

# 动力电池热管理用相变材料的研究进展

马先锋 邹得球\* 刘小诗 李乐园

(宁波大学海运学院, 宁波 315211)

**摘要** 动力电池的热性能是影响电池性能及安全性的重要因素,其热管理是国内外的研究热点。阐述了动力电池的产热机理,介绍了适用于动力电池冷却的相变材料(PCM)种类及特点,并从相变材料直接在动力电池热管理中的应用、定型相变材料在动力电池热管理中的应用和相变材料微胶囊在动力电池热管理中的应用 3 方面分析了相变材料在电池热管理系统中的应用效果。最后对基于相变材料的动力电池热管理系统存在的问题进行了分析,并对其发展趋势进行了展望。

**关键词** 热管理,相变材料,动力电池,强化换热

## Research progress on phase change material for power battery thermal management

Ma Xianfeng Zou Deqiu Liu Xiaoshi Li Leyuan

(Faculty of Maritime and Transportation, Ningbo University, Ningbo 315211)

**Abstract** Thermal performance of power battery has an important influence on its performance and safety, and battery thermal management is a research hotspot at home and abroad. The thermogenesis mechanism of power battery was expounded. Types and characteristics of phase change material (PCM) that were appropriate for power battery cooling were introduced. Based on phase change materials in the application of power battery thermal management directly, shape-stabilized phase change materials and microencapsulation of phase change materials in the application of the battery thermal management, the application effect of phase change materials in battery thermal management system were analyzed. Finally, the problems about power battery thermal management system based on phase change materials were analyzed, and prospected its tendency.

**Key words** thermal energy management, phase change material, power battery, heat transfer enhancement

作为电动汽车主要的储能元件,动力电池直接影响着电动汽车的整车性能<sup>[1]</sup>。当车辆在不同路况上行驶时电池组会以不同的倍率放电,进而以不同生热速率产生大量的热,从而导致电池组内部温度过高和温度分布不均匀,影响动力电池系统的安全性和可靠性。因此,动力电池选择合适的热管理系统非常重要<sup>[2]</sup>。为了使电池处于最佳的工作温度范围内,传统的方法是以空气或水为冷却介质进行散热,这些散热方式的系统复杂且占用的空间较大,并且只能解决电池组过热的问题,产生的热量不能回收,不利于能量的合理利用<sup>[3]</sup>。

### 1 动力电池的产热机理

动力电池产生的热量主要是由以下五部分组成:电化学反应热、极化热、欧姆内阻热、电解液分解热和固体电解质界面膜(SEI)分解热<sup>[4]</sup>。动力电池工作在不同的环境温度下,其产热机理也存在较大的差异。锂离子电池运行温度范围为一

20~60℃,在这种温度范围下,其热量主要来自电化学反应生热、极化内阻生热和欧姆内阻生热<sup>[5]</sup>;当发生热失控后,温度超过 130℃时,SEI 会分解,产生的热会加剧电池温升,进一步引发电解液分解并产生大量的热,如此恶性循环,最终导致电池自燃甚至爆炸;当电池过充时可能会使正极材料温度达到 200℃,这时电极和电解液发生反应,产生少量的热。另外在低温环境下,一般 10℃以下,电池的内阻也会增大,影响电池性能。因此电池热管理的研究目的是将电池温度控制在正常范围内。

### 2 适用于动力电池散热的相变材料

相变材料(PCM)是在相变过程中温度保持不变或变化范围很小,但能吸收或释放大量的热的功能材料。相变材料通常利用固态-液态转变,这一过程伴随着较高的相变潜热以及较小的温度和体积变化。在最近十几年的研究中,发现了很

基金项目:国家自然科学基金(51206083);浙江省自然科学基金(LY17E060001);浙江省公益性技术应用研究项目(2012C21063);浙江省教育厅科研计划项目(Y2011121006)

