

# Experimental Study on the Preparation of 622 Nickel-Cobalt Manganese Hydroxide

Hongde Huang<sup>1</sup>, Wengming Zeng<sup>1</sup>, Guangkuang Deng<sup>1\*</sup>, En'yao Huang<sup>1</sup>,  
Ying Qin<sup>2</sup>, Yingquan Yang<sup>1</sup>, Lulu Situ<sup>1</sup>, Huacheng Li<sup>1</sup>

<sup>1</sup>CITIC Dameng Mining Industries Ltd. Chongzuo Branch, Chongzuo Guangxi

<sup>2</sup>Guangxi National Normal University, Chongzuo Guangxi

Email: lihuacheng111@126.com, \*1226726676@qq.com

Received: Jan. 29<sup>th</sup>, 2019; accepted: Feb. 21<sup>st</sup>, 2019; published: Feb. 28<sup>th</sup>, 2019

## Abstract

The liquid phase precipitation method is used in this experiment. Using nickel sulfate crystal, cobalt sulfate crystal and manganese sulfate crystal as raw materials, ammonia water as base fluid and buffering agent, sodium hydroxide as precipitator, by adjusting the pH value of the solution, the reaction temperature and the reaction time, the particle size distribution and chemical properties of the synthetic samples were analyzed by means of laser particle size analysis and chemical analysis. The better synthetic process parameters of the three element precursor materials with the ratio of nickel, cobalt and manganese to 6:2:2 under this method were found. The results are as follows: when the pH value of the solution is 11.4, the reaction temperature is 50°C, and the reaction time is 5 h, and the properties of the prepared nickel, cobalt and manganese three precursor are the best. The compaction density is 2.28 g/cm<sup>3</sup>; the particle size D50 is 10.66 μm; and the M (Ni + Co + Mn)% is 56.58%. The research results have some reference significance for the subsequent synthesis of nickel cobalt lithium manganese cathode materials.

## Keywords

Lithium Nickel Cobalt Manganese Oxide, Liquid Precipitation, Ternary Body

# 622镍钴锰氢氧化物制备试验研究

黄洪得<sup>1</sup>, 曾文明<sup>1</sup>, 邓光矿<sup>1\*</sup>, 黄恩耀<sup>1</sup>, 覃颖<sup>2</sup>, 杨英全<sup>1</sup>, 司徒露露<sup>1</sup>, 李华成<sup>1</sup>

<sup>1</sup>中信大锰矿业有限责任公司崇左分公司, 广西 崇左

<sup>2</sup>广西民族师范学院, 广西 崇左

Email: lihuacheng111@126.com, \*1226726676@qq.com

收稿日期: 2019年1月29日; 录用日期: 2019年2月21日; 发布日期: 2019年2月28日

\*通讯作者。

文章引用: 黄洪得, 曾文明, 邓光矿, 黄恩耀, 覃颖, 杨英全, 司徒露露, 李华成. 622 镍钴锰氢氧化物制备试验研究[J]. 化学工程与技术, 2019, 9(2): 81-91. DOI: 10.12677/hjct.2019.92013

## 摘要

本论文使用液相沉淀法。以硫酸镍晶体、硫酸钴晶体和硫酸锰晶体为原料，氨水为底液和缓冲剂，氢氧化钠为沉淀剂，通过调节溶液的pH值、反应温度、反应时间，并借助激光粒度分析、化学分析手段，对合成样品的粒度分布、化学性能等进行分析研究，找出在该方法下镍钴锰配比为6:2:2的三元前驱体材料较好的合成工艺参数。研究结果得出：当溶液的pH值为11.4，反应温度为50℃，反应时间为5小时，所制备的镍钴锰三元前驱体材料性能最佳。此时振实密度为2.28 g/cm<sup>3</sup>，粒度D50为10.66 μm，镍钴锰的含量M(Ni + Co + Mn)%为56.58%。此研究结果对后续合成镍钴锰酸锂正极材料有一定的参考意义。

## 关键词

镍钴锰酸锂，液相沉淀，三元前驱体

Copyright © 2019 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## 1. 引言

随着社会的快速发展，全球能源消耗总量急剧攀升，人们对能源的需求越来越大。对电池正极材料的研究越来越重要。锂电池正极材料钴酸锂属于稀缺资源，虽然充放电时电压较平，电导率高，容易制备，但是它的缺点是：价格贵，抗过充电性较差，循环性能较差，污染环境。锰酸锂和磷酸铁锂的优点是：稳定性高、矿产丰富、价格便宜，安全性能高，容易制备，但是它们理论容量不高，电池容量衰减较快，高温性能不好，电导率低，振实密度小，材料在电解质中溶解缓慢，在深度充放电的过程中，容易发生晶格畸变，使电池容量迅速衰减，在高温下这种情况将更加明显[1]。而镍钴锰三元材料正好综合了它们的优点，避开了它们的缺点。因此它具有容量大、自放电率低、安全性能好、稳定性好、循环性能好、电池电压高、能量密度高、清洁无污染的优点[2]。

