

基于电化学与热能的耦合关系演算聚合物锂离子动力电池的温度状态及分布*

汤依伟¹⁾ 贾明^{1)2)†} 程昀¹⁾ 张凯¹⁾ 张红亮¹⁾ 李劼¹⁾²⁾

1) (中南大学冶金科学与工程学院, 长沙 410083)

2) (深圳高性能电池材料与器件工程研究中心, 中南大学深圳研究院, 深圳 518057)

(2013年3月8日收到; 2013年4月16日收到修改稿)

基于电化学-热耦合模型研究聚合物锂离子动力电池放电过程热行为, 分析了放电倍率、冷却条件对电池放电过程的温度变化及分布的影响规律. 结果表明: 3C 放电时, 模型计算结果与实测结果的平均偏差为 0.57 K, 方差为 0.15, 说明模型准确度较高. 电芯的平均生热率在整个放电过程中呈现出增加的趋势, 初期和末期增长较快. 大倍率放电时, 与电流密度的平方呈正比的不可逆热所占的比重较大, 小倍率放电时, 电化学反应可逆热占主导. 改善冷却条件能降低电池放电过程的平均温度, 对流传热过程的表面传热系数为 5 W/(m²·K), 1 C, 3 C, 5 C 放电结束时, 电芯的平均温升分别为 6.46 K, 17.67 K, 27.53 K, 当对流传热过程的表面传热系数增加至 25 W/(m²·K) 时, 温升比自然对流条件下相同倍率放电时的温度分别降低了 2.91 K, 4.68 K, 5.62 K, 但电芯温度分布的不一致性也会加剧.

关键词: 电化学, 耦合, 锂离子动力电池, 温度分布

PACS: 82.80.Fk, 81.70.Pg, 82.47.Aa, 88.05.De

DOI: 10.7498/aps.62.158201

1 引言

锂离子电池由于具有工作电压高、能量密度高、循环寿命长和自放电率低等特点^[1], 成为汽车动力电池的首选^[2]. 聚合物外壳锂离子电池由于安全性好、比能量高, 在动力电池领域具有很好的应用前景. 但是, 锂离子电池的性能受温度的影响很大, 温度过高以及分布不均匀会加速电池性能的衰退, 降低电池的使用寿命, 甚至还可能产生热失控引发安全问题. 特别是近年来, 随着新能源汽车市场的快速发展, 对更大单体容量、更高比能量锂离子电池的需求, 迫使电池厂商在材料、工艺上尽力改善, 使得电池单体的规格和比容量不断攀升, 但是, 相应的热管理设计没有得到有效、同步的提高, 制约了大型锂离子动力电池的商业化推广. 因此, 针对锂离子动力电池, 开展温度特性的分析研究无

疑是十分重要而迫切的.

鉴于锂离子电池实际工况的复杂性, 单纯使用实验测量的方法研究电池的电热性能需要花费大量的人力、物力. 使用计算机数值仿真技术, 建立锂离子电池热模型研究电池的热特性, 能够有效缩短设计周期, 节约时间和成本. 自锂离子电池出现以来, 国内外不少研究人员使用数值仿真技术和实验相结合的方法研究了电池的热特性. 目前广泛使用的模型是由美国加州大学伯克利分校的 Bernardi 在 1985 年提出的^[3], 该模型基于能量守恒的基本原理, 通过研究电池内部的电极过程, 得到了计算电池在正常工作状态下的生热速率公式. Al-Hallaj^[4], Wu^[5], Jeon 等^[6,7] 在 Bernardi 生热模型的基础上, 分别建立一维、二维、三维模型计算了特定型号锂离子电池的温度场分布, 与实验结果符合得较好. Chen 等^[8] 全面考虑了影响电池温度场分布的各个因素, 在此基础上建立了三维分层模型,

* 国家自然科学基金 (批准号: 51204211)、中国博士后科学基金 (批准号: 2012M521543) 和高等学校博士学科点专项科研基金 (批准号: 20120162120089) 资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: csulightmetals11@163.com

并以此为基准,系统比较了各种简化的一维、二维及三维模型的计算精度和时间,结果表明,将电芯当成均质的整体,同时考虑外壳辐射散热的三维模型,计算精度和时间最合理. Ghosh^[9,10], Ma 等^[11]分别对通用汽车电池模块、A123 公司电池模块的温度场进行了仿真计算,提出了优化电池模块热管理系统的优化措施,对电池模块的设计具有指导意义. 然而,上述模型在进行计算时,将电池在放电过程中的生热速率定义为常数,实际上,锂离子电池充放电过程的生热速率是随着电化学反应进行不断变化的;另一方面,锂离子电池在充放电过程中,由于热量的累积以及生热速率的变化,电池内部的温度会发生改变. 由于电化学反应的某些关键参数,如电导率、离子迁移率、扩散系数及活化能等,会随着温度的不同而变化^[12],影响反应过程. 因此,电池的生热速率与电化学反应是相互影响的耦合关系. 在仿真计算时,考虑到电化学与热能的耦合关系,将电池的生热速率处理成随电化学反应变化的函数,结果将会更加准确. Gu 等^[13]建立了基于上述关系的电化学-热耦合模型,研究了 Ni-MH 电池在不同冷却环境下,充电过程的热效应. Gerver 等^[14]人使用多维的电化学-热耦合模型研究了锂离子电池的电流密度、电势以及温度分布,为提高电池的安全性和使用寿命提供指导. 但是,上述基于电化学-热耦合模型都没有深入地对锂离子电池整体及局部的温度及其影响因素进行剖析.

本文以聚合物锂离子动力电池为研究对象,基于电化学与热能的耦合关系,研究其放电过程的热效应,并考察了放电倍率、冷却环境等对热效应的影响规律,为动力电池的设计和优化提供理论支撑.

