(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 115828541 A
(43)申请公布日 2023.03.21

(21)申请号 202211438948.6

(22)申请日 2022.11.17

(71)申请人 北京理工大学
地址 100081 北京市海淀区中关村南大街5号

(72)发明人 柴志雄 李军求 刘子鸣 刘正楠

(74)专利代理机构 北京市诚辉律师事务所 11430
专利代理师 岳东升

(51)Int.Cl.
G06F 30/20(2020.01)
G01R 31/36(2020.01)
G01R 31/367(2019.01)
G06F 17/10(2006.01)
H01M 10/42(2006.01)

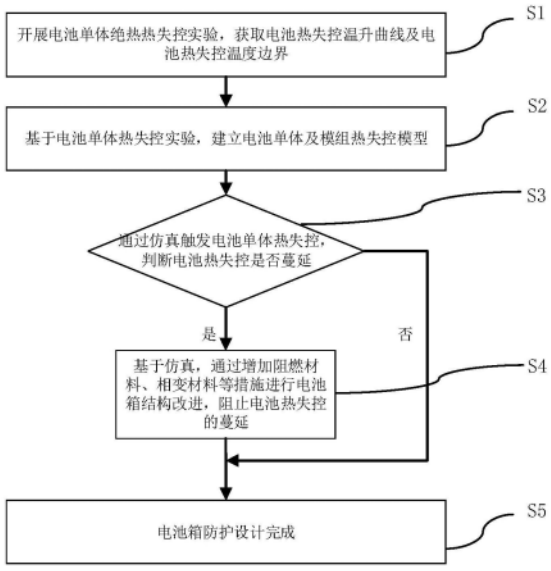
权利要求书2页 说明书6页 附图3页

(54)发明名称

一种基于热失控蔓延仿真的锂离子电池防护设计方法

(57)摘要

本发明提供了一种基于热失控蔓延仿真的锂离子电池防护设计方法,通过所提出的检测、建模与仿真过程对热失控防护设计实现了改进,能够有效避免电池热失控的蔓延,保护电池系统、车辆甚至人身安全。方法中以仿真结果作为热失控防护设计的参考依据,相比较依赖于实验的现有技术大大减少了人力与物力的消耗,明显提高了效率,同时也最大程度的避免了实验过程中的危险。该方法从单体热失控建模起,最终扩展到电池的防护设计,方法的泛用性广,对于不同类型的单车单体及成组形式都能较好地适用。



CN 115828541 A

1.一种基于热失控蔓延仿真的锂离子电池防护设计方法,其特征在于:具体包括以下步骤:

S1、对电池单体开展绝热热失控试验,获取电池单体在热失控状态下的温升曲线及热失控临界温度数据;

S2、基于步骤S1所获取的温升曲线,建立包含电池传热与热失控产热两方面因素的电池单体热失控模型,再根据电池单体组成的电池组几何结构,建立电池组热蔓延模型;

S3、在仿真环境中触发至少一个电池单体发生内短路及热失控,根据步骤S2建立的电池组热蔓延模型模拟电池组内产热情况,并基于步骤S1中采集的热失控临界温度数据判断热失控是否在电池组中蔓延;如果判断为是,转到步骤S4,如果判断为否则方法流程结束;

S4、对电池组的电池箱热防护结构进行改进并重复执行S3的仿真,直到所述至少一个电池单体的热失控在电池组中不再蔓延时,该方法流程结束。

2.如权利要求1所述的方法,其特征在于:步骤S1中绝热热失控试验具体利用绝热加速量热仪,对电池单体绝热失控整个过程中的产热量、产热速率进行精确策略,得到此过程中电池单体的温升—时间曲线;所述热失控临界温度具体采用电池单体触发热失控温度与电池泄压阀打开温度两者中较低的温度;对相同电池单体的不同SOC下重复开展所述绝热热失控试验,以得到多组所述温升—时间曲线。

3.如权利要求1所述的方法,其特征在于:步骤S2中建立包含电池传热与热失控产热两方面因素的电池单体热失控模型,具体包括:

1)三维的热传导方程:

$$\rho c_p \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x}\left(k_x \frac{\partial T}{\partial x}\right) + \frac{\partial}{\partial y}\left(k_y \frac{\partial T}{\partial y}\right) + \frac{\partial}{\partial z}\left(k_z \frac{\partial T}{\partial z}\right) + Q_t$$

式中,ρ为电池密度,C_p为电池恒压热容,k为导热系数,Q_t为额外热量输入;

2)电池与外界对流方程,服从牛顿冷却定律:

