

SAR 卫星用能量功率兼顾型锂离子电池研究

宋缙华, 丰震河, 郭向飞, 颜琪斌, 田娟, 王可, 潘延林
(上海空间电源研究所, 上海 200245)

摘要: 未来大功率合成孔径雷达(SAR)卫星的发展对储能电池组提出了轻量化、倍率高及在轨寿命长等要求,而现有的SAR卫星用功率型锂离子电池产品已无法满足未来需求。通过优化正极材料和电池设计,加入功能电解液,在保证电池功率特性的同时,显著提升了电池的能量密度和循环稳定性。本文研制出的新一代能量功率兼顾型锂离子蓄电池,额定容量为 25.0 Ah,初期放电比能量达到 $180.0 \text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$, 2 C 放电容量为 0.2 C 容量的 91.0%, 1 C-100% 放电深度(DOD)和 2 C-30% DOD 循环性能优异,可以满足下一代大功率 SAR 卫星的供配电需求,且大幅降低了电源系统重量,提高了卫星储能系统的利用率和平台有效载荷能力。

关键词: 大功率合成孔径雷达卫星; 锂离子电池; 高比能; 高功率

中图分类号: V 423.44

文献标志码: A

DOI: 10.19328/j.cnki.1006-1630.2020.02.014

Investigation of Lithium Ion Batteries with Both Energy and Power for SAR Satellites

SONG Jinhua, FENG Zhenhe, GUO Xiangfei, YAN Qibin,
TIAN Juan, WANG Ke, PAN Yanlin
(Shanghai Institute of Space Power-Sources, Shanghai 200245, China)

Abstract: The development of large power synthetic aperture radar (SAR) satellites in the future has put forward demands for energy storage batteries such as lightweight, high power, and long cycle life. However, the existing high power lithium ion battery products are unable to meet these demands. In this paper, a hermetically sealed lithium ion battery with both energy and power is developed. By optimizing the cathode materials and battery design and adding functional electrolyte, while ensuring the power performance, the energy density and cycle stability of the batteries are significantly improved. The nominal capacity is 25.0 Ah, the initial discharge specific energy density reaches $180.0 \text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$, the 2 C discharge capacity is 91.0% of the 0.2 C capacity, and the cycle performance of both 1 C-100% and 2 C-30% depth of discharge (DOD) are excellent. All these show that the new generation lithium ion batteries with both energy and power developed in this paper can meet the power supply and distribution demands of the next generation large power SAR satellites, greatly reduce the power system weight, and improve the availability of energy storage systems and the payload capability for satellite platforms.

Key words: synthetic aperture radar (SAR) satellite; lithium ion battery; high energy density; high power

0 引言

合成孔径雷达(SAR)卫星可以实现全天时、全天候对地遥感观测,在灾害、环境、海洋监测以及资源勘查等领域具有独特的优势,是我国重点发展的卫星系列之一。与其他低轨道卫星相比,SAR 卫星的特点在于组件功率达到千瓦甚至万瓦级以上,远大于卫星平台功率,载荷要求放电时间通常为 6~8

min。由此可见,SAR 卫星的负载特性为低纹波、快速响应、瞬时、大功率脉冲放电^[1-4]。

目前,国内 SAR 卫星供配电用储能电池单体采用的是传统的镍钴锰酸锂($\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$, NCM)正极和石墨负极体系的锂离子蓄电池,虽然功率性能满足要求,但单体放电比能量较低($140.0 \text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$),循环寿命约 30 000 周,为达到负载功率要求,蓄电

收稿日期:2019-06-02; 修回日期:2019-09-13

作者简介:宋缙华(1988—),女,硕士,高级工程师,主要研究方向为锂离子电池。

池组的重量和体积必然巨大,给整星的在轨姿态控制造成较大困难。未来大功率 SAR 卫星正在向载荷功耗更高、开机时间更长的方向发展,这将对锂离子蓄电池组的轻量化设计、倍率放电特性以及在轨循环寿命等提出更为严苛的需求^[5-7]。因此,急需对现有的空间用功率型锂离子蓄电池进行更新换代,开发出比能量更高、循环稳定性更好的下一代 SAR 卫星用锂离子蓄电池产品。

