

622镍钴锰酸锂包覆偏硼酸改性试验研究

李华成¹, 司徒露露^{1*}, 谭壮璐¹, 卫一琴², 邓光矿¹

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: *1633640256@qq.com

收稿日期: 2020年10月7日; 录用日期: 2020年10月21日; 发布日期: 2020年10月28日

摘要

本实验采用高温固相法经二次烧结合成622三元正极材料,对NCM622单晶前驱体合成的NCM622镍钴锰酸锂正极材料进行硼包覆实验,硼包覆物采用偏硼酸,将NCM622正极材料与0.1 wt%、0.2 wt%、0.5 wt%、1 wt%的偏硼酸混合研磨后,以700℃ * 5 h烧结下进行包覆处理,探究在不同硼含量的条件下对NCM622正极材料性能的影响。试验结果显示,当烧结温度为700℃,烧结时间为6 h,硼包覆含量为0.50%时为最优工艺条件,此条件下的622三元正极材料的粒度为10.99 μm,振实密度为2.68 g/cm³,1C容量为166.57 mAh/g,60次循环容量保持率为98.48%,此时的622三元正极材料所制备的锂离子电池综合性能较好,达到最佳包覆效果。

关键词

622镍钴锰酸锂, 偏硼酸, 包覆改性, 电性能

Experimental Study on the Modification of 622 Ni-Co Lithium Manganate Coated with Metaboric Acid

Huacheng Li¹, Lulu Situ^{1*}, Zhuanglu Tan¹, Yiqin Wei², Guangkuang Deng¹

¹CITIC DAMENG Mining Industries Limited, Chongzuo Branch, Chongzuo Guangxi

²Guangxi National Normal University, Chongzuo Guangxi

Email: *1633640256@qq.com

Received: Oct. 7th, 2020; accepted: Oct. 21st, 2020; published: Oct. 28th, 2020

Abstract

This experiment adopts the high temperature solid state method through second sintering syn-

*通讯作者: 司徒露露。

文章引用: 李华成, 司徒露露, 谭壮璐, 卫一琴, 邓光矿. 622 镍钴锰酸锂包覆偏硼酸改性试验研究[J]. 化学工程与技术, 2020, 10(6): 389-397. DOI: 10.12677/hjct.2020.106050

thetic 622 NCM cathode material. Boron coating experiments were carried out on NCM622 cathode material which is synthesized from NCM622 single crystal precursors, coated boron content using metaborate. The NCM622 cathode material was mixed and ground with 0.1 wt%, 0.2 wt%, 0.5 wt%, and 1 wt% metaboric acid, and then sintered at 700°C * 5 h for coating treatment to explore the influence of different boron content on the properties of NCM622. Test results showed that when the sintering temperature is 700°C, sintering time 6 hours, and the condition of coated boron content 0.5%, the process conditions are optimal. Under this condition, the particle size of 622 ternary material is 10.99 μm, the density of vibration is 2.68 g/cm³, the 1C capacity is 166.57 mAh/g, and the retention rate of 60 cycles is 98.48%. At these conditions, the comprehensive performance of the lithium ion battery prepared by the 622 ternary material is good, achieving the best coating effect.

Keywords

LiNi_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}O₂, Metaboric Acid, Cladding Transnature, Electrical Property

Copyright © 2020 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

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



Open Access

1. 前言

1.1. 引言

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]。

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]。

镍钴锰酸锂三元材料作为锂电池正极材料,能量密度和性价比比较高。因此,镍钴锰酸锂三元材料成为近年来产量增长最快的正极材料品种[4]。但镍钴锰三元系电池材料也存在不足之处,最主要的是它的循环性能有待进一步改进。所以需要对镍钴锰酸锂进行改性研究,以提高镍钴锰酸锂的各项电性能[5]。

相比于 NCM523 三元材料, NCM622 三元材料由于镍含量高、镍的氧化电势高,合成时 Ni²⁺向 Ni³⁺氧化,而且由于 Li⁺的离子半径与 Ni²⁺、Ni³⁺的离子半径相差不大,合成时容易导致 Li⁺与 Ni²⁺、Ni³⁺的离子混排,会导致 Li⁺的位置被 Ni²⁺所占据,加大了阳离子混排效应,从而容易导致材料电化学性能变差[6];在与水分接触的情况下, NCM622 容易引起锂的溶出,导致材料表面残余锂比较高, pH 较高;所以 NCM622 的合成条件比 NCM523 更苛刻,合成工艺更复杂。

