

锂离子电池富镍正极基础科学问题：氢氧化物前驱体结晶调控及机制

王鑫 任莉 王硕 张燕辉 左美华 张军 吕根品 向伟

Basic scientific problems of nickel rich cathode materials for Li-ion battery: Regulation and mechanism for crystallization of hydroxide precursor

WANG Xin, REN Li, WANG Shuo, ZHANG Yanhui, ZUO Meihua, ZHANG Jun, LV Genpin, XIANG Wei

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20210922.001>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

聚丙烯接枝马来酸酐改性纳米ZnO/聚丙烯复合材料的成核结晶行为及力学性能

Nucleation and crystallization and mechanical properties of nano-ZnO/polypropylene composites modified by maleic anhydride grafted polypropylene

复合材料学报. 2017, 34(7): 1526–1532 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20161115.005>

不同阴离子插层的ZnMgAl层状双氢氧化物对聚氨酯弹性体阻燃抑烟性能的影响

Effects of ZnMgAl layered double hydroxide with different interlayer anions on flame retardant and smoke suppressant of polyurethane elastomer

复合材料学报. 2017, 34(8): 1683–1692 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20161123.003>

磷钨酸插层ZnAl层状双金属氢氧化物协同膨胀阻燃剂对环氧-聚酰胺树脂的阻燃作用

Flame retardant effect of phosphotungstic acid intercalated ZnAl layered double hydroxides and intumescent flame retardant on epoxy-polyamide resin

复合材料学报. 2020, 37(9): 2125–2136 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20200512.001>

滑石粉对微孔发泡木粉/聚丙烯复合材料结晶行为及泡孔结构的影响

Influence of talc on crystallization behavior and cellular structure of microcellular foamed wood flour/PP composites

复合材料学报. 2017, 34(8): 1636–1644 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20161123.002>

锂离子电池正极材料 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 的制备与性能

Preparation and performance of $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ cathode material of lithium ion battery

复合材料学报. 2018, 35(4): 946–956 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20170714.001>

生物降解聚酯弹性体粒子改性聚乳酸复合材料的制备及性能

Preparation and properties of biodegradable polyester elastomer particle modified poly(lactic acid) composites

复合材料学报. 2021, 38(8): 2527–2537 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20201116.002>

DOI: 10.13801/j.cnki.fhclxb.20210922.001

锂离子电池富镍正极基础科学问题：氢氧化物前驱体结晶调控及机制



分享本文

王鑫¹, 任莉¹, 王硕¹, 张燕辉², 左美华², 张军³, 吕根品³, 向伟^{* 1,2,3}

(1. 成都理工大学 材料与化学化工学院, 成都 610059; 2. 宜宾光原锂电材料有限公司, 宜宾 644000;

3. 韶关东阳光科技研发有限公司, 韶关 512000)

摘 要：富镍锂过渡金属氧化物正极具有高容量及高工作电压的优点，是理想的高能量动力电池材料。富镍锂过渡金属氧化物正极的性能主要受其氢氧化物前驱体的结构、形貌、粒径等因素影响。一次晶粒和二次颗粒形貌与尺寸可控的球形氢氧化物前驱体是制备优异电化学性能的富镍正极材料的关键。氢氧化物前驱体沉淀结晶过程中工艺参数会影响前驱体性能，其生长机制对于调控沉淀结晶具有指导意义。本文首先介绍了沉淀结晶相关基础理论，其次探讨了富镍正极材料氢氧化物前驱体沉淀结晶生长机制和沉淀反应因素对氢氧化物物理及化学性能影响，最后介绍了合成单晶、放射状和核壳结构等特殊富镍正极材料的前驱体。

关键词：富镍正极材料；氢氧化物前驱体；共沉淀；成核；结晶；生长机制

中图分类号：TM912 **文献标志码：**A **文章编号：**1000-3851(2022)05-1995-19

Basic scientific problems of nickel rich cathode materials for Li-ion battery: Regulation and mechanism for crystallization of hydroxide precursor

WANG Xin¹, REN Li¹, WANG Shuo¹, ZHANG Yanhui², ZUO Meihua², ZHANG Jun³,
LV Genpin³, XIANG Wei^{*1,2,3}

(1. School of Materials, Chemistry and Chemical Engineering, Chengdu University of Technology, Chengdu 610059, China; 2. Yibin Guangyuan Lithium-Electric Materials Co., Ltd., Yibin 644000, China;

3. Shaoguan HEC Technology R&D Co., Ltd., Shaoguan 512000, China)

Abstract: The nickel-rich lithium transition metal oxide cathode is an ideal high-energy power battery material due to its high capacity and high working voltage. Its performance is mainly affected by the structure, morphology, particle size and other factors of its hydroxide precursor. The spherical hydroxide precursor with controllable morphology and size of primary grain and secondary particles is the key for the preparation of nickel-rich cathode materials with excellent electrochemical performance. During the precipitation and crystallization process of hydroxide precursor, the process parameters will affect the performance of the precursor, and its growth mechanism has guiding significance for regulating the precipitation and crystallization. This paper reviews the basic theories related to precipitation crystallization, then discusses the growth mechanism of precipitation crystallization for hydroxide precursors of nickel-rich cathode materials and the influence of precipitation reaction factors on the physical and chemical properties of hydroxide. At last, the precursors for the synthesis of nickel-rich cathode materials with special structures such as single crystal, radial and core-shell structures are introduced.

Keywords: nickel-rich cathode materials; hydroxide precursor; co-precipitation; nucleation; crystallization; growth mechanism

收稿日期: 2021-07-13; 修回日期: 2021-09-05; 录用日期: 2021-09-13; 网络首发时间: 2021-09-23 12:25:16

网络首发地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20210922.001>

基金项目: 国家自然科学基金项目 (21805018); 四川省科技厅应用基础研究项目 (2020YJ0134)

通信作者: 向伟, 博士, 副教授, 硕士生导师, 研究方向为锂离子电池富镍正极材料 E-mail: xiangwei@cdut.edu.cn

引用格式: 王鑫, 任莉, 王硕, 等. 锂离子电池富镍正极基础科学问题: 氢氧化物前驱体结晶调控及机制 [J]. 复合材料学报, 2022, 39(5): 1995-2013.

WANG Xin, REN Li, WANG Shuo, et al. Basic scientific problems of nickel rich cathode materials for Li-ion battery: Regulation and mechanism for crystallization of hydroxide precursor[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2022, 39(5): 1995-2013(in Chinese).

为解决能源危机和化石燃料燃烧导致的环境问题,需开发高效环保的储能设备^[1-2]。锂离子电池具有高能量密度和长循环寿命等特点,成为最有前景的能量存储系统^[3-4],其电化学性能很大程度上依赖于正极材料的性能^[5-6]。LiCoO₂自90年代使用以来,仍是便携式电子设备用电池的首选正极材料^[7-8]。由于LiCoO₂容量密度低、成本高且存在安全问题,迫切需要开发高容量、低成本正极材料,以满足新能源汽车对动力电池性能的要求^[9-11]。富镍锂过渡金属氧化物三元正极LiNi_{1-x-y}Co_xMn_yO₂综合了LiNiO₂、LiCoO₂和LiMnO₂的优良性能,具有循环性好、能量密度高、成本低、安全性好及毒性小等优点,被认为是最具潜力的高容量锂动力电池正极材料^[12-15]。

商业化LiNi_{1-x-y}Co_xMn_yO₂正极材料的制备过程主要包括:特定形态的Ni_{1-x-y}Co_xMn_y(OH)₂前驱体共沉淀结晶和高温锂化煅烧。由于在锂化煅烧过程一次晶粒和二次颗粒的形态变化小^[16-17],正极材料的物理化学性质和电化学性能主要取决于前驱体的形态、微观结构、粒径大小、振实密度等^[18-21]。因此,对Ni_{1-x-y}Co_xMn_y(OH)₂前驱体沉淀结晶进行可控调控是制备性能优异的LiNi_{1-x-y}Co_xMn_yO₂的关键^[12, 22]。Ni_{1-x-y}Co_xMn_y(OH)₂共沉淀结晶过程,金属(Ni、Co、Mn)盐混合溶液和适当的沉淀剂和络合剂混合,以使溶液中混合金属盐均匀沉淀^[23]。制备致密性好、粒度分布均匀、结晶性好、振实密度高的球形氢氧化物前驱体,需调控沉淀结晶条件以控制晶体成核与生长速率。因此,掌握氢氧化物前驱体共沉淀结晶过程晶体成核生长机制及其相关影响规律,对可控制备高性能富镍正极具有重要意义。

本文针对富镍正极氢氧化物前驱体Ni_{1-x-y}Co_x-

Mn_y(OH)₂可控共沉淀结晶调控需求,首先综述了沉淀结晶过程相关基础理论;其次介绍了一次晶粒成核与生长及二次颗粒生长的相关机制;然后探讨了沉淀结晶过程条件(pH值、氨水浓度、搅拌速率、反应时间、反应气氛等)对氢氧化物前驱体晶粒及颗粒的结构形貌、振实密度、粒度分布、结晶性能等的影响;最后介绍了合成特殊结构富镍正极材料前驱体的进展。

1 氢氧化物前驱体沉淀结晶基础理论

1.1 溶度积

在一定温度下,难溶电解质饱和溶液达到溶解平衡时,平衡常数可用溶度积K_{sp}表示^[24]。对于难溶化合物A_xB_y的溶解反应:

$$A_xB_y(s) = xA^{n+} + yB^{m-}$$
$$\text{其溶度积表达式:}$$
$$K_{sp} = (c_{A^{n+}})^x \times (c_{B^{m-}})^y \tag{1}$$

式中:c_{Aⁿ⁺}和c_{B^{m-}}是组分的浓度。

K_{sp}与电解质性质、温度及其他电解质溶解等有关,其大小反映物质溶解能力。K_{sp}越大,物质越易溶解,生成沉淀越难;反之相反。一定温度下,K_{sp}是常数;温度变化时,大多数物质的K_{sp}随温度的升高而增大。25℃时,富镍三元正极材料前驱体相关氢氧化物的溶度积常数见表1^[25]。由于Mn(OH)₂与Ni(OH)₂、Co(OH)₂的溶度积相差2个数量级,采用共沉淀法制备三元正极材料氢氧化物前驱体时,不受控的沉淀反应结晶易导致结晶物中元素分布不均,进而影响氢氧化物前驱体的性能。Mg(OH)₂、Al(OH)₃与Ni(OH)₂、Co(OH)₂、Mn(OH)₂的溶度积差别更大,所以共沉淀过程引入Mg、Al更难得到元素均匀分布的沉淀结晶物。

表1 富镍三元正极材料相关氢氧化物溶度积常数(25℃时)^[25]

Table 1 Solubility product constant of hydroxide related to nickel-rich ternary cathode material (at 25℃)^[25]

Insoluble electrolyte	Ni(OH) ₂	Co(OH) ₂	Mn(OH) ₂	Mg(OH) ₂	Al(OH) ₃
Solubility product constant K _{sp}	2.0×10 ⁻¹⁵ (Fresh)	1.9×10 ⁻¹⁵ (Fresh)	1.6×10 ⁻¹³	1.2×10 ⁻¹¹	1.3×10 ⁻³³

1.2 过饱和度及结晶区

当溶液的浓度c高于平衡浓度c_{eq}时,溶液为过饱和溶液,才能析出结晶物。过饱和度可用绝对过饱和度Δc、相对过饱和度η与过饱和度s表示。它们的计算方式如下^[26]:

$$\Delta c = c - c_{eq} \tag{2}$$

$$\eta = (c - c_{eq})/c_{eq} \tag{3}$$

$$s = c/c_{eq} \tag{4}$$

在沉淀结晶过程,溶液中溶质浓度的变化可用Lamer模型来表示(图1(a))。图中I区表示成核诱导区,该区域c<c_{min}(最低成核浓度),没有晶核形成;当c≥c_{min}时,进入成核区(II区),该区域

内随着 c 增大，成核和生长同时发生。而随着成核大量消耗溶质， c 在到达最大值后开始降低。当 c 降至 $c_{\min}$ 时，成核结束，晶体进入生长阶段(III 区)，该过程直到 c 降至 c_{eq} 结束^[27]。

依据溶液所处过饱和度的不同，溶液状态可分为稳定态、介稳态和不稳定态(图 1(b))。当 $c \leq c_{\text{eq}}$ 时，溶液为不饱和溶液，处于稳定态(S 区)，该区域内的溶液都是稳定的。当 $c \geq c_{\text{eq}}$ ，且位于曲线 0 和 2 之间时，溶液处于介稳态。介稳态又可进一步分为 M_1 区和 M_2 区： M_1 区位于曲线 1 和曲线 0 之间，为养晶区。 M_1 区的溶液为低过饱和溶液，不加入晶种时，溶液可保持稳定；加入晶种后，溶液才有可能结晶，主要是二次成核； M_2 区位于曲线 2 和曲线 1 之间，该区域的浓度是可能自发成核的浓度，但要经过一定时间间隔后才能发生成核。当浓度高于曲线 2 的浓度时，溶液处于不稳定态(L 区)，该区域内溶液能发生均相成核且自发结晶。由于养晶区(M_1 区)自发成核的可能性很小，可将溶液浓度控制在养晶区并加入晶种来形成粒径大且粒径分布均一的晶体^[25]。

1.3 晶体成核与生长

溶液结晶形成晶体要经过成核、生长及团聚等过程，其中成核与生长两个阶段对晶体颗粒的粒度分布、形貌等特征的影响最为直接。若晶核进一步长大过程中不再形成新的晶核，结晶过程更易得到大小均一的晶体。

