

УДК 541.136

ПОВЕДЕНИЕ МАЛОГАБАРИТНЫХ ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ В УСЛОВИЯХ ПЕРЕЗАРЯДА**А. М. Румянцев, Е. Г. Волжинская, В. В. Жданов***ОАО «Аккумуляторная компания “Ригель”», Санкт-Петербург, Россия*

Поступила в редакцию 20.02.07 г.

Исследован уровень безопасности промышленных образцов малогабаритных литий-ионных аккумуляторов с положительным электродом из кобальтата лития (LiCoO_2) в условиях перезаряда. Рассмотрены условия и вероятный механизм автокаталитического возрастания температуры и повышения давления внутри литий-ионного аккумулятора.

Safety level of small commercial Lithium-Ion cells with LiCoO_2 as cathode material during overcharge was investigated. Conditions and possible mechanism of autocatalytic rise of temperature and pressure inside the battery were discussed.

ВВЕДЕНИЕ

Благодаря высокой удельной энергии и низкому саморазряду литий-ионные аккумуляторы находят широкое применение в качестве источников питания различных электронных устройств. В связи с этим информация об уровне их безопасности имеет практический интерес.

В настоящее время все выпускаемые промышленностью батареи литий-ионных аккумуляторов обязательно снабжаются электронными системами контроля и управления, которые защищают аккумуляторы от перезаряда, переразряда и короткого замыкания, обеспечивают выравнивание напряжения на последовательно соединенных аккумуляторах. Эти устройства имеют достаточно высокую степень надежности, однако даже в случае их отказа аккумулятор в составе батареи не должен представлять опасности для потребителя.

Стандартом Международной электротехнической комиссии [1] установлен ряд испытаний литий-ионных аккумуляторов на безопасность. Одним из наиболее важных испытаний является проверка аккумуляторов на устойчивость к перезаряду. Согласно [1] при проведении испытания разряженный аккумулятор включается на заряд номинальным током до общей набранной емкости, превышающей номинальную в 2.5 раза. Величина напряжения на аккумуляторе при этом не ограничивается. В ходе испытания аккумулятор не должен взорваться, воспламениться или разгерметизироваться с выделением дыма.

В работах [2–4] приводятся данные по испытанию на перезаряд малогабаритных литий-ионных аккумуляторов.

Р. А. Leising с соавторами [2] исследовали поведение при перезаряде призматических аккумуляторов емкостью 1.5 А·ч с положительным электродом из LiCoO_2 , отрицательным электродом из графита и 1 М

раствором LiPF_6 в смеси органических карбонатов в качестве электролита. Аккумуляторы перезаряжали токами от 150 до 1500 мА. Аккумулятор, заряжавшийся током 1500 мА, разгерметизировался, при этом температура внутри аккумулятора достигала 199°C при температуре стенки 106.4°C.

S. Tobishima с соавторами [3] исследовали безопасность призматических аккумуляторов емкостью 0.6 А·ч. Положительным электродом в них служил LiCoO_2 , отрицательным — графит. Заряженные аккумуляторы были подвергнуты перезаряду током 2С (1200 мА). Они разгерметизировались с воспламенением через 0.65–0.70 ч после начала эксперимента.

Возникновение автокаталитического роста температуры при перезаряде объясняется главным образом реакциями, протекающими на положительном электроде. Н. J. Bang с соавторами [4] показали нестабильность дегидрирующегося кобальтата лития при повышении температуры. При перезаряде при нормальной температуре $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ сохраняет устойчивость при деинтеркаляции значительной части лития. Обладающая высокой прочностью связь М–О (металл — кислород) при этом не разрушается, и кислород из решетки не удаляется, хотя и может в ней «разворачиваться» [4]. В условиях заряда при повышающейся температуре, напротив, становится возможной трансформация гексагональной решетки кобальтата лития с выделением сначала небольших, а затем все увеличивающихся количеств кислорода. Это приводит к ускорению экзотермической реакции взаимодействия кислорода с компонентами электролита, а после повышения температуры внутри аккумулятора до 180–215°C — к резкому ускорению экзотермических реакций и на литированном графитовом электроде [5]. В конечном итоге это создает условия для «термического разгона» аккумулятора.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для испытания на перезаряд использовались малогабаритные литий-ионные аккумуляторы производства АК «Ригель»: призматические типоразмеров ICP063448, ICP103448 и цилиндрический ICR18650 с номинальной емкостью 0,9, 1,3 и 1,5 А·ч соответственно. В качестве материала положительного электрода в них использовался кобальтат лития LiCoO₂ (ОАО «Балтийская мануфактура», Санкт-Петербург), в качестве материала отрицательного электрода — сферический мезофазный графит CMS (Changsha Xingcheng Co, Китай), сепаратор — трехслойный полипропилен-полиэтилен-полипропилен Celgard 2325. Цилиндрический аккумулятор имеет встроенный в крышку клапан безопасности, обеспечивающий разгерметизацию аккумулятора при критическом повышении внутреннего давления. На крышках призматических аккумуляторов имеются насечки, выполняющие роль клапана. Цилиндрический аккумулятор также снабжен специальным устройством (так называемым РТС — positive temperature coefficient), которое резко увеличивает сопротивление цепи при нагреве до температуры 80–90°C.

