王燕, 张婧月, 余天民, 等. 镍钴锰酸锂热分解动力学建模与反应机理研究[J]. 安全与环境学报, 2026, 26(8): 2969-2977.
Wang Yan, Zhang Jingyue, Yu Tianmin, et al. Modelling of thermal decomposition kinetics and study of reaction mechanisms of NCM523[J]. Journal of Safety and Environment, 2026, 26(8): 2969-2977.

镍钴锰酸锂热分解动力学建模与反应机理研究*

王 燕,张婧月,余天民,陈 杰,苏 洋,许亚北

(河南理工大学安全科学与工程学院,河南焦作 454003)

摘 要: 为深入理解锂离子电池正极材料的热分解机理,基于镍钴锰酸锂($LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$,NCM523)热重试验数据,结合化学反应神经网络(Chemical Reaction Neural Network,CRNN)对其热解过程进行动力学建模,构建了包含 4 组物质和 4 个主要反应的 4-4 模型。该模型可准确预测 NCM523 的热失重过程,并揭示其热解过程遵循"层状结构→尖晶石结构→岩盐相"的不可逆相变路径。热解过程可划分为四个阶段:初始阶段为 NCM523 正极材料的层状结构部分转化为锂化尖晶石,反应缓慢;第二阶段为锂化尖晶石与残余层状相进一步转化为非锂化尖晶石,反应加速;第三阶段为中间相分解生成岩盐结构并释放氧气,反应速率在高温区迅速上升后趋于受限;最终阶段为全部中间相向岩盐结构的转化,反应逐渐平稳。研究表明,CRNN 能够有效识别热分解反应路径并提取关键动力学参数,为锂电池热失控反应机理研究和动力学模型构建提供了新的思路。

关键词: 安全工程;锂离子电池;NCM523 正极材料;化学反应神经网络;动力学模型;反应机理

中图分类号: X932;O643.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 1009-6094(2026)08-2969-09

DOI: 10.13637/j.issn.1009-6094.2025.1429

0 引 言

锂离子电池由于使用寿命长、质量轻、能量密度高、无记忆效应等优点,被广泛应用于交通、通信等关键性领域,如新能源汽车和手机电池等[1]。然而,当锂离子电池在机械滥用、电滥用、热滥用等条件下,如碰撞[2]、穿刺[3]、过充电[4]和过热[5]时,电池内部会发生一系列复杂的化学反应,导致温度急剧升高并释放大量热量[6],导致电池发生热失控[7-10]。在热失控过程中,镍钴锰酸锂($LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$,NCM523)[11-13]作为一种重要的锂电池正极材料,极易发生热分解,释放大量热量,甚至导致火灾或爆炸[14]。因此,深入解析 NCM 的热分解动力学[15-16],对优化电池热管理和提升安全性至关重要。

大量试验方法如绝热加速量热法(Accelerating Rate Calorimeter, ARC)[17-19]、热重分析(Thermogravimetric analysis,TG)、差示扫描量热法(Differential Scanning Calorimetry,DSC)[20],已广泛用于锂电池热失控特性的研究和评估,揭示电池材料在加热过程中的压力变化、质量损失、热量释放等信息特征[21]。例如,Zhao 等[22]通过 TG-DSC 试验,并结合原位时间分辨 X 射线衍射(Time-Resolved X-Ray Diffraction, TR-XRD)、透射电子显微镜(Transmission Electron Microscope, TEM)和 X 射线光电子能谱(X-ray Photoelectron Spectroscopy,XPS)等表征手段,发现单晶和多晶 NCM523 热分解过程分为三步:固体电解质界面(Solid Electrolyte Interphase,SEI)分解、层状到尖晶石结构的相变及尖晶石到岩盐结构的相变。Röder 等[23]采用 ARC 和 DSC 研究了锂离子电池的热行为,同时采用 XRD 试验证实了 NCM523 热分解过程中的相变行为。Börner 等[24]通过 TG 和 ARC 试验证实 NCM523 电池的热失控主要由正极氧释放引发。尽管传统试验手段能够表征 NCM523 热分解的特征温度和质量损失等参数[25],但对于反应路径及动力学参数的获取仍存在局限。因此,结合动力学模型,对其热分解机制开展系统深入的研究,将有助于深化对热解反应的理解。

在动力学计算方法的发展中,1956 年,Kissinger[26]首次利用差热分析(Differential Thermal Analysis, DTA)法研究了加热速率对峰值温度的影响,并推导出该变化与反应动力学常数的关系。研究表明,对于高岭石类矿物,不同加热速率下的 DTA 数据可直

* **收稿日期:** 2025-08-16

作者简介: 王燕,教授,博士,博士生导师,从事危化品安全、新能源(储能)安全监测与预警等研究,yanwang@hpu.edu.cn;许亚北(通信作者),讲师,博士,从事机器学习动力学建模研究,xu5126@hpu.edu.cn。

基金项目: 国家重点研发计划青年科学家项目(2022YFC3080700);河南省高校科技创新团队支持计划项目(25IRTSTHN005);河南省重点研发专项(241111322400)

