

# 镍钴锰三元前驱体的制备及性能研究

尤大海<sup>1,2</sup>, 张朝宏<sup>1,2</sup>, 李国栋<sup>1,2</sup>, 张晋<sup>1,2</sup>, 张立<sup>1,2</sup>, 彭兴华<sup>1,2</sup>

(1. 湖北冶金地质研究所(中南冶金地质研究所), 湖北 宜昌 443000;

2. 湖北省矿物材料及应用工程技术研究中心, 湖北 宜昌 443000)

**摘要:**研究了采用共沉淀法制备镍钴锰三元前驱体,考察了氨水浓度、体系 pH、反应时间、反应温度对所制备前驱体性能指标的影响。结果表明:在氨水浓度 1 mol/L,体系 pH=12、反应温度 55 °C、反应时间 28 h 最佳试验条件下,所制备前驱体产品粒度分布良好,呈均匀的类球形,结晶致密;混锂煅烧后的正极材料在 2.8~4.4 V、0.2 C 充放电制度下首次放电容量为 169.14 mAh/g,首次效率为 88.32%。

**关键词:**共沉淀法;三元前驱体;锂电池;正极材料;制备;性能;放电;振实密度

**中图分类号:**TF123 **文献标识码:**A **文章编号:**1009-2617(2024)02-0178-05

**DOI:**10.13355/j.cnki.sfyj.2024.02.011

锂离子电池作为一种绿色环保的新能源储能电池,因具有高电压、高容量、循环寿命长、安全性好、无记忆效应等显著特点<sup>[1-4]</sup>被广泛应用于新能源汽车市场。随着对新能源汽车续航及安全性能要求不断提高,开发高性能电池材料逐渐成为电池行业关注的重点。

作为三元正极材料技术核心,高性能三元前驱体的制备对提高正极材料性能至关重要。高性能三元前驱体通常具有粒径分布窄、振实密度高等特征,粒径分布窄可缩短制备正极材料的煅烧时间,晶体成长也较快;而振实密度高可使正极材料体积容量增大,电池体积变小。目前,制备前驱体的主流工艺为共沉淀法,该法的关键在于控制反应过程中各工艺参数的相对稳定<sup>[5-6]</sup>,以便形成沉淀均匀、高振实密度的球形前驱体,从而确保正极材料性能。

为了解共沉淀过程中前驱体颗粒生长情况,通过单因素条件试验重点研究前驱体合成工艺路线中氨水浓度、pH、反应温度、反应时间对产品物理性能的影响<sup>[7-12]</sup>,分析了反应体系中前驱体粒度分布、形貌特征及振实密度变化规律,优化了共沉淀合成工艺参数,以期改善三元前驱体结构性能提供技术参考。

收稿日期:2023-11-29

基金项目:湖北省自然科学基金资助项目(2022CFC046)。

第一作者简介:尤大海(1988—),男,硕士,工程师,主要研究方向为湿法冶金。

## 1 试验部分

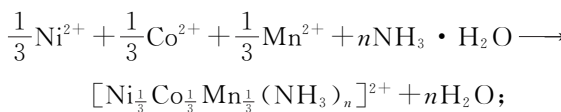
### 1.1 试验试剂与仪器设备

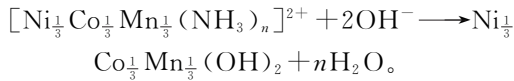
主要试剂:硫酸钴、硫酸镍、硫酸锰,国药集团化学试剂有限公司,分析纯;氢氧化钠、氨水,西陇科技股份有限公司,分析纯;去离子水,自制;氮气,99.99%,宜昌蓝天气体有限公司。

主要仪器设备:5 L 反应釜,自制;蠕动泵,LLS PLUS-B146 型,卡川尔流体科技(上海)有限公司;悬臂式电动搅拌机,LC-OES-200SH 型,上海力辰邦西仪器科技有限公司;酸碱度氧化还原在线分析仪,U-PH6-LCCN3 型,杭州联测自动化技术有限公司;电热鼓风干燥箱,101 型,北京永光明医疗仪器有限公司;电子分析天平,HZ502A 型,慈溪红钻衡器设备有限公司;实验室超纯水机,CS-08 型,苏州市大洋净水设备厂。

