锂离子电池热性能评价 —— 电池材料导热系数测试方法研究

Thermal Performance Evaluation of Lithium Ion Battery —— Research on Thermal Conductivity Testing Method of Battery Material



摘要:本文针对锂离子电池材料导热系数测试方法,评论性概述了近 些年的相关研究文献报道,研究分析了这些导热系数测试方法的特点,总 结了电池材料导热系数测试技术所面临的挑战,从热分析仪器市场化角度 提出了迎接这些挑战的技术途径。

1. 问题的提出

锂离子电池在各种应用中用于能量转换和存储,包括消费类电子产品、电动汽车、航空航天系统等。<mark>图 1-1</mark>所示为典型的锂离子电池的结构,锂离子电池主要包括电极材料、电解质材料、隔膜材料、电池堆和热管理高导热相变复合材料。



图 1-1 锂离子电池结构示意图

导热系数作为电池材料的重要热物理性能参数之一,严重影响着锂离子电池的 各种特性。而锂离子电池在使用过程中会面临着电、热、力和质的不同边界条件, 这就使得准确测试电池材料导热系数面临着以下几方面的严峻挑战:

(1) 锂离子电池材料往往涉及含能和储能材料,在不同边界条件下,如在充放 电过程中会伴随着生热甚至热解过程,在电池热管理系统中还涉及到相变材料,这 就要求要在这些电化学和热化学过程中同时对导热系数进行测量,这要比以往纯热 物理变化过程中的导热系数测试技术更为复杂。 (2) 导热系数测试方法众多, 但针对锂离子电池材料的复杂特征和要求, 首先 要需要找出合理的测试方法, 以保证测量结果的准确性, 这对锂离子电池材料和电 池热管理尤为重要。

(3)由于锂离子电池材料导热系数测试所涉及的环境条件众多,会涉及众多不同的导热系数测试方法和设备。但在实际工程应用中,还是希望能对测试方法进行优化和开发测试新技术,从而实现用尽量少的测试方法和仪器设备尽可能多的满足各种各种锂离子电池材料的导热系数测试需求。

(4)由于锂离子电池材料还涉及其他热性能参数和表征参数,如比热容和热失 控等,这样就要求导热系数测试方法和仪器能与其他热性能参数测试仪器进行集成, 使得测试仪器具备多功能性,在一台测试仪器上可实现多个参数的测试。

本文将针对上述存在的问题和挑战,首先对近些年锂离子电池材料导热系数测 试技术进行评论性综述,然后在分析研究的基础上,提出比较适合锂离子电池和材 料导热系数测量的实用方法。

2. 电池材料导热系数测试方法综述

在锂离子电池材料级别方面,主要涉及的材料有电极、电解质、隔膜、电极隔 膜堆和热管理高导热相变复合材料。

在材料级别方面,已经报道了电极<mark>[1]-[4]</mark>、电解质<mark>[5]</mark>、隔膜<mark>[6][7]</mark>、电极堆<mark>[2][8]</mark> 的导热系数和接触热阻<mark>[9][10]</mark>测量结果。

如<mark>图 1-1</mark>所示, 阴极样品厚度方向上导热系数已使用保护型热流计法 (ASTM E1530) 进行了测量[1][12], 阴极由等体积分数的聚合物电解质以及活性材料和乙炔 黑的混合物制成。经测量,在 25~150°C之间复合材料导热系数在 0.2~0.5 W/mK 范 围内变化。由于阴极材料太薄,将多层阴极材料叠加后形成 1~2mm 厚的可测样品,样品直径为 25.4mm,测试压力为 10psi 以减少多层叠加后带来的接触热阻。

如<mark>图 2-2</mark>所示,展示了锂离子 电池电极材料厚度方向导热系数测 量装置结构<mark>[2]</mark>。

装置采用了稳态薄加热片法 [13],单层材料面积为431mm²,厚 度0.42mm,被测样品为多层叠加形 式。还采用了闪光法测量多层锂离 子电池薄层材料的热扩散系数,并 通过叠层材料不同取样方向来测量 得到不同方向的热扩散系数。



