

镍钴锰三元正极材料的现状与发展趋势

代杨^{1,2,3}, 华东², 顾汉念¹, 郭腾飞^{1,3}, 王宁^{1*}

(1. 中国科学院 地球化学研究所 地球内部物质高温高压院重点实验室, 贵州 贵阳 550081; 2. 贵州红星电子材料有限公司, 贵州 玉屏 554001; 3. 中国科学院 大学, 北京 100049)

锂离子电池凭借比容量高、循环寿命长、自放电率低、无记忆效应、环境友好等优点, 被公认为最具发展潜力的电动车用动力电池。目前商用锂离子动力电池正极材料主要有: 锰酸锂(LMO)、磷酸铁锂(LFP)、三元材料(NMC)。2015 年国家开始从产业政策上向比能量高的锂电池倾斜。2017 年国家工信部等四部委联合颁布的《促进汽车动力电池发展行动方案》要求到 2020 年, 新型锂离子动力电池单体比能量超过 300 Wh/Kg, 系统比能量力争达到 260 Wh/Kg, 成本降至 1 元/Wh 以下; 2025 年动力电池单体比能量达 500 Wh/kg 的目标。磷酸铁锂系电池目前能量密度约 115 Wh/Kg, 预估最大值为 140~150Wh/Kg; 三元材料目前能量密度可达到 170 Wh/Kg, 预估最大值约 300 Wh/Kg。因此三元锂电池技术路线将成为该产业发展的主流。

镍钴锰三元正极材料是由镍、钴、锰 3 种过渡金属元素组成的前驱体, 与锂源(如碳酸锂、氢氧化锂等)在高温下烧结而成, 其结构式为 $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$ ($0 < x < 0.5$, $0 < y < 0.5$), 与 LiCoO_2 具有相似的层状结构, 属六方晶系, $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 型岩盐结构, 空间群为 R-3m。Li⁺ 占据 3a 位, 过渡金属镍钴锰占据 3b 位, 氧离子占据 6c 位。Ni、Co、Mn 在材料中价态分别为 +2、+3、+4 价, 均价为 +3 价, 主要是镍钴参与氧化还原反应 ($\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{4+}$ 和 $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{4+}$)。镍元素属于活性物质, 影响电池可逆容量; 但 Ni²⁺ 的半径 ($r(\text{Ni}^{2+})=0.69\text{\AA}$) 与 Li⁺ 的半径 ($r(\text{Li}^+)=0.76\text{\AA}$) 相差不大, 容易产生锂离子和镍离子的混排, 影响锂离子的脱嵌, 从而影响电池的循环与倍率性能。钴元素能稳定层状结构, 有效减少阳离子的混排, 提高材料的导电性, 便于深度放电, 有利于提高电池的放电倍率; 但是钴本身有毒而且属于稀缺金属, 价格昂贵, 钴含量增加会增加电池制造成本。锰元素在体系中是 Mn⁴⁺, 呈化学惰性起到稳定结构的作用, 提高电池的安全性, 价格便宜能降低电池制作成本; 锰容易发生 Jahn-Teller 效应, 致使结构发生畸变破坏层状结构, 锰含量过高还会降低电池克容量。因此, NCM 三元材料综合了 LiCoO_2 、 LiNiO_2 和 LiMnO_2 三种材料的优点。三元正极材料理论容量约 275~278mAh/g, 按镍钴锰比例有多种不同的配方如: 424、111 (333)、523、622、712、811 等, 得到的实际容量有所不同。目前国内的产业化进程是 424→111 (333)→523→622, 国外的产业化进程是 424→111 (333)→523→622→811。高镍、去钴化是 NCM 三元材料的必然趋势, 类似 622、811 型的高镍 NCM 三元材料是我国未来发展的主要方向。

影响三元材料电池性能的关键因素之一是三元前驱体结构和形貌。前驱体的结构和形貌与其制备方法有很大关系。前驱体制备方法大致分为: 共沉淀法、固相法、溶胶凝胶法、水热法、喷雾干燥法、模板法等。其中, 共沉淀法能使镍钴锰三种元素达到原子级的混合并且易于实现规模化生产, 是目前产业化生产中的应用最多的工艺。共沉淀法一般采用氨作为络合剂, 氢氧化钠作为沉淀剂, 控制一定的温度、搅拌速度和 pH, 与镍钴锰三元盐溶液反应制备三元前驱体。该工艺缺点之一是作为络合剂的氨水具有腐蚀性和刺激性, 对环境具有一定的害处, 同时氨的引入给后续反应液的处理增加了许多困难。共沉淀法得到的前驱体是在络合剂氨的作用下缓慢堆积而形成的球形颗粒, 可能会有杂质被包裹其中影响三元前驱体的反应活性, 最终影响电池的电化学性能。

除球形颗粒外, 共沉淀法还可以通过控制原料浓度、滴加速度制备出核壳结构、纳米花等各种形貌及粒径分布比较均匀的三元材料。在三元核壳结构中, 镍钴锰的浓度呈梯度分布。它通过调节合成过程中原料浓度, 使核富镍(如 811), 壳富锰(如 333 和 424), 最终得到的材料表现出更好地电化学性能。随着纳米技术的推进, 通过快速沉淀法制备的纳米级三元材料, 因具有颗粒小、表面积大、Li⁺ 迁移路径短等特点, 其电池性能将会被进一步的提高。但是这些方法目前仍处于实验研发阶段。

总体上, 目前三元材料的发展趋势是, 在材料成分上向高镍低钴方向发展, 在前驱体合成工艺方面是研发无氨合成工艺, 同时通过对合成工艺的调整, 改进其结构和形貌特征。