

小型 SAR 卫星用双高特性锂离子电池技术

刘 通^{1,2}, 朱文豪¹, 梅悦旋^{1,2}, 陈 健^{1,2}, 张 静¹, 顾洪汇^{1,2}, 高 蕾^{1,2}

(1. 上海空间电源研究所, 上海 200245; 2. 空间电源技术国家重点实验室, 上海 200245)

摘 要: 小型合成孔径雷达(SAR)卫星对储能电池系统提出了轻量化、大功率的要求, 现有的 SAR 卫星用电池难以满足需求, 急需开发高能量高功率的锂离子电池。采用兼具容量和功率性能的镍钴铝酸锂($\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$, NCA)作为正极活性材料, 高容量中间相炭微球(MCMB)作为负极活性材料, 显著提升了电池体系的容量和比能量。通过设计极片的活性物质载量和电解液用量, 保证了电池功率性能($\geq 10\text{ C}$)的发挥; 通过加大电极片面积和极柱尺寸, 控制了大倍率放电时电池温升。研制了兼顾高比能和高功率的锂离子电池单体, 额定容量 20 Ah, 1 C 放电比能量达到 $180\text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$, 且 10 C 放电容量相较 1 C 保持率 96.24%, 15 C 下持续放电比功率超过 $2\,000\text{ W}\cdot\text{kg}^{-1}$, 可以满足下一代轻小型 SAR 卫星能源供电需求。

关键词: 高功率; 合成孔径雷达(SAR)卫星; 高比能量; 锂离子电池; 热电耦合

中图分类号: V 423.44

文献标志码: A

DOI: 10.19328/j.cnki.2096-8655.2022.03.019

High Specific Energy and High Power Lithium-Ion Battery Technologies for Small SAR Satellites

LIU Tong^{1,2}, ZHU Wenhao¹, MEI Yueni^{1,2}, CHEN Jian^{1,2},

ZHANG Jing¹, GU Honghui^{1,2}, GAO Lei^{1,2}

(1. Shanghai Institute of Space Power-Sources, Shanghai 200245, China;

2. State Key Laboratory of Space Power-Sources Technology, Shanghai 200245, China)

Abstract: Small synthetic aperture radar (SAR) satellites put new requirements on the energy storage batteries such as lightweight and high power. However, existing batteries for SAR satellites are unable to meet the demand. Therefore, it is urgent to develop high-specific energy and high-power lithium-ion battery technologies for small SAR satellites. In this paper, the $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2$ (NCA) materials, which possess both capacity and power performances, are used as the cathode materials, and mesocarbon microbeads (MCMB) materials with high capacity are adopted as the anode materials, with which the capacity and specific energy of the batteries are significantly improved. By optimizing the cathode electrode surface density and the electrolyte dosage, the power ($\geq 10\text{ C}$) performance of the batteries is guaranteed, the electrode area and post battery diameter are increased, and the temperature rise of the battery can be controlled within a safety range when the discharge rate is large. In this paper, a hermetically sealed lithium-ion battery with both high specific energy and high power is prepared. The rated capacity is 20 Ah, the specific discharge energy achieves $180\text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$ at 1 C, the discharge capacity retention at 10 C is 96.24% of that at 1 C, and the continuous discharge power reaches $2\,000\text{ W}\cdot\text{kg}^{-1}$ at 15 C. The lithium-ion battery can meet the power supply and distribution demands of small SAR satellites.

Key words: high power; synthetic aperture radar (SAR) satellite; high specific energy; lithium-ion battery; thermoelectric coupling

收稿日期: 2022-03-03; 修回日期: 2022-04-02

作者简介: 刘 通(1993—), 男, 硕士研究生, 工程师, 主要研究方向为锂离子电池研发。

通信作者: 高 蕾(1976—), 女, 硕士, 研究员, 主要研究方向为锂离子电池研发。

0 前言

合成孔径雷达(Synthetic Aperture Radar, SAR)成像卫星具有提供全天时、全天候环境下的高空间分辨率全球观测能力^[1]。因其独特的优势, SAR卫星被广泛应用于军事领域和民用领域(如测绘、洪涝、地质、农林、海洋、城市规划等)^[2], 各国政府和商业机构对SAR卫星需求日益增多^[3]。随着星载SAR技术的发展,分辨率等指标逐渐提高,系统功能逐渐增强,卫星质量也在增加,其研制和发射成本也随之增加。在低成本、高效费比要求^[4]和星载SAR载荷技术跨越式发展的双重推动下,轻小型星载SAR将迎来加速发展的阶段^[5-6]。SAR卫星对能源负载的要求是快速响应,要求大功率、大电流脉冲式供电^[7],轻小型星载SAR对储能电池组的要求更为严苛。

