

南昌大学

NANCHANG UNIVERSITY

学士学位论文

THESIS OF BACHELOR

(2014—2018 年)



题 目 软包三元锂电池热特性的测试与分析

学 院: 机电工程学院 系 动力工程系

专业班级: 能源与动力工程 142 班

学生姓名: 黄日涛 学号: 5902614073

指导教师: 文华 职称: 副教授

起讫日期: 2018.3.5-2018.6.1

南 昌 大 学

学士学位论文原创性申明

本人郑重声明：所呈交的论文是本人在导师的指导下独立进行研究所取得的
研究成果。除了文中特别加以标注引用的内容外，本论文不包含任何其他个人或
集体已经发表或撰写的成果。对本文的研究作出重要贡献的个人和集体，均已在
文中以明确方式表明。本人完全意识到本声明的法律后果由本人承担。

作者签名：

日期：

学位论文版权使用授权书

本学位论文作者完全了解学校有关保留、使用学位论文的规定，同意学校保
留并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和电子版，允许论文被查阅和借阅。
本人授权南昌大学可以将本论文的全部内容编入有关数据库进行检索，可
以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存和汇编本学位论文。

保密☐，在 年解密后适用本授权书。

本学位论文属于

不保密☐.

（请在以上相应方框内打“√”）

作者签名：

日期：

导师签名：

日期：

软包三元锂离子电池的热特性测试与分析

专 业：能源与动力工程 学 号：5902614073

学生姓名：黄日涛 指导教师： 文华

摘要

为了研究动力电池放电过程中的瞬态生热过程与温度场分布,通过实验的方法测得动力用软包三元锂电池在不同温度下的内阻变化、不同放电倍率下的温升数据。根据生热计算模型,计算得到不同放电倍率下电池的瞬态总生热率和内阻生热率。根据 1C 放电倍率下的电池生热率计算得到熵热,由此计算得到熵热系数。最后依据实测的内阻值和计算得到的熵热系数,建立生热模型,进行仿真模拟,得到在不同放电倍率下的电池热行为和温度分布。结果表明:环境温度越低,电池内阻越大。放电末期电极极化严重,内阻骤增。熵热是影响电池生热率波动的主因,而且放电倍率越大,熵热影响越不明显。电池温升随着放电倍率增大而加快,倍率越大结束时温度越高。放电过程中,最高温度由初始靠极耳附近移动到电池中下部,并在放电后期一直保持在电池中下部。

关键字：锂离子电池；生热率；熵热系数；温度分布；

Test and analysis of thermal characteristics of soft-pack ternary lithium ion battery

Abstract

In order to study the transient thermal process and temperature field distribution during the discharge process of power battery, the internal resistance and temperature rise data of the Power soft pack ternary lithium battery at different temperature were measured by the experimental method. According to the Heat calculation model, the transient total thermal conductivity and internal resistance of the battery were calculated. The entropy heat coefficient is obtained by calculating the thermal rate of the battery under the 1C discharge magnification. Finally, the thermal behavior and temperature distribution of the battery under different discharge magnification are established based on the measured internal impedance value and the calculated entropy heat coefficient. The results show that the lower the ambient temperature, the greater the internal resistance of the battery. At the end of discharge, the electrode polarization is serious and the internal resistance surges. The entropy heat is the main factor which affects the thermal rate fluctuation of the battery, and the higher the discharge magnification, the less the effect of entropy heat is. The temperature rise of the battery increases with the discharge magnification, and the higher the rate, the more the heat is at the end. During the discharge process, the maximum temperature is moved near the initial polar ear to the lower part of the battery, and is kept in the lower part of the battery during the discharge period.

Keywords: lithium ion battery; thermal conductivity; entropy heat coefficient; temperature distribution.

目录

摘要	I
Abstract	II
第一章 引言	1
1.1 选题的依据及意义	1
1.2 国内外研究现状及发展趋势	1
第二章 实验研究	4
2.1 实验装置	4
2.2 实验结果	6
第三章 热模型建立	11
3.1 生热机理	11
3.2 模型热物性参数的确定	12
3.3 熵热系数	14
第四章 模拟结果	17
4.1 模拟温度分布与分析	17
4.2 模拟值与实验值对比	20
结论	21
参考文献	错误!未定义书签。
致谢	24

第一章 引言

1.1 选题的依据及意义

随着国家对新能源汽车行业的重视与引导,我国锂离子电池行业的规模得到迅猛发展,目前已经超越韩国和日本,跃居全球首位。锂离子电池具有工作电压高、能量密度大、循环寿命长、单体额定电压高,自放电率低等优点,已经成为动力电池的首选。锂离子动力电池在放电过程中会产生大量的热,导致温度的上升及不均匀分布,影响到电池本身的充放电性能与循环寿命,严重时影响到其工作性能与安全可靠性,所以研究动力电池放电过程中的瞬态生热过程与温度场分布是很有必要的。

1.2 国内外研究现状及发展趋势

伴随对环境友好型、可持续发展的要求,新型能源及高效储能装置的探索应时发展并不断高涨。锂离子电池由于其功率密度高、质量轻、寿命周期长和环境友好性,迅速发展为新一代的储能装置,并被大量应用在电子工业中,例如便携式电脑、手机、电动汽车电源。

锂离子电池的使用在生活中已经大量普及,由此首要考虑的便是其安全性能。危害例如在高/低温、高倍率充放电、短路等情况下发生的热失控。电池的热行为 and 电池温度不均匀分布严重影响锂离子电池的使用安全性能,并可能降低电池的使用寿命。锂离子电池合理、精确的热管理便十分重要。而热特性的测试和分析是展开热管理工作的基础。

对锂电池热特性的测试和分析,主要采用实验与数值模拟相结合的方法,通过实验测得电池的物性参数,并通过软件来模拟电池的热行为。实验测试的主要参数包括温度、电池内阻、荷电状态(SOC)等。电池放电过程中的温升测试主要采用热电偶监测电池表面温度。虽然 Micael Nascimento^[1]比较了热电偶与光纤光栅传感器对锂电池温度响应,光栅的响应时间远低于热电偶。但由于其昂贵且复杂,本文测试采用 T 型热电偶监测电池表面温度。

电池的另一个重要的物性参数便是其内阻,它既表征了电池中离子移动的难易程度,也直接的反应了电池的工作状态。内阻的测试方法主要分为直流测试法和交流法。直流法测量精度可达 0.1%,但由于其大电流放电,会加快电极极化,仅适用于大容量电池。交流法则几乎适用所有电池,在保持电池性能的同

时，能够快速测出电阻^[2]。本文即是使用交流内阻测试法。

对电池而言，内阻主要包括欧姆内阻和极化内阻。内阻越大，在相同的 C 率下所产生的焦耳热就越多，电池温度越大^[3]。由于电池的欧姆内阻、极化内阻和反应热决定着电池的热特性，故而充放电倍率、环境温度、荷电状态等都是通过影响这三部分来影响电池的热特性^[4]。有利用非稳态导热微分方程对圆柱形锰酸锂电池对电池进行了温升计算并用实验数据进行了验证，经实验大量反复测量表明，电阻随温度和电池容量（SOC）变化而变化，变化幅度甚至超过 10%，计算结果表明取定值内阻与变化内阻的有较大差别^[5]。

在正常使用条件下，有学者通过内阻测试和温度测试分析，认为导致电池发热量变化的主因是在使用过程中电池的阻值变化。环境温度越低、荷电状态越低、电池的发热量就越大^[6]。魏学哲^[7]等人根据实验得出实验结果表明：电池性能衰减主要特征表现为内阻的增加，电池所处工况越恶劣，内阻越大。虽然环境温度越低，电池的内阻增加^[4]。但随着环境温度越高，电池温升降低^[8]。L.S.Guo^[9]通过实验发现随着环境温度的上升，热失控的临界电流在下降，这是由于在高环境温度下，电池在温度升高到一定时将发生副反应。

锂离子电池热模型是分析和计算锂离子生热的模型，可以应用于电池单体、电池组以及电池热管理系统的设计。锂离子电池热效应模型按模型建立的原理可分为热-电耦合模型，电化学-热耦合模型和热滥用模型^[10]。电化学热耦合模型主要从电化学反应生热角度描绘电池发热，认为电池内部的电流是均布的^[11]。电-热耦合模型结合考虑了电池单体内部的电流分布来研究电池温度场的分布。其扩展到三维时，将电池等效为了同一种各向异性的材料，在加以考虑电流密度的分布，计算电阻的发热。热滥用模型则是在传统模型基础上，耦合电池内部的产热，从而预测电池的热失控^[12]。

多数热模型开发的基础是 Bernardi 的热生成理论。例如，李甜甜通过理论计算热物性参数及生热率，认为电池的温度、内阻、熵热系数的变化影响着生热率^[13]。有学者依照 Bernardi 的电池生热模型计算，得出锂离子电池在在放电时产生的热量大于在充电时产生的热量，电池充放电过程中的电化学反应其实是一个可逆的过程，它在整个放电反应中表现出了放热效应^[14]。雷治国^[15]等人以锰酸锂电池为研究对象，采用实验研究来电池在常温下的充放电特性，以及电池在低温时的热特性。并建立电池生热模型。他的结果表明，放电电流增大，电池温升速度越快，并提出低温环境下可利用电池放电生热特性改善电池性能。胡春娇^[16]则

通过 Bernardi 计算模型建立了电池生热速率模型, 应用软件模拟分析计算了单体电池在不同放电倍率下电池的温升情况, 放电倍率越大, 生热率越大。又例如, 有学者在忽略了电池内部结构前提下, 建立单个电池网络模型来计算大倍率放电下的电池热特性^[17]。朱聪^[18]等人建立了电池生热率的数学模型, 对锂电池在不同充放电电流和荷电状态 (SOC) 下的热生热率进行了仿真分析。他的结果表明 SOC 的变化是影响可逆热的主要因素; 从其计算结果来看, 充放电过程中的可逆热对总生热率的影响很大^[18]。Gümüſsu, Emre^[19]则利用 Bernardi 的热生成模型, 建立了一个可用于研究锂离子电池在自然和强制对流条件下不同封装结构的热行为的 3D 计算流体动力学模型。

