



МАШИНОСТРОИТЕЛЬНЫЕ КОМПОНЕНТЫ

УДК 621.355:004.94

К.В. ДОБРЕГО, д-р физ.-мат. наук
руководитель проекта развития СНЭ¹
E-mail: k.dobrego@aomz.lak.by

А.В. БЕЛЕВИЧ
заместитель генерального директора по высокоавтоматизированному электротранспорту²
E-mail: belevich2005@yandex.by

И.В. ИГНАТЧИК
заведующий сектором проектирования аккумуляторных батарей НИЦ «Электромеханические и гибридные силовые установки мобильных машин»²
E-mail: jemi154@mail.ru

А.А. АНАНЧИКОВ, канд. техн. наук, доц.
заведующий лабораторией электрогидравлических систем управления НИЦ «Электромеханические и гибридные силовые установки мобильных машин»²
E-mail: anton0ananchikov@gmail.com

¹ООО «Актив ОМЗ» Холдинга IAK-GROUP, г. Минск, Республика Беларусь

²Объединенный институт машиностроения НАН Беларуси, г. Минск, Республика Беларусь

Поступила в редакцию 09.01.2025.

МЕТОДИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ИСПЫТАНИЯ ЛИТИЙ-ИОННЫХ НМС-ЯЧЕЕК НА РЕСУРС ЦИКЛИРОВАНИЯ

В работе рассматривается «ускоренный» подход к экспериментальному исследованию, заключающийся в получении одного базового трека деградации и последующей экстраполяции результатов на другие температурные и токовые режимы работы ячейки. Представлены результаты долговременного циклирования литий-ионной НМС-ячейки производства компании Soundon New Energy Technology в токовом режиме 0,5С при комнатной температуре. Обсуждены различные методы определения внутреннего сопротивления по вольт-амперным измерениям. Показано, что внутреннее сопротивление не демонстрирует выраженного монотонного тренда изменения при циклировании и не может служить индикатором состояния пригодности (SOH) ячеек данного вида. Экспериментальные данные по деградации емкости с высокой точностью аппроксимируются функцией, содержащей линейный и экспоненциальный члены. Используя данные производителя по циклированию при комнатной и повышенной (45 °С) температурах, получен корректирующий множитель (функция аррениуса с энергией активации 55 кДж/моль), позволяющий экстраполировать результаты экспериментального исследования в область высоких температур. На основании экспериментальных данных предложена модель непрерывной деградации ячейки, способная учитывать изменяющиеся во времени токовые режимы и переменные графики нагрузки. Соответствующая модель может быть интегрирована в модуль управления батареями (BMS) для отслеживания базового тренда снижения емкости.

Ключевые слова: литий-ионный аккумулятор, методика испытания, эксплуатационный ресурс, деградация емкости, внутреннее сопротивление аккумулятора, аппроксимация, экстраполяция

DOI: <https://doi.org/10.46864/1995-0470-2025-1-70-43-52>

Введение. Создание электрохимических систем накопления электроэнергии (СНЭ) и совершенствование их технико-экономических показателей является актуальной научно-технической задачей, о чем свидетельствует большое количество публикаций по этому вопросу и быстрый рост (20–30 %) рынка аккумуляторных батарей (АКБ) [1]. Основными факторами, определяющими востребованность соответствующих разработок в последние десятилетия, являются развитие электрического транспорта и повышение доли зеленой энергетики, требующей буферизации электроэнергии.

Одной из важных задач практической эксплуатации СНЭ является прогнозирование деградации ее электротехнических параметров. Значимость задачи определена, с одной стороны, необходимостью учета постепенного изменения емкости и внутреннего сопротивления АКБ для обеспечения оптимального управления работой СНЭ, с другой стороны — желанием потребителей АКБ подтвердить заявленные производителем эксплуатационные характеристики ячеек. Качественно-количественным параметром, используемым для этой цели, является состояние пригодности (SOH), которое напрямую связывается с уменьшением электрической емкости или изменением внутреннего сопротивления ячеек или АКБ.

Основательный обзор механизмов и особенностей деградации литий-ионных АКБ, используемых в электромобилях, представлен в [2]. Приведено большое количество ссылок на исследования по старению АКБ, описаны литий-ионные батареи различных химических типов. Рассмотрены особенности износа АКБ при различных режимах работы в электромобилях. Обсуждаются механизмы деградации катода, анода и электролита. Этому же вопросу посвящены работы [3, 4].

Несмотря на большое количество работ, посвященных моделированию жизненного цикла АКБ [5, 6], только экспериментальные данные являются окончательным критерием адекватности и точности моделей деградации параметров АКБ. Однако экспериментальное исследование деградации параметров ячеек наталкивается на естественное препятствие — чрезмерную длительность испытаний, делающую полноценные исследования практически не реализуемыми. Так, при циклировании АКБ с токовым режимом 0,1C при ожидаемом ресурсе 3–4 тысячи циклов, время испытаний составит порядка 7 лет. Кроме того, полноценные испытания должны включать циклирование при различных температурах, глубинах разрядки и токовых режимах.

В доступной литературе практически отсутствуют методические разработки по этому направлению, а детальная техническая информация об эволюции параметров ячеек при ресурсных ис-

пытаниях является собственностью и охраняется компаниями-производителями.

В настоящее время для исследователей доступно большое количество баз данных долговременных испытаний аккумуляторных ячеек устаревших моделей. Среди них Oxford Battery Degradation Dataset [7], CALCE [8], NASA Prognostics Data Repository [9], имеется база в Стэнфордском университете в лаборатории Sandia National Lab и других центрах [10, 11]. Возникают и постоянно укрупняются базы данных в центрах обслуживания парка электромобилей [12]. Методика измерений и информация о базовых моделях представлены в работе [13]. Базы включают таблицы периодического измерения электротехнических параметров ячеек при различных режимах циклирования и, как правило, используются для настройки и тестирования моделей жизненного цикла ячеек и батарей. Однако наличие таких баз данных для некоторых типов ячеек не решает проблемы тестирования ячеек в целом.