2 实验

2.1 研究对象

本研究使用的电池为铝塑膜包装电池. 正极活性材料为 LiFePO₄, 负极活性材料为石墨, 标称电压 3.2 V, 标称容量 10 Ah. 正极极耳材质是铝, 负极极耳材质是铜镀镍. 具体的尺寸参数如表 1 所示.

2.2 充放电及红外热成像测试

使用广州擎天测试柜 (ht-v5c200d200-4) 对电

池进行充放电测试,在电池放电过程中,使用 FLUKE 公司生产的型号为 Ti55 热成像仪对电池表面进行温度场扫描,得到其温度场分布.

表 1 电池尺寸参数

	厚度/mm	高度/mm	宽度/mm
电芯	10	140	105
正极耳	0.2	12	15
负极耳	0.2	12	15

3 理论模型

考虑到电池的温度与电化学反应是相互影响的耦合关系,基于 Newman 等^[15,16]提出的电化学模型和单体电池的生热传热机理,建立电化学-热耦合模型. 图 1 所示为模型示意图.

根据传热学基本原理,结合电化学反应方程和电池物性参数描述电池的生热传热情况,将计算得到的电芯平均温度实时引入到电化学模型中,并作为电化学反应的温度,同时,由电化学模型计算得到的平均生热率会反馈到热模型,作为电芯的平均生热率,通过上述参数的传递,实现电化学-热模型的耦合. 具体耦合过程如图 2 所示.

耦合计算过程中,电化学模型中部分参数会随着温度的变化而有所不同,使用了 Arrhenius 公式定量描述这种变化:

$$\psi = \psi_{\text{ref}} \exp \left[\frac{E_{\text{act}}^{\psi}}{R} \left(\frac{1}{T_{\text{ref}}} - \frac{1}{T} \right) \right]. \quad (1)$$

活化能 E_{act}^{ψ} 决定参数 ψ 随温度的变化率, ψ_{ref} 表示参考温度为 298.15 K 时的, ψ 的取值.

3.1 电化学模型

本研究中的电化学模型基于 Smith 等人在文献 [17] 中的方程,该模型使用数学方程描述固液相电势、固液相锂浓度以及电化学反应速度^[14]等,具体控制方程如下.

3.1.1 电化学反应速度

使用 Butler-Volmer 方程计算电极/电解液界面单位面积的反应速率,

$$j^{\text{Li}} = i_0 \left\{ \exp \left[\frac{\alpha_a F}{RT} \eta \right] - \exp \left[- \frac{\alpha_c F}{RT} \eta \right] \right\}, \quad (2)$$

$$\eta = \phi_s - \phi_e - U.$$

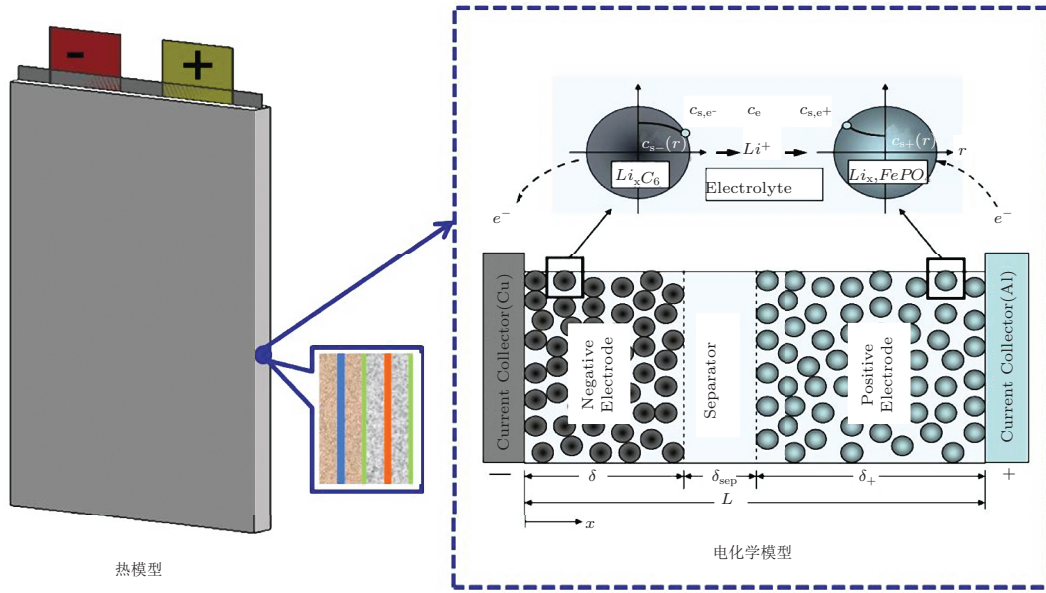


图1 电化学-热模型示意图

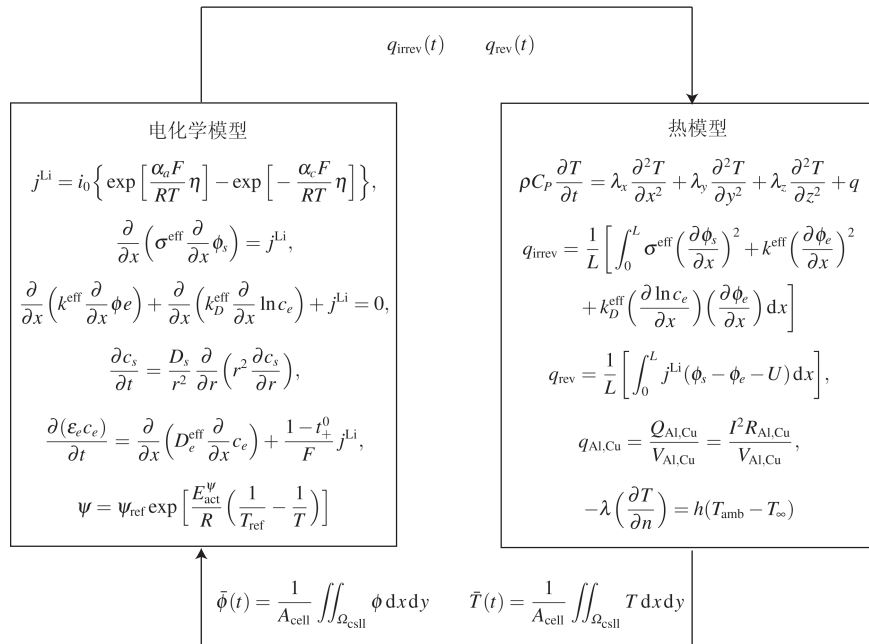


图2 电化学-热模型耦合方式

3.1.2 液相锂离子浓度

根据浓溶液理论, 电解液中锂离子的平衡方程如下式所示:

$$\frac{\partial(\epsilon_e c_e)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_e^{\text{eff}} \frac{\partial c_e}{\partial x} \right) + \frac{1-t_+^0}{F} j^{\text{Li}}, \quad (3)$$

电极活性物质涂覆层与集流体界面的边界条件为

$$\left. \frac{\partial c_e}{\partial x} \right|_{x=0} = \left. \frac{\partial c_e}{\partial x} \right|_{x=L} = 0. \quad (4)$$

3.1.3 固相锂离子浓度

将活性物质当理想的球体考虑, 锂离子在活性物质颗粒内部的传输过程由扩散控制^[18], 其动力学方程为

$$\frac{\partial c_s}{\partial t} = \frac{D_s}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial c_s}{\partial r} \right). \quad (5)$$

颗粒表面和中心的条件定义为

$$\left. \frac{\partial c_s}{\partial r} \right|_{r=0} = 0, \quad -D_s \left. \frac{\partial c_s}{\partial r} \right|_{r=R_s} = \frac{j^{\text{Li}}}{a_s F}. \quad (6)$$

3.1.4 液相电势

控制方程如下:

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(k_D^{\text{eff}} \frac{\partial \phi_e}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial x} \left(k_D^{\text{eff}} \frac{\partial \ln c_e}{\partial x} \right) + j^{\text{Li}} = 0. \quad (7)$$

电极活性物质涂覆层与集流体界面的边界条件为

$$\left. \frac{\partial \phi_e}{\partial x} \right|_{x=0} = \left. \frac{\partial \phi_e}{\partial x} \right|_{x=L} = 0. \quad (8)$$

3.1.5 固相电势

使用欧姆定律描述

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(\sigma^{\text{eff}} \frac{\partial \phi_s}{\partial x} \right) = j^{\text{Li}}. \quad (9)$$

边界条件为

$$-\sigma_-^{\text{eff}} \left. \frac{\partial \phi_s}{\partial x} \right|_{x=0} = \sigma_+^{\text{eff}} \left. \frac{\partial \phi_s}{\partial x} \right|_{x=L} = \frac{I}{A}, \quad (10)$$

$$q_{\text{rev}} = \frac{\int_0^L j^{\text{Li}} (\phi_s - \phi_e - U) dx}{L}, \quad (13)$$

$$q_{\text{irrev}} = \frac{\int_0^L \left[\sigma^{\text{eff}} \left(\frac{\partial \phi_s}{\partial x} \right)^2 + k^{\text{eff}} \left(\frac{\partial \phi_e}{\partial x} \right)^2 + k_D^{\text{eff}} \left(\frac{\partial \ln c_e}{\partial x} \right) \left(\frac{\partial \phi_e}{\partial x} \right) \right] dx}{L}, \quad (14)$$

$$q = q_{\text{rev}} + q_{\text{irrev}}. \quad (15)$$

放电过程极耳的生热为焦耳热, 其计算公式为

$$q_{\text{Al,Cu}} = \frac{Q_{\text{Al,Cu}}}{V_{\text{Al,Cu}}} = \frac{I^2 R_{\text{Al,Cu}}}{V_{\text{Al,Cu}}}, \quad (16)$$

式中, $Q_{\text{Al,Cu}}$ 为极耳的发热量; $R_{\text{Al,Cu}}$ 为极耳的电阻, 可以通过 $R = \rho \frac{l}{S}$ 计算求得 (ρ 为电阻率); $V_{\text{Al,Cu}}$ 是极耳的体积.

根据牛顿冷却定律, 锂离子电池热模型的边界条件可以用下式来描述:

$$-\lambda \left(\frac{\partial T}{\partial n} \right) = h(T_{\text{amb}} - T_{\infty}), \quad (17)$$

式中, T_{amb} 为周围流体的温度; T_{∞} 为电池表面温度; λ 为电池表面材料的导热系数; n 表示垂直电池表面的矢量方向; h 为电池表面与周围流体间的对流传热系数.

4 结果与讨论

本研究使用瞬态有限元模型计算了环境温度 300 K, 自然对流冷却条件下, 10Ah 聚合物锂离子电池放电过程的热行为. 电池的生热和散热是影响热行为的两个关键因素, 生热速率通过方程进行

$$\left. \frac{\partial \phi_s}{\partial x} \right|_{x=\delta_-} = \left. \frac{\partial \phi_s}{\partial x} \right|_{x=\delta_+} = 0. \quad (11)$$

上述公式中涉及到的变量及参数所代表的意义如表 2.

3.2 热平衡

电池内部的能量守恒方程如下式所示:

$$\rho C_P \frac{\partial T}{\partial t} = \lambda_x \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \lambda_y \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \lambda_z \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} + q, \quad (12)$$

其中, ρ 为密度; C_P 为比热; T 为温度; t 为时间; q 为生热率. 电池充放电过程中, 生热率可以分为可逆热和不可逆热. 单位体积可逆热 q_{rev} 和不可逆热 q_{irrev} 分别用 (13), (14) 式计算:

描述, 在模拟的工况条件下, 电池的散热过程主要通过电池表面与环境的对流传热方式进行, 据文献 [19] 可知, 电池在自然对流冷却条件, 对流传热过程的表面传热系数的典型值为 $5 \text{ W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$, 本研究采用这一数值进行计算. 考虑到电池的对称性, 为了节约计算时间, 建立电池的 1/2 模型进行数值计算.

