

2005-11-28

## A Study of Overcharge Characteristic of Lithium-ion Cells

Jing PANG

Shi-gang LU

Sha LIU

---

### Recommended Citation

Jing PANG, Shi-gang LU, Sha LIU. A Study of Overcharge Characteristic of Lithium-ion Cells[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2005 , 11(4): 398-401.

DOI: 10.61558/2993-074X.1675

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol11/iss4/8>

This Article is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

文章编号: 1006-3471 (2005) 04-0398-04

# 锂离子电池过充特性的研究

庞 静, 卢世刚\*, 刘 莎

(北京有色金属研究总院, 北京 100088)

**摘要:** 以尖晶石锰酸锂作锂离子电池正极材料, 研究其过充电特性及影响因素. 结果表明, 电池 1C 过充特性和正极活性物质的量有关, 与负极活性物质的量无关. 充电倍率是影响电池过充特性的关键因素, 低倍率过充时, 结束电池过充的主要原因是内部电解液分解殆尽; 高倍率过充时, 因电池内部产生的热量增加, 散热相对滞后, 导致电池内部温度升高隔膜熔断从而截断回路结束过充.

**关键词:** 锂离子电池; 过充特性; 充电倍率

**中图分类号:** TM 911

**文献标识码:** A

锂离子电池在滥用条件下 (过充、过热、挤压、针刺、短路等) 的安全问题一直是研究者关注的热点, 其于过热和过充条件下将发生一系列非常规的化学及电化学反应<sup>[1,2]</sup>. 至今, 有关锂离子电池内部组分 (正极、负极、电解液等) 的热稳定性能已有深入的研究<sup>[3-6]</sup>, 而商业化锂离子电池的安全性测试也有相应报道<sup>[7,8]</sup>. 本文主要研究以锰酸锂为正极材料的锂离子电池过充特性并考察充电倍率、电极材料比 (正极活性物质/负极活性物质 %, by mass) 等因素对锂离子电池过充特性的影响.

## 1 实验

### 1.1 电池的制作

以尖晶石锰酸锂和中间相碳微球 (MCMB) 分别作锂离子电池的正极活性物质和负极活性物质, 并分别与粘结剂、导电剂、N-甲基吡咯烷酮 (NMP) 按适当比例混匀, 搅拌成具有一定粘度的电极浆料, 然后在涂覆机上将浆料分别均匀地涂覆在铝箔 (正极) 和铜箔 (负极) 上, 将涂覆好的极片压轧, 按尺寸要求分割成型. 以碳酸丙烯酯 (PC) 碳酸乙烯酯 (EC) 碳酸甲乙酯 (EMC) (体积比 1:33:66) / 1 mol/L  $\text{LiPF}_6$  作电解液. 在干燥室中将烘干后的正、负极片与隔膜经过卷绕、装壳、焊接、干燥、注液、封口、化成等工艺程序制成实验用 043048 型锂

离子电池, 额定容量 300 mAh, 电池厚度 4 mm.

### 1.2 实验条件

电池化成后, 先经控电压 (+3.0~4.2 V) 1C 循环 5 周后再进行过充测试. 方法如下: 按表 1 脉冲充电模式将电池从放电状态充电至 9.5 V, 之后转为恒压充电, 当充电电流下降到原充电电流的 10% 时, 终止充电. 过充倍率分别为 1C、2C、3.3C. 全部实验均在过充保护箱中进行, 环境温度 20~30. 电池内阻由脉冲充电模式计算.

表 1  $\text{LMn}_2\text{O}_4$  锂离子电池脉冲充电模式

Tab 1 Mode of pulse charging for the lithium-ion cell with  $\text{LMn}_2\text{O}_4$  as cathode

Charge	Rest	Resistance
5 min (1 min)	5 s	Charge voltage-OCV (after 5 s) /current

## 2 结果与讨论

### 2.1 锂离子电池的过充特性

图 1 示出以尖晶石锰酸锂作正极材料的锂离子电池 1C 过充电至 9.5 V 时, 电池电压、内阻及壳体温度的变化曲线. 为方便视觉, 图中坐标横轴表示正极充电容量, 其值由电池的充电容量和正极活

