

DOI:10.11784/tdxbz202503027

高温日历老化下磷酸铁锂电池安全性能演变规律分析

吴晓刚¹, 马延阳¹, 关舒忆², 陈 宇³, Rinat Nasyrov⁴, Ramis Bulatov⁴

(1. 河北工业大学电气工程学院, 天津 300401; 2. 哈尔滨理工大学电气与电子工程学院, 哈尔滨 150080;

3. 清华大学车辆与运载学院, 北京 100084; 4. 莫斯科动力工程学院电力系统系, 莫斯科 111250)

摘 要: 磷酸铁锂(LiFePO₄)电池因其高安全性、长循环寿命和良好的热稳定性, 广泛应用于电动汽车和电化学储能系统中。然而, 磷酸铁锂电池在长时放置不工作的过程中, 面临着日历老化导致其容量衰减和安全性能下降的问题。为了揭示磷酸铁锂电池由于长期搁置老化导致的安全性能演变规律, 本文开展了高温日历老化下磷酸铁锂电池容量衰减及安全性能的测试及分析, 首先, 在设计 210 d 高温搁置加速老化实验的基础上, 利用电化学阻抗谱(EIS)结合弛豫时间分布(DRT)处理的方法, 对长时高温搁置磷酸铁锂电池的容量衰减机制进行了分析。其次, 为了揭示高温搁置下电池安全性能与容量衰减的关系, 在电池老化过程的不同阶段开展了热失控行为的测试, 同时对不同容量衰减程度的电池电极材料进行了表征分析。测试及分析结果表明, 磷酸铁锂电池高温搁置容量衰减的主要表现是电池欧姆阻抗和扩散阻抗显著增加, 电池的热失控触发温度(θ_2)随老化程度的增加略微升高, 而热失控最高温度(θ_3)随老化程度的增加而逐渐下降。电池原位观测显示, 正极活性物质的损失是电池高温日历老化条件下安全性能退化的关键因素。研究结果为高温日历老化场景下磷酸铁锂电池容量衰退和安全性能评估提供了一定的参考依据。

关键词: 磷酸铁锂电池; 高温老化; 安全性能; 容量衰减; 热失控

中图分类号: TM911.3

文献标志码: A

文章编号: 0493-2137(2026)02-0146-09

Safety Performance Evolutionary Pattern Analysis of Lithium Iron Phosphate Batteries Under High-Temperature Calendar Aging Conditions

Wu Xiaogang¹, Ma Yanyang¹, Guan Shuyi², Chen Yu³, Rinat Nasyrov⁴, Ramis Bulatov⁴

(1. School of Electrical Engineering, Hebei University of Technology, Tianjin 300401, China;

2. School of Electrical and Electronic Engineering, Harbin University of Science and Technology, Harbin 150080, China;

3. School of Vehicle and Mobility, Tsinghua University, Beijing 100084, China;

4. Department of Power System, National Research University Moscow Power Engineering Institute, Moscow 111250, Russia)

Abstract: Lithium iron phosphate(LiFePO₄)batteries have become a prevalent energy storage solution in electric vehicles and electrochemical energy storage systems due to their high safety, long cycle life, and good thermal stability. However, these batteries encounter issues of capacity degradation and a decline in safety performance due to calendar aging during prolonged periods of inactivity. This paper investigates the evolution of safety performance due to long-term storage aging. To this end, the capacity degradation and safety performance of LiFePO₄ batteries under high-temperature calendar aging were tested and analyzed. Initially, the design of a 210-day high-temperature storage accelerated aging experiment was employed. Electrochemical impedance spectroscopy(EIS)in conjunction with the

收稿日期: 2025-03-16; 修回日期: 2025-04-14.

作者简介: 吴晓刚(1981—), 男, 博士, 教授, wuxiaogang@hebut.edu.cn.

通信作者: 陈 宇, chenyu11880@163.com.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(52277214); 天津市自然科学基金资助项目(24JCZDJC00370).

Supported by the National Natural Science Foundation of China(No. 52277214), the Natural Science Foundation of Tianjin, China (No. 24JCZDJC00370).

distribution of relaxation times (DRT) method was used to analyze the mechanism of capacity degradation in LiFePO_4 batteries under prolonged high-temperature storage. Subsequently, to elucidate the correlation between safety performance and capacity degradation under high-temperature storage conditions, experiments were conducted to examine the thermal runaway behavior at various stages of battery aging. In addition, a characterization of the electrode materials of batteries with varying degrees of capacity degradation was performed. Results indicate that the primary manifestation of capacity degradation in LiFePO_4 batteries during high-temperature storage is a substantial increase in both the battery's ohmic and diffusion impedance. The thermal runaway triggering temperature (θ_2) of the battery increases marginally with the degree of aging, whereas the maximum temperature of thermal runaway (θ_3) gradually decreases as aging progresses. In-situ observations of the battery demonstrate that the loss of the cathode active material is the primary factor in the degradation of safety performance under high-temperature calendar aging conditions. These findings establish a foundation for assessing the capacity degradation and safety performance of LiFePO_4 batteries under high-temperature calendar aging conditions.

Keywords: LiFePO_4 battery; high-temperature aging; safety performance; capacity degradation; thermal runaway

磷酸铁锂 (LiFePO_4 , LFP) 电池因其高安全性、长循环寿命和良好的热稳定性被电动车辆或电化学储能系统广泛应用^[1-2]。然而, 光伏储能系统、电动车辆等在非使用季节停放或作为备用电源长期处于待机状态等情况下, 磷酸铁锂电池被长期搁置。电池长时间搁置面临容量由于自放电和电极钝化等原因的容量衰减, 严重时会引起电池的安全问题^[3-4]。因此, 寻找磷酸铁锂电池高温搁置条件下安全性能演变的规律, 厘清电池高温日历老化下的安全影响因素, 对于提升电池本征结构设计、优化管理系统具有重要的作用。