晶核是晶体的生长中心，其形成方式可分为均相成核和非均相成核两种。在溶液无杂质且高过饱和度下，溶液自发地生成晶核的过程，称为均相成核。在溶液中杂质的诱导下，依附于杂质表面生成晶核的过程，称为非均相成核。此外，在含有溶质的晶体溶液中的成核过程，称为二次成核。二次成核也属于非均相成核过程，它是晶体与晶体间、晶体与反应器壁、晶体与其他晶体发生碰撞时所产生微小晶粒诱导发生的^[28-31]。

在成核过程中，稳定的晶核能否形成与系统自由能 ΔG 大小有关。在一定过饱和度下，固相的自由能低于液相的自由能。当溶液中出现晶胚时，由于原子从液态转变为固态使系统自由能降低，利于结晶；而由于晶胚构成新的表面，产生表面能使系统自由能升高，阻碍结晶。因此， ΔG 可表示为^[32-33]：

$$\Delta G = \frac{-4\pi r^3}{3V} kT \ln s + 4\pi r^2 \delta \tag{5}$$

式中： s —溶液过饱和度； δ —液固界面张力； T —绝对温度； V —单分子体积； k —玻尔兹曼常数； $\frac{-4\pi r^3}{3V} kT \ln s$ —体积自由能； $4\pi r^2 \delta$ —界面自由能；正负号分别表示能量增加与减少。

系统自由能 ΔG 与所形成晶胚的半径 r 有关(图 1(c))。当 $r < r^*$ 时，晶胚长大会导致系统自由能增加，不能形成稳定的晶核，晶胚瞬间形成又瞬间消失。当 $r > r^*$ 时，随着晶胚长大，系统自由能降低，晶胚能继续生长，形成稳定的晶核。当 $r = r^*$ 时，晶胚可能长大成为稳定的晶核，也可能溶解^[32]。因此，把半径为 r^* 的晶胚称为临界晶核， r^* 称为临界核半径，这时 ΔG 称为最低成核能垒。

$$\begin{aligned} &\text{令} \\ &\partial \Delta G / \partial r = 0 \end{aligned} \tag{6}$$

可得形成稳定晶核的临界核半径尺寸：

$$r^* = \frac{2\delta V}{kT \ln s} \tag{7}$$

将式 (7) 代入式 (5) 得到稳定晶核所对应的最低成核能垒 ΔG_k^0 ：

$$\Delta G_k^0 = \frac{16\pi\delta^3 V^2}{3k^2 T^2 (\ln s)^2} \tag{8}$$

当过饱和度导致系统自由能超过最低成核能垒时，体系就开始成核，此时成核速率为：

$$\begin{aligned} I_N = \frac{dN}{dt} &= K \times \exp(-\Delta G_k^0 / KT) = \\ &K \times \exp \left[\frac{-16\pi\delta^3 V^2}{3k^3 T^3 \ln^2(s)} \right] \end{aligned} \tag{9}$$

式中： N —单位体积溶液中临界稳定核以上的核数目； K —比例常数； I_N —成核速率； t —单位体积溶液形成稳定核的时间。

溶液中一旦形成晶核，晶核在过饱和度推动下将继续生长成晶体。目前晶体生长的理论模型主要有扩散理论、吸附层理论、连续阶梯理论模型等。扩散理论模型在解释晶体生长时具有较好的实用性，其将晶体生长过程分为三个阶段：(1) 游离的溶质分子从溶液中扩散至晶核外表面；(2) 溶质分子吸附在晶核上并放出结晶热；(3) 结晶热回到溶液中^[34]。因此，晶体生长主要受扩散和吸附的动力学条件影响。对晶体生长的研究主要集中于晶体的形貌和粒度。晶体平衡形态理论中的 Gibbs-Wulff 晶体生长理论认为，当所有表面的比表面能与该面到晶体中心的距离成等比时，晶体总表面能最小，各表面围成的多面晶体即为

晶体的平衡外形。其公式表达为^[35]:

$$\frac{\sigma_1}{r_1} = \frac{\sigma_2}{r_2} = \dots = \frac{\sigma_i}{r_i} = \text{Constant} \tag{10}$$

式中: σ_i —多晶体 πh 面的比表面能; r_i —晶体中心到 πh 面的距离。

对具有多个晶面族的颗粒, 各晶面族之间的生长速率关系依据其生长所受控制的不同而不同。若多晶面颗粒的生长由理想的扩散过程控制, 则各晶面族之间存在下列关系:

$$\frac{\sigma_1}{r_1} = \frac{\sigma_2}{r_2} = \dots = \frac{\sigma_i}{r_i} = \dots = \frac{\sigma_n}{r_n} \tag{11}$$

式中: σ_i — πh 晶面族的比表面能; r_i —颗粒中心到 πh 面族的距离。

若多晶面颗粒处于稳态生长过程, 且生长由表面反应控制, 则各晶面族的生长速率常数之间存在下列关系式^[36]:

$$\frac{k_1}{r_1} = \frac{k_2}{r_2} = \dots = \frac{k_i}{r_i} = \dots = \frac{k_n}{r_n} \tag{12}$$

式中: k_i — πh 晶面族的生长速率常数; r_i —颗粒中心到 πh 面族的距离。

由此可见, 不同晶面的生长速率不同。溶液中的结晶颗粒会吸附溶液中的离子、配离子及有机化合物分子, 且不同晶面上被吸附物的种类和数量均有所不同。上述吸附会改变晶面的比表面能, 改变晶面生长速率常数, 促进或抑制晶面的生长。在晶体生长过程中, 生长速率较快的面逐渐消失或变小, 而生长速率较慢的面被保留下来, 并决定了晶体最终形态。因此, 不同操作条件下形成的细微变化均可能影响晶面的吸附情况, 进而影响结晶颗粒的形态, 这一点在氢氧化物前驱体晶体形貌调控中起着关键作用。为获得特定形貌一次晶粒组装的二次颗粒的氢氧化物前驱体, 可通过改变沉淀结晶工艺条件(如 pH 值、氨水浓度、时间、转速等), 耦合流场对晶体晶面生长进行调控。

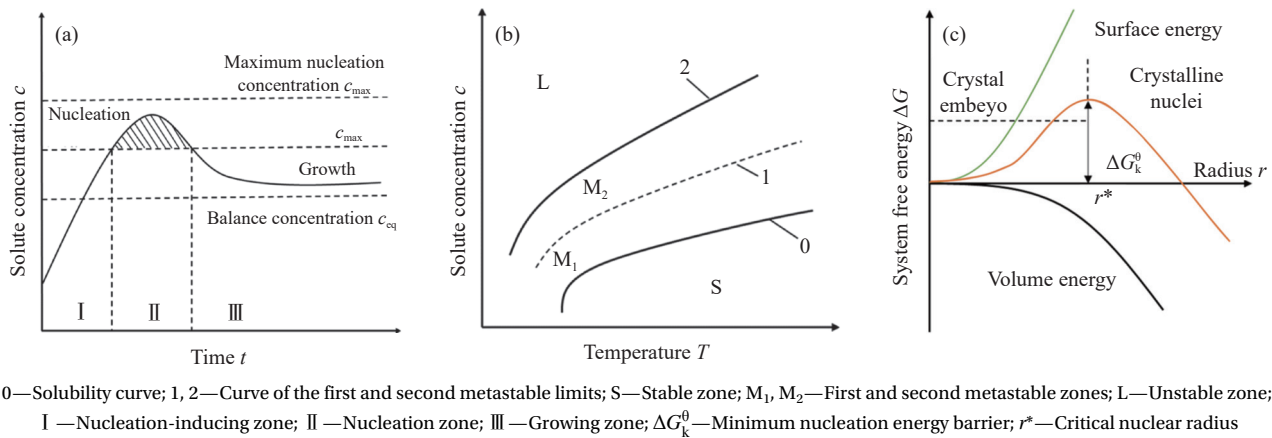
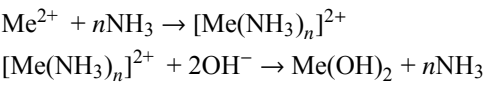


图 1 (a) 沉淀过程中溶液溶质浓度随时间变化示意图^[27]; (b) 溶液状态图^[25]; (c) 系统自由能 ΔG 与半径 r 的关系图^[32]
0—Solubility curve; 1, 2—Curve of the first and second metastable limits; S—Stable zone; M₁, M₂—First and second metastable zones; L—Unstable zone;
I —Nucleation-inducing zone; II —Nucleation zone; III —Growing zone; ΔG_k^0 —Minimum nucleation energy barrier; r^* —Critical nuclear radius
Fig. 1 (a) Schematic diagram of the change of solution solute concentration with time during precipitation^[27]; (b) Solution state diagram^[25];
(c) Relationship between the system free energy ΔG and the radius r ^[32]

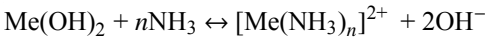
2 氢氧化物前驱体颗粒生长机制

目前, 关于共沉淀反应结晶形成氢氧化物前驱体的反应路径存在两种观点。第一种观点认为: 金属盐溶液与 NaOH 和氨水溶液混合时, 金属离子 (Me^{2+} , $\text{Me}=\text{Ni}$ 、 Co 、 Mn) 首先与溶液中的氨结合形成金属氨络合离子 $[\text{Me}(\text{NH}_3)_n]^{2+}$, $[\text{Me}(\text{NH}_3)_n]^{2+}$ 再与溶液中的 OH^- 反应形成氢氧化物前驱体沉淀^[20, 37-40]。该过程反应方程式为:



另一种观点认为: 金属氢氧化物晶体的生长

不是金属离子先与氨配位后再缓慢释放到碱性溶液中, 而是由于金属氢氧化物与氨水溶液之间存在溶解平衡所产生的溶解-重结晶机制所致^[38]。该过程反应方程式为:



Wang 等^[41]研究发现在前驱体结晶过程中, $\text{Me}(\text{OH})_2$ 比氨络合物更稳定, 表明氢氧化物前驱体主要按第一种观点所提出的路径进行沉淀结晶。前驱体晶体生长可分为两个过程: (1) 成核与一次晶粒各向异性生长; (2) 球形二次颗粒形成与生长^[42]。依据反应条件的差异, 两个过程在不同前驱体形

成过程所占比例存在较大差异，从而导致不同方法合成的氢氧化物前驱体存在形态差异。

2.1 成核与一次晶粒各向异性生长

在前驱体结晶过程中，碱液、氨水与金属盐溶液接触瞬间即发生金属氢氧化物成核。这是由于在高 pH 值下溶液中金属离子 Me^{2+} 和 OH^- 浓度的乘积超过金属氢氧化物 $\text{Me}(\text{OH})_2$ 的溶度积，溶液较易达到过饱和溶液状态^[43]。金属氢氧化物核半径 r 小于临界核半径 r^* 时，金属氢氧化物可能重新溶解在溶液中，不能形成稳定晶核；当金属氢氧化物核半径 r 大于临界核半径 r^* 时，稳定的金属氢氧化物从溶液中析出，成为生长为一次晶粒的稳定晶核。随着 Me^{2+} 和 OH^- 在晶核表面吸附，

大量具有高界面能的晶核迅速生长，形成一次晶粒。**图 2** 显示了由八面体组成的金属氢氧化物晶胞， Me^{2+} 位于八面体中心， OH^- 位于八面体六个顶点。 Me^{2+} 在同一个平面上，上下面各含三个羟基离子。相邻的八面体通过边共享连接，形成八面体配位层。八面体配位层通过 $\text{O}-\text{H}$ 键沿 c 轴层层堆积。在生长阶段，由于含有不完全键合羟基离子，晶体表面带负电荷。相比较而言，(001) 平面上的不完全键合羟基离子浓度明显高于 (100) 平面上。在静电力驱动下， Me^{2+} 更容易被吸附到 (001) 平面的表面，导致更多的 Me^{2+} 沉积在该平面。因此，晶体沿 [001] 方向生长速率变慢，从而在生长过程中更易形成 (001) 晶面占主导的片状一次晶粒^[44]。

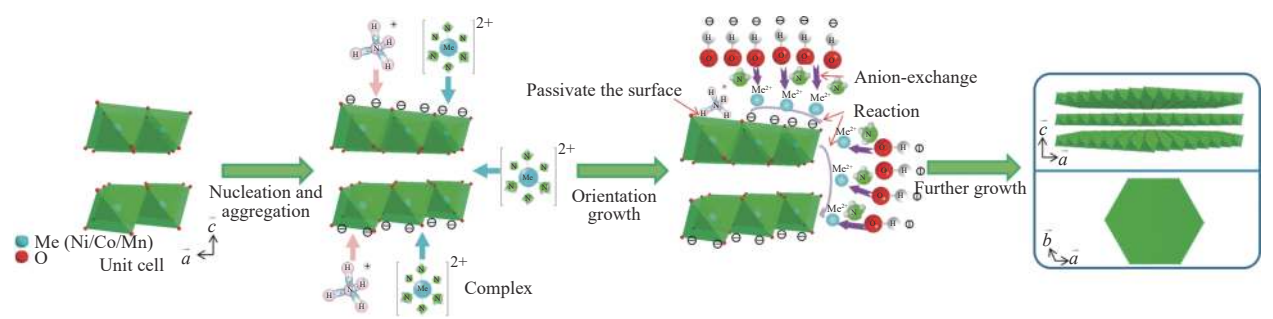


图 2 氨存在下 $\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y(\text{OH})_2$ 一次晶粒 (001) 晶面择优生长机制^[44]

Fig. 2 Preferential growth mechanism of (001) faces for $\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y(\text{OH})_2$ primary grain in the presence of ammonia^[44]

