

大倍率下磷酸铁锂电池内部损伤机理与可修复性研究

姜伟¹, 蔡呈², 李浩^{1*}, 单晨曦¹, 许川¹, 郑志军^{2*}

(1. 广州海关技术中心, 广东 广州 510000; 2. 华南理工大学 机械与汽车工程学院, 广东 广州 510641)

摘要: 该文系统研究了磷酸铁锂 (LFP) 软包电池在不同倍率 (1C、2C、3C) 下的性能衰减本质, 并对锂电池“补液修复”效果进行了表征与分析。研究构建了一种基于“电化学-声学-物相”的跨模态无损诊断与失效分析体系: 利用超声成像空间解析内部浸润与产气演变, 结合电化学阻抗谱 (EIS), 并辅以微观解理理化表征。结果表明, 1C/2C 低倍率循环引发的属于部分可修复性衰减, 电池内部结构相对完整; 然而, 3C 高倍率循环下电池内部材料发生了剧烈不可逆反应, 微观物相与界面化学解析证实, 高倍率下的相界极化与局域热效应导致 LiPF_6 的不可逆分解, 从而诱导了含氟高聚物和有机氟磷酸酯在极片表面的无序堆积, 同时导致活性锂永久丧失, 使得补液修复近乎失效。研究阐明了补液修复的适用边界, 揭示了高倍率下化学副产物对电极的“毒化”效应。该文为退役磷酸铁锂电池的梯级分选、健康状态评判及精准修复策略的制定提供了实验依据与理论支撑。

关键词: 锂离子电池; 超声波检测; 性能衰减机理; 梯次利用

中图分类号: O614.111 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-4957(XXXX)XX-0001-14

Mechanism of Internal Damage and Repairability of Lithium Iron Phosphate Batteries at High-rate Cycles

JIANG Wei¹, CAI Cheng², LI Hao¹, SHAN Chen-xi¹, XU Chuan¹, ZHENG Zhi-jun²

(1. Guangzhou Customs Technology Center, Guangzhou 510000, China; 2. School of Mechanical and Automotive Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510641, China)

Abstract: This study systematically investigates the underlying mechanisms of performance degradation in lithium iron phosphate (LFP) pouch batteries under different discharge rates (1C, 2C, and 3C); additionally, it characterizes and analyzes the effectiveness of “electrolyte replenishment” for lithium-ion batteries. The study established a cross-modal nondestructive diagnostic and failure analysis system based on “electrochemical - acoustic-phase” principles: internal liquid infiltration and gas evolution were spatially resolved using ultrasonic imaging, integrated with electrochemical impedance spectroscopy and validated through microscopic disassembly and physico-chemical characterization. Results indicate that the degradation induced by 1C/2C low-rate cycling is partially reversible, with the internal battery structure remaining relatively intact; however, under 3C high-rate cycling, severe irreversible reactions occurred in the battery's internal materials. Microscopic phase and interfacial chemical analysis confirmed that phase-boundary polarization and localized thermal effects at high rates resulted in the irreversible decomposition of LiPF_6 . Consequently, fluorinated polymers and organic fluorophosphates accumulate disorderly on the electrode surface, thus causing a permanent loss of active lithium that renders liquid replenishment repair almost ineffective. This study clarifies the applicability limits of liquid replenishment repair and reveals the “poisoning” effect of chemical byproducts on electrodes under high-rate conditions. Additionally, it provides experimental evidence and theoretical support for the tiered sorting, health assessment, and development of precise repair strategies for retired lithium iron phosphate batteries.

Key words: lithium-ion battery; ultrasonic detection; mechanisms of performance degradation;

收稿日期: 2026-06-26; 修回日期: 2026-08-08

基金项目: 海关总署项目 (2024HK198, 2024HK087); 中国博士后科学基金资助项目 (2025M781563)

* 通讯作者: 郑志军, 博士, 教授, 研究方向: 金属3D打印材料表征和电池健康状态检测, E-mail: zjzheng@scut.edu.cn;

李浩, 博士, 正高级工程师, 研究方向: 新能源检测设备相关研究检测, E-mail: lihao@iqtnet.cn

cascade utilization

随着全球新能源汽车产业的迅猛发展,电动汽车保有量持续攀升,锂离子动力电池正迎来规模化退役浪潮。据行业权威预测,2026年中国动力电池退役量将达89万吨,到2030年全球报废量有望突破1483GWh/年,市场潜在规模超过1400亿元^[1-2]。在这一背景下,退役电池的二次利用与资源化回收已成为保障新能源产业链闭环运行的关键环节。磷酸铁锂电池因具有成本低廉、热稳定性优异及环境相容性良好等显著优势,在电动汽车领域获得了大规模应用。然而,由于早期投入使用的磷酸铁锂电池正逐步达到其约7~8年的设计寿命,如何科学评估其剩余价值、精准诊断失效模式并开展差异化的修复再生,已成为学术界与产业界共同面临的重大课题^[3-4]。

当前,退役磷酸铁锂电池梯次利用的主流思路集中于容量保持率主导的分级筛选。然而,容量衰减仅表征了宏观性能的末端输出,无法反映老化的内在机理。磷酸铁锂电池的容量衰减通常归因于活性锂持续损失、SEI/CEI界面膜持续生长、 $\text{Fe}^{2+}/\text{Li}^{+}$ 反位缺陷以及局部晶体结构退化等多种因素共同作用,最终导致离子输运能力下降及导电网络逐渐恶化^[5-8]。值得注意的是,现有研究与再生策略大多默认一个前提——电池性能衰减主要由“锂库存损失”或“电解液缓慢消耗”驱动,因此通常采用补液、补锂或两者结合的方式恢复容量^[9-10]。如复旦大学彭慧胜和高悦团队提出的锂载体分子精准补锂技术,以及 BF_3 改性电解液的补液修复研究,均代表了这一方向的进展。然而,这类策略能否适用于全服役工况下的退役电池,尤其是经历了恶劣工况老化的磷酸铁锂电池,尚缺乏系统的实验验证^[11]。

事实上,电池服役历史对其衰减模式具有决定性影响。低倍率(1C)与高倍率(3C)所对应的电化学影响存在数量级差异,后者伴随剧烈热效应与电解液分解。值得警惕的是,传统修复策略在判断电池“可修复性”时,往往忽略了工况历史所留下的不可逆化学“印迹”。超声透射成像作为一种非破坏性表征手段,已被用于监测电解液浸润状态和气体演化的空间分布。例如,已有研究者利用超声波在电池层间界面的传播特性,实现了对老化过程中电解液干涸与产气累积的定性追踪。然而,现有超声研究主要聚焦于工程化的状态定性检测,极少将其与电极界面的化学演化、缺陷的空间尺度和补液修复后的保液量进行系统性关联分析,因而难以支撑高倍率老化电池失效机理的精准解析^[12-13]。

鉴于以上研究不足,本文以不同倍率循环老化至相同宏观衰减程度的商用磷酸铁锂(LFP)软包电池为研究对象,构建了基于“电化学-声学-物相”跨模态多维表征的系统性评估框架。重点攻关并揭示了不同倍率(1C、2C和3C)下,电池性能衰减的底层化学本质,特别是其对后续电解液补液修复响应产生断崖式差异的内在机理。研究将超声透射成像对内部浸润分布的精准无损监测,与电化学阻抗谱(EIS)界面动力学参数拟合、解体后极片单位面积残留电解液量精准定量(mg/cm^2),以及基于SEM、高分辨XRD和EDS的正负极微观形貌与物相演化相结合,建立了“宏观声学响应-相界电化学动力学-传质通道孔隙率-相界不可逆矿化”的多尺度跨模态关联模型。本文厘清了退役LFP软包电池二次利用的可修复物理边界,揭示了相界复合“毒化层”对传质通道的阻塞效应是制约高倍率退役电池补液再生的核心瓶颈,为制定基于失效机理预判的分类处置与精准梯次分选策略提供了系统的科学依据。

1 实验部分

1.1 电池样品制备

实验对象为3块商用叠片式磷酸铁锂软包电池(额定容量:4 200 mAh;电压范围:2.7~3.65 V)。这3枚电池是从同一批次(同一量产批次、同一初始容量与阻抗一致性)中筛选出的典型代表,依次编号为1#、2#和3#,分别在25℃环境下以1C、2C和3C倍率进行恒流充放电循环测试。于循环0、50、100、300、450周次时,进行EIS与超声透射成像测试,以监测电池老化状态。

