利用机器学习从阻抗光谱中识别锂离子电池的降解模式（Identifying degradation patterns of lithium ion

batteries from impedance spectroscopy using machine learning）

本研究结合了电化学阻抗谱(EIS)，这是一种实时的、无创的、信息丰富的测量方法，到目前为止尚未在电池诊断中得到充分应用，构建了一个精确的电池预测系统。

我们收集了商业锂离子电池在不同健康状态、充电状态和温度下的2万多个EIS光谱，这是我们所知的同类数据中最大的数据集。我们的高斯过程模型将整个光谱作为输入，无需进一步的特征工程，并自动确定哪些光谱特征预测退化。即使不完全了解电池过去的运行状况，我们的模型也能准确预测剩余的使用寿命。

此外，电池预测对于扩大回收行业至关重要，使工厂能够决定电池是应该作为废金属回收，还是用于要求较低的“第二生命”应用。

传统的电池预测方法依赖于模拟微观降解机制，如固体电解质间相生长5,6，锂电镀7,8和活性材料损失9,10。虽然提供了物理见解，但描述和模拟每种退化机制是不可扩展的。为了克服这一挑战，最近的文献关注数据驱动的方法11,12。其理念是对电池进行实时、无创的测量，并使用统计机器学习将这些测量结果与电池健康状况联系起来，而无需建模物理机制。然而，数据驱动方法的挑战是定义一组物理信息输入，并建立一个健壮的统计模型，由于典型的电池管理系统收集电流-电压数据13 - 18，从充放电曲线得到的特征是迄今为止最常用的输入。

EIS的优势：与通常的电流-电压数据相比，电化学阻抗谱(EIS)通过测量电流对电压扰动的响应来获得宽频率范围内的阻抗19 - 21，众所周知，它包含了关于所有材料性能、界面现象和电化学反应的丰富信息。这直接关系到电池内部可能的退化，并能够跟踪电池的状态22

然而，将EIS部署到电池预测诊断中受到频谱高维的阻碍——EIS记录了跨越几十年的频率范围内阻抗的实部和虚部。虽然质变是明显的，但要挑出与降解相关的定量特征是具有挑战性的。现有的方法将光谱减少到更低维度的特征:光谱要么通过拟合到等效电路模型(最近的工作使用机器学习来辅助拟合)来解释——拟合通常不是唯一的，一个纯电模型是否能捕捉电池的物理、化学和材料特性和过程是值得怀疑的——要么只关注精心挑选的频率

机器学习的最新进展表明，可以将整个数据集作为输入输入到模型中，而无需手工挑选特征，并让模型选择最相关的变量。

这些模型已被开发用于降解诊断，如使用高斯过程模型预测未来的容量4和荷电状态(SoC)，并使用正则化线性模型预测循环寿命18。然而，这些模型都是以充放电曲线为输入的。任何模型的能力都受到输入信息内容的限制，用电池早期生命的数据来预测电池的后期行为——这是最相关的问题，也是一个重大挑战。

在本文中，我们证明了高斯过程回归(GPR)可以使用EIS谱准确估计电池的容量和RUL，这是电池SoH的关键指标。

据我们所知，我们生成了商业锂离子电池(LCO/石墨)在不同温度和SoC下的广泛频率范围内的EIS测量数据集，总共超过20,000个EIS光谱。此外，我们的方法可以从单个阻抗测量中估计电池在三个恒定温度下循环的容量和RUL，在其寿命的任何点。我们的模型比使用放电曲线特征的传统方法更精确，我们的结果可以归因于阻抗谱，提供哪些频率是最显著的信息

摘要：

预测锂离子电池的健康状态和剩余使用寿命是一个尚未解决的挑战，它限制了消费电子产品和电动汽车等技术。本研究将电化学阻抗谱(EIS)与高斯过程机器学习相结合，构建了一个精确的电池预测系统。EIS是一种实时、无创、信息丰富的测量方法，目前尚未在电池诊断中得到充分应用。我们收集了商业锂离子电池在不同健康状态、充电状态和温度下的2万多个EIS光谱，这是我们所知的同类数据中最大的数据集。我们的高斯过程模型将整个光谱作为输入，无需进一步的特征工程，并自动确定哪些光谱特征预测退化。即使不完全了解电池过去的运行状况，我们的模型也能准确预测剩余的使用寿命。我们的结果证明了EIS信号在电池管理系统中的价值。

