第 54 卷第 1 期　　硅　酸　盐　学　报　　Vol. 54，No. 1
2026 年 1 月　　JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY　　January，2026
http://jccsoc.cbpt.cnki.net　　**DOI**：10.14062/j.issn.0454-5648.20250819

机器学习驱动的富锂正极活化条件优化

战　晨[1,3]，刘方正[1,3]，李裕铭[1,3]，李诚瀚[1,3]，邹　佩[1,3]，李　想[1,2]，张　旭[1,2,3]，郭现伟[1,3]，赵　姝[1,3]，尉海军[1,2,3]

(1. 北京工业大学材料科学与工程学院先进电池材料与器件研究所，北京 100124；2. 工大国创先进电池材料与器件研究院，北京 100176；3. 北京工业大学材料循环低碳再生全国重点实验室，新型功能材料教育部重点实验室，北京 100124)

摘　要：富锂锰基层状氧化物因其低成本和高可逆容量，被认为是最具潜力的下一代锂离子电池正极材料。然而其电化学性能对初始活化条件高度敏感，受电压、温度、电流密度及活化圈数等多因素耦合影响。为实现活化制度的高效优化，本工作构建了基于机器学习的活化参数优化框架。通过整合实验与文献数据建立多特征数据集，并以 CatBoost 模型为核心构建容量保持率预测体系，实现了对不同活化条件下电池循环性能的高精度预测。进一步结合贝叶斯优化，在高维参数空间中实现多参数协同寻优，所得最优活化条件下模型预测结果与实验结果的容量保持率误差低于1%。本工作实现了富锂正极电化学活化工艺的智能优化，为复杂电化学体系的多参数定量调控与高性能正极材料设计提供了新的思路与可行路径。

关键词：富锂锰基层状氧化物；机器学习；贝叶斯优化；电化学活化；锂离子电池
中图分类号：TQ152　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：0454–5648(2026)01–0003–11
网络出版时间：2025–12–29

随着电动汽车和储能系统的迅速发展，人们对高能量密度、高安全性和长寿命电池体系的需求日益迫切。锂离子电池(LIBs)因其高能量密度和优异的循环稳定性，成为最主流的电化学储能技术[1]。然而，传统层状氧化物正极材料的能量密度已接近理论上限，难以满足下一代高能电池的需求。富锂层状氧化物(LLOs)因具有更高的可脱嵌锂含量和超过 1000 $W\cdot h\cdot kg^{-1}$ 的能量密度，被认为是最具潜力的新一代高能量密度正极材料[2–4]。其化学组成可表示为 $x$$Li_2MnO_3\cdot(1-x)LiTMO_2$ (TM = Mn、Ni、Co 等)。在首圈充电至 4.5 V 以上时，LLOs 中的 Li_2MnO_3 晶畴会被电化学激活。该“活化过程”伴随 Li^+脱出和晶格氧氧化，使电化学惰性的 Li_2MnO_3 转变为具有可逆氧化还原活性的结构，从而获得额外容量。因此，该活化过程是 LLOs 实现高能量密度的关键步骤。然而，初始活化过程对电压、温度、电流密度及活化圈数等条件极为敏感，不同的充放电制度会导致材料经历不同程度的结构转变与不可逆氧气释放，进而导致容量衰减与电压下降等问题[5–9]。

已有研究表明，这些电化学活化参数对 LLOs 的结构稳定性和氧阴离子氧化还原的可逆性具有显著影响。Yu 等[10]和 Yang 等[11]研究了不同温度下 LLOs 初始活化过程的结构演化规律，结果显示，当活化温度升高至 45 ℃以上时，材料内部的结构演化显著加快，导致电压平台的快速下降和容量衰减。在高温条件下(>45 ℃)，晶格氧释放速率加快，伴随 TM 层中过渡金属迁移和局部致密化，导致 Li_2MnO_3 晶畴逐渐转变为 $LiMnO_2$ 结构，并在颗粒表面生成尖晶石结构。该不可逆的结构重构是高温下电压衰减与性能退化的主要原因。进一步研究表明，通过调控 Li_2MnO_3 晶畴比例可有效调节材料的 Mn 平均价态与局域结构稳定性。当 Li_2MnO_3 含量较低($0.3Li_2MnO_3\cdot0.7LiTMO_2$)时，较高的 Mn 平均价态(≥3.5)可有效抑制姜泰勒效应，缓解高温下的结

收稿日期：2025–11–07。　修订日期：2025–12–11。
基金项目：国家重点研发计划资助项目(2022YFB2404400)；国家自然科学基金资助项目(92263206，92572203，52372168，U23A20577，U24A20549)。
第一作者：战　晨(2001—)，男，硕士研究生。
通信作者：赵　姝(1987—)，女，博士，副研究员；
尉海军(1980—)，男，博士，教授。

Received date: 2025–11–07.　**Revised date:** 2025–12–11.
First author: ZHAN Chen (2001–), male, Master candidate.
E-mail: zc13611104348@126.com
Correspondent author: ZHAO Shu (1987–), female, Ph.D., Associate Professor;
YU Haijun (1980–), male, Ph.D., Professor.
E-mail: zhaoshu@bjut.edu.cn; hj-yu@bjut.edu.cn

构塌陷，从而显著提升循环稳定性。除了晶畴比例外，LLOs 的化学组成调控也对其活化行为及结构稳定性产生重要影响[12]。Wu 等[13]探究了 Co 含量对 LLOs 的电化学性能的作用规律，发现适量 Co 掺杂可提高电子导电性与倍率性能，但过量 Co 掺杂会加速活化过程中过渡金属(尤其是 Ni)的迁移，导致层状结构坍塌与电压衰减。理论与实验研究进一步揭示，Co 掺杂会破坏 LLOs 功能基元 $LiMn_6$ 六元环的局域对称性，削弱其 π 键环结构的电子协同作用，从而降低氧阴离子氧化还原的可逆性并促进尖晶石相转变。而通过无钴化的元素浓度梯度设计，可有效保持 $LiMn_6$ 功能基元的完整性，稳定氧阴离子氧化还原反应，显著提升循环稳定性并抑制电压衰减[12]。

活化电压是调控 LLOs 结构演化与电化学稳定性的关键参数。高截止电压(>4.6 V)虽能充分激活 Li_2MnO_3 组分并获得额外容量，但同时会诱发晶格氧析出与过渡金属迁移，加速层状结构向尖晶石结构转变；而控制在适中的活化电压范围(4.4～4.6 V)可有效抑制氧的非可逆释放，延缓结构演化，提升循环稳定性[14]。Yang 等[15]发现，在较低活化充电截止电压(约 4.4 V)与较高放电截止电压(2.8～3.0 V)条件下，LLOs 的容量衰减与电压降最小，体现出容量与结构稳定性的最佳平衡。Qiao 等[16]通过系统研究指出，在高电压(4.65～4.8 V)下，活化虽可显著提高初始容量，但过渡金属向 Li 层迁移的加剧导致结构快速退化，揭示了高压活化中容量与结构稳定性间的内在权衡关系。此外，活化电流密度同样会影响氧的活化程度。Su 等[17]发现，随着活化电流的增大，4.5～4.8 V 区间的充电平台明显缩短，表明氧氧化过程受到抑制，进而降低了由氧活化产生的额外容量。因此，活化电压与电流密度协同优化，可在容量输出与结构稳定性之间实现平衡。

