

动力型18650锂离子电池的过充电性能

■ <南京华巨电子有限公司>

摘要：通过对采用不同正极材料、功能电解液制成的动力型18650锂离子样品电池进行过充电性能实验，发现不同条件制作的电池过充时具有不同的温度、电压变化特性曲线，研究分析了影响动力型18650锂离子电池的过充性能的各种因素，发现几种条件下制作的动力电池可以在过充时不发生起火、爆炸，但过充电压升到一定值后电池已不能再正常使用。要确保动力电池的安全可靠使用，还需要在盖帽及电池外部加强安全保护措施。

关键词：动力型；18650；锂离子电池；过充电性能

锂离子电池在过充条件下的安全性是一大问题。锂离子电池过充时，电池电压随极化增大而迅速上升，会引起正极活性物质结构的不可逆变化及电解液的分解，产生大量气体，放出大量的热，使电池温度和内压急剧增加，存在爆炸、燃烧等隐患。

动力型锂离子电池，通常是多支串、并联使用，电池的总能量较大，在充电过程中存在单支电池过充或因充电器故障导致整组过充的隐患，其安全性能更被人们所注意。为防止过充电通常采用专用的充电电路、防爆组合盖帽、正温度系数电阻器(PTC)、专用隔膜、添加添加剂和选用安全的电池正极材料等措施，提高电池的过充电安全性能。本文通过相关实验，对动力型18650锂离子电池的防过充电性能进行了研究。

1 实验

1.1 电池的制备

分别选用不同生产厂家的钴酸锂、锰酸锂、三元材料等活性材料作为正极材料，与粘结剂、导电剂、N-甲基吡咯烷酮(NMP)按适当比例混匀，搅拌成浆料均匀地涂在铝箔上；负极材料选用人造石墨中间相碳微球(MCMB)与粘结剂、导电剂、N-甲基吡咯烷酮(NMP)按适当比例混匀，搅拌成浆料均匀地涂在铜箔上。分别选用不同型号的电解液，将涂覆好的

正极片分别碾压切片与cellgard 2300隔膜通过卷绕、装壳、焊接、干燥、注液、封口、化成等工艺制成动力型18650锂离子电池。

1.2 实验方法

化成后实验电池容量在1 350mAh左右，在1 C充放电条件下循环两次后，电池外壳接热电偶放入防爆测试箱中，用广州擎天BS 9360二次电池性能检测装置，设置1.3A电流充电至10V转恒压充电，记录电池电压及电池表面温度随时间的变化，同时记录电池是否发生爆炸、起火及发生爆炸、起火的时间。

2 结果与讨论

2.1 不同正极材料的过充性能

2.1.1 钴酸锂

对正极材料为钴酸锂的电池进行过充性能实验，分别用耐过充、耐高温、大电流、锰酸锂专用、三元材料专用耐过充、三元材料专用大电流等不同功能的电解液制备的G系列样品电池，编号为1、2、3、4、5、6号。对样品电池进行1 C过充试验，观察电池的电压、温度变化及实验整个过程现象。结果，所有样品电池在过充过程中全部发生爆炸、起火现象。电压及温度变化见图1、图2。

