

基于多尺度的空间锂离子蓄电池单体电-热耦合模型

宋缙华^{1,2}, 丰震河^{1,2}, 郭向飞¹, 田娟¹, 张兴浩¹, 王可^{1,2}

(1. 上海空间电源研究所, 上海 200245; 2. 空间电源技术国家重点实验室, 上海 200245)

摘要: 针对高比能兼顾高功率的锂离子电池, 高电极载量、高压实、低电导等特性会显著增加电池大倍率放电的产热和内部温差, 传统的热试验方法无法获取电池内部温度分布。将传统热试验与仿真相结合, 以能量功率兼顾型空间锂离子蓄电池单体为研究对象, 建立了一维电化学与三维热双向耦合模型, 获取了电池在绝热环境下不同倍率放电的电压、温度和发热功率变化, 仿真结果与实验值吻合度高, 分析得到单体电池大倍率放电的本征热安全区间为 0~75% 放电深度(DOD)。同时, 计算发现随着放电倍率的增加, 放电结束时电池温度最高区域由电芯内部中心位置逐渐变成正电极柱, 最大温差逐渐增大, 3 C 时达到 0.82 °C。假设增加底面恒温散热, 3 C 放电结束的最大温差高达 11.18 °C。本文建立的模型不仅适用于空间锂离子蓄电池单体的研发, 还适用于电池组的热仿真设计。

关键词: 锂离子电池; 电-热耦合仿真; 电性能; 发热量; 温度场

中图分类号: V 423.44 **文献标志码:** A

DOI: 10.19328/j.cnki.2096-8655.2021.05.003

A Multiscale Electro-Thermal Coupling Model for Space Lithium-ion Batteries

SONG Jinhua^{1,2}, FENG Zhenhe^{1,2}, GUO Xiangfei¹, TIAN Juan¹,
ZHANG Xinghao¹, WANG Ke^{1,2}

(1. Shanghai Institute of Space Power-Sources, Shanghai 200245, China;

2. State Key Laboratory of Space Power-Sources Technology, Shanghai 200245, China)

Abstract: For a lithium-ion battery with high specific energy and high power, its characteristics such as high areal mass loading, high volumetric density, and low conductivity will significantly increase the heat generation and internal temperature gradient when it is discharging at a high rate, and none of existing traditional thermal experiments is capable to obtain the internal temperature distribution. In order to bridge the gap between the temperature distribution and the actual performance of lithium-ion batteries with high specific energy and high power, in this paper, a one-dimensional (1D) electrochemical and three-dimensional (3D) thermal coupling model is developed. With this model, the voltage, temperature, and heat power at different discharge rates in an adiabatic environment can be obtained, and the simulation results agree well with the experimental values. It is shown that the thermal safe range of a single battery at high discharge rates is 0~75% depth of discharge (DOD). Meanwhile, the maximum temperature region at the end of discharge changes from the internal center to the positive pole with the increase in the discharge rate, and the maximum differential temperature increases gradually until it reaches 0.82 °C at 3 C. If the bottom temperature is constant, the maximum differential temperature at the end of 3 C discharge will be as high as 11.18 °C. The model established in this paper is suitable for not only the development of space lithium-ion batteries but also the thermal simulation and design of battery pack.

Key words: lithium-ion battery; electro-thermal coupling simulation; electrical properties; heat power; temperature field

收稿日期: 2020-12-24; 修回日期: 2021-05-24

基金项目: 国家重点研发计划(2018YFB0905300, 2018YFB0905301)

作者简介: 宋缙华(1988—), 女, 高级工程师, 主要研究方向为锂离子电池研发。

0 引言

随着我国航天技术的不断发展,对于能源系统的需求越来越多样化。作为目前空间储能电源的主力军,锂离子蓄电池的性能提升不仅局限在能量密度上,对其功率特性也同时提出了更高的要求。比如,未来大功率合成孔径雷达(Synthetic Aperture Radar, SAR)卫星对锂离子蓄电池提出了高能量密度和高功率密度兼顾的需求^[1-2]。对于高能量密度的电池体系,正负极载量高、离子扩散速率慢、导电剂含量低、电池极化大等特点均会显著增加电池在大倍率放电时的产热不均、内部热量累积、局部过温,导致电池性能衰减严重,甚至引发安全问题。但是,这些问题在进行储能电池组或电源系统的热仿真时,往往会被忽略。因此,针对空间锂离子蓄电池单体的热安全性研究尤为重要。

传统的锂离子蓄电池单体热特性研究大多采用外部检测的方法,通过加速量热仪^[3-5]、等温量热仪^[6]等手段可以表征电池在特定工况下的温升和发热量,检测结果一般为电池表面的热数据,无法获取电池内部的实际温度场分布。

