

# 锂离子电池三元正极材料 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 研究进展

付微婷 陈绍敏 苟敏涛 张小洪 石斌

贵州梅岭电源有限公司, 特种化学电源国家重点实验室 贵州 遵义 563000

**【摘要】**  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$  (NCA) 由于其较优的结构稳定性、高容量、对环境友好和低成本等优势而成为非常有商业前景的锂离子电池三元正极材料。但是也存在一些问题: 如阳离子混排、倍率性能和高温循环性不佳等, 进而影响了锂离子电池性能。本文综述了 NCA 材料的结构与特性、材料的制备方法, 重点阐述了 NCA 材料存在的问题及改性方法, 并展望该材料的应用研究前景。

**【关键词】** 锂离子电池;  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ ; 制备方法; 改性

现阶段, 电源已经成为人类生产生活不可或缺的重要条件, 尤其是近些年来, 供电系统不断要求电源实现轻量化, 并且对电源的性能要求也一直在提升。锂离子电池是人们所熟知的一种化学电源, 因其具有比能量高, 循环寿命长、安全环保等突出优点, 一些供电系统将此类电池当做储能电源的首选, 但在锂离子电池发挥独特优势的过程中, 高性能正极材料所产生的作用非常重要, 同时也是对电池比能量进行提升的重要条件。

与常用的  $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$  等正极材料相比, 三元正极材料成本更低, 比容量更高, 是近些年制备高能量密度锂离子电池的首选; 通过 Mn/Al 对  $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}/\text{Al}_{1-x-y}\text{O}_2$ , Mn 或 Al 的加入使材料结构变得更加稳定, 并且提高了其热稳定性, 进而使材料的整体性能得到提升。根据加入的元素不同三元正极材料可分为 NCM ( $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{O}_2$ ) 路线和 NCA ( $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_{1-x-y}\text{O}_2$ ) 路线, 其中 NCM 材料中 Ni, Co 和 Mn 三种元素的常规比例有 523, 622, 811, NCA 材料中 Ni, Co 和 Al 三种元素的常规比例则主要为 8:1.5:0.5, 目前, 我国仍以 NCM 路线为高能量密度锂离子电池的主要材料路线, 而 NCA 产量较小, 但 NCA 体系在国外发展的比较成熟。相对于 NCM, NCA 在长循环过程中阳离子混排程度更低, 结构更稳定, 循环性能更好, 其以优异的综合性能和较低的成本成为研究热点。因此下文主要介绍 NCA 材料的结构与特性, 制备方法, 存在的问题和改性方法进行综述。

## 1 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 材料结构与特性

$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$  与  $\text{LiCoO}_2$  结构相似, 具有

$\alpha\text{-NaFeO}_2$  层状结构, 属于 R-3m 空间群, 六方晶系,  $\text{Li}^+$  位于层状结构的 3a 位置,  $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$  和  $\text{Co}^{3+}$  位于层状结构的 3b 位置,  $\text{O}^{2-}$  位于层状结构的 6c 位置。

$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$  正极材料综合了  $\text{LiCoO}_2$  和  $\text{LiNiO}_2$  材料的优点, 适量 Ni 的存在有助于提高材料的容量, 由于  $\text{Ni}^{2+}$  (0.069nm) 与  $\text{Li}^+$  (0.076nm) 半径接近, 当  $\text{Ni}^{2+}$  含量过高时容易发生阳离子混排现象将导致材料充放电容量下降; Co 存在可有效抑制材料中阳离子混排现象, 有助于稳定材料层状结构, Al 存在有利于改善材料结构稳定性。Ni、Co 和 Al 之间具有明显的协同作用, 其性能优于某一单一组分的层状正极材料。

## 2 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 制备方法

影响  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$  正极材料的电化学性能的关键因素中, 除自身晶体结构外, 还有各元素的化学计量比、结晶度、粒径的大小等。层状  $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_{1-x-y}\text{O}_2$  正极材料的颗粒形貌、微观结构、材料电化学性能在很大程度上取决于材料制备方法, 目前制备镍钴铝酸锂三元正极材料的合成方法主要有高温固相法、共沉淀-高温固相法、溶胶-凝胶法等。

### 2.1 高温固相法

高温固相法是将锂盐、铝盐、过渡金属盐按一定的化学计量比经球磨混合均匀, 再经高温煅烧得到产物。该法优点是制备简单, 制备过程易控制, 缺点是原料采用机械混合存在混合不均匀且粒径大小不一情况, 进而可导致材料电化学性能较差, 此外高温煅烧时间较长, 能耗高。