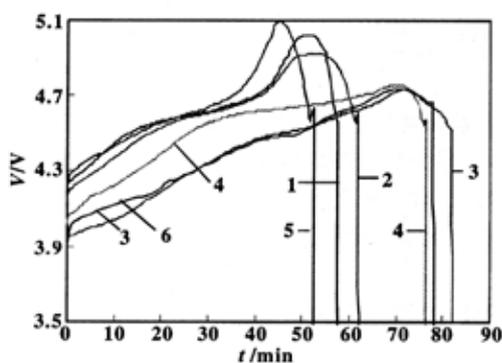


图1 钴酸锂材料不同电解液过充电电压变化曲线

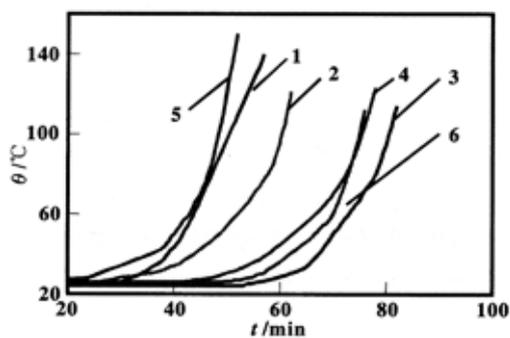


图2 钴酸锂材料不同电解液过充电温度变化曲线

从上面的测试结果可以看出，钴酸锂的耐10V过充性能全部不合格。不同功能的电解液对电池的过充性能有所影响，使用耐过充功能电解液的样品电池过充电电压最高，而使用大电流电解液的样品电池过充电电压最低。观察电池在爆炸前的现象可以看到，当过充电电压上升到一定程度后，电池帽的保护功能开始作用，使盖帽与电极之间连接点断开，充电被迫终止，电池两端电压较快降至零，但这时电池内部已达到较高的温度，发生了热失控。不长时间后，盖帽上的防爆膜爆开。仔细分析1、2号样品电池的过充电电压温度曲线，当充电超过40min后，电压上升速度明显加快，同时电池壳外表温度也开始急剧上升。虽然电压上升到一定值后出现一拐点，有所下降，但温度依然上升。这时，电池内部已经有短路发生，消耗的电能已大于充入的电能，所以电压两端电压已开始下降，当电池内部进一步恶化时，内压上升至防爆膜破裂。由于钴酸锂材料富含锂，过充时 LiCoO_2 的反应为：



CoO_2 是一种极不稳定的物质，容易分解放出氧气，且电解液中存在大量游离的金属锂及可燃有机物并随爆破时的气流冲出，发生起火、爆炸。尽管耐过充电解液中含有抑制 CoO_2 分解的添加剂，但钴酸锂过充时 CoO_2 含量较高，不能完全抑制其反应，所以也发生起火、爆炸等现象。不同的样品电池温度上升速度有所不同，内部连接点拉开后即起火爆

炸。虽然，使用耐过充性能的功能电解液可以提高电池起火爆炸时的最高电压，改善其耐过充性能，但不能解决10V过充电的安全隐患问题。

2.1.2 三元材料

用A公司、B公司三元材料作为正极材料，分别用不同的电解液制备S系列样品电池。正极材料采用A公司的，电解液采用耐过充、大电流电解液的样品，电池分别编号为1、2号；正极材料采用B公司的，电解液分别采用耐过充、大电流电解液的样品，电池分别编号为3、4号。对样品电池进行过充测试。过充实验时的电压及温度变化见图3、图4。

