

文章编号: 1674-2869(2019)05-0457-04

有机胺共沉淀法制备镍钴铝三元前驱体及表征

陈杰, 罗喆, 苏勇杰, 张勇*, 吴江渝

武汉工程大学材料科学与工程学院, 湖北 武汉 430205

摘要: 以硝酸镍、硝酸钴、硝酸铝和二正丁胺为原料, 通过有机胺共沉淀法制备了镍钴铝(NCA)三元前驱体 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}(\text{OH})_2$, 并利用X衍射分析仪、扫描电子显微镜、粒度分析仪和热重分析仪对其晶体结构、形貌和化学组成进行表征。在室温条件下向硝酸盐溶液中加入二正丁胺, 反应后将溶液过滤, 并将得到的固体进行洗涤和干燥, 以获得可用于锂电池正极材料镍钴铝酸锂生产的NCA三元前驱体 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}(\text{OH})_2$ 。实验结果表明最佳的反应条件为硝酸盐溶液浓度 1 mol/L, 搅拌速率 400 r/min, 反应温度 80 ℃, 所得NCA三元前驱体为组分均匀的一类球型颗粒, 粒度分布在 14.666~40.094 μm 之间。本文提出 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}(\text{OH})_2$ 的生产制备方法大量减少了工业废水的产生, 降低了工业生产成本。

关键词: 镍钴铝; 三元前驱体; 二正丁胺; 共沉淀

中图分类号: TQ126.3*5 文献标识码: A doi: 10.3969/j.issn.1674-2869.2019.05.009

Preparation and Characterization of Nickel-Cobalt-Aluminum Ternary Precursors by Organic Amine Co-Precipitation

CHEN Jie, LUO Zhe, SU Yongjie, ZHANG Yong*, WU Jiangyu

School of Materials Science and Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430205, China

Abstract: The nickel-cobalt-aluminum (NCA) ternary precursors $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}(\text{OH})_2$ were prepared by organic amine co-precipitation method with ferric nitrate, cobalt nitrate, aluminium nitrate and dibutylamine as the precursors. The crystal structure, morphology and chemical component of the products were characterized by X-ray diffractometry, scanning electron microscopy, particle size analyzer and thermal gravimetric analyzer. Di-*n*-butylamine was added to the nitrate solution at room temperature. After the reaction, the solution was filtered. The obtained solid was washed and dried to obtain NCA ternary precursor $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}(\text{OH})_2$ which can be used for lithium battery cathode material $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.05}\text{Al}_{0.15}\text{O}_2$ production. The results show that the obtained NCA ternary precursor is a homogeneous sphere-like particle with the size of 14.666~40.094 μm at nitrate solution concentration of 1 mol/L, stirring rate of 400 r/min, and reaction temperature of 80 ℃. The production method of $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}(\text{OH})_2$ greatly reduces the production of industrial wastewater and the cost of industrial production.

Keywords: nickel-cobalt-aluminum ; ternary precursors; di-*n*-butylamine; co-precipitation

镍钴铝(nickel-cobalt-aluminum, NCA)三元材料^[1]可以有效提升正极材料的循环性能和电化学性能^[2-4], 已广泛应用在日本和韩国的电动汽车领域, 并加上特斯拉效应的带动, 未来将成为动力电

池领域的研究热点^[5-7]。大多数生产企业是以共沉淀法制备出镍、钴、铝三元素的氢氧化物作为前驱体来制备NCA三元材料^[8-9]。

工业生产中所用的共沉淀法是将镍、钴、铝三

收稿日期: 2018-10-11

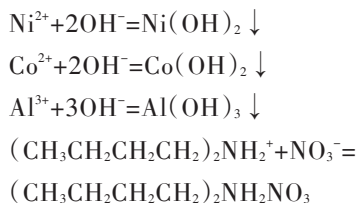
作者简介: 陈杰, 硕士研究生。E-mail: 794612979@qq.com

*通讯作者: 张勇, 博士, 教授。E-mail: 38323490@qq.com

引文格式: 陈杰, 罗喆, 苏勇杰, 等. 有机胺共沉淀法制备镍钴铝三元前驱体及表征[J]. 武汉工程大学学报, 2019, 41(5): 457-460.