### 1.2 试验原理与方法

共沉淀法合成三元前驱体反应由配合和沉淀 2 步反应组成,反应方程式为





由于试验是基于化学式的反应过程,所得前驱体中元素物质的量比是由配比和反应过程中条件控制决定的,会有 1:1:1、5:2:3、6:2:2、8:1:1 等多种物质的量比,因此将  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CoSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  用去离子水配制成 Ni、Co、Mn 物质的量比 6:2:2 的 2 mol/L 硫酸盐溶液,配制 4 mol/L NaOH 溶液作为沉淀剂,氨水作为配合剂,反应釜中底液为适宜 pH 的氨水溶液。由于  $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$  在碱性环境下极易被氧化,特别是  $\text{Mn}^{2+}$  易氧化成羟基氧化锰,而羟基氧化锰又易分解成微细的二氧化锰,造成前驱体中金属组分的偏离或偏析。因此,反应釜应通入氮气保护避免与空气接触。通过蠕动泵加入盐溶液、NaOH 溶液和氨水,在高速搅拌下合成三元前驱体。控制反应体系温度和 pH 进料,进料结束后陈化 4 h,过滤、洗涤、烘干,得三元前驱体产品。利用激光粒度分析仪测定其粒度分布,依据粉末产品振实密度测定通用方法(GB/T 21354—2008)<sup>[13]</sup>测定其振实密度。最后,按照锂金属物质的量比 1.05:1 混锂焙烧,得正极材料,并测试其电化学性能。

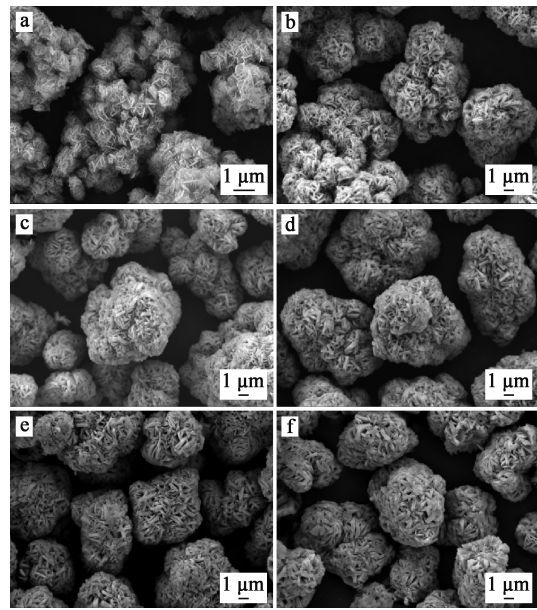
## 2 试验结果与讨论

### 2.1 各影响因素对前驱体合成的影响

#### 2.1.1 氨水浓度的影响

控制共沉淀体系 pH=11,在反应温度 50 ℃、反应时间 24 h 条件下,氨水浓度对三元前驱体合成的影响试验结果如图 1、2 所示。可以看出,配合剂氨水用量会对所合成三元前驱体的形貌、粒径及振实密度有很大影响;不加入配合剂时,三元前驱体颗粒较为疏松,呈类球形,粒度分布较宽,振实密度很低,仅为 0.65 g/cm<sup>3</sup>;前驱体粒度随氨水浓度升高而增大,粒度分布变窄,颗粒表面细小附着物减少,球形度和致密性逐渐变好,颗粒分散性好;氨水浓度升至 1.0 mol/L 时,  $D_{10}$  为 6.78 μm,  $D_{50}$  为 12.73 μm,  $D_{90}$  为 18.12 μm,振实密度增至 2.01 g/cm<sup>3</sup>;继续升高氨水浓度,粒度呈缓慢增大趋势,振实密度保持相对稳定。这是由于随氨水浓度升高,溶液中游离态金属离子减少,共沉淀体系的饱和度相应降低,成核速率大大减缓,晶体成长速率则不断加快,使得所合成三元前驱体粒径也逐

