



国家出版基金项目
NATIONAL PUBLICATION FOUNDATION

有色金属

理论与技术前沿丛书
SERIES OF THEORETICAL AND TECHNOLOGICAL FRONTIERS OF
NONFERROUS METALS

红土镍矿多元材料冶金

LATERITE METALLURGY FOR COMPOUND MATERIALS

李新海 李灵均 王志兴 郭华军 著

Li Xinhai Li Lingjun Wang Zhixing Guo Huajun



中南大学出版社
www.csupress.com.cn



中国有色集团



国家出版基金项目
NATIONAL PUBLICATION FOUNDATION

有色金属理论与技术前沿丛书

红土镍矿多元材料冶金

LATERITE METALLURGY FOR COMPOUND MATERIALS

李新海 李灵均 王志兴 郭华军 著

Li Xin hai Li Lingjun Wang Zhixing Guo Huajun



中南大学出版社
www.csupress.com.cn



中国有色集团

图书在版编目(CIP)数据

红土镍矿多元材料冶金/李新海等著.
—长沙:中南大学出版社,2015.10
ISBN 978-7-5487-2023-2

I.红... II.李... III.红土型矿床-镍矿床-有色金属冶金
IV.TF815

中国版本图书馆CIP数据核字(2015)第267384号

红土镍矿多元材料冶金

李新海 李灵均 王志兴 郭华军 著

-
- 责任编辑 刘颖维
责任印制 易建国
出版发行 中南大学出版社
社址:长沙市麓山南路 邮编:410083
发行科电话:0731-88876770 传真:0731-88710482
印 装 长沙超峰印刷有限公司

-
- 开 本 720×1000 1/16 印张 13.25 字数 263千字
版 次 2015年10月第1版 印次 2015年10月第1次印刷
书 号 ISBN 978-7-5487-2023-2
定 价 60.00元
-

图书出现印装问题,请与经销商调换

内容简介

Introduction

本书在阐述材料化冶金理论上,论述了以红土镍矿为原料合成多金属共掺杂 $\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y(\text{OH})_2$ 和 $\text{FePO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 前驱体的方法,经配锂热处理后分别得到锂离子电池正极材料 $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$ 和 LiFePO_4 。其中主元素与金属掺杂元素(Cr、Mg、Al等)分别以氢氧化物或磷酸盐的形式均匀地分布在这两种前驱体颗粒中,因此合成 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 和 LiFePO_4 时无需再掺杂。这不仅显著缩短了工艺流程,降低了生产成本,而且掺杂元素的引入能有效抑制富镍三元材料的锂镍混排,缓解锂离子脱嵌过程中的结构变化,提高 LiFePO_4 体相内的电导率,最终提升这两种正极材料的电化学性能。

作者简介

About the Authors

李新海，男，1962年生。中南大学教授，博士生导师，国务院政府特殊津贴获得者。先后主持国家“973”计划、国家科技支撑计划、湖南省科技计划重大专项等多项课题。研究方向主要涉及先进电池与储能材料，如锂离子电池、镍氢电池、无汞碱锰电池、燃料电池等；碳素材料，如碳纳米管、富勒烯、超级电容器用碳材料等；有色金属资源高效利用，如盐湖资源和复杂镍、钴、锰、锂资源等。先后有12项科研成果通过省部级科技成果鉴定，荣获省部级以上科技奖励10项，其中国家科技进步二等奖1项、湖南省技术发明一等奖1项、湖南省科技进步一等奖1项。申请国家发明专利60余项，授权发明专利30余项，发表学术论文300余篇。

李灵均，男，1984年生，冶金物理化学博士，长沙理工大学教师。2014—2015年在香港城市大学从事博士后工作；目前在国家留学基金的资助下，在加拿大 Dalhousie University 从事锂离子电池的研究。主持国家自然科学基金、湖南省自然科学基金、湖南省教育厅基金等项目。研究方向主要涉及多元材料冶金与先进微纳能源材料，包括难处理资源的高效分离提取，高能量高安全锂离子电池微纳材料的设计、可控生长、界面原位修饰、体相掺杂以及晶体结构分析。

