

# 钴酸锂材料最佳性能的优化分析

## 摘 要

钴酸锂是一种高效正极活性材料，本文利用 **Blender** 三维图像模拟锂离子电池系统，建立数学关联模型，分析了钴酸锂物化性质对其循环性能和倍率性能的影响程度。该问题的研究能为工业生产提供优化指导，从提高新能源利用率的角度缓解能源问题。

针对问题一，主要解决两个问题：一是通过测试过程反映从钴酸锂物化性质到循环性能的关联，二是利用零散的测试数据评价五种钴酸锂颗粒在不同循环周期的放电效率。我们从循环测试的仿真模拟中简化分析条件，使用 **max-min** 标准化法处理数据，利用**灰色关联模型**，将钴酸锂颗粒分为五类，未掺杂、掺铝、掺镁、掺钛和复合掺杂，通过计算灰色关联度的方式确定元素含量是影响钴酸锂循环性能的主要因素。

针对问题二，我们通过最小二乘法构建**多元线性回归方程**来研究元素含量、粒径和倍率性能之间的相关性。为了更为精准地研究影响评价量的重要因素（去除量纲的影响），我们使用 **z-score** 标准化法规范数据，基于 **OLS** 模型代入 **Stata** 复现处理，通过 **SPSS** 数统软件的求解，我们得出在 0.2C、0.5C、1C、2C 条件下的标准回归系数表，经过后续使用 **EXCEL** 绘图我们能较为直观地得出评估各类颗粒在不同物化性质下的关联变化。

针对问题三，在前面大量基于理想数据的研究下，我们需要权衡钴酸锂循环性能和倍率性能的双重指标，实质上是非线性约束条件下的单一目标双变量规划优化类求解问题。相比于通过附表中提供的数据求解出相关性极小的函数曲线，我们采用适用于多目标决策的逼近理想排序法（**TOPSIS 法**）来做出最终决策。从题目所给出的未掺杂 (Bare)、掺铝 (Al-doped)、掺镁 (Mg-doped)、掺钛 (Ti-doped) 和掺铝镁钛 (TMA-doped) 五种方案进行可行性分析。据题意可知，容量保持率可以由倍率性能相对于最低充放电电流 (0.2C) 时的倍率性能比值表示，我们将倍率性能数据转化为相对于 0.2C 电流的百分比，来减少量纲的影响，之后借助欧几里得距离法得到影响力度  $S_i = \frac{D_i^-}{D_i^+ + D_i^-}$ 。由于数据经过标准化和归一化，对评分排序得到最终排名结果，综合得到铝镁钛均掺杂的 **TMA-doped** 材料的显著优越性。最后经过对国外钴酸锂材料的研究整理，我们完善了对高压钴酸锂生产的建议。

综上所述，本文充分利用附表给出的零散数据进行整合，经过后续**灵敏度分析**和误差分析发现，我们所采用的数学模型在数据较少的情形下依然适用，其相关度对不同数据的反应较为灵敏，在工业实际生产中有很强的泛用性，对于国内钴酸锂材料生产物化性质的研究有一定的借鉴意义。

**关键词：**灰色关联模型   多元线性回归方程   Stata   TOPSIS   灵敏度分析

## 一、 问题重述

### 1.1 问题背景

当今全球化石燃料日益枯竭，环境问题也日益严峻。锂离子电池具有能量密度高、循环寿命长的特点，其应用范围也从便携式电子设备发展到新能源汽车燃料。随着新能源汽车市场的强劲发展，要求作为动力电池的锂离子电池性能进一步提升，而正极材料是锂离子电池最为重要的组成部分，研究现有正极活性物质钴酸锂的循环性能及其倍率性能的主要影响因素，优化钴酸锂工业生产过程是进一步提高锂离子电池能量密度的关键。

### 1.2 问题提出

问题一:基于附表内容，在保持锂电池装置外部条件不变的情况下，通过控制负极、隔膜和电解液的稳定性，采用以下两种方法进行测试：一是在电压范围为 3.0V~4.6V 下测试不同电流大小，二是在电流大小为 0.5C 时测试不同电压范围。[1] 经过循环往复实验，针对首次放电容量约为 200mAh/g 的五种不同类型的钴酸锂颗粒（未掺杂、掺铝、掺镁、掺钛和掺铝镁钛），分别测试它们在经过 50 周和 100 周后的放电效率。我们旨在建立一个数学模型，能从这五种不同情况中抽象出钴酸锂元素含量和粒径与最终的循环性能之间的关联度大小。

问题二:电池的快充性能是消费者在选购手机时关注的重要性能指标之一。倍率性能这一测试项目被用来评估手机电池的快充特性，而正极材料的物化性质则与倍率性能密切相关。然而，迄今为止尚未建立起明确的构效模型来解释二者之间的关系。本研究旨在利用附表 1、附表 2 和附表 4 中的实验数据，通过建立一个统计模型，来分析影响钴酸锂倍率性能的主要因素，并且寻找物化性质（元素含量和粒径）与倍率性能之间的关联。通过这项研究，我们希望能够确定对倍率性能产生重要影响的因素。

问题三:基于以上模型建立，我们可以获得影响钴酸锂电池循环性能及其倍率性能的主要因素。为了实现钴酸锂工业生产的优化，我们需要综合考虑电池的循环性能和倍率性能这两个重要指标，对上述钴酸锂材料的研究进行评价。

通过综合评价，我们可以确定对钴酸锂电池性能影响最显著的因素。针对循环性能，我们可以探究在循环过程中材料产生的副反应、电极材料的稳定性以及电解液中不利的离子迁移等因素对循环寿命的影响。对于倍率性能，我们可以研究电池在高倍率放电过程中的内部阻力变化、电极与电解液之间的反应速度以及材料的电子和离子传导性能等因素。进而可以为钴酸锂电池工业生产提供优化方向和改进建议。例如，针对循环性能的改进，我们可以寻找更稳定的电极材料、改善电解液组成等方式来延长电池的循环寿命。而在提升倍率性能方面，我们可以研发具有良好传导性能的电极材料、改进电池结构以降低内部阻力等措施。