近年来,随着多物理场仿真软件的发展与应用,采用有限元方法建立电化学与热力学耦合模型^[7-10],不仅可以得到锂离子电池单体内部的电流分布、锂离子分布,还可以计算出电池在不同工况下的温度场分布情况。但是,建模过程往往涉及较多的微观参数和变量,而这些参数和变量通常无法通过实验获取,模型复杂程度高、计算难度大,缺少计算值与实验值的对比,模型准确性和适用性较低。

本文将传统热试验与电化学-热耦合仿真相结合,通过加速量热仪测得锂离子蓄电池单体不同工况放电时的发热量和表面温升情况,解析电池放电时的热行为。然后建立空间锂离子蓄电池的一维电化学与三维热模型,实现电-热双向耦合建模,分析电池放电电压、内部温度场分布与产热过程,并将电压、表面温度、发热功率与实验值对比,验证模型准确性。本文的研究工作不仅适用于空间锂离子蓄电池单体的研制开发,而且能够为蓄电池组和电源分系统的热仿真提供重要的研制基础。

1 实验

1.1 实验方法

本文研究对象为课题组自主研发的能量功率兼顾型空间锂离子蓄电池单体,额定容量 30 Ah,镍钴铝酸锂(NCA)/石墨体系,具体参数见表 1。正负极的平衡电位分别采用正极和负极半电池(CR2016)以 C/100 恒流测得,正负极电压-温度系数采用电位滴定法^[11]测得,蓄电池比热容和发热量采用加速量热仪(TCT EVARC-777)测得。发热量测试过程中采用充放电测试系统(Arbin Instrument BT2000)对蓄电池分别进行 15、30、45、60 和 90 A 恒流放电,工作电压区间为 3.0~4.1 V。

表 1 锂离子蓄电池单体基本性能

Tab.1 Basic properties of a lithium-ion battery

参数	数值
额定容量/Ah	30
放电中压/V	3.6
标准充电电流/A	6
最大放电电流/A	150
工作电压区间/V	3.0~4.1
初期放电能量/Wh	140
质量/g	800
尺寸/mm×mm×mm(含极柱)	75.2×31.7×186.5

1.2 实验结果

正极 NCA 和负极石墨在不同荷电状态(State of Charge, SOC)下的平衡电位曲线如图 1 所示,测试结果与文献[12]报道的基本相同,平衡电位可用于电化学模型中电池电压、SOC 等的计算。采用电位滴定法测得的正负极电压-温度系数曲线如图 2 所示。在不同 SOC 下,正负极平衡电位随温度的变化值不是常数,而是随 SOC 变化的曲线,而且正极与负极的变化趋势完全不同,电压-温度系数可用于耦合温度场后的电池电压和电化学反应熵热等的计算。

