

某型军用锂离子电池低温环境适应性

李继红¹, 何建新^{1,2}, 张先勇^{1,2}, 刘静^{1,2}, 李超^{1,2}

(1. 西南技术工程研究所, 重庆 400039; 2. 重庆市环境腐蚀与防护工程技术研究中心, 重庆 400039)

摘要: 目的 研究低温环境条件下温度对某型军用方形锂离子电池放电性能的影响。方法 参照标准 GB/T 18287, 在常温下将锂离子电池进行充电, 再在高低温潮湿试验箱中按设定低温条件利用电池测试仪进行放电性能测试, 并将不同温度测试结果利用加速模型结合 Arrhenius 方程进行拟合。结果 该型军用锂离子电池放电容量随温度下降而降低, 在 $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 温度条件下电池的放电容量相当于室温放电容量的 20.9%, 并在低于 $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 温度条件、2.5 V 截止电压下无法放电。结论 通过低温条件放电性能测试, 并对温度条件和放电容量进行建模, 得出绝对温度倒数与电池容量保留率对数在 $25\sim-35\text{ }^{\circ}\text{C}$ 温度区间内分两段成线性相关。

关键词: 军用锂离子电池; 低温环境; 环境适应性

DOI: 10.7643/issn.1672-9242.2014.01.022

中图分类号: TJ810.3; V314; V216.5 **文献标识码:** A

文章编号: 1672-9242(2014)01-0111-05

Environmental Worthiness Evaluation of a Certain Type of Military Lithium-ion Battery at Low Temperature

LI Ji-hong¹, HE Jian-xin^{1,2}, ZHANG Xian-yong^{1,2}, LIU Jing^{1,2}, LI Chao^{1,2}

(1. Southwest Technology and Engineering Research Institute, Chongqing 400039, China;

2. Chongqing Engineering Research Center for Environmental Corrosion and Protection, Chongqing 400039, China)

ABSTRACT: Objective To study the discharge performance of a certain type of military square lithium-ion battery under low temperature conditions. **Methods** Lithium-ion battery was charged at room temperature referring to standard GB/T 18287, and the discharging performance was tested in the low-temperature test chamber at a set temperature and the results at different temperatures were fitted to the accelerated model combined with Arrhenius equations. **Results** The discharge capacity of battery decreased with the decrease of temperature, and the discharge capacity of the battery at $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ was equivalent to 20.9% of that at room temperature and could not be discharged below $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ at 2.5 V cut-off voltage. **Conclusion** Through the discharge performance test under low temperature conditions, and modeling for the

收稿日期: 2013-08-21; 修订日期: 2013-09-15

Received: 2013-08-21; **Revised:** 2013-09-15

作者简介: 李继红(1980—), 女, 四川人, 工程师, 主要研究方向为材料表面处理、材料环境适应性等。

Biography: LI Ji-hong(1980—), Female, from Sichuan, Engineer, Research focus:surface treatment of materials and material environment adaptability.

temperature and discharge capacity, the results showed two linear fashions between the reciprocal of absolute temperature and the logarithm of the capacity from 25 °C to -35 °C.

KEY WORDS: military lithium-ion battery; low temperature environment; environmental worthiness

锂离子电池具有工作电压高、容量大、功率高、循环性能好等优点,在信息化、无人化的武器装备中得到了广泛应用^[1]。锂离子电池在工作时,会有锂离子在阴极和阳极中的嵌入和脱出等过程,上述过程都涉及的锂离子在固体中扩散行为受温度影响较大,另外电池电解液导电性能也受温度影响较大。低温将使锂离子扩散减慢、电解液导电性降低,从而导致电池性能大幅度下降^[2-3]。我国幅员辽阔,北方和高原等广阔的地域长时间处于低温环境中^[4-5],因此有必要对锂离子电池低温环境适应性进行评估。

1 试验

1.1 试验样品

试验样品为某型军用成品方形锂离子电池,电池壳体采用不锈钢材料制造,且为全密封结构,正极材料为钴酸锂,负极为石墨,额定容量为600 mA·h。

1.2 试验设备

试验箱采用法国 CLMATS EX14023-HE 高低温潮湿试验箱,该试验箱最大升温速率达10 °C/min,最大降温速率达5 °C/min,温度范围为-70~180 °C,温度控制容差稳定后达±2 °C。电池充放电过程采用美国 ARBIN BT-5 电池测试仪控制,电池充放电性能数据由计算机自动采集。测试时,将电池由夹具接好后放入试验箱内,电池正负极由导线接出试验箱外与 ARBIN BT-5 电池测试仪相联接,如图1所示。

