

# 锂离子电池正极材料 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 的制备及电化学性能

蒋世芳, 孟焕菊, 张宇栋, 刘 双, 陶占良, 陈 军

(南开大学 先进能源材料化学教育部重点实验室, 天津 300071)

**摘 要:** 首先以  $\text{AlO}_2^-$  为铝源, 采用三元共沉淀法制备前驱体  $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}(\text{OH})_2$ 。对前驱体进行 500 °C 高温处理, 随后与过量的锂盐混合均匀, 在氧气气氛下 700 °C 煅烧 12 h 制得  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$  (NCA) 材料。采用 X 射线衍射仪 (XRD) 测试可知, 所得的 NCA 材料呈典型的  $\alpha\text{-NaFeO}_2$  层状结构, 属于 R-3m 空间群。扫描电子显微镜 (SEM) 测试显示, NCA 为粒径 5~6  $\mu\text{m}$  的球状颗粒。材料在电流倍率为 0.1 C 下首次放电容量为 167.1 mAh/g, 循环 200 次以后容量保持率为 96.2%。倍率测试表明, 0.1、10 C 下 NCA 的容量分别为 184.0、112.7 mAh/g, 到恢复到 0.1 C 时, 容量仍可达 179.7 mAh/g, 具有比较好的倍率性能。

**关键词:** 三元共沉淀法; 高温处理;  $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}(\text{OH})_2$ ;  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$

中图分类号: TM912.9

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2019)02-0678-05

电动车的出现为人们日常出行提供了更便利的服务, 也为人们的生存创造了绿色无污染的环境。随着电动车科学技术的日益进步, 电动车渐渐地走入千家万户。电池的电化学性能 (容量、寿命等) 与成本在电动汽车发展中起着决定作用。锂离子电池以其高工作电压、高比容量、长循环寿命等优点在电动汽车上具有广泛的应用<sup>[1]</sup>。正极材料作为锂离子电池的关键部分, 决定着电池的电化学性能与成本。

传统的锂离子电池正极材料主要包括  $\text{LiMO}_2$  ( $M = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}$ )、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  和  $\text{LiFePO}_4$  等, 这些材料由于自身的缺点<sup>[2,3]</sup>, 无法完全满足电动汽车对高容量、大功率、长寿命等电池/电极材料的需求。为了得到高比能量型锂离子动力电池, 开发新型锂离子正极材料以及对传统正极材料进行改性迫在眉睫。目前, 传统层状氧化物正极材料通过掺杂改性得到的  $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$  (NCM) 和  $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Al}_y\text{O}_2$  (NCA) 三元材料由于具有较高的比容量和优异的循环性能已经成为研究最多、发展最快、应用前景最好的正极材料之一<sup>[4]</sup>。NCA 三元材料具有高的放电比容量, 良好的循环性能, 目前已被应用于特斯拉 Model S 车型上, 显示出广阔的应用前景。

目前制备 NCA 的主要工艺有高温固相法、化学共沉淀法和溶胶凝胶法, 其中以化学共沉淀法制备的

产品性能较好。化学共沉淀法一般是先制备含有碳酸镍钴铝和碳酸锂的混合物, 之后将混合物进行煅烧得到镍钴铝酸锂 (NCA)。但由于  $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$  形成沉淀的溶度积 ( $K_{\text{sp}}$ ) 有很大差别, 很难实现原子级别的均匀混合。为了解决 3 种元素不能均匀沉淀的问题, 本实验以  $\text{AlO}_2^-$  作 Al 盐, 让  $\text{AlO}_2^-$  在合适的 pH 下水解成  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , 其水解速率远远小于  $\text{Al}^{3+}$  沉淀速率, 使之与  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Co}(\text{OH})_2$  的沉淀速率相近, 从而保证 Ni、Co、Al 3 种元素的共沉淀, 之后煅烧制备了 NCA 材料, 并初步研究了 NCA 材料的电化学性能。

