

2016-10-28

Continuous Synthesis and Condition Exploration of Precursor Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}(OH)₂ Ternary Cathode Material

JIANG Zhi-jun

Ya-li ZHANG

College of Chemical Engineering , Shandong University Of Technology , Zibo, Shandong 255086, China,;
zhangyl0419@163.com

WANG Qian

ZHANG Hui

Recommended Citation

JIANG Zhi-jun, Ya-li ZHANG, WANG Qian, ZHANG Hui. Continuous Synthesis and Condition Exploration of Precursor Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}(OH)₂ Ternary Cathode Material[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2016 , 22(5): 528-534.

DOI: 10.13208/j.electrochem.151128

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol22/iss5/10>

This Article is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

DOI: 10.13208/j.electrochem.151128

Artical ID:1006-3471(2016)05-0528-07

Cite this: *J. Electrochem.* 2016, 22(5): 528-534

Http://electrochem.xmu.edu.cn

三元正极材料前驱体 $\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}(\text{OH})_2$ 的连续合成与条件探究

蒋志军^{1,2}, 张亚莉^{3*}, 王乾^{1,2}, 张慧^{1,2}

(1. 淄博国利新电源科技有限公司, 山东 淄博 255086; 2. 淄博市非对称大动力电容电池工程技术研究中心, 山东 淄博 255086; 3. 山东理工大学化学工程学院, 山东 淄博 255086)

摘要: 以硫酸锰、硫酸镍、硫酸钴为原材料、NaOH和氨水分别为沉淀剂和络合剂,采用共沉淀法制备三元正极材料前驱体 $\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}(\text{OH})_2$,并探究了搅拌速率对造核颗粒形貌和晶核流量、氨水流量、浆料返流、搅拌浆对晶体结构、前驱体形貌、粒度及其粒度分布的影响.物理表征结果表明,搅拌速度 $300\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 时,生成的晶核聚集成球形或类球形,分散性好,颗粒粒径 $4\sim 5\ \mu\text{m}$.在造核金属液流量为 $0.4\text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$ 、生长金属液流量为 $1.72\text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$ 、搅拌浆为推进式时,产物为单一相的 $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ 层状结构,粒度 D_{50} 为 $6\sim 7\ \mu\text{m}$,振实密度 $\geq 2.0\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$,比表面积 $6\sim 10\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$.电化学测试结果表明,在 $3.0\sim 4.25\text{ V}$ 电压范围内, 0.2C 时其首次放电容量为 $149.7\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,循环100次后,容量保持率为 94.09% .产物满足高端三元正极材料厂家需求,多釜串联工艺简单有效,具有可行性,有望用于三元正极材料前驱体的规模生产.

关键词: 三元正极材料;前驱体; $\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}(\text{OH})_2$;多釜串联工艺

中图分类号: O646

文献标识码: A

镍钴锰酸锂($\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$)为一种新型锂离子二次电池正极材料,具有放电容量高、循环性能好、成本低廉、无污染、安全性高等优点^[1-3],具有广阔的应用前景.而镍钴锰三元素复合氢氧化物($\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}(\text{OH})_2$,以下简称NCM)是生产锂离子电池正极材料 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 的重要中间体,其指标对 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 的物理性能和电化学性能有着决定性的影响^[4-5].因此,开发高性能 $\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}(\text{OH})_2$ 是生产动力电池以及其它高端电池用 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 正极材料的基础.

氢氧化物共沉淀法是合成NCM的主要方法^[6-9],但制备物相单一的Ni、Co、Mn三元氢氧化物前驱体具有一定难度.这是由于Ni、Co、Mn各自的氢氧化物溶度积不同(其中,室温下 $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 的溶度积数量级为 10^{-13} ,较 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 和 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 的 10^{-15} 约高2个数量级),若合成参数不合适,杂质相如 NiO 、 Co_3O_4 、 Mn_2O_3 、 MnO_2 会随之产生^[5,10].此外,材料的微观形貌、粒度分布对振实密度、体积能量密度有直接影响,球形形貌的粉料具有很好的流动性,因

此会减少团聚,易于颗粒紧密堆积.通过优化工艺,共沉淀法较其他制备方法,能制备出形貌、粒度可控的三元前驱体.

