

# Study on the Influence of $\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}(\text{OH})_2$ Synthesis Conditions on Particle Size

Hongbiao Duan\*, Zongying Cai

College of Metallurgy & Energy, North China University of Science and Technology, Tangshan Hebei  
Email: \*dhb615@qq.com

Received: May 29<sup>th</sup>, 2020; accepted: Jun. 15<sup>th</sup>, 2020; published: Jun. 22<sup>nd</sup>, 2020

---

## Abstract

Using nickel sulfate, cobalt sulfate, manganese sulfate, ammonia base and ammonia water as raw materials, the precursor of nickel cobalt manganese ternary lithium battery was prepared by co-precipitation method. The influences of ammonia concentration, pH, temperature, aging time, and washing water amount on  $\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}(\text{OH})_2$  particle size and morphology were analyzed in the synthesis process, and the optimal process conditions were finally selected.

## Keywords

Ternary Lithium Ion Battery,  $\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}(\text{OH})_2$ , Physical and Chemical Properties, Influence

---

# $\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}(\text{OH})_2$ 合成条件对物化性能的影响研究

段红彪\*, 蔡宗英

华北理工大学, 冶金与能源学院, 河北 唐山  
Email: \*dhb615@qq.com

收稿日期: 2020年5月29日; 录用日期: 2020年6月15日; 发布日期: 2020年6月22日

---

## 摘要

利用硫酸镍、硫酸钴、硫酸锰、氨碱、氨水为原料, 采用共沉淀法制备镍钴锰三元锂电池前驱体。分析了合成过程中氨水浓度、pH、温度、陈化时长、陈化后洗水量等因素对 $\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}(\text{OH})_2$ 粒径、形貌等指标的影响, 最终选出较优的工艺条件。

\*通讯作者。

## 关键词

三元锂离子电池,  $\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}(\text{OH})_2$ , 物化性能, 影响

Copyright © 2020 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

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



Open Access

## 1. 引言

随着动力电池制造技术的日益提升, 汽车行业对动力电池安全性能和续航能力的要求越来越高, 根据《节能与新能源汽车产业发展规划(2012~2020年)》要求, 2020年动力电池模块的能量密度达到 300 Wh/kg [1]。而作为负极的石墨, 比容量已达到 350 mAh/g, 于是限制锂离子电池能量密度提高的主要因素是低容量的电池正极材料, 而电池正极材料中, 磷酸铁锂电池达到此目标的可能性较小, 而具有高能量密度、高振实密度等优点[2]的三元正极材料更易实现此目标, 因此三元正极材料成为近年来电池行业研究的重点方向,  $\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}(\text{OH})_2$  有可能代替磷酸铁锂成为新一代正极材料。

制备三元正极材料的工艺方法有很多, 其中较为主流的方法是: 先通过共沉淀的方式合成三元正极材料前驱体, 再采用高温固相烧结法合成三元正极材料[3]。

制备  $\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}(\text{OH})_2$  相关的难溶电解质的溶度积常数(25°C)见表 1。

**Table 1.** Solubility product parameters of related insoluble electrolytes in the preparation of ternary materials

**表 1.** 三元材料制备中相关难溶电解质的溶度积参数

难溶电解质	$\text{Ni}(\text{OH})_2$	$\text{Co}(\text{OH})_2$	$\text{Mn}(\text{OH})_2$	$\text{Mg}(\text{OH})_2$	$\text{Al}(\text{OH})_3$
溶度积 $K_{sp}$	$2.0 \times 10^{-15}$	$1.9 \times 10^{-15}$	$1.6 \times 10^{-13}$	$1.2 \times 10^{-11}$	$1.3 \times 10^{-33}$

表 1 可知, Ni 和 Co 的溶度积非常相近, 所以  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  和  $\text{Co}(\text{OH})_2$  的沉淀 pH 大致相同, 而 Mn 的溶度积与 Ni 和 Co 的溶度积相差较大, 所以相同条件下 Mn、Ni、Co 同时沉淀就比较困难。可通过控制合成过程中的 pH 值、温度、流量、搅拌速率、反应时间等, 使得难溶电解质与碱之间能够顺利均匀的发生沉淀反应[4]。

