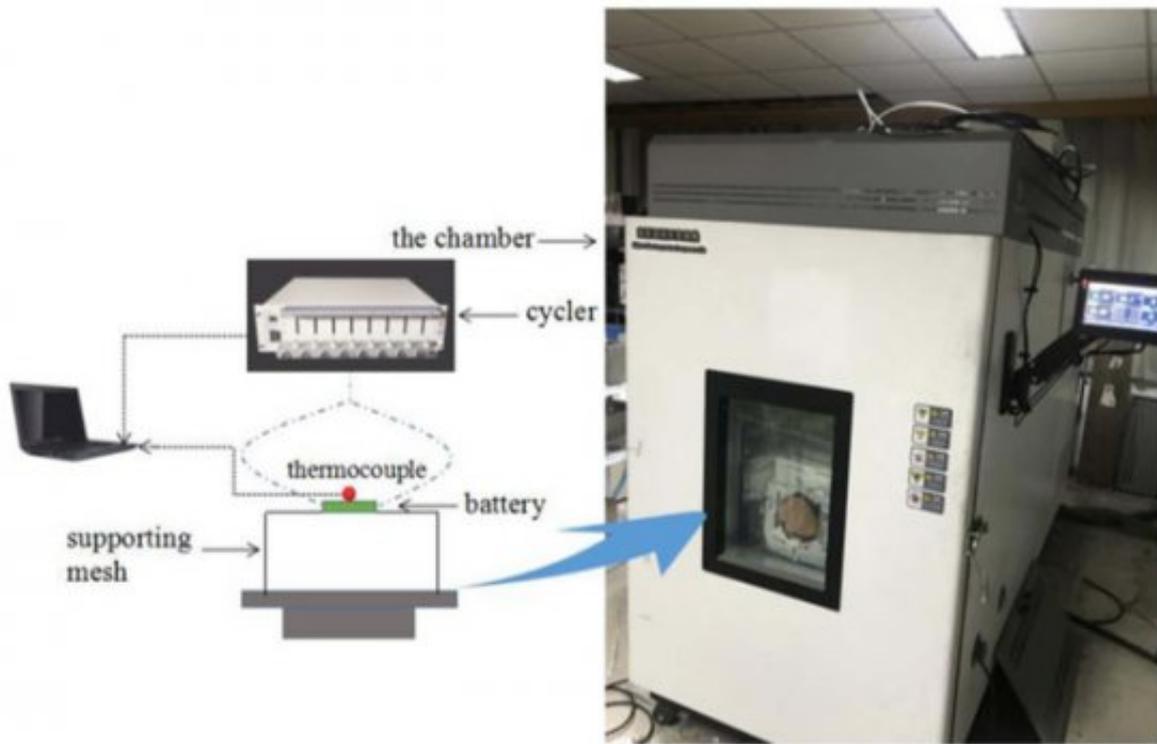


充放电倍率对于锂离子电池过充性能的影响

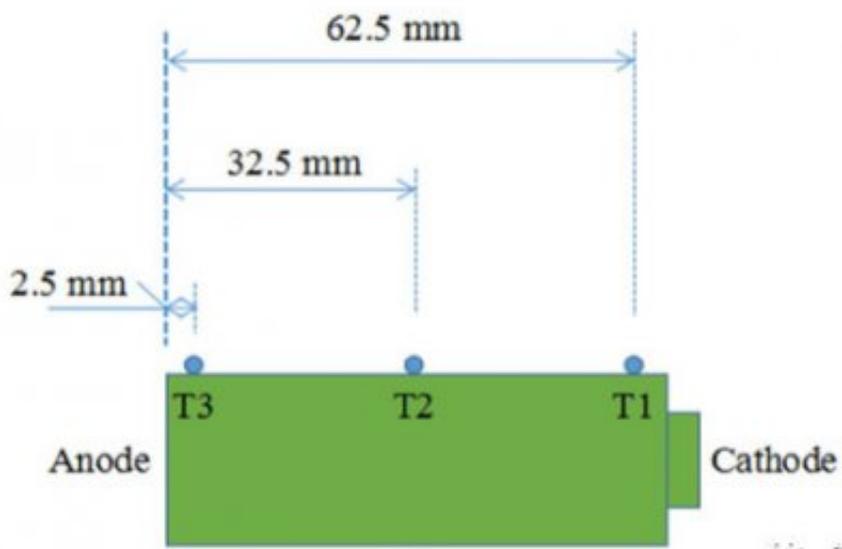
锂离子电池主要由正极、负极、隔膜和电解液等部分组成，通过Li⁺在正负极的迁移进行储能。其中在充电的过程中，Li⁺从正极脱出，然后嵌入到负极之中，放电的过程则正好相反，因此锂离子电池也被形象的称为“摇椅式”电池。正常使用时，正极脱出的Li能够全部嵌入到负极之中，这一过程中副反应比较少，因此锂离子电池在正常的工作条件下具有非常优异的工作寿命，但是极端滥用的条件下，例如过充，正极会被充到很高的电压，从而脱出过量的Li⁺，超出负极的容量，导致负极析锂。这一方面会加剧电解液在负极表面的还原分解，另一方面正极的高电势也会导致电解液在正极表面大量氧化分解，因此过充不但会引起锂离子电池的安全风险，还会导致锂离子电池的循环寿命大幅衰减。

