第 49 卷第 6 期
2021 年 6 月

硅 酸 盐 学 报
JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY

Vol. 49，No. 6
June，2021

http://www.gxyb.cbpt.cnki.net

DOI：10.14062/j.issn.0454-5648.20200785

综 合 评 述

相变材料在动力电池中的应用研究进展

王忠良[1]，王子晨[1]，陈昌建[2]，王再宙[1]，刘伟哲[1]

(1. 河北师范大学职业技术学院，石家庄 050024；2. 河北工业职业技术学院汽车工程系，石家庄 050091)

摘　要：从相变材料的类型和特点分析了适用于锂电池热管理的材料，阐述了相变材料的选型和制备的研究现状。获取高导热系数、高潜热的复合材料将是相变材料制备研究的主要方向。从换热方式的角度出发，综述了被动式、主动式基于相变材料的热管理系统研究进展，并展望了今后的发展方向。

关键词：相变；热管理；导热；保温；翅片；热管
中图分类号：TK1　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：0454–5648(2021)06–1065–13
网络出版时间：2021–04–06

Development on Application of Phase Change Materials in Electric Vehicle Power Batteries

WANG Zhongliang[1], *WANG Zichen*[1], *CHEN Changjian*[2], *WANG Zaizhou*[1], *LIU Weizhe*[1]
(1. College of Career Technology, Hebei Normal University, Shijiazhuang 050024, China;
2. Automobile Engineering Department, Hebei College of Industry and Technology, Shijiazhuang 050091, China)

Abstract: Some phase change materials (PCM) suitable for the thermal management of lithium-ion batteries were analyzed based on their types and characteristics, and recent research work on the selection and preparation of the PCMs were described. The main research aspect is to obtain the composites with a high thermal conductivity and a high latent heat. From the perspective of heat transfer mode, research progress on the passive and active phase change material-based thermal management systems was reviewed, and the future development direction was forecasted.

Keywords: phase change; thermal management; heat transfer; thermal insulation; fins; heat pipe

目前，电动汽车的锂电池存在一些制约其发展的问题，如热失控引起的自燃、爆炸[1–2]等，而电池充放电过程中引发的热量累积和温度不均衡被认为是导致这些问题的主要原因[3]。Pesaran 等[4]认为锂电池的理想工作温度范围是 15~35 ℃，电池模块之间的最大温差应该在 5 ℃以下才可以避免温差对锂电池产生不良影响。

在锂电池内部电化学反应过程中，会发生放热现象和温度变化。如果锂电池在充放电过程中产生的热量无法及时向外界释放，电池的温度会因为热量积累而急剧升高，从而对电池的性能、寿命和安全产生不利影响[5–6]。锂离子电池性能下降的特征是容量和功率损失。电池容量下降是因为电池内部的活性物质转化为非活性相，电池的功率损失是因为阻抗的增加[7–9]。除了性能下降，由锂离子电池发热引起的另一个主要问题是热失控。热失控会严重影响车辆和乘客的安全[10-12]。另外，电池组温度不均衡也是热失控的主要原因[13–14]。当电池组各单体电池间温度不均匀时，还会降低电池或电池组的循环寿命[15–16]。随着人们对电动汽车续航里程要求越来越高，就需要能量密度更大的电池、更多的电池单体。很多学者针对提高锂电池性能开展了相关研究，

收稿日期：2020–10–19。　修订日期：2020–11–14。
基金项目：河北省高等学校科学技术研究项目(QN2017091)。
第一作者：王忠良(1965—)，男，硕士，教授。
通信作者：王子晨(1989—)，女，硕士，讲师；
陈昌建(1965—)，女，硕士，教授。

Received date: 2020–10–19.　**Revised date:** 2020–11–14.
First author: WANG Zhongliang (1965–), male, Master, Professor.
E-mail: hbsdwzl@163.com
Correspondent author: WANG Zichen(1989–), female, Master, Lecturer;
CHEN Changjian(1965–), female, Master, Professor.
E-mail: hbwzcsjz@163.com; hbccj@163.com

比如高性能低成本电极材料的制备、电解液添加剂、电极材料的稳定性研究等[17–20]。快速加速、长放电周期或快速充电等情况均会使电池产生大量的热量[21–23]，因此经济有效的锂电池热管理系统(BTMS)就显得更加重要。

目前，传统的强制空气冷却、直接/间接液体冷却的 BTMS 在汽车应用领域得到了广泛的研究。由于自然对流风冷一般不能满足电池冷却的要求[24]，因此需借助于风机通过强制空气对流进行冷却。而强制对流气体冷却系统往往包含复杂的管道、风扇和阀体等，需要额外的能量来驱动。另外，有的汽车使用预调舱内空气用于加热/冷却电动汽车，如本田 Insight 和丰田 Prius[25]；但是仅仅使用风扇进行空气冷却会消耗大量的电池储存能量。因此，这些缺点会限制空气冷却系统应用到具有更大容量和更长续航里程的电动汽车电池组[26–27]。

与空气冷却相比，液体冷却能够更好地控制电池温度，且电池组的温度分布更均匀。但对驱动冷却液循环的电动泵要求高，能量消耗大，对电池包的密封性要求较高，且增加了泵、冷却液管道等部件，结构更复杂，重量更大。

作为一种新型的热管理系统，采用相变材料(PCM)对电池组进行热管理正在受到研究人员的关注。这种热管理系统是利用相变材料的潜热储存来调节电池温度[28–29]。介绍了相变材料的分类和性能，综述了相变材料在动力电池热管理系统的应用，并通过分析展望了相变材料在新能源汽车领域的应用前景。

1 相变材料

相变材料是一种物理状态随温度变化而改变的材料。相变材料种类众多，根据材料物理状态改变的过程，可分为固液相变、液气相变、固气相变、固固 4 类相变材料；根据相变温度的高低，可分为低温(<20 ℃)、中温(20~250 ℃)、高温(>250 ℃)相变材料[30]；根据材料的化学组分，可分为无机和有机相变材料以及共晶混合物，如图 1 所示。液气和固气相变材料虽然储能密度较大，但是相变过程中体积变化过大，不利于实际应用。固固相变材料在相态变化过程中没有气体或液体生成，体积变化小，无气液泄露风险，但是这类材料种类较少，且相变温度往往较高，制约了其推广应用。相对而言，固液相变材料在熔化或凝固过程中体积变化较小，相变潜热较大，因此受到广泛关注。

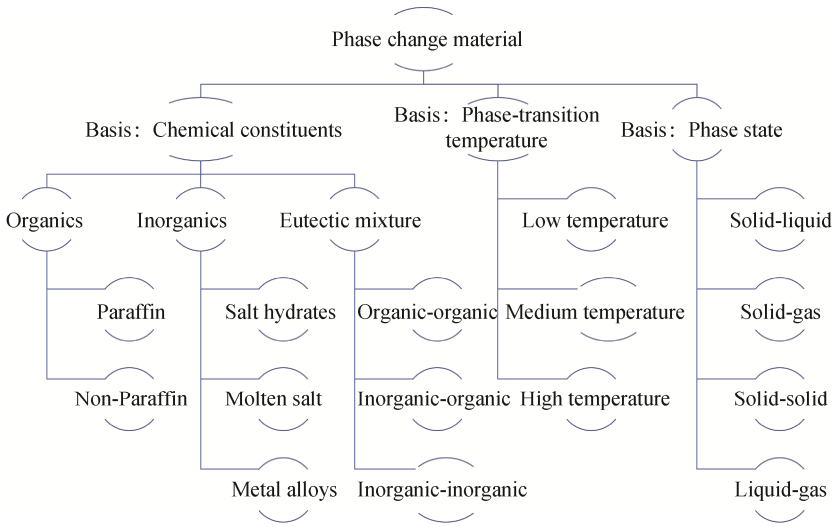


图 1 相变材料(PCM)的分类

Fig. 1 Classification of the phase change materials (PCMs)

1.1 共晶混合物

共晶混合物是指 2 种及 2 种以上的相变材料混合形成混合物相变材料，从而获得所需的相变温度。根据参与制备的相变材料种类，共晶混合物可以分为无机–无机、有机–无机、有机–有机共晶物 3 大类。当一种物质混入另一种物质中，必然会对其分子间作用力产生影响。通过调整参与制备的材料之间的配比，可以获得不同的目标相变温度。由于共晶混合物的这一特点，可使其有更多值得期望的特点，如较高的潜热和明确的熔点，或者通过调整组分配比，改善单一相变材料在热特性方面的缺陷。目前，关于共晶混合物的研究报道较少，仍需投入更多精

