

基于电化学-热耦合模型的锂电池热源分析

林浩^a,张洪信^{a,b},赵清海^b

(青岛大学 a. 机电工程学院; b.动力集成及储能系统工程技术中心,山东 青岛 266071)

摘要:锂离子电池在使用过程中的产热情况会影响电池性能。以磷酸铁锂电池为研究对象,建立了三维电化学-热耦合模型,模拟了不同放电倍率下锂离子电池的平均温度及内阻变化情况,分析可逆热与不可逆热对电池产热的影响。随着放电倍率的增大,电池平均温度升高,内阻变大,电池外部与内部温度场呈不均匀化;可逆热与不可逆热是影响电池产热的主要因素。

关键词:锂离子电池;三维电化学模型;电热耦合;生热速率

中图分类号:TM911 文献标志码:A 文章编号:1671-5276(2019)06-0094-04

Heat Source Analysis of Lithium Battery Based on Electrochemical Thermal Coupling Model

LIN Hao^a, ZHANG Hongxin^{a,b}, ZHAO Qinghai^b

(a. School of Mechanical and Electrical Engineering and b. Power Integration

and Energy Storage System Engineering and Technology Center, Qingdao University, Qingdao 266071, China)

Abstract: The heat production of lithium-ion battery affects the performance of the battery. A three-dimensional electrochemical-thermal coupling model is established and the average temperature and internal resistance of lithium-ion batteries at different discharge rates are simulated. The effects of reversible and irreversible heat on the heat production of lithium-ion batteries are analyzed. With the increase of discharge rate, the average temperature and internal resistance of the battery increase, and the temperature field outside and inside the battery is inhomogeneous. Reversible heat and irreversible heat are the main factors affecting the heat production of the batteries.

Keywords: lithium ion battery; three dimensional electrochemical model; electrothermal coupling; heat generation rate

0 引言

电动汽车是未来最具发展潜力的清洁交通工具。锂离子电池因具有能量以及功率密度高、无污染等优异的性能,被广泛用作电动汽车的电源^[1-4]。锂离子电池使用过程中伴随着复杂的反应过程,会产生欧姆热、极化热、电化学反应热、副反应热等,产生的热量与其他因素会导致电池温度分布不均匀,影响到锂离子电池的使用寿命、工作状况、循环效率等方面,进而影响到电动汽车的寿命、安全性及稳定性等^[5-7]。关于锂离子电池的生热分析研究也比较丰富,但国内外相关模型大多将电池生热速率设为常数,假设电池为均匀发热,建立单纯的热模型来着重分析不同放电倍率对流系数、电极材料对生热特性的影响,仿真结果与实际误差较大^[8-13]。电化学热耦合模型将电池内部的电场与温度场耦合,可以更为精确地进行生热特性分析,目前相关研究比较少,也比较简单。本文通过建立三维电化学热耦合模型,通过实验验证模型的有效性,分析电池不同倍率放电过程中锂离子电池温度变化情况以及各部分生热率,为电池的热设计及开发提供良好的理

论依据。

1 模型建立

1.1 电化学模型

1) 几何模型的建立

磷酸铁锂电池单体电化学模型结构图如图 1 所示,因多余的极片部分对电池容量没有影响,故只取有效部分来进行简化处理,仅考虑有效面积,使正极片、负极片及隔膜的高度、宽度的几何尺寸一致。模型由负极集流体(Cu)、负极(Li_xC₆)、隔膜、正极(LiFePO₄)和正极集流体(Al)构成,表 1 为建立模型所需要的电化学参数取值。

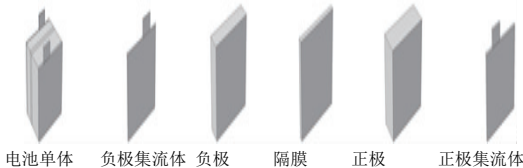


图 1 单电池电化学模型结构示意图

基金项目:国家重点研发计划(2017YFB0102004);山东省重大创新工程项目(2017CSGC0502)

作者简介:林浩(1995—),男,山东日照人,硕士研究生,主要研究方向为动力电池热分析。

表 1 电化学参数取值

项目	正极 LiFePO ₄	隔膜	负极 Li _x C ₆
电极体积分数	0.603		0.647
电荷转移数	0.5	0.5	0.5
电导率 $\sigma/(\text{s/m})$	91		1 000
粒子颗粒半径 r_p/m	1.25×10^{-6}		8.1×10^{-6}
锂离子扩散系数 $D/(\text{m}^2/\text{s})$	5×10^{-13}		1.45×10^{-13}
锂离子迁移数 t_+	0.363	0.363	0.363
电解质体积分数 ε_l	0.34	0.42	0.27