本试验主要是通过包覆的方法提高 LiNi_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}O₂ 正极材料的电化学性能。通过试验,研究当温度和时间等条件不变时,硼包覆量对 LiNi_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}O₂ 正极材料性能的影响。

1.2. 试验研究的内容

对 NCM622 单晶前驱体合成的 NCM622 镍钴锰酸锂正极材料进行硼包覆实验,硼包覆物主要为偏硼酸,将 NCM622 正极材料与 0.1 wt%、0.2 wt%、0.5 wt%、1 wt% 的偏硼酸混合研磨后,以 700°C * 6 h 的烧结温度进行包覆处理。并研究其各项性能的变化规律,找出最佳包覆量。

2. 试验技术方案及步骤

2.1. 试验方案

镍钴锰酸锂包覆偏硼酸改性试验研究步骤见图 1。

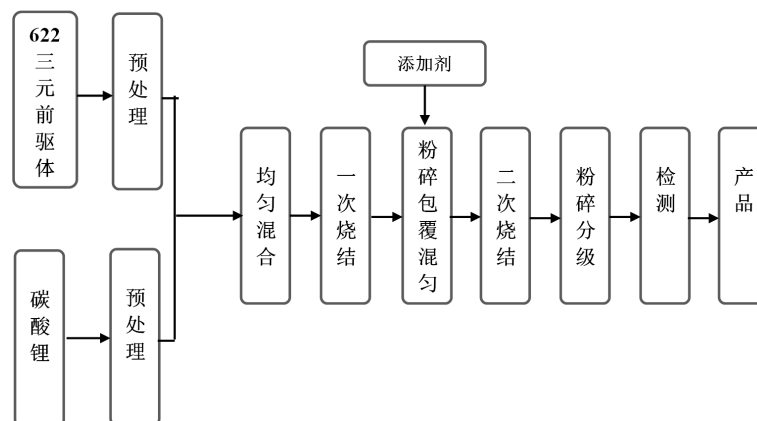


Figure 1. Flow chart of the production process of 622 lithium nickel-cobalt manganese ternary anode material

图 1. 622 镍钴锰酸锂三元正极材料生产工艺流程图

2.2. 硼包覆三元正极材料改善电化学性能的机理

硼元素在对正极材料进行包覆时，一般采用在材料表层包覆硼的氧化物或者化合物，如氧化硼、硼酸锂等。在具体阐释含硼元素的包覆层如何对材料性能进行优化时，主要从包覆层的共性，即隔绝电解液和正极材料的直接接触，降低一系列的副反应，比如，减少过渡金属的析出、形成更薄的 SEI 膜、降低氧原子的析出等，从而提高电化学稳定性。同时，在包覆层中形成硼(B)的化合物，可以提高包覆层的离子导电性降低电子电导率，较低电子电导率可以阻止正极/电解液界面上的电子跃迁，使其具有良好的抗电解质分解的能力；较高的离子电导率有利于提高材料的电性能的发挥；同时，硼元素的引入可以使得在正极材料表面形成更加稳定的 SEI 膜，这有助于提高材料的热稳定性。

2.3. 实验仪器和试剂

仪器：马弗炉(型号：MBD-MT1200-12IT；生产厂家：河南诺巴迪公司)；干燥机、小型混料机；振实密度仪(型号：JZ-1；生产厂家：深圳三诺仪器公司)；粒度仪(型号：LA-300；生产厂家：珠海欧美克公司)；涂布机(型号：YZFM1040；生产厂家：上海机械有限公司)；扫描电镜(SEM)；手动冲片机(型号：PX-CP-20；生产厂家：深圳市鹏翔公司)；电池充放电测试仪；X 射线衍射仪。

试剂：邦普的 622 镍钴锰三元前驱体、天齐锂业的碳酸锂(Li% = 18.73%)、偏硼酸、炭黑(导电剂)、N-甲基吡咯烷酮，华瑞 306 的电解液。

2.4. 实验步骤

2.4.1. 混料过程

本试验以碳酸锂和 622 镍钴锰三元前驱体为反应原料，将两者按照比例为 Li/Me = 1.05 研磨过筛均匀混合。在马弗炉中，通入氧气流量为 1 m³/h，以升温的速率 3℃~5℃/min，恒温的温度为 900℃，恒温的时间为 15 h，待表面降至室温后，从马弗炉取出样品，研磨粉碎，取 5 份 70.68 g 一次烧结料，分别编号为(1)、(2)、(3)、(4)、(5)，将(1)作为空白组，向另外 4 份混合料中分别加入不同硼含量的偏硼酸，过