元素的硫酸盐溶液和氢氧化钠与氨水的混合溶液进行反应得到NCA三元前驱体^[10-12]。由于镍、钴、铝三元素溶度积常数差异较大,Al³⁺难与氨水发生络合反应,极易形成絮状产物,并且Al(OH)₃为两性氢氧化物,在pH值较高时会生成偏铝酸根离子^[13],容易出现沉降不均匀的情况。而溶液混合时,NH₄⁺会与周围的溶液先进行反应形成浓度梯度,使得溶液的pH不易控制。同时反应过程中硫酸盐和氨水的使用会产生难处理的废水^[14-16]。

有鉴于此,本文以镍、钴、铝的硝酸盐溶液代替硫酸盐溶液,有机胺作为络合剂制备NCA三元前驱体Ni_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}(OH)₂。硝酸盐代替硫酸盐反应过程所产生的废水更易处理,有机胺可以稳定地提供OH⁻,避免了pH不易控制和沉降不均匀的情况。同时反应主要副产物为硝酸二正丁胺,该物质为挥发性物质,减少了洗涤水的用量。主要反应离子方程式如下:



1 实验部分

1.1 化学试剂与材料

硝酸镍,硝酸钴,硝酸铝(分析纯,天津市大茂试剂厂,质量分数98%),二正丁胺(分析纯,郑州派尼化学试剂厂,质量分数99%)。

1.2 实验方法

配制浓度为1 mol/L的镍、钴、铝硝酸盐混合溶液(混合溶液的溶剂为去离子水)和1 mol/L的二正丁胺有机溶剂。将镍、钴、铝硝酸盐混合溶液放置于磁力搅拌器上,在搅拌速率为400 r/min的条件下将二正丁胺有机溶剂全部加入混合溶液中,测得pH为9.15,在80℃下反应4 h,静置沉淀3 h,再用抽滤漏斗进行固液分离,将滤饼洗涤6~7次后干燥8 h,得到NCA三元前驱体Ni_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}(OH)₂,测定固体产率并进行表征。

使用JSM-5510LV(Elec tronics Co., Japan)扫描电子显微镜(scanning electron microscope, SEM)观察产物的外观形貌;使用NET2SCH TG 209F3 TGA209F3A-0267-L对产物进行热重分析(thermo-gravimetric analysis, TG);使用化学分析法对产物的成分进行测定;采用AXS D8 Advance X射线衍射仪(X-ray diffractometer, XRD)(CuKα, λ=0.154 06 nm,

Bruker, Germany)对产物进行物相分析,扫描范围为10~80°;使用LS-POP(9)激光粒度分析仪对产物进行粒度分析。

2 结果与讨论

2.1 实验条件优化

在硝酸盐浓度1 mol/L、二正丁胺浓度1 mol/L及反应温度80℃不变的条件下,考察了搅拌速率对前驱体产率的影响,结果如图1所示。由图1可知,随着搅拌速率的提高,溶液中离子迁移速率加快,在相同时间内前驱体的产率增加;当搅拌速率上升到400 r/min时,前驱体的产率最高;继续升高搅拌速率,产率不再增加。因此,较佳的搅拌速率为400 r/min。

在硝酸盐浓度1 mol/L、二正丁胺浓度1 mol/L及搅拌速率400 r/min不变的条件下,考察了反应温度对前驱体产率的影响,结果如图1所示。由图1可知,随着温度的升高,前驱体产率先增加后降低。当温度为80℃时,前驱体产率最高,并且在当前洗涤次数的条件下,合成的产品中还含有部分挥发性物质硝酸二正丁胺,故在80℃时产率达到102%;当温度低于80℃时,溶液中离子活性较低,造成反应不完全,产率不高;当温度高于80℃时,溶液中二正丁胺的挥发量增加,造成盐离子沉降不完全,产率降低。因此反应的较佳温度为80℃。

在二正丁胺浓度1 mol/L、搅拌速率400 r/min及反应温度80℃不变的条件下,考察了硝酸盐的浓度对前驱体产率的影响,结果如图1所示。由图1可知,随着硝酸盐浓度的提高,前驱体产率先增加后降低。当硝酸盐浓度为1 mol/L时,前驱体产率最高;当硝酸盐浓度低于1 mol/L时,盐离子浓度较低,产生沉淀较少,产率不高;当硝酸盐浓度高于1 mol/L时,二正丁胺在盐溶液中溶解度降低,造成盐离子沉降不完全,产率降低。因此,最佳硝酸盐浓度为1 mol/L。