4.1 模型有效性

红外热成像测试可以得到电池的温度场分布, 是验证电池热模型准确性的有效手段. 图 3 是电池 3C 放电过程中, 荷电状态 (SOC) 分别为 0.7 和 0.3 时, 使用电化学-热耦合模型 (简称耦合模型) 以及基于 bernardi 生热速率方程建立的热模型 (简称热模型) 的计算结果与红外热成像的对比图. 可以看出, 计算结果与实测结果的差异主要体现在两个方面: 1) 电芯部分温度的均匀性. 计算的结果温度分布均匀性明显优于红外热成像的测试结果. 这是因为在计算时, 将电芯内部活性材料按理想的均匀分布处理, 实际上由于制程的工艺控制问题, 电芯各个部分的活性材料含量很难保证完全一致, 导致计

表 2 参数说明

参数	物理意义
a_s	电极单位体积有效反应面积 ($\text{cm}^2 \cdot \text{cm}^{-3}$)
A	电极面积 (cm^2)
c	物相中锂的平均体积浓度 ($\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$)
D	锂的扩散系数 ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)
E_{act}	活化能 ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$)
F	法拉第常数, 96487 ($\text{C} \cdot \text{mol}^{-1}$)
i_0	电极反应交换电流密度 ($\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$)
I	工作电流 (A)
j	反应电流密度 ($\text{A} \cdot \text{cm}^{-3}$)
l_s	固相扩散路径 (cm)
r	活性材料颗粒径向 (cm)
R	通用气体常数, 8.314 ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-3}$)
R_s	活性材料颗粒半径 (cm)
t	时间 (s)
t_+^0	锂离子迁移数
U	开路电压 (V)
x	负极固相化学计量数
y	正极固相化学计量数
希腊字母	
α_a, α_c	阳极、阴极电极反应转化系数
ε	体积分数
η	过电位 (V)
κ	电解液电导率 ($\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$)
κ_D	锂离子扩散电导率 ($\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$)
σ	电极活性物质固相电导率 ($\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$)
ϕ	平均电势 (V)
ψ	通用理化性能
上、下标	
e	电解液相
eff	有效
max	最大值
ref	参考值
s	固相

算值与热成像结果在均匀性方面有一定的差异. 2) 高温区的分布不同. 模拟计算的高温区在靠近极耳的区域, 而实测结果刚好相反. 这是因为在对电池进行大电流放电测试时, 使用了两个铝连接板将电池极耳与放电柜的接线端进行了转接, 铝连接板的散热性能较好并与极耳直接接触, 导致极耳的热量通过传导的方式快速散逸出去, 从而使电芯靠近极

耳的区域温度低于其他部分. 而在计算模型中, 极耳的热散逸与电池的其他部分一样, 采用的是自然对流冷却方式, 由此造成了计算值和实测值的差异.

图 4 是电池 3C 放电时, 模型计算得到的温度与实测温度随放电时间的变化图, 由图可知, 计算结果与实测结果在描述电池放电过程温度的总体变化趋势上是一致的. 与实测结果相比, 热模型计算得到的结果比耦合模型的偏差大, 这一点从图 3 中也可得到证实. 耦合模型计算结果与实测结果平均偏差为 0.57 K, 方差为 0.15, 热模型分别为 3.7 K 和 4.4.

从图 4 可以看出, 电池从开始放电到 200 s 时, 耦合模型与热模型的温度随时间的变化情况相差不大, 随着温度的上升以及放电过程的深入, 在 200—500 s 的时间段, 热模型的温度随时间上升的幅度 ΔT_1 小于耦合模型 ΔT_2 , 放电 500 s 以后, 差异越来越大, 表明热模型的温升速率小于耦合模型. 图中可以很直观的看出, 整个放电过程中, 热模型的温升速率基本保持恒定, 而耦合模型的温升速率随着放电的深入不断增加, 与实测结果更加符合. 这正是由于耦合模型考虑了温度与电化学过程的相互影响关系, 实时的将热源相 q 进行更新计算. 因此, 耦合模型比热模型能够更为真实的反应电池放电过程的热行为, 得到的结果具有较强的指导意义.

4.2 放电过程的温度变化

电池的放电过程是一个典型的有时变内热源的瞬态导热过程 [20]. 本研究在计算时, 将电池分为四个部分: 电芯, 聚合物外壳、正极极耳和负极极耳.

在自然对流冷却条件下, 由于产生的热量不能及时传递出去, 随着放电过程的进行, 电池的温度会不断上升. 图 5 是电池 3C 放电过程中, 电芯、正、负极耳以及聚合物外壳平均温度随放电时间的变化, 放电时间 0 s, 1160 s (达到放电终止电压) 分别对应 SOC = 1.0, SOC = 0 的状态. 可以看出, 随着放电过程的深入, 这四部分温度是逐渐增大的, 并且温度随时间的增加也都不是呈现严格的线性关系, 这是因为随着温度的变化, 电池内部的生热也随之变化, 影响到各个部分之间的热量传递, 从而使各个部分的温度呈非线性增加.

