

DOI:10.13234/j.issn.2095-2805.2019.2.171

中图分类号:TM911

文献标志码:A

锂离子电池放电过程瞬态生热特性分析

姜水生¹, 马 龙¹, 姜光军¹, 文 华¹, 江先念²

(1. 南昌大学机电工程学院, 南昌 330031; 2. 江铃集团新能源汽车有限公司, 南昌 330013)

摘要:为探索纯电动汽车用锂离子电池在放电过程中的瞬态热特性,通过试验测试得到不同温度下的内阻和不同放电倍率下的温升曲线,计算出不同放电倍率下的瞬时生热率;根据 0.5C 放电倍率下的瞬时生热率和内阻生热率,求出熵热(可逆反应热)系数变化曲线,分析锂离子电池熵热特性对瞬态生热特性的影响。分析结果表明:锂离子电池的瞬态热特性主要受电池内阻热和熵热(可逆反应热)的瞬态特性影响;熵热是影响电池放电过程中温度波动的主要因素,在放电中期会出现由相变反应引起的吸热现象;在小倍率放电过程中,熵热对电池温度场的影响大于内阻热,而在大倍率中则相反。通过分析,可以为电池瞬态生热模型的建立与完善提供依据。

关键词:锂离子电池;熵热系数;放电过程;瞬态热特性;生热率

Analysis of Transient Heat Generation Characteristics for Lithium-ion Batteries During Discharge

JIANG Shuisheng¹, MA Long¹, JIANG Guangjun¹, WEN Hua¹, JIANG Xiannian²

(1. School of Mechatronics Engineering, Nanchang University, Nanchang 330031, China; 2. Jiangling Group New Energy Automobile Co., Ltd., Nanchang 330013, China)

Abstract: To explore the transient thermal characteristics of lithium-ion batteries used in pure electric vehicles during discharge, the internal resistance at different temperatures and the temperature rise curves at different discharge rates were obtained through tests, and the transient heat generation rates were calculated at different discharge rates. According to the transient heat generation rate and the heat generation rate of internal resistance under the discharge rate of 0.5 C, the curve of entropy heat (i.e., heat generated in the reversible reaction) coefficient was calculated, and the effect of entropy heat characteristics of the lithium-ion battery on the transient heat generation characteristics was analyzed. Results show that the transient thermal characteristics of the lithium-ion battery were mainly influenced by the transient characteristics of internal resistance and entropy heat; entropy heat was the main factor influencing the temperature fluctuation during discharge, and the heat absorption phenomenon caused by the phase change reaction would appear in the middle of the discharge process. At a small discharge rate, entropy heat had more influences on the temperature field of the battery than the internal resistance heat; however, at a large discharge rate, the relation was reversed. The analyses in this paper can provide reference for the establishment and improvement of the transient heat generation model of batteries.

Keywords: lithium-ion battery; entropy heat coefficient; discharge process; transient thermal characteristic; heat generation rate

锂离子电池由于具有高电压、低自放电率、高

比能量、好循环性能和无污染等优点,使其近年来在纯电动汽车上的应用越来越多。电池在放电过程中的产热和散热对电池本身的性能和使用寿命有着重要的影响,目前国内外已有很多关于锂离子电池的产热特性方面的研究^[1-2],它们大多采用 1985 年美国加州大学伯克利分校的 Bernardi 等^[3]针对电池

收稿日期:2017-06-23;修回日期:2018-12-17

基金项目:南昌大学研究生创新专项资金资助项目(cx2016088)

Project Supported by the Innovation Fund Designated for Graduate Students of Nanchang University(cx2016088)

