



# 中国航天

2014年中国电池行业市场年会

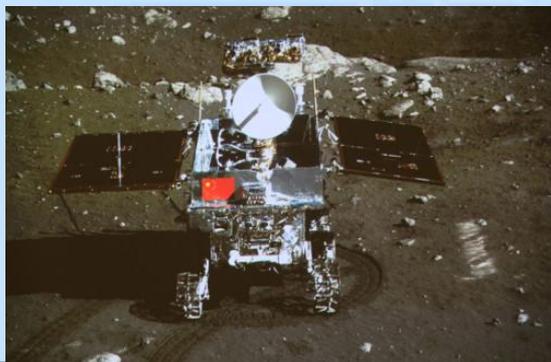
2014年5月28-30日，北京

## 动力锂离子电池正极材料现状和展望



汤卫平

中国航天科技集团公司 上海空间电源研究所（811所）



# 《节能与新能源汽车产业发展规划(2012-2020年)》

到2015年

到2020年

电动汽车

纯电动汽车和插电式混合动力汽车累计产销量超过50万辆；纯电动乘用车、插电式混合动力乘用车在纯电驱动模式下行驶的最高车速不低于100公里/小时，综合工况续驶里程分别不低于150公里和50公里

纯电动汽车和插电式混合动力汽车生产能力达200万辆、累计产销量超过500万辆

动力电池

动力电池模块比能量达到**150瓦时/公斤**以上，成本降低至2元/瓦时，循环寿命稳定达到**2000次**或10年以上；电驱动系统功率密度达到2.5千瓦/公斤以上，成本降至200元/千瓦以下

动力电池模块比能量达到**300瓦时/公斤**以上，成本降至1.5元/瓦时以下。

上汽荣威 E50 : 78 瓦时/公斤 (18kWh/230kg)

特斯拉model S : 120 瓦时/公斤左右 ( 85kWh/700kg )

# 日本NEDO动力电池发展路线图



## (2) 自動車用二次電池ロードマップ

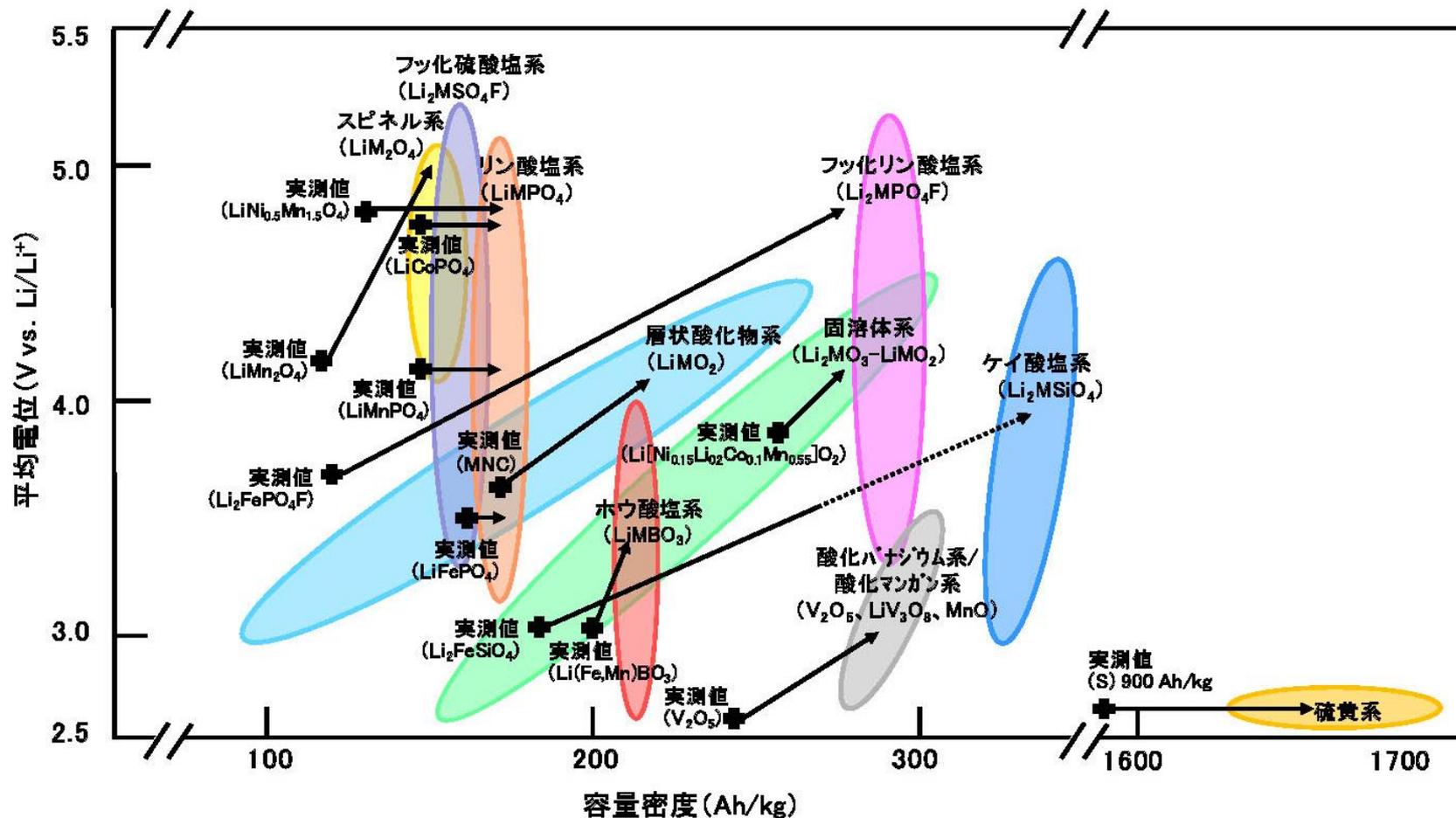
(BMU等を含むパックでの表記)



二次電池の課題	現行LIB	先進LIB	ブレークスルーが必要	革新電池
課題となる要素技術	正極	スピネルMn系 他	高容量化・高電位化等	金属-空気電池 (Al, Li, Zn等)
	電解液	炭酸エステル系混合溶媒 他	難燃性・高耐電圧性等	金属負極電池 (Al, Ca, Mg等) 等
	負極	炭素系	高容量化等	
	セパレータ	微多孔膜	複合化、高次構造化・高出力対応 等	
電池化技術	新電池材料組合せ技術 / 電極作製技術 / 固-液・固-固界面形成技術 等			
長期的基礎・基盤技術の強化	界面の反応メカニズム・物質移動現象の解明、劣化メカニズムの解明、熱的安定性の解明、「その場観察」技術・電極表面分析技術の開発、等			
その他課題	システムとしての安全性・耐環境性の向上、V2HV2G、中古利用・二次利用、リサイクル、標準化、残存性能の把握、充電技術 等			

# 日本NEDO正极材料发展路线图

(3) リチウム二次電池の正極材料の技術マップ

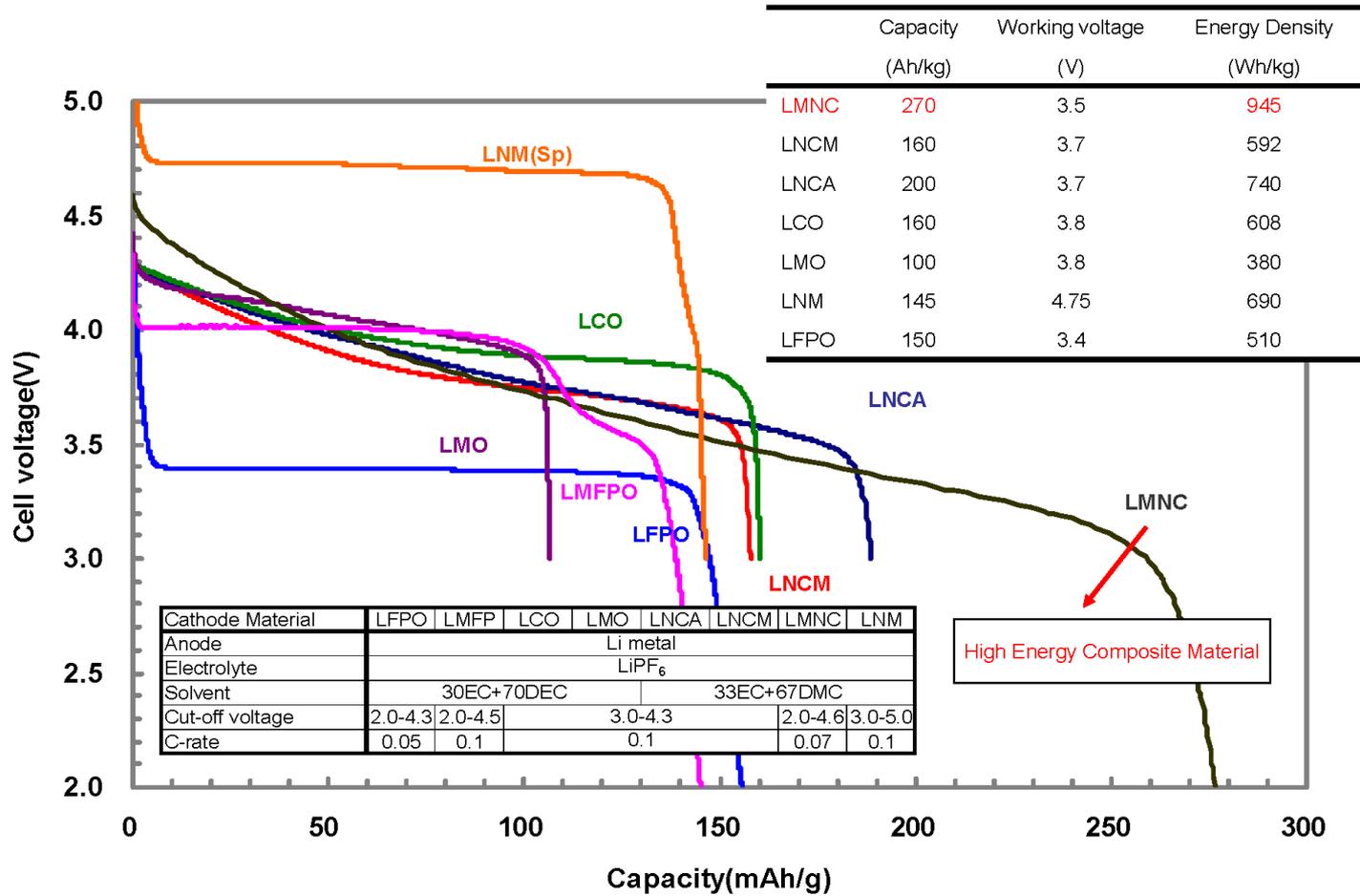


- (1) ■は実測値(現行技術レベル、OCVで測定)、精円は理論値(活物質単体の値)。矢印は改善の方向。
- (2) 容量密度は、活物質単体が充・放電できるリイオン量より計算された密度。