渐增大;同时,氨水浓度升高能促使微细沉淀离子在晶核表面沉淀,提高颗粒致密度与光滑度;但配合剂用量过多,前驱体中金属离子会被过多配合导致比例失调,造成浪费,且会增加后续废水处理难度。综合考虑,确定最佳氨水浓度为 1.0 mol/L。



a—0 mol/L;b—0.4 mol/L;c—0.6 mol/L;  
d—0.8 mol/L;e—1.0 mol/L;f—1.2 mol/L。

图 1 不同氨水浓度下所合成三元前驱体的 SEM 分析结果

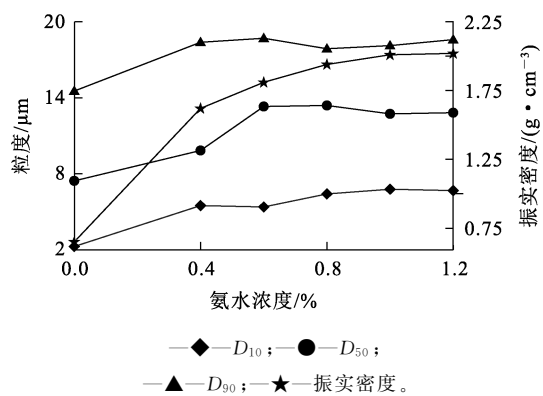
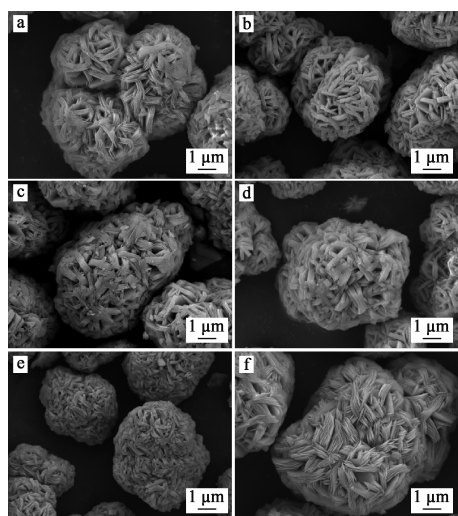


图 2 不同氨水浓度下所合成三元前驱体的粒度分布和振实密度

#### 2.1.2 体系 pH 的影响

控制共沉淀体系氨水浓度 1.0 mol/L,在反应温度 50 ℃、反应时间 24 h 条件下,体系 pH 对三元前驱体合成的影响试验结果如图 3、4 所示。



a—pH=10;b—pH=10.5;c—pH=11;  
d—pH=11.5;e—pH=12;f—pH=12.5。

图 3 不同 pH 下所合成三元前驱体的 SEM 分析结果

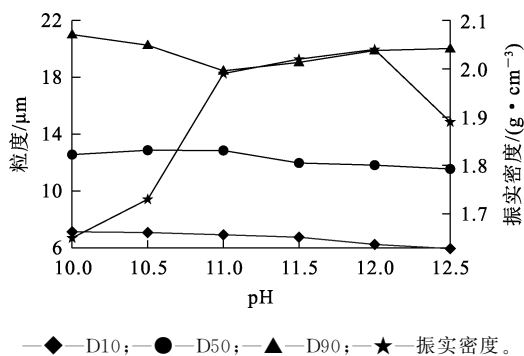


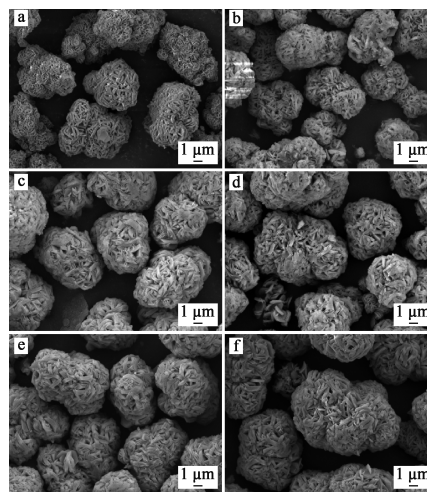
图 4 不同 pH 下所合成三元前驱体的粒度分布和振实密度

由图 3、4 看出:pH 较低时,所合成三元前驱体颗粒为类球形团聚体,且团聚严重,颗粒粒径差别较大;pH 升至 12 时,颗粒为较规整的类球形二次团聚体,粒度分布较窄,此时  $D_{10}$  为  $6.24 \mu\text{m}$ ,  $D_{50}$  为  $11.82 \mu\text{m}$ ,  $D_{90}$  为  $19.89 \mu\text{m}$ ,振实密度达  $2.04 \text{ g/cm}^3$ ;随 pH 继续升高,颗粒间仍存在团聚现象,振实密度有所下降。这主要是因为 pH 较低时,金属离子配合速度较快,易形成大粒径前驱体,形貌难以控制;随 pH 升高,体系中氢氧化物饱和度增大,有利于晶核生长,并形成形貌良好的球形致密颗粒。综合考虑,确定最佳 pH=12。