Для решения указанной проблемы может использоваться методология ускоренного износа ячеек в предельно жестких условиях циклирования и последующего переноса (экстраполяции) результатов на нормальные эксплуатационные условия. Однако этот подход, обеспечивающий многократное сокращение сроков испытаний, требует сложной проработки вопроса экстраполяции данных и индивидуален в отношении каждой химической системы. Более рациональным представляется экспериментальное получение одного или нескольких треков старения при характерных рабочих относительно жестких токовых режимах и экстраполяция результатов на широкую область рабочих параметров и режимов.

В настоящей статье описывается ресурсное испытание на износ литий-ионной NMC-ячейки при токовом режиме 0,5C, обеспечивающем приемлемую длительность испытаний. На основании анализа результатов делаются выводы и рекомендации по обработке и интерпретации данных, предложены подходы для экстраполяции данных на другие режимы работы, что позволяет в конечном итоге сформулировать рабочую модель деградации параметров данной ячейки.

Программа испытаний литий-ионных NMC-ячеек на износ. Основные эксплуатационные параметры, определяющие интенсивность износа (деградации) АКБ, — токовый режим, глубина разрядки (DOD), температура АКБ. Для построения квадратичных интерполяционно-экстраполяционных зависимостей необходимо проведение хотя бы 7 независимых экспериментов в пространстве параметров {DOD, T, I} (рисунок 1).

Для получения более полной и точной картины необходимо проведение существенно большего количества испытаний. Стоимость и время

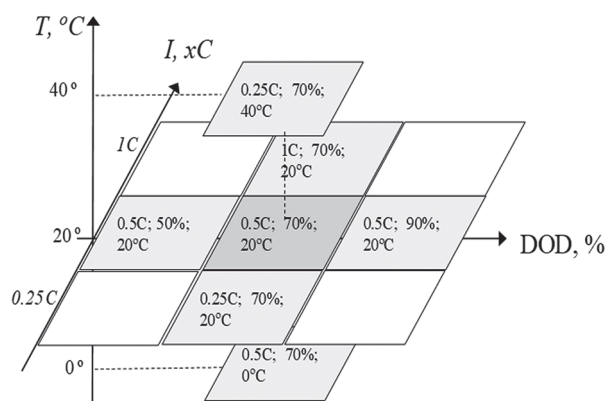


Рисунок 1 — Схема пространства параметров для исследования деградации АКБ и возможные значения параметров

Figure 1 — Schematic of the parameter space for the investigation of battery degradation and possible parameter values

проведения экспериментов делает такой подход нецелесообразным.

Для проведения ресурсных испытаний нами использован подход, заключающийся в циклировании ячейки в относительно жестком режиме и последующем использовании экспериментально, теоретически и методически обоснованной экстраполяции в пространстве $\{DOD, T, I\}$. В ходе циклирования собирались характеристики внутреннего сопротивления ячейки и данные о токовой и энергетической емкости.

Исследования проводились на испытательном зарядно-разрядном стенде компании Newage Technology LLC., имеющем следующие характеристики точности измерения: для токов — точность $\pm 0,05\%$ полного диапазона (ПД), стабильность $\pm 0,1\%$ ПД, для напряжений — точность $\pm 0,02\%$ ПД, стабильность $\pm 0,1\%$ ПД. Циклирование содержало повторение 99 простых и 1 контрольного цикла при токовом режиме 0,5C в диапазоне напряжений, установленном производителем для DOD = 100 % — 3,0...4,35 В. Промежуток времени между полуциклами заряда и разряда составлял 1 минуту. Контрольный цикл в начале и конце разрядного полуцикла содержал участок переменного ступенчато возрастающего тока (знакопеременный токовый меандр), позволяющий оценить активную часть внутреннего сопротивления. Циклирование проходило при комнатной температуре, которая естественным образом варьировалась по суточному и сезонному графику. Указанный токовый режим является характерным для СНЭ электромобиля, он обеспечивает приемлемый срок испытаний. Кулоновская и энергетическая емкости ячейки автоматически измерялись испытательным стендом, внутреннее сопротивление рассчитывалось косвенно 9 методами.

Эффективное внутреннее сопротивление электрохимической ячейки имеет сложную физико-химическую природу. Современное представление о моделях эффективного сопротивления дано,

например, в работе [14]. Для целей электротехнического расчета СНЭ считаем, что эффективное внутреннее сопротивление ячейки складывается из активного сопротивления электролита R_a , пограничных слоев и структур на границе электрод–электролит (SEI), а также поляризационного компонента R_p , связанного с возникновением градиентов концентрации носителей и конечной скоростью электрохимических реакций:

$$R = R_a + R_p.$$

Поляризационная часть сопротивления зависит от силы тока и со временем выходит на квазистационарное значение. Активное сопротивление — более фундаментальная характеристика ячейки, которая может быть измерена при минимальных токах и на малых временах после выхода электрохимической системы из равновесия [15].

Перечислим модели и методы, использованные для определения эффективного внутреннего сопротивления ячейки.

Эффективное сопротивление при старте разрядки:

$$R_{10} = \frac{U_{10c} - \bar{U}_{REST}}{I}; R_{20} = \frac{U_{20c} - \bar{U}_{REST}}{I};$$

$$R_{40} = \frac{U_{40c} - \bar{U}_{REST}}{I},$$
(1)

где \bar{U}_{REST} — напряжение ячейки после полуцикла зарядки и интервала отдыха, В; U_{10c} , U_{20c} , U_{40c} — напряжение на ячейке в момент 10, 20 и 40 секунд после начала разрядного полуцикла, В.

Наибольшее сопротивление по растущему токовому меандру (чередование токов противоположной полярности с участками постоянного тока длительностью 4 с) в начале (SOC = 1) и в конце (SOC = 0) разрядного полуцикла определялось по формуле:

$$\bar{R}_{z,1} = \frac{U_{+I} - U_{-I}}{2I},$$
(2)

где $U_{+I} - U_{-I}$ — максимальная по меандру разница напряжений при заданном токе, В; I — ток, при котором реализовалась максимальная разница напряжений, А.

Расчитанное сопротивление достигает максимума на первых «зубцах» меандра с малым током, затем падает. Максимальное полученное таким образом значение сопротивления принимаем за необходимый результат. Ввиду того, что при измерении поляризация постоянно меняет полярность, а длительность протекания тока одного направления невелика, измеряемое сопротивление близко к активному сопротивлению электролита и поверхностных слоев электродов, а SOC после процедуры измерения не изменяется. Отметим что при таком методе измерения сопротивления определенную погрешность вносят переходные характеристики измерительного стенда.