接计算动力学常数,且结果与传统等温法测得的值基本一致。1965 年,Ozawa[27] 首次提出基于 TG 的动力学参数求解新方法,该方法简化了传统动力学分析的计算流程,适用于高聚物随机降解等复杂反应过程,以草酸钙分解和尼龙降解为例,验证了该方法良好的普适性。Kissinger[26]、Ozawa[27] 等动力学计算方法也可以应用于其他材料如 NCM523 的热解过程。例如,Tao 等[15] 研究了废旧 NCM523 锂离子电池全组分热解动力学,利用 Kissinger 和 Flynn-Wall-Ozawa(FWO)模型计算了各阶段的活化能。Li 等[28] 研究了 $LiCoO_2$ 电池电极材料的热解动力学和反应机理,并采用 Kissinger-Akahira-Sunose(KAS)和 FWO 模型计算了热解反应的活化能。Ren 等[29] 通过分解电池组件(正极、负极、电解液)的放热反应,结合 Kissinger 方法与非线拟合优化,建立了包含 SEI 膜分解、正极氧释放等多步反应的耦合模型,预测了绝热与烤箱测试下的热失控行为。上述动力学分析方法通常基于多条不同升温速率的热解曲线,这些方法无需预先设定反应机理函数,能够快速获得活化能参数。但此类动力学模型大多基于一步总包反应,无法实现对复杂反应体系中每步反应的动力学计算,且对反应路径的非线性动态耦合机制缺乏高精度表征。此外,NCM523 材料的热分解常伴随相变、氧释放及过渡金属迁移等多物理场耦合现象[30],传统理论模型难以有效整合这些复杂因素。因此,需开发一种兼具高精度与高效性的建模方法,以突破现有研究的技术瓶颈。为了识别热分解过程中的未知反应路径及每步反应对应的动力学参数,2021 年,Ji 等[31] 首次提出了一种能够自主发现未知反应路径的化学反应神经网络(Chemical Reaction Neural Network,CRNN)计算方法,可通过物质浓度时间序列自动识别反应路径并优化反应动力学参数。Ji 等[32] 利用 CRNN 成功构建了生物质热解动力学模型,实现了从 TG 数据中自主发现反应路径和动力学参数。CRNN 通过学习试验数据,能够自动构建化学反应网络,准确预测反应速率常数和产物分布,为复杂材料体系的热分解动力学分析提供了新的思路。CRNN 已在含能材料热分解、催化反应等领域展现出显著优势[33-34],其普适性为其他物质的动力学研究提供了新途径。

本文以 NCM523 正极材料为研究对象,通过 CRNN 方法对不同升温速率的 NCM523 热重试验数据进行学习,建立基于 CRNN 框架的反应动力学模型;得到 NCM523 热解反应路径及每步反应对应的动力学参数,包括活化能和指前因子。结合 NCM523 的热分解反应过程,对反应路径及生成物质进行讨论,预测 NCM523 热解反应机理。该方法不仅可为 NCM523 材料的热分解过程提供高精度的动力学模型,还可以扩展到其他电池材料,为全面揭示各类电池材料的反应机制提供参考。

1 方 法

1.1 样品和试验方法

采用逯启昌[35] 工作中 NCM523 正极材料的 TG 试验数据,正极材料中各金属元素质量分数如表 1 所示。原 TG 曲线[35] 在高温(> 600 ℃)阶段出现了异常的质量增加现象,如图 1(a)所示。这在热重分析中通常源于基线漂移或样品与坩埚之间可能发生的副反应[36-37]。并且根据 Zhao 等[22] 的研究结果,NCM523 正极材料热解过程在 600 ℃前已完成。因此,本工作聚焦于 NCM523 材料本身的热分解行为,对高温阶段数据进行了适当修正:以 600 ℃处质量为基准,假设线性漂移,通过基线外推进行校正,得到修正后的 TG 曲线,如图 1(b)所示,修正后曲线与文献[22]中 NCM523 热分解趋势一致。

表 1 正极材料中金属元素种类及质量分数

Table 1 Types and mass fractions of metal elements in the cathode material

元素	Ni	Mn	Co	Li
质量分数/%	34.38	16.94	13.38	7.86

1.2 计算方法

本节简要介绍 CRNN 建模方法,以 NCM523 热重数据作为模型的初始输入,S_n 表示热解过程中产生的中间产物和最终产物,整个反应链呈现 NCM523→S_2→⋯→S_n 的多阶段材料转化路径,其中每个转化步骤遵循热解反应的化学动力学规律。热分解反应体系的反应方程式见式(1)。

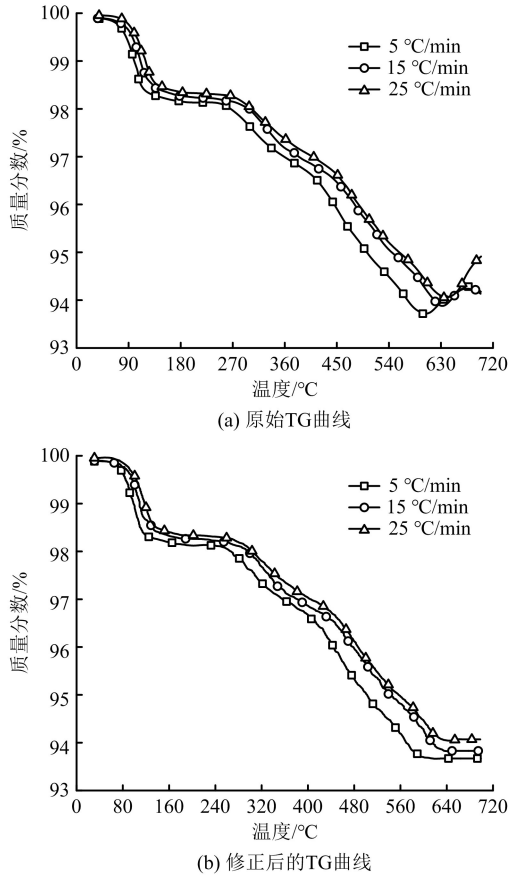
$$v_1'(\mathrm{NCM}) + v_2'(S_2) + \cdots + v_n'(S_n) \rightarrow v_1''(\mathrm{NCM}) + v_2''(S_2) + \cdots + v_n''(S_n) \quad (1)$$

根据质量作用定律和阿伦尼乌斯定律,式(1)反应速率可以写为

$$r = Y(\mathrm{NCM})^{v_1'} Y(S_2)^{v_2'} \cdots Y(S_n)^{v_n'} \times AT^m \exp(-E_a/RT) \quad (2)$$

$$r = \exp[v_1' \ln Y(\mathrm{NCM}) + v_2' \ln Y(S_2) + \cdots + v_n' \ln Y(S_n) + \ln A + n \ln T - E_a/RT] \quad (3)$$

式中 r 表示反应速率,%/s;v_i' 和 v_i'' 分别对应反应物和产物的化学计量系数;$Y(\mathrm{NCM})$ 表示 NCM523 的



(a) 原始TG曲线

(b) 修正后的TG曲线

图 1　NCM523 正极材料在不同升温速率下的原始 TG 曲线和修正后的 TG 曲线

Fig. 1　Raw TG curves and corrected TG curves of NCM523 cathode material at different heating rates

