

УДК 541.136/136.88:004.942

АВТОМАТИЗАЦИЯ ОБРАБОТКИ ДАННЫХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ АККУМУЛЯТОРНЫХ ЯЧЕЕК

Д. В. Колосницын[✉], Е. В. Кузьмина, Е. В. Карасева

Уфимский Институт химии Уфимского федерального исследовательского центра РАН
450054, Россия, Уфа, просп. Октября, 69

[✉]E-mail: DKolosnitsyn@gmail.com, elchem@anrb.ru

Поступила в редакцию: 30.09.2019 / Принята: 14.11.2019 / Опубликовано: 23.12.2019

Рассмотрена проблема повышения информативности исследований электрохимических аккумуляторных ячеек за счёт углублённой обработки получаемых экспериментальных данных. Обоснована необходимость в разработке программного обеспечения, обладающего более широким функционалом по сравнению со стандартным программным обеспечением батарейных тестеров и позволяющим осуществлять обработку экспериментальных данных, полученных с разных типов батарейных тестеров, в едином интерфейсе. Описаны особенности эксперимента по циклированию электрохимических аккумуляторных ячеек, основные параметры, характеризующие электрохимические аккумуляторные ячейки – ёмкость, энергия, зарядовое и энергетическое состояние, поляризационное сопротивление, ток саморазряда. Приведены алгоритмы вычисления и усреднения параметров, рассчитываемых в программе, используемые в программе структуры данных.

Ключевые слова: обработка экспериментальных данных, математическая модель, батарейный тестер, математические методы, исследование сложных систем и процессов, Delphi.

Статья опубликована на условиях лицензии Creative Commons Attribution License (CC-BY 4.0)

Automation of Data Processing of Electrochemical Studies of Battery Cells

Dmitry V. Kolosnitsyn[✉], <http://orcid.org/0000-0003-4254-1828>, DKolosnitsyn@gmail.com

Elena V. Kuzmina, <http://orcid.org/0000-0002-3758-4762>, kuzmina@anrb.ru

Elena V. Karaseva, <http://orcid.org/0000-0002-8447-7230>, karaseva@anrb.ru

Ufa Institute of Chemistry Ufa Federal Research Centre of the Russian Academy of Sciences
69 Prospect Oktyabrya, Ufa 450054, Russia

Received: 30 September 2019 / Accepted: 14 November 2019 / Published: 23 December 2019

The paper considers the problem of increasing the information content of studies of electrochemical battery cells due to in-depth processing of the obtained experimental data. The necessity of developing software with a wider functionality compared to the standard software of battery testers and allowing the processing of experimental data obtained from different types of battery testers in a single interface is substantiated. The article describes the features of an experiment on cycling of electrochemical battery cells, the main parameters characterizing electrochemical battery cells – capacity, energy, charge and energy state, polarization resistance, self-discharge current. Algorithms for calculating and averaging parameters calculated in the program and used in the program data structures are presented.

Keywords: experimental data processing, mathematical model, battery tester, mathematical methods, the study of complex systems and processes, Delphi.

This is an open access article distributed under the terms of Creative Commons Attribution License (CC-BY 4.0)

DOI: <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2019-19-4-186-197>

ВВЕДЕНИЕ

Электрохимические накопители энергии (электрохимические аккумуляторы) получили широкое распространение в самых разнообразных областях современной техники – портативной электронике, электро-транспорте, стационарных накопителях для выравнивания среднесуточного потребления электрической энергии и др. Объёмы производства электрохимических аккумуляторов постоянно увеличиваются, а сферы их применения расширяются. Основными характеристиками аккумуляторов являются удельная энергия и удельная мощность, длительность циклирования, безопасность и стоимость. Наибольшей удельной энергией в настоящее время обладают литий-ионные аккумуляторы (ЛИИ). Удельная энергия лучших образцов литий-ионных аккумуляторов достигает 220–260 Вт·ч/кг, а длительность циклирования – 500–2000 циклов. Однако современные потребности в мобильных источниках энергии требуют создания аккумуляторов с более высокой удельной энергией. Необходимость разработки электрохимических аккумуляторов с высокой удельной энергией, длительным сроком службы, низкой стоимостью и безопасностью для природы и человека стимулирует развитие научно-исследовательских и опытно-конструкторских работ, направленных на создание аккумуляторов с рекордными энергетическими характеристиками.

Практическая удельная энергия аккумуляторов прежде всего определяется теоретической удельной энергией используемой электрохимической системы. Поэтому значительная часть исследований направлена на разработку аккумуляторов на основе новых электрохимических систем, обладающих более высокими удельными энергетическими характеристиками. Особый интерес вызывает электрохимическая система литий – сера. Теоретическая удельная энергия системы литий – сера составляет 2600 Вт·ч/кг, что в пять раз больше теоретической удельной энергии литий-ионных систем. Обычно практическая удельная

энергия аккумуляторов составляет 30–50% от теоретической удельной энергии электрохимической системы. Предполагается, что на основе системы литий – сера возможно создание аккумуляторов с практической удельной энергией более 500 Вт·ч/кг, что в два раза выше достигнутой удельной энергии литий-ионных аккумуляторов.

Разработка новых типов аккумуляторов, особенно на основе новых электрохимических систем, например, таких как литий – сера, сопряжена с необходимостью проведения большого количества длительных экспериментов и обработкой большого массива экспериментальных данных. Повышение производительности исследовательских работ и увеличение их информативности может быть достигнуто за счёт применения современных методов компьютерной обработки экспериментальной информации. Поэтому необходима разработка специализированного программного обеспечения, позволяющего производить обработку экспериментальных данных, полученных в результате проведения электрохимических экспериментов.

1. ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Основным методом изучения процессов, протекающих в электрохимических аккумуляторных ячейках и в литий-серных (Li-S) ячейках в том числе, является циклирование в гальваностатическом, потенциостатическом или смешанных режимах при разных токовых нагрузках, которое имитирует разряд и заряд аккумулятора. Данный метод является простым в техническом исполнении и при квалифицированной обработке полученных экспериментальных данных высокоинформативным.

