

锂离子电池正极材料产业技术新进展

报告人：胡国荣
单位：中南大学

2017年11月23日
广东汕头

汇报提纲

1、锂离子电池及正极材料的应用市场

1.1、锂离子电池市场

1.2、锂离子电池正极材料市场

1.3、商业化锂离子电池正极材料特点

2、锂离子电池正极材料产业技术新进展

2.1高电压钴酸锂

2.2三元材料NCM

2.3三元材料NCA

2.4富锂锰基固溶体

2.5高电压磷酸盐材料

3、动力电池技术路线之争

4、正极材料资源分析

5、结语

1、锂离子电池及正极材料的应用市场

1.1、锂离子电池市场

新能源汽车

- 预计2020年后，全球市场插电式混合动力、纯电动汽车将步入应用普及的发展阶段
- 预计至2050年，全球将有4400万辆纯电动汽车，内燃机汽车市场将绝大部分被新能源汽车所代替

全球燃油汽车禁售时间表

2025年

2030年

2040年

- 挪威
- 荷兰

- 德国
- 印度

- 英国
- 法国

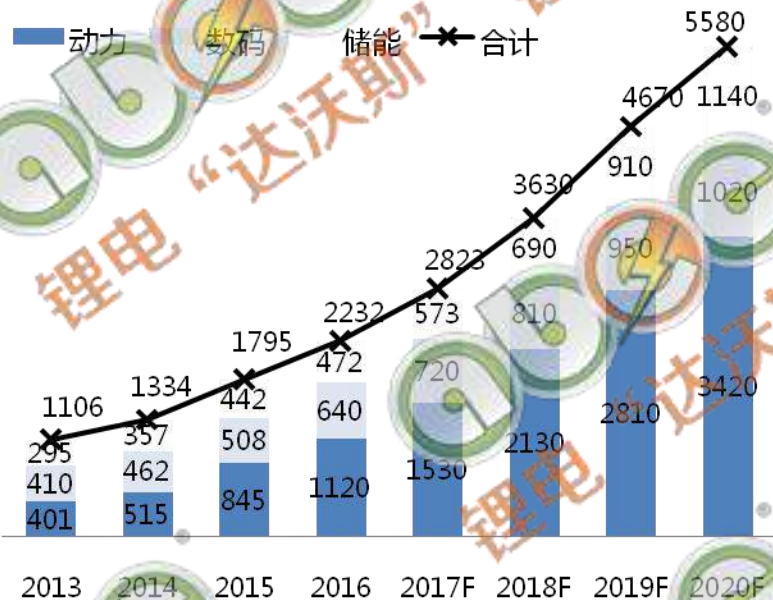
储能锂电池

- 储能锂电池现在仍处于起步阶段，受益于家庭储能、电信基站、风能、太阳能等新兴能源储能需求，2020年储能类市场将达1140亿元

电子消费品

- 受大数据、云计算、物联网等信息技术与工业不断创新融合，全球智能装备行业将继续保持快速增长，其中工业机器人未来5年将保持11% CAGR增长；至2020年中国智能装备整体市场规模将突破1万亿元，

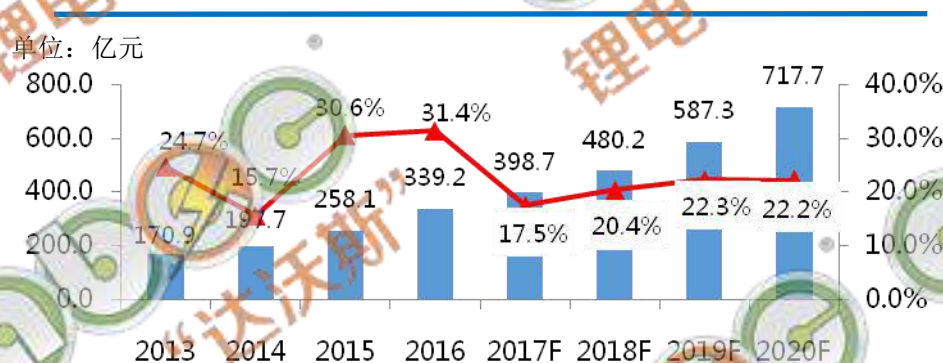
单位：亿元



1.2、锂离子电池正极材料市场

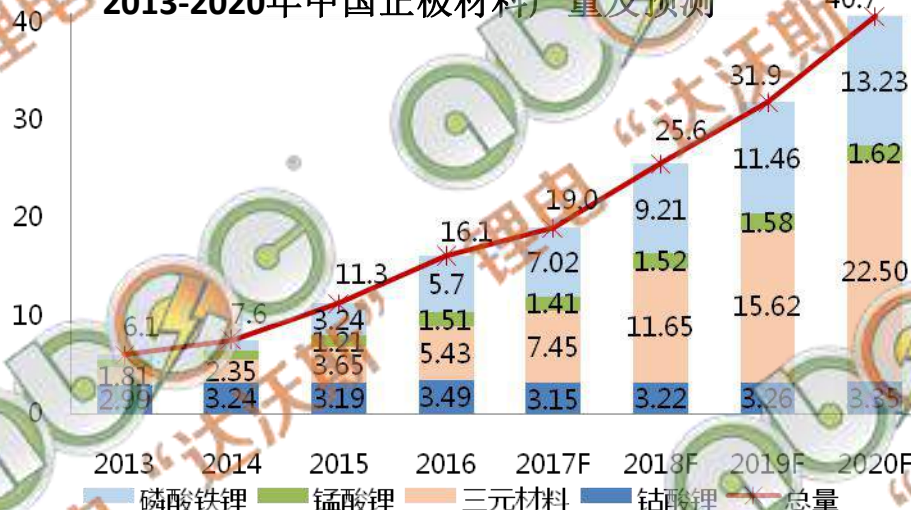
锂电池正极材料保持高速增长，并逐渐向三元材料等高能量密度材料发展

2013-2020年中国正极材料市场规模增长态势及预测



- 2020年中国正极材料市场规模达到717.7亿元，比2013年的170.9亿元增长320%，年复合增长率达20%

2013-2020年中国正极材料产量及预测



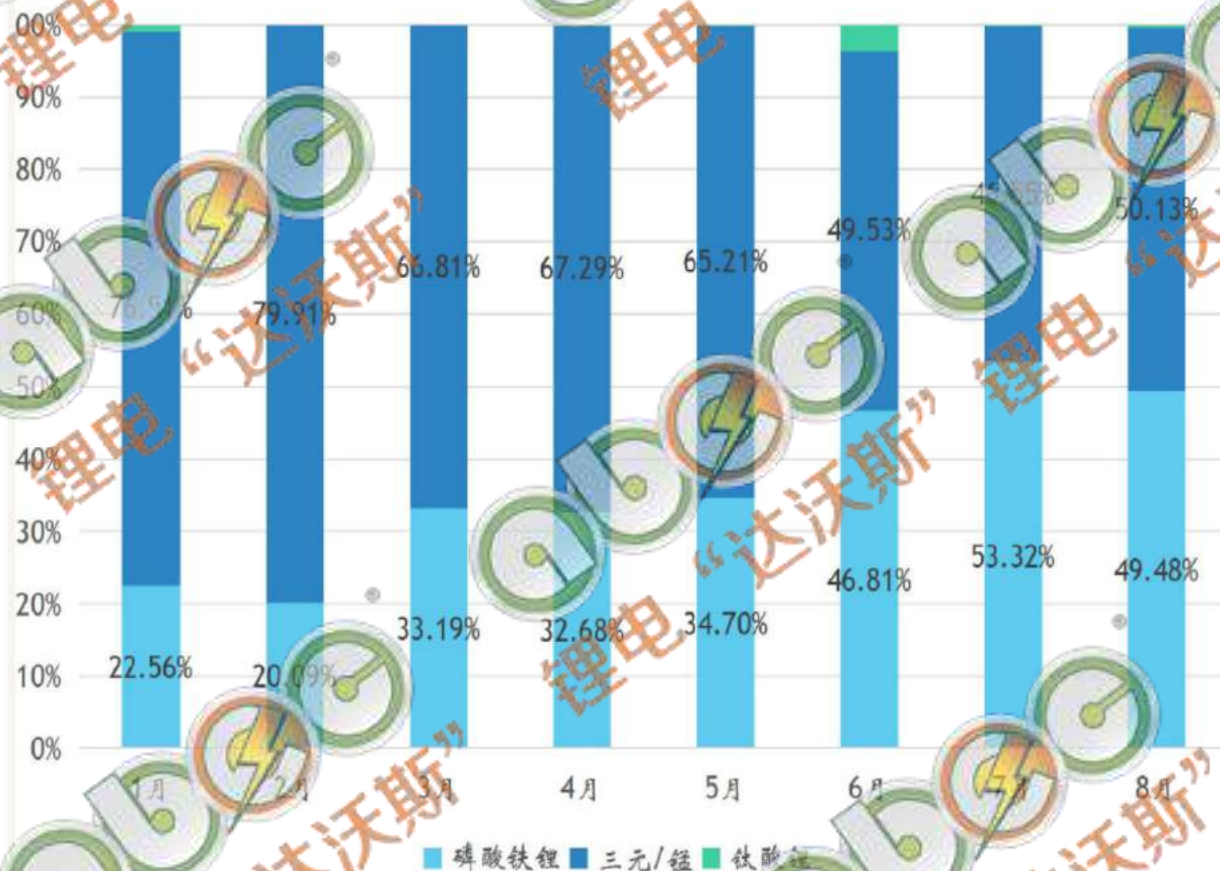
- 2016年中国正极材料产量达到16.16万吨，同比增长43%，其中三元材料产量5.43万吨，同比增长49%

- 预计到2020年中国正极材料总产量将达到40.7万吨，其中三元材料的占比从2015年的32.3%上升到2020年的55.3%

数据来源：高工锂电产业研究所（GBII）

2017年1-8月中国电动汽车装机各类电池占比统计

2017年各月装机量中各类电池占比统计



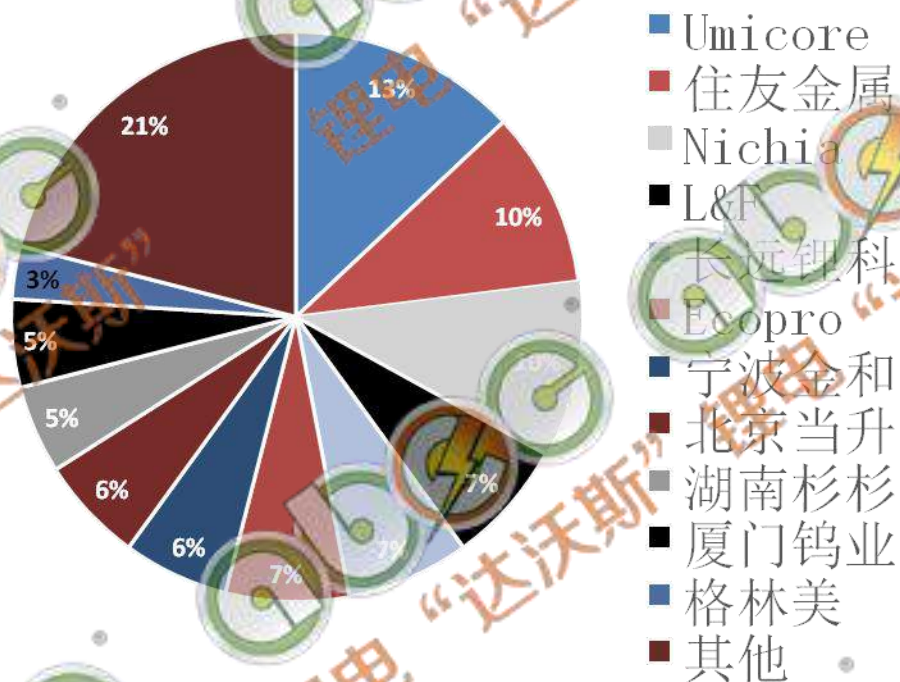
① 钴价的走高以及供应紧张 + ② 纯电动客车市场回暖 → 磷酸铁锂电池用量总体呈现恢复性增长

预计今后几个月磷酸铁锂电池月装机量将会超越三元/锰系电池，从而实现总量超越

前8个月磷酸铁锂电池装机5.1GWh，三元/锰系电池6.4GWh

数据来源：真锂研究。

2016年全球三元材料竞争格局



技术突破

- 相比低镍的三元NCM（111、523），高镍三元材料NCM（622、811）和NCA的技术难度更大，目前国内高镍三元材料尚处于中试和小批量试制阶段，2016年国内高镍三元材料占三元材料总量的不到6%；
- 正极材料是标准化的产品，其生产设备是决定产品质量的关键因素，而设备主要靠进口、成本高，而定位低端产业的正极材料的企业竞争激烈。

- 2016年全球锂电三元正极材料产能11.2万吨，主要集中在日本、中国和韩国，其中中国5.43万吨；
- 日韩企业整体技术水平、质量控制能力优于我国大多数企业，在动力类电池市场竞争中有一定优势。

1.3 商业化锂离子电池正极材料特点

- 电动汽车用锂离子动力电池已成为市场和研发的热点。
- 目前产业化的主要正极材料包括钴酸锂（LCO）、锰酸锂（LMO）、磷酸铁锂（LFP）、镍钴锰（NCM）、镍钴铝（NCA）。

