

锂离子电池失效机理综述

李佩泫^{1,2}, 张丽霞^{1,2}, 冯武彤^{1,2}, 洪俊^{1,2}, 吴晓飞²

(1. 西安西电电力系统有限公司, 西安 710077; 2. 西安西电数字科技有限公司, 西安 710077)

摘要: 锂离子电池作为一种重要的能量存储设备,在电力系统调节、可再生能源利用以及电动交通等领域具有关键地位。针对在长期使用过程中,锂离子电池可能会出现各种失效现象,导致性能下降、寿命缩短,并具有潜在引发安全隐患的问题。本文综合评述了锂离子电池常见的失效形式及其对应的失效机理,包括结构损伤、电解质降解以及热失控等方面。对未来优化锂离子电池性能进行展望,旨在为储能锂电池失效分析技术的进一步发展提供积极推动。

关键词: 锂离子电池; 容量衰减; 失效形式; 失效机理; 失效分析

Review on Failure Mechanism of Lithium-ion Battery

LI Peixuan^{1,2}, ZHANG Lixia^{1,2}, FENG Wutong^{1,2}, HONG Jun^{1,2}, WU Xiaofei²

(1. Xi'an XD Power Systems Co., Ltd., Xi'an 710077, China;

2. Xi'an XD Digital Technology Co., Ltd., Xi'an 710077, China)

Abstract: Lithium-ion battery, as a kind of important energy storage device, plays a crucial role in such fields as power system regulation, utilization of renewable energy and electric transportation. In view of such problems of the lithium-ion battery as various failure phenomena, leading to performance degradation, shortened lifespan, and potential safety hazards during the long term application period, in this paper the common failure mode and its corresponding failure mechanism of the lithium-ion battery, including the aspects of including structural damage, electrolyte degradation, and thermal runaway, is comprehensively described. The performance optimization of the lithium-ion battery in the future is forecasted, aiming to provide positive impetus for the further development of failure analysis technology for energy storage lithium-ion battery.

Keywords: lithium-ion battery; capacity attenuation; failure mode; failure mechanism; failure analysis

0 引言

锂离子电池是一种充电电池^[1-3]。自20世纪90年代初问世以来,锂离子电池已经成为了许多电子设备、电动车辆和储能系统中的主要能量来源。他们以高能量密度、长寿命和低自放电率等特点而闻名,因此在现代社会中发挥着重要作用,是当前充电电池的主流发展方向^[4-6]。然而,随着长期使用,锂离子电池可能会出现各种失效现象,导致性能下降、寿命缩短,并具有潜在引发安全隐患的问题。因此,深入研究储能用锂离子电池的失效机理对于提升其性能、延长寿命以及确保安全具有重要意义^[7-9]。

本文综合评述了锂离子电池常见的失效形式及其对应的失效机理^[10-14],包括结构损伤、电解质降

解以及热失控等方面^[15-19]。并对未来优化锂离子电池性能进行展望,旨在推动储能锂电池失效分析技术的进一步发展。

1 锂离子电池基本结构和工作原理

锂离子电池基本结构图见图1。锂离子电池由正极、负极、电解质和隔膜等组成^[7,10]。正极包括正极集流体和正极材料,负极包括负极集流体和负极材料。正极材料通常为锂离子储存材料(如氧化钴、氧化镍、磷酸铁锂与钴酸锂等),这些材料能够吸收和释放锂离子,是电池的主要储能部分;负极材料通常为碳材料(如石墨),在充电过程中,锂离子从正极通过电解质移动到负极,被碳材料吸收储存;集流体能承载活性物质,而且还可以将电极活性物质

产生的电流汇集并输出。电解质一般为有机溶剂与锂盐的混合物,能够使锂离子在正负极之间移动,并阻止正负极之间的直接接触。隔膜通常由聚合物材料构成,具有良好的离子导电性和电子隔离性。

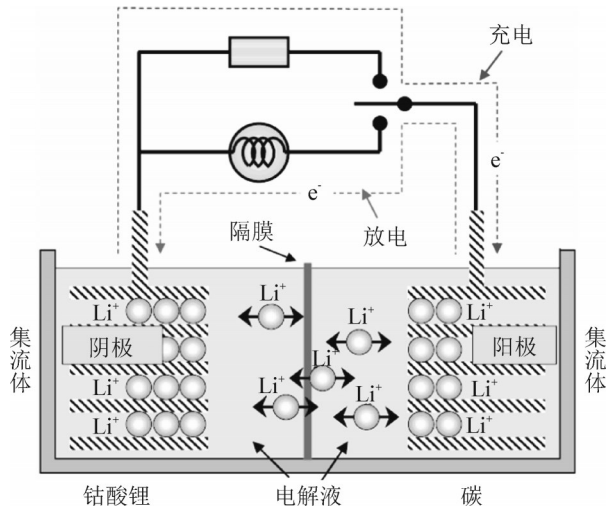


图1 锂离子电池结构图^[7]
Fig. 1 Structural diagram of lithium-ion battery^[7]

