

储能测试与评价



## 宽温度范围内方形三元锂电池倍率放电性能

张宇杰<sup>1</sup>, 汪兴兴<sup>1,2</sup>, 朱 昱<sup>1</sup>, 倪红军<sup>1</sup>, 邓业林<sup>2</sup>

(<sup>1</sup>南通大学机械工程学院, 江苏 南通 226019; <sup>2</sup>苏州大学轨道交通学院, 江苏 苏州 215131)

**摘 要:** 电动汽车发展前景可观, 锂离子动力电池作为其核心部件, 在不同工况应用场景中发挥着至关重要的作用。针对方形三元锂电池在宽温度范围内的可用性与安全性, 进行了充放电循环实验, 研究了锂电池的电压、温度和容量变化规律。通过电压曲线的凹凸性对其开展了分段拟合分析, 探索了锂电池处于不同工作状态时的电压平台期特性, 结果表明: 在 10 °C、25 °C、40 °C、55 °C 的环境温度下, 以 1 C 电流倍率放电时电压从 3.8 V 降至 3.1 V 期间内; 在 -20 °C、-5 °C 的环境温度下, 电压分别从 3.39 V 降至 3.05 V、3.68 V 降至 3.07 V 期间内, 电压平台期阶段电池端电压变化平缓, 表面温升未至峰值, 放电容量占比 90% 左右, 电池工作性能较优。而在环境温度降至 -35 °C 时电压平台期放电容量仅占总放电容量的 66.08%, 低温对能量损耗的影响尤其显著。研究结果可为锂离子动力电池在电动汽车能量储存系统中的建模和控制策略设计提供参考依据。

**关键词:** 电动汽车; 三元锂电池; 放电特性; 分段拟合; 电压平台期

doi: 10.19799/j.cnki.2095-4239.2022.0541

中图分类号: O 646

文献标志码: A

文章编号: 2095-4239 (2022) 12-3950-07

## Investigating the rate discharge performance of square ternary lithium batteries at a wide temperature range

ZHANG Yujie<sup>1</sup>, WANG Xingxing<sup>1,2</sup>, ZHU Yu<sup>1</sup>, NI Hongjun<sup>1</sup>, DENG Yelin<sup>2</sup>

(<sup>1</sup>School of Mechanical Engineering, Nantong University, Nantong 226019, Jiangsu, China; <sup>2</sup>School of Rail Transportation, Soochow University, Suzhou 215131, Jiangsu, China)

**Abstract:** Lithium-ion power batteries are crucial for the development of electric vehicles and they have widespread application in different scenarios. To study the variation laws of the voltage, temperature, and capacity, the charging and discharging cycle experiments are used considering the availability and safety of the square ternary lithium battery in a wide temperature range. According to the concavity and convexity of the voltage curve, the piecewise fitting analysis is performed to explore the voltage plateau characteristics of lithium batteries at different working conditions. The results revealed that, the voltage drops from 3.8 V to 3.1 V at ambient temperatures of 10 °C, 25 °C, 40 °C, and 55 °C and current rate of 1 C. Moreover, at the ambient temperature of -20 °C and -5 °C, the voltage drops from 3.39 V to 3.05 V and 3.68 V to 3.07 V, respectively. Furthermore, the battery terminal voltage changes gradually during the voltage plateau period, surface temperature rise does not reach a peak, discharge capacity accounts for approximately 90%, and the battery has excellent operating performance.

收稿日期: 2022-09-22; 修改稿日期: 2022-10-11。

基金项目: 国家自然科学基金项目 (51905361), 江苏省重点研发计划项目 (BE2021065), 江苏省高校优势学科建设工程项目。

第一作者: 张宇杰 (1996—), 男, 硕士研究生, 研究方向为动力电池

及其应用, E-mail: 2009310020@stmail.ntu.edu.cn; 通讯作者: 汪兴兴, 高级实验师, 研究方向为新能源新材料及装备技术, E-mail: wangxx@ntu.edu.cn; 邓业林, 副教授, 研究方向为动力电池及可再生能源系统, E-mail: yelin.deng@suda.edu.cn。

However, when the ambient temperature drops to  $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$ , the discharge capacity in the voltage plateau period accounts for 66.08% of the total discharge capacity; moreover, the impact of low temperature on energy loss is substantial. The research results provide a reference for the modeling and control strategy design of lithium-ion power batteries battery in electric vehicle of an energy storage system.