锂离子电池因其工作电压高、重量轻、比能量高、寿命长和自放电率小等优点^[8],替代传统镍氢电池成为目前SAR卫星的储能电源^[9-10]。现阶段,星载SAR电源系统的锂离子蓄电池单体比能量较低($140 \text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$),且倍率性能最高只有5 C,通过提高电池的比能量和比功率,可以实现小型SAR卫星电源的轻量化要求^[11]。面对星载SAR高分辨率、多极化、多模式和星座化的趋势^[12],和卫星轻量化的需求^[13],迫切需要开发高比能量且具备较高放电倍率的双高特性锂离子电池。

通过研究不同正负极活性材料电性能,活性物质载量、电解液用量、电池尺寸对于单体电池容量、功率等性能的影响,开发了兼具高比能量和高功率的空间用锂离子电池,其比能量达到 $180 \text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$,具备>10 C高功率放电的特性,并对电池的热安全性进行了实验。

1 实验

1.1 极片制备

在干燥气氛下(露点 $\leq -40^\circ\text{C}$),将聚偏氟乙烯(PVDF)溶于N-甲基吡咯烷酮(N-Methylpyrrolidone, NMP)中,再加入导电炭黑(SP)、导电石墨(KS6)及气相沉积碳纤维(Vapor Grown Carbon Fiber, VGCF),最后加入正极活性物质高镍的镍钴铝酸锂材料($\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2$, NCA),制得正极浆料。将浆料均匀涂覆在铝箔集流体上,经真空烘烤、辊

压冲切成正极片。

在干燥气氛下(露点 $\leq -20^\circ\text{C}$),按照比例加入去离子水、羧甲基纤维素(Carboxymethyl Cellulose, CMC)、导电炭黑(SP)、负极活性物质石墨和丁苯橡胶(Styrene Butadiene Rubber, SBR),搅拌形成负极浆料。将浆料均匀涂覆在铜箔集流体上,经真空烘烤、辊压冲切成负极片。

1.2 电池制备

扣式电池:涂覆后的单面极片冲切成 $\Phi 14 \text{ mm}$ 的圆片,然后在氩气保护下与锂片、陶瓷隔膜、电解液组装为R2016型扣式电池。

软包装电池:在干燥气氛下(露点 $\leq -40^\circ\text{C}$),将正负极极片隔膜通过“Z”字型叠片的方式,交叠成为电芯,铝塑膜封装、注液、封口制作成额定容量2 Ah的软包装电池。

全密封铝壳电池:在干燥气氛下(露点 $\leq -40^\circ\text{C}$),将正负极极片隔膜通过“Z”字型叠片的方式,交叠成为电芯,后依次进行电池盖超声波焊接、入壳、激光焊封口、电解液注液、二次封口,制作成额定容量20 Ah的全密封铝壳电池。

1.3 电性能测试

扣电测试:室温下,在2.75~4.30 V区间内,使用LANHE CT2001A电池测试系统对扣电进行容量测试。

电池单体测试:室温下,充放电电压区间2.75~4.20 V。使用LANHE CT2001A电池测试系统,进行1 C充放电测试。使用Arbin Instrument BT 2000充放电测试系统,进行1 C充电,1~15 C放电测试。

