中国科学: 技术科学 2025 年 第 55 卷 第 7 期: 1077 ~ 1104
SCIENTIA SINICA Technologica techcn.scichina.com
《中国科学》杂志社 SCIENCE CHINA PRESS

评 述

老化锂离子电池机械滥用安全性研究综述

王方[1,2], 吴泽昊[1,2], 苗秀娟[1,2*], 胡林[1,2*], 李奇奇[1,2], 刘煜[3], ZOU ChangFu[4]

1. 长沙理工大学机械与运载工程学院, 长沙 410114
2. 工程车辆安全性设计与可靠性技术湖南省重点实验室, 长沙 410114
3. 中国汽车工程研究院股份有限公司, 重庆 401122
4. Department of Electrical Engineering, Chalmers University of Technology, Gothenburg 41296, Sweden
* E-mail: mxj77@126.com; hulin@csust.edu.cn

收稿日期: 2024-12-02; 接受日期: 2025-03-03; 网络版发表日期: 2025-07-14
国家杰出青年科学基金(批准号: 52325211)、国家自然科学基金(批准号: 52372348, 52172399)、湖南省教育厅科学研究重点项目(编号: 24A0240)和湖南省普通高等学校科技创新团队(编号: 2024RC1029)资助项目

摘要 随着新能源汽车的迅猛发展, 作为纯电动汽车"心脏"的动力电池, 其全生命周期的安全性研究已经引起广泛关注, 动力电池的安全性评价与设计是电动汽车发展过程中关键技术之一. 电动车辆行驶过程中, 锂离子电池的老化及发生复杂工况的碰撞不可避免. 电池老化不仅表现在电化学上, 如电池内部材料损耗等, 还包括力学特性的改变. 这些改变可能导致电池在发生机械滥用如碰撞时更容易发生内短路和热失控, 甚至引发火灾或爆炸等严重危害, 不仅对车辆和乘员构成严重威胁, 也增加了应急处理的难度. 因此, 本综述旨在系统分析老化锂离子电池在机械滥用条件下的安全问题, 明晰锂离子电池的老化机理, 探讨老化过程中锂离子电池的电化学和力学特性的变化, 厘清不同循环老化条件对锂离子电池机械滥用条件下安全性能的影响机制, 本文亦指出了目前本领域存在的研究局限, 如理论体系不完善、滥用工况的复杂性、数据驱动方法欠缺等. 因此, 未来研究需进一步发展锂离子电池多物理场耦合模型, 深入研究电池老化机理, 优化电池系统设计, 以提升动力电池的安全性和可靠性.

关键词 锂离子电池, 老化电池, 机械滥用, 老化路径, 电池安全

1 引言

近几年, 面对环境污染加剧和石油资源濒临枯竭的双重压力, 新能源电动汽车因其温室气体排放低、能效高被世界各国大力推广和普及, 以减缓当前环境污染、能源紧缺的问题[1,2]. 动力电池是纯电动汽车唯一的动力来源, 考虑到汽车行驶效率、速度、续航里程、使用寿命以及安全性等多重因素, 大多数纯电动汽车都选择了锂离子电池作为其能量来源[3,4].

然而, 锂离子电池在使用过程中不可避免地会出现老化, 进而影响电池系统各方面性能, 造成整车性能下降, 甚至对消费者的人身和财产安全造成潜在威胁, 如电池老化后的容量衰减导致车辆续航里程缩短, 加重用户的里程焦虑; 电池老化后功率性能衰减(内阻

引用格式: 王方, 吴泽昊, 苗秀娟, 等. 老化锂离子电池机械滥用安全性研究综述. 中国科学: 技术科学, 2025, 55: 1077–1104
Wang F, Wu Z H, Miao X J, et al. A review of mechanical abuse safety of lithium-ion batteries under different aging approaches (in Chinese). Sci Sin Tech, 2025, 55: 1077–1104, doi: 10.1360/SST-2024-0317

© 2025 《中国科学》杂志社

增加)导致车辆动力性能下降; 老化电池的内外部结构和材料劣化会使得隔膜变脆或破损, 从而影响电池整体的机械性能, 即在碰撞冲击和挤压变形情况下更易发生破裂或损坏, 降低车辆碰撞安全性的同时增加热失控风险[5,6]; 老化电池电化学性能变差, 其充电接受能力变弱, 若继续以原来的大电流倍率对其充电会导致负极析锂, 造成电池容量加速衰减, 且析出的金属锂将持续生长, 形成锂枝晶, 可能会刺破隔膜, 进而造成电池内短路[7,8], 引发热失控等具有严重危害性的安全事故[9].

在当今电动汽车大规模采用高比能材料锂离子电池, 及大电流倍率快充逐渐普及的背景下, 实现以延缓老化为目标的电池耐久性管理变得尤为重要. 电池耐久性管理主要根据电池当前的老化或健康状态, 优化电动汽车的充放电策略和运行区间, 明晰锂离子电池在各种循环条件下的衰退特性和老化机理, 了解电池在不同环境温度、老化程度及充放电倍率下的机械性能, 并最终提升电池的安全性和可靠性. 因此, 明确锂离子电池全生命周期老化演变及其性能改变, 对实现动力电池耐久性管理具有重要意义.

本文研究框架如图1所示, 针对老化液态锂离子电池承受冲击载荷时的安全问题, 从锂离子电池内部结构出发, 探索锂离子电池内部各材料组分在老化过程中的变化, 包括电极材料的破裂、隔膜的损坏、集流体的变形和液态电解液的流失等. 然后, 聚焦不同老化路径下的锂离子电池单体受机械滥用下的安全性, 包括外部的挤压、机械冲击及内部的结构变形. 最后, 关注针对梯次利用环节安全性的退役电池机械滥用测试, 该测试不仅考察真实世界老化的锂离子电池的机械性能, 还能更好地评估其在梯次利用过程中的安全性能, 为实现电池的高效利用和可持续发展提供有力支撑.

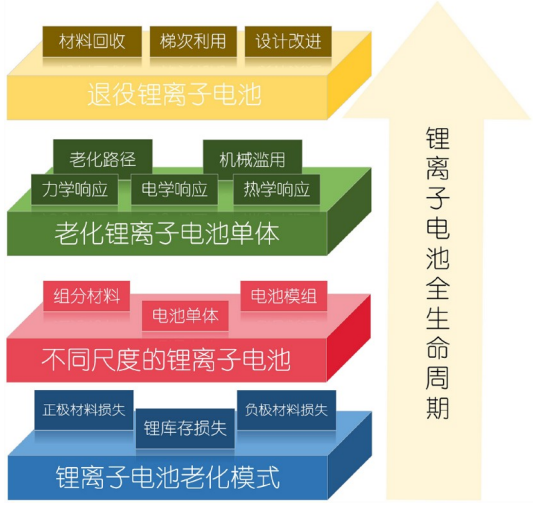


图 1 (网络版彩图)本文研究框架
Figure 1 (Color online) Research framework of this review.

2 锂离子电池老化机理研究

锂离子电池老化的宏观外在表现为容量衰减和内阻增加[10], 这是由电池内部的一系列物理化学过程所决定的. 锂离子电池主要由正负极活性材料、隔膜、电解液和集流体组成[11]. 正极材料一般覆盖在铝箔上, 具备相对较高的化学电势(与析锂负极相比)、稳定的空间结构和较高的电解液惰性, 常见的正极材料有$LiCoO_2$[12], $LiMn_2O_4$[13,14], $LiFePO_4$[15,16]和$LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O_2$[17]等. 负极材料一般覆盖在铜箔上, 与正极不同的是, 负极电势相对较低. 为避免循环时在负极表面直接发生锂离子还原形成锂枝晶, 应采用在低电位下优先发生插层行为的储锂材料, 例如碳质材料(石墨)[18,19]、$Li_4Ti_5O_{12}$[20]等. 隔膜是主要由聚丙烯等材料制成的一种电子绝缘膜, 夹在正、负极之间, 电子不可透过而离子可以穿过, 隔膜避免了两个电极之间的接触, 从而避免短路[21]. 隔膜的力学性能对整个电池的容量、充放电速率和循环寿命影响显著[22], 隔膜一旦受损破裂将会导致电池局部内短路, 可以说锂离子电池的安全性取决于隔膜的力学性能[23]. 电解液作为锂离子传输媒介, 为起到润湿电极和隔膜的作用, 应具有良好的离子导电性和电子绝缘性, 使离子更好传输, 并尽量减少自放电. 因此, 电解液通常由有机碳酸脂溶剂(如环状碳酸脂、链状碳酸脂)[24,25]和锂盐(如$LiPF_6$[26,27], LiDFOB[28,29])两部分构成. 集流体一般由Al箔和Cu箔组成, 用于承载电极活性材料, 因Al箔表面可形成氧化铝保护膜, 所以正极常采用Al箔作集流体, 而Cu箔化学性质稳定, 低电位下很难发生还原反应, 于是选用Cu箔作为负极集流体. 集流体既可以承载正负极涂层, 又能将涂层中活性物质颗粒产生的电流聚集起来, 有利于电池的充放电效率的提高和循环稳定性的提升[30]. 锂离子电池内部结构如图2所示.

复杂的结构导致锂离子电池老化的内部诱因类型多样, 不同的正负极材料、电解液组分、使用环境, 甚

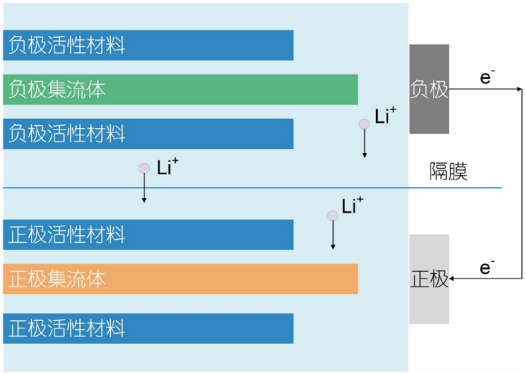


图 2　(网络版彩图)锂离子电池内部结构
Figure 2　(Color online) The internal structure of the lithium-ion battery.

至不同的循环充放电工况，其衰退老化机理均不相同. 但整体来说，电池的老化模式可以分为3大类，即锂库存损失(loss of lithium inventory, LLI)、正极活性材料损失(loss of positive electrode active material, LAM_{PE})和负极活性材料损失(loss of negative electrode active material, LAM_{NE})[31~33]. 锂离子电池主要老化机理如图3所示[34].

2.1　锂库存损失引起电池老化

锂离子电池在充放电过程中，其内部的锂离子在正负两极活性物质材料中不断嵌入与脱出，但除锂离子脱嵌反应外，还存在着大量的副反应使得电池内部锂库存损失. 锂库存损失导致电池老化衰退的形式主要有固体电解质界面膜(solid electrolyte interface, SEI)增长/分解、电解液分解、析锂/锂枝晶等.

2.1.1　SEI膜的增长与分解

SEI膜的概念最初由Peled[35]在1979年提出. 它们的研究发现，锂离子电池在充放电过程中，石墨负极表面会沉积锂金属，这些锂金属在与电解液接触后发生还原反应，生成一层具有电子绝缘特性但离子导通功能的界面膜，其性能类似于固体电解液，因此被称为固体电解质界面膜(SEI膜). 尽管SEI膜的形成会消耗电池内部部分锂离子和活性材料，从而降低锂离子电池的容量并增加电池阻抗，但其阻止了电解液与负极活性材料的接触，因此很大程度上阻止了电解液发生持续的还原分解反应[36,37]. 随着锂离子电池不断地进行充放电循环，尽管SEI膜有效遏制了电解液对负极材料的直接溶解作用，但它并不能完全阻止电解液中的带电原子和中性分子到达负极表面，这些电解液成分仍会通过扩散和迁移的方式穿透SEI膜，进而在石墨表面与锂发生反应，形成新的SEI膜，同时还会伴随着锂离子的脱嵌引起SEI膜的增长[38,39]，随着SEI膜的增长，电池内部活性锂被消耗，导致电极材料的活性物质损失，还会使得负极孔隙率下降，加快析锂速率，并且伴随不可逆的体积膨胀会在电池整个寿命期间增加电池的厚度[40,41]. 同时，在高脱锂状态下，高电压正极材料(如NMC，LCO等)会引发电解液的氧化分解，电解液分解的产物会形成与SEI膜类似的电化学

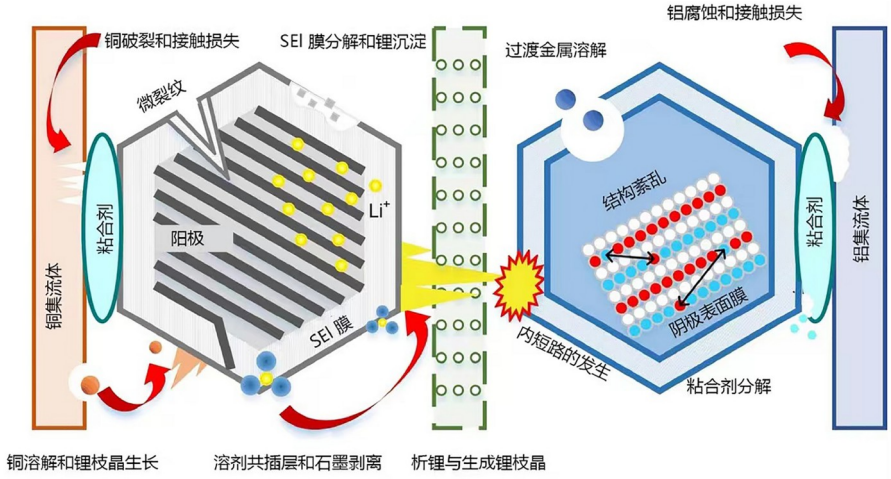


图 3　(网络版彩图)锂离子电池主要老化机理示意图[34]
Figure 3　(Color online) The main aging mechanisms of lithium-ion batteries [34].

界面膜(chemical electrochemical interface, CEI)[42], 其会阻碍锂离子的传输, 导致电池阻抗的增加. 随着电池老化过程的进一步深入, SEI膜在溶解的同时还会伴随着锂离子的嵌入与脱出, 这一过程会引起电池负极材料的体积发生变化, 进而产生内部应力[43], 从而可能导致SEI膜的破裂. 一旦SEI膜破裂, 它就无法维持原有的性质与功能, 导致电解液在固液界面分解, 促使SEI膜持续缓慢地重新形成, 这种SEI膜的不断生长最终会导致锂离子电池容量衰减和内部阻抗增加, 而且过度生长的锂枝晶会穿透隔膜连接起正负极, 导致电池的内短路, 从而引发起火、爆炸等安全隐患问题[44,45]. 锂离子电池老化过程中SEI膜的变化如图4所示[36,46].

研究还发现, 锂离子电池温度的上升对SEI膜的性能有显著影响, 随着温度的上升, 电池的正极和负极的化学势分别向负值和正值变化, 从而超出电解液的电化学窗口范围, 这反映出SEI膜的反应活性得到增强[47]. 同时, 高温下SEI膜和CEI膜的结构与组成都会发生巨大变化, 钝化电极表面的能力也有明显的削弱[48], 并且高温还会影响SEI膜与CEI膜相关的热力学和动力学性能, 电子更容易从电解质中转移到电极上, 引发电解质的分解[49]. 当锂离子电池在正常温度状态下循环充放电时, SEI会逐渐形成一种双层结构, 其中内层富集无机物质, 外层则富含有机相物质[50], 然而, 在温度上升的情况下, SEI膜内的Li_2CO_3和烷基碳酸锂等成分易于与电解液中的$LiPF_6$或质子杂质发生化学反应[51]. 这些反应会使得原本不可溶的SEI膜部分转变为气体或可溶性物质, 最终导致SEI膜结构的破坏和多孔化[52].

相比于SEI膜, 针对高温下CEI膜的热稳定性研究较少. CEI膜的组成以有机组分为主, 而有机组分的热稳定性通常较差, 所以可以预期的是, 在高温条件下, CEI膜的分解与破坏会变得更加严重[53]. 由于CEI膜中电子绝缘性强的无机相含量偏低, 它可能无法彻底阻断电子在不同相之间的传递, 进而引发电解液的持续氧化分解, 形成新的CEI膜. 与SEI膜的情况类似, 过度生长的CEI膜会不断消耗电池中的电解液和锂库存, 最终导致电池内阻增大和容量衰减[54].