近日，中科大的DongxuOuyang（第一作者）和Jian Wang（通讯作者）等人就对充电倍率、放电倍率和循环倍率对锂离子电池在过充条件下的衰减的影响进行了研究，研究表明在锂离子电池过充条件下测试时，较低的充电倍率反而会严重的劣化锂离子电池的性能。

作者在实验中采用的为三洋的18650电池，电池电压为4.2V，电池容量为1300mAh，正极为LCO，负极为石墨，实验中采用的设备如下所示，所有的实验在20℃的环境下开展，电池表面分别粘贴3个K型热电偶，用来测试电池的表面的温度。实验安排如下表所示，其中分组1主要测试了不同的循环倍率的影响，分组2主要测试了不同充电倍率的影响，分组3主要测试了不同放电倍率的影响。



(A)



(B)

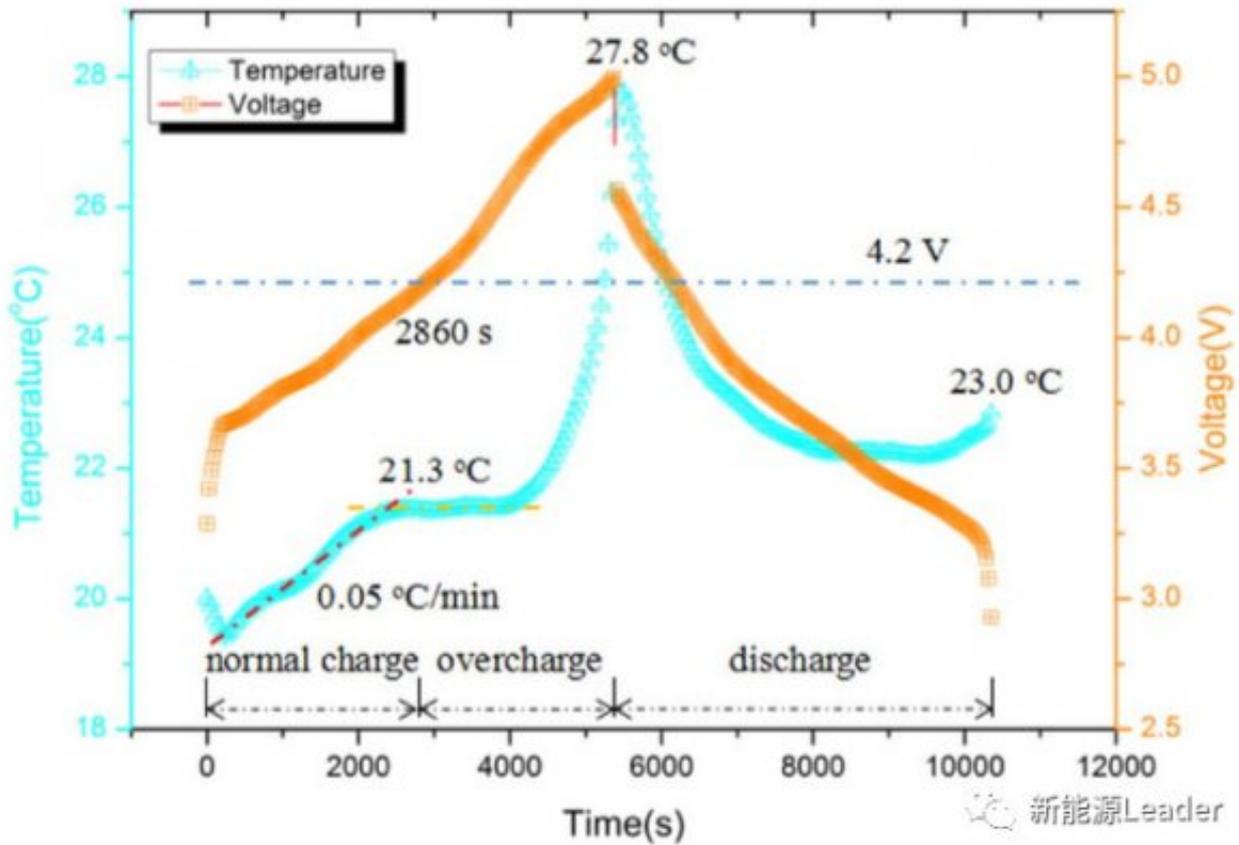
新能源Leader

Table I. The experimental configurations.