王志兴，男，1970年生，中南大学教授，博士生导师，冶金

编辑出版委员会

Editorial and Publishing Committee

国家出版基金项目
有色金属理论与技术前沿丛书

主任

罗 涛(教授级高工 中国有色矿业集团有限公司总经理)

副主任

邱冠周(教授 国家“973”项目首席科学家)

陈春阳(教授 中南大学党委常委、副校长)

田红旗(教授 中南大学副校长)

尹飞舟(编审 湖南省新闻出版局副局长)

张 麟(教授级高工 大冶有色金属集团控股有限公司董事长)

执行副主任

王海东 王飞跃

委员

苏仁进 文援朝 李昌佳 彭超群 谭晓萍

陈灿华 胡业民 史海燕 刘 辉 谭 平

张 曦 周 颖 汪宜晔 易建国 唐立红

李海亮

总序

Preface

当今有色金属已成为决定一个国家经济、科学技术、国防建设等发展的重要物质基础，是提升国家综合实力和保障国家安全的关键性战略资源。作为有色金属生产第一大国，我国在有色金属研究领域，特别是在复杂低品位有色金属资源的开发与利用上取得了长足进展。

我国有色金属工业近 30 年来发展迅速，产量连年来居世界首位，有色金属科技在国民经济建设和现代化国防建设中发挥着越来越重要的作用。与此同时，有色金属资源短缺与国民经济发展需求之间的矛盾也日益突出，对国外资源的依赖程度逐年增加，严重影响我国国民经济的健康发展。

随着经济的发展，已探明的优质矿产资源接近枯竭，不仅使我国面临有色金属材料总量供应严重短缺的危机，而且因为“难探、难采、难选、难冶”的复杂低品位矿石资源或二次资源逐步成为主体原料后，对传统的地质、采矿、选矿、冶金、材料、加工、环境等科学技术提出了巨大挑战。资源的低质化将会使我国有色金属工业及相关产业面临生存竞争的危机。我国有色金属工业的发展迫切需要适应我国资源特点的新理论、新技术。系统完整、水平领先和相互融合有色金属科技图书的出版，对于提高我国有色金属工业的自主创新能力，促进高效、低耗、无污染、综合利用有色金属资源的新理论与新技术的应用，确保我国有色金属产业的可持续发展，具有重大的推动作用。

作为国家出版基金资助的国家重大出版项目，《有色金属理论与技术前沿丛书》计划出版 100 种图书，涵盖材料、冶金、矿业、地学和机电等学科。丛书的作者荟萃了有色金属研究领域的院士、国家重大科研计划项目的首席科学家、长江学者特聘教授、国家杰出青年科学基金获得者、全国优秀博士论文奖获得者、国家重大人才计划入选者、有色金属大型研究院所及骨干企

业的顶尖专家。

国家出版基金由国家设立，用于鼓励和支持优秀公益性出版项目，代表我国学术出版的最高水平。《有色金属理论与技术前沿丛书》瞄准有色金属研究发展前沿，把握国内外有色金属学科的最新动态，全面、及时、准确地反映有色金属科学与工程方面的新理论、新技术和新应用，发掘与采集极富价值的研究成果，具有很高的学术价值。

中南大学出版社长期倾力服务有色金属的图书出版，在《有色金属理论与技术前沿丛书》的策划与出版过程中做了大量极富成效的工作，大力推动了我国有色金属行业优秀科技著作的出版，对高等院校、科研院所及大中型企业的有色金属学科人才培养具有直接而重大的促进作用。