当然, 还有添加电荷守恒方程、电极动力学理论等来分析锂电池热特性的多维度模型。例如 Maryam Ghalkhani^[20]采用 1D (one-dimensional) 耦合模型对电化学热特性进行了研究, 并通过电池的三维 (3D) 电化学模型以研究在放电过程中电池的电流分布和发热, 给出了模拟电池放电过程中电池电位、电流密度和温度分布的变化。从 3D 建模得到的温度剖面表明, 由于电流分布不均匀和局部内阻, 在电池的正极极耳积聚的热量最多。又例如, 史玉军^[21]分别采用了一维物理模型, 结合二维轴对称热模型的模拟方法分析了锂离子电池的热特性。得到结论: 1) 充放电倍率越大, 电池容量越小, 消耗在电阻上的容量也就越多。2) 电池充电过程初期表现为吸热, 后期则放热。而放电过程中一直为放热。Farid Bahiraei^[20]在 1D 中简化电化学模型并使得它嵌入电池热管理系统 (BTMS) 中。从而构建了伪 3D 耦合电化学模型, 在 3D 中对电池中的欧姆热产生和导热进行评估, 得到电池运行过程中的非均匀温度分布。并说明该模型可以推广到电池组间的电接触热阻和固体电解质界面 (SEI) 层的影响^[22]。

在上述研究中, 采用实验和数值模拟结合更能准确而直观的了解电池内部热生成和电池的热分布。锂离子电池热特性的研究, 除了正常使用情况, 还需测试和分析一些复杂的情况和特殊的环境下的热行为, 为电池热管理的设计和优化提供参考。

第二章 实验研究

2.1 实验装置

在本文中，所有实验测试都是在某公司生产的车用软包三元锂离子 ($\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$) 动力电池单体上进行的。电池额定容量为 10Ah。表格 2.1 和表格 2.1 提供了该电池的其他相关参数。

图 2.1 显示了软包三元锂离子电池的几何形状、实物图。所有的单电池都是平行连接的，并包装在一个层压聚合物铝袋箱中。包含有 22 块正极电极板和 23 块负极电极板。

正极材料为锂化合物 $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$ 、聚偏氟乙烯、导电剂超细碳粉 (SP)；负极材料为石墨、聚偏氟乙烯 (PVDF)、导电剂超细碳粉 (SP)；为了防止阳极和阴极之间的物理或电子接触的隔膜材料为聚丙烯 (PP)、Al2O3 的混合物；正、负电流收集器分别由铝 (Al) 和铜 (Cu) 箔制成；正极极耳材料为 Al，负极极耳为铜镀镍。

关于 26Ah 软包三元锂离子电池的内阻测试，使用恒翼能动力电池测试系统装置，根据 HPPC 测试方法测试在不同环境温度下的放电内阻，温度范围为 -10°C -50°C ，实验过程每隔 1s 记录一次；在另一组实验中，我们使用了 TP 多路温度测量仪，在环境温度 (26°C) 下，将其 7 个 T 型热电偶连接在电池表面，并使用绝热材料 (绝热气凝胶) 对电池表面进行双层包裹，近似绝热条件。正/负极耳由于通电的需要，暴露在温度为 26°C 的室内空气中，在该实验条件下测量并记录在不同放电倍率下的温度变化，实验过程每隔 5 秒记录一次。热电偶的位置布置在电池表面的不同位置 (分别处于电池长度和宽度方向的三等分点上)，如图 2.2 所示。

表格 2.1 电池尺寸

项目	a (mm)	b (mm)	c (mm)	e (mm)
电池正极板	147	50	197	32.5
电池负极板	151	45	201	34.5
隔膜	152		206	

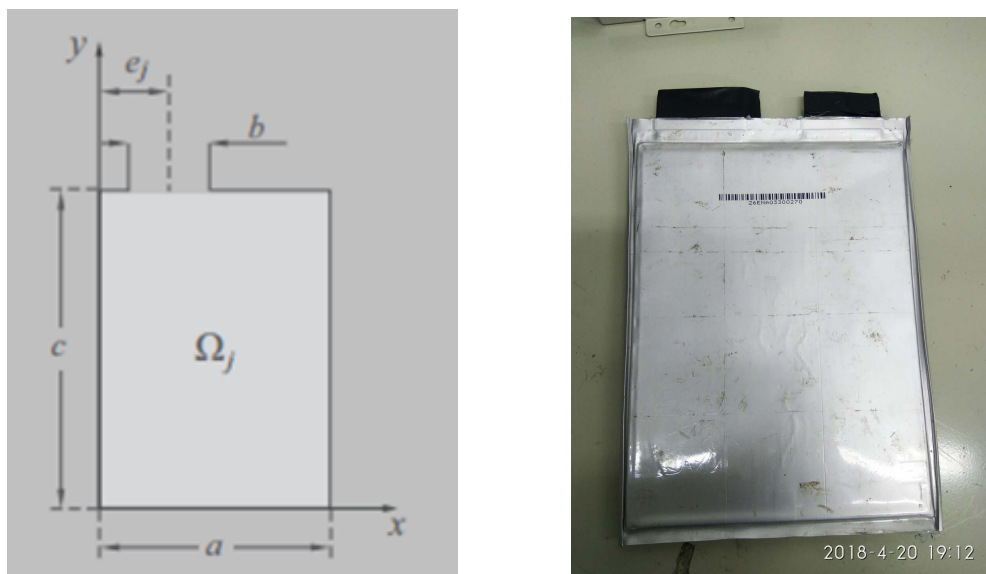


图 2.1 电池外形图、实物图。

表格 2.2 电芯组成材料物性参数

区域	正极耳	Pc	Pe	S	Ne	Nc	负极耳
材料	铝 /PP 胶块	铝	NCM111/PVDF/S P	PP/A120 3	石 墨 /PVDF/S P	铜	铜镀镍 /PP 胶 块
厚 度 (um)	500/30 0	15	51(单面)	25/5	60.5(单 面)	10	300/30 0
密 度 (kg/m3)	2702	2702	3050	658.773	1570	893 3	8933
单体电芯 比热容	1245J/kg℃(实测)						
比 热 容 (J/Kg. K)	880	880	XX/1170/808	1883/85 8	710	390	390
导热系数 (W/m. K)	238	238	3.9	0.3344	3.3	398	398
电 导 率 (S/m)							
正极板数 量	22	负极板数 量	23				

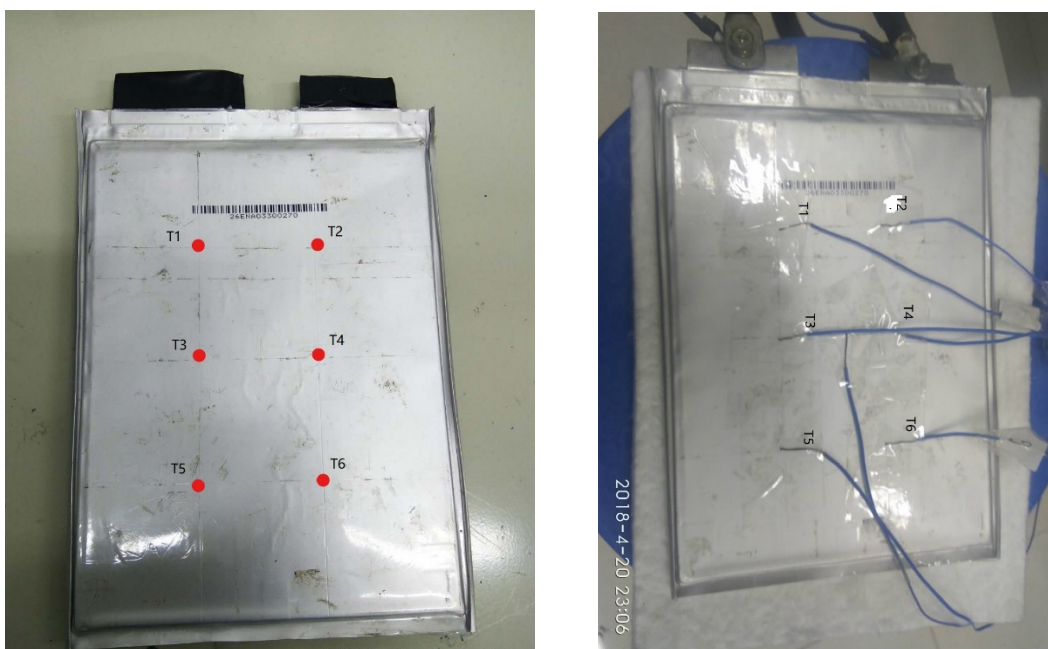


图 2.2 T 型热电偶附着在电池表面。



图 2.3 恒翼能动力电池测试系统装置（左）；TP 多路温度测量仪（右）。

2.2 实验结果

2.2.1 内阻特性测试实验结果

如图 2.4 所示，电池内阻随着温度的升高而整体呈现下降的趋势，在 -10°C 到 10°C 之间，电阻因为温度的变化而变化得尤为明显。而在 20°C 到 50°C 之间，电阻随温度变化很小，并且可以看到，该温度范围内，内阻受 DOD（放电深度）的影响较大。因而忽略温度的影响，将实验结果进行拟合，如图 2.5 所示，并得到拟合对的内阻与 DOD 的关系方程：

$$R = 0.00237 - 0.02019 \times (DOD^1) + 0.02019 \times (DOD^2) - 0.12123 \times (DOD^3) + 0.30125 \times (DOD^4) - 0.33283 \times (DOD^5) + 0.13629 \times (DOD^6) \quad (2.1)$$