综合考虑循环性能和倍率性能的评价，将有助于优化钴酸锂电池的性能和提高其工业生产的效率。通过不断改进和优化，我们可以实现钴酸锂电池在各个领域中的更广泛应用。

## 二、 问题分析

### 2.1 问题一的分析

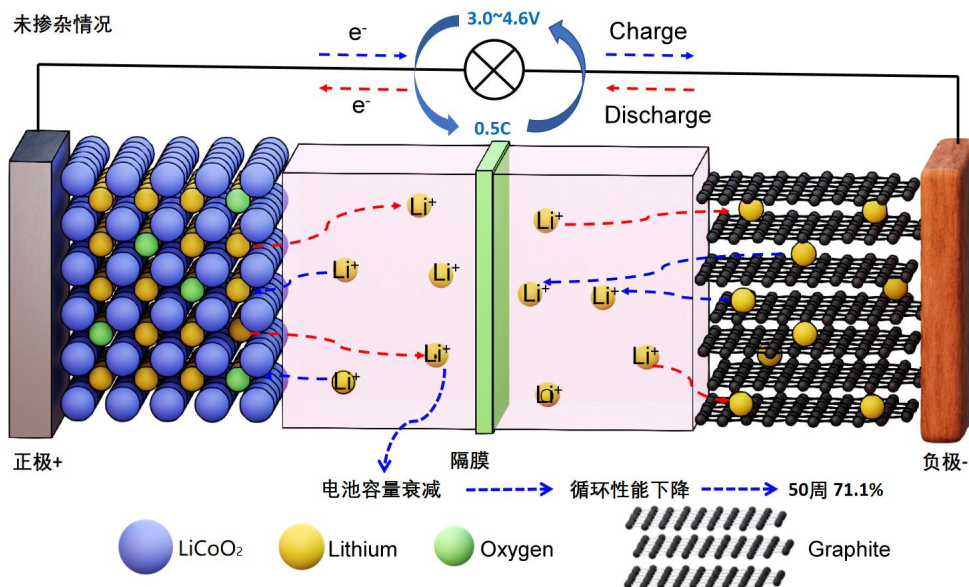
基于问题一的原理，在研究锂电池的循环容量流程时，我们利用化学制图软件 Blender 进行了初步仿真。为了模拟实验，在锂电池材料模型中，我们构建了一个包含  $\text{LiCoO}_2$  正极材料的模型，并首先对未掺杂情况进行了分析，以了解大致的实验过程。

在充电过程中，我们采用恒定的电流进行充电，例如 0.5 倍 C 的电流。随着充电进行，电池的电压逐渐上升。当电压达到设定值，例如 4.6V 时，我们切换至恒定的电压充电，使充电电流下降到设定值，例如 0.05 倍 C，完成一次充电。

在放电过程中，我们同样采用恒定的电流进行放电，例如 0.5 倍 C 的电流。放电过程中，电池的电压逐渐下降。当电压降至设定值，例如 3.0V 时，完成一次放电过程。

通过不断重复上述的充电和放电测试，我们进行多次循环直至达到预设的充放电次数。每次相邻的放电和充电被称为一次“循环”，50 次放电和充电也就构成了 50 周循环。随着循环次数的增加，电池容量会逐渐衰减，循环性能也会下降。

综上所述，通过该模拟实验过程，我们可以初步了解锂电池循环容量的变化过程。然而需要注意的是，这只是一个简化的模型，实际的循环性能可能受到更多因素的影响，例如真实材料的复杂性和环境条件的变化等。



图一 使用 Blender 仿真循环性能测试模型

问题一希望给出在电压电流交变测试下的电池循环性能对于正极材料的何种物化性质关联更大，而在附表所给出数据较少且相对零散的情况下难以定量地计算钴酸锂元素含量与粒径对于最终循环性能的关联函数。相对于通单一变量纵深分析其关联函数的方式，我们倾向于根据附表给出的测试数据进行横向比较，不同于需要大量数据统计以总结规律的回归分析，方差分析，主成分分析等方法，灰色关联分析对于样本量多少和样本之间有无规律都适用的特性[2]更符合我们针对附表数据的理想处理模式。

## 2.2 问题二的分析

倍率性能作为电池的重要性质之一，与手机电池的快充性能紧密相关。我们的目标是建立一个统计模型，探究正极材料的物化性质对倍率性能的影响。通过对附表 1、附表 2 和附表 4 的数据观察，我们可以发现数据的分布较为离散，而且数据量并不太大。在这种情况下，采用问题一的线性回归方法进行预测似乎并不契合。

不妨对附表中不同组合的掺杂钴酸锂赋予变量值，对其进行多元线性回归。在进行相关性检验时，发现变量之间具有很强的相关性，并由此得到多元线性方程，得到的回归方程拟合程度较为理想。为了验证因变量之间也存在影响，同时又进行了偏最小二乘的回归分析进行对比，判断得到的回归方程拟合度与多元线性回归所得结果差别大小，若相差不大说明因变量之间对两项指标的影响不大，若相差较大，就需对比谁的显著性水平更高从而进行选择回归方程。需要注意的是，在构建多元线性回归模型时，除了对数据的理解，还需要根据具体的应用背景和实验经验进行合理的假设和约束。例如，需要考虑各个变量之间可能存在的交互作用。由于多元线性回归模型包含多个自变量，它具有处理复杂系统的能力，因此即使在数据量较少的情况下，也能够得到相对准确的预测结果。

多元线性模型核心内容是利用 SPSS 数据分析软件和 EXCEL 软件对数据进行整理、分析和可视化呈现。具体而言，EXCEL 主要用于数据的采集、整理和清洗工作，而 SPSS 则用于分析因变量与自变量之间的相关性，并在多元回归方程中研究因变量与多个自变量之间的线性关系[3]。最终，我们可以通过找出它们之间的变化规律来进行预测。

然而，如果模型的预测结果与实验观测值存在较大偏差，这意味着我们的自变量未能有效地反映因变量的全部信息。因此，我们需要进一步寻找新的自变量，调整模型参数，或者尝试使用其他的统计模型来提高预测的准确性。

## 2.3 问题三的分析

基于问题一和问题二的模型分析，我们从循环性能和倍率性能两个参数来评价钴酸锂材料。当循环性能和倍率性能之间存在良好的相互影响和联系时，通过构建这两个参数之间的联系关系式并利用微分求导来获得钴酸锂材料的性能指标，就可以优化钴酸锂的工业生产过程。

然而，附表中提供的数据并不足以通过数学模型求解出相关性较大的函数曲线。换言之，我们需要更多地依赖理想排序法来做出最终决策。

逼近理想排序法（TOPSIS 法）是系统工程中一种多目标决策的方法。它通过确定有限方案中的最优和最劣方案，找到一个可行解方案，使其最接近最优方案同时又远离最劣方案的特点。这个可行解方案的向量集合被认为是最优的影响评价指标。相比模糊综合评判法和层次分析法，逼近理想排序法更具主观性，不需要目标函数，也不需要相应的检验。因此，其限制要求较低，适用范围更广泛，在验证数据较少的情况下，我们需要采用更适应的方法来优化工业生产模型。

## 三、 模型假设

1. 假设钴酸锂电化学性能的实验测试中锂电池装置外部条件始终不变。
2. 锂电池装置内部负极、隔膜和电解液是稳定的。
3. 附表给出的元素含量占比是基于大量实验测试后所取的均值
4. 激光粒度测试仪测试结果并非某次单一实验所得出的数据，D10 和 D50 的测

试数据不存在过大的偶然性。

5. 在解决问题一时，认为待研究的元素含量和粒径与循环性能的子母序列之间存在相关度，即它们的变化趋势或形态特征相似，可以通过一定的关联度量来刻画它们之间的关联关系。

6. 在解决问题二时，由于数据呈现出离散分布的特征，我们假定其变量特性为连续型随机变量，通过欧几里得距离法解出优劣距离。

7. 在解决问题三时，我们大体认定锂电池的性能与蓄电池类似，从而得出更为详尽的工业生产建议。

## 四、 符号说明

符号	说明
$\rho$	用于求取灰色关联系数的分辨系数（一般取 0.5）
$\gamma(x_0(k), x_i(k))$	灰色关联系数是比较数列与参考数列在各个时刻（即曲线中的各点）的关联程度值
$\gamma(x_0, x_i)$	用来描述因素间的关联程度的灰色关联度
$\beta$	回归系数：在回归方程中表示自变量 $x$ 对因变量 $y$ 影响大小的参数
$Q$	最小二乘法中最小残差平方和
$\sigma$	表示 $X_i$ 的标准差
$D_i^+$	定义第 $i(i=1,2, \dots, n)$ 个评价对象与最大值的距离
$D_i^-$	定义第 $i(i=1,2, \dots, n)$ 个评价对象与最小值的距离
$S_i$	第 $i(i=1,2, \dots, n)$ 个评价对象未归一化的得分
$\tilde{S}_i$	第 $i(i=1,2, \dots, n)$ 个评价对象归一化的得分

