



中国热管理网

WWW.REGUANLI.COM



硕士学位论文

基于复合相变材料的锂离子电池热管理系统
传热强化研究

Investigation on the Heat Transfer
Enhancement of Lithium Ion Battery Thermal
Management System Based on Composite
Phase Change Material

作者：王文健

导师：辛成运 讲师

中国矿业大学

二〇一八年五月

中图分类号 TK121

学校代码 10290

UDC _____

密 级 公开

中国矿业大学

硕士学位论文

**基于复合相变材料的
锂离子电池热管理传热强化研究**

**Investigation on the Heat Transfer
Enhancement of Lithium Ion Battery Thermal
Management System Based on Composite Phase
Change Material**

作 者 王文健 导 师 辛成运

申请学位 工学硕士 培养单位 电气与动力工程学院

学科专业 热能工程 研究方向 电池热管理

答辩委员会主席 饶中浩 评 阅 人 _____

二〇一八年五月

致 谢

本论文是在辛成运和饶中浩两位老师的悉心指导下完成的。在学生时代能够受到两位老师的教诲，是我一生的幸运。两位老师科研上高屋建瓴、治学上一丝不苟、育人时孜孜不倦，能力品德皆吾终生学习之榜样。硕士三年期间，两位老师在学习、科研、生活等方面对我关怀备至，在此论文完成之际，谨向两位老师致以崇高的敬意和衷心的感谢！

同时感谢师兄刘臣臻、赵佳腾、霍宇涛、王庆超、陈斌，师弟刘新健、文一平、张光通、张轩、吕培召、胡文、王立、曾朝玮、周奇、周艳磊，师姐张倩楠，师妹许淘淘、陈之琳、张青文、丁明月，以及同届曲捷、吴凡尘、刘霞、钱振、郑辰阳、匡勇等人在实验过程和生活上给予我的支持和帮助！感谢室友王登宇、张一楠、步行、周方跃的陪伴！

感谢父亲、母亲对我的养育与支持，感谢邵爱芳同学三年来的陪伴。

感谢母校中国矿业大学三年来对我的培养！

感谢国家自然科学基金资助项目（No. 51406223）和学科前沿科研专项重点项目（No. 2017XKZD05）的支持！

回忆彭城三载，转瞬即逝，遥想初到南湖，懵懂无知，幸得师长教诲，亲友帮扶，虽无点滴成就，但得些许长进，心中所念，唯有感激。

王文健

2018 年 春

于镜湖畔

摘要

随着近年来电动汽车的不断发展,锂离子电池作为电动汽车的能量来源而受到广泛关注,而其性能与寿命受到工作温度的制约,因此电池热管理技术逐渐成为研究热点。基于相变材料的电池热管理系统因不需要消耗额外能量、结构简单等优点具有良好的发展潜力,但其普遍存在传热效率偏低的问题。针对上述问题,本文首先制备了电池热管理用高导热复合相变材料并对其热物性进行分析,接着研究了锂离子电池的产热特性并对复合相变材料用量进行估算,最后设计并搭建了一种基于高导热复合相变材料的被动式电池热管理系统并对其传热强化和控温效果进行了分析,主要研究内容及结论如下:

(1) 石蜡/碳材料复合相变材料的制备及热物性变化规律。采用石蜡作为相变材料,选取三种导热维度不同的高导热碳材料(碳纳米管、石墨烯纳米片、膨胀石墨)作为强化传热材料,通过物理混合法分别制备碳材料质量分数为 1%、2%、5%、10%的复合相变材料,对其微观形貌、相变潜热、相变温度、导热系数等物性进行测试,研究高导热材料种类、添加比例对复合相变材料热物性的影响规律。结果表明,碳材料的添加对石蜡的熔点影响较小,但其相变潜热随碳材料的增加呈现出先增大后减小的趋势。三种碳材料的添加均可增加石蜡的导热系数,且复合相变材料的导热系数随碳材料质量分数的增大而增大。当碳材料质量分数均为 10%时,碳纳米管/石蜡、石墨烯纳米片/石蜡、膨胀石墨/石蜡的导热系数分别为 $0.39\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 、 $2.01\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 和 $6.39\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$,分别是纯石蜡的 1.39 倍、7.14 倍和 22.67 倍。

(2) 不同三元锂离子电池的产热特性研究及相变材料用量估算。选取四种 18650 型三元锂离子电池(分别产自三星、乐金、松下和三洋),在 1C、2C、3C 三种放电倍率下进行放电温升测试,结果显示三洋 NCR18650GA 型锂离子电池在所有放电倍率下的温升、电池温差均为最大,且其具有四种电池中最大的额定容量,综合考虑温升和额定容量,选择其用于电池组组装。采用混合动力脉冲能力特性方法对三洋 NCR18650GA 型锂离子电池的内阻进行测试,结果表明,内阻随电池荷电状态的降低呈现先减小后增大的趋势。放电过程,当荷电状态高于 80%前,电阻从 $52.89\text{m}\Omega$ 开始逐渐下降;当荷电状态为 80%到 30%时内阻稳定在 $42.00\text{m}\Omega$ 附近;当荷电状态低于 30%后内阻迅速增大,整个放电过程内阻最大测试值 $66.98\text{m}\Omega$ 出现在荷电状态为 6.4%时。此外根据内阻测试值计算得出三洋电池在放电倍率为 2C、环境温度为 20°C 时的发热量约为 3600J,并根据复合相变材料的物性参数估算出单体电池至少需要 14.4cm^3 复合相变材料用于其散热控温。

(3) 基于复合相变材料的锂离子电池热管理系统传热特性研究。综合前两部分的实验结果,设计两个 36V10Ah 电池组,其中一个布置了膨胀石墨/石蜡复合相变材料控温模块,另一个作为实验对照组无控温模块。分别在 0°C、10°C、20°C、30°C 四种环境温度和 1C、2C 两种放电倍率下对该电池热管理系统的散热效果进行测试。实验不仅对比了有无相变控温模块的不同电池组温度特性,而且研究了相变材料用量的三种情况(过量、适量、不足)对电池组温度的影响。结果显示,电池组的平均温度随着环境温度的升高而增加;但因为电池内阻随着温度的升高而降低,电池组的温升值也随环境温度的升高而降低;复合相变材料的添加可以有效控制电池组的平均温度,在 1C 放电速率下,添加控温模块后,电池组的平均温度在环境温度为 30°C、20°C、10°C、0°C 时分别降低了 32.2%, 27.6%, 30.9%、28.7%;复合相变材料可以提高电池组的温度均匀性,在环境温度为 30°C、放电倍率为 1C 时,最大温差被控制在 1.1°C 以下,降低了 88.2%;复合相变材料用量的合理估计是其应用的关键,在材料完全熔化后,其控温性能明显劣化,且材料熔化后对电池组平均温度的影响大于对温度均一性的影响。

本论文有图 30 幅,表 5 个,参考文献 101 篇。

关键词: 传热强化; 电池热管理; 复合相变材料; 电池产热特性; 锂离子电池

Abstract

With the continuous development of electric vehicles in recent years, lithium-ion battery has attracted wide attention as energy sources for electric vehicles, and its performance and life span are restricted by the operating temperature. Therefore, battery thermal management (BTM) technology has gradually become a research hotspot. The battery thermal management system based on phase change material (PCM) has good development potential because it does not need to consume extra energy and has simple structure, but it also has the problem of low heat transfer efficiency. In view of the above problems, following researches have been done. Preparation and characterization of composite phase change materials with high thermal conductivity for BTM have been completed. Heat generation characteristics of lithium ion batteries have been measured and the dosage of composite PCM has been estimated. A new type of battery thermal management system based on high thermal conductivity and composite phase change materials has been designed and established. The heat transfer enhancement and temperature control effects have been analyzed. The main research contents and conclusions are as follows:

(1) Preparation and characterization of composite phase change materials with paraffin and carbon materials for battery thermal management. Paraffin was used as phase change material, and three kinds of high thermal conductivity carbon materials (carbon nanotubes, graphene nanosheets and expanded graphite) with different dimensions of heat transfer were chosen as the high thermal conductivity materials. The mass ratio of carbon materials were 1%, 2%, 5%, 10% of the composite PCM, the microscopic morphology, latent heat of phase transformation, phase transition temperature, thermal conductivity and other thermal properties were tested to study the effect of the type and ratio of high thermal conductivity materials on the thermophysical properties of PCM. The results show that the addition of carbon material has little effect on the melting point of paraffin, but the latent heat of phase transformation increases firstly and then decreases with the increase of carbon material. The addition of three kinds of carbon materials can increase the thermal conductivity of paraffin which increases with the increasing of carbon mass fraction. When the mass fraction of the carbon materials is 10%, the thermal conductivities of CNT/paraffin, GNP/paraffin and EG/paraffin are 0.39, 2.01 and 6.39 W/(m K), respectively, which are 1.39, 7.14 and 22.67 times of the pure paraffin.

(2) Research on heat generation characteristics of different ternary lithium ion batteries and estimation of composite phase change materials. Four types of 18650 ternary Li-ion batteries from Samsung, LG, Panasonic and Sanyo were selected to conduct discharging temperature rise tests under different discharge rates (1C, 2C and 3C). The results show that the temperature rise and temperature difference of Sanyo NCR18650GA lithium ion is the maximum among four batteries at all discharge rates, and it has the largest rated capacity, so considering the temperature factors and the rated capacity, it is selected as the battery for assembling the battery pack. The internal resistance of the Sanyo NCR18650GA battery was tested by HPPC method. The results show that the resistance begin to decrease gradually from 52.89 m Ω when the SOC is higher than 80%, while the internal resistance stabilizes at 42.00 m Ω when the SOC is in the range of 80% to 30%. When the SOC is less than 30%, the internal resistance curve increases rapidly, the maximum internal resistance of 66.98m Ω occurs at a SOC of 6.4%. According to the internal resistance calculation, the Sanyo battery generates heat of about 3600 J at 2C and 20 °C. According to the battery heat generation and the thermal properties of composite PCM, the dosage of the composite PCM for each battery must be greater than 14.4 cm³ at 2C and 20 °C.

(3) Research on heat transfer characteristic of lithium ion battery thermal management system based on composite phase change material. Based on the experimental results of the first two parts, two 36V10Ah battery packs were assembled. One of them was equipped with an EG/paraffin composite PCM temperature control module, and the other was assembled as a control group without temperature control module. The heat dissipation performances of this battery thermal management system were tested at four ambient temperatures of 0°C, 10°C, 20°C, and 30°C and at discharge rates of 1C and 2C. The experiments not only compared the temperature characteristics of different battery packs with or without phase change temperature control modules, but also studied the effects of three conditions of the dosage (overdose, appropriate, and insufficient) on the temperature of the battery pack. The results show that the average temperature of the battery increases with the increasing of the ambient temperature, because the internal resistance of the battery decreases with the increasing of the temperature, the temperature rise of the battery also decreases with the increasing of the ambient temperature. The addition of materials can effectively control the average temperature of the battery pack. After adding the temperature control module at the 1C discharge rate, the average temperature of the battery pack decrease by 32.2%, 27.6%,

30.9% and 28.7% when the ambient temperature is 30°C, 20°C, 10°C, and 0°C, respectively. The composite PCM can improve the temperature uniformity of the battery pack. When the ambient temperature is 30° C and the discharge rate is 1C, the maximum temperature difference is controlled to be less than 1.1° C, which is a decrease of 88.2%. A reasonable dosage of composite PCM is the key for its application. After the material is completely melted, its temperature control performance is obviously degraded, and the effect of the melted material on the average temperature of the battery pack is greater than the effect on the temperature uniformity.

This paper has 30 figures, 5 tables and 104 references.

Keywords: Heat transfer enhancement, Battery thermal management, Composite phase change material, Battery thermal characteristics, Lithium ion battery

目 录

摘 要.....	I
目 录.....	VI
图清单.....	X
表清单.....	XIII
变量注释表	XIV
1 绪论.....	1
1.1 能源现状与电动汽车的发展.....	1
1.2 电池热管理系统发展现状.....	2
1.3 课题研究内容及意义.....	7
2 碳材料/石蜡复合相变材料热物性研究	9
2.1 前言.....	9
2.2 复合相变材料制备.....	9
2.3 物性测试方法.....	10
2.4 微观形貌结构表征.....	11
2.5 相变潜热表征.....	13
2.6 导热系数表征.....	15
2.7 本章小结.....	17
3 18650 型三元锂离子电池产热特性研究	18
3.1 前言.....	18
3.2 18650 型三元锂离子电池放电过程温升分析.....	18
3.3 三洋 NCR18650GA 型电池产热量估算.....	22
3.4 电池热管理用复合相变材料用量估算.....	24
3.5 本章小结.....	26
4 基于复合相变材料的被动式电池热管理系统传热强化研究	27
4.1 前言.....	27
4.2 测试系统及测试方法.....	27
4.3 被动式电池热管理系统结构设计.....	28
4.4 被动式电池热管理系统传热强化研究.....	30
4.5 本章小结.....	37
5 结论与展望	39
5.1 主要结论.....	39
5.2 本文创新点.....	40

5.3 展望.....	40
参考文献	41
作者简介	48
学位论文原创性声明	49
学位论文数据集	50

Contents

Abstract	III
Contents	VIII
List of Figures	X
List of Tables	XIII
List of Variables	XIV
1 Introduction	1
1.1 Energy Status and Development of Electric Vehicles	1
1.2 Development Status of Battery Thermal Management System	2
1.3 The Content and Significance of the Study	7
2 Investigation on Thermal Properties of Carbon Materials/Paraffin Phase Change Materials	9
2.1 Foreword	9
2.2 Preparation of the Composite Phase Change Material	9
2.3 Methods of The Test	10
2.4 Characterization of Microstructure	11
2.5 Characterization of Phase Change Latent Heat	13
2.6 Characterization of Thermal Conductivity	15
2.7 Summary	17
3 Investigation on Thermal Performances of 18650 Ternary Lithium Ion Batteries	18
3.1 Foreword	18
3.2 Temperature Rise Analysis of 18650 Ternary Lithium Ion Batteries During Discharge Process	18
3.3 Dosage Estimation of the Sanyo NCR18650GA Battery	22
3.4 Dosage Estimation of Composite Phase Change Material Used in Battery Thermal Management.....	24
3.5 Summary	26
4 Investigation on the Heat Transfer Enhancement of Passive Battery Thermal Management System Based on Composite Phase Change Material	27
4.1 Foreword	27
4.2 Test System and Test Method.....	27
4.3 Structure Design of the Passive Battery Thermal Management System	28
4.4 Investigation on the Heat Transfer Enhancement of the Passive Battery Thermal Management System.....	30
4.5 Summary	37

5 Conclusions and Expectations	39
5.1 Conclusions.....	39
5.2 Innovations.....	40
5.3 Expectations.....	40
References	41
Author's Resume.....	48
Declaration of Thesis Originality	49
Thesis/Dissertation Data Collection	50

图清单

图序号	图名称	页码
图 1-1	我国石油对外依存度变化 ^[14, 17]	2
Figure 1-1	Changes in China's external dependence on oil ^[14, 17]	2
图 1-2	我国新能源汽车产销量变化 ^[19, 20]	2
Figure 1-2	Changes in China's production and sales of new energy vehicles ^[19, 20]	2
图 1-3	被动热管理系统热流传递原理图 ^[66]	6
Figure 1-3	Heat flow schematic of passive thermal management system ^[66]	6
图 1-4	振荡热管/相变材料电池热管理系统 ^[33]	7
Figure 1-4	oscillating heat pipe/phase change material battery thermal management system ^[33]	7
图 2-1	复合相变材料制备流程图	10
Figure 2-1	Preparation flowchart of composite phase change material	10
图 2-2	导热系数测试示意图	11
Figure 2-2	Test diagram of thermal conductivity	11
图 2-3	碳材料及复合相变材料的扫描电镜图	12
Figure 2-3	SEM images of carbon materials and composite phase change materials	12
图 2-4	石蜡及复合相变材料的傅里叶红外光谱图	12
Figure 2-4	FT-IR images of paraffin and composite phase change materials	12
图 2-5	石蜡及复合相变材料的 DSC 曲线图	13
Figure 2-5	DSC images of paraffin and composite phase change materials	13
图 2-6	不同复合相变材料中 θ 随碳材料质量分数的变化趋势	15
Figure 2-6	The variation trend of θ with carbon material mass fraction in different composite phase change materials	15
图 2-7	不同碳材料对石蜡导热系数提升原理的微观结构示意图	16
Figure 2-7	Schematics of the microstructures of different carbon materials for the promotion of paraffin thermal conductivity	16
图 2-8	复合相变材料的导热系数	17
Figure 2-8	Thermal conductivities of composite phase change materials	17
图 3-1	四种单体电池的外观图	19
Figure 3-1	Appearance of four single cells	19
图 3-2	不同放电倍率下单体电池表面平均温度变化曲线: (a) 1C、(b) 2C、(c) 3C	20
Figure 3-2	The average temperature change curve of single cell surface at different discharge rates: (a) 1C, (b) 2C, (c) 3C	20
图 3-3	不同放电倍率下单体电池最大温差变化曲线: (a) 1C、(b) 2C、(c) 3C	20
Figure 3-3	The maximum temperature difference curve of single cell surface at different discharge rates: (a) 1C, (b) 2C, (c) 3C	20
图 3-4	保温条件下不同单体电池平均温度变化曲线: (a) 1C、(b) 2C、(c) 3C	21

Figure 3-4	Average temperature variation curve of different single cells in the condition of insulation: (a) 1C, (b) 2C, (c) 3C	21
(a) (b) (c) 图 3-5	保温条件下单体电池最大温差变化曲线: (a) 1C、(b) 2C、(c) 3C	22
Figure 3-5	Maximum temperature difference curve of different single cells in the condition of insulation: (a) 1C, (b) 2C, (c) 3C	22
图 3-6	HPPC 测试法三洋 NCR18650GA 电压电流图	23
Figure 3-6	Curves of voltage and current of Sanyo NCR18650GA used HPPC measurement.	23
图 3-7	三洋 NCR18650GA 放电过程动态内阻图	23
Figure 3-7	The internal resistance of Sanyo NCR18650GA during a discharging process.	23
图 3-8	复合相变材料 DSC 图	25
Figure 3-8	DSC curve of composite phase change material	25
图 4-1	实验系统图及所用电池组	28
Figure 4-1	Diagram of the experimental system and battery packs.	28
图 4-2	电池组 Pack2 设计图: (a) 结构图、(b) 热电偶布置图	29
Figure 4-2	The design diagram of the battery pack 2: (a) the structure chart, (b) the arrangement of thermocouples.	29
图 4-3	不同环境温度下电池组平均温度变化图: (a) 1C、(b) 2C	31
Figure 4-3	Average temperature curves of battery packs at different ambient temperature at 1C (a), 2C (b).	31
图 4-4	不同环境温度下电池组 Pack1 平均温度增长比较	32
Figure 4-4	The average temperature increment of Pack1 after discharging compared with the ambient temperature (c)	32
图 4-5	Pack2 连续三次充放电循环平均温度图	33
Figure 4-5	The average temperature curve of Pack2 during three cycles.	33
图 4-6	不同环境温度下电池组最大温差变化图: (a) 1C、(b) 2C	34
Figure 4-6	The maximum temperature difference of battery packs at different ambient temperature at 1C (a), 2C (b).	34
图 4-7	放电倍率为 1C 时电池组 Pack1 内外部单体电池温升比较	35
Figure 4-7	Temperature comparison between inside (cell 2) and outside (cell 1) of Pack1 at 1C.	35
图 4-8	不同环境温度下单体电池表面温度标准差: (a) 1C、(b) 2C	36
Figure 4-8	The standard deviation of surface temperature at different ambient temperature at 1C (a), 2C (b).	36
图 4-9	2C 放电结束时电池组单体电池表面温度柱状图: (a) Pack1、(b) Pack2	36
Figure 4-9	The surface temperature of each battery in Pack1 (a) and Pack2 (b) after the discharging process at 2C	36

图 4-10	2C 放电过程中 Pack2 不同位置单体电池 (2 号、3 号、4 号) 及其周边 PCM 温升比较图 (a) 20°C、(b) 30°C	37
Figure 4-10	The temperature comparison between cells (cell 2, 3 and 4) and adjacent C-PCM at 2C at the ambient temperature of 20°C (a) and 30°C (b)	37

表清单

表序号	表名称	页码
表 1-1	表 1-1 有机相变材料和无机相变材料优缺点对比 ^[52]	4
Table 1-1	Comparison of advantages and disadvantages between organic phase change materials and inorganic phase change materials ^[52]	4
表 2-1	表 2-1 复合相变材料组分比例	10
Table 2-1	Composition ratio composite phase change material	10
表 2-2	复合相变材料的相变峰值温度和相变潜热值	15
Table 2-2	Phase change peak temperature and latent heat of phase change of composite phase change materials	14
表 3-1	表 3-1 四种单体电池的具体规格参数	19
Table 3-1	Specific specifications of four single batteries	19
表 3-2	表 3-2 石蜡及复合相变材料的物性参数	25
Table 3-2	Properties parameters of paraffin and the composite phase change material	25