针对目前合成三元正极材料前驱体过程中存在细粉较多、一次颗粒不均匀、合成过程各项控制参数对产品各指标影响不明确等问题[5] [6] [7], 提出采用多组实验控制变量的方法, 探究出氨水浓度、pH、温度、陈化时长、陈化洗水量对  $\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}(\text{OH})_2$  的影响, 从而找出合成  $\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}(\text{OH})_2$  的最优工艺, 解决目前合成  $\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}(\text{OH})_2$  过程中控制不稳定等问题。此外, 对新产品研发、各项指标调整以及规模化生产节本降耗有指导意义。

## 2. 实验过程

实验所用的原料为电池级硫酸镍( $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), 纯度为 99.9%; 电池级硫酸钴( $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ), 纯度为 99.9%; 电池级硫酸锰( $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ), 纯度为 99.9%; 氨水( $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ); 氨碱, 浓度为 123 g/L。首先使用硫酸镍( $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )、硫酸钴( $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ )、硫酸锰( $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ )按配方摩尔比例配置盐溶液, 然后设定盐流量为 80 mL/min, 氨碱流量为 63 mL/min, 氨水流量为 4 mL/min, 在氮气( $\text{N}_2$ )保护、搅拌状态下, 在 8 m<sup>3</sup> 反应釜中合成  $\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}(\text{OH})_2$ , 合成过程中氨水浓度采用 2 g/L、4 g/L 两种, pH 终点分别控

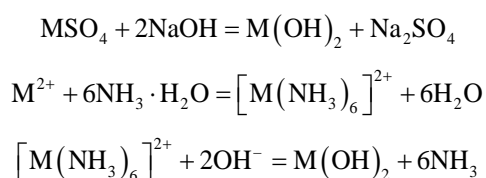
制至 11.2、11.6、12.2。本实验是通过搅拌转速控制合成温度, 两组实验温度分别维持在 50℃和 60℃; 通过溢流提浓的方式来改变含固量, 反应完成后, 陈化 1.5 h, 陈化所用碱液碱度为 111 g/L, 碱液加入量按陈化后液碱度为 25 g/L 计, 陈化后对反应料浆进行过滤清洗, 洗水量按 20 m<sup>3</sup>/t 计, 陈化时长设计 1 h、2 h、4 h 三组, 经 110℃烘干 8 h 即可得到三元正极材料前驱体。

观测分析样品微观形貌采用德国 ZEISS GeminiSEM 500 场发射扫描电子显微镜, 工作电压(EHT) = 1.00 kV, 探头采用 SE2, 物镜焦距 5.0 mm。测量粒度采用英国马尔文激光粒度仪 Mastersizer 3000, 颗粒折射率 2.420, 颗粒吸收率 1.000, 分散剂折射率 1.330, 测振实密度采用 ZS703 型粉体振实密度仪, 振动频率 300 次/分, 振动幅度 3 mm, 合成过程在氮气保护, pph 材质容器中进行, 合成方法采用间断共沉淀合成法。

### 3. 分析与讨论

#### 3.1. 氨水浓度的影响

氨水体系中, 镍钴锰金属离子 M<sup>2+</sup>以络合的形式存在[8] [9], 具体反应如下:



两组实验所用的氨水浓度分别为 0.3 mol/L 和 0.6 mol/L, 其他控制参数保持一致, 观测两组实验合成的 Ni<sub>0.6</sub>Co<sub>0.2</sub>Mn<sub>0.2</sub>(OH)<sub>2</sub> 的电镜形貌, 如图 1。

