

BATTERY



锂离子动力电池正极材料 规模化生产技术

何向明 王莉 虞兰剑 编著



清华大学出版社

锂离子电池正极材料 规模化生产技术

何向明 王莉 虞兰剑 编著



清华大学出版社

北京

内 容 简 介

本书针对锂离子电池正极材料大规模生产中的具体工艺及设备,以主流工艺(湿法制备前驱体—高温固相合成技术路线)中的前驱体制备与设备、过程工艺参数及检测仪表、原料的处理与输送设备、正极材料的生产与计量、自动化生产与智能控制、安全防护等作为研究对象,结合编著者多年的工作经验,讨论了正极材料大规模工业化生产中的自动化、智能化工厂的设计,以及产品质量的控制设备仪表的选择安装操作等内容;重点介绍了大规模生产中的自动控制技术和设备,并探索如何在生产中引进信息化技术和先进的制造执行系统(MES),以期为我国锂离子电池正极材料生产工艺和设备管理的转型升级提供参考借鉴。

本书封面贴有清华大学出版社防伪标签,无标签者不得销售。
版权所有,侵权必究。侵权举报电话:010-62782989 13701121933

图书在版编目(CIP)数据

锂离子电池正极材料规模化生产技术 / 何向明, 王莉, 虞兰剑 编著. —北京: 清华大学出版社, 2017
ISBN 978-7-302-48700-5

I. ①锂… II. ①何… ②王… ③虞… III. ①锂离子电池—材料—生产技术—研究 IV. ①TM912

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2017)第 270944 号

责任编辑: 王 定
封面设计: 周晓亮
版式设计: 思创景点
责任校对: 曹 阳
责任印制: 杨 艳

出版发行: 清华大学出版社

网 址: <http://www.tup.com.cn>, <http://www.wqbook.com>

地 址: 北京清华大学学研大厦 A 座 邮 编: 100084

社 总 机: 010-62770175

邮 购: 010-62786544

投稿与读者服务: 010-62776969, c-service@tup.tsinghua.edu.cn

质 量 反 馈: 010-62772015, zhiliang@tup.tsinghua.edu.cn

印 装 者: 三河市金元印装有限公司

经 销: 全国新华书店

开 本: 148mm×210mm 印 张: 8.75 字 数: 220 千字

版 次: 2017 年 11 月第 1 版 印 次: 2017 年 11 月第 1 次印刷

印 数: 1~4000

定 价: 98.00 元

产品编号: 077746-01

前言

P R E F A C E

作为可规模化应用储能器件中能量密度最高的二次电池，锂离子电池已覆盖了绝大部分移动通信和数码产品市场，并对其技术进步产生重要的影响。近年来，随着性能和制作水平的提高，锂离子电池开始应用于绿色环保的新能源电动汽车和其他电动交通工具，成为新能源产业中非常重要的一个产品，国际市场对锂离子电池的需求量已开始呈井喷态势。

正极材料是锂离子电池的核心关键材料，决定了锂离子电池的性能和成本，因此，加快高性能正极材料及高效低成本生产技术的研发，是当前世界各国科技界和生产厂商努力的方向。我国锂离子电池正极材料的生产量已跻身于世界的前列，但技术和生产工艺水平与国外一流企业相比还有相当大的差距。因此我们除了在理论和工艺上着力开发高效正极材料结构、研究制作工艺外，还亟需在生产技术和智能化生产方面加大研发力度。

当前锂离子电池正极材料的大规模生产主要采用“湿法制备前驱体—高温固相合成”技术路线。众多生产企业针对这种工艺方法投入了大量资源和人力，使得该技术日臻完善。然而，我国还是一个发展中国家，设备陈旧、生产工艺僵化的现象普遍存在，国家工业化整体的水平还处在工业 2.0 或工业 3.0 的阶段，距工业 4.0 的信息工业化还有一段距离。这是阻碍我国制造业效率和品质的主要问题，这个现象也同样存

在于锂离子电池正极材料生产企业中。因此，我国锂离子电池正极材料的生产工艺、设备管理水平亟需转型升级，利用信息技术提升、改善、重构生产要素，提高企业组织管理水平，创新生产方式，提升资产质量和服务功能，以适应市场的迅速发展和变化。

本书主要介绍锂离子电池正极材料的工艺和技术，重点介绍大规模生产中高温固相合成工段的自动控制技术和设备，并探索如何在生产中引进信息化技术和先进的制造执行系统(MES)。

本书由清华大学核能与新能源技术研究院的何向明、王莉，江苏南大紫金锂电智能装备有限公司的虞兰剑，以及南大紫金科技有限公司的虞思源和杨济航编著。其中，由王方芳编辑、制图，陆泾编写第7章，赵永银编写第9章，陈玉编写第10章。本书在编写过程中得到徐建波、袁红东的大力支持，宜文提供了很多自动设备的图片。此外，参与本书编写的还有谢乐琼、赵云、王正阳、王腾跃、孙敏敏，在此表示诚挚的感谢。本书在编写过程中还参阅了很多文献和资料，感谢相关专家和作者分享研发成果。

由于编者水平有限，书中如有不足或有待进一步讨论和改进之处，恳请广大专家和读者给予批评指正。

编者

2017年6月

目录

CONTENTS

第 1 章 锂离子电池材料及制备工艺	1
1.1 电池的分类	2
1.2 二次电池的分类	3
1.3 锂离子电池的结构及工作原理	6
1.4 锂离子电池的主要材料	8
1.4.1 正极材料	8
1.4.2 负极材料	9
1.4.3 隔膜	10
1.4.4 电解液	11
1.5 常见的锂离子电池正极材料及其制备技术	12
1.5.1 钴酸锂	12
1.5.2 锰酸锂	13
1.5.3 三元材料	13
1.5.4 磷酸铁锂	16
第 2 章 控制结晶技术制备高性能正极材料前驱体	19
2.1 正极材料规模制备技术的发展简介	20
2.2 影响正极材料性能的因素	23
2.3 控制结晶技术的原理	27
2.3.1 晶体的成核	28
2.3.2 晶体的生长	36
2.4 控制结晶技术的设备与工艺	37

2.4.1	典型正极材料的控制结晶制备工艺	44
2.4.2	三元材料前驱体的陈化及陈化釜	48
2.4.3	三元前驱体的干燥工艺与设备	49
2.5	控制结晶-固相反应技术的经济性分析	53
第3章	生产过程中重要工艺参数的检测	55
3.1	温度测量	56
3.1.1	热电偶测温	56
3.1.2	热电阻测温	57
3.1.3	非接触式测温	59
3.1.4	通用型温度控制仪表	60
3.2	粒度检测	61
3.3	流量检测	63
3.3.1	热式气体质量流量计	64
3.3.2	科氏力质量流量计	65
3.4	物料位置的测量和检测	67
3.4.1	电容式料位计	68
3.4.2	射频导纳式料位计	68
3.4.3	音叉式料位计和振棒式料位计	70
3.4.4	阻旋式料位计	71
3.5	压力检测	72
3.6	粉尘浓度检测	74
3.6.1	摩擦静电测量法	74
3.6.2	光测量法	75
第4章	原料的投放、混合、粉磨和输送	77
4.1	原料处理工艺	78

4.1.1	原料的投放	78
4.1.2	原料的贮存	83
4.1.3	原料的破碎及粉磨	85
4.1.4	原料的混合	90
4.2	物料的气力输送	92
4.2.1	吸送式气力输送	93
4.2.2	压送式气力输送	100
4.2.3	气力输送的运行技术	105
4.3	设备材料的要求	108
4.4	混合、破碎、粉磨、输送设备的传动和控制	110
第5章	煅烧及窑炉	115
5.1	窑炉	116
5.1.1	推板窑	116
5.1.2	辊道窑	121
5.1.3	钟罩窑	123
5.1.4	回转窑	126
5.2	煅烧运行	126
5.2.1	装钵设备	128
5.2.2	卸钵设备	129
5.3	机械输送设备	131
5.4	几种装卸钵机械的实体图样	132
第6章	正极材料的生产和计量	137
6.1	正极材料生产中的特殊性	138
6.1.1	金属单质的危害	138
6.1.2	水分含量的控制	139

6.1.3	自动化生产过程中的应对手段	139
6.2	称重计量	140
6.2.1	称重传感器的选择和应用	141
6.2.2	电阻应变式称重传感器和数字式称重传感器	143
6.2.3	称重传感器的结构型式	144
6.3	称重传感器的应用技术	148
6.3.1	数量	148
6.3.2	位置	148
6.3.3	安装要求	149
6.3.4	量程的选择	150
6.3.5	准确度等级的选择	151
6.4	称重电子衡器的精确度	152
6.4.1	固定式电子衡器的精确度	152
6.4.2	自动定量衡器的精确度	154
6.4.3	称重计量装置的标定和调校	154
6.5	正极材料生产线上典型的称重计量装置	157
6.5.1	生产线上称重计量装置的连接	160
6.5.2	生产线上众多称重计量装置的集中管理	165
第7章	自动化生产线上的其他设备	167
7.1	自动称重	168
7.2	自动上袋机	169
7.3	自动抽真空和热合封口机	170
7.4	自动贴标机和喷墨打印机	172
7.5	自动码垛机和缠包机	174

第 8 章	锂离子电池正极材料生产过程中的安全防护	177
8.1	气体防爆和粉尘防爆	178
8.1.1	爆炸性气体	178
8.1.2	爆炸性粉尘	179
8.2	防爆措施	180
8.2.1	避免点火源	180
8.2.2	防止静电火花	181
8.2.3	防止明火和自燃	183
8.3	防爆电气设备的选型	184
8.4	电气接地系统	186
8.5	粉体的密封式灌装	189
8.6	粉体搭拱架桥的防止	192
8.6.1	结构设计中需要考虑的问题	192
8.6.2	采用恰当的活化措施和选用合适的破拱器具	193
8.6.3	破拱装置的安装位置和振动力的调节	196
8.7	粉料包装时的脱气和密实化	197
8.8	防止金属单质对正极材料的污染	199
第 9 章	生产线自动控制系统的的设计	203
9.1	工艺流程图的设计	204
9.2	自控系统的总体设计考虑	209
9.3	工业控制网络	210
9.4	现场总线和工业以太网	212
9.5	监控软件画面制作与操作	215
9.6	国内外监控软件现状与发展趋势	216
9.7	监控软件的功能与作用	217

9.8	监控画面制作的一般步骤	218
9.9	常用报表编制方法	219
9.10	自动化生产的远程监控和诊断	220
9.10.1	设备远程监控与诊断维护技术的结构与功能	220
9.10.2	实现远程监控与诊断维护技术的关键技术	223
第 10 章	锂离子电池正极材料生产中的智能化控制与管理	227
10.1	锂电行业发展需要电池材料的智能制造	228
10.2	产品的标识和信息管理	230
10.2.1	一维码	231
10.2.2	二维码	232
10.2.3	射频识别(RFID)装置	233
10.2.4	无线网络在自动化生产线上的应用	234
10.3	先进制造执行系统(MES)的应用	236
10.4	锂离子电池正极材料规模生产线的行业特点	237
10.5	南大紫金公司 NMES 功能模块介绍	238
10.6	锂离子电池产业技术的革命	241
第 11 章	工艺、设备、材料及系统提供商	245
参考文献		266

锂离子电池材料及制备工艺

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，电池可分为一次电池和二次电池。锂离子电池是目前可实际应用的能量密度最高的二次电池，而且其未来具有巨大的发展潜力。锂离子电池的主要组成部分有正极、负极、电解液和隔膜。正极材料是核心关键材料，它决定了锂离子电池的性能。锂离子电池正极材料有多个品种，其中磷酸铁锂、钴酸锂和三元材料是最主要的品种。锂离子电池正极材料制备工艺中，真正能达到量产规模的均需要高温固相合成工艺。

1.1 电池的分类

电池是能将化学能转化为电能的一种装置，以其能量来源分类可以分为化学电池、物理电池和燃料电池三类。所谓化学电池，其能量来源于电池内的电极活性材料，是通过电化学控制电极物质间的氧化-还原反应而实现电能释放的一种装置，例如甘汞电池、银锌电池、锂离子电池等。物理电池是指电池的输入能量为物理能量，如光能、热能等，通过电池材料的化学转化、再以电能方式输出能量的装置，例如太阳能电池、温差电池等。燃料电池的输入能量来源于电池外部的燃料，而电池部件是实现燃料与氧化剂的场所，它与化学电池的区别在于燃料的供应是连续的且不受电池空间限制。

化学电池依照化学能与电能转换的可逆性，可分为一次电池和二次电池。所谓一次电池，顾名思义就是使用过后寿命终止，即通常所讲的不可充电电池。目前已经商品化的金属锂电池大多是一次电池，主要有锂锰、锂亚和锂铁电池三类。一次电池在我们的生活中有广泛的应用，例如手表、计算机内装的扣式锌银电池，常见的五号、七号干电池大多是锌锰电池或碱性锌锰电池，还有特殊行业和领域使用的氧化银电池、水银电池、空气电池等。二次电池是可充电电池。铅酸电池是我们最为熟悉的二次电池，使用已有 100 多年的历史了，之后又有镍镉电池、镍氢电池、锂离子电池。在科技迅速发展的今天，人们对于二次电池的比能量、寿命、安全性和价格提出了更高的要求，对其应用的领域也给予了更多期望，性能更好、体积更小、价格更低的新品种锂离子电池因此不断涌现。

电池的发明为人类生活带来了方便，同时促进了其应用产品的高速发展。一个国家的科技进步程度也可从这个国家电池使用量的多少探知。通常用电池或电池组在不同条件下的实际充放电曲线来描述电池的特性，并派生出评价电池性能的各种指标：输出总能量，平均输出功率，质量比能量 E/m 、体积比能量 E/V ，平均质量比功率，平均体积比功率等。通常随电池本身的状态及外部放电条件的变化，这些指标也是变化的。

1.2 二次电池的分类

表 1-1 为锂离子电池与其他二次电池各项性能参数的对比。

表 1-1 锂离子电池与其他二次电池性能参数对比表

项目	镍镉 电池	镍氢 电池	铅酸 电池	锂离子 电池	聚合物锂 离子电池
能量密度(Wh/kg)	45~80	60~80	30~50	110~160	大于 160
循环寿命(次)	1500	300~500	200~300	500~1000	1000~2000
快速充电时间(h)	1	2~4	8~16	2~4	2~4
耐过充能力	中等	低	中等	低	低
自放电(/月)	20%	30%	5%	10%	10%
单体电压(V)	1.25	1.25	2	3.6	3.6
负载电流(峰值/倍率)	20C	5C	5C	2C	2C
负载电流(最佳值/倍率)	1C	0.5C	0.5C	1C 或更低	1C 或更低
工作温度(°C)	-40~60	-20~60	-20~60	-20~60	-20~60
维护要求(天)	30~60	60~90	90~180	不需	不需
典型价格(相对值)	50	60	25	100	100

(续表)

项目	镍镉 电池	镍氢 电池	铅酸 电池	锂离子 电池	聚合物锂 离子电池
环境影响	环境问题	轻微毒性	环境污染	环境友好	环境友好
记忆效应	有	轻微	无	无	无
耐滥用性	高	高	低	低	中等
运输问题	无限制	无限制	受限制	受限制	受限制

锂是化学元素周期表中质量最轻、原子量最小的金属。因此采用锂离子作为能量载体的锂金属电池与锂离子电池，在化学电池中具有相对较高的比能量。其中锂金属电池特指采用金属锂及其合金为负极，由于其化学活性较高，均使用非水电解质，常见的正极有二氧化锰等。锂金属电池体积小、能量密度高，但由于金属锂及其合金的化学性能太活泼，所以具有很高的危险性，一般禁止充电，很少用于日常电子产品中，常用于单电机制成的仪表和计算机。各类二次电池的能量密度分布如图 1-1 所示。

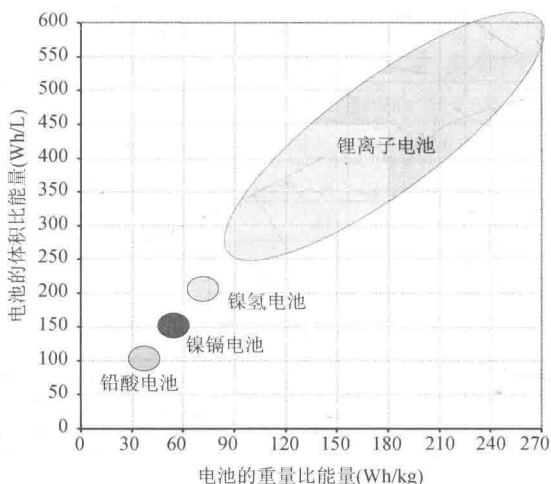


图 1-1 各类二次电池的能量密度分布图

锂离子电池大多数为二次电池，一般采用石墨为负极、钴酸锂等含有锂离子的材料为正极。这些材料的晶格结构中具有锂离子的传输通道以及可逆脱/嵌的位点，其中石墨材料是利用石墨片层之间的空间储存锂离子，而以钴酸锂为代表的正极材料则是由过渡金属与氧形成的八面体构成层状结构来储存锂离子。

锂离子电池依据外观形状，可分为四大类：圆柱电池、方形电池、扣式电池和聚合物软包电池，如图 1-2 所示。



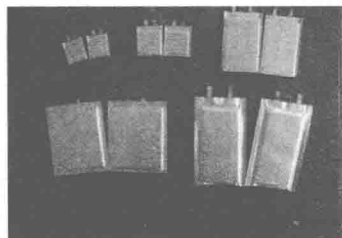
圆柱电池



方形电池



扣式电池



聚合物软包电池

图 1-2 常见锂离子电池的类型

锂离子电池不含金属态锂，使用非水电解质溶液。依据应用场合，锂离子电池分为消费类锂离子电池(俗称 3C 电池，computer、communication、consumer electronic)、动力锂离子电池和储能锂离子电池

池三类。3C 电池主要用于手机、数码相机、计算机等设备中，动力电池用于汽车等交通工具和大型电动工具，而储能电池则应用于智能电网、分布式储能和新能源储能。

1.3 锂离子电池的结构及工作原理

锂离子电池主要由正极、负极、隔膜、电解质组成，正极、隔膜和负极组成的三明治结构通过叠合、卷绕等方式形成或圆或方的形状，电解质填充在电池的各种孔隙中，通过极耳引出正负极端，并用钢壳、铝壳或者铝塑膜等材质进行包装，从而形成锂离子电池。如图 1-3 所示，正极通常采用厚度为几微米到二十几微米的铝箔为集流体，活性物质和导电剂用粘结剂连接成三维多孔的薄膜，附着在集流体上。负极则通常采用厚度为几微米到二十几微米的铜箔为集流体，活性物质、导电剂和粘结剂构成三维多孔薄膜附着在铜集流体上。正负极之间以隔膜相隔，避免直接接触。隔膜是多孔的聚合物薄膜(聚丙烯、聚乙烯/聚丙烯复合膜，陶瓷涂覆隔膜，或涂有可形成凝胶的改性隔膜)。目前常用的锂离子电池电解质多采用六氟磷酸锂为盐、碳酸酯为非水电解液，通常会含添加剂、辅助锂盐等以强化电池的某些性能。

图 1-4 以石墨钴酸锂电池为例，示意性地展示了锂离子的充放电原理。充电时，电子经由外电路从正极流入负极，同时锂离子从钴酸锂的晶格中脱出，经由电解液流向负极，继而嵌入负极的晶格结构中，与电子结合，如图 1-4(a)所示，直至正极材料中的电子和离子脱出致正极达到充电截止电位，充电完毕。放电时，过程相反，如图 1-4(b)所示。由