2.1.2 电解液分解

电解液作为电池内部传输锂离子的介质及SEI膜形成的重要来源, 对锂电池的老化性能有关键影响, 其中温度的变化对电解液的影响最为明显. 离子电导率是量化电解液在锂电池内部运输锂离子能力的重要指标. 一般而言, 商用电解液在室温下的离子电导率数量级约为10^{-2} S/cm, 但在低温条件下, 电解液中的溶剂分子或高分子链段无法重新排列重组以促进离子的迁移, 使离子电导率急剧下降至低于10^{-5} S/cm, 导致锂电池无法进行正常充放电[55]. 此外, 当常规锂电池电解液(如$LiPF_6$溶于碳酸酯类)在超过60℃储存时, 电解

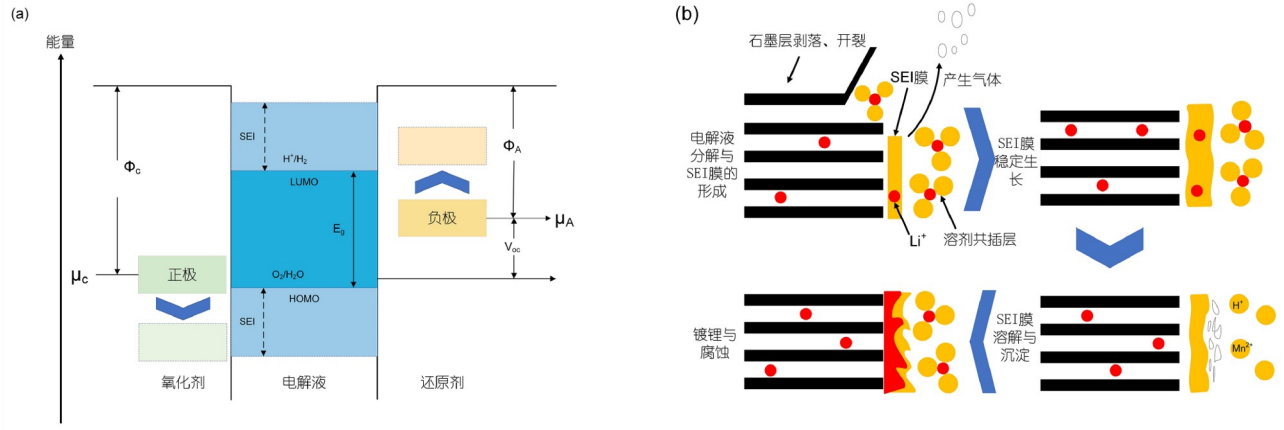


图 4 (网络版彩图)锂离子电池老化过程中SEI膜的变化. (a) 电解质开路能级示意图[46]. Φ_A和Φ_C分别代表负极和正极的功函数, E_g是电解质的电化学稳定窗口, μ_A和μ_C分别是负极和正极的还原电势. (b) 老化过程中SEI膜的变化[36]

Figure 4 (Color online) The changes in the SEI during the aging process of lithium-ion batteries. (a) Schematic open-circuit energy diagram of an electrolyte [46]. Copyright©2010, American Chemical Society. Φ_A and Φ_C are the anode and cathode work functions, E_g is the electrolyte's electrochemical stability window, μ_A and μ_C are the redox potential of the anode and cathode. (b) Changes of SEI during the aging process [36].

液的颜色会从透明逐渐变为灰暗, 并在底部形成沉淀, 同时伴随着离子电导率的急剧下降和光谱学特征的显著变化, 这些迹象都表明电解液经历了热分解过程[56].

电解液的热分解作用会产生一系列有害的副产物, 包括CO_2、乙烯、烷基氧化物、HF和LiF等[57], 这些副产物不仅严重削弱了电解液传输锂离子的能力, 还会对电极与电解液界面的稳定性造成破坏性的影响[58]. 此外电解液的分解产物还会引起电极集流体的腐蚀, 同时活性材料也会因为电解液的持续分解而损失, 这两者都会导致电池容量的进一步下降. 电解液分解产生的气体和热量还会增加电池内部的压力和温度, 导致电池的热稳定下降, 增加安全风险. 工作环境的温度对电解液的活性同样至关重要. 高温工作环境下, 电池内部材料更容易分解, 各接触部分的反应速度加快, 尤其是正极释放出来的氧气与电解液之间的强烈反应, 极易引起热失控[59]. 在快速充电过程中, 电解液易被氧化, 生成不溶物如Li_2CO_3和LiF, 这些物质会堵塞电极表面锂离子脱嵌通道和隔膜间隙, 阻碍锂离子的传输, 导致电池在循环过程中容量下降. 当电池电压异常升高时, 电解液中的有机溶剂会分解, 产生乙炔、乙烯等气体, 这不仅降低了电解液的稳定性, 还增加了不可逆容量. 若产生了固体物质, 它们还会在电极表面形成钝化膜, 引起电池极化增大, 进而降低电池的输出电压.

2.1.3　负极析锂

锂离子电池中的负极析锂现象常常引发锂枝晶的生长, 这是导致电池老化和安全事故的关键因素之一. 电池充电时, 锂离子在电场作用下从正极脱出, 穿透隔膜和电解液到达负极, 并迅速嵌入负极活性材料中(如石墨负极), 由于石墨负极的嵌锂电位与金属锂沉积电位相近, 这在热力学上促进了析锂副反应的发生[60]. 析锂过程中, 沉积的锂与电解液反应形成SEI膜, 导致电解液的显著消耗. 随着时间的推移, SEI会逐渐增长, 导致锂库存的损失. 此外, SEI膜的破裂会失去保护作用, 使电解液与锂金属表面接触, 加速电解液的分解. 负极表面沉积的锂金属极易与电解液反应, 不仅消耗了活性锂和电解液, 而且析出的锂金属在放电时无法重新被氧化为锂离子, 形成“死锂”, 从而导致电池容量衰减[61]. 此外, 析锂还会导致电池体积膨胀, SEI膜钝化层产生裂纹, 促进电解液和新暴露的锂金属表面之间的接触, 加速电解液的分解. 更糟糕的是, 伴随着电池不断地循环使用, 不断析出的锂金属会以枝晶的形式附着在石墨负极颗粒表面, 持续生长的锂枝晶还会刺破隔膜, 诱发电池内短路, 增加安全风险, 并且锂枝晶的形貌不同对电池的影响有着显著差异, 几种锂枝晶的不同形貌如图5所示[62~64]. 锂枝晶的持续生长可能刺破隔膜, 引起内短路, 最终导致电池热失控甚至爆炸.

锂离子电池的负极析锂现象与充电环境紧密相关, 尤其是低温、高倍率充电和过充等情况. 低温环境下, 电解液黏度增加, 负极材料导电性降低, 嵌锂反应动力学条件恶化, 导致电解液离子传导能力下降[65], SEI膜界面电荷转移电阻增加[66]以及锂离子在负极中的固相扩散受阻[67], 这些是低温下负极析锂加剧的主要因素. 在锂离子电池充电过程中, 一般采用适宜的充电电流以确保锂离子顺利嵌入负极. 然而, 在大电流快充条件下, 锂离子固相扩散缓慢, 导致电极-电解

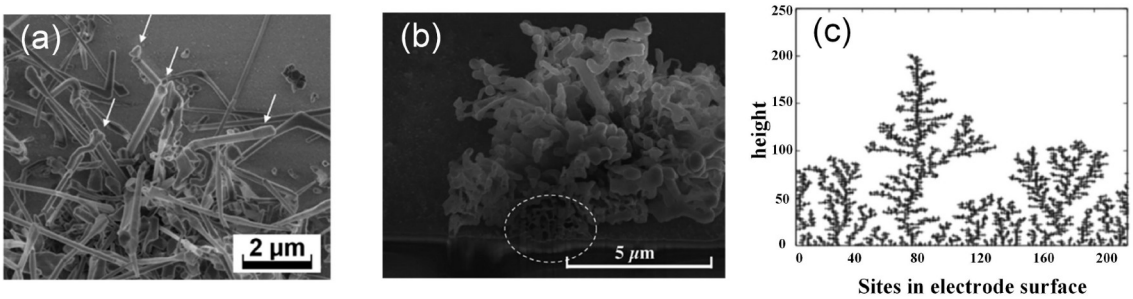


图 5　锂枝晶的不同形貌. (a) 针状锂[62]; (b) 苔藓状锂[63]; (c) 树状锂[64]

Figure 5　Different morphologies of several lithium dendrites. (a) Needle-like lithium [62], Copyright©2014, Elsevier B.V; (b) Mossy-like lithium [63], Copyright©2014, Elsevier Ltd.; (c) Dendritic lithium [64], Copyright©2014, the Author(s).

液界面上锂离子浓度过高，超出负极接纳锂离子的动力学上限[68]，造成负极表面极化[69]. 随着极化程度的增加，负极电位逐渐降低至0 V以下，导致锂沉积提前发生. 另外, 电池过充时, 充电电压超出截止电压时, 负极-电解液界面上的锂离子浓度超出负极接纳能力, 也会引发负极析锂现象.

2.2 正极活性材料损失引起电池老化

用于正极的电化学活性材料通常是金属锂氧化物或金属锂磷酸盐等，理想的电池正极材料应具备几个核心特性：它应能高效地存储大量锂离子；在锂离子的可逆脱嵌过程中，保持其晶体结构的稳定性；同时，它还应与电池内的其他组件(包括电解液和负极)实现良好的兼容性[70]. 正极材料的成本约占整个电池系统的36%[71]，其老化失效机理一直是电池安全领域研究的一个重要课题. 正极活性材料损失导致电池老化衰退的主要形式有：正极铝箔集流体腐蚀、正极材料结构相变引发颗粒破碎、电解液分解(在第2.1.2节中已进行阐述)和正极表面过渡金属溶解等.

2.2.1 正极铝箔集流体腐蚀

铝箔因其良好的导电性而被广泛用作锂离子电池的正极集流体，这种铝箔一般通过压延和铸造工艺制成，但该工艺可能导致表面残留油脂或污渍，影响活性物质与铝箔的结合力，结合力的下降会引起活性材料与集流体发生局部分层甚至分离，破坏正极和电池的结构稳定性. 此外，铝箔无论是暴露在空气中还是浸没在电解液中，其表面都容易形成氧化物薄膜. 且在电池循环使用过程中，电解液会引起集流体表面的全面腐蚀，尤其是局部腐蚀(点蚀)会降低其黏附性能，点蚀坑会导致正极材料与集流体接触不良，增大界面内阻和接触阻抗，从而增大电池内阻，导致电池容量下降和放电效率降低. 铝箔集流体腐蚀形成的副产物还会溶解并沉积在负极表面，这可能会造成严重的电解液分解及锂枝晶的生长，从而造成更为严重的电池安全问题.

理想情况下，正极活性物质颗粒应在充放电循环中均匀地进行锂的脱嵌以及氧化还原反应，并在循环结束后恢复到初始状态. 然而, 实际情况并非如此, Xu等人[72]的研究表明，钴酸锂单晶颗粒在充放电过程中的带电状态不均匀性会随着充放电倍率的增大而增大.

2.2.2 正极材料结构相变引发颗粒破碎

在电池老化循环过程中，正极材料会逐步经历表面相变，并伴随着充放电过程中锂离子的反复脱嵌作用而出现体积膨胀[73]，以及阳离子混排加剧等现象. 这种不均匀的体相结构变化和体积膨胀导致电池宏观层面上应力积累, 最终引起正极颗粒裂纹的产生. 这些裂纹为电解液提供了新的进入通道，从而导致电池电化学阻抗增加, 进而引发电池容量衰减. 此外, 当电池发生过充电时，锂离子的持续脱离使得深度脱锂的正极材料晶格变得不稳定，与电解液之间的副反应增多，生成无法参与电极反应的惰性物质，如Co_3O_4，Mn_2O_3等. 此外，过充工况会导致电池正极处于高度脱锂状态，使得正极材料从层状结构到尖晶石结构的不可逆相变, 同时释放氧气, 导致正极活性材料损失. 这些变化导致电池循环容量衰减与严重极化，最终引起电池产热速率和产热量的急剧上升[74,75].

2.2.3 正极表面过渡金属溶解

过渡金属氧化物正极材料具有丰富的成分和结构，但这些材料中的金属离子(如Mn离子等)可能从正极溶解到电解液中，金属离子形成的产物会重新沉积到正极材料表面形成高电阻膜，破坏正极材料晶体结构的同时，引起正极活性材料的损失，并且会在负极沉积，催化电解液的分解，既消耗电池内部的锂离子，也增加电池的极化[76]. 更重要的是，正极溶解的过渡金属会迁移至负极，并在负极表面的SEI膜中沉积[77]，与SEI膜中的锂盐发生离子交换，阻碍锂离子的扩散[78]. 过渡金属还会促进溶剂和锂盐的分解，导致SEI膜过度生长和电解液的过量损耗[79]. 高温环境下，正极过渡金属的溶出现象更为严重，高温促进电解液与PF_5反应, 增加HF的生成, 从而加剧正极过渡金属离子的溶出[80]，并可能引发正极层状材料的降解和氧气的释放[81]. 这些正极材料的异常失效行为在电池的电化学循环中不断积累，对电池的稳定性和安全性造成显著的影响.

2.3 负极活性材料损伤引起电池老化

当前, 锂离子电池的负极主要采用石墨碳材料. 石墨碳以其高比容量(300~365 mAh/g)、低比表面积、优异的导电性能和稳定的层状结构而被广泛用于锂离

子电池的负极当中，石墨碳的这些特性不仅有效减少了电池不可逆容量的损失，还为锂电池提供了卓越的安全性能[82]．负极活性材料损失导致电池老化衰退的主要形式有：负极铜箔集流体腐蚀、负极表面析铜、石墨材料的体积膨胀和石墨剥落等．

铜箔作为负极的集流体，在电池使用过程中会被电解液腐蚀生成一层绝缘腐蚀产物膜，这层产物膜会降低集流体与活性物质涂层之间的结合力，在电池反复充放电过程中造成活性物质的脱落，使得活性物质与集流体间失去有效接触，导致电池内阻增大和放电效率下降[83]．在不同温度下，铜箔集流体的腐蚀行为还会有所不同．低温下，铜箔表面可能出现点蚀，而在高温下，铜箔则可能发生晶间腐蚀，这些腐蚀现象会导致电解液的组分发生改变，使得电导率下降，从而影响电池性能．

在电池过放电等极端工况下，铜箔会在电解液中被氧化为铜离子，这些被氧化的铜离子在后续电池的充电过程中又会以金属铜的形式析出并沉积在负极材料表面，沉积在负极表面的铜会阻碍负极的嵌锂和脱锂并导致SEI膜增厚，从而造成电池容量的衰减[84]．

在电池循环充放电过程中，部分有机溶剂分子在锂离子嵌入石墨层间的过程中也会进入石墨层间，两者的共嵌入会导致石墨层间距增大，从而引起石墨体积膨胀．这种体积膨胀不仅会增加石墨结构的内部应力，还会削弱石墨层间的相互作用力，随着嵌入过程的进行，内部应力不断积累，最终可能导致石墨层的剥落；剥落的石墨层会增加电池的内部阻抗，减少可逆锂离子的容量，影响电池的整体性能和寿命．

环境温度对于锂离子在石墨负极的反应特性有显著影响．当锂离子电池在低温情况下充电时，在石墨负极可能发生两种反应：一是析锂反应，即锂离子在石墨负极表面还原为金属锂析出；二是嵌锂反应，即锂离子嵌入到石墨颗粒中．这两种反应看似形成了一对竞争关系，但两种反应的“竞争力”可以由电池的充电倍率的大小来体现，因为充电倍率的大小直接决定了负极表面每单位面积所能接收的锂离子通量．在大电流快速充电的情况下，负极表面的锂离子浓度分布变得不均匀，局部锂离子浓度过高．随着充电的持续进行，负极的工作电位迅速下降，析锂反应随之发生，这不仅加速了电池性能的衰退，甚至可能导致电池失效[85]．

本节的锂离子电池老化机理与老化因素框架如图6所示．

3　锂离子电池机械滥用安全性研究

在电动汽车碰撞事故所致的机械滥用载荷下，动力电池可能遭受的变形失效模式非常复杂，不同的正极/负极材料、电解质组分、制备方法，甚至不同的循环使用工况等条件，电池的变形失效特征和在机械滥用下的安全性能均大不相同．

3.1　锂离子电池机械滥用测试

机械滥用导致锂离子电池失效问题近年来备受关注．为深刻理解机械滥用下锂离子电池失效机理，需开展合理的机械加载试验，深入观察电池单体、电池模组、电池包及内部组分材料等各层级在不同机械滥用形式下的变形失效特征，根据全面可靠的试验数据构建精细的数值模型，从而建立可靠的预测模型、失效判据和电池的安全评价准则[86]．

目前国内外锂离子电池相关的国家和行业标准中，广泛采用的电池机械滥用形式包括挤压、针刺、机械冲击、振动和跌落等[87~91]．国内外具有代表性的锂离子电池测试标准与规范如表1所示．

挤压(crush)试验考察的是电池受机械载荷导致发生挤压变形时的失效风险，主要包括3种不同的载荷类型：平面挤压[92]、局部压痕[93]和三点弯曲[94]．挤压试

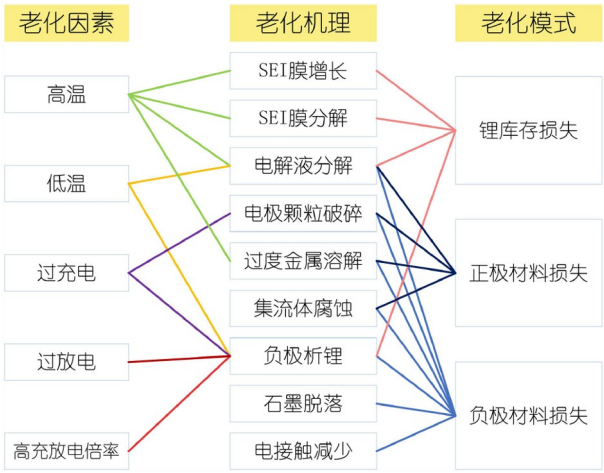


图 6　(网络版彩图)锂离子电池老化模式、机理与影响因素

Figure 6　(Color online) The aging modes, mechanisms, and influencing factors of lithium-ion batteries.