作者简介:马先锋(1992-),男,硕士,从事动力电池热管理研究。

联系人:邹得球(1981-),男,副教授,主要从事相变储热和动力电池热管理技术研究。

多种固态-液态转变的材料,如脂肪酸、水合盐、石蜡以及共晶有机和无机物<sup>[6]</sup>。由于无机相变材料有过冷、腐蚀性和热稳定性差等缺点不利于在电池热管理中应用。有机物相变材料的研究以石蜡为主。石蜡安全、无毒、成本低、化学性能稳定,在熔化的过程中体积变化很小,蒸汽压力低,并且相变温度覆盖范围广,适合用于动力电池的热管理。

### 3 相变材料在动力电池热管理中的应用

#### 3.1 相变材料直接在电池热管理中的应用

自 1994 年 Rafalovich 等<sup>[7]</sup>利用相变材料在熔化吸热的过程中依然保持恒温状态的特性为铅酸电池进行热管理后,相变材料在电池热管理中应用的研究越来越多。2000 年以后这种热管理方法逐渐应用在锂动力电池的热管理中<sup>[8]</sup>。

虽然相变材料的潜热值大,但有很多研究表明相变材料过量后控温效果并不显著,如 Javani 等<sup>[9]</sup>在电池上包裹不同厚度的相变材料进行放电实验,发现当相变材料的厚度大于 6mm 后降温效果不再明显,这是由于相变材料导热系数低,靠近电池的相变材料区域会发生较明显的热量积聚所致。

也有一些学者通过提高相变材料本身的导热系数来减少热量在相变材料中的积聚,其中添加高导热性物质是提高相变材料导热系数的重要手段,如张国庆等<sup>[10]</sup>通过向石蜡中加入石墨来提高相变材料的导热率,发现当石蜡和石墨的质量比为 4:1 时,导热系数是纯石蜡的 36.5 倍。这种控温效果主要是由于石墨本身具有高导热性,并且石墨片层互相结合形成换热网络使热量可以快速的在相变材料中传导。提高相变材料导热性能的另一方法就是加入高导热性的骨架制成复合相变材料,如泡沫金属,这种复合相变材料具有性质稳定、导热系数大的特点<sup>[11]</sup>。有关研究表明,由于金属骨架分布均匀,形成均匀的传热网络,热量可以快速且均匀的在相变材料中传导,因此利用基于金属骨架的复合相变材料与添加纳米颗粒的复合相变材料的电池热管理系统相比,电池组的温度均匀性更好<sup>[12]</sup>。

#### 3.2 定型相变材料在电池热管理中的应用

定型相变材料通常是指在发生相变的过程中保持原有形态不变的一类相变材料。在动力电池的热管理应用中,定型相变材料多用膨胀石墨作为吸附材料,通过物理吸附防止相变后的液态相变材料泄露,如 Mills 等<sup>[13]</sup>利用膨胀石墨制备出定型相变材料,并把这种材料用于电池热管理,发现定型相变材料可以有效抑制电池温升。李钊等<sup>[14]</sup>的研究发现定型相变材料的相变潜热和导热系数都会对电池温度产生影响。刘巨臻等<sup>[15]</sup>通过观察微观结构发现在石蜡与膨胀石墨共混吸附后,由于膨胀石墨的片层结构互相交错,可以将石蜡围绕在孔隙中。即使在石蜡相变后,仍能将石蜡封锁在石墨片层之间,使膨胀石墨/相变复合材料保持原来的形貌而不发生泄露。研究结果显示,经该复合材料冷却的电池模块比空气冷却电池模块的最高温度低 6.65℃,电池不同部位间的最大温差比空气冷却法低 10.59℃。Lv 等<sup>[16]</sup>对定型相变材料的强化定型做了相关研究,用低密度聚乙烯来强化定型,结果显示在温

度达到 50℃ 时,基于膨胀石墨的复合相变材料和基于聚乙烯/膨胀石墨的复合相变材料分别泄漏了 8.5% 和 1%,说明低密度聚乙烯有利于相变材料的定型。这种材料可以使电池在高倍率放电条件下,最高温度和最大温差保持在 50℃ 和 5℃ 以下。

定型相变材料中的添加物会对其热物理性能产生影响,尤其是相变潜热,所以确定相变材料和添加物的比例非常重要。Jiang 等<sup>[17]</sup>通过仿真发现当膨胀石墨质量为 16%~20% 时,可以把电池温度控制在 44℃ 以下,同时石蜡泄漏量较少。