2) 理论建模

表 2 为构建电化学模型所需的基本方程和对应的边界条件,表 3 为电化学参数定义。

表 2 电化学模型基本方程和边界条件

方程名称	表达式	边界条件
固相电荷守恒方程	$\nabla \cdot (\sigma_l \nabla \phi_1) = S_d j_n$ (1)	$-\nabla \sigma_l \phi_1 = i_{\text{app}} \phi_1 = 0$
液相电荷守恒方程	$\nabla (K^{\text{eff}} \nabla \phi_2) + \nabla (K_D^{\text{eff}} \nabla \ln c_2) + S_d j_n = 0$ (2)	$K^{\text{eff}} \frac{\partial \phi_2}{\partial n} + K_D^{\text{eff}} \frac{\partial \ln c_2}{\partial n} = 0$
液相锂离子守恒	$\frac{\partial c_l}{\partial t} = D_l \left(\frac{\partial^2 c_l}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial c_l}{\partial r} \right) \frac{\partial c_l}{\partial r} = 0 \quad (r=0)$ (3)	$\frac{\partial c_l}{\partial n} = 0$
固相锂离子守恒	$\frac{\partial c_s}{\partial t} = D_s \left(\frac{\partial^2 c_s}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial c_s}{\partial r} \right) \frac{\partial c_s}{\partial r} = 0 \quad (r=R_s)$ (4)	$\frac{\partial c_s}{\partial r} = \frac{j_n}{S_d F} \quad (r=R_s)$
控制方程	$j_n = j_0 \left[\exp \left(\frac{\alpha_a F}{RT} \eta \right) - \exp \left(-\frac{\alpha_c F}{RT} \eta \right) \right]$ (5)	
超电势	$\eta = \phi_1 - \phi_2 - U_e - j_n R_{\text{SEI}}$ (6)	

表 3 电化学参数定义

符号	定义	符号	定义
ϕ_1	固相电势	D_l	固相扩散系数
ϕ_2	液相电势	r	活性颗粒径向坐标
σ	电导率	R_s	颗粒半径
c	锂离子浓度	j_0	交换电流密度
t_+	锂离子迁移数	$c_{l,\text{Max}}$	最大固相浓度
j_n	反应电流密度	$c_{l,\text{surf}}$	活性颗粒表面锂浓度
K	液相电导率	α_c	阴极的传递系数
K_D	液相扩散电导率	K_0	反应速率常数
R	理想气体常数	U_e	平衡常数
F	法拉第常数	α_a	阳极传递系数
S_a	多孔电极比表面积	R_{SEI}	SEI 膜电阻

