

文章编号:1673-9981(2014)01-0039-04

多层基底沉淀法制备镍钴锰酸锂的研究^{*}

欧彦楠¹,余海军^{1,2},李长东^{1,2},谢英豪¹

1. 广东邦普循环科技股份有限公司,广东 佛山 528244;

2. 广东省动力电池和电动汽车循环利用研究院士工作站,广东 佛山 528244

摘要:先采用多层基底沉淀法合成镍钴锰酸锂前驱体,然后与碳酸锂混合,最后经高温煅烧,可获得中粒径达8.68 μm 的镍钴锰酸锂.随着基底间距增大,镍钴锰酸锂粒径增大.当基底间距为0.5 cm时,可获得分布均匀、尺寸相近、形貌一致性高的镍钴锰酸锂.将镍钴锰酸锂样品作为正极材料,组装成纽扣模拟电池测其电性能,结果表明:随着镍钴锰酸锂粒径的减小,其寿命降低,但是比容量增大,最高可达151 mAh/g.

关键词:镍钴锰酸锂;前驱体;多层基底沉淀法

中图分类号:TM912.9

文献标识码:A

随着电动汽车产业和数码产品行业的不断发展,人们对电池的需求日益增加,动力电池应运而生.国家正在推出许多政策鼓励动力电池的研究,可以预测,在不久的将来,会生产出大量动力电池.锂离子电池是动力电池的主流,而镍钴锰酸锂是组成锂离子电池的关键正极材料,决定了锂离子动力电池性能^[1-2].

镍钴锰酸锂一般采用加热沉淀法或高温固相法制备.控制其粒径的方法:一种是采用后期粉碎、筛分的方法,但该方法受到粉碎技术和筛分技术的限制;另一种是在制备过程中,通过控制沉淀剂的添加速度、搅拌速度和升温速度,来调控晶体成核生长速度,最终调控材料粒径,但该方法缺乏针对性,且反应体系中局部条件存在差异^[3-4].

为了解决目前制备镍钴锰酸锂电池材料粒径难以控制的问题,本实验在加热沉淀法的基础上进行改进,通过插入多层基底作沉积面以沉积镍钴锰等元素.多层基底均匀分布在反应容器中,且每层基底之间的距离可控,这样晶体成核的局部差异小,因此可以有效调控电池材料的粒径,解决现有技术中控制电池材料粒度分布的难题.

1 实验材料与方法

1.1 主要试剂与仪器

试剂及材料:氯化镍(A.R.,广州化学试剂厂)、氯化钴(A.R.,广州化学试剂厂)、氯化锰(A.R.,广州化学试剂厂)、盐酸(A.R.,广州化学试剂厂)、碳酸锂(A.R.,广州市金华大化学试剂有限公司)和硅片(东莞千达硅业有限公司).

实验仪器:HH-2型电热恒温水浴锅(上海比朗仪器有限公司)、SGM型煅烧炉(洛阳市西格马仪器制造有限公司)、CQ100型超声振荡仪(上海跃进医用光学器械厂)、FA114型电子天平(上海海康电子仪器厂)、3000型激光粒度分析仪(Malvern Instruments Ltd)、S-3400N-II型扫描电子显微镜(日立扫描电镜公司)、高精度电池性能测试系统BTS-5V/10mA(深圳新威尔电子有限公司).

1.2 制备方法

将5 mol氯化镍、2 mol氯化钴和3 mol氯化锰溶于10 L盐酸溶液中,然后缓慢加入3 L密度为

收稿日期:2013-07-18

^{*} 基金项目:广东省产学研结合项目(2011A090700002);粤港关键领域重点突破项目(2011BZ100022);佛山市院市合作项目(2012HY100132);南海区环保产业创新发展专项资金项目(20120310)

作者简介:欧彦楠(1987-),男,广东中山人,硕士.