膨胀石墨成本较低,制备较为简单,经膨胀石墨吸附而制得的定型相变材料不仅导热性能得到强化,而且能防止相变材料泄露。此外,其稳定性好和使用寿命长等优点也得到验证<sup>[18]</sup>。基于以上优点,以膨胀石墨为吸附材料的定型相变材料具有很好的商业应用前景。

#### 3.3 相变微胶囊在动力电池热管理中的应用

相变材料的微胶囊化是将相变材料用有机或无机材料包覆起来,使相变材料不受外界环境影响,形成粒径在 1~1000μm 范围内的微胶囊<sup>[19]</sup>。饶中浩<sup>[20]</sup>对相变微胶囊的形成机制和影响因素做过详细研究,结果发现,导热粒子的大小,壁材的软硬和外壳的厚度都会对相变微胶囊的质量产生影响。Sari 等<sup>[21]</sup>以甲基丙烯酸甲酯为壁材,正十九烷为芯材制备出了一种适用于电池热管理的相变微胶囊。黄际伟<sup>[22]</sup>以石蜡为芯材,密胺树脂为壁材,采用原位聚合法制备出相变微胶囊材料,并发现在高温环境下,电池组以 3C 放电,采用相变微胶囊冷却的电池组内部温度和温差较自然冷却分别降低了 9.7℃ 和 4.0℃。

将相变微胶囊分散在流体中可以形成相变微胶囊悬浮液,这种悬浮液具有流动性,散热效率更高。研究表明用石蜡作为相变材料制备出的相变微胶囊悬浮液可以用于电池热管理系统,通过相变微胶囊悬浮液的潜热可以使汽车动力电池抵抗冰冻和过热的环境<sup>[23]</sup>。Zhang 等<sup>[24]</sup>设计了一种基于相变微胶囊悬浮液的循环冷却/加热系统,该系统采用了两种悬浮液,在冷却系统中采用相变温度为 28℃ 的十八烷,在加热系统中则采用相变温度为 9.9℃ 的十五烷。当冷却时,十八烷发生固-液相变吸收电池箱内的热量,并通过相变微胶囊悬浮液的循环,将热量释放到驾驶室;而加热时,十五烷发生固-液相变吸收驾驶室的温度,通过循环到达电池箱,并在电池箱中完成液-固相变把热量释放到电池箱内为电池加热,并在专利<sup>[25]</sup>中也有类似描述。

相变微胶囊虽然比表面积大、换热效率高、对相变材料具有封装作用等优点,但是由于其稳定性和制备效率还需进一步提高,尤其是相变微胶囊悬浮液,目前还不能实现工业化大规模制备。

## 4 结论

虽然相变材料具有相变潜热值大、过冷现象不明显和相变温度覆盖面较广等优点,但也存在相变材料导热系数小、封装困难和不能循环流动等缺点。因此,要将相变材料在动力

电池中的热管理推向产业化,以下几方面仍需要进一步研究:

(1)强化传热。通过添加纳米粒子、泡沫金属、膨胀石墨等方法来提高传热系数,但采用该方法增加了整个散热系统的成本和重量。如何强化相变材料的传热仍值得深入研究。

(2)轻量化。如何通过合理设计,减少相变材料的用量,满足动力电池系统轻量化要求,需要进一步探究。

(3)封装。由于添加物会对相变材料的热物理性能和稳定性产生影响,进而影响电池散热效果。确定相变材料和添加物的最佳比例将是下一步的研究重点。

(4)热量的储存与传递。相变材料不能快速将热量传递至外界环境,而相变微胶囊悬浮液可以实现主动式热管理,能将系统中的热量快速运输到外界环境中。利用相变微胶囊促进散热的研究还相对较少,其适用性及应用形式还需要深入研究。