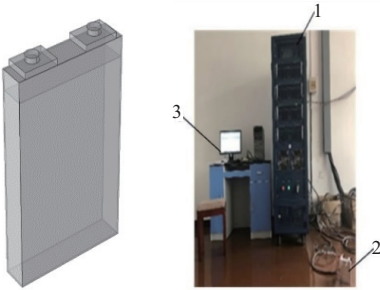
1.2 传热模型

1) 几何模型的建立

建立 LiFePO₄ 三维热模型,主要结构有电池铝制外包装、空气、正极柱、负极柱、电芯等。电池热模型与实验现场如图 2 所示。

2) 热模型基本方程

建立热模型的基本方程如表 4 所示,主要热参数取值



1—电池单体测试系统 MCT8-50-05;
2—单体电池;3—信息采集器。

图 2 电池模型与实验现场图

如表 5 所示,表 6 为热参数的定义。

表 4 热模型基本方程

名称	表达式
能量守恒	$\rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} = \lambda_x \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \lambda_y \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \lambda_z \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} + q$ (7)
可逆热	$q_{\text{rev}} = \frac{\int_0^L j^{\text{li}} (\phi_s - \phi_e - U) dx}{L}$ (8)
不可逆热	$q_{\text{irrev}} = \frac{\int_0^L \left[\sigma^{\text{eff}} \left(\frac{\partial \phi_s}{\partial s} \right)^2 + K^{\text{eff}} \left(\frac{\partial \phi_e}{\partial y} \right)^2 + K_D^{\text{eff}} \left(\frac{\partial \ln c}{\partial x} \right) \left(\frac{\partial \phi_e}{\partial x} \right) \right] dx}{L}$ (9)
极柱焦耳热	$q_{\text{Al,Cu}} = \frac{Q_{\text{Al,Cu}}}{V_{\text{Al,Cu}}} = \frac{I^2 R_{\text{Al,Cu}}}{V_{\text{Al,Cu}}}$ (10)
散热速率	$-\lambda \left(\frac{\partial T}{\partial n} \right) = h (T_{\text{amb}} - T_{\infty})$ (11)

表 5 热参数取值

项目	密度/ (kg/m ³)	比热容/ J · (kg · K) ⁻¹	热传导系数 x 方向/ W · (m · K) ⁻¹	热传导系 数 y 方向/ W · (m · K) ⁻¹	热传导系 数 z 方向/ W · (m · K) ⁻¹
正极柱	2 700	900	238	238.0	238
电芯	3 032	1345	22	1.1	22
负极柱	8 960	385	400	400.0	400

表 6 热参数定义

符号	名称
C_p	比热容
q	生热率
ρ	密度
T	温度
h	对流传热系数
λ	表面材料导热系数
T_{amb}	环境温度
T_{∞}	电池的表面的温度
n	电池表面的法向矢量方向

1.3 电化学-热耦合模型

模型耦合原理示意图如图 3 所示。

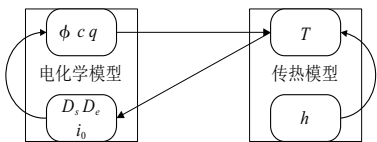


图 3 电化学-热模型耦合原理图

电池的电化学反应过程与电池的温升变化之间是相互联系、相互牵制的关系,结合电化学模型和电池产热传热原理,建立耦合模型。电化学模型中浓度与电势的变化及换热系数是影响电池产热及传热的主要因素,温度的变化又会反过来对电化学模型中的参数产生影响,这些参数的改变又会导致电势、浓度的变化。通过上述过程的传递,建立电化学-热耦合模型。传热模型通过温度对电化学模型的影响由 Arrhenius 公式控制:

φ=φ_{ref}exp[$\frac{E_{act,\phi}}{R}(\frac{1}{T_{ref}}-\frac{1}{T})$] (12)

式中:φ为随温度变化的物理量;下标 ref 为参考温度下的取值;E_{act, φ}为参数 φ 随温度的变化率。

2 实验与仿真结果分析

2.1 模型校验

电池放电的过程是一个典型的有时变内源热的瞬态导热过程,图 4 是 0.5c 放电末期,在自然对流条件下,电化学-热耦合模型的仿真结果,可以看出电池内部与外部温度场分布都不均匀。本文通过将仿真值与实验测量值相比较,来对模型的有效性进行验证。图 5 为温度曲线的对比图。从图 5 可以看出,实测值与模拟值有较高的吻合性,随着放电时间的增加,误差略有增大,最大误差在 3% 以内。相比较单纯的热模型以及一维、二维电化学-热耦合,该模型更为精确全面,可以更好地反映电池内部的产热,具有较高的准确性,可使用该模型进行电池产热来源分析。

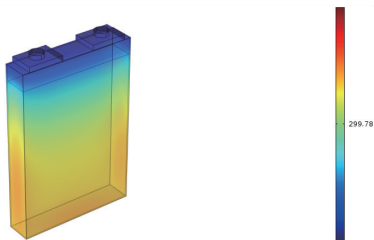


图 4 电化学-热耦合模型仿真

2.2 平均温度及内阻的变化情况

电池在 1c、2c、5c 倍率放电下的平均温度变化情况如图 6 所示。由图 6 可以看出,电池的放电时间随着放电倍率的增大而变短。随着放电过程的深入,电池的平均温度上升,并且放电倍率越大,温升速率越快,温升曲线越接