筛 5~6 次后, 在 700℃ 下, 在马弗炉中再次烧结 6 h, 自然降温到室温。将降温后的样品研磨粉碎, 筛分后得到最终产物。对产物进行各项性能的检测并分析, 找出最优硼包覆含量。

2.4.2. 烧结过程

1) 原料混合

以碳酸锂和 622 镍钴锰三元前驱体为反应原料, 先准确称取 500 g 622 镍钴锰氢氧化物, 再按 Li/Me = 1.05 的比例称取碳酸锂(Li% = 18.72%), 将两种原料混合过筛, 过筛 5~6 次后得到混合料。

2) 一次烧结

将上面的混合料放入马弗炉中, 通入氧气流量为 1 m³/h, 升温的速率 3℃~5℃/min, 恒温的温度为 900℃, 恒温的时间为 15 h, 自然冷却至室温后, 研磨粉碎作为一次烧结料待用。

3) 二次烧结

取 5 份 70.68 g 一次烧结料, 分别编号为(1)、(2)、(3)、(4)、(5), 将(1)作为空白组, 依次向编号为(2)、(3)、(4)、(5)的一次烧结料中添加硼含量为 0.10%、0.20%、0.50%、1.00%的偏硼酸, 然后进行第二次烧结, 在马弗炉中, 通入氧气流量为 1 m³/h, 以升温的速率 3℃~5℃/min, 恒温的温度为 700℃, 恒温的时间为 6 h 后, 将自然冷却至室温后的样品研磨粉碎, 过筛 5~6 次后进行装袋。

标记产品编号为 B-NCM01, B-NCM02, B-NCM03, B-NCM04, B-NCM05。拿去对产物进行理化性能测试并组装电池, 检测样品的电性能。

3. 实验结果与分析

3.1. 硼含量对 LiNi_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}O₂ 正极材料性能的影响

本试验采用高温固相法经二次烧结合成 622 三元正极材料。以碳酸锂和 622 镍钴锰氢氧化物为反应原料, 将两者按照比例为 Li/Me = 1.05 研磨过筛均匀混合, 再分别加入硼含量为 0.00%、0.10%、0.20%、0.50%、1.00%的偏硼酸。

下面是不同硼包覆量对 622 镍钴锰酸锂三元材料的性能影响的分析。

3.1.1. 理化性能分析

三元正极材料的粒度和振实密度的大小是影响锂离子电池性能的重要因素。粒度影响电池的性能, 粒度不可以太大, 也不可以太小, 一般三元正极材料的粒度在 10~15 μm 范围内; 振实密度影响电池的容量, 振实密度越大, 三元正极材料所制的锂离子的容量越大, 一般三元正极材料的振实密度大于 2.6 g/cm³ 即符合要求。

当温度为 700℃, 烧结时间为 6 h 时, 在不同硼包覆量下制得的 LiNi_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}O₂ 三元正极材料的振实密度和粒度如下表 1 所示, 以硼包覆量为横坐标, 分别以振实密度和粒度为 D50 为纵坐标得出硼包覆量与振实密度的关系图(图 2)以及硼包覆量与粒度的关系图(图 3)。根据图 2 可知振实密度随包覆量的增加而增加; 根据图 3 可知 D50 也在随着硼包覆量的增加而增加。综合上述条件得知, 硼包覆量在大于 0.10% 时, 三元正极材料的粒度及振实密度都符合产品质量要求。

Table 1. Physicochemical properties of LiNi_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}O₂ prepared at different B doping

表 1. 不同硼包覆量下制得的 LiNi_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}O₂ 的理化性能

编号	硼包覆量(%)	烧结时间(h)	烧结温度(℃)	振实密度(g/cm ³)	产品粒度(μm)			
					D10	D50	D90	D99.99
B-NCM01	0.00	6	700	2.60	6.76	9.98	17.12	32.73
B-NCM02	0.10	6	700	2.63	6.87	10.73	17.63	32.98

Continued

B-NCM03	0.20	6	700	2.65	6.96	10.87	17.76	33.62
B-NCM04	0.50	6	700	2.68	7.03	10.99	17.98	33.45
B-NCM05	1.00	6	700	2.73	7.05	11.47	18.26	33.81