1.3 试验方法

电池充电参照标准 GB/T 18287,在常温下进行充电^[6],电池放电选取25, 10, 5, 0, -10, -20, -25, -30, -35, -40, -55 °C 共11个温度应力水平进行测试。电池放电测试前,样品在试验箱中恒温24 h,然后以0.2 C的放电倍率进行放电测试,放电至2.5 V时放电终止,测试流程如下。

1) 电池充电。根据标准规定,在环境温度

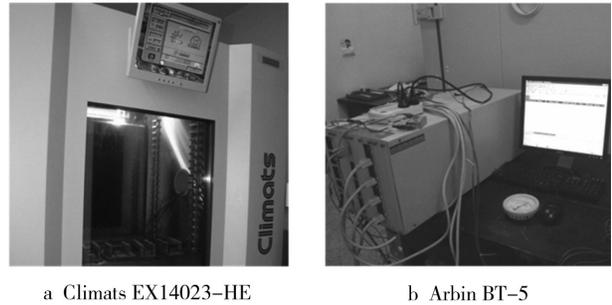


图1 电池充放电测试试验设备

Fig.1 Testing equipments for battery charging and discharging

(20±5) °C的条件下,以0.2 C倍率充电,当电池端电压达到充电限制电压(4.2 V)时,改为恒压充电,直到充电电流小于或等于0.01 C电流值,停止充电。

2) 电池保温。将电池由夹具接好后放入试验箱内,电池正负极由导线接出试验箱外,试验箱由室温以5 °C/h的速率降至设定的温度应力水平,然后恒温24 h。

3) 放电测试。以0.2 C倍率恒流放电,直到电池端电压小于规定电压(2.5 V),放电终止。

4) 恢复常温。放电测试结束后,关闭试验箱电源,自然恢复至室温,然后电池静置24 h,预备下一温度应力水平电池低温性能测试。

5) 按1)–4)步骤进行下一温度应力水平电池放电性能测试。

2 试验结果与讨论

2.1 不同温度下电池放电测试结果

图2为锂离子电池在不同温度下0.2 C倍率的放电曲线,各温度下电池的放电截止电压为2.5 V。不同温度下放电容量数据见表1,在-10~ -30 °C温度区间,锂离子电池的放电容量依次为493.9, 408.3, 293.6, 125.6 mA·h,分别相当于室温放电容量的82.3%, 68.1%, 48.9%和20.9%;放电平均电压依次为3.662, 3.579, 3.322, 2.807 V,分别较室温放电平均电

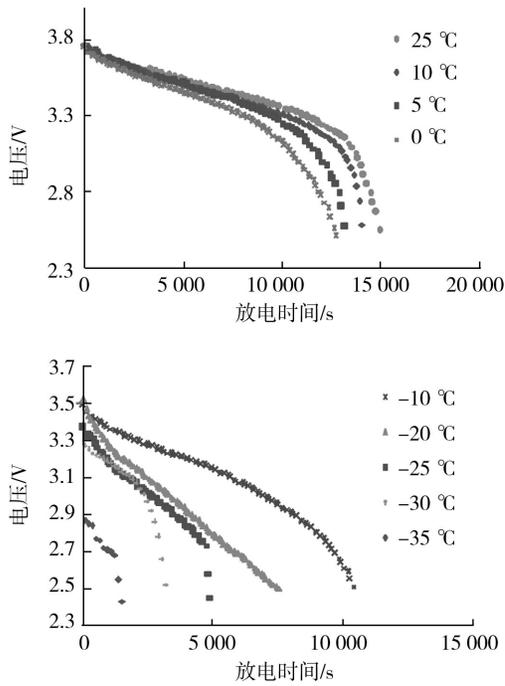


图2 不同温度下电池放电曲线

Fig.2 Battery discharging graph at different temperature

压降低 0.043, 0.126, 0.283, 0.598 V。特别需要说明的是,此电池体系在-40 °C及以下温度时,由于电池内阻急剧增大,以至于在 2.5 V 截止电压下无法放电。

表 1 列出了常温和低温条件下,以及电池在

0.2 C 放电倍率下的起始放电电压和放电终止静置 30 min 后的开路电压。从表 1 可以看出,随着温度逐渐降低电池的起始放电电压均逐渐降低,而放电结束静置 30 min 后电池的开路电压均逐渐增大。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 30 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。

随着温度的降低,锂离子电池的放电平均电压和放电容量均有所降低,尤其当温度低于-10 °C 时,电池的放电容量和放电平均电压下降较快。这是因为随着温度的降低,电解液的离子电导率随之降低,电化学反应电阻随之增大,导致低温下欧姆极化、浓差极化和电化学极化均增大,在电池的放电曲线上就表现为平均电压和放电容量均随着温度降低而降低。