Оценки сопротивления (1) и (2) проводятся на участке с существенной нестационарностью вольт-амперных характеристик. Установившееся (квазистационарное) значение сопротивления может быть определено по напряжениям в сопоставимых по уровню SOC точках кривых зарядки и разрядки стандартного цикла. Использовались точки на уровне SOC = 3/4, 1/2 и 1/4:

$$R_{th,3/4} = \frac{U_{\text{chrg}}|_{\text{SOC}=3/4} - U_{\text{dschrg}}|_{\text{SOC}=3/4}}{2I};$$

$$R_{th,1/2} = \frac{U_{\text{chrg}}|_{\text{SOC}=1/2} - U_{\text{dschrg}}|_{\text{SOC}=1/2}}{2I}; \quad (3)$$

$$R_{th,1/4} = \frac{U_{\text{chrg}}|_{\text{SOC}=1/4} - U_{\text{dschrg}}|_{\text{SOC}=1/4}}{2I}.$$

где $U_{\text{chrg}}|_{\text{SOC}=3/4}$, $U_{\text{dschrg}}|_{\text{SOC}=3/4}$ — напряжения на за-

рядном и разрядном полупериоде на уровне SOC = 3/4, 1/2 и 1/4, вычисляем по отданному/принятому токовому заряду, В.

На основании разности энергии заряда и разряда ячейки за цикл (энергетического дефекта) может быть сделана оценка усредненного за цикл сопротивления ячейки, связанного с необратимыми физико-химическими процессами:

$$R_{th,\Sigma} = \frac{\Delta E_{\text{cycle}}}{I^2 t_{\text{dchrg}}}, \quad (4)$$

где ΔE_{cycle} — дефект энергии, Вт·ч; I и t_{dchrg} — ток (А) и общее время заряда и разряда, с.

Оценка (4) применима для циклов с постоянным током заряда и разряда. В случае существенно различных токов заряда и разряда формула должна быть уточнена.

Полученные в ходе долговременных испытаний значения внутреннего сопротивления ячейки представлены на рисунке 2.

Из графиков рисунка 2 видно, что все варианты оценки внутреннего сопротивления дают согласованные и подобные друг другу зависи-

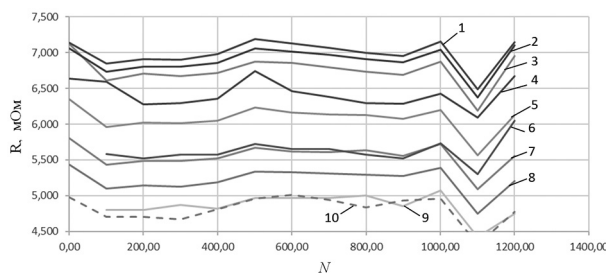


Рисунок 2 — Внутреннее сопротивление ячейки (мОм) в зависимости от количества пройденных испытательных циклов: 1 — $R_{1/4}$; 2 — $R_{1/2}$; 3 — $R_{3/4}$; 4 — R_{th} ; 5 — R_{40} ; 6 — R_{25} ; 7 — R_{20} ; 8 — R_{10} ; 9 — R_{21} ; 10 — активное сопротивление определяемое по выражению (5)

Figure 2 — Internal resistance of the cell (mΩ) depending on the number of passed test cycles: 1 — $R_{1/4}$; 2 — $R_{1/2}$; 3 — $R_{3/4}$; 4 — R_{th} ; 5 — R_{40} ; 6 — R_{25} ; 7 — R_{20} ; 8 — R_{10} ; 9 — R_{21} ; 10 — active resistance determined by the expression (5)

мости. Наименьшее значение внутреннего сопротивления трактуется как близкое к значению активной компоненты R_a и определено, как и предполагалось, по участку знакопеременного токового меандра (2) при полностью заряженной ячейке R_{21} . Наибольшее эффективное сопротивление получено по гистерезису разрядки-зарядки при низком значении SOC. Другие оценки дают промежуточное значение. На основании данных R_{10} , R_{20} и R_{40} , используя модель экспоненциальной релаксации поляризационного сопротивления (5), можно восстановить значение R_a , которое с точностью лучше 1 % совпало со значением R_{21} (см. рисунок 2):

$$R = R_a + R_p \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau_0}} \right), \quad (5)$$

где t — время, с; τ_0 — постоянная времени, с.

Анализируя графики рисунка 2 и температуру ячейки при испытаниях (рисунок 3), можно заключить, что основная причина немонотонности графиков — флуктуации температуры ячейки, которые обратно коррелируют с величиной внутреннего сопротивления.

Поскольку вариация температуры во время проведения испытаний относительно невелика (± 5 °C), используем линейную функцию для приведения экспериментальных данных к средней температуре:

$$R^{25C} = \frac{R_{\text{изм}}^T}{1 - a_0 (T - 25^\circ\text{C})}, \quad (6)$$

где R^{25C} — измеренное сопротивление, приведенное к температуре 25 °C, Ом; $R_{\text{изм}}^T$ — измеренное сопротивление, Ом; a_0 — параметр, 1/К.

Значение a_0 определяется из условия максимальной гладкости (минимума суммарной кривизны) откорректированной кривой:

$$\text{MIN} \sum_{i=1}^{N-2} (R_i - 2R_{i+1} + R_{i+2})^2. \quad (7)$$

Результат приведения к фиксированной температуре величины R_{10} , показан на рисунке 4.

Как видно из графиков, изображенных на рисунке 4, температурная коррекция измеренной величины сопротивления не приводит к монотонной его зависимости от количества циклов, однако после температурной адаптации выявляется глобальный линейный тренд на возрастание внутреннего сопротивления.

