

C/LiCoO₂ 系锂离子电池低温充放电性能

陈继涛¹, 周恒辉¹, 倪江锋^{1,2}, 常文保¹, 慈云祥¹

(1. 北京大学化学与分子工程学院, 北京 100871; 2. 湘潭大学化学学院, 湖南 湘潭 411105)

摘要:研究了低温(-20℃)对锂离子电池充放电性能的影响,并与其常温(25℃)性能作了比较。结果表明:在低温条件下电池的放电性能显著变差,0.2 C 放电时,放电容量仅为常温放电容量的 77%,放电平台比常温时降低了 0.5 V;1 C 放电时,放电容量仅为 0.2 C 放电容量的 4%。低温充电性能也明显恶化,恒压充电时间增长。锂离子电池低温电化学性能变差,主要是低温条件下锂离子在正负极颗粒中固相扩散阻抗增大引起的。

关键词:锂离子电池; 低温性能(-20℃); 放电电压平台

中图分类号: TM912.9 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-1579(2004)02-0090-03

Charge-discharge performance of Li-ion batteries based on C/LiCoO₂ at low temperature

CHEN Ji-tao¹, ZHOU Heng-hui¹, NI Jiang-feng^{1,2}, CHANG Wen-bao¹, CI Yun-xiang¹

(1. College of Chemistry and Molecular Engineering, Beijing University, Beijing 100871, China;

2. Department of Chemistry, Xiangtan University, Xiangtan, Hunan 411105, China)

Abstract: The charge and discharge characteristics of Li-ion batteries based on C/LiCoO₂ at low temperature (-20℃) were investigated. The effect of low temperature upon the performance of Li-ion battery was discussed. Results showed that Li-ion batteries had poor charge and discharge performance at low temperature. When discharge was carried out at -20℃, the discharge capacity fell significantly and the voltage plateau lowered. As discharged at a current of 0.2 C rate at -20℃, the battery only retained 77% of the capacity at room temperature (25℃), and the discharge voltage plateau reduced 0.5 V. The high rate discharge capability of the battery also got poor significantly when discharged at low temperature, the rate discharge capacity of 1 C rate only retained 4% of 0.2 C rate value. High rate charge got more difficult and constant voltage charge time extended. The poor low temperature performance of the batteries were due to slow kinetics of Li-ion diffusion in cathode and anode materials.

Key words: Li-ion battery; low-temperature performance(-20℃); discharge voltage plateau

锂离子电池的低温性能主要受电解液和正负极材料种类等方面的影响^[1-3],电解液和正负极材料的种类不同,锂离子电池的低温性能也不相同。当前常用的锂离子电池主要采用石墨为负极、LiCoO₂ 为正极、1 mol/L LiPF₆ 的碳酸乙烯酯(EC)和碳酸二甲酯(DMC)的混合溶液(EC:DEC:DMC=1:1:1,体积比)为电解液。本文以这种常用的锂离子电池为研究对象,探讨了温度对电池的电化学性能的影响。

1 实验

1.1 极片制备

正极片是将自制 LiCoO₂、导电炭黑和粘合剂聚偏氟乙烯

(PVDF)按 92:3:5 的质量比混合,用 N-甲基吡咯烷酮(NMP)做溶剂,调成浆料后,均匀涂敷在铝箔的两面,在适宜温度下干燥后,用滚压机压到所需厚度。

负极片是将自制修饰石墨、导电炭黑及粘合剂 PVDF 按 92:2:6 的质量比混合,用 N-甲基吡咯烷酮(NMP)做溶剂,调成浆料后,均匀涂敷在铜箔的两面,在适宜温度下干燥后,用滚压机压到所需厚度。

1.2 电池组装

将上述正负极电极片于 120℃真空干燥 12 h 后,采用 Celgard2400 聚丙烯多孔膜为隔膜,1 mol/L LiPF₆/EC+DEC+DMC(EC:DEC:DMC=1:1:1,体积比)为电解液。按常规工艺

作者简介:

陈继涛(1975-),男,安徽人,北京大学化学与分子工程学院博士生,研究方向:化学电源及材料化学;

周恒辉(1963-),男,湖南人,北京大学化学与分子工程学院副教授,博士,研究方向:化学电源及材料化学;

倪江锋(1979-),男,湖南人,北京大学化学与分子工程学院硕士生,研究方向:化学电源及材料化学;

常文保(1940-),男,山西人,北京大学化学与分子工程学院教授,研究方向:分析化学;

