



国家科学技术学术著作出版基金资助出版



化学工业出版社出版基金资助出版

锂离子电池正极材料 原理、性能与生产工艺

Cathode Materials for Lithium Ion Batteries:
Principle, Performance and Production Technology

■ 胡国荣 杜柯 彭忠东 主编



化学工业出版社

国家科学技术学术著作出版基金资助出版
化学工业出版社出版基金资助出版

锂离子电池正极材料

原理、性能与生产工艺

Cathode Materials for Lithium Ion Batteries:
Principle, Performance and Production Technology

胡国荣 杜柯 彭忠东 主编



化学工业出版社

· 北京 ·

本书详细介绍了锂离子电池几种关键正极材料：钴酸锂、锰酸锂、镍钴锰酸锂、镍钴铝酸锂、磷酸铁锂、磷酸锰锂、磷酸锰铁锂和富锂锰基固溶体。主要内容包括这些电极材料的发展历史、结构特征、工作原理、生产工艺流程、主要设备的选型、原材料与产品标准和应用领域等。本书还包括锂离子电池的研究开发史、基本工作原理、有关的热力学和动力学计算、产品的检测评价以及未来发展趋势等。

本书可作为锂离子电池正极材料研究领域的科研工作人员和工程技术人员的参考书，也可作为高等院校高年级学生和研究生的参考书。

图书在版编目 (CIP) 数据

锂离子电池正极材料：原理、性能与生产工艺/胡国荣，
杜柯，彭忠东主编. —北京：化学工业出版社，2017.7
ISBN 978-7-122-29897-3

I. ①锂… II. ①胡…②杜…③彭… III. ①锂离子
电池-材料-研究 IV. ①TM912

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2017) 第 133263 号

责任编辑：成荣霞

文字编辑：孙凤英

责任校对：宋 玮

装帧设计：刘丽华

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 刷：北京永鑫印刷有限责任公司

装 订：三河市胜利装订厂

710mm×1000mm 1/16 印张 23 $\frac{1}{4}$ 字数 489 千字 2017 年 9 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：128.00 元

版权所有 违者必究

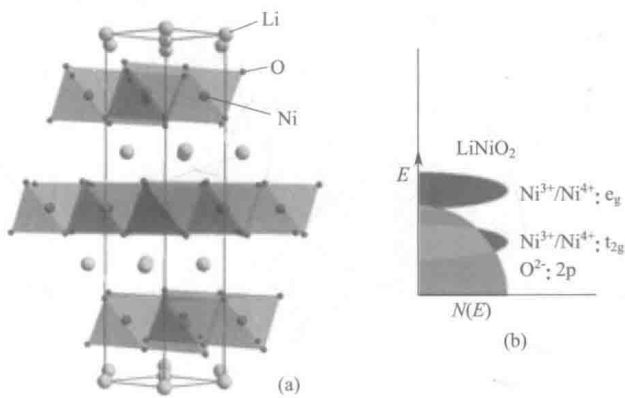


图7-2 LiNiO_2 的结构单元示意图和电子结构示意图

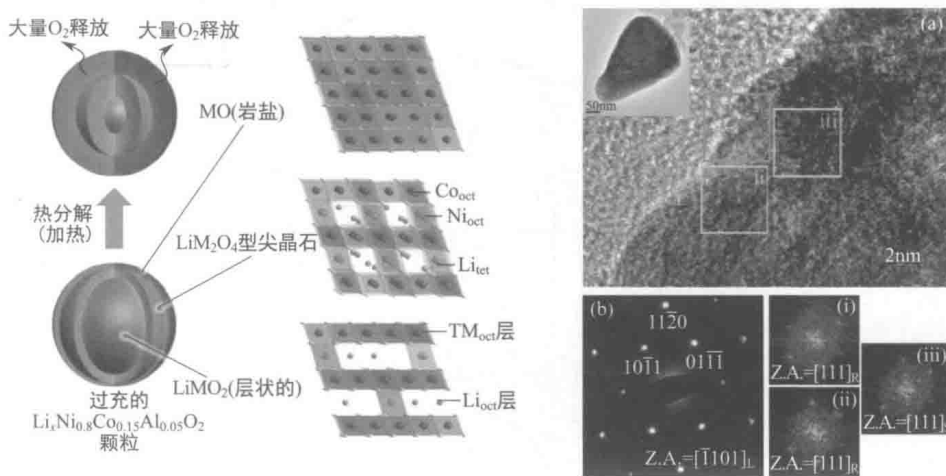


图7-9 过充状态下NCA表面高分辨透射电镜图^[21]

