文章编号: 1007 - 4252(2020)02 - 0002 - 089

电化学储能锂离子电池三元正极材料全流程工艺设计

吴凯[1],曹建伟[2],王志勇[2],谭将军[2],徐国华[2],程琦*[3]
(1.湖州电力设计院有限公司,邮编 313000; 2.国网浙江电力公司湖州供电公司,邮编 313000; 3.华中科技大学电气与电子工程学院,邮编 430074)

摘要: 随着电动汽车及电能存储产业迅速发展,三元正极材料的大量需求带动了一大批相关产业,包括上游矿产行业,中游材料加工行业,下游电池加工行业。针对三元正极材料的安全性及热稳定性等关键特性,本文总结了面向储能应用需求的三元正极材料加工行业工艺各环节的基本原理和工艺特点,简单介绍了从前驱体到成品全工艺中各流程中的理论,技术,装备,检测,并阐述了未来三元正极产业的发展。

关键词: 锂离子电池,正极,镍钴锰酸锂,工艺,设备
中图分类号: TM912.9　　**文献标志码:** A

Technology production and application of cathode materials for lithium ion batteries in electrochemistry energy storage

WU Kai[1], CAO Jianwei[2], WANG Zhiyong[2], TAN Jiangjun[2], XU Guohua[2], CHENG Qi*[3]
(1. Huzhou Electric Power Design Institute Co., Ltd, Huzhou 313000, China;
2. State Grid Huzhou Electric Power Supply Company, Huzhou 313000, China;
3. School of Electrical and Electronic Engineering, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract: With the rapid development of the electric vehicle and energy storage industry, a large number of related industries, including the upstream mineral industry, the middle material processing industry, the downstream battery processing industry, have been driven by a large number of demand for cathode materials. Based on the characteristics of safety and thermal stability of anode materials, this paper summarizes the basic principles and process characteristics of each process in the processing industry of cathode materials, briefly introduces the theory, technology, equipment and inspection in each process from precursor to product, and expounds the development of the NCM cathode industry in the future.

Key words: lithium ion battery, cathode, Li $[Ni_xCo_yMn_{1-x-y}]O_2$, process, equipment

收稿日期: 2020-03-26;　　**修订日期:** 2020-04-26
基金项目: 国家重点研发计划资助(2018YFB0905300,2018YFB0905305)。
作者简介: 吴凯(1972-),男,学士,高级工程师,主要从事电力工程规划设计及储能技术研究,E-mail: 626305126@qq.com。
通信作者: 程琦(1989-),男,硕士,研究助理,主要从事储能材料与技术研究,E-mail: 964716664@qq.com。

0 引言

锂离子电池是新能源汽车的主流动力电池，其中三元锂离子电池以 6-7 成的市场份额在动力电池领域占据主导地位。在国内的补贴政策倾斜下，新能源汽车销量猛增。动力电池是新能源汽车不可或缺的重要部件，对续航里程、整车寿命、安全性等关键指标具有重要影响。为了实现动力电池更高的能量密度和新能源汽车更长的续航里程，具有更高能量密度的三元正极(镍钴锰酸锂/镍钴铝酸锂)等正极材料广受关注[1-3]。三元正极材料是未来动力电池正极材料的发展方向，其在能量密度、性价比、安全性、环境保护等方面具备相当高的优势，随着新能源车的市场占有率逐步提升，未来三元电池及三元正极材料的市场前景广阔[4]。

1 生产工艺及工艺参数

1.1 前驱体的制备

1.1.1 前驱体反应工艺

前躯体的制备主要是通过合适计量比的金属盐溶液、碱溶液、氨水溶液通过计量泵按照一定的比例络合共沉淀反应实现的(如图 1)。整个过程中反应好的浆料会从反应釜溢流出来，然后经过过滤、洗涤、过滤、干燥一系列过程，最终产出前驱体材料[5-7]。

$$xNiSO_4.6H_2O+yCoSO_4.7H_2O+zMnSO_4.H_2O+NH_3$$
$$+NaOH\ Ni_xCo_yMn_z(OH)_2+NH_3+NaSO_4+H_2O$$

