

Zr掺杂对高电压镍钴锰酸锂性能影响的试验研究

廖云定, 李华成, 谭壮璐, 司徒露露, 邓光矿, 李海亮

中信大锰矿业有限责任公司崇左分公司, 广西 崇左
Email: lihuacheng111@126.com

收稿日期: 2021年2月2日; 录用日期: 2021年3月18日; 发布日期: 2021年3月25日

摘要

本试验主要借助高温固相法来合成523镍钴锰三元材料, 通过研究时间、温度以及Zr掺杂量对性能的影响, 找出最佳的工艺条件。由试验数据进行对比和分析可以看出: 当掺杂锆含量为0.7%, 烧结时间为10小时, 烧结温度为920℃时, 镍钴锰酸锂三元材料的性能是最佳的。其主要性能指标为: 振实密度 $TD2.93\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, 粒度 $D50$ 为 $7.52\text{ }\mu\text{m}$, PH值为11.33, 1.0 C初始容量为 $174.37\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 循环50次容量为 $171.34\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 50次容量保持率为98.26%。本试验结果对镍钴锰酸锂三元材料制备具有一定的参考意义。

关键词

镍钴锰酸锂, 掺杂, 高温固相法, 电性能

Experimental Study on the Effect of Zr Doping on the Performance of High Voltage Nickel Lithium Cobalt Oxide

Yunding Liao, Huacheng Li, Zhuanglu Tan, Lulu Situ, Guangkuang Deng, Hailiang Li

CITIC DAMENG Mining Industries Limited Chongzuo Branch, Chongzuo Guangxi
Email: lihuacheng111@126.com

Received: Feb. 2nd, 2021; accepted: Mar. 18th, 2021; published: Mar. 25th, 2021

Abstract

In this experiment, 523 nickel cobalt manganese three element materials were synthesized by

high temperature solid-state method. By studying the effects of time, temperature and Zr doping on the properties, we find the best technological conditions. The comparison and analysis of the experimental data shows that when the content of zirconium is 0.7%, the sintering time is 10 hours, and when the sintering temperature is 920 degrees, the performance of nickel cobalt lithium manganate is the best. The main performance indexes are as follows: the vibratory density TD is $2.93 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, the particle size D50 is $7.52 \text{ }\mu\text{m}$, the pH value is 11.33, the initial capacity of 1.0 C is $174.37 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, the 50 cycle capacity is $171.34 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, and the 50 capacity retention rate is 98.26%. The experimental results have some reference value for the preparation of nickel cobalt lithium manganate three element materials.

Keywords

Nickel Cobalt Lithium Manganate, Doping, High Temperature Solid-State Reaction, Electrical Properties

Copyright © 2021 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

动力电池关键的核心材料是正极材料, 当前, 动力型锂离子电池按其正极材料的不同, 呈现出改性锰酸锂、磷酸铁锂和镍钴锰酸锂三元材料三大技术路线, 这三大技术路线各自拥有自己的特色[1] [2]。

镍钴锰酸锂三元材料集合了各种材料的导电性和循环性以及电池的高容量和高安全性产品, 比如钴酸锂, 镍酸锂等[3]。其最大优势是在确保安全的前提下, 符合了国家给新能源汽车用动力电池企业下达的三个硬性指标(单体电池 300 Wh/Kg 以上, 循环寿命 2000 次, 成本低于每瓦时 1 元) [4] [5]。高电压镍钴锰酸锂三元材料也成为这些年来产品生产量增长最快的正极材料品种[6]。

523 镍钴锰酸锂锂离子电池正极材料具有中等的镍含量, 较高的能量密度, 可控的安全性能等, 既能满足当前企业生产条件控制标准, 又能满足数码及动力电池对能量密度及客户对其安全性的需求。

本试验主要采用高温固相法[7]合成高压镍钴锰酸锂, 以碳酸锂与镍钴锰氢氧化物前驱体为原料, 通过晶体结构分析与计算, 采用 Zr 体相掺杂对镍钴锰 523 进行改性研究, 达到改善其在高电压下的电化学稳定性的目的[8]。