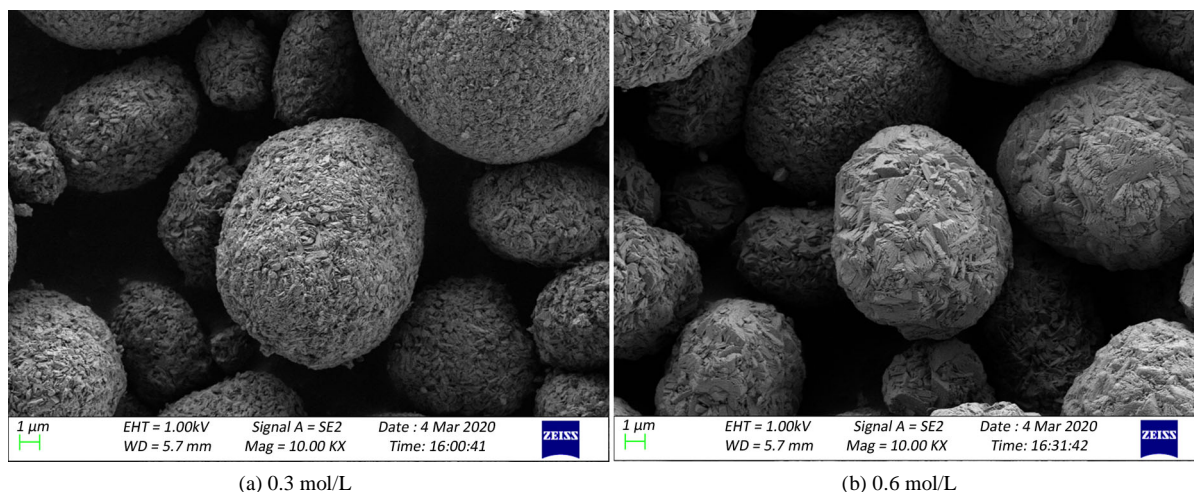


Figure 1. SEM of precursor products with different ammonia concentrations

图 1. 不同氨浓度前驱体产品的 SEM 图

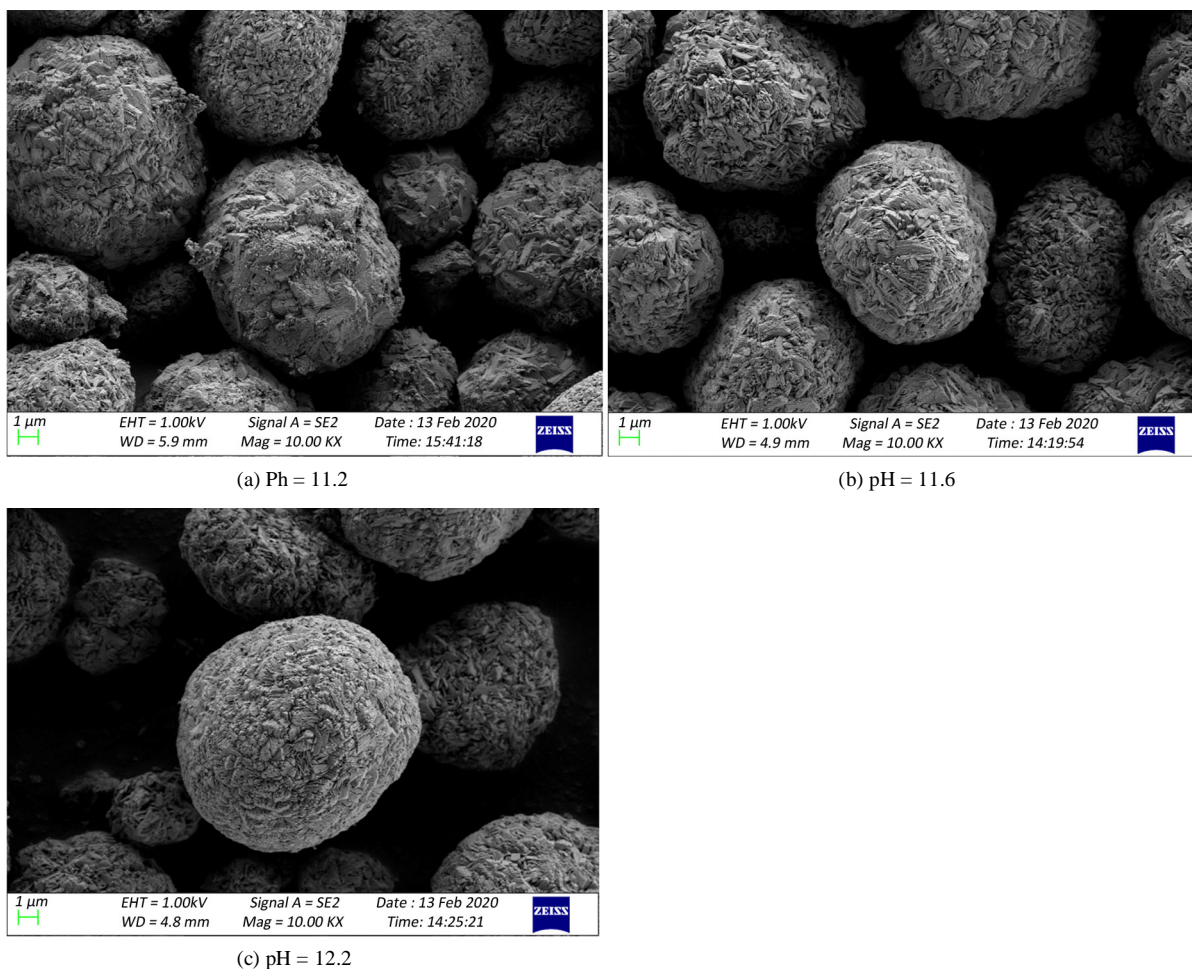
图 1 可知, 氨水浓度为 0.3 mol/L 时, Ni<sub>0.6</sub>Co<sub>0.2</sub>Mn<sub>0.2</sub>(OH)<sub>2</sub> 形貌较疏松, 致密性较差, 表面细粉也较多; 氨水浓度为 0.6 mol/L 时, Ni<sub>0.6</sub>Co<sub>0.2</sub>Mn<sub>0.2</sub>(OH)<sub>2</sub> 球型致密, 空隙较少。