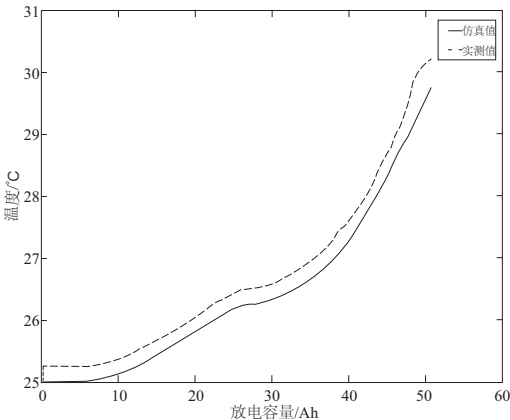


图 5 0.5 c 恒流放电下模拟得到的放电曲线与实验结果的对比

近线性变化。这是因为电池的产热情况在不同放电阶段由不同的产热机制决定。在自然对流条件下,初始温度都为 25℃,1c 倍率放电末期平均温度为 32.1℃,2c 倍率放电末期平均温度为 40.04℃,5c 倍率放电末期平均温度为 59.26℃。

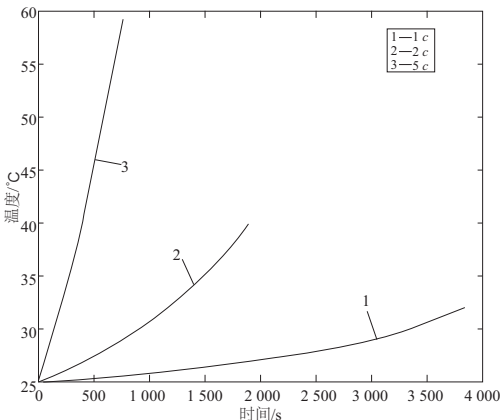


图 6 电池不同倍率放电下平均温度的变化

电池的内阻是电池的一个重要参数,对电池的产热有着重要的影响。由图 7 可知在放电深度达到 80%之前,不同放电倍率下的电池内阻上升趋势都非常缓慢,放电深度在 80%以后内阻急剧上升,放电倍率越大,内阻升高速率越快。这是因为随着放电深度的增加,极化内阻不断加大,总内阻也越来越大。

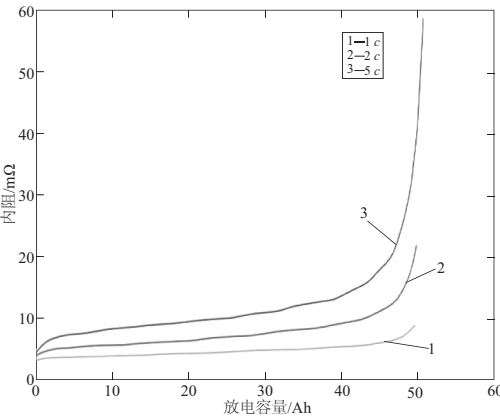
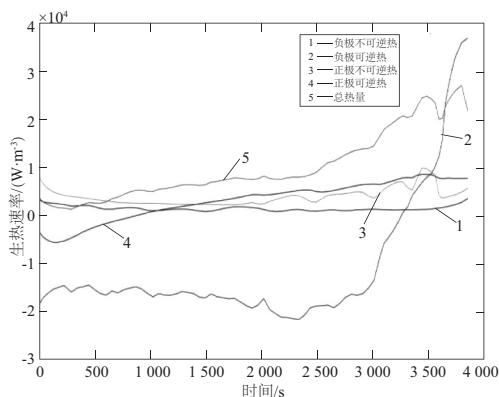