锂离子动力电池是目前国内外公认的最有潜力的车载电池，主要由正极材料、负极材料、隔膜、电解质等部分组成。目前负极材料的研发和生产已比较成熟。正极材料、隔膜和电解质是锂离子电池的核心材料，占据电池成本的70%；其中又以正极材料附加值最高，约占锂电池成本的30%。这三种核心材料的技术突破，将对锂离子动力电池的性能提升起到重要推动作用[3]。目前人们关注的热点还是性能高的正极材料，正极材料的发展趋向是以镍钴锰三元材料为主。其应用规模也得到了快速的发展，是最具有应用前景的新型正极材料。在众多锂离子电池正极材料中，NCM三元材料吸引了广大科研机构及企业财团的目光。

镍钴锰三元体系材料制备方法有：液相沉淀法、溶胶凝胶法、固相等。溶胶凝胶法所使用的原料成本非常高；正常情况下整个溶胶-凝胶过程中耗时久，一般需要十几天以上。固相法制备需要在高温下进行[4][5]。液相沉淀法，其好处是反应过程简单，成本相对较低，有利于对工业化的生产，它可以避开固相法混料过程中的不均匀和粒径过宽的缺点[6]。所以本论文采用液相共沉淀法制备镍钴锰三元前驱体材料。

## 2. 试验

### 2.1. 试验主要内容

本论文主要通过液相沉淀法探究不同 pH 值、反应温度、反应时间, 找出制取 622 镍钴锰三元前驱体最好的合成工艺条件。通过硫酸镍( $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )、硫酸钴( $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ )、硫酸锰( $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ )按 6:2:2 摩尔配比制备混合溶液与 2 L 2 mol/L 的低液  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  倒入反应釜中加热, 并且用 4 mol/L NaOH 做沉淀剂、4 mol/L  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  做缓冲液和用惰性  $\text{N}_2$  气氛作为反应的保护气氛一起通入反应釜中反应, 反应一段时间后陈化静置 12 小时, 过滤, 烘干, 筛分制得到产品。其中, 在反应时将改变反应的温度、时间和 pH 值三个因素。本试验工艺流程见图 1。

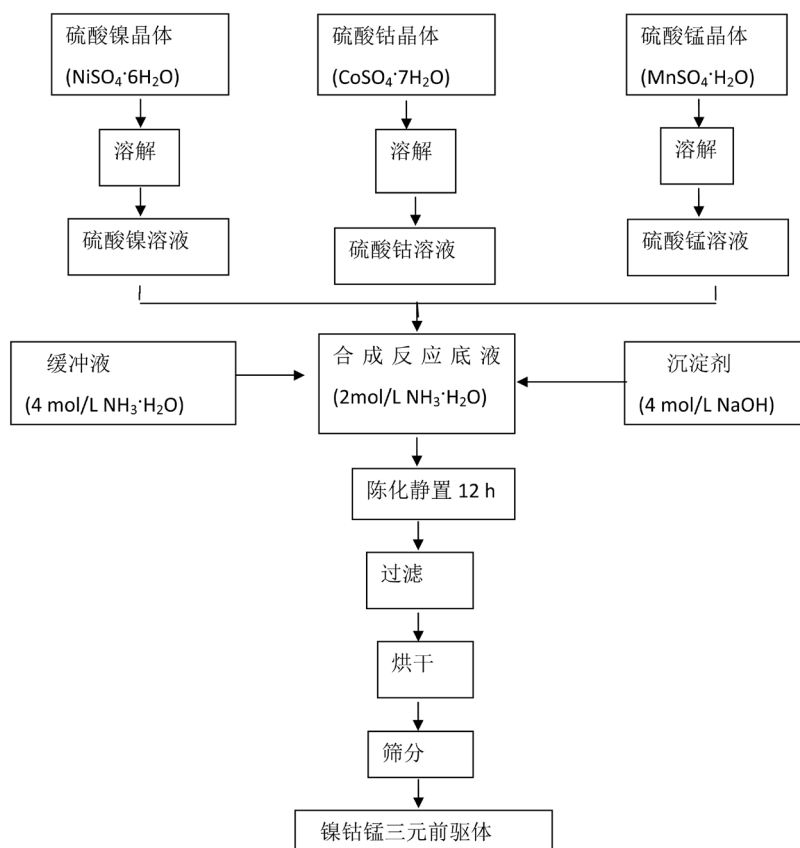


Figure 1. The process flow chart of this test  
图 1. 本试验工艺流程图

### 2.2. 试验试剂

本试验所用的主要试剂见下表 1。

### 2.3. 试验仪器

本试验所用的主要仪器见下表 2。

### 2.4. 试验方案

试验一: 将 2 L 2 mol/L 的低液  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  倒入反应釜中, 该反应釜内有温度计测温, 外接有 pH 测试

仪测。打开仪器的电源以及启动智能 PID 温度控制仪的开关，并且控制温度在 50℃。通入惰性 N<sub>2</sub> 气氛作为反应的保护气氛，缓冲液 NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O 和沉淀剂 NaOH 溶液通过恒流泵 1:1 的流速进液，反应釜内的 pH 值通过 pH 自动控制加液机控制 pH 在 11.4，打开搅拌机搅拌，转速控制在 39 r/min。待溶液在反应釜反应 2 小时后关闭恒流泵停止进液，停止加热和通气，继续搅拌 9 个小时，使得溶液中的物料继续反应沉淀，之后，静止陈化 3 个小时。陈化之后，将反应釜中的浆料取出，静置一段时间，使得固液分层之后，倒掉上面的清液，重新加入纯水，搅拌清洗，反复清洗好几次，然后进行抽滤获得滤饼。抽滤时要用纯水进行多次冲洗，并且用电导仪测电导率，直到滤液没有带电的离子就可以拿去烘干，将滤饼样品放置到鼓风干燥机内烘干 12 个小时，然后将烘干后的样品过 200 目筛进行筛分即可得到镍钴锰三元前驱体材料，编号得到前驱体材料 1。

**Table 1.** Main reagents used in the test

**表 1.** 试验所用的主要试剂

材料名称	化学式	等级	生产厂家
六水硫酸镍	NiSO <sub>4</sub> ·6H <sub>2</sub> O	工业级	吉林吉恩镍业有限责任公司
七水硫酸钴	CoSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	工业级	吉林吉恩镍业有限责任公司
一水硫酸锰	MnSO <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O	工业级	湖南汇通科技有限公司
氨水	NH <sub>3</sub> ·H <sub>2</sub> O	分析纯	重庆川东化工集团有限公司
氢氧化钠	NaOH	分析级	西陇化工股份有限公司
氮气	N <sub>2</sub>	工业级	广西南宁双佳田炆气体有限公司

**Table 2.** The main instruments used in the test

**表 2.** 试验所用的主要仪器

仪器名称	型号	编号	厂家
电动搅拌机	D90-2F	1804682	杭州仪表电机有限公司
电子天平	1745772	1231302001	杰力衡器有限公司
恒流泵	BT-100B	18040230	上海青浦沪西仪器厂
智能 PID 温度控制仪	XMT7616	2015001005	温州国控电器有限公司
pH 自动控制加液机	CPH-1A	CPH273	长沙克罗玛医药材料科技有限公司
循环式真空泵	SHZ-D(III)	41842262462	浙江黄岩术精真空泵厂
电导仪	DJS-1C	160622225	上海精宏科学仪器有限公司
粉体振实密度仪	JZ-1	A0221804	深圳三诺仪器公司
激光粒度分析仪	LA-300	Z78201105	珠海欧美克公司
pH 电子测试仪	PHS-3CT	10018091003	上海双旭电子公司

试验二：控制反应温度和溶液 pH 值不变，即反应温度控制为 50℃、溶液的 pH 值控制为 11.4，反应时间调为 5 小时，试验步骤如同试验一，编号得到前驱体材料 2。

试验三：控制反应温度和溶液 pH 值不变，即反应温度控制为 50℃、溶液的 pH 值控制为 11.4，反应时间调为 7 小时，试验步骤如同试验一，编号得到前驱体材料 3。

试验四：控制反应温度和反应时间不变，即反应温度控制为 50℃、反应时间控制为 5 小时，把 pH 值调为 11.2，试验步骤如同试验一，编号得到前驱体材料 4。

试验五：控制反应温度和溶液 pH 值不变，即反应温度控制为 50℃、溶液的 pH 值控制为 11.4，反应时间调为 5 小时，试验步骤如同试验一，编号得到前驱体材料 5。

实验六：控制反应温度和反应时间不变，即反应温度控制为 50℃、反应时间控制为 5 小时，把 pH

值调为 11.6, 试验步骤如同试验一, 编号得到前驱体材料 6。

试验七: 控制反应时间和溶液 pH 值不变, 即反应时间控制为 5 小时、溶液的 pH 值控制为 11.4, 反应温度调为 25℃, 试验步骤如同试验一, 编号得到前驱体材料 7。