质量分数;$Y(S_2)$表示 S_2的质量分数;$Y(S_n)$表示 S_n的质量分数;A、n 和 E_a分别代表反应速率常数中的指前因子(s^{-1})、非指数温度依赖因子和活化能(kJ/mol);T 为温度,K;R 为通用气体常数,8.314 J/(mol·K)。每种中间体和产物的生成速率可以进一步表示为

$$\begin{cases}\dfrac{dY(NCM)}{dt} = -v_1'r + v_1''r \\ \dfrac{dY(S_2)}{dt} = -v_2'r + v_2''r \\ \dfrac{dY(S_n)}{dt} = -v_n'r + v_n''r\end{cases} \tag{4}$$

式中　t 表示时间,s。图 2(a)和(b)分别表示 NCM523 热分解的单步和多步反应神经网络模型。根据式(1),化学反应可表示为神经网络中的单个神经元,其数学形式可表述为 $\boldsymbol{y} = \sigma(\boldsymbol{wx} + \boldsymbol{b})$。其中,$\boldsymbol{x}$ 为神经元的输入,表示组分浓度和温度;$\boldsymbol{y}$ 为神经元的输出,表示体系中各组分的反应速率;$\boldsymbol{b}$ 为偏差,与阿伦尼乌斯方程中的指前因子 A 相关联;$\boldsymbol{w}$ 为权重,对应反应方程式中的活化能和化学计量系数;$\boldsymbol{\sigma}$ 为非线性激活函数,通过将非线性引入模型,可更好地拟合复杂的反应过程。这种建模方法使神经网络能够有效地捕捉和模拟 NCM523 热解过程中的关键动力学行为。

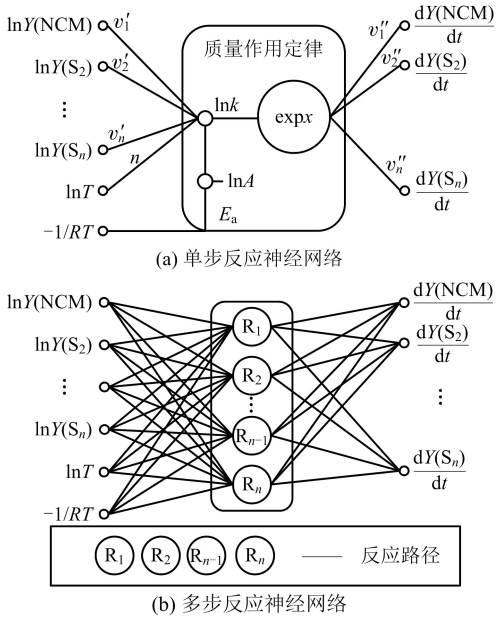
NCM523 的热分解反应包括多个反应步骤,如图 2(b)所示,其中,R_1, R_2, …, R_{n-1}, R_n代表不同反应路径。通过对单一神经元进行叠加,形成了一个包含一层隐含层的神经网络,其中隐含层的节点数等于反应数。神经网络的损失函数定义为 NCM523 热分解过程中质量分数与模型预测值之间的平均相对误差,该相对误差可用于评估模型的预测精度。

$$L = M(m_{res}^{exp} - m_{res}^{CRNN}) \tag{5}$$

式中　m_{res}^{exp} 和 m_{res}^{CRNN} 分别表示热重试验和神经网络模型预测的残留物质质量分数;L 表示损失函数值;M 表示试验和预测之间的平均绝对误差。

在训练过程中,学习率从 5×10^{-3}到 1×10^{-5}不等。此外,在 NCM523 动力学建模的 CRNN 模型中加入了以下约束条件:(1)质量化学计量守恒;(2)E_a和 ln$A$ 分别限制在 0 ~ 500 kJ/mol 和 -20 ~ 50 的范围内。

在神经网络的训练过程中,选取升温速率为 5 ℃/min、15 ℃/min、25 ℃/min 的三组热重试验数据作为训练集,每组试验均覆盖多个时间点,共计包含 2 438 个热重数据点。在进行模型训练时,将每一个



(a) 单步反应神经网络

(b) 多步反应神经网络

图 2　反应神经网络

Fig. 2　Reactive neural network

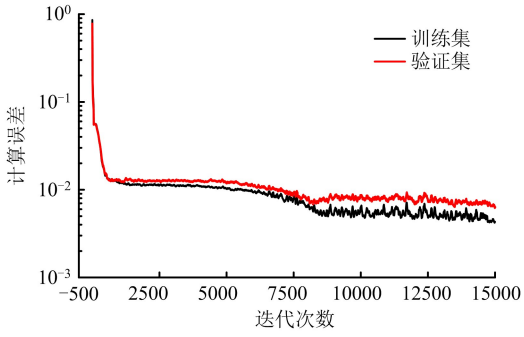
时间点的试验数据作为独立样本,其相对误差被纳入损失函数中,用于衡量动力学模型的拟合能力。为了防止过拟合,选取升温速率为 25 ℃/min 的试验作为验证集,包含 823 个热重数据点。在 CRNN 框架下,综合考虑了物质数量及反应数量对结果的影响,最终构建了 NCM523 材料热分解的动力学模型。图 3 展示了该模型在训练集和验证集上对 4 种物质及 4 个反应的预测误差。模型训练过程中采用动态学习率策略,学习率从 5×10^{-3} 逐步衰减至 1×10^{-5}。在前 300 次迭代中,训练误差快速下降并趋于稳定,误差降至 0.1 以下。为保证模型精度,总训练迭代次数为 15 000。每一轮迭代均使用上述 3 组训练数据进行学习,并引入一组验证数据集用于评估模型的预测精度,确保模型在学习过程中不会发生过拟合,获得的动力学模型对热重试验的整体预测误差控制在 0.01 以内。

图 4 为验证数据集(升温速率为 25 ℃/min)在 15 000 次迭代后的误差与生成物质和反应数量的关系。由图 4 可知,当动力学模型中包含 2 或 3 种物质时,无法准确再现热重结果。当生成物质数和反应数均增加到 4 时,该模型以小于 1% 的误差捕捉完整的反应过程。这意味着更为详细的动力学可以更好地阐释热重试验数据。在下面的工作中,主要选择 2 组动力学模型作为讨论对象,即生成物质数、反应数分别为 4、3 和 4、4 的模型,将这两个模型名称简化为 4-3 和 4-4。