# 各大汽车企业的新能源电动汽车规划

企业	丰田	日产汽车	本田	三菱汽车	通用	上汽	戴姆勒	宝马	THINK	现代汽车
种类	PHEV	EV	HEV	EV	PHEV	EV	HEV	HEV	EV	HEV
车名	普锐斯	LEAF	INSIGHT	i-MiEV	Volt	E 50	S400	7系	THINK City	Sonata
外观										
电池供应商	PEVE	AESC	BEJ	LEJ	LG化学	HEV	JCS		EnerDel	LG化学
电池种类	圆筒型	层压型	方型	方型	层压型	方型	园筒型		层压型	层压型
电池容量	5.2kWh	24 kWh	0.58kWh	16kWh	16kWh	0.5kWh	0.8kWh		20kWh	1.4kWh
电流容量	5Ah	35Ah	6Ah	50Ah	约20Ah	4.4Ah	6.5Ah		20Ah	5.3Ah
正极材料	<b>NCA系</b>	<b>Mn系</b>	<b>3元系</b>	<b>Mn系</b>	<b>Mn系</b>	<b>Fe系</b>	<b>Mn系</b>		<b>Mn系</b>	<b>Mn系</b>
正极材料 供应商	日本电工	户田工业	日亚化学	三菱化学	LG化学	A123	户田工业(美国)		户田工业	LG化学
备注	2009年底限量销售600辆。估计沿用了面向HEV的单元	与雷诺合计2012年投放50万辆EV	预计2011年投放市场	2009年世界首款商用电动汽车	2010年12月上市	2013年上市	2009年夏季在欧洲上市	2010年春季在欧洲上市	2010年在美国上市	2010年底在美国上市

# 正极材料比容量比较

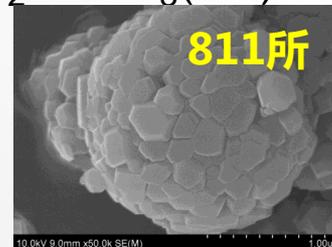
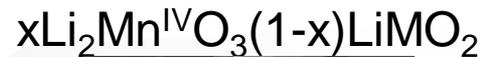


	Capacity (Ah/kg)	Working voltage (V)	Energy Density (Wh/kg)
LMNC	270	3.5	945
LNCM	160	3.7	592
LNCA	200	3.7	740
LCO	160	3.8	608
LMO	100	3.8	380
LMN	145	4.75	690
LFPO	150	3.4	510

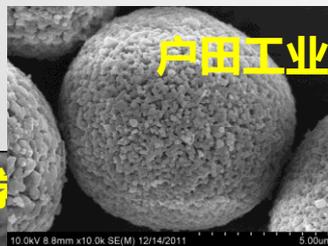
High Energy Composite Material

富锰复合氧化物  
↑  
富锰复合氧化物

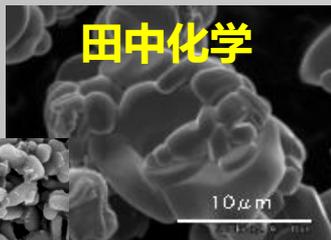
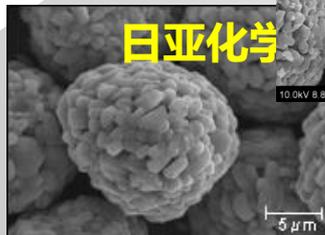
# 动力电池正极材料的发展方向



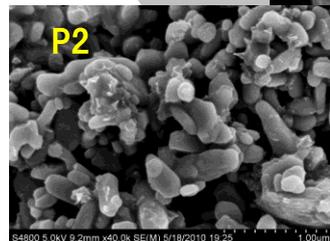
多元组成、多元结构



多元组成、单一结构



二元组成、单一结构

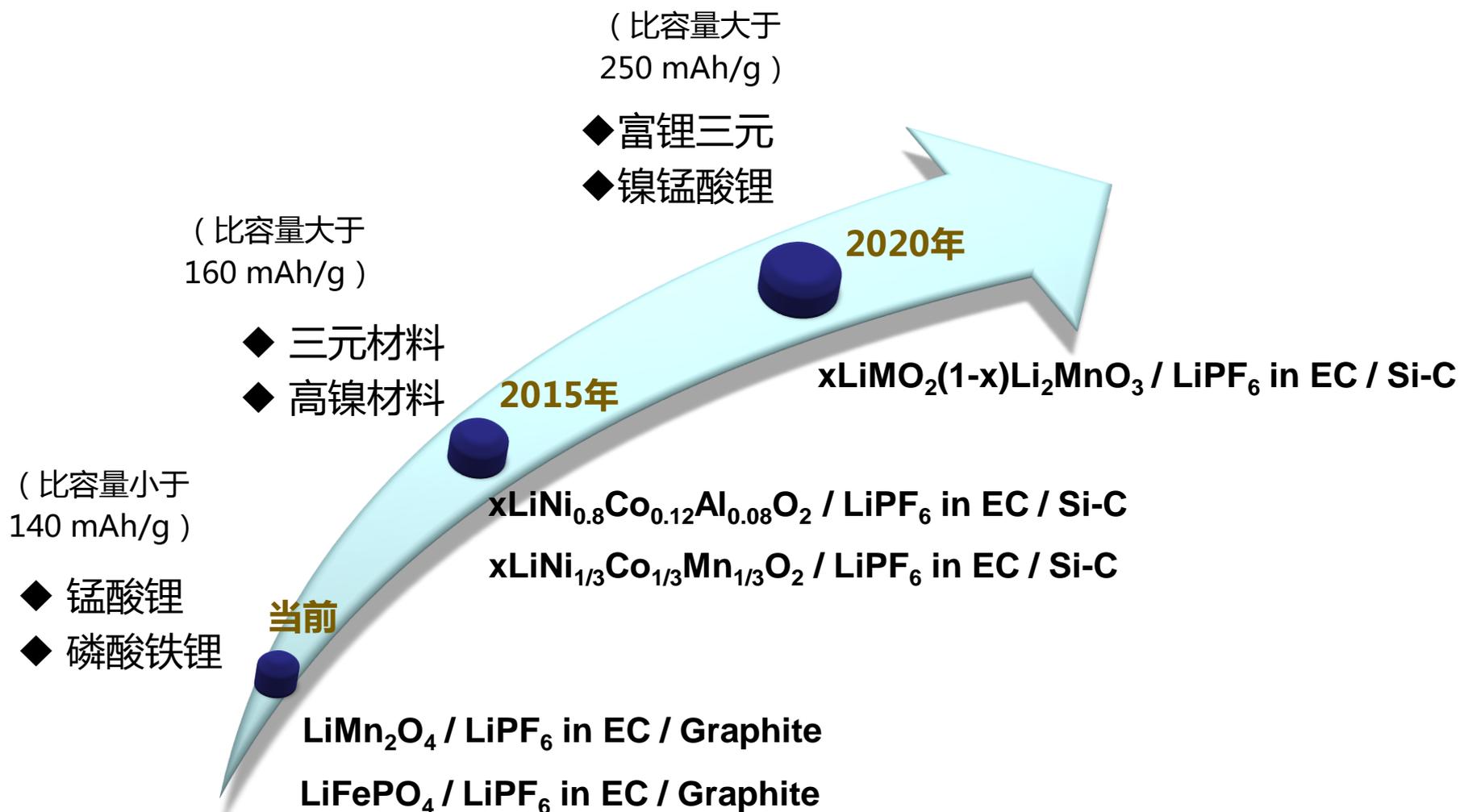


1. 多组分均匀性控制

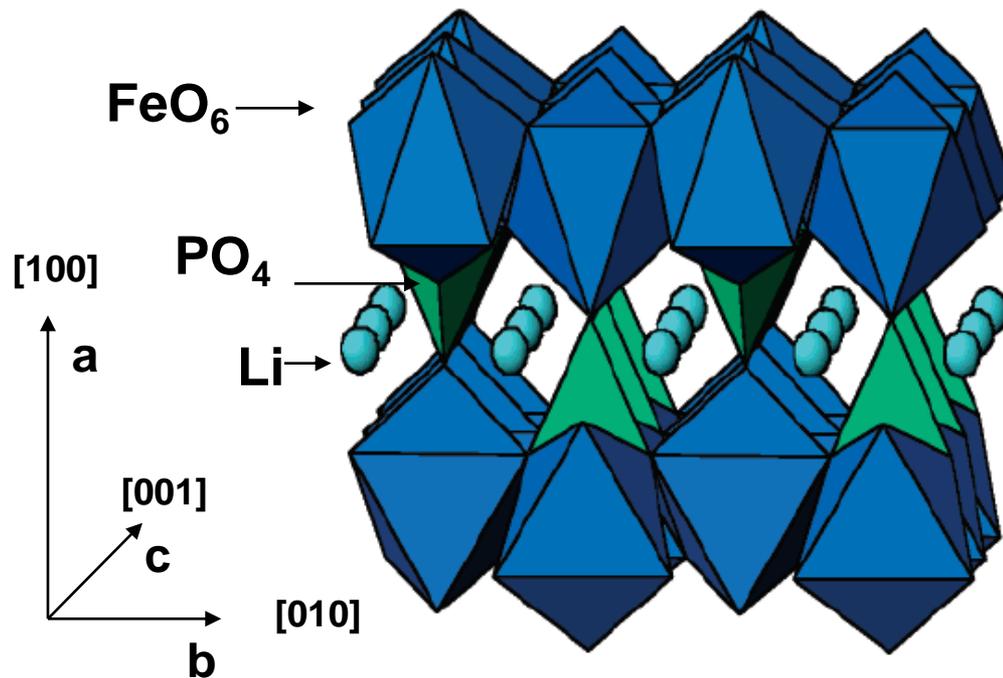
2. 局部微区结构控制

3. 结晶性和形态控制

# 动力电池正极材料及其系统

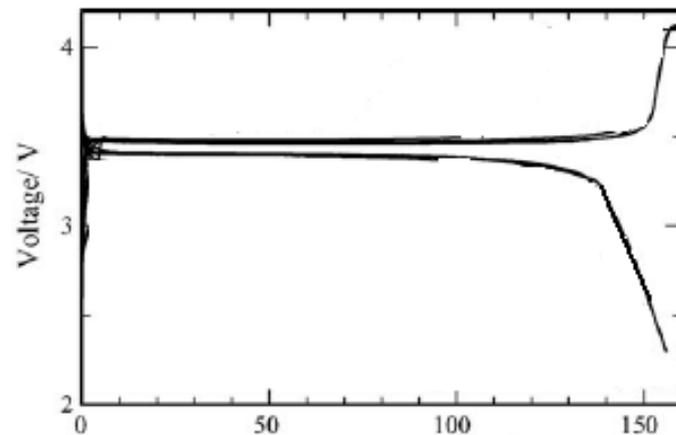
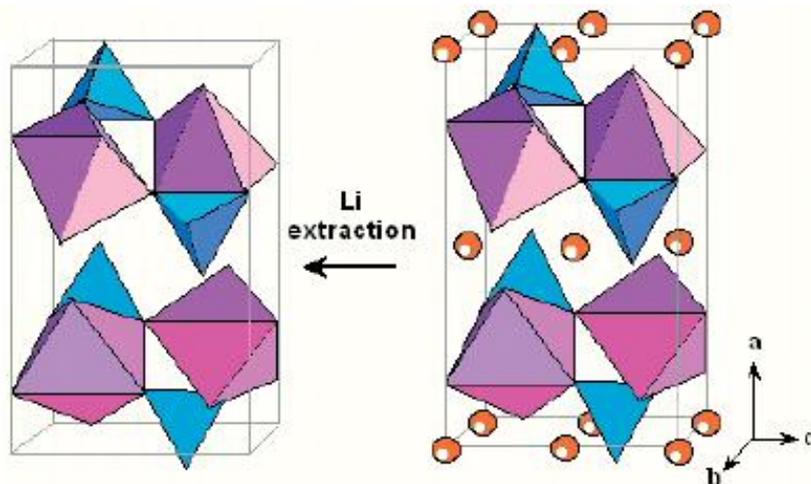