锂离子电池的充电过程,主要是外部电源向电池提供电流,导致正极材料中的锂离子被氧化并向

负极移动。同时,负极材料中的碳结构吸收并储存锂离子。在这个过程中,电解质中的阴离子移动以维持电中性。在放电过程中,电池不再接受外部电源供应,而是向外部释放储存的能量。在这个过程中,储存在负极中的锂离子向正极移动,同时释放电子。这些电子在电路中流动,产生电流供给外部设备,而锂离子则在正极材料中还原。因此,放电过程是通过锂离子在正负极之间的迁移完成的^[7,20]。

2 锂离子电池失效形式及机理

2.1 结构损伤

微观结构变化:在锂离子电池的充放电过程中,正负极材料承受着周期性的体积变化,这是由于锂离子在充电时嵌入正极材料中,而在放电时从正极材料中释放出来,导致了材料体积的膨胀和收缩。具体来说,在充电过程中,正极材料晶格会随着锂离子的嵌入而扩张,而在放电过程中,正极材料晶格会收缩。这种周期性的体积变化会对正负极材料的微观结构产生重大影响^[21-22]。本文以FeTiO₃电极在各个电位下的透射电镜低分辨图、多晶选区衍射图以及对应的高分辨物相图变化为例来分析锂离子电池微观结构变化,见图2。

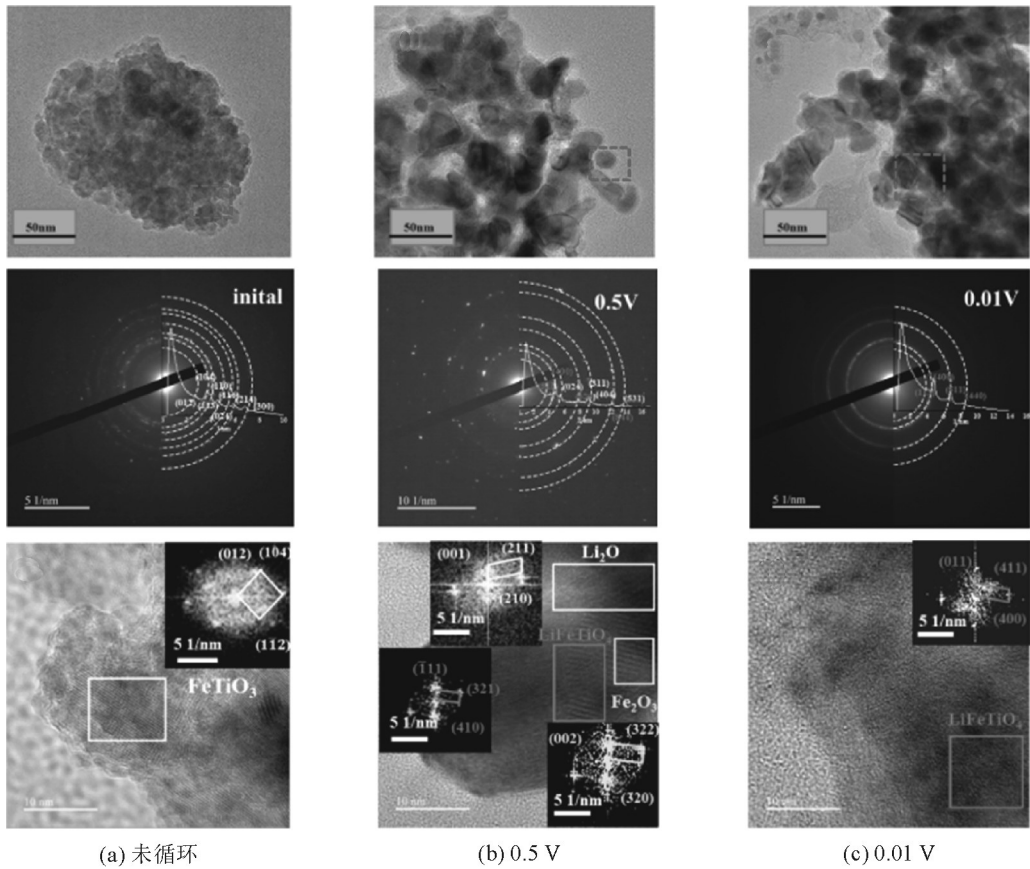


图2 FeTiO₃嵌锂过程在各电位下保持12 h的TEM图和多晶衍射花样^[22]
Fig. 2 TEM images and polycrystalline diffraction patterns of FeTiO₃ lithium insertion process maintained for 12 hours at various potentials and polycrystalline diffraction pattern^[22]