变量注释表

BTM	电池热管理
PCM	相变材料
SOC	荷电状态
HPPC	混合脉冲功率表征法
CC-CV	恒流恒压充电法
CNT	多壁碳纳米管
GNP	石墨烯纳米片
EG	膨胀石墨
P0	测试用石蜡样品
C1、C2、C3、C4	含多壁碳纳米管质量分数 1%、2%、5%、10%的复合相变材料样品
G1、G2、G3、G4	含石墨烯纳米片质量分数 1%、2%、5%、10%的复合相变材料样品
E1、E2、E3、E4	含膨胀石墨质量分数 1%、2%、5%、10%的复合相变材料样品
FE-SEM	场发射扫描电子显微镜
FT-IR	傅里叶红外光谱
DSC	差示扫描量热仪
KBr	溴化钾
ΔH	复合相变材料中单位质量石蜡的相变潜热值
ΔH_{com}	单位质量复合相变材料的相变潜热值
η	复合相变材料中石蜡的质量分数
ΔH_{p0}	单位质量纯石蜡的相变潜热值
θ	复合相变材料中石蜡的相变潜热值与纯石蜡相变潜热值之比
U_1	放电脉冲开始前的电压
U_2	放电脉冲结束后的电压
I_1	放电脉冲期间的电流
R	电池内阻
Q	放电过程中电池的发热量
I	放电电流
t	放电时间
Q_1	电池热管理系统的总吸热量
h	复合相变材料的相变潜热值
m_1	复合相变材料的质量
m_i	具有显热物质的质量
C_{pi}	物质的比热容
ΔT	物质温度升高值
Q_2	电池的产热量
ΔT_{pack}	电池组内单体电池间最大表面温差
T_{max}	电池组中温度最高的单体电池表面温度

T_{\min}	电池组中温度最低的单体电池表面温度
σ	电池组的温度标准差
T_i	单体电池表面温度
\bar{T}	电池组内所有单体电池的平均表面温度

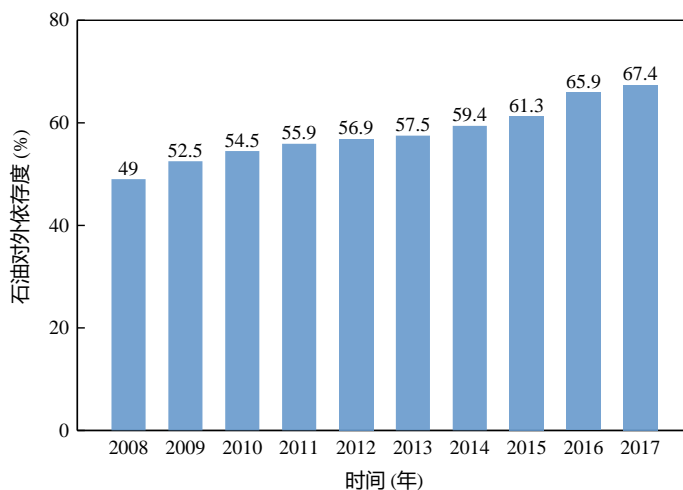
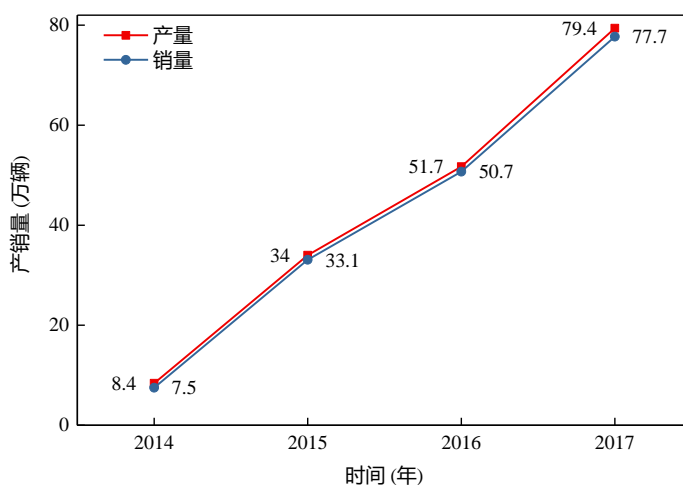
1 绪论

1 Introduction

1.1 能源现状与电动汽车的发展 (Energy Status and Development of Electric Vehicles)

经济发展与能源利用是密切相关的,工业革命以来人类所获得的经济高速发展多是以化石能源的大量消耗为代价^[1]。石油、煤炭和天然气等化石能源都是不可再生能源,现已面临枯竭危险。除了化石资源的储量问题,近年来由于过度使用化石能源,碳排放急剧增长导致温室效应加剧,致使全球温度上升,带来一系列环境问题,如何有效的节能减排是每个国家都要面对的考验^[2, 3]。根据美国能源部二氧化碳信息分析中心为联合国收集的数据显示,我国在 2006 年已经超过美国成为世界上最大的二氧化碳排放国,到 2013 年底,我国的二氧化碳排放量为 100 亿吨,接近世界排放总量的 1/3,超过了美国和欧盟排放量的总和^[4, 5]。传统燃油汽车排放的尾气是碳排放的主要来源之一,尾气的排放带来了严重的环境问题。针对汽车工业的发展所带来的环境问题和能源问题,全球各国都在积极采取措施,以推动传统汽车的战略转型,新能源电动汽车因其相较于传统汽车的环保优势^[6],被认为是交通工具领域解决能源与环境问题的方案之一^[7],发展新能源电动汽车以实现汽车动力系统的电动化已成为国际社会的共识^[8, 9]。

此外,目前我国已经成为原油、天然气的净进口国,能源供应对外依存度不断提升^[10]。尤其是在我国“富煤、缺油、少气”的现状下(据统计,我国已探明的矿物资源储量中,96%为煤炭储量,油气资源仅占 4%)^[11],我国原油消耗量却在连年增加,自从 1993 年我国首次成为石油净进口国开始,持续增长的石油对外依存度严重制约着我国经济的健康持续发展^[12]。图 1-1 是 2008 到 2017 十年间我国石油对外依存度的变化趋势,随着我国经济的持续发展,石油对外依存度从 2008 年的 49.0%提高到 2017 年的 67.4%;,我国石油对外依存度在 2011 年达到 55.2%,首次超越美国;到 2017 年年底,我国石油净进口量达到 3.96 亿吨,对外依存度逼近 70%,较高的原油对外依存度给我国的能源安全以及经济的发展带来了巨大的影响^[13-18]。发展电动汽车可以降低我国石油资源消耗,进而降低对外是石油依存度,对我国能源安全发展具有积极影响。在国家政策的大力支持下,我国的新能源汽车产业取得了长足的发展。2014 年国内电动汽车销量高达 7.47 万辆,成为继美国之后的全球第二大市场;2015 年销量超过 34 万量,取代美国成为全球第一大市场;2017 年,新能源汽车市场继续保持快速增长,销量达到 77.7 万辆,进一步巩固全球最大新能源汽车市场地位^[19, 20]。

图 1-1 我国石油对外依存度变化^[14, 17]Figure 1-1 Changes in China's external dependence on oil^[14, 17]图 1-2 我国新能源汽车产销量变化^[19, 20]Figure 1-2 Changes in China's production and sales of new energy vehicles^[19, 20]

1.2 电池热管理系统发展现状 (Development Status of Battery Thermal Management System)

电池及其管理系统是电动汽车三大主要技术之一，而电池热管理是电池管理系统中的重要一环，其目的是获得更好的电池性能和延长电池的使用寿命^[21]。电动汽车所用的动力电池的性能与寿命受到工作温度限制^[22]。在低温条件下，由于电解液黏度增加甚至冻结，造成电池放电效率低甚至无法放电，从而使电动汽车无法启动^[23]。而电池在充放电过程中会产生大量的热，若热量不能及时地导出，电池会因温度过高而发生失效，严重时甚至会发生热失控乃至爆炸^[24-27]。此外，一个电池组由若干电芯串联和并联组成，由于电池组的中间部分相较于边缘部分散热慢，在电池持续工作时容易导致电池组内部散热不均，中部电池损耗较快，单一电池的性能下降会对整条串联电路的电池产生不良影响，进而导致整个电池

组无法工作^[28-30]。温度过高、过低或不均匀都会影响动力电池的充放电效率、循环次数,进而影响整车安全。因此,有必要设计合理的电池热管理系统,有效控制电池温升、保持电池组的温度均匀^[31, 32]。

自 20 世纪 90 年代起,随着电动汽车的发展,电池热管理的重要性已不言而喻。电池热管理研究方向按照冷却工质可以分为风冷系统、液冷系统、相变介质/材料冷却系统等^[33]。

1.2.1 基于风冷的电池热管理系统研究进展

风冷系统因其结构相对简单、无泄漏危险一直以来都是电池热管理的主要研究方向之一。密苏里大学的 Zhang 等人^[34, 35]基于方形电池建立了三明治结构的风冷电池热管理模型,并在风道中分别加入泡沫金属、钉状翅片来强化换热。弗吉尼亚理工大学的 Ma 等人^[36-40]通过一系列实验与模拟研究了多种主动风冷系统分别在圆柱形、方形锂离子电池组中热管理的效果。宁德时代新能源科技有限公司的 Ye 等人^[41]基于 38120 圆柱形锂离子电池建立了一套主动风冷散热系统并对电池组瞬态产热特性进行研究。

1.2.2 基于液冷的电池热管理系统研究进展

液冷系统的散热效率高且在不同环境下都具有稳定的散热效果,对电池组大功率放电的散热效果优于风冷系统,因此是重要研究方向之一。安大略理工大学的 Panchal 等人^[42, 43]针对一种 LiFePO₄-20 Ah 方形软包电池建立了产热模型,并根据此模型设计了一种利用冷板的液冷散热装置,研究了在不同放电倍率下的散热效果。美国海军作战中心的 Coleman 等人^[44]基于圆柱形锂离子电池建立了单独液冷、液冷/相变材料两种电池热管理模型,研究了电池间距对于电池组散热的影响,并研究了在单一电池发生热失控时的两种散热方式表现差异。结果显示,在电池处于正常工作条件下液冷/相变材料有更好的表现,而在有单一电池热失控时释放巨大热量使相变材料完全熔化导致系统导热系数降低,反而不利于快速散热。奥迪股份公司的 Smith 等人^[45]基于方形电池建立了以三种不同冷板为散热器的液冷系统,并比较了环境温度、冷却液温度、流量对电池组温度及温度分布的影响,结果表明冷却液相比冷板材料对电池温度表现影响更大,管道几何形状相比温度变化对冷却液压降影响更大。此外,比较了不同几何形状的冷板对于工业设计要求的难易程度。华南理工大学的 Chen^[46]与印度尼西亚大学的 Ariantara^[47]分别将普通热管、环路热管与风冷、液冷相结合用于锂离子电池热管理。

由于微通道具有高导热效率、结构相对传统液冷系统更加紧凑等优点,符合电动汽车电池系统的散热要求,近年来基于微通道的电池热管理系统也开始受到

关注。加州大学的 Ma 等人^[48]通过研究不同微通道结构对电池热管理的影响效果，采用方型电池设计了一种基于铝制微通道的电池热管理系统，并在不同放电倍率下通过数值模拟研究微通道冷却液流速对系统温升及温差的影响。结果表明，在总流量一定的情况下，分散式通道布置更有利于热管理；在 1.5C 放电倍率下，流速为 0.20 L/min 的微通道可将电池温度、电池温差分别控制在 27.8℃、0.8℃，且只需要 8.69e-6W 的泵功率；在更高的放电倍率下，维持相同电池温度与温差所需要的流速相应升高，但当流速达到一定值时，更高的流速不能进一步降低电池温度。此外，Ma 等人^[49]针对方形电池，建立了基于微通道的电池热管理系统模型，采用针穿刺来模拟电池在实际工况下因外部撞击等原因引起的内部短路。运用所建模型对电池系统热失控过程进行模拟，并对微通道流量、产热速率、针刺深度、针刺直径等影响热失控的因素进行研究。结果显示，微通道虽然不能阻止单体电池因内部短路而引起的热失控，但能够阻止热失控在相邻电池间扩散。

1.2.3 基于复合相变材料的电池热管理系统研究进展

基于复合相变材料的电池热管理系统因具有结构简单、控温均匀、无额外能耗等优点成为目前的热门研究方向之一，但是随着电池功率的增加，其也存在所占体积增大、散热效果减弱等缺点。相变材料是一类特殊的功能性材料，在相变过程中温度变化范围很小甚至恒温，但能吸收或者放出大量潜热^[50,51]。相变材料大体可以分为有机物和无机物两大类，表 1-1 给出了两类相变材料的优缺点^[52]。相变材料本身的物性是其用于电池热管理的关键，其应满足如下要求^[53]：相变温度高于环境温度，低于电池热管理的最高目标温度；相变潜热大，比热容及导热系数大；相变过程体积变化小；过冷度小或者没有过冷现象；化学性质稳定，无毒、不易燃、不易爆；储量大、价格低。根据动力电池工作温度，一般用于电池热管理的相变材料的相变温度主要集中在 30-50℃，而 65℃以上或者 0℃以下的温度对其性能发挥有明显的不良影响^[54]。

表 1-1 有机相变材料和无机相变材料优缺点对比^[52]

Table 1-1 Comparison of advantages and disadvantages between organic phase change materials and inorganic phase change materials ^[52]

	有机相变材料	无机相变材料
优点	相变温度分布广泛； 无过冷和相分离现象； 化学及热性能稳定； 与传统材料相容性好	单位体积相变潜热高； 热导性高； 相变时体积基本不变； 不易燃烧
缺点	单位体积相变潜热低； 固态时导热率低、易燃	过冷问题严重、易发生相分离； 具有腐蚀性、热性能不够稳定

石蜡安全无毒且便宜、化学性能稳、在熔化过程中体积变化较小、蒸汽压力低,从储热能力、热力学性能、成本等各方面综合考虑,目前应用最多^[55]。石蜡用于电池热管理也有一些缺点。石蜡在吸热熔化后容易泄漏,容易对系统部件造成腐蚀,进而造成严重的后果,将相变材料封闭在聚合物壁壳或者微型容器中使相变材料胶囊化,是目前针对相变材料泄漏所研究的一种解决方法^[56]。石蜡的导热系数偏低,对电池的散热效果有负面影响,常采用一些导热系数高的材料与其组成复合材料来提高导热率^[57-62]。

一些学者采用碳材料与石蜡混合用于电池热管理,通过石墨的高导热性弥补石蜡导热性不足。Kizilel 等^[63]采用膨胀石墨/石蜡复合相变材料用于热管理,对其温度差异度进行研究,采用相变材料可以使单体电池温度差以及电池组不同电池温度差保持在 0.2°C 以下,而采用风冷的两项差值均可达到 3°C ,并通过模拟仿真得出采用相变材料进行热管理可以有效阻止热失控问题。张国庆等^[64]采用石蜡/石墨相变复合材料冷却单体电池和电池组,开展了动力型镍氢电池组散热的实验。通过测定电池在不同电流下放电过程中的温度变化,研究和比较了分别采用相变冷却技术与空气换热冷却技术的电池散热效果;并初步优化了石蜡/石墨复合相变材料的质量配比。实验结果表明,在 1C 放电倍率下,采用相变材料冷却相对于空气自然和强制对流冷却,电池温升分别降低 $14\sim 18^{\circ}\text{C}$ 以及 $9\sim 14^{\circ}\text{C}$ 。石蜡与石墨质量配比在 $4:1$ 时,电池组冷却效果达到最佳。Ling 等^[65]利用 Fluent 软件分析了使用不同相变材料的复合相变材料对模拟电池系统的热管理效果好坏。对于同一种物质属性的膨胀石墨/石蜡相变材料,当改变膨胀石墨的质量分数时,复合相变材料的热物性参数均会发生改变。增加膨胀石墨的质量分数时,复合相变材料的导热率会增加但相变潜热会减少,所以有必要分析不同膨胀石墨质量分数对电池散热效果的影响。Lin 等^[66]采用膨胀石墨/石蜡复合相变材料对方形磷酸铁锂电池进行热管理,并在电池单体间加入导热性良好的石墨片与相变材料连接增加电池散热效果,其结构如图 1-2 所示。研究结果表明,相变材料冷却可以迅速降低电池温度,并且电池温度均匀性也保持较好。但随着时间和放电倍率增加,电池温度一致性下降,在 1C 和 2C 放电倍率下,最大温差都维持在 5°C 以下。此外,研究还得出在寒冷天气下,相变材料可以在很长一段时间内将电池组保持在最佳工作状态下。最后利用仿真模拟得到 1C 放电倍率下模拟结果与实验一致。Alrashdan 等^[67]针对膨胀石墨/相变材料的电池热管理所用的复合材料进行热机械性能测试。Babapoor 等^[68]对碳纤维/石蜡复合材料用于单一圆柱形锂离子电池的热管理效果进行了研究,结果表明碳纤维的加入可以显著降低电池的最大升温,并提升电池不同部分温度的一致性。此外通过一系列实验研究相变材料中碳纤维长度不同与质量分数不同对热管理的影响,结果显示,碳纤维长度在 2mm 、

质量分数在 0.46% 时相变材料的散热表现提升最多, 电池最大温度可以下降 45% 以上。碳纤维与大多数的相变材料的相容性都较好, 有较强的耐腐蚀能力, 并且纤维直径小, 有利于在相变材料中均匀布置, 因其优良的物理化学性能, 碳纤维作为强化传热材料有更大的应用空间。

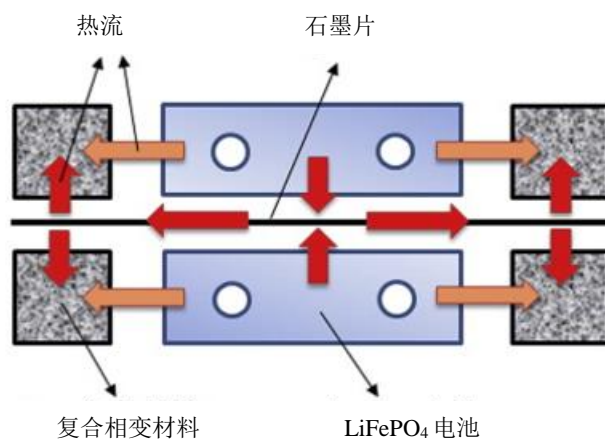


图 1-3 被动热管理系统热流传递原理图^[66]

Figure 1-3 Heat flow schematic of passive thermal management system^[66]

还有一些学者将泡沫金属与石蜡进行混合来增加材料导热率以用于电池热管理。Li 等^[69]设计了 9 个方形电池组成的模块, 并将泡沫铜/石蜡复合材料放入相邻两块电池之间做成三明治结构, 与纯石蜡冷却、空气冷却进行对比实验。结果表明, 单纯自然对流冷却不能满足电池散热要求, 纯石蜡冷却效果明显好于自然对流冷却, 但温度控制、电池组温度一致性方面不如复合材料冷却效果好。此外, 还与采用不同孔隙度泡沫铜的复合材料的散热表现进行比较, 得出电池表面温度随着泡沫铜的孔隙度与孔隙密度增加而增加。Khateeb 等^[70]将石蜡与泡沫铝混合用于电动滑板车的电池热管理, 分别在自然对流、电池间之填充泡沫铝、只填充石蜡、填充泡沫铝与石蜡复合材料四种散热情况下进行实验, 实验结果显示在石蜡的高潜热与泡沫铝的高导热双重作用下, 复合材料对电池组的降温效果最好。Wang 等^[71]采用方形锂离子电池组进行电池热管理实验, 将泡沫铝/石蜡复合相变材料与纯石蜡材料分别用作散热材料进行对比, 利用热电偶分 X、Y、Z 三个方向进行温度测量, 结果显示相变材料可以很好控制电池在放电时内部与表面的温度上升, 泡沫金属的加入显著提高了相变材料的导热率, 复合材料中的石蜡在电池放电过程中融化更快, 用复合材料进行散热电池组内部温度也更统一。实验测出, 当热流量在 7000 W/m^2 和 12000 W/m^2 时, 加入泡沫铝的石蜡融化速度分别是纯石蜡的 73.6% 和 74.4%。西安交通大学的 Qu 等人^[72]将泡沫金属/相变材料复合材料用于电池热管理, 基于方形电池做成三明治结构电池系统。此外安大略理工大学的 Javani^[73, 74]、华南理工大学的 Zhang^[65, 75, 76]、兰卡斯特大学的 Jiang^[77, 78]等人也都对相变材料用于电池热管理进行了研究。