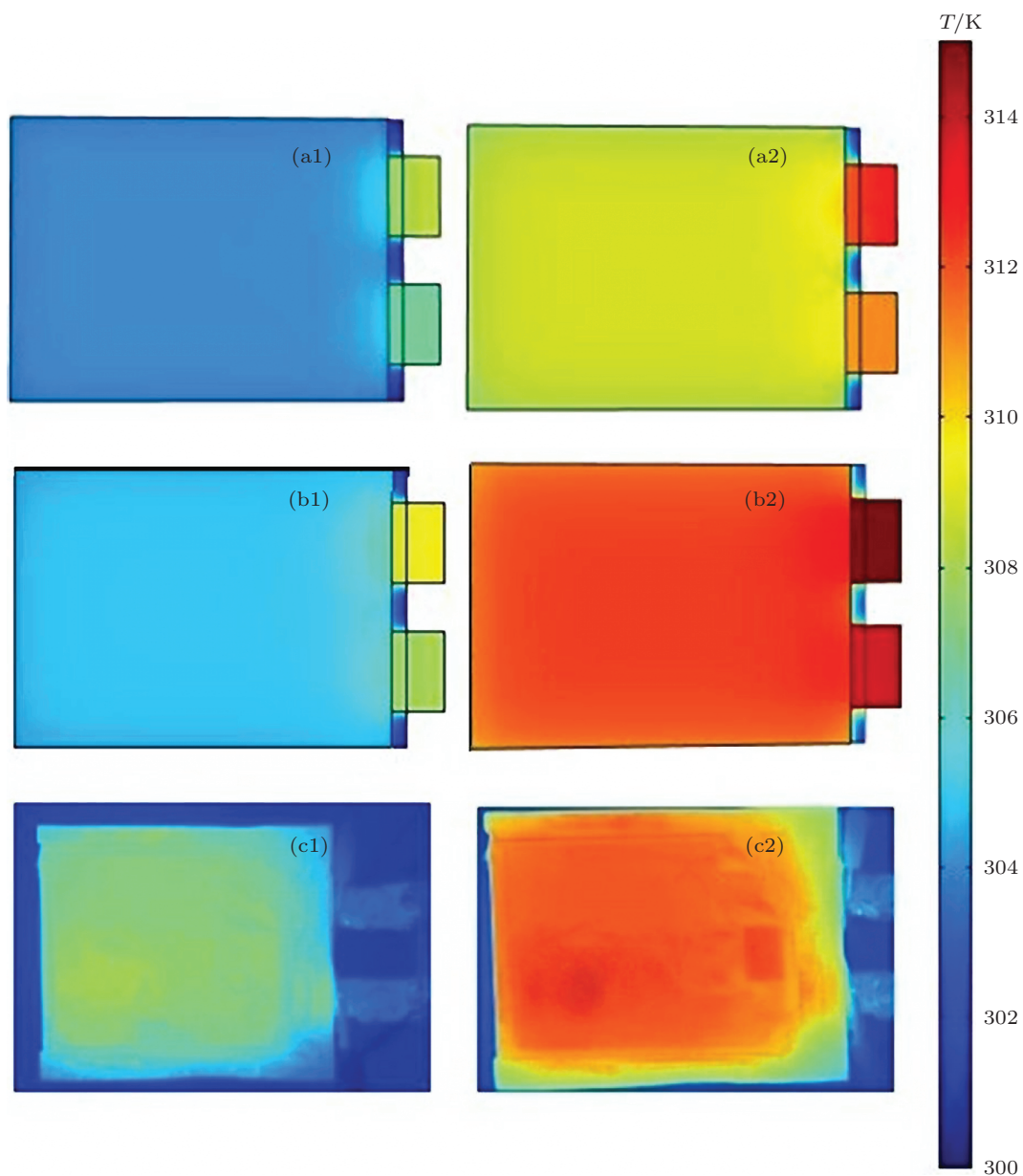


图3 3C 放电过程中, SOC 分别为 0.7 和 0.3, 耦合模型、简单热模型的计算结果与红外热成像的对比图 (a) 简单热模型; (b) 耦合模型; (c) 热成像结果 (1: SOC = 0.7, 2: SOC = 0.3)

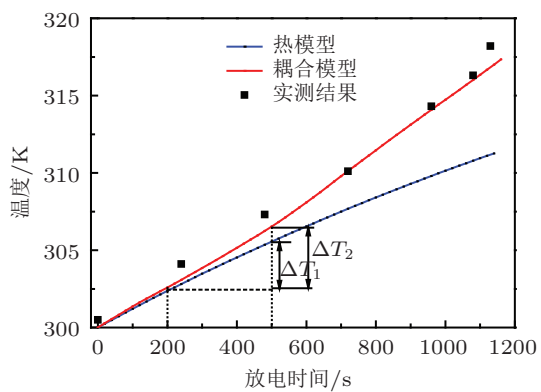


图4 电池 3C 放电, 不同荷电状态的计算结果与测试结果对比图

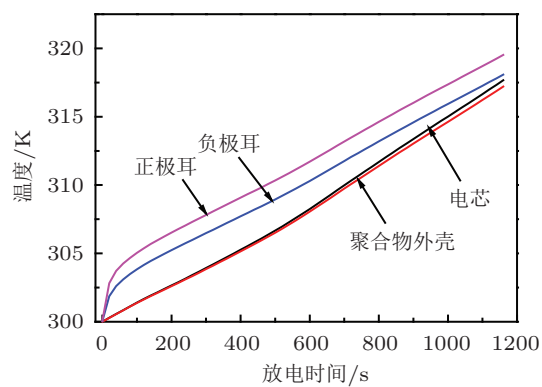


图5 3C 放电, 电芯、正、负极耳以及聚合物外壳平均温度随放电时间的变化

从图 5 还可以看出, 聚合物外壳、正极极耳和负极极耳的温度在 300—320 K, 没有出现极端异常情况, 不会影响电池的安全性. 因此, 电芯的温度决定电池整体的电化学性能、功率特性以及安全性, 研究电芯的温度变化对提高电池性能具有重要意义.

电池的放电倍率影响电池的产热, 放置的环境影响电池的散热, 这两个因素对电池放电过程温度场的变化及分布有着至关重要的影响.

图 6 为电池以不同倍率放电时, 电芯的平均生热率随放电时间的变化曲线, 由图可知, 在放电初期, 电芯的平均生热速率迅速增加, 随着放电的深入, 总体呈现出增加的趋势, 在放电末期较快增长, 并达到最高. 根据电芯生热率的变化规律, 可以推断, 在散热条件一定的情况下, 电池的温升速率在放电初期和末期会快速上升, 这在李文成等 [21] 的研究中得到了证实.

