

钴酸锂电池低温特性和针刺安全性能研究

钱广俊¹, 郑岳久¹, 卢兰光², 孙跃东¹, 韩雪冰²

(1. 上海理工大学 机械工程学院, 上海 200093; 2. 清华大学 车辆与运载学院, 北京 100084)

摘要: 以低温下工作的钴酸锂(LCO)电池为研究对象, 通过实验研究其在低温下的特性和热失控温度变化情况。首先, 通过不同温度下的容量测试, 对比了-30℃时三元锂离子电池与LCO电池的容量保持率, 结果表明, LCO电池在-30℃低温放电容量保持率几乎达到三元锂离子电池的2倍; 其次, 利用混合功率脉冲特性测试得到了不同温度下电池的内阻; 接着, 对低温下LCO电池电化学阻抗进行测试, 结果表明, -10, -20, -30℃时的电荷转移阻抗较0℃时分别增加了180%, 702%, 2400%; 最后, 对LCO进行针刺热失控实验, 结果表明, 钢针刺破电池背面后, 电池表面最高温度不超过530℃, 伴有少量火星, 很快产生大量烟雾, 并没有发生着火的现象。

关键词: 钴酸锂电池; 容量保持率; 电荷转移阻抗; 针刺实验

中图分类号: TM 912 **文献标志码:** A

Research on low temperature characteristics and pinning safety performance of lithium cobalt oxide batteries

QIAN Guangjun¹, ZHENG Yuejiu¹, LU Languang², SUN Yuedong¹, HAN Xuebing²

(1. College of Mechanical Engineering, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China; 2. School of Vehicle and Mobility, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: This study is centered on exploring the characteristics of lithium cobalt oxide (LCO) batteries under low-temperature conditions and investigating the temperature fluctuations associated with thermal runaway events. Firstly, capacity tests were conducted at varying temperatures to compare the capacity retention rates of ternary lithium-ion batteries and LCO batteries at -30℃. These tests revealed that LCO batteries nearly doubled their discharge capacity in comparison to ternary lithium-ion batteries at this temperature. Secondly, the internal resistance of the batteries was obtained by using the mixed-power pulse characterization test at different temperatures. Then, testing was conducted on the electrochemical impedance of LCO batteries under low-temperature conditions, revealing that at -10℃, -20℃, and -30℃, the charge transfer impedance increases by 180%, 702%, and 2400%, respectively, compared to 0℃. Finally, a nail penetration experiment was executed on the LCO batteries and found

收稿日期: 2023-05-10

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(52177217); 北京市自然科学基金资助项目(3212031)

第一作者: 钱广俊(1992-), 男, 博士研究生. 研究方向: 锂离子电池电化学阻抗谱获取与分析.

E-mail: qianguangjun1227@126.com

通信作者: 孙跃东(1965-), 男, 教授. 研究方向: 锂离子电池系统管理. E-mail: syd@usst.edu.cn

that the maximum temperature of the battery surface was not more than 530 °C after a steel needle pierces the back of the battery, which was accompanied by a small amount of sparks. Subsequently, substantial smoke generation occurred without any indication of a fire event.

Keywords: *lithium cobalt oxide batteries; capacity retention; charge transfer impedance; nail penetration experiment*

钴酸锂(LCO)电池作为一种重要的锂离子电池类型,具有高能量密度、高电压平台、长循环寿命等优点^[1-2],常被用于各种军事、航空航天、安防及医疗等领域特殊设备的启动、通讯、应急备用^[3],是特种用途设备的重要组成部分。然而,对于需要在低温下工作的LCO电池,其循环使用寿命缩短的风险更加严重^[4],可能导致电池失效或造成不可预估的损失^[5-6]。因此,研究LCO电池的低温特性和安全性能具有非常重要的意义。

研究人员提出各种方法改善LCO正极材料的电化学性能^[7]、容量和循环性能^[8]。叶斌^[9]采用表面掺杂和包覆等改性策略,得到了兼具高电压和低温高性能的LCO电池。Shen等^[10]使用锂离子导体LiAlSiO₄进行表面改性,在4.55 V的充电截止电压下提高LCO的界面和结构稳定性,实现了良好的循环和倍率性能。然而上述研究只关注材料变化对电池部分性能的影响,并未进行全面的性能分析。为了进一步测试LCO电池更多的性能表现,冯莉原等^[11]以LCO电池为实验对象,分别进行了容量测试和不同倍率下的放电实验,并得到了电池的平衡电势曲线和不同的荷电状态SOC下的充放电欧姆内阻、极化内阻和总内阻。然而上述研究均在25 °C下进行,无法反映温度对电池性能的影响。而梁奇等^[12]以航空LCO电池为对象,通过实验研究其容量和充放电曲线在不同环境温度下的变化规律。结果表明,在环境温度高于20 °C时电池容量变化不明显,但在环境温度低于

0 °C时,电池容量将快速下降。此研究虽然得到了容量和充放电曲线在不同温度下的变化规律,但未对低温下电池阻抗变化规律及安全性能进行研究,无法全面评价LCO电池性能。

本文针对LCO电池低温特性和安全性能进行深入研究,包括容量测试、混合功率脉冲特性(HPPC)测试、电化学阻抗谱(EIS)测试和针刺测试等,重点分析低温LCO电池阻抗演化规律和热失控温度变化。本研究为LCO电池的优化设计和应用提供重要参考,为特定应用领域的合理使用提供技术支持。

