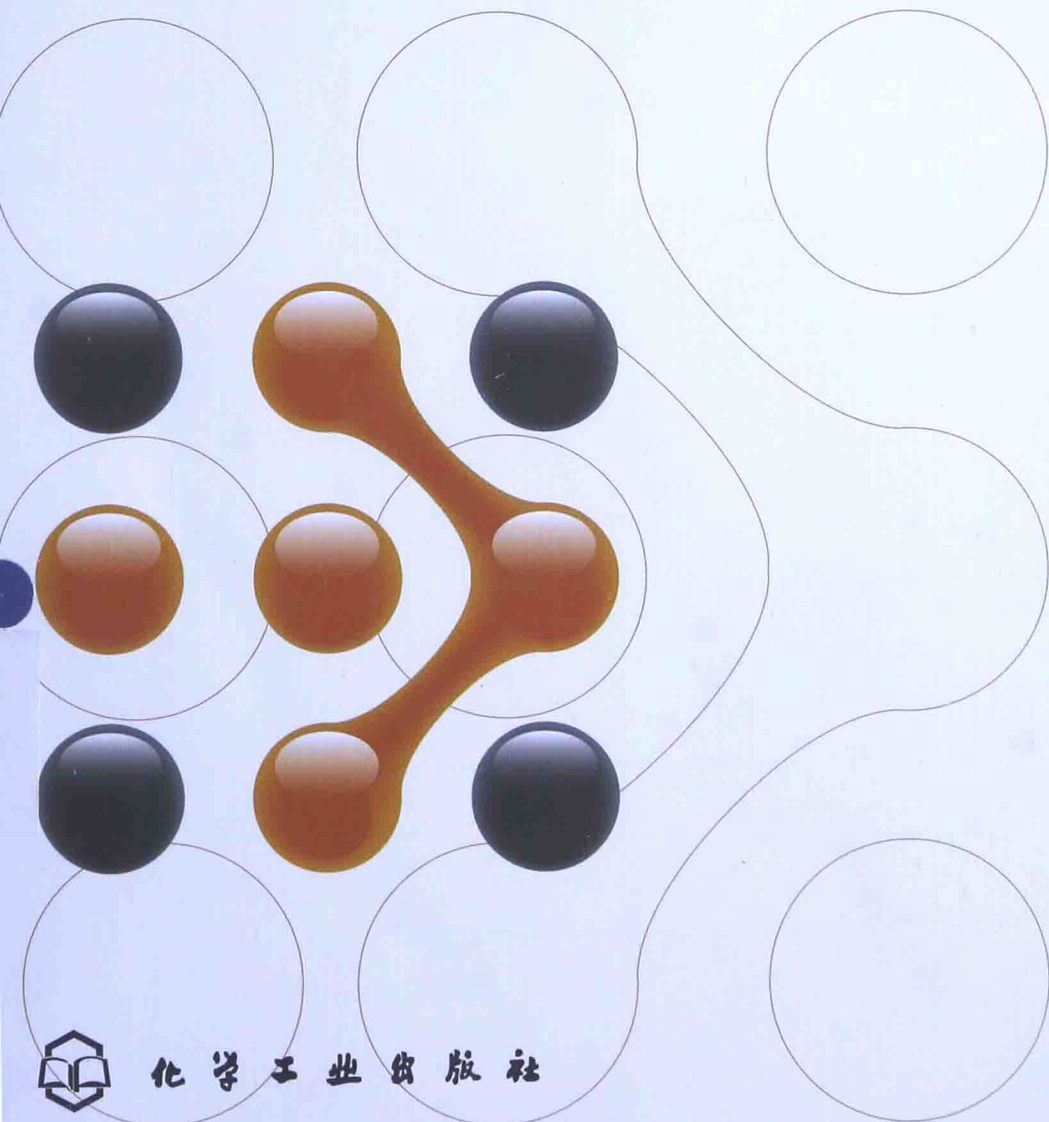




锂离子电池三元材料 ——工艺技术及生产应用

Nickel Cobalt Manganese Based Cathode Materials for Li-ion Batteries
Technology Production and Application

王伟东 仇卫华 丁倩倩 等编著



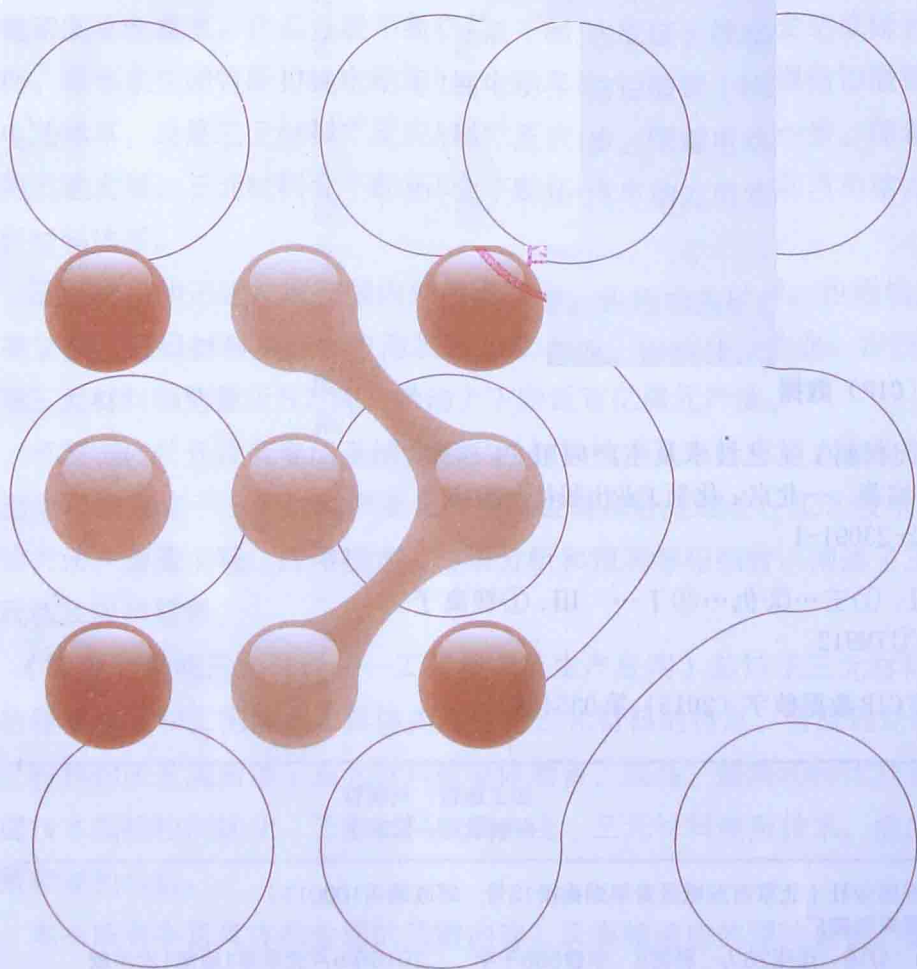
化学工业出版社



锂离子电池三元材料 ——工艺技术及生产应用

Nickel Cobalt Manganese Based Cathode Materials for Li-ion Batteries
Technology Production and Application

王伟东 仇卫华 丁倩倩 等编著



化学工业出版社

· 北京 ·

《锂离子电池三元材料——工艺技术及生产应用》是国内第一条自主设计制造的锂电池三元材料生产线、国内首家三元材料企业十年来专注于三元材料产业化的成果总结。

本书将实际经验与合成理论相结合，总结了三元材料制造各个环节的基本原理和工艺特点，并对三元材料的市场前景进行了详细分析。具体内容包括三元材料的特点、三元材料合成理论和研发方向；三元材料相关金属资源；三元材料前驱体制备、成品煅烧和粉体制备；三元材料关键技术指标控制优化；三元材料检测方法；三元材料应用技术、应用领域、市场前景和专利分析。

《锂离子电池三元材料——工艺技术及生产应用》既有丰富具体的实践内容，又有相适应的理论分析，是从事新能源汽车、锂离子电池、锂离子电池正极材料以及正极材料相关原材料和矿产资源投资开发、行业研究人员的重要参考书；更是从事正极材料产品研发、设计、生产、销售的技术人员、管理人员、教学人员、分析检测人员、相关研究生和本科学员的工具书。