$Q=Ah(T_s-T_\infty)$

式中,A(m^2)为对流换热面积,h(W/(m^2·K)为对流换热系数,T_s为固体表面的温度,T_∞为远离固体表面的流体的温度;

3)定边界表面上与流体的对流换热系数及周围的温度方程:

t>0时,$-\lambda\left(\frac{\partial T}{\partial n}\right)_s = h\left(T_s - T_\infty\right)$

式中,t为时间变量,λ为导热系数,n代表方向;

4)由SEI膜分解反应、负极与溶剂的反应、正极与溶剂的反应以及电解液分解反应四种副反应所引入的生热率总和:

$Q_{chem}=Q_{sei}+Q_{ne}+Q_{pe}+Q_e$

式中,Q_{sei}、Q_{ne}、Q_{pe}及Q_e分别对应上述四种副反应的单位体积生热率,单位为W/m^{-3};

各副反应的放热速率具体利用Arrhenius公式进行描述:

$$\begin{cases} \dfrac{\mathrm{d}c}{\mathrm{d}t} = -A\exp\left(-\dfrac{E_a}{\mathrm{R}T}\right)c^m \\ Q = -HW\dfrac{\mathrm{d}c}{\mathrm{d}t} \end{cases}$$

式中，T为电池温度，单位为K；c为无量纲量，表示不同组分中相关材料的含量；A、E_a及上标m分别代表相应反应的频率因子、反应活化能以及c的反应级数；H表示该反应的单位重量放热，单位为J/kg；W为单位体积含碳量，单位为kg/m^3；R为理想气体常数，R＝8.314J·mol^{-1}·K^{-1}；对于不同材料对应的公式设置不同的修正项。

4.如权利要求1所述的方法，其特征在于：步骤S3中电池单体的内短路及热失控，选择先对电池单体建立等效电路模型，再在仿真环境下对等效电路模型设置等效短路电阻旁路的方式触发；或选择仿真环境下电池单体包括受挤压、过充等不同方式与组合的触发条件。

5.如权利要求1所述的方法，其特征在于：步骤S4中对电池组的电池箱热防护结构进行改进具体包括根据电池组热蔓延模型的模拟结果，在电池箱中的相应位置增设阻燃材料或相变材料，以及调整已有阻燃材料或相变材料的厚度、面积及位置。

一种基于热失控蔓延仿真的锂离子电池防护设计方法

技术领域

[0001] 本发明属于锂离子电池热防护设计技术领域，具体涉及一种基于热失控蔓延仿真的锂离子电池防护设计方法。

背景技术

[0002] 锂离子电池由于其高能量密度、高工作电压、循环寿命长等特性，目前在电动车辆中被较为广泛地使用。然而，多发的电池系统热失控事故对于新能源车辆的使用造成了严重的安全隐患。锂离子电池系统由于高能量密度的需求，一旦发生热失控，电池中蕴含的大量化学能在短时间内大量转换为热能，会导致整个系统温度急剧上升。而在电动汽车的电池系统中，电池普遍采用成组应用的形式，因此个别电池的热失控很容易波及附近的其他电池，最终引起整个系统的崩溃，甚至会引发严重安全问题。现有对电池热失控的防护设计主要在大量实验的基础上展开，人力物力成本极高，考虑到不同电池系统的排布方式，也需要持续补充实验数据，同时实验中的危险性尚无法避免。因此，有必要提供一种过程相对简化、适用范围广且安全性高的锂离子电池防护设计方式。

发明内容

[0003] 有鉴于此，针对上述本领域中存在的技术问题，本发明提供了一种基于热失控蔓延仿真的锂离子电池防护设计方法，具体包括以下步骤：

[0004] S1、对电池单体开展绝热热失控试验，获取电池单体在热失控状态下的温升曲线及热失控临界温度数据；

[0005] S2、基于步骤S1所获取的温升曲线，建立包含电池传热与热失控产热两方面因素的电池单体热失控模型，再根据电池单体组成的电池组几何结构，建立电池组热蔓延模型；

[0006] S3、在仿真环境中触发至少一个电池单体发生内短路及热失控，根据步骤S2建立的电池组热蔓延模型模拟电池组内产热情况，并基于步骤S1中采集的热失控临界温度数据判断热失控是否在电池组中蔓延；如果判断为是，转到步骤S4，如果判断为否则方法流程结束；

