XXXX

硅基电池日历老化性能劣化研究

周丰松，陈 涛，肖翔鸣，方 娜，尚 进，展 新
（东风汽车集团有限公司研发总院，武汉 430058）

摘 要：硅基电池的日历老化速度要比石墨体系快得多，是影响它商业化的关键所在。本文主要研究硅基电池存储老化过程中性能下降的情况，从容量、阻抗、产气、安全等方面来梳理它的衰减表现，并试图把失效机理同性能发展联系起来；产气毒性及可燃性部分，把典型的文献里的分数有效剂量（*FED*）、分数刺激性浓度（*FIC*）、Purser致死性模型（L_{FED}）和最大爆炸指数（K_{max}）这些评价模型综合起来。全文从材料的设计、制造工艺、系统的应用三个方面入手，用“策略原理—核心发现—表征方法—开放问题”为线索，重点放在SECM、可变OCV-RPT、超声扫描、高精度漏电流、FIB-EDS断层扫描等表征手段的定量分析上，同时整理出Ah级软包电池和商用18650电池的长期老化数据。就整体而言，采用SECM把硅SEI钝化退化分为全局化学溶解和局部机械开裂两种形式，其中化学退化占主要地位，用可变OCV-RPT协议把存储中的化学降解和循环引起的机械损伤分开统计，静置满一个月之后发现化学贡献大得多，LAM和LLI的相对贡献也会因为硅含量以及SOC的不同而改变，利用漏电流检测可以得到硅负极寄生反应速率和失衡电荷损失导致的容量衰减之间存在线性关系，超声成像可以观察到锂迁移、SEI破坏、副反应的循环过程，通过分析4年的老化数据可知长期衰减主要是由于电解液消耗造成的，不是HF侵蚀引起的。化成电位≤0.75V (vs. Li+/Li)、过锂化约20%、多价添加剂、30%-60% SOC存储等都有各自的适用范围。因此SEI钝化化学退化属于日历老化的一种推助因素，SiOx含量是决定老化速率的根本原因；但是精细机理大多来自于扣式电池、模型电极以及短期测试，对于Ah级商用电池的放大验证还很缺乏。建议在12个月或者更长时间内建立一个“过锂化、日历寿命、安全”三者之间的三角权衡框架，推进有关测试标准的一致性。

关键词：硅基电池；日历老化；SEI钝化退化；失效机理；热安全
doi：10.19799/j.cnki.2095-4239.2026.0801
中图分类号：TM 912　　文献标志码：A　　文章编号：2095-4239（XXXX）XX-1-20

Calendar Aging of Silicon-based Batteries: A Review of Performance Degradation, Failure Mechanisms, and Safety Assessment

Zhou Fengsong, Chen Tao, Xiao Xiangming, Fang Na, Shang Jin, Zhan Xin
(Dong Feng Motor Corporation Research & Development institute, Wuhan 430058, Hubei,China)

Abstract: Calendar aging proceeds markedly faster in silicon-based batteries than in graphite-based systems, and this gap has become a bottleneck to commercialization. Performance degradation of silicon-based batteries during storage aging is the focus of this review: decay is surveyed across capacity, impedance, gas generation, and safety, and an attempt is made to relate failure mechanisms to performance evolution. For gas toxicity and flammability, quantitative assessments available in the literature—carried out with the

收稿日期：2026-09-11；修改稿日期：2026-10-28。
引用本文：周丰松, 陈涛, 肖翔鸣, 等. 硅基电池日历老化性能劣化研究[J]. 储能科学与技术, XXXX, XX(XX): 1-20.
Citation：Zhou Fengsong, Chen Tao, Xiao Xiangming, et al. Calendar Aging of Silicon-based Batteries: A Review of Performance Degradation, Failure Mechanisms, and Safety Assessment[J]. Energy Storage Science and Technology, XXXX, XX(XX): 1-20.

fractional effective dose (*FED*), fractional irritant concentration (*FIC*), Purser lethality model (L_{FED}), and maximum explosion index (K_{max}) —are integrated rather than reproduced. The discussion is organized at three levels, material design, manufacturing process, and system application, along the thread of "strategy rationale—key findings—characterization methods-open questions." Quantitative results from SECM, variable open-circuit voltage-reference performance test (OCV-RPT) protocols, ultrasonic scanning, high-precision leakage current measurements, and FIB-EDS tomography receive particular attention; long-term aging data of Ah-level pouch cells and commercial 18650 cells are also drawn upon. Taken together, SECM separates silicon SEI passivation degradation into global chemical dissolution and localized mechanical cracking, with chemical degradation dominating. The variable OCV-RPT protocol distinguishes storage-induced chemical degradation from cycle-induced mechanical damage; the chemical contribution grows once the cell has rested for a month or longer. The relative contributions of the loss of active material (LAM) and the loss of lithium inventory (LLI) shift with silicon content and SOC. Leakage current measurements link the parasitic reaction rate of silicon anodes linearly to capacity fade caused by imbalanced charge loss. Ultrasonic imaging records the cycle of "lithium migration-SEI destruction-side reactions." Four-year aging data attribute long-term decay mainly to electrolyte consumption rather than HF erosion. On the countermeasure side, formation potential ⩽0.75 V (vs. Li^+/Li), overlithiation of about 20%, multivalent additives, and storage at 30—60% SOC each applies within its own boundary. In short, chemical degradation of SEI passivation is what promotes calendar aging, and SiOx content is an intrinsic determinant of the aging rate. Most fine mechanistic conclusions, however, derive from coin cells, model electrodes, and short-term tests; validation toward Ah-level commercial cells remains inadequate. A trilemma framework that weighs overlithiation, calendar life, and safety over periods of 12 months or longer is recommended, together with unified calendar aging test standards.

Keywords: Silicon-based batteries; Calendar aging; SEI passivation degradation; Failure mechanisms; Thermal safety

0 前言

硅负极理论比容量为3579 mAh/g，是石墨(372 mAh/g)的10倍左右，被认为是下一代高能量密度动力电池的重要负极材料[1-2]。但是含硅电池的日历寿命距离美国能源部所定的标准还有很大的差距[1-3]。与石墨体系相比，硅负极在静置或者开路储存的时候SEI膜会不断衰退，导致容量衰减速度加快，并且还会出现产气以及阻抗增大等现象[1,3-4]。

近几年，日历老化机理方面的研究推进得比较快。McBrayer等[5]用扫描电化学显微镜（SECM）首次观察到，硅负极SEI膜的钝化在日历静置中呈全局性退化。图1的空间分辨成像显示，锂化态（100mV）时初始钝化效果较好，k_f≈3.2×10^{-7}m/s；脱锂到1.5 V时SEI膜发生氧化分解，反应活性升至k_f=7.2×10^{-5}m/s。静置时间越长，表面反应活性越高且分布越不均匀，退化更像是化学溶解主导，而不是局部机械开裂。可变OCV-RPT协议[6]的结果也支持这一点：静置≥1个月时化学贡献占主导，容量损失来自LLI和阻抗的增大。Cai等人[7]测量得到硅负极寄生反应速率比NCM高5倍、比LFP高15倍，电荷不平衡是加快日历老化的重要原因。Huang等人[8]将SiOx含量由0%提高到50%，容量保持率由75%降低到10%，给出锂迁移、SEI破坏、副反应的恶性循环。Rodrigues等人[9]对含有15wt%硅的软包电池进行了4年的日历老化实验，得出结论是由于电解液的消耗而不是HF的侵蚀造成长期衰减。Bischof等[10]数据表明Si/C老化的同

时也会引起LLI以及负极LAM。Zilberman等[11]利用差分电压法(DVA)对商用Si/C电池进行了处理，结果表明容量衰减主要是由于负极LAM引起的。胡晓艳[12]得到60℃下0～100%SOC范围内产气量为浴盆形分布，30%SOC时最小。从对策上讲，Zhang等人[13]加入$Ca(TFSI)_2$之后，NCM‖Si电池在三个月的日历老化过程中容量衰减仅为6.98%；Wang等人[14]通过采用20%的过锂化度来提高容量保持率；Wan等人[15]所建立的在线eSOH诊断模型可以将Si和Gr的影响分开。

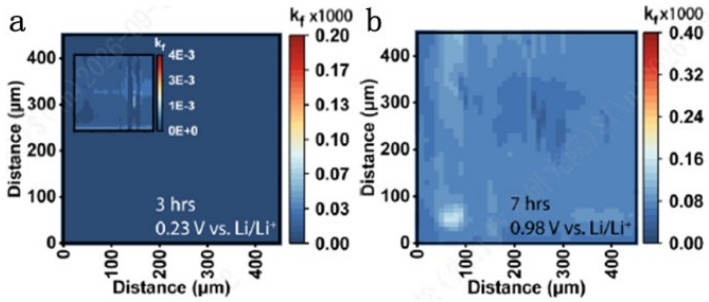


图1 (a)锂化态，蓝色区域k_f较低；(b)脱锂态，粉色区域k_f较高[5]

Fig. 1 (a) Lithiated state, with low k_f in the blue regions; (b) delithiated state, with high k_f in the pink regions[5]

不过，这些工作还有一些缺口：第一点是失效机理、性能演变、安全结果、系统对策这四个环节之间没有形成一条完整的链条，缺少了由材料到系统的跨尺度整合分析；第二点就是日历老化对于硅基电池热失控激化的机制以及产气毒性和可燃性的变化情况还不是很清楚。

本文主要研究硅基电池的日历老化过程中性能下降的情况，从容量、阻抗、产气、安全等方面对衰减的表现进行整理，并将失效机理和性能变化联系起来；产气毒性、可燃性部分，整合典型文献里有关毒性评价(*FED*、*FIC*)，致死性评价(L_{FED})，最大爆炸指数(K_{max})等量化的评价模型。按照材料本征设计、制造工艺改进以及系统应用这三个方面来安排内容，主线就是“策略原理—核心发现—表征方法—开放问题”，在跟踪表征方法的发展过程的时候指出现有研究存在的不足之处，希望可以给长寿命硅基电池研发和工程化给予一定的借鉴意义。

1 日历老化核心驱动力:硅负极界面失效机理与主控因素

1.1 界面不稳定性:SEI的持续生长与破裂

学界对硅负极SEI动态不稳定性的认知，经历了从现象揭示到机制解耦的逐步深化过程。Kalaga等[16]发现，含15 wt%硅的复合负极在日历老化中的寄生电流与容量损失均高于纯石墨，证实硅的存在加剧了SEI的累积生长；Yin等[17]发现，未锂化硅表面静置10 h后SEI钝化性能下降，约1.3 V的电压平台表明SEI组分持续发生化学转化。McBrayer等[1]系统阐释了上述现象的根源：硅的反应活性高于石墨，其SEI呈现“高度动态且固有非钝化”的“呼吸”行为，即锂化时变薄且富无机成分，脱锂时变厚且富有机成分；FEC仅能逆转厚度变化顺序而无法消除该行为，暗示动态性是硅的本征属性。

在失效路径上，不同硅含量体系呈现差异化的主导模式。Sun等[18]发现，10 wt% Si/C电池室温存储后，负极不可逆损失增加4~5倍，Li_2CO_3含量增加约25倍，伴随SEI持续生长与无机物富集；McBrayer等[6]亦指出，低硅含量（10%~15%）体系以LAM为主。而Majherova等[19]在SiO_x体系中观察到LLI的渐进累积；McBrayer等[6]指出，高硅含量（80%）体系则以LLI和阻抗上升为主。这表明硅含量可能改变了失效路径的主导地位，但两者间的转换条件仍有待澄清。Huang等[8]提出的“锂穿梭”效应揭示了上述现象的关键机制：石墨与SiO_x间的化学势差驱动锂离子自发迁移，导致SiO_x体积膨胀及SEI反复破裂再生，形成持续失效循环（图2）。

在化学—机械耦合方面，McBrayer等[6]通过可变静置周期协议证明，化学降解主导日历老化。IMC检测显示，RPT在硅负极中引发寄生热峰，而在石墨中未出现，表明机械破坏暴露了反应性硅表

