

航空钴酸锂电池的温度特性研究

梁 奇, 于春梅, 王顺利

(西南科技大学 信息工程学院, 四川 绵阳 621010)

摘要: 温度对锂电池的容量和充放电特性等关键指标有着重要的影响, 对其进行研究可以为锂电池的实际使用和维护以及 SOC 估算提供依据。以航空钴酸锂电池为对象, 通过实验研究其容量、充放电曲线在不同环境温度下的变化规律。结果表明: 在环境温度高于 20 ℃ 时电池容量变化不明显, 但在环境温度低于 0 ℃ 时, 电池容量将快速下降。在低温环境下充电时, 电池容量在平台区时变化很大, 且上升速度明显大于在高温环境下。在低温环境下, 特别在低于 -20 ℃ 时, 电池在放电过程中电压下降速度激增。放电初期, 电池电压下降较快, 进入平台区放电速度减慢, 但一旦电池电压低于 3.7 V, 电压急速下降。

关键词: 钴酸锂电池; 温度; 容量; 充放电特性

中图分类号: TM 912

文献标识码: A

文章编号: 1002-087X(2017)09-1278-03

Study on temperature characteristics of aviation lithium cobalt oxide battery

LIANG Qi, YU Chun-mei, WANG Shun-li

(School of Information Engineering, Southwest University of Science and Technology, Mianyang Sichuan 621010, China)

Abstract: The key indicators of the capacity and charging and discharging characteristics of lithium-ion batteries were greatly effected by temperature. The study of it could provide basis for actual use, maintenance and SOC estimation. Based on the aviation cobalt acid lithium batteries for research object, the change rule of aviation cobalt acid lithium battery capacity, charge and discharge curves through the experiment under different environmental temperature was studied. The results show that capacity change of battery in the environmental temperature above 20 ℃ was not obvious, but in the ambient temperature below -10 ℃, the battery capacity would decline rapidly. When the battery was charged in a low-temperature environment, the capacity of battery varied greatly in the platform region, and the rise speed was significantly higher than it in the high-temperature environment. In low temperature environment, especially less than -20 ℃, the battery voltage dropped speed surge in the process of discharge. Early discharge, the battery voltage dropped quickly, during the platform area discharge at a slower pace, but once the battery voltage was lower than 3.7 V, the voltage would drop rapidly.

Key words: cobalt acid lithium batteries; temperature; capacity; charge and discharge characteristics

锂电池是当今航空航天事业中不可或缺的动力能源之一, 常作为各种飞行器设备启动、通讯、应急的备用能源, 是航空航天器的重要部件。然而在正常工作中, 锂电池对环境温度十分敏感, 在电池的循环使用过程中, 温度的影响举足轻重, 却极易被忽视。电池容量、充放电特性会随着温度的改变而改变, 温度偏高偏低都将严重影响电池的性能和使用寿命^[1]。由于航空钴酸锂电池需要长期工作在低压低温等不利环境中, 这必将导致锂电池循环使用寿命缩短, 严重会导致电池报废或产生不可估计的损失。因此研究航空钴酸锂电池的温度特性十分必要。

收稿日期: 2017-02-12

基金项目: 四川省科技厅重点研发项目(2017FZ0013); 四川省教育厅科研项目(17ZB0453); 绵阳市科技局科技攻关项目(15G-03-3)

作者简介: 梁奇(1991—), 女, 四川省人, 硕士, 主要研究方向为蓄电池状态检测与控制。

文献[2]重点介绍了磷酸铁锂电池对温度变化的特性, 研究了温度对磷酸铁锂电池特性包括容量、内阻、开路电压在内的影响, 深入剖析了磷酸铁锂电池各项特性随温度的变化规律; 文献[3-6]详细阐述了不同温度对锂电池性能的影响, 高温使电池内部电化学反应加快, 能量利用率更高, 可输出能量增加, 即电池容量得到提高。但是若电池所处环境温度过高, 电池内部电化学反应速度将会受到抑制, 从而降低锂电池使用寿命, 并可能造成爆炸事故, 产生难以估计的损失。若电池长期工作在过高温下, 也将导致电池的循环寿命显著缩短。在低温环境下, 电池内部电解液的离子电导率明显下降^[7], 电池欧姆极化、浓差极化、电化极化明显增大, 电池的放电平台降低, 导致电池更快达到放电截止条件, 严重影响电池的能量利用效率, 造成能量利用不充分, 进而造成电能的浪费。即使在锂离子电池允许使用的温度范围之内, 不同的温度范围内,

