

# 基于电化学阻抗谱的电池组不一致性诊断\*

姚晗欣<sup>1,2</sup>, 王学远<sup>1,2</sup>, 袁永军<sup>1,2,3</sup>, 戴海峰<sup>1,2</sup>, 魏学哲<sup>1,2</sup>

(1. 同济大学汽车学院, 上海 201804; 2. 同济大学新能源汽车工程中心, 上海 201804;  
3. 上海炎云新能源科技有限公司, 上海 201806)

**[摘要]** 电池组中的单体电池之间可能会存在温度、荷电状态、老化状态(容量和内阻)等不一致。由于“短板效应”的存在,不一致性将会影响电池组的整体性能发挥,及时准确地进行不一致性诊断非常必要。考虑到上述提及的不一致性会对电极过程特性产生影响,进而反映在电化学阻抗谱(EIS)和弛豫时间分布(DRT)上,本文在结合等效电路厘清几种不一致性对EIS和DRT的影响规律后,创新性地提出了一种基于EIS和DRT的电池组不一致性诊断方法。通过将异常电池混入一组一致性良好的电池中,对比分析了K-means、AP和DBSCAN等无监督聚类算法性能,结果表明DBSCAN诊断准确率为99.2%,可以实现电池组内单体电池不一致性差异的准确诊断。

**关键词:** 锂离子电池; 电化学阻抗谱; 弛豫时间分布; 不一致性; 无监督聚类

## Diagnosis for Battery Module Inconsistencies Based on Electrochemical Impedance Spectroscopy

Yao Hanxin<sup>1,2</sup>, Wang Xueyuan<sup>1,2</sup>, Yuan Yongjun<sup>1,2,3</sup>, Dai Haifeng<sup>1,2</sup> & Wei Xuezhe<sup>1,2</sup>

1. School of Automotive Studies, Tongji University, Shanghai 201804;  
2. Clean Energy Automotive Engineering Center, Tongji University, Shanghai 201804;  
3. Shanghai Fire Cloud New Energy Technology Co., Ltd., Shanghai 201806

**[Abstract]** There may be inconsistencies in temperature, charge state, aging state (capacity and internal resistance) between individual cells in a battery module. Due to the existence of the "short board effect", the inconsistencies will affect the overall performance of the battery module, so timely and accurate inconsistencies diagnosis is very necessary. Considering that the above-mentioned inconsistencies will affect the electrode process characteristics, which will be reflected in the Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) and Distribution of Relaxation Time (DRT), in this paper, after clarifying the effect of several kinds of inconsistencies on EIS and DRT by combining the equivalent circuits, an inconsistencies diagnosis method for battery modules based on EIS and DRT is innovatively proposed. The performance of unsupervised clustering algorithms such as K-means, AP (Affinity Propagation) and DBSCAN (Density Based Spatial Clustering of Applications with Noise) is comparatively analyzed by mixing the abnormal batteries into a group of batteries with good consistency. The results show that the DBSCAN diagnostic accuracy is 99.2%, which can realize the accurate diagnosis of the inconsistency difference of single cells within the battery module.

**Keywords:** lithium-ion batteries; electrochemical impedance spectroscopy; distribution of relaxation time; inconsistency; unsupervised clustering

\* 国家自然科学基金(52207242)和汽车安全与节能国家重点实验室开放基金(KFY2226)资助。

原稿收到日期为2023年10月22日,修改稿收到日期为2023年12月18日。

通信作者:王学远,助理教授,E-mail:7wangxueyuan@tongji.edu.cn;

戴海峰,教授,E-mail:tongjidai@tongji.edu.cn。

## 前言

锂离子电池在电动汽车和储能系统中应用广泛。由于制造中材料和工艺的差异、使用中工况的差异,电池组中的单体电池之间会存在不一致性,主要体现为温度、荷电状态(state of charge, SOC)、老化状态(容量和内阻)等不一致,且随着使用会有进一步恶化的趋势。由于“短板效应”,一致性较差的单体电池会限制电池组整体性能,影响电池寿命和安全<sup>[1]</sup>。因此,单体电池间的不一致性诊断十分重要。

传统电池不一致性诊断方式之一是基于直接测量或间接估计温度、SOC、老化状态(容量和内阻),但测量和估计难以覆盖所有串联单体电池,且实现所有单体电池的状态估计算法复杂度高、计算量大<sup>[2]</sup>。因此,有必要提出一种覆盖单体电池的不一致性诊断方法。考虑到温度、荷电状态、老化状态的不一致性和电池内部的电极过程特性有关系,而电化学阻抗谱(electrochemical impedance spectroscopy, EIS)又是描述电极过程特性的有力工具<sup>[3]</sup>,有望被应用于不一致性诊断中<sup>[4-5]</sup>。对于锂离子电池内部不同电极过程的阻抗特征在EIS重叠多、难以辨识的问题,可借由弛豫时间分布(distribution of relaxation time, DRT)以特征峰表征<sup>[6]</sup>。Zhang等<sup>[7]</sup>引入DRT,对锂离子电极过程进行解耦,并分析了循环和日历老化条件下的退化机理。可见,结合二者可实现锂离子电池电极过程的分离和量化<sup>[8]</sup>,进而可以实现电池的不一致性诊断。

不一致性诊断算法的关键在于异常数据的隔离。为此,可以采用聚类方法完成对异常EIS数据的隔离识别。聚类方法主要分为有监督与无监督学习。有监督学习因其拟合效果好,预测准确度高而备受关注<sup>[9-11]</sup>。但有监督学习往往需要大量数据集进行分析,在电池历史信息丢失或电池种类各异的情况下,适用范围有限<sup>[12-14]</sup>。无监督学习对数据集依赖度较低,应用范围也非常广泛<sup>[15-16]</sup>。K均值算法(K-means)<sup>[17]</sup>作为基础聚类方法可用于二维空间的异常识别;基于密度的带噪空间聚类(density based spatial clustering of applications with noise, DBSCAN)也可以对电池组中的异常电池进行识别<sup>[18]</sup>;近邻传播(affinity propagation, AP)也被用于电池的一致性分选中<sup>[19]</sup>。基于以上分析,提出一种以无监督算法为基础、以EIS的各部分阻抗差异为判据的单体电池不一致性诊断方法。

## 1 不一致性与EIS的关系

单体电池存在的温度、SOC、老化状态差异性对阻抗的不同成分影响程度不一样。通常来说,温度会影响固体电解质界面膜电阻( $R_{SEI}$ )、传荷电阻( $R_{ct}$ )和扩散电阻( $R_d$ );SOC会影响 $R_{ct}$ 和 $R_d$ ;老化状态除会影响以上电阻外,还会影响欧姆电阻( $R_0$ );接触异常会影响欧姆电阻( $R_0$ )。不一致性的诊断与阻抗的不同成分相关。