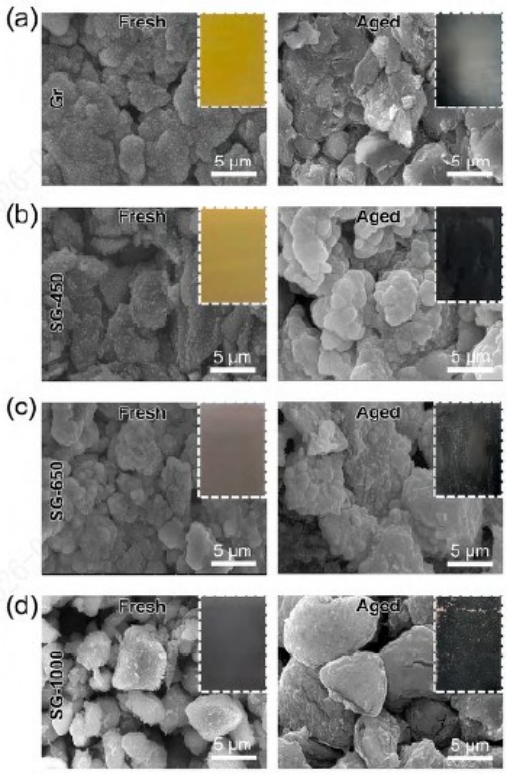


图2 4种负极在新鲜状态及老化4周后的SEM图像；插图为对应的光学照片[8]

Fig. 2 SEM images of the four anodes in the fresh state (left) and after 4 weeks of aging (right); insets show the corresponding optical photographs[8]

面，加剧了后续化学副反应。在表征方法上，DRT实现了R_{SEI}与R_{CT}的无损分离；Barua等[20]利用DRT发现，不含FEC体系的SEI呈混合传输—反应生长，而含10 wt% FEC体系呈扩散控制增长。

硅基电池的日历老化源于硅负极的高化学活性与SEI的动态不稳定性。其失效机制呈现“化学降解主导、机械损伤加剧”的耦合特征，且硅含量通过改变LAM与LLI的相对贡献，进而调控失效路径。

1.2 衰退模式解耦与定量：LLI与LAM贡献及双电极主次因子辨析

1.2.1 主要发现

表1与表2表明，LLI是日历老化的主要衰减机制，硅负极界面副反应是衰退的首要驱动力。正极侧效应在极端高电压（≥4.15 V）或高温（＞45℃）条件下成为不可忽略的贡献因素。LAM比例随硅含量和存储时长的增加而上升，且在不同体系间呈现显著差异，不宜简单归纳为单一主导模式。

1.2.2 表征方法

DVA可在无损条件下解耦LLI与LAM：Gewald等[22]对NCA‖Si/C电池的DVA分析表明，在25~40℃范围内，负极特征容量持续下降而正极变化较小，说明SEI生长占主导；在60–70℃范围内，正极容量显著下降且$C_{Si/C}$与C_{NCA}两峰重叠，负极贡献比例降低，正极退化成为附加机制，符合Arrhenius失效规律。DVA可定性追踪衰退模式，但在≥60℃时峰重叠增加了判读难度。

Frie等[25]利用DVA对5年日历老化数据进行解耦，发现表征LLI的A2C2间距在U1条件下缩小18%，而表征正极LAM的C3C5仅缩小4%；在温和条件U5下，仅A2C2缩小10%，C3C5基本不变。这表明LLI是主要老化机制，且正极LAM仅在U1、U2等高电压条件下出现（图3）。

表1 LLI/LAM日历老化贡献

Table 1 Quantified contributions of LLI and LAM under calendar aging

体系	存储条件	时长	解耦方法	LLI贡献	LAM贡献	文献
NCM‖Gr或Si/C(3.0/5.8/20.8 wt%Si)	30/60/100%SOC,25/45/60℃	≤200d	DVA	主导	随Si含量增加而上升	[10]
NCA‖Si/C（3.5 wt%Si）	64/70%SOC,多温度	11个月	DVA	存在但非主导	主导，Si标记容量压缩至88-96%	[11]
NCA‖SiO_x/C（4.8 Ah, 21700）	0-100%SOC, 25/40/50℃	12个月	DVA+端点滑移	主要机制	较小	[21]
NCA‖Si/C	60%SOC, 25-80℃	≤382d	DVA	25-40℃: 主导	25-40℃: $C_{Si/C}$下降	[22]
NCA‖SiO_x/C(5-10%Si)	3.40-4.15V浮充,5-50℃	≤412d	DVA+浮充电流	LLI主要模式	高电压/长时下C_A下降	[23]
NCM‖纯Si(~200nm)	3.2-4.2V, 30℃	8个月	半电池循环+PFIB / Cryo-STEM	0.24mAh/cm²（44%）	0.30 mAh/cm²（56%）	[24]

表2 硅负极/高镍正极日历老化贡献

Table 2 Dominant and secondary contributions of silicon anodes and high-nickel cathodes under calendar aging

体系	存储条件	表征方法	退化模式	次要贡献	主因子判断	文献
NCA ‖ SiO_x/C(5-10%Si)	8浮充电压(3.40-4.15V), 30℃; Arrhenius外推5-50℃	浮充电流+缩放因子法解耦SEI生长与正极锂化电流；DVA分解LLI/LAM；EIS验证	LLI主导容量衰减；负极容量随电压升高持续下降	盐分解正极锂化在≥4.15V时贡献显著，与阻抗急升相关	硅负极主导，高电压下正极串扰通过导电盐分解加剧阻抗	[23]
NCA ‖ Si/C(~3wt%Si)	5电压水平×4温度(35-50℃),5年	长期DVA追踪LLI/LAM；post-mortem SEM/EDX	LLI为核心机制；存储电压远大于温度对老化速率影响	最高电压且＞45℃时出现正极LAM；交联效应	硅负极主导，极端高电压下正极LAM成为次要加速因子	[25]

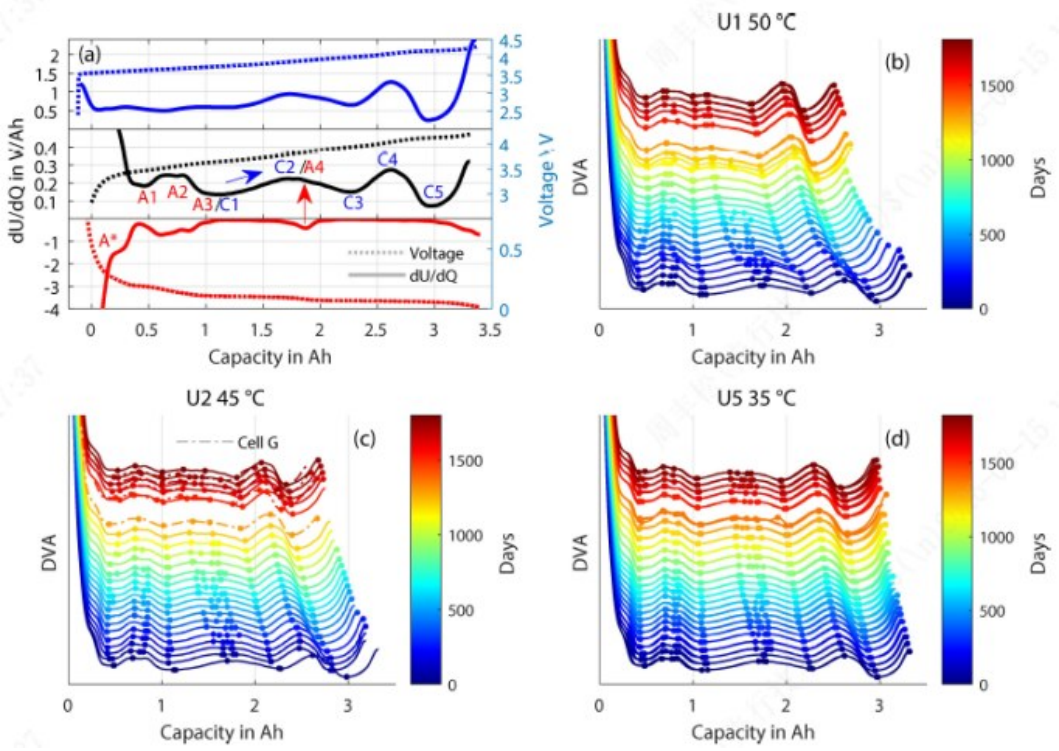


图3 典型老化条件下的DVA结果[25]

Fig. 3 DVA results under three typical aging conditions[25]

浮充电流分析：为克服硅负极电压滞后对浮充电流解析的干扰，Kiran等[23]将NCA ‖ SiO_x/C（3.4—4.15 V，30℃，≤412 d）的浮充电流分解为$I_{SEIgrowth}$和I_{CL}。研究发现，采用GITT充电缩放因子关联容量损失率，可有效规避滞后效应对解析的干扰（图4）。

在衰退模式定量贡献上，DVA结果表明容量衰减主要由LLI驱动，这与全电池容量损失趋势一致（图5）。正极LAM可忽略不计（3.40—4.15 V），而负极LAM在高压/长时条件下（≥4.00 V）逐渐显著，尤其在4.15 V时最为突出[23]。

利用PFIB/Cryo-STEM微观表征验证LLI与LAM半电池的解耦（0.24 vs 0.30 mAh/cm²），量化Si颗粒连通性损失（分离簇占比由0%增至80%），确认LAM源于颗粒碎裂与电化学隔离（图6）[24]。

1.2.3 开放问题

滞后效应增加了DVA解耦的复杂性，需分别分析充放电分支；此外，缩放因子法目前基于新鲜电池GITT参数，尚未系统纳入老化过程中电极曲线位移对因子的影响；在≥60℃条件下，正极峰重叠及Arrhenius失效导致DVA定性能力下降；正极串扰触发边界尚未系统界定，不同体系间LLI/LAM贡献比差异显著，缺乏统一的预测模型；解耦结果

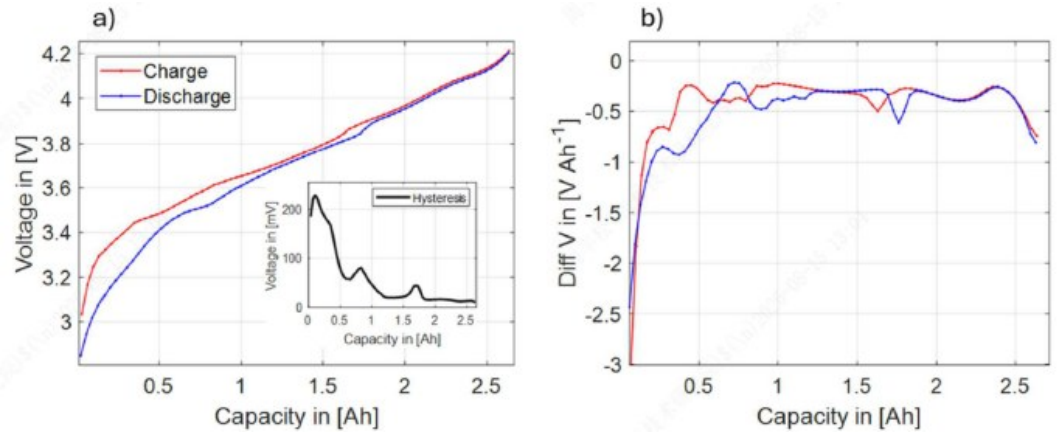


图4 (a) GITT充放电曲线，插图显示滞后现象；(b) DVA曲线，正极峰对齐，负极峰在低SOC区偏移[23]

Fig. 4 (a) GITT charge/discharge curves, with the inset highlighting hysteresis. (b) DVA curves: cathode peaks are aligned, whereas anode peaks shift at low SOC[23].

