

深空探测用锂离子蓄电池在轨管理策略研究

郑见杰¹, 杜园¹, 王炜娜¹, 罗广求¹, 刘冶钢²

(1. 天津空间电源科技有限公司, 天津 300384; 2. 北京空间飞行器总体设计部, 北京 10094)

摘要: 高轨卫星、深空探测器在工作周期内地影时间较短, 储能电池长期处于搁置状态, 而在存储过程中由于界面副反应的存在会导致持续的锂离子电池容量衰减, 影响储能电池的使用寿命。通过dV/dQ曲线分析、交流阻抗分析和解剖分析发现在存储过程中活性Li损失是导致锂离子电池容量损失的主要原因, 在100%SoC状态时还会导致电解液在负极表面的分解加剧, 引起正极的界面膜阻抗 R_{SEI} 和颗粒间接触阻抗 R_{CR} 出现明显的增加。研究结果表明: 深空探测器电源系统在存储期间为了减少过放电风险, 并减少不可逆容量损失, 应将蓄电池的荷电状态控制在20% SoC左右, 并定期进行充电。

关键词: 锂离子电池; 日历寿命; 可逆容量衰减

中图分类号: TQ152

文献标识码: A

文章编号: 2095-7777(2020)01-0081-06

DOI: 10.15982/j.issn.2095-7777.2020.20191030001

引用格式: 郑见杰, 杜园, 王炜娜, 等. 深空探测用锂离子蓄电池在轨管理策略研究[J]. 深空探测学报, 2020, 7(1): 81-86.

Reference format: ZHENG J J, DU Y, WANG W N, et al. On orbit management strategy of lithium ion batteries for deep space exploration[J]. Journal of Deep Space Exploration, 2020, 7(1): 81-86.

引言

空间飞行器, 特别是高轨卫星、深空探测器等在使用过程中多数时间处于日照状态, 地影时间较短, 蓄电池需要进行充放电的工作时间相对较短, 大部分时间都需要进行存储, 存储过程中由于界面副反应的存在, 会持续消耗活性Li, 导致电池可逆容量的衰减^[1], 特别是对于NCM材料而言, 由于材料中的 Mn^{3+} 存在John-Teller效应^[2], 会加剧Mn元素的溶解, 溶解的 Mn^{2+} 元素迁移到负极表面会造成负极SEI(Solide Electrolyte Interface)膜的破坏和再生, 导致持续的活性Li消耗, 引起锂离子电池容量的不可逆衰减。对于高镍材料, 例如NCA和NCM811材料由于 Ni^{2+} (0.69 Å)与 Li^+ (0.76 Å)半径接近^[3], 因此在脱Li程度较高时Ni容易混排到Li层, Ni占据Li位不仅会导致材料的可逆容量降低, 还会影响Li的扩散速度, 导致材料的倍率性能下降。同时在高SoC状态下高镍材料中 Ni^{4+} 的含量明显增加, 因此导致电解液更容易在正极表面发生分解, 并在高镍材料颗粒表面产生一层厚度10 nm左右的Ni-O型岩盐结构相^[4], 引起材料的电荷交换阻抗的增加和容量衰减。

界面副反应的速度与电极电势、温度之间存在密

切的关系, 因此锂离子电池存储过程中可逆容量的损失与电池存储的SoC和温度之间存在密切的关系^[5], 过高的温度和SoC都会导致锂离子电池存储过程中的寿命衰减加速, 因此合适的存储条件对于提升深空探测器储能电池的使用寿命具有重要意义。

本文针对SoC状态对锂离子电池存储过程中可逆容量损失速度的影响, 以及不同SoC状态下存储时电池的可逆容量衰减机理进行了研究和分析, 为深空探测器的锂离子蓄电池在轨管理策略提供参考依据。

1 试验

1.1 试验电池制备

为了模拟空间用锂离子电池在存储过程中的衰减机理, 试验采用了与空间用锂离子电池完全相同的配方设计, 正极采用了NCA材料, 负极采用了人造石墨, 为了便于对电池进行测试, 同时增加测试电池的数量, 提高试验结果的准确性, 采用了结构简单的18650电池替代空间电池进行存储研究, 该电池的配方设计与空间用锂离子电池完全相同, 因此其衰减规律和机理能够代表空间用锂离子电池。

