



基于单颗粒电化学反应模型的多种滥用情况下锂电内短路程度评估

焦建芳¹, 刘连起^{1,2}, 姚 预³, 王 光^{1,2}, 谢家乐^{1,2}

(¹华北电力大学自动化系, ²华北电力大学燕赵电力实验室, ³华北电力大学电力工程系,
河北 保定 071003)

摘要: 通过辨识锂电池电化学反应模型参数来间接估计其内部状态, 从而为电池状态监控与安全管理提供依据。为系统揭示不同滥用条件对锂电池内部状态的影响机制, 本研究提出一种基于参数辨识的损伤机理判断方法。以松下 NCR 18650BD 型三元锂离子电池为研究对象, 首先基于标准测试数据辨识健康状态下的电化学反应参数, 建立正常电池参数集。随后, 对3组样本电池分别进行过充、过放与过热3类典型滥用实验, 并基于实验数据对损伤电池进行参数再辨识, 获取关键电化学反应参数的变化信息。通过深入分析, 揭示了不同类型滥用损伤对应的不同参数变化及其关联的微观失效机制。虽然各种滥用是耦合存在而不是孤立的, 但是可以判断出过放引发的损伤主要表现为正极可用位点丧失, 过热引发的损伤以界面反应与锂离子传输动力学退化为主, 而过充引发的损伤则同时涉及锂库存损失与活性物质劣化。本研究系统构建了滥用条件与参数变化之间的定量关联, 为锂电池精准状态监测、安全预警及寿命管理策略的优化提供了理论与实验支撑。

关键词: 锂离子电池; Matlab&Comsol 联合仿真; 参数辨识; 内短路评估

doi: 10.19799/j.cnki.2095-4239.2025.0910

中图分类号: TK 02

文献标志码: A

文章编号: 2095-4239 (2026) 02-637-10

Evaluation of the degree of internal short circuit in lithium-ion batteries based on a single-particle electrochemical model under various abuse scenarios

JIAO Jianfang¹, LIU Lianqi^{1,2}, YAO Yu³, WANG Guang^{1,2}, XIE Jiale^{1,2}

(¹Department of Automation, North China Electric Power University, ²YANZHAO Electric Power Laboratory, North China Electric Power University, ³Department of Electrical Engineering, North China Electric Power University, Baoding 071003, Hebei, China)

Abstract: The internal state of lithium-ion batteries (LIBs) can be indirectly estimated by identifying their electrochemical model parameters, thereby providing a basis for battery status monitoring and safety management. To systematically reveal the influence of different abuse conditions on the internal state of LIBs, this study proposes a parameter identification – based method for determining degradation mechanisms. Using a Panasonic NCR 18650BD ternary LIB as the study object, a reference parameter set for a normal cell was first established by identifying the electrochemical parameters of healthy batteries based on

收稿日期: 2025-10-13; 修改稿日期: 2025-10-31。

基金项目: 国家自然科学基金 (52207235), 河北省自然科学基金 (E2023502026, F2023502011)。

第一作者: 焦建芳 (1987—), 女, 博士, 副教授, 研究方向为储能系统运行优化、电池系统故障诊断, E-mail: jiaojianfang@ncepu.edu.cn; 通信作者: 谢家乐, 副教授, 研究方向为储能/动力电池系统特性建模、结构优化、状态估计、故障诊断及安全风险管控, E-mail: tellerxie@ncepu.edu.cn。

引用本文: 焦建芳, 刘连起, 姚预, 等. 基于单颗粒电化学反应模型的多种滥用情况下锂电内短路程度评估[J]. 储能科学与技术, 2026, 15(2): 637-646.

Citation: JIAO Jianfang, LIU Lianqi, YAO Yu, et al. Evaluation of the degree of internal short circuit in lithium-ion batteries based on a single-particle electrochemical model under various abuse scenarios[J]. Energy Storage Science and Technology, 2026, 15(2): 637-646.

standard test data. Subsequently, three groups of LIB samples were subjected to three typical abuse tests: over-charge, over-discharge, and thermal abuse. The key electrochemical parameters were re-identified using the experimental data to track changes after damage. This study reveals distinct parameter variations corresponding to different abuse-induced degradation modes and their associated microscopic failure mechanisms through in-depth analysis. Although various abuse conditions typically manifest in coupled rather than isolated forms, our findings demonstrate that over-discharge primarily leads to cathode active site loss, thermal abuse predominantly causes interfacial reactions and lithium-ion transport kinetics deterioration, whereas over-charge simultaneously involves lithium inventory loss and active material degradation. This study systematically establishes quantitative correlations between abuse conditions and parameter evolution, providing theoretical and experimental foundations for precise state monitoring, safety warning, and optimized lifetime management strategies of LIBs.

Keywords: lithium-ion battery; Matlab & Comsol joint simulation; parameter identification; internal short circuit evaluation

随着电动汽车的快速普及以及电化学储能在新能源发电中的高速渗透,对锂离子电池的安全性也提出了更高的要求^[1]。工业统计表明,由滥用工况引发的热失控事故占事故总量的较大比例^[2-3],这类工况会引发电极析锂^[4]、隔膜降解^[5]、固体电解质界面膜(solid electrolyte interphase, SEI)层异常增长等复杂的内部损伤^[6]。当前工程上广泛采用的等效电路模型在电池安全监测与早期故障识别方面存在根本性局限,即等效电路模型以经验化参数为主,无法直接反映微观结构变化等物理化学过程^[7-8],因而难以量化电池失效程度,并且难以对早期内短路等微观故障特征做出响应^[9]。

电化学模型具备解释电池内部状态演化和关联微观损伤与宏观电化学特性的优势^[10]。近期研究表明,锂枝晶生长诱发的内短路呈现明确的多物理场耦合特征^[11],其热失控动力学与枝晶几何参数密切相关^[12]。同时,功能化隔膜设计通过调控界面化学与离子传输行为,显著提升了电池的本征安全性。但现有参数辨识研究主要集中于健康电池的标定,系统性地描述滥用损伤下参数演变的研究仍然不足。比如,缺乏以标准化过充、过放、过热损伤实验为驱动的电化学参数演变数据库^[13-14],以及固相扩散系数等关键参数随着损伤演化与微观机理之间的定量关联尚未建立^[15],并且损伤后参数漂移对内短路触发阈值与状态估计精度的影响缺乏定量揭示^[16]。这些不足限制了基于机理的早期故障预警与

主动防护策略的提出。

本研究提出的方法如下:首先构建健康电池电化学参数基准,并基于动态应力测试数据对完成损伤的电池进行参数辨识,揭示过充、过热和过放损伤对动力学常数和固相扩散系数等参数的影响^[17]。本研究通过分析3种滥用条件对电池参数的影响,揭示了不同损伤模式下参数间的内在关系。