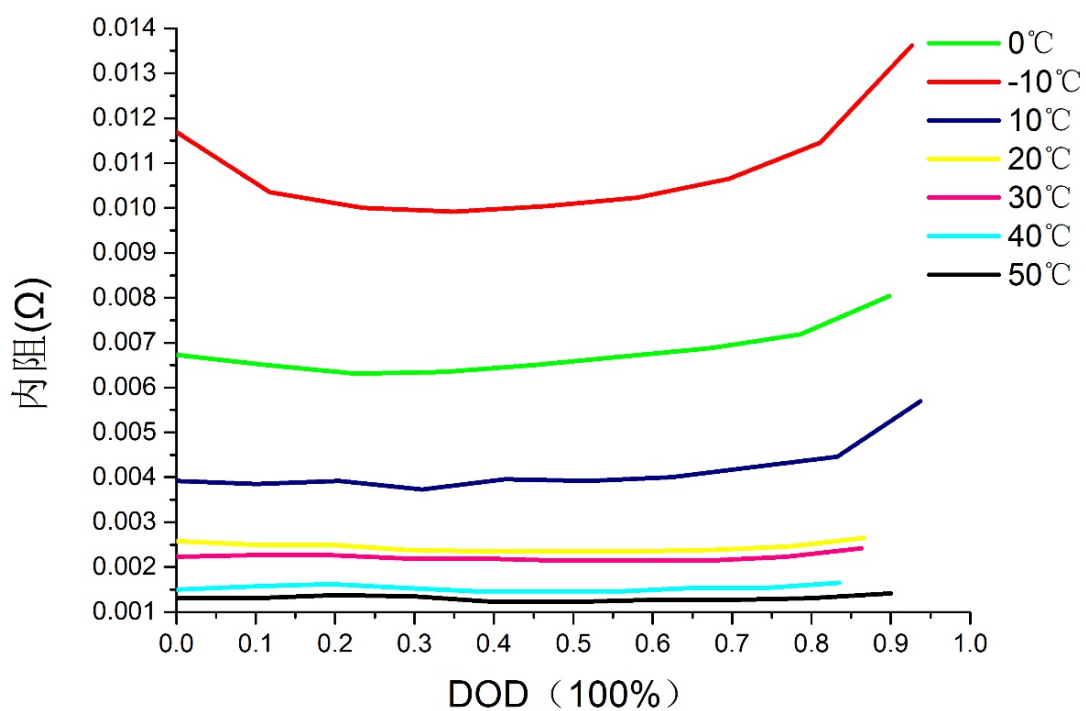


图 2.4 在不同 C 率下内阻随放电深度 (DOD) 的变化。

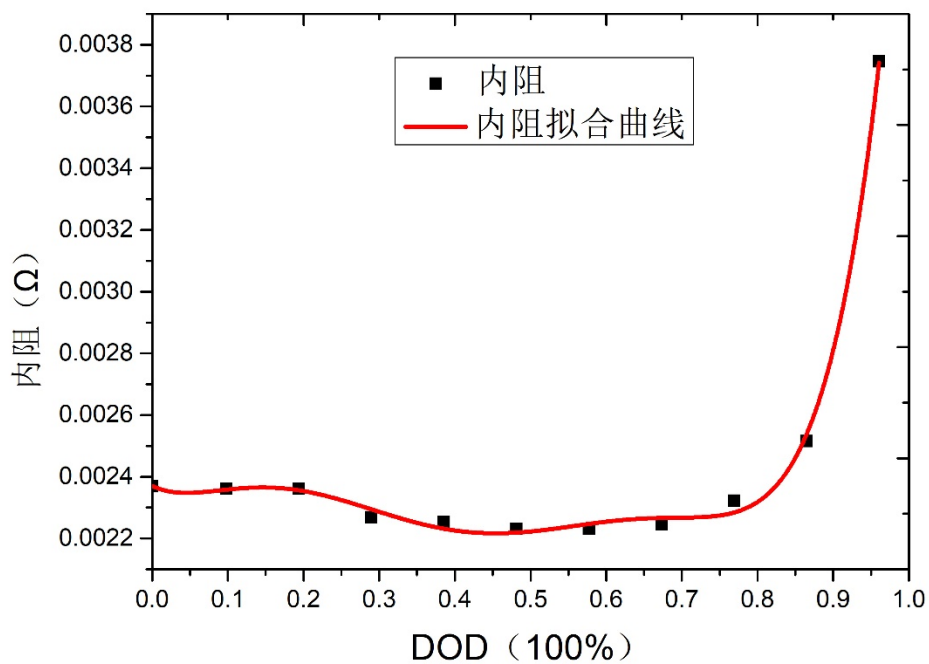
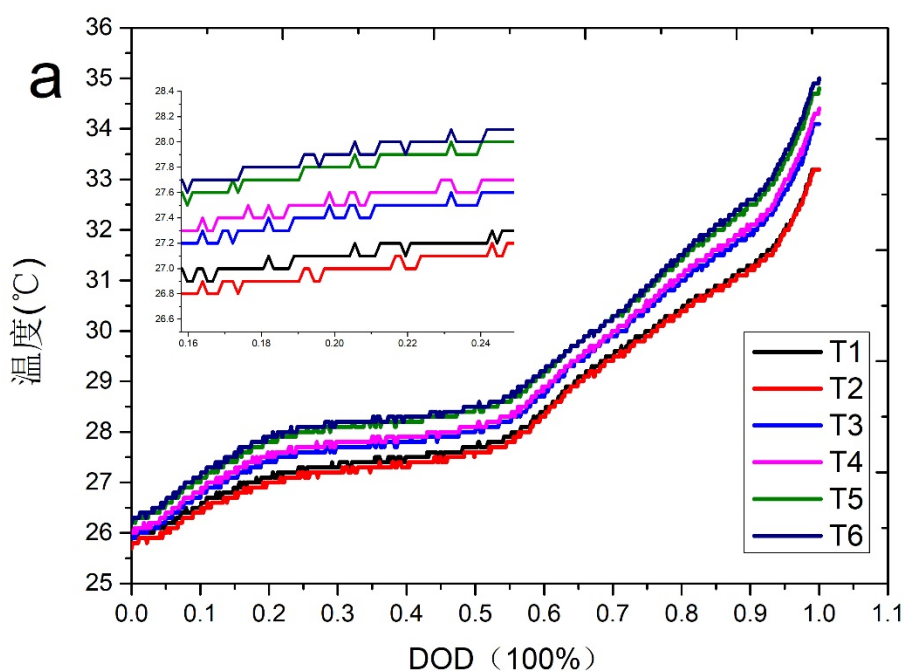


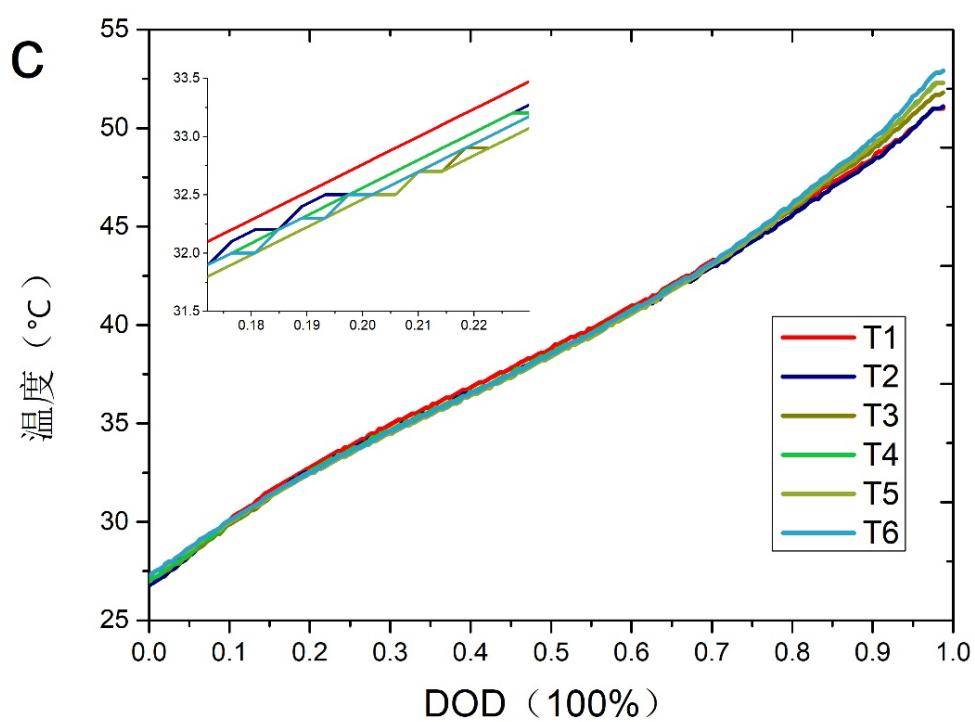
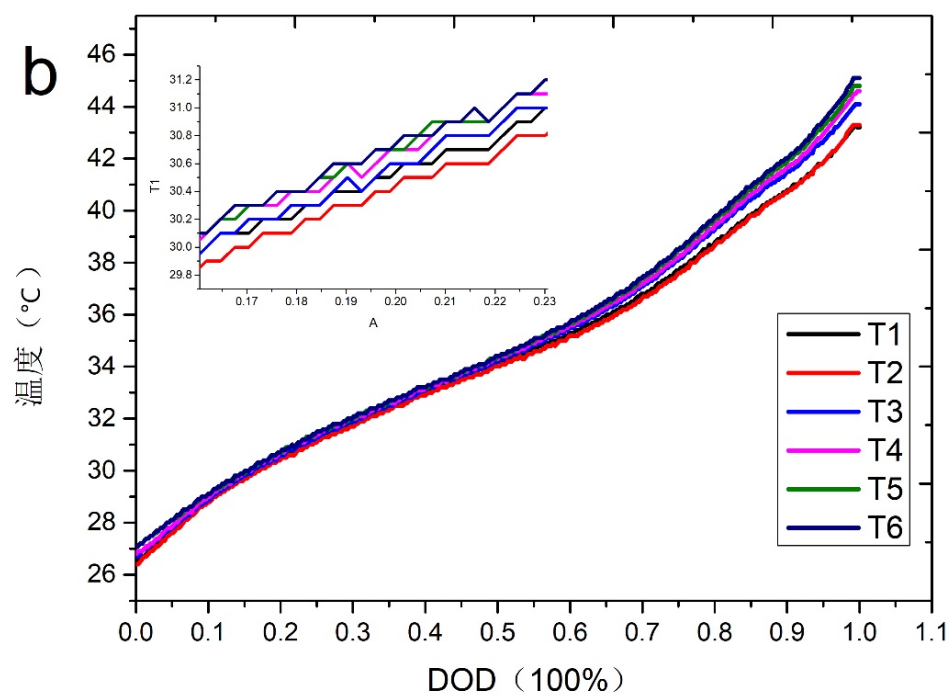
图 2.5 忽略温度影响，电池内阻随 DOD 的拟合图。