图 2-1 保护型热流计法导热系数测试示意图



图 2-2 锂离子电池材料厚度方向导热系数测量装置示意图

时域热反射 (TDTR) 技术已用于测量 LiCoO2 薄膜厚度方向导热系数[3], 样品 厚度约 500nm, 测量了锂化程度对导热系数的影响。循环过程中原位测量 LiCoO2 阴极的导热系数表明, 去锂化时, 导热系数从 5.4W/mK 可逆地降低至 4.7W/mK。 如<mark>图 2-3</mark>所示,采用闪光法确定由各种粒径的合成石墨制成的负电极 (NE)材 料的导热系数[4][14],样品尺寸为直径约 15mm,厚度范围为 1.1~9.5mm,实验在室 温 RT, 150 和 200°C 下进行。

同样,聚合物电解质的导热系数采 用<mark>图 1-1</mark>所示保护型热流计法进行了测 量[5],测量样品厚度方向上的温差,该 温差用于计算总热阻,从中可提取出样 品厚度方向上的导热系数。通过刮刀技 术制备聚合物电解质薄膜样品,并将其 夹在导热仪顶板和底板之间,然后测量 温度差。据报道,在25~150℃范围内, 导热系数在 0.12~0.22W/mK 之间变化。

如<mark>图 2-4</mark>所示,隔膜材料面内方向 导热系数已使用直流加热法进行了测 量[6]。在 100 级无尘室中从 26650 锂离 子电池中提取隔膜样品,在隔膜样品上 沉积了两条相距很小的细钛线,其中一 条线用作加热器,而这两条线都用于温 度测量,两条线的温度作为时间函数的 超快测量用于确定隔膜样品的热性能 [15]。室温下的面内方向导热系数为 0.5W/mK,在 50℃下测量时,这些值没 有明显变化。



正负电极薄膜材料和隔膜材料厚度方向和面内方向导热系数已使用不同的稳态方法进行了测量[7],实验装置与先前使用的一维热流计法装置非常相似[1]。样品尺寸 30mm×30mm,单层膜厚度在 24~106um 范围内,导热系数测量结果范围为

0.19~31W/mK.

如<mark>图 2-5</mark>所示,采用闪光法测量了多层阳极、隔膜和阴极构成的电极隔膜堆的 厚度方向和面内方向热扩散系数[8],采用差示扫描量热仪测量了比热容,由此得到 电极隔膜堆厚度方向和面内方向的导热系数。另外对从新电池中取出的电极隔膜堆 在 45℃下循环 500 次,考察了高温循环对导热系数的影响。



图 2-5 (a) 闪光法测试厚度方向和面内方向电极隔膜堆热扩散系数示意图; (b) 测试 过程中样品的取样形式和摆放形式

除了上述关于导热系数测量的报道外,还报道了采用恒定热流法(ASTM D5470) 在不同压力和温度下测量了电极隔膜堆的接触热阻[9][16]。如图 2-6 所示,测试过 程中将被测电极隔膜堆叠层夹在两个铜块之间,并测量了叠层的总热阻。电池隔膜 堆包括了涂覆有石墨的铜阳极、涂覆有钴酸锂的铝阴极、聚乙烯/聚丙烯隔膜和电解 质,测试温度范围-20~50°C,压力 0~250psi。通过测试得出的主要结论包括:与干 电池组相比,湿电池组的接触热阻更低,并且电极隔膜堆叠热阻的温度依赖性较弱。 但是,此处测得的热阻是总热阻,其中还包括材料自身热阻,而不仅仅是电池不同 材料之间的接触热阻。已经测量了使用的电极和铜棒之间的接触热阻,这与电池的 原位操作没有特别的关系。



图 2-6 恒定热流法 (ASTM D5470) 测量电池材料接触热阻示意图



图 2-7 恒定热流法测量电池材料接触热阻示意图: (a) 被测样品为电极隔膜堆; (b) 纯 隔膜样品; (c) 纯阴极样品

如<mark>图 2-7</mark>所示,在另一项工作中,同样采用恒定热流法 (ASTM D5470)测量 了阴极和隔膜之间的界面热传导<mark>[10]</mark>。测量结果表明,锂离子电池的热特性很大程 度上取决于穿过阴极-隔膜界面的传热, 而不是通过电池本身的传热。这种界面热阻约占电池总热阻的 88%。

