

高比能量锂氟化碳电池在深空探测器上的应用试验研究

乔学荣, 郭际, 米娟

(中国电子科技集团公司第十八研究所, 天津 222500)

摘要: 深空探测任务由于重量制约以及光照强度减弱等原因, 可供选择的电源有限。锂氟化碳电池技术被认为是未来深空探测器电源潜在可行的选项。对锂氟化碳电池进行了比能量、比热容、发热量测试以及低温性能和贮存性能测试, 测试结果表明: 锂氟化碳电池高比能量优势明显, 长贮存寿命满足了深空探测器数月甚至数年飞行期间自放电率低的需求, 针对低温应用需求, 采用复合电极有效改善低温放电性能, 而针对锂氟化碳电池比热容、发热量的测试为电池热仿真分析提供了必不可少的数据支撑。

关键词: 深空探测; 能源; 锂氟化碳-二氧化锰电池; 锂氟化碳电池

中图分类号: TM911.1

文献标识码: A

文章编号: 2095-7777(2020)01-0087-06

DOI: 10.15982/j.issn.2095-7777.2020.20191223001

引用格式: 乔学荣, 郭际, 米娟. 高比能量锂氟化碳电池在深空探测器上的应用试验研究[J]. 深空探测学报, 2020, 7(1): 87-92.

Reference format: QIAO X R, GUO J, MI J. Test research of high specific energy Lithium Carbon-Fluoride (Li/CF_x) batteries as power sources for deep space exploration[J]. Journal of Deep Space Exploration, 2020, 7(1): 87-92.

引言

深空探测器对电池的要求有: 高比能量、长贮存寿命和低工作温度。早期的深空探测任务如1995年发射的木星探测器(Galileo Probe)使用了Li/SO₂电池和热电池CaCrO₄/Ca, 1999年发射的火星探测器“深空2号”微探针(Deep Space 2 Microprobes)使用了Li/SOCl₂电池, 2005年发射的土卫六探测器“惠更斯号”(Huygens)使用了同位素电源。旨在寻找地外生命的木卫二探测器“欧罗巴号”(Europa)着陆器预计需要在卫星表面工作数周, 能量需求达到35~45 KWh, 而木卫二与太阳的距离特别远(约780 × 10⁶ km), 表面任务中光伏发电不可行, 同时由于着陆器设计的约束以及Europa卫星上的高辐射环境, 放射性同位素发电方案实现困难, 因此Europa Lander的电源设计唯一可行的方案是采用高比能量锂原电池, 如Li/CF_x电池、Li/CF_x-MnO₂电池, 其比能量是Li/SO₂电池的2倍以上。

Krause等^[1]面向深空探测应用测试了Saft、EaglePicher、Ultralife等5家公司的商用锂原电池产品, 有D型、AA型, 测试结果如表1所示。

由表1可见, 锂原电池中Li/CF_x具有最高的比能量, 250 mA放电比能量达到594 Wh/kg, 而目前商用锂离子电池比能量为200~250 Wh/kg。这是因为正氟化石墨材料理论比容量高, 当氟碳 $x = 1$ 时理论比容量高达865 Wh/kg, 约为锂二次电池正极材料磷酸铁锂比容量(170 mAh/g)和三元材料比容量(约280 mAh/g)的3~5倍^[2]。锂原电池负极为金属锂材料, 是自然界中最轻的金属, 材料比容量达到3 870 mAh/g。Li/CF_x是锂原电池如Li/MnO₂、Li/SO₂、Li/SOCl₂中理论比能量最高的体系, Li/CF_x理论比能量2 180 Wh/kg, Li/SOCl₂电池1 470 Wh/kg, Li/SO₂电池1 170 Wh/kg, Li/MnO₂电池1 005 Wh/kg^[3-5], 工程应用中Li/CF_x能实现的比能量约为500~750 Wh/kg, 如QinetiQ公司软包装Li/CF_x电池比能量达到650 Wh/kg^[4,5], 电池组比能量达到545 Wh/kg^[6]。