# LiFePO<sub>4</sub>: 结晶结构



# LiFePO<sub>4</sub>: 主要性能

1. 在标称电压3.2 V有稳定的放电平台，比容量150 mAh/g；
2. 可高功率输出，连续高电流放电可达10C，瞬间脉冲放电（10S）可达20C；
3. 安全性好，电池不易燃烧、不易爆炸；
4. 宽工作温度（-20 - 75℃），高温时性能良好；
5. 良好的循环寿命，单体电池1C循环时，循环寿命高达2000次以上；
6. 耐过充过放性能好，储存性能好；



# 磷酸铁锂生产工艺上的主要问题

- ◆ 纳米工艺路线带来的一系列问题
  - ✓ 工艺过程复杂，环节多，对设备的加工性能要求高；
  - ✓ 体积密度低、加工性差；
  - ✓ 批次一致性差、低热导率、自放电问题等。
- ◆ 高容量与低体积密度的矛盾
- ◆ 批次间多维度的一致性（浆料流变性、可辊压性、不同温度下的倍率容量等）
- ◆ 其他问题
  - 上游原料及先驱体供应：原料符合性、原料品质稳定性、原料产能保证、可预见的原料降价空间等
  - 过程质量控制方法尚不完善
  - 制程环境影响： $\text{PO}_4^{3-}$ 、 $\text{NH}_3$ 、 $(\text{NO}_3^-)$ 、 $(\text{SO}_4^{2-})$ 等

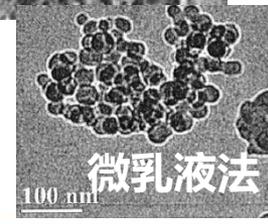
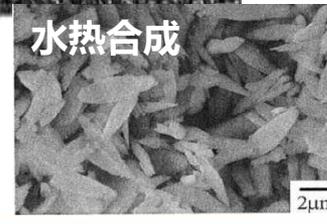
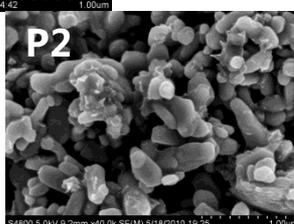
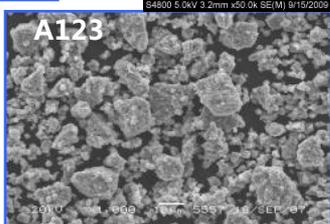
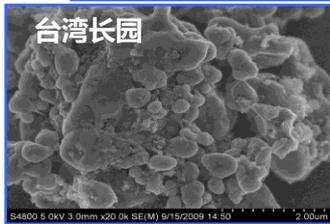
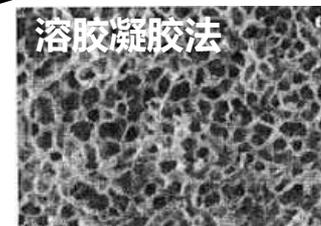
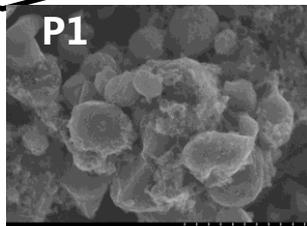
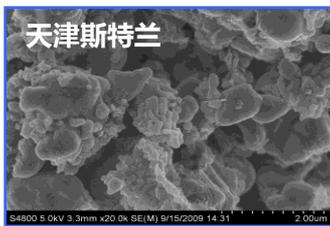
# LiFePO<sub>4</sub>: 主要制备方法

## 工业化生产路线

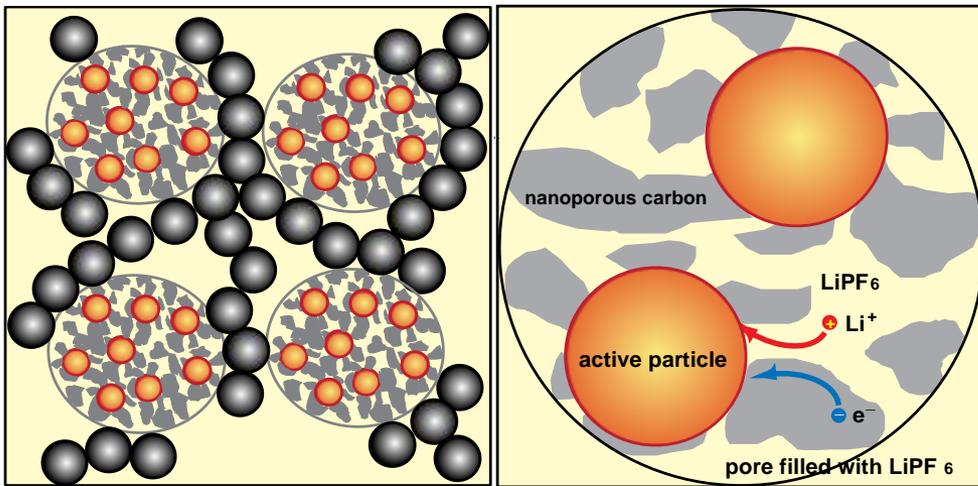
- 亚铁路线：A123, Pulead, 烟台卓能, 天津 STL, 等
- 还原路线：Valence, BTR, 长园科技, 苏州恒正, 浙江瑞邦, 新乡华鑫
- 磷酸铁路线：Phostech, 台湾立凯, 尚志精密, 浙江振华
- 水热法：Phostech (P2)