慈云祥(1926-),男,安徽人,北京大学化学与分子工程学院教授,研究方向:分析化学。

组装成方形电池,所有电池的注液与封口均在湿度小于3%的干燥室中进行。

1.3 电化学性能测试

电池的充放电测试使用 PCB T-110-32-DB 型计算机程控充放电测试仪(武汉)。充电方法为:恒流充电至 4.2 V,然后转为 4.2 V 恒压充电,当电流到达 $C/35$ 时停止充电,转为恒流放电,放电终止电压为 2.75 V。低温性能的测试是先将电池在低温 $[(-20 \pm 1)]$ 下热平衡 20 h,然后在该温度下对电池进行电化学性能测试,实验采用 WGD4005 型高低温试验箱。在常温 $[(25 \pm 1)]$ 下采用相同的充放电方法进行对照实验。

2 结果与讨论

2.1 低温对锂离子电池放电性能的影响

采用 0.2 C (140 mA) 的充电制度在常温下对电池进行充电,待充电完成后分别在常温和 -20 条件下采用不同倍率的放电电流对电池进行恒流放电。

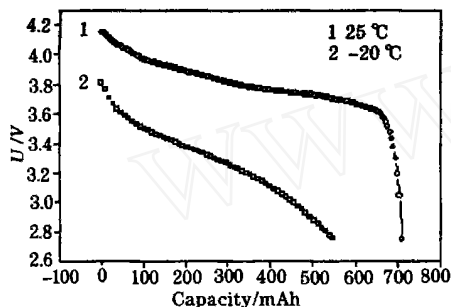


图1 锂离子电池 25 和 -20 放电曲线

Fig. 1 Discharge curves of Li-ion battery at -20 and 25

图1为0.2 C放电时,电池在常温和-20 时的放电曲线比较图。常温下电池的起始放电电压为 4.15 V,随着放电过程的进行,电池电压缓慢降低,当电压降到 3.6 V 以后,放电曲线变陡,很快就达到终止电压,这说明在常温下电池有较高的放电电压和良好的放电平台。从整个放电过程来看,常温下电池放电的中值电压(指放电容量为总容量一半时的电池电压)为 3.8 V,放电过程中 3.6 V 以上的放电容量占总容量的 93% 左右。-20 条件下采用同样的放电电流放电时,电池的起始放电电压只有 3.8 V,比常温放电时降低了 0.35 V,在放电过程中,电池电压下降速度较快,整个放电过程中无明显的放电电压平台,放电中值电压只有 3.3 V,比常温放电时降低了 0.5 V,放电容量也减小至 547 mAh,仅为常温放电容量的 77%。

图2为常温和低温条件下锂离子电池在不同倍率下的放电曲线图。比较可知,常温放电时电流的大小对放电容量和放电曲线的特性影响不大,0.5 C (350 mA) 和 1 C (700 mA) 的放电容量分别为 0.2 C (140 mA) 放电容量的 98.2% 和 97.8%,仅降低了 2% 左右。不同倍率放电曲线的形状也基本相同,均具有良好的放电电压平台。随着放电电流的增大,放电曲线仅做少量下移,0.5 C 和 1 C 放电的中值电压分别为 3.7 V 和 3.6 V,仅比 0.2 C 放电的中值电压降低了 0.1 V 和 0.2 V,起始放电电压也仅降低 0.1 V 和 0.2 V;而低温放电时,放电电流的大小对放电曲线的形状和放电容量的影响十分显著,0.2 C 放电时,起始放电电压为 3.8 V,放电中值电压为 3.3 V,放电容量为 547 mAh;