表1中D型、AA型为圆柱形金属壳小容量锂原电池, 大量应用于军用便携式设备。本文以大容量软包装Li/CF_x电池、Li/CF_x-MnO₂电池为研究对象, 系统测试了两种电池的各项性能, 为其在深空探测领域的应用提供数据支撑。

表1 商用锂原电池性能评估^[1]Table 1 Commercially available lithium primary battery chemistries evaluated^[1]

体系	供应商	型号	20 °C下放电至		
			1.5 V比能量/(Wh·kg ⁻¹)		
			50 mA	250 mA	2 A
Li/SO ₂	Saft	D	420	345	
Li/SOCl ₂	Saft	D	421	328	
Li/FeS ₂	Energizer	AA	350	350	
Li/MnO ₂	Ultralife	D		275	
Li/CFx-MnO ₂	EaglePicher	D			514
Li/CFx-MnO ₂	Ultralife	D		425	
Li/CFx	Rayovac	D	730	594	

1 实验

1.1 比热容、发热量测试

电池的比热容和发热量是电池组热设计必不可少的参数。Li/CFx电池体系的缺点之一是放电发热量大,高倍率放电时尤其明显。Li/CFx实际开路电压低于其理论电动势,当 $x=1.0$ 时, $E^0=4.57\text{ V}$,而实际开路电压为 $3.2\sim 3.5\text{ V}$ ^[7],由于极化,放电电压更低,小于 3.0 V 。经测试,Li/CFx电池化学反应理论上释放的能量与实际放电输出的能量差的98%用于产热^[8]。

实际放电试验中,Li/CFx电池0.1 C放电即可见明显温升,以25 Ah Li/CFx电池0.1 C放电为例,测得的发热功率约为4 W,而55 Ah锂离子电池0.5 C放电发热功率仅为 2.31 W ^[9]。

在锂氟化碳电池的成组设计中,必须考虑放电发热对电池性能和安全性影响,因此,热特性参数的取得尤为重要。

采用ARC(绝热加速量热仪)测试软包装锂氟化碳电池的比热容和发热量,测试原理如下^[10]:

对于一个孤立系统,系统内部所产生或吸收的热量,在没有系统与外界进行热交换,亦即在绝热的情况下,热量将全部用于系统自身的温度上升或下降。用公式表示为

$$q \times \Delta t = C \times m \times \Delta T \quad (1)$$

$$q = I^2 R \quad (2)$$

其中: q 为系统发热或吸热的功率,在比热容测试时为电加热器功率,由式(2)表示,单位:W; m 为质量,单位:kg; C 为比热容,单位:Wh/kg·°C; ΔT 为温升或温降值,单位:°C; Δt 为放热或吸热的时间,单位:h; I 为加热器电流,单位:A; R 为加热器电阻,单位:Ω。

在软包装电池表面粘贴加热带,在ARC绝热设备中测量不同加热功率下电池温升情况,根据式(1)和式(2)计算电池的比热容。

Li/CFx电池、Li/CFx-MnO₂电池比热容测试结果如表2所示。

表2 比热容测试结果

Table 2 Test results of specific heat capacity	
电池类型	比热容/(Wh·kg ⁻¹ ·°C)
Li/CFx电池	0.593 3
Li/CFx-MnO ₂ 电池	0.476 5

将软包装单体电池置于ARC绝热设备中,测试不同负载功率下电池的温升情况,计算每一功率点下电池的温升情况,根据式(1)计算平均发热功率,拟合不同负载功率下的单体电池负载功率与发热功率关系,如图1所示。

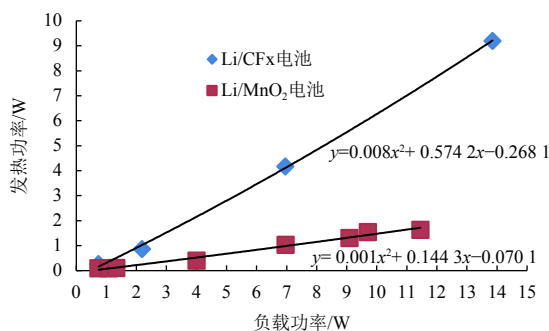


图1 Li/CFx电池和Li/MnO₂电池放电负载功率-发热功率曲线
Fig. 1 Heat generation power vs. load power curves of Li/CFx cell and Li/MnO₂ cell

