

引用格式: 邓聪, 林艳. 退役锂离子电池失效机制研究进展[J]. 中国材料进展, 2024, 43(6): 457-466.

DENG C., LIN Y. Research on Failure Mechanism of Spent Lithium-Ion Batteries[J]. Materials China, 2024, 43(6): 457-466.

特约专栏

## 退役锂离子电池失效机制研究进展

邓 聪<sup>1</sup>, 林 艳<sup>1,2</sup>

(1. 昆明理工大学冶金与能源工程学院, 云南 昆明 650093)

(2. 昆明理工大学 省部共建复杂有色金属资源清洁利用国家重点实验室, 云南 昆明 650093)

**摘 要:** 揭示锂离子电池失效机制, 有助于分析对应的退役锂电材料特性, 从而为“因材施教”优选最经济有效的退役锂离子电池回收路径提供理论支撑, 是构建多策略梯级回收技术体系的重要依据。归纳总结现行研究发现的锂离子电池失效机制, 分类探讨安全失效和性能失效的主要因素, 结合锂电材料失效机制分析失效锂电材料的结构及成分变化, 并基于材料失效特性讨论相应的退役锂电材料回收方法。最后, 针对构建“失效机制-回收策略”互馈的退役锂离子电池多策略协同回收技术体系提出工作设想。

**关键词:** 退役锂离子电池; 失效机制; 安全失效; 性能失效; 回收策略

**中图分类号:** O646. 21; X705 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2024)06-0457-10

## Research on Failure Mechanism of Spent Lithium-Ion Batteries

DENG Cong<sup>1</sup>, LIN Yan<sup>1,2</sup>

(1. Faculty of Metallurgy and Energy Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

(2. State Key Laboratory of Complex Nonferrous Metal Resources Clean Utilization, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

**Abstract:** Revealing the failure mechanisms of lithium-ion batteries is crucial for analyzing the characteristics of spent lithium-ion battery materials, which could provide theoretical support for selecting the most cost-effective and efficient recycling path based on material-specific strategies, forming an important foundation for constructing a multi-strategy cascade recycling technology system. This paper reviews the current research findings on the failure mechanisms of lithium-ion batteries, categorizes and explores the key factors contributing to safety and performance failures, investigates the structural and compositional changes of spent lithium-ion materials in relation to their failure mechanisms, and analyzes corresponding recycling strategies based on spent lithium-ion battery materials' failure characteristics. Based on the failure characteristics of materials, discusses the corresponding recycling methods for spent lithium-ion batteries. Finally, proposes a working hypothesis for the construction of a multi-strategy collaborative recycling technology system for spent lithium-ion batteries that feeds back between failure mechanisms and recycling strategies.

**Key words:** spent lithium-ion battery; failure mechanism; safety failure; performance failure; recycling strategy

### 1 前 言

三元锂离子电池材料因具有能量密度高、自放电率低、无记忆效应、循环性能好和环境相容性好等优点, 广泛应用于新能源汽车和储能元器件<sup>[1]</sup>。三元锂离子电池经过长周期的循环使用后, 其关键部件将不可避免地出现不可逆的损伤。受环境温度、荷电状态 (state of charge, SOC)、充放电倍率、截止电压及放电窗口等因

收稿日期: 2023-05-20 修回日期: 2023-07-09

基金项目: 国家自然科学基金地区基金资助项目 (52164049);

国家重点研发计划项目 (2019YFC1907901)

第一作者: 邓 聪, 男, 1995 年生, 硕士研究生

通讯作者: 林 艳, 女, 1979 年生, 教授, 博士生导师,

Email: yue\_810416@126.com

DOI: 10. 7502/j. issn. 1674-3962. 202305017

素影响,小型储能型锂离子电池的平均寿命为 3~5 a,车载动力锂离子电池的平均寿命为 6~8 a。随着使用年限的增加,锂离子电池的安全稳定性和剩余容量会相应降低,并造成电池不同程度的失效,如锂离子电池在受到撞击时,可能导致电池起火爆炸。据国家应急管理部的数据显示,2023 年全国发生电动汽车火灾事故 3000 余起,着火概率约为 0.03%,而燃油车的年起火率在 0.01%~0.02%,由此可见,新能源汽车的起火率高于传统燃油汽车的年火灾事故率<sup>[2,3]</sup>。其次,随着使用年限的增加,锂离子电池的正负极材料及电解液也会发生相应的劣化,使锂离子电池的容量出现衰减,不能够提供有效的可用容量,导致电池必须强制退役。

随着锂离子电池在电动汽车上的大规模应用,动力锂离子电池将迎来井喷式退役,由于动力锂离子电池富含镍、钴、锰、锂等有色金属,兼具环境污染源和城市矿山源的双重属性,因此开发清洁高效的退役锂离子电池回收技术,既是资源安全供给的现实保障,又是生态文明建设的战略需求。然而现行的退役锂离子电池回收生产线概不考虑退役锂电材料的失效特征,采用“一锅煮”方法进行循环回收,导致锂电材料回收成本高、污染重。因此,围绕“低成本、高效率、低污染、高值化”回收目标,系统研究退役锂离子电池的失效机制和废旧锂电材料的失效特性,基于失效机制与失效程度差异,构建失效模式与回收策略的互馈匹配机制,最终形成多策略梯级协同回收退役锂电材料的技术框架和理论体系,对于实现退役锂电材料低成本、短流程再生利用具有重要的理论价值和现实意义<sup>[4]</sup>。

## 2 锂离子电池失效机制

锂离子电池失效最明显的表现为电池热失控和剩余容量衰减,引发电池性能劣化的原因是多元化的,具体可分为安全失效与性能失效两大类<sup>[5]</sup>。

### 2.1 锂离子电池安全失效

锂离子电池的安全失效是指在使用或充放电过程中出现异常情况,导致电池内部发生失控或不可逆反应,产生严重的热量、气体和压力积累,威胁到电池的稳定性 and 周围环境的安全。锂离子电池安全失效主要包括膨胀变形、胀气、破损漏液、爆炸热失控和内部短路等<sup>[6]</sup>。

通常情况下,热失控是由电解液与正负极材料之间的反应引起的,从而迅速产生大量热量;随着放热反应的进行,电池内部温度和压力开始升高,并最终达到电池无法承受的高温高压水平,引发不可控的热失控甚至爆炸等现象<sup>[7]</sup>。引起热失控的原因有诸多方面,例如外部机械应力导致的内部短路、滥用电器以及电池处于非

