

# 基于长短时记忆神经网络的锂离子电池多维老化诊断

任宪丰<sup>1</sup>, 袁文文<sup>1</sup>, 吴学强<sup>1</sup>, 时艳茹<sup>1</sup>, 姚蒙蒙<sup>1</sup>, 张凯旋<sup>2</sup>, 杨瑞鑫<sup>2</sup>, 潘悦<sup>2</sup>

(1. 潍柴动力股份有限公司 电控与软件研究院, 山东 潍坊 261061; 2. 北京理工大学 机械与车辆学院, 北京 100081)

**摘要:** 本文通过引入两种对锂离子电池老化模式影响最大的内部副反应, 改进传统伪二维模型的负极过电位方程, 拓展建立锂离子电池性能衰退的电化学机理模型。应用响应面分析法, 提取能够全面描述电池性能衰退的老化特征参数簇。建立一种长短时记忆神经网络, 以基于机理模型获取的老化特征参数和历史容量保持率作为输入, 预测电池未来容量衰退轨迹。结果表明: 电池容量预测误差小于 2%。

**关键词:** 锂离子电池; 老化诊断; 老化机理建模; 响应面分析法; 长短时记忆神经网络

**中图分类号:** TM912 **文献标志码:** A **文章编号:** 1671-5497(2024)11-3135-13

**DOI:** 10.13229/j.cnki.jdxbgxb.20230056

## Multi-dimensional aging diagnosis of lithium-ion battery with a long short-term memory neural network

REN Xian-feng<sup>1</sup>, YUAN Wen-wen<sup>1</sup>, WU Xue-qiang<sup>1</sup>, SHI Yan-ru<sup>1</sup>, YAO Meng-meng<sup>1</sup>,  
ZHANG Kai-xuan<sup>2</sup>, YANG Rui-xin<sup>2</sup>, PAN Yue<sup>2</sup>

(1. Weichai Power Co., Ltd., Weifang 261061, China; 2. School of Mechanical Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

**Abstract:** Two internal side reactions that have the greatest impact on the battery aging mode are introduced. The negative region equation of the traditional pseudo two-dimensional model is improved, and the electrochemical degradation model of lithium-ion batteries is proposed. The response surface analysis method is applied to establish the aging characteristic parameters that can comprehensively describe the degradation of battery performance. A long short-term memory neural network is established to predict the future capacity. The aging characteristic parameters obtained based on the mechanism model and historical capacity retention rate are as the input of the network. Verification results of capacity forecast show that the prediction error is within 2%.

**Key words:** lithium-ion battery; aging diagnosis; aging mechanism modeling; response surface methodology; long short-term memory neural network

收稿日期: 2023-01-17.

基金项目: 国家自然科学基金项目(52107222, U23B20139).

作者简介: 任宪丰(1983-), 男, 高级工程师. 研究方向: 电控产品开发. E-mail: renxf@weichai.com

通信作者: 杨瑞鑫(1988-), 男, 副研究员, 博士. 研究方向: 新能源汽车电池管理. E-mail: yangruixin@bit.edu.cn

## 0 引言

发展电化学储能是我国的国家战略,更是实现“双碳”目标的有力抓手<sup>[1]</sup>。其中,储能电池作为重要的能量载体,实现高效和长寿应用是基础。然而,电池每用即衰、每用必衰<sup>[2]</sup>,开展储能电池的老化诊断至关重要。

对于一个具体的电池老化过程,各个老化副反应在时间上未必同步,在空间上未必均匀,且它们对电池容量和功率损失的影响方式也不尽相同,可以将其视为潜在的容量损失机制。锂离子电池的老化诊断就是在电池不同的老化阶段中确定决定性的老化反应<sup>[3]</sup>。老化诊断方法可分为三类。① 拆解分析法,将老化后的电池样品在密闭的手套箱中拆解,获取电池内部部件,并通过材料分析手段或重新组装扣式电池确定电池的老化机理<sup>[4-7]</sup>。根据所采用的理化分析方法可将拆解分析法分为形态分析<sup>[6-10]</sup>、成分分析<sup>[11-13]</sup>和结构分析三类。该方法诊断直接,但会对电池造成不可逆损伤。② 曲线分析法,通过对开路电压(Open circuit voltage, OCV)曲线进行分析,诊断电池的老化状态。最常用的两种曲线分析方法是容量增量分析(Incremental capacity analysis, ICA)和差分电压分析(Differential voltage analysis, DVA)。前者的首要任务是获取准确的IC曲线。该曲线描述了电池容量增量随电压的变化规律。考虑到噪声的存在,需要对原始IC曲线进行滤波处理,如Liu等<sup>[14]</sup>使用的带分段滑动窗口的三阶多项式Savitzky-Golay滤波器。Pan等<sup>[15]</sup>根据峰值位置,采用两阶段的分段非线性回归算法对增量容量曲线进行平滑。He等<sup>[16]</sup>发现增加采样间隔有利于平滑IC曲线,且证明了高斯滤波器性能更加优异。Li等<sup>[17]</sup>通过改进的高斯滤波方法获得了平滑的IC曲线,从部分IC曲线中提取健康因子诊断了电池老化状态。Pan等<sup>[18]</sup>将三次样条插值和高斯滤波相结合平滑IC曲线,解决了不同采样频率,特别是不同窗口长度采样频率下的适应性问题。类似地,后者的研究主体为电池电压对容量的微分随容量的变化曲线,曲线上的谷值表示正、负极活性材料的相变,峰值则表示活性材料的单相。通过测量两个相邻峰之间的距离即可获得每个相变阶段电池的容量损失。该类方法需要在小电流下获取OCV曲线,通常为定性诊断。③ 模型分析法,包括基于电化学阻抗谱(Electrochemi-

cal impedance spectrum, EIS)分析法<sup>[19]</sup>和机理模型参数分析法<sup>[20-24]</sup>。EIS分析法从阻抗的角度研究电池内部的老化机制。Wu等<sup>[25]</sup>基于EIS测试数据,开发了结合锂离子电池容量退化和内阻增长的经验模型,用于在电池全生命周期的各个阶段进行寿命预测。将EIS拟合到模型中以检索更多信息是很直观的,但它缺乏与底层机制的直接对应关系<sup>[26]</sup>。此外,电池老化过程包含多个维度,仅用循环次数、容量、内阻、阻抗或者建立其与ICA/DVA的关系难以全面反映电池的老化。

基于基础物理学和电化学理论,机理模型允许通过对扩散和迁移、界面反应、质量和电荷守恒等过程的合理描述深入解释现象,从而表现出更接近真实电池的行为。Lee等<sup>[27]</sup>考虑了SEI膜形成导致的可循环锂损失。Chouchaine等<sup>[28]</sup>提出了一种四维解析计算模型,评估了非均匀SEI膜生长对石墨电极性能的影响。Ren等<sup>[29]</sup>建立了包含析锂和脱锂反应的电化学模型,通过建模分析,提出了一种析锂定量检测方法。Hein等<sup>[30]</sup>提出了一种能够描述锂离子电池三维微观结构中金属锂的沉积和溶解的电化学模型。

多数研究从一种或两种老化特征刻画电池性能的衰退,鲜有研究关注电池老化衰退轨迹的多维刻画。为此,本文基于电池老化衰退机理模型,开展了锂电池多维老化诊断,主要贡献如下:

(1) 开发了一种基于物理的电化学机理衰退建模框架,耦合了SEI膜生长和析锂等老化副反应,以预测锂电池的电池性能。

(2) 应用响应面分析法,建立了能够全面描

表1 电池老化诊断方法比较

Table 1 Comparison of battery aging diagnosis methods

老化诊断方法	优点	缺点
拆解分析法	直接观察电池内部老化反应	电池不可逆损伤 操作复杂 实验费用高
曲线分析法	无损诊断 通用性高 计算量小	需要交叉验证 需要处理噪声 需要在小电流下获取曲线 对电池极化敏感
模型分析法	无损诊断 通用性高 准确度高	计算量大 EIS测量复杂,可能会受到接触电阻的干扰 难以排除EM中无关参数的干扰

述电池性能衰退的老化特征参数簇,排除了无关参数的干扰,分析了各个老化特征参数对电池容量衰退的影响。

(3) 建立了长短时记忆神经网络,以基于机理衰退模型获取的老化特征参数和历史容量保持率作为输入,预测了电池的未来容量。

## 1 电化学机理衰退模型

### 1.1 伪二维模型

电池伪二维模型(Pseudo-two-dimensional, P2D)由 Doyle 等<sup>[31]</sup>在 1993 年提出,基本结构如图 1 所示。实际使用过程中,锂离子电池内部反应十分复杂,建模中很难完全描述所有内部反应,必须进行一定程度的简化,为此,P2D 模型做出的假设如下:

(1) 电极活性材料由均质的球形颗粒构成;

(2) 忽略离子传输的对流过程,仅考虑扩散和电迁移过程;

(3) 不考虑双电层电容的影响;

(4) 电池内部反应无气体生成,不考虑电池内部副反应的影响。

基于上述假设,电池 P2D 模型主要在活性颗粒半径  $r$  方向和电极厚度  $x$  方向上描述了电池充放电过程中的电化学过程,其中, $r$  方向描述了锂离子在活性颗粒表面嵌入和脱嵌过程以及在颗粒内部的扩散过程, $x$  方向则描述了锂离子在电解液中的扩散和迁移过程。图 1 中: $L$  为电池总厚度; $c$  为锂离子浓度;下标 n、p、sep 分别为负极、正极和隔膜;下标 s 和 e 分别为固相和液相。

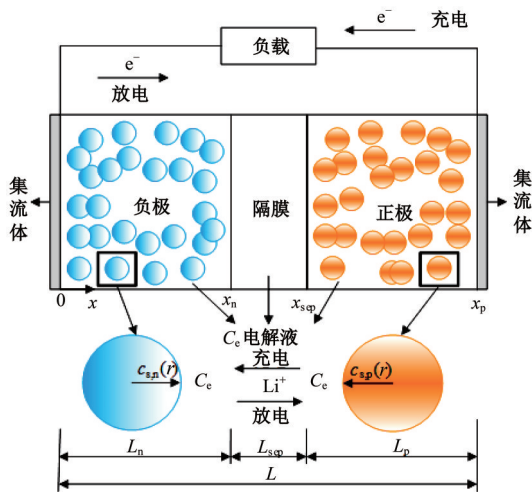


图 1 电池 P2D 模型原理图

Fig. 1 Schematic diagram of battery P2D model

电池 P2D 模型主要由 6 组方程构成:液相锂离子浓度扩散方程、固相锂离子浓度扩散方程、液相电荷守恒方程、固相电荷守恒方程、总电荷守恒方程和 Butler-Volmer 方程。

(1) 液相锂离子浓度扩散方程:

$$\epsilon_e \frac{\partial c_e}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D_e^{\text{eff}} \frac{\partial c_e}{\partial x} \right) + a(1 - t_+^0) j_r \quad (1)$$

式中: $\epsilon_e$  为液相体积分数; $D_e^{\text{eff}}$  为液相有效扩散系数; $a$  为活性颗粒比表面积; $t_+^0$  为锂离子液相转移系数; $j_r$  为固/液相交界面处的锂离子流量密度。

(2) 固相锂离子浓度扩散方程:

$$\frac{\partial c_s}{\partial t} = D_s \left( \frac{2}{r} \frac{\partial c_s}{\partial r} + \frac{\partial^2 c_s}{\partial r^2} \right) \quad (2)$$

式中: $D_s$  为锂离子的固相扩散系数。

(3) 液相电荷守恒方程:

$$\kappa^{\text{eff}} \frac{\partial \phi_e}{\partial x} = - \frac{2RT\kappa^{\text{eff}}}{F} (t_+^0 - 1) \frac{\partial \ln c_e}{\partial x} - i_e \quad (3)$$

式中: $i_e$  为液相电流密度; $\kappa^{\text{eff}}$  为液相有效离子电导率; $\phi_e$  为液相势能; $R$  为摩尔气体常数; $T$  为电池温度; $F$  为法拉第常数。

(4) 固相电荷守恒方程:

$$\sigma^{\text{eff}} \frac{\partial \phi_s}{\partial x} = - i_s \quad (4)$$

式中: $i_s$  为固相电流密度; $\sigma^{\text{eff}}$  为固相有效离子电导率; $\phi_s$  为固相势能。

(5) 总电荷守恒方程:

$$\begin{cases} i_s + i_e = i \\ \frac{\partial i_e}{\partial x} = a i_s = a F j_r \\ \frac{\partial i_s}{\partial x} = - a F j_r \end{cases} \quad (5)$$

式中: $i$  为电池充放电电流密度。

(6) Butler-Volmer 动力学方程:

$$\begin{cases} j_r = i_0 \left( e^{\frac{\alpha_a F}{RT} \eta} - e^{-\frac{\alpha_c F}{RT} \eta} \right) \\ i_0 = k_s c_e^{\alpha_a} (c_{s, \text{max}} - c_{s, \text{surf}})^{\alpha_c} c_{s, \text{surf}}^{\alpha_a} \end{cases} \quad (6)$$

式中: $i_0$  为界面交换电流密度; $k_s$  为电化学反应常数; $\alpha_a$ 、 $\alpha_c$  分别为负极和正极传递系数; $\eta$  为颗粒表面过电势,下标 surf、max 分别为界面处的锂离子浓度和活性颗粒内部锂离子浓度的最大值。

锂离子电池端电压  $U_t$  的求解表示为:

$$\begin{cases} U_t = \phi_s|_{x=x_p} - \phi_s|_{x=0} \\ \eta = \phi_s - \phi_e - E_{\text{OCV}} \end{cases} \quad (7)$$

式中: $E_{ocv}$ 为电极材料的开路电势。

P2D 模型由 6 组偏微分方程组成,输入为电池电流密度,输出为电池端电压值,求解复杂,为此,本文提出了模型求解方法,流程如图 2 所示。

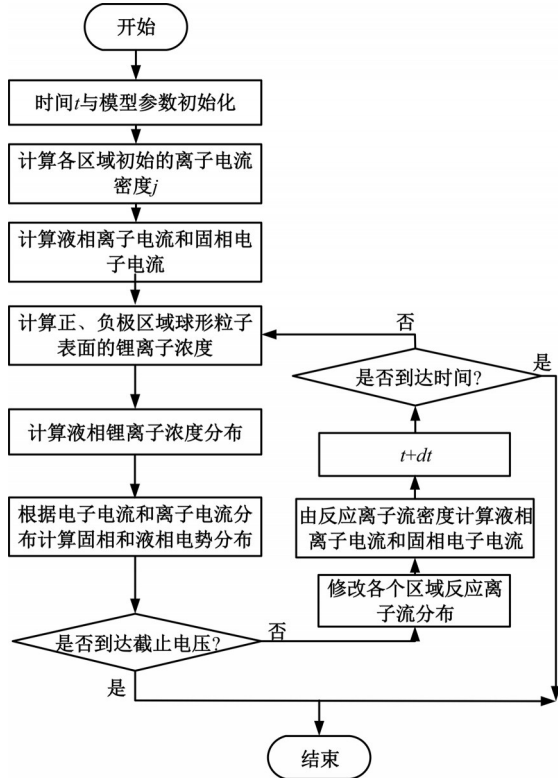


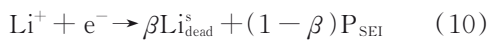
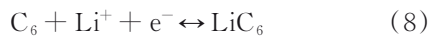
图 2 电池 P2D 模型求解流程

Fig. 2 Solution flow of battery P2D model

### 1.2 考虑老化副反应的电化学反应模型

电池 P2D 模型假设没有副反应发生,为了更好地反映老化过程中电池内部参数的变化,需要在此模型的基础上加入老化副反应对电池内部电化学反应行为和外部特性的影响。研究发现<sup>[2]</sup>,对锂离子动力电池的循环寿命影响较大的老化副反应主要有 SEI 膜生长和负极锂沉积反应。

由于这两种老化副反应都发生在负极,此时负极存在以下 3 种电化学反应:



其中,式(9)表示锂离子在石墨负极中的嵌入和脱嵌反应,式(10)描述了电解液在负极表面发生还原反应,不断形成新的 SEI 膜导致 SEI 膜厚度增长这一现象。为了方便描述,用 S 表示电解液溶剂碳酸亚乙酯 EC,用  $P_{SEI}$  表示 SEI 膜的主要成分。式(10)表示当负极局部过电位低于 0 V 时锂离子在负极沉积的现象,即负极锂沉积反应。负

极锂沉积反应的产物由无法参与后续反应的“死锂”和部分析出的锂金属被氧化成新的 SEI 膜组成, $\beta$  表示两种组分的占比。

#### 1.2.1 锂沉积副反应

设锂沉积副反应的局部电流密度为  $i_{Li}$ ,可以利用阴极 Tafel 公式计算:

$$i_{Li} = -i_{0,Li} \exp\left(-\frac{\alpha_{c,Li} F}{RT} \eta_{Li}\right) \quad (11)$$