性物质的量换算. 又根据充电过程电池电压的变化特点, 此处试将充电曲线划分为 4 个阶段 (区间). 如图, Ⅰ区电池电压变化缓慢, 从开路电压 3.5 V 上升到 4.3 V, 内阻基本保持恒定, 壳体温度变化不大, 其正极充电容量最终达到  $110 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ , 表明该正极材料处于正常的充电状态, 即锂离子从锰酸锂中脱出. 继续充电进入 Ⅱ区, 电池电压从 4.3 V 急剧升高到 5 V, 此时, 内阻和温度的变化也都经过一个快速上升的过程, 而后趋于平缓. 合计 Ⅰ区和 Ⅱ区, 其正极充电容量为  $130 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ , 由于  $\text{LMn}_2\text{O}_4$  的理论容量为  $148 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ , 表明第 2 阶段充电过程仍有锂离子从正极脱出的反应发生. 但从电压、内阻和温度的变化看, 则 Ⅱ区的反应性能与 Ⅰ区的正常充电明显有别. Ⅲ区电压曲线的变化特点是, 起先上升较快, 至 5.5 V 之后转向缓慢增加至 7.5 V, 相应的温度变化和电压变化都是先经过一个跳跃式增加, 之后趋于缓慢. 但对内阻, 虽其增加较快, 却不出现台阶式的增长. Ⅳ区充电结束时, 其正极充电容量为  $340 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$  左右, 显然, 此处之电极反应不可能是锂离子从正极电化学脱出, 或者说, 该电池已进入非正常充电状态. 当电池电压超过 7.5 V 之后, 即为充电末期 (Ⅳ区), 此刻电池电压迅速上升至设定值后转为恒压, 同时电阻、温度也迅速增大, 整个过充过程电池壳体温度最高达到 59℃, 未发生漏液、放气、爆炸、起火等现象.

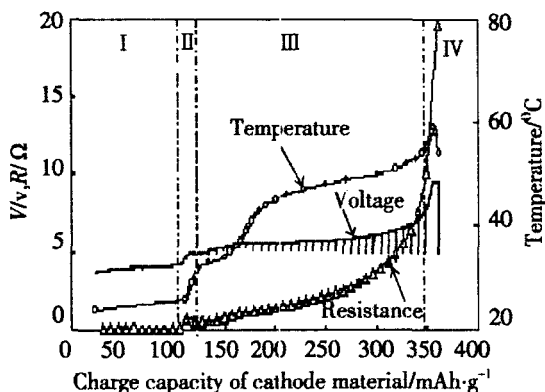


图 1 电池过充曲线 (1C) (材料比 = 2.1)

Fig 1 Overcharging curve of the lithium-ion cell (1C) (cell balance = 2.1)

### 2.2 电极材料对电池过充性能的影响

依表 2 正、负极活性物质配比, 设计两组电池.

并分别测定该电池过充电的特性曲线. 其中第 1 组电池是固定正极活性物质的量, 变动负极活性物质投料比. 而第二组电池则固定负极活性物质的量, 变动正极活性物质的投料比 (见表 2). 图 2、图 3 分别给出了两组电池的 1C 过充特性曲线. 图 2 显示, 在负极用量变化的情况下, G、H、I 各充电曲线 (图 2a) 以及电池壳体的温度变化 (图 2b) 在不同的充放电阶段都没有明显差异, 过充后期最高温度为 60℃ 左右, 各被测电池均未发生爆炸. 与图 2 不同的是, 图 3 中随着正极  $\text{LMn}_2\text{O}_4$  用量的变化, 充电曲线在 Ⅰ、Ⅱ区几乎相互重叠, 在 Ⅲ、Ⅳ区则差别明显 (图 3a). 并且随着正极活性物质的减少, Ⅲ区电压的变化趋于缓慢, 延长充电时间, 充电容量继续升高. 温度变化趋势与电压变化相似, 但如图 3b 所示, 增加正极材料的用量, Ⅲ区温度变化加快, 充电后期温度较高.

表 2 锂离子电池特性参数

Tab 2 Cell characteristics parameter of the lithium-ion cell

Number	$\text{LMn}_2\text{O}_4$ (cathode)	MCMB (anode)	cell balance	Theoretical capacity of the anode material / cathode material*
G	fixed	low	2.7	93
H	fixed	middle	2.4	105
I	fixed	high	2.1	120
J	high	fixed	2.7	93
H	middle	fixed	2.4	105
L	low	fixed	2.1	120

\* Theoretical capacity of the cathode material =  $148 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ , and the anode material =  $372 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$

### 2.3 充电倍率对过充特性的影响

表 3 给出了不同充电倍率对锂离子电池过充性能的影响. 如表, 电池充电容量和电池壳体厚度在 1C 过充时达到最高值, 分别为  $1163 \text{ mAh}$  和  $11.86 \text{ mm}$ , 明显高于 3.3C 过充时的  $526 \text{ mAh}$  和  $8.3 \text{ mm}$ . 由此可见, 当电池以低倍率电流 1C 过充电至 9.5 V 时, 其充电容量和电池厚度变化最大, 而以高倍率电流 (3.3C) 过充电时, 电池温度变化最大. 各被测电池于过充过程均未发生爆炸. 将过充后的电池解剖, 发现 1C 充电后电池内部已经没有残存电解液, 而 2C、3C 过充电的电池, 其内部还有残存电解液, 但隔膜出现了熔断现象, 此时电池

