

УДК 544.65

О ЗАВИСИМОСТИ ЁМКОСТИ ЛИТИЙ-ИОННОГО АККУМУЛЯТОРА ОТ ТОКА РАЗРЯДА

Х. Х. Альвиев ✉

ОАО «Чеченнефтехимпром»
364051, Россия, Чеченская Республика, Грозный, пр. Революции, 7/84

✉ E-mail: chnefhimp@mail.ru

Поступила в редакцию 14.02.2013 г.

Проведены циклические испытания литий-ионных аккумуляторов в широком интервале температур и токов разряда. Обнаружено, что существует некоторая пороговая разрядная нагрузка, при превышении которой разрядная ёмкость резко падает.
Ключевые слова: литий-ионные аккумуляторы, уравнение Пейкертта, разрядная ёмкость.

THE EFFECT OF DISCHARGE CURRENT UPON BATTERY CAPACITY

Kh. Kh. Alviev ✉

JSC «Chechenneftechimprom»
Groznyj, Russia, 364051, Chechen Republic, Grozny, Revolyutsii Ave., 7/84

✉ E-mail: chnefhimp@mail.ru

Received 14.02.2013

Cycling tests of lithium-ion batteries in wide temperature and load ranges have been carried out. The existence of certain threshold discharge load corresponding abrupt decrease of discharge capacity was found.
Key words: lithium-ion batteries, Peukert equation, discharge capacity.

ВВЕДЕНИЕ

Как известно, ёмкость, отдаваемая полностью заряженным аккумулятором при разряде, зависит от тока разряда. При разряде относительно малыми токами разрядная ёмкость постоянна и равна зарядной ёмкости. При не слишком малых токах увеличение тока разряда приводит к снижению отдаваемой ёмкости. Обычно зависимость ёмкости Q_p от тока разряда I выражается известным уравнением Пейкертта (см., напр., [1]):

$$Q_p = Q_0 / I^\alpha, \quad (1)$$

где Q_0 и α — константы, причём значение $\alpha \equiv -d \lg Q_p / d \lg I$ находится, как правило, в пределах от 0.2 до 0.7. Переход от независимости разрядной ёмкости от тока разряда к зависимости, описываемой уравнение (1), соответствует некоторой области токов, зависящей от конкретной конструкции аккумулятора. Для свинцовых стартерных и для никель-кадмиевых аккумуляторов этот переход происходит при нагрузках, существенно меньших, чем $C/10$. Уравнение Пейкертта выполняется, в частности, и для коммерческих литий-ионных аккумуляторов, однако значение α во многих случаях не превышает 0.1. В настоящей работе предпринята по-

пытка определить зависимость разрядной ёмкости от тока разряда для нового типа литий-ионных аккумуляторов, в которых активным материалом отрицательного электрода является нанотитанат лития $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO), а материалом положительного электрода служит литированный смешанный оксид марганца, никеля и кобальта (NMC).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В первой серии экспериментов исследуемыми объектами служили опытные образцы аккумуляторов системы NMC/LTO номинальной ёмкостью 60 А·ч. Аккумуляторы циклировали в составе батареи из 6 последовательно соединённых аккумуляторов в широком диапазоне токов разряда (от 3 до 350 А, т. е. от $C/20$ до $5.83C$) и температур (от -30 до $+50$ °С). Заряд проводили или при токе 6 А ($C/10$) или при токе 100 А ($1.67C$). Во второй (сравнительной) серии экспериментов исследуемыми объектами были коммерческие аккумуляторы традиционной электрохимической системы (кобальтат лития/углерод) фирмы Кокат номинальной ёмкостью 350, 720 и 880 мА·ч. Измерения в этой сравнительной серии проводили при комнатной температуре (20 – 22 °С).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены зависимости ёмкости коммерческих аккумуляторов фирмы Kokam от тока разряда в логарифмических координатах. Ток разряда выражен в единицах C , т. е. $I = 1$ соответствует разряду в режиме $1C$. Как видно, при токах менее $1C$ ёмкость практически не зависит от тока, а при больших токах выполняется уравнение Пейкерта. Наклонные прямые на рис. 1 проведены по методу наименьших квадратов. Значение $-d \lg Q_p / d \lg I$ составляет 0.295, 0.117 и 0.124 для аккумуляторов с номинальной ёмкостью, соответственно, 350, 720 и 880 мА·ч. В диапазоне малых токов разряда также можно проследить некоторое снижение ёмкости с ростом тока. Значение $-d \lg Q_p / d \lg I$ для пунктирных прямых на рис. 1 составляет 0.01.