王淀佐

2010年12月

前言

Foreword

全球镍资源比较丰富,据美国地质调查局的资料显示,2006年世界已查明镍储量为6400万吨,其中39.4%为硫化镍矿、60.6%为红土镍矿。由于硫化镍矿资源品质相对要好,Ni、Co易于富集,且工艺技术成熟,目前60%以上的镍是从硫化镍矿中提取的。然而,随着世界经济的发展,可用的硫化镍资源已日益枯竭,红土镍矿生产镍的比例正在迅速提高。为此,如何有效开发占全球镍储量2/3的红土镍矿成了当今镍冶金的研究热点。

红土镍矿一般都伴生有Co、Mn、大量的Fe及多种对 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 和 LiFePO_4 有益的掺杂元素,目前主要是利用其中的Ni元素,Ni被用于不锈钢、高温合金、催化材料、二次电池材料、燃料电池材料等领域。其他元素如Co、Mn、Fe、Cr、Mg、Al等,非但没有得到很好的利用,还需经一系列复杂的除杂、分离和提纯的工序将其除去。这不仅显著提高了生产的成本,还严重浪费了资源,同时含大量金属离子废水的排放对环境也会造成污染。

另外,随着石油的不断消耗及全球环境的日益恶化,人们对应用于电动车及电动工具的高能量、高功率锂离子二次电池的需求快速增长,同时对其正极材料也提出了越来越高的要求。层状锂离子电池正极材料 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 综合了 LiNiO_2 的高比容量、 LiCoO_2 良好的循环性能和 LiMnO_2 的高安全性能等优点,成为高能量密度锂离子电池的首选材料之一。橄榄石结构的锂离子电池正极材料 LiFePO_4 因具有结构稳定、热稳定性好、对环境无污染等优势,成为高安全、长寿命锂离子电池的重要材料。

目前制备 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 和 LiFePO_4 的前驱体大多为化学纯或分析纯的Ni盐、Co盐、Mn盐和Fe盐。这些高纯金属盐大部分是由多种矿石分别经过不同的除杂工序获得的,而利用这些高纯原料制备 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 和 LiFePO_4 时又须添加一些

对其电化学性能有益的掺杂元素(如 Cr、Mg、Al 等),这些组成元素和掺杂元素大多在天然矿物中就存在,从而导致矿物除杂与材料掺杂工艺重复,成本大大增加。因此,直接利用矿物制备锂离子电池正极材料的前驱体是降低其生产成本的有效方法。

综上所述,随着资源的日益缺乏和环境问题的日益突显,加快研发综合利用矿物中各种元素的新技术、新工艺已成为矿物利用的必然趋势。本书在对红土镍矿冶金及锂离子电池正极材料的研究进展进行详细总结的基础上,以红土镍矿为原料,合成多金属掺杂正极材料 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 和 LiFePO_4 ,并对掺杂机理进行了较系统的研究,反映了红土镍矿材料化冶金的理论研究和工艺技术的最新成果。

本书各章内容来自李灵均撰写的博士学位论文,指导老师为李新海、王志兴和郭华军。本书是在中南大学出版社的鼓励和帮助下出版的。本书编写过程中得到了中南大学冶金与环境学院领导的大力支持,冶金物理化学与化学新材料研究所也给予了热情的帮助,在此表示感谢。本书中的研究内容是在国家重点基础研究发展计划(共生氧化矿多元材料化冶金基础,课题编号 2007CB613607)的资助下完成的,在此表示感谢。