**Keywords:** electric vehicle; ternary lithium battery; discharge characteristic; piecewise fit; voltage plateau period

电动汽车节能、高效、安全,是建设低碳社会智慧城市的主要交通方式之一<sup>[1]</sup>。对于电动汽车储能系统而言,储能率和使用寿命(循环次数)以及相对较低的成本极为重要。有一种观点认为<sup>[2]</sup>,为了具有竞争力,在生命周期为 15 年或 3900 个周期的前提下,能源应用存储技术的资本成本必须相当或低于 250 美元/kWh。相较于铅酸、镍氢等电池,锂电池具有电压平台高、质量轻、体积小、可回收、无污染、寿命长和高低温适应性强等优点<sup>[3]</sup>。目前,锂离子电池在相对短期的储能领域开始占据主导地位。

电动汽车中广泛使用的锂电池有磷酸铁锂电池和三元锂电池两种,与磷酸铁锂电池相比,三元锂电池具有较高的能量密度和良好的低温性能,更适合寒冷地区,能够满足人们长途旅行的要求<sup>[4]</sup>。三元锂电池正极材料为  $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{O}_2$ ,其能量主要来自镍基的氧化还原,因此镍含量越高,锂电池能量密度越大<sup>[5-6]</sup>。然而,高镍三元锂电池在高温下稳定性较差,经过循环使用后易生成不再有脱嵌活性的立方岩盐相<sup>[7]</sup>。不过国家和市场对高能量密度需求仍将持续存在,所以高镍三元锂电池依旧是未来的发展趋势之一。

现阶段,大量以磷酸铁锂电池为研究对象的实验方案已基本成熟,为宽温度范围的三元锂电池实验提供了一定的参考依据。王春晓<sup>[8]</sup>分别在  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $10\text{ }^{\circ}\text{C}$  和  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$  的环境下进行高倍率充放电实验。研究发现,磷酸铁锂电池的充放电时间和容量随着环境温度的降低而减少,温度和应变随着环境温度的降低而增加。在  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $10\text{ }^{\circ}\text{C}$  和  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$  的环境温度下,曲线呈现平坦且长的电压平台,在  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$  环境温度下,充放电初期曲线会出现反弹现象。而相同正极材料的锂电池,由于各元素反应电势各异、电池反应中的元素浓度配比不同以及加工工艺存在差别等多种因素,

不同电池的平台期特征也会有所差异。Bloom 等<sup>[9]</sup>利用差分电压法对锂离子电池充放电过程与电池容量衰减过程进行了比较分析,通过  $dQ/dV$  曲线峰值反映了不同电解液配比的电池负极嵌锂平台。Zhang 等<sup>[10]</sup>采用不同方法制备了  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  正极材料,发现相同规格电池由于制作工艺的差别,在  $0.1\text{ C}$  倍率充放电时不同样本的平台电压差达到了  $70\text{ mV}$ ,电压平台时间也有所差别。与磷酸铁锂电池相比,针对三元锂电池放电特性分段研究的系统性实验较少,难以满足电动汽车在不同工况条件下寻求锂电池最优工作阶段的需求<sup>[11]</sup>。

锂电池作为一个复杂的非线性动力系统,应通过多角度的测试实验总结出它的规律特性,再利用参数辨识建立通用物理模型<sup>[12]</sup>。本文的研究对象为方形高镍三元动力锂电池,针对其在梯次利用时宽温度范围内的可用性与安全性,进行了充放电循环实验,观察锂电池的电压、温度和容量变化规律。探索了三元锂电池处于不同工作状态时的电压平台期特性,为锂离子动力电池在电动汽车能量储存系统中的建模和控制策略设计奠定了基础。

## 1 材料及方法

### 1.1 对象

本文选取的研究对象为宁德时代方形三元锂电池,其额定电压为  $3.65\text{ V}$ ,额定容量为  $40\text{ Ah}$ ,相关技术参数见表 1。

### 1.2 方法

具体实验流程首先将锂电池分别在  $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $55\text{ }^{\circ}\text{C}$  的环境温度中搁置  $10\text{ h}$ ,再以  $1\text{ C}$  电流恒流充电至终止电压( $4.2\text{ V}$ )时转至恒压充电,至充电电流降至  $0.05\text{ C}$  时停止充电,静置后以  $1\text{ C}$  电流放电至放电终止电压( $2.75\text{ V}$ )、充电至终止电压进行充放电实验<sup>[13]</sup>。