在初始电位下, FeTiO_3 的衍射环均明显存在, 且表现出(0 1 2)、(1 -1 2)、(1 0 4)晶面。当电压降低到 0.5 V 时, 经过对衍射环的精确标定, 此时电极表面的主要成分为 LiFeTiO_4 、 Fe_2O_3 和 Li_2O 成分。当继续放电到 0.01 V 时, Fe_2O_3 和 Li_2O 衍射花样消失, 只剩下 LiFeTiO_4 , 并且此时样品的体积明显增大。这种体积变化可能会导致正负极材料中的微观颗粒发生破碎和变形, 从而导致材料的机械强度下降。其次, 体积变化还可能导致正负极材料与集流体之间的结合强度降低, 进而引发电极材料的剥落和脱落现象^[23]。此外, 体积变化还会导致电极材料的孔隙度和表面积发生变化, 进而影响电解质的渗透和锂离子的扩散速率^[24-25]。这些微观结构变化会严重影响电极的导电性能和稳定性, 加速锂离子电池的失效过程。

电极剥落: 在锂离子电池的循环使用过程中, 电极与集流体之间的结合力逐渐减弱, 可能导致电极材料的剥落现象。循环不同次数后的负极表面材料发生了不同程度的脱落, 这种剥落主要发生在电极材料与集流体之间的界面处, 随着循环次数的增加, 电极材料与集流体之间的粘结力逐渐减弱, 使得电极材料逐渐脱落或剥离, 如图 3 所示。电极材料的剥落会导致电池的有效反应面积减少, 从而降低了电池的 electrochemical 反应活性, 影响了电池的性能和循环寿命^[20]。此外, 剥落的电极材料可能会在充电和放电过程中与电解质发生反应, 产生不良的副反应产物, 进一步影响了电池的性能和安全性。

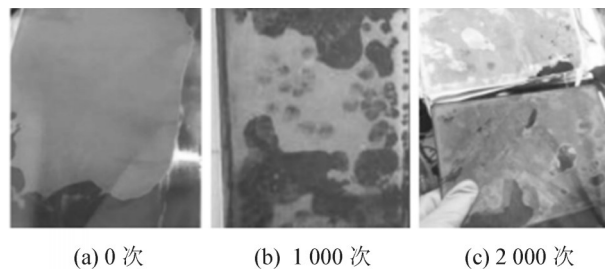


图3 循环0次、1 000次和2 000次后的负极表面实物图^[20]
Fig. 3 Image of the negative electrode surface after 0, 1 000, and 2 000 cycles^[20]

2.2 电解质降解

电解质分解: 在锂离子电池的充放电过程中, 电解质承担着将锂离子在正负极之间传递的重要任务。然而, 在长期的循环使用中, 电解质在正负极侧都可能会发生分解反应, 导致气体、固体沉淀等副产物的生成。这些副产物会导致电池内部的压力增加、电解质浓度不均匀、电解质的粘度增加等一系列问题^[26]。电解质分解与 SEI 破坏见图 4。SEI (固态电解质) 在电池初始循环期间在负极界面形成钝化层, 如图 4(a) 所示。是由电解液中的溶剂和盐反应产生的, 具有 Li^+ 的导电性和电子绝缘性^[27]。然而, SEI 层不稳定, 会在反复充放电循环中逐渐增厚而影响锂离子的迁移。图 4(c) 展示了锂离子的循环嵌入/脱嵌铜电极的示意图, 锂离子的循环脱嵌, 会引起电极的膨胀和收缩, 从而产生应力, 导致 SEI 断裂。在 SEI 形成、生长、分解和修复的同时, 活性锂离子和电解液也在不断消耗^[28]。

