

碱度映射铵根浓度控制三元前驱体制备的统计分析与生产实践

吴浩¹, 张晨¹, 郑江峰¹, 高琦¹, 黄亚祥¹, 邹冲²

(1. 广东佳纳能源科技有限公司, 广东 清远 513056; 2. 西安建筑科技大学冶金工程学院, 陕西 西安 710055)

[摘要] 使用碱度反映前驱体生产过程中的氨碱环境可以避免使用甲醛, 并减少人为测量误差对反应过程的影响, 本文通过理论分析了碱度映射铵根浓度的可行性, 并统计分析了两者的数值关系, 建立了基于计算和实际测量偏差的目标规划模型并利用 Matlab 进行求解, 最后通过实际生产过程中前驱体粒度和表面形貌的变化特点进行验证, 结果表明: 理论数值铵根质量浓度为碱度的 8/7 倍, 比例系数上线性拟合值和平均值略大于理论值; 随着设计铵根质量浓度的增加, 其对应系数呈现下降趋势, 铵根质量浓度的计算值和测量值偏离程度增大; 计算值和测量值之间偏差范围小于 ± 0.3 均可达到生产要求, 但是采用碱度控制生产, 前驱体的粒度波动性小, 球形度更高。

[关键词] 三元前驱体制备; 碱度; 铵根浓度; 统计分析; 数值关系; 前驱体粒度; 表面形貌

[中图分类号] TM912; TF826+.3 **[文献标志码]** A **[文章编号]** 1672-6103(2021)02-0091-05

DOI: 10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2021.02.018

0 引言

锂离子电池正极材料包括钴酸锂、锰酸锂、磷酸铁锂和三元材料, 目前广东佳纳能源科技有限公司(以下简称“公司”)主要生产三元正极材料, 品种众多。三元正极材料的合成方法包含溶胶-凝胶法、水热与溶剂热合成方法、低温固相烧结法、共沉淀反应等, 目前比较流行的是采用共沉淀法^[1-3]。

共沉淀法可以根据实际条件对产品的粒度和形貌进行调控, 以使形成前驱体所需要的相关组分在过程中充分混合均匀, 在搅拌条件下形成具有特定形貌和理化特性的前驱体产品。共沉淀法过程中需要注意的工艺参数包括 pH 值、氨浓度、含固量、搅拌速度、沉淀温度等^[4-5]。反应过程中一般通过调节氨浓度和 pH 值来控制产品的粒度和形貌。氨水是反应络合剂, 主要作用是通过络

合金属离子控制游离金属离子, 从而降低体系过饱和系数, 最终实现控制颗粒生长速度和形貌的目的。pH 值直接影响晶体颗粒的生成、长大。实际过程中, 在其他设定参数不变的情况下, 主要通过调节前驱体混合溶液中的 pH 值和氨浓度来调控反应釜内碱性环境, 并结合 SEM 和粒度分布来控制调节, 从而生产出合格的产品。铵根离子稳定性差且易分解, 基于其与甲醛反应后可以形成稳定的物质同时能保持阳离子反应前后等物质的量, 因此, 目前主要采用甲醛滴定法来测定氨浓度^[6]。甲醛是无色刺激性气体, 对人眼、鼻等有刺激作用, 容易致癌, 如何避免使用甲醛将有助于减少有毒物品的使用量, 塑造健康的工作环境。

本文首先介绍了碱度和铵根的测量方法, 分析了采用碱度来反应铵根浓度的理论可行性, 接下来按照不同的铵根设计要求统计了若干数据并进行数据分析, 将理论值、平均值和回归值进行线性组合, 得到碱度与铵根的数值对应关系, 最后选择生产线中两台以连续法生产相同产品的反应釜, 分别采用铵根浓度和碱度与控制反应过程联动, 通过粒度波动、形貌变化的对比对碱度与铵根浓度的合理性进行综合评述。