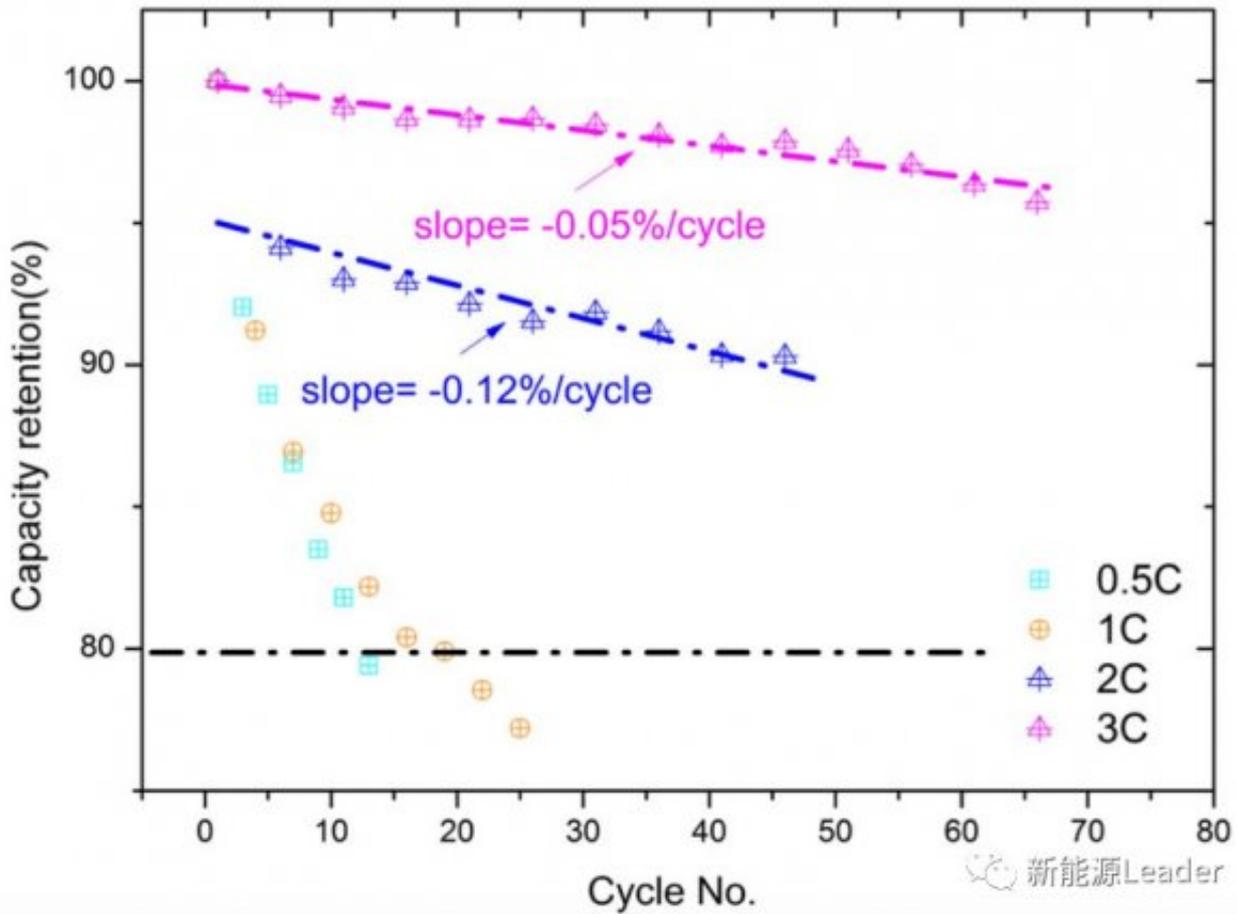
LIB type	Group No.	Test No.	Cycle rate (C)	Charge rate (C)	Discharge rate (C)	
NMC	1	1	0.5			
		2	1			
		3	2	/	/	
		4	3			
	2	1			0.5	
		2			1	
		3	/		2	1
		4			3	
	3	1				0.5
		2				1
		3	/		1	2
		4				3