图书在版编目 (CIP) 数据

锂离子电池三元材料：工艺技术及生产应用 / 王伟东，仇卫华，丁倩倩等编著. —北京：化学工业出版社，2015.3
ISBN 978-7-122-23091-1

I. ①锂… II. ①王…②仇…③丁… III. ①锂离子
电池-材料 IV. ①TM912

中国版本图书馆CIP数据核字 (2015) 第035498号

责任编辑：宋湘玲
责任校对：边涛

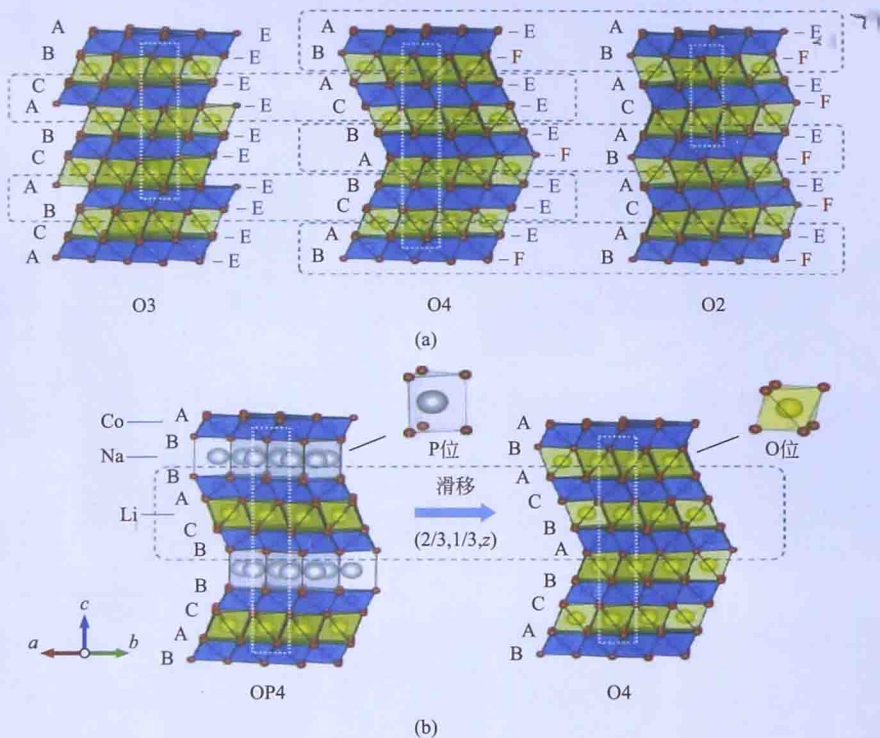
加工编辑：刘砚哲
装帧设计：王晓宇

出版发行：化学工业出版社（北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011）
印装：三河市延风印装厂
787mm×1092mm 1/16 印张26½ 彩插8 字数656千字 2015年5月北京第1版第1次印刷

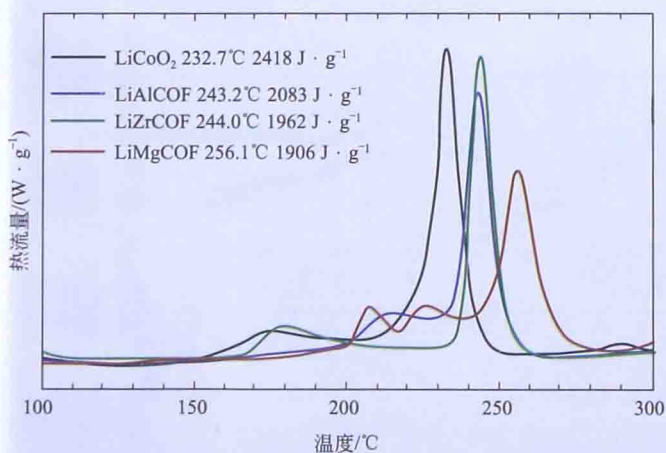
购书咨询：010-64518888（传真：010-64519686） 售后服务：010-64518899
网 址：<http://www.cip.com.cn>
凡购买本书，如有缺损质量问题，本社销售中心负责调换。

定 价：198.00元

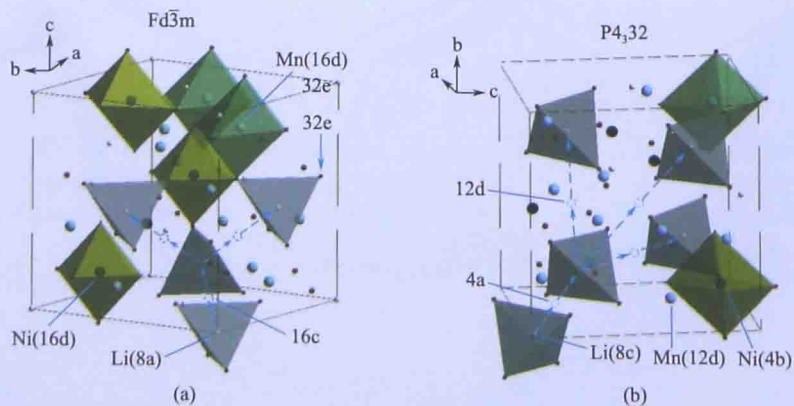
版权所有 违者必究



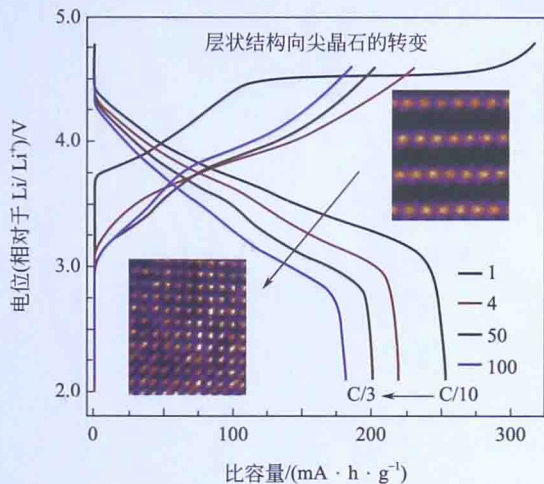
彩图1 (图2-2 多晶型LiCoO₂晶体结构示意图: O2-、O3-和O4- LiCoO₂^[6], 第015页)



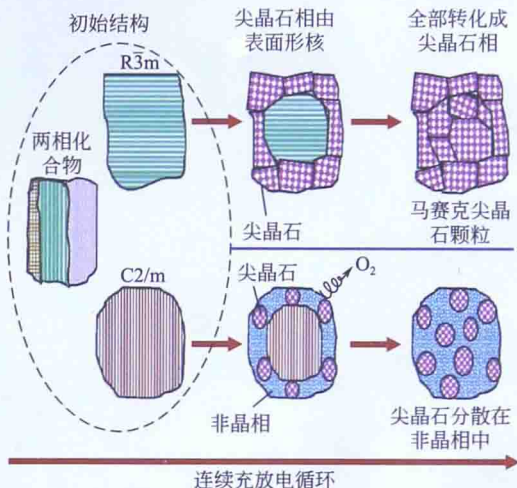
彩图2 (图2-11 LiCoO₂、LiMgCOF、LiAlCOF和LiZrCOF电极充电至4.5V脱锂状态DSC测试结果^[14], 第020页)



彩图3 (图2-38 LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄两种空间结构及锂离子扩散通道, 第040页)