除了将相变材料与高导热物质混合来增加导热性,还有一些学者综合热管的高导热率与相变材料的高相变潜热优点,将热管与相变材料耦合用于电池热管理^[79]。饶中浩^[33]将振荡热管与相变材料耦合用于电池热管理研究,耦合方式如图 1-3 所示。通过实验发现电池功率相同时,电池电极靠近热管绝热端,高温端热量通过热管导出,避免电池局部温度过高,进而延长电池温度上升到最高目标温度时间,并降低放电结束时的电池最高温度。同时对比得到耦合后的散热系统比单纯振荡热管系统散热效果更好。张维^[80]将微小平板型环路热管与相变材料耦合用于电池热管理研究,并和微小型环路热管系统、自然风冷系统相比较。实验结果显示,三种方法使电池的最高温度保持低于最佳工作温度上限的时间顺序降低。

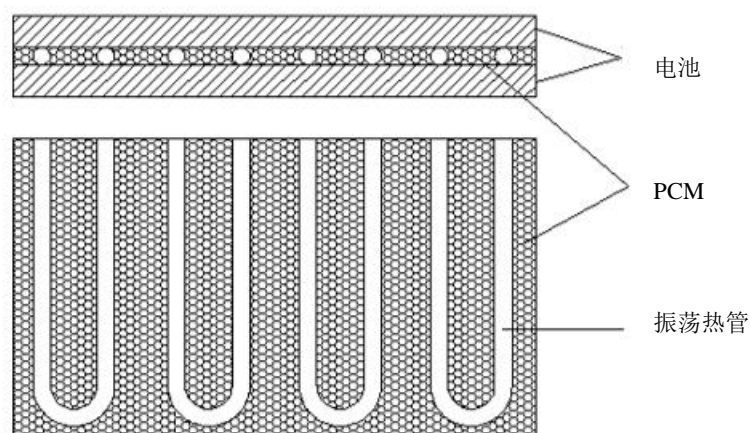


图 1-4 振荡热管/相变材料电池热管理系统^[33]

Figure 1-4 oscillating heat pipe/phase change material battery thermal management system^[33]

1.3 课题研究内容及意义 (The Content and Significance of the Study)

本文在国家自然科学基金的支持下,从新能源汽车动力电池综合性能提升的关键技术——电池热管理方向出发,结合复合相变材料的高潜热、高传热特性,研究被动式电池热管理系统对电池组的传热强化与控温特性。主要包含以下三方面内容:

(1) 针对石蜡导热系数低导致其作为相变材料用于电池热管理时不利于电池快速散热的问题,选取三种导热维度不同的高导热碳材料(碳纳米管、石墨烯纳米片、膨胀石墨)作为强化传热材料,通过物理混合法分别制备含碳材料不同质量比例的复合相变材料,观察其微观形貌,并对其相变潜热、相变温度、导热系数等热物性进行测试,研究高导热材料种类、添加比例对复合相变材料热物性的影响规律,并综合考虑导热系数与相变材料两方面选择最优种类复合相变材料用于后续实验。

(2) 选取产自三星、乐金、松下和三洋的 4 种 18650 型三元锂离子电池, 在不同放电倍率下进行放电温升测试, 并采用 HPPC 法对三洋 NCR18650GA 型电池进行电池内阻测试, 根据内阻计算结果得出单体电池产热量, 最后根据电池产热量与复合相变材料的物性参数估算出单体电池所需复合相变材料的用量。

(3) 设计并搭建了被动式电池热管理系统实验平台, 并组装了两个 36V10Ah 电池组, 选择其中一个布置了膨胀石墨/石蜡复合相变材料控温模块, 另一个作为实验对照组无控温模块。分别在不同环境温度 (0°C、10°C、20°C、30°C) 和不同放电倍率 (1C、2C) 下对相变材料控温模块的散热控温效果进行实验研究, 实验还考虑了相变材料用量的三种情况 (过量、适量、不足) 对电池组温度的影响。根据前两部分实验结果设计并搭建了基于石蜡/膨胀石墨复合相变材料的被动式电池热管理系统实验平台, 分别在不同环境温度和不同放电倍率下对其散热控温效果进行实验研究, 不仅对比了有无相变材料控温模块的不同电池组的温升特性, 而且考虑了相变材料用量的三种情况 (过量、适量、不足) 对电池组温度的影响。

2 碳材料/石蜡复合相变材料热物性研究

2 Investigation on Thermal Properties of Carbon Materials/Paraffin Phase Change Materials

2.1 前言 (Foreword)

石蜡具有高相变潜热及安全、无毒、化学性能稳定等特性,因此常被作为控温材料用于电池热管理研究之中^[81-83]。因为锂离子电池的最佳工作温度为 25-40℃^[84,85],因此本章采用相变区间为 33-43℃的石蜡作为相变材料,并选取三种导热维度不同(一维、二维、三维)的高导热碳材料(碳纳米管、石墨烯纳米片、膨胀石墨)作为强化传热材料,通过物理混合法分别制备碳材料质量比为 1%、2%、5%、10%的复合相变材料,对所制备复合相变材料的微观形貌、结合方式、相变潜热、相变温度、导热系数等进行测试,研究高导热材料种类、添加比例对复合相变材料热物性的影响规律。

2.2 复合相变材料制备 (Preparation of the Composite Phase Change Material)

2.2.1 实验原材料

实验所用的石蜡由上海焦耳蜡业有限公司生产(相变峰值温度 41℃),所用多壁碳纳米管(CNT, multiwall carbon nanotube)由苏州碳丰科技有限公司生产(内径 5-10nm,外径 10-30nm,长度 10-30μm),所用石墨烯纳米片(GNP, graphene nanoplatelet)由南京科孚纳米公司生产(厚度≤5nm,纯度≥99.5%,层数≤10),所用可膨胀石墨由青岛金日来石墨有限公司生产(粒度 50 目,膨胀倍率 200-350ml/g)。

2.2.2 膨胀石墨的制备

膨胀石墨(EG, expanded graphite)是由可膨胀石墨通过微波膨化法所得,其具体制备过程如下:首先将可膨胀石墨置于 60℃真空干燥箱中干燥 12 小时;然后取少量可膨胀石墨粉均匀铺在石英烧杯底部并置于微波炉内,在 800W 功率下加热 120s 后,去掉烧杯底部的膨胀杂质即可得到膨胀石墨。

2.2.3 复合相变材料的制备

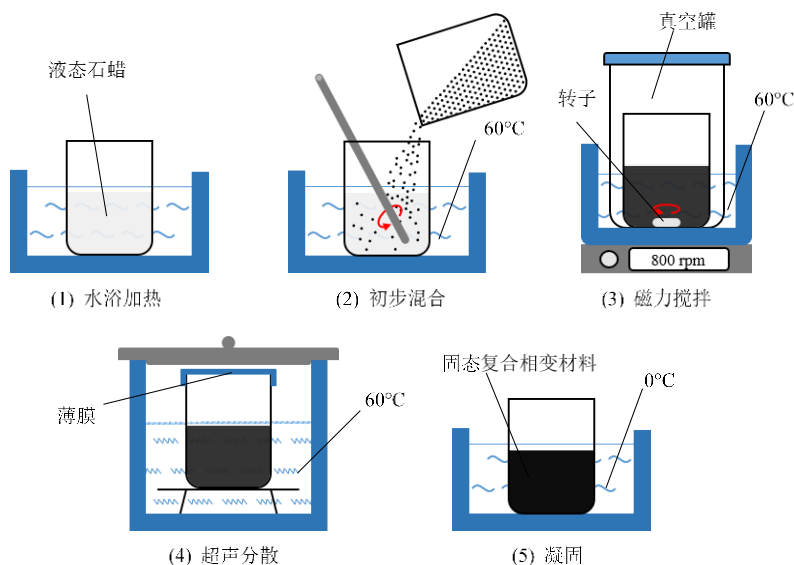


图 2-1 复合相变材料制备流程图

Figure 2-1 Preparation flowchart of composite phase change material

三种复合相变材料（CNT/石蜡、GNP/石蜡、EG/石蜡）均采用物理混合法进行制备，图 2-1 为复合相变材料制备流程图，具体制备过程如下：

- 1) 将适量纯石蜡置于烧杯中在 60°C 水浴下加热至完全熔化；
- 2) 取一定质量的碳材料加入石蜡中并用玻璃棒进行初步搅拌；
- 3) 将混合物置于真空罐中并抽取真空，使混合物在真空环境下以 800rpm 的转速进行磁力搅拌 2h，在搅拌过程中水浴温度始终保持在 60°C；
- 4) 将混合物置于超声分散器中超声分散 1h，超声过程中水浴温度仍然保持在 60°C；
- 5) 将液态混合物冷却凝固，即得到最终的复合相变材料。

按上述方法分别制备了质量分数为 1%、2%、5%、10% 四种不同碳材料比例的复合相变材料，各复合相变材料的制备比例及样品命名编号如表 2-1 所示。

表 2-1 复合相变材料组分比例

Table 2-1 Composition ratio composite phase change material

样品编号	碳材料种类	碳材料质量(g)	石蜡质量(g)	碳材料质量分数(%)
P0	-	0	10.0	0
C1/G1/E1	CNT/GNP/EG	0.1	9.9	1
C2/G2/E2		0.2	9.8	2
C3/G3/E3		0.5	9.5	5
C4/G4/E4		1.0	9.0	10

2.3 物性测试方法 (Methods of The Test)

采用场发射扫描电镜 (FE-SEM, 美国 FEI 公司, 型号 NOVA NanoSEM430)

对碳材料及相应复合相变材料 C3、G3、E3 的微观形貌进行扫描测试。

采用傅立叶红外光谱仪 (FT-IR 德国布鲁克公司, 型号 Tensor II FT-IR), 对复合相变材料 C3、G3、E3 以及 P0 的化学结构进行测试, 其中制样方式采用 KBr 压片法, 测试波数范围 $4000-400\text{cm}^{-1}$, 分辨率 4cm^{-1} 。

采用差示扫描量热仪 (DSC, 德国耐驰公司, 型号 DSC200F3, 温度精度 $\pm 0.1^\circ$, 焓值精度 $\pm 1\%$) 对石蜡和复合相变材料的相变温度、相变潜热进行测试, 测试温度范围室温到 60°C , 升温速率 $5^\circ\text{C}/\text{min}$, 气体流量 $20\text{ml}/\text{min}$ 。

采用热线法导热系数测试仪 (西安夏溪电子有限公司, 型号 TC3000, 测量精度 $\pm 3\%$) 对所有样品进行导热系数测试, 测试温度为环境温度 (22°C)。利用压片机在 20MPa 压力下制备直径为 30mm 、厚度为 4mm 的测试样品。采用热线法测试导热系数时, 两片被测样品应完全覆盖传感器的热线, 具体测试过程如图 2-2 所示。

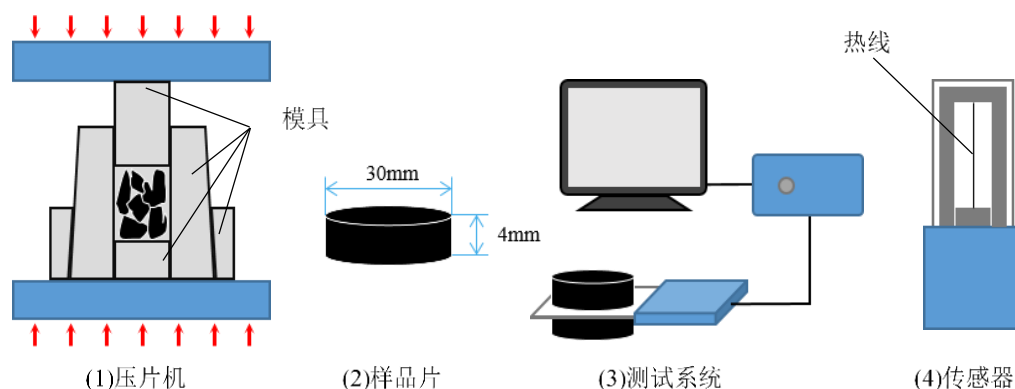


图 2-2 导热系数测试示意图

Figure 2-2 Test diagram of thermal conductivity

2.4 微观形貌结构表征(Characterization of Microstructure)

三种不同碳材料 (CNT、GNP、EG) 及其复合相变材料 (C3、G3、E3) 的微观结构如图 2-3 所示。从图中可以看出, 碳纳米管的空间形状呈球状聚集状态, 复合相变材料 C3 中的碳纳米管通过磁力搅拌、超声分散后较均匀地分布在石蜡中。石墨烯纳米片呈层状堆叠结构, 空间结构呈二维平面延伸, 其表面平滑且具有很高的比表面积, 复合材料 G3 亦呈层状结构, 可以看到石蜡均匀地附着在石墨烯纳米片表面且完全将其覆盖。膨胀石墨呈不规则多孔蠕虫状结构, 壁面呈三维空间结构, 复合材料 E3 中, 绝大多数石蜡都被吸附在膨胀石墨的空隙中, 少量附着在其壁面。对比三种碳材料添加物, 膨胀石墨因其多孔结构具有的吸附性使其与石蜡的复合效果最好。

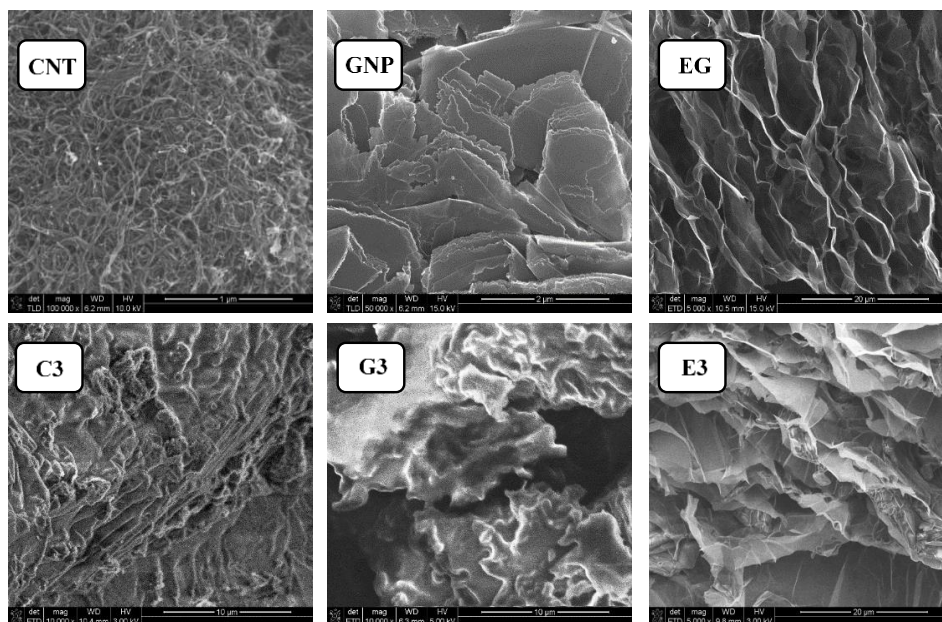


图 2-3 碳材料及复合相变材料的扫描电镜图

Figure 2-3 SEM images of carbon materials and composite phase change materials

图 2-4 为纯石蜡 (P0) 和复合相变材料 C3、G3、E3 的傅里叶红外光谱图。从图中可以看出三种复合相变材料的光谱曲线中的波峰波谷出现位置与纯石蜡曲线中相似，在波数分别为 2919、2849、1468、1438、1379 和 729 cm^{-1} 时，四种材料具有相同的吸收峰。在波数为 2919 cm^{-1} 和 2849 cm^{-1} 处的峰值是由“-CH₂-”官能团伸缩振动引起的；1438 cm^{-1} 和 1379 cm^{-1} 处的吸收峰是由“-CH₃”官能团弯曲振动引起的；729 cm^{-1} 处的吸收峰由“- (CH₂)_n-” (n \geq 7) 官能团弯曲振动所引起的。图中 C3、G3、E3 曲线的特征峰与 P0 曲线相似，证明在三种复合相变材料的制备过程中，石蜡的化学结构均没有被破坏且未出现新的分子结构。

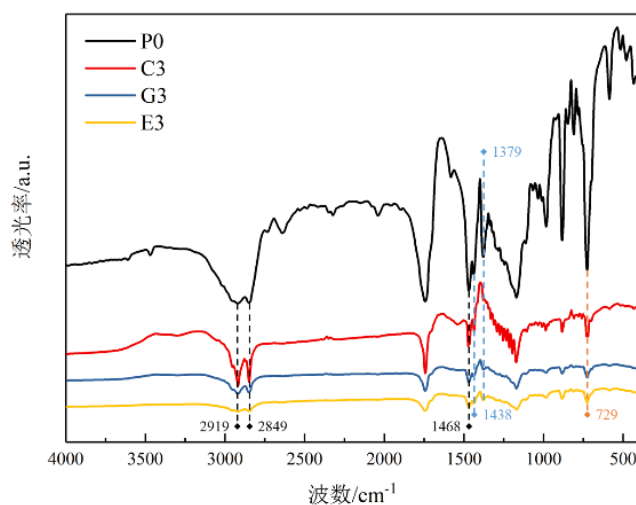


图 2-4 石蜡及复合相变材料的傅里叶红外光谱图

Figure 2-4 FT-IR images of paraffin and composite phase change materials

2.5 相变潜热表征(Characterization of Phase Change Latent Heat)

石蜡与不同质量分数碳材料的多种复合相变材料的 DSC 曲线如图 2-5 所示。从三幅图中均可看出,所有复合相变材料的相变区间与纯石蜡基本一致,并且 DSC 曲线的峰值随着复合相变材料中碳材料质量分数的增大有下降的趋势,即复合相变材料的相变潜热值随碳材料质量分数的增大而下降。

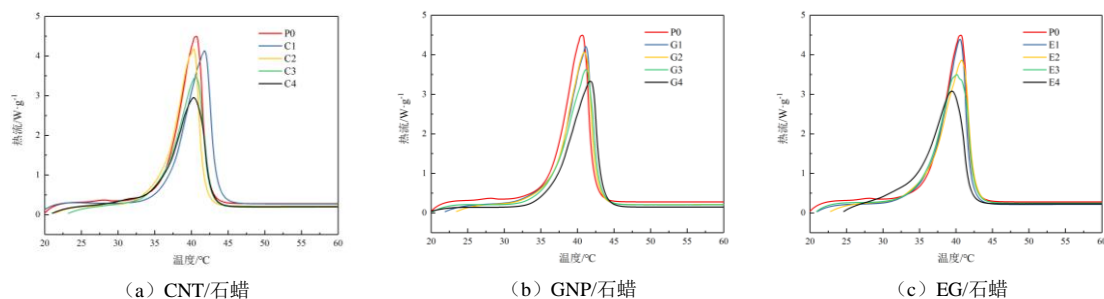


图 2-5 石蜡及复合相变材料的 DSC 曲线图

Figure 2-5 DSC images of paraffin and composite phase change materials

表 2-2 是石蜡与复合相变材料的相变温度和相变潜热的测量数据。从表中测试数据可知,纯石蜡 P0 的相变峰值温度为 40.7°C,加入 1%-10%质量分数的碳纳米管、石墨烯纳米片、膨胀石墨所得到的复合相变材料的相变峰值温度分别在 40.3-41.8°C、40.9-41.7°C、39.5-40.8°C 区间内变化。结果表明三种不同碳材料的添加对于石蜡熔点的影响较小 (<1.5°C) 且没有明显的变化规律。此外,复合相变材料的相变潜热随碳材料质量分数的增加而降低,这是由于三种碳材料均无相变潜热,因此复合相变材料中的相变潜热全部来自于石蜡。

为进一步分析不同质量分数碳材料对石蜡相变潜热的影响,将复合相变材料中单位质量石蜡的相变潜热值定义为计算值 ΔH ,可以通过以下公式估算得到:

$$\Delta H = \Delta H_{\text{com}} / \eta \quad (2-1)$$

其中, ΔH 为复合相变材料中单位质量石蜡的相变潜热值, ΔH_{com} 为由图 2-5 中复合相变材料曲线所得的相应相变潜热值(单位质量复合相变材料的相变潜热值), η 为复合相变材料中石蜡的质量分数。 ΔH 相比纯石蜡的相变潜热 ΔH_{P0} 的变化值 θ 用以下公式计算:

$$\theta = \frac{\Delta H - \Delta H_{\text{P0}}}{\Delta H_{\text{P0}}} \times 100\% \quad (2-2)$$

由表 2-2 可以看出,CNT/石蜡复合相变材料、GNP/石蜡复合相变材料的 θ 值有正有负,且最大绝对值分别为 2.45%、2.79%,即不同质量分数的碳纳米管或

石墨烯纳米片的加入可能增大或者减小纯石蜡的相变潜热, EG/石蜡复合相变材料的 θ 值全部为正且最大值达到 6.17%, 即含不同质量分数膨胀石墨的复合相变材料的潜热值均大于纯石蜡。

表 2-2 复合相变材料的相变峰值温度和相变潜热值

Table 2-2 Phase change peak temperature and latent heat of phase change of composite phase change materials