由于作者水平有限,书中难免会出现一些错误和不妥之处,敬请广大读者批评指正。

著者

2015年9月

目录

Contents

| | |
|--|----|
| 第1章 概述 | 1 |
| 1.1 引言 | 1 |
| 1.2 镍资源概况及利用现状 | 1 |
| 1.3 红土镍矿提取工艺 | 2 |
| 1.3.1 红土镍矿的火法处理工艺 | 2 |
| 1.3.2 红土镍矿的湿法处理工艺 | 3 |
| 1.3.3 其他处理方法 | 5 |
| 1.4 红土镍矿净化工艺 | 5 |
| 1.4.1 红土镍矿中铁的分离工艺 | 5 |
| 1.4.2 红土镍矿中其他元素的分离工艺 | 7 |
| 1.5 锂离子电池的发展及工作原理 | 8 |
| 1.5.1 锂离子电池的发展简史 | 8 |
| 1.5.2 锂离子电池的工作原理 | 8 |
| 1.6 锂离子电池正极材料研究进展 | 9 |
| 1.6.1 锂钴氧系正极材料 | 10 |
| 1.6.2 锂镍氧系正极材料 | 11 |
| 1.6.3 锂锰氧系正极材料 | 12 |
| 1.6.4 三元复合正极材料 $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$ | 12 |
| 1.6.5 橄榄石型正极材料 | 17 |
| 1.7 红土镍矿多元材料冶金 | 20 |
| 第2章 红土镍矿磷酸除铁及富集 Ni、Co、Mn 的研究 | 22 |
| 2.1 引言 | 22 |
| 2.2 实验 | 22 |
| 2.2.1 实验原料 | 22 |
| 2.2.2 实验设备 | 24 |

| | | |
|--------------|--|-----------|
| 2.2.3 | 实验方法 | 24 |
| 2.2.4 | 分析与检测 | 26 |
| 2.3 | 红土镍矿磷酸除铁的研究 | 28 |
| 2.3.1 | 酸矿比对红土镍矿浸出率的影响 | 28 |
| 2.3.2 | 溶度积计算和分析 | 29 |
| 2.3.3 | 酸矿比对沉淀过程元素分布的作用规律 | 31 |
| 2.3.4 | pH 对沉淀过程元素分布的作用规律 | 32 |
| 2.3.5 | 沉淀剂量对沉淀过程元素分布的作用规律 | 34 |
| 2.3.6 | 氧化剂量对沉淀过程元素分布的作用规律 | 35 |
| 2.4 | 硫化沉淀富集 Ni、Co、Mn 的研究 | 36 |
| 2.4.1 | 溶度积计算和分析 | 37 |
| 2.4.2 | Ni、Co、Mn 净化液的制备 | 39 |
| 2.4.3 | 控制 pH 对沉淀过程主元富集的影响 | 40 |
| 2.4.4 | 溶液的初始 pH 对沉淀过程元素富集率的影响 | 42 |
| 2.4.5 | 硫化剂量对沉淀过程元素富集率的影响 | 43 |
| 2.4.6 | 反应时间对沉淀过程元素富集率的影响 | 45 |
| 2.4.7 | 反应温度对沉淀过程元素富集率的影响 | 46 |
| 2.5 | 本章小结 | 47 |
| 第 3 章 | 红土镍矿制备多金属共掺杂 LiFePO_4 的研究 | 49 |
| 3.1 | 引言 | 49 |
| 3.2 | 实验 | 50 |
| 3.2.1 | 实验原料 | 50 |
| 3.2.2 | 实验设备 | 50 |
| 3.2.3 | LiFePO_4 的合成 | 51 |
| 3.2.4 | 元素分析 | 51 |
| 3.2.5 | 材料物理性能表征 | 51 |
| 3.2.6 | 电化学性能测试 | 52 |
| 3.3 | 结果与讨论 | 53 |
| 3.3.1 | 焙烧条件的确定 | 53 |
| 3.3.2 | 元素组成分析 | 54 |
| 3.3.3 | SEM 与 EDS 分析 | 54 |
| 3.3.4 | TEM 与元素分布 | 55 |
| 3.3.5 | 晶体结构与原子占位 | 58 |
| 3.3.6 | 电化学性能测试 | 62 |