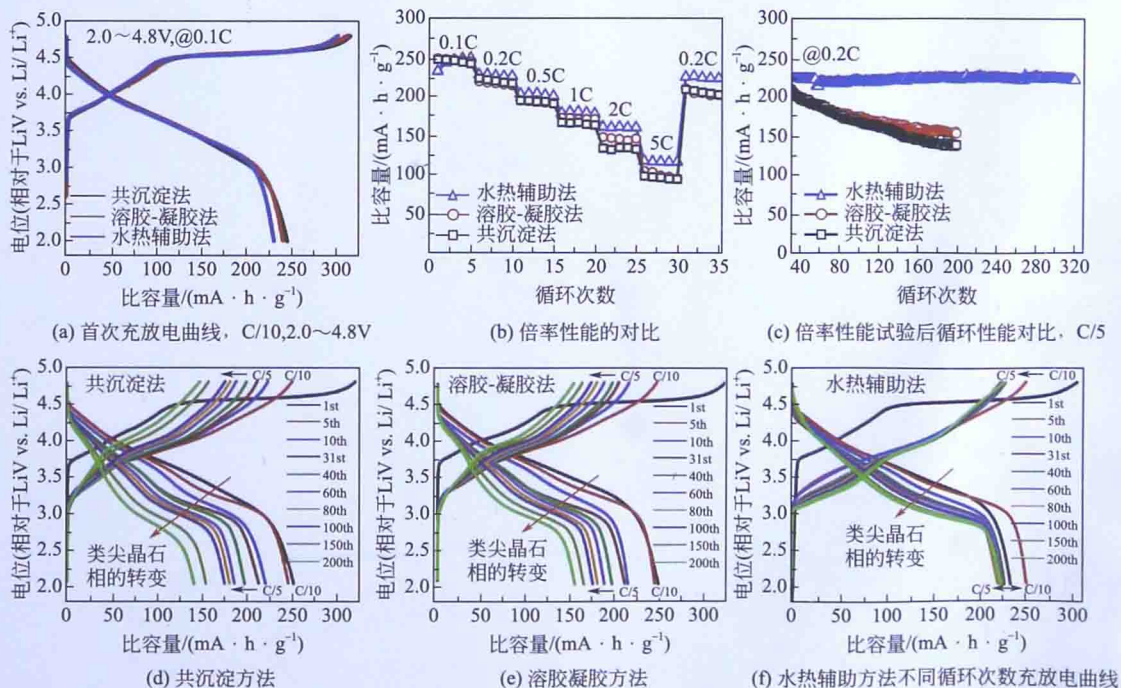


(a) 富锂锰基正极材料随着循环电压-容量图

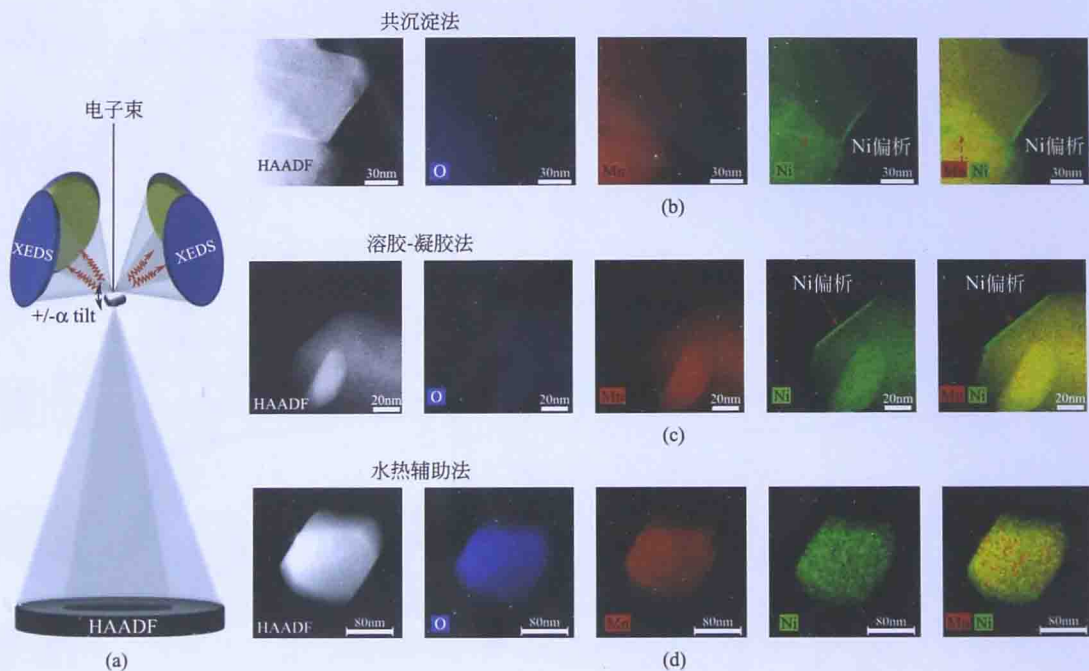


(b) LiMO_2 相和 Li_2MnO_3 相演变示意图

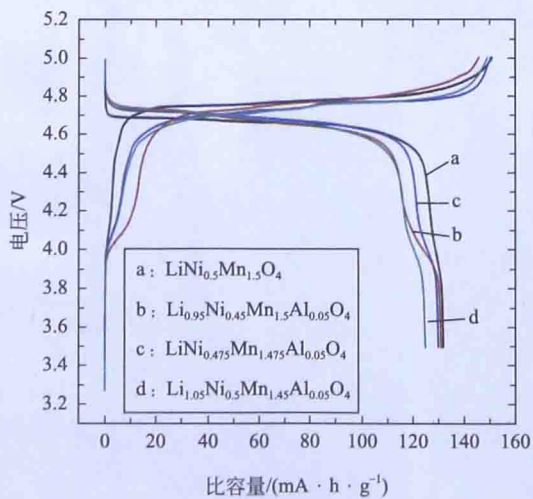
彩图4 (图2-27 富锂锰基正极材料循环电压-容量图及 LiMO_2 相和 Li_2MnO_3 相演变示意图^[43], 第033页)



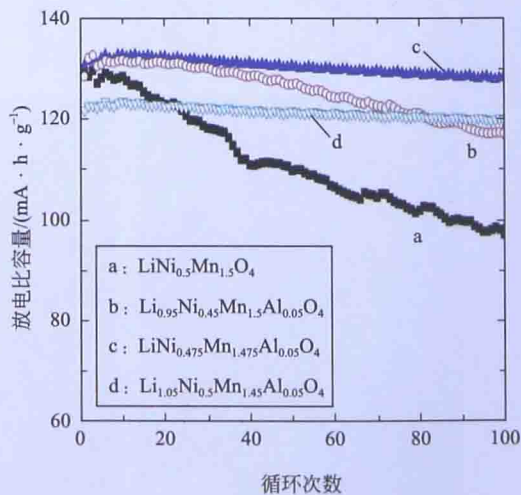
彩图5 (图2-28 不同方法制备的富锂材料充放电曲线^[59], 第034页)



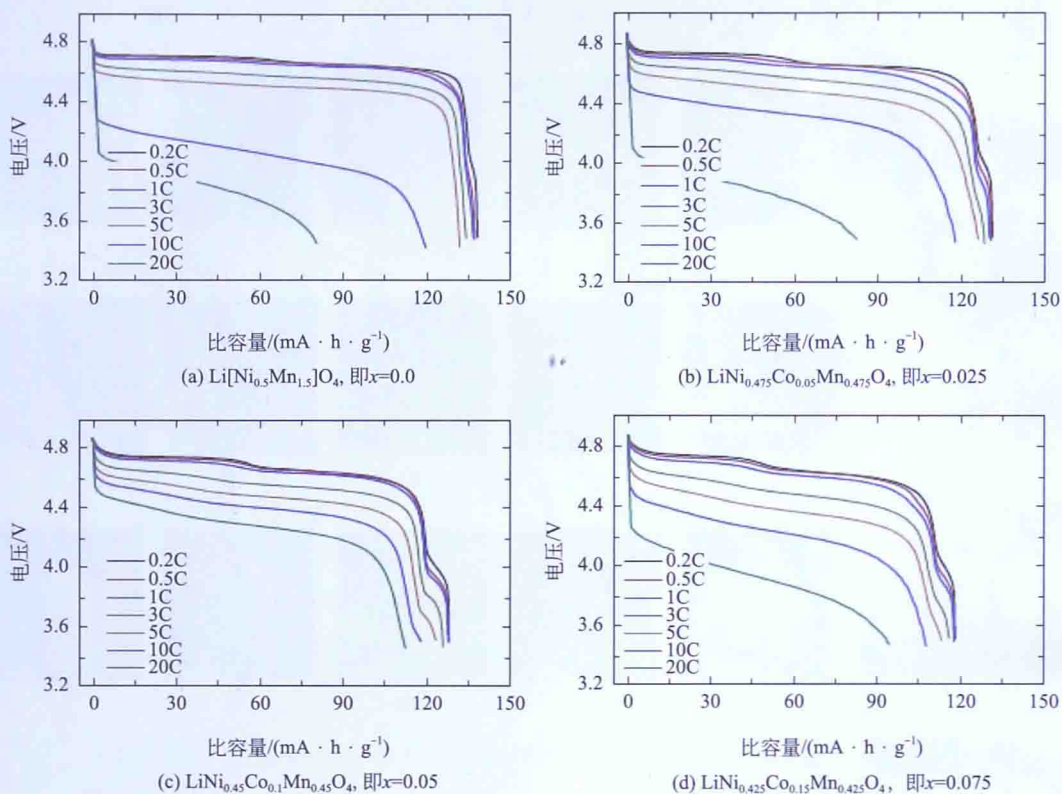
彩图6 (图2-29 由不同方法制备材料的HAADF和XEDS图像^[59], 第035页)