由于电化学过程耦合,不存在某个阻抗单独变化的情况,须明确各个阻抗变化导致EIS变化的对应关系,即阻抗分离,才能完成特征选取进行聚类分析。此处基于如图1所示的等效电路模型(equivalent circuit model, ECM),进行模型元件参数的调整,以实现 $R_0$ 、 $R_{SEI}$ 、 $R_{ct}$ 、 $R_d$ 的变化对EIS影响的分别模拟。图1展示了EIS不同频段与电池内部不同电极过程的对应关系,各频率分布下的物理意义见表1。ECM所对应的阻抗解析式如式(1)所示。

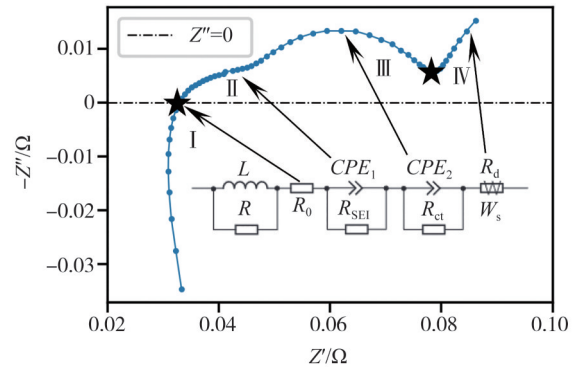


图1 EIS和ECM的对应关系

表1 EIS各频率下的物理意义

部分	频率	特征	主导阻抗
I	超高	与实轴的交点	$R_0$ :电解质、隔膜的欧姆电阻
II	高	半圆	$R_{SEI}$ :SEI膜等效电阻
III	中	半圆	$R_{ct}$ :传荷电阻,也称为电极反应极化电阻
IV	低	近似直线	$R_d$ :扩散电阻,也称为浓差极化电阻

$$Z = \frac{j\omega RL}{R + j\omega L} + R_0 + \frac{R_{SEI}}{1 + (j\omega)^{p_1} R_{SEI} Q_1} + \frac{R_{ct}}{1 + (j\omega)^{p_2} R_{ct} Q_2} + R_d \frac{\tanh[(j\omega T_w)^{p_3}]}{(j\omega T_w)^{p_3}} \quad (1)$$

式中: $R$ 、 $L$ 为一组并联的电阻和电感,用于表征EIS中虚部为正的高频感抗段; $p_1$ 、 $Q_1$ 、 $p_2$ 、 $Q_2$ 为恒相位元件 $CPE_1$ 、 $CPE_2$ 的参数,当 $p = 1$ ,则 $CPE$ 表达式与理

想电容器的表达式相同; $P_w$ 、 $T_w$ 为韦伯元件 $W_s$ 的参数,在扩散解释中, $T_w$ 与有效扩散系数相关。相关参数通过ZView软件拟合ECM得到。使用决定系数 $R^2$ 来检验ECM拟合EIS的情况。本文中所采用的ECM的 $R^2=0.999$ ,表明所提出的ECM对EIS的拟合效果好,可以基于此模型分析不一致性对EIS的影响。

### 1.1 阻抗分离

为实现阻抗分离,须得到相应阻抗导致的EIS与DRT变化关系。将图1中ECM的特定元件参数( $R_0$ 、 $R_{SEI}$ 、 $R_{ct}$ 、 $R_d$ ),分别增大10%、25%、50%,得到EIS对应变化的情况,如图2所示。由图2(a)可知, $R_0$ 的增加EIS明显向右平移;由图2(b)和图2(c)可知, $R_{SEI}$ 与 $R_{ct}$ 增加,EIS中高频段的半圆半径增大,半圆右端点会向右移动,而半圆左端点几乎不动;由图2(d)可知,随着 $R_d$ 的增加,曲线在低频的45°线段部

分向上增长。

由于 $R_{SEI}$ 与 $R_{ct}$ 增加均会导致EIS中高频段的半圆半径增大,因此还须引入DRT解决中高频时间常数重叠的问题。这里用Python运行DRTtools工具<sup>[20]</sup>,来获取DRT结果,相应的参数设置见表2。

为明确不同电化学过程对应DRT各个峰值变化,同样绘制ECM特定元件参数放大10%、25%、50%的DRT,如图3所示。由图3(a)可知,当 $R_0$ 增大

表2 DRT求解参数设置

基本选项	选用
离散化方法	高斯
使用数据	实部与虚部结合
是否考虑电感	否
正则化导数	2阶
正则化参数 $\lambda$	$1.5 \times 10^{-3}$
形状控制设置	FWHM系数=0.5

