会影响电池的电性能。Xu 等^[88]将电池过充电到不同程度,发现随着过充电程度增加,电池容量下降趋势越来越剧烈,过充电到 120% SOC

后仅 3 个循环即发生失效;Zhang 等^[89]将上截止电压为 4.2 V 的电池分别过充电到 4.4、4.6、5.0 V,探究了随过充电次数增加电池的电性能变化,如图 6 所示,可以发现各过充电程度下随循环次数增加电池容量下降趋势先剧烈后平缓,欧姆电阻和扩散电阻显著上升,SEI 膜电阻变化不大,他们还提出一种基于 IC-DV 曲线特征的过充电检测方法;Lai 等^[90]研究了过放电条件下电池的容量恢复效应,发现在 120% DOD 以下容量会在静置后自我恢复,而 120% DOD 以上的容量衰减是不可逆的,且其电性能与线性电阻相似,库仑效率也随 DOD 增大而不断降低;Ouyang 等^[91]分别将电池过放电到 1.0、0.5、0.2 V,以研究过放电对电池电性能的影响,发现随着过放电的持续,欧姆电阻、电荷转移电阻以及扩散电阻均有显著升高,电池放电平台缩短,处于更高老化程度的电池其倍率能力出现明显恶化,且随循环速率的增加而愈发严重,如图 7 所示;Liu 等^[85]研究了温度对电池电性能的影响,发现随着温度升高,电池的放电容量不断升高,但也会有更大的容量衰减,尤其在深度过充电情况下;Paarmann 等^[50]和 Werner 等^[51]

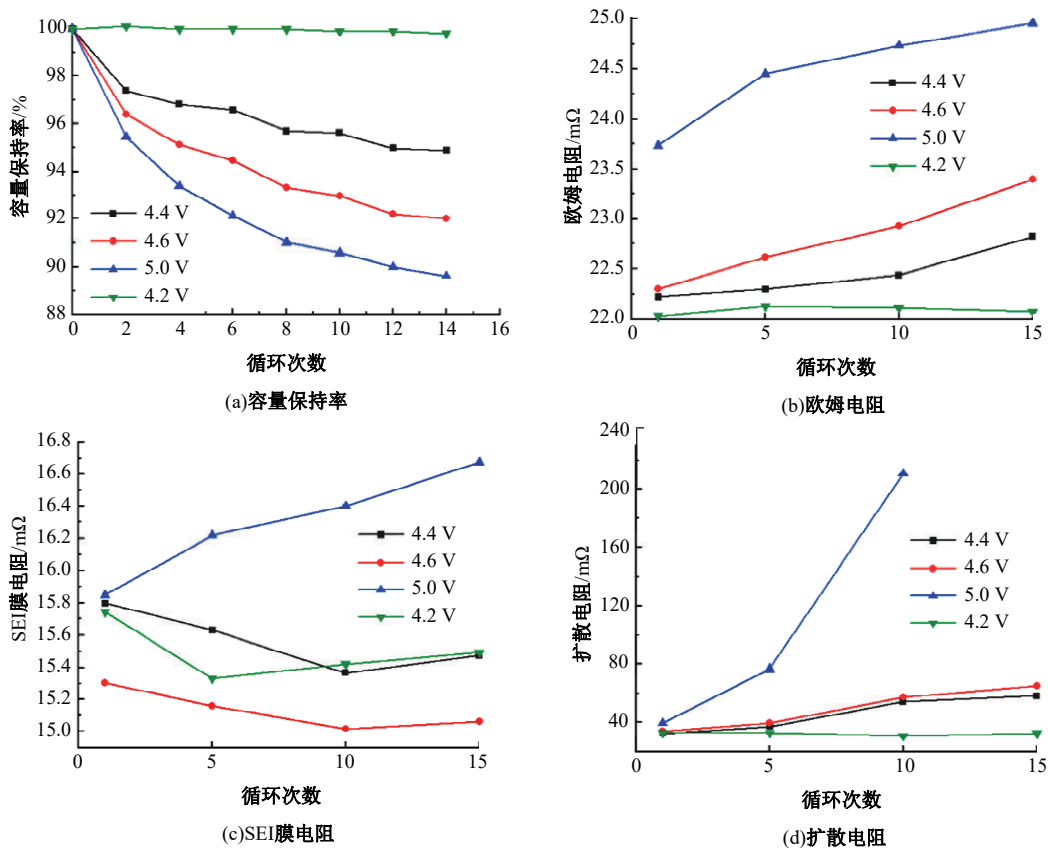
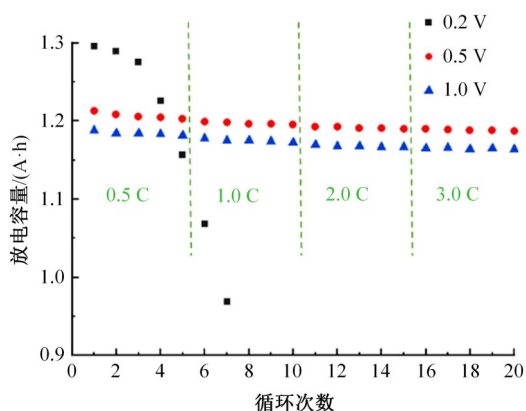


图 6 过充电后电池容量及阻抗变化^[89]

Fig. 6 Changes in battery capacity and impedance after overcharging^[89]

图7 过放电后锂离子电池倍率性能^[91]Fig. 7 Rate performance of lithium-ion batteries after over-discharge^[91]

对时间和空间尺度上温度不均匀的热滥用进行研究,发现随时间变化的温度对整体容量衰减影响更大,其电荷转移电阻的增加主导了阻抗的演变,这可能源于温度变化使电荷转移速度受限;陈兵等^[107]研究了在经历1 500次循环老化后,温度对电池放电性能的影响,发现随着环境温度从 $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 上升到 $+40\text{ }^{\circ}\text{C}$,老化电池相比新鲜电池的放电时间比值从57%上升到71.2%,可以看出温度的升高可以有效提高老化电池的放电能力。