Предварительно разряженные аккумуляторы заряжали в гальваностатическом режиме токами 0,2 и 0,5С до получения ими емкости, в 2,5 раза превышающей номинальную. Заряд осуществляли потенциостатом/гальваностатом Autolab PGSTAT 30 (EcoChemie, Голландия). Температуру корпуса аккумуляторов измеряли электронным термометром Center 301 с термопарой К-типа (разрешающая способность 0,1°C).

Для более детального изучения процессов, протекающих в литий-ионных аккумуляторах при перезаряде, на аккумуляторе емкостью 0,9 А·ч с помощью встроенного в PGSTAT 30 модуля анализа частотного отклика FRA 2 измеряли электрохимический импеданс аккумулятора. Для этого в ходе заряда на время измерения (около 10 минут) аккумулятор отключали и измеряли импедансный спектр в диапазоне частот 1500 Гц–10 мГц при амплитуде возмущающего синусоидального сигнала 5 мВ. После измерения аккумулятор вновь включали на заряд.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Активный материал разряженного положительного электрода литий-ионного аккумулятора имеет состав LiCoO₂. При его заряде протекает реакция



Нормально заряженному состоянию аккумулятора (конечное зарядное напряжение 4,2 В) соответствует состав положительного электрода примерно Li_{0,45}CoO₂ — Li_{0,5}CoO₂. При дальнейшем заряде содержание лития продолжает уменьшаться, но с возрастающими затруднениями, так как постепенно необратимо начинает изменяться кристаллическая решетка [5]. Это приводит к росту зарядного напряжения.

При перезаряде аккумуляторов на зарядной кривой наблюдались три площадки (рис. 1, а). Площадка 1, примерно при 3,6–4,2 В, соответствует нормальному заряду аккумулятора, площадка 2 (4,2–4,8 В), по-видимому, соответствует необратимой деинтеркаляции лития из материала положительного электрода, третья (4,8–5,0 В) — разложению электролита. Перед площадкой 3 наблюдается пик, положение которого примерно соответствует полной потере лития положительным электродом.

Значения напряжений и емкостей (в долях), соответствующие первой, второй и третьей площадке, а также расчетные значения x в Li _{x} CoO₂ приведены в табл. 1.

Температура корпуса аккумулятора, соответствующая температуре окружающей среды до напряжения на аккумуляторе ниже 4,6 В, в ходе дальнейшего перезаряда возрастает и в режиме 0,2С постепенно стабилизируется на более высоком уровне (табл. 2). У призматических аккумуляторов при перезаряде свыше 4,6 В наблюдалась деформация корпуса из-за роста давления внутри аккумулятора. Разгерметизация аккумуляторов при токе 0,2С не наблюдалась.

При перезаряде током 0,5С призматического аккумулятора с номинальной емкостью 1,3 А·ч (рис. 1, б) наблюдалась деформация корпуса после достижения напряжения 4,5 В. После сообщения ему емкости 2,7 А·ч (2 С) напряжение резко возросло. Температура корпуса превысила 102°C, произошла разгерметизация аккумулятора и примерно через 15 с — воспламенение паров электролита. Несбалансированность тепловыделения с отводом тепла во внешнюю среду привела к так называемому тепловому разгону (автокаталитической экзотермической реакции внутри аккумулятора), который и явился причиной разгерметизации и воспламенения аккумулятора.