指标	体系	LCO（钴酸锂）	LMO(锰酸锂)	NCM（三元系）	NCA（二元系）	LFP（磷酸铁锂）
比能容(mAh/g)		140~160	100~120	160~190	160~190	130~140
倍率特性		中	优	中	中	优
低温性能		优	优	优	优	差
高温性能		优	差	优	优	优
循环特性（次）		500	300	1500-2000	1500-2000	2000-3000
安全性		差	好	较好	较差	优
压实密度		3.8-4.0	2.8-3.2	3.5-3.8	3.5-3.8	2.2-2.4
能量密度		高	中	高	高	低
成本		高	低	较高	高	低

2、锂离子电池正极材料产业技术新进展

2.1 高电压钴酸锂

20世纪80年代
发现

20世纪90年代
掺杂研究

90年代末
高密度研发

21世纪初
改性高电压研发

2、锂离子电池正极材料产业技术新进展

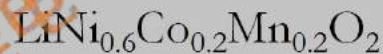
2.1高电压钴酸锂

- **钴酸锂**：结构稳定，成熟产品，目前占据锂电池正极材料市场的主导地位。但由于其高昂的价格和较差的抗过充电性，目前市场份额逐步被三元系材料蚕食，从20世纪90年代的100%降至50%以下。。
- LiCoO_2 作为锂离子电池正极材料却是在1980年Mizushima等人提出的，后来由Sony公司才实现了商业化。
- LCO从1990年产业化至今一直在发展，直到今天仍然在改进完善，堪称锂电材料发展史上的最经典案例。从最开始的大粒径高压实(压实4.1全电4.1V, 145mAh/g容量)，发展到i-Phone4上的第一代高压(4.2V全电, 155mAh/g容量)，到应用在i-Phone5上第二代高压LCO(全电, 超过165mAh/g容量)，以及正在开发完善中的第三代高压LCO体系(4.4V全电, 接近175mAh/g容量)，虽然充电上限电压每次仅仅提高了0.1V而已，但背后需要的技术积累和进步，却需要正极材料厂家进行持续的技术攻关才能实现。
- 钴酸锂作为锂离子电池最早的正极材料，由于其高压实、高电压所表现出的高容量特性，在3C数码类电子产品中的应用具有不可替代性，仍将具有难以预料的应用周期。但在电动车领域，由于高电压钴酸锂的安全性问题、循环寿命问题难以获得应用，三元系材料NCA、NCM等替代钴酸锂将获得广泛应用。

2、锂离子电池正极材料产业技术新进展

2.2三元材料NCM

(1) 目前商业化三元系列材料



2、锂离子电池正极材料产业技术新进展

2.2三元材料NCM

(2) 国内外三元材料的竞争格局

目前国内三元材料技术竞争激烈，产品更新换代速度较快，

过去使用较多的数码类NCM111和NCM532三元材料正面临淘汰的尴尬局面，厂商们开始力推NCM622的三元材料，包括NCM811和NCA三元材料中，由于前驱体是一种技术难度较高且需要定制化的中间体，前驱体研发和正极材料研发需要有良好的协同机制才能够实现高效的开发。因此，正极材料厂商自产前驱体模式具有更佳的技术开发效率，有利于在高端三元材料领域占据先发优势，具备较高的投资价值；

3.2.4 三元材料及其前驱体供应商

目前国外三元材料领域竞争格局基本成型，形成寡头竞争的格局，主要为Umicore、住友金属、Nichia、L&F、Toda Kogyo等日韩三元材料供应商。国内三元材料厂商无论在技术上和产能上都与优美科等日韩厂家尚存一定的差距。

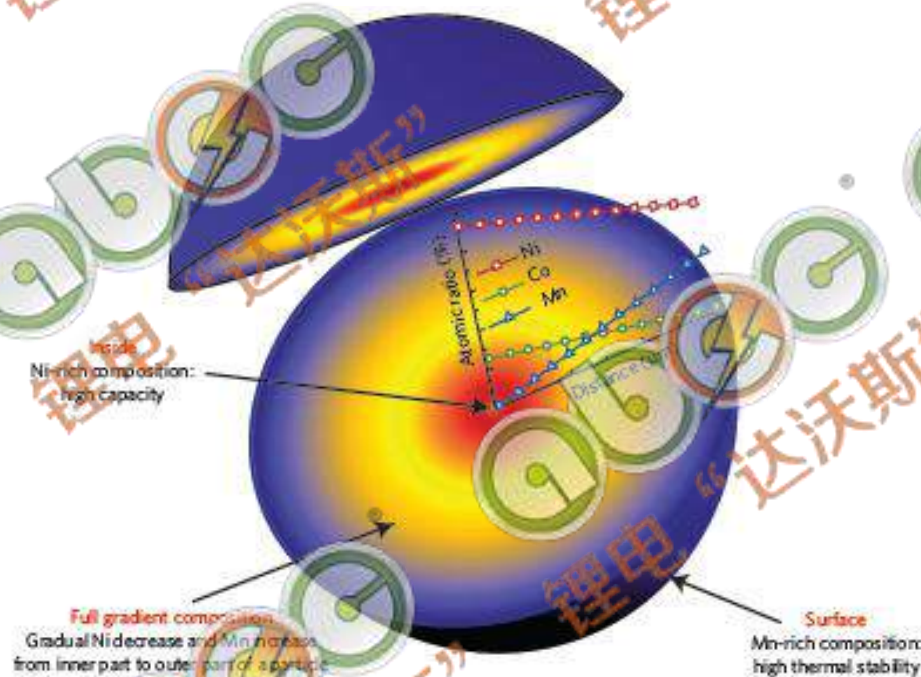
前驱体在三元材料产业链中占据重要位置，具有较高的技术壁垒，并对三元材料的品质有重要影响，且为非标定制的产品，因此，自产前驱体的厂商在技术升级的竞赛中更具优势。目前处于领先位置三元材料供应商大多自产前驱体，包括当升科技、厦门钨业、巴莫-华友、宁波金和、瑞翔新材、格林美、河南科隆等厂商。

外购前驱体的企业中，杉杉能源和北大先行处于领先地位，其在锂电产业中有着较深的背景和资源优势；

单独生产前驱体的企业中，邦普、海纳新材、贵州中伟、金川科技为领先企业，其前驱体供应国内外一线三元材料供应商；金川科技背靠金川集团，拥有大量镍钴资源，联合瑞翔新材，在技术有一定优势，有望在前驱体领域占据一席之地。

(3) 梯度高镍三元系材料

2012年Yang-Kook Sun 在Nature Material上 报道了他们新开发的梯度高镍材料，即从核到壳材料浓度连续变化，没有明显的壳核之分。

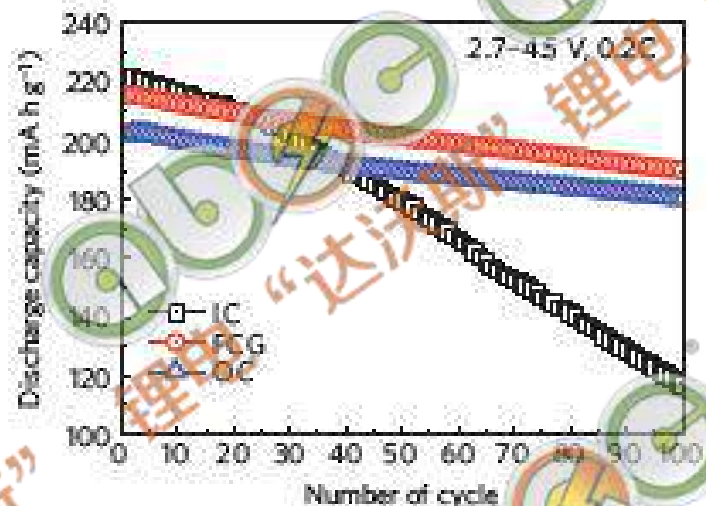
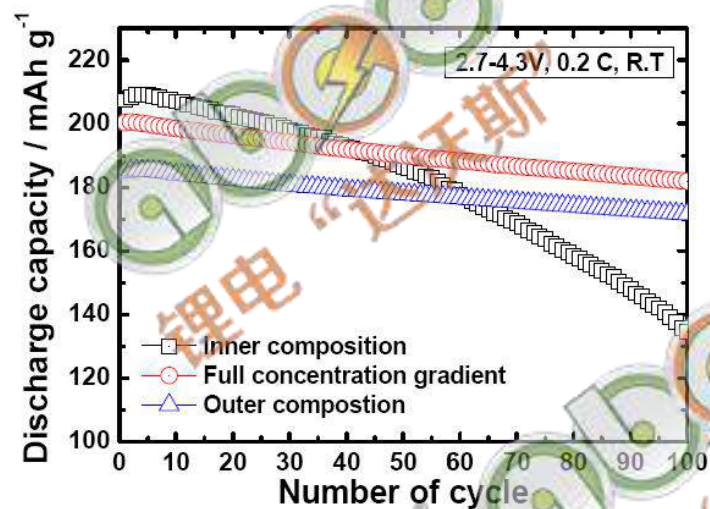


最内层: $\text{LiNi}_{0.86}\text{Co}_{0.10}\text{Mn}_{0.04}\text{O}_2$

最外层: $\text{LiNi}_{0.70}\text{Co}_{0.10}\text{Mn}_{0.20}\text{O}_2$

平均: $\text{LiNi}_{0.75}\text{Co}_{0.10}\text{Mn}_{0.15}\text{O}_2$

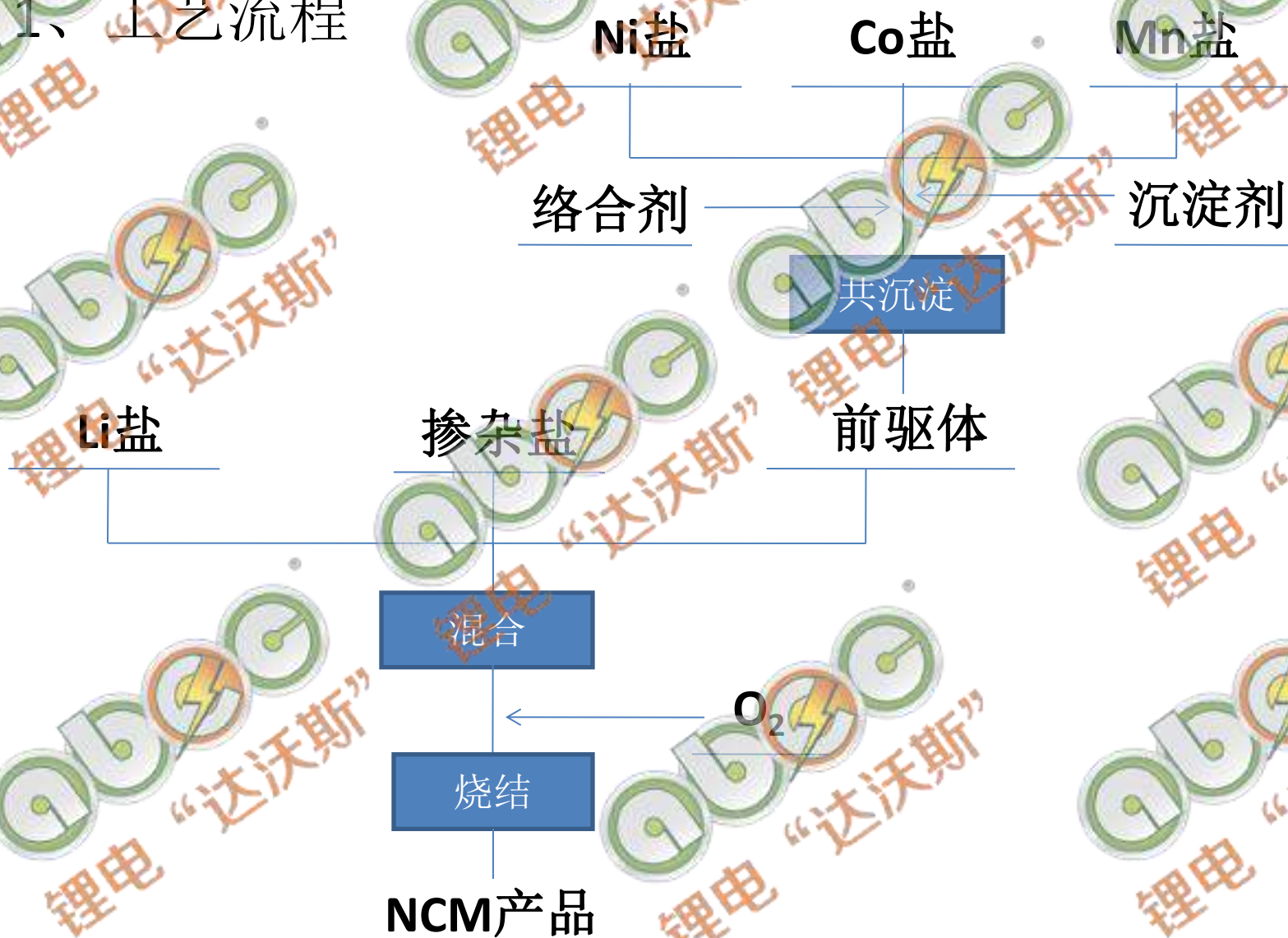
全梯度材料结构示意图



核材料(IC)、全梯度材料(FCG)和壳材料(OC)半电池的循环性能比较

(4) 高镍NMC材料(622、721和811)的生产工艺

1、工艺流程



2、锂离子电池正极材料产业技术新进展

2.2三元材料NCM

(5) 三元NCM前驱体的合成路线

A、控制结晶沉淀法



- 其中络合剂通常情况下为氨，为了环保，有些公司开发出了无氨络合剂新工艺。

2、高能量密度材料的技术现状与发展趋势

2.2三元材料

(5) 三元前驱体的合成路线

B、金属合金熔融喷雾氧化法



- 用此方法可以制备镍钴锰的球形氧化物，工艺简单环保，但镍钴锰金属合金氧化不完全。由于要用到纯的金属镍钴锰，成本不低。

2、三元材料的技术现状

(5) 三元前驱体的合成路线

C、镍钴锰盐溶液喷雾焙烧法

• $\text{Ni盐} + \text{Mn盐} + \text{Co盐}$

• ↓
• 溶解混合

• ↓
• 喷雾焙烧

• ↓
• 洗涤过滤

• ↓
• 干燥

• ↓
• 混合

• ↓
• 振动过筛

• ↓
• 除Fe

• ↓

• 成品 NiCoMn 氧化物

- 用此方法可以制备镍钴锰的球形氧化物，工艺简单环保、成本低，但镍钴锰球形氧化物存在空心化、振实密度偏低。此工艺，可以借鉴喷雾焙烧合成四氧化三钴的工艺与设备。

(6) NCM的发展动向

- 低钴层状三元材料：钴是价格昂贵的稀缺资源，降低钴含量可以节约材料的成本。目前已有钴含量降到15%的材料得到应用。
- 高镍层状三元材料，如622,811等材料：高镍体系材料合成要在氧气气氛下合成，合成难度较大，容易产生锂镍混排，影响材料的性能。但是增加镍含量可以增加材料的克容量，高镍产品必然是将来大型电池发展的一种理想材料。
- 高镍三元系与NCA类似，吸水非常严重，其生产和使用都要严格控制湿度。