1 实验

1.1 实验对象与设备

实验以某款LCO电池为主要实验对象,三元(LiNi_xCo_yMn_{1-x-y}O₂, NCM)锂离子电池作为对比,具体参数如表1所示。

实验设备包括:温箱,采用重庆哈丁环境试验仪器厂生产的HLT4型温箱(双层式),温度范围为-40~150 °C,温度波动小于±0.5 °C,温度均匀度小于2 °C;电化学工作站,采用瑞士Metrohm Autolab公司生产的PGSTAT302N(含FRA32M阻抗模块)型电化学工作站;电池充放电设备,采用新威公司生产的电池充放电设备,型号为CT4008-5V/12A;卧式针刺穿透系统,采用中国广东生产的卧式针刺穿透系统,型号为DAMSION, DMA-

表 1 电池参数
Tab.1 Parameters of batteries

项目	LCO	NCM
几何尺寸(长×宽×高)/mm	118×60×12.5	115×40×11
标称容量/(A·h)	8	5
正/负极材料	LCO/石墨	三元材料/石墨
25 °C工作电压/V	2.5~4.2	2.5~4.2
质量/g	180	132

ZC。

1.2 容量测试

为了对比常温与低温下 LCO 电池充放电性能, 设计了-30, 0, 25 ℃ 这 3 个温度进行容量测试, 按照图 1 所示的流程图进行实验。 C 为放电速率。

实验平台如图 2 所示。以第 1, 2, 3 次循环中测得的放电容量的平均值作为电池当前温度下的标准容量。

1.3 HPPC 测试

HPPC 测试是一种对锂离子电池进行测试的标准化方法, 其作用是通过对电池进行一系列脉冲电流和电压测试, 来评估锂离子电池的性能和状态。为了对比常温与低温电池直流内阻的情况, 设计了 25 ℃ 和 0 ℃ 这 2 个温度进行实验, 具体步骤为:

- a. 将电池放在 25 ℃ 的温箱中, 搁置 3 h;

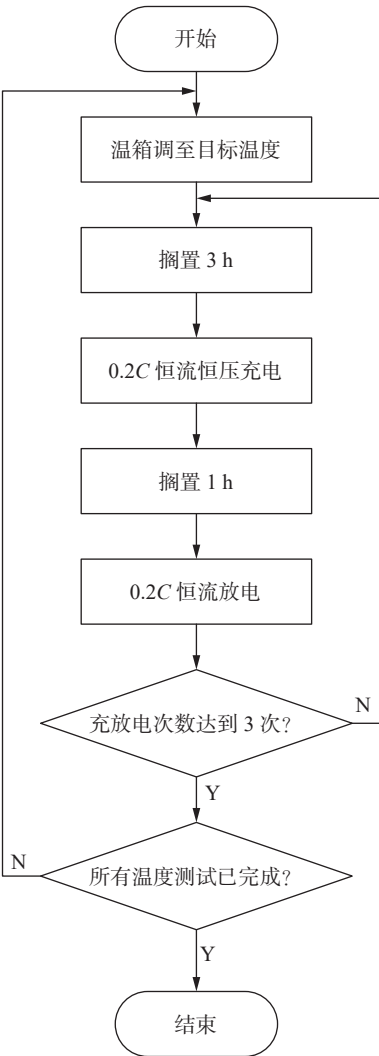


图 1 电池容量测试流程图

Fig. 1 Flow chart of the battery capacity test

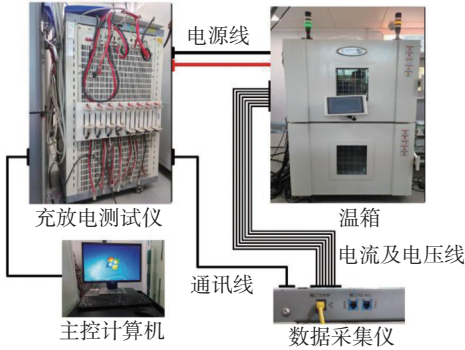


图 2 电池实验平台

Fig. 2 Platform of the battery experiment

- b. 以 $0.2C$ 大小的电流恒流恒压将电池充满;
- c. 使用 $1C$ 电流放电, 放出标准容量 10% 的电量;
- d. 静置 1 h;
- e. 以 $1C$ 恒流放电 10 s, 随后搁置 40 s, 以 $1C$ 恒流放电 10 s, 充电 10 s;
- f. 重复步骤 c—e, 直到 SOC 为 0.1;
- g. 将电池以 $1C$ 恒流放电至 SOC 为 0;
- h. 搁置 1 h;
- i. 重复步骤 a—b 后, 在温箱中搁置 3 h;
- j. 调整温箱温度为 0 ℃, 搁置 3 h;
- k. 重复步骤 c—h.

