

中国科学技术大学  
火灾科学国家重点实验室开放课题

# 计 划 书

课 题 编 号: HZ2024-KF16

课 题 名 称: 高镍三元正极优化设计及锂离子电池热耦合反应机理研究

课 题 负 责 人: 梁晨

课 题 承 担 单 位: 常州大学

联 系 电 话: 19855122035

电 子 信 箱: lcecho@cczu.edu.cn

填 写 日 期: 2024 年 4 月 8 日

二〇二四年四月

## 填 报 说 明

1、《中国科学技术大学火灾科学国家重点实验室开放课题计划书》经中国科学技术大学火灾科学国家重点实验室开放课题评审委员会审核批准后，将作为课题计划执行和检查、验收的重要依据。

2、课题计划书各项内容，要实事求是、逐条认真填写。表达要明确、严谨、清楚，外来语同时用原文和中文表达，第一次出现的缩写词要注明全称。

3、课题组中具有高级专业技术职务的主要成员，未经开放课题评审委员会批准，不得自行调整。

4、《开放课题计划书》中内容填写不下时，请自行加页。《开放课题计划书》规格统一使用 A4 纸，打印文字采用 4 号宋体字，要求字迹清晰，页面整洁，于左侧（纵向）装订成册，经课题承担单位签署意见并盖章后，一式三份报送中国科学技术大学火灾科学国家重点实验室，同时 email 发送电子文档。

通讯地址：安徽省合肥市金寨路 96 号中国科学技术大学火灾科学国家重点实验室  
邮政编码：230026

联系电话：0551-3601667 13856990458

联 系 人：杨萍玥

电子信箱：[yangpy@ustc.edu.cn](mailto:yangpy@ustc.edu.cn)



一、项目简表

课题负责人		姓名：梁晨      政治面貌： 中共党员      民族： 汉族						
		职称/职务： 讲师   学历： 博士研究生   学位： 博士   研究方向： 锂离子电池安全						
课题经费		总经费   6 万元						
起止年限		2024 年 1 月    至    2025 年 12 月						
课题 组	总人数	高级	中级	初级	博士后	博士生	硕士生	参加单位数
	5		1			3	1	2
课题 组 主 要 成 员	姓名	性别	出生 年月	学历 学位	职称 /职务	项目的分工		现工作单位
	梁晨	女	1997. 10	博士	讲师	整体策划与执行		常州大学
	谢林洁	女	1998. 5	博士生	无	文献调研与报告撰写		常州大学
	孙卉琪	女	1997. 11	硕士生	无	实验研究与数据收集		常州大学
	魏泽森	男	1996. 8	博士生	无	实验技术支持		中国科学技术大学
	陈子贤	男	1997. 2	博士生	无	成果总结与整理		中国科学技术大学
主要研究内容和目标(500 字以内)								
<p>三元锂离子电池开发利用中的火灾安全问题已成为制约其产业进一步发展的瓶颈之一。目前使用的高镍三元正极材料面临自释氧、结构失效及热稳定性差等问题，设计制备优化正极是解决上述问题的有效途径，但单一的材料性能优化难以体现电池体系的安全性。面向高比能高安全锂离子电池的重大需求，本项目拟对高镍三元正极材料进行聚合物包覆优化并形成多级安全评价体系。首先，开展聚合物包覆高镍三元材料的设计合成，优选聚合物种类、元素配比与微观结构，发展热稳定性预测模型。其次，研究改性高镍正极的宏观热行为特征与微观结构演变规律，阐明二者的构效关系，揭示改性正极的热安全性优化机制；最后，研究优化高镍三元全电池在过充、加热等滥用条件下的热动力学特征参数演化，全面评价基于新型改性高镍正极的电池体系的安全性能，解耦反应历程，明确热失控反应主控机制。相关研究成果有助于优化锂离子电池本质安全设计，同时为锂离子电池火灾事故调查提供理论依据。</p>								



