

# CSTR 系统制备高性能 $\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}(\text{OH})_2$ 及电化学性能

崔永福, 崔金龙, 满建宗, 程付鹏, 张鹏超, 李 嵩, 文钟晟, 孙俊才

(大连海事大学, 辽宁 大连 116026)

**摘 要:** 采用共沉淀法在连续搅拌反应器系统 (CSTR) 工艺体系中批量合成出镍钴锰三元氢氧化物前驱体  $\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}(\text{OH})_2$  (622), 掺加适量的  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  高温焙烧后得到锂离子二次电池正极材料  $\text{Li}[\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}]\text{O}_2$ 。使用扫描电子显微镜 (SEM) 观察样品形貌, X 射线衍射仪 (XRD) 及透射电子显微镜 (TEM) 分析合成样品的具体结构, 利用充放电循环测试系统测试其电化学性能。结果表明, 产物为二次粒子团聚而成近似球形颗粒; 合成的样品具有典型的层状  $\alpha\text{-NaFeO}_2$  结构。在电压范围为 2.8~4.3 V, 1 C 倍率条件下, 首次充放电容量分别为 206 和 176  $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ , 100 次循环后库伦效率达到了 85%。

**关键词:** 锂离子电池; 正极材料; CSTR; 共沉淀法

中图分类号: TM912.9

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2019)02-0587-07

随着新能源技术在电动汽车领域的大规模应用, 锂离子电池产业迎来了前所未有的发展机遇。自锂离子电池技术出现以来, 二次电池技术已经取得了巨大的进步, 各种锂电池材料应运而生<sup>[1]</sup>。正极材料是锂离子电池最重要的组成部分, 其性能直接决定了电池性能的优劣。钴酸锂是最早应用于锂离子电池的正极材料, 由于其技术成熟, 工艺稳定, 在小型锂离子电池领域依然占有最大的市场份额。由于金属钴资源稀缺、价格高、比容量低以及安全性能差等缺点, 人们期望能够改善正极材料的性能, 一直在尝试用其它材料代替钴酸锂。自 1999 年 Liu 等<sup>[2]</sup>提出了 Ni-Co-Mn 三元复合锂离子电池正极材料以来, 三元材料成为了近十几年的研究焦点。 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{O}_2$  由于其独有的层状结构, 可有效抑制阳离子混排, 而且电化学性能优良, 结构稳定, 一经发现便引起了人们的普遍关注。钴酸锂有良好的循环性能, 镍酸锂有高比容量, 锰酸锂有高的安全性, 在三元材料中钴元素能够稳定材料层状结构, 改善材料的电导率, 高镍材料具有更高的电容量, 而锰元素能够支撑材料稳定的结构<sup>[3]</sup>。三元复合正极材料由于 3 种材料的协同效应, 很好地弥补了各自的不足, 同时集合了 3 种材料的优点, 其电化学性能远远超出单一材料的性能<sup>[4]</sup>。

三元材料理论容量远高于钴酸锂, 接近 300

$\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ , 被认为是新的替代钴酸锂锂离子电池正极材料的理想选择<sup>[5,6]</sup>。当前, 三元正极材料工业生产主要采用间接共沉淀法合成三元前驱体, 再将前驱体与锂盐混合, 经高温固相焙烧得到锂离子电池正极材料<sup>[7,8]</sup>。单釜共沉淀法合成是现阶段工业上应用最成熟的前驱体生产工艺。为了提高产量和效率, 只能将反应釜尽可能地放大。其缺点是在生产中一旦控制过程出问题将产生大量的不合格产品, 造成极大的浪费。CSTR 液相合成工艺可以有效避免该问题。在连续工艺体系中, 即使出现控制偏差, 也可以通过调控及二次循环等手段解决单釜合成的各种问题。另外, 由于连续合成工艺的不间断性, 能够大幅度提高生产产量和效率。

本工作采用 CSTR 液相合成工艺, 对三元材料合成中颗粒的形核、团聚、生长进行了系统研究, 通过控制合成过程中金属液、碱液、氨水的加入配比, 在一定的合成温度范围, 良好的保护气氛以及适宜的搅拌速度等条件下, 调控颗粒形核的数量, 控制二次粒子生长过程及速度, 批量稳定制备了高性能 622 型三元前驱体。

## 1 实 验

将 3 种硫酸盐  $\text{NiSO}_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (AR)、 $\text{MnSO}_4\cdot \text{H}_2\text{O}$

收稿日期: 2018-02-08

基金项目: 国家自然科学基金 (51479019, 21476035); 中央高校基本科研业务费 (3132016341)

作者简介: 崔永福, 男, 1981 年生, 博士生, 大连海事大学交通运输工程学院, 辽宁 大连 116026, 电话: 0411-84727959, E-mail: 65058207@qq.com

