

DOI: 10.13208/j.electrochem.180328

Artical ID:1006-3471(2019)06-0660-09

Cite this: *J. Electrochem.* 2019, 25(6): 660-668

Http://electrochem.xmu.edu.cn

锂离子电池高镍正极材料掺铝的作用及掺铝方法的研究

王丹凤, 李益孝, 王伟立, 杨 勇*

(厦门大学化学化工学院, 福建 厦门 361005)

摘要: 为了探究铝对高镍层状氧化物在结构、形貌及性能方面的影响, 本文采用两种不同的方式掺铝以制备 NCA 正极材料 ($\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$): 一是固相法即将共沉淀合成的 NC 前驱体 ($\text{Ni}_{0.84}\text{Co}_{0.16}(\text{OH})_2$) 在混锂烧结过程混入铝源 (纳米 Al_2O_3 或 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$); 二是共沉淀法即直接在合成前驱体过程中混入铝源 ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 或 NaAlO_2) 即合成 NCA 前驱体 ($\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}(\text{OH})_{2.05}$) 后再混锂烧结. 结果表明, 掺铝能够降低阳离子混排程度、维持层状结构的稳定性, 改善材料在充放电循环过程的放电电压及中值电压大幅下降的情况, 提高其循环性能. 其中以 NaAlO_2 为铝源合成 NCA 前驱体所制备的 NCA 材料性能最优: 在 3.0 ~ 4.3 V 充放电区间, 0.1C 倍率下首圈放电比容量达 $198 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 首次库仑效率可达 94.6%, 1C 倍率下循环 200 圈后容量保持率达 70%.

关键词: 锂离子电池; 共沉淀法; 高镍材料; 铝掺杂

中图分类号: O646

文献标识码: A

锂离子电池以其高能量密度、长循环寿命、绿色无污染等优点已广泛应用于各类便携式电子设备中, 并且逐渐扩展到新能源汽车、储能与军事应用等领域. 进一步提高其能量密度和降低其成本是锂离子电池未来发展的主要方向, 而锂离子电池的能量密度极大程度地取决于正极材料种类的选择, 因此, 急需高比能量、低成本、长寿命且安全的正极材料^[1].

层状镍钴铝复合正极材料是一种极具发展前景的材料, 其结构类似于 LiCoO_2 , 在过渡金属层中处于 3b 位置的 Co 元素被 Ni、Al 部分取代, Co、Ni、Al 均为 +3 价, 充放电过程中 Al^{3+} 保持不变价起到稳定结构的作用^[2]. 研究最为广泛的 NCA 正极材料 ($\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$) 由于其高容量 ($\sim 200 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$) 和其层状结构可较好地脱嵌锂而备受关注, 然而这类材料在循环过程中表现出快速的容量衰退、阻抗上升以及热稳定性差等问题^[3-5]. 因此, 一些金属元素被掺杂在三元材料晶格中, 在一定程度上来延长其循环寿命并改善稳定性^[6-7]. Mudit 等^[8]研究了在 NCM523 中掺杂 Al 的影响, 认为 Al 能

起到稳定作用主要是由于其较强的 Al-O 离子共价键, 该键可使材料在脱锂的状态下保持结构的稳定. Chen 等^[9]研究了掺杂 Al 的 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 正极商业材料, 发现 Al 掺杂通过稳定正极侧的电荷转移阻抗来抑制电池阻抗上升. 大量的文献报道 Al 掺杂可有效改善高镍层状材料的稳定性, 但关于其掺杂铝源及工艺对材料性能的影响并没有太多详细的叙述. 近年来随着共沉淀法合成高镍前驱体工艺的大规模商业化, 急需研发与之相契合的掺铝方法^[10-11].

本文基于共沉淀法^[12-16]采用不同的掺铝工艺制备了球形 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 材料, 并较为系统地对比分析了掺铝工艺和铝源对高镍层状材料在晶体结构、微观形貌及电化学性能方面的影响, 进一步地探究 Al 在高镍材料中起到的作用, 并为开发高镍材料新的合成工艺提供一些基础实验依据.