1.2 表征与测试技术

本研究采用Neware CT-4008Q-5V12A-S1-F电池测试系统完成电池循环性能测试,充放电采用CC-CV模式,电压窗口设定为2.5~4.20 V。采用Lithium Battery Safety Ultrasonic Testing Workstation Pro进行浸没式超声C扫描,换能器中心频率为5 MHz,扫描步长为0.10 mm,采样频率100 MHz。电化学阻抗谱测试采用EA-BIM-20005电化学工作站完成,测试频率范围1 MHz~0.1 Hz,交流扰动电压5

mV，并采用等效电路模型进行阻抗拟合。循环结束后，在Lab2000-1500高纯氩气手套箱（ O_2 、 $H_2O < 0.1$ ppm）内拆解电池，获取极片及隔膜样品。电极微观形貌采用HITACHI SU8600场发射扫描电子显微镜（SEM）进行观察，加速电压为3-5 kV。电极材料晶体结构采用Zetium X射线衍射仪分析，测试采用Cu K α 辐射（ $\lambda=1.5406 \text{ \AA}$ ），工作电压40 kV，工作电流40 mA，扫描范围 $10^\circ \sim 90^\circ$ （ 2θ ），步长 0.02° 。EDS采用元素面扫描模式进行分析，并结合定量分析获得各元素质量百分比及原子百分比。

2 结果与讨论

2.1 多倍率循环老化行为分析

2.1.1 多倍率循环下的电池结构演变特征 为系统探究不同倍率下的充放电对LFP软包电池宏观退化路径的影响，连续追踪了1#（1C）、2#（2C）和3#（3C）电池全生命周期内的最大放电容量演变，如图1所示。

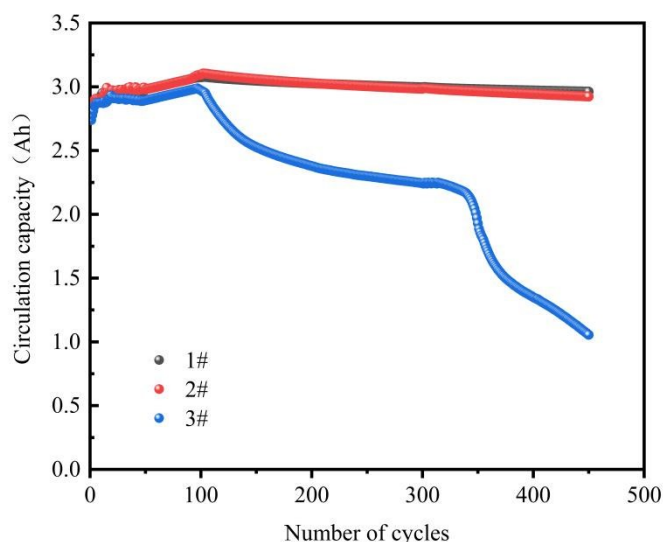


图1 电池充放电循环最大放电容量

Fig. 1 Maximum discharge capacity during battery charge - discharge cycles

在循环初始阶段（0~50圈），3组电池均呈现出一定幅度的容量攀升现象。这属于典型的电池化成活化期特征，源于正负极电极材料的晶格渐进式重排、电解液向微孔内部的深度润湿渗透以及电极界面固体电解质界面（SEI）膜的自适应动态优化。经历活化期后，在100~450圈的服役周期内，1#和2#电池表现出高度一致且极为平缓的温和线形衰减趋势，至450圈时容量保持率均在70%以上，展现出极佳的工艺一致性与固液相界稳定性。相比之下，处于3C高倍率下的3#电池则呈现出剧烈的非线性级联失效特征：在第100圈及第340圈左右，其容量曲线爆发了两次断崖式的快速骤降，至450圈时宏观容量已溃缩至1.055 3 Ah，体现了过度倍率对电池老化的加速作用。

本文超声成像采用统一的伪彩色映射方式，不同颜色仅表示超声透射信号幅值的相对变化，其中红-黄色对应较高透射强度，绿色对应中等透射强度，蓝色对应较低透射强度。由于超声信号为连续变化，不同颜色之间不存在严格的物理分界值，其颜色变化主要用于反映电池内部声学特性的相对差异。因此，文中对不同颜色区域所对应内部状态的判断，并非仅依据颜色本身，而是结合拆解结果、超声成像、电化学测试及SEM等多种实验结果进行综合分析得出，而非依据某一固定阈值进行简单判定。

为了在不破坏外壳封装的前提下深入解析3#电池容量非线性突变的底层物理本质，本研究引入超声透射成像无损检测技术，对3组电池老化演变进行连续空间扫描，成像结果如图3所示。声波在软包电池层级结构中的透射信号强度（声衰减系数）与电池内部的固-液相界接触紧密性呈强正相关。高透射强度的红色及橙黄色区域代表电解液浸润充分、固液界面机械接触良好；绿色区域代表相界轻微退化但传质依然稳定；低透射强度的深蓝色区域则直接对应气体富集、电解液严重贫液引起的严重声阻抗失配盲区。

新电池 (0 cycle) 全域呈现均匀的高透射橙黄色, 表明初期无气泡拦截且浸润性良好。在第 50 圈时, 3 组电池的黄色饱和度同步调高, 印证了图 1 中界面活化、浸润良好的宏观容量上升现象。然而, 至 100 圈时, 3# 电池上半部极耳侧先分化出局部绿斑 (图 3I 圆圈所示), 声透射率的局部下滑精准预警了高倍率极化诱导的早期不均匀浸润不良, 这直接构成了图 1 中第 100 圈处首轮容量拐点降落的结构诱因。在第 300~450 圈时, 1# 电池全域仍维持良好的绿色和黄色相间矩阵, 退化温和; 2# 电池虽外观 (图 2B) 平整、未表现出任何鼓包或褶皱痕迹, 但超声成像 (图 3N 红圈所示) 却前瞻性地捕捉到上半部分分化出的深蓝色产气/干涸病灶, 表明宏观外观往往具有极强的潜伏掩盖性。最关键的是, 3# 电池在 300 圈后全域声信号发生灾难性崩溃 (图 3L 和 3O), 表现为大面积连续的深蓝色超声盲区, 结合其外观 (图 2C) 剧烈的物理褶皱, 证实了内部已发生剧烈副反应产气积聚、电解液极端耗尽及极片干涸失效。这与图 1 中第 340 圈之后的雪崩式衰减基本吻合, 成功建立了宏观退化响应与声学盲区演变的空间因果链条。

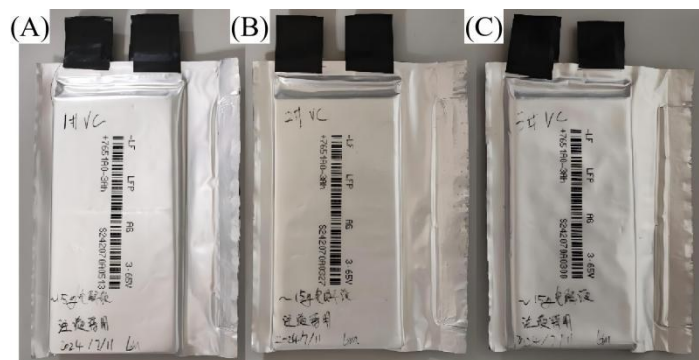


图 2 电池循环 450 圈后电池外观图 (1#, A)、(2#, B)、(3#, C)

Fig. 2 Photographs of battery appearance after 450 charge - discharge cycles ((1#, A), (2#, B), and (3#, C))

2.1.2 补液修复性能分析 结合超声波无损检测的初步结论, 3#电池的异常衰减可能与循环过程中电解液反应产气、电解液耗尽及浸润失效相关, 这一推测仍需通过电化学层面的定量分析进一步验证。为定量解析内部浸润不良与气体富集对电池传质、传荷动力学过程的影响机制, 本研究在特定的循环节点对3组电池同步开展原位EIS测试, 如图4所示。并利用图4D中的等效电路模型对阻抗谱进行精密拟合, 其中R1 (RS) 代表高频截距处的电解液/接触欧姆阻抗, R2 (Rct) 与电容常相位角元件 (CPE1) 并联代表中频处的固-液界面电荷转移阻抗, W1 则对应低频区扩散的韦伯阻抗。