力研究。

1.2　无机相变材料

无机相变材料主要有熔融盐、水合盐、金属或合金等。熔融盐主要有氟化物、氯化物等卤素盐、碳酸盐、硝酸盐等种类，目前经常应用于太阳能或蒸汽发电[31–32]。金属或合金类相变材料具有更高的导热系数和相对较高的比热比[33]，目前只用在特殊场合。潘艾刚[34]制备了低温金属合金 Ga–Sn 及 Bi-Pb-Sn-In，并研究了其相变特性。Burdakin 等[35]研究了 GaIn、GaSn、GaZn 和 GaAl 熔融过程，对金属相变材料进行了研究。水合盐由无机盐和结晶水构成，价格低廉且易得，是最常见的无机相变材料。水合盐在温度升高时会脱去部分或全部结晶水，在温度降低时会重新形成结晶基体。根据材料的不同，熔点范围通常在 5~130 ℃之间。然而，它们可能不稳定，容易偏析和腐蚀，并可能存在大量的过冷相[28]。表 1 为符合锂电池工作温度范围的水合盐。

表 1　部分水合盐的物理性质

Table 1　Physical properties of partially hydrated salts

Salt hydrates	T_m/ ℃	h/(kJ·kg^{-1})
$Mn(NO_3)_2·6H_2O$	25.8	125.9
$CaCl_2·6H_2O$	29.0	190.8
$LiNO_3·3H_2O$	30.0	296.0
$Na_2SO_4·10H_2O$	32.4	254.0
$Na_2CO_3·10H_2O$	32.0	267.0
$MgI_2·8H_2O$	42.0	133.0
$Zn(NO_3)_2·4H_2O$	45.0	110.0
$Ca(NO_3)_2·4H_2O$	47.0	153.0
$MgSO_4·7H_2O$	48.5	202.0

h is latent heat; T_m is melting point.

无机相变材料优点突出：具有较大的熔融温度范围，可以涵盖低温到高温的全温度范围，适应广泛的温度需求，而且具有较高的储能密度和潜热。然而，无机相变材料也存在很多限制应用的缺点：熔融盐在空气中容易潮解变质；金属或合金价格昂贵；某些无机材料具有腐蚀性；水合盐在使用过程中会出现过冷、相分离情况。随着相变材料在冷热之间的循环次数不断增多，会在底层产生越来越多的脱水无机盐沉积物，其结果是相变材料蓄热性能不断降低，直至失去蓄热能力[36–37]。

1.3　有机相变材料

有机相变材料主要可分为石蜡类和非石蜡类。有机相变材料大多具有潜热值较大、热稳定性较好等优点，广泛应用于环境温度控制，废热和余热回收，太阳能储存，电力峰谷调节等方面[38]。相对无机相变材料而言，有机相变材料过冷度较低、熔化后蒸汽压低、无相分离现象、化学性质稳定、热稳定性较好，一般无腐蚀性无毒。有机固液相变材料在熔化或凝固过程体积变化较小，在电池热管理方面有较大的应用潜力[24, 39]。

非石蜡类的有机相变材料主要为脂肪酸类、醇类、酯类和一些高分子化合物。脂肪酸的化学式表示为 $CH_3(CH_2)_nCOOH$，是包含长烃链的羧酸。脂肪酸具有相变潜热高，较好的循环稳定性、无腐蚀性等优点，蒸气压较低，并且没有过冷现象。部分研究表明，不同脂肪酸的共混可以得到熔点温度范围为 20~30 ℃，精度为 0.5 ℃的材料[40]。然而脂肪酸类相变材料也存在一些缺点，脂肪酸的导热系数较低，而且材料价格昂贵，是工业石蜡价格的 2~3 倍；某些脂肪酸类材料还具有易燃性，轻微腐蚀性，不适合应用在动力电池领域。聚乙二醇又称为聚乙二醇醚，是一种水溶性的高分子相变材料。聚乙二醇的主要特点是储能密度大、化学性质稳定、价格低廉、对环境无污染。但与石蜡、脂肪酸等其他有机相变材料相比，聚乙二醇在冷却过程中会出现很大的过冷效应[41]。多元醇类相变材料是应用较多的固–固相变材料，其主要特点是材料性质稳定、使用寿命长、对环境无污染、不易发生过冷现象。这类材料的相变温度一般较高，相变过程中不生成气体或者液体，方便加工或封装。但醇类材料的相变潜热较低，导热能力较差，相变过程中还存在较严重的塑晶现象[42]。

石蜡是原油中提炼出的长烷烃链的混合物，由直链烷烃 $CH_3–CH_2–CH_3$ 组成，可通过 C_nH_{2n} 表示，其熔点取决于链长，链长越短，熔点越高，相变潜热越大。石蜡作为最常见的有机相变材料之一，被广泛用作储能材料，且近年来由于相变温度与锂电池工作温度匹配成为动力电池组储能散热的研究热点[33, 43]。石蜡的相变潜热高、相变温度范围广，另外，在相变过程中，石蜡的化学稳定性好、热膨胀系数小、无腐蚀性。但石蜡的导热系数低，限制了其在动力电池热管理中的应用。为了提高石蜡的导热系数，常在石蜡中添加金属粉末、石墨烯粉末等高导热系数的物质。常见相变材料热物性参数见表 2。

表 2 常见有机相变材料热物理参数[44]

Table 2 Thermophysical parameters of common organic PCMs

PCM	ρ/(kg·m^{-3})	k/(W·m^{-1}·K^{-1})	h/(kJ·kg^{-1})	T_m/ ℃
Paraffin C13-24	0.760(liquid，70 ℃)；0.900(solid，20 ℃)；	0.21(solid)	189	22–24
1-Dodecanol			200	26
Paraffin C16-28	0.765(liquid，70 ℃)；0.910(solid，20 ℃)；	0.21	189	42–44
Paraffin C20-33	0.769(liquid，70 ℃)；0.912(solid，20 ℃)；	0.21	189	48–50
Paraffin C22-45	0.795(liquid，70 ℃)；0.920(solid，20 ℃)；	0.21	189	58–60
Tetradecanol			205	38

ρ is density; k is thermal conductivity.

2 被动式相变材料冷却

相变材料热管理系统是利用相变材料的蓄热过程实现对锂电池的散热，不额外消耗功率，属于被动冷却[45]，如图 2 所示。当初始温度低于熔点时，相变材料首先以显热的形式吸收热量；当温度逐渐升高并达到熔点后，相变材料开始熔化，并以潜热的形式吸热，此时温度几乎不变，直到相变过程结束。因此，相变材料冷却可以在不出现异常升温的情况下，应对电池剧烈的热负荷[46]。

利用相变材料进行电池温度控制具有结构简单、无能量消耗、电池间温度均匀等优点。理想的

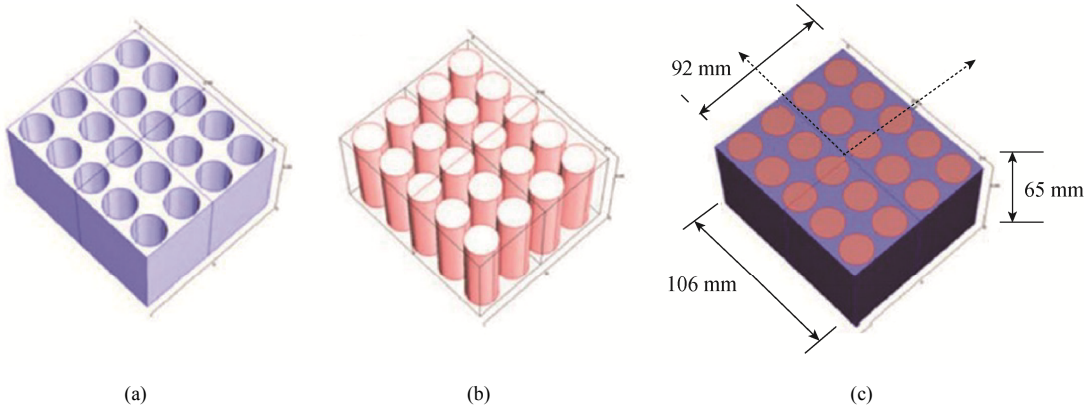


图 2 相变材料热管理示意图[47]

Fig. 2 Schematic diagram of thermal management technology based on PCMs[47]

锂电池用相变材料应具有高潜热、高比热容、高导热系数、无腐蚀性以及相变温度在电池工作温度范围内的特点。目前石蜡由于具有廉价易得、热稳定性较好、无腐蚀性、体积变化率较小，潜热较大等优点，常被用于相变材料热管理研究。但石蜡的缺点是导热系数较低[48]，这直接影响了电池热管理系统的冷却效率。因此如何提高相变材料的导热系数是相变材料热管理研究的热点之一。近年来，很多研究集中在制备复合相变材料，以达到提高导热系数的目的。复合相变材料的成分及热物理特性参数见表 3。