目前,国内外镍钴锰三元前驱体共沉淀法生产工艺主要有两种^[11-12]:第一种是间断式合成工艺,第二种是单釜连续合成工艺(Continuous Stirred-tank Reactors,简称CSTR).间断合成工艺产出的前驱体材料粒度分布窄,具有较好的加工性能,同时由于材料中小颗粒少,在正极材料生产过程中金属回收率较高.不足之处是颗粒球形度、产能和效率相对后者较低.CSTR工艺的优点是产能大、消耗低、材料的一致性好,其不足之处是材料粒度分布宽,影响其加工性能和金属收率.如何既保持CSTR工艺高产能、高效率、批次稳定性好的优点,又能达到或接近间断合成工艺材料粒度分布均匀、微粉少的特点,是镍钴锰生产工艺当前竞相研究的热点^[13].

因此,针对当前共沉淀法合成NCM存在的材料粒度分布宽、批次稳定性差、微粉多、生产效率

收稿日期: 2015-11-29, 修订日期: 2016-2-30 * 通讯作者, Tel: (86-533)3582079, E-mail: zhangyl0419@163.com

山东省自主创新专项(No. 2013CXA03073)和山东省自然科学基金(No. 2016ZRD03001)资助

低等问题,本文提出多釜串联工艺(CSTRs)。课题组通过自行设计并建设CSTRs试验平台,以硫酸锰、硫酸镍、硫酸钴为原材料、NaOH和氨水为沉淀剂和络合剂,考查了搅拌速率对造核颗粒形貌和晶核流量、氨水流量、浆料返流,搅拌桨对三元前驱体NCM形貌、晶型、粒径及其粒度分布的影响,为CSTRs规模生产三元正极材料前驱体NCM提供了理论基础和实验依据。

1 实验

1.1 实验方法

以硫酸锰(电池级)、硫酸镍(电池级)、硫酸钴(电池级)为原料加纯水按照金属Ni、Co、Mn摩尔比0.333:0.333:0.333配成 $100\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的混合盐溶液,片状NaOH(电池级)加纯水配成 $240\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$,氨水(电池级)稀释配成 $80\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 三种溶液备用。采用pH电极(METTLER toledo)在线控制pH值,在CSTRs系统中(图1为自建的CSTRs示意图),将配制好的各种原料溶液按一定流速、搅拌速度、控制pH值10.5及温度 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 进行共沉淀反应,同时通入一定量的氮气,在预定的工艺下进行成核、生长反应,连续进料,连续出料,进入抽滤缸,经去离子水洗涤、微波干燥,得到三元前驱体NCM。

自制NCM(搅拌速率分别为 $150\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 和 $300\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$,分别标记为NCM1和NCM2)经研磨后,与相对于化学计量比过量5%(摩尔分数)的 Li_2CO_3 ($x(\text{Li})/x(\text{Ni} + \text{Co} + \text{Mn}) = 1.05$)混合研磨,盛入刚玉舟中,采用管式炉(郑州)煅烧, $900\text{ }^\circ\text{C}$ 预烧6 h,然后再混合,于空气气氛下 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 恒温煅烧12 h,冷却,研

磨过300目筛即可得正极材料 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$,分别标记为LNCM1和LNCM2。

1.2 物理表征

使用X-射线衍射仪(日本,Rint-2000型)分析物相组成和晶格常数;辐射源为 $\text{Cu K}\alpha$,扫描速率为 $0.02^\circ\cdot\text{s}^{-1}$,管压40 kV,管流250 mA,扫描范围 $2\theta = 10^\circ \sim 80^\circ$;使用激光粒度仪(英国,马尔文公司Mastersizer 2000G)分析颗粒粒度变化和粒度分布;使用电子探针扫描仪(日本电子株式会社JXA-8800R)在20 kV下观察样品的表面形貌;使用振实密度测定仪(北京钢铁研究总院FZS4-4)测试三元前驱体振实密度变化。将20 g样品置于50 mL的量筒中,振实至体积不再变化,则其振实密度为质量与体积的比;使用比表面和孔径分布测试仪(美国,麦克公司Tristar3000)进行三元前驱体比表面积变化;使用Thermo ICAP6300型ICP-AES测定产物中元素含量。

1.3 充放电测试

将合成的正极材料分别与乙炔黑、聚偏氟乙烯(PVDF)按80:10:10的质量比在适量的N-甲基吡咯烷酮(NMP)溶液中混合均匀,然后将其均匀地涂在铝箔上,制成正极片后在 $120\text{ }^\circ\text{C}$ 真空状态下干燥12 h作为正极,以金属锂片为负极,Celgard2400聚丙烯微孔膜为隔膜, $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ LiPF}_6$ 的EC + DMC(1:1,体积比)溶液为电解液,在充满干燥氩气的手套箱中组装成2025型扣式电池。用CT2001A型电池测试系统在 $(20 \pm 5)\text{ }^\circ\text{C}$ 空调恒温室内对扣式电池进行充放电测试。

