

LiFePO₄ 动力电池热物性测定及温升特性研究

林坚生^{1,2}, 宋文吉¹, 高日新¹, 冯自平¹

(1.中国科学院广州能源研究所,广东广州 510640;2.中国科学院大学,北京 100049)

摘要:温度是影响 LiFePO₄ 动力电池性能、安全及寿命的重要因素。电池热物性参数的测定及其温升特性的研究是电池热管理设计中的重要一环。通过实验测定了额定容量 20 Ah 的方块 LiFePO₄ 动力电池单体的比热容、生热速率、导热系数等重要热物性参数;并研究了强制风冷条件下,风速对电池在 1 C、2 C、3 C 电流倍率下的温升特性。电池热物性测定及温升研究将为电池散热设计提供重要的理论依据。

关键词: LiFePO₄ 电池;导热系数;比热容;生热速率;温升特性

中图分类号: TM 912.9

文献标识码: A

文章编号: 1002-087 X(2015)04-0739-04

Study on thermo-physical property measurement and temperature rise characteristic of LiFePO₄ power battery

LIN Jian-sheng^{1,2}, SONG Wen-ji¹, GAO Ri-xin¹, FENG Zi-ping¹

(1. Guangzhou Institute of Energy Conversion, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou Guangdong 510640, China;

2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: The temperature is an important factor affecting the performance, safety and cycle life of LiFePO₄ power batteries. It is very important to measure the thermo-physical properties of batteries and study the temperature rise characteristic in the design of battery thermal management. The specific heat capacity, heat generation rate and thermal conductivity of the LiFePO₄ power battery with the fixed capacity of 20 Ah were experimentally measured. The temperature rise characteristic of the battery at 1 C, 2 C and 3 C with forced cooling were studied out. The results will provide important theory basis for the thermal design of the battery.

Key words: LiFePO₄ battery; thermal conductivity; specific heat capacity; heat generation rate; temperature rise characteristic

LiFePO₄ 动力电池在电动汽车上已经得到广泛应用。但是与其他电池一样,其性能、安全和寿命均会受工作温度的影响^[1],必须对 LiFePO₄ 电池进行热管理。在电池热管理系统研究、设计过程中,电池热物性参数及电池温升特性是相当重要的。

然而,目前针对锂离子电池热物性参数的文献并不多见。电池导热系数方面,相当多的文献将电池简单视为各向同性物体^[2-5]。事实上,由于锂离子电池层叠的内部结构,各向导热性能是有差异的。文献[6]用稳态法测定了圆柱锂/二氧化硫电池轴向导热系数。文献[7]用实验与仿真结合的方法测定了方块三元材料锂电池各向导热系数。关于 LiFePO₄ 动力电池导热系数实验测定的文献则尚未见到。关于比热容的文献也相当少。文献[8-9]根据 Bernadi 等人^[10]提出的电池热模型,在绝热条件下得到了电池比热和生热速率。完整测定锂电池的导热系数、比热容、生热速率等热参数的文献尚未见到。

收稿日期: 2014-09-05

基金项目: 广东省中科院战略合作重点项目(2011A090100033); 广东省高新区引导专项(2011B010700047)

作者简介: 林坚生(1985—),男,广东省人,硕士生,主要研究方向为电池热管理。

通信作者: 宋文吉副研究员, songwj@ms.giec.ac.cn

本文通过实验同时测定所研究电池单体的比热、生热速率、各向导热系数等热物性参数,并以此为基础,重点研究了多种冷却风速强制冷却的条件下,该电池在 1 C (20 A)、2 C (40 A)、3 C (60 A) 电流倍率下的温升特性。

1 电池热物性参数测定

本文实验对象为一种方块 LiFePO₄ 动力电池,铝塑膜外包装,额定电压 3.2 V,额定容量 20 Ah,质量 0.545 kg,高 230 mm,长 170 mm,厚 7 mm。