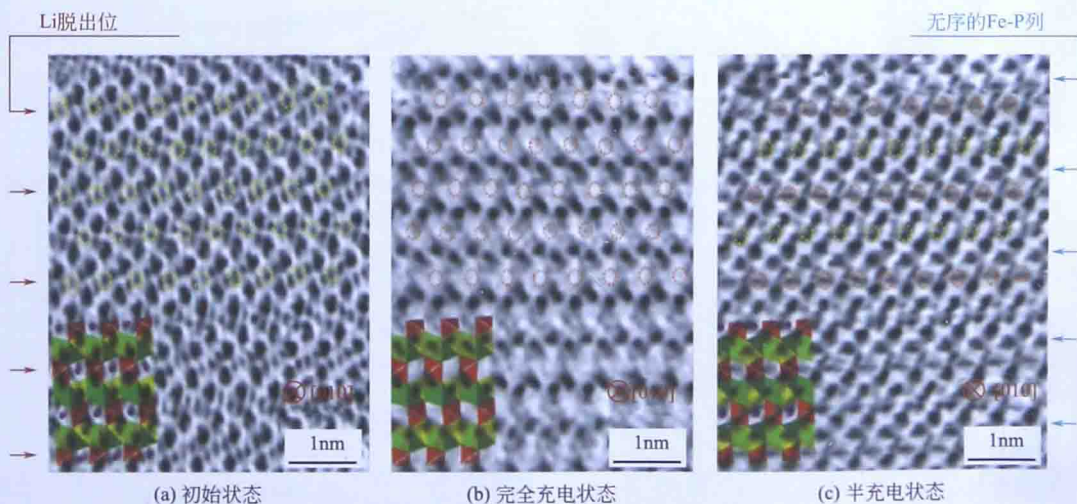
彩图7 (图2-39 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 和Al-掺杂样品首次充放电曲线^[71], 第041页)



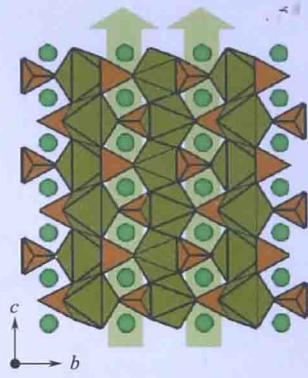
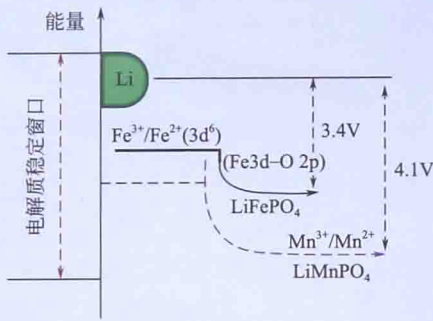
彩图8 (图2-40 掺Al- $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 55°C循环性能^[71], 第041页)



彩图9 (图2-41 共沉淀法制备系列 $\text{LiNi}_{0.5-x}\text{Co}_x\text{Mn}_{1.5-x}\text{O}_4$ ($x=0.0 \sim 0.075$) 材料的倍率性能, 3.5 ~ 4.9V^[72], 第042页)



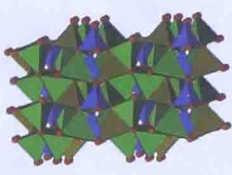
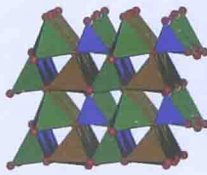
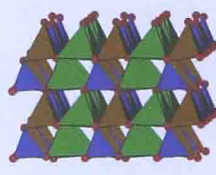
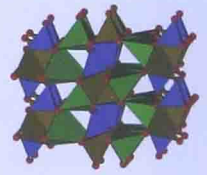
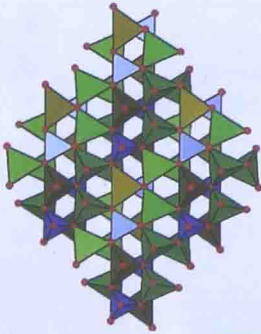
彩图10 (图2-44 不同充电状态下 LiFePO_4 沿 $[010]$ 方向的AFM像^[80], 第045页)



(a)

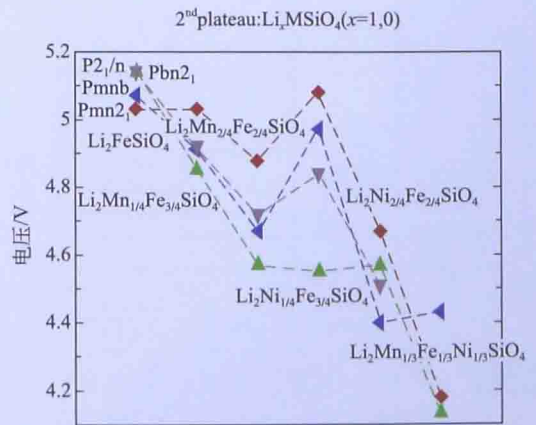
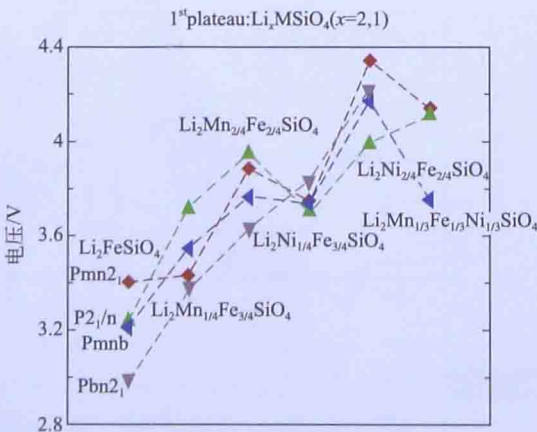
(b)

彩图 11 [图 2-46 (a) $M^{2+/3+}$ 氧化还原能级图 (相对于 Li/Li^+) ; (b) $LiFePO_4$ 结构, FeO_6 八面体-棕色, PO_4 四面体-橙色, 一维 Li 离子 (绿色球) 扩散通道, 第 046 页]

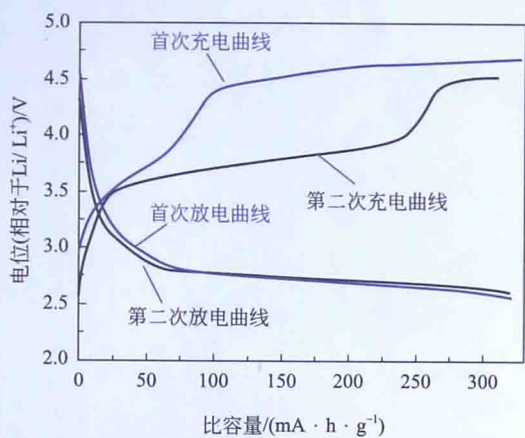
(a) γ_s 空间群 $P2_1/n$ (b) γ_{II} 空间群 $Pmnb$ (c) β_{II} 空间群 $Pmn2_1$ (d) 反向 β_{II} 空间群 $Pmn2_1$ 

彩图 12 (图 2-52 Li_2FeSiO_4 结构示意图^[103], 第 052 页)

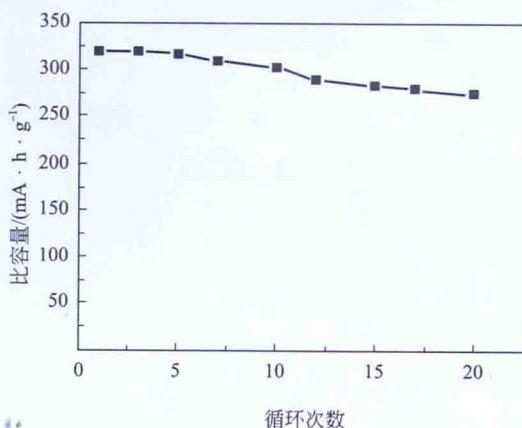
SiO_4 (蓝色); FeO_4 (棕色); LiO_4 (绿色); 氧离子 (红色)



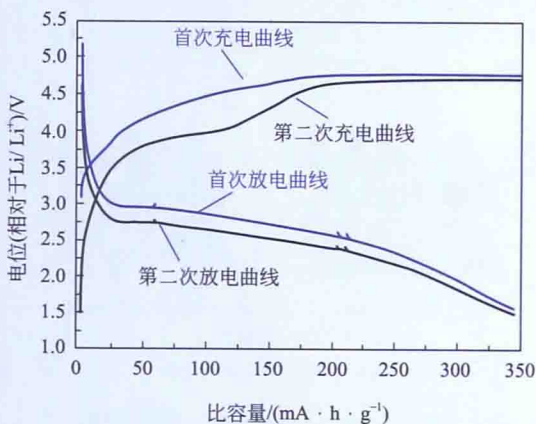
彩图 13 (图 2-60 不同过渡金属离子对不同结构的 Li_2FeSiO_4 脱锂平台电压的影响^[119], 第 058 页)