国内外学者分析了一些场景下锂离子电池安全性能演变规律及影响因素。Fleischhammer 等^[5]分析了老化历史对电池安全的影响, 通过分析低温和加速老化电池的热行为, 使用加速速率量热法 (accelerating rate calorimeter, ARC) 和同步热分析仪对不同健康状态 (λ_{SOH}) 的锂离子电池分析其热反应, 为锂离子电池老化与安全之间的相关作用提供了新的解释。García 等^[6]研究了新鲜电池和老化电池的热安全性的差异, 利用 ARC 结合光学表征进行分析, 对比分析了新鲜电池和老化电池在热失控期间的电池特征温度、颗粒温度和射流速度等关键参数。Michelin 等^[7]关注不同老化程度的电池在机械变形情况下的电气行为, 通过开路电压、容量、内阻等多维度指标, 评估了电池的安全性变化规律。Marconnet 等^[8]进一步从电极热物理特性出发, 对比了新鲜电池和老化电池的特性, 通过分析电极热扩散率、比热和密度, 结合厚度和孔隙率, 估算了不同老化电池的电极和活性材料热导率, 为电池热安全性评估提供新视角。Laakso 等^[9]专注于高比能

NMC811 电池的老化机制, 并分析了其在不同老化程度下的性能衰变和微观结构退化, 揭示了高镍正极材料在老化过程中的变化规律。Liu 等^[10]针对电池过充场景, 对电池老化和热稳定性进行分析, 发现电池的热稳定性随过充电电压的升高而降低, 过充电 (电压 $< 5 \text{ V}$) 对电池容量衰减影响较小, 但放热反应起始温度、热失控温度和最大热失控温度降低, 电池热稳定性变差, 主要是由固体电解质界面 (solid electrolyte interface, SEI) 膜生长和阴极结构破坏引起的。Feng 等^[11]研究了老化路径对锂离子电池热失控特性的影响, 定义了特征温度来量化锂离子电池的热稳定性, 设计了高温贮存和低温循环两种老化试验, 研究了老化对特征温度变化的影响, 定量分析了老化过程中电池安全性能的演变。李杰等^[12]采用机械-电化学-热耦合模型, 对电池在机械滥用条件下的安全行为进行了分析, 比较了锂离子电池在各种机械滥用条件下的短路和电化学热响应。Wang 等^[13]探讨了老化过程中电化学降解机制与电池安全性能演变的关系, 通过设计常温老化和高温老化实验, 分析了长期循环下的锂离子电池电化学降解原理, 揭示了循环过程中电化学降解与安全演变的滚雪球效应。Ma 等^[14]进行了首次低温启动条件下锂离子电池的热安全性能变化和机理的研究, 通过在 3 个不同的温度起点 (25°C 、 -20°C 以及 -30°C) 对电池反复启动和放电, 结合电化学、结构表征和热失控性能揭示电池的热安全衰减机制, 同时采用数据驱动构建了锂离子电池的热安全评估模型。Li 等^[15]通过对主流商用锂离子电池进行加速老化实验, 随后开展机、电、热滥用测试, 探究了气胀老化电池的安全性能。Wang 等^[16]对 3 种正极材料的不同软包锂离子电池在不同过充下开展热失控特性研

究,建立了多参数体系对锂离子电池过充下的安全性进行全面综合评估. Li 等^[17]评估了环境温度对电池安全特性的影响,通过对磷酸铁锂电池在不同的环境温度下进行过充滥用,分析了多维信号(膨胀力、产气量、电压和电池表面温度)的动力学并针对多维信号演变规律提出了电池预警策略. Zhang 等^[18]将实际运行电池工况解耦为多种老化路径,分析了不同路径下的锂离子电池的容量衰减,深入研究了老化对电池安全性能的影响. 毛亚等^[19]通过 ARC 研究循环老化对钴酸锂/中间相碳微球电池热行为的影响,发现老化后电池容量衰减速度与直流内阻、产热量呈强关联,且热失控时间显著缩短. Guo 等^[20]揭示了电学和机械滥用耦合作用下电池的安全性能退化,通过设计过充循环老化路径,将电池老化到一定的 λ_{SOH} ,实施了电化学阻抗谱(electrochemical impedance spectroscopy, EIS)测试和机械滥用,发现老化电池在机械滥用下安全性能下降,更容易失效. Ji 等^[21]研究了锂离子电池在低温快充场景下的安全性,设计了低温高倍率循环老化路径并开展了热失控实验,详细介绍了锂离子电池在该条件下的产热机理以及热失控特性. Qu 等^[22]研究了室温老化对机械滥用条件下的锂离子电池安全性能的影响,探究了室温老化对锂离子电池形貌的影响,明确了电解质消耗对电极的沉积现象,发现了在老化中生成的沉积物减轻了电池的电热反应.

上述研究已开展了多种条件下的锂离子电池安全性能演变分析与评价,但关于电池高温日历老化下的锂离子电池安全性能演变与热失控行为的关联缺乏研究. 尤其在长期高温搁置过程中,锂离子电池的阻抗增长、热失控温度变化及电极材料的结构退化如何相互作用,尚未得到完整结论. 本文以 20 A·h LFP 电池为研究对象,设计了 45℃高温搁置加速老化实验,结合多维度性能测试方法,包括电化学性能测试、热失控行为分析和显微结构观察,系统揭示了电池在不同 λ_{SOH} 下的安全性能演变规律及其与热失控行为的内在联系. 通过本研究,希望进一步明晰磷酸铁锂电池在高温搁置条件下的性能演变规律,为电池安全性评估及优化提供理论支撑.

1 实验平台搭建及电池基本性能测试

为了模拟 LFP 电池的高温搁置环境并通过电化学阻抗测试等手段分析其长期性能衰减及热失控行为演变规律,搭建了如图 1 所示的实验平台.