系统提出的一种通用的产热基本理论。Kim 等^[4-5]将电池的产热分为两部分,分别是由于电荷转移引起的反应热以及由欧姆内阻引起的欧姆热。其中反应热包含由电势差引起的不可逆热和可逆熵热,通过该思路建立生热率模型,模拟出不同放电倍率下的温度分布,并进行了试验验证;2011年 Bandhauer 等^[6]将放电过程中的生热率分为存储在电池中的热量和电池表面与外界换热散失的热量,估算出电池的生热率。近几年,有不少学者针对熵热系数(dU/dT)进行了研究。2013年,任保福等^[7]测量了锂离子电池的内阻和熵变,认为熵变仅与荷电状态有关,与环境温度无关,充电过程表现为吸热反应,放电过程表现为放热反应;2015年,吴彬等^[8]通过试验,测得锂离子电池不同荷电状态下的熵热系数,并对比分析了熵热系数的变化趋势;2016年,云凤玲等^[9]通过对高镍锂离子动力电池循环试验,测得前后熵热系数的变化,分析了循环前后电池表面温度分布。综上,现有相关研究中大都采用某一固定的经验常数或通过数量有限的不同放电深度下的试验值来表征锂电池放电过程中熵热系数,这一处理难以反映熵热系数的瞬态变化特征。

本文为探索纯电动汽车用锂离子电池在放电过程中的瞬态生热特性,首先通过实验的方法测量出不同放电倍率下的温升和不同环境温度条件下的放电内阻,得到内阻随温度的变化关系;随后运用通用的产热基本理论,计算得到电池在不同放电倍率下的瞬态生热率;通过 0.5C 放电倍率下的瞬态生热率,计算得出熵热(可逆反应热)系数变化曲线,分析电池内阻特性和瞬态熵热特性对温度变化的影响。

1 试验对象及方法

1.1 研究对象

试验采用某公司生产的软包装叠片锂离子电池,电池单体型号为 26ENAO3300209。为防止电池在测试期间性能的不稳定,实验前和实验后均在同温度、同放电倍率下进行容量测试和内阻测

试。通过对比,试验后其容量减小 1.4%,内阻约增大 2.4%。容量和内阻变化不大,符合国标 GB/31467.2-2015 中容量变化小于 5%的要求,电池在测试后仍然保持较好的充放电能力,所以试验数据对该类电池具有代表性。试验电池及热电偶布置如图 1 所示,规格参数见表 1。试验设备包括恒翼能动力电池测试系统、高低温防爆试验箱及 TP700 多路温度测量仪等。

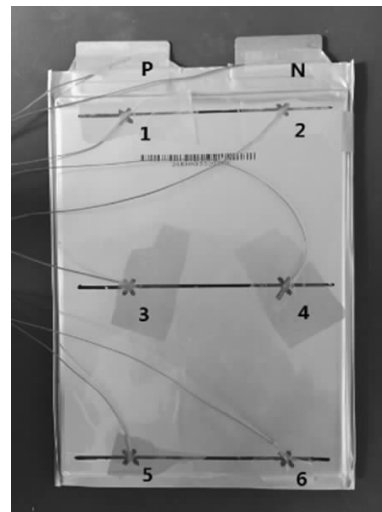


图 1 锂离子电池单体

Fig.1 Lithium-ion battery monomer

表 1 锂离子电池规格参数

Tab.1 Specification parameters of lithium-ion battery

参数	材料或数值
正极材料	Li[MnxNiyCoz]O ₂
负极材料	石墨
极板尺寸(长×宽×厚/mm×mm×mm)	206×153×8
正极极耳(长×宽×厚/mm×mm×mm)	50×24×0.5
负极极耳(长×宽×厚/mm×mm×mm)	45×24×0.3
质量/g	575
标称电压/V	3.7
电压工作范围/V	2.75~4.2
额定容量/(A·h)	26

1.2 内阻测试

电池内阻测量比较常用的是混合脉冲功率特性 HPPC(hybrid pulse power characterization)测试方法,另一种是国家标准化委员会发布的《电动汽车用锂离子动力蓄电池包和系统测试规程》(GB/T 31467.2-2015)。结合以上测试方法和文献[10],

测量电池在不同环境温度和放电深度 DOD (depth of discharge) 下的内阻。

测试方法:将电池恒流(1C)、恒压(截止电流 0.1C)充电到 4.2 V,静置 1 h,然后放置到高低温防爆箱,设定恒温温度 30 °C,直至电池温度达到 30 °C;1C 放电 10 s,静置 40 s,1C 充电 10 s;然后 1C 放电 6 min,进入下一个荷电状态的测点,静置 1 h;再重复上述步骤,直至达到截止电压 2.75 V。