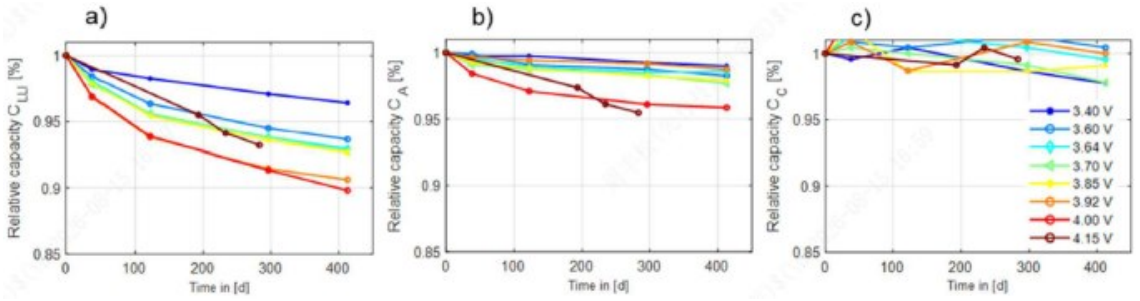


图5 不同浮充电压下(a)锂库存损失；(b)负极活性材料损失；(c)正极活性材料损失随老化时间的演变[23]

Fig. 5 Evolution of (a) lithium inventory loss, (b) anode active material loss, and (c) cathode active material loss as a function of aging time at different float voltages[23]

与界面化学、产气动态、热安全响应等维度的交叉验证尚属空白。

1.3 硅基材料本征特性调控作用

硅含量、形貌及复合结构等本征特性决定了界面不稳定性的程度，是理解硅基电池日历老化差异的关键内在因素。

硅含量的加速效应：Bischof等[10]通过梯度试验（0~20.8 wt%）揭示，硅含量会加速日历老化，且LAM的贡献随Si含量增加而增大。活化能（*Ea*）呈现SOC依赖性：在100% SOC下升高（0.29→0.45 eV），而在30%/60% SOC下降低（0.48→0.27 eV）。

SiO_x/C的差异化影响：Huang等[8]发现，在高SiO_x含量负极中，SiO_x催化$LiPF_6$水解生成HF，促使SEI膜从有机柔性层转变为以LiF为主导的脆性层（图7）。这一化学机制与硅含量密切相关。

颗粒形貌与尺寸的影响：Quinn等[24]发现，日历老化加剧了硅颗粒的破裂，并导致新表面SEI的再生。McBrayer等[1]指出，高比表面积加剧了反应活性，SEI的持续破坏与再生使副反应长期存在；其中，氢端基硅和酸性SiO_2具有较高的活性，而碱性SiO_2和硅醚则更为稳定，这为表面工程调控提供了方向。

ICE与SEI质量的关系：Sun等[18]发现，低温存储后Si/C的SEI组分几乎不变；而在室温存储后，Li_2CO_3激增26~37倍，$Li_xPO_yF_z$减少58~81%，如图8(a)-(d)，表明低温抑制了Si诱导的电解质分解，如图8(e)-(f)。Barua等[20]发现，含10 wt% FEC的电池在老化后ICE达97%，后续超过99.7%，高于老化前均值98.8%，表明FEC自聚合形成的聚碳酸酯SEI具有更优的钝化能力。

2 日历老化性能劣化加速因子与特征演变

2.1 关键外部加速因子：SOC与温度强耦合效应

Zülke等[21]对NCA‖SiO_x/C（4.6 wt%Si）电池

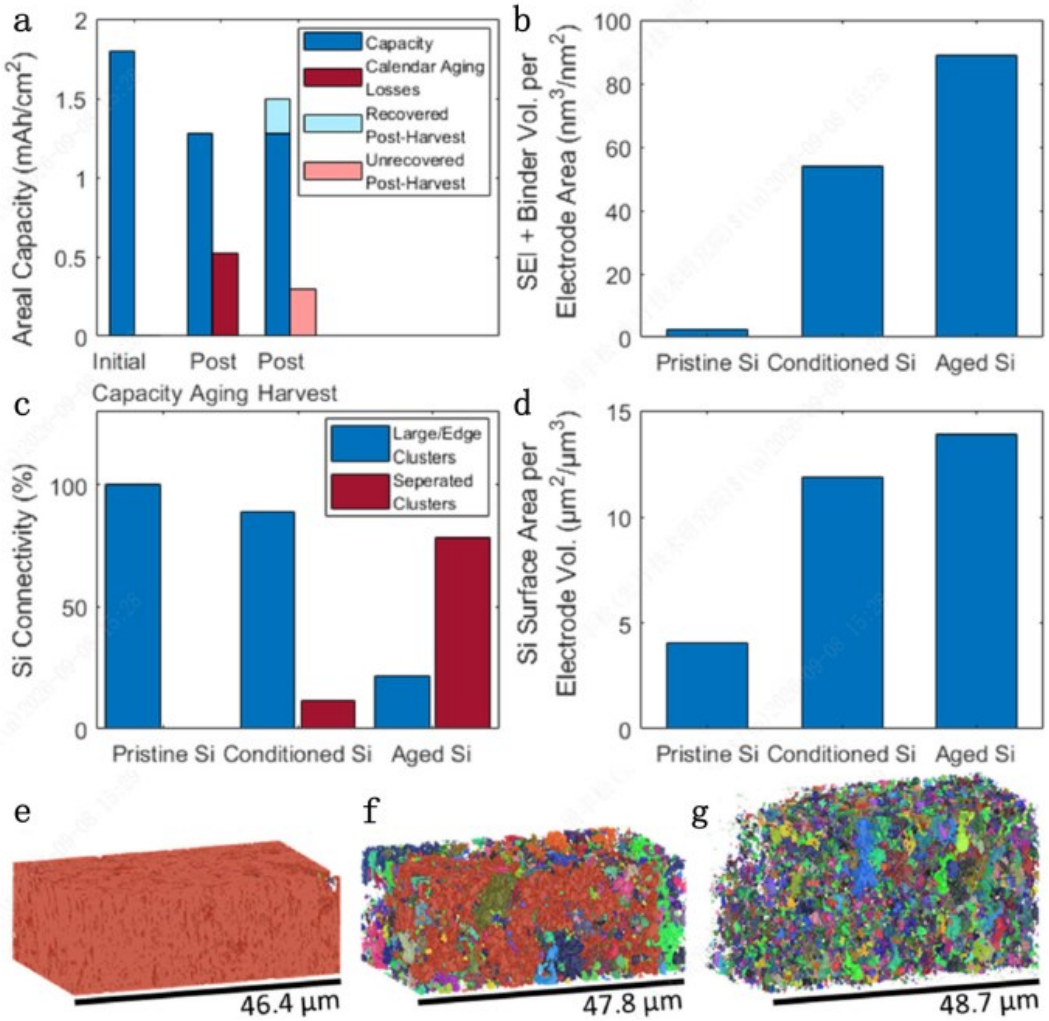


图6 (a)-(d) 面容量变化及LLI/LAM贡献；(e)-(g) Si颗粒连通性（分离簇占比）量化[24]

Fig. 6 (a) – (d) Areal capacity changes and LLI/LAM contributions; (e) – (g) Quantification of Si particle connectivity (fraction of separated clusters)[24]

开展了涵盖8个SOC和3个温度条件、为期一年的日历老化实验。如图9，容量衰减呈现非单调的“勺形”曲线：在70% – 80% SOC区间衰减达到峰值（25/40/50℃下的容量保持率分别约为94%/92%/90%），而100% SOC下的性能反而优于80% SOC。图10中的E_{app}数据显示，超过60% SOC后E_{app}从~35 kJ/mol显著降至~21 kJ/mol（对应12个月老化时长），证实了SOC-温度耦合效应存在约60% SOC的阈值。基于端点滑移追踪与DVA分析，研究提出了正极驱动穿梭机制（图11）：CO_2基可逆自放电与不可逆SEI形成竞争锂源；在高SOC（≥80%）条件下，可逆自放电分流了Li^+，缓解了不可逆锂消耗，从而形成了“勺形”曲线。

Bischof等[10]发现，老化速率同时遵循$\sqrt{t}$衰减规律与Arrhenius温度依赖性，且Arrhenius拟合优度极高（R^2 ≥0.97）。*Ea*（图12）表现出显著的SOC依赖性：在100% SOC下，*Ea*随Si含量升高而增加（石墨0.29 eV→SiG20.8 0.45 eV）；而在30%和60% SOC下，*Ea*则降低（石墨0.47 – 0.48 eV→SiG20.8 0.27 – 0.28 eV）。这表明外部加速因子（SOC、温度）与内部加速因子（Si含量）共同决定了老化速率。

Kiran等[23]通过阶梯温度浮充实验（5-50℃）发现，浮充电流随温度呈指数增长并符合Arrhenius关系，据此将30℃标定模型扩展至5-50℃全温域。在50℃、4.15 V高SOC与高温耦合条件下，$I_{SEIgrowth}$达到约390 μA，显著高于低温低压

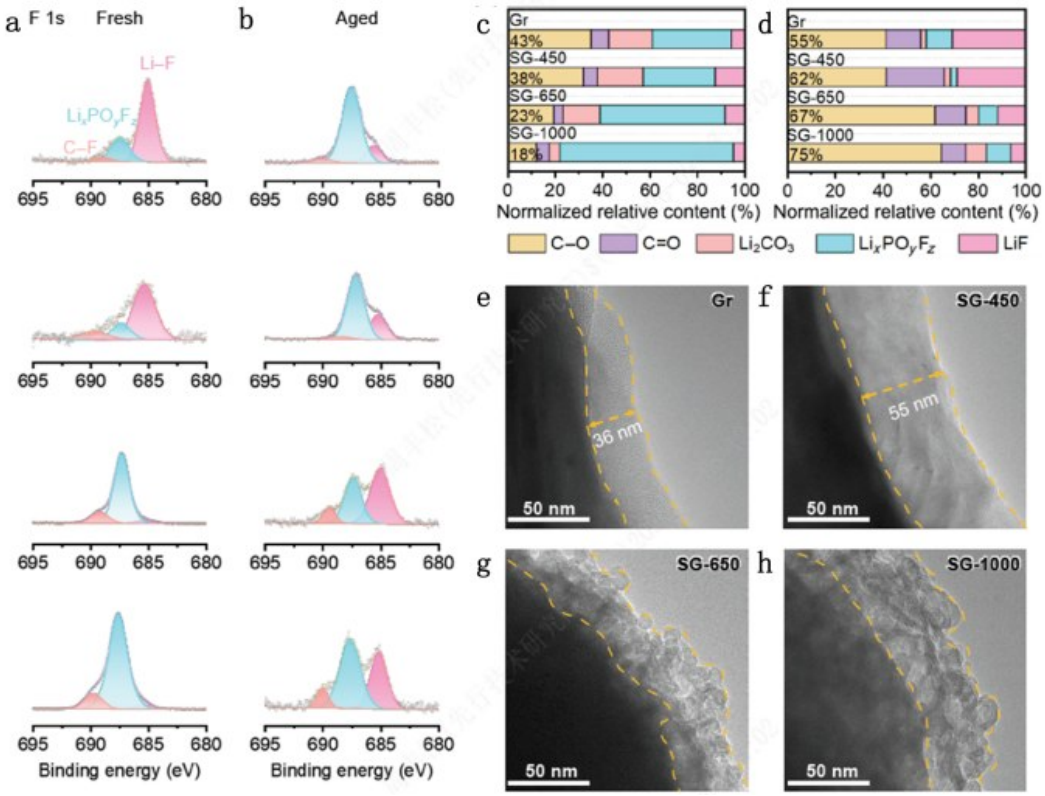


图7 (a)-(b) 不同SiO_x含量负极的F 1s XPS谱图；(c)-(d) 有机/无机组分比例的定量分析；(e)-(h) SEI老化后的TEM图像[8]

Fig. 7 (a) – (b) F 1s XPS spectra of anodes with different SiO_x contents; (c) – (d) quantitative analysis of organic/inorganic component ratios; (e) – (h) TEM images of the SEI after aging[8]

区，证实了SOC与温度对SEI生长的联合加速效应。

SOC与温度存在强耦合效应：SEI生长遵循$\sqrt{t}$依赖关系，暗示其为扩散控制机制；高温和高SOC进一步加速界面反应动力学，且高硅含量放大了温度敏感性，形成SOC与温度的指数乘积耦合关系。

2.2 关键内部加速因子：硅含量与电极配方阈值效应

Bischof等[10]通过梯度硅含量实验（Si：0/3.0/5.8/20.8wt%），揭示了硅含量对日历老化机制的调控作用。图13中，Q_1对应LAM，Q_2对应LLI。纯石墨电池的Q_1在老化前后几乎不变，容量衰减由LLI主导；含硅电池的Q_1降幅随Si含量增加而增大，其中SiG20.8的Q_1减少最为显著。这表明LAM的贡献率随Si含量递增，LAM主要源于SEI生长，其与LLI共同构成Si/C电池的日历老化机制，但LLI仍占主导地位。

值得注意的是，SiG5.8与SiG20.8之间的Q_1降幅出现明显跳变，暗示硅含量可能存在“阈值效应”。这一发现为优化硅负极配方提供了理论依据。

Huang等[8]首次在Ah级软包电池（40℃、100% SOC日历老化4周）中结合原位超声成像与TEM，对比了SiO_x含量约0%（Gr）、约10%（SG-450）、约20%（SG-650）和约50%（SG-1000）四种负极的日历老化行为（图14）。随SiO_x含量增加，存储期间气体区域面积占比显著升高（存储3周时依次为34%、64.7%、79.1%和91%），SEI结构亦由Gr/SG-450的相对致密均匀（厚度36 – 55 nm）演变为SG-650/SG-1000的疏松多孔且厚度高度不均匀。这说明SiO_x含量升高加剧了界面副反应与产气，使SEI从稳定钝化态进入持续破裂—再生的非钝化态，加速活性锂损失与容量衰减。