0.90 g/cm³ 的氨水.在溶液中垂直插入 10 块硅片,硅片间距为 0.5~1 cm,加热至 90 ℃,恒温静置 1 h.然后调整硅片间距为 2 cm,恒温静置 12 h,在硅片上得到一层镍钴锰酸锂前驱体.取出硅片,置于水中,超声振荡 5 min,镍钴锰酸锂前驱体脱离硅片,得到悬浊液,将悬浊液过滤得到滤渣,干燥后得到镍钴锰酸锂前驱体粉末.向镍钴锰酸锂前驱体粉末中加入 5 mol 碳酸锂,混合均匀后置于煅烧炉,以 1 ℃/min 速率升温至 250 ℃,恒温 4 h,再升温至 600 ℃,恒温 12 h,得到镍钴锰酸锂.

将镍钴锰酸锂样品作为正极活性物质,制成正极材料,金属锂片作为负极,以 1 mol/L LiPF₆/EC+DMC(体积比为 1:1)为电解液,在氩气保护下组装成纽扣模拟电池.

对所制备的镍钴锰酸锂样品,用激光粒度分析仪检测其粒径分布,用扫描电子显微镜观察其样品形貌,用高精度电池性能测试系统对其电性能进行放电测试^[5].

2 实验结果与讨论

2.1 基底间距对镍钴锰酸锂粒径的影响

实验中用硅片作基底,在其他条件相同的情况下,控制硅片起始间距分别为 0.5,0.75,1 cm,依次获得镍钴锰酸锂样品 1、样品 2、样品 3,其粒径分布如图 1 所示.

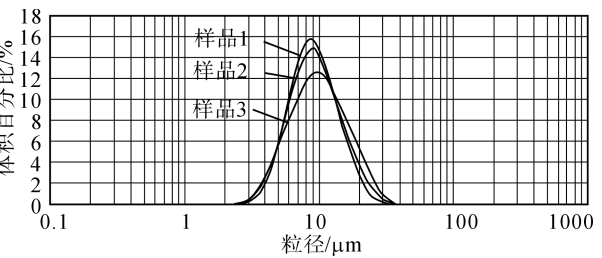


图 1 三个样品的粒径分布图
Fig.1 Size distribution curves of samples

由图 1 可知,样品 1 的曲线半峰宽较窄,表示样品 1 中尺寸与中粒径相近的颗粒比较多,表现为颗粒尺寸均匀;样品 2、样品 3 的曲线半峰宽较宽,表示样品 2、样品 3 中尺寸与中粒径相近的颗粒比较少,表现为颗粒尺寸差别较大.由图 1 可获得三种样品的 D₁₀,D₅₀,D₉₀ 数据(表 1).由表 1 可知,当硅

片起始间距为 0.5 cm 时,制得的镍钴锰酸锂颗粒中粒径最小,为 8.68 μm.当硅片起始间距增加至 0.75 cm 时,制得的镍钴锰酸锂颗粒中粒径为 9.22 μm.当硅片起始间距增加至 1 cm 时,制得的镍钴锰酸锂颗粒中粒径最大,为 9.98 μm.

表 1 三个样品的粒径分布典型值
Table 1 Representative value of size distribution of samples

	D ₁₀ /μm	D ₅₀ /μm	D ₉₀ /μm
样品 1	5.37	8.68	13.86
样品 2	5.65	9.22	15.22
样品 3	5.41	9.98	17.68

实验结果表明,随着硅片起始间距增大,镍钴锰酸锂颗粒尺寸增大.这是由于基底起始间距与镍钴锰酸锂前驱体成核有关,成核阶段决定了后面的生长阶段,最终影响了镍钴锰酸锂的合成.当基底起始间距较小时,基底之间的金属离子扩散速度慢,成核速度慢,成核数量少,体积小.这种成核状态分布均匀,生长形成的镍钴锰酸锂前驱体粒径较小,形貌一致性高.相反,当基底起始间距较大时,基底之间的金属离子扩散速度快,成核速度快,成核数量多,体积大.这种成核状态分布比较密集,生长形成的镍钴锰酸锂前驱体由于晶核太近而容易发生团聚,粒径较大,形貌一致性不高^[6-7].

