

下降的最后一类情况应该不是发生了隔膜的闭合。容量暂时性降低的原因可能归因于锂离子电池的过充电或者较高倍率充电中因负极极化在负极表面产生（往往大量产生在离集流体最远，离隔膜最近的位置，这里的极化最大）的金属锂。金属锂沉积在负极迅速和附近的溶剂或导电盐分子形成 Li_2CO_3 , LiF 或其它产物。通常金属锂在电极和隔膜的边界形成，在此，电极的极化相对更大，电极电位更负。活性金属锂形成的产物可能会堵住电极的孔，这样，导致电池容量的暂时下降。沉积形成的产物最初往往是多孔性的，不连续的，电解液会逐渐发生渗透，沉积产物将会发生溶解或不再影响电池的容量，这样电池容量出现缓慢回升。

如果继续发生使负极表面发生物质积累这类反应，生成物将会逐渐沉积形成较厚的堆积产物，导致电池内部的恶性循环，锂离子电池容量较难回升。即使电池容量降至较低水平后，电池仍不能稳定循环。

发生第三类现象的电池解剖后，可以直接用肉眼观察到金属锂及其产物在负极表面的沉积。取出电池的隔膜因为金属锂的大量弥散分布，隔膜在空气中极易发生燃烧。有时在电池的解剖过程中甚至刚把电极与隔膜分开，随着电解液的挥发，隔膜即发生了燃烧。

6.1.3 电池出现鼓胀现象

方型锂离子电池的外形更好似电池内部压力的传感器，与圆柱型的电池相比，方型电池耐压相对较低，易因内部压力的上升导致电池的鼓胀形变现象。图4.1中详述了锂离子电池发生着火事故的原因，其中的很多原因就是使方型锂离子电池发生形变的原因。

电池如果发生过充电，超过了电池所能容忍的电压值，电解液在正极发生氧化分解，会有气体产生。另外，锂离子电池在过充电的情况下，可能会因电池温度的升高以及继续充电造成正极中氧气的产生，电池内压力迅速上升。如果过充电仅在一定幅度发生，则方型锂离子电池会发生鼓胀现象；如果过充电反应进一步发生，电池内部压力剧增，可能会启动电池的防爆阀，电解液泄露；但如果压力增长速度过高，则电池可能会来不及启动安全装置而发生爆炸。

当然即使在意外发生的情况下，电池可能发生的形变程度与电池的安全装

置有关，安全阀通常设置在一定压力下起动。如果安全阀在较小的压力下及发生破裂，则方型锂离子电池将不再有机会发生形变。

6.1.4 电池的短路和软短路

方型锂离子电池因装配故障或者如我们在6.1.1中所述的原因发生软短路等问题，都属于意料之中的问题。但在实际的电池循环过程中有时会突然出现电池的短路现象；有的电池循环过程中的表现比较正常，但放置一段时间后，电池的端电压下降至0V并将不能再充电恢复。在此，对这两类现象作以解释。

如6.1.3中所述的第三类问题，金属锂大量沉积在靠近隔膜的负极表面，为提高电池的容量，隔膜与电极采取紧装配，因而隔膜表面必然会有大量金属锂细小颗粒的附着，在电池的充放电循环过程中，容易刺破隔膜造成电池的短路。同样的原因也会使存放过程中电池发生短路现象。

锂离子电池在存放过程中，电极表面或者说隔膜附近高度弥散的金属锂或者其它产物可能会发生聚集，最终穿透隔膜导致电池的短路。

6.1.5 电池内部阻抗的增加

电池内部阻抗的增加可以通过测量直接得知，我们既可以采用交流阻抗的方法进行分析；也可以采用内阻测试仪进行测定；还可以通过对电池充放曲线的极化情况分析获知，对同一只电池采用同样的充电制度，如果恒电流充电阶段能充进的容量有所降低，则可能电池的内部阻抗发生了一定的变化。

随着循环的进行，锂离子电池负极阻抗往往会有很大的增加。从循环前后碳电极表面的SEM照片可见，循环初期碳表面不存在有附着物，而上百次循环后明显可见碳表面的附着物。见图6.2。

这些附着物应该和负极表面的SEI膜有所差别，有报道附着物的最上一层为LiF、磷化合物 XPO_3 、和来自于粘结剂的PVdF、更里层即接近碳表面的一层中有一些有机化合物、 Li_2O 以及LiOH等。电池副反应的生成物随循环的进行依次在碳表面积累。这些堆积形成的附着物成为锂离子移动的阻碍因素，结果使电池内阻增加，导致电池循环性能变差。