

A Study on $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ Materials Coated with Nano- Al_2O_3

Chunfei Wang¹, Zhirong Zheng², Hao Wu³, Huacheng Li¹

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

²Energy Conservation Monitoring Center of Chongzuo, Chongzuo Guangxi

³Guangxi Normal University for Nationalities, Chongzuo Guangxi

Email: 695378298@qq.com

Received: May 4th, 2018; accepted: May 20th, 2018; published: May 29th, 2018

Abstract

High temperature solid state method was employed to prepare target product in this study. First, $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ Materials were mixed with nano- Al_2O_3 in a certain ratio, then the mixture was calcinated at high temperature. After cooled to room temperature, the product was mechanical crushed to pass through a sieve, and $\text{Li}(\text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni})\text{O}_2$ coated with nano- Al_2O_3 was obtained. When the target product was synthesized at 750°C for 10 h and the nano- Al_2O_3 addition was 0.3%, its comprehensive performance is relatively better, and the initial capacity and capacity retention after 50 cycles are 156.3 mAh/g and 99.03% respectively.

Keywords

$\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$, Surface Coating, Nano- Al_2O_3 , Calcination, Cycle Performance

纳米氧化铝包覆镍钴锰酸锂三元材料的 试验研究

王春飞¹, 郑智嵘², 吴昊³, 李华成¹

¹中信大锰矿业有限责任公司崇左分公司, 广西 崇左

²崇左市节能监察中心, 广西 崇左

³广西民族师范学院, 广西 崇左

Email: 695378298@qq.com

收稿日期: 2018年5月4日; 录用日期: 2018年5月20日; 发布日期: 2018年5月29日

摘要

本论文采用高温固相法将镍钴锰酸锂三元材料与纳米氧化铝按一定比例混匀，在高温下，加以焙烧，随后冷却至室温，将其物质粉碎，混合筛分制得到以 Al_2O_3 包覆的 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 材料。当包覆的烧结温度为 750°C ，烧结时间为10 h，包覆量为0.3%时，合成的锂离子电池的综合性能最好，1.0 C容量达到156.3 mAh/g，充放电50次后电池的容量保持率为99.03%，充放电500次后电池的容量保持率为94.55%。

关键词

镍钴锰酸锂，包覆，纳米氧化铝，烧结，循环性能

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. 引言

镍钴锰酸锂三元材料的化学组成最初出现在 20 世纪 90 年代末期的钴酸锂和镍酸锂的掺杂研究中，其作为独立体系材料的研发开始于 2001 年。在镍钴锰酸锂三元材料中，镍呈现的是正二价，是主要的电化学反应活性元素；锰则呈现正四价，不参与电化学反应，只对材料的结构稳定性和热稳定性提供保证；钴是正三价，部分参与电化学反应，其主要作用是保护材料层状结构的整齐度、降低材料的电化学极化、提高材料的倍率性能。该材料具有比容量高、高电压下结构稳定、安全性较好等优点，是目前看来最有应用前景的一种锂离子电池正极材料[1]-[6]。本论文采用纳米氧化铝包覆镍钴锰酸锂，减少了材料表面与电解液的反应，进一步提高了材料的结构稳定性，有力地提升了材料的循环性能。

镍钴锰酸锂三元材料近年来在移动电话、笔记本、数码相机等电子设备电池的应用方面取得了巨大的成功，相关研究及开发也得到了学术界的空前关注。目前已有多种这类三元材料成功地应用于锂离子电池。因为这类材料可以克服钴酸锂材料成本过高、锰酸锂材料稳定性低、磷酸铁锂容量小等问题。同时，最近几年在动力电池中的应用也取得了成功，正处于飞速发展阶段。

2. 试验技术方案及步骤

2.1. 本试验技术方案见图 1

如图 1 所示，本次实验中采用高温固相法：将镍钴锰三元材料与纳米氧化铝按一定比例混匀，在高温下，加以焙烧，随后等其冷却至室温后，将其粉碎后，混合筛分制得产品。这主要是依靠固体物质的充分混合接触和相互的扩散来完成反应。