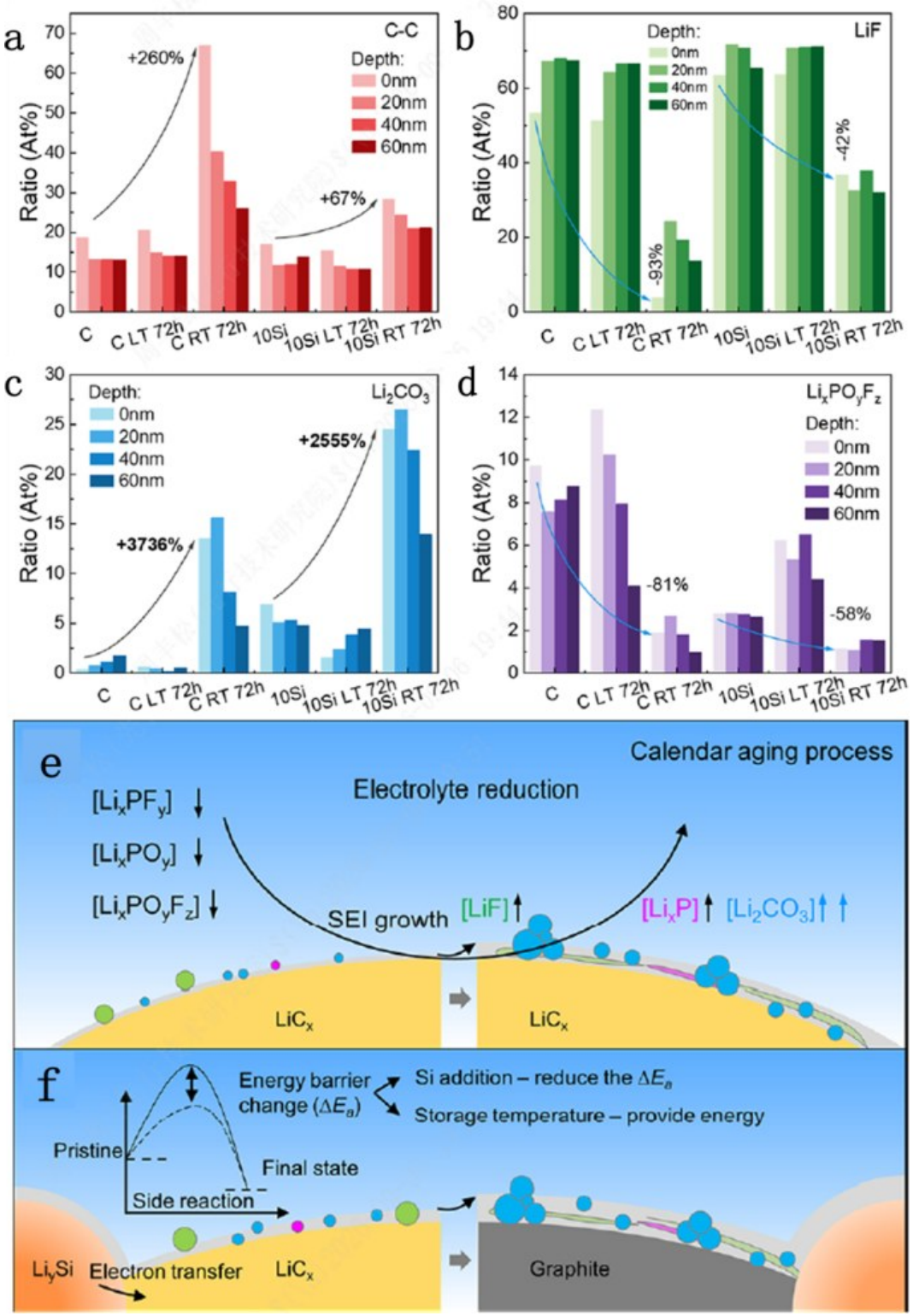


图8 (a)-(d) 不同温度存储后SEI组分比例；(e) 寄生反应示意；(f) 温度与活性材料的影响[18]

Fig. 8 (a) – (d) SEI component proportions after storage at different temperatures; (e) Schematic of parasitic reactions; (f) Effects of temperature and active materials[18]

在电极配方层面，Bischof等[10]揭示了硅含量对电极配方的阈值效应：当Si含量从5.8 wt%增至20.8 wt%时，粘结剂（CMC/SBR）和导电剂（SuperC65）的比例需从94:2:2:2调整为90:3:3:4，

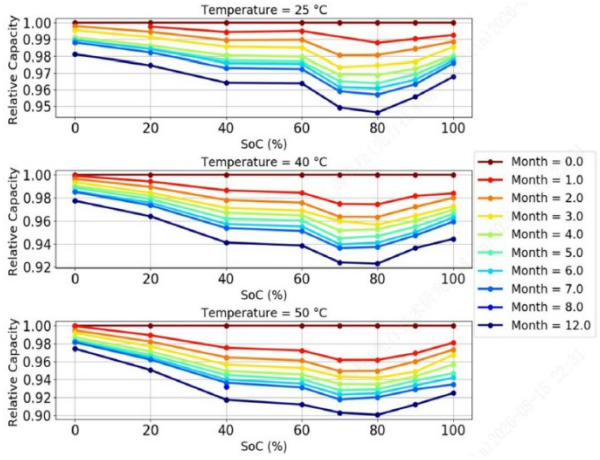


图9 不同温度下相对容量随存储SOC的时间演化[21]

Fig. 9 Time evolution of relative capacity as a function of storage SOC at different temperatures[21]

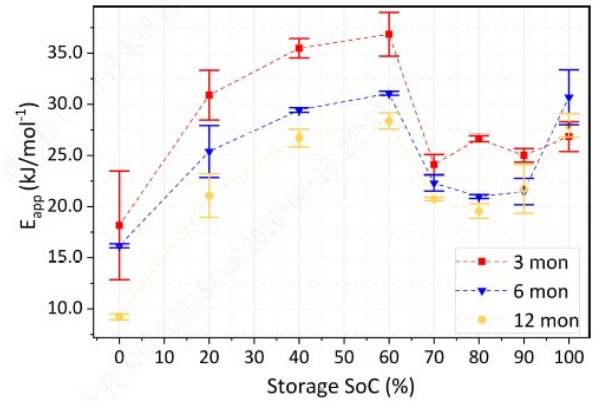


图10 日历老化容量衰减的表观活化能E_{app}随存储SOC的变化。误差带代表2倍标准差[21]

Fig. 10 Apparent activation energy (E_{app}) of calendar aging capacity fade as a function of storage SOC. Error bands represent a two-fold standard deviation (2σ) [21]

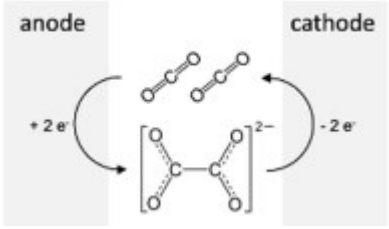


图11 CO_2基自放电穿梭机制[21]

Fig. 11 CO_2-based shuttle mechanism of self-discharge[21]

以维持高硅含量下电极的机械完整性。这一配方调整表明，当硅含量超过某一阈值后，电极工程参数需相应优化。然而，该研究仅在CMC/SBR体系下进行，未涉及不同粘结剂（如PAA等）的对比。研究表明，PAA粘结剂在循环条件下能更有效地抑制硅膨胀[26]，但其在日历老化下的作用尚缺乏系统研究。

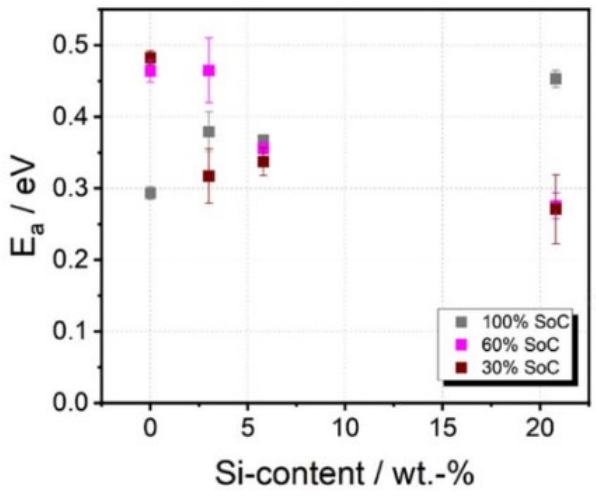


图12 不同SOC下活化能随硅含量的演变（SOC与温度耦合效应的定量表征）[10]

Fig. 12 Evolution of activation energy with Si content at different SOC levels (quantitative characterization of the SOC-temperature coupling effect) [10]

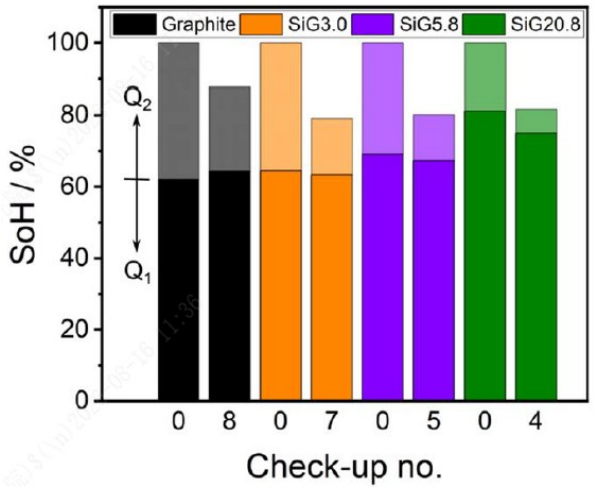


图13 不同硅含量电池老化前后Q_1与Q_2的DVA分析（45℃、100% SOC）[10]

Fig. 13 DVA evaluation of Q_1 and Q_2 before and after aging for cells with different Si contents (45 °C, 100% SOC)[10]

2.3 老化产气行为与界面劣化互馈循环

产气不仅是日历老化的结果，更会反向加剧界面劣化，形成自加速互馈循环。Huang等[8]利用原位超声成像与DEMS分析，揭示了产气与界面劣化

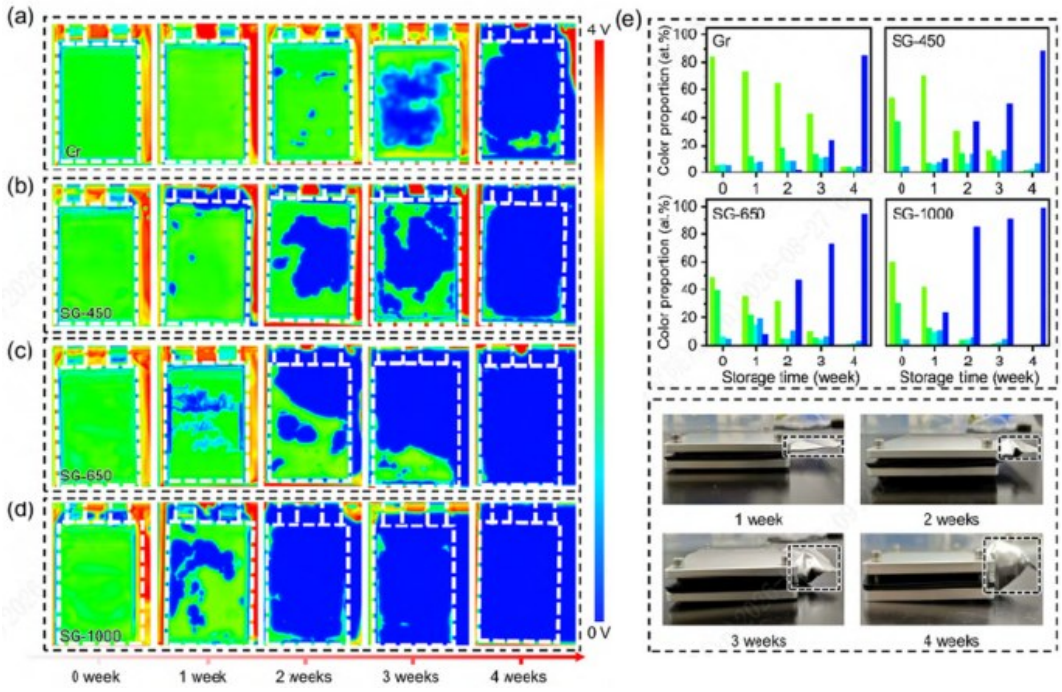


图14　不同SiO_x含量电池的原位超声透射成像及气体区域定量演变[8]