本文从新型高容量正极材料体系和功能型电解液出发,探讨了不同正极材料体系、不同电解液对电池放电能量、功率特性以及循环性能的影响,研制出新一代能量功率兼顾型全密封锂离子蓄电池,并对电池进行了容量、比能量、倍率以及循环寿命试验。

1 实验

1.1 极片制备

在超低露点环境($\leq -40^{\circ}\text{C}$)下,以 N-N-二甲基吡咯烷酮(NMP)为溶剂,按照比例依次加入聚偏氟乙烯(PVDF)、导电炭黑(SP)、气相沉积碳纤维(VGCF)以及正极活性材料搅拌形成浆液,均匀涂覆在正极集流体铝箔上,真空干燥,辊压机辊压,模具冲切,制成正极极片。

在低露点环境($\leq -20^{\circ}\text{C}$)下,以 NMP 为溶剂,按照比例依次加入 PVDF、SP、VGCF 以及石墨负极材料搅拌形成浆液,均匀涂覆在负极集流体铜箔上,真空干燥,辊压机辊压,模具冲切,制成负极极片。

1.2 电池制作

扣式电池:将涂覆完的单面正极片冲切成 $\Phi 14$ mm 的极片,在氩气气氛手套箱内,与隔膜、金属锂片和电解液依次组装成 R2016 型扣式电池。

软包装电池:在超低露点环境($\leq -40^{\circ}\text{C}$)下,将正极片、陶瓷隔膜和负极片依次交叠形成电芯,电芯内部引入铜丝作为参比电极,然后铝塑膜封装、注液、封口,制备得三电极软包装锂离子电池。

全密封铝壳电池:在超低露点环境($\leq -40^{\circ}\text{C}$)下,将正极片、陶瓷隔膜和负极片依次交叠形成电芯,负极容量设计冗余为 15%,焊接电池盖,入壳,氩弧焊封口,注入电解液,二次封口,制备得全密封锂离子蓄电池。

1.3 电性能测试

采用 LANHE CT2001A 电池测试系统对扣式电池进行容量测试,充放电区间为 2.75~4.30 V。采用 LANHE CT2001A 电池测试系统对三电极软包装电池进行容量、倍率及循环性能测试,充放电区间为 3.00~4.10 V,测试过程中采用 Agilent 数据采集仪分别对正极、负极以及全电池电位进行监测。采用 Arbin Instrument BT2000 充放电测试系统对全密封锂离子蓄电池进行容量、倍率及循环性能测试,充放电区间为 3.00~4.10 V。

2 结果与讨论

2.1 正极材料对电池性能的影响

能量功率兼顾型锂离子电池需要采用容量高、倍率特性好的正极材料,在现有的锂离子电池正极材料中,镍钴铝酸锂材料($\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{Al}_x\text{O}_2$, NCA)具有与 NCM 相似的 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 型层状结构^[8],其放电比容量比 NCM 高 20%~30%,且循环过程中结构稳定性高。三款不同正极材料的首次充放电曲线如图 1 所示,具体性能参数见表 1。

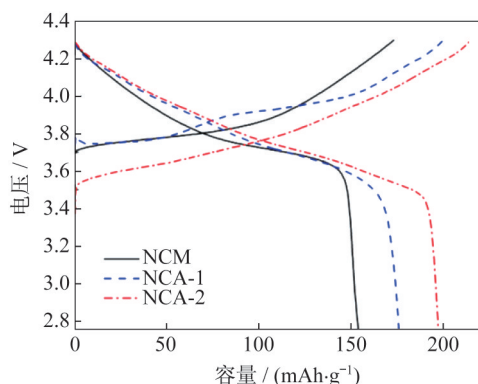


图 1 不同正极材料的首次充放电曲线

Fig.1 First charge and discharge curves of different cathode materials

表 1 不同正极材料的基本性能参数

Tab.1 Basic performance parameters of different cathode materials

正极材料	首次放电容量/ ($\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$)	首次库伦 效率/%	粒径 D_{50} / μm
NCM	154.3	87.2	6.8
NCA-1	176.3	87.9	15.3
NCA-2	197.8	91.8	6.9