**二、研究计划**（课题总体目标，研究内容，关键技术和主要创新点，研究方案、实施的技术工艺路线，拟解决的关键科学问题等。请在原《申请书》和《可行性研究报告》的基础上进行编制，请勿自行更改或降低研究目标、缩减研究内容。）

**课题目标：**

① 揭示导电聚合物表面包覆对高镍三元正极材料热稳定性的影响规律，阐明核心元素对电荷补偿及相转变过程的作用机制，构建热稳定性预测模型，揭示材料的性能优化机制。

② 明确改性高镍三元正极的热分解临界参数，揭示正极晶体及电子结构在热处理时的演变历程，构建相变模型阐明结构演变与热安全性的构效关系，解析多材料体系的热耦合反应。

③ 构建电化学-热耦合模型分析聚合物包覆作用下高镍三元全电池体系在滥用条件下的热失控机理，明确主控反应机制，构筑从微观材料设计到宏观电池体系的安全性能多层级评价体系。

**研究内容：**

① 聚合物包覆对高镍正极材料热行为的影响规律

基于掺杂包覆的设计理念以及材料中过渡金属元素特性及核心元素的作用机制，研究聚合物种类、元素配比、烧结温度、气体氛围等变量对正极特征参量（形貌、组成、结构、机械性能等）的影响规律，结合表征手段揭示材料的性能优化机理及其内部热反应作用机制，指导优化镍钴锰基正极的配比及结构。

② 改性正极的结构及热稳定性演变机制

利用物相分析技术和热安全测试方法研究优选材料的热分解临界温度和产热量，计算热分解反应动力学参数；研究正极在不同热处理后的晶体结构及电子结构演变，建立脱锂正极的相转变模型，量化材料相变过程的氧气释放量；结合材料的化学组成及形貌分析，建立改性正极化学结构与热稳定性之间的构效关系，揭示导电聚合物包覆作用下高镍三元正极的热安全性优化机制，构建热稳定性预测模型。

③ 优化正极作用下全电池体系的热安全性及反应机理

基于电化学测试手段，获取动力学参数（阻抗分布、离子扩散系数等），明确电池运行期间的电荷补偿过程，揭示循环动态产热机理。研究正极与负极、电解液多材料体系的热稳定性，解耦热耦合反应，量化各分步反应的热贡献。开展改性正极作用下的全电池系统热安全仿真，结合电化学-热耦合模型，获取体系内部电化学过程与温度分布，厘清全电池体系热失控反应主控机制。



## 关键技术和主要创新点:

### ① 构建热稳定性预测模型, 揭示改性正极热演变机制

高镍三元正极材料改性优化是锂离子电池本质安全材料研发领域的重要研究内容。前人的报道主要聚焦于改善镍钴锰基正极材料的电化学性能, 以进一步提高其能量密度, 但对其安全性能的研究较少, 且对于新型正极材料体系的研究尚未延伸至结构设计与热稳定性的构效关系层面, 关于改性正极热演变机制尚不清楚。本项目研究基于安全视角, 聚焦电池热失控初始反应, 结合金属元素特性及核心元素的作用机理, 对高镍三元材料进行表面包覆与配比优化, 并借助高精度量热仪器量化热分解临界参数, 阐明热稳定性与组成结构间的构效关系, 建立热稳定性预测模型, 揭示改性高镍三元正极的热安全优化机理。

### ② 剖析改性全电池热耦合反应, 厘清热失控主控反应机理

锂离子电池内部材料的自身分解、材料间的反应放热是电池热失控事故热量的根本来源, 其复杂性源于材料内部多变的微观控制机制。聚合物包覆的正极材料自身的高稳定性使其被寄希望于改善传统高镍三元电池的安全现状。现有报道初步验证了一些基于改性正极的全电池体系的滥用行为表现。但目前关于全电池体系产热行为的研究, 未充分剖析锂离子电池正极与负极、电解液等多材料体系间的热耦合过程, 反应机理尚不明晰。本项目将重点聚焦优化正极作用下的全电池体系产热过程, 并结合原位/非原位量热技术, 从材料和电池两个层面量化分步反应热贡献, 并结合数值模拟手段, 获取电池内部的温度分布与电荷转移过程, 厘清产热反应的主控机制, 解析聚合物包覆改性高镍正极的优化机理, 揭示电池热失控宏观过程中的微观孕育机制。