样品编号	相变峰值温度 /°C	相变潜热 /J·g ⁻¹	ΔH /J·g ⁻¹	θ /%
P0	40.7	196.62	-	-
C1	41.8	197.58	199.57	1.50
C2	40.4	193.37	197.32	0.35
C3	40.6	182.30	191.89	-2.41
C4	40.3	172.62	191.80	-2.45
G1	41.1	197.16	199.16	1.29
G2	40.9	195.44	199.43	1.43
G3	41.2	181.57	191.13	-2.79
G4	41.7	172.13	191.26	-2.73
E1	40.6	199.94	201.96	2.71
E2	40.8	198.33	202.38	2.93
E3	40.1	194.69	204.94	4.23
E4	39.5	187.88	208.75	6.17

图 2-6 中直观给出了三种不同复合相变材料 θ 值随相应碳材料质量分数的变化趋势, 可以看出复合相变材料的 θ 值随碳纳米管或石墨烯纳米片质量分数的增加呈下降趋势, 而随膨胀石墨质量分数的增加呈上升趋势。石蜡的相变潜热是由其熔化时分子间势能增大引起的, 为了增加分子间势能石蜡分子做功对抗分子间作用力, 而石蜡分子与所添加碳材料之间的分子间作用力要大于石蜡分子之间的作用力, 因此少量碳材料的添加都会增加单位质量石蜡的相变潜热 ΔH , 但因为不同碳材料的比表面积、材料聚集程度均不同, 因此不同复合相变材料 ΔH 的变化规律也有所区别: 对于添加石墨烯纳米片的复合相变材料, 在其质量分数小于 2% 时有学者得出与本实验相同的相变潜热变化规律^[16], 在低质量分数下单位质量石蜡的相变潜热随质量分数升高而增大, 即 ΔH 增大, 原因是少量石墨烯纳米片的加入增大了复合相变材料整体的分子势能; 当质量分数大于 1% 以后复合相变材料的相变潜热变低, 原因是随着碳材料添加量的增大, 越来越不容易使其与石蜡混合均匀, 出现团聚等现象, 降低其与石蜡的接触面积, 进而降低了石蜡分子与石墨烯纳米片之间的分子势能, 因此石蜡质量分数的降低在相变潜热变化中

占主导地位,从而导致复合材料的相变潜热下降;与石墨烯纳米片相比,碳纳米管的尺寸更小、更容易出现团聚等现象,因此其对于石蜡相变潜热的减小效果在更小的质量分数下就会发生;对于EG/石蜡复合相变材料,有学者得出与本文相近的相变潜热变化规律^[17],三种碳材料中只有膨胀石墨具有连续的多孔三维结构,随着质量分数的增加很难出现像类似添加石墨烯纳米片、碳纳米管后的团聚现象,因此石蜡与膨胀石墨的接触面积随着后者质量分数的增加而增大,进而复合相变材料分子间有更强的分子间作用力,因此EG/石蜡复合相变材料的 ΔH 和 θ 随膨胀石墨质量分数的增加而增大。在本实验的碳材料质量分数范围内,与其它两种材料相比膨胀石墨对于不同复合相变材料中单位质量石蜡的相变潜热值 ΔH 具有更好的增强效果。

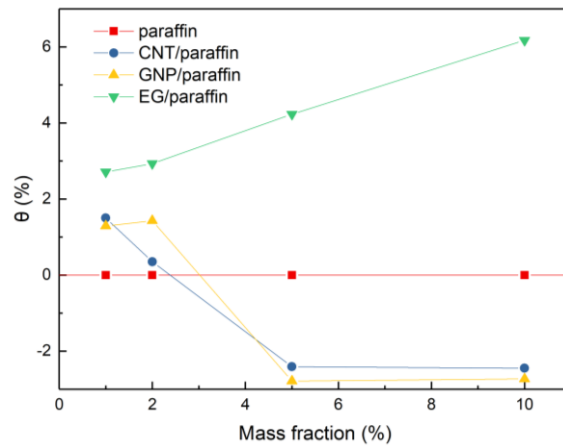


图 2-6 不同复合相变材料中 θ 随碳材料质量分数的变化趋势

Figure 2-6 The variation trend of θ with carbon material mass fraction in different composite phase change materials

2.6 导热系数表征(Characterization of Thermal Conductivity)

图 2-7 是三种碳材料分别与石蜡复合后对石蜡的导热系数提升的微观示意图。三种碳材料在空间具有不同的导热维度,碳纳米管的微观结构呈现主要沿轴向的一维导热特征,石墨烯纳米片呈现主要沿其平面的二维导热特征,膨胀石墨因具有空间连续的多孔结构呈现出三维导热特征。当经过磁力搅拌、超声分散等混合方法后,如图 2-7 所示碳材料均匀且方向随机地分散在石蜡中,在质量分数相同的情况下,其对石蜡的导热系数提升效果与其导热维度数正相关,即对石蜡导热系数提升效果应为膨胀石墨>石墨烯纳米片>碳纳米管。

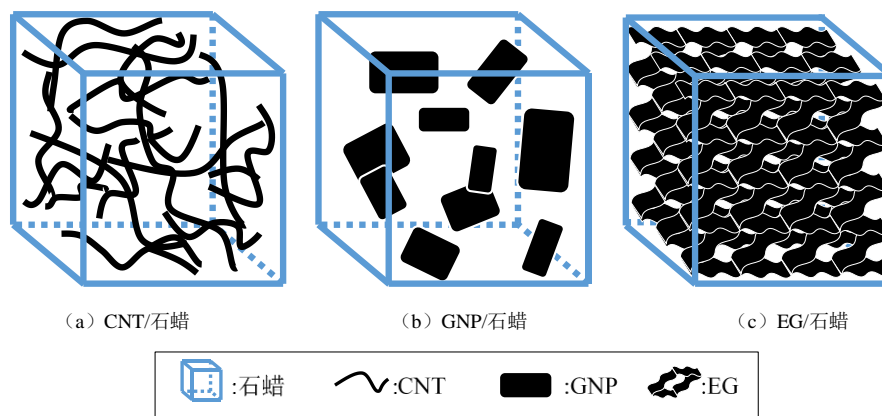


图 2-7 不同碳材料对石蜡导热系数提升原理的微观结构示意图

Figure 2-7 Schematics of the microstructures of different carbon materials for the promotion of paraffin thermal conductivity

复合相变材料的导热系数随碳材料质量分数的变化趋势如图 2-8 (a) 所示, 相比纯石蜡 (P0) 的导热系数 $0.282\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$, 多种复合相变材料相对石蜡导热系数均有提升, 碳材料对石蜡导热系数的提升效果与碳材料的质量分数、碳材料的种类均相关。对于含有相同碳材料但质量分数不同的复合相变材料, 其导热系数随碳材料质量分数的增加而增大; 对于含有不同碳材料但质量分数相同的复合相变材料, 其导热系数随碳材料种类的变化而变化。图 8 (b) 为多种复合相变材料对于石蜡导热系数的倍率图, 更直观地表现出了不同种类、质量分数碳材料对石蜡导热系数的提升效果。C1、C2、C3、C4 的导热系数分别为 $0.283\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 、 $0.307\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 、 $0.346\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 、 $0.392\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$, 是纯石蜡的 1.005、1.090、1.228、1.390 倍; G1、G2、G3、G4 的导热系数分别为 $0.362\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 、 $0.459\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 、 $0.867\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 、 $2.014\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$, 是纯石蜡的 1.284 倍、1.629 倍、3.076 倍、7.140 倍; E1、E2、E3、E4 的导热系数分别为 $0.438\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 、 $0.629\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 、 $1.361\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 、 $6.395\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$, 是纯石蜡的 1.553、2.231、4.826、22.670 倍。

对于含不同碳材料质量分数的复合相变材料, 因经过多种分散混合方法后碳材料均匀分布在石蜡中, 在相同体积的复合材料中, 随着碳材料质量分数的增加, 越来越多原本导热系数的石蜡的位置被导热系数高的碳材料所代替, 因此复合相变材料整体导热系数随碳材料质量分数的增加而增大。对于相同碳材料质量分数, 碳材料的种类对石蜡导热系数提升效果差别很大。从图 2-8 中可以看出, 当添加的碳材料质量分数相同时, 含有 EG 的复合相变材料的导热系数均为最大, E4 的导热系数是纯石蜡(P0)的 22.670 倍, 而同样质量分数的 G4、C4 分别只有 7.140、1.390 倍, 三种碳材料对石蜡导热系数的提升程度由高到低依次为膨胀石墨、石墨烯纳米片、碳纳米管, 此测试结果与图 2-7 中对三种碳材料空间主要导热维度的理论分析结果相符, 即膨胀石墨因其三维连续多空状结构使其沿空间三个维度

均有良好的导热效果，因此 EG/石蜡复合相变材料具有最大导热系数；石墨烯纳米片因其片状堆叠结构使其沿二维平面方向有良好的导热效果，因此 GNP/石蜡复合相变材料的导热系数相对较高；碳纳米管因其管装结构使其在空间中只沿着轴向有良好的导热效果，故 CNT/石蜡复合相变材料的导热系数在最小。此外，三种碳材料在尺寸上由大到小依次为膨胀石墨、石墨烯纳米片、碳纳米管，在复合相变材料中更大尺寸的碳材料添加物可以使石蜡中存在更大的连续性高导热结构，因此碳材料尺寸因素也是决定相应复合相变材料传热效果好坏的另一个原因。

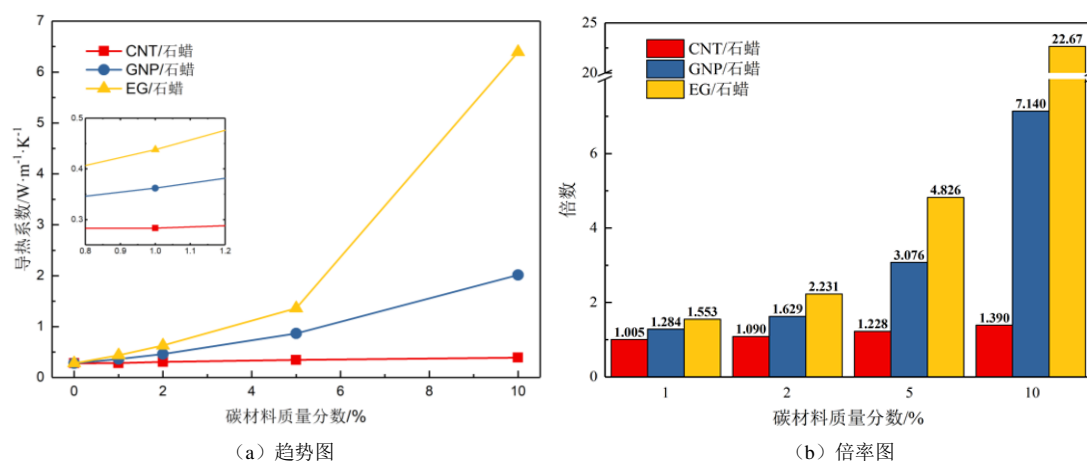


图 2-8 复合相变材料的导热系数

Figure 2-8 Thermal conductivities of composite phase change materials

2.7 本章小结(Summary)

本章采用三种不同的高导热碳材料（碳纳米管 CNT、石墨烯纳米片 GNP、膨胀石墨 EG）作为添加物，选择相变峰值温度 41℃ 的石蜡作为相变材料，通过物理混合法制备出不同碳材料质量分数（1%、2%、5%、10%）的复合相变材料，并对复合相变材料的微观结构及多种热物性进行了测试与分析，主要研究结果如下：

(1) 三种碳材料的添加对石蜡的相变区间影响均较小。三种复合相变材料的相变潜热随碳材料质量分数的增加呈现出先增大后减小的趋势，膨胀石墨的添加对石蜡的相变潜热增加效果最明显。

(2) 三种碳材料的添加均可增加石蜡的导热系数，且复合相变材料的导热系数随碳材料质量分数的增大而增大。当碳材料质量分数均为 10% 时，CNT/石蜡、GNP/石蜡、EG/石蜡的导热系数分别为 0.39、2.01、6.39W/(m·K)，分别是纯石蜡的 1.39、7.14、22.67 倍，三种碳材料中膨胀石墨的强化导热效果最佳。

3 18650 型三元锂离子电池产热特性研究

3 Investigation on Thermal Performances of 18650 Ternary Lithium Ion Batteries

3.1 前言(Foreword)

纯电动汽车主要由动力源、控制器、电机和传动器组成,动力电池是电动汽车的主要能量来源^[86]。锂离子电池因其能量密度大、无记忆效应、额定电压高、自放电率低、对环境污染小等特点目前已经广泛应用于纯电动汽车电池组^[87]。按照正极材料分类,目前常见的锂离子电池种类有钴酸锂(LiCoO_2)、镍酸锂(LiNiO_2)、锰酸锂(LiMn_2O_4)、磷酸铁锂(LiFePO_4)、硅酸铁锂($\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$)和三元材料^[88],其中三元材料因其高比容量、循环性能优异的特点,目前已经大量商业应用于电动汽车行业^[89]。18650 型锂离子电池是一种卷绕型圆柱电池,自索尼于 1990 年首先成功将其商业化以来^[90],因其相比方形电池能量密度高、布置灵活、成本低等特点^[91],现已成为目前应用最广的电池类型之一。18650 型锂离子电池不仅作为能量供给装置广泛应用于消费电子领域^[92],而且在 2008 年松下 18650 型锂离子电池应用于商业化的 Tesla Roadster 纯电动高性能跑车后,引起了新能源汽车行业对其关注重视和进一步研究^[93]。因此,本章选择 18650 型三元锂离子电池进行产热特性测试分析,并将其用作实验电池组的组装。目前,对于采用三元材料的 18650 型锂离子电池,日韩企业有先发优势与更多的技术积累,因此本章选取了产自三星、乐金、松下和三洋的四种 18650 型三元锂离子电池用于测试。首先,对四种单体电池分别在放电倍率为 1C、2C 和 3C 下进行放电温升测试,此外为模拟实际电池组中的电池工况环境,又采取保温棉对电池进行包裹并测试保温条件下的放电产热特性;其次,根据放电测试结果,综合分析温升、温差以及电池容量等参数,选取最亟须热管理的三洋 NCR18650GA 型电池,采用 HPPC 法进行内阻测试,并根据电池内阻计算电池的产热量;最后根据电池产热量与复合相变材料的热物性估算用于电池热管理的材料用量。

3.2 18650 型三元锂离子电池放电过程温升分析(Temperature Rise Analysis of 18650 Ternary Lithium Ion Batteries During Discharge Process)

本章所用实验器材主要包括电池测试系统(CT-3004-15V20A,深圳新威)、数据采集系统(Agilent 34970A,美国是德)、K 型热电偶(TT-K-30-SLE,精度

$\pm 0.1^{\circ}\text{C}$, 美国 Omega) 以及实验用 4 种单体电池 (电池规格如表 3-1 所示, 电池外观如图 3-1 所示)。

表 3-1 四种单体电池的具体规格参数

Table 3-1 Specific specifications of four single batteries

Manufacturer	Model	Rated capacity (mA h)	Nominal voltage (V)	Discharge temperature ($^{\circ}\text{C}$)	Max. Weight (g)
Samsung	INR18650-30Q	3000	3.6	-20~75	48
LG	INR18650-HG2	3000	3.6	-20~75	48
Panasonic	NCR18650-BD	3200	3.6	-20~60	50
Sanyo	NCR18650-GA	3300	3.6	-20~60	48



图 3-1 四种单体电池的外观图

Figure 3-1 Appearance of four single cells

本章首先对产自不同锂离子电池制造商 (乐金, 三星, 松下和三洋) 的四种 18650 型三元锂离子电池在不同放电倍率下 (1C、2C、3C) 进行单体产热测试。将三条热电偶分别布置在单体电池的正极表面、负极表面和圆柱表面中部进行测温, 不同放电倍率下单体电池平均温度变化曲线如图 3-2 所示。所有电池的放电温升曲线均可分为三部分, 在放电初始阶段电池温度上升迅速、温度曲线的斜率较大; 在放电过程中期电池温度持续上升但曲线斜率逐渐变小; 放电过程末期电池温度再次大幅升高、曲线斜率也随放电过程持续增加。综合 3 幅图可知, 四种锂离子电池的温升随着放电倍率的增加而明显增大, 三星、乐金、松下和三洋四款电池在 1C 放电结束时的表面平均温度分别是 39.2°C 、 41.2°C 、 45.4°C 和 44.2°C , 在 2C 放电结束时的温度分别是 48.2°C 、 51.4°C 、 60.1°C 和 61.1°C , 在 3C 放电结束时的温度分别是 59.4°C 、 64.2°C 、 76.0°C 和 78.7°C ; 在放电末期乐金与松下的

电池温升趋势相似，二者在放电结束前均有迅速的温度增加，三星与三洋的电池温升趋势相似，相比前两者在放电末期的温升幅度均较小；三星与三洋的电池放电时长要大于乐金与松下；在放电过程结束时，三洋电池在 2C、3C 倍率下的温度均最高，在 1C 放电倍率下的温升第二高仅次于松下。综合三种放电倍率测试可以得出，在不做任何保温处理的情况下，随着放电过程的进行，四种电池的表面平均温度由大到小依次为三洋、松下、乐金和三星。

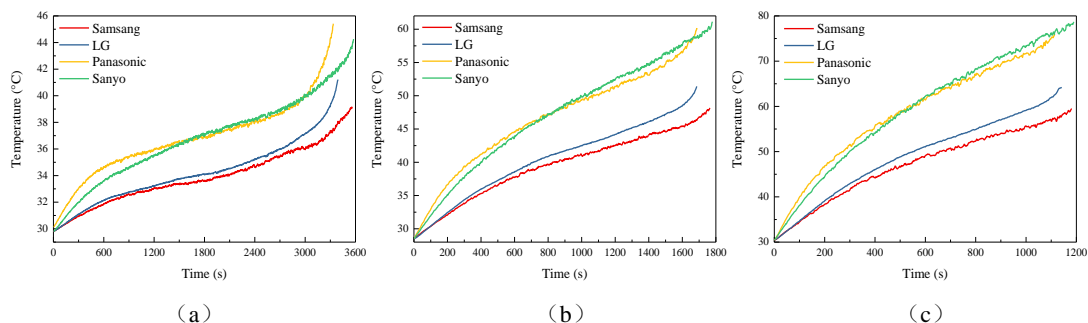


图 3-2 不同放电倍率下单体电池表面平均温度变化曲线：(a) 1C、(b) 2C、(c) 3C
Figure 3-2 The average temperature change curve of single cell surface at different discharge rates: (a) 1C, (b) 2C, (c) 3C

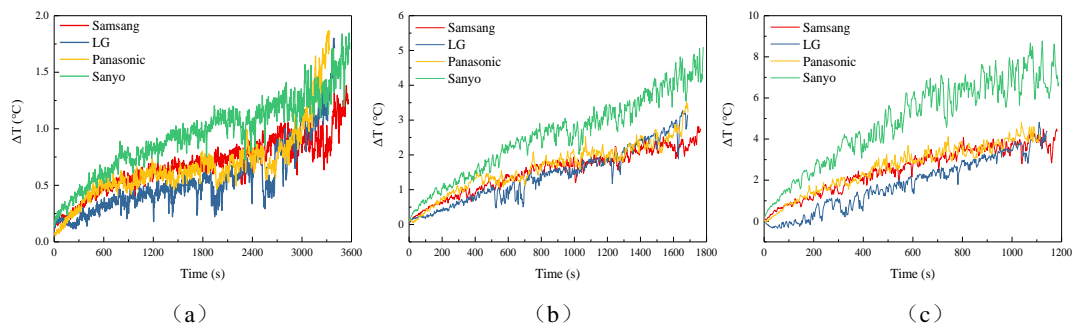


图 3-3 不同放电倍率下单体电池最大温差变化曲线：(a) 1C、(b) 2C、(c) 3C
Figure 3-3 The maximum temperature difference curve of single cell surface at different discharge rates: (a) 1C, (b) 2C, (c) 3C

不同放电倍率下单体电池最大温差变化曲线如图 3-3 所示。所有电池的最大温差随着放电过程进行均呈增长趋势，且随放电倍率的增大而增加，三星、乐金、松下和三洋四款电池在 1C 放电结束时的表面最大温差分别是 1.38℃、1.80℃、1.86℃和 1.85℃，在 2C 放电结束时的温度分别是 2.81℃、3.27℃、3.51℃和 5.10℃，在 3C 放电结束时的温度分别是 4.49℃、4.82℃、4.82℃和 8.77℃。综合 3 幅图可以看出，当放电倍率为 1C 时，在放电过程的前 2900s、即 SOC 大于 20%时，三洋电池的温差最大，乐金电池的温差最小，放电过程末期松下和乐金电池的温差显著升高，三星电池温差变为最小；当放电倍率为 2C 或 3C 时，三洋电池的温差在整个放电过程均为最大，乐金电池的温差在 SOC 大于 80%时最小，三星电池在 SOC 小于 80%时相对最小；此外，三幅图中温差曲线均有波动，1C 放电倍率下最为剧烈，可能是因为当温差过小时温度测试易受环境温度的细微变化影响。