[0007] S4、对电池组的电池箱热防护结构进行改进并重复执行S3的仿真，直到所述至少一个电池单体的热失控在电池组中不再蔓延时，该方法流程结束。

[0008] 进一步地，步骤S1中绝热热失控试验具体利用绝热加速量热仪，对电池单体绝热失控整个过程中的产热量、产热速率进行精确策略，得到此过程中电池单体的温升—时间曲线；所述热失控临界温度具体采用电池单体触发热失控温度与电池泄压阀打开温度两者中较低的温度；对相同电池单体的不同SOC下重复开展所述绝热热失控试验，以得到多组所述温升—时间曲线。

[0009] 进一步地，步骤S2中建立包含电池传热与热失控产热两方面因素的电池单体热失控模型，具体包括：

[0010] 1)三维的热传导方程：

[0011] $$\rho c_p \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x}\left(k_x \frac{\partial T}{\partial x}\right) + \frac{\partial}{\partial y}\left(k_y \frac{\partial T}{\partial y}\right) + \frac{\partial}{\partial z}\left(k_z \frac{\partial T}{\partial z}\right) + Q_t$$

[0012] 式中，ρ为电池密度，C_p为电池恒压热容，k为导热系数，Q_t为额外热量输入；

[0013] 2)电池与外界对流方程，服从牛顿冷却定律：

[0014] $Q = Ah(T_s - T_\infty)$

[0015] 式中，A(m^2)为对流换热面积，h(W/(m^2·K)为对流换热系数，T_s为固体表面的温度，T_∞为远离固体表面的流体的温度；

[0016] 3)定边界表面上与流体的对流换热系数及周围的温度方程：

[0017] t＞0时，$$-\lambda\left(\frac{\partial T}{\partial n}\right)_s = h\left(T_s - T_\infty\right)$$

[0018] 式中，t为时间，λ为导热系数，n代表方向；

[0019] 4)由SEI膜分解反应、负极与溶剂的反应、正极与溶剂的反应以及电解液分解反应四种副反应所引入的生热率总和：

[0020] $Q_{chem} = Q_{sei} + Q_{ne} + Q_{pe} + Q_e$

[0021] 式中，Q_{sei}、Q_{ne}、Q_{pe}及Q_e分别对应上述四种副反应的单位体积生热率，单位为W/m^{-3}；

[0022] 各副反应的放热速率具体利用Arrhenius公式进行描述：

[0023] $$\begin{cases} \dfrac{\mathrm{d}c}{\mathrm{d}t} = -A\exp\left(-\dfrac{E_a}{RT}\right)c^m \\ Q = -HW\dfrac{\mathrm{d}c}{\mathrm{d}t} \end{cases}$$

[0024] 式中，T为电池温度，单位为K；c为无量纲量，表示不同组分中相关材料的含量；A、E_a及上标m分别代表相应反应的频率因子、反应活化能以及c的反应级数；H表示该反应的单位重量放热，单位为J/kg；W为单位体积含碳量，单位为kg/m^3；R为理想气体常数，R＝8.314J·mol^{-1}·K^{-1}；对于不同材料对应的公式设置不同的修正项。

[0025] 进一步地，步骤S3中电池单体的内短路及热失控，选择先对电池单体建立等效电路模型，再在仿真环境下对等效电路模型设置等效短路电阻旁路的方式触发；或选择仿真环境下电池单体包括受挤压、过充等不同方式与组合的触发条件。

[0026] 进一步地，步骤S4中对电池组的电池箱热防护结构进行改进具体包括根据电池组热蔓延模型的模拟结果，在电池箱中的相应位置增设阻燃材料或相变材料，以及调整已有阻燃材料或相变材料的厚度、面积及位置。

[0027] 上述本发明所提供的基于热失控蔓延仿真的锂离子电池防护设计方法，通过所提出的检测、建模与仿真过程对热失控防护设计实现了改进，能够有效避免电池热失控的蔓延，保护电池系统、车辆甚至人身安全。方法中以仿真结果作为热失控防护设计的参考依据，相比较依赖于实验的现有技术大大减少了人力与物力的消耗，明显提高了效率，同时也最大程度的避免了实验过程中的危险。该方法从单体热失控建模起，最终扩展到电池的防护设计，方法的泛用性广，对于不同类型的单车单体及成组形式都能较好地适用。

附图说明

[0028] 图1为本发明所提供方法的整体步骤流程；

[0029] 图2为本发明实施例中电池单体绝热热失控温升图；

[0030] 图3为本发明实施例中单体热失控仿真与实验温度对比图；

[0031] 图4为本发明实施例中电池模组模型几何示意图；

[0032] 图5为本发明实施例中内短路电池模型示意图；

[0033] 图6为本发明实施例中电池模组热蔓延仿真结果图；

[0034] 图7为基于本发明对阻燃板与相变材料改进后的电池模组热蔓延仿真效果图。

具体实施方式

[0035] 下面将结合附图对本发明的技术方案进行清楚、完整地描述，显然，所描述的实施例是本发明一部分实施例，而不是全部的实施例。基于本发明中的实施例，本领域普通技术人员在没有做出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例，都属于本发明保护的范围。