2.1 石墨类/石蜡复合相变材料

石墨的化学性质稳定、耐腐蚀，导热性较好。而膨胀石墨是由天然鳞片石墨经石墨插层、水洗、干燥、高温膨化得到的一种疏松多孔的蠕虫状物质，它在保存导热性好、无毒、无腐蚀性等特性的同时，又具备了天然鳞片石墨所没有的吸附性[60]。张国庆等[49]采用石蜡/石墨复合相变材料设计了单体电池和电池组热管理系统，通过实验分析了电池在不同放电电流工况的温度变化。在 1 C 放电倍率下，相对于空气自然冷却和强制对流冷却，采用相变材料冷却可以使电池温升分别降低 14~18 ℃以及 9~14 ℃，且在石蜡与石墨粉质量比为 4:1 时，电池组冷却效果更好。靳鹏超等[61]设计了一种使用石蜡/膨胀石墨复合相变材料的电动汽车电池热管理系统，模拟研究了在高温环境及大电流放电等工况下模块的最高温度和最大温差。研究结果表明，与空气冷却条件下的电池组相比，使用相变材料的热管理系统能够保证电池组的最高温度不超过 50 ℃，最大温差在 5 ℃以内，对工况的适应性很好。胡小冬等[50]利用膨胀石墨的多孔结构，通过物理吸附法制备出石蜡/膨胀石墨复合相变材料。当石蜡质量分数为 80%时，该相变材料的相变温度为 27.27 ℃，相变焓为 156.6 kJ/kg，且该相变材料具有相变过程形状稳定、热导率高、储热密度大等特点。Lv 等[51]提出了一种以膨胀石墨(EG)、石蜡和低密度聚乙烯(LDPE)三元复合材料为基础，结合铝制翅片的电池热管理方式。实验结果表明，掺入低密度聚乙烯框架不仅可以提高机械成型性能，而且在很大程度上防止了液体石蜡泄漏，翅片则增加了换热面积。

表 3　复合相变材料热物理参数

Table 3　Thermophysical parameters of the composite PCMs

Material	ρ/(kg·m^{-3})	k/(W·m^{-1}·K^{-1})	h/(kJ·kg^{-1})	T_m/ ℃	Reference
Paraffin/Graphite powder(mass ratio 4:1)		7.300	162.0	49.80	[49]
Paraffin(80%)/Expanded graphite		9.795	156.6	27.27	[50]
Expanded graphite/Paraffin/Low-density polyethylene	856	1.380	87.4	44.50–50.20	[51]
Graphene (20%, in volume fraction)/Paraffin	1 286	7.200	314.53	53.40	[52]
Graphene(0.5%, in mass fraction)/Paraffin			243.5	58.10	[53]
Expanded graphite/Graphene /carbon nanotube/Paraffin		5.100	178.5	46.10	[54]
Copper mesh-Paraffin/Expanded graphite		7.650	141.6	42.00	[55]
Nano-aluminum(0.5%, in mass fraction)/Paraffin		0.265(solid) 0.155(liquid)	169.1	55.36	[56]
Nickel foam(porosity95%)/Paraffin		2.480	160.0	42–48	[57]
Aluminum foam(porosity65–70%)/Paraffin			72.9	33.00	[58]
Copper foam(porosity93%)/Paraffin		0.457	179.6	36.80	[59]

石墨烯是单层碳原子构成的新型二维材料，具备良好的力学、导电、导热性能[62]。Zou 等[54]采用石墨烯、碳管和膨胀石墨等材料添加到石蜡中制备出新型复合相变材料，这种复合相变材料具有良好的防泄漏性能和较高的热导率，且在不同热环境下有限区域内的局部强化传热效果几乎与泡沫铜/石蜡相变材料相同。邹得球等[63]认为，石墨烯是强化相变材料导热性能的理想材料，还能够解决相变材料在相变过程中可能发生的泄漏问题。

2.2　金属类/石蜡复合相变材料

一些学者研究发现铝、铜等金属也可以用来提高相变材料模块的传热能力。Wu 等[55]开发出铜网-石蜡/膨胀石墨复合相变材料，利用铜网提高复合相变材料的导热系数。实验证明增加铜网可以进一步提高复合相变材料的导热系数、强度以及温度均匀性。Azizi 等[64]研究了铝丝网板/聚乙二醇 1000(PEG1000)复合相变材料在磷酸铁锂电池组热管理中的应用。实验结果表明，在 1、2 C 和 3 C 的放电倍率下，采用复合相变材料的电池表面温度分别降低 19%、21%和 26%。杨硕等[56]通过向石蜡中添加纳米铝粉制备了复合相变材料，并测试了材料的热物性参数，实验证明纳米铝粉的质量分数为 5%时，能够将液态石蜡的导热系数提高 33%。

开孔泡沫金属是一种孔隙连通、比表面积大、导热系数高、密度低的多孔轻质材料，在换热、吸声等方面应用前景广阔[65]。Rao 等[66]设计了基于石蜡/泡沫铜复合相变材料的电池热管理系统，随着放电电流的增大，单体电池和电池组间的局部温差均增大，电动汽车行驶时局部温差波动明显。恒流放电时，采用石蜡/泡沫铜复合相变材料冷却的电池组最高温度和局部温差分别小于 45 ℃和 5 ℃。复合相变材料电池热管理系统装车后，道路运行状态的电池组最高温度和局部温差分别小于 40 ℃和 3 ℃。Zhang 等[40]对石蜡/泡沫铜复合相变材料进行了实验和数值研究，发现泡沫铜的温度高于石蜡。但石蜡熔化后，泡沫铜与石蜡的温度差较小，Zhang 等认为其原因是自然对流强化了传热。Li 等[67]设计了一种基于石蜡/泡沫铜复合相变材料的大功率锂离子电池组被动热管理系统，并对空气、纯相变材料、复合相变材料 3 种冷却模式进行了实验研究，研究结果表明，在放电过程中采用石蜡/泡沫铜复合相变材料的电池温度最低，电池包内温度分布最均匀。

李扬等[68]构建了基于泡沫铜/石蜡多孔复合相变材料的相变控温过程耦合的数学模型，数值模拟研究了在 5 C 充放电倍率下相变材料层厚度和多孔骨架对电池散热性能的影响。研究结果发现，在石蜡中填充多孔金属介质能够降低电池表面温度，但会使相变材料减少，导致有效控温时间缩短。通过结构优化，发现在相变材料为 6 mm，多孔金属泡沫介质区为相变控温层厚度一半时，可以实现兼顾控温效果和控温时间的最佳综合性能。Ferfera 等[57]建立了泡沫金属的微孔结构模型，研究了泡沫铜、泡沫镍对提高石蜡换热能力的影响。与石蜡相比，孔隙率为 96.5%的泡沫铜/石蜡和泡沫镍/石蜡复合材料分别将有效导热系数提高了 28 倍和 8 倍。当孔隙率由 95%增大到 99%，泡沫铜/石蜡和泡沫镍/石蜡复合材料的有效导热系数分别从 8.94、2.48 W/(m·K)降低到 0.69、0.33 W/(m·K)。这是由于随着孔隙率的

增大，石蜡质量分数增大，而金属随之减少，从而复合材料的有效导热系数降低。Wang 等[69]和黄欣鹏等[70]研究了泡沫铝/石蜡复合相变材料在电池热管理系统的应用，并通过实验研究与数值模拟证明，与石蜡相比，泡沫铝/石蜡复合相变材料具有更高的导热系数。

Wu 等[71]研究了相变材料厚度和对流换热系数对电池热管理系统热性能的影响。研究结果表明，电池的温度梯度随着相变材料厚度的增加而减小。然而，由于电池内部导热能力相对较低，增加对流换热系数对温度梯度下降的影响有限。电池周围相变材料的厚度和对流换热系数存在临界值，在临界值处相变过程基本完成。当厚度和换热系数高于或低于临界值时，温度分布有显著差异。该临界值可用于优化基于相变材料的热管理系统。

上述研究表明，采用石墨、石墨烯、铜、镍、铝等高导热材料制备的复合相变材料，可以提高导热系数，降低电池在高温环境及大电流放电等工况下工作时的最高温度和最大温差。各种材料的现阶段成本预估如表 4，在热管理系统的进一步研究中，还应考虑各种复合材料的成本，均衡经济性和性能表现。今后，新型复合相变材料的制备、工作机理仍将是相变材料冷却的研究热点。

表 4 材料成本评估

Table 4 Cost assessment of the materials

Material	Cost/RMB	Size
Sliced paraffin	30	500 g
Expandable graphite	150	100 g
Graphene	600	100 g
Copper foam	200	10 mm×100 mm×100 mm
Aluminum foam	400	10 mm×100 mm×100 mm
Nickel foam	150	10 mm×100 mm×100 mm

3 主动式相变材料冷却

虽然在相变材料石蜡中添加石墨、铜、铝等高导热系数材料制备复合相变材料可以在一定程度上提高材料的导热系数，但在大电流连续充放电循环中，仅仅依靠相变材料进行温度控制，可能会由于相变材料完全熔化失去储热能力而导致热失控，难以满足电池的散热要求，因此必须通过额外的冷却系统将相变材料的热量释放到外部，以保证极端工况下的散热效果。近年来，将相变材料与强制传热结合的主动热管理系统也逐渐成为研究的热点。在这类基于相变材料的主动热管理系统中，相变材料主要用于电池温升和温度均匀性的控制，强制冷却系统则将相变材料吸收的热量快速导出电池组。