表1 锂电池技术参数

Table 1 Technical parameters of lithium battery

性能指标	参数
额定电压/V	3.65
工作电压/V	2.75~4.2
额定容量/Ah	40
标准内阻/mΩ	0.7
比能量/(Wh/kg)	206
尺寸(长×宽×高)/mm	148×91×27
质量/kg	0.7

### 1.3 平台

实验平台由台湾三木可程式恒温恒湿箱、武汉蓝电电池测试系统(型号CT5002A)、上位机及监控软件和相应的检测单元组成。以环境温度、充放电电流作为输入变量,输出电池的端电压、容量、能量、表面温度等数据。电池测试系统控制和采集电流、电压信号的精度为 $0.05\%RD \pm 0.05\%FS$ ,分辨率可至五位有效数字;采用k型热电偶温度传感器测量电池表面温度,精度为 $\pm 0.4\%$ 。恒温恒湿箱及电池测试系统如图1所示。

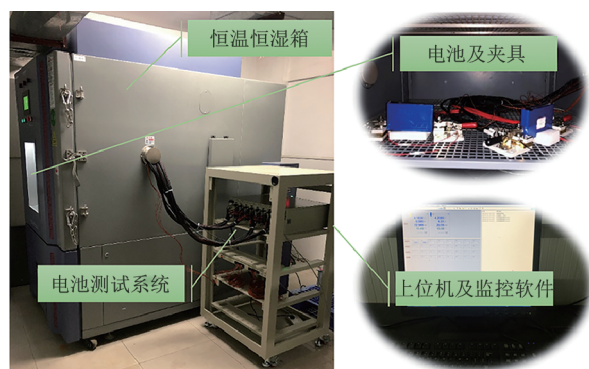


图1 实验平台

Fig. 1 Photographs of experiment platform

## 2 实验结果

由于存在电池管理系统在实际使用过程中实时监控锂电池,故本实验中假设锂电池之间无相互差异,同时忽略其充放电过程中的均衡性<sup>[14]</sup>。

### 2.1 不同环境温度对电池放电电压的影响

1 C 电流倍率下不同环境温度放电时电池电压随时间变化的趋势如图2所示。除了 $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以外,其余环境温度下锂电池电压的变化规律都是在电池开始放电的前一段时间内电压快速下降,随着放电

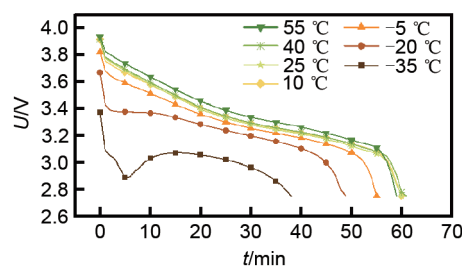


图2 放电电压变化曲线图

Fig. 2 Discharge voltage variation curves

时间的推移,电池电压出现了一个比较平缓的变化过程。在放电末期,端电压再次明显下降。而在 $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的环境温度下,可以看到放电初期锂电池的端电压存在回弹现象。

同时由于欧姆压降及活化极化的存在,放电初始端电压会在 $4.2\text{ V}$ 平台出现跃迁式的突降。环境温度越高,初始端电压也就越高。在环境温度为 $55\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,初始端电压达到最大值 $3.9340\text{ V}$ ,下降幅度为 $6.33\%$ ;而在环境温度为 $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,初始端电压达到最小值 $3.3744\text{ V}$ ,与最大值已相差 $0.5\text{ V}$ 以上,下降幅度为 $19.66\%$ 。

此外,伴随着环境温度的降低,放电时间随之缩短。环境温度在 $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 及以上时,电压变化趋势大抵一致,放电时间均在 $60\text{ min}$ 左右, $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 电压曲线基本重合;当环境温度达到 $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时曲线出现明显偏移,而当环境温度低至 $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时曲线变化幅度已较大,放电时间仅有 $38\text{ min}$ 。