2 结果与讨论

2.1 NCM523 动力学模型

对于 NCM523 动力学模型,4-3 和 4-4 模型相应的 TG 预测结果如图 5(a)~(c)所示。如图 5(a)~(c)所示,预测值和试验值发生十分明显的偏离,误差较大,表明 4-3 模型无法再现升温速率为 5 ℃/min、15 ℃/min、25 ℃/min 的 TG 试验结果。图 5(d)~(f)中的预测值与热重试验数据的吻合度较高(误差为 0.009),因此,在接下来的研究中选择 4-4 模型作为 NCM523 正极材料的初始模型对其反应机理进行研究。



模型中的物种数(ns)和反应数(nr)均为 4。

图 3 训练集和验证集的神经网络模型中关于迭代次数的计算误差

Fig. 3 Computational errors in neural network model for the training and validation sets with iteration numbers

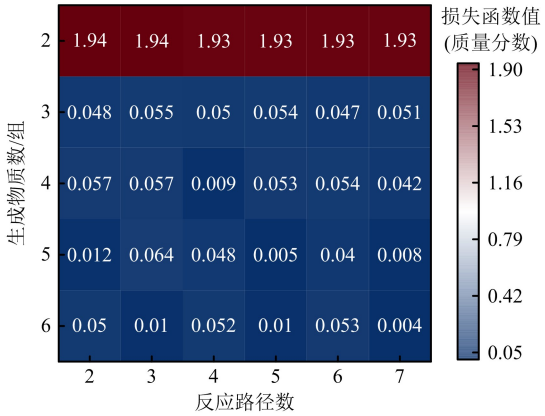


图 4 验证数据集的损失函数与生成物质和反应路径的依赖关系

Fig. 4 Dependence of loss function for the validation dataset on generated species and reaction pathways

图 6 为 NCM523 正极材料 4-4 模型的物种演化曲线,具体反应路径如表 2 所示。该模型包含 4 个基元反应:R_1 为初始反应,该反应描述了 NCM 材料的热分解,生成中间产物 S_3;随后,S_3 分别参与 R_2 和 R_3 反应,进一步生成 S_2。其中,R_2 为 S_3 向 S_2 的直接转化过程,R_3 则为 S_3 热解生成 S_2 和 S_4 的反应。因此,S_2 在 R_2 和 R_3 反应中不断积累。在 R_4 反应中,S_2 作为反应物与 S_3 进一步反应,生成 S_4,构成完整的物种演化路径。表 2 列出了通过 4-4 模型学习得到的各步反应动力学参数(E_a、n、ln$A$)。反应 R_1(E_a = 33.66 kJ/mol)和 R_2(E_a = 33.75 kJ/mol)的活化能较低,对应初期结构转变(层状→锂化尖晶石),能垒较低;反应 R_3(E_a = 57.36 kJ/mol)和 R_4(E_a = 54.09 kJ/mol)活化能较高,对应于更深度的脱锂、晶格氧的释放及向岩盐相转变。结果表明,活化能基本呈现逐渐增加的趋势,与 Zhao 等[22]的研究结果一致,但在数值上存在差异,原因在于材料成分的不同。相较于传统动力学计算方法,本文通过 CRNN 得到的各基元反应活化能更为具体,且其数量级和变化趋势具有合理的物理化学意义。

图 7 为 R_1~R_4 反应速率与温度的变化关系。随着温度的升高,各反应路径的速率常数均呈现

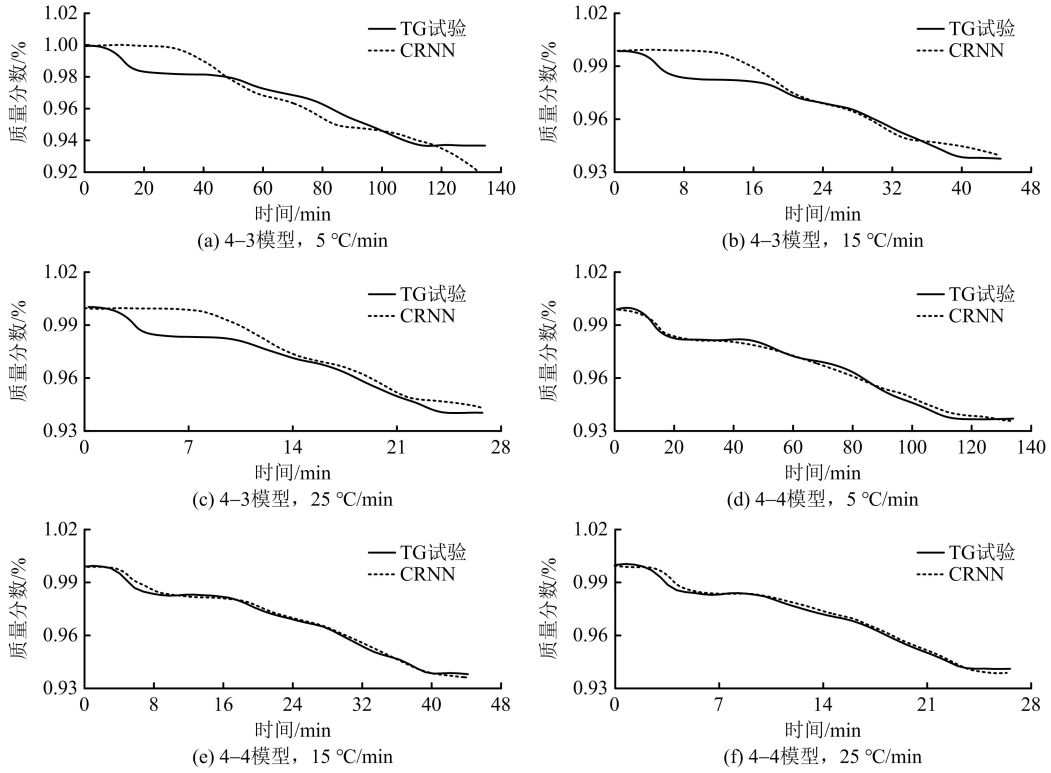


图 5　4－3 和 4－4 模型的预测曲线和 TG 试验曲线

Fig. 5　Prediction curves of models 4－3 and 4－4 and TG test curves

表 2　NCM523 的 CRNN 模型及动力学参数

Table 2　CRNN model and kinetic parameters of NCM523

物质	反应名称	反应路径	E_a/(kJ·mol^{-1})	n	ln$A$
NCM523	R_1	1.1 NCM523→1.08 S_3	33.66	0.06	0.0
	R_2	1.1 S_3→1.9 S_2	33.75	0.36	2.08
	R_3	1.05 S_3→0.33 S_2 +0.72 S_4	57.36	0.04	4.8
	R_4	0.17 S_3 +0.3 S_2→0.47 S_4	54.09	0.01	0.0

