

Ni/MH 电池过充电热效应分析

李大贺, 杨凯*, 陈实, 吴锋

北京理工大学化工与环境学院, 环境科学与工程北京重点实验室, 北京 100081

* 联系人, E-mail: ykbit@bit.edu.cn

2008-04-24 收稿, 2008-07-17 接受

国家重点基础研究发展计划(编号: 2002CB211800)资助项目

摘要 利用微量热仪对 Ni/MH 电池过充电时的热效应进行了分析. 电池通过一个保护装置安装在一台以石英频率温度计为测温装置的微量热仪中. 实验测量了电池在不同荷电态(SOC)下以不同电流过充电时的热容量和发热量数据. 基于一系列简化假设建立热传导方程, 实验结果经过拟合得到了描述充电过程的发热速率曲线方程, 取代以往研究中发热速率的理论计算方法. 用曲线拟合得到的方程和热容量数据建立了二维热效应模型, 对过充电热效应进行了数值模拟, 计算结果与实验结果基本吻合. 模型显示电池内温度分布差异很大, 这归因于电池内部材料传热性能不佳. 电池的传热性能与电池材料如电极、隔膜和电解液等性质有关, 很难有较大改善, 所以, 在实际使用中应该尽量避免高倍率长时间充电, 以免对电池造成损害.

关键词

Ni/MH 电池
微量热仪
过充电
热效应

镍-金属氢化物(Ni/MH)电池以其高能量密度、高功率密度、安全、无污染等优点已经广泛应用于便携式工具、交通工具等方面^[1~3]. 由于电池内部的电化学反应和电流产生的焦耳热, 电池在使用时尤其是在过充电时会产生大量的热量^[2,3], 如果这些热量没有及时消散, 会导致电池温度升高. 在温度超过 50 时, 会导致电池充电效率降低, 电池的充放电性能和循环寿命都会下降^[3]. 因此, 对电池在充电和过充电过程中的热效应进行研究是十分必要的^[4,5]. 电池热效应模型对于分析温度对电池性能的影响以及电池热管理等研究是很有必要的, 现有模型大多采用计算流体力学和有限元方法^[6]. Bernadi 等人^[7]基于电池内部发热均衡的假设建立了电池系统能量平衡的理论. 此后 Chen 和 Evens^[8,9]建立了二维和三维热效应模型, 并提出了电池模型参数的一些计算方法. Shi 等人^[10]利用热效应模型研究了圆柱形 Ni/MH 电池快充过程的热效应行为. Harmel^[11]和 Ohms^[12]等人验证了不同电池结构的冷却效果, 研究显示电池开路电压、内阻以及电池功率等均受到电池温升的影响. 热效应模型需要确定一些如物理性质、发热速率以及环境条件等参数, 通过参数的变化即可以应用在不同

环境^[13]或不同电池如锂离子电池^[14~16]情况下. 但目前对于参数的确定以理论计算为主, 本文利用微量热仪测量了 Ni/MH 电池过充电时的发热量和发热速率等数据, 结合新的处理方法, 研究了 Ni/MH 电池以不同电流过充电时的热效应.

1 实验

实验采用实际容量 7.5 Ah 的 Ni/MH 电池, 电池通过一个保护装置安装在一台以石英频率温度计为测温装置的微量热仪中, 电池位于量热仪的内筒中, 实验装置如图 1 所示. 实验中先将电池的荷电态(state of charge, SOC)分别固定在 30%, 50%, 70%, 90% 和 100%, 然后分别以 1C, 3C, 5C 的电流将电池过充电至实际容量的 150%. 充电过程由 Arbin 充放电测试仪控制. 电池系统的热容量和充电过程中电池的发热量由微量热仪测量.

2 结果及分析

2.1 电池系统热容量测定

电池系统热容量测定参照 GB/T 213-2003《煤的发热量测定方法》进行测量计算校正. 整个过程由微量热仪软件控制自动完成. 电池以 1C, 3C, 5C 倍率

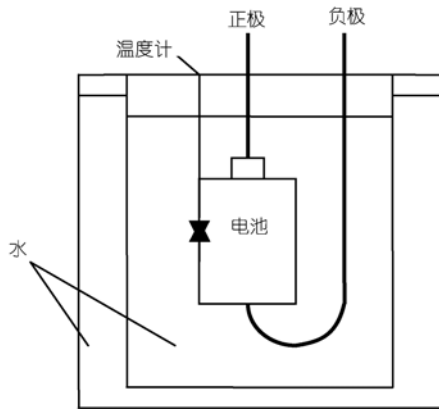


图1 实验装置示意图

充电实验中, 电池系统的热容量分别为 6800.04, 6806.07, 6835.89 J/K.