引言：

推进这些技术的一个关键障碍是电池退化的不可预测性:需要准确预测电池健康状态(SoH)和剩余使用寿命(RUL)，以告知用户是否应该更换电池，并避免意外的容量衰减。

传统的电池预测方法依赖于模拟微观降解机制，如固体电解质间相生长5,6，锂电镀7,8和活性材料损失9,10。虽然提供了物理见解，但描述和模拟每种退化机制是不可扩展的。为了克服这一挑战，最近的文献关注数据驱动的方法11,12。其理念是对电池进行实时、无创的测量，并使用统计机器学习将这些测量结果与电池健康状况联系起来，而无需建模物理机制。然而，数据驱动方法的挑战是定义一组物理信息输入，并建立一个健壮的统计模型。

由于典型的电池管理系统收集电流-电压数据13 - 18，从充放电曲线得到的特征是迄今为止最常用的输入。现有的方法将光谱减少到更低维度的特征:光谱要么通过拟合到等效电路模型19,22 - 28(最近的工作使用机器学习来帮助拟合29)来解释——拟合通常不是唯一的，一个纯电模型是否能捕捉电池的物理、化学和材料特性和过程是值得怀疑的——要么只关注精心挑选的频率。

机器学习的最新进展表明，可以将整个数据集作为输入输入到模型中，而无需手工挑选特征，并让模型选择最相关的变量。这些模型已被开发用于降解诊断，如使用高斯过程模型预测未来的容量33,34和荷电状态(SoC)17，并使用正则化线性模型预测循环寿命18。然而，这些模型都是以充放电曲线为输入的。任何模型的能力都受到输入信息内容的限制，用电池早期生命的数据来预测电池的后期行为——这是最相关的问题，也是一个重大挑战。

在本文中，我们证明了高斯过程回归(GPR)可以使用EIS谱准确估计电池的容量和RUL，这是电池SoH的关键指标。据我们所知，我们生成了商业锂离子电池(LCO/石墨)在不同温度和SoC下的广泛频率范围内的EIS测量数据集，总共超过20,000个EIS光谱。此外，我们的方法可以从单个阻抗测量中估计电池在三个恒定温度下循环的容量和RUL，在其寿命的任何点。我们的模型比使用放电曲线特征的传统方法更精确，我们的结果可以归因于阻抗谱，提供哪些频率是最显著的信息。

结果：

容量估计：

我们首先考虑一个背景，其中用户希望使用电流循环的EIS，并了解温度(在整个过程中保持恒定)和SoC(状态I-IX示于补充图1)来估计电池的容量。我们在室温25℃循环的4个细胞(标记为25C01-25C04)上训练EIS-Capacity GPR模型，并在其他4个细胞(标记为25C05-25C08)上进行测试。图1显示了该模型准确地估计了测试单元的容量。图1a显示了25C05电池在V状态下(充满电后静置15分钟)的结果;其他状态下的结果也同样积极，见补充图2。在I-IX的所有状态中，该模型在电化学稳定状态(即状态V/IX，在静置后完全充电/放电)下最准确，此时电池上的电化学测量更一致。图1b显示了测量的容量相对于所有四个测试单元的估计容量。我们注意到测试电池以与训练电池相同的方式充放电;我们的模型估计在不同操作充放电率下循环的电池的能力还需要进一步的实验来研究。接下来，我们通过提取EIS中与退化相关的显著特征来理解该模型:图1c显示了EIS- capacity GPR模型的自动相关性确定(ARD)重要性权重。（低频阻抗和降解最相关）有趣的是，该模型发现，在0.02 Hz-20 kHz范围内的120种可能性中，只有两个显著频率足以估算容量;在补充图3中，我们显示在25°C时，所选EIS特征随Nyquist图中周期数的变化有很强的线性变化。所选的17.80和2.16 Hz的频率位于低频区域，这表明是界面性能的变化导致了这些电池的退化;这与之前工作的结果一致35，但我们演示了机器学习框架如何帮助解释高维光谱。当在电池管理系统中实现时，我们基于eis的方法有可能使最终用户在不完全充放电的情况下知道电池容量。