### 2.1.3 反应温度的影响

控制共沉淀体系氨水浓度  $1 \text{ mol/L}$ ,在体系

pH=12、反应时间 24 h 条件下,反应温度对三元前驱体合成的影响试验结果如图 5、6 所示。



a—45 °C;b—50 °C;c—55 °C;  
d—60 °C;e—65 °C;f—70 °C。

图 5 不同反应温度下所合成三元前驱体的 SEM 分析结果

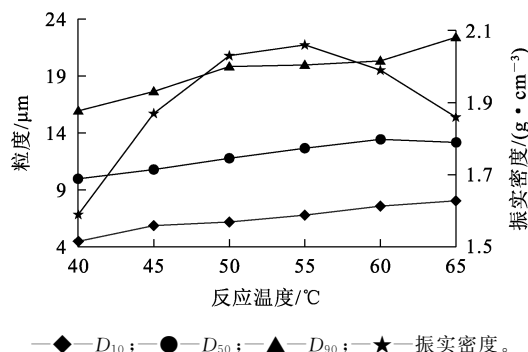


图 6 不同反应温度下所合成三元前驱体的粒度分布和振实密度

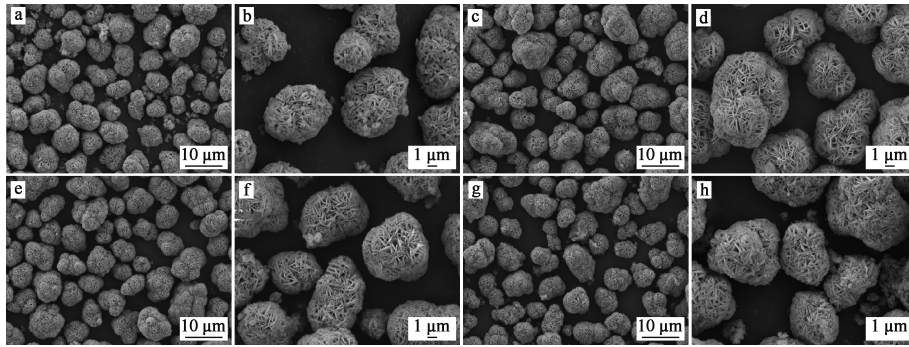
三元前驱体合成过程为轻微的放热反应,因此,体系温度过高会导致反应发生困难,体系温度过低反应速率相对较快,会导致生成的晶体较疏松。由图 5、6 看出,随反应温度升高,三元前驱体产品粒径不断增大,振实密度呈先升高后降低趋势,造成这种现象的原因是温度升高使得共沉淀反应体系分子动能增加,从而促进前驱体颗粒生长;但温度过高,锰的氢氧化物会优先生成锰的氧化物,直接影响前驱体产品性能;且体系 pH 也会随温度波动而发生变化,进而影响产品品质。因此,在试验过程中控制反应温度恒定相当关键。综合考虑,确

定最佳反应温度为 55 °C,此时  $D_{10}$  为 6.79  $\mu\text{m}$ ,  $D_{50}$  为 12.66  $\mu\text{m}$ ,  $D_{90}$  为 19.97  $\mu\text{m}$ ,振实密度达 2.06  $\text{g}/\text{cm}^3$ 。

### 2.1.4 反应时间的影响

控制共沉淀体系氨水浓度为 1 mol/L,

在体系 pH=12、反应温度 55 °C 条件下,反应时间对三元前驱体合成的影响试验结果如图 7、8 所示。



a—20 h,  $\times 2\,000$ ; b—20 h,  $\times 5\,000$ ; c—24 h,  $\times 2\,000$ ; d—24 h,  $\times 5\,000$ ;  
e—28 h,  $\times 2\,000$ ; f—28 h,  $\times 5\,000$ ; g—32 h,  $\times 2\,000$ ; h—32 h,  $\times 5\,000$ 。