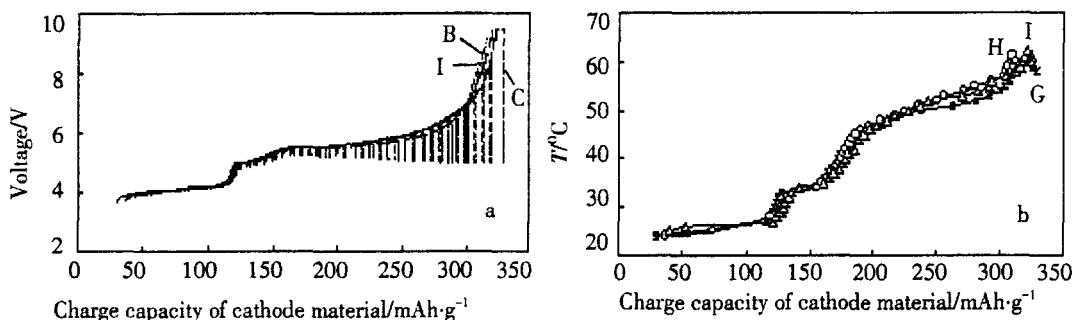


图 2 以 LMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 作正极的锂离子电池 1C 过充曲线

Fig 2 Overcharging curves of the lithium-ion cell with LMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> as cathode (1C)  
cell balance: G), 2 7, H), 2 4, D), 2 1

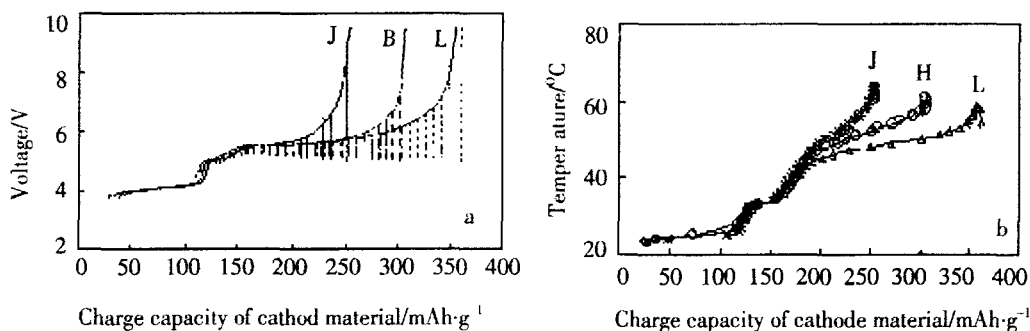


图 3 以 LMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 作正极的锂离子电池 1C 过充特性曲线

Fig 3 Overcharging curves of the lithium-ion cell with LMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> as cathode (1C)  
cell balance: J), 2 7, H), 2 4, L), 2 1

内部温度已高于隔膜的熔断温度 (130 °C), 该过充过程电池内外温差超过 40 °C, 图 4 比较了 1C、2C 过充过程的电池电压、内阻及壳体温度的变化。如图, 该电压曲线在 I、II 区的变化不明显, 而在 III、IV 区则差异很大, 在 2C 过充下, 与 I 区对应的正极充电容量减少, II 区起始电压降低。

由以上分析可知, 上述电池于充电过程中, I 区为正常的脱锂反应, 从第 II 区起, 电解液开始发生氧化分解, 而 III 区的反应可能伴随 L<sub>x</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 与电解液的相互作用。一般情况下, 电池温度的变化由体系内部因反应而产生的热量和电池自身的散热速率两因素决定。R. Spotnitz<sup>[9]</sup> 研究发现, 充电过程中电解液的氧化反应、正极材料与电解液之间的反应均属于放热反应, 随着充电倍率的增加, 与放热反应相应的反应速率增快, 导致电池内部单位时间产生的热量增加, 在同一散热表面地的情况下, 内部热量积累加剧, 从而导致电池温度上升加快。

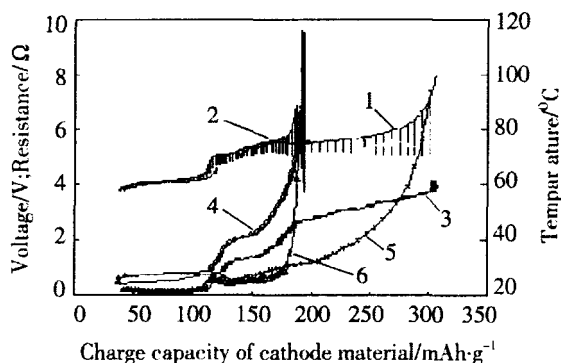


图 4 以 LMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 作正极的锂离子电池不同倍率的过充曲线

Fig 4 Overcharging curves of the lithium-ion cell with LMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> as cathode at different charge rates  
Curves: 1) 1C, 2) 2C (voltage), 3) 1C, 4) 2C (temperature), 5) 1C, 6) 2C (resistance)