### 2.2 不同环境温度对电池放电过程温升及容量的影响

放电阶段电池表面温升及容量对比如图3所示。在放电初期和末期由于极化现象的存在,锂电池表面温度均出现了较快的上升,而在电压平台期反应缓慢,电池表面温度上升速度减缓。在环境温度为 $55\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,电池表面温升仅有 $6.98\text{ }^{\circ}\text{C}$ ;在环境温度为 $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,电池表面温升达到了 $16.48\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,是最小值的两倍以上,满足环境温度越低,温差越大的规律。低温时锂电池温度的上升幅度大于高温时的上升幅度,主要是因为低温时电解液黏度增加,锂离子的扩散和迁移速度减慢,从而增加了电池内阻。锂电池在运行期间的发热率与电池内阻成正比,因此在低温环境下电池内阻的增大会随之导致更大的生热量和更高的电池温升<sup>[15]</sup>。



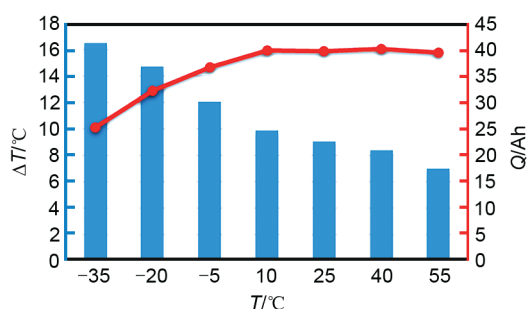


图3 电池表面温升及放电容量变化图  
Fig. 3 Change diagram of battery surface temperature rise and discharge capacity

由图3可以看出, 环境温度为10℃及以上时, 放电容量基本能达到标称容量40 Ah; 而后随着环境温度的下降, 放电容量随之减小。当环境温度降至-35℃时, 容量大幅下降至25.21 Ah, 仅有标称容量的63%。造成这种现象的原因是多方面的, 电解液的组分构成与物化功能对电池低温功能有重要影响。

### 3 分析讨论

#### 3.1 电压平台期的概述及划分方法

锂电池放电过程电压平台的变化主要受欧姆电阻和极化电阻的影响, 而极化电阻正是锂电池内部极化现象引起的, 极化现象分为活化极化和浓差极化。当连接外部负载时, 电池有效输出电压可以表示为<sup>[16]</sup>:

$$U = U_0 - [(\eta_a)_a + (\eta_c)_a] - [(\eta_a)_c + (\eta_c)_c] - iR_i \quad (1)$$

式中,  $U_0$  代表电池开路电位,  $(\eta_a)_a$ 、 $(\eta_c)_a$  代表阳极和阴极的活化极化过电位,  $(\eta_c)_a$ 、 $(\eta_c)_c$  代表阳极和阴极的浓差极化过电位,  $i$  代表有负载时电池的工作电流,  $R_i$  代表电池内阻。

活化极化在物理意义上可以理解为电极活性颗粒表面发生的化学反应速率相比电子迁移速率稍慢, 从而使电极颗粒表面实际电位偏移平衡电位, 引起活化极化, 表现为放电初始电池端电压跃迁式的变化, 这种极化现象主要由电极电化学反应的活化能决定; 浓差极化现象顾名思义是由浓度差引起的, 锂电池放电过程中, 由于电极颗粒内部  $\text{Li}^+$  迁移速度相比于电解液小得多,  $\text{Li}^+$  在电极颗粒内部的迁移速率远小于其表面发生的电化学反应速率, 因此引起浓差极化现象, 该现象会进一步加剧正负极电极电势偏离平衡电势, 表现为锂电池放电初期和末

期端电压出现的较快变化。式(2)根据 Nernst 方程定义了浓差极化过电位  $\eta_c$ <sup>[16]</sup>, 随着扩散过程的不断进行,  $\eta_c$  因为  $C_B/C_E$  浓度比的变化而显著减小, 导致电池电压平台变化趋于平缓, 更接近理想电压曲线, 这个阶段因极化引起的能量损失也更小。

$$\eta_c = \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_B}{C_E} \quad (2)$$

式中,  $R$  代表气体常数,  $T$  代表热力学温度,  $n$  代表化学计量反应式中的电子数目,  $F$  代表法拉第常数,  $C_B$  代表电活性粒子的主体浓度,  $C_E$  代表电极表面浓度。