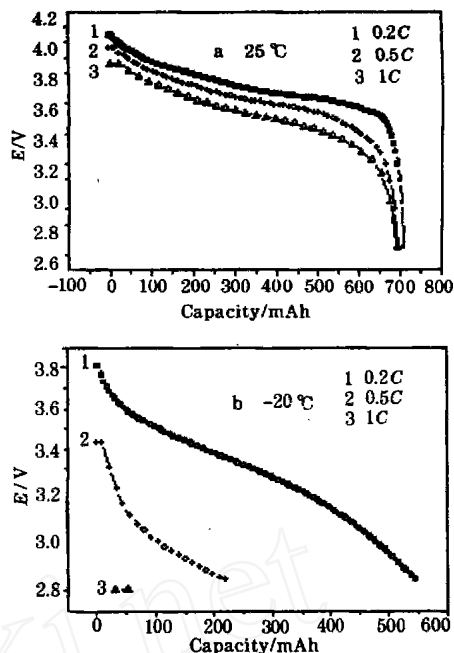


图2 锂离子电池常温和低温下不同倍率放电曲线

Fig. 2 Discharge rate capability of Li-ion battery at -20 and 25

放电电流增大到 0.5 C 时,起始电压降低为 3.4 V,下降了近 0.4 V,放电中值电压降低为 2.9 V,放电容量降低到 220 mAh,仅为 0.2 C 放电容量的 40.2%;放电电流进一步增大到 1 C 后,起始电压和放电中值电压都只有 2.751 V,放电容量为 22 mAh,仅为 0.2 C 放电容量的 4%。在 -20 下,放电电流从 0.2 C 提高到 1 C 时,放电容量减小了 96%,起始放电电压降低了 1 V 左右,放电中值电压降低了近 0.6 V,即低温条件下放电电流升高,电池的放电容量急剧衰减,放电平台快速降低。

锂离子电池充放电过程包括锂离子在石墨负极颗粒、电解液及正极材料等 3 种物质中的传输过程。研究表明:低温条件下,锂离子在正负极中的传输是限制电池电化学性能的主要因素。和常温相比,电池低温放电平台的降低,说明温度降低导致放电过程中正负极颗粒内外层极化增大,即锂离子在正负极固体颗粒中传输阻抗增大,导致放电过程中电池电压过早达到放电终止电压,放电容量也相应减小。

低温条件下锂离子在正负极颗粒中扩散阻抗的增大不仅导致电池低温放电平台降低、容量减小,同时也导致大电流放电性能恶化。低温下放电电流较小时,锂离子脱出和嵌入速度也较小,电极材料固体颗粒内外层浓差极化就相对较小;而高倍率放电时,锂离子在固相中低的传输速率就限制了锂离子的脱出和嵌入,电极材料固体颗粒内外层浓差极化增大,正负极之间的电势差偏小,所以放电电流越大,电池正负极颗粒内外层极化越大,电池的起始放电电压越低;放出相同的容量时,电池的端电压也越低;放电曲线越向下偏移,放电终止时负极颗粒内部剩余锂离子的比例越高,嵌入正极颗粒内部的锂离子越少,电池放电越不完全。电池在放电过程中的极化程度和放电完全与否,分别和电池的起始放电电压和放电终止静置 2 min 后的开路电压相对应,起始放电电压越低,极化越大,放电终止后的开路电压越高,说明放电越不完全。

表 1 常温和低温下锂离子电池起始放电电压和终止电压

Table 1 The start of discharge and end of discharge voltages of Li-ion battery discharged at 25 and -20 V

Current	0.2 C	0.5 C	1 C
Start of discharge (25)	4.15	4.06	3.96
Start of discharge (-20)	3.81	3.43	2.75
End of discharge (25)	3.00	3.16	3.33
End of discharge (-20)	3.60	3.76	3.97

表 1 列出了常温和低温条件下, 电池在不同放电倍率下的起始放电电压和放电终止静置 2 min 后的开路电压。从表 1 看出, 在常温和低温条件下, 随着放电电流的增大, 电池的起始放电电压均逐渐降低, 而放电结束静置 2 min 后电池的开路电压均逐渐增大。说明无论是常温放电还是低温放电, 放电电流增大, 锂离子在正负极材料固体颗粒中的极化都增大, 终止时放电越不完全, 但常温放电时, 极化较小, 不同放电电流之间相差较小, 而低温放电时不同电流起始放电电压相差很大, 放电结束后的开路电压比常温放电时高出很多, 这也说明低温导致极化更为严重, 放电更不完全, 放电电流大小对电池极化和放电完全与否的影响更加显著。

2.2 低温对锂离子电池充电性能的影响

我们将电池在常温条件下采用 0.2 C 的放电电流放电后, 在低温下热平衡 20 h, 然后用不同倍率的电流进行充电。

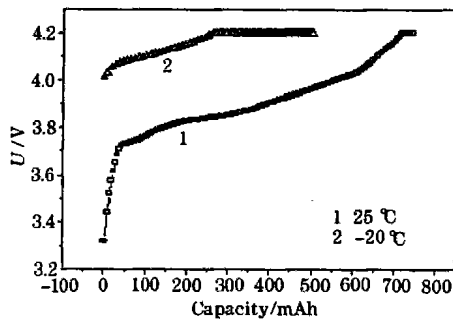


图 3 锂离子电池常温和 -20 °C 充电曲线

Fig. 3 Charge curves of Li-ion battery at -20 °C and 25 °C

由图 3 可以看出: 在相同倍率的充电电流下, 低温充电时电池的充电起始电压高达 4 V, 比常温高出 0.7 V, 并且低温充电时电池电压迅速上升, 很快就达到终止电压 (4.2 V), 使得有近一半的充电容量要靠恒压充电来完成; 而常温 0.2 C 充电时, 恒压充电容量仅占总充电容量的 3 % 左右。