溶液中的游离态的金属离子很少, 溶液的过饱和度也较低, 会抑制成核形成的速率, 促进晶体生长, 形成结晶度好、球形粒度适当的 Ni<sub>0.6</sub>Co<sub>0.2</sub>Mn<sub>0.2</sub>(OH)<sub>2</sub>, 氨水在反应过程中主要起到控制金属离子的释放速度的作用[10], 从而达到控制反应速度的目的, 所以制备不同组分的 Ni<sub>0.6</sub>Co<sub>0.2</sub>Mn<sub>0.2</sub>(OH)<sub>2</sub>, 所需要的氨水浓度也不同。

### 3.2. pH 的影响

根据 NOH, M. [11] 等人的探究, 因为镍、钴、锰的  $K_{sp}$  值不同, 合成不同镍、钴、锰比例的  $\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}(\text{OH})_2$  的适宜氨水浓度和适宜反应 pH 和氨水浓度也不同。

沉淀过程中的 pH 直接影响三元正极材料前驱体晶体颗粒的生成、长大, 并对球形表面规则度有一定影响, 实验在不同 pH 环境下合成三元正极材料前驱体, 并观测不同 pH 对三元正极材料前驱体微观形貌的差异表现性, 如图 2 所示, pH 由 11.2 增高到 12.2 过程中, 球形度、球表面光滑程度都有所改善。



**Figure 2.** Effect of pH on precursor morphology

**图 2.** pH 对前驱体形貌的影响

本实验发现, pH 过高, 会导致晶粒爆核,  $\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}(\text{OH})_2$  的粒度会迅速下降; pH 过低, 晶粒会持续生长,  $\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}(\text{OH})_2$  的粒度会持续升高。在合适范围内随着 pH 值升高, 一次颗粒的细化程度会变得较好, 颗粒的球形度也会变好, 振实密度(TD)也会升高, 如图 3 所示[12]。

除此之外, pH 与 3C 存在对应关系, 在晶粒生长状态时, pH 与 3C 的增长幅度比例约为 1:1, 即 pH 提升 0.01, 3C 提升 0.01; 在晶粒处于平衡状态时, pH 与 3C 的增长幅度比例约等于 1:(2~3), 即 pH 提升 0.01, 3C 提升 0.02~0.03; 在出核状态时, pH 与 3C 的增长幅度比例大于 1:3, 即 pH 提升 0.01, 3C 提升大于 0.03。同时在粒径处于生长状态时, 过多的降低 pH 不仅不能带来更大的增长速度, 反而会造成严重的失衡状态, 对后续控制带来更大的困难。