锂电池的容量仍然存在较大差距。电池容量随温度的变化规律^[8]将会影响电池寿命管理和荷电状态的估算^[9]。

本文将深入研究钴酸锂电池在不同温度条件下，电池容量、充放电特性的变化规律，通过实验来确定钴酸锂电池在不同温度下电池容量和充放电特性的变化，为钴酸锂电池 SOC 在不同温度下的估算提供理论依据。

1 实验

1.1 研究对象及实验设备

实验的是型号为 ICP45 的钴酸锂离子电池。该电池额定容量为 45 Ah，标称电压为 3.7 V，可在 -20~60 ℃ 环境温度下放电，电池正极材料为钴酸锂，电池单体的部分技术参数如表 1 所示。电池充放设备采用 ZY6911、ZY6952 电源，放电设备也采用 ZY8711 电子负载。实验用恒温箱选用 SETH-Z-040L 低温调湿实验箱，以达到控制温度的目的。

表 1 ICP45 电池的基本技术参数

长×宽×高/mm ³	最小放电电压/V	最大充电电压/V	最大充电电流/A
200×80×180	3	4.2	45
最大放电电流	工作温度/℃	额定电压/V	额定容量/Ah
1.5 C	0~50	3.7	45

1.2 容量测试

电池容量代表了电池作为储能元件向外界提供能量的能力，是评估电池各项性能的重要指标之一，电池容量的计算方法如式(1)所示。

$$Q = I \times T = \int i(t) dt \tag{1}$$

式中：Q 表示电池电荷量；I 表示放电电流；T 表示放电时间；当电流不断变化时，电池容量为放电电流与时间的累积。对于维护系统而言，由于其采样过程是离散的，电池容量计算公式如式(2)所示：

$$Q = \int i(t) dt = \sum_{k=1}^n i_k (t_k - t_{k-1}) = \sum_{k=1}^n i_k \Delta t \tag{2}$$

式中：i_k 是 k 时刻的放电电流，Δt 为两次采样的时间差。

根据电池是否与直流系统脱离，可以将测试电池容量的方式分成离线测试和在线测试两类。根据电池放电量的大小，可分为以下几种方式，即全放电法、核对性容量试验法和单个电池(标示电池)核对性容量试验法。根据直流供电的实际情况，这两种测试方式可以自由组合，得到离线式全容量测试、离线式核对性容量测试、在线式全容量测试以及在线式核对性容量测试等方法。

测试容量使用全放电法，这种方法能够最直接、最可靠地检测电池容量，是目前世界上测试电池容量最普遍的方法，这种方法的优点是放电速率温度可靠度高，其他估算方法都存在着一一定的误差。

1.3 实验步骤

航空钴酸锂电池的容量测试采用全放电法，将电量充足的钴酸锂电池分别放置在不同温度的环境下进行放电实验，讨论环境温度的改变对电池放出容量的影响。具体步骤如下：(1)电池活化，用 0.5 C 电流对电池进行多次循环充放电，使电池内部离子活化；(2)充电方法为：以充电倍率 0.2 C 对电池进行恒流