综合三种放电倍率下的测试结果，可以看出，随放电过程的进行四种电池最大温差由大到小依次为三洋、松下、乐金、三星。

与单体电池测试环境不同，电池组中的电池紧密排列，没有充分的对流环境进行散热，因此为进一步模拟电池在真实电池组中的工作环境，将四种单体电池分别用保温棉完全包裹并进行多倍率放电测试。实际电池组内工况模拟后四种单体电池的温升曲线、最大温差曲线分别如图 3-4、3-5 所示。三星、乐金、松下和三洋四款电池在 1C 放电结束时的表面平均温度分别是 45.1℃、46.9℃、51.5℃和 51.3℃，在 2C 放电结束时的温度分别是 60.2℃、62.7℃、72.8℃和 75.4℃，在 3C 放电结束时的温度分别是 75.5℃、79.5℃、94.7℃和 98.9℃。在三种放电倍率下，放电结束时松下和三洋的电池温度要明显高于三星和乐金，三洋的温度曲线形状与三星相似、松下电池温度曲线形状与乐金相似。与图 3-1 中未包覆保温棉的测试结果相比，三星、乐金、松下和三洋四款电池的电池温度在 1C 放电倍率下分别增加了 5.9℃、5.7℃、6.1℃和 7.1℃，在 2C 放电倍率下分别增加了 12.0℃、11.3℃、12.7℃和 14.3℃，在 3C 放电倍率下分别增加了 16.1℃、15.3℃、18.7℃和 20.2℃。对比分析可知，三洋电池不仅在自然对流环境里平均温度最高，而且在包覆保温棉后温度上升值也最大。可见相比自然对流条件下的单体电池，被保温棉包覆的电池的表面温度有明显增加，且温度提升幅度随着放电倍率的提高而增加。

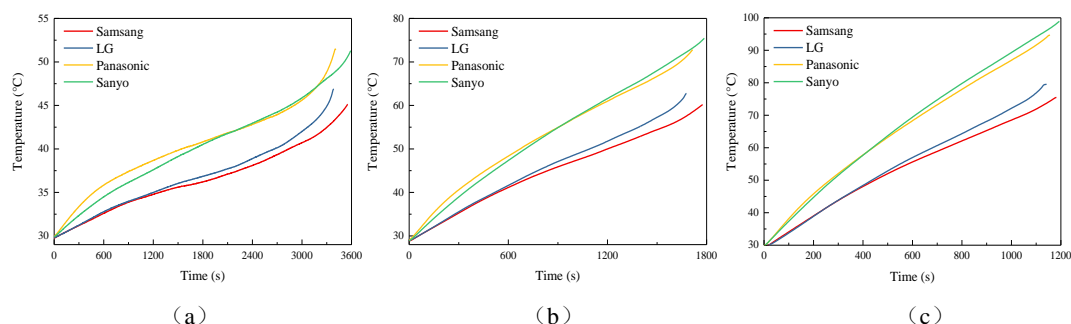


图 3-4 保温条件下不同单体电池平均温度变化曲线：(a) 1C、(b) 2C、(c) 3C
Figure 3-4 Average temperature variation curve of different single cells in the condition of insulation: (a) 1C, (b) 2C, (c) 3C

如图 3-5 所示，用保温棉包覆后三星、乐金、松下和三洋四款电池在 1C 放电结束时的表面最大温差分别是 0.94℃、0.84℃、0.73℃和 1.14℃，在 2C 放电结束时的温度分别是 1.82℃、1.82℃、0.87℃和 2.42℃，在 3C 放电结束时的温度分别是 1.78℃、2.13℃、1.08℃和 3.63℃。与图 3-2 中未包覆保温棉的测试结果相比，三星、乐金、松下和三洋四款电池的最大温差在 1C 放电倍率下分别减少了 0.44℃、0.96℃、1.13℃和 0.71℃，在 2C 放电倍率下分别减少了 0.99℃、1.45℃、2.64℃和 2.68℃，在 3C 放电倍率下分别减少了 2.71℃、2.69℃、3.74℃和 5.14℃。对比分析可知，三洋电池虽然在自然对流环境里的电池表面最大温差最高，但在

包覆保温棉后温差减少值也最大。保温棉的添加有效减小了温差曲线因环境温度而引起的温度波动，并且一定程度上降低了电池与环境空间的换热效率，起到了一定的均温效果，因此相比处在自然对流中单体电池，保温棉中的电池的温差有显著降低，且温差降低的幅度随放电倍率的提高而增加。

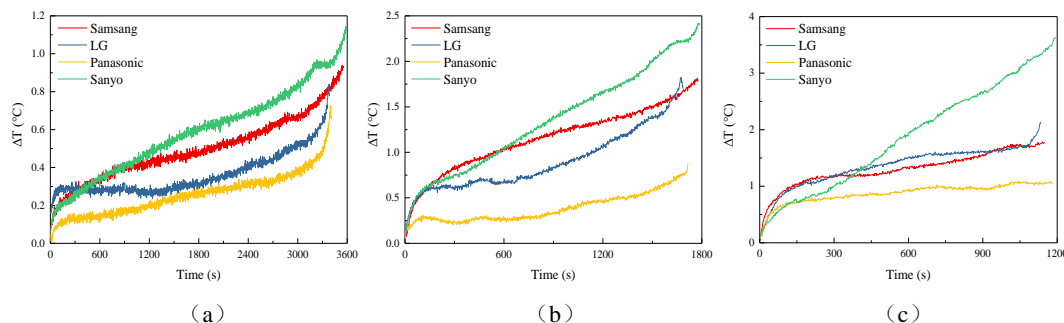


图 3-5 保温条件下单体电池最大温差变化曲线：(a) 1C、(b) 2C、(c) 3C

Figure 3-5 Maximum temperature difference curve of different single cells in the condition of insulation: (a) 1C, (b) 2C, (c) 3C

综合以上对比单体电池分别在自然对流环境中和被保温棉包覆所模拟的电池组内部工况中的温度差异性可知，处于电池组中的单体电池会因电池组内部结构紧密而导致其散热效率受到影响，这种影响一方面会引起单体电池表面温度的增加，另一方面会降低单体电池的最大温差，两方面的变化幅度都随着放电倍率的提高而增加。综合不同放电倍率及散热条件下四种电池的产热特性进行分析，可以得出三洋电池相比于其他三种电池具有表面温度高、单体电池温差大的特点，因此最需要进行热管理。此外，三洋电池的额定容量为 3300mAh，高于其他三种电池，能量密度大的电池因储存相同能量所占用的空间小，在工业应用中更具价值。因此，综合以上实验分析选择三洋 NCR18650GA 型三元锂离子电池作为后续实验用单体电池进行研究。

3.3 三洋 NCR18650GA 型电池产热量估算(Dosage Estimation of the Sanyo NCR18650GA Battery)

随着对续航里程需求的提高，电动汽车电池组中电池的数量及所含能量越来越多，在现有电池材料没有得到根本性革新的条件下，更多的电池意味着更多的发热量，而确定电池产热量对于 BTM 系统来说是配置控温模块的必要工作。

锂离子电池的产热主要由可逆部分和不可逆部分组成。其中，可逆部分是由电池在充放电过程中内部的电化学反应引起的，即锂离子电池的反应热；不可逆部分主要由以下三部分组成：电池内部电极、电解液和隔膜等部件的欧姆电阻引起的焦耳热；电荷在电极中的扩散和运动引起的极化反应产生的极化热；电池在充放电过程中电解液分解、电极材料分解等一系列副反应引起的副反应热^[94]。在本文中，电池组采用高倍率放电进行测试使得不可逆部分成为主导因素，因此可

逆部分被忽略。而在不可逆部分的产热中，又以极化热和焦耳热为主^[95]，因此副反应也被忽略。由此可知，计算电池产热需要首先对电池的极化内阻和欧姆内阻进行测试，而锂离子电池的内阻受环境温度和荷电状态（State of charge, SOC）的影响，内阻随着环境温度的升高而降低^[96]，而在放电过程中电池的内阻亦随 SOC 的变化而改变，因此根据混合脉冲功率表征法（hybrid pulse power characterization, HPPC）方法对三洋电池在放电过程中的动态内阻进行测试^[97]。

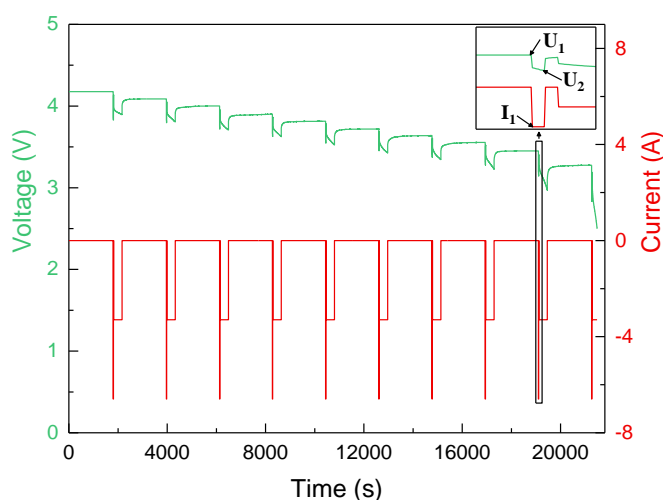


图 3-6 HPPC 测试法三洋 NCR18650GA 电压电流图

Figure 3-6 Curves of voltage and current of Sanyo NCR18650GA used HPPC measurement.

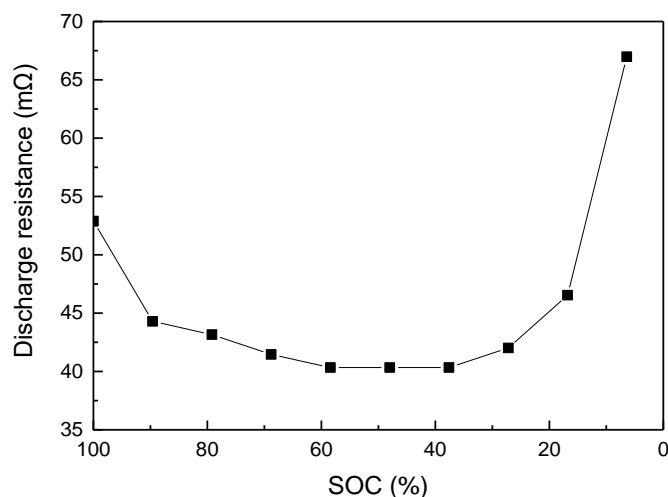


图 3-7 三洋 NCR18650GA 放电过程动态内阻图

Figure 3-7 The internal resistance of Sanyo NCR18650GA during a discharging process.

图 3-6 是放电倍率 2C、环境温度 20℃ 条件下放电过程中的电压和电流曲线。如图 3-6 中的放大图所示，内部电阻 (R) 由以下公式计算：

$$R = \frac{U_1 - U_2}{I_1} \quad (3-1)$$

其中 U_1 是放电脉冲开始前的电压， U_2 是放电脉冲结束后的电压， I_1 是放电

脉冲期间的电流。根据上式计算出的锂离子电池内阻如图 3-7 所示,可以看出电阻和 SOC 之间的关系是非线性的。当 SOC 高于 80%时,内阻从 52.89mΩ 逐渐下降;当 SOC 从 80%到 30%时曲线趋于水平,内阻稳定在 42.00mΩ 左右;而当 SOC 低于 30%时内阻曲线迅速上升内阻快速增加,当 SOC 为 6.4%时,内部电阻达到 66.98mΩ。三洋 NCR18650GA 型锂离子电池内阻曲线随 SOC 变化呈中间低两边高的“U”形,且低 SOC 部分的电池内阻要大于高 SOC 部分的内阻。

综上所述,在得到由极化内阻和欧姆内阻组成的电池动态内阻测试值后,可以通过公式(3-2)计算电池发热量。

$$Q=I^2Rt \quad (3-2)$$

其中 Q 是整个放电过程中电池的发热量(极化热、焦耳热), I 是放电电流, t 是放电时间。根据公式 3-2,三洋电池在放电倍率为 2C、环境温度为 20°C 时的发热量约为 3600J。

3.4 电池热管理用复合相变材料用量估算(Dosage Estimation of Composite Phase Change Material Used in Battery Thermal Management)

用于电池热管理的复合相变材料应该具有两种良好的热物性能,一是应具有高导热系数以快速吸收电池所产生的热量,二是应具有尽量高的相变潜热值以在相同用量下吸收更多的热量,尽可能减少材料所占电池组空间。根据第二章中对三种采用不同碳材料的复合相变材料热物性的分析,可知在碳材料质量分数相同时,膨胀石墨/石蜡材料的导热系数、相变潜热均最大,因此选用其作为本实验用控温材料。此外对比含有不同质量分数膨胀石墨的复合相变材料可知,随着膨胀石墨质量分数的增加,复合相变材料的导热系数逐渐增大但是相变潜热逐渐变小。当膨胀石墨为 5 wt.%时,相变材料的导热系数和相变潜热两种性能达到相对平衡,因此选用含有 5 wt.%膨胀石墨的膨胀石墨/石蜡作为控温材料。实验所用石蜡由上海焦耳蜡业有限公司生产(相变峰值温度 41°C),所用可膨胀石墨由青岛金日来石墨有限公司生产(粒度 50 目,膨胀倍率 200-350ml/g)。膨胀石墨(EG, expanded graphite)是可膨胀石墨通过微波膨化法制得。采用差示扫描量热仪(DSC,美国 TA 公司,型号 DSC25,温度精度±0.01°C,焓值精度±0.1%)对石蜡和复合相变材料的相变温度区间、相变潜热进行测试。采用热线法导热系数测试仪(西安夏溪电子有限公司,型号 TC3000,测量精度±3%)对所有样品进行导热系数测试。利用压片机在 20MPa 压力下制备直径为 30mm、厚度为 4mm 的测试样品。利用磁力搅拌法和超声分散法制备含 5wt.%膨胀石墨的复合相变材料,表 3-2 为所用石蜡及复合相变材料的具体热物性参数,图 3-8 为复合相变材料的

DSC 曲线图。

表 3-2 石蜡及复合相变材料的物性参数

Properties	Paraffin	Composite PCM
Thermal conductivity	0.245 W (m·K) ⁻¹	0.907 W (m·K) ⁻¹
Density	800 kg m ⁻³	800 kg m ⁻³
Specific heat capacity	2300 J (kg·K) ⁻¹	2200 J (kg·K) ⁻¹
Latent heat	200.66 J g ⁻¹	191.37 J g ⁻¹
Melting peak temperature	37.8 °C	37.0 °C
Volume expansion ratio after melting	15%	15%
Phase change range	28~40 °C	28~39 °C

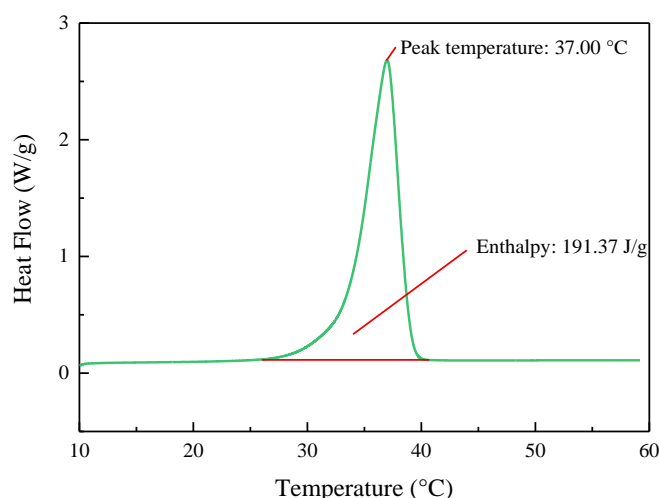


图 3-8 复合相变材料 DSC 图

Figure 3-8 DSC curve of composite phase change material

在放电过程中，考虑到亚克力板的低导热性以及亚克力板与铝盒之间的界面电阻的存在，自然对流与空气导热的散热效率远小于电池组中相变材料热传导的吸热效率。因此，忽略自然对流与空气导热散热量，并且假设电池放电过程产生的热量主要通过热传导被复合相变材料吸收，因此电池热管理系统中使用的复合相变材料的用量可以用下列公式计算：

$$Q_1 = hm_1 + \sum m_i C_{pi} \Delta T \quad (3-3)$$

$$Q_1 = Q_2 \quad (3-4)$$

其中 Q_1 是系统的总吸热量， h 是复合相变材料的相变潜热值， m_1 是复合相变材料的质量， m_i 是具有显热物质的质量，包括复合相变材料、电池和定制的铝盒， C_{pi} 是物质的比热容， ΔT 是物质温度升高值， Q_2 是电池的产热量。公式 3-3 右侧的两项分别表示电池热管理系统中相变潜热和显热的吸热量。前者是复合相变材料熔化过程吸收的热量，后者包含来自复合相变材料、电池和铝盒的显热。

为简化复合相变材料的用量计算，本文做出了如下假设：

- (1) 环境温度为 20℃，从放电开始到结束电池组的温度从 20℃升至 40℃；
- (2) 在放电结束时所有复合相变材料完全熔化；
- (3) 电池的内阻在 20~40℃范围内为定值。

计算结果表明，当放电速率为 2C、环境温度为 20℃时，为保证电池温度在放电过程中始终保持在 40℃以下，每个电池约需要 10g (12.5cm³) 复合相变材料。考虑到熔化后复合相变材料的体积变化，每个电池所对应的复合相变材料用量必须大于 11.8g (14.4cm³)。

3.5 本章小结(Summary)

本章首先选取产自三星、乐金、松下和三洋的 4 种 18650 型三元锂离子电池，在不同放电倍率下进行放电温升测试，结果显示，无论是否对单体电池进行保温处理，三洋 NCR18650GA 型锂离子电池在所有放电倍率下的温升、电池温差均为最大，且其具有 4 种电池中最大的额定容量，因此选择三洋 NCR18650GA 进行后续实验。

其次，采用 HPPC 法对三洋 NCR18650GA 型三元锂离子电池进行电池内阻测试，结果显示，当 SOC 高于 80%时，电阻从 52.89mΩ 逐渐下降；当 SOC 为 80%到 30%时内阻稳定在 42.00mΩ 附近；而当 SOC 低于 30%时内阻迅速增大，内阻最大值 66.98mΩ 出现在 SOC 为 6.4%时，根据测试内阻值计算得出三洋电池在放电倍率为 2C、环境温度为 20℃时的发热量约为 3600J，并结合电池产热量与复合相变材料的物性参数对材料用量进行估算，结果表明，若想保证单体电池在放电全过程温度均低于 40℃，复合相变材料的用量必须大于 11.8g(14.4cm³)。

4 基于复合相变材料的被动式电池热管理系统传热强化研究

4 Investigation on the Heat Transfer Enhancement of Passive Battery Thermal Management System Based on Composite Phase Change Material

4.1 前言(Foreword)

相较于主动式电池热管理技术,如强制对流风冷、液冷等,被动式热管理技术,如自然对流风冷、相变材料冷却等拥有诸如结构简单、可靠性强、经济效益好等优点^[98]。对于被动式电池热管理技术,自然对流冷却的散热效率偏低,相变材料冷却不仅拥有更高的散热效率,而且还能使电池组保持更好的温度均匀性,因此近年来逐渐成为研究热点^[99-101]。本章在第二章、第三章的研究基础上设计并搭建了被动式电池热管理系统实验平台,并选用 5 wt.%膨胀石墨/石蜡复合相变材料制作相变控温模块解决石蜡熔化后的泄漏问题,选用三洋 NCR18650GA 型三元锂离子电池组装两个 36V10A 电池组,其中一个布置控温模块用以强化换热,另一个采取自然对流冷却。分别在 0°C、10°C、20°C、30°C 四种环境温度和 1C、2C 两种放电倍率下对该电池热管理系统的散热控温效果进行实验研究。本章实验不仅对比了有无相变控温模块的不同电池组温度特性,而且研究了相变材料用量的三种情况(过量、适量、不足)对电池组温度的影响。

4.2 测试系统及测试方法(Test System and Test Method)

图 4-1 为实验系统图,主要包括电池测试系统(CT-3004-15V20A 和 CT-4001-60V100A,深圳新威)、恒温恒湿试验箱(HFB-225S,精度 $\pm 2^{\circ}\text{C}$ 、 $\pm 2.5\% \text{RH}$,苏州力高)、数据采集系统(Agilent 34970A,美国是德)、K 型热电偶(TT-K-30-SLE,精度 $\pm 0.1^{\circ}\text{C}$,美国 Omega)以及实验用电池组。

实验用电池组分别在环境温度为 0°C、10°C、20°C 和 30°C 情况下进行不同倍率(1C、2C)持续放电,具体实验步骤如下:(1)将电池组置于恒温恒湿试验箱中,环境温度调节至 20°C,采用恒流恒压充电法(constant current constant voltage, CC-CV)将电池组充电至 SOC 为 100%,恒定电流 5.0A、恒定电压 42.0V、截止电压 0.6A;(2)调节恒温恒湿箱温度至测试温度(0°C、10°C、20°C 和 30°C),将电池组恒温放置 3 小时使其内部温度与环境温度相同;(3)在相应放电倍率

(1C、2C) 下进行恒流放电实验，放电电流分别为 9.9A、19.8A，利用热电偶持续采集电池组内各部分在放电过程中的温度值；(4) 放电过程结束后，调节恒温恒湿箱温度至 20°C 恒温 3 小时。在不同测试条件下重复上述所有步骤完成全部实验。



图 4-1 实验系统图及所用电池组

Figure 4-1 Diagram of the experimental system and battery packs.

