

软碳电池储能电站低温特性的实验研究

王东^a,张洪信^a,赵清海^b,徐方超^a,黄福闯^a

(青岛大学 a. 机电工程学院; b. 动力集成及储能系统工程技术中心, 山东 青岛 266071)

摘要:研究了电池内阻及制造工艺两方面对锂电池低温特性的影响,在已有锂电池的基础上提出一种新型结构软碳——球型结构软碳作为负极材料,制备锂电池并通过实验验证其对低温性能的影响。实验证明,软碳材料电池具有优秀的低温性能,这为扩大锂离子电池的应用范围提供了可能。

关键词:软碳; 锂离子电池; 低温特性; 实验研究

中图分类号:TM911 **文献标志码:**A **文章编号:**1671-5276(2019)05-0176-03

Study of Low Temperature Characteristics of Energy Storage Power Plant of Soft Carbon Battery

WANG Dong^a, ZHANG Hongxin^a, ZHAO Qinghai^b, XU Fangchao^a, HUANG Fuchuang^a

(a. Mechanical and Electronic Engineering College and b. Power Integration and

Energy Storage System Engineering Technology Center, Qingdao University, Qingdao 266071, China)

Abstract: This paper studies the effect of internal resistance of battery and manufacturing process on low temperature characteristics of lithium battery. Based on the existing lithium battery, a new type of soft carbon spherical structure soft carbon is used as negative electrode material to prepare the lithium battery and its effect on low temperature performance is verified by experiments. Experimental results show that the soft carbon material battery has excellent low temperature performance. It can be used to expand the application scope of the lithium ion battery.

Keywords: soft carbon; lithium ion battery; low temperature characteristics; experimental study

0 引言

锂离子电池的应用已非常广泛。目前锂离子电池技术不够成熟,一定程度上限制了大规模推广应用。同时电池在使用过程中,需要连续放电和定时充电,在充放电过程中电池内部电化学反应会产生大量热量,引起电池温度的变化,而电池温度的变化又将直接影响电池的充放电性能,进而影响储能电站的输出特性^[1-2]。已有的锂电池研究大部分都集中在其循环性能及安全性方面,更多关注和关注的是其高温工作环境下的性能。但随着科技的发展,锂电池在航空航天、水下作战、空间站及相关武器等方面已经越来越多地参与其中且扮演重要角色,这对锂电池的低温特性提出了非常高的要求。因此,对锂电池的低温特性进行研究将对锂电池的进一步应用起到至关重要的作用^[3]。

软碳是一种经低温碳化得到的碳材料,以低成本、长寿命、优异的高低温性能受到瞩目。目前研究较多的是非石墨化中间相碳微球,该材料用作锂离子电池负极材料时,微晶结构具有较高的嵌锂容量、球形结构可实现紧密堆积从而实现高的体积比能量、与溶剂相容能力强、循环

寿命长、安全性高、低温充放电能力强等优点,所以开发出微纳结构球形软碳材料用作锂离子电池负极材料,装配出性能优异的锂离子电池,具有重大应用价值。

1 锂电池低温特性

1.1 内阻影响

电池在正常工作时是一直产生热量的,这使得电池在结束工作时会有不同程度的温升。电池内部产生的热量主要是由两大部分组成^[4]:电流流过电池内部时电池内阻产生的热量和电池工作过程中因发生化学反应而产生的热量。从表1看出,温度越低,电池温升越大。这是因为当温度降低时,电池内部电解液流动迟缓,化学反应缓慢,使得电池内阻变大,故而产生的热量多,使得电池温升大幅上升。

表1 不同温度下电池温升 单位:℃

名称	数值				
环境温度	20	10	0	-10	-20
温升	10.4	15.3	19.6	25.1	31.2

电池内阻是指电流流过电池内部所受到的阻力,包括

基金项目:国家高技术研究发展计划资助项目(2014AA052303)