Результатом подобных экспериментов является набор значений тока, протекающего через электрохимическую ячейку, и напряжения на ней в определённые моменты времени. Обычно полученные экспериментальные данные представляют в графической форме, в виде так называемых заряд-

но-разрядных кривых. По изменениям формы зарядно-разрядных кривых судят о процессах, происходящих в электрохимических ячейках при их зарядно-разрядном циклировании. Обработка зарядно-разрядных кривых позволяет получить данные, характеризующие электрохимическую ячейку и процессы, протекающие в ней при циклировании [1] – зарядную и разрядную ёмкости, скорость деградации ёмкости в процессе циклирования, удельную весовую ёмкость, удельную поверхностную ёмкость, кулоновскую эффективность, изменение поляризационного сопротивления электрохимической ячейки в зависимости от зарядового состояния, скорость саморазряда электрохимической ячейки, среднее зарядное и разрядное напряжение на ячейке и т. д.

Отличительной особенностью экспериментальных исследований процессов в аккумуляторных электрохимических ячейках является их длительность. Как правило, электрохимическую ячейку поляризуют токами $0.1\text{--}0.3\text{ C}^1$. Таким образом, один цикл процесса разряда-заряда длится от 6 до 20 часов. Поскольку к современным аккумуляторам выдвигаются требования к длительности циклирования 800–3000 циклов, то эксперименты могут продолжаться месяцами и даже годами. За один цикл заряда/разряда, как правило, регистрируется не менее 400 результатов измерений. Файлы данных, полученные в таких экспериментах, могут содержать сотни тысяч и даже миллионы экспериментальных точек.

Для характеристики аккумуляторных электрохимических ячеек и их состояния используют различные параметры. Наиболее употребимыми характеристиками аккумуляторных электрохимических ячеек являются ёмкость (Q) и энергия (E), которую они могут запасти, среднее разрядное напряжение. Характеристиками, описывающими состоя-

ние ячейки, являются зарядовое состояние ячейки (SoC – State of Charge), энергетическое состояние ячейки (SoE – State of Energy) и работоспособность аккумуляторной ячейки (SoH – State of Health) [2, 3].

Исследования электрохимических свойств аккумуляторных ячеек производят с помощью специализированных многоканальных приборов, получивших название «батареиные тестеры» (battery cycler или battery tester). Батареиный тестер представляет собой устройство, включающее в себя несколько плат потенциостатов²-гальваностатов³ (по количеству каналов) и управляющий компьютер. Современные батареиные тестеры [4–6] имеют интерфейс с персональным компьютером и позволяют осуществлять эксперимент по программе, заданной пользователем, производить визуализацию данных и осуществлять первичную обработку данных [7].

Программное обеспечение, поставляемое совместно с батареиными тестерами, как правило позволяет вычислять лишь основные параметры электрохимической ячейки, такие как зарядная и разрядная ёмкости, кулоновская эффективность циклирования и скорость снижения ёмкости в процессе циклирования. Например, в программном обеспечении батареиных тестеров BioLogic [8] не вычисляется ток саморазряда, среднее зарядное и разрядное напряжение и пр., отсутствует возможность визуального сравнения зарядно-разрядных кривых на разных циклах, вычисление параметров, усреднённых по данным нескольких экспериментов. Необходимость усреднения данных нескольких параллельных экспериментов крайне важна при проведении систематических исследований.

Таким образом, для квалифицированной обработки экспериментальных данных, полученных при циклировании аккумуля-

¹ C (от англ. *capacity* – ёмкость) – параметр, используемый для обозначения зарядного тока, считается числовым выражением ёмкости аккумулятора.

² Потенциостат – это электронный прибор, целью которого является автоматический контроль потенциала электрода и поддержка заранее заданной величины этого потенциала.

³ Гальваностат (известен также как амперстат) – это прибор, который поддерживает постоянный ток в определённой ячейке, причём независимо от разности потенциала электродов.

торных ячеек, и повышения информативности исследований необходим инструментарий, который обеспечивал бы:

- работу с файлами данных, полученных с батарейных тестеров различных производителей;
- вычисление максимально возможного количества параметров аккумуляторных электрохимических ячеек;
- усреднение данных из нескольких параллельных экспериментов;
- построение различного типа функциональных характеристик электрохимических ячеек;
- экспорт обработанных данных в популярные офисные программы.

2. РЕАЛИЗАЦИЯ ПРОГРАММЫ. СТРУКТУРА ДАННЫХ И АЛГОРИТМЫ

При запуске процедуры открытия файла с экспериментальными данными, полученного с батарейного тестера, в зависимости от типа файла, запускается та или иная процедура парсинга файла (рис. 1). В заголовочной части файла циклирования содержится описание циклируемой аккумуляторной ячейки: состав положительного и отрицательного электродов и электролита, масса ячейки, площадь электродов и др. Основная часть файла содержит набор экспериментальных точек. Каждая точка характеризуется номером цикла – n , характером полупериода – ch/dch (заряд/разряд), временем, прошедшим с начала эксперимента – t (с), потенциалом – u (мВ), током, проходящим через ячейку, – i (мА). Также возможны данные с подключённых дополнительных датчиков, таких как датчики толщины электродного модуля (при дилатометрических исследованиях), датчики давления (при изучении изменения давления внутри электрохимической ячейки в процессе длительного циклирования) и др.

Разработанное программное обеспечение позволяет рассчитывать:

- отданную и полученную ёмкость на единицу массы активного вещества или на единицу площади электрода;

- поляризационное сопротивление электрохимической ячейки в различных зарядовых состояниях на различных циклах;
- кулоновскую эффективность циклирования;
- среднее зарядное и разрядное напряжение;
- изменение ёмкости при циклировании в обычных и логарифмических координатах;
- ток саморазряда;
- соотношение длин высоковольтной и низковольтной площадок разрядных и зарядных кривых;
- изменение толщины ячейки в зависимости от количества пропущенного электричества (при наличии соответствующих данных в обрабатываемом файле);
- проводить усреднение различных данных, полученных при выполнении параллельных экспериментов по различным алгоритмам.