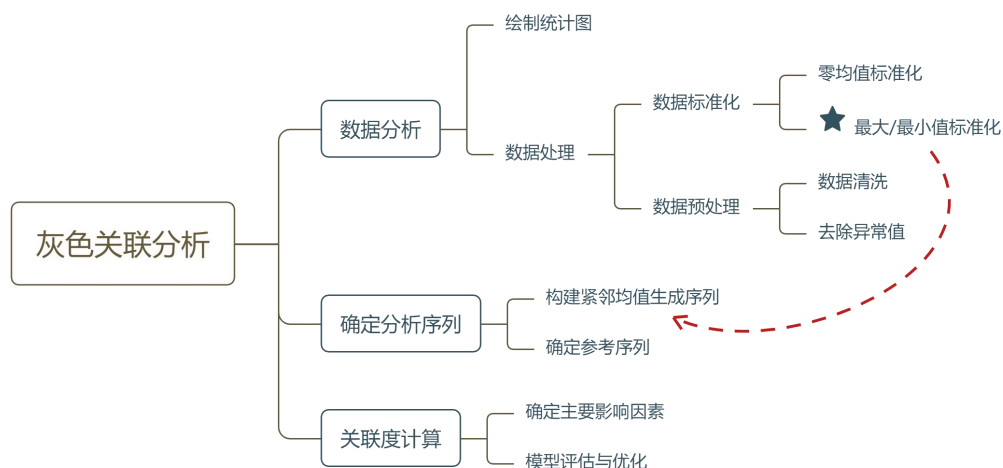
## 五、 模型的建立与求解

### 5.1 使用灰色关联模型系统分析钴酸锂循环性能的主要因素

#### 5.1.1 模型思路架构

对于问题一，附表所给出的数据灰度较大，分布影响规律不够明显，可能出现量化结果与定性分析结果不符的现象，本文引入灰色关联分析模型，由于钴酸锂材料对应五种微量元素掺杂方式，于是遍历每种方式，并对关联系数进行加权处理即可计算出元素含量和粒径与钴酸锂循环性能的灰色相关度，通过比较子序列和母序列的关联度得出结论。





### 5.1.2 数据分析

（1）绘制初步统计表格，首先整合并制作表格，包括给出的 50 周、100 周的循环性能，以及对应条件下的元素含量和粒径大小。在整理元素含量数据时，我们参考微量元素对 LiFePO<sub>4</sub> 电化学性能的影响，了解到金属元素能够形成晶格缺陷、增加交换电流密度的特性。[3]主要考虑 Ti、Mg、Al 三种主要影响元素，绘制统计表格横向列出三种元素以及粒径大小在不同掺杂方式下的组成，同时并不忽视其他含量较少的微量元素所带来的影响，纳入此后的归一化计算中。

表一 循环性能附表数据统计（摘取）

元素含量/粒径	Ti	Mg	Al	D10	D50	50周	100周
Bare	0	0	0	8.35	16.1	0.711	0.525
Ti-doped	0.0843	0	0	7.58	15.22	0.835	0.742
Mg-doped	0	0.0883	0	8.62	16.61	0.793	0.701
Al-doped	0	0	0.0597	8.21	15.86	0.876	0.835
TMA-doped	0.0911	0.0886	0.0786	7.91	15.29	0.917	0.876

（2）数据处理，元素含量及粒径的数据单位不统一将导致比较失去意义，由此我们需要借助数据标准化的方式是两者居于同一比较地位，相对于零均值标准化，我们倾向于采用 min-max 标准化对数据进行归一化处理，将表格中的数据经过变换转化成没有量纲的表达式。

Min-max 标准化公式如下：

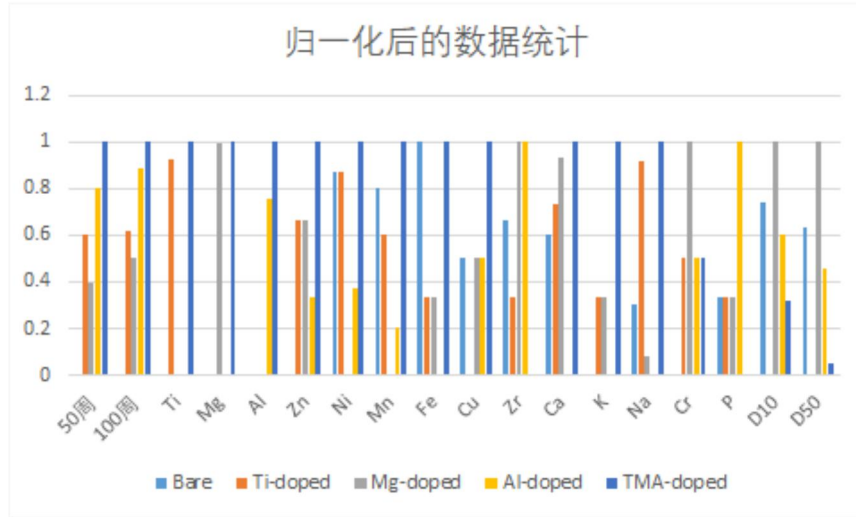
$$x'_{ij} = \frac{x_{ij} - \min x_{ij}}{\max x_{ij} - \min x_{ij}}$$

针对上述标准化公式，借助 Matlab 对所给的数据进行处理，（文件名 Code1.m，详见标准化附件）结果如下：

表二 归一化数据统计（摘取）

归一化后的数据	50周	100周	Ti	Mg	Al	D10	D50
Bare	0	0	0	0	0	0.740384615	0.633093525
Ti-doped	0.601941748	0.618233618	0.925356751	0	0	0	0
Mg-doped	0.398058252	0.501424501	0	0.996613995	0	1	1
Al-doped	0.800970874	0.883190883	0	0	0.759541985	0.605769231	0.460431655
TMA-doped	1	1	1	1	1	0.317307692	0.050359712

为了让数据更加直观，我们后续通过 Excel 表格结合归一化数据制作柱状统计图，我们同样考虑占比较少的微量元素带来的影响，不同的掺杂方式附以颜色区分：



图三 归一化数据柱状图统计（整体数据比对）

### 5.1.3. 确定分析序列

由于 50 周和 100 周的循环性能均为参考循环性能的一个指标，我们将其分开，分别确定参考序列和比较序列。本问探究的元素含量和粒径两个因素是自变量，影响着系统行为。被研究对象即因变量循环性能作为参考序列以反映系统的行为特征，对因变量有影响的各指标即 20 个自变量作为比较序列，分别用  $X_0$  和  $X_i (i=1, 2, \dots, 20)$  表示。

由此我们确定的序列如下：

$$\begin{cases} \text{母序列 1: 50 周的循环性能} \\ \text{母序列 2: 100 周的循环性能} \\ \text{子序列: 元素含量、粒径的值} \end{cases}$$