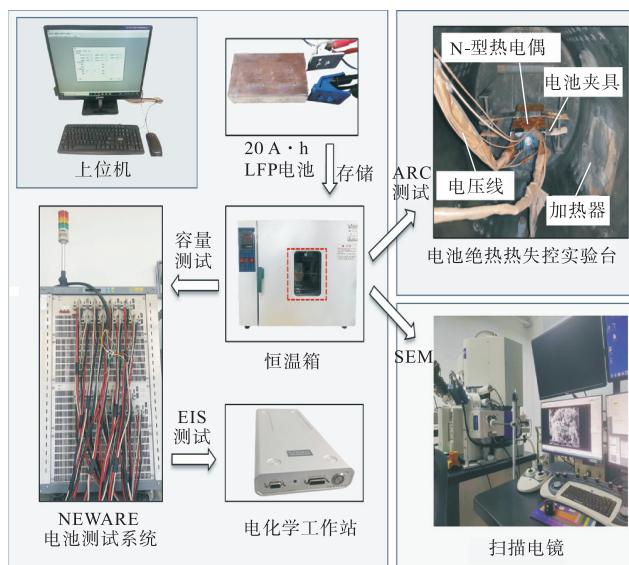
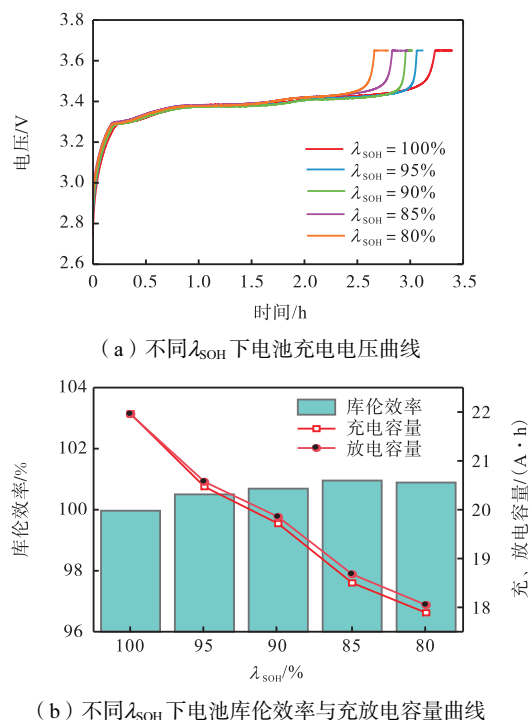


图 1 实验平台

Fig.1 Experimental platform

实验测试对象为 10 块 LP2770134-20 A·h 型号的 LFP 方壳电池. 标称容量为 20 A·h, 标称电压为 3.2 V, 内阻小于等于 6 mΩ, 单块电池的质量为 (494 ± 15) g. 电池的截止电压范围为 2.00 V (放电下限) ~ 3.65 V (充电上限). 在充电方面, 电池支持的最大充电电流为 20 A (连续) 和 40 A (30 s 脉冲); 在放电方面, 最大放电电流为 40 A (连续) 和 60 A (30 s 脉冲). 为了更全面地分析电池在不同 λ_{SOH} 下的性能表现, 实验获取了电池充电电压曲线以及库伦效率和充放电容量曲线, 如图 2 所示.

实验测试设备包括 16 通道的电池测试系统 (CT-4016, 5 800 W)、电热鼓风干燥箱 (25 ~ 300℃, ±1℃)、电化学工作站 (90 W, 0.015%)、绝热热失控实验台以及电子扫描显微镜 (0.8 nm@15 kV). 其中, 电热鼓风干燥箱被设置为恒定的高温, 以模拟电池的高温搁置状态. 电池测试系统和电化学工作站用于容量测试和电化学阻抗谱测试, 记录不同搁置时长下的容量、阻抗等电化学性能参数的变化. 扫描电子显微镜用于观察拆解电池的极片形貌, 表征不同容量衰减阶段的微观变化. 绝热热失控测试平台用于开展电池热失控实验, 并记录其特征温度. 测试中使用 ARC, 其典型工作模式为加热-等待-搜寻. ARC 首先对电池快速加热至目标温度 (如每次提高 5℃), 随后等待以实现样品与测试腔的热平衡. 完成热平衡后, ARC 检测电池的温升速率, 判断是否超过设定阈值 (如 0.02℃/min). 一旦达到阈值, ARC 切换至绝热模式, 实时同步测试腔与电池温度, 并跟踪热失控过程.

图 2 不同 λ_{SOH} 下电池性能曲线Fig.2 Performance curves of battery at different values of λ_{SOH}

2 加速高温老化实验方案设计

在实际应用中, LFP 电池常常会面临长期搁置的情况, 例如在电动车辆作为备用电源时, 电池可能在非使用季节或长时间停放期间处于闲置状态. 为了深入研究电池在高温搁置条件下的性能变化和热失控行为, 本文设计了以 15 d 为周期的 45 °C 高温搁置实验方案, 每次搁置结束之后对电池依次开展常温静态容量测试和电化学阻抗谱 (electrochemical impedance spectroscopy, EIS) 测试, 直至电池容量分别衰减至 95%、90%、85%、80%, 再与 100% 的电池一起被分成两组. 其中 1~5 号用来开展电池绝热热失控实验, 6~10 号被拆解取出极片, 在电子显微镜下观察. 实验方案如表 1 所示.

采用 45 °C 的恒温环境对 100% 荷电状态 (state of charge, SOC) 的 LFP 电池进行周期为 15 d 的循环高温搁置, 以模拟动力电池在高温条件下的性能. 静态容量测试通过将电池在室温下充分静置后以 1/3 C 恒流放电至截止电压, 然后采用恒流恒压充电方法将其充满, 重复 4 次, 以获得放电容量的平均值作为参考容量. EIS 测试在 25 °C 环境下进行, 使用恒流恒压充电方法将 LFP 电池 1~10 号充至 50% SOC, 然后对开路状态下的电池按照正弦规律施加小幅交流激励信号, 记录电池交流阻抗随频率的变化关系. 热失控

测试则使用 ARC 设备, ARC 通过“加热-等待-搜寻”3 种模型的周期切换逐步加热 1~5 号电池, 直至自产热速率达到 0.02 °C/min, 随后切换至绝热跟踪模式. 在测试过程中, 实时监测并记录电池的温度变化及相关关键参数, 以评估电池在过热条件下的行为和安全性能. 最后, 对 6~10 号电池进行拆解, 取出电池的极片, 然后将极片样品放置在扫描电子显微镜的样品台上, 进行高分辨率的表面形貌观察和分析.

