文章编号:1007 - 4252(2023)03 - 0003 - 221　　DOI:10.20027/j.gncq.2023.0028

三元正极材料设计及制备工艺

张仲懿[2],王致富[1],王　皓[1],王晓飞[1],徐治伟[1],程　琦*[1]
(1.广东邦普循环科技有限公司,佛山,528100;2.中汽研汽车检验中心(武汉)有限公司,武汉,430056)

摘要:$LiNi_xCo_yMn_zO_2$三元正极材料作为主流正极材料在安全、寿命、成本等指标上相比钴酸锂材料更加有优势。广泛应用于新能源汽车、船舶、储能等诸多领域,成为现阶段最具发展潜力的正极材料。本文综述了三元正极材料的设计以及产业化的主流方法,详细的分析了三元正极材料从设计,原料,前驱体,成品的各个环节的主要影响因素,并展望了未来三元正极材料的"无钴化"发展趋势。

关键词:锂离子电池,三元正极材料,层状结构,前驱体,煅烧
中图分类号:TM 912.8　　**文献标识码**:A

Design and Preparation of Ternary Cathode Material

ZHANG Zhong-yi[2], WANG Zhi-fu[1], WANG Hao[1], WANG Xiao-fei[1], XU Zhi-wei[1], CHENG Qi[1]
(1. Guangdong Brunp Recycling Technology Co., Ltd., Foshan 528100, China;
2. CATARC Automotive Inspection Center (Wuhan) Come., Ltd., Wuhan 430058, China)

Abstract: As the main cathode material, LiNixCoyMnzO2 ternary cathode material has more advantages than lithium cobalt oxide material in terms of safety, life and cost. It is widely used in new energy vehicles, ships, energy storage and many other fields, and has become the most potential positive electrode material at the present stage. This paper summarizes the design of ternary cathode materials and the mainstream methods of industrialization, analyzes the main influencing factors of ternary cathode materials from design, raw materials, precursors and finished products in detail, and looks forward to the future development trend of "cobalt-free" ternary cathode materials.

Key words: Lithium-ion battery; Ternary cathode material; Layered structure; Precursor; Calcine

0　引言

经过 2016 年新能源寒冬后,随着"双碳"政策目标的提出带动了新能源汽车行业的爆发式增长。中国 2021 年产出锂离子电池~300GWh,增长幅度 100%,其中消费、动力、储能领域分别较上一年增长 18%、165%、146%。锂离子电池使用量的增加带动

收稿日期:2023-05-29;　**修订日期**:2023-06-08
作者简介:张仲懿(1994-),男,硕士,助理工程师,主要研究方向为锂电池动力系统产品可靠性(E-mail:zhangzhongyi@ catarc.ac.cn)
通信作者:程　琦(1989-),男,博士,高级工程师,主要研究方向为锂电池绿色资源化回收利用(E-mail:964716664@ qq.com)

了锂电材料迅猛增长,正极材料增幅也接近翻倍[1-2]。

正极,负极,隔膜,电解质是锂离子电池的重要组成部分,其中正极材料是电池电化学性能的决定性材料[3]。市场上常用的正极材料有三类:层状结构(LiCoO2、NCM、NCA);尖晶石结构(LiMn2O4);聚阴离子结构(LiFePO4)。与钴酸锂相比,三元正极材料在放电比容量和高温稳定性方面更优。三元正极材料大规模应用于新能源汽车,少部分用于消费电子和储能领域。考虑到政策向新能源汽车倾斜,电动车续航里程不断逼近燃油车的趋势下,三元正极材料应用前景将会相当广阔[4]。

1 三元正极材料设计

按元素对三元正极材料分类,有两种:Ni:Mn 等量型和富镍型。等量型如 NCM111,Co 为+3 价,Ni 为+2 价,Mn 为+4 价为稳定结构,充电过程中,Ni^{2+} 变成 Ni^{4+}。富镍型如 523 型,811 型,Ni 由+2、+3 价氧化成 Ni^{4+},所以富镍型容量越高,但可逆性差,钴含量高的导电性好,充放电倍率也越好[5]。

综上所述,随着 Ni 含量升高,比容量提高。但是 Ni^{2+} 的半径与 Li^{+} 的半径相近,会占据 Li^{+} 的 3a 位置而发生锂镍混排,锂镍混排会造成材料的性能变差。材料的稳定性下降,循环性能变差。所以总的来说,Mn^{4+} 起到稳定结构的左右,电化学性能主要是由 Co 和 Ni 参与反应导致。所以在设计三元材料时候必须考虑到各个元素的平衡[6]。

1.1 倍率

Co 含量升高,材料的倍率性能增强。倍率性能是考察电子和离子扩散速度的。以为 Ni^{2+} 半径较大,Mn^{4+} 和 Ni^{2+} 的极化力小于 Co^{3+}。这样就使得 O-Me-O 层之间的范德瓦尔斯力小于钴酸锂,Me-O 键能的减弱导致 Li-O 键能增强,那么锂离子扩散所需要的能量就高,倍率性能就弱于钴酸锂材料[7]。

1.2 高温稳定性

Mn 含量升高,Co 含量降低。材料的高温下高电压下的循环性能增强。高温下 Mn^{4+} 离子位置不变,层状结构就不会变化为尖晶石结构,所以三元正极材料的高温稳定性强于钴酸锂材料[8]。

1.3 容量,循环性能

Ni 含量增加容量升高,循环性能降低,倍率性能下降。在充电过程中,Ni^{2} 氧化成 Ni^{3+} 再氧化成 Ni^{4+},所以高镍容量高。但是 Ni^{3+}/Ni^{4+} 与 O 原子有重叠的能带,在高脱锂状态下,O 原子从晶格中脱逸,此时 Ni^{4+} 又还原为 Ni^{3+},造成材料的循环性能下降,同时锂镍混排造成部分 Ni 原子占据在锂层,阻碍了锂离子脱嵌,导致倍率性能变差[9]。

2 三元正极材料的制备工艺

共沉淀法是 NCM,NCA 生产的主流方法。共沉淀法就是把相应的化学计量比的原料混合配成溶液,辅以沉淀剂,沉淀出一种中间产物,再把它煅烧制成相应计量比的材料。

三元正极材料制备工艺大致分为两大部分:前驱体的制备和煅烧工艺。首先采用共沉淀法得到氢氧化物前驱体,然后混锂煅烧成三元正极材料[10]。

2.1 前驱体的制备

三元成品会很好的继承前驱体的形貌结构,因此前驱体粒径、形貌、振实都会影响成品的物化性能,进而对成品的电化学性能有所影响。前驱体因其技术壁垒高,对成品品质有重要影响,且为非标的产品,所以占据重要位置。

前驱体的制备是以 Ni,Co,Mn 的硫酸盐为原料,NaOH 为沉淀剂,氨水为络合剂,在氮气氛围下进行。反应化学式如下:

$$xNiSO_4.6H_2O+yCoSO_4.7H_2O+zMnSO_4.H_2O+NH_3+NaOH$$

$$\downarrow$$

$$Ni_xCo_yMn_z(OH)_2+NH_3+NaSO_4+H_2O$$

整个工艺中,PH,氨水,温度,时间,气氛是主要的影响因素。固含量,流量,杂质也有一定的影响。假设固含量 5%-10%,流量及杂质可控[11]。

2.1.1 温度和时间

温度会加快反应速率,过高也会造成前驱体氧化,一般选择 40-60℃。在一定时间范围内,前驱体的粒径随着反应时长增加而增加,过长同样造成前驱体粒度过大[12]。

2.1.2 PH 值

NaOH 作为沉淀剂,提供 OH^{-},调节 PH,使前驱体氢氧化物正常沉淀。PH 值偏高,利于晶核形成,

但是不易团聚,为松散的一次颗粒聚集体。PH 偏低时,前驱体 D_{50}随反应进行增长,中期趋于缓和。只有 PH 适中时,D_{min},D_{10},D_{50},D_{90},D_{100}才会均匀增长。体系 PH=11~12,前驱体形貌球形度好,粒度分布窄,[13]。

2.1.3 氨水浓度

溶液中 Ni,Co,Mn 会与 OH^-反应生成沉淀,但是只有 Ni,Co 的溶度积常数相似,经过 NH_4^+的络合,达到近似条件,就可以均匀沉淀。如果没有氨水络合,前驱体疏松。但氨水过高时,Ni^{2+},Co^{2+}离子被络合较多,反应不充分。镍钴锰含量偏离设计值[14]。

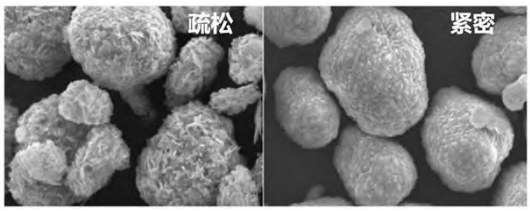

图 1　不同氨水浓度下前驱体的 SEM 图(左侧为 2g/L,右图为 7g/L)

Fig.1 SEM images of precursors under different ammonia concentrations (2g/L on the left and 7g/L on the right)

2.1.4 气氛

气氛对前驱体影响较大。Mn^{2+}的氢氧化物暴露在空气中会被氧化成棕色的化合物,生成不均匀的团聚体,晶体结构也发生了变化[15]。

2.2　煅烧工艺

三元正极材料煅烧工艺的反应方程式如下:

$$M(OH)_2+0.5Li_2CO_3+0.25O_2=LiMO_2+0.5CO_2+H_2O$$

产业上主流选择 Li_2CO_3,高镍型如 811 一般选择 LiOH,煅烧设备一般选择高温辊道窑。煅烧温度,时长,气氛是影响成品材料性能的三大主要因素。且温度和时长不是相互独立的。温度高,可缩短煅烧时长,温度低,可适当延长煅烧时长。目前一般采用二次或者三次煅烧工艺[16]。

2.2.1 反应温度

温度对材料的影响比较大,高温可促使一次颗粒的生长,提高材料的振动密度,但是过高则可能造成氧原子逸出,生成缺氧型化合物。温度低反应不充分。只有合适的温度,才能生成物化性能合格的三元正极材料。

由于镍氧,锰氧,钴氧键合能不同,则所需温度也有很大差异,所以不同组分的三元正极材料反应温度也不同,经验情况是,镍含量越高,煅烧温度越低,一般煅烧温度范围为 700-1000℃之间[17]。

2.2.2 煅烧时长

煅烧时长主要影响材料的残锂量和颗粒大小。对材料的电化学性能,振实密度,比表面积影响不大。一般而言,前驱体颗粒越小,煅烧时间越短[18]。

表 1　NCM523 不同反应时长下的性能

Table 1 Performance of NCM523 under different reaction times

煅烧时间/h	容量(mAh/g)	振实(g/cm³)	比表面积(m²/g)	游离锂(%)	PH
9	156.5	2.48	0.32	0.96	11.75
11	156.2	2.43	0.31	0.61	11.71
14	156.3	2.44	0.29	0.31	11.69

3　结论与展望

三元正极材料是锂离子电池的核心,在能量密度和续航仍然比磷酸铁锂有优势。而且高镍材料正逐步向超高镍材料拓展。

3.1　影响主要因素

单晶、高压实、高镍、高电压是提升能量密度的主要途径。单晶三元正极材料正在成为主流技术,选型前驱体、探索烧结温度、大小颗粒的级配都需要研究[19]。

3.2　下一步努力方向

提升电池的比容量就要使用高镍前驱体,新型三元正极材料前驱体技术需要突破。“高镍低钴”是三元正极材料发展的主流路线,由于 Co 在稳定层状结构和提高材料导电性上的作用,现阶段还无法做到钴的完全去除,而是尽可能降低材料中钴的用量。近期,人们普遍关注“特斯拉无钴电池”这一话题。目前,特斯拉现有动力电池技术有望采用新的技术体系,后续积极关注相应进展[20]。

参考文献:

[1] Wang L, Wu B, Mu D, et al. Single-crystal $LiNi_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}O_2$ as high performance cathode materials for Li-ion batteries[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2016, 674(674): 360-367.

[2] Alvarado J, Schroeder M A, Zhang M, et al. A carbonate-free, sulfone-based electrolyte for high-voltage Li-ion batteries[J]. Materials Today, 2018, 21(4): 341-353.

[3]Kim J G, Mukherjee S, et al. A review of lithium and non-lithium based solid state batteries[J]. Journal of Power Sources, 2015, 282: 299-322.

[4]Li L J, Yao Q, Chen Z Y, et al. Effects of lithium-active manganese trioxide coating on the structural and electrochemical characteristics of $LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$ as cathode materials for lithium ion battery[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2015, 650: 684-691.

[5]Li L J, Chen Z Y, Song L B, etal. Characterization and electrochemical performance of lithium-active titanium dioxide inlaid $LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$ material prepared by lithium residue-assisted method[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2015, 638: 77-82.

[6]Li L, Xu J C, Li G H, Jia X L, Li Y F, Yang F, Zhang L Q, Xu C M, Gao J S, Liu Y, Fang Z W. Preparation of graphene nanosheets by shear-assisted supercritical CO_2 exfoliation[J]. Chemical Engineering Journal, 2016, 284: 78-84.

[7]Ming-Shan Wang, Ming Lei, Zhi-Qiang Wang, Xing Zhao, Jun Xu, Wei Yang, Yun Huang, Xing Li. Scalable preparation of porous micron-SnO_2/C composites as high performance anode material for lithium ion battery[J]. Journal of Power Sources, 2016, 309: 238-244.

[8]Alvarado J, Schroeder MA, Zhang M, et a1. A carbonate-free, sulfone-based electrolyte for high voltage Li-ion batteries[J].Materials Today, 2018, 21(4): 341-353.

[9]Florian S, Prasant K. N, Evan M. E, et al. Study of cathode materials for lithium-ion batteries: Recent progress and new challenges[J]. Inorganic, 2017, 5 (2): 32-41.

[10]Yuan X, Xu Q J, Liu X, et al. Excellent rate performance and high capacity of Mo doped layered cathode material Li$[Li_{0.2}Mn_{0.54}Ni_{0.13}Co_{0.13}]O_2$ derived from an improved c; opreoipitation approach[J]. Elec; troc; him Ac; ta, 2016, 207: 120-129.

[11]Liu G, Lai F, Yang H, et al. Effect on electrochemical performance of different ratio of Al_2O_3 coating $LiMn_2O_4$ cathode material[J]. Material Sciences, 2017, 7(7): 648-654.

[12]Hua W B, Guo X D, Zheng Z, et a1. Uncovering a facile large scale synthesis of $LiNi_{0.3}Co_{0.3}Mn_{0.3}O_2$ nanoflowers for high power lithium-ion batteries [J]. Journal of Power Sources, 2015, 275:200-206.

[13]Yang Y, Huang G, Xu S, et al. Thermal treatment process for the recovery of valuable metals from spent lithium-ion batteries[J]. Hydrometallurgy, 2016, 165: 390-396.

[14]Liu Naiqun, Wang Cunguo, Wang Jingqiang, et al. Development of the ternary cathode material $LiNi_{0.3}Co_{0.3}Mn_{0.3}O_2$ and its modification for lithium ion batteries[J]. Science & Technology in Chemical Industry, 2018.26(6): 58-63.

[15]Wolff Goodrich S. Jin F. Markus I M, et al. Tailoring the surface properties of $LiNi_{0.4}Co_{0.2}Mn_{0.2}O_2$ by titanium substitution for improved high voltage cycling perlormance[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2015, 17(34): 21778-21781.

[16]Kang Joon Park, Jang Yeon Hwang, Hoon Hee Ryu, et al. Degradation mechanism of Ni-enriched NCA cathode for lithium batteries: are microcracks really critical? [J]. ACS Energy Lett. 2019, 4(8): 1394-1400.

[17]Gyeong Won Nam, Nam Yung Park, Kang-Joon Park, et al. Capacity fading of Ni-rich NCA cathodes: effect of microcracking exten [J]. ACS Energy Lett. 2019, 4, 29953001,

[18]Shuai Liu, Zepeng Liu, Xi Shen, et al. Li-Ti cation mixing enhanced structural and performance stability of Li-rich layered oxide[J]. Advanced energy materials, 2019, 9(32): 1901530.

[19]Kang-Joon Park, Hun-Gi Jung, Liang-Yin Kuo, et al. Improved cycling stability of Li$[Ni_{0.90}Co_{0.05}Mn_{0.05}]O_2$ through microstructure modification by boron doping for Li-ion batteries[J]. Adv. Energy Mater. 2018, 8(25): 1801202.

[20]Tina Weigel, Florian Schipper, Evan M. Erickson, 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 Lett. 2019, 4(2): 508-516.