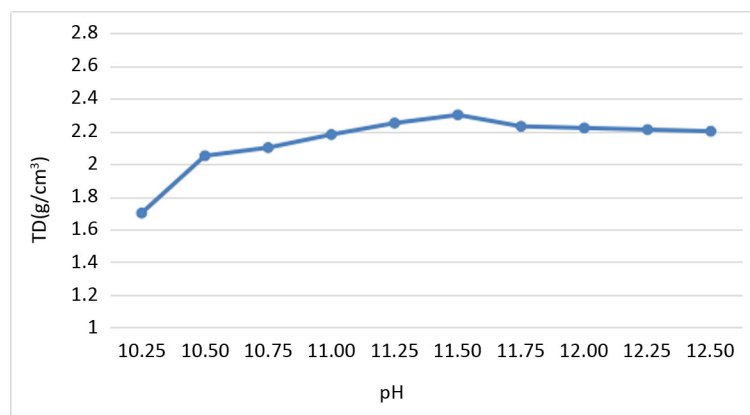


Figure 3. Effect of pH on the vibration density of precursor

图 3. pH 对前驱体振实密度的影响

### 3.3. 温度的影响

温度主要是影响化学反应速率[13]。在合成  $\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}(\text{OH})_2$  过程中, 温度越高各种反应过程的速率都会加快, 但是其晶核生长增长速率明显高于成核增长速度[14]。温度过高会导致  $\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}(\text{OH})_2$  氧化, 同时系统的 pH 会持续下降, 人为控制会导致 pH 处于比系统 pH 更高状态, 易导致爆核。温度稳定在控制过程中极为重要[15], 如图 4, 温度稳定在  $50^\circ\text{C}$  时球形度较为规则, 升高到  $60^\circ\text{C}$  时球形度变差, 可知温度出现大幅度波动会导致  $\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}(\text{OH})_2$  的形貌结构改变。

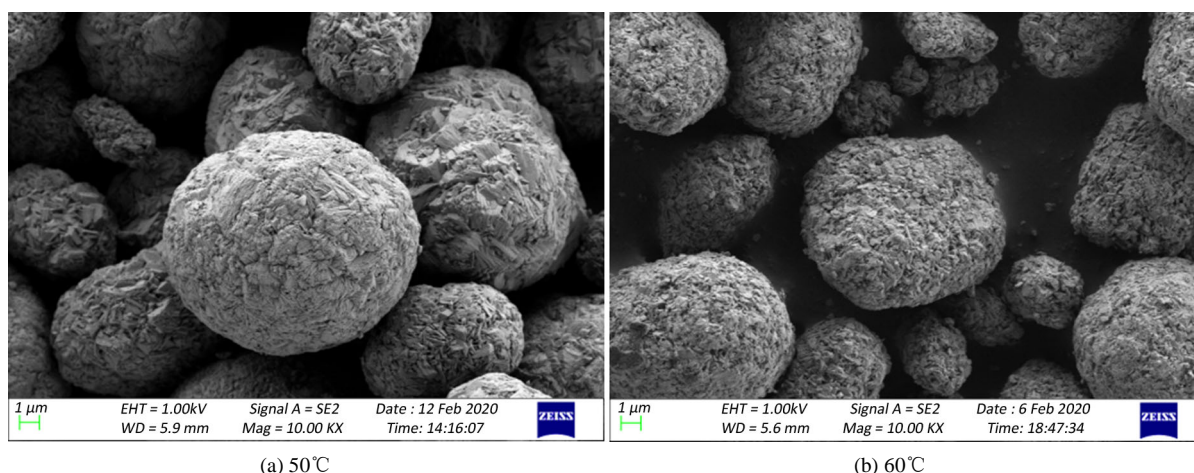


Figure 4. Relationship between temperature and morphology of high nickel precursor ((a)  $50^\circ\text{C}$ , (b)  $60^\circ\text{C}$ )

