

УДК 621.355.9:620.179

АНАЛИЗ ДЕГРАДАЦИИ ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ В ЦИКЛИЧЕСКИХ РЕЖИМАХ ПО ДАННЫМ ЛАБОРАТОРНЫХ ИСПЫТАНИЙ: СРАВНЕНИЕ МЕТОДОВ ОБРАБОТКИ КРИВЫХ РАЗРЯДА

Макаров М.В.

студент кафедры энергомашиностроения МГТУ им. Н. Э. Баумана

e-mail: MAkarov-mv@yandex.ru

Аннотация

Рассмотрены методы диагностики деградации литий-ионных аккумуляторов по последовательностям разрядных кривых, регистрируемых при циклических испытаниях. Сопоставлены оценка остаточной разрядной емкости интегрированием тока, анализ характерных напряжений и временных координат разряда, метод инкрементальной емкости dQ/dV и метод дифференциального напряжения dV/dQ . Разработана сопоставимая процедура предварительной обработки сигналов, оценки погрешностей и разделения данных для проверки воспроизводимости. В качестве доступной экспериментальной основы рассмотрен опубликованный архив NASA Ames; собственные лабораторные испытания не заявляются. Показано, почему ошибки синхронизации, непостоянство тока, температурные различия, сглаживание и выбор границ разряда способны существенно исказить выводы о состоянии работоспособности. Предложены критерии выбора диагностического метода в зависимости от цели контроля и оснащения лаборатории.

Ключевые слова: литий-ионный аккумулятор, циклическое старение, кривая разряда, остаточная емкость, SOH, инкрементальная емкость, дифференциальное напряжение, погрешность измерений.

ANALYSIS OF LITHIUM-ION BATTERY DEGRADATION UNDER CYCLING CONDITIONS USING LABORATORY DATA: COMPARISON OF DISCHARGE-CURVE PROCESSING METHODS

Makarov M.V.

Student at the Department of Power Engineering, Bauman Moscow State Technical University

e-mail: MAkarov-mv@yandex.ru

Abstract

This paper compares diagnostic approaches to lithium-ion cell degradation using discharge curves obtained during repeated cycling. Coulomb-counting capacity estimation, voltage-based descriptors, incremental capacity analysis and differential voltage analysis are examined within a unified processing and validation framework. Measurement uncertainty, interpolation, smoothing, temperature effects and inconsistent cutoff conditions are considered. The publicly documented NASA Ames ageing dataset is treated as a possible experimental basis, without claiming new physical measurements or reporting unverified performance figures. An evaluation protocol based on cell-wise separation, reference capacity measurements and uncertainty reporting is proposed. The practical applicability and limitations of each processing method are outlined.

Keywords: lithium-ion battery, cycle ageing, discharge curve, capacity fade, state of health, incremental capacity analysis, differential voltage analysis, measurement error.

Введение

Литий-ионные аккумуляторы широко применяются в автономных устройствах, накопителях энергии и транспортных системах. Их состояние определяется не только числом пройденных циклов, но и сочетанием температурных, токовых и эксплуатационных факторов. При циклировании снижается доступная емкость, изменяются кинетика электродных процессов и внутреннее сопротивление, а напряжение в ходе разряда приобретает иные

временные и зарядовые зависимости. По этой причине одинаковое количество циклов не гарантирует равной степени деградации двух ячеек [1, 2].

Наиболее очевидный показатель старения – снижение емкости, измеренной в стандартном режиме. Однако полное контрольное разряжение занимает время и зачастую требует вывода аккумулятора из эксплуатации. Поэтому интерес представляют информативные признаки, извлекаемые из формы кривой $U(t)$ или $U(Q)$: смещение заданного уровня напряжения, положение и высота характерных пиков производных, локальные участки изменения наклона [3, 4].

Методическая проблема состоит в том, что производная усиливает шум, а измеренная емкость зависит от тока, температуры, нижнего порога напряжения и предыстории элемента. Прямое сопоставление ошибок методов без единой процедуры обработки приводит к некорректным выводам. Цель исследования – систематизировать методы анализа кривых разряда и предложить воспроизводимую процедуру сравнения их диагностической точности на данных циклических испытаний. Работа имеет обзорно-методический характер: численные результаты самостоятельного эксперимента не приводятся.

Методы и методики

При старении аккумулятора проявляются потеря циклируемого лития (loss of lithium inventory, LLI), потеря электрохимически активного материала (loss of active material, LAM) и рост сопротивления. Эти процессы могут протекать совместно и давать близкие изменения суммарной емкости, хотя формы разрядных кривых отличаются. Диагностические возможности анализа напряжений поэтому связаны не с прямым наблюдением микроструктуры, а с косвенной идентификацией признаков старения [2].

