

Study on the Effect of Nano-Titanium Oxide Coating on the Performance of 523 Nickel-Cobalt Manganese Acid

Huacheng Li^{1*}, Wenming Zeng¹, Guangkuang Deng¹,
Dan Meng², Yingquan Yang¹, Lulu Situ¹

¹CITIC Dameng Mining Industries Ltd. Chongzuo Branch, Chongzuo Guangxi

²Guangxi National Normal University, Chongzuo Guangxi

Email: lihuacheng111@126.com

Received: Nov. 8th, 2018; accepted: Nov. 22nd, 2018; published: Nov. 29th, 2018

Abstract

This experiment carries out the coating of nano titanium oxide and other process parameters on $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ material by adopting the high temperature solid phase method to perform impact test to explore, through the $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ material tap density, particle size distribution, pH, electrical properties and a series of test analysis. It is concluded that: when the coating is 0.15%, calcination temperature 700°C, time 6 h, the material physical properties and electrochemical properties are the best. In the range of 3.0~4.3 V, the initial capacity of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ coated with nano-oxide coating was 160.82 mAh/g, and the retention rate of 50 cycles was 98.89%, which was 3.66% higher than the uncoated $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ retention rate. The cyclic properties of the materials have been improved obviously. In terms of physical indexes, the vibration density of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ material is 2.88 g/cm³ and D50 is 11.98 μm, which can meet the requirements of the battery market.

Keywords

523 Nickel-Cobalt Manganese Acid, High Temperature Solid Phase Method, Nano Titanium Oxide, Electrochemical Properties

纳米氧化钛包覆523镍钴锰酸锂性能影响的试验研究

李华成^{1*}, 曾文明¹, 邓光矿¹, 蒙丹², 杨英全¹, 司徒露露¹

*通讯作者。

文章引用: 李华成, 曾文明, 邓光矿, 蒙丹, 杨英全, 司徒露露. 纳米氧化钛包覆 523 镍钴锰酸锂性能影响的试验研究 [J]. 化学工程与技术, 2018, 8(6): 377-391. DOI: 10.12677/hjct.2018.86050

¹中信大锰矿业有限责任公司崇左分公司, 广西 崇左

²广西民族师范学院, 广西 崇左

Email: lihuacheng111@126.com

收稿日期: 2018年11月8日; 录用日期: 2018年11月22日; 发布日期: 2018年11月29日

摘要

本试验采用高温固相法开展了包覆纳米氧化钛等工艺参数对 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 材料性能影响的试验探究, 通过对 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 材料的振实密度、粒度分布、pH值、电学性能等各项检测分析, 得出: 当包覆量为0.15%、煅烧温度为700℃, 时间为6 h时, 材料的物理性能与电化学性能最佳。在3.0~4.3 V电压范围内经纳米氧化钛包覆的 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 材料1C初始容量达到160.82 mAh/g, 50次循环充放电容量保持率为98.89%, 较未包覆的 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 保持率提高了3.66%。证明材料的循环性能得到明显改善。在物理指标方面, 最优参数条件下, $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 材料的振实密度为2.88 g/cm³、D50为11.98 μm, 此指标可满足动力锂电池市场的要求。

关键词

523镍钴锰酸锂, 高温固相法, 纳米氧化钛, 电化学性能

Copyright © 2018 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 前言

1.1. 锂离子电池

随着社会的飞速发展, 生活越来越便利的同时也带来了诸多问题, 环境污染以及资源紧张引发了人们对新能源的广泛讨论。全世界掀起了发展新型清洁能源替代传统能源产业的热潮。一些发达国家相继出台了一系列鼓励政策刺激了新能源汽车产业的发展。而动力电池是新能源汽车的核心。锂离子电池具有性价比高、原料来源广、工艺简单、安全环保性能高等优点, 成为目前综合性能最优秀的动力型电池之一[1]。在民用领域、能源交通领域、国防军事等高能便携电子设备领域得到了广泛的应用。

锂电池的材料主要包括正极材料、负极材料、隔膜和电解液[2]。锂电池的关键部分是正极材料, 正极材料的性能对电池性能有决定性的影响。

目前市场上常见的正极材料主要有: 锰酸锂、钴酸锂、磷酸铁锂和镍钴锰酸锂三元材料[3]。

1.2. 镍钴锰酸锂三元材料的概述

镍钴锰酸锂体系电池其比容量高、综合性能好, 其结合了钴酸锂, 锰酸锂和镍酸锂三种正极材料的优点, 同时具备了高稳定性, 高比容量, 价格实惠的优势。目前越来越多的电池厂商将三元锂离子电池作为研发重点, 使镍钴锰酸锂电池的比容量越来越高, 现被认为是最有发展前景的正极材料。

近年来, 三元正极材料的应用在国内锂电池正极材料产业中占比不断增加, 三元材料电芯的开发利用得到了越来越多电池厂商的关注。镍钴锰酸锂三元材料作为动力电池正极材料, 将以强大的市场竞争

力成为锂离子电池正极材料的有力竞争者，国内汽车能源企业或将掀起一场由三元材料替代磷酸铁锂电池的风潮。

狭义的三元材料指的是化学计量比的镍钴锰三组份层状正极材料，广义意义上的三元材料包含范围比较宽，锂含量非化学计量比以及宽组分的多元层状材料都可以包含在这个范畴之内。总的来说，材料容量越大，表明电池中活性金属成份越高。但当比例中的镍过高时，会导致 Li^+ 的位置被 Ni^{2+} 所占据，加大了阳离子混排效应，从而导致容量降低[4]。 Mn^{4+} 不参与电化学反应，其降低成本的同时还可为材料提供稳定性和安全性；而 Co 的作用是减小阳离子混排效应，并使材料的层状结构更加稳定。国际上普遍称呼三元材料为 NCM。

1.3. $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 的修饰改性

523 镍钴锰酸锂三元材料具有很好的 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 层状结构，其层状结构的结晶度最好，体现出其优异的结构稳定性[5]。与磷酸铁锂和钴酸锂相比，镍钴锰三元材料具有价格低廉、高比容量、高稳定性等优点，但其存在阳离子混排现象，循环性能差等短板急需解决，针对上述这些问题，目前主要通过表面包覆和元素掺杂来改善。本试验为了提高其在高电压下工作的稳定性，将纳米氧化钛包覆在 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 表面，具有导电性的包覆层还可提高三元材料的倍率性能及循环稳定性，并减少充放电过程中材料与电解液的相互反应，保持材料的活性[6]。

