

УДК 541.136

А.М.Румянцев (5 курс, каф. ТЭП, СПбГТИ(ТУ)),  
Е.Г.Виноградова-Волжинская, к.х.н. (ОАО АК «Ригель»),  
И.А.Шошина, к.х.н., доц. (СПБГТИ(ТУ))

## ИЗМЕНЕНИЕ ЧАСТОТНОЙ ЗАВИСИМОСТИ ИМПЕДАНСА ЛИТИЙ-ИОННОГО АККУМУЛЯТОРА ТИПОРАЗМЕРА 18650 В УСЛОВИЯХ ЕГО ПЕРЕЗАРЯДА

В последние годы все большее распространение в качестве источников питания портативной электронной аппаратуры получают литий-ионные аккумуляторы как обладающие наиболее высокими электрическими и эксплуатационными характеристиками. Известно, что данные аккумуляторы при длительном перезаряде могут выходить из строя, повреждая использующее их оборудование. Поэтому возникает потребность в неразрушающем методе контроля, который позволит определить состояние работающего аккумулятора. Одним из таких методов является метод электрохимического импеданса.

Целью данной работы является проверка возможности использования метода электрохимического импеданса для оценки состояния аккумуляторов в условиях перезаряда.

В качестве объекта исследования были выбраны цилиндрические аккумуляторы типоразмера 18650 производства ОАО АК «Ригель». Данный тип аккумуляторов широко распространен в России и других странах и используется для питания портативных компьютеров, средств связи и другой техники. В качестве катодного материала в нем используется литий кобальт диоксид ( $\text{LiCoO}_2$ ), в качестве анодного материала – сферический углеродный материал МСМВ, номинальная емкость аккумулятора – 1,5 А·ч.

Сущность метода электрохимического импеданса состоит в том, что состояние электрохимической системы возмущается синусоидальным сигналом определенной частоты, и при этом измеряется вызванный им сигнал на выходе [1]. Этот сигнал отличается от входного по амплитуде и по фазе. Отношение между сигналами на выходе и входе определяет комплексный передаточный коэффициент системы для соответствующей частоты – электрохимический импеданс. Для удобства анализа полученные результаты представляются в координатах  $-\text{Im}(Z)/\text{Re}(Z)$  (зависимость мнимой части импеданса от действительной). На графике при этом видны две полуокружности, параметры которых (радиус, расположение) определяются характеристиками электродов (рис. 1). На низких частотах наблюдается восходящая ветвь, параметры которой зависят от скорости диффузии ионов лития в электродах.

В данной работе использовался диапазон частот 10 мГц – 1500Гц. Нижняя частота выбрана из соображения разумности времени измерения, так как с понижением частоты это время увеличивается. Амплитуда сигнала выбрана 5 мВ, чтобы не нарушать равновесное состояние исследуемого объекта [1]. В данной работе для проведения измерений использовали корреляционный анализатор PGSTAT30 фирмы Autolab (Голландия).

В ходе данного эксперимента аккумулятор заряжали током 300 мА до напряжения 4,2В, измеряли импеданс и вновь ставили на заряд тем же током. Через каждые полчаса заряд прекращали, измеряли импеданс в диапазоне частот 1500 Гц – 10 мГц (в ряде случаев для экономии времени – в диапазоне 1500 Гц – 250 мГц) и снова включали на заряд. Перезаряд аккумуляторов закончили через 5 часов (сообщенная аккумулятору избыточная емкость составила 1,5 А·ч).

В ходе проведения эксперимента было выяснено, что импедансный спектр аккумуляторов практически не меняется при перезаряде на избыточную емкость 0,75 А·ч (50% номинальной емкости). На зарядных кривых при этом наблюдается плавный рост

напряжения с постепенным выходом на “платформу”. При дальнейшем перезаряде действительная и мнимая составляющая электрохимического импеданса на низких частотах постепенно возрастают (рис. 1 б) и возрастает напряжение на заряжаемом аккумуляторе, достигая в конце заряда значения 5 В.

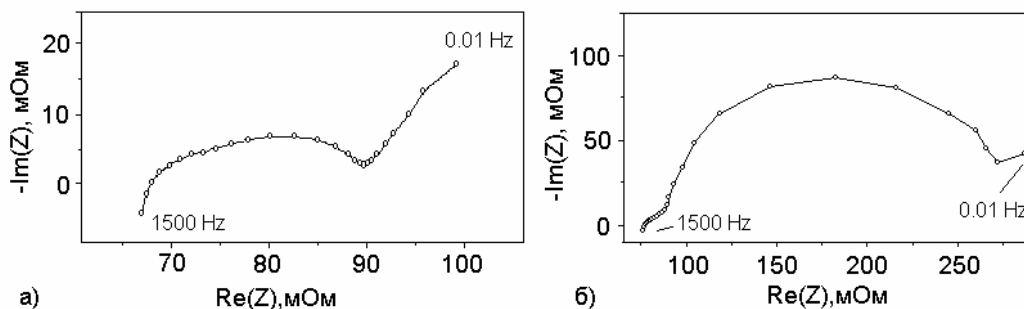


Рис. 1. Импедансный спектр аккумуляторов типоразмера 18650 в заряженном состоянии (а) и перезаряженного на 0,7 номинальной емкости (б)

Из рис. 1 видно, что при перезаряде аккумуляторов происходит рост низкочастотной полуокружности, которая, согласно литературным данным [2], отражает характеристики материала положительного электрода. Причиной этого роста, по-видимому, является изменение кристаллической структуры  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ . В нормально заряженном состоянии  $x \sim 0,4$ . При перезаряде значение “ $x$ ” уменьшается, кристаллическая решетка катода начинает видоизменяться из-за образования чрезвычайно активного кобальта в степени окисления +4 и, соответственно, изменяются параметры низкочастотной полуокружности. Значение действительной части импеданса при равной нулю мнимой части, характеризующее внутреннее сопротивление аккумулятора, практически не изменилось.

Температура на аккумуляторах практически не менялась и лишь после сообщения аккумулятору избыточной емкости 1,35 А·ч (90% номинальной) выросла примерно на  $10^0\text{C}$ . Этот рост можно объяснить началом экзотермической реакции разложения электролита, либо (что наиболее вероятно) – увеличением поляризации положительного электрода. Разгерметизации аккумулятора, взрыва или пожара не произошло.

Из полученных данных можно сделать вывод о безопасности аккумуляторов типоразмера 18650 в условиях неглубокого перезаряда. В то же время перезаряд на емкость свыше половины номинальной ведет к значительным изменениям в структуре электродных материалов. Таким образом, показано, что метод электрохимического импеданса может использоваться для оценки состояния электродных материалов и сепаратора в условиях перезаряда.

#### ЛИТЕРАТУРА:

1. Стоинов З.Б., Графов Б.М., Савова-Стоинова Б. Электрохимический импеданс. - М.: Наука, 1991. 336 с.
2. Тихонов К.К. Закономерности изменения импеданса в литиевых источниках тока при хранении и в период эксплуатации. Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук. СПб, 2003. 150 с.