4.3 被动式电池热管理系统结构设计 (Structure Design of the Passive Battery Thermal Management System)

本实验共有两个电池组，均选取 30 个欧姆内阻相近的三洋 NCR18650GA 型锂离子电池进行组装，采用 3 并 10 串的连接方式，电极之间采用镍片点焊连接，电池组与充放电仪之间采用导线连接，并采用亚克力材质外壳将电池组进行封装，

两个电池组的尺寸、单体电池间距、连接方式均相同，不同之处在于一组电池添加了内含复合相变材料的控温模块（Pack2），另一组没有添加任何物质作为实验对照组（Pack1）。

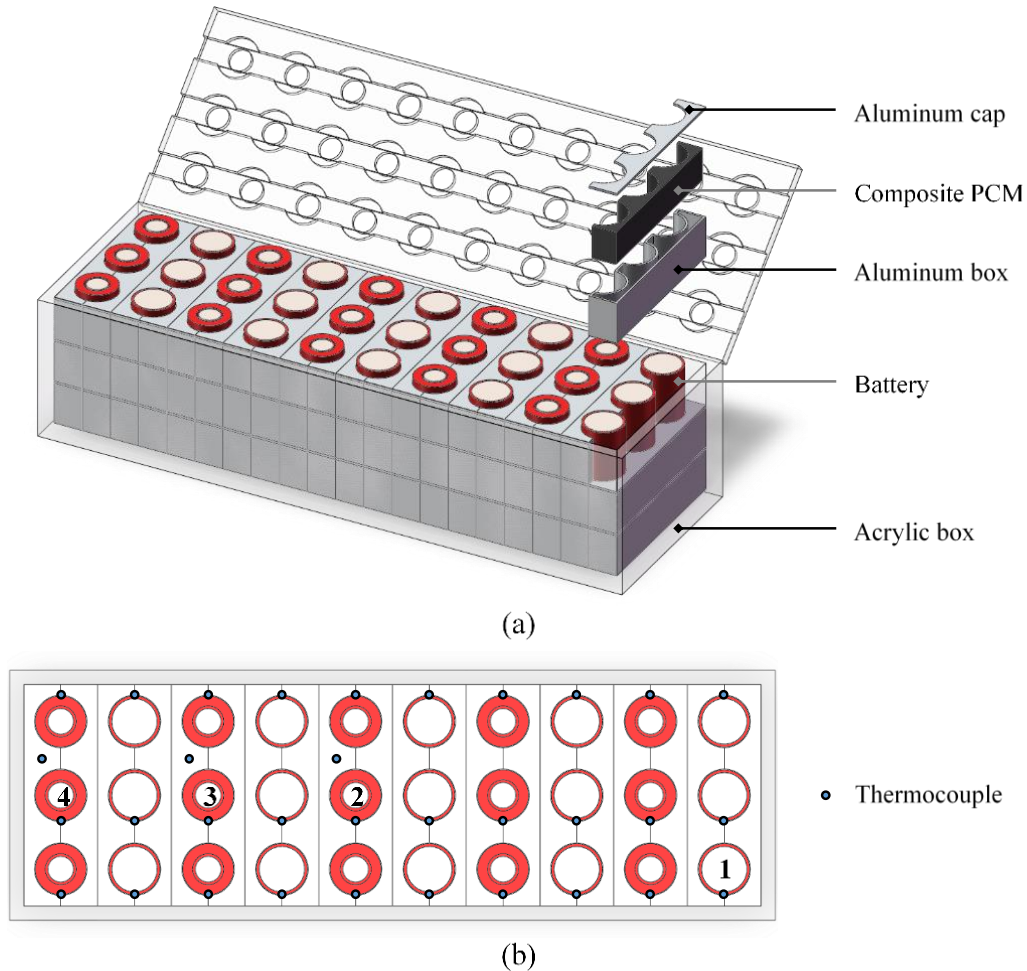


图 4-2 电池组 Pack2 设计图：(a) 结构图、(b) 热电偶布置图

Figure 4-2 The design diagram of the battery pack 2: (a) the structure chart, (b) the arrangement of thermocouples.

电池组 Pack2 的内部结构如图 4-2 所示。第二章中针对石蜡导热系数低的缺点，将高导热碳材料作为添加物，有效改进了相变材料的传热效率，综合考虑导热系数和相变潜热两方面，在尽可能提高材料导热系数的前提下，需要同时保证相变潜热不能有太大损失，因此选取含 5 wt.% 膨胀石墨的复合相变材料用于相变控温模块制作。然而对于复合相变材料中的膨胀石墨的应用仍有以下两个问题：一是虽然其具有多孔结构对石蜡有吸附作用，但依然无法彻底解决石蜡熔化后的泄漏问题，而石墨类材料又具有高导电性，在电池组中一旦泄漏会引发严重的安全问题；二是膨胀石墨与石蜡复合材料会随着熔化次数的增加而出现一定量沉淀，因此如何降低复合材料分层问题对系统散热带来的影响是结构设计的另一重点。如图 4-2 (a) 所示，为解决膨胀石墨应用所带来的负面问题，将复合相变材料注

入金属壳体并用金属盖粘结封闭制成控温模块以避免泄露问题,并采用三层堆叠模式布置以减少材料分层及融化前后材料体积变化对电池组散热带来的影响。

为使实验条件能涵盖相变材料不足、相变材料适量以及相变材料过量三种情况,选择电池在环境温度为 20℃、放电倍率为 2C 情况下的产热量作为产热量标准估算单体电池所需复合相变材料的用量,即当环境温度为 20℃时材料用量适量,当环境温度大于 20℃时材料用量不足,当环境温度低于 20℃时材料用量过量,控温模块金属壳体的腔体容积根据材料适量情况进行设计,具体参数以 3.4 节的计算结果为基准。为了增加复合相变材料的换热面积并减少电池组所占体积,金属壳体采用类似套管结构,为了尽可能减小电池组整体质量,考虑到金属中铝材具有密度较小、相对易加工的特点,本实验金属壳体采用铝制。此外,铝壳的加入也可起到固定电池和增加传热效果的作用。

本实验采用热电偶对电池组进行温度测量,热电偶布置方式如图 4-2 (b) 所示,30 根热电偶分别粘在电池表面的中部,图中所标注的单体电池 1、2、3、4 在后文中会进行着重分析。对于含有相变材料的电池组 Pack2,为监测相变材料在电池热管理过程的温度变化,另将三根热电偶插入电池组的铝制控温模块并完全没入复合相变材料中,所选控温模块均取自最上边一层,其水平位置从电池组中间到边缘等距离分布,分别位于单体电池 2、3、4 外侧。

4.4 被动式电池热管理系统传热强化研究 (Investigation on the Heat Transfer Enhancement of the Passive Battery Thermal Management System)

4.4.1 电池组温升分析 (Analysis of Temperature Rise in Battery Packs)

两个电池组平均温度在不同环境温度、放电倍率下随放电过程的变化如图 4-3 所示,两个电池组的平均温度均随着放电过程的进行而不断升高。图中实线代表不具有复合相变材料控温模块的电池组 Pack1,电池组的产热量大小由单体电池内阻大小决定, Pack1 所有温度曲线的斜率均呈两端较大中间较小的规律,符合锂离子电池内阻随 SOC 变化的规律。相同电池组的平均温度在相同 SOC 时随环境温度的升高而升高,随放电倍率的增大而增大,相比于电池组 Pack2, Pack1 的平均温度随着 SOC 的减小增长得更快。

图 4-3(a)是两个电池组在 1C 放电倍率下放电过程的平均温度曲线对比图,电池组 Pack1 在放电结束时的平均温度在环境温度为 0℃、10℃、20℃、30℃下依次为 38.1℃、43.0℃、48.5℃、54.8℃,电池组 Pack2 在相应环境温度下放电结束时的平均温度分别为 27.2℃、30.3℃、35.1℃、37.1℃。在相同环境温度下,电池组 Pack1 的平均温度在 1C 完整放电过程一直高于电池组 Pack2 的平均温度,

可见复合相变材料控温模块的加入有效控制了电池组平均温度的增长。相比于未加入相变控温模块的电池组，加入相变材料控温模块的电池组 Pack2 的平均温度在环境温度为 0°C、10°C、20°C、30°C 的情况下分别降低了 10.9°C、12.7°C、13.4°C、17.7°C，即分别减少了 28.7%、29.5%、27.6%、32.2%。可见在 1C 放电倍率下，随着环境温度的增加，复合相变材料控温模块对电池组的降温幅度依次增加。这是因为所选用复合相变材料的主要相变区间在 32°C 到 39°C，电池组 Pack2 在环境温度为 0°C 和 10°C 下的最高温度也没有达到此区间，即这两种环境温度下相变材料主要以材料显热吸收电池所产生的热量；环境温度为 20°C 和 30°C 时，电池组 Pack2 的最高平均温度已经达到材料主要相变区间，此时材料的潜热已经开始发挥控温作用，Pack2 在 20°C 环境温度下的降温幅度小于 30°C 是因为材料的相变峰值点为 37.0°C，32.4°C 到 38.9°C 区间每升高单位摄氏度所吸收的相变潜热逐渐升高，即相变材料吸收相同热量升高的温度更小。此外，当环境温度为 30°C，在 1C 放电倍率下电池组 Pack2 在放电过程结束时的最高温度为 37.1°C，小于相变结束温度 39.0°C，可知相变材料没有完全融化，即复合相变材料的用量是充足且过量的。

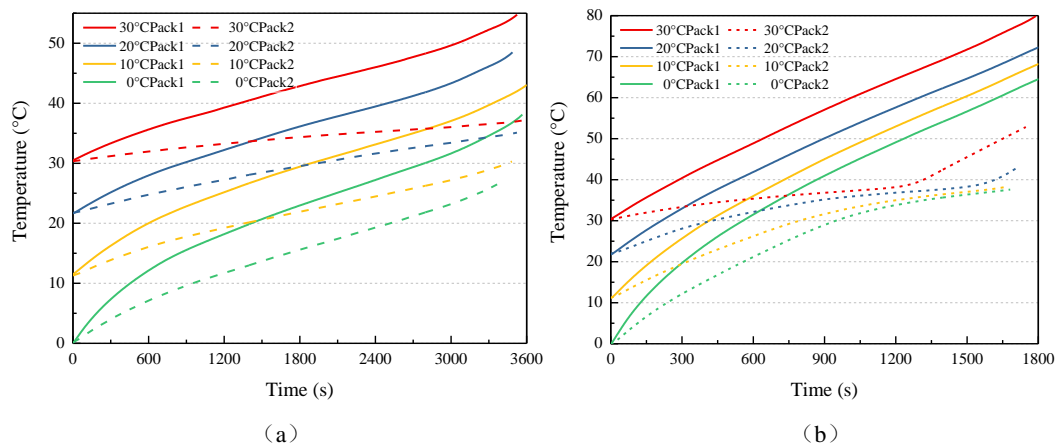


图 4-3 不同环境温度下电池组平均温度变化图：(a) 1C、(b) 2C

Figure 4-3 Average temperature curves of battery packs at different ambient temperature at 1C (a), 2C (b).

图 4-3(b) 是两个电池组在 2C 放电倍率下放电过程的平均温度曲线对比图，在相同环境温度下，电池组 Pack1 的平均温度在 2C 整个放电过程一直高于电池组 Pack2 的平均温度。Pack1 在放电结束时的平均温度在环境温度为 0°C、10°C、20°C、30°C 下分别为 66.1°C、70.0°C、75.1°C、79.9°C，电池组 Pack2 在相应环境温度下放电结束时的平均温度分别为 37.6°C、38.1°C、42.8°C、52.9°C。对比所用材料的相变结束温度 39.7°C 可知，在环境温度 20°C 和 30°C 下，加入相变控温模块的电池组在放电结束时的平均温度已经超出相变区间，即相变材料在这两种环境温度下用量不足。为对比 2C 放电倍率下相变材料足量时两个电池组的温升情

况，取 1200s 的平均温度进行比较分析。当环境温度为 0°C、10°C、20°C、30°C 时，电池组 Pack1 的平均温度分别是 49.1°C、53.0°C、57.6°C、64.6°C，Pack2 的平均温度分别是 33.8°C、35.0°C、36.8°C、38.2°C，相变材料控温模块的加入使电池组平均温度分别降低了 15.3°C、18.0°C、20.8°C、26.4°C，即 31.2%、34.0%、36.1%、40.9%，放电倍率为 2C 时电池组平均温度的降温幅度随着环境温度的升高而增大，即与放电倍率为 1C 时相同，可见电池组在不同环境温度下的降温规律与放电倍率无关。

在环境温度为 0°C、10°C、20°C、30°C 时，相比未加入相变控温模块的电池组，2C 放电过程结束时加入相变控温模块电池组的平均温度分别降低了 28.5°C、31.9°C、32.3°C、27.0°C，可见在相变材料足量的 0°C 和 10°C 情况下，温度降低趋势与图 4-3 (a) 中的趋势相同。而在环境温度为 20°C 和 30°C 时，由图可知电池组 Pack2 在 1560s 和 1260s 时平均温度已经超过相变材料相变结束温度 38.9°C，观察相应的两条温度曲线可知在这两个时间节点后两曲线斜率明显变大，原因是相变材料已经开始熔化，相变材料可用来吸收电池所产生热量的潜热值越来越小，直到所有材料相变都完全结束，当只能依靠显热值来吸收热量时斜率变化趋于稳定。对比电池组温度曲线可以看到，低于相变区间时曲线的斜率明显小于材料温度超过相变区间后的斜率，即材料完全熔化后电池温升速率大于材料开始熔化前，这是因为虽然这两段时间内电池组的产热都是由材料显热吸收，但因为材料熔化后高导热材料在石蜡中呈均匀悬浮状，会导致液态复合相变材料的导热能力小于固态。通过对不同环境温度下的电池组 Pack2 的温度变化曲线进行比较可知，当材料用量充足时，电池的表面温度可以控制在相变区间范围内，但是在相变材料完全熔化后，温度会迅速升高。

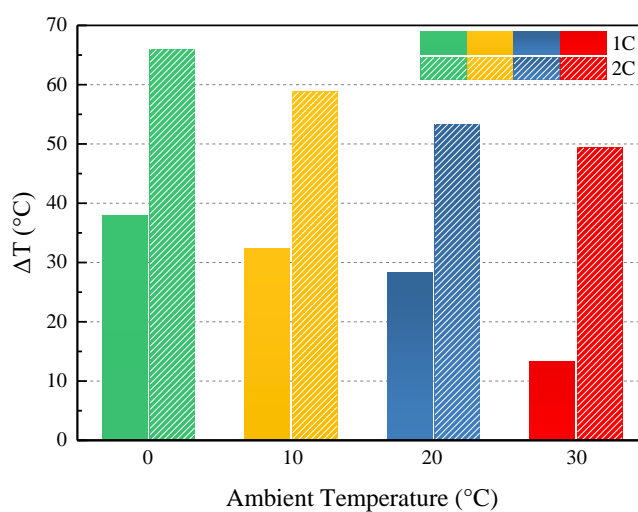


图 4-4 不同环境温度下电池组 Pack1 平均温度增长比较

Figure 4-4 The average temperature increment of Pack1 after discharging compared with the ambient temperature (c)

图 4-4 是电池组 Pack1 的平均温度在两种放电倍率下放电过程前后的温升比较图,可以看出对于不加入相变材料控温模块的电池组来说,放电过程的温升值随放电倍率的增加而变大,这是因为放电倍率增加,电流增大,电池产热增加;此外温升随着环境温度的增加而减小,这是因为锂离子电池的内阻随着温度的升高而减小,进而在相同倍率下使产热量减小。此图可以解释图 4-3 中各曲线斜率的形成原因。

为研究电池组 Pack2 中复合相变材料在放电结束后的凝固过程及电池热管理系统的连续使用效果,在环境温度 20℃、放电倍率 1C 情况下,对 Pack2 进行连续循环测试的平均温度曲线如图 4-5 所示。一个循环由三部分组成,首先对电池组进行 1C 放电,然后搁置 30 分钟,最后采用 CC-CV 法对电池组进行充电。循环过程在恒温恒湿箱中进行以确保环境温度稳定。从图中可以看出,在一次循环中的放电过程温度持续上升接近 35℃;搁置期间温度迅速回落至 27℃;充电过程温度变化可分为三个阶段,一是充电开始阶段因整体温度较高,相变材料温度处于相变区间,相变材料每升高 1℃ 吸收大量热量,电池组发热量低于系统中复合相变材料的吸热量,温度持续降低;二是随着电池组温度的逐渐降低,当其温度临近相变材料相变起始点时,材料每升高 1℃ 吸热量变小,吸热量与电池产热量相平衡,电池组温度趋于稳定;三是当电池组充电模式由 0.5C 恒流模式转为 36V 恒压模式,随着电流的逐步减小,产热量也随之减小,因此电池组温度迅速降低。此外,电池组 Pack2 在三个循环周期内的平均温度变化趋势相似,表明电池热管理系统能够在此种工况条件下连续进行有效控温。

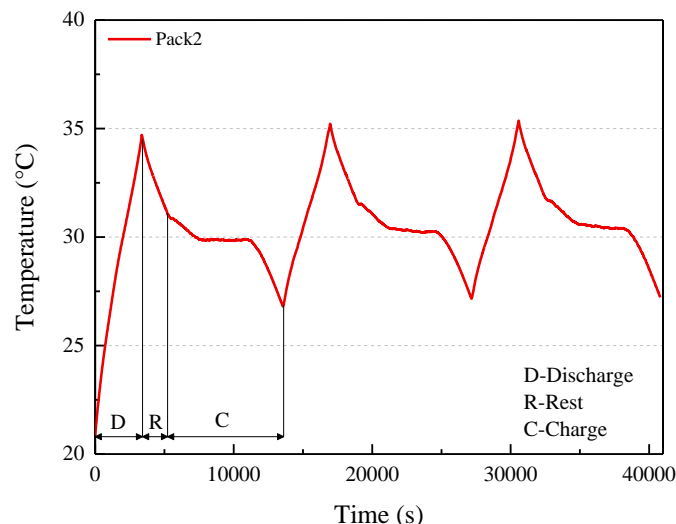


图 4-5 Pack2 连续三次充放电循环平均温度图

Figure 4-5 The average temperature curve of Pack2 during three cycles.

4.4.2 电池组温度均匀性分析 (Analysis of Temperature Uniformity in Battery Packs)

为了对电池组的温度均匀性进行分析比较,引入电池组内单体电池间最大温差和电池组温度标准差,其计算公式如下:

$$\Delta T_{\text{pack}} = T_{\text{max}} - T_{\text{min}} \quad (4-1)$$

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{30} \sum_{i=1}^{30} (T_i - \bar{T})^2} \quad (4-2)$$

其中 ΔT_{pack} 是电池组内单体电池间的最大表面温差, T_{max} 和 T_{min} 分别是电池组中温度最大和最小的单体电池表面温度, σ 是电池组温度标准差, T_i 是单体电池表面温度, \bar{T} 是电池组内所有单体电池的平均表面温度。通过对 ΔT_{pack} 的比较分析可以得出电池组中极端单体电池(最高温、最低温)的差异性,而对 σ 的研究则可以得出个单体电池温度变化的均匀程度,综合两者就可以比较全面地对电池组的温度均匀性进行表述。

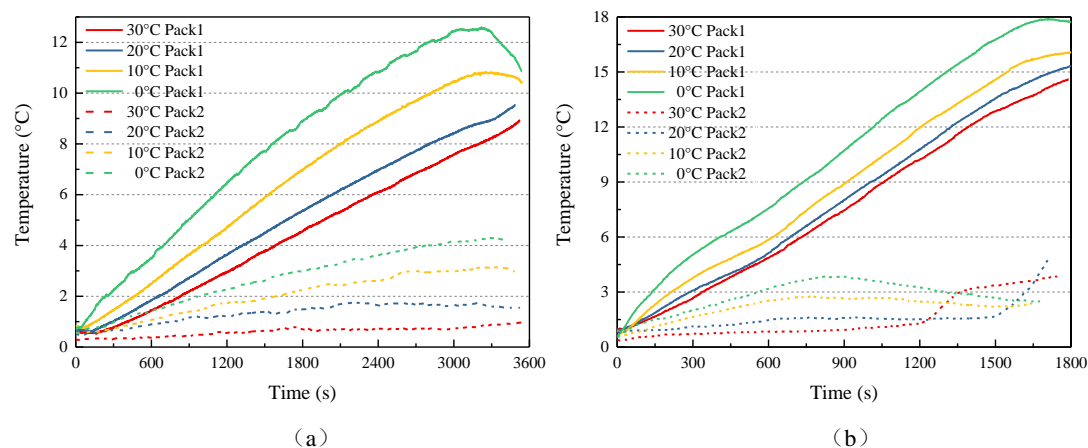


图 4-6 不同环境温度下电池组最大温差变化图: (a) 1C、(b) 2C

Figure 4-6 The maximum temperature difference of battery packs at different ambient temperature at 1C (a), 2C (b).