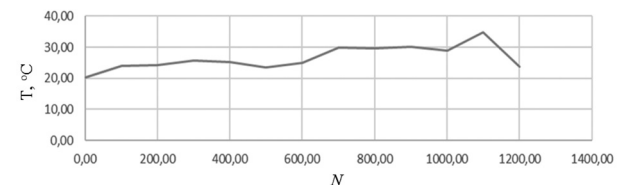


Рисунок 3 — Температура окружающей среды при контроле параметров ячейки
Figure 3 — Ambient temperature when monitoring cell parameters

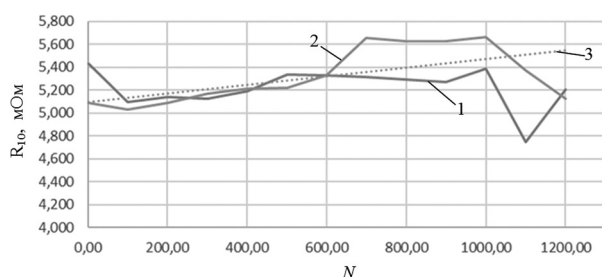


Рисунок 4 — Зависимость внутреннего сопротивления R_{10} от числа циклов: 1 — измеренное значение; 2 — значение приведенное к средней температуре; 3 — линейный тренд откорректированного графика

Figure 4 — Dependence of internal resistance R_{10} on the number of cycles: 1 — measured value; 2 — value reduced to the average temperature; 3 — linear trend of the corrected graph

Сравнение значений величин R_{z1} и R_{z2} , а также $R_{3/4}$, $R_{1/2}$ и $R_{1/4}$ показывает, что внутреннее сопротивление растет с уменьшением уровня зарядки SOC.

Измерения показывают, что эффективное внутренне сопротивление возрастает со временем после начала разрядки и с достаточной точностью описывается моделью релаксации поляризационного сопротивления (5). Активное сопротивление, рассчитанное по модели (5), в пределах точности совпадает с сопротивлением, установленным с использованием ВАХ участка знакопеременного токового меандра.

Поскольку дефект энергетической емкости ячейки (4) пропорционален эффективному внутреннему сопротивлению R_{th} , величина дефекта ΔE_{cycle} может быть использована как индикатор изменения внутреннего сопротивления ячейки.

В отличие от внутреннего сопротивления, разрядная емкость ячейки демонстрирует выраженный тренд на убывание с увеличением времени циклирования (рисунки 5 и 6). При этом имеет место прямая корреляция с температурой ячейки.

Масштаб и характер случайных отклонений измерения емкости от цикла к циклу виден на примере первых 200 циклов (см. рисунок 5).

Из графика рисунка 5 видно, что максимальное относительное отклонение от среднего значения составляет ~1 %. Кроме случайной погрешности измерения, отклонения обусловлены также суточной вариацией температуры, которая, как правило, не превышала 1–2 °С. Характерное

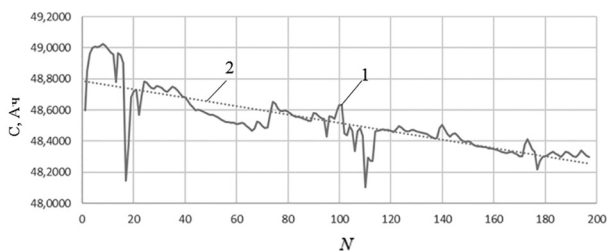


Рисунок 5 — Разрядная емкость первых 200 циклов: 1 — экспериментальная; 2 — линейный тренд

Figure 5 — Discharge capacity of the first 200 cycles: 1 — experimental; 2 — linear trend

число измерений, на котором флуктуации изменения емкости сглаживаются — 20–30, что соответствовало 4–6 суткам измерений. При этом если температура окружающей среды и ячейки не стабилизирована, температурная коррекция должна проводиться для каждого отдельного тестового цикла или полуцикла. Таким образом, для получения более точных и регулярных графиков деградации емкости следует использовать показания емкости усредненные по 30–50 циклам.

Для измеренной емкости, аналогично (5), может быть проведена температурная коррекция:

$$C^{25C} = \frac{C^T}{1 + b_0(T - 25\text{ }^\circ\text{C})}, \quad (8)$$

где C^{25C} — измеренная емкость, приведенная к температуре 25 °С, А·ч; C^T — емкость, измеренная в ходе испытаний, А·ч; значение параметра b_0 рассчитывается из условия максимальной гладкости (минимума суммарной кривизны), 1/К. Расчет дает значение $b_0 = 0,00293$. На рисунке 6 приведены графики исходной и откорректированной кривой деградации емкости ячейки.

Линейная температурная коррекция данных измерения емкости эффективно сглаживает график. Из этого следует, что в пределах имевших место изменений температуры корреляция отдаваемой емкости с температурой близка к линейной.

Построим аппроксимационную модель деградации емкости ячейки. Вид кривой (рисунок 7), позволяет говорить о наличии линейной и нелинейной компонент тренда уменьшения емкости. Линейная компонента может быть связана с физико-химическими процессами, имеющими простой накопительный эффект, в то время как нелинейная компонента — с процессами, ускоряющими самих себя. Как известно, для самоускоряющихся реакций характерен экспоненциальный рост скорости. Используем следующую функцию:

$$C_{акт} = E_0 - A \cdot N + B \cdot e^{\frac{N}{D}} - F \cdot e^{\frac{N}{G}}, \quad (9)$$

где E_0 , A , B , D , F и G — параметры аппроксимации, В, В/(А·ч), В, А·ч, В и А·ч.

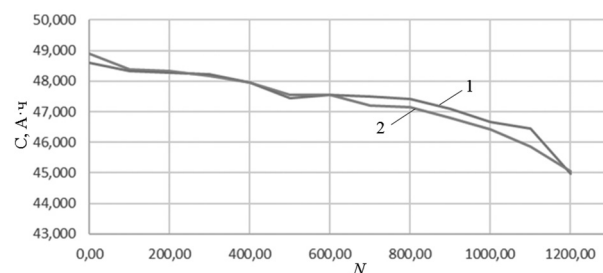


Рисунок 6 — Емкость ячейки как функция количества циклов заряда-разряда N : 1 — измеренная емкость; 2 — значение емкости, приведенное к средней температуре

Figure 6 — Cell capacity as a function of the number of charge-discharge cycles N : 1 — measured capacity; 2 — capacity value reduced to the average temperature

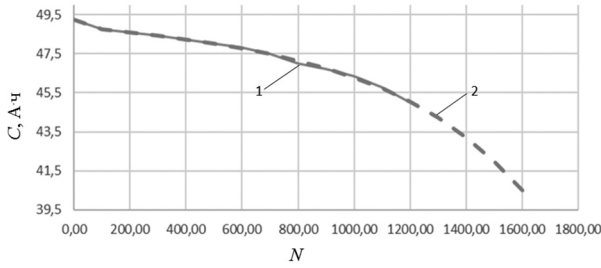


Рисунок 7 — Емкости ячейки: 1 — адаптированная по температуре кривая деградации; 2 — аппроксиманта
Figure 7 — Cell capacities: 1 — temperature-adapted degradation curve; 2 — approximant

Первый экспоненциальный член функции аппроксимирует начальный участок кривой, если на нем обнаруживаются особенности, связанные с началом эксплуатации АКБ. Второй экспоненциальный член воспроизводит глобальный нелинейный тренд деградации.