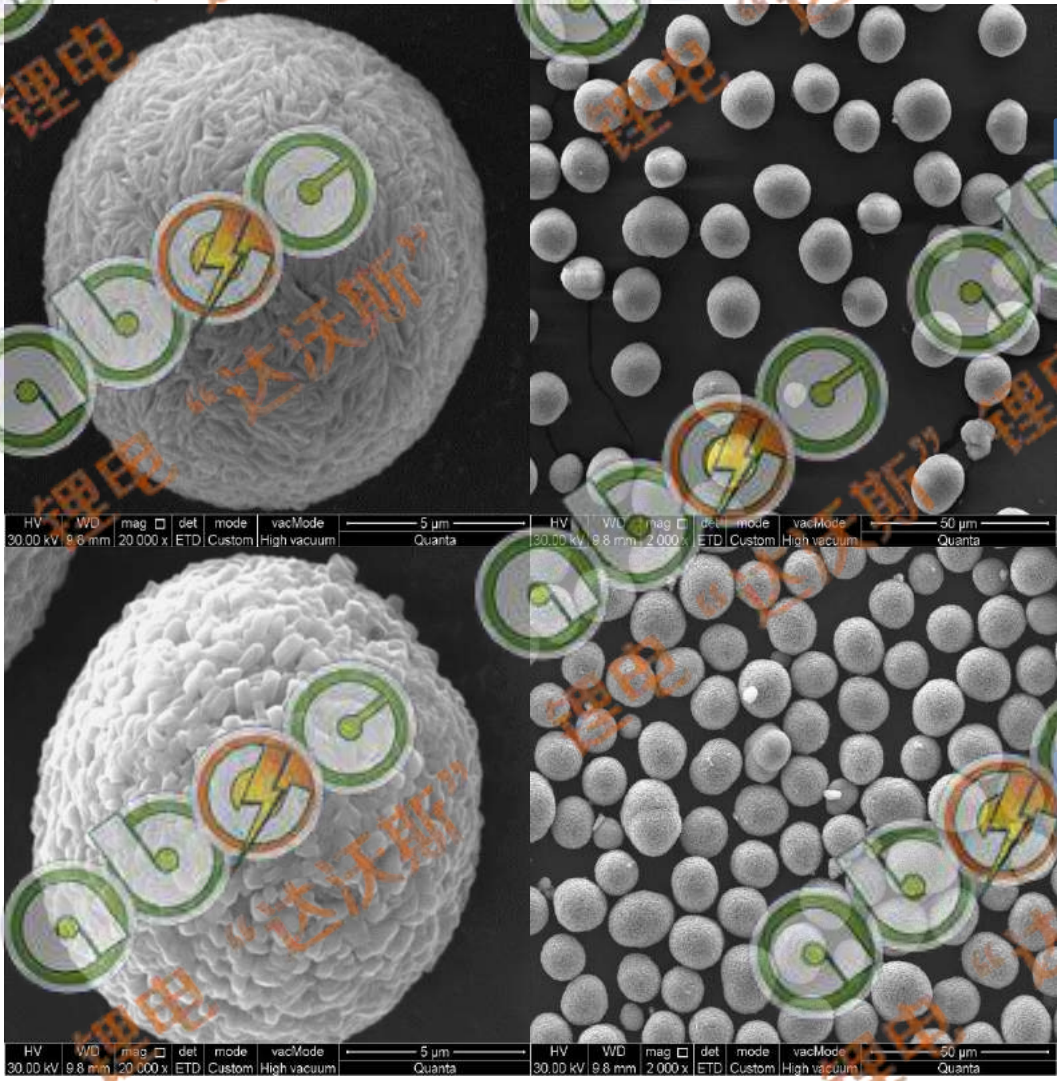
(7) 我们的研究工作

- 胡国荣教授技术团队在三元系材料方面开展了一些探索性的工作，取得了一些新进展。
- 主要是在三元材料表面进行包覆，如包覆氧化铝、核壳结构、梯度材料等。

A、核壳型622SEM表征

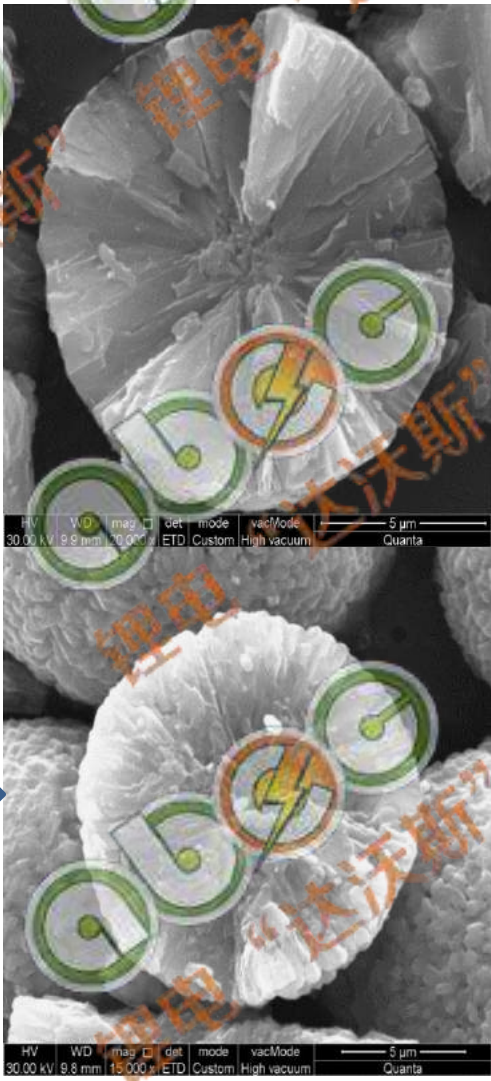
前驱体SEM

正极材料SEM

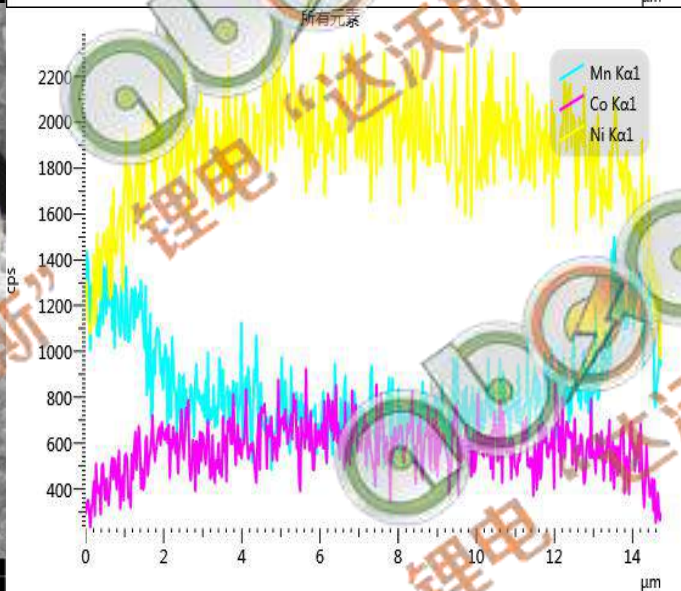
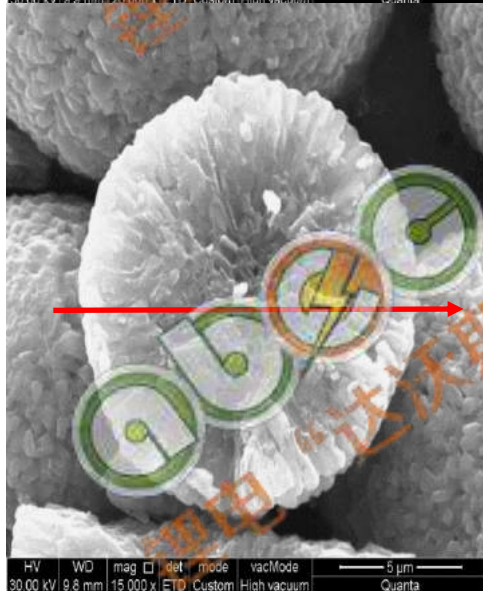
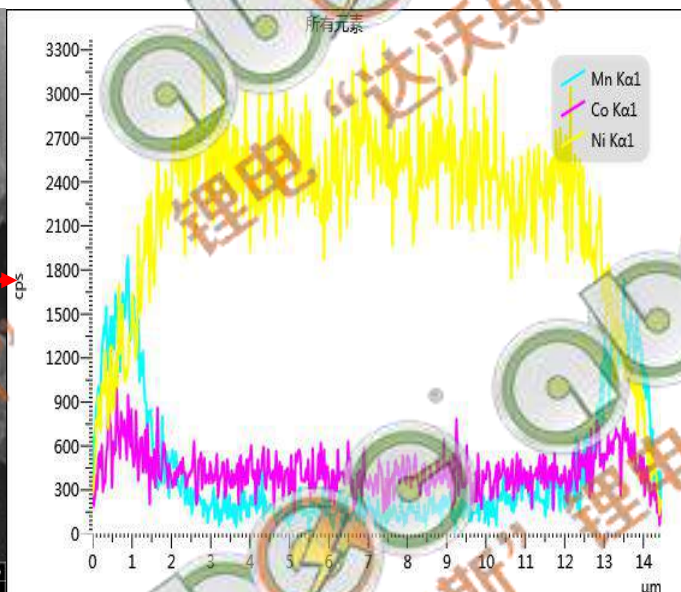