由于分析序列过分冗长，在此不做具体展示，对比子母序列并结合下列计算公式，我们可以计算出子序列各个指标与母序列的关联系数：

$$\text{母序列: } x_0 = [x_0(1), x_0(2), \dots, x_0(n)]^T$$

$$\text{子序列: } x_1 = [x_1(1), x_1(2), \dots, x_1(n)]^T$$

...

$$x_m = [x_m(1), x_m(2), \dots, x_m(n)]^T$$

为了考虑序列的整体变化趋势和局部变化特征，

$$a = \min_i \min_k |x_0(k) - x_i(k)|$$

$$b = \max_i \max_k |x_0(k) - x_i(k)|$$

通过上述公式，我们可以计算出两级最小差值（a）和两级最大差值（b）。通过综合考虑最大值和最小值，我们能够更全面地描述序列的特征和变化趋势，并进而准确计算关联度。使用这种方法，可以在一定程度上平衡整体趋势和局部特征之间的关系，从而提高灰色关联模型的准确性和可靠性。

因此，我们将其代入最终的关联系数计算公式：

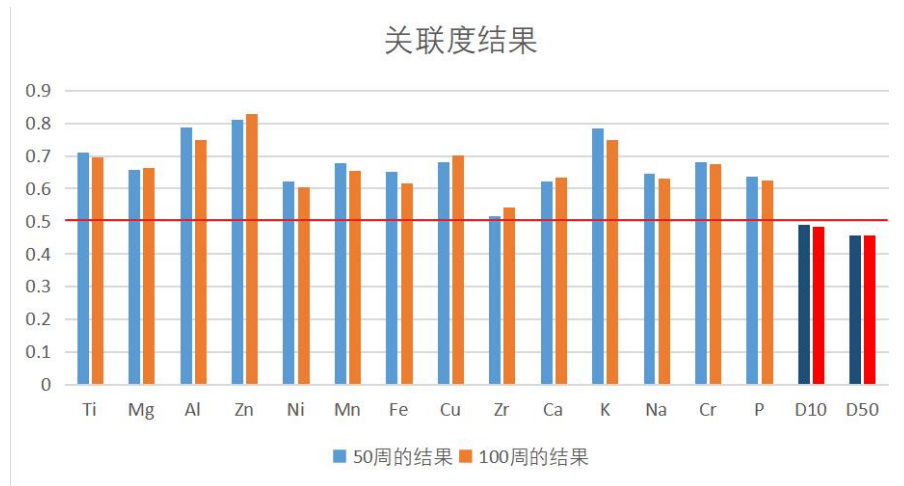
$$\gamma(x_0(k), x_i(k)) = \frac{a + \rho b}{|x_0(k) - x_i(k)| + \rho b}$$

代入分辨系数 $\rho=0.5$ ，求出关联系数 $\gamma(x_0(k), x_i(k))$ 的值

#### 5.1.4 灰色关联度计算

$$\gamma(x_0, x_i) = \frac{1}{n} \sum_{k=1}^n \gamma(x_0(k), x_i(k))$$

通过除以样本量 n，可以对关联系数进行归一化。由于元素组成和粒径所反应的每个数据点上的关联系数取值范围可能存在差异，并且样本量的大小也可能会影响计算结果的尺度。为了使得不同样本量和不同数据范围的序列能够进行比较和对比，我们需要对关联系数进行归一化处理，将其限制在[0,1]的范围内。



图四 最终关联度结果对比

由上表分析可知，由于关联度介于区间[0,1]上，且关联度值越大表示与母序列的相关性越强，关联度越高，意味着循环性能受其影响程度越大，反之较轻。我们最终计算结果具有统一的度量尺度，根据参考关联度 0.5，我们可以进行下一步的比较和解释。



### 5.1.5 确定主要影响因素

从数值上来看，在钴酸锂的循环性能中，Ti、Mg、Al 以及各种杂质元素的含量与循环性能之间的灰色关联度都超过了 0.5。而 D10 和 D50 这两个粒径指标与循环性能之间的灰色关联度则都低于 0.5。通过比较这些数值可以得出一个结论：与粒径相比，元素含量对于钴酸锂的循环性能具有更高的关联度。因此，在灰色关联度分析中，我们可以得出结论：元素含量是影响钴酸锂循环性能的主要因素。

### 5.2 使用最小二乘法 OLS 模型回归分析钴酸锂倍率性能的主要影响因素

针对问题二，我们使用多元线性回归方程来研究元素含量、粒径和倍率性能之间的相关关系。考虑到已有的数据量有限，我们只能在初步估计的基础上，对变量之间的关系进行定性分析。

首先，我们提取所需的数据，并将其整合成一个变量表。根据下面所列的拆解数据作为自变量，我们进行多元回归分析。通过这个分析，我们能够获得标准回归系数，进而确定对钴酸锂倍率性能产生主要影响的因素。虽然数据量有限，但通过多元回归分析，我们可以初步了解各个自变量与倍率性能之间的关系强弱程度。这将为进一步研究提供有价值的线索和定性的判断依据。需要注意的是，由于数据量有限，我们的分析结果仅为初步估计，还需要进一步的实验和数据收集来验证和深入探究这些关系。通过多元线性回归分析，我们能够对元素含量、粒径和倍率性能之间的相关性进行初步认知。这将为进一步的研究和分析提供有用的参考，帮助我们更好地理解这些变量之间的相互影响。

表三 倍率性能附表数据统计

元素含量	Ti	Mg	Al	D10	D50	0.2C	0.5C	1C	2C
Bare	0	0	0	8.35	16.1	208.7	121.7	52.1	15.2
Ti-doped	0.0843	0	0	7.58	15.22	208.7	176.1	143.5	95.6
Mg-doped	0	0.0883	0	8.62	16.61	193.4	158.7	78.2	21.7
Al-doped	0	0	0.0597	8.21	15.86	182.6	141.3	95.6	50.1
TMA-doped	0.0911	0.0886	0.0786	7.91	15.29	210.8	197.8	171.7	147.8

#### 1. 模型构建：多元线性回归模型

针对问题二，我们采用多元线性回归模型来分析元素含量、粒径与钴酸锂电池倍率性能之间的相关关系。鉴于提供的数据涵盖了在四种不同电流下的容量保持率，为了更全面和准确地分析，我们对这四种电流（0.2C、0.5C、1C、2C）分别建立多元回归方程，以研究每种电流与元素含量以及粒径的回归关系。

首先，我们构建回归方程，对于四种情况，我们列出：

$$\begin{aligned}Y_{0.2c} &= \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \cdots + \beta_k x_k + \mu_1 \\Y_{0.5c} &= \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \cdots + \beta_k x_k + \mu_2 \\Y_{1c} &= \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \cdots + \beta_k x_k + \mu_3 \\Y_{2c} &= \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \cdots + \beta_k x_k + \mu_4\end{aligned}$$

基于 OLS 方程:

$$Q = \min \sum e_i^2 = \min \sum (Y_i - \bar{Y}_i)^2$$

求解:

$$\frac{\partial Q}{\partial \beta_k} = \sum 2X_{ik}(Y_i - \beta_1 X_1 - \beta_2 X_2 - \dots - \beta_k X_k) = 0$$