图 4-6 是在不同环境温度下电池组最大温差随不同放电倍率放电过程的变化趋势图。如图 (a) 所示,在环境温度为 20°C 和 30°C 时,电池组 Pack1 的最大温差在整个放电过程持续增加;当环境温度为 0°C 和 10°C 时,最大温差在 3000s 之前增加,然后下降至放电过程结束。图 4-7 为放电倍率为 1C 时电池组 Pack1 内外部单体电池温升比较,可以解释最大温差在 3000s 后下降的具体原因:首先,在放电过程开始时,由于热量集中,电池组内部电池的温度比外部电池高。其次,随着放电过程的进行,最大温差逐渐增加,而锂离子电池具有温度越低内阻越高的特性,温差的增加导致外部电池具有比内部电池更大的内阻,外部电池会产生

更多的热量。最后，在 3000s 后发热量差异减小了内外电池之间的最大温差，这反映在图 4-6 (a) 中 3000s 后绿线的下降。在环境温度 30°C、20°C、10°C 和 0°C 时，电池组 Pack1 的最大温差分别为 8.9°C、9.5°C、10.8°C 和 12.5°C。Pack2 的最大温差在环境温度为 30°C、20°C、10°C 和 0°C 时分别为 1.1°C、1.8°C、3.2°C 和 4.3°C。与 Pack1 相比，Pack2 的最大温差在环境温度 30°C、20°C、10°C 和 0°C 时分别降低 88.2%，81.2%，70.6% 和 65.9%。

如图 4-6 (b) 所示，当放电倍率为 2C、环境温度为 30°C、20°C、10°C 和 0°C 时电池组 Pack1 的最大温差分别为 14.6°C、15.9°C、16.2°C 和 17.9°C。复合相变材料的加入可以有效降低温差，Pack2 的最大温差远小于 Pack1。原因在于，一方面复合相变材料与空气相比具有高得多的热导率，并且由电池产生的热量可以快速传递到复合材料，另一方面复合相变材料在熔化过程中的温度升高比较小，更利于电池与相变材料间热量传递。在 30°C、20°C、10°C 和 0°C 的环境温度下，Pack2 的最大温差分别为 3.9°C、4.7°C、2.8°C 和 3.9°C。在复合相变材料完全熔化之前，环境温度 30°C 和 20°C 时的最大温差可以控制在 1.3°C (1300s) 和 1.6°C (1600s) 以下。但是当复合相变材料内部完全熔化后，由于液态复合相变材料的热导率小于固体复合相变材料的热导率，所以最大温差迅速升高。

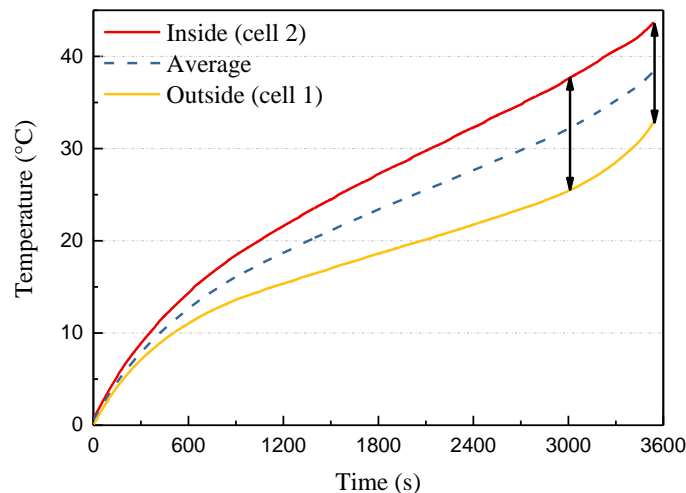


图 4-7 放电倍率为 1C 时电池组 Pack1 内外部单体电池温升比较

Figure 4-7 Temperature comparison between inside (cell 2) and outside (cell 1) of Pack1 at 1C.

与电池组的最大温差 ΔT_{pack} 相比，标准差 σ 能够完全反映电池组的温度均匀性。图 4-8 是电池组的温度标准差，反映了电池组内温度分布的分散程度。对于同一电池组， σ 在相同放电率下随着环境温度的升高而增加，在相同环境温度下随着放电倍率的增加而增大。电池组 Pack1 的温度标准差远大于 Pack2，说明 Pack2 中电池的温度更均匀。图 4-8 (b) 中红色虚线的斜率在 1200s 后增加，在 1400s 后下降。原因在于复合相变材料在 1200s 到 1400s 之间从 Pack2 的中心区域到边缘区域开始逐步熔化，并在 1400s 后熔化完全。电池组 Pack2 的温度标准

差的增速在材料完全熔化后增大，但仍然小于没有相变控温模块的 Pack1。

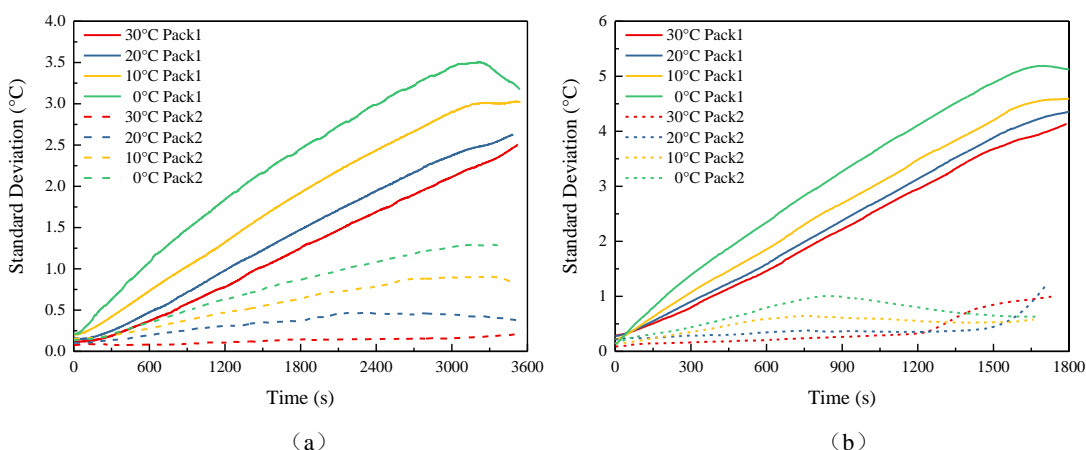


图 4-8 不同环境温度下单体电池表面温度标准差：(a) 1C、(b) 2C

Figure 4-8 The standard deviation of surface temperature at different ambient temperature at 1C (a), 2C (b).

图 4-9 是环境温度为 30°C 时，在 2C 放电倍率下放电结束时电池组中每个电池的表面平均温度图，其中图(a)是未布置相变控温模块的电池组 Pack1，图(b)是含有相变控温模块的 Pack2。图中的每一个柱的高低都代表一个单体电池的温度大小，柱的位置与其代表的单体电池在电池组中的实际位置一一对应。两幅图中电池组内部的温度都呈现中间高、两边低的特点，且越靠近电池组中心位置单体电池的表面温度越高，两个电池组的最高温度均出现在中心位置，最低温度均出现在四角位置。比较两幅图可知，电池组 Pack2 不仅平均温度远小于 Pack1，而且 Pack2 中的单体电池之间的温差更小，即 Pack2 相比 Pack1 具有更好的温度均匀性。说明复合相变材料控温模块的加入不仅可以大幅降低电池组的平均温度，而且可以很好地保证电池组内部的温度均匀性。

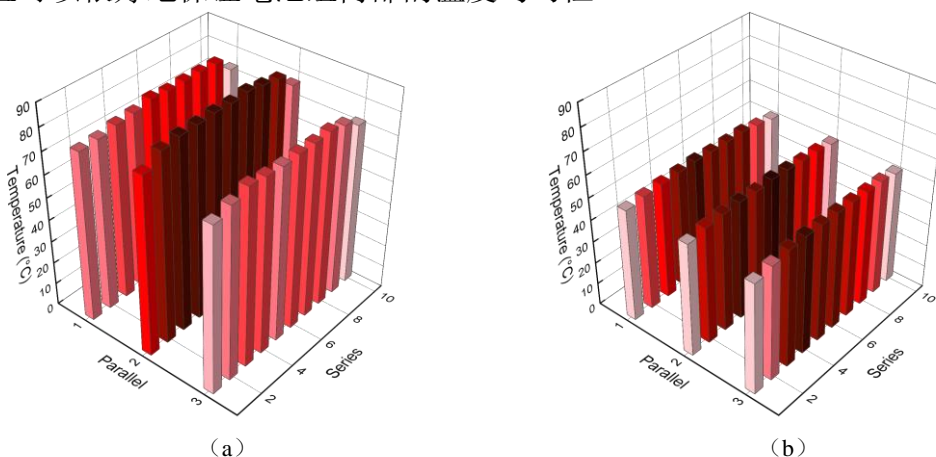


图 4-9 2C 放电结束时电池组单体电池表面温度柱状图：(a) Pack1、(b) Pack2

Figure 4-9 The surface temperature of each battery in Pack1 (a) and Pack2 (b) after the discharging process at 2C

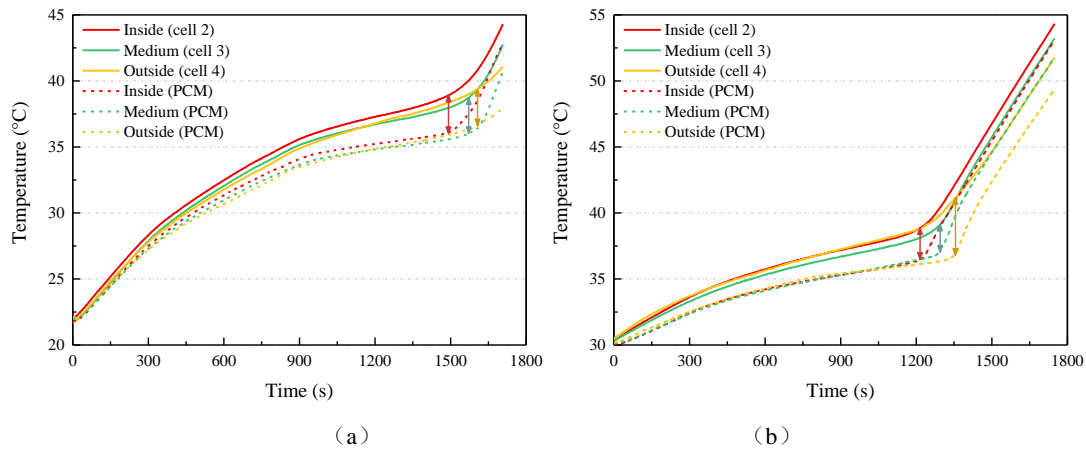


图 4-10 2C 放电过程中 Pack2 不同位置单体电池（2 号、3 号、4 号）及其周边 PCM 温升比较图 (a) 20°C、(b) 30°C

Figure 4-10 The temperature comparison between cells (cell 2, 3 and 4) and adjacent C-PCM at 2C at the ambient temperature of 20°C (a) and 30°C (b)

如图 4-10 所示，为分析复合相变材料熔化过程与电池温升之间的关系，测量了 2C 放电过程 Pack2 中不同位置（内部，中间和外部）复合相变材料的温度变化。当环境温度为 20°C 时，如图 4-10 (a) 所示，电池组不同位置的电池和复合相变材料的温度在 1500s 之前差异较小；在 1500s 时，电池组内部复合相变材料完全熔化，导致内部电池温度开始升高；在 1580s 时，电池组中部复合相变材料完全熔化，而外部复合相变材料直到放电结束才完全熔化。图 4-10 (b) 中复合相变材料与相邻电池的温度变化关系更为明显。内部、中部和外部的复合相变材料在 1200s、1310s 和 1350s 后完全熔化，导致相应位置的电池温度迅速升高。1350s 后，电池的温升速率大体保持不变。这个过程是图 4-6 (b) 中在 30°C 的环境温度下，Pack2 的最大温差在 1200s 和 1350s 之间迅速增加、1350s 后缓慢增加的原因。

4.5 本章小结(Summary)

本章设计了一种基于复合相变材料的被动式电池热管理系统，该系统使用定制铝盒封装复合相变材料制成相变控温模块，并用于 10S3P 电池组在不同放电速率和环境温度下的热管理。主要结论如下。

(1) 放电过程中，电池组的平均温度随着环境温度的升高而增加。但因为实验电池的内阻随着温度的升高而降低，随着环境温度的升高，电池温度的绝对增加值会逐渐降低。

(2) 复合相变材料的添加可以有效控制 Pack2 电池组的平均温度。在 1C 的放电速率下，在环境温度为 30°C、20°C、10°C 和 0°C 时，Pack2 的平均温度分别降低 32.2%，27.6%，30.9% 和 28.7%。在 2C 的放电速率下，平均温度的降低更为明显。复合相变材料可以提高电池组的温度均匀性。在 1C 的放电速率下，最

高温差控制在 1.1°C 以下，在环境温度 30°C 下降低 88.2%。

(3) 复合相变材料用量的合理估计是其应用的关键。在复合相变材料完全熔化后，Pack2 的平均温度增加速度与 Pack1 相似，复合相变材料的控温性能明显劣化。Pack2 的 σ 在材料完全熔化后，增加速度迅速增长，但仍然比 Pack1 的增速慢。复合相变材料熔化后对电池组平均温度的影响大于对温差的影响。

5 结论与展望

5 Conclusions and Expectations

5.1 主要结论 (Conclusions)

本文首先针对石蜡作为相变材料用于电池热管理时存在的导热系数偏低的问题,采用三种不同碳材料(CNT、GNP、EG)作为高导热添加物,通过物理混合法制备出不同碳材料质量分数(1%、2%、5%、10%)的复合相变材料,并对复合相变材料的热物性进行了测试与分析,探索碳材料种类和质量分数对复合相变材料热物性的影响规律。其次,针对相变材料用于电池热管理时存在材料用量过大占用体积的问题,从单体电池选择以及产热特性入手进行测试分析,并通过合理估算相变材料的用量以解决占用体积过大的问题。最后,围绕一种基于复合相变材料的新型被动式电池热管理系统进行设计与研究,首先根据前两部分的研究结果确定所用材料种类及比例、所用单体电池的种类及排布方式、所选材料的实际用量及布置方式;并用定制异形铝盒包覆复合相变材料的方法以解决相变材料用于电池热管理时存在的熔化后泄漏问题的问题,同时进一步加强系统内部的传热;接着对该电池热管理系统在不同放电倍率和不同环境温度下的控温效果进行测试和分析。研究结果如下:

(1) 碳材料的添加对石蜡的熔点影响较小,但其相变潜热随碳材料的增加呈现出先增大后减小的趋势。三种碳材料的添加均可增加石蜡导热系数,且复合相变材料的导热系数随碳材料质量分数的增大而增大。当碳材料质量分数均为10%时,CNT/石蜡、GNP/石蜡、EG/石蜡的导热系数分别为 $0.39 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 、 $2.01 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 、 $6.39 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$,分别是纯石蜡的1.39、7.14、22.67倍,EG的强化导热效果最佳。

(2) 对于4种不同的18650型三元锂离子电池,无论是否对单体电池进行保温处理,三洋NCR18650GA型锂离子电池在所有放电倍率下的温升、电池温差均为最大,且其具有4种电池中最大的额定容量,综合考虑温度(升高)和额定容量,选择三洋NCR18650GA进行电池内阻测试。结果显示,当SOC高于80%时,电阻从 $52.89 \text{ m}\Omega$ 逐渐下降;当SOC为80%到30%时内阻稳定在 $42.00 \text{ m}\Omega$ 附近;而当SOC低于30%时内阻曲线迅速上升,内阻最大值 $66.98 \text{ m}\Omega$ 出现在SOC为6.4%时,根据内阻计算得出三洋电池在2C和 20°C 时的发热量约为3600J,并结合复合相变材料的物性参数估算出每个电池所对应的复合相变材料用量在2C和 20°C 时必须大于 14.4 cm^3 。

(3) 对于基于复合相变材料的新型被动式电池热管理系统。放电过程结束后,电池组的平均温度随着环境温度的升高而增加。但因实验电池的内阻随着温

度的升高而降低, 电池温度的绝对增加值会随着环境温度的升高而逐渐降低。复合相变材料的添加可以有效控制 Pack2 的平均温度。在 1C 的放电速率下, Pack2 的平均温度在环境温度为 30°C、20°C、10°C 和 0°C 时分别降低 32.2%, 27.6%, 30.9% 和 28.7%。在 2C 的放电速率下, 平均温度的降低更为明显。复合相变材料可以提高电池组的温度均匀性, 在 1C 的放电速率下, Pack2 的最大温差控制在 1.1°C 以下, 相比 Pack1 降低了 88.2%。在复合相变材料完全熔化后, 其控温性能明显劣化, 且对电池组平均温度的影响比对温度均匀性的影响更大, 因此复合相变材料用量的合理估算是其应用的关键问题之一。

5.2 本文创新点 (Innovations)

(1) 对于 18650 型三元锂离子电池的充放电特性的问题, 本文从传热角度入手对多种不同电池的产热特性在多种条件下 (不同放电倍率、环境温度) 进行对比分析, 得出电池产热特性随不同工况的变化规律对实际工程应用具有一定的借鉴意义。

(2) 对于复合相变材料用于电池热管理的问题, 前人多采取过量材料以保证电池组温控, 本文充分考虑了相变材料用量的三种不同情况 (过量、适当、不足) 对电池组控温表现的影响, 揭示了不同用量的相变材料对电池组平均温度及温度均一性的影响规律。

5.3 展望 (Expectations)

电池热管理是未来电动汽车电池管理系统中必不可少的一部分, 本文基于复合相变材料进行电池组传热强化研究, 得出了一些有意义的结论, 但仍有很多问题值得进一步研究, 由此提出以下展望:

(1) 18650 型锂离子电池因为其高一致性和高容量密度等优势被本文选作实验用电池种类, 除圆柱电池外其他种类的电池也都具有不同方面的优势, 如方形电池因结构整齐更容易进行热管理布置、软包电池具有相对更低的内阻, 基于其他种类电池的相变材料电池热管理系统有待进一步研究。

(2) 在基于复合相变材料的电池热管理系统中, 当相变材料的用量为一个定值时, 在高温环境下需要将相变材料吸收的热量快速导出系统, 而在低温环境下需要利用相变材料对电池进行一定程度的保温, 这两种极端温度下对电池热管理系统的要求一定程度上是相互矛盾的, 如何同时达到以上两个要求需要利用相变材料与其他热管理手段相结合并进行结构性优化与研究。

参考文献

- [1] 南金瑞, 孙逢春, 王建群. 纯电动汽车电池管理系统的设计及应用 [J]. 清华大学学报(自然科学版), 2007, 47(s2): 1831-1834.
- [2] 庄贵阳. 节能减排与中国经济的低碳发展 [J]. 气候变化研究进展, 2008, 4(5): 303-308.
- [3] 唐炼. 世界能源供需现状与发展趋势 [J]. 国际石油经济, 2005, 13(1): 30-33.
- [4] Friedlingstein P, Andrew R M, Rogelj J, et al. Persistent growth of CO₂ emissions and implications for reaching climate targets [J]. Nature Geoscience, 2014, 7(10): 709-715.
- [5] Vliet O V, Brouwer A S, Kuramochi T, et al. Energy use, cost and CO₂ emissions of electric cars [J]. Journal of Power Sources, 2011, 196(4): 2298-2310.
- [6] Zhai H, Frey H C, Roupail N M. Development of a modal emissions model for a hybrid electric vehicle [J]. Transportation Research Part D Transport & Environment, 2011, 16(6): 444-450.
- [7] Brady, John, O'mahony, et al. Travel to work in Dublin. The potential impacts of electric vehicles on climate change and urban air quality [J]. Transportation Research Part D Transport & Environment, 2011, 16(2): 188-193.
- [8] Fu Z, Lin C, Chen Q. Key Technologies of Thermal Management System for EV Battery Packs [J]. Journal of Highway and Transportation Research and Development, 2005, 3: 032.
- [9] 张梦洁, 田令. 电动汽车的发展现状及趋势研究 [C]. 河南省汽车工程科技学术研讨会暨 2006 年省汽学会理事会议资料, 2006.
- [10] 刘雪. 中国能源对外依存度攀升 资源价改箭在弦上 [J]. 西部资源, 2014, 1: 43.
- [11] 刘立麟. 中国洁净煤发展战略探究 [J]. 洁净煤技术, 2012, 18(2): 1-5.
- [12] 金晶. 世界及中国能源结构 [J]. 能源研究与信息, 2003, 19(1): 20-26.
- [13] 《年国内外油气行业发展报告》课题组. 2013 年国内外油气行业发展概述及 2014 年展望 [J]. 国际石油经济, 2014, 22(Z1): 30-39.
- [14] 中国产业信息. 2017 年我国原油产销概况及原油对外依存度分析 [EB/OL]. <http://www.chyxx.com/industry/201709/556736.html>, 2017-09-01/2018-03-27.
- [15] 钱兴坤. 国内外油气行业发展报告 [M]. 北京: 石油工业出版社, 2015.
- [16] 张卓石, 杜昊伦. 我国新能源电动汽车节能减排效应及发展路径研究 [J]. 工程技术: 全文版, 2016, 11: 00215.
- [17] 中国石油·百科. 中国石油对外依存度逼近 70% 再度创出历史新高 [EB/OL]. <http://center.cnpc.com.cn/bk/system/2018/03/14/001680985.shtml>, 2018-03-14/2018-03-27.
- [18] 李霞. 中国石油对外依存度研究 [J]. 经济研究导刊, 2011, 31: 171-172.
- [19] 林栋. 我国新能源汽车的发展现状及分析 [J]. 现代经济信息, 2016, 17: 368-370.