1.2 形貌分析

采用日立S-4800型场发射扫描电镜对存储前后的

正负极形貌进行分析,分析不同荷电状态下存储过程中界面副反应对正负极活性物质形貌的影响,并采用EDS能谱对存储后电极表面元素含量进行半定量分析。

1.3 电化学测试

采用测试设备对18650电池在存储前进行容量测试,测试条件为0.2 C充电至4.2 V,恒压充电至电流下降到0.01 C,0.3 C放电至2.75 V测试电池容量,然后采用0.2 C的电流对电池进行充电,控制充电容量将电池调节到0% SoC、20% SoC、50% SoC、80% SoC和100% SoC后进行常温存储6个月。存储后的18650电池首先采用测试设备按照0.3 C进行放电测试剩余容量,然后按照容量测试制度测试电池的恢复容量。

1.4 电极交流阻抗分析

对存储后的18650进行解剖,取出正负极,以金属Li为参比电极,制备扣式电池(CR2430),采用AutoLab电化学工作站进行交流阻抗EIS测试。频率范围为100 kHz~0.01 Hz,电压振幅为0.01 V,采用Zview3.1软件进行拟合。

2 结果与讨论

2.1 电性能

由于界面副反应的存在会导致锂离子电池在存储过程中容量的持续衰减,图1为0% SoC、20% SoC、50% SoC、80% SoC和100% SoC存储后的18650电池的充放电曲线,从图中能够看到随着电池荷电状态的提高,电池在存储过程中的容量损失明显增加,并且从图中还可以看到在较低SoC状态下存储的电池在充电的过程中极化也要明显小于高SoC存储的电池。表1为不同SoC状态存储后的18650电池的不可逆容量损失率,从结果来看随着电池荷电状态的提高电池在存储过程中的不可逆容量损失也呈明显的上升的趋势,0%

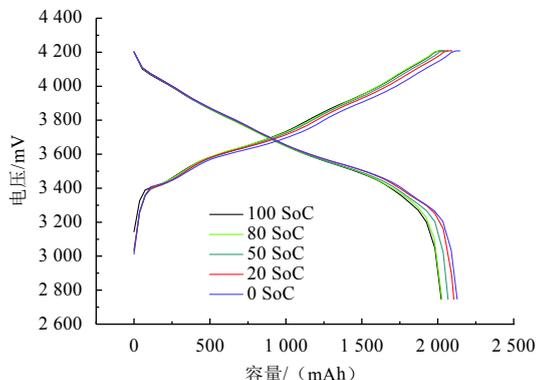


图1 不同SoC存储后电池0.2 C充放电曲线

Fig. 1 The charge and discharge curves of cells after storage at different SoC

SoC存储190天后电池可逆容量没有损失,80% SoC和100% SoC的电池存储后可逆容量的损失都高达4%以上。

表1 不同SoC存储190天后不可逆容量损失

Table 1 Irreversibly capacity lost ratio of cells after storage at different SoC for 190 days

存储荷电状态/%SoC	容量损失率/%
0	0
20	0.84
50	2.18
80	4.09
100	4.10

dV/dQ曲线是一种非破坏性的分析锂离子电池衰减原因的有效方法^[6-9],图2为全电池和扣式电池的dV/dQ曲线,从图中能看到全电池共有A、B、C和D 4个特征峰,对比正负极扣式电池的特征峰能够发现特征峰A为正极和负极混合构成,B和C特征峰则主要反映正极相变,D特征峰则主要反映了负极的特性。图3为不同SoC存储后的18650电池的dV/dQ曲线,从图中可看出随着存储SoC的提高特征峰A、B和C都出现了一定程度的左移,特别是特征峰A,不但出现了左