2.2 电池在不同 SOC 下以不同电流充电时的发热量测定

电池在充电过程中的发热量按公式(1)计算:

$$Q_{\text{电池}} = E(\Delta T + C), \quad (1)$$

其中 E 为电池系统的热容量; ΔT 为充电过程中的温升; C 为冷却校正值. ΔT 和 C 值由微量热仪直接测量得到.

按公式(1)计算得到电池在充电过程中的发热量, 如表 1 所示.

表 1 电池发热量数据(单位: J)

	1C	3C	5C
30%	18453.79	21565.12	25774.33
50%	17073.02	20924.19	25359.51
70%	16295.03	20419.39	23025.56
90%	16403.17	19407.37	22779.37
100%	16704.44	18413.98	21870.84

由表 1 数据可以看出: (1) 在相同的 SOC 下, 发热量随着充电电流增大而增大. 因为随着充电电流的增大, 电池极化增大, 焦耳热、极化热均随电流的增大而增大. (2) 在相同的充电电流下, 随着初始 SOC 的增加, 发热量显示出不同的规律. 在 1C 充电时, 由于充电效率较高, 电池在充电至 SOC 为 100%的过程中发热量较小, 因此不同 SOC 下充电时, 发热量几乎相同. 在 3C 和 5C 充电时, 由于充电效率有所降低, 所以在充电至 SOC 为 100%的过程中, 电池已经有较为明显的发热量, 因此不同初始 SOC 下充电时, 发热量是随着初始 SOC 降低而增加的.

2.3 电池充电过程中发热速率的计算

本文在计算电池充电过程中的发热速率时, 假定在温度采样间隔内, 温度随时间均匀变化, 并以此变化率 $\delta T / \delta t$ 近似计算这段时间间隔的发热速率, 可以用下式表示:

$$Q = E \cdot \frac{\delta T}{\delta t}, \quad (2)$$

同样方法应用于整个充电过程中, 由此得到发热速率的散点图如图 2~4 所示.

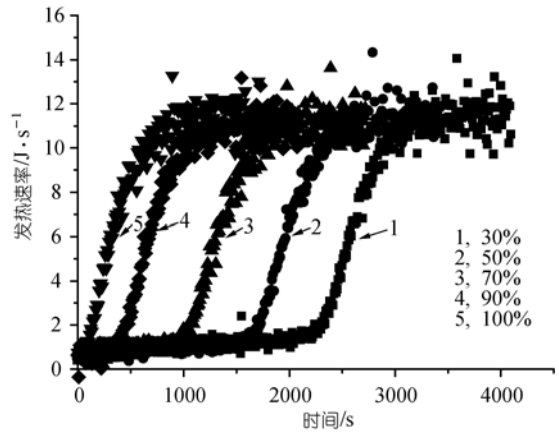


图2 1C 充电时电池发热速率曲线

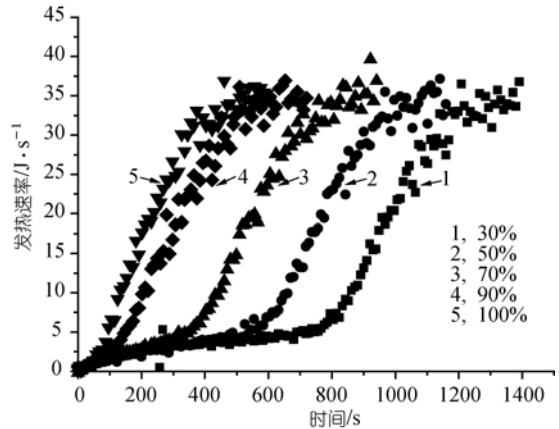


图3 3C 充电时电池发热速率曲线

从以上不同电流充电发热速率曲线图中可以看出, 共同的规律是曲线随 SOC 增大而向左移动, 因此只要拟合得到其中任意一条曲线的表达式就可以通过线性变换得到其他曲线的表达式. 以 SOC 为 30%时的充电发热速率曲线为研究对象, 其曲线的表达式可以通过曲线拟合得到, 其他曲线服从以下线