式中: $\alpha_{c,Li}$  为传递系数, $\alpha_{c,Li} = 0.7$ ;  $\eta_{Li}$  为锂沉积副反应的过电位; $i_{0,Li}$  为锂沉积时的界面交换电流密度,可由下式计算:

$$i_{0,Li} = k_{Li} c_e^{\alpha_{a,Li}} \quad (12)$$

式中: $k_{Li}$  为锂沉积的反应常数; $\alpha_{a,Li}$  为负极锂沉积传递系数, $\alpha_{a,Li} = 0.3$ 。

锂沉积副反应的过电位  $\eta_{Li}$  可表示为:

$$\eta_{Li} = \phi_s - \phi_l - \frac{j_{total}}{a} R_{film} - U_{Li} \quad (13)$$

式中: $U_{Li}$  为锂沉积副反应的平衡电位。设 Li/Li<sup>+</sup> 电极的电位为 0 V 参考电位,这里取  $U_{Li} = 0$  V。由于选择“锂沉积过电位小于 0”作为是否发生该副反应的判据,在实际求解的过程中应先计算过电位  $\eta_{Li}$ 。若  $\eta_{Li} \geq 0$  时,则需要将锂沉积副反应的局部电流密度  $i_{Li}$  置为 0。

根据法拉第定律,锂金属的摩尔浓度  $c_{Li}$  与锂沉积副反应的局部电流密度  $i_{Li}$  满足以下关系:

$$\frac{\partial c_{Li}}{\partial t} = -\beta \frac{v_{Li} i_{Li}}{n_1 F} \quad (14)$$

式中: $v_{Li}$  为反应中锂金属的化学当量系数; $n_1$  为锂沉积副反应参与的电子数。由式(10)可知  $v_{Li} = 1, n_1 = 1$ 。

#### 1.2.2 SEI 膜生长副反应

假设 SEI 膜的形成受限于锂离子通过时的扩散过程,并且负极的石墨粒子会在锂离子嵌入过程中膨胀,从而导致 SEI 膜破裂和再生长。则 SEI 膜生长副反应的局部电流密度  $i_{SEI}$  为:

$$i_{SEI} = -(1 + HK) \frac{J i_{1C,ref}}{\exp\left(\frac{\alpha \eta_{SEI} F}{RT}\right) + \frac{q_{SEI} f J}{i_{1C,ref}}} \quad (15)$$

式中: $HK$  为无量纲石墨膨胀因子函数; $J$  为无量纲交换电流密度; $\alpha$  为电化学还原反应的传递系数; $q_{SEI}$  为形成 SEI 膜的局部累积电荷; $f$  为基于 SEI 膜属性的集总无量纲参数; $i_{1C,ref}$  为 1 C 放电时的参考局部电流密度; $\eta_{SEI}$  为 SEI 膜生长副反应的

过电位,可由下式计算:

$$\eta_{\text{SEI}} = \phi_s - \phi_l - \frac{j_{\text{total}}}{a} R_{\text{film}} - U_{\text{SEI}} \quad (16)$$

式中: $U_{\text{SEI}}$ 为SEI生成反应的平衡电位,取 $U_{\text{SEI}} = 0.2 \text{ V}$ 。局部累积电荷 $q_{\text{SEI}}$ 与形成SEI膜的反应产物浓度 $c_{\text{SEI}}$ 满足以下关系:

$$q_{\text{SEI}} = \frac{F c_{\text{SEI}}}{a} \quad (17)$$

由于锂沉积反应的一部分反应产物也会参与生成SEI膜,所以SEI膜生长副反应产物由两部分组成。根据法拉第定律,SEI膜的反应产物浓度 $c_{\text{SEI}}$ 与SEI膜生长的局部电流密度 $i_{\text{SEI}}$ 满足以下关系:

$$\frac{\partial c_{\text{SEI}}}{\partial t} = -\frac{v_{\text{SEI}} i_{\text{SEI}}}{n_1 F} - (1 - \beta) \frac{v_{\text{Li}} i_{\text{Li}}}{n_2 F} \quad (18)$$

式中: $v_{\text{SEI}}$ 、 $v_{\text{Li}}$ 分别为反应中SEI膜产物和锂金属的化学当量系数。 $n_1$ 、 $n_2$ 分别为SEI膜生长和析锂副反应参与的电子数。

因此,负极SEI膜的厚度 $\delta_{\text{film}}$ 和膜阻 $R_{\text{film}}$ 可由下式计算:

$$\begin{cases} \delta_{\text{film}} = \frac{c_{\text{SEI}} \cdot M_{\text{SEI}}}{a \rho_{\text{SEI}}} + \frac{c_{\text{Li}} \cdot M_{\text{Li}}}{a \rho_{\text{Li}}} + \delta_{\text{film},0} \\ R_{\text{film}} = \frac{\delta_{\text{film}}}{\kappa} \end{cases} \quad (19)$$

式中: $M_{\text{SEI}}$ 、 $M_{\text{Li}}$ 分别为SEI膜和金属锂的摩尔质量; $\rho_{\text{SEI}}$ 、 $\rho_{\text{Li}}$ 分别为SEI膜和金属锂的密度; $\delta_{\text{film},0}$ 为初始SEI膜厚度; $\kappa$ 为SEI膜的电导率。

考虑到上述3种化学反应,负极总电流密度 $i_{\text{total}}$ 可以表示为3种反应电流密度的总和:

$$i_{\text{total}} = i_{\text{main}} + i_{\text{SEI}} + i_{\text{Li}} \quad (20)$$

式中: $i_{\text{main}}$ 为负极脱嵌锂的局部电流,等于P2D模型中原有的电流密度 $i_0$ ,对应式(18)的电化学反应方程式。

由于SEI膜的生长和锂沉积副反应都会造成活性锂离子的损失,导致电池循环过程中的容量衰减,所以电池的容量保持率 $C_Q$ 为:

$$C_Q = \frac{Q_0 - \Delta Q_{\text{SEI}} - \Delta Q_{\text{Li}}}{Q_0} \quad (21)$$

式中: $Q_0$ 为初始电池容量; $\Delta Q_{\text{SEI}}$ 、 $\Delta Q_{\text{Li}}$ 分别为相应副反应损失的电池容量。

至此,完成了基于P2D模型的锂离子动力电池电化学衰退模型的搭建。

## 2 电池老化特征参数体系分析

### 2.1 Box-Behnken设计

分别提取了正负极与老化相关的特征参数,但是这些参数并不是完全独立的变量,对电池容量和阻抗等外特性之间是“多对多”的关系,因此,需要对这些特征参数之间的相关性进行量化分析。综合考虑计算量和可信度,这里选用响应面分析法(Response surface methodology, RSM)进行参数相关度的分析。响应面分析法用于探究多个变量与响应值之间的关系以及变量之间的影响关系。

具体求解步骤为:首先需要进行RSM二级模型的设计,常用的方法有 $3^k$ 全因子设计、Box-Behnken设计和中心组合设计。考虑到老化特征参数与容量衰减量和阻抗增加值存在非线性的影响,这里选用Box-Behnken设计。

如表2所示,输入变量取电解液锂离子浓度 $c_l$ 、SEI膜厚度 $\delta_{\text{film}}$ 、析锂过电位 $\eta_{\text{Li}}$ 、负极可用锂离子浓度 $c_s$ 、负极电化学反应速率 $k_n$ 和负极电化学反应速率 $k_p$ 。Level I~III分别为每隔150个循环仿真得到的输入变量值。响应值设为每150个循环模型仿真得到的电池容量保持率。

在获取Box-Behnken矩阵后,建立多元二次回归方程拟合多个因素与响应值之间的函数关系,其一般形式如下:

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^m \beta_i x_i + \sum_{i=1}^m \beta_{ii} x_i x_j + \sum_{i < j} \beta_{ij} x_i x_j + \epsilon \quad (22)$$

式中: $y$ 为响应量; $x$ 为输入变量; $\beta$ 为方程系数; $\epsilon$ 为观测误差。合并两个变量的乘积,有:

表2 输入变量及其取值范围

Table 2 Input variables and their value ranges

输入变量	Level I	Level II	Level III
电解液锂离子浓度 $c_l / (\text{mol} \cdot \text{m}^{-3})$	1 200	1 120	1 080
SEI膜厚度 $\delta_{\text{film}} / \text{nm}$	1	400	650
析锂过电位 $\eta_{\text{Li}} / \text{V}$	0.45	0.15	-0.2
负极可用锂离子浓度 $c_s / (\text{mol} \cdot \text{m}^{-3})$	30 665	30 392	30 242
负极电化学反应速率 $k_n / [\text{m}^{2.5} \cdot (\text{mol}^{0.5} \cdot \text{s})^{-1}]$	4.38e-11	6.7e-11	1e-10
正极电化学反应速率 $k_p / [\text{m}^{2.5} \cdot (\text{mol}^{0.5} \cdot \text{s})^{-1}]$	1.63e-11	2.5e-10	8e-10

$$y_i = \beta_0 + \sum_{j=1}^k \beta_j x_{ij} + \epsilon_i, i = 1, 2, \dots, n \quad (23)$$