2.2 球形二次颗粒团聚体的生长

随着一次晶粒粒径增大，不同晶粒之间的碰撞次数、范德华力 (与颗粒大小成正比) 和湍流团聚引力 (与颗粒比表面积成正比) 强度也随之增加，从而增加了一次晶粒团聚倾向^[43, 45]。因此，一次晶粒尺寸超过某一阈值后开始团聚，形成二次颗粒团聚体。二次颗粒团聚体的生长包括同步发生的两个生长过程：一是团聚体内的一次晶粒继续长大；二是在二次颗粒团聚体表面的一次晶粒表面形成新晶核，新晶核在团聚体表面的一次晶粒间进一步长大为新的二次晶粒。对于第一种生长过程，一次晶粒间相互接触的晶面失去与反应液接触，停止生长；与溶液接触的一次晶粒晶面仍可继续生长，直至达到反应条件下的最大一次晶粒尺寸^[43, 46]。对于第二种生长过程，二次颗粒表面原一次晶粒间新形成的晶核将生长成为新的二次晶粒，从而填补二次颗粒团聚体表面原一次晶粒间的空隙，增加团聚体球形度。在上述两种生长过程的共同作用下，团聚体粒径增大，逐渐形

成致密球形二次颗粒 (**图 3**)。追踪氢氧化物前驱体 $\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}(\text{OH})_2$ 和 $\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}(\text{OH})_2$ 沉淀结晶过程演变 (**图 4** 和 **图 5**)，证明了上述两种生长过程的存在。(001) 晶面择优生长的一次晶粒团聚组装生长为球形二次颗粒过程中，不仅一次晶粒的尺寸及厚度进一步长大，而且在二次颗粒表面发现的一次晶粒表面形成新的小一次晶粒，该小一次晶粒最终变大变厚，使二次颗粒球形度增加^[44, 47]。

在球形二次颗粒团聚体生长的同时，亦会发生由二次成核主导的新晶核的形成。由于溶液在强搅拌下产生剧烈混合，晶体与晶体间、晶体与反应器壁和晶体与其他晶体易发生碰撞，当碰撞时的冲击能超过临界值时，就会发生二次成核^[28-31]。该二次成核除了为原二次颗粒团聚体表面一次晶粒间新形成的一次晶粒提供晶核，亦可为溶液中新形成独立的一次晶粒提供晶核。特别地，当二次颗粒团聚体达到反应条件下的临界粒径时，更易于溶液中新形成晶核。新晶核在上述一次晶粒

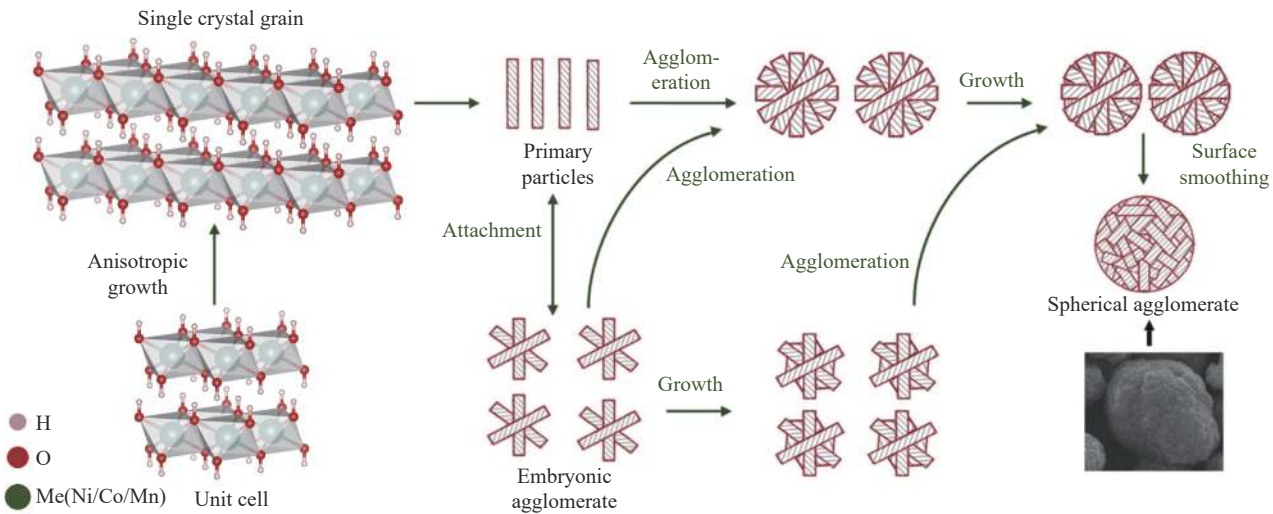


图 3 球形 $\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y(\text{OH})_2$ 二次颗粒团聚体的形成机制^[28]

Fig. 3 Formation mechanism of spherical $\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y(\text{OH})_2$ secondary particle agglomerates^[28]

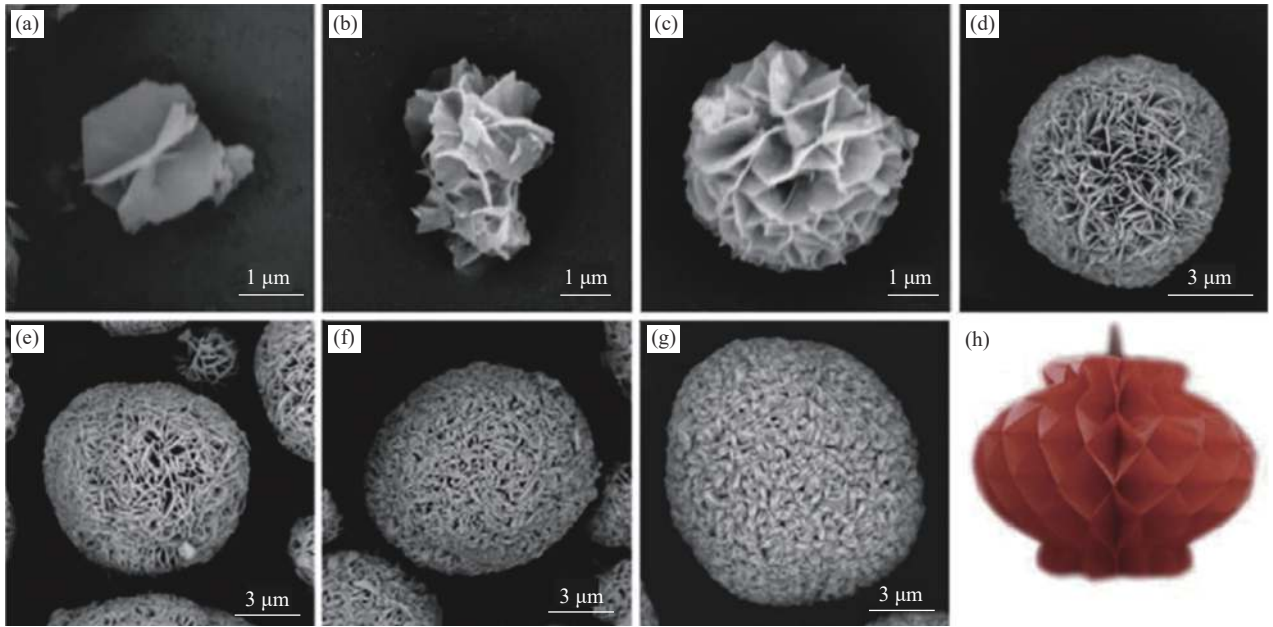


图 4 反应时间分别为 1、2、4、6、8、10、22 h ((a)-(g)) 的 $\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}(\text{OH})_2$ 前驱体的 SEM 图像; (h) 类折纸灯笼一次晶粒组装为二次颗粒的示意图^[47]

Fig. 4 SEM images of the $\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}(\text{OH})_2$ precursors obtained at reaction time for 1, 2, 4, 6, 8, 10, 22 h ((a)-(g)), respectively; (h) Diagrammatic sketch for the assembling of secondary particle^[47]

和二次颗粒生长的机制下，进一步形成新的二次颗粒团聚体。在上述机制下，相较于间歇反应沉淀结晶过程得到二次颗粒粒径分布均一的结晶物，连续反应沉淀结晶过程往往得到粒径分布较宽的结晶物。

3 氢氧化物前驱体结晶的影响因素

由于 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 和 $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 的 K_{sp} 较小，不受控的反应过程极易形成较高过饱和度，导致快速成核，而晶体生长受到抑制，进而极易

形成细小晶粒组成的团聚物沉淀。同时，由于 $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 的溶度积比 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 和 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 大两个数量级， $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 和 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 更容易析出，难以形成元素均匀分布的沉淀结晶物。在沉淀结晶氢氧化物前驱体时，为形成粒度分布窄、致密性好、振实密度高、结晶性好且元素分布均匀的 $\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y(\text{OH})_2$ 球形前驱体颗粒，需精确控制沉淀结晶反应体系的 pH 值、结晶溶液中氨浓度、搅拌速率等沉淀条件，以控制晶体的成核和生长速率。

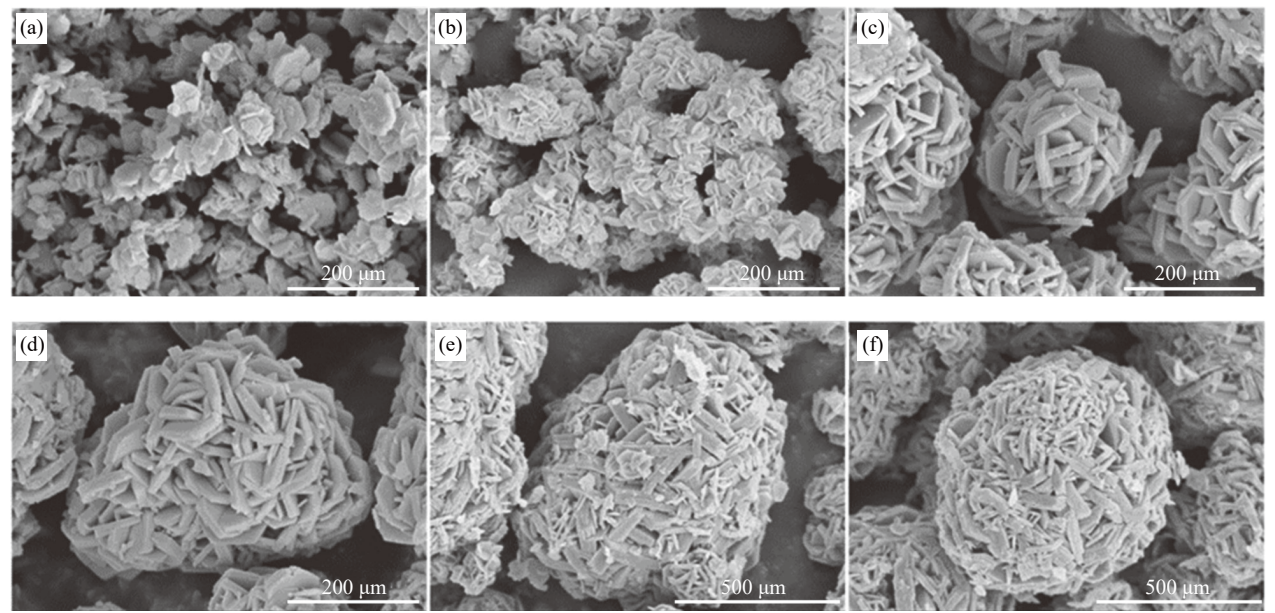


图5 反应时间分别为 1、3、8、14、24、29 h ((a)~(f)) 的 $\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}(\text{OH})_2$ 前驱体生长的 SEM 图像^[44]

Fig. 5 SEM images of $\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}(\text{OH})_2$ obtained with 1, 3, 8, 14, 24 and 29 h ((a)~(f))^[44]

3.1 沉淀结晶条件的影响

3.1.1 结晶溶液中氨浓度

结晶溶液中氨浓度对氢氧化物前驱体一次晶粒及二次颗粒的形貌、振实密度以及二次颗粒粒径分布有较大影响。当沉淀结晶溶液中无氨水时，由于 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 和 $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 的 K_{sp} 较小，金属离子与 OH^- 混合即形成较高过饱和度，导致晶核快速形成，一次晶粒生长受限，易形成致密性差、疏松的二次团聚体。同时，不同的 K_{sp} 值易造成沉淀过程形成 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 或 $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 单颗粒，导致前驱体以 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 或 $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 混合物形式存在，而非固溶体^[48]。在结晶溶液中加入氨，可使金属离子与其络合生成金属氨络合物，从而有效控制溶液中游离金属离子浓度^[49]。这既防止相分离，又控制了溶液过饱和度，抑制大量快速成核，让晶体缓慢充分生长^[42, 50]。

在较低氨浓度下，氢氧化物前驱体一次晶粒呈小薄片状，并疏散堆积为球形度较差的二次颗粒团聚体(图 6(a)、6(d))。随着氨浓度增加，一次晶粒的长度及厚度增加，二次颗粒的球形度和粒度亦增加，颗粒振实密度增加(图 6(b)、6(e))。氨浓度过大会导致一次晶粒粗大，球形度降低(图 6(c)、6(f))^[28, 48, 51]。对于一次晶粒而言，结晶溶液中氨浓度增加，游离的金属离子减少，溶液较低的过饱和度使晶体成核速率缓慢，并促进一次晶粒生长。对于二次颗粒而言，结晶溶液中氨浓

