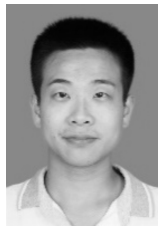


文章编号:1673-9981(2020)01-0026-05

# 锂离子电池氧化铬涂层研究\*

刘加宋,朱晖朝,谭 僖

广东省新材料研究所,现代材料表面工程技术国家工程实验室,广东省现代表面工程技术重点实验室,广东 广州 510650



**摘要:**用大气等离子喷涂法热喷涂氧化铬涂层,探究不同喷枪和不同喷涂角度对涂层结构和性能影响。通过金相显微镜、显微硬度计、万能试验机及轮式磨耗仪等仪器,对涂层的厚度、孔隙率、硬度、结合强度及耐磨性能进行了分析。结果表明:两种不同喷枪喷涂涂层的耐磨性能相差不大;随着喷涂角度的下降,涂层的耐磨性能先变差后变好。

**关键词:**锂离子动力电池,等离子喷涂,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  涂层,耐磨性能,喷涂角度

**中图分类号:** TG174

**文献标识码:** A

锂离子电池由于具有电压高、体积小、质量轻、比能量高、无记忆效应、无污染、自放电小、使用寿命长等诸多优势<sup>[1-4]</sup>,广泛应用于数码产品、家用电器、电动工具、电动汽车、航空航天和武器装备等热门领域中<sup>[5]</sup>。尤其是在电动汽车领域,锂离子动力电池已经是目前动力电池技术的研发重点<sup>[6-7]</sup>。2018年3月政府颁发新政策大力鼓励新能源汽车的研发和使用,使得锂离子动力电池行业进入高速发展阶段<sup>[8]</sup>。国内动力电池企业方兴未艾,在锂离子动力电池自动化生产制造用的涂布机、分切机、轧辊机、检测设备、搅拌系统等相关设备研发、精密设计、生产、销售等方面崭露头角。

极片制作是制造锂离子动力电池的基础工艺,对锂离子动力电池的寿命、循环性、热稳定性等综合性能有很大影响,主要技术要求分条后的极片不能出现褶皱、脱粉,要求分条尺寸精度高等,同时极片边缘的毛刺小,否则在毛刺上会产生直径刺破隔膜,造成电池内部的短路<sup>[9]</sup>。这也就是说,在极片分切的过程中,分切圆盘刀片的质量会直接影响到极片分切的性能。极片分切刀片的主要失效形式为刀具磨损,其中包括疲劳失效、黏合磨损及摩擦磨损等。因分切机需要长时间运行,因此就需要分切刀片拥有

较好的机械性能,如高硬度、高耐磨性,低摩擦系数,以及具备一定的抗粘性等。

极片切割刀具通常是采用如氮化钛、氮铝钛等耐磨性能较好的镀膜涂层<sup>[10]</sup>。然而,这些涂层沉积效率较低,厚度很小(通常为几微米到十几微米),在长时间服役过程中易被磨损掉,导致寿命较短,同时这些涂层抗粘着性能十分有限,切割过程中产生的碎屑易粘附在刀具上而加速刀具磨损且降低刀具分切精度。而  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  涂层兼具优异的耐磨性及抗粘着磨损性能,其摩擦系数也较低<sup>[11]</sup>,是一种理想的极片分切刀片涂层,能够减少刀片与极片之间摩擦,增加刀片耐磨性,减少极片碎屑在刀片上的粘附,从而达到延长刀片的使用寿命、提高刀片的加工精度、降低综合生产成本的目的。

本文采用等离子喷涂技术制备  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  涂层,探究喷枪种类及喷涂角度对涂层结构和性能的影响。

## 1 试验部分

### 1.1 原料

所用原料为 H. C. Starck 公司生产的牌号 AMPERIT<sup>®</sup> 707 的  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  粉末,粉末粒度为 13.6~45.8  $\mu\text{m}$ ,成分列于表 1。

收稿日期:2019-06-21

\* 基金项目:面向产业应用的现代材料表面工程技术创新平台建设(11n1802);广东省科技计划项目(2014B070705007)