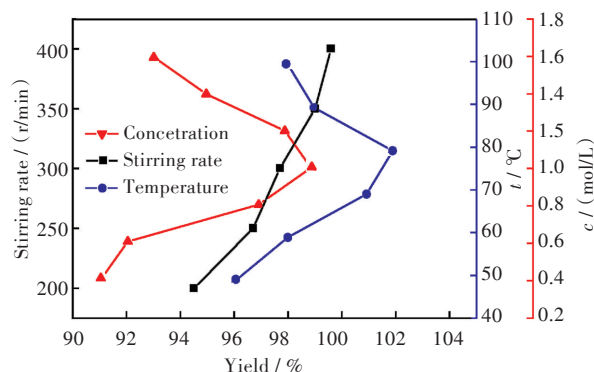


图1 不同反应条件下前驱体的产率

Fig. 1 Precursors yields under different reaction conditions

2.2 结构与成分分析

图2为硝酸二正丁胺和前驱体样品的TG曲线。由图2(a)可知硝酸二正丁胺在180℃时开始分解,在250℃左右分解结束;前驱体样品在180~250℃之间失重3.2%,由图2(a)可知该过程为硝酸二正丁胺分解;250~800℃之间为前驱体的失水过程,失重为18.3%。由此可知,在使用较少洗涤水时,产率为102%的样品中含有部分硝酸二正丁胺,而硝酸二正丁胺并不影响产品品质。

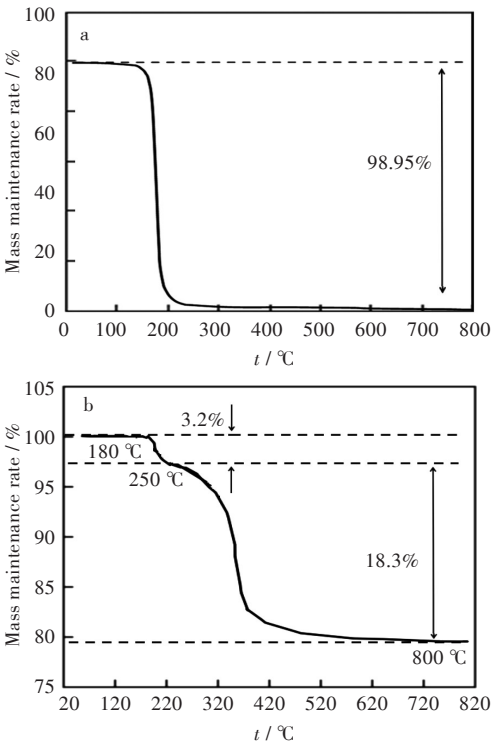


图2 TG曲线:(a)硝酸二正丁胺,(b)前驱体样品
Fig. 2 TG curves: (a) di-*n*-butylamine nitrate, (b) precursor

图3为此工艺条件下制备的前驱体 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}(\text{OH})_2$ 样品的XRD图,样品具有良好的晶型,特征峰与 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 的XRD标准图谱基本相吻合,通过对比发现有较少杂峰存在,所合成的前驱体结晶度高。

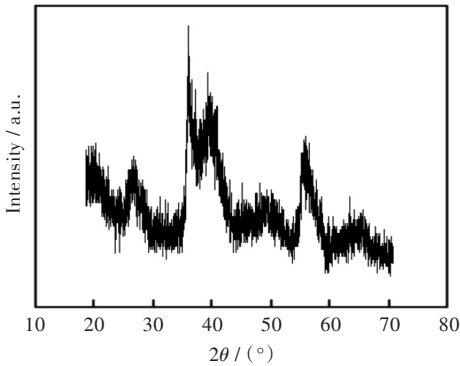


图3 前驱体XRD图
Fig. 3 XRD pattern of precursor

前驱体中镍、钴、铝摩尔比及其中的杂质含量是影响镍钴铝酸锂电化学性能的重要因素。表1是镍钴铝摩尔比为0.8:0.15:0.05条件下合成的前驱体 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}(\text{OH})_2$ 成分分析和行业标准对照表,其中镍的质量分数为46.8%,行业标准为46.0%~47.0%;钴的质量分数为7.3%,行业标准为6.0%~13.0%;铝的质量分数为1.4%,行业标准为0.50%~1.7%,这几项主要数据均符合行业标准,且其中的杂质含量也均在行业标准以内。说明制备的 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}(\text{OH})_2$ 在成分上完全符合标准。