3.1 强制空气对流冷却相变材料

Fathabadi 等[72]提出了一种包含有主动–被动混合热管理系统的新型锂离子电池组设计方案。该设计方案由 20 个电池单元、19 个分布管道和石蜡/膨胀石墨(EG)复合相变材料组成。他们对不同环境温度下的电池组温度场进行了数值模拟，发现直至环境温度为 55 ℃时，热管理系统仍可以将电池组最高温度保持在 60 ℃以下。Ling 等[73]也提出了一种 RT44HC/膨胀石墨(EG)复合相变材料与强制空气对流冷却相结合的系统，并比较了系统有无强制空气对流模块的电池热管理性能。在分别采用 1.5 C 和 2.0 C 倍率放电循环时，仅使用复合相变材料冷却的电池组只能保证在前 2 个循环中温度不超过 60 ℃。在以不超过 2 C 的任意倍率放电时，采用复合相变材料和强制空气对流冷却结合的热管理系统，可以在任意循环将电池组的最高温度控制在 50 ℃以下。复合相变材料的热物性决定了电池组的最高温升和温度均匀性，而强制空气对流对复合相变材料的蓄热能力恢复起着关键作用。因此，相变材料与空气冷却系统集成后，提高了热管理系统的可靠性。

3.2 添加散热翅片强化传热

金属材料导热性能好，在相变材料中设置金属翅片可以增大换热面积，强化散热效果，是研究人员关注的热点之一。近年来，翅片强化相变材料换热的主要研究方向集中在优化翅片尺寸、形状及布置方式等方面。

Liu 等[74]以硬脂酸为相变材料，为提高其热响应性能，设计了一种螺旋型铜翅片并将其固定在电加热棒上。他们通过实验研究了不同宽度、不同节距的翅片对硬脂酸熔化过程的影响，发现铜翅片能使相变材料的等效导热系数提高 1~3 倍。实验结果表明，在相变材料未熔化的初始阶段，等效导热系数可提高 67%。随着熔融过程的进行，导热增强效果越来越显著。他们认为减小翅片宽度有利于提高相变材料的等效导热系数，减小翅片间距有利于加速熔化过程。Ping 等[75]提出了一种集成石蜡和翅片的 $LiFePO_4$ 电池模块热管理系统，以降低高温环境(40 ℃)下的电池最高温度，提高温度均匀性。他们通过数值模拟研究了翅片厚度、翅片间距以及石蜡的种类和厚度对电池组件冷却性能的影响。结果表明，经过优化设计的石蜡-翅片结构热管理系统具有良好的热性能，可以在 3 C 放电倍率时将电池模块

最高温度保持在 51 ℃以下，提高了热管理系统的散热效率，降低了失效风险。杨兆晟等[76]也认为，在相变蓄热系统中增加翅片是增加传热面积强化相变材料传热的最直接有效的方式。然而，需要注意的是，虽然金属翅片强化传热有助于相变材料的冷却，但是使用金属材料会使热管理系统重量增加。张江云等[77]通过实验研究了自然对流、相变材料、相变材料/导热翅片 3 种不同散热技术在不同室温下、不同倍率充放电循环过程中的温度变化规律、产热速率及温升速率，结果表明，相变材料/导热翅片强化了电池组侧面和正负极处传热，具有明显有效的降温和均衡温度的能力。

3.3　相变材料与热管的结合

热管作为一种内部充有相变介质的高效导热元件，被广泛应用于宇航、军工、冶金、建材、化工、太阳能、微电子散热等领域。由于热管具有良好的导热性能、等温性能和环境适应性等特点，因此动力电池组的热管冷却受到研究人员的关注，是一个有潜力的研究方向。热管与电池接触，通过导热吸收电池的热量，通过冷凝段延伸至电池模块外部由空气或液体进行冷却。热管用于方形电池或软包电池的冷却时形状适应性较好。

热管既可以作为冷却介质，单独用于电池组的冷却，也可以作为辅助装置，用于强化相变材料散热。Zhao 等[78]设计了基于石蜡/膨胀石墨的相变材料/热管耦合的热管理系统，并进行了实验测试。实验结果表明，相变材料的温度控制效果优于空气自然对流；而相同条件下，相变材料/热管耦合热管理系统可将最高温度控制在 50 ℃以下，且比空气自然对流和相变材料的控制时间更长。通过向电池组填充相变材料可使温差减小约 33.6%，将热管嵌入相变材料可使温差进一步减小 28.9%。与空气自然对流和相变材料冷却相比，相变材料/热管耦合热管理系统将最大温差控制在 5 ℃以下的时间均更长。Wu 等[79]设计了一种基于热管辅助相变材料(石蜡，石蜡/膨胀石墨)的电池热管理系统，如图 3 所示。实验结果表明，在高倍率放电时，热管会影响电池模块的温度分布均匀性。强制空气对流冷却时，即

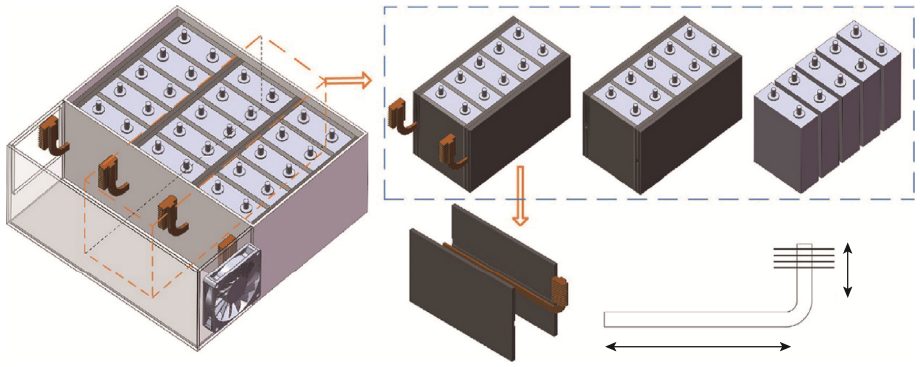


图 3　基于热管辅助相变材料的电池热管理系统[79]

Fig.3　Battery thermal management system (BTMS) based on heat pipe assisted PCM[79]

使在 5 C 的高倍率放电工况下，最高温度也可以控制在 50 ℃以下，在循环工况下，温度波动更小，如图 4 所示。

Wang 等[80]设计了一种基于石蜡/脉动热管(PCM/OHP)的电池热管理系统。他们将电加热棒置入铝块中替代方形锂电池，讨论了不同加热功率下铝块中最高温度和最大温差的变化，分析了铝块端子方向、OHP 布置等多种因素的影响。通过实验研究得到以下结论：为获得均匀分布的温度，脉动热管的启动温度应低于相变材料的相变温度；提高相变材料导热系数，有助于降低铝块的局部温度，减小铝块端子布置和脉动热管形状的影响；该 PCM/OHP 热管理系统比仅用脉动热管冷却效率更高。

研究表明，热管对相变材料的强化传热有较好的效果，但会导致热管理系统结构复杂、质量和体积过大等缺陷，另外风冷、相变材料等冷却方式与热管的耦合机理也有待于进一步研究，这会成为热管应用于电池热管理系统研究的趋势之一[81–82]。

为了进一步提高基于相变材料的电池热管理系统对纯电动汽车和插电式混合动力汽车的适用性和可靠性，Zhang 等[83]设计了一种不需要在电池组内

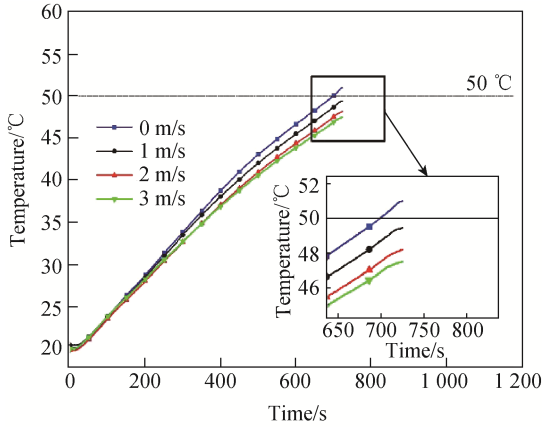


图 4 热管相变材料模块(HP-PCMP)在 5 C 放电速率时不同风速下的温度变化[79]

Fig. 4 Temperature variations of the heat pipe-PCM module under different air velocity at 5 C discharge rate[79]