1.1 电池内阻测定

电池的内阻 R 由欧姆内阻 R_0 和极化内阻 R_1 两部分组成,可表示为 $R=R_0+R_1$

对于不同的电流,有:

$$U_0 - U_1 = I_1 R \quad (1)$$

$$U_0 - U_2 = I_2 R \quad (2)$$

式(1)、式(2)中: U_0 为电池开路电压, V; U_1 为电流 I_1 (A) 下的端电压, V; U_2 为电流 I_2 (A) 下的端电压, V。

由式(1)、式(2)得:

$$R = \frac{U_2 - U_1}{I_1 - I_2} \quad (3)$$

图 1 表示了电池内阻随 SOC 的变化,不同的 SOC 下,电

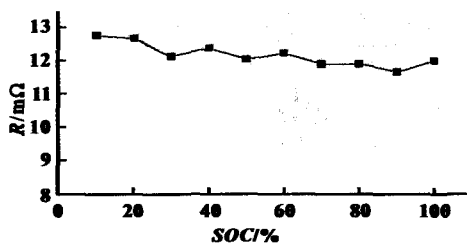


图1 电池内阻随 SOC 的变化

池内阻最大值为 12.8 mΩ, 最小值为 11.6 mΩ, 变化不大, 取各 SOC 下内阻平均值, $R=0.012\ \Omega$, 最大相对误差为 6.7%。

1.2 电池比热容及电池生热速率的测定

锂离子电池生热主要包括焦耳热、极化热和化学反应热, 电池生热速率是电池一个很重要的参数。根据 Bernardi 模型, 生热速率:

$$\dot{Q} = I \left[IR - T \frac{dU_0}{dT} \right] \quad (4)$$

式中: $T \frac{dU_0}{dT}$ 近似为常数^[8-9]。

将电池绝热, 有:

$$mc \frac{dT}{dt} = I \left[IR - T \frac{dU_0}{dT} \right] \quad (5)$$

$$\frac{1}{I} \frac{dT}{dt} = \frac{R}{mc} I - \frac{T}{mc} \frac{dU_0}{dT} \quad (6)$$

式(6)右式近似关于 I 的线性函数。

式(4)~式(6)中: 电池质量 $m=0.545\ \text{kg}$, 内阻 $R=0.012\ \Omega$, 体积 $V=2.74 \times 10^{-4}\ \text{m}^3$; c 为电池比热, $J/(\text{kg} \cdot \text{K})$; T 为电池温度, K ; t 为时间, s 。

在一个充满电的电池表面布置热电偶, 并用保温材料包裹绝热。电池先以 10 A 电流放电 25 min, 预热电池, 该过程保温材料也将受热升温, 从而使得实验有效阶段电池散热减小, 减小实验误差。接着电池以 5 个不同的电流依次放电 3 min。

实验完成后, 整理数据, 做 $\frac{1}{I} \frac{dT}{dt} \sim I$ 曲线(一维拟合), 得到斜率和截距, 如图 2 所示。

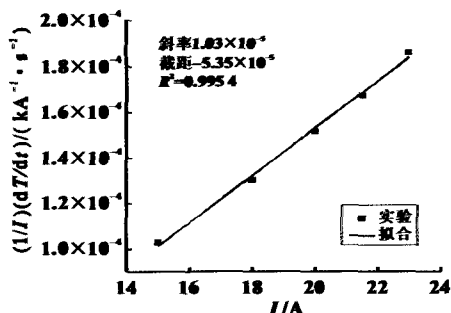


图2 $(1/I) \times (dT/dt)$ 与放电电流 I 的关系

拟合结果:

$$\frac{1}{I} \frac{dT}{dt} = 1.03 \times 10^{-5} I - 5.35 \times 10^{-5}$$

计算得到: 比热容 $c=2\ 138\ \text{J}/(\text{kg} \cdot \text{K})$

整理可得:

$$\dot{Q} = 0.012\ 0 I^2 - 0.062\ 3 I \quad (7)$$

单位体积生热速率:

$$q_v = 43.927 I^2 - 227.721 I \quad (8)$$

式(7)、式(8)中: I 单位 A; \dot{Q} 单位 W, q_v 单位, W/m^3 。

电池生热速率与放电电流成二次关系, 电流越大, 生热速率上升得越快。

1.3 导热系数测定

方块电池是由正极材料、隔膜、负极材料等层叠而成的, 根据等效热阻法可以得到电池导热系数

$$\lambda_x = \lambda_y = \frac{\sum L_i \lambda_i}{\sum L_i} \quad (9)$$

$$\lambda_z = \frac{\sum L_i}{\sum \frac{L_i}{\lambda_i}} \quad (10)$$

式(9)、式(10)中: L_i 为电池 i 层的厚度, m ; λ_i 为电池 i 层物质导热系数, $\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$; i 代表正极材料、隔膜、负极材料。