滥用会对电池电性能产生诸多不利影响,机械滥用会使电池内部结构遭到破坏,使其可用反应面积减小,电阻上升,性能急剧恶化,甚至造成内短路导致安全事故;电滥用会导致电池发生LLI和LAM,使容量不可逆衰减,库仑效率和OCV降低,并且在使用过程中出现电压突降等情况;热滥用会加速电池内副反应发生,且影响电池内部温均性,使得老化不均匀,影响电池电阻,并使放电容量降低。总之,滥用行为将严重损害电池的电性能,直接缩短电池使用寿命。

4 热性能

电池在使用过程中会由于化学反应和电阻的作用产生热量,不仅会对外放热,还可能会在内部产生热量的积累,从而引起热失控的发生。因此,对电池热性能的研究关系到电池的使用安全性,对电池的热管理系统设计具有参考意义。表3总结了热性能的影响因素。

4.1 正常老化下的热性能

在电池正常使用过程中,其老化效应的不断积累将对电池热性能产生很大影响,许多学者对

表3 影响老化电池热性能的因素

Table 3 Factors influencing the thermal performance of aging batteries

因素	影响	参考文献
老化方式	日历老化会使电池更容易发生热失控,但热失控后的危害降低;而循环老化会使电池热稳定性变差,产热速率上升	[24,54,82,108]
外部载荷	外部载荷会破坏电池内部结构,降低其散热能力,受到的载荷类型还将影响电池的温升速率和峰值温度	[13,67,109]
过充电、过放电	受到过充电、过放电影响的电池更易发生热失控,热稳定性降低,并且会发生内短路使电池内部温均性降低	[85,110-112]
电池种类	不同种类的电池热稳定性不同,三元锂电池中镍含量的升高导致热稳定性的下降,而LFP电池热稳定性较好	[113,114]
极端温度	极端温度下的老化会降低电池的热失控特征温度,更易发生事故	[24,115,116]

正常老化下电池热性能进行了研究。Feng等^[108]使用加热量热仪测量了高温日历老化后电池的热失控特征温度,发现其自放热温度和热失控温度上升,而热失控最高温度下降,表明日历老化后电池安全性有所上升;Zhang等^[24]也测量了高温日历和循环老化后电池的热失控特征温度,结果如图8所示,得出的结论是电池的自放热起始温度和热失控温度下降,这表明电池更易发生热失控,而其热失控最高温度和最大温升速率均下降,这表明电池热危害减小;Röder等^[82]对比了日历老化前后电池的放热比率,发现在日历老化后电池释放的总能量显著降低,且变化主要来源于阳极;Sprenger等^[54]研究了循环老化前后电池的热稳定性,发现老化的电池表现出更高的反应性,产热速率显著上升,导热性能也逐渐降低;Zhai等^[117]研究了循环老化过程中电池的热分布,发现其内部温度与导热性能有关,靠近外壳的位置导热性能好,其温度较低。

正常老化对电池热性能的影响主要包括:老化后电池内部化学物质发生改变以及电极材料的结构破坏使内阻增加,使循环时产生更多热量;内部结构的变化还会使热传导性能下降使局部温度过高,增加热失控风险;循环老化可能加剧电池的极化现象,产生额外的热量。此外,热失控特征温度也随老化的发生而改变,但目前不同类型的电