1.3 温度测试

1.3.1 放电温升测试

测量电池在环境温度 30 °C 时不同放电倍率下的温升数据。使用 T 型热电偶,在电池表面上布置 8 个测点,其中在 P、N 点分别测量正、负极耳的温度,测点 1~6 分布在电池极板的两侧(如图 1 所示);使用绝热材料(如绝热气凝胶)对电池表面进行双层包裹,并夹紧固定。

放电测试前将电池放置在防爆箱中,将其充满电,然后用保温材料(绝热气凝胶)进行包裹,恒温 30 °C 静置 2 h,然后进行不同放电倍率下的温升测试。

1.3.2 静置温降测试

电池在放电温升测试过程中,由于对流传热和辐射传热会产生一部分热量损失,需要求出对流传热系数和辐射传热系数。根据 Chen 等^[11]提出的方法,将对流传热系数和辐射传热系数进行简化,转化为折合换热系数,表示为

$$-k_{\xi} = \frac{\partial T}{\partial \xi} = Q_c + Q_r = (h_c + h_r)(T - T_a) = h_{\text{comb}}(T - T_a) \quad (1)$$

式中: Q_r 为辐射传热损失; Q_c 为对流换热损失; h_{comb} 为折合换热系数; ξ 为 x 、 y 、 z 轴坐标; T 为电池表面温度; T_a 为环境温度。

Ohda 等^[12]通过试验测得锂离子电池比热容在一定温度范围内变化不大,据此假设电池比热容不随温度的变化而变化,保持放电温升后的环境状态不变,测量静置过程中温度变化,结果如图 2 所示。拟合得出折合换热系数为

$$C_p M \frac{dT}{dt} + h_{\text{comb}} A (T - T_a) = 0 \quad (2)$$

式中: C_p 为电池的平均比热容; M 为电池的质量; A

为电池的表面积。

在本试验环境下,通过计算得出折合换热系数 $h_{\text{comb}} = 2.90 (\text{W}/\text{m}^2 \cdot \text{K})$,将用于计算电池的生热率。

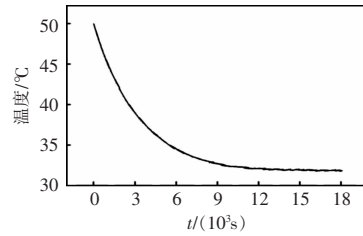


图2 电池静置温度变化

Fig.2 Variation in temperature of resting battery

2 实验结果

2.1 内阻特性

电池内阻在不同环境温度下放电过程中随 DOD 的变化如图 3 所示。可以看出,电池在 10~50 °C 环境下,内阻在 DOD 0~90% 期间变化不大,在 DOD 90%~100% 期间迅速增大;在 -10~0 °C 环境下,内阻在 DOD 10%~80% 期间变化不大,而在放电初期和末期迅速增大。随着环境温度的减小,电池内阻逐渐增大,其中放电过程的起始和结束阶段更加明显,曲线呈现凹形。

将不同环境温度下的内阻求平均值,如图 4 所示。可以看出,电池平均内阻随着环境温度的升高而下降。根据 Yazdanpour 等^[13-14]关于内阻与温度之间的关系,将电池平均内阻与温度拟合为

$$R_{\text{ave,a}} = 10.82e^{3.390(\frac{1}{T_a+273} - \frac{1}{263})} \quad (3)$$

式中, $R_{\text{ave,a}}$ 为 T_a 下对应的平均内阻, $\text{m}\Omega$ 。

2.2 温升特性

图 5 为电池在高低温防爆试验箱恒温 30 °C、两层保温材料包裹条件下,分别在 0.5C、1C、1.5C、2C、2.5C、3C 放电倍率时各测点的温度变化。可以明显地看出,在 0.5C 和 1C(如图 5(a)~(b))放电过程中,电池温度的变化曲线呈现先增大后略降低再增大的趋势,在放电末期有一小段温度波动;在 1.5C~3C(如图 5(c)~(f))放电过程中,温度波动逐渐不明显,电池上升的温度随着放电时间几乎成线