前驱体切面

成品切面



核壳型622EDS表征



核壳型前驱体

总元素组分

$\text{Ni}_{0.61}\text{Co}_{0.16}\text{Mn}_{0.23}$

表层元素组分

$\text{Ni}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}$

温度850℃

O_2 气氛
烧结

焙烧12h

核壳型正极材料

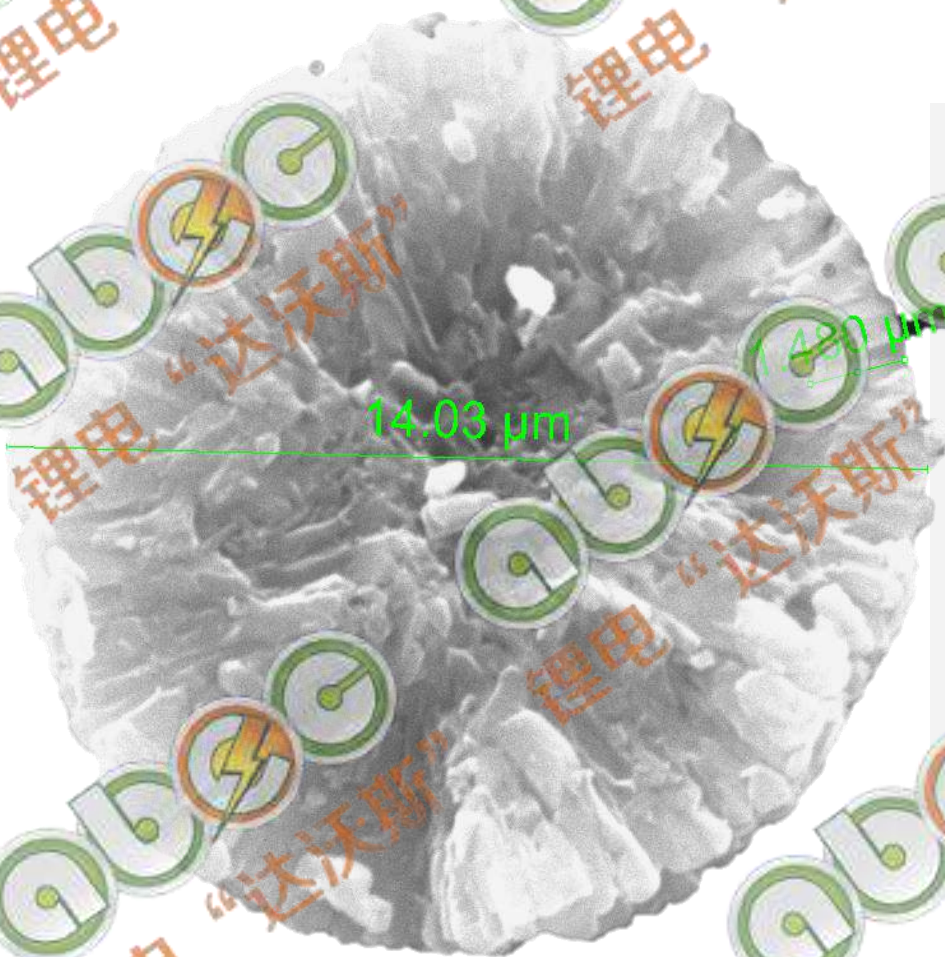
总元素组分

$\text{Ni}_{0.61}\text{Co}_{0.16}\text{Mn}_{0.23}$

表层元素组分

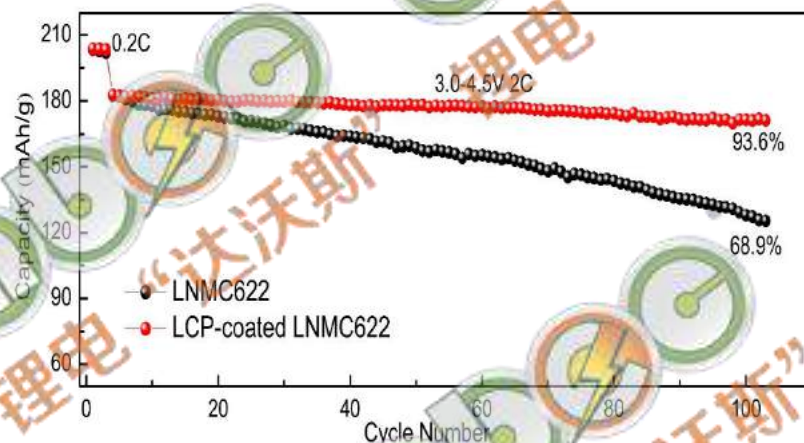
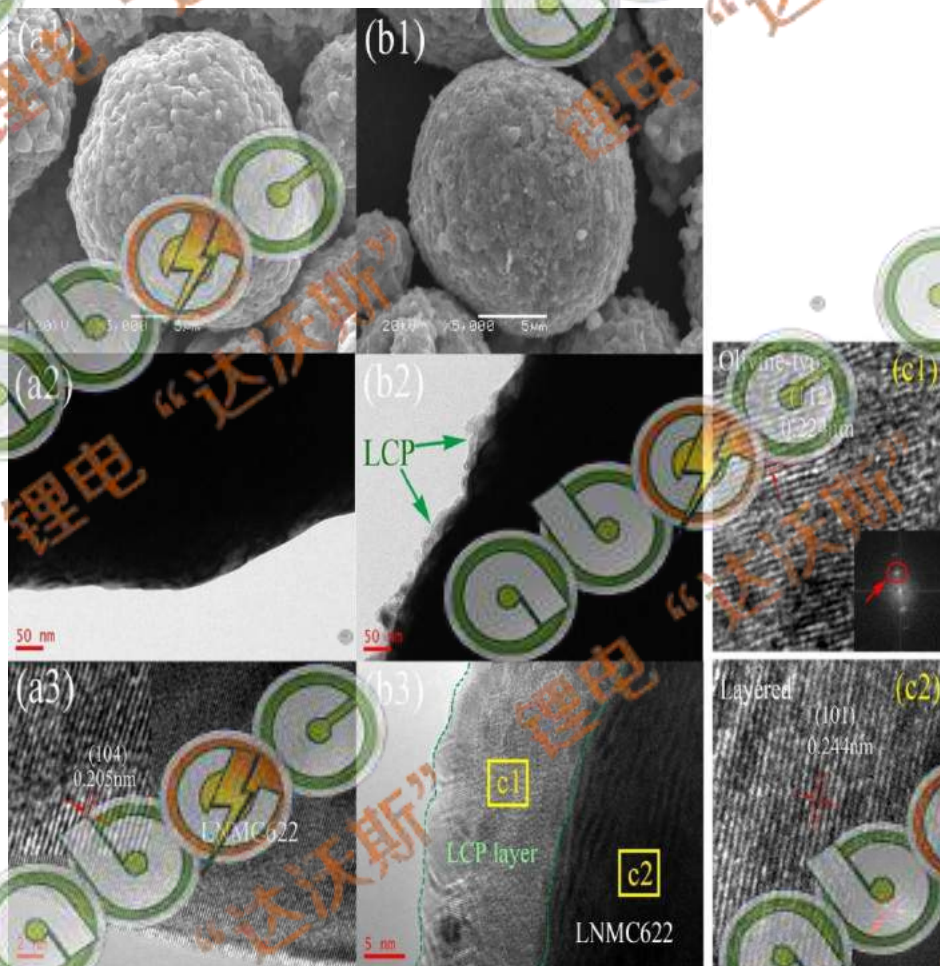
$\text{Ni}_{0.48}\text{Co}_{0.16}\text{Mn}_{0.36}$

核壳型622成品切面表征



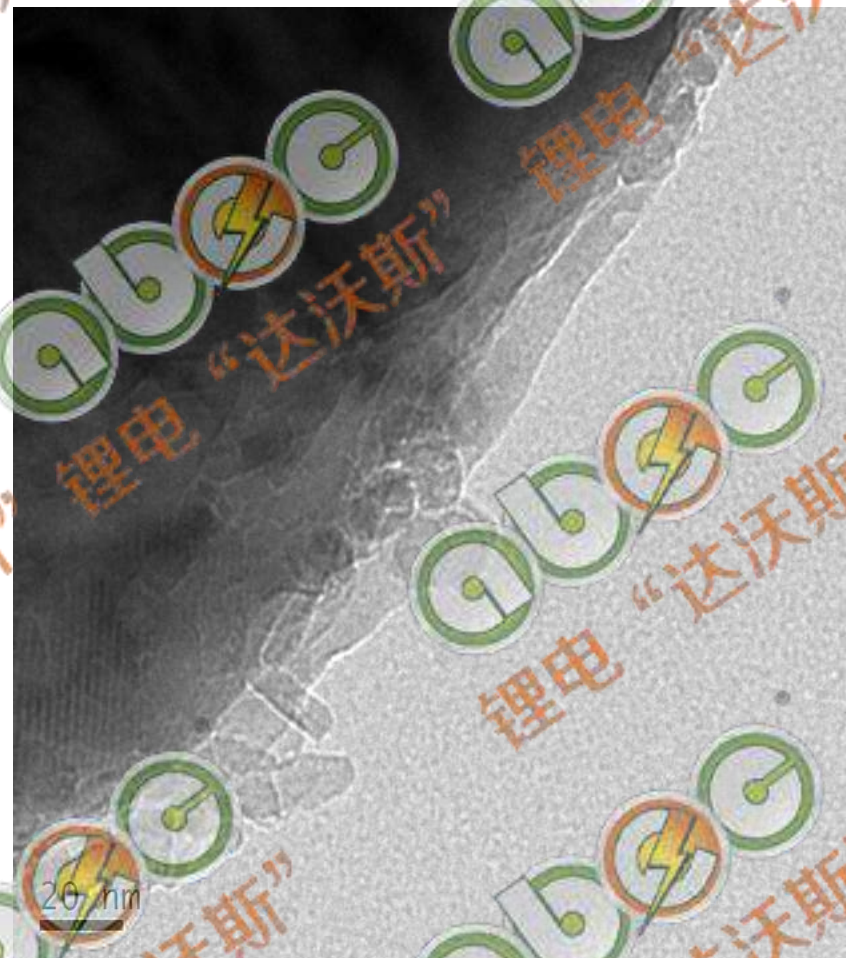
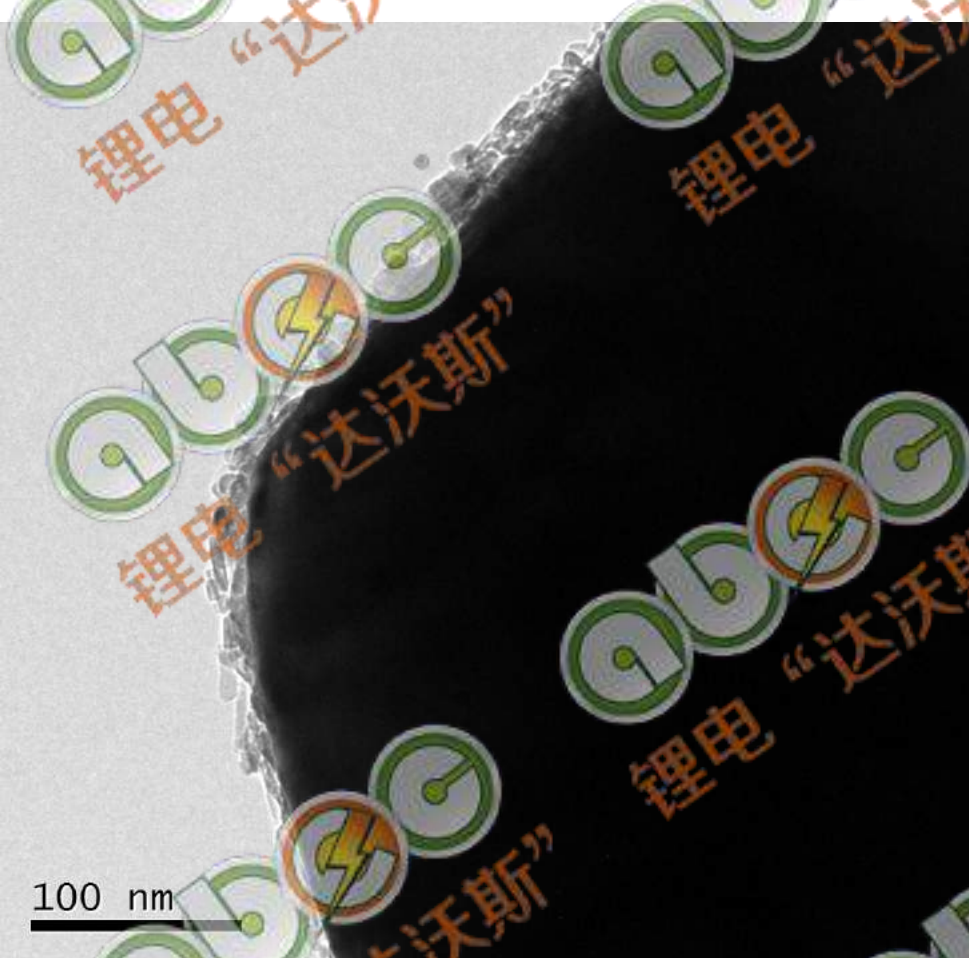
- 高温烧结过程中Ni、Co、Mn三元素在颗粒内部产生扩散；
- 但由于前驱体设计中壳层厚度达~1.5μm，成品材料颗粒内部仍保持了内外层的明显差异分布；
- 有效的解决了高温扩散带来的去梯度化问题，并于核壳界面区间形成了梯度分布的过渡层。

B、聚阴离子高电压LiCoPO₄表面包覆LNCM622正极材料



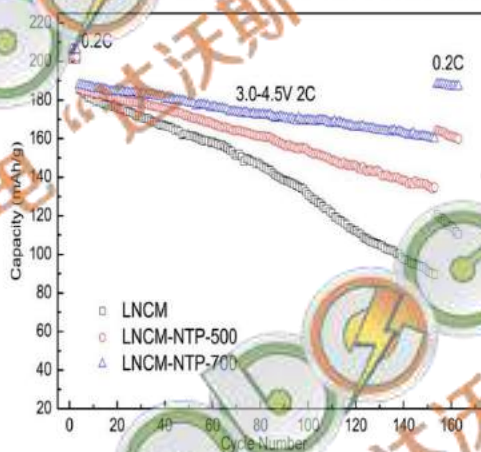
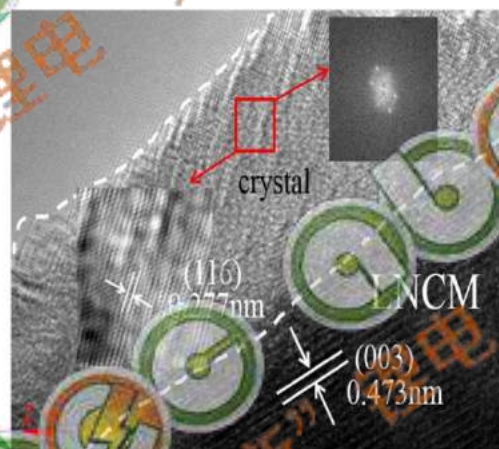
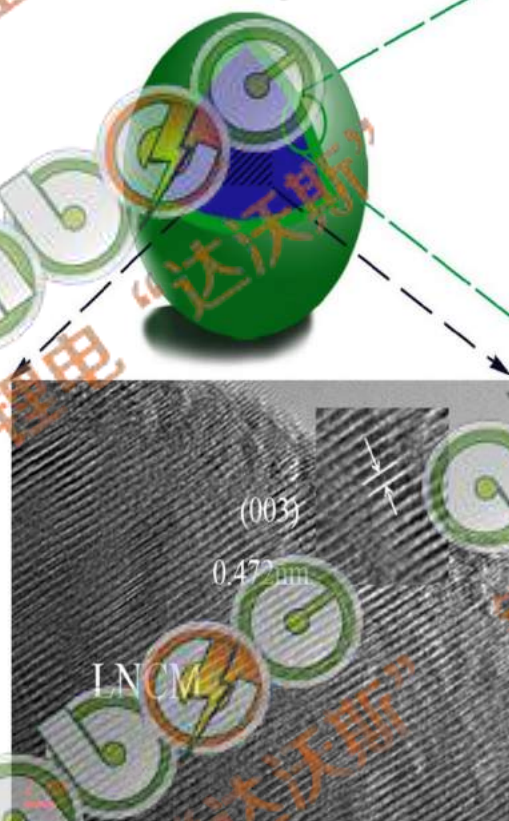
为提高LNCM622正极材料的表界面结构稳定性，将晶体结构稳定且具有耐高电压特性的聚阴离子系LiCoPO₄引入到镍基材料的表面，大幅度改善了表界面结构稳定性，获得的正极材料循环性能优异：在3.0-4.5V / 2C首次放电比容量为182.6mAh/g, 循环100次后容量保持率达93.6%。