由图1可见,电池的发热功率随负载增加而增加,相同负载功率下,Li/CFx电池发热功率约为Li/MnO₂电池的4倍,与牛长东等^[11]等研究结果相符合。

由于Li/CFx电池和Li/MnO₂电池具有相近的电压平台,0.1 C放电Li/CFx电池平台电压在 2.5 V 左右,Li/MnO₂电池平台电压在 2.8 V 左右,且MnO₂导电性能好、发热量低,工程应用上为有效降低Li/CFx电池发热功率,通常采用复合电极配方,制备Li/CFx-MnO₂电池。

但MnO₂材料与CFx材料相比,比容量低,正极活性物质中掺杂MnO₂比例越高,电池比能量越低。CFx($x=1$)材料理论比容量为 922.58 mAh/g ,而MnO₂材料理论比容量为 328.73 mAh/g 。因此,复合电极的配方设计需要综合考虑电池组重量、倍率性能、发热量等多种因素,以期获得满足任务需求的最佳设计。

经测试, Li/CF_x电池、Li/CF_x-MnO₂电池0.2 C放电绝热温升对比曲线如图2所示。

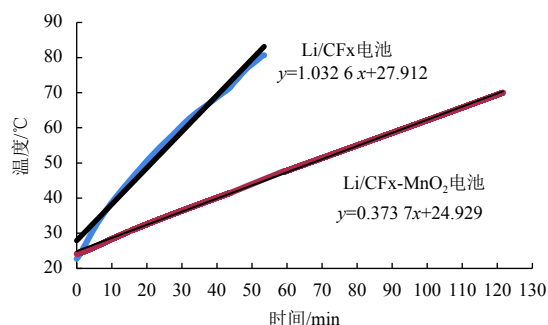


图2 Li/CF_x电池、Li/CF_x-MnO₂电池放电绝热温升曲线(0.2 C)
Fig. 2 Adiabatic temperature rise curves of Li/CF_x cell and Li/CF_x-MnO₂ cell(@0.2 C)

由图2可见, 通过Li/CF_x-MnO₂电池放电过程温升比Li/CF_x电池显著降低, 0.2 C放电1 h Li/CF_x电池绝热温升约62 °C, 而Li/CF_x-MnO₂电池绝热温升为22.43 °C。对于某些深空探测器着陆器, 着陆过程相对时间较短, 负载功率大因而电池发热功率大, 但散热条件差, Li/CF_x电池在此过程发热量大容易导致电池短时温度急剧升高带来安全性风险, 因此, 该放电阶段设计采用Li/MnO₂放电能有效解决工程难题。

综上, 根据Li/CF_x电池、Li/MnO₂电池比容量、发热量的测试结果, 结合深空探测应用中特定负载工况、热环境和电池组工作温度需求, 进行正极配方设计, 可有效解决Li/CF_x电池发热量大的技术难题。

1.2 锂氟化碳电池不同倍率放电试验

Li/CF_x电池内阻大, 倍率放电性能差。这是由于正极氟化石墨材料导电性差, 氟碳比越高, 理论比容量越高, 导电性越差, 当氟碳比接近1时, 氟化碳相当于电子绝缘体^[12-13], 因此, Li/CF_x电池的比容量和倍率性能相互制约。

为提高Li/CF_x电池倍率放电性能, 研究者采用了多种方法。如Li^[14]等采用多壁碳纳米管(MWCNTs)作为Li/CF_x电池导电剂含量(11.09 Wt%), 1 C放电电压平台约为2.2 V, 比容量约712 mAh/g; 彭思侃等^[2]用提高正极材料比容量以改善大电流放电的思路, 制备氟化碳-硫复合正极材料, 研究表明, 氟化碳-硫复合正极材料的能量密度和功率密度相比纯氟化碳材料有明显提升, 最高可分别提升433%和10.7%。