写成矩阵的形式为:

$$y = X\beta + \epsilon \quad (24)$$

式中:

$$y = \begin{bmatrix} y_1 \\ y_2 \\ \vdots \\ y_n \end{bmatrix}, X = \begin{bmatrix} 1 & x_{11} & \cdots & x_{1k} \\ 1 & x_{21} & \cdots & x_{2k} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ 1 & x_{n1} & \cdots & x_{nk} \end{bmatrix} \quad (25)$$

$$\beta = \begin{bmatrix} \beta_0 \\ \beta_1 \\ \vdots \\ \beta_k \end{bmatrix}, \epsilon = \begin{bmatrix} \epsilon_0 \\ \epsilon_1 \\ \vdots \\ \epsilon_k \end{bmatrix}$$

该模型的方差为:

$$L = \epsilon'\epsilon = (y - X\beta)'(y - X\beta) \quad (26)$$

当方差最小时,拟合曲面与实际值最接近,此时有:

$$\beta = (X'X)^{-1} X'y \quad (27)$$

至此,可以得到拟合的响应面如下:

$$\hat{y} = X\hat{\beta} \quad (28)$$

在 Design Expert 环境下对 Box-Behnken 矩阵进行分析,为了方便描述,将输入变量正极电化学反应速率  $k_p$ 、负极电化学反应速率  $k_n$ 、液相锂离子浓度  $c_l$ 、SEI 膜厚度  $\delta_{\text{SEI}}$ 、析锂过电位  $\eta_{\text{Li}}$ 、固相可用锂离子浓度  $c_s$  分别用 A、B、C、D、E、F 指代。拟合得到多元二次回归方程的系数取值如表 3 所示。

表 3 多元二次回归方程系数

Table 3 Coefficients of multiple quadratic regression equation

多项式各项	各项系数	多项式各项	各项系数
A	-5.79e11	A×B	0
B	-3.075e10	A×C	-7.4e7
C	2.07	A×D	-4.11e10
D	-61.78	A×E	-6.07e-8
E	-0.46	A×F	2.1e7
F	-2.77	B×C	5.651e7
A <sup>2</sup>	0	B×D	-2.08e10
B <sup>2</sup>	0	B×E	5.23e6
C <sup>2</sup>	-5.06e-4	B×F	-2.29e-5
D <sup>2</sup>	-21.746	C×D	0.019
E <sup>2</sup>	3.87e-5	C×E	-1.93e-5
F <sup>2</sup>	4.59e-5	C×F	-2.96e-5

为了验证该响应面二次模型的可靠性,对该多元二次回归方程进行方差分析,结果如表 4 所示。表中  $p$  值表示显著程度。当  $p > 0.05$ , 说明该输入量对响应量的影响不显著。当  $p < 0.05$  时认为该输入量影响显著,当  $p < 0.0001$  时认为该输入量高度显著。因此,由  $p$  值可知,以上 6 个老化特征参数对容量保持率影响的显著程度从大到小依次为:SEI 膜厚度 > 析锂过电位 > 负极电化学反应速率 > 正极电化学反应速率 > 液相锂离子浓度 > 固相锂离子浓度。其中,SEI 膜厚度和析锂

表 4 方差分析结果

Table 4 Results of variance analysis

方差来源	平方和	自由度	均方和	F 值	p 值
A	15.04	1	15.04	6.72	0.015 4
B	35.04	1	35.04	15.67	0.000 5
C	3.375	1	3.375	1.51	0.230 3
D	92.04	1	92.04	41.18	<0.000 1
E	360.38	1	360.375	161.11	<0.000 1
F	0.17	1	0.167	0.075	0.787 0
A×B	2.00	1	2.00	0.90	0.353 1
A×C	0.125	1	0.125	0.06	0.814 9
A×D	2.25	1	2.25	1.006	0.325 1
A×E	0	1	0	0	1
A×F	0.125	1	0.125	0.056	0.814 9
B×C	0.125	1	0.125	0.056	0.814 9
B×D	0.45	1	0.50	0.224	0.640 3
B×E	0.062 5	1	0.062 5	0.028	0.868 5
B×F	0	1	0	0	1
C×D	1.125	1	1.125	0.503	0.484 5
C×E	1.125	1	1.125	0.503	0.484 5
C×F	2.25	1	2.25	1.006	0.325 1
D×E	0	1	0	0	1
D×F	0.125	1	0.125	0.056	0.815 0
E×F	8	1	8	3.576	0.069 8
A <sup>2</sup>	3.17	1	3.17	1.42	0.244 3
B <sup>2</sup>	94.29	1	94.29	42.15	<0.000 1
C <sup>2</sup>	23.57	1	23.57	10.54	0.003 2
D <sup>2</sup>	24.89	1	24.89	11.13	0.002 6
E <sup>2</sup>	94.29	1	94.29	42.15	<0.000 1
F <sup>2</sup>	57.34	1	57.34	25.63	<0.000 1
模型	58.16	26	2.24		
失拟项	55.77	21	2.66		
纯误差	2.39	5	0.48		
和	1 086.98	53			

过电位对容量保持率的影响是高度显著的。计算得到模型的拟合相关系数  $R^2$  为 98.99%, 非常接近 1, 说明模型的拟合度较好, 能够清楚反映响应值容量保持率的变化。

图 3 为模型响应量容量衰退率的残差正态分布图, 可以看到残差基本分布在一条直线附近, 说明所拟合的多元回归模型是有效的。根据以上分析, 认为基于 Box-Behnken 设计矩阵拟合得到的多元回归模型是可靠有效的, 可用来做后续的多因素交互响应面分析。

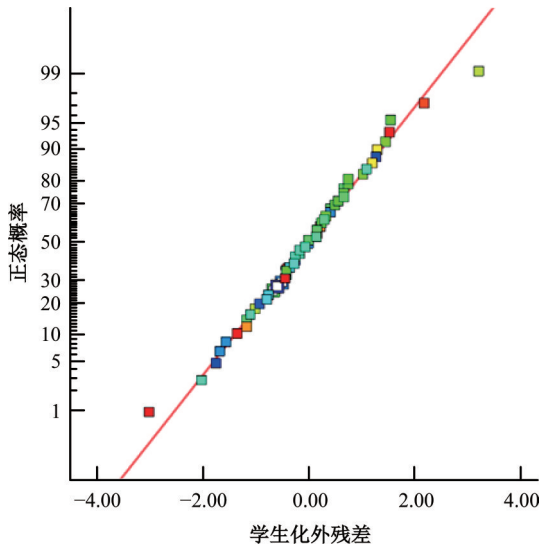


图 3 容量保持率的正态概率分布图

Fig. 3 Normal probability distribution of capacity retention rate

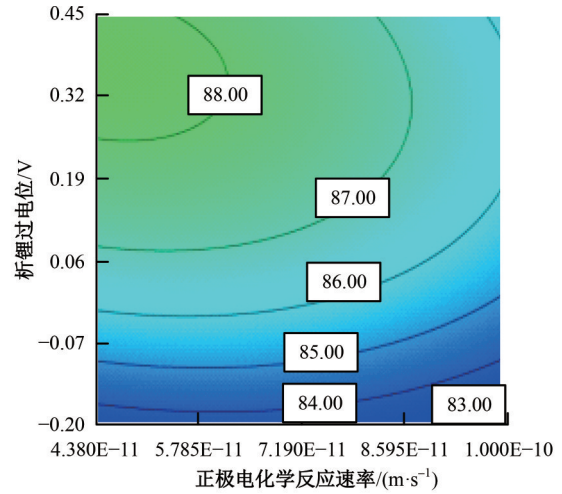
### 2.2 多因素交互效应响应面分析

基于所建立的多元二次回归方程可以得到每个输入量对响应值的影响和任意两个输入量对响应值的交互影响。利用等值线图中的深浅变化反映响应值的变化。图 4 为正极电化学反应速率  $k_p$  和其他参数交互对容量保持率的影响。由图 4 (b) 可知, 正极电化学反应速率与负极电化学反应速率交互时对容量衰退率有一定的影响。沿着正极电化学反应速率增长的方向, 等高线分布较为均匀, 说明容量衰退率变化趋势较为平缓。除此之外, 当正极电化学反应速率与其他输入量相交时, 响应值容量衰退率并未发生明显的沿正极电化学反应速率方向上的变化。