图 7 不同反应时间下所合成三元前驱体的 SEM 的影响

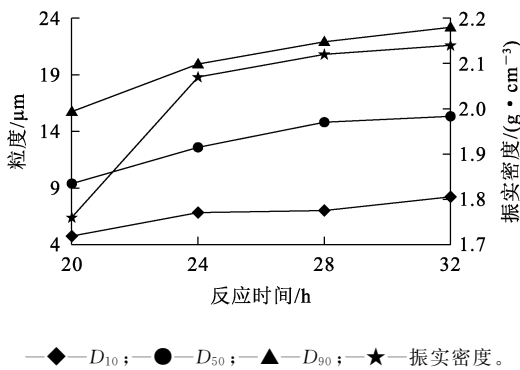


图 8 不同反应时间下所合成三元前驱体的粒度分布和振实密度

由图 7、8 看出:所合成前驱体的粒度、振实密度和反应时间成正比,这是因为随反应时间延长,体系中盐与碱浓度增大,晶核不断长大,粒度分布也趋于良好,颗粒形貌向类球形或球形转变,结晶致密程度随之提高;继续延长反应时间,前驱体粒度仍保持增大趋势,振实密度呈小幅上升趋势,颗粒形貌变化不大,粒度分布反而有变宽趋势,对产品质量产生较大影响。综合考虑,确定最佳反应时间为 28 h,此时  $D_{10}$  为 7.01  $\mu\text{m}$ ,  $D_{50}$  为 14.81  $\mu\text{m}$ ,  $D_{90}$  为 21.91  $\mu\text{m}$ ,前驱体振实密度达 2.12  $\text{g}/\text{cm}^3$ 。

### 2.2 三元前驱体产品分析

在氨水浓度 1 mol/L、pH=12、反应温度 55 °C、反应时间 28 h 最佳条件下制备的三元前驱体的 XRD 图谱如图 9 所示。可以看出,产品特

征衍射峰尖锐,强度较高,说明所合成的三元前驱体具有较好的层状结构。对三元前驱体进行化学多元素分析,结果见表 1。可以看出 Ni、Co、Mn 总质量分数达 62.35%, $n(\text{Ni}):n(\text{Co}):n(\text{Mn})\approx 6:2:2$ ,杂质金属 Al、Cu、Fe 含量均较低,符合相关行业技术标准。所制备的三元前驱体的 XRD 图谱与其他文献<sup>[7,9]</sup>中 Ni、Co、Mn 物质的量比为 6:2:2 前驱体峰差异很小,而存在差异的原因可能是反应过程中被轻微氧化,从而导致产品中 Ni、Co、Mn 物质的量比不绝对为 6:2:2。

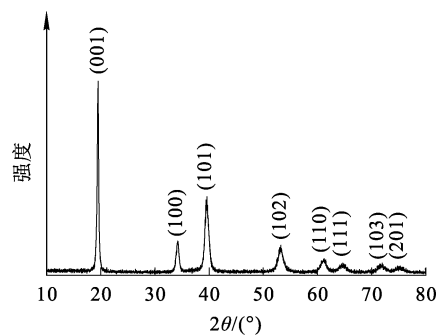


图 9 三元前驱体的 XRD 图谱

表 1 三元前驱体的化学多元素分析结果  $10^{-4}$

Ni	Co	Mn	Al	Cu	Fe	$\text{Na}^{2+}$	$\text{SO}_4^{2-}$
3 723	1 213	1 206	0.11	0.05	0.49	1.5	8.2