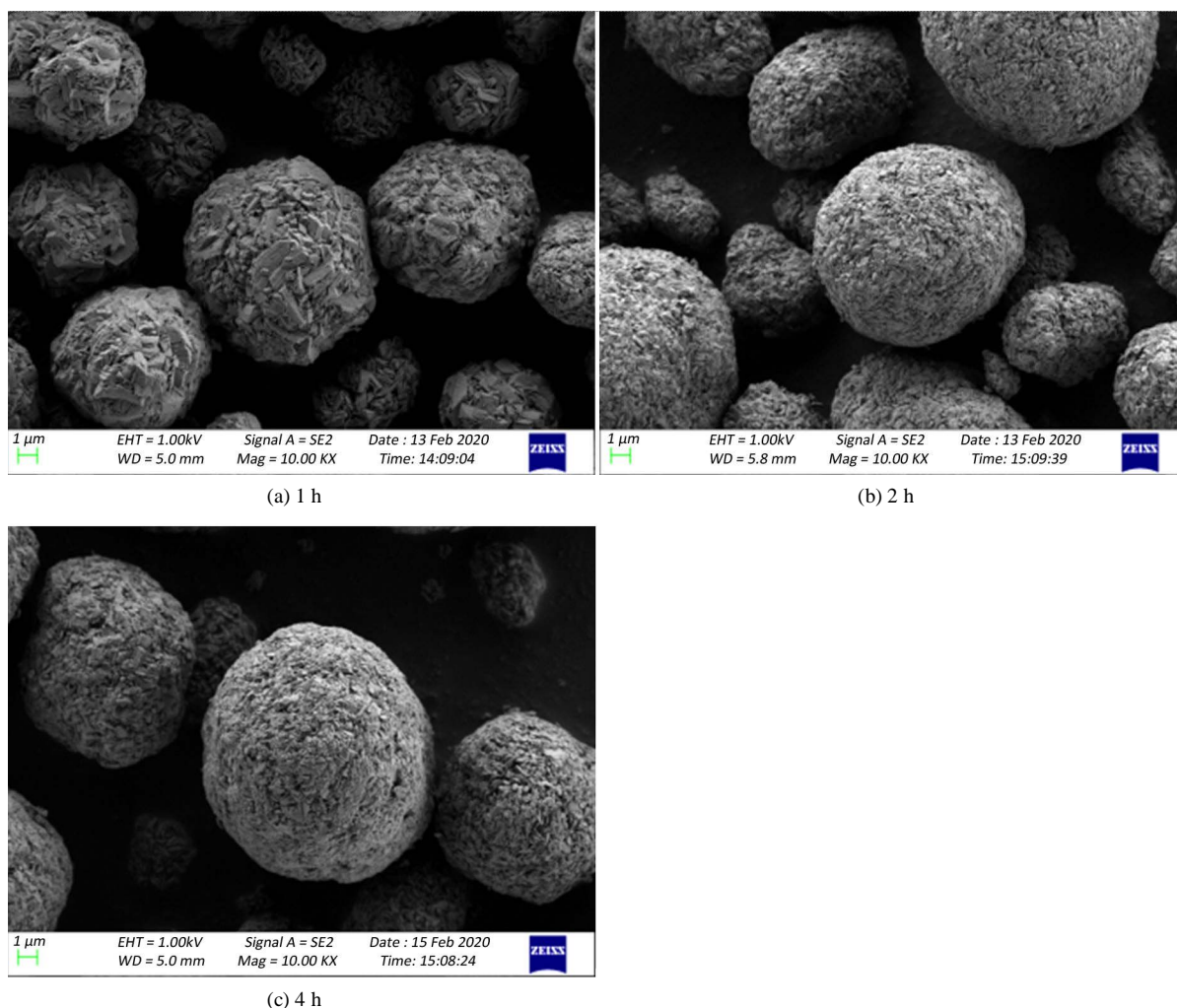
图 4. 温度与高镍前驱体形貌关系((a)反应温度  $50^\circ\text{C}$ , (b)反应温度  $60^\circ\text{C}$ )