2.2.2 温升特性测试实验结果

如图 2.6 所示，分别是电池在 1C，2C，3C 放电倍率条件下各测点温度变化曲线。并在 DOD 为 20%时，做了放大处理，便于观察。由 2.6. a 图可以看出，1C 放电时，电池表面温度上升出现两个波动状态，在 DOD 为 20%时，温度上升突然减缓，该减缓过程电池因为内部的可逆反应为吸热反应；而 DOD 为 95%左右时，电池出现一个温度急剧上升。该时段出现了较剧烈的放热现象，在放电末期，由于极化内阻明显，可逆反应也为放热反应。对比图 2.6. a、2.6. b 和 2.6. c 可以看出，随着放电倍率的上升，电池温升曲线接近线性上升，并没有出现明显的波动现象。这是由于大倍率放电下，电池内阻发热为主要热源，可逆反应的生热量变化对总生热量影响并不明显。

如图 2.6. a 所示：1C 放电过程中，测点最高温度随着 DOD 的变化，由测点 T8 移动至测点 T6。最低温度在测点 T1 和测点 T2；在图 2.6. b 中，2C 放电过程中最高温度一直在测点 T6 上，最低温度一直在测点 T1 和测点 T2 上；在图 2.6. c 中，3C 放电过程中测点最高温度随着 DOD 的变化，由 T1 移动到 T6，最低温度由 T5 移动到 T2。可以以上数据变化知道，在本文的实验条件下，在 1C、2C 放电倍率时，最高温度始终集中在电池中下部，在 3C 放电倍率时，有一个最高温度向电池下部移动的过程。





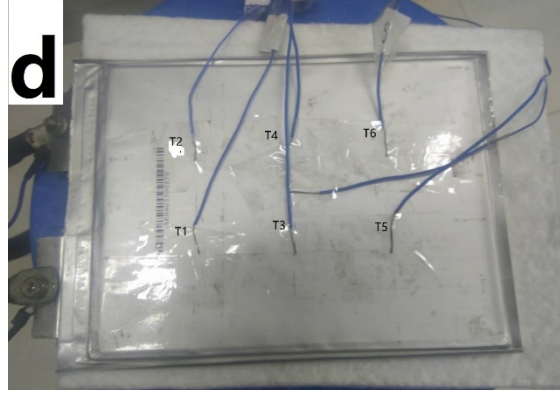


图 2.5: 测点温度在 a) 1C 率。b) 2C 率。c) 3C 率。d) 各测点在温度表面分布:

T1、T2 在电池上部; T3、T4 在电池中部; T5、T6 在电池下部。

对图 2.5 中的数据进行温度折算, 加权折算得到电池表面平均温度。折算公式如下:

$$T_{ave} = \frac{\sum_{i=1}^6 T_i \times A_i}{A} \quad (2.2)$$

式中: T_{ave} 电池表面平均温度 T_i : 测点 i 的温度; A_i : 测点 i 对应的面; A :

电池单侧表面积

如图 2.6 所示为电池在设定放电倍率下的电池表面平均温升曲线。1C、2C、3C 放电时电池表面平均温度分别上升了 8.1337°C、17.416°C、25.0167°C。可知, 随着放电倍率的增大, 电池的总温升增大, 放电结束时的温度也越高。

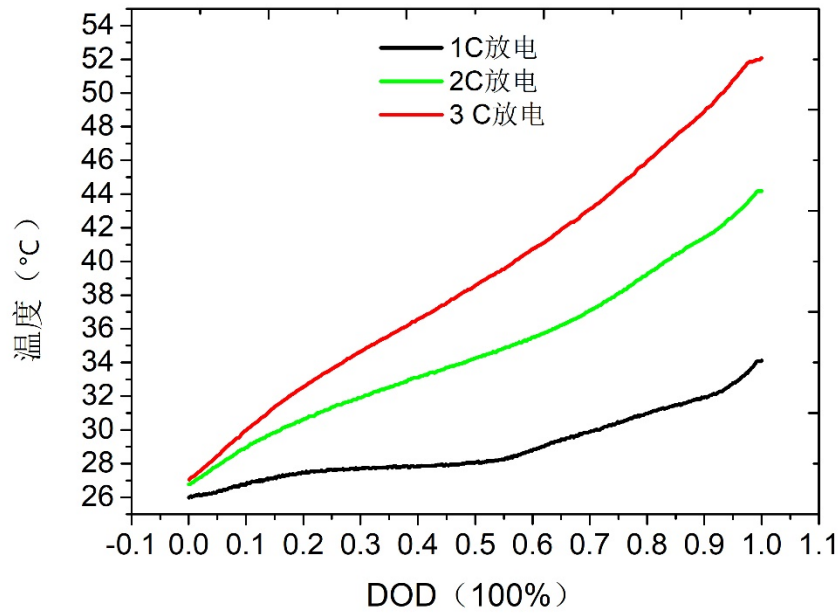


图 2.6: 表面平均温度在 1C(黑色线)、2C(绿色线)、3C(红色线)时的变化曲线。

第三章 热模型建立

3.1 生热机理

关于锂离子电池的热产生机理，目前从锂离子电池电-化学角度分析，可认为电池的生热量 Q 主要由是个部分组成：即由于电极电位偏移而发生极化从而产生的极化反应热 Q_p 、电池欧姆热 Q_j 、化学反应热 Q_r 以及由于高温、大倍率放电等原因而产生的副反应热 Q_s 。计算公式如下：

$$Q = Q_r + Q_j + Q_p + Q_s \quad (3.1)$$

由上述公式直接计算生热量很复杂，并且参数测量也很困难。从而很多学者采取了生热率计算模型。目前主要计算角度有两个：

其中一个角度是根据 Bernardi 生热模型，假设电池内部温度分布均匀，并将化学反应热量用熵变产生的热量来代替^[23]，得到：

$$\dot{q} = \left[I(E_0 - U_L) - IT \frac{dE_0}{dT} \right] / V_b \quad (3.2)$$

式中： \dot{q} 是电池体积生热率，单位 W/m^3 ， I 为电池放电电流，充电时取正，放电时取负。 E_0 为电池在平衡时的开路电压。 U_L 为电池的端电压。 $I(E_0 - U_L)$ 则表征了电池工作过程中产生欧姆热。 T 为电池工作时温度，单位 K（开尔文）。 $\frac{dE_0}{dT}$ 表征了电池开路电压随温度变化，称为熵热系数； $IT \frac{dE_0}{dT}$ 则是电池可逆反应热，在此亦代表着电池化学反应热。

由上述可知，副反应热和极化反应热并不在 Bernardi 生热模型中被加以考虑，因为通常副反应在正常使用条件下并不会发生，主要是高温、过度充/放电等恶劣工况下发生。故而通常忽略不计。而要加以考虑极化热，就需要另外加上由等效极化内阻产生的热量

$$Q_p = I^2 \times R_p \quad (3.3)$$

式中： Q_p 为极化热； I 为电池放电电流； R_p 等效极化内阻。

另一个计算生热率的角度是根据电池的热平衡原理得到的。电池的总发热量一部分由于电池内部吸收，宏观表现为温度的变化。另一部分是通过热对流、热辐射等耗散到环境中去^[24]。模型表达为：

$$\Phi = C_p m \frac{dT}{dt} + h_c A (T - T_0) \quad (3.4)$$

式中: C_p 为电池平均比热容 $J/(kg \cdot K)$; m 电池质量 kg ; h_c 为折合换热系数, $W/(m^2 \cdot K)$; A 为单侧电池的表面积, m^2 ; $\frac{dT}{dt}$ 则表示电池温度随着时间的变化。 T 为电池放电过程中温度, K ; T_0 为电池所处环境温度。这种方法计算简单, 可操作性强。

本文综合上述两种计算模型, 采用公式计算得到总生热率。并按照 Bernardi 生热模型理论, 将电池内部的生热量视为两部分: 一部分是由电池内阻发热而产生的热量 $Q_j = I(E_0 - U_L) = I^2 R_{\text{总}}$, 内阻的变化可实验测量; 另一部分则是由内部可逆反应产生的熵热 $Q_r = IT \frac{dE_0}{dT}$, 温度的变化亦可以实验测量得到。

3.2 模型热物性参数的确定

电池的初始温度: $T_0 = 26^\circ C$ 。单体电芯比热容实测为 $1245 J/(kg \cdot K)$ 。电池在测试过程中的折合对流换热系数 h_{comb} , 根据 chen^[25] 提出的简化公式:

$$-K_\xi \frac{\partial T}{\partial \xi} = Q_c + Q_r = (h_c + h_r)(T - T_0) = h_{comb}(T - T_0) \quad (3.5)$$

式中: Q_c -对流换热散失的热量。 Q_r -辐射换热散失的热量。 ξ 为 x 、 y 、 z 轴坐标值。 T -电池的表面温度。 T_0 -电池所处环境温度。