作者简介:刘加宋(1992-),男,河北石家庄人,硕士研究生,助理工程师,研究方向为金属材料。

表 1 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉末组成成分  
Table 1 Chemical composition of Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> powder

| 成分     | Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | TiO <sub>2</sub> | SiO <sub>2</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | CaO   | MgO   | 游离 Cr |
|--------|--------------------------------|--------------------------------|------------------|------------------|--------------------------------|-------|-------|-------|
| 含量 w/% | >99                            | 0.055%                         | <0.01            | 0.11             | 0.12                           | 0.013 | 0.015 | 0.012 |

使用 FEI 场发射扫描电镜(NNS 450,美国)对原始粉末进行显微观察(图 1)。从图 1 可以看到,粉末形状为不规则多边形。

## 1.2 实验方法

基体选用 304 不锈钢板(76 mm×44 mm×1.3 mm),喷涂前先用 60 号锆刚玉吹沙粗化至表面 R<sub>a</sub>

为 10 μm 左右。喷涂前粉末需在 80℃ 保温箱中预热 4h,以 Cr 作黏结底层,厚度约 20μm;以 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 作面层,经磨削加工后表面 R<sub>a</sub> 为 0.6~0.8μm,厚度约为 200μm。用 GTV MF-P-1500 型高能等离子喷涂系统制备 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉末涂层。等离子喷涂优化工艺参数如表 2 所示。

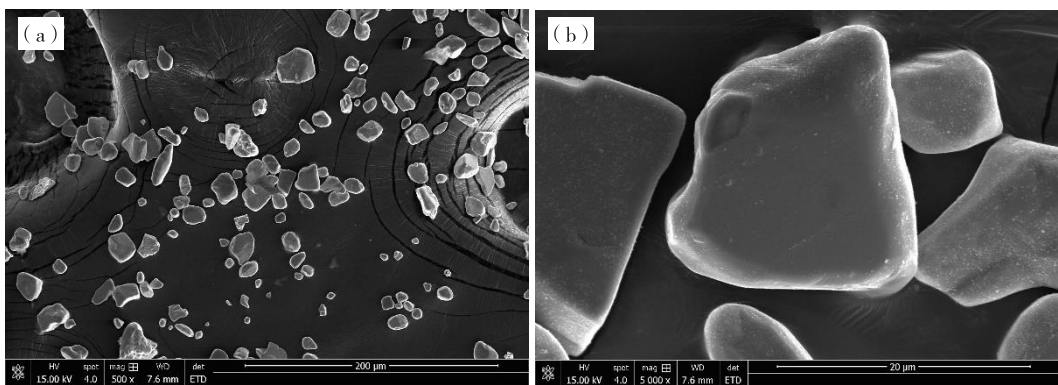


图 1 不同倍率下 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉末表面形貌图

Fig. 1 Surface morphology of Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> powder at different magnifications

(a)500 ×; (b)5000 ×

表 2 GTV MF-P-1500 等离子喷涂系统喷涂工艺条件  
Table 2 GTV MF-P-1500 plasma spraying system spraying process conditions

| 序号 | 氩气流量<br>/(L·min <sup>-1</sup> ) | 氢气流量<br>/(L·min <sup>-1</sup> ) | 喷涂距离<br>/mm | 喷涂角度<br>/(°) | 喷枪类型 | 送粉量<br>/(g·min <sup>-1</sup> ) |
|----|---------------------------------|---------------------------------|-------------|--------------|------|--------------------------------|
| 1  | 43                              | 9                               | 120         | 90           | SG   | 90                             |
| 2  | 43                              | 9                               | 120         | 60           | SG   | 90                             |
| 3  | 43                              | 9                               | 120         | 45           | SG   | 90                             |
| 4  | 40                              | 10                              | 110         | 90           | F4   | 55                             |

## 1.3 分析检测

根据《ASTM E3 金相试样制备指南》规范制备金相试样。用 Leica DMIRM 金相显微镜对涂层进行金相观察并用其自带的分析软件测量涂层孔隙率和厚度。

用 MH-5 维氏显微硬度计对抛光的涂层表面进行显微硬度测试,载荷为 300 g,加载时间为 15 s,在试样上连续取 10 个点,每个点间距至少 2.5 个压

头距离,取硬度平均值。

严格按照《ASTM C633 热喷涂涂层结合强度试验方法》标准要求,对涂层进行结合强度性能检测。检测设备为 GP-TS2000M 万能试验机,采用 E7 胶对偶试样对涂层的结合强度进行测试。结合强度测试一组三个试样,结合强度数值取三个试样的结合强度数值的平均值。

根据《ASTM D6037 摩擦磨损》标准,涂层的可

磨耗性能试验在 SUGA 轮式磨耗试验机上进行,使用 320 号的 SiC 砂纸带,压力为 30N,往复速度为 40 次/min. 砂纸轮转动一次的角度为  $0.9^\circ$ ,共转动一周. 样品往复磨损 400 回,磨损完成一遍. 每次摩擦磨损试验后,用压缩空气吹干净样品表面,用精度不低于 1 mg 的分析天平测量磨损失重. 每种样品磨损 5 遍.