(a) 中的插图为研究颗粒TEM像; (b) 整个颗粒的电子衍射
 [(i)~(iii)] 分别代表 (a) 中对应区域的快速傅里叶变换图谱,其中L、S和R分别代表层状结构、尖晶石结构和岩盐相结构]

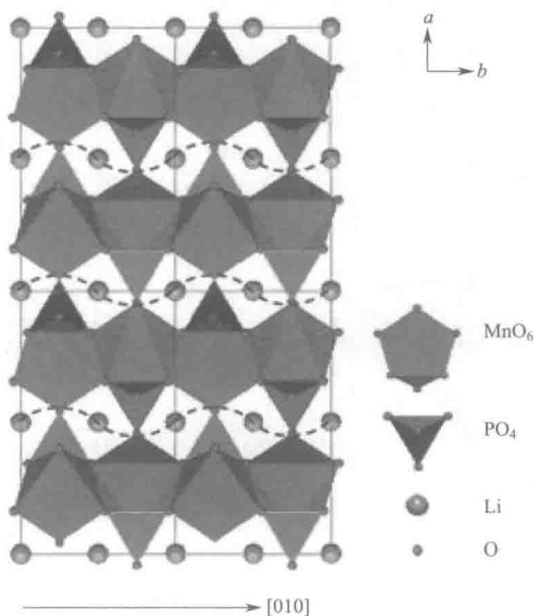


图8-2 LiMnPO_4 结构及 Li^+ 迁移路径示意图

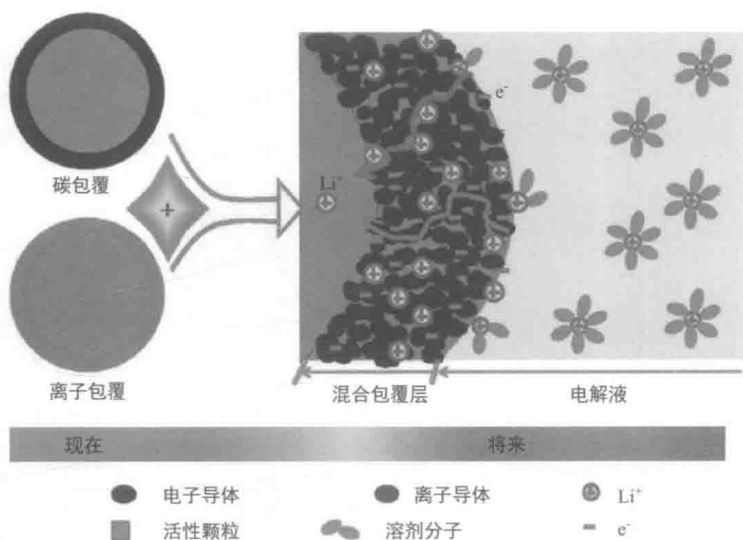


图8-22 表面双功能包覆层示意图

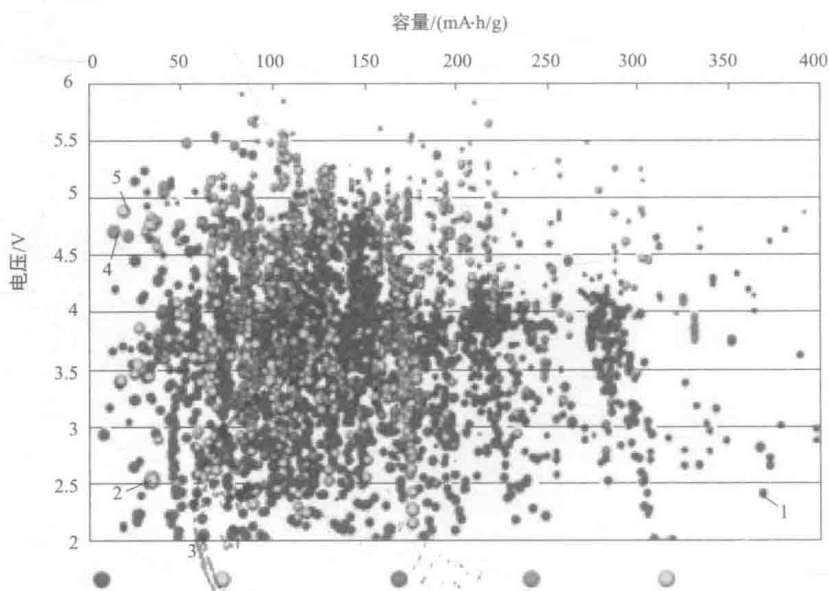
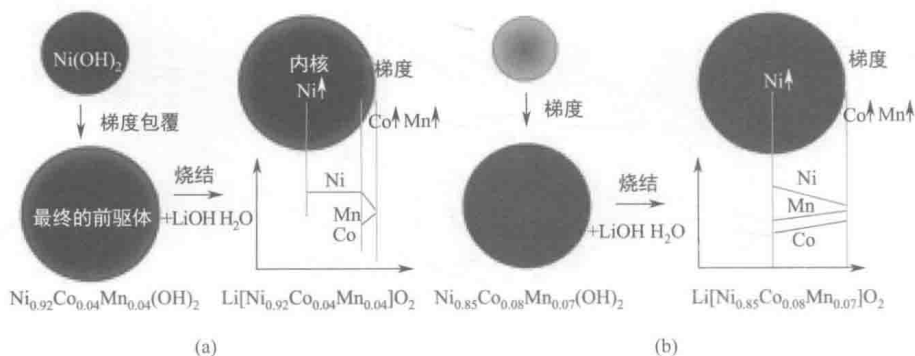


图11-6 数千种无机化合物作为锂离子电池正极材料的电压和理论比容量的计算值

1—氧化物；2—磷酸盐；3—硼酸盐；4—硅酸盐；5—硫酸盐



前 言

锂离子电池是目前能量密度最高的最新一代二次电池，广泛应用于移动通信和数码科技，近年来也广泛应用于新能源汽车和储能领域，未来对锂离子电池及其材料的需求难以估量。正极材料是锂离子电池的核心关键材料，我国是锂离子电池正极材料生产大国，有些材料品种如磷酸铁锂、钴酸锂、三元系材料的产量已居世界首位，但生产技术水平及产品质量与日韩等锂离子电池生产强国相比还有较大差距。我国科技工作者有责任和义务为我国锂离子电池及其材料生产企业提供技术支持与指导，特别是为广大从事锂离子电池及其材料生产的技术人员编写可用于指导实际生产且通俗易懂的专业书籍。