[0036] 本发明提供的一种基于热失控蔓延仿真的锂离子电池防护设计方法，如图1所示，具体包括以下步骤：

[0037] S1、对电池单体开展绝热热失控试验，获取电池单体在热失控状态下的温升曲线及热失控临界温度数据；

[0038] S2、基于步骤S1所获取的温升曲线，建立包含电池传热与热失控产热两方面因素的电池单体热失控模型，再根据电池单体组成的电池组几何结构，建立电池组热蔓延模型；

[0039] S3、在仿真环境中触发至少一个电池单体发生内短路及热失控，根据步骤S2建立的电池组热蔓延模型模拟电池组内产热情况，并基于步骤S1中采集的热失控临界温度数据判断热失控是否在电池组中蔓延；如果判断为是，转到步骤S4，如果判断为否则方法流程结束；

[0040] S4、对电池组的电池箱热防护结构进行改进并重复执行S3的仿真，直到所述至少一个电池单体的热失控在电池组中不再蔓延时，该方法流程结束。

[0041] 在本发明的一个优选实施方式中，步骤S1中绝热热失控试验具体利用绝热加速量热仪(ARC)，对电池单体绝热失控整个过程中的产热量、产热速率进行精确策略，得到此过程中电池单体的温升—时间曲线；所述热失控临界温度具体采用电池单体触发热失控温度与电池泄压阀打开温度两者中较低的温度；对相同电池单体的不同SOC下重复开展所述绝热热失控试验，以得到多组所述温升—时间曲线。图2示出了一实施例中测得的电池绝热热失控温升曲线，其中在加热至T1温度处检测到电池出现ARC仪器设定温升，设备停止加热，进入绝热状态。随后电池泄压阀在T2温度左右开启，失控触发。随后电池继续升温至最高测量点T3。需要指出，由于电池泄阀后就会喷出气体及电解液等，会对电池系统造成损伤，因此选取T2温度作为临界温度。电池实际温度与仿真温度的对比如图3所示。

[0042] 在本发明的一个优选实施方式中，步骤S2中建立包含电池传热与热失控产热两方面因素的电池单体热失控模型，具体包括：

[0043] 1)三维的热传导方程：

[0044] $$\rho c_p \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x}\left(k_x \frac{\partial T}{\partial x}\right) + \frac{\partial}{\partial y}\left(k_y \frac{\partial T}{\partial y}\right) + \frac{\partial}{\partial z}\left(k_z \frac{\partial T}{\partial z}\right) + Q_t$$

[0045] 式中，ρ为电池密度，C_p为电池恒压热容，k为导热系数，Q_t为额外热量输入；

[0046] 2)电池与外界对流方程，服从牛顿冷却定律：

[0047] $Q=Ah(T_s-T_\infty)$

[0048] 式中，$A(m^2)$为对流换热面积，$h(W/(m^2\cdot K))$为对流换热系数，T_s为固体表面的温度，T_∞为远离固体表面的流体的温度；

[0049] 3)定边界表面上与流体的对流换热系数及周围的温度方程：

[0050] t＞0时，$-\lambda\left(\frac{\partial T}{\partial n}\right)_s=h\left(T_s-T_\infty\right)$

[0051] 式中，t为时间，λ为导热系数，n代表方向；

[0052] 在该实施例中，电池相应热物性参数参见表1：

[0053] 表1

[0054]

符号	优选数值
ρ	4094.4kg/m^3
c_p	1017J/(kg·K)
k_x	0.8348W/(K·m)
k_y	18.034W/(K·m)
k_z	18.034W/(K·m)
h	7.5W/(K·m^2)

[0055] 4)由SEI膜分解反应、负极与溶剂的反应、正极与溶剂的反应以及电解液分解反应四种副反应所引入的生热率总和：

[0056] $Q_{chem}=Q_{sei}+Q_{ne}+Q_{pe}+Q_e$

[0057] 式中，Q_{sei}、Q_{ne}、Q_{pe}及Q_e分别对应上述四种副反应的单位体积生热率，单位为W/m^{-3}；

[0058] 各副反应的放热速率具体利用Arrhenius公式进行描述：

[0059] $$\begin{cases}\frac{dc}{dt}=-A\exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)c^m\\ Q=-HW\frac{dc}{dt}\end{cases}$$