## 文献报告路线

- 湿法合成
- 溶胶凝胶法
  - 微乳液法
  - 喷雾裂解法等其他方法
- 微波辅助合成
- 新颖方法
  - 离子热法
  - 仿生矿化合成

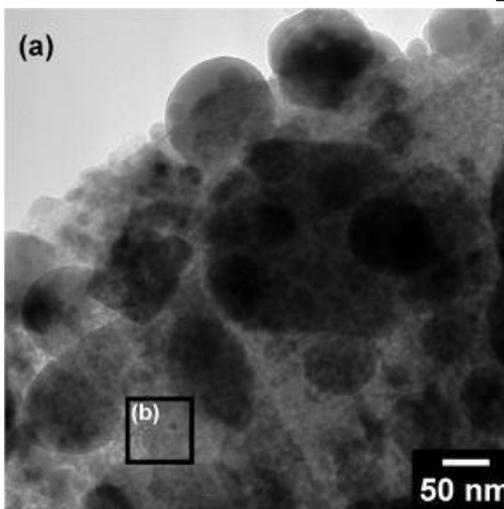


# LiFePO<sub>4</sub>: 主要性能

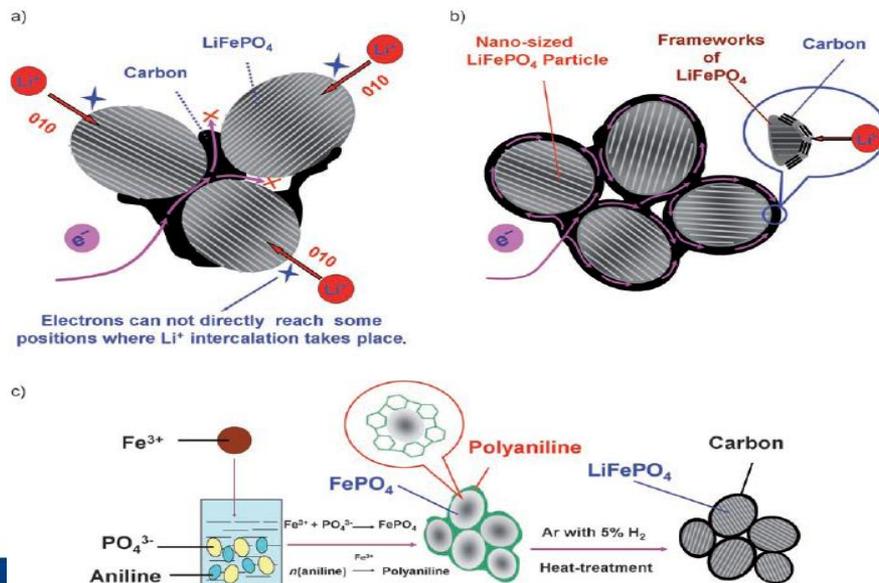


## 纳米LiFePO<sub>4</sub>-多孔碳

LiFePO<sub>4</sub> 纳米颗粒分散在多孔碳三维导电网络中，使得该纳米复合正极材料表现出优异的高功率性能。

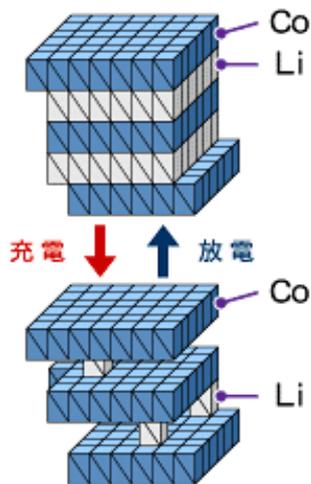


核壳包覆结构



# LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>: 晶体结构和充放电曲线

LiCoO<sub>2</sub>层状材料

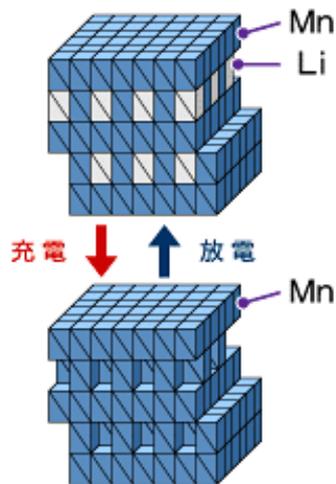


过充承受能力差

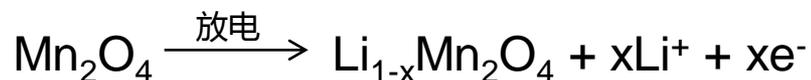
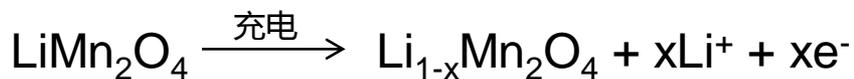
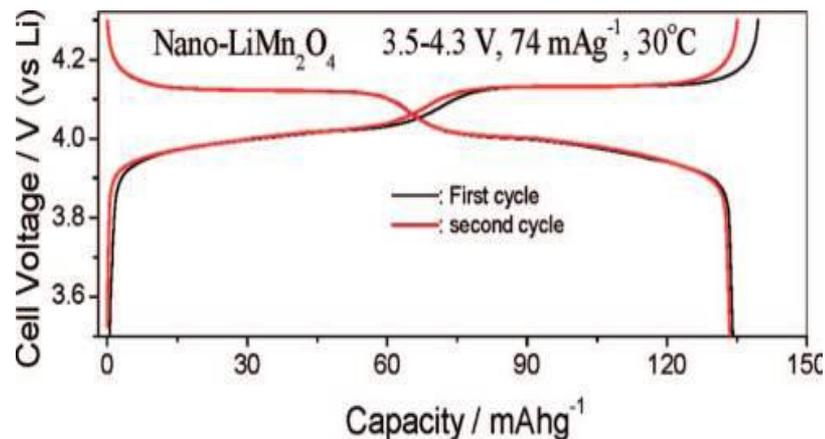
放电状态

充电状态

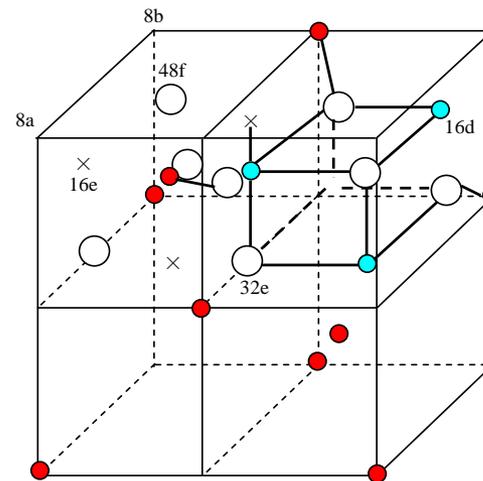
LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>尖晶石



过充承受能力强

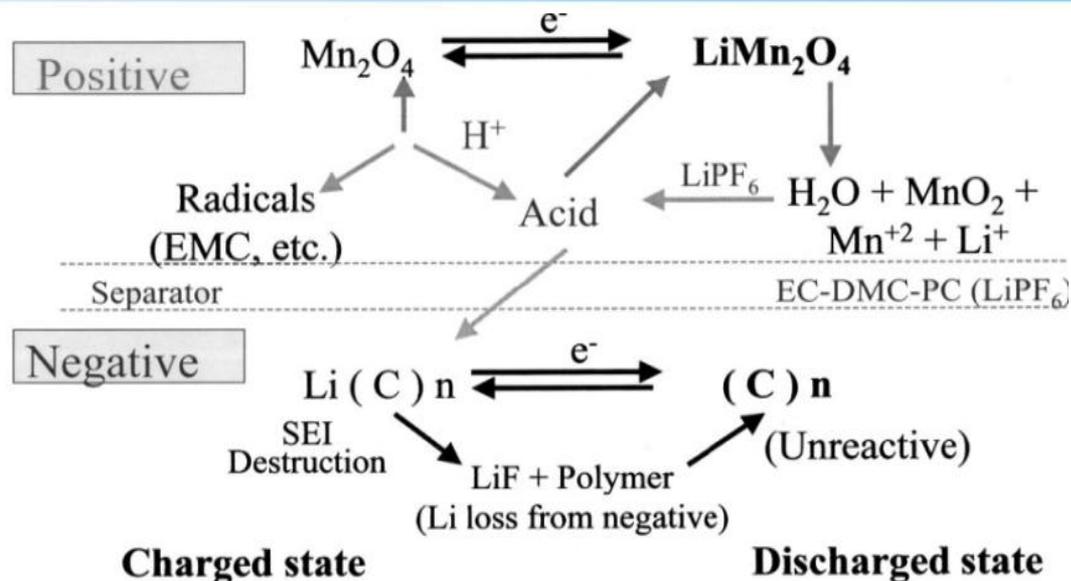


理论容量  $\Rightarrow$  148 mA h g<sup>-1</sup>



# LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> : 主要缺点

1. 循环寿命低；
2. 存储产生容量衰减；
3. 容量低。



◆ 锰的溶解（物理溶解、歧化反应： $2 \text{Mn}^{3+}_{\text{固}} \longrightarrow \text{Mn}^{4+}_{\text{固}} + \text{Mn}^{2+}_{\text{液}}$ ）

解决方法：表面包覆、大颗粒、等

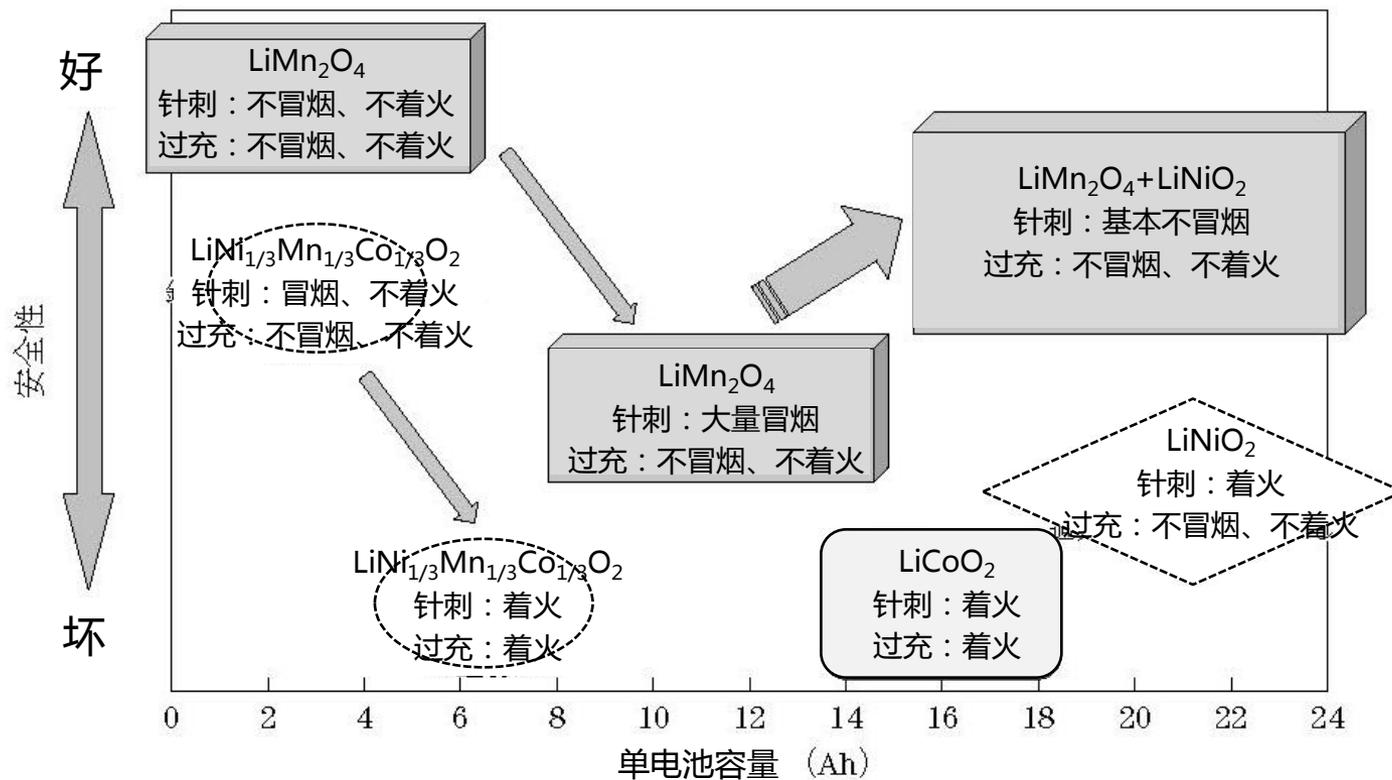
◆ Jahn-Teller畸变

解决方法：异元素掺杂、等

P. G. Bruce, *Chem. Mater.*, 2008, 20, 5557.

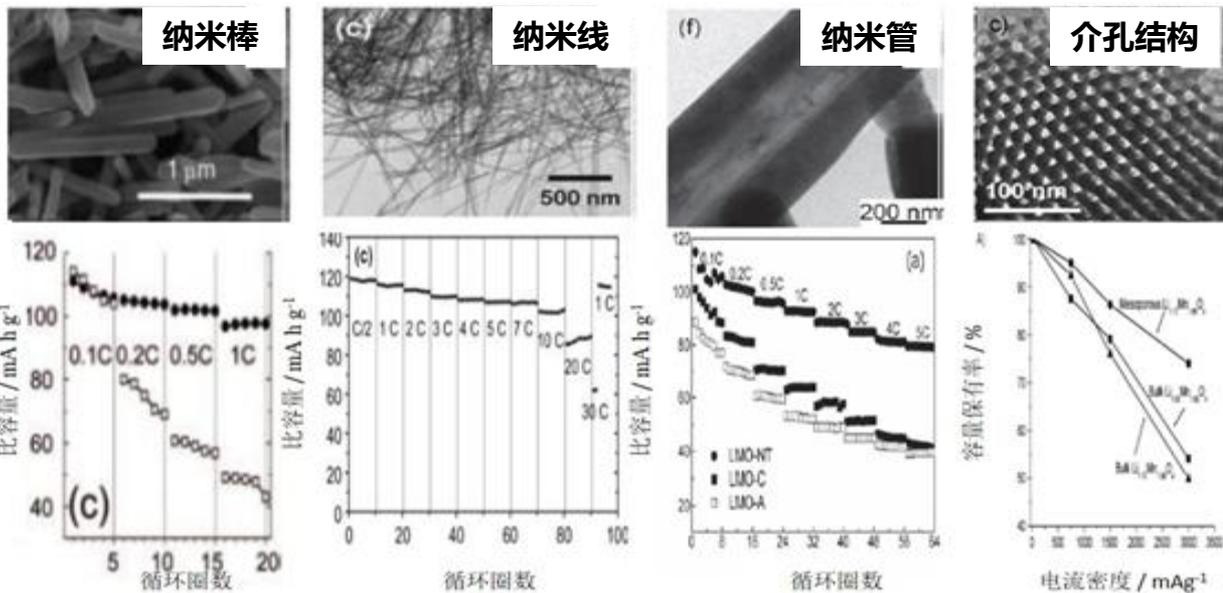
J. M. Tarascon, *J. Electrochem. Soc.*, 2002, 149, K31.

# LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>: 电池性能改良

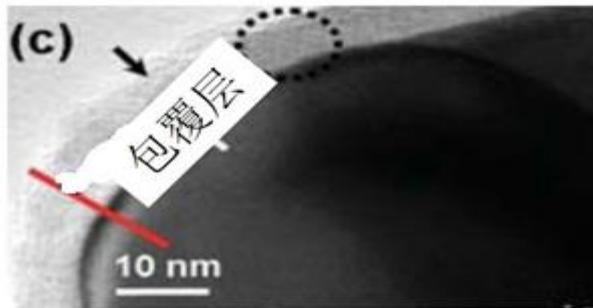
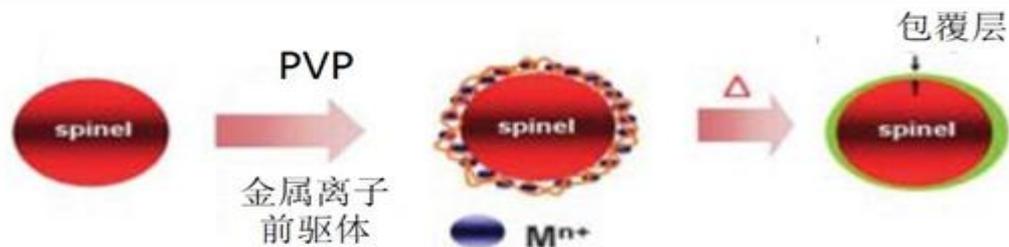


# ➤ $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ : 改性方法

纳米结构



核壳包覆结构



# LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>: 合成方法

- (1) **高温固态反应合成法**：将锂的氢氧化物(或碳酸盐、硝酸盐)和锰的氧化物(或碳酸盐、氢氧化物)混合，高温煅烧数小时；
- (2) **共沉淀法**：通过调整溶液的pH值把溶液中的锰离子和锂离子一起沉淀下来，从而达到锂、锰能在原子水平上充分混合；
- (3) **溶胶-凝胶法**：溶胶-凝胶反应是将分子反应物在液相下均匀的混合并发生水解(或醇解)与缩聚反应，形成稳定的溶胶体系，经过适当的处理将溶胶转变为凝胶，再将凝胶产物干燥焙烧形成最终产物。
- (4) **快速燃烧反应法**；快速燃烧反应法是根据CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>能够与NO<sub>3</sub><sup>-</sup>迅速反应在短时间内放出大量热的特点进行的。

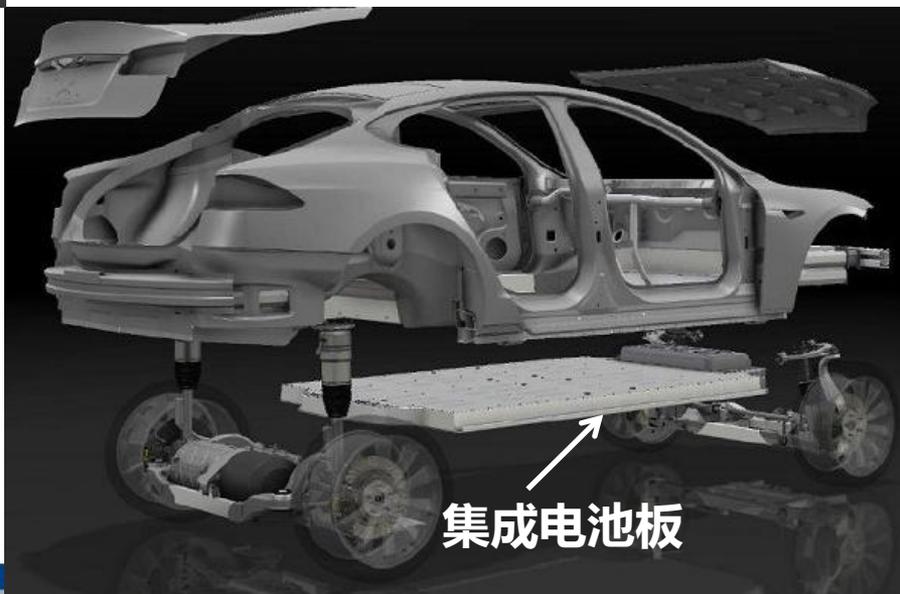
此外还有乳胶干燥法、微波合成、薄膜合成法等

# $\text{LiNi}_{0.8-x}\text{Co}_{0.2}\text{Al}_x\text{O}_2$ (NCA) : 特斯拉 Model S



- 采用日本松下下的NCA/C18650电池
- 单体容量3.4Ah

- 69个18650电池并联封装成电池砖;
- 99个电池砖串联成电池片;
- 11个电池片组成电池包, 总计6831节



# LiNi<sub>0.8-x</sub>Co<sub>0.2</sub>Al<sub>x</sub>O<sub>2</sub> (NCA) : 结构和特性

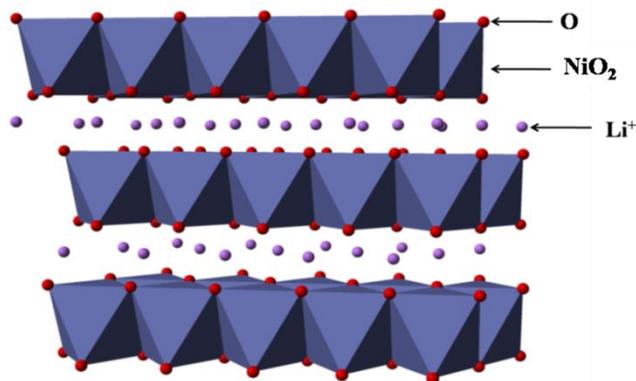


图1 LiNiO<sub>2</sub>的结构示意图

- ✓ 具有和LiCoO<sub>2</sub>相同的层状结构
- ✓ 容量较LiCoO<sub>2</sub>高出20-40mAh/g，成本更低
- × 稳定性较差，实用化需进行掺杂改性
- ✓ 掺杂Co，Al元素可提高材料的循环性能和热稳定性

Production of cathode materials by applications in 2020 (in tons)

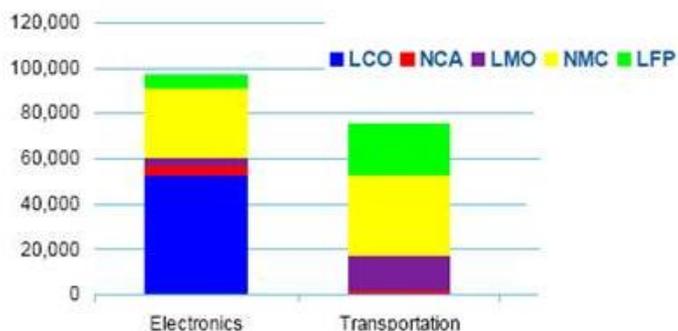


图2. 2020年锂离子电池正极材料的在电子产品与动力电源领域的预期产量

- NCA材料主要在高端市场使用，电池制备过程中对水分环境非常敏感。
- 目前，NCA市场被日本化学、户田和住友金属三家垄断，松下、索尼是NCA电池主要供应商，台湾也有少量应用。

# $\text{LiNi}_{0.8-x}\text{Co}_{0.2}\text{Al}_x\text{O}_2$ (NCA) : 放电特性

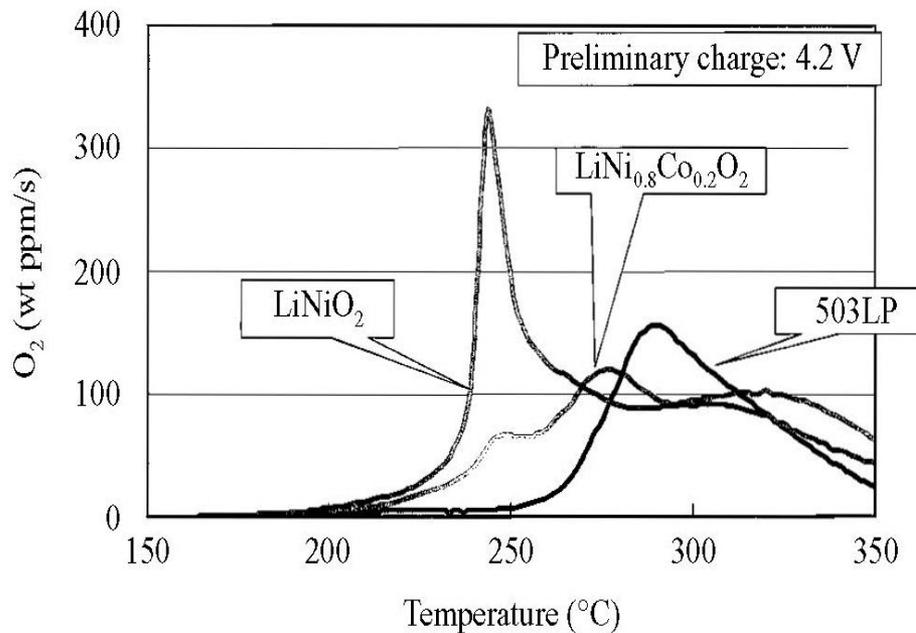
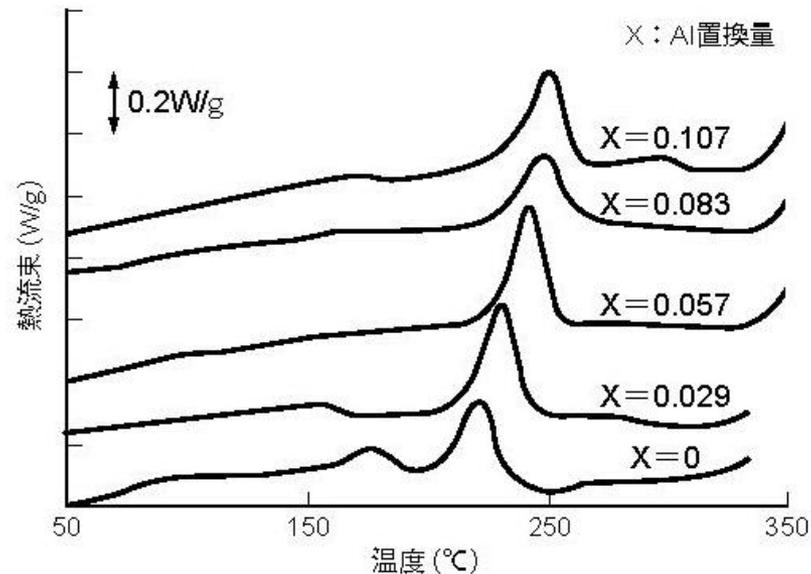