2.2. 实验试剂

本试验所用的主要试剂见表 1。

2.3. 实验仪器

本试验所用的主要仪器见表 2。

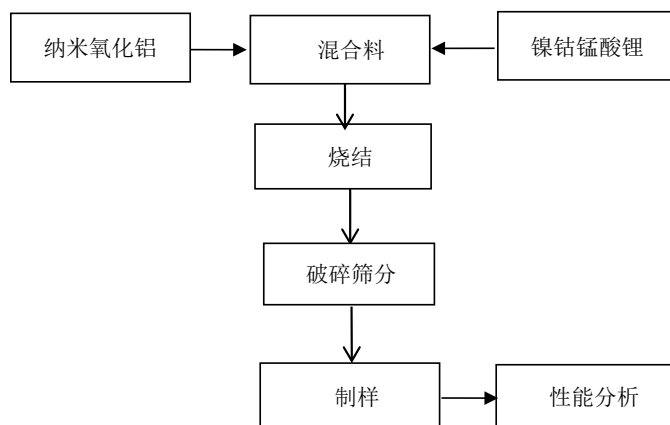


Figure 1. Technical scheme and steps

图 1. 技术方案及步骤

Table 1. The main reagents used in the test

表 1. 试验所用的主要试剂

材料名称	表达式	等级	生产厂家
镍钴锰酸锂三元材料	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$	电池级	中信大锰矿业有限责任公司崇左分公司
电解液		电池级	国泰华荣公司
聚偏氟乙烯	PVDF	分析纯	苏威 Solvay
导电剂(超级纳米碳)	SP	电池级	上海汇平公司
电池壳/垫片	—	CR2016	东莞旺业公司
金属锂片	Li	99%	上海顺友金属材料公司
隔膜	—	—	深圳市兴源公司
N-甲基吡咯烷酮	NMP	分析纯	南京金龙公司
纳米氧化铝	Al_2O_3	工业级	河北京煌科技有限公司

Table 2. The main instrument used in the test

表 2. 试验所用的主要仪器

仪器名称	型号	产家
自动涂膜机	AFA-II	上海现代公司
精密电子天平	BL-5000P	丹纳特西赫公司
手动冲片机	PX-CP-20	深圳市鹏翔公司
激光散射粒度分布分析仪	LA-300	珠海欧美克公司
电热恒温干燥箱	DHG-9076A	上海精密实验公司
箱式电阻炉(马弗炉)	SX2-12-13	长沙华信合金公司
对辊机	DYG-703	邵阳达力电源公司
粉体振实密度仪	JZ-1	深圳三诺仪器公司
电池测试仪	BTS-5V3A	Neware bfgs 系列
pH 电子测试仪	PHS-3CT	上海双旭电子公司
真空手套箱	MNIUIUESAR (1220-100)	米开罗那公司

2.4. 实验步骤

2.4.1. 混料过程

将镍钴锰酸锂三元材料与纳米氧化铝按一定比例混合均匀(包覆量分别为 0%、0.2%、0.3%、0.5%)，过筛。装入坩埚中待烧结。

2.4.2. 烧结

将装入混合料的坩埚放入马弗炉中进行烧结。升温速度 $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ，空气流量 $0.8 \text{ m}^3/\text{h}$ 。恒温温度 $T(^{\circ}\text{C})$ 、恒温时间 $t(\text{h})$ 。

2.5. 性能检测

2.5.1. 正极片制备

取 8 g 左右试验样品， 130°C 干燥 10 h，冷却，研磨。按质量比为 83:7:7 (试验样品: SP: PVDF)，称取导电剂 SP，加入试验样品中研磨，然后加入配好溶剂的 PVDF (NMP:PVDF = 9:1，质量比)进行匀浆。匀浆后，将浆料均匀涂覆在铝箔表面。将极片放入鼓风干燥箱中干燥，辊压，极片裁边，滚压。极片冲片成直径为 14 mm 的小圆片，极片称重，然后干燥。

2.5.2. 组装扣式电池

首先把正极壳放平，用电解液湿润。取出锂片压平，将锂片平铺于正极壳的正中间，并将锂片完全浸润。把隔膜覆盖在锂片上，然后继续滴加电解液直到隔膜完全被浸润透。取出正极片，将正极片完全浸润，将正极片放置在隔膜的正中央，正极片有涂料的那一面朝下对着隔膜，然后将弹片加在垫片上置于正极片的正中央并且把正极片压平，盖上负极壳，封口，电池静置。

2.5.3. 检测项目

烧结后试验样品分别检测振实密度，比表面，粒度分布，pH。

烧结后试验样品按上述方法组装成扣式电池后分别检测 0.5 C 容量，1.0 C 容量，50 次充放电容量保持率。

3. 试验结果与分析

试验各项检测结果列于表 3。

就表 3 的各项检测结果分析如下。

3.1. 不同包覆量对三元材料产品性能的影响

在保持温度 $T = 750^{\circ}\text{C}$ 和时间 $t = 10 \text{ h}$ 不变的情况下改变包覆量，包覆量分别为 0%、0.2%、0.3%、0.5% 时，镍钴锰酸锂三元材料的振实密度分别为 2.72、2.76、2.80、2.83 g/cm^3 。因为包覆量越多，镍钴锰酸锂三元材料越紧密，因而振实密度越大，因此在包覆量为 0.5% 时可以得出振实密度的最大值。

在保持温度 $T = 750^{\circ}\text{C}$ 和时间 $t = 10 \text{ h}$ 不变的情况下改变包覆量，包覆量分别为 0%、0.2%、0.3%、0.5% 时，镍钴锰酸锂三元材料的 D50 分别为 13.06、13.55、13.59、13.67 μm 。在包覆量为 0.5% 时可以得出 D50 的最大值。

在保持温度 $T = 750^{\circ}\text{C}$ 和时间 $t = 10 \text{ h}$ 不变的情况下改变包覆量，包覆量分别为 0%、0.2%、0.3%、0.5% 时，镍钴锰酸锂三元材料的 1.0 C 容量分别为 157、156.5、156.2、155.6 mAh/g。可以看出 1.0 C 容量随着包覆量的增加而减少。

在保持温度 $T = 750^{\circ}\text{C}$ 和时间 $t = 10 \text{ h}$ 不变的情况下改变包覆量，包覆量分别为 0%、0.2%、0.3%、

Table 3. Conditions and test results of nano alumina coated three yuan material
表 3. 纳米氧化铝包覆三元材料的条件及试验结果

序号	试验条件				试验结果								
	T (°C)	T (h)	包覆量%	TD (g/cm ³)	BET (cm ² /g)	D10 (um)	D50 (um)	D90 (um)	D99.99 (um)	pH	0.5 C 容量 (mAh/g)	1.0 C 容量 (mAh/g)	50 次容量保持率(%)
1	750	10	0	2.72	0.412	8.41	13.06	20.39	42.8	11.42	158.2	157	95.50%
2	750	10	0.2	2.76	0.353	8.48	13.55	21.27	44.24	11.42	157.7	156.5	97.82%
3	750	10	0.3	2.8	0.295	8.51	13.59	21.45	44.38	11.35	157.5	156.2	99.05%
4	750	10	0.5	2.83	0.278	8.88	13.67	25.55	57.45	11.33	156	155.6	99.01%
5	750	8	0.3	2.7	0.345	8.43	13.21	20.42	44.95	11.52	157.7	156.6	97.05%
6	750	14	0.3	2.91	0.212	9.55	15.68	28.31	58.86	11.25	153.1	151.2	99.02%
7	700	10	0.3	2.65	0.401	8.43	13.25	20.45	44.98	11.55	157.8	156.5	96.62%
8	800	10	0.3	2.95	0.204	9.58	15.84	28.77	60.45	11.27	152.2	151.2	99.10%
验证试验	750	10	0.3	2.81	0.293	8.52	13.6	21.54	44.52	11.33	157.7	156.3	99.03%

0.5%时时, 镍钴锰酸锂三元材料的 50 次容量保持率分别为 95.50%、97.82%、99.05%、99.01%。可以看出随着包覆量的增加, 电池充放电 50 次容量的保持率一直上升, 在包覆量为 0.3%时, 50 次容量的保持率最大。但是当包覆量增加到 0.5%时, 50 次容量的保持率反而稍有降低。

综合以上结果分析, 包覆量为 0.3%时, 其 1.0 C 容量和 50 次容量保持率综合性能最佳。

3.2. 不同烧结时间对三元材料产品性能的影响

在保持包覆量 = 0.3%和温度 T = 750°C不变的情况下, 改变烧结时间, 时间分别在 8 h、10 h、14 h 时, 镍钴锰酸锂三元材料的振实密度分别为 2.70、2.80、2.91 g/cm³。可以看出振实密度随着时间的增加而增加。

在保持包覆量 = 0.3%和温度 T = 750°C不变的情况下, 改变烧结时间, 时间分别在 8 h、10 h、14 h 时, 镍钴锰酸锂三元材料的 D50 分别为 13.21、13.59、15.68 μm。可以看出, 随着时间的增加, D50 上升趋势。这是因为, 随着烧结时间的增加, 镍钴锰酸锂三元材料反应更好, 结晶充分, D50 变大。

在保持包覆量 = 0.3%和温度 T = 750°C不变的情况下, 改变烧结时间, 时间分别在 8 h、10 h、14 h 时, 镍钴锰酸锂三元材料的 1.0 C 容量分别为 156.6、156.2、151.2 mAh/g。可以看出, 随着烧结时间的增加, 1.0 C 容量随之减小。

在保持包覆量 = 0.3%和温度 T = 750°C不变的情况下, 改变烧结时间, 时间分别在 8 h、10 h、14 h 时, 镍钴锰酸锂三元材料的 50 次容量保持率分别为 97.05%、99.05%、99.02%。可以看出, 随着时间的增加, 循环 50 次容量保持率先是增加然后在减小。由此可以得出在时间为 10 h 时 50 次循环容量保持率可以取得最大值。因为电池循环过程中容量保持率越高, 越能延长锂电池寿命。所以在温度与包覆量一样的情况下最佳时间为 10 小时。

综合以上结果分析, 烧结时间为 10 h 时, 其 1.0 C 容量和 50 次容量保持率综合性能最佳。

3.3. 不同烧结温度对三元材料产品性能的影响

在保持包覆量为 0.3%, 和烧结时间为 10 h 不变的情况下, 改变烧结温度, 烧结温度分别为 700°C、750°C、800°C时, 镍钴锰酸锂三元材料的振实密度分别为 2.65、2.80、2.95 g/cm³。可以看出, 随着温度

的不断增加振实密度也随着增加而增加。

在保持包覆量为 0.3%，和烧结时间为 10 h 不变的情况下，改变烧结温度，烧结温度分别为 700℃、750℃、800℃时，镍钴锰酸锂三元材料的 D50 分别为 13.25、13.59、15.84 μm 。可以看出，随温度的增加 D50 也随之增加。

在保持包覆量为 0.3%，和烧结时间为 10 h 不变的情况下，改变烧结温度，烧结温度分别为 700℃、750℃、800℃时，镍钴锰酸锂三元材料的 1.0 C 容量分别为 156.5、156.2、151.2 mAh/g。可以看出，随着温度的增加 1.0 C 容量逐渐减少。

在保持包覆量为 0.3%，和烧结时间为 10 h 不变的情况下，改变烧结温度，烧结温度分别为 700℃、750℃、800℃时，镍钴锰酸锂三元材料的 50 次容量保持率分别为 96.62%、99.05%、99.10%。可以看出，随着温度的提高，电池充放电 50 次的容量保持率随之上升。

综合以上结果分析，烧结温度为 750℃时，其 1.0 C 容量和 50 次容量保持率综合性能最佳。

3.4. 验证试验

经过分别分析包覆量、时间和温度对实验结果的影响，可以得出最佳试验条件。为了保证实验的准确性，再进行了一次验证实验。最佳试验条件为：加入纳米氧化铝添加剂的用量为 0.3%时、温度(T)为 750℃和时间(t)为 10 h。验证实验相关性能为：

粒度呈正态分布，平均粒度 D_m 为 13.60 μm ，粒度分布图如图 2。

1.0 C 容量达到 156.3 mAh/g，充放电 50 次后电池的容量保持率为 99.03%，充放电 500 次后电池的容量保持率为 94.55%。电性能检测结果如图 3。

验证实验与之前最佳条件的试验结果相一致。

3.5. 包覆和不包覆镍钴锰酸锂三元材料对比的电镜分析

用纳米氧化铝包覆过的镍钴锰酸锂三元材料的 SEM 图如图 4，没有包覆过的镍钴锰酸锂三元材料的 SEM 图如图 5。

如图 4、图 5 所示，经过包覆过的晶体出表面更加的圆润、致密，流动性更好，导致其电性能更好。而且包覆后的晶体比没有包覆的晶体发育好，粒径大一些，晶体越大越容易提高锂电池的振实密度和粒度。

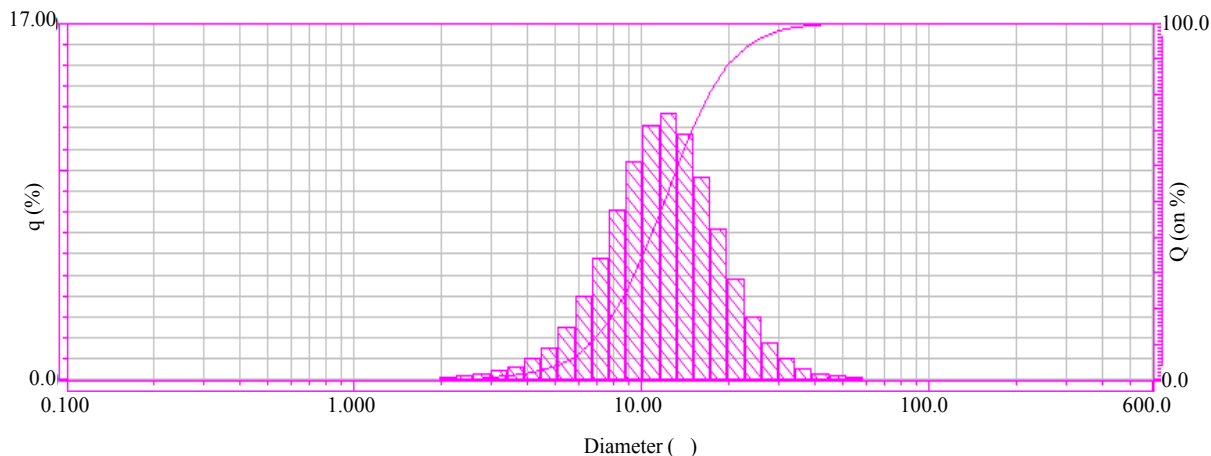


Figure 2. Particle size distribution diagram for verification test of lithium cobalt manganese

图 2. 镍钴锰酸锂验证试验粒度分布图

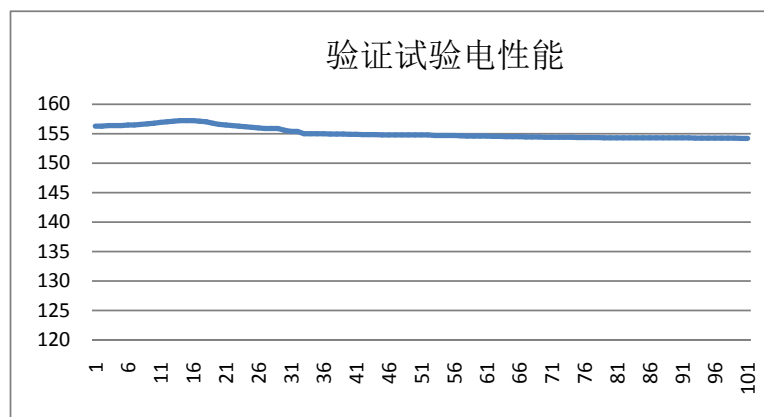
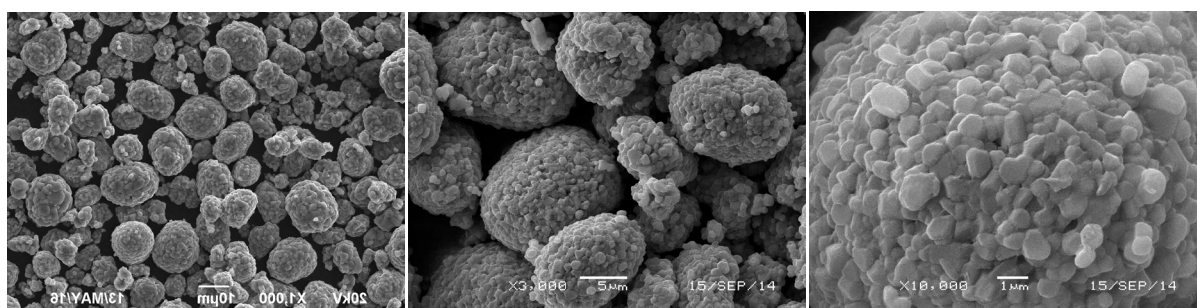