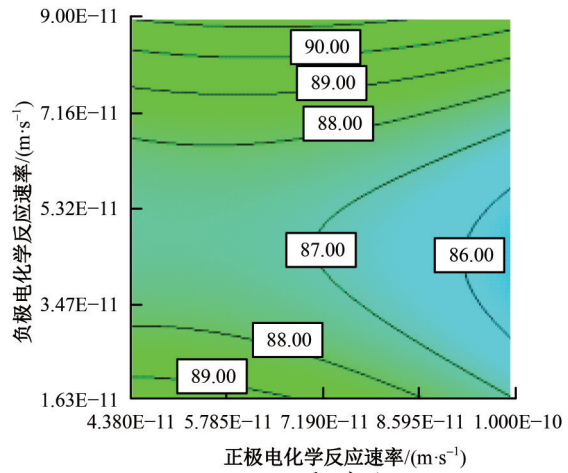
图 5 为负极电化学反应速率  $k_n$  和其他参数交互对容量保持率的影响。图 5 (c) 和 (d) 中圆形等值线的出现, 说明负极电化学反应速率分别与 SEI 膜厚度、固相锂离子浓度交互时, 对响应值容

量保持率的变化没有贡献。如图 5 (a) 和 (b) 所示, 负极电化学反应速率与电池容量保持率整体呈负相关关系, 且随着负极电化学反应速率的下降, 等高线密度逐渐降低, 电池容量保持率下降的速度变缓。

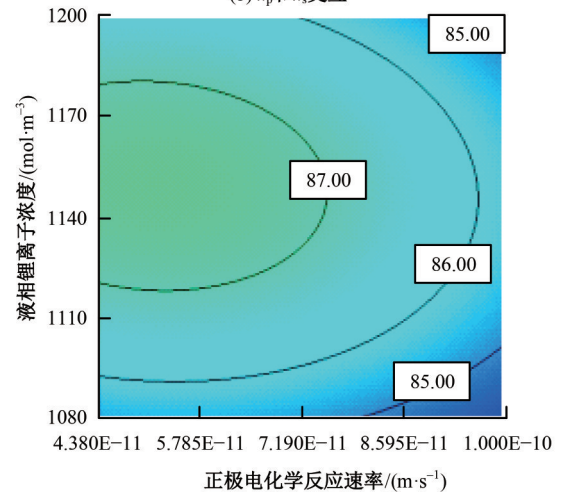
对于析锂过电位  $\eta_{Li}$  对容量保持率的影响, 图



(a)  $k_p$  和  $\eta_{Li}$  交互



(b)  $k_p$  和  $k_n$  交互



(c)  $k_p$  和  $c_l$  交互

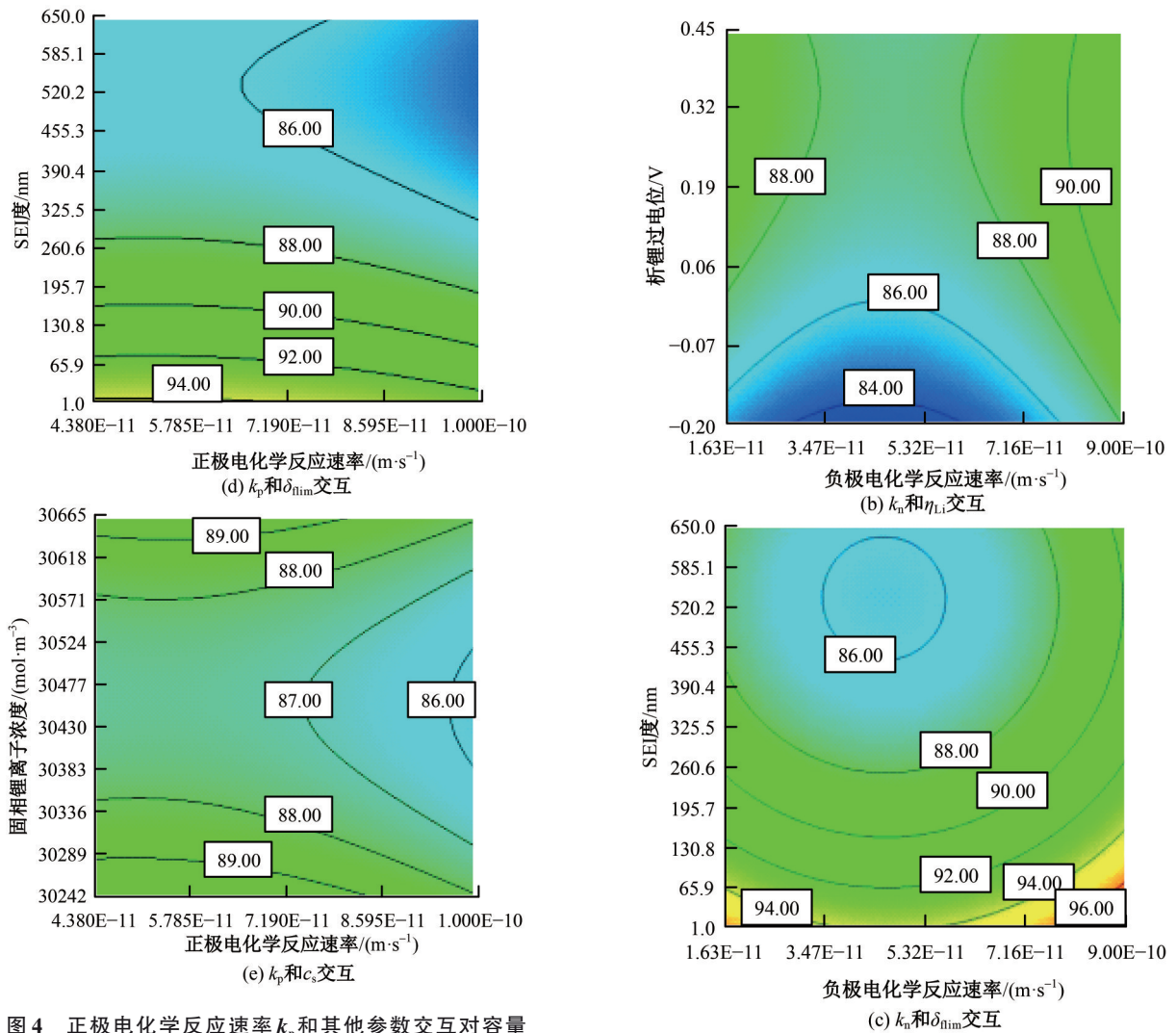


图4 正极电化学反应速率 $k_p$ 和其他参数交互对容量保持率的影响

Fig. 4 Influence of interaction between positive electrochemical reaction rate  $k_p$  and other parameters on capacity retention rate

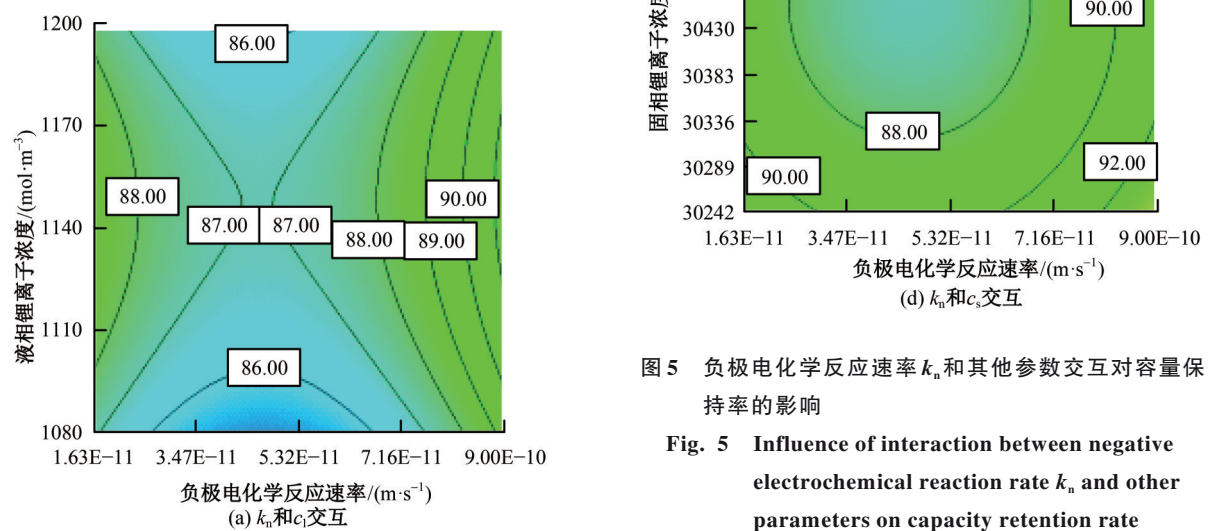


图5 负极电化学反应速率 $k_n$ 和其他参数交互对容量保持率的影响

Fig. 5 Influence of interaction between negative electrochemical reaction rate  $k_n$  and other parameters on capacity retention rate