2. 试验技术方案及步骤

2.1. 试验方案

纳米氧化钛包覆镍钴锰三元材料步骤见图 1。

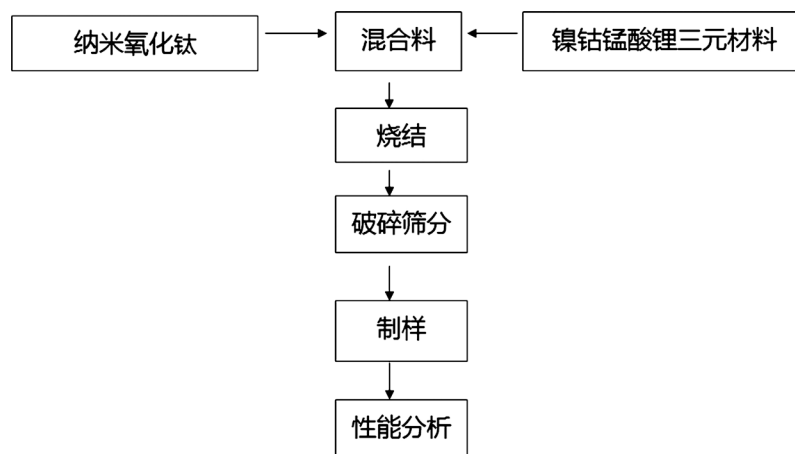


Figure 1. Nano-titanium oxide coated nickel-cobalt manganese trimer material step
图 1. 纳米氧化钛包覆镍钴锰三元材料步骤

2.2. 试验原料及仪器

本试验原料见表 1，试验仪器见表 2。

2.3. 试验步骤

2.3.1. 混料过程

将镍钴锰酸锂三元材料与纳米氧化钛按下表所示的不同配料比例进行混料，钛加入量分别为 0.1%、

0.15%、0.2%。用 200 目标准筛各过筛 5 次,使三元材料与纳米氧化钛充分混合均匀,得到 3 个不同加入量的混合料,编号为 Ti-A00、Ti-A10、Ti-A15、Ti-A20,见表 3。

Table 1. Test the main reagent table

表 1. 试验主要试剂表

名称	化学式或缩写	等级	生产厂家
镍钴锰酸锂	NCM	电池级	中信大锰公司
氧化钛	TiO ₂	纳米级	上海沪震实业有限公司
碳	SP	单质	南宁化学试剂公司
粘结剂	PVDF	分析纯	法国苏威公司
溶剂	NMP	分析纯	南宁化学试剂公司
电解液	LiPF ₆ + EC	实验试剂	南宁化学试剂公司
铝外壳	Al	CR2016	东莞旺业有限责任公司
锂片	Li	99%	上海顺友金属制品有限公司
隔膜	—	—	深圳市兴源公司

Table 2. Test equipment

表 2. 试验所用设备

设备名称	型号	生产厂家
密度分析仪	JZ-1	深圳三诺仪器有限公司
游标卡尺	0~150 mm	上海量具刀具厂
激光粒度分析仪	LOA-310	深圳欧美克仪器公司
自动涂膜器	AFA-II	上海现代环境公司
精密电子天平	6000P	珠江传感公司
手动冲片机	CP-20	深圳鹏翔运达有限公司
手套箱	MNIUIVESAR-1220-100	米开罗那公司
鼓风干燥箱	GZX-GFC101-1-3	上海博泰公司
马弗炉	SX2-12-13	长沙华信公司
电池测试仪	BTS-5V3A	新威 Neware bfgs 系列
搅拌器	DJ-1	金坛市双捷仪器厂

Table 3. Test titanium coating

表 3. 试验钛包覆量

标号	镍钴锰酸锂材料(g)	钛包覆量(%)	TiO ₂ (g)
Ti-A00	100	0	0
Ti-A10	100	0.1	1.667
Ti-A15	100	0.15	2.500
Ti-A20	100	0.2	3.334

2.3.2. 烧结过程

1) 将标记好的混合样品装料打孔放入马弗炉中煅烧, 煅烧过程升温速率为 3 度/分钟, 通入的空气流量为 1 L/min。

2) 试验以纳米氧化钛包覆用量、包覆烧结温度、烧结时间这三个参数来进行研究。纳米氧化钛包覆用量分别为 0.1%、0.15%、0.2%; 煅烧温度分别为 600℃、700℃、800℃; 煅烧时间分别为 5 h、6 h、7 h。

试验:

按 Ti/NMC 0.10%的比例, 将 NMC 三元材料 100 g 和纳米氧化钛 1.667 g 在钵体中用毛刷手工扫动研磨, 使其混合均匀, 将初步混合的物料转移至 200 目标准筛再进行毛刷扫动过筛, 把物料中的粗粒研磨细致, 多次重复扫筛直至全部物料过筛完毕, 重复 5 次。称取 50 g 混合后的物料装入坩埚中, 打孔。放入马弗炉中, 设置程序: 待温度升至 700℃时, 煅烧 6 h, 整个过程通入空气 1 L/min, 程序结束后, 需让物料在马弗炉中自然冷却至室温, 取出物料, 称重。放入钵体中研磨, 再过五次 200 目标准筛, 得到样品, 标记为: 1 号。

按 Ti/NMC 0.15%的比例, 700℃时, 煅烧 6 h, 样品标记为: 2 号。

按 Ti/NMC 0.20%的比例, 700℃时, 煅烧 6 h, 样品标记为: 3 号。

按 Ti/NMC 0.15%的比例, 700℃时, 煅烧 5 h, 样品标记为: 4 号。

按 Ti/NMC 0.15%的比例, 700℃时, 煅烧 7 h, 样品标记为: 5 号。

按 Ti/NMC 0.15%的比例, 600℃时, 煅烧 6 h, 样品标记为: 6 号。

按 Ti/NMC 0.15%的比例, 800℃时, 煅烧 6 h, 样品标记为: 7 号。

2.3.3. 模拟电池制作及测试过程

1) 将包覆后的镍钴锰酸锂材料与碳粉以及粘结剂(PVDF)以 90:5:5 的比例在磁力搅拌机上混合均匀, 用时 3 小时, 得到正极浆料。在涂布机上将正极浆料用刮刀均匀的铺在铝箔上, 后经过干燥、辊压、冲片后得到正极片[7]。