### 2.3 电化学性能测试

将三元前驱体产品与锂源按物质的量比 1.05:1 混合烧结,之后在 2.8~4.4 V、0.2 C 充放电制度下进

行电化学性能测试,得首次充放电曲线,如图10所示。可以看出:首次放电容量为169.14 mAh/g,首次效率为88.32%,能满足电池产品需求。

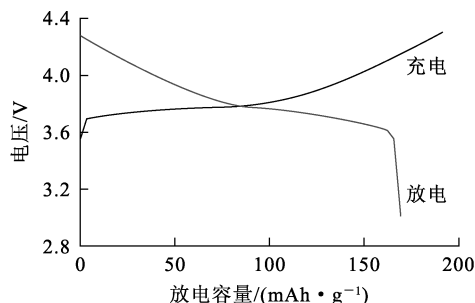


图10 首次充放电曲线

### 3 结论

采用共沉淀法制备三元前驱体工艺的影响因素较多,因此,要实现均匀的共沉淀获得合格的三元前驱体产品,必须严格控制体系各技术参数。在氨水浓度为1 mol/L、体系pH=12、反应温度55℃、反应时间28 h最佳条件下所制备产品的 $D_{10}$ 为7.01  $\mu\text{m}$ , $D_{50}$ 为14.81  $\mu\text{m}$ , $D_{90}$ 为21.91  $\mu\text{m}$ ,振实密度为2.12  $\text{g}/\text{cm}^3$ ,粒度分布良好,产品呈均匀的类球形,结晶致密,杂质含量低,具有较好的层状结构。前驱体混锂煅烧后的正极材料在2.8~4.4 V、0.2 C充放电制度下首次放电容量为169.14 mAh/g,首次效率为88.32%,电化学性能良好。

## Preparation and Properties of Nickel Cobalt Manganese Ternary Precursor

YOU Dahai<sup>1,2</sup>, ZHANG Chaohong<sup>1,2</sup>, LI Guodong<sup>1,2</sup>, ZHANG Jin<sup>1,2</sup>,  
ZHANG Li<sup>1,2</sup>, PENG Xinghua<sup>1,2</sup>

- (1. Hubei Institute of Metallurgical Geology (Central South Institute of Metallurgical Geology),  
Yichang 443000, China;  
2. Hubei Engineering Technology Research Center of Mineral Materials and Application,  
Yichang 443000, China)

**Abstract:** The preparation of nickel, cobalt and manganese ternary precursors by coprecipitation method was studied. The effects of ammonia concentration, system pH, reaction time and reaction temperature on the properties of the precursors prepared by coprecipitation method were investigated. The results show that under the optimal conditions of ammonia concentration of 1 mol/L, pH = 12, reaction temperature of 55 °C and reaction time of 28 h, the prepared precursor products have good particle size distribution, uniform spheroid shape and dense crystallization. The first discharge capacity of the cathode material after calcination is 169.14 mAh/g and the first efficiency is 88.32% under the charge and discharge system of 2.8~4.4 V and 0.2 C.

**Key words:** coprecipitation method; ternary precursor; lithium battery; positive electrode material; preparation; performance; discharge; vibration density

### 参考文献:

- [1] 王崇国,刘广龙,金小容,等.锂离子电池正极材料的研究进展[J].当代化工研究,2023(9):12-14.
- [2] 尤大海,张晋,贺爱平,等.从废三元锂离子电池中回收镍钴锰[J].湿法冶金,2021,40(6):465-468.
- [3] 曹远鹏,张艺博,段建国,等.废旧锂离子电池钴酸锂正极材料回收研究进展[J].中国有色冶金,2022,51(5):23-31.
- [4] 谢焕玲,赵秋月,张延安,等.三元镍钴锰前驱体制备方法的研究现状[J].材料导报,2022,36(增刊1):324-332
- [5] 智福鹏,王娟辉,杨健壮.浅谈镍钴锰三元前驱体合成工艺[J].甘肃冶金,2019,41(6):72-75.
- [6] 王子钰,王碧侠,袁文龙,等.从废旧锂离子电池中回收镍钴锰试验研究[J].湿法冶金,2022,41(5):427-432.
- [7] 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.
- [8] 叶为辉,胡昌文.锰系镍钴锰三元前驱体合成试验研究[J].化学工程与装备,2018(11):44-46.
- [9] 杨洋,张素良,高策.中高镍三元前驱体制备影响因素研究[J].绿色矿冶,2023,39(2):49-54.
- [10] 曹亚丽,戴仲霞,杜泽学.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] 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.
- [12] 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):73-75.
- [13] 中国石油和化学工业协会.粉末产品振实密度测定通用方法:GB/T 21354—2008[J].北京:中国标准出版社,2008.