Ход кривых на рис. 1, б показывает, что при повышенной плотности тока температура в области потенциалов третьей площадки (после сообщения емкости в 2 раза большей реальной емкости данного аккумулятора) резко возрастает и не стабилизируется. Снижавшееся до этого напряжение резко возрастает, что, по-видимому, связано с возрастанием сопротивления аккумулятора из-за расплавления материала сепаратора.

Таблица 1

Основные параметры кривых перезаряда малогабаритных литий-ионных аккумуляторов

Режим заряда		Номинальная емкость аккумулятора, А·ч					
		0.9		1.3		1.5	
		0.2C	0.5C	0.2C	0.5C	0.2C	0.5C
Первая площадка	Среднее напряжение, В	3.80	3.85	3.90	3.95	3.85	3.90
	Емкость в долях от номинальной	0.0–1.1	0.0–1.1	0.0–1.1	0.0–1.1	0.0–1.1	0.0–1.1
	x в $Li_{1-x}CoO_2$	0–0.55	0–0.55	0–0.55	0–0.55	0–0.55	0–0.55
Вторая площадка	Среднее напряжение, В	4.60	4.60	4.60	4.65	4.55	4.60
	Емкость в долях от номинальной	1.1–1.7	1.1–1.7	1.1–1.7	1.1–1.7	1.1–1.8	1.1–1.8
	x в $Li_{1-x}CoO_2$	0.55–0.85	0.55–0.85	0.55–0.85	0.55–0.85	0.55–0.9	0.55–0.9
Пик	Среднее напряжение, В	5.00	5.15	5.00	5.15	5.10	5.15
	Емкость в долях от номинальной	1.7–2.0	1.7–2.0	1.7–2.1	1.7–2.1	1.8–2.2	1.8–2.2
	x в $Li_{1-x}CoO_2$	0.85–1.00	0.85–1.00	0.85–1.05	0.85–1.05	0.9–1.1	0.9–1.1
Третья площадка	Среднее напряжение, В	5.00	4.85	4.85	площадка не наблюдалась	4.75	4.8
	Емкость в долях от номинальной	>2.0	>2.0	>2.1		> 2.2	> 2.2
	x в $Li_{1-x}CoO_2$	>1.0	>1.0	>1.05		> 1.1	> 1.1