定量拟合分析表明, 1# (图4A) 和2# (图4B) 电池在0~450圈循环中阻抗谱轨迹增幅极小且演变规律相近。1#电池的总实部阻抗 (R_s+R_{ct}) 在全生命周期内始终维持在极低水平 (从~0.008 Ω 微升至~0.015 Ω), 证明低倍率工况下副反应较为微弱。然而, 3#电池 (图4C) 的相界动力学则展现出全然不同的两阶段突变: 在第300圈前, 其阻抗谱虽有右移, 但中频半圆半径尚在可控范围 (实部阻抗<0.05 Ω); 当循环迈过300圈临界节点 (与图3L超声信号全面崩溃的时间节点高度同步) 时, 其中频半圆发生指数级惊人扩张, 至450圈时其相界电荷转移阻抗 R_{ct} 出现灾难性剧烈跃升, 实部总阻抗飙升逾一个数量级 (>0.60 Ω)。

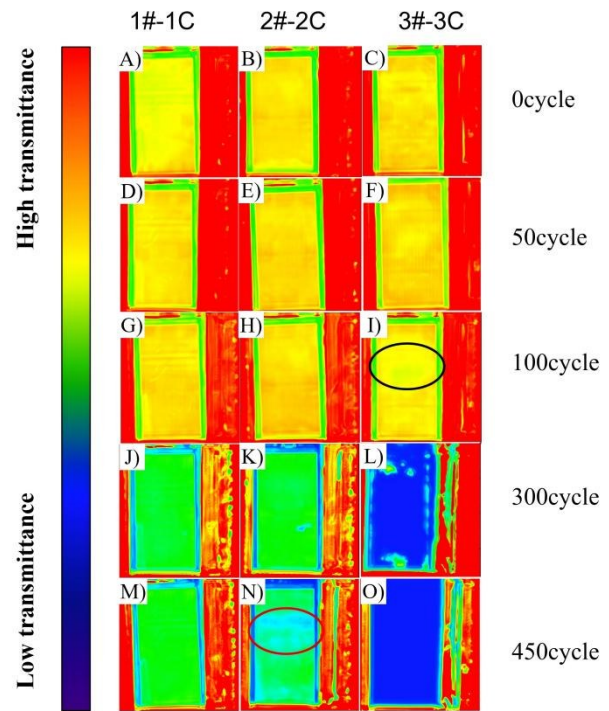


图3 1#、2#、3#电池超声透射成像结果

Fig. 3 Ultrasonic transmission imaging results for batteries #

1, #2, and #3

A - C: before cycling; D - F: after 50 cycles; G - I: after 100 cycles; J - L: after 300 cycles; M - O: after 450 cycles (A~C: 循环前; D~F: 循环50圈; G~I: 循环100圈; J~L: 循环300圈; M~O: 循环450圈)

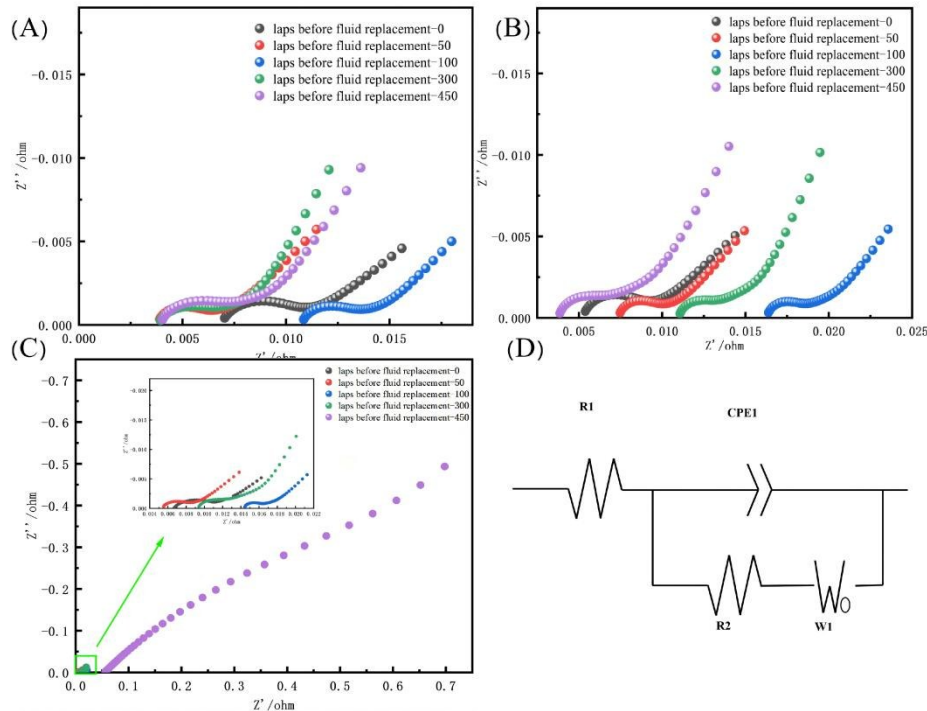


图4 电池老化循环过程的EIS变化 ((1#, A)、(2#, B)、(3#, C)) 及EIS拟合所采用的等效电路 (D)

Fig. 4 Changes in EIS during battery aging cycle ((1#, A), (2#, B), and (3#, C)), and the equivalent circuit used for EIS fitting (D)

对照图 1 的容量曲线, 3#电池在 340 圈左右出现容量骤降, 与图 4C 中绿色曲线 300 圈后阻抗急剧升高的趋势基本吻合; 同时, 图 3 的超声图像显示, 300 圈后 3#电池已呈现大面积蓝色低透射区, 对应电解液浸润区域显著减少。综合 EIS、超声与容量测试结果可知: 电解液浸润失效是触发 3#电池阻抗激增与性能快速衰减的核心诱因, 高倍率循环则通过加速产气与电解液消耗, 进一步放大了这一老化过程。

为进一步分析电解液耗尽与传质性能衰减之间的关联机制, 并量化评估退役电池在不同条件下的二次利用修复潜力, 本研究在 450 圈循环结束时对 3 组电池实施补液操作。实验在精密手套箱内切除软包气袋, 统一外源注入 LB266 标准商业电解液, 并在真空静置、精密排液及二次封装后开展系统性定量测定。各组电池的精准称重、实际注液量与后续静置排气封装后的单位电极有效保液量 ($\Delta m_{\text{retention}}$) 见表 1, 补液前后首圈宏观放电容量的恢复率对比见表 2, 后续长期循环动态演化轨迹如图 5 所示。

表 1 各组退役电池修复补液及实际保液量定量工程参数表

Table 1 Quantitative engineering parameters for restoration and refilling of used batteries by group and actual fluid-retention volumes			
Battery number	1#	2#	3#
电解液	LB266 (1.1949 g/mL)		
老化后电池重量 (m1) /g	62.8541	63.6200	64.6395
剪开气袋重量 (m2) /g	62.8120	63.1579	64.2332
气袋气相净出量 (m1 与 m2 差值) /g	0.0421	0.4621	0.4063
实际外部注液量/mL	0.0 (仅排气)	0.5	0.45
最后封装后总重 (m3) /g	62.7915	63.4062	64.2385
单位电极真实保液量 ($\Delta m_{\text{retention}}$) /g	0.0000	0.2483	0.0053

表 2 修复补液前后退役电池首圈放电容量恢复定量对比表

Table 2 Quantitative comparison of first-cycle discharge capacity recovery in retired batteries before and after recharge treatment				
Battery number (电池编号)	End-of-age capacity after 450 cycles (老化 450 圈末 端容量) /Ah	Discharge capacity in the first cycle after fluid re- plenishment and restora- tion (补液修复后首圈放 电容量) /Ah	Absolute increase in capacity (容量绝对回升量) /Ah	Single-pass recovery rate for macro-level capacity (宏观 容量单次恢复率) /%
2#	2.9236	2.9390	0.0154	0.53
3#	1.0553	1.7445	0.6892	65.31

对于经历 2C 中度快充历史的 2#电池, 其外部注液 0.50 mL 后, 经真空封装挤压, 内部表现出良好的液相吸附留存能力, 最终单位电极真实保液量达 0.2483 g。然而, 这一明显的液相留存并未转化为宏观容量的显著反弹, 其修复首圈容量仅微幅提升了 0.53% (由 2.9236 Ah 至 2.9390 Ah)。如图 5A 所示, 进入后续循环后, 新注入的液相未能构筑任何实质性的耐久增益, 容量在 23 圈内迅速退化至前期的衰减基线。这有力地证明: 2C 老化单体内部的微孔传质骨架结构保持着良好的浸润润湿活性, 其容量的温和下滑并非由液相绝对剂量的匮乏所主导, 而是由循环过程中局部相界极化引发的活性锂库存永久不可逆牺牲 (LLI) 导致。因此, 盲目灌注外部电解液属于不治本的过量冗余, 无法扭转已发生矿化的活性锂损失。