C、NCM622前驱体表面包覆氧化铝TEM图



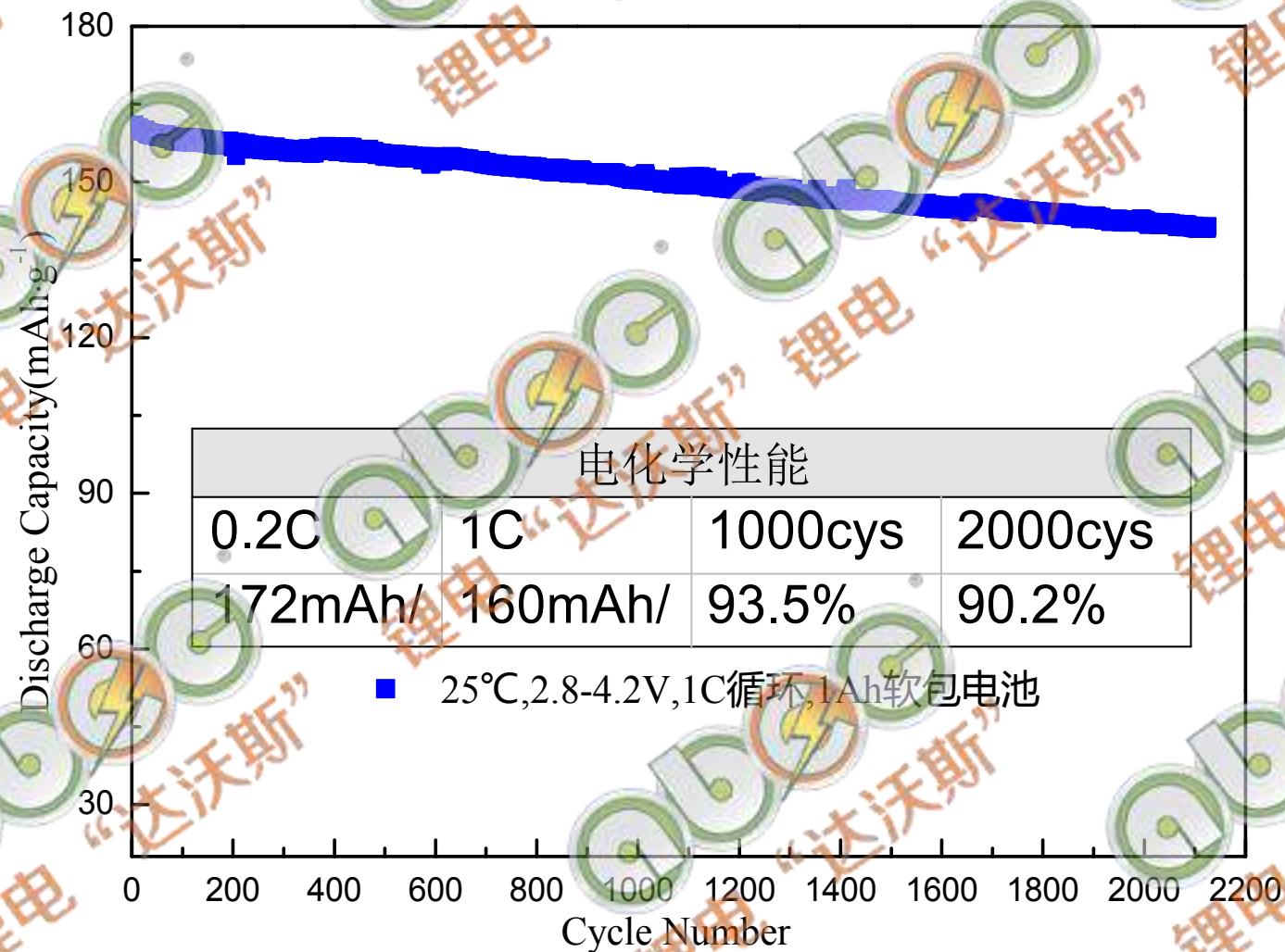
D、快离子导体 $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ (NTP)表面包覆LNCM622正极材料

Crystallized NTP-coated LNCM



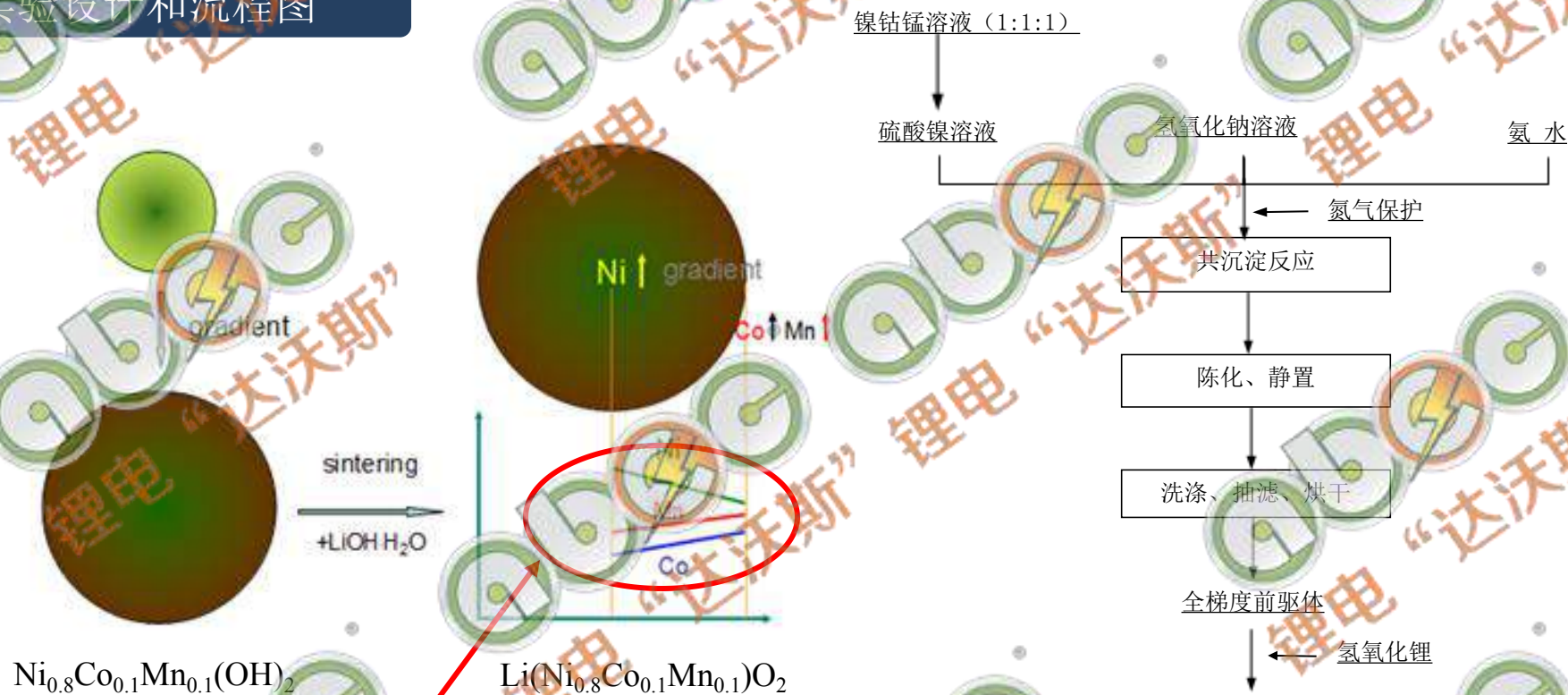
为改善LNCM622正极材料的界面锂离子传输能力，将具有三维锂离子通道的Nasicon结构快离子导体 $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 引入到镍基材料的表面，一方面与镍基材料形成连续的锂离子通道，另一方面也提高的表界面结构稳定性，获得的正极材料循环性能优异：在3.0-4.5V，2C首次放电比容量为187.9mAh/g，循环150次后容量保持率达85.0%。

E、核壳型622电性能测试



F、全梯度 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1})\text{O}_2$ 的合成研究

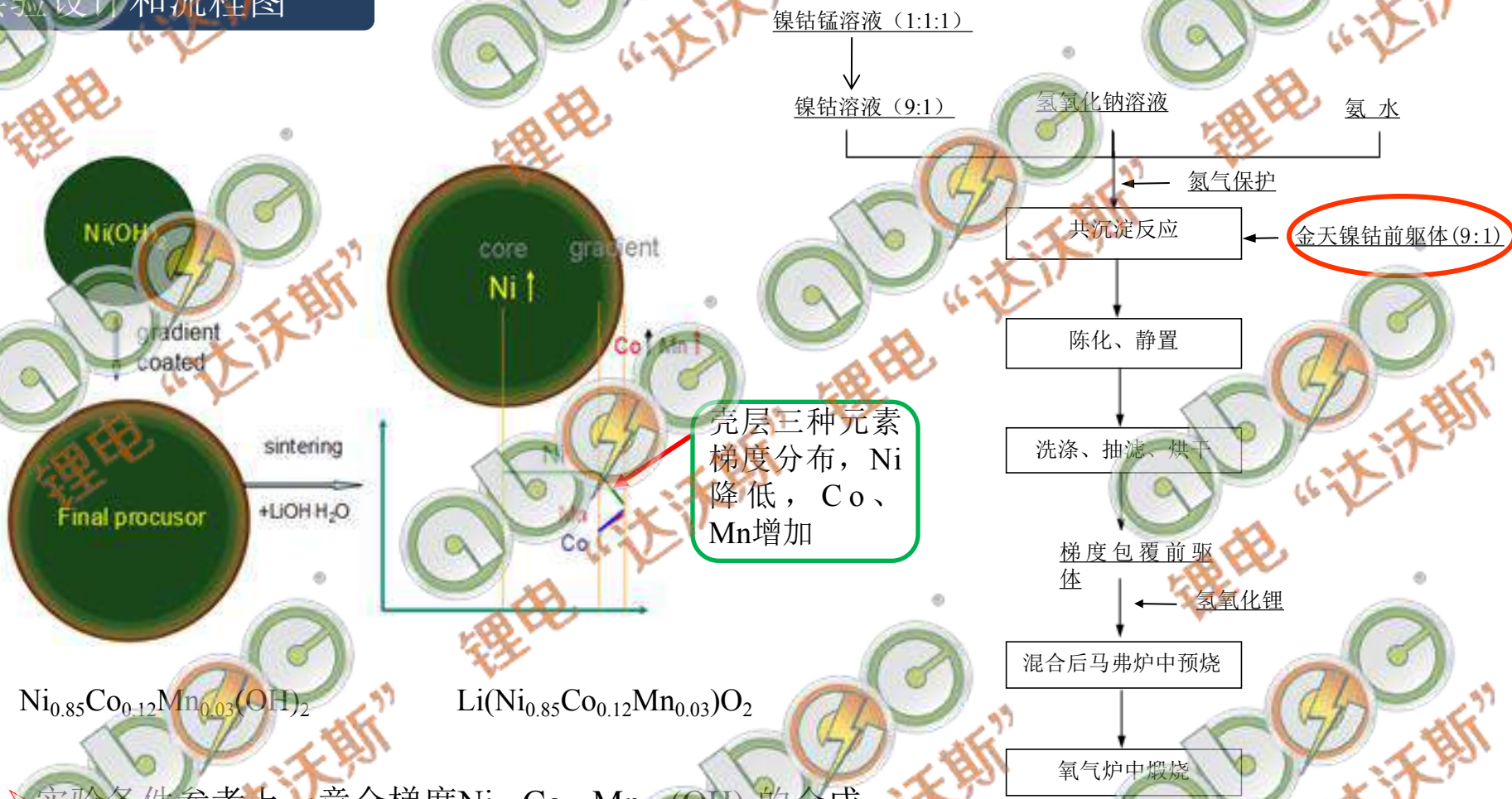
实验设计和流程图



由内往外梯度分布：Ni含量逐渐降低，Co和Mn逐渐升高

G、梯度包覆 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.83}\text{Co}_{0.07}\text{Mn}_{0.10})\text{O}_2$ 的合成研究