为实现上述目的,本研究以18650镍钴锰三元锂电池为对象,对这3组电池分别施加过充、过放与过热滥用工况以诱发差异化损伤^[18-19],并采用基于单颗粒电化学模型(single-particle electrochemical model, SPE模型)的参数辨识方法对损伤电池进行参数辨识^[20],重点识别反应动力学常数、物质浓度等参数^[21]。基于以上工作,本研究尝试建立过充、过放和过热3类滥用损伤的电化学参数与电池内短路之间的定量联系^[22],并探索损伤参数对状态估计算法精度与鲁棒性的影响^[23],为面向主动安全的在线监测与故障预警提供理论与数据支撑^[24]。

本文其余部分组织如下:第1部分介绍电化学模型选取与参数辨识策略设计,给出SPE模型的建模假设、控制方程及所采用的参数辨识方法;第2部分阐述实验方法与参数对比,先说明电池样品、装置与滥用工况的实施流程与数据采集方式,再给出基于实验数据的参数辨识结果及4类样品的数据对比;第3部分深入分析参数变化的机理及对比电压响应曲线,通过构建机理映射框架解释参数演变

规律，并基于电压曲线对比进行模型验证，最后探讨其对状态估计与内短路判别的实际影响；第4部分给出结论并指出研究限制与后续工作方向。

1 电化学模型与参数辨识

锂离子电池的SPE模型能从机理层面对锂离子在电极与电解液中的传输与反应过程进行宏观描述，模型的相关参数则是对材料与结构特性及其损伤演化的直接体现。通过对比正常电池与损伤电池的参数，可量化不同损伤机制对反应动力学常数、扩散系数等关键参数的影响。

1.1 模型概述与建模假设

本文采用SPE模型，将每个电极的多孔结构等效为球形活性颗粒，并重点描述颗粒内的径向固相扩散与电极/电解质界面的电化学反应。模型内部以Fick定律描述颗粒径向锂浓度传输，界面处采用Butler-Volmer公式将颗粒表面锂通量与局部过电位联系起来。电池端电压由开路电位、界面极化过电位和欧姆压降3部分构成。通过这种降维近似，模型保留了控制电池慢速过程和反应动力学的核心物理机制，同时将电池宏观响应与可辨识的若干参数建立明确映射，便于利用实验观测进行参数反演。

为保证模型在参数辨识过程中的数值稳定性，本研究在时间尺度上采用等温近似，忽略热场对短时动力学特性的直接耦合作用；将电极颗粒视为几何形态与材料特性均一致的等效球体，以单一粒径分布或代表粒径描述固相扩散过程；电解液浓度与电势梯度的空间分布在模型中不进行显式求解，而是以集中化的欧姆项或等效阻抗来近似其整体影响。此外，模型不考虑析锂、SEI生长等复杂副反应的微观方程，而是通过不同时刻、不同损伤状态下核心参数的辨识结果来间接反映宏观电化学特性变化。通过量化滥用对电极动力学与传质参数的影响，将这些参数用于内短路风险映射与状态估计。采用显式耦合所有微观副反应的模型会使计算极其复杂，不利于参数的快速反演和状态诊断。因此，我们采用等温SPE模型进行合理的简化：尽管本文采用的等温单颗粒模型未显示建模这些具体过程，但通过模型参数的反演结果，能够间接地定量评估这些机制所导致的宏观可测物理量的变化，从而揭示电池的衰减状态。在参数层面，严重的内短

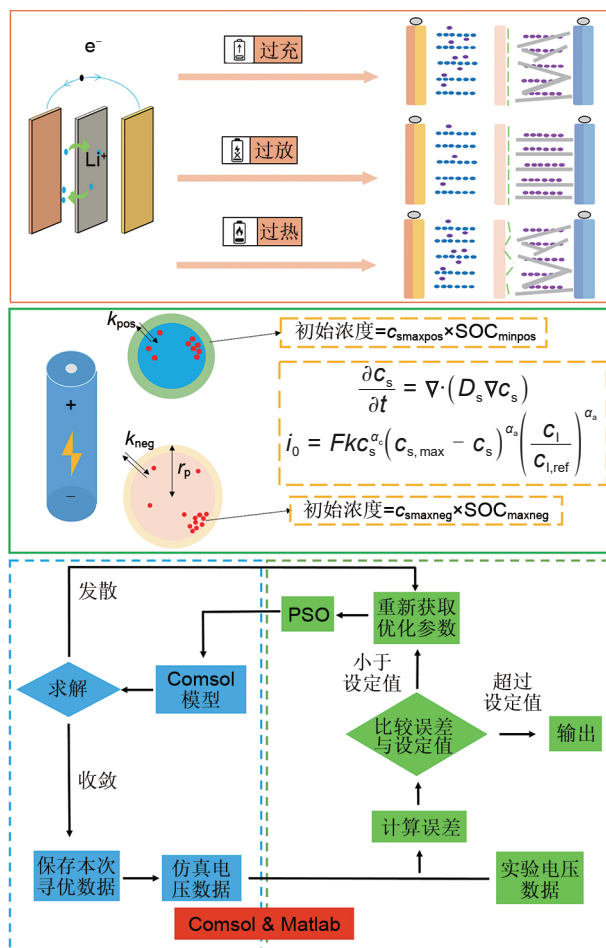


图1 Matlab-Comsol联合仿真条件下基于SPE模型的锂电内短路程度评估方案

Fig. 1 Schematic diagram of lithium battery internal short circuit assessment scheme based on the SPE model using Matlab-Comsol co-simulation

路会破坏电极结构的完整性，并可能引发局部短路。这在本工作的模型中会表现为最大物质浓度的降低和扩散系数的异常变化。SPE模型可以充分描述颗粒内扩散与界面动力学，足以用于获取所需参数，且SPE模型在计算效率和参数可辨识性方面具有显著优势，便于对不同滥用条件下的多样本快速完成参数辨识，获得用于内短路状态估计的可靠参数演化数据。

