



应用于锂电池荷电状态估计的电流型阻抗谱分析仪的开发及应用

袁剑英¹, 邹明佳¹, 赵杰^{1*}, 黄扬春¹, 于耀光², 崔国峰³

(1. 华南理工大学 机械与汽车工程学院, 广东 广州 510640; 2. 中山大学 材料学院, 广东 深圳 518107;
3. 中山大学 化学学院, 广东 广州 510275)

摘要: 研制了一种高功率密度紧凑型的锂电池电流型电化学阻抗谱(GEIS)分析仪, 其具有集成度高、精度高、输出激励大和测试频率范围广等优点, 满足不同锂电池 GEIS 测试的需求。在完成仪器整体方案设计后, 对硬件系统模块展开深入测试, 以确保系统可靠性和准确性。通过对实际 18650 型锂电池进行 GEIS 测试, 并将结果与专业仪器 Gamry Reference 600+ 进行比较, 结果显示本仪器测试阻抗模值的相对误差和相位绝对误差分别不超过 2% 和 3°。为验证所提出的电池荷电状态(SOC)估计算法, 使用该仪器对实际电池样本进行测试, 共获得 60 组不同 SOC 下锂电池的阻抗谱数据。将阻抗谱数据作为高斯过程回归(GPR)的输入, 可以实现对锂电池 SOC 的估计, 平均绝对误差在 3.9% 以内。该文研发的锂电池 GEIS 分析仪, 有望集成于电池管理系统, 为更多基于阻抗谱的锂电池状态估计算法提供实时的数据来源, 以实现锂电池更高水平的运行状态监测。

关键词: 电流型电化学阻抗谱; 荷电状态估计; 阻抗谱测试; 锂电池; 高斯过程回归

中图分类号: O657.1; O652.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-4957(2025)02-0369-09

Development and Application of a Galvanostatic Electrochemical Impedance Spectroscopy Analyzer Applied for Estimating the State of Charge of Lithium Batteries

YUAN Jian-ying¹, ZOU Ming-jia¹, ZHAO Jie^{1*}, HUANG Yang-chun¹,
YU Yao-guang², CUI Guo-feng³

(1. School of Mechanical and Automotive Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China; 2. School of Materials, Sun Yat-sen University, Shenzhen 518107, China;
3. School of Chemistry, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, China)

Abstract: In this paper, a high-power-density compact galvanostatic electrochemical impedance spectroscopy (GEIS) measuring instrument for lithium batteries is developed. It offers the advantages of high integration, high accuracy, large output excitation and wide range of test frequency to meet the requirements of different lithium battery GEIS tests. After the overall schematic design of the instrument is completed, the hardware system modules are thoroughly tested to ensure the reliability and accuracy of the system. Through the GEIS test on the actual 18650 lithium batteries and comparing the results with the professional instrument Gamry Reference 600+, both sets of results indicate that the relative impedance modulus error and the absolute phase error of this instrument are no more than 2% and 3°, respectively. In order to validate the battery state of charge (SOC) estimation algorithm proposed in this paper, the instrument was used to test actual battery samples, resulting in a total of 60 sets of impedance spectral data from lithium batteries at various SOC. Using the impedance spectrum data as the input for Gaussian process regression (GPR), the estimation of SOC of lithium batteries can be achieved with an average absolute error of 3.9%. The lithium battery GEIS meter developed in this paper is expected to be integrated into the battery management system, thereby furnishing a real-time data source for impedance spectrum-based lithium battery state estimation algorithms. This integration is intended to facilitate a more comprehensive monitoring of the operational

收稿日期: 2024-05-06; 修回日期: 2024-06-01

基金项目: 国家自然科学基金(51571093, 51271205)

* 通讯作者: 赵杰, 博士, 副教授, 研究方向: 智能电化学传感系统, E-mail: zhaoj77@scut.edu.cn

state of lithium batteries.

Key words: galvanostatic electrochemical impedance spectroscopy; state of charge estimation; impedance spectrum test; lithium battery; Gaussian process regression

在国家政策的支持下, 锂电池在储能和新能源汽车领域中发挥着重要作用。在目前的科学技术水平之下, 锂电池的大规模生产和应用已不成问题, 但锂电池的日常管理和安全维护水平还存在许多进步空间。在锂电池运行阶段, 传统的监控手段是观察分析锂电池的电压、电流和温度^[1], 然而这些参数用于反映锂电池内部和运行状态时往往具有滞后性, 一般只有在锂电池状态发生明显变化后, 参数才随之波动。仅依靠监控锂电池的电压、电流和温度所构建的系统, 预警时间过短, 通常难以及时做出应对措施。

近年来, 基于阻抗的锂电池诊断技术得到广泛关注。电化学阻抗谱(EIS)能够无损地提供丰富的锂电池内部状态信息^[2], 其与电池性能变化和潜在失效模式均有密切的相关性, 可在一定程度上反映电池的荷电状态^[3-4]、健康状态^[5]、内部温度^[6]和结构变化^[7]。这使得EIS有望成为电池管理系统(BMS)中用于估计电池状态和故障诊断的新依据。在目前的研究中, 锂电池通常采用电化学工作站进行EIS测试, 但由于仪器成本高昂、体积庞大和激励信号小等缺点, 限制了其集成于BMS的可能性。电池荷电状态(SOC)是BMS的重要指标之一, 对锂电池的日常管理和使用策略调整尤为重要。锂电池SOC不是可以直接测量的指标, 传统基于电压电流的电池SOC的估算方法均有一定局限性, 存在估算精度不高、无法实现无损估算、需要历史数据等问题^[8-9]。基于EIS的电池SOC估计算法可以很好解决上述问题。