2 结果与讨论

2.1 浆料返流对材料晶体结构及粒度的影响

浆料返流试验是把2#反应釜的浆料按一定流量返回到晶核生成器,考察浆料返流对合成材料粒度等变化的影响,返流浆料量 $0.16\text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$,其他试验条件不变,返流试验进行了96 h。图2和图3分别为浆料返流前后材料的XRD谱图和浆料返流材料的粒度变化图。从图2可以看出,前驱体的衍射特征峰与 $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ (JCPDS140117)衍射谱对应得很好,无杂质峰,说明制备的前驱体为单一相的 $\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}(\text{OH})_2$ 前驱体^[14],通过ICP检测,浆料返流前后的前驱体中Ni:Co:Mn质量百分比均为21.33:21.50:19.99,与理论比例近似,摩尔比满足 $n\text{Ni}:n\text{Co}:n\text{Mn} = 1:1:1$ 。由图3可知,返流浆料量 $0.16\text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$ 时,材料粒度(D_{50})在返流开始时为 $6.71\text{ }\mu\text{m}$,

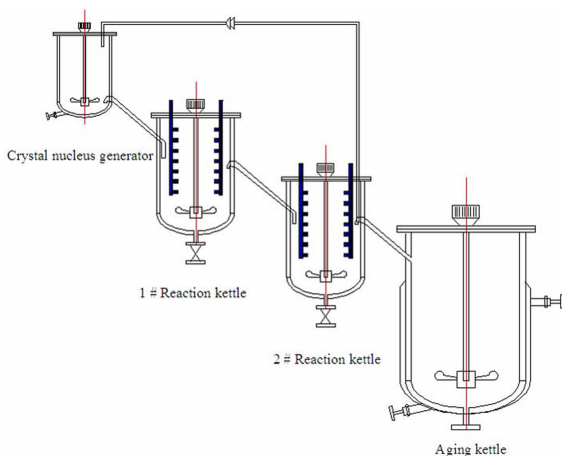


图1 CSTRs系统工艺示意图

Fig. 1 Schematic diagram of CSTRs system

返流结束时为6.66 μm, 材料粒度保持稳定. 因此, 浆料返流对材料的粒度大小、粒度分布没有明显的影响, 这说明根据在线检测材料粒度, 粒度偏离设计要求时, 将浆料返流, 可有目的地调控前驱体的粒径, 有利于提高材料粒度及其分布一致性.

2.2 搅拌桨对材料形貌的影响

粒度控制技术是连续试验的一个核心, 依靠搅拌桨叶产生的离心力分离大小颗粒, 让高密度、大颗粒的三元中间体能从反应釜上部溢流出, 选择桨叶结构是控制反应体系的一个关键. 搅拌桨分别为框式搅拌桨和推进式搅拌桨, 材料形貌见图4. 由图可知, 与框式搅拌桨相比, 推进式搅拌桨制备的材料粒度微观球形度更好, 材料颗粒粒径更均匀. 说明推进式搅拌桨相比框式搅拌桨, 在同

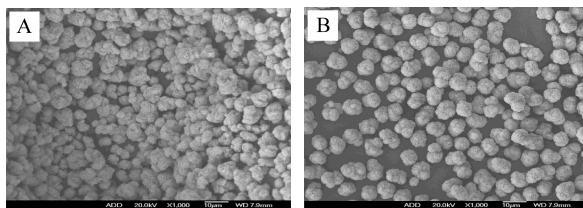


图4 不同桨叶结构的材料SEM照片

A. 框式搅拌桨; B. 推进式搅拌桨

Fig. 4 SEM images of the products with different blade structures

A. Frame type agitator; B. Pusher type agitator

等搅拌速率下, 反应体系浓度更均匀.