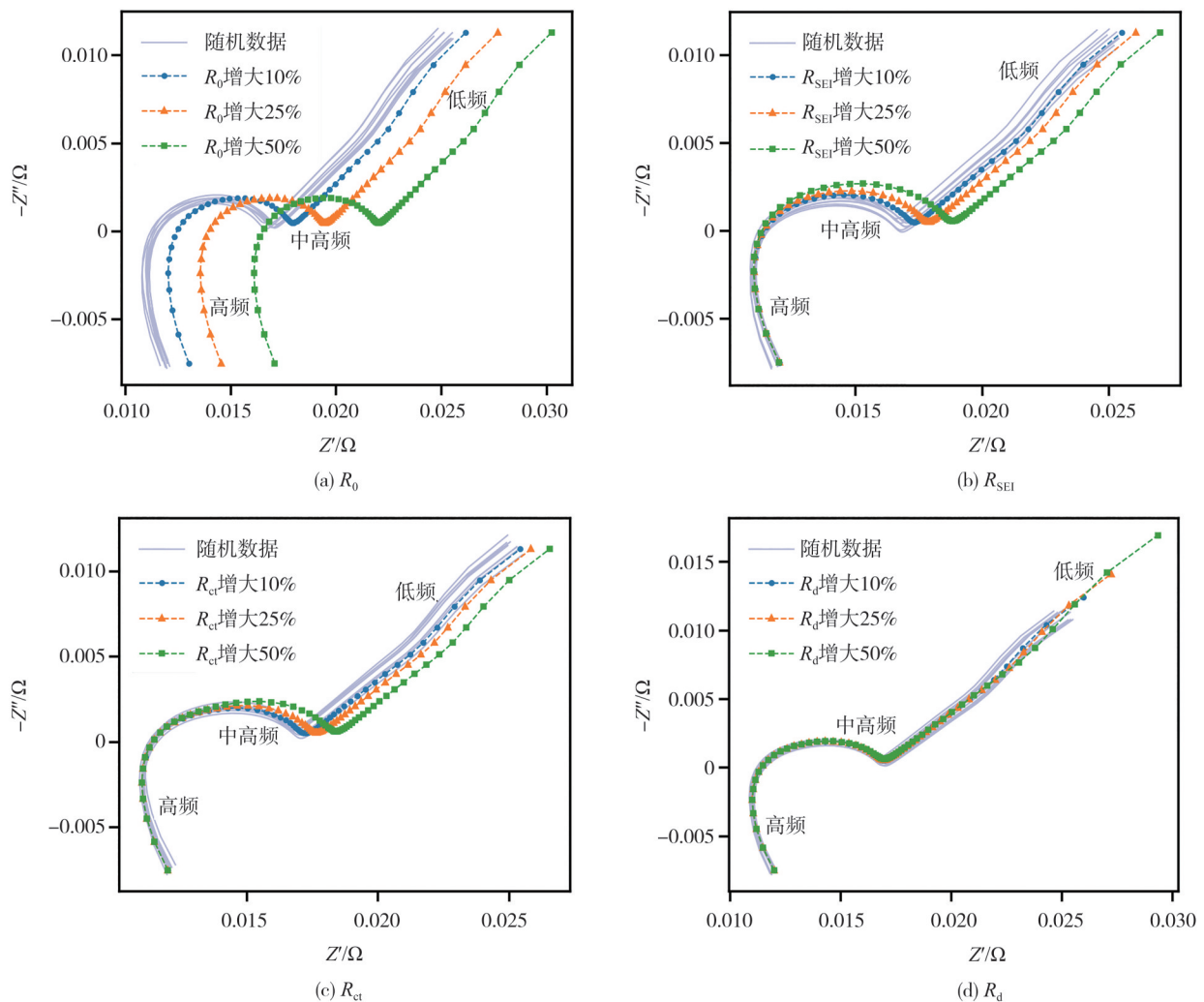


图2 不同阻抗对EIS的影响

时,DRT的波峰波谷无明显变化,故仅凭DRT无法判定 $R_0$ 的变化。从图3(b)可知, $R_{SEI}$ 增大时,第一波峰明显上升。由图3(c)可知, $R_{ct}$ 增大时,第一波峰略微右移,而第二波峰上升,这与DRT设定的正则化参数 $\lambda$ 有关, $\lambda$ 将原本第二波峰的上升分量合并到第一波峰上,本质仍为第二峰值的增加。通过这种方式,可

以明确区分EIS中无法分离的 $R_{SEI}$ 与 $R_{ct}$ 变化。由图3(d)可知,当 $R_d$ 增大时,第三、第四波峰均会上升,虽然第四波峰的变化比第三波峰更加明显,但综合图3的4个子图,观察随机数据,第四波峰都具有振荡性,这是受机器测量误差导致EIS低频直线偏移的影响。因此,特征选取时避免使用第四波峰的数据。

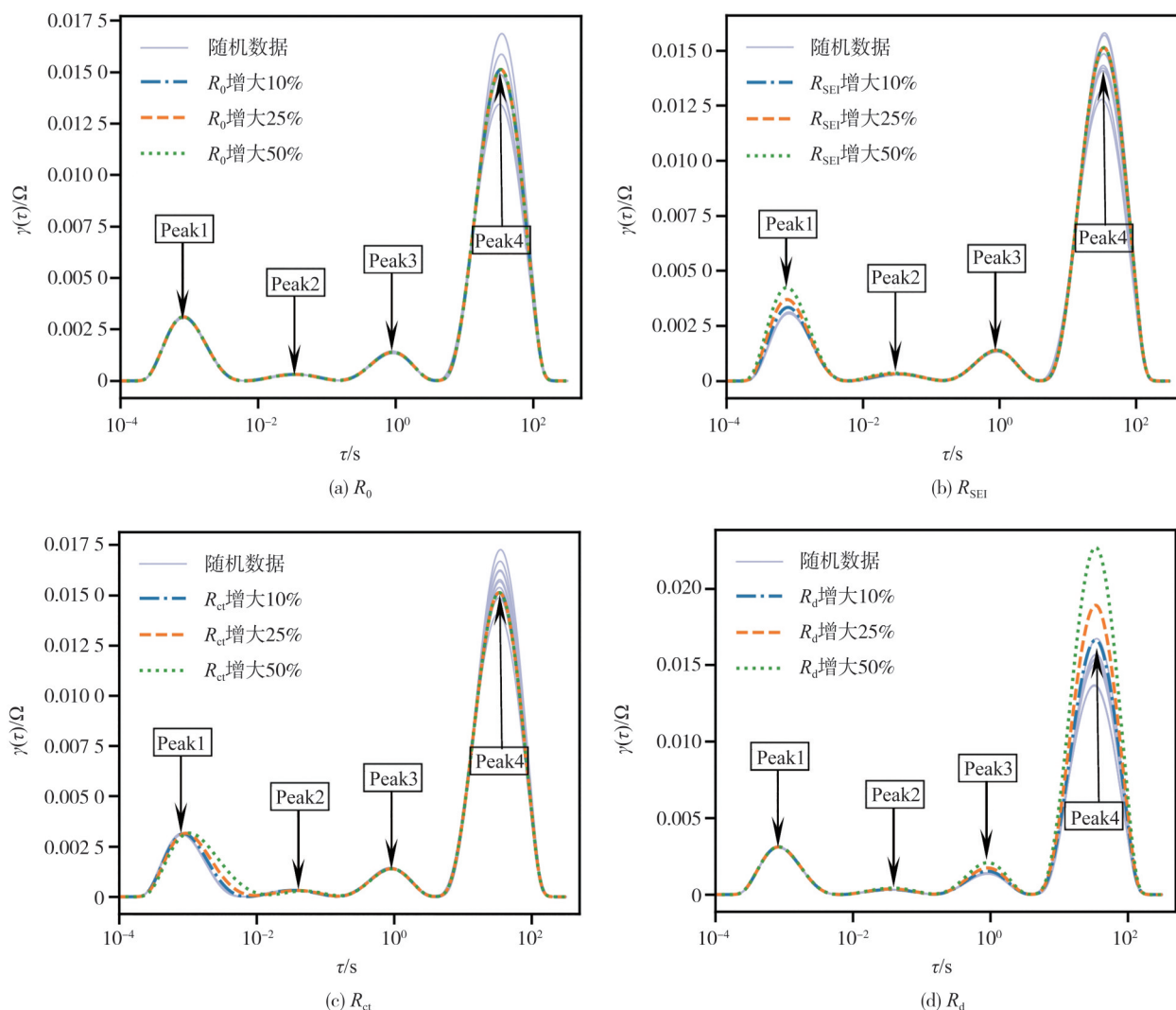


图3 不同阻抗对DRT的影响

## 1.2 特征选取

不同的阻抗成分变化在EIS与DRT上呈现明显几何差异,为实现差异识别,将一组EIS分解为二维或一维上多个点集作为特征,再对特征点集进行聚类。

对于EIS,以 $R_{SEI}$ 改变10%、25%、50%的仿真数据为例,由于示例图中有12条EIS,故每个频率下有12个点,点集在低频、中高频、高频的变化如图4所示。图例中的“异常”表示该点属于的EIS发生了 $R_{SEI}$ 的改变。随着异常曲线与正常曲线间的阻抗差