充电，待电池电压达到 4.15 V，此时将充电方式改为恒压充电方式，直到充电电流下降到 0.3 A 为止，停止充电；(3)放电方法为：将电池在环境温度中静放 1 h，再以放电倍率 0.2 C 对电池进行恒流放电，直到电池电压下降到 3 V 停止放电，并计算电池放出的电量；(4)改变电池 SOC 状态：进行充放电实验，记录电池在充放电过程中的电压值变化；(5)将同一型号的 7 块钴酸锂电池分别置于 -20、-10、0、10、20、30、40 ℃ 下进行充放电实验，步骤同上；(6)记录实验结果，整理实验数据，并计算出电池放电容量如图 1 所示；(7)充电完成后关闭充电电源，放电完成后关闭电子负载，清理实验器材；(8)根据实验数据绘制充放电过程中电池电压在不同温度下随 SOC 的变化曲线。

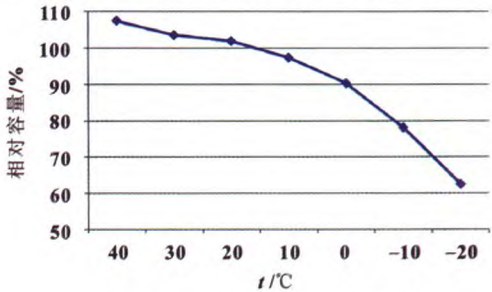


图 1 电池容量随温度的变化

2 实验结果与分析

2.1 环境温度对容量变化的影响

分析图 1 可知，低温环境中，电池容量衰减速度明显加快，而在常温环境中，容量随着温度升高而有所增长，其增长速率相比低温时较慢。-20 ℃ 时，电池内部电解液凝固，电子活性降低，离子电导率明显下降，电池内阻上升，导致电池容量显著降低，仅为标称值的 62%。

而在 -10~40 ℃，随着温度上升，电池内部电子活性不断升高，电化学反应加快，容量从标称容量的 78% 升至 107%。在电池循环充放电次数较少，即电池投入使用不久，电池还未开始老化之前，高温环境中电池的循环稳定性略差于常温环境中的循环稳定性。可以发现锂电池在 40 ℃ 环境温度下放出的电量超过了电池的标称容量，这是因为高温时电池内部电解质黏度降低，提升了锂离子的迁移速度，这时，放电容量不仅会超过标称容量，而且充入的电量也会更高，这就出现了电池容量达到标称容量的 107% 的情况。

事实上，温度过高会降低电池容量，锂电池容量由于发生了电池极化会大幅衰减，电子的转移速度超过了锂离子的扩散速度，进而电池正极容纳的锂离子越来越少，在环境温度为 60 ℃ 的高温下，这种极化现象尤其严重，这也是导致锂电池容量大幅衰减的根本原因。国家相关电源维护规程及蓄电池维护效果要求也有过明文规定，一旦电池组荷电容量达不到标称容量的 80% 便不能再投入使用，否则容易发生危险事故，因此应尽量保证电池启动和工作在 0~40 ℃ 范围内。

2.2 环境温度对充放电特性的影响

通过实验数据绘制充放电过程中电池电压在不同温度下随 SOC 的变化曲线，图 2 为充电过程中电池电压随温度的变化曲线，图 3 为放电过程中电池电压随温度的变化曲线。

