

超级电容器关键材料与器件专刊



## 基于双层机器学习的非对称超级电容器跨表征 EIS 参数估计

赵一冰<sup>1</sup>, 李艺多<sup>2</sup>, 周瑜欢<sup>1</sup>, 左之慧<sup>1</sup>, 王瀚博<sup>1</sup>, 王 岩<sup>1</sup>, 田玉美<sup>1</sup>, 陆海彦<sup>1</sup>, 刘长英<sup>2</sup>  
(<sup>1</sup>吉林大学化学学院, 吉林 长春 130012; <sup>2</sup>吉林大学仪器科学与电气工程学院, 吉林 长春 130012)

**摘 要:** 电化学阻抗谱 (EIS) 是表征非对称超级电容器动力学特性的关键技术。然而, 在表征高噪声的电极材料时, 传统的非线性最小二乘法常因为难以获取准确的阻抗参数初值而导致拟合失准。为解决这一难题, 本工作提出了一种基于跨表征融合与双层集成机器学习架构的 EIS 参数智能辨识方法。该方法深度提取循环伏安与恒流充放电曲线中的物理信息来构建特征矩阵, 建立其与 EIS 关键参数 (如内阻、恒相位元件等) 之间的可解释映射关系, 通过潜变量提取和时序归一化方法对全量特征进行降维和增强, 构建 XGBoost、随机森林、岭回归、ENR 集成的双层机器学习架构进行训练, 最终实现高精度的跨表征 EIS 参数估计。实验结果表明, 所提方法的估计结果与直接基于 EIS 特征的估计结果高度一致, 在钴锰基等材料体系中展现出跨材料体系的高度稳定性。本研究不仅为非对称超级电容器的 EIS 拟合提供可靠的初值估计策略, 显著提升了拟合的收敛性与准确度, 同时也为高噪声条件下的电化学阻抗参数辨识提供了新思路。

**关键词:** 电化学阻抗谱; 非对称超级电容器; 机器学习; 参数辨识

doi: 10.19799/j.cnki.2095-4239.2026.0269

中图分类号: TM 53

文献标志码: A

文章编号: 2095-4239 (2026) 05-1694-10

## Estimation of cross-characterized EIS parameters of asymmetric supercapacitors based on double-layer machine learning

ZHAO Yibing<sup>1</sup>, LI Yiduo<sup>2</sup>, ZHOU Yuhuan<sup>1</sup>, ZUO Zhihui<sup>1</sup>, WANG Hanbo<sup>1</sup>, WANG Yan<sup>1</sup>,  
TIAN Yumei<sup>1</sup>, LU Haiyan<sup>1</sup>, LIU Changying<sup>2</sup>

(<sup>1</sup>College of Chemistry, Jilin University, Changchun 130012, Jilin, China; <sup>2</sup>College of Instrumentation and Electrical Engineering, Jilin University, Changchun 130012, Jilin, China)

**Abstract:** Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) is a crucial technique for characterizing the dynamic properties of asymmetric supercapacitors. However, for electrode materials with high noise levels, the traditional nonlinear least-squares method often fails to yield accurate fits owing to the difficulty in determining reliable initial impedance parameters. To address this challenge, this study proposes an intelligent EIS parameter identification method based on cross-characterization fusion and a two-layer machine learning architecture. This approach extracts physicochemical information from cyclic voltammetry and constant-current charge-discharge curves to construct a feature matrix, establishing an interpretable

收稿日期: 2026-03-31; 修改稿日期: 2026-04-14。

基金项目: 吉林省自然科学基金面上项目 (20250102066JC); 天津市飞机维修与民航地面特种设备技术工程中心资助项目 (CAUCGCZX-202501)。

第一作者: 赵一冰 (2002—), 男, 硕士研究生, 研究方向为锂离子电池建模与数据驱动寿命预测, E-mail: ybzhaoy24@mails.jlu.edu.cn; 通信作者: 陆海彦, 教授, 研究方向为电化学储能技术、环境电化学及电化学工程, E-mail: luhy@jlu.edu.cn; 刘长英, 教授, 研究方向为车辆测控技术、视觉检测技术, E-mail: liuchangy@jlu.edu.cn。

引用本文: 赵一冰, 李艺多, 周瑜欢, 等. 基于双层机器学习的非对称超级电容器跨表征 EIS 参数估计[J]. 储能科学与技术, 2026, 15(5): 1694-1703.

**Citation:** ZHAO Yibing, LI Yiduo, ZHOU Yuhuan, et al. Estimation of cross-characterized EIS parameters of asymmetric supercapacitors based on double-layer machine learning[J]. Energy Storage Science and Technology, 2026, 15(5): 1694-1703.

mapping between these features and key EIS parameters (e. g., internal resistance and constant phase element parameters). After dimensionality reduction and feature enhancement through latent variable extraction and time-series normalization, a two-layer machine learning architecture integrating XGBoost, random forest, ridge regression, and elastic net regression is developed for training, enabling high-precision cross-characterization-based EIS parameter estimation. Experimental results demonstrate that the predicted parameters closely align with those derived directly from EIS, with high stability across different material systems, including cobalt-manganese-based electrodes. This study provides a reliable strategy for initializing EIS fitting in asymmetric supercapacitors, significantly improving convergence and accuracy, and offers a practical approach for identifying electrochemical impedance parameters under high-noise conditions.

**Keywords:** electrochemical impedance spectroscopy; asymmetric supercapacitor; machine learning; parameter identification

作为兼具高能量密度与高功率密度的先进储能器件<sup>[1-5]</sup>，非对称超级电容器表面吸附与氧化还原过程多变，导致其电化学阻抗谱（EIS）等效电路模型往往较为复杂<sup>[6-7]</sup>。主流的非线性最小二乘拟合高度依赖初始参数的给定<sup>[8-10]</sup>，如果初值不准确，拟合结果会陷入局部极值或完全发散，影响 EIS 的可靠性与准确性。因此，引入其他电化学表征手段辅助提取先验信息，为非线性拟合提供高置信度的参数初值，是突破单一解析局限、显著提升 EIS 辨识精度的有效途径<sup>[11-12]</sup>。