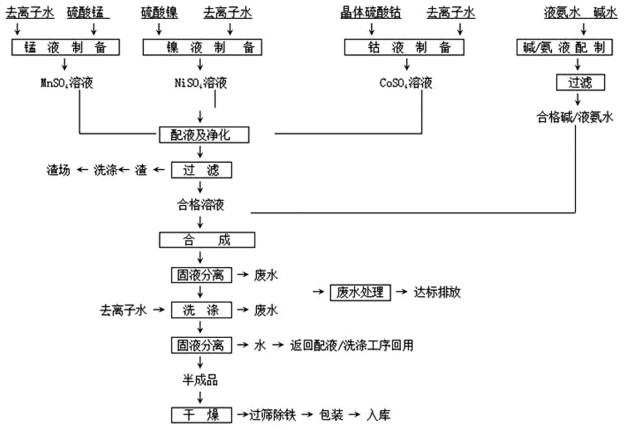

图 1 三元正极材料前驱体制备工艺流程图

Fig 1 Process flow chart of precursor system of ternary positive electrode material

参数控制包括各物料浓度，温度，PH，搅拌速率，时间等。常见的 523 型三元正极材料的生产工艺为，前驱体设计分子式为 $Ni_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}(OH)_2$ 金属溶液浓度为 2mol/L，碱溶液为 4 mol/L，一般选择 40-60℃，控制体系 PH=11，惰性气体氛围[8]。

前驱体制备阶段的主要设备大多为非标设备，需要根据相关工艺流程设计，反应釜大体上参考要素如下(如图 2)：

①材料：316L 不锈钢/钛材。

②加热方式：夹套水浴电加热，夹套带保温。

③设计压力：常压；工作压力：常压。

④机械搅拌，转速 0-1000 转可调。

⑤釜盖开口参数：测温口，进气口、排气口，压力表口，3 个滴加口，加料口，一个 PH 计口(配 PH 计在线检测电极)，进气口、排气口配阀，测温口配备热电偶。

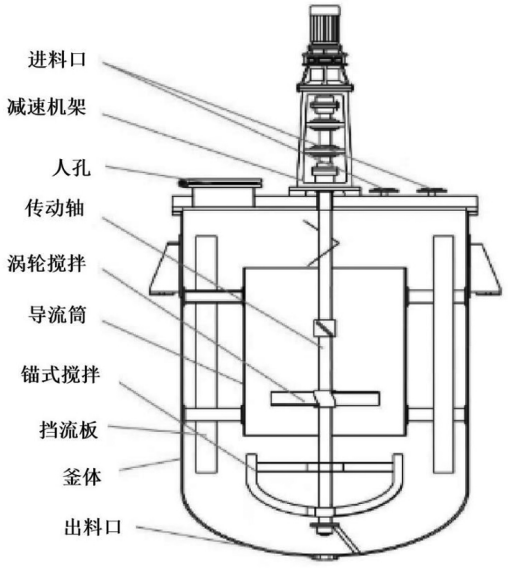

图 2 前驱体反应釜设计结构图

Fig 2 Structure of precursor reactor

1.1.2 前驱体过滤

生成氢氧化物的前驱体后，络合剂和钠盐溶解在溶液中，反应完成后，需要进行过滤得到前驱体滤饼，并用纯水洗涤置换出滤饼中的 Na^+，SO_{42-}，Cl^-，络合剂等。固液分离和洗涤都直接在过滤机上完成[9]。