新能源Leader

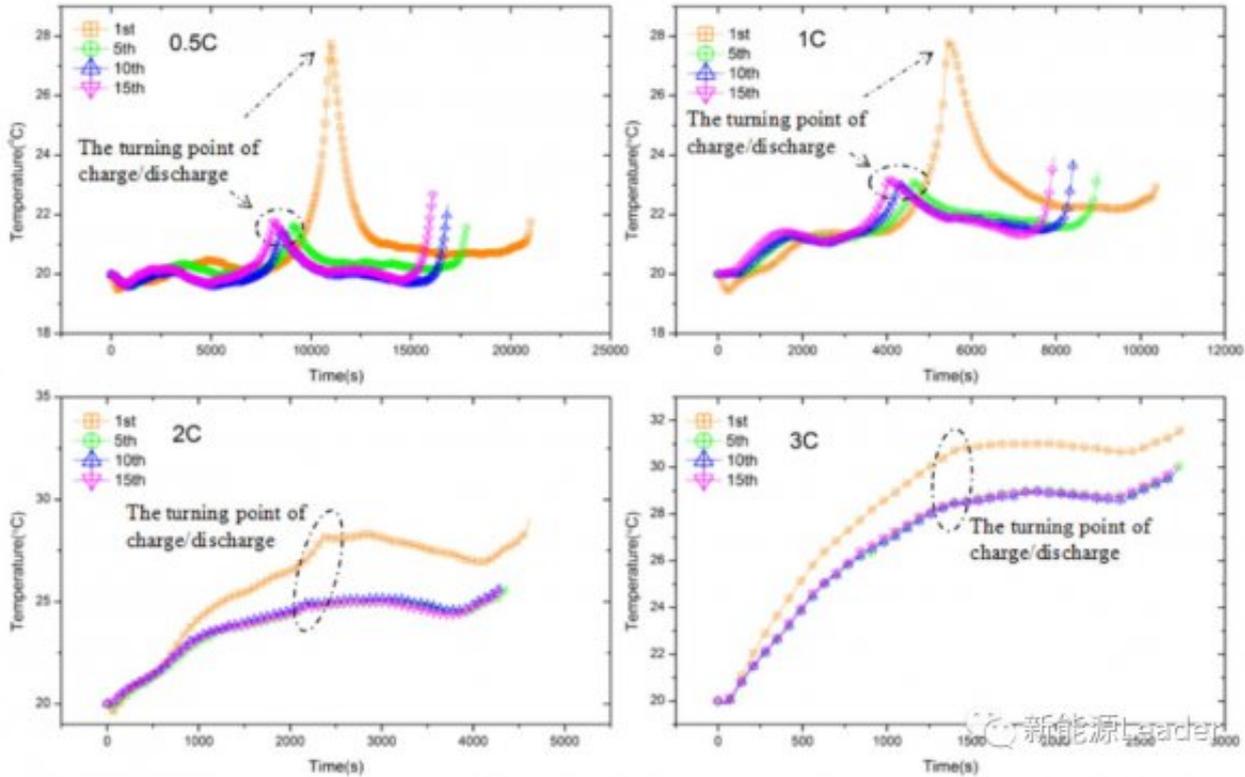
下图为一个典型的锂离子电池过充过程中温度（上图T2位置）和电压等参数变化曲线，从下图可以看到正常充电过程可以分为以下几个部分：1）极化阶段，这一阶段由于极化的存在因此在施加电流后电池的电压迅速升高，此时电池温度出现温度降低；2）在240s后电池进入温度平稳升高阶段，在此阶段电池温度以0.05 / min的速度升高；3）温度稳定阶段，在这一阶段电池温度会持续升高，但是电池的温度并不会升高。一旦电池进入到过充时，电池的温度首先保持恒定，然后突然开始上升，最终达到峰值温度。



下图为在不同的循环倍率下对锂离子电池进行过充循环（2.75-5V）实验时电池容量的衰降趋势，从图中能够看到在较低的倍率下对电池进行过充循环时电池的衰降更为严重，2C过充循环时电池的衰降速度为0.12% / cycle，在3C倍率下过充循环时电池容量的衰降速度仅为0.05% / cycle，而0.5C和1C循环的电池的衰降速度要远远快于2C和3C循环的电池。