通过上述分析, 只需测定 y 方向和 z 方向的导热系数。

在电池静置状态下, 给电池表面一个小的区域恒温加热, 其他区域自然冷却, 热平衡之后, 电池内部将形成稳定的温度场, 测定此时电池表面不同位置的温度, 利用这些温度值, 借助于 Fluent 软件得到 $h, \lambda_y (\lambda_x = \lambda_y), \lambda_z$ 。具体做法如下:

如图 3, 将一小加热片(不锈钢云母加热片, 长 58 mm, 宽 40 mm, 厚 2 mm, 功率约 3 W)紧贴在电池表面一侧居中处(设该面为正面), 利用温控器控制该加热片进行定温加热(T_4), 电池各处温度随之上升, 由于电池表面与空气对流换热, 最终电池温度场趋于稳定。

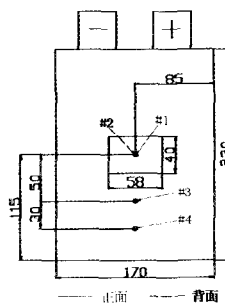


图3 电池导热系数测定示意图

在电池正面布置热电偶 #1、#3、#4, 在背面中心处布置热电偶 #2。热电偶 #1 为温控器热传感器。测定温度 T_2, T_3, T_4 。设一个 h 值, 利用 Fluent 软件在 $\lambda_y - \lambda_z$ 平面上做出相应于点 #2、#3、#4 温度的三条等温线, 经过微调, 得到三条相交于一个公共点的等温线, 如图 4。此时 $h=2\ \text{W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$, 交点即所求值: $\lambda_x = \lambda_y = 8.2\ \text{W}/(\text{m} \cdot \text{K}), \lambda_z = 0.14\ \text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ 。

2 电池放电温度效应仿真计算

计算不同风速的强制冷却条件下电池 1 C、2 C、3 C 放电时的温度变化。要求电池工作温度不超过 318 K。

2.1 电池能量方程

能量方程:

$$\rho c \frac{\partial T}{\partial t} = \lambda_x \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \lambda_y \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \lambda_z \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} + q_v$$

边界条件:

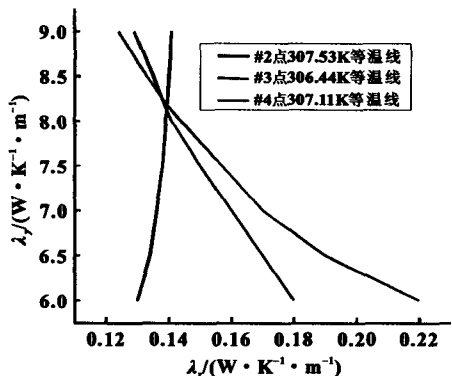


图4 $h=2\text{ W/m}^2\text{K}$ 时相应于点 #2、#3、#4 温度的等温线

$$\lambda_x \frac{\partial T}{\partial x} = h(T - T_f), \quad x = \pm \frac{L_x}{2} \text{ 时};$$

$$\lambda_y \frac{\partial T}{\partial y} = h(T - T_f), \quad y = \pm \frac{L_y}{2} \text{ 时};$$

$$\lambda_z \frac{\partial T}{\partial z} = h(T - T_f), \quad z = \pm \frac{L_z}{2} \text{ 时};$$

初始条件: $T=T_0; t=0$ 时。

式中: ρ 为电池平均密度, 1991 kg/m^3 ; T_0 为电池初始温度, 300 K ; T_f 为冷却空气来流温度, 300 K 。

2.2 表面换热系数

电池厚度比长、宽小得多, 将空气吹过电池表面视为流体外掠平板流动, 表面换热系数 h 按文献[11]经验公式计算, 即:

层流全板长平均 $Nu (Re_i \leq 5 \times 10^5, 0.6 \leq Pr \leq 50)$:

$$Nu_i = 0.664 Re_i^{1/2} Pr^{1/3}$$

层流 - 湍流平均 $Nu (5 \times 10^5 \leq Re_i \leq 10^7, 0.6 \leq Pr \leq 60)$:

$$Nu_i = (0.037 Re_i^{4/5} - 871) Pr^{1/3}$$

特征长度 l 为流体流动方向上板长, $l=0.17\text{ m}$, $Re = \frac{ul}{\nu}$,

$h = \frac{\lambda \cdot Nu_i}{l}$ 。表 1 为 $30\text{ }^\circ\text{C}$ 时空气物性参数, 表 2 为各种冷却