1.2 电化学控制方程与参数定义

在锂电的SPE模型中，各个物理场的耦合形成了完整的电化学行为描述，其核心由以下控制方程组成。首先，固相锂离子扩散方程描述了锂离子在电极活性材料颗粒内部的扩散过程。该过程通常采用Fick第二定律来建模，形式如下：

$$\frac{\partial c_s}{\partial t} = \nabla \cdot (D_s \nabla c_s) \quad (1)$$

式中, c_s 为固相锂离子浓度, D_s 为固相扩散系数, ∇ 表示空间梯度, t 为时间。

颗粒中心对称条件:

$$\left. \frac{\partial c_s}{\partial r} \right|_{r=0} = 0 \quad (2)$$

颗粒表面通量与反应速率耦合:

$$-D_s \left. \frac{\partial c_s}{\partial r} \right|_{r=r_p} = \sum_m \frac{v_{s\theta,m} i_{v,m}}{n_m F} \cdot \frac{r_p}{3\epsilon_s} \quad (3)$$

式中, $v_{s\theta,m}$ 为局部固体化学计量系数, $i_{v,m}$ 为局部电流密度, r_p 为颗粒半径, n_m 为电荷转移数, F 为法拉第常数, ϵ_s 为多孔电极中固体体积分数, m 为 1/3 为颗粒球形几何修正因子。

电解质与隔膜中的电流传输定义如下:

$$A_{sep} i_{cell} = I_{cell} \quad (4)$$

$$i_{cell} = \frac{\Delta \phi}{R_{sol}} \quad (5)$$

式中, A_{sep} 为隔膜横截面积, 其数值等于电池横截面积; i_{cell} 为流过隔膜的电流密度; I_{cell} 为电池工作电流; $\Delta \phi$ 为隔膜两端电势差; R_{sol} 为溶液相电阻。

电极反应动力学方程如下。Butler-Volmer 方程描述反应速率:

$$i_{loc} = i_0 \left[\exp\left(\frac{\alpha_a F \eta}{RT}\right) - \exp\left(-\frac{\alpha_c F \eta}{RT}\right) \right] \quad (6)$$

式中, i_{loc} 为局部电流密度, i_0 为交换电流密度, α_a 和 α_c 分别为阳极和阴极的传递系数, η 为过电势, R 为气体常数, T 为温度, 并且 i_0 定义如下:

$$i_0 = F k c_s^{a_c} (c_{s,max} - c_s)^{a_a} \left(\frac{c_i}{c_{i,ref}} \right)^{a_s} \quad (7)$$

其中, k 为速率常数, c_i 为电解液浓度。

活性比表面积定义如下:

$$a_v = \frac{3\epsilon_s}{r_p} \quad (8)$$

所以电极电流密度定义如下:

$$i_v = a_v i_{loc} \quad (9)$$

除此之外, 正极转移电荷量定义如下:

$$V_{pos} = \epsilon_{pos} V_{cell} \quad (10)$$

$$Q_{host,pos} = V_{pos} \epsilon_{pos} c_{s,max} F \Delta SOC \quad (11)$$

$$Q_{cycl,pos} = V_{pos} \epsilon_{pos} (c_{s,avg} - SOC_{min} c_{s,max}) F \quad (12)$$

式中, V_{pos} 为电池正极体积, ϵ_{pos} 为电池正极体积分数, V_{cell} 为电池体积。 $Q_{host,pos}$ 和 $Q_{cycl,pos}$ 分别为正极主容量和循环容量, SOC 表示该电极的锂离子储备量。负极定义公式与上述 3 个公式一致。

1.3 参数辨识方法

为对 SPE 模型的关键参数进行反演, 本工作采用粒子群优化(PSO)算法, 通过 Comsol-Matlab 耦合的自动化辨识流程实现: 以电池电压与仿真电压的加权残差作为目标函数, 参数搜索上下限参考相同材料圆柱电池的的参数范围。Comsol 与 Matlab 的联用流程如下: 通过 Matlab 主程序在 Matlab 中运行 PSO 算法, 负责生成粒子群并且管理迭代过程。对于每一代中的每一个粒子, Matlab 通过 Comsol LiveLink for Matlab 调用 Comsol 运行时, 将当前参数组合传递给预先构建好的 SPE 模型。Comsol 负责对接收到的参数执行瞬态仿真, PSO 根据所有粒子的适应度更新全局和个体最优解。由于 Comsol 模型求解需要精确参数, 所以并不是每次求解都能成功, 求解失败时返回巨大惩罚值以停止本次求解, 直至满足收敛准则。

2 实验方法与参数对比

为验证所建立的 SPE 模型与参数辨识方法的适用性, 并且分析不同滥用工况对锂离子电池内部特性的影响, 本部分对正常电池及 3 类典型损伤电池开展实验研究。实验通过统一的流程对样品实施预处理、滥用损伤及恒流充放电等标准过程, 采集电池端电压。然后, 通过横向对比揭示不同损伤工况下电化学参数辨识的差异。

2.1 实验装置

实验装置及测试流程如图 2 所示。相关测试系统主要由以下 2 部分构成: ① 程式恒温恒湿箱

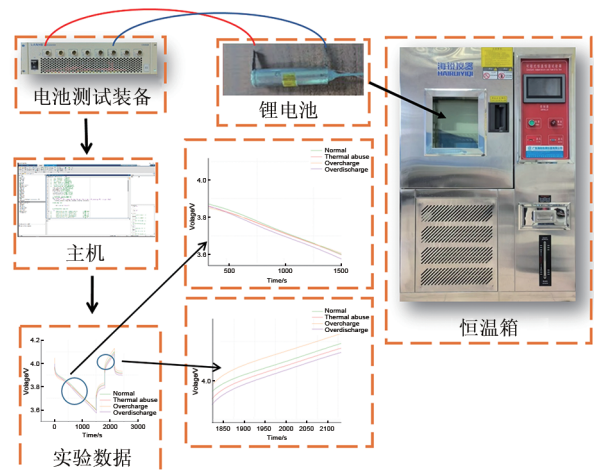


图2 实验测试系统

Fig. 2 Experimental setup

HR-50L-A，用于精确控制实验环境温度（-10~150℃）；②蓝电多通道电池测试系统（5 V，12 A），实时采集充放电过程中的电压、电流时序数据。实验选用的电池是松下公司生产的NCR 18650BD型三元锂离子电池，容量为3200 mAh，额定电压为3.7 V，充/放电截止电压为4.2 V/2.5 V，最大放电电流为10 A。