异增加,同一频率下,属于异常曲线的点与属于正常曲线的点之间的几何距离也增加。

图4仅展示单一阻抗对EIS的影响,但EIS异常通常包括多个阻抗异常的叠加,须进行几何变换实现特征分离。根据1.1节阻抗分离分析,EIS与实轴的交点会随着 $R_0$ 的增大而右移,且与其他阻抗的变化无关;EIS在中高频处的最低点为分界线,左侧半圆会随 $R_{SEI}$ 、 $R_{ct}$ 的增大而增大,右侧线段会随 $R_d$ 增大而增长。

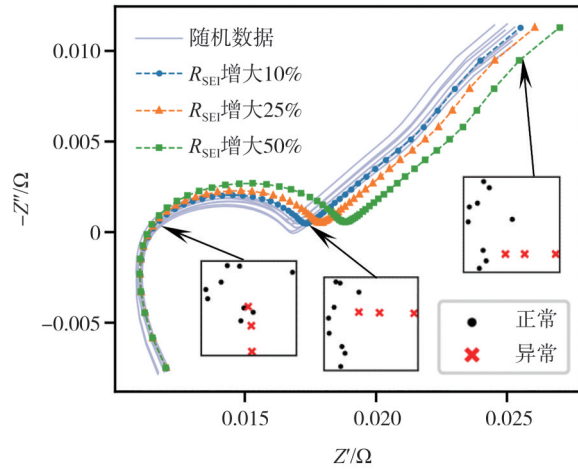


图4  $R_{SEI}$ 影响EIS点集分布

因此选取EIS与实轴的交点 $x_0$ 和EIS在中高频处的最低点 $x_1$ ,如图5所示。为定量分析,选取以 $x_0$ 为中点的5个频率点作为特征输入。如果将待测EIS以频率点 $x_1$ 为重合点聚拢,即可将 $R_{SEI}$ 、 $R_{ct}$ 和 $R_d$ 导致的EIS变化分离。 $x_1$ 左侧的频率点与 $x_1$ 之间的距离和 $R_{SEI}$ 、 $R_{ct}$ 的增长正相关,对应中高频段半圆半径的增加;右侧的频率点与 $x_1$ 之间的距离和 $R_d$ 的增长正相关,对应低频近似的直线段部分向上增长。由此可得3个特征区间:其一是 $x_0$ 为中点的5个频率点,用于判别 $R_0$ 的异常;其二是 $x_1$ 左侧的频率点,用于判别 $R_{SEI}$ 和 $R_{ct}$ 的综合异常;其三是 $x_1$ 右侧的频率点,用于判别 $R_d$ 的异常。

由于EIS无法分离 $R_{SEI}$ 和 $R_{ct}$ 的不一致性,还须

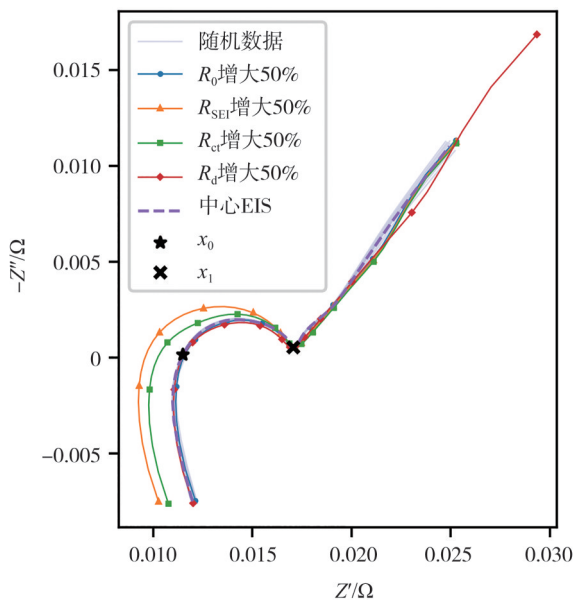


图5 以 $x_1$ 为基准几何变换的EIS

DRT参与不一致性诊断。对于DRT以 $R_{SEI}$ 改变10%、25%、50%的仿真数据为例,根据1.1节阻抗分离分析, $R_{SEI}$ 影响第一波峰的峰值,如图6所示。若取波峰所在点的坐标,利用二维几何距离聚类,由于两个坐标轴的单位( $\gamma(\tau)/\Omega$ 与 $\tau/s$ )不统一,数量级差别大,聚类结果不佳。故对DRT以一维峰值进行分类。同理, $R_{ct}$ 影响第二峰值, $R_d$ 影响第三、四峰值。

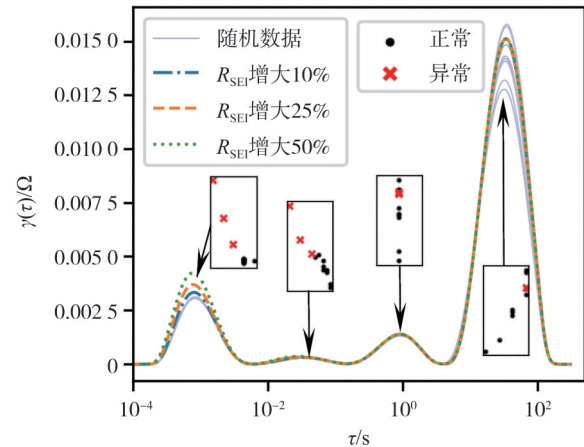


图6  $R_{SEI}$ 影响DRT波峰分布

综上所述,提取EIS与DRT共5维数据作为特征输入,见表3。已知 $R_d$ 容易受到机器测量误差的影响,故排除DRT第四峰值作为特征输入,并通过EIS和DRT的两个特征对 $R_d$ 进行不一致诊断,以减少偶然误差。通过隔离阻抗得到阻抗不一致性结果,与温度、SOC、接触阻抗异常、老化状态差异导致的阻抗不一致性组合对应,即可诊断单体电池的不一致性成因。

表3 用于不一致性诊断的五维特征

特征输入	相关异常阻抗
EIS $x_0$ 为中点的5个频率点	$R_0$
EIS $x_1$ 右侧频率区	$R_d$
DRT第一峰值	$R_{SEI}$
DRT第二峰值	$R_{ct}$
DRT第三峰值	$R_d$

