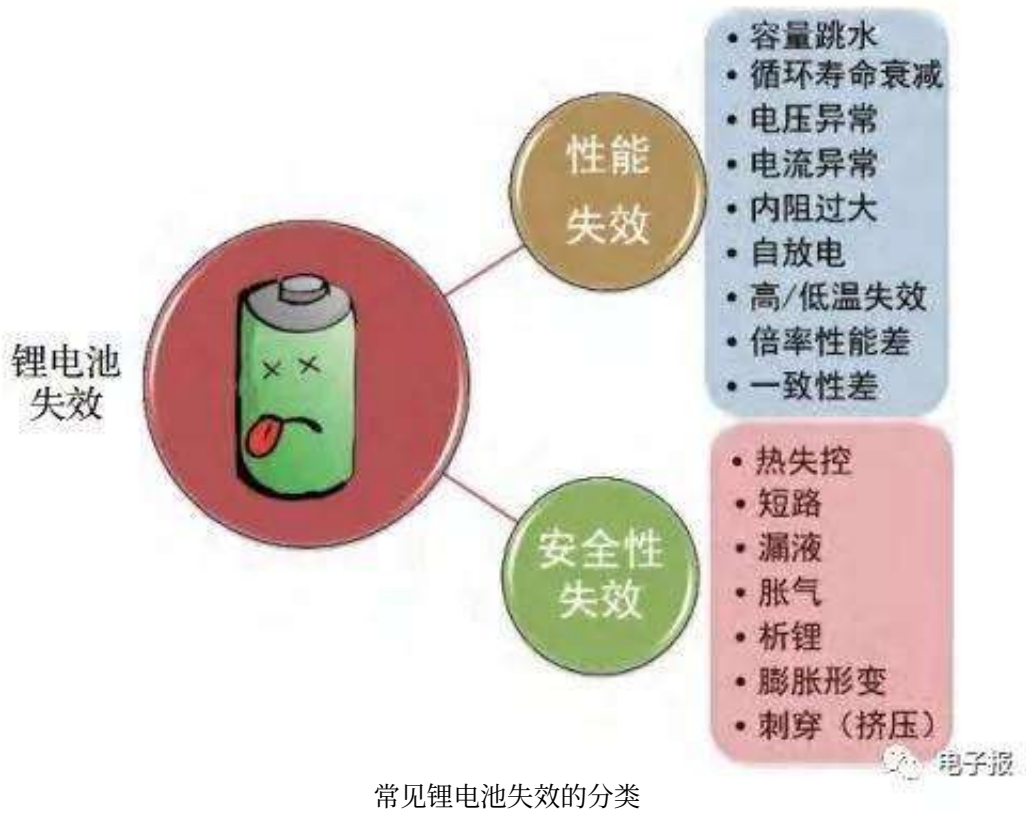
锂电池失效的分类及失效的原因

在能源危机和环境污染的大背景下，锂离子电池作为21世纪发展的理想能源，受到越来越多的关注。但锂离子电池在生产、运输、使用过程中会出现某些失效现象。而且单一电池失效之后会影响整个电池组的性能和可靠性，甚至会导致电池组停止工作或其他安全问题。

近年来国内外发生了多起与电池相关的起火爆炸事故：美国特斯拉Model S电动汽车起火事故、Samsung Note7手机电池起火事故、武汉孚特电子厂房起火、天津Samsung SDI工厂起火等……

1锂电池失效的分类

为了避免上述出现的性能衰减和电池安全问题，开展锂电池失效分析势在必行。锂电池的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，分为性能失效和安全性失效。



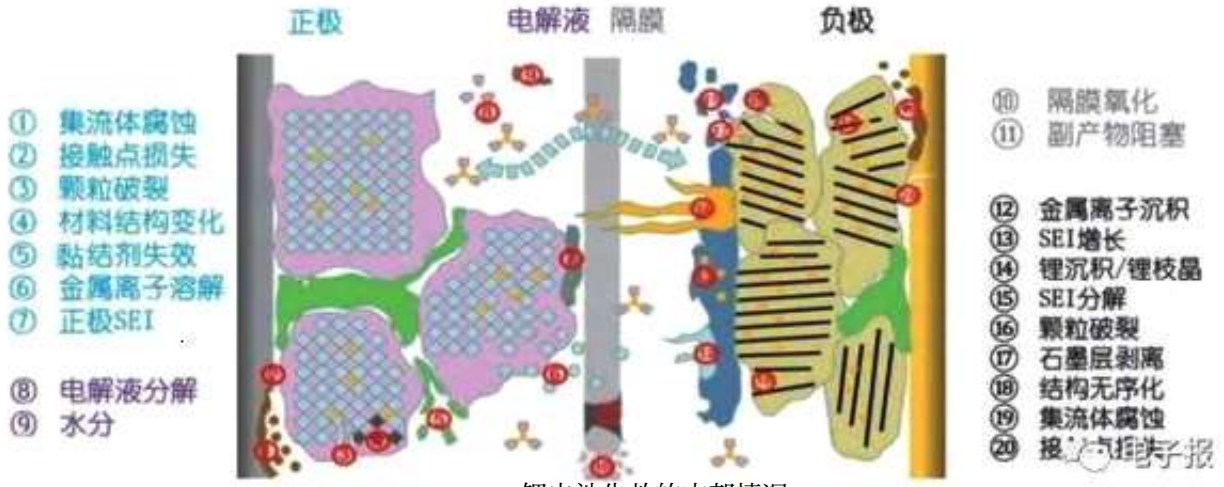
常见锂电池失效的分类

2锂电池失效的原因

锂电池失效的原因可以分为内因和外因。

内因主要指的是失效的物理、化学变化本质，研究尺度可以追溯到原子、分子尺度，研究失效过程的热力学、动力学变化。

外因包括撞击、针刺、腐蚀、高温燃烧、人为破坏等外部因素。



锂电池失效的内部情况

3锂电池常见的失效表现及其失效机理分析

容量衰减失效

“ 标准循环寿命测试时，循环次数达到500次时放电容量应不低于初始容量的90%。或者循环次数达到1000次时放电容量不应低于初始容量的80% ”，若在标准循环范围内，容量出现急剧下滑现象均属于容量衰减失效。

电池容量衰减失效的根源在于材料的失效，同时与电池制造工艺、电池使用环境等客观因素有紧密联系。从材料角度看，造成失效的原因主要有正极材料的结构失效、负极表面SEI过渡生长、电解液分解与变质、集流体腐蚀、体系微量杂质等。

正极材料的结构失效：正极材料结构失效包括正极材料颗粒破碎、不可逆相转变、材料无序化等。LiMn2O4在充放电过程中会因Jahn-Teller效应导致结构发生畸变，甚至会发生颗粒破碎，造成颗粒之间的电接触失效。LiMn1.5Ni0.5O4材料在充放电过程中会发生“ 四方晶系-立方晶系 ”相转变，LiCoO2材料在充放电过程中由于Li的过渡脱出会导致Co进入Li层，造成层状结构混乱化，制约其容量发挥。

负极材料失效：石墨电极的失效主要发生在石墨表面，石墨表面与电解液反应，生产固态电解质界面相(SEI)，如果过度生长会导致电池内部体系中锂离子含量降低，结果就是导致容量衰减。硅类负极材料的失效主要在于其巨大的体积膨胀导致的循环性能问题。

电解液失效：LiPF6稳定性差，容易分解使电解液中可迁移Li+含量降低。它还容易和电解液中的痕量水反应生成HF，造成电池内部被腐蚀。气密性不好引起电解液变质，电解液黏度和色度都发生变化，最终导致传输离子性能急剧下滑。

集流体的失效：集流体腐蚀、集流体附着力下降。上述电解液失效生成的HF会对集流体造成腐蚀，生成导电性差的化合物，导致欧姆接触增大或活性物质失效。充放电过程中Cu箔在低电位下被溶解后，沉积在正极表面，这就是所谓的“ 析铜 ”。集流体失效常见的形式是集流体与活性物之间的结合力不够导致活性物质剥离，不能为电池提供容量。

内阻增大

锂电池内阻增大会伴随有能量密度下降、电压和功率下降、电池产热等失效问题。导致锂离子电池内阻增大的主要因素分为电池关键材料和电池使用环境。

电池关键材料：正极材料的微裂纹与破碎、负极材料的破坏与表面SEI过厚、电解液老化、活性物质与集流体脱离、活性物质与导电添加剂的接触变差(包括导电添加剂的流失)、隔膜缩孔堵塞、电池极耳焊接异常等。