目前的研究方向聚焦于 EIS 与多种非稳态测试方法的联合<sup>[13-15]</sup>，包括脉冲激励、电流阶跃、Tafel 分析、恒流充放电（GCD）、循环伏安（CV）以及线性扫描伏安等手段，通过非 EIS 方法测定等效串联电阻、极化电阻等关键参数，基于数据建立经验或半经验模型。然而，噪声对本征响应信号的干扰无可避免，且半经验模型通常依赖于电化学理想假设，其参数辨识能力易受噪声起伏的影响。尤其对于金属氧化物赝电容电极材料而言，不同金属及其组成比例会导致电化学特性与 EIS 参数之间呈现出高度非线性的复杂映射关系<sup>[16-17]</sup>，难以通过单一解析模型精确描述，导致常见模型在小样本条件下直接学习原始特征时，容易出现过拟合问题，使模型泛化能力显著下降<sup>[18-22]</sup>。

为克服以上难题，本工作提出了一种物理信息指导的特征工程策略<sup>[23-24]</sup>。通过引入物理先验知识构建具有明确电化学意义的特征空间，替代了传统的黑盒特征提取。在此基础上，结合偏最小二乘法

（PLS）执行有监督降维，在精准提取潜变量的同时，最大化保留了输入特征与目标 EIS 参数间的协方差映射。基于此提炼的物理-数据双重特征，构建了双层集成机器学习模型，不仅实现了非对称超级电容器 EIS 参数的高精度辨识，更赋予了阻抗解析过程极强的可解释性与准确度<sup>[19,25]</sup>。

## 1 材料制备测试与数据分析

### 1.1 电容器材料制备

制备材料  $\text{Co}(\text{OH})_2$  使用的化学品包括  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ （上海阿拉丁生化科技股份有限公司）、 $\text{NH}_4\text{F}$ （天津化工厂）、 $\text{Co}(\text{NH}_2)_2$ （天津化工厂），均为分析纯级试剂，实验用水为去离子水。

将 4 mmol  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、5 mmol  $\text{NH}_4\text{F}$  和 12.5 mmol  $\text{Co}(\text{NH}_2)_2$  溶解于 30 mL 去离子水中，在磁力搅拌条件下形成均匀透明溶液。随后将所得溶液转移至 50 mL 聚四氟乙烯衬里的不锈钢反应釜中，放入一片 1 cm×2 cm 的泡沫镍，在 120℃ 条件下水热反应 6 h。反应结束后自然冷却至室温，用去离子水冲洗，所得产物  $\text{Co}(\text{OH})_2$  用于后续测试。

制备材料 Co Mn-LDH（1/0.5HMT）使用的化学品包括  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ （上海阿拉丁生化科技股份有限公司）和  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ （天津化工厂），均为分析纯级试剂，实验用水为去离子水。

将 2 mmol  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、2 mmol  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  和 1/0.5 g  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$  溶解于 30 mL 去离子水中，在磁力搅拌条件下形成均匀透明溶液。随后将所得

溶液转移至 50 mL 聚四氟乙烯衬里的不锈钢反应釜中, 放入一片 1 cm×2 cm 的泡沫镍, 在 120℃ 条件下水热反应 6 h。反应结束后自然冷却至室温, 用去离子水冲洗, 所得产物 Co Mn-LDH (1HMT) 和 Co Mn-LDH (0.5HMT) 用于后续测试和泛化验证。

## 1.2 电化学性能测试

电化学性能测试采用三电极体系, 在 CHI760E 型电化学工作站 (上海辰华仪器有限公司) 上进行 CV、EIS 及 GCD 测试。以制备的电极材料 (1 cm×2 cm) 为工作电极, 汞/氧化汞电极 (Hg/HgO) 为参比电极, 铂片 (1 cm×1 cm) 为对电极。CV 测试电位窗口设定为 0~0.6 V (vs. Hg/HgO), 扫描速率为 50 mV/s。EIS 测试在相同条件下进行, 在开路电位下测试 (vs. Hg/HgO), 频率范围为 10<sup>-2</sup>~10<sup>5</sup> Hz。GCD 测试在不同电流密度下进行, 以评估电极材料的倍率性能。

## 1.3 测试数据分析

从图 1 中可见, 两种材料的波形演化分为稳定、激活两个阶段。可以直接观察到 GCD 曲线中的放电时长、电压降、平台电压漂移及曲线对称性, CV 曲线中的氧化还原峰位置、峰值电流强度、积分面积及峰间距, EIS 中的高频截距、半圆直径及低频 Warburg 斜率, 上述特征呈现出相似的变化规律。根据 Gateman 等<sup>[26]</sup>的研究, CV 曲线的扫描依赖性与 EIS 的恒相位元件参数 (Q、α) 存在直接物理关联。GCD 曲线的内阻压降与 EIS 串联电阻 R<sub>s</sub> 相关联<sup>[14, 26-28]</sup>。

# 2 估计方法及原理

## 2.1 双层集成机器学习架构

近年来, 集成学习已被证明能有效融合多个异构模型的优势<sup>[29-31]</sup>, 本工作构建了一种基于机器学习的双层模型架构, 第一层使用极限梯度提升树 (eXtreme gradient boosting, XGBoost) - 随机森林-岭回归并行的基学习器, 第二层使用弹性网络回归 (ElasticNet Regression, ENR) 构成的元学习器, 下面说明原理<sup>[11-12]</sup>。

### 2.1.1 双层架构

架构包括基础模型层和元模型层。基础模型层包括三个并行的基础模型, 本工作使用的基础模型为 XGBoost、随机森林和岭回归。XGBoost 擅长

处理非线性数据, 随机森林擅长抗噪和降低方差, 岭回归能够提供线性约束和可解释基线, 每个基础模型独立训练输入的原始特征矩阵。训练结果作为对原始特征矩阵的补充来训练元模型。元模型的目标是组合基础模型的估计结果, 寻找最优的加权系数, 本文使用 ENR 作为元模型, 既能筛掉冗余特征, 又能保证对高相关特征的敏感性。最终用训练好的 ENR 元模型对等效电路拟合参数进行估计。

### 2.1.2 XGBoost

XGBoost 用于非线性数据的回归。核心思想是用一棵决策树做初始估计, 计算初始估计和真实值的误差, 第二棵树专门学习这些误差, 第三棵树再继续修正剩下的误差, 以此累计。最后把所有树的输出加和, 得到最终结果。