## 1 实 验

共沉淀法制备  $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}(\text{OH})_2$  前驱体: 将 42.056 g  $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  与 8.433 g  $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  溶解于 100 mL 去离子水, 得到溶液 A。将 3.3322 g  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$  溶解于 100 mL 去离子水, 搅拌过程中缓慢加入 4 g NaOH, 之后加入 13 mL 氨水 (氨水的物质的量与 A 溶液中的金属离子的总物质的量相等) 得到溶液 B。配置 300 mL 2 mol/L 的 NaOH 溶液, 得到溶液 C, 用于调节反应过程中的 pH 值。在 1.2 L 的玻璃反应釜中加入一定量的去离子水, 随后加入适量的氨水, 用溶液 C 调节 pH 至 10.70。将溶液 A、B 以相同速率 (10 h 流完) 加入反应釜, 同时加入溶液 C

收稿日期: 2018-02-26

基金项目: 国家重点研发计划 (2016YFB0901502); 国家自然科学基金 (51271094); 中央高校基本科研业务费

作者简介: 蒋世芳, 女, 1995 年生, 硕士生, 南开大学化学学院, 天津 300071, 电话: 022-23504482, E-mail: 1290680691@qq.com

以控制 pH 在 10.60~10.70 之间。如此反复进行 30 h, 最后取出产品, 用去离子水洗干净, 在 100 °C 普通烘箱过夜烘干。实验过程装置图见图 1。最后研磨, 装在样品管中。

煅烧法制备  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ : 首先取一定量的前驱体在马弗炉中于 500 °C 预处理 6 h, 然后与  $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$  按摩尔比为 1:1.05 进行充分研磨, 在管式炉中通入氧气, 于 550 °C 预烧 6 h, 700 °C 煅烧 12 h, 制备得到  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$  (NCA)。

采用日本理学公司生产的 Miniflex-600X 型 X 射线多晶粉末衍射 (XRD) 仪表征所得样品的结构和物相组成, Cu K $\alpha$  为射线源 ( $\lambda=0.154\ 06\ \text{nm}$ ), 管电压为 40 kV, 电流为 35 mA, 步长为 0.02°, 扫描范围为  $2\theta=10^\circ\sim 70^\circ$ , 扫描速度 8°/min。采用日本 JEOL 公司生产的 JSM-7500F 型扫描电子显微镜 (SEM) 观察所得样品的表面形貌和颗粒大小分布。

将制备得到的 NCA 样品、导电剂 (denka black) 和粘结剂聚偏氟乙烯 (PVDF) 按质量比 8:1:1 混合均匀, 溶于 N-甲基吡咯烷酮 (NMP) 中, 在脱泡搅拌机中以 2000 r/min 的转速搅拌 10 min, 根据浆料的稀稠

程度, 再加入适量的 NMP 溶剂, 再继续搅拌 10 min。然后将浆料转移至事先准备好的平整洁净的铝箔上刮膜, 将涂好的电极片在鼓风干燥箱里 110 °C 烘干 0.5 h, 然后转移至真空烘箱中, 在真空条件下 110 °C 干燥 10 h。烘干后取出, 用轧片机将极片轧成直径为 10 mm 的圆片, 之后再用压片机压实, 称量。为了严格控制电极片中的水分, 称量后再继续真空烘干 10 h, 降温后迅速转移至氩气手套箱中。将材料组装成 CR2032 型扣式电池进行电化学性能测试, 金属锂片为负极, NCA 材料为正极, 隔膜为 Celgard 2400, 电解液为 1.15 mol/L  $\text{LiPF}_6$  的碳酸甲基乙基酯 (EMC)-碳酸乙烯酯 (EC)-碳酸二甲酯 (DMC) 溶液 (EMC、EC、DMC 体积比为 2:1:2)。电池的组装过程在充满氩气的手套箱中完成。充放电测试在武汉蓝电电子有限公司生产的 2001CT-1 LAND 上进行, 充放电电压范围为 2.8~4.3 V。采用上海辰华仪器有限公司生产的 CHI660E 型电化学工作站对组装的电池进行循环伏安测试 (CV), 扫描电压范围为 2.5~4.5 V, 扫描速率为 0.1 mV/s。