Все данные визуализируются, доступны несколько видов графиков.

Зарядно-разрядные кривые:

- 1) зависимость напряжения на ячейке от времени циклирования;
- 2) зависимость напряжения на ячейке от SoC ;
- 3) зависимость напряжения на ячейке от отданной/полученной ёмкости;
- 4) зависимость напряжения на ячейке от отданной/полученной ёмкости на единицу массы;
- 5) зависимость напряжения на ячейке от отданной/полученной ёмкости на единицу поверхности электрода;
- 6) зависимость тока, проходящего через ячейку, от времени.

Ёмкость:

- 1) SoH от цикла;
- 2) отданная и полученная ёмкость на цикле;
- 3) кулоновская эффективность;
- 4) соотношение ёмкостей на высоковольтной и низковольтной площадках.

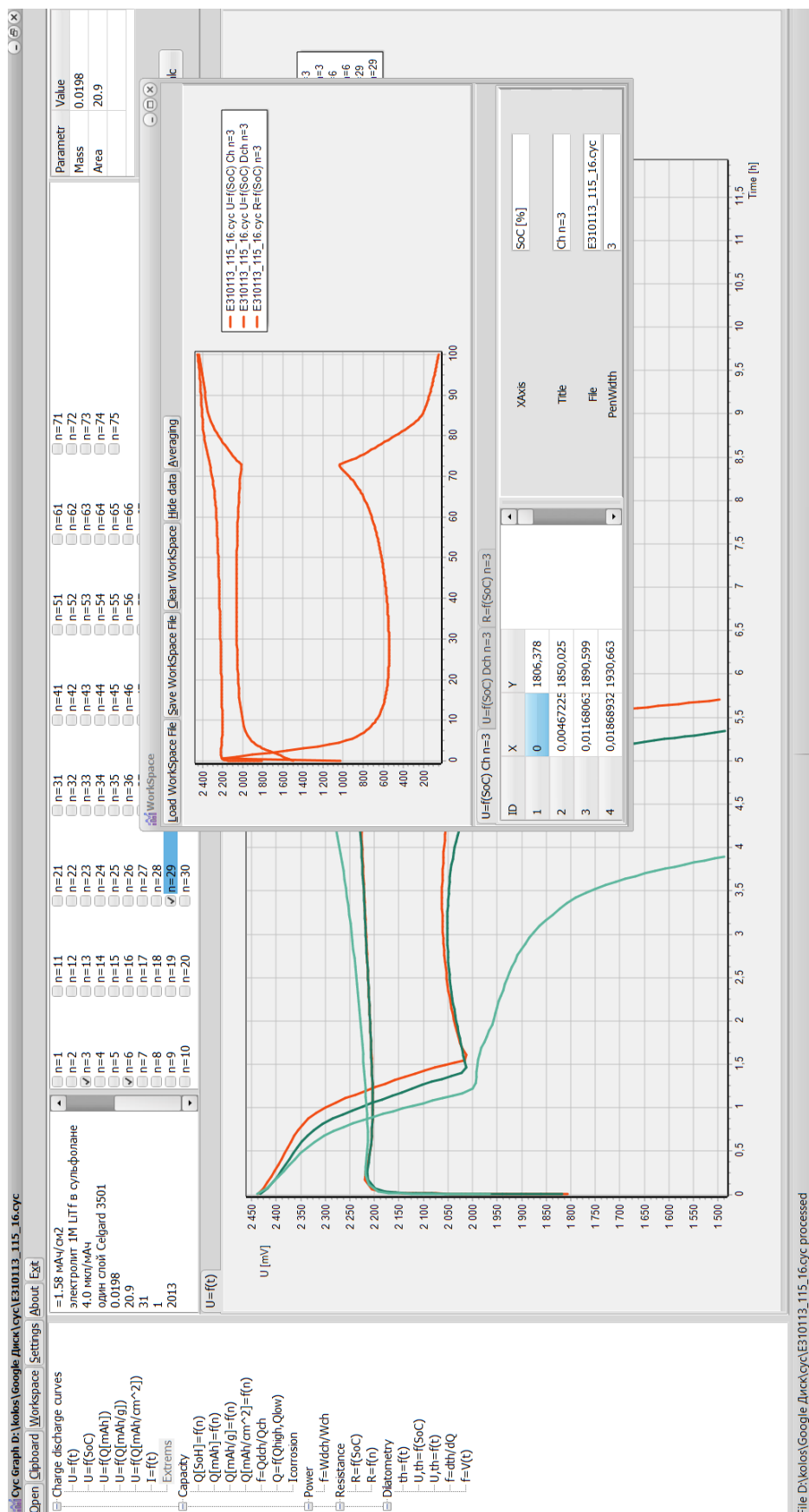


Рис. 1. Внешний вид интерфейса программы для обработки данных циклирования электрохимических ячеек

Fig. 1. Interface appearance program for processing data of cycling of electrochemical cells

Энергия:

- 1) зависимость отданной и полученной энергии на цикле;
- 2) эффективность преобразования энергии на цикле.

Сопротивление:

- 1) зависимость поляризационного сопротивления ячейки от SoC на разных циклах;
- 2) изменение поляризационного сопротивления ячейки при заданных значения SoC на разных циклах.

Дилатометрия:

- 1) зависимость изменения толщины ячейки от времени циклирования (или количества циклов);
- 2) зависимость изменения толщины ячейки от количества прошедшего через ячейку электричества.

Все построенные в программе графики могут быть экспортированы как в виде рисунков, так и в виде табличных данных в Microsoft Excel, Microsoft Word или другие аналогичные программы.