由实验结果同样可以发现, 任一环境温度下锂电池电压曲线初期和末期之间都存在一个比较平缓的变化过程。相较于磷酸铁锂电池, 三元锂电池的反应平台期较短, 也并不像磷酸铁锂电池的电压曲线那样平坦, 这是因为磷酸铁锂电池中  $\text{FePO}_4$  到  $\text{LiFePO}_4$  的嵌锂过程较长并且三元锂电池所含的 Ni、Co、Mn 元素使其呈现多个电势各异的反应平台, 从而三元锂电池的电压平台期反应趋势呈逐渐下降<sup>[17]</sup>。

存在电压平台即存在曲线转折点, 通过曲线的凹凸性对整个放电曲线进行分析, 进入平台反应阶段的拐点表现为凹曲线, 即二阶导大于零, 三阶导极大值对应点, 平台结束进入下一反应阶段的拐点表现为凸曲线, 即二阶导小于零, 三阶导极大值对应点。据此确定了拐点位置并加以一定优化校正后将放电曲线分为初期、电压平台期及末期三个阶段, 针对电压平台期进行分段拟合, 得到拟合图及拟合方程并开展进一步分析<sup>[18]</sup>。

#### 3.2 不同环境温度对电压平台期的影响规律

1 C 电流倍率放电时的电池端电压平台期曲线拟合图如图4所示。可以看出, 当对各温度环境下的电压平台期进行多项式拟合时, 可决系数  $R^2$  均大于 0.99。环境温度为10℃及以上时, 二次项和一次项系数分别保持在  $1.5 \times 10^{-4}$  和  $-2 \times 10^{-2}$  左右,  $\Delta x$  约 55; 环境温度为-5℃时, 二次项和一次项系数变化为  $1.32 \times 10^{-4}$  和  $-1.8 \times 10^{-2}$ ,  $\Delta x$  减少为 49, 变化幅度较小; 环境温度低至-20℃和-35℃时, 拟合曲线表现为凸曲线, 二次项系数为  $-9.28 \times 10^{-5}$  和  $-5.58 \times 10^{-4}$ , 一次项系数为  $-4.09 \times 10^{-3}$  和  $1.83 \times 10^{-2}$ ,  $\Delta x$  减少为 41 和 25, 与整体放电曲线趋势一致, 低温时电压平台期时间更短。环境温度为-35℃