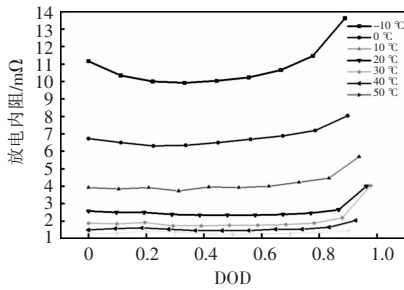


图 3 不同环境温度的放电内阻特性

Fig.3 Characteristics of internal resistance during discharge at different environmental temperatures

性增大。这是由于随着放电倍率的增大,不可逆阻抗热的增加量远大于可逆反应热的增加量,将可逆反应热的变化对总热量的变化影响逐渐稀释。

3 热特性分析

3.1 瞬时生热率

电池在放电过程中,电池极板上存在一定的温差,由于绝大部分区域的温差不大(如图 5 所示),所以将极板各测点值根据代表的中心区域比例取平均,得出电池的平均温度,作为电池的温度,即

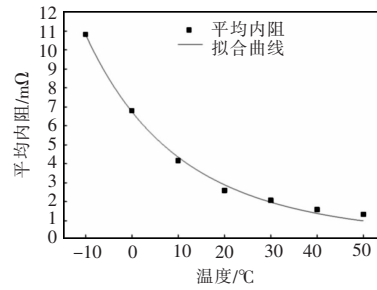


图 4 平均放电内阻与温度的关系

Fig.4 Relation between average internal resistance and temperature during discharge

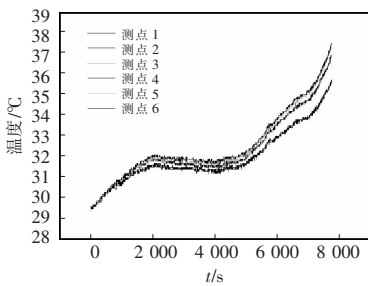
$$T = \frac{\sum_{i=1}^6 T_i S_i}{S} \quad (4)$$

式中: S 为电池的单侧表面积; S_i 为以测点*i*为中心分区的表面积; T_i 为对应测点*i*的温度。

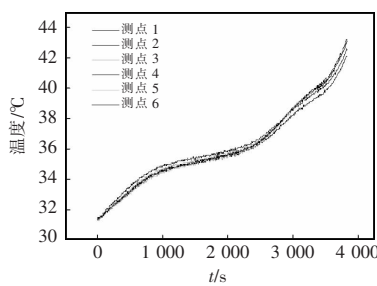
根据电池表面的能量平衡,估算出放电过程中的生热率,为

$$q = C_p M \frac{dT}{dt} + h_{\text{comb}}(T - T_\infty) \quad (5)$$

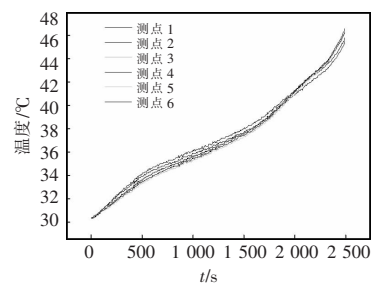
式中:等号右侧第 1 部分代表单位时间存储在电池中的热量,等号右侧第 2 部分代表单位时间电池表面与外界恒温环境通过对流换热散失的热量。