(AR)、 $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (AR)溶解在去离子水中,按照摩尔比  $n(\text{Ni}^{2+}):n(\text{Co}^{2+}):n(\text{Mn}^{2+})=6:2:2$  配制成混合金属液。图 1 为 CSTR 连续装置设备示意图。在 A 釜中先加入一定量的去离子水、适量的氨水及水合肼(加入水合肼是为了防止金属离子提前氧化),开启搅拌釜,在  $\text{N}_2$  气氛的保护下,将金属液按恒定的流量加入反应体系中,同时根据需要加入  $\text{NaOH}$  溶液及氨水溶液。釜的夹套中预先安装了热电偶,根据釜夹套控温系统将体系的温度稳定控制在恒定的温度区间。每 0.5 h 从取样口取样,通过光学显微镜观察晶核的数量及二次粒子的大小,利用激光粒度测试仪统计粒度分布,用梅特勒在线电极可以实时监测体系的 pH 值,根据需要调控  $\text{NaOH}$  的加入量及加入速度。

通过控制 CSTR 反应体系的金属液流量、氨水流量、 $\text{NaOH}$  加入量、搅拌强度等条件,体系中不断有沉淀粒子析出,经过形核、长大、团聚及二次融合过程,粒子生长成具有一定粒度分布、适宜的形貌及比表面积的一类球形颗粒。溢流出体系的颗粒,经过后续处理得到相应产品。具体过程如下:当 A 釜中的溶液超过一定高度将通过管道溢流到 B 釜中;B 釜中的粒子达不到粒度要求可以重新打回到 A 釜中进行二次生长;如果 B 釜中的二次粒子经过陈化生长后符合要求,则可以通过溶液溢流或通过泵打到 C 釜中陈化,然后通过管道泵入离心机,再用去离子水反复洗涤除去反应残留的  $\text{Na}^+$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  及其它离子。将共沉淀样品在  $70^\circ\text{C}$  烘箱中干燥 24 h,过筛后得到所需产品。

该工艺体系为典型的控制结晶工艺,实验控制的

关键是在反应过程中,根据体系的 pH 值结合粒度分布情况,通过控制  $\text{NaOH}$  溶液及氨水的加入量,自由控制晶核的数量及二次粒子的粒度和生长速度。干燥后的前驱体样品与一定量的  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (AR)均匀混合、研磨,在  $480^\circ\text{C}$  的马弗炉中预烧 5 h,再将温度升高至  $800^\circ\text{C}$  焙烧 15 h,得到锂离子电池正极材料。

自实验开启,每 0.5 h 取样观察晶核的数量、形状及大小等基本状况,每 1 h 测前驱体样品的 D50。用英国马尔文公司生产的 Mastersizer 3000 型激光粒度仪测试前驱体样品的 D50 及粒度分布状况,为调控作参考。用美国 PE 公司生产的 5100ZL 型原子吸收光谱仪定量分析前驱体样品化学成分。采用美国 TJA 公司生产的 POEMS 等离子体光谱仪(ICP)分析元素含量。选用日本株式会社生产的 JSM-6700F 场发射扫描电子显微镜观察前驱体样品形貌。正极材料样品的晶型结构用德国布鲁克公司生产的 D8 ADVANCE X 射线衍射仪分析。采用日本电子株式会社的 JEM-2100 型透射电子显微镜(TEM)进行正极材料样品的选区电子衍射(SAED)花样的收集。

将正极材料、乙炔黑、PVDF、NMP 按照质量比 2.6:0.25:2:4 混合,通过磁力搅拌机加热搅拌 1 h,将混合浆料均匀涂覆在铝箔上,置入  $80^\circ\text{C}$  真空干燥箱中干燥 24 h,以金属锂片为负极,在氩气气氛的手套箱中装配成扣式电池。使用蓝电电池测试系统测试装配的扣式电池的电化学性能,倍率为 0.2 和 1 C,充放电电压为 2.8~4.3 V。在上海辰华 CHI660C 电化学工作站上对电池进行循环伏安测试及电化学阻抗谱模拟