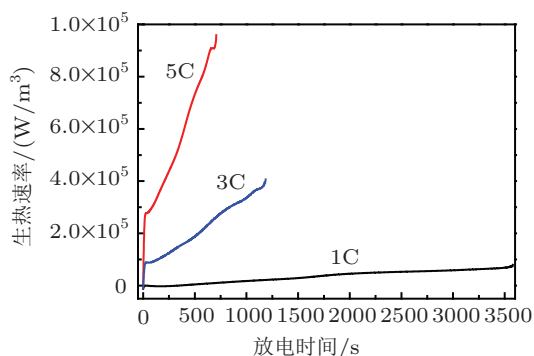


图 6 不同倍率放电时, 电芯的平均生热率随放电时间的变化

图 7 是在自然对流 ($h = 5 \text{ W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$) 和强制对流 ($h = 25 \text{ W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$) 条件下, 以 1C, 3C, 5C 电流放电, 电芯的平均温度随放电时间的变化曲线.

由图可知, 放电倍率增大时, 电芯的平均温度显著增加. 当处于自然对流 ($h = 5 \text{ W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$) 的环境, 1C, 3C, 5C 放电结束时 (SOC = 0), 温升为分别为 6.46 K, 17.67 K, 27.53 K, 将电池置于强制对流 ($h = 25 \text{ W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$) 的环境, 温升比自然对流条件下相同倍率放电时分别降低了 2.91 K, 4.68 K, 5.62 K. 表明改善冷却条件能够增加电池的热量散逸, 选择合适的冷却环境能将电池的工作温度控制在合理范围内.

从图 7 还可以看出, 放电倍率越大, 电芯的平均温度随时间变化的曲线越趋于线性. Jeon 等 [6] 对圆柱形 LiCoO_2/C 的放电行为进行了研究, 结果

表明: 0.5C 放电时, 不可逆热占总热量的 12.8%, 可逆热为 87.2%; 放电倍率增加至 5C, 不可逆热和可逆热的比重分别为 62.8%和 37.2%. 说明大倍率放电时, 与电流密度的平方呈正比的焦耳热所占的比重较大, 小倍率放电时, 可逆热占主导, 所以出现了图 7 所示的变化规律.

4.3 放电过程的温度场分布

图 8 是 3C 放电至电池 SOC 为 0 时的温度分布图. 可以看出, 正极耳的平均温度最高, 负极耳次之, 电芯的平均温度最低, 最高温度在电芯与极耳的连接处. 这与 Yang 等 [22] 实验测试的结果一致. 因为电池充放电的总电流需通过极耳进入电芯, 在电芯内部平均分布, 所以极耳部分的电流密度较大, 并且极耳的热容小于电芯的平均热容, 导致极耳的温升高于电芯. 正极耳平均温度高于负极耳, 则是由于两者的材料属性不同造成, 正极耳材质为铝, 负极耳是铜, 在相同体积和电流密度情况下, 铝的

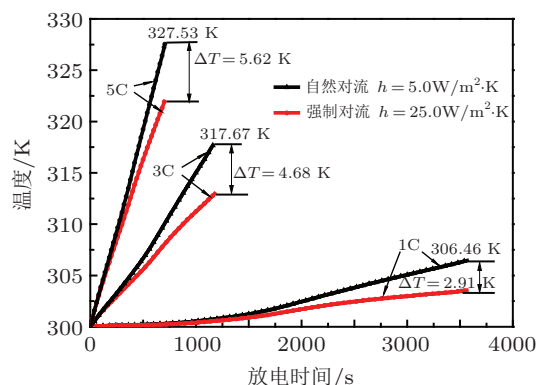


图 7 不同倍率放电、不同冷却条件下, 电芯的平均温度随放电时间的变化

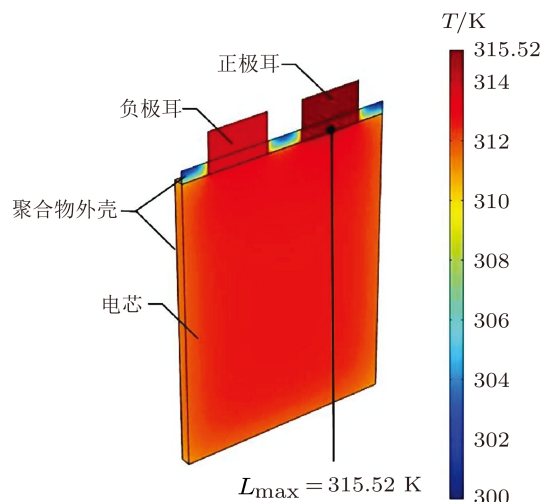


图 8 电池 3C 放电结束时的温度分布图

温升高于铜. 电芯与极耳的连接处有导热性能较差的铝塑膜包裹, 热量主要通过传导的方式转移到极耳的上部与空气对流进行散逸, 温度高于极耳其它部分.

根据 4.2 的研究结果可知, 改善电池的冷却环境能够有效降低放电过程的平均温度. 然而, 从表 3 可以看出, 电芯中心与外表面的平均温度差不但没

有随之降低, 反而表现出与平均温度的变化相反的趋势, 即电芯中心与外表面的平均温度差随着对流传热过程的表面传热系数的增大而增加. 也就是说, 电池放电时, 改善电池表面的冷却通风环境, 在降低电池的平均温度的同时, 会加剧电池内部温度分布的不一致性. 这与 Hallaj^[23], Jeon^[6], 林成涛等^[7]的研究结果符合.