部填充材料的分离型电池热管理系统并对其进行放电实验。该系统能在 5 C 放电倍率将磷酸铁锂电池组(容量 8.1 A·h、电压 19.2 V)的温差维持在 5 ℃以下，其主要部件包括热管、泡沫铜/石蜡复合相变材料、翅片和风扇。热管将电池组产生的热量传递到外部环境，从而实现传热效率和电池组紧凑性之间的平衡。复合相变材料作为热缓冲，吸收和储存电池产生的热量。当电池温度过高或石蜡完全熔化时，使用翅片和风扇来增强散热。然而，熔化速率、相变温度等参数对电池热管理系统性能的影响仍待进一步研究。Jiang 等[84]认为热管可用于回收相变材料的潜热，有助于保证电池在安全温度长时间循环工作。提出了包含 PCM/膨胀石墨复合相变材料和热管的夹心式结构的热管理模组，通过实验研究了循环工况下的电池温度变化，如图 5 所示，并建立了考虑电池生热、熔化过程和热管瞬态热响应耦合的集总热模型，认为相变材料的熔点应至少比环境温度高 3 ℃，冷凝段的传热系数在 30~60 W/(m·K)之间，相变材料与电池的最佳厚度比为 0.17。

表 5 列举了典型的主动式相变材料热管理系统的冷却效果，包括强制风冷辅助散热、添加散热翅片强化传热、热管辅助传热。上述主动式相变材料热管理系统可以克服相变材料蓄热能力有限的缺点，保证在大电流连续充放电循环中仍能使电池温升和温度均匀性得到良好控制。为了在热管理系统的设计中实现经济性和冷却性能的均衡，应针对不同的电池组规模和运行工况，选择合适的冷却方案。可以预见，各种传热方式与相变材料的有效结合、传热机理仍将是主动式相变冷却的研究热点。

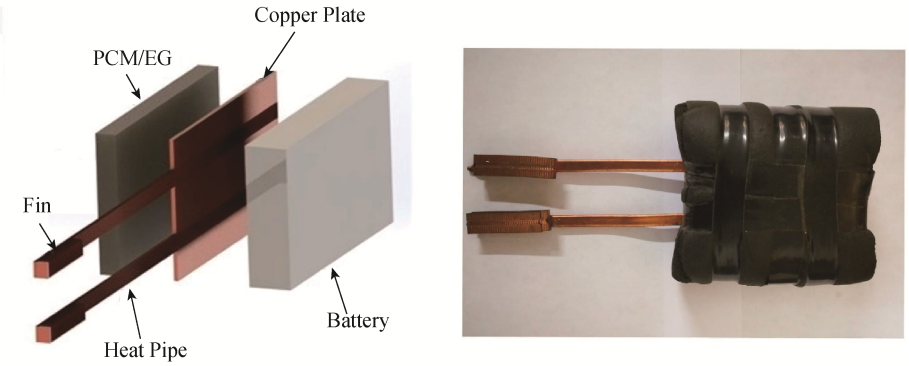


图 5 夹心式热管理模块示意图[84]

Fig. 5 Schematic diagram of sandwiched thermal management module[84]

表 5 基于相变材料的主动式热管理系统的冷却性能

Table 5 Cooling performance of several active thermal management systems based on PCM

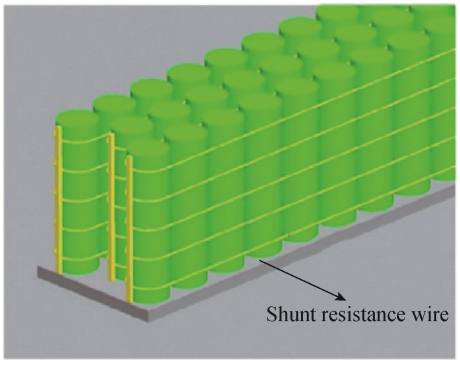
Reference	Battery pack	Cell capacity/ (A·h)	Discharge current/ A	Maximum temperature/ ℃	Cooling solution	Cooling conditions
[72]	2S10P	20.0	40.0	60.0	Expanded graphite /Paraffin+Air cooling	Air velocity 0.01 m/s, initial temperature 55 ℃
[73]	5S4P	2.6	15.6	46.0	RT44HC/Paraffin+Air cooling	Air velocity 3 m/s, initial temperature 35 ℃
[75]	5S1P	10.0	30.0	51.6	Paraffin+Fins	Initial temperature 40 ℃
[79]	5S1P	12.0	60.0	50.9	Expanded Graphite/Paraffin+Heat pipe	Initial temperature 20 ℃

4　相变材料与动力电池的保温

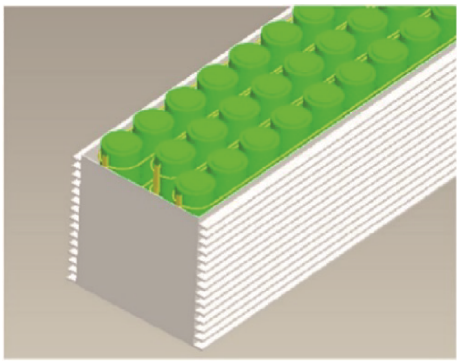
在电动汽车使用过程中，不仅要保证在高温下安全平衡运行，还要能够在低温下可靠工作。因此，动力电池的保温、加热也应当给予关注。锂电池是通过电化学反应实现充放电的装置。当环境温度较低时，锂电池的内阻增大，化学活性降低，导致其内部容量和能量输出降低。电池在低温环境下充电时，较高的内阻使充电效率降低。充电电流和充电时间相同时，低温环境的充电容量比室温环境小，且长期不加热就使用电池会损害电池的性能和寿命[85–86]。

Ghadbeigi 等[87]针对 7 个 2.2 A·h 18650 型电池串联的模组，评估了石蜡和膨胀石墨/石蜡 2 种相变材料的低温性能。通过在放电过程中将电池模组在 –18~ –17 ℃中静置 10 min~ 4 h 来模拟冬季车辆短暂和长期停车。在电池组的散热研究中，石蜡较差的导热性通常被认为是相变材料的缺点，通常采用膨胀石墨等高导热材料增强系统换热效率。然而，电池组在低温环境短时间(10 min)静置时，较低的导热系数会减缓热量散失，反而使得石蜡在对电池模组保温方面有优势。与无相变材料、膨胀石墨/石蜡相变材料 2 种方式相比，模组的电压损失也最低。当电池组在低温环境长时间(4 h)静置后，与无相变材料的模组、采用膨胀石墨/石蜡复合材料的模组相比，采用石蜡的模组升温速率低 29%，从而导致了较大的电压损失。Ling 等[88]研究了 RT28/气相法二氧化硅复合相变材料电池热管理系统的低温性能，发现电池在低于 5 ℃时容量和功率会发生衰减。在电池温度为 40 ℃时将其置入–10 ℃的低温环境，相变材料能在 1 h 内使电池温度保持在 5 ℃以上。但是在低温环境长期静置后，相变材料较大的热容会减缓电池的自热速率。

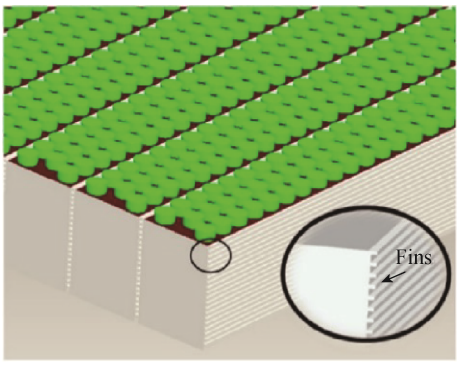
Zhong 等[89]选用 18650 型电池，研制了一种包含翅片的石蜡/膨胀石墨复合相变材料(CPCM)冷却/电阻丝预热耦合热管理系统并应用于超长电池模块，如图 6 所示。为了充分发挥翅片的冷却作用，电池模块采用条状设计，减少沿宽度方向排列的电池。在设计的电池模块的宽度方向上有三排电池。电池模块和电池组如图 6b 和图 6c 所示。实验结果表明，在 40 ℃的高温下电池模块以 5 C 倍率放电，但最高温度仍控制在 45 ℃以下，温差控制在 5 ℃以内。此外，模块两侧的翅片可以有效地散热，防止 CPCM 的热饱和。CPCM 冷却/电阻丝预热耦合系统不仅可以防止温升过高，而且可以在低温下快速预热电池。采用耦合系统，电池内部中心温度可在 300 s 内提高 40 ℃。



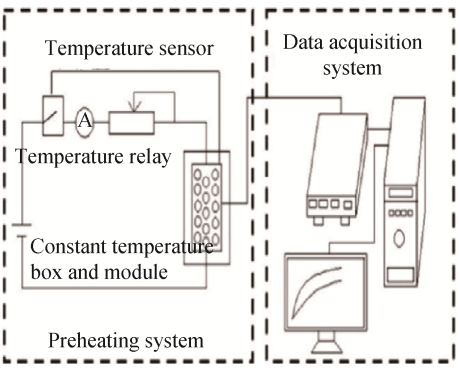
(a)



(b)



(c)



(d)

图 6　电池模块和电池组示意图[89]