1 实验

1.1 材料合成

1) $\text{LiNi}_{0.84}\text{Co}_{0.16}\text{O}_2$ 的制备

按化学计量比称取 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (分析纯) 和

收稿日期: 2018-03-28, 修订日期: 2018-05-02 * 通讯作者, Tel: (86-592)2185753, E-mail: yyang@xmu.edu.cn

福建省科技重大专项 (No. 2014HZ0002-1)、福建省科技创新领军人才项目资助

CoSO₄·7H₂O(分析纯)配成 2.0 mol·L⁻¹ 金属溶液,取片状 NaOH(分析纯)配制成 4.0 mol·L⁻¹ 碱液,取浓氨水(25%~28%,分析纯)配成 1.0 mol·L⁻¹ 溶液.反应器是带有导流筒的 1.28 L 容器,底液为去离子水.反应开始时,以 NaOH 作沉淀剂而氨水作络合剂,在 N₂ 保护气氛下将金属溶液通过蠕动泵(保定格兰恒流泵,型号 BT100-1F)以一定速度滴入反应器中使加料过程持续 24 h,pH 自动加液机(克罗玛,型号 CPH-1A)控制溶液的 pH 在 11.0 左右、反应温度 55 °C、搅拌速度 500 r·min⁻¹,待加料结束后继续陈化 12 h,实验流程如图 1 所示.之后,将反应器中的沉淀取出用去离子水反复多次洗涤直至滤液为中性,继而在 120 °C 鼓风干燥箱中烘干 6 h 得到 NC 前驱体(Ni_{0.84}Co_{0.16}(OH)₂)记为 preNC.将 NC 前驱体与过量 5% 的 Li₂CO₃(分析纯)混合均匀后置入通有氧气的管式炉(天津市中环实验电炉,型号 SK-G06123K)中在 780 °C 下高温煅烧 15 h,得到 NC 材料(LiNi_{0.84}Co_{0.16}O₂)记为 NC.

2) 固相法掺铝制备 LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O₂

将共沉淀法合成的 NC 前驱体与锂源(Li₂CO₃)、铝源(纳米 Al₂O₃ 或 Al(NO₃)₃·9H₂O)按照所设计材料的化学计量比并控制锂过量 5%,采用研磨混合均匀后在 780 °C 下烧结 15 h 得到 NCA 材料(LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O₂)分别记为 NCA-Al₂O₃、NCA-Al(NO₃)₃.

3) 共沉淀法掺铝制备 LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O₂

按化学计量比称取 NiSO₄·6H₂O、CoSO₄·7H₂O

和 Al₂(SO₄)₃·18H₂O(分析纯)配成 2.0 mol·L⁻¹ 金属溶液,其余条件同 1.1-1),如图 1 中路径一所示通过共沉淀法合成 NCA 前驱体(Ni_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}(OH)_{2.05})记为 preNCA-Al₂(SO₄)₃.

按化学计量比称取 NiSO₄·6H₂O、CoSO₄·7H₂O 和 NaAlO₂(分析纯),前两者配成 2.0 mol·L⁻¹ 溶液而 NaAlO₂ 溶于氨水溶液中,其余条件同 1.1-1),如图 1 中路径二所示通过共沉淀法合成 NCA 前驱体(Ni_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}(OH)_{2.05})记为 preNCA-NaAlO₂.

将共沉淀法合成的两种不同铝源的 NCA 前驱体与锂源混合均匀后在 780 °C 下烧结 15 h 得到 NCA 材料(LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O₂)分别记为 NCA-Al₂(SO₄)₃、NCA-NaAlO₂.

1.2 材料表征

使用 Rigaku Ultima IV X 射线衍射仪(日本理学株式会社)来分析样品的晶体结构,辐射源为 Cu K_α,管压 35 kV,管流 15 mA,扫描范围 10°~80°,扫描速率 10°·min⁻¹.使用 Zesis SUPRA 55 场发射扫描电镜(德国蔡司)观察样品的微观形貌,并结合 EDS 能谱仪分析样品的元素分布.

1.3 电化学性能测试

按照 8:1:1 的质量比例分别称取正极活性材料(NC 或 NCA)、粘结剂聚偏氟乙烯(PVDF,电池级)及导电剂乙炔黑(电池级),溶剂为 N-甲基吡咯烷酮(NMP,电池级).球磨混合均匀后将浆料均匀涂布在铝箔上,涂布好的电极片在 80 °C 真空干燥箱中烘干 12 h.以自制的电极片为正极,金属锂片