正常工作环境如高温环境等热滥用因素<sup>[8,9]</sup>。图 1 展示了几种导致锂离子电池发生热失控的原因。

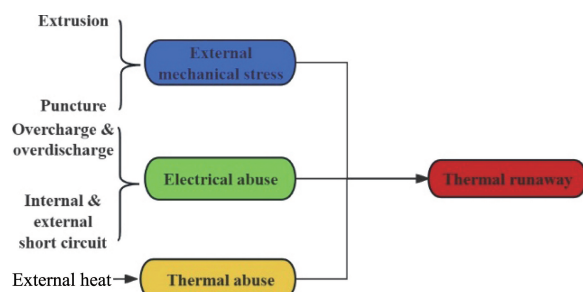


图 1 锂离子电池热失控模式示意图

Fig. 1 Schematic diagram of thermal runaway mode of lithium-ion battery

#### 2.1.1 外部机械应力引起的内部短路失控

对于机械滥用研究,包括但不限于电池挤压、针刺、跌落、振动、机械冲击、模拟碰撞和翻转等条件,其中电池在针刺和挤压条件下引起的热失控被广泛研究<sup>[10]</sup>。动力锂离子电池作为新能源汽车动力源,其工作状态时刻处于动态工况下,Chen 等<sup>[11]</sup>研究探讨了锂离子电池的机械性能和电性能之间的相互作用。通过施加不同类型的冲击载荷来测试电池的响应速度,并发现外力施加会增加电池结构应力,而电池的 SOC 对应力的敏感度较低。此外,压头的形状也对电池的力学行为有显著影响。在相同的冲击率和 SOC 条件下,平头的峰值载荷远大于尖头,在尖头冲击下电池呈现硬短路,在平头冲击下呈现软短路。这表明,接触面积更大的压头可以产生更大的冲击载荷,但并没有降低电池的冲击安全性。因此,任何类型的应力都可能引发锂离子电池的安全隐患,导致火灾等重大事故的发生。如图 2 所示,Finegan 等<sup>[12]</sup>通过电池穿刺实验观察到,对锂离子电池进行不同方向的穿刺,引起热失控的时间存在差异。尤其当以垂直状态进行穿刺时,热失控发生时的温度和传播时间比水平穿刺时响应更快。Hendricks 等<sup>[13]</sup>认为导致热失控的另一种方式是电池外壳的凹陷或挤压,这种方式可能会将应力传递到电极并导致短路。表明在受到外部应力作用时,锂离子电池更容易发生热失控行为。

#### 2.1.2 电滥用

过度充电或电压不稳定等通常被称为锂离子电池的电滥用,这可能导致电池起火或爆炸。为了确保锂离子电池正常工作,必须配备电路保护和充放电管理电路板。如果保护电路发生故障,可能会引发锂离子电池的电滥用故障。在电池过度充电时,正极会释放过多的锂离子并在负极上沉积,与电解质发生反应形成锂枝晶,并诱发破坏性副反应。这些反应会加剧电池热量的生成,并最终导致电池失效<sup>[14]</sup>。

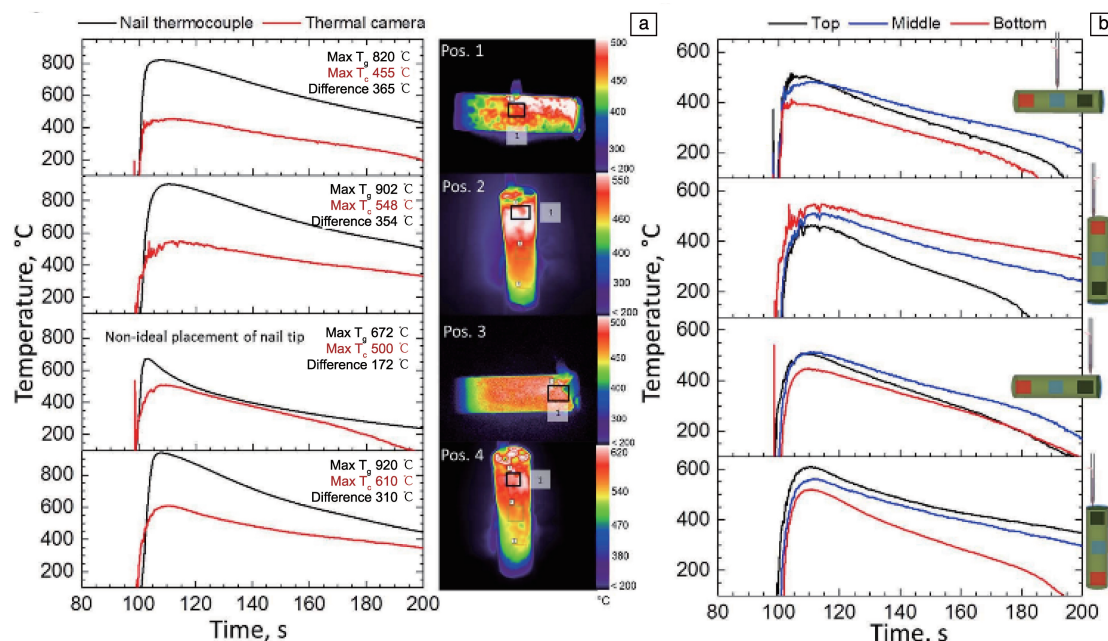


图2 锂离子电池穿刺实验示意图<sup>[12]</sup>: (a) 表面温度分布和测量最高表面温度区域的热力分布图, (b) 穿透过程中在3个纵向位置测量的表面温度图

Fig. 2 Schematic diagram of lithium-ion battery puncture experiment<sup>[12]</sup>: (a) surface temperature distribution and thermal distribution plots of the highest surface temperature regions, (b) surface temperature maps measured at three longitudinal positions during penetration