Fig. 6　Schematic diagram of battery module and battery pack

电池组内温度分布越均匀，电池之间的电压差越小，而低温环境运行时，电池的电化学性能高度依赖热条件，因此环境温度较低时电池组的均匀性更为重要。相变材料在平衡电池之间的温度和电压分布方面发挥着更为重要的作用。Ling 等[90]制备了 RT44HC/气相二氧化硅、RT44HC/膨胀石墨 2 种复合相变材料，并与无相变材料的电池组对比，研究了它们的热管理性能。RT44HC/气相二氧化硅复合材料导热系数较低，具有更大的冷却周期，且导致电池组的温差较大。高度不均匀的温度分布导致电池间的电压差较大，进而引发容量损失。与无相变材料相比，RT44HC/膨胀石墨复合材料在放电试验中可防止电池过热，有效抑制电池温度波动，改善了电池组温度均匀性。因此，基于膨胀石墨的复合相变材料具有较高的导热系数，对于低温运行的电池组具有更好的热管理性能。

Zhang 等[91]选择十五烷作为低温热管理的相变介质，提出了一种基于相变浆液(PCS)循环的电池组主动加热方法，并利用热力学第一定律和第二定律对其进行了热力学评价。PCS 循环法的㶲效率高于制冷剂循环法。Rao 等[92]提出了一种基于相变材料的动力电池热管理单元三维模块。将电池温度从 –30 ℃升至 10 ℃，空气加热所需的冷启动时间是相变材料加热时间的 4.2 倍。当相变材料的导热系数增加到 5 倍时，温差从 9.9 ℃减小到 4.6 ℃。设计合理的相变材料热管理系统，有利于动力电池在低温下的应用。Huo 等[93]建立了基于相变材料的电池低温热管理的 Boltzmann 模型，考虑了热导率、潜热和环境温度的影响。结果表明，在相变材料潜热的作用下，电池温度下降缓慢，温度分布得到保证。较低的导热系数、较大的潜热和较高的环境温度能够减缓相变材料的固化过程，保持电池的温度。考虑到环境温度较高时的冷却效果，一般可选择增加潜热作为低温保温的方式。

电池在低温环境下会导致能量输出降低，因此低温环境下电池的保温和加热应当引起研究人员的关注。利用相变材料的潜热储存来调节电池温度是相变材料的优势，但相变材料的潜热储存量有限，因此相变材料热管理系统不仅要研究潜热储存，还要研究预热。复合相变材料的预热方法、冷却/预热耦合热管理系统会成为一个研究方向。

5 总结与展望

1) 综合考虑体积膨胀率、潜热、热稳定性、气体泄漏等因素，有机固液相变材料在动力锂电池热管理方面有较大的应用潜力。石蜡的相变温度与锂电池的理想工作温度区间匹配，是现阶段作为相变材料用于锂电池热管理的主要材料。然而，石蜡较低的导热系数严重限制了其在电池热管理系统中的应用。如何获取高导热系数、高潜热的新型复合相变材料仍将是材料制备研究的重点。

2) 为了保证热管理系统能够满足各种极端工况，应考虑并应对锂电池连续高倍率充放电循环后，相变材料完全熔化为液态的情况。膨胀石墨、泡沫金属等多孔高导热材料能够一定程度限制液体流动，并增强复合相变材料的换热性能。强制风冷、翅片、热管等方式可在相变材料完全熔化后将电池产生的热量传递到外界环境，并加速相变材料蓄热能力的恢复。

但是目前采用主动式冷却方案辅助相变材料的系统仍存在一些问题亟需解决：主动式风冷系统需要增加风扇、风道等附件，与被动冷却方案相比结构更复杂；翅片能够增大换热面积，但同时应兼顾车辆轻量化的趋势，避免过多增加电池箱的重量；热管作为一种高效传热元件，能够有效提高相变材料的换热效率，目前如何合理地布置热管、简化结构、优化热管对不同形状电池的几何适应性仍需进一步研究。

3) 车辆在低温环境停止运行后，相变材料会在冷却过程放热。此时，以潜热形式储存在材料中的热量能够在短时间内对电池组保温。而较低的导热系数能够延长相变材料的凝固冷却周期，从而增长保温时间，但这同时会导致电池组内温度不均匀。当车辆长久停置在低温环境时，相变材料完全凝固，此时需要以电加热器等方式辅助预热，将电池快速加热至正常工作温度。因此，为了适应不同气候条件，如何在节能的前提下充分发挥相变材料的储热特性，延长保温时间，提高预热效率，是未来热管理系统优化设计需要研究的关键。

参考文献:

[1] 邢志祥, 刘敏, 吴洁, 等. 锂离子电池火灾危险性的研究现状分析[J]. 消防科学与技术, 2019, 38(6): 880–884.
XING Zhixiang, LIU Ming, WU Jie, et al. Fire Sci Technol (in Chinese), 2019, 38(6): 880–884.

[2] HELD M, BRÖNNIMANN R. Safe cell, safe battery? Battery fire investigation using FMEA, FTA and practical experiments[J]. Microelectron Reliab, 2016, 64: 705–710.

[3] 陈吉清, 刘蒙蒙, 周云郊, 等. 不同滥用条件下车用锂电池安全性实验研究[J]. 汽车工程, 2020, 42(1): 66–73.

CHEN Jiqing, LIU Mengmeng, ZHOU Yunjiao, et al. Auto Eng (in Chinese), 2020, 42(1): 66–73.

[4] PESARAN A. A. Battery thermal models for hybrid vehicle simulations[J]. J Power Sources, 2002, 110: 377–382.

[5] 杜光超, 郑莉莉, 张志超, 等. 圆柱形高镍三元锂离子电池高温热失控实验研究[J]. 储能科学与技术, 2020, 9(1): 249–256.
DU Guangchao, ZHENG Lili, ZHANG Zhichao, et al. Energy Storage Sci Technol (in Chinese), 2020, 9(1): 249–256.

[6] 彭鹏, 孙忆琼, 蒋方明. 钴酸锂电池烤箱热滥用模拟及热行为分析[J]. 化工学报, 2014, 65(2): 647–657.
PENG Peng, SUN Yiqiong, JIANG Fangming. J Chem Ind Eng (in Chinese), 2014, 65(2): 647–657.

[7] CARNOVALE A, LI X. A modeling and experimental study of capacity fade for lithium-ion batteries[J]. Energy AI, 2020, 2: 100032.

[8] KOBAYASHI Y, MIYASHIRO H, YAMAZAKI A, et al. Unexpected capacity fade and recovery mechanism of $LiFePO_4$/graphite cells for grid operation[J]. J Power Sources, 2020, 449: 227502.

[9] GUO Z J, CHEN Z L. High-temperature capacity fading mechanism for $LiFePO_4$/graphite soft-packed cell without Fe dissolution[J]. J Electroanal Chem, 2015, 754: 148–153.

[10] 贺元骅, 孙强, 陈现涛, 等. 锂电池热失控火灾与变动环境热失控实验[J]. 消防科学与技术, 2017, 36(1): 27–31.
HE Yuanhua, SUN Qiang, CHEN Xiantao, et al. Fire Sci Technol (in Chinese), 2017, 36(1): 27–31.

[11] LIU P J, LIU C Q, YANG K, et al. Thermal runaway and fire behaviors of lithium iron phosphate battery induced by over heating[J]. J Energy Storage, 2020, 31: 101714.

[12] CHEN S C, WANG Z R, WANG J H, et al. Lower explosion limit of the vented gases from Li-ion batteries thermal runaway in high temperature condition[J]. J Loss Prevent Proc, 2020, 63: 103992.

[13] YANG N X, ZHANG X W, SHANG B B, et al. Unbalanced discharging and aging due to temperature differences among the cells in a lithium-ion battery pack with parallel combination[J]. J Power Sources, 2016, 306: 733–741.

[14] ZHAO L, ZHU M T, XU X M, et al. Thermal runaway characteristics on NCM lithium-ion batteries triggered by local heating under different heat dissipation conditions[J]. Appl Therm Eng, 2019, 159: 113847.

[15] BUGRYNIEC P J, DAVIDSON J N, BROWN S F. Computational modelling of thermal runaway propagation potential in lithium iron phosphate battery packs[J]. Energy Rep, 2020, 6: 189–197.

[16] GEPP M, FILIMON R, KOFFEL S, et al. Advanced thermal management for temperature homogenization in high-power lithium-ion battery systems based on prismatic cells[C]//IEEE 24th International Symposium on Industrial Electronics, Rio de Janeiro, Brazil, 2015: 1230–1235.

[17] 黄洋洋, 方淳, 黄云辉. 高性能低成本钠离子电池电极材料研究进展[J]. 硅酸盐学报, 2021, 49(2): 265–271.
HUANG Yangyang, FANG Chun, HUANG Yunhui. J Chin Ceram Soc, 2021, 49(2): 265–271.

[18] 李兆麟, 吕鹏鹏, 赵海雷, 等. 复合溶胶-凝胶一锅法制备锂离子电池氧化亚硅/碳复合负极材料[J]. 硅酸盐学报, 2021, 49(1): 153–160.
LI Zhaolin, LV Pengpeng, ZHAO Hailei, et al. J Chin Ceram Soc, 2021, 49(1): 153–160.