度增加，受抑制的晶体成核和被促进的一次晶粒生长使二次颗粒生长更为密实的球形团聚体；同时，受抑制的成核使溶液中晶核数减少，利于早期形成的二次团聚体进一步长大，从而使二次颗粒粒径增大。再者，高氨浓度下受抑制的晶体成核，降低了溶液中形成新的二次颗粒所需一次晶粒团聚体的可能性，从而有效降低前驱体二次颗粒粒径分布，使沉淀结晶过程更容易得到粒径分布更均一的前驱体^[23]。由于氨对金属离子的络合作用，氨浓度增加，完全沉淀金属离子所需 pH 值将增大。在过高的氨浓度下，氨和金属离子的络合将使金属离子不能被完全沉淀，从而影响颗粒形貌。

3.1.2 结晶溶液 pH 值

根据沉淀结晶过程反应方程式，溶液的 pH 对氢氧化物前驱体影响最为直接。沉淀结晶过程需维持在适宜的 pH，以控制前驱体结晶成核及生长速率，从而得到较优尺寸及形貌的一次晶粒及二次颗粒。在较低 pH 下，易出现溶液中金属离子沉淀不完全，二次颗粒易团聚成异球状(图 7(a)、7(d))。当其他条件不变时，随着 pH 增大，氢氧化物前驱体的一次晶粒尺寸减小且团聚更为疏松，二次颗粒尺寸减小且粒径分布变宽，颗粒振实密度变小(图 7(b)、7(e))。在过高的 pH 下，溶液过饱和度较大，晶体成核速率过快，导致难以形成球形二次颗粒团聚体(图 7(c)、7(f))^[19, 52]。

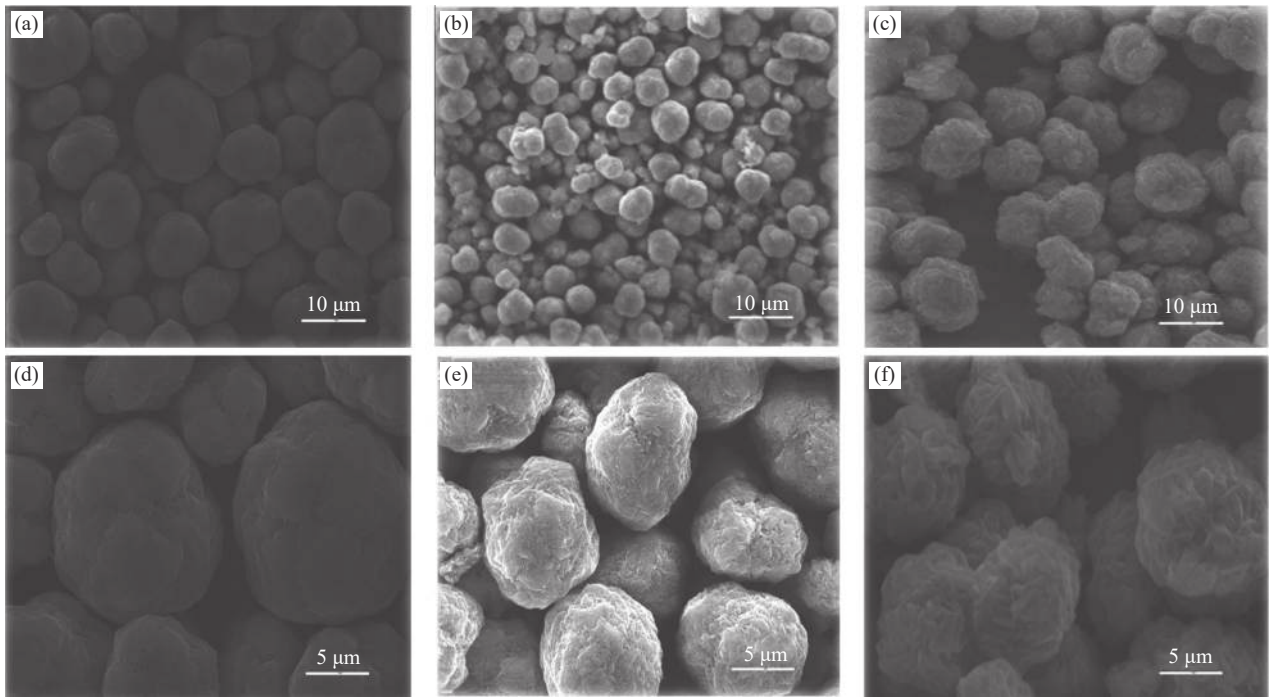


图6 在 0.3 mol/L ((a), (d))、0.4 mol/L ((b), (e)) 和 0.5 mol/L ((c), (f)) 氨浓度下制备 $\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}(\text{OH})_2$ 的 SEM 图像^[28]

Fig. 6 SEM images of $\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}(\text{OH})_2$ prepared at concentrations of ammonia for 0.3 mol/L ((a), (d)), 0.4 mol/L ((b), (e)) and 0.5 mol/L ((c), (f))^[28]

对于一次晶粒而言，结晶溶液中 OH^- 浓度增加，溶液较高的过饱和度使晶体成核速率增加，并抑制一次晶粒生长。对于二次颗粒而言，结晶溶液中 OH^- 浓度增加，被促进的晶体成核和受抑制的一次晶粒生长使二次颗粒生长更为疏松的球形团聚体；同时，被促进的成核使溶液中晶核数增加，不利于早期形成的二次团聚体进一步长大，从而使二次颗粒粒径减小。再者，高 OH^- 浓度下晶体成核增加，导致一次晶粒团聚，使溶液中形成新的二次颗粒，从而前驱体二次颗粒粒径分布增加，更难得到粒度分布均一的前驱体。这是由于 OH^- 浓度增加，完全沉淀金属离子的临界氨浓度会增大。

需要指出的是，不同镍含量的氢氧化物前驱体沉淀所需 pH 值存在差异。随着 Ni 含量增加，沉淀结晶所需适宜 pH 值增大。 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}(\text{OH})_2$ 最适宜氨浓度和 pH 值均高于其他低镍含量的前驱体，如图 7(g) 所示。不同镍、钴、锰含量的前驱体所需较佳氨络合剂浓度不同，是由于氨对锰的络合作用比镍和钴低 2 个数量级。不同镍、钴、锰含量的前驱体所需最佳 pH 值不同，是由于镍、钴、锰三元素的沉淀所需 pH 值不同。图 7(h) 为不同 pH 值下溶液中金属氨络合物的浓度。当 pH

为 6~8 时，溶液中金属氨络合物浓度较高，进一步增大 pH 值，溶液中氨络合物浓度显著降低。这是由于在较低 pH 下，体系中络合反应占主导，溶液中金属氨络合物浓度较高；在 pH 较高时，体系由沉淀反应主导，溶液中氨络合物浓度显著降低^[44]。相比较而言，随着 pH 增大，溶液中 $[\text{Mn}(\text{NH}_3)_n]^{2+}$ 的浓度下降最快。溶液中 $[\text{Mn}(\text{NH}_3)_n]^{2+}$ 、 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_n]^{2+}$ 、 $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_n]^{2+}$ 浓度为 0，对应的 pH 分别约为 10、11 及 12.3^[38]。因此，Ni 含量越高的前驱体所需较佳沉淀结晶 pH 值越大；前驱体中 Mn 含量越高，沉淀结晶所需较佳 pH 值越小。这一点可以被不同组分前驱体 pH 值下振实密度变化所证实。在相同反应时间下， $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 较高振实密度对应的 pH 值为 11，显著高于 $\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}(\text{OH})_2$ 的 9.9 和 $\text{Ni}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}(\text{OH})_2$ 的 9.8 (图 7(i))。

3.1.3 反应时间、温度与气氛

为得到特定尺寸及形貌的前驱体，需要让晶体持续接受 Me^{2+} 及 OH^- ，以使晶体长大。当反应时间较短时，颗粒较小，粒度分布宽，球形度较差且结晶性不好。在一定反应时间内，颗粒粒度和振实密度随反应时间增加而增加^[20]。对于连续共沉淀结晶过程，当系统达到稳态后，颗粒振实密度不再增长。二次颗粒粒径随时间变化如

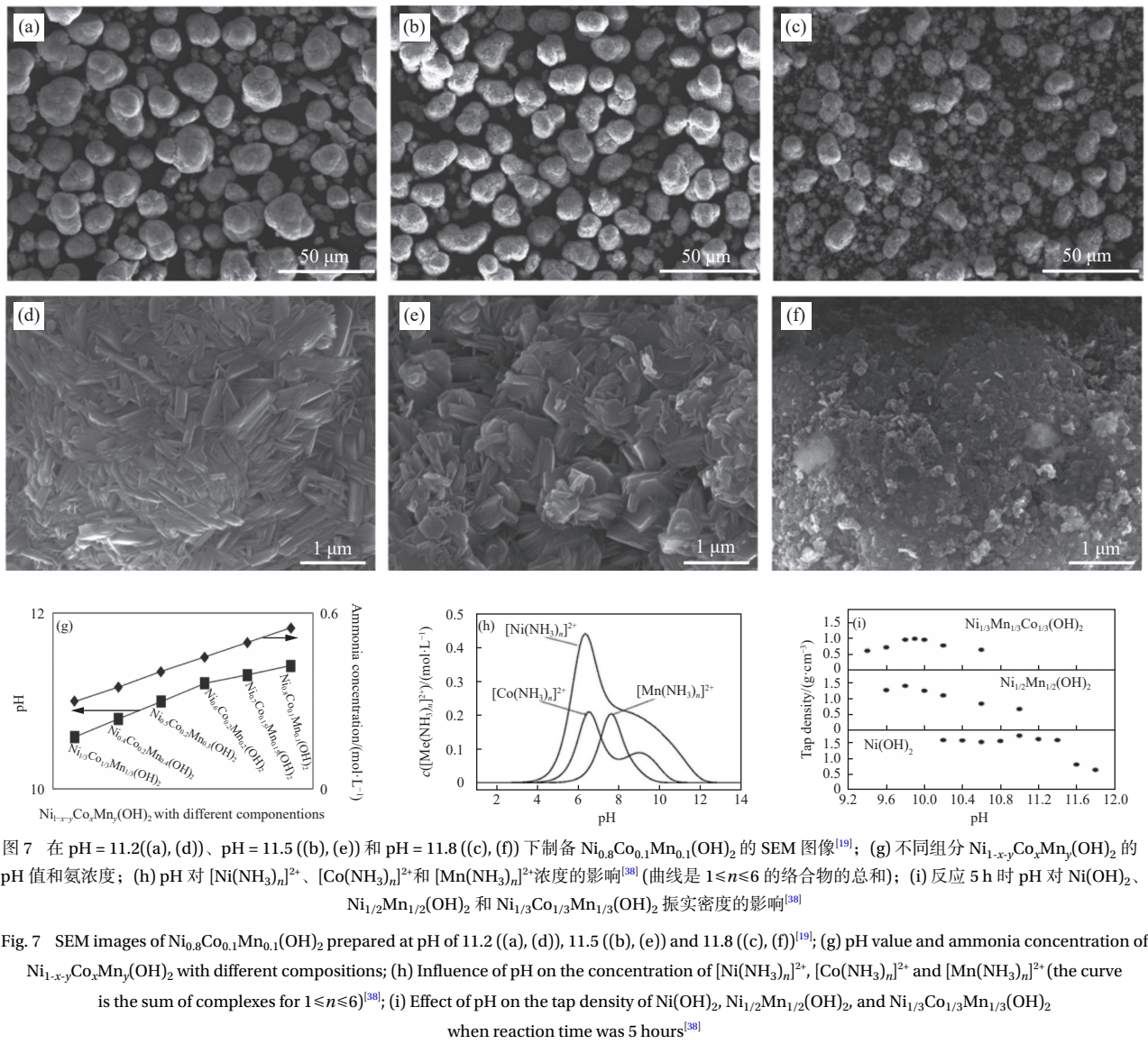


图 7 在 pH = 11.2((a), (d))、pH = 11.5((b), (e)) 和 pH = 11.8((c), (f)) 下制备 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}(\text{OH})_2$ 的 SEM 图像^[19]；(g) 不同组分 $\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y(\text{OH})_2$ 的 pH 值和氨浓度；(h) pH 对 $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_n]^{2+}$ 、 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_n]^{2+}$ 和 $[\text{Mn}(\text{NH}_3)_n]^{2+}$ 浓度的影响^[30] (曲线是 $1 \leq n \leq 6$ 的络合物的总和)；(i) 反应 5 h 时 pH 对 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Ni}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}(\text{OH})_2$ 和 $\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}(\text{OH})_2$ 振实密度的影响^[38]

Fig. 7 SEM images of $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}(\text{OH})_2$ prepared at pH of 11.2 ((a), (d)), 11.5 ((b), (e)) and 11.8 ((c), (f))^[19]; (g) pH value and ammonia concentration of $\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y(\text{OH})_2$ with different compositions; (h) Influence of pH on the concentration of $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_n]^{2+}$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_n]^{2+}$ and $[\text{Mn}(\text{NH}_3)_n]^{2+}$ (the curve is the sum of complexes for $1 \leq n \leq 6$)^[30]; (i) Effect of pH on the tap density of $\text{Ni}(\text{OH})_2$, $\text{Ni}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}(\text{OH})_2$, and $\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}(\text{OH})_2$ when reaction time was 5 hours^[38]

图 8(a) 所示，刚开始时， $\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}(\text{OH})_2$ 颗粒粒度随着反应时间增加而增加。当反应时间达到 47 h 时，颗粒平均粒径保持在约 13 μm ，基本不再发生变化^[53]。