图 4 为低温条件下不同电流充电曲线图, 由图 4 可见, 充电电流越大, 电池起始充电电压就越高, 恒压充电时间也就越长, 采用 1 C 的电流进行充电时, 电池起始电压瞬时就超过终止电压, 直接转为恒压充电, 此时所有的充电容量都要靠恒压充电完成。

低温充电时, 由于正负极颗粒固相传输阻抗的增大, 导致充电过程中正负极颗粒内外层极化增大与低温放电情况相反。对负极石墨颗粒来说, 其外层锂离子不能及时传输至内部, 外层锂离子浓度偏高, 所表现的电势就偏低; 而对正极颗粒来说, 其内层锂离子来不及传输至外层, 外层锂离子浓度偏低, 所表

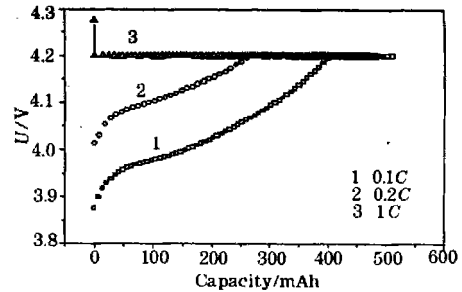


图 4 锂离子电池 -20 °C 时不同倍率充电曲线

Fig. 4 Charge curves of Li-ion battery charged at -20 °C

现的电势就偏高, 使得锂离子电池的端电压偏高, 所以和常温充电相比, 低温充电曲线向高压偏移, 充电过程中电池电压也过早达到终止充电电压, 恒压充电容量增加。对于低温下电池大电流充电性能的恶化, 也可以由低温下正负极颗粒固相传输阻抗的增大得到解释。充电电流较小时, 电流密度较小, 锂离子脱出和嵌入速度也较小, 正负极颗粒内外层浓差极化就相对较小。而高倍率充电时, 固相传输的低速率就限制了锂离子的脱出和嵌入, 正极颗粒内层中的锂离子来不及补充颗粒外部脱出的锂离子, 颗粒内外层就产生浓差极化, 外层锂离子浓度偏低, 整个正极颗粒所表现的电势偏高, 而石墨负极颗粒外层嵌入的锂离子也来不及传输至颗粒内部, 颗粒内外部也产生浓差极化, 外层锂离子浓度偏高, 整个石墨颗粒所表现的电势偏低, 所以就导致正负极之间的电势差偏大, 电池电压偏高。充电电流越大, 锂离子电池正负极颗粒内外层极化越大, 充电容量相同时, 电池所表现的电压也越高, 所以充电曲线越向上偏移, 越早达到充电终止电压, 恒压充电时间越长。

3 结论

对比研究了锂离子电池在常温和低温条件下的充放电行为。结果表明: 在低温 (-20 °C) 条件下, 电池的放电性能显著变差, 放电平台显著降低, 放电容量明显减小, 采用 0.2 C 的电流放电时, 放电容量仅为常温 (25 °C) 放电容量的 77 %, 放电平台比常温时降低了 0.5 V。低温时, 大电流放电性能也急剧恶化, 1 C 倍率电流放电时, 放电容量仅为 0.2 C 倍率电流放电容量的 4 %。低温充电性能也明显恶化, 恒压充电时间增长。锂离子电池低温充放电性能变差主要归因于低温条件下锂离子在正负极颗粒中固相扩散阻抗的增大。

参考文献:

- [1] Plichta E J, Hendrickson M, Thompson R, *et al.* Development of low temperature Li-ion electrolytes for NASA and DoD applications [J]. *J Power Sources*, 2001, 94(2): 160 - 162.
- [2] Sazhin S V, Khimchenko Y M, Tritenchenko Y N, *et al.* Performance of Li-ion cells with new electrolytes conceived for low-temperature applications [J]. *J Power Sources*, 2000, 87(1): 112 - 117.
- [3] Wang C S, Appleby A J, Little F E. Low-temperature characterization of lithium-ion carbon anodes via microperturbation measurement [J]. *J Electrochem Soc*, 2002, 149(6): A 754 - A 760.

收稿日期: 2003 - 05 - 18