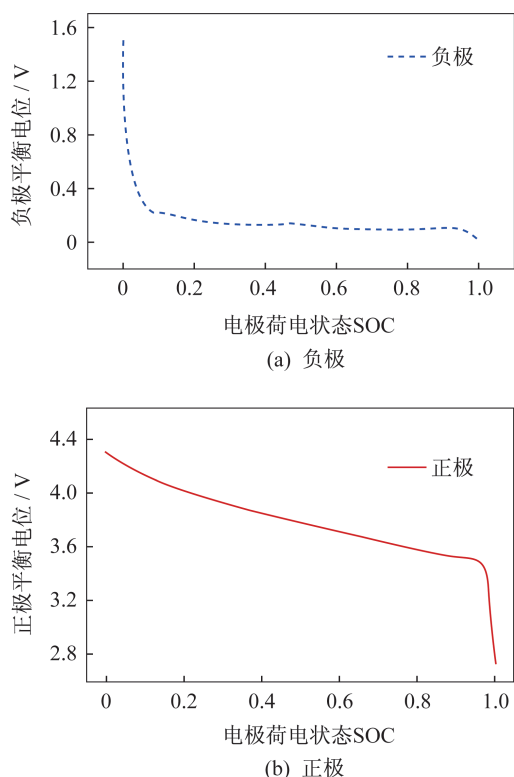


图 1 正负极材料的平衡电位曲线

Fig.1 Equilibrium potential curves of the cathode and anode materials

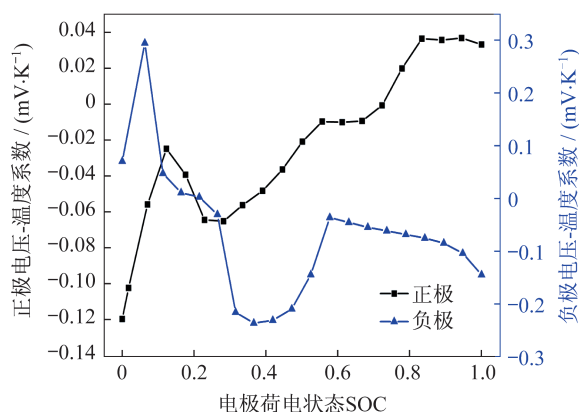


图 2 正负极材料的电压-温度系数曲线

Fig.2 Voltage-temperature coefficient curves of the cathode and anode materials

锂离子电池作为一种典型的电化学储能器件,在充放电过程中会伴随复杂的电化学反应发生,反应过程中的部分能量会转变成热量。随着放电倍率的增大,电池产热迅速增加。采用加速量热仪测得的蓄电池单体在绝热环境下不同倍率放电的电压、电池表面温度和发热量的变化情况如图 3 所示。由图 3(a)可见,电池放电过程中表面温度不断升

高,随着放电倍率的增加,电池表面温升呈现增大的趋势。由图 3(b)可见,电池放电过程基本表现为放热,随着放电倍率的增加,发热功率显著增大,而且不同倍率放电时,发热功率随放电深度(Depth of Discharge, DOD)的变化趋势基本一致,大于 75% DOD,电池发热功率迅速增加,电池在放电末期产热最严重。锂离子电池的产热通常包含了可逆热和不可逆热。可逆热主要由电化学反应引起,而不可逆热包含了焦耳热、副反应热等。放电末期电化学反应已基本结束,电池内阻和极化显著增大,造成了放电末期的严重产热。通过实验结果分析,可以得到蓄电池单体大倍率放电的热安全区间为 0~75% DOD。

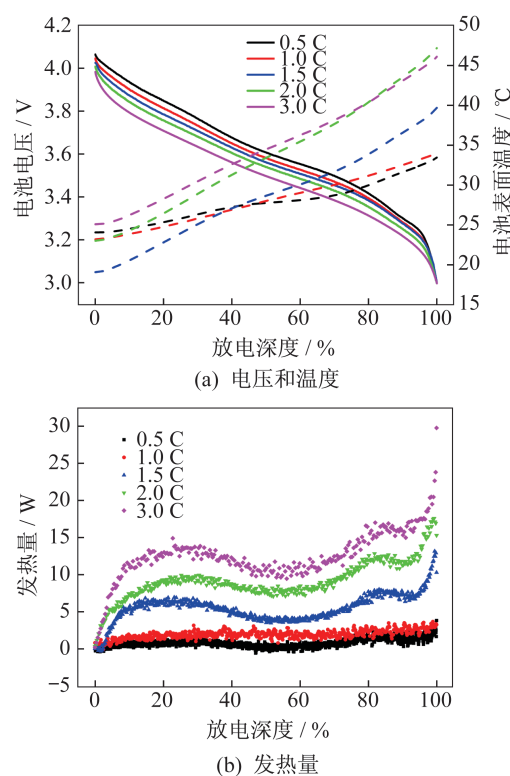


图 3 电池不同倍率放电的测试结果

Fig.3 Test results of the battery at different discharge rates

2 建模

2.1 电化学模型

采用的电化学模型基于经典的 Doyle-Newman 模型^[13-15],以多孔电极理论和浓溶液理论为基础。电化学反应动力学遵循 Butler-Volmer 方程,离子扩

散遵循 Fick 定律,电子传导遵循欧姆定律,整个模型满足能量守恒、电荷守恒以及物质守恒原理。

1) 电荷守恒方程:

$$i_l = -\sigma_{l,\text{eff}} \nabla \varphi_l + \frac{2\sigma_{l,\text{eff}} RT}{F} \left(1 + \frac{\partial \ln f}{\partial \ln c_l} \right) \cdot (1 - t_+) \nabla \ln c_l \quad (1)$$

$$i_s = -\sigma_{s,\text{eff}} \nabla \varphi_s \quad (2)$$

$$\sigma_{\text{eff}} = \epsilon^\gamma \sigma \quad (3)$$

式中:下标 l 代表液相;下标 s 代表固相; i 为电流密度; σ 为电导率; φ 为电位; T 为温度; c 为 Li^+ 浓度; t_+ 为 Li^+ 迁移数; f 为分子活性系数; ϵ 为体积分数; R 为理想气体常数; F 为法拉第常数。