2. 试验试剂、设备及研究方案

2.1. 试验试剂

本试验使用的主要试验药品见表 1。

Table 1. The reagents of experiment

表 1. 试验试剂

材料名称	表达式	等级	生产厂家
氧化锆	ZrO_2	工业级	湖南化工公司
523 镍钴锰三元前驱体	$\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}(\text{OH})_2$	电池级	湖南邦普循环公司
碳酸锂	Li_2CO_3 (Li% = 18.68%)	电池级	赣峰锂业

2.2. 试验所用设备

本试验所用到的主要仪器见表 2。

Table 2. Equipment used for the experiment

表 2. 试验所用设备

仪器名称	型号	产家
激光粒度分析仪	LA-300	堀场(中国)贸易有限公司
马弗炉	KSL-1100X	合肥科晶材料有限公司
电池测试仪	CT-4008	深圳市新威能源技术有限公司
手套箱	MNIUIVESAR (1220-100)	米开罗那(中国)有限公司

2.3. 试验技术方案与研究方法

本试验研究掺杂锆对高电压镍钴锰酸锂性能影响的工艺流程图见图 1。

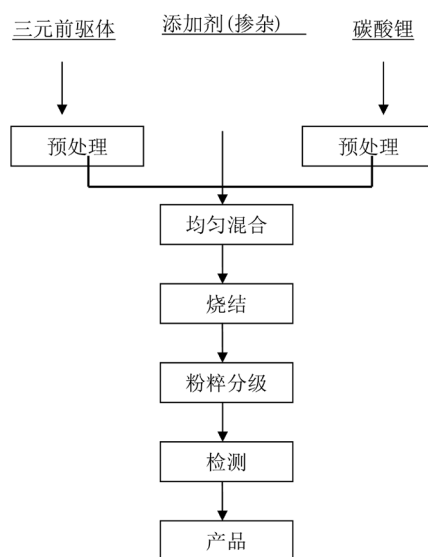


Figure 1. Test process flow chart

图 1. 试验工艺流程图

本试验研究方法：

高温固相法：镍钴锰的氢氧化物前驱体和碳酸锂或氢氧化锂，按一定的比例混合均匀再掺杂后，在 700 到 1000 度之间煅烧。

3. 试验结果与分析

3.1. 各工艺参数对高电压镍钴锰酸锂三元材料的性能影响

试验在不同的烧结温度、烧结时间和添加掺杂量不同的氧化锆等条件下，分析得出各项性能的数据见表 3。

Table 3. Experimental results of doped zirconia for lithium nickel-cobalt-manganese ternary materials
表 3. 掺杂氧化锆对镍钴锰酸锂三元材料的试验结果

序号	试验条件									试验结果		
	温度 (°C)	时间 (h)	掺杂量%	TD (g·cm ⁻³)	D10 (um)	D50 (um)	D90 (um)	D99.99 (um)	pH	1.0C 容量 (mAh·g ⁻¹)	初始循环 50 次容量 (mAh·g ⁻¹)	50 次容量保持率 (%)
NCM52301	920	10	0.00	2.74	4.36	7.20	12.16	22.14	11.42	175.10	167.05	95.40
NCM52302	920	10	0.35	2.85	3.45	7.25	12.35	22.25	11.42	174.65	169.15	96.85
NCM52303	950	10	0.70	2.92	3.63	7.47	13.20	22.54	11.35	174.25	171.21	98.20
NCM52304	920	10	1.00	2.95	3.22	7.04	12.00	22.95	11.33	174.09	171.29	98.39
NCM52305	920	8	0.70	2.87	3.16	7.27	11.90	22.10	11.42	174.57	169.56	97.42
NCM52306	920	14	0.70	2.96	3.95	8.30	13.85	29.53	11.25	174.27	172.77	98.16
NCM52307	900	10	0.70	2.85	2.85	6.68	9.52	21.53	11.45	174.35	165.16	95.22
NCM52308	940	10	0.70	2.93	3.98	7.53	15.83	32.23	11.27	173.45	169.61	98.23
验证试验	920	10	0.70	2.93	3.62	7.52	13.54	28.42	11.33	174.37	171.34	98.26