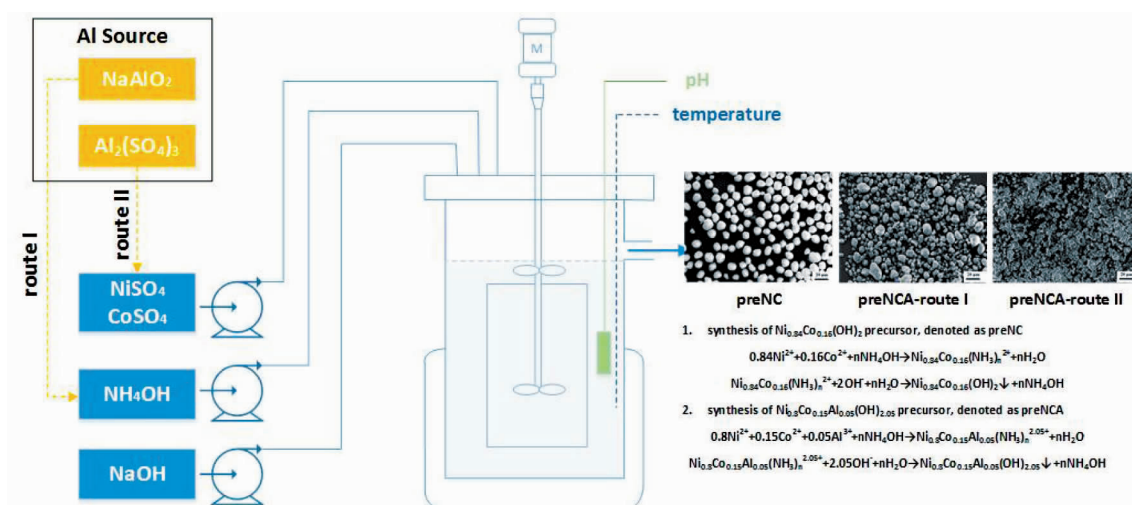


图 1 共沉淀合成 NC 及 NCA 前驱体的实验流程图

Fig. 1 Flow-chart diagram showing the synthesis route of NCA and NC precursors by co-precipitation method

为负极,隔膜为 Celgard 2325,电解液为 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{LiPF}_6/\text{EC}+\text{DMC}$ (体积比 1:1). 在充满氩气的手套箱中组装成 CR2025 扣式电池. 采用 Land CT2001A 充放电测试系统(武汉蓝电电子有限公司)对电池进行恒流充放电测试,1C 倍率对应的电流密度为 $200 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$,电压区间为 $3.0 \sim 4.3 \text{ V}$,具体的测试程序为:先恒流充电(0.1C、0.2C 或者 1C)至 4.3 V ,然后以 4.3 V 恒压充电 30 min ,再以恒流放电至 3 V .

2 结果与讨论

2.1 铝掺杂对前驱体及材料结构的影响

图 2 是 NC 前驱体及 NCA 前驱体的 XRD 谱图,可用于观察共沉淀法掺铝后对前驱体结构的影响. 从图中可以看出,前驱体的特征衍射峰与 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 标准的 PDF 卡片吻合良好,NC 前驱体具有 β 型氢氧化镍的结构. 值得注意的是 NCA 的前驱体在 $2\theta \approx 11^\circ$ 处多出一个弱峰,据报道该峰来自于所谓的层状双氢氧化物(LDH)^[12,17-18]. 由于 Al^{3+} 的引入造成晶体结构中电荷不平衡,使得一些阴离子插入到 $\text{TM}(\text{OH})_2$ 层间去维持电荷平衡,引发结构错位及堆垛层错形成 LDH 相,进一步造成前驱体的阴离子杂质超标. 相较于硫酸铝,采用偏铝酸钠为铝源合成的 NCA 前驱体,衍射峰强度较强即结晶度较好,且属于 LDH 结构的衍射峰强较弱,具有较稳定的晶体结构.

图 3 是 NC 材料及固相法掺铝合成的 NCA 材料的 XRD 谱图,可用于观察固相法掺铝对层状高镍正极材料结构的影响. 由 XRD 谱图可知,NC 和 NCA 材料均是具有 R-3m 空间群的 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 型层状结构,且(006)/(012)和(018)/(110)两对峰均分裂明显, c/a 数值大于 4.93,层状结构比较规整^[19-20]. 将(018)/(110)局部放大可以看到相较于 NC 材料,采用固相法掺入铝源后的 NCA 材料 018 峰向低角度偏移,而 110 峰向高角度偏移. 由表 1 可以发