Fig. 14　In situ ultrasonic transmission imaging and quantitative gas evolution of pouch cells with different SiO_x contents[8]

间的双向互馈关系：高SiO_x电池在存储首周即出现产气区，随后持续扩大，且气体以CO_2为主（＞85%），主要源于SEI分解与$LiPF_6$水解。该互馈循环的核心机制为：SEI持续破裂消耗电解质生成CO_2，而CO_2伴随HF侵蚀进一步将SEI转化为疏松多孔结构，暴露新鲜表面，引发新一轮副反应并导致更多产气。图15为理解硅基电池日历老化提供了关键证据。

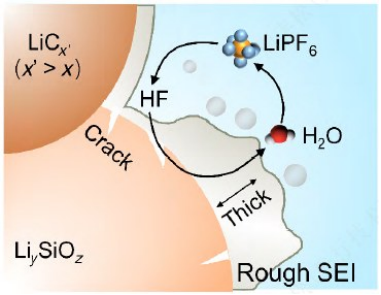


图15　SiO_x/C日历老化微观示意图，展示“锂迁移-SEI破坏-产气-SEI进一步破坏”的互馈循环[8]

Fig. 15　Microscopic schematic of SiO_x/C calendar aging, illustrating the mutual feedback cycle of "lithium migration-SEI destruction-gas evolution-further SEI destruction"[8]

2.4　日历老化多维性能衰减图谱

单一参数不足以全面描述硅基电池的日历老化行为。如表3，随着SiO_x含量的增加，容量保持率显著降低，而产气量、界面阻抗和SEI厚度均呈正相关增长，表明SiO_x含量是决定日历老化性能的关键因素[8]。

在三维结构演变层面，Quinn等[24]利用PFIB三维重建技术量化了硅负极的日历老化演变过程：电极厚度由19 μm增至34 μm，主要归因于SEI层与粘结剂的体积膨胀；Si颗粒连通性下降约7倍，从而证实了LAM的物理起源。

本文提出硅基电池日历老化“衰减图谱”概念框架（图16）：容量衰减源于SEI结构破坏与界面副反应，后者通过产气及阻抗增长加速衰减进程；而Si颗粒的膨胀—收缩循环导致SEI脱落与电极重构，形成恶性循环。该框架融合电化学、超声、TEM及EIS等多尺度表征方法，为硅基电池日历老化研究提供了系统化的分析范式。

在机器学习应用方面，Cerberus深度学习混合模型[27]基于弛豫电压曲线实现了NCA电池老化状态估计，但尚未覆盖不同SOC-温度条件下硅基电池日历老化退化模式的分类，这是未来研究的重要

表3 日历老化多维性能衰减特征对比[8]

Table 3 Comparison of multi-dimensional performance degradation characteristics during calendar aging [8]

衰减维度	表征方法	参数指标	Gr	SG-450	SG-650	SG-1000
容量衰减	电化学测试	4周容量保持率(%)	75	≈55	≈36	≈11
		不可逆容量损失占比(%)	15	27	36	73
界面阻抗	EIS+DRT	界面阻抗增长趋势	稳定	显著增长	持续增长（DRT出现新峰）	快速增长（DRT出现新峰）
产气	原位超声	3周气体区域面积占比(%)	≈34	≈65	≈79	≈91
		4周PPV值(V)	1.74	1.2	1.1	0.75
SEI形貌	TEM	结构特征	较厚、均匀	较厚、均匀	疏松多孔、厚度不均匀	严重多孔、厚度不均匀
		厚度(nm)	36	55	厚度不均匀	比SG-650更厚



图16 多维性能衰减图谱概念框架

Fig. 16 Conceptual framework of the multi-dimensional performance degradation atlas

方向。

3 日历老化对热安全性能深远影响

3.1 热稳定性特征温度演变

T_1的降低源于硅负极SEI热稳定性的退化，其根本原因在于硅基SEI的本征不稳定性：与石墨相比，硅基SEI在加热和体积呼吸过程中更易开裂[28-30]，暴露的活性硅表面在较低温度下即可触发还原副反应[31]。Yan等[32]发现，$LiPF_6$热解产生的PF_5通过反应破坏SEI中的$ROCO_2Li$，PF_5水解生成HF进而腐蚀SEI，导致其化学溶解与多孔化（实验条件：SiO_x/C，1 M $LiPF_6$/EC:DEC:DMC=1:1:1+5%FEC+2%VC，60 ℃存储7天）。

McBrayer等[6]利用IMC证实，机械损伤导致硅负极在静置过程中出现显著的寄生热尖峰，而石墨无此现象，表明暴露的活性硅表面引发了强烈的放热副反应。这种由机械—化学耦合导致的持续放热副反应可改变SEI的化学组成与结构，从而间接影响SEI的热稳定性，但其对T_1、T_2特征温度的具体影响仍有待进一步验证。

3.2 热失控产气成分毒性/可燃性变化

老化电池热失控释放的气体包含CO、HCN等窒息性气体，以及HF、SO_2、NO_2、HCHO、C_3H_4O等刺激性气体。其毒性危害可通过*FED*、*FIC*及L_{FED}进行定量评估（公式1-6）[33-35]。Shao等[36]针对NCA‖SiO_x/C老化电池的研究表明，热失控气体释放时间较新鲜电池提前156 s，反应热增加40.6%（TNT当量由5.32 g增至7.48 g）。如图17，*FED*与*FIC*均随SOC升高而增大，且*FIC*峰值显著高于*FED*峰值，表明刺激性毒性占主导地位；L_{FED}峰值在60% 和100% SOC时均达到22，远超致死阈值1，存在严重致死风险。在爆炸特性方面，随着SOC升高，爆炸下限从31.74%降至18.07%，K_{max}逐渐增大（公式7）[37]，表明高SOC下老化电池爆炸风险显著升高。公式（1）~（7）符号说明如表4。

$$FED = \sum_{t_1}^{t_2}\frac{V_{CO_2}\psi CO}{35000}\Delta t + \sum_{t_1}^{t_2}\frac{\left(V_{CO_2}\psi HCN\right)^{2.36}}{1.2\times10^6}\Delta t \quad (1)$$

$$\text{其中，}V_{CO_2} = \frac{\exp([CO_2])}{5} \quad (2)$$

$$FIC = FIC_{HCl} + FIC_{HBr} + FIC_{HF} + FIC_{SO_2} + FIC_{NO_2} + FIC_{C_2CHO} + FIC_{CH_2O} + \sum FIC_x \quad (3)$$

$$\text{其中，各组分}FIC\text{定义为}FIC_i = \frac{C_i(t)}{F_{C_i}} \quad (4)$$

$$L_{FED} = \left(\frac{[CO]}{LC_{50CO}} + \frac{[HCN]}{LC_{50HCN}} + \sum_{i=1}^{n}\frac{[I_A]_i}{LC_{50}I_{A_i}} + \sum_{i=1}^{n}\frac{[I_O]_i}{LC_{50}I_{O_i}}\right)\times V_{CO_2} + Z_A + \frac{21-[O_2]}{21-5.4} \quad (5)$$

$$\text{其中，}Z_A = [CO_2]\times 0.05 \quad (6)$$

$$K_{max} = V^{1/3}\left(\frac{dP}{dt}\right)_{max} \quad (7)$$

表4 产气毒性/爆炸性评估模型符号说明[33-35,37]

Table 4 Symbol descriptions for the gas toxicity/explosion assessment model[33-35,37]

符号	含义	单位
$\psi CO,\psi HCN$	CO、HCN体积分数	10^{-6}
V_{CO2}	CO_2导致过度通气倍增因子	/
$[CO_2]$	CO_2浓度	%
Δt	时间增量	min
$Ci(t)$	第i种刺激性气体在t时刻浓度	10^{-6}
Fci	第i种刺激性气体临界浓度阈值	10^{-6}
$[CO], [HCN]$	CO、HCN体积分数	10^{-6}
LC_{50CO}, LC_{50HCN}	CO、HCN的30min半数致死浓度	10^{-6}
$[I_A]i, [I_O]i$	第i种酸性/有机刺激性气体浓度	10^{-6}
$LC_{50}I_{Ai}, LC_{50}I_{Oi}$	酸性/有机刺激性气体半数致死浓度	10^{-6}
Z_A	酸中毒因子	/
$[O_{2]}$	氧气体积分数	%
V	容积	m^3
$(dP/dt)_{max}$	最大压力上升速率	MPa/s
K_{max}	最大爆炸指数	m·MPa/s

4 缓解硅基电池日历老化的多尺度策略研究进展

4.1 电芯材料本征设计

4.1.1 电解液工程

为在SEI完整性与避免界面层过度生长及不利界面相之间取得平衡，可通过优选添加剂、调控溶剂与盐浓度，在硅负极构建钝化SEI，抑制电解液与锂化硅的寄生反应（表5）。

4.1.2 硅负极界面稳定化

MLD可在Si纳米颗粒表面构建厚度可控（4 nm）、成分可调的alucone人工SEI[42]。Kondracki等[42]将其与FEC协同应用于硅负极（Si:SuperC45:CMC=8: 1.2: 0.8，1.4-1.7 mg Si/cm²，半电池，LP30+4%FEC），400次循环后容量保持＞1500 mAh/g。XPS证实alucone在OCV下即与HF反应，80% $Al(OH)_x$发生氟化，兼具HF清除与物理约束功能。研究区分了人工SEI与FEC的贡献，表明

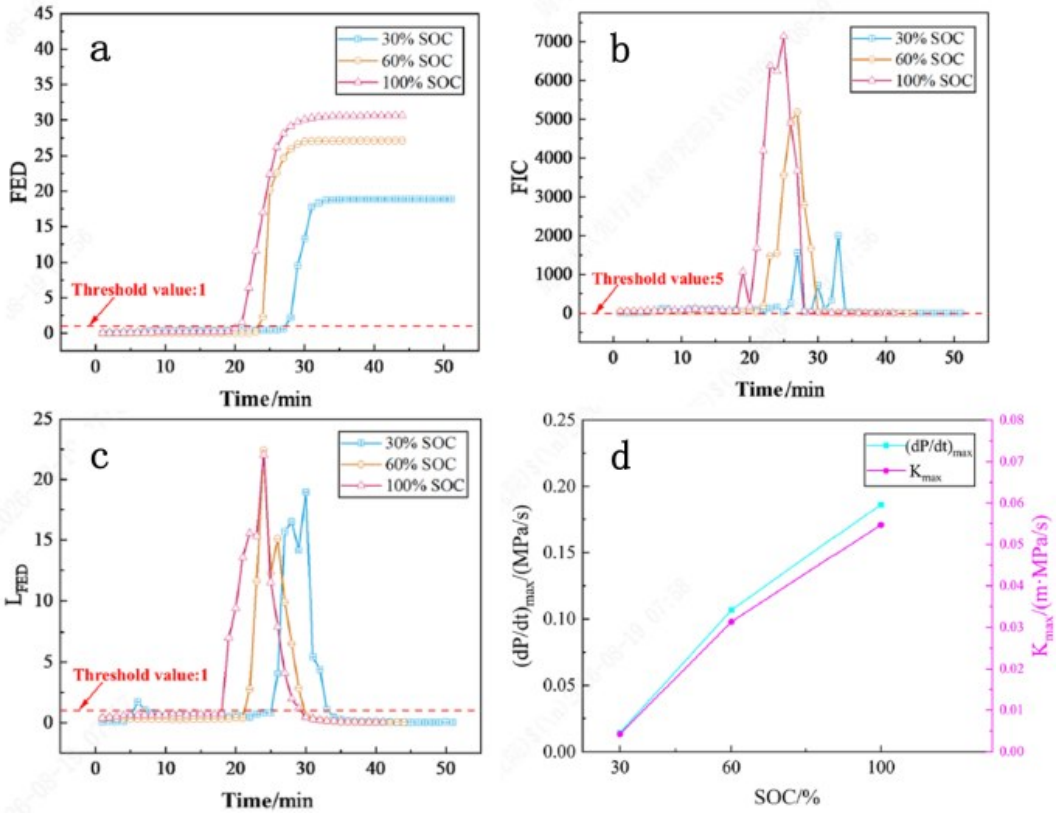


图17 (a) *FED*随时间变化；(b) *FIC*随时间变化；(c) L_{FED}随时间变化；(d) $(dP/dt)_{max}$和K_{max}随SOC变化[36]

Fig. 17 (a) Variation of *FED* with time; (b) Variation of *FIC* with time; (c) Variation of L_{FED} with time; (d) $(dP/dt)_{max}$ and K_{max} as a function of SOC[36]