再根据 Ohde^[26] 的测试结论, 可认为在一定的温度范围内, 可以假定电池比热容不随温度变化而变化。所以在与温升测试条件一致的环境温度下, 测量电池放电之后的静置过程中温度变化^[24], 如图 3.1.a 所示。并根据公式 (3.6), 拟合得到了折合换热系数。

$$C_p m \frac{dT}{dt} + h_{comb} A (T - T_0) = 0 \quad (3.6)$$

式子中: C_p 为电池平均比热容 $J/(kg \cdot K)$; m - 电池的质量 kg ; A 电池的
单侧表面积 m^2

根据该公式, 计算得到电芯折合换热系数 $h_{comb} A = 9.03239 W/(m^2 \cdot K)$

电池极耳处于室内对流当中, 当电池没有绝热材料包裹, 在与温升测试条件一致的环境温度下, 测得电池放电之后的静置过程中温度变化, 如图 3.1.b 所示。同样根据公式 (3.6); 拟合得到极耳处对流强度为 $33.1489 W/(m^2 \cdot K)$ 。

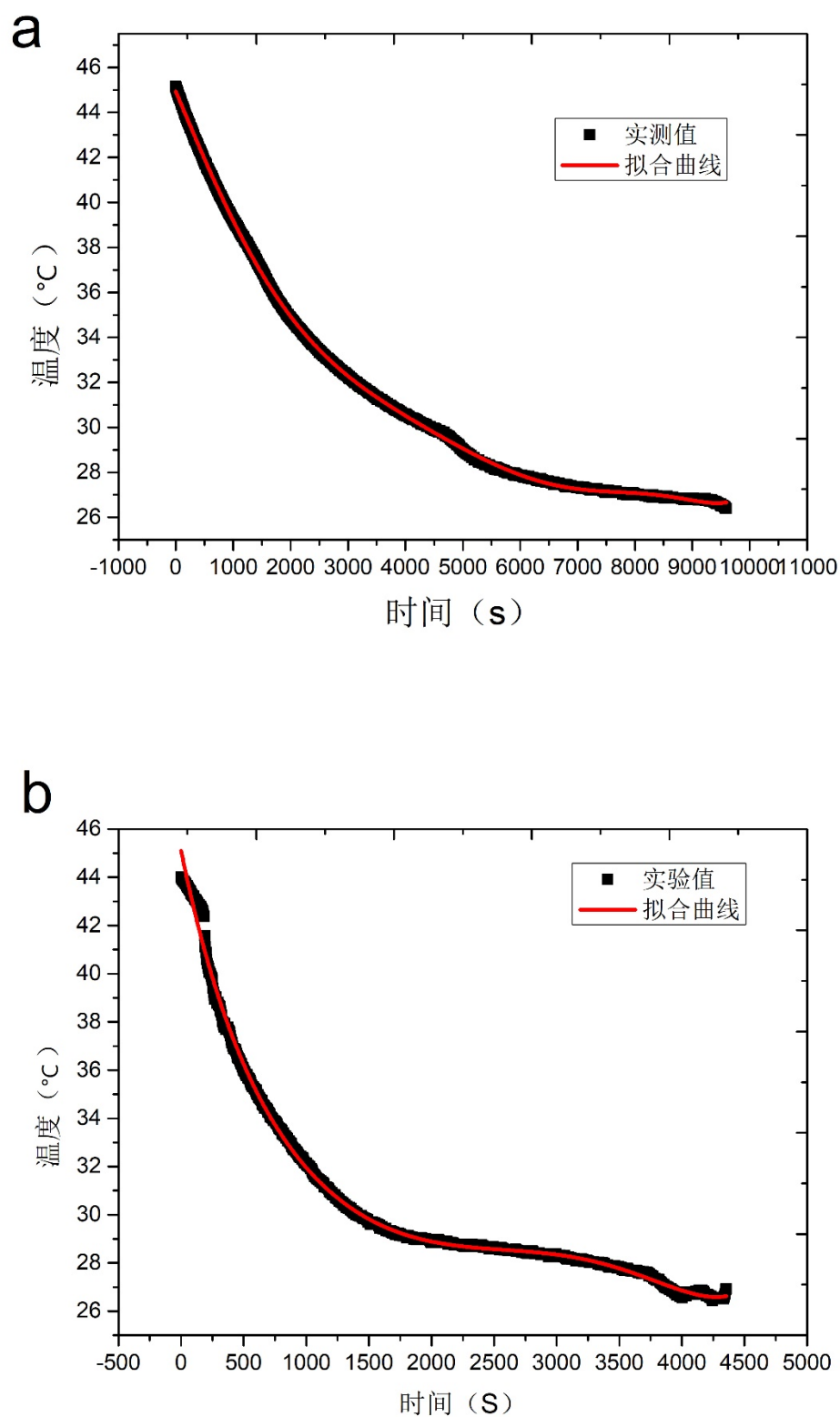


图 3.1: 静置过程中温度随时间的变化 a) 电芯包覆绝热材料; b) 电芯暴露在对流中。

3.3 熵热系数

3.3.1 瞬时生热率

根据公式 (3.4) 计算得到不同放电倍率时的锂离子电池的总生热率，并根据内阻拟合公式 (2.1) 和欧姆热计算公式 $Q_J = I^2 \times R$ ，得到内阻生热率。在得到总生热率和内阻生热率之后，依据 Bernardi 生热模型，用总生热率减去内阻生热率，即可得到可逆反应生热率，亦即熵热率。

图 3.2 表示锂离子电池总生热率随着 DOD 的变化。由图中可以看出，各放电倍率下的总生热率都呈现一定的波动，在初始开始都有一个上升和下降过程。而且随着锂离子电池放电倍率的增加，这样的波动越明显。这是由于在放电倍率越大，电池内阻生热率占总生热率的比重越大，可逆反应热的影响越小。在放电深度达到 90% 之后，总生热率都有急剧上升的趋势。

如图 3.3 所示，1C 倍率放电时，放电深度达到 90% 之后，此时由于电池极化明显增加，内阻产生的热量增加，内阻生热率曲线上翘明显。可逆反应也为放热反应且放热率升高，故使得总生热率急剧上升。放电末期总生热率与图 3.2 呈现的趋势是一致的。对比图 3.3 可知，放大倍率的越大，内阻生热率越大，且占总生热率的比重越来越大。虽然可逆反应的熵变生热仍然是影响总生热率曲线的原因，但是放电倍率越大，总生热量值得大小越来越取决于内阻生热量。