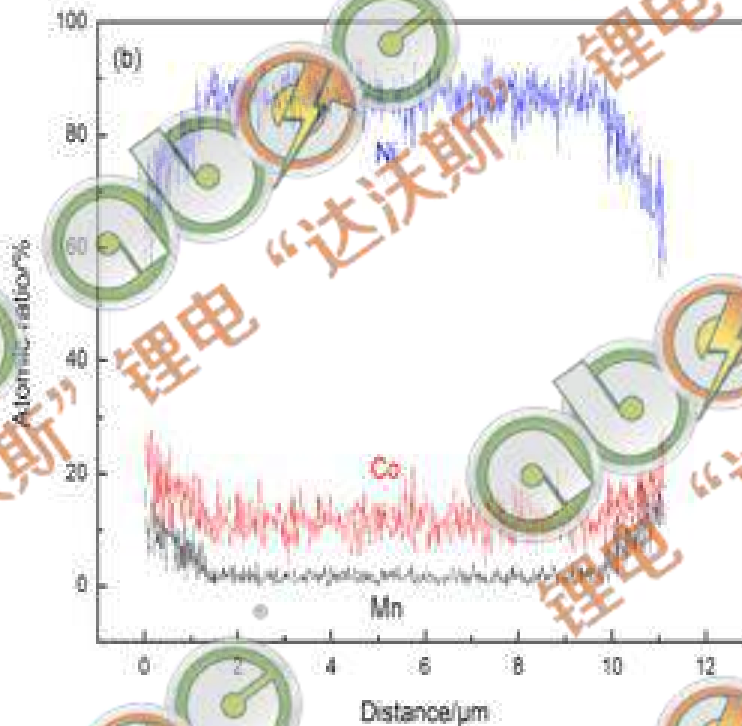
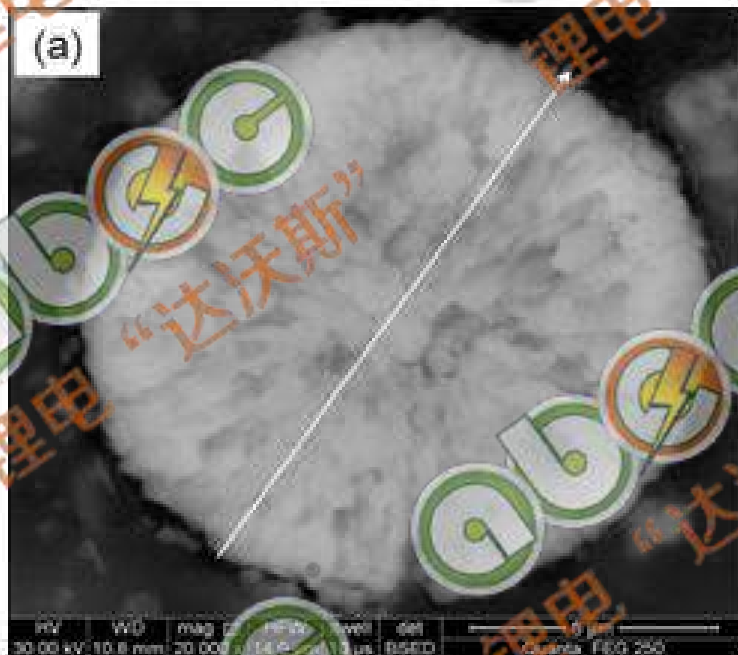
实验设计和流程图



实验条件参考上一章全梯度 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}(\text{OH})_2$ 的合成。

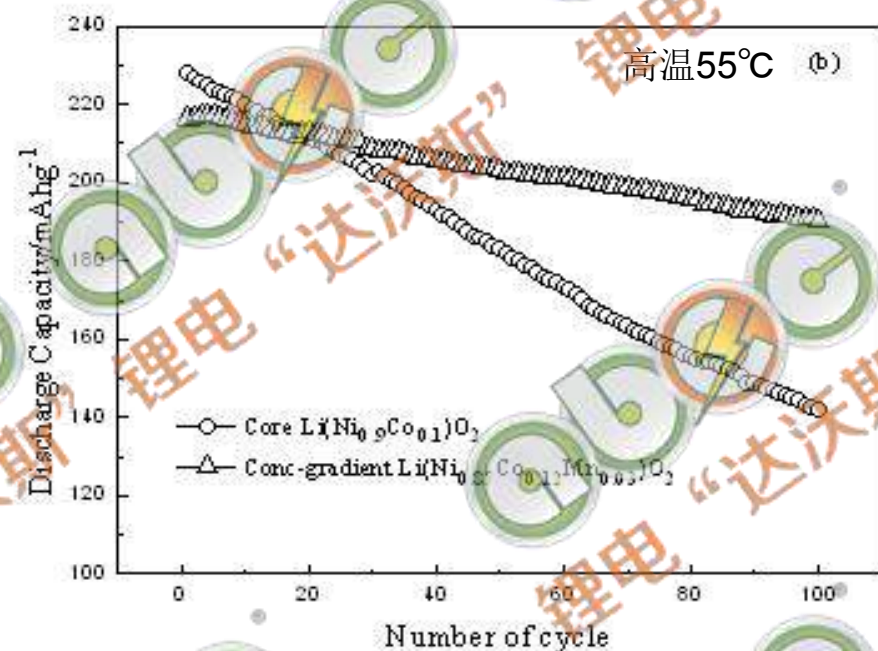
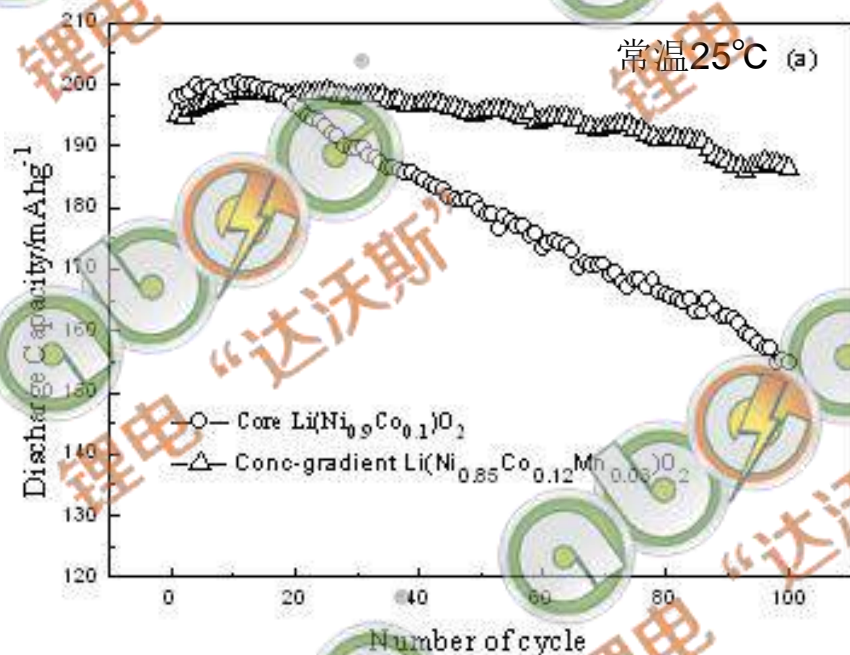
梯度包覆 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.85}\text{Co}_{0.12}\text{Mn}_{0.03})\text{O}_2$

EDXS表征



➤ 沿着梯度包覆 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.85}\text{Co}_{0.12}\text{Mn}_{0.03})\text{O}_2$ 颗粒的切面直径（约为 $11.2\ \mu\text{m}$ ）方向进行EDXS线扫：内核直径约为 $9\ \mu\text{m}$ ，含90%的Ni和10%的Co；梯度包覆层厚度大约为 $1.3\ \mu\text{m}$ ，由里往外Ni含量逐渐下降，而Co和Mn含量逐渐升高，其最外表面的Ni: Co: Mn约为0.57 : 0.25 : 0.18。

循环曲线



正极材料	常温1C首次放电比容量(mAhg^{-1})	常温1C次循环后容量保持率	高温1C首次放电比容量(mAhg^{-1})	高温1C次循环后容量保持率
$\text{Li}(\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.1})\text{O}_2$	197.8	78.3% (154.8)	227.8	62.3% (140.0)
$\text{Li}(\text{Ni}_{0.85}\text{Co}_{0.12}\text{Mn}_{0.03})\text{O}_2$	195.0	95.5% (186.3)	216.3	87.9% (190.1)

2、锂离子电池正极材料产业技术新进展

2.4三元材料NCA

(1)、镍酸锂

- 与 LiCoO_2 相似，理想的 LiNiO_2 为 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 型六方层状结构， LiNiO_2 正极材料的理论容量为 275 mAh/g ，实际容量达到 $180\text{--}200\text{ mAh/g}$ ，平均嵌锂电位约为 3.8V (VS. Li^+/Li)。
- 相对于 LiCoO_2 而言，镍的储量比钴大，价格便宜。
- 镍酸锂合成困难，循环稳定性差，纯相 LiNiO_2 实用性不大。

(2)、镍钴铝酸锂—NCA

因为Co和Ni具有相似的电子构型，相似的化学性质，离子尺寸差别很小， LiNiO_2 和 LiCoO_2 可以发生等价置换形成连续固溶体 $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ ，并保持层状的 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 型层状结构。

为了得到更加稳定的高镍固溶体材料，除了加入钴外，添加Al，可以进一步提高材料的稳定性和安全性，此种材料就是目前非常热门的NCA材料。

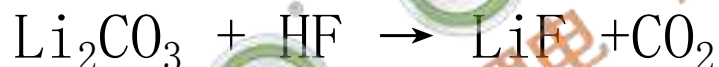
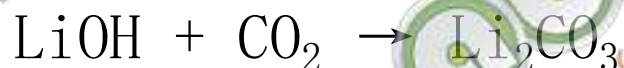
NCA是目前商业化正极材料中比容量最高的材料。

2.4.1 NCA产业化存在的问题

(1) 与镍的性质有关

NCA中的镍为+3价，合成的前躯体原料为+2价， Ni^{2+} 氧化成为 Ni^{3+} 存在较大的能垒，且 Ni^{3+} 很不稳定，本来高温合成时升高温度可以提高 Ni^{2+} 氧化成为 Ni^{3+} 的转化率，但由于 Ni^{3+} 很不稳定，温度太高又导致 Ni^{3+} 的分解，因此NCA的合成温度既不能太低也不能太高，一般为750-800° C之间，不能像钴酸锂合成温度可高到950-1000° C。

(2) Ni^{3+} 很不稳定，特别在有水存在下， $\text{LiNiCoAlO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
 $\rightarrow \text{NiO} + \text{LiOH} + \text{O}_2$