[0060] 式中，T为电池温度，单位为K；c为无量纲量，表示不同组分中相关材料的含量；A、E_a及上标m分别代表相应反应的频率因子、反应活化能以及c的反应级数；H表示该反应的单位重量放热，单位为J/kg；W为单位体积含碳量，单位为kg/m^3；R为理想气体常数，R＝8.314J·mol^{-1}·K^{-1}；

[0061] 四种副反应随着温度升高依次发生，SEI膜在电池首次循环过程中形成而避免负极直接与电解液反应，易在80～120℃发生分解反应并放热。一旦SEI膜发生分解，负极与电解液接触，嵌入负极的锂将与溶剂发生放热副反应。当电池温度持续升高，正极活性材料也将与电解液发生副反应而放出大量热量，最终，在较高的温度下，电解液将发生分解放热反应。

[0062] 考虑到不同容量或类型电池在各组分特性及含量上存在微小差异，这里在各个副反应生热率的计算过程中引入调整系数w_x，根据对生热率进行针对性如下修正：

[0063] $$Q_x=-w_xH_xW_x\frac{dc_x}{dt}$$

[0064] 在本发明的实施例中，各模型中热失控副反应参数如表2所示：

[0065] 表2

符号	优选数值	参数描述
A_{sei}	1.66×1015 (1/s)	SEI 膜分解反应频率因子
A_{ne}	2.5×1013 (1/s)	负极反应频率因子
A_{pe}	2×108 (1/s)	正极反应频率因子
A_{e}	5.14×1025 (1/s)	电解液反应频率因子
$E_{a,sei}$	1.38×105 (J/mol)	SEI 膜分解反应活化能
$E_{a,ne}$	1.32×105 (J/mol)	负极反应活化能
$E_{a,pe}$	0.99×105 (J/mol)	正极反应活化能
$E_{a,e}$	2.7×105 (J/mol)	电解液反应活化能
$c_{sei,0}$	0.15	c_{sei} 的初始值
$c_{ne,0}$	0.75	c_{ne} 的初始值
α_0	0.04	α 的初始值
$c_{e,0}$	1	c_e 的初始值
$t_{sei,0}$	0.033	t_{sei} 的初始值
m_{sei}	1	c_{sei} 的反应级数
m_{ne}	1	c_{ne} 的反应级数
$m_{pe,p1}$	1	α 的反应级数
$m_{pe,p2}$	1	$(1-\alpha)$ 的反应级数
m_{e}	1	c_e 的反应级数
H_{sei}	2.57×105 (J/kg)	SEI 膜分解反应单位重量放热
H_{ne}	1.714×105 (J/kg)	正极反应单位重量放热
H_{pe}	1.947×105 (J/kg)	负极反应单位重量放热
H_{e}	6.2×105 (J/kg)	电解液反应单位重量放热
W_{c}	220 (kg/m3)	单位体积含碳量
W_{p}	520.74 (kg/m3)	单位体积正极活性材料含量
W_{e}	334.68 (kg/m3)	单位体积电解液含量
w_{sei}	1	SEI 膜分解反应修正系数
w_{ne}	1	正极反应单位修正系数
w_{pe}	1	负极反应单位修正系数
w_{e}	4.6	电解液反应单位修正系数

[0066]

[0067]

[0068] 本实例中电池箱三维几何见图4，其中展示了本实例中电池模型有限元网格划分

图以及几何爆炸图，包括护盖、电池、侧板、底板、钢带、镍带和上盖板。本实例中电池模组中包括5个电池单体。

[0069] 在本发明的一个优选实施方式中，步骤S3中电池单体的内短路及热失控，选择先对电池单体建立以下一阶RC等效电路模型：

[0070] $$\begin{cases}\dfrac{\mathrm{d}U_1(t)}{\mathrm{d}t}=-\dfrac{1}{\tau_1}U_1(t)+\dfrac{1}{C_1}I(t)\\ U_t(t)=U_{OCV}(t)-U_1(t)-R_0I(t)\end{cases}$$

[0071] 通过在正常电池模型的原有回路中并联等效短路电阻R_{SC}，能够有效地描述电池在内短路发生后的电学特性，如图5所示。根据基尔霍夫定律，短路电流满足以下关系：

[0072] $$\begin{cases}I_{SC}=U_t/R_{SC}\\ I=I_{load}+I_{SC}\end{cases}$$

[0073] 式中，I为实际通过电池的电流，I_{load}为工作电流(即测量电流)，I_{SC}为通过等效短路电阻R_{SC}的短路电流。R_{SC}基于实验进行估算，本实例中选取0.04Ω。

