

动力锂离子电池安全受正极材料 and 设计影响

陶芝勇

随着锂离子电池技术的不断更新和发展,其质轻、高容、长寿命的优点逐渐得到消费者的青睐。其市场已经由手机扩展到相机、DVD、航模、玩具等多种领域。近年来,锂离子动力电池在电动工具、备用电源、电动自行车、轻型电动车等大型设备上的应用日益受到关注,而这些设备要求电池具备大容量、高功率条件。锂离子动力电池能否满足高安全、高功率、长寿命的基本要求,是众多专家学者探讨的重要课题。

动力锂离子电池的安全问题一般是指由于动力电池使用不当、功能失效、意外和滥用造成电池鼓胀漏液、温度压力超出使用标准、甚至爆炸和起火等事故,从而导致用户生命和财产安全受到威胁。其中爆炸和起火是最严重的安全事故。锂离子电池滥用导致爆炸起火的内部原因很复杂,但大部分是由温度压力过高造成的,而这两者的起因大部分可以归结于锂离子电池的热失控反应,也就是发热反应。这些发热反应一般有:电池电极 SEI 膜的分解,内嵌锂和溶剂的反应,正极材料的分解反应等等。

正极材料是关键 锰酸锂优势大

在动力锂离子电池的安全性问题中,电极材料中的正极材料是关键,也是引发锂离子动力电池安全隐患的主要原因。寻求高能量密度、高安全、环保和价格便宜的电极材料是动力电池发展的关键。目前普遍使用的正极材料分别是钴酸锂、锰酸锂、镍钴锰酸锂以及磷酸铁锂。就国内外取得的数据来看,钴酸锂用于动力电池的安全隐患较大,一般不作为动力电池正极材料使用;锰酸锂的使用比较普遍;镍钴锰酸锂国内使用较少,在中国台湾以及日本有部分厂商使用。

由于锰资源丰富(尤其是中国,储量居世界第三),价格低廉,对环境友好,且锰酸锂具有放电电压高,技术成熟,安全性好,具有其他层状结构正极材料所不能比拟的高倍率充放电能力等优点,因而目前在推广锂动力电池方面,锰酸锂具有很大优势。虽然比容量相对较低,但动力电池本身体积较大并不构成明显弱点。锰酸锂为正极材料组装的锂离子电池具有很好的安全性和热稳定性。但时,锰酸锂也存在容量衰减快(特别是在高温条件下),循环寿命短的缺点,阻碍了其实用进程。

镍钴锰酸锂材料的优势是比容量高、循环性能优越。制成的锂离子电池具有非常高的比能量,适合用于严格限制重量和体积但又要求高能量的领域。由于使用了钴、镍等金属,镍钴锰酸锂的价格仅次于钴酸锂。不过,目前镍钴锰酸锂在动力电池应用方面上尚待评估,国内应用的材料通常是通过掺杂改性的方式改善其安全性能,但未看到规模性的应用。

磷酸铁锂具有原料来源丰富、价格低廉、较高的比容量以及优良的高温循环性能和极高的安全性能等优点,是很有发展前景的动力电池正极材料。磷酸铁锂作为动力电池新型正极材料的使用在近几年有升温的趋势。由于专利问题的限制,欧洲和北美能够大规模生产磷酸铁锂电池的厂商不多,市场基本被少数几家厂商所垄断。国内虽然众多的锂离子生产厂家对磷酸铁锂动力电池投入了研发生产,但由于技术和制程水平的差异,产品质量良莠不齐。

添加剂、电解液保障安全

动力锂离子电池的设计也影响着电池的安全性。厂家只有在正负极配比、黏结剂种类、隔膜的安装方式、极耳种类和焊接方式、封装形式方面通过周密计算和控制,才能使得极片内部电流分布合理,电池极化小、散热好以及高效安全。出于安全性的考虑,动力电池在设计时通常要考虑到当异常情况发生时,电池体系向环境传递热量的速度能否大于体系产生热量的速度,因为这

决定了热失控反应发生的概率。

为了进一步增强动力电池的安全性，众多厂家一般会向电池的电解液中加入功能性添加剂。这些添加剂有防过充、防气胀、改善低温和阻燃的作用。值得一提的是，电解液中添加阻燃剂也是提高动力电池安全性的一个重要方向。加入阻燃剂的目的是为了提高电解液燃烧的氧指数。众所周知，当材料的氧指数超过 27 时属于难燃物质，目前开发的阻燃剂已经接近或达到这个指标。对于动力电池电解液而言，针对单项功能指标的添加剂开发并非难事，困难之处在于保证电解液安全性的同时必须兼顾其他常规性能。为平衡电解液各项功能，多官能团、复合添加剂的研究也是研发方向。

保护板必不可少

为了加强动力锂离子电池的安全性，保护板是电池组必配的设备。大多数情况下，锂电保护板应具备控制锂离子电池使用工作条件的功能，这些工作条件包括电压、电流、温度等。由于锂离子电池使用的特殊性，使得动力锂离子电池必须和保护板一起配套使用才能确保整个系统的安全可靠性。多串多并的电池组在配对组装、长期使用过程中不可避免地存在个体差异，保护板(或电池管理系统)要负责对整组电池的电压、电流和温度、甚至容量进行监控，必须做到精确无误、动作迅速才能起到应有的作用。同时，由于电池组个体性能的差异，在相同的充放电电流下，各节电池的电压和可用容量都会有所不同，随着循环次数增多，各电池性能差异会越来越显著，从而会使整个电池组性能大打折扣，寿命大大缩短。要使电池组的性能达到或接近单体电池性能水平，必须对各电池均衡，使电池组内各单体由于充放电性能恶化程度减少到最低。目前大多数厂家都采用了均衡充电保护板对锂离子电池组进行维护。

因此，在对动力锂离子电池的安全性因素中，电极材料是至关重要的因素，目前能够保证达到行业测试标准的材料体系只有锰酸锂和磷酸铁锂。厂商普遍使用的安全性能添加剂和兼容性好的电解液保障了动力锂离子电池更好地使用。此外，锂离子保护板提供了各项保护锂电池的功能，能最大限度地保障动力电池安全可靠地使用。充电均衡功能的实用化保证了动力锂离子电池能够高安全长寿命地工作。从今后的趋势看，动力锂离子电池、专用保护板和设备三者的联合开发是一条科学的发展之路。

锂离子电池保护板常见功能

功能	作用
过充电压保护	防止充电电压高于电池使用电压上限造成电池失效、引起安全事故
过放电压保护	防止电池深度放电，避免缩短电池寿命或引起安全事故
过流保护	限制通过保护板和电池的电流大小
短路保护	避免电池短路造成安全事故
温控开关	保护电池组和保护板温度过高造成安全隐患