这些前期研究大多基于单因素实验设计，为理解各参数对 LLOs 电化学性能的影响提供了重要参考。然而，活化过程受到温度、电压、电流密度和活化圈数等多种因素的共同影响，不同因素之间存在复杂的耦合关系，并且实验组合数量庞大[18]。传统实验方法需要大量样品制备与长周期测试，性能评价过程也相对耗时，显著限制了活化制度优化的效率与准确性。机器学习方法为多参数协同优化提供了新的解决思路。通过整合实验与文献数据，机器学习能够在高维参数空间中高效挖掘活化条件与电化学性能之间的非线性关系，建立多变量协同作用下的预测模型[19]。结合贝叶斯优化等算法，还能在多因素耦合空间中自动搜索最优的活化参数组合，从而显著减少实验量并提升优化结果的可靠性。因此，本工作构建了一种机器学习驱动的富锂正极电化学活化制度优化策略(图 1)，从实验室数据和文献中搜集并建立有效可靠的数据集，筛选并提取关键特征以降低特征维度并避免过拟合风险，从而提升模型的泛化能力与解释性。选取并训练多种线性及非线性模型，比较并选定性能最佳的机器学习模型，建立活化参数与容量保持率之间的映射关系。进一步结合基于高斯过程回归的贝叶斯优化算法，在该模型函数上反向搜索最优参数组合并结合实验验证，实现 LLOs 活化制度的定量优化与可解释分析，为实现富锂正极的高效活化与稳定循环提供了有效途径。

1 研究方法

1.1 数据集创建

为实现 LLOs 电化学活化制度的优化，本工作首先构建了涵盖不同材料组成与电化学活化参数的数据集，用于研究活化条件与循环容量保持率之间的关系。数据集包含近百组样本，其中约 80%来源于实验室自测数据，20%来源于文献数据。所有数据经过统一的单位换算与标准化处理，以确保不同来源间的可比性。对少量缺失数据采用均值插补进行补全，确保数据集完整性。处理后的数据集按 8∶2 的比例划分为训练集和验证集，用于后续模型训练与性能验证。

1.2 模型选择和训练

根据数据集规模与特征类型，本工作采用监督学习回归模型对 LLOs 正极材料扣式电池的长循环容量保持率进行预测建模，以第 50 圈容量保持率为机器学习预测值。为了系统对比不同算法的预测性能，选取 6 种代表性的监督学习模型进行训练与验证，包括最小绝对收缩与选择算法回归(Lasso Regression)[20]和岭回归(Ridge Regression) 2 种线性模型，以及支持向量机回归(SVR)[21]、决策树回归(DTR)[22]、极限梯度提升回归(XGBoost)[23]和类别提升回归(CatBoost)[24] 4 种非线性模型。所选 6 种模型能够从不同层面捕捉材料特征与电化学性能之间的线性及非线性关系。在模型训练过程中，采用网格搜索结合 5 折交叉验证(5-fold Cross Validation)的方法对超参数组合进行优化，参数设置见表 1。交叉验证阶段以决定系数(R^2)作为主要评价指标，筛选

出性能最优的超参数组合作为最终模型。模型在测试集上的预测性能通过 R^2、平均绝对误差(MAE)、均方误差(MSE)以及平均绝对百分比误差(MAPE) 4 个指标进行综合评估。

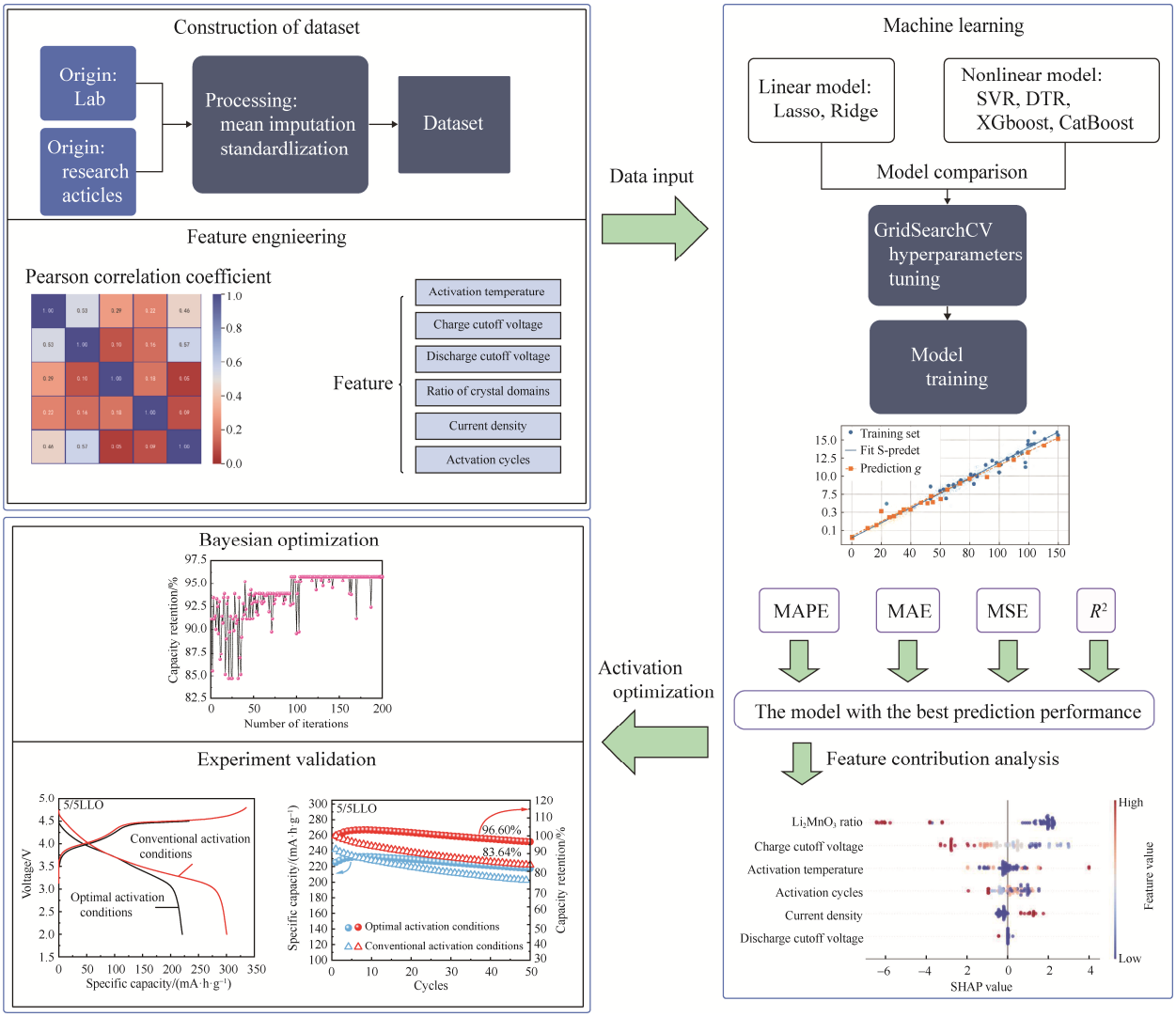


图 1　富锂正极电化学活化制度的机器学习优化流程

Fig. 1　Machine learning optimization of electrochemical activation parameters for LLOs