对于电极和隔膜,考虑到孔隙率和曲折度,引入 Bruggeman 系数 γ 进行修正,使用有效电导率 σ_{eff} 代替 σ 。

2) 质量守恒方程:

$$N_l = -D_{l,\text{eff}} \nabla c_l + \frac{i_l t_+}{F} \quad (4)$$

$$D_{l,\text{eff}} = \epsilon^\gamma D_l \quad (5)$$

$$\frac{\partial c_s}{\partial t} = \nabla \cdot (D_s \nabla c_s) \quad (6)$$

式中: N 为扩散通量; D 为扩散系数; t 为时间;同样考虑孔隙率和曲折度,引入校正因子 γ 进行修正。

3) 电极反应动力学方程:

$$i_{\text{loc}} = i_0 \left(\exp \left(\frac{\alpha_a F \eta}{RT} \right) - \exp \left(\frac{-\alpha_c F \eta}{RT} \right) \right) \quad (7)$$

$$i_0 = F (k_c)^{a_a} (k_a)^{a_c} (c_{s,\text{max}} - c_s)^{a_a} (c_s)^{a_c} \left(\frac{c_l}{c_{l,\text{ref}}} \right)^{a_a} \quad (8)$$

$$\eta = \varphi_s - \varphi_l - E_{\text{eq}} \quad (9)$$

式中: i_{loc} 为局部交换电流密度; i_0 为交换电流密度; α_a 为阳极传递系数; α_c 为阴极传递系数; k_a 为阳极速率系数; k_c 为阴极速率系数; $c_{s,\text{max}}$ 为最大固相锂浓度; $c_{l,\text{ref}}$ 为参考液相锂浓度; η 为过电势; E_{eq} 为平衡电位。

2.2 电-热耦合模型

在电化学模型计算时,假设电池处于恒温环境,但实际应用过程中,电池温度是不断变化的。因此,同时引入平均热源和平均温度的假设,将锂离子电池在工况状态下的产热作为热模型的热源,用于计算电池的平均温度。再将平均温度带入电模型中,用于迭代计算电池的性能及产热变化,实现电和热的双向耦合(如图 4 所示)。

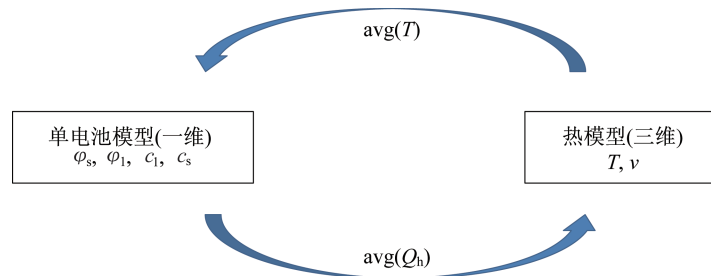


图 4 电-热耦合模型原理图

Fig.4 Schematic diagram of the electrochemical-thermal coupling model

热模型中用到的能量守恒方程:

$$Q_{\text{JH}} = -(i_s \cdot \nabla \varphi_s + i_l \cdot \nabla \varphi_l) \quad (10)$$

$$Q_m = \left(\frac{\Delta H_m}{n_m F} - \left(\frac{\Delta G_m}{n_m F} - \eta_{m,\text{tot}} \right) \right) i_m \quad (11)$$

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T \Delta S_m a \quad (12)$$

$$\Delta S_m = - \left[\frac{\partial (\Delta G_m)}{\partial T} \right]_p = -ZF \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p \quad (13)$$

$$\eta_{m,\text{tot}} = \varphi_s - \varphi_l - E_{0,m} \quad (14)$$

$$E_{0,m} = - \frac{\Delta G_m}{n_m F} \quad (15)$$

$$Q_{\text{EC}} = \sum_m a_{v,m} Q_m + Q_{\text{JH}} \quad (16)$$

式中: ΔH_m 为反应焓变; ΔG_m 为反应 Gibbs 自由能; ΔS_m 为净熵变; $E_{0,m}$ 为平衡电势; $\eta_{m,\text{tot}}$ 为总过电势; $\left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p$ 为电池电动势的温度系数; Z 为转移电子数; Q_{JH} 为焦耳热; Q_m 为反应热(包含极化); Q_{EC} 为总热量。