已有学者在锂电池EIS检测仪器的集成化方面做出一定贡献。Islam等^[10]提出了一种专门用于锂电池EIS测试的技术, 实现了对40 Ah锂电池在0.1 Hz~5 kHz的阻抗谱检测, 其缺点在于阻抗测量的频率范围有限。Angelis等^[11]设计了一种能在较宽频率范围内进行EIS测量的低成本系统, 主要用于可充电电池或超级电容器等设备的阻抗监测, 同时该设计通过了实际验证。杨浩等^[12]基于嵌入式微控制器开发了锂电池EIS在线测量装置, 能实现0.01 Hz~10 kHz的EIS测量, 但其测量结果的阻抗模值与专业仪器对比存在较大偏差。大部分检测锂电池EIS的自研仪器依旧存在激励信号小、适用范围小、测量结果精度低和频率范围窄等缺点。

电流型电化学阻抗谱(GEIS)是一种在恒定电流模式下进行的电化学测量技术, 与电压型电化学阻抗谱在恒电位模式下施加电压激励信号的方式形成对比。GEIS通过向被测对象施加电流激励信号, 并记录相应的电压响应, 从而获得被测对象的阻抗特性信息。该技术在电化学系统的阻抗特性分析中具有独特优势, 尤其适用于具有极低阻抗特性的电化学系统, 例如燃料电池、二次电池和超级电容器等。在这些系统中, GEIS能够提供关于电极过程动力学、电荷传输特性以及材料结构特性的深入信息^[13]。为此本文研制开发了针对锂电池GEIS分析的仪器, 具有高精度、紧凑、高功率密度和可靠性强等特点。基于本文仪器测试的锂电池EIS数据, 对SOC估计方法进行了开发和验证。本文工作总体框架如图1所示。

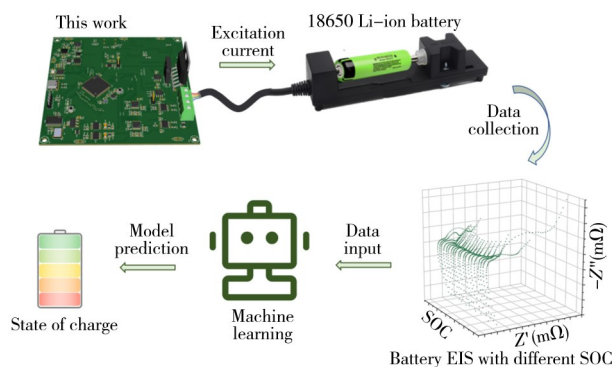


图1 本文工作总体框图

Fig. 1 General block diagram of the work in this paper

1 GEIS分析仪的设计及SOC估计算法的开发

1.1 GEIS分析仪的设计

锂电池GEIS分析仪的整体系统主要分为微控制器(MCU)模块、大电流激励信号产生模块、响应信号提取模块和电源及基准电压模块。图2展示了整体系统各模块之间的关系。

1.1.1 大电流激励信号产生模块 针对锂电池的GEIS测试, 电流激励信号产生模块应有输出频率广、激励幅度大和便于调节的特点。

本文选用的直接数字频率合成器AD9832(Analog Devices, Inc.)用于产生控制激励电流输出的电压

控制信号, 能够以 1 mHz 的步长调节控制信号频率, 最大输出频率达 1 MHz, 能够在不降低阻抗谱测量高频上限的同时有效调节低频时的测量步长。前者产生的控制信号经过低通滤波器(LPF)后, 在输入到压控电流源前, 会经过由乘法型数模转换器 AD5444 (Analog Devices, Inc.) 构建的乘法电路, 以实现控制信号的幅度调节功能。压控电流源基于增强型 Howland 电流源 (EHCS) 开发, 其输出具有高阻抗、低噪声和低误差的特点^[14]。EHCS 的输出电流大小主要受模块内部运算放大器限制。功率运算放大器 OPA541 (Texas Instruments) 具有较低的失调电压和良好的频率特性, 同时能够输出最大 5 A 的电流大小。本文选用 OPA541 作为 EHCS 的主要部件, 从而实现最大 5 A 的激励电流输出幅度。

1.1.2 响应信号提取和放大模块 锂电池在受到激励信号扰动的情况下, 会产生微弱的响应信号, 为提高响应信号的信噪比以实现准确的测量, 需要对信号进行提取和放大。在进行 GEIS 测试过程中, 锂电池两端的信号通常是一个大的直流信号与一个微小的响应信号叠加而成的混合信号, 在对响应信号放大前需对其进行提取分离。响应信号提取模块本质是一个模拟运算电路, 将电池两端的信号减去其自身的开路电压, 即可提取出微小的响应信号。同时本文基于可编程放大器 PGA281 (Texas Instruments) 构建信号放大电路, 具有可编程增益和信号完整性测试的功能, 得以完成对响应信号的放大。

图3全面阐述了响应信号提取和放大模块的工作原理及其工作流程。在进行电化学阻抗谱实验时, MCU通过控制数模转换器产生与电池开路电压相近的电压, 并将该电压施加到U1的 V_{REF} 端口以参与模拟信号运算, 实现电池响应信号的提取。当MCU控制产生的电压与电池两端的大直流信号相互抵消时, U3差分输出的任意极性信号的直流偏置应等于差分输出的共模电压VOCM。基于此条件, MCU通过负反馈调节算法机制, 确保实验过程中响应信号提取的可靠性。