本书作者根据自己在高校从事锂离子电池正极材料研究的成果与在企业任职期间积累的丰富生产实践经验，系统总结了正极材料合成的理论基础，如材料合成的热力学分析、反应动力学模型，材料结构与性能之间的关系，材料性能与电池制造之间的关系。在生产实践方面，对原材料选择与标准建立、生产工艺流程优化、生产设备选型与设计、产品性能表征与标准建立、产品应用分析等方面进行了系统分析与总结，在正极材料产品研发与生产之间架起了一座桥梁，使研发人员能面向生产和市场，即研发成果能转换成产品和商品，从而实现科研成果向生产力的转换；对生产一线的技术与管理人员而言，本书的内容能加深他们对产品生产工艺与质量管理的理解与控制，为企业生产线设计、技术改造、产品研发、市场推广提供指导。

本书由胡国荣教授担任主编，并与杜柯副教授和彭忠东副教授合作编写，其中胡国荣编写第3、4、6、7、8、10、11章，杜柯编写第1、2、9章，彭忠东编写第5章。胡国荣教授团队的曹雁冰博士、曹景超博士、段建国博士、梁龙伟博士协助编写了部分章节。此外，本书编写过程中也得到了许多企业的支持：江苏南大紫金锂电智能装备有限公司的总经理虞兰剑高级工程师、杨济航高级工程师和陈玉工程师协助编写了第3.1、3.4、11.4节，湖南新天力科技有限公司的匡万兵总经理、谭峻峰总工程师协助编写了第3.5节，湖南蒙达新能源材料有限公司化验室主任胡杏梅女士协助编写了第10.1节，湖南瑞翔新材料股份有限公司的副总经理张新龙博士协助编写了第4.3节，广东TCL金能电池有限公司研发部经理佟健工程师协助编写了第10.3节。