作者简介:王东(1994—),男,湖南娄底人,硕士研究生,主要从事车辆新型动力传递技术及其电子化研究。

欧姆内阻和极化内阻。欧姆内阻主要由电极材料、电解液、隔膜、连接条和极柱等全部零部件的接触电阻组成,与电池的尺寸、材料、结构、制造工艺等有关。如图 1 所示,在放电过程初期,电池电压降得比较快,这是因为瞬间大电流放电时,电池的欧姆内阻对电压降起到关键性作用;正负极板附近液层中反应物和生成物的浓度尚无明显变化,即浓差极化尚未出现,双层电容放电尚未进行,且电化学极化也很小,因而电池电压的变化主要是由电池的欧姆内阻引起的。

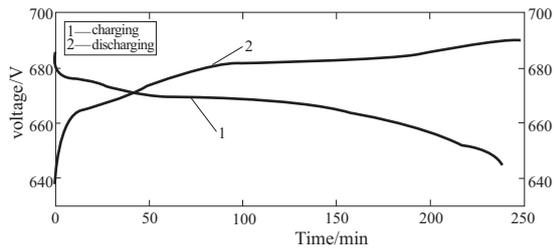


图 1 充放电电压时间关系

电池的极化内阻主要包括电化学极化内阻和浓差极化内阻。电化学极化内阻是由电化学反应体系的性质决定的;浓差极化内阻是由反应离子的浓度变化引起的。只要有电化学反应在进行,反应离子的浓度就在变化着。由图 2 可见,在充电过程中,随着充电过程的进行,电池电压不断上升,但是上升速率不断减小。充电至一定时间段后,电池电压有明显下降。随着充电过程进行,锂离子快速移动,反应剧烈,电池浓差极化内阻变大,加之电池热量不断增加,内阻不断增大,故在充电后期电压有明显下降。

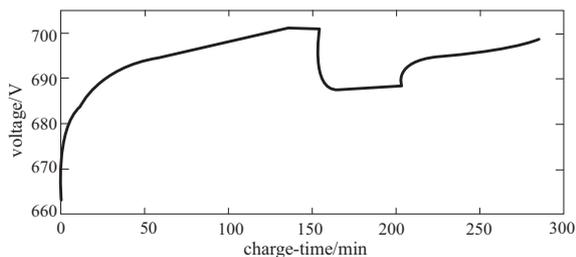


图 2 充电电压与时间关系曲线

1.2 工艺影响

电池内阻对温度高低的敏感程度不同。低温时,电池内阻随温度变化趋势呈明显的反比非线性关系,这对电池低温环境下的应用起到了制约作用。通过对电池工艺的研究可以改善电池的低温性能。实验研究了电极涂覆量对电池容量和低温性能的影响,得出选取合适的涂覆量,有利于电池容量和低温性能的发挥。在电池生产一致性方面,对电池生产浆料的流变性和稳定性进行了研究,得出浆料黏度和温度之间有一定关系,基本呈正相关,即随温度升高黏度呈增大趋势,浆料黏度和固含量之间也呈一定的正相关关系,即固含量越高黏度越大。可见,浆料的黏度显著受到温度、固含量等因素的影响,而浆料黏度会影响电池内阻,因此,要实现批次之间的电池质量一致性,首先要保证温度、固含量等基本条件的一致性,确保浆料的一致性,才能达到最终效果。为了提高电池涂覆质量的一致性,实验采

用全自动激光测厚仪,对电池进行制备。该激光测厚仪测量精度可达 $\pm 1.0 \mu\text{m}$,能够保证电极在制备过程中及时地将不合格产品进行剔除,从而提高电极制备的一致性。通过改进和优化磷酸铁锂浆料体系,改进了电化学结构和体系,提高电池的放电平台和功率密度,特别是低温下的放电平台。初步完成了电池结构设计,改进极柱连接方式,减小电池的内阻,提高电池的低温放电性能。

1.3 低温性能

锂离子电池的低温特性差,在一定程度上限制了其更大范围的应用。研究发现,制约锂离子电池低温性能的因素主要有以下几点^[5]:

- 1) 低温下电解液黏度增大,甚至部分凝固,导致离子电导率低;
- 2) 低温下电解液与负极、隔膜之间相容性变差;
- 3) 低温下负极析锂严重,且析出的金属锂与电解液反应,其产物沉积导致固态电解质界面(SEI)厚度增加;
- 4) 低温下锂离子在活性物质内部扩散系数降低,电荷转移阻抗(R_{ct})显著增大。

相对于正极材料的低温特性的影响,负极材料低温条件下表现得更加差,负极材料低温特性对电池整体低温特性影响更为严重。传统石墨材料低温环境下离子扩散速率慢,电荷传递过程中阻抗(R_{ct})较大^[6],使得石墨材料已不能满足某些低温场合下的应用需求。

2 软碳负极材料

由于负极材料对于电池低温特性影响的重要性,对于现有负极材料的做法无非以下几点:对现有材料采取工艺上的改进;对低温电解液的研究制作;对新型材料的开发。Nobili 等^[7]以石墨-锡负极为研究对象,对比研究了纯石墨、Sn 包覆的石墨和掺 Sn 粉的石墨等的低温特性。结果表明,以 Sn 包覆的石墨负极的低温性能最佳;-30℃时比容量可达 170 mAh/g;而在相同条件下,普通石墨负极几乎没有容量。类似现象与其他金属掺杂研究结果一致^[8]。传统石墨材料负极已不能满足锂电池在低温下的应用。

软碳材料是碳在热处理温度达到石墨化温度后,材料具有较高的石墨化程度,形成易石墨化的碳。本文提出一种新型结构软碳-球形结构软碳材料,微观结构如图 3 所示。

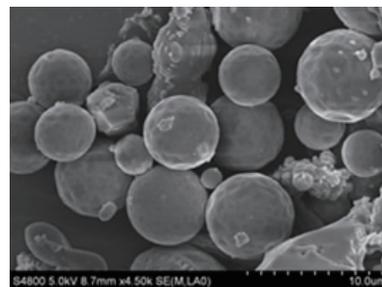


图 3 电镜下微观结构

对制备的微纳复合结构中间相球形软碳,利用 X 射线衍射进行分析如图 4 所示。由图 4 可以看出软碳在 26°附近出现了的 002 衍射峰,在 44°附近出现了比较弥散的

10 衍射峰。制备的中间相炭微球在经过 850 °C 高温炭化后,002 峰变尖锐,说明炭化后微球的结晶度增大,晶粒尺寸小,晶面间距变小,炭材料的整体结构变好。

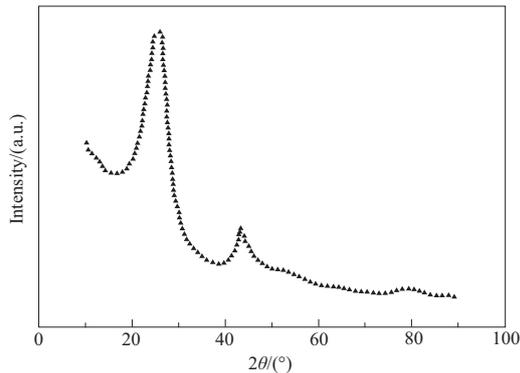


图 4 微纳复合结构中间相球形软碳 X 射线衍射图

表 2 软碳材料锂电池单体主要参数

额定容量/Ah	标称电压/V	内阻/mΩ	比能量/(Wh/kg)	标准放电电流/A	最大持续电流/A	尺寸(长×宽×高)/mm	循环寿命/次
50	3.2	≤2	108.2	15	150	37.5×230×218	≥5 000

3.2 实验设计

实验设备为电池单体测试系统 MCT8-50-05、恒温箱等,按照电池控制系统的控制策略,试验选用恒流-恒压充电方式。依据储能电池的实际工况,在常温 20 °C 下,分别以 0.1C、0.3C 及 0.5C 的充电倍率对电池进行充电实验。以 0.3C 充电倍率,利用恒温箱在 -20 °C、20 °C 及 50 °C 温度条件下对电池进行充电实验。