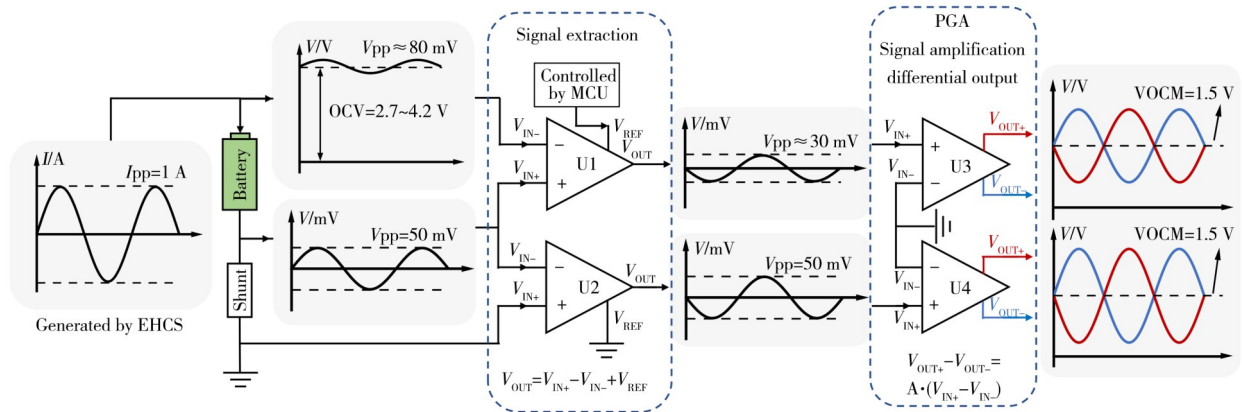


图3 响应信号提取和放大模块简化原理图及信号流图

Fig. 3 Simplified schematic and signal flow diagram of the response signal extraction and amplification module

1.1.3 电源及基准电压模块 合理可靠的电源模块是整个系统稳定运行、高效率 and 性能出色的关键。本文通过 USB Power Delivery (USB-PD) 协议和 USB Type-C 接口获取最高可达 20 V、5 A 的电源输入, 足以满足本文设计的仪器功率需求。功率较大的电源轨电平通过内部集成电感的开关电源芯片 LMZM33606 (Texas Instruments) 进行转换。

系统的基准电压为 3 V 和 1.5 V, 为系统的模数转换和数模转换提供电压参考, 基准电压的可靠性直接影响 GEIS 测试的准确性。本文选用串联基准电压芯片 REF2030 (Texas Instruments) 产生基准电压, 它可以同时产生具有精确比例的 3 V 和 1.5 V 的电压基准。基准电压的输出通过由低噪声运算放大器 OPA350 (Texas Instruments) 构造的具有缓冲和滤波功能的跟随器, 以提高基准电压的稳定性和准确性。

1.1.4 信号同步采样和 FFT 分析模块 GEIS 测试中激励信号类型为电流, 不能直接对其测量, 普遍

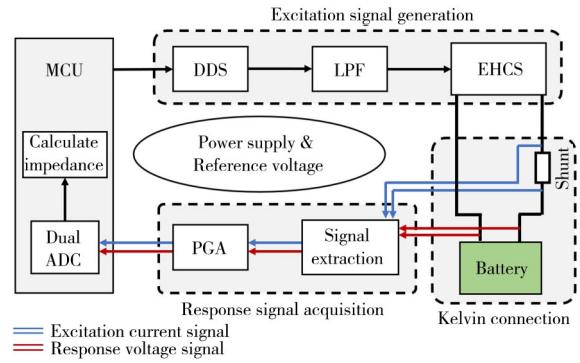


图2 锂电池 GEIS 分析仪系统框图

Fig. 2 System block diagram of lithium battery GEIS analyzer

的解决办法是将一个高精度的电流采样电阻与被测对象串联。此时激励电流信号在电阻的作用下转换成可测量的电压信号。阻抗的计算需对激励信号和响应信号的相位进行比较,因此对这两个信号进行同步采样才能确保较高的阻抗计算精度。本文选用的微控制器 STM32H743VIT6 (STMicroelectronics) 内置的两个模数转换器 (Analog-to-Digital Converter, ADC) 可配置成双 ADC 工作模式,实现对两个信号高精度的同步采样。采样后的信号将通过 MCU 内置的数字信号处理单元进行快速傅里叶分析,从而计算当前测试频率下被测对象的阻抗大小。

1.2 锂电池 SOC 算法开发

本文基于数据驱动的方法实现对锂电池的 SOC 估计。通过机器学习从大量的锂电池 EIS 测试数据中提取与锂电池 SOC 有较强联系的特征,建立输入数据与状态参数之间的映射关系,最终实现对锂电池无损的 SOC 估计^[3-4]。

高斯过程回归 (GPR) 是一种基于贝叶斯推断的非参数回归方法,利用高斯过程来描述函数的概率分布,从而实现对函数值的预测和不确定性的估计^[15-16]。在使用 GPR 对未知函数值进行预测前,需要确定合适的核函数以及构建用于优化核函数参数的数据集。GPR 是目前实现小数据集未知函数拟合和提供预测不确定性最常用的机器学习方法。