根据 Li 等<sup>[15]</sup>的研究, 电池过充失效可分为扩张、破裂和燃烧3个阶段。在这个过程中, 温度升高导致锂离子电池内部膨胀。当内部压力达到顶点时, 电池开始破裂。破裂过程起始于电池的爆裂点。燃烧过程可以分为4个阶段: 着火、剧烈燃烧、稳定燃烧和熄灭。燃烧主要释放的气体成分为CO。在过充期间, 由于锂离子不断从正极迁移到负极, 使得正极电位升高, 负极电位降低, 当电压升至4.92 V时, 电解液发生氧化反应<sup>[16]</sup>, 并使得电池温度升高, 当电池温度持续升高时, 会出现裂纹并生成气体直到电池完全破裂。由于电池发生破裂, 锂离子的传输能力变差, 极化电阻增加, 致使电压持续升高。同时, 内部短路造成电池表面温度升高, 嵌入负极的锂离子与有机溶剂反应释放大热量, 使得电池温度进一步上升。随着温度升高, 电极材料和电解质燃烧并释放出大量气体<sup>[17]</sup>。

Qu 等<sup>[18]</sup>研究了快速充电引起锂离子电池退化的原因, 发现随着工作温度升高, 电池容量衰减最重要的影响因素逐渐从负极锂的沉积转变为固体电解质界面(solid electrolyte interface, SEI)的生长。虽然较高的工作温度可以缓解电池在较高倍率下的容量衰减, 但在较低倍率下, 容量衰减仍会加速。电池快速充电引起的退化表现为电极材料宏观脱离、电极颗粒微观开裂、SEI膜过度生长、负极镀锂以及层状材料晶体结构变化等。Liu 等<sup>[19]</sup>研究探讨了过充状态下镍钴锰酸锂(lithium-nickel-

cobalt-manganese-oxide, NCM) 电池的热稳定性和容量衰退情况。研究结果显示, 过充并不会对电池容量衰减产生显著影响, 但会造成电池放热反应起始温度、热失控温度和最大热失控温度的降低, 从而导致电池的热稳定性变差, 如图3所示。Xie 等<sup>[20]</sup>通过对 NCM523 锂离子电池进行实验研究, 探讨了过充电对电池电化学性能和热稳定性的影响。实验中采用外部热源进行加热, 并将过充截止电压设定为4.8 V, 以研究不同过充循环条件下的热安全性和内部电化学演变机制。研究结果表明, 在初始循环次数为1时, 电池状态没有显著变化。然而随

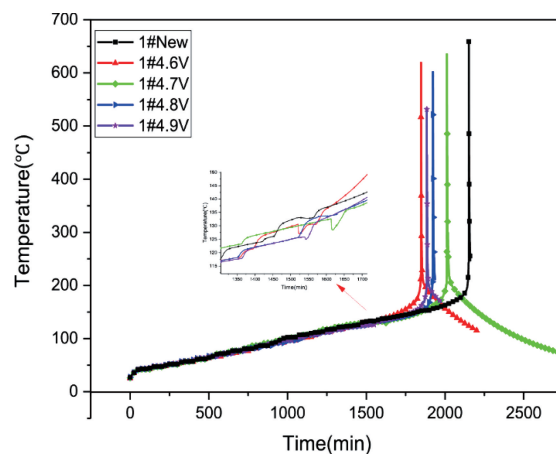


图3 不同充电电压下热失控时间与起始温度关系图<sup>[19]</sup>

Fig. 3 Relationship between thermal runaway time and initial temperature at different charging voltages<sup>[19]</sup>



着循环次数的增加, 电池容量表现出明显损失, 同时可观察到正极材料受损和副反应的发生。当过充达到一定程度时, 电池容量开始急剧下降, 过充循环会加速电极材料的损坏和副反应的发生, 导致锂离子传输通道堵塞, 电阻急剧增加。这些变化加剧了电解液的消耗, 导致加热过程中电池内部气压降低, 电池安全阀打开时间延迟。此外, 电解液消耗和 SEI 界面层的生成还会产生可燃气体, 进一步降低电池的热稳定性。

Ouyang 等<sup>[21]</sup>对不同容量的锂离子电池在过充/过放状态下的敏感性进行了研究。实验选取标称容量为 2100 和 3000 mAh 的电池进行测试, 随着容量的增加, 电池在过充循环中表现出更为严重的退化行为, 尤其是高标称容量的电池对过充条件更加敏感。电池退化行为表现为以下几个方面: 随着过充循环的进行, 充电和放电电压曲线都明显偏移; 同时, 电池表面温度曲线稳步向左移动, 升温幅度逐渐上升, 表明电池充放电能力下降, 发生热性能恶化。此外, 在过充循环后的 EIS 图谱中可以分析得出, 电池内阻包括欧姆阻抗、SEI 层阻抗和电荷转移阻抗都会增加。不同容量锂离子电池的阻抗变化如图 4 所示。

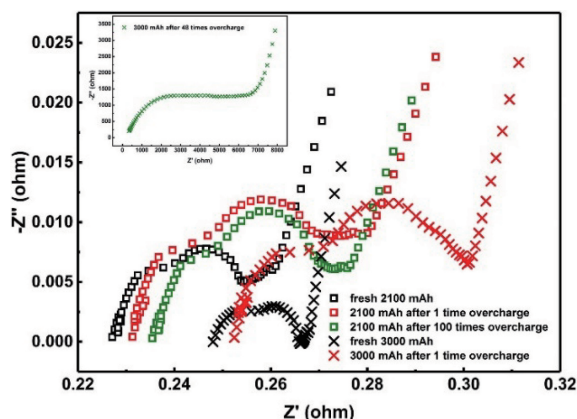
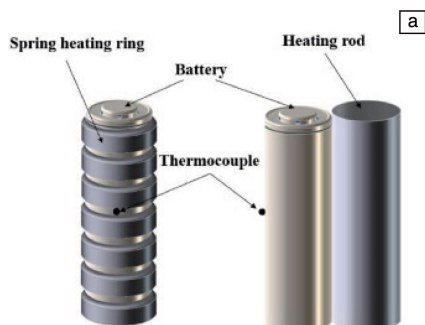
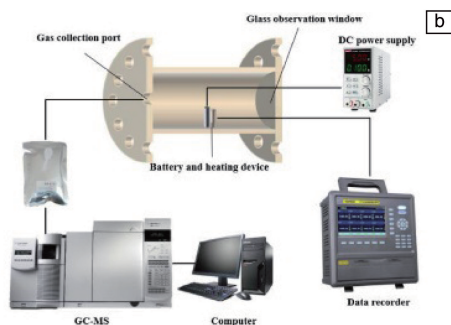