由于存在以上反应，导致NCA表面碱性很高，在拉浆工序容易出现果冻状，电池容易出现气胀。

(3) NCA需要纯氧气气氛烧结，且温度只有750-800° C，氧气扩散慢，料层不能太厚，产能小。

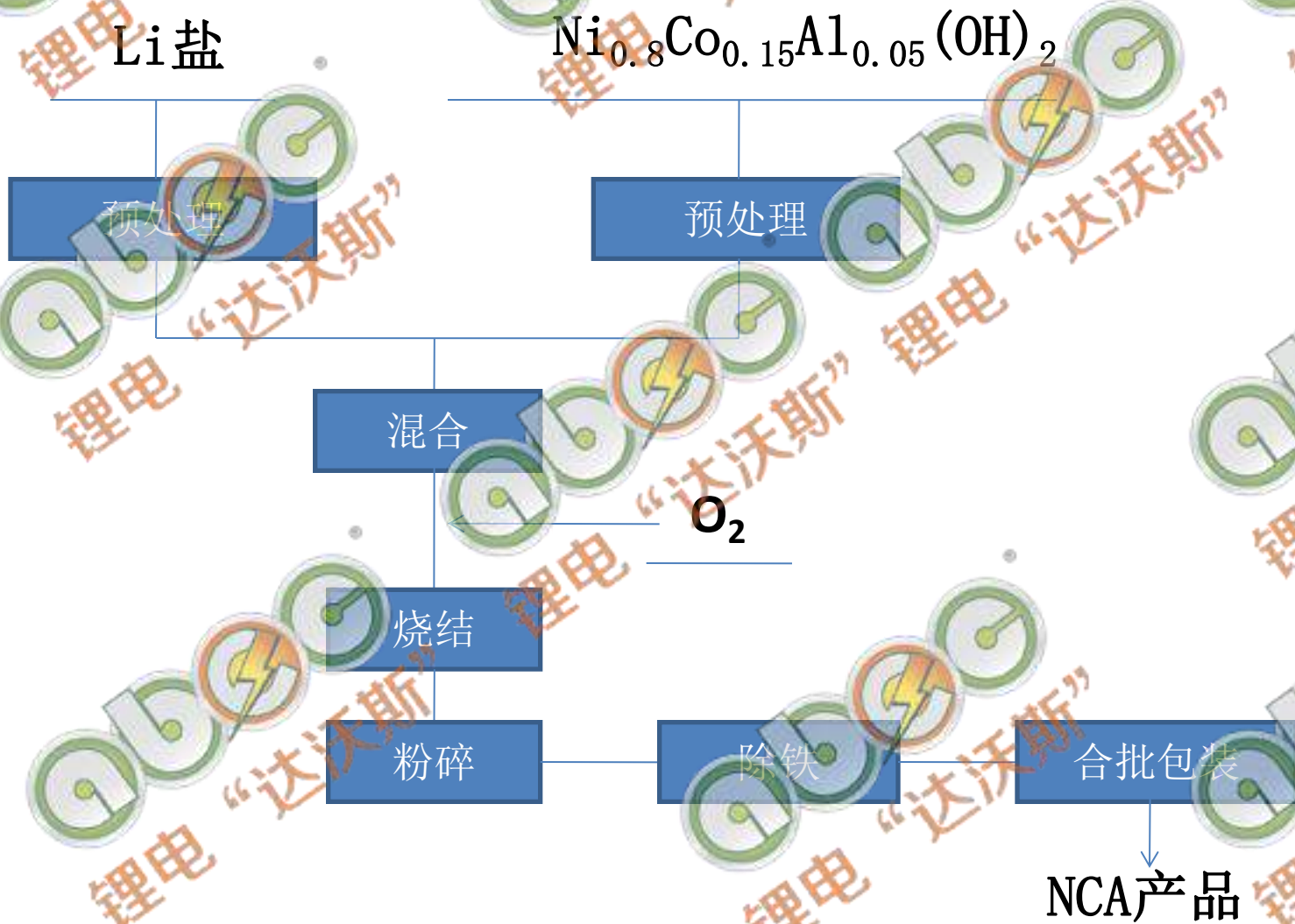
2.4.2 NCA产业化存在的问题

- (4) NCA的生产原料 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}(\text{OH})_2$ 早期合成技术不成熟，因为在碱性体系下，三价铝的沉淀容易形成胶体，直至后来采用铝酸钠工艺才解决铝的共沉淀难题。
- (5) 我国NCA比国外（主要是日本）发展缓慢的原因，主要是国内对NCA的生产原料 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}(\text{OH})_2$ 标准不确定，直至日本某公司委托国内某公司代工才最终有了标准；
- (6) 国内生产NCA的主要设备——窑炉未能满足要求，NCA需要纯氧气气氛，因此需要窑炉密封，而生产密封连续式的氧气气氛辊道窑或推板窑比氮气气氛窑炉难度大，主要是氧气对设备腐蚀大。
- (7) NCA 生产所需要的锂盐采用氢氧化锂，刺激性强，专业环境恶劣，生产线需要封闭连续运行
- (8) 国内电池厂家生产环境对湿度的控制达不到要求，NCA电池需要全工序湿度控制在10%以下，国内一般只有注液工序对湿度有控制。

2.4.3 NCA产业化进展

- ◆ $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 已经产业化，容量在170-190mAh/g，500次循环保持率在90%以上。
- ◆ 目前国际上只有日本能批量生产，主要有日本化学、户田和住友金属、JFE等企业生产。松下、索尼是NCA电池的主要供应商。韩国三星SDI也将采用NCA生产动力电池，由三星SDI投资的西安动力电池将生产NCA动力电池。美国TESLA采用NCA为正极材料的18650型锂离子电池做电动车单体电池，8000多个单体电池组成电池组。
- ◆ 国内CATL、BYD、天津力神、广西卓能、天臣新能源等电池企业开始试产NCA电池。
- ◆ 国内目前已有多家企业开始中试和小批量试产，如深圳贝特瑞、湖南长远锂科、广州锂宝新材料有限公司，浙江余姚金和，深圳天骄等。
- ◆ 前躯体 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}(\text{OH})_2$ 生产厂家有：湖南金驰能源，湖南邦普，广东芳源、浙江华友，深圳天骄等。

2.4. 4NCA材料的生产工艺



2.4.5、NCA材料的应用

1、在电动汽车上的应用

NCA 在目前使用电压窗口（4.2-2.75）下，是商业化正极材料中比容量最高的材料，1C 放电条件下可以高达180mAh/g, 特斯拉电动汽车采用NCA电池，续航里程高达500公里。

与高电压钴酸锂比较，尽管高电压钴酸锂的比容量可以达到NCA的水平，但高电压钴酸锂的充电电压太高，在电动汽车中使用存在安全风险。因此高电压钴酸锂目前只能在小型电池如手机电池中使用。

2、在小型数码电池中的应用

由于NCA对湿度具有高度敏感性，因此在数码类小型电池中应用时，要求电池市场环境严格控制湿度，与钴酸锂、三元材料、锰酸锂、磷酸铁锂等正极材料不同，NCA要求在电池生产全过程均要控制湿度在10%以下，而其他材料目前只需注液工序对湿度进行严格控制。

只要对湿度进行严格控制，并结合功能添加剂的加入，解决浆料易呈果冻状的问题，提高电池循环稳定性，NCA完全可以在数码类电池中推广应用。

目前国内已有一些电池企业用国产NCA替代高电压钴酸锂试产18650 圆柱电池组装移动电源（充电宝）。主要是因为NCA中的钴含量低，国产NCA的价格比钴酸锂便宜！

NCA三元电池单体情况

应用情况

德朗能

3.7V/3.2Ah圆柱电池，重0.049kg，
计算电池能量密度241.6Wh/kg

东风EV乘用车DFA7000L2ABEV、
DFA7000G1F2BEV于2017年6月开始
采用，6-8月合计用量130MWh

天津力神

3.6V/2.9Ah圆柱电池，重0.045kg，
计算电池能量密度232Wh/kg

2016年12月江苏卡威的EV乘用车产
品JNQ6320BEV1已采用，只有1辆，
属于试验性质，用量23.8kWh

三星SDI

3.6V/3.15Ah圆柱电池，具体情
况暂未知

2016年4月江淮汽车EV乘用车产品
HFC7001EAEV (iEV6S) 开始大量采
用，全年用量86.7MWh

2016年4月江淮汽车iEV6S开始采用三星SDI的NCA圆柱电池，不过是以NCM圆柱电池的名义出现

2016年12月天津力神生产的NCA圆柱电池开始装车。2017年6月德朗能的NCA圆柱电池开始大量装车

未来发展方向：

- ①NCA三元材料用于18650圆柱电池，目前技术已比较成熟，下一步要在方形和软包电池上应用NCA三元材料；
- ②进一步提升NCA圆柱电池能量密度的主要办法是把电池做大，如21700；
- ③NCA三元材料存在进一步降低钴用量、同时提升能量密度的可能

2.4.6、NCA的发展趋势

NCA尽管具有很高的比容量，但也具有许多缺点，未来NCA的发展趋势：

- ◆ 开发高压实NCA，进一步提高材料的体积比能量；
- ◆ 开发高电压NCA，进一步提高材料的比容量；
- ◆ 采用包覆工艺，降低NCA对湿度敏感性；
- ◆ 进一步改善NCA的结构稳定性，提高材料的安全性。

2.5 富锂锰基固溶体三元正极材料



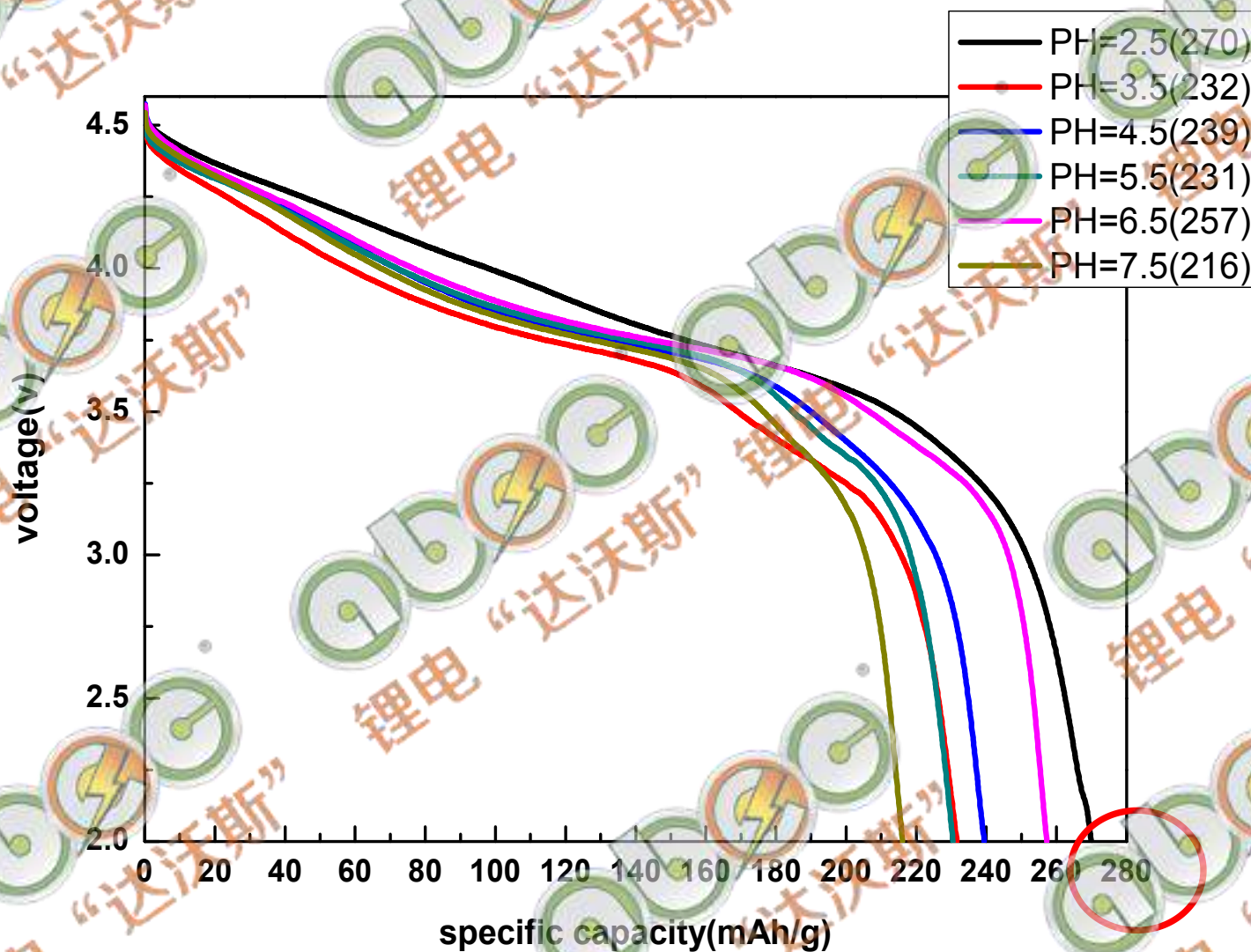
优点：容量高，热稳定性好，充放电电压宽，安全性好，成本低，环境友好

LiCoO_2

LiNiO_2

LNCM

2009年6月5日，巴斯夫(BASF)公司与美国国家能源部的Argonne国家实验室签署合作协议，欲将 $x\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2 \cdot (1-x)\text{LiMO}_2$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Ni}, \text{Co}$) 正极材料大规模产业化。这家全球最大的化学公司战略性的认为该材料将在未来的锂离子电池正极材料的市场中占有主导性的地位。



产业化状况

- 2004年开始美国国家能源部的Argonne国家实验室Thackery教授课题组申报了十余项美国和国际专利
- Argonne与日本Toda（2008）、德国BASF（2009）合作进行该正极材料的产业化开发；与美国通用合作生产采用该材料的汽车用动力锂离子电池。
- 2009年8月，美国Envia公司因将使用该种材料制备的电池应用于PHEV中而与Argonne实验室共同获得了R&D 100奖。
- 目前国际市场上并无大规模的富锂锰基固溶体材料商品，国内外很多公司都在进行积极的开发。