2.1. Расчёт отданной/полученной ёмкости

Количество электричества Q (мА·ч) в k -й точке, прошедшее через ячейку с начала полуцикла, рассчитывается как интеграл тока по времени [1]. Численное интегрирование осуществляется методом трапеций. Расчёт ведётся со второй точки в полуцикле. В первой точке полуцикла $Q_1 = 0$:

$$Q_k = \int_0^{t_k} i(t) dt = \sum_{k=1}^N \frac{(t_k - t_{k-1}) \cdot (i_k + i_{k-1})}{2 \cdot 3600}, \quad (1)$$

где Q_{k-1} – ёмкость в предыдущей точке, мА·ч; t_k, t_{k-1} – время в точке расчёта и в предыдущей точке, с; i_k, i_{k-1} – ток в точке расчёта и в предыдущей точке, мА.

Ёмкость в последней точке полуцикла считается общей ёмкостью полуцикла (Q_{total}).

2.2. Расчёт отданной/полученной энергии

Энергия, отданная/полученная аккумулятором W (Вт), в k -й точке прошедшая с начала полуцикла, рассчитывается как интеграл мощности по времени [1, 9]. Численное интегрирование осуществляется методом трапеций. Расчёт ведётся со второй точки в полуцикле. В первой точке полуцикла $W_1 = 0$:

$$W_k = \int_0^{t_k} i(t) \cdot u(t) dt = \sum_{k=1}^N \frac{(t_k - t_{k-1}) \cdot (u_k i_k + u_{k-1} i_{k-1})}{2 \cdot 3600}, \quad (2)$$

где W_{k-1} – мощность отданная или полученная в предыдущей точке, мВт; t_k, t_{k-1} – время в точке расчёта и в предыдущей точке, с; i_k, i_{k-1} – ток в точке расчёта и в предыдущей точке, мА; u_k, u_{k-1} – напряжение в точке расчёта и в предыдущей точке, мВ.

Энергия в последней точке полуцикла считается общей мощностью полуцикла (W_{total}).

2.3. Расчёт зарядового состояния ячейки (SoC)

Зарядовое состояние ячейки в каждой точке определяется как количество отданной/полученной ёмкости в этой точке к общей разрядной или зарядной ёмкости.

Расчёт SoC (%) осуществляется по формуле:

$$SoC_k = \frac{Q_k}{Q_{total}} \cdot 100\%, \quad (3)$$

где SoC_k – значение SoC в k -й точке; Q_k – значение ёмкости в k -й точке, мА·ч; Q_{total} – общая ёмкость на данном полуцикле, мА·ч.

2.4. Расчёт энергетического состояния ячейки (SoE)

Энергетическое состояние ячейки (SoE) в каждой точке определяется как количество отданной/полученной энергии в этой точке, к общей энергии, отданной/полученной ячейкой на полуцикле.

Расчёт SoE (%) осуществляется по формуле:

$$SoE_k = \frac{W_k}{W_{total}} \cdot 100\%, \quad (4)$$

где SoE_k – значение SoE в k -й точке; W_k – значение энергии в k -й точке, мВт; W_{total} – общая мощность на данном полупериоде, мВт.

2.5. Расчёт работоспособности аккумуляторной ячейки (SoH)

Работоспособность аккумуляторной ячейки на каждом цикле рассчитывается как отношение разрядной ёмкости на данном цикле к разрядной ёмкости на первом цикле:

$$SoH_k = \frac{Q_k}{Q_1} \cdot 100\%, \quad (5)$$

где SoH_k – работоспособность аккумуляторной ячейки на i -м цикле; Q_k – разрядная ёмкость на k -м цикле, мА·ч; Q_1 – разрядная ёмкость на 1-м цикле, мА·ч.

2.6. Расчёт поляризационного сопротивления ячейки

Под поляризационным сопротивлением ХИТ мы понимаем сумму всех сопротивлений, проявляющихся при поляризации ячейки. При расчётах мы делаем допущение, что перенапряжение анодных и катодных процессов одинаково по значению (при условии, что зарядный и разрядный токи одинаковы по значению) и противоположно по знаку в одинаковых зарядовых состояниях электрохимической ячейки. Безусловно, это допущение не совсем корректно и его применение оправдано лишь при небольших поляризациях, тем не менее оценки поляризационных сопротивлений таким образом бывают весьма полезны.

Для расчётов поляризационного сопротивления берутся значения токов и напряжений в одинаковых зарядовых состояниях ячейки при заряде и разряде.

Напряжение ХИТ при разряде можно вычислить по следующей формуле [10]:

$$U_{dch} = \text{НРЦ} - I_{dch} \cdot R, \quad (6)$$

где U_{dch} – напряжение ХИТ при разряде; НРЦ – напряжение разомкнутой цепи; I_{dch} – ток разряда; R – поляризационное сопротивление ХИТ.

Соответственно напряжение ХИТ при заряде можно вычислить по формуле:

$$U_{ch} = \text{НРЦ} + I_{ch} \cdot R \quad (7)$$

где U_{ch} – напряжение ХИТ при заряде; НРЦ – напряжение разомкнутой цепи; I_{ch} – ток заряда; R – поляризационное сопротивление ХИТ.

Вычтя уравнение (6) из уравнения (7), получим:

$$U_{ch} - U_{dch} = I_{ch} \cdot R + I_{dch} \cdot R, \quad (8)$$

или

$$R = \frac{|U_{ch} - U_{dch}|}{|I_{ch}| + |I_{dch}|}. \quad (9)$$

В тех случаях, когда известна зависимость НРЦ от зарядового состояния ячейки, поляризационное сопротивление зарядного или разрядного процессов вычисляется по формулам

$$R_{dch} = \frac{|\text{НРЦ} - U_{dch}|}{|I_{dch}|}, \quad (10)$$

$$R_{ch} = \frac{|\text{НРЦ} - U_{ch}|}{|I_{ch}|}. \quad (11)$$

Поляризационное сопротивление электрохимической ячейки рассчитывается в заданных зарядовых состояниях ячейки (SoC от 0% до 100%, с шагом 0.5%). Для вычисления значения SoC необходимы значения тока и напряжения в дополнительных точках, так как в экспериментальных данных значения SoC не будут кратны 0.5. Для вычисления параметров точки с заданным значением SoC ищутся две последовательные точки, для которых соблюдается условие $SoC_k < SoC < SoC_{k+1}$. Для крайних точек ($SoC = 0\%$, $SoC = 100\%$) берутся крайние экспериментальные точки полупериодов. Параметры в заданной точке вычисляются по следующим формулам:

$$U = U_k + (U_{k+1} - U_k) \cdot \frac{SoC - SoC_k}{SoC_{k+1} - SoC_k}, \quad (12)$$

