

循环老化对锂离子电池在绝热条件下的产热及热失控影响

研究背景

在目前商业化锂离子电池的产品中，电池充放电过程往往伴随着热量的产生，如果电池在充放电过程中产生热量过大而又不能及时散发，随着充放电的进行则可能会由于热量的积累而导致电池性能发生显著劣化和衰退，当温度升高到电池内部隔膜熔融，正负极短路，电池将有可能产生爆炸等危险。因此对电池在充放电过程中的产热规律及热失控行为进行研究对考察电池安全性至关重要。

通常情况下，电池在使用过程中往往会由于空气对流、热传导等方式和周围环境进行热交换，使得电池温度不会大幅提高，但为了研究电池的安全性能，需要考虑电池在极端恶劣环境-绝热环境中的产热行为。绝热环境中，电池与环境无热交换，电池充放电过程中产生的热量完全限制在电池体系中，这样更容易造成电池的安全隐患。锂离子电池在充放电过程中的产热可以大致分为两部分：可逆热（ Q_{rev} ）和不可逆热（ Q_{irr} ）。通过测量电池在绝热状态下的热效应，不仅可以了解电池在充放电过程中的产热规律，还可以对电池充放电过程的能量进行衡算。ZHANG等采用量热法、电化学法等不同手段，获取电池的可逆热、不可逆热等，并开发了车用动力电池的产热模型和热模拟方法。加速量热法是一种在近似绝热的情况下对样品热安全性进行测试分析的方法。该方法能够模拟电池内部热量不能及时散失时放热反应过程的热特性，从而获得电池的产热、热失控过程中的热力学参数。

随着锂离子电池的广泛使用，一方面对电池的寿命、安全要求逐渐提高；另一方面，电池的梯次利用也需要考虑电池的安全特性。因此，亟需研究全生命周期电池的安全特性，明确电池在全生命周期的安全边界条件及能效关系。到目前为止，针对新电芯的热特性研究很多，但很少有研究老化对电池安全性的影响。一般老化分为两种：一种是循环老化，另一种是储存老化。ZHANG等采用量热法研究了LiMn₂O₄体系电池在不同储存历程下日益老化的热失控特性，发现电池的自放热起始温度、热失控起始温度等热失控关键参数随着电池的老化而增加，热失控产热速率而随之降低。LARSSON等研究了LiCoO₂/石墨电池在循环老化、高温储存及室温储存老化条件下工作和失效电芯的加热滥用行为，并对滥用后气体爆炸过程和排放的有毒气体进行了检测。

本文以钴酸锂/中间相碳微球电池为研究对象，采用加速量热仪（accelerating rate calorimeter，ARC）提供绝热环境，测试电池的比热容、发热量、热失控，对电池的热特性进行研究。对不同循环老化周期下电池在绝热环境下的充放电过程和热失控过程进行研究，考察电池循环老化对电池热特性的影响。

文章创新点及解决的问题

随着锂离子电池能量、寿命的提升，对安全性需求也越来越高，温度对电池的寿命和安全有着重要影响。以钴酸锂/中间相碳微球体系电池为研究对象，采用加速量热仪研究了不同工作电流、不同循环老化周期电池的产热特性和热失控行为，电池的发热量随着充放电倍率的增加而增大。通过比较不同循环老化周期电池的产热速率，发现容量衰减速度与直流内阻、产热量之间存在很强的关联性。从热失控行为研究发现，自放热起始温度为105.4℃，随后发生连续自放热，直到温度达到149.7℃热失控起始温度，发生内短路，最终导致电池热失控。循环后电池的热失控过程中自放热和热失控起始温度稍有变化，热失控时间大大缩短。

1 实验

表1 钴酸锂/电池的基本参数

| 项目 | 参数 |
|----------|---|
| 电池尺寸/mm | 60 × 130 × 17 |
| 负极材料 | 石墨 |
| 正极材料 | LiCoO ₂ |
| 电解质 | 1 mol/L LiPF ₆ /DEC:DMC (体积比1:1:1) + 1% VC (质量比) |
| 工作电压/V | 3.60 |
| 标称截止电压/V | 2.75 |
| 充电截止电压/V | 4.20 |
| 容量/gWh | 6.1 |