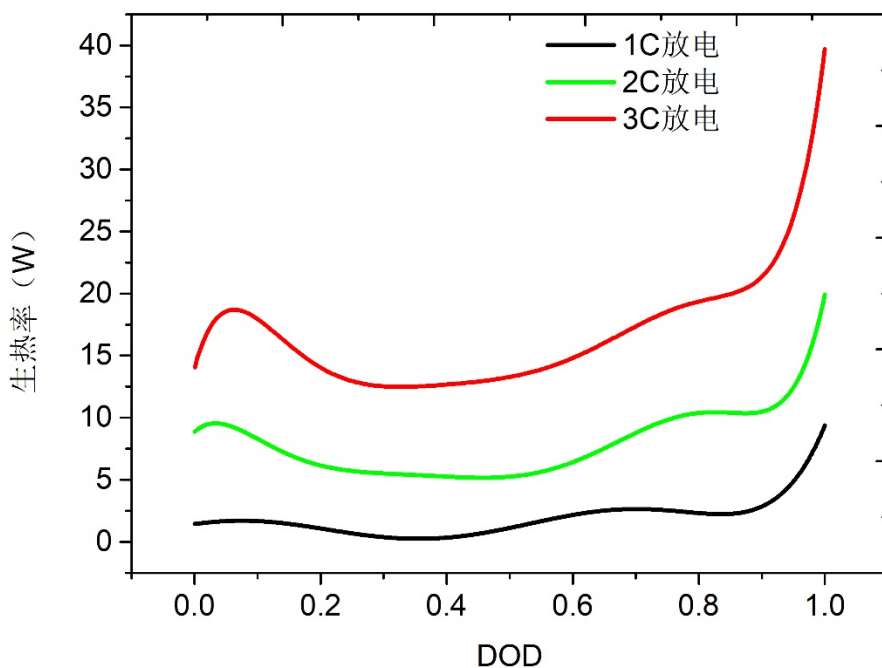


图 3.2: 电池总生热率在放电倍率为 1C(黑色)、2C(绿色)、3C(红色)。

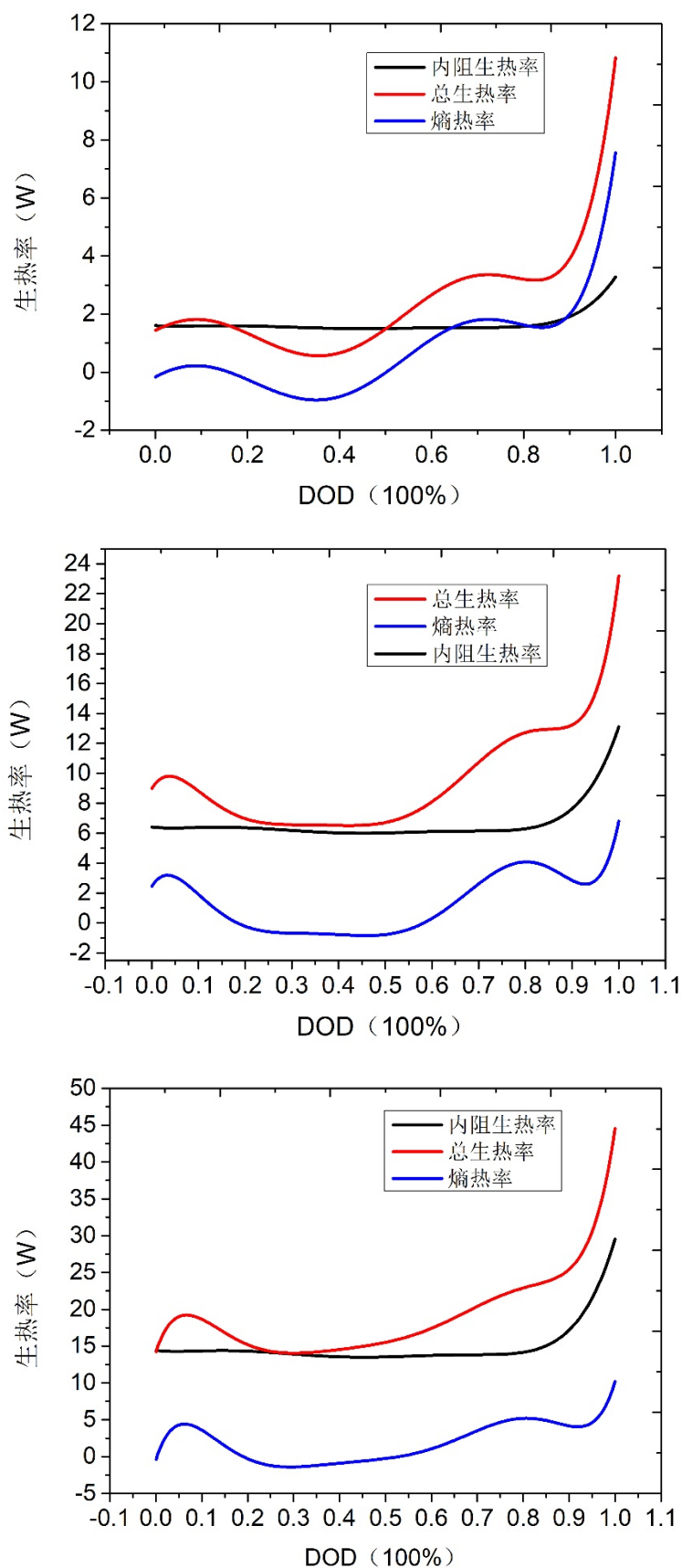


图 3.3: 放电倍率为 a) 1C; b) 2C; c) 3C 时的内阻生热率(黑色)、总生热率(红色)、熵生热率(蓝色)

3.3.2 熵热系数

由公式 (3.2) 可以看出, 电池产生的熵热 $Q_r = IT \frac{dE_0}{dT}$, 与电流的一次方成正比。而内阻产生的欧姆热 $Q_j = I^2 \times R_j$, 与电流的平方成正比, 所以当放电电流越大时 (亦即放电倍率越大), 电池产生的欧姆热占总产热的比重越大, 熵热所占的比重越小, 所计算的熵热误差就越大。故而, 本文采用小倍率 1C 放电, 根据图 2.5. a 中的 1C 放电温升曲线和公式(3.2)、公式 3.4), 进行熵热系数(dE/dT)的计算。

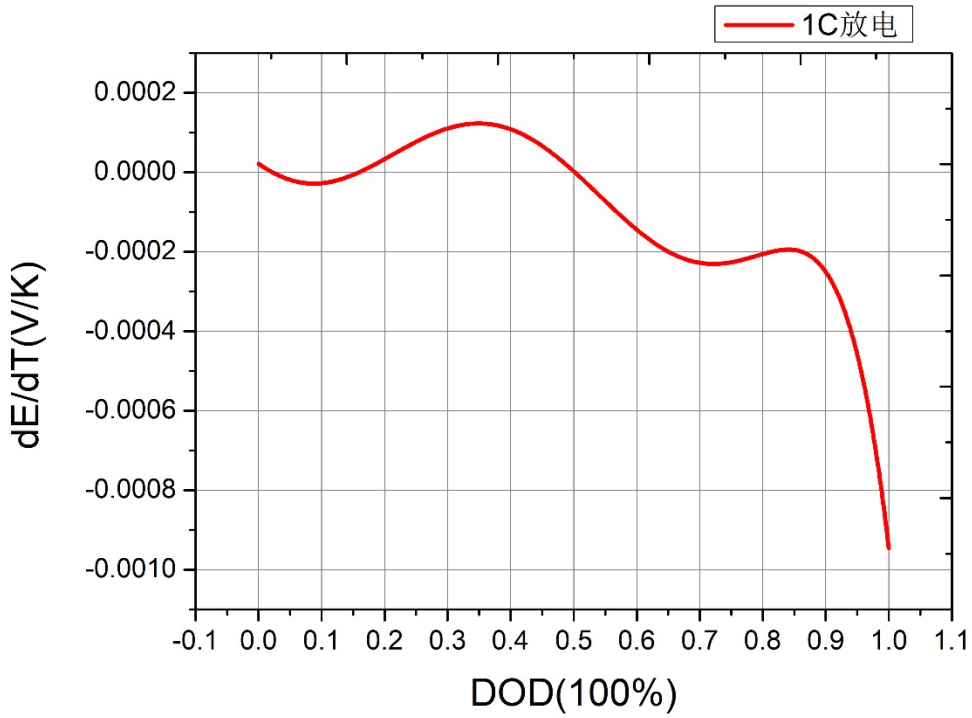


图 3.4: 1C 放电倍率下, 熵热系数 (dE/dT) 随 DOD 的变化

如图 3.4 所示, 熵热系数为正值时表示可逆反应为吸热反应、负值表示可逆反应为放热反应。从图中可得, 电池在 DOD 为 0%-10%、50%-70%和 90-100%时, 化学反应是放热的, 且放出的热量是增加的。在 DOD 为 70%到 90%之间, 化学反应放热量减小。在 DOD 为 20%到 50%时, 化学反应是吸热的, 且吸收的热量先增加后减小。根据任保福^[4]的文章, dE/dT 的量级为 $10^{-4} V/K$ 。本文数据计算结果符合该结论。

第四章 模拟结果

根据上述建立的电池热计算模型，利用电池设计软件 BDS 结合电池的尺寸、电池材料物性参数、实测内阻值和熵热系数建立起电池模型。并导入 STAR-CCM 中，模拟环境参数设置与实验环境条件一致，进行放电倍率分别为 1C、2C、3C 工况下的电池热行为模拟。