3.2. 掺杂量对高电压镍钴锰酸锂三元材料的性能影响

由表 3 的相应数据对比分析可知试验序号(NCM52301、NCM52302、NCM52303、NCM52304)的试验参数: 烧结温度为 920°C 和烧结时间为 10 小时。在这些条件下掺杂量为 0%、0.35%、0.7%、1.0%, 作得掺杂量与 1.0 C 初始容量的关系见图 2、掺杂量与 50 次容量保持率的关系见图 3。

由图 2、图 3 可知: 随着掺杂量的增大, 1.0 C 初始容量依次减少, 充放电 50 次容量保持率依次增大。当不改变温度 920°C 和时间 10 小时的情况下, 掺杂量为 0.7% 时: 1.0 C 容量达到 174.35 mAh·g⁻¹, 充放电 50 次后容量的保持率为 98.20%, 相比掺杂量为 0.35% 的试验样, 其 50 次循环容量保持率较高; 相比掺杂量为 1% 的试验样其 1 C 容量也不会衰减太大。因此我们可以知道试验序号 NCM52303 是最好的, 故本试验氧化锆掺杂量 0.7% 为最佳。

3.3. 烧结时间对高电压镍钴锰酸锂三元材料的性能影响

由表 3 试验序号(NCM52303、NCM52305、NCM52306)可以对比分析看出, 在试验条件控制烧结温

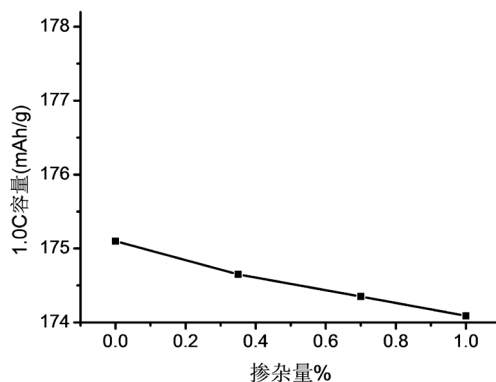


Figure 2. Doping amount and 1.0 C initial capacity diagram

图 2. 掺杂量与 1.0 C 初始容量的关系图

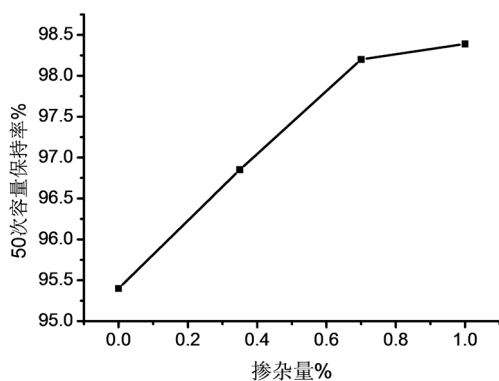


Figure 3. Doping amount and the capacity retention rate of 50 times

图 3. 掺杂量与 50 次容量保持率的关系图

度为 920℃、掺杂量为 0.7%的情况下，烧结时间依次为 10 小时、8 小时和 14 小时，作得烧结时间与 1.0 C 初始容量的关系见图 4、烧结时间与 50 次容量保持率的关系见图 5。