6所示为析锂过电位 $\eta_{Li}$ 和其他参数的交互分析。容易看到,析锂过电位分别与SEI膜厚度、固相锂离子浓度交互时,均与容量保持率呈正相关关系,且随着析锂过电位的下降,等高线增加,容量保持率下降的速度也随着加快。对比图6(a)和(b),在析锂过电位不变的情况下,固相锂离子浓度对容量保持率的变化几乎没有贡献,而负极SEI膜厚度则表现出明显的正相关关系。

进一步研究SEI膜厚度 $\delta_{film}$ 与固相锂离子浓度的交互对容量保持率的影响,如图7所示。容易看出,固相锂离子浓度对容量保持率的变化几乎没有贡献,主要是SEI膜厚度的增加导致电池容量保持率的持续下降。

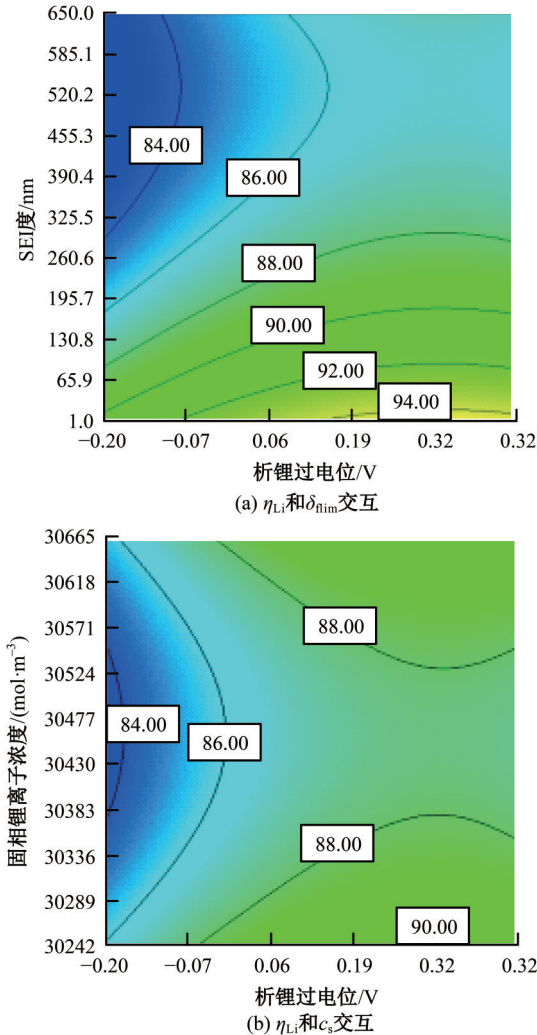


图 6 析锂过电位 $\eta_{Li}$ 和其他参数交互对容量保持率的影响

Fig. 6 The influence of interaction between  $\eta_{Li}$  and other parameters on capacity retention rate

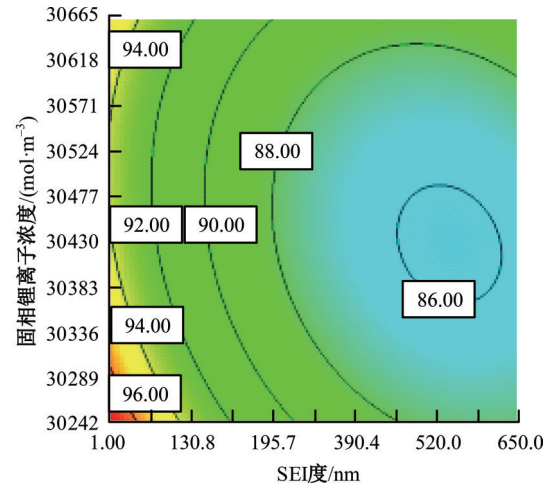


图 7 SEI膜厚 $\delta_{film}$ 和固相锂离子浓度交互对容量保持率的影响

Fig. 7 Influence of SEI film thickness and other parameters interaction on capacity retention rate

### 3 电池容量衰退轨迹预测算法

锂离子动力电池的容量衰退轨迹预测从数学角度而言实际上是一个时间序列预测问题<sup>[32]</sup>,假设第*i*次循环对应的电池容量保持率为 $C_{Q,i}$ ,而 $C_{Q,i}$ 与上述电池内部老化特征参数体系 $\{\delta_{film,i}, \eta_{Li,i}, k_{n,i}\}$ 密切相关,进而影响第*i*+1次循环时的老化特征参数体系变为 $\{\delta_{film,i+1}, \eta_{Li,i+1}, k_{n,i+1}\}$ ,导致容量保持率 $C_{Q,i+1}$ 发生改变。对于时间序列预测问题,递归神经网络(Recurrent neural network, RNN)历史存储能力较强,可用于具有长期依赖性的时序预测问题。但是,传统的RNN结构难以进行长时间的记忆,存在梯度消失的问题。长短时记忆神经网络(Long short term memory recurrent neural network, LSTM RNN)能够很好地弥补RNN在这方面的缺陷<sup>[33]</sup>。

#### 3.1 长短时记忆神经网络

LSTM RNN是在RNN的基础上引入特殊的“门”结构以解决RNN的梯度消失问题<sup>[34]</sup>。图8(a)和(b)分别为LSTM RNN的神经网络结构和神经元结构图。

LSTM的神经元主要由输入门( $g_i$ )、输出门( $o$ )和遗忘门( $f$ )组成。其中,用于控制信息的输入输出,遗忘门决定要丢弃的信息。遗忘门的数学表达式如下:

$$f^{(t)} = \sigma(W^f x^{(t)} + W^f h^{(t-1)} + b_f) \quad (29)$$

式中: $f^{(t)}$ 为遗忘门的输出,表示信息的遗忘程度,

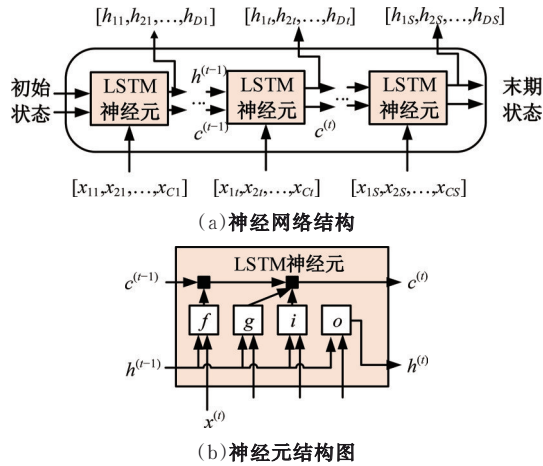


图8 LSTM RNN的(a)神经网络结构和(b)神经元结构图  
Fig. 8 Neural network structure (a) and neuron structure of (b) LSTM RNN

其值为0时表示完全遗忘,值为1时表示完全存储; $x^{(t)}$ 为 $t$ 时刻的输入层信息; $h^{(t-1)}$ 为 $t-1$ 时刻的隐藏层信息; $W^{fx}$ 和 $W^{fh}$ 为对应的权重; $b_f$ 为遗忘门的阈值。

输入门由 $g$ 和 $i$ 两部分组成,相应的数学表达式如下:

$$g^{(t)} = \tanh(W^{gx}x^{(t)} + W^{gh}h^{(t-1)} + b_g) \quad (30)$$

$$i_c^{(t)} = \sigma(W^{ix}x^{(t)} + W^{ih}h^{(t-1)} + b_i) \quad (31)$$

式中: $g^{(t)}$ 和 $i^{(t)}$ 分别为 $\sigma$ 函数变换和 $\tanh$ 函数变换下的输入门信息; $W^{gx}$ 和 $W^{ix}$ 分别为 $x^{(t)}$ 对应于输入门 $g$ 和 $i$ 的权重; $W^{gh}$ 和 $W^{ih}$ 分别为 $h^{(t-1)}$ 对应于输入门 $g$ 和 $i$ 的权重; $b_g$ 和 $b_i$ 分别为输入门 $g$ 和 $i$ 的阈值。将输入门 $g$ 和 $i$ 得到的信息逐点相乘,进行LSTM RNN内部状态值的更新:

$$s_c^{(t)} = i_c^{(t)} \circ g^{(t)} + f^{(t)} \circ s_c^{(t-1)} \quad (32)$$

式中: $\circ$ 表示元素的乘法。

输出门 $o$ 的表达式如下:

$$o_c^{(t)} = \sigma(W^{ox}x^{(t)} + W^{oh}h^{(t-1)} + b_o) \quad (33)$$

式中: $o^{(t)}$ 为输出门的输出; $x^{(t)}$ 为 $t$ 时刻的输入层信息; $h^{(t-1)}$ 为 $t-1$ 时刻的隐藏层信息; $W^{ox}$ 、 $W^{oh}$ 分别为 $x^{(t)}$ 和 $h^{(t-1)}$ 对应的权重; $b_o$ 为输出门的阈值。则最终输出的内部状态值 $s^{(t)}$ 由下式确定:

$$h^{(t)} = \tanh(s^{(t)}) \circ o_c^{(t)} \quad (34)$$

通过上述3种“门”结构,LSTM RNN能够有效解决由于数据的长期依赖性导致的梯度消失问题。因此,对于电池容量衰退轨迹预测问题,将 $n$ 次循环所对应的容量保持率 $C_{Q,n}$ 和相应的老化特征参数 $\{\delta_{\text{lim},n}, \eta_{\text{Li},n}, k_{n,n}\}$ 输入LSTM RNN网