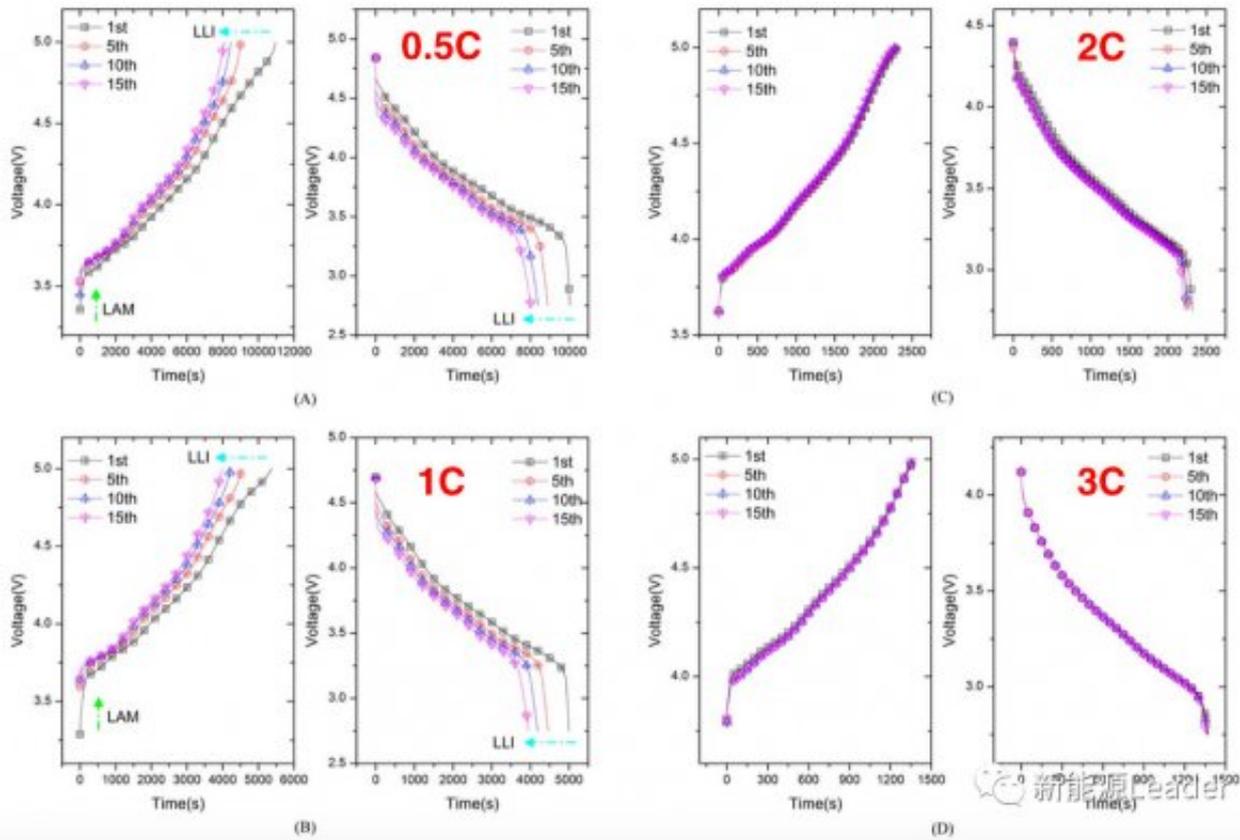


下图为不同倍率下进行过充循环时电池的T2温度采样点的温度在第1次、第5次、第10次和第15次循环时电池表面温度的变化，从图中能够看到充电倍率对于电池温度的影响非常明显，大倍率充电时电池温度升高更快，同时过充造成的温度峰值也更不明显。同时从下图还能够注意到过充循环对于电池的温度特性也会产生明显的影响，在第一次过充时电池峰值温度明显更高，而在随后的过充循环中电池的峰值温度明显变得更加温和，表明在第一次过充中过充导致的副反应要更为严重。