表 1 主流电池机械滥用国家和行业标准试验类型汇总

Table 1 Summary of test types of national and industrial standards for mainstream battery mechanical abuse

标准名称	适用范围	挤压	针刺	机械冲击	振动	跌落
ISO12405-3:2014	电池包	√	–	√	√	–
SAE J2929_2013	电池包	√	√	√	–	√
IEC 62660-3:2016	电池单体	√	√	√	√	–
ECE R100-02-2013	电池单体 电池模组 电池包	√	–	–	√	–
UL 2508-2013	电池单体 电池模组 电池包	√	–	√	√	√
JIS C8715-2-2012	电池单体	√	–	√	√	–
GB/T 38031-2020	电池包 电池单体	√	–	√	√	√

验形式最贴近动力电池侵入式载荷工况，也是目前研究动力电池碰撞安全性能最典型的实验形式. 针刺(penetration)试验则可以看作是一种极端的挤压试验[95,96]，试验采用的钢针可以看作挤压端部直径很小的压头；针刺试验的针体直接刺入或刺穿电池单体，相比于挤压实验，针刺试验导致的电池形变和断裂更为局部化以及可重复性更低[97]. 机械冲击(mechanical shock)试验对应电动车辆发生碰撞的工况，考察的是电池在持续时间较短、峰值较大的加速度脉冲加载下的安全性能[98,99]. 振动(vibration)试验则对应着电动车辆正常行驶的工况，考察的是电池在持续时间较长、峰值较小、反复加载下的加速度脉冲的安全性能[100,101]，且有研究表明经历了振动试验的电池内阻相比未经历的增加了25%[102]. 跌落(drop)试验是对电池施加瞬态接触载荷的试验形式，主要关注的是非车辆类型被测试设备(例如手机、无人机等)所搭载电池的机械滥用安全性，试验所涉及的载荷模式和撞击强度与动力电池安全性分析需求并不完全契合. 研究者通过对上述典型机械滥用试验下的电池单体变形程度和受力分析发现，不同位置的电池组分处于不同的应力状态，可能以拉伸状态为主，也可能以压缩状态为主[103]. 同时还在受损的电池单体中发现电极的活性涂层与集流体金属箔间存在界面破坏[104]. 因此，还需要对电池组分的材料进行拉伸与压缩试验以及界面强度测试，为分析关键组分的变形和断裂特性提供数据支持.

总之，要对动力电池碰撞安全性能进行全面深入的分析，仅依据现有的标准或规范中所规定的机械加载试验显然不够充分，还需对试验标准进行持续补充和完善，如试验涵盖的挤压载荷模式、加载速率、加载电池的状态及加载响应测量技术要求等[105].

3.2 不同尺度的锂离子电池力学特性研究

尽管目前电动汽车已具备优良的防撞设计，但电动汽车及动力电池包在经历高强度碰撞时，仍有可能发生不可控的电池局部结构变形从而诱发内短路. 为了优化电动汽车车身以及动力电池系统结构设计，最大限度地发挥其防护效能，需对电池在机械载荷下的变形失效特征和热失控特性有深刻了解[106]. 研究电池的变形失效机理需在不同尺度上依次递进，目前最小尺度已达到正/负极涂层材料中活性颗粒的水平，最大尺度则是整车级别的碰撞安全研究[107~111]. 锂离子电池在多个尺度上的机械滥用试验如图7所示.

3.2.1 锂离子电池内部组分材料的力学性能研究

锂离子电池内部的核心部分—卷芯(jellyroll)均以隔膜-正极-隔膜-负极为基本单元堆叠或缠绕而成[112,113]. 电池的正负极极片由金属集流体和其两侧表面均匀涂覆的活性涂层组成，正极通常采用铝箔作为集流体材料，负极则通常采用铜箔，活性涂层采用的是相对疏松的孔隙材料[114,115]. 研究者们通过对电极进行单轴拉伸和压缩试验发现电极的拉伸和压缩力学性能差异显著[116,117]，这是因为金属箔材料的拉伸模量远大于涂层孔隙材料的拉伸模量，因此在拉伸载荷下，

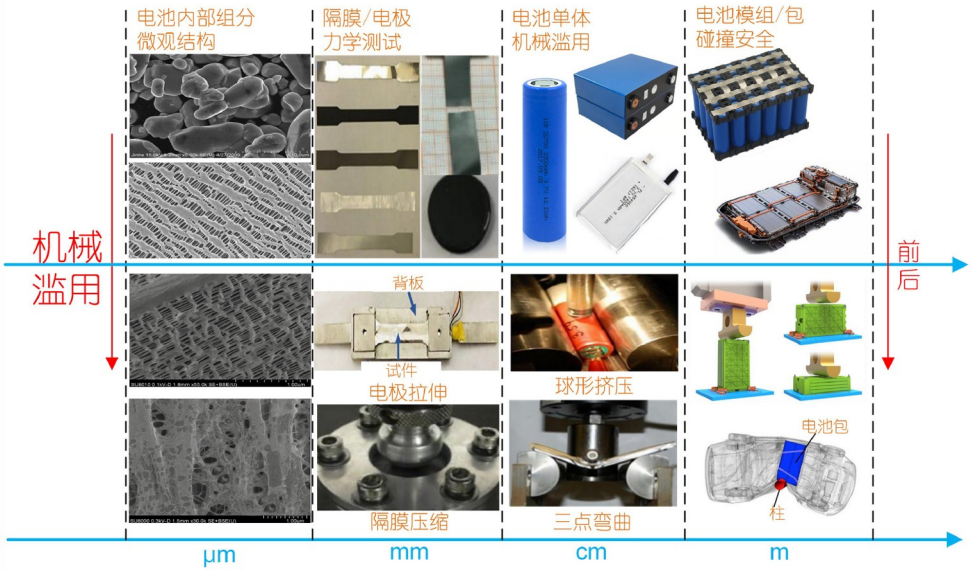


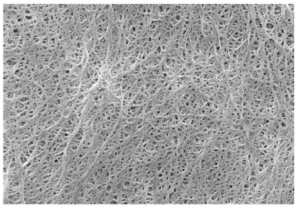
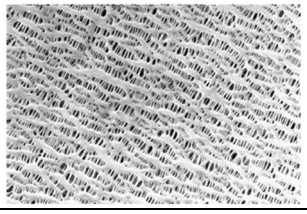
图 7　(网络版彩图)锂离子电池在多个尺度上的机械滥用测试
Figure 7　(Color online) The mechanical abuse tests of lithium-ion batteries at multiple scales.

金属集流体会主导电池极片的拉伸强度，而由于涂层孔隙材料具有可压缩性，且其厚度远大于金属集流体的厚度，因此在压缩载荷下，电极涂层材料会主导电池极片的压缩强度[118,119]．当电池外部承受机械载荷时，施加在堆叠层上的局部变形会导致电极孔隙率降低[120]，并在电极中形成裂纹[121,122]，同时集流体也会发生弯曲和断裂[123]，导致电解液在内部流动[94]．

电池卷芯的另一重要组分是隔膜，隔膜通常采用聚乙烯(polyethylene, PE)、聚丙烯(polypropylene, PP)等高分子材料聚合物作为基体材料，并通过诸如湿法拉伸、干法拉伸等复杂工艺制造而成[124~126]．虽然隔膜不参与电池内部电化学反应，但其通过隔绝正负极的直接接触，发挥电池内部“离子通道”的作用，而在充放电循环过程中，正负极上的活性物质体积会发生膨胀[127]，膨胀的物质会在隔膜上施加内部压力从而封闭其孔隙，影响“离子通道”的运输过程[128,129]．此外，与正负极极片中的活性涂层和集流体相比，隔膜的刚度和强度都较低[130]，隔膜上发生的变形会导致隔膜孔隙闭合[131,132]，影响隔膜的孔隙度与弯曲度，从而改变其阻抗以及离子电导率[132,133]．因此，当电池单体受到外部挤压载荷发生变形时，若隔膜的刚强度不足，会导致隔膜局部破裂，引发内短路等问题[106,134,135]．于是，详细了解隔膜的力学性能对于保证锂离子电池安全至关重要．Zhu等人[136]通过观察隔膜在拉伸过程中微观结构的变化，发现隔膜中原纤维的伸长和新孔的形成等独特的变形阶段．Moghim等人[137]在拉伸试验的基础上还对隔膜进行了穿刺试验，发现横轴(TD)和纵轴(MD)方向拉升强度和弹性模量分别相差10倍和5倍．Jiang等人[138]通过隔膜的应力松弛试验、多级加卸载试验以及不同速率拉伸试验，研究了隔膜的非线性黏弹(塑)性力学行为，并发现其力学行为的各向异性．同时，隔膜的力学性能不仅与材料本身有关，还与制造工艺相关，不同的制造工艺会对电池的性能产生显著影响[139,140]．不同制造工艺的隔膜性能特性对比如表2所示．Wang等人[141]分别对单层PP、单层PE以及PP/PE/PP三层隔膜进行了单轴拉伸试验，发现采用湿法工艺制造的隔膜泊松比比干法工艺明显增大．Zhang等人[140]对四类常用的隔膜(干制PE隔膜、干制PP/PE/PP隔膜、湿制陶瓷涂层隔膜、湿制非纺织隔膜)进行了多角度力学性能测试，发现干制PE隔膜和干制PP/PE/PP隔膜在不同方向上的力学响应表现出显著的各向异性，而湿制陶瓷涂层隔膜和湿制非纺织隔膜的各向异性则要低得多．此外，隔膜的力学性能还受到温度、电解液等的影响[142~144]．Moghim等人[145]研究了PP隔膜在不同温度下的热收缩现象，发现隔膜在MD方向上表现出较高的热收缩率，而在TD方向上未观察

表 2 不同制造工艺的隔膜性能特性对比

Table 2 The performance characteristics comparison of separators with different manufacturing processes

不同制造工艺的隔膜图示	稳定性	安全性	其余特性
湿法 	更高的拉伸强度, 更好的力学性能	更高的刺穿强度, 更好的抗冲击性能	厚度更薄, 孔隙率更低
干法 	更低的热收缩率, 更好的热学性能	更高的闭孔和熔断温度, 更好的抗热失控性能	成本更低, 工艺更环保

到热收缩. Kalnaus等人[23]研究了PP/PE/PP三层隔膜的应变率与温度之间的关系, 发现隔膜的屈服应力和弹性模量具有显著的温度相关性, 且温度越高, 应变率强化的效应越弱.

3.2.2 各类电池单体在机械载荷下的变形失效特征和结构刚度

目前广泛应用在电动汽车上的锂离子电池主要有圆柱锂电池(cylindrical cell)、软包锂电池(prismatic cell)和方形锂电池(pouch cell), 锂离子电池内部的主要结构是浸润于液态电解质的卷芯. 三种不同形式的锂离子电池的特性与结构如表3所示. 在机械载荷下, 电池类型及内外部结构对电池整体抗压强度与局部变形量有显著影响[146].

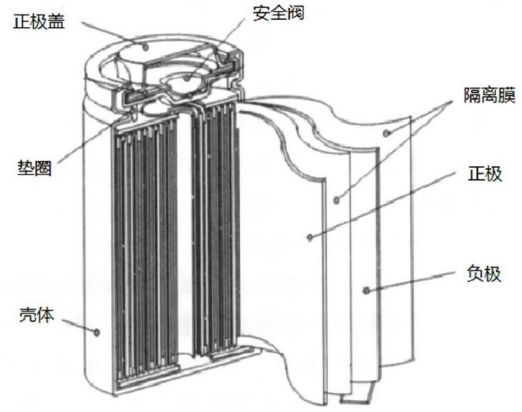
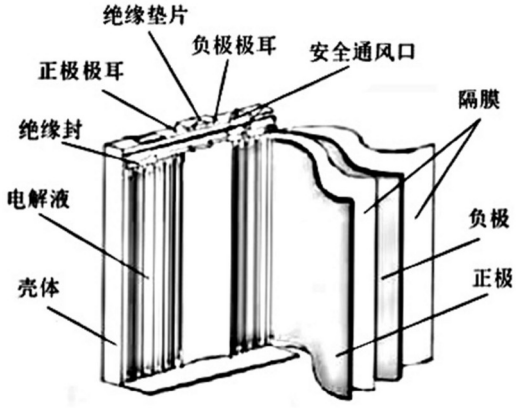
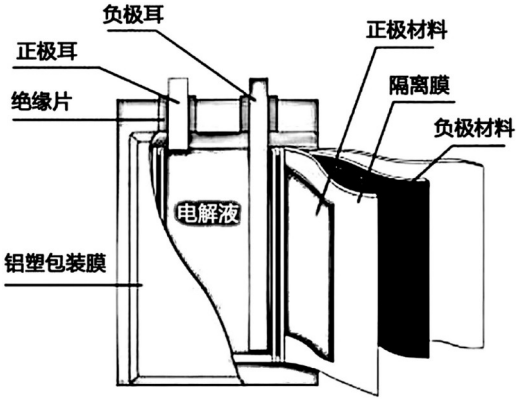
圆柱形锂电池是目前电动汽车广泛使用的一类动力电池, 其普遍采用低碳钢和铝作为电池外壳的材料, 这些材料提供了电池外壳的机构强度, 而且在机械载荷作用下, 电池单体的抗压强度是由外壳和电芯两部分共同作用的结果. Zhang和Wierzbicki[147]对18650圆柱形锂电池空壳、单电芯和电池整体建模并开展了机械滥用试验, 发现电池壳体可以大幅度提高电池单体在机械载荷下抵抗变形的能力. Zhu等人[118]研究了圆柱形锂电池在轴向载荷挤压下的变形失效情况, 观察到电池外壳发生大变形并进一步挤压电池内部, 造成电池内部组件弯曲引发内短路. Sahraei等人[119]对圆柱形锂电池进行了多方向的力学加载试验, 结果表明, 在主要承受拉伸载荷的情况下, 电池的破坏机制与那些主要承受压缩载荷或拉伸/压缩复合载荷的情况相比存在明显的不同. Wang等人[92]对圆柱形锂电池进行了不同工况的试验, 并对电池内部受载荷的材料组分力学性能进行了表征, 构建了能够准确预测电池内短路的数值模型, 为后续建立锂离子电池短路失效准则提供了有力的工具.

方形锂电池具有和圆柱形锂电池类似的封装结构, 其坚硬的电池外壳可对其内部电芯起到保护作用. Wang等人[148]使用不同直径的钢球对方形锂电池进行了双球头横向挤压试验, 通过观察发生内短路后的电池内部组件, 发现了贯穿整个电池内芯横截面的倾斜断裂层与内部材料组分的屈曲, 挤压试验方式与方形锂电池内芯横截面的变形失效如图8所示.