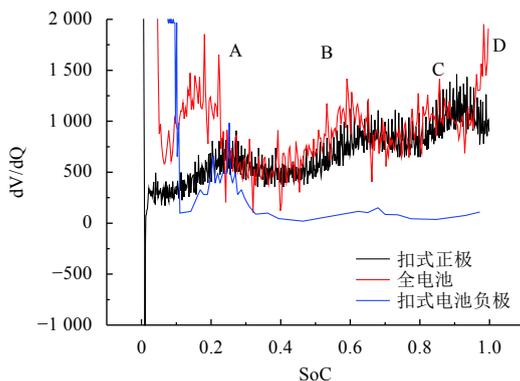


图2 全电池与扣式电池dV/dQ曲线

Fig. 2 dV/dQ curves of batteries and coin cells.

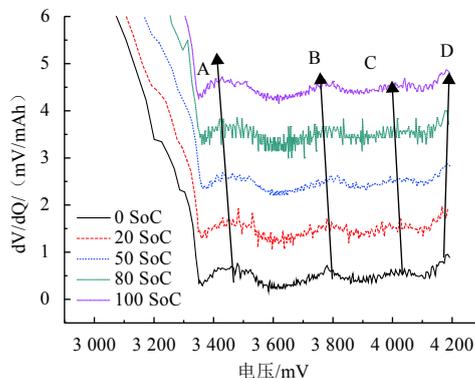


图3 不同SoC存储后全电池dV/dQ曲线

Fig. 3 dV/dQ curves of batteries after storage at different SoC

移，还明显变宽，这主要是因为在高SoC状态下存储的电池由于副反应导致了活性Li的持续消耗，从而导致即便是在放电状态下正极的SoC状态仍然比较高，因此也就导致了特征峰A、B和C出现了一定程度的左移。反应负极特性的特征峰D发生了轻微右移，这主要是因为由于部分活性Li损失后，要使得负极嵌入足够的锂发生相变就需要充电至更高的电压，因此D峰就出现了轻微的右移，因此dV/dQ曲线的分析结果表明存储过程中锂离子电池可逆容量的损失主要是来自活性Li的损失。

为了分析在不同SoC状态下电池可逆容量的衰降机理，将存储后的电池解剖，分别采用扣式电池对正负极进行了容量测试，测试结果如图4所示，从图中可以看到无论是正极还是负极，在存储后可逆容量几乎相同，表明正负极活性物质损失不是造成存储过程可逆容量衰降的主要原因。从图4 (a) 能看到，在充电的过程中100%SoC存储后的正极极化要略高于其他正极，表明正极材料在存储后阻抗有轻微提高。从图4 (b) 中能观察到负极在嵌锂的过程中有4个平台，0%~80% SoC存储的负极嵌锂过程中都具有完整的4个平台，但100% SoC存储的负极在嵌锂末期电压平台4消

失，产生这一现象的机理还不清楚，有待后续进一步研究。

活性Li的损失通常是由于界面副反应造成的，例如电解液在负极和正极表面分解导致界面惰性层的增厚，引起界面阻抗和电荷交换阻抗的增加，图5为18650电池在3.5 V时的交流阻抗图谱，从测试结果来看全电池的交流阻抗图谱主要分为3个部分：一是高频区的电感部分，二是中频区的SEI膜和电荷交换阻抗 R_{SEI-CT} ，三是低频区的去扩散曲线。

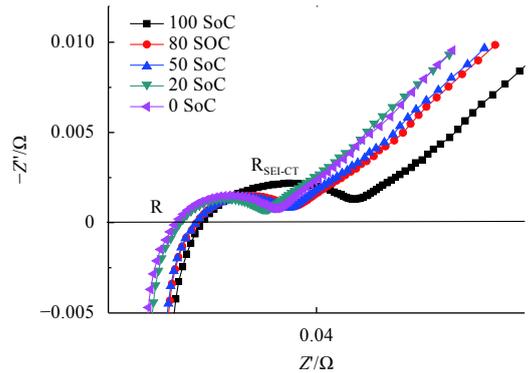
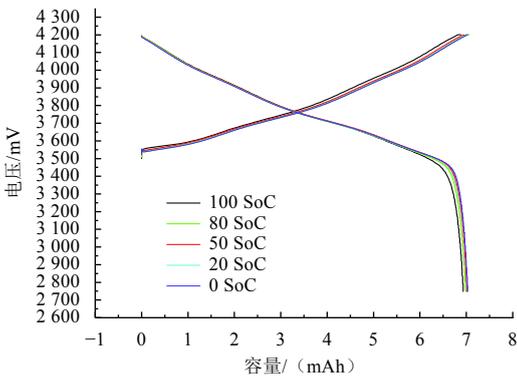