表 1 实验方案

Tab.1 Experimental scheme

实验对象	实验内容	测试程序
1~10 号 LFP 电池	电池搁置 电化学测试	25 °C 环境下恒流恒压充电至 100% SOC; 45 °C 电热鼓风干燥箱恒温存储 静态容量测试; EIS 测试
1~5 号 LFP 电池	热失控测试	25 °C 环境下恒流恒压充电至 100% SOC 配置 ARC 设备参数, 安装传感器并设置绝热条件, 准备进行热失控测试 ^[23] 使用 ARC 设备加热电池, 直至自产热速率达到 0.02 °C/min 后切换至绝热跟踪模式 实验中记录热失控关键参数, 包括起始温度、最高温度及最大温升速率, 并分析结果
6~10 号 LFP 电池	电池拆解	拆解电池, 取出电池极片; 将样品放入 SEM 电镜样品台上, 进行高分辨率的表面形貌观察和分析

3 结果和讨论

本节通过电化学性能测试、热失控实验和微观结构表征, 从不同角度分析电池在不同 λ_{SOH} 下的安全性变化. 电化学性能测试揭示电池容量衰减和内阻变化; 热失控实验评估电池的热安全性能; 微观结构表征则从材料层面分析电池安全性能变化原因. 这 3 部分研究相互补充, 共同揭示电池在高温搁置条件下的安全性演变规律.

3.1 电化学性能

图 3 为 1~10 号电池在高温日历老化期间的容量测试结果.

经过总时长 210 d (分为 14 个周期, 每个周期 15 d) 的 45 °C 高温搁置, 电池容量衰减至初始容量的 80%. 将搁置前态的初始状态记为测试节点 C_0 , 以后每隔 15 d 进行 1 次容量测试, 对应的测试节点依次为 $C_1, C_2, \dots, C_{14}$. 容量衰减曲线呈现出明显的“三阶段”模式. 初期快速下降阶段: 在前 3 个存储周期内, 电池容量从 22.0 A·h 下降到 21.0 A·h. 中期减缓阶段: 在第 4 至第 10 个存储周期, 容量从

21.0 A·h 下降至 19.5 A·h. 后期再加速阶段: 在第 11 至第 14 个存储周期, 电池容量从 19.5 A·h 下降至约 17.5 A·h. 3 个阶段容量平均下降速率分别为 0.333 A·h/周期、0.071 A·h/周期和 0.500 A·h/周期. 此外, 搁置周期相同的电池显示出相似的容量测试结果, 这表明所选用的电池具有良好的一致性.

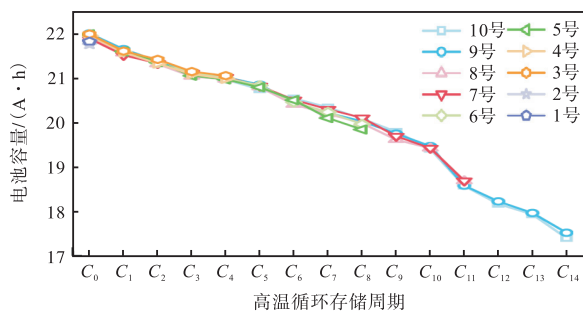


图 3 1~10号电池容量测试结果

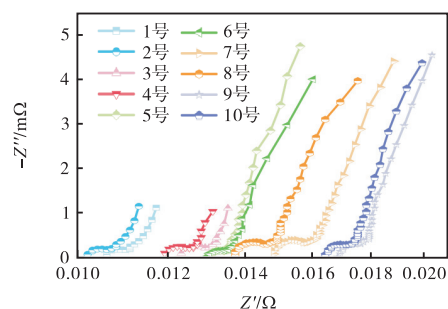
Fig.3 Capacity test results of Nos. 1—10 batteries

为了进一步分析高温日历老化期间电池的容量衰减机理, 对经历 45 °C 高温搁置之后的电池在 50% SOC 下进行 EIS 测试, 频率范围为 0.01 Hz ~ 10 kHz, 并对获得的电池阻抗谱数据进行弛豫时间分布 (distribution of relaxation times, DRT) 处理, 结果如图 4 所示.

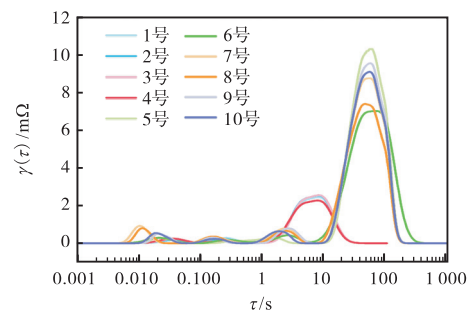
该电池的 EIS 曲线包括一个圆弧部分和一个折线部分. 通常锂离子电池的阻抗可以分为 4 个部分: 欧姆阻抗 R_s , 电解质阻抗 R_{SEI} , 电荷转移阻抗 R_{ct} , 扩散阻抗 Z_w . 由于上述 4 种阻抗的时间常数不同, 导致对交流电压信号响应速度不同, 因此可以通过 DRT 方法实现对不同阻抗类型的区分. 根据 EIS 测试结果计算了电池的 DRT 分析如图 4(b) 所示. 在 $\lambda_{SOH} = 100\%$ 和 $\lambda_{SOH} = 95\%$ 时 DRT 曲线出现 $P_1 \sim P_3$ 共 3 个峰, λ_{SOH} 降至 90% 之后出现新的峰 P_4 , 分别代表不同的阻抗类型. 根据文献[24]中关于各个峰对应频率的判断依据, 可以确认峰 P_1 主要反映的是 R_s , P_2 反映的是 Li^+ 扩散通过 SEI 膜的 R_{SEI} , P_3 反映的是电荷转移阻抗 R_{ct} , P_4 反映的是扩散阻抗 Z_w . 由图 4(c) 中 P_1 的变化可以看出随着电池 λ_{SOH} 减小, 其 R_s 逐渐增加, 最终约为初始状态的 1.42 倍. P_2 峰在经历高温搁置期间基本重合, 说明高温搁置对 SEI 膜的形成和稳定性没有明显的影响. 由放大之后的图 4(c) 可以看出随着电池 λ_{SOH} 减小, 对应 R_{ct} 的 P_3 峰变化不明显, 而对应 Z_w 的 P_4 峰, 其强度随老化的增加显著增大. 这是由于电池内部材料的结构破坏和活性物质损失会影响离子或电子的扩散速率, 从而导致 Z_w 增加.