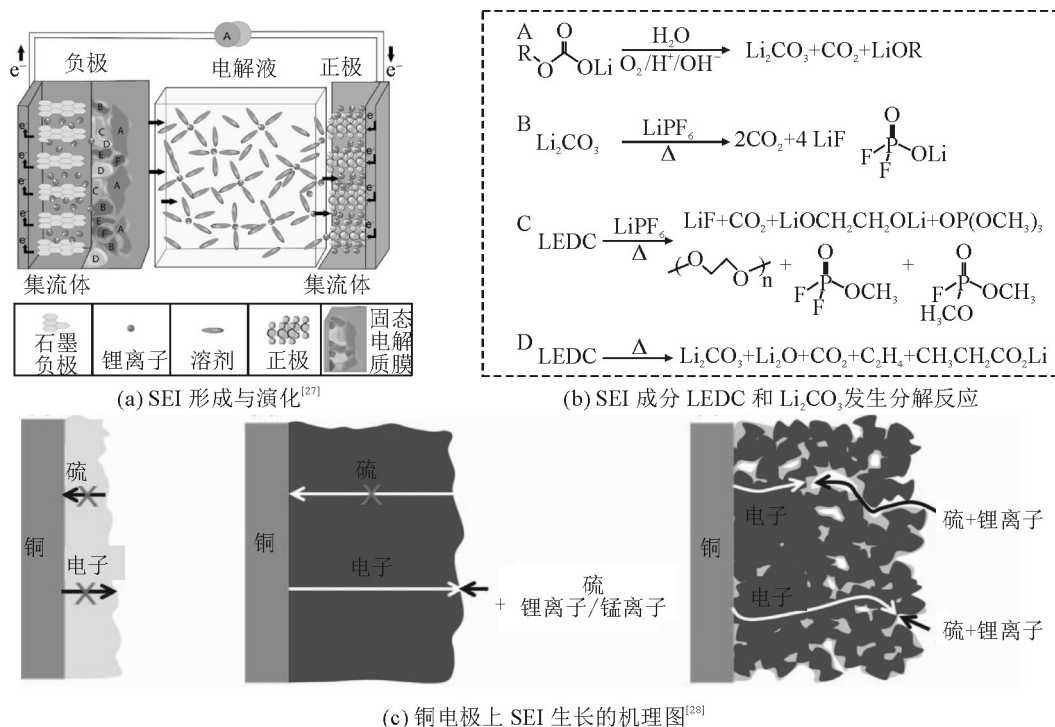


图4 电解质分解与 SEI 破坏^[28]
Fig. 4 Electrolyte decomposition and SEI destruction^[28]

锂盐耗尽:锂离子电池中常用的电解液包括LiPF₆作为导电盐,溶解在环状碳酸盐和线性碳酸盐的混合物中,并添加添加剂以提高电池性能。但LiPF₆稳定性差,易分解。Spotte-Smith的研究发现,每次充放电过程中,锂离子都会与电解质中的锂盐发生往复迁移,长期循环使用会导致锂盐的逐渐耗尽,从而使电解质中的锂离子浓度逐渐降低^[29]。锂离子的浓度是维持电池正常运行的重要因素之一,它直接影响着电池的充放电性能和容量保持率。当锂盐耗尽导致电解质中的锂离子

浓度下降时,电池的充放电速率可能会受到限制,充电速率降低、放电速率减慢,从而影响了电池的功率性能。此外,郭慧芳等人研究了4种容量保持率(容量保持率CRR分别为100%、80%、70%和60%)的LiFePO₄电池的衰退特性,结果表明锂离子浓度的降低还可能导致电池的容量衰减,使得电池在使用过程中逐渐失去存储能量的能力^[26],如图5所示。因此,锂盐的耗尽不仅会影响电池的性能指标,还会缩短电池的使用寿命,降低其可靠性和稳定性。

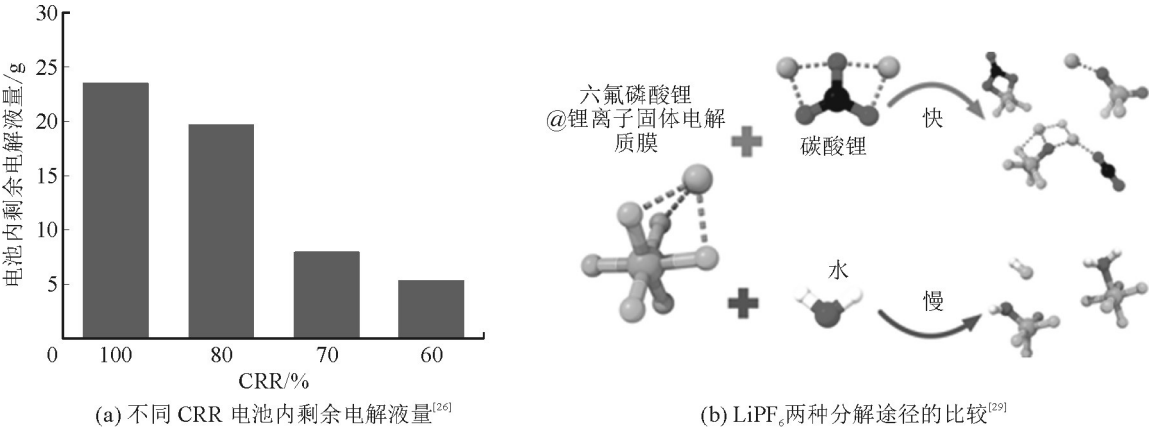


图5 锂盐耗尽致使电池失效
Fig. 5 Failure of battery due to depletion of lithium salts

2.3 热失控

过充电和过放电:过充电和过放电是指在充放电过程中,电池系统未能得到适当的控制,导致电池内部的电化学反应过程不受控制地进行。这种不当的充放电控制会导致电池内部产生过多的热量,引发热失控现象,见图6。图6中软包电池在测试过程中,温度急剧上升,极片已被烧毁破坏,图6(d)给出了电池热失控过程中的温度速率和电池电压与绝对温度的关系^[8]。这是由于在过充电情况下,电池内部的充电速率过快或超过了电池设计的充电容量,使得电极材料发生不可逆的化学反应,产生大量的热量。同样,在过放电情况下,电池内部的放电速率过快或放电至电池设计容量以下,也会导致电极材料不可逆的化学反应,产生过多的热量。过多的热量积聚会引发电池内部温度的急剧升高,可能导致电解质的分解、电极材料的损坏,甚至电池包装的破裂,引发热失控现象,进而引发火灾或爆炸等严重安全事故。因此,正确的充放电控制对于锂离子电池的安全性至关重要,必须严格遵循电池设计规范和充放电参数要求,以避免过充电