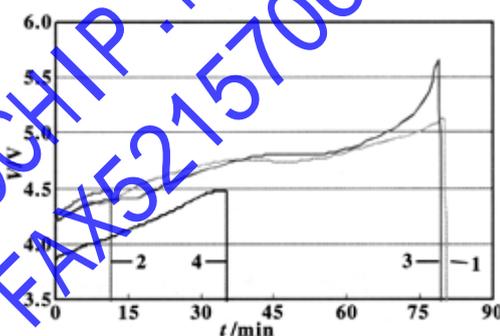


图3 三元材料不同电解液过充电电压变化曲线

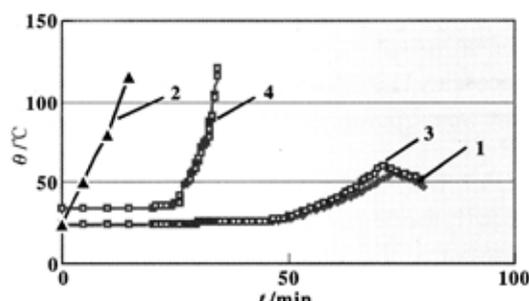


图4 三元材料不同电解液过充电温度变化曲线

从实验结果看出，不同的电解液对正极采用三元材料的样品电池过充性能影响很大，采用大电流功能电解液，当过充时，电池的电压与温度变化曲线与采用钴酸锂为正极材料的电池基本相似，也发生起火、爆炸。采用耐过充电液的样品电池，在过充时电池外壳的表面温度基本没有明显的上升，电池的两端电压可以上升到5V以上。但电压升到一定值后，电压很快急速下降。实际是因为电池帽的保护功能开始作用，使盖帽与电极之间连接点断开，充电被迫终止。这时由于充电已经终止，没有新的能量进入，而电池内部温度较低，没有微短路等自放电现象发生，电池内部的压力不足以使防爆膜破裂，电池没有发生起火、爆炸。

三元材料中镍、钴含量比钴酸锂低，虽然在过充时有 CoO_2 、 NiO_2 等不稳定物质的生成，但由于其量比钴酸锂少，

当有添加剂的电解液抑制了 CoO_2 、 NiO_2 的分解反应时，充电停止后，电池内部温度、压力就不再上升，电池不发生起火、爆炸。

2.1.3 锰酸锂

用C公司、D公司、E公司提供的锰酸锂作为正极材料，采用锰酸锂专用电解液制备成M系列样品电池，分别编号为1、2、3号。对样品电池进行10V过充性能实验，实验结果全部合格，电压及温度变化见图5、图6。

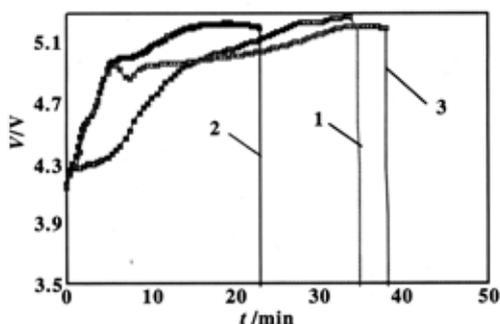


图5 锰酸锂过充电电压曲线

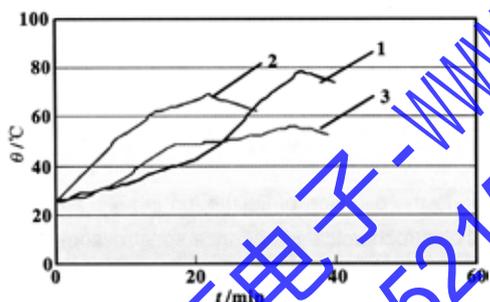


图6 锰酸锂过充电电池表面温度曲线

M系列的电池，在过充中电池外壳温度上升较慢，组合盖帽拉开后，温度一般不再上升，而且即使盖帽防爆膜爆开，由于锰酸锂材料含锂低，且过充时 LiMn_2O_4 的反应是：



LiMn_2O_4 脱去 Li^+ 后的产物是 MnO_2 ，性质比较稳定，也不会发生起火及爆燃现象。

对M系列样品电池，进行最高电压5V耐过充电性能试验，电池未发生起火及爆燃现象^[1]。在三类正极材料中，锰酸锂的耐过充性能最好。

2. 2不同电解液的过充性能

一般锂离子电池功能性电解液是指耐过充、耐高温、高倍率(大电流)等，而且对正极材料、负极材料都有不同要求。目前市场上功能性电解液的型号很多，市场份额越来越大。我们用国内某公司制备的钴酸锂系列耐过充、大电流、耐高温、锰酸锂系列、三元材料专用耐过充、三元材料专用耐高

温等各种功能性电解液，制备各系列样品电池进行各种测试，本文重点汇总耐过充试验结果。

2.2.1 耐过充电解液

耐过充电解液中含有可以抑制 CoO_2 、 NiO_2 分解反应的添加剂，可以提高电池的过充电电压。用耐过充功能电解液制作正极为钴酸锂的G系列样品电池，测试得有过充电时的最高电压在4.8~5.1V之间，与用其他电解液制成的电池比，耐过充电性能有所改善，但不能通过5V(或10V)耐过充电时不起火、不爆炸的要求。我们用耐过充功能电解液制作正极为三元材料的S系列样品电池，测试得到过充电时的最高电压在5.1—5.8V之间。与用其他电解液制成的电池比，过充电时最高电压有所提高，而且在过充电测试过程中电池没有发生起火、爆炸现象，这与电解液使用的添加剂等有关^[4]。研究中发现，使用耐过充电解液，对电池的其他性能有影响。