2.3 搅拌速率对造核颗粒的影响

金属液、碱液和氨水流量分别为0.4 L·h⁻¹、0.2 L·h⁻¹、0.1 L·h⁻¹, 搅拌速率分别为150 r·min⁻¹和300 r·min⁻¹进行连续造核, 图5为不同搅拌转速的颗粒形貌. 图5A、B晶核一次粒子呈片状结构, 晶核一次粒子大小约为1~2 μm, 团聚后二次粒子的粒度在15~23 μm之间, 严重偏大且团聚严重. 图5C、D晶核分散性好, 晶核形貌趋向球形, 粒度从15~23 μm减小到4~5 μm. 这是由于生成器内反应体系过饱和度大, 只成核而不发生核的生长, 成核速度较快, 较低的搅拌速率, 生成的晶核在反应体系局部浓度降低下生长, 并容易团聚, 造成二次粒子严重偏大. 而搅拌速率的提高, 避免了反应体系局部存在较低的过饱和度, 生成的晶核聚集成球形或类球形, 但晶核并不生长, 颗粒粒径维持在4~5 μm, 晶粒完整, 有利于后续反应釜颗粒生长的要求.

2.4 晶核流量对材料粒度大小的影响

晶核流量分别为0.6 L·h⁻¹、0.2 L·h⁻¹, 材料颗粒粒度随时间的变化如图6所示. 由图6可见, 不同晶核流量下, 随着反应时间变化, 粒度生长均趋向平衡. 晶核流量0.6 L·h⁻¹时, 材料粒度D₅₀在6.1~6.8 μm之间. 而晶核流量开始变为0.2 L·h⁻¹时, 材料粒度D₅₀刚开始为6.2 μm, 试验进行82 h时粒度D₅₀为8.2 μm, 此后粒度生长达到平衡, 保持在8.1~8.8 μm. 这是由于金属液、碱液和氨水流量不变的情况下, 晶核流量增加, 单位体积里生长的晶核数量增加, 每个晶核平均拥有的金属液、氨水的量减少, 晶核生长到一定程度达到平衡, 体系浓度达到相应动态平衡. 而晶核流量减少, 单位体积里生长的

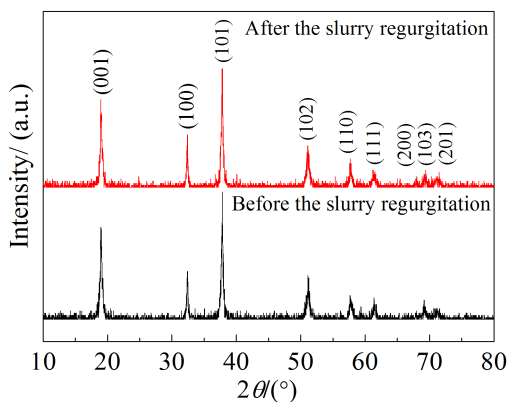


图2 浆料返流前后材料的 XRD 谱图

Fig. 2 XRD patterns of the product before and after the slurry regurgitation

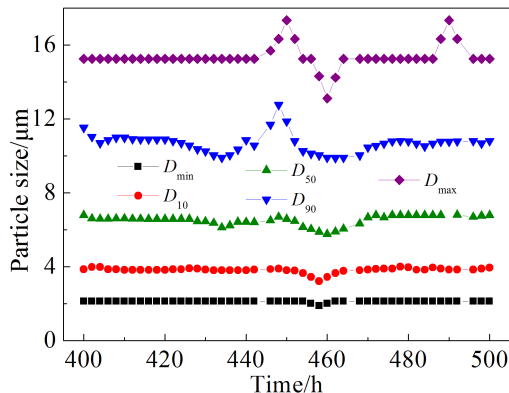


图3 浆料返流后粒度分布随时间变化图

Fig. 3 Variation of particle size distribution with time after the slurry regurgitation

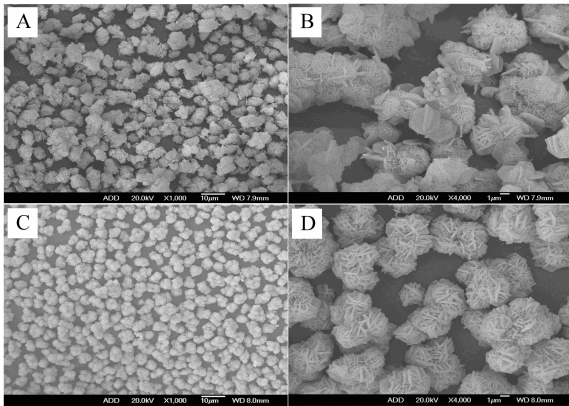


图5 不同搅拌速率制备的NCM晶核的SEM照片
A-B. $150 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$; C-D. $300 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$