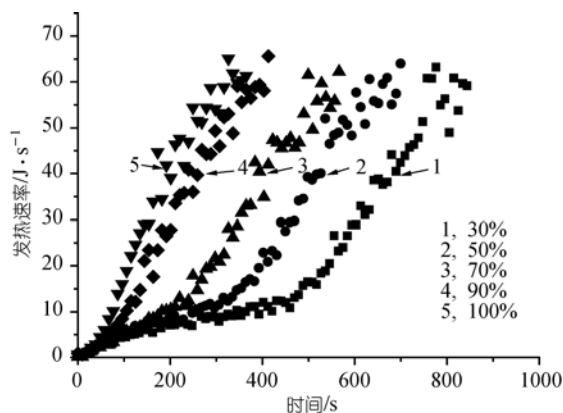


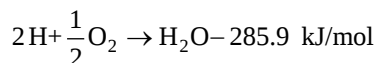
图 4 5C 充电时电池发热速率曲线

性变换:

$$t_{\text{SOC}} = t_{30\%} - \frac{3600}{\text{Rate}} \cdot (\text{SOC} - 30\%),$$

SOC = 50%, 70%, 90%, 100%; Rate = 1, 3, 5. (3)

SOC 为 30% 时的充电发热速率曲线可以分为两部分. (1) 正常充电阶段: 发热速率缓慢增加. 根据文献 [2, 3, 11], 这个阶段发的热量主要由反应热、焦耳热和极化热构成. 在某些情况下, 认为发热速率恒定也是可以的, 因为曲线斜率很小, 特别是 1C 充电时更是如此. (2) 过充阶段: 发热速率迅速增加, 副反应产生了大量的热 [3].



本文将 SOC 为 30% 时的充电发热速率曲线分成两段进行拟合, 曲线拟合分段见图 5~7.

1C 充电发热速率曲线中, 在正常充电阶段, 发热

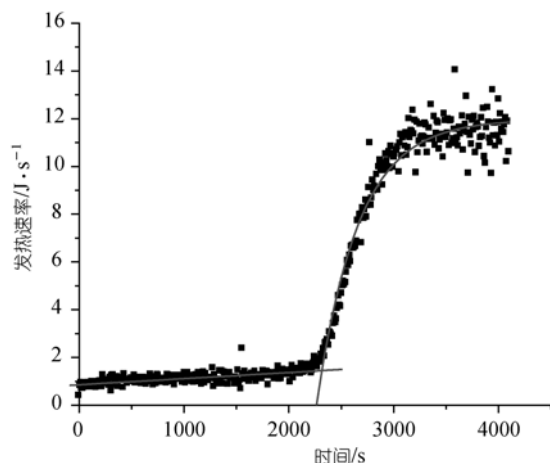


图 5 SOC 为 30% 时 1C 充电发热速率曲线

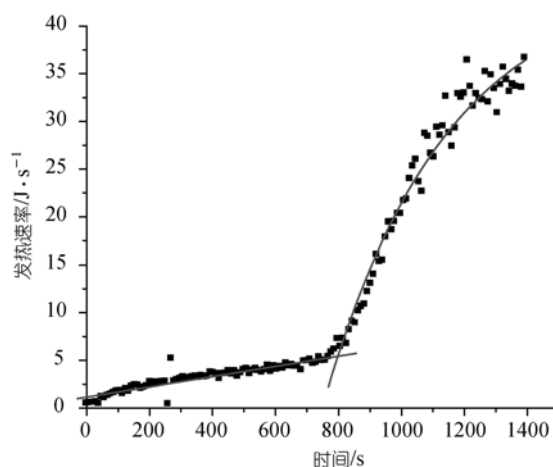


图 6 SOC 为 30% 时 3C 充电发热速率曲线

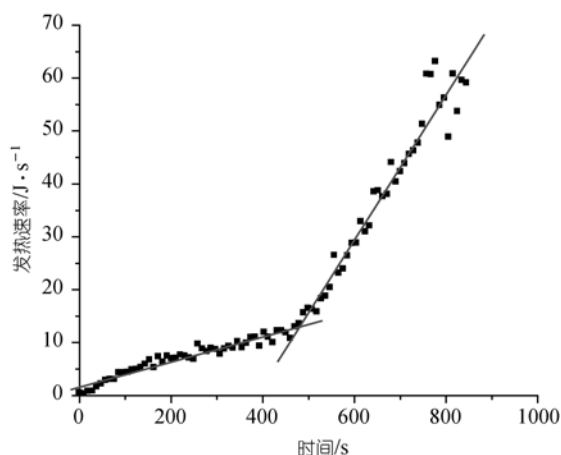


图 7 SOC 为 30% 时 5C 充电发热速率曲线

速率基本稳定在一个较小的水平, 直至过充开始, 发热速率显著增加, 末期有转入稳定的趋势.