传热方程:

$$\rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} + \nabla \cdot q = Q \quad (17)$$

$$q = -k \nabla T \quad (18)$$

式中: ρ 为密度; C_p 为比热容; k 为导热系数; q 为热流密度。

电-热耦合模型的主要参数见表 2。

表 2 电-热耦合模型参数

Tab.2 Parameters of the electrochemical-thermal coupling model

参数	负极集流体	负极	隔膜	正极	正极集流体
长度 $L/\mu\text{m}$	4.0	64.0	25.0	45.0	7.5
颗粒半径 $R_p/\mu\text{m}$	—	11.3	—	6.9	—
固相体积分数 ϵ_s	—	0.599 0	—	0.674 4	—
液相体积分数 ϵ_l	—	0.353 0	0.428 6	0.228 7	—
固相扩散系数 $D_s/(\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1})$	—	3.9×10^{-14}	—	5.0×10^{-13}	—
电导率 $K/(\text{S}\cdot\text{m}^{-1})$	6.0×10^7	1 098	0.929	25	3.8×10^7
最大固相锂浓度 $C_{s,\text{max}}/(\text{mol}\cdot\text{m}^{-3})$	—	34 922	—	29 212	—
反应速率常数 $k/(\text{m}\cdot\text{s}^{-1})$	—	2.3×10^{-11}	—	2.0×10^{-11}	—
初始 SOC	—	0.823 1	—	0.042 7	—
密度 $\rho/(\text{kg}\cdot\text{m}^{-3})$	8 960	—	1 276	—	2 700
导热系数 $k_s/(\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$	398.000	1.040	0.344	1.580	238.000

3 仿真结果与讨论

在绝热环境下,电池与外界不存在热交换,研究单体电池在绝热环境下的瞬时发热过程对解析电池的本征热安全性非常重要。通过建立的电-热耦合模型,计算电池在不同倍率放电时的电压、温度和发热量变化,如图 5 所示。图 5(a)为放电电压曲线的计算值与实验值对比,发现两者吻合度较高,验证了模型电性能计算部分的准确性。图 5(b)为电池温度变化的对比结果,图中虚线为模型计算的电池平均温度变化值(ΔT),随着放电倍率的增加, ΔT 值逐渐增大,计算值与实验值基本吻合,验证了模型热性能计算部分的准确性。图 5(c)为不同倍率放电时的瞬时发热量,可以看到,当放电倍率小于等于 1.5 C 时,计算值与实验值基本吻合;当放电倍率达到 2 C 和 3 C 时,虽然发热量随 DOD 的变化趋势是一致的,但计算值的变化更加剧烈。分析出现此现象的可能原因:采用加速量热仪测试时,仪器记录的是根据电池表面温度变化进行热补偿时的加热功率值,间接表征了电池的瞬时发热量;当电池大倍率放电时,内部温度分布不均一,造成电池表面和内部有明显温度差;而模型计算值表示的是电池内部平均的实时发热功率,其结果的响应比实验值更加灵敏。从计算和测试得到的电池瞬时发热功率的结果中都可以分析得到,本文研究的单体电池大倍率放电的本征热安全区间为 0~75% DOD。