1.4 EIS 测试

为了进一步探究低温下 LCO 电池电化学阻抗随温度的变化, 设计了-30, -20, -10, 0 ℃ 这 4 个温度, EIS 测试平台如图 3 所示。实验步骤如下:

- a. 在 EIS 测试之前需要进行标准容量测试, 获取电池在 25 ℃ 下的容量;
- b. 保证容量测试完之后电池为满电状态, 并在相应的温度下静置 3 h;
- c. 在相应的温度下进行 EIS 测试;
- d. 保证不同温度 EIS 测试都已完成;
- e. 在 25 ℃ 下静置 3 h 之后, 放电至 SOC 为 0.1;

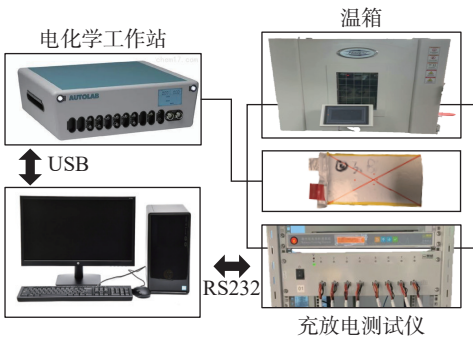


图 3 EIS 测试平台

Fig. 3 EIS test platform

f. 重复 b—e 步骤，直到电池 SOC 为 0 结束。

1.5 针刺测试

实验目的是测试电池的安全性和稳定性，特别是在遭受外部损伤或意外情况下是否会发生短路、起火或爆炸等危险情况。通过在电池正负极表面制造针孔，以模拟电池在使用中可能遇到的物理损伤或内部缺陷，例如，电极之间的短路或内部电解液泄漏等情况。在进行针刺实验时，需要观察电池的电压、温度，是否发生爆炸、火灾或释放有毒气体等情况。实验步骤如下：

- a. 在进行测试之前保证电池为满电状态；
- b. 准备 K 型热电偶，确定温度测量位置并固定，具体位置如图 4(a) 所示；

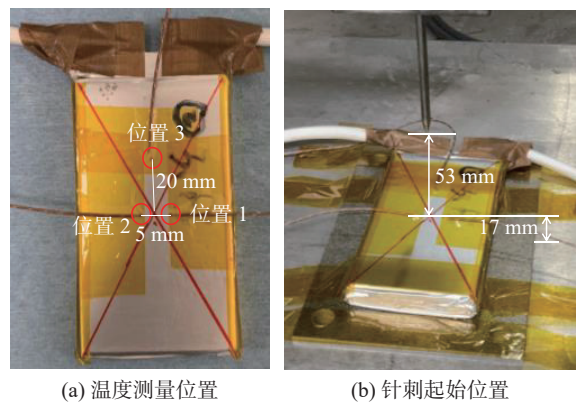


图 4 电池测量位置
Fig.4 Battery measurement position

- c. 将电池放在实验台上，调整钢针位置，如图 4(b) 所示；
- d. 连接正负极监测电压；
- e. 在合适位置放置高速摄像机；
- f. 调整设备参数，钢针直径采用 4 mm，钢针的移动速度为 10 mm/s；
- g. 人员撤至安全距离，启动设备。

2 结果与分析

2.1 容量测试结果分析

为了保证测试结果的可信性，设置了 2 块电池 1[#]和 2[#]互为对照组。这里取 1[#]电池的测试结果分析。图 5 为 -30, 0, 25 ℃ 这 3 个温度充放电电压曲线，可以得出结论：a. 0 ℃ 和 25 ℃ 下电池充放电曲线整体形状一致；b. -30 ℃ 下电池充放电曲线有较大极化，充放电窗口明显变窄；c. 0 ℃ 和 25 ℃ 时电池极化几乎相同；d. 温度为 -30 ℃

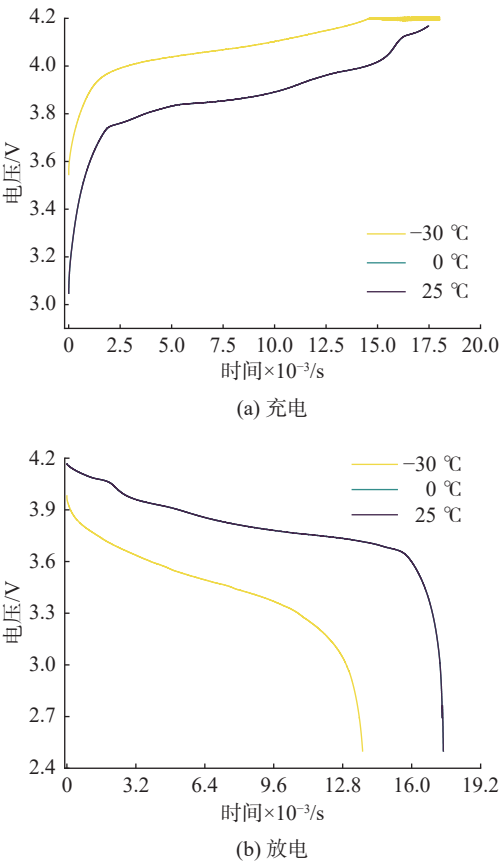


图 5 电池充放电电压曲线

Fig. 5 Voltage curve of the battery in the charge/discharge cycling

时，电池的极化变大。

图 6 是以 3 次放电容量均值作为该温度下的容量。若以 25 ℃ 时 3 次放电容量为电池标准容量，0 ℃ 时，1[#]电池容量减少 3.1%，2[#]电池容量减少 1.63%；-30 ℃ 时，1[#]电池容量减少 24.64%，2[#]电池容量减少 24.78%。

为了更加直观地与 NCM 电池低温放电容量作对比，在 -30 ℃ 对 NCM 电池使用相同的测试步骤进行充放电实验，并使用容量保持率与电压的变化曲线来作对比，如图 7 所示。可以得出结论：a. LCO 电池在 0 ℃ 和 25 ℃ 时充放电容量保持率基本一致；b. LCO 电池在 -30 ℃ 低温时有接近 80% 的容量保持率；c. NCM 电池在 -30 ℃ 时只有 40% 左右的容量保持率；d. 同样的放电倍率下，LCO 电池在 -30 ℃ 低温时放电容量保持率几乎达到 NCM 电池的 2 倍；e. LCO 电池在 -30 ℃ 时放电容量保持率变化更加平缓，整体曲线形状与 0 ℃ 和 25 ℃ 时相似；f. NCM 电池在 -30 ℃ 时放电容量保持率变化更大。