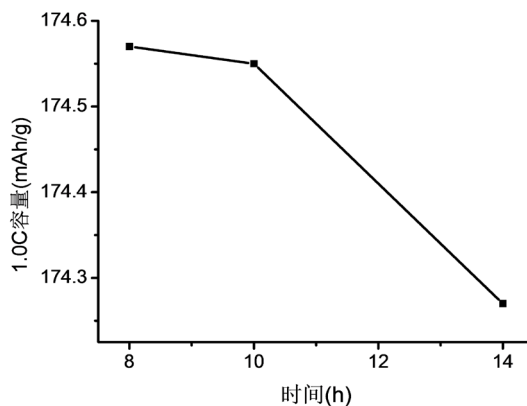


Figure 4. Sintering time and 1.0 C capacity diagram

图 4. 烧结时间与 1.0 C 容量的关系图

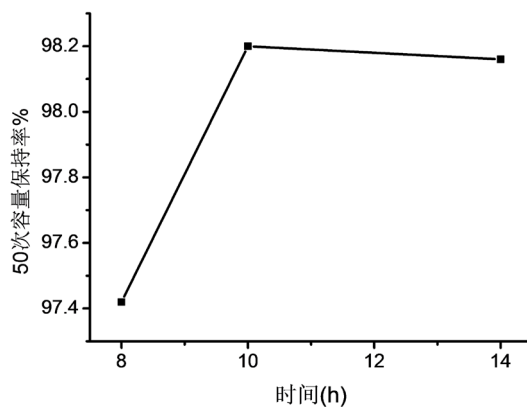


Figure 5. Sintering time and 50 capacity retention rates

图 5. 烧结时间与 50 次容量保持率的关系图

由图 4、图 5 可以看出 1.0 C 容量随着时间的增大而减少，在 8 小时处取得最大值。50 次容量保持率

随着时间先增大后减小的趋向, 当时间取 10 小时时, 50 次容量的保持率有最大值为 98.20%。由于电循环过程中容量保持率越高越能延长锂电池的寿命。故当温度控制为 920℃、掺杂量为 0.7%的情况下, 改变烧结时间, 在烧结时间为 10 小时处取得最佳, 1.0 C 容量达 $174.55 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 50 次容量的保持率有最大值为 98.20%, 从而我们可以知道试验序号 NCM52303 为最佳试验。

3.4. 烧结温度对高电压镍钴锰酸锂三元材料的性能影响

由表 3 试验序号(NCM52303、NCM52305、NCM52306)可以对比分析看出, 在试验条件控制烧结时间为 10 个小时、掺杂量为 0.7%的情况下, 烧结温度依次为 920℃、900℃和 940℃, 作得烧结温度与 1.0 C 初始容量的关系见图 6、烧结温度与 50 次容量保持率的关系见图 7:

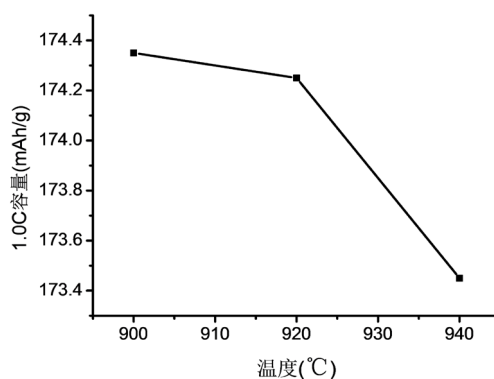


Figure 6. Sintering temperature and 1.0 C capacity diagram

图 6. 烧结温度与 1.0 C 容量的关系图

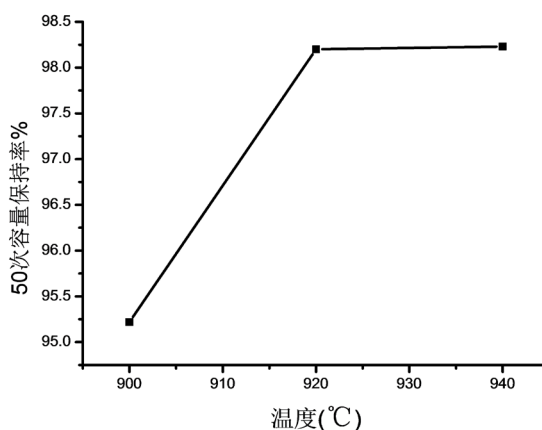


Figure 7. The relationship between temperature and battery capacity retention rate of 50 times