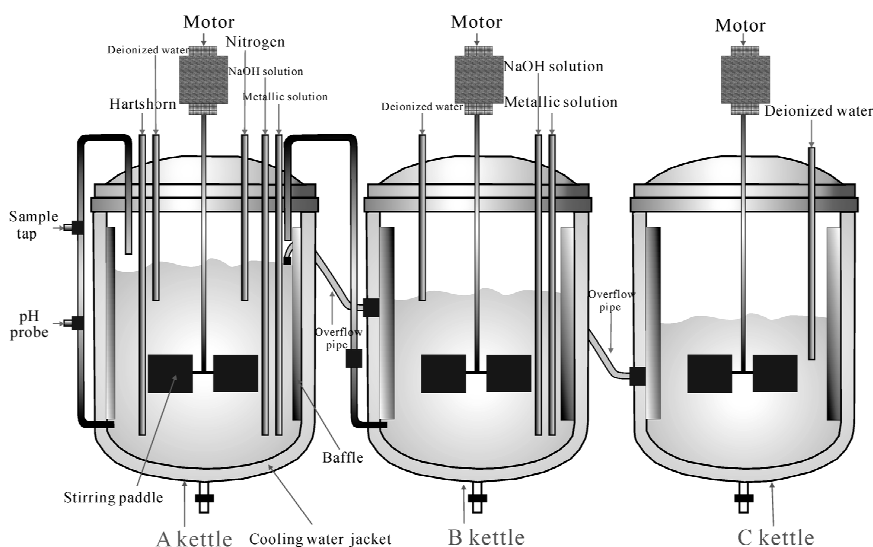


图 1 CSTR 装置示意图

Fig.1 Schematic diagram of CSTR

计算以研究电极反应的动力学过程。

## 2 结果与讨论

### 2.1 氨水调控对前驱体制备的影响

共沉淀反应经过晶核的形成和晶体生长 2 个阶段, 这 2 个过程存在相互竞争性。如果晶核形成速度过快, 而晶体的生长速度不能与之匹配, 则粒度无法控制, 团聚的晶核形成无定形的胶体。由于粒度太小, 后期的过滤和洗涤都将非常困难。湿法合成通常采用加入氨水作为缓蚀剂, 配合加入氢氧化钠作为沉淀剂<sup>[9]</sup>, 金属液中的 Ni、Co、Mn 金属离子与  $\text{NH}_4^+$  结合形成络合离子, 以氨络合物的形式存在于溶液中, 体系中的金属离子数量受到控制, 从而抑制晶核形成的速度, 同时晶核有了一定的生长时间, 这样就将沉淀过程拉长, 有利于控制晶核的数量及粒子的粒度。

在本实验中, 保持搅拌速度、搅拌强度、温度、金属液流量等其它条件基本不变的情况下, 调节氨水的加入速率, 配合适量 NaOH 的加入可以有效地控制粒子的成核、生长速度、粒度分布及球形度, 得到理想的产物。图 2 为各个时间段所取产物的 SEM 图。从图中可见, 二次颗粒呈大小不均匀类球形, 60、180、360 和 516 h 样品的形貌无明显变化, 粒子大小分布均匀, 这说明体系的粒度梯度保持相对稳定, 能够有持续平稳的产品输出。

### 2.2 pH 值对前驱体材料物性的影响

pH 值是 CSTR 体系合成控制的最关键参数, pH

值的变化决定晶核的数量, 同时二次粒子的生长速度及形貌也受其影响。pH 值的平衡点一般是相对确定的, 当体系平衡发生变化时, 要根据晶核的多少及粒子粒度的变化趋势及时调控, 实现粒子粒度的梯度配置<sup>[9]</sup>。体系的粒子粒度实现梯度化后, 能够保证 CSTR 工艺的延续性, 可以实现连续的产品产出, 提高效率, 避免了单釜制备需要停釜的弊端。pH 值调控的关键在于对粒度梯度的把控, 梯度调控需要控制各个级别颗粒的数量及晶核量, 使其达到均衡, 这就需要及时地观察粒子粒度分布情况, 当梯度发生变化时应及时调控, 从而保证整个体系的粒度梯度平衡。

图 3 为不同 pH 值情况下  $\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}(\text{OH})_2$  前驱体样品的 SEM 照片。由图可以看出,  $\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}(\text{OH})_2$  样品的粒径随着 pH 值的增大有逐渐减小的趋势。当  $\text{pH}<10.8$  时, 粒子呈现大小不均配比, 大颗粒所占比重较大。随着 pH 增大, 形貌越来越趋向规则; 当  $\text{pH}=10.8$  时, 粒子粒径均匀, 前驱体具有近似球形形貌, 粒子结构密实;  $\text{pH}>10.8$  时, 随着 pH 增加, 前驱体中小粒度粒子开始增加, 颗粒团聚现象越来越严重, 粒度分布呈现出大小不均混合分布的情况, 形貌越来越不规则。

共沉淀法制备三元前驱体的反应体系一般存在 2 个平衡, 1 个是金属阳离子与氨水形成的络合离子的络合与分解平衡; 另外 1 个是金属离子与碱形成的沉淀与分解的沉淀平衡。当 pH 值比平衡点较低时, 体系中占主导地位的是络合平衡, 晶粒生长较快, 形核