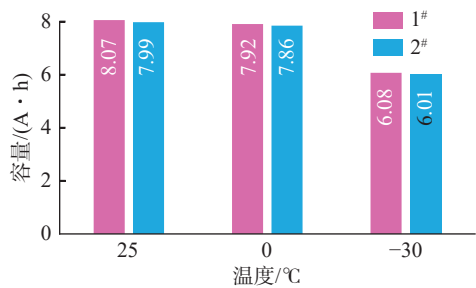


图 6 不同温度下单体放电容量

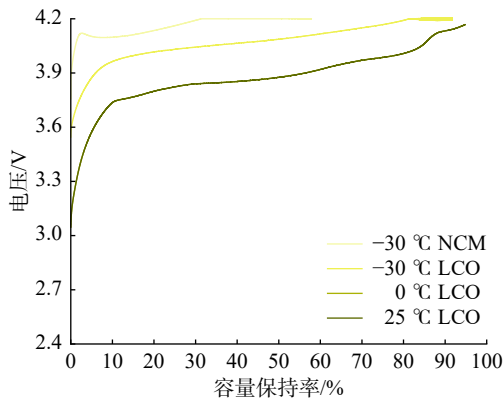
Fig. 6 Discharge capacity of the cell at different temperatures

2.2 HPPC 测试结果分析

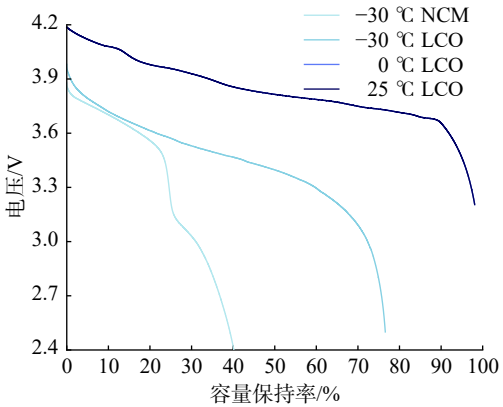
通过容量测试发现 LCO 电池在 0 °C 和 25 °C 时充放电曲线相似, 3 次放电的平均容量在 0 °C 和 25 °C 时差别不大, 而在-30 °C 时存在较大差别。因此, 为进一步评估 LCO 电池的动态响应和

稳态性能, 确定电池的内阻、开路电压 OCV 、放电曲线等特性参数。同时, 考虑到低温下高 SOC 区间进行充放电脉冲时很容易达到电压截止上限, 导致高 SOC 区间数据收集不完整, 因此, HPPC 测试只关注 0 °C 和 25 °C。

图 8 为 0 °C 和 25 °C 的 HPPC 测试结果。以 1[#] 电池为例, 可以得出结论: a. 0 °C 和 25 °C 时 LCO 电池 $SOC-OCV$ 线性程度较大, 仅部分 SOC 对应的 OCV 有差别, 如图 8(a) 所示; b. 0 °C 和 25 °C 时 LCO 电池在低 SOC 区间 (0.1~0.2) 充放电内阻较大, 其他 SOC 区间 (0.2~1.0) 变化很小, 如图 8(b) 所示; c. 0 °C 和 25 °C 时 LCO 电池 30 s 内阻比 10 s 和 1 s 的充放电内阻要大; d. 不管是 1, 10 s, 还是 30 s, 充放电内阻 0 °C 时都比 25 °C 时大。



(a) 充电电压与容量保持率



(b) 放电电压与容量保持率

图 7 不同电池不同温度充放电电压与容量保持率

Fig. 7 Charge/discharge voltage and capacity retention of batteries at different temperatures

2.3 EIS 测试结果分析

2.3.1 EIS 结果

HPPC 测试结果表明, LCO 电池 0 °C 时充放电内阻整体都比 25 °C 大, 但差别也比较小。为了进一步探究低温下 LCO 电池阻抗特性, 同时避开低温下 HPPC 测试方法失效的问题, 采用了精度更高的 EIS 测试。

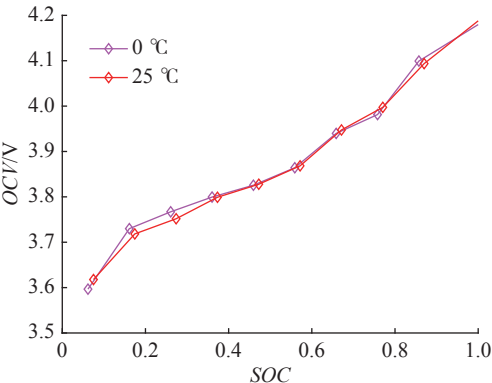
固定电池 SOC 为 0.5, 排除 SOC 对阻抗的影响。图 9 为 LCO 电池在 SOC 为 0.5 时电池阻抗随温度变化的情况, Z' 为实部, Z'' 为虚部。可以得出结论: a. 随着温度的降低, 扩散的斜直线越来越不明显, 如图 9(a) 所示; b. 曲线与实轴的交点随温度的降低逐渐右移, 如图 9(a) 局部放大图所示; c. 半圆弧随温度的降低而增大, 如图 9(b)