常用的过滤设备有离心机，压滤机，吸滤机，转筒过滤机。大规模产线常用压滤机(如图 3)，中试

线常用离心机[10]。

图 3　压滤机结构示意图

Fig.3 Structure of filter press

考虑到滤布的力学性能，过滤精度，初始过滤速度，滤饼剥离度，常选用丙纶滤布。常选用 50-60℃的热纯水提高洗涤效率。

1.1.3　前驱体干燥

经过洗涤过滤后的前驱体含有 10-20%的水分，需要进行干燥以便进行后续煅烧工艺。

干燥流程包括干燥时间，温度和气氛等要素，考虑到成本和效率，一般选择空气气氛干燥。因前驱体在空气中会氧化，前驱体的干燥温度不能高于 150℃，根据水分含量小于 1%来控制干燥时间。前驱体的干燥可采用热风循环烘箱，回转干燥机，盘式干燥机，耙式干燥机等[11]。

1.1.4　前驱体指标控制

合格的前驱体需要控制相应的指标参数，包括总金属含量，杂质，水分，PH 值，粒径分布，振实，比表面积，形貌等。

主要指标参数有如下要求: Ni + Co + Mn% ≥ 61.5%，Ca，Mg ≤ 500ppm，Na ≤ 200ppm，Fe，Cu，Zn ≤ 50ppm，SO_{42-} ≤ 0.5%，PH = 7 ~ 9，振实密度 ≥ 2.0g/cm^3。

1.2　煅烧

烧结工序是三元正极材料生产过程中最核心工序，主要包括计量配料，混合，烧结。以下主要介绍烧结工艺。三元正极材料合成反应如下:

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

$$M(OH)_2 + LiOH.H_2O + 0.25O_2 = LiMO_2 + 2.5H_2O$$

三元正极材料煅烧工艺中最重要的就是煅烧温度，时间，气氛。一般情况下，Ni 含量越高，烧结温度越低。几种常见的三元材料煅烧温度如图 4。对于高镍材料如如 811 型，由于煅烧温度较低，锂源相应的采用 LiOH[12]。

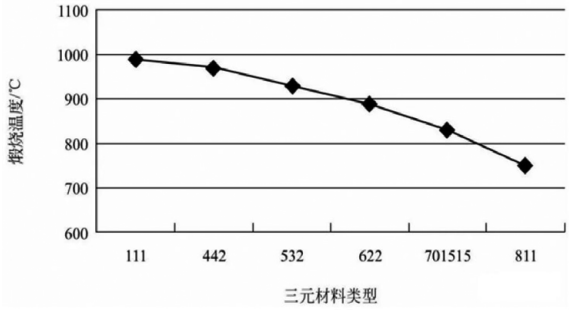

图 4　常见三元正极材料煅烧温度

Fig.4 Calcination temperature of anode materials

烧结工序是三元正极材料生产过程中最关键的控制点。目前三元正极材料工业化生产常选择双列辊道窑，影响因素有匣钵的层数和装料量。以 523 型为例，单个装钵量为 2Kg，且对粉料画格以提高和空气的接触面积。其上下层物料表面的碳酸根，比表面积，PH 值几乎相等[13]。

1.3　粉碎

三元正极材料重要的的质量指标就是粒径和粒度分布。粒径会影响到三元正极材料的比表面积，压实密度，振实密度和电化学性能。煅烧后的成品呈灰黑色块状，并且有一定的板结。所以成品需进行一一系列粉碎以合乎质量标准(如图 5)。通常分为粗破碎和超细破碎。粗破碎采用颚式破碎机和对辊机，处理后颗粒粒度一般可以在 1mm 以下。超细粉碎一般采用机械破碎和气流破碎。为防止粉碎力度过大，多晶材料一般采用机械破碎。为了避免成品中混有异物或者大颗粒，还需要对成品进行筛分，通过合适目数的筛网控制成品的 D_{max} 小于 50um。三元材料常用的筛分机械为振动筛，它利用筛网的振动来进行筛分[14]。