### 参考文献

- [1] 靳鹏超,王世学.一种使用相变材料的新型电动汽车电池热管理系统[J].化工进展,2014,33(10):2608-2612.
- [2] 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.
- [3] 刘伶,张宏庆,关昶.相变材料在动力电池热管理系统中的应用进展[J].硅酸盐通报,2016,35(1):150-153.
- [4] 王峰,李茂德.电池热效应分析[J].电源技术,2010,34(3):288-291.
- [5] 张志杰,李茂德.锂离子动力电池温升特性的研究[J].汽车工程,2010,32(4):320-323.
- [6] Sharma A, Tyagi V V, Chen CR, et al. Review on thermal energy storage with phase change materials and applications[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2009, 13(2): 318-345.
- [7] Rafalovich A, Longardner W, Keller G, et al. Thermal management of electric vehicle's batteries using phase change materials [C]//Winter Annual Meeting of the American Society of Mechanical Engineers. Chicago, IL, USA; American Society of Mechanical Engineers, 1994: 1-4.
- [8] Al Hallaj, Selman J R. A novel thermal management system for electric vehicle batteries using phase change material[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2000, 32(1): 3231-3236.
- [9] Javani N, Dincer I, Naterer G F, et al. Heat transfer and thermal management with PCMs in a Li-ion battery cell for electric vehicles[J]. International Journal of Heat & Mass Transfer, 2014, 72(5): 690-703.
- [10] 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.
- [11] Khateeb S A, Farid M M, Selman J R, et al. Design and simulation of a lithium-ion battery with a phase change material thermal management system for an electric scooter[J]. Journal of Power Sources, 2004, 128(2): 292-307.
- [12] Karimi G, Azizi M, Babapoor A. Experimental study of a cylindrical lithium ion battery thermal management using phase change material composites [J]. Journal of Energy Storage, 2016, 127: 1-7.
- [13] Mills A, Farid M, Selman J R, et al. Thermal conductivity enhancement of phase change materials using a graphite matrix [J]. Applied Thermal Engineering, 2006, 26 (14/15): 1652-1661.
- [14] 李钊,许思传,常国峰,等.复合相变材料用于电池包热管理散热性能分析[J].电源技术,2015,39(2):257-259.
- [15] 刘臣臻,张国庆,王子缘,等.膨胀石墨/石蜡复合材料的制备及其在动力电池热管理系统中的散热特性[J].新能源进展,2014(3):233-238.
- [16] Lv Y, Yang X, Li X, et al. Experimental study on a novel battery thermal management technology based on low density polyethylene-enhanced composite phase change materials coupled with low fins[J]. Applied Energy, 2016, 178: 376-382.
- [17] Jiang G, Huang J, Fu Y, et al. Thermal optimization of composite phase change material/expanded graphite for Li-ion battery thermal management [J]. Applied Thermal Engineering, 2016, 108: 1119-1125.
- [18] 胡小冬,高学农,李得伦,等.石蜡/膨胀石墨定形相变材料的性能[J].化工学报,2013,10(64):3832-3837.
- [19] 李晓燕,李月明,赵乔乔,等.相变微胶囊悬浮液的研究进展[J].材料导报 A:综述篇,2015,25(3):57-61.
- [20] 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.
- [21] Sari A, Alkan C, Bicer A, et al. Micro/nanoencapsulated *n*-nonadecane with poly(methyl methacrylate) shell for thermal energy storage[J]. Energy Conversion & Management, 2014, 86(10): 614-621.
- [22] 黄际伟.相变微胶囊的制备及其在锂离子电池组热管理系统中的应用[D].广州:广东工业大学,2014.
- [23] X. J. 王.用于汽车蓄电池的具有微囊封装的相变材料的液体冷却剂:CN 102856609B[P]. 2013-01-02.
- [24] Zhang Xiongwen, Kong Xin, Li Guojun, et al. Thermodynamic assessment of active cooling/heating methods for lithium-ion batteries of electric vehicles in extreme conditions[J]. Energy, 2014, 64: 1092-1101.
- [25] 张冗文.一种电动汽车动力电池的冷却与加热方法及装置:CN 102386459A[P]. 2012-03-21.

收稿日期:2017-02-28

欢迎登陆《化工新型材料》投稿系统 [www.hgxx.org](http://www.hgxx.org)