软包锂电池的封装结构和卷芯结构与其他两类电池不同, 因此在机械载荷下抗压强度也截然不同. Hill[149]和Sahraei等人[150]分别对未去除和去除外壳的软包电池进行了不同方向的挤压试验后发现, 当施加正面厚向挤压载荷和球头局部挤压载荷时, 软包锂电池外部铝塑膜的抗压贡献微乎其微. 相对地, 在侧面无约束和三点弯曲载荷测试时, 外壳的抗压作用变得尤为显著. 由此可见, 软包锂电池外壳的力学性能十

表 3　三种不同形式的锂离子电池特性和结构

Table 3　The characteristics and structures of three different forms of lithium-ion batteries

电池类型		封装结构	卷芯结构	电池特性
圆柱		具有金属外壳保护内芯且外壳有较高的刚度和强度	卷芯为卷绕式, 通过单层正极-隔膜-负极组分卷绕而成	高能量密度和高功率; 工作温度范围宽; 电池体积小导致电池包内单体数量多
方形		封装结构与圆柱电池类似	卷芯结构与圆柱电池类似, 电池内部通常含有两个或两个以上并联连接的卷芯	电池单体能量密度低; 良好电平衡性能; 电池包内部电池单体空间排布性好但散热难度大
软包		内芯只有一层铝塑膜包裹, 刚度较低	卷芯为叠片式, 通过正极-隔膜-负极组分重复堆叠而成	质量轻, 厚度薄; 外包装强度低易破损漏液; 电池包整体能量密度高

分依赖于其几何形状和受力的方向. Yuan等人[151]将试验和数值分析方法相结合，研究软包电池在不同加载方式下的断裂特性，结果表明断裂面的方向与加载类型无关，并且成功构建了平面应变和轴对称条件下的载荷-位移关系模型. Chung等人[152]通过球形和圆柱形压头对软包锂电池进行挤压试验，并通过观察电池内部失效横截面，发现电池内部裂纹的生长是机械滥用导致电池内短路的前兆，压痕处的电压下降与载荷-位移曲线上的峰值力同时出现，且不同形状压头挤压下软包电池单体结构破坏前可承受的变形量不同.

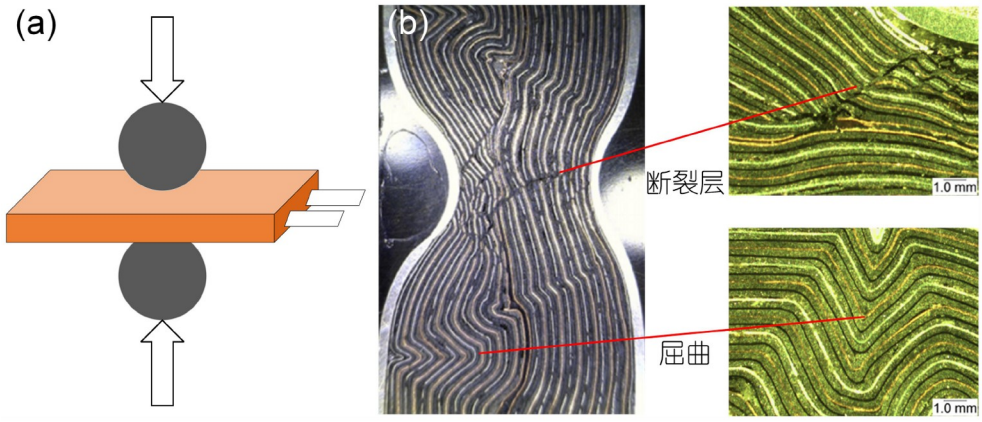


图 8 (网络版彩图)方形锂离子电池的挤压试验与失效. (a) 双球头横向挤压试验; (b) 0.25 mm直径双球头挤压试验下电池内芯横截面[148]

Figure 8 (Color online) The extrusion test method and the deformation and failure of the cross-section of the prismatic lithium battery inner core. (a) Double-ball transverse extrusion test; (b) cross-section of battery inner core under double-ball extrusion test with a diameter of 0.25 mm [148], Copyright©2015, Elsevier B.V.

3.2.3 锂离子电池模组在机械载荷下的变形失效特征

锂离子电池单体的电压与容量都较低, 无法满足电动汽车的需求, 因此需要将大量的电池单体通过复杂的串并联连接工艺和机械连接工艺构成电池模组[153]. 搭载在电动汽车上的电池模组常常面临各种机械载荷的作用, 如车辆的颠簸、碰撞等. 这些机械载荷会对电池模组的安全性产生显著影响[154]. 因此, 对锂离子电池模组进行机械滥用测试, 准确把握其变形失效特征, 对于优化电池模组设计, 提高其可靠性和安全性具有重要意义.

电池模组由多个电池单体组成[155], 当对其进行机械滥用试验时, 无论是电池单体还是电池模组都会出现尺寸上的压缩变化, 且一个单体的变形会受到相邻单体的制约, 同样, 单体的变形也会影响整个模组的变形分布[156]. 如受到侧向挤压时, 位于中间的电池单体变形会受到两边单体的限制, 同时它的变形也会使周边单体的受力状态发生改变, 造成整个电池模组内部发生不均匀变形[98]. 此外, 电池模组中的电池单体通过汇流排、支架等部件连接在一起, 当承受振动或冲击载荷时, 内部的电池单体可能会因为固定方式的差异或者连接件的松动而产生相对滑动、错动而发生变形[157,158]. Kalnaus等人[159]对电池模组进行挤压试验探究了冷却板和模组保护外壳对模组内部单体电池变形和失效的影响, 发现冷却板和模组保护外壳大大降低了单体电池受到的压力.

电池模组内部复杂的结构以及电池单体在遭受机械外力作用时发生的化学反应, 极易引发热失控现象, 对环境和人员安全构成极大的威胁[160]. 因此, 电池模组的机械滥用试验对设备和保护措施要求较高[161,162]. Zhu等人[163]用刚性冲击器对电池模组进行了准静态(0.06 mm/s)和低速挤压(50 mm/s)试验, 分析了载荷和边界条件对模组变形失效的影响, 发现随着挤压速度的增加, 整个模组的峰值力和能量吸收量都有所降低. 锂离子电池模组的内部结构与主要机械滥用试验形式如图9所示[164].

3.2.4 锂离子电池碰撞防护设计

若干个电池模组与电池管理系统(battery management system, BMS)、外壳、散热系统等共同组成动力电池系统, 为电动汽车提供动力. 从前述章节介绍的不同尺度下锂离子电池的变形失效研究可知, 锂离子电池在发生碰撞或局部挤压时, 电池容易发生内短路从而引发起火、爆炸等事故. 因此有必要在满足动力电池系统多方面设计需求的前提下, 提升动力电池系统的耐撞性.

车用锂离子电池包的成组形式和排布方式灵活多变, 目前主流的电池包多布置在地板及后排座椅下部(具体形式分为T形、地板式、后备箱和分块式四种[161]), 这些排布形式使得电动汽车底部碰撞更容易引发电池安全事故, 如道路上的尖锐异物刺穿电池包,

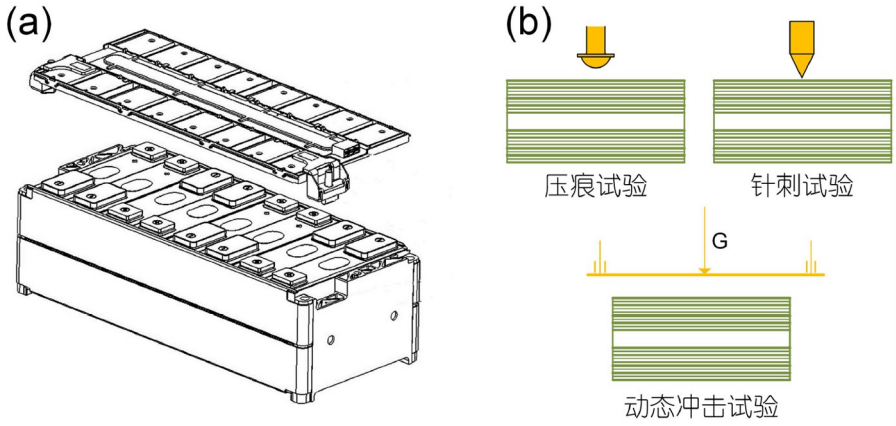


图 9　(网络版彩图)锂离子电池模组与主要机械滥用试验形式. (a) 电池模组的内部结构; (b) 电池模组机械滥用试验形式[164]
Figure 9　(Color online) The internal structure of lithium-ion battery modules and the main forms of mechanical abuse test. (a) The internal structure of lithium-ion battery modules; (b) the main forms of mechanical abuse tests of lithium-ion battery modules [164].

路肩等产生钝性冲击侵入电池包结构等. 电动汽车电池包在真实道路交通事故中的主要受损形式如图10所示.

调查发现, 电池包箱体局部严重变形引发电池内短路和热失控, 是造成起火事故的主要原因[165]. 因此在设计过程中, 为了使电池包的下箱体免受地面硬物的冲击, 常采用钢、铝等金属材料制成1~6 mm厚的板材或夹层结构[166]. 然而, 金属材料制成的箱体虽然抗冲击性好, 但质量偏大, 对此, 为尽量提升电动汽车的续航里程, 需开展电池包箱体轻量化设计. 研究人员尝试选择高性能轻质材料, 引入高效吸能结构, 在实现电池包轻量化设计的同时满足碰撞安全设计要求. 在高性能材料方面, Pan等人[167]使用了3种不同厚度的高强度钢来对电池包箱体强度进行优化并开展耐撞性仿真

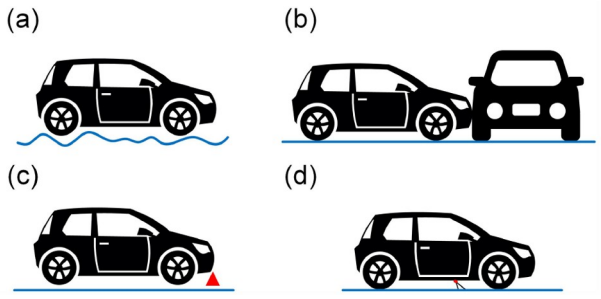


图 10　(网络版彩图)锂离子电池包在现实道路交通中主要受损形式. (a) 振动; (b) 侧面碰撞; (c) 托底碰撞; (d) 底部刺穿
Figure 10　(Color online) The main damaged forms of electric vehicle battery packs in real road traffic accidents. (a) Vibration; (b) side impact; (c) bottom-scraping impact; (d) underside puncture.

分析, 结果表明, 电池包箱体的总重量减少了6.6%的同时耐撞性有所提升. 碳纤维增强复合材料具有密度低、刚强度大等优点, 目前已大量运用在电池包箱体中[168]. Choi等人[169]通过精确调控纤维热塑性复合材料中碳纤维和玻璃纤维的含量, 在确保满足强度和抗冲击性能要求的前提下, 成功研制出一种相较于传统钢材质量减轻31%的增强塑料下箱体. 在电池包高效吸能结构设计方面, Zhu等人[170]设计了4种电池包优化结构, 分别为多通道模组壳体构型、双层板构型、NavTruss三明治构型和BRAS三明治构型. 其中, 多通道模组壳体构型是通过在模组壳体内部、电池阵列之间安置多个支撑板来增大模组的局部抗弯刚度, 且为保证电池包整体质量不变, 适当减小箱体底部护板的厚度; 通过对该结构进行仿真分析, 发现局部受压电池的压缩量不降反增, 这是因为底部护板厚度的减小导致护板更容易被击穿, 撞击物直接挤压电池模组, 使得电池局部变形增大, 周围结构吸能非常有限. 另外三种构型中, 双层板构型未显著改善箱体底部耐撞性, 而NavTruss三明治构型和BRAS三明治构型则分别将电池压缩量减少了17%和57%, 且BRAS三明治构型的仿真分析显示电池局部挤压量上升发生得更晚, 且随着侵入量的增大, 局部电池挤压量得到了较好的控制. Zhou和Liu[171]在双层板构型的基础上进一步探究了有间隙的双层板构型, 并通过调节两板间隙和板厚比例, 发现可调节的双层板能量耗散机制. Nguyen等人[158]则通过在电池间插入圆管以吸收能量, 成功开

发了蜂窝电池系统(cellular battery assembly, CBA), 用以吸收电池在承受冲击时的能量, 显著提高了电池模组的抗冲击性能. 在这一研究的基础上, Kukreja等人[157]进一步优化, 提出了颗粒电池组装系统(granular battery assembly, GBA), 该系统通过在电池单元间分散材料, 不仅增强了电池在受到机械冲击时的能量吸收能力, 还提升了电池的局部强度和电气可靠性.

3.3 不同老化路径下的锂离子电池机械滥用安全性

为确保电池机械滥用试验的准确性和可重复性, 研究者们通常选择完全放电或未添加电解液的电池单体进行试验[172,173]. 但实际上, 在电动汽车的日常使用中, 锂离子电池会因经历大量的充放电循环而老化, 电池的荷电状态(state of charge, SOC)[174]及健康度(state of health, SOH)[175]也随之变化. 电池老化会导致电池容量衰减、功率降低、内部应力状态改变及电池组分材料的相貌改变[176,177]. 此外, 高充放电循环倍率、循环次数、环境温度和湿度、低SOC和高SOC、过充电和过放电、高放电深度等的变化都会引起锂离子电池内部化学反应速率的改变, 从而影响电池老化程度. 然而, 目前多数研究都集中在原始电池的安全性, 因此深入观察不同老化因素下的电池在机械载荷下的变形与失效特征, 揭示各老化因素对电池特性的影响机制, 有助于建立考虑实际服役状态的电池安全性能评价方法和预测手段.

3.3.1 荷电状态的影响

研究表明, 在嵌锂过程中锂离子电池石墨负极的杨氏模量急剧增加[178], 相应地, 在脱锂过程中, 正极活性颗粒的杨氏模量同样会有所增加[179], 因此电池的SOC会显著影响电池的刚度. Fu等人[180]观察到电池容量从0到100%变化时, 锂电池的厚度会增加1.2%. Xu等人[181]定量分析了18650圆柱形锂电池SOC与力学行为之间的关系, 发现较高的SOC会增强电池单体的结构刚度; 随后, Xu等人[182,183]建立了机械应变率和荷电状态耦合的18650圆柱形锂电池数值模型, 并基于该模型分析了不同应变率下电池的机械特性, 进一步观测了圆柱形锂电池的刚度与SOC之间的关系, 研究表明随着电池SOC的增大, 锂离子电池单体的刚度也有所增大; 在上述研究基础上, 进一步将SOH与SOC结合, 揭示了锂离子电池在机械滥用条件下电化学失效的机制, 发现随着电池SOH的降低, 其结构刚度会有所增加. 对于经过长时间充放电循环而老化后的电池, 电池SOC对其结构刚度增强的效应会有所减弱[184].

3.3.2 温度的影响

锂离子电池的循环寿命、力学性能及安全性对工作环境温度非常敏感. 其理想的工作温度为20℃~45℃[185]. 然而电动汽车真实工作环境温度范围可能达到−10℃~60℃[186]. 当电池在低温环境下工作时, 电池的电化学反应速率以及内部材料的反应活性会下降. 导致其充放电速率降低[187,188], 并引起电池可用能量、功率下降, 增加其内部阻抗造成电池容量的损失[189,190]. von Lüders等人[191]在0℃的低温条件下对电池进行了不同倍率的充电试验, 发现当电池以0.5 C倍率进行充电时, 电池负极的粒状锂沉积量显著增多; 当以1 C倍率进行充电时, 这些粒状锂进一步转变为枝状锂. 这一发现揭示了在低温环境中, 电池充电倍率会显著改变负极表面锂的沉积形貌, 并对电池单体的力学特性产生影响. Mo等人[192]对不同放电速率(0.5, 1, 1.5 C)至SOC = 20%的圆柱锂电池在不同温度下(5℃, 20℃, 35℃, 50℃)进行了机械加载试验. 结果发现相比温度, 放电速率对电池力学性能的影响可忽略不计; 在压缩载荷实验中, 提高工作温度会显著降低电池短路失效时的峰值力及最大变形量; 而在三点弯曲试验中, 工作温度对电池机械性能的影响并不显著. Friesen等人[193]在0℃的低温条件下, 对18650圆柱形锂电池进行了1 C倍率的充放电循环老化, 并将老化程度70%的电池与未经老化的电池进行针刺试验对比分析, 试验结果表明, 经历了低温老化的电池在遭受机械滥用时, 其内部温度升高更为迅速, 从而增加了热失控的风险.