2) 负极片制作: 取 99%规格的锂片经过冲片机压片后得到负极片。

3) 电池组装: 此过程需戴上隔护消毒手套在真空手套箱中完成, 先将正极外壳放平, 将冲片好的正极材料圆片用镊子夹放在正极电池壳里, 再盖上隔膜并滴加电解液使其湿润, 再依次盖上锂片和负极壳, 然后用封口机重压使其紧合。

4) 电池测试: 将组装好的纽扣电池进行恒电流充放电测试, 充放电电压范围为 4.3~3.0 V, 循环 50 次, 检测材料扣式电池的放电容量的变化。

3. 试验情况及结果分析

3.1. 纳米氧化钛包覆用量对镍钴锰正极材料性能的影响

本试验选用高温固相法, 将不同混料比例的镍钴锰三元材料和纳米氧化钛在煅烧温度为 700℃, 时间为 6 h 下进行烧结。以下是分析不同纳米氧化钛包覆量对镍钴锰正极材料物理性能及电化学性能的影响。

3.1.1. 不同纳米氧化钛包覆量样品的物理性能分析

电池正极材料的重要物理性能指标为: 振实密度, 粒度、pH 值。本试验所得的材料振实密度、粒度大小、pH 值如表 4 所示。由表 4 的数据分别做得振实密度和 D50 与纳米氧化钛包覆量关系如图 2、图 3 所示。根据试验数据可知当包覆量的增加时, 振实密度和 D50 也越来越大。根据振实密度分析可知, 振实密度越大表明材料中活性物质越多, 电池容量越大。但是粒度并不是越大越好, 粒度过大在锂电池

制作过程中不利于正极材料涂覆会让正极材料圆片过于粗糙，粒度如果太小，正极材料圆片会有开裂的现象。综合以上数据分析得到最合适的数据为：当包覆量在 0.15% 时，振实密度为 2.88 g/cm^3 ，D50 为 $11.98 \mu\text{m}$ ，对于 pH 值，pH 高则吸水性强，会在正极材料极圆片表面形成碳酸锂颗粒造成掉渣的现象，同时由于电解液呈酸性，pH 越高会让正极材料与电解液的兼容性变差，从而影响材料的循环性能，所以包覆量在 0.15% 是较好的。

Table 4. Physical properties of a sample of lithium cobalt manganese acid

表 4. 镍钴锰酸锂材料样品的物理性能

	包覆量(%)	时间(h)	温度(°C)	pH	振实密度(g/cm^3)	粒度(μm)		
						D10	D50	D99.99
0 号	0	6	700	11.29	2.80	7.38	10.78	28.69
1 号	0.1	6	700	11.60	2.85	7.39	10.90	44.43
2 号	0.15	6	700	11.06	2.88	7.41	11.98	33.81
3 号	0.2	6	700	11.59	2.90	7.42	12.15	29.75

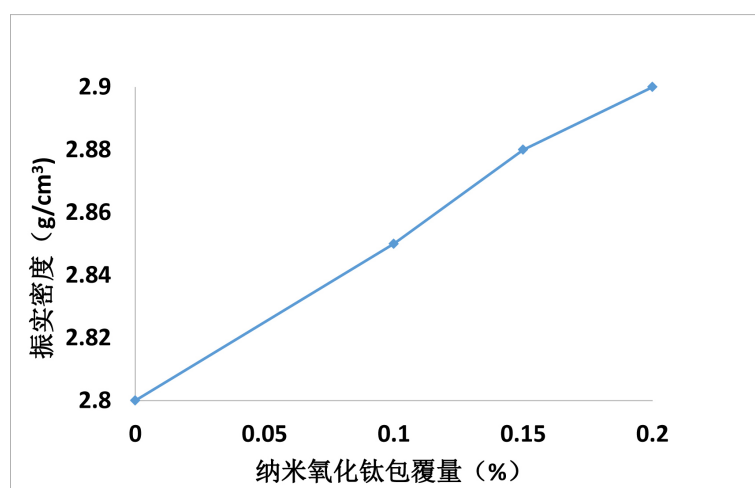


Figure 2. The relationship between vibration density and nano-titanium oxide coating
图 2. 振实密度与纳米氧化钛包覆量的关系

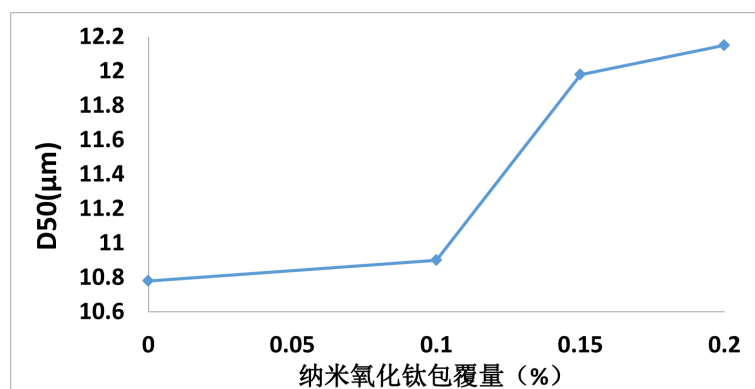


Figure 3. The relationship between D50 and nano-titanium oxide coating
图 3. D50 与纳米氧化钛包覆量的关系

3.1.2. 不同纳米氧化钛包覆量样品的电化学性能分析

电池正极材料的电化学性能指标主要是材料容量及循环性，其性能指标数据由表 5 列出。其对应的纳米氧化钛包覆用量与容量和 50 次循环容量保持率的关系图分别见图 4 及图 5。可知当包覆量为 0.2% 时，其容量保持率最高为 98.90%，但是初始容量稍低为 160.53 mAh/g，而包覆量为 0.15% 时容量保持率为 98.89% 仅低于包覆量为 0.2% 的容量保持率 0.01%，但其初始容量达到 160.82 mAh/g 所以综合考虑，当纳米氧化钛包覆量为 0.15% 的时候，试验得出来的数据是最好的。

Table 5. Electrochemical properties of a sample of nickel cobalt manganese acid

表 5. 镍钴锰酸锂材料样品的电化学性能

标号	包覆量(%)	时间(h)	温度(°C)	初始容量(mAh/g)	50 次循环容量(mAh/g)	50 次循环容量的保持率(%)
0 号	0	6	700	156.79	149.31	95.23
1 号	0.1	6	700	158.61	155.68	98.15
2 号	0.15	6	700	160.82	159.05	98.89
3 号	0.2	6	700	160.53	158.76	98.90