Используя адаптированные по температуре данные и применяя метод наименьших квадратов для оптимизации, получим параметры модели (таблица 1). Относительное среднеквадратичное отклонение рассчитано по формуле:

$$\frac{\sigma}{C_{ном}} = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (C_i^T - C_{акт,i})^2} / C_{ном}, \quad (10)$$

где $C_{ном}$ — номинальная емкость, А·ч.

Анализируя рисунок 8, можно заметить, что функция вида (9) адекватна экспериментальным данным и обеспечивает высокую точность аппроксимации. При этом количественно определяются линейный (коэффициенты E_0 и A) и экспоненциальный (коэффициенты F и G) тренды деградации емкости для заданного токового (0,5C), температурного ($T = 25^\circ\text{C}$) режимов и глубины разрядки (DOD = 1 в стандартных границах напряжения) литий-ионной NMC-ячейки.

Заметим, что в документации производителя заявляется ресурс циклирования не менее 1500 циклов в диапазоне напряжений 3,0...4,35 В, DOD = 1 и токовом режиме 1C.

Полученная кривая деградации емкости ячейки принимается как базовая для экстраполяции на другие рабочие режимы. Предполагается что экстраполяция должна быть осуществлена на основании доступных, как правило, кратких технических данных производителя. Отметим, что в открытых источниках имеется достаточно много данных устанавливающих скорость деградации при различных температурах. В техническом ма-

териале компании-производителя Soundon New Energy Technology Co. Ltd. “Introduction to 50Ah Cell Performance” от 17.03.2020 приводится график зависимости емкости ячейки от числа циклов зарядки-разрядки при нормальной и повышенной температурах, представленный на рисунке 8.

Деградация емкости литий-ионной ячейки обусловлена химическими процессами деградации электролита и электродов. Температурная зависимость скорости химических реакций описывается аррениусовской функцией:

$$v = k \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}, \quad (11)$$

где E_a — энергия активации химической реакции, кДж/моль; R — универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·К); k — безразмерный коэффициент.

В случае постоянной температуры циклирования аррениусовский член (11) становится множителем в модели деградации параметров.

Как видно, графики (см. рисунок 8) не сглажены и имеют признаки случайной погрешности. Тем не менее на основании данных графиков можем определить энергию активации, наилучшим образом экстраполирующую кривую деградации при 25°C на температуру 45°C . Оптимизация по методу наименьших квадратов дает значение $E_a = 55,5$ кДж/моль. Соответствующая аппроксимация представлена на рисунке 8. Модель деградации исследуемой ячейки с учетом температурной зависимости (11) примет вид:

$$C_{акт} = E_0 + B \cdot e^{-\frac{N}{D}} - \left(A \cdot N + F \cdot e^{-\frac{N}{G}} \right) \cdot e^{-\left(\frac{E_a}{R \cdot 298} - \frac{E_a}{RT} \right)}. \quad (12)$$

Заметим, что полученная в экспериментах кривая деградации емкости не имеет выраженных

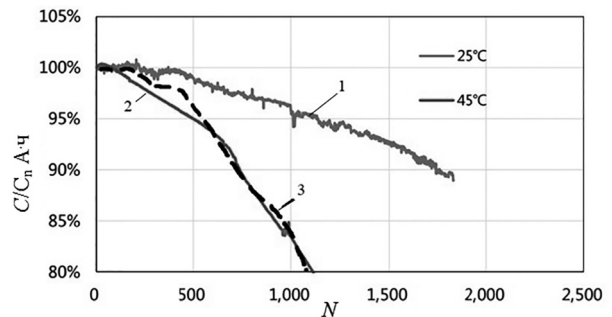


Рисунок 8 — Зависимость емкости ячейки от числа циклов зарядки-разрядки: 1 — $T = 25^\circ\text{C}$; 2 — $T = 45^\circ\text{C}$; 3 — экстраполяция кривой 1 в область температуры 45°C
Figure 8 — Dependence of cell capacity on the number of charge-discharge cycles: 1 — $T = 25^\circ\text{C}$; 2 — $T = 45^\circ\text{C}$; 3 — extrapolation of curve 1 to the temperature region of 45°C

Таблица 1 — Параметры аппроксиманты (9) адаптированной по температуре функции деградации емкости АКБ
Table 1 — Parameters of the approximant (9) of the temperature-adapted degradation function of the battery capacity

АКБ	$C_{ном}$, А·ч	E_0 , В	A , В/(А·ч)	B , В	D , А·ч	F , В	G , А·ч	σ , %
NMC	50,0000	49,1129	0,00102	0,3869	8,0802	0,19161	445,0200	0,1

угловых точек (knee-points) и других особенностей, обсуждаемых в литературе [16]. Такие особенности обусловлены спецификой химической системы, конструкцией и технологией изготовления, а также могут варьироваться от партии к партии. Полагаем, что для практических применений важнее воспроизведение глобального тренда снижения емкости в установленном диапазоне $0,8...1C_{ном}$.

Известно, что механизмы деградации при пониженных температурах отличаются от таковых при высоких. Согласно [17] рост межфазного пассивирующего слоя (SEI) — доминирующий процесс при повышенных температурах, в то время как рост литиевой пленки — обычно доминирующий процесс, определяющий деградацию при низких температурах. Самый длительный срок службы литий-ионных аккумуляторов наблюдается при температуре пересечения скоростей обоих механизмов старения около 25 °С. Поэтому найденный экстраполирующий множитель не может быть использован для экстраполяции в низкие и отрицательные температуры. Однако при наличии соответствующих данных производителя дополнительный экстраполирующий множитель может быть легко найден.