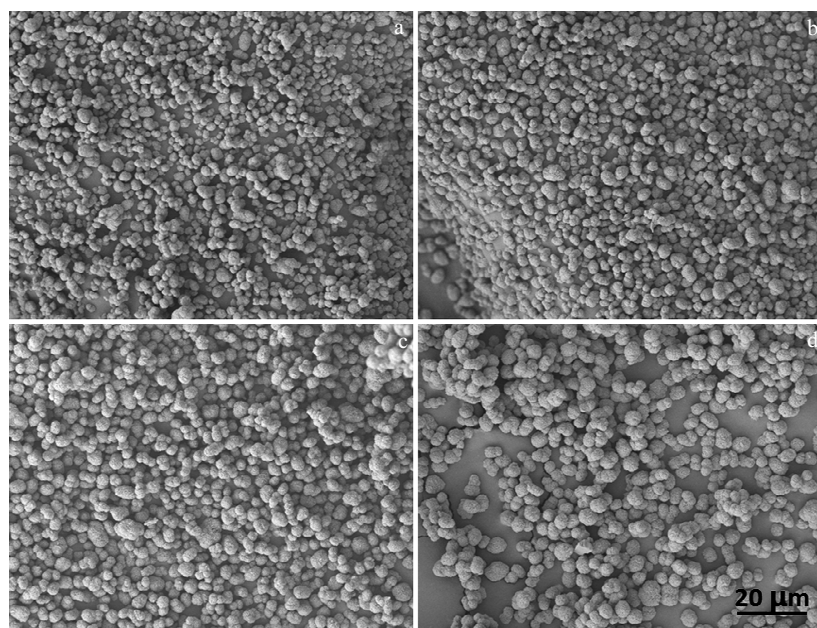


图 2 在 60, 180, 360 和 516 h 时取出的前驱体产物的 SEM 照片

Fig.2 SEM images of the precursor samples obtained at different time: (a) 60 h, (b) 180 h, (c) 360 h, and (d) 516 h

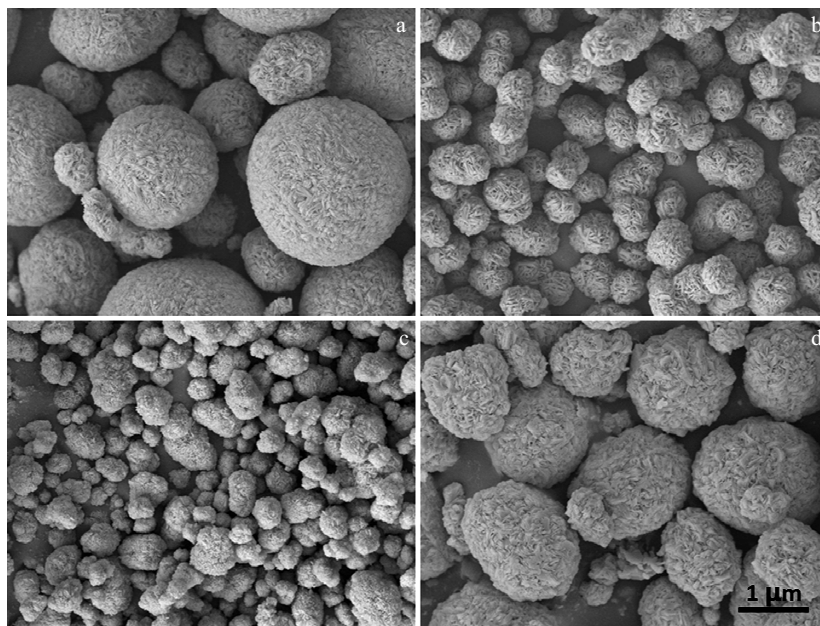


图 3 在 pH=9.8, 10.8, 11, 12.2 时的  $\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}(\text{OH})_2$  前驱体样品 SEM 图

Fig.3 SEM images of the  $\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}(\text{OH})_2$  precursor samples at different pH: (a) pH=9.8, (b) pH=10.8, (c) pH=11, and (d) pH=12.2

速度较慢, 在显微镜下可以明显观察到粒子长大较快, 小颗粒变少, 体系的粒度梯度被破坏, 必须及时调整<sup>[10]</sup>。当 pH 值比平衡点高时, 沉淀过程是体系的主要平衡, 体系中的氢氧化物沉淀过饱和度增大, 形核速度较快, 通过显微镜观察到小颗粒的粒子数量明显增加, 晶核不容易长大, 此时应及时回调 pH, 防止发生爆核现象发生, 维持体系梯度平衡。因此, 在其它条件保持不变的情况下, 需要将 pH 值保持在平衡点附近, 在氨络合作用下, 适时调控碱的加入量, 保证体系中的粒度梯度, 控制粒子生长速度, 使其结构更加致密, 得到理想的产物。

图 4 为不同 pH 值下的  $\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}(\text{OH})_2$  前驱体样品粒度分布。由  $\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}(\text{OH})_2$  前驱体样品粒径的分布得到的规律和 SEM 图反映的情况是基本一致的。当 pH=10.8 时, 分布曲线左右对称, 样品粒径分布均匀; 当 pH 在其它值时, 样品的粒度分布曲线较宽, 粒度分布范围较大, 颗粒存在两极分化, 小颗粒较多或者大颗粒很大。在实际应用中, 小颗粒对后续正极材料的应用有着巨大的弊端, 装配而成的电池材料容量衰减很快。因此, 控制 pH 在 10.8 左右时, 可以制备得到粒度分布范围窄, 微粉较少的前驱体颗粒。