[0074] 在本实施例中，设置电池组边缘的某单体触发内短路与热失控。图6展示了电池组在25℃下，当一个电池触发热失控时，由热蔓延模型模拟的所有电池单体的平均温度的演变情况。从图中可以看出，在电池单体触发内短路热失控后，临近电池相继触发热失控。因此，当前的电池防护设计不能有效防止热失控蔓延。

[0075] 步骤S4中对电池组的电池箱热防护结构进行改进具体包括根据电池组热蔓延模型的模拟结果，在电池箱中的相应位置增设阻燃材料或相变材料，以及调整已有阻燃材料或相变材料的厚度、面积及位置。

[0076] 具体地，本实例中采取了在电池单体间增加气凝胶阻燃材料和石蜡相变材料结合的措施，如图7所示，电池间增加了2mm的气凝胶阻燃板，相变材料厚度为2mm，采取内短路触发电池热失控，临近电池的最高温度为低于热失控触发温度T2。因此相变材料可以有效阻止电池热失控的蔓延。

[0077] 特别的，也可以通过只考虑增加阻燃材料、只增加相变材料的方式，且可以考虑增加材料的厚度对电池箱防护的影响。

[0078] 应理解，本发明实施例中各步骤的序号的大小并不意味着执行顺序的先后，各过程的执行顺序应以其功能和内在逻辑确定，而不应对本发明实施例的实施过程构成任何限定。

[0079] 尽管已经示出和描述了本发明的实施例，对于本领域的普通技术人员而言，可以理解在不脱离本发明的原理和精神的情况下可以对这些实施例进行多种变化、修改、替换和变型，本发明的范围由所附权利要求及其等同物限定。

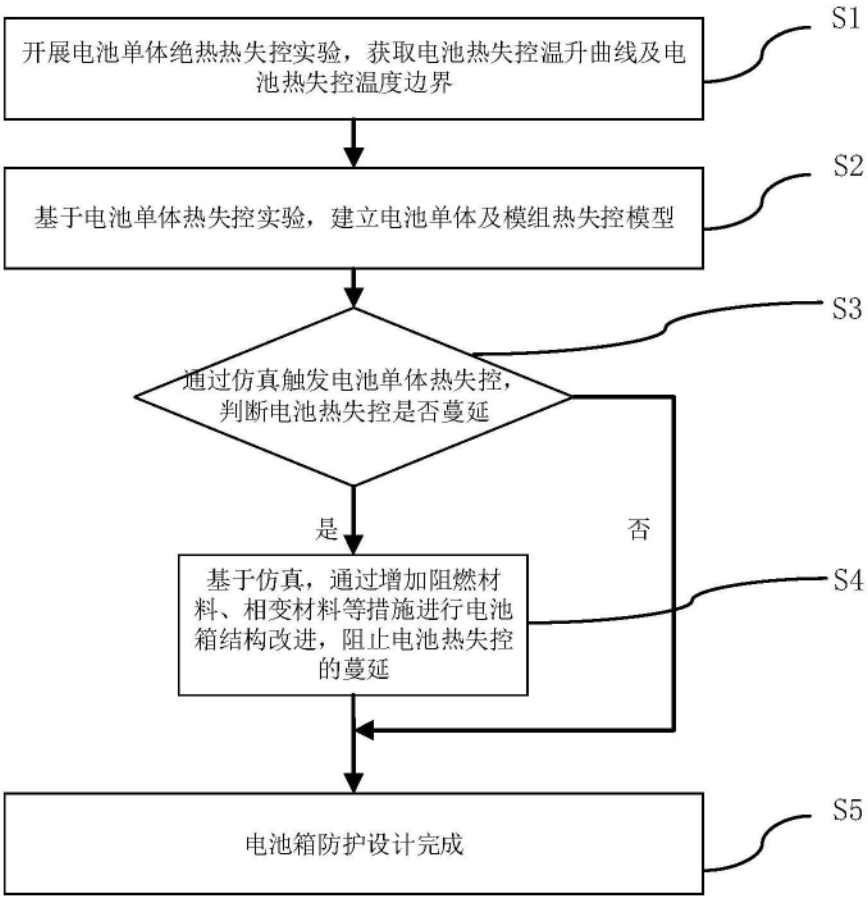

开展电池单体绝热热失控实验，获取电池热失控温升曲线及电池热失控温度边界
S1
基于电池单体热失控实验，建立电池单体及模组热失控模型
S2
通过仿真触发电池单体热失控，判断电池热失控是否蔓延
S3
是
否
基于仿真，通过增加阻燃材料、相变材料等措施进行电池箱结构改进，阻止电池热失控的蔓延
S4
电池箱防护设计完成
S5