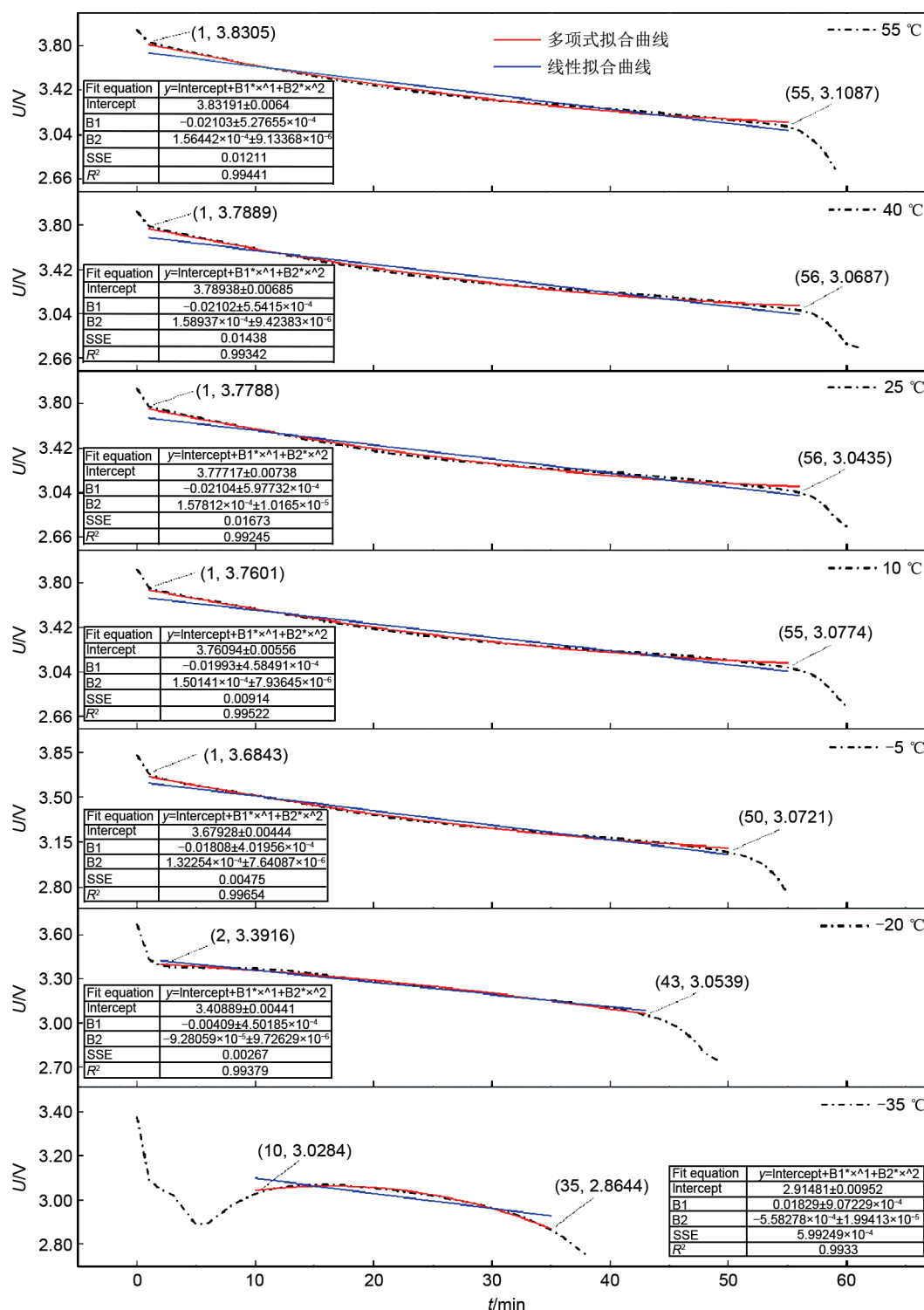


图4 1 C放电时不同环境温度对电压平台期的影响规律

Fig. 4 Influence of different ambient temperatures on voltage plateau period during 1 C discharge

时, 充电初期锂电池的端电压回弹了 0.1401 V。分析发现, 锂电池在低温环境下初始内阻较高, 电池在这种情况下工作会产生大量热量, 这将导致电池本身的温度升高。对于低温环境中的锂电池, 这种

热量有助于提高锂电池的内部电化学响应水平, 并降低电池的内部电阻。这也表明, 锂电池在低温环境下自身的产热有助于在一定程度上改善电池的电化学性能。

当对各温度环境下的电压平台期进行线性拟合时，除了-35℃时可决系数 $R^2$ 仅有0.76，其他温度下 $R^2$ 均大于0.95。同样地，环境温度为10℃及以上时，线性方程的斜率基本保持在 $-1.2\times10^{-2}$ 左右；环境温度降至-5℃、-20℃和-35℃时，斜率依次为 $-1.1\times10^{-2}$ 、 $-8.3\times10^{-3}$ 和 $-6.8\times10^{-3}$ 。随着环境温度的下降，线性方程的截距也随之减小。线性拟合方程汇总见表2。

表2 线性拟合方程参数汇总表

Table 2 Summary table of linear fitting equation parameters			
环境温度/℃	斜率	截距	$R^2$
55	-0.01227	3.74868	0.96286
40	-0.01196	3.70181	0.95808
25	-0.01205	3.69021	0.95813
10	-0.01183	3.68107	0.96233
-5	-0.01133	3.62082	0.97445
-20	-0.00826	3.44224	0.9793
-35	-0.00684	3.16604	0.76482

1C放电时电压平台期的电压变化区间图如图5所示。据此，研究了环境温度为10℃、25℃、40℃、55℃时电压从3.8V降至3.1V期间内的电池表面温度和放电容量变化，发现温度变化平稳，未达到峰值温度；放电容量分别为36.00Ah、36.66Ah、36.66Ah、36.00Ah，占总放电容量的90.61%、92.34%、91.40%、91.53%，均在90%以上，表明电压平台期电池工作性能优秀，为建立物理模型

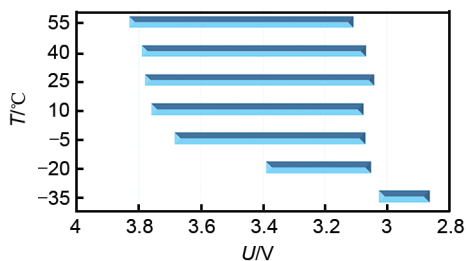


图5 电压平台期电压变化区间图  
Fig. 5 Voltage variation interval diagram during voltage plateau period