采用建立的电-热耦合模型计算电池在绝热环境下不同倍率放电的实时温度分布情况。电池在放电结束时的温度分布如图 6 所示。图中可见,

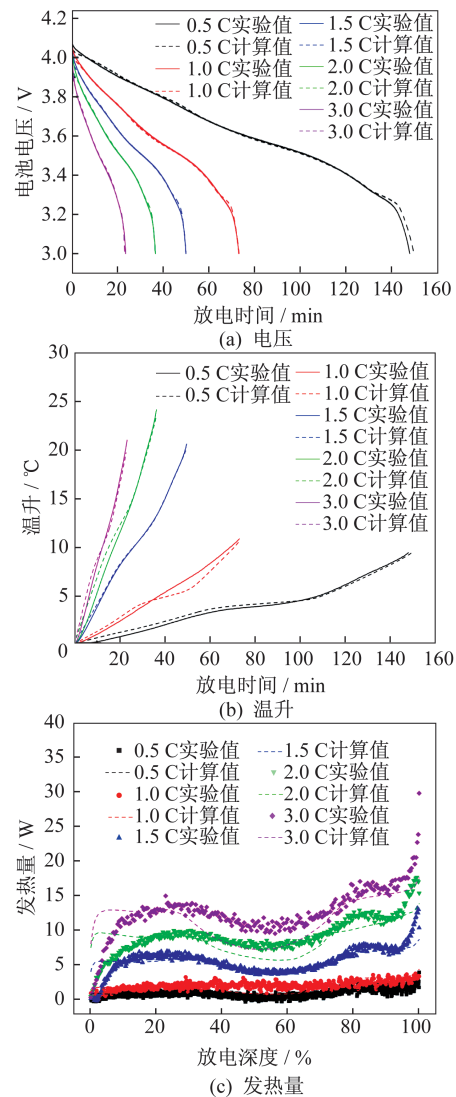


图 5 电池不同倍率放电的计算结果

Fig.5 Calculated results of the battery at different discharge rates

0.5 C 放电结束时电芯内部中心区域温度最高,并由中心向四周逐渐降低,电池最大温差为 0.06 °C;随着放电倍率的增加,放电结束时最高温度逐渐转移

至正极柱上,电池最大温差逐渐增大,3 C 放电结束时达到 0.82 °C,证实了大倍率放电时单体电池温度分布不均一的现象。

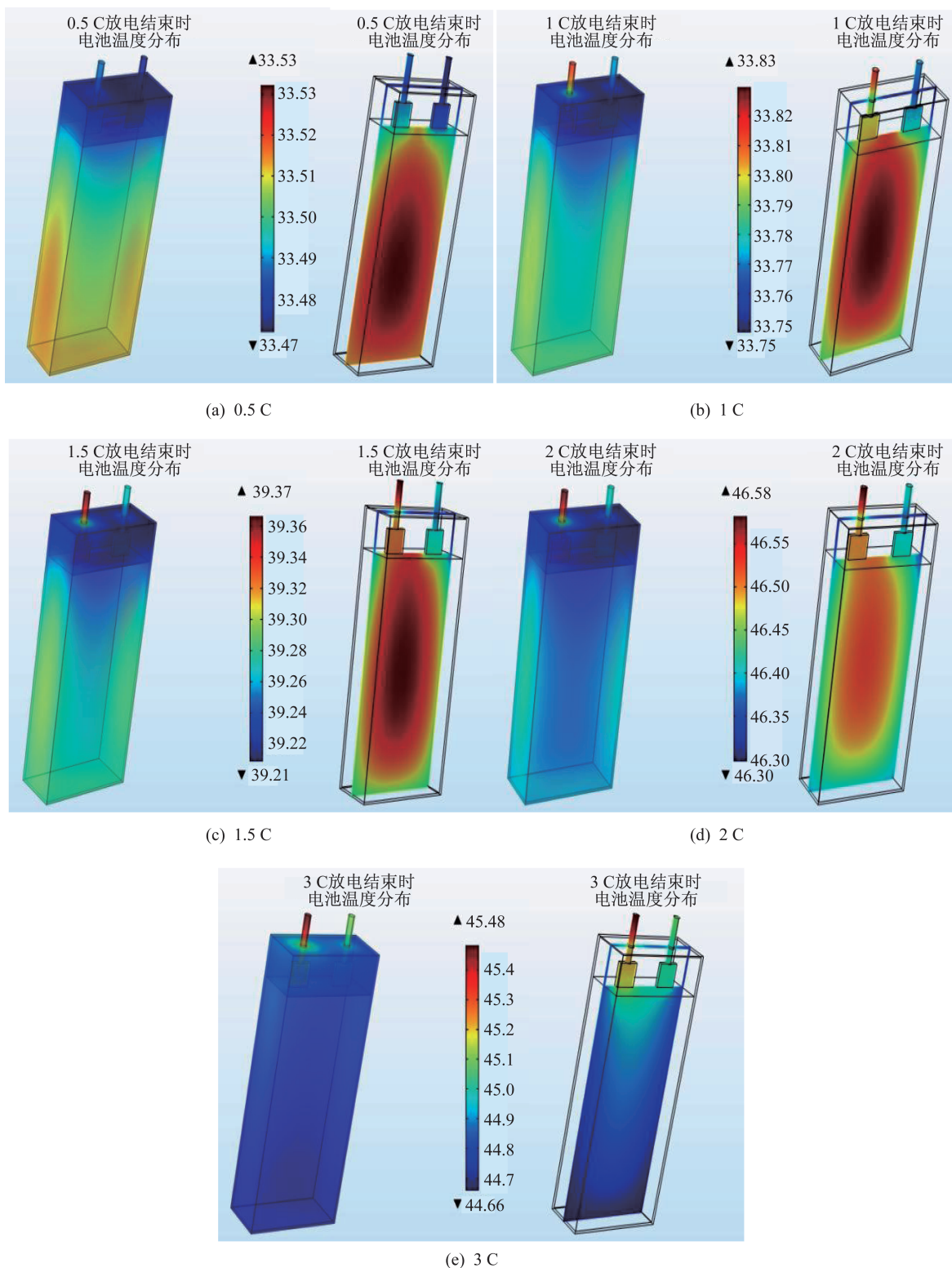


图 6 电池不同倍率放电结束时的温度分布

Fig.6 Temperature distributions of the battery at the end of discharge under different rates