表5 电解液工程策略综合分析

Table 5 Comprehensive Analysis of Electrolyte Engineering Strategies

策略分支	体系与测试条件	核心发现	表征方法	综合评析	开放问题
①FEC双向界面作用(图18)[38]	Si/C(80%Si,PI粘结剂)‖NCM, 1M $LiPF_6$/EC:DEC:EMC=1:1:1+1%VC+5%FEC;室温OCV静置13周	FEC在Cu-Si界面电催化还原→富LiF层持续增厚→阻抗上升与电极脱层；无FEC对照未出现该层	PFIB断层扫描+cryo-EELS/EDS三维重构	①FEC循环有益（稳定SEI）vs日历有害（Cu界面LiF沉积）双向界面作用共存 ②首次三维可视化证实Cu界面FEC持续还原损害机制;其他粘结剂及Si/C比例需验证	需开发抑制Cu表面LiF沉积策略（如导电聚合物涂层），引导FEC优先在Si表面还原
②FEC自聚合[20]	多孔Si(80%)‖LFP, 1.2M $LiPF_6$/ EC:EMC=3:7+10%FEC;30℃;OCV 8天/63天	FEC原位自聚合→聚碳酸酯SEI；不可逆容量(7.47%→0.57%)；日历寿命22→279天；R_{SEI} 3.24→0.54Ω；DRT(*m*: 0.62→0.49)；重组后ICE 97%	FTIR(聚碳酸酯)、XPS(C-F键)、DRT(*m*值)、对称电池(Si‖Si)	仅在多孔Si(80%)‖LFP、无VC体系中验证；致密Si电极、高电压正极、含VC体系需进一步验证	开发可控自聚合添加剂及工业预调理工艺，以在致密Si电极中复现原位聚合钝化
③LHCE体系[39]	微米硅粉（80%Si+10%C45+10%P84）‖LFP，LiFSI/TMS/TTE LHCE（13种配方），500h V-hold@3.4V	各配方间日历寿命与不可逆容量损失无统计学差异；SEI中LiOH/LiF比、烷烃含量随LiFSI/TMS比变化，但V-hold残余电流表明SEI组成对钝化无显著影响，SEI-电解液界面相互作用主导老化机制	V-hold残余电流解卷积+非原位XPS+ATR-FTIR	该结果挑战“SEI组分优化→提升日历寿命”的传统范式。但需注意：①LHCE整体优于传统电解液可能源于较低的SEI溶解速率及无HF生成，并非唯一机制；②结论基于非原位XPS+V-hold间接推断，缺乏操作态界面动态表征	引入operando XPS、原位EIS-DRT等技术，直接观测老化中SEI-电解液界面动态演变
④无EC体系[40]	Si(70%)‖LFP，1.4-1.8M $LiPF_6$/ FEC:EMC=1:9，30℃,400h V-hold;基线Gen2F3（1.2M $LiPF_6$/ EC:EMC:FEC）	无EC体系日历寿命较基线提升约110-300%（1.5M时提升约300%），受盐浓度影响显著：1.5M ＞ 1.4M ＞ 1.8M	V-hold快速筛选+幂律模型外推 (p=0.5)	①最优盐浓度未系统确立 ②倍率性能可能受限（电导率较基线低~25%） ③低温性能未评估	深入表征SEI组成与结构，建立氟化程度-界面化学-日历寿命关联；并探索氟化溶剂与添加剂（如VC）的协同优化
⑤LiBOB体系[41]	Si/C(15%Si)‖NCM, 0.7M LiBOB/EC:EMC vs 1.2M $LiPF_6$/EC:EMC+10%FEC	LiBOB日历寿命240天 vs 135天；可逆容量5.62% vs 2.48%；不可逆容量相近（5.70% vs 5.85%）	V-hold+模型外推	①LiBOB阻抗更高但日历寿命更优，说明日历老化中不能仅凭阻抗高低判断SEI品质，SEI钝化效率可能更为关键 ②仅验证15%Si，高硅含量及大电流日历老化行为待评估	验证更高硅含量（＞30%Si）及大电流工况下日历老化，揭示LiBOB钝化SEI在硅含量增加时失效的界面化学机理
⑥CaF_2界面层[13]	Si(60%)‖NCM GenFC(GenF+0.1m Ca$(TFSI)_2$) 4.1V室温3个月	Ca^{2+}+F^-→纳米晶CaF_2（≈108.7nm）；DMC超声3h仍完整；3个月日历老化容量损失仅~6.98%；对多种商用硅源及LFP均有效	TEM+EDS+SAED+NMR	高阻抗牺牲初始容量/倍率，体现日历寿命与离子传输间的trade-off；长期老化中阻抗稳定性及对快充影响待探究	①探索与FEC自聚合的协同效应 ②评估Ca^{2+}添加对产气与热安全的影响

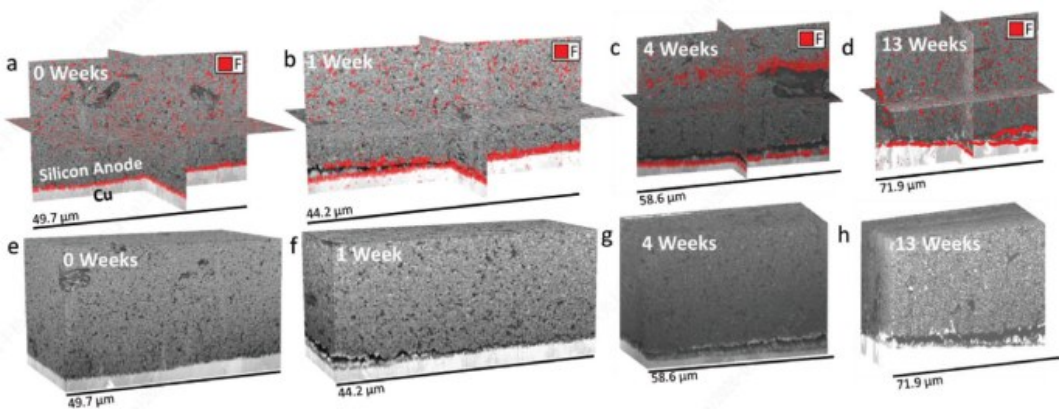


图18 (a)-(d) 0-13周OCV静置，Cu-Si界面富氟层增厚；(e)-(h) 三维体积，Cu-Si界面脱层/裂纹加剧[38]

Fig. 18 (a) – (d) 0 – 13 weeks OCV hold: the F-rich layer at the Cu – Si interface thickens; (e) – (h) 3D volumes: delamination/cracking at the Cu – Si interface intensifies[38]

所构建的氟化alucone人工SEI虽主要针对循环稳定性，但能在OCV下稳定存在。这种界面设计理念有望在日历老化过程中抑制界面副反应和SEI重构，值得深入探索。

4.1.3 粘结剂与导电网络设计

策略需通过减少新鲜硅表面暴露，间接抑制SEI的反复生长，如表6。

表6 粘结剂与导电网络设计策略

Table 6 Binder and conductive network design strategies

	自愈合粘结剂(PVA@LB20)[43]	自愈合粘结剂(SA@Borax)[44]	3D导电网络(nSi/N-CNTs/g-PAN)[45]
体系与测试条件	Si/C；PVA@LB20（PVA:LS=100:20）；酯类电解液（含FEC）；250次循环	纯Si纳米颗粒；SA@Borax；1 M $LiPF_6$ EC/DEC+2%VC+10%FEC；500次循环	nSi（50–70 nm）@N-CNT+g-PAN（70:28:2 wt%）复合结构；1100次循环
核心发现	250圈容量保持率87.8%；XPS证实形成稳定富LiF SEI（LiF峰面积20→50圈不变，PVA对照组显著下降）	500圈放电比容量1655.8 mAh/g；自愈合硼氧键交联网维持电极结构完整	1100圈后比容量1370 mAh/g；三组分缺一不可: 1D N-CNT提供电子通路，2D g-PAN包裹屏蔽电解液，协同构筑稳定SEI
表征方法	XPS（SEI化学组分、LiF演变追踪）	XPS（SEI组分原位调控：F 1s中LiF主导、$Li_xPF_4/Li_xPO_4F_2$低强度）；SEM（表面/截面形貌追踪）；CV/EIS/GITT	SEM/TEM/XRD/Raman/XPS（结构形貌）；HRTEM循环前后形貌对比（50圈后g-PAN包裹仍完整）；对比验证三组分必要性
开放问题	上述研究均聚焦于循环性能，而在日历老化条件下的SEI稳定性、自放电速率及界面演变规律，值得后续重点研究		

4.1.4 Si/C复合结构优化

在Si/C复合材料中，碳基体可缓冲体积膨胀并增强导电性，但此类设计对日历老化的影响尚缺乏系统研究。以YS-SiO_x/C@C蛋黄-壳结构为例，活性SiO_x核与碳壳间的空腔可容纳体积变化，碳壳作为物理屏障减少电解液与硅核的直接接触，利于形成稳定的SEI膜[46]。该材料以乙烯基三乙氧基硅烷为原料，经水解、自缩合、PDDA改性、PMMA包覆及一步碳化制得；500次循环后比容量保持770 mAh/g，Raman I_D/I_G=0.98表明碳层缺陷度较高，利于Li^+传输。现有研究主要聚焦于循环性能，而蛋黄-壳结构在静置条件下的自放电行为、SEI演变及碳壳长期化学稳定性仍有待评估，未来可面向日历老化进行Si/C结构优化。

4.2 电芯制造工艺对策

4.2.1 化成制度优化

化成是SEI原位构筑过程，其电位窗口与协议直接决定初始SEI钝化的持久性。

化成电位窗口：McBrayer等[5]利用SECM对比模型硅薄膜电极（50 nm Si/C，1.2 M $LiPF_6$/EC:EMC，室温静置3天）在四种化成/静置组合中的表现。结果显示，脱锂至1.5 V时反应活性最高（k_f=7.2×10^{-5} m/s），超过原始硅（k_f=5×10^{-5} m/s），证实SEI发生氧化分解；脱锂至0.75 V (vs. Li^+/Li)时仍保持钝化（k_f=6.11×10^{-6} m/s）；锂化态的初始钝化效果优于脱锂态（0.75 V (vs. Li^+/Li)锂化态k_f最低，为3.03×10^{-9} m/s）。然而，所有状态的钝化均随静置时间延长而退化，证明脱锂电位≤0.75 V

(vs. Li^+/Li)可延缓SEI钝化退化，而1.5 V截止电位会严重损伤SEI。

界面化学互证：XPS分析表明[5]，静置后SEI中C、F、O信号减弱，LiF、Li_2CO_3及Li_4SiO_4被消耗，这与SECM观察结果一致，形成了“电化学钝化衰减→界面组分溶解”的二维互证，支持化学溶解主导的日历老化机制。然而，该结论向商业电极及长期老化的外推性仍需验证，且SECM探针在高电位下的副反应干扰尚待评估。

化成协议：Diaz等[47]针对软包电池（80%纳米硅200-400 nm /10% P84/10% C45，2 mAh/cm²；NCM 4 mAh/cm²；1.2 M $LiPF_6$/EC:EMC=3:7+3% FEC；30 ℃）开发了化成协议：两次C/10浸泡充电至1.5 V（15 min，间隔4 h）→10次C/10梯度循环（首圈3.15-3.82 V，次圈3.2-3.86 V，后续3.2-3.9 V）→开袋除气后进行日历老化。McBrayer[48]基于LFP ‖ C、LFP ‖ Si/C体系（30 ℃，Gen2+10% FEC）指出，恒电位保持仅能定性区分不同制度的影响，定量预测能力有限；硅负极需要更长的保持时间，外推时需考虑正极曲线、硅松弛动力学及活性物质损失等机制。

当前鲜有直接比较不同化成温度、压力或电流密度对日历寿命影响的系统研究，未来可开展“化成参数→SEI结构→日历老化速率”的完整定量关联研究。

4.2.2 过锂化策略再评估

适度过锂化对日历老化的影响：采用动态过锂化策略评估Si/C电极的日历老化行为（半电池体系：20% Si，面密度3 mg/cm²，电解液为1 M $LiPF_6$/EC:EMC:DEC:FEC=3:3:3:1，完全锂化状态，60℃/145 h）[14]。20%的过锂化可提升短期老化后的容量恢复率（第5次循环为99.9%，而未过锂化组为95.0%），如图19(a)。容量分段分析表明,如图19(b)，容量衰减主要归因于可逆锂金属的溶解（Li剥离容量由175.6 mAh/g降至36 mAh/g，随后恢复至179.1 mAh/g），而Si与Gr的活性保持稳定。该结论基于半电池体系、动态过锂化策略及145 h的短期老化实验。