和过放电引发的热失控现象。

外界环境因素:高温和机械损伤等,也可能导致锂离子电池的热失控。在高温环境下,电池内部的温度升高会加速电解质的挥发和电极材料的老化,导致电池内部发生不可逆的化学反应,产生更多的热量,进而引发热失控现象。特别是在高温环境下,虽然电池内部的热传导速率较快,但由于热量生成速率过高、散热路径受限、材料性能退化以及热管理系统效率降低,导致电池内部热量难以有效散失,进一步加剧了热失控的风险。此外,机械损伤也可能破坏电池包装,导致电池内部的正负极材料短路或接触,引发热失控。如图7所示,在外界压力的挤压下,电池内部温度急剧上升,最终导致电池失效^[30]。机械损伤可能是由于电池在运输、安装或使用过程中受到挤压、撞击等外力作用而引起的。因此,对于锂离子电池的安全性管理,需要充分考虑外界环境因素的影响,采取有效的措施来预防和减轻外界因素对电池的损害,确保电池在各种工作环境下的安全运行。

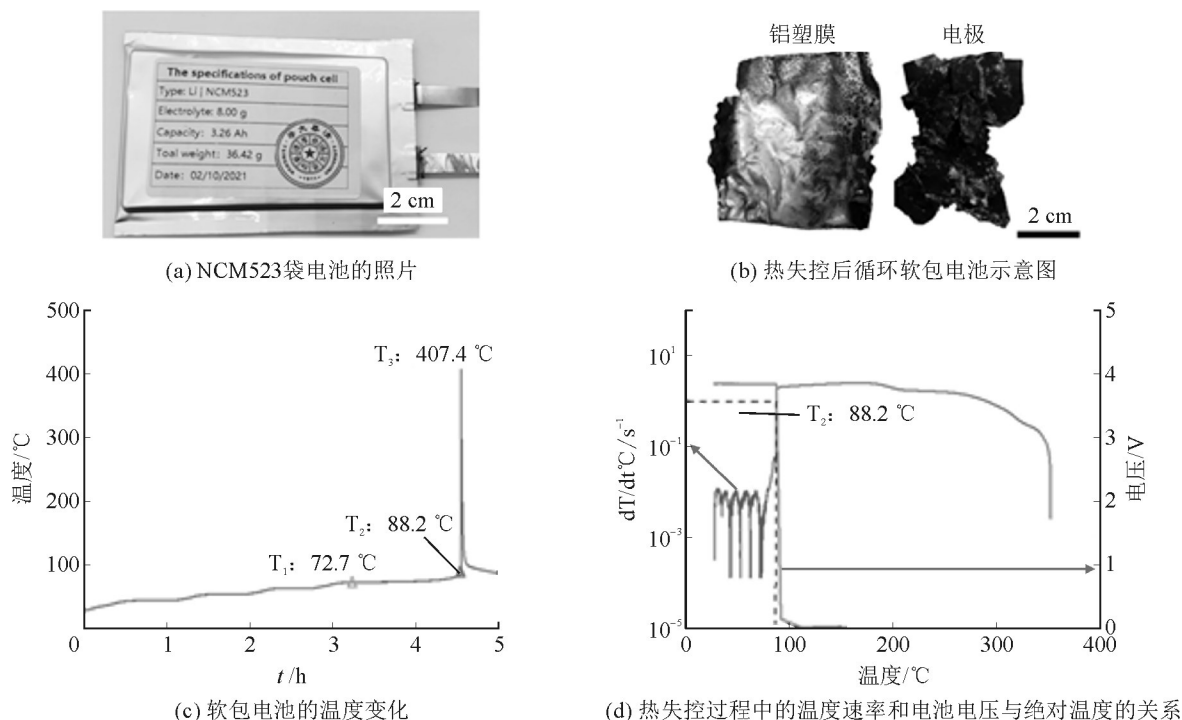


图6 EV-ARC测试的循环软包电池的热失控特性^[8]
Fig. 6 Thermal runaway characteristics of cyclic soft pack batteries tested by EV-ARC^[8]