3C 充电发热速率曲线与 1C 充电发热速率曲线基本相似, 但在正常充电阶段发热速率略有增大, 在充电末期发热速率的增长速度有所减小, 但仍没有转入稳定的趋势.

与 1C, 3C 充电实验相比, 5C 充电时, 在正常充电阶段发热速率明显大于 1C 和 3C 充电过程, 这是由于随着电流增大, 焦耳热和极化热也变得更加明显. 在充电末期, 发热速率的增长速度仍没有减小的趋势. 曲线拟合得到可以描述发热速率变化的表达式(单位: J/s)

$$Q = \begin{cases} 1\text{C} \\ 0.85305 + 0.000255t, & 0 \leq t \leq 2276, \\ 11.96532 - 3562.78406 \times 0.99749^t, & 2276 < t \leq 4320. \end{cases} \quad (4)$$

$$Q = \begin{cases} 1.6709 + 0.00535t, & 0 \leq t \leq 778, \\ 44.99286 - 307.50974 \times 0.99743^t, & 778 < t \leq 1440. \end{cases} \quad (5)$$

$$5C \quad Q = \begin{cases} 1.57461 + 0.02373t, & 0 \leq t \leq 480, \\ -52.91412 + 0.13719t, & 480 < t \leq 864. \end{cases} \quad (6)$$

2.4 电池充电热效应模型

假设电池为轴对称, 则可以建立二维热效应模型分析电池热效应. 建立输运方程如下:

$$MC_p \frac{\partial T}{\partial t} = V \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(k_r r \frac{\partial T}{\partial r} \right) + V \frac{\partial}{\partial z} \left(k_z \frac{\partial T}{\partial z} \right) + Q, \quad (7)$$

$$IC: \quad T(r, z, 0) = T_0, \quad (8)$$

$$BC: \quad \begin{aligned} -k_r \frac{\partial T}{\partial r} \Big|_{r=R} &= h(T|_{r=R} - T_\infty), \\ -k_z \frac{\partial T}{\partial z} \Big|_{z=0,H} &= h(T|_{z=0,H} - T_\infty), \end{aligned} \quad (9)$$

其中 M 是电池质量; C_p 是电池比热容; $k_r(k_z)$ 是电池沿 r 方向(z 方向)的导热系数; T_0 是实验开始电池的初始温度; Q 是电池发热速率, 由(4)、(5)和(6)式确定; h 为换热系数; T_∞ 是微量热仪内筒中的水温, 在充电过程中有所上升, 按照下式进行估计:

$$1C \quad T_\infty = 24.055 + 2.656 \times \frac{t}{4320}, \quad (10)$$

$$3C \quad T_\infty = 24.055 + 2.652 \times \frac{t}{1440}, \quad (11)$$

$$5C \quad T_\infty = 24.055 + 2.675 \times \frac{t}{864}. \quad (12)$$

根据牛顿冷却定律:

$$Q = h \cdot A \cdot \Delta T, \quad (13)$$

其中 A 是电池的表面积; ΔT 是电池外壁水的温度差. 实验中 ΔT 约为 3, 为了简化方程假设温度差为 3 并保持不变. 换热系数可以表示为

$$h = \frac{Q}{A \cdot \Delta T}, \quad (14)$$

模型参数的数值在表 2 中列出.

将 1C, 3C 和 5C 充电时的热效应模型进行求解, 结果见图 8~10.