图 4 不同容量锂离子电池在过充/过放状态下阻抗变化情况<sup>[21]</sup>

Fig. 4 Impedance changes of lithium-ion batteries with different capacities under overcharge/overdischarge condition<sup>[21]</sup>



Connection diagram of heating device and battery



Schematic diagram of experimental procedure

图 6 不同加热方式(a)和加热方式数据采集系统(b)示意图<sup>[23]</sup>

Fig. 6 Schematic diagram of different heating modes (a) and data collection of heating modes (b)<sup>[23]</sup>

### 2.1.3 外部热滥用

锂离子电池的工作需要在适宜的温度环境下进行。温度对于电池的安全性至关重要, 与锂离子电池的热失控和温度超限密切相关。Larsson 等<sup>[22]</sup>通过外部加热实验研究了外部热滥用对锂离子电池热失控的影响。在满电状态下, 对 18650 型锂离子电池进行了测试, 当外源温度升至 220 °C 时, 电池开始起火并监测到压力波动, 导致电池温度迅速上升。此时电池表面最高平均温度达到 743 °C, 高于铝的熔化温度 660 °C, 这意味着电池内部温度可能更高。如图 5 所示, 在热失控发生时, 由于内部压力过大, 燃烧的电解液会从电池破损处喷出。



图 5 热失控时电解液喷出现象<sup>[22]</sup>

Fig. 5 Phenogram of electrolyte ejection under thermal runaway<sup>[22]</sup>

Zhang 等<sup>[23]</sup>研究了不同外部加热方式对锂离子电池热失控的影响(图 6), 通过 2 种不同的加热方式模拟锂离子电池受热时的热失控现象, 采用弹簧加热环和圆柱形加热棒对不同 SOC 的锂离子电池进行加热。结果表明, 随着 SOC 的增加, 锂离子电池的热失控现象急剧增加。在相同 SOC 下, 由于弹簧加热线圈的传热效率更高, 因此电池内部加热更均匀, 这导致引发热失控的起始温度比使用圆柱形加热棒时更低。此外, 2 种加热方式在 30% SOC 和 50% SOC 状态下, 电池均无燃烧现象产生, 但 50% SOC 的电池发生热失控时, 排气现象更为明显。对于 70% SOC 和 100% SOC 的电池, 在 2 种加



热方式下均出现热失控并引发燃烧现象。弹簧加热环加热的电池在热失控过程中出现了2次喷射火花,而加热棒加热70% SOC的电池在热失控过程中未出现喷射火花。在相同SOC下,加热棒加热的100% SOC的电池的火焰高度和持续时间都低于弹簧加热线圈加热的电池。这说明,不同热传导方式的锂离子电池热失控时的起始温度有较大的差异,且热失控行为会随着SOC的增加而变得更加强烈,这是因为SOC的增加使电池内部的化学反应更为激烈,会释放出更多的可燃气体。通过对锂离子电池加热方式的研究,可以为锂离子电池在低温状态下的加热方案设计提供可靠的参考。

## 2.2 锂离子电池性能失效

锂离子电池性能失效是指由某些特定的本质原因导致电池性能衰减或使用性能异常,电池性能失效的主观表现是容量衰减和循环寿命的“跳水”,主要以正极材料、负极材料、集流体以及电解质失效为主<sup>[24]</sup>。

### 2.2.1 正极材料失效

正极材料的失效模式主要分为2类:一是由于活性材料本身物理变化引起的失效,包括活性颗粒的破碎和细化、晶体结构的改变以及金属离子的溶解;另一类是由于界面反应引起的失效,其中包括集流体的腐蚀、粘结剂失效以及SEI正极膜的变化。实际情况中,正极失效模式可能是由单一机制引起,也可能是几种失效模式的协同作用。图7展示了锂离子电池性能失效常见模式。

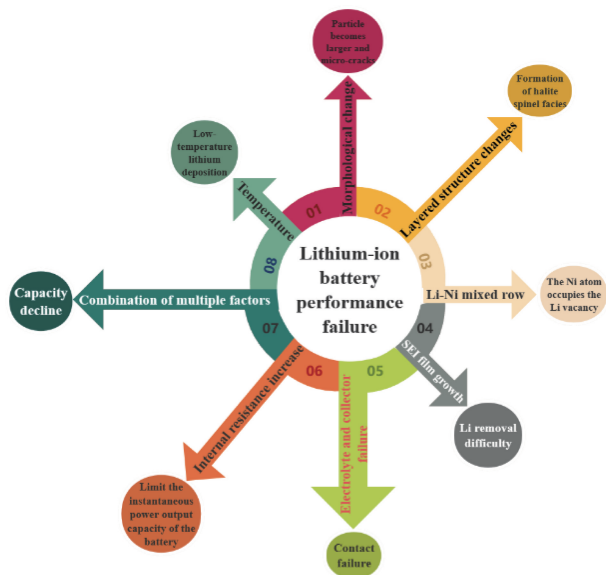


图7 锂离子电池性能失效示意图

Fig.7 Schematic diagram of lithium-ion battery performance failure

以三元锂离子电池为例,三元锂离子电池具有 $\alpha$ - $\text{NaFeO}_2$ 结构,为典型的层状结构,三元锂离子电池材料按照分类可以分为单晶型和多晶型<sup>[25]</sup>。不论是哪种类

型的电池材料,在长周期循环后都会出现容量衰减现象。通过SEM对退役锂电池正极材料截面分析发现,三元多晶正极材料在循环后会出现结构变化,主要是正极表面出现微裂纹和颗粒破碎(图8)。随着循环次数的增加,正极材料颗粒破裂程度加剧,导致内部活性锂传输路径变长,引发颗粒间电接触失效<sup>[26]</sup>。由于活性锂传输通道的延长,锂离子无法在正、负极之间正常脱出和嵌入,微裂纹将进一步延伸扩展,并加剧电解液对正极材料的侵蚀作用,最终造成锂离子电池剩余容量和循环寿命的降低<sup>[27]</sup>。因此类失效机制而退役的锂电正极材料由于电解液对正极材料的腐蚀和破坏比较严重而无法进行物理再生,只能通过化学法进行回收。