## 2 不一致性诊断方法

假设电池组内一致性差(异常)单体电池个数远小于一致性良好的单体个数。选取K-means、AP和DBSCAN 3种无监督聚类算法实现阻抗分离和特征提取。

K-means 作为经典聚类,以欧几里得距离为判定标准,多次迭代更新簇中心,直到满足误差最小化原则。其原理简单,应用广泛。AP 聚类适用于几何形状不规则的簇,聚类归纳性好。超参数为偏向参数  $p(p < 0, p$  值越大则簇个数越多)和阻尼因子  $\lambda$  (避免迭代振荡)。DBSCAN 聚类须对最小半径  $Eps$  和最小样本点  $MinPts$  两个超参数赋值。簇中包含核心与边界点,不属于任何簇为离群点,也称噪声。通过定位离群点,DBSCAN 可以实现异常点识别。

输入一组 EIS 后,由于不同材料体系电池 EIS 不同,  $x_0$  与  $x_1$  的频率也不同,须通过对输入 EIS 分析得到。引入中心 EIS 曲线的定义,假设有  $n$  条 EIS,每条  $m$  个频率点,则分别对  $m$  个频率下  $n$  个点聚类,将点分为正常簇与异常簇,并取正常簇中与其他点距离最小的点作为中心点,将  $m$  个频率下的中心点连接起来,并对其降噪,可得中心 EIS,如图 5 所示。该曲线表征待测电池组的一致性状态,以此为基准得到  $x_0$  与  $x_1$  频率,还能以此初步判断 EIS 的异常倾向。若一条 EIS 存在多个频率点属于异常簇,而后续诊断不存在阻抗异常,则判定该曲线存在噪声干扰。可对其进行重新检测,减少机器测量误差。

如图 7 所示,诊断方法一方面对 EIS 进行聚类,

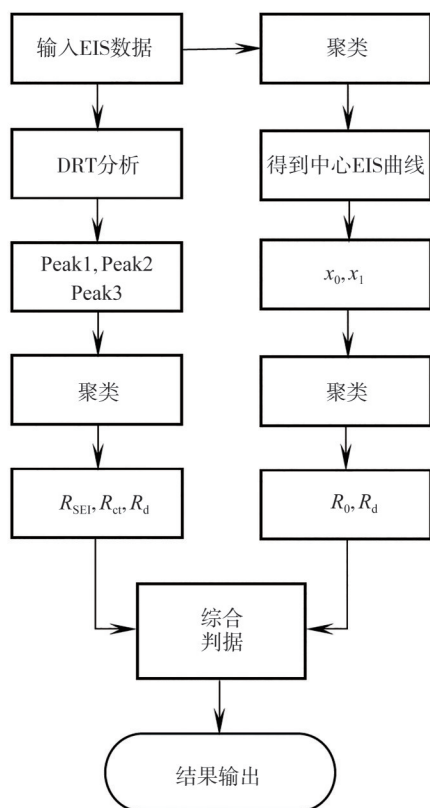


图7 单体电池不一致性诊断的流程图

得到中心 EIS,以此根据几何关系得到  $x_0$  与  $x_1$  频率为界限确定 EIS 的两个特征输入,再通过聚类诊断  $R_0$  和  $R_d$  的异常;另一方面基于 EIS 得到 DRT,获取 3 个特征波峰,通过聚类诊断  $R_{SEI}$ 、 $R_{ct}$  和  $R_d$  的异常。最后综合诊断,输出结果。

### 3 结果与讨论

#### 3.1 实验设置

实验设备和电池样本如图 8 所示,具体实验设备厂家与型号见表 4,电池样本为 SAMSUNG 生产的三元圆柱电池,型号为 SDI INR 18650-29E,容量为 2.772 A·h。实验通过探究不同形式的不一致性下电池的阻抗差异,验证诊断方法的检测精度范围与可行性,并进行算法对比。

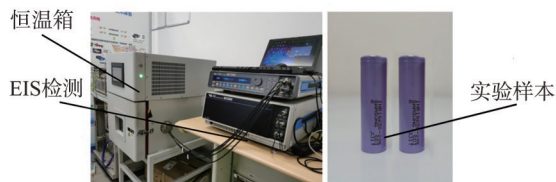


图8 实验设备与电池样本

表4 所用到的实验设备

序号	用途	品牌与型号
1	电池 EIS 测量	Solartron SI 1287+1255B
2	电池充放电	Chroma 17011
3	电池温度控制	东焯 DY-T-20C

对单体电池进行频率为 0.01 Hz~10 kHz 的 EIS 测量,得到 129 个不同状态的电池数据样本,通过改变其 SOC、温度、接触电阻等参数,得到正常组(A-J)和异常组(K-O)。其组别、参数和编号见表 5。

#### 3.2 方法精度分析

取正常组 A-J 共 120 个 SOC 不同的电池 EIS 样本,以此推断 SOC 变化对 EIS 与 DRT 的影响,并评估诊断方法对 SOC 不一致性的诊断精度。如图 9 所示,随着 SOC 从 50% 到 5%,  $R_d$  先减小后增大,  $R_{ct}$  逐渐增大。

以 DBSCAN 为聚类算法,选择任一正常组,另取一条 SOC 与该组别不相同的 EIS 共同组成数据集,进行不一致性诊断。得到结果见表 6。

由表 6 可知,诊断方法对 SOC 不一致性的诊断效果在不同的 SOC 下具有不同的表现。针对  $R_d$  的诊断,在极端 SOC 情况下 ( $SOC=5%$  或  $SOC=50%$ ),

表5 实验单体电池组别与编号

组别	参数	编号
5%SOC组	电压 3.38 V, SOC 5%, 温度 25 °C	A #1-#12
10%SOC组	电压 3.43 V, SOC 10%, 温度 25 °C	B #1-#12
15%SOC组	电压 3.50 V, SOC 20%, 温度 25 °C	C #1-#12
20%SOC组	电压 3.55 V, SOC 40%, 温度 25 °C	D #1-#12
25%SOC组	电压 3.58 V, SOC 45%, 温度 25 °C	E #1-#12
30%SOC组	电压 3.60 V, SOC 5%, 温度 25 °C	F #1-#12
35%SOC组	电压 3.62 V, SOC 5%, 温度 25 °C	G #1-#12
40%SOC组	电压 3.64 V, SOC 5%, 温度 25 °C	H #1-#12
45%SOC组	电压 3.67 V, SOC 5%, 温度 25 °C	I #1-#12
50%SOC组	电压 3.71 V, SOC 5%, 温度 25 °C	J #1-#12
低SOC组	电压 3.38 V, SOC 5%, 温度 25 °C	K #1, #2
高SOC组	电压 3.71 V, SOC 50%, 温度 25 °C	L #1, #2
高温组	电压 3.55 V, SOC 20%, 温度 30 °C	M #1, #2
接触异常组	电压 3.55 V, SOC 20%, 温度 25 °C (增加接触阻抗)	N #1, #2
循环老化组	电压 3.55 V, SOC 20%, 温度 25 °C (经历老化实验)	O #1