### 3.4. 陈化时长的影响

陈化过程在合成三元正极材料前驱体工艺流程中极为重要, 陈化过程会再次修饰球形形貌, 完善晶体结构, 进而对电池性能有较大影响[16] [17]。

陈化实验所用碱液碱度为  $110\text{ g/L}$ , 碱液加入量按陈化后液碱度为  $25\text{ g/L}$  计, 陈化时长分别为  $1\text{ h}$ 、 $2\text{ h}$ 、 $4\text{ h}$  的三组平行实验, 以探究不同陈化时长对  $\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}(\text{OH})_2$  形貌的影响。

通过图 5 可知, 随着陈化时间的延长( $1\text{ h}$  到  $2\text{ h}$  再到  $4\text{ h}$ ), 三元正极材料前驱体的球形度变得更加规整, 一次颗粒分布更加均匀, 球表面细粉减少, 疏松度也有所改善。



**Figure 5.** Effect of different aging time on the morphology of  $\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}(\text{OH})_2$   
**图 5.** 不同陈化时长对  $\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}(\text{OH})_2$  形貌的影响

**Table 2.** Particle size of precursor of ternary anode material under different aging time  
**表 2.** 不同陈化时长下三元正极材料前驱体的粒径

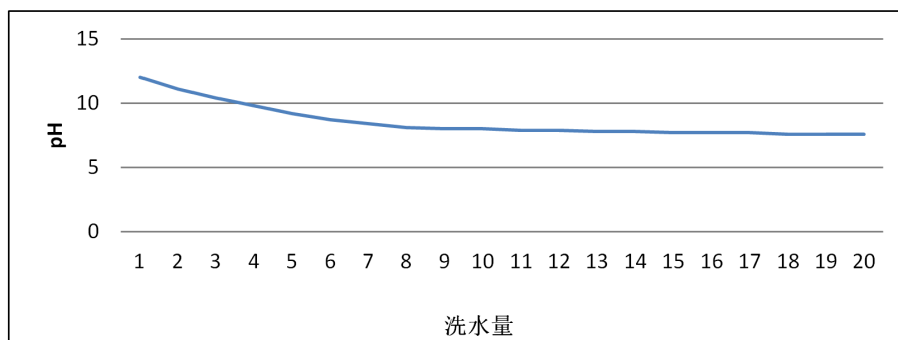
陈化时长/h	1 h	2 h	4 h
D50/um	10.4	10.6	11

由表 2 可知, 陈化时长从 1 小时到 4 小时过程中, 三元正极材料前驱体的粒度从 10.4  $\mu\text{m}$  增长的 11  $\mu\text{m}$ , 且球形度逐渐改善, 这表明三元前驱体在陈化过程中小颗粒会逐溶解, 大颗粒会继续长大, 在一定程度上形成一次颗粒规则排布, 并会对二次球型进行修饰, 使得三元正极材料前驱体粒度变大, 表面也更加规则、圆滑。

### 3.5. 陈化时长的影响

陈化后的物料通过纯水洗涤, 洗去易溶的  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  [18], 为探究最合适的洗水用量, 做了如下实验:

使用 70 $^\circ\text{C}$  的纯水洗涤陈化后的物料, 物料干重 1 t, 洗水量梯队式每增加 1  $\text{m}^3$  检测洗水后液 pH, 得出洗水量与洗水后液 PH 关系, 如图 6 所示。



**Figure 6.** Relationship between washing water volume and pH of washing liquid  
**图 6.** 洗水量与洗水后液 PH 关系图

由图 6 可知, 洗水量前 5 立, 洗水后液 pH 下降明显, 洗水量到 8 立时, 随着洗水量的继续增加洗水后液 pH 下降变缓, 继续增加洗水量, 洗水后液 pH 变化不明显。

#### 4. 结论

- 1) 氨浓度较低时, 合成的  $\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}(\text{OH})_2$  球形形貌较疏松, 致密性差, 表面细粉较多;
- 2) pH 过高, 会导致晶粒爆核, 粒度会迅速下降; pH 过低, 晶粒会持续生长, 粒度会持续升高。在合适范围内 pH 值升高, 一次颗粒的细化程度会变得较好, 颗粒的球形度也会变好, 振实密度(TD)也会提高;
- 3) 陈化时间从 1 h 到 4 h, 随着时间的延长前驱体粒度分布变窄, 粒度变大, 球型表面也更加规则、圆滑;
- 4) 合成  $\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}(\text{OH})_2$  后, 陈化洗水量从 0 增长到 5 立的过程中, 洗水后液 pH 有明显下降趋势, 洗水量到 8 立时, 随着洗水量继续增加洗水后液 pH 下降变缓, 继续增加洗水量, 洗水后液 pH 变化不明显。