由于电池内部材料传热系数较低, 因此在高倍率充电时热量不能很快扩散出来, 从而导致电池内外温差较大. 按照模型计算结果, 电池在 3C 和 5C 充电时内部最高温度分别达到 66.057 和 84.839, 高温将可能对电池材料造成损害从而影响电池性能. 1C 充电时

表 2 热效应模型参数和数值

参数	数值
热容量(C_p)/J·kg ⁻¹ · ⁻¹	301.206
r 方向的导热系数(k_r)/J·s ⁻¹ ·m ⁻¹ · ⁻¹	0.74 ^[10]
z 方向的导热系数(k_z)/J·s ⁻¹ ·m ⁻¹ · ⁻¹	0.85 ^[10]
表面积(A)/m ²	0.00769
初始温度(T_0)/	24.055
半径(R)/m	0.01609
高度(H)/m	0.0605
质量(M)/kg	0.18909
体积(V)/m ³	0.000049205

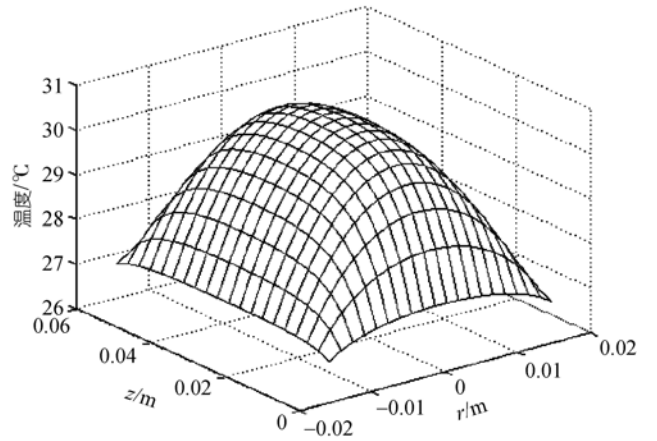


图 8 1C 充电实验模拟结果

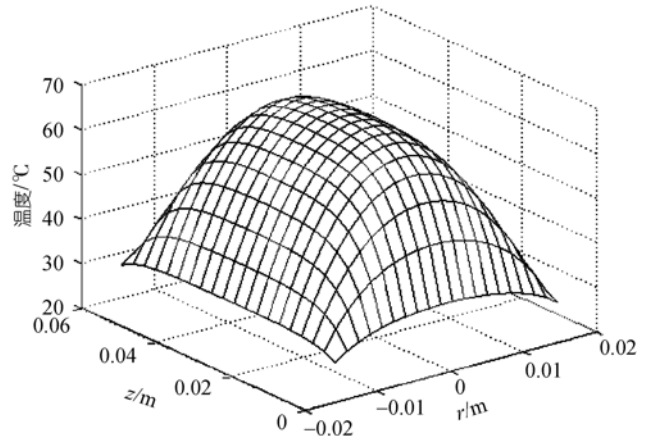


图 9 3C 充电实验模拟结果

内部最高温度为 30.551, 电池工作条件良好.

1C, 3C 和 5C 充电实验结束后电池外表面的实际温升为 2.656, 2.652 和 2.675, 模型计算结果为 2.655, 2.631 和 2.650. 其他 SOC 下充电结束时的温度数据

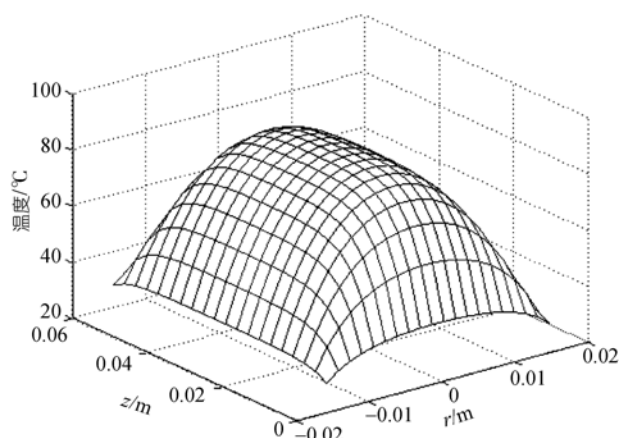


图 10 5C 充电实验模拟结果

表 3 计算与实验结果比较(单位:)

		30%	50%	70%	90%	100%
1C	实验	2.656	2.436	2.315	2.289	2.299
	计算	2.655	2.433	2.311	2.281	2.295
3C	实验	2.652	2.460	2.309	2.093	1.907
	计算	2.631	2.439	2.289	2.074	1.874
5C	实验	2.675	2.545	2.152	1.956	1.844
	计算	2.650	2.521	2.129	1.932	1.778

均可以通过线性变换, 利用所建立的模型得到. 表 3 为不同 SOC 下, 以不同电流充电时的实验值和模拟计算值的比较, 从表 3 可以看出模拟计算的结果与实验结果基本吻合.