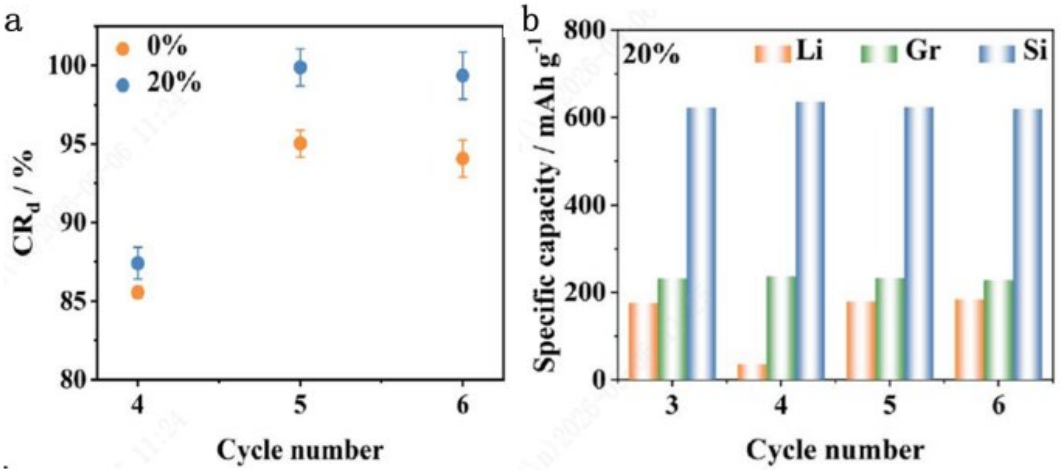


图19 过锂化对Si/C电极日历老化的影响: (a) 容量保持率对比；(b) 容量分段分析（锂剥离、石墨脱嵌、硅脱合金）[14]

Fig. 19 Effect of overlithiation on the calendar aging of Si/C electrode: (a) Comparison of capacity retention; (b) Segmented capacity analysis (Li stripping, graphite deintercalation, Si dealloying)[14]

正极牺牲锂盐预锂化：Lu等[49]利用LFO预锂化补偿SiO的不可逆容量损失（NCM:LFO=10:1）。在30℃、C/3倍率下进行循环与静置测试，发现容量衰减主要取决于时间而非循环次数，这归因于负极寄生反应消耗了活性锂。然而，该研究缺乏界面化学、产气及热安全性数据，且静置时间仅为22天。

预锂化与日历老化的关键权衡：Cai等[7]通过高精度漏电流测量，基于纳米Si负极（80% Si，P84粘结剂，1.2 M $LiPF_6$/EC:EMC+4% FEC电解液）发现，Si负极在0.05 V vs Li^+/Li下的寄生反应速率分别是NCM正极（4.2 V）的5倍和LFP正极（3.8 V）的15倍。电荷不平衡损失分别占LFP ‖ Si（1.9-3.75 V）和NCM ‖ Si（2-4.15 V）电池容量损失的38%和30%（图20）。该模型表明，正负极寄生反应速率的不匹配导致电荷持续失衡；即使通过

预锂化补充活性锂，若Si负极的寄生反应未被抑制，补充的锂仍将被持续消耗，从而无法有效延长日历寿命。

开放问题：化成参数的定量影响及模型电极向全电池的迁移性、预锂化后≥6个月日历老化的有效性及其对产气和热安全的影响，尚需更多系统性研究。

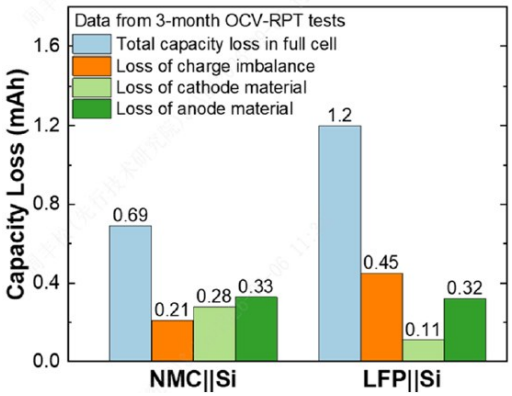


图20　电荷不平衡对LFP ‖ Si和NCM ‖ Si容量损失的贡献（3个月OCV存储）[7]

Fig. 20　Contribution of charge imbalance to capacity loss in LFP ‖ Si and NCM ‖ Si cells after 3 months of OCV storage[7]

4.3　电池系统与终端应用对策

4.3.1　在线诊断

硅基电池日历老化在线诊断策略：基于全电池电压的框架、浮充电流与漏电流测量方法、物理机制日历老化模型，见表7。

4.3.2　用户端存储与使用策略建议

SOC和温度对硅基电池日历老化的相对重要性因体系而异，如表8。

因此，中等SOC（30-60%）下硅基电池的日历衰减较低。然而，在不同Si含量、负极结构及电池规格下，SOC与老化速率的关系呈现非单调特征（例如在80% SOC附近加速，而在100% SOC时因CO_2穿梭效应而减缓）。

5　结论

硅基电池日历老化方面的失效机理、性能演化和安全影响，可归纳如下：

利用SECM空间分辨电化学成像把硅SEI钝化退化分为全局化学溶解和局部机械开裂两种形式，

表7　硅基电池日历老化在线诊断策略对比

Table 7　Comparison of online diagnostic strategies for calendar aging of silicon-based batteries

	电压诊断框架[15]	浮充电流法与HpLC	物理基础老化模型
主要发现	①过渡SOC随老化路径漂移（LLI:48%→73%；LAM:48%→33%），“Si规避带”失效；②差异化热管理（Si升温/Gr降温）→寿命约2倍（图21）	①Si寄生反应＞NCM的5倍、LFP的15倍[7]；②漏电流-容量衰减线性相关，可快速推算日历老化[7]；③Si滞回须推导充/放缩放因子，充电方向最优[23]	①电子扩散为有前景的SEI生长机制[50]；②首次统一模拟循环与日历老化[51]；③CU频率越高容量损失越显著[51]
表征方法	①基于*dQ/dV*与*dx/dU*的材料贡献投影，解耦Si/C的eSOH；②Si OCP变形估计；③在线追踪Si主导SOC漂移	①浮充电流分析（充电方向最优）[23]；②Arrhenius拓展5-50℃[23]；③HpLC定量寄生反应[7]；④电压保持测试加速寿命评估[7]	①电子扩散SEI模型[50]；②物理模型(SEI生长+硅开裂）[51]；③统一模拟循环+日历老化，含CU效应[51]
开放问题	①需≤0.3C保过渡SOC误差＜3%、MAE＜5%；②需≥8点/SOC降误差＜5%；③低SOC窗口对负极参数至关重要；④高倍率/部分窗口应用仍需改进；当前更适用于慢充场景下在线诊断	①浮充模型需额外参数验证[23]；②HpLC加速诊断与传统RPT一致性需更多数据[7]	①参数较多，需更多实验验证[51]；②电子扩散→循环SEI可转移性未解[50-51]

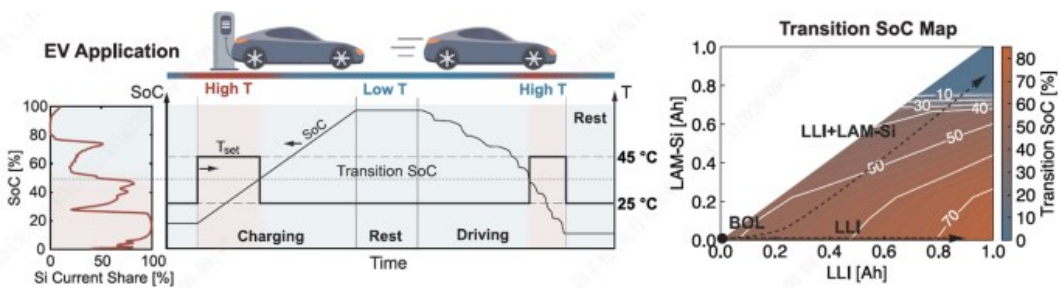


图21　过渡SOC控制地图：过渡SOC作为LLI与LAM联合函数，为BMS提供差异化热管理的SOC区间划分边界[15]

Fig. 21　Transition SOC control map: Transition SOC vs. LLI and LAM: the SOC boundary for differentiated BMS thermal management[15]

表8 不同存储SOC/温度对容量保持率的影响

Table 8 Effect of different storage SOC and temperature on capacity retention

体系	SOC	温度	时长	关键结果	文献
Si/C(0-20.8wt%Si)‖NCM软包	30/60/100%SOC	25/45/60℃	≥200d	100%SOC容量损失最大；60%与30%SOC差异小；DVA显示LLI+LAM（均源于SEI生长）；$\sqrt{t}$行为	[10]
15wt%Si纳米颗粒(50-70nm)‖NCM, 450 mAh软包	3.0V(完全放电) vs 4.0V (高SOC)	21℃	4年	4.0V→Si颗粒严重隔离，Si容量不可逆损失；3.0V→仅SEI生长，微小容量损失；HF非Si长期损失主因；电解液消耗→功率衰减	[9]
10wt%Si/C‖NCM811	高SOC(4-4.12V)	RT vs －20℃LT)	72h/次×多次	含Si→寿命降4倍，不可逆负极损失增4-5倍；Si使容量损失加倍；Li_2CO□析出；表面氧增1.3倍，界面氧增26倍	[18]
NCA‖Si/C(3wt%Si)18650	5个电压水平	35-50℃	5年	电压水平主导老化速率，温度影响较小；初始$\sqrt{t}$→长期线性；正极LAM+LLI	[25]

化学退化为主导，传统的机械开裂-SEI修复的研究范式应该被纠正。

用可变OCV-RPT协议把存储中的化学降解和循环导致的机械损伤分开统计，静置大于等于一个月的时候化学贡献更多。

用原位超声无损成像来观察硅基软包电池产气随着SiOx含量的变化情况，并记录下“锂迁移、SEI破坏、副反应”这三个阶段的循环过程。

利用等离子FIB断面和EDS元素分布来观察硅负极的电极增厚、碎裂、SEI堆积等三维结构的重组情况，LAM和LLI一起是造成衰减的主要原因。

采用高精度漏电流检测得到Si负极的寄生反应速率以及失衡电荷损失到容量衰减的线性关系。

经过四年老化数据的分析可知，长期衰减主要是由于电解液耗尽造成的，并不是由HF侵蚀引起的。

对策及相应的电池体系、测试条件：化成电位≤0.75V（vs. Li^+/Li，模型硅薄膜电极，gen2：1.2M $LiPF_6$/EC:EMC=3:7）；适度过锂化（大约20%左右，20wt%纳米Si/C，$LiPF_6$/EC:EMC:DEC:FEC，半电池以及0.5C）；多价添加剂$Ca(TFSI)_2$（60wt%硅负极、GenF电解液、4.1V、室温存储）；30-60%SOC的存储。

需要指出的是，精细机理多来自于扣式电池以及短期试验，对于Ah级商用电池系统的验证还不充分；过锂化在大于六个月的老化过程中，其效果同安全性之间的关系没有数据支持；在线诊断的准确度受到充电倍率、采样频率等工况的影响，远远低于实验室RPT的水平，两者不能相提并论。

下一步除了继续研究硅负极体积效应之外，还要注意化学退化机理，即SEI动态变化、HF水解循环、活性材料溶解以及交叉对话。建议在大于等于12个月的周期内创建出一个包含过锂化、日历寿命和安全性的三者之间的权衡模型，对硅基电池的日历老化测试方法进行统一。

参 考 文 献

[1] McBrayer J D, Rodrigues M F, Schulze M C, et al. Calendar aging of silicon-containing batteries [J]. Nature Energy, 2021, 6 (9): 866-872.. DOI: 10.1038/s41560-021-00883-w.

[2] Obrovac M N, Chevrier V L. Alloy negative electrodes for Li-ion batteries [J]. Chemical Reviews, 2014, 114(23): 11444-11502. DOI:10.1021/cr500207g.

[3] Keil P, Schuster S F, Wilhelm J, et al. Calendar aging of lithium-ion batteries: I. impact of the graphite anode on capacity fade [J]. Journal of the Electrochemical Society, 2016, 163(9): A1872-A1880. DOI:10.1149/2.0411609jes.

[4] Peled E, Menkin S. Review: SEI: past, present and future [J]. Journal of the Electrochemical Society, 2017, 164(7): A1703-A1719. DOI: 10.1149/2.1441707jes

[5] McBrayer J D, Schorr N B, Lam M N, et al. Scanning electrochemical microscopy reveals that model silicon anodes demonstrate global solid electrolyte interphase passivation degradation during calendar aging [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2024, 16(15): 19663-19671. DOI: 10.1021/acsami.3c14361.