[19] 徐菲, 李世友, 赵冬妮, 等. 硅烷添加剂在锂离子电池电解液中的应用[J]. 硅酸盐学报, 2021, 49(1): 161–166.
XU Fei, LI Shiyou, ZHAO Dongni, et al. J Chin Ceram Soc, 2021, 49(1): 161–166.

[20] 陈昱锜, 赵强, 冯玉川, 等. 原位生成醋酸锂改性金属锂负极及其稳定性[J]. 硅酸盐学报, 2020, 48(7): 1055–1061.
CHEN Yuqi, ZHAO Qiang, FENG Yuchuan, et al. J Chin Ceram Soc, 2020, 48(7): 1055–1061.

[21] DOGGER J D, ROOSSIEN B, NIEUWENHOUT F D J. Characterization of Li-ion batteries for intelligent management of distributed grid-connected storage[J]. IEEE T Energ Conver, 2011, 26(1): 256–263.

[22] NING G, HARAN B, POPOV B N. Capacity fade study of lithium-ion batteries cycled at high discharge rates[J]. J Power Sources, 2003, 117(1–2): 160–169.

[23] SHIM J P, STRIEBEL K A. Characterization of high-power lithium-ion cells during constant current cycling-Part I. Cycle performance and electrochemical diagnostics[J]. J Power Sources, 2003, 122(2): 188–194.

[24] PATEL J R, RATHOD M K. Recent developments in the passive and hybrid thermal management techniques of lithium-ion batteries[J]. J Power Sources, 2020, 480: 228820.

[25] PANCHAL S, DINCER I, AGELIN-CHAAB M, et al. Thermal modeling and validation of temperature distributions in a prismatic lithium-ion battery at different discharge rates and varying boundary conditions[J]. Appl Therm Eng, 2016, 96: 190–199.

[26] WANG H T, TAO T, XU J, et al. Cooling capacity of a novel modular liquid-cooled battery thermal management system for cylindrical lithium ion batteries[J]. Appl Therm Eng, 2020, 178: 115591.

[27] YANG W, ZHOU F, ZHOU H B, et al. Thermal performance of cylindrical lithium-ion battery thermal management system integrated with mini-channel liquid cooling and air cooling[J]. Appl Therm Eng, 2020, 175: 115331.

[28] SOUAYFANE F, FARDOUN F, BIWOLE P H. Phase change materials (PCM) for cooling applications in buildings: A review[J]. Energ Buildings, 2016, 129: 396–431.

[29] BOSE P, AMIRTHAM V A. A review on thermal conductivity enhancement of paraffinwax as latent heat energy storage material[J]. Renew Sust Energ Rev, 2016, 65: 81–100.

[30] 彭犇, 岳昌盛, 邱桂博, 等. 相变储能材料的最新研究进展与应用[J]. 材料导报, 2018, 32(S1): 248–252.
PENG Ben, YUE Changsheng, QIU Guibo, et al. Mater Rep (in Chinese), 2018, 32(S1): 248–252.

[31] ZHANG N, YUAN Y P, CAO X L, et al. Latent heat thermal energy storage systems with solid-liquid phase change materials: A review[J]. Adv Eng Mater, 2018, 20:1700753.

[32] WANG Z, NATERER G F, GABRIEL K S, et al. Thermal design of a solar hydrogen plant with a copper-chlorine cycle and molten salt energy storage[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2011, 36(17): 11258–11272.

[33] MILLS A, FARID M, SELMAN J R, et al. Thermal conductivity enhancement of phase change materials using a graphite matrix[J]. Appl Therm Eng, 2006, 26(14–15): 1652–1661.

[34] 潘艾刚. 低温金属相变材料的相变温控特性研究[D]. 西安: 西北工业大学, 2015.
PAN Aigang. Study on phase-change thermal control characters of low-point metallic PCMs(in Chinese, dissertation). Xi'an: Northwestern Polytechnical University, 2015.

[35] BURDAKIN A, KHLEVNOY B, SAMOYLOV M, et al. Melting points of gallium and of binary eutectics with gallium realized in small cells[J]. Metrologia, 2008, 45(1): 75–82.

[36] DUTIL Y, ROUSSE D R, SALAH N B, et al. A review on phase-change materials: Mathematical modeling and simulations[J]. Renew Sust Energ Rev, 2011, 15(1): 112–130.

[37] SHARMA A, TYAGI V V, CHEN C R, et al. Review on thermal energy storage with phase change materials and applications[J]. Renew Sust Energ Revs, 2009, 13(2): 318–345.

[38] 王鑫, 方建华, 刘坪, 等. 相变材料的研究进展[J]. 功能材料, 2019, 50(2): 2070–2075.
WANG Xin, FANG Jianhua, LIU Ping, et al. Research progress of phase change materal[J]. J Funct Mater (in Chinese), 2019, 50(2): 2070–2075.

[39] WANG Q, JIANG B, LI B, et al. A critical review of thermal management models and solutions of lithium-ion batteries for the development of pure electric vehicles[J]. Renew Sust Energ Rev, 2016, 64: 106–128.

[40] ZHANG P, MENG Z N, ZHU H, et al. Experimental and numerical study of heat transfer characteristics of a paraffin/metal foam composite PCM[J]. Energ Procedia, 2015, 75: 3091–3097.

[41] 徐伟亮. 常低温固-液相变材料的研制和应用[J]. 现代化工, 1998(4): 14–16.
XU Weiliang. Mod Chem Ind (in Chinese), 1998(4): 14–16.

[42] 吴淑英, 朱冬生, 汪南. 改善有机储热材料传热性能的研究进展及应用[J]. 现代化工, 2009, 29(10): 19–23.
WU Shuying, ZHU Dongsheng, WANG Nan. Mod Chem Ind (in Chinese), 2009, 29(10): 19–23.

[43] GRECO A, JIANG X, CAO D P. An investigation of lithium-ion battery thermal management using paraffin/porous-graphite-matrix composite[J]. J Power Sources, 2015, 278: 50–68.

[44] ZALBA B, MARIN J M, CABEZA L F, et al. Review on thermal energy storage with phase change: Materials, heat transfer analysis and applications[J]. Appl Therm Eng, 2003, 23: 251–283.

[45] LI W Q, WAN H, JING T T, et al. Microencapsulated phase change material (MEPCM) saturated in metal foam as an efficient hybrid PCM for passive thermal management: A numerical and experimental study[J]. Appl Therm Eng, 2019, 146: 413–421.

[46] ARIVAZHAGAN R, GEETHA N B, SIVASAMY P, et al. Review on performance assessment of phase change materials in buildings for thermal management through passive approach[J]. Mater Today: Proc, 2020, 22: 419–431.

[47] KIZILEL R, SABBAH R, SELMAN J R, et al. An alternative cooling system to enhance the safety of Li-ion battery packs[J]. J Power Sources, 2009, 194(2): 1105–1112.

[48] SUN X Q, LIU L H, MO Y J, et al. Enhanced thermal energy storage of a paraffin-based phase change material (PCM) using nano carbons[J]. Appl Therm Eng, 2020, 181: 115992.

[49] 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.
ZHANG Guoqing, RAO Zhonghao, WU Zhongjie, et al. Chem Ind Eng Prog (in Chinese), 2009, 28(1): 23–26.

[50] 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, 64(10): 3831–3837.
HU Xiaodong, GAO Xuenong, LI Delun, et al. J Chem Ind Eng (in Chinese), 2013, 64(10): 3831–3837.

[51] LV Y F, YANG X Q, LI X 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]. Appl Energ, 2016, 178: 376–382.

[52] WARZOHA R J, FLEISCHER A S. Improved heat recovery from paraffin-based phase change materials due to the presence of percolating graphene networks[J]. Int J Heat Mass Tran, 2014, 79: 314–323.

[53] JOSEPH M, SAJITH V. Graphene enhanced paraffin nanocomposite based hybrid cooling system for thermal management of electronics[J]. Appl Therm Eng, 2019, 163, 114342.

[54] ZOU D Q, LIU X S, HE R J, et al. Preparation of a novel composite phase change material (PCM) and its locally enhanced heat transfer for power battery module[J]. Energ Conv Manag, 2019, 180: 1196–1202.

[55] WU W X, YANG X Q, ZHANG G Q, 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.

[56] 杨硕, 汪南, 吴淑英, 等. 纳米铝粉/石蜡复合相变储能材料的性能研究[J]. 材料导报, 2009, 23(24): 20–22.
YANG Shuo, WANG Nan, WU Shuying, et al. Mater Rep (in Chinese), 2009, 23(24): 20–22.

[57] FERFERA S R, MADANI B, SERHANE R. Investigation of heat transfer improvement at idealized microcellular scale for metal foam incorporated with paraffin[J]. Int J Therm Sci, 2020, 156: 106444.