Зависимости, приведённые на рис. 1, вообще характерны для литий-ионных аккумуляторов. Например, для аккумуляторов фирмы Danionics значения α для токов разряда больше $1C$ составляют 0.06-0.08, а для меньших токов — около 0.01. Для аккумуляторов фирмы e2-tes значения α для области больших токов (зависящей от типа аккумулятора) составляет от 0.15 до 0.3, а для области малых токов — близко к 0.01. Для аккумуляторов фирмы ThunderSky в широком диапазоне токов разряда — от $C/2$ до $5C$ значение α составляет 0.075. Аналогично, для аккумуляторов Hitachi Maxell значение α в диапазоне разрядных токов от $C/5$ до $3C$ составляет 0.03.

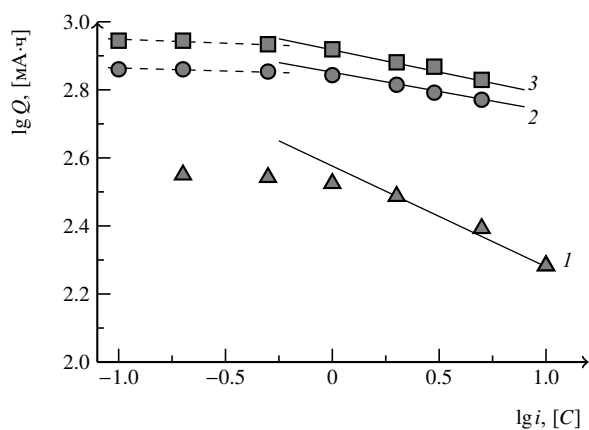


Рис. 1. Зависимость разрядной ёмкости аккумуляторов фирмы Kokam номинальной ёмкостью 350 (▲), 720 (●) и 880 (■) мА·ч от тока разряда. Ёмкость выражена в мА·ч, ток — в единицах C ($I = 1$ соответствует разряду в режиме $1C$)

Несколько иные результаты получаются при испытаниях опытных образцов аккумуляторов системы NMC/LTO. На рис. 2 приведены результаты, полученные при разряде при температурах $+20$, $+25$ и $+50$ °С. В этом случае ёмкость практически не из-

меняется с изменением температуры, что характерно для литий-ионных аккумуляторов. В диапазоне нагрузок от $C/20$ до $4.2C$ ёмкость не зависит и от тока разряда (точнее, в масштабе рис. 2 невозможно различить наклон, соответствующий значениям α порядка 0.01). Однако при дальнейшем увеличении тока разряда ёмкость резко снижается. Формально такое падение ёмкости (пунктирная прямая на рис. 2) соответствует значению $\alpha = 4.47$.

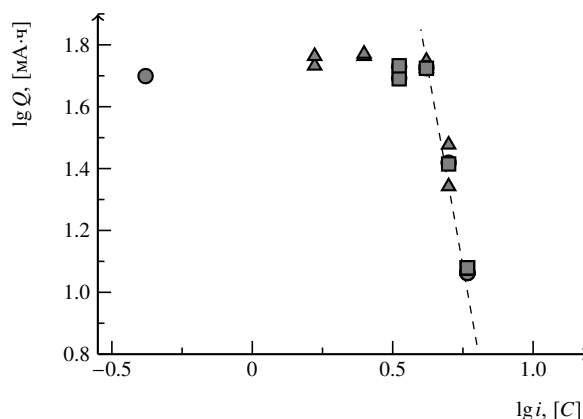


Рис. 2. Зависимость разрядной ёмкости опытных образцов аккумуляторов от тока разряда при температурах $+20$ °С (●), $+25$ °С (■) и $+50$ °С (▲). Ёмкость выражена в А·ч, ток — в единицах C ($I = 1$ соответствует разряду в режиме $1C$)