图 7. 温度与电池 50 次容量保持率的关系图

由图 6、图 7 我们可以看出: 1.0 C 容量随着温度的增大而减少, 50 次容量保值率随着温度的增大而增大, 但烧结温度达到 940℃时与 920℃实验样相比, 50 次循环保持率并没有显著提升, 结合工业生产控制成本的原则, 我们选取烧结时间为 10 小时、掺杂量为 0.7%条件下烧结温度为 920℃为最优工艺, 当烧结温度为 920℃时, 1.0 C 容量为 $174.25 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 50 次容量的保持率为 98.20%。从而可知试验序号 NCM52303 为最佳, 故本试验最佳温度为 920℃。

3.5. 试验验证

为了验证试验的重复性以及稳定性,重新试验一组与序号 NCM52303 为对比。

验证试验过程为:称取混合物料 100 g,然后加入锆掺杂量为 0.7%的氧化锆,倒入研钵中搅拌研磨,接着用 200 目筛进行筛分,最少筛分 7 次以上,保证让它们混合均匀,不再出现白色小颗粒。将混合好的物料装入坩埚里并打好孔,然后放入马弗炉里进行烧结。控制温度为 920℃、时间为 10 个小时,并且全程通入空气。等待烧结完成后,确保温度降到室温,然后移到研钵中进行研磨,用 200 目筛过筛 7 次以上,最后都得到验证试验样品。

最佳条件下,验证试验的 Zr 掺杂对高电压镍钴锰酸锂的试验数据见表 4,首次充放电曲线见图 8。

从表 4 数据中比较可以看出,各项性能都较好,且与 NCM52303 对比数据差异不大,由此可知试验序号 NCM52303 为最佳,即最佳掺杂工艺参数:烧结温度为 920℃、烧结时间为 10 小时、掺杂 0.7%的氧化锆。

Table 4. Test comparison of nickel-cobalt-manganese 52303 and verification test data

表 4. 试验 NCM52303 与验证试验的数据对比

序号	T(°C)	时间(h)	掺杂量%	TD/mAh·g ⁻¹	D10
NCM52303	920	10	0.7	2.92	3.63
验证试验	920	10	0.7	2.93	3.62

序号	D50	D90	D99.99	pH	1.0C 容量	循环 50 次容量	50 次容量保持率
NCM52303	7.47	13.20	22.54	11.35	174.25	171.21	98.20%
验证试验	7.52	13.54	28.42	11.33	174.37	171.34	98.26%

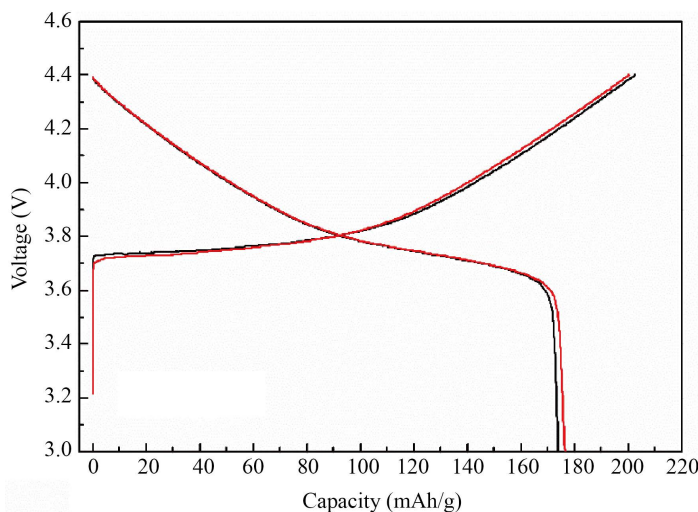


Figure 8. Under the best conditions, the first charge-discharge curve of Zr doping on high-voltage lithium nickel cobalt manganese oxide

图 8. 最佳条件下, Zr 掺杂对高电压镍钴锰酸锂的首次充放电曲线

由图 8 及表 4 可见,验证试验 1.0 C 首次放电比容量达到 174.37 mAh/g,第 50 次循环的放电比容量为 171.34 mAh/g,容量保持率为 98.26%,平均每次循环放电比容量衰减 0.06 mAh。对比文献[9]在 1.0% Ti⁴