## 2 结果与讨论

### 2.1 涂层的结构特征

图 2 为样品涂层的显微组织图. 从图 2 可以明显看到,2 号样品的孔隙率较高,而 4 号样品的涂层厚底较小.

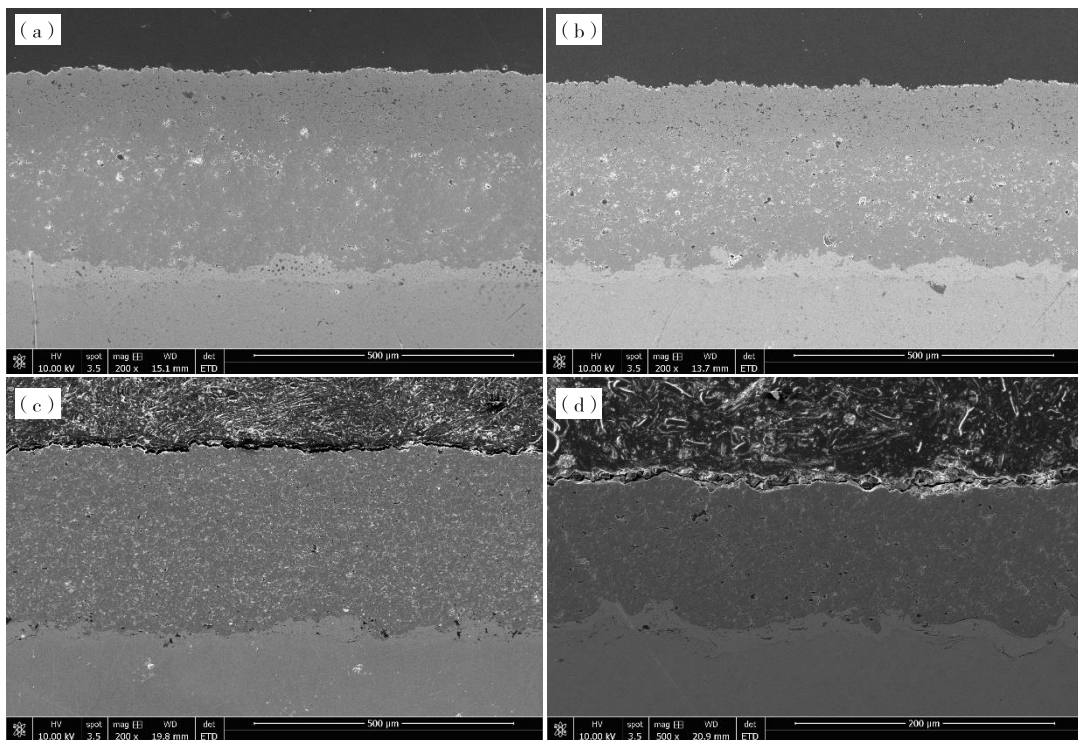


图 2 涂层 SEM 显微组织图  
(a)1 号;(b)2 号;(c)3 号;(d)4 号

Fig. 2 SEM images of coating

(a)sample 1; (b)sample 2; (c)sample 3; (d)sample 4

涂层的厚度和孔隙率结果列于表 3. 由表 3 可知:1 号和 4 号样品是由两种喷枪喷涂的  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  涂层试样,但涂层的孔隙率差别不大,分别为 4.6% 和 4.3%,其中使用 F4 枪喷涂的 4 号试样的涂层厚度

较薄,只有  $130\mu\text{m}$ . 同样,对比 1 号、2 号、3 号样品发现,不同喷涂角度喷涂  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  涂层时,涂层厚度随着喷涂角度的降低逐渐减小,在喷涂角度为  $60^\circ$  时涂层孔隙率最高为 12.5%.