2.2.2 大电流电解液

用大电流电解液做同样实验，电池的高倍率放电性能比耐过充电解液优越，但进行耐过充电性能测试时，所有样品电池全部起火、爆炸。

2.2.3 其他功能性电解液^[2]

用耐高温、锰酸锂专用系列、二元材料专用系列等功能性电解液，用不同的正极材料制成样品电池进行试验，没有发现能与耐过充性能兼顾的功能性电解液，在进行过充电时除锰酸锂外电池都起火，爆炸。

2. 3 防爆组合盖帽结构对过充性能的影响

锂离子二次电池的盖帽与镉镍、氢镍电池有所不同，是个组合件(见图7)，主要由上盖帽、PTC过流保护片、防爆半球面铝膜、下底板组成。下底板与电池正极耳焊接连接，是正极片与外部连接的过渡，与防爆半球面铝膜点焊连接。防爆半球面铝膜有两大功能，一是当电池内压增大到一定值后，向内凹曲面受力后变成向外凸出，使防爆半球面铝膜与极耳的焊接点拉裂断开，电池与外界形成开路，电池盖帽的过充保护功能开始作用；二是电池内压增大超过防爆铝膜刻痕处受力极限时，防爆铝膜破裂，电池开启，电池内压力从破裂处泄出。



图7 组合盖帽示意图

显然，过充电时，电池的内压升高有了速度问题，这不仅与电池所用材料和电池结构设计有关系，还与过充电时的电流大小有关。而防爆半球面铝膜焊接点的拉裂断开与焊接点面积大小和半球面开始变形力的大小有关。在动力型电池设计中，为了降低电池欧姆电阻，确保在大电流下连接件不发热，必须保证盖帽上的防爆半球面铝膜与下底板的焊接点有足够的面积，这样就不利于过充电时尽早断开起到安全保护作用。因此在制备组合盖帽时必须选择合适的焊接点面积，既起到安全保护作用，又具有足够的面积满足动力电池大电流通过的需要。通常组合盖帽拉开压力为1.3~1.5MPa，防爆膜开启压力为2.0—2.2MPa。

普通的圆柱形锂离子电池盖帽内部有一个PTC保护元件，它的工作原理主要是当达到一定温度时，其内部结构发生变化，电阻大幅度增加，达到阻止电池放电，具有电池外部短路时保护电池的功能。

3 结论

制作动力型18650锂离子二次样品电池，使用不同正极材

料和电解液，在电池过充电时具有不同特性的温度、电压变化曲线，由于电池盖帽有过充电保护功能，当过充电达到一定程度后，充电将被迫终止。这时，如果电池内部温度已达到热失控状态时，电池内压继续上升，电池盖帽防爆膜将被冲破，电池内物质随高压气体喷出。如果正极是锰酸锂或正极是三元材料使用耐过充电解液，过充时将不会发生起火爆炸，但电池内部已断路；如果正极是钴酸锂或三元材料使用普通电解液，过充时将发生起火爆炸。

因此，制作动力型锂电时，为了提高电池的耐过充性能，不仅要在制作时选用正极材料和电解液，而且还要在电池盖帽设计上进行改进，同时电池充电时必须使用单支最高限压保护电路，确保动力电池的安全可靠使用。

参考文献

- [1] 庞静，卢世刚．高功率圆柱锂离子动力蓄电池的研制[J]．电源技术，2005，29(7)：419-422．
- [2] 庄全超，武山．锂离子蓄电池有机电解液添加剂[J]．电源技术，2002，26(5)：393-395．

华巨电子-WWW.SINCHIP.NET
TEL:025-52153380 FAX:52157065