风速对应的表面换热系数。

表 1 $30\text{ }^\circ\text{C}$ 时空气物性参数^[11]

| $\lambda/(\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$ | $\nu/(10^{-6}\text{ m}\cdot\text{s}^{-2})$ | Pr |
|--|--|-------|
| 0.027 | 16 | 0.701 |

表 2 各种冷却风速对应的表面换热系数

| $u/(\text{m}\cdot\text{s}^{-1})$ | 2 | 4 | 5 | 10 | 12 |
|--|------|------|------|------|------|
| $h/(\text{W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1})$ | 13.6 | 19.3 | 21.6 | 30.5 | 33.3 |

2.3 结果与讨论

图 5 显示, 冷却风速 2 m/s 时, 1 C 放电最高温度已远低于 318 K 。但是 2 C 、 3 C 放电温度最终温度分别比 318 K 的最高

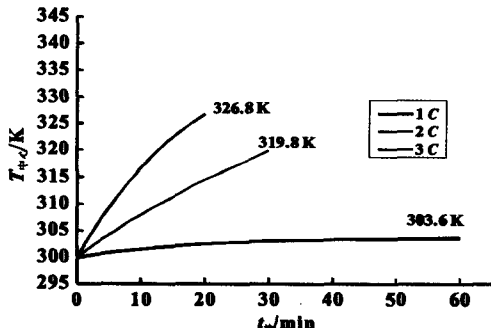


图 5 2 m/s 冷却风速时电池 1 C、2 C、3 C 温升曲线

容许温度高出 1.8 K 和 8.8 K 。

图 6 可见, 冷却风速增大到 4 m/s 时, 2 C 放电最高温度降到 311.6 K 。但是 3 C 放电的最高温度仍比允许温度高 5.5 K 。

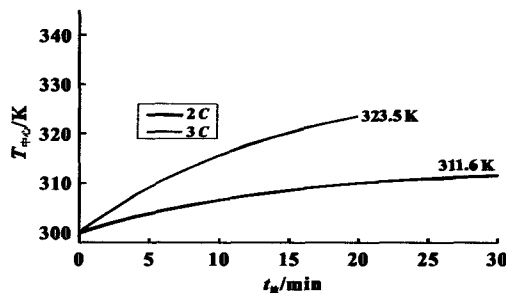


图 6 4 m/s 冷却风速时电池 2 C、3 C 温升曲线

对于 3 C 放电的情况, 继续增大冷却风速, 依次选择 5 、 10 、 12 m/s 冷却风速。 12 m/s 的冷却风速才勉强能使最高温度降到最高允许温度, 如图 7 所示。

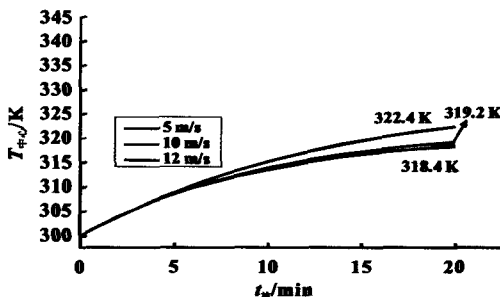


图 7 5 、 10 、 12 m/s 风速时电池温升曲线 (3 C 放电)

综合图 5~图 7 可见, 从 2 m/s 到 4 m/s , 最高温度下降了 3.3 K ; 而从 10 m/s 到 12 m/s , 同样是速度增加了 2 m/s , 最高温度仅仅下降了 0.8 K , 随着风速的增大, 电池温度下降趋缓。

由表 3, 在相同的风速下, 放电电流越大, 电池自身的温度差越大; 在放电电流不变的情况下, 随着冷却风速增大, 电池自身的温度差也随之扩大。 3 C 放电时, 12 m/s 的冷却风速将造成 7.6 K 的电池温差。过大的电池自身温差对电池是不利的, 一般要求不大于 5 K 。

表 3 电池自身最大温差 K

| | 2 m/s | 4 m/s | 5 m/s | 10 m/s | 12 m/s |
|-----|----------------|----------------|----------------|-----------------|-----------------|
| 1 C | 0.8 | — | — | — | — |
| 2 C | 1.9 | 3.4 | — | — | — |
| 3 C | 5.8 | 6.6 | 6.8 | 7.5 | 7.6 |