[作者简介] 吴浩(1995—), 陕西汉中, 大学本科, 助理工程师, 主要从事锂离子三元正极材料的制备和工艺研究。

[通信作者] 高琦(1993—), 工程师, 主要从事锂离子三元正极材料的制备和工艺研究。

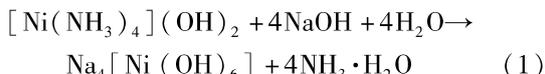
[收稿日期] 2020-09-15

[基金项目] 陕西省教育厅科研专项(16JK1450)

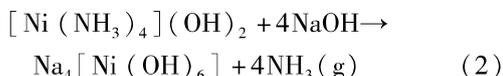
1 采用碱度来反应铵根浓度的理论可行性

在三元前驱体实际生产过程中,在设定进料流量等其他参数不变的情况下,主要通过测量反应釜中溶液的 pH 值和铵根浓度来控制釜内的反应过程,从而达到调节和稳定前驱体表面形貌和粒度分布的目的。原料设计过程中需求的液碱量是将其与料液量之间按照反应比例进行匹配设计,则所取母液中上清液中的 OH^- 主要来源于氨水的电离和少量游离的 OH^- ,氨水可以电离出 NH_4^+ 和 OH^- ,但氨水的电离程度相对较低,且 NaOH 电离出的 OH^- 会抑制氨水的电离,在反应釜具有一定温度的情况下,氨水也极易挥发形成氨气,这样在评价体系中的铵根水平时,会存在一定的误差,但通过碱度可更加准确地反映出反应釜内的氨水水平。反应釜中上清液与液碱反应的化学反应见式(1)、式(2)。

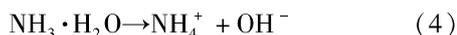
温度较低:



温度较高:



由式(1)~(2)可知,获取前驱体母液后,过滤后得到的上清液 $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$ 与液碱发生反应,液碱的消耗量和氨水的生成之间的物质的量之比是 1:1,氨碱处于动态平衡过程。在假设共沉淀反应过程中液碱全部参与 NCM 反应且上清液中的 OH^- 来自氨水电离,氨水和酸反应完全转化为铵根的情况下,用溶液中的碱度来表征氨水水平在理论上是完全可行的,其反应方程式见式(3)~(5)。



由式(3)~(5)可知,滴定实验过程中氨水和液碱与酸之间的化学反应系数一致,但反应釜内氨水不是完全电离,受到温度和人为操作的影响,测量的铵根质量浓度比反应釜内的实际值高。

假设电离的 OH^- 离子以 NaOH 形式存在,铵根和 OH^- 均来源于氨水电离,生成的 NH_4^+ 以氨水形式存在,则认为铵根的质量浓度与碱度的理论数值

比有如式(6)所示的关系。

$$\alpha = \frac{C_{\text{NH}_4^+}}{C_{\text{OH}^-}} = \frac{n_{\text{NH}_4^+}}{n_{\text{OH}^-}} = \frac{M_{\text{NaOH}}}{M_{\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}}} = \frac{40}{35} = \frac{8}{7} \quad (6)$$

2 实验与统计方法

2.1 碱度与铵根滴定方法

2.1.1 实验试剂及设备

实验试剂及设备包括: NaOH 标准溶液、 H_2SO_4 标准溶液、甲醛溶液、酚酞溶液,移液管(1 mL、5 mL、10 mL 各一支)、容量瓶(250 mL)、滴定架。

2.1.2 实验步骤

1) 对所有设备清洗干净,取三元前驱体溶液静置、沉淀,2~3 min 后对上清液进行过滤,收集滤液。

2) 取两个容量瓶,分别装入 100 ± 5 mL 的去离子水,用移液管移取 1 mL 滤液于容量瓶中,加入 2 滴酚酞,溶液变红,用硫酸进行滴定至溶液变成无色,记录滴定所消耗的硫酸体积 ΔV_1 (mL)。

3) 用移液管取 5 mL 的滤液于容量瓶中,加入 2 滴酚酞,溶液变红,用硫酸将溶液中和至无色,取 10 mL 甲醛溶液加入混匀,使用 NaOH 溶液进行滴定,记录滴定所消耗的 NaOH 溶液体积 ΔV_2 。

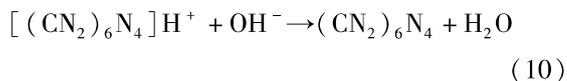
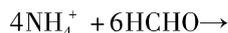
溶液碱度和铵根浓度分别按式(7)、式(8)计算。

$$C_{\text{OH}^-} = 2 \times C_{\text{H}_2\text{SO}_4} \times \Delta V_1 \times M_1 \quad (7)$$

$$C_{\text{NH}_4^+} = \frac{C_{\text{NaOH}} \times \Delta V_2 \times M_2}{5} \quad (8)$$

式中: C_{OH^-} 、 $C_{\text{NH}_4^+}$ 分别表示溶液碱度、铵根浓度, g/L; $C_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ 为硫酸的标准浓度, mol/L; ΔV_1 为碱度滴定过程消耗的标准硫酸体积, mL; M_1 为氢氧根的相对分子质量, g/mol; C_{NaOH} 为氢氧化钠的标准浓度, mol/L; ΔV_2 为铵根滴定过程消耗的标准氢氧化钠体积, mL; M_2 为铵根的相对分子质量, g/mol。

三元上清液中铵根易挥发,但是可以与甲醛反应形成稳定的化合物,其滴定反应过程的离子方程式见式(9)~(11)。



2.2 数据统计

选择生产过程中设计铵根质量浓度 6.5~8 g/L

(A)、8~9.5 g/L(B)、9.5~11 g/L(C)的三组铵根质量浓度范围,按照2.1.2中的方法进行滴定统计,每组数据统计量在150组以上, α 表示的是铵根质量浓度与碱度的比值,由测量得到的相关数值计算出相对应的 α 值,在相同的铵根设计范围内,其 α 值应该为一个常数,但由于实验误差和过程控制原因,使得实际结果与理论数值之间存在差异,因此本文为确定实用的 α 值,将分析理论 α_1 、平均 α_2 和线性拟合后的截距 α_3 ,三者共同作用于实用的 α 值。平均值代表着整个统计过程中的平均水平;线性拟合值表示统计过程中数据的集中状况,可以代表整个过程中的测量特征,拟合曲线斜率越小,表示数据越稳定。利用 Matlab 对数据进行无优先级线性组合,得到最优的统计对应比值,以此来对应反应釜内的铵根水平,最终 α 值按函数式(12)中的约束条件进行计算。

$$\text{目标函数: } Z_{\min} = \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n (D_{jE} - D_j)^2$$

$$\text{约束条件: } \begin{cases} \alpha = k_1 \alpha_1 + k_2 \alpha_2 + k_3 \alpha_3 \\ k_i \in (0, 1), i = 1, 2, 3 \\ D_{jE} = \alpha F_j, j = 1, 2, \dots, n \\ k_1 + k_2 + k_3 = 1 \\ D_{jE}, D_j, F_j > 0 \\ \alpha_1, \alpha_2, \alpha_3 \in (1, 2) \end{cases} \quad (12)$$

式中: α 表示组合对应系数; $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$ 分别表示对应系数的理论值、统计平均值和线性拟合值; F_j 表示碱度, g/L; D_{jE} 表示铵根质量浓度的计算值, g/L; D_j 表示铵根质量浓度的测量值, g/L; Z 表示计算值与测量值之间的综合偏差,其值越小表示贴合程度越高; k_i 表示组合系数。

通过以上数值分析,可以得到在现有统计量下碱度与铵根浓度之间的对应关系,为了验证该数据对应关系在实际生产过程中的适用性,选择了现阶段正在两个相同规格反应釜中试产的同一大颗粒连续法三元前驱体产品,分别按照碱度与铵根进行过程控制,通过对比反应过程数据自身的波动情况和对粒度的变化波动幅度以及表面形貌特征的影响,进行对比和分析。采用英国马尔文公司生产的粒度分析仪(Mastersizer3000)对粒度进行测量,采用日本日立电子扫描镜(JSM-IT300)对表面形貌进行测量。