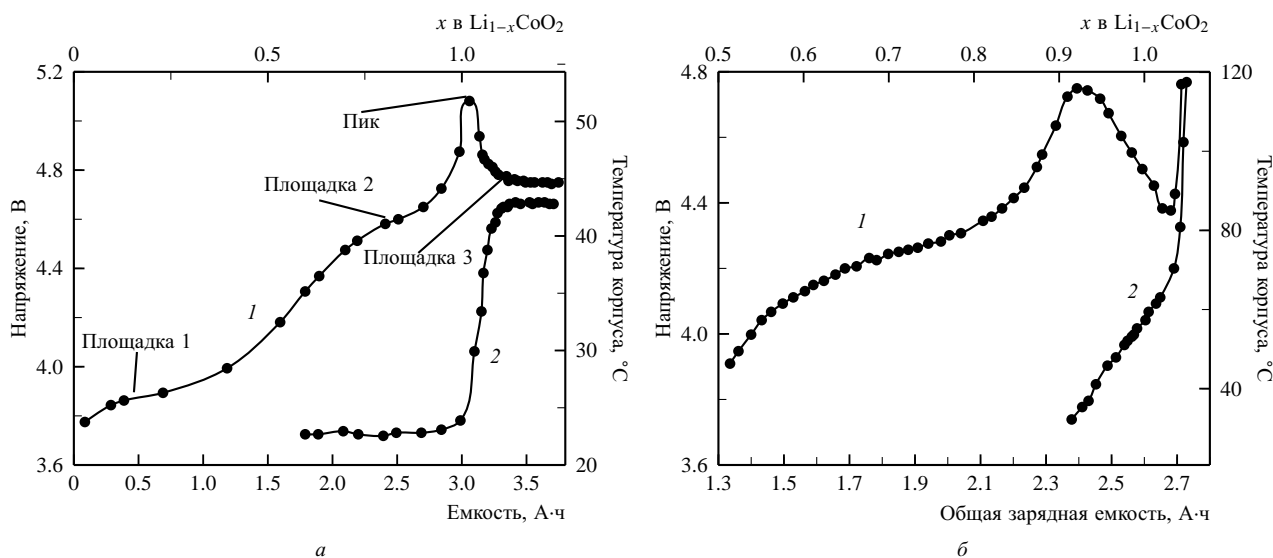


Рис. 1. Изменение напряжения (кривая 1) и температуры (кривая 2) аккумулятора ICR18650(a) и аккумулятора ICP103448 (б) при заряде постоянным током 0.2C (а) и 0.5C (б) без ограничения напряжения

Таблица 2

Максимальная температура корпуса аккумуляторов при различных режимах перезаряда

Номинальная емкость, А·ч	Температура, °C	
	при 0.2C	при 0.5C
0.9	44	51
1.3	54	>102
1.5	44	82

При перезаряде цилиндрического аккумулятора с номинальной емкостью 1.5 А·ч током 750 мА (0.5 C)

после сообщения ему общей емкости, в 1.9 раза превышающей реальную, произошло срабатывание защитного клапана. Наблюдалось вытекание электролита, но его воспламенения не произошло.

На импедансном спектре литий-ионного аккумулятора ICP063448 при перезаряде до напряжения ниже 4.5 В существенных изменений не происходит (рис. 2). При дальнейшем перезаряде наблюдается резкий рост низкочастотной полуокружности (рост сопротивления аккумулятора при низкой частоте воз-