如<mark>图 2-8</mark>所示,采用瞬态平面热源法测量了石墨烯填料的混合相变材料[11][17], 石蜡相变材料在添加石墨烯前后的导热系数分别为 0.25W/mK 和 45W/mK。



图 2-8 瞬态平面热源法测试探头和测量原理图

对于锂离子电池材料这类薄膜材料,其导热系数的测量还有一种非常有效的方法就是温度波法[18]。这种方法尽管已推出多年,但应用还是较少,但今后将是一种重要的有效方法。

3. 测试方法的特点

从上述综述中可以看出, 电池材料导热系数采用了以下几种测试方法:

- (1) 稳态保护热流计法: ASTM E1530;
- (2) 稳态护热板法: ASTM C177;
- (3) 时域反射法;
- (4) 闪光法: ASTM E1461;
- (5) 稳态热流计法: ASTM C518;
- (6) 恒定热流法: ASTM D5470;
- (7) 瞬态平面热源法: ISO 22007-2。
- (8) 温度波法: ISO 22007-3。

第7页总13页

从上述所涉及的多个测试方法可以看出,与传统材料导热系数测试不同,锂离 子电池材料导热系数测试呈现出以下显著特点:

(1) 薄膜化: 锂离子电池材料基本都呈现出薄膜化的形态, 所涉及的则是典型 的薄膜导热系数测试技术;

(2)各向异性:薄膜化的锂离子电池材料呈现出比较明显的各向异性特征,导热系数在厚度方向和面内方向上表现出明显差别,锂离子电池材料导热系数测试实际上是一个各向异性薄膜材料导热系数测试问题;

(3)测试变量多: 锂离子电池材料导热系数测试的另一个显著特征是测试条件 变量较多, 除需在传统的不同温度下进行测试之外, 还需要包括其他测试条件, 如 不同的加载压力、SOC 荷电、气氛、振动、湿度等条件, 甚至还需在通电状态下。

4. 电池材料导热系数测试方法分析

根据上述锂离子电池材料导热系数测试的特点,对上述各种测试方法进行分析, 以寻找出那些测试方法更能适合锂离子电池材料的测试。

纵观上述测试方法,我们将它们分为稳态法和瞬态法进行分析。

4.1. 稳态法

稳态法主要包括:保护热流计法、护热板法、热流计法和恒定热流法。

稳态法的显著特点就是依据经典的傅里叶稳态传热定律,在被测电池材料薄膜 样品的测试方向上形成稳定的一维热流,通过测量不同条件下的温度和热流密度来 测定相应的导热系数和接触热阻。

稳态法做为一种传统方法,是在较厚的块体材料热性能基础上发展起来的测试 方法,对于较大尺寸和较厚块体样品的导热系数测试非常准确和成熟,如保护热流 计法、护热板法、热流计法。为了进行电池薄膜材料测试,需要对薄膜材料进行多 层叠加后制成样品才能满足稳态法测量准确性要求,这种多层叠加势必会带来接触 热阻的严重影响。 鉴于传统稳态法对薄膜材料导热系数测试的局限性,开发的恒定热流法则部分 解决了测试问题,通过独特的表面温度测试技术,可以进行百微米厚度量级的薄膜 导热系数测量,非常适合测试多层膜构成的电池堆以及高导热相变复合材料。

尽管做了相应的改进,但这种在稳态法上做的任何努力都是在挖掘稳态法的潜力,是对稳态法测试能力区间的下限进行进一步的拓展,测试能力下限毕竟还是非常有限,受到了稳态法自身的制约,特别是受到表面温度和厚度测量准确性的制约,使得这种扩展空间十分有限且效果很难保证。

总之,对于锂离子电池材料,暂时比较适合的稳态法是 ASTM D5470 恒定热流法,可以进行导热系数和热阻测量,样品尺寸适中并比较适合加载各种边界条件。 4.2. 瞬态法