## 研究方案及技术路线:

### ① 表面包覆对高镍三元正极材料的影响规律

基于表面包覆优化的设计理念, 以及三元材料中过渡金属元素特性及核心元素的作用机制, 改变聚合物种类、烧结温度、气体氛围、元素比例等参数, 采用管式炉或箱式炉合成一系列不同组成结构的改性高镍三元正极材料。采用 X 射线衍射仪 (XRD)、pH 滴定仪、扫描电子显微镜 (SEM)、X 射线光电子能谱仪 (XPS) 等设备对正极材料的化学组成和表面形貌进行分析, 量化各变量对正极特征参量 (晶体结构, 机械性能等) 的影响, 优选导电聚合物种类、元素配比和微观结构。

### ② 改性正极的结构及热稳定性演变机制

采用同步辐射软 X 射线吸收光谱 (SR-sXAS)、透射电子显微镜 (TEM) 等物相分析技术观测不同温度节点下正极的结构演变, 从电子结构和晶体结构角度剖析改性高镍材料的结构失效过程, 并将其与热行为耦合, 建立脱锂



材料相转变的化学方程，量化材料相变过程的氧气释放。结合材料相变过程，对三元材料脱嵌锂的电化学过程做出阐述。借助差示扫描量热仪（DSC）、热重-红外光谱（TG-IR）联用仪高精度量热仪器对优选后的聚合物包覆高镍三元正极材料在热分解反应过程中的反应产物种类及浓度进行分析，量化热分解临界参数，揭示改性正极的热稳定性优化机制，阐明热稳定性与组成及结构间的构效关系，建立热稳定性预测模型。

### ③ 优化正极作用下全电池体系的安全性及热耦合反应机理

将聚合物包覆后的高镍三元正极与石墨负极及电解液组装成纽扣电池，通过电池循环仪对电池进行充放电循环；结合高灵敏度的纽扣电池原位微量量热仪（MMC274）以低升温速率对电池进行加热，探测程序升温过程中全电池体系的产热行为，综合分析不同荷电状态和充电截止电压下电池的电化学性能和动态产热。基于电化学工作站对直流内阻和电压温度系数进行测量，结合动态产热模型，对电池充放电过程中的可逆热和不可逆热进行分解，并结合表征手段对其结果进行验证。借助 C80 微量量热仪，研究测量全电池体系中各种材料的自身分解反应以及材料之间的化学反应热释放速率和总放热量，分析得出各反应的化学动力学和热力学参数。结合去卷积分析方法，量化分步反应特征参量，解耦反应历程。使用 COMSOL 多物理场有限元模拟软件，建立电化学-热模型，模拟优化正极作用下全电池内部产热及温度分布，揭示热失控反应主控机制及改性正极的热安全性优化机理。