为了满足电动汽车对快速充放电的应用需求, 锂离子电池常处于因自身内部能量产生而导致的高温环境中. 一旦温度升高超出安全界限, 电池内部的副反应会变得更加剧烈, 导致副反应产物和热量的持续积累. 从而明显改变电池内部的化学性质并影响其物理性能[176]. 锂离子电池内部材料在高温下各阶段的产热反应如图11所示. Xia等人[194](45℃)和Cai等人[195](0℃, 25℃, 45℃)发现与新电池相比, 高温循环老化电池具有更高的自热速率. 这说明电池的热稳定性有所下降. Zhang等人[196]在60℃环境下以0.5 C倍率对软包

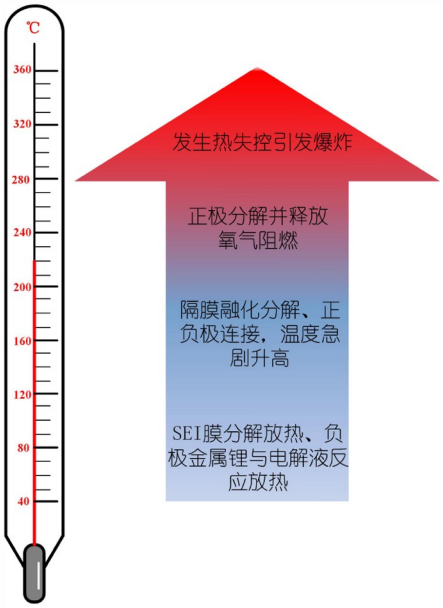


图 11　(网络版彩图)锂离子电池内部材料在高温下各阶段的产热反应

Figure 11　(Color online) The heat-generating reactions of the internal materials of lithium-ion battery at various stages under high temperatures.

电池进行循环充放电老化，并对得到的4种老化程度(100%，90%，70%和50%)的电池进行了热失控测试，结果表明随着老化程度的增加，电池的电化学性能和热稳定性显著降低，但实验过程中电池达到的最高温度显著下降，这表明电池老化在一定程度上降低了热失控的危害性.

3.3.3　过充放电的影响

由于锂离子电池单体的容量和电压都较低，为满足电动汽车对电池能量与功率的需求，锂离子电池在实际使用过程中一般采用串联和并联的方式成组使用[197]. 但是，制造工艺的限制导致每个电池单体之间的容量和阻抗等无法完全一致，且电池在使用过程中会进一步强化这种不一致性. 电池的不一致性会引起电池单体的过充电或过放电[198,199]. 此时，正极、隔膜和负极的结构会发生不可逆转的损耗，引起机械性能的衰退及电池容量和倍率性能的衰减，甚至引发电池的热失控等安全问题[200]. Liu等人[201]对轻度过充电循环下锂离子电池的老化行为和机理进行了定量分析. 通过将上截止电压为4.2 V的电池设置4种新的上截止电压(4.4, 4.5, 4.6, 4.7 V), 以0.5 C充电与1 C放电循环得到三类不同老化程度(80%，70%，0%)的电池并对其进行试验，结果表明当充电电压低于4.5 V时，其主要老化机制为正极活性材料的损失，并随着循环次数的增加转变为锂库存的损失；当充电电压高于4.5 V时，主要老化机制为锂库存的损失，之后随着过充电压和循环次数的增加，电解液的氧化、还原以及镀锂对容量衰退的影响更显著. 过充循环下锂离子电池容量衰减及加速系数如图12所示. Gao等人[202]对短期循环前后不同过充状态的圆柱形锂电池进行横向压缩试验，结果表明，高过充电电压下循环前后的电池在最小模量和压力下失效，且随电池循环此趋势更明显. Ouyang等人[203]和Qian等人[204]在对电池电极进行挤压试验的研究中发现, 电池在未充满电的状态下, 石墨负极中嵌入的锂含量增加会导致其硬度的增大. 但是, 当电池完全充满电后再继续进行充电，过剩的锂离子会在石墨负极表面形成锂沉积，并在电解液中产生“死锂”，这不仅增加了电池的欧姆阻抗，还加剧了副反应和热量的产生($Q = I^2R$)，最终导致电池结构的弱化，进而削弱电池的机械性能. Zhang等人[205]研究了轻度过放电对电池电化学性能和热稳定性的影响，结果表明，在过放电过程中，伴随着SEI膜分解等副反应的发生，会产生大量的热量, 且随着过放电进一步加剧, 电池阻抗增加，最终导致电池温度不断升高，增加热失控风险; 但同时, 放电会导致电池内部活性物质损失, 使得热失控过程中的最高温度下降，从而降低了电池发生热失控时的危害.

3.3.4　湿度和盐度的影响

尽管目前锂离子电池包已经有了较为严格的保护措施，但是如果直接暴露在高湿度甚至泡水的环境中，短时间内可能不会诱发起火爆炸等现象，但是长时间浸没在水中，电解液中的锂盐(如$LiPF_6$等)极易受潮，$LiPF_6$盐暴露在湿润环境中会分解为HF，HF的高化学反应性会腐蚀电解液并加快电池的老化，电池的电化学性能和热稳定随之受到影响，留下安全隐患，甚至有诱发电池热失控的风险[206]. Zhu等人[207]通过探究干湿两种软包电池在不同机械加载速率下的动态压缩响应, 发现干态电池样品在不同机械加载速率下的应力-应变曲线基本重合，表现为应变率不敏感的压缩力学响应；而湿态电池样品的加载结果则表现出了显著的应变率强化特征，即当加载速率逐渐增大时，其应力-

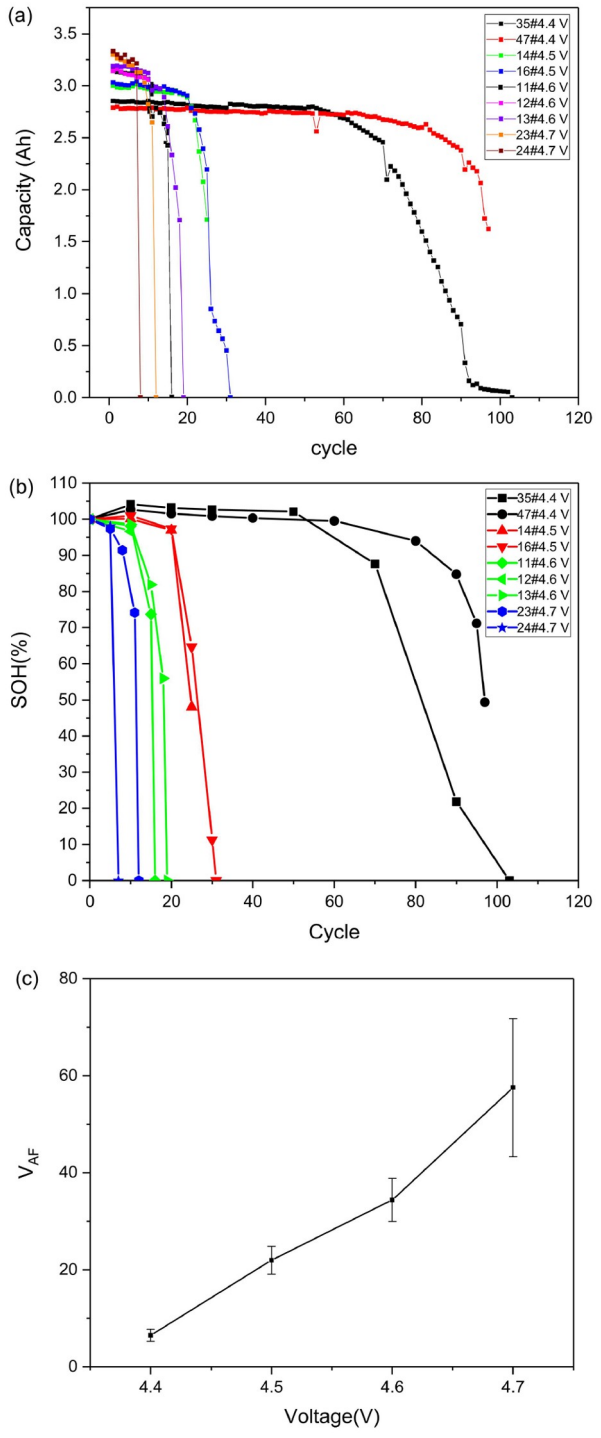


图 12 (网络版彩图)过充循环下的锂离子电池性能. (a) 过充循环下的容量衰减; (b) 过充循环后容量测试结构; (c) 不同上截止电压循环下电池的加速系数[201]

Figure 12 (Color online) Lithium-ion battery performance under overcharge cycle. (a) Capacity degradation under overcharging cycles; (b) capacity test after overcharging cycles; (c) acceleration coefficients of batteries under different upper cut-off voltages during cycling [201], Copyright©2022, Elsevier Ltd.

应变曲线呈左移趋势, 结构刚度显著增大, 由此可知电解液的存在是软包锂电池结构刚度动态增强效应的主要原因. 此外, 盐度的变化也会影响锂离子电池的电化学性能, 盐水浸泡会加速电池在充放电循环过程中的降解行为. Tao等人[208]和Ding等人[209]将锂离子电池浸泡在3.5 wt% NaCl溶液中不同时间后, 分别对其进行热失控测试, 结果表明随着浸泡时间的增加, 热失控的峰值温度降低, 电池总质量损失在3 h达到最大后保持恒定.

3.3.5 多因素作用下老化电池单体受机械滥用的机械-电-热响应

在真实服役过程中, 电动汽车搭载的锂离子电池会经历多种因素共同作用下的老化, 且碰撞事故中动力电池往往承受一定强度的机械冲击载荷. 为更好地开展动力电池的碰撞防护设计, 实现动力电池更长的循环寿命和更好的性能, 还需进一步深入了解锂离子电池的老化机制, 建立更真实的电池老化模型, 以更准确地预测锂离子电池在不同老化时期的机械性能. 针对多因素共同作用下老化电池单体在机械滥用下的机械-电-热响应相关研究汇总如表4所示[129,184,193,210~215].

3.4 退役锂离子电池机械滥用研究

电动汽车所搭载的锂离子电池使用寿命一般为5~8年, 当动力电池容量保持率低于80%时, 则不再适合继续在电动汽车中使用[216]. 随着电动汽车爆发式发展, 退役动力电池数量也将呈指数增长[217], 面对未来大量锂离子电池的退役, 如若不当处理, 不仅会释放重金属(如含F, P等物质的污染物), 对居民健康和环境质量造成危害[218], 还会造成电池中关键金属资源的浪费, 不利于新能源行业的可持续发展[219,220]. 因此如何安全地处理从电动汽车上淘汰下来的退役电池是新能源汽车产业发展必须解决的重要问题.

相比在实验室中通过稳定充放电倍率循环老化的锂离子电池, 真实服役于电动汽车上的锂离子电池老化因素更加复杂多变. 锂离子电池在实际过程中的老化包括两种类型, 即日历老化和循环老化. 日历老化指的是电池在搁置过程中, 其容量随搁置时间增加而缓慢下降的现象, 其老化的快慢主要受搁置SOC和存储温度的影响[221,222]; 循环老化指的是锂离子电池在充放电循环过程中发生的不可逆容量损失, 主要受高

表 4　多因素作用下老化电池单体受机械滥用的机械-电-热响应

Table 4　Multiple factors affect the mechanical-electrical-thermal responses of aged battery cells under mechanical abuse

作者	电池类型	老化条件	SOH	加载工况	机械响应	电、热响应	主要老化机理
Qu等人[210]	软包	25℃, 2 C充电, 0.8 C放电	100%, 90%, 80%, 70%	25℃压痕试验, 电池电量1200 mA	电池刚度随电池老化程度的加深而增大	电、热行为随电池老化程度加深而温和	电解液分解, SEI膜生长, 粘结剂脱黏, 活性颗粒之间产生裂纹
Ying等人[211]	软包	0℃, 0.8 C充电, 0.8 C放电	100%, 80%	30℃, 0℃, 25℃, 50℃, 80℃, 球形压头挤压	电池的刚度随加载工况温度的升高而下降, 随电池老化程度的加深而增大	未提及	低温导致电极涂层增厚, 但未影响活性颗粒的本构结构, 粘结剂脱黏
Liu等人[212]	软包	0℃, 0.8 C充电, 0.8 C放电	100%, 90%, 80%, 70%	25℃, 压痕试验, 电池电荷量SOC = 25%	电池刚度随电池老化程度的加深而增大	100%, 90%, 80%老化程度的电池电压与温度变化规律一致, 但老化程度越高的电池电压下降更快, 温升更高; 70%老化的电池短路后电压急剧下降并产生显著的温度峰值	阳极表面形成锂枝晶, 阳极涂层发生断裂和增厚
Wang和Xia[213]	软包	0℃, 0.8 C充电, 0.8 C放电	100%, 80%	−30℃, 0℃, 25℃, 50℃, 80℃, 压痕试验, 新鲜电池SOC = 20%, 老化电池SOC = 25%	峰值力与电池刚度随加载工况温度升高而降低, 相同加载工况温度下电池刚度随电池老化程度的加深而增大	电行为: 温度越高, 内短路越激烈, 相同温度下, 老化电池比新鲜电池更加温和; 热行为: −30℃下无差别; 0℃, 25℃下新鲜电池温升更高; 50℃, 80℃下老化电池温升更高	SEI膜生长, 阳极表面锂沉积, 阳极涂层增厚
Sprenger等人[214]	软包	−3℃~31℃, 充电功率0.6 kW, 放电功率1.1 kW	100%, 90%	压痕, 三点弯曲, 试验, SOC = 0%, 100%	电池刚度随电池老化程度的加深而增大, 并且电池内部电荷量越高, 刚度与峰值力更大	电行为: 压痕工况下, 老化电池压降更快, 并且下降速率随着电荷量的增加而加快; 三点弯曲试验下, 电池老化程度与内部电荷量对电压无影响; 热行为: 压痕试验下, 老化电池温升更快	阳极表面锂沉积, SEI膜生长, 电解液分解产物引起局部应力集中
Jia等人[215]	软包	25℃, 0.8 C充电, 0.8 C放电, 300次循环	约98%	压痕试验, SOC = 20%, 40%, 60%, 80%, 100%	电池刚度随电池老化程度的加深而增大	电、热行为随电池老化程度加深而温和	电解液分解, SEI膜生长
Friesen等人[193]	18650圆柱	0℃, 0.8 C充电, 0.8 C放电	70%	针刺试验, SOC = 0%, 50%, 100%	未提及	老化电池温升更快; 电池的电荷量越高, 升温越高	阳极表面锂沉积, 电解液分解, SEI膜生长
Xu等人[184]	18650圆柱	25℃, 0.5 C充电, 0.5 C放电	充放电循环1, 10, 50, 100次	压缩试验, SOC = 0%, 40%	电池刚度随电池老化程度的加深而增大, 电池的电荷量也会增强电池的刚度	相比新鲜电池, 老化电池温升更温和; 电池的电荷量越高上升的温度越高	正负电极和集流体形态和结构发生变化
Zhang等人[129]	椭圆	25℃, 0.7 C充电, 0.2 C放电	充放电循环0, 50, 100, 325, 1200次	冲压试验	电池刚度随电池老化程度的加深而减弱	未提及	隔膜的孔隙中积累了反应产物

充放电循环倍率、循环次数、环境温度和湿度、运行SOC区间、过充电和过放电、高放电深度等工作参数的影响.

从电动汽车退役下来的动力电池仍可继续工作, 为了提高车用电池利用率, 并减少废弃电池污染, 有必要对退役电池进行梯次利用. 然而, 车用锂离子电池长期使用后会存在内部锂枝晶、电解液分解等问题, 安全隐患大大增加. 因此, 有必要对退役电池进行机械滥用测试, 对退役电池在梯次利用环节可能存在的安全隐患进行评估, 从而降低电池在梯次利用过程中的潜在安全风险. 对退役锂离子电池进行机械滥用测试的意义主要包括:

(1) 退役电池在运输、储存和拆解过程中容易因机械损伤而引发火灾、泄露等安全事故, 为确保在这些环节中锂离子电池不会因为机械损伤引发火灾、泄露等安全事故, 有必要对退役电池进行机械滥用测试;

(2) 锂离子电池在使用之后, 内部材料会发生不同程度的损耗, 因此机械滥用测试有助于明晰退役锂离子电池内部材料损失程度, 为退役电池经济有效的回收策略制定提供理论支撑;

(3) 机械滥用测试还能为新一代电池的设计提供改进方向以提高其安全性.