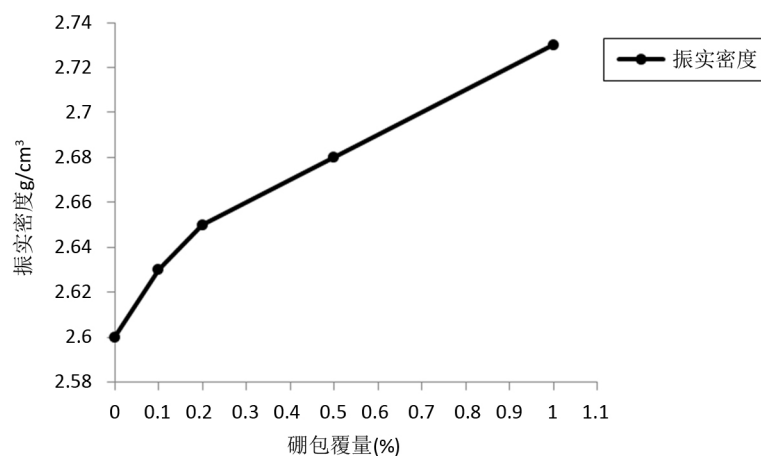


Figure 2. Relationship between B doping and tap density

图 2. 硼包覆量与振实密度的关系图

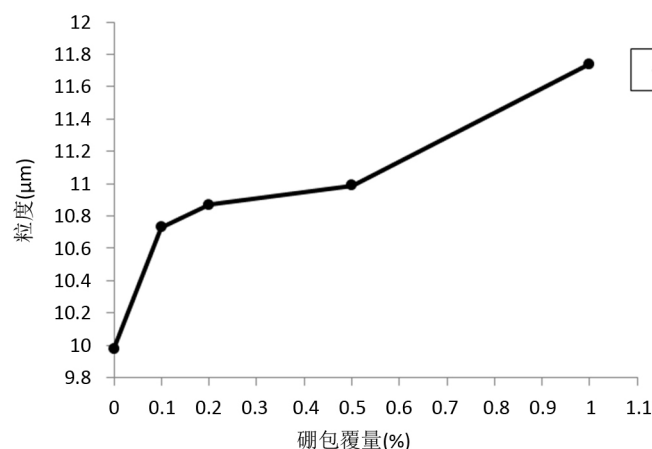


Figure 3. Relationship between B doping and fineness

图 3. 硼包覆量与粒度的关系图

3.1.2. 电化学性能分析

表 2 为不同硼包覆量下制得的 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 三元正极材料的电性能。以包覆量为横坐标, 分别以 1C 初始容量和 60 次容量保持率为纵坐标得出硼包覆量与 1.0C 容量的关系图(图 4)和硼包覆量与 60 次循环容量保持率的关系图(图 5)。

由图 4 可知, 1.0C 放电容量随着硼包覆量的增加而减小, 本次试验三元锂电池的放电容量要求是 1C 容量大于 165.0 mAh/g, 性能较好。从图 5 可知充电放电 60 次后容量保持率在硼包覆量小于 0.50% 时随着包覆量的增大而增大, 在硼包覆量大于 0.50% 时随着包覆量的增大而减小, 容量保持率在硼包覆量为 0.50% 最大, 为 98.48%。因此, 当硼包覆量为 0.50% 时, 三元正极材料的循环性能效果最好

图 6 和图 7 分别是材料在放电 3~4.2 V 放电电压下, 未包覆及分别包覆 0.1 wt%、0.2 wt%、0.5 wt%、1 wt% 的材料首次放电曲线图及 60 次循环性能图。

由以上分析可知, 622 镍钴锰酸锂包覆偏硼酸后, 其理化性能和电化学性能都会发生改变, 判断其最佳包覆量主要以电化学性能为主。所以当烧结温度为 700℃, 烧结时间为 6 h 时, 硼包覆含量为 0.50% 为最佳包覆量, 合成的 622 三元正极材料所制备的锂离子电池综合性能较好。此时, 622 三元正极材料的粒度为 10.99 μm, 振实密度为 2.68 g/cm³, 1C 容量为 166.57 mAh/g, 60 次循环后容量保持率为 98.48%, 为最优工艺条件。

Table 2. Electrical properties of LiNi_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}O₂ cathode material obtained by different b doping amounts
表 2. 不同硼包覆量下制得的 LiNi_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}O₂ 三元正极材料的电性能