где U – напряжение в точке с заданным значением SoC ; U_k – напряжение в k -й точке, мВ; U_{k+1} – напряжение в $k+1$ -й точке, мВ; SoC – значение SoC в искомой точке; SoC_k – значение SoC в k -й точке; SoC_{k+1} – значение SoC в $k+1$ -й точке;

$$I = I_k + (I_{k+1} - I_k) \cdot \frac{SoC - SoC_k}{SoC_{k+1} - SoC_k}, \quad (13)$$

где I – ток в точке с заданным значением SoC ; I_k – ток в k -й точке, мА; I_{k+1} – ток в $k+1$ -й точке, мА; SoC – значение SoC в искомой точке; SoC_k – значение SoC в k -й точке; SoC_{k+1} – значение SoC в $k+1$ -й точке.

Сопротивление ячейки при заданном SoC рассчитывается по формуле

$$R = \frac{|U_{ch} - U_{dch}|}{|I_{ch}| + |I_{dch}|}, \quad (14)$$

где R – рассчитываемое сопротивление в Ом·см²; U_{ch} , U_{dch} – напряжение в милливольтках при заряде и разряде при заданном значении SoC , мВ; I_{ch} , I_{dch} – ток в миллиамперах, отнесённый к площади электрода, при заряде и разряде при заданном значении SoC , мА/см².

2.7. Расчёт тока саморазряда

Ток саморазряда вычисляется как разница зарядной и разрядной ёмкости, делённая на время цикла:

$$I_{self\ disch}[n] = \frac{Q_{ch}[n] - Q_{dch}[n]}{t}, \quad (15)$$

где $I_{self\ disch}[n]$ – ток саморазряда на n -м цикле, мА; $Q_{ch}[n]$ – зарядная ёмкость на n -м цикле, мА·ч; $Q_{dch}[n]$ – разрядная ёмкость на n -м цикле, мА·ч; t – длительность цикла в часах.

2.8. Обработка дилатометрических данных

При проведении дилатометрических исследований в каждой точке эксперимента записываются данные u_2 (напряжение в милливольтках) с датчика толщины. Преобразование напряжения u_2 в толщину осуществляется по следующей формуле:

$$th_k = k (u_{2j} - u_{20}), \quad (16)$$

где th_i – изменение толщины, мкм; k – коэффициент для преобразования напряжения, поступающего с датчика, в толщину (исходя из паспортных данных датчика), мкм; u_{2j} – значение u_2 в j -й точке, мВ; u_{20} – значение u_2 в первой точке цикла в случае, если строится график изменения толщины в пределах одного цикла; если строится график изменения толщины в процессе всего эксперимента, то значение в первой точке эксперимента.

При изучении Li-S ячеек возникает задача по анализу изменения толщины ячейки от количества пропущенного электричества. Для этого реализованы графики зависимости изменения толщины на полуцикле, отнесённой к количеству пропущенного электричества на полуцикле, от цикла:

$$\frac{\Delta th}{\Delta Q} = \frac{th_n - th_0}{Q_{total}}, \quad (17)$$

где th_n – значение толщины в последней точке полуцикла, мкм; th_0 – значение толщины в первой точке полуцикла, мкм; Q_{total} – количество электричества, пройденного через ячейку в полуцикле, мА·ч.

2.9. Усреднение полученных функциональных зависимостей

Для обработки данных, полученных при выполнении параллельных экспериментов, в разработанном программном обеспечении реализован функционал усреднения данных. Поскольку по оси абсцисс могут откладываться различные типы координат (нормированные и ненормированные) в программе реализовано несколько алгоритмов усреднения.

Если осуществляется усреднение данных, представленных на графике (рис. 2) с нормированной осью абсцисс (по оси абсцисс отложено зарядовое состояние ячейки – SoC), то значение в каждой точке вычисляется по следующей формуле:

$$y[i] = \frac{\sum_{j=0}^n y[i]_j}{n}, \quad (18)$$

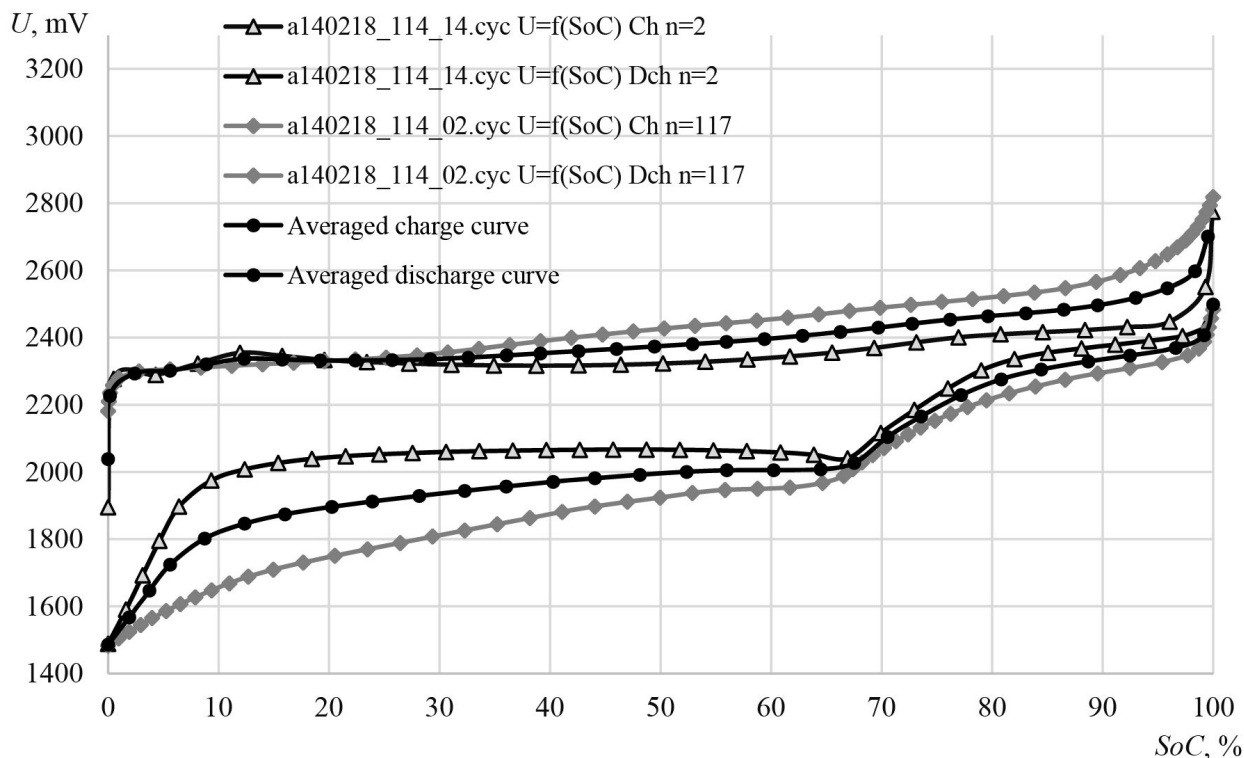


Рис. 2. Пример усреднения разрядно-зарядных кривых Li-S ячеек при параллельных экспериментах

Fig. 2. Example of averaging of discharge-charge curves of Li-S cells curves in parallel experiments

где i – номер точки, n – количество усредняемых кривых, j – номер экспериментальной кривой, $y[i]$ – значение функции в i -й точке.

Возможны графики, где ось абсцисс не нормирована (например, зависимость разрядного напряжения на ячейке от времени разряда ячейки). В таких случаях усреднение может производиться по двум алгоритмам:

- с нормированием;
- без нормирования.

Усреднение с нормированием целесообразно применять, когда по оси абсцисс отложено время. Если же по оси абсцисс отложен номер цикла, то при нормировке будет теряться физический смысл зависимости.

Усреднение с нормированием осуществляется по следующему алгоритму.

1. Сначала выбранные кривые нормируются по оси Ox , т. е. выставляются значение X , равное от 0 до 100 (%), с шагом 0.5 (всего 201 точка).

2. Для значений Y , соответствующих значениям на оси Ox , вычисляется среднее значение по формуле (18).

3. Затем по коэффициенту расширения, найденному по разнице последних значений X выбранных кривых, происходит масштабирование графика по оси Ox . Коэффициент масштабирования рассчитывается по следующей формуле:

$$K_x = \frac{\sum x_{last}[i]}{\text{count}}, \quad (19)$$

где $x_{last}[i]$ – максимальное значение по x в i -й кривой, count – количество усредняемых кривых.

Для разработки программы была выбрана интегрированная среда разработки ПО для Microsoft Windows, Mac OS, iOS и Android-Delphi 10.2 [11]. Данная среда предназначена для быстрой разработки программного обеспечения и имеет средства для быстрого визуального проектирования