[6] McBrayer J D, Harrison K L, Allcorn E, et al. Chemical contributions to silicon anode calendar aging are dominant over mechanical contributions [J]. Frontiers in Batteries and Electrochemistry, 2023, 2: 1308127.DOI: 10.3389/fbael.2023

[7] Cai J Y, Zhou X W, Li T Y, et al. Critical contribution of imbalanced charge loss to performance deterioration of Si-based lithium-ion cells during calendar aging [J]. ACS Applied Materials

& Interfaces, 2023, 15(41): 48085-48095. DOI: 10.1021/acsami.3c11280

[8] Huang Z Y, Shao Y X, Zheng Q, et al. Calendar aging of silicon pouch cells: *In-situ*ultrasound analysis and polymer electrolyte interfacial engineering [J]. Nano Research, 2026, 19(8): 94908634.DOI: 10.26599/NR.2026.94908634.

[9] F Rodrigues M T, Yang Z Z, Trask S E, et al. Pouch cells with 15% silicon calendar-aged for 4 years [J]. Journal of Power Sources, 2023, 565: 232894. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2023.232894.

[10] Bischof K, Flügel M, Hölzle M, et al. Aging mechanism for calendar aging of Li-ion cells with Si/graphite anodes [J]. Journal of the Electrochemical Society, 2024, 171(1): 010510. DOI: 10.1149/1945-7111/ad1b7c

[11] Zilberman I, Sturm J, Jossen A. Reversible self-discharge and calendar aging of 18650 nickel-rich, silicon-graphite lithium-ion cells [J]. Journal of Power Sources, 2019, 425: 217-226. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2019.03.118.

[12] 胡晓艳 . 高镍/硅碳锂离子电池高温条件下的产气研究 [J]. 电池工业 , 2024, 28(5): 230-237. DOI: 10.19996/j. cnki. ChinBatInd.2024.05.002.

[13] Zhang Y Y, Li X, Sivonxay E, et al. Silicon anodes with improved calendar life enabled by multivalent additives [J]. Advanced Energy Materials, 2021, 11(37): 2101820. DOI: 10.1002/aenm.202101820.

[14] Wang X H, Li C H, Liu S Y, et al. Revealing the overlithiation effect on cycling and calendar aging of a silicon/graphite electrode for high-energy lithium-ion batteries [J]. Chemical Science, 2024, 15(43): 17979-17987.DOI: 10.1039/d4sc05632a.

[15] Wan Z W, Weng A, Pannala S, et al. Managing silicon burn-out *via* onboard material diagnostics for durable high-energy density batteries [J]. Joule, 2026: 102531. DOI: 10.1016/j.joule.2026.102531.

[16] Kalaga K, Rodrigues M F, Trask S E, et al. Calendar-life versus cycle-life aging of lithium-ion cells with silicon-graphite composite electrodes [J]. Electrochimica Acta, 2018, 280: 221-228. DOI: 10.1016/j.electacta.2018.05.101.

[17] Yin Y L, Arca E, Wang L N, et al. Nonpassivated silicon anode surface [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2020, 12(23): 26593-26600. DOI: 10.1021/acsami.0c03799.

[18] Sun K, Zhang Z J, Fu K, et al. Tracing the origins of calendar aging in Si-containing lithium-ion batteries [J]. Nano Letters, 2025, 25(3): 931-938.DOI: 10.1021/acs.nanolett.4c03530.

[19] Majherova V, Fiamegkou E, Nakhanivej P, et al. Revealing how silicon oxide accelerates calendar ageing of commercial 21700 nickel-rich lithium-ion cells [J]. Journal of the Electrochemical Society, 2025, 172(9): 090505. DOI: 10.1149/1945-7111/adfe98.

[20] Barua S, Mou R J, Yao K P C. Aging-driven *in situ* polymerization of FEC additive boosts the calendar-life of silicon anodes *via* surface passivation enhancement [J]. Journal of Power Sources, 2026, 691: 240999.DOI:10.1149/MA2026-013406mtgabs.

[21] Zülke A, Li Y, Keil P, et al. High-energy nickel-cobalt-aluminium oxide (NCA) cells on idle: anode- versus cathode-driven side reactions [J]. Batteries & Supercaps, 2021, 4(6): 934-947. DOI: 10.1002/batt.202100046.

[22] Gewald T, Lienkamp M, Lehmkuhl D, et al. Accelerated aging characterization of lithium-ion cells: limitation of Arrhenius dependency [C]//2019 Fourteenth International Conference on Ecological Vehicles and Renewable Energies (EVER). May 8-10, 2019, Monte-Carlo, Monaco. IEEE, 2019: 1-10. DOI: 10.1109/EVER.2019.8813589.

[23] Kiran I, Azzam M, Endisch C, et al. Evaluation of calendar aging in cells with graphite: silicon anode using float current analysis under the influence of voltage hysteresis [J]. Journal of the Electrochemical Society, 2025, 172(10): 100529. DOI: 10.1149/1945-7111/ae0fe8

[24] Quinn J, Badami P, Huang Q, et al. Quantifying silicon anode restructuring during calendar aging of lithium-ion batteries by plasma focused ion beam tomography and chemical mapping [J]. EES Batteries, 2025, 1(3): 598-608. DOI: 10.1039/d5eb00036j.

[25] Frie F, Ditler H, Klick S, et al. An analysis of calendaric aging over 5 years of Ni-rich 18650-cells with Si/C anodes [J]. ChemElectroChem, 2024, 11(9): e202400020. DOI: 10.1002/celc.202400020.

[26] 方靖, 杨续来, 戴涛, 等 . 锂离子电池硅负极用聚合物黏结剂研究进展 [J]. 储能科学与技术, 2024, 13(11): 3811-3825. DOI: 10.19799/j.cnki.2095-4239.2024.0467.

[27] Xiang Y, Jiang B, Dai H F. *Cerberus*: a deep learning hybrid model for lithium-ion battery aging estimation and prediction based on relaxation voltage curves [PP/OL]. V1. arXiv (2023-08-15)[2026-06-09]. https://doi.org/10.48550/arXiv.2308.07824.

[28] Zhao Z Y, Chen F Q, Han J W, et al. Revival of microparticular silicon for superior lithium storage [J]. Advanced Energy Materials, 2023, 13(24): 2300367. DOI: 10.1002/aenm.202300367

[29] Yang Y Z, Yang Z, Li Z L, et al. Rational electrolyte design for interfacial chemistry modulation to enable long-term cycling Si anode [J]. Advanced Energy Materials, 2023, 13(41): 2302068. DOI: 10.1002/aenm.202302068.

[30] Zhang W J, Yang S M, Heng S, et al. Improved solid electrolyte interphase and Li-storage performance of Si/graphite anode with ethylene sulfate as electrolyte additive [J]. Functional Materials Letters, 2020, 13(7): 2051041. DOI: 10.1142/S1793604720510418.

[31] Xie Y C, Feng X N, Wang Y L, et al. Thermochemical crosstalk in Si-C anodes: mechanism and stabilization *via* a polymerizable phosphorus-based additive [J]. Advanced Energy Materials, 2026, 16(6): e04167.DOI: 10.1002/aenm.202670453.

[32] Yan M Y, Liang J Y, Zhang X S, et al. An additive-assisted hydrolysis-blocking route enables thermally stable interfacial chemistry of silicon-based anode materials in a rechargeable lithium battery [J]. Advanced Energy Materials, 2025, 15(33): 2501637. DOI: 10.1002/aenm.202501637.

[33] Peng Y, Yang L Z, Ju X Y, et al. A comprehensive investigation on

the thermal and toxic hazards of large format lithium-ion batteries with $LiFePO_4$ cathode [J]. Journal of Hazardous Materials, 2020, 381: 120916.DOI: 10.1016/j.jhazmat.2019.120916.

[34] Qiu M M, Liu J H, Cong B H, et al. Research progress in thermal runaway vent gas characteristics of Li-ion battery [J]. Batteries, 2023, 9(8): 411.DOI: 10.3390/batteries9080411

[35] Purser D A, McAllister J L. SFPE Handbook of Fire Protection Engineering [M]. 5th ed. Cham: Springer Nature Switzerland, 2026: 2271-2352.

[36] Shao Y Y, University S M, Liu J H, et al. Toxicity and explosive hazards of thermal runaway gases in aged batteries under different states of charge [J]. ACS Chemical Health & Safety, 2026, 33(1): 60-72.DOI: 10.1021/acs.chas.5c00142.

[37] Wang M, Wu S M, Chen Y, et al. Quantitative safety assessment of lithium-ion batteries: Integrating abuse risks and intrinsic safety [J]. Journal of Power Sources, 2025, 640: 236789. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2025.236789

[38] Quinn J, Kim J M, Yi R, et al. Fluoro-ethylene-carbonate plays a double-edged role on the stability of Si anode-based rechargeable batteries during cycling and calendar aging [J]. Advanced Materials, 2024, 36(30): 2402625. DOI: 10.1002/adma.202402625.

[39] Lam S, et al. Surprising relationship between silicon anode calendar aging and electrolyte components in a localized high-concentration electrolyte system [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2025, 17(30): 43020-43033. DOI: 10.1021/acsami.5c07869.

[40] Verma A, Schulze M C, Colclasure A, et al. Significant improvements to Si calendar lifetime using rapid electrolyte screening *via* potentiostatic holds [J]. Journal of the Electrochemical Society, 2024, 171(7): 070539. DOI: 10.1149/1945-7111/ad6376.

[41] Verma A, Schulze M C, Colclasure A, et al. Assessing electrolyte fluorination impact on calendar aging of blended silicon-graphite lithium-ion cells using potentiostatic holds [J]. Journal of the Electrochemical Society, 2023, 170(7): 070516. DOI: 10.1149/1945-7111/ace65d

[42] Kondracki Ł, Niemelä J P, Baster D, et al. Synergy of artificial SEI and electrolyte additive for improved performance of silicon electrodes in Li-ion batteries [J]. ACS Applied Energy Materials, 2024, 7(20): 9336-9348. DOI: 10.1021/acsaem.4c01862.

[43] Wang X X, Wang K, Wan Z W, et al. Inorganic/organic composite binder with self-healing property for silicon anode in lithium-ion battery [J]. Materials Today Energy, 2024, 43: 101567. DOI: 10.1016/j.mtener.2024.101567.

[44] He T Y, University N, Ding Y Y, et al. Self-healing SA@Borax binder for *in situ* tuning of the solid electrolyte interfaces for silicon anodes [J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2025, 13(10): 4093-4107. DOI: 10.1021/acssuschemeng. 4c10154.

[45] Attia E, Hassan F, Li M, et al. A robust bundled and wrapped structure design of ultrastable silicon anodes for antiaging lithium-ion batteries [J]. ACS Applied Energy Materials, 2022, 5(5): 5540-5550.DOI: 10.1021/acsaem.1c03469.

[46] Luo H, Zhang X M, Xu C, et al. Constructing a yolk – shell structure SiO*x*/C@C composite for long-life lithium-ion batteries [J]. ACS Applied Energy Materials, 2022, 5(7): 8982-8989. DOI: 10.1021/acsaem.2c01463.

[47] Diaz M, Williams A, McBrayer J D, et al. Effects of silicon anode porosity on capacity retention during calendar aging [J]. Journal of the Electrochemical Society, 2026, 173(9): 090515. DOI: 10.1149/1945-7111/ae6622.

[48] McBRAYER J D. Calendar life of lithium ion batteries containing silicon and the role of solid electrolyte interphase mechanics[D]. Boulder: University of Colorado Boulder, 2022.

[49] Lu W Q, Zhang L H, Qin Y, et al. Calendar and cycle life of lithium-ion batteries containing silicon monoxide anode [J]. Journal of the Electrochemical Society, 2018, 165(10): A2179-A2183. DOI:10.1149/2.0631810jes.

[50] Von Kolzenberg L, Latz A, Horstmann B. Solid – electrolyte interphase during battery cycling: theory of growth regimes [J]. ChemSusChem, 2020, 13(15): 3901-3910. DOI: 10.1002/cssc.202000867.

[51] Philipp M C J, Köbbing L, Karger A, et al. Physics-based modeling of cyclic and calendar aging of LIBs with Si-Gr composite anodes [PP/OL]. V1. arXiv (2026-04-29)[2026-07-19]. https://doi.org/10.48550/arXiv.2604.26545.