本书在编写过程中得到了中南大学冶金与环境学院、国家科学技术学术著作出版基金、化学工业出版社的大力支持，同时得到了中南大学刘业翔院士的支持与鼓励，也得到了中国科学院物理研究所陈立泉院士的指导与支持。本书编写过程中，四川浩普瑞新能源材料股份有限公司、广州锂宝新材料有限公司、江苏先锋干燥工程有限公司、江苏宜兴市宏达通用设备有限公司、湖南清河重工机械有限公司、江苏张家港市日新机电有限公司等众多企业为本书提供了许多有用的素材，在此一并表示感谢！

由于编者水平有限，时间仓促，书中不妥之处在所难免，敬请广大读者批评指正。

目 录

第 1 章 锂离子电池概述

1.1 电池概述	2
1.2 锂离子电池的发展史	2
1.3 锂离子电池的工作原理	4
1.4 锂离子电池正极材料	6
1.4.1 钴酸锂	8
1.4.2 镍酸锂	8
1.4.3 锰酸锂	10
1.4.4 磷酸铁锂	10
1.5 锂离子电池负极材料	11
1.5.1 石墨	12
1.5.2 焦炭	12
1.5.3 硬炭	12
1.5.4 中间相炭微球	12
1.6 锂离子电池电解液	13
1.7 锂离子电池的发展趋势	14
参考文献	14

第 2 章 高温固相合成反应的基本原理

2.1 热力学的基本概念和定律	16
2.1.1 热力学第一定律	17
2.1.2 热力学第二定律	17
2.1.3 吉布斯自由能	18
2.2 钴酸锂的热力学数据	20
2.3 钴酸锂的热力学计算	20
2.4 动力学的基本概念和定律	23
2.4.1 反应速率	24
2.4.2 影响反应速率的因素	25

2.5	反应机理	26
2.6	固相反应动力学模型	27
2.7	钴酸锂的合成反应动力学计算	29
	参考文献	31

第3章 正极材料生产的关键设备

3.1	计量与配料系统	32
3.1.1	称重计量的原理	32
3.1.2	电子衡器的精度等级	34
3.1.3	称重计量装置的连接和信号传输	35
3.1.4	自动化生产线称重计量装置	39
3.1.5	计量装置安装调试中应注意的问题	44
3.1.6	自动化生产线配料流程	45
3.2	混合设备	46
3.2.1	搅拌球磨机	46
3.2.2	砂磨机	47
3.2.3	斜式混料机	48
3.2.4	高速混合机	48
3.2.5	高速旋风式混合机	49
3.2.6	机械融合精密混合机	49
3.3	干燥设备	51
3.3.1	真空回转干燥机	51
3.3.2	真空耙式干燥机	53
3.3.3	喷雾干燥机	54
3.3.4	真空带式干燥机	57
3.4	窑炉自动装卸料系统	58
3.4.1	钵的形式和在窑炉中的排列	59
3.4.2	炉窑装卸料过程的特点和要求	60
3.4.3	装料机械和卸料机械	61
3.4.4	自动移载、分配和排序	65
3.4.5	叠钵机和拆分机	67
3.4.6	积放夹钵器和阻挡器	69
3.4.7	高钵和低钵的自动检测	70
3.4.8	自动倒钵和清扫机	72

3.5 烧结设备	74
3.5.1 推板窑	74
3.5.2 辊道窑	78
3.5.3 钟罩炉	82
3.6 粉碎与分级设备	86
3.6.1 颞式破碎机	86
3.6.2 辊式破碎机	86
3.6.3 旋轮磨	87
3.6.4 高速机械冲击式粉碎机	87
3.6.5 气流粉碎机	89
3.7 合批设备	92
3.7.1 双螺旋锥形混合机	92
3.7.2 卧式螺带混合机	93
3.8 除铁设备	93
3.9 包装计量设备	95
3.9.1 锂离子电池材料包装计量设备的现状	95
3.9.2 锂离子电池材料包装计量设备的形式和种类	95
3.9.3 自动化包装线上的配套设备	100
参考文献	105

第4章 钴酸锂

4.1 钴酸锂的结构与电化学特征	106
4.1.1 钴酸锂的结构	106
4.1.2 钴酸锂的电化学特征	106
4.2 钴酸锂的合成方法	110
4.2.1 固相法	110
4.2.2 软化学法	111
4.3 钴酸锂的改性	112
4.3.1 钴酸锂的掺杂	112
4.3.2 钴酸锂的表面包覆	120
4.4 生产钴酸锂的主要原料及标准	122
4.4.1 四氧化三钴	122
4.4.2 碳酸锂	123