Для полноценного лабораторного исследования нужны циклер с регистрацией напряжения, тока и времени, термостатирование, идентификаторы элементов и журнал условий. Желательно использовать несколько аккумуляторов одного типа и повторять контрольное определение емкости при одинаковой температуре и С-скорости после фиксированной выдержки. Разрядные кривые, снятые при различной нагрузке, сначала следует разнести по режимам; простое совмещение их по оси времени методически неверно.

Общедоступный архив NASA Ames Li-ion Battery Aging Datasets включает экспериментальные циклы зарядки, разрядки и импедансной спектроскопии, зарегистрированные для коммерческих ячеек на испытательном стенде с измерением напряжения, тока и температуры [5]. Данные позволяют организовать повторяемое вычислительное сравнение алгоритмов. Следует учитывать, что для отдельных ячеек указаны разные пороги прекращения разряда; прямое сопоставление их интегральных емкостей без нормирования диапазона напряжений ограничено (табл. 1). В настоящей статье архив используется как описанный источник исходной информации, а не как уже обработанный авторами массив.

Таблица 1 – Данные, необходимые для воспроизводимого сопоставления методов

Показатель	Регистрация и контроль	Назначение
$U(t)$, В	Напряжение с временными метками	Кривая разряда и производные
$I(t)$, А	Ток с единым временем	Интегрирование емкости
$T(t)$, °С	Температура ячейки/камеры	Разделение температурных эффектов
Цикл, ячейка	Однозначный идентификатор	Групповая проверка
U_{min} , U_{max}	Пределы анализируемого участка	Сопоставимость интервалов

Указанный состав данных обеспечивает возможность проверки каждого этапа расчета и анализа причин расхождений. Отсутствие температурного протокола или меток ячейки делает объективное сравнение диагностических ошибок существенно менее надежным.

Сначала исключают участки зарядки, паузы и записи с невалидными временными метками. Проверяют монотонность времени, единицы измерения, отсутствие повторов и резких выбросов. Далее строят зависимость напряжения U от накопленной разрядной емкости

Q, а не только от времени: это уменьшает влияние небольших колебаний тока и позволяет сопоставлять характерные участки кривых в единой физической координате.

Емкость, переданная на дискретном участке разряда, оценивается численным интегрированием тока по времени, например, методом трапеций:

$$Q_k = \left(\frac{1}{3600}\right) \sum_{j=1}^k \frac{(|I_j| + |I_j^{-1}|)(t_j - t_j^{-1})}{2}, \quad (1)$$

Здесь Q выражена в ампер-часах при измерении тока в амперах и времени в секундах. До интегрирования необходимо согласовать знак тока, привести отсчеты к хронологическому порядку и проверить отсутствие длинных пропусков. Для кривых разряда на непостоянной нагрузке интерполяция $U(Q)$ полезнее простой интерполяции $U(t)$, однако она не устраняет различия поляризации при разных токах.

Далее выбирают общий рабочий интервал напряжений, соответствующий сравниваемым режимам. Отсчеты интерполируют на равномерную сетку Q либо U в зависимости от метода. Для производных предпочтительна умеренная локальная фильтрация, например, полиномиальным фильтром Савицкого-Голея – с фиксированными для всех циклов параметрами. Слишком широкое окно сглаживания уменьшает высоту пиков и искусственно сдвигает их положение; слишком узкое превращает колебания сигнала в ложные пики [3].

Для каждого цикла следует хранить исходные и обработанные массивы, размер окна, порядок аппроксимационного полинома, шаг сетки и маску исключенных точек. При сравнении алгоритмов нельзя подбирать сглаживание на тестовой части данных: это приводит к систематическому занижению оцененной погрешности.

При стабильных условиях емкостная оценка степени работоспособности (state of health, SOH) задается отношением доступной емкости к выбранной опорной величине:

$$SOH_Q = 100 \cdot \frac{Q_n}{Q_{ref}}, \quad (2)$$

Величиной Q_{ref} может быть номинальная емкость или значение, измеренное в начальных контрольных циклах; этот выбор необходимо прямо указывать, поскольку одинаковое значение SOH при двух определениях знаменателя имеет различный физический смысл. Критерий окончания срока службы также должен быть задан нормативно или в техническом задании конкретного применения, а не считаться универсальным.