图 1 中可见:NCA-2 正极材料的放电容量最高, 为 $197.8 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 材料粒径 D_{50} 为 $6.9 \mu\text{m}$; 而 NCM ($\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$) 正极材料的放电容量最低, 仅 $154.3 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$; 此外, NCA-1 正极材料的放电容量为 $176.3 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, D_{50} 为 $15.3 \mu\text{m}$ 。从材料基本性能来看, NCA-2 材料更适合用于研制下一代能量功率兼顾型锂离子电池, 较高容量有利于电池能量密度的提升, 较小粒径有利于电池放电倍率的增加。

将三款正极材料分别制备成三电极软包装电池进行倍率性能测试, 测试制度如下: 在 $(20 \pm 3)^\circ\text{C}$

下, 以 0.2 C 恒流充电至 4.10 V , 转恒压充电至电流 $\leq 0.05 \text{ C}$, 静置 10 min , 然后分别以 0.2 C 、 0.5 C 、 1 C 、 2 C 、 3 C 恒流放电至 3.00 V 。

三款电池的倍率测试结果见表 2。虽然由于电池设计存在差异, 三款电池的放电容量并不相同, 但通过计算不同倍率下的容量保持率可以明显看到, NCA-2 电池的倍率特性在 2 C 以内与功率型 NCM 电池差别不大, 且明显优于 NCA-1 电池。这与 NCA-2 材料的粒径小、 Li^+ 扩散路径短、材料功率性能好是吻合的。

表 2 不同正极电池的倍率测试结果

Tab.2 Rate performance of batteries with different cathode materials

正极材料	0.2 C 放电容量/Ah	0.5 C/0.2 C 容量保持率/%	1 C/0.2 C 容量保持率/%	2 C/0.2 C 容量保持率/%	3 C/0.2 C 容量保持率/%
NCM	2.8	96.1	92.5	86.0	78.2
NCA-1	5.1	95.0	90.1	71.5	31.6
NCA-2	4.8	95.5	92.1	86.9	67.7