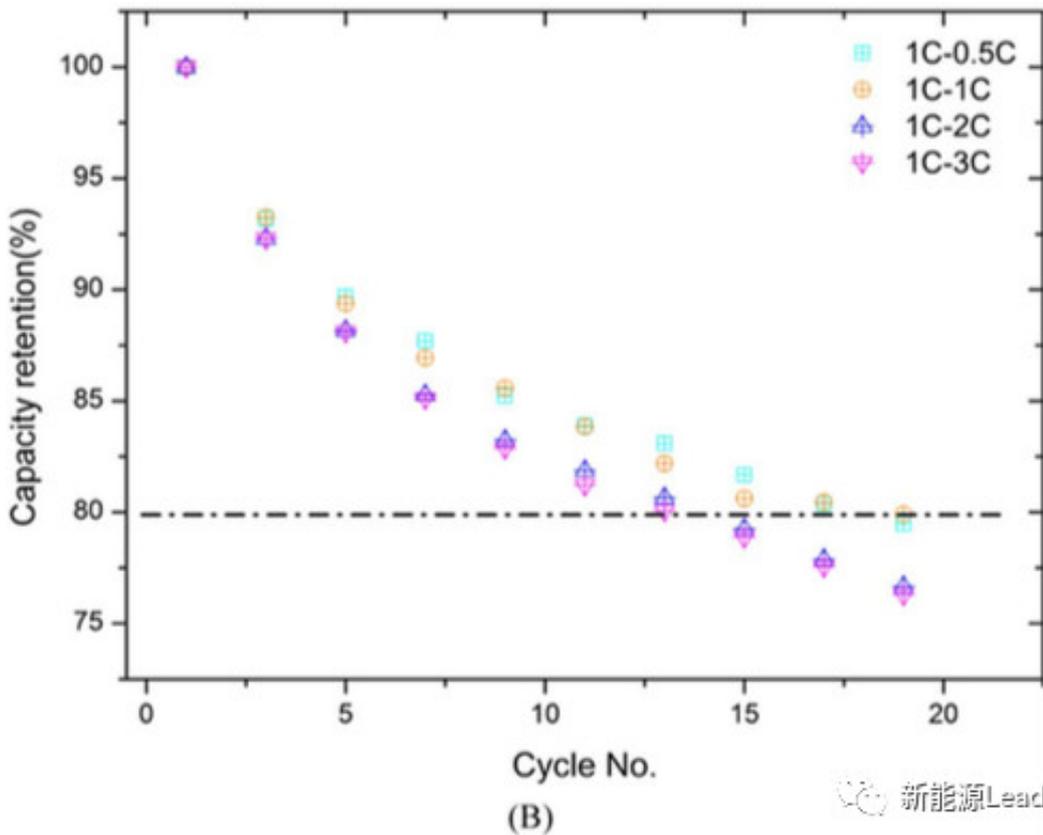
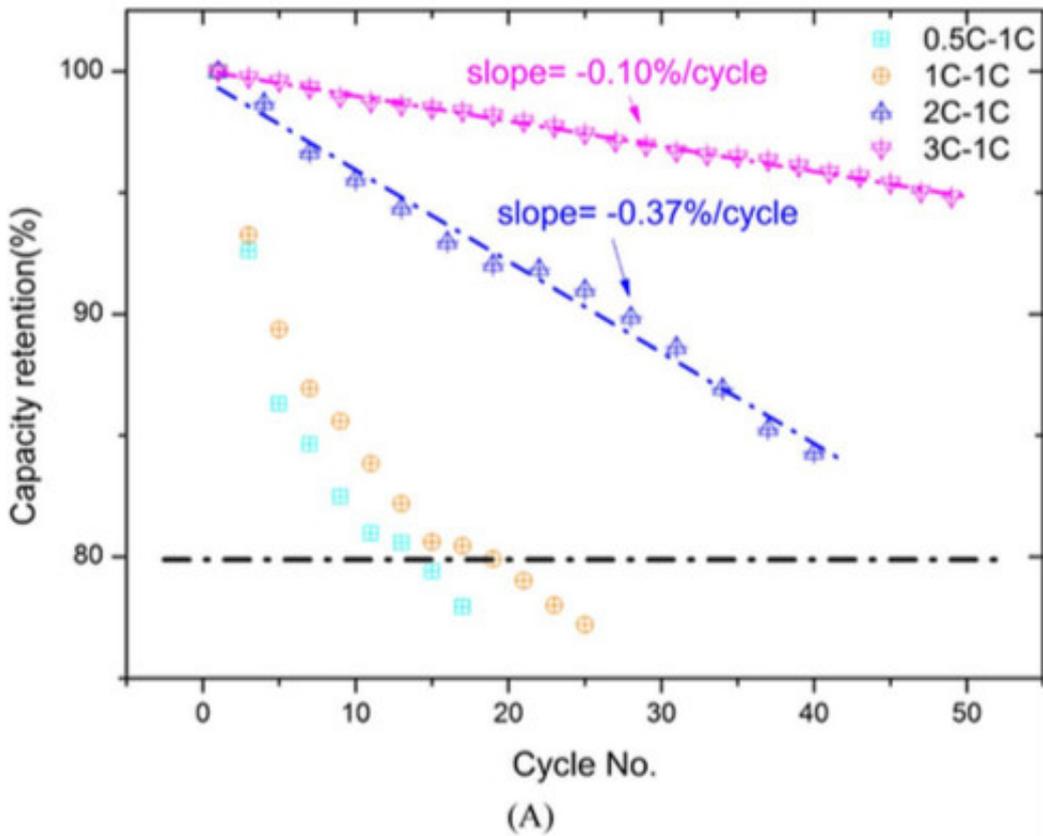
下图为电池在过充循环过程中电池电压曲线的变化，从图中能够看到在较低的倍率下过充循环对于电池的充放电电压曲线都会产生明显的影响，首先我们能够看到开始充电时电池电压升高，表明电池极化增加，可能的原因有三个：一个是电池内阻的增加；一个是电池活性物质的减少；一个是活性Li的损失。而电池在充电终止和放电终止时电池的电压曲线都明显缩短，作者在这里认为是活性Li的损失导致的，但是从电压曲线的形状来看，应该是活性物质损失和活性Li的损失都存在，并且还包含部分电池内阻增加的影响。