Преимуществом интегрального метода является ясная интерпретация результата и прямая привязка к количеству отданного заряда. Недостатки – требование заверщенного разряда, накопление ошибки токоизмерения, влияние температуры и кинетики при повышенной C-скорости. Для сравнения других методов емкость из отдельного контрольного теста предпочтительно использовать как эталон, чтобы избежать скрытой зависимости проверяемого признака от самой целевой переменной.

Ошибку вычислительного метода необходимо разграничивать с неопределенностью эталонного испытания. Когда контрольную емкость определяют тем же датчиком тока, его систематическая погрешность способна одновременно воздействовать и на эталон, и на тестируемый метод – по этой причине источник смещения следует анализировать раздельно. Повторное определение емкости на независимой калиброванной системе или оценка метрологической составляющей, как представляется, меры, повышающие достоверность выводов.

Результаты

В простейшем случае диагностическим признаком выступает прошедшее время или количество отданного заряда до достижения заданного напряжения U^* . Для кривой $U(Q)$ определяют значение $Q(U^*)$: последующие изменения этой координаты связывают с деградацией, применяя калибровочную зависимость по обучающим циклам. Такой показатель удобен при сокращенном измерении, когда полный разряд недоступен, а регистрируемая координата $Q(U^*)$ – при сохранении заданного напряжения – позволяет использовать неполные данные.

$$x_n(U^*) = Q_n(U^*) - Q_{ref}(U^*), \quad (3)$$

Точность метода существенно определяется выбором участка напряжения: на пологих плато даже малое изменение U может перейти в значительную ошибку Q , тогда как крутые зоны чувствительны к смещению диапазона и поляризационным эффектам. Поэтому фиксированное U^* подбирают по тренировочным ячейкам и затем проверяют его устойчивость при вариациях температуры и токовой нагрузки – такая проверка отделяет локально удачную настройку от воспроизводимого решения. Нельзя считать порог, признанный оптимальным на одном аккумуляторе, универсальным для другой химии электродов – это ограничение сохраняется и при близких режимах испытаний.

Дополнительный признак – средний наклон участков $\Delta U/\Delta Q$. Он уменьшает объем хранимых данных; вместе с тем результат зависит от ширины окна и, как правило, уступает полноценному анализу производных по чувствительности к локальным изменениям профиля. В инженерном мониторинге выбор в пользу простых признаков может быть оправдан ресурсными ограничениями измерительной системы, поскольку вычислительная и измерительная инфраструктура не всегда допускает более детальную обработку – особенно при длительном наблюдении.

Метод инкрементальной емкости (incremental capacity analysis, ICA) использует зависимость dQ/dV от напряжения. С изменением процессов электродных реакций связаны положение, ширина и амплитуда пиков, хотя интерпретация конкретных пиков требует знания состава элемента и протокола испытания [3, 4]. В дискретной реализации производную удобно вычислять после интерполяции на равномерную сетку напряжения – это упорядочивает шаг по V ; далее применяют стандартную процедуру дифференцирования.

$$IC(U_i) \approx \frac{Q_i^{+1} - Q_i^{-1}}{U_i^{+1} - U_i^{-1}}, \quad (4)$$

При разряде знак производной определяется принятым направлением осей; по этой причине для сопоставления нередко используют согласованную по знаку или абсолютную величину. Существенное иное обстоятельство: малый знаменатель делает оценку чувствительной к шуму напряжения, поэтому даже слабые флуктуации способны заметно исказить расчетный профиль dQ/dV . Увеличение шага сетки и сглаживание стабилизируют пики, но одновременно могут скрыть диагностически важные особенности, особенно те, которые проявляются локально; рекомендации по последовательности обработки и проверке устойчивости ICA систематизированы Dubarry и Anseán [3].

Метод дифференциального напряжения (differential voltage analysis, DVA) рассматривает противоположную производную dV/dQ : этот переход меняет форму представления данных и, при сохранении исходной кривой, смещает акцент анализа на иную чувствительность локальных участков. Иными словами, DVA – это альтернативное дифференциальное описание профиля, применяемое для сопоставления изменений по координате заряда.

$$DV(Q_i) \approx \frac{U_i^{+1} - U_i^{-1}}{Q_i^{+1} - Q_i^{-1}}, \quad (5)$$

На разных участках кривой преобразования ICA и DVA выделяют различные детали: пики одного представления могут соответствовать впадинам другого. Если доступны модельные электродные кривые, производные способны поддерживать диагностику механизмов деградации; однако при отсутствии таких сведений извлеченные параметры корректнее трактовать как эмпирические признаки изменения состояния – без прямого приписывания конкретному механизму. Birkel и соавторы показали значение физически обоснованного анализа напряжения и ограничений интерпретации деградационных режимов [2].