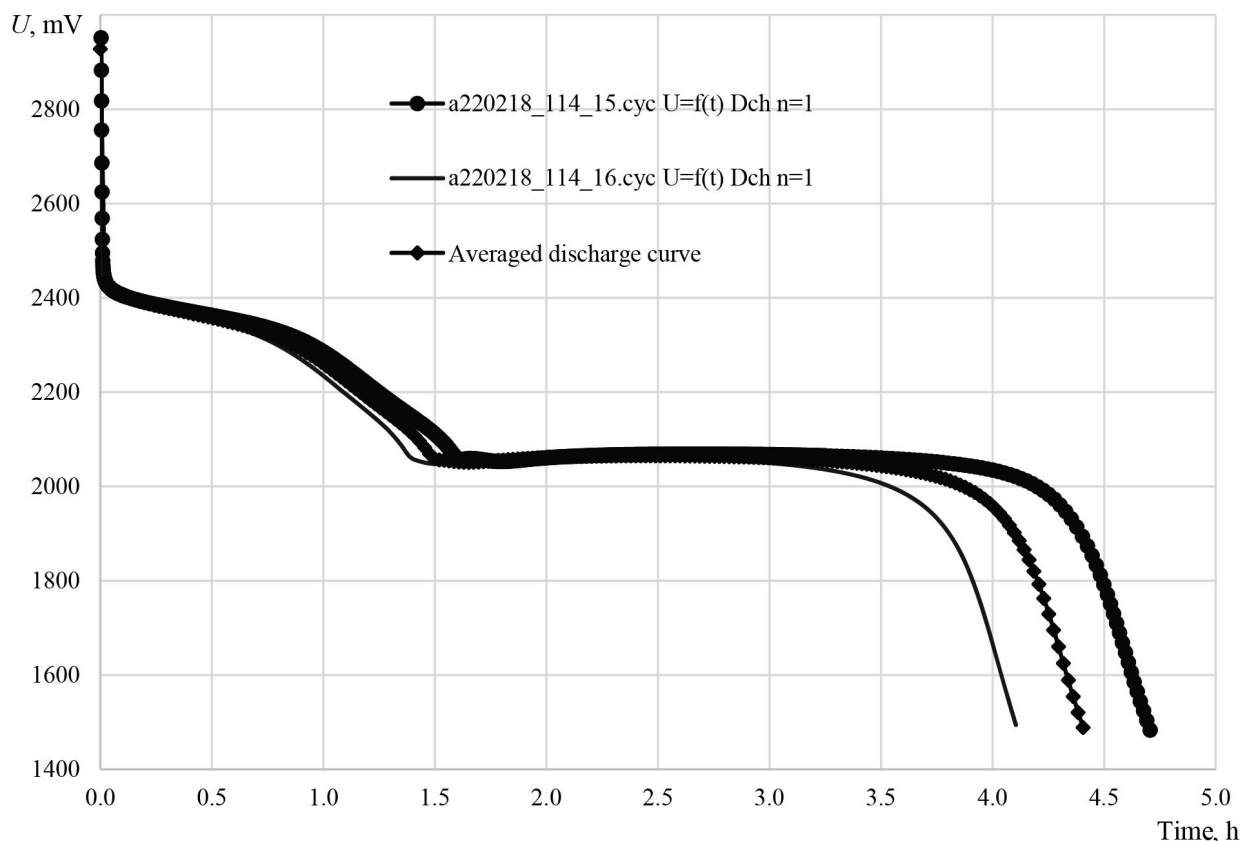


Рис. 3. Пример усреднения экспериментальных разрядных кривых Li-S ячеек с последующим нормированием

Fig. 3. Example of averaging of experimental discharge curves of Li-S cells with subsequent normalization

оконных форм, простой язык программирования – Delphi (ранее называвшийся Object Pascal).

В программе реализованы два структурных типа данных – `TCycPoint` и `TNormalizedPoint` для хранения информации об экспериментальной точке. Класс `TCycPoint` предназначен для хранения параметров в зависимости от времени, а класс `TNormalizedPoint` используется для хранения параметров в зависимости от зарядового состояния ячейки.

Также для хранения массива всех экспериментальных точек реализовано два класса – `TPointList` и `TNormalizedPointList`, которые являются наследниками класса `TList`. У класса `TNormalizedPointList` реализован дополнительный геттер, который для упрощения алгоритмов, используемых в программе, позволяет обращаться к точке экспери-

ментальных данных не только по её индексу, но и по номеру цикла, характеру полуцикла и зарядовому состоянию.

Поскольку часть расчётов является весьма ресурсоёмкой, реализован класс `TCalc`, который является наследником класса `TThread` и осуществляет расчёты в отдельном потоке для исключения «подвисания» интерфейса программы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработано программное обеспечение, позволяющее обрабатывать данные, полученные с батарейных тестеров различных производителей (Biologic, BT2–100PG [12]). С помощью программного обеспечения можно рассчитывать параметры аккумуляторных ячеек, такие как зарядную и разрядную ёмкости, скорость деградации ёмкости,

удельную весовую ёмкость, удельную поверхностную ёмкость, кулоновскую эффективность, поляризационное сопротивление электрохимических ячеек при различных зарядовых состояниях и на различных циклах, скорость саморазряда электрохимической ячейки, среднее зарядное и разрядное напряжение на ячейке и т. д.

Программа обладает функционалом, отсутствующим у стандартных программ для батарейных тестеров, – усреднением данных из параллельных экспериментов.

Получено свидетельство о регистрации программы для ЭВМ [13].

Применение разработанного программного обеспечения в лабораторной практи-

ке позволило существенно снизить трудозатраты на обработку полученной экспериментальной информации и повысить информативность электрохимических исследований.

Программное обеспечение используется для выполнения государственного задания по теме № АААА-А17-117011910031-7, выполнения проектов РФФИ (проект № 16-29-06190 «Разработка и исследования новых материалов на основе графена и его функционализированных производных для литий-серных аккумуляторов с высокой удельной энергией и мощностью») и РФФИ (проект № 17-73-20115 «Экспериментальные и теоретические исследования необратимых процессов в литий-серных аккумуляторах»).

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена по теме № АААА-А17-117011910031-7 госзадания Уфимского Института химии Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук (2017–2019 гг.), при финансовой поддержке РФФИ (проект № 17-73-20115) и РФФИ (проект № 16-29-06190).

ACKNOWLEDGEMENTS

This work was performed as Government Order Theme No. АААА-А17-117011910031-7, Ufa Institute of Chemistry of Ufa Federal Research Center of the Russian Academy of Sciences and was also financially supported by the Russian Science Foundation (project No. 17-73-20115) and by the Russian Foundation for Basic Research (project No. 16-29-06190).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Rubenbauera H., Henninger S. Definitions and reference values for battery systems in electrical power grids // Journal of Energy Storage. 2017. Vol. 12. P. 87–107. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.est.2017.04.004>
2. Schaltz E. Electrical Vehicle Design and Modeling // Electric Vehicles – Modelling and Simulations / ed. S. Soyly, 1st ed. Croatia : INTECH, 2011, pp. 1–24.
3. Jokar A., Rajabloo B., Desilets M., Lacroix M. An Inverse Method for Estimating the Electrochemical Parameters of Lithium-Ion Batteries I. Methodology // Journal of the Electrochemical Society. 2016. Vol. 163. P. A2876–A2886. DOI: <https://doi.org/10.1149/2.0191614jes>
4. BioLogic. Potentiostat/galvanostat/EIS : [сайт]. URL: [https://www.bio-logic.net/products/potentiostat-galvanostat-eis/?filter\[division\]=ec-lab](https://www.bio-logic.net/products/potentiostat-galvanostat-eis/?filter[division]=ec-lab) (дата обращения: 02.09.2019).
5. Maccor. Battery&cell test Equipment : [сайт]. URL: <http://www.maccor.com/Products/LabEquipment.aspx> (дата обращения: 02.09.2019).
6. Arbin Instruments : [сайт]. URL: <https://www.arbin.com/> (дата обращения: 02.09.2019).
7. BioLogic. EC-Lab® software : [сайт]. URL: [https://www.bio-logic.net/software/ec-lab-software/?filter\[division\]=ec-lab](https://www.bio-logic.net/software/ec-lab-software/?filter[division]=ec-lab) (дата обращения: 02.09.2019).
8. BioLogic. Potentiostat/galvanostat/EIS : [сайт]. URL: [galvanostat-eis/?filter\[division\]=ec-lab \(дата обращения: 02.09.2019\).](https://www.bio-logic.net/products/potentiostat-</div><div data-bbox=)

9. ISO/IEC, 62600-1:2011, Technical Specification, ed. 1, 2011-12-07. Marine energy – Wave, tidal and other water current converters. Part 1: Terminology / International Organization for Standardization. Geneva, Switzerland : International Electrochemical Commission, 2011. 26 p. URL: <https://www/ies.ch>

10. Фёдоров А., Сапанов С. Внутреннее сопротивление химических источников тока и его измерение // Компоненты и технологии. 2005. № 3. С. 230–232.