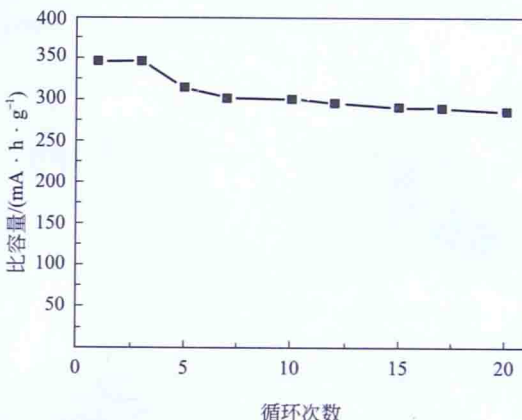
(a) $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 在 45°C 以 0.02C 充放电



(b) $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 的循环曲线

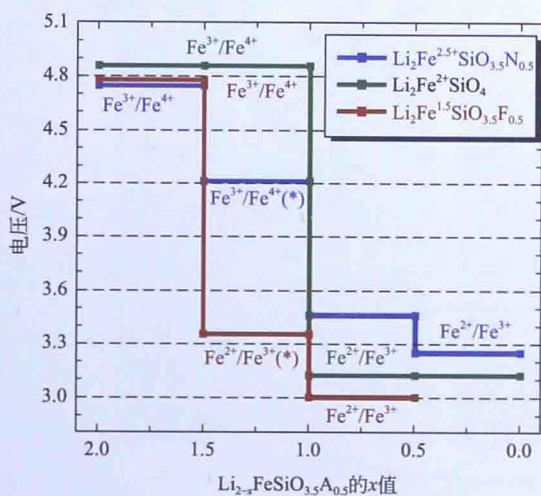


(c) $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 在 45°C 以 0.02C 充放电

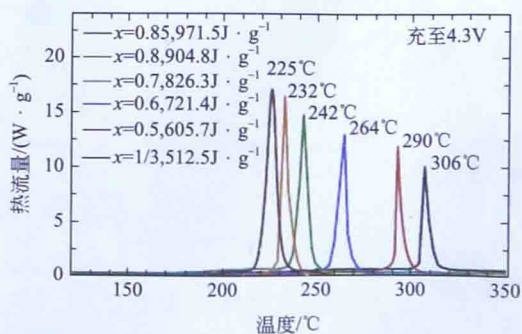


(d) $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 的循环曲线

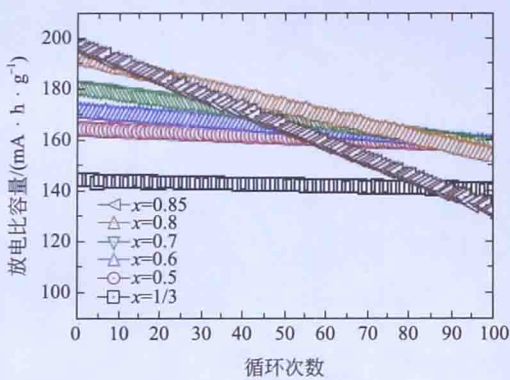
彩图 14 (图 2-57 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 和 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 的充放电曲线和循环曲线^[116], 第 056 页)



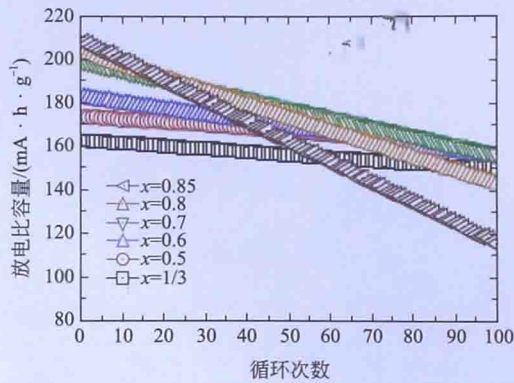
彩图 15 (图 2-59 计算 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ (绿色), $\text{Li}_2\text{FeSiO}_{3.5}\text{N}_{0.5}$ (蓝色) 和 $\text{Li}_{1.5}\text{FeSiO}_{3.5}\text{F}_{0.5}$ (红色) 的电压平台^[118], 第 057 页)



彩图 16 (图 3-13 $\text{Li}_{1-x}[\text{Ni}_x\text{Co}_x\text{Mn}_x]\text{O}_2$ 材料 ($x = 1/3, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.85$) DSC 结果^[4], 第 078 页)



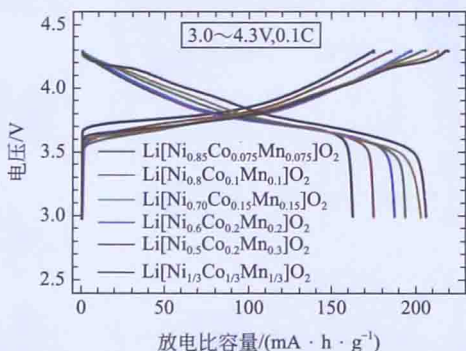
(a) 25°C 放电, 电流密度 $100\text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$ (0.5C), 电压范围 $3.0 \sim 4.3\text{V}$



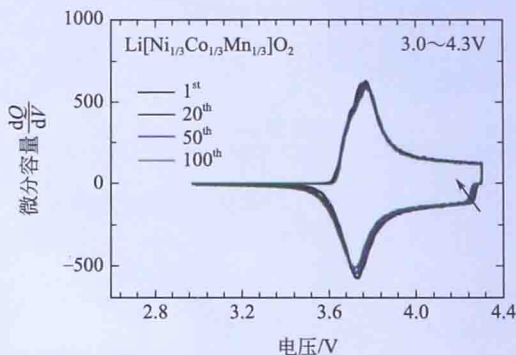
(b) 55°C 放电, 电流密度 $100\text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$ (0.5C), 电压范围 $3.0 \sim 4.3\text{V}$

彩图 17 (图 3-3 $\text{Li}/\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z]\text{O}_2$ ($x = 1/3, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8$ 和 0.85))

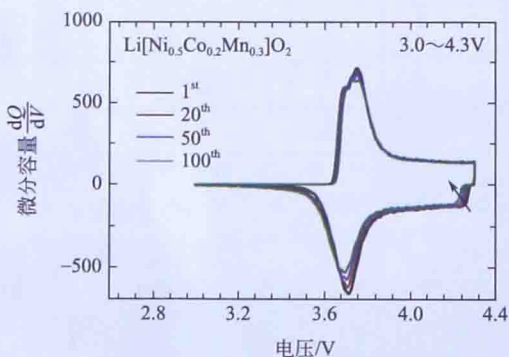
电池放电比容量-循环次数^[4], 第 071 页)



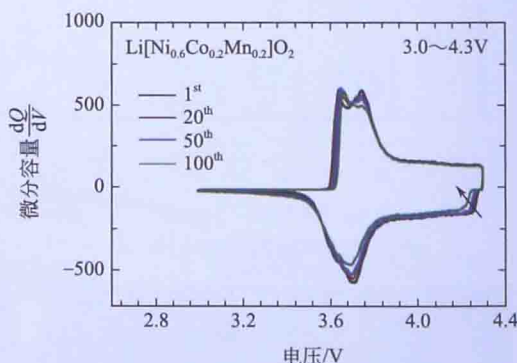
(a) $\text{Li}/\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z]\text{O}_2$ ($x = 1/3, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8$ 和 0.85) 首次充放电曲线和相应的微分容量-电压曲线