2.2 实验步骤及滥用工况实现

测试前将锂离子电池置于 20℃ 恒温环境中进行 1 h 热平衡处理，确保电池内部达到稳定状态。充电过程采用标准 CC-CV 方式：首先以 0.5 C 恒流（CC）充电至 4.2 V 充电截止电压，随后切换为恒压（CV）模式直至充电电流衰减至 10 mA 阈值。充电完成后为电池设置一个随机工况并测量电压变化曲线作为模型寻优目标。再次重复充电过程，充电完成后首先对电池进行开路电压（DCV）测试，以 1 C 电流放电 5 min 后静置 2 h 并一直循环，直到电池电压达到 2.5 V 放电截止电压。由于本文模型基于 Comsol 软件搭建，鉴于正极三元材料中镍钴锰的化学计量比例对平衡电位具有显著影响，因此采用基于实验 OCV 曲线反推正极平衡电位的方法。通过已知的石墨负极平衡电位，结合式(13)开路电压定义式，逆向推导正极材料的平衡电位：

$$E_{ocv} = E_{eqpos} - E_{eqneg} \tag{13}$$

式中， E_{eqpos} 和 E_{eqneg} 分别为正、负极材料的平衡电位。基于锂离子在充放电过程中的迁移特性，正负极嵌锂度呈互补关系：当电池处于 90% SOC 时，负极嵌锂度达到 0.9，对应锂离子饱和度为 0.9 时的平衡电位，而正极嵌锂度则为 0.1，对应锂离子饱和度为 0.1 时的平衡电位。通过实验测定该 SOC 时的开路电压，结合已知负极材料在嵌锂度

0.9 时的平衡电位值，依据式(13)，用此时的开路电压加上此时负极材料的平衡电位，可逆向推导正极材料在嵌锂度 0.1 时对应的平衡电位。重复此过程，获取不同 SOC 时的正极平衡电位值，并采用三次样条插值算法构建正极平衡电位的连续函数模型。

获取平衡电位后对 2 个同款电池样本分别实施过充、过放滥用实验。在进行过热滥用损伤实验时，先对电池放电、使其达到 50% SOC，以降低热失控风险，然后在受控的实验条件与防护措施下，以温控加热源对电池表面局部加热以诱发热损伤。各类滥用实验完成后，将电池放在受控条件下静置以恢复其稳态，随后按相同的程序将电池重新充满电，并采集恒流充放电端电压数据，以便与正常样品进行对比分析。所有实验均在具备必要安全防护的实验室条件下进行，记录包括电压与时间等关键过程数据，用于后续参数辨识与机理分析。

2.3 正常电池与损伤电池参数对比

表 1 给出了正常电池与 3 类损伤电池在关键参数上的对比结果。从结果可以看出，不同滥用工况下的电池参数均出现了不同程度的偏离，且这种偏离呈现出一定的规律性，反映了不同失效机理对电池性能的影响特征。比较结果表明，无论是哪种滥用，正极储锂能力均有不同程度的下降，其中过放滥用的衰减最为严重，这表明其正极活性物质大量损失；相比之下，过热和过充引起的正极损伤则相对温和，但依然低于正常电池水平。与此同时，负极储锂能力基本保持稳定，仅在过热和过充中出现轻微下降，这反映出这些工况未触及负极结构的整体稳定性，而其主要退化仍聚焦于界面层及活性位点。

表 1 正常电池与过充、过热和过放电池参数辨识结果对比

Table 1 Comparison of the identified parameters between overcharged, thermal abused, and over-discharged batteries and the healthy battery

参数	单位	正常	过放	过热	过充
正极最大固相浓度	mol/m ³	44500	30000	43000	42000
负极最大固相浓度	mol/m ³	28577	28500	28450	28300
负极反应速率常数	m/s	5.0×10 ⁻¹⁰	5.2×10 ⁻¹⁰	4.6×10 ⁻¹⁰	4.8×10 ⁻¹⁰
正极反应速率常数	m/s	4.80×10 ⁻¹¹	4.60×10 ⁻¹¹	4.40×10 ⁻¹¹	4.45×10 ⁻¹¹
正极最大荷电状态	—	0.885	0.740	0.860	0.850
负极最大荷电状态	—	0.8	0.8	0.8	0.8
正极最小荷电状态	—	0.196	0.180	0.195	0.190

动力学参数上, 过热条件下的衰退最显著, 其次是过充, 而过放则呈现正负极分化趋势: 其负极速率略有提升, 正极速率下降。这种不对称性可解释为过放过程中负极SEI层受损后短期反应活性提升, 而正极却因结构损伤而退化。过热和过充损伤更倾向于造成界面膜增厚, 阻抗上升, 整体拖慢电化学反应速度。SOC边界也表现出类似规律: 过放引发SOC使用上限明显下移, 说明其可用容量急剧缩小; 过热和过充虽也表现下移, 但仍保留较宽的SOC使用区间, 表明其容量保存能力优于过放。

3 基于辨识参数的损伤机理深度解析

在完成了实验设计与参数对比后, 考虑到实际的电池滥用场景中, 各类故障往往并非孤立存在, 而是相互耦合、互为因果的复杂过程。本部分从引发损伤角度入手, 将滥用场景分为三类, 分析三种引发滥用的方式对电池影响的区别。

3.1 参数变化机制分析

在正常电池与不同损伤电池参数对比的基础上, 进一步从材料结构演化与界面电化学反应过程的角度分析3种损伤对电池的影响。

如图3所示, 过放电池电压在充电和放电过程中低于其他3个样品。表1中参数反演结果也显示过放电池的正极最大固相浓度低于其他3个样品。表2显示在放电和静置过程中相较于其他2种损伤电池, 过放电池对比正常电池的电压偏移最大, 均方误差分别为0.417 mV和1.29 mV。在静置过程中, 过放电池电压恢复幅度小于其他样本, 回升电压为90 mV, 按相同绝对放电量比较, 过放电池的端电压与其他电池相比偏低。以上现象表明, 经过充分静置后, 过放电池正极最大可嵌锂浓度减少最多, 并且电极连通性降低, 由于过放损伤过程中正极材料并不是完全损失掉, 所以最大物质浓度是否完全丧失并不能确定。除此之外, 电池在经历过放损伤后, 正极过度脱锂会导致结构与界面退化, 这会削弱活性位点的可利用性。但是电池损伤往往是几种滥用耦合存在的, 包括负极SEI膜反复破裂与再生, 这通过负极反应速率的降低来反映。这些微观损伤使得平衡电位曲线整体下移, 界面电阻和扩散阻滞显著增强, 表现为端电压在充放电过程及静置恢复阶段均低于其他电池。