11. Delphi – Embarcadero : [сайт]. URL: <https://www.embarcadero.com/ru/products/delphi> (дата обращения: 02.09.2019).

12. Мочалов С. Э., Антипин А. В., Нургалиев А. Р., Колосницын В. С. Многоканальный потенциостат-гальваностат для циклических испытаний аккумуляторов и электрохимических ячеек // Электрохимическая энергетика. 2015. Т. 15, № 1. С. 45–50.

13. Свид. 2019611773 Рос. Федерация. Свидетельство об официальной регистрации программы для ЭВМ «ElChemLab, Data Analyzer» / Д. В. Колосницын; правообладатель УФИЦ РАН (RU). Опубл. 04.02.2019. Реестр программ для ЭВМ. 1 с.

REFERENCES

1. Rubenbauera H., Henninger S. Definitions and reference values for battery systems in electrical power grids. *Journal of Energy Storage*, 2017, vol. 12, pp. 87–107. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.est.2017.04.004>
2. Schaltz E. Electrical Vehicle Design and Modeling. In: S. Soylu (Ed.). *Electric Vehicles – Modelling and Simulations* (1st ed). Croatia, INTECH, 2011, pp. 1–24.
3. Jokar A., Rajabloo B., Desilets M., Lacroix M. An Inverse Method for Estimating the Electrochemical Parameters of Lithium-Ion Batteries I. Methodology. *Journal of the Electrochemical Society*, 2016, vol. 163, pp. A2876–A2886. DOI: <https://doi.org/10.1149/2.0191614jes>
4. *BioLogic. Potentiostat/galvanostat/EIS*. Site. Available at: [https://www.bio-logic.net/products/potentiostat-galvanostat-eis/?filter\[division\]=ec-lab](https://www.bio-logic.net/products/potentiostat-galvanostat-eis/?filter[division]=ec-lab) (accessed 02 February 2019).
5. *Maccor. Battery&cell test Equipment*. Site. Available at: <http://www.maccor.com/Products/LabEquipment.aspx> (accessed 02 February 2019).
6. *Arbin Instruments*. Site. Available at: <https://www.arbin.com/> (accessed 02 February 2019).
7. *BioLogic. EC-Lab® software*. Site. Available at: [https://www.bio-logic.net/software/ec-lab-software/?filter\[division\]=ec-lab](https://www.bio-logic.net/software/ec-lab-software/?filter[division]=ec-lab) (accessed 02 February 2019).
8. *BioLogic. Potentiostat/galvanostat/EIS*. Site. Available at: [https://www.bio-logic.net/products/potentiostat-galvanostat-eis/?filter\[division\]=ec-lab](https://www.bio-logic.net/products/potentiostat-galvanostat-eis/?filter[division]=ec-lab) (accessed 02 February 2019).
9. *Marine energy – Wave, tidal and other water current converters. Part 1: Terminology. ISO/IEC, 62600-1:2011. Technical Specification. Ed. 1*. 2011-12-07. Geneva, Switzerland, International Organization for Standardization, 2011. 26 p. Available at: <https://www/ies.ch>
10. Fedorov A., Sarapov S. The Internal Resistance of the Chemical Current (Power) Sources and its measurement. *Komponenty I tehnologii*, 2005, no. 3, pp. 230–232 (in Russian).
11. *Delphi – Embarcadero*. Website. Available at: <https://www.embarcadero.com/ru/products/delphi> (accessed 02 February 2019).
12. Mochalov S. E., Antipin A. V., Nurgaliev A. R., Kolosnitsyn V. S. 2015. Multichannel potentiostat-galvanostat for battery and electrochemical cells cycling. *Electrochemical Energetics*, vol. 15. no. 1, pp. 45–50 (in Russian).
13. Program for computer “EChemLab, Data Analyzer”, certificate 2019611773 RF. D. V. Kolosnitsyn. Owner Ufa Federal Research Centre of the Russian Academy of Sciences (RU). Published 04 February 2019. 1 p.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

Колосницын Дмитрий Владимирович – ведущий инженер лаборатории электрохимии, Уфимский институт химии, Уфимский федеральный исследовательский центр Российской академии наук. Служебный тел.: +7 (347) 235-58-00, e-mail: DKolosnitsyn@gmail.com

Кузьмина Елена Владимировна – кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории электрохимии, Уфимский институт химии, Уфимский федеральный исследовательский центр Российской академии наук. Служебный тел.: +7 (347) 235-58-00, e-mail: kuzmina@anrb.ru

Карасева Елена Владимировна – кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории электрохимии, Уфимский институт химии, Уфимский федеральный исследовательский центр Российской академии наук. Служебный тел.: +7 (347) 235-58-00, e-mail: karaseva@anrb.ru

Библиографическое описание статьи

Колосницын Д. В., Кузьмина Е. В., Карасева Е. В. Автоматизация обработки данных электрохимических исследований аккумуляторных ячеек // Электрохимическая энергетика. 2019. Т. 19, № 4. С. 186–197. DOI: <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2019-19-4-186-197>

For citation

Kolosnitsyn D. V., Kuzmina E. V., Karaseva E. V. Automation of Data Processing of Electrochemical Studies of Battery Cells. *Electrochemical Energetics*, 2019, vol. 19, no. 4, pp. 186–197 (in Russian). DOI: <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2019-19-4-186-197>