表 3 样品涂层各项性能测试结果

Table 3 Test results of sample coating

| 样品序号 | 厚度/ $\mu\text{m}$ | 孔隙率/% | 硬度(HV) | 结合强度/ $\text{MPa}$ |
|------|-------------------|-------|--------|--------------------|
| 1    | 410               | 4.6   | 1265   | 24                 |
| 2    | 390               | 12.5  | 1224   | 27                 |
| 3    | 370               | 4.5   | 1117   | 27                 |
| 4    | 130               | 4.3   | 1130   | 25                 |

## 2.2 涂层的硬度及结合强度

表 3 同样列出了各样品涂层的硬度和结合强度.由表 3 可知:1 号和 4 号样品的  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  涂层是由两种类型喷枪制备的,涂层的结合强度差别不大,分别为 24MPa 和 25MPa,但使用 SG 枪制备的涂层硬度值( $\text{HV}_{0.3}$ )稍高为 1265;1 号~3 号样品反映了不同喷涂角度对涂层的硬度及结合强度的影响,随着喷涂角度的降低,涂层的硬度逐渐降低,结合强度先升高后保持不变.

## 2.3 涂层的磨损性能

使用 1 号样品(SG 枪)和 4 号样品(F4 枪)来探究不同喷枪对制备的  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  涂层磨损性能的影响.为了减少样品表面异物及表面粗糙度带来的误差,更为真实地反应涂层本身的磨损情况,图 3 是将第一次磨损量进行归零处理后所得的修正结果.

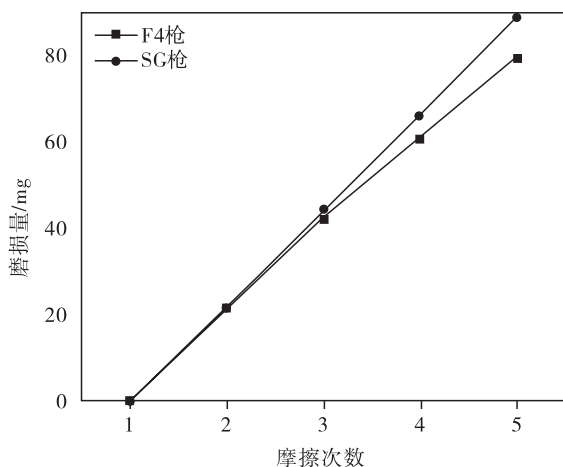


图 3 不同喷枪喷涂  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  涂层摩擦磨损结果

Fig. 3 Friction and wear results of  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  coating sprayed by different spray guns

从图 3 可以见,前三次磨损量基本一致,第三次磨损后称重,两个样品的净失重量差别不大,分别为 42.67 和 44.33 mg.但第四次后,1 号样品相比于 4 号样品的磨损量逐渐升高.由此可见,4 号样品的耐磨性能要优于 1 号样品.

选择 1 号(喷涂角度  $90^\circ$ )、2 号(喷涂角度  $60^\circ$ )、3 号(喷涂角度  $45^\circ$ )样品来探究不同喷涂角度对所制备的  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  涂层的磨损性能的影响.图 4 为不同喷涂角度的磨损量结果.

从图 4 可以看到,随着喷涂角度的减小,涂层的磨损量先增大后减小,也就是说涂层磨损性能先变

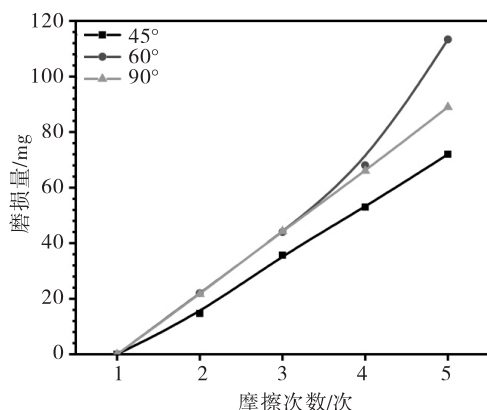


图 4 不同喷涂角度喷涂  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  涂层的摩擦磨损结果

Fig. 4 Friction and wear results of  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  coating sprayed at different spray angles