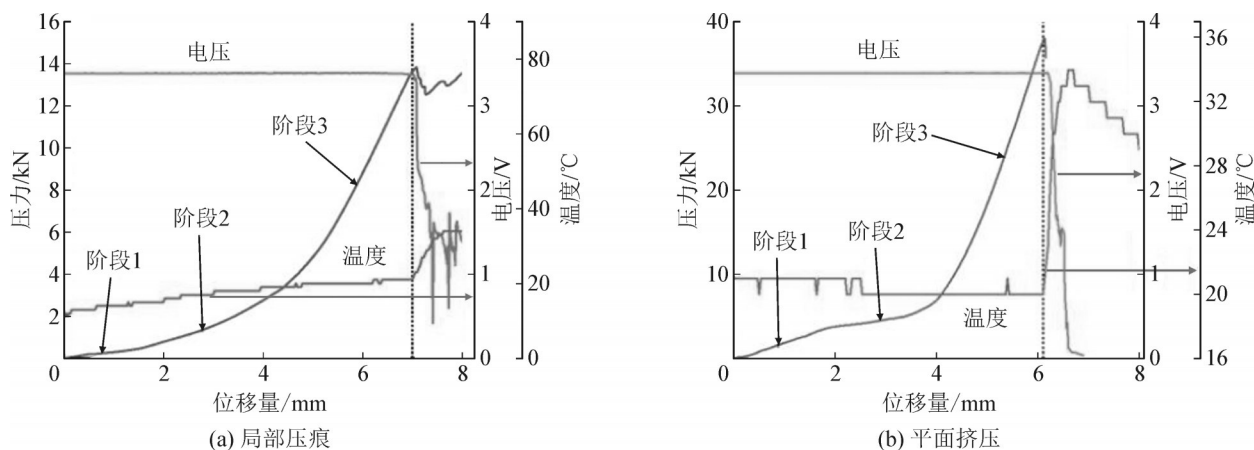


图7 不同挤压载荷下力-电压-温度曲线^[30]
Fig. 7 Force-voltage-temperature curves under different extrusion loads^[30]

3 延长锂离子电池寿命的方法

3.1 优化电池设计

通过优化电池设计来改进电池结构。首先,通过优化电极材料的配方或采用新型电极材料,减少电极在充放电过程中的体积变化。其次,改进电池的结构设计,增强电极的结构强度,减少电极材料在循环过程中的机械损伤。此外,优化电池的集流体结构和电解质组成,进而提高电解质的粘附性和稳定性。通过改进电池结构,减少电极材料体积变化,并增强电极的结构强度,可以有效提高锂离子电池的安全性、稳定性和性能,从而更好地满足不

同应用领域对电池的需求。

3.2 开发高性能材料

首先,针对正极材料,可以研发具有高容量和稳定性的材料。例如,采用新型锂离子正极材料,如锂镁合金氧化物、锂硫化物、钠离子正极材料等,这些材料具有更高的比容量和更好的循环稳定性,有助于提高电池的能量密度和循环寿命。其次,对于负极材料,可以开发高容量和抗锂枝晶效应的材料。例如,采用硅、锡、硅锡合金等负极材料,这些材料具有较高的比容量,但常常受到锂枝晶效应的影响而导致循环稳定性较差。因此,开发抑制锂枝晶生长的材料结构或涂层技术,以提高负极材料的

循环稳定性和电池的寿命至关重要。此外,优化电解质配方和结构设计,研发具有高离子导电性和耐高温性的电解质,也是提高电池性能的关键。例如,采用固态电解质、高温稳定的有机电解质等,这些电解质具有较高的离子导电性和较好的热稳定性,有助于提高电池的循环稳定性和安全性。

3.3 优化充放电控制策略

为了提高锂离子电池的性能和延长电池寿命,可以优化充放电控制策略,制定合理的充放电电压、电流和温度控制策略,以降低极化效应并最大程度延长电池的使用寿命。首先,在充电方面,应制定合理的充电电压和充电电流控制策略。控制充电电压,避免超过电池材料的电解窗口,以防止电解质的分解和电极的氧化还原反应,从而降低电池的循环稳定性。同时,控制充电电流,避免电流过大造成电极材料的损伤和极化效应的增加,有助于延长电池的寿命。其次,在放电方面,也应制定合理的放电电压和放电电流控制策略。控制放电电压,避免过度放电引起电极材料的损伤和电解质的分解,从而保护电池的循环稳定性。此外,还应注意控制电池的工作温度,制定合理的温度控制策略。适当控制电池的工作温度,避免过高的温度导致电解质的挥发和电极材料的老化,有助于减少极化效应的发生,延长电池的使用寿命。