4.5 钴酸锂生产工艺流程及工艺参数	124
4.5.1 计量配料与混合工序	124
4.5.2 烧结工序	126
4.5.3 粉碎分级工序	128
4.5.4 合批工序	129
4.5.5 除铁工序	130
4.5.6 包装工序	130
4.6 钴酸锂的产品标准	130
4.7 钴酸锂的种类与应用领域	131
参考文献	133

第5章 锰酸锂

5.1 锰酸锂的结构与电化学特征	137
5.1.1 锰酸锂的结构	137
5.1.2 锰酸锂的电化学特征	137
5.2 锰酸锂的制备方法	139
5.2.1 固相法	139
5.2.2 软化学法	140
5.3 锰酸锂的改性	141
5.3.1 锰酸锂的掺杂	143
5.3.2 锰酸锂的表面包覆	145
5.4 生产锰酸锂的主要原料及标准	149
5.4.1 电解二氧化锰	150
5.4.2 化学二氧化锰	153
5.4.3 四氧化三锰	154
5.4.4 其他锰化合物	155
5.5 锰酸锂生产工艺流程及工艺参数	155
5.5.1 锰酸锂生产工艺流程	156
5.5.2 锰酸锂生产工艺参数	157
5.6 锰酸锂的产品标准	159
5.7 锰酸锂的种类与应用领域	160
5.7.1 层状 LiMnO_2	160
5.7.2 层状 Li_2MnO_3	161

5.7.3	尖晶石结构 $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$	162
5.7.4	尖晶石结构 5V 正极材料	162
5.7.5	锰酸锂的应用领域	163
参考文献		164

第6章 镍钴锰酸锂 (NCM) 三元材料

6.1	镍钴锰酸锂的结构与电化学特征	167
6.1.1	镍钴锰酸锂的结构	167
6.1.2	镍钴锰酸锂的电化学特征	171
6.2	镍钴锰酸锂的合成方法	174
6.2.1	高温固相合成法	175
6.2.2	化学共沉淀法	175
6.2.3	溶胶-凝胶法	176
6.3	镍钴锰酸锂的改性	177
6.3.1	镍钴锰酸锂的掺杂	177
6.3.2	镍钴锰酸锂的表面包覆	178
6.4	生产三元材料的主要原料及标准	181
6.5	三元生产工艺流程及工艺参数	184
6.5.1	计量配料与混合工序	184
6.5.2	烧结工序	185
6.5.3	粉碎分级工序	186
6.5.4	合批工序	186
6.5.5	除铁工序	186
6.5.6	包装工序	187
6.6	三元材料的产品标准	187
6.7	镍钴锰酸锂三元材料的种类与应用领域	189
参考文献		190

第7章 镍钴铝酸锂 (NCA) 材料

7.1	镍钴铝酸锂的结构与电化学特征	193
7.1.1	镍钴铝酸锂的结构	193
7.1.2	镍钴铝酸锂的电化学特征	196
7.2	镍钴铝酸锂的合成方法	202

7.2.1	高温固相法	202
7.2.2	喷雾热分解法	203
7.2.3	溶胶-凝胶法	203
7.2.4	共沉淀法	204
7.3	镍钴铝酸锂的改性	205
7.3.1	离子掺杂改性	206
7.3.2	镍钴铝酸锂的表面包覆	206
7.4	生产镍钴铝酸锂材料的主要原料及标准	209
7.4.1	前驱体生产所用原料标准	209
7.4.2	材料烧结所用原料标准	212
7.5	镍钴铝酸锂生产工艺流程及工艺参数	214
7.5.1	前驱体生产工艺流程	214
7.5.2	NCA 材料烧结工艺	214
7.6	镍钴铝酸锂的产品标准	217
7.7	镍钴铝酸锂材料的种类与应用领域	218
	参考文献	220

第 8 章 磷酸盐材料

8.1	磷酸盐材料的结构与电化学特征	222
8.1.1	磷酸盐材料的结构	222
8.1.2	磷酸盐材料的电化学特征	227
8.2	磷酸盐材料的合成方法	236
8.2.1	LiFePO ₄ 的合成方法	236
8.2.2	LiMnPO ₄ 的制备方法	240
8.2.3	LiMn _y Fe _{1-y} PO ₄ 的制备方法	243
8.3	磷酸盐材料的改性	247
8.3.1	磷酸盐材料的掺杂	247
8.3.2	磷酸盐材料的表面包覆	250
8.3.3	磷酸盐材料的纳米化	255
8.4	生产磷酸盐材料的主要原料及标准	257
8.5	磷酸盐材料生产工艺流程及工艺参数	258
8.5.1	草酸亚铁路线	259
8.5.2	氧化铁红路线	261
8.5.3	磷酸铁路线	263
8.5.4	水热工艺路线	266