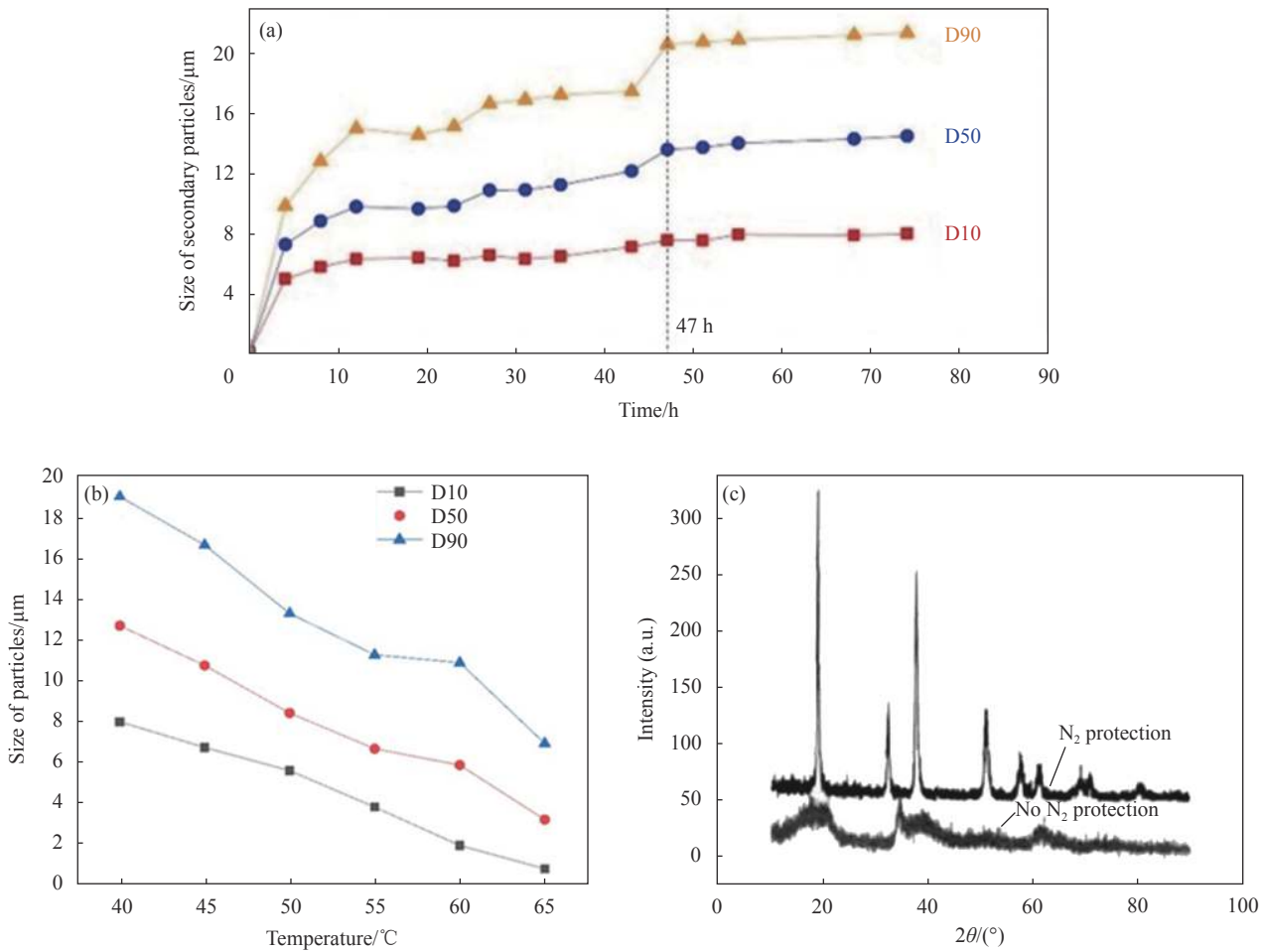
前驱体沉淀结晶过程的反应温度主要影响化学反应速率，从而影响晶体成核、生长速率。低温下，晶体成核速率缓慢，使颗粒容易变粗大、致密性差^[49]。温度升高，反应速率增加，晶体成核速率大于生长速率，前驱体颗粒粒径变小。此外，温度过高会导致挥发的氨损失增加，溶液中游离的金属离子增多，不利于颗粒生长。高温还会使反应物分子动能增加过快，不利于形成稳定的晶核。因此，控制好反应温度对前驱体颗粒生长很重要。不同温度下 $\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}(\text{OH})_2$ 前驱

体的粒度变化如图 8(b) 所示，随反应温度升高， $\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}(\text{OH})_2$ 颗粒粒度逐渐减小。这是由于温度升高，晶体成核速率大于生长速率，造成大量小核堆积，从而使前驱体颗粒粒度减小^[54]。

沉淀结晶过程中，前驱体浆料中的 $\text{Mn}(\text{OH})_2$ (白色或浅粉色) 在空气或含氧水溶液中易被氧化成 $\text{MnO}(\text{OH})_2$ (棕色)^[55]。因此，需要一定措施保护浆料不被氧化。工业上常于反应釜中填充 N_2 保护前驱体浆料不被氧化。在 N_2 气氛下 $\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y(\text{OH})_2$ 的 XRD 特征峰清晰且尖锐，颗粒结晶性好；而无 N_2 气氛时，其特征峰较弱，颗粒结晶度差 (图 8(c))^[56]。

3.1.4 陈化时间、固含量与杂质

沉淀结晶过程中，进行一定时间的陈化有利于溶液中游离金属离子沉淀更完全，晶体持续生



D10, D50, D90—Cumulative distribution of particles is 10%, 50%, 90% of the particle size, respectively

图 8 (a) 二次颗粒粒径随时间变化图^[53]; (b) 不同温度下 $\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}(\text{OH})_2$ 前驱体的粒度变化图^[54]; (c) 无保护气氛时和有 N_2 保护时 $\text{Ni}_{0.45}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.45}(\text{OH})_2$ 前驱体的 XRD 图谱^[56]

Fig. 8 (a) Size of the secondary particles at difference reaction time^[53]; (b) Size of the $\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}(\text{OH})_2$ precursor at different temperatures^[54]; (c) XRD spectrum of $\text{Ni}_{0.45}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.45}(\text{OH})_2$ precursor synthesized with or without the protection of N_2 ^[56]

长。由于溶解和结晶同时存在，陈化一定时间后，沉淀产物会进行重排，结晶性变好^[57]。在前驱体浆料陈化时，通常搅拌和加热溶液，使小颗粒溶解且增加离子在溶液的扩散速率，缩短陈化时间。此外，由于晶核中容易包覆 Na^+ 、 SO_4^{2-} 等杂质离子，陈化可以使这些杂质游离出来，减小杂质含量。

前驱体浆料中固体质量与液体质量的比值称为固含量。较低固含量的前驱体颗粒表面不规则且粗糙，球形度差。适当提高固含量使前驱体颗粒形貌呈球形，表面光滑、致密性好、振实密度高^[58]。

前驱体的合成原料中若存在 Al^{3+} 、 Mg^{2+} 等与 Ni、Co、Mn 的氢氧化物溶度积相差较大的离子，

将导致前驱体颗粒不均匀、球形度变差、振实密度降低。此外，在制备 NiSO_4 和 CoSO_4 的过程中使用有机萃取剂会残留在原料中，有机溶剂不易扩散，容易包覆颗粒，导致前驱体颗粒难以生长，造成颗粒表面疏松，呈异球状，粒度分布宽^[59]。

3.1.5 反应釜搅拌桨形态与搅拌速率

反应釜搅拌桨叶轮类型影响反应器中过饱和度的分布，且不同类型的叶轮所激发的流场不同，这为晶体成核及生长创造了不同的环境，从而影响前驱体性能。反应釜桨叶主要有螺旋桨叶轮和涡轮式叶轮。螺旋桨叶轮向前挤压流体沿轴向排出，侧重于循环作用，但不适宜需要剪切力的分散反应场合 (图 9(a)、9(d))^[53]。涡轮式叶轮包括开式平直涡轮式叶轮、圆盘式平直涡轮式叶轮、开

式折叶涡轮式叶轮、圆盘式折叶涡轮式叶轮。平直涡轮式叶轮为径流式叶轮，流体从轴向引入，径向排除。当设备内安装有挡板时，在径向排出的液体达到管壁，在挡板处上下分开，成为上下搅拌流型(图 9(b)、9(e))^[60-62]，用于既需要一定剪切作用又需要一定排出量(循环量)的场合。折叶涡轮式叶轮为轴流式叶轮，轴向引入液体，轴向排出，形成上下有效循环(图 9(c))。在相同循环量时，能量消耗为平直叶轮的 1/2，适用于有较大循环量的场合。前驱体反应釜的搅拌，需要高

循环，确保反应物料混合均匀，强的剪切作用力，减少颗粒团聚，故多使用多层搅拌配合。

搅拌速率影响球形颗粒的形成。在低搅拌速率下，前驱体颗粒形貌不规则、球形度差(图 9(f)、9(g))^[48]。增加搅拌速率使反应器中的 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 、 Mn^{2+} 与 OH^- 迅速分散，避免局部过饱和度过大而急剧成核现象，而且能加快离子传质，使小颗粒溶解-重结晶析出，利于晶体生长；还能加剧颗粒间以及颗粒与器壁间的碰撞，形成均匀的球形颗粒，增加振实密度(图 9(h))^[63-64]。但搅拌强度达到

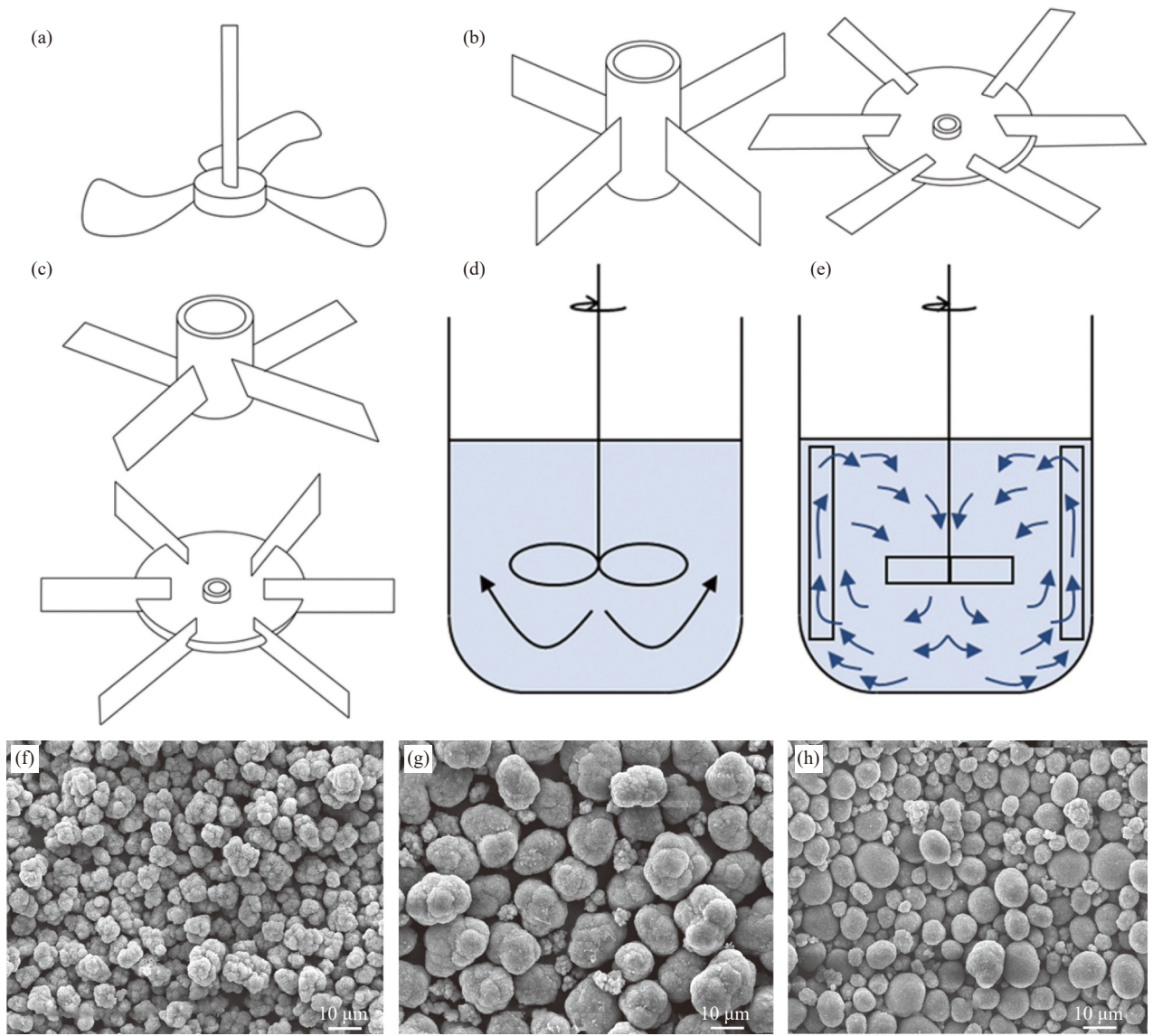


图 9 (a) 螺旋桨叶轮; (b) 平直涡轮式叶轮; (c) 折叶涡轮式叶轮; (d) 螺旋桨叶轮的水平旋流; (e) 平直涡轮式叶轮安装挡板后的液流; ((f)-(h)) 在 400、600、800 r/min 转速下合成 $\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}(\text{OH})_2$ 的 SEM 图像^[48]

Fig. 9 (a) Propeller impeller; (b) Flat turbine impeller; (c) Folded blade turbine impeller; (d) Horizontal swirl of propeller impeller; (e) Liquid flow after installation of baffle on flat turbine impeller; ((f)-(h)) SEM images of $\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}(\text{OH})_2$ powders prepared at stirring speed for 400, 600 and 800 r/min^[48]