4 结语

锂离子电池的失效机理是一个多方面的复杂过程,涉及电池内部结构、材料特性、以及电化学反应等诸多因素。在电池内部结构方面,失效包括电极材料的结构破坏、电极与集流体之间的剥离、以及电解质的损耗等问题。这些问题可能导致电池内部短路、极化效应的增加,从而影响电池的性能和循环寿命。在材料特性方面,失效涉及电极材料的容量衰减、以及锂离子迁移阻抗的增加等。这些问题可能导致电池的能量密度下降、循环稳定性降低,进而影响电池的长期使用效果。总之,深入了解储能用锂离子电池的失效机理对于制定有效的改进措施至关重要。通过不断优化电池的结构、材料和工艺,可以提高电池性能、延长寿命,并降低安全风险,从而推动储能技术的进步与应用。

参考文献

- [1] ABU S M, HANNAN M A, LIPU M S H, et al. State of the art of Lithium-ion battery material potentials: an analytical evaluations, issues and future research directions[J]. Journal of Cleaner Production, 2023, 394: 136246.
- [2] ANANSUKSAWAT N, SANGSANIT T, PREMLUEM S, et al. How uniform particle size of NMC90 boosts Lithium-ion mobility for faster charging and discharging in a cylindrical Lithium-ion battery cell[J]. Chemical Science, 2024, 15(6): 2026-2036.
- [3] BI Z H, YI Z L, ZHANG L Z, et al. Ultrathin dense LiF coverage coupled with a near-surface gradient fluorination lattice enables fast-charging long-life 4.6 V LiCoO[J]. Energy & Environmental Science, 2024, 17: 2765-2775.
- [4] XIE Yuxiang, HUANG Yixin, CHEN Hui, et al. Dual-protective role of PM475: bolstering anode and cathode stability in Lithium metal batteries[J]. Advanced Functional Materials, 2024, 34(21): 2310867.
- [5] WANG H, ZOU W, LIU C, et al. β -Ketoenamine-linked covalent organic framework with Co intercalation: improved Lithium-storage properties and mechanism for high-performance Lithium-organic Batteries[J]. Batteries & Supercaps, 2023, 6(3): 111-121.
- [6] CHOI M, CHOI H, PARK S, et al. Stabilized high-voltage operation of Co-free NMX cathode via CEI-controlling [J]. Energy Storage Materials, 2024, 67: 103291.
- [7] NISHI Y. The development of Lithium ion secondary batteries[J]. Chemical Record, 2001, 1(5): 406-413.
- [8] XU X Q, CHENG X B, JIANG F N, et al. Dendrite-accelerated thermal runaway mechanisms of Lithium metal pouch batteries[J]. SusMat, 2022, 2(4): 435-444.
- [9] YUFIT V, SHEARING P, HAMILTON R W, et al. Investigation of Lithium-ion polymer battery cell failure using X-ray computed tomography[J]. Electrochemistry Communications, 2011, 13(6): 608-610.
- [10] 张玉坤, 邹朝辉, 张云霞. 车用锂离子电池失效分析与预防措施综述[J]. 汽车工程师, 2023(4): 1-8.
ZHANG Yukun, ZOU Chaohui, ZHANG Yunxia. Failure analysis and mitigation measures of Lithium-ion batteries for vehicles[J]. Automotive Engineer, 2023(4): 1-8.
- [11] 尤万龙, 杨春丽, 胡坚耀, 等. 笔记本电脑用锂离子电池组失效分析[J]. 电子产品可靠性与环境试验, 2018, 36(3): 5-12.
YOU Wanlong, YANG Chunli, HU Jianyao, et al. Failure analysis of Lithium-ion battery for notebook[J]. Electronic Product Reliability and Environmental Testing, 2018, 36(3): 5-12.
- [12] 吴伟. 锂离子电池健康评估及失效分析关键技术研究[D]. 南京: 南京航空航天大学, 2020.
- [13] 王怡, 陈学兵, 王愿习, 等. 储能锂离子电池多层级失效机理及分析技术综述[J]. 储能科学与技术, 2023, 12(7): 2079-2094.
WANG Yi, CHEN Xuebing, WANG Yuanxi, et al. Overview of multilevel failure mechanism and analysis technology of