表6 SOC不一致性下阻抗的诊断范围

正常组 SOC/%	诊断出 $R_{ct}$ 的 SOC/%	诊断出 $R_d$ 的 SOC/%
5	$\geq 20$	$\geq 10$
10	$\geq 25$	$\leq 5, \geq 20$
15	$\geq 30$	$\leq 5, \geq 30$
20	$\leq 5$	$\leq 10, \geq 35$
25	$\leq 10$	$\leq 10, \geq 40$
30	$\leq 15$	$\leq 15, \geq 45$
35	$\leq 15$	$\leq 20, \geq 45$
40	$\leq 15$	$\leq 25, \geq 50$
45	$\leq 15$	$\leq 30, \geq 50$
50	$\leq 15$	$\leq 45$

大先迅速减小,保持在较小值时变化速率放缓,而在SOC接近50%时又迅速增大。针对  $R_{ct}$  的诊断, SOC  $\leq 15\%$  时,方法有  $\Delta SOC \leq 15\%$  的精度;由图9(b)得,当  $SOC \geq 20\%$ , DRT第二峰值重叠严重,此时方法对  $R_{ct}$  的诊断不敏感。

### 3.3 聚类算法对比

取正常组D与异常组K-O共21个电池EIS样本,其EIS与DRT如图10所示,明确不同形式的不

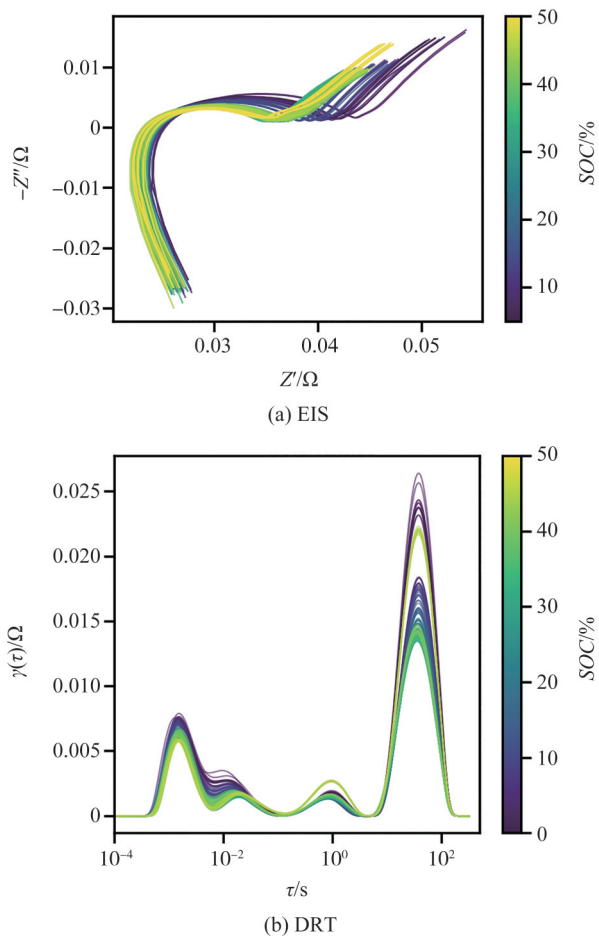


图9 SOC变化导致电池阻抗差异的影响

方法可以实现  $\Delta SOC = 5\%$  的诊断。此时方法诊断范围较大,精度较高;由图9(a)可知,  $R_d$  随着SOC的增

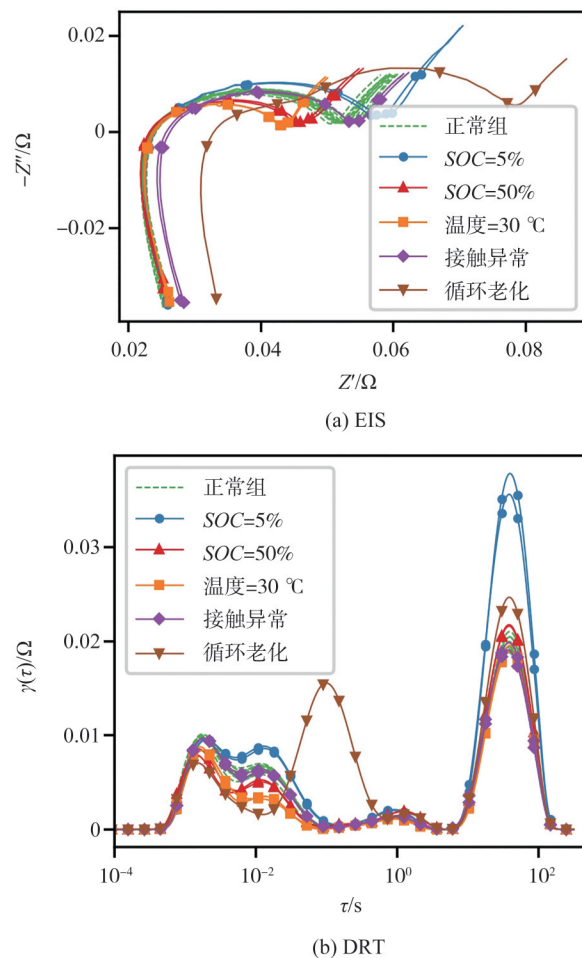
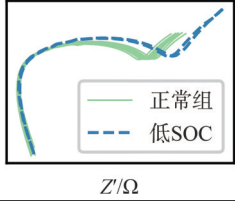
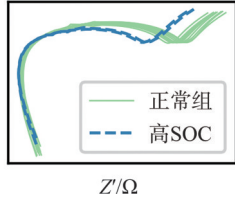
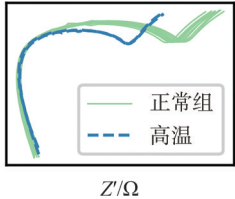
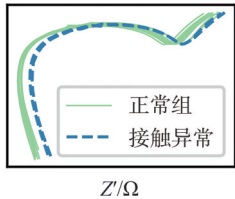
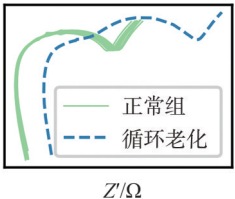


图10 不同形式对不一致性的影响

一致性下电池所呈现的阻抗差异,见表7。使用K-means、AP和DBSCAN进行不一致性诊断对比,超参数设置见表8。

表7 不同形式的不一致性下电池的阻抗差异

组别与编号	EIS	主要阻抗变化
低SOC组B #13、#14		$R_{ct}, R_d$ 增大
高SOC组C #15、#16		$R_{ct}, R_d$ 减小
高温组D #17、#18		$R_{SEI}, R_{ct}, R_d$ 减小
接触异常组E #19、#20		$R_0$ 增大
老化异常组F #21		$R_0, R_{SEI}, R_{ct}, R_d$ 均增大