实验八: 控制反应温度和溶液 pH 值不变, 即反应温度控制为 50℃、溶液的 pH 值控制为 11.4, 反应时间调为 5 小时, 试验步骤如同试验一, 编号得到前驱体材料 8。

试验九: 控制反应时间和溶液 pH 值不变, 即反应时间控制为 5 小时、溶液的 pH 值控制为 11.4, 反应温度调为 75℃, 试验步骤如同试验一, 编号得到前驱体材料 9。

### 3. 试验结果与讨论

#### 3.1. 试验结果

控制反应条件在不同的反应温度、反应时间、和 pH 值试验参数下, 得出的 M (Ni + Co + Mn)%、振实密度(TD)、粒度(D)的相应数据见表 3。

**Table 3.** Test results of nickel-cobalt-manganese ternary precursors materials with different reaction times, reaction temperatures, and pH values

**表 3.** 不同反应时间、反应温度、pH 值对镍钴锰三元前驱体材料的试验结果

序号	PH 值	反应温度 (°C)	反应时间 (h)	M (Ni + Co + Mn)%	振实密度 (g/cm <sup>3</sup> )	粒度(μm)			
						D <sub>10</sub>	D <sub>50</sub>	D <sub>90</sub>	D <sub>m</sub>
1	11.4	50	2	49.49	1.55	3.75	7.36	7.79	7.86
2	11.4	50	5	56.86	2.25	5.28	10.52	15.32	10.36
3	11.4	50	7	56.94	2.30	5.53	10.70	16.38	11.00
4	11.2	50	5	54.21	2.12	4.68	8.68	14.29	9.34
5	11.4	50	5	56.86	2.25	5.28	10.52	15.32	10.36
6	11.6	50	5	56.55	2.23	5.15	10.48	15.04	10.06
7	11.4	25	5	56.20	2.22	4.23	10.4	14.21	10.25
8	11.4	50	5	56.86	2.25	5.28	10.52	15.32	10.36
9	11.4	75	5	56.58	2.10	4.43	8.58	12.32	8.96

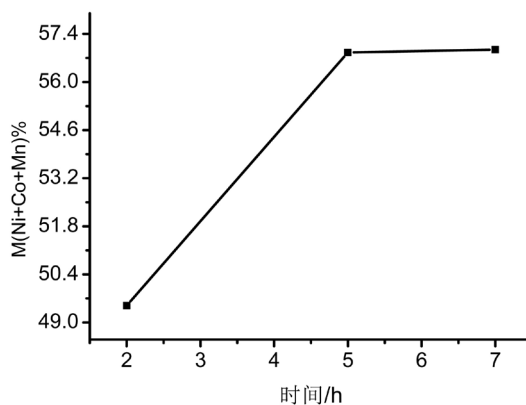
#### 3.2. 反应时间对镍钴锰三元前驱体材料性能的影响

由表 3 (试验序号为 1、2、3)的相应数据对比分析: 反应时间依次为 2 小时、5 小时、7 小时, 作得反应时间对镍钴锰含量的影响见图 2、反应时间对振实密度的影响见图 3、反应时间对粒度 D50 的影响见图 4。

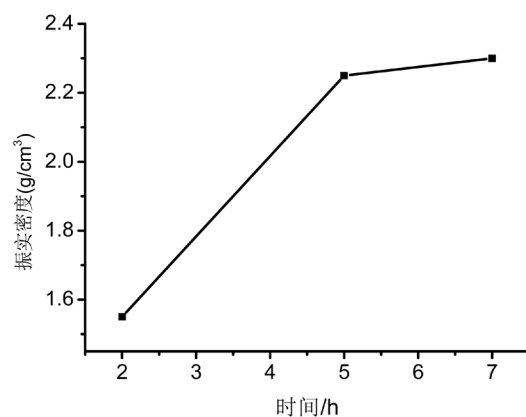
由图 2 看出, 随着反应时间的依次增大, 镍钴锰含量也随着增大, 反应时间在 2 小时~5 小时镍钴锰含量上升趋势非常明显, 5 小时~7 小时上升趋势不明显。考虑到时间及材料等成本, 故本实验选择 5 小时为最佳反应时间。

由图 3 看出, 随着反应时间的依次增大, 振试密度也随着增大, 反应时间在 2 小时~5 小时振实密度上升趋势非常明显, 5 小时~7 小时上升趋势不明显。考虑到时间及材料等成本, 故本实验选择 5 小时为最佳反应时间。