表 1　不同机器学习模型的主要超参数设置

Table 1　Main hyperparameter settings of different machine learning models

Model	Hyperparameter	Value range
LASSO Regression	Alpha	[0.000 1, 1000.000 0]
Ridge Regression	Alpha	[0.000 1, 1000.000 0]
SVR	C	[0.001, 0.010, 0.100, 1.000, 10.000, 100.000, 1000.000]
	Gamma	[0.001, 0.010, 0.100, 1.000, 10.000]
DTR	Max depth	[5, 10, 15, 20, 30]
	Min samples split	[2.000, 5.000, 10.000, 0.001, 0.010, 0.100]
	Min samples leaf	[1.000, 2.000, 5.000, 0.001, 0.010]
XGBoost	Learning rate	[0.05, 0.10, 0.15, 0.20, 0.25, 0.30]
	n estimators	[50, 100, 150, 200, 250, 300, 350, 400, 450, 500]
	Gamma	[0, 0.1, 0.2]
	Random state	[42]
CatBoost	Learning rate	[0.005, 0.010, 0.050, 0.100]
	Iterations	[100, 200, 300, 400, 500, 1000]
	Depth	[4, 6, 8]

1.3 特征重要性分析

为解释模型预测结果并量化各特征对容量保持率的贡献，采用可解释性分析方法 SHapley Additive exPlanations (SHAP)[25]对模型进行解析。该方法通过计算每个输入特征对模型输出的平均边际贡献，量化其对模型输出结果的重要性，从而揭示各活化参数与材料成分在预测过程中的实际作用。所得 SHAP 值可以直观反映不同特征对模型预测的正负影响方向与相对贡献强度。

1.4 贝叶斯反向优化

为进一步实现电化学活化制度的全局优化，采用贝叶斯优化方法，对训练好的机器学习模型进行反向寻优。贝叶斯优化是一种基于概率模型的全局优化算法，常用于黑箱函数的最优解搜索[26]。该方法基于高斯过程回归(GPR)预测的不确定性与期望改进值，在全局搜索与局部利用之间实现权衡，从而高效逼近全局最优解。本工作将训练完成的容量保持率预测模型视为黑箱函数，以容量保持率为优化目标，以活化电压、电流密度、温度及活化圈数等为优化变量。优化过程采用 scikit-optimize 库中的 gp.minimize 函数来实现。通过在参数空间内的多轮迭代采样与函数预测，逐步确定容量保持率最优的参数组合。贝叶斯优化算法的主要参数设置如下：总评估次数为 200，随机初始点数量为 50，随机种子为 42。优化过程中以实现容量保持率最大化为目标获得最优活化参数组合。

1.5 材料合成、表征与电化学测试

材料合成与表征：为了验证模型预测结果的可靠性，合成了 2 种不同 Li_2MnO_3 晶畴比例的 LLOs 正极材料 [$0.3Li_2MnO_3{\cdot}0.7LiMn_{0.42}Ni_{0.42}Co_{0.16}O_2$ (3/7LLO) 和 $0.5Li_2MnO_3{\cdot}0.5LiMn_{0.42}Ni_{0.42}Co_{0.16}O_2$ (5/5LLO)]。样品合成具体方法参考文献[11]。样品的晶体结构通过 X 射线衍射仪(德国 Bruker D8 Advance)在 2θ = 10°～80°的范围内进行测试，Rietveld 精修使用 TOPAS 软件完成，以确定材料中 $LiTMO_2$ 和 Li_2MnO_3 两相的晶畴比例。

电化学测试：电化学测试在 CR2032 型扣式电池中进行。将制备好的正极材料、乙炔黑和聚偏二氟乙烯(PVDF)按质量比 80∶15∶5 混合，制成正极浆料，并均匀涂覆在铝箔集流体上。电极在 120 ℃干燥 10 h 后进行压片处理。工作电极中活性物质的典型载量约为 3 mg。在充满高纯氩气的手套箱中组装电池，以所制备的正极片为正极，金属锂为负极，Celgard 2400 膜为隔膜。电解液为 1 mol/L $LiPF_6$/EC–DEC(体积比 1∶1)溶液。

2 结果与讨论

2.1 Pearson 相关性分析

基于所构建的数据集，初始共选取 17 个与材料组成和电化学活化制度相关的特征参数，包括材料成分特征与电化学活化参数特征 2 类。材料成分特征用于描述材料的化学组成及结构差异，包括 Li、Mn、Ni、Co 等过渡金属元素比例，以及 LLOs 材料体系中 Li_2MnO_3 晶畴比例，其中：Li_2MnO_3 晶畴比例主要分布在 x = 0.1～0.5 区间，对应实际应用中常见的 1/9 LLO、3/7 LLO 与 5/5 LLO 材料体系，这些组成能够代表不同结构稳定性水平及不同程度的氧阴离子活化行为。电化学活化参数特征用于反映测试条件对电化学性能的调控作用，包括活化阶段与循环阶段的充放电截止电压、电流密度、活化温度及活化圈数等。由于循环温度 25 ℃、循环电流密度 1 C (1 C=200 mA·h/g)和循环充放电截止电压 2 V 在样本中保持一致，不具有区分度，因此在特征工程阶段被剔除。

为了定量评估各特征之间的相关性与独立性，对训练集数据计算了 Pearson 相关系数(r)。当$|r|$ > 0.85 时，认为特征间存在较强线性相关性并予以剔除，从而降低特征维度并防止过拟合。经筛选后，最终保留 6 个关键特征参数，各特征的取值范围见表 2。图 2 显示了各特征间的 Pearson 相关系数矩阵。如图 2 所示，不同特征之间的线性相关性较弱，说明数据集具有较好的参数分散性与统计独立性。Li_2MnO_3 晶畴比例与活化温度呈弱正相关(r = 0.24)，活化温度与电流密度之间的相关性较低(r = 0.04)，说明二者在测试条件设置中相对独立。因此，经过特征筛选后所保留的输入特征具有较高的统计独立性，可以作为后续模型训练与预测分析的输入特征。

2.2 模型训练与性能评估

基于上述筛选后的特征参数，分别对 6 种监督学习回归模型进行了训练和性能对比。所有模型均采用网格搜索与 5 折交叉验证相结合的方式进行超参数优化，确保在不同复杂度下获得最优的泛化性能。优化完成后，在独立测试集上评估各模型的预测精度。如图 3 和图 4 所示，各模型的预测能力存在显著差异，非线性模型整体优于线性模型，表明电池容量保持率与活化参数之间并非简单的线性映射关系，而是受多因素耦合影响的复杂非线性关联。

其中，线性模型(Lasso 和岭回归)预测精度相对较低，决定系数 R^2 明显小于其他模型，且 MSE 与 MAE 偏高，表明单纯依赖线性回归难以准确描述多参量耦合下的复杂依赖关系。在非线性模型中，SVR 在所有模型中表现最差，其 R^2 值为负值，预测误差明显偏大，说明模型未能有效捕捉样本特征的非线性分布。这可能与数据样本量较小、核函数参数敏感性高以及不同特征量纲间的差异等因素有关。

表 2　数据集主要特征参数及其取值范围

Table 2　Main features and corresponding value ranges of the dataset

Feature	Range
Ratio-Li_2MnO_3 (x)	[0.1, 0.3, 0.5]
Activation Temperature/℃	[25, 30, 45, 55]
Activation cycles	[1, 2, 3, 4]
Initial charge cutoff voltage/V	[4.40, 4.45, 4.50, 4.55, 4.60, 4.65, 4.70, 4.75, 4.80]
Initial discharge cutoff voltage/V	[2.0, 2.3]
Initial current density/(mA·h·g^{-1})	[20, 22, 200, 220]