以一般矩阵形式解得:

$$\beta = (X'X)^{-1}X'Y$$

为了更为精准的研究影响倍率性能的主要影响,清洗数据,处理缺失值和异常值是必要的。因此,我们对数据进行标准化,以确保量纲一致:

$$X'_i = \frac{X_i - \bar{X}_i}{\sigma}$$

## 2. 模型求解

**Step 1. 多元线性回归模型的建立:** Stata 提供了全面的多元线性回归分析功能,可以轻松地拟合和评估多元线性回归模型。通过使用 Stata 进行分析,我们可以根据回归原理和 OLS 方法,建立适当的多元线性回归方程。

**Step 2. 数据处理和整合:** Stata 具有强大的数据处理和整合功能。我们通过附表获取自变量和因变量作为样本数据计算相关系数,其目的是确定钴酸锂材料中的各项指标有无纳入回归方程的必要性。进行数据清洗和整合,使得数据准备的过程变得简单和高效。

**Step 3. 统计结果的计算和解释:** 借助 Stata 提供的计算功能,我们能够获得回归结果的各项统计指标,包括回归系数、拟合优度、标准误差等。这些结果能够对多元线性回归模型做出解释和评估。在此基础上建立的多元回归分析的模型为:

$$\begin{cases} \Delta y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \dots + \beta_k x_k + \mu \\ \mu \sim N(0, \sigma^2) \end{cases}$$

式中  $\beta_0, \beta_1, \dots, \beta_m, \mu$  都是与  $X_1, X_2, \dots, X_m$  无关的未知系数,其中  $\beta_0,$

$\beta_1, \dots, \beta_m$  为回归系数,文中  $m=1,2,\dots, 5$ 。与关联度分析方法类似的是,  $\Delta y$  为差异值  $\Delta Y$  的某一列,5 列分别对应 Ti、Mg、Al、D10、D50,这意味着,基于多元线性回归的差异值影响模型同样需要运行 5 次,分别计算出各因素对于倍率性能的影响。

**Step 4. 标准化系数的计算:** 在多元线性回归模型中,标准化系数能够对不同自变量的影响进行比较,消除了不同变量量纲的影响。通过 Stata 中的标准化系数计算命令(例如 Beta 命令),我们可以获得归一化前后的标准化系数如下:

```
. reg C Ti Mg Al D10 D50, beta
note: Ti omitted because of collinearity.
```

Source	SS	df	MS	Number of obs	=	5
Model	9484.308	4	2371.077	F(4, 0)	=	.
Residual	0	0	.	Prob > F	=	.
				R-squared	=	1.0000
				Adj R-squared	=	.
Total	9484.308	4	2371.077	Root MSE	=	0

C	Coefficient	Std. err.	t	P> t	Beta
Ti	0 (omitted)				0
Mg	509.6322	.	.	.	.5070416
Al	537.7562	.	.	.	.4247382
D10	-193.3046	.	.	.	-1.595003
D50	65.27785	.	.	.	.7773404
_cons	615.2196	.	.	.	.

图五 Stata 最终模拟成果界面

Step 5. 结果存储和后续分析: Stata 允许将计算结果存储到 Excel 表中。通过将标准化系数等结果导出到 Excel, 我们可以进行后续的比较和分析。

### 3. 得出结论 (确定主要影响因素)

通过使用 SPSS 的相关性分析功能, 我们得出在 0.2C、0.5C、2C 条件下的标准回归系数, 整合如下表:

表四 标准回归系数整合表

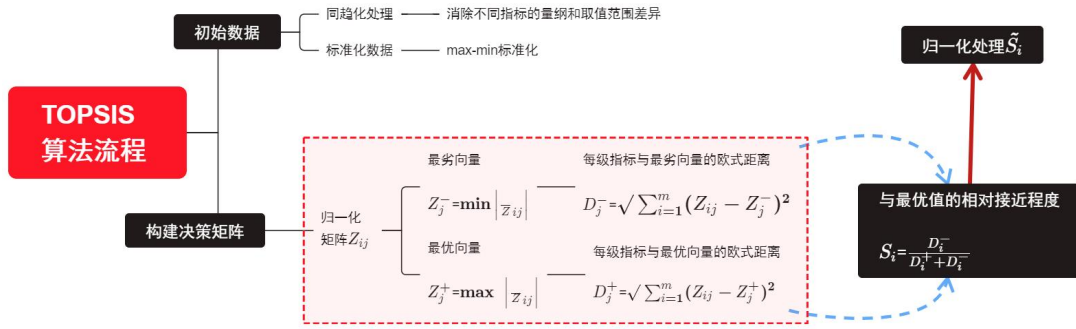
	0.2C	0.5C	1C	2C
Ti	0	0	0	0
Mg	0.4679071	0.8174917	0.5070416	0.4661105
Al	-1.895659	0.3150093	0.4247382	0.1773133
D10	146.6022	-1.882606	-1.595003	-0.2404646
D50	-128.2769	1.165977	0.7773404	-0.6492568
cons	1049.83	0	0	0

基于多元线性回归分析的结果, 我们获得了在 0.2C、0.5C 和 2C 三种电流条件下的标准化系数。通过观察图表, 我们可以发现钛、镁、铝这三种元素以及 D10 和 D50 这两种粒径对应的标准化系数。标准化系数的绝对值越高, 说明该因素与因变量之间的关系越紧密。与元素含量相比, 我们发现粒径对钴酸锂电池的倍率性能影响更为显著, 这可以从高绝对值的标准化系数中得出。因此, 我们得出以下结论: 粒径是主要影响钴酸锂电池倍率性能的因素, 并且与倍率性能之间存在着更密切的关联。

### 5.3 使用 TOPSIS 算法构建决策矩阵实现钴酸锂工业生产优化

从问题一和问题二中，我们可以得出：对于钴酸锂电池，元素含量是影响循环性能的主要因素，而粒径是影响倍率性能的主要因素。为了为高压钴酸锂材料的生产提出适当的建议，我们综合以上两问的结论，并继续探讨最适合高压钴酸锂材料生产的材料。我们首先采用 TOPSIS 优劣解距离法对题目给出的五种正极活性材料进行比较。

#### 5.3.1 TOPSIS 算法思路构建



图六 TOPSIS 算法流程图

**Step1:**为了同时考虑两种因素，我们率先建立决策矩阵将附表 3、4 的指标纳入评估，提供一个结构化的框架，以便我们明确问题、梳理信息、理清思路，从而做出更明智的决策。将附表导出至 Matlab 之中我们构建出一个具有 5 个评价对象及 5 个评价指标的矩阵，记作矩阵 X:

$$X = \begin{bmatrix} X_{11} & X_{12} & X_{13} & X_{14} & X_{15} \\ X_{21} & X_{22} & X_{23} & X_{24} & X_{25} \\ X_{31} & X_{32} & X_{33} & X_{34} & X_{35} \\ X_{41} & X_{42} & X_{43} & X_{44} & X_{45} \\ X_{51} & X_{52} & X_{53} & X_{54} & X_{55} \end{bmatrix}$$