对Li/CF_x电池进行不同倍率下的常温放电试验, 试验结果如图3所示。Li/CF_x电池具有稳定的放电电压平台, 0.1 C放电电压平台在2.5 V左右, 比能量为690 Wh/kg(软包装电池), 0.025 C放电单体电池比能量

可达720 Wh/kg。组合成电池组后, 由于对软包装电池进行金属壳密封设计及必要的抗力学结构件的因素, 电池组比能量会大大降低, 额定容量为150 Ah、28 V的锂氟化碳电池组低倍率放电实测比能量为384 Wh/kg。

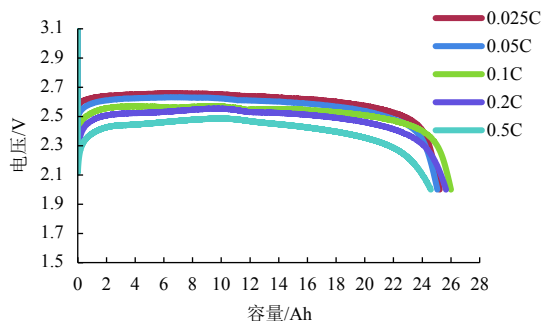


图3 Li/CF_x电池不同倍率放电电压曲线
Fig. 3 Voltages curves of Li/CF_x cell at different discharge rates

随着放电倍率的增加, Li/CF_x电池电压平台持续降低, 输出能量减少。深空探测应用中, 基于放电电压、热设计等因素考虑, Li/CF_x电池长期使用放电倍率不应大于0.2 C, 短期不大于0.5 C。

1.3 不同温度放电试验

温度不仅影响电池的放电容量, 还影响放电电压从而影响输出能量。在一定温度范围内, 温度越高电池放电性能越好, 但温度高也会加速电池的副反应, 对二次电池而言不仅影响循环性能, 还会导致贮存过程不可逆容量衰减增加。而低温会导致电池电压平台下降、输出能量下降, 因此, 空间飞行器应用中, 通过采用加热带等热控措施确保电池工作在合适的温度范围内。如镉镍蓄电池推荐的工作温度为0~10 °C, 氢镍蓄电池推荐工作温度为-5~5 °C, 而锂离子蓄电池推荐工作温度为20~40 °C^[15]。

Li/CF_x电池、Li/CF_x-MnO₂电池是一次电池, 不存在循环寿命问题, 工作温度主要影响输出性能和安全性。

以Li/CF_x-MnO₂电池为例, 进行不同温度下放电测试, 容量-放电电压曲线见图4, 放电能量-放电电压曲线见图5。

如图4、图5所示, 常温0.1 C下Li/CF_x-MnO₂电池比能量为432 Wh/kg。温度越高, 电压平台和输出能量越高。

不同温度下Li/CF_x电池、Li/CF_x-MnO₂电池容量效率如图6所示, 能量效率如图7所示。

由图6和图7可见, 低温下Li/CF_x电池、Li/CF_x-MnO₂电池性能都比较差, 而Li/CF_x电池下降更多, 如表3所示。

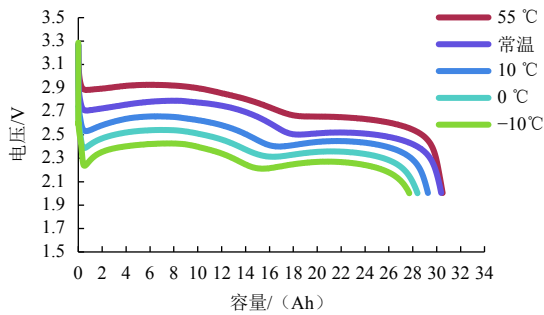


图4 Li/CFx-MnO₂电池不同温度下放电容量-电压曲线(0.1 C)

Fig. 4 Discharge capacity vs. Voltage curves of Li/CFx-MnO₂ cell at different temperature(@0.1 C)