3 结论

(1) 通过实验和仿真结合的方法, 得到了所要研究的方块形锂电池的比热容、生热速率、导热系数等热物性参数。结果表明, 电池生热速率与电流呈二次曲线关系, 生热速率随着电流的增大而增大。三向导热系数: $\lambda_x = \lambda_y = 8.2\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$, $\lambda_z = 0.14\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$, 各向异性明显。

(2) 电流较小时, 电池生热量较小, 空气自然冷却即可满足控温要求; 电流较大时 (如 1 C 以上), 则需要采用强制风冷, 而且电流越大, 要求的冷却风速也越大。

(3) 强制风冷, 特别是冷却风速较大时, 在降低电池温度的同时, 将使得电池本身产生一个不容忽视的内外温差, 这对电池整体性能是不利的。

参考文献:

[1] 雷治国,张承宁. 电动汽车电池组热管理系统的研究进展[J]. 电源技术, 2011, 35(12): 1609-1912.
 [2] FRUSTERI F, LEONARDI V, VASTA S. Thermal conductivity measurement of a PCM based storage system containing carbon fibers [J]. Applied Thermal Engineering, 2005, 25: 1623-1633.
 [3] MILLS A, ALHALLAJ S. Simulation of passive thermal management system for lithium-ion battery packs [J]. Journal of Power Sources, 2005, 141: 307-315.
 [4] ALHALLAJ S, MALEKI H, HONG J S, et al. Thermal modeling and design considerations of lithium-ion batteries [J]. Journal of Power Sources, 1999, 83: 1-8.
 [5] 王峰,李茂德. 电池热效应分析[J]. 电源技术, 2010, 34(3): 288-291.

[6] 贾丽,张兴娟,杨春信. 锂/二氧化硫电池稳态法导热系数试验研究[J]. 电子机械工程, 2011, 27(5): 5-7.
 [7] 冯旭宁,李建军,王莉,等. 锂离子电池各向异性导热的实验与建模[J]. 汽车安全与节能学报, 2012, 3(2): 158-164.
 [8] WU M.S, WANG Y Y, WAN C C. Thermal behaviour of nickel metal hydride batteries during charge and discharge [J]. Journal of Power Sources, 1998, 74: 202 - 210.
 [9] 许超. 混合动力客车电池包散热系统研究[D]. 上海: 上海交通大学, 2010: 16-30.
 [10] BERNARDI D, PAWLIKOWSKI E, NEWMAN J. A general energy balance for battery systems [J]. Journal of Electrochemical Society, 1984, 132(1): 5-12.
 [11] 杨世铭,陶文铨. 传热学[M]. 4版. 北京: 高等教育出版社, 2006: 220-221, 559.

(上接第 695 页)

表 2 EIS 拟合结果

| $R_g/m\Omega$ | $Y_{SEI}/m\Omega$ | n_1 | $R_{SEI}/m\Omega$ | $Y_{dl}/m\Omega$ | n_2 | $R_{el}/m\Omega$ |
|---------------|-------------------|-------|-------------------|------------------|-------|------------------|
| 15.5 | 617 | 0.813 | 6.12 | 6.75 | 0.953 | 10.0 |

2.5 电池倍率性能

采用 PVDF 基隔膜制备成 10 Ah 电池, 其倍率放电曲线如图 4 所示, 放电容量和放电效率列于表 3 中。从放电数据可见, 此隔膜制备的容量型电池 5 C 以内能够保持 80% 以上的容量, 10 C 时容量保持率为 68.8%。此隔膜较低的阻抗, 有利于 Li^+ 在隔膜中的传输, 具备较低的 Li^+ 转移电阻, 有效降低离子转移过程中的产热, 从而提高了在大倍率下放电的安全性。Kataoka 等人^[11]的研究表明, 电解液中的 Li^+ 以载流子或离子簇的形式存在, 只有以载流子的形式存在的 Li^+ 对电导率有贡献。因此, 在 PVDF 基隔膜中, 同样电解液条件下, 隔膜中电解液的吸附量越大, 载流子的数量就越多, 隔膜中离子的导电性越高。因此, 当 PVDF 基隔膜具备更高的吸液率和三维多孔结构时, Li^+ 的传输通道明显增加, 导电性明显提高, 从而提高了电池的倍率性能。