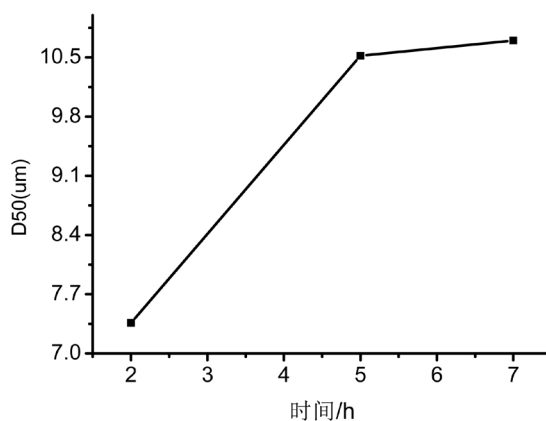
由图 4 看出, 随着反应时间的依次增大, 粒度 D50 也随着增大, 反应时间在 2 小时~5 小时粒度 D50 上升趋势非常明显, 5 小时~7 小时上升趋势不明显。考虑到时间及材料等成本, 故本实验选择 5 小时为最佳反应时间。



**Figure 2.** Effect of reaction time on nickel cobalt manganese content  
**图 2.** 反应时间对镍钴锰含量的影响



**Figure 3.** Effect of reaction time on vibration density  
**图 3.** 反应时间对振实密度的影响



**Figure 4.** Effect of reaction time on particle size distribution D50  
**图 4.** 反应时间对粒度分布 D50 的影响

综合上述：在控制反应温度为 50℃、溶液 pH 值为 11.4 的条件下，反应时间为 5 小时为最佳。

### 3.3. 溶液 pH 值对镍钴锰三元前驱体材料性能的影响

由表 3 (试验序号 4、5、6)的相应数据对比分析：溶液的 pH 值，依次为 11.2、11.4、11.6，作得 pH

值对镍钴锰含量的影响见图 5、pH 值对振实密度的影响见图 6、pH 值对粒度 D50 的影响见图 7。

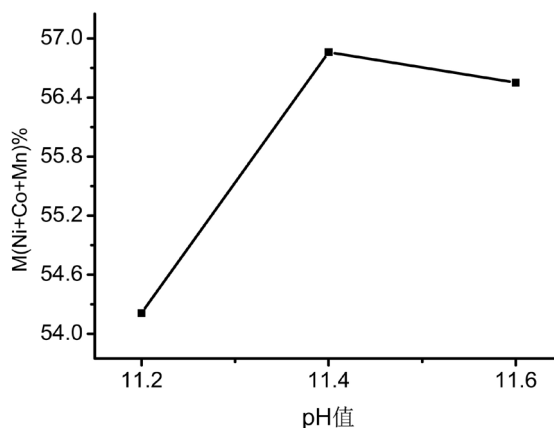


Figure 5. Effect of pH on nickel cobalt manganese content

图 5. pH 值对镍钴锰含量的影响

由图 5 可知,随着溶液 pH 值的依次增大,镍钴锰含量为先增大后减小的趋势,最大值在 pH 值为 11.4 处取得。故本论文最佳 pH 值为 11.4,最大值为 56.86%。

