

动力锂电池系统运行环境条件对其性能影响的研究

廖成龙 王刘涛 王健雁 凌 泽

(国家客车质量监督检验中心,重庆 401122)

摘 要 压力、温度和湿度均会影响动力电池系统性能的发挥,环境条件的滥用更是会影响其安全性。所以应加强模组夹具的设计,使其在充放电过程中维持在合适的压力范围内,这能保持电芯的一致性以提升系统的循环寿命;电池系统也应充分考虑密封设计的耐久性,并对可能的水汽侵入做好防护,各种可靠性实验后也应进行气密性测试。这样才能应对电动汽车复杂多样的运行环境,给使用者带来良好的使用体验。

关键词 压力,锂离子软包电池,循环寿命,凝露,安全性

中图分类号 TQ152

文献标识码 A

文章编号:1006-3536(2020)07-0167-04

DOI:10.19817/j.cnki.issn 1006-3536.2020.07.038

Study on the influence of operating environment condition on the performance of REESS

Liao Chenglong Wang Liutao Wang Jianyan Ling Ze

(National Bus Quality Supervision & Inspection Center, Chongqing 401122)

Abstract Pressure, temperature and humidity will affect the performance of lithium battery power system (REESS), and the abuse of environmental conditions will even affect its safety. Therefore, the design of the module fixture should be strengthened so that it is maintained within a suitable pressure range during the charge and discharge process. This can maintain the consistency of the battery cells to improve the cycle life of the system. The battery system should also fully consider the durability of the seal design, and to protect against possible water vapor intrusion. Air tightness testing should also be performed after various reliability experiments. In this way, it can cope with the complex and diverse operating environment of electric vehicles and brought a good user experience to users.

Key words pressure, lithium-ion pouch cells, cycle life, condensation, safety

在国家的政策支持下,电动汽车产业发展迅猛,2018 年国内销量已突破 100 万辆,居全球第一。锂离子动力电池系统是电动汽车的核心部件,占电动汽车成本比例高,其安全性、使用寿命等问题不仅直接关乎消费者经济利益,极大地影响着消费者的使用体验,更关乎人民人身财产安全,也深刻影响着电动汽车产业的健康发展。

现行国家标准对于动力电池的性能,仅要求了新出厂电池的相关测试,但随着电动汽车推广范围的扩大,其面对的环境状况愈加复杂,如高温、低温、高湿、高海拔地区等,而锂离子电池在这些恶劣工况下的长时间使用均极可能影响其电性能和安全性。现行标准并无针对动力电池在这些复杂环境下长时间运行后的电性能和安全性要求^[1-4]。

锂离子电池主要由多孔结构的正极、负极、隔膜、电解液及外壳组成,多孔材料与电解液的接触面

具有多种固液界面,外加不可避免的副反应产气,都决定了其电化学性能必然受到外部压力的影响。软包锂离子电池与其他锂离子电池的最大不同在于外壳为铝塑复合膜材质,与内部卷芯紧密贴合,使得裸电芯能量密度高于硬壳动力电池,其比较突出的缺点是外壳结构强度有限,机械稳定性偏低,外部压力对其的影响更为显著。因此,应深入研究压力对软包锂离子电池性能的影响。

动力锂离子电池受充放电制度、温度等因素影响,导致固体电解质界面(SEI)膜的生长、活性物质的损失和隔膜孔隙的闭合等问题从而影响着循环寿命^[5],但有一个重要的因素一直未引起足够的重视,那就是压力对电池循环寿命的影响。目前也无相关标准,如 GB/T 31485—2015《电动汽车用动力蓄电池安全要求及试验方法》中的“低气压”项目,只考察锂离子电池在极端低气压下的安全性能,并无长期

基金项目:重庆市质量技术监督局科研项目(CQZJKY2017006)