一定值后，晶体生长由扩散控制转为表面控制，继续提高搅拌速率，生长速率基本不变，且前驱体颗粒容易发生球裂。因此，适当提高搅拌速率，利于形成形貌好、振实密度高的球形前驱体颗粒。

3.2 沉淀结晶操作方式

氢氧化物前驱体沉淀过程按操作方式可以分为间歇和连续结晶。间歇结晶过程，反应料液不由溢流口排出。若二次颗粒尺寸未达到需求粒径，需在反应浆料将要溢出时，由泵输送至浓缩机进行浓缩。浓缩后的浆料返回结晶反应釜，以让晶体继续生长直至一定粒径。当前驱体达到需求粒径时，反应釜全部浆料送入陈化釜静置。经过滤、洗涤、干燥，得到前驱体颗粒。完成上述反应釜卸料后，进入下一批次间歇结晶投料 (图 10(a))。连续结晶过程，反应料液由溢流口排出，且料液由溢流口排出时保持反应液持续进料，最终形成同时进料及出料的连续稳态结晶过程。由溢流口排出的反应浆料不断溢出到陈化釜，经过陈化静置，再经过滤、洗涤、干燥得到前驱体颗粒 (图 10(d))。

由于间歇和连续结晶过程中颗粒停留时间分布不同，间歇和连续结晶过程得到前驱体的二次颗粒粒径分布存在显著差异。间歇结晶过程物料停留类似于平推流反应器中物料停留情况，物料在反应釜内停留时间较为均一，颗粒粒径分布更窄 (图 10(b)、10(c))。连续结晶过程物料停留类似于全混流反应器中物料停留情况，物料在反应釜内停留时间呈正态分布。停留时间较长的颗粒不可避免的长大至临界粒径，而停留时间较短的颗粒由于接受 OH^- 和 Me^{2+} 较少，颗粒不可避免较小 (图 10(e)、10(f))。由于间歇结晶得到的粒径均匀分布的颗粒，间歇过程往往用于生产高端型正极材料的前驱体，例如高镍、单晶型三元正极。但间歇过程存在生产连续性差、批次稳定性差、生产效率低等缺点。连续结晶生产产率更高且批次稳定性好，但得到的颗粒粒径分布宽，其往往得到中低端前驱体产品 [65-66]。

4 特定结构三元前驱体

普通三元正极材料是由一次晶粒无序堆积而成的球形或类球形二次颗粒。正极材料在高电压

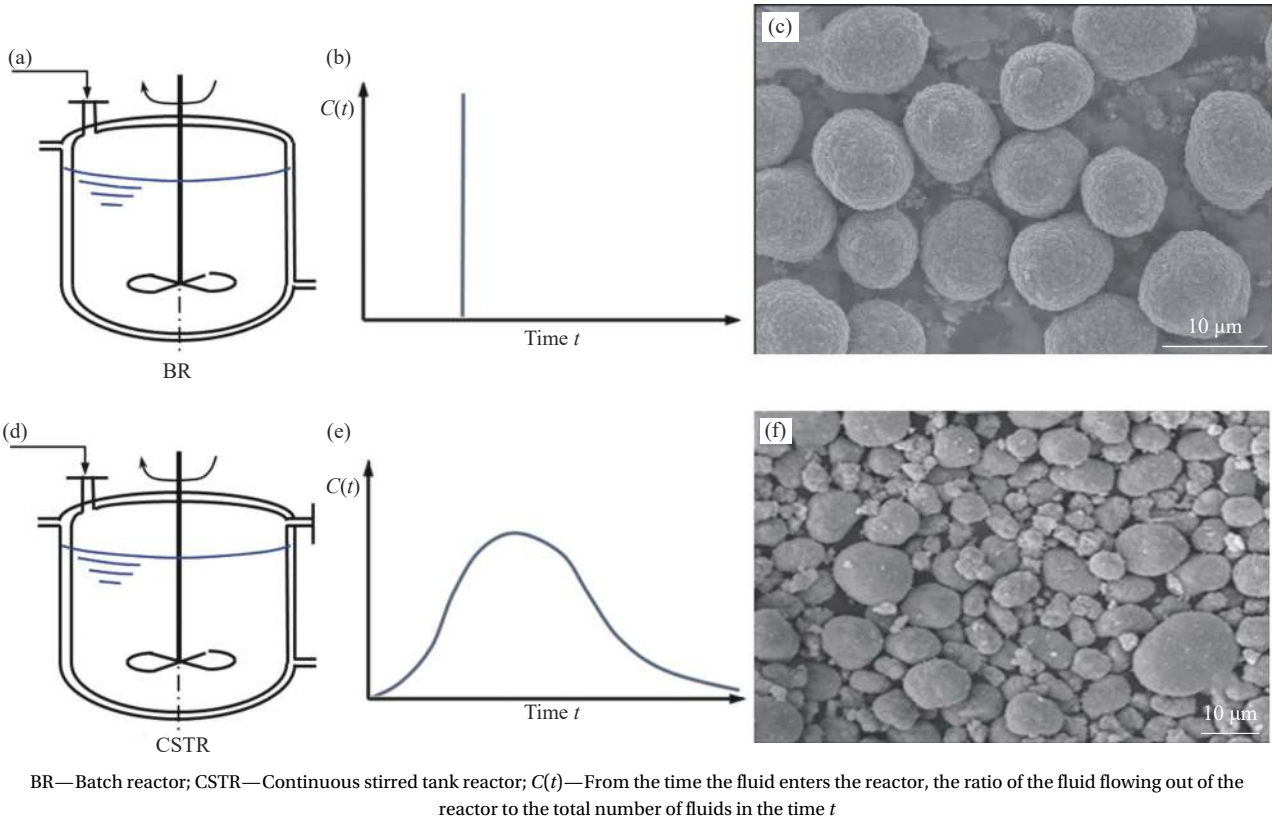


图 10 间歇和连续操作过程反应器结晶示意图 ((a), (d))、停留时间分布 ((b), (e)) 及代表性前驱体 SEM 图像 ((c), (f)) [65, 67]

Fig. 10 Reactor schematic diagram ((a), (d)), residence time ((b), (e)) and typical SEM image ((c), (f)) for batch and continuous precipitation [65, 67]

状态下容易发生 H2-H3 相变，引起各向异性的晶格体积变化，从而在晶界处产生微应变，最终使二次颗粒产生微裂纹。微裂纹的产生使电解质渗透到二次颗粒内部，并与不稳定的 Ni^{4+} 反应，从而增加电池阻抗，阻碍锂离子扩散，最终导致材料失效 [9, 68-71]。通常采用表面涂层、离子掺杂和结构调控三种方法来抑制微裂纹的产生，但是涂层和掺杂仅是延迟了微裂纹的产生，无法从根本上解决问题 [72]。因此，结构调控是抑制微裂纹的一种有效且具有前景的方法。目前，合成特定结构的富镍正极材料的前驱体主要包括单晶前驱体、放射状结构前驱体及核壳结构前驱体。

4.1 单晶前驱体

单晶不同于多晶富镍正极材料，其一个颗粒往往只由单个晶体颗粒构成，内部不存在晶界，利于锂离子传输。因此，单晶正极材料的结构和电化学稳定性可大幅提升 [73-74]。常见单晶富镍正

极材料制备工艺包括高温合成工艺、多步高温合成工艺和熔盐辅助合成工艺。从商业应用角度，无熔盐辅助合成的高温煅烧合成工艺具有可行性。由于通过高温直接合成特定粒径的单晶正极，前驱体结构需利于锂化且二次颗粒满足对应粒径需求。同时，前驱体二次颗粒中的一次晶粒的组装方式、大小等需利于高温过程一次晶粒熔融长大。合成单晶和多晶富镍正极材料所用氢氧化物前驱体的结构如图 11 所示，与多晶正极材料的前驱体相比，单晶正极的前驱体表面更光滑，与包覆导电剂可以较好地接触，而且粒径更小，可一定程度上降低比表面积，减轻烧结后的一次晶粒团聚 [75]。

4.2 放射状结构前驱体

富镍正极材料二次颗粒内一次晶粒的状态主要呈现为有序化、半有序化和无序化。一次晶粒取向程度对正极材料的电化学性能起到关键的作用

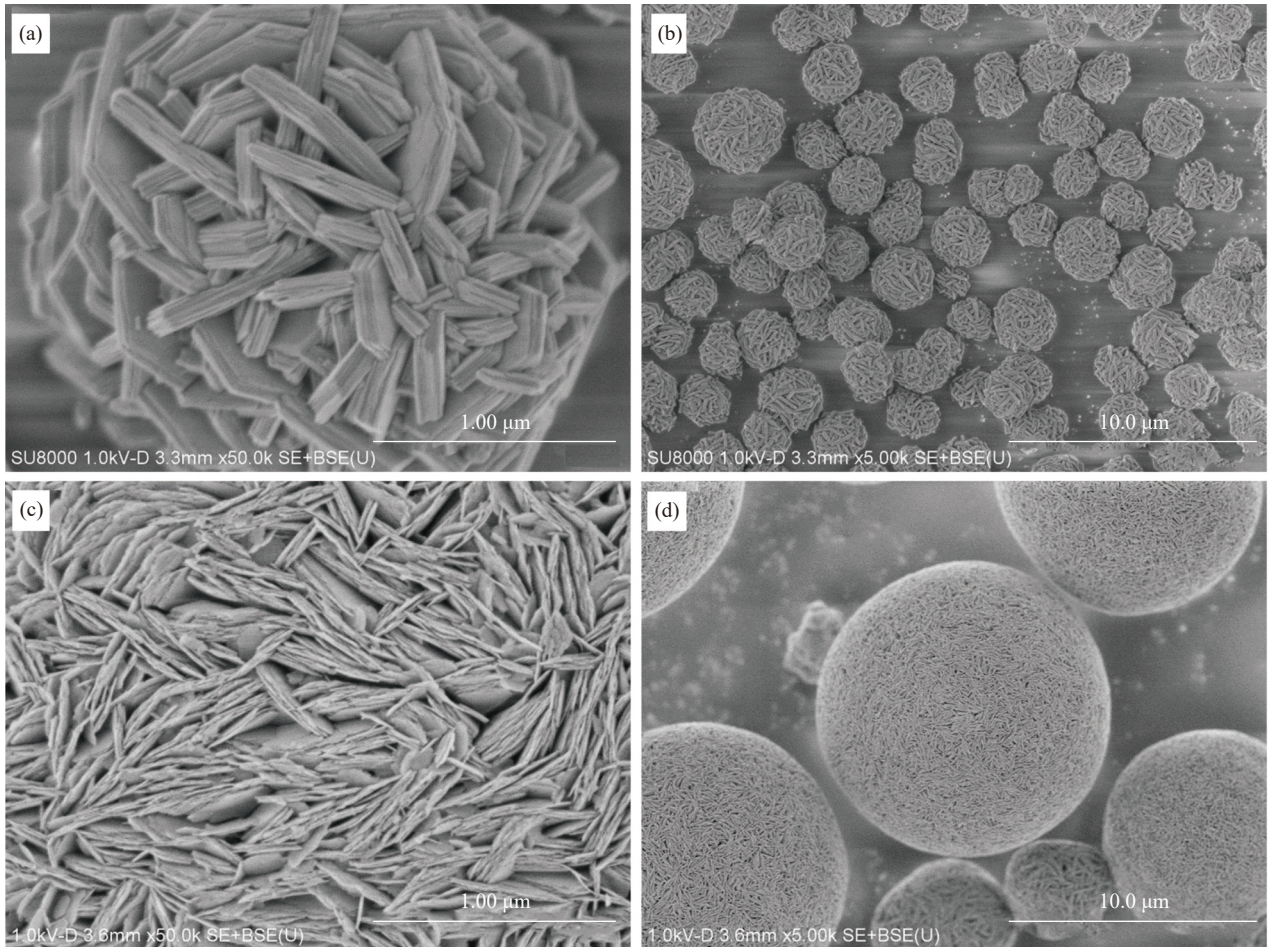


图 11 单晶 ((a), (b)) 和多晶 ((c), (d)) 富镍正极所用前驱体的 SEM 图像

Fig. 11 SEM images of precursors for single ((a), (b)) and polycrystalline ((c), (d)) Ni-rich cathode

用。一次晶粒由内向外放射状有序化组装能够形成由内向外的锂离子扩散通道，锂离子直接从中心扩散到表面而没有越过晶界，利于锂离子的脱入和嵌出。而且具有一致晶体取向的径向一次晶粒可通过缓解体积变化引起的晶间应力，显著抑制二次颗粒的粉化和微裂纹的扩散，提高放射状材料的可逆容量、倍率性能和稳定性(图 12(a))^[22,76]。在其他条件相同情况下，正极材料二次颗粒有序化状态受前驱体一次晶粒组装方式、尺寸影响。不同工艺条件所获得前驱体结晶程度、内部一次晶粒组装方式及尺寸不同。Xu 等^[76]合成一次晶粒放射状有序化组装成二次颗粒的富镍正极材料 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 。其合成正极所采用前驱体二次颗粒由一次晶粒紧密堆积而成，具有良好球形形态、尺寸分布均匀，而且一次晶粒在某些晶面具有一定尺寸(图 12(b)、12(c))。前驱体二次颗粒内部获取的 SEM 图像可见一次晶粒均沿着径向方向从中心到表面连续地嵌入二次颗粒(图 12(d))^[76]。