1.4 表征测试

电镜分析:用S-4800型扫描电子显微镜(日本产)对NCA材料、三种石墨负极分别做微观形貌分析。

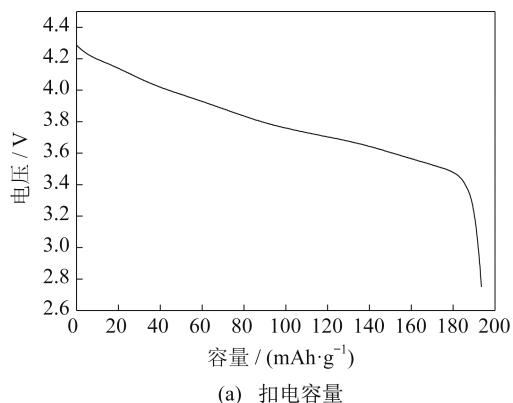
粒度分析:用梅特勒的FBRM粒度分析仪,对NCA、3种石墨负极的粒度进行分析。

2 分析与设计

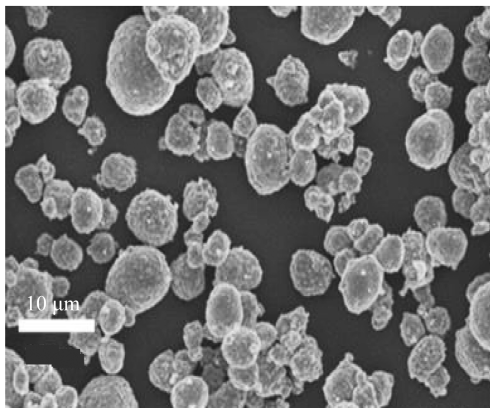
为了兼顾锂离子电池高比能和高功率,从正极材料、石墨负极、活性物质载量、电解液用量、单体尺寸及单体研制等方面进行了设计和结果分析。

2.1 正极材料功率性能研究

NCA^[14] 和镍钴锰三元材料 ($\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$, NCM)^[15] 相较于传统的钴酸锂 (LiCoO_2) 材料, 具有低成本、高能量密度、高倍率性能等特点, 已经在商用电池中广泛替代后者成为新型锂离子电池的正极材料^[16]。商业化功率型 NCM 材料的设计容量约为 $165 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 而与其具有相似层状结构的 NCA 材料, 容量可以提高约 20%^[17]。使用的 NCA ($\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$) 正极材料的性能如图 1 所示。



(a) 扣电容量



(b) 电镜形貌

图 1 NCA 扣电容量和电镜形貌

Fig. 1 Specific capacity of NCA coin cells and SEM image of NCA materials

图 1(a) 为 NCA 正极材料的扣电容量, 扣电容量可以达到 $193 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 在全电池设计时, 容量按照 $185 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 设计。结果表明, 所使用的 NCA 正极材料克容量比商业化功率型 NCM 材料高约 17%, 有利于电池能量密度的提升。图 1(b) 为 NCA 材料的电镜形貌, 可见该材料为圆形颗粒, NCA 粒度分析如图 2 所示, 得到该材料的 D_{50} 为 $6 \mu\text{m}$ 。采用这种小粒径的高容量正极材料, 可以有效提升电池的功率性能。

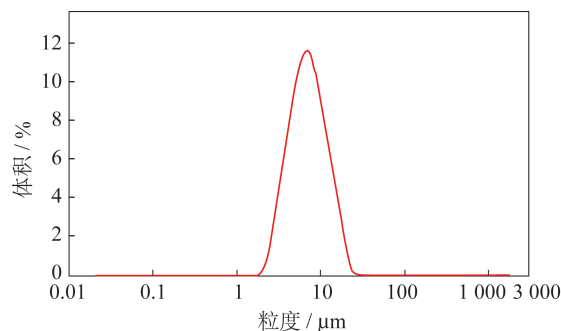
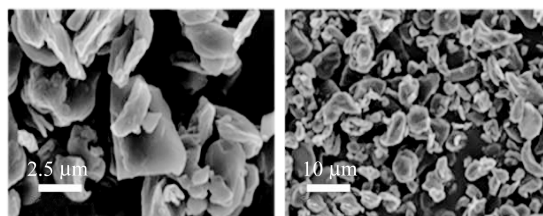


图 2 NCA 粒度分析

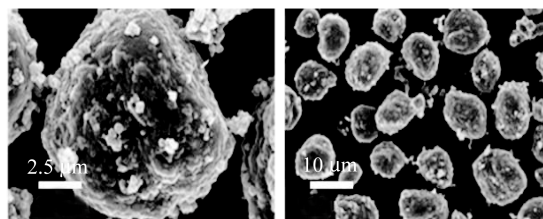
Fig. 2 Particle size analysis of NCA materials

2.2 石墨负极功率影响因素

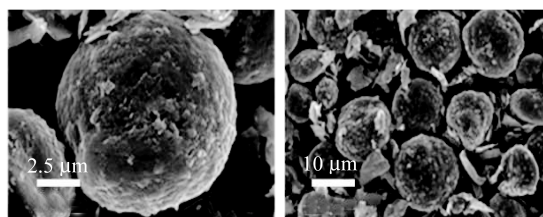
近年来, 中间相炭微球 (Mesocarbon Microbeads, MCMB) 已经广泛用作锂离子电池的负极材料, 其特点是具有良好锂离子扩散性、导电性和机械稳定性等^[18]。本文选择 3 款负极材料进行对比。3 种石墨材料的电镜形貌如图 3 所示。图中, 石墨 A 为片状人工石墨, 石墨 B 和石墨 C 为 MCMB。石墨 A 的 D_{50} 最小, 石墨 B 和石墨 C 的 D_{50} 接近, 但是石墨 B 的比表面积是石墨 C 的一半, 容量发挥较石墨 C 小 14.2%。不同石墨性能参数对比见表 1。