增长趋势,但各反应对温度的响应程度存在明显差异。其中,R_2的反应活性最强,在整个温度区间内速率常数始终高于其他反应,约在 200 ℃时达到 10^{-2}%/s,至 600 ℃时迅速上升至接近 1%/s,表现出最显著的温度敏感性。R_3的反应速率次之,尽管整体低于 R_2,但在 0～300 ℃区间内速率增幅较大,呈稳定上升趋势。相比之下,R_1在中低温区(<300 ℃)速率略高于 R_3,但在高温区增长幅度有限,速率逐渐被 R_3超过,表明 R_1主要在热解初期起主导作用。R_4的反应速率在整个温度范围内最低,即便在高温下其速率常数也仅接近 10^{-3}%/s,反映出该路径对温度变化不敏感,可能为较慢的次要反应路径。总体来看,温度对各反应路径的影响程度存在差异。

2.2　NCM523 热分解反应机理

NCM523 的 4－4 模型反应网络如图 8 所示。研究表明[38],NCM523 正极材料在热解过程中通常经历“层状结构→锂化尖晶石结构→非锂化尖晶石结构→岩盐相”的演化过程,并伴随过渡金属离子迁移和 O_2释放[39]。释放 O_2的含量与 Ni 含量呈正相关,Ni^{4+}比例越高,O_2释放越显著[40]。该反应路径具有典型的不可逆相变特征,其动力学过程与结构重构密切相关。

图 9 为 4－4 模型的反应机理图,图中 $Ni_{oct.}$指镍处于八面体结构位置,$Li_{tet.}$指锂处于四面体结构位置,$Co_{tet.}$指钴处于四面体结构位置。在热分解初期

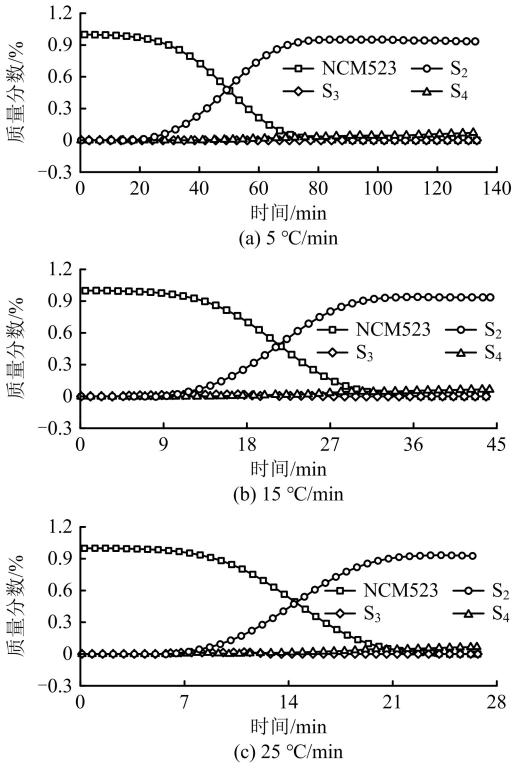


图 6 4－4 模型预测 NCM523 热分解过程中的物种演变

Fig. 6 Predicted species evolution during NCM523 thermal decomposition by the 4－4 model

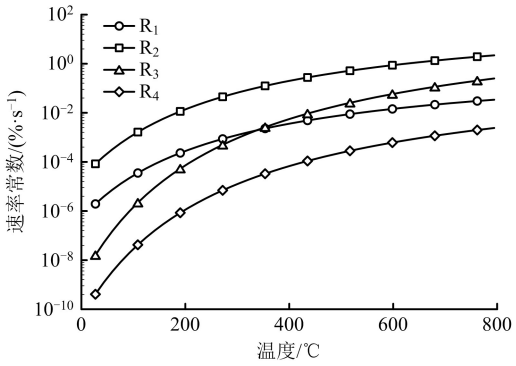


图 7 反应速率随温度的变化

Fig. 7 Variation of reaction rate with temperature

(反应 R_1),NCM523 的层状结构 $LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$ 开始发生局部结构重组,部分转化为锂化尖晶石 $LiNi_{1.5}Co_{0.6}Mn_{0.9}O_4$,并保留一定比例的未反应层状相。该转变过程属于相对缓慢的固相结构演化,伴随着部分 Ni^{4+} 还原和少量过渡金属离子的局部迁移。在此阶段,反应速率随温度上升缓慢增加,对应热重曲线中低温段(<300 ℃)的平缓质量变化区,反应式如式(6)所示。随着温度进一步升高,进入反应 R_2 阶段,锂化尖晶石与残余层状结构发生协同