3 统计结果与分析

3.1 α 值的统计分析

对目前生产线数据进行统计分析,不同铵根设计浓度下其 α 拟合过程如图1所示,三种不同的 α 结果如表1所示。

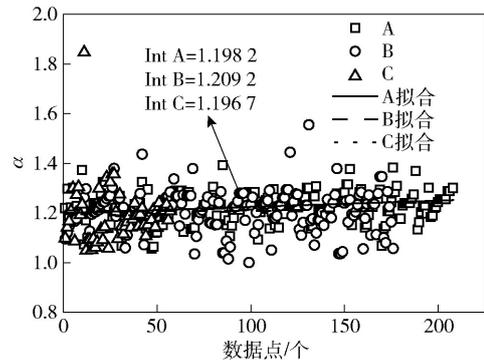


图1 不同铵根设计浓度下的 α 拟合过程

表1 三种不同的 α 结果

铵根设计浓度/g·L ⁻¹	理论值 α_1	统计平均值 α_2	拟合值 α_3
(A) 6.5~8	8/7	1.225 1	1.198 7
(B) 8~9.5	8/7	1.207 1	1.209 2
(C) 9.5~11	8/7	1.191 4	1.196 7

由图1和表1可知,统计过程中 α 值波动范围在1.1~1.4之间,这是因为在滴定过程中不同的人对滴定终点的判定存在一定的差异性。滴定过程中的铵根浓度比理论比值略高,这是因为上清液在加酸中和的过程中,一方面生成了水,降低了溶液的浓度,另一方面随着OH⁻离子的消耗,这两者都促进了氨水的电离。虽然在氨水分解过程中也会生成少量的OH⁻,但是氨水的电离分解不能快速完成,另一方面在中和过程中与体系中的OH⁻难以区分,且在滴定过程中酸所带来的误差使得测量值波动不大,两者综合影响使得滴定过程中溶液中的铵根离子浓度比实际值略高,其反应过程如图2所示。

3.2 Matlab 求解组合 α 及其优度分析

对不同铵根设计范围内的数据利用 Matlab 求解组合 α 值,结果如表2所示。

由表2可知,不同铵根质量浓度下,碱度和铵根对应的数值之间存在一定的差异性,随着铵根浓度的升高,碱度与铵根之间的对应系数 α 呈现出下降的趋势,通过组合优化得到的计算和实际碱度和铵

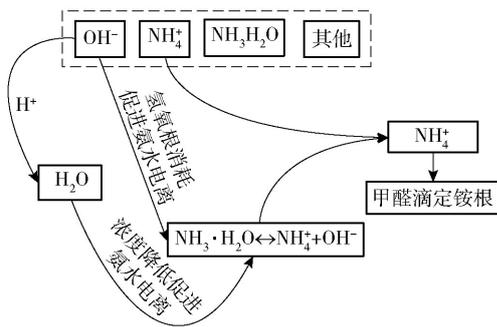
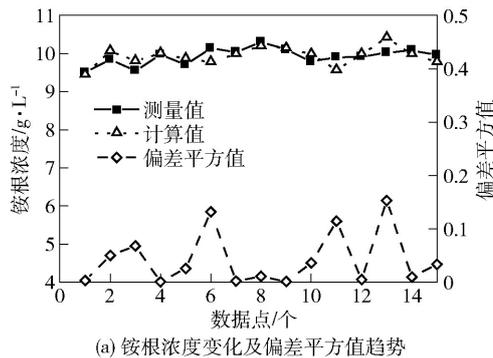


图2 体系反应过程流程图

表2 组合 α 值及其对应的 Z_{min}

铵根质量浓度/ $g \cdot L^{-1}$	K_1	K_2	K_3	α	Z_{min}
(A) 6.5 ~ 8	0.78	0.15	0.12	1.219	0.169
(B) 8 ~ 9.5	0.20	0.50	0.30	1.195	0.335
(C) 9.5 ~ 11	0.15	0.61	0.23	1.173	0.571

根之间的对应数值的贴合程度也逐渐增加。随着铵

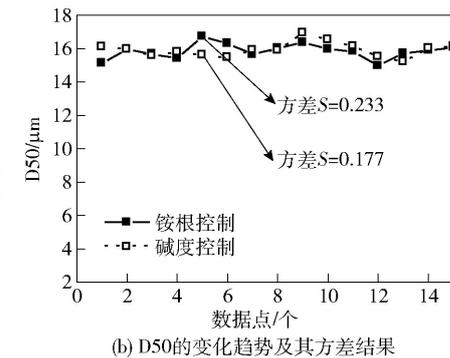


(a) 铵根浓度变化及偏差平方值趋势

根设计浓度的增加,其 Z_{min} 值是逐渐增加的,这与实际过程相符合。当读取误差为 1 mL 时,其对应的铵根计算质量浓度相差约为 0.2 g/L,当铵根水平较低时,其测量误差增加,但是由于本身的数值较小,在数据上很难体现出那种波动,但随着铵根浓度增加人为滴定习惯和终点判定的因素会使得数值波动程度增加,从而使得 Z_{min} 增加。

3.3 对应关系在实际生产中的应用

选择两台以连续法生产相同产品的反应釜,设计铵根质量浓度为 C ,要求粒度为 $D50 = 10 \pm 1 \mu m$,分别采用铵根浓度和碱度参与控制反应过程,对反应过程的碱度、铵根质量浓度进行了测量统计。其计算值与测量值的变化趋势及偏差平方值(计算数值与测量数值差的平方,用以表示两者的接近程度)的结果如图 3(a) 所示,过程中 $D50$ 的变化趋势及其方差结果如图 3(b) 所示。



(b) D50 的变化趋势及其方差结果

图3 铵根浓度变化及偏差平方值趋势与 D50 变化趋势

由图 3(a) 可知,由碱度计算的铵根浓度与实际测量值基本维持在 10 g/L 左右,与设计铵根质量浓度要求基本一致,偏差平方值小于 0.2 且绝大多数在 0.1 以下,表示数据的实际偏差在 ± 0.3 左右,在实际生产过程中可以接受。采用碱度反映反应釜内的铵根水平来控制连续法生产的大颗粒 NCM 三元前驱体与实际测量铵根浓度来控制对比发现,两者均能达到控制反应这一目的,整个反应过程中 $D50$ 也稳定在设计要求范围之内,但利用碱度控制反应过程其粒度的稳定性更好,更加适合连续法生产大颗粒前驱体。

利用碱度和铵根质量浓度来反映反应釜内的氨碱环境从而控制前驱体连续生产过程的产品 SEM 图如图 4 所示。由图 4 可知,采用碱度来反映铵碱环境对反应过程的调节具有一定的优势,前驱体的

球形度较好,产生的小颗粒较少,且易于操作,可避免在实际生产过程中由于人工测量误差,导致反应调节不够及时、准确,从而使得前驱体的质量变差,进而影响其后续正极材料的电化学性能的问题。

4 结论

通过理论和统计分析了碱度与铵根质量浓度之间的对应关系,分别采用碱度和测量铵根质量浓度对某大颗粒前驱体连续生产过程进行了控制分析,得到以下结论。

1) 理论数值上,铵根质量浓度是碱度的 8/7 倍,在当前数据统计量的情况下,线性拟合值和平均值略大于理论值,随着设计铵根质量浓度的增加,其对应系数 α 呈现下降趋势,但计算值与实际测量值之间的偏离程度变大。

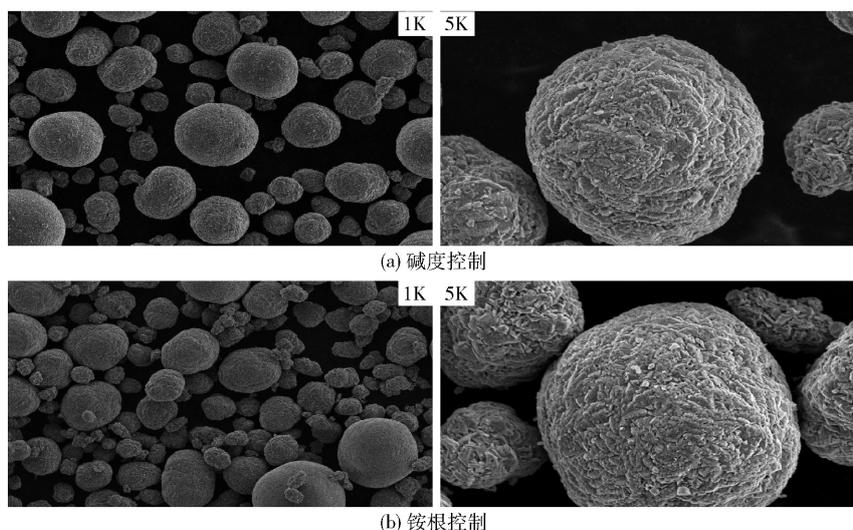


图4 碱度与铵根控制前驱体生长过程的SEM图

2) 碱度和铵根浓度控制某大颗粒连续法生产均可达到生产要求,但采用碱度控制生产粒度波动更小,SEM结果表明碱度控制有助于提高前驱体颗粒的球形度。

3) 铵根质量浓度的测量值与计算值之间偏差范围小于 ± 0.3 ,生产上可以通过计算反应氨碱环境,这样有助于减少甲醛的使用量,是一种健康生产方式。

[参考文献]

[1] 郑江峰,黄亚祥,杨娟,等. 容量型锂离子电池材料 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 的合成[J]. 有色金属(冶炼部分),2018(10): 64-67.

[2] 吴宇平,戴晓斌,马军旗,等. 锂离子电池—应用与实践[M]. 北京:化学工业出版社,2004:15-25.

[3] CHU W, ZHANG Y L, CHEN X, et al. Synthesis of $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ from mixed cathode materials of spent lithium-ion batteries[J]. Journal of Power Sources, 2019, 449:227567.

[4] 胡东阁,王张志,刘佳丽,等. 前驱体对三元正极材料 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 性能的影响[J]. 电化学,2013(3):13-18.

[5] 宋刘斌,李新宇,肖忠良,等. 锂离子电池正极材料 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 研究进展[J]. 功能材料,2017,48(12):29-35, 41.

[6] 吴明军,张磊. 大量重金属存在下甲醛法测定铵[J]. 冶金分析,2003,23(2):60-61.

The statistical analysis and production practice of alkalinity mapping ammonium concentration controlling ternary precursor preparation

WU Hao, ZHANG Chen, ZHENG Jiang-feng, GAO Qi, HUANG Ya-xiang, ZOU Chong

Abstract: The ammonia alkali environment in the production process of using alkalinity reaction precursor is helpful to avoid the influence of formaldehyde and human measurement error on the reaction process. Through theoretical analysis and statistical analysis of the numerical relationship between the two, a target planning model based on calculation and actual measurement deviation is established and solved by MATAB. Finally, the change characteristics of precursor particle size and surface morphology in the actual production process are verified. The results show that the theoretical value of ammonium concentration is 8/7 times of alkalinity, and the proportional coefficient is linear. The combined value and the average value are slightly larger than the theoretical value; with the increase of the designed ammonium concentration, the corresponding coefficient shows a downward trend, the greater the deviation between the calculated value and the measured value is; the deviation between the calculated value and the measured value is less than ± 0.3 , which can meet the production requirements, but the particle size fluctuation of alkalinity control is small, and the sphericity of the precursor is higher.

Key words: ternary precursor preparation; alkalinity; ammonium concentration; statistical analysis; numerical relationship; precursor particle size; surface topography