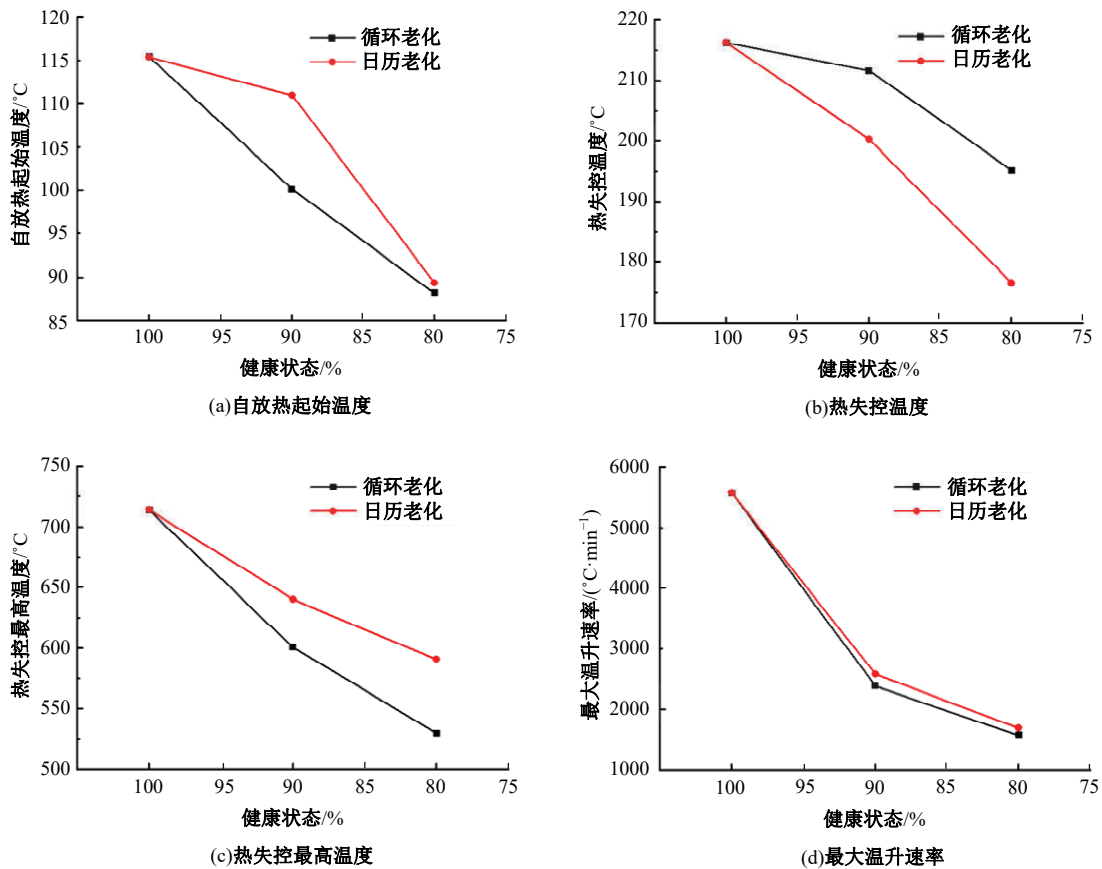


图 8 老化后电池热失控特征温度

Fig. 8 Characteristic temperature of thermal runaway of the battery after aging

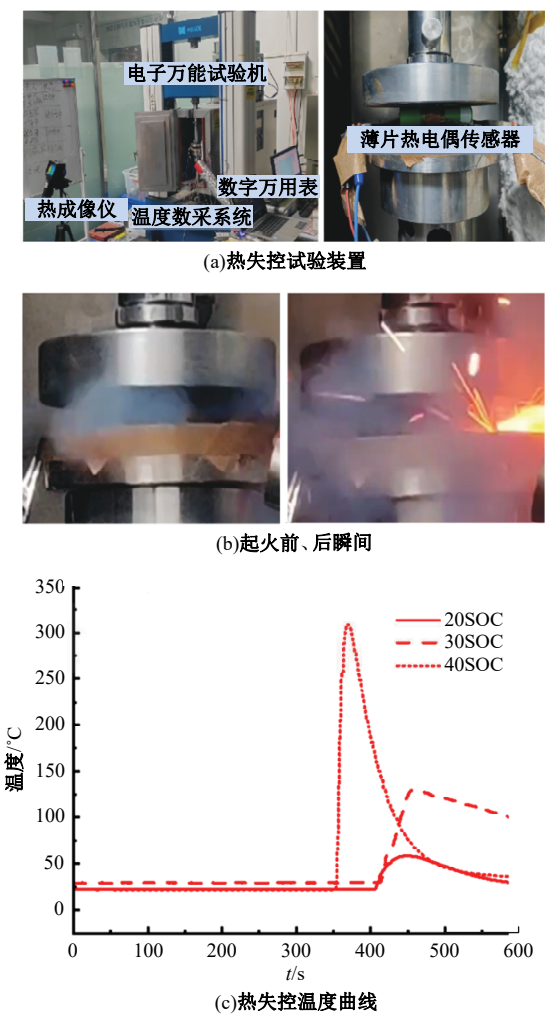
池受影响的程度和表现可能有所不同,相关的研究还需要在日后进一步展开。

4.2 滥用下的热性能

机械滥用下电池热性能变化的研究重点主要落在是否会对隔膜造成破坏,从而发生内短路,最终引起热失控。Zhang 等^[109]用三点弯曲试验验证机械滥用对电池热性能的影响,发现压缩位移较大的电池会更快达到其最高温度,且散热性能下降使最高温度更高;Sheikh 等^[67]研究了不同机械滥用方式下电池热失控特性,发现在平板压缩滥用下电池具有最高温升,并提出了电池温度预测模型,误差在 10% 以内;Wang 等^[13]探究了冲击载荷对机械滥用下峰值温度的影响,发现峰值温度随加载速度的增加而增加,在高加载速度下, SOC 也会影响峰值温度;杨发庆^[118]分别对 20%、30%、40% 3 种 SOC 下的 18650 锂离子电池进行了平板压缩试验以研究其发生热失控的过程(见图 9),结果表明 40% SOC 的电池在温度开始上升后仅过了 6.3 s 即开始喷射火焰并迅速升高到 300 °C 以上。机械滥用行为会改变电池的结构以

及热传导等特性,破坏原本的热平衡状态,从而影响电池的热安全性,造成灾难性后果。

电滥用的产生将使电池热性能恶化,热失控风险大大提高。Ren 等^[110]对电池进行过充电,研究其热性能变化,发现随充电速率提高,电池在较低过充程度即进入热失控,但其热失控触发温度不随过充电发生改变,并提出了一种新热管理方法;Liu 等^[85]对不同温度下过充电电池热稳定性进行研究,发现低温过充电电池自放热起始温度和热失控触发温度均低于高温过充电,表明电池在低温过充电后热稳定性更差;Zhang 等^[111]对轻度过充电电池的热稳定性进行研究,发现单次轻度过充电也会严重影响电池热稳定性;Wang 等^[112]研究了过放电对热安全性的影响,发现过放电电池到达热失控的时间更短,短路时温度更高,热安全性出现大幅降低;Zhao 等^[119]探究了外短路行为对电池热性能的影响,发现小容量电池由于其电阻更高,因而在内短路过程中温度峰值更高,并开发了一种电-热耦合模型以预测电池温度变化。电滥用操作会使电池处于不稳定的热状态,

图9 机械滥用热失控试验^[118]Fig. 9 Mechanical abuse thermal runaway test^[118]

不仅会加速老化,还会使电池更容易发热,温度变化更加剧烈。

热滥用会使电池在极端环境温度下进行工作,产生热损伤并影响使用性能,还会对安全性造成影响。Ohneseit等^[113]研究了NMC、NCA、LFP 3种电池的热滥用行为,发现LFP电池具有最高的自放热温度和热失控温度,热安全性最好,而NMC电池安全性最差;Wei等^[114]对不同镍含量的NMC电池进行热滥用测试,发现随镍含量增加,电池更易发生热分解,安全性骤降;Zhao等^[115]对低温滥用下的电池热性能进行研究,发现低温循环形成的镀锂促进了热失控的更早开始,并开发了热失控预测模型;Zhang等^[24]发现高温滥用造成的阴极过渡金属溶解会对阴极产生结构损伤,降低其热失控温度,但LLI和LAM使其热危害有所降低;Yuan等^[116]开发了一个可计算锂电池产热量的模型,发现外加热源可减少电化学发

热量,但会增加副反应发热量,使电池更易发生热失控。保持电池在正常温度下工作是很有必要的,热滥用会对电池热性能产生非常显著且往往是负面的影响,严重制约电池的安全性和可靠性。