Сравнение ICA и DVA рекомендуется проводить при одинаковом исходном диапазоне, сопоставимой частоте измерения и заранее зафиксированном сглаживании. Для регистрации слабовыраженных пиков особенно важны стабильная температура, низкий ток диагностического разряда и достаточное разрешение АЦП; именно эти условия – при прочих равных – определяют различимость малых особенностей профиля. На произвольных рабочих профилях с быстрыми изменениями тока применение этих методов без компенсации

динамической поляризации остается методически рискованным. Табл. 2 отражает методические свойства, а не экспериментальный рейтинг точности. Ранжирование методов по ошибке допустимо только после обработки одного и того же набора циклов с независимым референтным измерением емкости и общей схемой обучения.

Таблица 2 – Сопоставление методов обработки разрядной кривой

Метод	Диагностический признак	Основной источник ошибки
Интегрирование	Q и SOH по полной кривой	Погрешность тока; граница разряда
Порог напряжения	Q(U*) или t(U*)	Шум U; ток; локальный наклон
ICA	Положение и высота пиков dQ/dV	Усиление шума; параметры фильтра
DVA	Пики/впадины dV/dQ	Неустойчивые разности; сетка Q

Для каждого метода требуется заранее установить целевую величину: SOH, абсолютную емкость Q либо номер цикла до достижения предельного состояния. Если извлеченные признаки преобразуются в SOH регрессионной моделью, ее тип и параметры калибруют исключительно на тренировочных ячейках. Сравнение «чистой» ошибки измеренной емкости и ошибки модели, обученной по ICA, без указания этапа калибровки неэквивалентно.

Абсолютную среднюю ошибку и корень из средней квадратической ошибки рассчитывают по одному набору отложенных наблюдений:

$$MAE = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N |\hat{y}_i - y_i| ; \quad RMSE = \sqrt{\left[\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (\hat{y}_i - y_i)^2 \right]}, \quad (6)$$

где y – контрольная величина;

$\hat{y}$ – ее оценка методом.

Для SOH погрешности целесообразно выражать в процентных пунктах, а не смешивать их с относительными процентами. В отчете дополнительно показывают медианную абсолютную ошибку, систематическое смещение и 95% интервал неопределенности, полученный перестановочным или кластерным бутстрэпом по ячейкам.

Ключевое ограничение большинства архивов – зависимость циклов одного и того же элемента. При случайном разделении циклов на тренировочные и тестовые выборки модель фактически получает сведения о характеристиках будущей тестовой ячейки, что искусственно улучшает качество. Поэтому предпочтителен вариант leave-one-cell-out либо внешняя проверка на независимых аккумуляторах. При малом количестве ячеек оценка ошибки имеет высокую дисперсию; это следует отмечать отдельно.

Если доступны данные разных температур и токов, полезно выполнить две проверки: внутри фиксированного режима и при переносе на новый режим. Вторая задача существенно сложнее и требует диагностики устойчивости. В исследовании Severson и соавторов [6] была продемонстрирована информативность ранних разрядных кривых при прогнозе срока службы на специально собранном массиве, однако опубликованные значения ошибки относятся к его условиям и не должны переноситься на произвольные элементы или на описываемый здесь протокол (табл. 3).

Таблица 3 – Протокол сопоставимого исследования погрешностей

Этап	Операция	Контроль достоверности
1	Отбор полных контрольных циклов	Единые U, I, T и границы
2	Интерполяция и фильтрация	Одинаковые правила для всех циклов
3	Извлечение признаков	Фиксация U*, шага и окна
4	Обучение / калибровка	Только обучающие ячейки
5	Независимая проверка	Разделение по идентификатору ячейки
6	Расчет ошибки и интервалов	MAE, RMSE, смещение, bootstrap

Такая процедура позволяет получить проверяемые количественные результаты после загрузки исходных записей. При отсутствии предоставленного массива измерений значения MAE и RMSE намеренно не приводятся: таблица содержит план вычислений, а не изображение выполненной экспериментальной обработки, то есть фиксирует последовательность расчетных действий без предъявления их численного итога.

Неопределенность интегральной емкости складывается из нескольких составляющих: измерения тока, времени, границ регистрации и изменения условий разряда. При приближении постоянного тока относительная ошибка Q , обусловленная систематическим смещением токового канала, близка относительной ошибке I ; в этом случае вклад канала тока – при прочих равных условиях - переносится на оценку емкости почти без ослабления. Ошибка дискретизации определяется частотой регистрации и динамикой нагрузки, причем при равномерном токе она обычно менее значима, чем некорректное определение момента достижения порогового напряжения.