从锂电池 EIS 估计 SOC 的问题可以表述成回归任务:给定一个数据集 $D = \{(x^{(i)}, y^{(i)}) | i = 1, 2, \dots, n\} = (X, y)$, $x^{(i)}$ 是其中一组锂电池的 EIS 数据, $y^{(i)}$ 是 EIS 数据对应的锂电池 SOC 值,计算未知观测值 y' 在测试数据 X' 上的预测分布。GPR 模型假设 $y = f(x) + \xi$, 观测噪声 ξ 独立同分布且服从均值为 0、方差为 σ_n^2 的正态分布,且函数 $f(x)$ 服从均值为 0、协方差为 $k(x, x')$ 的高斯过程,则新观测点 X' 的输出 y' 服从高斯分布:

$$y' | X, y, X' \sim N(\mu, \Sigma) \quad (1)$$

其中预测的均值 μ 和方差 Σ 表示如下:

$$\mu = K(X', X) [K(X, X) + \sigma_n^2 I]^{-1} y \quad (2)$$

$$\Sigma = k(X', X') - K(X', X) [K(X, X) + \sigma_n^2 I]^{-1} K(X, X') \quad (3)$$

本文用于实现预测锂电池 SOC 的 GPR 模型中具有零均值函数和平方指数协方差函数。为验证本方法,需要构建一个锂电池在不同 SOC 下的 EIS 数据集。首先,选取 4 节同批次的新锂电池进行循环充放电,以激活电极材料,具体步骤包括:以 0.3 C 恒流充电至截止电压后,进行恒压充电;充电电流降至 0.05 C 后,静置 1 h;以 0.3 C 恒流放电至放电截止电压。在完成预处理后,进行一次标准充放电循环,以确定电池的初始容量。随后,以 0.3 C 的电流对电池进行充电,充入一定容量后记录 SOC 值,并在 0.5 h 后使用本文设计的 GEIS 分析仪器进行测试。GEIS 测试频率范围设定在 0.01 Hz~20 kHz,激励电流为 200 mA,整个测试过程均在 25 °C 的恒温条件下进行,共获得 60 组锂电池不同 SOC 下的 EIS 数据。

为验证模型的准确性,采用了 10 折交叉验证方法。该方法通过将数据集随机划分为 10 个等大小的子集,每次随机选取一个子集作为测试集,其余作为训练集。利用训练集对 GPR 模型参数进行优化,使用测试集评估模型性能,重复此过程 10 次。10 折交叉验证的运用,确保了数据集的充分利用,每个样本均有机会作为测试数据 1 次,同时作为训练数据 9 次,有效降低了数据划分引起的随机误差。

2 结果与讨论

2.1 仪器与材料

Gamry Reference 600+ 电化学工作站 (美国 Gamry 公司); Arbin LBT21 电池测试系统 (美国 Arbin 仪器公司); 泰克 TBS1202C 示波器、泰克 AFG1062 任意波形函数发生器 (美国 Tektronix 公司); NCR18650GA 锂电池 (日本 Panasonic 公司), 详细技术参数如表 1 所示。

表 1 实验所用锂电池的技术参数

Table 1 Technical parameters of the lithium battery used in the experiment

Parameter	Specification
电池型号	NCR18650GA
正极材料	三元材料
额定容量/mAh	3 350
充电截止电压/V	4.2
放电截止电压/V	2.5
工作温度/°C	-20~50

2.2 GEIS 分析仪性能评估

2.2.1 大电流激励信号输出模块性能 用于产生激励电流的输出模块，主要测试其电流输出调节的线性度、精度和频率特性，保证在 GEIS 测试过程中激励电流的准确。使用信号发生器产生固定频率的正弦电压控制信号输入到本文设计的 EHCS 模块中，用示波器记录位于模块输出路径上 500 mΩ 电流采样电阻两端的电压差，从而计算当前模块输出的电流大小。不断调节输入信号的幅度，记录输出电流大小并计算相对误差，测试结果如表 2 所示。随后固定输入控制信号的幅度大小，改变信号频率，计算激励电流的大小，以评估本文设计的 EHCS 模块频率特性，将测试结果以伯德(Bode)图的形式呈现(如图 4)。

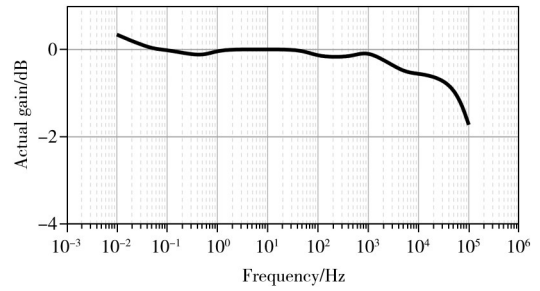


图 4 EHCS 模块的幅频特性测试结果

Fig. 4 Amplitude-frequency characteristic test results of EHCS module

表 2 EHCS 模块的输出精度测试结果

Table 2 Output accuracy test results of EHCS module

Input signal peak value/V	Theoretical peak current/A	Actual peak current/A	Relative error/%
0.3	0.500	0.496	0.800
0.6	1.000	1.000	0.000
0.9	1.500	1.480	1.333
1.2	2.000	2.000	0.000
1.5	2.500	2.480	0.800
1.8	3.000	2.960	1.333
2.1	3.500	3.460	1.143
2.4	4.000	4.020	0.500
2.7	4.500	4.480	0.444
3.0	5.000	4.960	0.800

根据测试结果可知，EHCS 模块的输出激励电流幅度最大可达 5 A，适用于大容量电池和超低阻抗样品的 GEIS 测试。在输出精度方面，确保最大相对误差在 2% 以内，激励信号频率在 0.01 Hz~20 kHz 范围内，输出增益在 -3 dB 以上，不会出现明显的衰减或失真现象。本文设计的压控电流源模块性能稳定，适用于 GEIS 测试中产生电流激励信号。