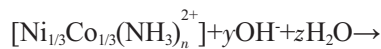
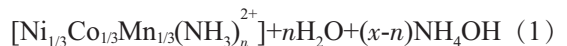
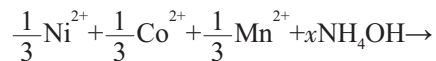
Fig. 5 SEM images of the NCM crystal nuclei at different stirring rates
A-B. $150 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$; C-D. $300 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$

晶核数量减少,每个晶核平均拥有的金属液、氨水的量增加,晶核生长到一定程度达到平衡,体系浓度重新进入动态平衡.显然,调整晶核流量大小可以控制材料粒度大小,晶核流量大,材料粒度相应小,晶核流量小,材料粒度相应大.另一方面,晶核流量从分别 $0.6 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$ 调整为 $0.2 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$,从图6可以看出,晶核流量调低后,体系浓度重新进入动态平衡需要较长的时间,这可以通过增加反应釜内浆料停留时间弥补,停留时间的长短取决于体系浓度重新进入动态平衡所需时间.

2.5 氨水流量对材料粒度的影响

在反应釜1内,金属液流量 $1.72 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$,碱液流

量 $0.86 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$,氨水流量分别为 $0.34, 0.22, 0.18, 0.14 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$,进行颗粒生长连续44 h反应(合成操作过程中,氨水流量通过人工设定,pH电极在线检测溶液pH,pH电极与碱液流量泵联动,合成过程的短单位时间内,碱液流量有一定的动态波动,在较长的时间下平均流量还是该值,以此控制溶液pH值).图7为不同氨水流量下材料粒度 D_{50} 随时间的变化.由图可见,在连续36 h内,每个流量下材料的粒度都是均匀长大,且颗粒粒度与氨水流量成正比,随氨水流量减少而变小,此外,每个流量下粒度生长的速度不同,氨水流量大,材料粒度生长速度快,氨水流量小,材料粒度生长速度慢.这是由于生成器晶核流入反应釜进行晶核生长,颗粒粒度均匀长大,而氨水作为络合剂可调节体系中自由离子的浓度和调节反应体系的pH值,实现金属氢氧化物沉淀反应的同步进行,并有效避免相分离^[10].氨水与金属离子的反应机理^[15]:



因此,氨水流量大,单位体积内的金属自由离子浓度小,有利于促进晶核生长,生长的速度加快,氨水流量小,单位体积内拥有的自由离子浓度高,晶核生长慢.此外,根据公式(1)和(2),氨水流量大,溶液中 OH^- 相应增加,氨水流量小,溶液中 OH^- 相应减少,氨水流量在单位时间内会造成溶液

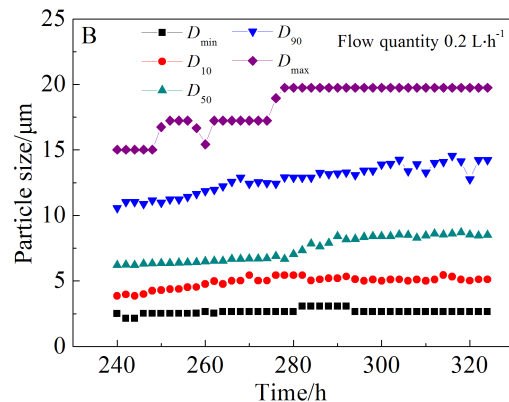
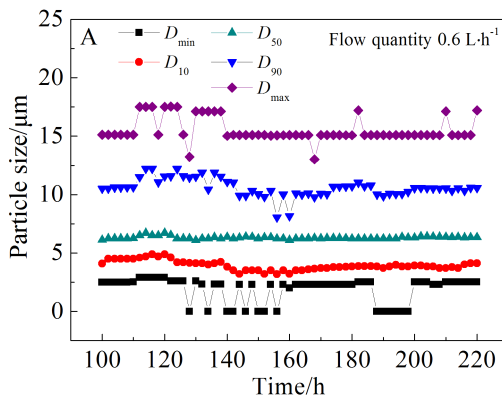


图6 不同晶核流量下材料粒度随时间的变化
A. $0.6 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$; B. $0.2 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$

Fig. 6 Variation of particle size with time at different flow quantities of crystal nuclei
A. $0.6 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$; B. $0.2 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$