原理公式:

$$\hat{y}_i = \sum_{t=1}^T f_t(\mathbf{x}_i) \quad (1)$$

式中,  $f_t$  为第  $t$  棵回归树。

损失函数公式:

$$L = \sum_{i=1}^n l(y_i, \hat{y}_i) + \sum_{t=1}^T \Omega(f_t) \quad (2)$$

式中,  $L$  为总损失; 第一项为估计误差; 第二项为复杂度惩罚。

复杂度惩罚函数展开式:

$$\Omega(f_t) = \gamma T_t + \frac{1}{2} \lambda \sum_{j=1}^{T_t} w_j^2 \quad (3)$$

复杂度惩罚限制树的复杂度和每片叶子的权重。

是否添加决策树判断公式:

$$\text{Gain} = \frac{1}{2} \left( \frac{G_L^2}{H_L + \lambda} + \frac{G_R^2}{H_R + \lambda} - \frac{G^2}{H + \lambda} \right) - \gamma \quad (4)$$

将误差下降收益减去复杂度上升代价, 判断是否引入下一棵树。

### 2.1.3 随机森林

随机森林通过构建多个决策树并将它们的估计结果进行平均, 从而降低过拟合。其基本结构如图 2 所示。具体而言, 输入样本首先被多个决策树分别处理, 各决策树独立输出预测结果, 随后通过结合器对各树结果进行投票或平均, 最终得到模型输出。

原理公式:

$$\hat{y}(\mathbf{x}) = \frac{1}{B} \sum_{b=1}^B T_b(\mathbf{x}) \quad (5)$$

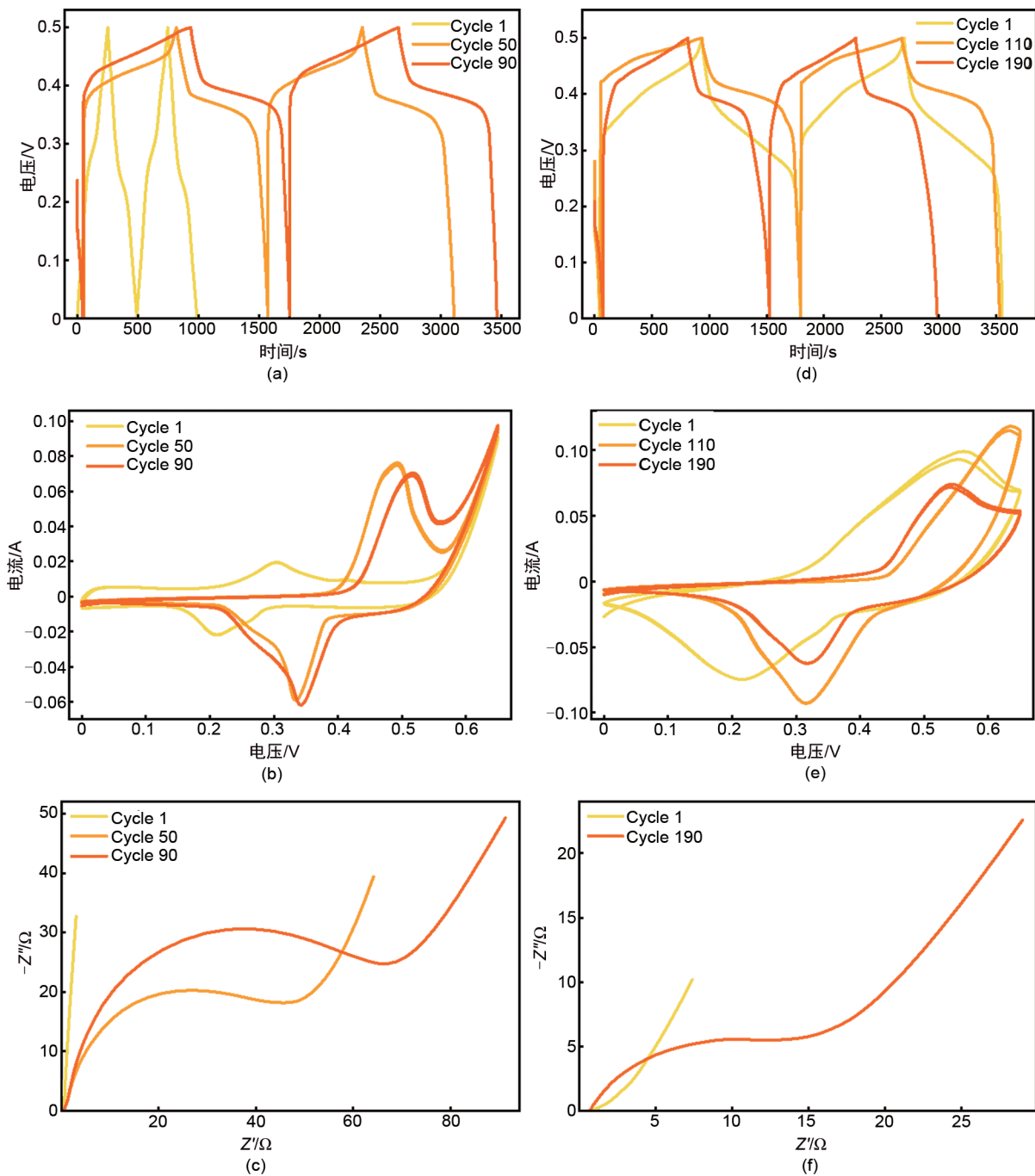


图 1 (a)~(c)  $\text{Co(OH)}_2$  循环中的 GCD, CV 与 EIS 演化图, (d)~(f)  $\text{Co Mn-LDH (1HMT)}$  循环中的 GCD, CV 与 EIS 演化图

Fig. 1 (a)~(c) Evolution diagrams of GCD, CV and EIS in  $\text{Co(OH)}_2$  cycle, (d)~(f) Evolution diagrams of GCD, CV and EIS in  $\text{Co Mn-LDH (1HMT)}$  cycle

式中,  $B$  为树的数量;  $T_b$  为第  $b$  棵树的估计值  
最终估计结果等于多棵决策树估计的平均值, 该方法能显著降低估计方差, 提高模型鲁棒性, 尤其适合本文的小样本、高噪声数据。