4.3 核壳结构前驱体

核壳结构三元正极材料通常由高比容量的内

核与高稳定性的外壳组成，内核和外壳均具有电化学活性，兼具了比容量高与循环稳定性好等优点。Sun 等^[77]合成由 $\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}(\text{OH})_2$ 包覆的 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}(\text{OH})_2$ ，具有核壳结构的前驱体再经混锂、烧结后得到 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1})_{0.8}(\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5})_{0.2}\text{O}_2$ 。随着反应时间增加，前驱体壳层厚度逐渐增加，核心尺寸几乎不变，而且前驱体颗粒没有空隙、致密性好(图 12(e)~12(j))。前驱体经过嵌锂煅烧后，正极材料的镍浓度从颗粒的中心到外层逐渐降低，而锰的浓度逐渐增加(图 12(k))^[78]。富锰和贫镍的外层可以使正极结构更稳定，特别是在高电压循环过程。此外，外壳向内核提供压力，可平衡相变产生的拉应力，从而适当地减少应力集中并在一定程度上减缓结构退化^[79]。因此，具有核壳结构的正极材料的循环稳定性和热稳定性往往较非核壳结构更好。但是，当内核材料和外壳材料的成分和结构差异较大时，长时间充放电后核壳之间会产生空隙，内核逐渐失去电子和锂离子迁移的通道，从而导致材料的比容量急剧降低^[22]。

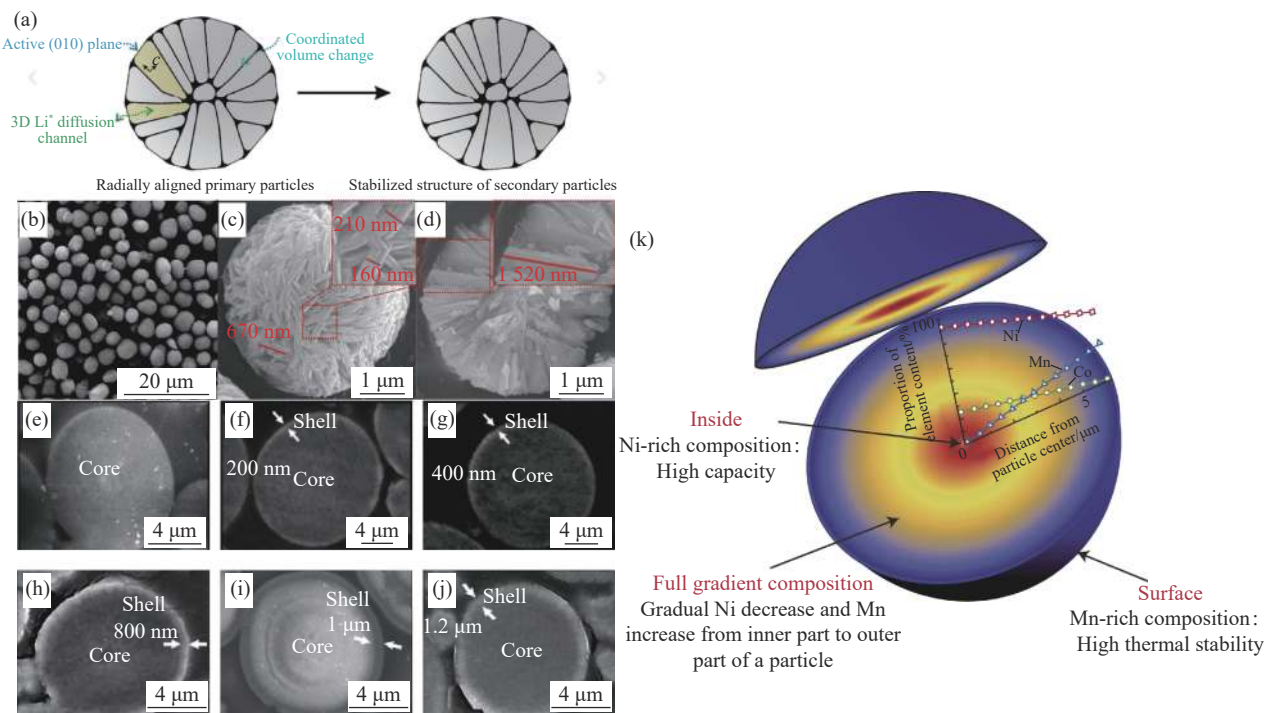


图 12 (a) 放射状富镍正极材料的结构和特性示意图^[76]; ((b)~(d)) 放射状前驱体的 SEM 和横截面 SEM 图像^[76]; ((e)~(j)) 在 0 min、20 min、40 min、2 h、3 h、4 h 不同时间下合成的由 $\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}(\text{OH})_2$ 包覆 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}(\text{OH})_2$ 的 SEM 图像^[77]; (k) 核壳结构正极材料颗粒示意图^[78]

Fig. 12 (a) Schematic diagram of the structure and characteristics of the radial Ni-rich material^[76]; ((b)~(d)) SEM and cross-sectional SEM images of the radial precursor^[76]; ((e)~(j)) SEM image of $\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}(\text{OH})_2$ coated $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}(\text{OH})_2$ synthesized at different times for 0 min, 20 min, 40 min, 2 h, 3 h and 4 h^[77]; (k) Schematic diagram of core-shell structure cathode material^[78]

5 结论与展望

(1) 富镍三元正极材料前驱体 $\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y(\text{OH})_2$ 共沉淀结晶过程的生长机制主要是: 碱液与金属离子反应瞬间成核, 晶核周围的金属氨络合物以过渡金属氢氧化物的形式沉淀在晶核外表面, 长大到一定尺寸的晶粒团聚成团聚物, 团聚物再生长成致密球形的前驱体颗粒。在调控氨水、pH、搅拌速率、反应时间等因素适宜情况下, 最终形成一次晶粒组装的前驱体颗粒。不同配比的 $\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y(\text{OH})_2$ 的合成条件都不相同, 所以合成不同配比的 $\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y(\text{OH})_2$ 需针对性精确优化实验条件。此外, 采取不同工艺制备前驱体会导致其形貌、粒径、致密性等方面存在差异, 还需探索优化其工艺方法, 以制备优异的前驱体颗粒。

(2) 三元正极材料向单晶高镍发展, 前驱体也往小粒径高镍发展。小颗粒前驱体的生长时间短, 形貌、粒径难控制; 高镍三元前驱体由于 Mn 含量降低, 其结构对工艺条件波动更为敏感。因此, 小粒径高镍前驱体的合成工艺精度控制要求更高。此外, 有大量关于新型结构前驱体的报道。新型结构前驱体在一定程度上优于普通球状前驱体, 但其合成难度增加。例如, 放射状前驱体一次晶粒由内向外放射状有序化组装, 为形成径向有序组装前驱体, 一次晶粒 (001) 晶面需超过一定尺寸。但需要更高的氨浓度和协同 pH、转速等来调控一次晶粒的生长。由于氨浓度对金属离子的络合作用, 氨水浓度增加, 完全沉淀金属离子所需 pH 值将增大, 得到均一有序的一次晶粒工艺难度增大。

(3) 由于合成特定粒径、球形度及高振实密度的二次颗粒无较大技术难点, 不同前驱体产品区别较大的为一次晶粒晶型及尺寸。前驱体到正极材料烧结过程为直接的拓扑转变, 前驱体一次晶粒需具有较高的层状结构, 以利于高温煅烧过程的嵌锂反应。因此, 通过组合优化反应工艺条件, 对一次晶粒的尺寸及晶型进行精准调控是合成高端前驱体的关键环节。

参考文献:

- [1] ZHANG X, YU H. Crystalline domain battery materials[J]. *Accounts of Chemical Research*, 2019, 53(2): 368-379.
- [2] ANDRE D, KIM S J, LAMP P, et al. Future generations of cathode materials: An automotive industry perspective[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(13): 6709-6732.
- [3] HAN D, PARK K, PARK J H, et al. Selective doping of Li-rich layered oxide cathode materials for high-stability rechargeable Li-ion batteries[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2018, 68: 180-186.
- [4] KIM T, SONG W, SON D Y, et al. Lithium-ion batteries: Outlook on present, future, and hybridized technologies[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 7(7): 2942-2964.
- [5] DENG C, LIU L, ZHOU W, et al. Effect of synthesis condition on the structure and electrochemical properties of $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}]\text{O}_2$ prepared by hydroxide co-precipitation method[J]. *Electrochimica Acta*, 2008, 53(5): 2441-2447.
- [6] DING Y, WANG R, WANG L, et al. A short review on layered $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ positive electrode material for lithium-ion batteries[J]. *Energy Procedia*, 2017, 105: 2941-2952.
- [7] BIANCHINI M, ROCA-AYATS M, HARTMANN P, et al. There and back again-The journey of LiNiO_2 as a cathode active material[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2019, 58(31): 10434-10458.
- [8] KALLURI S, YOON M, JO M, et al. Surface engineering strategies of layered LiCoO_2 cathode material to realize high-energy and high-voltage Li-ion cells[J]. *Advanced Energy Materials*, 2017, 7(1): 1601507.
- [9] YOON C S, RYU H H, PARK G T, et al. Extracting maximum capacity from Ni-rich $\text{Li}[\text{Ni}_{0.95}\text{Co}_{0.025}\text{Mn}_{0.025}]\text{O}_2$ cathodes for high-energy-density lithium-ion batteries[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 6(9): 4126-4132.
- [10] TIAN C, LIN F, DOEFF M M. Electrochemical characteristics of layered transition metal oxide cathode materials for lithium ion batteries: Surface, bulk behavior, and thermal properties[J]. *Accounts of Chemical Research*, 2018, 51(1): 89-96.
- [11] JIA H, ZHU W, XU Z, et al. Precursor effects on structural ordering and electrochemical performances of Ni-rich layered $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ cathode materials for high-rate lithium ion batteries[J]. *Electrochimica Acta*, 2018, 266: 7-16.
- [12] LI L, LI Y, LI L, et al. Thermodynamic analysis on the coprecipitation of Ni-Co-Mn hydroxide[J]. *Metallurgical and Materials Transactions B: Process Metallurgy and Materials Processing Science*, 2017, 48(5): 2743-2750.
- [13] ZHENG J, YE Y, LIU T, et al. Ni/Li disordering in layered transition metal oxide: Electrochemical impact, origin, and control[J]. *Accounts of Chemical Research*, 2019, 52(8): 2201-2209.
- [14] KIM K J, JO Y N, LEE W J, et al. Effects of inorganic salts on

- the morphological, structural, and electrochemical properties of prepared nickel-rich $\text{Li}[\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}]\text{O}_2$ [J]. *Journal of Power Sources*, 2014, 268: 349-355.
- [15] RUAN Y, SONG X, FU Y, et al. Structural evolution and capacity degradation mechanism of $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ cathode materials [J]. *Journal of Power Sources*, 2018, 400: 539-548.
- [16] LEE K S, MYUNG S T, MOON J S, et al. Particle size effect of $\text{Li}[\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}]\text{O}_2$ prepared by co-precipitation [J]. *Electrochimica Acta*, 2008, 53(20): 6033-6037.
- [17] ZHANG J, ZHANG H. Robust incident-angle field estimation: A one-way wave propagator approach [J]. *Exploration Geophysics*, 2018, 44(4): 245-250.
- [18] CHENG K L, MU D B, WU B R, et al. Electrochemical performance of a nickel-rich $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ cathode material for lithium-ion batteries under different cut-off voltages [J]. *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*, 2017, 24(3): 342-351.
- [19] VU D L, LEE J W. Properties of $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ as a high energy cathode material for lithium-ion batteries [J]. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 2015, 33(2): 514-526.
- [20] YANG X, TANG Y, ZHENG J, et al. Tailoring structure of Ni-rich layered cathode enable robust calendar life and ultrahigh rate capability for lithium-ion batteries [J]. *Electrochimica Acta*, 2019, 320: 134587.
- [21] XU Z, XIAO L, WANG F, et al. Effects of precursor, synthesis time and synthesis temperature on the physical and electrochemical properties of $\text{Li}(\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y)\text{O}_2$ cathode materials [J]. *Journal of Power Sources*, 2014, 248: 180-189.
- [22] 张臻, 张海艳, 胡志兵, 等. 锂电三元正极材料前驱体的研究进展 [J]. *矿冶工程*, 2019, 39(2): 115-119.
- ZHANG Zhen, ZHANG Haiyan, HU Zhibing, et al. Research progress in precursors of ternary cathode materials for lithium batteries [J]. *Mining and Metallurgical Engineering*, 2019, 39(2): 115-119(in Chinese).
- [23] 李杰, 刘涛, 陈圆圆, 等. 氨值与搅拌频率对制备三元前驱体的影响 [J]. *广州化工*, 2020, 48(6): 73-75, 87.
- LI Jie, LIU Tao, CHEN Yuanyuan, et al. Effects of ammonia concentration and stirring frequency on preparation of ternary precursor [J]. *Guangzhou Chemical Industry*, 2020, 48(6): 73-75, 87(in Chinese).
- [24] 翟秀静, 肖碧君, 李乃军. 还原与沉淀 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 2008: 296-297.
- ZHAI Xiujing, XIAO Bijun, LI Naijun. Restore and precipitate [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2008: 296-297(in Chinese).
- [25] 王伟东, 仇卫华, 丁倩倩. 锂离子电池三元材料: 工艺技术及生产应用 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2015: 171-172.
- WANG Weidong, CHOU Weihua, DING Qianqian. Nickel cobalt manganese based cathode materials for Li-ion batteries technology production and application [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2015: 171-172(in Chinese).
- [26] 叶铁林. 化工结晶过程原理及应用 [M]. 北京: 北京工业大学出版社, 2006: 30-31.
- YE Tielin. Principles and applications of chemical crystallization process [M]. Beijing: Beijing University of Technology Press, 2006: 30-31(in Chinese).
- [27] LAMER V K, DINEGAR R H. Theory, production and mechanism of formation of monodispersed hydrosols [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1950, 72: 4847-4854.
- [28] YANG Y, XU S, 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: 846-853.
- [29] LIIRI M, KOIRANEN T, AITTAMAA J. Secondary nucleation due to crystal-impeller and crystal-vessel collisions by population balances in CFD-modelling [J]. *Journal of Crystal Growth*, 2002, 237: 2188-2193.
- [30] CHOU K S, CHEN C C. The critical conditions for secondary nucleation of silica colloids in a batch Stöber growth process [J]. *Ceramics International*, 2008, 34(7): 1623-1627.
- [31] FRAWLEY P J, MITCHELL N A, ÓCIARDHÁ C T, et al. The effects of supersaturation, temperature, agitation and seed surface area on the secondary nucleation of paracetamol in ethanol solutions [J]. *Chemical Engineering Science*, 2012, 75: 183-197.
- [32] KARTHIKA S, RADHAKRISHNAN T K, KALAICHELV P. A review of classical and nonclassical nucleation theories [J]. *Crystal Growth & Design*, 2016, 16(11): 6663-6681.
- [33] 姚连增. 晶体生长基础 [M]. 安徽: 中国科学技术大学出版社, 1995: 280-283.
- YAO Lianzeng. The basis for crystal growth [M]. Anhui: China University of Science and Technology Press, 1995: 280-283(in Chinese).
- [34] 孙小童. $\text{NiSO}_4\text{-Co}(\text{NO}_3)_2\text{-氨水}$ 体系制备 Ni-Co-O 电极材料的反应动力学研究 [D]. 北京: 北京化工大学, 2015.
- SUN Xiaotong. Research on reaction dynamics of Ni-Co-O electrode materials for $\text{NiSO}_4\text{-Co}(\text{NO}_3)_2\text{-ammonia}$ system [D]. Beijing: Beijing University of Technology,