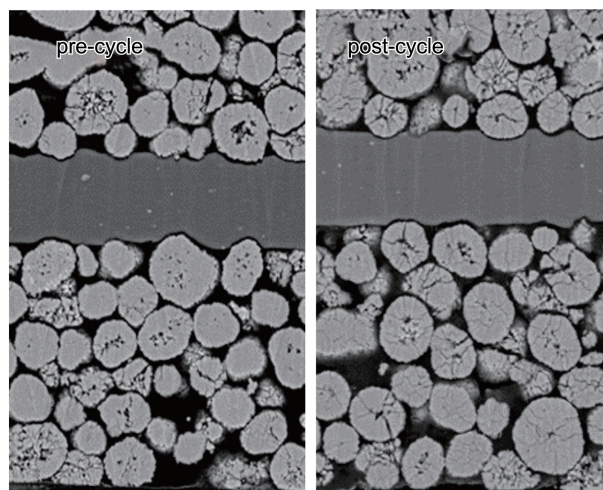


图8 三元锂离子电池循环前后正极材料对比<sup>[26]</sup>

Fig.8 Comparison of cathode materials before and after the cycle of ternary lithium-ion battery<sup>[26]</sup>

锂离子电池的工作时间对正极材料的形貌也有比较明显的影响,随着循环次数的增加,锂离子电池正极材料的形貌会发生改变,通过对长期服役的锂离子电池正极形貌的观察可知(图9),虽然正极材料颗粒基本完整,但是颗粒出现了明显的增大和形变,通过进一步观察发现,正极材料颗粒的内部结构出现了微裂纹,使得锂离子动力学过程减弱,导致可脱嵌的锂减少,因此电池容量出现了衰减。

经过充放电循环,锂离子电池结构也会发生相应的变化,三元锂离子电池将由层状结构向尖晶石或岩盐相结构转变<sup>[28]</sup>。Shi等<sup>[29]</sup>通过SEM和TEM研究了循环后三元正极材料的形貌和结构,研究表明,原始的NCM正极颗粒仅呈现层状斜方体结构。相比之下,循环后的正极颗粒不仅保留了层状结构,而且在其表面区域观察到了尖晶石相的形成,这可能是由于正极颗粒缺失锂离子所导致。这种正极材料的结构转变,将引发材料结构坍

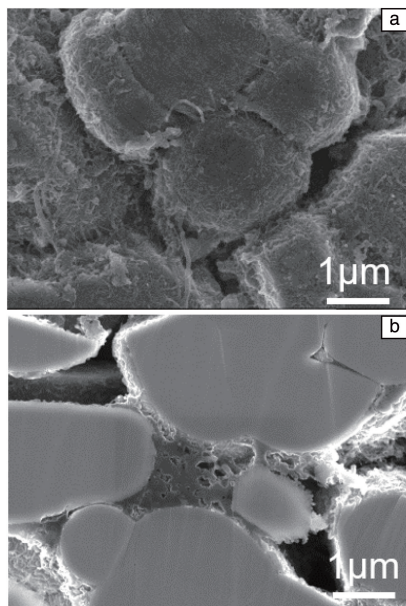


图 9 长期循环后的正极材料形貌: (a) 颗粒表面, (b) 颗粒截面  
Fig. 9 Morphology of cathode material after long-term cycle: (a) particle surface, (b) particle cross-section

塌, 阻碍锂离子的传输, 从而造成明显的容量衰减和循环寿命缩短。NCM 正极材料由 Ni-Co-Mn 过渡金属元素组成, 过渡金属元素的溶解以及 Li-Ni 混排现象也会导致锂离子电池容量的衰减和循环寿命的减少<sup>[30]</sup>。Guo 等<sup>[31]</sup>

通过 XRD 分析发现, 电池在充电过程中会发生过渡金属离子与锂离子的交换, 进而导致阳离子混排, 使层状结构紊乱。在放电阶段, 无序的过渡金属离子占据锂空位使电池放电能力下降, 循环性能下降。由  $I(003)/I(104)$  比值的减小可知, NCM 层状结构中锂离子的位置被过渡金属离子占据, 阳离子混排程度加剧, 导致电池容量以及循环性能变差<sup>[32]</sup>。对于仅仅由于缺失锂离子而造成相转变的退役正极材料, 可通过补加锂元素的物理法进行修复, 即可实现正极材料的再生。

正极材料中过渡金属元素的价态对锂离子电池的循环性能和容量保持率也有重要影响, 尤其是 Ni 和 Mn 元素的价态对电池容量保持率的影响特别显著。图 10 为正常三元锂电正极材料与退役三元锂电材料中过渡金属元素的价态分布示意图, 在正常的正极材料中,  $\text{Ni}^{2+}$  和  $\text{Ni}^{3+}$  的比例分别为 60.2% 和 39.8%,  $\text{Mn}^{4+}$  和  $\text{Mn}^{3+}$  的比例分别为 95.2% 和 4.8%。而经过长周期服役后, 正极材料中的不同价态过渡金属元素比例将发生变化, 低价态的  $\text{Ni}^{2+}$  和  $\text{Mn}^{3+}$  离子增多, 由于  $\text{Ni}^{2+}$  与锂离子的原子尺寸很接近, 当体系中出现较多的  $\text{Ni}^{2+}$  时, 容易产生 Li-Ni 混排现象。此外,  $\text{Mn}^{3+}$  的出现会降低三元锂电正极材料的结构支撑度, 引起结构不稳定, 随着循环的进行, 最终易引发材料结构坍塌<sup>[33]</sup>。对于因过渡元素价态变化而引发容量衰减的退役锂电材料, 可通过氧化原位再生实现正极材料的修复。