RUL预测：

电池管理系统的最终目标之一是预测电池的RUL，并检测可能由电池老化或滥用引起的危险情况。在这里，我们从EIS光谱建立了一个预测RUL的模型(EIS-RUL GPR模型)：图2显示，EIS-RUL GPR模型仅从当前周期的EIS测量值就准确预测了25°C条件下循环的所有4个测试细胞的RUL，而不需要从前一个周期的EIS测量值。这一结果表明，我们的eis机器学习技术有潜力转化为原型电池管理系统。为了进一步了解EIS光谱中所包含的相对于文献中报道的其他电信号的信息，在最近的工作之后，

**对比：**

我们根据从放电曲线中提取的特征对我们的方法进行了基准测试18。我们将这些放电曲线特征输入相同的机器学习方法(GPR模型)，并使用相同的训练-测试分割。我们观察到我们的方法实现了一个较低的预测误差(cf。

这表明，与目前在电池管理系统中跟踪的信号相比，EIS提供了关于电池健康状况的更丰富的信息，而我们的探地雷达方法可以有效地利用这些EIS信号。

Capacity estimation and RUL prediction at multiple temperatures：

（多种温度下的容量估计和RUL）：

但实际温度可能会因运行条件下的较大温度梯度而有很大偏差。在本节中，我们探讨了一个更简单的玩具问题:我们不考虑循环温度随时间的变化，而是提出一个问题:基于当前循环测量的EIS，在不知道循环温度(除非循环温度是恒定的)的情况下，模型是否仍然可以预测RUL。

我们进一步简化为温度为25℃、35℃或45℃。我们结合了在三种不同温度(即C01-25C04, 35C01和45C01细胞)下获得的训练数据，并有效地迫使GPR学习只依赖于容量而不依赖于温度的EIS特征。图3a, b显示我们的多温度模型可以估计细胞在35和45°C循环的容量。

为了探究不同温度下显著频率的变化，我们将ARD方法应用于35℃和45℃的EIS-Capacity GPR模型。图3c, d显示了这两个模型的ARD重要性权重。同样，每个模型都发现只有一个显著频率足以估计容量。所选频率17.80 Hz位于低频区，与上一节讨论的观测结果一致。根据同样的思路，我们还建立了一个用于RUL预测的多温度模型。我们的ei -RUL模型能够准确预测在三种不同温度下循环的细胞RUL(图4)。

我们证明了我们的GPR模型可以精确地估计容量和预测RUL，使用具有不同降解模式的电池的EIS光谱，在不同的温度下循环，但在恒定的充放电速率下。只要电池未来的工作温度接近之前的工作温度，我们的方法就可以从一次阻抗测量中准确地估算出测试电池在其寿命的任何一点上以相同的充放电速率循环使用的SoH和RUL，而不需要知道循环温度。从我们的模型的预测可以归因于阻抗谱，得出的观察结果是，EIS谱的低频区域是最具预测性的。我们的工作显示了EIS信号在电池管理系统设计中的潜在价值。此外，我们表明，具有ARD内核的GPR允许我们从高维测量的许多不相关的特征中识别重要的特征。根据这一观察结果，一个有趣的未来方向是，人们可能不需要在广泛的频率范围内执行全面扫描来获得与降解相关的信号。我们预计，我们对EIS和GPR值的观察可以扩展到考虑更具有挑战性和现实的设置，如循环温度随时间的变化或充放电速率的变化。然而，需要一个大得多的训练集来涵盖不同的可能性。我们把对这些方面的审议推迟到今后的工作。

方法：

Data generation:

该实验通过在12个市售45毫安时euunicell LR2032狮子硬币电池上应用连续充放电循环进行,在SoC 0%和SoC 100%下开路15分钟后，在0.02Hz–20 kHz的频率范围内，在每个偶数周期内在9个不同的充电/放电阶段测量EIS.直流电(DC)和弛豫的各种条件见补充图1。容量损失在每一个奇数周期后确定。EIS和容量数据可在公共存储库中获得。

我们以25C01-25C04、35C01和45C01细胞为训练组，其他细胞为测试组。在设定不同的温度之前，所有细胞在25℃的室温下进行30个循环。电池被循环使用，直到其寿命结束(EoL)，即在经过30次循环后，容量下降到初始值的80%以下。各细胞的容量保持曲线见补充图4。

Gaussian process regression.: