

窄粒径高镍单晶三元前驱体的制备与研究

高 策, 张素良, 吴志龙, 杨 洋

(中冶瑞木新能源科技有限公司, 河北 唐山 063200)

[摘 要] 本文采用间断法工艺制备窄粒径高镍单晶三元前驱体, 反应初期向反应釜内通入氮气保护防止晶核失控, 然后通空气氧化前驱体以调节其微观形貌。探究了合成底液 pH、氨浓度、空气流量等参数对前驱体物性指标的影响, 得到最佳工艺条件: 底液 pH 值 11.2, 氨浓度 0.1~0.15 mol/L, 空气流量 0.5~1 m³/h。在最佳工艺条件下制备三元前驱体 Ni_{0.7}Co_{0.1}Mn_{0.2}(OH)₂ 具有粒度分布窄、结晶度高、一次颗粒形貌规则、二次颗粒内部呈放射状的特点, 其混锂烧结后的正极材料在 3.0~4.3 V, 0.1C/0.1C 充放电制度下, 首次放电容量为 180.1 mAh/g, 首次效率为 90.22%。

[关键词] 三元前驱体; 窄粒径; pH; 氨浓度; 氧化; 形貌

[中图分类号] TM912

[文献标志码] A

[文章编号] 1003-8884(2023)02-0017-06

DOI: 10.19611/j.cnki.cn11-2919/tg.2023.02.004

0 引言

随着世界能源格局的变化, 发展新能源具有越来越重要的战略意义, 而新能源汽车是整个能源革命中非常重要的一环。现如今, 新能源汽车已经进入蓬勃发展的新阶段, 相应的车用动力电池的也迎来了高速发展, 为了追求强劲动力、高续航里程和高安全性的目标, 人们把目光聚焦到电池材料上^[1]。三元正极材料以其高比容量、结构稳定、成本较低等优点受到青睐, 在三元正极材料中, 单晶材料又以压实密度高、循环性能好成为市场追捧的主流^[2]。

三元正极材料可以继承前驱体的粒度分布、形貌结构、比表面积等性能^[3], 因此, 为了提高正极材料的性能, 需要对前驱体性能优化进行研究。间断法是制备三元前驱体的一种生产工艺, 其产品具有粒度分布窄、细粉少、高温烧结不团聚等优点^[4], 实际生产中为了提高生产效率往往会配备提浓机, 将含固量控制的很高, 通常在 400~1 000 g/L 之间, 这就使得间断法工艺单釜生长时间很长, 制得的前驱

体一般表面致密, 比表面积小, 不利于后续烧结时锂离子的扩散, 从而影响材料的电性能。刘庭杰^[5]等人通过先用氮气保护再通空气氧化调整形貌的工艺, 制备出了形貌规则, 比表面积高的单晶三元前驱体。受此启发, 本文探索一种间断法制备高镍单晶三元前驱体的新工艺, 在反应过程中通入一定量的空气调整产品形貌及比表面积, 探究底液 pH 值、生长过程氨浓度、空气流量等因素对前驱体合成的影响, 然后在最佳工艺条件下制备前驱体, 表征其物性指标并分析其烧结后的电性能。

1 实验部分

1.1 料液配制

将萃取提纯后的硫酸镍、硫酸钴、硫酸锰溶液按照金属摩尔比 Ni: Co: Mn = 70: 10: 20 的比例配制总金属浓度为 2.0 mol/L 的混合盐溶液, 配制 4.0 mol/L 的氢氧化钠溶液作为沉淀剂, 配制 8.0 mol/L 的氨水作为络合剂, 并用 32% 液碱和纯水配制合成底液。

1.2 主要设备

本实验所使用的主要设备, 如表 1 所示。

1.3 实验过程

在合成釜中注入 75L 纯水, 为了防止进料初期金属离子无规则沉淀, 通入一定浓度的氨水, 初始氨浓度设为 0.2 mol/L, 再用 32% 液碱调节 pH 值为

[收稿日期] 2022-12-15

[作者简介] 高策 (1991—), 男, 河北石家庄人, 助理工程师, 硕士, 主要从事三元前驱体研发及生产管理工作, 现任中冶瑞木新能源科技有限公司成品车间副主任。

[引用格式] 高策, 张素良, 吴志龙, 等. 窄粒径高镍单晶三元前驱体的制备与研究[J]. 有色设备, 2023, 37(2): 17-22.

表 1 主要设备清单表

设备名称	型号	规格
合成釜	FYF-100B	100 L
提浓机	PGNXJ	孔径:0.3 μm
陈化釜	CHF-100	100 L
洗涤压滤机	XDJ-100	100 L
鼓风干燥机	DHG-9140A	10 ~ 250 °C

11.2 ~ 11.6 作为合成底液。在高速搅拌下,将盐溶液、氢氧化钠、氨水三种溶液按照一定的流量加入到合成釜中,整个反应过程温度维持在 60 ± 0.5 °C,通过自控系统调整反应体系 pH 值,通过氨水流量控制反应体系氨浓度。

当料浆充满合成釜时,开启提浓机进行提浓。反应初期通氮气保护,4 h 后通空气氧化以修饰前驱体形貌,反应过程中每 1 h 取样检测粒度分布,物料

粒径 D50 长到 $3.5 \sim 3.6$ μm 时停止进料。将合成釜物料分别用洗涤压滤机和烘箱进行洗涤和烘干,得到前驱体 $\text{Ni}_{0.7}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.2}(\text{OH})_2$ (以下简称 NCM712),检测其物性指标,最后按锂金属摩尔比 1.05:1 混合后进行烧结,在 900 °C 焙烧 12 h 得到 $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 正极材料,并测试其电性能。

2 工艺条件对前驱体物性影响

2.1 底液 pH 的影响

pH 是三元前驱体合成过程中最重要的参数,对于间断法而言,底液 pH 值的高低直接决定了首轮晶核产生的数量及其状态,继而会对前驱体的生长时间、微观形貌和比表面积产生影响。图 1 是不同底液 pH 对应的前驱体的 SEM 图,可以看到,当 pH = 11.2 时,进料初期物料颗粒之间无团聚,同时前驱体成品颗粒具有较高的球形度。当 pH = 11.4 时,前期颗粒明显开始团聚,对应的成品也出现较多

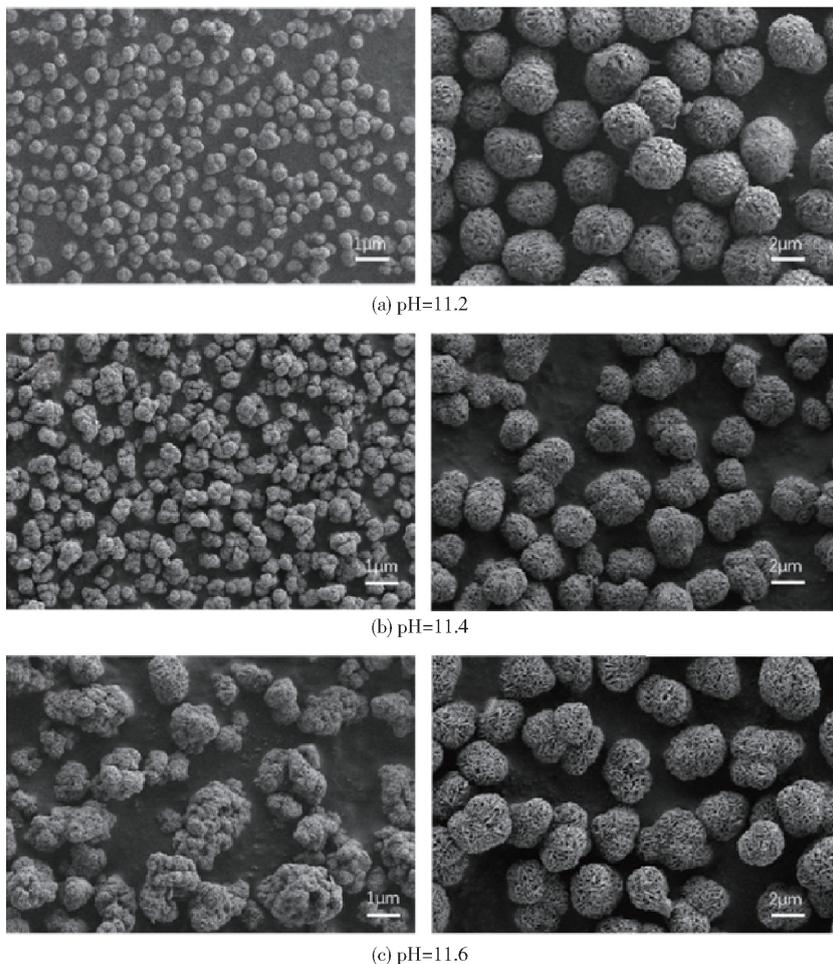


图 1 不同底液 pH 值的前驱体 SEM 图

的孪生球颗粒。而当底液 pH 升高到 11.6 时,前期物料颗粒团聚非常严重,产品除出现孪生现象外,微观形貌也发生明显变化,一次颗粒变得很薄。这是因为 pH 越高,体系过饱和度越高,进料之初产生的晶核细小且量大,这些细小的晶粒具有非常大的比表面能,非常容易团聚在一起,这些团聚的晶粒在后续的反应过程中可以慢慢散开,但如果团聚太严重,散开的并不彻底,产生的后果是产品中出现大量孪生球。因此,合适的底液 pH 为 11.2。

不同底液 pH 值对单釜生长时间、固含量和比表面积的影响列于表 2 中,通过对比可以看到,pH 越高生长时间越长,这是因为高 pH 环境下产生的晶核数量多,在后期进料速率一定的前提下,前驱体颗粒长到预期粒径所需的时间就越长,而生长时间越长,固含量也随之越高。比表面积则随着底液 pH 值的升高呈现先降低后升高的趋势,这是因为随着生长时间的延长,前驱体颗粒表面不规则的棱角逐渐被打磨掉,颗粒逐渐变得光滑致密导致比表面积下降,而 pH 过高时,前驱体形貌发生明显变化,此时形貌成为决定比表面积高低的主要原因^[6]。

2.2 氨水浓度的影响

氨水在三元前驱体合成过程中主要起络合镍、钴、锰金属离子使其均匀沉淀的作用,氨水浓度的高

表 2 不同底液 pH 对前驱体物性的影响

pH 值	生长时间/ h	含固量/ (g·L ⁻¹)	比表面积/ (m ² ·g ⁻¹)
11.2	63	494	6.86
11.4	75	599	6.34
11.6	106	828	8.82

低影响络合金属量的多少,继而影响合成体系的过饱和度^[7]。图 2 是不同氨水浓度对应前驱体的 SEM 图。结果表明,当氨水浓度为 0.05 mol/L 时,前驱体一次颗粒呈薄片状,二次颗粒表面疏松多孔,此时前驱体有较高的比表面积,而多孔的结构又使得振实密度较低。随着氨水浓度的升高,前驱体一次颗粒逐渐变为较厚的板条状,二次颗粒逐渐变得致密。这是因为随着氨水浓度的升高,被络合的金属离子变多,体系的过饱和度降低,晶体成核速率降低而生长速率提高,晶粒呈二向生长,即除纵向生长外,同时还有一定速率的横向生长,使得一次颗粒逐渐变厚。而随着颗粒逐渐变致密,前驱体的比表面积逐渐降低,振实密度逐渐升高(见表 3)。综合考虑,较合适的氨水浓度为 0.1~0.15 mol/L。

2.3 空气流量的影响

在三元前驱体共沉淀过程中,Mn(OH)₂最先析出,且 Mn(OH)₂非常容易被氧化而形成不同形貌的初始晶核,然后 Ni²⁺、Co²⁺沉积在初始晶核上形成

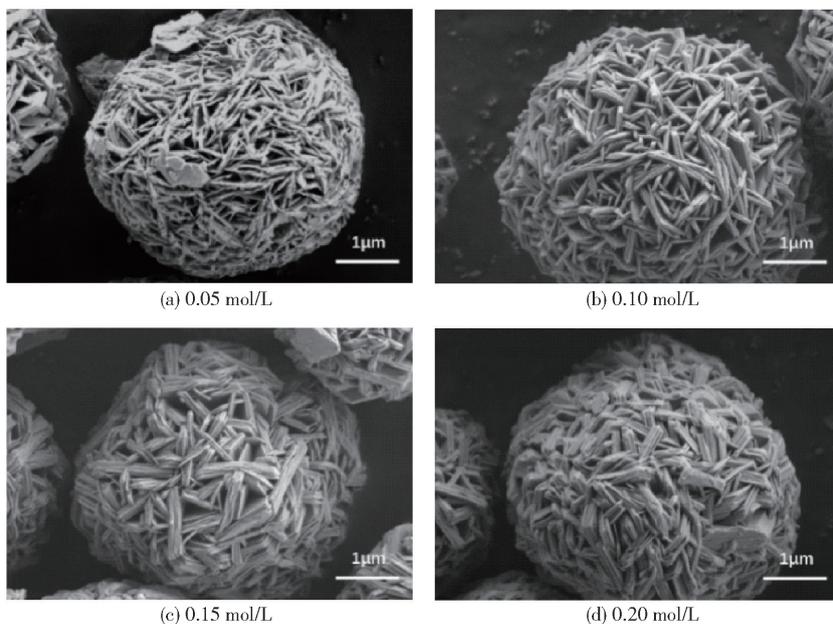


图 2 不同氨水浓度下前驱体 SEM 图

表 3 不同氨水浓度对前驱体比表面积和振实密度的影响

氨浓度/ (mol·L ⁻¹)	比表面积/ (m ² ·g ⁻¹)	振实密度/ (g·cm ⁻³)
0.05	8.83	1.86
0.1	7.42	1.90
0.15	6.77	1.93
0.2	6.59	1.93

一次颗粒并保持了 Mn(OH)₂ 的初始形貌,最终团聚成为具有不同形貌的前驱体颗粒^[8]。图 3 为不同空

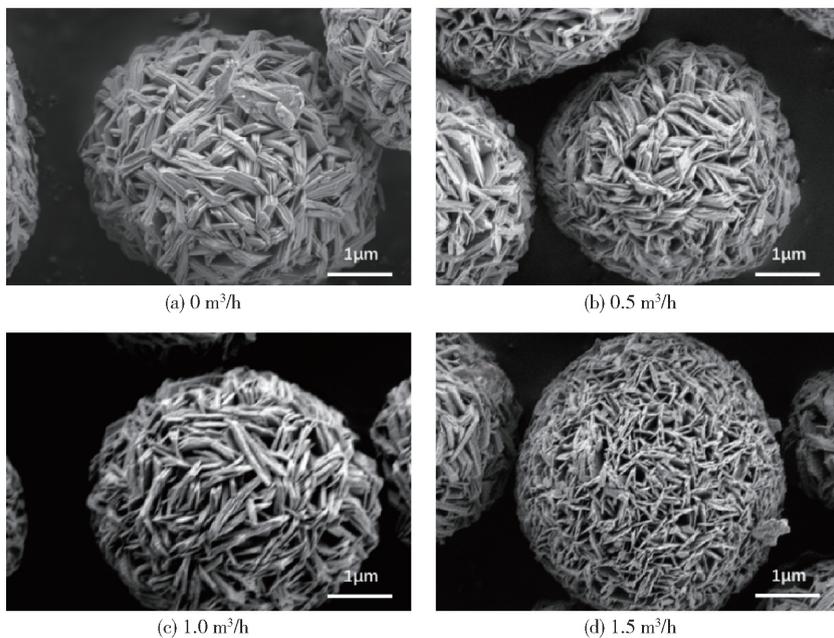


图 3 不同空气流量下前驱体 SEM 图

2.4 前驱体性能表征

2.4.1 物性指标

在底液 pH 为 11.2,氨浓度 0.15 mol/L,空气流量 0.5 m³/h 条件下重复 3 次制备三元前驱体 NCM712,样品编号 1~3,表 4 为前驱体 NCM712 物

表 4 前驱体物性指标信息表

样品编号	D10/μm	D50/μm	D90/μm	PSD	比表面积/(m ² ·g ⁻¹)	TD/(g·cm ⁻³)
1	2.652	3.618	5.146	0.689	8.56	1.94
2	2.643	3.706	5.128	0.671	8.36	1.94
3	2.629	3.683	5.127	0.678	8.59	1.93

图 4 为前驱体 NCM712 的粒度分布图,样品 1~3 的微分分布曲线几乎重合在一起,说明前驱体

气流量的前驱体 SEM 图,可以看到,当空气流量为 0 即反应过程不通空气时,前驱体一次颗粒很厚,二次颗粒表面非常致密,此样品的比表面积很小,不利于正极材料的烧结。随着通空气流量的增加,前驱体一次颗粒逐渐变薄,颗粒之间的缝隙也逐渐增多,此时前驱体的表面积较适宜。而当空气流量过大时,前驱体被过度氧化,一次颗粒变细小,二次颗粒孔隙过多,样品的比表面积很大而振实密度很低,同样不利于后续正极材料的制备^[9]。因此,适宜的空气流量应控制在 0.5~1 m³/h 范围内。

性指标统计表,结果表明,前驱体 NCM712 的粒度分布、比表面积、振实密度等指标均具有很高的一致性,说明在该工艺条件下制备三元前驱体的重现性很好。

的粒度分布具有良好的重现性,且曲线峰型尖锐,表明粒度分布均匀,分布范围为 2~7 μm。由表 4 可

知,前驱体的径距 ($PSD = (D90 - D10)/D50$) 均小于 0.7,说明前驱体具有较窄的粒度分布。此外,在 $0.53 \mu\text{m}$ 处也有一个小峰,这可能是大颗粒表面吸附了一些小颗粒,在超声处理时掉落到水中造成的^[10]。

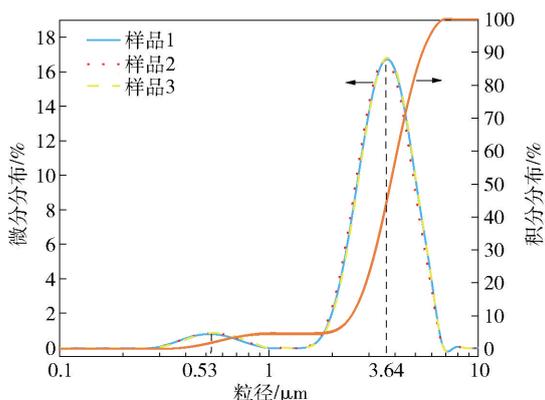


图 4 前驱体粒度分布图

2.4.2 微观形貌

图 5 是前驱体 NCM712 的 SEM 图,可以看到,前驱体颗粒具有很高的球形度,一次颗粒呈大小 $100 \times 700 \text{ nm}$ 左右的规则板条状。从剖面图可以看到,前驱体中心为直径 $1.5 \mu\text{m}$ 左右的疏松的球体,这是进料初期形成的晶核,外部为厚度 $1 \mu\text{m}$ 左右的致密外壳,且具有明显的由中心向四周发散的放射状结构,说明在共沉淀过程中前驱体一次颗粒有

序生长,此种结构的前驱体在烧成正极材料后,更有利于锂离子的嵌入和脱出,且表现出更高的颗粒稳定性^[11]。

2.4.3 XRD 测试

图 6 为前驱体 NCM712 的 XRD 图谱,前驱体的特征峰峰型尖锐,形状和位置与标准峰基本重合,且没有杂峰,说明前驱体具有高结晶度的纯相层状 $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ 结构。与标准峰相比,NCM712 的 (100)、(101)、(102) 等特征峰略向右迁移,这是因为合成过程中通入空气氧化导致的^[7]。前驱体特征峰强度比值 $I_{(001)}/I_{(101)}$ 可作为评判烧结后材料电化学性能的指标,比值越小,性能越好^[12], NCM712 的 $I_{(001)}/I_{(101)} = 1.01$,小于文献数据 (1.2)^[12],烧结成正极材料后有望拥有良好的电化学性能。

2.4.4 电性能测试

图 7 为前驱体按锂金属摩尔比 1.05:1 进行混锂烧结后在 $3.0 \sim 4.3 \text{ V}$ 、 $0.1\text{C}/0.1\text{C}$ 充放电制度下的首次充放电曲线,样品的首次放电容量为 180.1 mAh/g ,首次效率为 90.22% ,满足下游客户量产需求。

3 结论

本文在传统间断法制备三元前驱体的基础上,采用定量通入空气的方法对前驱体进行一定程度的氧化以修饰其微观形貌,提高其比表面积,探究了制

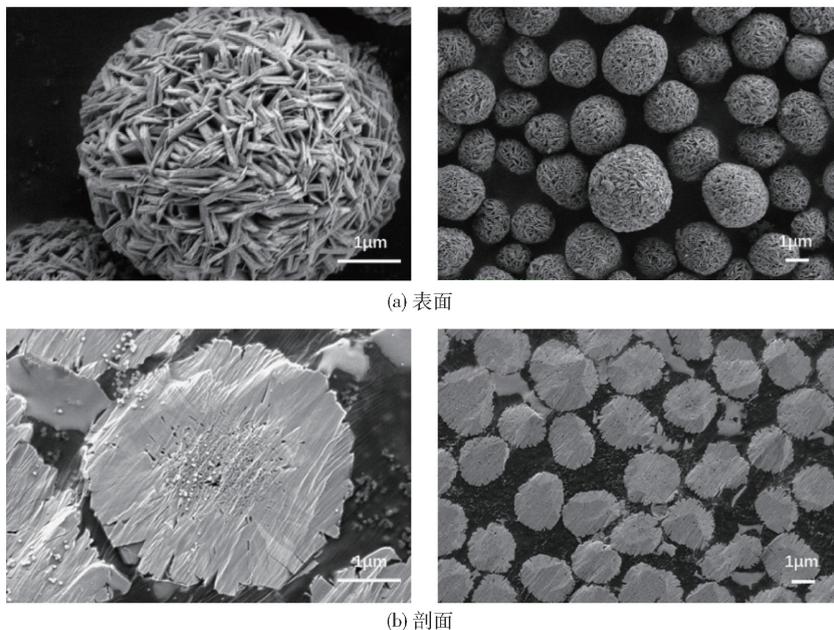


图 5 前驱体样品的 SEM 图

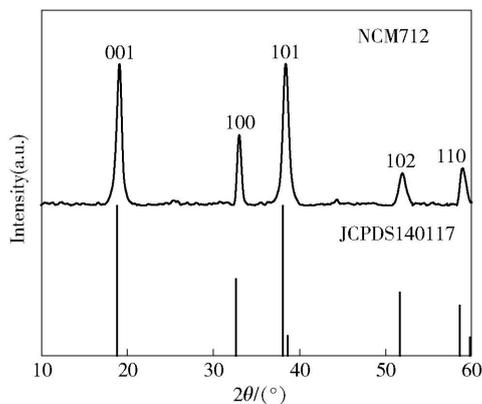


图 6 前驱体 NCM712 的 XRD 图谱

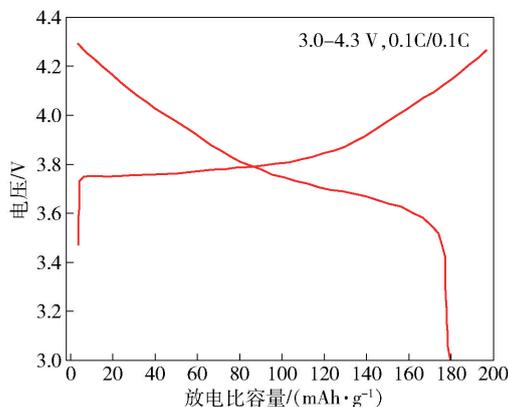


图 7 首次充放电曲线图

备工艺参数对前驱体物性指标的影响,得到结论如下:

(1) 合成底液 pH 值、氨浓度和氧气流量对前驱体微观形貌、比表面积、振实密度等物性指标产生影响,得出最佳工艺条件为:底液 pH 值 11.2,氨浓度 0.1~0.15 mol/L,空气流量 0.5~1 m³/h;

(2) 在最佳工艺条件下制备的高镍单晶三元前驱体具有粒度分布窄、结晶度高、微观形貌规则、颗粒内部呈放射状的特点,混锂烧结后的正极材料在 3.0~4.3 V、0.1C/0.1C 充放电制度下,首次放电容

量为 180.1 mAh/g,首次效率为 90.22%。

[参考文献]

- [1] 张臻,张海艳,胡志兵,等. 锂电三元正极材料前驱体的研究进展[J]. 矿冶工程,2019,39(2):115-119.
- [2] 刘帅,宋顺林,刘亚飞,等. 锂离子电池用高镍单晶正极材料的研究进展[J]. 山东化工,2018,47(16):46-49.
- [3] Yang X, Tang Y, Zheng J, et al. Tailoring structure of Ni rich layered cathode enable robust calendar life and ultra-high rate capability for lithium-ion batteries [J]. Electrochimica Acta,2019,320:134587.
- [4] 刘彦龙. 前驱体制备对三元材料的影响及研究进展概述[J]. 电池技术,2019,43(12):1905-1909.
- [5] 刘庭杰,张海艳,胡志兵,等. 一种含镍氢氧化物前驱体及其制备方法、正极材料:中国,CN 112978813 A [P]. 2021-8-10.
- [6] 李沛荣,李沃颖. pH 值与反应釜转速对三元材料前驱体物理性能的影响[J]. 广东化工,2019,46(11):71-72.
- [7] 李杰,刘涛,陈圆圆,等. 氨值与搅拌频率对制备三元前驱体的影响[J]. 广州化工,2020,48(6):73-87.
- [8] Yuki K, Haruki K, Satoshi Y, et al. Precursor Morphology Control and Electrochemical Properties of LiNi_{0.35}Mn_{0.30}Co_{0.35}O₂ as a Li-Ion Battery Positive Electrode Material [J]. ACS Appl. Energy Mater,2022,5(7):8169-8177.
- [9] 张海艳,苏玉长,周勤俭. 前驱体比表面积对 LiNi_{0.82}Co_{0.15}Mn_{0.03}O₂ 材料性能的影响研究[J]. 矿冶工程,2017,37(2):129-132.
- [10] 曹亚丽,戴仲葭,杜泽学,等. 三元前驱体的制备及晶体生长过程分析[J]. 电池,2018,48(4):232-235.
- [11] Yang C, Qi L, Zuo Z, et al. Insights Into the Inner Structure of High nickel Agglomerate as High-performance Lithium-ion Cathodes [J]. Journal of Power Sources, 2016, 331(2):487-494.
- [12] 张中彩,王鑫,吕玉辰,等. 不同前驱体制备工艺对高镍三元正极材料 LiNi_{0.83}Co_{0.12}Mn_{0.05}O₂ 的影响研究[J]. 稀有金属,2021,45(4):410-419.

(下转第 37 页)

ing, tool selection, cutting parameters setting, milling toolpath trajectory generation and simulation to generate machining G-code for rapid milling of circular thin-walled cavity parts. The use of Mastercam X for automatic programming and high-speed milling method can avoid complex coordinate value calculation and program errors in manual programming, thus ensuring the machining exactness of parts and can improve the smoothness and efficiency of parts.

Key words: Mastercam X software; Automatic programming; Thin-walled cavity parts; Milling process



(上接第 22 页)

Preparation and Research of Narrow Particle Size High Nickel Single Crystal Ternary Precursor

GAO Ce, ZHANG Su-liang, WU Zhi-long, YANG Yang

Abstract: The ternary precursor of high nickel single crystal with narrow particle size was prepared by discontinuous method. At the beginning of the reaction, nitrogen was introduced into the reactor to prevent the crystal nucleus from being out of control, and then the precursor was oxidized by air to modify its microstructure. The effects of pH, ammonia concentration and air flow rate on the physical properties of the precursor were investigated. The optimum conditions were as follows: pH 11.2, ammonia concentration 0.1 ~ 0.15 mol/L, air flow rate 0.5 ~ 1 m³/h. The ternary precursor Ni_{0.7}Co_{0.1}Mn_{0.2}(OH)₂ which prepared under optimal conditions has the characteristics of narrow particle size distribution, high crystallinity, regular primary particle morphology and radiate inside the secondary particle. The first discharge capacity of the cathode material sintered by the precursor and lithium is 180.1 mAh/g and the first efficiency is 90.22% under the charge-discharge system of 3.0 ~ 4.3 V, 0.1C/0.1C.

Key words: Ternary precursor; Narrow particle size; pH; Ammonia concentration; Oxidation; Morphology

