锂离子电池过充电行为研究

周震涛, 覃迎峰

(华南理工大学材料科学与工程学院,广东广州 510640)

摘要:从充电倍率、负极材料的种类以及正负极材料的电容量匹配等方面,研究了锂离子电池的过充电行为。结果表明:当以低倍率 $(0.1\ C$ 和 $0.5\ C)$ 过充电时,电池仍可维持密封完好状态;当电池以高倍率(如 $1\ C)$ 过充电时,电池的气阀被冲开,内部电芯的温度高达 $182\ C$,比电池壳表面的温度高出 $80\ C$ 。在相同电容量匹配的情况下,负极材料的种类对电池过充电的影响很小;正极过量越多,电池的电压平台越长,电压曲线也越不平滑,电池壳表面达到的最高温度也越高;正极量的变化比负极量的变化对锂离子电池过充电行为的影响更大。

关键词:锂离子电池;过充电; 电极材料; 电容量匹配比; 温度

中图分类号: T M912.9 文献标识码: A 文章编号: 1001 - 1579(2004)05 - 0326 -

A study of the overcharge behavior of Litton batteries

ZHOU Zhen tao, QIN Ying tog

(College of Material Science & Engineering, South China University of Mechnology, Guangzhou, Guangdong 510640, China)

Abstract: The overcharge behavior of Lirion batteries was studied from the rate of charge, the type of the anode materials and anode to cathode capacity ratio. The results showed that as the batteries overcharged at low rates (0.1 C and 0.5 C), it remained hermetic, while high charge rates (1 C) resulted in rupture of the batteries. The monitored internal temperature of the batteries was found to be 182 °C, which was 80 °C higher than the external case temperature. With the same capacity ratio, the type of anode materials only caused a few influence to overcharge of the batteries. The more anodes exceeded, the longer the battery voltage plateau became. The voltage curve became less smooth and the temperature of battery case was higher. The amount of cathode material played a significant role in the overcharge behavior of Lirion batteries.

Key words: Li-ion battery; overchards electrode materials; capacity ratio; temperature

锂离子电池仍存在着安全隐患。尤其是在滥用或极端的情况下[1],温度会急剧升高,甚至发出现电池爆炸等情况[2]。关于锂离子电池热分析和安全性力面的研究有较多报道[3],但关于锂离子电池过充电行为方面的报道却很少。本文作者从过充电倍率、负极材料种类及电池正负极电容量匹配等方面,对锂离子电池的过充电行为进行了研究。

1 实验

1.1 电极的制备

正极片:各组分的含量为 $w(\text{LiCoO}_2)$: w(聚偏氟乙烯, PVDF): w(乙炔黑,AB)=85: 5: 10。制浆时,以 N·甲基吡咯烷酮(NMP)作溶剂,高速搅拌,充分混合后,在集流体铝箔上用专用的涂布机进行均匀涂布,烘干,碾压,控制极片的厚度不大于 $150~\mu m$ 。

负极片:分别以天然石墨、改性天然石墨、中间相碳微球 (MCMB)为负极材料, PVDF 作胶粘剂, w(负极材料): w(PVDF)=92:8。其余步骤和要求与正极片制备相同。

1.2 电池的组装及化成

以 Celgard 2300 为隔膜 ,1 mol/ L LiPF₆/EC+ DMC(体积比 1:1) 为电解液 ,上述制得的正 、负极片为电极 ,在充满氩气的手套箱中组装成容量为 1 Ah 的叠层方形锂离子电池。 Q_c 为正极材料电容量 , Q_a 为负极材料电容量 ,电容量匹配比 $Y = Q_c/Q_a$ 。用 BS-9300 型二次电池性能测试仪以 0.1~C 进行化成和确定电池容量 ,化成的充 ,放电终止电压为 4.2~V~3.0~V。

1.3 电池的过充电实验

将化成好的方形锂离子电池进行恒流过充电实验,终止电压为 10 V。电池的内部和电池壳表面都分别安装热电偶,测定过充电时,电池内部电芯和电池壳表面的温度。所有过充电实

作者简介:

周震涛(1945 -) ,男 ,广东电白人 ,华南理工大学材料科学与工程学院教授 ,博士生导师 ,研究方向 :材料物理与化学 ; 覃迎峰(1979 -) ,女 ,湖北荆州人 ,华南理工大学材料科学与工程学院硕士生 ,研究方向 :材料物理与化学 。

基金项目:广东省自然科学基金重大项目(963038)