电池组在实际工程应用下,一致性较差的单体电池个数与异常成因均未知。若仅考虑一个异常电池,无法检验不同的异常成因对算法诊断结果的干

表8 无监督算法超参数设置

特征	K-means	AP	DBSCAN
EIS下的 $R_0$	n_clusters=2 n_init="auto"	damping=0.96	eps = 0.001 min_samples=5
EIS下的 $R_d$	n_clusters=2 n_init="auto"	damping=0.9	eps = 0.0004 min_samples=5
DRT下的 $R_{SEI}, R_{ct}, R_d$	n_clusters=2 n_init="auto"	damping=0.985	eps = 0.0003 ( $R_{SEI}$ ) eps = 0.0005 ( $R_{ct}, R_d$ ) min_samples=5

扰。因此考虑电池组中有两个异常电池的情况,设计并运行循环程序。首先利用高斯随机从实际数据集中抽取相应的待测单体电池组成数据集,正常组10个,异常组2个,并将数据集输入算法,输出结果与数据集实际结果比对,得到混淆矩阵,见表9。

诊断关键在于对单体电池内不同异常阻抗的分离,诊断结果分为 $R_0$ 异常、 $R_{SEI}$ 异常、 $R_{ct}$ 异常、 $R_d$ 异常、无异常5类。矩阵中的数字表示某异常阻抗在随机实验中出现的次数,当数字出现在矩阵对角线时,表示该阻抗的诊断结果与实际结果相同,说明该阻抗判定准确;而当数字为非对角线元素,则说明算法误判。混淆矩阵计算准确率ACC的公式为

$$ACC = \frac{TP + TN}{TP + TN + FP + FN} \quad (2)$$

在循环200次,每次循环12条EIS,每条曲线分析4个阻抗,共9600个数据点的情况下,据式(2)得: $ACC_{AP} = 39.1\%$ ,  $ACC_{K-means} = 79.8\%$ ,  $ACC_{DBSCAN} = 99.2\%$ , DBSCAN准确率最高。图11展示了DBSCAN、AP和K-means在多维特征上的诊断区别,图中不同的颜色表示算法将点集分为不同的簇。

如图11(c)所示,K-means结果可能与DBSCAN相同,这是由于二者均以欧几里得距离为判据。当异常点离其他待测样本点距离较远,K-means聚类效果尚可;当待测样本点之间并不存在明显异常值,

表9 阻抗异常诊断混淆矩阵

项目	算法预测结果														
	DBSCAN					AP					K-means				
	$R_0$	$R_{SEI}$	$R_{ct}$	$R_d$	无异常	$R_0$	$R_{SEI}$	$R_{ct}$	$R_d$	无异常	$R_0$	$R_{SEI}$	$R_{ct}$	$R_d$	无异常
实际结果	$R_0$	141				75				66	120				21
	$R_{SEI}$		214				66			148		203			11
	$R_{ct}$			306				77		229			205		101
	$R_d$				221	7			130	98				181	47
	无异常					8 711	24	89	90	23	8 485	74	229	154	24

由于K-means需人为给定簇的个数,可能将一致性良好的集群分为两个大小相近的簇,如图11(a)所示。且K-means在迭代过程中,初始簇中心点是随机的,故同一组数据的聚类结果可能会不同。与之相比,DBSCAN无须设定簇的个数,且聚类唯一收敛。

此外,如图11(a)所示,AP在少数情况下,能检测出DBSCAN无法检测的异常。这是因为AP依据相对距离,不受数据范围的影响;但多数情况下,如

图11(c)所示,AP无法识别出其他算法可见的异常,在异常点数量较少时识别不精确。依靠数据点之间信息互通使得AP对数据点本身的分布情况较为敏感,特别是在只有12个数据的极小数据集里,每个点所占的权重大,对算法结果易造成较大的干扰。DBSCAN与AP都会受数据点分布影响,但由于依据绝对距离,减少结果振荡,增加诊断稳定性。

综上所述,DBSCAN相对于K-means和AP,更适用于解决一个电池组内不一致性电池的诊断问题。

## 4 结论

单体电池不一致性的诊断对电池全生命周期而言都十分重要。本研究基于不一致性对EIS的影响规律,提出一种基于EIS的单体电池不一致性快速诊断方法,并对比3种无监督聚类算法,DBSCAN诊断准确率为99.2%。本文提出的不一致性诊断方法可用于历史数据缺失的电池管理和退役电池快速分选等场合。

针对三元圆柱电池开展研究,未来将引入更多材料体系和更多封装形式的电池,分析方法适用性。此外,仅实现单体电池在不一致性较为明显时的诊断,未来将分析诊断方法对于不一致性程度不同时适用性。

## 参考文献

- [1] CHE Y, FOLEY A, EL-GINDY M, et al. Joint estimation of inconsistency and state of health for series battery packs[J]. *Automotive Innovation*, 2021, 4(1): 103-116.
- [2] CHANG L, MA C, ZHANG Y, et al. Experimental assessment of the discharge characteristics of multi-type retired lithium-ion batteries in parallel for echelon utilization[J]. *Journal of Energy Storage*, 2022, 55: 105539.
- [3] MIDDLEMISS L, RENNIE A, SAYERS R, et al. Characterisation of batteries by electrochemical impedance spectroscopy[J]. *Energy Reports*, 2020, 6: 232-241.
- [4] PANG Z, YANG K, SONG Z, et al. A new method for determining SOH of lithium batteries using the real-part ratio of EIS specific frequency impedance[J]. *Journal of Energy Storage*, 2023, 72: 108693.
- [5] BUCHICCHIO E, ANGELIS A D, SANTONI F, et al. Battery SOC estimation from EIS data based on machine learning and equivalent circuit model[J]. *Energy*, 2023, 283: 128461.
- [6] IVERS-TIFFEE E, WEBER A. Evaluation of electrochemical impedance spectra by the distribution of relaxation times[J]. *Journal*