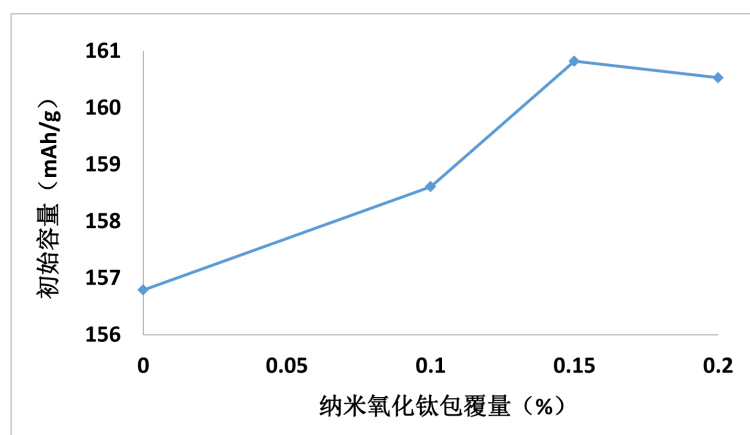


Figure 4. The relationship between initial capacity and nano-titanium oxide coating

图 4. 初始容量与纳米氧化钛包覆量的关系

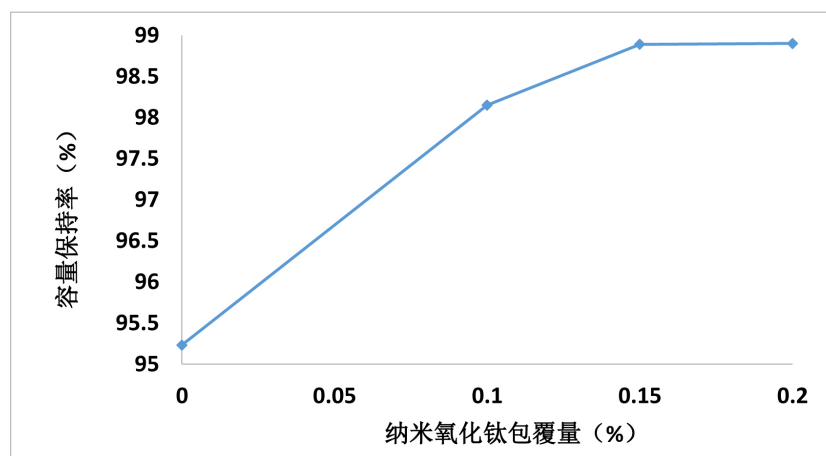


Figure 5. The relationship between the retention rate of 50 cycles and the nano-titaniumoxide coating

图 5. 50 次循环容量保持率与纳米氧化钛包覆量的关系

3.2. 烧结时间对镍钴锰正极材料性能的影响

本实验选用高温固相法，将混料比例为 0.15% 的镍钴锰三元材料在温度为 700℃，不同烧结时间 5、6、7 小时下进行煅烧，分析不同烧结时间对镍钴锰正极材料物理性能及电化学性能的影响

3.2.1. 不同烧结时间镍钴锰正极材料样品的物理性能分析

表 6 是在烧结时间设置为 5 h、6 h、7 h 下所得出的镍钴锰正极材料样品的物理性能。由表 6 可以做出振实密度与烧结时间的关系如图 6 所示、D50 与烧结时间的关系如图 7 所示。从下列图表数据可知煅烧时间与振实密度和粒度成正比关系。当烧结时间为 7 h 时，振实密度和粒度都是最大的，分别为 2.91

Table 6. Physical properties of a sample of lithium cobalt manganese acid

表 6. 镍钴锰酸锂材料样品的物理性能

标号	时间(h)	温度(°C)	包覆量(%)	pH	振实密度(g/cm ³)	粒度(μm)		
						D10	D50	D99.99
4 号	5	700	0.15	11.79	2.81	7.63	11.03	34.81
2 号	6	700	0.15	11.06	2.88	7.41	11.98	33.81
5 号	7	700	0.15	11.37	2.91	7.02	12.20	33.63

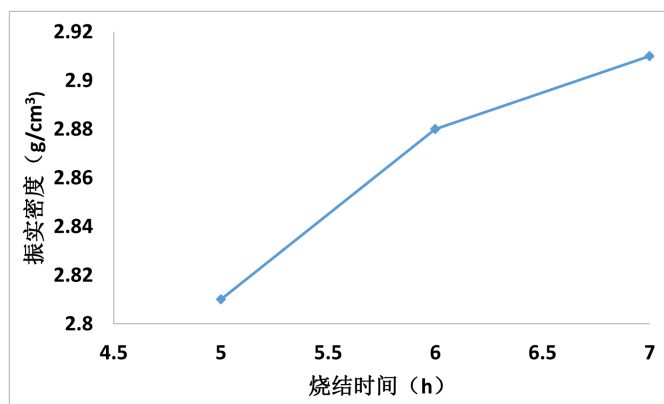


Figure 6. The relation between vibration density and sintering time

图 6. 振实密度与烧结时间关系

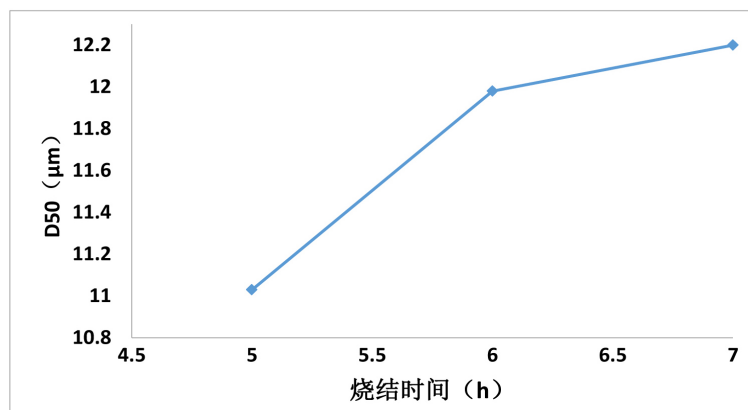


Figure 7. The relationship between D50 and sintering time

图 7. D50 与烧结时间的关系

g/cm^3 、 $12.20 \mu\text{m}$ 。但是并不是最佳的数据，我们之前分析过在振实密度尽可能大的情况下取一个合适的粒度值，所以当烧结时间为 6 h 时，物理指标数据都处在中间位置，试验结果较好。