络,预测 $n+1$ 次循环所对应的容量保持率 $C_{Q,n+1}$ 和老化特征参数 $\{\delta_{\text{lim},n+1}, \eta_{\text{Li},n+1}, k_{n,n+1}\}$ ,并以 $n+1$ 次循环所预测的上述值再次输入LSTM RNN网络中,进而获得 $n+2$ 次循环的容量保持率 $C_{Q,n+2}$ 和老化特征参数 $\{\delta_{\text{lim},n+2}, \eta_{\text{Li},n+2}, k_{n,n+2}\}$ ,重复进行该循环迭代过程,直到达到电池寿命终点或指定的循环次数时终止迭代。整个算法的流程如图9所示。

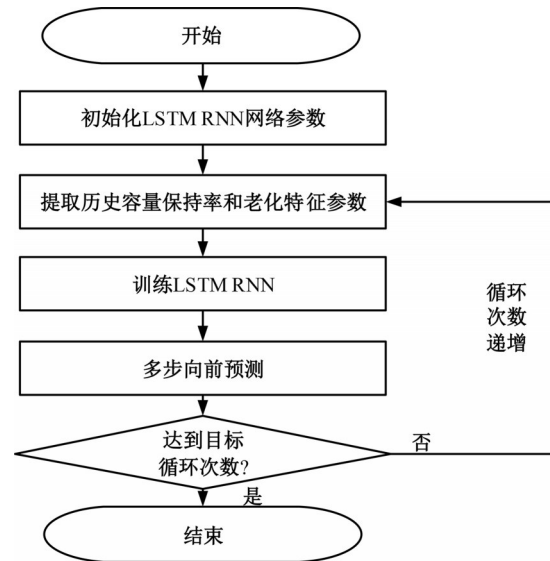


图9 基于LSTM RNN电池容量衰退轨迹预测算法流程  
Fig. 9 Battery capacity decline trajectory prediction algorithm flow based on LSTM RNN

### 3.2 应用算例

本文选择了软包锂离子电池作为实验对象,用于开展老化循环实验,其正极为镍钴锰(LiNi<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>, NMC),负极为石墨(Li<sub>x</sub>C<sub>6</sub>)。电池额定容量为1 Ah。实验温度设为5℃,放电倍率为2 C。每经过30次老化循环测试,对电池在常温下进行一次容量标定实验。

建立了隐藏层个数为2的LSTM RNN神经网络,每层节点数设为50,使用Adam方法自适应更新学习率,选取前180次循环的容量保持率和老化特征参数值作为模型的训练数据,第180次循环后的容量保持率为模型的测试数据,训练代数数为100代,由此得到LSTM RNN训练结果和误差分布如图10和11所示。容易看出,训练集和测试集误差都在 $[-0.02, 0.15]$ 范围内,训练集最大误差为 $-0.0182$ ,测试集最大误差为 $0.0149$ 。从整体而言,LSTM RNN能够较好地拟合跟随锂离子电池容量保持率的变化趋势,实现轨迹的预测。

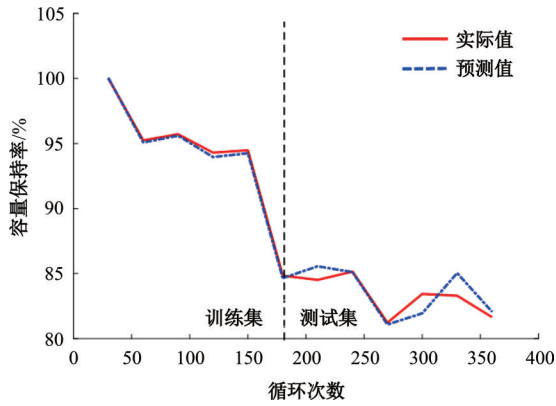


图 10 LSTM RNN 训练和测试结果

Fig. 10 LSTM RNN training and testing results

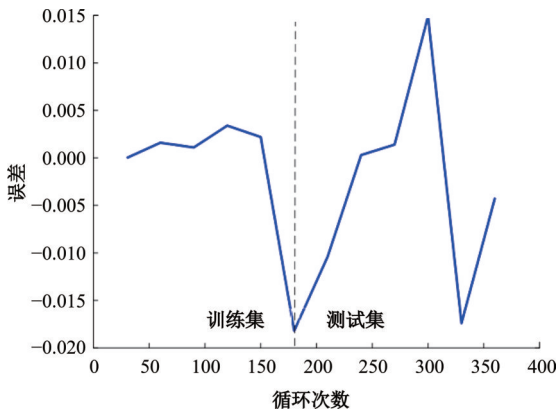


图 11 LSTM RNN 训练和测试误差分布情况

Fig. 11 Error distribution of LSTM and RNN training and testing

为了更好地说明基于老化特征参数体系利用 LSTM RNN 网络预测电池容量保持率的有效性和优越性,分别使用 LSTM RNN 和 BP 神经网络在使用老化特征参数体系和不使用老化特征参数体系作网络输入量的情况下进行对比分析。采用平均绝对误差 (Mean absolute error, MAE)、均方根误差 (Root mean square error, RMSE) 和纳什模型效率指数 (Nash-sutcliffe efficiency coefficient, NSE) 作为评价指标,计算公式如下:

$$MAE = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N |\hat{y}_i - y_i| \quad (35)$$

$$RMAE = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (\hat{y}_i - y_i)^2} \quad (36)$$

$$NSE = 1 - \frac{\sum_{i=1}^N (\hat{y}_i - y_i)^2}{\sum_{i=1}^N (\hat{y}_i - \bar{y})^2} \quad (37)$$

式中: $\hat{y}_i$  为容量保持率的预测值; $y_i$  为容量保持率的实际值; $\bar{y}$  为容量保持率预测值的平均值。

MAE 能够反映预测误差的分布情况, RMSE 反映预测值与实际值之间的偏差分布, NSE 反映算法的稳定性, NSE 越接近 1, 说明预测的稳定性越好。对比结果如表 5 所示。

由表 5 可知, 使用老化特征参数体系作为网络输入量后, 预测误差 MAE 降低了 44.7%, RMSE 降低了 35.2%。对比 BP 神经网络的预测结果, LSTM RNN 的 MAE 相应降低了 29.2% 和 19.7%, RMSE 相应降低了 20.7% 和 14.9%, 整体上优于 BP 神经网络。此外, 考虑老化特征参数体系的 LSTM RNN 网络的 NSE 值也是最接近 1 的。以上结果说明了基于电池老化特征参数体系和 LSTM RNN 网络进行电池容量保持率的预测是有效且稳定的, 具有一定的优越性。

表 5 BP 和 LSTM RNN 预测结果

Table 5 Predicted results of BP and LSTM and RNN

评价指标	方法	考虑老化特征参数体系	不考虑老化特征参数体系
MAE	LSTM RNN	0.006 3	0.011 4
	BP	0.008 9	0.014 2
RMSE	LSTM RNN	0.009 2	0.014 2
	BP	0.011 6	0.016 5
NSE	LSTM RNN	0.999 3	0.913 1
	BP	0.981 2	0.942 7

## 4 结束语

本文基于所建立的电化学机理衰退模型, 选取了 6 个老化特征参数。根据 Box-Behnken 设计测试矩阵, 得到不同水平的老化特征参数组合下的锂离子动力电池容量保持率。然后通过拟合多元线性回方程得到响应面模型, 在完成方差分析确定响应面模型可靠性的基础上开展了多因素交互效应响应面分析, 各个老化特征参数对容量保持率影响的显著程度从大到小依次排序为: SEI 膜厚度 > 析锂过电位 > 负极电化学反应速率 > 正极电化学反应速率 > 液相锂离子浓度 > 固相锂离子浓度。其中, SEI 膜厚度和析锂过电位对容量保持率的影响是高度显著的,  $p$  值远小于 0.000 1。

在建立电池多维老化特征参数体系后, 利用 LSTM RNN 网络实现对锂离子动力电池容量保持率的预测。使用历史容量保持率和历史 SEI 膜厚度、析锂过电位、负极电化学反应速率在内的老化特征参数作为网络输入, 进行电池容量保持率轨迹的预测。与 BP 神经网络相比, 本文所提的