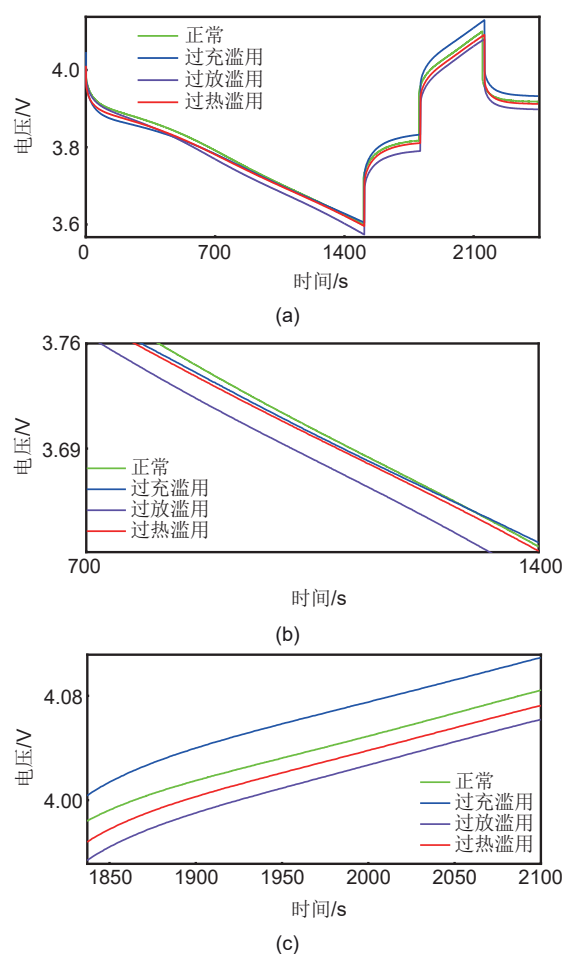


图3 0.5 C 恒定充放电倍率条件下滥用电池与正常电池的电压曲线对比: (a) 充放电; (b) 放电; (c) 充电
 Fig. 3 Voltage curve comparison between normal and abused cells under 0.5 C current load: (a) Charging and discharging process; (b) Discharging process; (c) Charging process

过热滥用损伤电池的参数变化呈现出界面传输受阻的特征, 与过放的容量主导型退化明显不同。表1参数反演显示最大物质浓度下降不明显, 而正、负极反应速率常数同步下降。表2显示放电阶段端电压对比正常电池偏移不明显, 但静置阶段与充电阶段电压明显偏低。这是因为过热滥用会使电池界面阻抗与有效反应面积退化, 高温促使电解液分解并伴随副产物沉积, 这些都会导致可用反应面积减少。在放电过程中, 载流与浓差方向使短时极化对端电压的影响被部分抵消, 因而与正常电池相近。而在静置与充电过程中, 界面传输受阻导致准平衡电位恢复缓慢并且增大充电过电位, 表现为电压下降与恢复迟缓。

表2 恒定充放电倍率下3种滥用电池与正常电池电压特征统计

Table 2 Statistics of voltage characteristics of normal and abused batteries at constant C-rates

电池类型	放电/V			静置/V			充电/V		
	均方误差	最大值	最小值	均方误差	最大值	最小值	均方误差	最大值	最小值
过充电	2.28×10^{-4}	4.05	3.60	4.86×10^{-4}	3.83	3.73	1.36×10^{-3}	4.13	3.97
过放电池	4.17×10^{-4}	4.00	3.57	1.29×10^{-3}	3.79	3.70	9.37×10^{-4}	4.08	3.92
过热电池	1.52×10^{-4}	4.01	3.60	5.08×10^{-4}	3.81	3.71	5.94×10^{-4}	4.09	3.93

与上述2类损伤相比,过充损伤的电池表现出容量损失与动力学退化的叠加效应。在表1的参数反演结果中,正负极最大物质浓度与正负极反应速率常数均仅较正常值略有下降,但电学行为表现较为复杂,在放电初期电压下落较快,随后放电阶段趋于接近正常样品,而静置及充电阶段的端电压显著偏高。过充损伤电池在充电阶段与正常电池的均方误差最大为1.36 mV,并且在放电阶段电压下降最大为450 mV。在电化学机理上,不仅负极发生锂沉积导致可循环锂减少,并且正极在高电位条件下易发生表面氧化及不可逆相变,二者使电学行为发生变化并略弱化界面动力学。

基于上述分析以及实验结果可以初步判断,过放损伤的电池以正极活性物质失效和结构破坏为核心,过热滥用损伤的电池则主要是界面副反应导致的传输受阻,而过充损伤的电池则兼具循环锂损失与高电位导致正极退化的叠加效应。这些机理解释使得表1中的参数变化更具有物理合理性。

3.2 电压曲线的深度比较

如图3所示,在放电过程中,过放滥用电池端电压最低,正常电池端电压最高,其中过充滥用电池与正常电池端电压相近;在充电过程中,端电压由低到高依次为过放滥用电池、过热滥用电池、正常电池、过充滥用电池。虽然在电池损伤中是各种滥用耦合共同影响电池性能,但是上述现象表明,不同的损伤诱因以不同方式影响电池的平衡电位和载流下的瞬态响应,从而在放电与充电的不同方向上产生可区分的电压模式。

3.1节得出过放电池的活性锂离子丧失最严重,并且在第一次实验中与正常电池电压偏移最大,在静置过程中偏移尤为明显,达到1.29 mV。继续采取不同倍率连续充放电工况对损伤电池进一步研究。实验结果如图4~图6所示。表3显示,0.5 C条件下过放电池的均方误差最小,随着倍率增加至2 C,均方误差显著上升。除此之外,在本次连续充放电过程中可以观察到过放电池的电压高于其他

3个电池,仅在充电阶段表现为最低,这一现象说明过放滥用引发的损伤更符合可循环锂丧失与动力学退化耦合造成的不可逆损失,而非单纯的暂时储存。界面与接触阻抗的上升,使载流下的极化在高倍率下被放大,因而在充电后即时放电时,受损单体常处于相对较高的荷电状态,其准平衡电位反而高于其他电池。在0.5 C和1 C倍率下,瞬态极化较小,均方误差较小。随着倍率增至2 C,传输受限与接触阻抗导致端电压显著偏离,均方误差增大。