掺杂，在 25℃，2.75~4.35 V，0.5 C 倍率放电时，首次放电比容量达到 170.2 mAh/g，第 100 次循环的放电比容量为 159.5 mAh/g，容量保持率为 93.71%，平均每次循环放电比容量衰减 0.10 mAh，由此可见，本试验在最佳条件下，放电比容量及容量保持率性能指标数据相对于文献[9]有明显的优势，达到了试验目的。

3.6. 产品的电镜图

图 9~11 分别为掺杂 0.7%氧化锆与未掺杂氧化锆的高电压镍钴锰酸锂三元材料的 1000 倍、3000 倍、10000 倍 SEM 图。

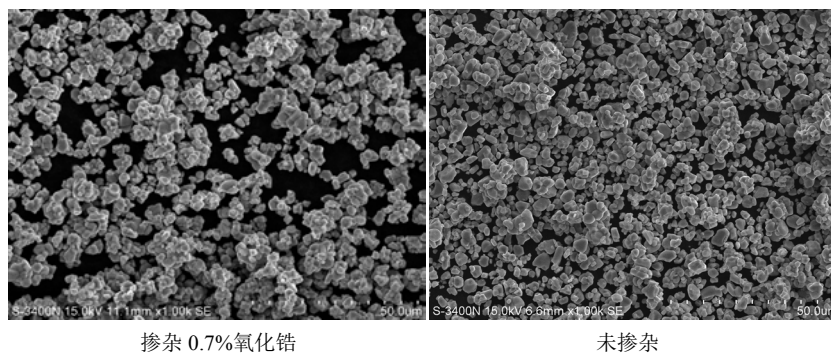


Figure 9. Zoom in 1000 times SEM image
图 9. 放大 1000 倍的 SEM 图

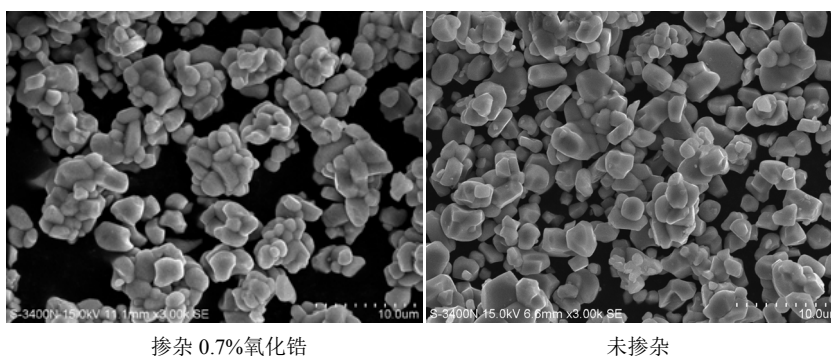


Figure 10. Zoom in 3000 times SEM image
图 10. 放大 3000 倍 SEM 图

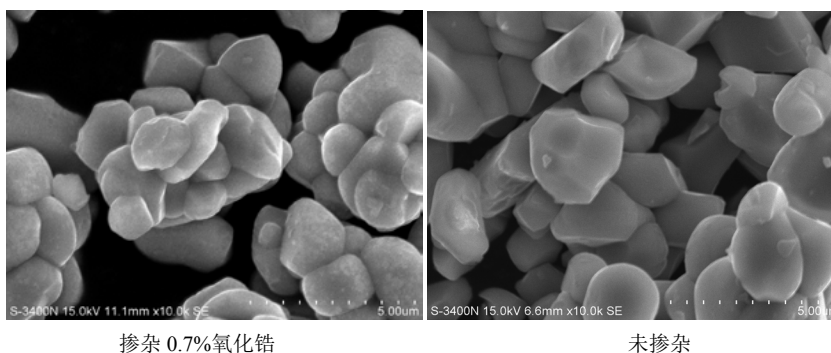


Figure 11. Zoom 10000 times SEM image
图 11. 放大 10000 倍 SEM 图

从以上三组图的对照可看出当在温度为 920℃, 时间为 10 小时, 氧化锆掺杂量为 0.7% 的情况下, 掺杂氧化锆的比没有掺杂的材料表面更圆整紧致, 团聚集的好, 颗粒的密度大, 提高了晶体的流动性。