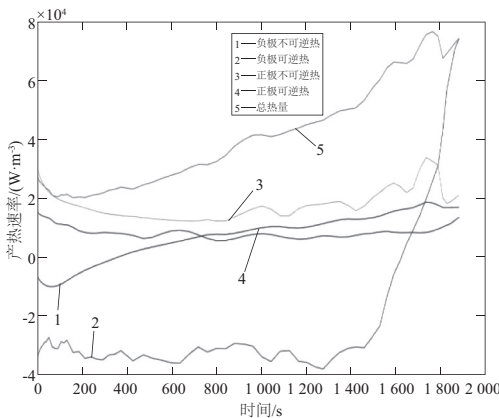
图 7 不同倍率放电内阻变化情况

2.3 电池生热来源分析

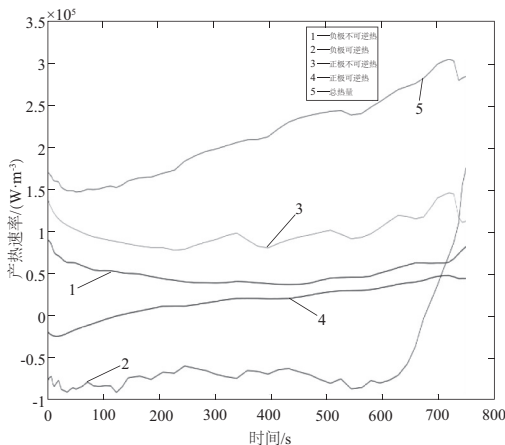
图8为不同倍率放电下正、负极可逆热与不可逆热随时间的变化情况。由图8可知,可逆热与不可逆热是电池产热主要因素。不可逆热为正极的主要生热因素,可逆热为负极的主要生热因素,负极生热速率占总热量比重较大。正、负极的可逆热变化趋势都大于不可逆热,并且在放电初始阶段,负极的可逆热低于正极的可逆热。但是随着放电时间的增大,负极的可逆热变化趋势有着较大的改变,在放电后期负极的可逆热远远大于正极,占据电池产热的主导地位。放电倍率的变化影响着可逆热与不可



a) 1c放电下正、负极可逆热与不可逆热随时间变化



b) 2c放电下、正负极可逆热与不可逆热随时间变化



c) 5c放电下正、负极可逆热与不可逆热随时间变化

图8 不同倍率放电下正、负极可逆热与不可逆热随时间变化

逆热在总产热中的比例,随着放电倍率的增大,正、负极可逆热与不可逆热的产热速率都增加,但是不可逆热在总热量中所占比例越来越大,可逆热所占比例逐渐减小。

3 结语

1) 建立了磷酸铁锂电池三维电化学-热耦合模型,用于更为全面准确地分析电池内部的产热来源。

2) 随着放电倍率的增大,放电曲线趋于线性化,电池平均温度升高,温升速率变大,电池内阻增大速率也加快。

3) 可逆热与不可逆热是电池内部产生热量的主要因素,正极产热主要因素是不可逆热,负极则为可逆热。

4) 随着放电倍率的增大,可逆热在总热量中所占比例逐渐降低。

参考文献:

- [1] ZHANG Guoqing, ZHANG Yunyun, RAO Zhonghao. Phase change materials coupled with copper foam for thermal management of lithium-ion battery advanced science [J]. Eng and Med, 2012, 4(6): 484-487.
- [2] KIZIEL R, LATEEF A, SABBAB R, et al. Passive control of temperature excursion and uniformity in high energy lion battery packs at high current and ambient temperature [J]. J Power Sources, 2008, 183: 370-375.
- [3] HARDING G G. Electric vehicles in the next millennium [J]. Journal of Power Sources, 1999, 78: 193-198.
- [4] SONG L, LI X, WANG Z, et al. Thermo-electrochemical study on the heat effects of LiFePO₄ lithium-ion battery during charge-discharge process [J]. International Journal of Electrochemical Science, 2012(7): 6571-6579.
- [5] LU L G, HAN X B, LI J Q, et al. A review on the key issues for lithium-ion battery management in electric vehicles [J]. Journal of Power Sources, 2013, 226(1): 272-288.
- [6] SMITH K, KIM G H, DARCY E. et al. Thermal/electrical modeling for abuse-tolerant design of lithium-ion modules [J]. International Journal of Energy Research, 2010, 34(2): 204-215.
- [7] SMITH K, WANG C Y. Power and thermal characterization of a lithium-ion battery pack for hybrid-electric vehicles [J]. Journal of Power Sources, 2006, 160: 662-673.
- [8] WU M S, LIU K H, WANG Y Y, et al. Heat dissipation design for lithium-ion batteries [J]. Journal of Power Sources, 2002, 109(1): 160-166.
- [9] 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.
- [10] SUN H, WANG X, TOSSAN B, et al. Three-dimensional thermal modeling of a lithium-ion battery pack [J]. Journal of Power Sources, 2012, 206(1): 349-356.
- [11] 彭强. 电动车用锂离子电池热效应研究 [D]. 吉林: 吉林大学, 2012.
- [12] GU W. B, WANG C. Y. Thermal-electrochemical modeling of battery systems [J]. Journal of the Electrochemical Society, 2000, 147(8): 2910-2922.
- [13] GUO M, WHITE R E. A distributed thermal model for a Li-ion electrode plate pair [J]. Journal of Power Sources, 2013, 221: 334.

收稿日期: 2018-09-17