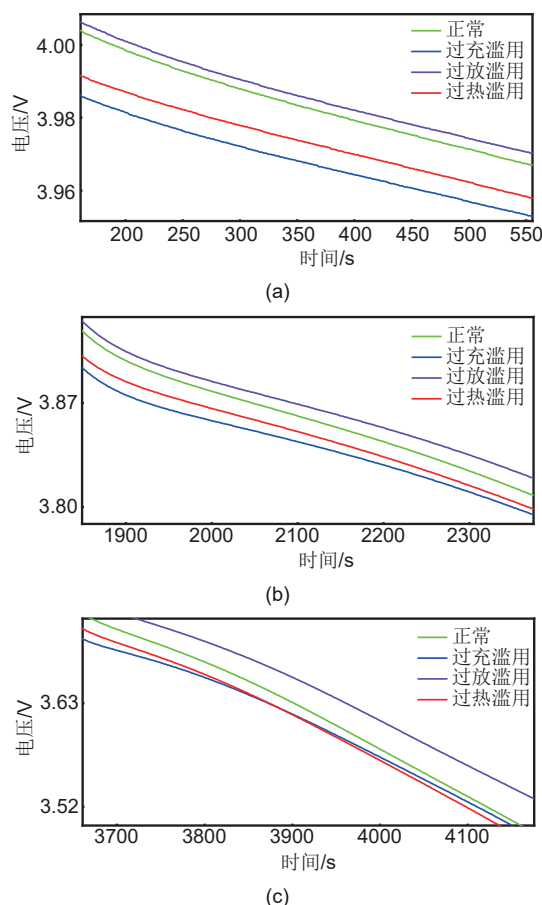


图4 不同倍率放电过程中过充、过热、过放电池与正常电池的电压曲线: (a) 0.5 C倍率; (b) 1 C倍率; (c) 2 C倍率

Fig. 4 Voltage curves of abused and normal batteries during different-rate of discharging: (a) 0.5 C; (b) 1 C; (c) 2 C

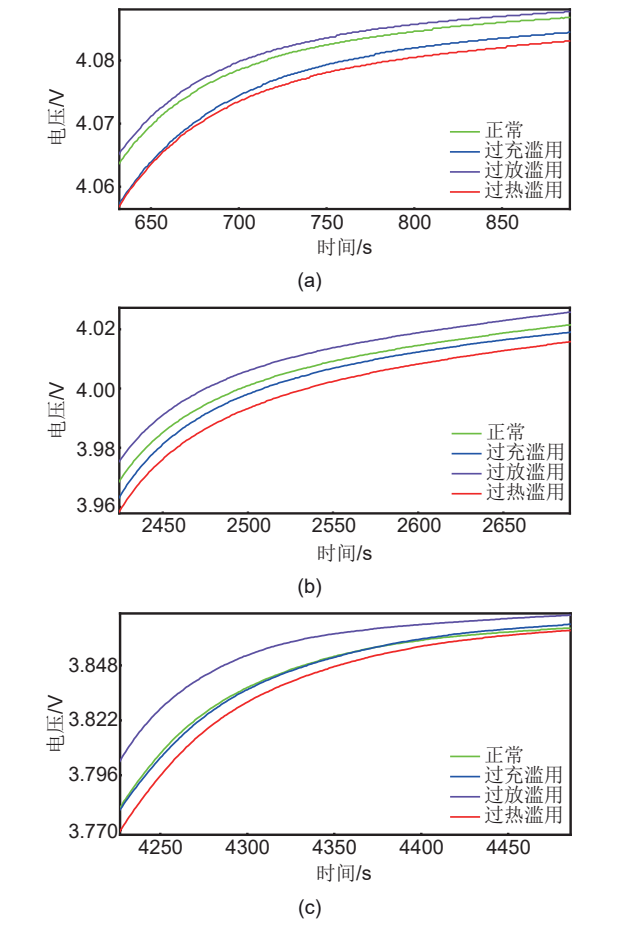


图5 不同倍率放电后,过充、过热、过放电池与正常电池的静置电压曲线: (a) 0.5 C倍率; (b) 1 C倍率; (c) 2 C倍率
Fig. 5 Rest voltage curves of abused and normal batteries after different-rate of discharging: (a) 0.5 C; (b) 1 C; (c) 2 C

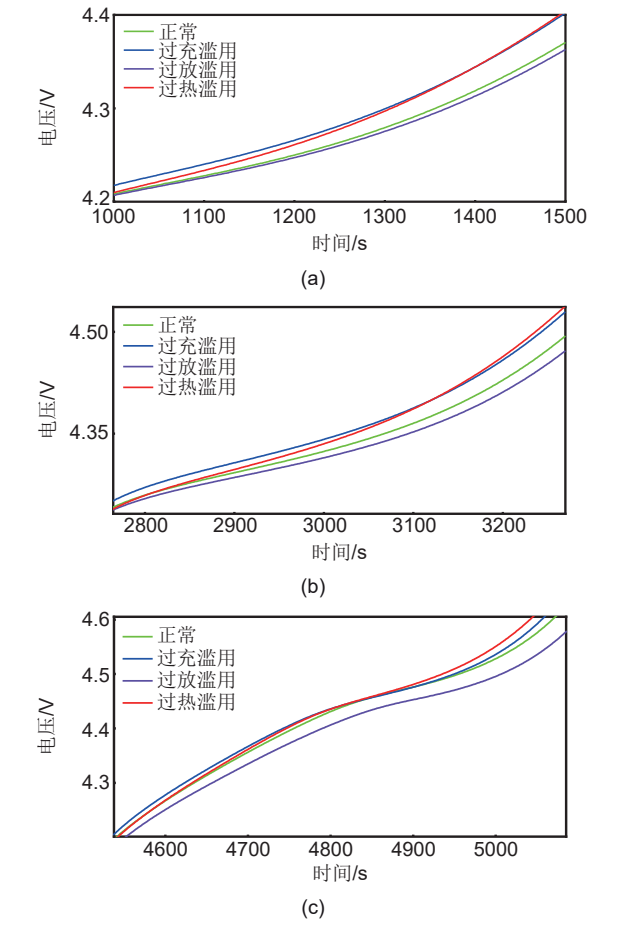


图6 不同倍率充电过程中过充、过热、过放电池与正常电池的电压曲线: (a) 0.5 C倍率; (b) 1 C倍率; (c) 2 C倍率
Fig. 6 Voltage curves of abused and normal batteries during different-rate of charging: (a) 0.5 C; (b) 1 C; (c) 2 C

表3 变倍率连续充放电工况下过充、过热、过放电池与正常电池不同阶段下电压数据分析
Table 3 Analysis of stage-specific voltage data for normal and abused batteries under dynamic C-rate cycling conditions