为了进一步研究电池正负极在不同倍率下的极化程度和匹配性, 采用数据采集仪实时监测三电极电池在不同倍率放电时的正极电位(vs.Li)、负极

电位(vs.Li)以及全电池电位的变化。倍率性能较佳的 NCM 和 NCA-2 电池的正负极电位变化曲线如图 2 所示。

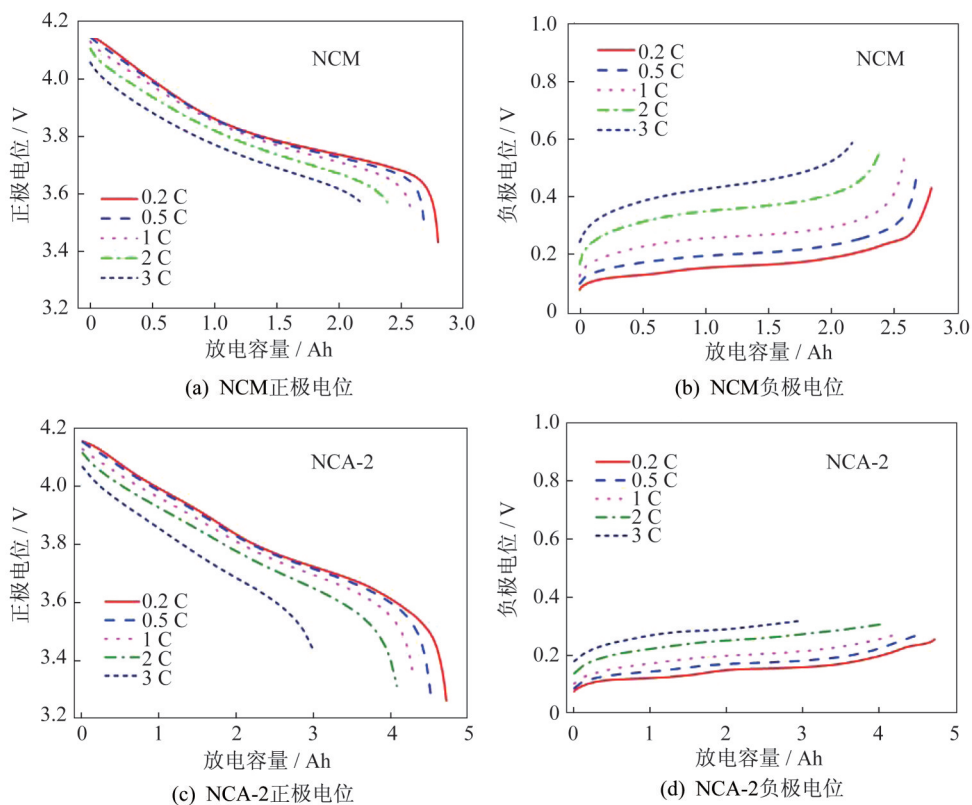


图 2 不同倍率放电的电极电位变化曲线

Fig.2 Electrode potential curves at different discharge rates

图 2 中不同曲线之间的电位差定性反映了电池正负极的极化程度。从图 2(a)和图 2(b)中可以看到,NCM 电池的负极极化明显大于正极,说明该体系电池中限制倍率特性的是负极。而 NCA-2 电池在 2 C 及以内的倍率放电下正负极极化差别不大(图 2(c)和图 2(d)),说明该体系电池正负极匹配性较佳,在 2 C 以内处于稳定状态。这是由于正极材料 NCA-2 的放电容量远大于 NCM,在保证电池放电容量的同时,可以大幅降低正负极面密度,显著降低正负极极化,提升正负极的功率放电能力。

表 3 不同电解液电池的倍率测试结果

Tab.3 Rate performance of batteries with different electrolytes

类型	0.2 C 放电容量/ Ah	0.5 C/0.2 C 容量保持率/%	1 C/0.2 C 容量保持率/%	2 C/0.2 C 容量保持率/%	3 C/0.2 C 容量保持率/%
常规电解液	4.8	95.5	92.1	86.9	67.7
功能型电解液	4.8	95.5	91.9	87.6	82.5

功能型电解液电池在不同放电倍率下的正极和负极电位变化曲线如图 3 所示,通过与图 2(c)和图 2(d)对比,可以看到,功能型电解液的加入显著

2.2 电解液对电池性能的影响

电解液在降低电池大倍率放电极化方面同样起着至关重要的作用,因此,为了进一步提升电池的功率特性和循环稳定性,在常规电解液产品的基础上,加入了新型添加剂制备得到功能型电解液,采用相同的电池设计,制备了三电极软包装电池。

不同电解液电池的倍率放电测试结果见表 3。由表 3 可以看到采用功能型电解液的电池 0.2 C 放电容量略高于常规电解液,且电池在 2 C 和 3 C 时的放电容量保持率也明显优于常规电解液,说明新型添加剂的加入能显著提升电池的容量和功率特性。