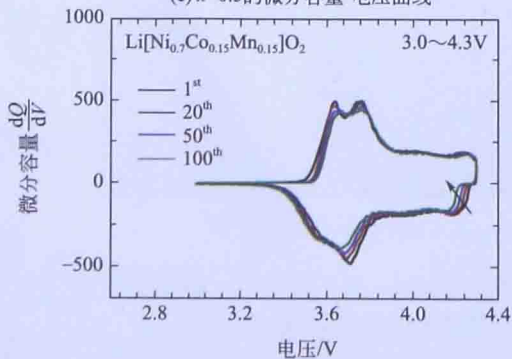
(b) $x = 1/3$ 的微分容量-电压曲线



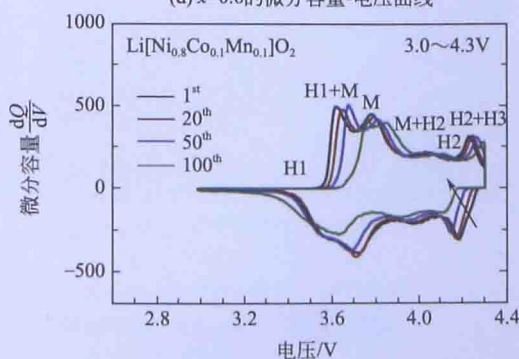
(c) $x = 0.5$ 的微分容量-电压曲线



(d) $x = 0.6$ 的微分容量-电压曲线

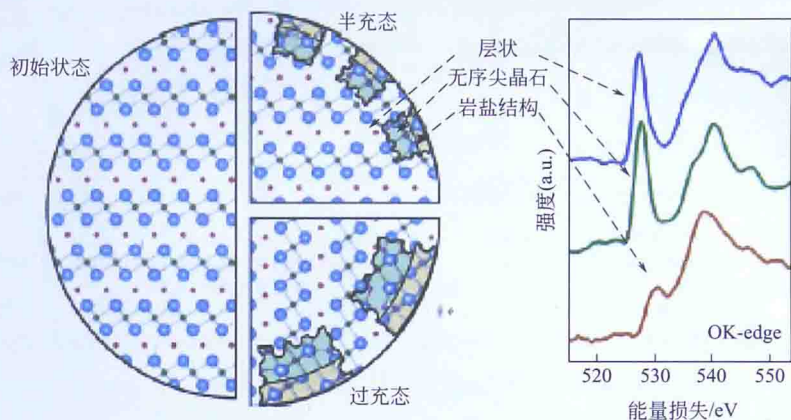


(e) $x = 0.7$ 的微分容量-电压曲线

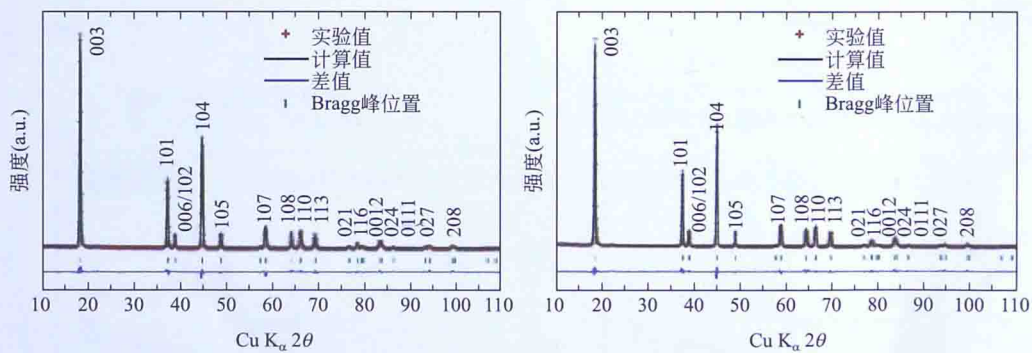


(f) $x = 0.8$ 的微分容量-电压曲线

彩图 18 (图 3-12 $\text{Li}/\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z]\text{O}_2$ 首次充放电曲线和相应的微分容量-电压曲线^[4] [充放电电流密度 $20\text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$ (0.1C), 25°C, 电压范围 $3.0 \sim 4.3\text{V}$], 第 077 页)

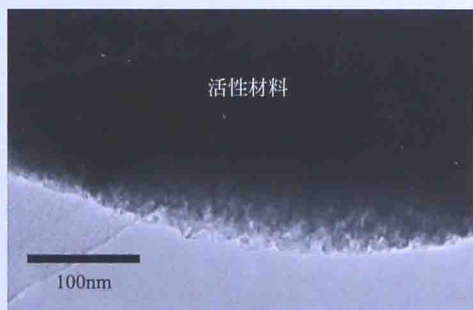


彩图 19 (图 3-14 NCA 在充电过程中结构变化示意图^[25], 第 079 页)

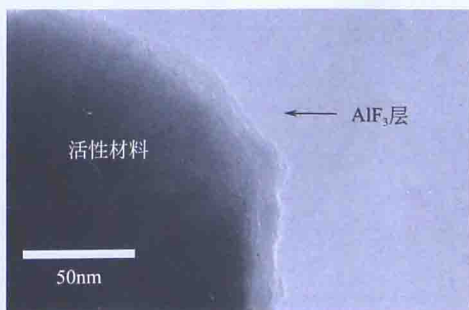


(a) 未涂层 $\text{Li}_{0.35}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$

(b) AlF_3 涂层 $\text{Li}_{0.35}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$