电池类型		放电/V			静置/V			充电/V		
		均方误差	最大值	最小值	均方误差	最大值	最小值	均方误差	最大值	最小值
0.5 C	过充电	6.75×10 ⁻⁴	4.08	3.95	1.76×10 ⁻⁵	4.08	4.03	3.39×10 ⁻⁴	4.40	4.17
	过放电	7.49×10 ⁻⁶	4.09	3.97	1.41×10 ⁻⁶	4.09	4.04	1.51×10 ⁻⁵	4.36	4.17
	过热电池	1.32×10 ⁻⁴	4.09	3.95	2.57×10 ⁻⁵	4.08	4.03	2.76×10 ⁻⁴	4.40	4.16
1 C	过充电	7.93×10 ⁻⁴	3.96	3.78	1.07×10 ⁻⁵	4.02	3.92	1.03×10 ⁻⁴	4.57	4.17
	过放电	8.02×10 ⁻⁵	3.99	3.81	2.52×10 ⁻⁵	4.03	3.94	6.85×10 ⁻⁴	4.51	4.16
	过热电池	1.58×10 ⁻⁴	3.96	3.79	5.65×10 ⁻⁵	4.02	3.92	2.80×10 ⁻⁴	4.58	4.15
2 C	过充电	6.46×10 ⁻⁴	3.80	3.47	1.61×10 ⁻⁶	3.87	3.71	1.03×10 ⁻⁴	4.68	4.12
	过放电	7.31×10 ⁻⁴	3.85	3.52	1.88×10 ⁻⁴	3.87	3.74	6.85×10 ⁻⁴	4.60	4.11
	过热电池	1.86×10 ⁻⁴	3.81	3.46	4.69×10 ⁻⁵	3.87	3.69	2.80×10 ⁻⁴	4.70	4.11

过热样品经过3.1节讨论已经明确，过热滥用引发的损伤主要影响界面与传输过程，而非立即消耗大量活性物质。在首次实验中，过热电池与正常电池的电压均方误差最小，放电过程中均方误差低至0.152 mV，说明在短时或低应力循环下其平衡电位与瞬态响应仍可被近似保留。而在第二次连续充放电测试中，静置阶段端电压显著降低，充电阶段端电压偏高且波动最大，特别是2 C倍率下充电过程中电压差值高达0.59 V，这是由于高温加速电解液分解与副产物沉积增厚SEI膜并提高界面阻抗，进而在静置阶段表现为较低的准平衡电位与较慢的电压恢复。此外，研究还发现，在充电过程中，界面电荷传输受阻与电极表面状态的变化显著提高了充电过电位，并放大了动态响应，从而导致充电末端电压呈现更高数值及更大波动。微观上，这主要与损伤后增大的电荷转移阻抗以及不稳定的SEI膜持续重构有关。更为关键的是，累积的热损伤与循环使用所诱发的电极黏结剂软化或颗粒间接触恶化，会协同加剧上述效应，使其在连续的充放电循环中被不断放大，最终加速电池的性能衰退与老化进程。

过充样品的观测与参数反演指向锂库存损失与表面化学改写并存的复合损伤模式。参数反演结果仅显示最大物质浓度与反应速率的轻微下降，但电压时序表现出明显的方向性差异。首次实验中放电与静置阶段电压跟正常电池接近，而充电阶段端电压显著上移，表明高SOC区段的OCV-SOC位移与充电方向的过电位放大已经显现。在第二次连续充放电中，放电阶段端电压转为偏低，而充电阶段仍显著偏高且波动加剧，其模式可由负极锂沉积导致的可循环锂减少与高电位下正极表面氧化导致的表面电势抬升共同解释，即前者使可用体相容量在放电时下降，后者在充电时抬高端电压并放大瞬态响应。

综上所述，放电与充电阶段电压排序由二类内部过程耦合决定，一类使容量基线与SOC边界发生偏移以改变样品的准平衡电位，另一类影响界面与传输动力学以改变载流时的极化幅度。对工程应用而言，这一认识提示在应对不同滥用模式时应采取差异化策略：容量主导的劣化需首先调整OCV-SOC基线与容量估计，动力学主导的劣化则需重点监测并补偿界面阻抗与极化相关指标，以维持在

线状态估计与早期故障识别的准确性。

4 结 论

本文基于SPE模型与实验驱动的参数辨识，对镍钴锰/石墨体系电池在过放、过热与过充3类滥用工况下的参数演化与电压响应进行了系统研究。通过受控实验与参数反演，发现过放损伤以正极可用位点显著丧失为主，过热损伤以界面与传输动力学退化为主，过充损伤呈现锂库存损失与活性物质劣化的复合效应。端电压的高低由准平衡电位与载流极化共同决定，三种损伤模式在放电与充电阶段呈现出可区分的响应特征。

该工作验证了以观测关键参数变化为手段，将外部电压信号映射至内部物理损伤机制的技术可行性，为基于模型的在线状态估计方法与安全判别策略提供了直接的参考与指导价值。研究的主要局限在于样本量与表征手段尚不足，且采用等温SPE模型近似未考虑热耦合与非均匀性。后续工作建议引入热-电耦合或P2D级模型，补充多模态表征以强化参数-机理的定量关联，并探索基于在线辨识的自适应估计与预警策略。

参 考 文 献

- [1] GU X, SHANG Y L, LI J L, et al. Early warning of thermal runaway based on state of safety for lithium-ion batteries[J]. Communications Engineering, 2025, 4: 106. DOI: 10.1038/s44172-025-00442-1.
- [2] 郭煜, 王亦伟, 彭鹏, 等. 基于孤立森林算法的锂离子电池微内短路故障诊断方法[J]. 储能科学与技术, 2024, 13(11): 4102-4112. DOI: 10.19799/j.cnki.2095-4239.2024.0509.
GUO Y, WANG Y W, PENG P, et al. Fault diagnosis of micro-internal short circuits in lithium-ion battery using the isolated forest algorithm[J]. Energy Storage Science and Technology, 2024, 13(11): 4102-4112. DOI: 10.19799/j.cnki.2095-4239.2024.0509.
- [3] LAGNONI M, SCARPELLI C, LUTZEMBERGER G, et al. Critical comparison of equivalent circuit and physics-based models for lithium-ion batteries: A graphite/lithium-iron-phosphate case study [J]. Journal of Energy Storage, 2024, 94: 112326. DOI: 10.1016/j.est.2024.112326.
- [4] CUI B H, WANG H, LI R L, et al. Long-sequence voltage series forecasting for internal short circuit early detection of lithium-ion batteries[J]. Patterns, 2023, 4(6): 100732. DOI: 10.1016/j.patter.2023.100732.
- [5] 段双明, 张胜利. 基于自适应多层RLS的锂离子电池参数辨识[J]. 储能科学与技术, 2024, 13(2): 712-720. DOI: 10.19799/j.cnki.2095-