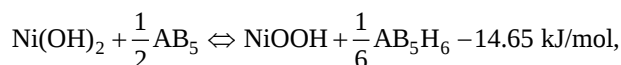
在充电过程中, 由于电池内部材料传热性能不佳而使温度分布很不一致. 电池的传热性能与电池材料如电极、隔膜和电解液等性质有关, 很难有较大改善. 所以, 在实际使用中应该尽量避免高倍率长时间充电, 以免对电池造成损害.

2.5 讨论

Sato 等人^[3]研究了镍氢电池的热效应, 认为在正常充电阶段电池产生的热量主要由反应热 Q_r , 极化热 Q_p , 副反应热 Q_s 和焦耳热 Q_j 4 部分组成. 所以电池的发热速率可以用下式计算:

$$Q = Q_r + Q_p + Q_s + Q_j. \quad (15)$$

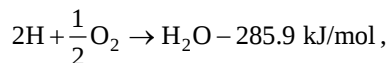
正常充电阶段镍氢电池反应为放热反应:



$$Q = Q_r + Q_p + Q_j = 14.65 \times 10^3 \cdot \frac{I}{F} + I^2(R - R_e) + I^2 R_e \\ = 0.152I + I^2 R, \quad (16)$$

式中 I 是电流, F 是法拉第常数, R 是电池总内阻, R_e 为电池纯电阻.

过充阶段发热速率迅速增加, 水的复合反应产生了大量的热.



$$Q = Q_s + Q_p + Q_j = 285.9 \times 10^3 \cdot \frac{I}{F} + I^2(R - R_e) + I^2 R_e \\ = 1.482I + I^2 R. \quad (17)$$

由此得到电池在充电阶段和过充电阶段的理论发热速率表达式如下(单位: J/s):

$$1\text{C} \quad Q = \begin{cases} 1.30875, & 0 \leq t \leq 2520, \\ 11.28375, & 2520 < t \leq 4320. \end{cases} \quad (18)$$

$$3\text{C} \quad Q = \begin{cases} 4.93875, & 0 \leq t \leq 840, \\ 34.86375, & 840 < t \leq 1440. \end{cases} \quad (19)$$

$$5\text{C} \quad Q = \begin{cases} 9.91875, & 0 \leq t \leq 504, \\ 59.79375, & 504 < t \leq 864. \end{cases} \quad (20)$$

将 1C, 3C 和 5C 充电时的理论模型进行求解, 结果见图 11. 理论模型的结果显示 1C, 3C 和 5C 倍率充电结束时电池内部的温度分布异常, 明显不符合常识, 电池外壁温度也与实验结果存在误差. 对于理论模型和实验模型, 比较两者的表达式可以发现差异主要在于对过充电阶段的描述. 文献^[3]的实验表明, 在正常充电阶段, 随着充电进行电池总内阻略有上升, 发热速率可以认为是恒定的. 但对于过充电阶段, 实验显示过充电阶段的发热速率是一个迅速上升的过程, 理论计算则必须考虑到过充电阶段总内阻的变化. 模型也显示在正常充电阶段, 理论计算误差不十分严重. 以 1C 充电为例, 在充电时间 900 和 1900 s 时的理论模型与实验模型结果比较见图 12 和 13, 计算结果相似.

所以如果对模型精度要求不十分严格, 在正常工作条件下且不是很长的时间间隔内可以认为发热速率恒定, 采用理论计算建立模型.

3 结论

本文利用微量热仪对 Ni/MH 电池在不同 SOC 下以不同电流充电时的热效应进行测量, 并利用二维热效应模型对实验结果进行了数值模拟, 得到以下结论:

(1) 在相同的 SOC 下, 发热量随着充电电流的增大而增大; 在相同的充电电流下, 随着初始 SOC 的增加, 发热量显示出不同的规律.