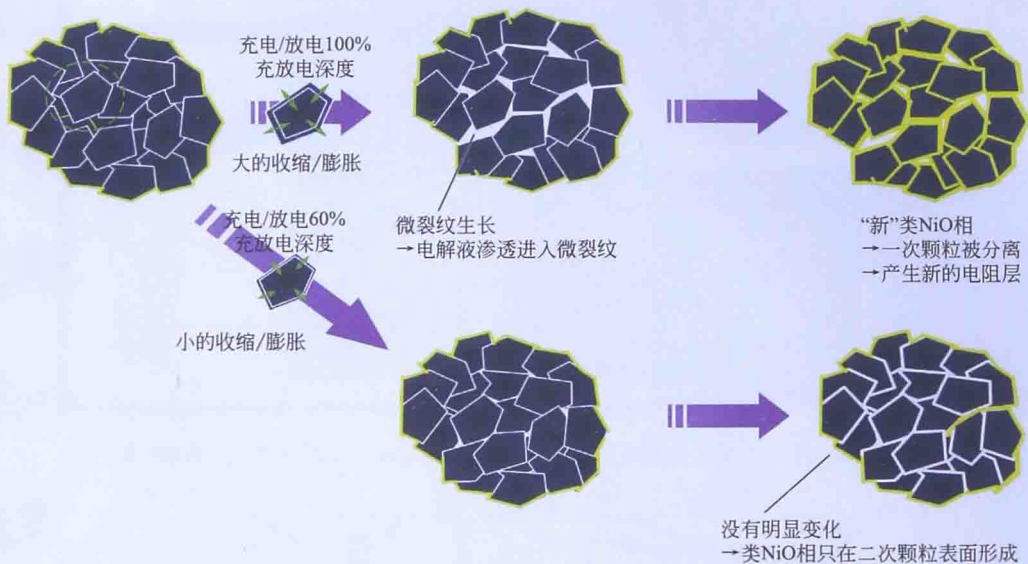


(c) 未涂层 TEM 亮场图

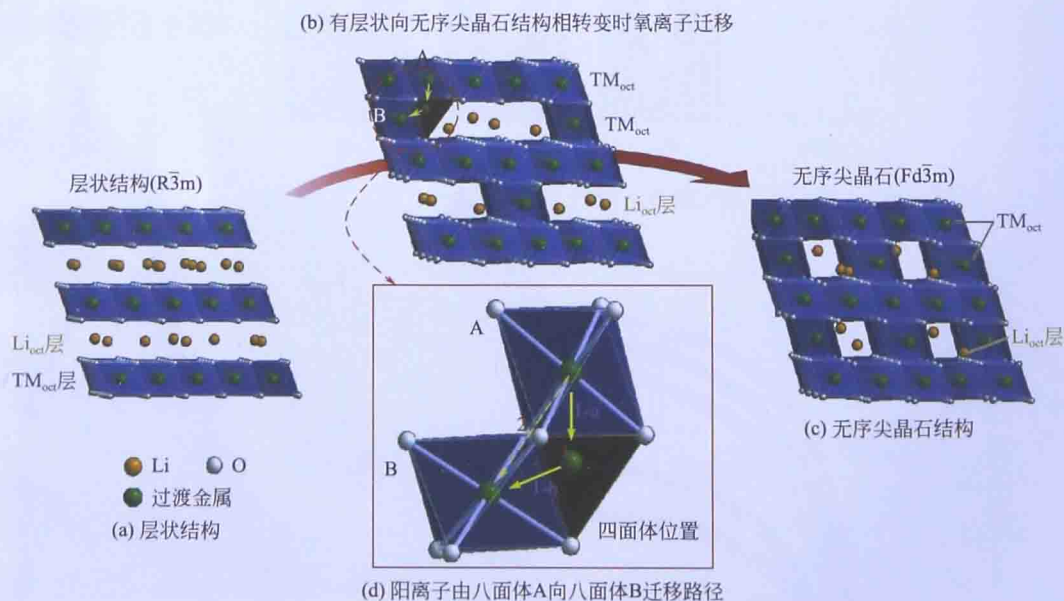


(d) AlF_3 涂层 TEM 亮场图

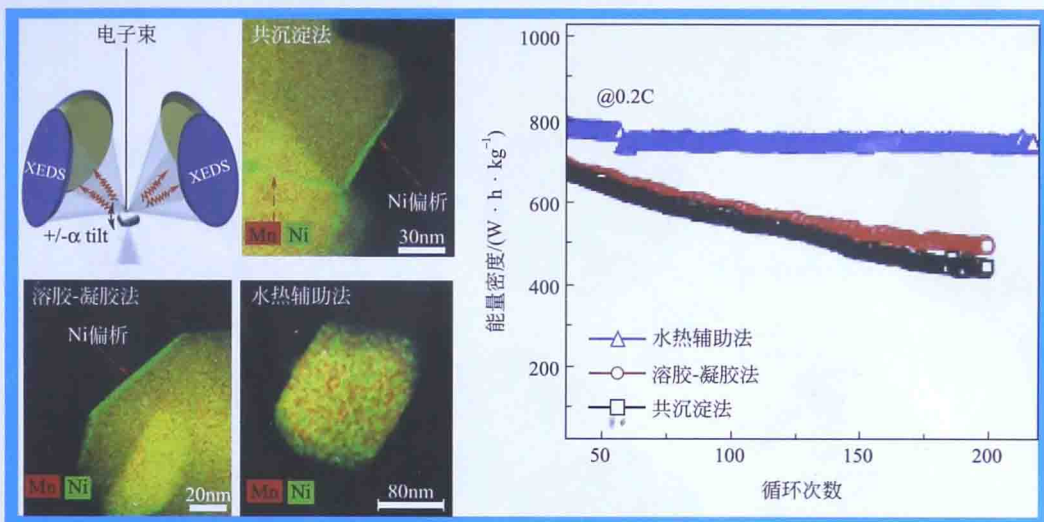
彩图 20 (图 3-24 化学脱锂后 Rietveld 精修 XRD 图^[34], 第 083 页)



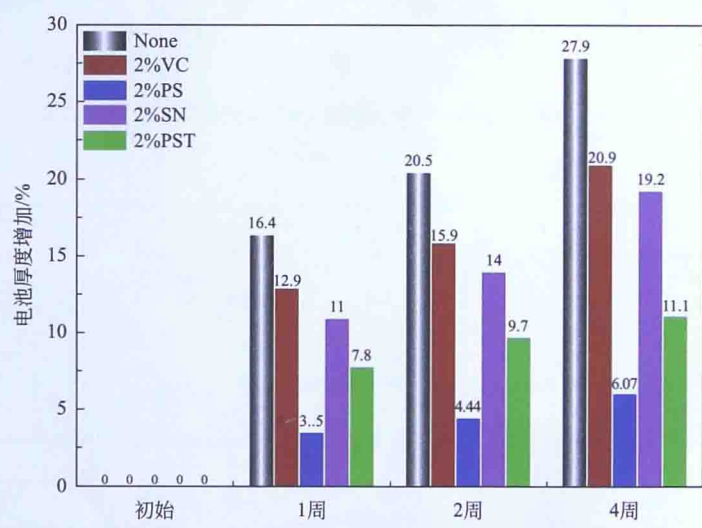
彩图 21 (图 3-29 在循环过程中 NCA 颗粒分解的示意图^[39], 第 087 页)



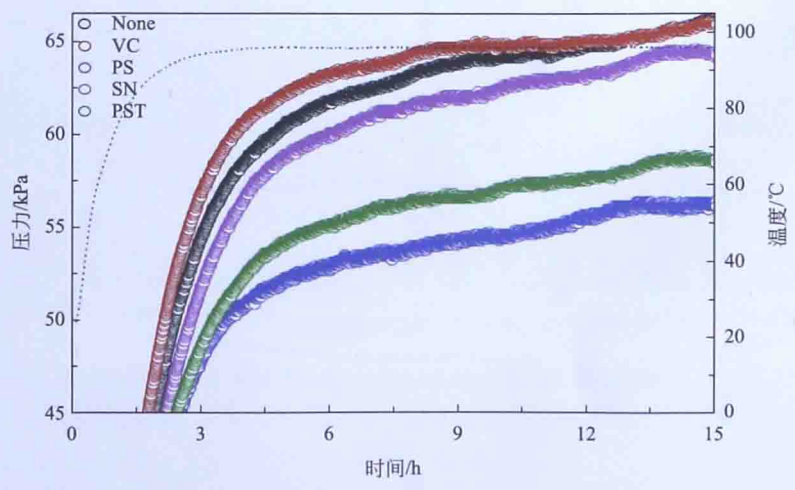
彩图 22 (图 3-31 加热过程中充电态 $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 相转变^[40], 第 089 页)



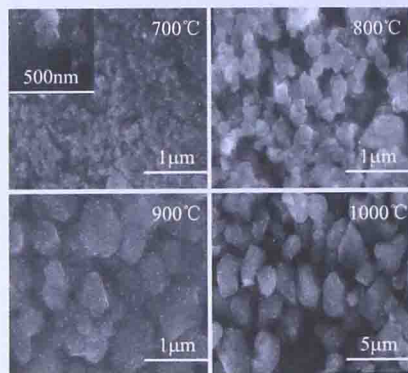
彩图 23 (图 3-32 不同合成方法制备的材料元素分布及能量密度循环图^[4], 第 092 页)



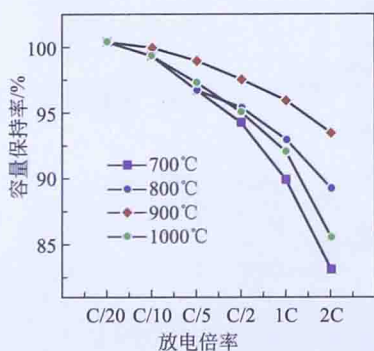
彩图 24 (图 3-33 60℃储存后软包全电池厚度变化^[49], 第 093 页)



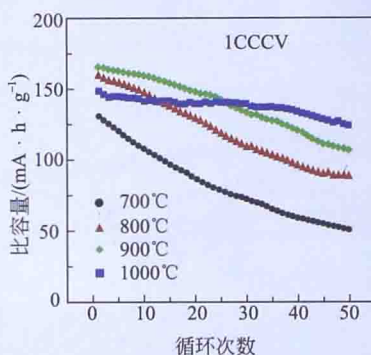
彩图 25 (图 3-35 原位检测 100%SOC NCM622 电池内压^[49], 第 094 页)



(a) 形貌



(b) 倍率

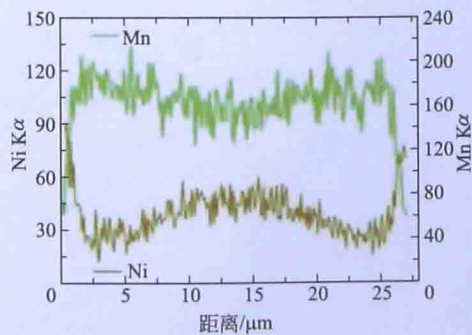


(c) 循环性能

彩图 26 (图 6-1 采用改进的 Pechini 方法制备的 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 材料^[5], 第 162 页)

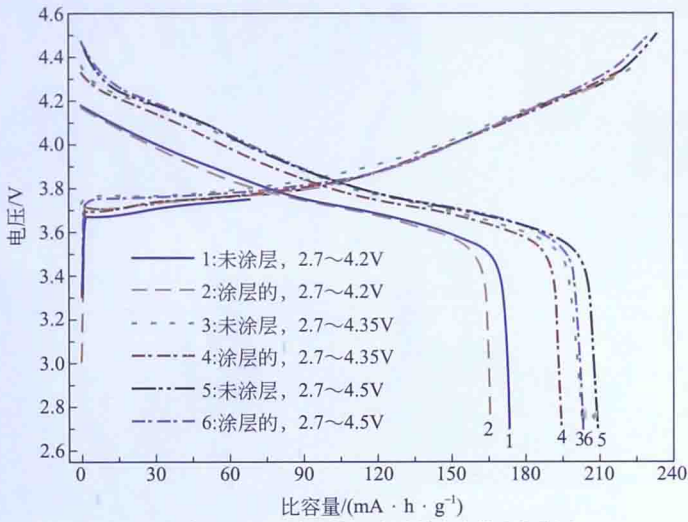


(a) $(\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.75})\text{CO}_3$ 断面 SEM 图