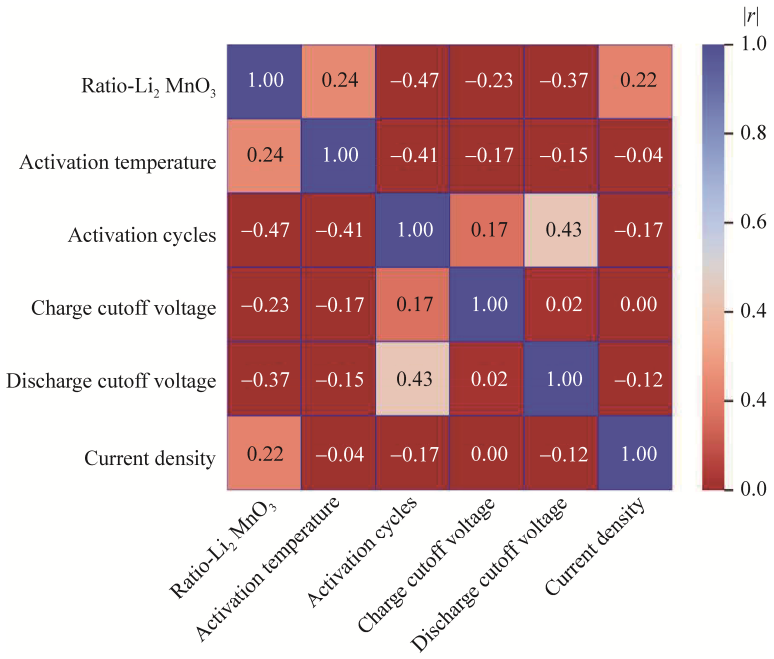


图 2　Pearson 特征相关性(|r|)分析图(晶畴比例为 $x$$Li_2MnO_3$·(1−$x$)$LiTMO_3$ 中的 x 值，即 Li_2MnO_3 晶畴在整体结构中的比例；充放电电压分别为活化第一圈的充电与放电截止电压；电流密度表示活化阶段的电流密度)

Fig. 2　Pearson correlation (|r|) analysis of key features (Ratio-Li_2MnO_3 represents the value x of ratio of Li_2MnO_3 crystal domains in LLOs; Charge (discharge) cutoff voltage represents the initial charge (discharge) cutoff voltage with activation process; Current density represents the initial current density with activation process)

相比之下，基于树结构的模型整体表现更佳。单一决策树模型通过分层划分方式拟合活化参数与容量保持率之间的非线性依赖关系，能够在一定程度上揭示多因素对电化学性能的协同影响。然而，由于决策树模型结构相对简单，容易对局部特征过度拟合，导致其预测稳定性和精度均低于集成学习模型。梯度提升类模型(XGBoost 与 CatBoost)通过多棵决策树的迭代加权训练，有效降低了单模型的方差和偏差，能够更准确地反映多种活化参数之间的耦合关系与非线性影响。在所有模型中，CatBoost 在 4 项评估指标中均取得最优性能(R^2 = 0.777，MSE= 3.00×10^{-4}，MAE = 0.014，MAPE = 0.014 7)，预测值与真实值高度吻合。XGBoost 模型次之，也表现出良好的预测精度与泛化能力。特别是 CatBoost 模型在样本数量有限的情况下仍然能够保持较高的预测精度，并且对超参数变化不敏感，显示出良好的泛化性能与鲁棒性。这表明基于梯度提升的集成学习方法在处理多因素耦合的活化制度优化问题时，能够更有效地刻画输入特征与目标值之间的复杂非线性关系，具有较强的适用性与可靠性。因此，后续的特征重要性分析与贝叶斯优化均基于 CatBoost 模型展开。

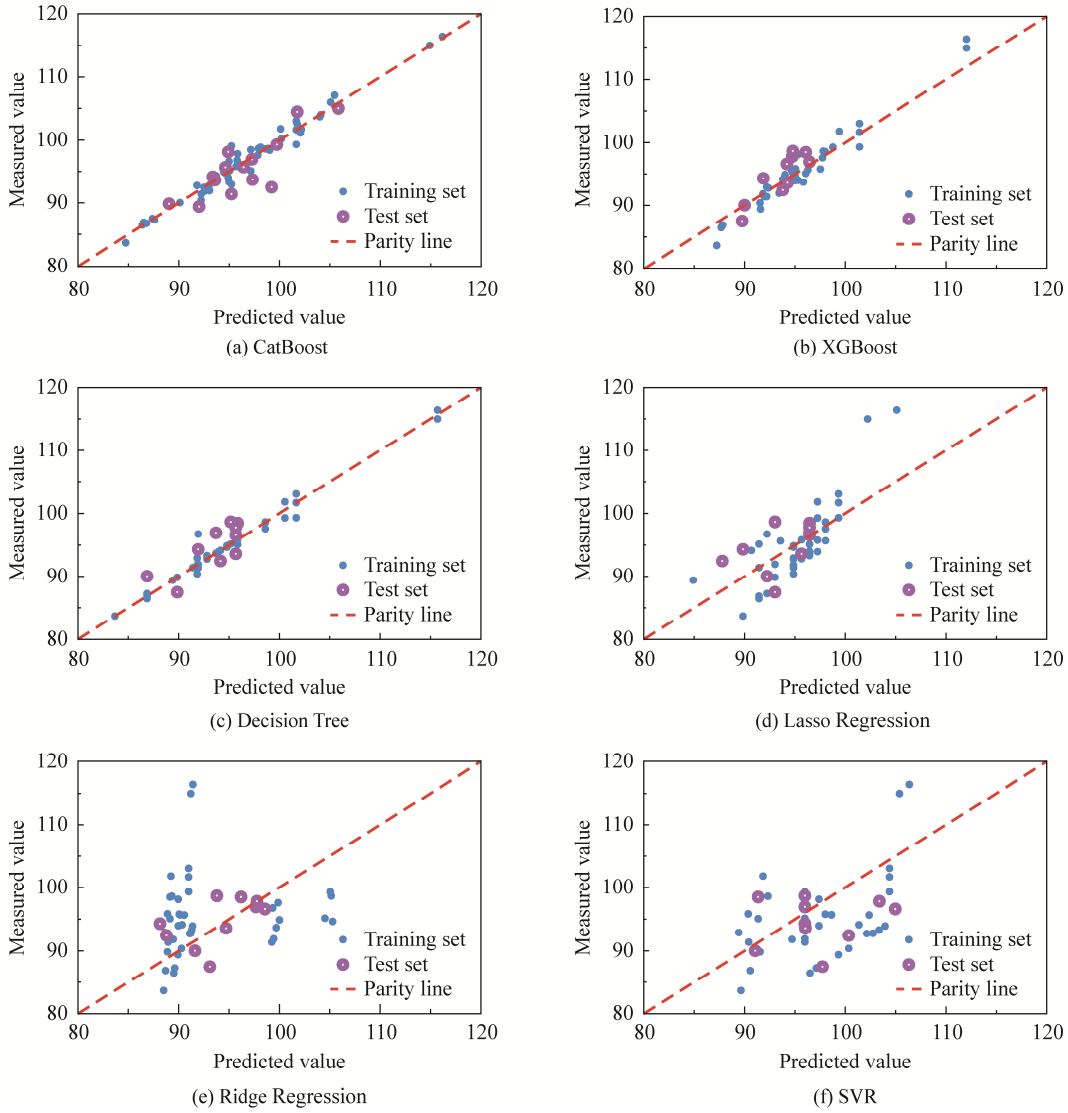


图 3　不同机器学习模型预测容量保持率的拟合结果对比

Fig. 3　Comparison of the fitting results for capacity retention predicted by different machine learning models