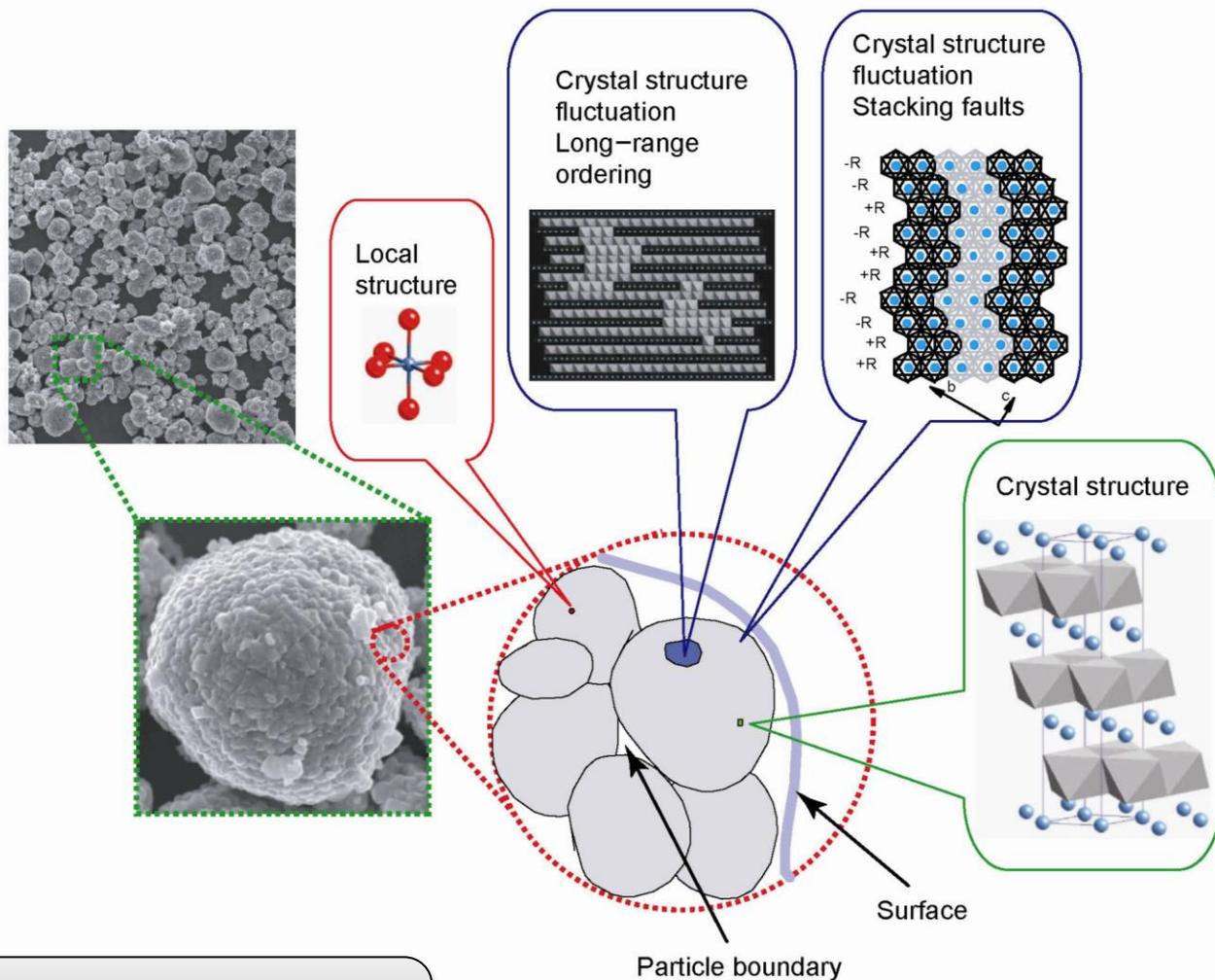
Fig.3 Oxygen generation curve of cathode materials

Oxygen generation curves of  $\text{LiNiO}_2$   
and  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$



Differential scanning calorimeter  
(DSC) curves of  $\text{LiNi}_{0.8-x}\text{Co}_{0.2}\text{Al}_x\text{O}_2$

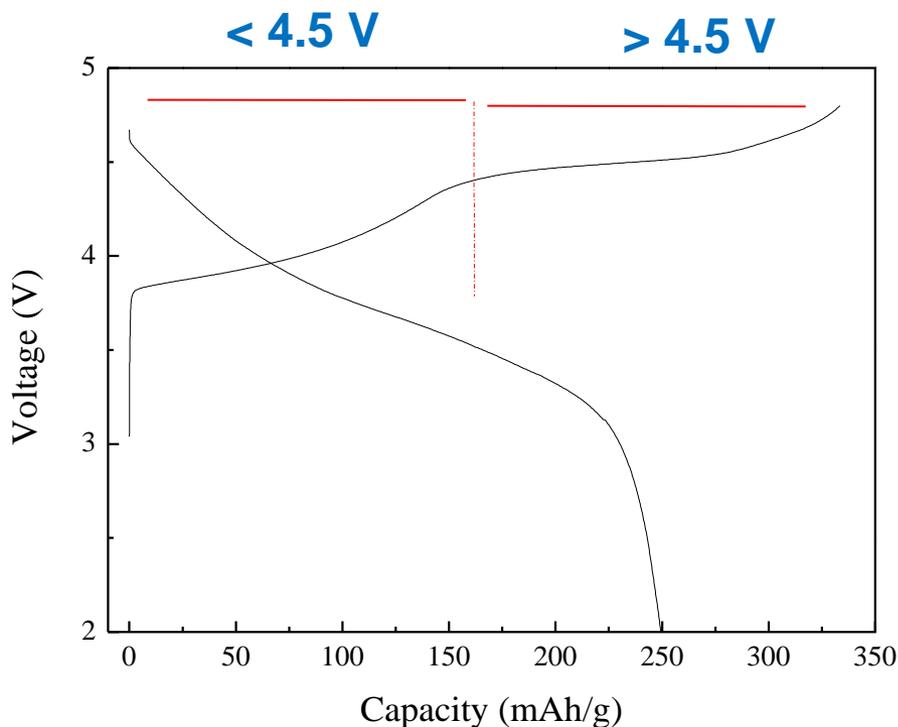
# $\text{Li}_2\text{MnO}_3 \square (1-x)\text{Li}(\text{M}_{1/3})_3\text{O}_2$ : 结构特点



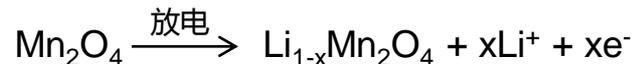
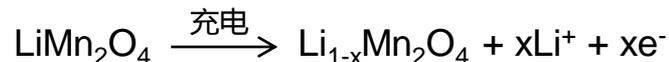
工信部新材料产业“十二五”重点产品目录：

富锂多元正极材料：  
比容量  $\geq 200\text{mAh/g}$ 、  
循环寿命  $> 2000$ 次。

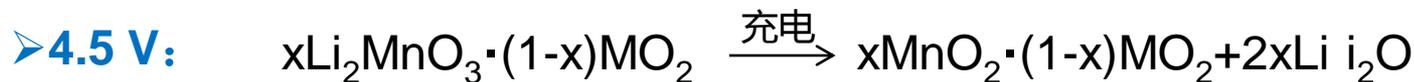
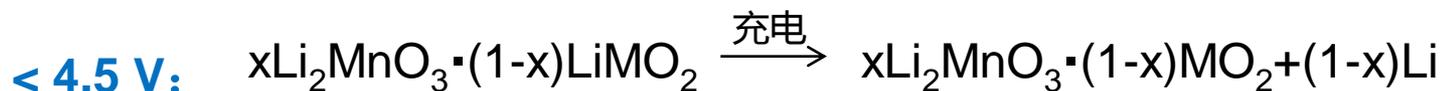
# Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub> □ (1-x)Li(M<sub>1/3</sub>)<sub>3</sub>O<sub>2</sub>: 充放电反应特点



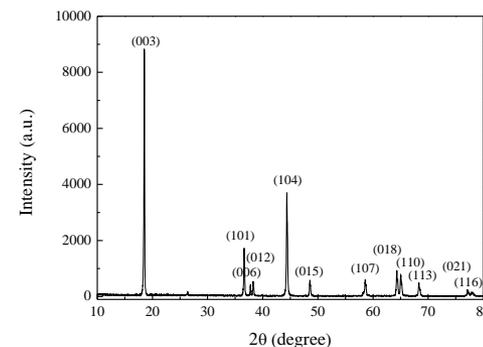
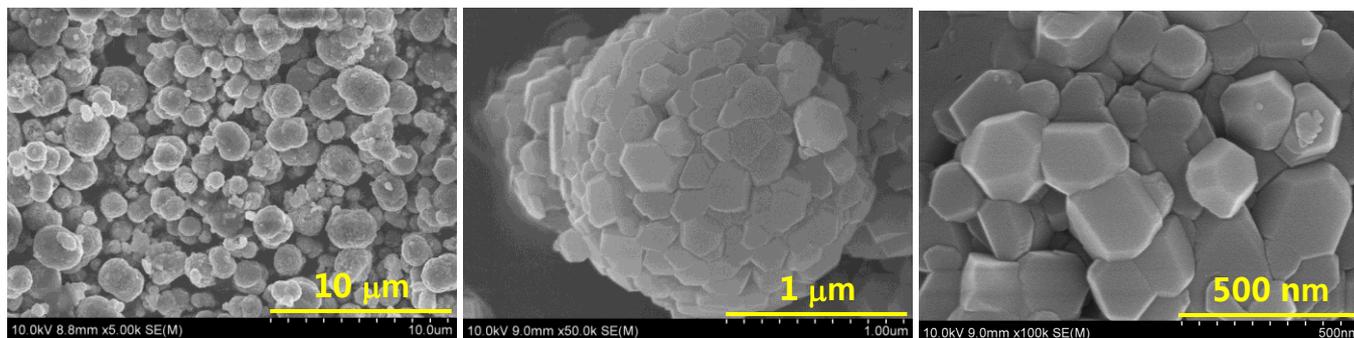
嵌入/抽出机理