(a) 石墨 A



(b) 石墨 B



(c) 石墨 C

图 3 3 种石墨材料的电镜形貌

Fig. 3 SEM images of three types of graphite materials

表 1 不同石墨性能参数对比

Tab. 1 Parameters of different graphite samples

类别	$D_{50}/\mu\text{m}$	真密度/ ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	振实密度/ ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	比表面积/ ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	容量/ ($\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$)
石墨 A	6.0	2.22	1.06	2.60	325
石墨 B	8.5	2.22	1.35	1.30	300
石墨 C	9.9	2.26	1.07	2.65	350

采用同样的正极电极设计,分别采用 3 种负极材料制作容量为 2 Ah 的试验电池。对电池做 10 C 持续倍率放电,实验结果如图 4 所示。

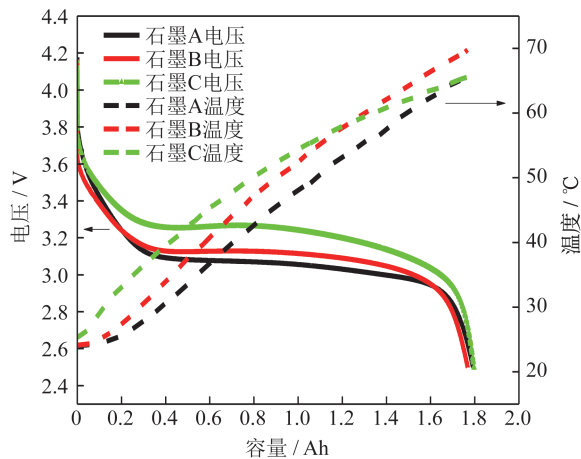


图 4 3 种石墨负极试验电池倍率放电及温度曲线(10 C)

Fig. 4 Discharge and temperature curves of three graphite anode batteries at 10 C

通过图 4 的 10 C 放电和温升曲线对比可见,石墨 C 的放电平台最高,峰值温度 65 °C。石墨 A 和石墨 B 的放电平台接近,石墨 B 的放电峰值温度最高。石墨 A 虽然设计容量较石墨 B 稍高,但是放电平台仍较石墨 B 低,说明石墨的微观形貌对于倍率性能影响更大,MCMB 石墨更适合于高功率放电。石墨 B 和石墨 C 都属于 MCMB,两者粒径相差不大,后者的比表面积为前者的 1 倍,设计容量也较高,制成的电极厚度低于前者。从放电曲线的对比可见,两者的放电平台相差明显,说明对于同样形貌的石墨负极,通过提高材料的设计容量,增加比表面积,可以增加电极的孔隙率,并缩小锂离子在电极本体的传输途径,从而达到提升电池倍率性能的效果。

2.3 活性物质载量的影响

电极活性物质载量的多少决定着电池的比能

量大小,但是活性物质载量过大,锂离子在电极本体中的扩散路径增加^[19],最终会影响电池功率性能的发挥,因此,要在活性物质载量和功率性能之间找到一个平衡点,达到最佳的效果。设计制作了 2 种活性物质载量的电极,对比试验电池的倍率性能。2 种活性物质载量试验电池 10 C 放电曲线如图 5 所示,载量 A 的放电电压明显高于 B,且放电电压平台平稳,而载量 B 在放电初期欧姆阻抗大,压降明显,放电电压平台较低。这说明载量 A 处于比能量和功率双向发挥最优的范围,而载量 B 过大,导致其功率性能发挥失常。

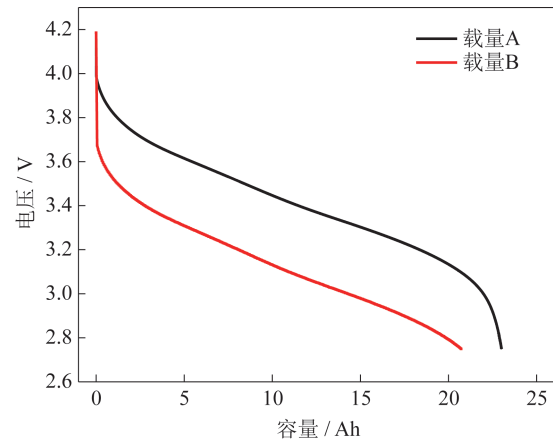


图 5 不同活性物质载量 10 C 放电曲线

Fig. 5 Discharge curves of batteries with different cathode electrode surface densities at 10 C