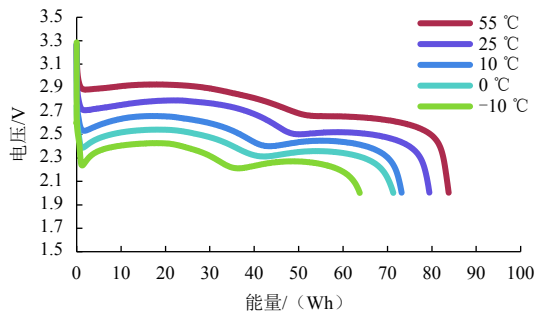


图5 Li/CFx-MnO₂电池不同温度下放电能量-电压曲线(0.1 C)

Fig. 5 Discharge energy vs. Voltage curves of Li/CFx-MnO₂ cell at different temperature(@0.1 C)

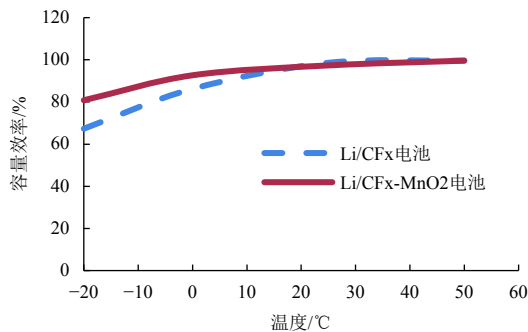


图6 Li/CFx电池和Li/CFx-MnO₂电池不同温度下放电容量效率(0.1 C)

Fig. 6 Capacity efficiency at different temperature of Li/CFx cell and Li/CFx-MnO₂ cell(@0.1 C)

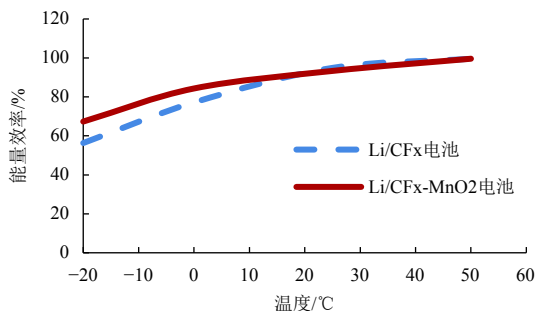


图7 Li/CFx电池和Li/CFx-MnO₂电池不同温度下放电能量效率(0.1 C)

Fig. 7 Energy efficiency at different temperature of Li/CFx cell and Li/CFx-MnO₂ cell(@0.1 C)

表3 不同温度下电池的容量和能量效率

Table 3 Capacity and energy efficiency of Li/CFx cell and Li/CFx-MnO₂ cell at different temperature

温度/°C	Li/CFx电池		Li/CFx-MnO ₂ 电池	
	容量效率/%	能量效率/%	容量效率/%	能量效率/%
-20	67.7	56.7	81.2	67.7
0	86.6	77.6	93.1	84.7
25	99.0	95.3	97.7	93.7
50	100.0	100.0	100.0	100.0

由表3可见, Li/CFx-MnO₂电池的低温性能优于Li/CFx电池。

Whitacre等^[16]研究表明, 常温下的预放电生成的碳能够增强电极/电解液界面的浸润性和导电性, 提高低温放电性能。

Zhang等^[17]研究采用1:1的AN:BL(乙腈:γ-丁内酯)作为低温电解液添加剂, 电解液电导率明显增加, 低温下放电容量和电压都有明显提升。但该种电解液高温性能差, 要求电池温度不超过30 °C。

通过加热带主动温控, 进行保温设计能够将Li/CFx电池维持在合适的温度范围内, 但会消耗宝贵的电能, 因此, 提升Li/CFx电池低温放电性能是深空探测应用的重点研究内容。

1.4 贮存性能测试

Li/CFx电池负极金属锂与电解液中部分成分发生化学反应, 形成致密的钝化膜(SEI膜), 阻止金属锂进一步反应, 因而使得Li/CFx电池具有良好的贮存性能, 常温年自放电率≤1%(理论上)。

但高温会降低SEI膜的稳定性, 影响电池的贮存性能。此外, 高温还会加速电池中的副反应, 导致Li/CFx电池产气, 尤其是Li/CFx-MnO₂电池更为明显, 这是因为MnO₂材料具有催化活性, 同时含结晶水, 致使CFx-MnO₂复合电极中的痕量水分难以去除, 高温下更容易产气。通过预放电降低Li/CFx-MnO₂电池的开路电压, 高温陈化去除痕量水分, 从而确保Li/CFx-MnO₂电池的长贮存寿命。