4 结语

锂离子电池的老化是一个涉及多种物理和化学因素的复杂过程, 涉及充放电循环倍率、循环次数、环境温湿度以及电池的电荷状态等多种因素, 这些因素的共同作用, 影响着电池性能的长期稳定和使用寿命. 老化因素的多种多样导致锂离子电池老化程度不同. 电池老化带来内部材料组分的变化令其在机械滥用下的变形失效机理和机械性能均大不相同, 为电池的安全性研究带来巨大挑战. 目前, 在锂离子电池的老化机理以及老化电池在机械滥用下的安全性研究已获得巨大进展, 为提升动力电池碰撞安全设计提供了重要参考, 但关于老化锂离子电池在机械滥用下的安全性研究仍存在一些问题亟待解决.

(1) 老化锂离子电池在机械滥用下内部材料损伤机制

锂离子电池的卷芯由正极、负极和隔膜等组成, 这种多组分分层结构使得电池在碰撞载荷下的变形非常复杂. 锂离子电池在遭受显著机械变形时, 可能会直接导致内部芯层破坏, 进而引发内短路或热失控现象; 即便变形程度较轻, 也可能引起内部芯层间相互作用, 造成难以察觉的微小内部损伤, 这些损伤有可能发展成为潜在的微短路. 而目前对于不同位置的电池组分在机械滥用下处于何种应力状态尚不明确, 因此需对老化电池内部正负极材料、金属集流体、隔膜及封装材料进行机械滥用测试, 掌握不同组分材料的损伤机制, 为理解老化电池整体变形失效机理提供理论支撑.

(2) 老化锂离子电池单体在动态冲击载荷下的安全性研究

锂离子电池单体内部大多数组分材料(如集流体金属箔、隔膜和电极活性涂层等)都具有应变率效应. 当前对电池进行准静态(如挤压、针刺等)加载试验已广泛应用, 但为了获取更加全面有效的电池机械变形响应特征, 还需对老化电池单体进行动态冲击加载试验, 观察电池单体的力学、电学和热学响应, 及局部的变形和失效模式, 为更好地开展动力电池的碰撞防护设计提供理论基础.

(3) 老化锂离子电池在机械滥用下的内短路与产热行为

目前针对锂离子电池在复杂碰撞工况下的变形失效与后续内短路和产热行为之间的关系尚不明确, 同时电池作为电化学储能元件, 其健康状态对电池内短路发生至热失控阶段的影响显著. 因此, 需系统地分析机械滥用下电池单体内短路和产热规律, 及电池包和电池模组内部空间布置和排列设计的影响; 并结合试验数据改进动力电池结构设计, 避免因碰撞导致整车机械变形过大引发电池内短路.

(4) 老化锂离子电池的状态评估与监测

老化锂离子电池的状态评估与监测对于预测电池在机械滥用下的安全性至关重要. 在动力电池的实际使用过程中, 面对高温、低温等不同环境气候, 快充、慢充等不同服役工况, 动力电池的实际寿命衰减会与其理论设计指标存在一定程度的差异和离散, 然而, 目前对于电池寿命的动态衰减以及寿命状态评估等问题尚未彻底解决. 同时, 研究人员还没有形成统一明确的标准来评估电池的老化程度, 不同的研究团队采用了不同的指标和方法来判断电池的老化程度, 有的以电池的容量衰减作为评估指标, 而有的则关注电池的内阻变化, 这使得不同研究所得到的结果难以直接比较和综合分析. 同时, 在实际应用场景中, 对老化电池的在线监测技术还不够成熟, 难以实时、准确地获取电池在使用过程中的老化状态信息, 给预测电池在机械滥用下的安全性带来障碍.

(5) 锂离子电池安全性测试方法与标准

现有的锂离子电池安全性测试方法主要针对机械滥用场景, 如挤压、针刺等试验来评估电池的安全性, 但这些测试方法往往只能模拟单一载荷, 无法完全反映真实交通事故中电池可能遇到的复杂机械滥用载荷. 因此, 需要增加更综合和有效的测试方法, 来更加精确地表征这种复杂场景. 此外, 目前的安全标准主要针对新电池, 对于老化锂离子电池的安全标准仍不够

完善. 鉴于老化锂离子电池的性能和结构均发生了显著变化, 其在机械滥用下的安全性表现与新电池存在较大差异, 有必要针对老化锂离子电池制定相应的安全测试标准.

(6) 老化固态锂离子电池的机械滥用安全性问题

全固态锂离子电池采用不易燃的固态电解质代替传统有机液态电解质, 因其高能量密度和高安全性被视为下一代新型大容量安全储能设备. 在传统锂离子电池中, 液态电解质的流动性确保活性颗粒在发生变形时能与其保持良好的接触, 且能有效释放活性颗粒在充放电循环过程中产生的机械应力. 然而, 在全固态锂电池中, 固态电解质的高刚度特性限制了活性颗粒的自由膨胀和收缩, 会导致颗粒内部产生巨大的应力集中而破碎, 也易导致电解质与活性颗粒的脱黏, 降低电池的容量并提高电池的内阻. 因此, 针对内部结构与传统锂离子电池完全不同的全固态锂离子电池, 深入探究其老化后的机械滥用安全性, 对于全固态锂电池的开发与应用具有至关重要的意义.

参考文献

1 Becker J, Nemeth T, Wegmann R, et al. Dimensioning and optimization of hybrid Li-ion battery systems for EVs. World Electr Vehic J, 2018, 9: 19

2 Faria R, Moura P, Delgado J, et al. A sustainability assessment of electric vehicles as a personal mobility system. Energy Convers Manage, 2012, 61: 19–30

3 Tomaszewska A, Chu Z, Feng X, et al. Lithium-ion battery fast charging: A review. eTransportation, 2019, 1: 100011

4 Lu L, Han X, Li J, et al. A review on the key issues for lithium-ion battery management in electric vehicles. J Power Sour, 2013, 226: 272–288

5 Sevarin A, Fasching M, Raffler M, et al. Influence of cell selection and orientation within the traction battery on the crash safety of electric-powered two-wheelers. Batteries, 2023, 9: 195

6 Fasching M, Sevarin A, Ellersdorfer C. Investigate the elastoplastic deformation behaviour of a motorcycle frame under different mechanical load configurations. Int J Crashworthiness, 2024, 29: 308–319

7 Zhang P, Zhu J, Wang M, et al. Lithium dendrite suppression and cycling efficiency of lithium anode. Electrochem Commun, 2018, 87: 27–30

8 Guo R, Lu L, Ouyang M, et al. Mechanism of the entire overdischarge process and overdischarge-induced internal short circuit in lithium-ion batteries. Sci Rep, 2016, 6: 30248

9 Yang X G, Leng Y, Zhang G, et al. Modeling of lithium plating induced aging of lithium-ion batteries: Transition from linear to nonlinear aging. J Power Sour, 2017, 360: 28–40

10 Zhang K, Xiong R, Qu S, et al. Electrochemical impedance spectroscopy: A novel high-power measurement technique for onboard batteries using full-bridge conversion. IEEE Trans Transp Electrific, 2024, 10: 10073–10082

11 Arshad F, Li L, Amin K, et al. A comprehensive review of the advancement in recycling the anode and electrolyte from spent lithium ion batteries. ACS Sustain Chem Eng, 2020, 8: 13527–13554

12 Pereira N, Al-Sharab J F, Cosandey F, et al. Thermodynamically induced surface modification for the stabilization of high-capacity $LiCoO_2$. J Electrochem Soc, 2008, 155: A831

13 Sun X, Xiao R, Yu X, et al. Screening $LiMn_2O_4$ surface modification schemes under theoretical guidance. ACS Appl Mater Interfaces, 2022, 14: 10353–10362

14 Zhang L, Dong X, Wang Y, et al. Modification of suitable electrolytes for high-voltage lithium-rich manganese-based cathode with wide-temperature range. J Mater Sci-Mater Electron, 2023, 34: 1494

15 Jugović D, Uskoković D. A review of recent developments in the synthesis procedures of lithium iron phosphate powders. J Power Sour, 2009, 190: 538–544

16 Yang Z, Dai Y, Wang S, et al. How to make lithium iron phosphate better: A review exploring classical modification approaches in-depth and proposing future optimization methods. J Mater Chem A, 2016, 4: 18210–18222

17 La Mantia F, Rosciano F, Tran N, et al. Direct evidence of oxygen evolution from $Li_{1+x}(Ni_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3})_{1-x}O_2$ at high potentials. J Appl Electrochem, 2008, 38: 893–896

18 Mekonnen Y, Sundararajan A, Sarwat A I. A review of cathode and anode materials for lithium-ion batteries. SoutheastCon, 2016, 2016: 1–6

19 Duan J, Tang X, Dai H, et al. Building safe lithium-ion batteries for electric vehicles: A review. Electrochem Energ Rev, 2020, 3: 1–42

20 Yi T F, Jiang L J, Shu J, et al. Recent development and application of $Li_4Ti_5O_{12}$ as anode material of lithium ion battery. J Phys Chem Solids, 2010, 71: 1236–1242

21 Or T, Gourley S W D, Kaliyappan K, et al. Recycling of mixed cathode lithium-ion batteries for electric vehicles: Current status and future outlook. Carbon Energy, 2020, 2: 6–43

22 Xu J, Wang L, Guan J, et al. Coupled effect of strain rate and solvent on dynamic mechanical behaviors of separators in lithium ion batteries. Mater Des, 2016, 95: 319–328

23 Kalnaus S, Wang Y, Turner J A. Mechanical behavior and failure mechanisms of Li-ion battery separators. J Power Sour, 2017, 348: 255–263

24 Xu K. Nonaqueous liquid electrolytes for lithium-based rechargeable batteries. Chem Rev, 2004, 104: 4303–4418

25 Aurbach D, Talyosef Y, Markovsky B, et al. Design of electrolyte solutions for Li and Li-ion batteries: A review. Electrochim Acta, 2004, 50: 247–254

26 Li F, Liu J, He J, et al. Additive-assisted hydrophobic Li^+-solvated structure for stabilizing dual electrode electrolyte interphases through suppressing $LiPF_6$ hydrolysis. Angew Chem Int Ed, 2022, 61: e202205091

27 Liu M, Vatamanu J, Chen X, et al. Hydrolysis of $LiPF_6$-containing electrolyte at high voltage. ACS Energy Lett, 2021, 6: 2096–2102

28 Xu G, Shangguan X, Dong S, et al. Formulation of blended-lithium-salt electrolytes for lithium batteries. Angew Chem Int Ed, 2020, 59: 3400–3415

29 Wang Q, Jiang L, Yu Y, et al. Progress of enhancing the safety of lithium ion battery from the electrolyte aspect. Nano Energy, 2019, 55: 93–114

30 Hu L, Deng J, Liang Q, et al. Engineering current collectors for advanced alkali metal anodes: A review and perspective. EcoMat, 2023, 5: e12269

31 Dubarry M, Truchot C, Liaw B Y. Synthesize battery degradation modes via a diagnostic and prognostic model. J Power Sour, 2012, 219: 204–216

32 Dubarry M, Truchot C, Cugnet M, et al. Evaluation of commercial lithium-ion cells based on composite positive electrode for plug-in hybrid electric vehicle applications. Part I: Initial characterizations. J Power Sour, 2011, 196: 10328–10335

33 Birkl C R, Roberts M R, McTurk E, et al. Degradation diagnostics for lithium ion cells. J Power Sour, 2017, 341: 373–386

34 Kabir M M, Demirocak D E. Degradation mechanisms in Li-ion batteries: A state-of-the-art review. Int J Energy Res, 2017, 41: 1963–1986

35 Peled E. The electrochemical behavior of alkali and alkaline earth metals in nonaqueous battery systems—The solid electrolyte interphase model. J Electrochem Soc, 1979, 126: 2047–2051

36 Vetter J, Novák P, Wagner M R, et al. Ageing mechanisms in lithium-ion batteries. J Power Sour, 2005, 147: 269–281

37 Spotte-Smith E W C, Kam R L, Barter D, et al. Toward a mechanistic model of solid-electrolyte interphase formation and evolution in lithium-ion batteries. ACS Energy Lett, 2022, 7: 1446–1453

38 Wang R, Cui W, Chu F, et al. Lithium metal anodes: Present and future. J Energy Chem, 2020, 48: 145–159

39 Louli A J, Ellis L D, Dahn J R. Operando pressure measurements reveal solid electrolyte interphase growth to rank Li-ion cell performance. Joule, 2019, 3: 745–761

40 Rieger B, Schlueter S, Erhard S V, et al. Multi-scale investigation of thickness changes in a commercial pouch type lithium-ion battery. J Energy Storage, 2016, 6: 213–221

41 Daubinger P, Ebert F, Hartmann S, et al. Impact of electrochemical and mechanical interactions on lithium-ion battery performance investigated by operando dilatometry. J Power Sour, 2021, 488: 229457

42 Zhang Z, Yang J, Huang W, et al. Cathode-electrolyte interphase in lithium batteries revealed by cryogenic electron microscopy. Matter, 2021, 4: 302–312

43 Chu F, Deng R, Wu F. Unveiling the effect and correlative mechanism of series-dilute electrolytes on lithium metal anodes. Energy Storage Mater, 2023, 56: 141–154

44 Zhang J G, Xu W, Xiao J, et al. Lithium metal anodes with nonaqueous electrolytes. Chem Rev, 2020, 120: 13312–13348

45 Yu Y, Liu Y, Xie J. Building better Li metal anodes in liquid electrolyte: Challenges and progress. ACS Appl Mater Interfaces, 2021, 13: 18–33

46 Goodenough J B, Kim Y. Challenges for rechargeable Li batteries. Chem Mater, 2010, 22: 587–603

47 Feng Y, Zhou L, Ma H, et al. Challenges and advances in wide-temperature rechargeable lithium batteries. Energy Environ Sci, 2022, 15: 1711–1759

48 Yoon T, Milien M S, Parimalam B S, et al. Thermal decomposition of the solid electrolyte interphase (SEI) on silicon electrodes for lithium ion batteries. Chem Mater, 2017, 29: 3237–3245

49 Myung S T, Maglia F, Park K J, et al. Nickel-rich layered cathode materials for automotive lithium-ion batteries: Achievements and perspectives. ACS Energy Lett, 2017, 2: 196–223

50 Cai W, Yao Y X, Zhu G L, et al. A review on energy chemistry of fast-charging anodes. Chem Soc Rev, 2020, 49: 3806–3833

51 Heiskanen S K, Kim J, Lucht B L. Generation and evolution of the solid electrolyte interphase of lithium-ion batteries. Joule, 2019, 3: 2322–2333

52 Parimalam B S, MacIntosh A D, Kadam R, et al. Decomposition reactions of anode solid electrolyte interphase (SEI) components with $LiPF_6$. J Phys Chem C, 2017, 121: 22733–22738

53 Nagarajan S, Weiland C, Hwang S, et al. Depth-dependent understanding of cathode electrolyte interphase (CEI) on the layered Li-ion cathodes operated at extreme high temperature. Chem Mater, 2022, 34: 4587–4601

54 Mu L, Yang Z, Tao L, et al. The sensitive surface chemistry of Co-free, Ni-rich layered oxides: Identifying experimental conditions that influence characterization results. J Mater Chem A, 2020, 8: 17487–17497

55 VrandeČiĆ N S, Erceg M, JakiĆ M, et al. Kinetic analysis of thermal degradation of poly(ethylene glycol) and poly(ethylene oxide)s of different molecular weight. Thermochim Acta, 2010, 498: 71–80

56 Wilken S, Johansson P, Jacobsson P. Infrared spectroscopy of instantaneous decomposition products of $LiPF_6$-based lithium battery electrolytes. Solid State Ion, 2012, 225: 608–610

57 Henschel J, Peschel C, Klein S, et al. Clarification of decomposition pathways in a state-of-the-art lithium ion battery electrolyte through ^{13}C-labeling of electrolyte components. Angew Chem Int Ed, 2020, 59: 6128–6137