作者简介:廖成龙(1988-),男,硕士,工程师,主要从事动力电池测试评价。

非常压运行后性能考核^[2]。

Mussa 等^[6]发现外部压力对于锂离子电池循环寿命的影响有个最佳值,即如果压力过小或者无压力会导致循环寿命的加速衰减。压力过大会引起隔膜弹性形变和黏弹性蠕变,隔膜闭孔阻碍锂离子传输,另外负极石墨的表面 SEI 膜被破坏,不断地消耗锂源重新生成 SEI 膜。他认为压力对初始容量基本没有影响,但对阻抗和循环寿命有显著影响。

邹舜章^[7]的研究认为压力太小或者无压力都会造成电池内阻有较大幅度的增加,若没有施加压力,极片与隔膜之间容易因为产生了气泡导致负极片表面出现析锂现象,副反应产生的气体会影响锂离子的传输路径,甚至可能导致局部电解液缺少,使锂离子运输通道中断,而导致析锂。合适的外部压力能将气体挤压至电池边缘,保持正负极材料与隔膜间的紧密贴合,防止空隙的产生,减少锂的析出。在电池模块设计中常常需要施加既能抑制析锂现象而又不会过大从而产生极片断裂的压力。

业界虽对外部机械压力对软包锂离子电池性能的影响进行了一定的研究,但低气压对性能影响的研究却极少。随着电动汽车运营海拔高度的增加,外部气压降低,大气压强的变化通过软包电池外壳传递到电芯内部结构上,从而影响了软包电池的性能。

现有研究表明能够充分发挥锂离子电池性能的工作范围在 0~40℃ 之间,高于 40℃ 使用和存储,均会导致其寿命的加速衰减,安全性也会下降^[8-9];低温充放电时不仅因为内阻的增加,导致电池的能量输出降低,低温充电更会使得负极锂支晶析出,严重影响锂离子电池的循环寿命,更有严重的安全隐患^[10]。过高或者过低温度均对锂离子电池有着不利的影响^[11],在动力电池领域,可通过电池系统温控系统的设计予以控制。本研究考察了压力和温湿度对锂离子电池性能的影响。

1 实验部分

1.1 样品

锂离子电池为叠片式软包电池,正极材料为镍钴锰三元材料,额定容量 24.0Ah,额定电压 3.7V,尺寸为 5.2mm×210.0mm×250.0mm,质量 470g。

1.2 实验方法

两组电芯分别在 25℃、常压和 25℃、60000Pa (等效海拔 4000m) 下进行标准循环寿命测试,每间隔 50 次进行一次相关性能测试。

标准循环寿命测试:以 1C(24A) 恒流放电至电压为 3.0V,静置 1h;然后以 1C 恒流恒压充电至 4.2V,直至电流小于 1.2A,静置 1h;按以上步骤进行循环。

直流内阻测试:以 1C 恒流恒压充电至 4.2V,直至电流小于 1.2A,静置 1h;电池以 1C(24A) 恒流放电至 50% 荷电状态(SOC),静置 30min,2C(48A) 放电 10s,计算直流内阻。

厚度测试:电池的两个侧边各取上中下 3 个点,共 6 个点用游标卡尺测量其厚度,取平均值为此电池的厚度。

过充电测试:将充满电的电池在防爆箱中以 1C(24A) 进行恒流充电,保护电压设置为 6.3V^[2]。

短路测试:将充满电的电池在防爆箱中进行短路实验,外阻小于 5mΩ^[2]。

针刺测试:用直径为 φ5mm 的钢针,以 25mm/s 的速度贯穿充满电的电池^[2]。

2 结果与讨论

2.1 压力对锂离子电池性能的影响

各取 2 个电芯分别在 25℃、常压和 25℃、60000Pa 下,标准循环测试 200 个循环后,所得相关数据取平均值列于表 1。由表 1 可见,软包锂离子电池在标准压力下循环 200 次后,容量衰减不大,但在 60000Pa 压力下循环 100 次后,容量衰减程度已和常压下有明显区别了,200 次循环后,容量只有初始容量的 92.4%。60000Pa 下循环的电池经过 200 次循环后的内阻和厚度也和常压下循环的电池有了明显的区别。