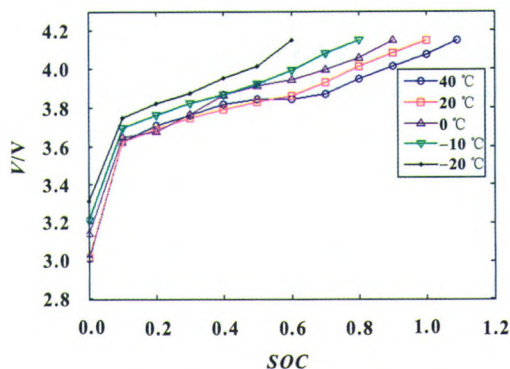


图2 充电过程电池电压随温度的变化

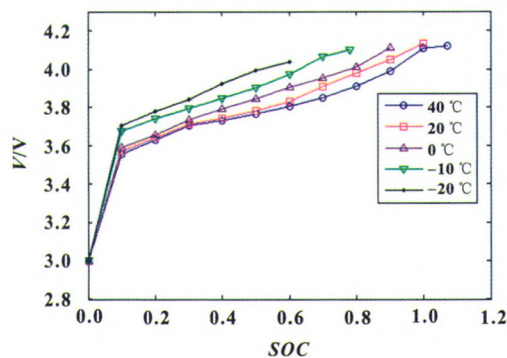


图3 放电过程电池电压随温度的变化

分析图2电压变化曲线可知,低温环境下充电电池平台区电压变化大。随着环境温度的增加,充入相同的电荷量,电压变化趋势减小。当不同温度电池处于电压相同的情况下,环境温度较高的电池质量比能量更大,如果电池管理系统不设置温度检测,在低温条件下电池可能会过放或过充,而在高温环境下充不满电,从而影响电池使用寿命。

充电初期,采用恒流充电方式,电池吸热,自身温度升高,随着充电过程的进行,电池温升加剧,达到最高充电电压过后转入恒压充电,电池电压增长变缓。温度越低,电池越容易达到充电截止电压。

分析图3中的曲线变化可知,恒流放电条件下,航空钴酸锂电池电压变化大致可分为以下3个阶段:(1)放电初期,电池电压下降较快;(2)放电一定时间后,电池电压降低变缓,进入平台区;(3)放电末期(如图3中荷电状态小于0.2SOC),电池电压呈直线下降趋势。

当锂电池从充满电压4.2V放电到3.7V时,耗时很久,但一旦过了3.7V,电池电压就急速下降,这是由于电池有一个放电平台,平台区电池电量最充足。钴酸锂电池在放电中期,电压下降幅度缓慢,在SOC值低于0.2范围内继续放电时,电池电压急速下降,不同温度下差距不大;电池电压为3.8V时,40℃环境中的电池SOC为0.6左右,而-20℃环境中的电池SOC仅为0.2左右,这意味着温度越低,电池越容易达到放电截止条件。

将40、20℃和-10℃温度下的电压曲线绘制如图4所示。充电和放电过程的电压曲线存在差异,放电得到的电压曲线总是略低于充电得到的曲线。这是因为电池充电到某一

SOC数值开始静置时,电压持续降低至逐渐趋近电池的电压真值,而放电到同一SOC数值开始静置时,电压持续升高至逐渐趋近于电池的同一电压真值。由于这一趋近过程相当缓慢,所需时间非常长,即使在测量电压时电池已静置相当长时间,放电曲线上得到的电压依然小于充电曲线上得到的电压。且随着温度降低,充放电曲线之间的差距逐渐缩小。