综上,各种滥用行为都会严重影响电池的热性能,威胁着电池的安全和使用寿命。穿透、挤压等机械滥用会直接破坏电池结构,导致内短路并迅速产生大量热量,并且内部结构的破裂还会影响热导率,热量无法向外传递,引发热失控;过充电、过放电等电滥用会导致电池内部产生大量热量,更易出现局部过热点,使隔膜熔化,还可能产生锂枝晶与铜枝晶,穿透隔膜发生内短路;热滥用会改变电池内部化学成分,导致比热容变化,温度上升更快,加速内部链式副反应,使电池更容易达到热失控温度。

5 总结及展望

锂电池由于其种种优秀特性,已成为汽车的主要能源之一,其越来越高的能量密度带来了老化与安全的困扰。锂电池使用过程中各方面性能会随着老化与滥用的影响表现出不同的变化,为指导电池性能的预测及电池试验设计,本文综述了老化电池性能的变化。首先总结了电池的正常及非正常老化机制;其次,结合各种研究文献介绍了电池机械、电、热3方面性能随老化的变化,结论可为电池性能试验及模型建立提供参考。主要包括以下结论:

(1)随老化的进行,隔膜的韧性和延展性下滑,其应力和应变与温度场分布有关;电池的SOC对电极弹性模量和硬度具有最大影响,老化过程中阳极和隔膜的机械性能变化最为显著;老化后的软包电池厚度不可逆上升,弹性模量下降,而具有外壳约束的圆柱形和棱柱形电池则更多受外部载荷影响,其老化后的机械响应较弱。

(2)电池的使用寿命随存储和使用时间的延长而缩短,主要表现为容量的下降和阻抗的上升,更严苛的使用条件如外界的挤压与碰撞、高DOD、极端温度和高循环速率等都会加快容量和阻抗的变化,使OCV下降,并导致放电平台缩短,电压输出不稳定,影响使用效果和使用寿命。

(3)老化后的电池由于电阻增加使其循环时产生更多热量,且导热速率降低,热量更容易积累,在滥用下温度升高更快,且温度分布不均匀,

易出现局部过热点,导致隔膜熔化,内短路和热失控也随之发生,不同的电池类型和老化路径则决定了电池热失控特征温度的变化。

目前,国内外学者对电池性能的研究虽然已经很丰富,但还有着一些不足,针对本文所涉及的部分,对未来做出如下展望:

(1) 电池老化后力学性能的变化不只体现在力学参数的变化,其使用过程中的疲劳现象以及汽车振动对其造成的影响尚不清楚,因而应对电池老化后内应力的发展进行研究。

(2) 性能与安全的平衡始终是电池研究领域不变的重点,应继续寻找新型的电池材料以提高电池性能并降低成本,开发更有效的安全防护技术,包括BMS的改进、电池结构的拓扑优化以及热管理系统的发展。

(3) 依据模型的建立对电池各项性能及参数进行预测已成为当下的主流,目前的模型多为正常老化模型与滥用模型两种,但在电池实际应用过程中正常与非正常老化往往是同步进行的,这就对模型的精确度提出了要求,需要建立覆盖电池全生命周期的老化模型。

(4) 电池自身的反应机理与结构组成都较为复杂,精确的模型计算往往需要消耗很多时间,无法做到即时反馈,在未来借助云端大数据建立老化指标群,对汽车管理系统收集到的行驶信息进行实时识别,可以更方便地获得电池当前性能,这对老化状态的监测与评估具有重大意义。

参考文献:

- [1] 孙智鹏, 陈立铎, 卜祥军, 等. 动力电池挤压机械损伤后性能演化研究[J]. 电源技术, 2020, 44(7): 964-966, 1039.
Sun Zhi-peng, Chen Li-duo, Bu Xiang-jun, et al. Study on performance evolution of power battery after crushing mechanical damage[J]. Chinese Journal of Power Sources, 2020, 44(7): 964-966, 1039.
- [2] 山彤欣, 王震坡, 洪吉超, 等. 新能源汽车动力电池“机械滥用-热失控”及其安全防控技术综述[J]. 机械工程学报, 2022, 58(14): 252-275.
Shan Tong-xin, Wang Zhen-po, Hong Ji-chao. Overview of "mechanical abuse-thermal runaway" of electric vehicle power battery and its safety prevention and control technology[J]. Journal of Mechanical Engineering, 2022, 58(14): 252-275.
- [3] 倪浩, 马晶晶. 一季度: 中国汽车产销开门红[EB/OL]. [2024-04-12]. http://m.toutiao.com/group/7356750589126246922/?upstream_biz=doubao.
- [4] Kalaga K, Rodrigues F M, Trask E S, et al. Calendar-life versus cycle-life aging of lithium-ion cells with silicon-graphite composite electrodes[J]. Electrochimica Acta, 2018, 280: 221-228.
- [5] Deng J, Bae C, Denlinger A, et al. Electric vehicles batteries: Requirements and challenges[J]. Joule, 2020, 4(3): 511-515.
- [6] Liu S, Winter M, Lewerenz M, et al. Analysis of cyclic aging performance of commercial Li4Ti5O12-based batteries at room temperature[J]. Energy, 2019, 173: 1041-1053.
- [7] Zhang Y, Liu Z, Sun X, et al. Experimental study of thermal charge-discharge behaviors of pouch lithium-ion capacitors[J]. Journal of Energy Storage, 2019, 25: No. 100902.
- [8] 陈泽宇, 熊瑞, 孙逢春. 电动汽车安全事故研究与分析现状[J]. 机械工程学报, 2019, 55(24): 93-104, 116.
Chen Ze-yu, Xiong Rui, Sun Feng-chun. Research status and analysis for battery safety accidents in electric vehicles[J]. Journal of Mechanical Engineering, 2019, 55(24): 93-104, 116.
- [9] Jin C. Brief talk about lithium-ion batteries' safety and influencing factors[J]. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 2017, 274: No. 012152.
- [10] Feng X, Ouyang M, Liu X, et al. Thermal runaway mechanism of lithium ion battery for electric vehicles: A review[J]. Energy Storage Materials, 2018, 10: 246-267.
- [11] Wang K, Ouyang D, Qian X, et al. Early warning method and fire extinguishing technology of lithium-ion battery thermal runaway: a review[J]. Energies, 2023, 16(7): No. 2960.
- [12] Chen J, Wang G, Song H, et al. Stress and displacement of cylindrical lithium-ion power battery during charging and discharging[J]. Energies, 2022, 15(21): No. 8244.
- [13] Wang G, Zhang S, Li M, et al. Deformation and failure properties of high-ni lithium-ion battery under axial loads[J]. Materials, 2021, 14(24): No. 7844.
- [14] Mo F, Tian Y, Zhao S, et al. Working temperature effects on mechanical integrity of cylindrical lithium-ion batteries[J]. Engineering Failure Analysis, 2022, 137: No. 106399.
- [15] Voyiadjis G Z, Akbari E, Łuczak B, et al. Towards