### 2.3 CSTR 连续合成前驱体工艺与传统工艺的区别

目前, 工业上普遍采用单釜共沉淀法来合成锂离子电池三元前驱体, 该方法的弊端是生产一釜的产品

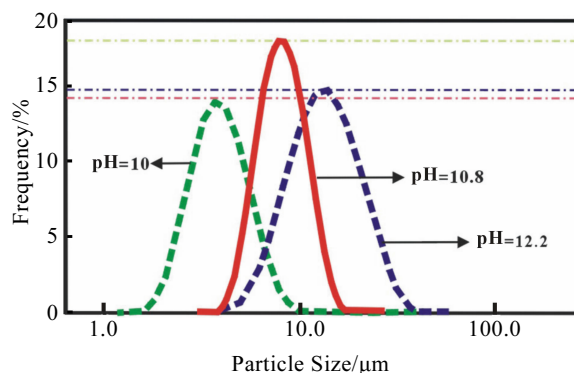


图 4  $\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}(\text{OH})_2$  样品在不同 pH 值下的粒度分布

Fig.4 Particle size distribution curves of the  $\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}(\text{OH})_2$  samples at different pH values

就需要停釜, 再重新洗釜开启新一轮生产, 间断式的生产方式与连续生产工艺相比生产效率较低; 由于液相反应的复杂性, 控制十分困难, 不同釜产品的指标经常会产生波动, 影响下游产品的稳定性; 当反应后期出现大量微粉颗粒时, 基本上无法处理, 其原因是主反应釜已经满了, 没有调控的余量, 导致产生大量的不合格产品。CSTR 工艺由于在合成过程中通过不间断地加液与溢流, 形成一个连续的合成体系。通过控制相关条件可以使溶液中形核、生长、团聚及再结晶形成的粒子达到一个粒度梯度平衡, 既可以大幅度

提高生产效率, 又可以做到产品批次的稳定性, 一旦反应粒度梯度出现波动, 可以通过回流的方法重新构筑平衡, 有效避免不合格产品的出现。

#### 2.4 正极材料 $\text{Li}[\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}]\text{O}_2$ 的表征

$\text{Li}[\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}]\text{O}_2$  样品均采用 pH 为 10.8, 在 CSTR 系统中, 60 h 时收集的  $\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}(\text{OH})_2$  为前驱体, 在马弗炉中通过两段焙烧得到。

##### 2.4.1 主要元素含量、X 射线衍射及电子衍射分析

实验制备的  $\text{Li}[\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}]\text{O}_2$  样品采用 ICP 方法测定组分元素的含量, 其中 Ni、Co、Mn 元素的化学成分如表 1 所示。该结果表明测试得到的数值与理论组成存在较小的差距, 这可能是由于测试方法及仪器等原因造成的, 且 3 种元素原子物质量的比例接近设计要求的 6:2:2。

图 5a 为 CSTR 连续合成工艺条件下制备的  $\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}(\text{OH})_2$  前驱体经过煅烧后得到的  $\text{Li}[\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}]\text{O}_2$  样品的 XRD 图谱。由图可知, 材料具有典型的层状  $\alpha\text{-NaFeO}_2$  结构, 属于  $R\text{-}3m$  空间群, 六方晶系<sup>[11]</sup>。图谱衍射峰峰形窄、尖锐清晰且无杂峰出现。谱图中(006)/(102)和(108)/(110)衍射峰分裂明显, 这是因为纯相材料的层状结构引起的, 分裂越明显说明样品层状结构越好, 层中的阳离子有序性及材料结晶性越好<sup>[12]</sup>。峰的分裂程度的大小也决定了混排程度和阳离子的有序性, 分裂越大说明有序性越好, 混排程度越小。

很多研究者认为, (003)与(004)衍射峰强度比  $I_{(003)}/I_{(104)}$  通常反映了锂离子电池正极材料中  $\text{Ni}^{2+}$  与  $\text{Li}^+$  混排程度的强弱。该比值如果小于 1.2, 则电池材料中离子混排程度高, 晶体结构的有序化程度低。如果大于 1.2, 则阳离子混排程度较弱, 材料品质较好, 比值越高, 表明材料的结构有序性越好<sup>[13]</sup>。本实验各个正极样品的  $I_{(003)}/I_{(104)}$  最小为 1.9, 远大于 1.2, 表明正极材料结构中的过渡金属离子与  $\text{Li}^+$  的有序性良好,  $\text{Li}^+$  在材料中容易脱嵌, 有利于材料的充放电性能的提高。为了进一步了解样品的晶体结构, 使用透射电子显微镜对样品进行检测。从该材料的选定区域电子衍射花样(图 5b)可以计算得到晶面间距分别与面心立方(003)、(101)、(104)、(015)和(110)晶面相吻合, 与前面的 XRD 测试结果一致。