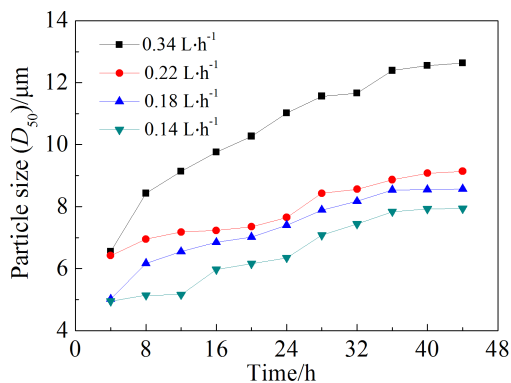


图7 不同氨水流量下材料粒度 D_{50} 随时间的变化
Fig. 7 Particle size (D_{50})-time curves of the products under different flow quantities of ammonia

pH一定的波动,通过pH电极在线监测,单位时间内自动微动态调整碱液输入量稳定溶液pH值,在较长的时间下碱液平均流量还是该值.从图7还可以看出,连续生长36 h后,颗粒粒度生长均趋缓,说明连续进料反应36 h后,反应釜内反应体系趋于动态平衡,可以进入稳定生产阶段,也有利于提供反应釜内浆料停留时间参数.

2.6 氨水流量对材料比表面积和振实密度的影响

在反应釜1内,金属液流量 $1.72 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$,碱液流量 $0.86 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$,氨水流量分别为 0.34 、 0.22 、 0.18 、 $0.14 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$ (分别标记为a、b、c、d) 进行颗粒生长连续反应,表1为不同氨水流量下材料物理指标.由表1可知,氨水流量对材料振实密度影响不明显,表明材料结晶的致密性差别不大,但随着氨水流量降低,材料比表面积增大,这与颗粒粒度变小趋势一致.

2.7 充放电性能分析

采用沉淀法预先合成前驱体NCM, 然后与锂

表1 不同氨水流量下的材料振实密度和比表面积

Tab.1 Tape density and specific surface area under different flow quantities of ammonia

Sample	TD/($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	BET/($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)
a	2.01	6.61
b	1.85	8.76
c	2.12	9.18
d	1.76	10.14

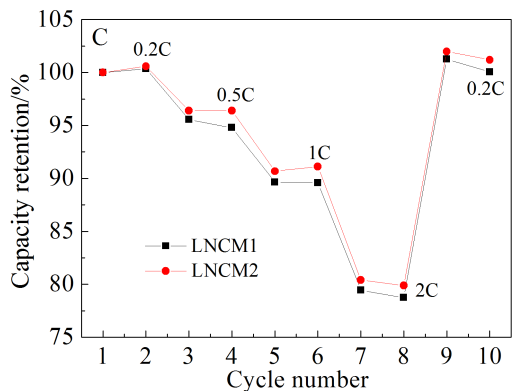
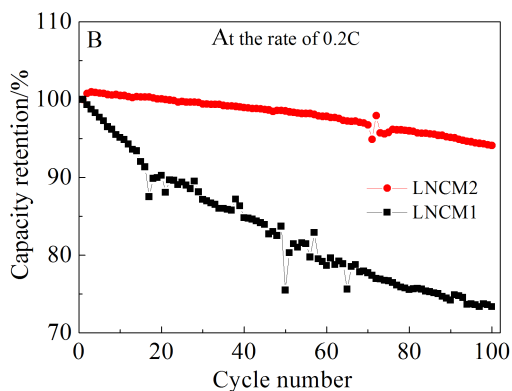
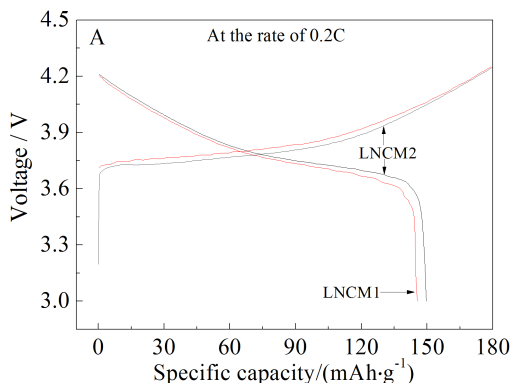


图8 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 在 $3.0 \sim 4.25 \text{ V}$ 下的首次充放电性能曲线(A)、循环性能曲线(B)和倍率性能(C)

Fig. 8 Initial charge-discharging curves (A), cycle-life performance curves (B) and rate capability plots (C) of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ between 3.0 V and 4.25 V