3.2.2. 不同烧结时间镍钴锰材料样品的电化学性能分析

镍钴锰材料样品的电化学性能指标数据由表 7 列出。其对应的烧结时间与容量和 50 次循环容量保持率的关系分别如图 8 及图 9 所示。图表的变化趋势表明：随着烧结时间增加，50 次循环容量保持率增大，5 h 的保持率为 98.17%，7 h 的保持率为 98.95%，增大并不明显，是因为随着时间增加，耗电更多，使得

Table 7. Electrochemical properties of a sample of nickel cobalt manganese acid

表 7. 镍钴锰酸锂材料样品的电化学性能

标号	时间(h)	温度($^{\circ}\text{C}$)	包覆量(%)	初始容量(mAh/g)	50 次循环容量(mAh/g)	50 次循环容量保持率(%)
4 号	5	700	0.15	160.12	157.19	98.17
2 号	6	700	0.15	160.82	159.05	98.89
5 号	7	700	0.15	160.94	159.25	98.95

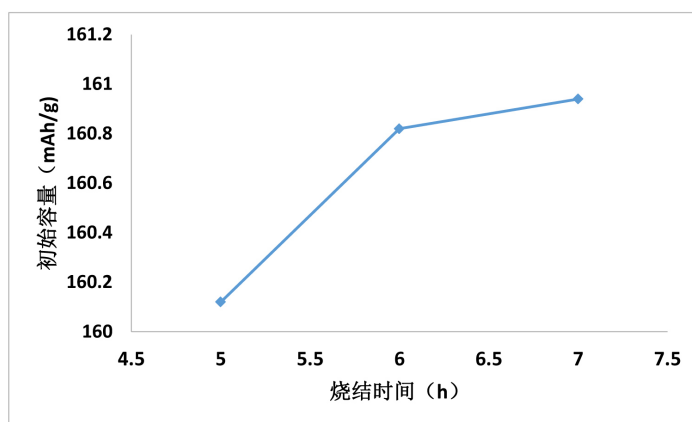


Figure 8. The relationship between initial capacity and sintering time

图 8. 初始容量与烧结时间的关系

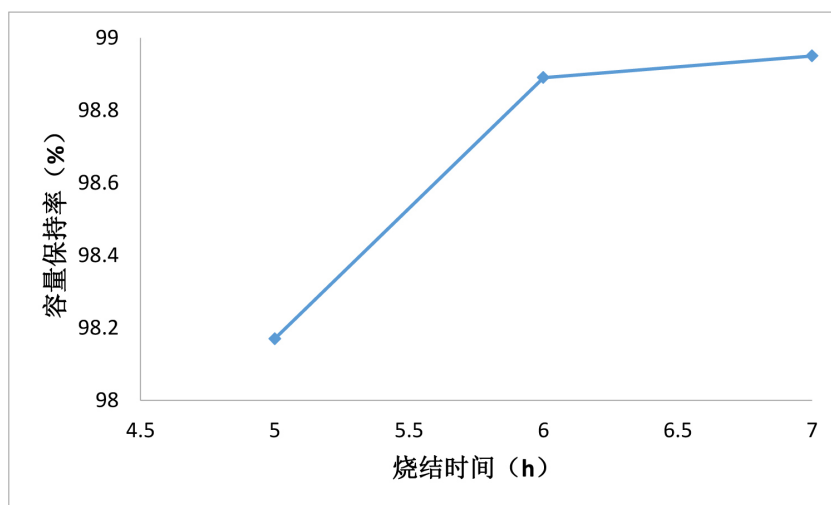


Figure 9. The relationship between the retention rate of 50 cycles and the sintering time

图 9. 50 次循环容量保持率与烧结时间的关系

成本增加,则效益减小。所以考虑到经济适宜,应该选择烧结时间为 6 h,此时试验所得出的镍钴锰三元材料样品电化学性能是比较好的,且成本也低。

3.3. 烧结温度对镍钴锰正极材料性能的影响

将混料比例为 0.15%的镍钴锰三元材料样品用高温固相法在不同温度 600℃、700℃、800℃下,煅烧 6 h。分析不同烧结温度对镍钴锰正极材料样品物理性能及电化学性能的影响。

3.3.1. 不同烧结温度对镍钴锰正极材料的物理性能分析

表 8 是将烧结温度设定为 600℃、700℃、800℃后实验得出物理性能指标数据,根据数据可以画出振实密度、D50 与烧结温度的关系如图 10、图 11 所示。

从下列图表可知,随着烧结温度增加振实密度、粒度也随之增大。当煅烧温度为 800℃时,振实密度与粒度都是最大的,为 2.93 g/cm³、12.25 μm,但是从之前的分析可知粒度并不是越大越好,所以当煅烧温度为 700℃时,振实密度与粒度的数据处于中间位置,试验得出的结果是较好的。

3.3.2. 不同烧结温度对镍钴锰正极材料样品的电化学性能分析

表 9 为当煅烧温度为 600℃、700℃、800℃时,当烧结时间为 6 h 时,包覆量在 0.15%时,镍钴锰三元正极材料样品的电化学性能指标数据,由表 9 的数据做得初始容量和 50 次循环容量保持率与煅烧的关系如图 12、图 13 所示。

从初始放电容量、50 次循环后的保持率来看,800℃下的指标都是最高的,达到 161.02 mAh/g、99.04%。但是烧结温度越高,耗能就越多,并没有太高的经济利益。综合上面的结果分析,选取烧结温度为 700℃是比较合适的选择。

Table 8. Physical properties of a sample of lithium cobalt manganese acid

表 8. 镍钴锰酸锂材料样品的物理性能

标号	温度 (°C)	时间 (h)	包覆量 (%)	pH	振实密度 (g/cm ³)	粒度(μm)		
						D10	D50	D99.99
6 号	600	6	0.15	11.85	2.82	6.84	11.02	33.55
2 号	700	6	0.15	11.06	2.88	7.41	11.98	33.81
7 号	800	6	0.15	11.35	2.93	7.55	12.25	34.26