相比于较低倍率的过充循环，较高倍率的过充循环对于电池充放电曲线的形状和位置几乎没有发生显著的影响。



接下来作者考察了充电倍率和放电倍率对于电池过充衰减的影响，从下图能够看到充电倍率对于电池性能的影响更为明显，0.5C倍率充电的电池仅仅15个循环后电池的可逆容量就衰降到了80%以下，而1C倍率下循环19次电池容量也衰降到80%以下，2C和3C倍率过充的电池容量的衰降速度要明显的慢于低倍率下过充的电池。

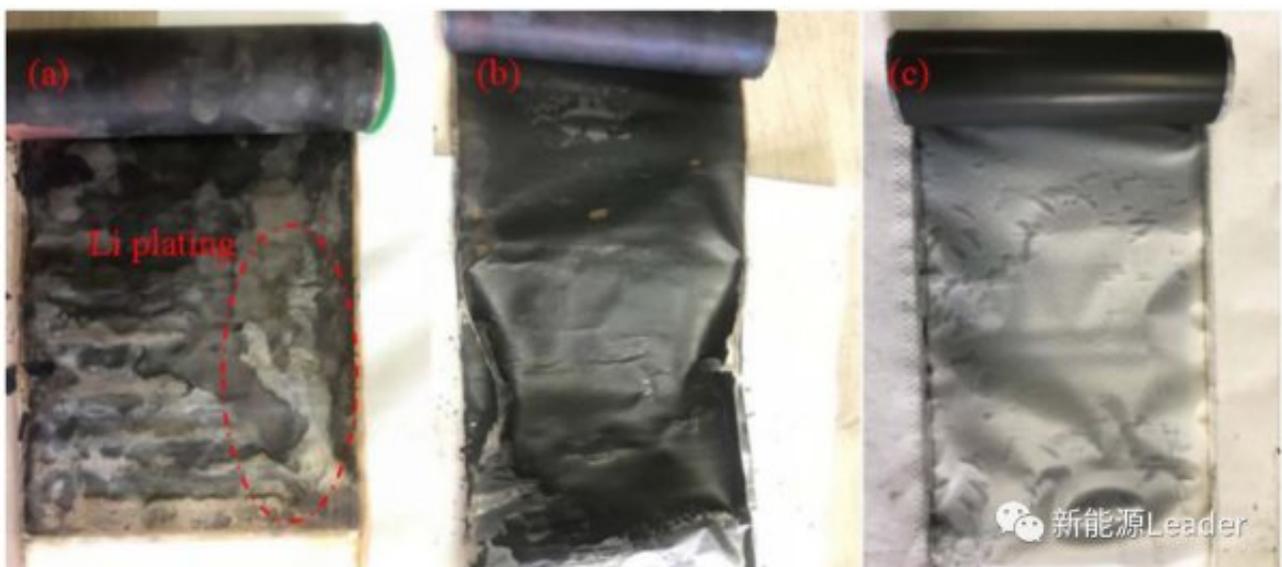
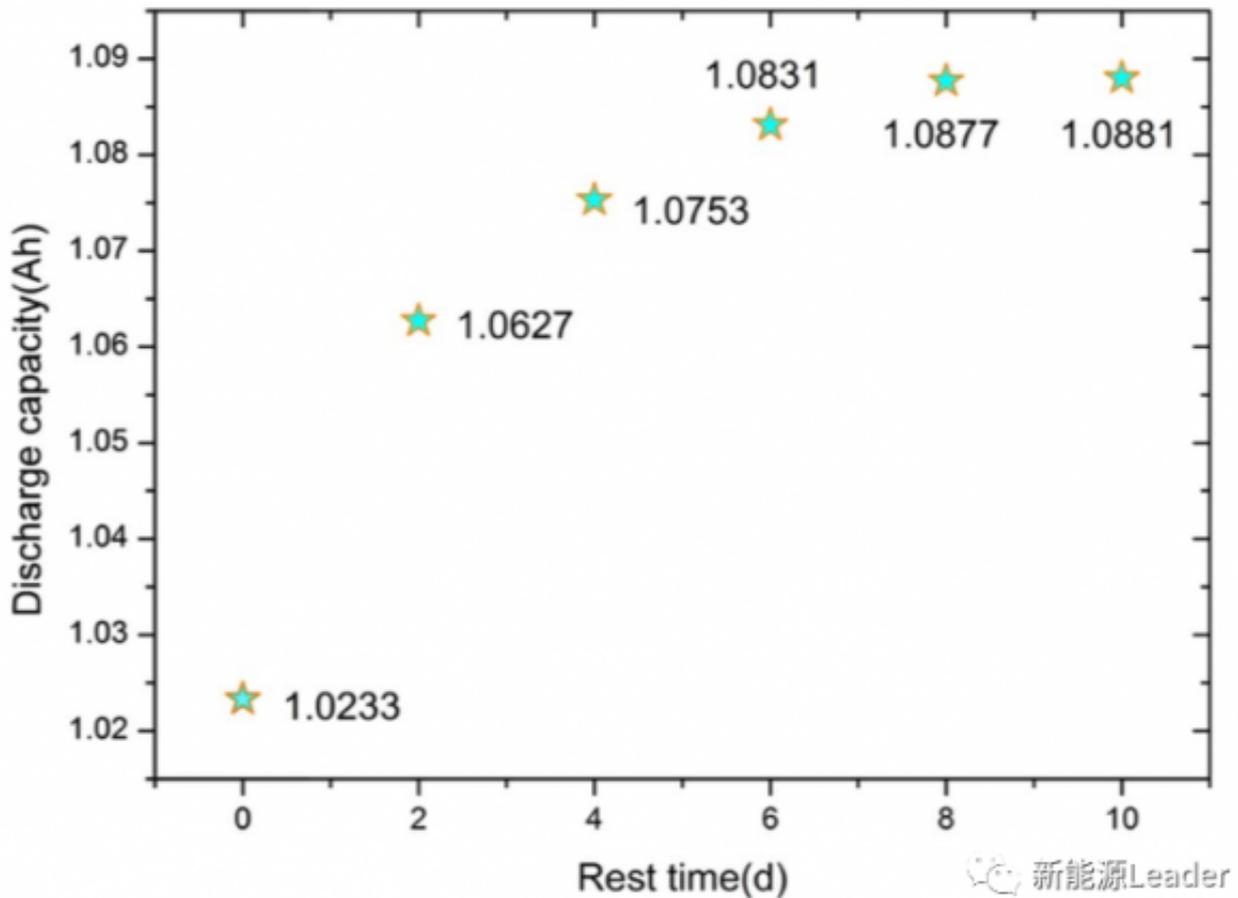
从下图b能够看到放电倍率对于过充过程中电池容量衰降的影响则要弱的多，在1C倍率充电的条件下，分别以0.5C、1C、2C和3C进行放电时电池分别经过18、19、14和14次循环后电池的容量衰降到了80%以下，这主要是受到较小的充电倍率的影响，而放电倍率对于电池衰降速度的影响比较小。



新能源Leader

在过充的过程中过量的Li⁺从正极脱出，迁移的负极表面，嵌入到负极之中，但是当过量的Li⁺迁移的负极表面后，无法继续迁入负极的晶体结构之中，因此就会以金属Li的形式在负极的表面析出，因此过充造成的电池容量的损失是

部分可逆的，从下图的1C过充循环后电池存储过程中的容量变化情况可以看到，在存储的过程中电池的容量逐渐恢复，最终恢复到了1.088Ah左右的，容量恢复率约6.3%，这主要是因为负极表面析出的金属锂，在存储的过程中部分又重新嵌入到石墨负极之中。



Dongxu Ouyang的研究表明，不同于正常充放电循环，在过充条件下充电倍率越小则对于锂离子电池的寿命衰减越严重，0.5C和1C过充将对锂离子电池产生严重的伤害，而2C和3C过充则不会对锂离子电池产生严重的影响。

原文地址：<http://www.china-nengyuan.com/tech/143837.html>