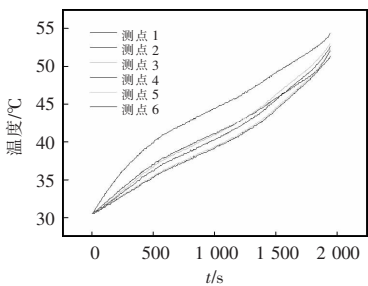
(a)0.5C



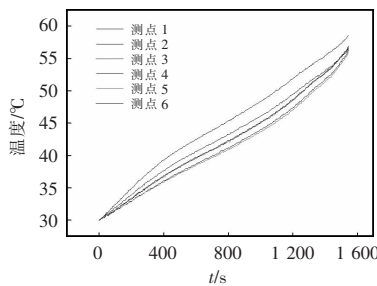
(b)1C



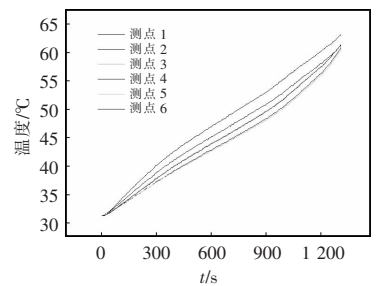
(c)1.5C



(d)2C



(e)2.5C



(f)3C

图 5 不同放电倍率的电池表面各测点温度变化

Fig.5 Variation in temperature at each measuring point on the battery surface at different discharge rates

通过式(5)计算出不同放电倍率条件下锂电池瞬时生热率随 DOD 的变化关系,如图 6 所示。可以看出,各放电倍率下的生热率都是先增大后减小再增大的一个过程,整个放电过程生热速率成一定的波动性,第一段波谷出现在 40%~60% DOD 之间,第二段波谷出现在 85%~95% DOD 之间;随着放电倍率的增大,两波谷值向后移动。

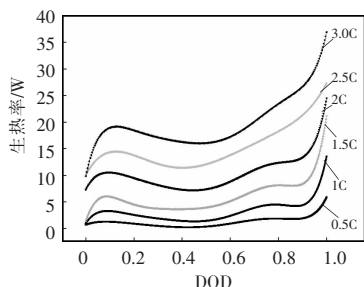


图 6 不同放电倍率的生热率随 DOD 的变化

Fig.6 Variation in heat generation rate with DOD at different discharge rates

根据 Bandhauer 等^[6]提到的电池产热简化机理,电池产热主要来源于不可逆内阻热和可逆反应热(即熵热)。由于电池内阻在 DOD 0~90%期间变化不大,所以引起生热率在放电过程中波动主要来源于可逆反应热即熵热。

3.2 熵热特性

3.2.1 0.5 C 倍率下瞬态生热分析

根据电池产热简化机理,放电电流越小,可逆反应热在电池产热所占的比重越大。本文选用 0.5 C 放电倍率下的瞬时生热率计算出可逆反应生热率,进而计算出熵热系数。

由式(3)得出在不同温度下的电池内阻,根据图 5(a)电池 0.5C 放电过程中的温升得出内阻生热率;忽略放电过程中温度对比热容的影响,计算 0.5C 放电倍率的熵热生热率。内阻生热率、熵热生热率与总生热率之间的关系如图 7 所示。

由图 7 可以看出,在 0.5C 倍率放电过程中,熵热生热率的变化趋势与总生热率相一致,出现 2 次波谷,说明熵热是引起电池在 0.5C 倍率放电过程中温度波动的主要原因;内阻生热率的变化不大,只有在放电末期出现陡增,这是由于在放电末期内

阻增大,导致内阻生热率的迅速增大。在放电 DOD 30%~50%和 80%~90%期间,可以看到熵热生热率有一个明显的下降趋势,其中,在 DOD 45%附近熵热生热率出现负值,这是由于可逆化学反应在放电过程中由于电解液发生相变引起的吸热导致。

图 8 为计算的熵热系数变化曲线,正值代表吸热过程,负值代表放热过程。可以看出电池熵热系数(dU/dT)随 DOD 的瞬时变化趋势,其变化范围为 $-0.3\sim 0.01$ mV/K;整个放电过程一共出现 2 个波谷,熵热系数在 DOD 15%和 75%附近出现极小值,在 DOD 45%附近出现极大值,且为正值。可以看出在 DOD 45%附近熵热表现为吸热,在其余过程中表现为放热;在放电末期随着 DOD 的增大迅速降低,熵热放热量增大。