表 3 不同倍率放电、不同冷却条件下, 电芯温度的最大、最小值

C-rate	$h = 5.0 \text{ W/m}^2\text{K}$			$h = 25.0 \text{ W/m}^2\text{K}$		
	$T_{\text{center}}/\text{K}$	$T_{\text{surface}}/\text{K}$	ΔT	$T_{\text{center}}/\text{K}$	$T_{\text{surface}}/\text{K}$	ΔT
1	306.52	306.34	0.18	303.64	303.35	0.29
3	317.83	317.33	0.50	313.33	312.28	1.05
5	327.80	327.00	0.80	321.36	319.38	2.02

图 9 所示为电池 3C 放电至 SOC = 0 时, 平行于厚度方向的中心截面上温度分布情况, 此图较为直观的描述了电池中心与外表面的温度差异. 考虑

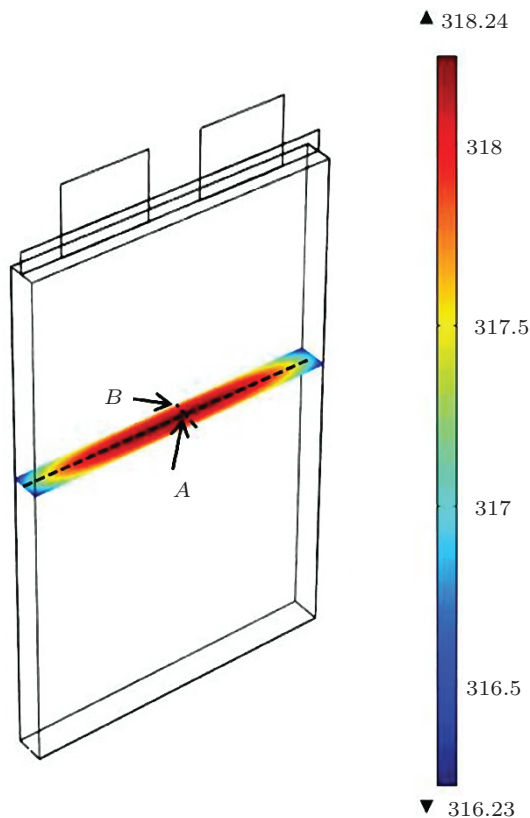


图 9 电池 3C 放电至 SOC = 0 时, 平行于厚度方向的中心截面上温度分布

的不一致性, 选取该截面中心点为 A 点, 外表面中心点为 B 点, 作线段 AB.

图 10 是不同冷却条件下, 电池 3C 放电至 SOC 为 0.7, 0.3 和 0 时, AB 线段上不同位置的温度分布情况, 可以看出, 随着放电过程的进行, A 点与 B 点的温度差异逐渐增大, 并且随着对流传热过程的表面传热系数的增加, 差异越来越大, 这一点从表 3 中得到印证. 根据本研究中电芯的材料属性和设计参数, 按照下式^[8]:

$$\lambda = \frac{L_1 + L_2}{(L_1/\lambda_1) + (L_2/\lambda_2)} \quad (18)$$

计算得到电芯在厚度方向的传热系数为 $0.7 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$, 另外, $1/2$ 电芯厚度为 5 mm ; 聚合物外壳厚度方向的传热系数为 $0.43 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$, 厚度为 0.15 mm , 根据导热热阻的计算公式 $R = \frac{L}{\lambda}$, 可得到电芯厚度方向的热阻为 $7.0 \times 10^{-3} \text{ K/W}$, 聚合物外壳的热阻为 $3.49 \times 10^{-4} \text{ K/W}$, 电芯的热阻约为聚合物外壳的 20 倍. 因此, 当电池处于良好的散热环境时, 由于电芯的热阻较大, 热量在其中的传递过程成为整个电池散热的控制步骤, 电芯内部的热量难以及时传递到外表面, 以至出现了外部散热越快, 电芯内外表面温度差越大的现象. 基于以上分析可知, 为避免电芯部分出现较大的温差, 可将厚度适当减小, 降低导热热阻, 从而提高电芯温度分布均匀性.

到电池的对称性, 为了便于深入分析电芯温度分布

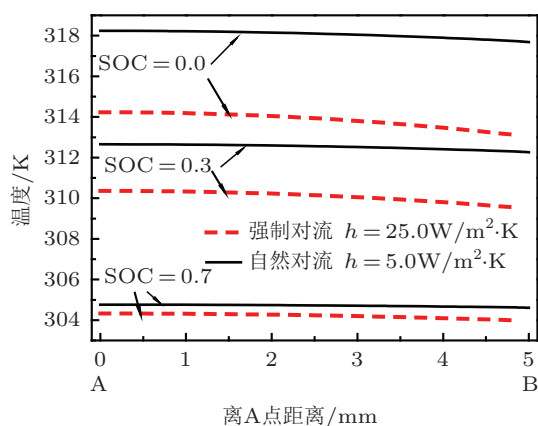


图 10 不同冷却条件下, 3C 放电至 SOC 为 0.7、0.3 和 0 时, AB 线段上不同位置温度分布情况

5 结论

采用计算机数值仿真技术, 对聚合物锂离子电池放电过程的热行为进行了研究, 具体结论如下:

1. 基于电化学与热的耦合关系, 建立的电化

学-热耦合模型, 能够更为真实的反应电池放电过程的热行为。

2. 电芯的平均生热率在整个放电过程中呈现出增加的趋势, 初期和末期增长较快。大倍率放电时, 与电流密度的平方呈正比的焦耳热所占的比较大, 小倍率放电时, 电化学反应可逆热占主导。

3. 改善电池的冷却环境能够有效降低放电过程的平均温度。电池处于自然对流 ($h = 5 \text{ W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$) 的环境, 1C, 3C, 5C 放电结束时, 电芯的平均温升分别为 6.46 K, 17.67 K, 27.53 K; 置于强制对流 ($h = 25 \text{ W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$) 的条件下, 温升比自然对流条件下相同倍率放电时的温度分别降低了 2.91 K, 4.68 K, 5.62 K。