[58] JIANG J H, ZHU Y Y, MA A B, et al. Preparation and performances of bulk porous Al foams impregnated with phase-change-materials for thermal storage[J]. Prog Nat Sci Mater, 2012, 22(5): 440–444.

[59] 施尚, 余建祖, 陈梦东, 等. 基于泡沫铜/石蜡的锂电池热管理系统性能[J]. 化工学报, 2017, 68(7): 2678–2683.
SHI Shang, YU Jianzu, CHEN Mengdong, et al. J Chem Ind Eng (in Chinese), 2017, 68(7): 2678–2683.

[60] 华建社, 张娇, 张焱, 等. 膨胀石墨/石蜡复合相变蓄热材料的热性能及定形性研究[J]. 材料导报, 2016, 30(12): 61–64.
HUA Jianshe, ZHANG Jiao, ZHANG Yan, et al. Mater Rep (in Chinese), 2016, 30(12): 61–64.

[61] 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.
JIN Pengchao, WANG Shixue. Chem Ind Eng Prog (in Chinese), 2014, 33(10): 2608–2612.

[62] 丁晓飞, 范同祥. 石墨烯增强铜基复合材料的研究进展[J]. 材料导报, 2019, 33(S1): 67–73.
DING Xiaofei, FAN Tongxiang. Mater Rep (in Chinese), 2019, 33(S1): 67–73.

[63] 邹得球, 马先锋, 刘小诗, 等. 石墨烯在相变材料中的研究进展[J]. 化工进展, 2017, 36(5): 1743–1754.
ZOU Deqiu, MA Xianfeng, LIU Xiaoshi, et al. Chem Ind Eng Prog (in Chinese), 2017, 36(5): 1743–1754.

[64] AZIZI Y, SADRAMELI S M. Thermal management of a LiFePO4 battery pack at high temperature environment using a composite of phase change materials and aluminum wire mesh plates[J]. Energ Conv Manag, 2016, 128: 294–302.

[65] 曾文文, 段德莉, 王梦, 等. 用于空间绿色发动机蓄换热的泡沫镍材料的性能研究[J]. 材料导报, 2017, 31(14): 77–81.
ZENG Wenwen, DUAN Deli, WANG Meng, et al. Mater Rep (in Chinese), 2017, 31(14): 77–81.

[66] RAO Z H, HUO Y T, LIU X J, et al. Experimental investigation of battery thermal management system for electric vehicle based on paraffin/copper foam[J]. J Energy Inst, 2015, 88(3): 241–246.

[67] 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]. J Power Sources, 2014, 255: 9–15.

[68] 李扬, 陶于兵. 多孔复合相变材料电池热管理模型及结构优化[J]. 科学通报, 2020, 65(Z1): 213–221.
LI Yang, TAO Yubing. Chin Sci Bull (in Chinese), 2020, 65(Z1): 213–221.

[69] WANG Z C, ZHANG Z Q, 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]. Appl Therm Eng, 2015, 78: 428–436.

[70] 黄欣鹏, 唐超权, 施娟, 等. 泡沫铝和石蜡复合相变材料的传热特性分析[J]. 东南大学学报(自然科学版), 2017, 47(1): 73–78.
HUANG Xinpeng, TANG Chaoquan, SHI Juan, et al. J Southeast Univ (Nat Sci Ed) (in Chinese), 2017, 47(1): 73–78.

[71] WU W X, WU W, WANG S F. Thermal management optimization of a prismatic battery with shape-stabilized phase change material[J]. Int J Heat Mass Tran, 2018, 121: 967–977.

[72] FATHABADI H. High thermal performance lithium-ion battery pack including hybrid active passive thermal management system for using in hybrid/electric vehicles[J]. Energy, 2014, 70: 529–538.

[73] LING Z Y, WANG F X, FANG X M, et al. A hybrid thermal management system for lithium ion batteries combining phase change materials with forced-air cooling[J]. Appl Energy, 2015, 148: 403–409.

[74] LIU Z L, SUN X, MA C F. Experimental investigations on the characteristics of melting processes of stearic acid in an annulus and its thermal conductivity enhancement by fins[J]. Energ Convers Manage, 2005, 46(6): 959–969.

[75] PING P, PENG R Q, KONG D P, et al. Investigation on thermal management performance of PCM-fin structure for Li-ion battery module in high-temperature environment[J]. Energ Convers Manage, 2018, 176: 131–146.

[76] 杨兆晟, 张群力, 张文婧, 等. 中温相变蓄热系统强化传热方法研究进展[J]. 化工进展, 2019, 38(10): 4389–4402.
YANG Zhaosheng, ZHANG Qunli, ZHANG Wenjing, et al. Chem Ind Eng Prog (in Chinese), 2019, 38(10): 4389–4402.

[77] 张江云, 张国庆, 陈炫庄, 等. 相变材料/导热翅片复合热管理系统应用于三元体系锂离子动力电池模组实验研究[J]. 广东工业大学学报, 2020, 37(1): 15–22.
ZHANG Jiangyun, ZHANG Guoqing, CHEN Xuanzhuang, et al. J Guangdong Univ Technol (in Chinese), 2020, 37(1): 15–22.

[78] ZHAO J T, LV P Z, RAO Z H. Experimental study on the thermal management performance of phase change material coupled with heat pipe for cylindrical power battery pack[J]. Exp Therm Fluid Sci, 2017, 82: 182–188.

[79] WU W X, YANG X Q, ZHANG G Q, et al. Experimental investigation on the thermal performance of heat pipe-assisted phase change material based battery thermal management system[J]. Energy Convers Manag, 2017, 138: 486–492.

[80] WANG Q C, RAO Z H, HUO Y T, et al. Thermal performance of phase change material/oscillating heat pipe-based battery thermal management system[J]. Int J Therm Sci, 2016, 102: 9–16.

[81] 张宇迪, 章学来, 纪珺, 等. 基于热管技术的相变材料强化传热技术进展[J]. 功能材料, 2019, 50(1): 1056–1066.
ZHANG Yudi, ZHANG Xuelai, JI Jun, et al. J Funct Mater (in Chinese), 2019, 50(1): 1056–1066.

[82] 洪思慧, 张新强, 汪双凤, 等. 基于热管技术的锂离子动力电池热管理系统研究进展[J]. 化工进展, 2014, 33(11): 2923–2927.
HONG Sihui, ZHANG Xinqiang, WANG Shuangfeng, et al. Chem Ind Eng Prog (in Chinese), 2014, 33(11): 2923–2927.

[83] ZHANG W C, QIU J Y, YIN X X, et al. A novel heat pipe assisted separation type battery thermal management system based on phase change material[J]. Appl Thermal Eng, 2020, 165: 114571.

[84] JIANG Z Y, QU Z G. Lithium-ion battery thermal management using heat pipe and phase change material during discharge–charge cycle: A comprehensive numerical study[J]. Appl Energ, 2019, 242: 378–392.

[85] 赵世玺, 郭双桃, 赵建伟, 等. 锂离子电池低温特性研究进展[J]. 硅酸盐学报, 2016, 44(1): 19–28.
ZHAO Shixi, GUO Shuangtao, ZHAO Jianwei, et al. Development on low-temperature performance of lithium ion batteries[J]. J Chin Ceram Soc, 2016, 44(1): 19–28.

[86] 张伟, 卿鑫慧, 王一军, 等. 磷酸铁锂电池低温性能及放电容量预测研究[J]. 电源技术, 2019, 43(3): 430–433.
ZHANG Wei, QING Xinhui, WANG Yijun, et al. Chin J Power Sources (in Chinese), 2019, 43(3): 430–433.

[87] GHADBEIGI L, DAY B, LUNDGREN K, et al. Cold temperature performance of phase change material based battery thermal management systems[J]. Energ Rep, 2018, 4: 303–307.

[88] LING Z Y, WEN X Y, ZHANG Z G, et al. Warming-up effects of phase change materials on lithium-ion batteries operated at low temperatures[J]. Energ Technol, 2016, 4(9): 1071–1076.

[89] ZHONG G J, ZHANG G Q, YANG X Q, et al. Researches of composite phase change material cooling/resistance wire preheating coupling system of a designed 18650-type battery module[J]. Appl Therm Eng, 2017, 127: 176–183.

[90] LING Z Y, WEN X Y, ZHANG Z G, et al. Thermal management performance of phase change materials with different thermal conductivities for Li-ion battery packs operated at low temperatures[J]. Energy, 2018, 144: 977–983.

[91] ZHANG X W, KONG X, LI G J, 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.

[92] RAO Z H, WANG S F, ZHANG Y L. Thermal management with phase change material for a power battery under cold temperatures[J]. Energ Source Part A, 2014, 36(20): 2287–2295.

[93] HUO Y T, RAO Z H. Investigation of phase change material based battery thermal management at cold temperature using lattice Boltzmann method[J]. Energ Convers Manag, 2017, 133: 204–215.