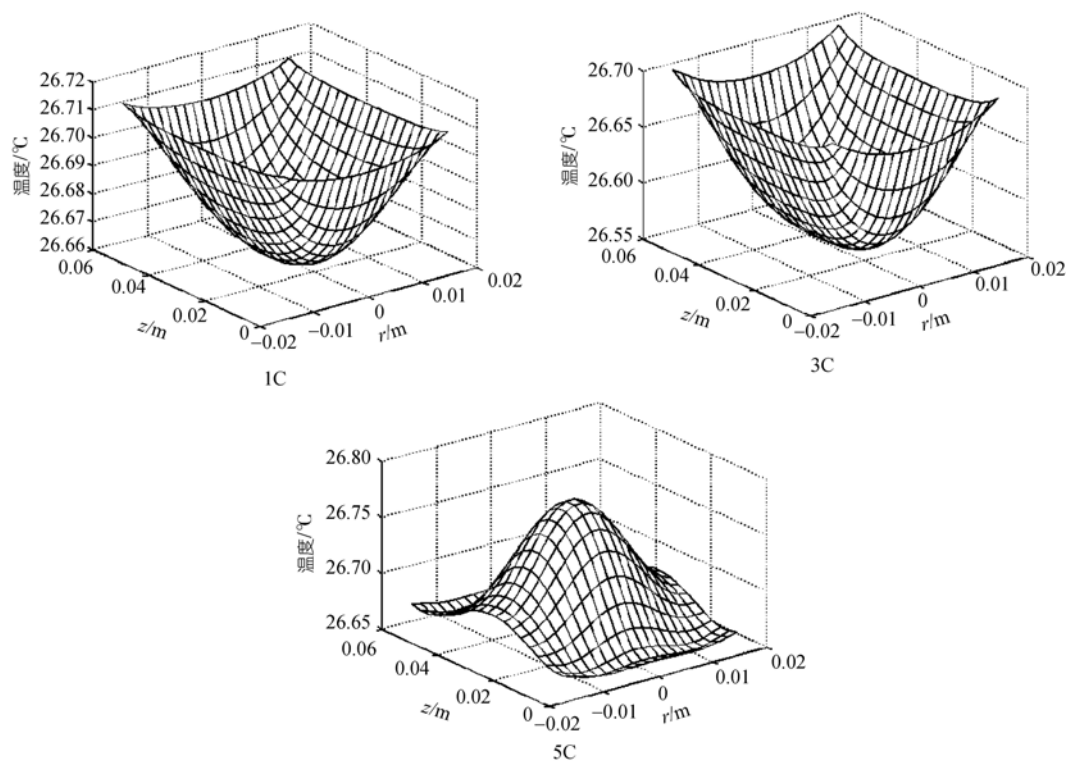


图 11 理论模型结果

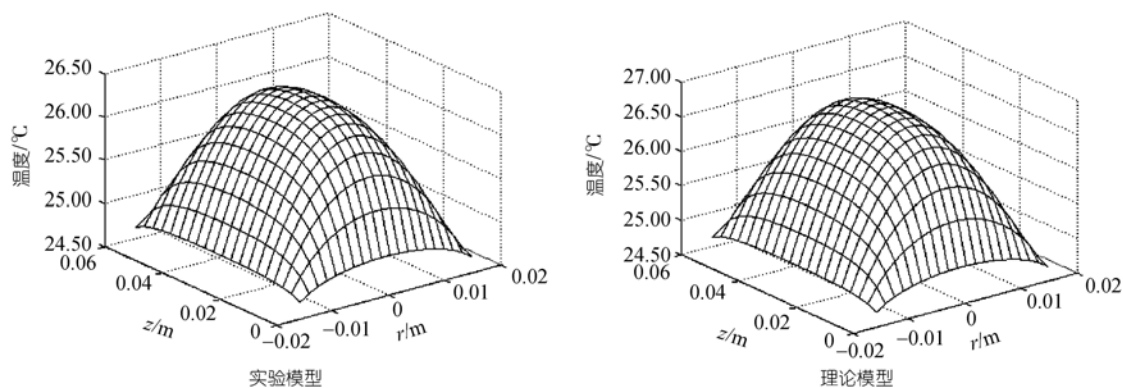


图 12 900 s 时计算结果比较

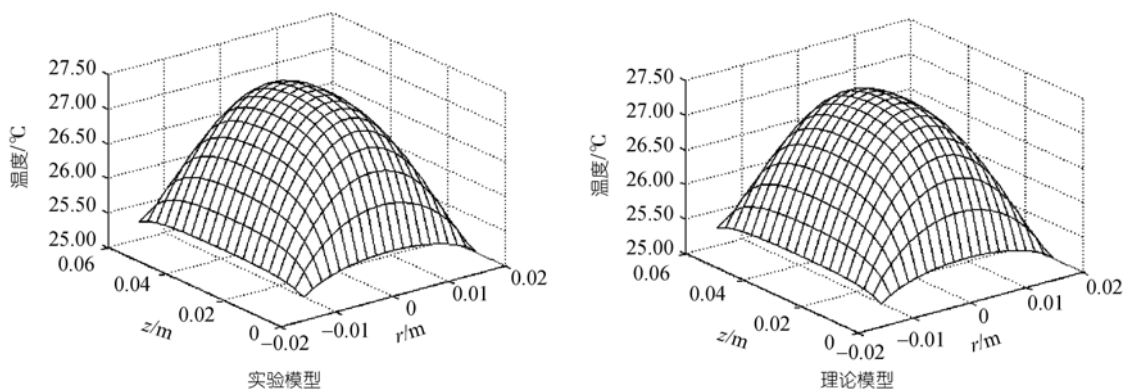


图 13 1900 s 时计算结果比较

(2) 利用热效应模型拟合得到的计算结果与实验结果基本吻合, 模型可以用来描述电池充电过程的热效应行为。

(3) 电池在过充情况下会产生大量的热, 从而造成电池内部温度急剧上升, 因此在实际应用中应尽量避免高倍率长时间充电。

参考文献

- 1 Pesaran A A. Battery thermal models for hybrid vehicle simulations. *J Power Sources*, 2002, 110(2): 377—382[[doi](#)]
- 2 Wu M S, Wang Y Y, Wan C C. Thermal behaviour of nickel/metal hydride batteries during charge and discharge. *J Power Sources*, 1998, 74(2): 202—210[[doi](#)]
- 3 Sato N, Yagi K. Thermal behavior analysis of nickel metal hydride batteries for electric vehicles. *JSAE Rev*, 2000, 21(2): 205—211[[doi](#)]
- 4 娄豫皖, 楼英莺, 王文, 等. 混合动力车用 D 型 MH/Ni 电池充电时热行为的研究. *化学世界*, 2006(12): 707—711
- 5 楼英莺, 王文, 娄豫皖, 等. 镍氢电池充放电传热过程模拟. *上海交通大学学报*, 2007, 41(3): 457—460
- 6 Liaw B Y, Bethune K P, Yang X G. Advanced integrated battery testing and simulation. *J Power Sources*, 2002, 110(2): 330—340[[doi](#)]
- 7 Bernadi D, Pawlikowski E, Newman J. A general energy balance for battery systems. *J Electrochem Soc*, 1985, 132 (1): 5—12[[doi](#)]
- 8 Chen Y F, Evans J. Thermal analysis of lithium polymer electrolyte batteries by a two dimensional model-thermal behavior and design optimization. *Electrochim Acta*, 1994, 39(4): 517—526[[doi](#)]