表 1  $\text{Li}[\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}]\text{O}_2$  样品的化学成分  
Table 1 Chemical composition of  $\text{Li}[\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}]\text{O}_2$  samples

Element	Ni	Co	Mn	Me
$\omega/\%$	38.82	12.66	11.42	62.9
Molar ratio	0.6	0.2	0.2	1.0

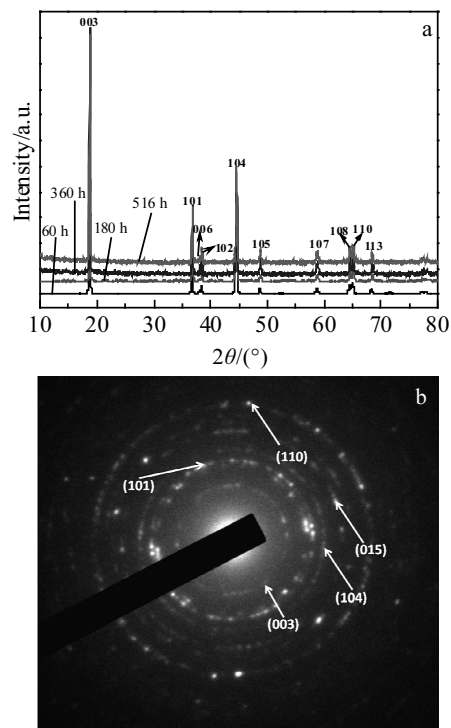


图 5 不同时间段  $\text{Li}[\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}]\text{O}_2$  样品的 XRD 图谱和  $\text{Li}[\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}]\text{O}_2$  最终样品的选定区域电子衍射花样

Fig.5 XRD patterns for  $\text{Li}[\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}]\text{O}_2$  samples synthesized at different time (a) and selected area electron diffraction patterns of resulting  $\text{Li}[\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}]\text{O}_2$  samples (b)

##### 2.4.2 正极材料电化学性能测试

为了研究  $\text{Li}[\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}]\text{O}_2$  电极的电化学反应过程, 首先测试了电极的循环伏安(CV)特性曲线。前 3 次循环的 CV 曲线如图 6a 所示。在第 1 次阳极扫描过程中, 3.9 V 附近出现氧化峰, 而在第 2 次及第 3 次的阳极扫描过程中, 此氧化峰出现于 3.79 V 附近。在每次阴极扫描过程中, 在 3.72 V 左右都出现了相应的还原峰。这 2 个峰对应于  $\text{Ni}^{2+/4+}$  的氧化还原反应过程<sup>[14]</sup>。氧化和还原峰之间电势差通常代表着氧化还原反应的动力学过程, 特别是反映在电化学过程中锂离子的扩散能力, 较小的氧化和还原峰之间电势差对应着良好的离子扩散能力。循环伏安图中明显的峰及对称的形状表明样品中锂脱出与嵌入具有良好的可逆性<sup>[15]</sup>。

图 6b 为  $\text{Li}[\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}]\text{O}_2$  最佳样品电极在倍率为 1 C 时, 电压区间为 2.8~4.3 V, 第 1、2、10 和 20 次的充放电曲线图。如图中所示, 该电极充放电曲线比较平滑, 电压平台在 3.75 V 左右, 样品的首次充放电容量分别为 206 和 176  $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ , 库伦效率达到了 85%。随着充放电次数的增加, 样品的放电量逐渐减

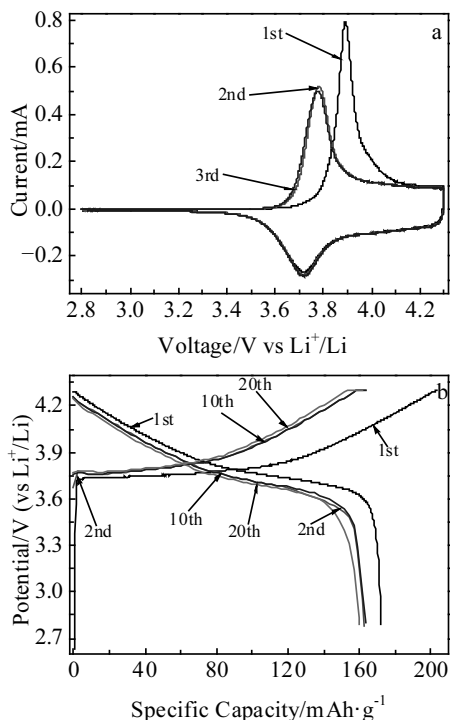


图 6  $\text{Li}[\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}]\text{O}_2$  最终样品电极的前 3 次循环伏安图和当倍率为 1 C 时, 第 1、2、10 和 20 次的充放电曲线图