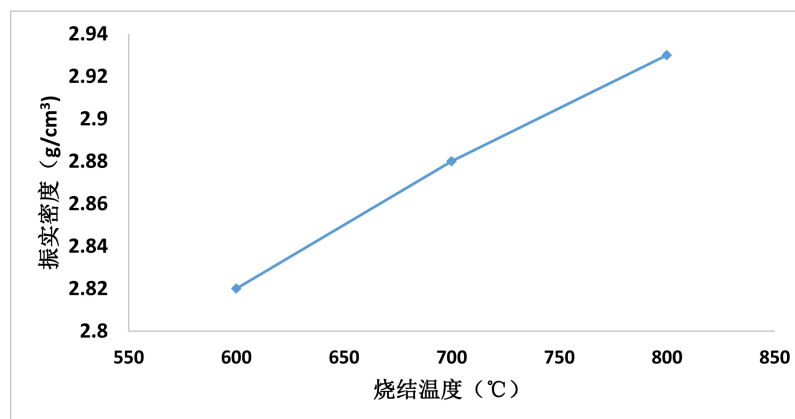


Figure 10. The relationship between vibration density and sintering temperature
图 10. 振实密度与烧结温度关系

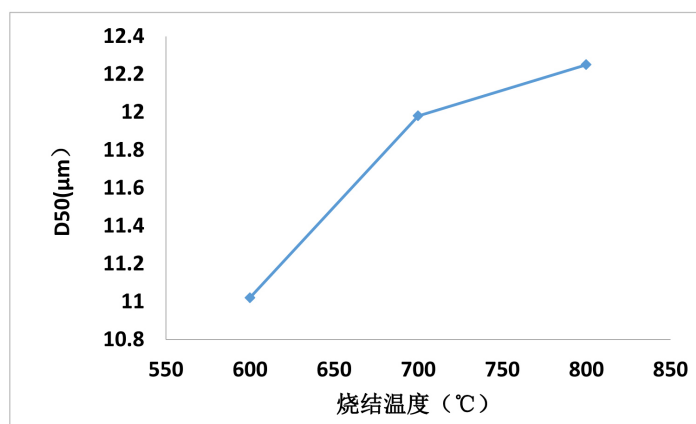


Figure 11. The relationship between D50 and sintering temperature
图 11. D50 与烧结温度的关系

Table 9. Electrochemical properties of a sample of nickel cobalt manganese acid
表 9. 镍钴锰酸锂材料样品的电化学性能

标号	温度(°C)	时间(h)	包覆量(g)	初始容量(mAh/g)	50 次循环容量(mAh/g)	50 次循环容量保持率(%)
6 号	600	6	0.15	160.05	155.82	97.36
2 号	700	6	0.15	160.82	159.05	98.89
7 号	800	6	0.15	161.02	159.48	99.04

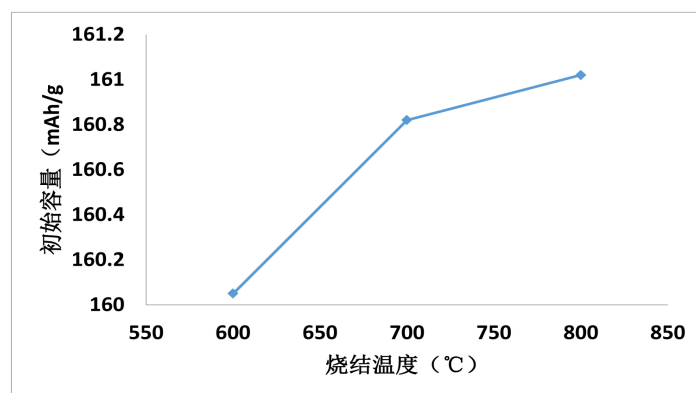


Figure 12. The relationship between initial capacity and sintering temperature
图 12. 初始容量与烧结温度的关系

3.4. 验证试验

通过分析得出,最优的一组试验参数为烧结温度 700°C、烧结时间 6 h 和纳米氧化钛包覆用量为 0.15%。在此条件参数下进行一次重复验证试验。得出振实密度为 2.87 g/cm³、粒度为 11.95 μm、初始容量为 160.87 mAh/g、50 次充放电容量保持率为 98.78%。与之前同参数的试验结果基本无差异,数据稳定,也可印证出此参数下的镍钴锰酸锂三元材料样品性能稳定。