Hongbin Xie<sup>[1]</sup> 等采用  $\text{Ni}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Co}_2\text{O}_3$  和  $\text{Li-OH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  为原料, 并将其按一定的化学计量比经研磨

混合均匀后, 将其在氧气气氛下, 经 600℃煅烧 6h, 再经 725℃煅烧 24h 得到  $\text{LiNi}_{0.95-x}\text{Co}_x\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$  材料。研究表明, CO、Al 掺杂可改善  $\text{LiNiO}_2$  循环性能, 随 Al 掺杂量的增大, 材料首次放电比容量下降。 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$  材料在 3~4.3V 电压范围内, 首次放电比容量为 178mAh/g, 首效为 82.2%, 循环 20 周后容量保持率为 94.4%。

## 2.2 共沉淀 - 高温固相法

共沉淀 - 高温固相法是将多种阳离子溶液混合加入沉淀剂, 经沉淀反应、再经过滤、洗涤、干燥得到前驱体, 然后将前驱体与适量锂源混合均匀后进行高温煅烧得到产物。共沉淀法通过控制加料浓度、温度、pH、转速等, 可使 Ni、Co 和 Al 混合更加均匀, 该制备方法具有制备简单且易于控制, 成本低、合成周期短等优点, 在工业上得到广泛的应用。

Tian L<sup>[2]</sup> 等采用碳酸盐共沉淀法合成正极材料前驱体  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}(\text{OH})_2$ , 将其与  $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  均匀混合后进行高温煅烧, 得到结构具有  $\alpha\text{-NaFeO}_2$  层状结构的球形  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$  正极材料。Liu 等<sup>[3]</sup> 采用 Ni、Co、Al 的硫酸盐、 $\text{NH}_4\text{OH}$ 、 $\text{NaOH}$  以及  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  为原料, 通过共沉淀法得到  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}(\text{OH})_2$  前驱体, 将其与  $\text{LiOH}$  混合均匀在 700℃高温煅烧得到  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$  正极材料, 实验结构表明, 该材料具有良好的电化学性能, 首次放电比容量高达 193.5mAh/g, 以 0.2C 倍率循环 50 周后, 容量保持率为 95.1%。

## 2.3 溶胶凝胶法

溶胶 - 凝胶法是将过渡金属盐和络合剂混合, 形成稳定的溶胶体系, 溶胶经缓慢聚合形成凝胶, 对其进行干燥、研磨、高温煅烧即可得到微米级或者纳米级的产物。这种制备方法具有反应易控制, 化学均匀性较好, 产物粒径较小等优点, 但是也存在产物颗粒形貌难以控制、制备时间长, 操作过程繁琐等缺点。

Jae Sung Seo 等<sup>[4]</sup> 采用  $\text{LiNO}_3$ 、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  为原料, 经溶胶凝胶法制备得到粒径小于 1  $\mu\text{m}$  的  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2-x}\text{Al}_x\text{O}_2$  材料, 研究表明, 随 Al 掺杂量的增大, 材料首次放电比容量下降, 循环性有所提升。Hwang 等<sup>[5]</sup> 以  $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{Al}(\text{OH})_3$  的溶胶为原料, 经溶胶凝胶法制备得到  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}(\text{OH})_2$  前驱体, 后将前驱体与  $\text{LiOH}$  均匀混合后进行高温煅烧得到  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$  正极材料, 该正极材料首效高达 90%, 放电容量为 175mAh/g。

## 3 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 存在的问题及改性研究

高镍  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$  由于其具有高的比容量, 相对较低的成本和对环境的友好性, 被认为是有前途的锂离子正极材料。但是, NCA 材料的高温循环性和倍率性能、热稳定性欠缺限制了其大规模应用。NCA 材料主要

存在以下问题: (1) 锂镍混排现象。在材料合成过程中, 由于  $\text{Li}^+$  (0.076nm) 与  $\text{Ni}^{2+}$  (0.069nm) 离子半径相似,  $\text{Ni}^{2+}$  占据了部分  $\text{Li}^+$  空位, 且在充放电的过程中, 部分  $\text{Ni}^{2+}$  容易迁移至锂层占据  $\text{Li}^+$  空位发生  $\text{Li}^+/\text{Ni}^{2+}$  混排, 导致材料的晶体结构发生转变, 生成不可逆向, 导致容量损失, 内阻增大, 电化学性能下降。(2) 表面性质不稳定。材料暴露在空气中极易形成  $\text{LiOH}$  和  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  等杂相, 该杂相易与电解液反应, 造成容量损失。(3) 二次粒子的微裂纹。在长期循环过程中,  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$  次级颗粒的表面会产生很多微裂纹, 活性材料继续与电解液发生副反应, 循环容量衰减严重。