瞬态法主要包括时域反射法、闪光法和瞬态平面热源法。

与稳态法恰恰相反,瞬态法是基于样品材料对热激励动态响应的一种测试方法, 被测样品越薄,对热激励的响应越快,所以瞬态法的核心是检测物理量随时间变化 快慢的问题。同时,在被测样品对热激励的快速响应过程中,周围环境和其他边界 条件的影响反而变得很小。最主要的是,随着技术的发展,块体样品(特别是薄膜 材料)对热激励的动态响应时间,在当前的电子检测技术面前都不再属于快速测量 范畴,采用目前的各种电子技术手段很容易对热激励响应进行快速和准确测量。从 另一方面理解,就是针对材料的热性能测试,瞬态法可以针对不同被测样品厚度范 围(响应时间)采用相应响应频率范围的电子仪器和设备来实现准确测量,而目前 电子仪器设备的测试能力要远远超过薄膜材料热性能测试的需求。这就是瞬态法自 身的最大优势,同时也是目前市场上薄膜材料热性能测试仪器大多采用瞬态法的主 要原因。

总之, 瞬态法作为非接触是测量方法非常适用于致密性薄膜材料, 适合测量非 常薄的样品, 但对于锂离子电池材料这类较低密度的薄膜材料则会遇到许多测试难 题, 多孔性的薄膜材料样品需要进行表面处理才能进行导热系数测量, 但表面处理 往往会带来渗透而改变薄膜样品的热性能。另外, 瞬态法的另一个明显不足是很难 在被测样品上加载各种相应的边界条件进行导热系数测量,如压力和通电等。但瞬 态法中的温度波法则是一个例外,这将在下节中进行介绍。

5. 未来设想: 新方法的提出

从上述对电池材料导热系数测试方法的分析中可以看出,现有方法都不能很好的解决本文开始提到的锂离子电池材料导热系数测试所面临的问题,需要研究和开发新型测试方法才能应对相应的技术挑战。

通过我们的研究,我们认为将上述稳态法和瞬态法相结合的方法将会是一种有效的技术途径,具体的结合形式就是改进型的瞬态温度波法。

ISO 22007-3 规定的温度波测试方法[18],主要用于确定薄膜和塑料板在整个厚度方向上的热扩散系数。温度波法是一种通过测量样品前后表面之间温度波的相移来测量薄而扁平样品厚度方向热扩散系数的方法。使用在样品两个表面上溅射或接触的电阻器,一个作为加热器,通过交流焦耳加热产生温度波,另一个作为温度计来检测温度波。ISO 22007-3 中给出了温度波法测量装置示意图,如图 5-1 所示。



图 5-1 温度波法热扩散系数测量装置示意图

从上述描述中可以看出,温度波法测量装置包括彼此面对的微加热器和温度传

感器,样品安装在它们之间。向加热器提供弱的正弦电功率信号,在样品表面上产 生温度波。温度传感器是一种高灵敏度电阻传感器,它使用前置放大器在将弱信号 进入锁相放大器之前对其进行放大。观察到的温度信号是激发温度波和背景温度信 号的混合,例如环境的温度。在交流测量中,锁定放大的一个优点是能够提取和分 析信号中仅一个指定频率分量的变化,抵消室温变化的影响(误差的主要来源)以 及噪声成分实现高灵敏度测量。通过将实际施加的温度波幅度限制在 1℃以内或更 低,可以有效地抑制对流和辐射,并确保几乎不损坏样品。此外,如果采用极小的 传感器尺寸则可识别更小样品区域内的热扩散系数。

总之,采用改进后的温度波法,将具备以下几方面的显著特点:

(1) 在样品的夹持、厚度控制和测量方面,温度波法与稳态法基本相同,可以 在测量过程中对样品加载一定的压力和其他测试条件。同时,温度波法还具备了非 接触瞬态法的优点,将温度和热流测量转换为高精度的频率和相位测量,减少了误 差,可以实现高灵敏的测量。

(2) 尽管 ISO 22007-3 规定的温度波测试方法是用于测量薄膜材料厚度方向的 热扩散系数,但这种方法也可以用于薄膜面内方向上的热扩散系数测量,转换后的 测试方法就是经典的 Angstrom 周期热波法[19]。

(3) 从<mark>图 5-1 所示的温度波测量原理可以看出,只要将交流加热形式控制为 直流形式,温度波法就变成了传统的热流计法,就可以用于板材样品测量,也就是 说可以进行各种规格尺寸袋装和片状锂离子电池热扩散系数和导热系数的测量。</mark>