**Step2:**为保证各个指标的取值范围相同，避免某些指标因取值范围较大而对最终评价结果产生过大的影响。对矩阵 A 进行标准化得到矩阵  $Z_{ij}$ , 这样可以更准确地确定各个指标的权重，确保每个指标对最终评价的贡献度是相近的。:

$$z_{ij} = \frac{x_{ij}}{\sqrt{\sum_{n=1}^n x_{ij}^2}}$$

**Step3:**计算每个备选方案与正理想解和负理想解的距离：使用欧几里得距离或曼哈顿距离等方法计算每个备选方案与正理想解和负理想解的距离。观察附表数据可知，数据特征的值域较大且数据特征之间的差异较大，同时，数据特征的维度不算过多，我们选择欧几里得距离法求解第 i 个评价对象与最大最小值的距离：

$$D_i^+ = \sqrt{\sum_{j=1}^m (Z_j^+ - z_{ij})^2}$$

$$D_i^- = \sqrt{\sum_{j=1}^m (Z_j^- - z_{ij})^2}$$

最大最小距离越小，说明备选方案与正理想解的距离越小，与负理想解的距离越大，表明该备选方案在评价指标上更接近于理想解，从而具有更好的综合表现。  
得到未归一化的得分：

$$S_i = \frac{D_i^-}{D_i^+ + D_i^-}$$

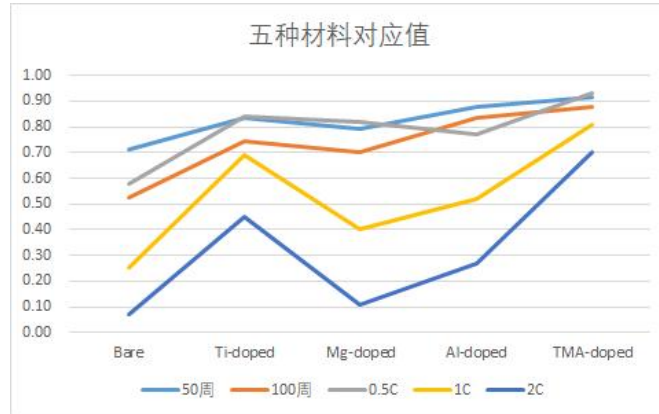
归一化后的得分：

$$\tilde{S}_i = \frac{S_i}{\sum_{i=1}^n S_i}$$

将归一化后的得分进行比较即可得到最终的评分，对评分进行排序得到最终结果。

### 5.3.2 TOPSIS 算法复现

首先，我们需要对给定的数据进行初步处理。由于容量保持率表示电池容量相对于最低充放电电流(0.2C)时的电池容量比例，我们将倍率性能数据转化为相对于 0.2C 电流的百分比。这样可以使数据更加直观地呈现。接下来，我们可以根据处理后的数据绘制图表。



图七 初步数据分析折线图

通过绘制曲线图，我们初步猜测 TMA-doped 这种混合型材料可能是最优选择。为了进一步验证这一猜想，我们将继续构建模型并进行详细分析。我们可以使用 Matlab 等工具进行计算和求解。通过编写相应的代码，我们可以得到求解结果，包括标准化矩阵、得分和排名。



标准化矩阵 Z =						标准化矩阵	Bare	Ti-doped	Mg-doped	Al-doped	TMA-doped
0.3820	0.3168	0.3257	0.1952	0.0817			0.382	0.3168	0.3256	0.1961	0.0791
0.4519	0.4424	0.4714	0.5376	0.5139			0.452	0.4424	0.4716	0.5413	0.5087
0.4250	0.4184	0.4584	0.3161	0.1259			0.425	0.4184	0.4604	0.3138	0.1244
0.4735	0.5021	0.4323	0.4093	0.3078			0.474	0.5021	0.4323	0.4079	0.3052
0.4950	0.5260	0.5242	0.6368	0.7866			0.495	0.526	0.5222	0.6354	0.7914
未归一化的得分为:							Bare	Ti-doped	Mg-doped	Al-doped	TMA-doped
0	0.6551	0.2234	0.4190	1.0000							
最后的得分为:											
0	0.2851	0.0972	0.1824	0.4353							
排名为:						得分	0	0.6501	0.2219	0.4154	1
5	2	4	3	1		排名	5	2	4	3	1

图八 标准化矩阵实现界面（左）及最终得分统计（右）

在整合 Matlab 求解得到的数据后，我们可以得到一个直观的图表展示。该图表可以清楚地显示出各个材料的得分，并对它们进行排名。从图中我们可以得知：TMA-doped 材料的评分排名第一，这进一步验证了我们之前的猜想。

综上所述，根据我们的分析和推论，高压钴酸锂材料的最佳选择是采用铝镁钛均掺杂的 TMA-doped 材料。[4] 该材料能够同时满足循环性能和倍率性能的要求。这一结论对于材料生产和应用领域具有重要的指导意义。

### 5.3.3 在 TOPSIS 算法下的综合评价

(1) 通过综合对第一和第二问的求解结果，以及对第三问的分析计算，我们得到了一个重要结论：在掺杂元素的选择上，采用掺铝镁钛(TMA-doped)作为正极活性材料能够使电池的循环性能和倍率性能达到最优。基于这一结论，我们向高压钴酸锂材料的生产厂家提出以下建议：在电池制造过程中，应考虑采用同时掺杂铝镁钛的方式。这一建议基于我们所进行的综合分析和计算，将有助于生产厂家在材料选择和电池制造中做出更明智的决策。我们相信，采用铝镁钛掺杂的 TMA-doped 材料将为高压钴酸锂电池的性能表现提供最优解决方案，使其在循环性能和倍率性能方面均能达到最佳水平。这一发现对于电池生产工业的发展具有重要意义，并将有助于提升电池的性能和可靠性。

(2) 通过对环境温度对蓄电池生产的影响进行文献研究，我们得出以下建议供生产厂家参考：在电池制造过程中，除了考虑材料的选择外，还需要充分考虑生产温度和电池对环境的影响。在设计 and 选择电池材料时，考虑不同环境温度下的性能需求，并确保选取适合的材料。制定严格的工艺规范，确保每个工艺环节都符合标准要求，防止材料和组件受到温度变化的负面影响。强化质量控制，监测和记录每个批次电池的制造参数和性能指标，并及时调整工艺流程，以确保一致性和品质稳定性。[7] 在材料后期加工过程上，掺入金属离子可以在磷酸铁中形成晶格缺陷，提高钾离子在颗粒间的转移速率，减少粒子之间的阻抗，增加交换电流密度。

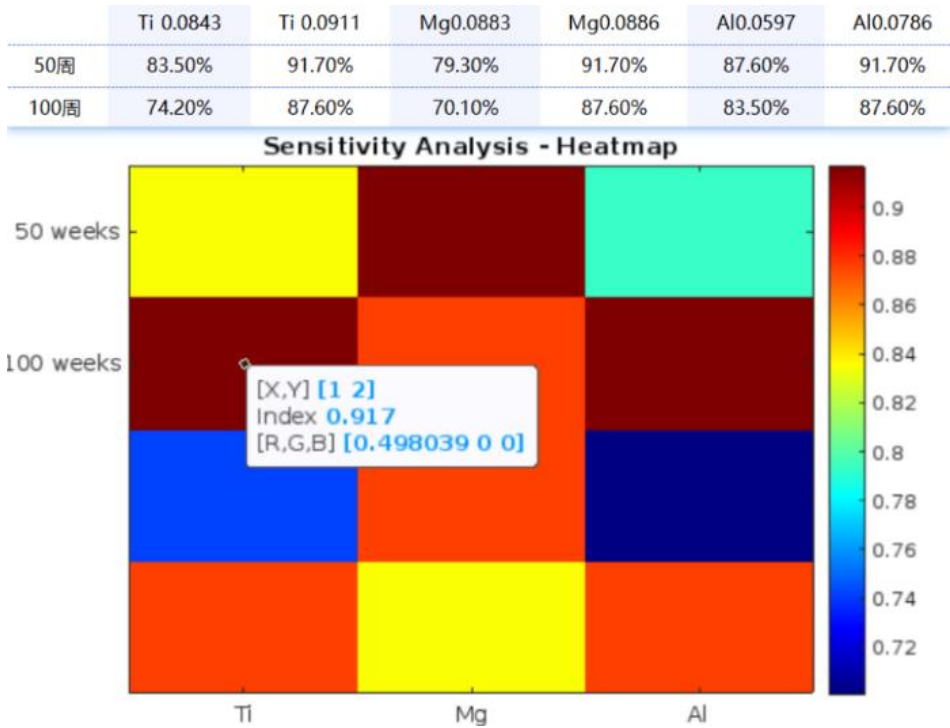
## 六、模型的优化分析

### 6.1 灵敏度分析

在钴酸锂循环性能的主要影响因素问题中，存在着大量的环境变量，包括外加电压  $V$ 、充放电电流  $I_0$ 、测试容器温度  $T_0$ 、电解液浓度  $C$  等其他变量。为了确定主要