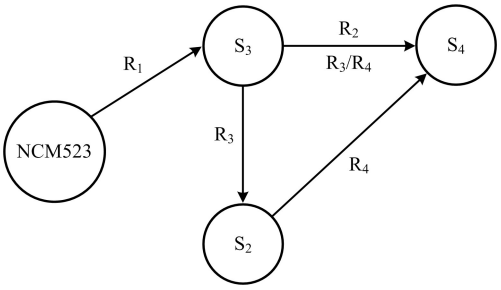


图 8 由 NCM523 CRNN 模型推演出的反应网络

Fig. 8 Reaction network derived from the NCM523 CRNN model

转化,形成非锂化尖晶石结构 $Ni_{2.25}Co_{0.9}Mn_{1.35}O_4$,反应速率明显加快。此阶段对应热重曲线中间段(300 ~600 ℃)质量迅速下降的特征区域,反映了晶体结构在外热作用下的快速坍塌过程,伴随 Ni^{2+} 等过渡金属离子的剧烈迁移行为,该过程具有明显的动力学活化特征,并开始伴随极少量 O_2 的释放,反应式如式(7)所示。在高温区(反应 R_3),锂化尖晶石与部分层状结构进一步发生分解,转化为热力学稳定的岩盐相 $Ni_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O$,同时生成部分残余非锂化尖晶石,并伴随大量氧气释放,反应式如式(8)所示。在最终阶段(反应 R_4),体系中所有中间相(锂化尖晶石、非锂化尖晶石及残余层状相)均完成向 MO 型岩盐结构的转化。该反应过程主要发生于 600 ℃以上,对应热重曲线末端质量基本稳定,表明材料已完成热分解,该阶段反应放热剧烈,氧气释放集中,为后续热失控过程中的燃烧或爆炸提供反应条件,反应式如式(9)所示。

$$LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2 \rightarrow LiNi_{1.5}Co_{0.6}Mn_{0.9}O_4 + LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2 \quad (6)$$

$$LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2 + LiNi_{1.5}Co_{0.6}Mn_{0.9}O_4 \rightarrow Ni_{2.25}Co_{0.9}Mn_{1.35}O_4 \quad (7)$$

$$LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2 + LiNi_{1.5}Co_{0.6}Mn_{0.9}O_4 \rightarrow Ni_{2.25}Co_{0.9}Mn_{1.35}O_4 + Ni_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O + O_2 \quad (8)$$

$$LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2 + LiNi_{1.5}Co_{0.6}Mn_{0.9}O_4 + Ni_{2.25}Co_{0.9}Mn_{1.35}O_4 \rightarrow Ni_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O + O_2 \quad (9)$$

本工作为 NCM523 正极材料提供了一个可靠的动力学模型,通过该模型对反应路径及生成物质进行讨论,预测了 NCM523 热解反应机理。在未来的工作中,可在不同试验条件下进行多组测试,并结合 XRD、XPS、质谱(Mass Spectrometer,MS)等试验验证模型结果,从而对 CRNN 预测的反应网络进行更精确的约束和验证。

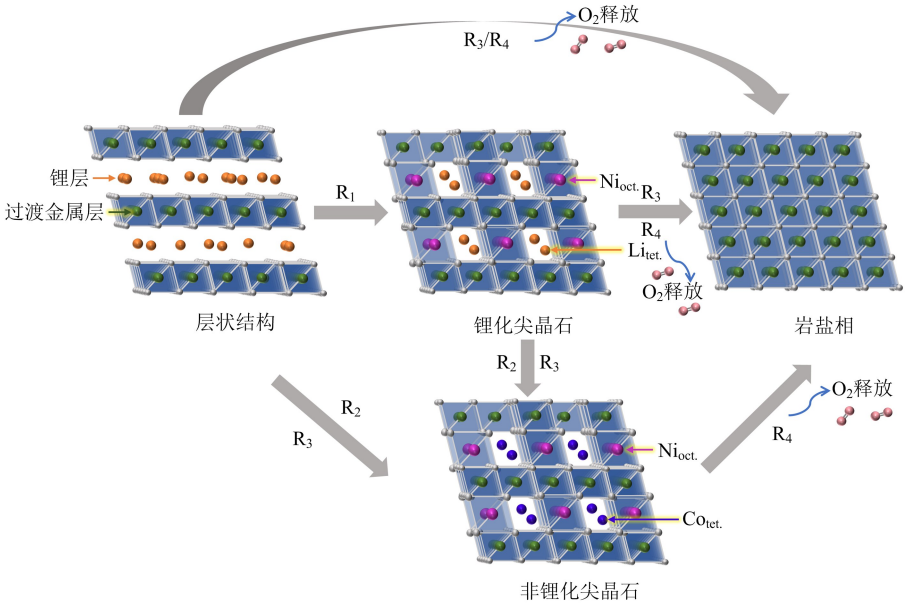


图 9　NCM523 的反应机理

Fig. 9　Reaction mechanism of NCM523

3　结　论

(1)以 NCM523 正极材料的热重试验数据为基础,提出了一种基于 CRNN 构建反应动力学模型的方法,预测了该正极材料可能存在的反应路径和相应的动力学参数。

(2)结合 CRNN 学习得到的反应模型,预测了 NCM523 正极材料可能存在的 4 步基元反应,该四步反应遵循了镍钴锰氧化物正极材料热分解过程中的“层状结构→尖晶石结构→岩盐相”的不可逆相变。结合各反应速率随温度的演化特征,进一步分析了不同阶段的结构演化与反应速率之间的关系,揭示了材料从稳定结构向热失控前驱状态演变的动态过程。

(3)与传统的反应动力学建模方法相比,CRNN 模型不需要试验样品的具体性质,反应路径和动力学速率常数都被视为可优化的参数,该方法可以扩展到锂离子电池其他正极材料、电解液等组分材料,为其动力学模型的开发提供一定借鉴。

参考文献(References):

[1] 王海斌, 王茂华, 郭君, 等. 不同荷电状态下三元锂离子电池针刺热失控试验研究[J]. 安全与环境学报, 2021, 21(5): 2059-2067.
Wang Haibin, Wang Maohua, Guo Jun, et al. Experimental study on the thermal runaway of ternary lithium-ion batteries under different charge[J]. Journal of Safety and Environment, 2021, 21(5): 2059-2067.

[2] Wang Wenwei, Yang Sheng, Lin Cheng, et al. Investigation of mechanical property of cylindrical lithium-ion batteries under dynamic loadings[J]. Journal of Power Sources, 2020, 451: 227749.

[3] Liu Binghe, Jia Yikai, Yuan Chunhao, et al. Safety issues and mechanisms of lithium-ion battery cell upon mechanical abusive loading: a review[J]. Energy Storage Materials, 2020, 24: 85-112.

[4] Yuan Qingfeng, Zhao Fenggang, Wang Weidong, et al. Overcharge failure investigation of lithium-ion batteries[J]. Electrochimica Acta, 2015, 178: 682-688.