通过上述分析, 电池容量衰减可总结为 3 个阶

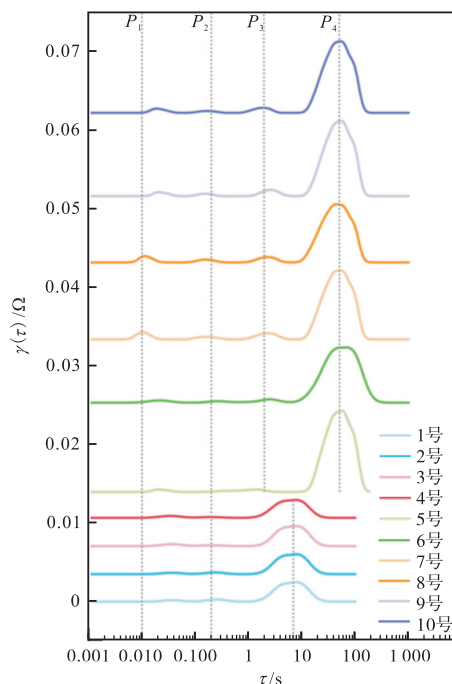
段. 初期快速下降阶段: 高温导致电解液分解和正极活性物质的快速损失, 显著增加了欧姆阻抗, 从而加速了容量衰减. 中期减缓阶段: 电池内部的化学反应逐渐趋于稳定, SEI 膜的形成和稳定性没有明显变化, 欧姆阻抗增加减缓, 导致容量衰减速度减缓. 后期再加速阶段: 电池内部结构进一步退化, 正极和负极材料的微观结构变化导致锂离子扩散路径受阻, 扩



(a) EIS 曲线



(b) DRT 曲线



(c) DRT 曲线 γ 偏移叠加图

图 4 电化学性能的测试结果

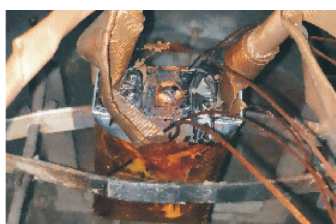
Fig.4 Test results of electrochemical performance

散阻抗显著增加,从而加速了容量衰减. EIS 和 DRT 的联动分析进一步揭示了这些阻抗变化与容量衰减阶段的对应关系.

3.2 热失控行为

为了探究锂离子电池的热失控过程及其与 λ_{SOH} 的关联,利用 ARC 技术模拟了电池在极端条件下的热失控行为. 研究揭示了在不同 λ_{SOH} 条件下,热失控的触发时间和特征温度的变化规律,并进一步探讨这些变化与电池性能衰退之间的内在联系. 图 5 为 ARC 测试后热失控的电池残骸,电池热失控行为的温度测试结果如图 6 所示.

由图 5 可以看出,剧烈的热失控反应导致电池外壳显著变形并出现烧焦痕迹,表明其结构受到了严重破坏. 这是由于高温副反应释放的大量气体使电池内部压力急剧升高,最终导致外壳破裂. 电池表面的碳化与烧蚀现象进一步反映出热失控过程中释放的巨大能量以及电池材料在极端热环境下的化学不稳定性,显示热失控对电池安全性和结构完整性构成了严重威胁.



(a) 热失控后电池整体外观



(b) 热失控后电池表面



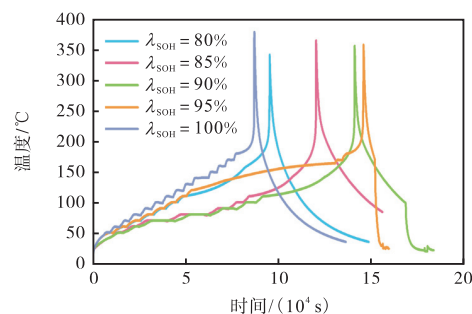
(c) 热失控后电池端盖

图 5 热失控后电池残骸

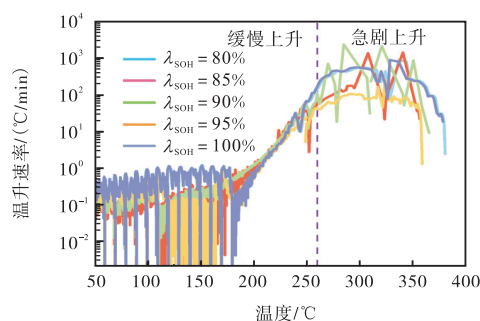
Fig.5 Battery debris after thermal runaway

图 6(a) 和 (b) 为不同 λ_{SOH} 电池在高温存储条件下的绝热热失控温度曲线以及温度-温升速率曲线. 热失控过程可分为缓慢上升、急剧上升和冷却 3 个阶段. 在缓慢上升阶段,电池温度呈阶梯状逐步升高,这是 ARC 测试中加热与等待模式交替作用的结果. 当温度变化速率达到 $0.02\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 时,ARC 切换

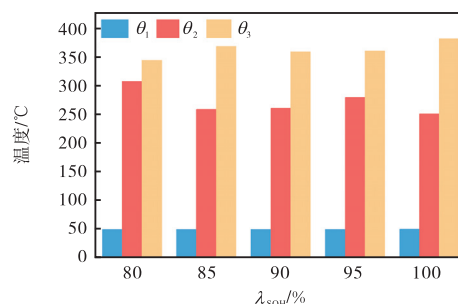
至绝热模式,电池发生副反应,释放热量和气体,导致温度与压力逐渐升高. 金属锂与电解液的反应逐步加剧,自产热进一步放大,但整体升温仍相对缓慢. 当温度达到 $1\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{s}$ 时,热失控进入急剧上升阶段,电池内部反应更加剧烈,隔膜发生收缩与塌陷,正负极直接接触引发剧烈反应. 随后,正极材料分解释放氧