1.1 电化学性能测试

1.2 电池热特性测试

2 结果与讨论

2.1 电池循环老化测试

2.2 不同循环老化周期下电池的产热特性研究

| 循环次数 | 0 | 500 | 1000 | 1500 |
|---|-------|-------|-------|-------|
| 比热容/(J·g ⁻¹ ·K ⁻¹) | 1.200 | 1.196 | 1.186 | 1.175 |

表2 不同循环老化周期电池的比热容

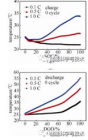


图1 LCO/CMS电池在不同倍率下的充电(a)和放电(b)过程中温升曲线

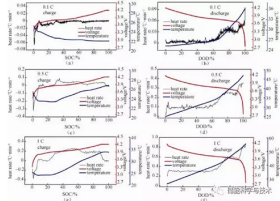


图2 LCO/CMS电池在不同倍率下的充电(a, c, e)和放电(b, d, f)过程中产热速率曲线

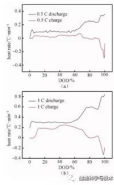


图3 LCO/CMS电池在0.5C(a)和1C(b)倍率下放电过程中产热速率与放电深度的关系

| 循环次数 | Qd/Wh/gWh | | Qd/Wh/gWh | | ηd/Wh/gWh | | ηd/Wh/gWh | |
|------|-----------|------|-----------|------|-----------|------|-----------|------|
| | 0.5C | 1C | 0.5C | 1C | 0.5C | 1C | 0.5C | 1C |
| 0 | 447 | 208 | 1232 | 1400 | 3212 | 4383 | 90.7 | 98.6 |
| 500 | 56 | 137 | 1425 | 2482 | 3214 | 4832 | 99.9 | 99.3 |
| 1000 | 745 | 3320 | 4423 | 2244 | 2848 | 4084 | 99.9 | 99.3 |
| 1500 | 1373 | 3888 | 4923 | 3214 | 4750 | 7501 | 98.5 | 95.4 |

表3 不同循环老化周期电池在充放电过程的产热量和能量效率

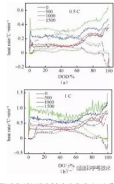


图4 不同循环老化周期下LCO/CMS电池在0.5C(a)和1C(b)倍率下放电过程中产热速率与放电深度的关系 (实线为放电, 虚线为充电)

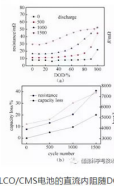


图5 不同循环老化周期LCO/CMS电池的直流内阻随DOD变化曲线(a)和容量、产热与循环的关系(b)

2.3 不同循环老化周期电池的失热行为研究

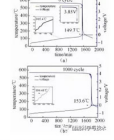


图6 不同循环老化周期下LCO/CMS电池的失热行为: 新鲜电池(a)和循环1000周后(b)

3 结论

采用绝热加速量热仪对LCO/CMS电池进行了充放电过程的产热和失热行为研究。研究了电池在不同充放电倍率下产热行为,分析了工作电流和循环老化对电池产热特性的影响。随着电池的循环老化,电池的内阻和容量损失增大,电池的充放电平均产热速率和总产热量均增加。对循环前后电池的失热行为进行比较,发现循环老化后电池的自放热起始温度稍有增加,热失控起始温度基本不变,但电池从自放热至热失控的时间缩短。对电池的失热行为,不仅需要关注自放热起始温度、热失控温度等关键温度点,同时也需要对失热过程的产热速率和时间进行准确测量,从而评估全生命周期电池的失热行为。

通过对电池在不同循环老化周期下充放电过程中产热量和产热速率变化的分析,解析电池的确实和地实影响,以热力学参数变化作为一种无损检测手段,来反映电池的衰减程度,从而用以评价电池的健康状态。

原文地址：<http://www.china-nengyuan.com/tech/131865.html>