3.7. 综合试验产品粒度分布情况

综合试验产品粒度分布图见图 12。

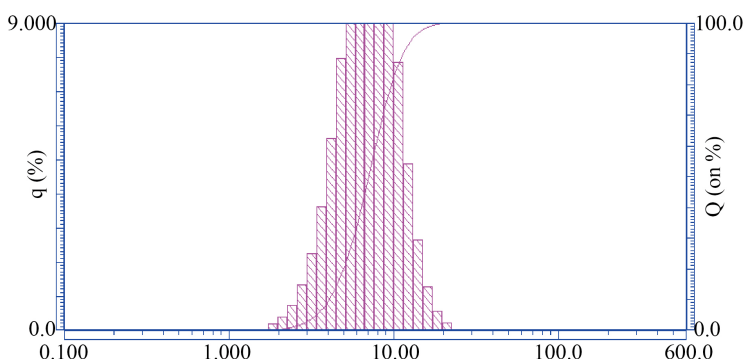


Figure 12. The product of comprehensive test size distribution image
图 12. 综合试验产品粒度分布图

由正态分布图, 图 12 我们可以知道: 整个曲线粒度分布均匀, 峰值比较明显, 多集中在 7.4 μm 附件, 符合三元材料的粒度分布要求。

4. 结论

本试验研究掺杂氧化锆的工艺参数对高电压镍钴锰酸锂性能的影响, 通过振实密度、pH 值、电学性能测试和粒度分布等分析手段对高电压镍钴锰酸锂的各项性能进行分析研究。

从试验研究结果对比表明可以得出结果: 本试验主要采用高温固相法合成高电压镍钴锰酸锂, 在试验中通过加入不同氧化锆(ZrO_2)添加剂的用量, 探究烧结温度、烧结时间对镍钴锰酸锂三元材料性能的影响。当取掺杂量为 0.7% 时, 综合性能指标最佳。当烧结温度(T)为 920℃ 时, 综合性能指标最佳。当烧结时间(t)为 10 小时, 综合性能指标最佳。当综合性能最佳时, 即锆掺杂量为 0.7%, 烧结温度为 920, 烧结时间为 10 时, 相关性能指标为: 振实密度 TD 达到 2.93, D50 为 7.52 μm, pH 为 11.33, 1.0 C 容量达到 174.37 mAh·g⁻¹, 50 次电池的容量保持率为 98.26%。

基金项目

广西科技重大专项: 广西科技重大专项(桂科 AA17204063)。

参考文献

- [1] 郭瑞, 史鹏飞, 程新群, 等. 高温固相法合成 $LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ 及其性能研究[J]. 无机化学学报, 2007, 23(8): 13-87.
- [2] 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.
- [3] 解建强, 陈彦彬, 刘亚飞, 等. 电动汽车动力锂电池正极材料的现状和发展趋势[J]. 新材料产业, 2015, 32(4): 946-951.
- [4] 王健, 钟胜奎, 刘乐通. 锂离子电池正极材料 $LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ 研究进展[J]. 化工新型材料, 2009, 31(15): 5-8.
- [5] 邹邦坤, 丁楚雄, 陈春华. 锂离子电池三元正极材料的研究进展[J]. 中国科学, 2014, 44(7): 1104-1115.
- [6] 孟德龙, 陈为亮, 伍贺东, 等. 掺杂对正极材料 $LiNi_{0.8}Co_{0.2}O_2$ 电化学性能的影响[J]. 云南冶金, 2007, 17(2):

124-133.

- [7] 何爱珍, 叶学海, 鄧晓科, 等. 锂离子电池正极材料 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 合成工艺优化[J]. 无机盐工业, 2013, 45(6): 54-56.
- [8] 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.
- [9] 金柱. 高电压(4.35 V)锂离子正极材料 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 的制备与改性研究[D]: [硕士学位论文]. 赣州: 江西理工大学, 2015.