图 5A 中 2#电池补液后首圈容量恢复至老化循环第 410 圈水平, 循环 23 圈后即降至补液前 450 圈容量水平。相反, 处于 3C 高倍率下的 3#电池在补液再生在首圈激发了明显的瞬态活化效应, 其放电容量从深度衰减状态下的 1.0553 Ah 大幅回升 65.31% 至 1.7445 Ah, 回溯到正常老化的第 358 圈水平。这一显著的瞬态反弹极易给人造成一种“补液即可完全修复高倍率退役电池”的工程误判。然而, 本研究通过严格的二次封装称重, 捕获到隐藏在其底层的重大物理缺陷——3#电池在封装静置排液后, 其电极微观基体内部最终仅能保留 0.0053 g 的微量电解液, 较 2#电池 (0.2483 g) 降低了两个数量级, 呈现近乎拒液的状态。这种极低的液相留存状态, 直接对后续的循环耐久性产生了严重负面影响: 且仅凭 5 mg 的残存液相根本无法维持长期连续的 Li^+ 传质通量, 如图 5B 所示, 3#电池修复后的容量轨迹再次爆发快速衰减, 瞬态反弹的容量迅速损耗殆尽, 该发现有力证明, 宏观容量恢复并不意味着电池内部结构和界面反应得到恢复, 已有研究指出, 容量短期回升可能仅反映部分活性锂重新参与反应, 而不能代表界面副反应及传质阻抗得到根本改善。因此, 本研究认为, 宏观瞬态容量回升具有较强的

工程误导性^[14-15]。

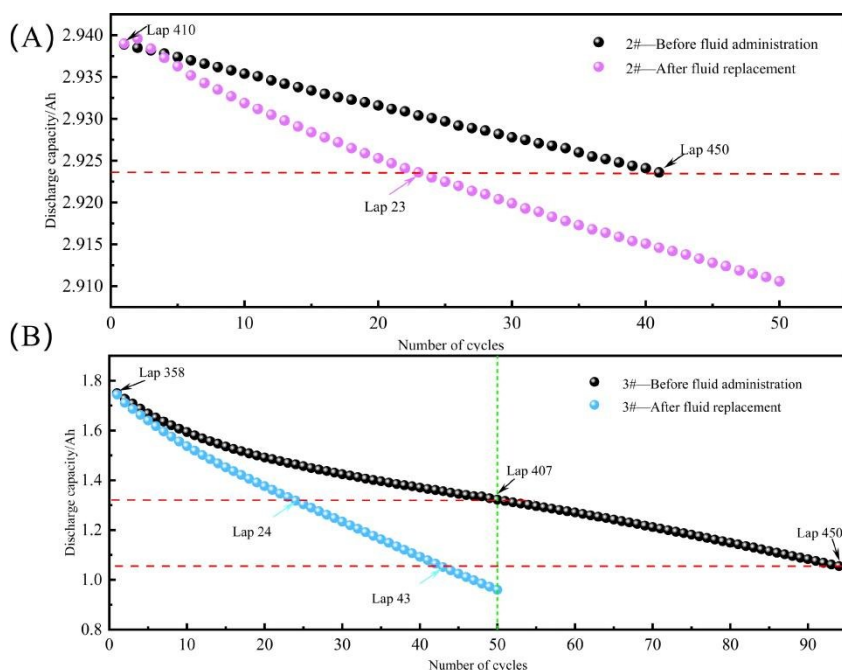


图5 补液后容量恢复循环数据
Fig. 5 Circulatory data after fluid replacement
A. battery #2; B. battery #3

这一实验事实打破了传统的单一干涸假设，3#电池内部虽然存在着巨大的液相重构微观亏空（这也解释了为何瞬态注液能在大范围边界处短暂降低欧姆阻抗、诱导释放出一部分残存的低活化能活性锂，从而贡献65.31%的宏观反弹），但其内部电极骨架对新注入液体表现出的全局性浸润性恶化，与已有关于电极润湿能力下降导致离子传输受限的研究结果一致^[16-17]，表明外加电解液无法有效渗透并浸润进入极片深层的微米/纳米级核心反应孔隙。3#电池在长期3C极端倍率充放电下，内部并非发生了简单的温和电解液挥发，而是生成了高阻质、变性的化学副产物，在物理空间上对微米级传质孔隙通道实施了饱和式物理堵塞，同时改变了LFP电极表面的本征润湿能。这一关于“高恢复率与极低保液量”的深层结构学与相界化学矛盾，将在下文通过破坏性的高分辨拆解理化分析进行多尺度的全面系统性揭示。

2.2 拆解分析与机理探究

2.2.1 极片与隔膜宏观形貌及电解液保有量定量分析 由于电解液补液修复操作未能使高倍率老化电池（3#）的反应动力学及循环寿命基本恢复至初始水平，表明电池内部不仅存在电解液剂量的微观亏空，更发生了深度的不可逆物理与化学劣化。为此，对450圈循环老化后的3组软包电池进行拆解，其负极极片与对应隔膜的宏观表面形貌分别如图6和图7所示。

图6展示了不同倍率循环后负极极片的层级形貌。1#电池（1C循环）的外层（图6A）、中层（图6B）及内层（图6C）片均保持完整的深褐色石墨特征，表面未见明显的金属锂析出或活性材料剥落。相比之下，2#电池（2C循环）在正极耳对称区域（图6F红框所示）出现了局部白斑，这是因为大电流密度会提高负极局部过电位，使石墨电位降至金属锂析出电位附近，从而诱导局部析锂现象^[18-20]。而3#电池（3C循环）的退化最为严重：极片整体呈现大面积、全层数的灰白色剧烈析锂层，且伴随活性物质的严重粉化。

如图7所示，3#电池的隔膜与负极表面发生了剧烈的机械粘结与剥离撕裂（G、H、I），这种强相互作用表明极片界面覆盖了高粘度的电解液分解副产物。当对其进行补液修复时，极片与隔膜间紧密的物理粘连与变性层会严重阻断后续外加电解液的浸润通道，导致液体无法向电极深层渗透。

为了定量表征各极片的微观浸润程度，本研究引入单位面积残留电解液质量变化量（ $\Delta m_{e, \text{normalized}}$ ）这一指标。实验从各组极片的相同层数区域裁剪出尺寸一致

($2.0\text{cm} \times 5.0\text{cm} = 10.0\text{cm}^2$) 的片段, 在 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 、 90 kPa 条件下真空干燥 1 h , 通过去除挥发性溶剂前后的质量差, 精密解耦出极片内部的真实保液状态, 计算结果见表 3。