编号	硼包覆量(%)	烧结时间(h)	烧结温度(℃)	1C 放电容量(mAh/g)	60 次循环后 1C 放电容量(mAh/g)	60 次循环容量 保持率(%)
B-NCM01	0.00	6	700	167.12	158.35	94.75
B-NCM02	0.10	6	700	166.96	162.10	97.09
B-NCM03	0.20	6	700	166.78	163.99	98.33
B-NCM04	0.50	6	700	166.57	164.04	98.48
B-NCM05	1.00	6	700	165.90	162.13	97.73

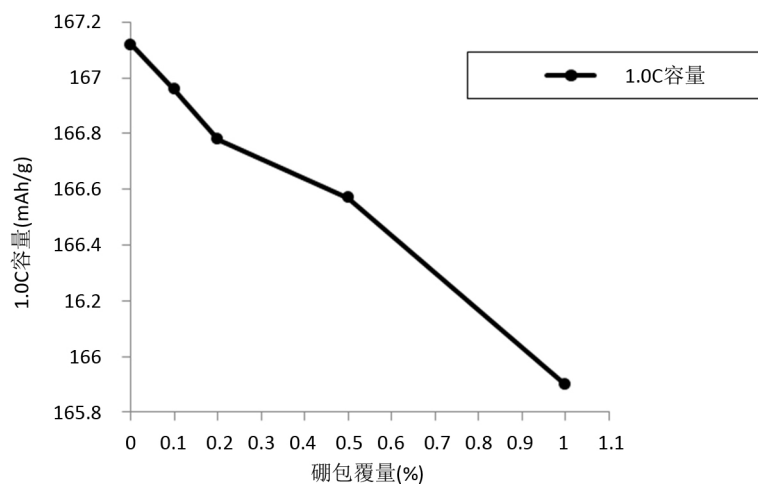


Figure 4. Relationship between B doping and initial capacity of 1.0C

图 4. 硼包覆量与 1.0C 容量的关系图

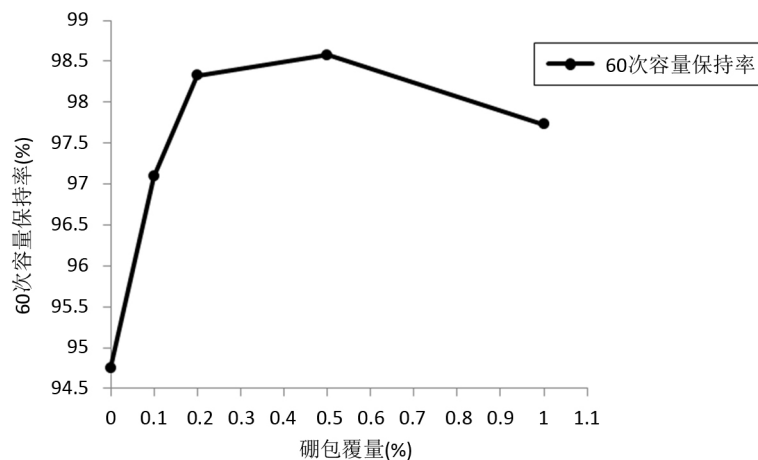


Figure 5. Relationship between the amount of B doping and the retention rate of 60 times