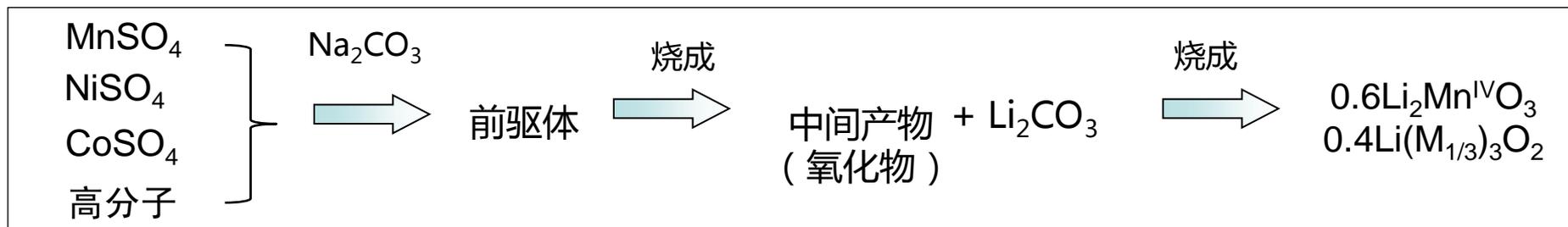
首次充电



# $\text{Li}_2\text{MnO}_3 \square (1-x)\text{Li}(\text{M}_{1/3})_3\text{O}_2$ : 合成方法

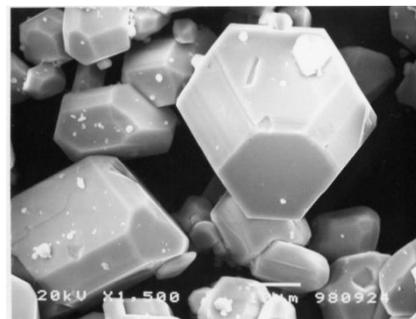
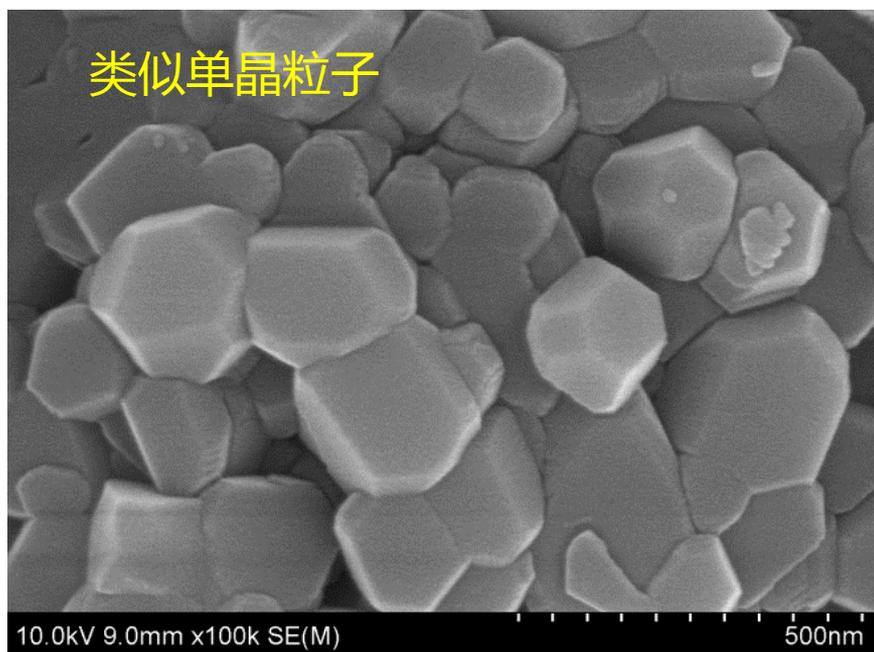


## 前驱体法 (共沉-固相法)



(M = Mn, Ni, Co)

# $\text{Li}_2\text{MnO}_3 \square (1-x)\text{Li}(\text{M}_{1/3})_3\text{O}_2$ : 单晶形态特征



溶盐法制备的  
 $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ 单晶粒子

W. Tang, et al., Chem.  
Mater., 12, 3271(2000)

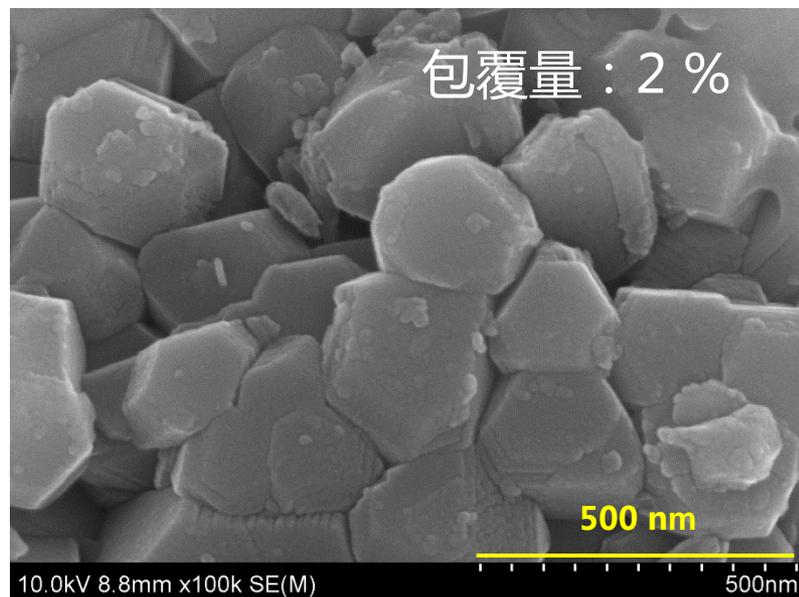
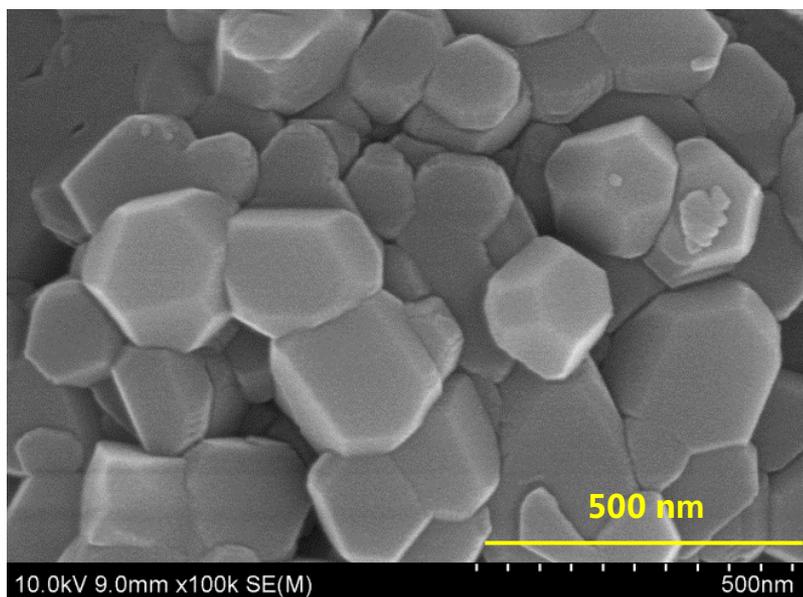
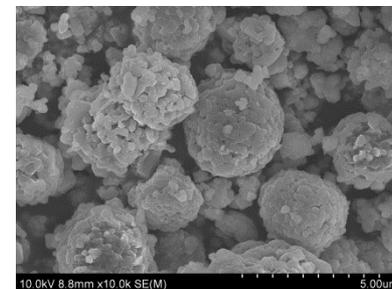


$\text{Li}_2\text{MnO}_3$  : 单斜晶系 ,  $a=0.49\text{nm}$ ,  $b=0.85\text{nm}$ ,  $c=0.50$   $\beta=109^\circ$

$\text{LiCo}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{O}_2$  : 三方晶系 ,  $a=0.28\text{nm}$ ,  $c = 1.43\text{nm}$

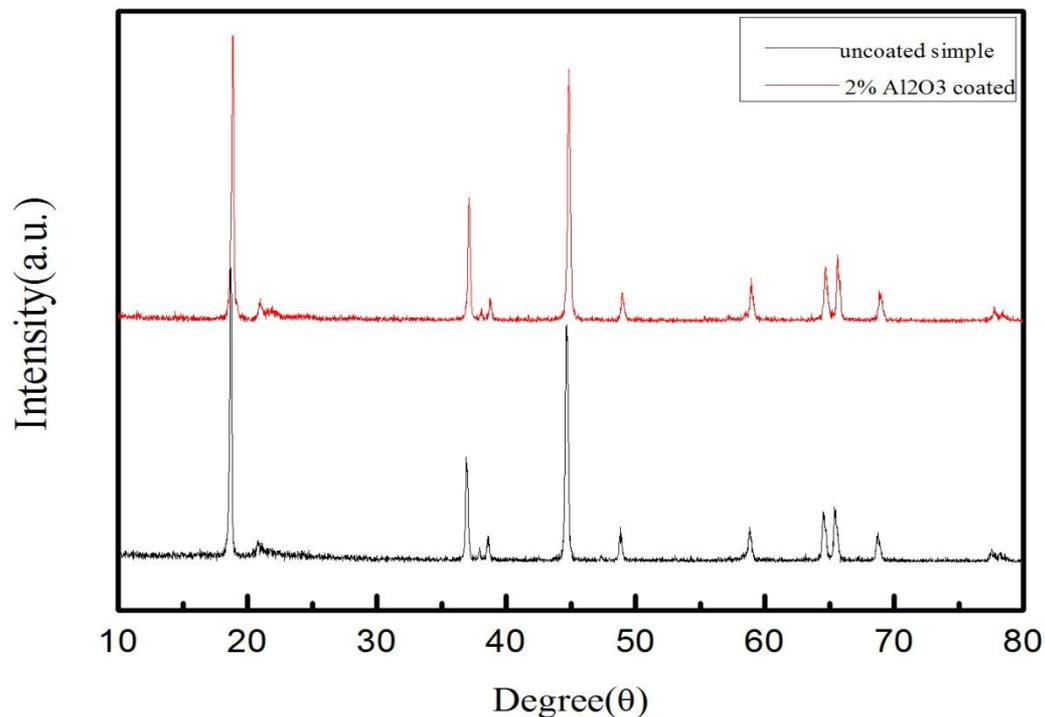
# $\text{Li}_2\text{MnO}_3 \square (1-x)\text{Li}(\text{M}_{1/3})_3\text{O}_2$ : $\text{Al}_2\text{O}_3$ 表面包覆形态