3.2.2 不同放电倍率下的生热分析

由式(3)计算出不同放电倍率下平均的内阻生热率,根据计算得到的生热率(如图 6)算出熵热平均生热率,并得到二者的比例关系。不同放电倍率下的熵热平均生热率、内阻平均生热率和总生热率

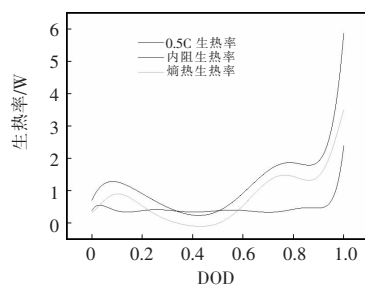


图 7 动力电池以 0.5C 放电过程中的生热率变化

Fig.7 Variation in heat generation rate during 0.5C discharge of the power battery

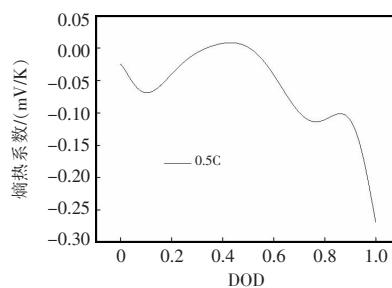


图 8 熵热系数随 DOD 的变化

Fig.8 Variation in entropy heat coefficient with DOD

如图 9 所示。从图 9 中可以看出,随着放电倍率的增大,内阻平均生热率的增加大于熵热平均生热率,在 0.5C 和 1C 之间熵热平均生热率大于内阻平均生热率,在 1.5C~3C 之间内阻平均生热率大于熵热平均生热率;在 0.5C 倍率放电时,熵热平均生热率约占总生热率的 69%,3C 倍率放电时,熵热平均生热率大约占总生热率的 36%。因此可以得出,熵热在锂离子动力电池 0.5C~3C 倍率放电过程中约占总生热率 36%~69%,所以忽略熵热或熵热系数而取定值会使模拟结果与试验有较大偏差。

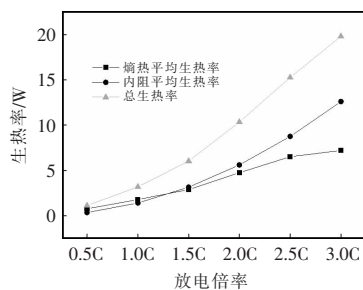


图 9 不同放电倍率下的平均生热率比较

Fig.9 Comparison of average heat generation rate at different discharge rates

4 结论

本文通过测量电池放电过程中的温升曲线和不同环境温度下的电池内阻,计算出锂离子电池不同放电倍率中的瞬时生热率,求出电池熵热(可逆反应热)系数变化曲线,分析电池瞬态内阻特性和熵热特性对电池温度场的影响。结果表明:

(1) 锂离子电池在放电过程中生热速率曲线会出现 2 次波动,2 次波动的波谷分别出现在 DOD 50%和 90%附近;随着放电倍率的增大,两波谷出现时间往后延迟。

(2) 电池放电过程中生热率波动主要受可逆反应热波动的影响,内阻热在放电过程中变化不大;可逆反应在放电中期出现吸热现象,导致小倍率放电时会出现温度的降低。

(3) 电池熵热系数(dU/dT)在放电过程呈现一定的波动性,在 DOD 50%附近出现正值,可逆反应短暂的吸热导致了温度的降低;熵热系数(dU/dT)

的变化范围约为 $-0.3\sim 0.01$ mV/K。

(4) 在小倍率放电过程中,可逆反应热对电池温度场的影响大于内阻热,忽略可逆反应热或熵热系数取定值会使得模拟结果与试验有一定偏差。

参考文献:

- [1] Sato N. Thermal behavior analysis of lithium-ion batteries for electric and hybrid vehicles[J]. Journal of Power Sources, 2001, 99(1): 70-77.
- [2] 雷治国, 张承宁, 李军求. 电动车辆用锂离子电池热特性研究[J]. 电源学报, 2014, 12(4): 83-87, 92.
Lei Zhiguo, Zhang Chengning, Li Junqiu. Research on thermal characteristics of EVs lithium-ion battery[J]. Journal of Power Supply, 2014, 12(4): 83-87, 92 (in Chinese).
- [3] Bernardi D, Pawlikowski E, Newman J. A general energy balance for battery systems[J]. Journal of the Electrochemical Society, 1985, 132(1): 5-12.
- [4] Kim U S, Shin C B, Kim C S. Effect of electrode configuration on the thermal behavior of a lithium-polymer battery [J]. Journal of Power Sources, 2008, 180: 909-916.
- [5] Kim U S, Yi J, Shin C B, et al. Modelling the thermal behaviour of a lithium-ion battery during charge[J]. Journal of Power Sources, 2011, 196: 5115-5121.
- [6] Bandhauer T M, Garimella S, Fuller T F. A critical review of thermal issues in lithium-ion batteries[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2011, 158(3): R1-R5.
- [7] 任保福, 贾力, 张竹茜, 等. 大容量锂离子动力电池热特性的试验研究[J]. 工程热物理学报, 2013, 34(11): 2120-2123.
Ren Baofu, Jia Li, Zhang Zhuqian, et al. The experimental study on thermal characteristics of the discharge process in high capacity li-ion power batteries[J]. Journal of Engineering Thermophysics, 2013, 34(11): 2120-2123 (in Chinese).
- [8] 吴彬. 锂离子动力电池热设计方法研究[D]. 北京: 清华大学, 2015.
Wu Bin. Thermal design methodology for traction lithium-ion batteries[D]. Beijing: Tsinghua University, 2015 (in Chinese).
- [9] 云凤玲, 卢世刚. 基于高镍三元材料锂离子动力电池在循环前后的热特性分析[J]. 稀有金属, 2014, 38(6): 283-

- 292.
- Yun Fengling, Lu Shigang. Thermal characteristic analysis of lithium ion power battery based on high nickel ternary material before and after cycle[J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2014, 38(6): 283-292(in Chinese).
- [10] 刘霏霏, 兰凤崇, 陈吉清. 基于动态内热源特性的车用锂离子动力电池温度场仿真及试验[J]. 机械工程学报, 2016, 52(8): 141-151.
- Liu Feifei, Lan Fengchong, Chen Jiqing. Simulation and experiment on temperature field of lithium-ion power battery for vehicle based on characteristic of dynamic heat source[J]. Journal of Mechanical Engineering, 2016, 52(8): 141-151(in Chinese).
- [11] Chen S C, Wan C C, Wang Y Y. Thermal analysis of lithium-ion batteries[J]. Journal of Power Sources, 2005, 140(1): 111-124.
- [12] Onda K, Ohshima T, Nakayama M, et al. Thermal behavior of small lithium-ion battery during rapid charge and discharge cycles[J]. Journal of Power Sources, 2006, 158(1): 535-542.
- [13] Yazdanpour M, Taheri P, Mansouri A, et al. A distributed analytical electro-thermal model for pouch-type lithium-ion batteries[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2014, 161(14): A1953-A1963.
- [14] Yazdanpour M, Taheri P, Mansouri A, et al. A circuit-based approach for electro-thermal modeling of lithium-ion batteries[C]. 2016 32rd Thermal Measurement, Modeling & Management Symposium(SEMI-THERM). San Jose, CA, USA, 2016: 113-127.



姜水生

作者简介:

姜水生(1957-),男,硕士,教授,研究方向:内燃机性能研究,E-mail:jss-1@163.com。

马龙(1988-),男,硕士研究生,研究方向:锂离子电池热分析,E-mail:799466769@qq.com。

姜光军(1977-),男,博士,实验师,研究方向:动力机械测试,E-mail:28650513@qq.com。

文华(1976-),男,通信作者,博士,副教授,研究方向:锂离子电池热分析,E-mail:wenhua25@ncu.edu.cn。

江先念(1990-),男,硕士,助理工程师,研究方向:动力电池热管理,E-mail:820631570@qq.com。