和设计控制策略时分配电池最佳工作段提供依据。同时研究了环境温度为-35℃、-20℃、-5℃时电压分别从3.03V降至2.86V、3.39V降至3.05V、3.68V降至3.07V期间内的电池表征，发现放电容量占比66.08%、84.88%、89.38%，环境温度-35℃时的阶段温升也仅占其最大温差的28.64%，说明电压平台期阶段电池温度变化相对稳定，不易导致热失控等异常现象发生。

### 3.3 电压平台期放电能量对比

表3对比分析了不同环境温度下电压平台期的阶段放电能量，并通过计算实验结果 $\Delta E_t$ 和拟合结果 $\Delta E_f$ 的样本标准差 $\sigma$ 判断拟合准确度。 $\Delta E_t$ 和 $\Delta E_f$ 的计算公式分别为公式(3)、(4)。

$$\Delta E_t = E_{t2} - E_{t1} \tag{3}$$

$$\Delta E_f = \int_{t1}^{t2} U I dt \tag{4}$$

式中， $E_{t1}$ 、 $E_{t2}$ 分别是电压平台期始末由实验测试平台导出的放电能量数据。

表3 电压平台期放电能量对比

Table 3 Comparison of discharge energy during voltage plateau period							
环境温度/℃	$\Delta E_t/\text{Wh}$	$\Delta E_{t1}/\text{Wh}$	$\Delta E_{t2}/\text{Wh}$	$\sigma_{t1}/\text{Wh}$	$\sigma_{t2}/\text{Wh}$	$P_{t1}/\%$	$P_{t2}/\%$
55	122.52	121.38	134.79	0.8061	8.6762	99.0608	90.8970
40	123.23	123.95	135.46	0.5091	8.6479	99.4191	90.9715
25	122.75	121.50	135.09	0.8839	8.7257	98.9712	90.8653
10	120.93	119.88	132.29	0.7425	8.0327	99.1241	91.4128
-5	108.87	109.41	118.10	0.3818	6.5266	99.5064	92.1846
-20	89.10	90.76	93.94	1.1738	3.4224	98.1710	94.8478
-35	50.34	50.02	52.79	0.2263	1.7324	99.3603	95.3590

注：下标 $t1$ 代表多项式拟合结果， $t2$ 代表线性拟合结果。

可以看出，多项式拟合准确率 $P_{t1}$ 均在98%以上，拟合结果误差很小，拟合方程可信度高。相比较而言，线性拟合结果的样本标准差较大，准确率较低。电压平台期的阶段放电能量整体上随着环境

温度的降低而不断减少，环境温度处于10℃及以上时能量近乎一致，而-35℃环境温度时的能量仅有它们的40%左右，低温对能量损耗的影响尤其明显。

## 4 总 结

针对方形三元锂电池在宽温度范围内的可用性与安全性,进行了充放电循环实验,研究了锂电池的电压、温度和容量变化规律。探索了锂电池处于不同工作状态时的电压平台期特性,结论如下:

(1) 与整体放电曲线趋势一致,电压平台期的时间、容量、能量等均随着环境温度的降低而不断减小。 $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 及以上环境温度时电压平台期基本重合,而 $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$ 环境温度时各项指标出现显著下降,电压平台相比其他环境温度降低约 $0.7\text{ V}$ ,放电容量相比降低 $55\%$ 左右,低温环境对电压平台期电池性能影响较为明显,应尽量避免电池在极端低温工况下长时间工作以减小能量损耗。

(2) 在 $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $55\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的环境温度下,以 $1\text{ C}$ 电流倍率放电时电压从 $3.8\text{ V}$ 降至 $3.1\text{ V}$ 期间内;在 $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的环境温度下,电压分别从 $3.03\text{ V}$ 降至 $2.86\text{ V}$ 、 $3.39\text{ V}$ 降至 $3.05\text{ V}$ 、 $3.68\text{ V}$ 降至 $3.07\text{ V}$ 期间内,电池端电压变化平缓,表面温升未至峰值,放电容量占比较高,可以发现该阶段电池工作性能较优,为建立物理模型和设计控制策略时分配电池最佳工作段提供依据。

(3) 对各温度环境下的电压平台期进行多项式拟合时准确率均在 $98\%$ 以上,相较于线性拟合方法而言误差要小得多。但是多项式拟合结果容易受到噪声点影响,而线性模型在运算高效的同时也能保证一定的准确度。