2.3　特征重要性分析

基于上述 CatBoost 模型的预测结果，进一步利用 SHAP 方法对特征贡献进行可解释性分析，从而揭示不同活化参数及材料组成对容量保持率的影响机制。该方法通过计算每个特征对预测容量保持率的边际贡献，定量评估其对模型输出的影响方向及相对重要性。SHAP 值为正表示该特征的取值会提升预测的容量保持率，SHAP 值为负则表示其取值会使容量保持率下降，红色和蓝色分别对应特征取值的高和低水平。如图 5a 所示，当活化充电截止电压取值较高时，对应的 SHAP 值主要为负值，表明高电压会导致预测的容量保持率降低。这与实验结果相吻合[14]，即过高的活化充电电压会造成氧气释放与不可逆结构转变，导致层状结构向尖晶石或岩盐结构转化，从而引起容量和电压的持续衰减。而适中的活化电压区间(4.4～4.6 V)有利于实现可逆氧化还原反应并保持结构稳定性，从而获得更高的循环保持率[16]。此外，随着 Li_2MnO_3 晶畴比例增大，SHAP 值整体呈负向变化，表明 Li_2MnO_3 含量较高会加剧不可逆氧化还原反应，从而降低循环稳定性。活化温度与圈数的 SHAP 值分布比较集中，说明其对模型输出的影响幅度较小，但在适度范围内，升高温度或优化循环次数有助于促进结构稳定化与表面致密化结构形成，从而改善电化学循环性能。

如图 5b 所示，特征重要性排序结果进一步表明，上述 6 个独立特征在模型预测中的重要性存在显著差异，其中：Li_2MnO_3 晶畴比例的贡献最大，是影响第 50 圈容量保持率的主导参数，其次为活化充电截止电压和活化温度，而活化圈数及活化电流

密度的贡献相对较低。这表明在 LLOs 正极材料的活化过程中，电压与温度是决定结构演化与循环稳定性的关键参数。因此，SHAP 分析结果不仅验证了 CatBoost 模型预测结果的可靠性，也从数据层面揭示了影响富锂正极活化过程的关键物理化学因素，为活化制度的进一步优化提供了可量化的依据。

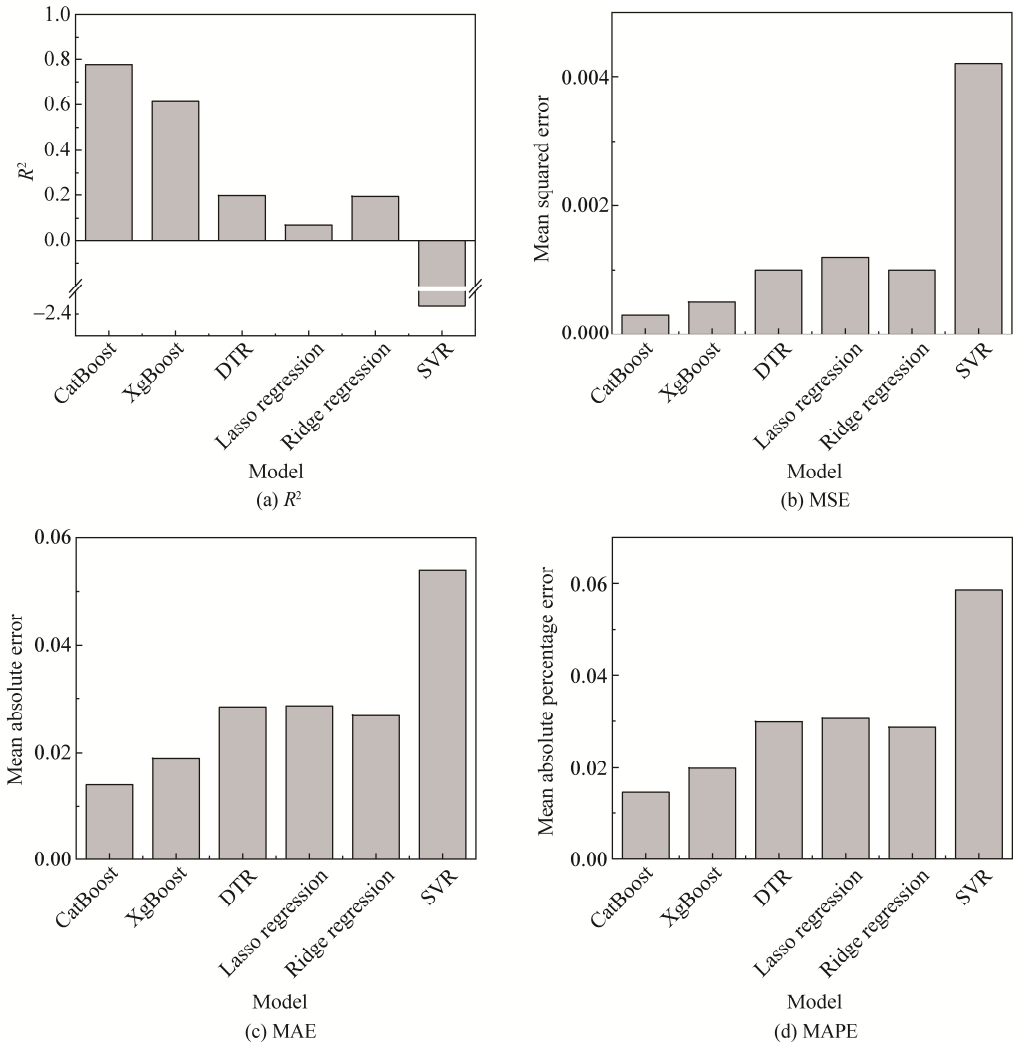


图 4　不同机器学习模型在容量保持率预测中的性能比较

Fig. 4　Performance comparison of different machine learning models in predicting capacity retention

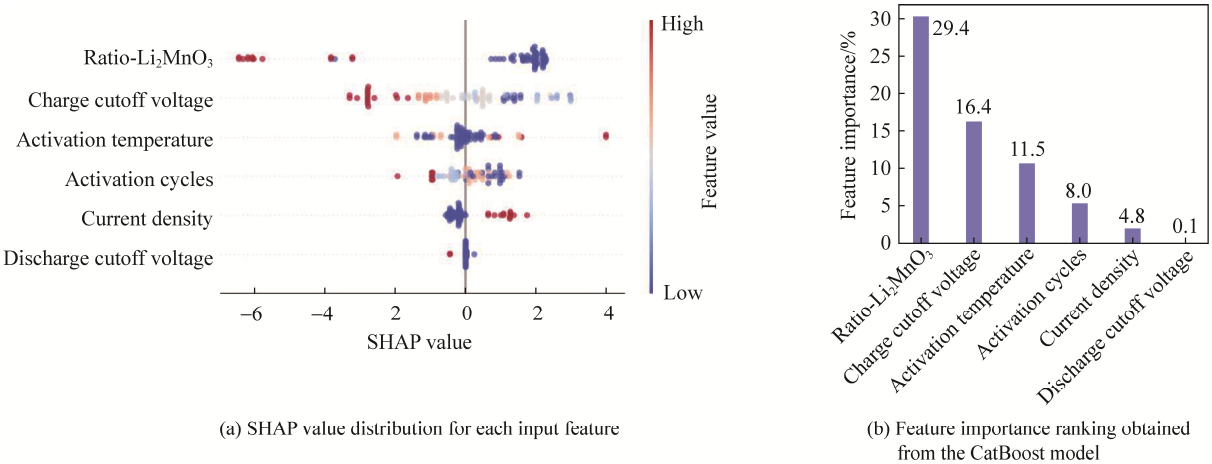


图 5　特征贡献性分析

Fig. 5　Feature contribution analysis

2.4 多参数协同的活化条件优化

传统的活化条件优化往往依赖单因素变量法或经验筛选，难以在多参数耦合空间中系统地寻找最优组合。为实现 LLOs 正极材料活化制度的高效优化，基于已训练的 CatBoost 模型，采用贝叶斯优化方法在多维参数空间中实现活化条件的协同寻优。该方法在每次迭代中根据现有样本点更新概率模型，并预测各候选参数的潜在最优值。在优化过程中，既尝试尚未测试过的参数组合，获得潜在的更优结果，同时在已知表现较好的参数范围内进行精细搜索，从而逐步找到性能最优的活化条件。