- determining an engineering stress-strain curve and damage of the cylindrical lithium-ion battery using the cylindrical indentation test[J]. *Batteries*, 2023, 9(4): No. 233.
- [16] Cannarella J, Arnold C B. State of health and charge measurements in lithium-ion batteries using mechanical stress[J]. *Journal of Power Sources*, 2014, 269: 7-14.
- [17] Gantenbein S, Schönleber M, Weiss M, et al. Capacity fade in lithium-ion batteries and cyclic aging over various state-of-charge ranges[J]. *Sustainability*, 2019, 11(23): No. 6697.
- [18] Zhang J, Kang B, Luo Q, et al. Effects of pressure evolution on the decrease in the capacity of lithium-ion batteries[J]. *International Journal of Electrochemical Science*, 2020, 15(9): 8422-8436.
- [19] Yang Z, Patil D, Fahimi B, et al. Online estimation of capacity fade and impedance of lithium-ion batteries based on impulse response Technique[C]//2017 IEEE Applied Power Electronics Conference and Exposition (APEC). Tampa: IEEE, 2017: 1229-1235.
- [20] Yin S, Liu J, Cong B. Review of thermal runaway monitoring, warning and protection technologies for lithium-ion batteries[J]. *Processes*, 2023, 11(8): No. 2345.
- [21] Wang X, Li J, Chen S, et al. Online detection of lithium plating onset for lithium-ion batteries based on impedance changing trend identification during charging processes[J]. *IEEE Transactions on Transportation Electrification*, 2023, 9(2): 3487-3497.
- [22] Menz F, Bauer M, Böse O, et al. Investigating the thermal runaway behaviour of fresh and aged large prismatic lithium-ion cells in overtemperature experiments[J]. *Batteries*, 2023, 9(3): No. 159.
- [23] Xu X, Sun X, Zhao L, et al. Research on thermal runaway characteristics of NCM lithium-ion battery under thermal-electrical coupling abuse[J]. *Ionics*, 2022, 28(12): 5449-5467.
- [24] Zhang G, Wei X, Chen S, 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.
- [25] Liu Q, Zhu Q, Zhu W, et al. Influence of aerogel felt with different thickness on thermal runaway propagation of 18650 lithium-ion battery[J]. *Electrochemistry*, 2022, 90(8): No. 087003.
- [26] Osara J A, Ezekoye O A, Marr K C, et al. A methodology for analyzing aging and performance of lithium-ion batteries: Consistent cycling application[J]. *Journal of Energy Storage*, 2021, 42: No. 103119.
- [27] 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.
- [28] Wood S M, Fang C, Dufek E J, et al. Predicting calendar aging in lithium metal secondary batteries: the impacts of solid electrolyte interphase composition and stability[J]. *Advanced Energy Materials*, 2018, 8(26): No. 1801427.
- [29] Ruiz V, Kriston A, Adanouj I, et al. Degradation studies on lithium iron phosphate - graphite cells. The effect of dissimilar charging - discharging temperatures[J]. *Electrochimica Acta*, 2017, 240: 495-505.
- [30] Liu J, Wang Z, Bai J. Influences of multi factors on thermal runaway induced by overcharging of lithium-ion battery[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2022, 70: 531-541.
- [31] Lin N, Jia Z, Wang Z, et al. Understanding the crack formation of graphite particles in cycled commercial lithium-ion batteries by focused ion beam-scanning electron microscopy[J]. *Journal of Power Sources*, 2017, 365: 235-239.
- [32] Maures M, Zhang Y, Martin C, et al. Impact of temperature on calendar ageing of lithium-ion battery using incremental capacity analysis[J]. *Microelectronics Reliability*, 2019, 100: No. 113364.
- [33] Lei Z, Zhang Y, Lei X. Temperature uniformity of a heated lithium-ion battery cell in cold climate[J]. *Applied Thermal Engineering*, 2018, 129: 148-154.
- [34] Geisbauer C, Wöhr K, Mittmann C, et al. Review—Review of safety aspects of calendar aged lithium ion batteries[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2020, 167(9): No. 090523.
- [35] Daubinger P, Ebert F, Hartmann S, et al. Impact of electrochemical and mechanical interactions on lithium-ion battery performance investigated by operando dilatometry[J]. *Journal of Power Sources*, 2021, 488: No. 229457.
- [36] Jia X, Zhang C, Wang L Y, et al. Early diagnosis of accelerated aging for lithium-ion batteries with an integrated framework of aging mechanisms and data-driven methods[J]. *IEEE Transactions on Transportation Electrification*, 2022, 8(4): 4722-4742.
- [37] Zhu Y, Zhu J, Jiang B, et al. Insights on the degradation mechanism for large format prismatic graphite/LiFePO₄ battery cycled under elevated temperature