后续的研究应对充放电过程电压变化的三个时期同时开展分段拟合分析并进行多角度比较,期望通过参数辨识建立更加准确的电池物理模型。并且未来更多的工作应该关注在极端温度条件下的锂电池环境可靠性。

## 参 考 文 献

- [1] HARPER G, SOMMERVILLE R, KENDRICK E, et al. Recycling lithium-ion batteries from electric vehicles[J]. *Nature*, 2019, 575(7781): 75-86.
- [2] YANG Z G, ZHANG J L, KINTNER-MEYER M C W, et al. Electrochemical energy storage for green grid[J]. *Chemical Reviews*, 2011, 111(5): 3577-3613.
- [3] GOODENOUGH J B, KIM Y. Challenges for rechargeable Li batteries[J]. *Chemistry of Materials*, 2010, 22(3): 587-603.
- [4] LIU L, LIN C J, FAN B, et al. A new method to determine the heating power of ternary cylindrical lithium ion batteries with highly repeatable thermal runaway test characteristics[J]. *Journal of Power Sources*, 2020, 472: doi:10.1016/j.jpowsour.2020.228503.
- [5] OHZUKU T, BRODD R J. An overview of positive-electrode materials for advanced lithium-ion batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2007, 174(2): 449-456.
- [6] SHAO Y J, HUANG B, LIU Q B, et al. Preparation and modification of Ni-Co-Mn ternary cathode materials[J]. *Progress in Chemistry*, 2018, 30(4): 410-419.
- [7] 朱鸿章, 吴传平, 周天念, 等. 磷酸铁锂和三元锂电池外部过热条件下的热失控特性[J]. *储能科学与技术*, 2022, 11(01): 201-210.
- [8] 王春晓. 低温高倍率充放电下锂电池内部热应变特性研究[D]. 广汉: 中国民用航空飞行学院, 2020.
- [9] WANG C X. Study on internal thermal strain characteristics of lithium batteries at high C rates under low temperature[D]. Guanghan: Civil Aviation Flight University of China, 2020.
- [10] BLOOM I, WALKER L K, BASCO J K, et al. Differential voltage analyses of high-power lithium-ion cells. 4. Cells containing NMC [J]. *Journal of Power Sources*, 2010, 195(3): 877-882.
- [11] ZHANG Y P, WU L L, ZHAO J B, et al. A facile precursor-separated method to synthesize nano-crystalline  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  cathode materials[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2014, 719: 1-6.
- [12] GANTENBEIN S, SCHÖNLEBER M, WEISS M, et al. Capacity fade in lithium-ion batteries and cyclic aging over various state-of-charge ranges[J]. *Sustainability*, 2019, 11(23): 6697.
- [13] GHOLAMI J, BARZOKI M F. Electrochemical modeling and parameter sensitivity of lithium-ion battery at low temperature[J]. *Journal of Energy Storage*, 2021, 43: doi: 10.1016/j.est.2021.103189.
- [14] 刘霞. 锂电池与超级电容测试台架建立与非线性建模[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2019.
- [15] LIU X. Test bench establishing and nonlinear modeling of lithium-ion battery and supercapacitor[D]. Wuhan: Wuhan University of Technology, 2019.
- [16] LI B, XIA D G. Anionic redox in rechargeable lithium batteries[J]. *Advanced Materials*, 2017, 29(48): doi: 10.1002/adma.201701054
- [17] WANG X X, LIU S R, ZHANG Y J, et al. A review of the power battery thermal management system with different cooling, heating and coupling system[J]. *Energies*, 2022, 15(6): 1963.
- [18] LINDEN D, REDDY T B. Handbook of batteries[M]. New York: McGraw-Hill, 2007.
- [19] LUX S F, SCHMUCK M, APPETECCHI G B, et al. Lithium insertion in graphite from ternary ionic liquid-lithium salt electrolytes: II. Evaluation of specific capacity and cycling efficiency and stability at room temperature[J]. *Journal of Power Sources*, 2009, 192(2): 606-611.
- [20] WANG X X, ZHANG Y J, ZHU Y, et al. Effect of different hot-pressing pressure and temperature on the performance of titanium mesh-based MEA for DMFC[J]. *Membranes*, 2022, 12(4): 431.