优化目标定义为模型预测的循环第 50 圈容量保持率，优化输入特征包括活化充电截止电压、活化温度、活化圈数和活化电流密度。优化过程中选取 Li_2MnO_3 晶畴比例分别为 0.3(3/7LLO)与 0.5(5/5LLO)的 2 种代表性样品作为研究对象，参数优化空间见表 3。如图 6 所示，贝叶斯优化迭代过程中容量保持率随迭代次数逐步上升，并在第 62 次迭代后达到最大值，之后模型预测的容量保持率趋于稳定，说明 200 次迭代足以实现收敛与全局最优。优化结果如表 3 所示，不同晶畴比例下的最优参数组合存在明显差异。对于 3/7LLO，最优活化条件为充电截止电压 4.49 V、活化温度 25 ℃，在该活化条件下，预测其第 50 圈容量几乎无衰减。该结果表明，在较低温度与中等电压条件下进行首圈活化，有助于实现 Li_2MnO_3 组分的有效激活，并同时抑制过度氧释放与结构转变，从而保持良好的结构完整性与循环稳定性。相较之下，5/5LLO 的最优参数为活化温度 43.95 ℃、充电截止电压 4.49 V。5/5LLO 较高的最佳温度表明，对于 Li_2MnO_3 含量较高、结构中惰性组分比例更大的材料，适度升高活化温度有助于促进 Li_2MnO_3 晶畴的充分活化。

表 3 不同 Li_2MnO_3 晶畴比例下贝叶斯优化得到的最优活化条件及参数取值范围

Table 3 Optimal activation conditions and parameter ranges obtained by Bayesian optimization for different Li_2MnO_3 domain ratios

	Charge cutoff voltage/V	Discharge cutoff voltage/V	Current density/ (mA·h·g^{-1})	Activation cycles	Activation temperature/℃
Parameter Range	[4.4, 5.0]	[2.0, 2.3]	[20, 200]	[1, 2]	[25, 50]
Predicted Optimal Conditions (3/7LLO)	4.49	2.0	20	1	25.00
Predicted Optimal Conditions (5/5LLO)	4.49	2.0	20	1	43.95

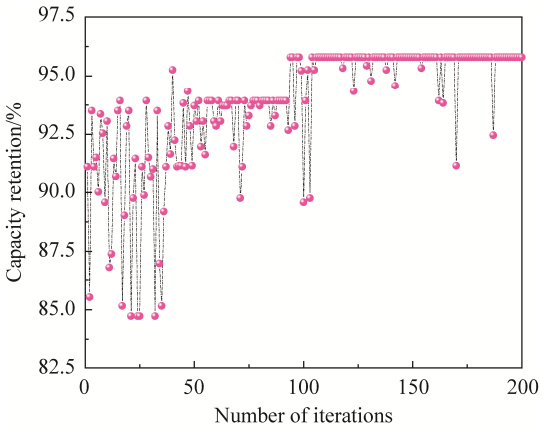


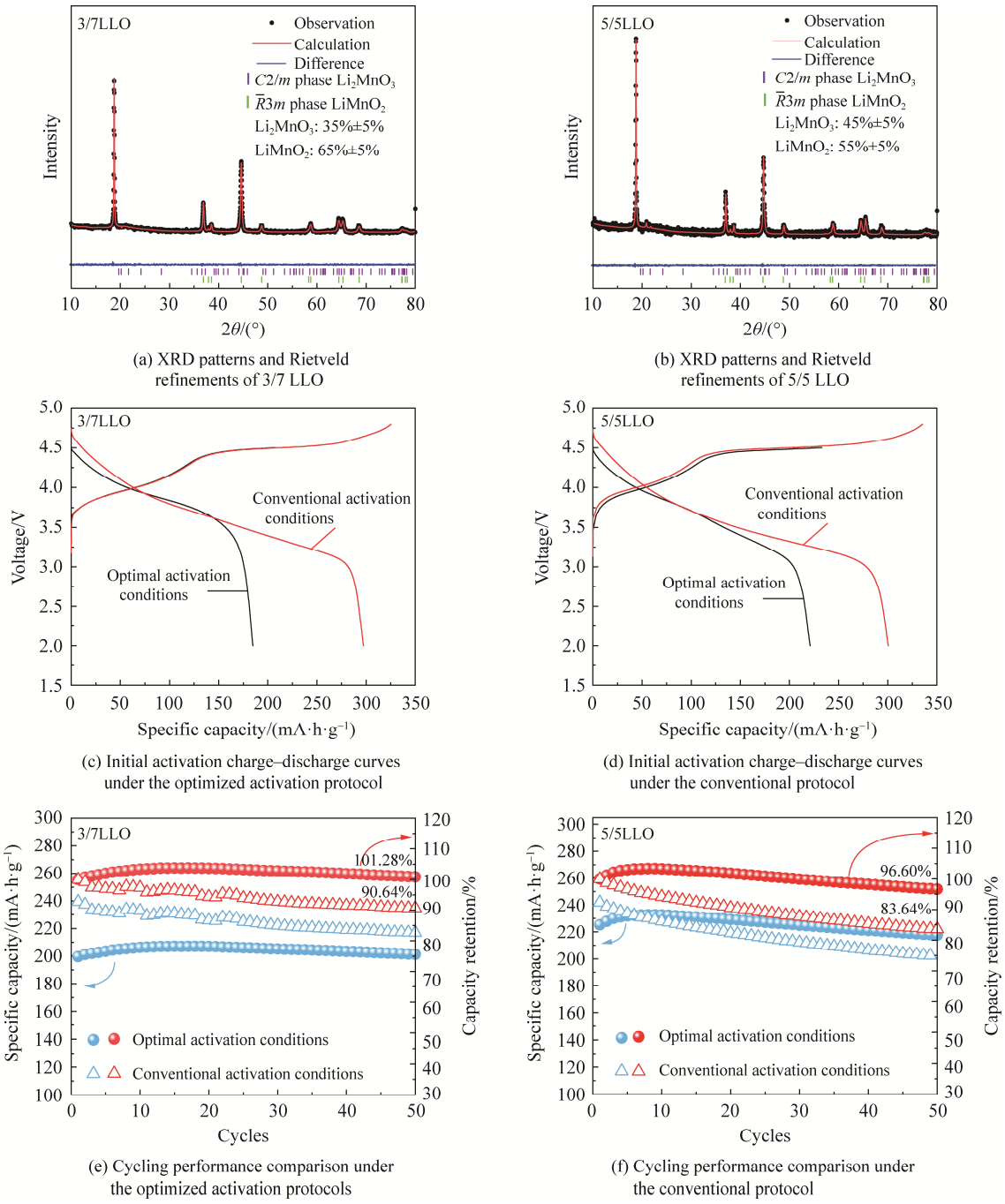
图 6 贝叶斯优化迭代过程中容量保持率收敛曲线

Fig. 6 Convergence curve of capacity retention during Bayesian optimization iterations