(4)更重要的特点是,改进的温度波法结构小巧,可以与其他热性能测试方法进行集成,这方面的内容将在后续报告中进行介绍。

综上所述,我们选择并开展改进型的温度波法研究,基本可以解决本文前面所 提出的锂离子电池材料测试中所面临的几方面难题,同时还兼顾了测试仪器的微型 化、集成化和低成本,这将是我们今后热分析仪器发展的一个方向。

6.参考文献

- [1] Song, L., and Evans, J. W., 1999, "Measurements of the Thermal Conductivity of Lithium Polymer Battery Composite Cathodes," J. Electrochem. Soc., 146(3), pp. 869–871.
- [2] Maleki, H., Al Hallaj, S., Selman, J. R., Dinwiddie, R. B., and Wang, H., 1999, "Thermal Properties of Lithium-Ion Battery and Components," J. Electrochem. Soc., 146(3), pp. 947–954.
- [3] Cho, J., Losego, M. D., Zhang, H. G., Kim, H., Zuo, J., Petrov, I., Cahill, D. G., and Braun, P. V., 2014, "Electrochemically Tunable Thermal Conductivity of Lithium Cobalt Oxide," Nat. Commun., 5, p. 4035.
- [4] Maleki, H., Selman, J. R., Dinwiddie, R. B., and Wang, H., 2001, "High Thermal Conductivity Negative Electrode Material for Lithium-Ion Batteries," J. Power Sources, 94(1), pp. 26–35.
- [5] Song, L., Chen, Y., and Evans, J. W., 1997, "Measurements of the Thermal Conductivity of Poly(Ethylene Oxide)-Lithium Salt Electrolytes," J. Electrochem. Soc., 144(11), pp. 3797–3800.
- [6] Vishwakarma, V., and Jain, A., 2014, "Measurement of In-Plane Thermal Conductivity and Heat Capacity of Separator in Li-Ion Cells Using a Transient DC Heating Method," J. Power Sources, 272, pp. 378–385.
- [7] Yang, Y., Huang, X., Cao, Z., and Chen, G., 2016, "Thermally Conductive Separator With Hierarchical Nano/Microstructures for Improving Thermal Management of Batteries," Nano Energy, 22, pp. 301–309.
- [8] Maleki, H., Wang, H., Porter, W., and Hallmark, J., 2014, "Li-Ion Polymer Cells Thermal Property Changes as a Function of Cycle-Life," J. Power Sources, 263, pp. 223–230.
- [9] Ponnappan, R., and Ravigururajan, T. S., 2004, "Contact Thermal Resistance of Li-Ion Cell Electrode Stack," J. Power Sources, 129(1), pp. 7–13.
- [10] Vishwakarma, V., Waghela, C., Wei, Z., Prasher, R., Nagpure, S. C., Li, J., Liu, F., Daniel, C., and Jain, A., 2015, "Heat Transfer Enhancement in a Lithium-Ion Cell Through Improved Material-Level Thermal Transport," J. Power Sources, 300, pp. 123–131.
- [11] Goli, P., Legedza, S., Dhar, A., Salgado, R., Renteria, J., and Balandin, A. A., 2014, "Graphene-Enhanced Hybrid Phase Change Materials for Thermal Management of Li-Ion Batteries," J. Power Sources, 248, pp. 37–43.
- [12] ASTM E1530 Standard Test Method for Evaluating the Resistance to Thermal

Transmission by the Guarded Heat Flow Meter Technique

- [13] ASTM C177 Standard Test Method for Steady-State Heat Flux Measurements and Thermal Transmission Properties by Means of the Guarded-Hot-Plate Apparatus
- [14] ASTM E1461-13 Standard Test Method for Thermal Diffusivity by the Flash Method
- [15] ASTM C518 Standard Test Method for Steady-State Thermal Transmission Properties by Means of the Heat Flow Meter Apparatus
- [16] ASTM D5470 Standard Test Method for Thermal Transmission Properties of Thermally Conductive Electrical Insulation Materials
- [17] ISO 22007-2 Plastics Determination of thermal conductivity and thermal diffusivity — Part 2: Transient plane heat ource (hot disc) method
- [18] ISO 22007-3, Plastics Determination of thermal conductivity and thermal diffusivity Part 3: Temperature wave analysis method.
- [19] A. J. Angstrom, Ann. Physik Leipzig 114, 513 (1861).