图 5 不同SoC存储后全电池EIS图谱
Fig. 5 EIS curves of batteries after storage at different SoC

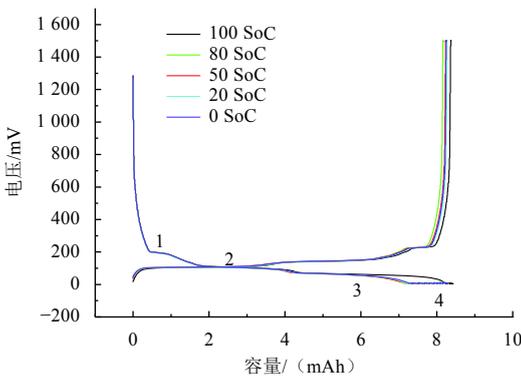
表2为根据EIS数据拟合得到的结果，从拟合结果来看0% SoC和20% SOC存储的电池的欧姆阻抗R要比较高SoC状态下存储的电池小3%左右，而中频区的 R_{SEI-CT} 阻抗则有比较大的差距，100% SoC存储的电池的 R_{SEI-CT} 阻抗要比低SoC存储的电池大50%左右，这也表明在100% SoC状态下存储的电池界面副反应比较多，导致界面惰性膜增厚，引起电荷交换阻抗的增加。

表 2 18650电池EIS拟合结果

Table 2 Fitting results of EIS curves of 18650 cells				
存储荷电状态/(%SoC)	R/Ω	误差/%	R_{SEI-CT}/Ω	误差/%
100	0.0343	0.50	0.0085	3.40
80	0.0341	0.60	0.0056	5.49
50	0.0343	0.49	0.0047	5.25
20	0.0336	0.46	0.0043	5.20
0	0.033 34	0.48	0.0050	4.54



(a) 正极



(b) 负极

图 4 正负极扣式电池充放电性能

Fig. 4 Charge and discharge curves of coin cells

2.2 形貌变化

存储过程中正极处于较高电势，负极处于较低的电势，电解液会持续地在正负极表面发生分解反应，图6为不同SoC状态存储后地电池正负极SEM照片，从图中我们能够看到0% SoC、20% SoC、50% SoC存储后的正极材料形貌几乎没有发生变化，当存储SoC状态提高到80%以后，正极表面的电解液分解产物开始

明显增加,特别是100% SoC存储后正极表面覆盖了大量的电解液分解产物,导致NCA二次颗粒中的一次颗粒几乎无法辨认形状。负极在不同SoC下存储后形貌上没有发生显著的改变,石墨颗粒边缘仍然保持清晰锐利。