图 5. 硼包覆量与 60 次容量保持率的关系图

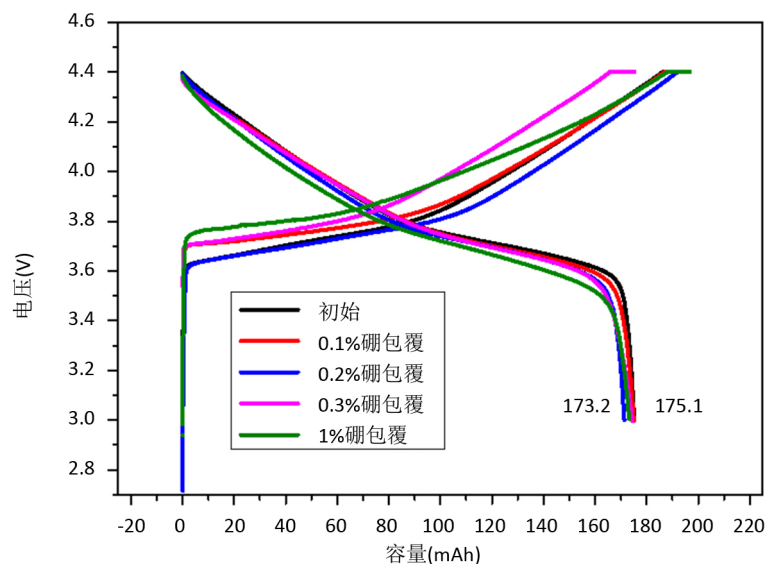


Figure 6. The first charge and discharge curve of material at 3.0~4.4 V

图 6. 材料在 3.0~4.4 V 的首次充放电曲线

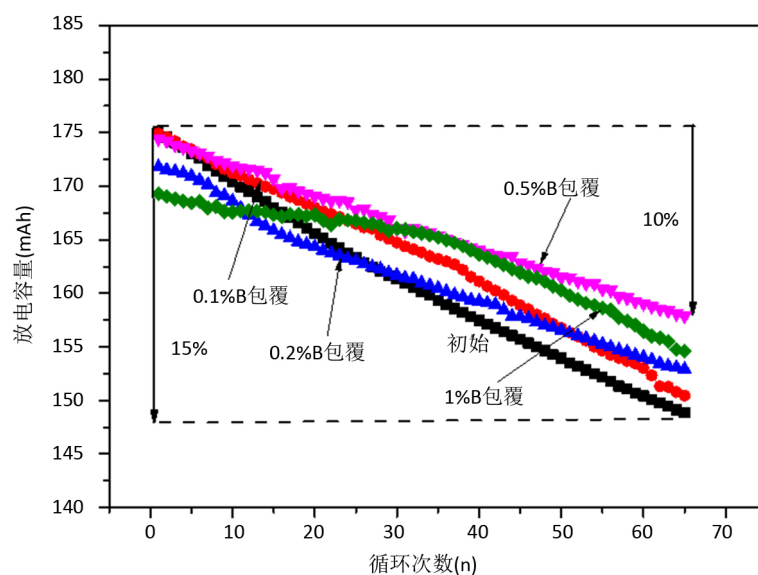


Figure 7. Modified material at 3.0~4.4 V cyclic performance diagram

图 7. 改性材料在 3.0~4.4 V 的 1C 循环性能图

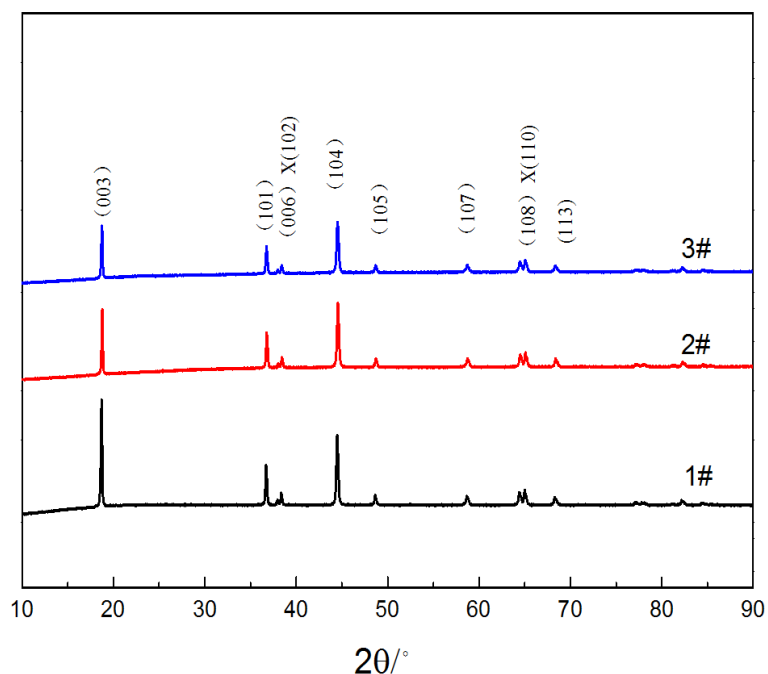
3.2. 偏硼酸改性

3.2.1. 晶体的结构分析

图 8 为 0.0 wt%硼包覆、0.1 wt%硼包覆与 0.5 wt%硼包覆 NCM622 材料的 XRD 测试图, XRD 表征结果, 硼包覆后的材料具有 α -NaFeO₂ 层状六方结构的纯相。清晰的(006)和(012)双峰、(018)和(110)双峰可以进一步说明不同硼包覆的材料均具有良好的有序层状结构, 硼包覆对材料的层状结构未造成改变, 硼包覆后的 NCM622 材料产品晶体结构及晶形还是 LiNi_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}O₂。