- 4239.2023.0605.
- DUAN Shuangming, ZHANG Shengli. Lithium-ion battery parameter identification based on adaptive multilayer RLS[J]. *Energy Storage Science and Technology*, 2024, 13(2): 712-720. DOI: 10.19799/j.cnki.2095-4239.2023.0605.
- [6] 孙丙香, 杨鑫, 周兴振, 等. 基于简化阻抗模型和比较元启发式算法的锂离子电池参数辨识方法[J]. *储能科学与技术*, 2024, 13(9): 2952-2962. DOI: 10.19799/j.cnki.2095-4239.2024.0658.
- SUN B X, YANG X, ZHOU X Z, et al. Comparative parametric study of metaheuristics based on impedance modeling for lithium-ion batteries[J]. *Energy Storage Science and Technology*, 2024, 13(9): 2952-2962. DOI: 10.19799/j.cnki.2095-4239.2024.0658.
- [7] 林鹏, 刘涛, 金鹏, 等. 基于多新息辨识算法的锂离子电池等效电路模型参数辨识[J]. *储能科学与技术*, 2023, 12(10): 3155-3169. DOI: 10.19799/j.cnki.2095-4239.2023.0358.
- LIN P, LIU T, JIN P, et al. Identification of lithium-ion battery equivalent circuit model parameters based on the multi-innovation identification algorithm[J]. *Energy Storage Science and Technology*, 2023, 12(10): 3155-3169. DOI: 10.19799/j.cnki.2095-4239.2023.0358.
- [8] DAI Y X, PANAHI A. Thermal runaway process in lithium-ion batteries: A review[J]. *Next Energy*, 2025, 6: 100186. DOI: 10.1016/j.nxener.2024.100186.
- [9] WANG B C, HE Y B, LIU J, et al. Fast parameter identification of lithium-ion batteries via classification model-assisted Bayesian optimization[J]. *Energy*, 2024, 288: 129667. DOI: 10.1016/j.energy.2023.129667.
- [10] LUO W, ZHANG S S, GAO Y F, et al. Review of mechanisms and detection methods of internal short circuits in lithium-ion batteries [J]. *Ionics*, 2025, 31(5): 3945-3964. DOI: 10.1007/s11581-025-06211-6.
- [11] AN Z J, SHI T L, DU X Z, et al. Experimental study on the internal short circuit and failure mechanism of lithium-ion batteries under mechanical abuse conditions[J]. *Journal of Energy Storage*, 2024, 89: 111819. DOI: 10.1016/j.est.2024.111819.
- [12] DUAN X D, WANG H C, JIA Y K, et al. A multiphysics understanding of internal short circuit mechanisms in lithium-ion batteries upon mechanical stress abuse[J]. *Energy Storage Materials*, 2022, 45: 667-679. DOI: 10.1016/j.ensm.2021.12.018.
- [13] 乔亚军, 任怡茂, 谭子健, 张祎柔, 吴伟雄. 锂离子电池单层电芯内短路建模与热失控触发特性[J]. *储能科学与技术*, 2024, 13(10): 3491-3503.
- QIAO Yajun, REN Yimao, TAN Zijian, ZHANG Huirou, WU Weixiong. Modeling internal short circuit and thermal runaway triggers in single-layer lithium-ion battery cells[J]. *Energy Storage Science and Technology*, 2024, 13(10): 3491-3503.
- [14] 严芷涵, 王学远, 魏学哲, 等. 基于电化学阻抗谱几何解析的锂离子电池健康状态评估[J/OL]. *储能科学与技术*, 1-11[2025-12-19].<https://doi.org/10.19799/j.cnki.2095-4239.2025.0635>.
- YAN Zhihan, WANG Xueyuan, WEI Xuezhe, DAI Haifeng. State of Health assessment for lithium-ion batteries based on geometric analysis of electrochemical impedance spectroscopy [J]. *Energy Storage Science and Technology*, 1-11[2025-12-19]. <https://doi.org/10.19799/j.cnki.2095-4239.2025.0635>.
- [15] ZENG Z X, AN X, PENG C B, et al. Study on the thermal runaway behavior and mechanism of 18650 lithium-ion battery induced by external short circuit[J]. *Applied Thermal Engineering*, 2025, 258: 124569. DOI: 10.1016/j.applthermaleng.2024.124569.
- [16] LIU Z H, XU J, ZHAO Z X, et al. A novel battery active equalization-based internal short circuit fault diagnosis method for lithium-ion batteries[J]. *Energy*, 2025, 333: 137421. DOI: 10.1016/j.energy.2025.137421.
- [17] ZHU G Y, SUN T, XU Y W, et al. Identification of internal short-circuit faults in lithium-ion batteries based on a multi-machine learning fusion[J]. *Batteries*, 2023, 9(3): DOI: 10.3390/batteries9030154.
- [18] ZHANG W F, LYU N W, JIN Y. Internal short circuit warning method of parallel lithium-ion module based on loop current detection[C]//The Proceedings of the 5th International Conference on Energy Storage and Intelligent Vehicles (ICEIV 2022). Singapore: Springer, 2023: 487-493. DOI: 10.1007/978-981-99-1027-4_50.
- [19] YUAN Z C, PAN Y, WANG H B, et al. Fault data generation of lithium ion batteries based on digital twin: A case for internal short circuit[J]. *Journal of Energy Storage*, 2023, 64: 107113. DOI: 10.1016/j.est.2023.107113.
- [20] YUAN H T, CUI N X, LI C L, et al. Early stage internal short circuit fault diagnosis for lithium-ion batteries based on local-outlier detection[J]. *Journal of Energy Storage*, 2023, 57: 106196. DOI: 10.1016/j.est.2022.106196.
- [21] MA J, HUANG P F, BAI Z H. Numerical study on the critical characteristics of internal short-circuit hot spot in lithium-ion batteries[J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2024, 185: 1373-1384. DOI: 10.1016/j.psep.2024.04.005.
- [22] 陈静, 孙杰, 李志刚, 等. 基于电化学阻抗谱的锂离子电池热失控早期预警方法研究进展[J]. *储能科学与技术*, 2025, 14(12): 4780-4794. DOI: 10.19799/j.cnki.2095-4239.2025.0577.
- CHEN Jing, SUN Jie, LI Jigang, et al. Research progress of early warning methods for thermal runaway of lithium-ion batteries based on electrochemical impedance spectroscopy[J]. *Energy Storage Science and Technology*, 2025, 14(12): 4780-4794. doi: 10.19799/j.cnki.2095-4239.2025.0577.
- [23] GAO R J, LIANG H, ZHANG Y F, et al. Characterization of lithium-ion batteries after suffering micro short circuit induced by mechanical stress abuse[J]. *Applied Energy*, 2024, 374: 123931. DOI: 10.1016/j.apenergy.2024.123931.
- [24] LIU J L, LIU J L, SUN L, et al. External short circuit of lithium-ion battery after high temperature aging[J]. *Thermal Science and Engineering Progress*, 2024, 54: 102870. DOI: 10.1016/j.tsep.2024.102870.