| | | |
|------------|--|-----------|
| 3.3.7 | 交流阻抗分析 | 65 |
| 3.3.8 | 循环伏安分析 | 68 |
| 3.4 | 本章小结 | 68 |
| 第4章 | 快速沉淀—热处理法制备 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 的研究 | 69 |
| 4.1 | 引言 | 69 |
| 4.2 | 实验 | 70 |
| 4.2.1 | 实验原料 | 70 |
| 4.2.2 | 实验设备 | 70 |
| 4.2.3 | 快速沉淀—热处理法制备 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ | 71 |
| 4.2.4 | 元素分析 | 71 |
| 4.2.5 | 材料物理性能表征 | 71 |
| 4.2.6 | 电化学性能测试 | 71 |
| 4.3 | 超快反应时间对 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}(\text{OH})_2$ 及 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 的影响 | 71 |
| 4.3.1 | $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}(\text{OH})_2$ 的晶体结构 | 72 |
| 4.3.2 | $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}(\text{OH})_2$ 的表面形貌 | 72 |
| 4.3.3 | $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}(\text{OH})_2$ 的 TEM 及电子衍射分析 | 74 |
| 4.3.4 | $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 的晶体结构与原子占位 | 75 |
| 4.3.5 | $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 的表面形貌 | 77 |
| 4.3.6 | $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 的电化学性能 | 78 |
| 4.3.7 | 循环伏安分析 | 81 |
| 4.4 | 快速沉淀—热处理法制备 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 的优化 | 81 |
| 4.4.1 | 反应 pH 对 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}(\text{OH})_2$ 及 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 的影响 | 81 |
| 4.4.2 | 焙烧温度对 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 的影响 | 87 |
| 4.4.3 | 掺锂量对 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 的影响 | 91 |
| 4.5 | 本章小结 | 95 |
| 第5章 | $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 掺杂改性与机理研究 | 97 |
| 5.1 | 引言 | 97 |
| 5.2 | 实验 | 98 |
| 5.2.1 | 实验原料 | 98 |
| 5.2.2 | 实验设备 | 98 |
| 5.2.3 | 快速沉淀—热处理法制备 M 掺杂 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ | 99 |
| 5.2.4 | 材料物理性能表征 | 99 |
| 5.2.5 | 电化学性能测试 | 100 |

| | | |
|---|---|------------|
| 5.3 | Fe、Ca、Mg、Al 单掺杂 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 的研究 | 100 |
| 5.3.1 | $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1-x}\text{Mn}_{0.1}\text{Fe}_x\text{O}_2$ 样品的结构与性能 | 100 |
| 5.3.2 | $\text{LiNi}_{0.8-x}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{Ca}_x\text{O}_2$ 样品的结构与性能 | 104 |
| 5.3.3 | $\text{LiNi}_{0.8-x}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{Mg}_x\text{O}_2$ 样品的结构与性能 | 107 |
| 5.3.4 | $\text{LiNi}_{0.8-x}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{Al}_x\text{O}_2$ 样品的结构与性能 | 111 |
| 5.4 | $\text{LiNi}_{0.8-x}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{Cr}_x\text{O}_2$ 的掺杂机理与性能研究 | 114 |
| 5.4.1 | $\text{LiNi}_{0.8-x}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{Cr}_x\text{O}_2$ 的元素组成与形貌 | 115 |
| 5.4.2 | TEM 和 EDS 分析 | 116 |
| 5.4.3 | $\text{LiNi}_{0.8-x}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{Cr}_x\text{O}_2$ 的晶体结构与原子占位 | 116 |
| 5.4.4 | $\text{LiNi}_{0.8-x}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{Cr}_x\text{O}_2$ 样品中 Ni、Mn、Cr 的离子状态 | 119 |
| 5.4.5 | 离子状态对元素分布及晶体结构的影响规律 | 127 |
| 5.4.6 | 电化学性能与晶体结构及离子状态的相互关系 | 129 |
| 5.4.7 | 循环伏安及交流阻抗分析 | 132 |
| 5.5 | Cr、Mg 共掺杂 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 的研究 | 136 |
| 5.5.1 | $\text{LiNi}_{0.78}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{Cr}_x\text{Mg}_y\text{O}_2$ 的晶体结构 | 136 |
| 5.5.2 | $\text{LiNi}_{0.78}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{Cr}_x\text{Mg}_y\text{O}_2$ 的表面形貌 | 138 |
| 5.5.3 | $\text{LiNi}_{0.78}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{Cr}_x\text{Mg}_y\text{O}_2$ 的电化学性能 | 138 |
| 5.6 | 本章小结 | 142 |
| | | |
| 第 6 章 红土镍精矿制备多金属共掺杂 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 的研究 | | 145 |
| | | |
| 6.1 | 引言 | 145 |
| 6.2 | 实验 | 145 |
| 6.2.1 | 实验原料 | 145 |
| 6.2.2 | 实验设备 | 147 |
| 6.2.3 | 实验方法 | 148 |
| 6.2.4 | 元素分析 | 149 |
| 6.2.5 | 材料物理性能表征 | 149 |
| 6.2.6 | 电化学性能测试 | 149 |
| 6.3 | 红土镍精矿常温浸出工艺试验研究 | 150 |
| 6.3.1 | 酸矿比对红土镍精矿浸出率的影响 | 150 |
| 6.3.2 | 浸出时间对红土镍精矿浸出率的影响 | 151 |
| 6.3.3 | 液固比对红土镍精矿浸出率的影响 | 152 |
| 6.3.4 | 浸出渣的矿相 | 153 |
| 6.3.5 | 红土镍精矿和浸出渣 EDS 分析 | 153 |