### 2.1.4 岭回归

岭回归在最小化估计误差的同时, 加入了惩罚

系数, 该系数能够防止模型对噪声的过拟合, 以损失部分信息、降低精度为代价来解决病态矩阵问题, 很好地解决了数据特征数远多于样本数的问题。

原理公式:

$$\text{目标函数} = \min_{\beta} \left\{ \sum_{i=1}^n (y_i - \mathbf{x}_i^T \boldsymbol{\beta})^2 + \lambda \sum_{j=1}^p \beta_j^2 \right\} \quad (6)$$

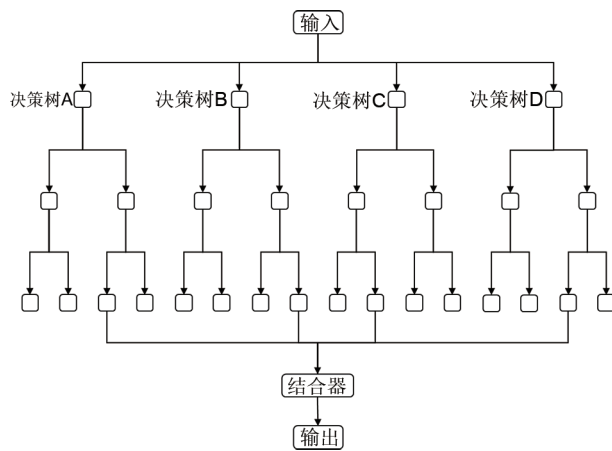


图2 随机森林算法原理

Fig. 2 Schematic diagram of Random Forest algorithm

第一项为估计误差，第二项为复杂度惩罚，引入惩罚系数，使稳定性和泛化性能大幅提升。

2.1.5 ENR

ENR 结合了 Lasso 回归和岭回归算法的优点，通过引入两个正则化参数来增强特征选择和模型稳定性<sup>[32]</sup>。解决了 Lasso 回归算法在处理高相关特征

时的严重缺陷，在处理高维数据时表现优异。

原理公式：

$$\text{目标函数} = \text{Minimize} \frac{1}{2N} \sum_{i=1}^N (y_i - \mathbf{X}_i \boldsymbol{\beta})^2 + \lambda_1 \|\boldsymbol{\beta}\|_1 + \lambda_2 \|\boldsymbol{\beta}\|_2^2 \quad (7)$$

2.2 基于双层机器学习架构的 EIS 等效电路参数估计方法

使用一种基于双层架构的 EIS 等效电路参数估计方法，其结构如图 3 所示。特征提取部分，利用 Spearman 相关性分析，从 GCD 曲线、CV 曲线和 EIS 数据中初步提取具有实际物理意义的原始特征。通过偏最小二乘法（partial least square method, PLS）提取潜变量和时序锚定归一化，提取深度特征。参数估计时，将 PLS 和归一化提取的深度特征和原始特征结合，构建增强特征矩阵，输入基学习器层，XGBoost、随机森林、岭回归并行训练，将训练结果输入元学习器层，由 ENR 分配 XGBoost、随机森林、岭回归训练结果的权重，平衡偏差与方差，寻找最优参数估计结果。最后使用五折交叉验证（5-fold cross-validation, 5-fold）并划分 7 : 3 的训练集和验证集验证估计准确度。

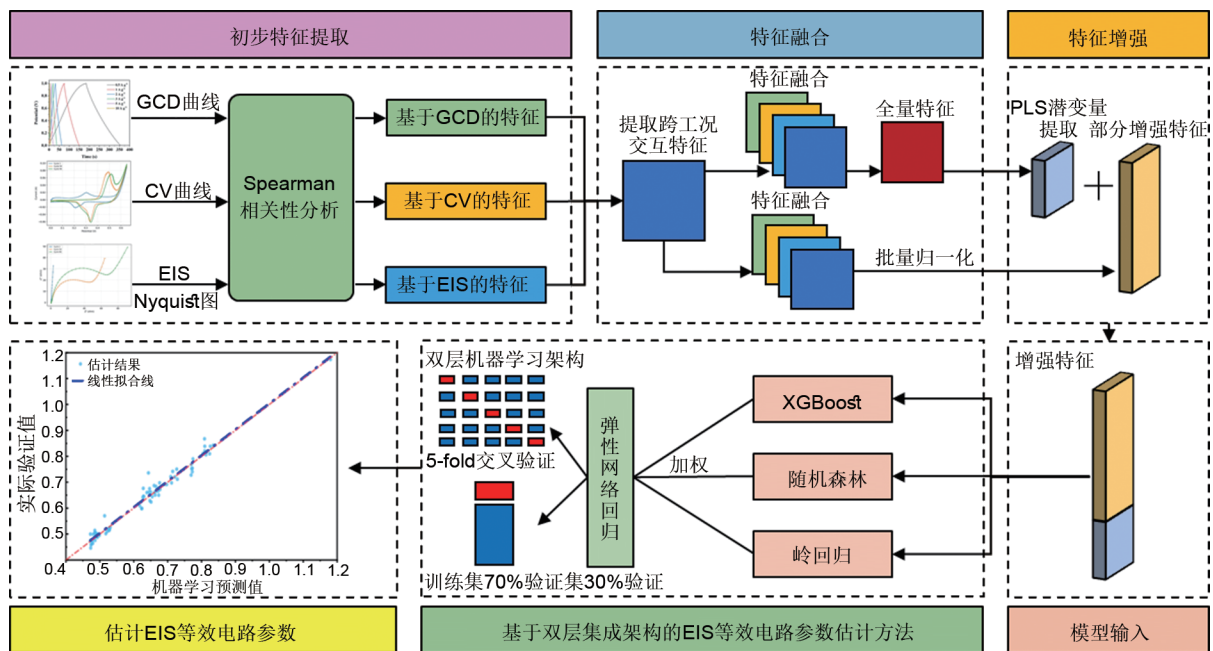


图3 基于双层机器学习架构的 EIS 等效电路参数估计方法

Fig. 3 Schematic of EIS equivalent circuit parameter estimation method based on a bilevel machine learning architecture