2.4 电解液用量的影响

电解液在电池中起到离子传输的关键作用,电解液的种类、用量与添加剂会影响电池的性能^[20-21]。当电池体系中电解液用量过少时,会难以浸润正负极及隔膜,造成离子传输受阻,电池倍率性能不佳;循环过程中电解液容易干涸,会加大内阻,降低循环稳定性^[22]。

为 SAR 卫星用能量功率兼顾型电池选择合适的电解液用量,制备了 2 种不同电解液用量的 20 Ah 铝壳电池,分别称为“1#电池”“2#电池”,见表 2。

表 2 不同电池电解液用量

Tab. 2 Electrolyte dosages of different batteries

组别	电解液用量/g
1#电池	110.40
2#电池	80.80

以上 2 组电池,经高温老化后,进行低倍率(0.2、0.5、1.0 C)和高倍率(13、14、15 C)下对比测试。测试结果如图 6 所示。

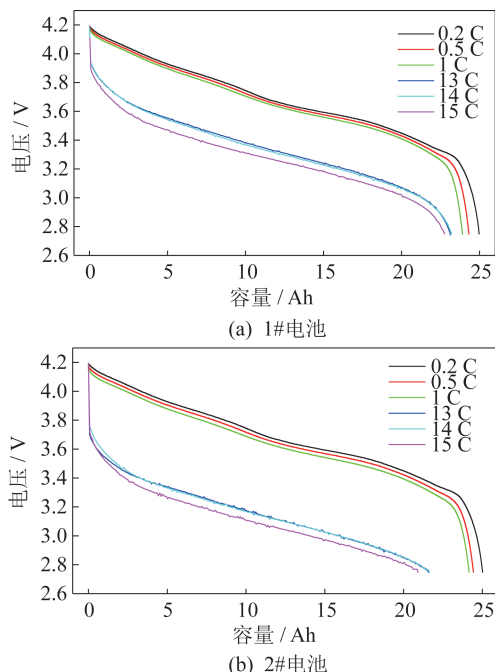


图 6 不同电解液用量的放电倍率曲线

Fig. 6 Discharge curves of with different electrolyte dosages

在低倍率(0.2、0.5、1.0 C)下,两种不同电解液添加量的电池性能(容量、电压平台)无明显差异。在高倍率(13、14、15 C)下,2种不同电解液添加量的电池,在容量和电压平台方面表现出较大的差异。少电解液的 2# 电池极化大,导致容量和电压平台较低倍率下下降较多。对于多电解液的 1# 电池,在 13、14、15 C 下,放电容量保持率(较 1 C)分别为 96.7%、97.1%、95.2%,表现出较好的容量保持率。说明 1# 电池的电解液用量较为恰当地发挥了电池的倍率性能,且电解液用量较多也有利于循环稳定性。

2.5 单体电池尺寸对热性能的影响

锂离子电池在充放电过程中伴随着复杂的电化学反应,其中部分电化学反应的能量会转化为热量,促使电池体系的温度上升^[23]。对于高能量密度的锂离子电池大倍率放电时,这种现象更加明显^[24]。电池体系内部热量积累,电池局部或整体温度过高,将导致电池性能衰减,甚至引发安全问题。

研制的 20 Ah 锂离子电池为全密封铝壳封装形式,

通过对壳体尺寸与极柱的设计,影响电池热性能。本文设计了 3 种尺寸的单体电池,观测尺寸对电池热性能的影响。3 种单体电池尺寸分别为:27 mm×70 mm×122 mm,极柱 $\Phi 5$ mm(单体 A);22 mm×90 mm×119 mm,极柱 $\Phi 5$ mm(单体 B);22 mm×90 mm×119 mm,极柱 $\Phi 6$ mm(单体 C)。单体 A 负极极片尺寸为 66 mm×94 mm,单体 B 与 C 具有相同的负极极片尺寸 85 mm×90 mm,且比单体 A 负极极片面积大 23%。同时,3 种不同尺寸设计的单体电池具有相同的额定容量 20 Ah,因此单体 A 电极片数更多,尺寸上略厚于单体 B 和 C。锂离子单体电池随着放电倍率的增加,最高温度区域会出现在正极极柱区域^[25],因此,温度传感器检测正极极柱区域的温度变化。

10 C 倍率放电的电压、电池正极极柱侧温度的变化情况如图 7 所示。由图 7 可见,3 个不同尺寸的单体电池在相同的 10 C 倍率下表现出较为一致的放电曲线,说明电池的电性能方面一致性较好。但是 3 个单体电池正极极柱侧的温度随放电深度变化的曲线区别较大。单体 A、单体 B、单体 C 电池正极极柱侧最高温度分别为 47.69、43.55、37.34 °C,最大温升分别是 24.00、19.14、12.05 °C。由此可见,在 10 C 放电倍率下,3 种尺寸单体电池都处于热安全区间,正极极柱侧温度均未超过 50 °C;单体 A、单体 B、单体 C 的正极极柱侧在倍率放电时温升依次降低。单体 B 与单体 C 具有比单体 A 更大的极片尺寸,电池内阻更小,散热更充分,因此单体 A 在倍率放电阶段出现最显著的温升。单体 C 采用极柱为 $\Phi 6$ mm 较之单体 B 的 $\Phi 5$ mm 极柱尺寸更大,具备更强的集流能力和更小的内阻,因此,在 3 种尺寸的单体电池中,单体 C 具有最小的温升,最适宜作为单体电池的设计尺寸。

本文所研发的锂离子电池具备>10 C 的倍率放电能力。对 20 Ah 的单体 C 电池依次进行 1 C 充电、1~15 C 放电的倍率放电测试,同时监测其正极极柱侧的温度变化。单体 C 电池在 1、3、5、7、9、11、13、15 C 倍率放电时正极极柱侧温升的变化如图 8 所示。随着放电倍率的提高,正极极柱侧的温升也逐步提高,1、3、5、7、9、11、13、15 C 倍率下,放电结束时温升分别为 0.18、3.38、5.91、8.50、10.90、13.16、15.29、17.25 °C。总体而言,单体 C 的尺寸设计保证了电池在 15 C 放电倍率下,依然能处于较稳定的热安全区间。

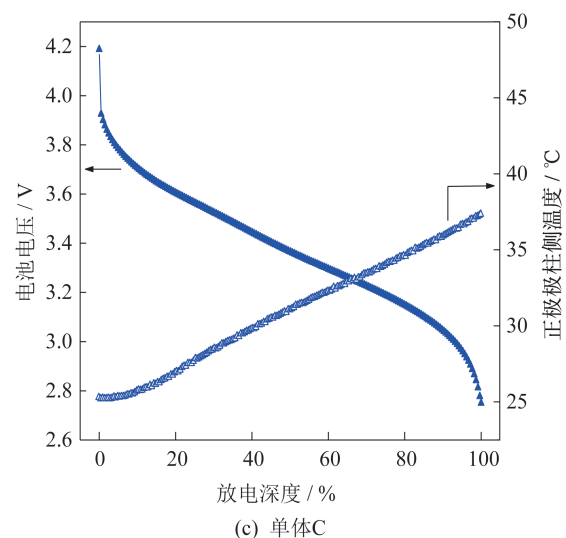
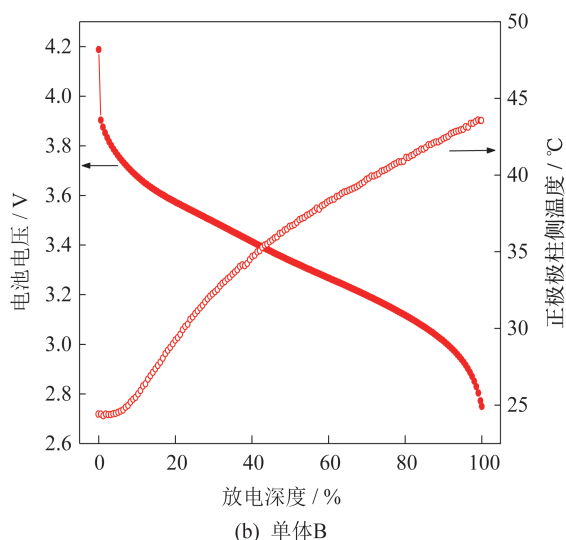
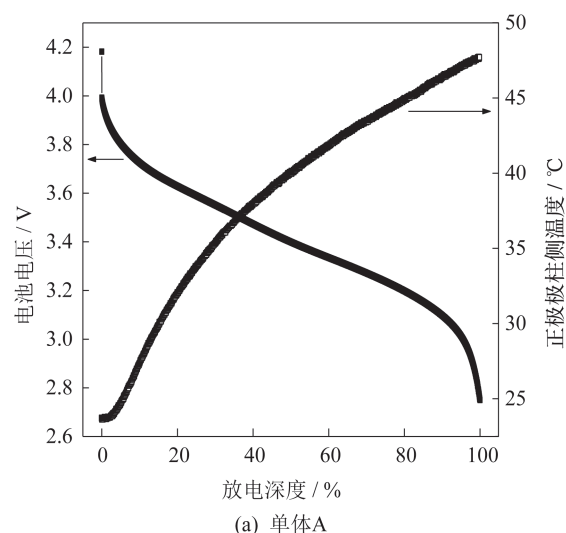