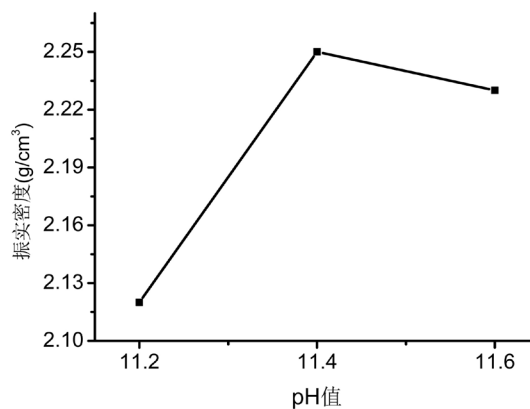


Figure 6. Effect of pH on solid density

图 6. pH 值对振实密度的影响

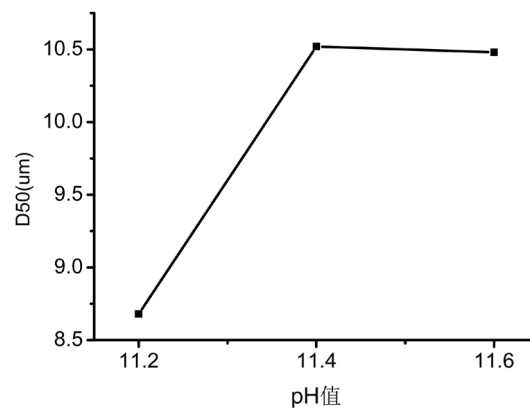


Figure 7. Effect of pH on particle size distribution D50

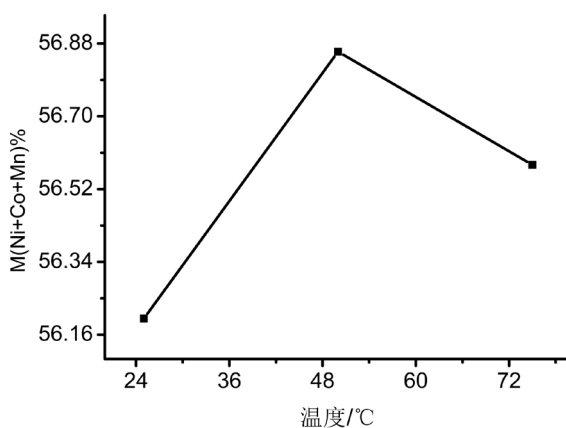
图 7. pH 值对粒度 D50 的影响

由图 7 可知,随着溶液 pH 值的依次增大,粒度 D50 为先增大后减小的趋势,最大值在 pH 值为 11.4 处取得。故本论文最佳 pH 值为 11.4,最大值为 10.52  $\mu\text{m}$ 。

综上所述:在反应时间为 5 小时、反应温度为 50 $^{\circ}\text{C}$ 的时候:最佳 pH 值为 11.4。此时镍钴锰的含量为 56.86%,振实密度为 2.25  $\text{g}/\text{cm}^3$ ,粒度 D50 为 10.52  $\mu\text{m}$ 。

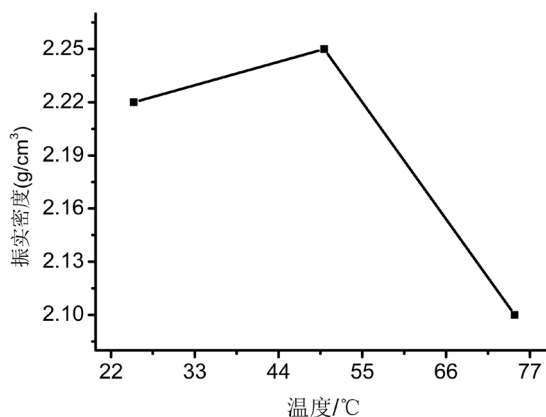
### 3.4. 反应温度对镍钴锰三元前驱体材料性能的影响

由表 3 (试验序号 7、8、9)的相应数据对比分析反应温度,依次为 25 $^{\circ}\text{C}$ 、50 $^{\circ}\text{C}$ 、75 $^{\circ}\text{C}$ ,反应温度对镍钴锰含量的影响见图 8、反应温度对振实密度的影响见图 9、反应温度对粒度 D50 的影响见图 10。



**Figure 8.** Effect of reaction temperature on nickel cobalt manganese content  
**图 8.** 反应温度对镍钴锰含量的影响

由图 8 可知,随着反应温度的依次增大,镍钴锰含量为先增大后减小的趋势,最大值温度为 50 $^{\circ}\text{C}$ 处取得。故本论文最佳温度为 50 $^{\circ}\text{C}$ ,最大值为 56.86%。



**Figure 9.** Effect of reaction temperature on solid density  
**图 9.** 反应温度对振实密度的影响

由图 9 可知,随着反应温度的依次增大,振实密度为先增大后减小的趋势,最大值在温度为 50 $^{\circ}\text{C}$ 处取得。故本论文最佳温度为 50 $^{\circ}\text{C}$ ,最大值为 2.25  $\text{g}/\text{cm}^3$ 。

由图 10 可知,随着反应温度的依次增大,粒度 D50 为先增大后减小的趋势,最大值在温度为 50 $^{\circ}\text{C}$ 处取得。故本论文最佳温度为 50 $^{\circ}\text{C}$ ,最大值为 10.52  $\mu\text{m}$ 。



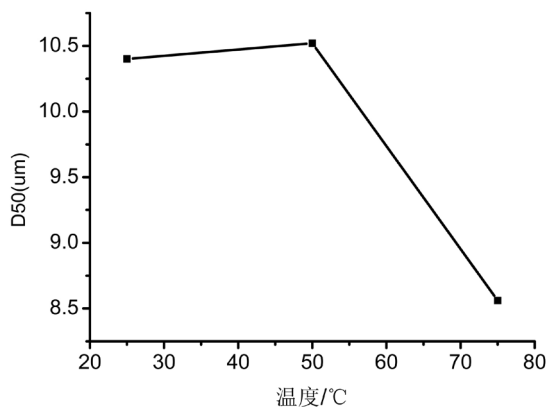


Figure 10. Effect of reaction temperature on particle size distribution D50

图 10. 反应温度对粒度 D50 的影响

综上所述：在反应时间为 5 小时、溶液 pH 值为 11.4 的时候：最佳温度为 50℃，此时镍钴锰的含量为 56.86%，振实密度为 2.25 g/cm<sup>3</sup>，粒度 D50 为 10.52 μm。