2.2.1 基于 EIS 拟合等效电路参数值

本工作 EIS 拟合模型为二阶分数阶等效电路模

型<sup>[33-34]</sup>。该模型能够完整表征超级电容器的主要阻抗响应，同时兼顾参数辨识稳定性与物理可解释

性。GCD、CV和EIS本质上都表征了同一电极体系在不同激励条件下的响应。EIS参数的 $R_s$ 、 $R_1$ 、 $Q_1$ 分别对应欧姆阻抗、电荷转移动力学与界面非理想电容行为，这些过程同样会在GCD曲线的电压降、放电斜率与极化特征，以及CV曲线的电流响应幅值、峰形和速率敏感性中体现。因此，从电化学机理看，GCD/CV对EIS参数具有可映射的信息基础<sup>[24-25, 28, 35-37]</sup>。

### 2.2.2 特征提取

非对称金属氧化物超级电容器电极表征数据噪声大，使用数据端到端的深度学习方法极易出现过拟合现象，为使用传统机器学习方法，必须先进行特征提取，构建高关联的特征矩阵<sup>[11-12, 22, 38]</sup>。

本实验所用数据从实验室制备电容器中测得，

GCD在1.0、2.0、3.0、5.0、10.0和15.0电流密度下采集，CV在1.0、2.0、3.0、5.0、10.0、20.0、30.0、50.0和100.0 mV/s扫描速率下采集，EIS在 $10^{-2}$ ~ $10^5$  Hz宽频范围内采集。

提取的物理特征：GCD侧提取电压降、充放电时长、对称性、分段放电斜率特征，CV侧提取不同扫速下的回线形状、特定电位电流指纹、峰形与回线面积量特征。

为削弱噪声与离群特征值对相关性分析的干扰，对全量物理特征进行处理，处理后的特征分为放电斜率项、电阻项、电压项、指纹电流项、统计特征项。将上述特征项与全部EIS参数执行Spearman相关性分析，据此绘制相关性热图，如图4所示，寻找能够进行跨工况估计的EIS目标参数，寻找结果如下。

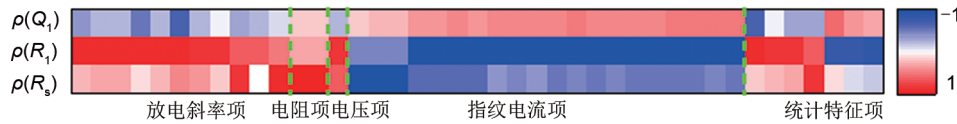


图4 Spearman相关性热图  
Fig. 4 Spearman correlation heatmap

根据Spearman相关系数，确定3个目标参数 $R_s$ 、 $R_1$ 、 $Q_1$ 。

### 2.2.3 特征降维和增强

为提取深度特征和降维，使用PLS<sup>[39-40]</sup>。PLS既能提取潜变量，增强矩阵维度，又能考虑输入矩阵 $\mathbf{X}$ 与目标 $\mathbf{y}$ 的协方差关系，提升对监督的有效性。

原理公式：

$$\mathbf{t}_j = \mathbf{X}\mathbf{w}_j, \mathbf{w}_j = \arg \max_{|\mathbf{w}|=1} \text{Cov}(\mathbf{X}\mathbf{w}, \mathbf{y}) \quad (8)$$

潜变量维数公式：

$$n_{\text{comp}} = \min(n_{\text{PLS}}, p, n_{\text{train}} - 1) \quad (9)$$

式中， $p$ 为当前交叉验证折中训练集的可用特征数； $n_{\text{train}}$ 为该折训练集的样本数。该策略可深度挖掘特征信息，抑制冗余与噪声维度。

$R_s$ 、 $R_1$ 估计时，以比值锚定归一化处理原始特征，将第 $i$ 个样本第 $n$ 循环的特征值相对于首循环进行无量纲化：

$$\tilde{x}_n^{(i)} = \text{clip}\left(\frac{x_n^{(i)}}{x_1^{(i)} + \varepsilon}, 0, 5\right) \quad (10)$$

$Q_1$ 估计时，由于其分布对噪声更敏感，额外增加一种归一化步骤：

$$\tilde{x}_n^{\text{delta}} = |x_n - x_1| \quad (11)$$

将原始特征与归一化特征拼接，扩充特征维度，归一化后的深度特征与PLS深度特征并联，构成增强特征矩阵。

## 3 结果与讨论

### 3.1 EIS参数估计

估计流程分为数据预处理与模型估计两个阶段。整体架构如图5所示。

在模型构建阶段，将训练数据输入集成机器学习框架，先通过超参数搜索分别确定XGBoost、随机森林与岭回归三个基学习器的最优参数。使用最优参数完成估计，将估计结果作为元特征输入第二层，以ESR作为元学习器进行加权融合与正则化优化，以抑制过拟合，实现对 $R_s$ 、 $R_1$ 、 $Q_1$ 的准确估计。

验证阶段采用5-fold交叉验证和重复随机划分策略，重复随机划分策略每次按固定随机种子将样本划分为训练集与验证集（7：3），并重复多轮训练以降低单次划分偶然性带来的波动，为保证机器学习架构的可靠性，将训练的机器学习架构用于CoMn材料体系上的另一种材料上进行泛化验证。以相关系数（ $R^2$ ）、均方根误差（RMSE）、平均绝

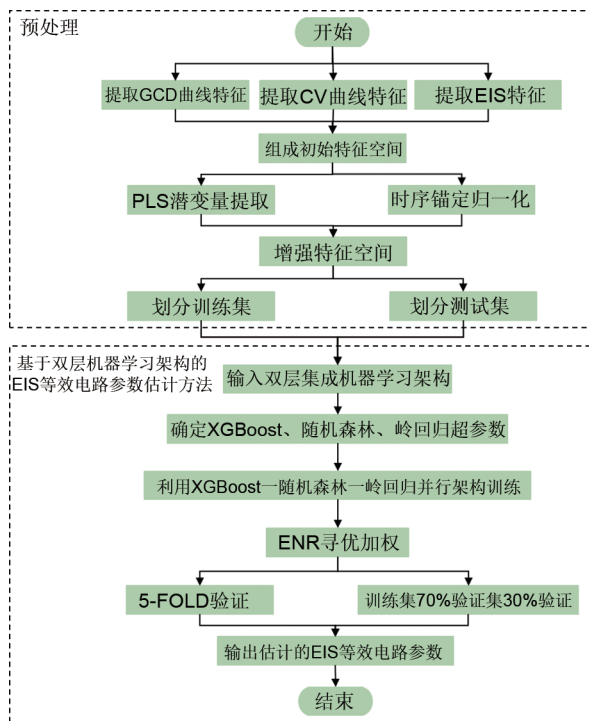


图5 EIS参数估计全流程

Fig. 5 Overall flowchart of EIS parameter estimation procedure

对误差 (MAE) 作为评价指标。公式为:

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2}{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2} \quad (12)$$

$$\text{RMSE} = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2} \quad (13)$$

$$\text{MAE} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |y_i - \hat{y}_i| \quad (14)$$

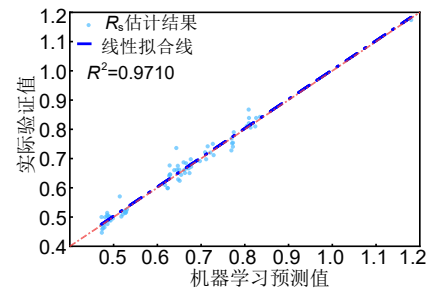
### 3.2 EIS参数估计结果

参数估计结果如图6所示。由图可以看出,所用方法对 $R_s$ 、 $R_1$ 、 $Q_1$ 的估计值的拟合线斜率接近 $y=x$ 的标准线斜率,证明估计值能与实际值较好匹配。

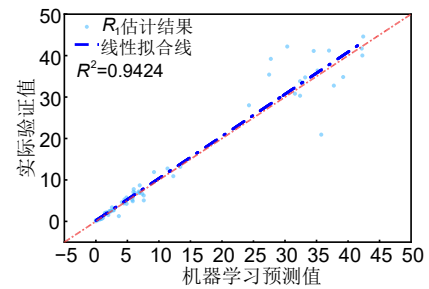
表1汇总了 $R_s$ 、 $R_1$ 、 $Q_1$ 估计效果的3项统计指标,即 $R^2$ 、RMSE、MAE,由表可以看到, $R_s$ 和 $R_1$ 的 $R^2$ 分别高达0.9710和0.9424, $Q_1$ 在特征关联性更弱的情况下能达到0.8566,说明了所用方法的高估计性能。 $R_s$ 、 $R_1$ 、 $Q_1$ 的RMSE分别为0.0222、3.3344、0.0056,MAE分别为0.0166、1.6935、0.003,说明了所使用估计方法的高稳定性<sup>[41]</sup>。

### 3.3 模型跨材料泛化验证

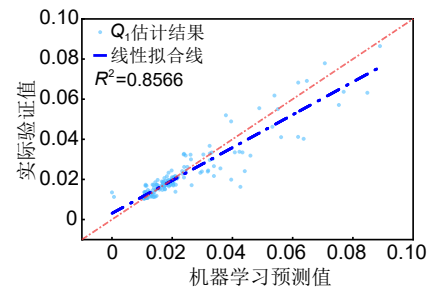
为了进一步验证所提方法对不同电极材料体系



(a)



(b)



(c)

图6 EIS参数 (a)  $R_s$ 、(b)  $R_1$ 、(c)  $Q_1$ 的估计结果拟合  
Fig. 6 Estimation results of EIS parameters  $R_s$  (a),  $R_1$  (b), and  $Q_1$  (c) for fitting process

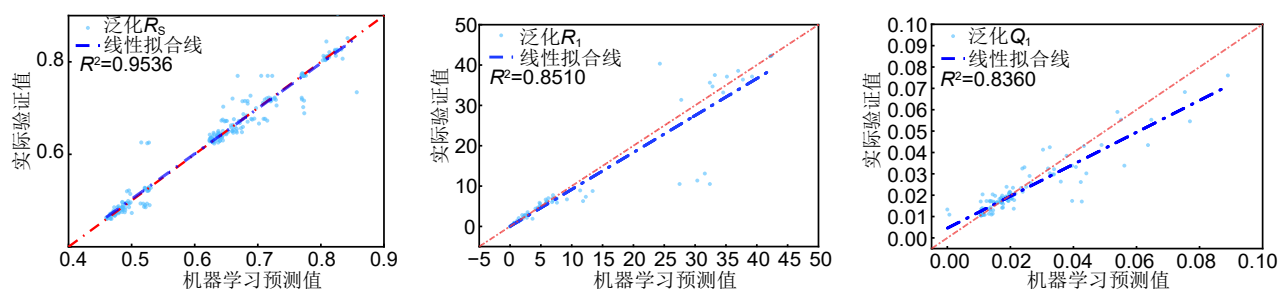
表1 EIS参数估计结果汇总

Table 1 Summary of EIS parameter estimation results

目标参数	物理含义	$R^2$	RMSE	MAE
$R_s$	欧姆接触电阻	0.9710	0.0222	0.0166
$R_1$	电荷转移电阻	0.9424	3.3344	1.6935
$Q_1$	CPE 导纳系数	0.8566	0.0056	0.0030

的适用性,选取Co Mn-LDH (0.5HMT)材料进行泛化验证。估计结果如图7所示,由图可以看出,所用方法对 $R_s$ 、 $R_1$ 、 $Q_1$ 的估计值的拟合线斜率接近 $y=x$ 的标准线斜率,证明估计值能与实际值较好匹配。

表2汇总了 $R_s$ 、 $R_1$ 、 $Q_1$ 估计效果的3项统计指标,由表内容可以看到,泛化验证 $R_s$ 的 $R^2$ 高达0.9536, $R_1$ 和 $Q_1$ 均能达到0.8以上,说明了所使用

图7 EIS参数 (a)  $R_s$ 、(b)  $R_1$ 、(c)  $Q_1$ 的跨材料估计结果Fig. 7 Estimated results of EIS parameters  $R_s$  (a),  $R_1$  (b), and  $Q_1$  (c) across materials

方法在跨材料体系时仍能保持较高估计性能。 $R_s$ 、 $R_1$ 、 $Q_1$ 的RMSE分别为0.0245、5.3633、0.006，MAE分别为0.0136、2.3336、0.0033，说明所使用估计方法在跨材料体系中仍具备高稳定性，有较好的泛化性能。