图7 3种尺寸的20 Ah锂离子电池在10 C放电时电压-温度关系图

Fig. 7 Voltage-temperature diagrams of 20 Ah lithium-ion batteries in three sizes at 10 C discharge

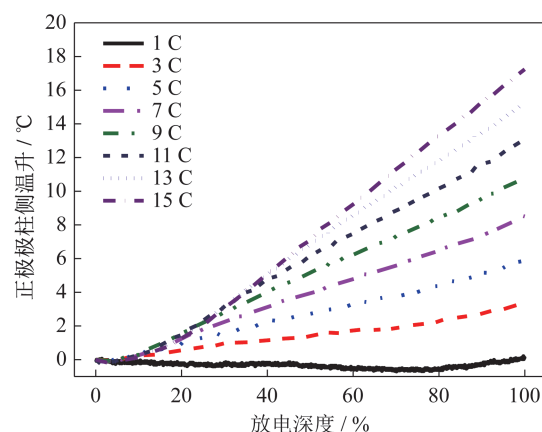


图8 单体C电池在不同倍率放电时正极极柱侧温升

Fig. 8 Cathode post temperature rise curves of battery C at different time rates

2.6 双高特性锂离子电池研制

通过以上研究,采用小粒径NCA正极/MCMB负极(石墨C)体系,陶瓷隔膜和110.4 g电解液用量,电池尺寸90 mm×22 mm×119 mm($L \times B \times H$),极柱 $\Phi 6$ mm,最终研制了额定容量20 Ah空间用全密封铝壳单体电池,如图9所示。

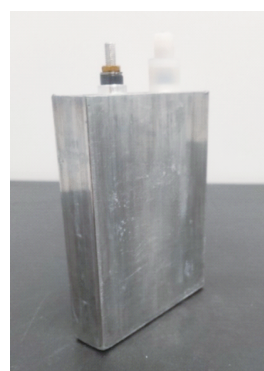


图9 20 Ah空间用全密封铝壳电池

Fig. 9 20 Ah hermetically sealed lithium-ion battery

单体电池放电性能如图10所示。结果显示,电池在1 C放电容量为23.91 Ah,放电能量为87.40 Wh,根据公式:质量/能量=放电能量 E /质量 M ,可知,1 C时单体电池比能量为181.50 Wh·kg⁻¹。单体电池在10 C时放电容量为23.01 Ah,相比1 C的放电容量保持率为96.24%;放电能量为78.41 Wh,持续放电时间为414.16 s。根据公式:持续电池比功率=(放电能量 $E \times$ 质量 M)/放电时间 t ,可以计算得到10 C时单体电池持续放电比功率为1 415.37 W·kg⁻¹。同理可知,

15 C 放电时,对 1 C 的放电容量保持率为 95.19%,持续放电比功率为 $2\,055.56\text{ W}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。以上结果显示,所研制的单体电池同时具备高能量密度和高功率密度的特性。

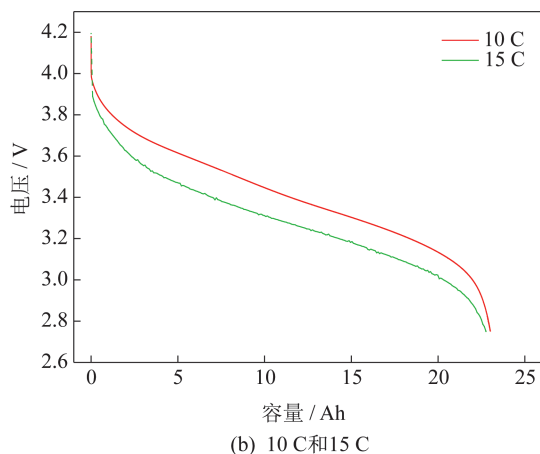
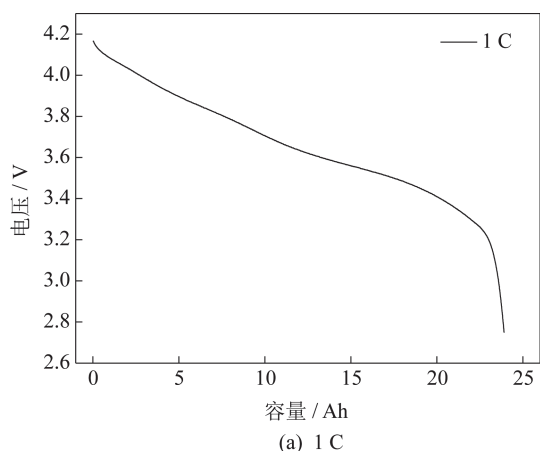