58 Lamb J, Orendorff C J, Roth E P, et al. Studies on the thermal breakdown of common Li-ion battery electrolyte components. J Electrochem Soc, 2015, 162: A2131–A2135

59 Ye J, Chen H, Wang Q, et al. Thermal behavior and failure mechanism of lithium ion cells during overcharge under adiabatic conditions. Appl Energy, 2016, 182: 464–474

60 Perkins R D, Randall A V, Zhang X, et al. Controls oriented reduced order modeling of lithium deposition on overcharge. J Power Sour, 2012, 209: 318–325

61 Tanim T R, Paul P P, Thampy V, et al. Heterogeneous behavior of lithium plating during extreme fast charging. Cell Rep Phys Sci, 2020, 1: 100114

62 Steiger J, Kramer D, Mönig R. Mechanisms of dendritic growth investigated by *in situ* light microscopy during electrodeposition and dissolution of lithium. J Power Sour, 2014, 261: 112–119

63 Steiger J, Kramer D, Mönig R. Microscopic observations of the formation, growth and shrinkage of lithium moss during electrodeposition and dissolution. Electrochim Acta, 2014, 136: 529–536

64 Park M S, Ma S B, Lee D J, et al. A highly reversible lithium metal anode. Sci Rep, 2014, 4: 3815

65 Das A, Thakur A K, Kumar K. Exploring low temperature Li^+ ion conducting plastic battery electrolyte. Ionics, 2013, 19: 1811–1823

66 Wang C, Appleby A J, Little F E. Low-temperature characterization of lithium-ion carbon anodes via microperturbation measurement. J Electrochem Soc, 2002, 149: A754

67 Fan J, Tan S. Studies on charging lithium-ion cells at low temperatures. J Electrochem Soc, 2006, 153: A1081

68 Legrand N, Knosp B, Desprez P, et al. Physical characterization of the charging process of a Li-ion battery and prediction of Li plating by electrochemical modelling. J Power Sour, 2014, 245: 208–216

69 Lin H, Chua D, Salomon M, et al. Low-temperature behavior of Li-ion cells. Electrochem Solid-State Lett, 2001, 4: A71

70 Whittingham M S. Lithium batteries and cathode materials. Chem Rev, 2004, 104: 4271–4302

71 Chen S, Gao Z, Sun T. Safety challenges and safety measures of Li-ion batteries. Energy Sci Eng, 2021, 9: 1647–1672

72 Xu Y, Hu E, Zhang K, et al. *In situ* visualization of state-of-charge heterogeneity within a $LiCoO_2$ particle that evolves upon cycling at different rates. ACS Energy Lett, 2017, 2: 1240–1245

73 Lee E J, Chen Z, Noh H J, et al. Development of microstrain in aged lithium transition metal oxides. Nano Lett, 2014, 14: 4873–4880

74 Li W, Asl H Y, Xie Q, et al. Collapse of $LiNi_{1-x-y}Co_xMn_yO_2$ lattice at deep charge irrespective of nickel content in lithium-ion batteries. J Am Chem Soc, 2019, 141: 5097–5101

75 Qi C, Zhu Y, Gao F, et al. Morphology, structure and thermal stability analysis of cathode and anode material under overcharge. J Electrochem Soc, 2018, 165: A3985–A3992

76 Lee Y K. Effect of transition metal ions on solid electrolyte interphase layer on the graphite electrode in lithium ion battery. J Power Sour, 2021, 484: 229270

77 Wang K, Xing L, Xu K, et al. Understanding and suppressing the destructive cobalt(II) species in graphite interphase. ACS Appl Mater Interfaces, 2019, 11: 31490–31498

78 Zhan C, Lu J, Jeremy Kropf A, et al. Mn(II) deposition on anodes and its effects on capacity fade in spinel lithium manganate-carbon systems. Nat Commun, 2013, 4: 2437

79 Wang C, Xing L, Vatamanu J, et al. Overlooked electrolyte destabilization by manganese (II) in lithium-ion batteries. Nat Commun, 2019, 10: 3423

80 Li W. Review—An unpredictable hazard in lithium-ion batteries from transition metal ions: Dissolution from cathodes, deposition on anodes and elimination strategies. J Electrochem Soc, 2020, 167: 090514

81 Cai M, Dong Y, Xie M, et al. Stalling oxygen evolution in high-voltage cathodes by lanthurization. Nat Energy, 2023, 8: 159–168

82 MacNeil D D, Larcher D, Dahn J R. Comparison of the reactivity of various carbon electrode materials with electrolyte at elevated temperature. J Electrochem Soc, 1999, 146: 3596–3602

83 Hanf L, Diehl M, Kemper L, et al. Accessing copper oxidation states of dissolved negative electrode current collectors in lithium ion batteries. Electrophoresis, 2020, 41: 1568–1575

84 Feng X, He X, Ouyang M, et al. A coupled electrochemical-thermal failure model for predicting the thermal runaway behavior of lithium-ion batteries. J Electrochem Soc, 2018, 165: A3748–A3765

85 Son S B, Robertson D, Yang Z, et al. Fast charge-driven li plating on anode and structural degradation of cathode. J Electrochem Soc, 2020, 167: 140506

86 Deng J, Bae C, Marcicki J, et al. Safety modelling and testing of lithium-ion batteries in electrified vehicles. Nat Energy, 2018, 3: 261–266

87 Ruiz V, Pfrang A, Kriston A, et al. A review of international abuse testing standards and regulations for lithium ion batteries in electric and hybrid electric vehicles. Renew Sustain Energy Rev, 2018, 81: 1427–1452

88 Zhu X Y, Jin Z Q, Zhao P C, et al. A review of international safety test standards and regulations for lithium ion power batteries (in Chinese). Energy Storage Sci Tech, 2019, 8: 428–441 [祝夏雨, 金朝庆, 赵鹏程, 等. 国内外动力锂电池安全性测试标准及规范综述. 储能科学与技术, 2019, 8: 428–441]

89 Rojas O E, Khan M A. A review on electrical and mechanical performance parameters in lithium-ion battery packs. J Clean Prod, 2022, 378: 134381

90 Chen Y, Kang Y, Zhao Y, et al. A review of lithium-ion battery safety concerns: The issues, strategies, and testing standards. J Energy Chem, 2021, 59: 83–99

91 Lai X, Yao J, Jin C, et al. A review of lithium-ion battery failure hazards: Test standards, accident analysis, and safety suggestions. Batteries, 2022, 8: 248

92 Wang L, Yin S, Xu J. A detailed computational model for cylindrical lithium-ion batteries under mechanical loading: From cell deformation to short-circuit onset. J Power Sour, 2019, 413: 284–292

93 Kermani G, Sahraei E. Dynamic impact response of lithium-ion batteries, constitutive properties and failure model. RSC Adv, 2019, 9: 2464–2473

94 Greve L, Fehrenbach C. Mechanical testing and macro-mechanical finite element simulation of the deformation, fracture, and short circuit initiation of cylindrical lithium ion battery cells. J Power Sour, 2012, 214: 377–385

95 Abaza A, Ferrari S, Wong H K, et al. Experimental study of internal and external short circuits of commercial automotive pouch lithium-ion cells. J Energy Storage, 2018, 16: 211–217

96 Finegan D P, Tjaden B, M. M. Heenan T, et al. Tracking internal temperature and structural dynamics during nail penetration of lithium-ion cells. J Electrochem Soc, 2017, 164: A3285–A3291

97 Yokoshima T, Mukoyama D, Maeda F, et al. Operando analysis of thermal runaway in lithium ion battery during nail-penetration test using an X-ray inspection system. J Electrochem Soc, 2019, 166: A1243–A1250

98 Hu L L, Zhang Z W, Zhou M Z, et al. Crushing behaviors and failure of packed batteries. Int J Impact Eng, 2020, 143: 103618

99 Spielbauer M, Berg P, Soellner J, et al. Experimental investigation of the failure mechanism of 18650 lithium-ion batteries due to shock and drop. J Energy Storage, 2021, 43: 103213

100 Yao L, Wang Z, Ma J. Fault detection of the connection of lithium-ion power batteries based on entropy for electric vehicles. J Power Sour, 2015, 293: 548–561

101 Li W, Jiao Z, Du L, et al. An indirect RUL prognosis for lithium-ion battery under vibration stress using Elman neural network. Int J Hydrogen Energy, 2019, 44: 12270–12276

102 Parasumanna A B K, Karle U S, Saraf M R. Material characterization and analysis on the effect of vibration and nail penetration on lithium ion battery. World Electr Vehic J, 2019, 10: 69

103 Lai W J, Ali M Y, Pan J. Mechanical behavior of representative volume elements of lithium-ion battery modules under various loading conditions. J Power Sour, 2014, 248: 789–808

104 Luo H, Zhu J, Sahraei E, et al. Adhesion strength of the cathode in lithium-ion batteries under combined tension/shear loadings. RSC Adv, 2018, 8: 3996–4005

105 Liu B, Jia Y, Yuan C, et al. Safety issues and mechanisms of lithium-ion battery cell upon mechanical abusive loading: A review. Energy Storage Mater, 2020, 24: 85–112

106 Zhu J, Wierzbicki T, Li W. A review of safety-focused mechanical modeling of commercial lithium-ion batteries. J Power Sour, 2018, 378: 153–168

107 Pegel H, von Kessel O, Heugel P, et al. Volume and thickness change of NMC811|SiO_x-graphite large-format lithium-ion cells: From pouch cell to active material level. J Power Sour, 2022, 537: 231443

108 Mohtat P, Lee S, Sulzer V, et al. Differential expansion and voltage model for Li-ion batteries at practical charging rates. J Electrochem Soc, 2020, 167: 110561

109 Schmider D, Bessler W G. Thermo-electro-mechanical modeling and experimental validation of thickness change of a lithium-ion pouch cell with blend positive electrode. Batteries, 2023, 9: 354

110 Rieger B, Schlueter S, Erhard S V, et al. Strain propagation in lithium-ion batteries from the crystal structure to the electrode level. J Electrochem Soc, 2016, 163: A1595–A1606

111 Sauerteig D, Hanselmann N, Arzberger A, et al. Electrochemical-mechanical coupled modeling and parameterization of swelling and ionic transport in lithium-ion batteries. J Power Sour, 2018, 378: 235–247

112 Gelam S D, Maddipatla S, Chicone C, et al. Core collapse in cylindrical Li-ion batteries. J Power Sour, 2024, 623: 235471

113 Wang H, Kumar A, Simunovic S, et al. Progressive mechanical indentation of large-format Li-ion cells. J Power Sour, 2017, 341: 156–164

114 Maddipatla S, Kong L, Pecht M. Safety analysis of lithium-ion cylindrical batteries using design and process failure mode and effect analysis. Batteries, 2024, 10: 76

115 Westhoff D, Feinauer J, Kuchler K, et al. Parametric stochastic 3D model for the microstructure of anodes in lithium-ion power cells. Comput Mater Sci, 2017, 126: 453–467

116 Pan Z, Li W, Xia Y. Experiments and 3D detailed modeling for a pouch battery cell under impact loading. J Energy Storage, 2020, 27: 101016

117 Wang L, Yin S, Yu Z, et al. Unlocking the significant role of shell material for lithium-ion battery safety. Mater Des, 2018, 160: 601–610

118 Zhu J, Zhang X, Sahraei E, et al. Deformation and failure mechanisms of 18650 battery cells under axial compression. J Power Sour, 2016, 336: 332–340

119 Sahraei E, Bosco E, Dixon B, et al. Microscale failure mechanisms leading to internal short circuit in Li-ion batteries under complex loading scenarios. J Power Sour, 2016, 319: 56–65

120 Rahe C, Kelly S T, Rad M N, et al. Nanoscale X-ray imaging of ageing in automotive lithium ion battery cells. J Power Sour, 2019, 433: 126631

121 Zhou D, Li H, Li Z, et al. Toward the performance evolution of lithium-ion battery upon impact loading. Electrochim Acta, 2022, 432: 141192

122 Zhu X, Wang H, Wang X, et al. Internal short circuit and failure mechanisms of lithium-ion pouch cells under mechanical indentation abuse conditions: An experimental study. J Power Sour, 2020, 455: 227939

123 Zhu X, Wang H, Allu S, et al. Investigation on capacity loss mechanisms of lithium-ion pouch cells under mechanical indentation conditions. J Power Sour, 2020, 465: 228314

124 Lagadec M F, Zahn R, Wood V. Characterization and performance evaluation of lithium-ion battery separators. Nat Energy, 2019, 4: 16–25

125 Lagadec M F, Ebner M, Zahn R, et al. Communication—Technique for visualization and quantification of lithium-ion battery separator

microstructure. J Electrochem Soc, 2016, 163: A992–A994
126 Wu Y, Yang F, Cao Y, et al. Investigation on cavitation behavior of ultrahigh molecular weight polyethylene during stretching in wet process and dry process. Polymer, 2021, 230: 124081
127 Luiso S, Fedkiw P. Lithium-ion battery separators: Recent developments and state of art. Curr Opin Electrochem, 2020, 20: 99–107
128 Yang L, Chen H S, Jiang H, et al. Failure mechanisms of 2D silicon film anodes: *In situ* observations and simulations on crack evolution. Chem Commun, 2018, 54: 3997–4000
129 Zhang X, Zhu J, Sahraei E. Degradation of battery separators under charge-discharge cycles. RSC Adv, 2017, 7: 56099–56107
130 Yan S, Deng J, Bae C, et al. In-plane orthotropic property characterization of a polymeric battery separator. Polym Testing, 2018, 72: 46–54
131 Fuchs G, Willenberg L, Ringbeck F, et al. Post-mortem analysis of inhomogeneous induced pressure on commercial lithium-ion pouch cells and their effects. Sustainability, 2019, 11: 6738
132 Cannarella J, Arnold C B. Stress evolution and capacity fade in constrained lithium-ion pouch cells. J Power Sour, 2014, 245: 745–751
133 Barai A, Tangirala R, Uddin K, et al. The effect of external compressive loads on the cycle lifetime of lithium-ion pouch cells. J Energy Storage, 2017, 13: 211–219
134 Zhu J, Li W, Wierzbicki T, et al. Deformation and failure of lithium-ion batteries treated as a discrete layered structure. Int J Plast, 2019, 121: 293–311
135 Sarkar A, Shrotriya P, Chandra A. Modeling of separator failure in lithium-ion pouch cells under compression. J Power Sour, 2019, 435: 226756
136 Zhu J, Zhang X, Luo H, et al. Investigation of the deformation mechanisms of lithium-ion battery components using *in-situ* micro tests. Appl Energy, 2018, 224: 251–266
137 Moghim M H, Bayani A N, Eqra R. Strain-rate-dependent mechanical properties of polypropylene separator for lithium-ion batteries. Polym Int, 2020, 69: 545–551
138 Jiang X, Luo H, Xia Y, et al. Mechanical behavior of lithium-ion battery component materials and error sources analysis for test results. SAE Int J Mater Manf, 2016, 9: 614–621
139 Ding Y, Jiang Y, Zeng C, et al. Recent progress of advanced separators for Li-ion batteries. J Mater Sci, 2024, 59: 12154–12176
140 Zhang X, Sahraei E, Wang K. Deformation and failure characteristics of four types of lithium-ion battery separators. J Power Sour, 2016, 327: 693–701
141 Wang Y, Li Q M, Xing Y. Porosity variation of lithium-ion battery separators under uniaxial tension. Int J Mech Sci, 2020, 174: 105496
142 Parikh D, Jafta C J, Thapaliya B P, et al. Al_2O_3/TiO_2 coated separators: Roll-to-roll processing and implications for improved battery safety and performance. J Power Sour, 2021, 507: 230259
143 Davoodabadi A, Jin C, Wood III D L, et al. On electrolyte wetting through lithium-ion battery separators. Extreme Mech Lett, 2020, 40: 100960
144 Avdeev I, Martinsen M, Francis A. Rate- and temperature-dependent material behavior of a multilayer polymer battery separator. J Materi Eng Perform, 2014, 23: 315–325
145 Moghim M H, Nahvibayani A, Eqra R. Mechanical properties of heat-treated polypropylene separators for lithium-ion batteries. Polym Eng Sci, 2022, 62: 3049–3058
146 Zhang C, Xu J, Cao L, et al. Constitutive behavior and progressive mechanical failure of electrodes in lithium-ion batteries. J Power Sour, 2017, 357: 126–137
147 Zhang X, Wierzbicki T. Characterization of plasticity and fracture of shell casing of lithium-ion cylindrical battery. J Power Sour, 2015, 280: 47–56
148 Wang H, Simunovic S, Maleki H, et al. Internal configuration of prismatic lithium-ion cells at the onset of mechanically induced short circuit. J Power Sour, 2016, 306: 424–430
149 Hill S R L. Development of a representative volume element of lithium-ion batteries for thermo-mechanical integrity. Dissertation for Doctoral Degree. Cambridge: Massachusetts Institute of Technology, 2011
150 Sahraei E, Hill R, Wierzbicki T. Calibration and finite element simulation of pouch lithium-ion batteries for mechanical integrity. J Power Sour, 2012, 201: 307–321
151 Yuan C, Wang L, Yin S, et al. Generalized separator failure criteria for internal short circuit of lithium-ion battery. J Power Sour, 2020, 467: 228360
152 Chung S H, Tancogne-Dejean T, Zhu J, et al. Failure in lithium-ion batteries under transverse indentation loading. J Power Sour, 2018, 389:

148–159
153 Saw L H, Ye Y, Tay A A O. Integration issues of lithium-ion battery into electric vehicles battery pack. J Clean Prod, 2016, 113: 1032–1045
154 Zhao R, Liu J, Gu J. Simulation and experimental study on lithium ion battery short circuit. Appl Energy, 2016, 173: 29–39
155 Feng X, Ouyang M, Liu X, et al. Thermal runaway mechanism of lithium ion battery for electric vehicles: A review. Energy Storage Mater, 2018, 10: 246–267
156 Amodeo C M, Ali M Y, Pan J. Computational models for simulations of lithium-ion battery modules under quasi-static and dynamic constrained compression tests. Int J Crashworthiness, 2017, 22: 1–14
157 Kukreja J, Nguyen T, Siegmund T, et al. Crash analysis of a conceptual electric vehicle with a damage tolerant battery pack. Extreme Mech Lett, 2016, 9: 371–378
158 Nguyen T N, Siegmund T, Tsutsui W, et al. Bi-objective optimal design of a damage-tolerant multifunctional battery system. Mater Des, 2016, 105: 51–65
159 Kalnaus S, Wang H, Watkins T R, et al. Effect of packaging and cooling plates on mechanical response and failure characteristics of automotive Li-ion battery modules. J Power Sour, 2018, 403: 20–26
160 Xiong R, Kim J, Shen W, et al. Key technologies for electric vehicles. Green Energy Intell Transp, 2022, 1: 100041
161 Xia Y, Wierzbicki T, Sahraei E, et al. Damage of cells and battery packs due to ground impact. J Power Sour, 2014, 267: 78–97
162 Xia Y, Chen G, Zhou Q, et al. Failure behaviours of 100% SOC lithium-ion battery modules under different impact loading conditions. Eng Fail Anal, 2017, 82: 149–160
163 Zhu F, Du X, Lei J, et al. Experimental study on the crushing behaviour of lithium-ion battery modules. Int J Crashworthiness, 2021, 26: 598–607
164 Liu Y, Pan Y, Wang H, et al. Mechanical issues of lithium-ion batteries in road traffic conditions: A review. Thin-Walled Struct, 2024, 201: 111985
165 Shui L, Chen F, Garg A, et al. Design optimization of battery pack enclosure for electric vehicle. Struct Multidisc Optim, 2018, 58: 331–347
166 Chen Y, Liu G, Zhang Z, et al. Integrated design technique for materials and structures of vehicle body under crash safety considerations. Struct Multidisc Optim, 2017, 56: 455–472
167 Pan Y, Xiong Y, Dai W, et al. Crush and crash analysis of an automotive battery-pack enclosure for lightweight design. Int J Crashworthiness, 2022, 27: 500–509
168 Liu Q, Lin Y, Zong Z, et al. Lightweight design of carbon twill weave fabric composite body structure for electric vehicle. Compos Struct, 2013, 97: 231–238
169 Choi C-H, Cho J-M, Kil Y, et al. Development of Polymer Composite Battery Pack Case for an Electric Vehicle. SAE Technical Paper 2013-01-1177, 2013
170 Zhu J, Zhang X, Wierzbicki T, et al. Structural Designs for Electric Vehicle Battery Pack against Ground Impact. SAE Technical Paper 2018-01-1438, 2018
171 Zhou Q, Liu S. Mechanisms of diverting out-of-plane impact to transverse response in plate structures. Int J Impact Eng, 2019, 133: 103346
172 Kisters T, Sahraei E, Wierzbicki T. Dynamic impact tests on lithium-ion cells. Int J Impact Eng, 2017, 108: 205–216
173 Wang W, Yang S, Lin C, et al. State of charge dependent constitutive model of the jellyroll of cylindrical lithium-ion cells. IEEE Access, 2018, 6: 26358–26366
174 Lai X, Huang Y, Gu H, et al. Remaining discharge energy estimation for lithium-ion batteries based on future load prediction considering temperature and ageing effects. Energy, 2022, 238: 121754
175 Lai X, Chen Q, Tang X, et al. Critical review of life cycle assessment of lithium-ion batteries for electric vehicles: A lifespan perspective. eTransportation, 2022, 12: 100169
176 Börner M, Friesen A, Grützke M, et al. Correlation of aging and thermal stability of commercial 18650-type lithium ion batteries. J Power Sour, 2017, 342: 382–392
177 Cannarella J, Arnold C B. State of health and charge measurements in lithium-ion batteries using mechanical stress. J Power Sour, 2014, 269: 7–14
178 Qi Y, Guo H, Hector L G, et al. Threefold increase in the Young's modulus of graphite negative electrode during lithium intercalation. J Electrochem Soc, 2010, 157: A558

179 Amanieu H Y, Aramfard M, Rosato D, et al. Mechanical properties of commercial $Li_xMn_2O_4$ cathode under different states of charge. Acta Mater, 2015, 89: 153–162

180 Fu R, Xiao M, Choe S Y. Modeling, validation and analysis of mechanical stress generation and dimension changes of a pouch type high power Li-ion battery. J Power Sour, 2013, 224: 211–224

181 Xu J, Liu B, Hu D. State of charge dependent mechanical integrity behavior of 18650 lithium-ion batteries. Sci Rep, 2016, 6: 21829

182 Xu J, Liu B, Wang L, et al. Dynamic mechanical integrity of cylindrical lithium-ion battery cell upon crushing. Eng Fail Anal, 2015, 53: 97–110

183 Xu J, Liu B, Wang X, et al. Computational model of 18650 lithium-ion battery with coupled strain rate and SOC dependencies. Appl Energy, 2016, 172: 180–189

184 Xu J, Jia Y, Liu B, et al. Coupling effect of state-of-health and state-of-charge on the mechanical integrity of lithium-ion batteries. Exp Mech, 2018, 58: 633–643

185 Weng J, Huang Q, Li X, et al. Safety issue on PCM-based battery thermal management: Material thermal stability and system hazard mitigation. Energy Storage Mater, 2022, 53: 580–612

186 Che Y, Vilsen S B, Meng J, et al. Battery health prognostic with sensor-free differential temperature voltammetry reconstruction and capacity estimation based on multi-domain adaptation. eTransportation, 2023, 17: 100245

187 Tian J, Xiong R, Shen W. State-of-health estimation based on differential temperature for lithium ion batteries. IEEE Trans Power Electron, 2020, 35: 10363–10373

188 Wang Z, Xu S, Zhu X, et al. Effects of short-term over-discharge cycling on the performance of commercial 21700 lithium-ion cells and the identification of degradation modes. J Energy Storage, 2021, 35: 102257

189 Jaguemont J, Boulon L, Dubé Y. A comprehensive review of lithium-ion batteries used in hybrid and electric vehicles at cold temperatures. Appl Energy, 2016, 164: 99–114

190 Darcovich K, Recoskie S, MacNeil D D, et al. Operational intra-cycle temporal and current mode effects on battery capacity loss. eTransportation, 2022, 13: 100185

191 von Lüders C, Zinth V, Erhard S V, et al. Lithium plating in lithium-ion batteries investigated by voltage relaxation and in situ neutron diffraction. J Power Sour, 2017, 342: 17–23

192 Mo F, Tian Y, Zhao S, et al. Working temperature effects on mechanical integrity of cylindrical lithium-ion batteries. Eng Fail Anal, 2022, 137: 106399

193 Friesen A, Horsthemke F, Mönnighoff X, et al. Impact of cycling at low temperatures on the safety behavior of 18650-type lithium ion cells: Combined study of mechanical and thermal abuse testing accompanied by post-mortem analysis. J Power Sour, 2016, 334: 1–11

194 Xia H, Liu C, Shen L, et al. Structure and thermal stability of $LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O_2$ after long cycling at high temperature. J Power Sour, 2020, 450: 227695

195 Cai Z, Mendoza S, Goodman J, et al. The influence of cycling, temperature, and electrode gapping on the safety of prismatic lithium-ion batteries. J Electrochem Soc, 2020, 167: 160515

196 Zhang G, Shen W, Wei X. Lithium-ion battery thermal safety evolution during high-temperature nonlinear aging. Fuel, 2024, 362: 130845

197 Wen J, Zhao D, Zhang C. An overview of electricity powered vehicles: Lithium-ion battery energy storage density and energy conversion efficiency. Renew Energy, 2020, 162: 1629–1648

198 Zhang G, Wei X, Tang X, et al. Internal short circuit mechanisms, experimental approaches and detection methods of lithium-ion batteries for electric vehicles: A review. Renew Sustain Energy Rev, 2021, 141: 110790

199 Jiang L, Luo Z, Wu T, et al. Overcharge behavior and early warning analysis of $LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$/C lithium-ion battery with high capacity. J Electrochem Soc, 2019, 166: A1055–A1062

200 Jia Y, Darst J, Surelia A, et al. Deformation and fracture behaviors of cylindrical battery shell during thermal runaway. J Power Sour, 2022, 539: 231607

201 Liu J, Peng W, Yang M, et al. Quantitative analysis of aging and detection of commercial 18650 lithium-ion battery under slight overcharging cycling. J Clean Prod, 2022, 340: 130756

202 Gao Z, Zhang X, Xiao Y, et al. Influence of coupling of overcharge state and short-term cycle on the mechanical integrity behavior of 18650 Li-ion batteries subject to lateral compression. Int J Hydrogen Energy, 2018, 43: 5261–5271

203 Ouyang M, Ren D, Lu L, et al. Overcharge-induced capacity fading analysis for large format lithium-ion batteries with $Li_yNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ +

$Li_yMn_2O_4$ composite cathode. J Power Sour, 2015, 279: 626–635
204 Qian K, Li Y, He Y B, et al. Abuse tolerance behavior of layered oxide-based Li-ion battery during overcharge and over-discharge. RSC Adv, 2016, 6: 76897–76904
205 Zhang G, Wei X, Chen S, et al. Unlocking the thermal safety evolution of lithium-ion batteries under shallow over-discharge. J Power Sour, 2022, 521: 230990
206 Long R T, Misera A M. Sprinkler Protection Guidance for Lithium-ion Based Energy Storage Systems. Quincy: Fire Protection Research Foundation, 2019
207 Zhu J, Luo H, Li W, et al. Mechanism of strengthening of battery resistance under dynamic loading. Int J Impact Eng, 2019, 131: 78–84
208 Tao C, Chen Z, Ye Q, et al. The study of thermal runaway characteristics of multiple lithium batteries under different immersion times. J Therm Anal Calorim, 2022, 147: 11457–11466
209 Ding C, Zhu N, Wang X, et al. Experimental study on the burning behaviors of 21700 lithium-ion batteries with high specific energy after different immersion duration. Adv Compos Hybrid Mater, 2022, 5: 2575–2588
210 Qu Y, Xing B, Xia Y, et al. How does room temperature cycling ageing affect lithium-ion battery behaviors under extreme indentation? eTransportation, 2024, 20: 100331
211 Ying P, Wang C, Xia Y. Role of the temperature and aging in mechanical modeling of the active coating in Li-ion battery. eTransportation, 2023, 18: 100273
212 Liu Y, Xia Y, Zhou Q. Effect of low-temperature aging on the safety performance of lithium-ion pouch cells under mechanical abuse condition: A comprehensive experimental investigation. Energy Storage Mater, 2021, 40: 268–281
213 Wang C, Xia Y. Temperature dependence in responses of lithium-ion pouch cells under mechanical abuse. J Electrochem Soc, 2023, 170: 060543
214 Sprenger M, Dölle N, Schauwecker F, et al. Multiscale analysis and safety assessment of fresh and electrical aged lithium-ion pouch cells focusing on mechanical behavior. Energies, 2022, 15: 847
215 Jia Y, Gao X, Ma L, et al. Comprehensive battery safety risk evaluation: Aged cells versus fresh cells upon mechanical abusive loadings. Adv Energy Mater, 2023, 13: 2300368
216 Yang H, Hu X, Zhang G, et al. Life cycle assessment of secondary use and physical recycling of lithium-ion batteries retired from electric vehicles in China. Waste Manage, 2024, 178: 168–175
217 Xiao J, Niu B, Xu Z. Highly efficient selective recovery of lithium from spent lithium-ion batteries by thermal reduction with cheap ammonia reagent. J Hazard Mater, 2021, 418: 126319
218 Mrozik W, Rajaeifar M A, Heidrich O, et al. Environmental impacts, pollution sources and pathways of spent lithium-ion batteries. Energy Environ Sci, 2021, 14: 6099–6121
219 Fahimi A, Ducoli S, Federici S, et al. Evaluation of the sustainability of technologies to recycle spent lithium-ion batteries, based on embodied energy and carbon footprint. J Clean Prod, 2022, 338: 130493
220 Harper G, Sommerville R, Kendrick E, et al. Recycling lithium-ion batteries from electric vehicles. Nature, 2019, 575: 75–86
221 Lewerenz M, Münnix J, Schmalstieg J, et al. Systematic aging of commercial $LiFePO_4$|Graphite cylindrical cells including a theory explaining rise of capacity during aging. J Power Sour, 2017, 345: 254–263
222 Lee P H, Wu S, Pang W K, et al. The storage degradation of an 18650 commercial cell studied using neutron powder diffraction. J Power Sour, 2018, 374: 31–39

A review of mechanical abuse safety of lithium-ion batteries under different aging approaches

WANG Fang[1,2], WU ZeHao[1,2], MIAO XiuJuan[1,2*], HU Lin[1,2*], LI QiQi[1,2], LIU Yu[3] & ZOU ChangFu[4]

[1] *College of Mechanical and Vehicle Engineering, Changsha University of Science and Technology, Changsha 410114, China*
[2] *Hunan Province Key Laboratory of Safety Design and Reliability Technology for Engineering Vehicle, Changsha 410114, China*
[3] *China Automotive Engineering Research Institute Co., Ltd., Chongqing 401122, China*
[4] *Department of Electrical Engineering, Chalmers University of Technology, Gothenburg 41296, Sweden*

With the rapid advancement of new energy vehicles, as the "core" component of pure electric vehicles (EVs), the safety of the entire lifecycle of lithium-ion batteries (LIBs) has drawn enormous research interest. The safety evaluation and design of LIBs are one of the technologies in the development process of EVs. During the driving process of EVs, battery aging is not only reflected in electrochemistry, such as the loss of materials inside the battery, but also includes changes in mechanical properties. These changes may cause the battery to be more prone to internal short circuit (ISC) and thermal runaway (TR) in the event of mechanical abuse, such as a collision. Even worse, it may cause serious hazards such as fire or explosion. These consequences not only pose a serious threat to the vehicle and occupants but also increase the difficulty of emergency management. Therefore, this review is intended to systematically analyze the safety issues of aged LIBs under mechanical abuse conditions, clarify the aging mechanism of LIBs, explore the variations in the electrochemical and mechanical properties of LIBs during the aging process, and elucidate the influence mechanism of different cycle aging conditions on the safety performance of LIBs under mechanical abuse conditions. This review also indicates the existing research limitations in this field at present, such as the incomplete theoretical system, the complexity of abuse conditions, and the deficiency of data-driven methods. Therefore, future research needs to further develop multi-physical field coupling models, conduct in-depth studies on the aging mechanism of batteries, and optimize the battery system design to enhance the safety and reliability of power batteries.

lithium-ion battery, aging battery, mechanical abuse, aging approach, battery safety

doi: 10.1360/SST-2024-0317