2.2 样品形貌分析

样品 1 的形貌如图 2 所示.由图 2 可见,硅片起始间距为 0.5 cm 时,制得的镍钴锰酸锂颗粒分布均匀,形貌一致性高,而且尺寸相近,约为 8~10 μm.

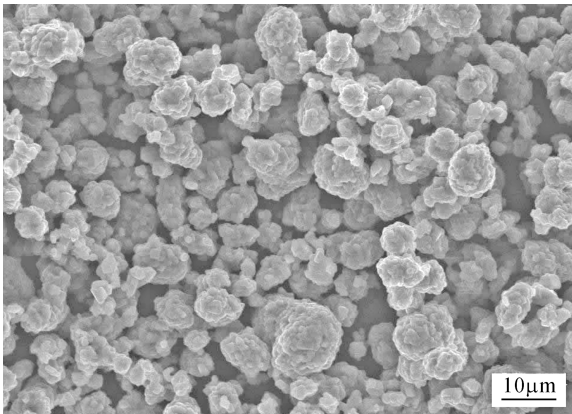


图 2 样品 1 的 SEM 图
Fig.2 SEM image of sample one

2.3 电性能分析

图3为三个样品的首次放电曲线.由图3可知,样品1,2,3的放电比容量分别为151,144,130 mAh/g.随着粒径的增大,比容量降低.这是由于镍钴锰酸锂的粒径小,反应活性面积大,有利于放电容量的提高^[8].

图4为三个样品的循环寿命曲线.由图4可知,经过100次循环,样品1,2,3的比容量保持率分别为82.9%,86.8%,91.5%.随着粒径减小,循环寿命缩短.这是由于粒径小的镍钴锰酸锂,其反应活性

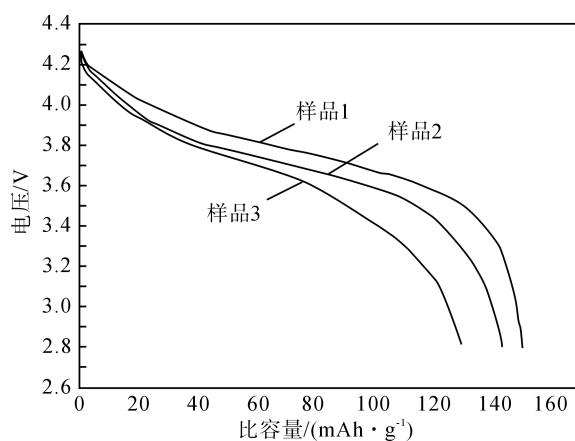


图3 三个样品的首次放电曲线

Fig. 3 The initial discharge curves of samples

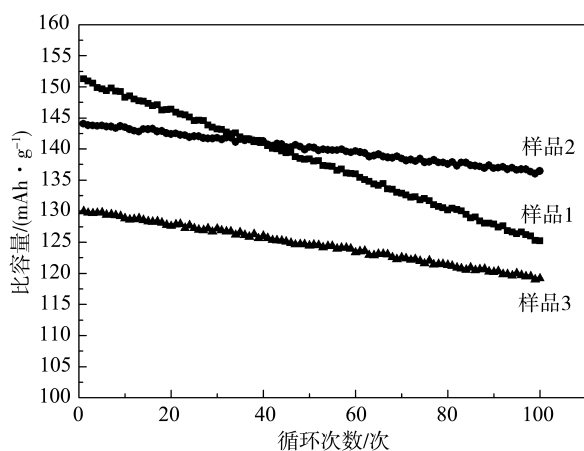


图4 三个样品的循环寿命曲线

Fig. 4 Cycling performance of samples

面积大,有利于提高电池容量,同时也使反应过程中副反应增加,使放电比容量衰减得较快^[9].