表1 成分检测与行业标准对照表		
Tab. 1 Component inspection and industry standard %		
检测项目	检测结果	行业标准
$w(\text{Ni})$	46.8	46.0~47.0
$w(\text{Co})$	7.3	6.0~13.0
$w(\text{Al})$	1.4	0.50~1.7
$w(\text{Cu})$	0.003 2	≤0.005
$w(\text{Fe})$	0.005 7	≤0.01
$w(\text{Zn})$	0.004 1	≤0.01
$w(\text{Ca})$	0.024	≤0.03
$w(\text{Mg})$	0.026	≤0.03
$w(\text{Na})$	0.017	≤0.03
$w(\text{Mn})$	0.003 9	≤0.01
$w(\text{SO}_4^{2-})$	0.18	≤0.2
$w(\text{Cl}^-)$	0.017	≤0.02

2.3 粒度与形貌分析

图4为合成的前驱体 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}(\text{OH})_2$ 的样品粒度分析,由图4可知样品颗粒粒径在1~200 μm之间,比率为100%,主要分布在14.666~40.094 μm之间,一致性为0.716。

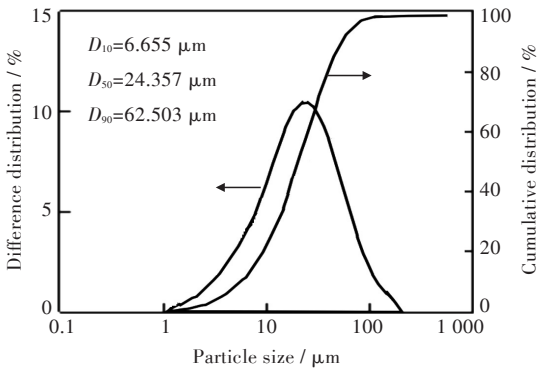


图4 前驱体的粒度分析
Fig. 4 Particle size analysis of precursor

图5为合成的前驱体 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}(\text{OH})_2$ 在不同放大倍数下的SEM图。由图5可知合成的前驱体为直径0.5~30 μm的类球形颗粒,有部分结块现象。

图6为合成的前驱体样品在800℃焙烧后的XRD图,特征峰与 NiO 的XRD标准图谱基本相吻合,故焙烧后的产物为 NiO 。前驱体样品焙烧是在空气条件下,故 Ni^{2+} 未被氧化为+3价。

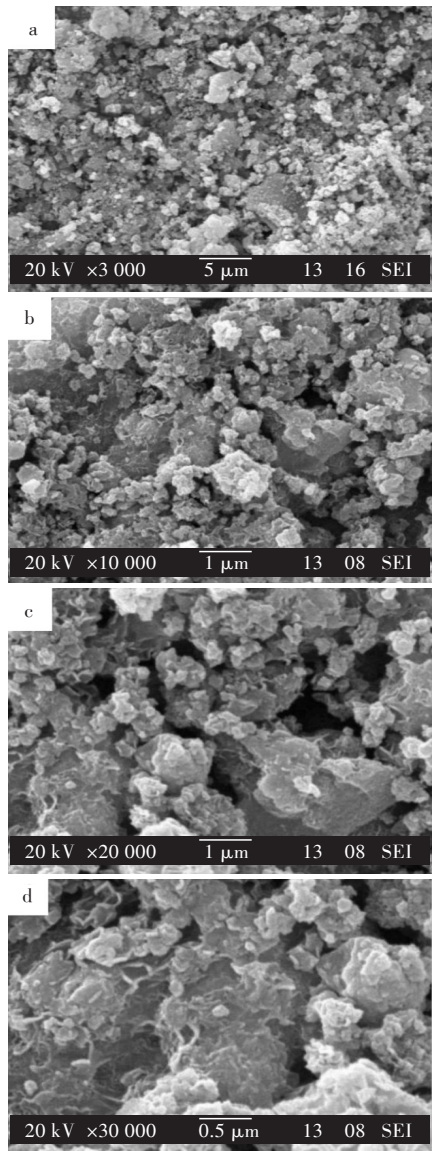


图5 不同放大倍数下前驱体的SEM图：
(a)3 000倍,(b)10 000倍,(c)20 000倍,(d)30 000倍
Fig. 5 SEM images of precursors at magnification times:
(a)3 000,(b)10 000,(c)20 000,(d)30 000