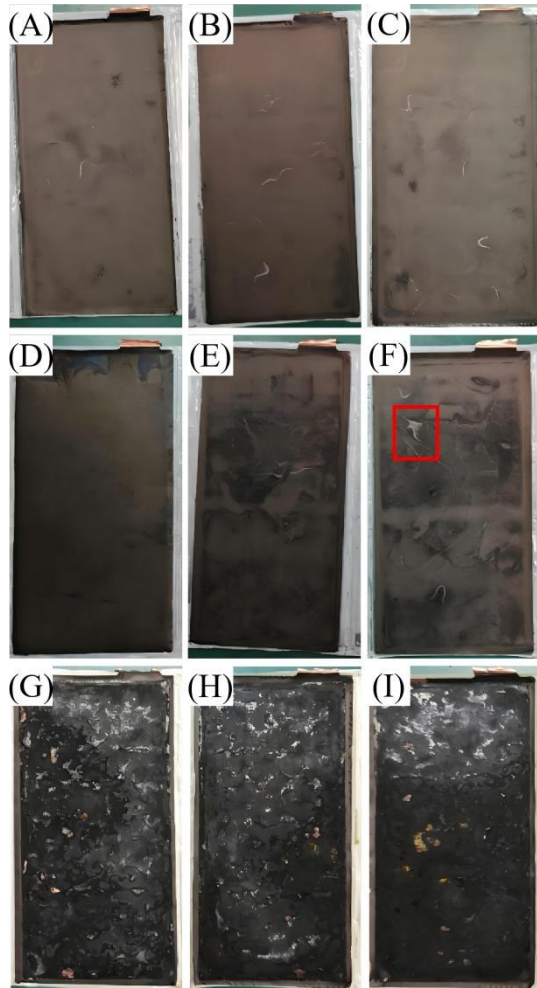


图6 拆解后的负极外观形貌

Fig. 6 Morphological appearances of anode after disassembly

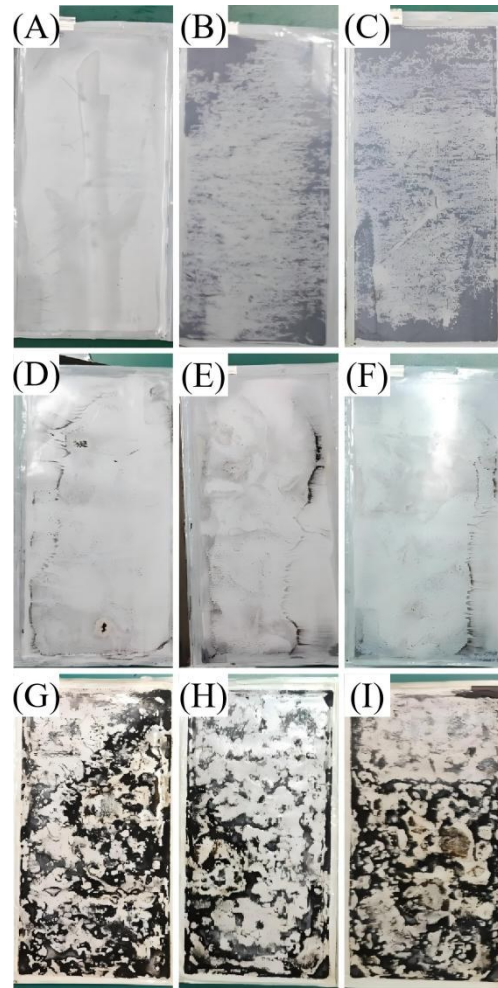


图7 与负极片相接触的隔膜外观

Fig. 7 Appearance of separator in contact with negative electrode sheet

表3 各组退役电池极片单位面积残留电解液量测试表

Table 3 Residual electrolyte volume per unit area on retired battery electrodes by group

Battery number (电池编号)	Cycling condition (循环工况)	Test sample area (测试 样品面积) / cm^2	mass before drying (干燥前质量) /g	Dry weight (干燥后质量) /g	Residual electrolyte per unit area (单位面积电 解液残留量, ω_e)/($\text{mg} \cdot$ cm^{-2})
1#	1C	10.0	0.842	0.736	10.6
2#	2C	10.0	0.815	0.770	4.5
3#	3C	10.0	0.793	0.770	2.3

数据表明, 1#电池极片的单位面积残留电解液量最高为 10.6 mg/cm^2 , 其充足的液相留存保证了低阻抗传质传荷; 2#电池由于析锂等副反应消耗了部分液相组分, 其保有量下滑至 4.5 mg/cm^2 ; 而3#电池的保有量仅为 2.3 mg/cm^2 。这一可量化的空间尺度特征证实: 长期高倍率循环下严重的界面劣化, 使极片深层传质通道遭遇了严重的物理阻塞。

2.2.2 极片多尺度微观结构演变 为了在微米及纳米尺度下进一步厘清导致保液量产生数量级差异的物理本质, 采用SEM对各组正、负极片的表面形貌进行系统表征, 观察其微观组织结构的差异, 结果分别如图8和图9所示。

如图8的正极多尺度形貌所示: 1# 电池 (A、D、G) 颗粒轮廓清晰、晶界分明, 晶粒间保留了较为规整且连续的互通孔隙, 这为电解液的润湿留存提供了天然的毛细传质通道。2# 电池 (B、E、H)

中开始出现微弱的晶粒微裂纹与零星的团聚倾向。而在 3C 高倍率下的 3# 电池 (C、F、I) 中, 原有的 LiFePO_4 初级晶粒被一层厚重且连续的无定形沉积物与大尺寸次级团聚体大面积覆盖, 电极表面的清晰颗粒感几乎丧失, 大尺寸团聚体覆盖颗粒后, 会显著降低有效孔隙率和比表面积, 削弱电解液浸润能力及 Li^+ 扩散效率^[21-22], 在正极表面构筑一道致密的相界物理屏障。

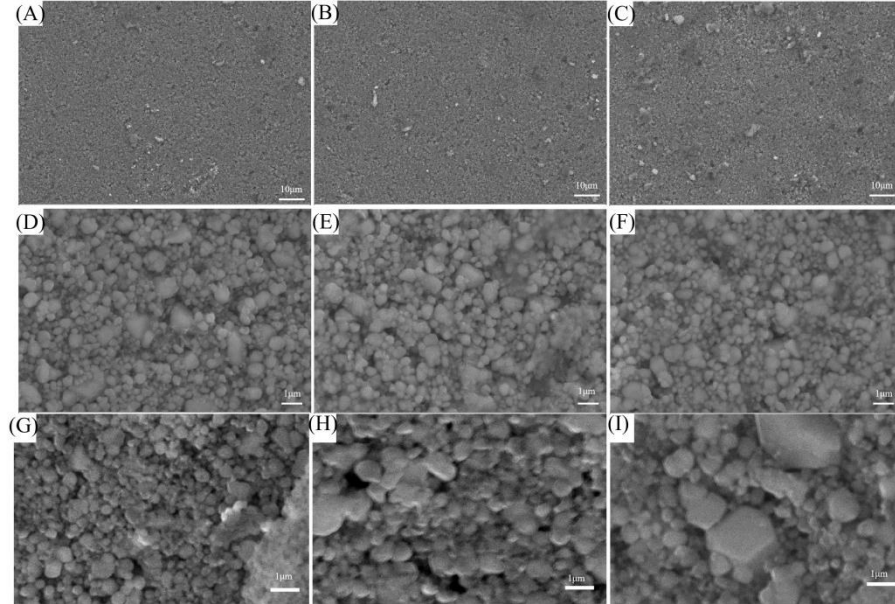


图8 电池正极片在不同倍率循环后的表面微观形貌

Fig. 8 Microscopic surface morphology of battery cathode after cycling at different rates

left to right: #1, #2, and #3 batteries; top to bottom: low-magnification panoramic views (scale bar: 10 μm), medium-magnification particle-distribution views (scale bar: 1 μm), high-magnification close-up views (scale bar: 1 μm , magnification: 15 000 $\times$) (从左至右: 1#、2#、3# 电池, 从上至下: 低倍率全景图 (标尺 10 μm)、中倍率颗粒分布图 (标尺 1 μm)、高倍率局部放大图 (标尺 1 μm , 放大倍数 15 000 倍))

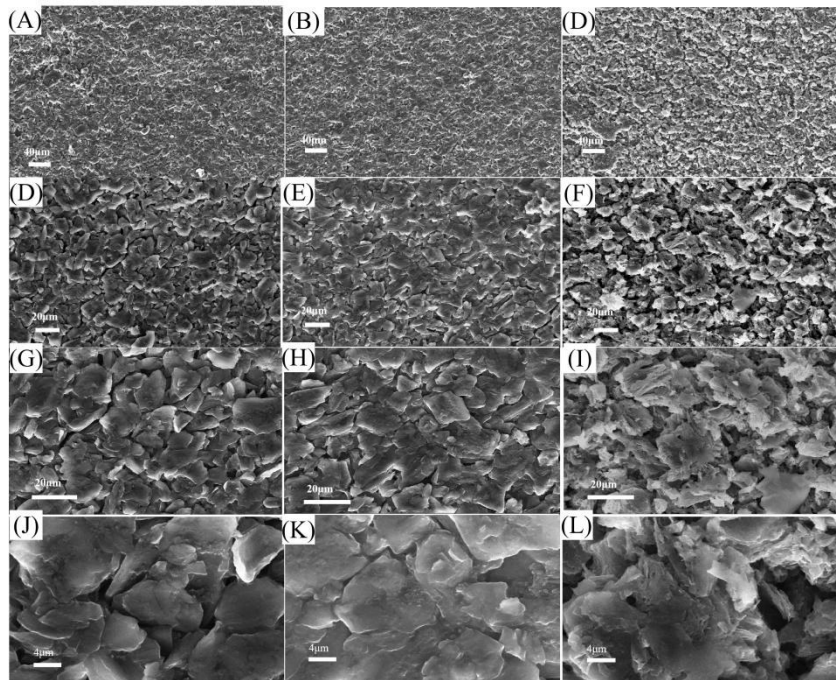


图9 电池负极片在不同倍率循环后的表面微观形貌

Fig. 9 Microscopic surface morphology of battery anode after cycling at different rates

left to right: #1, #2, and #3 batteries; top to bottom: the scale bars are 40, 20, 20, and 4 μm , respectively (从左至右: 1#、2#、3# 电池, 从上至下: 对应标尺分别为 40、20、20、4 μm)