表2 模型跨材料泛化验证结果汇总

Table 2 Summary of model cross-material generalization validation results

目标参数	物理含义	$R^2$	RMSE	MAE
$R_s$	欧姆接触电阻	0.9536	0.0245	0.0136
$R_1$	电荷转移电阻	0.8510	5.3633	2.3336
$Q_1$	CPE导纳系数	0.8360	0.006	0.0033

## 4 结论

针对非对称超级电容器高噪声EIS拟合初值失准导致辨识偏差的问题，成功开发了一种基于CV/GCD跨表征物理特征与双层集成机器学习的初值估计方法。通过物理规律提取、Spearman强相关筛选、PLS降维及时序锚定归一化，构建了高解释性的特征矩阵；并依托XGBoost、随机森林、岭回归与弹性网络组成的集成架构，实现了对 $R_s$ 、 $R_1$ 、 $Q_1$ 的高精度辨识（ $R^2$ 分别达0.9710、0.9424、0.8566）。此外，该方法在CoMn跨材料体系中展现出卓越的泛化稳定性（ $R^2$ 分别为0.9536、0.8510、0.8360）。本工作不仅有效克服了高噪声条件下阻抗参数难以准确获取的挑战，更为非对称储能器件的非线性EIS拟合收敛提供了高可靠性的先验初值保障，具有重要的工程应用与学术指导价值。

## 参考文献

[1] DUBAL D P, CHODANKAR N R, KIM D H, et al. Towards flexible solid-state supercapacitors for smart and wearable electronics[J].

Chemical Society Reviews, 2018, 47(6): 2065-2129.

[2] KUMAR N, KIM S B, LEE S Y, et al. Recent advanced supercapacitor: A review of storage mechanisms, electrode materials, modification, and perspectives[J]. Nanomaterials, 2022, 12(20): 3708. DOI: 10.3390/nano12203708.

[3] LUKATSKAYA M R, DUNN B, GOGOTSI Y. Multidimensional materials and device architectures for future hybrid energy storage[J]. Nature Communications, 2016, 7: 12647. DOI: 10.1038/ncomms12647.

[4] WANG Y, WANG H B, XU Y H, et al. Engineering multiscale hollow core-shell nanostructures via *in situ* surface functionalization for advanced electrochemical energy storage applications[J]. Inorganic Chemistry Frontiers, 2026, 13(1): 273-285.

[5] WAN S, WANG H B, WANG Y, et al. Interfacial synergistic regulation of MXene-composited nickel-cobalt double hydroxide for high-performance supercapacitors[J]. Inorganic Chemistry Frontiers, 2025, 12(18): 5459-5467.

[6] LAZANAS A C, PRODROMIDIS M I. Electrochemical impedance spectroscopy-A tutorial[J]. ACS Measurement Science Au, 2023, 3(3): 162-193. DOI: 10.1021/acsmeasuresciau.2c00070.

[7] DAS S, BANERJEE A, NANDI U, et al. Critical review on the analysis of electrochemical impedance spectroscopy data[J]. Journal of Applied Physics, 2025, 138(12): 125002. DOI: 10.1063/5.0275205.

[8] ZOU C F, ZHANG L, HU X S, et al. A review of fractional-order techniques applied to lithium-ion batteries, lead-acid batteries, and supercapacitors[J]. Journal of Power Sources, 2018, 390: 286-296. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2018.04.033.

[9] 邓巧, 丘东元, 顾文超, 等. 超级电容器分数阶模型的分频段参数辨识方法[J]. 储能科学与技术, 2022, 11(10): 3371-3380. DOI: 10.19799/j.cnki.2095-4239.2022.0236.

DENG Q, QIU D Y, GU W C, et al. Parameter-identification method for fractional-order models of supercapacitors based on frequency-band division[J]. Energy Storage Science and Technology, 2022, 11(10): 3371-3380. DOI: 10.19799/j.cnki.2095-4239.2022.0236.

[10] NUNES H, MARTINHO J, FERMEIRO J, et al. Impedance analysis and parameter estimation of lithium-ion batteries using the EIS technique[J]. IEEE Transactions on Industry Applications,