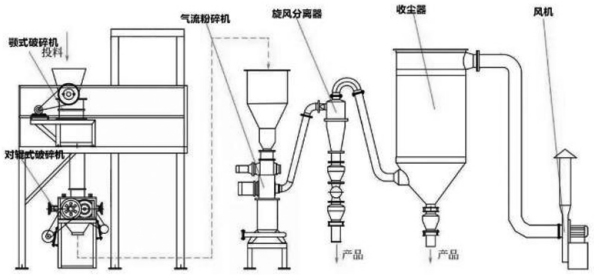

图 5　三元正极材料粉碎流程工艺图

Fig.5 Grinding process diagram of cathode

1.4 除铁

除铁贯穿了三元材料制备的整个过程，磁性物质，尤其是铁微粉会造成电池的微短路，自放电严重。严重时造成电池失效不合格。成品中的磁性物质主要是来自原料引入（金属盐中含有的杂质）和设备磨损（前驱体反应釜，混料设备，破碎机，管道等）[17]。

三元材料制备过程中常用管道除铁器，箱式除铁器，电磁型磁选机。管道除铁器安装在物料输送管道上，电磁型磁选机主要用于成品包装前的除铁。磁力强度 12000Gs。

1.5 成品检测

三元正极材料成品的检测项目有物理性质和化学性质，电化学性能三大类。物理性质包括外观，振实密度，比表面积，PH 值，粒度分布，水分。化学性质包括主元素含量（Li，Ni，Co，Mn），杂质元素含量，磁性异物总量（表 1）。电化学性能包括比容量，首次充放电效率[18-20]。

表 1 523 型镍钴锰酸锂检测标准

Table 1 Testing conditions for NCM523

镍钴锰酸锂523型行业标准

检验项目			检测标准	控制标准	测试方法
物理性能	外观			黑色粉末	目测
	振实密度（g/cm³）		GB/T5162	≥1.8	振实密度测试仪
	比表面积（m²/g）		GB/T19587	≤1.0	比表面积分析测试仪
	pH值		GB/T1717	10.0-12.5	PH测试仪
	粒径分布（μm）	D10	GB/19077.1	≥2.0	粒度分析测试仪
		D50		5.0-12.5	
		D90		≤30	
		Dmax			
	水分（ppm）		GB/T6283	≤0.05%	卡尔水分仪
化学成分（%）	主元素	Li	YS/T798-2012	7.5±1.0%	AAS
		Ni+Co+Mn		58.8±1.5%	AAS
	杂质元素	Fe（mg/Kg）		≤300	电感耦合等离子光谱仪
		Cu（mg/Kg）		≤300	
		Zn（mg/Kg）		≤300	
		Ca（mg/Kg）		≤300	
		Mg（mg/Kg）		≤300	
		Na（mg/Kg）		≤300	
		Cl-（g/100g）		≤0.05	AAS
		SO42-（g/100g）		≤0.5	AAS
	磁性异物总量（ppb）	Fe，Ni，Co，Mn，Cr，Zn		≤100.0	电感耦合等离子光谱仪
电化学性能	首效，比容量			CR2032型电池 0.1C/0.1C，3.0-4.3V，首放≥165.首效≥85%	充放电测试仪

2 总结

三元正极材料产业还是一个新兴产业，近年来随着国家政策的倾斜规模迅速扩大，生产工艺日新月异，三元正极材料在提升电池能量密度和续航里程上的作用仍然不可替代。基于能量密度高、放电容量大、综合成本低等优势的三元正极材料，特别是高镍三元仍属未来趋势。我们认为未来三元正极材料、特别是高镍三元正极材料将属行业主流，高镍三元动力电池产业化逐步向 NCM811 和 NCA 拓展。本文根据理论和丰富的生产经验，系统的总结了三元正极材料的合成理论基础，生产工艺流程化中的控制因素，生产设备的选型，产品性能的检测标准，能很好的为生产企业提供技术支持和指导。

参考文献：

[1] WangL，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] AlvaradoJ，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，et al. 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 CO2 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] LiuNaiqun, 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-YinKuo, 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.