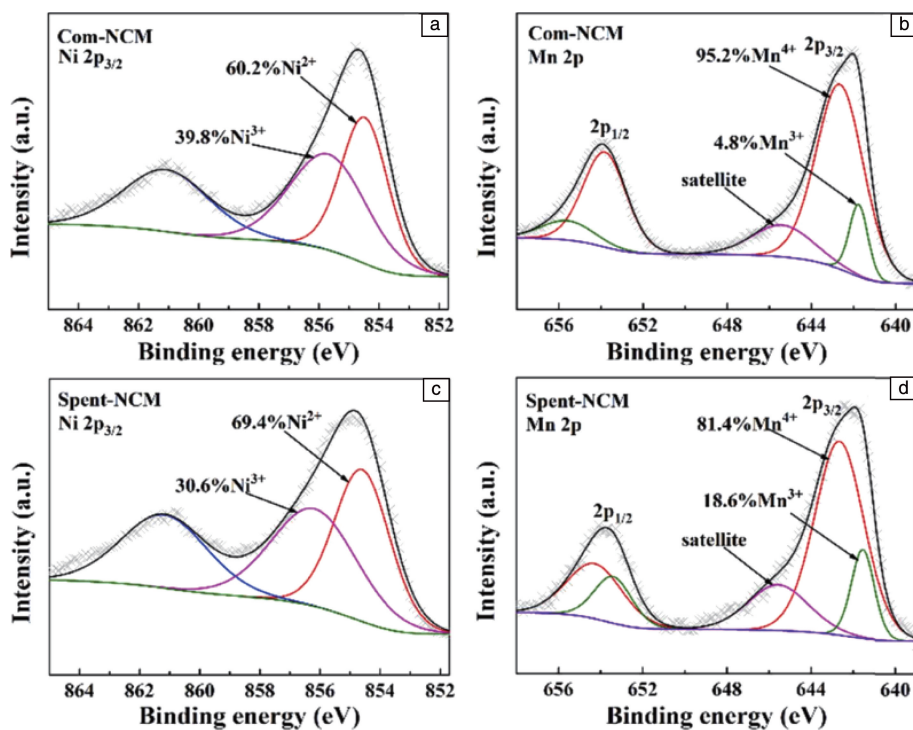


图 10 正常(a, b)与退役(c, d)三元锂电正极材料中过渡金属元素的价态变化情况对比<sup>[33]</sup>

Fig. 10 Comparison of the valence of transition metal elements in normal (a, b) and spent (c, d) ternary lithium-ion materials<sup>[33]</sup>







### 2.2.3 电解质与集流体失效

正负极材料附着在铝箔和铜箔上并浸没在电解液中,正负极材料将会与电解液发生交互作用,可能会导致与电解液界面接触的正负极材料在充放电过程中发生接触浸蚀反应<sup>[39]</sup>。现有锂离子电池的集流体一般会经过酸化、涂覆防腐涂层、涂覆导电涂层等预处理,以提高其附着能力和减少腐蚀速率。由于采取了上述防护措施,集流体腐蚀所引发的电池内阻增加和容量衰减等锂电失效问题的影响被显著降低。这些措施有效降低了电池性能下降的风险,延长了电池的使用寿命。

在电池充放电过程中,正极材料经过多次体积收缩/膨胀变化后,极易在活性物质与集流体接触界面形成机械应力集中,产生微裂纹,此时粘接剂也可能脱落,正极活性物质与集流体间失去有效接触,使电池电化学性能显著降低,这一失效现象在长周期服役后的退役三元正极材料中较为常见<sup>[40, 41]</sup>。对于已发生极片脱粉的退役锂离子电池,一般正极材料和负极材料受电解质腐蚀和污染均较为严重,出于对再生锂电材料的安全考虑,不采用物理法修复,建议采用化学法回收。

### 2.2.4 内阻变化

锂离子电池的循环、充放电会导致内阻增加,内阻的增加受温度、放电深度等多种因素影响。内阻增加会限制电池瞬间输出功率。电池内阻主要包括交流电阻、SEI 界面电阻、化学反应相关的电荷转移过程电阻以及与扩散过程相关的电阻。因此,在使用锂离子电池时需要控制使用工况以延缓电池老化过程所造成的内阻增加,

确保电池的性能稳定和寿命长久<sup>[42, 43]</sup>。Barcellona 等<sup>[44]</sup>分析了不同老化条件下内阻随温度和 SOC 的变化规律,在 8 种不同的测试温度下对电池内阻进行了测试,测试温度分别为 20.0, 22.5, 25.0, 27.5, 30.0, 33.5, 38.0 和 46.0 °C;同时,在每个测试温度下,电池选取 5 个不同的 SOC 水平,包括 100% SOC、75% SOC、50% SOC、25% SOC 和 0% SOC。根据测试结果可知,随着循环进行,电池的交流电阻和低频电阻均会增加,但在不同温度和 SOC 下,变化幅度有所不同,在较低温度下,内阻增加幅度更大。通过化学分析发现,在较高温度下,更好的离子迁移速率可延缓电池内阻的增加。Zubaidi 等<sup>[45]</sup>对 100% SOC 状态下的锂离子电池进行了 100~800 次的循环,结果如图 14 所示。研究结果发现,随着循环次数的增加,在阻抗图谱右侧低频区域, EIS 曲线向着内阻增大的方向移动。内阻增大的原因主要包括电解液电阻、界面电阻、电荷转移电阻和双层电容电阻的增加,如:电解液浓度降低、电解液粘度增加、电解液干涸、电解液分解;SEI 层的形成与增厚、电极材料结构变化;电极反应动力学变慢、电极表面活性位点减少;电极表面状态变化、电解液/电极界面不稳定等。且随着循环次数的增多,欧姆电阻也会随之增加,这可能与负极 SEI 膜的生成和正极活性材料的降解有关。这些因素是导致锂离子电池容量下降的主要原因。从以上分析可以看出,内阻增加的原因是多方面的,因此需要根据内阻增加幅度,结合 EIS 曲线特征分析,确定具体的失效机制从而采取对应的回收策略。

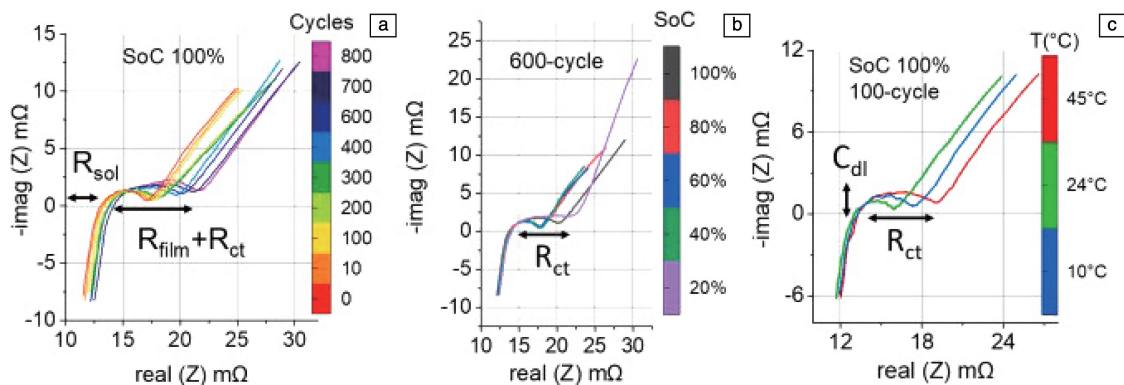


图 14 相同 SOC 下不同循环条件阻抗变化示意图<sup>[45]</sup>

Fig. 14 Schematic diagram of impedance changes under different cycle conditions at the same SOC<sup>[45]</sup>