Для моделирования деградации ячейки при циклировании может быть применена концепция непрерывного износа АКБ [18]. Учитывая высокую точность аппроксиманты (9) и тот факт, что функция непрерывного износа, по сути, является дифференциалом кривой деградации емкости, член, отвечающий за нелинейное падение емкости, запишем в экспоненциальном виде

$$\begin{aligned}
 C(\tau) &= C_{ном} (1 - R_{deg}(\tau)); \\
 R_{deg}(\tau) &= \frac{1}{\tau_0} \int_0^\tau \varphi(t) dt; \\
 \varphi(t) &= |\tilde{I}|^\alpha \left(1 + b_2 (SOC - SOC_{opt})^2 \right) + \\
 &+ d \cdot |\tilde{I}| e^{\gamma \tilde{Q} (1 + b_2 (SOC - SOC_{opt})^2)}; \\
 SOC(t) &= \frac{\int_0^t I(\tau) d\tau - i_0 t}{C_N (1 - R_{deg})}, \tag{13}
 \end{aligned}$$

где $\tilde{Q}(\tau) = \frac{1}{C_{ном}} \int_0^\tau I(\tau) d\tau$ — общий заряд, прошедший через АКБ за все время службы, нормированный по номинальной емкости $C_{ном}$; $I(t)$ — текущая температура АКБ, K ; $SOC(t)$ — текущее значение

состояния зарядки, SOC_{opt} — оптимальное значение.

Модель (13) не учитывает ток утечки и температурную зависимость. Общее количество оптимизируемых параметров модели — 6, из которых $\alpha, \gamma, SOC_{opt}, b_2, d$ — безразмерные, τ_0 — имеет размерность времени в часах.

Используя 20 равномерно распределенных референтных точек на кривой деградации емкости (таблица 2) и применяя генетический алгоритм оптимизации [19], получим значения параметров модели непрерывной деградации (13): $\tau_0 = 1,7388,106$ ч, $\alpha = 1,325$, $SOC_{opt} = 0,812$, $b_2 = 0,398$, $d = 7,2680$, $\gamma = 000649$.

Данные рисунка 9 демонстрируют высокую точность модели непрерывной деградации емкости для рассматриваемой NMC-ячейки. Температурный фактор (11) включается в модель непрерывной деградации как множитель функции $\varphi(t)$. Для уточнения модели, в плане учета режимов и параметров эксплуатации, необходима дополнительная информация о деградации емкости АКБ при различных токовых и амплитудных (DOD) характеристиках зарядно-разрядного цикла.

Заключение. В работе рассматривается «ускоренный» подход к экспериментальному исследованию деградации параметров аккумуляторной ячейки, заключающийся в получении одного базового трека деградации и последующей экстраполяции результатов на другие температурные и токовые режимы работы ячейки.

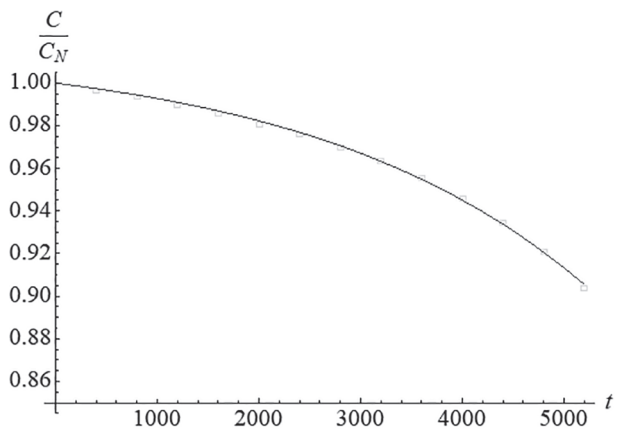


Рисунок 9 — Кривая деградации емкости, в зависимости от времени циклирования, построенная по модели непрерывной деградации (13): точки — аппроксимация экспериментальных данных (9)

Figure 9 — Capacity degradation curve depending on the cycling time based on the continuous degradation model (13): points — approximation of experimental data (9)

Таблица 2 — Референтные точки для оптимизации модели непрерывной деградации
Table 2 — Reference points for optimization of the continuous degradation model

Номер цикла N	0	100	200	300	400	500	600
Относительная емкость C/C_0	1	0,997	0,994	0,990	0,986	0,981	0,976
Номер цикла N	700	800	900	1000	1100	1200	1300
Относительная емкость C/C_0	0,970	0,964	0,956	0,946	0,935	0,921	0,904

Представлены результаты ресурсных испытаний (циклирования) литий-ионной NMC-ячейки марки SEPNI11100302P-50Ah производства компании Soundon New Energy при токовом режиме 0,5C и комнатной температуре. Проанализировано изменение внутреннего сопротивления и емкости при циклировании. Внутреннее сопротивление определялось 9 способами по вольт-амперным зависимостям заряда и разряда ячейки. Показано, что активная компонента внутреннего сопротивления может быть рассчитана по релаксационной модели, в связи с чем организация специальных импульсных измерительных циклов не требуется. Показано, что энергетический КПД стандартного цикла зарядки-разрядки может рассматриваться как индикатор эффективного внутреннего сопротивления. Исследование показало, что изменение внутреннего сопротивления не демонстрирует заметного монотонного тренда в течение срока испытаний для рассматриваемого типа ячейки и поэтому не может быть использовано как индикатор состояния пригодности SOH.

Поскольку результаты расчета внутреннего сопротивления подвержены влиянию случайных погрешностей измерения и флуктуаций температуры ячейки для построения временного тренда, рекомендовано фиксировать данные не отдельных циклов, а усредненные по нескольким десяткам последовательных циклов. В случае отсутствия стабилизации температуры рекомендовано проводить температурную коррекцию данных по критерию максимальной гладкости целевых кривых.

Получен график деградации емкости ячейки, показана возможность его температурной коррекции. Предложена аппроксимационная модель деградации емкости, содержащая линейный и экспоненциальный члены и с высокой точностью воспроизводящая экспериментальные данные. Разделение линейного и экспоненциального трендов деградации может иметь важное значение для обоснованной экстраполяции результатов исследования в широкую область рабочих параметров по току, DOD и температуре.