Li/CFx-MnO₂电池高温下的自放电率测试结果如图8所示。随着贮存时间的延长, 电池自放电率增加, 随着温度的升高, 电池自放电率增加。

由于Li/CFx电池为一次电池, 不能通过充电补充自放电容量损失, 因而长期贮存自放电容量损失必须在设计时予以考虑。

实际应用中, 需根据型号任务时间、贮存期间环境温度情况对电池的贮存自放电容量损失进行评估, 尤其是深空探测应用, 转移轨道飞行时间达数月甚至

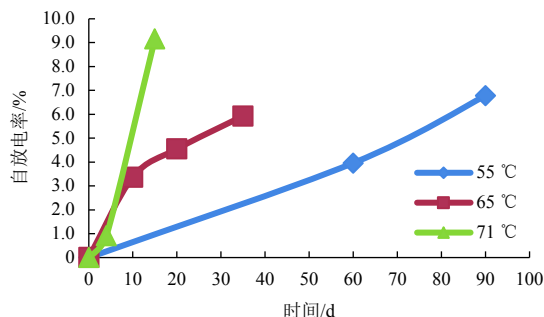


图8 不同温度下Li/CF_x-MnO₂电池自放电率曲线

Fig. 8 Self discharge rate of Li/CF_x-MnO₂ cell at different temperature

数年。根据不同温度下Li/CF_x-MnO₂电池的自放电率测试结果, 推荐该体系电池贮存温度不应高于55 °C (时间小于1个月), 长期贮存温度应低于25 °C。

2 结论

Li/CF_x电池技术越来越受到重视, 面向深空探测器应用开展了大量试验, 试验结果表明, Li/CF_x电池良好的贮存性能, 满足了深空探测转移轨道长期搁置对电池低自放电的要求; 高比能量的特点满足了深空探测任务能源系统重量轻的需求; 此外, 通过CF_x-MnO₂配方设计, 一定程度上能够提高电池的倍率放电性能和低温放电性能, 并减少电池的发热量。

参 考 文 献

- [1] KRAUSE F C, JONES J P, JONES S C, et al. High specific energy lithium primary batteries as power sources for deep space exploration[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2018, 165(10): A2312-A2320.
- [2] 彭思侃, 王晨, 王楠, 等. 锂氟化碳电池用新型高比容量复合正极材料[J]. *航空材料学报*, 2019, 39(4): 59-64.
PENG S K, WANG C, WANG N, et al. A novel high specific capacity hybrid cathode for lithium fluorocarbon battery[J]. *Journal of Aeronautical Materials*, 2019, 39(4): 59-64.
- [3] GIWA C O, RITCHIE A G, BOWLES P G, et al. Scale-up of lithium carbon, monofluoride envelop cells[C]//39th Power Sources Conference. Cherry Hill, NJ, USA: [s. n.]: 2000.
- [4] RITCHIE A G, GIWA C O, BOWLES P G, et al. Further development of lithium/polycarbon monofluoride envelope cells[J]. *Journal of Power Sources*, 2001, 96(1): 180-183.
- [5] GIWA C O, RITCHIE A G, EWEKA E I, et al. Development of 25 and 50 Ah lithium/polycarbon monofluoride envelope cells[C]//20th International Seminar and Exhibit on Primary and Secondary Batteries. Fort Lauderdale, FL: [s. n.], 2003.