## 3 结 语

本文综述了锂离子电池不同失效机制,分类总结了引起锂离子电池失效的主要因素,结合锂电材料失效机制探讨了失效锂电材料的结构及成分变化,并分析了相

应的退役锂电材料回收方法。针对构建“失效机制-回收策略”互馈的退役锂离子电池梯级回收技术体系,提出以下几点工作设想。

(1) 基于锂离子电池失效机制,系统研究退役锂电材料宏观电化学特性和内部结构劣化的对应关系,建立

相应数据库, 开发适用于退役锂离子电池(容量衰减率 $\geq 30\%$ )的快筛快选技术和性能评价方法。

(2) 针对不同类型的退役动力锂离子电池, 在深入探究其失效机理及再生修复特性的基础上, 有针对性地研发并完善相应的再生修复及回收技术, 以提高修复效率和降低回收成本。

(3) 针对原料中过渡金属价态变化导致无法进行物理修复再生的退役锂电正极材料, 应进一步深入探讨再生正极材料元素价态控制技术, 通过调控关键元素价态实现更好的修复再生效果。

(4) 基于退役锂离子电池的失效机制, 优先考虑经济高效的回收策略。应综合考虑再生材料的安全性能、回收技术的环保经济性、回收工艺的系统稳定性, 应系统开展环境风险评估和循环经济模式优化, 以最大限度地发挥废旧锂离子电池再生利用的生态、环保和经济优势。

#### 参考文献 References

- [1] 王影, 和保佳, 邢彦锋, 等. 稀有金属材料与工程[J], 2023, 52(9): 3295–3301.  
WANG Y, HE B J, XING Y F, *et al.* Rare Metal Materials and Engineering[J], 2023, 52(9): 3295–3301.
- [2] MAO B, CHEN H, CUI Z, *et al.* International Journal of Heat and Mass Transfer[J], 2018, 122: 1103–1115.
- [3] LI J, DOWNIE L E, MA L, *et al.* Journal of the Electrochemical Society[J], 2015, 162(7): 1401–1408.
- [4] LIU Y, LIU M. International Journal of Hydrogen Energy[J], 2017, 42(29): 18189–18195.
- [5] KALIAPERUMAL M, DHARANENDRAKUMAR M S, PRASANNA S, *et al.* Materials (Basel)[J], 2021, 14(19): 5676.
- [6] CHEN Y, KANG Y, ZHAO Y, *et al.* Journal of Energy Chemistry[J], 2021, 59: 83–99.
- [7] 吕媛媛, 秦剑峰, 宋杨, 等. 中国口岸科学技术[J], 2020(5): 62–68.  
LV Y Y, QIN J F, SONG Y, *et al.* Port Science and Technology in China[J], 2020(5): 62–68.
- [8] LI W X, JIE Y H, CHEN Y, *et al.* Nano Research[J], 2023, 16: 8417–8424.
- [9] KIM J Y, KIM J Y, KIM Y J, *et al.* Materials (Basel)[J], 2022, 15(16): 5557.
- [10] CHEN Y, SANTHANAGOPALAN S, BABU V, *et al.* Composite Structures[J], 2019, 218: 50–59.
- [11] CHEN X, WANG T, ZHANG Y, *et al.* International Journal of Energy Research[J], 2019, 43(13): 7421–7432.
- [12] FINEGAN D P, TJADEN B, HEENAN T, *et al.* Journal of the Electrochemical Society[J], 2017, 164(13): 3285–3291.
- [13] HENDRICKS C, WILLIARD N, MATHEW S, *et al.* Journal of Power Sources[J], 2015, 297: 113–120.
- [14] DONG P, LIU Z, WU P, *et al.* Journal of the Electrochemical Society[J], 2021, 168(9): 090529.
- [15] LI Y, LIU X, WANG L, *et al.* Nano Energy[J], 2021, 85: 105878.
- [16] REN D, FENG X, LU L, *et al.* Applied Energy[J], 2019, 250: 323–332.
- [17] HUANG X, XUE J, XIAO M, *et al.* Energy Storage Materials[J], 2020, 30: 87–97.
- [18] QU J G, JIANG Z Y, ZHANG J F. Journal of Energy Storage[J], 2022, 52: 104811.
- [19] LIU J, DUAN Q, FENG L, *et al.* Journal of Energy Storage[J], 2020, 29: 101397.
- [20] XIE S, GONG Y, PING X, *et al.* Journal of Energy Storage[J], 2022, 46: 103829.
- [21] OUYANG D X, WENG J, CHEN M, *et al.* Journal of Energy Storage[J], 2018, 8: 33414–33424.
- [22] LARSSON F, MELLANDER B E. Journal of the Electrochemical Society[J], 2014, 161(10): 1611–1617.
- [23] ZHANG Q, LIU T, WANG Q. Journal of Energy Storage[J], 2021, 42: 103063.
- [24] JHA V, KRISHNAMURTHY B. Ionics[J], 2022, 28(8): 3661–3670.
- [25] 王宏伟, 陶自强, 付艳玲, 等. 锂离子电池老化特性与失效分析研究[M]. 北京: 中国检验检疫科学研究院, 2019.  
WANG H W, TAO Z Q, FU Y L, *et al.* Aging Characteristics and Failure Analysis of Lithium-Ion Power Batteries[M]. Beijing: China Academy of Inspection and Quarantine, 2019.
- [26] HE W, GUO W, WU H, *et al.* Advanced Materials[J], 2021, 33(50): e2005937.
- [27] 王其钰, 李泓. 新能源科技[J], 2021(11): 15–19.  
WANG Q Y, LI H. New Energy Technology[J], 2021(11): 15–19.
- [28] LIU X, WU Z, STOLIAROV S I, *et al.* Fire Safety Journal[J], 2016, 85: 10–22.
- [29] SHI Y, CHEN G, LIU F, *et al.* ACS Energy Letters[J], 2018, 3(7): 1683–1692.
- [30] FATH J P, DRAGICEVIC D, BITTEL L, *et al.* Journal of Energy Storage[J], 2019, 25: 100813.
- [31] GUO F, CHEN W, YANG Z, *et al.* Synthetic Metals[J], 2019, 258: 116216.
- [32] REFLY S, FLOWER O, MAYANGSARI T R, *et al.* Materials Today: Proceedings[J], 2021, 44: 3378–3380.
- [33] CHEN X, FENG Y, ZHANG S, *et al.* Journal of Alloys and Compounds[J], 2022, 900: 163308.
- [34] LIU Y, XIE J. Journal of the Electrochemical Society[J], 2015, 162(10): 2208–2217.
- [35] SARKAR A, NLEBEDIM I C, SHROTRIYA P. Journal of Power Sources[J], 2021, 502: 229145.
- [36] ZHANG Q, LI X, DU Z, *et al.* Journal of Energy Storage[J], 2021, 40: 102743.
- [37] WANG S, HU C, YU R, *et al.* RSC Advances[J], 2022, 12(32): 20755–20761.
- [38] MANDLI A R, KAUSHIK A, PATIL R S, *et al.* International Journal