### 3.5. 验证试验

为了进一步验证序号 2 为最佳试验，另做一组验证试验作为对比，验证试验与序号第 2 组试验样品在相同的反应条件参数下的试验，试验结果见表 4。从表 4 结果中对比，得出验证试验的镍钴锰含量和振实密度(TD)的性能都较好。粒度相差也不大，从而得出试验序号 2 为最佳，即最佳合成工艺参数：反应温度为 50℃、反应时间为 5 小时、溶液 pH 值为 11.4。此时，取得 622 镍钴锰三元前驱体性能最佳，镍钴锰含量为 56.58%，振实密度为 2.28 g/cm<sup>3</sup>，粒度 D50 为 10.66 μm。

Table 4. Test data corresponding to test 2 and validation test

表 4. 试验 2 与验证试验的相应数据处理

序号	PH 值	反应温度 (°C)	反应时间 (h)	M (Ni + Co + Mn)%	振实密度 (g/cm <sup>3</sup> )	粒度(μm)			
						D <sub>10</sub>	D <sub>50</sub>	D <sub>90</sub>	D <sub>m</sub>
验证试验	11.4	50	5	56.58	2.28	5.50	10.66	15.58	10.90
2	11.4	50	5	56.86	2.25	5.28	10.52	15.32	10.36