源混合后进行煅烧制备正极材料, 相对于直接固相烧结法合成正极材料^[16],具有镍钴锰在分子水平上预先分布均匀的优势, 而相比溶胶-凝胶法^[17]则具有烧结稳定可控的优势.图8为采用共沉淀法与烧结相结合制备的正极材料 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 在 0.2C 充放电电流下的首轮充放电曲线、前100次循环的比容量变化图 and 不同倍率性能图, 电压范围为 $3.0 \sim 4.25 \text{ V}$.从图8可以看出,LNCM2材料首次

放电比容量为 $149.7 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 100次循环后, 容量保持率94.09%, 2C倍率放电容量相对于0.2C放电容量的保持率为79.88%, 电化学性能良好. 与之相比, LNCM1材料分别仅为 $145.9 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 、73.35%和78.75%, 电化学性能相对较差, 这可能是由于前驱体颗粒粒度大小不一, 影响LNCM1产物粒度分布, 进而影响锂离子扩散路径. 表明在搅拌速率为 $300 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 时, CSTRs制备的前驱体NCM能满足下游高端正极材料厂家的需求.

3 结论

CSTRs系统连续合成三元前驱体工艺条件研究, 在反应温度为 $60 \text{ }^\circ\text{C}$ 、搅拌速率为 $300 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 、金属液浓度 $100 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、碱液浓度 $240 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、氨水浓度 $80 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、pH值为10.50、造核金属液流量为 $0.4 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$ 、生长金属液流量为 $1.72 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$ 时, NCM材料激光粒度 (D_{50}) 为 $6\sim 7 \mu\text{m}$, 材料振实密度 $\geq 2.0 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, 比表面积 $6\sim 10 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, 前驱体为单一相的 $\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}(\text{OH})_2$, Ni:Co:Mn 质量百分比均为 21.33:21.50:19.99, 摩尔比满足 $n(\text{Ni}):n(\text{Co}):n(\text{Mn})=1:1:1$; 以此材料制备的正极材料 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 电化学性能良好, 制备的前驱体能满足下游锂电正极材料厂家的需求. 该连续合成工艺能通过晶核流量和浆料回流调整实现对材料粒度大小的调整, 且三元前驱体材料粒度大小能长时间保持稳定, 有效地解决了目前三元材料的微粉过多, 批次稳定性差等问题. 同时能够改善NCM材料的粒度分布、形貌等其它技术指标, 提高材料质量的一致性和稳定性.

参考文献(References):

- [1] Ohzuku T, Makimura Y. Layered lithium insertion material of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ for lithium-ion batteries[J]. Chemistry Letters, 2001, 30(7): 642-643.
- [2] Hu D G(胡东阁), Wang Z Z(王张志), Liu J L(刘佳丽), et al. The effect of precursors on performance of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ cathode material[J]. Journal of Electrochemistry(电化学), 2013, 19(3): 204-209.
- [3] Li Q(李晴), Jiang Q(姜强), Li L(李琳), et al. Synthesis and condition exploration of precursor $\text{Mn}_x\text{Ni}_y\text{Co}_z\text{CO}_3$ for ternary cathode material[J]. Inorganic Chemicals Industry(无机盐工业), 2015, 47(1): 75-78.
- [4] Yang Y, Xu S M, Xie M, et al. Growth mechanisms for spherical mixed hydroxide agglomerates prepared by co-precipitation method: A case of $\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}(\text{OH})_2$ [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2015, 619(15): 846-853.
- [5] Fan Y L(樊勇利), Xu G F(许国峰), Li P(李平). Analysis and control of factors influencing synthesizing spherical $\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}(\text{OH})_2$ with higher density[J]. Chinese Journal of Power Sources(电源技术), 2012, 36(6): 789-791.
- [6] Cheng C X, Tan L, Liu H W, et al. High rate performances of the cathode material $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ synthesized using low temperature hydroxide precipitation[J]. Materials Research Bulletin, 2011, 46(11): 2032-2035.
- [7] Huang Y J(黄原君), Gao D S(高德淑), Li C H(李朝晖), et al. Electrochemical performances of the layered cathode material $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ doped with Si/F ions[J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry(无机化学学报), 2007, 23(3): 466-472.
- [8] Wang X Y(王旭阳), Ye X H(叶学海), Zhi X K(邹晓科), et al. Influence of pH on physical properties of ternary material precursors[J]. Inorganic chemicals industry(无机盐工业), 2012, 44(9): 56-58.
- [9] Chen G C(谌谷春), Tang X C(唐新村), Wang Z M(王志敏). Preparation of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ cathode material by improved coprecipitation method[J]. Journal of Central South University(中南大学学报), 2012, 43(10): 3780-3784.
- [10] Fu F, Xu G L, Wang Q, et al. Synthesis of single crystalline hexagonal nanobricks of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ with high percentage of exposed {010} active facets as high rate performance cathode material for lithium-ion battery[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2013, 1(12): 3860-3864.
- [11] Liang L W, Du K, Peng Z D, et al. Co-precipitation synthesis of $\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}(\text{OH})_2$ precursor and characterization of $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ cathode material for secondary lithium batteries[J]. Electrochimica Acta, 2014, 130(1): 82-89.
- [12] Huang Z L, Gao J, He X M, et al. Well-ordered spherical $\text{LiNi}_x\text{Co}_{(1-2x)}\text{Mn}_x\text{O}_2$ cathode materials synthesized from cobalt concentration-gradient precursors[J]. Journal of Power Sources, 2012, 202: 284-290.
- [13] Wang W D(王伟东), Qiu W H(仇卫华), Ding Q Q(丁倩倩). Nickel cobalt manganese based cathode materials for Li-ion batteries technology production and application [M]. Beijing: Chemical Industry Press(化学工业出版社), 2015: 188-236.
- [14] Chang Z R, Lig G G, Zhao Y J, et al. Influence of preparation conditions of spherical nickel hydroxide on its electrochemical properties[J]. Journal of Power Sources, 1998, 74(2): 252-254.
- [15] Lee M H, Kang Y J, Myung S T, et al. Synthetic optimization of $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$ via co-precipitation[J]. Electrochimica Acta, 2004, 50(4): 939-948.