[5] Florian B, Martin L, Michail G, et al. Unveiling the interaction of reactions and phase transition during thermal abuse of Li-ion batteries[J]. Journal of Power Sources, 2022, 522: 230881.

[6] Chen Yuqing, Kang Yuqiong, Zhao Yun, et al. A review of lithium-ion battery safety concerns: the issues, strategies, and testing standards[J]. Journal of Energy Chemistry, 2021, 59(8): 83-99.

[7] Wang Qingsong, Ping Ping, Zhao Xuejuan, et al. Thermal runaway caused fire and explosion of lithium ion battery[J]. Journal of Power Sources, 2012, 208: 210-224.

[8] Peng Yang, Yang Lizhong, Ju Xiaoyu, et al. A comprehensive investigation on the thermal and toxic hazards of large format lithium-ion batteries with $LiFePO_4$ cathode[J]. Journal of Hazardous Materials, 2020, 381: 120916.

[9] Jhu Canyong, Wang Yihwen, Shu Chimin, et al. Thermal explosion hazards on 18650 lithium ion batteries with a VSP2 adiabatic calorimeter[J]. Journal of Hazardous

Materials, 2011, 192(1): 99 - 107.

[10] 杜志明, 陈佳炜. 锂离子电池热失控危险性研究进展[J]. 安全与环境学报, 2021, 21(4): 1523 -1532.
Du Zhiming, Chen Jiawei. Research progress on the risks of the thermal runaway in lithium-ion batteries[J]. Journal of Safety and Environment, 2021, 21(4): 1523 - 1532.

[11] Geldasa F T, Kebede M A, Shura M W, et al. Identifying surface degradation, mechanical failure, and thermal instability phenomena of high energy density ni-rich NCM cathode materials for lithium-ion batteries: a review[J]. RSC Advances, 2022, 12(10): 5891 - 5909.

[12] Weigel T, Schipper F, Erickson E M, et al. Structural and electrochemical aspects of $LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O_2$ cathode materials doped by various cations[J]. ACS Energy Letters, 2019, 4(2): 508 - 516.

[13] 李红彦, 谢书涵, 张燕如, 等. 废旧锂离子电池正极材料直接再生技术研究进展[J]. 化工进展, 2024, 43(9): 5207 - 5216.
Li Hongyan, Xie Shuhan, Zhang Yanru, et al. Research progress on the direct regeneration technology for cathode materials from spent lithium-ion batteries[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2024, 43(9): 5207 - 5216.

[14] 叶永清, 肖新颜, 万彩霞. 锂离子电池正极材料 $LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ 研究进展[J]. 化工进展, 2009, 28(7): 1192 - 1197.
Ye Yongqing, Xiao Xinyan, Wan Caixia. Progress in $LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ cathode material for lithium-ion battery[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2009, 28(7): 1192 - 1197.

[15] Tao Ren, Xing Peng, Li Huiquan, et al. Kinetics study and recycling strategies in different stages of full-component pyrolysis of spent $LiNi_xCo_yMn_zO_2$ lithium-ion batteries[J]. Waste Management, 2023, 155: 8 - 18.

[16] Wang Xunli, An Ke, Cai Lu, et al. Visualizing the chemistry and structure dynamics in lithium-ion batteries by in-situ neutron diffraction[J]. Scientific Reports, 2012, 2(1): 747.

[17] Klein E J, Carter R, Love C T. Accelerating Rate Calorimetry and complementary techniques to characterize battery safety hazards[J]. Journal of Visualized Experiments, 2021, 15(175): e60342.

[18] 喻妍, 车海英, 杨轲, 等. 绝热加速量热仪在锂/钠离子电池研究中应用[J]. 化工进展, 2019, 38(4): 1597 - 1610.
Yu Yan, Che Haiying, Yang Ke, et al. A review of the safety of secondary battery with adiabatic accelerated calorimeter[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2019, 38(4): 1597 - 1610.

[19] 钱新明, 周波. 绝热加速量热仪研究锂离子电池电解液热安全性[J]. 安全与环境学报, 2005, 5(2): 106 - 111.
Qian Xinming, Zhou Bo. Application of accelerating rate calorimeter on thermal safety of lithium-ion battery electrolytes[J]. Journal of Safety and Environment, 2005, 5(2): 106 - 111.

[20] Noh H J, Youn S, Yoon C S, et al. Comparison of the structural and electrochemical properties of layered $Li[Ni_xCo_yMn_z]O_2$ ($x = 1/3$, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8 and 0.85) cathode material for lithium-ion batteries[J]. Journal of Power Sources, 2013, 233: 121 - 130.

[21] 徐朝芬, 孙学信. 用 TG - DTG - DSC 研究生物质的燃烧特性[J]. 华中科技大学学报(自然科学版), 2007, 35(3): 126 - 128.
Xu Chaofen, Sun Xuexin. Combustion characteristic of biomass by using TG - DTG - DSC thermoanalysis[J]. Journal of Huazhong University of Science and Technology (Natural Science Edition), 2007, 35(3): 126 - 128.

[22] Zhao Huichun, Bai Ying, Jin Huifen, et al. Unveiling thermal decomposition kinetics of single-crystalline ni-rich $LiNi_{0.88}Co_{0.07}Mn_{0.05}O_2$ cathode for safe Lithium-Ion batteries[J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 435: 134927.

[23] Röder P, Baba N, Wiemhöfer H D. A detailed thermal study of a $Li[Ni_{0.33}Co_{0.33}Mn_{0.33}]O_2/LiMn_2O_4$-based lithium ion cell by accelerating rate and differential scanning calorimetry[J]. Journal of Power Sources, 2014, 248: 978 - 987.

[24] Börner M, Friesen A, Grützke M, et al. Correlation of aging and thermal stability of commercial 18650-type lithium ion batteries[J]. Journal of Power Sources, 2017, 342: 382 - 392.

[25] Feng Xuning, Zheng Siqi, Ren Dongsheng, et al. Investigating the thermal runaway mechanisms of lithium-ion batteries based on thermal analysis database[J]. Applied Energy, 2019, 246: 53 - 64.