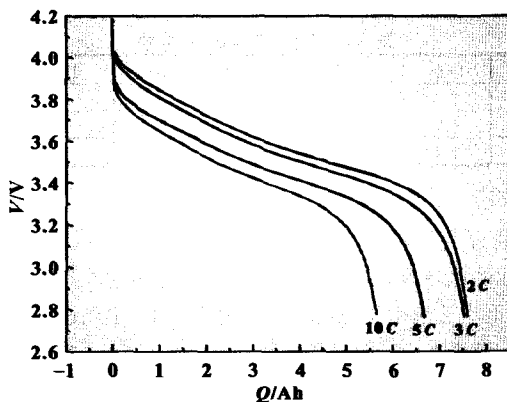


图 4 10 Ah 电池不同放电倍率下放电电压 - 容量曲线

表 3 10 Ah 电池不同放电倍率下放电容量及放电效率

| 放电倍率 | 放电容量/Ah | 放电效率/% |
|------|---------|--------|
| 2 C | 7.577 | 92.4 |
| 3 C | 7.525 | 91.7 |
| 5 C | 6.664 | 81.2 |
| 10 C | 5.644 | 68.8 |

3 结论

PVDF 基隔膜为特殊工艺制作的有机 - 无机复合隔膜, PVDF 与填料 SiO_2 形成隔膜骨架结构, 能够提高隔膜结构的稳定性; 孔分布为三维空间分布, 孔径约为 $2 \mu m$, SiO_2 填料的加入明显地提高了隔膜的孔隙率和比表面积, 比表面积达到 $17 m^2/g$, 吸液率可达到 150%; 此隔膜制备成容量 3 Ah 电池, 欧姆内阻为 $15.5 m\Omega$, R_{SEI} 为 $6.12 m\Omega$, R_{el} 为 $10.0 m\Omega$, 阻抗值均非常小, 在电池中总的阻抗值为 $31.6 m\Omega$ 。此隔膜制成的容量型电池, 其倍率放电 5 C 以内能够保持 80% 以上的容量, 10 C 时容量保持率为 68.8%。较低的阻抗, 有利于 Li^+ 在隔膜中的传输, 具备较低的电荷转移电阻, 能够有效提高离子的传输效率并降低离子转移过程中的产热, 从而提高了在大倍率下放电性能和安全性, 较好地满足纯电动汽车用动力电池的要求。

参考文献:

[1] 任小龙,刘渝洁,冯勇刚,等. 电池隔膜制造方面研究进展[J]. 绝缘材料, 2007, 40(6): 36-42.
 [2] ZHANG S S. A review on the separators of liquid electrolyte Li-ion batteries [J]. J Power sources, 2007, 164: 351-364.
 [3] 张拴芬,辛冠琼,张学俊. PVDF-HFP 锂离子电池膜的研究进展[J]. 电池工业, 2012, 17(1): 56-59.
 [4] ZHANG S S, XU K, JOW T R. An inorganic composite membrane as the separator of Li-ion batteries [J]. J Power sources, 2005, 140: 361-364.
 [5] KO J M. Thin-film type Li-ion battery, using a polyethylene separator grafted with glycidyl methacrylate [J]. Electrochemical Acta, 2004, 50(2): 367-370.
 [6] 机械电子工业部第十八研究所. SJ/T10171.1-1991 隔膜吸碱率测定[S]. 北京: 中国标准出版社, 1991.
 [7] 雷彩红,黄伟良,李善良. 聚丙烯微孔隔膜孔隙率与室温电导率关系探讨[J]. 塑料科技, 2010, 38(2): 45-47.
 [8] TARASCON J M. Performance of bellcore's plastic rechargeable Li-ion batteries [J]. Solid State Ionics, 1996, 86: 49-54.
 [9] 白莹,吴锋. 多孔复合聚合物隔膜的制备及其电化学性质[J]. 功能材料, 2004, 3(35): 324-327.
 [10] 全超,徐守冬,邱祥云,等. 锂离子电池的电化学阻抗谱分析[J]. 化学进展, 2010, 22(6): 1044-1057.
 [11] KATAOKA H, SAITO Y, SALAI T. Conduction mechanisms of PVDF-type gel polymer electrolytes of lithium prepared by a phase inversion process [J]. Phys Chem B, 2000(104): 11460-11464.