◆ 表面包覆方法： $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 液相法



# $\text{Li}_2\text{MnO}_3 \square (1-x)\text{Li}(\text{M}_{1/3})_3\text{O}_2$ : $\text{Al}_2\text{O}_3$ 包覆表面结构

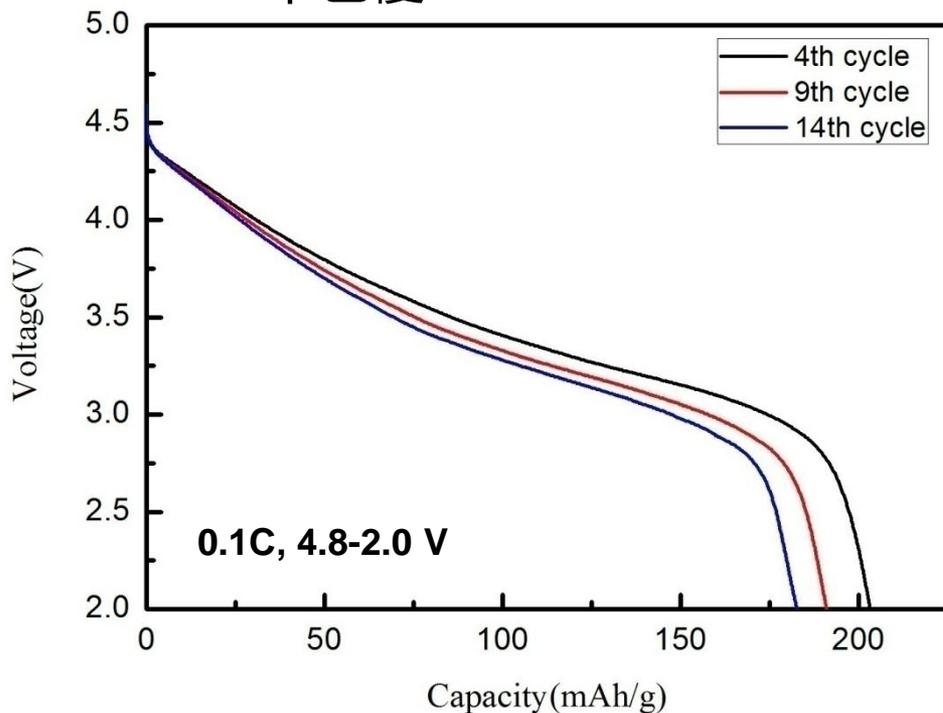
包覆前后XRD衍射谱



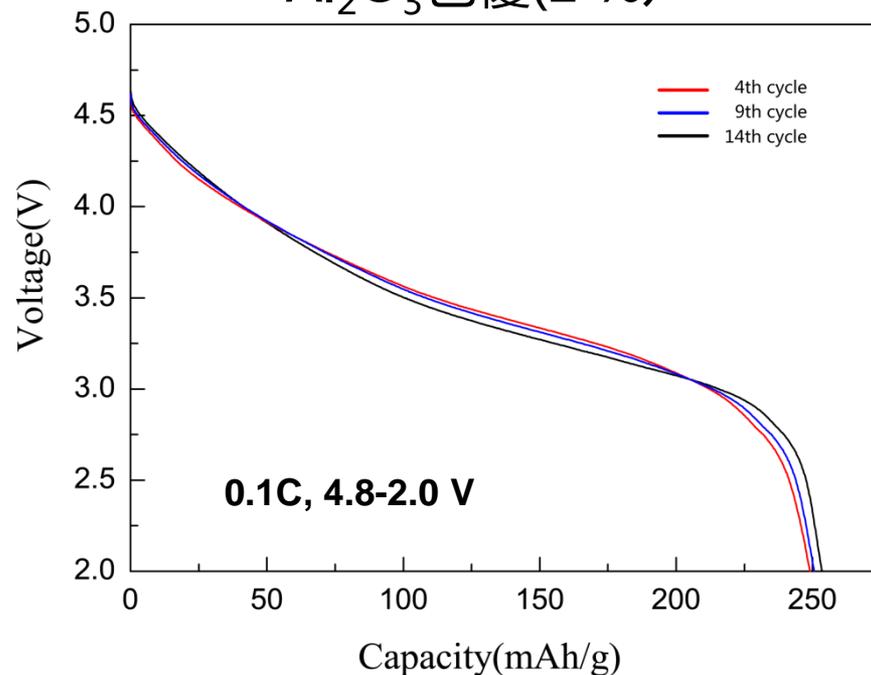
Samples	Lattice parameters( $\text{\AA}$ )			
	a(a=b)	C	(003)D	(104)D
uncoated	2.8500	14.2319	4.7567	2.0199
$\text{Al}_2\text{O}_3$ coated	2.8389	14.1270	4.7356	2.0283

# $\text{Li}_2\text{MnO}_3 \square (1-x)\text{Li}(\text{M}_{1/3})_3\text{O}_2$ : $\text{Al}_2\text{O}_3$ 包覆效果

不包覆



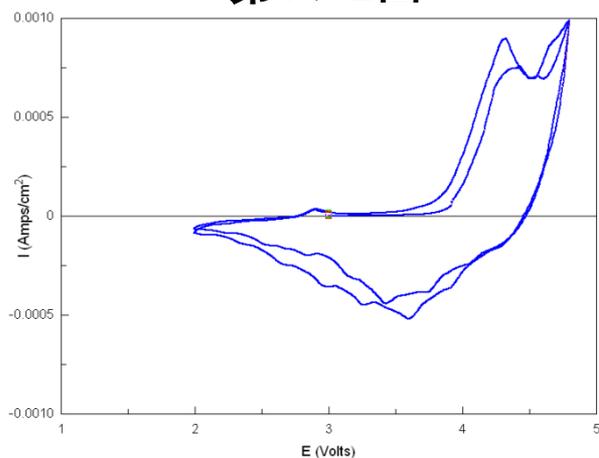
$\text{Al}_2\text{O}_3$  包覆(2%)



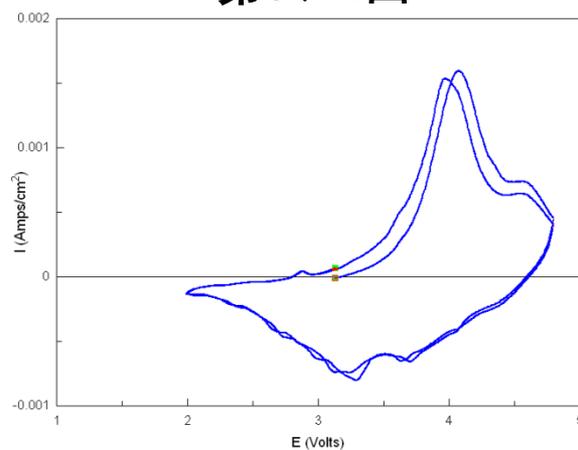
# $\text{Li}_2\text{MnO}_3 \square (1-x)\text{Li}(\text{M}_{1/3})_3\text{O}_2$ : 电化学性能

## 伏安曲线

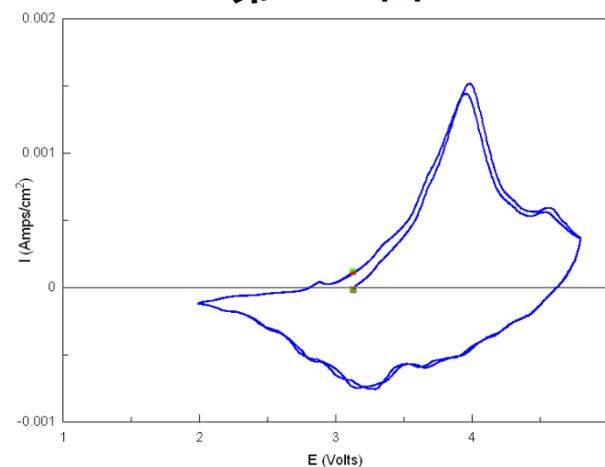
第1、2回



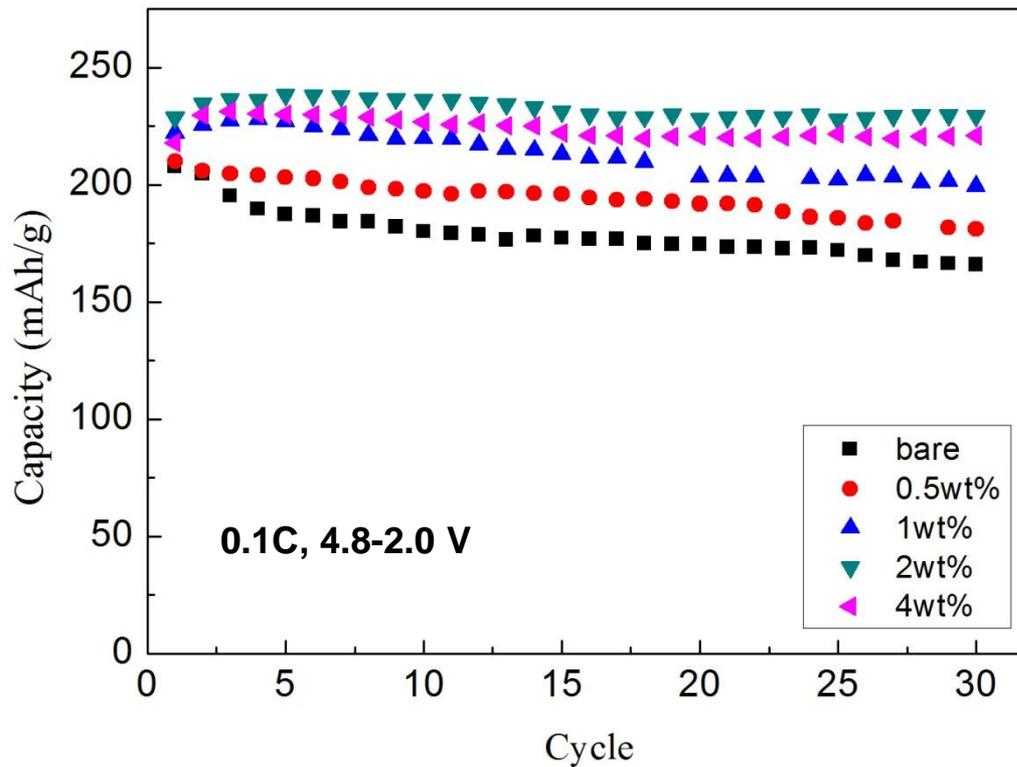
第3、4回



第5、6回



# $\text{Li}_2\text{MnO}_3 \square (1-x)\text{Li}(\text{M}_{1/3})_3\text{O}_2$ : 循环性能



# 总 结

1. 电池材料是制约电池性能的主要因素，其中正极材料对电池比能量密度、安全性有着重要的影响，限制了许多种类的正极材料在动力电池上的使用；
2. Mn系、Fe系是目前可靠性比较高的主流动力电池正极材料、近期内仍是电动汽车的主要选择；
3. 高比能的高Ni系正极材料的电池在国内还处于空白，应该是今后的一个方向。高Ni系正极材料的电池还需要确认包括电池单体制造、电池系统集成、安全性等很多技术问题；
4. 高比容量的动力电池正极材料的研发仍然是发展电动锂离子电池的关键因素之一，在比容量、资源和成本上处于优势的Mn系材料可能是今后的一个方向。

谢 谢!