Fig.6 Cyclic voltammograms for the first 3 cycles (a) and charge-discharge curves for the 1st, 2nd, 10th and 20th cycles of the resulting  $\text{Li}[\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}]\text{O}_2$  electrode at 1 C (b)

小, 减小的幅度变窄, 这与实际情况相一致。

图 7 为 CSTR 共沉淀方法制备的 622 型前驱体得到的  $\text{Li}[\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}]\text{O}_2$  正极材料在 25 °C, 1 C 条件下的循环性能曲线。如图所示, 循环放电比容量从首次的  $176 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$  下降到  $162 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ , 出现了较大幅度的衰减。循环 70 次后放电比容量仍保持在  $159 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ , 直到 100 次后衰减到  $154 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。可知该方法制备的正极材料在首次循环衰减后, 后期的容量衰减较少, 循环稳定性能优良。这一数值接近于采用间断式生产方式制备的 622 型镍钴锰锂离子电池正极材料 (在 1 C 条件下, 首次放电比容量  $170.7 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$  循环 100 次后容量保持率为 86.8%)<sup>[16]</sup>。

为了进一步研究样品的电化学性能, 对  $\text{Li}[\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}]\text{O}_2$  最佳样品电极进行了交流阻抗测试表征, 三次循环放电状态下材料的交流阻抗图谱如图 8 所示。可以看出, 尼奎斯特曲线都是由 2 个在高频区和中频区的半圆及低频区的射线组成<sup>[16]</sup>, 高频区和中频区范围的半圆与电池电极 SEI 膜的形成、接触电阻和电荷转移电阻有关<sup>[17]</sup>。高频区半圆对应图中第 1 个半圆被认为是由于层状材料内部的锂离子在电解

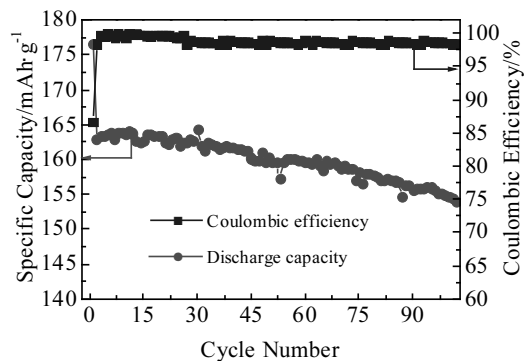


图 7  $\text{Li}[\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}]\text{O}_2$  样品电极在 1 C 倍率下的循环性能曲线和库伦效率曲线

Fig.7 Cycling performance and corresponding coulombic efficiency of resulting  $\text{Li}[\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}]\text{O}_2$  electrode at 1 C

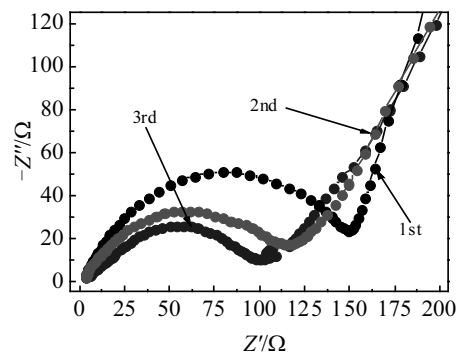


图 8 第 1、2、3 次循环后放电状态下  $\text{Li}[\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}]\text{O}_2$  最终样品的尼奎斯特图

Fig.8 Nyquist plots of resulting  $\text{Li}[\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}]\text{O}_2$  electrode after the 1st, 2nd and 3rd cycles in the discharged state

液内部进行迁移所产生的迁移阻抗; 中频区的半圆对应图中第 2 个半圆为锂离子在材料颗粒与 SEI 膜的接触界面的电荷转移阻抗; 图中尾部曲线即低频区射线被认为是锂离子扩散到电极材料中而产生的扩散阻抗。另外, 直线斜率的大小与锂离子的扩散过程有关<sup>[18,19]</sup>。从图中可以看出, 3 个阻抗图的线形基本一致, 这说明其内部的反应动力学过程基本类似, 经过 3 次循环的半圆直径明显不同, 顺序为第 3 次 < 第 2 次 < 第 1 次, 这表明第 3 次循环放电后具有最小的电化学电阻, 这与循环测试及循环伏安曲线测试的结果一致。

### 3 结 论

1) 采用共沉淀法在 CSTR 系统中, 通过控制各种反应条件, 体系中的粒子经过形核、长大、团聚及二



次融合等过程, 连续不断地生长成粒度分布均匀的球形颗粒, 批量制备了高性能 622 型镍钴锰三元氢氧化物前驱体。前驱体掺锂焙烧后得到三元锂离子电池正极材料, 其层状结构明显, 阳离子混排程度低, 晶体结构高度有序, 电化学性能表现优良。