- [20] 中国产业信息. 2017 年中国新能源汽车产销量统计分析[图] [EB/OL].
<http://www.chyxx.com/industry/201803/621913.html>, 2018-03-22/2018-03-27.
- [21] 王丹, 续丹, 曹秉刚. 电动汽车关键技术发展综述 [J]. 中国工程科学, 2013, 15(1): 68-72.
- [22] Li D, Yang K, Chen S, et al. Thermal behavior of overcharged nickel/metal hydride batteries [J]. Journal of Power Sources, 2008, 184(2): 622-626.
- [23] Pesaran A A. Battery thermal management in EV and HEVs: issues and solutions [J]. Battery Man, 2001, 43(5): 34-49.
- [24] 饶中浩, 汪双凤, 洪思慧, 等. 电动汽车动力电池热管理实验与数值分析 [J]. 工程热物理学报, 2013, 34(6): 1157-1160.
- [25] Bandhauer T M, Garimella S. Passive, internal thermal management system for batteries using microscale liquid-vapor phase change [J]. Applied Thermal Engineering, 2013, 61(2): 756-769.
- [26] Wu M, Liu K, Wang Y, et al. Heat dissipation design for lithium-ion batteries [J]. Journal of power sources, 2002, 109(1): 160-166.
- [27] Li W, Zhang R, Jiang N, et al. Composite macrocapsule of phase change materials/expanded graphite for thermal energy storage [J]. Energy, 2013, 57: 607-614.
- [28] 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.
- [29] 唐致远, 管道安, 张娜, 等. 锂离子动力电池的安全性研究进展 [J]. 化工进展, 2006, 24(10): 1098-1102.
- [30] 杨凯, 李大贺, 陈实, 等. 电动汽车动力电池的热效应模型 [J]. 北京理工大学学报, 2008, 09(9): 782-785.
- [31] 钟静宏, 张承宁, 张玉璞. 电动汽车电池组管理系统研究及实现 [J]. 电源技术, 2006, 30(11): 925-928.
- [32] 汪世国. 电动汽车电池管理系统(BMS)现状分析 [J]. 汽车实用技术, 2014, 2: 65-67.
- [33] 饶中浩. 基于固液相变传热介质的动力电池热管理研究 [D]. 广州: 华南理工大学, 2013.
- [34] Mohammadian S K, Rassoulinejad-Mousavi S M, Zhang Y. Thermal management improvement of an air-cooled high-power lithium-ion battery by embedding metal foam [J]. Journal of Power Sources, 2015, 296: 305-313.
- [35] Mohammadian S K, Zhang Y. Thermal management optimization of an air-cooled Li-ion battery module using pin-fin heat sinks for hybrid electric vehicles [J]. Journal of Power

- Sources, 2015, 273: 431-439.
- [36] Wang H, Xu W, Ma L. Actively controlled thermal management of prismatic Li-ion cells under elevated temperatures [J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2016, 102: 315-322.
- [37] He F, Wang H, Ma L. Experimental demonstration of active thermal control of a battery module consisting of multiple Li-ion cells [J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2015, 91: 630-639.
- [38] He F, Ma L. Thermal Management in Hybrid Power Systems Using Cylindrical and Prismatic Battery Cells [J]. *Heat Transfer Engineering*, 2015, 37(6): 581-590.
- [39] He F, Ma L. Thermal management of batteries employing active temperature control and reciprocating cooling flow [J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2015, 83: 164-172.
- [40] He F, Li X, Ma L. Combined experimental and numerical study of thermal management of battery module consisting of multiple Li-ion cells [J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2014, 72: 622-629.
- [41] Saw L H, Ye Y, Tay A a O, et al. Computational fluid dynamic and thermal analysis of Lithium-ion battery pack with air cooling [J]. *Applied Energy*, 2016, 177: 783-792.
- [42] Panchal S, Dincer I, Agelin-Chaab M, et al. Experimental and simulated temperature variations in a LiFePO₄-20Ah battery during discharge process [J]. *Applied Energy*, 2016, 180: 504-515.
- [43] Panchal S, Dincer I, Agelin-Chaab M, et al. Experimental and theoretical investigations of heat generation rates for a water cooled LiFePO₄ battery [J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2016, 101: 1093-1102.
- [44] Coleman B, Ostanek J, Heinzl J. Reducing cell-to-cell spacing for large-format lithium ion battery modules with aluminum or PCM heat sinks under failure conditions [J]. *Applied Energy*, 2016, 180: 14-26.
- [45] Smith J, Hinterberger M, Schneider C, et al. Energy savings and increased electric vehicle range through improved battery thermal management [J]. *Applied Thermal Engineering*, 2016, 101: 647-656.
- [46] Liu F, Lan F, Chen J. Dynamic thermal characteristics of heat pipe via segmented thermal resistance model for electric vehicle battery cooling [J]. *Journal of Power Sources*, 2016, 321: 57-70.
- [47] Putra N, Ariantara B, Pamungkas R A. Experimental investigation on performance of lithium-ion battery thermal management system using flat plate loop heat pipe for electric vehicle

- application [J]. *Applied Thermal Engineering*, 2016, 99: 784-789.
- [48] Lan C, Xu J, Qiao Y, et al. Thermal management for high power lithium-ion battery by minichannel aluminum tubes [J]. *Applied Thermal Engineering*, 2016, 101: 284-292.
- [49] Xu J, Lan C, Qiao Y, et al. Prevent thermal runaway of lithium-ion batteries with minichannel cooling [J]. *Applied Thermal Engineering*, 2017, 110: 883-890.
- [50] 陈庆, 曾军堂, 杨欣宇. 相变材料在建筑节能领域的应用研究 [J]. *新材料产业*, 2008, 11: 54-58.
- [51] Sharma A, Tyagi V V, Chen C R, et al. Review on thermal energy storage with phase change material and applications. *Renew Sustain Energy Rev [J]. Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 2009, 13(2): 318-345.
- [52] Khudhair A M, Farid M M. A review on energy conservation in building applications with thermal storage by latent heat using phase change materials [J]. *Energy conversion and management*, 2004, 45(2): 263-275.
- [53] 饶中浩, 张国庆. 电池热管理 [M]. 北京: 科学出版社, 2015.
- [54] Al-Hallaj S, Selman J. Thermal modeling of secondary lithium batteries for electric vehicle/hybrid electric vehicle applications [J]. *Journal of power sources*, 2002, 110(2): 341-348.
- [55] Sharma A, Tyagi V, Chen C, et al. Review on thermal energy storage with phase change materials and applications [J]. *Renewable and Sustainable energy reviews*, 2009, 13(2): 318-345.
- [56] 饶宇, 林贵平, 罗燕, 等. 应用于强化传热的相变材料微胶囊的制备及特性 [J]. *航空动力学报*, 2005, 20(4): 651-655.
- [57] 李军, 李庆彪, 黄际伟, 等. 基于相变材料的锂离子电池组热管理研究进展 [J]. *电源技术*, 2014, 38(9): 1762-1764.
- [58] Tang Q, Sun J, Yu S, et al. Improving thermal conductivity and decreasing supercooling of paraffin phase change materials by n-octadecylamine-functionalized multi-walled carbon nanotubes [J]. *RSC Advances*, 2014, 4(69): 36584.
- [59] Fan L-W, Fang X, Wang X, et al. Effects of various carbon nanofillers on the thermal conductivity and energy storage properties of paraffin-based nanocomposite phase change materials [J]. *Applied Energy*, 2013, 110: 163-172.
- [60] Cui Y, Liu C, Hu S, et al. The experimental exploration of carbon nanofiber and carbon nanotube additives on thermal behavior of phase change materials [J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2011, 95(4): 1208-1212.
- [61] Mochane M J, Luyt A S. The effect of expanded graphite on the thermal stability, latent heat,

- and flammability properties of EVA/wax phase change blends [J]. *Polymer Engineering & Science*, 2015, 55(6): 1255-1262.
- [62] Sobolciak P, Karkri M, Al-Maadeed M A, et al. Thermal characterization of phase change materials based on linear low-density polyethylene, paraffin wax and expanded graphite [J]. *Renewable Energy*, 2016, 88: 372-382.
- [63] Kizilel R, Sabbah R, Selman J R, et al. An alternative cooling system to enhance the safety of Li-ion battery packs [J]. *Journal of Power Sources*, 2009, 194(2): 1105-1112.
- [64] 张国庆, 饶中浩, 吴忠杰, 等. 采用相变材料冷却的动力电池组的散热性能 [J]. *化工进展*, 2009, 28(1): 23-26.
- [65] Ling Z, Chen J, Fang X, et al. Experimental and numerical investigation of the application of phase change materials in a simulative power batteries thermal management system [J]. *Applied Energy*, 2014, 121: 104-113.
- [66] Lin C, Xu S, Chang G, et al. Experiment and simulation of a LiFePO₄ battery pack with a passive thermal management system using composite phase change material and graphite sheets [J]. *Journal of Power Sources*, 2015, 275: 742-749.
- [67] Alrashdan A, Mayyas A T, Al-Hallaj S. Thermo-mechanical behaviors of the expanded graphite-phase change material matrix used for thermal management of Li-ion battery packs [J]. *Journal of Materials Processing Technology*, 2010, 210(1): 174-179.
- [68] Babapoor A, Azizi M, Karimi G. Thermal management of a Li-ion battery using carbon fiber-PCM composites [J]. *Applied Thermal Engineering*, 2015, 82: 281-290.
- [69] Li W, Qu Z, He Y, et al. Experimental study of a passive thermal management system for high-powered lithium ion batteries using porous metal foam saturated with phase change materials [J]. *Journal of Power Sources*, 2014, 255: 9-15.
- [70] Khateeb S A, Amiruddin S, Farid M, et al. Thermal management of Li-ion battery with phase change material for electric scooters: experimental validation [J]. *Journal of Power Sources*, 2005, 142(1): 345-353.
- [71] Wang Z, Zhang Z, Jia L, et al. Paraffin and paraffin/aluminum foam composite phase change material heat storage experimental study based on thermal management of Li-ion battery [J]. *Applied Thermal Engineering*, 2015, 78: 428-436.
- [72] Li W Q, Qu Z G, He Y L, et al. Experimental study of a passive thermal management system for high-powered lithium ion batteries using porous metal foam saturated with phase change materials [J]. *Journal of Power Sources*, 2014, 255: 9-15.
- [73] Javani N, Dincer I, Naterer G F, et al. Modeling of passive thermal management for electric vehicle battery packs with PCM between cells [J]. *Applied Thermal Engineering*, 2014, 73(1):

- 307-316.
- [74] Javani N, Dincer I, Naterer G F. Numerical Modeling of Submodule Heat Transfer With Phase Change Material for Thermal Management of Electric Vehicle Battery Packs [J]. *Journal of Thermal Science and Engineering Applications*, 2015, 7(3): 031005.
- [75] Ling Z, Zhang Z, Shi G, et al. Review on thermal management systems using phase change materials for electronic components, Li-ion batteries and photovoltaic modules [J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2014, 31: 427-438.
- [76] Ling Z, Wang F, Fang X, et al. A hybrid thermal management system for lithium ion batteries combining phase change materials with forced-air cooling [J]. *Applied Energy*, 2015, 148: 403-409.
- [77] Greco A, Jiang X, Cao D. An investigation of lithium-ion battery thermal management using paraffin/porous-graphite-matrix composite [J]. *Journal of Power Sources*, 2015, 278: 50-68.
- [78] Greco A, Jiang X. A coupled thermal and electrochemical study of lithium-ion battery cooled by paraffin/porous-graphite-matrix composite [J]. *Journal of Power Sources*, 2016, 315: 127-139.
- [79] Wang Q, Rao Z, Huo Y, et al. Thermal performance of phase change material/oscillating heat pipe-based battery thermal management system [J]. *International Journal of Thermal Sciences*, 2016, 102: 9-16.
- [80] 张维. 微小平板型环路热管在电动汽车电池散热中的应用基础研究 [D]. 广州: 华南理工大学, 2013.
- [81] Parsons K K, Mackin T J. Design and Simulation of Passive Thermal Management System for Lithium-Ion Battery Packs on an Unmanned Ground Vehicle [J]. *Journal of Thermal Science and Engineering Applications*, 2016, 9(1): 011012.
- [82] Wilke S, Schweitzer B, Khateeb S, et al. Preventing thermal runaway propagation in lithium ion battery packs using a phase change composite material: An experimental study [J]. *Journal of Power Sources*, 2017, 340: 51-59.
- [83] Zhao J, Lv P, Rao Z. Experimental study on the thermal management performance of phase change material coupled with heat pipe for cylindrical power battery pack [J]. *Experimental Thermal and Fluid Science*, 2017, 82: 182-188.
- [84] Qian Z, Li Y, Rao Z. Thermal performance of lithium-ion battery thermal management system by using mini-channel cooling [J]. *Energy Conversion & Management*, 2016, 126: 622-631.
- [85] Pesaran A A. Battery thermal models for hybrid vehicle simulations [J]. *Journal of Power Sources*, 2002, 110(2): 377-382.

- [86] Lqbalhusain, 候塞因, 林程. 纯电动及混合动力汽车设计基础 [M]. 机械工业出版社, 2012.
- [87] 周萍, 孙林, 郑岳久, 等. 车用镍钴锰三元锂离子电池过放电后的性能实验研究 [J]. 汽车安全与节能学报, 2017, 8(1): 72-78.
- [88] 杜雪飞. 高比容量锂离子电池电极材料制备及电化学性能的研究 [D]. 北京: 北京科技大学, 2017.
- [89] 王亚平, 胡淑婉, 曹峰. 锂离子电池正极材料研究进展 [J]. 电源技术, 2017, 41(4): 638-640.
- [90] 熊英. 18650 锂离子电池大电流放电性能的研究 [D]. 长沙: 湖南大学, 2007.
- [91] 王德全, 付亚娟, 高英, 等. 氧化镍钴锂($\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$)为正极的高比能量 18650 型锂离子电池研究 [J]. 复旦学报(自然科学版), 2004, 43(4): 487-489.
- [92] 吴小兰. 18650 高容量锂离子电池研制 [J]. 电池工业, 2014, 19(3): 134-138.
- [93] 裴锋, 符兴锋. 基于风冷模式的 18650 动力电池系统安全性设计研究 [J]. 汽车技术, 2015, (8).
- [94] Bernardi D, Pawlikowski E, Newman J. A general energy balance for battery systems [J]. Journal of the Electrochemical Society, 1984, 132(1): 5-12.
- [95] D. Bernardi E P, J. Newman. A General Energy Balance for Battery Systems [J]. Journal of The Electrochemical Society, 1985, 132(1): 5-12.
- [96] 匡勇, 刘霞, 钱振, 等. 锂离子电池产热特性理论模型研究进展 [J]. 储能科学与技术, 2015, 4(6): 599-608.
- [97] Lou T T, Zhang W G, Guo H Y, et al. The Internal Resistance Characteristics of Lithium-Ion Battery Based on HPPC Method [J]. Advanced Materials Research, 2012, 455-456: 246-251.
- [98] Rao Z, Wang S. A review of power battery thermal energy management [J]. Renewable & Sustainable Energy Reviews, 2011, 15(9): 4554-4571.
- [99] Azizi Y, Sadrameli S M. Thermal management of a LiFePO_4 battery pack at high temperature environment using a composite of phase change materials and aluminum wire mesh plates [J]. Energy Conversion and Management, 2016, 128: 294-302.
- [100] Wu W, Yang X, Zhang G, et al. An experimental study of thermal management system using copper mesh-enhanced composite phase change materials for power battery pack [J]. Energy, 2016, 113: 909-916.
- [101] Libeer W, Ramos F, Newton C, et al. Two-phase heat and mass transfer of phase change materials in thermal management systems [J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2016, 100: 215-223.

作者简介

一、基本情况

姓名：王文健 性别：男 民族：满 出生年月：1993-03 籍贯：内蒙古自治区敖汉旗
2011-09—2015-06 大连理工大学能源与动力学院 本科 能源与环境系统工程
2015-09—2018-06 中国矿业大学电气与动力工程学院 硕士 热能工程

二、学术论文

1. Wenjian Wang, Xuan Zhang, Chengyun Xin, Zhonghao Rao*. An experimental study on thermal management of lithium ion battery packs using an improved passive method [J]. Applied Thermal Engineering, 2018, 134: 163-170. (第一作者, JCR: 一区, IF: 3.444)
2. 王文健, 辛成运, 饶中浩*. 电池热管理用相变材料传热强化. 高等学校工程热物理第二十二届全国学术会议. 2016. 哈尔滨.
3. 王文健, 辛成运, 饶中浩*. 基于 PCM 的电池热管理研究进展. 第九届江苏工程热物理学会学术会议. 2015. 徐州.

三、获奖情况

1. 2017 年中国矿业大学二等学业奖学金;
2. 2016 年中国矿业大学二等学业奖学金;
3. 2016 年第二届“协鑫杯”大学生绿色能源科技创新大赛全国优秀奖;
4. 2015 年中国矿业大学一等学业奖学金。

四、研究项目

1. 相变材料/脉动热管在动力电池热管理系统中的耦合传热特性与机理研究. 国家自然科学基金资助项目 (No. 51406223), 参与人员;
2. 储能材料传热与流动特性的分子动力学模拟与实验研究. 2017 年学科前沿科研专项重点项目 (2017XKZD05), 参与人员.

学位论文原创性声明

本人郑重声明：所呈交的学位论文《基于复合相变材料的锂离子电池热管理系统传热强化研究》，是本人在导师指导下，在中国矿业大学攻读学位期间进行的研究工作所取得的成果。据我所知，除文中已经标明引用的内容外，本论文不包含任何其他个人或集体已经发表或撰写过的研究成果。对本文的研究做出贡献的个人和集体，均已在文中以明确方式标明。本人完全意识到本声明的法律结果由本人承担。

学位论文数据集

关键词*	密级*	中图分类号*	UDC	论文资助
传热强化；电池热管理；复合相变材料；电池产热特性；锂离子电池	公开	TK121	621	国家自然科学基金、学科前沿科研专项重点项目
学位授予单位名称*	学位授予单位代码*	学位类别*	学位级别*	
中国矿业大学	10290	工学	硕士	
论文题名*	并列题名*			论文语种*
基于复合相变材料的锂离子电池热管理系统传热强化研究	Investigation on the Heat Transfer Enhancement of Lithium Ion Battery Thermal Management System Based on Composite Phase Change Material			中文
作者姓名*	王文健	学号*	TS15130015A3	
培养单位名称*	培养单位代码*	培养单位地址	邮编	
中国矿业大学	10290	江苏省徐州市	221116	
学科专业*	研究方向*	学制*	学位授予年*	
热能工程	电池热管理	三年	2018	
论文提交日期*		2018年5月		
导师姓名*	辛成运	职称*	讲师	
评阅人	答辩委员会主席*	答辩委员会成员		
	饶中浩			
电子版论文提交格式 文本 () 图像 () 视频 () 音频 () 多媒体 () 其他 ()				
推荐格式: application/msword; application/pdf				
电子版论文出版(发布)者	电子版论文出版(发布)地	权限声明		
论文总页数*	50			
注: 共 33 项, 其中带*为必填数据, 共 22 项。				