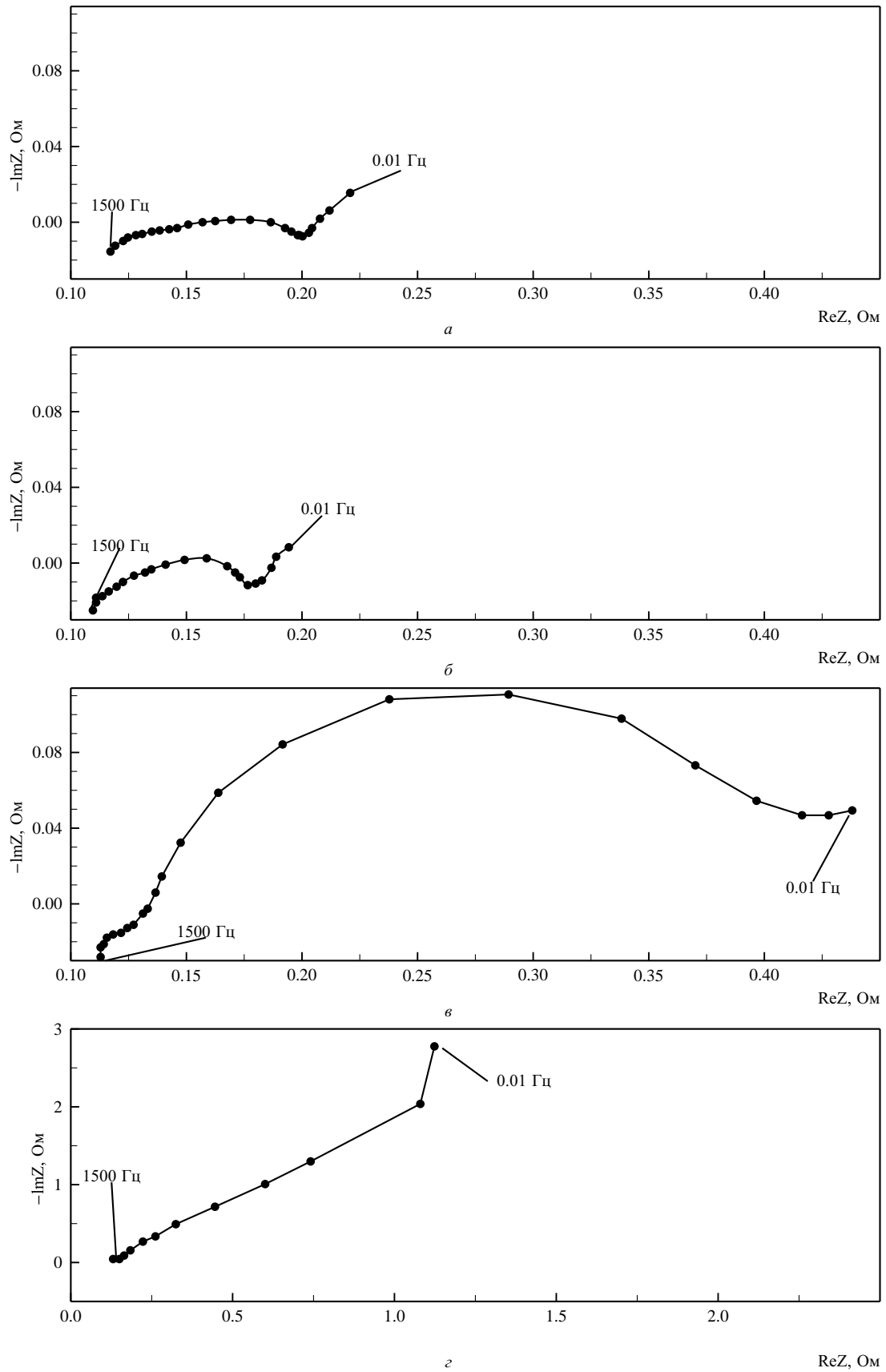


Рис. 2. Импедансный спектр аккумулятора ICR063446: *a* – в заряженном состоянии, *б*, *в*, *г* – перезаряженного на 1.40, 1.60, 2.35 номинальной емкости

мушающего сигнала), диаметр которой, согласно литературным данным [6, 7], прямо пропорционален сопротивлению переноса заряда через двойной электрический слой на положительном электроде, что, вероятно, обусловлено необратимыми изменениями в структуре кобальтата лития.

При напряжении на аккумуляторе около 4.6 В начинается экзотермический процесс окисления электролита на положительном электроде [8], и температура аккумулятора начинает расти. При полном выходе лития из катодного материала в области пика и перехода на третью площадку окисление электролита становится основным электрохимическим процессом на положительном электроде. При небольшом значении тока перезаряда существует баланс между выделением тепла и его рассеянием во внешнюю среду. При этом теплового разгона аккумулятора не происходит. Однако при перезаряде большими токами баланс нарушается, температура аккумулятора резко возрастает до значений, при которых происходит разложение материала положительного электрода с выделением кислорода, начинают протекать экзотермические реакции на отрицательном электроде, что приводит к разгерметизации и воспламенению аккумулятора.

ВЫВОДЫ

Исследование малогабаритных литий-ионных аккумуляторов с положительным электродом на ос-

нове LiCoO_2 показало их устойчивость к перезаряду в номинальном режиме. Аккумуляторы безопасны и сохраняют герметичность при сообщении током 0.2C емкости, превышающей номинальную в 2.5 раза.

При перезаряде большим током (0.5C) аккумуляторы сохраняют герметичность, пока основным процессом на положительном электроде является его делитизация, но в последующий период перезаряда, когда начинает преобладать экзотермический процесс окисления электролита с образованием газообразных продуктов, устойчивость аккумуляторов зависит от условий установления теплового баланса между выделяющимся и отводимым теплом.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Secondary Cells and Batteries Containing Alkaline or Other Non-Acid Electrolytes. IEC Sub Committee 21A/273/INF. 2000.
2. Leising R. A., Palazzo M. J., Takeuchi E. S., Takeuchi K. J. // J. Power Sources. 2001. V. 97-98. P. 681.
3. Tobishima S., Takey K., Sakurai Y., Yamaki J. // J. Power Sources. 2000. V. 90. P. 188.
4. Bang H. J., Joachin H., Yang H., Amine K., Prakash J. // J. Electrochem. Soc. 2006. V. 153. P. 731.
5. Wang Q., Sun J., Yao X., Chen C. // J. Electrochem. Soc. 2006. V. 153. P. 329.
6. Nagasubramanian G. // J. Power Sources. 2000. V. 87. P. 226.
7. Advances in Lithium-Ion Batteries / Edited by W. A. Schalkwijk van, B. Scrosati. N. Y.: Kluwer Academic/Plenum Publishers, 2002.
8. Ohsaki T., Kishi T., Kuboki T., Takami N., Shimura N., Sato Y., Sekino M., Satoh A. // J. Power Sources. 2005. V.146. P.97.