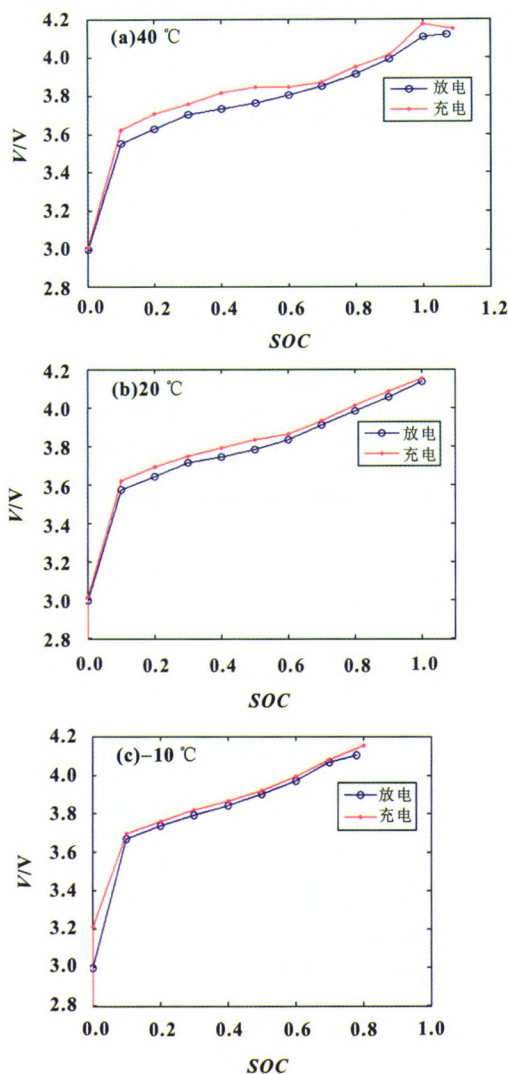


图4 三种温度下充放电过程曲线

3 结论

本文通过测验不同温度下航空钴酸锂电池荷电容量和充放电电压曲线的变化,分析温度与航空钴酸锂电池特性的关系,可得到如下结论:(1)航空钴酸锂电池容量变化在低温时特别明显,当环境温度为-20℃时,电池荷电容量只能达到额定容量的62%,随着温度升高,电池容量有所上升,在40℃环境温度下荷电容量能够达到107%SOC。因此电池工作环境温度尽量保证在0~40℃范围内;(2)充放电过程中电池电压随着环境温度的改变而改变,温度越低,电池越容易达到充放电截止电压,电池电压相同时,温度越低,电池SOC值越小;(3)放电曲线上得到的电压小于充电曲线上得到的电压,压差来自于电池内阻。

(下转第1295页)

进一步开发活性高、廉价的商业化甲酸燃料电池阳极催化剂提供有利借鉴。

参考文献:

- [1] SHE Y Y, LU Z Q, FAN W Q, et al. Facile preparation of PdNi/rGO and its electrocatalytic performance towards formic acid oxidation [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2014, 11(2): 3894-3898.
- [2] WANG L, ZHAI J J, JIANG K, et al. Pd-Cu/C electrocatalysts synthesized by one-pot polyol reduction toward formic acid oxidation: structural characterization and electrocatalytic performance [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2015, 40(4): 1726-1734.
- [3] PUMERA M. Graphene-based nanomaterials and their electrochemistry [J]. Chemical Society Reviews, 2010, 39(11): 4146-4157.
- [4] MA J B, CAI P, QI W, et al. The layer-by-layer assembly of poly-electrolyte functionalized graphene sheets: A potential tool for biosensing [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2013, 426: 6-11.

neering Aspects, 2013, 426: 6-11.

- [5] WEINSTOCK I A. Homogeneous-phase electron-transfer reactions of polyoxometalates [J]. Chemical Reviews, 1998, 98(1): 113-170.
- [6] YU D S, DAI L M. Self-assembled graphene/carbon nanotube hybrid films for supercapacitors [J]. The Journal of Physical Chemistry Letters, 2009, 1(2): 467-470.
- [7] HUANG X M, LI Z S, ZHANG X F, et al. Preparation of Pt/{PD-DA-GN/PSS-GN} n multilayer films and their electrocatalytic activity regarding methanol oxidation [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2013, 393: 300-305.
- [8] ZHOU X B, YUAN C X, QIN D D, et al. Pd nanoparticles on functionalized graphene for excellent detection of nitro aromatic compounds [J]. Electrochimica Acta, 2014, 119: 243-250.
- [9] BRUN M, BERTHET A, BERTOLINI J C. XPS, AES and Auger parameter of Pd and PdO [J]. Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 1999, 104(1): 55-60.

(上接第 1280 页)

参考文献:

- [1] CHIU K C, LIN C H, YEH S F, et al. Cycle life analysis of series connected lithium-ion batteries with temperature difference [J]. Journal of Power Sources, 2014, 263(4): 75-84.
- [2] 李哲, 韩雪冰, 卢兰光, 等. 动力型磷酸铁锂电池的温度特性 [J]. 机械工程学报, 2011, 47(18): 115-120.
- [3] 侯恩广, 乔昕, 刘广敏, 等. 锂电池 RC 等效模型参数的温度影响 [J]. 电源技术, 2015, 39(2): 287-289.
- [4] 谢晓华, 解晶莹, 夏保佳. 锂离子电池低温充放电性能的研究 [J]. 化学世界, 2008, 49(10): 581-583.
- [5] TANG A, MCCANN J, BAO J, et al. Investigation of the effect of

shunt current on battery efficiency and stack temperature in vanadium redox flow battery [J]. Journal of Power Sources, 2013, 242: 349-356.