- energy storage Lithium-ion batteries[J]. Energy Storage Science and Technology, 2023, 12(7):2079-2094.
- [14]王其钰,王朔,张杰男,等. 锂离子电池失效分析概述[J]. 储能科学与技术, 2017, 6(5):1008-1025.
- WANG Qiyu, WANG Shuo, ZHANG Jienan, et al. Overview of the failure analysis of Lithium ion batteries[J]. Energy Storage Science and Technology, 2017, 6(5):1008-1025.
- [15]苗萌,马冬梅,贺狄龙. 磷酸铁锂动力电池失效的研究进展[J]. 电源技术, 2016, 40(2):458-461.
- MIAO Meng, MA Dongmei, HE Dilong. Progress in failure of power LiFePO₄ batteries[J]. Chinese Journal of Power Sources, 2016, 40(2):458-461.
- [16]吕媛媛,秦剑峰,宋杨,等. 锂离子电池失效分析之热失控[J]. 中国口岸科学技术, 2020(5):62-68.
- LYU Yuanyuan, QIN Jianfeng, SONG Yang, et al. Brief perception on thermal runaway of failure analysis for Lithium ion battery[J]. China Port Science and Technology, 2020(5):62-68.
- [17]陆大班,林少雄,胡淑婉,等. 三元动力锂离子电池不同温度循环失效分析[J]. 安徽大学学报(自然科学版), 2021, 45(1):92-97.
- LU Daban, LIN Shaoxiong, HU Shuwan, et al. Analysis of cycling performance failure of ternary power Lithium-ion cell at different temperature[J]. Journal of Anhui University (Natural Sciences), 2021, 45(1):92-97.
- [18]李征泰. 柔性锂离子电池的失效分析及新型结构研究[D]. 成都:电子科技大学, 2022.
- [19]李涵,王炎,张西龙,等. 热辐射触发锂离子电池热失效行为及其射流热特性[J]. 汽车安全与节能学报, 2024, 15(1):83-91.
- LI Han, WANG Yan, ZHANG Xilong, et al. Thermal failure behaviors and the heat efflux characteristics of Li-ion batteries triggered by thermal radiation[J]. Journal of Automotive Safety and Energy, 2024, 15(1):83-91.
- [20]胡利芬. LMO和NMC混合正极锂离子电池失效分析[J]. 化工新型材料, 2020, 48(11):132-134.
- HU Lifan. Failure analysis of lithium-ion battery with LMO+NMC blended positive electrode[J]. New Chemical Materials, 2020, 48(11):132-134.
- [21]潘弘毅. 高能量密度锂离子电池多尺度失效机理研究[D]. 北京:中国科学院大学(中国科学院物理研究所), 2023.
- [22]李胜浩. 锂离子电池FeTiO₃负极材料结构演变及衰变过程研究[D]. 呼和浩特:内蒙古工业大学, 2023.
- [23]付祥南. PECVD硅碳负极锂离子电池性能及失效分析[D]. 武汉:江汉大学, 2023.
- [24]王其钰,李泓. 锂电池安全问题及失效分析[J]. 新能源科技, 2021(11):15-19.
- WANG Qiyu, LI Hong. Safety issues and failure analysis of Lithium batteries[J]. New Energy Technology, 2021(11):15-19.
- [25]沈馨,张睿,程新兵,等. 锂枝晶的原位观测及生长机制研究进展[J]. 储能科学与技术, 2017, 6(3):418-432.
- SHEN Xin, ZHANG Rui, CHENG Xinbing, et al. Recent progress on in-situ observation and growth mechanism of Lithium metal dendrites[J]. Energy Storage Science and Technology, 2017, 6(3):418-432.
- [26]郭慧芳,程树国,郑舒. 从电解液看磷酸铁锂动力锂离子电池失效[J]. 电池, 2023, 53(5):549-553.
- GUO Huifang, CHENG Shuguo, ZHENG Shu. Failure of Lithium-iron phosphate power Li-ion battery seen from electrolyte[J]. Battery Bimonthly, 2023, 53(5):549-553.
- [27]ADENUSI H, CHASS G A, PASSERINI S, et al. Lithium batteries and the solid electrolyte interphase(SEI)—progress and outlook [J]. Advanced Energy Materials, 2023, 13(10).
- [28]DELACOURT C, KWONG A, LIU X, et al. Effect of manganese contamination on the solid - electrolyte - interphase properties in Li-ion batteries[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2013, 160(8):107-109.
- [29]SPOTTE-SMITH E W C, PETROCELLI T B, PATEL H D, et al. Elementary decomposition mechanisms of Lithium hexafluorophosphate in battery electrolytes and interphases[J]. ACS Energy Letters, 2023, 8(1):347 - 355.
- [30]顾丽蓉,王敬德,张新春,等. 挤压/冲击工况下圆柱形锂离子电池失效的影响因素分析[J]. 高压物理学报, 2024, 38(4):154-163.
- GU Lirong, WANG Jingde, ZHANG Xinchun, et al. Analysis of influencing factors of failure for cylindrical Lithium-ion batteries under compression/impact conditions[J]. Chinese Journal of High Pressure Physics, 2024, 38(4):154-163.

作者简介:

李佩涵(1990—),男,工程师,主要从事电力电子应用、综合能源系统以及工业自动仪控制工作。E-mail:shadow1804@163.com。

张丽霞(1987—),女,工程师,主要从事电力电子系统仿真研究工作。

冯武彤(1979—),男,工程师,主要从事电力电子设备测试试验方法研究工作。

洪俊(1989—),男,工程师,主要从事综合能源服务研究工作。

吴晓飞(1990—),男,工程师,主要从事电力能源大数据分析工作。