所示。

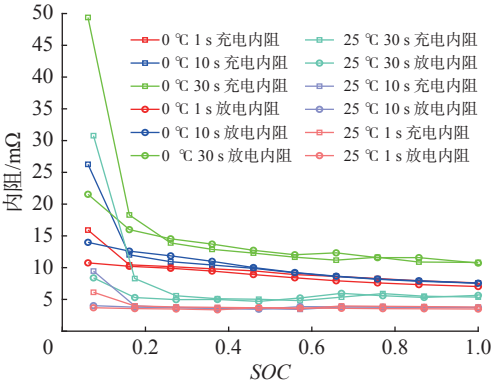
2.3.2 DRT 阻抗分离

为了更进一步地分离半圆弧中存在的阻抗信息, 使用弛豫时间分布 (DRT) 方法对 LCO 电池的阻抗谱数据进行分析, 对内部反应过程进行分离。DRT 方法可视为一种无模型方法, 其无需特定的模型假设, 适合对电池的极化过程进行分析。DRT 方法是将具有弥散特性的系统阻抗响应使用无穷多个无穷小的微分电阻与电容并联环节来进行表达。通过对阻抗数据进行 DRT 计算, 可以获取相应极化内阻在时间常数 τ 上的密度分布 γ 。通过对电池的极化内阻密度分布进行分析, 可以分离并辨识出相应的极化过程。

图 10 是 SOC 为 0.5 时电池阻抗 DRT 随温度变



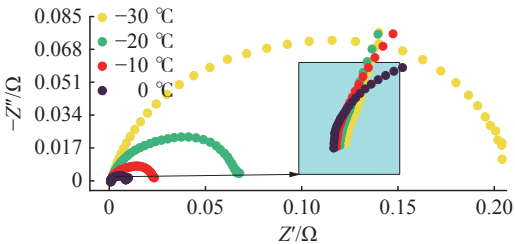
(a) 1#电池不同温度放电 OCV-SOC



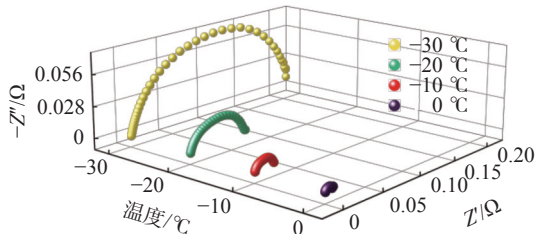
(b) 1# 电池不同温度充放电内阻

图 8 不同温度 HPPC 测试结果

Fig. 8 HPPC test results at different temperatures



(a) 二维



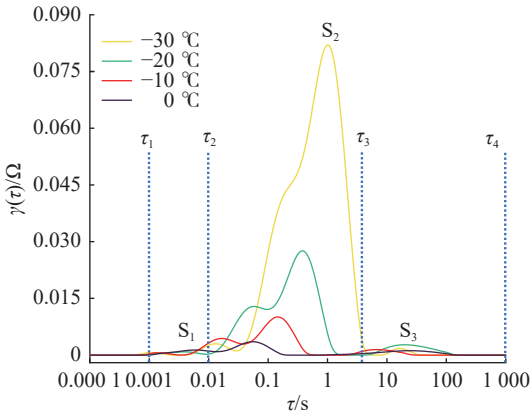
(b) 三维

图 9 SOC 为 0.5 时电池阻抗随温度变化情况

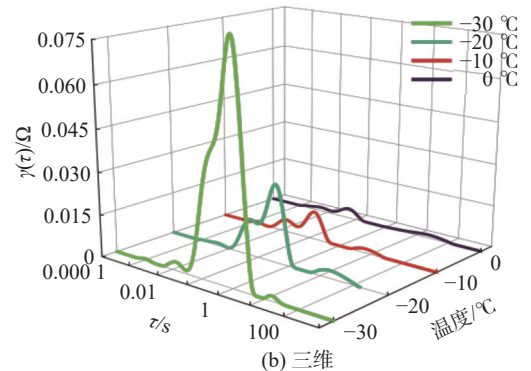
Fig. 9 Variation of battery impedance with different temperatures at SOC of 0.5

化的情况。从图 10(a) 中可知，整个极化内阻的分布可分 3 个区域，分别标为 S_1 ， S_2 ， S_3 。 S_1 ， S_2 ，

S_3 有不同程度的温度依赖性。特别在低温时， S_2 会发生迅速增长。而所有过程中，仅电荷转移反应与温度高度相关。此外， S_2 所对应的时间常数处于 $0.01\sim5$ s 之间，故 S_2 对应于中频阻抗特性，而 S_3 对应于低频阻抗特性。而 S_1 所对应的时间常数处于 $0.001\sim0.01$ s 之间，据此可判定 S_1 对应高频阻抗特性，这与锂离子通过活性材料颗粒表面绝缘层的扩散迁移有关。结合图 10(b) 可得出结论：a. 高频阻抗信息很少；b. 低频阻抗信息很少。因此，为了能定量地描述高频、中频和低频随温度的变化情况，需要使用等效电路进行拟合。



(a) 二维



(b) 三维

图 10 SOC 为 0.5 时电池阻抗 DRT 随温度变化情况

Fig.10 Variation of cell impedance DRT with different temperatures at SOC of 0.5

2.3.3 等效电路拟合

EIS 通常由 1 个或 2 个半圆弧加 1 条斜直线组成。图 11 为锂离子电池典型的阻抗谱奈氏图，分为 5 个区域：

- a. 超高频区域，与锂离子通过隔膜和电解液、电子通过导线等有关的内阻。其中，与实轴的交点为欧姆内阻，用 R_s 表示；
- b. 高频区域，与锂离子穿过固体电解质膜有