2.2.2 响应信号分离和放大测试 使用信号发生器产生合适大小的小正弦信号到响应信号放大模块中，示波器记录放大后的信号幅度，分析计算当前模块实际的增益大小。模块每一个放大档位均进行相同的测试，将最终结果数据绘制于图 5 中。在响应信号放大

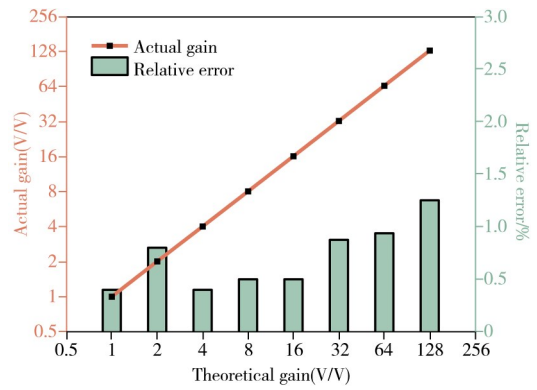


图 5 响应信号放大模块增益误差测试结果

Fig. 5 Response signal amplifier module gain error test results

模块的全增益范围内，除了增益为 128 V/V 的挡位，其他增益挡位的增益误差不大于 1%。模块对响应信号准确的放大能为后续 ADC 的采样和 MCU 计算阻抗的准确性提供保障。

2.2.3 信号同步采样性能测试 为衡量 ADC 同步采样的准确性，使用两通道的信号发生器产生频率相同、具有固定幅值比和相位差的正弦信号输入到 ADC 的两个输入通道。通过 MCU 驱动 ADC 进行采样并对采样结果进行快速傅里叶变换(FFT)计算，分析两个信号的幅值比和相位差，结果如表 3 所示。

从测试结果可知，本文设计的信号采集处理方案，其判断幅值比的最大相对误差不超过 1%，判断相位差的最大绝对误差不超过 1°。该系统具有较高的采样精度，能够保证信号采集的精度和阻抗计算的准确性。

2.2.4 锂电池 GEIS 测试的准确性和重复性 为评估本文设计的锂电池 GEIS 分析仪的实际电化学测试性能，选用松下 NCR18650GA 锂电池作为测试对象，对其进行重复 GEIS 测试，并将测试结果与电化

学阻抗谱测试仪器(美国 Gamry Reference 600+)进行对比。将锂电池充电至 50% 的 SOC 之后静置 1 h 再进行 GEIS 测试, 测试频率在 0.01 Hz~20 kHz, 激励电流的大小为 200 mA, 充电和阻抗谱测量过程中温度均保持 25 °C。

表 3 同步采样系统采样后信号的 FFT 分析结果

Table 3 FFT analysis results of post-sampling signals of synchronous sampling system

Test condition	Amplitude ratio 1 Phase difference 0°		Amplitude ratio 1 Phase difference 45°		Amplitude ratio 2 Phase difference 90°	
Frequency	Amplitude ratio	Phase difference/(°)	Amplitude ratio	Phase difference/(°)	Amplitude ratio	Phase difference/(°)
10 mHz	1.005	0.007	1.004	45.283	2.000	90.515
50 mHz	1.005	0.005	1.000	45.388	1.997	90.770
0.1 Hz	1.005	0.009	1.004	45.297	2.003	90.535
0.5 Hz	1.005	0.021	1.006	45.196	2.004	90.376
1 Hz	1.005	0.009	1.004	45.313	2.003	90.584
5 Hz	1.005	0.008	1.004	45.329	2.006	90.535
10 Hz	1.004	0.004	1.005	45.266	2.003	90.518
50 Hz	1.004	0.014	1.004	45.245	2.007	90.491
100 Hz	1.006	0.121	1.005	45.535	2.004	90.556
500 Hz	1.004	0.155	1.000	45.561	1.998	90.788
1 kHz	1.004	0.128	1.001	45.347	1.999	90.628
5 kHz	1.004	0.127	1.001	45.362	1.999	90.558
10 kHz	1.007	0.255	1.004	45.493	2.000	90.894
50 kHz	1.005	0.180	1.004	45.480	2.000	90.721
100 kHz	1.006	0.210	1.003	45.749	1.999	90.842

图 6 为 GEIS 重复性实验和对比的结果。从图 6A 可以看出, 除了 20 kHz 高频的数据点, 3 次重复性测试的结果基本完全一致。图 6B 结果表明, 本文设计的锂电池 GEIS 分析仪得到的 EIS 曲线与专业仪器 Gamry 结果的轨迹高度重合。经过对比分析, 阻抗模值的相对误差在 2% 以内, 相位绝对误差在 3° 以内。上述实验充分证明了本文设计开发仪器的 GEIS 测试性能的优异性能。

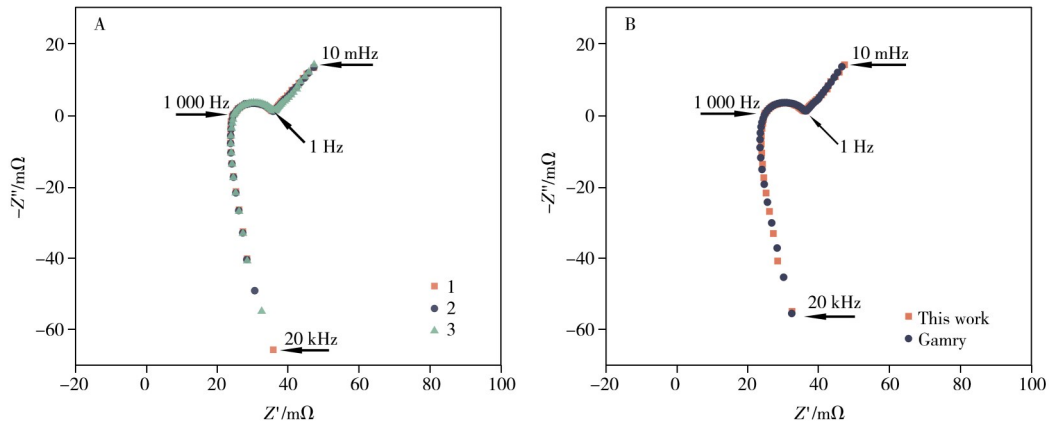


图 6 本文仪器对锂电池 GEIS 重复性测试结果(A)和与 Gamry 对比的结果(B)