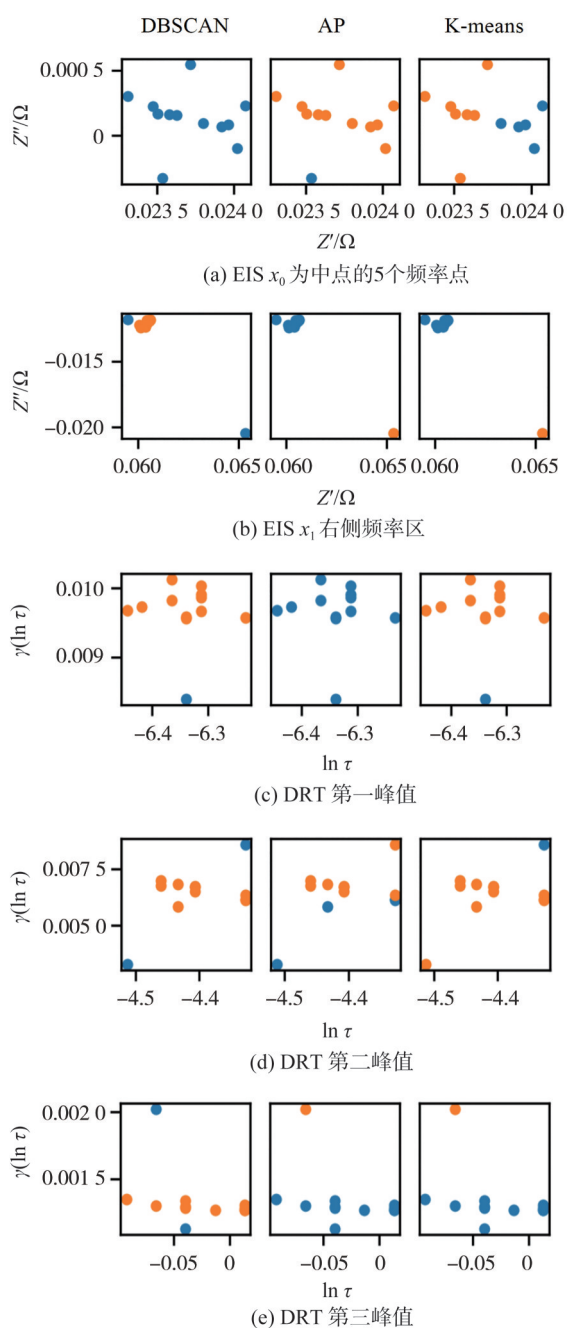


图11 3种算法的比较

- of the Ceramic Society of Japan, 2017, 125(4): 193–201.
- [7] ZHANG Q, WANG D, SCHALTZ E, et al. Degradation mechanism analysis and state-of-health estimation for lithium-ion batteries based on distribution of relaxation times [J]. *Journal of Energy Storage*, 2022, 55: 105386.
- [8] 杨莹莹, 魏学哲, 刘耀锋, 等. 车用锂离子电池交流加热的研究[J]. *汽车工程*, 2016, 38(7): 901–908.  
YANG Y, WEI X, LIU Y, et al. Research on AC heating of lithium-ion batteries for vehicles [J]. *Automotive Engineering*, 2016, 38(7): 901–908.
- [9] SHEN S, SADOUGHI M, LI M, et al. Deep convolutional neural networks with ensemble learning and transfer learning for capacity estimation of lithium-ion batteries [J]. *Applied Energy*, 2020, 260: 114296.
- [10] PATIL M, TAGADE P, HARIHARAN K, et al. A novel multi-stage support vector machine based approach for Li ion battery remaining useful life estimation [J]. *Applied Energy*, 2015, 159: 285–297.
- [11] HUANG H, MENG J, WANG Y, et al. An enhanced data-driven model for lithium-ion battery state-of-health estimation with optimized features and prior knowledge [J]. *Automotive Innovation*, 2022, 5(2): 134–145.
- [12] ZHANG Y, XIONG R, HE H, et al. Long short-term memory recurrent neural network for remaining useful life prediction of lithium-ion batteries [J]. *IEEE Transactions on Vehicular Technology*, 2018, 67(7): 5695–5705.
- [13] HE W, WILLIARD N, CHEN C, et al. State of charge estimation for Li-ion batteries using neural network modeling and unscented Kalman filter-based error cancellation [J]. *International Journal of Electrical Power & Energy Systems*, 2014, 62: 783–791.
- [14] CHU X, XUE F, LIU T, et al. Adaptive fitting capacity prediction method for lithium-ion batteries [J]. *Automotive Innovation*, 2022, 5(4): 359–375.
- [15] 来鑫, 陈权威, 邓聪, 等. 一种基于电化学阻抗谱的大规模退役锂离子电池的软聚类方法[J]. *电工技术学报*, 2022, 37(23): 6054–6064.  
LAI X, CHEN Q, DENG C, et al. A soft clustering method for large-scale retired lithium-ion batteries based on electrochemical impedance spectroscopy [J]. *Journal of Electrical Engineering Technology*, 2022, 37(23): 6054–6064.
- [16] 贾俊, 胡晓松, 邓忠伟, 等. 数据驱动的锂离子电池健康状态综合评分及异常电池筛选[J]. *机械工程学报*, 2021, 57(14): 141–149, 159.  
JIA J, HU X, DENG Z, et al. Data driven comprehensive evaluation of lithium-ion battery health status and screening of abnormal batteries [J]. *Journal of Mechanical Engineering*, 2021, 57(14): 141–149, 159.
- [17] 向兆军, 胡凤玲, 罗明华, 等. 基于电池组模型和聚类算法的锂离子电池组SOC不一致估计[J]. *机械工程学报*, 2020, 56(18): 154–163.  
XIANG Z, HU F, LUO M, et al. Inconsistent SOC estimation of lithium-ion battery packs based on battery pack models and clustering algorithms [J]. *Journal of Mechanical Engineering*, 2020, 56(18): 154–163.
- [18] WANG Y, TAN J, LIU Z, et al. Lithium-ion battery screening by K-means with DBSCAN for denoising [J]. *Computers, Materials & Continua*, 2020, 65(3): 2111–2122.
- [19] HE Z, GAO M, MA G, et al. Battery grouping with time series clustering based on affinity propagation [J]. *Energies*, 2016, 9(7): 561.
- [20] WAN T, SACCOCCIO M, CHEN C, et al. Influence of the discretization methods on the distribution of relaxation times deconvolution: implementing radial basis functions with DRTtools [J]. *Electrochimica Acta*, 2015, 184: 483–499.

(上接第1146页)

- [15] 李文涛. 质子交换膜燃料电池系统建模与参数优化设计 [D]. 淄博: 山东理工大学, 2022.  
LI W T. Proton exchange membrane fuel cell system modeling and parameter optimization design [D]. Zibo: Shandong University of Technology, 2022.
- [16] 朱明原, 刘文博, 刘杨, 等. 氢能与燃料电池关键科学技术: 挑战与前景 [J]. *上海大学学报(自然科学版)*, 2021, 27(3): 411–443.  
ZHU M Y, LIU W B, LIU Y, et al. Key scientific and technological principles of hydrogen energy and fuel cells: challenges and prospects [J]. *Journal of Shanghai University (Natural Science Edition)*, 2021, 27(3): 411–443.