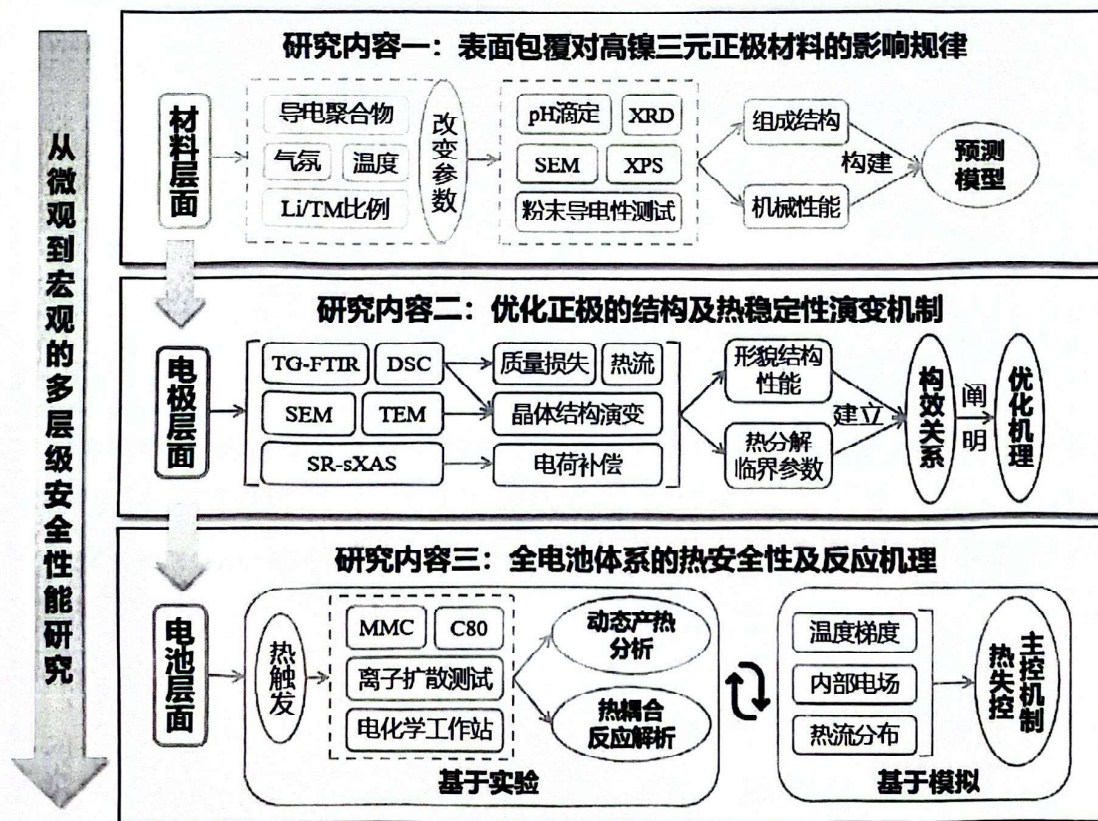


图 1 项目总体技术路线



拟解决的关键科学问题：

① 改性高镍三元正极结构与热稳定性的构效关系

高镍三元正极材料改性优化是锂离子电池本质安全材料研发领域的重要内容。现有报道针对如何进一步改善镍钴锰基三元正极材料的电化学性能开展了深入研究，而对于安全性能的分析多局限于现象描述和定性推断，缺乏对结构设计与热稳定性的关联的深入剖析。如何明确正极热分解反应临界温度及产热量，结合核心元素的作用机理，建立改性高镍正极热稳定性与其组成、结构间的构效关系，揭示聚合物包覆高镍三元正极热稳定性演变机制，是本项目拟解决的第一个关键科学问题。

② 基于聚合物包覆高镍正极全电池热耦合反应机理

锂离子电池的热失控伴随正极、负极、电解液等多种材料间复杂的自加速耦合反应。现有研究已经报道了大量掺杂包覆优化设计后的高镍三元正极材料，然而，考虑其实际应用，基于改性正极的电池整体安全性能是否得到根本保障仍然有待探讨，多材料体系的热耦合反应机制尚不明确。如何全面评价基于新型改性高镍正极的电池体系的安全性能，解析全电池的热耦合反应，明确热反应主控机制是本项目拟解决的又一个关键科学问题。

我与课题组成员将严格遵守中国科学技术大学火灾国家重点实验室开放课题评审委员会关于资助课题管理、财务等各项规定，切实保证研究开发工作时间，按计划及进度认真开展工作，按时报送有关材料，对资助课题发表的论著和取得的研究成果按规定进行标注。