2) 样品制备的锂离子半电池在 2.8~4.3 V 电压, 1 C 倍率下, 首次充放电容量分别为 206 和 176  $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ ; 1 C 循环 100 次后容量仍然能够保持在 154  $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ ; 循环伏安曲线测试表明样品有良好的锂脱出与嵌入可逆性; 交流阻抗结果显示样品的电化学反应电阻随着循环次数而减小。

3) 连续合成方法合成三元前驱体十分适合大规模工业化生产, 能够大幅度提高生产效率, 有效避免单釜合成无法自由调控产品粒度大小的弊端, 将大大提高产品的稳定性和产品品质, 为工业化制备高性能三元锂离子电池前驱体提供了一种新的方案。

#### 参考文献 References

- [1] Wu F, Wang H, Bai Y *et al.* *Solid State Ionics*[J], 2017, 300: 149
- [2] Liu Z L, Yu A S, Lee J Y. *Journal of Power Sources*[J], 1999, 81: 416
- [3] Nayak P K, Grinblat J, Levi M *et al.* *Materials Science and Engineering B*[J], 2016, 213: 131
- [4] Liang Y G, Han X Y, Zhou X W *et al.* *Electrochemistry Communications*[J], 2007, 9: 965
- [5] Deng C, Liu L, Zhou W *et al.* *Electrochimica Acta*[J], 2008, 53: 2441
- [6] Li L J, Li X H, Wang Z X *et al.* *Powder Technology*[J], 2011,

206: 353

- [7] Yang S Y, Wang X Y, Liu Z L *et al.* *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*[J], 2011, 21(9): 1995
- [8] Zhang S, Deng C, Fu B L *et al.* *Powder Technology*[J], 2010, 198: 373
- [9] Wang D P, Belharouak I, Koenig G M *et al.* *Journal of Materials Chemistry*[J], 2011, 21: 9290
- [10] Liu L, Lu C, Xiang M W *et al.* *Chem Electro Chem*[J], 2017, 4: 332
- [11] Bréger J, Jiang M, Dupré N *et al.* *Journal of Solid State Chemistry*[J], 2005, 178: 2575
- [12] Shaju K M, Subba R G V, Chowdari B V R. *Electrochimica Acta*[J], 2002, 48: 145
- [13] Li J, Klöpsch R, Stan M C *et al.* *Journal of Power Sources*[J], 2011, 196: 4821
- [14] Cheng K L, Mu D B, Wu B R *et al.* *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*[J], 2017, 24: 342
- [15] He L P, Sun S Y, Song X F *et al.* *Waste Management*[J], 2017, 64: 171
- [16] Zhao X, Hayner C M, Kung M C *et al.* *ACS Nano*[J], 2011, 5(11): 8739
- [17] Wu Z S, Ren W C, Xu L *et al.* *ACS Nano*[J], 2011, 5(7): 5463
- [18] Wang H B, Zhang C J, Liu Z H *et al.* *Journal of Materials Chemistry*[J], 2011, 21(14): 5430
- [19] Li L J, Li X H, Wang Z X *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2010, 507: 172

## Synthesis and Electrochemical Properties of High-performance $\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}(\text{OH})_2$ Ternary Cathode for Lithium-ion Batteries in CSTR System

Cui Yongfu, Cui Jinlong, Man Jianzong, Cheng Fupeng, Zhang Pengchao, Li Song, Wen Zhongsheng, Sun Juncai

(Dalian Maritime University, Dalian 116026, China)

**Abstract:**  $\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}(\text{OH})_2$  as a precursor of lithium-ion battery ternary cathode material was prepared in batches by a hydroxyl co-precipitation method in the system of CSTR (continuous stirred tank reactor). Then,  $\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}(\text{OH})_2$  was roasted with  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  to obtain  $\text{Li}[\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}]\text{O}_2$  at a high temperature in the air. Scanning electron microscope (SEM), X-ray diffraction (XRD) and transmission electron microscope (TEM) were used to examine the morphology and structure of the obtained  $\text{Li}[\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}]\text{O}_2$ . The resulting  $\text{Li}[\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}]\text{O}_2$  powders have a type of spherical structure composed of secondary particles with a typical  $\alpha\text{-NaFeO}_2$  lamellar structure. The electrochemical tests indicate that this cathode material has a good electrochemical reversibility and better cycle stability in the voltage range of 2.8~4.3 V. Its initial charge and discharge specific capacity is as high as 206 and 176  $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$  at 1 C, respectively, and the coulombic efficiency exceeds 85% after 100 cycles.

**Key words:** lithium-ion battery; cathode material; electrochemical performance; co-precipitation

Corresponding author: Sun Juncai, Ph. D., Professor, Institute of Traffic and Transportation Engineering, Dalian Maritime University, Dalian 116026, P. R. China, Tel: 0086-411-84727959, E-mail: sunjc@dlmu.edu.cn