3 结 论

先采用多层基底沉淀法合成镍钴锰酸锂前驱体,再与碳酸锂混合,最后经高温煅烧,可获得中粒径达8.68 μm 的镍钴锰酸锂.随着基底间距增大,镍钴锰酸锂粒径增大.当基底间距为0.5 cm时,可获得分布均匀,尺寸相近,形貌一致性高的镍钴锰酸锂.随着镍钴锰酸锂粒径的减小,其寿命降低,但是比容量增大,最高可达151 mAh/g.

参考文献:

- [1] 余海军,袁杰,李长东,等.电动汽车用动力蓄电池回收利用标准化发展思路研究[J].汽车与配件,2012(41): 20-23.
- [2] YU Haijun, ZHANG Tongzhu, YUAN Jie, et al. Trial study on EV battery recycling standardization development [J]. Advanced Materials Research, 2013, 610-613: 2170-2173.
- [3] 伊廷锋,岳彩波,朱彦荣,等.动力锂离子电池正极材料的研究评述[J].稀有金属材料与工程,2009,38(9): 1687-1692.
- [4] 余海军,袁杰,欧彦楠.废锂离子电池的资源化利用及环境控制技术[J].中国环保产业,2013(1): 48-51.
- [5] 李长东,余海军,陈清后.新能源动力电池放电剩余容量性能试验研究[J].能源研究与管理,2012(3): 33-36.
- [6] 应皆荣,高剑,姜长印,等.控制结晶法制备球形锂离子电池正极材料的研究进展[J].无机材料学报,2006, 21(2): 291-297.
- [7] 李长东,余海军,陈清后.从废旧锂电池中回收制备三元正极材料的研究[J].资源再生,2011(8): 62-65.
- [8] 王希敏,王先友,罗旭芳,等.锂离子电池正极材料 $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ [J].化学进展,2006, 18(12): 1720-1724.
- [9] 唐爱东,王海燕,黄可龙,等.锂离子电池正极材料层状 Li-Ni-Co-Mn-O 的研究[J].化学进展,2007, 19(9): 1313-1320.

(下转第51页)

the PI film could decrease to $400 \Omega/\square$. 172 nm VUV reduced the conductivity and created conductive patterns through masks. In electrolytic cell, conducting PEDOT could transport electrons to cupric ions and reduce the cupric ions to copper atoms. The reduced copper atoms deposited on the surface of conducting PEDOT, forming nuclei and developing into acicular, dendritic, spindle crystals and continuous copper foil, thereby, conductive patterns were changed into copper patterns.

Key words: PEDOT; oxidative polymerization in-situ; VUV; selective metallization; fully added PCB

(上接第 41 页)

Preparation of nickel cobalt lithium manganate by multilayer substrate precipitation method

OU Yannan¹, YU Haijun^{1,2}, LI Changdong^{1,2}, XIE Yinghao¹

1. *Guangdong Brulp Recycling Technology Co., Ltd., Foshan 528244, China*; 2. *Guangdong Bump power battery & electric vehicle recycling research academician workstation, Foshan 528244, China*

Abstract: Nickel cobalt lithium manganate with particle size about $8.68 \mu\text{m}$ was synthesized by multilayer substrate precipitation method using the precursor being calcined with lithium carbonate at high temperate. As the distance between substrate increased, the partiles size of nickel cobalt lithium manganate rose. When the distance was about 0.5cm, the morphology of nickel cobalt lithium manganate are uniform with similar size. A simulation battery was assembled using nickel cobalt lithium manganate as anode material and the electrochemical analysis showed that cycling stability became worse as the particles of nickel cobalt lithium manganate decreased, but discharge capability increased and it could reach 151 mAh/g.

Key words: nickel cobalt lithium manganate; precursor; multilayer substrate precipitation method