电池使用环境：环境温度过高/低、过充过放、高倍率充放、制造工艺和电池设计结构等。

内短路

内短路往往会引起锂离子电池的自放电，容量衰减，局部热失控以及引起安全事故。

铜/铝集流体之间的短路：电池生产或使用过程中未修剪的金属异物穿刺隔膜或电极、电池封装中极片或极耳发生位移引起正、负集流体接触引起的。

隔膜失效引起的短路：隔膜老化、隔膜塌缩、隔膜腐蚀等会导致隔膜失效，失效隔膜失去电子绝缘性或空隙变大使正、负极微接触，然后出现局部发热严重，继续充放电会向四周扩散，导致热失控。

杂质导致短路：正极浆料中过渡金属杂质未除干净会导致刺穿隔膜或促使负极锂枝晶生成导致内短路。

锂枝晶引起的短路：长循环过程中局部电荷不均匀的地方会出现锂枝晶，枝晶透过隔膜导致内短路。

电池设计制造或电池组组装过程上，设计不合理或局部压力过大也会导致内短路。电池过冲和过放的诱导下也会出现内短路。

产气

在电池化成工艺过程中消耗电解液形成稳定SEI膜所发生的产气现象为正常产气，但是过渡消耗电解液释放气体或正极材料释氧等现象属于异常放气。常出现在软包电池中，会造成电池内部压力过大而变形、撑破封装铝膜、内部电芯接触问题等。

单位：%

	气体成分	CO_2	C_2H_4	C_2H_6	C_3H_6	C_3H_8	H_2	CH_4	CO
水分过量	正常电池	0.3	62.21	1.99	0.32	0.58	15.05	3.08	16.63
		0.11	52.90	1.69	0.27	0.49	15.98	2.62	14.14
	失效电池	0.05	59.83	13.49	0.42	0.36	57.98	1.17	9.20
内短路	正常电池	0.13	59.59	1.98	0.30	0.57	9.29	3.05	15.09
	失效电池	86.80	0.10	2.10	0.10	0.30	8.70	1.80	0.70

正常电芯与失效电芯气体成分分析

电解液中的痕量水分或电极活性材料未烘干，导致电解液中锂盐分解产生HF，腐蚀集流体Al以及破坏黏结剂，产生氢气。不合适电压范围导致的电解液中链状/环状酯类或醚类会发生电化学分解，会产生C2H4、C2H6、C3H6、C3H8、CO2等。

热失控

热失控是指锂离子电池内部局部或整体的温度急速上升，热量不能及时散去，大量积聚在内部，并诱发进一步的副反应。诱发锂电池热失控的因素为非正常运行条件，即滥用、短路、倍率过高、高温、挤压以及针刺等。

编号	T/℃	化学反应	热量/J·g⁻¹	说明
1	90~120	SEI 膜分解	—	—
2	110~150	Li_xC_6 与电解质反应	350	钝化膜破裂
3	130~180	PE 隔膜熔化	-190	吸热
4	160~190	PP 隔膜熔化	-90	吸热
5	180~500	$Li_{0.5}NiO_2$ 与电解质的分解	600	释氧温度约 200℃
6	220~500	$Li_{0.45}NiO_2$ 与电解质的分解	450	释氧温度约 230℃
7	150~300	$Li_{0.5}Mn_2O_4$ 与电解质的分解	450	释氧温度约 300℃
8	130~220	溶剂与 $LiPF_6$ 反应	250	能量较低
9	240~350	Li_xC_6 与 PVDF 反应	1500	剧烈的链增长
10	660	铝集流体的熔化	-395	吸热

电池内部常见的热行为

析锂

析锂即在电池的负极表面析出金属锂，是一种常见的锂电池老化失效现象。析锂会使电池内部活性锂离子减少，出现容量衰竭，而且会形成枝晶刺穿隔膜，就会导致局部电流和产热过大，最终造成电池安全性问题。

失效电池常见析锂图片

中国失效分析已在机械领域和航空领域得到系统性的发展，而在锂电池领域还未得到系统的研究。电池企业及材料企业各自开展锂离子电池失效分析的研究，但多偏重于电池制造工艺和材料的研发制备，以提高电池性能、降低电池成本为直接目标。未来研究院所与相关企业可加强合作交流，力求建立与完善的锂离子电池失效故障树和失效分析流程。

原文地址：http://www.china-nengyuan.com/tech/128664.html