- [J]. *Journal of Energy Storage*, 2023, 60: No. 106624.
- [38] Grimsman F, Brauchle F, Gerbert T, et al. Impact of different aging mechanisms on the thickness change and the quick-charge capability of lithium-ion cells [J]. *Journal of Energy Storage*, 2017, 14: 158-162.
- [39] Guo Y, Cai J, Liao Y, et al. Insight into fast charging/discharging aging mechanism and degradation-safety analytics of 18650 lithium-ion batteries[J]. *Journal of Energy Storage*, 2023, 72: No. 108331.
- [40] Weber N, Schuhmann S, Tübke J, et al. Chemical thermal runaway modeling of lithium-ion batteries for prediction of heat and gas generation[J]. *Energy Technology*, 2023, 11(10): No. 2300565.
- [41] Wang G, Guo X, Chen J, et al. Safety performance and failure criteria of lithium-ion batteries under mechanical abuse[J]. *Energies*, 2023, 16(17): No. 6346.
- [42] Chen X, Wang T, Zhang Y, et al. Dynamic behavior and modeling of prismatic lithium-ion battery[J]. *International Journal of Energy Research*, 2020, 44(4): 2984-2997.
- [43] Shukla V, Mishra A, Sure J, et al. Size-dependent failure behavior of commercially available lithium-iron phosphate battery under mechanical abuse[J]. *Process Safety Progress*, 2023, 42(4): 674-685.
- [44] Spotnitz R, Franklin J. Abuse behavior of high-power, lithium-ion cells[J]. *Journal of Power Sources*, 2003, 113(1): 81-100.
- [45] Qian L, Mishra Y, Zhang Y, et al. Revealing the impact of high current overcharge/overdischarge on the thermal safety of degraded Li-ion batteries[J]. *International Journal of Energy Research*, 2023, 14: No. 8571535
- [46] Erol S, Orazem M E, Muller R P. Influence of overcharge and over-discharge on the impedance response of LiCoO_2/C batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2014, 270: 92-100.
- [47] Eom S, Kim M, Kim I, et al. Life prediction and reliability assessment of lithium secondary batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2007, 174(2): 954-958.
- [48] Waldmann T, Wilka M, Kasper M, et al. Temperature dependent ageing mechanisms in lithium-ion batteries—a post-mortem study[J]. *Journal of Power Sources*, 2014, 262: 129-135.
- [49] Peng X, Chen S, Garg A, et al. A review of the estimation and heating methods for lithium-ion batteries pack at the cold environment[J]. *Energy Science & Engineering*, 2019, 7(3): 645-662.
- [50] Paarmann S, Schuld K, Wetzel T. Inhomogeneous aging in lithium-ion batteries caused by temperature effects [J]. *Energy Technology*, 2022, 10(11): No. 2200384.
- [51] Werner D, Paarmann S, Wiebelt A, et al. Inhomogeneous temperature distribution affecting the cyclic aging of LI-ion cells. Part I: Experimental investigation[J]. *Batteries*, 2020, 6(1): No. 13.
- [52] Xiao X, Wu W, Huang X. A multi-scale approach for the stress analysis of polymeric separators in a lithium-ion battery[J]. *Journal of Power Sources*, 2010, 195(22): 7649-7660.
- [53] Xu R, Sun H, Vasconcelos L S, et al. Mechanical and structural degradation of $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ cathode in LI-ion batteries: an experimental study[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2017, 164(13): A3333-A3341.
- [54] Sprenger M, Dölle N, Schauwecker F, et al. Multi-scale analysis and safety assessment of fresh and electrical aged lithium-ion pouch cells focusing on mechanical behavior[J]. *Energies*, 2022, 15(3): No. 847.
- [55] Demirocak D E, Bhushan B. Probing the aging effects on nanomechanical properties of a LiFePO_4 cathode in a large format prismatic cell[J]. *Journal of Power Sources*, 2015, 280: 256-262.
- [56] Ramdon S, Bhushan B. Nanomechanical characterization and mechanical integrity of unaged and aged Li-ion battery cathodes[J]. *Journal of Power Sources*, 2014, 246: 219-224.
- [57] Blazek P, Westenberger P, Erker S, et al. Axially and radially inhomogeneous swelling in commercial 18650 Li-ion battery cells[J]. *Journal of Energy Storage*, 2022, 52: No. 104563.
- [58] Lee S, Park J, Sastry A M, et al. Molecular dynamics simulations of SOC-dependent elasticity of $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ spinels in Li-ion batteries[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2013, 160(6): A968-A972.
- [59] Guo Z, Liu C, Lu B, et al. Experimental study on mechanical properties of graphite electrodes[J]. *ECS Transactions*, 2018, 85(13): 321-329.
- [60] Wang W, Yang S, Lin C, et al. Mechanical and electrical response of cylindrical lithium-ion cells at various state of charge[J]. *Energy Procedia*, 2018, 145: 128-132.
- [61] Ma T, Wu S, Wang F, et al. Degradation mechanism study and safety hazard analysis of overdischarge on commercialized lithium-ion batteries[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(50): 56086-56094.