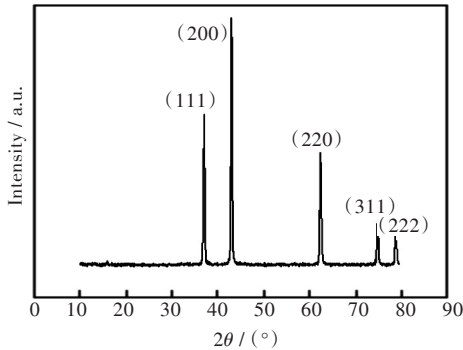


图6 前驱体800 °C焙烧后的XRD图谱
Fig. 6 XRD pattern of precursor after calcination at 800 °C

3 结 语

通过有机胺共沉淀法,以硝酸镍、硝酸钴、硝酸铝和二正丁胺为原料制备了镍钴铝三元前驱

体,并对其化学成分、晶体形貌进行了分析,表明该前驱体可用于镍钴铝三元正极材料的生产,所采用的生产工艺可以制备出均一稳定的前驱体,并且大量减少了工业废水的产生,为镍钴铝三元前驱体的生产提供了一种行之有效的方法。

参考文献

[1] 张卜升,吴永谦,张科,等.镍钴铝三元正极材料研究进展[J].广州化工,2017,45(11):3-5.

[2] 叶超.锂离子电池镍钴铝三元正极材料的制备及性能研究[D].广州:华南理工大学,2017.

[3] CHO Y, CHO J. Significant improvement of $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ cathodes at 60 °C by SiO_2 dry coating for Li-ion batteries [J]. Journal of the Electrochemical Society, 2010, 157(6): 625-629.

[4] KIM Y, CHO J. Lithium-reactive $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ nanoparticle coating on high-capacity $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.16}\text{Al}_{0.04}\text{O}_2$ cathode material for lithium rechargeable batteries [J]. Journal of the Electrochemical Society, 2007, 154(6): 495-499.

[5] 李军,刘建军,李少芳,等.锂离子电池三元正极材料镍钴铝酸锂的研究进展[J].化工新型材料,2016,44(6):49-51.

[6] 齐然.锂离子电池高比容量NCA正极材料研究[D].天津:天津工业大学,2017.

[7] 余剑琳.锂离子电池三元正极材料NCA的制备及改性研究[D].广州:广东工业大学,2018.

[8] 阮泽文. $\text{LiNi}_{(1-x-y)}\text{Co}_x\text{Al}_y\text{O}_2$ 高镍三元正极材料的制备及改性研究[D].哈尔滨:哈尔滨工业大学,2016.

[9] 张正国,欧昌洪,康慧芬,等.共沉淀法制备锂电池三元正极材料浅析[J].化工管理,2012(增刊1):33-34.

[10] 王明志.锂离子电池正极材料 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 的制备及性能研究[D].大连:大连海事大学,2017.

[11] 邱振平,张英杰,董鹏,等. $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 正极活性材料的衰减机理及改性措施[J].材料导报,2017,31(1):18-24.

[12] LI X, XIE Z W, LIU W J, et al. Effects of fluorine doping on structure, surface chemistry, and electrochemical performance of $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ [J]. Electrochimica Acta, 2015, 174: 1122-1130.

[13] 徐晟. 锂离子电池富镍三元材料的合成放大化和改性研究[D]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学,2017.

[14] 刘秀庆,向波,曲冬雪,等.三元材料前驱体生产中氨氮废水产生机理及治理技术[J].世界有色金属,2017(8):4-8.

[15] 李健昌,封丹,罗仙平,等.氨氮工业废水处理技术现状和展望[J].四川有色金属,2008(3):41-44,35.

[16] 任义,王磊,狄雅茹.氨氮废水处理技术进展综述[J].西安文理学院学报(自然科学版),2008(3):90-93.