锂离子电池充放电过程中,锂离子在石墨负极材料、电解液和正极材料三种物质界面中传输。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,随环境温度逐渐降低溶剂和盐分在电极界面逐步析出沉淀^[7],导致放电过程中正负极材料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

表 1 不同温度下电池电压状态及放电容量

Table 1 Battery voltage states and discharging capacity at different temperature

测试温度/°C	电压/V					容量/(mA·h)	
	常温	保温	放电起始	放电结束静置 30 min(保温)	恢复常温	充电(常温)	放电
25	4.056	4.055	3.796	3.184	3.186	596.2	580.5
10	4.071	4.069	3.791	3.215	3.223	603.4	548.8
5	4.042	4.043	3.782	3.197	3.304	597.4	517.2
0	4.038	4.035	3.754	3.187	3.267	591.3	493.9
-10	4.067	4.067	3.512	3.376	3.421	587.3	408.3
-20	4.051	4.051	3.483	3.381	3.572	601.2	293.6
-25	4.038	4.036	3.375	3.346	3.614	584.6	197.3
-30	4.054	4.053	3.297	3.514	3.687	614.3	125.6
-35	4.046	4.047	2.869	3.577	3.784	607.4	57.9
-40	4.061	4.058	-	3.587	3.963	597.6	-
-55	4.049	4.047	-	3.621	3.951	591.8	-

放电终止电压,放电容量也相应减小,电极界面随温度降低的变化如图3所示。

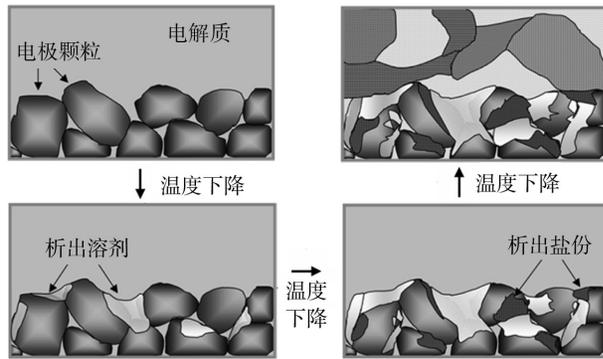


图3 电极界面随温度降低变化示意^[7]

Fig.3 Consequence diagram for Electrode interface at successively colder states

2.2 军用锂离子电池低温容量衰减模型

对锂离子电池,一般认为温度和工作电流是加速锂离子电池容量衰减的两个重要因素。电池放电电流越大,容量衰减越快。在相同放电电流条件下,锂离子电池的容量寿命与温度应力的关系基本遵从加速变量的加速模型^[8]:

$$L = \frac{1}{K(T) \times I^c}$$

式中: L 为锂离子电池的容量寿命; I 为放电电流; $K(T)$ 为温度的函数; C 为常数。

在相同放电电流条件下,取 $I=1$ 时,可得:

$$K(T) = 1/L \tag{1}$$

通常认为,温度应力对产品失效作用遵从 Arrhenius 方程^[9]:

$$\frac{dM}{dt} A_0 e^{-\frac{E}{kT}} \tag{2}$$

式中: dM/dt 为化学反应速率; M 为状态特征量; t 为时间; E 为活化能; k 为波尔兹曼常数; T 为绝对温度; A_0 为常数。

锂离子电池状态特征量 M 随时间而变化, $t=0$ 时为 M_0 , $t=L$ 时为 M_L 。若 $t=L$ 时,锂离子电池失效,则 L 就是锂离子电池在一定化学反应下的寿命。若温度 T 与时间 t 无关,对上式两边积分,并令 $\Delta M=M_L-M_0$, $L=t_L-t_0$,则可得公式:

$$K(T) = e^{-(a+\frac{1}{T})} \tag{3}$$

在放电电流大小固定的条件下,锂离子电池寿命 L 与温度的倒数在单对数坐标系上应为线性关系。

锂离子电池在低温环境下使用时,锂离子在正负极材料固体颗粒中的极化都将显著增大,终止时放电不完全,甚至完全不供电,因而低温环境下失效主要表现为电池容量保持率随温度下降而降低。按相关推导,计算容量衰减模型相关参数见表2。

表2 环境温度与容量保持率相关参数

Table 2 Parameters for temperature and capacity

温度/℃	T/K	(1/T)/K ⁻¹	放电容量/(mA·h)	容量保持率P(相对于额定容量)/%	lg P
25	298	0.003 356	580.5	96.75	-0.014 35
10	283	0.003 534	548.8	91.47	-0.038 74
5	278	0.003 597	517.2	86.20	-0.064 49
0	273	0.003 663	493.9	82.32	-0.084 51
-10	263	0.003 802	408.3	68.05	-0.167 17
-20	253	0.003 953	293.6	48.93	-0.3104
-25	248	0.004 032	197.3	32.88	-0.483 02
-30	243	0.004 115	125.6	20.93	-0.679 16
-35	238	0.004 202	57.9	9.65	-1.015 47