- [62] Guo Z, Yang S, Zhao W, et al. Overdischarge-induced evolution of Cu dendrites and degradation of mechanical properties in lithium-ion batteries[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2023, 78: 497-506.
- [63] Zhang G, Wei X, Zhu J, et al. Revealing the failure mechanisms of lithium-ion batteries during dynamic overcharge[J]. *Journal of Power Sources*, 2022, 543: No. 231867.
- [64] Yang R, Yu G, Wu Z, et al. Aging of lithium-ion battery separators during battery cycling[J]. *Journal of Energy Storage*, 2023, 63: No. 107107.
- [65] Liu X M, Arnold C B. Effects of cycling ranges on stress and capacity fade in lithium-ion pouch cells[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2016, 163(13): A2501-A2507.
- [66] Budiman B A, Rahardian S, Saputro A, et al. Structural integrity of lithium-ion pouch battery subjected to three-point bending[J]. *Engineering Failure Analysis*, 2022, 138: No. 106307.
- [67] Sheikh M, Elmarakbi A, Elkady M. Thermal runaway detection of cylindrical 18650 lithium-ion battery under quasi-static loading conditions[J]. *Journal of Power Sources*, 2017, 370: 61-70.
- [68] Xu Y, Liu F, Guo J, et al. Mechanical properties and thermal runaway study of automotive lithium-ion power batteries[J]. *Ionics*, 2021, 28(1): 107-116.
- [69] Kisters T, Kuder J, Topel A, et al. Strain-rate dependence of the failure behavior of lithium-ion pouch cells under impact loading[J]. *Journal of Energy Storage*, 2021, 41: No. 102901.
- [70] Kovachev G, Ellersdorfer C, Gstrein G, et al. Safety assessment of electrically cycled cells at high temperatures under mechanical crush loads[J]. *eTransportation*, 2020, 6: No. 100087.
- [71] Wang C, Xia Y. Temperature dependence in responses of lithium-ion pouch cells under mechanical abuse [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2023, 170(6): No. 060543.
- [72] Xie C, Yang R, Liu F, et al. Simulation study on stress-strain and deformation of separator under battery temperature field[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2023, 170(10): No. 100530.
- [73] Makki M, Ayoub G, Lee C W, et al. Effect of battery fast cyclic charging on the mechanical and fracture behavior of the lithium-ion battery separator[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2023, 216: No. 110469.
- [74] 刘孟军. 热损伤积累对圆柱形锂离子电池机械滥用安全性的影响[D]. 长春: 吉林大学汽车工程学院, 2024.
- Liu Meng-jun. Effect of thermal damage accumulation on mechanical abuse safety of cylindrical lithium-ion batteries[D]. Changchun: College of Automotive Engineering, Jilin University, 2024.
- [75] Feiler S, Daubinger P, Gold L, et al. Interplay between elastic and electrochemical properties during active material transitions and aging of a lithium-ion battery[J]. *Batteries & Supercaps*, 2023, 6(4): No. e202200518.
- [76] Hong G, Li N, Yang H, et al. Changes of adhesion properties for negative electrode and positive electrode under wet conditions and different states of charge[J]. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 2021, 108: No. 102870.
- [77] Zhou Y. External pressure: an overlooked metric in evaluating next-generation battery performance[J]. *Current Opinion in Electrochemistry*, 2022, 31: No. 100916.
- [78] 高菲, 肖阳, 张文华, 等. 高温和荷电状态对锂离子电池单体力学响应的耦合影响[J]. *吉林大学学报: 工学版*, 2020, 50(5): 1574-1583.
- Gao Fei, Xiao Yang, Zhang Wen-hua, et al. Influence of coupling of elevated temperature and state of charge on mechanical response of Li-ion battery cells [J]. *Journal of Jilin University (Engineering and Technology Edition)*, 2020, 50(5): 1574-1583.
- [79] Guo R, Lu L, Ouyang M, et al. Mechanism of the entire overdischarge process and overdischarge-induced internal short circuit in lithium-ion batteries[J]. *Scientific Reports*, 2016, 6(1): No. 30248.
- [80] Zhu W, Zhou P, Ren D, 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.
- [81] Genieser R, Loveridge M, Bhagat R. Practical high temperature (80 °C) storage study of industrially manufactured Li-ion batteries with varying electrolytes[J]. *Journal of Power Sources*, 2018, 386: 85-95.
- [82] Röder P, Stiaszny B, Ziegler J C, et al. The impact of calendar aging on the thermal stability of a LiMn_2O_4 - $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$ /graphite lithium-ion cell [J]. *Journal of Power Sources*, 2014, 268: 315-325.
- [83] 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.

- [84] Cloos L, Queisser O, Chahbaz A, et al. Thermal transients to accelerate cyclic aging of lithium-ion batteries[J]. *Batteries & Supercaps*, 2023, 7(3): No. e202300445.
- [85] Liu Y, Mao G, Yang M, et al. Slight overcharge aging behaviors and thermal runaway characteristics of Li(Ni_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3})O₂/graphite batteries at different ambient temperatures[J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2023, 6(12): 6760-6772.
- [86] 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.
- [87] Wildfeuer L, Karger A, Aygül D, et al. Experimental degradation study of a commercial lithium-ion battery[J]. *Journal of Power Sources*, 2023, 560: No. 232498.
- [88] Xu F, He H, Liu Y, et al. Failure investigation of LiFePO₄ cells under overcharge conditions[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2012, 159(5): A678-A687.
- [89] Zhang L, Huang L, Zhang Z, et al. Degradation characteristics investigation for lithium-ion cells with NCA cathode during overcharging[J]. *Applied Energy*, 2022, 327: No. 120026.
- [90] Lai X, Zheng Y, Zhou L, et al. Electrical behavior of overdischarge-induced internal short circuit in lithium-ion cells[J]. *Electrochimica Acta*, 2018, 278: 245-254.
- [91] Ouyang D, Weng J, Chen M, et al. Experimental analysis on the degradation behavior of overdischarged lithium-ion battery combined with the effect of high-temperature environment[J]. *International Journal of Energy Research*, 2019, 44(1): 229-241.
- [92] Zou L, Zhao W, Liu Z, et al. Revealing cycling rate-dependent structure evolution in Ni-rich layered cathode materials[J]. *ACS Energy Letters*, 2018, 3(10): 2433-2440.
- [93] Dhanabalan A, Song B F, Biswal S L. Extreme rate capability cycling of porous silicon composite anodes for lithium-ion batteries[J]. *Chemelectrochem*, 2021, 8(17): 3318-3325.
- [94] Liu Y, Liao Y G, Lai M C. Aging experiments on the 20 Ah lithium-ion polymer battery cells[J]. *Energy Storage*, 2021, 4(2): No. e312.
- [95] Spielbauer M, Soellner J, Berg P, et al. Experimental investigation of the impact of mechanical deformation on aging, safety and electrical behavior of 18650 lithium-ion battery cells[J]. *Journal of Energy Storage*, 2022, 55: No. 105564.
- [96] 朱瑞卿, 胡玲玲, 周名哲. 锂电池多次冲击下的失效模式及损伤机制[J]. *固体力学学报*, 2023, 44(6): 795-804.
- Zhu Rui-qing, Hu Ling-ling, Zhou Ming-zhe. Failure modes and damage mechanisms of lithium batteries under multiple impacts[J]. *Chinese Journal of Solid Mechanics*, 2023, 44(6): 795-804.
- [97] Lewerenz M, Fuchs G, Becker L, et al. Irreversible calendar aging and quantification of the reversible capacity loss caused by anode overhang[J]. *Journal of Energy Storage*, 2018, 18: 149-159.
- [98] Kim S, Barnes P, Zhang H, et al. Calendar life of lithium metal batteries: accelerated aging and failure analysis[J]. *Energy Storage Materials*, 2024, 65: No. 103147.
- [99] Barcellona S, Codecasa L, Colnago S, et al. Cycle aging effect on the open circuit voltage of lithium-ion battery[C]//2023 IEEE International Conference on Electrical Systems for Aircraft, Railway, Ship Propulsion and Road Vehicles & International Transportation Electrification Conference (ESARS-ITEC). Venice: IEEE, 2023: 1-6.
- [100] Huo W W, He H W, Sun F C. Electrochemical-thermal modeling for a ternary lithium ion battery during discharging and driving cycle testing[J]. *RSC Advances*, 2015, 5: 57599-57607.
- [101] Abe Y, Kumagai S. Effect of negative/positive capacity ratio on the rate and cycling performances of LiFePO₄/graphite lithium-ion batteries[J]. *Journal of Energy Storage*, 2018, 19: 96-102.
- [102] 韩雪冰, 欧阳明高, 卢兰光, 等. 电动车磷酸铁锂电池衰减后开路电压特性分析[J]. *电源技术*, 2015, 39(9): 1876-1878.
- Han Xue-bing, Ouyang Ming-gao, Lu Lan-guang, et al. Characteristics analysis of open circuit voltage of aged LiFePO₄ battery for electric vehicle[J]. *Chinese Journal of Power Sources*, 2015, 39(9): 1876-1878.
- [103] Liu Y, Liao Y G, Lai M. Effects of depth-of-discharge, ambient temperature, and aging on the internal resistance of lithium-ion battery cell[C]//2021 International Conference on Electrical, Computer and Energy Technologies (ICECET), Cape Town, South Africa, 2021: 1-5.
- [104] Terborg L, Weber S, Blaske F, et al. Investigation of thermal aging and hydrolysis mechanisms in com-