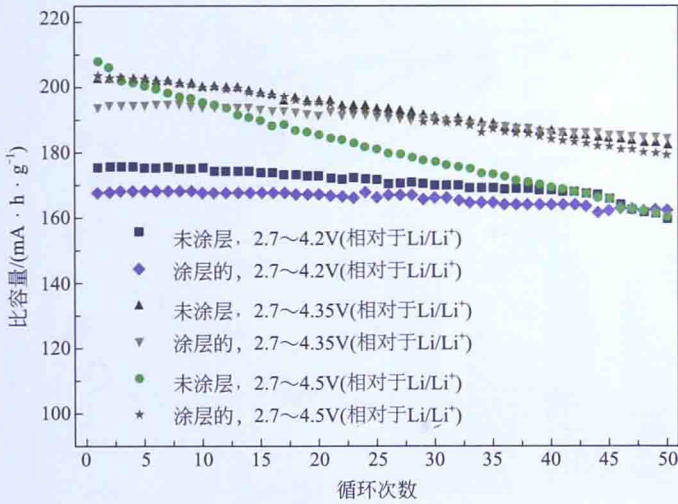


(b) Ni 和 Mn 原子比线扫描

彩图 27 (图 6-4 单颗粒元素分析^[8], 第 165 页)

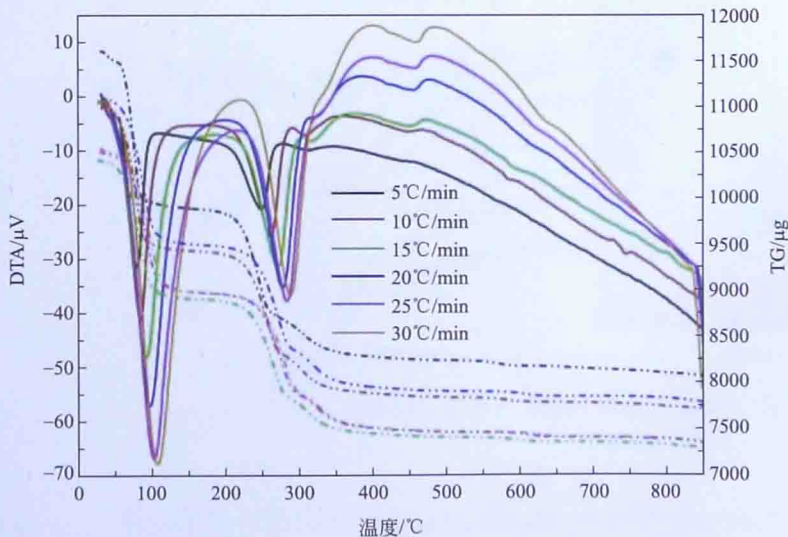


(a) Li/未涂层H8、Li/涂层的H8电池首次充放电曲线图

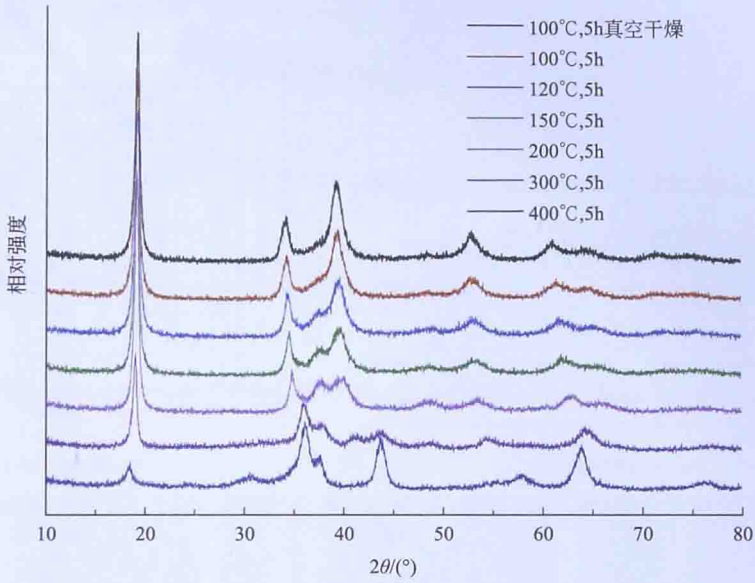


(b) Li/未涂层H8、Li/涂层的H8电池循环性能

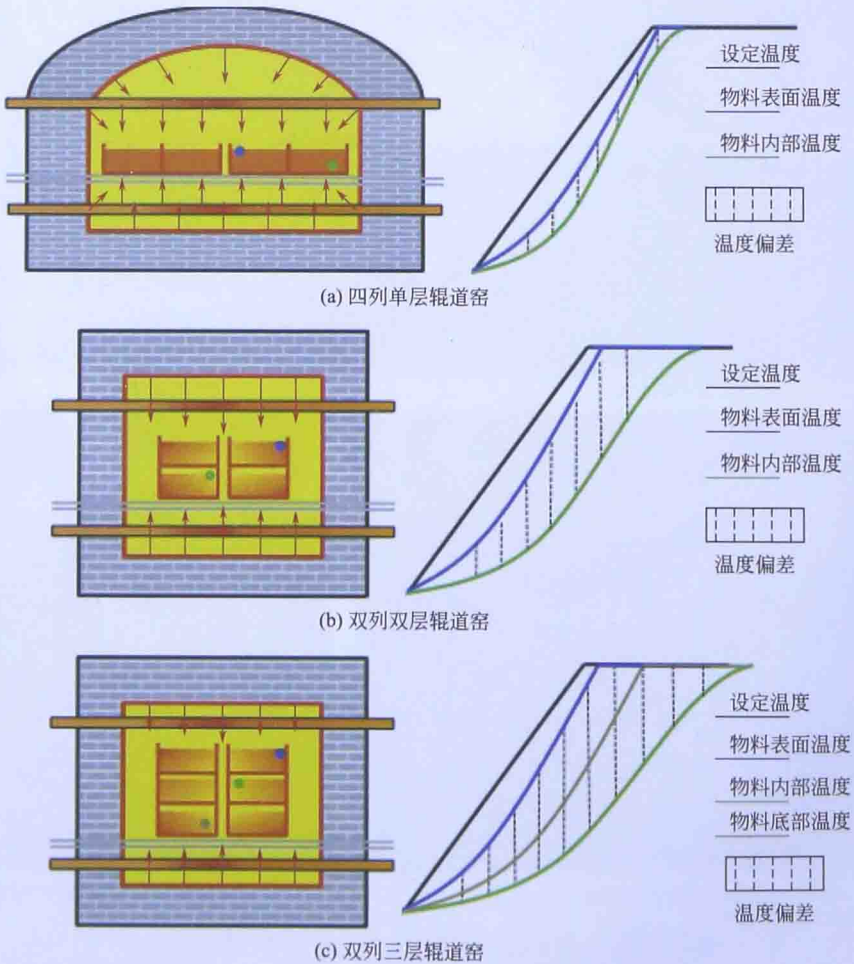
彩图 28 (图 6-2 Li/未涂层-H8、Li/涂层的-H8 电池首次充放电曲线和循环性能^[8], 第 163 页)



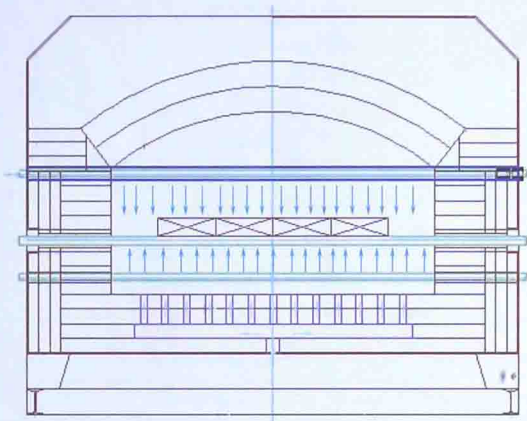
彩图 29 (图 6-12 不同扫描速率的LiOH+NCA(OH)₂的热重/差热(TG/DTA)分析图, 第 181 页)



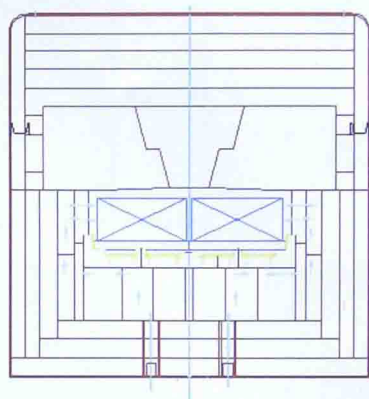
彩图 30 (图 7-50 不同温度处理后的三元前驱体 XRD, 第 232 页)



彩图 31 (图 8-22 几种辊道窑温度偏差对比示意图, 第 257 页)



(a) 四列单层辊道窑



(b) 两列双层推板窑

彩图 32 (图 8-25 辊道窑和推板窑结构对比图^[11], 第 261 页)



(a) 陶瓷颚式破碎机



(b) 陶瓷对辊机



(c) 气流粉碎机陶瓷分级轮



(d) O型循环式气磨的陶瓷腔体

彩图 33 (图 8-44 破碎设备的陶瓷部件, 第 281 页)