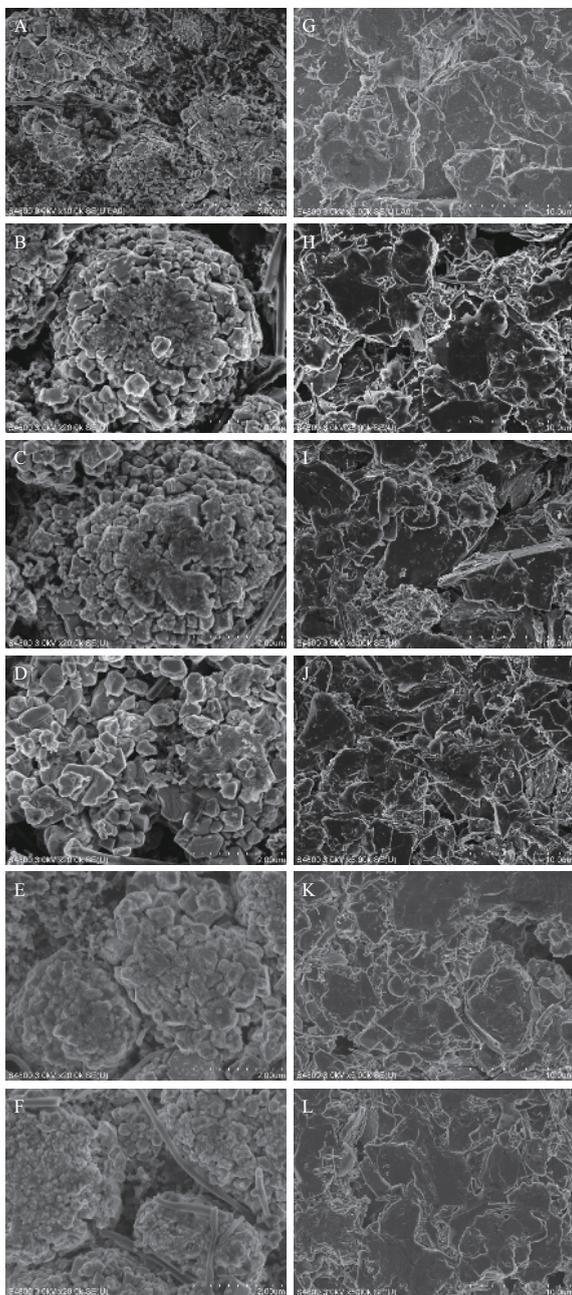


图6 不同SoC状态存储后的正负极扫描电镜照片(正极A-F: A原始材料; B 0%SoC存储; C 20%SoC存储; D 50%SoC存储; E 80%SoC存储; F 100%SoC存储; 负极G-L: G原始材料; H 0%SoC存储; I 20%SoC存储; J 50%SoC存储; K 80%SoC存储; L 100%SoC存储)

Fig. 6 SEM figures of electrodes after storage at different SoC (Cathode A-F: A, pristine; B, Storage at 0%SoC; C, Storage at 20%SoC; D, Storage at 50%SoC; E, Storage at 80%SoC; F, Storage at 100%SoC. Anode G-L: G, pristine; H, Storage at 0%SoC; I, Storage at 20%SoC; J, Storage at 50%SoC; K, Storage at 80%SoC; L, Storage at 100%SoC)

F、P元素是常见的电解液分解产物中含有的元素,因此通过分析正负极表面两种元素的含量可以定性分析电解液的分解程度,由于P元素的含量比较低,因此分析误差较大,可以通过含量较高的F元素含量的变化推断电解液的分解程度,正极中的F元素主要来自3个方面:一是电极中的PVDF粘结剂,二是残余的锂盐,三是电解液分解产物。从图7能够看到在存储前正极表面的F元素的含量为5.816%,0%SoC存储6个月后F元素含量轻微上升,20%SoC和50%SoC存储后的正极表面的F元素大幅升高,达到6.963%和6.839%,80%SoC和100%SoC存储后的正极F元素的含量进一步提升到了7.154%和7.305%,表明随着存储SoC的升高,电解液在正极表面分解程度也在不断提高。负极表面F元素也观察到了同样的变化趋势,随着存储SoC的升高负极表面的F元素含量也呈现明显的升高趋势,此外随着存储SoC的增加负极表面的C元素的含量也呈现了明显的降低趋势,表明在高SoC状态下存储后负极表面的SEI膜厚度显著增加(EDS元素含量分析见表3和表4)。