的影响因素，我们运用灰色关联分析模型将元素含量视为最主要的变量。然而，由于附表中提供的数据有限，仅仅依靠关联性无法进行关于变量上下连续波动所带来的误差分析。

为了进一步探究各微量元素（如 Ti、Mg、Al）与循环性能之间的关系，我们借助 Matlab 软件用热点分析图进行可视化分析。通过这个方法，我们可以更直观地观察到不同微量元素与循环性能之间的相关性。这样的分析图有助于揭示元素含量与循环性能之间的热点区域，为进一步研究和优化提供了有价值的参考（文件名 sensitivity1.m，详见灵敏度分析附件）：



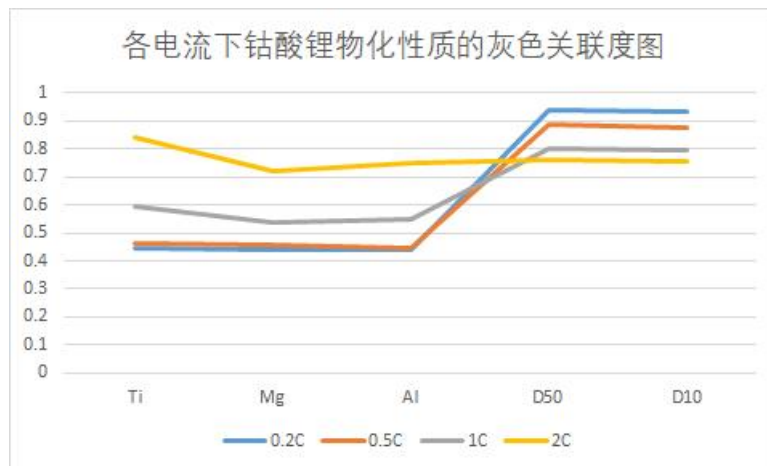
图九 灰色关联灵敏度分析热点图

综上所述，通过灰色关联分析和热点分析图的方法，我们能够初步确定元素含量对于钴酸锂循环性能的主要影响，并为进一步的研究提供了有益的指导。然而，需要注意的是，在进行研究时需要综合考虑其他环境变量的影响，以获得更准确全面的结论。

6.2 误差分析

由于问题二中的数据偏少，我们无法对建立的多元线性回归模型进行显著性检验和确认拟合优度。为了让结果更加可信，我们采用灰色关联分析算法对问题二继续进行分析，与多元线性回归模型进行比较检验。

建立在已有灰色关联模型的基础上，我们将问题二整合的数据导入 Matlab 代码（Func1.m, 详见灰色关联归一化方程附件），求解出不同电流下钴酸锂物化性质与其倍率性能的灰色关联度，并通过 Processon 制出如下折线图：



图十 问题二的灰色关联度折线图

根据我们对灰色关联分析算法在 Matlab 中的实证研究结果,我们发现在问题二中,D50 和 D10 的关联度基本大于 Ti、Mg、Al 的关联度。这一结果进一步验证了粒径为倍率性能的主要因素结论,与多元线性回归模型的结果一致。此外,我们还观察到各电流下相关性的排名与多元线性回归模型的结果相近。因此,通过多模型验证,我们可以确认粒径为倍率性能的主要因素。

需要注意的是,上述结论是根据实证研究结果得出的,并基于灰色关联分析算法在 Matlab 中的数据代入。然而,具体的数据分析和比较检验结果应根据实际数据和具体分析方法进行进一步详细讨论。

## 七、模型的评价、改进与推广

### 7.1 模型的优点

#### 7.1.1 灰色关联分析模型

在进行灰色关联分析模型计算锂离子电池正极材料钴酸锂的物化性质(元素含量和粒径)与循环特性的关联度评价时,以下是该方法的优点总结:

(1) 简化模型: 在建立灰色关联分析模型时,对数据进行预处理和合理假设,以简化模型和提高科学性。这有助于确保获取更精确的结果。

(2) 检验与结论: 对于模型得到的结果,采用多方检验和结论,并联系全文中不同模型所得结果,进行合理分析。这样做有助于验证推测的可能性。

(3) 数据处理与模型求解: 充分利用 MATLAB 数学软件和 Excel 表格处理,能够较好地处理问题,并得到较准确的结果。通过充分利用题目的相关提示信息,并收集大量数据,可以使聚类模型和回归模型更加准确。

(4) 综合验证: 查阅大量锂离子电池正极材料循环性能的影响分析,参考文献 X 射线衍射表征对电化学性能的分析进行模拟,使得模型具有普遍意义和更高的稳定性。

综上所述,采用灰色关联分析模型计算锂离子电池正极材料钴酸锂的物化性质与循环特性的关联度的方法具有思维的严谨性,并能够为该研究提供准确的评价。

#### 7.1.2 多元线性回归模型

在进行多元线性回归模型计算锂离子电池正极材料钴酸锂的物化性质(元素含量和粒径)与倍率性能时,以下是该方法的优点总结:

(1) 考虑多个自变量: 多元线性回归可以同时考虑多个自变量对因变量的影响,从

而更全面地分析变量之间的关系。

(2)可解释性强:多元线性回归提供了每个自变量对因变量的权重系数,这使得我们可以解释变量之间的关系。通过这些系数,我们可以确定哪些自变量对因变量具有显著影响,进而做出有针对性的决策。

(3)预测准确性高:相比于简单线性回归模型,多元线性回归模型通常具有更高的预测准确性。通过引入更多的自变量,我们可以捕捉到更多影响因变量的因素,从而提高预测的准确性。

### 7.1.3 TOPSIS 法

在 TOPSIS 法进行计算锂离子电池正极材料钴酸锂的物化性质(元素含量和粒径)与容量保持率时,以下是该方法的优点总结:

(1) 相对排序: TOPSIS 法通过计算每个候选方案与理想解和负理想解之间的相似度,从而得到一个相对排序。这种相对排序使决策者能够更清楚地了解各个候选方案的优劣程度,有助于进行决策。