## 2 结果与讨论

### 2.1 结构与形貌

图 2 显示了共沉淀前驱体和制备的 NCA 的 X 射线衍射图谱。由图 2a 可以看出, 前驱体与  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  结构相似, 而不是 3 种氢氧化物的混合物。由此推测, 共沉淀前驱体是  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Co}(\text{OH})_2$  和  $\text{Al}(\text{OH})_3$  的固溶体。由图 2b 可以看出, 煅烧后样品的衍射峰与  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$  的标准 PDF 卡片 (JCPDS 87-1562) 一致, 说明合成的 NCA 呈典型的  $\alpha\text{-NaFeO}_2$  型晶体结构, 空间群为 R-3m。NCA 结构中, Li 原子占据 3a 位点, Ni, Co, Al 3 种原子占据 3b 位点, O 原子占据 6c 位点。由于  $\text{Li}^+$  的离子半径 (0.076 nm) 和  $\text{Ni}^{2+}$  (0.069 nm) 相近, 容易造成阳离子混排, 两者的混排的程度可以用

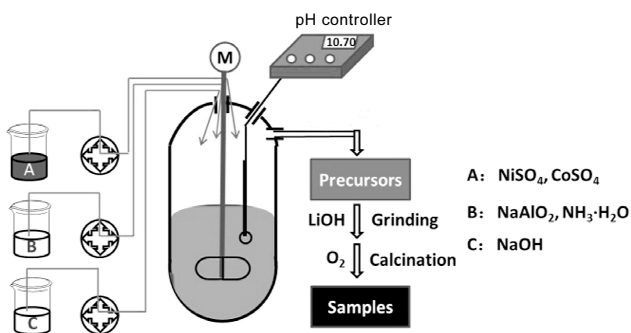


图 1 实验过程装置图

Fig.1 Schematic illustration of the preparation process

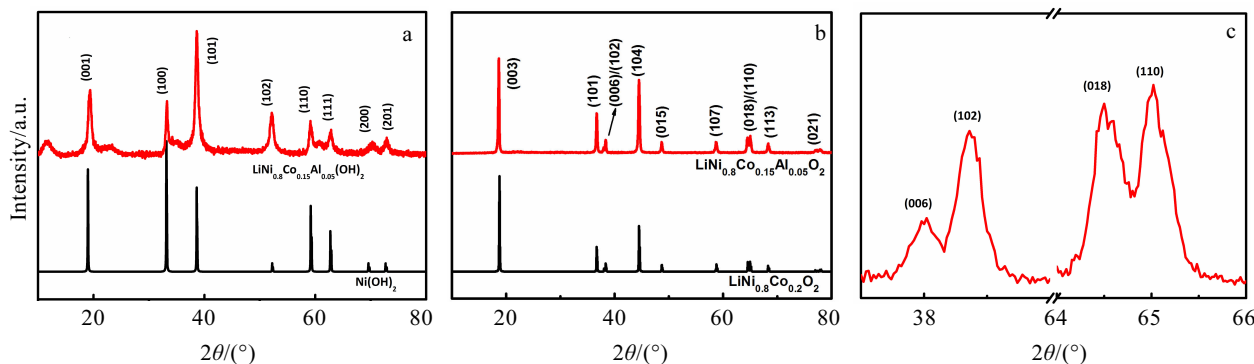


图 2 前驱体和 NCA 的 XRD 图谱

Fig.2 XRD patterns of precursors (a) and NCA (b, c)