锂离子电池在空间应用时往往存在对外热交换,这将进一步增加单体电池大倍率放电时的温差。为了简化计算,假设电池底面为 $20.00\text{ }^{\circ}\text{C}$ 恒温面,采用建立的电-热耦合模型,计算电池 3 C 放电过程中的放电电压、温升和温度分布情况,如图 7 所示。电池 3 C 放电结束时的平均温度为 $27.18\text{ }^{\circ}\text{C}$,最

大温差 $11.18\text{ }^{\circ}\text{C}$,极柱温度最高。当 DOD 为 20% 和 30% 时,电池最大温差分别为 $4.41\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $5.90\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。由此可见,单体电池在实际应用过程中内部温度的不均匀程度远高于绝热环境,需要对单体电池和电池组进行合理的热设计,以降低电池内部温差对循环寿命和安全性的影响。

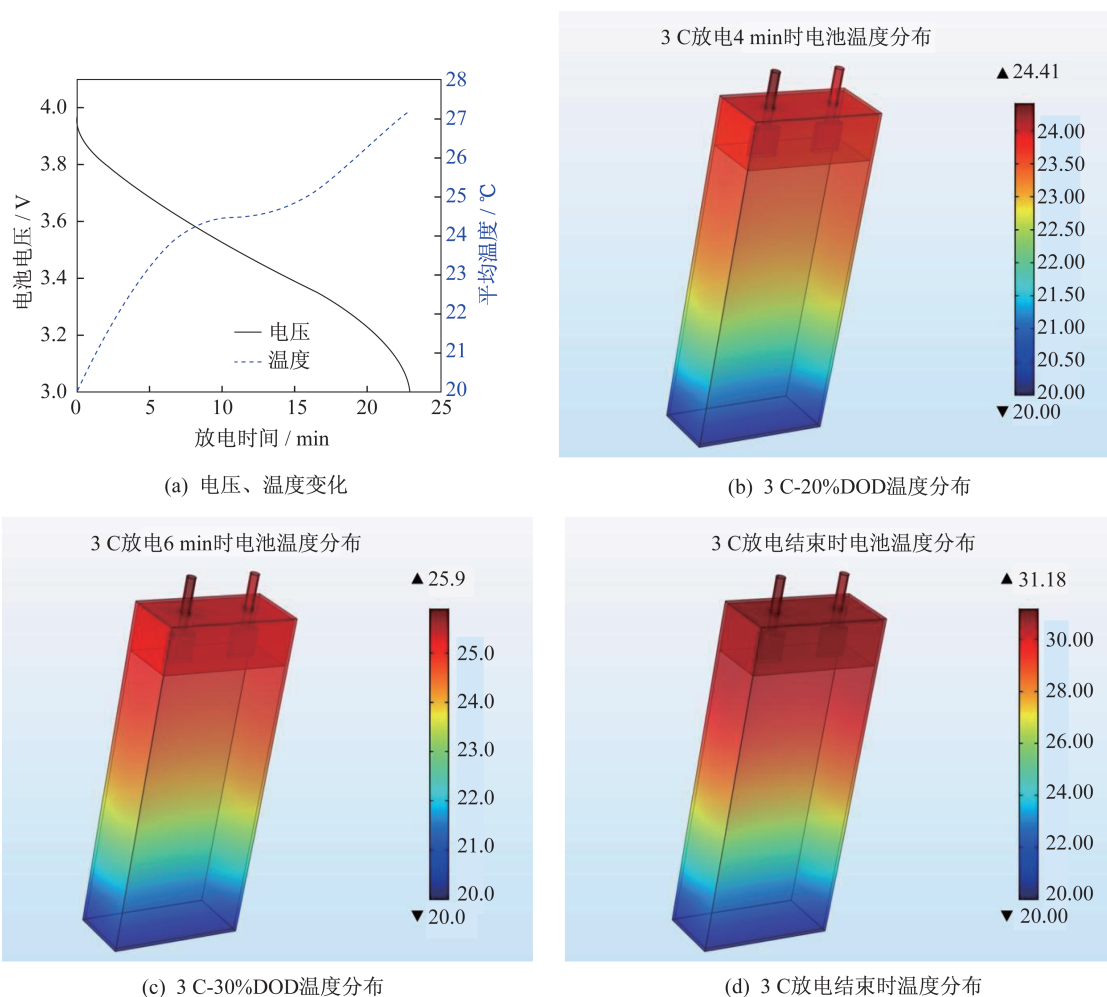


图 7 底面恒温时电池 3 C 放电过程的电、热性能

Fig.7 Electrical and thermal properties of the battery at 3 C when the bottom temperature is constant