降低了 3 C 放电时的正极极化,有效提升了电池在 3 C 以内的正负极稳定性和匹配度。

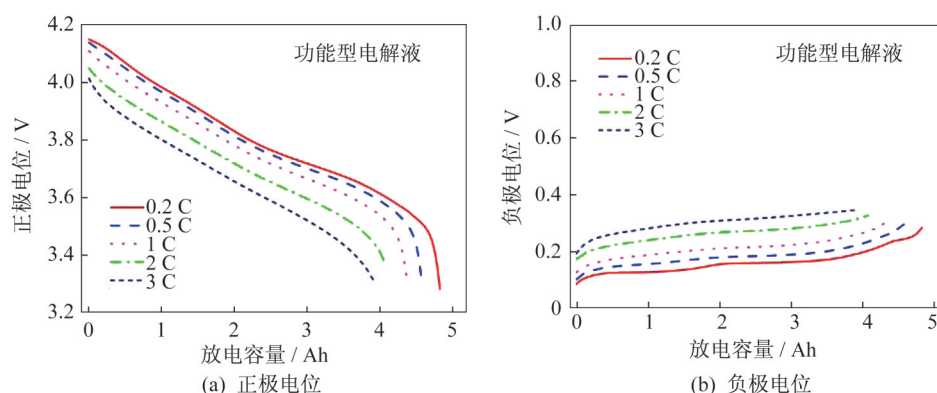


图 3 功能型电解液电池不同倍率下的电极电位变化曲线

Fig.3 Electrode potential curves at different discharge rates with functional electrolyte

不同电解液电池 0.2 C/1 C(100%DOD)的循环性能曲线如图 4 所示,测试制度:常温下,将电池以 0.2 C 恒流充电至 4.10 V 转恒压充电(截止电流 0.05 C),静置 10 min,以 1 C 恒流放电至 3.00 V,静置 10 min,然后以此循环。可以看到,功能型电解液在循环初期的放电容量为 4.6 Ah,循环 300 次后容量保持率 92.8%,而常规电解液的初期放电容量和循环容量保持率分别为 4.5 Ah 和 92.0%,说明新型添加剂的加入能提升电池的循环稳定性。

2.3 能量功率兼顾型锂离子蓄电池性能测试

采用 NCA-2 为正极材料,匹配石墨负极、陶瓷隔膜和功能型电解液,研制了新一代能量功率兼顾型全密封锂离子电池(代号 INP25),额定容量 25.0 Ah,电池外形尺寸为 75.2 mm×31.7 mm×149.5 mm(L×B×H)(含极柱)。INP25 的 0.2 C 充放电曲线如图 5 所示,由图 5 可以看到,电池 0.2 C 放电容量和放电能量分别为 29.9 Ah 和 10.9 Wh,根

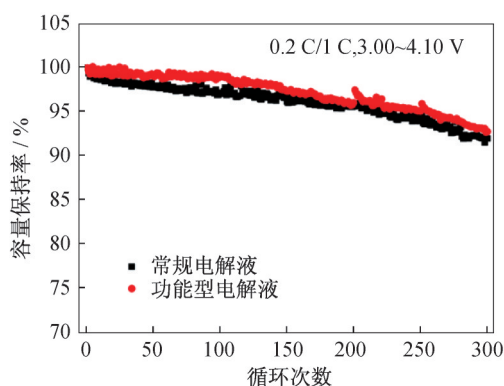


图 4 不同电解液电池的循环性能曲线

Fig.4 Cycle performance curves of batteries with different electrolytes

据公式(比能量=能量/质量),可以计算得到电池的初期比能量为 $180.0 \text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

INP25 电池的倍率放电曲线图 6(a)所示。由图 6(a)可见:电池 0.5 C 放电容量为 29.0 Ah,是 0.2 C 放电容量的 97.0%;电池 1 C 放电容量为 28.3 Ah,是 0.2 C 放电容量的 94.6%;电池 1.5 C 放电容量为 27.8 Ah,是 0.2 C 放电容量的 93.0%;电池 2 C 放电容量为 27.2 Ah,是 0.2 C 放电容量的 91.0%。说明 INP25 电池在 2 C 以内具有较佳的功率特性。INP25 电池的 1C-100%DOD 循环测试结果如图 6(b)所示,测试制度:电池以 0.4 C 恒流充电至 4.10 V,转恒压充电至电流 $\leq 0.05 \text{ C}$,静置 10 min;然后以