上述几种问题, 很大程度上阻碍了 NCA 正极材料的商业化进程, 对此研究者们做了一系列相关工作来降低不利因素的存在, 提高材料电化学性能, 主要有表面包覆、离子掺杂等改性方法。

### 3.1 表面包覆改性

表面包覆是改善正极材料性能的一种重要手段。表面包覆的目的是在 NCA 正极材料表面包覆一层稳定的修饰层, 减少其与电解液的直接接触, 进而减少与电解液之间副反应的发生, 有效抑制正极中活性物质的溶解, 提高材料的结构稳定性, 循环性能、倍率性能及热稳定性。常见的包覆材料有金属氧化物 (如  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{SiO}_2$  等)、氟化物 (如  $\text{AlF}_3$ 、 $\text{LiF}$  等)、磷酸盐类 (如  $\text{AlPO}_4$ 、 $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$  等)、有机物包覆 (聚苯胺、十二烷基硫酸钠等) 等<sup>[6]</sup>。

Hao 等<sup>[7]</sup> 通过原位生长法将  $\text{Co}_3\text{O}_4$  包覆在 NCA 材料表面, 改性后的材料与原始 NCA 相比, 其循环和倍率性能显著提高。电化学性能的提高归因于  $\text{Co}_3\text{O}_4$  包覆层能够有效抑制正极材料与电解液之间的副反应同时还可降低电荷转移阻抗。

Yan Qing Lai 等<sup>[8]</sup> 通过  $\text{TiO}_2$  包覆改性 NCA 材料, 改性后的材料与原始 NCA 材料在常温下的电化学性能相差很小, 但是在 60℃下,  $\text{TiO}_2$  包覆的 NCA 正极材料具有更佳的循环性能。

Yoon 等<sup>[9]</sup> 人制备通过石墨烯与 NCA 机械混合制得石墨烯 - NCA 复合正极材料, 明显提高了 NCA 材料的循环性能和倍率性能, 石墨烯掺杂包覆 NCA 正极材料, 在 10C、20C 倍率下比容量分别为 152 和 112mAhg<sup>-1</sup>, 约是同倍率下纯 NCA 比容量的 2 倍, 电化学性能的提高归因于石墨烯层增加的电接触, 这降低了电池极化, 同时一定程度抑制 NCA 材料与电解液之间不必要的副反应, 对材料有一定保护作用改善了电化学性能。

### 3.2 离子掺杂改性

三元正极材料常通过掺杂某些金属或非金属阳离子来取代材料晶格中某些离子, 离子掺杂后可有效降低材料  $\text{Li}^+/\text{Ni}^{2+}$  阳离子混排现象, 提高材料结构稳定性, 同时,

适当离子掺杂可提高材料电导率和  $\text{Li}^+$  的迁移速率, 抑制充放电过程中材料的可逆相变, 从而改善材料电化学性能。

Nurpeissova 等人<sup>[10]</sup> 通过 Ti 掺杂  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$  得到  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.02}\text{Ti}_{0.03}\text{O}_2$  正极材料。结果表明, 离子掺杂后的材料与未掺杂材料首次放电容量分别为 225mAh/g 和 192mAh/g; 以 1C 倍率循环 50 周容量保持率分别为 74% 和 67%, Ti 掺杂可有效提高了 NCA 材料的电化学性能。

Kondo 等<sup>[11]</sup> 采用  $\text{Mg}^{2+}$  取代部分  $\text{Ni}^{3+}$ , 通过共沉淀法制备得到 Mg 掺杂的  $\text{LiNi}_{0.8-x}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{Mg}_x\text{O}_2$  ( $x=0,0.05$ ) 正极材料, 结果表明: 离子掺杂后材料的电化学性能得到有效提高。在 60℃ 时,  $\text{LiNi}_{0.75}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2$  以 2C 倍率循环 500 周后, 容量保持率高达 91%, 而未掺杂的材料容量保持率仅为 83%。此外, 在充放电过程中, 与未掺杂材料相比,  $\text{Mg}^{2+}$  掺杂抑制了材料循环过程中电荷转移电阻的增加。

Bin Huang 等<sup>[12]</sup> 合成了  $\text{Mn}^{4+}$  掺杂的  $\text{LiNi}_{0.795}\text{Co}_{0.152}\text{Al}_{0.043}\text{Mn}_{0.01}\text{O}_2$  正极材料, 结果表明, 表面  $\text{Mn}^{4+}$  的存在可以抑制充放电循环中的容量衰减, 大幅度的提升了材料在高温、过充、储存等方面的性能。