OLO的缺点

目前该材料除了在倍率特性和低温特性方面还存在一定缺陷外，还存在一下缺点：

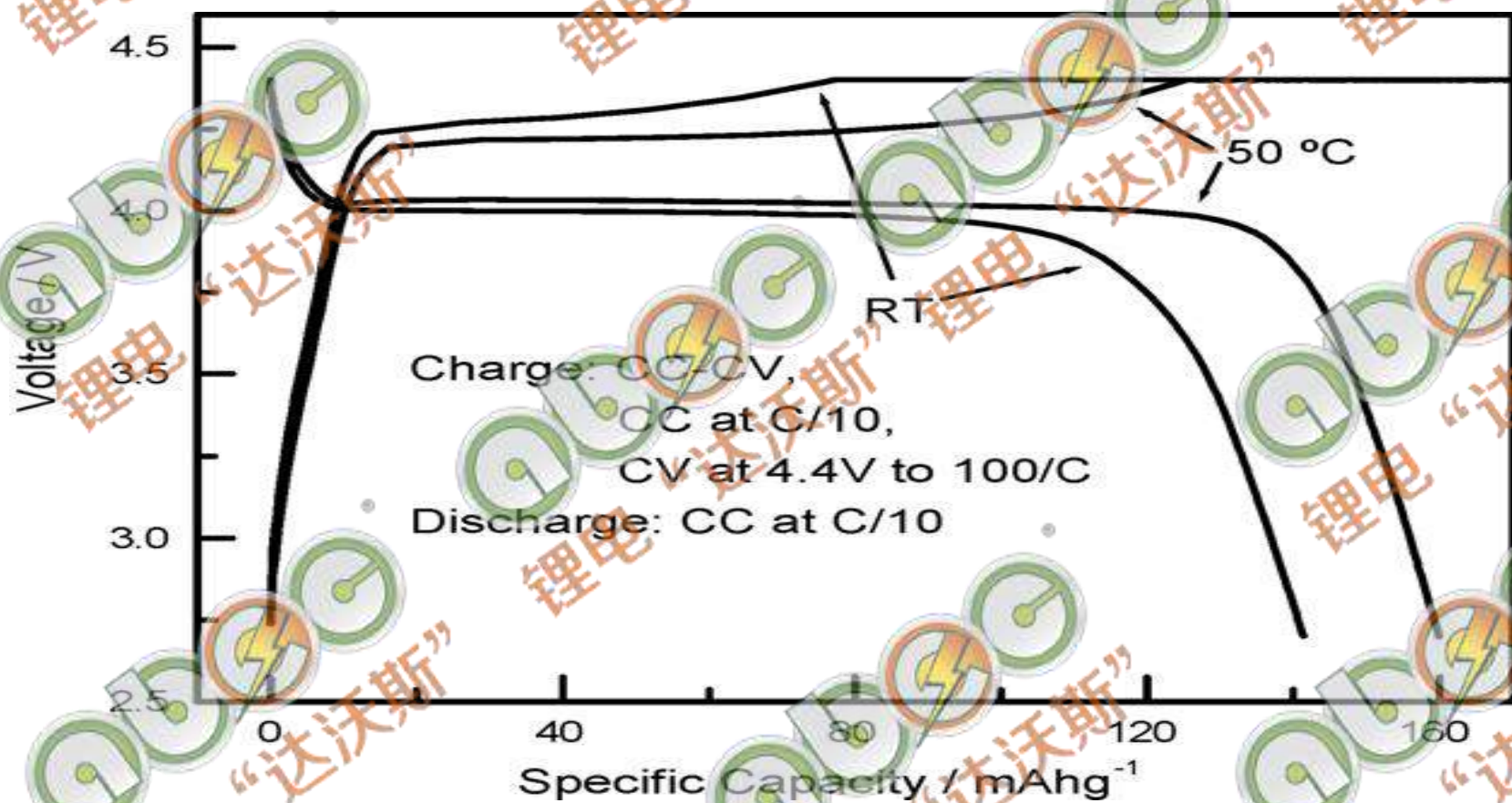
- 1) 没有电压平台，电压变化区间很大有1.5V。除了军用特殊场合，民用电子设备难以承受如此大的工作电压范围。
- 2) 循环性能在全电池中100%DOD可以循环300次左右，再进一步提高的难度比较大。OLO材料在循环过程中存在结构衰减的问题，这导致很难从根本上解决循环性问题。
- 3) 电压衰减比较严重，这样使得它相对于其他正极材料而言，能量效率比较低，这对电动汽车和储能应用难以接受。
- 4) 安全性问题很大，在首次充电过程中就伴随着氧气的释放，用常规电解液在4.6V以上电解液分解比较厉害，远比5V镍锰尖晶石严重。OLO本身在DSC上的放热温度比LCO还低。对与动力电池而言，安全性是第一位的，所以OLO也难以取代LFP用于下一代动力电池。
- 5) 由于含有镍钴，成本与普通NCM不具优势。
- 6) 低温性能和倍率性能不理想
- OLO前几年国际国内都非常热，学术界对OLO也是相当的重视，国内产业界更是寄予厚望，但由于许多缺陷一时还难以解决，商业化之路还难以预测。

2.6、高电压磷酸盐材料

- (1)、 $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$
- (2)、 LiMnPO_4
- (3)、 $\text{LiFe}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{PO}_4$
- (4)、 LiCoPO_4
- (5)、 LiNiPO_4

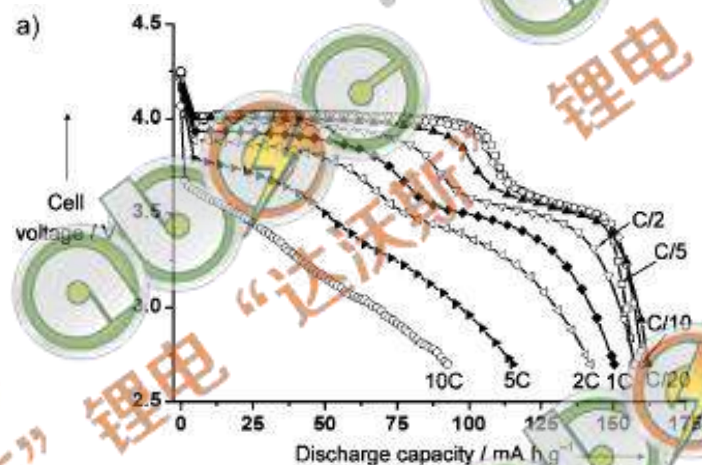
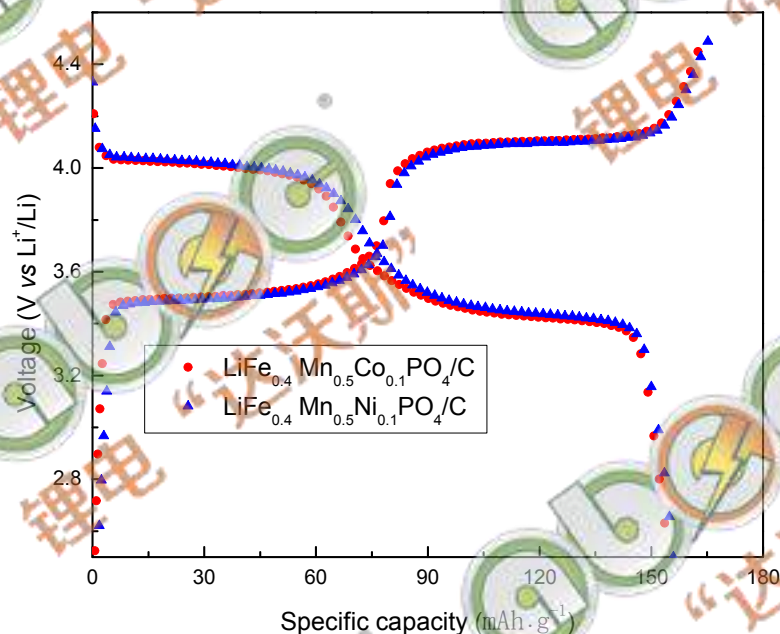
由于磷酸铁锂的电压平台较低，只有3.35V。因此开发高电压磷酸盐材料，提高能量密度很有必要。目前开发的材料主要有磷酸锰铁锂和磷酸锰锂，磷酸钴锂，磷酸镍锂虽然电压平台很高，但导电性特差，没有商业化应用前景。

2.6.1 磷酸锰锂 LiMnPO_4



- 日本住友大阪水泥开发出用作锂电池正极材料的磷酸锰锂，容量超过162mAh/g
- 但该材料的导电率比磷酸铁锂还低2至3个数量级，商业化还需一定的时间。
- 国内很多科研院所也开始实验室研究。如宁波材料所、中南大学等单位正在进行试验或中试级别的研究。

2.6.2 磷酸锰铁锂



$\text{LiFe}_{0.4}\text{Mn}_{0.5}\text{Co}_{0.1}\text{PO}_4/\text{C}$ 、 $\text{LiFe}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{PO}_4/\text{C}$ 0.1C 充放电曲线

BYD发布的新闻，采用磷酸锰铁锂能量密度相对于磷酸铁锂可提高60%，与三元系相当，本人认为不太可能，如果采用S-2的磷酸铁锰锂（目前性能比较好），平均电压3.95V，相对于磷酸铁锂3.35V，提高了约18%。而磷酸锰铁锂的容量与磷酸铁锂相当。因此磷酸锰铁锂的能量密度相对于磷酸铁锂最多能提高20%。这里没有考虑磷酸锰铁锂的压实密度，目前没有这方面的数据。

3、当前动力电池正极材料技术路线之争

■ 当前动力电池正极材料技术路线有3个流派：**磷酸铁锂派、三元（NCA,NCM）派，锰酸锂派**

1. 磷酸铁锂路线

- 以BYD为首，中国的各电池厂商在磷酸铁锂类电池的开发和制造方面领先。BYD的“秦”：最高时速185Km/h，混合动力模式下完成0到100Km/h加速时间为5.9秒，百公里油耗1.6L，纯电状态下可续驶70公里。纯电动车e6400,续航里程超过400Km，

2. 三元（NCA,NCM）路线

- 以特斯拉为代表，采用NCA，Tesla Model S: 最高时速177-210km/h，0到100Km/h加速时间为4.4-6.5秒，百公里油耗2.64L/100km，续航里程可达500公里。特斯拉宣布，为适应量产电动车的需求，将建造一座耗资约50亿美元的超级锂离子电池厂，预计将满足特斯拉年产50万辆电动车的需求。**韩国三星在西安投资的动力电池也采用NCA。**
- 雪佛兰Volt 沃蓝达汽车采用的是LG化学提供的三元（NCM）正极材料电池。电池保质期达到8年，行程可达16万公里左右。

3. 锰酸锂路线

- NISSAN采用锰酸锂路线，于2010年年在日本、美国和欧洲市场推出LEAF纯电动车 续航里程——160公里

从电池能量密度和电动车续航里程来看，含镍的三元系最好，特别是高镍三元系（NCA），NCM622,811续航里程最长

3、当前动力电池正极材料技术路线之争

■ 三元NCM/钛酸锂负极

- 由于碳负极可能存在锂枝晶的生成造成的安全性问题以及循环寿命问题，目前有些动力电池厂家采用三元NCM/钛酸锂负极组合，该种组合安全性好、充放电倍率高，循环寿命长（可达5000-10000次）。尽管由于钛酸锂电压高造成三元NCM/钛酸锂动力电池的能量密度偏低（甚至比磷酸铁锂电池更低），但在电动大巴车上仍具有很好的应用前景，因为公交用电动大巴对续航里程要求不高，但对安全性、充电速度、循环寿命要求很高，因此三元NCM/钛酸锂动力电池能很好地满足这些要求。
- 目前国内的浙江湖州微宏动力、珠海银隆采用三元NCM/钛酸锂动力电池，受到业界的普遍关注和好评。
- 最近格力电器总裁董明珠联合房地产巨头王健林投资珠海银隆，看好NCM/钛酸锂动力电池。

以上技术路线也将拉动三元材料的大幅度增长！

4、正极材料资源分析

4.1三元材料的资源分析

目前国际主流技术路线采用三元NCA或NCM正极材料，其中镍和钴属于稀有金属。下面以特斯拉采用的NCA为例进行分析：

特斯拉采用的NCA电池为18650型圆柱电池，其容量约为3000mAh，每辆车大约需要7000颗电池。

经过计算，每颗电池需要17克NCA，需要消耗金属镍约为8.33克，钴约为1.56克。

每辆车需要镍为58.3公斤，钴为10.95公斤。

按全球2020年电动车将达到500万辆，若全部采用三元材料，每年需要的镍为29.2万吨，钴为5.5万吨。

目前全球工业7国等主要发达国家以及中国都已开始制定燃油车禁售时间表，若全球电动汽车达到年产2500万辆时，则全球需要的镍为146.0万吨，钴为27.5万吨。

目前全球每年镍产量约为200万吨，钴为10万吨。

因此，若采用NCA或NCM为正极材料，则镍钴资源难以承受。即使采用镍钴回收的办法，其成本也是一个问题。

随着镍钴资源消耗量增加，镍钴价格将会暴涨，历史上镍的价格高达40万元人民币/吨，钴的价格高达70万元/吨。三元系材料价格将会相应暴涨。最近华友钴业股票暴涨。

4、正极材料资源分析

4.2磷酸铁锂正极材料资源分析：

全球铁产量大于10亿吨以上，铁资源不受限，全球磷产量大于1亿吨，资源不受限。

此外，磷酸铁锂中锂的含量约为4%，而三元系材料的锂含量约为7%。

因此，磷酸铁锂对锂资源的消耗，比三元系要低40%以上。

2017年中国随着磷酸铁锂产能的进一步增大以及磷酸铁大幅度下降，随着磷酸铁的产能释放，磷酸铁锂成本将会大幅度下降。

若采用磷酸铁锂/石墨烯复合材料，磷酸铁锂电池10分钟充满80%，最近CATL成功解决磷酸铁锂电池快速充电问题，磷酸铁锂电池续航里程就不是问题。考虑到磷酸铁锂成本、循环与安全性能优势，未来电动汽车技术路线将与三元材料与磷酸铁锂并驾齐驱。

5、结论和展望

- 1、高镍NCM/NCA材料的产业化过程中，关键是通过先进设备控制生产条件，保证二价镍的完全氧化和防止三价镍的分解。
- 2、高镍NCM/NCA材料应用中的关键是解决材料对湿度的敏感性，通过表面包覆或中和降低表面碱性。
- 3、高电压钴酸锂由于其高压实、高电压所表现出的高容量特性，在数码类电子产品中的应用具有不可替代性，但在电动车领域，由于高电压钴酸锂的安全性问题、循环寿命问题难以获得应用。
- 4、梯度和核壳结构三元系可以降低表面镍含量，可降低材料对湿度的敏感性，提高材料的循环性能。
- 5、富锂锰基固溶体材料仍具有难以克服的缺陷，未来商业化应用仍需时日。
- 6、磷酸锰铁锂材料可以在磷酸铁锂基础上提高15%的能量，未来将具有较好的应用前景。
- 7、三元材料必须解决三元电池低成本清洁回收问题，否则三元电池的发展不可持续，未来三元材料与磷酸铁锂材料将并行发展，三元电池以乘用车为主，磷酸铁锂电池已电动大巴和储能领域为主。



讨论