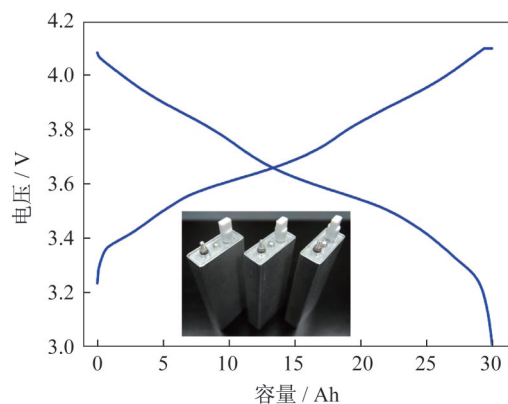


图 5 INP25 电池的 0.2 C 充放电曲线

Fig.5 0.2 C charge and discharge curves of INP25 battery

1 C 恒流放电至 3.00 V,静置 10 min,以此循环。可以看到,电池循环初期放电容量为 28.2 Ah,0.4 C/1 C 循环 500 周后放电容量为 28.0 Ah,容量保持率 99.3%。INP25 电池的 2C-30%DOD 循环测试结果如图 6(c)所示,测试制度:电池以 0.4 C 恒流充电至 4.05 V,转恒压充电至电流 $\leq 0.05 \text{ C}$,静置 10 min;然后以 2 C 恒流放电 9 min,静置 10 min,以此循环。可以看到,电池循环初期的放电终压为 3.649 2 V,2 C-30%DOD 循环 1 500 周后放电终压为 3.642 6 V,电压降为 6.60 mV。由此可见,INP25 电池具有优异的功率特性和循环稳定性,可满足 2 C 以内的 SAR 卫星供电需求。

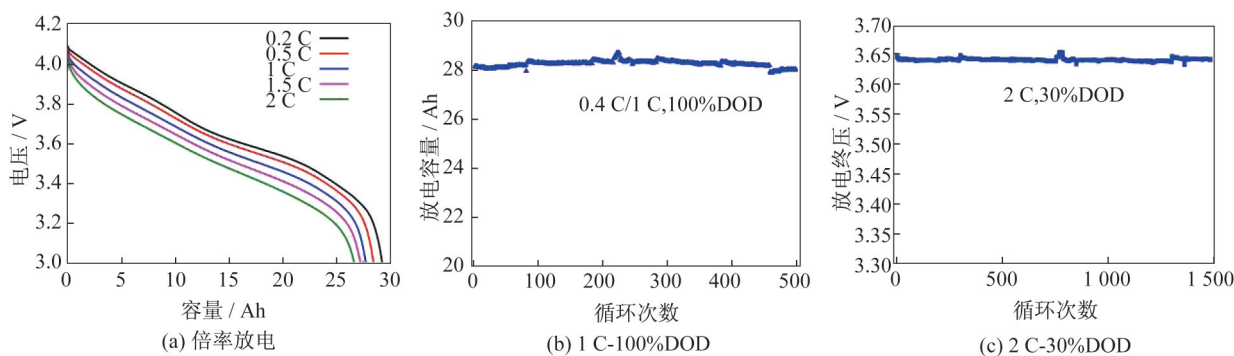


图 6 INP25 电性能测试曲线

Fig.6 Electrical performance curves of INP25 battery

3 结束语

通过研究不同正极材料体系和不同电解液对电池容量、功率和循环性能的影响,发现采用新型高容量正极材料 NCA-2,可以显著提升正极材料的放电容量,有效降低正负极极化,改善电池体系在 2 C 以

内的正负极匹配性和稳定性;电解液中加入功能型添加剂后,能进一步将电池的放电能力提升至 3 C,同时改善电池的循环稳定性。研制出的新一代能量功率兼顾型锂离子蓄电池,额定容量为 25.0 Ah,

(下转第 129 页)