3.5. 试验镍钴锰材料样品的形貌分析

3.5.1. 不包覆的 523 镍钴锰三元材料样品的电性能分析

包覆前的 523 镍钴锰三元材料样品的电镜图如图 14 所示。

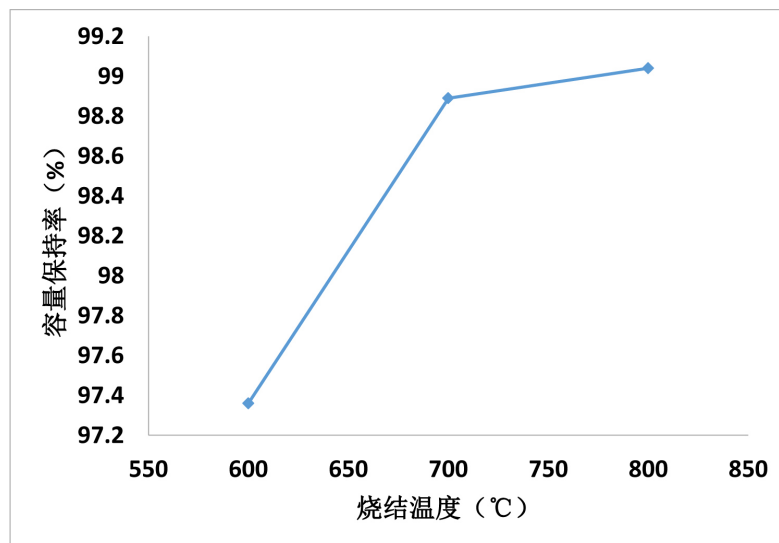


Figure 13. The relationship between capacity retention and sintering temperature

图 13. 50 次容量保持率与烧结温度的关系

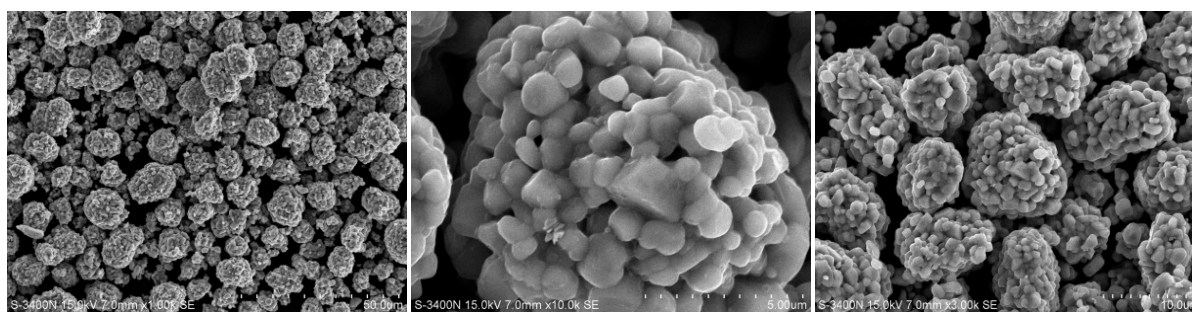


Figure 14. SEM diagram of the sample of nickel-cobalt manganese material coated

图 14. 包覆前镍钴锰材料样品的 SEM 图

上图为还未经过纳米氧化钛包覆的 523 镍钴锰三元材料扫描电子显微镜图(SEM)图, 可以看出材料表面孔洞过大, 分子结合并不紧密。

3.5.2. 包覆后的 523 镍钴锰三元材料样品的电性能分析

验证试验包覆后的 523 镍钴锰三元材料样品的电镜图如图 15 所示:

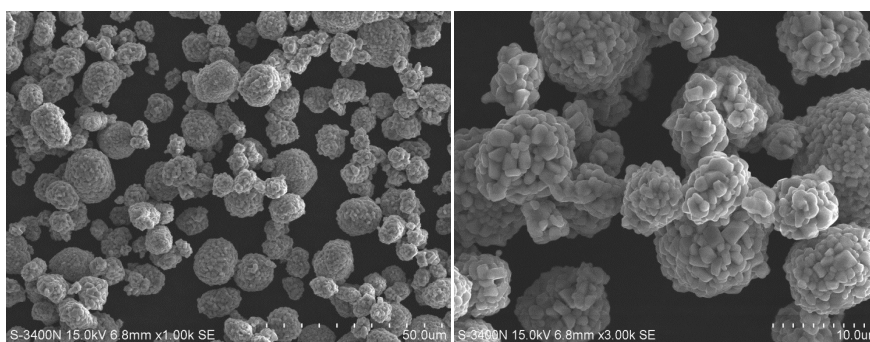


Figure 15. SEM diagram of sample of nickel-cobalt manganese material after coating

图 15. 包覆后的镍钴锰材料样品的 SEM 图

上图为验证试验的镍钴锰材料样品的扫描电子显微镜图(SEM)。从图中我们可以看出镍钴锰材料样品颗粒呈微球形，颗粒大小均匀，材料表面的孔洞都被纳米级的氧化钛所填补，材料表面因纳米氧化钛的包覆变得平整，这样能有效减少电解液与材料的相互反应，保持材料的活性[8]。说明在最优参数下：纳米氧化钛包覆量为 0.15%、700℃下煅烧 6 h，烧结出的样品微观结构表现较好。经包覆处理后颗粒表面较未被包覆的产品表面有很大的提升。

3.6. 验证镍钴锰三元材料样品的粒度分析

验证试验包覆后的镍钴锰样品的粒度分布如图 16 所示。

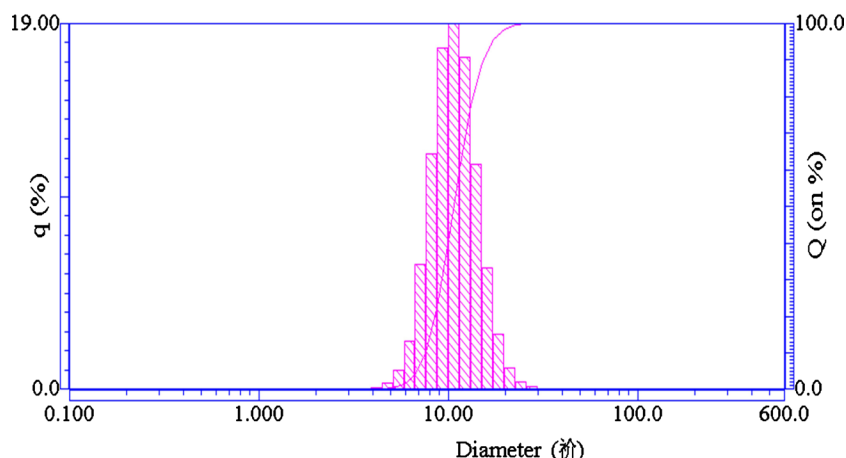


Figure 16. The particle size distribution of 523 nickel-cobalt manganese materials after coating
图 16. 包覆后的 523 镍钴锰材料样品的粒度分布图

上图是验证试验样品的粒度正态分布图。此参数条件下样品累计粒度分布达到 50%时的粒径值为 11.98 μm ，此为该样品粒度的平均值。从图中可得知粒度分布曲线峰型尖锐呈正态分布，表明材料的粒径大小分布得比较均匀集中，此粒度表征有利于振实密度的提高[9]。

3.7. 试验样品的 50 次循环充放电曲线图分析

下图为包覆后的验证试验样品的 50 次循环充放电曲线如图 17 所示。

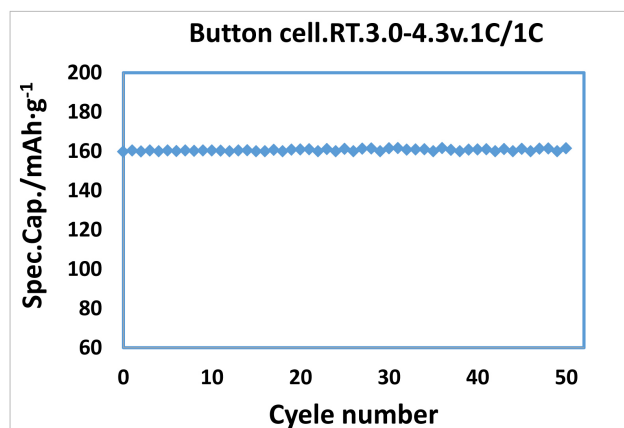


Figure 17. 523 nickel-cobalt manganese material samples 50 times charge and discharge cycle performance
图 17. 523 镍钴锰材料样品 50 次充放电循环性能