图9则清晰展示了负极石墨阵列的退化路径。1# 电池负极 (A、D、G、J) 展现出典型的层状石墨鳞片基体, 平面平整且孔隙结构舒张。2# 电池 (B、E、H、K) 层间隙发生轻度挤压收缩。而 3# 电池

(C, F, I, L) 则展现出极为严重的机械损伤: 宏观层面产生密集的应力穿透性裂纹 (C、F), 在微观局部 (I、L) 石墨骨架遭遇严重的剪切形变与粉化, 伴随着无序的固态副产物发生饱和填充。这种宏观裂纹与微米传质通道堵塞并存的极端微观形貌, 直接阻断了外加电解液进入石墨材料内部的路径, 从结构学层面上解释了补液后保液量极低的原因。

2.2.3 物相结构与界面化学演化机理 正负极片的微观形貌与 SEM 表征结果已清晰呈现 3 组电池的结构劣化规律: 1# 电池 (对照组) 正负极表面洁净、颗粒形态完整、孔隙结构规整, 为电解液的浸润与留存提供了良好的结构基础; 2# 电池正负极出现轻微结构损伤 (表面开裂、颗粒初始粘结), 孔隙率有所下降; 3# 电池则表现为表面杂质大量沉积、颗粒严重团聚、微米级孔隙基本消失, 且负极存在大量宏观裂纹, 这种极端劣化的微观结构直接阻断了电解液的有效浸润通道, 与前文补液后保液量极低、循环性能急剧恶化的结果基本吻合。

通过形貌观察可明确, 3# 电池极片表面发生了显著的界面副反应。为了明晰 3# 电池电极表面沉积团聚物的物相本质, 并阐明其阻断传质、造成补液失效的底层逐级化学反应机理, 本研究对 3 组正极极片进行了 X 射线衍射 (XRD) 测试与精准物相鉴定, 如图 10 所示, 3# 高倍率老化电池正极在小角度区域 ($2\theta=16.38^\circ$ 和 22.56°) 以及中角度区域 ($2\theta=33.70^\circ$ 和 45.86°) 分别出现了较为明显的新衍射峰。已有研究表明, 常规 SEI/CEI 中的部分有机副产物通常以无定形或低结晶度形式存在^[23-24], 因此, 本研究中出现的较尖锐衍射峰表明, 在高倍率循环及严重电解液消耗条件下, 部分界面副产物可能发生了局部有序化或结晶化。

需要说明的是, 聚环氧乙烷 (PEO) 并非本研究所用锂离子电池正极、负极或电解液的原始组成材料。已有研究表明, LiPF_6 在长期循环及局部热积累条件下可发生分解, 其产生的 PF_5 等 Lewis 酸性物种能够促进碳酸乙烯酯 (EC) 等环状碳酸酯发生开环及后续聚合反应, 从而在电极界面形成含有重复醚键 ($-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$) 结构的聚醚类有机副产物。由于这类聚合产物在局部结构特征上可表现出与 PEO 相似的聚醚链段, 因此常以 PEO-like 或聚醚型结构对其进行描述, 而并非表明电池体系中原本添加了 PEO 材料。结合相关聚醚类物质的衍射特征, 3# 电池在 $2\theta=16.38^\circ$ 和 22.56° 附近出现的新衍射峰与部分具有 PEO-like 链段结构的半结晶聚醚类物质特征峰位置较为接近^[25]。因此, 结合 LiPF_6 分解、碳酸酯溶剂界面副反应以及本研究 EDS 结果, 可以推测该区域的新衍射峰可能与电解液分解后形成并进一步发生局部有序化的聚醚类有机副产物有关。

此外, LiPF_6 持续分解还可生成含 P、F 元素的反应中间体, 并进一步与残余电解液组分及 Li^+ 发生反应, 形成 LiF 、 $\text{Li}_x\text{PO}_y\text{F}_z$ 及有机氟磷酸盐等界面副产物^[26-27], 结合 3# 电池 EDS 测试中 P、F 等元素的富集特征, $2\theta=33.70^\circ$ 和 45.86° 附近出现的新衍射信号可能与部分具有一定结晶度的含氟磷酸盐或其他无机/有机含磷副产物有关。需要指出的是, 由于电极老化界面副产物组成复杂, 不同物相衍射峰可能存在重叠, 因此本研究主要依据 XRD 与 EDS 结果对其物相类型进行综合判断, 而不对具体单一化合物作唯一指认。

综合 XRD、EDS 及 SEM 结果可以认为, 高倍率循环过程中, 随着电解液持续分解和界面副反应加剧, 3# 电池正极表面除可能形成无定形界面膜外, 还可能逐渐生成具有一定有序度或结晶度的有机/无机副产物。这些副产物与 SEM 观察到的颗粒团聚和表面沉积共同作用, 可堵塞电极孔隙并提高界面致密程度, 从而降低电解液对多孔电极的重新润湿和渗透能力^[28]。因此, 严重界面副产物沉积及由此引起的孔隙结构劣化, 是 3# 电池补液后电解液难以重新有效浸润、修复效果受到限制的重要原因之一。

进一步对 3# 电池正极片进行 EDS 元素面扫描及定量分析 (图 11 及表 4)。由表 4 可知, 正极片中 Fe 与 P 的原子百分含量分别为 5.89% 和 6.13%, 二者比例接近 1:1, 结合其面扫描分布图中 Fe、P 元素的均匀分散特征, 证实材料主体仍为 LiFePO_4 , 这与 XRD 中主衍射峰对应。然而, EDS 定量结果显示 F 元素含量高达 14.87% (原子百分比) 及 16.81% (质量百分比), 远高于正常磷酸铁锂正极中的痕量氟, 同时 C、O 元素含量发生深度富集 (原子百分比分别为 38.73% 和 34.35%)。结合面扫描分布图中 F、C、O 与 Fe、P 的叠加分布情况, 证实大量含氟副产物覆盖于正极表面。该结果与 XRD 在 16.38° 、 22.56° 、 33.70° 和 45.86° 处出现的杂质相特征峰相互印证, 证明 3# 电池正极发生了严重的电解液副反应, 生成

了含氟杂质相，从而导致电池发生不可逆的劣化。

3#电池正极片的EDS定量分析（表4）显示，F、C、O元素含量异常偏高（原子百分比分别为14.87%、38.73%和34.35%），结合XRD中出现的额外杂质衍射峰，可确认正极表面生成了大量含氟有机/无机晶相副产物。这与高倍率循环下LiPF₆分解及后续催化反应的典型产物特征相一致。在LiFePO₄/石墨（或铜集流体）体系中，长期高倍率循环会引发电解液中LiPF₆的显著分解。这种分解并非由正极材料LiFePO₄直接催化，而是大电流引发的极化、局部过热以及与负极铜箔界面的电化学/化学反应共同驱动的结果。LiPF₆溶液本征热力学分解反应的平衡常数（K_{eq}）较小，常温下分解产物浓度极低；然而，3C高倍率循环引发的剧烈局域热效应与过电位打破了该热力学平衡，驱动反应向右显著进行，从而加速气相PF₅的逸出，反应式如下^[29-30]：

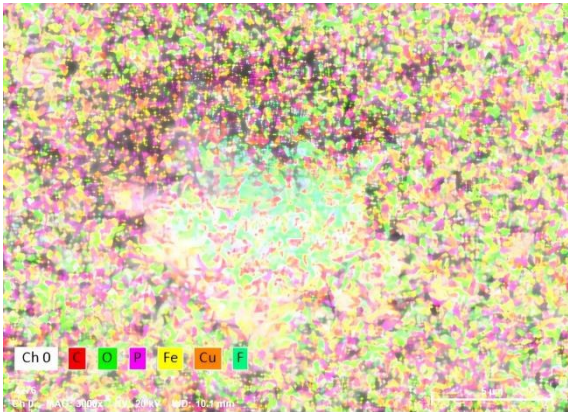


图 11 3#电池正极片表面EDS元素面扫描分布图
Fig. 11 EDS elemental surface scan distribution map of positive electrode sheet of battery #3