表 3 以尖晶石锰酸锂作正极的锂离子电池在 0.3A (1C)、0.6A (2C)、1A (3.3C) 过充结果

Tab 3 Overcharge results of the cells with  $\text{LMn}_2\text{O}_4$  as cathode at 0.3A (1C), 0.6A (2C), 1A (3.3C)

Charge current/A	0.3 (1C)	0.6 (2C)	1 (3C)
Charge capacity/mAh	1163	606	526
Maximum temperature/	60	86	88
Cell thickness/mm	11.9	9.3	8.3

### 3 结 论

1) 以尖晶石锰酸锂为正极材料的锂离子电池在 1C 过充过程中, 其正极活性物质对电池的过充特性起决定性作用, 1C 过充特性与负极活性物质的量无关。

2) 充电倍率是影响锂离子电池过充特性的关键因素。低倍率 1C 过充时, 结束电池过充的主要原因是内部电解液分解殆尽, 此情况电池内外温差并不大。高倍率 3.3C 过充时, 电池内部反应剧烈, 热量产生远高于电池的散热速率, 由于内部热量的积累, 造成电池内外温差增大, 以致隔膜熔断使过充结束。充电倍率对电池过充特性的影响预示着提高电池的散热能力是改变以尖晶石锰酸锂为正极材料的锂离子电池过充特性的关键因素, 良好的散热可保证电池遵循 1C 过充特性, 安全进入温度缓升区。散热不利, 电池将呈现高倍率过充特性, 体系内部温度快速升高将诱发诸多非常规的化学及电化学放热反应, 如 SEI 膜分解、负极溶剂反应、负极粘结剂反应、金属锂溶剂反应等, 最终引发安全事故。

### 参考文献 (References):

- [1] MacNeil D D. A comparison of the electrode/electrolyte reaction at elevated temperature for various Li-ion battery cathodes [J]. Journal of Power Sources, 2002, 108: 8 ~ 14.
- [2] MacNeil D D. Comparison of the reactivity of various carbon Electrodes with Electrolyte at Elevated Temperature [J]. Journal of the electrochemical society, 1999, 146 (10): 3 596 ~ 3 602.
- [3] Hossein Maleki Thermal stability studies of Li-ion cells and component [J]. Journal of the electrochemical society, 1999, 146 (9): 3224 ~ 3229.
- [4] Richard M N. Accelerating rate calorimetry study on the thermal stability of lithium intercalated graphite in electrolyte [J]. I Experimental Journal of the Electrochemical Society, 1999, 146 (6): 2 068 ~ 2 077.
- [5] Hossein Maleki Thermal stability studies of binder materials in anode for Lithium-ion batteries [J]. Journal of the Electrochemical Society, 2000, 147 (12): 4 470 ~ 4 475.
- [5] Tetsuya Kawamura Thermal stability of alkyl carbonates mixed-solvent electrolytes for lithium ion cells [J]. Journal of Power Sources, 2002, 104: 260 ~ 264.
- [6] Shin-ichi Tobishima A consideration of lithium cell safety [J]. Journal of Power Sources, 1999, 81 ~ 82: 882 ~ 886.
- [7] Kenshin Kitoh 100Wh large size Li-ion batteries and safety tests [J]. Journal of Power Sources, 1999, 81 ~ 82: 887 ~ 890.
- [8] Spotnitz R, Franklin J. Abuse behavior of high-power, lithium-ion cells [J]. Journal of Power Sources, 2003, 113: 81 ~ 100.

## A Study of Overcharge Characteristic of Lithium-ion Cells

PANG Jing, LU Shi-gang\*, LU Sha

(General Research Institute for Nonferrous Metals, Beijing 100088, China)

**Abstract:** The overcharge characteristics and effect factors of lithium-ion cells containing  $\text{LMn}_2\text{O}_4$  cathodes were studied in detail. Overcharge testing of Lithium-ion cells with a systematic variation in the cell balance demonstrated that the overcharge characteristics of Lithium-ion cells was affected by the amount of cathode in the cells, which is independent of the amount of anode material. The rate of charge was found to be an important parameter, as electrolyte complete decomposition at low charge rates caused the end of overcharge testing, while high charge rates accelerated the rate of heat generation in the cells and the cell temperature increased as a result of insufficient heat dissipation. The cell temperature rise led to the separator shut down and testing end.

**Key words:** Lithium-ion cell, Overcharge characteristic, The rate of charge