上图是验证试验样品在最优参数下, 1C 的充放电倍率、放电电压范围 3.0~4.3 V 下, 50 次充放电循环后所做出来的 523 镍钴锰材料样品的循环电性能图。从 50 次充放电循环性能图来看, 我们会发现整个曲线都是平稳的, 也没有较大起伏的波动, 经过 50 次循环充放电放电比容量仍能大致持平在 160 mAh/g。它的保持率也是较高的并没有明显的衰减。说明此参数条件下做出来的样品循环性能良好。

3.8. 试验样品放电曲线分析

下图为包覆后的验证试验样品的放电曲线如图 18 所示。

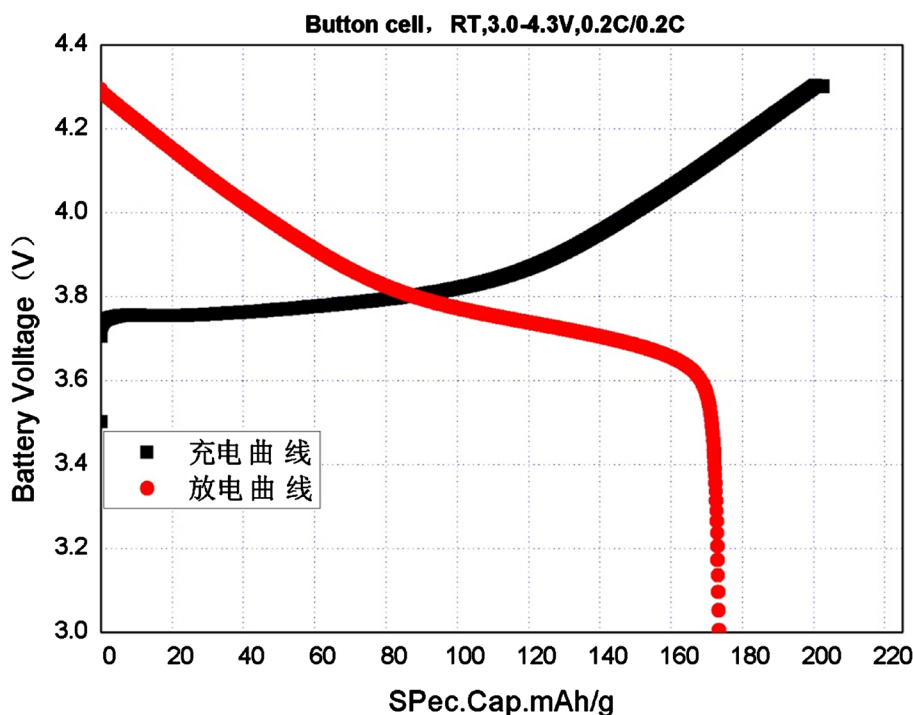


Figure 18. The discharge curve of the tested sample after coating

图 18. 包覆后的试验样品的放电曲线图

图 18 是验证试验样品在 0.2C 倍率、电压范围为 3.0~4.3 V 的条件下首次充放电曲线图。在此参数条件下, 经纳米氧化钛包覆处理过的 523 镍钴锰酸锂三元材料的充放电平台较为明显, 其充电平台约为 3.7 V, 放电平台约为 3.5 V。样品首次放电比容量为 160.87 mAh/g。体现出优秀的倍率放电性能。

4. 结论

本论文采用单因素法, 研究了氧化钛包覆用量、烧结时间和烧结温度对 523 镍钴锰酸锂正极材料的性能影响, 得出的结论如下:

- 1) 最佳工艺参数为: 纳米氧化钛包覆量为 0.15%、烧结时间为 6 h、烧结温度为 700℃。
- 2) 在最佳工艺条件下得出的 523 镍钴锰材料物理性能与电化学性能指标为: 振实密度 2.88 g/cm³、粒度为 11.98 μm、初始容量为 160.82 mAh/g、50 次循环充放电容量保持率为 98.89%。
- 3) 经纳米氧化钛包覆的 523 镍钴锰三元材料的粒度呈正态分布, 材料的粒径分布得比较集中, 微观结构致密圆整, 有利于振实密度的提高。
- 4) 在最优参数条件下, 50 次循环充放电曲线图整体是平稳的。没有较大的起伏波动, 它的保持率也

是较高的, 衰减并不明显, 体现出材料的循环稳定性。

参考文献

- [1] 郭炳焜, 徐徽. 锂离子电池[M]. 长沙: 中南大学出版社, 2002: 1.
- [2] Murphy, D.W. and Carides, J.N. (1979) Equilibrium Properties of Lithium/Niobium Selenide, Nonaqueous Secondary Cells. *Journal of the Electrochemical Society*, **126**, 349. <https://doi.org/10.1149/1.2129041>
- [3] 孙玉城. 锂离子电池正极材料技术进展[J]. 无机盐工业, 2012, 44(4): 50-54.
- [4] 孙玉城. 镍钴锰酸锂三元正极材料的研究与应用[J]. 无机盐工业, 2014, 46(1): 1-3.
- [5] 杨勤峰, 高虹. 锂离子电池正极材料钴酸锂的氧化铝包覆研究[J]. 有色矿冶, 2006, 22(4): 37-39+36.
- [6] 陈鹏, 肖冠, 廖世军. 具有不同组成的镍钴锰三元材料的最新研究进展[J]. 化工进展, 2016, 35(1): 166-174.
- [7] 韩要从, 崔学民, 赵雁飞, 等. 不同锰源制备尖晶石型锰酸锂正极材料的对比研究[J]. 陶瓷学报, 2017, 25(3): 394-397.
- [8] 张正国, 马小华, 雒春辉, 等. Al₂O₃ 包覆对三元正极材料结构和性能的影响[J]. 中国陶瓷, 2015, 51(8): 19-22.
- [9] 李华成, 李普良, 卢道焕, 等. 粒度分布对锰酸锂极片压实密度的影响[J]. 矿冶工程, 2011, 31(5): 94-96.

知网检索的两种方式:

1. 打开知网页面 <http://kns.cnki.net/kns/brief/result.aspx?dbPrefix=WWJD>
下拉列表框选择: [ISSN], 输入期刊 ISSN: 2161-8844, 即可查询
2. 打开知网首页 <http://cnki.net/>
左侧“国际文献总库”进入, 输入文章标题, 即可查询

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱: hjctet@hanspub.org