- [16] Xia H, Tang S B, Lu L. Novel synthesis and electrochemical behavior of layered $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2008, 449(1/2): 296-299.
- [17] Xia H, Wang H L, Xiao W, et al. Properties of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ cathode material synthesized by a modified Pechini method for high-power lithium-ion batteries [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, 480(2): 696-701.

Continuous Synthesis and Condition Exploration of Precursor $\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}(\text{OH})_2$ Ternary Cathode Material

JIANG Zhi-jun^{1,2}, ZHANG Ya-li^{3*}, WANG Qian^{1,2}, ZHANG Hui^{1,2}

(1. Zibo Guoli New Power Source technology Co., Ltd., Zibo 255086, Shandong, China; 2. Zibo Engineering Technology Research Center of Asymmetric Large Power Capacitor Battery, Zibo 255086, Shandong, China; 3. College of Chemical Engineering, Shandong University of Technology, Zibo 255086, Shandong, China)

Abstract: Commercial $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}(\text{OH})_2$ ternary material is generally prepared by a combination of co-precipitation and solid state reaction method. The particle size distribution and morphology of $\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}(\text{OH})_2$ precursor have a great impact on the electrochemical performance of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$. In this work, the precursor $\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}(\text{OH})_2$ ternary cathode material was prepared by co-precipitation method with MnSO_4 , NiSO_4 , and CoSO_4 as raw materials, NaOH as a precipitating agent and $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ as a complexing agent through continuous stirred-tank reactor series (CSTRs). The effects of stirring speed on the morphology of the nuclear particles, flow quantities of crystal nuclei and ammonia, slurry regurgitation, agitator blade structure on the morphology, crystalline structure, particle size and particle size distribution of the precursor were explored. Physical characterization results showed that the primary particles of the crystal nucleus agglomerate formed secondary particles with the particle size of $4 \sim 5 \mu\text{m}$, and the well distributed particles were near spherical at the stirring rate of $300 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$. When the pusher type agitator was used, the flow quantities of crystal nucleation and crystal growth metal liquids were $0.4 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1}$ and $1.72 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1}$, respectively, the product exhibited a single phase of $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ with a layered structure. The particle size (D_{50}) of $6 \sim 7 \mu\text{m}$, the tap density of $2.0 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, and the BET surface area of $6 \sim 10 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, were also obtained. The electrochemical test results revealed that the initial discharge capacity of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ reached $149.7 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ and the capacity retention was 94.09% after 100 cycles in the voltage range of $3.0 \sim 4.25 \text{ V}$ at 0.2C. The product could meet demands of high-end ternary cathode material manufacturers. The CSTRs method is simple, effective and applicable. Therefore, it can be potentially used for a large scale preparation of ternary material precursors.

Key words: ternary cathode material; precursor; $\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}(\text{OH})_2$; continuous stirred-tank reactor series