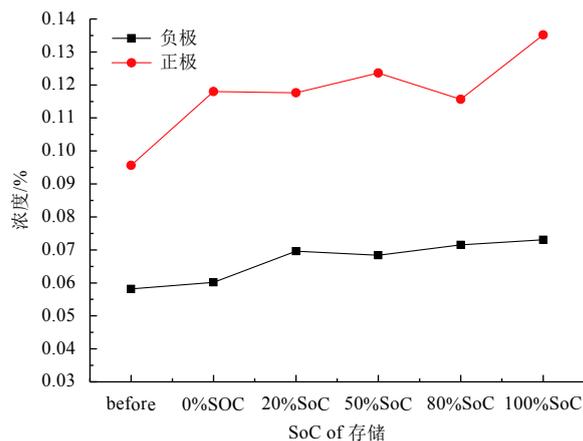


图7 正负极存储后表面F元素浓度变化

Fig. 7 F ratio of electrodes after storage at different SoC

表3 存储后的正极表面EDS元素分析
Table 3 Elements ratio of Cathode after storage at different SoC

元素	存储前	0%SoC	20%SoC	50%SoC	80%SoC	100%SoC
C	19.486	19.377	19.484	18.230	18.210	18.577
O	26.923	24.806	24.167	23.939	23.683	23.943
F	5.816	6.016	6.963	6.839	7.154	7.305
Al	1.118	1.428	1.276	1.378	1.380	1.349
P	0.235	0.434	0.658	0.863	0.579	0.592
Co	7.128	7.569	7.860	7.258	8.074	7.361
Ni	39.293	40.369	39.592	41.493	41.011	40.847

存储是深空探测器用锂离子蓄电池的主要工作状态,以高轨卫星为例,在工作过程中仅每年的春分和秋分时会经历短暂的地影期,需要锂离子蓄电池进行充放电,其余时间都需要进行存储。存储过程中由于界面副反应的存在,会导致电池容量出现不可逆的衰减和阻抗的增加,影响锂离子电池的性能。从上面的分析可以看出,荷电状态对于锂离子电池在存储过程中的不可逆容量损失和内阻增加具有重要的影响,荷电状态越高则电池性能衰减越严重,因此为了减少深空探测器在存储的过程中的不可逆容量损失和电池性能衰减,应尽可能的将蓄电池的荷电状态维持在较低的状态。考虑到电池管理系统BMS存在持续的微小工作电流,因此蓄电池需要保持一定的电能,避免锂离子电池发生过放电。因此综合考虑深空探测器和高轨卫星等飞行器在光照期工作时,应将蓄电池的荷电状态控制在20% SoC左右,并定期对电池进行充电,以防止电池发生过放,以有效降低存储过程中的不可逆容量损失和内阻增加。

表4 存储后负极表面EDS元素分析
Table 4 Elements ratio of Anode after storage at different SoC

元素	存储前	0%SoC	20%SoC	50%SoC	80%SoC	100%
C	81.680	77.644	78.125	78.277	78.156	74.646
O	7.974	9.019	8.720	8.149	9.154	10.298
F	9.566	11.802	11.764	12.364	11.566	13.519
P	0.555	1.415	1.178	1.210	0.980	1.185
Ni	0.224	0.120	0.213	0	0.145	0.352

3 结束语

实验发现SoC状态对于电池的存储过程中的不可逆容量损失具有显著的影响,高SoC下存储会显著加速锂离子电池存储过程中的性能衰减,特别是80% SoC存储的电池的不可逆容量衰减是50% SoC存储电池的两倍,因此高轨卫星和深空探测器储能电池存储SoC状态应控制在50% SoC以下。通过dV/dQ曲线、EIS和电池解剖分析,活性Li损失是导致锂离子电池在存储过程中的可逆容量衰减的主要原因,从EDS元素分析结果来看,活性Li的损失主要发生在负极表面,但是由于负极SEI膜结构疏松多孔,因此对于负极的性能并没有显著的影响,在100% SoC状态下存储的电池

还会导致电解液在正极表面分解加剧,导致电池充电过程极化增加。因此,高轨卫星和深空探测器等空间飞行器在光照期工作时应将蓄电池荷电状态控制在20% SoC左右,并定期进行充电,以减少存储过程中界面副反应导致的不可逆容量损失和性能衰减。