[26] Kissinger H E. Variation of peak temperature with heating rate in differential thermal analysis[J]. Journal of Research of the National Bureau of Standards, 1956, 57: 217 - 221.

[27] Ozawa T. A new method of analyzing thermogravimetric data[J]. Bulletin of the Chemical Society of Japan, 1965, 38(11): 1881 - 1886.

[28] Li Jun, Lai Yiming, Zhu Xianqing, et al. Pyrolysis kinetics and reaction mechanism of the electrode materials during the spent $LiCoO_2$ batteries recovery process[J]. Journal of Hazardous Materials, 2020, 398: 122955.

[29] Ren Dongsheng, Liu Xiang, Feng Xuning, et al. Model-based thermal runaway prediction of lithium-ion batteries from kinetics analysis of cell components[J]. Applied Energy, 2018, 228: 633 - 644.

[30] Yoon W S, Haas O, Muhammad S, et al. In situ soft XAS study on nickel-based layered cathode material at elevated temperatures: a novel approach to study thermal stability[J]. Scientific Reports, 2014, 4(1): 6827.

[31] Ji Weiqi, Deng Sili. Autonomous discovery of unknown

reaction pathways from data by chemical reaction neural network[J]. The Journal of Physical Chemistry A, 2021, 125(4): 1082 - 1092.

[32] Ji Weiqi, Richter F, Gollner M J, et al. Autonomous kinetic modeling of biomass pyrolysis using chemical reaction neural networks[J]. Combustion and Flame, 2022, 240: 111992.

[33] Xu Yabei, Chu Qingzhao, Chang Xiaoya, et al. Thermal decomposition mechanism of 1,3,5-trinitroperhydro-1,3,5-triazine: Experiments and reaction kinetic modeling[J]. Chemical Engineering Science, 2023, 282: 119234.

[34] 许亚北, 初庆钊, 陈东平. 基于化学反应神经网络的纳米 Al - PTFE 复合体系反应动力学建模研究[J]. 火炸药学报. 2021, 44(6): 800 - 810.
Xu Yabei, Chu Qingzhao, Chen Dongping. A reaction kinetic model of nano Al - PTFE composite from chemical reaction neural networks[J]. Chinese Journal of Explosives & Propellants. 2021, 44(6): 800 - 810.

[35] 逯启昌. 废弃三元锂电材料热还原特性及金属组分分离富集研究[D]. 徐州: 中国矿业大学, 2021.
Lu Qichang. Study on the thermal reduction characteristics and separation and enrichment of metal components of spent ternary lithium battery materials[D]. Xuzhou: China University of Mining and Technology, 2021.

[36] 章斐. 异常形态热重曲线的原因探析与改进方法[J]. 实验技术与管理, 2016, 33(4): 32 - 37.
Zhang Fei. Interpretation of causing unusual thermogravimetric curve and its improvement method[J]. Experimental Technology and Management, 2016, 33(4): 32 - 37.

[37] Bracht C, Preitschopf T, Schöneich M, et al. Influence of crucible types on thermal stability analysis of Li-ion battery components by thermogravimetric analysis-differential scanning calorimetry[J]. Energy Technology, 2024, 12(8): 2400365.

[38] Shurtz R C, Hewson J C. Materials science predictions of thermal runaway in layered metal-oxide cathodes: a review of thermodynamics[J]. Journal of The Electrochemical Society, 2020, 167(9): 90543.

[39] Hwang S, Kim S M, Bak S M, et al. Investigating local degradation and thermal stability of charged nickel-based cathode materials through real-time electron microscopy[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2014, 6(17): 15140 - 15147.

[40] Liang Chen, Zhang Wenhua, Wei Zesen, et al. Transition-metal redox evolution and its effect on thermal stability of $LiNi_xCo_yMn_zO_2$ based on synchrotron soft X-ray absorption spectroscopy[J]. Journal of Energy Chemistry, 2021, 59: 446 - 454.

Modelling of thermal decomposition kinetics and study of reaction mechanisms of NCM523

Wang Yan, Zhang Jingyue, Yu Tianmin, Chen Jie, Su Yang, Xu Yabei

(School of Safety Science and Engineering, Henan University of Science and Technology, Jiaozuo 454003, Henan, China)

Abstract: To gain an in-depth understanding of the thermal decomposition mechanism of lithium-ion battery cathode materials, this study utilized Thermogravimetric analysis (TG) data of $LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$ (NCM523) obtained at multiple heating rates and integrated these data with a Chemical Reaction Neural Network (CRNN) for kinetic modeling of the pyrolysis process. Through iterative training and validation, a 4 - 4 model comprising four species and four principal reactions was successfully developed. The model accurately captures the thermal mass-loss behavior of NCM523 and achieves a relative error of less than 1% across all heating rates. Additionally, the modeling results suggest that the pyrolysis follows an irreversible phase-transition pathway, progressing from a layered structure to a lithiated spinel, and ultimately to a rock-salt phase, reflecting the intrinsic structural evolution of the material. The thermal decomposition process can be divided into four distinct stages. In the first stage, the layered structure partially transforms into a lithiated spinel, with a relatively slow reaction rate due to the initial rearrangement of the lattice. In the second stage, both the lithiated spinel and the residual layered phases continue converting into a delithiated spinel, accompanied by an accelerated reaction rate as the system gains thermal activation. The third stage involves the decomposition of intermediate phases into a rock-salt structure, with the concurrent release of oxygen. During this stage, the reaction rate increases sharply in the high-temperature region before becoming diffusion-limited. In the final stage, all intermediate phases fully convert into the rock-salt structure, and the reaction rate gradually stabilizes as structural reorganization is completed. Key kinetic parameters, including activation energies and pre-exponential factors for each reaction step, were autonomously extracted by the CRNN model. These results demonstrate that the CRNN approach not only identifies complex thermal decomposition pathways but also provides physically interpretable kinetic constants without requiring prior assumptions about the reaction mechanisms. Overall, this work highlights the potential of the CRNN as an effective, data-driven tool for analyzing the thermal decomposition behavior of lithium-ion battery cathode materials.

Key words: safety engineering; lithium-ion battery; NCM523 cathode material; chemical reaction neural network; kinetic model; reaction mechanism