2.5 实验验证

为验证模型预测的可靠性，依据贝叶斯优化所得的最优活化条件，对不同 Li_2MnO_3 晶畴比例的 LLOs 正极材料进行了电化学测试。如图 7a 和图 7b 所示，首先对制备的 3/7 LLO 与 5/5 LLO 样品进行了 XRD 表征，2 种材料均呈现典型的双晶畴结构。在 20°～24°范围内的弱衍射峰归属于具有单斜($C2/m$)对称性的 Li_2MnO_3 结构，其余大部分衍射峰归属于菱形($R\bar{3}m$)$LiMnO_2$ 结构。基于两相模型($LiMnO_2$ 和 Li_2MnO_3)的 Rietveld 精修结果显示，3/7 LLO 与 5/5 LLO 中 Li_2MnO_3 晶畴含量分别为 35%±5%和 45%±5%，与实验设计比例一致。

首圈活化过程按照表 3 中预测的最优参数组合进行设置，随后在 2.0～4.6 V 的电压窗口下以 1 C 电流密度进行循环测试。首圈充放电曲线(见图 7c)显示，3/7LLO 的首圈充放电比容量分别为 207.09 mA·h/g 和 184.83 mA·h/g。与 3/7LLO 相比，5/5LLO 具有更高的首圈充放电比容量(见图 7d)。而在常规高压活化制度(25 ℃、0.1 C、2.0～4.8 V)下，高压活化虽能激活更多晶格氧并提升初始容量，但也加速了不可逆结构转变，导致后续循环容量快速下降。如图 7e 所示，在最优活化条件下，3/7LLO 循环 50 圈后放电比容量为 201.32 mA·h/g，容量保持率维持在 100.9% (模型预测值 101.6%)，误差仅为 0.70%，明显优于常规活化制度下的 90.6%。对于 5/5LLO (见图 7F)，优化条件下的 50 圈容量保持



(a) XRD patterns and Rietveld refinements of 3/7 LLO

(b) XRD patterns and Rietveld refinements of 5/5 LLO

(c) Initial activation charge–discharge curves under the optimized activation protocol

(d) Initial activation charge–discharge curves under the conventional protocol

(e) Cycling performance comparison under the optimized activation protocols

(f) Cycling performance comparison under the conventional protocol

图 7　实验验证

Fig. 7　Experiment validation

率为 96.6% (模型预测值 95.8%)，误差为 0.83%，也显著高于常规活化制度下的 83.6%。在中等活化电压(4.5 V)条件下，5/5LLO 初始循环过程表现出缓慢活化特征，容量先逐步上升后趋于稳定。表明 Li_2MnO_3 晶畴比例较高时，结构中惰性组分比例增大，使得活化过程中氧阴离子反应和晶格重构受到一定的动力学限制。适度升高活化温度(约 45 ℃)能够为初始结构转变和氧阴离子氧化还原反应提供有利的能量条件，促进 Li_2MnO_3 晶畴逐步转化为电化学活性相，从而在获得较高初始容量的同时保持循环稳定性。总体来看，实验结果与机器学习预测结果高度吻合，并且优化后 3/7 LLO 和 5/5 LLO 的循环性能均显著优于常规活化制度，表明所构建的机器学习模型不仅能准确预测容量保持率，并且可以有效指导活化参数优化，具有较高的精度与可靠性。

3　结论

本工作将机器学习与实验研究相结合，建立了

一种数据驱动的富锂锰基层状正极材料电化学活化的优化方法，突破了传统单因素调控的局限，实现了多参数协同作用下的系统优化。通过构建高质量数据集并训练 CatBoost 模型，实现了对不同活化条件下电池长循环容量保持率的高精度预测。同时结合 SHAP 特征重要性分析，揭示了活化电压、温度及 Li_2MnO_3 晶畴比例在电化学活化过程中的关键作用，深化了对结构演化与氧阴离子反应可逆性的理解。进一步利用贝叶斯优化在高维参数空间中实现了全局搜索，高效确定了最优活化条件，显著提升了实验效率与预测可靠性。本工作为复杂电化学体系中多参数的定量优化提供了新思路，并为高性能富锂正极材料的智能设计与工艺调控提供了可借鉴的理论与方法基础。

参考文献:

[1] CHOI J W, AURBACH D. Promise and reality of post-lithium-ion batteries with high energy densities[J]. Nat Rev Mater, 2016, 1: 16013.

[2] MAROM R, AMALRAJ S F, LEIFER N, et al. A review of advanced and practical lithium battery materials[J]. J Mater Chem, 2011, 21(27): 9938.

[3] WANG E R, ZHAO Y, XIAO D D, et al. Composite nanostructure construction on the grain surface of Li-rich layered oxides[J]. Adv Mater, 2020, 32(49): e1906070.

[4] WU T H, ZHANG X, LI Y Q, et al. Quantitative identification of dopant occupation in Li-rich cathodes[J]. Adv Mater, 2025, 37(3): e2408543.

[5] DU H Z, ZHANG X, YU H J. Design of high-energy-density lithium batteries: Liquid to all solid state[J]. eTransportation, 2025, 23: 100382.

[6] LIN T E, SEABY T, HU Y X, et al. Understanding and control of activation process of lithium-rich cathode materials[J]. Electrochem Energy Rev, 2022, 5(2): 27.

[7] WU T H, LIU X, ZHANG X, et al. Full concentration gradient-tailored Li-rich layered oxides for high-energy lithium-ion batteries[J]. Adv Mater, 2021, 33(2): e2001358.

[8] WEI Z, XIA Y G, QIU B, et al. Correlation between transition metal ion migration and the voltage ranges of electrochemical process for lithium-rich manganese-based material[J]. J Power Sources, 2015, 281: 7–10.

[9] QIU B, WANG J, XIA Y G, et al. Temperature dependence of the initial coulombic efficiency in Li-rich layered $Li[Li_{0.144}Ni_{0.136}Co_{0.136}Mn_{0.544}]O_2$ oxide for lithium-ions batteries[J]. J Power Sources, 2014, 268: 517–521.

[10] YU H J, SO Y G, REN Y, et al. Temperature-sensitive structure evolution of lithium-manganese-rich layered oxides for lithium-ion batteries[J]. J Am Chem Soc, 2018, 140(45): 15279–15289.

[11] YANG Y B, ZHANG Z H, LIU S Q, et al. Cation configuration in transition-metal layered oxides[J]. Matter, 2022, 5(11): 3869–3882.

[12] YANG H ,WANG L ,LI Y , et al.Co-free gradient lithium-rich cathode for high-energy batteries with optimized cyclability.[J].Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2024, 121(50): e2412460121.

[13] WU Y Q, XIE L Q, HE X M, et al. Electrochemical activation, voltage decay and hysteresis of Li-rich layered cathode probed by various cobalt content[J]. Electrochim Acta, 2018, 265: 115–120.

[14] YAN W W, LIU Y N, CHONG S K, et al. Improvement of the cyclic deterioration and structural evolution of Li $[Li_{0.2}Ni_{0.2}Mn_{0.6}]O_2$ cathode material by controlling initial charging voltages[J]. RSC Adv, 2016, 6(28): 23677–23685.