Для ICA и DVA основной проблемой становится численное дифференцирование. При уменьшении шага независимый шум отсчетов может возрастать в оценке производной примерно обратно пропорционально шагу; по этой причине повышение частоты измерения не всегда автоматически увеличивает диагностическую информативность, хотя интуитивно такая связь могла бы ожидаться. Следует проводить анализ чувствительности к размеру окна сглаживания и к шагу интерполяции, показывая не только одну оптимальную настройку, но и диапазон устойчивых решений – именно он характеризует воспроизводимость получаемых признаков.

Обсуждение

Температурная зависимость напряжения и доступной емкости формирует отдельный источник смещения. Сопоставление разрядной кривой при 10 °C с опорной кривой при 25 °C без компенсации температуры может указывать на ухудшение состояния, которое частично объясняется обратимыми кинетическими ограничениями; аналогичный эффект – при повышении тока – возникает по той же логике смещения наблюдаемых характеристик. Рекомендуются сравнивать данные в пределах одних условий либо оценивать влияние факторов с помощью факторной модели, сформированной на независимых контрольных испытаниях.

Для инженерного использования существен баланс между точностью и временем диагностики. Полный цикл дает понятную эталонную емкость, пороговый подход подходит для упрощенного мониторинга, а ICA и DVA потенциально более информативны при выяснении характера деградации; однако эти методы требуют качественных сигналов и устойчивых условий регистрации – иначе их аналитическое преимущество снижается. Окончательный выбор метода должен обосновываться не одной минимальной ошибкой, а совокупностью требований к времени испытаний, измерительному оборудованию, интерпретируемости и устойчивости к режимным изменениям.

Заключение

Проведенное методическое сопоставление показывает, что универсального способа обработки разрядных кривых для всех задач диагностики не существует. Интегрирование тока остается естественной основой измерения остаточной емкости при полном стандартизованном разряде; пороговые признаки напряжения позволяют сократить время диагностики, но сохраняют чувствительность к режиму. Анализ dQ/dV и dV/dQ выявляет структурные особенности профиля и может повысить информативность контроля, однако требует строгой стандартизации сглаживания и интерполяции – без такой фиксации параметров сопоставимость результатов снижается.

Предложена последовательность обработки исходных временных рядов и независимой оценки MAE, RMSE и систематического смещения. Принципиальное требование – не допускать попадания циклов одной ячейки одновременно в обучающую и контрольную группы, поскольку иначе нарушается корректность последующей проверки качества. На стадии внедрения необходимы повторные эталонные испытания при согласованных

температурах и токах, метрологическая оценка каналов измерения и проверка переноса методики на другие элементы.

Литература

1. Vetter J., Novák P., Wagner M.R. [et al.]. Ageing mechanisms in lithium-ion batteries // Journal of Power Sources. 2005. Vol. 147, № 1–2. PP. 269-281.
2. Birkel C.R., Roberts M.R., McTurk E., Bruce P.G., Howey D.A. Degradation diagnostics for lithium ion cells // Journal of Power Sources. 2017. Vol. 341. PP. 373-386.
3. Dubarry M., Anseán D. Best practices for incremental capacity analysis // Frontiers in Energy Research. 2022. Vol. 10. Art. 1023555.
4. Bloom I., Walker L.K., Basco J.K. [et al.]. Differential voltage analyses of high-power lithium-ion cells. 1. Technique and application // Journal of Power Sources. 2005. Vol. 139, № 1-2. PP. 295-303.
5. NASA Ames Research Center. Li-ion Battery Aging Datasets. URL: <https://data.nasa.gov/dataset/li-ion-battery-aging-datasets> (дата обращения: 21.10.2026).
6. Severson K.A., Attia P.M., Jin N. [et al.]. Data-driven prediction of battery cycle life before capacity degradation // Nature Energy. 2019. Vol. 4. PP. 383-391.
7. Waag W., Fleischer C., Sauer D. U. Critical review of the methods for monitoring of lithium-ion batteries in electric and hybrid vehicles // Journal of Power Sources. 2014. Vol. 258. PP. 321-339.
8. Savitzky A., Golay M.J.E. Smoothing and differentiation of data by simplified least squares procedures // Analytical Chemistry. 1964. Vol. 36, № 8. PP. 1627-1639.