4 结束语

通过建立基于多尺度的电化学与热耦合模型,以能量功率兼顾型空间锂离子蓄电池单体为对象,研究了电池在绝热环境下不同倍率放电时的电压、温度和发热量变化,仿真结果与实验值吻合度高,验证了模型的准确性,并得出如下结论:1) 单体电池大倍率放电的本征热安全区间为 $0\sim 75\%$ DOD; 2) 绝热环境下,单体电池放电过程内部温差小于 $1.00\text{ }^{\circ}\text{C}$,随着放电倍率的增加,最高温度区域由电芯

内部中心位置逐渐变成正极极柱,最大温差逐渐增大, 3 C 放电结束时达到 $0.82\text{ }^{\circ}\text{C}$; 3) 假设底面恒温散热时,电池 3 C 放电结束的最大温差达 $11.18\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。本文建立的电-热耦合模型,不仅适用于空间锂离子蓄电池单体的研制开发,计算电池设计参数(如材料粒径、面密度、压实密度等)对电池电、热特性的影响,还适用于电池组的热仿真设计,优化加热和散热方式,降低温差对单体电池和电池组循环寿命以及安全性的影响。

参考文献

- [1] 张晓峰,李海津,藏洁,等.国外 SAR 卫星 T/R 模块电源单元设计分析与启示[J].航天器工程,2019,28(5): 130-140.
- [2] 宋缙华,丰震河,郭向飞,等.SAR 卫星用能量功率兼顾型锂离子电池研究[J].上海航天,2020,37(2): 104-108.
- [3] LIU J L, DUAN Q L, MA M N, et al. Aging mechanisms and thermal stability of aged commercial 18650 lithium ion battery induced by slight overcharging cycling[J]. Journal of Power Sources, 2020, 445(1): 227263.1-227263.9.
- [4] BORNER M, FRIESEN A, GRUTZKE M, et al. Correlation of aging and thermal stability of commercial 18650-type lithium ion batteries [J]. Journal of Power Sources, 2017, 342: 382-392.
- [5] LI H, DUAN Q L, ZHAO C P, et al. Experimental investigation on the thermal runaway and its propagation in the large format battery module with Li ($\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}$) O_2 as cathode [J]. Journal of Hazardous Materials, 2019, 375: 241-254.
- [6] JUNG W, KIM H K, KIM M, et al. Spatial measurement of heat generation in a pouch-type lithium-ion battery [J]. International Journal of Precision Engineering and Manufacturing, 2016, 17: 1085-1089.
- [7] STURM J, RHEINFELD A, ZILLBERMAN I, et al. Modeling and simulation of inhomogeneities in a 18650 nickel-rich, silicon-graphite lithium-ion cell during fast charging [J]. Journal of Power Sources, 2019, 412: 204-223.
- [8] JIANG G W, ZHUANG L, HU Q H, et al. An investigation of heat transfer and capacity fade in a prismatic Li-ion battery based on an electrochemical-thermal coupling model [J]. Applied Thermal Engineering, 2020, 171: 115080.
- [9] ALIPOUR M, ESEN E, KIZILEL R. Investigation of 3-D multilayer approach in predicting the thermal behavior of 20 Ah Li-ion cells [J]. Applied Thermal Engineering, 2019, 153: 620-632.
- [10] HUANG Y X, LAI H X. Effects of discharge rate on electrochemical and thermal characteristics of $\text{LiFePO}_4/\text{graphite}$ battery [J]. Applied Thermal Engineering, 2019, 157: 113744.
- [11] ZILLBERMAN I, RHEINFELD A, JOSSEN A. Uncertainties in entropy due to temperature path dependent voltage hysteresis in Li-ion cells [J]. Journal of Power Sources, 2018, 395: 179-184.
- [12] BAHIRAEI F, FARTAJ A, NAZRI G A. Electrochemical-thermal modeling to evaluate active thermal management of a lithium-ion battery module [J]. Electrochimica Acta, 2017, 254: 59-71.
- [13] DOYLEM, FULLER T F, NEWMAN J. Modeling of galvanostatic charge and discharge of the lithium polymer insertion cell [J]. Journal of the Electrochemical Society, 1993, 140(6): 1526-1533.
- [14] PALS C R, NEWMAN J. Thermal modeling of the lithium/polymer battery (II): temperature profiles in a cell stack [J]. Journal of the Electrochemical Society, 1995, 142(10): 3282-3288.
- [15] TANG Y W, JIA M, LI J, et al. Numerical analysis of distribution and evolution of reaction current density in discharge process of lithium-ion power battery [J]. Journal of the Electrochemical Society, 2014, 161(8): E3021-E3027.