Figure 3. Test results of electrical performance of nickel cobalt lithium manganese test

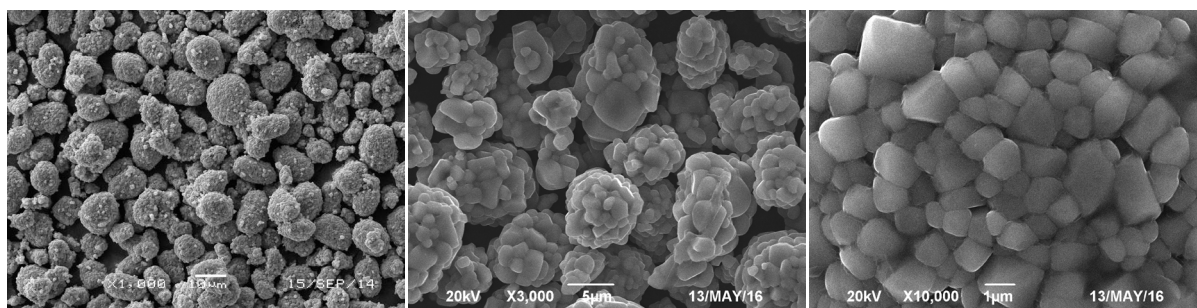
图 3. 镍钴锰酸锂验证试验电性能检测结果图



DMNCM (包覆 0.3% 纳米氧化铝)

Figure 4. The three element material coated with nano alumina is magnified 1000 times, 3000 times and 10,000 times SEM diagram

图 4. 包覆纳米氧化铝的三元材料放大 1000 倍、3000 倍和 10,000 倍 SEM 图



DMNCM (不包覆)

Figure 5. Uncoated three yuan material magnified 1000 times, 3000 times and 10,000 times SEM chart

图 5. 不包覆的三元材料放大 1000 倍、3000 倍和 10,000 倍 SEM 图

4. 结论

本论文研究了包覆纳米氧化铝的工艺参数对 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 三元材料微观组织与性能的影响；通过实验合成出包覆后的 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 三元材料，研究了纳米氧化铝包覆用量、包覆烧结温度、烧结时间等包覆工艺参数对 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 三元材料性能的影响，找出电性能较好的包覆工艺参数。通过对包覆后的 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 三元材料的物理及电性能的检测分析，得出以下结论：

- 1) 包覆纳米氧化铝后的 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 三元材料的振实密度随着烧结温度的升高而升高;
- 2) 包覆纳米氧化铝后的 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 三元材料的粒度随着烧结温度的升高而升高;
- 3) 在烧结温度相同的情况下, 包覆纳米氧化铝后的 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 三元材料的 1.0 C 容量随着烧结时间的升高而降低; 在烧结时间相同的情况下, 包覆纳米氧化铝后的 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 三元材料的 1.0 C 容量随着烧结温度的升高而降低;
- 4) 50 次容量保持率随着烧结温度和烧结时间的升高而升高;
- 5) 当包覆纳米氧化铝后的 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 三元材料的烧结温度为 750°C , 烧结时间为 10 h, 包覆量为 0.3% 时, 合成的锂离子电池的综合性能最好, 1.0 C 容量达到 156.3 mAh/g, 充放电 50 次后电池的容量保持率为 99.03%, 充放电 500 次后电池的容量保持率为 94.55%。

参考文献

- [1] 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.
- [2] 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.
- [3] 张正国, 马小华, 雒春辉, 朱亮, 王芳, 龚波林. Al_2O_3 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.
- [4] 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.
- [5] 俞会根, 王恒, 盛军. 三元正极材料 $\text{Li}[\text{Ni-Co-Mn}]\text{O}_2$ 的研究进展[J]. 电源技术, 2014, 21(9): 1749-1752.
- [6] 蔡少伟. 锂离子电池正极三元材料的研究进展及应用[J]. 电源技术, 2013, 20(6): 1065-1068.

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: 2160-7613, 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: ms@hanspub.org