На рис. 3 приведены результаты, полученные при температурах -18 и -30 °С. Здесь уже при токах разряда в интервале от 100 до 250 А (т. е. от $1.67C$ до $4.17C$), по крайней мере, для температуры -18 °С можно отметить поведение, характерное для уравнения Пейкерта со значением α около 0.43. Затем происходит резкое падение ёмкости. Для температуры -30 °С резкое падение ёмкости началось уже при токе 200 А ($3.33C$).

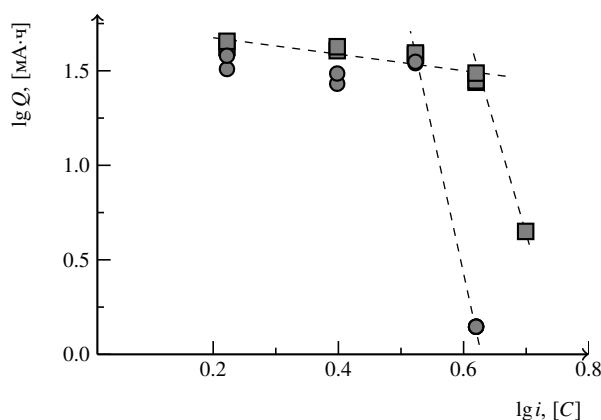


Рис. 3. Зависимость разрядной ёмкости опытных образцов аккумуляторов от тока разряда при температурах -18 °С (■) и -30 °С (●). Ёмкость выражена в А·ч, ток — в единицах C ($I = 1$ соответствует разряду в режиме $1C$)

Таким образом, из результатов настоящей работы следует вывод о существовании неких пороговых значений разрядной нагрузки аккумуляторов, после которых разрядная ёмкость кардинально уменьшается.

Физический смысл уравнения Пейкерта состоит в том, что оно описывает поведение электродов как систем с распределёнными параметрами. За счёт омических и диффузионных затруднений в порах электродов глубина проникновения электрохимического процесса в активном слое пористого электрода (так называемая характерная омическая или диффузионная длина) уменьшается по мере увеличения тока нагрузки (см., напр., [2]). Пока характерная длина превышает толщину активного слоя электрода, ёмкость аккумулятора не зависит от тока нагрузки. Когда по мере увеличения тока нагрузки характерная длина процесса становится меньше толщины актив-

ного слоя, ёмкость уменьшается по мере роста тока в соответствии с уравнением Пейкерта. Возможно, что при достаточно больших токах разряда характерная длина становится сравнимой с характерным размером структурных элементов электрода вблизи его поверхности, что и приводит к резкому спаду ёмкости.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При испытаниях литий-ионных аккумуляторов обнаружено резкое падение разрядной ёмкости при превышении током разряда некоторого предела. Высказано предположение, что это явление проявляется в тех случаях, когда расчётная характерная длина процесса в пористом электроде становится сравнимой с характерным размером структурных элементов электрода.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Химические источники тока: справочник / под ред. Н. В. Коровина, А. М. Скундина. М.: Изд-во Моск. энерг. ин-та, 2003.

2. Гуревич И. Г., Вольфович Ю. М., Багоцкий В. С. Жидкостные пористые электроды. Минск: Наука и техника, 1974.

REFERENCES

1. *Himicheskie istochniki toka* [Power Sources] ed. N. V. Korovin, A. M. Skundin. Moscow, Izdatel'stvo MEI Publ., 2003, 1740 p. (In Russian).

2. Gurevich I. G., Volkovich Ju. M., Bagockij V. S. *Zhidkostnye poristye elektrody* [Liquid porous electrodes]. Minsk, Nauka i tehnika Publ., 1974, 248 p. (In Russian).

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРЕ

Альвинов Хожбауди Хамзатович — генеральный директор, ОАО «Чеченнефтехимпром», г. Грозный. Служебный телефон: (8712) 222-292, e-mail: chnefhimp@mail.ru.