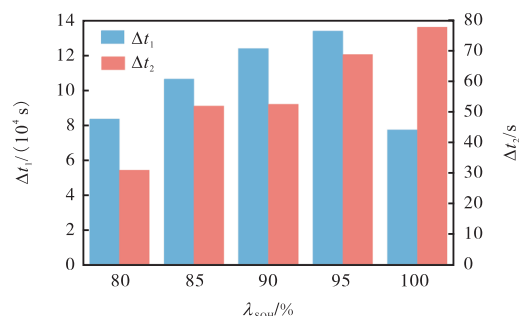
(a) 热失控温度曲线



(b) 温度-温升速率曲线



(c) 热失控特征温度



(d) 热失控时间特性

图 6 热失控行为的测试结果

Fig.6 Test results of thermal runaway behavior

气,与电解液发生剧烈燃烧,产生火焰与烟雾喷射,推动电池温度升至峰值.最终,热失控反应结束,电池温度逐渐冷却并趋于稳定.比较热失控曲线可知, $\lambda_{\text{SOH}} = 100\%$ 的新电池行为与老化电池不同,其数据未呈现随老化程度演变的明确规律.为清晰揭示高温日历老化的影响,下文中的特征温度与时间特性分析主要针对 $\lambda_{\text{SOH}} \leq 95\%$ 的老化电池展开.

图 6(c)中则提取了特征温度点 θ_1 、 θ_2 和 θ_3 ,进一步分析热失控过程中电池特征温度与 λ_{SOH} 的关系.其中, θ_1 为自产热起始温度,其值随 λ_{SOH} 变化几乎保持不变,表明电池开始自热时,负极沉积锂与电解液之间的反应对发热的贡献较小; θ_2 为热失控触发温度,随着 λ_{SOH} 降低略有增加,表明老化电池中金属锂与电解液的反应逐渐成为主导,加速了电池的自热过程; θ_3 为热失控最高温度,随 λ_{SOH} 降低略有减少,高温日历老化过程可以降低电池热失控温度峰值,这是由于电池热失控释放的总能量随着容量的衰减而减少.

图 6(d)为闭区间 $[\theta_1, \theta_2]$ 内的时间间隔 Δt_1 与闭区间 $[\theta_2, \theta_3]$ 内的时间间隔 Δt_2 的变化曲线,以分析不同 λ_{SOH} 电池的热失控时间特性.随着电池 λ_{SOH} 降低, Δt_1 和 Δt_2 均显著缩短,表明老化电池的热失控进程加速.这是由于负极沉积锂加剧了金属锂与电解液之间的反应,导致温度上升速率更快,副反应更剧烈.这一趋势进一步表明,高温老化对电池热稳定性产生了显著影响,电池 λ_{SOH} 与热失控进程之间存在直接关联.

3.3 电极表征

为了揭示电池性能衰退背后的微观机制,对不同老化阶段的电池进行拆解,并对提取的电极进行了清洗、干燥及去除剩余电解质.随后,制备了电极材料的薄样品,并使用扫描电镜在 2 万和 5 万的放大倍数下分析其微观结构,记录电极的表面形貌变化如图 7 和图 8 所示.

图 7 为高温日历老化后电池正极在不同 λ_{SOH} 下的 SEM 图像.在 2 万放大倍数下,正极材料表面呈现典型的颗粒状形貌.随着电池 λ_{SOH} 下降,部分颗粒开始出现分离迹象,颗粒体积减小.这种现象可能与电池老化过程中内部结构的逐渐退化以及粒子之间结合力的减弱密切相关.进一步在 5 万放大倍数下观察发现,随着电池 λ_{SOH} 下降,正极表面逐渐形成明显的沉积物.该沉积物的形成可归因于高电位和高温条件下正极表面活性物质发生氧化反应,导致物质沉积.颗粒分离和体积减小会增加正极的比表面积,

加速电解液的分解反应,从而进一步增加电池内阻,尤其是 Z_w .这些微观结构的变化导致电池容量衰减加速,是电池性能下降的重要因素之一.

图 8 为高温日历老化后电池负极在不同 λ_{SOH} 下的 SEM 图像.在 2 万放大倍数下,负极材料展现出明显的片状结构特征.随着电池 λ_{SOH} 下降,这些片状结构普遍出现裂纹,导致电极表面粗糙度增加.这可能是由于负极材料在老化过程中发生结构退化,导致其稳定性下降.当放大倍数增至 5 万时,尤其是在电池 λ_{SOH} 降至 90% 时,负极表面开始观察到细微的白