| | |
|---|------------|
| 6.4 红土镍精矿浸出液定向除铁的研究 | 154 |
| 6.4.1 溶度积计算和分析 | 154 |
| 6.4.2 除铁过程元素分布规律 | 155 |
| 6.5 红土镍精矿净化液的制备 | 156 |
| 6.5.1 溶度积计算和分析 | 156 |
| 6.5.2 氟化剂量对沉淀过程除杂效果的影响 | 158 |
| 6.5.3 pH 对沉淀过程除杂效果的影响 | 159 |
| 6.5.4 反应时间对沉淀过程除杂效果的影响 | 160 |
| 6.5.5 反应温度对沉淀过程除杂效果的影响 | 161 |
| 6.6 精矿净化液合成多金属共掺杂 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 的研究 | 162 |
| 6.6.1 元素分析 | 162 |
| 6.6.2 SEM 和 EDS 分析 | 163 |
| 6.6.3 TEM 与元素分布 | 164 |
| 6.6.4 晶体结构与原子占位 | 165 |
| 6.6.5 矿样中 Ni、Mn、Cr 的离子状态 | 168 |
| 6.6.6 电化学性能与循环伏安分析 | 173 |
| 6.7 本章小结 | 176 |
| 第7章 结论 | 178 |
| 参考文献 | 181 |

第1章 概述

1.1 引言

镍是一种重要的战略元素,它被广泛应用于不锈钢、高温合金、催化材料、二次电池材料、燃料电池材料等领域。然而,随着世界经济的发展,可用的硫化镍资源已日渐枯竭,而利用红土镍矿生产镍逐渐成为当前的热门方法。为此,如何有效开发占全球镍储量 2/3 的红土镍矿成了当今镍冶金的研究热点。

另外,随着全球环境的日益恶化,人们对应用于电动车及电动工具的高能量、高功率锂离子二次电池的需求在快速增长,同时对其正极材料也提出了越来越高的要求。

1.2 镍资源概况及利用现状

镍是一种较为丰富的金属元素,在地球中的含量仅次于 Si、O、Fe、Mg,居第 5 位。Ni 在地核中的含量最高,以天然的镍铁合金形式存在。由于 Ni 的地球化学特性,Ni 在铁镁质岩石中的含量高于其在硅铝质岩石^[1-4]中的含量。