- 2015(in Chinese).
- [35] 郑燕青, 施尔畏, 李汶军, 等. 晶体生长理论研究现状与发展[J]. 无机材料学报, 1999, 3(14): 321-332.
- ZHENG Yanqing, SHI Erwei, LI Wenjun, et al. The current situation and development of crystal growth theory[J]. Journal of Inorganic Materials, 1999, 3(14): 321-332(in Chinese).
- [36] WULFF G. XXV. Zur frage der geschwindigkeit des wachstums und der auflösung der krystallflächen: Zeitschrift für kristallographie-crystalline materials [J]. Brown University Rockefeller Library Angemeldet, 1901, 34(1): 449-530.
- [37] 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.
- [38] VAN BOMMEL A, DAHN J R. Analysis of the growth mechanism of co-precipitated spherical and dense nickel, manganese, and cobalt-containing hydroxides in the presence of aqueous ammonia[J]. *Chemistry of Materials*, 2009, 21(8): 1500-1503.
- [39] NAM K M, KIM H J, KANG D H, et al. Ammonia-free coprecipitation synthesis of a Ni-Co-Mn hydroxide precursor for high-performance battery cathode materials[J]. *Green Chemistry*, 2015, 17(2): 1127-1135.
- [40] 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.
- ZOU Bangkun, DING Chuxiong, CHEN Chunhua. Advances in the research of troy positive materials for lithium-ion batteries[J]. *Scientia Sinica Chimica*, 2014, 44(7): 1104-1115(in Chinese).
- [41] WANG D, BELHAROUAK I, ORTEGA L H, et al. Synthesis of high capacity cathodes for lithium-ion batteries by morphology-tailored hydroxide co-precipitation[J]. *Journal of Power Sources*, 2015, 274: 451-457.
- [42] CUI Y, LIU K, MAN J, et al. Preparation of ultra-stable $\text{Li}[\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}]\text{O}_2$ cathode material with a continuous hydroxide co-precipitation method[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 793: 77-85.
- [43] BARAI P, FENG Z, KONDO H, et al. Multiscale computational model for particle size evolution during coprecipitation of Li-ion battery cathode precursors[J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2019, 123(15): 3291-3303.
- [44] HUA W, LIU W, CHEN M, et al. Unravelling the growth mechanism of hierarchically structured $\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}(\text{OH})_2$ and their application as precursors for high-power cathode materials[J]. *Electrochimica Acta*, 2017, 232: 123-131.
- [45] GIELEN B, JORDENS J, THOMASSEN L, et al. Agglomeration control during ultrasonic crystallization of an active pharmaceutical ingredient[J]. *Crystals*, 2017, 7(2): 7020040.
- [46] WANG D, BELHAROUAK I, KOENIG G M, et al. Growth mechanism of $\text{Ni}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}\text{CO}_3$ precursor for high capacity Li-ion battery cathodes[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, 21(25): 9290-9295.
- [47] CHEN X, LI D, MO Y, et al. Cathode materials with cross-stack structures for suppressing intergranular cracking and high-performance lithium-ion batteries[J]. *Electrochimica Acta*, 2018, 261: 513-520.
- [48] LIANG L, DU K, PENG Z, 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: 82-89.
- [49] 冯耀华, 李春雷, 艾灵. 锂离子电池正极材料 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 的产业化工艺研究[J]. *现代化工*, 2018, 38(9): 174-179.
- FENG Yaohua, LI Chunlei, AI Ling. Study on industrialization process of $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ cathode material for lithium ion batteries[J]. *Modern Chemical Industry*, 2018, 38(9): 174-179(in Chinese).
- [50] CHEN Y, XU G, LI J, et al. High capacity $0.5\text{Li}_2\text{MnO}_3\text{-}0.5\text{LiNi}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$ cathode material via a fast co-precipitation method[J]. *Electrochimica Acta*, 2013, 87: 686-692.
- [51] CHERALATHAN K K, KANG N Y, PARK H S, et al. Preparation of spherical $\text{LiNi}_{0.80}\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_2$ lithium-ion cathode material by continuous co-precipitation[J]. *Journal of Power Sources*, 2010, 195(5): 1486-1494.
- [52] NOH M, CHO J. 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[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2013, 160(1): 105-111.
- [53] ZHU Q, XIAO H, ZHANG R, et al. Effect of impeller type on preparing spherical and dense $\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y(\text{OH})_2$ precursor via continuous co-precipitation in pilot scale: A case of $\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}(\text{OH})_2$ [J]. *Electrochimica Acta*, 2019, 318: 1-13.
- [54] 樊勇利, 许国峰, 李平. 制备高致密球形 $\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}(\text{OH})_2$ 的影响因素分析与控制[J]. *电源技术*, 2012, 36(6): 789-791.
- FAN Yongli, XU Guofeng, LI Ping. 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]. *Power Technology*, 2012, 36(6): 789-791(in Chinese).
- [55] VAN BOMMEL A, DAHN J R. Synthesis of spherical and

- dense particles of the pure hydroxide phase $\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}(\text{OH})_2$ [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2009, 156(5): 362-365.
- [56] 代克化, 王银杰, 冯华君, 等. 氢氧化物共沉淀法制备 $\text{LiMn}_{0.45}\text{Ni}_{0.45}\text{Co}_{0.1}$ 正极材料的反应条件 [J]. *物理化学学报*, 2007, 23(12): 1927-1931.
- DAI Kehua, WANG Yinjie, FENG Huajun, et al. Preparation conditions of $\text{LiMn}_{0.45}\text{Ni}_{0.45}\text{Co}_{0.1}$ via hydroxide co-precipitation [J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2007, 23(12): 1927-1931(in Chinese).
- [57] 刘敏. 电池用高密度氢氧化镍的制备工艺研究[D]. 天津: 河北工业大学, 2002.
- LIU Min. Technical study of preparing high density nickel hydroxide in batteries[D]. Tianjin: Hebei University of Technology, 2002(in Chinese).
- [58] 丁倩倩. 一种锂离子电池多元正极材料球形前驱体的制备方法: 中国专利, CN103035905A[P]. 2013-04-10.
- DING Qianqian. A preparation method for the spherical precursor of a multi-positive material of lithium-ion batteries: Chinese Patent, CN103035905A[P]. 2013-04-10(in Chinese).
- [59] 马跃飞. 高镍多元前驱体的制备与研究 [J]. *当代化工研究*, 2018(3): 45-47.
- MA Yuefei. Preparation and study of high nickel multicomponent precursor [J]. *Modern Chemical Research*, 2018(3): 45-47(in Chinese).
- [60] OCHIENG A, ONYANGO M S, KUMAR A, et al. Mixing in a tank stirred by a rushton turbine at a low clearance [J]. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 2008, 47(5): 842-851.
- [61] LI Z, HU M, BAO Y, et al. Particle image velocimetry experiments and large eddy simulations of merging flow characteristics in dual rushton turbine stirred tanks [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2012, 51(5): 2438-2450.
- [62] ZHU Q, XIAO H, CHEN A, et al. CFD study on double- to single-loop flow pattern transition and its influence on macro mixing efficiency in fully baffled tank stirred by a Rushton turbine [J]. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2019, 27(5): 993-1000.
- [63] HUANG Y, WANG Z, LI X, et al. Synthesis of $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}(\text{OH})_2$ precursor and electrochemical performance of $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ cathode material for lithium batteries [J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China(English Edition)*, 2015, 25(7): 2253-2259.
- [64] 耿淑君, 黄青山, 朱全红, 等. 共沉淀法制备 $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$ 正极材料工艺条件探究 [J]. *化工学报*, 2018, 69(1): 175-187.
- GENG Shujun, HUANG Qingshan, ZHU Quanhong, et al. Investigation on synthesis conditions of $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$ cathode material via co-precipitation [J]. *CIESC Journal*, 2018, 69(1): 175-187(in Chinese).
- [65] 智福鹏, 王娟辉, 杨健壮. 浅谈镍钴锰三元前驱体合成工艺 [J]. *甘肃冶金*, 2019, 41(6): 72-75, 105.
- ZHI Fupeng, WANG Juanhui, YANG Jianzhuang. Discussion on synthesis technology of nickel cobalt manganese ternary composite hydroxide precursor [J]. *Gansu Metallurgy*, 2019, 41(6): 72-75, 105(in Chinese).
- [66] 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): 1905-1910.
- LIU Yanlong. Research progress on the influence of precursors on ternary materials [J]. *Power Technology*, 2019, 43(12): 1905-1910(in Chinese).
- [67] YOON S J, PARK K J, LIM B B, et al. Improved performances of $\text{LiNi}_{0.65}\text{Co}_{0.08}\text{Mn}_{0.27}\text{O}_2$ cathode material with full concentration gradient for Li-ion batteries [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2015, 162(2): 3059-3063.
- [68] RYU H H, PARK G T, YOON C S, et al. Microstructural degradation of Ni-rich $\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}]\text{O}_2$ cathodes during accelerated calendar aging [J]. *Small*, 2018, 14(45): 1803179.
- [69] KIM U H, LEE E J, YOON C S, et al. Compositionally graded cathode material with long-term cycling stability for electric vehicles application [J]. *Advanced Energy Materials*, 2016, 6(22): 1601417.
- [70] KONDRAKOV A O, SCHMIDT A, XU J, et al. Anisotropic lattice strain and mechanical degradation of high- and low-nickel NCM cathode materials for Li-ion batteries [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2017, 121(6): 3286-3294.
- [71] RYU H H, PARK K J, YOON C S, et al. Capacity fading of Ni-rich $\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}]\text{O}_2$ ($0.6 \leq x \leq 0.95$) cathodes for high-energy-density lithium-ion batteries: Bulk or surface degradation? [J]. *Chemistry of Materials*, 2018, 30(3): 1155-1163.
- [72] YIN S, DENG W, CHEN J, et al. Fundamental and solutions of microcrack in Ni-rich layered oxide cathode materials of lithium-ion batteries [J]. *Nano Energy*, 2021, 83: 105854.
- [73] 刘帅, 宋顺林, 刘亚飞, 等. 锂离子电池用高镍单晶正极材料的研究进展 [J]. *山东化工*, 2018, 47(16): 46-49.
- LIU Shuai, SONG Shunlin, LIU Yafei, et al. Research progress in the single crystal of high nickel cathode materials

for lithium-ion batteries[J]. [Shandong Chemical Industry](#), 2018, 47(16): 46-49(in Chinese).

[74] 肖建伟, 刘良彬, 符泽卫, 等. 单晶 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{O}_2$ 三元正极材料研究进展[J]. [电池工业](#), 2017, 21(2): 51-54.

XIAO Jianwei, LIU Liangbin, FU Zewei, et al. Research progress in the single crystal $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{O}_2$ ternary cathode materials[J]. [Chinese Battery Industry](#), 2017, 21(2): 51-54(in Chinese).

[75] LI H, LI J, MA X, et al. Synthesis of single crystal $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ with enhanced electrochemical performance for lithium ion batteries[J]. [Journal of the Electrochemical Society](#), 2018, 165(5): 1038-1045.

[76] XU X, HUO H, JIAN J, et al. Radially oriented single-crystal primary nanosheets enable ultrahigh rate and cycling properties of $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ cathode material for lithium-ion batteries[J]. [Advanced Energy Materials](#), 2019, 9(15): 1803963.

[77] SUN Y K, MYUNG S T, PARK B C, et al. Synthesis of spherical nano- to microscale core-shell particles $\text{Li}[(\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1})_{1-x}(\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5})_x]\text{O}_2$ and their applications to lithium batteries[J]. [Chemistry of Materials](#), 2006, 18(22): 5159-5163.

[78] SUN Y K, CHEN Z, NOH H J, et al. Nanostructured high-energy cathode materials for advanced lithium batteries[J]. [Nature Materials](#), 2012, 11(11): 942-947.

[79] KIM U H, RYU H H, KIM J H, et al. Microstructure-controlled Ni-rich cathode material by microscale compositional partition for next-generation electric vehicles[J]. [Advanced Energy Materials](#), 2019, 9(15): 1803902.