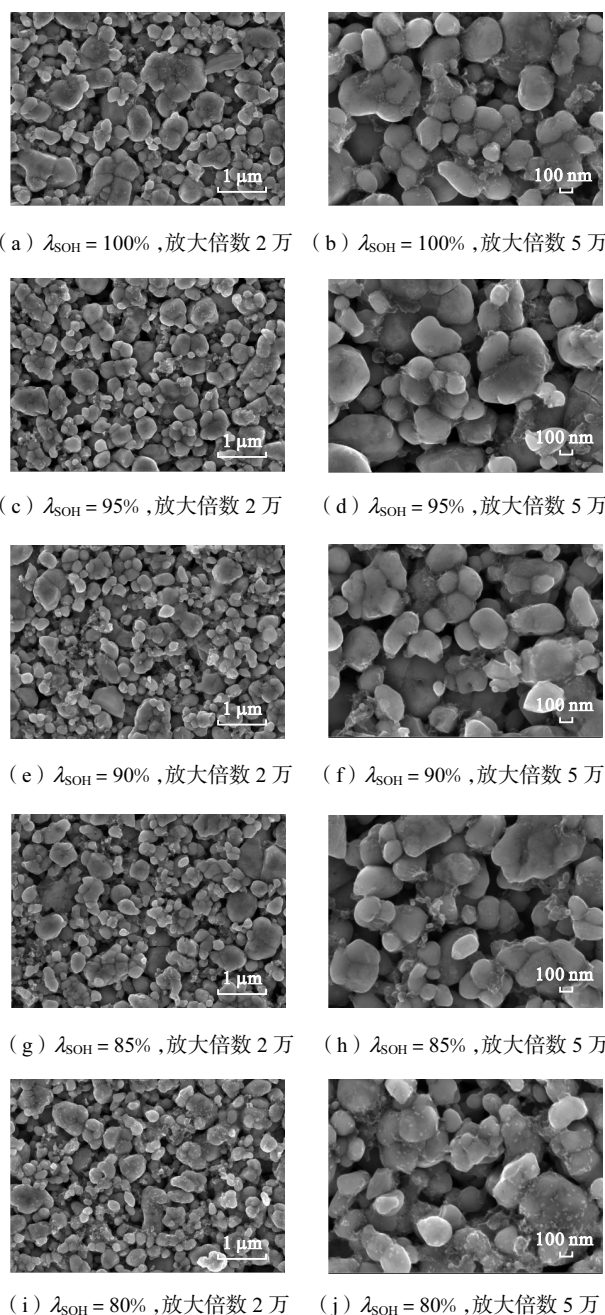


图 7 不同 λ_{SOH} 电池正极的 SEM 图

Fig.7 SEM images of battery positive electrode under different values of λ_{SOH}

色颗粒沉积. 随着 λ_{SOH} 的进一步降低, 这些颗粒在数量和体积上均有所增长, 推测为锂盐的沉积现象. 片状结构裂纹会增加电池内阻, 尤其是 R_{ct} , 这与 EIS 分析结果一致. 锂盐沉积则会增加负极表面的反应活性, 加速热失控进程, 这与图 6(d)中 Δt_1 随老化程度加剧缩短的现象一致. 沉积物同样会阻碍锂离子的扩散路径, 增加电池阻抗, 这也是导致电池容量衰减的重要因素之一.

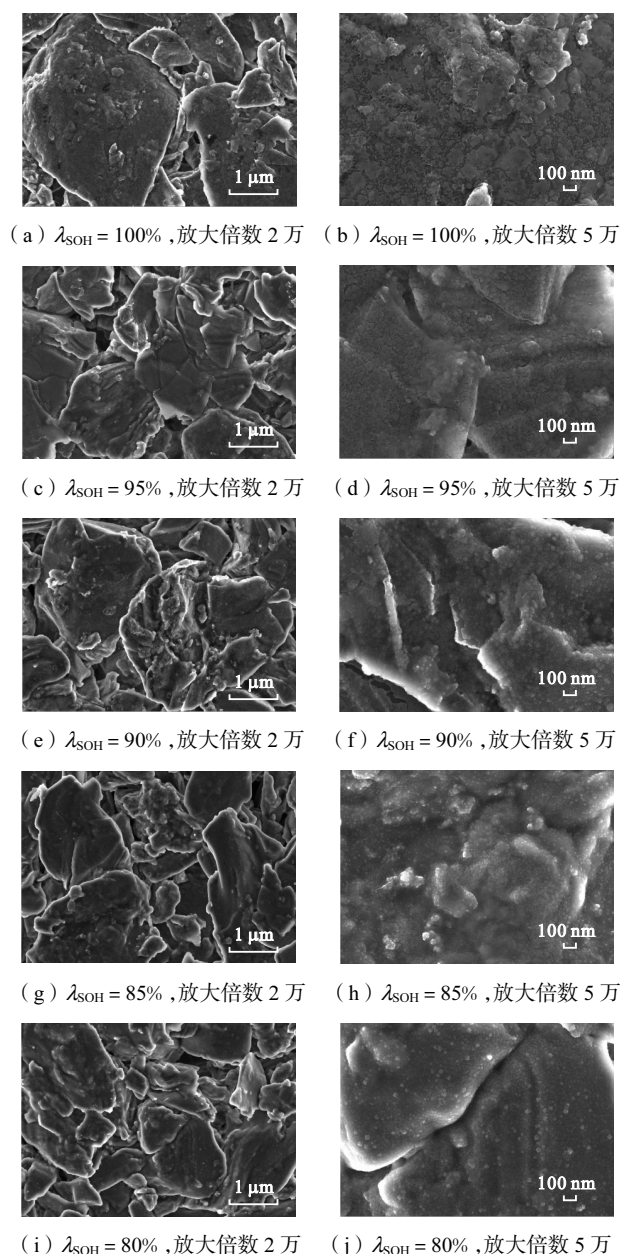


图 8 不同 λ_{SOH} 电池负极的 SEM 图

Fig.8 SEM images of battery negative electrode under different values of λ_{SOH}

4 结 论

本文讨论了 45 °C 高温日历老化条件下 LFP 电

池安全性能演变规律. 通过 210 d 的高温搁置实验, 结合电化学性能测试、热失控实验和微观结构表征, 分析了电池在不同 λ_{SOH} 下的安全性能变化及其影响因素. 研究表明, 高温老化通过增加内阻、改变热失控特性以及导致微观结构退化, 显著影响了 LFP 电池的安全性能, 主要体现在以下几个方面.

(1) 电化学性能衰退: 高温老化导致电池容量衰减呈现“三阶段”模式, EIS 分析结果表明, 欧姆阻抗 R_s 增加至初始值的 1.42 倍, 扩散阻抗 Z_w 显著上升, 是容量衰减的主要原因之一. 阻抗变化不仅劣化了电池的性能, 也加剧了热失控的触发风险.

(2) 热失控特性演变: 热失控实验揭示, 随着 λ_{SOH} 降低, θ_2 略有升高, 最高温度 θ_3 逐渐下降, 而 Δt_1 显著缩短. 上述趋势表明, 高温老化对热失控行为产生了双重影响: 内阻增加导致焦耳热增加, 加速了热失控的触发, 而容量衰减限制了热失控的最高温度. 这一演化趋势一定程度上揭示了高温老化可能在降低热失控的热危害性的同时, 提升了热失控的突发风险.

(3) 电极微观结构变化: 正极活性物质的损失和颗粒分离增加扩散阻抗 Z_w , 可能是性能退化的重要原因; 负极片状结构裂纹和锂盐沉积增加电荷转移阻抗 R_{ct} , 同时提高了负极表面的反应活性, 这加速了热失控过程的演化.