- 2024, 60(3): 5048-5060. DOI: 10.1109/TIA.2024.3365451.
- [11] LIU Y, YANG Z W, ZOU X X, et al. A general framework to govern machine learning oriented materials data quality[J]. *Materials Science and Engineering: Reports*, 2025, 166: 101050. DOI: 10.1016/j.msar.2025.101050.
- [12] LIU Y, YANG Z W, ZOU X X, et al. Data quantity governance for machine learning in materials science[J]. *National Science Review*, 2023, 10(7): nwad125. DOI: 10.1093/nsr/nwad125.
- [13] 范亚锋, 易宗琳, 谢莉婧, 等. 基于一阶RC模型的高频超级电容器电容成分分析[J]. *储能科学与技术*, 2025, 14(8): 2903-2912. FAN Y F, YI Z L, XIE L J, et al. Capacitor composition analysis of high-frequency supercapacitors based on first-order RC model[J]. *Energy Storage Science and Technology*, 2025, 14(8): 2903-2912.
- [14] ZHANG Y L, LI X, LI Z H, et al. Evaluation of electrochemical performance of supercapacitors from equivalent circuits through cyclic voltammetry and galvanostatic charge/discharge[J]. *Journal of Energy Storage*, 2024, 86: 111122. DOI: 10.1016/j.est.2024.111122.
- [15] ZENG Z H, MEI B G, SONG G R, et al. Physical interpretation of the electrochemical impedance spectroscopy (EIS) characteristics for diffusion-controlled intercalation and surface-redox charge storage behaviors[J]. *Journal of Energy Storage*, 2024, 102: 114021. DOI: 10.1016/j.est.2024.114021.
- [16] DU X M, REN X L, XU C J, et al. Recent advances on the manganese cobalt oxides as electrode materials for supercapacitor applications: A comprehensive review[J]. *Journal of Energy Storage*, 2023, 68: 107672. DOI: 10.1016/j.est.2023.107672.
- [17] VIJAYA S, SHARMA P, ALJAFARI B, et al. A redox-additive electrolyte for cobalt-manganese-layered double hydroxides-based asymmetric supercapacitor[J]. *International Journal of Energy Research*, 2022, 46(15): 23871-23878. DOI: 10.1002/er.8684.
- [18] LU W T, ZHAO X. From single-atom to bi-atom and ordered multi-atom: Not just a number changing for electrocatalysis[J]. *Chemical Research in Chinese Universities*, 2025, 41(3): 432-446. DOI: 10.1007/s40242-025-4207-9.
- [19] LIU Y, WU L H, YANG Z W, et al. Descriptors divide-and-conquer enables multifaceted and interpretable materials structure-activity relationship analysis[J]. *Advanced Functional Materials*, 2025, 35(26): 2421621. DOI: 10.1002/adfm.202421621.
- [20] LIU Y, WU J M, YANG G, et al. Predicting the onset temperature ( $T_g$ ) of  $\text{Ge}_x\text{Se}_{1-x}$  glass transition: A feature selection based two-stage support vector regression method[J]. *Science Bulletin*, 2019, 64(16): 1195-1203. DOI: 10.1016/j.scib.2019.06.026.
- [21] LIU Y, WU J M, AVDEEV M, et al. Multi-layer feature selection incorporating weighted score-based expert knowledge toward modeling materials with targeted properties[J]. *Advanced Theory and Simulations*, 2020, 3(2): 1900215. DOI: 10.1002/adts.201900215.
- [22] LIU Y, ZOU X X, MA S C, et al. Feature selection method reducing correlations among features by embedding domain knowledge[J]. *Acta Materialia*, 2022, 238: 118195. DOI: 10.1016/j.actamat.2022.118195.
- [23] 施思齐, 涂章伟, 邹欣欣, 等. 数据驱动的机器学习在电化学储能材料研究中的应用[J]. *储能科学与技术*, 2022, 11(3): 739-759. SHI S Q, TU Z W, ZOU X X, et al. Applying data-driven machine learning to studying electrochemical energy storage materials[J]. *Energy Storage Science and Technology*, 2022, 11(3): 739-759.
- [24] LIU Y, GUO B R, ZOU X X, et al. Machine learning assisted materials design and discovery for rechargeable batteries[J]. *Energy Storage Materials*, 2020, 31: 434-450. DOI: 10.1016/j.ensm.2020.06.033.
- [25] SHIN K, CAO G Y, ZHOU X L, et al. Present and future of monovalent all-organic batteries[J]. *Chemical Research in Chinese Universities*, 2025, 41(3): 414-431. DOI: 10.1007/s40242-025-5036-6.
- [26] GATEMAN S M, GHARBI O, GOMES DE MELO H, et al. On the use of a constant phase element (CPE) in electrochemistry[J]. *Current Opinion in Electrochemistry*, 2022, 36: 101133. DOI: 10.1016/j.coelec.2022.101133.
- [27] YUN C, HWANG S. Analysis of the charging current in cyclic voltammetry and supercapacitor's galvanostatic charging profile based on a constant-phase element[J]. *ACS Omega*, 2021, 6(1): 367-373.
- [28] SAWAI K, OHZUKU T. A method of impedance spectroscopy for predicting the dynamic behavior of electrochemical system and its application to a high-area carbon electrode[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1997, 144(3): 988-995. DOI: 10.1149/1.1837518.
- [29] GAROUANI M, BARHRHOUE A, TESTE O. XStacking: An effective and inherently explainable framework for stacked ensemble learning[J]. *Information Fusion*, 2025, 124: 103358. DOI: 10.1016/j.inffus.2025.103358.
- [30] WANG Q K, LU H F. A novel stacking ensemble learner for predicting residual strength of corroded pipelines[J]. *npj Materials Degradation*, 2024, 8: 87. DOI: 10.1038/s41529-024-00508-z.
- [31] XU Q, WU M, KHOO E, et al. A hybrid ensemble deep learning approach for early prediction of battery remaining useful life[J]. *IEEE/CAA Journal of Automatica Sinica*, 2023, 10(1): 177-187. DOI: 10.1109/JAS.2023.123024.
- [32] CHAMLAL H, BENZMANE A, OUADERHMAN T. Elastic net-based high dimensional data selection for regression[J]. *Expert Systems with Applications*, 2024, 244: 122958. DOI: 10.1016/j.eswa.2023.122958.
- [33] LI H Y, LYU Z W, HAN M F. Robust and fast estimation of equivalent circuit model from noisy electrochemical impedance spectra[J]. *Electrochimica Acta*, 2022, 422: 140474. DOI: 10.1016/j.electacta.2022.140474.
- [34] ZHAO Z Y, ZOU Y, LIU P, et al. EIS equivalent circuit model prediction using interpretable machine learning and parameter identification using global optimization algorithms[J]. *Electrochimica Acta*, 2022, 418: 140350. DOI: 10.1016/j.electacta.2022.140350.
- [35] MA L, TIAN J P, ZHANG T L, et al. Accurate and efficient remaining useful life prediction of batteries enabled by physics-

- informed machine learning[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2024, 91: 512-521. DOI: 10.1016/j.jechem.2023.12.043.
- [36] GAO T H, LU W. Machine learning toward advanced energy storage devices and systems[J]. *iScience*, 2021, 24(1): 101936. DOI: 10.1016/j.isci.2020.101936.
- [37] LIN C P, XU J, JIANG D L, et al. Multi-model ensemble learning for battery state-of-health estimation: Recent advances and perspectives[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2025, 100: 739-759. DOI: 10.1016/j.jechem.2024.09.021.
- [38] SYLVESTRIN G R, MACIEL J N, ANDO O H Jr. Comprehensive feature extraction for battery health prognostics: Identifying predictive indicators of state of health[J]. *Journal of Power Sources*, 2026, 668: 239389. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2026.239389.
- [39] AMINU M, AHMAD N A. Complex chemical data classification and discrimination using locality preserving partial least squares discriminant analysis[J]. *ACS Omega*, 2020, 5(41): 26601-26610.
- [40] KAPPATOU C D, ODGERS J, GARCÍA-MUÑOZ S, et al. An optimization approach coupling preprocessing with model regression for enhanced chemometrics[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2023, 62(15): 6196-6213.
- [41] LIU Y, WU J M, WANG Z C, et al. Predicting creep rupture life of Ni-based single crystal superalloys using divide-and-conquer approach based machine learning[J]. *Acta Materialia*, 2020, 195: 454-467. DOI: 10.1016/j.actamat.2020.05.001.