表 1 不同压力下循环测试结果

循环次数	1	50	100	150	200
常压循环电池容量/Ah	25.35	25.32	25.23	25.15	25.02
60000Pa 循环电池容量/Ah	25.11	25.12	24.52	23.47	23.21
常压循环电池内阻/mΩ	3.452	3.96	4.21	4.52	5.63
60000Pa 循环电池内阻/mΩ	3.430	3.93	4.87	5.26	6.47
常压循环电池厚度/mm	5.22	5.28	5.30	5.42	5.48
60000Pa 循环电池厚度/mm	5.18	5.27	5.33	5.69	5.82

将新电芯,及在 25℃ 常压下、25℃ 60000Pa 下标准循环 100 次、200 次后的电芯进行过充、短路、针刺实验,所得结果列于表 2。由表 2 可见,软包锂离子电池在 60000Pa 下循环 100 次后,进行过充实验发生了起火,而常压下循环的电池未发生起火;电池在 60000Pa 下循环 200 次后的短路和针刺实验也

发生了起火,而常压下循环的电池未发生起火。实验结果表明低气压导致了软包锂离子电池安全性能的下降。

表 2 不同压力下循环后的安全测试结果

循环次数	1	100	200
常压循环电池过充试验	未起火	未起火	起火
60000Pa 循环过充试验	未起火	起火	起火
常压循环电池短路试验	未起火	未起火	未起火
60000Pa 循环短路试验	未起火	未起火	起火
常压循环电池针刺试验	未起火	未起火	未起火
60000Pa 循环针刺试验	未起火	未起火	起火

对常压和 60000Pa 下循环 200 次后的电池进行拆解对比,结果见图 1。由图可见,高海拔条件下循环 200 次后的电芯有明显的析锂现象。

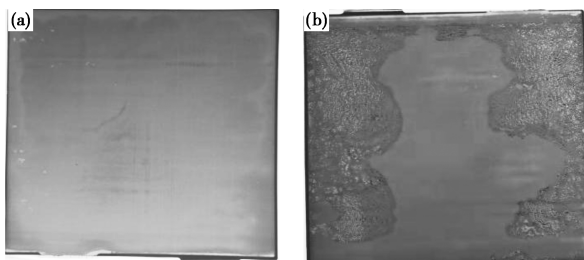


图 1 常压(a)和 60000Pa(b)下循环 200 次后电池拆解对比图

因此,低气压条件通过影响电芯内部结构应力,导致电芯内部各处电解液浸润程度、电导率、电流分布等的变化,使局部析锂,导致电性能下降,热稳定性也降低,影响其安全性^[12-13]。

综上,低气压或外部未施加压力,极片和隔膜因为电解液浸润程度受影响而导致负极片析锂,使得循环寿命下降;而压力过大,会发生隔膜闭孔、活性材料颗粒破裂、负极片断裂等现象,使得循环寿命的衰减更加迅速。因为充放电过程中膨胀压力的不同,锂电池内部产生差异,随着时间的推移,电芯差异变大,影响系统的性能输出。恰当的软包锂电池约束设计,不仅能够使锂离子传输通道均匀分布,减少活性锂的损失,还能减小锂浓度梯度,促进了锂离子在电解液中的传输扩散,从而提升循环寿命。研究表明,采用弹簧结构^[7,14],或压缩片^[15]等方式,能使软包锂电池在充放电过程中维持在合适的压力范围内。

可以看到,除了充放电制度、温度,压力也对锂离子电池的循环寿命影响巨大,而目前相关标准^[1]中对循环寿命的考核均只提出了充放电制度和温度

的要求,并未提及外部压力。很显然,循环寿命测试采用带约束装置的标准化模组进行测试,更能体现出实际使用过程中电池运行的寿命水平。而高海拔条件下运营的电动汽车,其模组在低气压条件下,带约束装置进行循环寿命测试,更能考核其在高原环境状况下的运营状况。

2.2 温湿度对锂离子电池性能的影响

当气温快速升高,物体表面温度低于露点温度时,水蒸汽便会在其表面生成露珠;对于密闭产品,外部气温降低,使得外壳温度比内部空气温度低时,内部的水蒸汽便会在外壳内壁生成露珠^[16]。

中国国土面积广大,电动汽车运营过程中面临的气候条件复杂多样,其中典型如新疆等地昼夜温差大,西南河谷多山地区温湿度变化大,东北地区冬季室内外温差巨大等多种情况,使得动力电池包容易发生凝露现象。如 GB/T 31467.3—2015《电动汽车用锂离子动力蓄电池包和系统 第 3 部分:安全性要求与测试方法》中的“湿热循环”试验以及“温度冲击”试验^[4],能够考察电动汽车由干燥区域驶入高温高湿区域的情况,以及北方冬季由室外低温环境状态进入温暖室内的情况,这些温湿度条件的变化会使电池表面结霜凝露,从而对电池系统的电气设计进行了一定的考察。但由于试验针对新出厂电池包,而现在的动力电池包一般都有 IP67 以上防护等级设计,水汽无法短时间内进入电池包内部,也就无法考察其内部在凝露、高湿度情况下的设计合理性。

借助本单位国家客车质量监督检验中心这一平台,进行了大量的动力电池系统振动试验,发现数款电池包振动试验后都出现了气密性失效问题,原因有外壳变形、密封胶条位移、螺丝松动、防爆平衡阀松动等。电动汽车实车长时间运行后,也出现了类似的现象,这便会导致外部水蒸汽通过这些缝隙或者防爆平衡阀,日积月累地聚集于电池包内部,也有因为外壳冷凝水,或者车辆直接涉水,使得水直接从缝隙渗入电池包内部的,而一旦水汽进入,想要彻底烘干将其排出是很困难的。

如果电池包内部形成了高湿环境,会导致锂离子电池外壳及正负极的腐蚀。将软包、方形铝壳和钢壳圆柱这 3 种不同外壳材质的电池置于 95%相对湿度,40℃ 环境下 30d,发现均发生了锈蚀,钢壳圆柱正负极均有锈斑,方形铝壳电池正负极及外壳形成了氧化层,而软包电池遭受的腐蚀最为严重,铝塑复合膜的中间铝层被严重腐蚀,导致电池密封失效并漏液。

图 2 为软包锂电池高温高湿试验后的状态。由图可见,铝塑复合膜腐蚀严重。

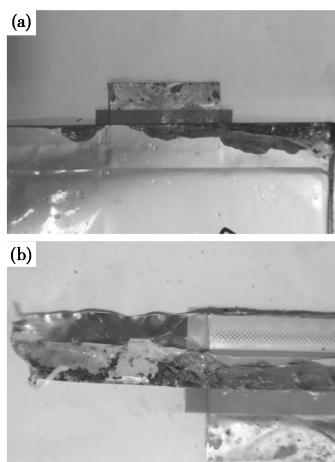


图 2 软包锂电池高温高湿试验后状态图

[(a)高温高湿试验后铝塑复合膜腐蚀状态;

(b)铝塑复合膜拆解后状态]

当水蒸汽积累到一定程度后,外部温度的急剧变化会导致电池包外壳内部生成凝露,而冷凝水的蓄积、滴落极有可能导致绝缘失效、短路、击穿、锈蚀,甚至更严重的产氢产氧,起火爆炸^[16-17]。

为了避免水汽侵入导致的不良影响,必须完善相关设计及测试方案,凝露的生成与所用材料、升降温速率、湿度息息相关,本课题组在进行电池包设计时有针对性,便能很好地控制住凝露的生成。首先,必须加强电池包的气密性设计,并在振动等相关试验后追加气密性测试以验证设计的有效性;其次,应在电池包内壁敷设保温材料,这可有效地避免外界温度变化对箱体内部产生影响;最后,应当加强金属部位,尤其是带电金属部位,以及软包电池铝塑复合膜切割面的防护,以避免水汽侵入或凝露生成后发生危险状况。另外,也可探索在电池管理系统(BMS)中加入湿度预警或除湿功能,对使用者及时发出维修信号。

3 结论

综上,压力、温度和湿度这些气候条件的变化均会影响动力电池系统性能的发挥,严重者更有可能影响其安全性。为了避免以上情况,应加强模组夹具的设计,使各个电芯维持在最佳压力下,以实现各电芯循环寿命的最大化;前期的开发测试,也应以模组带夹具状态,在模拟运营范围气候条件下进行循环寿命的测试。电池系统的设计也应充分考虑密封设计的可靠性,以及水汽侵入后的安全问题,开发测

试阶段应在相关可靠性测试后进行气密性测试。最后,应完善预警功能,以维护使用者的财产和生命安全。

参考文献

- [1] 中国电子科技集团公司第十八研究所.GB/T 31484—2015.电动汽车用动力蓄电池循环寿命要求及试验方法[S].北京:中国标准出版社,2015:4.
- [2] 中国汽车技术研究中心.GB/T 31485—2015.电动汽车用动力蓄电池安全要求及试验方法[S].北京:中国标准出版社,2015:6-8.
- [3] 中国汽车技术研究中心.GB/T 31486—2015.电动汽车用动力蓄电池电性能要求及试验方法[S].北京:中国标准出版社,2015:4-7.
- [4] 中国汽车技术研究中心.GB/T 31467.3—2015.电动汽车用锂离子动力电池包和系统 第 3 部分:安全性要求及测试方法[S].北京:中国标准出版社,2015:9.
- [5] 宋文吉,陈永珍,吕杰,等.锂离子电池容量衰减机理研究进展[J].新能源进展,2016,4(5):364-372.
- [6] Mussa A S, Klett M, Göran L, et al. Effects of external pressure on the performance and ageing of single-layer lithium-ion pouch cells[J]. Journal of Power Sources, 2018, 385: 18-26.
- [7] 邹舜章.压力对软包锂离子电池性能的影响及对策研究[D].长沙:湖南大学,2017.
- [8] 黄海江.锂离子电池安全性研究及影响因素分析[D].上海:中国科学院上海微系统与信息技术研究所,2005.
- [9] 张磊.锂离子电池安全性影响因素研究[D].秦皇岛:燕山大学,2012.
- [10] 王绥军,傅凯,官亦标,等.软包磷酸铁锂电池低温热安全性能研究[J].储能科学与技术,2016,5(2):204-209.
- [11] 任东生,冯旭宁,韩雪冰,等.锂离子电池全生命周期安全性演变研究进展[J].储能科学与技术,2018,7(6):957-966.
- [12] Grandjean T, Barai A, Hosseinzadeh E, et al. Large format lithium ion pouch cell full thermal characterisation for improved electric vehicle thermal management[J]. Journal of Power Sources, 2017, 359: 215-225.
- [13] Hendricks C, Williard N, Mathew S, et al. A failure modes, mechanisms, and effects analysis (FMMEA) of lithium-ion batteries[J]. Journal of Power Sources, 2015, 297: 113-120.
- [14] Martin W, Jörg K, Drik U S. Investigation of the influence of different bracing of automotive pouch cells on cyclic lifetime and impedance spectra[J]. Journal of Energy Storage, 2019, 21: 149-155.
- [15] Choi Y H, Lim H K, Seo J H, et al. Development of standardized battery pack for next generation PHEVs in considering the effect of external pressure on lithium-ion pouch cells[J]. SAE Int J Alt Power, 2018, 7(3): 195-205.
- [16] 李颖,杨喜存,单军勇.低温环境试验条件恢复的防凝露问题[J].装备环境工程,2013,10(5):112-115.
- [17] 仲文锦.凝露造成高低压开关柜的故障分析[J].装备制造技术,2017(1):186-194.

收稿日期:2019-12-05

修回日期:2020-05-05