4.1 模拟温度分布与分析

图 4.1 为不同 C 率下锂离子电池单体放电结束的温度分布图。从图中可以看到，各 C 率放电结束后，温度最高值都分布在电芯的中下部。

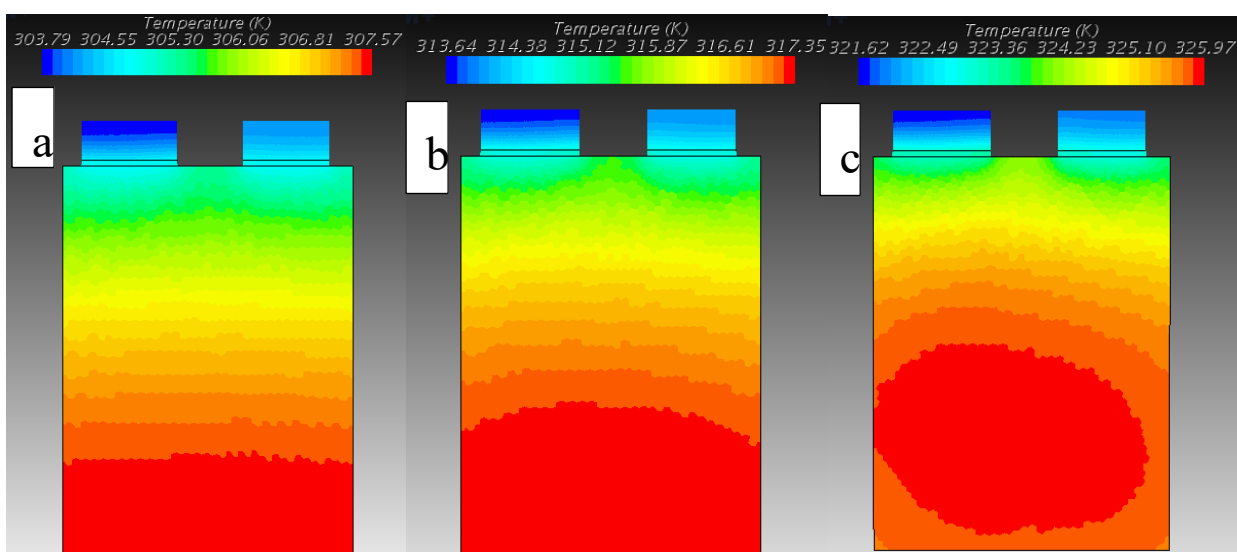


图 4.1：锂离子电池单体放电结束的温度分布:a) 1C 倍率、b) 2C 倍率、c) 3C 倍率

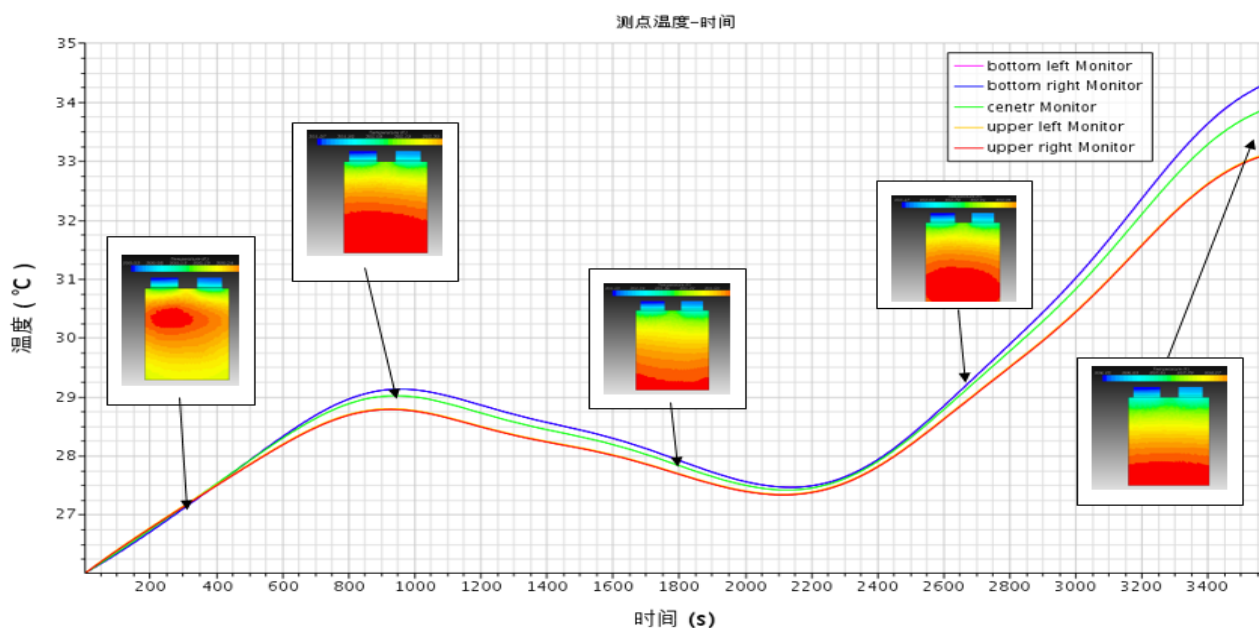


图 4.2. a: 1C 放电倍率下，各测点模拟温度变化图，

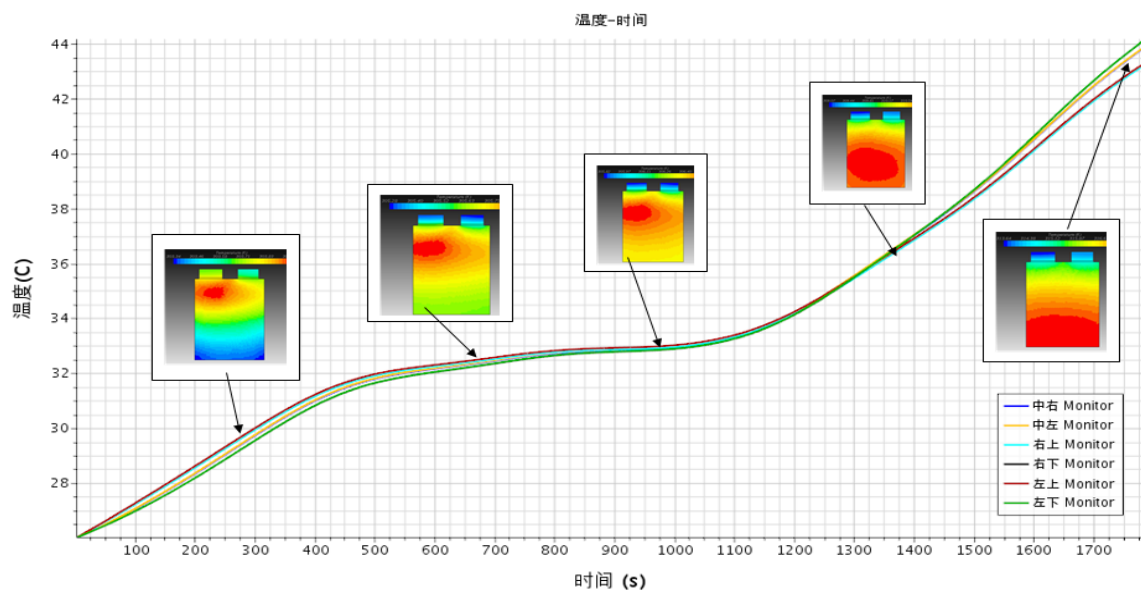


图 4.2. b: 2C 放电倍率下, 各测点模拟温度变化图,

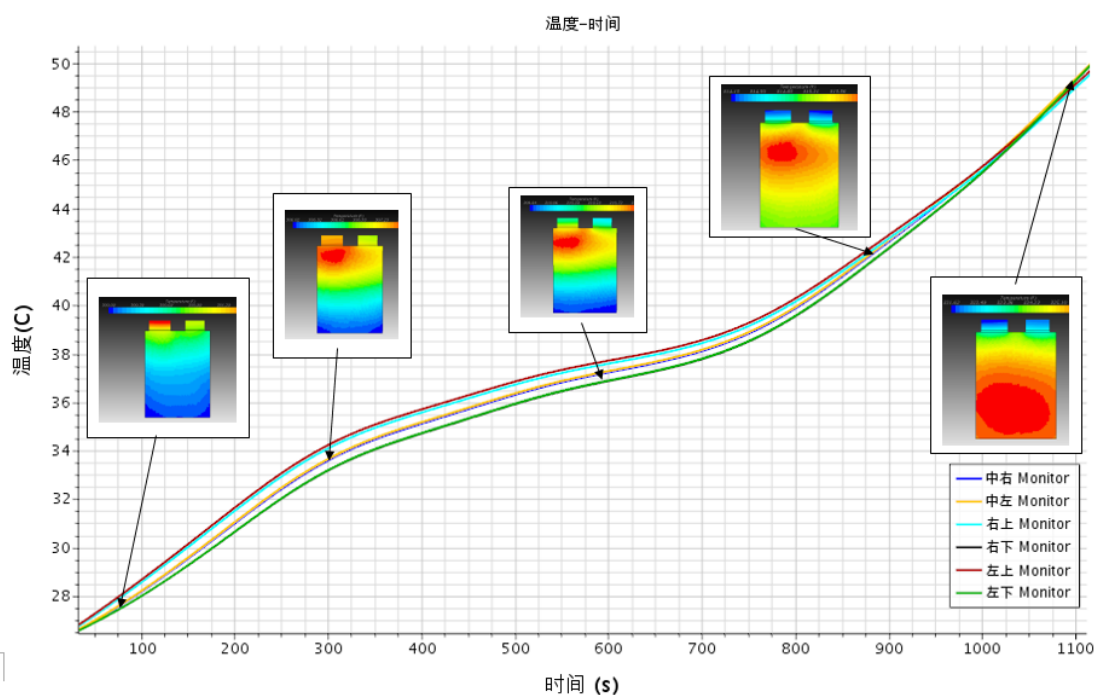


图 4.2. c: 3C 放电倍率下, 各测点模拟温度变化图,

当放电倍率较小时, 可逆反应的生热变化对电池总体生热影响还是较大的, 宏观则体现在温度的波动上。在图 4.2. a 中, 1C 放电过程中有一个明显的温度下降的过程, 此时可逆反应表现为吸热反应, 而后随着放电深度越大, 极化内阻增加, 可逆反应也表现为放热反应, 所以总体温度上升。电池极耳处于对流当中, 所以在 1C 放电过程中, 温度只有开始短时间聚集在极耳上, 而后耗散到空气中, 因而温度较低, 并且因为极耳的导热系数远大于电芯材料, 故而拉动极耳附近的温度整体降低。

对比图 4.2. a、4.2. b、4.2. c，可以看到在放电过程中，电池最高温度都有一个下移的过程，尤其在倍率放电条件下，这与实验测量得到的规律一致。这是因为放电过程中，电流集中在正极大耳处。在初始阶段，化学反应热影响很小。而放电倍率增大，内阻生热占主要部分。所以初始热量积聚在正极大耳附近。随着极大耳温度升高，极大耳散热量越来越大，从而拉动了极大耳附近温度下降，而最高温度逐渐转移到电池中下部。