- of Energy Research[J], 2019, 43(6): 2044–2056.
- [39] ZHU G, KONG C, WANG J V, *et al.* Electrochimica Acta[J], 2023, 438: 141461.
- [40] HANF L, DIEHL M, KEMPER L S, *et al.* Electrophoresis[J], 2020, 41(18/19): 1568–1575.
- [41] ZHU Y, XIE J, PEI A, *et al.* Nature Communications[J], 2019, 10(1): 2067.
- [42] GUHA A, PATRA A. IEEE Transactions on Transportation Electrification[J], 2018, 4(1): 135–146.
- [43] CHANG L, MA C, ZHANG Y, *et al.* Journal of Energy Storage[J], 2022, 55: 105539.
- [44] BARCELLONA S, COLNAGO S, DOTELLI G, *et al.* Journal of Energy Storage[J], 2022, 50: 104658.
- [45] ZUBAIDI R, LEITNER M, ALIC I, *et al.* Journal of Power Sources[J], 2021, 512: 230459.
- (编辑 费蒙飞)



专栏特约编辑周 涛



特约撰稿人林 艳



特约撰稿人李佳峰



特约撰稿人陈湘萍



特约撰稿人张佳峰

**周 涛:**男, 1963 年生, 二级教授, 博士生导师, 中南大学化学化工学院粉体技术研究所副所长。长期从事废旧锂电池综合绿色回收利用、多相流与流态化反应器等方面的研究。现为中国颗粒学会理事, 中国颗粒学会流态化专业委员会副主任。主持国家自然科学基金 5 项、教育部博士点基金 1 项, 中日 NSFC-JSPS 合作项目 1 项以及多项企业合作项目。出版专著 1 部, 主编专业特色教材 2 部。已发表高水平论文 200 多篇, 获得国家发明专利授权 12 项。获中国石油和化学工业联合会一等奖、中科院自然科学奖一等奖各 1 次、湖南省自然科学二等奖 1 次。

**林 艳:**女, 1979 年生, 工学博士, 昆明理工大学冶金与能源工程

学院教授, 博士生导师。主要研究方向为金属电沉积绿色节能技术和冶金大宗固废资源化清洁回收利用。现任云南省中老能矿分析与技术创新国际联合研发中心主任, 云南省铝电解固废协同处理及利用工程研究中心副主任。主持国家重点研发计划课题、国家自然科学基金青年基金和地区基金、云南省国际合作专项、企业横向课题等科研项目 27 项, 出版专著 1 部, 发表学术论文 30 余篇, 授权专利 21 件。获第七届、第八届国家高等教育教学成果二等奖 2 项、第五届全国有色金属优秀青年科技奖、云南省技术发明一等奖、中国有色金属工业科技进步一等奖和二等奖、中国循环经济科学技术奖一等奖等国家及省部级奖励。

**李佳峰:**男, 1992 年生, 博士, 中国矿业大学矿业工程学院讲师, 硕士生导师。长期从事生物冶金、溶浸开采、固废资源化回收利用等方面的研究。循环经济科技创新青年优秀工作者、全国冶金矿产固废资源化优秀青年、中国矿业大学“启航计划”入选者。主持/参与国家自然科学基金、国家重点研发计划、国家重点实验室开放基金、江苏省自然科学基金等科研项目 10 项, 在 *Journal of Cleaner Production*, *Environmental Research*, *Hydrometallurgy* 等 SCI 源学术期刊发表论文近 20 篇, 申请/授权国家发明专利 8 项。

**陈湘萍:**男, 1987 年生, 博士, 湖南师范大学教授, 博士生导师。长期从事新能源锂离子

电池回收与循环利用的研究。以第一作者/通讯作者在 *Chemical Engineering Journal*, *Green Chemistry*, *Journal of Hazardous Materials* 等期刊发表学术论文 40 余篇, 在 *Springer-Nature* 合著专著 1 部; 授权国家发明专利 5 项, 转让 1 项; 承担国家级项目 (3 项)、省部级项目、横向课题项目等 10 余项。现任巴塞尔公约亚太区域中心化学品和废物环境管理智库专家、中国有色金属学会环保分会委员等, 兼任 *Circular Economy*, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, *Journal of Central South University* 等期刊编委/青年编委。

**张佳峰:**男, 1984 年生, 博士, 化学工程与工艺博士后, 中南大学冶金与环境学院特聘教

授, 博士生导师, 主持国家优秀青年基金项目。在锂离子电池回收, 磷酸铁锂, 三元材料及前驱体产业化方面具有丰富的经验。主持/参与国家级及省部级项目 10 余项, 其中主持国家自然科学基金优秀青年基金、面上以及青年基金项目各 1 项, 参与国家自然科学基金项目 3 项, 主持中国博士后基金面上项目一等资助 1 项, 主持横向产业化项目多项。曾获得中国有色金属工业协会科技进步一等奖 2 项, 湖南省自然科学二等奖和湖南省科学技术创新团队奖各 1 项。在 *Nature Communications*, *Advanced Energy Materials*, *Advanced Functional Materials* 等国内外期刊发表学术论文 100 余篇, 授权国家发明专利 100 余项。