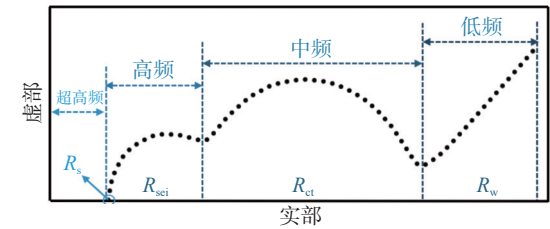


图 11 锂离子电池典型 EIS

Fig. 11 Typical EIS for lithium-ion batteries

关的一个半圆弧，用 R_{sei} 表示；

c. 中频区域，与锂离子在电极或电解液界面上的电荷转移过程相关的一个半圆弧，用 R_{ct} 表示电荷转移阻抗；

d. 低频区域，表示锂离子在活性材料颗粒内部固相扩散的过程，用 Warburg 阻抗 R_w 来表示。

在实际电池中，用常相位角元件 CPE 代替双电层电容，充分反映了电极界面双电层偏离理想电容的性质。如图 9(a) 所示，在低温 -30 ， -20 ， -10 $^{\circ}\text{C}$ 时，并不能观察到表征述扩散的 Warburg 阻抗。因此，在不考虑扩散阻抗的情况下，建立的等效电路模型如图 12 所示。

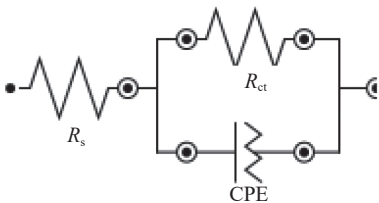
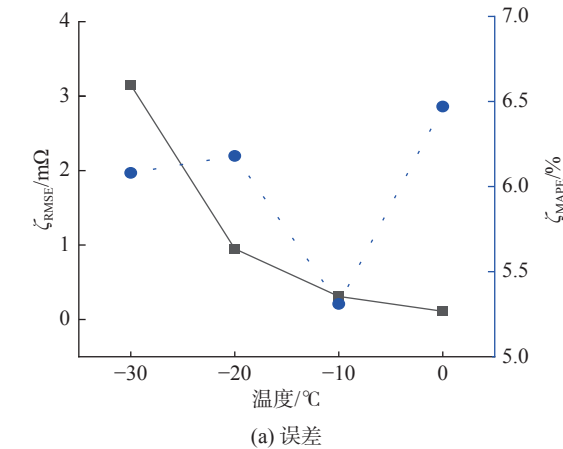


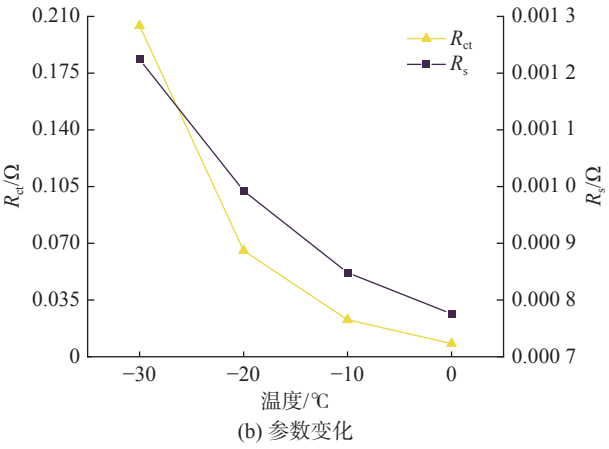
图 12 等效电路模型

Fig.12 Equivalent circuit model

使用专业软件 Zview 进行等效电路模型拟合，得到电池在 SOC 为 0.5 时不同温度的参数值及误差如表 2 所示，拟合参数随温度的变化情况



(a) 误差



(b) 参数变化

图 13 拟合参数和误差随温度的变化情况

Fig.13 Variation of fitting parameters and errors with different temperatures

表 2 等效电路拟合参数及误差

Tab.2 Fitting parameters and errors for the equivalent circuit

温度/ $^{\circ}\text{C}$	$\zeta_{\text{RMSE}}/\text{m}\Omega$	$\zeta_{\text{MAPE}}/\%$	R_s/Ω	R_{ct}/Ω
0	0.11	6.47	0.000 775 78	0.008 169 8
-10	0.31	5.31	0.000 848 15	0.022 843 0
-20	0.95	6.18	0.000 992 60	0.065 491 0
-30	3.15	6.08	0.001 224 30	0.204 220 0

如图 13 所示。

为了进一步评估模型的拟合效果，计算了在频率范围内实验数据与拟合数据的均方根误差 ζ_{RMSE} 和绝对百分误差 ζ_{MAPE} 。 ζ_{RMSE} 的定义式为：

$$\zeta_{\text{RMSE}} = \sqrt{\frac{\sum_{k=1}^K \{ [Z'_e(i) - Z'_c(i, \alpha)]^2 + [Z''_e(i) - Z''_c(i, \alpha)]^2 \}}{2K}}$$

ζ_{MAPE} 的定义式为：

$$\zeta_{\text{MAPE}}(\%) =$$

$$\frac{100}{2K} \sum_{k=1}^K \left[\left| \frac{Z'_e(i) - Z'_c(i, \alpha)}{Z'_e(i)} \right| + \left| \frac{Z''_e(i) - Z''_c(i, \alpha)}{Z''_e(i)} \right| \right]$$