上述研究结果揭示了高温日历老化对 LFP 电池安全性能的多方面影响规律. 未来研究将深入探讨不同老化因素之间的相互作用, 以更全面地理解 LFP 电池在不同场景下的安全性能演变规律.

参考文献:

- [1] Zhao J Y, Ling H P, Liu J, et al. Machine learning for predicting battery capacity for electric vehicles[J]. eTransportation, 2023, 15: 100214.
- [2] Kim S, Jung H, Lee M, et al. Model-free reconstruction of capacity degradation trajectory of lithium-ion batteries using early cycle data[J]. eTransportation, 2023, 17: 100243.
- [3] Liu J L, Zhang Y, Bai J L, et al. Influence of lithium plating on lithium-ion battery aging at high temperature[J]. Electrochimica Acta, 2023, 454: 142362.
- [4] Wu W X, Ma R X, Liu J, et al. Impact of low temperature and charge profile on the aging of lithium-ion battery: Non-invasive and post-mortem analysis[J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2021, 170: 121024.
- [5] Fleischhammer M, Waldmann T, Bisle G, et al. Inter-

- action of cyclic ageing at high-rate and low temperatures and safety in lithium-ion batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2015, 274: 432-439.
- [6] García A, Monsalve-Serrano J, de Vargas Lewiski F, et al. Characterization of pristine and aged NMC lithium-ion battery thermal runaway using ARC experiments coupled with optical techniques[J]. *Applied Thermal Engineering*, 2024, 257: 124244.
- [7] Michelin E, Ellersdorfer C, Hanzu I, et al. Impact of an interrupted mechanical deformation on the electrical behavior of commercial lithium-ion pouch cells with varied aging histories for battery qualification[J]. *Journal of Power Sources*, 2024, 611: 234768.
- [8] Marconnet A, Herberger S, Paarmann S, et al. Impact of aging on the thermophysical properties of lithium-ion battery electrodes[J]. *Journal of Power Sources*, 2024, 603: 234367.
- [9] Laakso E, Efimova S, Colalongo M, et al. Aging mechanisms of NMC811/Si-graphite Li-ion batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2024, 599: 234159.
- [10] Liu J L, Duan Q L, Feng L, et al. Capacity fading and thermal stability of $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_2\text{O}_2/\text{graphite}$ battery after overcharging[J]. *Journal of Energy Storage*, 2020, 29: 101397.
- [11] Feng X N, Ren D S, Zhang S C, 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.
- [12] 李杰, 张云龙, 何永全, 等. 锂电池在机械滥用下的耦合仿真模型研究[J]. *电源技术*, 2024, 48(4): 671-678.
- Li Jie, Zhang Yunlong, He Yongquan, et al. Research on coupled simulation model for lithium-ion battery under mechanical abuse[J]. *Chinese Journal of Power Sources*, 2024, 48(4): 671-678(in Chinese).
- [13] Wang M, Wu S M, Chen Y, et al. The snowball effect in electrochemical degradation and safety evolution of lithium-ion batteries during long-term cycling[J]. *Applied Energy*, 2025, 378: 124909.
- [14] Ma W B, Yang X Y, Tao X, et al. The effect of low-temperature starting on the thermal safety of lithium-ion batteries[J]. *Energy*, 2024, 311: 133427.
- [15] Li Y D, Ding S C, Wang L, et al. On safety of swelled commercial lithium-ion batteries: A study on aging, swelling, and abuse tests[J]. *eTransportation*, 2024, 22: 100368.
- [16] Wang J F, Li Y H, Liu F, et al. A comparative study of overcharge thermal runaway force-electrical-thermal characteristics and safety assessment of lithium batteries with different cathode materials[J]. *Applied Thermal Engineering*, 2024, 256: 124092.
- [17] Li K J, Chen L, Gao X L, et al. Influence of ambient temperature on multidimensional signal dynamics and safety performance in lithium-ion batteries during overcharging process[J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2024, 189: 288-301.
- [18] Zhang G X, Wei X Z, Wang X Y, et al. Lithium-ion battery sudden death: Safety degradation and failure mechanism[J]. *eTransportation*, 2024, 20: 100333.
- [19] 毛亚, 白清友, 马尚德, 等. 循环老化对锂离子电池在绝热条件下的产热及热失控影响[J]. *储能科学与技术*, 2018, 7(6): 1120-1127.
- Ma Ya, Bai Qingyou, Ma Shangde, et al. Influence of cycling on the heat-release and thermal runaway of the lithium ion battery under adiabatic condition[J]. *Energy Storage Science and Technology*, 2018, 7(6): 1120-1127(in Chinese).
- [20] Guo Z X, Ma Z C, Liu J, et al. Overcharging cycle aging-induced severe degradation of safety properties of lithium-ion pouch battery cells subjected to mechanical abuse[J]. *Energy*, 2025, 320: 135168.
- [21] Ji C W, Liu D Q, Liu Y Y, et al. Effect of low temperature and high-rate cyclic aging on thermal characteristics and safety of lithium-ion batteries[J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2024, 188: 1514-1526.
- [22] Qu Y L, Xing B B, Xia Y, et al. How does room temperature cycling ageing affect lithium-ion battery behaviors under extreme indentation?[J]. *eTransportation*, 2024, 20: 100331.
- [23] 王莉, 冯旭宁, 薛钢, 等. 锂离子电池安全性评估的 ARC 测试方法和数据分析[J]. *储能科学与技术*, 2018, 7(6): 1261-1270.
- Wang Li, Feng Xuning, Xue Gang, et al. ARC experimental and data analysis for safety evaluation of Li-ion batteries[J]. *Energy Storage Science and Technology*, 2018, 7(6): 1261-1270(in Chinese).
- [24] Kemeny M, Ondrejka P, Sismisova D, et al. Determination of internal temperature of EV battery modules via electrochemical impedance spectroscopy(EIS) and distribution of relaxation times(DRT) [J]. *Journal of Energy Storage*, 2024, 104: 114566.

(责任编辑:孙立华)