参 考 文 献

- [1] ANDO K, MATSUDA T, MYOJIN M, et al. Calendar degradation mechanism of lithium ion batteries with a LiMn_2O_4 and $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ blended cathode[J]. *ECS Transactions*, 2017, 75(23): 77-90.
- [2] RONG X H, HU E Y, LU Y X, et. al Anodic redox reaction-induced high-capacity and low-strain cathode with suppressed phase transition[J]. *Joule*, 2019(3): 1-15.
- [3] YAMAMOTO Y, OHTSUKA M, AZUMA Y, et. al Cation mixing in $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ electrode material studied using high angular resolution electron channeling X-ray spectroscopy[J]. *Journal of Power Source*, 2018, 401: 263-270.
- [4] RYU H H, PARK G T, YOON C S, et al. Microstructural degradation of Ni-rich $\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}]\text{O}_2$ cathodes during accelerated calendar aging[J]. *Small*, 2018, 18(31): 1-8.
- [5] KEIL P, SCHUSTER S F, WILHELM J, et. al Calendar aging of lithium ion batteries I : impact of the graphite anode on capacity fade[J]. *Journal of Electrochemical*, 2016, 163(9): 1872-1880.
- [6] LEWERENZ M, FUCHS G, BECKER L, et al. Irreversible calendar aging and quantification of the reversible capacity loss caused by anode overhang[J]. *Jornal of Energy Storage*, 2018, 18: 149-159.
- [7] BLOOM I, CHRISTOPHERSEN J P, ABRAHAM D P, et al. Gering. Differential voltage analyses of high-power lithium-ion cells 3. Another anode phenomenon[J]. *Journal of Power Source*, 2006, 157: 537-542.
- [8] LIU G M, OUYANG M G, LU L G, et al. Online estimation of lithium-ion battery remaining discharge capacity through differential voltage analysis[J]. *Journal of Power Source*, 2015, 274: 971-989.
- [9] ANDO K, MATSUDA T, IMAMURA D, et al. Degradation diagnosis of lithium-ion batteries with a $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ and LiMn_2O_4 blended cathode using dV/dQ curve analysis[J]. *Journal of Power Source*, 2018, 390: 278-285.

作者简介:

郑见杰(1988-),男,硕士研究生,工程师,主要研究方向:空间用高比能、长寿命锂离子电池设计和电池失效机理分析。

通讯地址:天津市西青区高新区海泰华科七路6号(300384)

电话:(022)23959675

E-mail: zj20081427@163.com

刘治钢(1982-),男,博士,研究员,主要研究方向:航天器电源系统设计、新型空间电源技术。本文通讯作者。

通讯地址:海淀区友谊路104号院(100094);

电话:010-68745490;

E-mail: bitlzhg@163.com

On Orbit Management Strategy of Lithium Ion Batteries for Deep Space Exploration

ZHENG Jianjie¹, DU Yuan¹, WANG Weina¹, LUO Guangqiu¹, LIU Zhigang²

(1. Tianjin Space Power Technology Co., Ltd, Tianjin 300384, China; 2. Beijing Institute of Spacecraft System Engineering, Beijing 100094, China)

Abstract: During the lifetime of Deep space detectors and GEO satellites, the batteries work occasionally and are kept in storage most of the time. The battery capacity would continuously decrease as the result of side reaction during storage. Through dV/dQ curve, EIS and cell disassemble analysis, the active Li loss is the main reason for capacity degradation. When the cell is stored at 100%SoC, the electrolyte decomposition on the cathode would cause the R_{SEI} and R_{CR} of cathode increasing significantly. To prevent the battery over discharge and reduce the irreversible capacity lost, the battery should be kept around 20%SoC and be charged regularly.

Keywords: lithium ion batteries; calendar life; reversible capacity degradation

Highlights:

- The storage management strategy of lithium ion for deep space exploration is studied.
- Active Li loss is the main reason for capacity degradation of lithium ion batteries during storage.
- It is proposed that lithium ion batteries for deep space exploration should be kept at 20% SoC during storage.

[责任编辑: 杨晓燕, 英文审校: 朱恬]