- [6] 李仲兴, 李颖, 周孔亢, 等. 纯电动汽车不同行驶工况下电池组的温升研究 [J]. 机械工程学报, 2014(16): 180-185.
- [7] LIAO X Z, MA Z F, GONG Q, et al. Low-temperature performance of LiFePO_4/C cathode in a quaternary carbonate-based electrolyte [J]. Electrochemistry Communications, 2008, 10(5): 691-694.
- [8] 李哲, 全猛, 卢兰光, 等. 动力型铅酸电池及 LiFePO_4 锂离子电池的容量特性 [J]. 电池, 2009, 39(1): 30-32.
- [9] 李哲, 卢兰光, 欧阳明高. 提高安时积分法估算电池 SOC 精度的方法比较 [J]. 清华大学学报, 2010, 50(8): 1294-1296, 1301.

(上接第 1282 页)

对电解液进行过充性能研究, 分别采用不同负极, 不同隔膜液搭配实验: 方案 1#, 3#, 5#, 6#, 均采用 C1 电解液, 方案 2#, 4#, 7#, 8#, 均采用 C2 电解液, 方案 1# 与方案 2#, 方案 3# 与方案 4#, 方案 5# 与方案 7#, 方案 6# 与方案 8#, 均为负极与电隔膜相同条件下, 电解液不同的对比实验方案。实验电池采用 1 C/5 V 过充电测试, 采用温度探头测试电池过充过程温度变化, 结果表明 C1 电解液方案中 1# 方案出现剧烈爆炸, 3#, 5# 方案出现起火; C2 电解液仅 2# 方案电池过充测试发生起火。对比电解液成份, C2 电解液过充添加剂含 1.5% 高温添加剂, 能明显改善电池过充性能。

综合对比 8 个方案过充测试结果, 方案组合情况及测试结果见表 2、图 1 所示。

各方案典型过充测试温升曲线见图 1, 通过研究过充电温度变化曲线发现: 1#、2#、3#、5# 方案中均在 80 °C 左右发生剧烈温度变化, 电池温度升高至 80 °C, 电池内部压力达到防爆阀极限压力, 电解液喷出, 电解液与氧气发生燃烧。因而改善电池高温性能, 可以明显改善电池过充性能。

综合对比实验方案: 负极过充安全性对比 A2 负极优于 A1; 隔膜过充安全性对比 B2 隔膜优于 B1 隔膜; 电解液过充安全性对比 C2 电解液优于 C1 电解液。A2 负极, B2 隔膜, C2 电解液综合搭配, 1 C/5 V 过充测试最高温度均值仅 45 °C, 能有效保障电芯过充安全性能。

3 结论

纯三元动力电池的过充性能改善可以从负极、隔膜、电解液多方面进行优化改善。实验证明采用表面整形负极, 热伸缩率小、孔隙均一性好的陶瓷隔膜, 环己苯过充添加剂与高温型添加剂搭配使用的过充电解液综合应用可以有效保障电芯 1 C/5 V 过充性能。

参考文献:

- [1] 胡传跃, 李新海, 王志兴, 等. 锂离子电池电解液过充添加剂的行为 [J]. 中国有色金属学报, 2004, 14(12): 2125-2129.
- [2] 吴锋. QC/T 743-2006 电动汽车用锂离子蓄电池 [M]. 北京: 中国计划出版社, 2006.
- [3] 肖伟, 王绍亮, 赵丽娜, 等. 陶瓷复合锂离子电池隔膜研究进展 [J]. 化工进展, 2015, 34(2): 456-462.