- [6] EWEKA E I, GIWA C O, MEPSTED G O, et al. Development of high energy density small flat spiral cells and battery pack based on lithium/carbon monofluoride(Li/CF_x) [J]. *Journal of Power Sources*, 2006, 162(2): 841-846.
- [7] LINDEN D, REDDY T B. Handbook of batteries[M]. Third ed. New York: McGraw-Hill, 2002.
- [8] READ J, COLLINS E, PIEKARSKI B, et al. LiF formation and cathode swelling in the Li/CF_x battery[J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 2011, 158(5): A504-A510.
- [9] XU X M, FU J Q, JIANG H B, et al. Research on the heat dissipation performance of lithium-ion cell with different operating conditions[J]. *International Journal of Energy Research*, 2017, 41: 1642-1654.
- [10] 卢立丽, 王松蕊. 锂氟化碳电池放电热效应的模拟研究[J]. *电源技术*, 2016, 40(5): 1098-1102.
LU L L, WANG S R. Studies on thermal effects during discharging of lithium carbon fluoride cells by simulation[J]. *Chinese Journal of Power Sources*, 2016, 40(5): 1098-1102.
- [11] 牛长冬, 陈雪梅, 王兴贺, 等. Li/(MnO₂+CF_x) 电池放电发热的研究[J]. *电源技术*, 2015, 39(9): 1832-1834.
NIU C D, CHEN X M, WANG X H, et al. Study on discharge heating of Li/(MnO₂+CF_x) batteries[J]. *Chinese Journal of Power Sources*, 2015, 39(9): 1832-1834.
- [12] NAKAJIMA T, HAGIWARA R, MORIYA K, et al. Discharge characteristics of poly(carbon monofluoride) prepared from the residual carbon obtained by thermal decomposition of poly(dicarbon monofluoride) and graphite oxide[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1986, 133(9): 1761-1766.
- [13] NAKAJIMA T, MABUCHI A, HAGIWARA R, et al. Discharge characteristics of graphite fluoride prepared via graphite oxide[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1988, 135(2): 273-277.
- [14] LI Y, CHEN Y F, FENG W, et al. The improved discharge performance of Li/CF_x batteries by using multi-walled carbon nanotubes as conductive additive[J]. *Journal of Power Sources*, 2011, 196: 2246-2250.
- [15] MCKISSOCK B, LOYSELLE P, VOGEL E. Guidelines on Lithium-ion battery use in space applications: 06-069-1[R]. [S. l.]: NASA Engineering and Safety Center, 2008.
- [16] WHITACRE J, YAZAMI R, HAMWI A, et al. Low operational temperature Li-CFx batteries using cathodes containing sub-fluorinated graphitic materials[J]. *Journal of Power Sources*, 2006, 160: 577-584.
- [17] ZHANG S S, FOSTER D, READ J. A low temperature electrolyte for primary Li/CF_x batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2009, 188: 532-537.

作者简介:

乔学荣(1978-), 女, 高级工程师, 主要研究方向: 空间用锂氟化碳电池、空间用全密封镉镍蓄电池。

通讯地址: 天津市西青区华苑产业园区海泰华科七路六号(222500)

电话: (022)23959012

E-mail: 13139097@qq.com

Test Research of High Specific Energy Lithium Carbon-Fluoride (Li/CFx) Batteries as Power Sources for Deep Space Exploration

QIAO Xuerong, GUO Ji, MI Juan

(Tianjin Institute of Power Sources, Tianjin 222500, China)

Abstract: Deep-space exploration missions have limited power options due to weight constraints and reduced light intensity. Lithium-fluorocarbon battery technology is considered a potentially viable option for future deep space probe power supplies. Tests on specific energy, specific heat capacity, calorific value, and low temperature and storage performance of lithium fluorocarbon batteries were carried out. The results show that lithium fluorocarbon batteries have obvious advantages of high specific energy. Its long storage life meets the needs for deep space probes with low self-discharge rates during months or even years of flight. For low-temperature applications, the low-temperature discharge performance is effectively improved by the use of composite electrodes. The trials of specific heat capacity and heat generation for lithium-fluoride carbon batteries provide essential data support for battery thermal simulation analysis.

Keywords: deep space exploration; power sources; Li/CFx-MnO₂ cell; Li/CFx cell

Highlights:

- The relationship between Heat generation power and load power of Li/CFx cell & Li/MnO cell is analyzed.
- The tests of Capacity and energy efficiency of Li/CFx cell and Li/CFx-MnO cell at different temperature are conducted.
- The self discharge rate of Li/CFx-MnO cell at different temperature (high temperature) is analyzed.

[责任编辑: 宋宏, 英文审校: 朱恬]