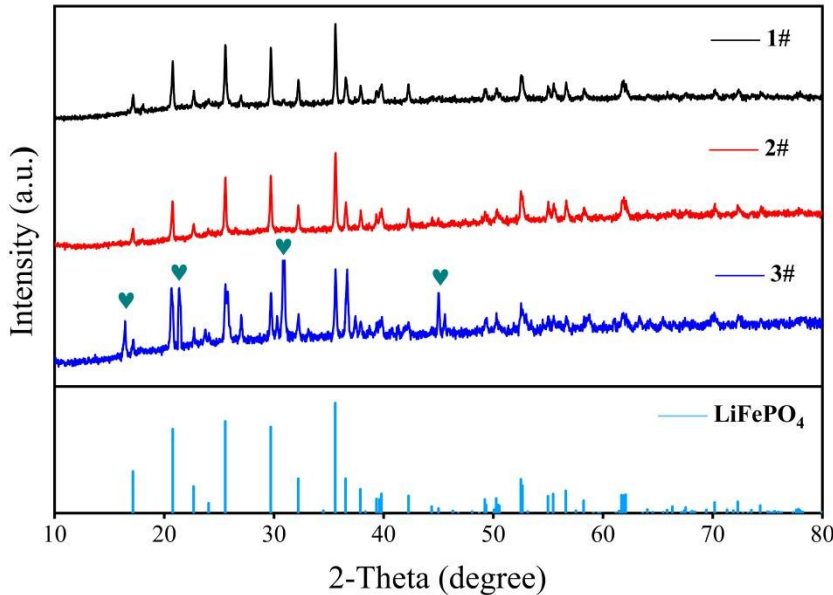


图 10 不同倍率循环老化后电池正极片的XRD衍射图谱
Fig. 10 XRD diffraction patterns of battery cathode sheets after cyclic aging at different magnifications ; wireframe at bottom represents standard LiFePO₄ crystal reference（底部线框为标准LiFePO₄晶体卡片）

表4 3#电池正极片表层物相元素定量分析表

Table 4 Quantitative analysis of elements in surface phase of positive electrode sheet of battery #3

Element (元素)	Atomic percent (原子百分比) /%	Mass percentage (质量百分比) %
C	38.73	38.59
O	34.35	30.35
F	14.87	16.81
P	6.13	8.74
Fe	5.89	5.46
Cu	0.02	0.05

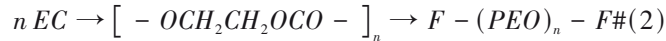


在LiPF₆-碳酸酯电解液体系中，PF₅作为典型Lewis酸，可催化碳酸酯溶剂开环及连续聚合反应^[31]，生成多种含氟有机物副产物。这些产物不仅消耗电解液与活性锂，还会恶化电极界面、腐蚀集

流体、阻塞离子传输,是高倍率循环下电池性能衰减的核心化学诱因。为深入阐明副产物的形成路径及其对电池性能的恶化机制,结合上述实验结果和相关文献,下文分别针对聚环氧乙烷(PEO)类低聚物以及氟代磷酸酯和烷基氟化物等主要副产物的反应方程式、生成机理及其对电极界面、离子传输和循环稳定性的影响进行详细论述^[32-34]。

(1) PEO类低聚物:来自EC的开环聚合

PF₅作为强路易斯酸,首先与EC的羰基氧配位,活化环状结构并引发开环聚合反应

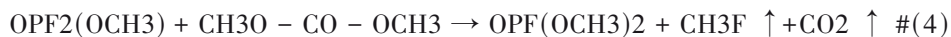


这是PF₅催化分解中最具代表性的反应之一,该过程分为两步,首先开环聚合阶段PF₅催化EC开环,生成线性聚碳酸酯/聚醚链段(结构类似聚环氧乙烷PEO),链中同时包含醚键(—O—)和碳酸酯键(—OCO—),形成聚(碳酸乙烯酯)主链。其次,氟化封端阶段电解液中的游离F⁻(来自LiPF₆解离或水解)进攻链端活性位点,取代并终止聚合反应,生成两端被氟原子封端的含氟聚醚/聚碳酸酯^[35]。

与实验结果的对应分析:(1)图8(3#电池,15 000×)显示,高倍率循环后正极片石墨颗粒发生严重粘结,与大尺寸团聚体填充孔隙,(F-(PEO)_n-F)作为“粘稠界面阻塞层”沉积在颗粒表面、填充纳米孔隙的物理特征基本吻合。相比之下,1#电池颗粒轮廓清晰、结构完整,无此类现象^[36]。(2)图4C显示3#电池在300圈后R_{ct}由<0.1Ω急剧跃升至>0.5Ω。(F-(PEO)_n-F)是电子绝缘体且Li⁺传导能力极低^[37],其沉积在电极表面直接导致界面电荷转移阻抗显著增大,与EIS拟合结果中R_{ct}剧增的规律一致。而1#和2#电池阻抗上升缓慢(实部阻抗<0.025Ω),与其极片表面无此类副产物沉积的SEM观察(图8、图9)相符。(3)3#电池补液后保液量仅0.0053g(表1),远低于2#电池的0.2483g,是因为(F-(PEO)_n-F)形成的致密物理屏障堵塞微米级孔隙,阻断了电解液渗透通道,这正是补液后电解液无法有效浸润极片内部的原因。(4)图1显示3#电池在340圈左右出现容量快速下降,与300圈后(F-(PEO)_n-F)大量累积、界面阻塞效应达到临界阈值的时间节点高度吻合。

(2) 氟代磷酸酯与烷基氟化物:来自线性碳酸酯的氟化

对于线性碳酸酯,如碳酸二甲酯(DMC)、碳酸甲乙酯(EMC)和碳酸二乙酯(DEC),PF₅作为强氟化试剂,其P—F键中的氟原子可进攻碳酸酯的烷氧基碳,发生亲核取代反应。这导致P—F键断裂并转移到有机基团上,同时生成P—O—C键合产物,以PF₅催化线性碳酸酯(以DMC为例)发生氟化分解,生成系列含氟有机磷酸酯的过程反应式如下^[38-40]:



这类有机氟磷酸酯是电解液体系中最主要的“界面毒化剂”,其对电池性能具有劣化影响:(1)生成的氟代磷酸酯(单氟代磷酸酯OPF₂OR、二氟代磷酸酯OPF(OR)₂,R代表甲基、乙基等烷基)会与电解液中的Li⁺反应,生成不溶性的LiOPF₂OR、LiOPF(OR)₂等有机锂盐,这些产物会嵌入SEI/CEI中,导致活性锂的永久性损失,是电池容量衰减的核心原因之一。这直接解释了图1中3#电池容量从初期约4.2000Ah骤降至1.0553Ah(补液前)的雪崩式衰减,而1#、2#电池容量能保持在2.9Ah以上,是因其未生成此类副产物^[41]。(2)氟代磷酸酯及其锂盐产物是电子绝缘体,沉积在电极表面后显著增加了R_{ct}和界面电阻,与图4C中3#电池300圈后阻抗剧烈攀升的趋势吻合。同时,图5B显示3#电池补液后虽首圈容量恢复至358圈水平,但后续循环保持率迅速衰减,正是由于这些毒化产物未随补液消除,继续劣化界面性能所致^[42-43]。(3)反应生成的CH₃F(易挥发)和CO₂会在电池内部累积,导致内压增加^[44]。该结论与图2C中3#电池循环450圈后外观出现明显褶皱,以及图30超声成像中3#电池呈现大面积蓝色低透射区(气体富集导致信号衰减)的实验现象基本对应。而1#和2#电池(图2A、B)外观平整、无鼓包,超声图像中无大面积蓝色区域,进一步反证了产气是3#电池特有的失效特征^[45-46]。

3 结 论

本文利用“电化学-声学-物相”跨模态分析框架,系统研究了磷酸铁锂软包电池在不同循环倍率

下的失效机制, 研究结果证实电池在高倍率循环所引发的性能大幅度衰减并非源于简单的电解液退浸润, 而是由电池内部有效成分材料的剧烈反应导致, 故单纯对锂电池进行补液无法逆转已损伤电池内部的“毒化”效应。电池在高倍率下的相界极化与局域热效应导致 LiPF_6 的不可逆分解, 从而诱导了含氟高聚物和有机氟磷酸酯在极片表面的无序堆积, 同时导致活性锂永久丧失, 因此补液修复近乎失效。研究阐明了补液修复的适用边界, 揭示了高倍率下化学副产物对电极的“毒化”效应。

参考文献:

- [1] Ma H F, Wu X Y, Yuan P. *Renewable Resources and Circular Economy*, **2025**, 18 (8): 31–37.
- [2] Zhang Z H, Xiao J, Chen Y W, Su F Y, Xu F H, Zhong Q F. *Environ. Res.*, **2024**, 244: 117967.
- [3] Butylskii D Y, Troitskiy V A, Smirnova N V, Pismenskaya N D, Wang Y, Jiang C, Xu T, Nikonenko V V. *Desalination*, **2024**, 586: 117826.
- [4] Rohr S, Wagner S, Baumann M, Müller S, Lienkamp M. A Techno-economic Analysis of End of Life Value Chains for Lithium-ion Batteries from Electric Vehicles. *2017 Twelfth International Conference on Ecological Vehicles and Renewable Energies (EVER)*. **2017**: 1–8.
- [5] Li Z H, Yin Z Y, Liu H L, Zhang P C, Wang J C, Lin G, Wang S X, Zhang L B, Fu L K. Nonferrous Metals (Smelting) (李忠华, 尹卓宇, 刘红亮, 张鹏程, 王江程, 林国, 王仕兴, 张利波, 付立康. 金属 (冶炼)), **2025**, 638 (8051): 676–683.
- [6] Lai X, Huang Y F, Deng C, Gu H H, Han X B, Zheng Y J, Ouyang M G. *Renew. Sustain. Energy Rev.*, **2021**, 146: 111162.
- [7] Wu J W, Zheng M T, Liu T F, Wang Y, Liu Y J, Nai J W, Zhang L, Zhang S Q, Tao X Y. *Energy Storage Mater.*, **2023**, 54: 120–134.
- [8] Guo R H, Wang F, Rhamdhani M A, Xu Y M, Shen W X. *J. Energy Chem.*, **2024**, 92: 648–680.
- [9] Guan S W, Tong H T, He Z W, Dong Z K, Gao M Y. *J. Energy Storage*, **2025**, 132: 117786.
- [10] Yang J, Gu F, Guo J F. *Resour. Conserv. Recycl.*, **2020**, 156: 104713.
- [11] Chen S, Wu G, Jiang H, Wang J, Chen T, Han C, Gao Y. *Nature*, **2025**, 638 (8051): 676–683.
- [12] Zou T, Xie J, He M X, Yu C L, Chen Y, Jiang W. *J. Instrum. Anal.* (邹涛, 谢基, 何侯轩, 余春雷, 陈洋, 姜伟. 分析测试学报), **2025**, 44 (10): 2209–22V22.
- [13] Li H, Xia G, Jiang W, Lu R Q, Liu C, Mo L J, Zheng Z J, Deng Z. *J. Instrum. Anal.* (李浩, 夏广, 姜伟, 陆瑞强, 刘超, 莫梁君, 郑志军, 邓哲. 分析测试学报), **2024**, 43 (12): 2043–2052.
- [14] Dubarry M, Liaw B Y, Chen M S, Chyan S S, Han K C, Sie W T, Wu S H. *J. Power Sources*, **2011**, 196 (7): 3420–3425.
- [15] Birkel C R, Roberts M R, McTurk E, Bruce P G, Howey D A. *J. Power Sources*, **2017**, 341: 373–386.
- [16] Ebner M, Marone F, Stampanoni M, Wood V. *Science*, **2013**, 342 (6159): 716–720.
- [17] Finegan D P, Scheel M, Robinson J B, Tjaden B, Hunt I, Mason T J, Millichamp J, Di Michiel M, Offer G J, Hinds G, Brett D J L, Shearing P R. *Nat. Commun.*, **2015**, 6: 6924.
- [18] Yang X G, Leng Y J, Zhang G S, Ge S H, Wang C Y. *J. Power Sources*, **2017**, 360: 28–40.
- [19] Edge J S, O’ Kane S, Prosser R, Kirkaldy N D, Patel A N, Hales A, Ghosh A, Ai W L, Chen J Y, Yang J, Li S, Pang M C, Bravo Diaz L, Tomaszewska A, Marzook M W, Radhakrishnan K N, Wang H Z, Patel Y, Wu B, Offer G J. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2021**, 23 (14): 8200–8221.
- [20] Petzl M, Danzer M A. *J. Power Sources*, **2014**, 254: 80–87.
- [21] Li W D, Erickson E M, Manthiram A. *Nat. Energy*, **2020**, 5 (1): 26–34.
- [22] Zhang S S. *J. Power Sources*, **2006**, 162 (2): 1379–1394.
- [23] Baum Z J, Bird R E, Yu X, Ma J. *ACS Energy Lett.*, **2022**, 7 (2): 712–719.
- [24] Abdalla A M, Abdullah M F, Dawood M K, Wei B, Subramanian Y, Azad A T, Nourin S, Afroze S, Taweekun J, Azad A K. *J. Energy Storage*, **2023**, 67: 107551.
- [25] Ortiz de Montellano P R, Vinson W A. *J. Am. Chem. Soc.*, **1979**, 101 (8): 2222–2224.
- [26] Romanenko V D, Kukhar V P. *Chem. Rev.*, **2006**, 106 (9): 3868–3935.
- [27] Spotte-Smith E W C, Petrocelli T B, Patel H D, Blau S M, Persson K A. *ACS Energy Lett.*, **2023**, 8 (1): 347–355.
- [28] Aurbach D. *J. Power Sources*, **2000**, 89 (2): 206–218.
- [29] Kawamura T, Okada S, Yamaki J I. *J. Power Sources*, **2006**, 156 (2): 547–554.
- [30] Li S Y, Li F Q, Ma P, Deng X C. *Batteries* (李世友, 李法强, 马培华, 邓小川. 电池), **2007**, 37 (6): 415–417.
- [31] Xu K. *Chem. Rev.*, **2014**, 114 (23): 11503–11618...
- [32] Ridley C J, Bull C L, Funnell N P. *High Press. Res.*, **2025**, 45 (3): 210–214.
- [33] Szczuka C, Jakes P, Eichel R A, Granwehr J. *Adv. Energy Sustain. Res.*, **2021**, 2 (12): 2100121.

- [34] Solchenbach S, Metzger M, Egawa M, Beyer H, Gasteiger H A. *J. Electrochem. Soc.*, **2018**, 165 (13): A3022–A3028. .
- [35] Tebbe J L, Fuerst T F, Musgrave C B. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2016**, 8 (40): 26664–26674..
- [36] Cao C T, Pollard T P, Borodin O, Mars J E, Tsao Y, Lukatskaya M R, Kasse R M, Schroeder M A, Xu K, Toney M F, Steinrück H G. *Chem. Mater.*, **2021**, 33 (18): 7315–7336. .
- [37] Peled E, Menkin S. *J. Electrochem. Soc.*, **2017**, 164 (7): A1703–A1719..
- [38] Han X Q. *Study on the Cathode Interface of a Dual-Ion Battery Based on PF_6^- Anion Insertion*. Beijing: University of Chinese Academy of Sciences (韩晓琪. 基于 PF_6^- 阴离子嵌入的双离子电池正极界面研究. 北京: 中国科学院大学), **2020**..
- [39] Hu C Y, Li X H, Guo J, Wang X Y, Yi T. *J. Nonferrous Metals China* (胡传跃, 李新海, 郭军, 汪形艳, 易涛. 中国有色金属学报), **2007**, 17 (4): 629–635.
- [40] Tian Y, Zhan X, Zhang Y, Qiao Z, Lu Y, Xia Q, Chen Z. *Fire*, **2025**, 8 (9): 370.
- [41] Sloop S E, Pugh J K, Wang S, Kerr J B, Kinoshita K. *Electrochem. Solid-State Lett.*, **2001**, 4 (4): A42.
- [42] Hu W, Huang Y H, Wei X S, Fang H Y, Song Z H, Li H, Li F J. *J. Energy Chem.*, **2025**, 110: 884–891.
- [43] Li G, Shi X J, Dong T, Yu Q, Mao Z F, Liu X H, Wang R, He B B, Jin J, Gong Y S, Wang H W. *Rare Met.*, **2024**, 43 (10): 5017–5029.
- [44] Ren D S, Feng X N, Lu L G, Ouyang M G. *eTransportation*, **2021**, 7: 100098.
- [45] Bartsch R, Harris R K, Norval E M, Stadelmann W, Stelzer O, Schmutzler R. *Phosphorous Sulfur Relat. Elem.*, **1988**, 40 (3/4): 135–143.
- [46] Campion C L, Li W T, Lucht B L. *J. Electrochem. Soc.*, **2005**, 152 (12): A2327.

(责任编辑: 盛文彦)