式中： K 为频率的数目； i 为所测量的频率点； $Z'_e(i)$ 和 $Z''_e(i)$ ， $Z'_c(i, \alpha)$ 和 $Z''_c(i, \alpha)$ 分别为实验和拟合数据实部和虚部； α 是通过 Zview 拟合得到的参数。

需要说明的是，电池在 -30 $^{\circ}\text{C}$ 下 ζ_{RMSE} 变大的主要原因是阻抗变大，特别是电荷转移阻抗，因此，很小的实部与虚部的变化都会带来大的误差。结合表 2 与图 13 可以得出结论：a. R_s 和 R_{ct} 都与温度有关，随温度的降低而升高；b. R_s 随温度变化的改变量小， R_{ct} 随温度变化的改变量大；c. -10 ， -20 ， -30 $^{\circ}\text{C}$ 时 R_s 较 0 $^{\circ}\text{C}$ 分别增加 9.33%，27.95%

和 57.26%；d. -10, -20, -30 ℃ 时 R_{ct} 较 0 ℃ 分别增加了 180%, 702%, 2400%。由上述结论可知，LCO 电池的低温电化学性能衰减主要由电荷转移阻抗变大导致。

2.4 针刺测试结果分析

针刺测试是一种常用的电池安全性能评估方法，它可以模拟电池内部发生短路的极端情况。该测试方法将针刺垂直插入电池的正负极片中，形成短路，导致电池内部的能量在短时间内被快速释放，从而引发电池温度的急剧升高。在动力电池的应用场景中，存在外部异物刺入电池内部导致内短路的风险，因此，针刺测试对于电池的安全性评估具有重要意义。

针刺触发热失控的过程可分为 4 个阶段。首先，在针刺开始时，电池电压下降，由于过大的短路电流导致局部区域产生巨大的焦耳热。随后，温度迅速上升，引发电池中热稳性较差的固体电解质膜和负极材料 Li_xC 的分解释放热。接着，随着温度的进一步升高，热量瞬间激增至一定温度阈值时，会触发电池正极材料和电解液的分解失效放热，进一步加剧温度的升高。最终，温度达到最高点，并逐渐进入降温阶段。因此，针刺测试可以有效地评估电池的安全性能，并提供有益的参考信息，以指导电池的设计和制造。

如图 14 所示，位置 1 和位置 2 (距离为 5 mm) 安装的 K 型热电偶分别位于电池中心位置附近，用于观测针刺时电池中心温度变化，同时安装 2 个是为了防止电池短路之后中心产气膨胀会导致热电偶脱落；位置 3 热电偶布置在距离中心位置

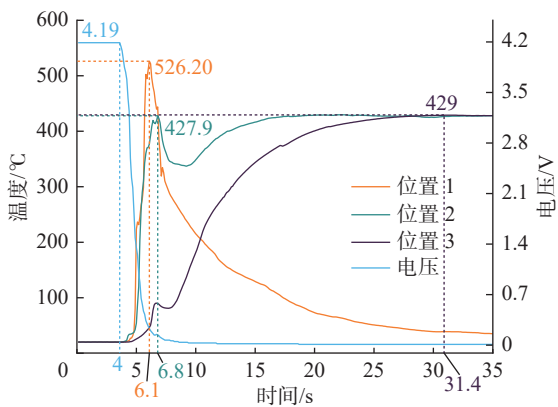


图 14 LCO 电池单体针刺实验温度和电压变化曲线

Fig. 14 Temperature and voltage variations of the LCO cell in nail penetration experiments

正上方 20 mm 处，用于观测电池其他地方的温度变化和分布规律。针刺实验在卧式针刺穿透系统设备中进行，实验时电池 SOC 为 1。图 14 为 LCO 电池单体针刺实验温度和电压变化曲线。根据针刺速度及针刺起始位置计算，针开始接触到电池表面时间为 4 s 左右，此时电池电压在 4 s 之后开始下降。随着钢针的运动，电压在接下来的 1 s 内极速下降，同时接近中心的位置 1 和位置 2 的温度也快速上升，位置 3 由于离中心位置还有距离，温升稍有延迟。其中，电池厚度为 12 mm，挡板厚度为 5 mm。全部刺破电池时间为 6.5 s。由图 14 可知，位置 1, 2, 3 分别在实验开始第 6.1, 6.8, 31.4 s 到达温度峰值。需要说明的是，位置 1 由于刺破电池后产气膨胀导致温度采集脱落，电压也在针刺实验 6.8 s 之后变为 0 V 左右。