Hongbin Xie<sup>[13]</sup> 等合成一系列  $\text{Na}^+$  掺杂的  $\text{Li}_{1-x}\text{Na}_x\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$  ( $x=0,0.01,0.02,0.05$ ) 正极材料, 结果表明,  $\text{Na}^+$  掺杂可减少阳离子混排现象, 抑制材料的体积变化, 增加材料结构稳定性, 从而可有效改善材料的电化学性能。与未掺杂的材料相比,  $\text{Na}^+$  掺杂的材料虽然首次放电克比容量和首效略微下降, 但其倍率性能和循环性能得到明显提升。

#### 4 总结与展望

高镍三元正极材料  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$  综合了钴酸锂、镍酸锂等正极材料的优点, 在某一定程度上弥补其缺点, 该材料具有较高的可逆比容量、相对较低成本, 较优的电化学性能。但是 NCA 材料也存在易发生阳离子混排、高温循环性及热稳定性欠缺, NCA 材料电池对生产环境要求苛刻等问题, 这也限制了其在商业上的大规模应用, 针对这些问题, 研究者们主要通过对 NCA 材料进行表面包覆、离子掺杂等改性方法来改善材料的结构稳定性及电化学性能。未来, 随着人们对 NCA 材料容量衰减机理的进一步认识, 以及材料合成与改性技术的不断进步, NCA 正极材料必将得到更广泛的应用。

#### 【参考文献】

- [1] XIE H B, HU G R, DU K, et al. An improved continuous co-precipitation method to synthesize  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$  cathode material[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2016, 666: 84-87.
- [2] Tian L, Liang K, Wen X, et al. Enhanced cycling stability and rate capability of  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$  cathode material by a facile coating method [J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2018, 812: 22-27.
- [3] Liu Wanmin, Hu Guorong, Dong Zhong, et al. Synthesis of spherical  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$  cathode materials for lithium ion batteries by a co-oxidation-controlled crystallization method[J]. Chinese Chemical Letters, 2011, 22(9): 1099-1102.
- [4] SEO J S, LEE J W. Fast growth of the precursor particles of  $\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.16}\text{Al}_{0.04})\text{O}_2$  via a carbonate co-precipitation route and its electrochemical performance[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2017(694): 703-709.
- [5] Hwang Ilkyu, Lee Chulwee, Kim Jaechang. Particle size effect of Ni-rich cathode materials on lithium ion battery performance [J]. Materials Research Bulletin, 2012, 47(1): 73-78.
- [6] 李想, 谢正伟, 吴锐, 瞿美臻. 镍钴铝酸锂高镍系正极材料的研究进展 [J]. 电池, 2015, 45(01): 54-57.
- [7] HAO Z D, XU X L, DENG S X, et al. In situ growth of  $\text{Co}_3\text{O}_4$  cating layer derived from MOFs on  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$  cathode materials [J]. Ionics, 2018.
- [8] LAI Y O, XU M, ZHANG Z A, et al. Optimized structure stability and electrochemical performance of  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$  by sputtering nanoscale ZnO film [J]. Journal of Power Sources, 2016(309): 20-26.
- [9] S. Yoon, K. N. Jung, S. H. Yeon, C. S. Jin, and K. H. Shin, Electrochemical properties of  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ -graphene composite as cathode materials for lithium-ion batteries [J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2012(683): 88-93.
- [10] NURPEISSOVA A, CHOI M H, KIM J S, et al. Effect of titanium addition as nickel oxide formation inhibitor in nickel-rich cathode material for lithium-ion batteries [J]. Journal of Power Sources, 2015, 299(1): 425-433.
- [11] Kondo H, Takeuchi Y, Sasaki T, et al. Effects of Mg-substitution in  $\text{Li}(\text{Ni}, \text{Co}, \text{Al})\text{O}_2$  positive electrode materials on the crystal structure and battery performance [J]. Journal of Power Sources, 2007, 174: 1131-1136.
- [12] HUANG B, LI X H, WANG Z X, et al. A comprehensive study on electro-chemical performance of Mn-surface-modified  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ , synthesized by an in situ oxidizing-coating method [J]. Journal of Power Sources, 2014(252): 200-207.
- [13] H. Xie, K. Du, G. Hu, et al. The role of sodium in  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$  cathode material and its electrochemical behaviors. [J]. J. Phys. Chem. C. 2016, 120(6): 3235-3241.