$I_{003}/I_{104}$  的比值预测。同时，层状结构的有序性可以用  $R$  因子 ( $R=(I_{006}+I_{102})/I_{101}$ ) 以及 (006)/(102)、(018)/(110) 衍射峰分裂的明显程度判断<sup>[5-7]</sup>。经计算，制备的 NCA 材料的  $I_{003}/I_{104}=1.211$ ， $R$  因子为 0.44，从图 2c 可以看出，(006)/(102)、(018)/(110) 分裂较为明显。综合各项因素表明，以  $\text{AlO}_2^-$  为铝源，采用三元共沉淀法制备的 NCA 材料具有较低的阳离子混排和较好的层状结构。

图 3 是由三元共沉淀法制备的前驱体  $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}(\text{OH})_2$  以及高温煅烧制备的 NCA 材料的 SEM 照片以及 EDS 面分布。可以看出，前驱体呈球状，直径为 5~6  $\mu\text{m}$ ，具有较好的完整度和均匀性，微米球主要由纳米片组成 (图 3a)。图 3b 是高温煅烧后产物 NCA 的 SEM 图，经过高温煅烧后产物基本保持了前驱体的微米球形貌，微米球表面光滑，由一次粒子堆积而成。这种结构可以提高材料的振实密度，从而有利于电池结构中正极材料的充填。利用 SEM 附带的 EDS 对图 3b<sub>1</sub> 中 Ni、Co、Al 元素分布进行了分析，结果表明，Ni、Co、Al 3 种金属元素均匀分布在

微米球中，这也进一步证明了以  $\text{AlO}_2^-$  为 Al 盐合成产物的优势，可以实现元素的均匀混合 (图 3c)。

### 2.2 电化学测试

图 4 为 NCA 材料在电流倍率为 0.1 C (1 C=180  $\text{mA}\cdot\text{g}^{-1}$ ) 下的首次和 200 次的充放电以及循环寿命曲线。NCA 在 0.1 C 下首次放电容量为 167.1  $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ ，在 200 次后的容量保持率为 96.2%，这与其较小的阳离子混排、稳定的层状结构相对应。

图 5 显示了 NCA 经活化后的倍率性能图。0.1 C 时，NCA 的放电容量为 184.0  $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ ，10 C 时为 112.7  $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ ，当电流倍率降为 0.1 C 时，放电容量可以达到 179.7  $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。这说明 NCA 材料结构稳定，具有良好的倍率性能。

图 6 为 NCA 的循环伏安特性曲线。从图中可以看出，第 1 次循环明显偏移第 2 和 3 次循环，这主要是由于首次充放电过程中电极材料表面产生 SEI 膜。在随后的扫描过程中曲线基本重合。第 2 和 3 次循环有明显的 3 对氧化还原峰，分别对应着 3 个相转变过