Использование аппроксимационной модели позволяет с высокой точностью продолжить кривую деградации емкости, измеренную до уровня 0,9C_н, до уровня 0,8C_н. Полученные в ходе экспериментов данные в целом соответствуют данным производителя по долговременному циклированию ячейки.

С использованием референтных данных производителя по деградации емкости ячейки при циклировании при комнатной (25 °C) и повышенной (45 °C) температурах получен корректирующий множитель (функция аррениуса с энергией активации 55,5 кДж/моль), позволяющий экстраполировать результаты экспериментального исследования в область повышенных рабочих температур.

На основании экспериментальных данных сформулирована модель непрерывной деградации ячейки, способная учитывать изменяющиеся во времени токовые режимы и переменные графики нагрузки. Модель может быть интегрирована в модуль управления батареей (BMS) для отслеживания базового тренда снижения емкости.

Развитием настоящего исследования может стать разработка метода коррекции базового тренда деградации с учетом текущих измерений характеристик индивидуальных ячеек.

Список литературы

- 1H 2023 Energy Storage Market Outlook // BloombergNEF. — URL: <https://about.bnef.com/blog/1h-2023-energy-storage-market-outlook> (date of access: 07.04.2023).
- Lithium-ion battery operation, degradation, and aging mechanism in electric vehicles: an overview / J. Guo, Y. Li, K. Pedersen, D.-I. Stroe // *Energies*. — 2021. — Vol. 14, iss. 17. — DOI: <https://doi.org/10.3390/en14175220>.
- Кулова, Т.Л. Необратимые процессы на электродах литий-ионного аккумулятора: дис. ... д-ра хим. наук: 02.00.05 / Татьяна Львовна Кулова; Ин-т физич. химии и электрохимии РАН. — М., 2011. — 399 л.
- Towards a better understanding of the degradation mechanisms of Li-ion full cells using Si / C composites as anode / M. Gutierrez, M. Morcrette, L. Monconduit [et al.] // *Journal of Power Sources*. — 2022. — Vol. 533. — DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2022.231408>.
- Semi-empirical cyclic aging model for stationary storages based on graphite anode aging mechanisms / A. Krupp, R. Beckmann, T. Diekmann [et al.] // *Journal of Power Sources*. — 2023. — Vol. 561. — DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2023.232721>.
- Data-driven prediction of battery cycle life before capacity degradation / K.A. Severson, P.M. Attia, N. Jin [et al.] // *Nature Energy*. — 2019. — Vol. 4, iss. 5. — P. 383–391. — DOI: <https://doi.org/10.1038/s41560-019-0356-8>.
- Oxford battery degradation dataset 1 // Oxford University Research Archive. — URL: <https://ora.ox.ac.uk/objects/uuid:03ba4b01-cfed-46d3-9b1a-7d4a7bd6f6ac> (date of access: 15.03.2024).
- Battery Research Group // University of Maryland. — URL: <https://calce.umd.edu/battery-research-group> (date of access: 15.03.2022).
- Saha, B. Battery Data Set / B. Saha, K. Goebel // NASA. — URL: <https://www.nasa.gov/content/prognostics-center-of-excellence-data-set-repository> (date of access: 10.06.2024).
- Battery Archive // BatteryArchive.org. — URL: https://www.batteryarchive.org/study_summaries.html (date of access: 11.05.2024).
- Lithium-ion battery data and where to find it / G. dos Reis, C. Strange, M. Yadav, S. Li // *Energy and AI*. — 2021. — Vol. 5. — DOI: <https://doi.org/10.1016/j.egyai.2021.100081>.
- A machine learning-based framework for online prediction of battery ageing trajectory and lifetime using histogram data / Y. Zhang, T. Wik, J. Bergström [et al.] // *Journal of Power Sources*. — 2022. — Vol. 526. — DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2022.231110>.
- Diagnosis and prognosis of degradation in lithium-ion batteries / C.R. Birkl, M.R. Roberts, E. McTurk [et al.] // *Journal of Power Sources*. — 2017. — Vol. 341. — P. 373–386. — DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.12.011>.
- A critical overview of definitions and determination techniques of the internal resistance using lithium-ion, lead-acid, nickel metal-hydride batteries and electrochemical double-layer capacitors as examples / G. Piłatowicz, A. Marongiu, J. Drillkens [et al.] // *Journal of Power Sources*. — 2015. — Vol. 96. — P. 365–376. — DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.07.073>.
- Гринчик, Н.Н. Об измерении электрического сопротивления жидких электролитов аккумуляторных батарей / Н.Н. Гринчик, К.В. Доброго, М.А. Чумаченко // *Энергетика. Изв. высш. уч. завед. и энep. объедин. СНГ*. — 2018. — Т. 61,

- № 6. — С. 494–507. — DOI: <https://doi.org/10.21122/1029-7448-2018-61-6-494-507>.
16. Algorithm to determine the knee point on capacity fade curves of lithium-ion cells / W. Diao, S. Saxena, B. Han, M. Pecht // *Energies*. — 2019. — Vol. 12, iss. 15. — DOI: <https://doi.org/10.3390/en12152910>.
17. Temperature-driven path dependence in Li-ion battery cyclic aging / M. Feinauer, M. Wohlfahrt-Mehrens, M. Hölzle, T. Waldmann // *Journal of Power Sources*. — 2023. — Vol. 594. — DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2023.233948>.
18. Доброго, К.В. Универсальная имитационная модель деградации аккумуляторных батарей с оптимизацией параметров по генетическому алгоритму / К.В. Доброго, И.А. Козначеев // *Энергетика. Известия высших учебных заведений и энергетических объединений СНГ*. — 2022. — Т. 65, № 6. — С. 481–500. — DOI: <https://doi.org/10.21122/1029-7448-2022-65-6-481-498>.

DOBREGO Kirill V., D. Sc. in Phys. and Math.

Project Manager for the Development of Energy Storage Systems¹

E-mail: k.dobrego@aomz.lak.by

BELEVICH Alexander V.

Deputy Director General for Highly Automated Electric Transport²

E-mail: belevich2005@yandex.by

IGNATCHIK Igor V.

Head of the Battery Design Sector of the R&D Center “Electromechanical and Hybrid Power Units of Mobile Machines”²

E-mail: jemi154@mail.ru

ANANCHIKOV Anton A., Ph. D. in Eng., Assoc. Prof.