Fig. 6 Repeatability test results of this paper's instrument on lithium battery GEIS(A) and comparison with Gamry(B)

2.3 基于 GEIS 的锂电池 SOC 估计

2.3.1 GEIS 测试结果随 SOC 的变化特性 为分析锂电池不同 SOC 状态下与 EIS 曲线之间的关系, 从本文测得的数据中, 选取 SOC 在 100% 到 10% 的 EIS 曲线, 分别绘制成 Nyquist 图和 Bode 图, 如图 7 和图 8 所示。锂电池的 Nyquist 图由高频区的感抗弧、中低频区两段圆弧状的容抗弧和低频区一段倾斜角度约 45° 的斜线构成, 分别代表测试线缆导致的电感效应、锂离子穿过固体电解质层(SEI)的过程、电池反应中电荷转移的过程以及电极活性颗粒上锂离子扩散的过程。从图 7 可见, 随着锂电池 SOC 水平的降低, 锂电池的欧姆内阻呈逐渐增大的趋势。欧姆内阻主要是由于电子在外电路传输受到的阻力和锂离子在电池电解液中扩散迁移所受阻力而形成^[17]。其他文献也出现类似的欧姆内阻随 SOC 降低而增大的现象^[18-19], 可能是由于当电池 SOC 降低时, 电解液中锂离子浓度的下降导致锂离子扩散受到更大阻力所引起^[20]。在较高或较低 SOC 水平下的 Nyquist 图中, 中低频区由两段圆弧组成, 其中代表电池 SEI

层特性的第一段圆弧不随SOC变化而产生明显变化,这是因为SEI层的特性独立于锂电池SOC^[18]。在中等SOC水平下,代表电荷转移过程的第二段圆弧逐渐减小并与第一段圆弧重合,说明此时通过EIS难以将电荷转移过程与锂离子在SEI层传递过程解耦。在图8A的相频特性曲线中也能观察到相应的时间常数减少的现象。随着电池SOC从0%增至100%,电荷转移电阻呈现先快速减小随后逐步增加的趋势,该现象符合理论结果^[19, 21],当锂电池满电或不带电的情况下,电池负极或正极趋于完全锂化,电极上可用的晶格位点大部分被占用,此时电荷转移难度增大^[22]。

2.3.2 锂电池SOC估计结果 采用10折交叉验证方法对数据集进行验证后的结果如图9A所示。图中数据点均落在代表理想情况的虚线附近,说明模型预测性能良好。对预测结果进行统计分析发现,预测结果的平均绝对误差为3.89%。为验证所提出方法的有效性,另选取10组数据作为测试集,这些数据与训练集来源于同一数据源。测试结果如图9B所示。

在测试集上的验证表明,预测结果的平均绝对误差为2.21%,而最大误差出现在样本8,为3.50%。与通过交叉验证得到的结果相比,该方法在训练集和测试集上的预测误差接近,表明所提出的方法具有良好的泛化能力,未出现明显的过拟合。使用锂电池的EIS数据作为GPR输入对锂电池SOC进行预测的方法,预测结果与实际测量值的误差在可接受范围内,有较好的预测性能。这说明可在电化学阻抗谱方法的帮助下实现原位且无损的锂电池SOC准确估计,反映当前电池的负荷情况,为BMS提供决策依据,从而正确合理使用电池,既延长电池的使用寿命,也保障了电池使用过程的安全。

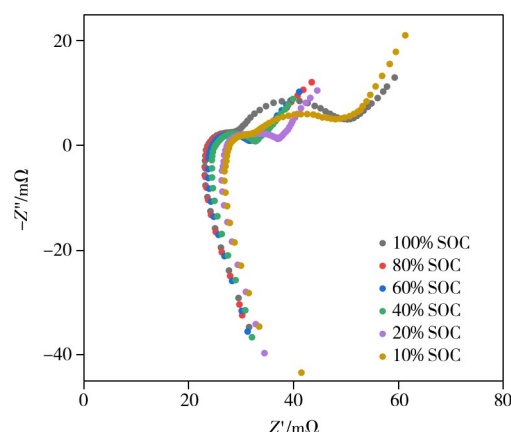


图7 锂电池在不同SOC下GEIS测试的Nyquist图
Fig. 7 Nyquist plots of GEIS tests at different SOC levels for lithium batteries