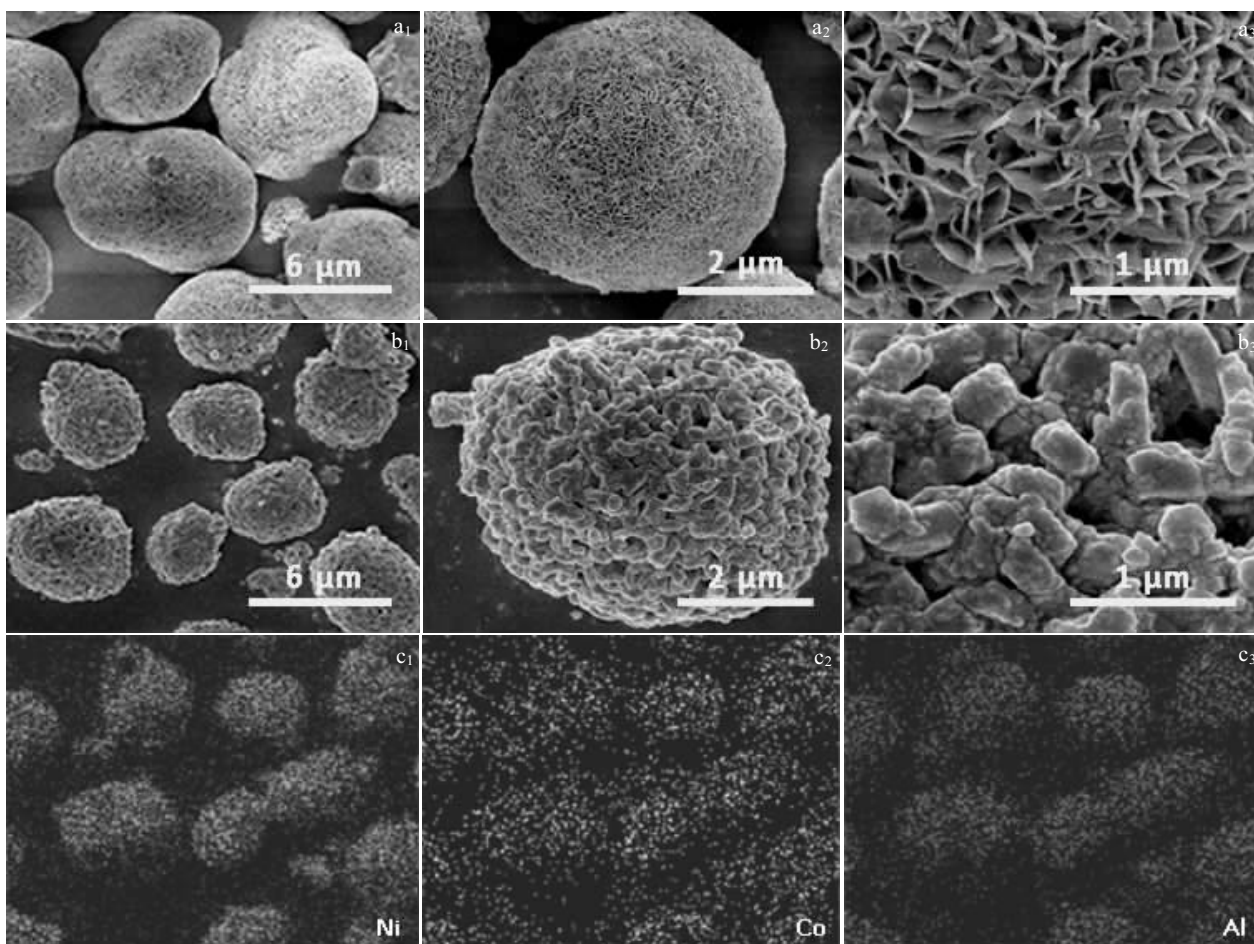


图 3 前驱体和 NCA 不同放大倍数下的 SEM 照片以及 NCA 的 EDS 面分布

Fig.3 SEM images of precursors (a<sub>1</sub>, a<sub>2</sub>, a<sub>3</sub>) and NCA (b<sub>1</sub>, b<sub>2</sub>, b<sub>3</sub>) at different magnifications and corresponding EDS mapping of Fig.3b<sub>1</sub>: (c<sub>1</sub>) Ni, (c<sub>2</sub>) Co, and (c<sub>3</sub>) Al