#### 基金项目

河北省杰出青年培育基金资助项目(E2015209021)。

#### 参考文献

- [1] 王勇. ECFA 下两岸新兴产业投资合作成效与提升路径探讨[J]. 国际经济合作, 2016, 32(2): 57-62.
- [2] 张淑静, 钟盛文, 张骞, 匡敬忠, 钟国雄. 镍酸锂前驱体-球形  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  的制备工艺研究[J]. 江西有色金属, 2005, 19(4): 40-42.
- [3] 李尚津. 锂离子电池三元正极材料  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$  的制备与改性[D]: [硕士学位论文]. 南宁: 广西大学, 2017.
- [4] Choi, J. and Manthiram, A. (2015) Comparison of the Electrochemical Behaviors of Stoichiometric  $\text{Li-Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  and Lithium  $\text{Li}_{1.03}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})_{0.97}\text{O}_2$ . *Electrochemical & Solid State Letters*, **7**, A365-A368.
- [5] Hou, P.Y., Wang, X.Q. and Song, D.W. (2014) Design, Synthesis, and Performances of Double-Shelled  $\text{Li-Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$  as Cathode for Long-Life and Safe Li-Ion Battery. *Journal of Power Sources*, **45**, A174-A181. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.04.107>
- [6] Lu, Y. and Zeng, X.F. (2019) Ultrathin  $\text{LiV}_2\text{O}_4$  Layers Modified  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$  Single-Crystal Cathodes with Enhanced Activity and Stability. *Advanced Materials Interfaces*, **6**, A33-A36. <https://doi.org/10.1002/admi.201901368>
- [7] 朱飞, 倪华良. 锂离子电池正极材料的研究进展[J]. 通信电源技术, 2012, 29(5): 74-78.
- [8] 贺晓书. 层状正极材料镍钴铝氧化物的制备与包覆改性研究[D]: [博士学位论文]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2019.
- [9] 刘彦龙. 前驱体制备对三元材料的影响及研究进展概述[J]. 电源技术, 2019, 43(12): 7-12.

- 
- [10] 元莎.  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2(\text{NCA})$ 正极材料的合成与电化学性能研究[D]: [硕士学位论文]. 昆明: 昆明理工大学, 2016.
- [11] Noh, M. and Cho, J. (2012) Optimized Synthetic Conditions of  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$  Cathode Materials for High Rate Lithium Batteries via Co-Precipitation Method. *Journal of the Electrochemical Society*, **64**, A105-A111. <https://doi.org/10.1149/2.004302jes>
- [12] 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): 79-80.
- [13] 王昭. 锂离子电池富锂锰基三元正极材料的研究[D]: [博士学位论文]. 北京: 北京理工大学, 2015.
- [14] 黄可龙, 王兆翔, 刘素琴. 锂离子电池原理与关键技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2008: 60-62.
- [15] 胡伟, 钟盛文, 李晓艳, 等.  $\text{LiNi}_{0.55}\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$  三元正极材料的合成及电化学性能研究[J]. 有色金属科学与工程, 2019, 10(3): 54-57.
- [16] 杨利. 三元正极材料  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  的制备及低温性能研究[D]: [硕士学位论文]. 兰州: 西北师范大学, 2015.
- [17] 张晨, 郑江峰, 冉建军, 等. 陈化时间对  $\text{Ni}_{0.60}\text{Co}_{0.20}\text{Mn}_{0.20}(\text{OH})_2$  性能的影响[J]. 世界有色金属, 2019, 35(8): 221-223.
- [18] 饶睦敏. 锂电池纳米硫正极与凝胶聚合物电解质的研究[D]: [博士学位论文]. 广州: 华南理工大学, 2012.