图 10 20 Ah 单体放电曲线

Fig. 10 Discharge curves of the 20 Ah battery

3 结束语

本文针对小型 SAR 卫星对于电源轻量化的需求,开发了兼具高比能量和高功率的空间用锂离子电池,得出如下结论:

1) 小粒径 NCA 和高容量 MCMB(石墨 C)材料,可以有效提升电池的高比特性。

2) 活性物质载量和电极的功率性能发挥相互制约,需要调控活性物质载量,以达功率与能量性能平衡。

3) 对于双高特性锂离子电池,应避免低电解液时高功率性能不佳。

4) 应用更大的单体尺寸($90\text{ mm}\times 22\text{ mm}\times 119\text{ mm}$)和更粗的极柱($\Phi 6\text{ mm}$),研制电池即使

15 C 放电温升也未超过 $20\text{ }^{\circ}\text{C}$,热安全得到保障。

5) 研制的锂离子电池单体,额定容量 20 Ah,1 C 放电比能量达到 $180\text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$,且 10 C 放电容量相较 1 C 保持率 96.24%,15 C 下持续放电比功率超过 $2\,000\text{ W}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。

电池单体的高比能量的特性,提高了平台有效载荷能力,可以满足 SAR 卫星轻量化的需求;高比功率的特性符合下一代 SAR 卫星大功率、全天候的供电需求。

参考文献

- [1] 陈筠力,李威.国外 SAR 卫星最新进展与趋势展望[J].上海航天,2016,33(6):1-19.
- [2] 徐冰.国外商业微小 SAR 卫星星座发展综述[J].国际太空,2021(10):15-21.
- [3] MUSA Z, POPESCU I, MYNETT A. A review of applications of satellite SAR, optical, altimetry and DEM data for surface water modelling, mapping and parameter estimation[J]. Hydrology and Earth System Sciences, 2015, 19(9):3755-3769.
- [4] 姜秀鹏,常新亚,姚芳,等.合成孔径雷达小型卫星进展[J].空间电子技术,2016,13(1):77-82.
- [5] 赵志伟,金丽花.国外 SAR 卫星总体技术发展现状及启示[J].航天器工程,2010,19(4):86-91.
- [6] 李春升,王伟杰,王鹏波,等.星载 SAR 技术的现状与发展趋势[J].电子与信息学报,2016,38(1):229-240.
- [7] 宋绪华,丰震河,郭向飞,等.SAR 卫星用能量功率兼顾型锂离子电池研究[J].上海航天,2020,37(2):104-108,129.
- [8] BLOMGREN G E. The development and future of lithium ion batteries[J]. Journal of The Electrochemical Society, 2017, 164(1): 5019-5025.
- [9] 李国欣.新型化学电源技术概论[M].上海:上海科学技术出版社,2007:325-327.
- [10] 安晓雨,谭玲生.空间飞行器用锂离子蓄电池储能电源的研究进展[J].电源技术,2006,30(1):70-73.
- [11] 张晓峰,张文佳,郭伟峰,等.国外 SAR 卫星电源系统分析与启示[J].航天器工程,2015,24(3):107-113.
- [12] 张庆君,韩晓磊,刘杰.星载合成孔径雷达遥感技术进展及发展趋势[J].航天器工程,2017,26(6):1-8.
- [13] 徐辉,刘爱芳,王帆.轻小型星载 SAR 系统发展探讨[C]//第四届高分辨率对地观测学术年会.中国科学院高分重大专项管理办公室会议论文集.2017: 663-671.
- [14] RYU H H, PARK N Y, SEO J H, et al. A highly stabilized Ni-rich NCA cathode for high-energy lithium-ion batteries[J]. Materials Today, 2020, 36: 73-82.

(下转第 152 页)