图1

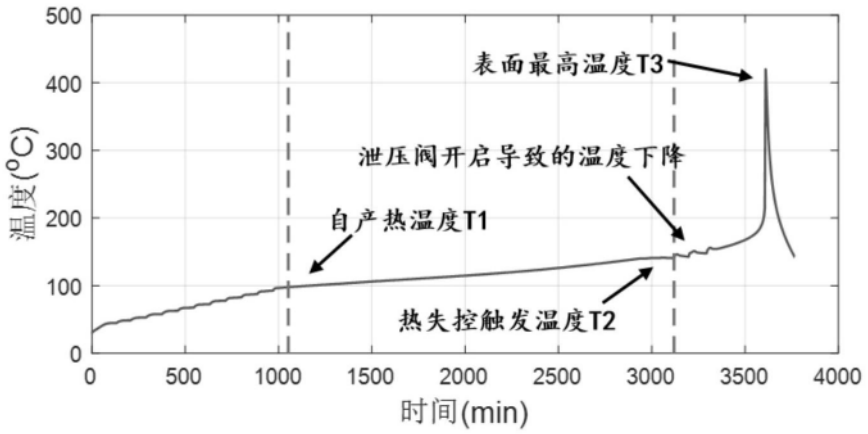

表面最高温度T3
泄压阀开启导致的温度下降
自产热温度T1
热失控触发温度T2
温度(°C)
时间(min)
0
100
200
300
400
500
0
500
1000
1500
2000
2500
3000
3500
4000