### 产品的电镜图

图 11 为镍钴锰三元前驱体的 1000 倍、3000 倍、10000 倍 SEM 图，图 12、13 分别为镍钴锰三元前驱体的粒度分布图和 XRD 图谱。

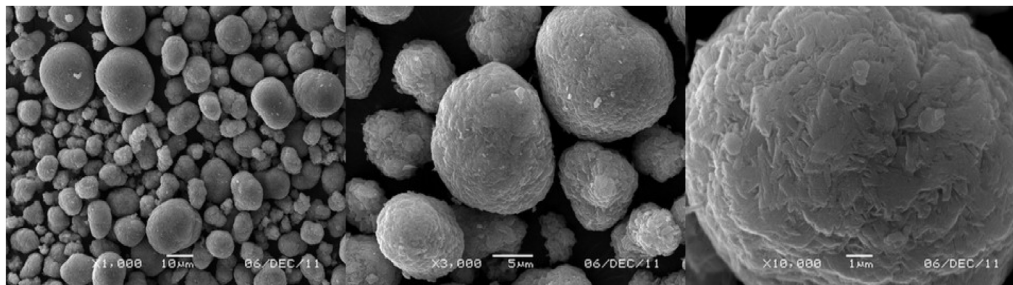


Figure 11. Zoom in 1000 times, 3000 times, 10000 times, SEM image

图 11. 放大 1000 倍、3000 倍、10000 倍的 SEM 图

通过图 11 可以看出产品类似球形，粒度比较均匀，表面致密，流动性好。

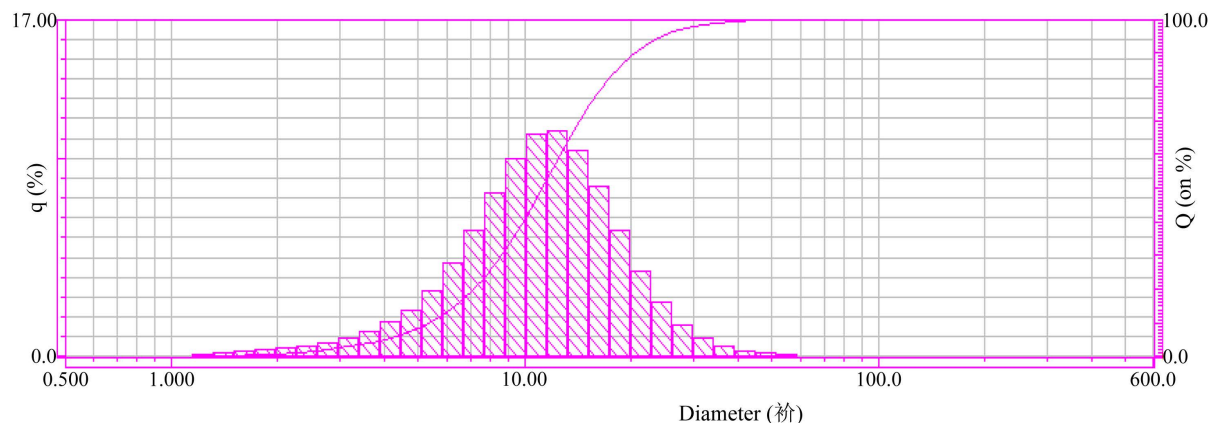


Figure 12. Particle size distribution diagram

图 12. 粒度分布图

由图 12 可知产品的粒度分布呈正态分布，晶体均匀、集中。

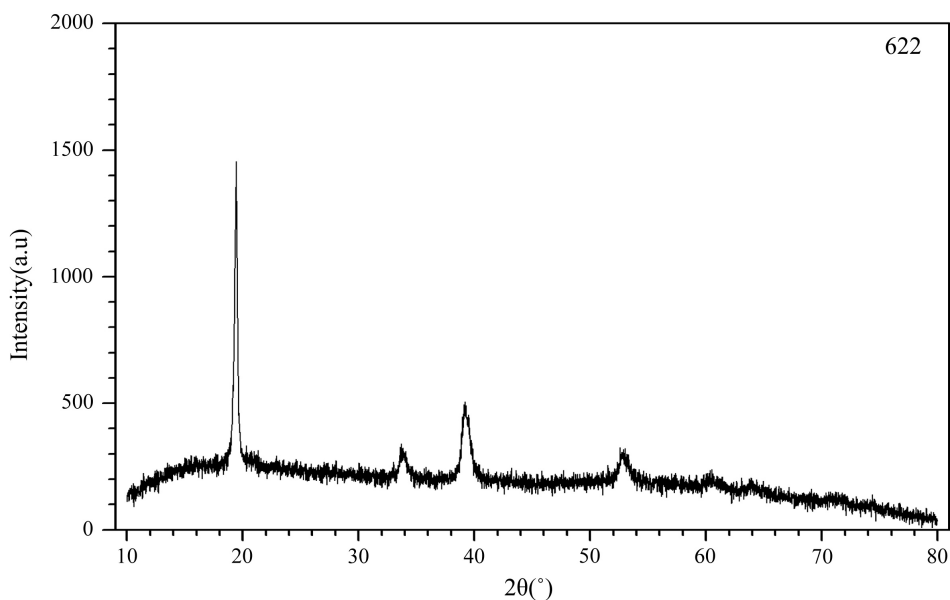


Figure 13. 622 XRD Atlas of nickel, cobalt and manganese three precursor

图 13. 622 镍钴锰三元前驱体 XRD 图谱

由图 13 可知晶形为  $\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}(\text{OH})_2$ 。

#### 4. 结论

本论文主要通过用液相沉淀法探究不同 pH 值、反应温度、反应时间找出制取 622 镍钴锰三元前驱体材料较好的合成工艺参数。借助激光粒度分析、化学分析手段，对合成样品的粒度分布、化学性能等进行分析研究。得出以下结论：反应时间为 5 小时，溶液 pH 值为 11.4，反应温度为 50℃ 时合成的 622 镍钴锰三元前驱体材料的理化性能较好。此时，镍钴锰的含量为 56.86%，振试密度为 2.25 g/cm<sup>3</sup>，粒度分布 D50 为 10.52 μm。

## 基金项目

广西科技重大专项：广西科技重大专项(桂科 AA17204063)。

## 参考文献

- [1] 王传宝. 锂离子电池新型电极材料的研究[D]: [硕士学位论文]. 南京: 南京航空航天大学, 2012: 56.
- [2] 赵军峰. 三元系锂离子电池正极材料的制备与研究[D]: [硕士学位论文]. 长沙: 中南大学, 2011: 30.
- [3] 朱勇军. 锂离子电池正极材料球形  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  的合成及性能研究[D]: [硕士学位论文]. 长沙: 中南大学, 2007: 25.
- [4] 孙玉城. 镍钴锰酸锂三元正极材料的研究与应用[J]. 无机盐工业, 2014, 6(7): 334-336.
- [5] 邹邦坤, 丁楚雄, 陈春华. 锂离子电池三元正极材料的研究进展[J]. 中国科学: 化学, 2014, 44(7): 1104-1115.
- [6] 李华成, 王春飞, 彭金云, 等. 锰系镍钴锰三元前驱体合成试验研究[J]. 中国锰业, 2015, 5(3): 24-28.

### 知网检索的两种方式:

1. 打开知网页面 <http://kns.cnki.net/kns/brief/result.aspx?dbPrefix=WWJD>  
下拉列表框选择: [ISSN], 输入期刊 ISSN: 2161-8844, 即可查询
2. 打开知网首页 <http://cnki.net/>  
左侧“国际文献总库”进入, 输入文章标题, 即可查询

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱: [hjcet@hanspub.org](mailto:hjcet@hanspub.org)