将绝对温度倒数和容量保留率对数在直角坐标系内作图,见图4。由图4可见两者在25~35℃温度区间内分两段成线性关系,其中转折点出现在-10~-20℃之间,这主要是由于电极界面随温度降低至-10℃后发生较大突变。图4线性拟合结果显示,在低温度段线性关系好于相对较高温度段, R^2 值为0.979。

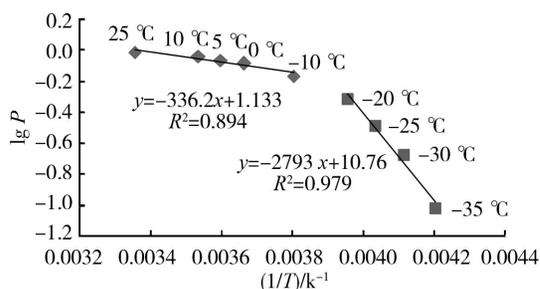


图4 电池低温衰减模型数据拟合结果

Fig.4 Fitting result for battery failure at low temperature

拟合结果得出,绝对温度倒数($1/T$)与容量保留率对数($\lg P$)在-20~-35℃温度区间内满足下列关系:

$$\lg P = -\frac{2793}{T} + 1 \quad (11)$$

3 结论

1) 某型军用锂离子电池在0, -10, -20, -30℃温度条件下,电池的放电容量依次相当于室温放电容量的82.3%, 68.1%, 48.9%和20.9%。

2) 利用加速模型结合 Arrhenius 方程,得出绝对温度倒数与电池容量保留率对数在25~35℃温度区间内分两段成线性关系,其转折点出现在-10~-20℃之间,低温段线性关系好于相对较高温度段。

参考文献:

[1] 石治国, 军用无人机电源技术进展[J]. 电源技术, 2012, 36(5): 762—763.

- SHI Zhi-guo. Advance of Power Supply for Military UAV [J]. Chinese Journal of Power Sources, 2012, 36 (5): 762—763.
- [2] 王洪伟, 杜春雨, 王常波. 锂离子电池的低温性能研究 [J]. 电池, 2009, 39(4): 208—210.
WANG Hong-wei, DU Chun-yu, WANG Chang-bo. Study of Low Temperature Performance of Li-ion Battery [J]. Battery Bimonthly, 2009, 39(4): 208—210.
- [3] 赵晖, 段艳丽, 葛桂兰, 等. 低温型锂离子电池性能研究 [J]. 电源技术, 2009, 33(1): 44—46.
ZHAO Hui, DUAN Yan-li, GE Gui-lan, et al. Study on Performance of Low Temperature Type Lithium Ion Battery [J]. Chinese Journal of Power Sources, 2009, 33(1): 44—46.
- [4] 许翔, 周广猛, 郑智, 等. 高原环境对保障装备的影响及适应性研究 [J]. 装备环境工程, 2010, 7(4): 100—103.
XU Xiang, ZHOU Guang-meng, ZHENG Zhi, et al. Research on Influence of Plateau Environment on Support Equipment and Its Environmental Worthiness [J]. Equipment Environmental Engineering, 2010, 7(4): 100—103.
- [5] 田睿, 万瑞升. 某型军用电源车高低温环境试验方法探讨 [J]. 装备环境工程, 2012, 9(1): 102—104.
TIAN Rui, WAN Rui-sheng. On High-Low Temperature Test Method of a Certain Type of Military Power Van [J]. Equipment Environmental Engineering, 2012, 9(1): 102—104.
- [6] GB/T 18287, 蜂窝电话用锂离子电池总规范[S].
GB/T 18287, General Specification for Cellular Phone Battery Li-ion[S].
- [7] KEVIN L G. Low-temperature Performance Limitations of Lithium-ion Batteries [J]. ECS Transactions, 2006, 1 (26): 119—149.
- [8] 刘品, 刘岚岚. 可靠性工程基础[M]. 第三版. 北京: 中国计量出版社, 2009: 146—147.
LIU Pin, LIU Lan-lan. Reliability Engineering Basis [M]. The Third Edition. Beijing: China Metrology Publishing House, 2009: 146—147.
- [9] LIAW B Y. Correlation of Arrhenius Behaviors in Power and Capacity Fades with Cell Impedance and Heat Generation in Cylindrical Lithium-ion Cells [J]. Journal of Power Sources, 2003(119—121): 874—886.