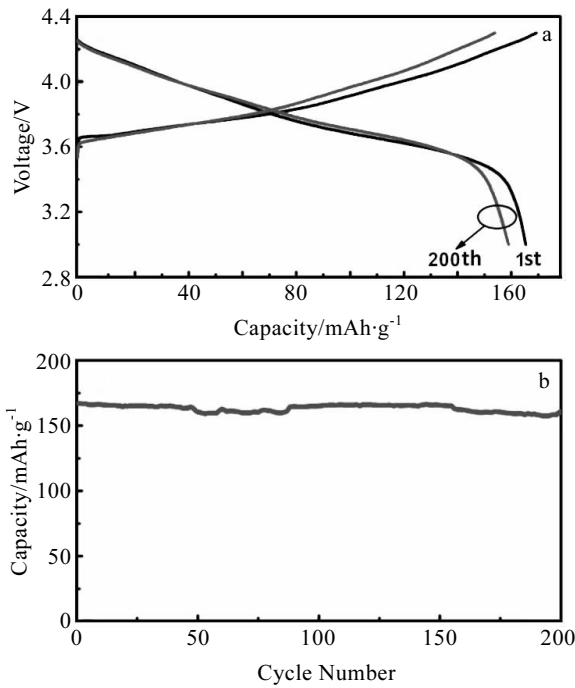


图 4 NCA 材料在 0.1 C 下的首次和 200 次放电曲线和循环寿命图

Fig.4 First and 200<sup>th</sup> charge-discharge curves (a) and cycling performance (b) of NCA at 0.1 C

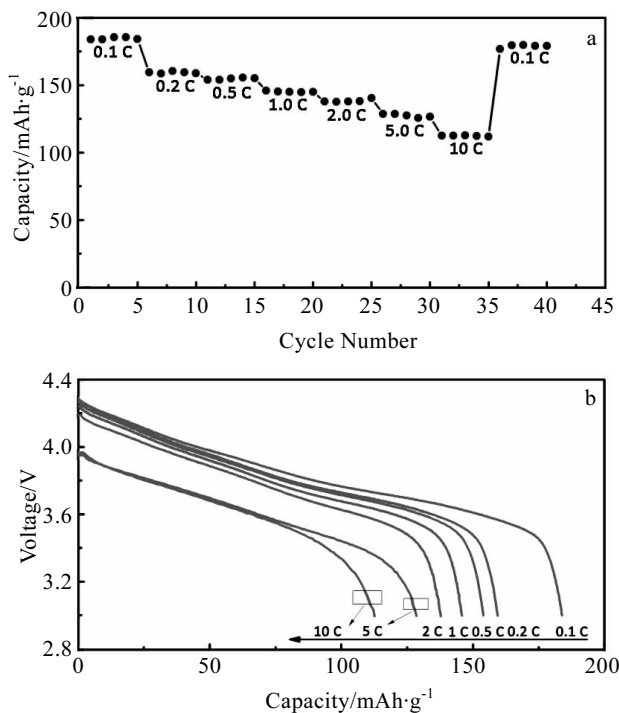


图 5 NCA 材料的倍率性能和不同倍率下的放电曲线

Fig.5 Rate capacity (a) and discharge curves (b) of NCA at different rates

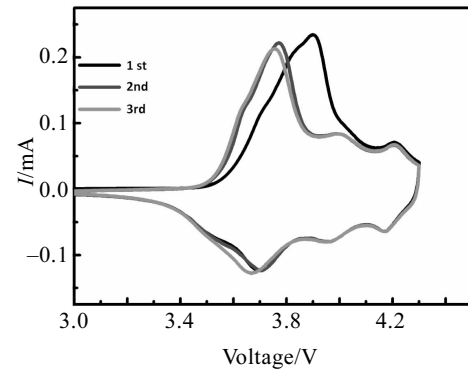


图 6 NCA 的循环伏安特性曲线

Fig.6 Cyclic voltammogram of NCA

程: 在 3.6/3.75 V 附近为  $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{4+}$  氧化还原电对, 对应六方相 ( $\text{H}_1$ ) 向单斜相 ( $\text{M}$ ) 转变。在 3.93/4.02 V 附近与 4.22/4.23 V 附近分别对应单斜相 ( $\text{M}$ ) 向六方相 ( $\text{H}_2$ ) 和  $\text{H}_2$  相向六方相 ( $\text{H}_3$ ) 的转化<sup>[8,9]</sup>。3 对氧化电位与还原电位的电压差很小, 说明在充放电过程中电极极化很小。由此推测, 以  $\text{AlO}_2^-$  为 Al 盐, 用共沉淀法制备的  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$  材料有很好的电化学可逆性, 这与上述的循环及倍率性能测试结果是一致的。