差后变好.这是因为喷涂角度的减小会对涂层产生两个作用,一是喷涂角度减小,涂层沉积效率下降,涂层愈加疏松,裂纹和孔隙增多,涂层之间的结合面粗糙度增加,耐磨性能下降.在喷涂角度从  $90^\circ$  降至  $60^\circ$  时,这一影响因素对涂层的磨损性能起决定性作用,所以 2 号样品相比于 1 号样品的孔隙率增高,磨损性能下降.二是随着喷涂角度再次下降,涂层内应力得到释放,极大提高了涂层质量,涂层孔隙率降低,且由于等离子喷涂焰流速度较快,在喷涂过程中焰流会吹走一部分与涂层结合不太好的颗粒,随着角度的降低,这种趋势会越来越明显,这也是导致涂层孔隙率下降的原因.在喷涂角度从  $60^\circ$  到  $45^\circ$  时,涂层内应力这一因素影响变大,所以 3 号样品相比于 2 号样品的孔隙率下降,且磨损性能提高.

## 3 结 论

(1)使用不同喷枪制备  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  涂层,所得到的涂层孔隙率和结合强度相差不大,但使用 SG 枪的涂层厚度和硬度较高,耐磨性能稍差.

(2)选取不同喷涂角度喷涂  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  涂层,涂层厚度和硬度随着喷涂角度的降低而减小,涂层结合力先升高后保持不变,而孔隙率随着喷涂角度的降低,先升高后下降,相应地,涂层的耐磨性能也是先变差后变好.在喷涂角度为  $60^\circ$  时,涂层孔隙率最高,达到 12.5%,耐磨性能最差.

## 参考文献:

- [1] YOSHIO M, BRODD R J, KOZAWA A. Lithium-ion batteries [M]. German: Science and Technologies, 2009.
- [2] MI W, SHARMA G, DONG X, et al. Electrode-supported thin- $\alpha$ -alumina separators for lithium-ion batteries[J]. Journal of Power Sources, 2016, 305:209-216.
- [3] YANG Z, GEWIRTH A A, TRAHEY L. Investigation of fluoroethylene carbonate effects on tin-based lithium-ion battery electrodes[J]. Acs Applied Materials & Interfaces, 2015, 7(12):6557.
- [4] 仇卫华, 阎坤, 连芳, 等. 硼基锂盐电解质在锂离子电池中的应用[J]. 化学进展, 2011, 23(Z1):357-365.
- [5] 陈新传, 宋强, 吕昊. 国内外锂离子动力电池发展概况及启示[J]. 船电技术, 2011, 31(4):1-2.
- [6] 安富强, 赵洪量, 程志, 等. 纯电动车用锂离子电池发展现状与研究进展[J]. 工程科学学报, 2019, 41(1):25-45.
- [7] 秦来芬, 夏永高, 陈立鹏, 等. 新一代动力锂离子电池磷酸锰锂正极材料的研究现状与展望[J]. 电化学, 2015(3):253-267.
- [8] 李腾, 林成涛, 陈全世. 锂离子电池热模型研究进展[J]. 电源技术, 2009, 33(10):927-932.
- [9] 罗雨, 王耀玲, 李丽华, 等. 锂电池制片工艺对电池一致性的影响[J]. 电源技术, 2013, 37(10):1757-1759.
- [10] 沈延山, 陈贞祥. 氮化钛涂层刀具及其应用[J]. 组合机床与自动化加工技术, 1994(8):39-43.
- [11] 李其连, 李淑青, 杨伟华. 轴向送粉等离子喷涂纳米氧化铬涂层的结构与性能[J]. 材料保护, 2009, 42(12).

## Study on $\text{Cr}_2\text{O}_3$ coating for lithium-ion battery

LIU Jiasong, ZHU Huichao, TAN Xi

*Guangdong Institute of New Materials, National Laboratory for Modern Materials Surface Engineering Technology, The Key Lab of Guangdong for Modern Surface Engineering Technology, Guangzhou 510650, China*

**Abstract:** The  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  coating was thermally sprayed by atmospheric plasma spraying to investigate the effects of different spray guns and spray angles on the structure and properties of the coating. The thickness, porosity, hardness, bonding strength and wear resistance of the coating were analyzed by means of metallographic microscope, microhardness tester, universal testing machine, and wheel wear tester. The results show that the wear resistance of the spray coatings by the two different spray guns is nearly the same. However, as the spraying angle decreases, the wear resistance of the coatings gets deteriorates first and then gets better.

**Key words:** Lithium-ion power battery; plasma spray;  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  coating; wear resistance; spray angle