(2) 考虑多个准则: TOPSIS 法可以同时考虑多个准则,这使得决策更全面。每个准则可以具有不同的权重,从而反映其在决策中的重要性。

(3) 灵活性和可解释性: TOPSIS 法灵活适用于不同的决策问题,并且结果易于解释。它可以根据具体问题和决策者的需求进行定制。

## 7.2 模型的缺点

### 7.2.1 灰色关联分析模型

(1) 结果受初始数据序列的影响:灰色关联法对于初始数据序列的选取比较敏感,不同的初始序列可能导致不同的结果。这使得灰色关联法在某些情况下存在较大的主观性和不确定性。因此,在应用灰色关联法时,选择合适的初始序列对结果的准确性具有重要影响。

(2) 对数据的可信度要求较高:灰色关联法对数据的可信度要求较高,因为它直接基于原始数据进行分析。如果原始数据存在较大的误差或者不准确,可能会导致结果的失真。因此,在使用灰色关联法之前,需要对数据进行充分的验证和校准,以确保数据的可信度。

### 7.2.2 多元线性回归模型

假设限制:多元线性回归模型对一些假设有限制,例如自变量之间应该是线性关系、误差项应该是独立同分布等。如果这些假设在实际数据中不满足,模型的准确性和可靠性会受到影响。因此,在使用多元线性回归模型之前,需要对数据进行充分的检验和验证。

### 7.2.3 TOPSIS 法

(1) TOPSIS 法需要的每个指标的数据,则对应的量化指标选取会有一定难度。

(2) 影响指标的选取个数为多少适宜,才能够去很好刻画指标的影响力度。

(3) 必须有两个以上的研究对象才可以进行使用。

## 八、 参考文献

[1]王崇国,刘广龙,金小容等.锂离子电池正极材料的研究进展[J].当代化工研究,2023(09):12-14.DOI:10.20087/j.cnki.1672-8114.2023.09.004.

[2]刘思峰. 灰色系统理论及其应用(第五版)[M]. 北京: 科学出版社, 2010: 62.

[3]杨维忠, 陈胜可. SPSS 统计分析从入门到精通[M]. 4 版. 北京:清华大学出版社, 2018: 210.

[4]李健, 余奔, 岳有涛等. 掺杂微量元素对 LiFePO<sub>4</sub> 电化学性能的影响[J]. 现代机械, 2020(03): 78-80. DOI: 10.13667/j.cnki.52-1046/th.2020.03.019.

[5]徐甲强, 张海林, 陈小娜等. 环境温度对阀控密封铅酸蓄电池生产及应用的影响[J]. 蓄电池, 2007, No.162(01): 19-21. DOI: 10.16679/j.cnki.21-1121.2007.01.005.

[6]Zhang, J.-N. et al. (2019) Trace doping of multiple elements enables stable battery cycling of licoo2 at 4.6 V, Nature News. Available at: <https://www.nature.com/articles/s41560-019-0409-z> (Accessed: 14 July 2023).

[7]Zhang, J.-N. et al. (2019) Trace doping of multiple elements enables stable battery cycling of LiCoO<sub>2</sub> at 4.6 V. thesis. nature energy. Available at: <https://doi.org/10.1038/s41560-019-0409-z> (Accessed: 14 July 2023).

### 附录

附录一		
支撑文件清单		
文件夹名	文件名	含义
代码 1	Code1.m	归一化处理公式
代码 2	Func1.m	灰色关联度计算方程
代码 3	Sensitivity1.m	敏感度热点图方程
代码 4	Topsis.m	优劣解距离法实现代码
参考数据	其他相关数据	钴酸锂五种掺杂情况下的元素含量

附录二
问题 1 程序 1 Code1.m <Matlab>
<pre> %所属：悉尼智能科技学院 %开发日期：2023/7/13 data=input('请输入数据:'); [s,n] = size(data); %代入归一化公式 Matrix = (data - repmat(min(data),s,1))./repmat(max(data)-min(data),s,1); %数据呈现 disp(Matrix); </pre>

附录三
问题 1 程序 2 Func1.m <Matlab>
<pre> Matrix=input('请输入归一化后的数据:'); %提示输入归一化数据 </pre>



```

[s,n]=size(Matrix);
%s 为样本数量, n 为序列数量
del = zeros(s,n-1);
for i = 1:n-1
del(:,i) = abs(Matrix(:,1) - Matrix(:,1+i));
% 序列差
end
r=0.5;
%分辨系数, 一般情况下取 0.5
M = max(max(del));
%得两级最大差
m = min(min(del));
%得两级最小差
A = m + r * M;
B = r * M;
GCC = zeros(s,n-1);
for i = 1:n-1
GCC(:,i) = A ./ (B + del(:,i));
%由此得到各序列的灰色关联系数
end
GCD = mean(GCC);
%对灰色关联系数取均值得到灰色关联度
disp(GCD)

```

#### 附录四

##### 问题 1 程序 3 Sensitivity1.m <Matlab>

```

% 输入数据
input_factors = {'Ti', 'Mg', 'Al'};
data = [0.0843, 0.0911, 0.0883;
0.0886, 0.0597, 0.0786;
0.8350, 0.9170, 0.7930;
0.9170, 0.8760, 0.9170;
0.7420, 0.8760, 0.7010;
0.8760, 0.8350, 0.8760];

% 创建热力图
figure;
imagesc(data(3:end, :));

% 设置颜色映射
colormap(jet);

% 添加颜色栏

```

```

colorbar;

% 设置横轴和纵轴标签
xticks(1:length(input_factors));
xticklabels(input_factors);
yticks([1, 2]);
yticklabels({'50 weeks', '100 weeks'});

% 添加标题
title('Sensitivity Analysis - Heatmap');

% 调整图像大小
set(gcf, 'Position', [100, 100, 600, 400]);

```

## 附录五

### 问题3 程序4 Topsis.m <Matlab>

```

X=input('请输入矩阵');
[s,n]=size(X);
Z = X ./ repmat(sum(X.*X) .^ 0.5, s, 1);
%对矩阵进行标准化
disp('标准化矩阵 Z = ')
disp(Z)
D1= sum([(Z - repmat(max(Z),s,1)) .^ 2 ],2) .^ 0.5;
%D+与最大值的距离向量
D2 = sum([(Z - repmat(min(Z),s,1)) .^ 2 ],2) .^ 0.5;
%D-与最小值的距离向量
disp('未归一化的得分为:')
S = D2 ./ (D1+D2) ;
A=S.';
disp(A);
%未归一化的得分
disp('最后的得分为:')
sta_S = S / sum(S);
B=sta_S.';
disp(B)
%归一化得分
[sort_S,order] = sort(sta_S , 'descend');
%最终排名
disp('排名为:')
C=order.';
disp(C);

```

## 附录六

## 参考实验数据

ICP (wt%)	Sample				
	Bare-LCO	TMA-LCO	Ti-doped	Mg-doped	Al-doped
Zn	0.0001	0.0004	0.0003	0.0003	0.0002
Ni	0.0017	0.0018	0.0017	0.0010	0.0013
Mn	0.0028	0.0029	0.0027	0.0024	0.0025
Fe	0.0011	0.0011	0.0009	0.0009	0.0008
Cu	0.0002	0.0003	0.0001	0.0002	0.0002
Zr	0.0005	0.0003	0.0004	0.0006	0.0006
Ca	0.0019	0.0025	0.0021	0.0024	0.0010
K	0.0012	0.0015	0.0013	0.0013	0.0012
Na	0.0024	0.0049	0.0046	0.0016	0.0013
Cr	0.0001	0.0002	0.0002	0.0003	0.0002
P	0.0001	0.0000	0.0001	0.0001	0.0003