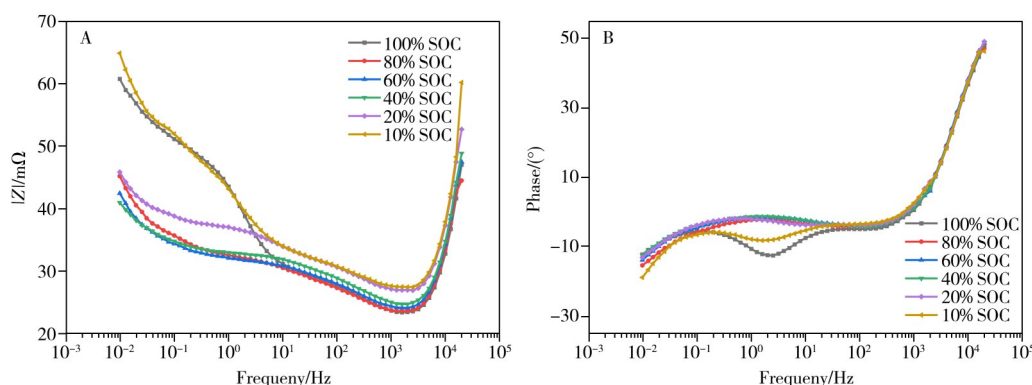


图8 锂电池在不同SOC下GEIS测试的幅频特性图(A)和相频特性图(B)

Fig. 8 Amplitude-frequency characteristic plots(A) and phase-frequency characteristic plots(B) of lithium battery tested by GEIS at different SOC levels

2.3.3 GPR预测权重分析 在使用高斯过程回归对锂电池SOC估计时,选择带有自动相关性确定(ARD)方法的平均指数核作为GPR的核函数。在使用训练集对GPR内的参数进行优化时,ARD允许每个输入维度拥有不同的长度尺度参数(权重),一个输入维度的长度尺度参数越大,说明GPR对该输入维度不敏感,反之亦然^[23]。因此可通过分析GPR中ARD对每个输入维度的长度尺度参数,从而判断输入数据每一维度的重要性,长度尺度参数越小说明该输入维度对结果预测越重要。

在使用EIS数据实现对锂电池SOC估计后,对GPR中的ARD长度尺度参数进行分析,其归一化后的结果如图10A所示。从图10A可以看出,使用锂电池EIS对SOC进行估计时,在0.01 Hz~20 kHz的128个维度数据中,只有两个维度的数据占据预测的主导地位。这两个维度的数据分别为第55组和第48组关于相位的信息,分别对应EIS曲线中0.078 Hz和0.398 Hz频率下的电池阻抗数据。图10B呈现了在不同SOC情况下,这两个频率阻抗在Nyquist图上的变化。0.078 Hz频率在较高或较低SOC水平

下, 位于表征电荷转移过程的EIS曲线圆弧的末端; 而0.398 Hz频率在中等SOC水平下位于圆弧末端。对GPR的输入数据维度权重分析结果表明, 电荷转移过程是预测锂电池SOC的基础。

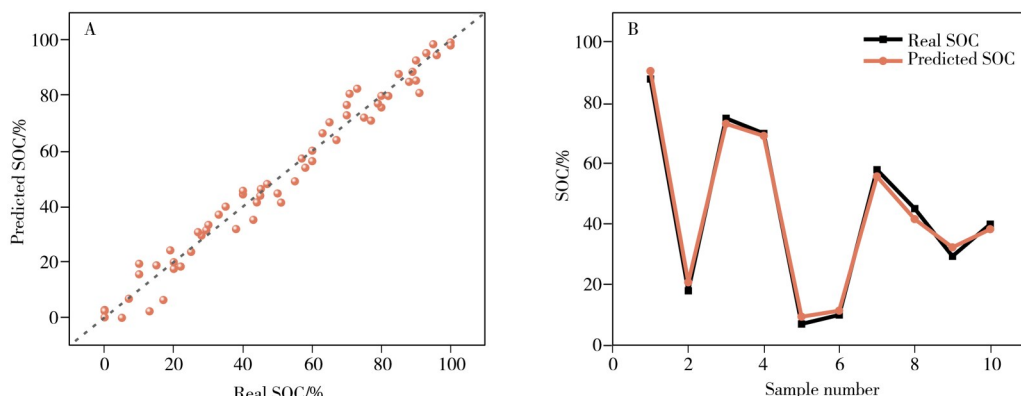


图9 锂电池SOC估计的10折交叉验证结果(A)和测试集的估计结果(B)

Fig. 9 10-fold cross-validation results for SOC estimation of lithium batteries (A) and estimation results for the test set (B)

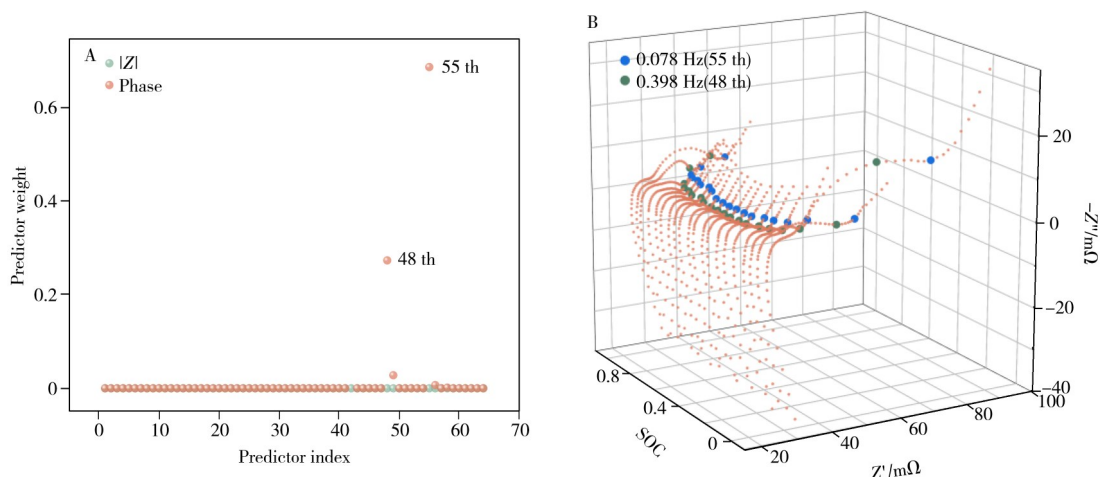


图10 高斯过程回归ARD权重分析结果(A)和预测权重最高的两个特征在EIS中的变化情况(B)