Head of the Laboratory of Electrohydraulic Control Systems of the R&D Center “Electromechanical and Hybrid Power Units of Mobile Machines”²

E-mail: anton0ananchikov@gmail.com

¹Aktiv OMZ LLC, 1AK-GROUP, Minsk, Republic of Belarus

²Joint Institute of Mechanical Engineering of the NAS of Belarus, Minsk, Republic of Belarus

Received January 9, 2025.

METHODOLOGICAL ASPECTS OF LITHIUM-ION NMC CELLS CYCLE LIFE TESTING

The paper considers an “accelerated” approach to experimental research, which consists in obtaining one basic degradation track and subsequent extrapolation of the results to other temperature and current operating conditions of the cell. The results of long-term cycling of a lithium-ion NMC cell produced by Soundon New Energy Technology in a current mode of 0.5C at room temperature are presented. Various methods for determining internal resistance from current-voltage measurements are discussed. It is shown that the internal resistance does not demonstrate a pronounced monotonic trend of change during cycling and cannot be used as an indicator of the state of health of cells of this type. Experimental data on capacity degradation are approximated with high accuracy by a function containing linear and exponential terms. Using the manufacturer’s data on cycling at room and elevated (45 °C) temperatures, a correction factor (Arrhenius function with an activation energy of 55 kJ/mol) was obtained, which makes it possible to extrapolate the results of the experimental study to the region of higher temperatures. Based on experimental data, a model of continuous cell degradation is proposed that can take into account time-varying current conditions and variable load patterns. The corresponding model can be integrated into the battery management module to monitor the underlying trend of capacity loss.

Keywords: *lithium-ion battery, test methodology, service life, capacity loss, internal battery resistance, approximation, extrapolation*

DOI: <https://doi.org/10.46864/1995-0470-2025-1-70-43-52>

References

1. *IH 2023 energy storage market outlook*. Available at: <https://about.bnef.com/blog/1h-2023-energy-storage-market-outlook> (accessed April 7, 2023).
2. Guo J., Li Y., Pedersen K., Stroe D.-I. Lithium-ion battery operation, degradation, and aging mechanism in electric vehicles: an overview. *Energies*, 2021, vol. 14, iss. 17. DOI: <https://doi.org/10.3390/en14175220>.
3. Kulova T.L. *Neobratimye protsessy na elektrodakh lityi-ionnogo akkumulyatora*. Diss. dokt. khim. nauk [Irreversible processes on lithium-ion battery electrodes. D. Sc. Thesis]. Moscow, 2011. 399 p. (in Russ.).
4. Gutierrez M., et al. Towards a better understanding of the degradation mechanisms of Li-ion full cells using Si/C composites as anode. *Journal of power sources*, 2022, vol. 533. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2022.231408>.
5. Krupp A., et al. Semi-empirical cyclic aging model for stationary storages based on graphite anode aging mechanisms. *Journal of power sources*, 2023, vol. 561. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2023.232721>.
6. Severson K.A., et al. Data-driven prediction of battery cycle life before capacity degradation. *Nature energy*, 2019, vol. 4, iss. 5, pp. 383–391. DOI: <https://doi.org/10.1038/s41560-019-0356-8>.
7. *Oxford battery degradation dataset 1*. Available at: <https://ora.ox.ac.uk/objects/uuid:03ba4b01-cfed-46d3-9b1a-7d4a7bdf6fac> (accessed March 15, 2024).
8. *Battery research group*. Available at: <https://calce.umd.edu/battery-research-group> (accessed March 15, 2022).
9. Saha B., Goebel K. *Battery data set*. Available at: <https://www.nasa.gov/content/prognostics-center-of-excellence-data-set-repository> (accessed June 10, 2024).
10. *Studies*. Available at: https://www.batteryarchive.org/study_summaries.html (accessed May 11, 2024).
11. Dos Reis G., Strange C., Yadav M., Li S. Lithium-ion battery data and where to find it. *Energy and AI*, 2021, vol. 5. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.egyai.2021.100081>.
12. Zhang Y., Wik T., Bergström J., Pecht M., Zou C. A machine learning-based framework for online prediction of battery aging trajectory and lifetime using histogram data. *Journal of power sources*, 2022, vol. 526. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2022.231110>.
13. Birkel C.R., Roberts M.R., McTurk E., Bruce P.G., Howey D.A. Diagnosis and prognosis of degradation in lithium-ion batteries. *Journal of power sources*, 2017, vol. 341, pp. 373–386. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.12.011>.
14. Piłatowicz G., Marongiu A., Drillkens J., Sinhuber P., Sauer D.U. A critical overview of definitions and determination techniques of the internal resistance using lithium-ion, lead-acid, nickel metal-hydride batteries and electrochemical double-layer capacitors as examples. *Journal of power sources*, 2015, vol. 296, pp. 365–376. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.07.073>.
15. Grinchik N.N., Dobrego K.V., Chumachenko M.A. Ob izmerenii elektricheskogo soprotivleniya zhidkikh elektrolitov akkumulyatornykh batarey [On the measurement of electric resistance of liquid electrolytes of accumulator battery]. *Energetika. Proceedings of CIS higher education institutions and power engineering associations*, 2018, vol. 61, no. 6, pp. 494–507. DOI: <https://doi.org/10.21122/1029-7448-2018-61-6-494-507> (in Russ.).
16. Diao W., Saxena S., Han B., Pecht M. Algorithm to determine the knee point on capacity fade curves of lithium-ion cells. *Energies*, 2019, vol. 12, iss. 15. DOI: <https://doi.org/10.3390/en12152910>.
17. Feinauer M., Wohlfahrt-Mehrens M., Hölzle M., Waldmann T. Temperature-driven path dependence in Li-ion battery cyclic aging. *Journal of power sources*, 2023, vol. 594. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2023.233948>.
18. Dobrego K.V., Koznacheev I.A. Universalnaya imitatsionnaya model degradatsii akkumulyatornykh batarey s optimizatsiey parametrov po geneticheskomu algoritmu [Universal simulation model of battery degradation with optimization of parameters by genetic algorithm]. *Energetika. Proceedings of CIS higher education institutions and power engineering associations*, 2022, pp. 65, no. 6, pp. 481–500. DOI: <https://doi.org/10.21122/1029-7448-2022-65-6-481-498> (in Russ.).