3.2.2. SEM 分析

图 9 为 0.0 wt%硼包覆、0.1 wt%硼包覆与 0.5 wt%硼包覆 NCM622 材料的 SEM 图。



注：1#为0.0 wt%硼包覆的622NCM材料XRD图；2#为0.1 wt%硼包覆的622NCM材料XRD图；3#为0.5 wt%硼包覆的622NCM材料XRD图

Figure 8. XRD test diagram of 622 0.0 wt%, 0.1 wt% boron coating and 0.5 wt% boron coating NCM622 material

图 8. 0.0 wt%硼包覆、0.1 wt%硼包覆与0.5 wt%硼包覆 NCM622 材料的XRD 测试图

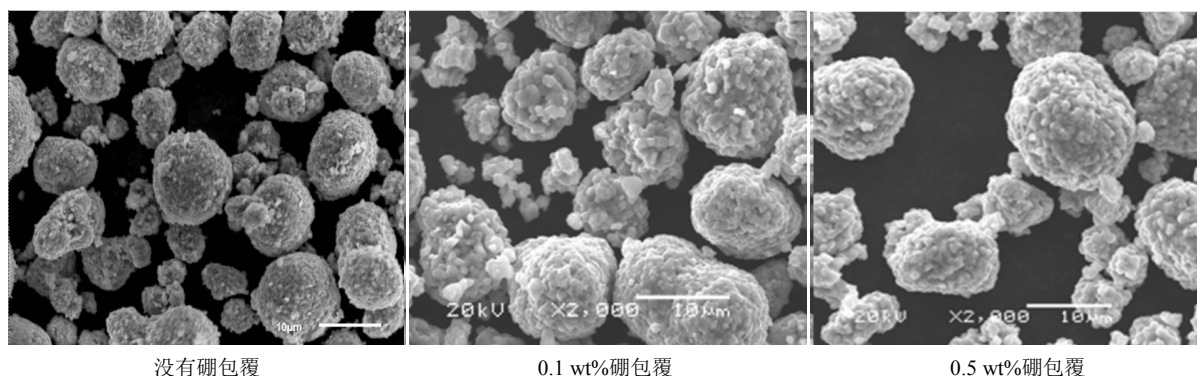


Figure 9. SEM images of 0.0 wt%, 0.1 wt% boron coated and 0.5 wt% boron coated NCM622 materials

图 9. 0.0 wt%硼包覆、0.1 wt%硼包覆与0.5 wt%硼包覆 NCM622 材料的SEM图

由以上硼包覆 NCM622 材料的 SEM 图可知, 硼包覆后的 NCM622 材料产品结晶完全, 晶体发育好, 都为类球形, 流动性好, 加工性能好。

4. 试验结论

通过试验研究分析得知, 622 三元正极材料包覆偏硼酸后, 其理化性能和电性能都会发生改变。

振实密度和粒度都随着硼包覆量的增加而增加, 当硼包覆量大于 0.10%时, 三元正极材料的粒度及振实密度都符合产品质量要求。

经硼包覆后的三元正极材料所制得的锂离子电池的循环性能也得到了很大的改善, 当硼包覆量为

0.50%时, 容量保持率达到最大, 相较于未包覆时由 94.75%提高到 98.48%, 其三元正极材料的循环性能效果最好。

最后得出结论: 当烧结温度为 700℃, 烧结时间为 6 h, 硼包覆含量为 0.50%时合成的 622 三元正极材料所制备的锂离子电池综合性能较好, 达到最佳包覆效果。此时, 622 三元正极材料的粒度为 10.99 μm, 振实密度为 2.68 g/cm³, 1C 容量为 166.57 mAh/g, 60 次循环容量保持率为 98.48%, 为最优工艺条件。

基金项目

广西科技重大专项: 广西科技重大专项(桂科 AA19182020)。

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] 严亮, 吴层, 段建国. 镍钴锰酸锂正极材料的结构及电化学特征[J]. 广州化工, 2017, 45(7): 3-4.
- [5] 朱典成. 锂离子电池正极材料镍钴锰酸锂的合成及其性能研究[D]: [硕士学位论文]. 济南: 齐鲁工业大学, 2016.
- [6] 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.