- mercial lithium ion battery electrolyte[J]. *Journal of Power Sources*, 2013, 242: 832-837.
- [105] Boerger E M, Gottschalk F, Drescher L, et al. Shaking lithium-ion cells on a rocker—temperature-dependent influence of mechanical movement on lithium-ion battery lifetime[J]. *Chemie Ingenieur Technik*, 2021, 94(4): 603-606.
- [106] Kim J, Kim J, Kim Y, et al. Influence of mechanical fatigue at different states of charge on pouch-type Li-ion batteries[J]. *Materials*, 2022, 15(16): No. 5557.
- [107] 陈兵, 郑莉莉, 李希超, 等. 老化电池的放电性能与充放电产热特性[J]. *储能科学与技术*, 2022, 11(2): 679-689.
- Chen Bing, Zheng Li-li, Li Xi-chao, et al. Discharge performance and charge-discharge heat generation characteristics of aging batteries[J]. *Energy Storage Science and Technology*, 2022, 11(2): 679-689.
- [108] Feng X, Ren D, Zhang S, et al. Influence of aging paths on the thermal runaway features of lithium-ion batteries in accelerating rate calorimetry tests[J]. *International Journal of Electrochemical Science*, 2019, 14(1): 44-58.
- [109] Zhang N, Mei W, Li Y, et al. Investigation on mechanical bending caused thermal runaway of lithium-ion cell[J]. *Journal of Energy Storage*, 2023, 68: No. 107688.
- [110] Ren D, Feng X, Lu L, et al. Overcharge behaviors and failure mechanism of lithium-ion batteries under different test conditions[J]. *Applied Energy*, 2019, 250: 323-332.
- [111] Zhang G, Wei X, Chen S, et al. Comprehensive investigation of a slight overcharge on degradation and thermal runaway behavior of lithium-ion batteries [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13(29): 35054-35068.
- [112] Wang D, Zheng L, Li X, et al. Effects of overdischarge rate on thermal runaway of NCM811 Li-ion batteries[J]. *Energies*, 2020, 13(15): No. 3885.
- [113] Ohneseit S, Finster P, Floras C, et al. Thermal and mechanical safety assessment of type 21700 lithium-ion batteries with NMC, NCA and LFP cathodes—investigation of cell abuse by means of accelerating rate calorimetry (ARC)[J]. *Batteries*, 2023, 9(5): No. 237.
- [114] Wei G, Huang R, Zhang G, et al. A comprehensive insight into the thermal runaway issues in the view of lithium-ion battery intrinsic safety performance and venting gas explosion hazards[J]. *Applied Energy*, 2023, 349: No. 121651.
- [115] Zhao L, Zheng M, Zhang J, et al. Numerical modeling of thermal runaway for low temperature cycling lithium-ion batteries[J]. *Journal of Energy Storage*, 2023, 63: No. 107053.
- [116] Yuan Q, Xu X, Zhu L, et al. Effects of local thermal accumulation conditions on the thermal characteristics of lithium-ion batteries under high-rate charging[J]. *Journal of Energy Engineering*, 2020, 146(6): No. 04020072.
- [117] Zhai Q, Xu X, Kong J, et al. 3D simulation study on thermal behavior and thermal stress of lithium-ion battery[J]. *Energy Technology*, 2022, 11(2): No. 2200795.
- [118] 杨发庆. 基于力热电耦合模型的锂离子电池安全分析[D]. 长春: 吉林大学汽车工程学院, 2024.
- Yang Fa-qing. Safety analysis of lithium-ion battery based on mechanical-thermal-electric coupled model [D]. Changchun: College of Automotive Engineering, Jilin University, 2024.
- [119] Zhao R, Liu J, Gu J. Simulation and experimental study on lithium ion battery short circuit[J]. *Applied Energy*, 2016, 173: 29-39.