[15] YANG J S, XIAO L F, HE W, et al. Understanding voltage decay in lithium-rich manganese-based layered cathode materials by limiting cutoff voltage[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2016, 8(29): 18867–18877.

[16] ZHANG K, ZHENG Y C, YIN J H, et al. Unveiling the influence of formation voltage on Li-rich layered oxide cathode[J]. Angew Chem Int Ed, 2025, 64(46): e202515719.

[17] SU Z H, GUO Z H, XIE H Y, et al. The mechanism of the impact of Li_2MnO_3 with dual-edged sword functionality on the cyclic performance of lithium-rich manganese-based cathode materials[J]. J Energy Storage, 2025, 106: 114808.

[18] LIN T E, SEABY T, HUANG X, et al. On the disparity in reporting Li-rich layered oxide cathode materials[J]. Chem Commun, 2023, 59(20): 2888–2902.

[19] WEI J, CHU X, SUN X Y, et al. Machine learning in materials science[J]. InfoMat, 2019, 1(3): 338–358.

[20] ROBERT T. Regression shrinkage and selection *via* the Lasso[J].Journal of the Royal Statistical Society: Series B (Methodological), 2018, 58(1): 267–288.

[21] DRUCKER H, BURGES C J C, KAUFMAN L, et al. Support vector regression machines[C]//Proceedings of the 10th International Conference on Neural Information Processing Systems. MIT Press, Denver, Colorado, 1996: 155–161.

[22] AITKENHEAD M J. A co-evolving decision tree classification method[J]. Expert Syst Appl, 2008, 34(1): 18–25.

[23] CHEN T Q, GUESTRIN C. XGBoost: A scalable tree boosting system[C]//Proceedings of the 22nd ACM SIGKDD International Conference on Knowledge Discovery and Data Mining. San Francisco California USA. ACM, 2016: 785–794.

[24] OSTROUMOVA L, GUSEV G, VOROBEV A, et al. CatBoost: unbiased boosting with categorical features[C]//Neural Information Processing Systems, 2017, Pages 6639–66.

[25] WANG H J, LIANG Q X, HANCOCK J T, et al. Feature selection strategies: A comparative analysis of SHAP-value and importance-based methods[J]. J Big Data, 2024, 11(1): 44.

[26] JONES D R, SCHONLAU M, WELCH W J. Efficient global optimization of expensive black-box functions[J]. J Glob Optim, 1998, 13(4): 455–492.

Machine Learning-Driven Optimization of Activation Conditions for Lithium-Rich Cathode Materials

ZHAN Chen[1,3], *LIU Fangzheng*[1,3], *LI Yuming*[1,3], *LI Chenghan*[1,3], *ZOU Pei*[1,3], *LI Xiang*[1,2], *ZHANG Xu*[1,2,3], *GUO Xianwei*[1,3], *ZHAO Shu*[1,3], *YU Haijun*[1,2,3]

(1. Institute of Advanced Battery Materials and Devices, College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China; 2. Institute of Gongda-Guochuang, Advanced Battery Materials and Devices, Beijing 100176, China; 3. State Key Laboratory of Materials Low-Carbon Recycling, Key Laboratory of Advanced Functional Materials, Ministry of Education, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China)

Extended Abstract

Introduction Lithium-rich manganese-based layered oxides (LLOs) are considered as next-generation promising cathode materials for lithium-ion batteries due to the high theoretical energy density (exceeding 1000 $W\cdot h\cdot kg^{-1}$) and low cost. However, their electrochemical performance is highly sensitive to the initial activation conditions, including initial charge cut off voltage, activation temperature, initial current density, and activation cycle number. The activation process involves the electrochemical transformation of Li_2MnO_3 domains into active phases, which is crucial for achieving high capacity but leads to irreversible oxygen release and structural degradation. Traditional optimization methods rely on single-factor experiments, which are inefficient and fail to address the complex coupling effects of multiple parameters. This study proposes a machine learning driven framework to optimize the activation conditions of LLOs, addressing the limitations of conventional approaches by enabling high-dimensional parameter search and predictive modeling. This work highlights the necessity of artificial intelligent optimization for enhancing the stability and performance of high-energy-density batteries.

Methods The research constructed a dataset comprising nearly 100 samples from laboratory experiments and research articles, featuring key parameters such as Li_2MnO_3 domain ratio (x = 0.1–0.5), activation charge cutoff voltage (4.4–4.8 V), activation temperature (25–55 ℃), activation current density (20–220 $mA\cdot g^{-1}$), and activation cycles (1–4). Data preprocessing included unit standardization and mean imputation for missing values. Six supervised learning regression models—Lasso Regression, Ridge Regression, Support Vector Regression (SVR), Decision Tree Regression (DTR), XGBoost, and CatBoost—were trained to predict the 50th-cycle capacity retention. Hyperparameter optimization was performed using grid search with 5-fold cross-validation, evaluated by metrics like R^2, MAE, MSE, and MAPE. The CatBoost model demonstrated superior prediction performance and was selected for further analysis. Feature importance was interpreted using SHapley Additive exPlanations (SHAP), and Bayesian optimization with Gaussian process regression was applied to identify optimal activation conditions by maximizing capacity retention. Experimental validation involved synthesizing LLOs with different Li_2MnO_3 ratios (*e.g.*, $0.3Li_2MnO_3\cdot 0.7LiMn_{0.42}Ni_{0.42}Co_{0.16}O_2$ and $0.5Li_2MnO_3\cdot 0.5LiMn_{2.42}Ni_{0.42}Co_{2.16}O_2$), characterized by XRD and electrochemical performance testing.

Results and Discussion The CatBoost model achieved the highest prediction accuracy (R^2 = 0.777, MSE = 3.00×10^{-4}), significantly outperforming linear models and other nonlinear algorithms. SHAP analysis revealed that Li_2MnO_3 domain ratio and activation charging cutoff voltage were the most influential features, with high voltages (>4.6 V) and high Li_2MnO_3 content negatively impacting capacity retention due to accelerated oxygen loss and structural degradation. Bayesian optimization identified distinct optimal conditions for different LLOs compositions: for a Li_2MnO_3 ratio of 0.3, the optimal parameters were 4.49 V charging cutoff voltage, 25 ℃ activation temperature, and 20 $mA\cdot g^{-1}$ activation current density, yielding lowest capacity decay; for a ratio of 0.5, a higher temperature of 43.95 ℃ was required to fully activate the material while maintaining stability. Experimental validation confirmed the model's predictions, with capacity retention errors below 1% compared to experimental result. For instance, under optimized conditions, the 3/7 LLOs sample maintained 100.9% capacity retention after 50 cycles, versus 90.6% with conventional high-voltage activation. The results demonstrate that ML enables precise control of multi-parameter interactions, balancing capacity and stability by suppressing irreversible reactions.

Conclusions This study successfully integrates machine learning with experimental research to optimize the electrochemical activation of lithium-rich cathodes. The CatBoost-based predictive model accurately captures nonlinear relationships between activation parameters and capacity retention, while Bayesian optimization efficiently identifies global optimal conditions in high-dimensional space. The work provides a data-driven strategy for designing high-performance LLOs, emphasizing the critical roles of voltage and temperature in structural evolution. This approach significantly reduces experimental costs and time, offering a generalizable framework for multi-parameter optimization in complex electrochemical systems. Future applications could extend to other battery materials and processes, advancing the development of intelligent materials design.

Keywords lithium-rich manganese layered oxides; machine learning; bayesian optimization; electrochemical activation; lithium-ion batteries