4. 放电过程中, 正极耳的平均温度最高, 负极耳次之, 电芯的平均温度最低, 最高温度在电芯与极耳的连接处。由于电芯热阻较大, 增加对流传热过程的表面传热系数会加剧电芯内外表面温度分布的不一致性。

- [1] Li J, Yang C Z, Zhang X G, Zhang J, Xia B J 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 6573 (in Chinese) [李佳, 杨传铮, 张熙贵, 张建, 夏保佳 2009 物理学报 **58** 6573]
- [2] Hu G J, Ouyang C Y 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 5863 (in Chinese) [胡国进, 欧阳楚英 2010 物理学报 **59** 5863]
- [3] Bernardi D, Powlikowski E, Newman J 1985 *J. Electrochem. Soc.* **132** 5
- [4] Al-Hallaj S, Selman J R 2002 *J. Power Source* **110** 341
- [5] Wu M S, Liu K H, Wang Y Y, Wan C C 2002 *J. Power Source* **109** 160
- [6] Jeon D H, Baek S M 2011 *Energy Conversion and Management* **52** 2973
- [7] Lin C T, Li T, Chen Q S 2010 *Acta Armamentarii*. **31** 88 (in Chinese) [林成涛, 李腾, 陈全世 2010 兵工学报 **31** 88]
- [8] Chen S C, Wan C C, Wang Y Y 2005 *J. Power Source*. **140** 111
- [9] Ghosh D, Maguire P D, Zhu D X 2009 *SAE World Congress Detroit, Michigan, USA*, April 20–23, 2009 p1386
- [10] Ghosh D, King K, Schwenmin B, Zhu D 2010 *SAE World Congress Detroit, Michigan, USA*, April 13–15, 2010 p1080
- [11] Ma Y, Teng H, Thelliez M 2010 Ghosh D, King K, Schwenmin B, Zhu D 2010 *SAE World Congress Detroit, Michigan, USA*, April 13–15, 2010 p2204
- [12] Kumaresan K, Sikha G, White R E 2008 *J. Electrochem. Soc.* **155** A164
- [13] Gu W B, Wang C Y 2000 *J. Electrochem. Soc.* **147** 2910
- [14] Gerver R E, Meyers J P 2011 *J. Electrochem. Soc.* **158** A835
- [15] Doyle M, Newman J 1995 *Electrochimica Acta*. **40** 2191
- [16] Nyman A, Zavalis T G, Elger R, Behm M, Lindbergh G 2010 *J. Electrochem. Soc.* **157** A1236
- [17] Smith K, Wang C Y 2006 *J. Power Source*. **160** 662
- [18] Jin W R, Lu S G, Pang J 2011 *Chinese journal of Inorganic Chemistry* **27** 1675 (in Chinese) [靳蔚仁, 卢世刚, 庞静 2011 无机化学学报 **27** 1675]
- [19] Pesaran A A, Burch S D, Keyser M 1999 *4th Vehicle Thermal Management Systems Conference and Exhibition London, UK, May 24–27*
- [20] Che D L 2009 *Master Dissertation* (Wuhan: Wuhan University of technology) (in Chinese) [车杜兰 2009 硕士学位论文 (武汉: 武汉理工大学)]
- [21] Li W C, Lu S G 2010 *The Chinese Journal of Nonferrous Metals* **22** 1156 (in Chinese) [李文成, 卢世刚 2010 中国有色金属学报 **22** 1156]
- [22] Yang K, An J J, Chen S 2010 *J. Therm anal Calorim.* **99** 515
- [23] Al-Hallaj S, Maleki H, Hong J S, Selman J R 1999 *J. Power Source* **83** 1

Estimation of temperature distribution of the polymer lithium ion power battery based on the coupling relationship between electrochemistry and heat*

Tang Yi-Wei¹⁾ Jia Ming^{1)2)†} Cheng Yun¹⁾ Zhang Kai¹⁾
Zhang Hong-Liang¹⁾ Li Jie¹⁾²⁾

1) (School of Metallurgy Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

2) (Engineering Research Center of High Performance Battery Materials and Devices in Shenzhen, Research Institute of Central South University in Shenzhen, Shenzhen 518057, China)

(Received 8 March 2013; revised manuscript received 16 April 2013)

Abstract

To understand the thermal effect of polymer Li-ion cells during the discharge process, an electrochemical thermal coupling model was established to investigate the thermal behavior of the cell. The average deviation and variance between the modeling results and the experimental data at 3C discharge rate were 0.57 K and 0.15, thus it was concluded that the modeling results agreed well with the experimental data. Also, the model is used to analyze the temperature distribution affected by discharge rate and cooling condition. The average heat production rate of the cells shows an increasing trend throughout the discharge process; it is increased significantly at both the beginning and the end of discharge. At a high discharge current, the irreversible heating which is proportional to the square of the current density, is the major heat generation source inside the battery. At a low discharge current, the heat production rate is dominated by reversible entropic heat. Improving cooling temperature could lower the average temperature during the discharge process. When the heat coefficient is 5 W/(m²·K), the average temperature rises of the battery cells are 6.46 K, 17.67 K, 27.53 K for 1C, 3C, 5C discharge rates respectively. If the heat coefficient increases to 25 W/(m²·K), the average temperatures of the battery cells are reduced by 2.91 K, 4.68 K, 5.62 K for 1C, 3C, 5C discharge rates, respectively, but the inner temperature difference would be increased.

Keywords: electrochemistry, coupling, power lithium ion battery, temperature distribution

PACS: 82.80.Fk, 81.70.Pg, 82.47.Aa, 88.05.De

DOI: 10.7498/aps.62.158201

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 51204211), the China Postdoctoral Science Foundation (Grant No. 2012M521543), and the Specialized Research Fund for the Doctoral Program of Higher Education of China (Grant No. 20120162120089).

† Corresponding author. E-mail: csulightmetals11@163.com