图2

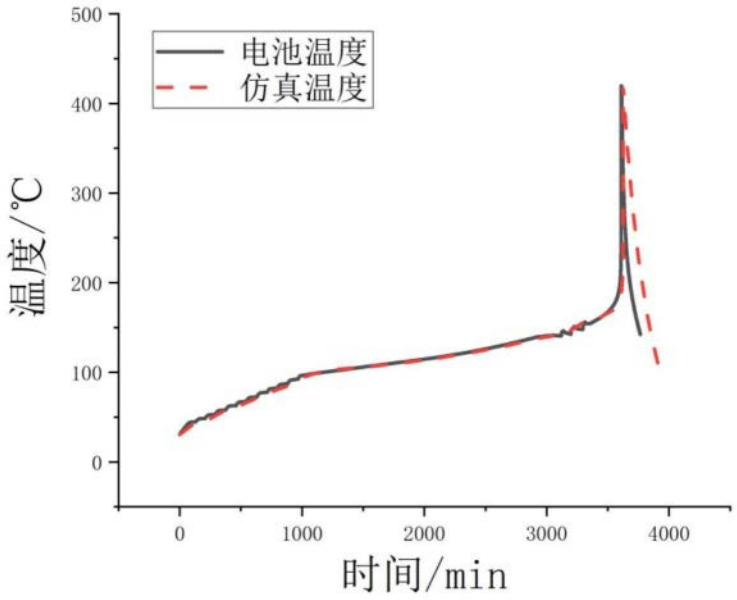

电池温度
仿真温度
温度/℃
时间/min
500
400
300
200
100
0
0
1000
2000
3000
4000

图3

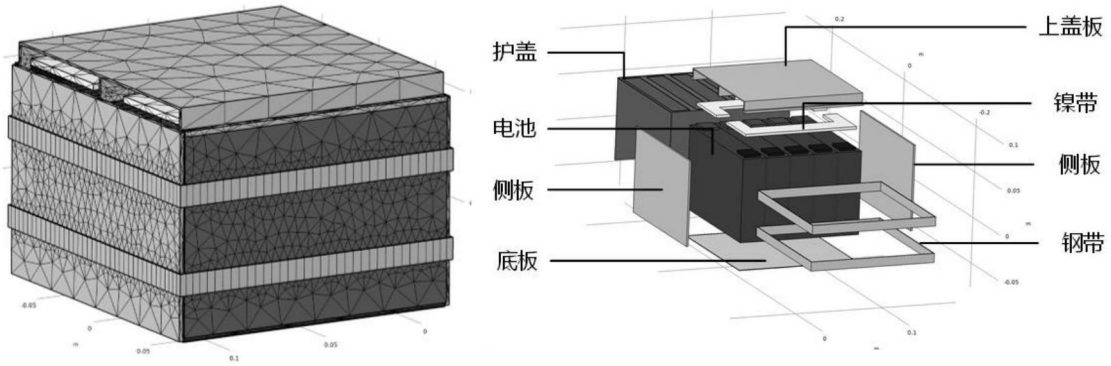

护盖
电池
侧板
底板
上盖板
镍带
侧板
钢带

图4

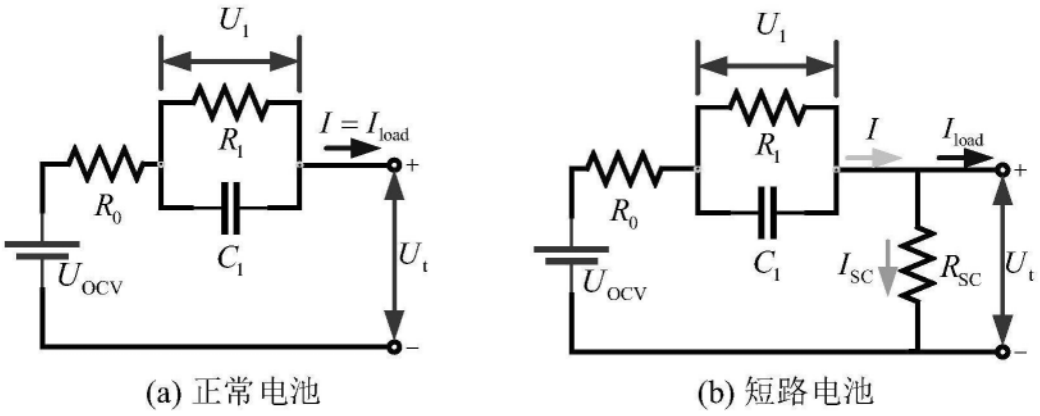

U_1
R_1
$I = I_{load}$
R_0
C_1
U_{OCV}
U_t
+
−
(a) 正常电池
U_1
R_1
I
I_{load}
R_0
C_1
I_{SC}
R_{SC}
U_{OCV}
U_t
+
−
(b) 短路电池

图5

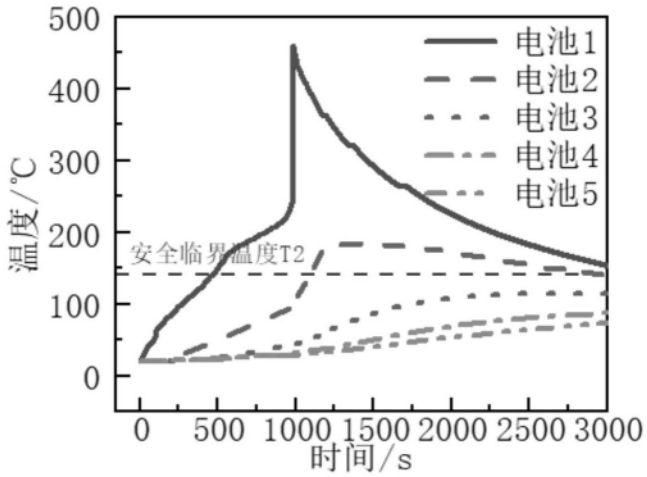

500
400
300
200
100
0
温度/℃
电池1
电池2
电池3
电池4
电池5
安全临界温度T2
0 500 1000 1500 2000 2500 3000
时间/s

图6

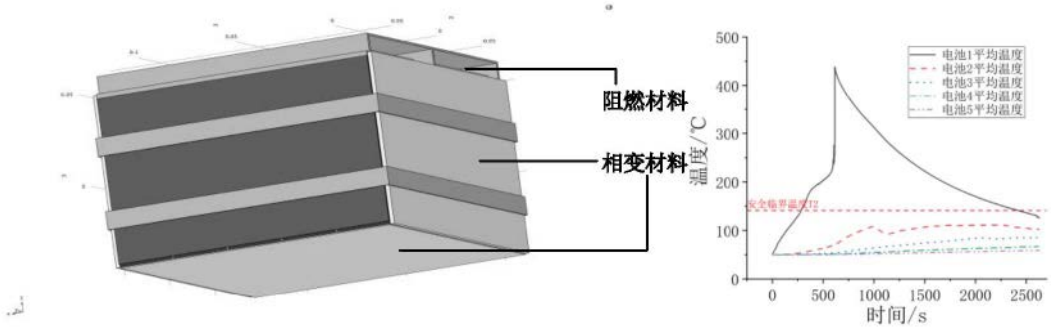

阻燃材料
相变材料
温度/℃
时间/s

图7