Fig. 10 Gaussian process regression ARD weighting analysis results (A) and the two features with the highest predicted weights in the EIS (B)

3 结 论

本研究针对锂电池GEIS测试的需求, 设计并开发了一款结构紧凑、高功率密度、应用范围广、测试精度高且成本效益显著的锂电池GEIS分析仪器。该仪器旨在与BMS集成, 以实现锂电池的原位GEIS测试。硬件性能评估结果表明, 该系统能够输出高达5 A的激励电流, 并覆盖0.01 Hz~20 kHz的阻抗测试频率范围, 足以满足不同类型锂电池的GEIS测试需求。将本研究设计的测量仪器在实际锂电池测试中与Gamry Reference 600+电化学工作站的测试结果进行了对比分析, 两者的EIS曲线高度一致, 模值的相对误差和相位的绝对误差均控制在2%和3°以内, 从而验证了该仪器的测试准确性和重复性。此外, 将所开发的GEIS分析仪器应用于4节18650型锂电池在不同SOC条件下的测试, 并据此构建了一个包含60组数据的数据库。该数据库旨在支持并验证本研究提出的基于EIS数据输入的GPR方法, 用于预测锂电池的SOC。采用本方法进行的电池SOC估计预测显示, 平均绝对误差为3.89%, 展现了优异的预测性能。同时, 该预测方法的原理得到了一定程度的阐释, 有助于缓解机器学习黑箱操作的担忧。

参考文献:

- [1] Li Z Y, Lu R H, Yu Q H, Yan F W. *Automot. Eng.* (李致远, 鲁锐华, 余庆华, 颜伏伍. 汽车工程), **2024**, 46 (1): 139-150.
- [2] Jones P K, Stimming U, Lee A A. *Nat. Commun.*, **2022**, 13: 4806.

- [3] Chen N, Zhang P, Dai J Y, Gui W H. *IEEE Access*, **2020**, 8: 26872–26884.
- [4] Carthy K M, Gullapalli H, Ryan K M, Kennedy T. *J. Electrochem. Soc.*, **2021**, 168: 080517.
- [5] Luo K, Zheng H R, Shi Z C. *J. Power Sources*, **2023**, 576: 233139.
- [6] Ge M F, Liu Y B, Jiang X X, Liu J. *Measurement*, **2021**, 174: 109057.
- [7] Galatro D, Silva C D, Romero D A, Gong Z, Trescases O, Amon C H. *Energy Technol. –Ger.*, **2022**, 10(4): 2100942.
- [8] Luo K, Chen X, Zheng H R, Shi Z C. *J. Energy Chem.*, **2022**, 74: 159–173.
- [9] Wang Y J, Tian J Q, Sun Z D, Wang L, Xu R L, Li M, Chen Z H. *Renew. Sust. Energy Rev.*, **2020**, 131: 110015.
- [10] Islam S M R, Park S Y. *IEEE Trans. Ind. Appl.*, **2020**, 56(2): 1661–1669.
- [11] Angelis A D, Buchicchio E, Santoni F, Moschitta A, Carbone P. *IEEE Trans. Instrum. Meas.*, **2022**, 71: 1002609.
- [12] Yang H, Zhang C, Liu S Z, Xu Z C, Chen Z Q. *Adv. Technol. Electr. Eng. Energy*(杨浩, 张闯, 刘素贞, 徐志成, 陈占群. 电工电能新技术), **2024**, 43(1): 61–71.
- [13] Ko Y, Hwang C, Song H. *J. Power Sources*, **2016**, 315(31): 145–151.
- [14] Batista D S, Granziera F, Tosin M C, de Melo L F. *Measurement*, **2023**, 207: 112404.
- [15] Zhou Y, Dong G Z, Tan Q Q, Han X Y, Chen C L, Wei J W. *Energy*, **2023**, 262: 125514.
- [16] Jiang B, Zhu J G, Wang X Y, Wei X Z, Shang W L, Dai H F. *Appl. Energy*, **2022**, 322(15): 119502.
- [17] Zhuang Q C, Yang Z, Zhang L, Cui Y H. *Prog. Chem.*(庄全超, 杨梓, 张蕾, 崔艳华. 化学进展), **2020**, 32(6): 761–791.
- [18] Osaka T, Momma T, Mukoyama D, Nara H. *J. Power Sources*, **2012**, 205(1): 483–486.
- [19] Zhang Q, Wang D F, Yang B W, Dong H S, Zhu C, Hao Z W. *J. Energy Storage*, **2022**, 50: 104182.
- [20] Kong L Q, Fang S D, Niu T, Chen G H, Yang L J, Liao R J. *IEEE Trans. Ind. Appl.*, **2024**, 60(1): 1369–1379.
- [21] Charbonneau V, Lasia A, Brisard G. *J. Electroanal. Chem.*, **2020**, 875(15): 113944.
- [22] Gantenbein S, Weiss M, Ivers-Tiffée E. *J. Power Sources*, **2018**, 379(1): 317–327.
- [23] Zhang Y W, Tang Q C, Zhang Y, Wang J B, Stimming U, Lee A A. *Nat. Commun.*, **2020**, 11: 1706.

(责任编辑：丁 岩)