LSTM RNN 网络预测效果较好,预测误差 MAE 降低了 29.2%,均方根误差 RMSE 降低了 20.7%。此外,对于相同的 LSTM RNN 网络结构,如果不考虑电池老化特征参数,预测误差 MAE 上升了 44.7%,RMSE 上升了 35.2%。由此可说明:从机理层次出发考虑电池老化特征参数是十分有必要的。在此基础上结合 LSTM RNN 网络进行电池容量保持率的预测在准确性和鲁棒性上都存在着较为优异的表现。

本研究揭示了与电池容量衰退轨迹相关的几个关键老化特征,并定量地将特征参数与电池容量联系起来,为电池管理、回收和梯次利用提供了有价值的指导。

#### 参考文献:

- [1] Xiong R, Huang J T, Duan Y Z, et al. Enhanced lithium-ion battery model considering critical surface charge behavior[J]. *Applied Energy*, 2022, 314: No. 118915.
- [2] Xiong R, Pan Y, Shen W X, et al. Lithium-ion battery aging mechanisms and diagnosis method for automotive applications: recent advances and perspectives [J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2020, 131: No. 110048.
- [3] Xiong R, Ma S X, Li H L, et al. Toward a safer battery management system: a critical review on diagnosis and prognosis of battery short circuit[J]. *Iscience*, 2020, 23(4): No. 101010.
- [4] Waldmann T, Wilka M, Kasper M, et al. Temperature dependent ageing mechanisms in lithium-ion batteries—a post-mortem study[J]. *Journal of Power Sources*, 2014, 262: 129-135.
- [5] Waldmann T, Iturrondobeitia A, Kasper M, et al. Post-mortem analysis of aged lithium-ion batteries: disassembly methodology and physico-chemical analysis techniques[J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 2016, 163(10): No. 21211609.
- [6] Waldmann T, Ghanbari N, Kasper M, et al. Correlations between electrochemical data and results from post-mortem analysis of aged lithium-ion batteries [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2015, 162(8): No. 20411508.
- [7] Klett M, Eriksson R, Groot J, et al. Non-uniform aging of cycled commercial LiFePO<sub>4</sub>//graphite cylindrical cells revealed by post-mortem analysis[J]. *Journal of Power Sources*, 2014, 257: 126-137.
- [8] Golla S U, Zeibig D, Prickler L, et al. Characterization of degeneration phenomena in lithium-ion batteries by combined microscopic techniques[J]. *Micron*, 2018, 113: 10-19.
- [9] Buqa H, Wursig A, Vetter J, et al. SEI film formation on highly crystalline graphitic materials in lithium-ion batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2006, 153(2): 385-390.
- [10] Darma M S D, Lang M, Kleiner K, et al. The influence of cycling temperature and cycling rate on the phase specific degradation of a positive electrode in lithium ion batteries: a post mortem analysis[J]. *Journal of Power Sources*, 2016, 327: 714-725.
- [11] Stiaszny B, Ziegler J C, Kraub E E, et al. Electrochemical characterization and post-mortem analysis of aged LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> - Li (Ni<sub>0.5</sub>Mn<sub>0.3</sub>Co<sub>0.2</sub>) O<sub>2</sub>/graphite lithium-ion batteries part I: cycle aging[J]. *Journal of Power Sources*, 2014, 251: 439-450.
- [12] Badey Q, Cherouvrier G, Reynier Y, et al. Mechanisms and modeling of lithium-ion battery aging for a vehicle usage[J]. *ECS Meeting Abstracts IOP Publishing*, 2011, 2(15): 742.
- [13] Jaumann T, Balach J, Klose M, et al. SEI-component formation on sub 5 nm sized silicon nanoparticles in Li-ion batteries: the role of electrode preparation, FEC addition and binders[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2015, 17(38): 24956-24967.
- [14] Liu S, Jiang J, Shi W, et al. State of charge and peak power estimation of NCM/Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> battery using ic curve for rail tractor application[C] // 2014 IEEE Conference and Expo Transportation Electrification Asia-Pacific (ITEC Asia-Pacific), Beijing, China, 2014: 1-3.
- [15] Pan B, Dong D, Wang J G, et al. Aging mechanism diagnosis of lithium ion battery by open circuit voltage analysis[J]. *Electrochimica Acta*, 2020, 362: No. 137101.
- [16] He J T, Bian X L, Liu L C, et al. Comparative study of curve determination methods for incremental capacity analysis and state of health estimation of lithium-ion battery[J]. *Journal of Energy Storage*, 2020, 29: No. 101400.
- [17] Li X Y, Yuan C G, Li X H, et al. State of health estimation for Li-ion battery using incremental capacity analysis and Gaussian process regression[J]. *Energy*, 2020, 190: No. 116467.
- [18] Pan W J, Luo X S, Zhu M T, et al. A health indica-

- tor extraction and optimization for capacity estimation of Li-ion battery using incremental capacity curves [J]. *Journal of Energy Storage*, 2021, 42: No. 103072.
- [19] Pastor F C, Widanage W D, Marco J, et al. Identification and quantification of ageing mechanisms in lithium-ion batteries using the EIS technique[C] // 2016 IEEE Transportation Electrification Conference and Expo (ITEC), Derborn, USA, 2016: 1-6.
- [20] Han X B, Ouyang M G, Lu L G, et al. A comparative study of commercial lithium ion battery cycle life in electrical vehicle: aging mechanism identification [J]. *Journal of Power Sources*, 2014, 251: 38-54.
- [21] Zhang Q, White R E. Capacity fade analysis of a lithium ion cell[J]. *Journal of Power Sources*, 2008, 179(2): 793-798.
- [22] Schmidt A P, Bitzer M, Imre Á W, et al. Model-based distinction and quantification of capacity loss and rate capability fade in Li-ion batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2010, 195(22): 7634-7638.
- [23] Ramadesigan V, Chen K, Burns N A, et al. Parameter estimation and capacity fade analysis of lithium-ion batteries using reformulated models[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2011, 158(9): No. 13609926.
- [24] Fu R, Choe S Y, Agubra V, et al. Modeling of degradation effects considering side reactions for a pouch type Li-ion polymer battery with carbon anode[J]. *Journal of Power Sources*, 2014, 261: 120-135.
- [25] Wu J, Chen J X, Feng X, et al. State of health estimation of lithium-ion batteries using autoencoders and ensemble learning[J]. *Journal of Energy Storage*, 2022, 55: No. 105708.
- [26] Yang B W, Wang D F, Zhang B, et al. Aging diagnosis-oriented three-scale impedance model of lithium-ion battery inspired by and reflecting morphological evolution[J]. *Journal of Energy Storage*, 2023, 59: No. 106357.
- [27] Lee Y K. Effect of transition metal ions on solid electrolyte interphase layer on the graphite electrode in lithium ion battery[J]. *Journal of Power Sources*, 2021, 484: No. 229270.
- [28] Chouchaine M, Arcelus O, Franco A. Heterogeneous solid-electrolyte interphase in graphite electrodes assessed by 4D-resolved computational simulations[J]. *Batteries & Supercaps*, 2021, 4(9): 1457-1463.
- [29] Ren D S, Smith K, Guo D X, et al. Investigation of lithium plating-stripping process in Li-ion batteries at low temperature using an electrochemical model[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2018, 165(10): No. 20661810.
- [30] Hein S, Danner T, Latz A. An electrochemical model of lithium plating and stripping in lithium ion batteries[J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2020, 3(9): 8519-8531.
- [31] Doyle M, Newman J, Fuller T. Modeling of galvanostatic charge and discharge of the lithium/polymer/insertion cell[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1993, 140(6): 1526-1533.
- [32] 刘兴涛, 刘晓剑, 武骥, 等. 基于曲线压缩和极限梯度提升算法的锂离子电池健康状态估计[J]. *吉林大学学报: 工学版*, 2022, 52(6): 1273-1280.  
Liu Xing-tao, Liu Xiao-jian, Wu Ji, et al. State of health estimation method for lithium-ion battery based on curve compression and extreme gradient boosting [J]. *Journal of Jilin University (Engineering and Technology Edition)*, 2022, 52(6): 1273-1280.
- [33] 高金武, 贾志桓, 王向阳, 等. 基于 PSO-LSTM 的质子交换膜燃料电池退化趋势预测[J]. *吉林大学学报: 工学版*, 2022, 52(9): 2192-2202.  
Gao Jin-wu, Jia Zhi-huan, Wang Xiang-yang, et al. Degradation trend prediction of proton exchange membrane fuel cell based on PSO-LSTM[J]. *Journal of Jilin University (Engineering and Technology Edition)*, 2022, 52(9): 2192-2202.
- [34] Sak H, Senior A W, Beaufavs F. Long short-term memory recurrent neural network architectures for large scale acoustic modeling[J]. *Interspeech*, 2014, 2: 338-342.