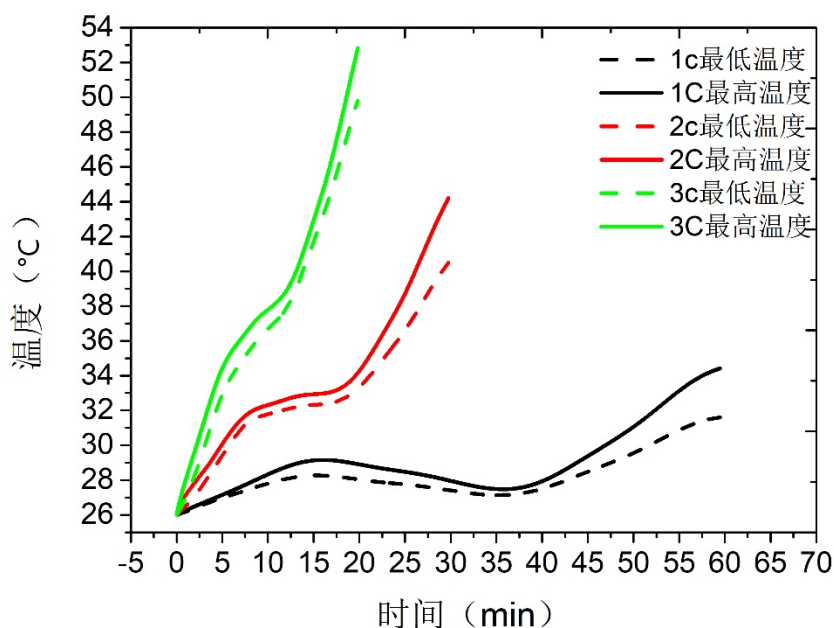


图 4.3. a: 电池表面最高温度、最低温度随时间的变化。

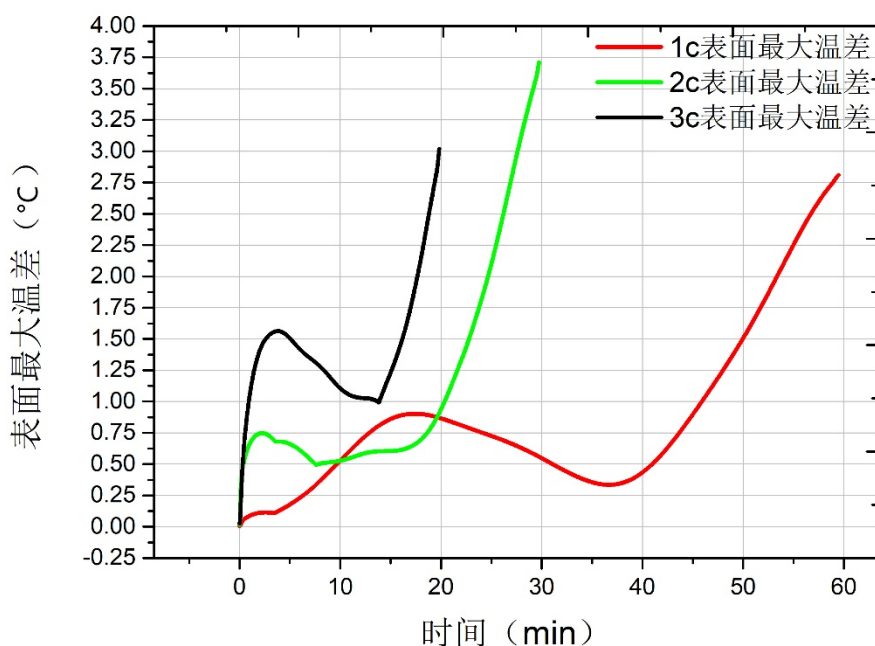


图 4.3. b: 电池表面最大温差随时间的变化。

在图 4.3.a 中, 在 1C、2C、3C 放电倍率下的结束温度分布达到 34.4°C 、 44.2°C 、 52.8°C 。电池的温升的速率伴随着和放电倍率增大而加快, 相应的最高温度也越大。这是因为放电倍率越大, 内阻生热率越大, 从而电池积聚了更多热量, 宏观表现为温度的上升。在图 4.3.b 中, 电池在开始时有一个温差加大的过程, 此时电池整体化学反应热很小, 极耳附近由于电流密度集中而产热大, 同时因为极耳与环境温度差很小, 散热少, 故而电池温差增加。电池在放电后期的表面最大温度差一直上升, 这可能是因为电池末期可逆反应生热和内阻生热加快, 导致电池温度上升。温度上升, 又加大了极耳的温散热量, 拉低极耳附近温度, 从而使得电池温度分布更加不均, 温差加大。

4.2 模拟值与实验值对比

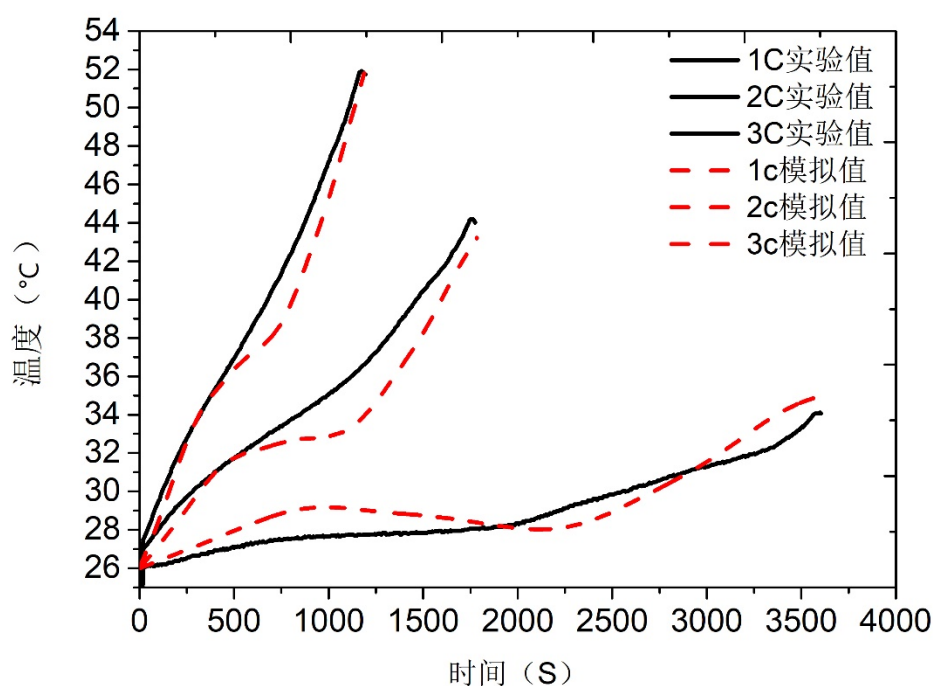


图 4.4: 电池表面平均温度的实验值与模拟值对比图

如图 4.4 所示, 电池实验值和模拟值的走势是大略相同的, 但是在模拟曲线中出现的温度波动在实验值曲线上并不明显, 存在偏差。应是由于电池环境对流换热系数的求取存在误差, 导致电池总的生热速率略有偏差, 进而影响到模型中的熵热系数, 使得模拟值与实验值有偏差。该模型的模拟对分析不同工况下热行为仍然有可借鉴之处。

结论

通过对软包三元锂电池进行内阻测试和温升测试，运用一种简易实用的生热计算模型，结合计算软件模拟了电池的热行为。可以得出：（1）环境温度越低，放电内阻越大。放电内阻在放电后期因为电极极化严重而增大明显。（2）熵热的波动是影响电池总生热波动的主要原因。放电倍率增大，内阻发热增大，这种影响越来越不明显。（3）极耳存在散热时，电池最高温度有一个向电池下部移动的过程，应考虑极耳导热对电池温度分布的影响。锂离子电池温升因为放电倍率的增加而加快，放电结束时温度越高。（4）电池在放电过程温度分布不均，尤其在放电末期由于内阻发热和可逆反应热增加，以及极耳散热影响，温差增加明显。

参考文献

- [1] Nascimento M, Ferreira M S, Pinto J L. Real time thermal monitoring of lithium batteries with fiber sensors and thermocouples: A comparative study[J]. Measurement, 2017,111:260-263.
- [2] 杨权, 徐晓东, 刘洪文. 锂离子电池内阻在测试方法研究[J]. 中国测试, 2010(36): 24-26.
- [3] 张志杰, 李茂德. 锂离子电池内阻变化对电池温升影响分析[J]. 电源技术, 2010(127): 166-168.
- [4] 任保福. 大容量锂离子动力电池充放电过程热特性研究[D]. 北京交通大学, 2012.
- [5] 周方, 李茂德. 圆柱形锂离子电池温升效应研究[J]. 电源技术, 2011(35): 1061-1062.
- [6] 田爽. 锂离子电池的热特性研究[D]. 天津大学, 2007.
- [7] 魏学哲, 徐玮, 沈丹. 锂离子电池内阻辨识及其在寿命估计中的应用[J]. 电源技术, 2008: 217-220.
- [8] 辛明华, 余楚礼, 车杜兰. 电动汽车锂离子电池的生热特性[J]. 汽车工程师, 2012(07): 26-28.
- [9] Guo L S, Wang Z R, Wang J H, et al. Effects of the environmental temperature and heat dissipation condition on the thermal runaway of lithium ion batteries during the charge-discharge process[J]. Journal of Loss Prevention in the Process Industries, 2017,49:953-960.
- [10] 刘斌. 电动车辆动力电池包热管理控制策略研究[D]. 北京理工大学, 2015.
- [11] 李坤. 锂离子动力电池热—电化学耦合特性分析及有限元模拟[D]. 北京理工大学, 2016.
- [12] 李腾, 林成涛, 陈全世. 锂离子电池热模型研究进展[J]. 电源技术, 2009(10): 927-931.
- [13] 李甜甜. 电动汽车锂离子电池热特性分析及散热优化[D]. 南昌大学机电工程学院, 2016.
- [14] 辛乃龙. 纯电动汽车锂离子动力电池组热特性分析及仿真研究[D]. 吉林大学, 2012.
- [15] 雷治国, 张承宁, 雷学国, 等. 电动汽车用锂离子电池热特性和热模型研究[J]. 电工电能新技术, 2015(12): 59-64.
- [16] 胡春姣. 纯电动汽车锂离子电池模块设计及热特性分析[D]. 湖南大学, 2016.

-
- [17] 胡锐鸿. 电动汽车用锂离子电池热特性及散热装置的数值模拟[D]. 华南理工大学, 2014.
- [18] 朱聪, 李兴虎, 宋凌琚. 电动汽车用锂离子电池生热速率模型[J]. 汽车工程, 2014(02): 174-180.
- [19] Gümüßsu E, Ekici Ö, Köksal M. 3-D CFD modeling and experimental testing of thermal behavior of a Li-Ion battery[J]. Applied Thermal Engineering, 2017,120:484-495.
- [20] Bahiraei F, Ghalkhani M, Fartaj A, et al. A pseudo 3D electrochemical-thermal modeling and analysis of a lithium-ion battery for electric vehicle thermal management applications[J]. Applied Thermal Engineering, 2017,125:904-918.
- [21] 史玉军. 车用锂离子电池热分析[D]. 昆明理工大学, 2017.
- [22] Bahiraei F, Fartaj A, Nazri G. Electrochemical-thermal Modeling to Evaluate Active Thermal Management of a Lithium-ion Battery Module[J]. Electrochimica Acta, 2017,254:59-71.
- [23] 姬芬竹, 刘丽君, 杨世春, 等. 电动汽车动力电池生热模型和散热特性[J]. 北京航空航天大学学报, 2014(01): 18-24.
- [24] 姜水生, 马龙, 姜光军, 等. 锂离子电池放电过程瞬态生热特性分析[J]. 电源学报, 2017: 1-11.
- [25] Chen S C, C W C, Y W Y. Thermal analysis of lithium-ion batteries [J]. Journal of Power Sources, 2005(140):111-124.
- [26] Onda K, Ohshima T, Nakayama M. Thermal behavior of small lithium-ion battery during rapid charge and discharge cycles[J]., Journal of Power Sources, 2016(158):535-542.

致谢

能够完成这篇论文，要感谢我的指导老师文华副教授，从论文开题以来，时时督促我，关心的实验和论文进度，耐心的指导我并及时的指出了我的错误，纠正我的方向。让我得到了很多帮助，学到了许多相关专业知识，由衷的感谢文华老师的指导。同时要感谢马龙学长、黄伟学长对我实验的指导，耐心教我实验相关理论与操作知识。最后，感谢学院与学校提供的实验仪器与实验场地。他们是我完成论文过程中的重要助力，十分感谢！