8.6	磷酸盐系材料的产品标准	271
8.7	磷酸盐材料的种类与应用领域	272
8.7.1	电动汽车用动力电池	272
8.7.2	储能电池	273
	参考文献	275

第9章 富锂锰基固溶体材料及其生产工艺

9.1	富锂锰基固溶体材料的结构与电化学特征	281
9.1.1	富锂锰基固溶体材料的结构	281
9.1.2	富锂锰基固溶体材料的电化学特征	282
9.2	富锂锰基固溶体材料的合成方法	284
9.2.1	共沉淀法	284
9.2.2	固相法	285
9.3	富锂锰基固溶体材料的改性	285
9.3.1	富锂锰基固溶体材料的表面包覆	285
9.3.2	富锂锰基固溶体材料与锂受体材料复合	286
9.3.3	富锂锰基固溶体材料的表面改性	286
9.3.4	富锂锰基固溶体材料的其他改性手段	286
9.4	生产富锂锰基固溶体材料的主要原料及标准	286
9.5	富锂锰基固溶体材料生产工艺流程及工艺参数	287
9.5.1	沉淀工艺的参数	288
9.5.2	烧结工艺的参数	292
9.6	富锂锰基固溶体材料的应用领域	294
	参考文献	294

第10章 锂离子电池正极材料的测试方法

10.1	正极材料的化学成分分析	297
10.1.1	钴酸锂的化学分析方法	297
10.1.2	镍钴锰酸锂的化学分析方法	304
10.1.3	锰酸锂的化学分析方法	307
10.1.4	镍钴铝酸锂的化学分析方法	311
10.1.5	磷酸铁锂的化学分析方法	312
10.1.6	微量单质铁的化学分析	315
10.2	正极材料的理化性能指标测试	315

10.2.1	粒度测试	315
10.2.2	比表面积测试	316
10.2.3	振实密度测试	317
10.2.4	XRD 测试	317
10.2.5	扫描电镜测试	318
10.2.6	透射电镜测试	319
10.2.7	X 射线光电子能谱测试	319
10.2.8	元素分布测试	320
10.2.9	X 射线吸收谱测试	320
10.3	正极材料的电化学性能指标分析	321
10.3.1	容量测试	321
10.3.2	电压测试	322
10.3.3	循环测试	323
10.3.4	储存性能测试	323
10.3.5	倍率测试	324
参考文献		324

第 11 章 锂离子电池正极材料展望

11.1	动力锂离子电池正极材料技术路线之争	325
11.2	正极材料发展的展望	332
11.2.1	高电压钴酸锂	334
11.2.2	高镍正极材料	335
11.2.3	高电压磷酸盐材料	339
11.2.4	高温型锰酸锂材料	341
11.3	未来正极材料的发展方向	342
11.3.1	多锂化合物正极材料	342
11.3.2	利用氧离子的氧化还原	344
11.3.3	锂硫电池	345
11.3.4	锂空气电池	346
11.4	工业 4.0 在锂离子电池材料中的应用与发展趋势	347
11.4.1	工业 4.0 简介	347
11.4.2	工业 4.0 在锂离子电池材料中的应用现状与发展趋势	349
11.4.3	锂离子电池材料制造业 4.0 未来发展路线图	351
参考文献		353
索引		355

第 1 章

锂离子电池概述

在人类文明社会中，能量是一个关键元素。通过对能量的驾驭和使用，人类上天入地，探知着自身生存的这个世界，并使生活变得更加便利和缤纷。能量是守恒的，不能创造和消灭，只能转化。目前人类社会使用的能源主要来自于化石能源的转化，例如石油、煤炭和天然气等。这些能源形式存在着两个主要问题，一是储量不足，人类文明的高速发展使得这些依靠时间积累缓慢产生的储能物质逐渐耗尽，截至 2015 年年底，世界石油探明储量为 16976 亿桶，天然气探明储量为 1869000 亿立方米，煤炭探明储量为 8915.31 亿吨，按照目前的需求发展，分别只能满足 52.5 年、54.1 年和 110 年的全球生产需要^[1]。第二个问题是使用这些化石能源带来的环境污染，正在极大地破坏着我们生存的地球，使得人们不得不对已有的生活和生产方式进行一定的限制和改变。在 2015 年年底召开的第 21 届联合国气候变化大会上，近 200 个缔约方通过了《巴黎协定》，为控制全球气温和温室气体排放设定了一系列目标，发展低碳绿色经济和能源转型已成为世界各国的必然发展方向。