### 3 结 论

1) 以偏铝酸钠为铝源, 采用三元共沉淀法可以制备得到 NCA 的球状前驱体  $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}(\text{OH})_2$ 。对前驱体进行 500 °C 高温处理, 随后与稍过量的锂盐混合均匀, 在氧气气氛下 700 °C 煅烧 12 h 可制得  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$  (NCA) 材料。

2) 该方法制备的 NCA 颗粒中, Ni、Co、Al 元素分布均匀, 具有较低的阳离子混排和较好的层状结构。

3) NCA 材料具备较好的循环性能 (0.1 C 下首次放电容量为  $167.1 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ , 循环 200 次以后容量保持率为 96.2%) 和良好的倍率性能 (10 C 下的容量仍可达到  $112.7 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ )。

#### 参考文献 References

- [1] Jaguemont J, Boulon L, DubéY. *Applied Energy*[J], 2016, 164(15): 99
- [2] Xu B, Qian D, Wang Z *et al. Materials Science & Engineering R Reports*[J], 2012, 73(5-6): 51
- [3] Sun Lingna(孙灵娜), Fang Bo(方波), Xu Jiajie(徐佳杰) *et al. Rare Metal Materials & Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2016, 45(S1): 219

- [4] Wu N, Wu H, Yuan W *et al. Journal of Materials Chemistry A* [J], 2015, 3(26): 13 648
- [5] Jianming Z, Wang H, Arumugam M. *ACS Applied Materials & Interfaces*[J], 2015, 7(12): 6926
- [6] Zhou P, Zhang Z, Meng H *et al. Nanoscale*[J], 2016, 8: 19 263
- [7] Xiong X, Wang Z, Yue P *et al. Journal of Power Sources*[J], 2013, 222(2): 318
- [8] Yoon S, Jung K N, Yeon S H *et al. Journal of Electroanalytical Chemistry*[J], 2012, 683: 88
- [9] Meng H, Zhou P, Zhang Z *et al. Ceramics International*[J], 2017, 43(4): 3885

## Preparation and Electrochemical Properties of $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ as Cathode Material for Lithium Ion Batteries

Jiang Shifang, Meng Huanju, Zhang Yudong, Liu Shuang, Tao Zhanliang, Chen Jun

(Key Laboratory of Advanced Energy Materials Chemistry, Ministry of Education, Nankai University, Tianjin 300071, China)

**Abstract:** The  $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}(\text{OH})_2$  precursor was prepared by a co-precipitation method, and  $\text{AlO}_2^-$  was used as an Al source. The precursor was processed at 500 °C, and then mixed with excess  $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$  and calcined at 700 °C for 12 h under the  $\text{O}_2$  atmosphere. Finally,  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$  (NCA) materials were synthesized. X-ray diffraction (XRD) test shows that the NCA material is a typical  $\alpha$ - $\text{NaFeO}_2$  layered structure and belongs to the R-3m space group. According to scanning electron microscopy (SEM) observation, they are uniform spheroidal particles with a diameter of 5~6  $\mu\text{m}$ . The results of electrochemical tests show that the first discharge capacity of NCA is 167.1 mAh/g at 0.1 C rate, and the capacity retention rate after 200 cycles is 96.2%. The rate capacity test indicates that its capacity at 0.1 C and 10 C is 184.0 and 112.7 mAh/g, respectively. When restored to 0.1 C, the capacity can reach 179.7 mAh/g, and has a good rate performance.

**Key words:** co-precipitation method; high-temperature process;  $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}(\text{OH})_2$ ;  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$

---

Corresponding author: Tao Zhanliang, Ph. D., Professor, College of Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071, P. R. China, Tel: 0086-22-23504482, E-mail: taozhl@nankai.edu.cn