根据储能电池的实际放电工况,本文分别在 0.5C、0.3C、1C、2C、3C 的放电倍率和 55 °C、25 °C、0 °C、-10 °C、-20 °C 温度下,对单体电池进行恒流放电实验,在不同温度恒流放电时,实验选择标准放电电流 10 A,当电池电压降低到 2 V 时,停止放电,实验结束。

3.3 实验步骤

- 1) 实验温度为 25 °C ± 2 °C,使用 0.5C (25 A) 对电池进行恒流充电,直至达到电池截止电压 (3.7 V);
- 2) 将电池静置 30 min;
- 3) 使用 3.7 V 恒压充电,直到充电电流降到 0.05 C (100 mA) 时停止充电;
- 4) 充电完成,将电池静置 2 小时;
- 5) 使用 0.5C (25 A) 对电池进行恒流放电截至电压 2.5 V。
- 6) 循环步骤 1)–步骤 4),然后再分别用 1C (50 A)、2C (100 A)、3C (150 A) 对电池进行恒流放电截至电压 2.5 V。

3.4 实验结果

图 5 为软碳为负极材料、容量为 50 Ah 的全电池不同温度下的放电曲线图。从图中可以看出,不同温度下的放电曲线均未出现明显的放电平台。温度为 25 °C 和 55 °C 时,放电率均为 100%。但是当温度进一步降低,放电率

这种结构可以为软碳材料提供丰富的纳米孔道,有利于锂离子的快速扩散,提高倍率性能,低温充放电性能优越;低温炭化后,增强了电极/电解液界面稳定性,形成有力的固体电解质界面膜 (solid electrolyte interface, SEI),对电解液中溶剂的选择性要求低,也有助于提升电池的低温性能。

3 实验研究

3.1 实验材料

以 50Ah 新型软碳负极材料的锂离子电池作为研究对象,其中,电池类型为磷酸铁锂+软碳体系电池,正极主材料为磷酸铁锂 P600A,负极主材料为软碳 SC-7-160725。软碳材料锂电池单体参数如表 2 所示。

有所下降,温度越低,下降越明显,但是总体下降幅度不大。在温度为 -20 °C 时,放电率依然能够达到 80% 以上,说明软碳负极电池具有良好的低温性能。

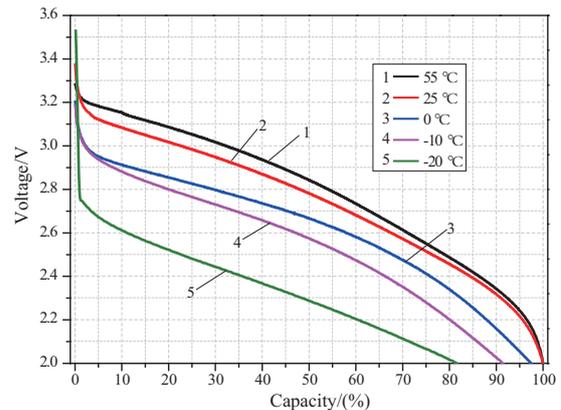


图 5 全电池不同温度下的放电曲线

4 结语

锂离子电池应用广泛,传统锂电池低温性能差,限制了自身在更大范围的应用。软碳电池在低温环境仍能保持非常高的放电容量,倍率性能优异。实验数据也得出,不同温度下的放电曲线均未出现明显的放电平台,即使当环境温度为 -20 °C,实验所用软碳电池放电量依然能够达到 80% 以上,具有不错的低温性能。这为锂电池在更大范围的应用提供了可能。

参考文献:

- [1] Zheng Jianming, Lochala JA, Kwok A, et al. Research progress towards understanding the unique interfaces between concentrated electrolytes and electrodes for energy storage applications [J]. Advanced Science, 2017, 4(8):1-19.

(下转第 208 页)