- 9 Chen Y F, Evans J. Three-dimensional thermal modeling of lithium-polymer batteries under galvanostatic discharge and dynamic power profile. *J Electrochem Soc*, 1994, 141(11): 2947—2955[[doi](#)]
- 10 Shi J Z, Wu F, Chen S, et al. Thermal analysis of rapid charging nickel/metal hydride batteries. *J Power Sources*, 2006, 157(1): 592—599[[doi](#)]
- 11 Harmel J, Ohms D, Guth U, et al. Investigation of the heat balance of bipolar Ni/MH-batteries. *J Power Sources*, 2006, 155(1): 88—93[[doi](#)]
- 12 Ohms D, Kohlhasse M, Benczúr-Ürmösy G, et al. High performance nickel-metal hydride battery in bipolar stack design. *J Power Sources*, 2002, 105(2): 120—126[[doi](#)]
- 13 Wu M S, Hung Y H, Wang Y Y, et al. Heat dissipation behavior of the nickel/metal hydride battery. *J Electrochem Soc*, 2000, 147(3): 930—935[[doi](#)]
- 14 Saito Y. Thermal behaviors of lithium-ion batteries during high-rate pulse cycling. *J Power Sources*, 2005, 146(1-2): 770—774[[doi](#)]
- 15 Onda K, Ohshima T, Nakayama M, et al. Thermal behavior of small lithium-ion battery during rapid charge and discharge cycles. *J Power Sources*, 2006, 158(1): 535—542[[doi](#)]
- 16 Kim G H, Pesaran A A, Spotnitz R. A three-dimensional thermal abuse model for lithium-ion cells. *J Power Sources*, 2007, 170(2): 476—489[[doi](#)]