课题负责人（签字）：

梁晨

2024年 4 月 9 日



### 三、年度计划内容和目标（主要研究内容、工作进度、年度量化目标、负责人等）

#### 二〇二四年：

1月—3月：全面查阅国内外相关研究文献、成果，掌握课题研究现状，完善研究计划，形成详细研究方案及技术路线。

4月—6月：揭示导电聚合物种类、锂盐与过渡金属的比例等对改性高镍三元材料热稳定性的影响规律，整理分析实验数据，优化筛选聚合物种类与元素配比。

7月—9月：测试分析不同导电聚合物包覆后高镍三元正极的热反应动力学参数，同时分析实验中遇到的各类问题，并提出改进方案。

10月—12月：通过热重-红外联用分析技术及差式扫描量热技术对改性高镍三元正极的热分解过程进行定性定量，揭示热稳定性优化机理，阐明热反应作用机制，建立热稳定性预测模型。

本年度预计发表高水平论文 1-2 篇，申请国家发明专利 1 项，参加国内外学术交流 1 次。

#### 二〇二五年：

1月—3月：在前期研究的基础之上，组装电池，构建完整体系，结合电池原位微量量热仪与循环仪探测电化学性能与动态产热行为，明确不同组成结构下的改性正极动力学特性与热特性参数。

4月—6月：借助表征测试仪器分析不同温度处理后的正极材料结构及形貌，建立电极结构演变与热稳定性间的构效关系。

7月—9月：组装采用不同导电聚合物包覆高镍三元材料的软包全电池，开展过充、加热等滥用测试，获取反应特征参数。

10月—12月：借助有限元 COMSOL 软件进行电池热行为仿真，计算改性正极作用下电池内的温度分布及电荷传递过程，分析电池的产热行为。结合临界条件分析热失控的关键控制参数，明确热失控反应的主控机制。

本年度预计发表高水平论文 2-3 篇，申请国家发明专利 1 项，形成项目结题报告。



#### 四、年度经费预算(万元)

支出科目	金额 (万元)	计算根据及理由
设备购置费	1.2	主要用于购买小型实验设备,如:购买电化学工作站1个,0.4万元;购买多通道电池循环仪1个,0.80万元,合计1.20万元
能源材料费	1.8	购买不同规格正负极电池壳、垫片、弹片3000套,每套2元,约需0.60万元;不同比例正极材料(如镍钴锰三元材料)10种,每种400元,约需0.40万元。实验耗材合计1.0万元。 充装氩气每瓶300元,约需10瓶,合计0.30万元;充装氩氢每瓶500元,约需2瓶,合计0.10万元;充装氧气每瓶400元,约需10瓶,合计0.40万元。实验气体合计0.80万元。
测试化验加工费	0.8	热解中间产物测定、气体纯度测试等按400元/次,每年10次计算,合计0.8万元。
出版、信息传播费等	0.48	本项目预计发表中文核心期刊论文1篇,每篇版面费2000元,合计0.20万元;购买书籍、查阅文献约需0.08万元;科技查新费约需0.20万元。
会议费	0.8	参加学术会议2人次,按照0.40万元/人次计算(包括会议注册费、交通费、食宿费),合计0.80万元。
差旅费	0.2	进行资料收集及技术调研等国内差旅2人次,按照1000元/人次计算,合计0.20万元。
其它费用	0.72	用于给参与本项目研究的研究生发放劳务费,以及给开展专家咨询的专家发放专家费。
合计	6	



### 五、课题承担单位审查意见:

我单位同意承担上述中国科学技术大学火灾科学国家重点实验室开放课题,并将其列入本单位的科研计划,将保证课题研究队伍的稳定及计划实施所需的研究时间和条件,严格遵守课题评审委员会有关资助课题管理、财务等各项规定,并督促实施。

单位负责人(签章):

陳海群



### 六、开放课题评审委员会审查意见:

评委会负责人(签章):



### 七、学校核准意见

本开放课题依据《国家重点实验室建设与运行管理办法》有关规定设立,经火灾科学国家重点实验室学术委员会评审并通过论证。

同意组织实施。