目前,全球可供人类开发利用的陆地镍资源主要分为硫化镍矿和红土镍矿两种,其分布和产量情况如图 1-1 所示。由图 1-1 可知,硫化镍矿占 28%,红土镍矿占 72%^[5,6]。硫化镍矿一般含镍 1% 左右,选矿后的精矿品位可达 6% ~ 12%,伴生有一定量的金属(Cu、Co)。因此,硫化镍矿的经济价值较高。红土镍矿石中几乎不含 Cu 和铂族元素,但常含有少量的 Co, Ni 和 Co 的比一般为(25 ~ 30):1。

由于硫化镍矿资源品质相对要好, Ni、Co 易于富集,且工艺技术成熟,目前 58% 以上的镍是从硫化镍矿中提取的,红土镍矿中的镍产量约为 42%。然而,因硫化镍矿的长期开采,且近 20 年来硫化镍矿的勘探没有重大发现,其储量急剧下降。如以年产镍量 120 万 t 计算,则相当于两年采完一个加拿大伏伊希湾镍矿床(近 20 年发现的唯一的大型矿床,世界第五大硫化镍矿)、5 年采完中国的金川镍矿(世界第三大硫化镍矿)。因此,全球硫化镍矿资源已出现资源危机,而且传统的几个硫化镍矿矿山(加拿大的萨德伯里、俄罗斯的诺列尔斯克、澳大利亚的坎

博尔达、中国的金川、南非的里腾斯堡等)的开采深度日益加深,矿山开采难度加大。而红土镍矿资源丰富,可露天开采,采矿成本低,选冶工艺趋于成熟,可生产氧化镍、镍硫、镍铁合金等多种中间产品,并且矿源靠海,便于运输,因此全球镍行业将资源开发的重点放在储量丰富的红土镍矿资源。据估计,到2017年从红土镍矿中生产出的镍的产量会超过从硫化镍矿生产的镍的产量^[7-12]。

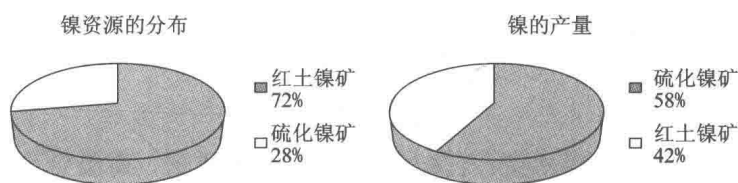


图 1-1 世界陆地镍资源分布及产量示意图

1.3 红土镍矿提取工艺

目前红土镍矿的可开采部分由三层组成:褐铁矿层、过渡层及腐殖土层,其组成与提取工艺如表 1-1^[13]所示。世界上红土镍矿的处理工艺大致有三种,分别为火法工艺、湿法工艺和火湿法结合工艺^[14]。火法工艺按其产物的不同分为还原熔炼生产镍铁的工艺和还原硫化熔炼生产镍硫的工艺。湿法工艺则按其浸出溶液的不同分为氨浸工艺和酸浸工艺。火湿法结合工艺是指红土镍矿经还原(离析)焙烧(火法)后采用选矿(湿法)方法提取有价元素的工艺。

表 1-1 红土镍矿的组成与提取工艺

| 矿层 | 化学成分/% | | | | | 特点 | 提取工艺 |
|------|---------|----------|-------|--------------------------------|-------|------|-------|
| | Ni | Co | Fe | Cr ₂ O ₃ | MgO | | |
| 褐铁矿层 | 0.8~1.5 | 0.1~0.2 | 40~50 | 2~5 | 0.5~5 | 高铁低镁 | 湿法 |
| 过渡层 | 1.5~1.8 | 0.02~0.1 | 25~40 | 1~2 | 5~15 | | 湿法—火法 |
| 腐殖土层 | 1.8~3 | 0.02~0.1 | 10~25 | 1~2 | 15~35 | 低铁高镁 | 火法 |

1.3.1 红土镍矿的火法处理工艺

火法处理工艺主要包括还原熔炼(镍铁工艺)和镍硫工艺。其基本流程如图 1-2 所示^[15, 16]。两者的共同特征是能耗大、回收率低、只能处理高品位矿石。