

图 6.2 循环上百次方型锂离子电池负极的 SEM 照片

Fig.6.2. SEM of Carbon Electrode in Li-ion Battery after Hundreds of Cycles

#### 6.1.6 高温存放后电池性能衰减

众所周知，与其它二次电池相比，锂离子电池的自放电率较低。同时我们还知道，以锂锰化合物为正极材料的锂离子电池存在着较为严重的高温问题。但是，即使以钴镍层状化合物为正极材料的锂离子电池经高温存放后，仍需要经历一个容量恢复过程，如图 6.3 所示。

如第五章的分析，锂离子电池的高温存放行为和电极材料、电解液的种类等都有着较大的关系。通常在高温存放过程中，SEI膜会发生局部的溶解，则电解液可能会与负极直接接触，因为热力学的不稳定性，二者会发生一定的反应（如溶剂的嵌入，炭材料中锂的脱出，脱出锂与电解液间的反应等等），反应的副产物往往会堆积在电极表面，因而电极/溶液界面会产生相应的变化。由于分析手段的限制，我们无法现场监测锂离子电池界面发生的反应，但我们可以通过测知存放过程中电池开路电压的下降以及电池内阻的改变对所发生的现象进行分析解释。

高温存放后，经过三到五次循环，电解液逐渐透过副反应沉积层，或者副反应层会在循环过程缓慢发生溶解，电池的容量会逐渐恢复。

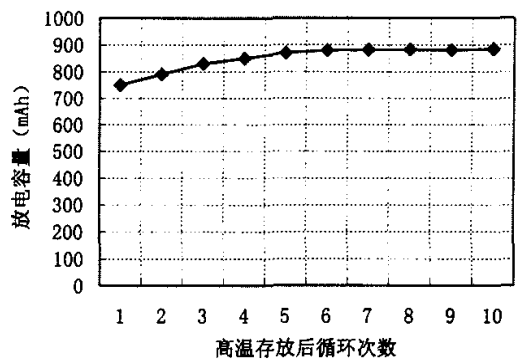


图6.3 锂离子电池高温存放后容量恢复曲线

Fig.6.3 Discharge Behavior of Li-ion Battery after Storage at Elevated Temperature

### 6.1.7 电池中集流体腐蚀

和集流体有关的主要问题是表面钝化膜的形成，活性物质层和集流体间的结合力，局域腐蚀如点蚀和通常的腐蚀等问题。这些问题的存在提高了电池循环过程中的内阻，导致电池容量和循环倍率的下降。锂离子电池中的这两种集流体都容易出现性能衰退，铝容易发生孔蚀，而铜会在一定环境下发生腐蚀。

商品化的锂离子电池中的两种集流体都需要预处理（酸碱侵蚀、耐腐蚀性涂层、导电层等）以提高它的结合性能并减少腐蚀速率。这些预处理对提高两种集流体的性能都有很大的帮助。对于铝来说，没有任何预处理会导致电池循环过程中界面电阻的增加。集流体粘附性的下降可能会很大程度上影响电池的容量因为电极的一部分甚至全部活性物质可能会从导电基体上脱离。集流体结合力的下降会严重的影响电池的容量。对于铜而言，粘联不好的区域甚至可能加剧了电极一侧的电位的差异，导致了金属锂的析出。

如果锂离子电池配比不合理或者充放电制度不适当，电池不仅会发生上述问题，还可能发生集流体的严重腐蚀，铜可能沉积在正极表面。由图 6.4 可见锂离子电池正极表面铜的沉积。右侧为正极的行貌图，左侧为正极表面铜的分布图。