上述的资源和环境两大问题使得人类社会在开发和利用新能源方面不遗余力。太阳能、风能、地热能、潮汐能等能源因其储量丰富和绿色无污染得到人们的青睐。其实这些能源形式自古已有，只是到了现代，我们才有了更有效的利用方式，使之成为“新能源”。

在有效利用这些新能源的过程中，能量的储存和转化是关键。其实储存和转化能量是人类在几百万年生存和发展的历史中早已学会的一项本领，例如，通过建筑大坝，储存水的势能，并通过涡轮将其转化为电能，再将电能通过电网输送到千家万户，为人们提供照明和其他各种各样的生活便利。根据美国能源信息署（EIA）发布的报告，根据工厂的地理位置不同，光电的容量因子（实际输出与设计输出的比例）为 13%~19%，风电为 20%~40%，但通过能量储存，光电工厂的容量因子可以提升到 75%，高于水电的 40%~50%，但低于核电的 90%^[2,3]。

各种各样的能量储存方式主要可分为物理储能和化学储能，前者包括机械储

能、变形储能、热储能、飞轮储能、压缩空气储能、超导储能等；而化学储能包括光合作用储能、燃烧储能、电化学储能等。化学储能中的电池是一种小型、便携、转化效率高的装置，因此得到人们的普遍青睐，已经广泛应用于生活中。据统计，2015 年全球的累计实施的电池储能总装机容量达 1511MW^[4]。

1.1 电池概述

电池是一种古老但又有着光明未来的人类发明。早在 2000 多年前，两河流域的文明中就已经出现了电池的原形。到了工业革命时期的 1800 年，伏打电堆的出现是电池发展史上第一个重要的里程碑。它标志着电池这种便携式能量包进入人类社会并助推人类文明向前发展。

电池是通过电化学反应将电极材料的化学能转化为电能的装置。根据电化学反应的可逆与否，电池可以分为一次电池和二次电池。一次电池使用一次后即废弃，如锌锰电池、碱性电池、银锌电池等等；而二次电池可以充放电使用多次，如镍镉电池、镍氢电池、锂离子电池等。

最早的二次电池是铅酸电池，是由法国物理学家普朗特（Planté）于 1859 年发明的。它以二氧化铅为正极，铅为负极，稀硫酸为电解液。单个电池的电动势为 2V，常用作机动车辆的储能电池。镍镉电池在 1984 年开始普及并取代小型电器中的一次电池。然而，由于镉对环境的有害影响，镍镉电池如今已不被广泛使用。在 20 世纪 90 年代早期出现了镍氢电池，相对于镍镉电池，镍氢电池对环境友好且性能更好。紧随其后出现的锂二次电池由于能量密度得到显著提高，结构紧凑且质量轻，因此迅速占领了便携式设备的市场，包括手机、笔记本电脑和摄像机等等。锂二次电池在目前所有可实际应用的电池中具有最高的能量密度，是现阶段产量最大的二次电池。2016 年全球的锂离子电池总出货量达到 115.4GWh，市场规模达到了 1850 亿元。

1.2 锂离子电池的发展史

锂离子电池发展的第一阶段为锂电池，锂电池的发展可追溯到 20 世纪 50 年代末，锂引起了科学人员的极大兴趣。因为锂是最轻的金属元素，相对原子质量 6.94，密度 0.534g/cm^3 ，同时 Li^+/Li 电对的电极电势很低，相对标准氢电极为 -3.04V ，因此组成电池时能够带来很大的能量密度。在锂电池出现之前的所有电池体系中，电解液均为水溶液，受到水的分解电压（1.23V）的限制，即使考虑过电位，这些电池的工作电压也都在 2V 以下。金属锂很活泼，与水会有剧烈的反应，因此无法使用传统的水溶液体系作为电解液。

1958 年，加州伯克利大学的 W. S. Harris 在其博士毕业论文中指出，金属锂可稳定存在于环酯（如 PC、EC 等）和内丁酯中，同时很多锂盐在这类有机溶剂