图 15 为 LCO 电池单体针刺实验不同阶段的图

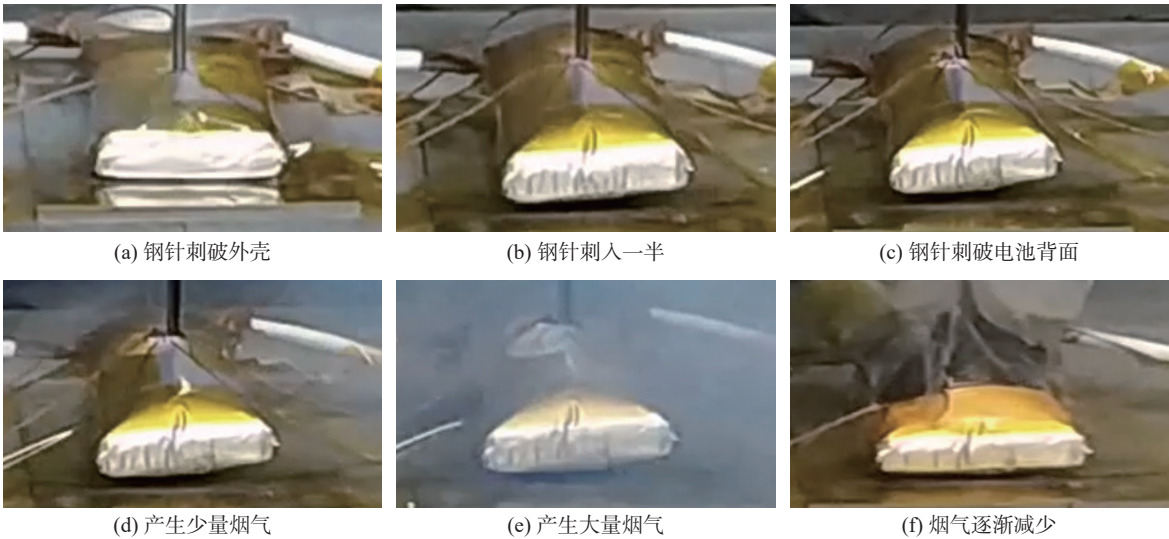


图 15 LCO 电池单体针刺实验不同阶段图像

Fig.15 Images of LCO cell in nail penetration experiments at different stages

像。钢针刺进去的瞬间, 电池膨胀产生少量火星和烟雾, 并没有着火现象。钢针刺破电池背面后, 伴有少量火星, 很快产生大量烟雾。整个过程持续时间很短, 大约 1.2 s 左右。相较于 NCM

电池, 产生的烟雾较多, 但并没有发生着火的现象。

单体针刺后的残骸如图 16 所示, 可以观察到明显的膨胀痕迹, 对应图 15 中产气鼓胀的表现。之后产生高温并伴有大量烟雾, 电池整体都变黑。



(a) 电池残骸正面



(b) 电池残骸侧面

图 16 针刺实验结束电池残骸

Fig.16 Remains of the battery at the end of the nail penetration experiment

3 结 论

通过不同温度下的 LCO 电池容量测试、HPPC 测试、EIS 测试和针刺测试, 重点分析了 LCO 电池的低温特性和热失控温度变化情况, 得到如下结论: a. LCO 电池在 0 °C 和 25 °C 充放电容量保持率基本一致, 但在同样的放电倍率下, LCO 电池在 -30 °C 低温放电容量保持率几乎达到 NCM 电池的 2 倍; b. 0 °C 和 25 °C 时 LCO 电池在低 SOC 区间 (0.1~0.2) 充放电内阻较大, 其他 SOC 区间 (0.2~1) 充放电内阻变化很小; c. -10, -20, -30 °C 时 R_s 较 0 °C 分别增加了 9.33%, 27.95%, 57.26%, 但在 -10, -20, -30 °C 时 R_{ct} 较 0 °C 分别增加了 180%, 702%, 2400%; d. 钢针刺破电池背面后, 伴有少量火星, 很快产生大量烟雾, 并没有发生着火的现象, 中心位置分别在实验开始第 6.1 s 和 6.8 s 达到温度峰值。

参考文献:

- [1] QIAN J W, LIU L, YANG J X, et al. Electrochemical surface passivation of LiCoO_2 particles at ultrahigh voltage and its applications in lithium-based batteries[J]. *Nature Communications*, 2018, 9(1): 4918.
- [2] 李进富. 移动终端用钴酸锂电池电量状态与健康状态估计方法研究 [D]. 北京: 北京交通大学, 2022.
- [3] 陈喜, 杨春利, 黄江龙, 等. 高电压钴酸锂正极材料研究

进展 [J]. 材料导报, 2023, 37(13): 39-52.

- [4] 冀雨萱. 高压钴酸锂正极材料制备及电化学性能研究 [D]. 西安: 西安建筑科技大学, 2022.
- [5] TIAN T, ZHANG T W, YIN Y C, et al. Blow-spinning enabled precise doping and coating for improving high-voltage lithium cobalt oxide cathode performance[J]. *Nano Letters*, 2020, 20(1): 677-685.
- [6] 钱广俊, 韩雪冰, 卢兰光, 等. 锂离子电池系统均衡策略研究进展 [J]. 机械工程学报, 2022, 58(24): 145-162.
- [7] 刘巧云, 祁秀秀, 郝卫强. 锂电池用正极材料钴酸锂改性研究进展 [J]. 电源技术, 2022, 46(12): 1357-1359.
- [8] TIAN Z C, YU H, ZHANG Z, et al. Performance improvements of cobalt oxide cathodes for rechargeable lithium batteries[J]. *ChemBioEng Reviews*, 2018, 5(2): 111-118.
- [9] 叶斌. 钴酸锂正极的表面改性及低温高电压储能特性研究 [D]. 上海: 中国科学院大学 (中国科学院上海硅酸盐研究所), 2022.
- [10] SHEN B, XU X, LIU W M, et al. Realizing an excellent cycle and rate performance of LiCoO_2 at 4.55 V by Li ionic conductor surface modification[J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2021, 4(11): 12917-12926.
- [11] 冯莉原, 宋凌璐, 周兴振, 等. 钴酸锂电池性能研究 [J]. 电源技术, 2018, 42(3): 339-342.
- [12] 梁奇, 于春梅, 王顺利. 航空钴酸锂电池的温度特性研究 [J]. 电源技术, 2017, 41(9): 1278-1280, 1295.

(编辑: 石 瑛)