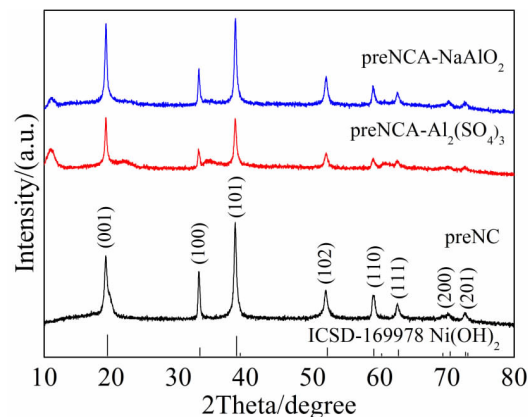


图 2 NC 及 NCA 前驱体的 XRD 谱图

Fig. 2 XRD patterns of NC precursor and NCA precursor prepared by co-precipitation method

现,表征 $\text{Li}^+/\text{Ni}^{2+}$ 混排程度的 I_{003}/I_{104} 在掺铝的样品中数值较高,说明固相法及共沉淀法掺铝均可以有效地减弱 $\text{Li}^+/\text{Ni}^{2+}$ 混排,且共沉淀法掺铝的效果更加显著,推测是由于共沉淀法相较于固相法而言更容易使 Al 均匀地掺杂进入晶格.

2.2 铝掺杂对前驱体及材料形貌的影响

图 4 为共沉淀法合成的 NC 前驱体及掺入不同铝源的 NCA 前驱体的 SEM 照片,可以观察共沉淀法掺铝对前驱体形貌的影响. 从图中可以看出,共沉淀法合成的 NC 前驱体为粒径 $15 \mu\text{m}$ 左右的较均匀规则的球形颗粒,采用硫酸铝(Al^{3+})作为铝源合成的前驱体,不具备规则的球形形貌,存在大量的二次颗粒间的团聚,导致较宽的粒径分布且二次颗粒形状不规则;而采用偏铝酸钠(AlO_2^-)作为铝源合成的前驱体可明显改善二次颗粒团聚的问题,球形度也相对较好. 相较于 NC 前驱体,NCA 前驱体的球形度有一定程度的劣化可能是由于 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 与 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 的 K_{sp} 相差较大 (4.57×10^{-33} , 2.0×10^{-15} , 1.58×10^{-15}),导致沉淀的过

表 1 不同 NC 及 NCA 正极材料的晶格参数

Tab. 1 Lattice parameters of different NC and NCA cathode materials

Material	$a/\text{\AA}$	$c/\text{\AA}$	c/a	I_{003}/I_{104}
NC	2.868	14.170	4.940	1.233
NCA- Al_2O_3	2.865	14.183	4.950	1.541
NCA- $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$	2.867	14.182	4.947	1.596
NCA- $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	2.859	14.180	4.960	2.119
NCA- NaAlO_2	2.866	14.186	4.950	1.636

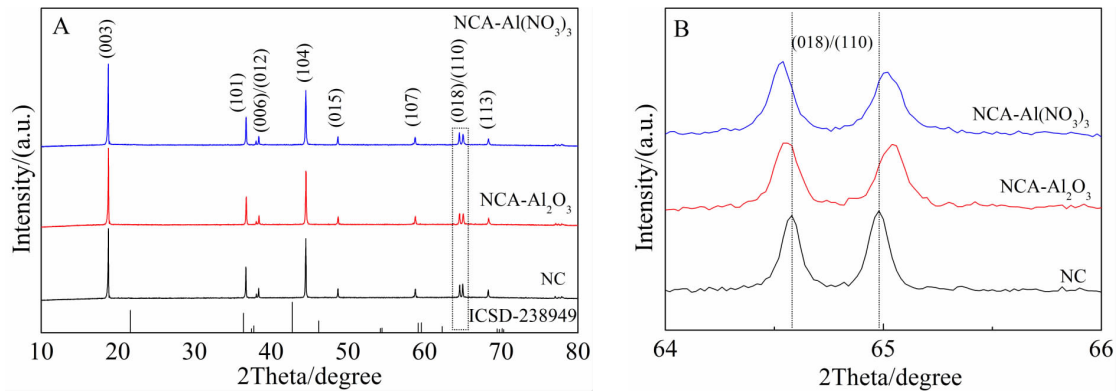


图 3 NC 及 NCA 材料的 XRD 谱图:(A) NC 及固相法掺铝制备的 NCA 材料的 XRD 图;(B) (A)图中选定区域的局部放大图
Fig. 3 XRD patterns of (A) NC cathode and NCA cathode prepared by solid phase method, (B) the enlarged patterns for the selected region indicated in (A)

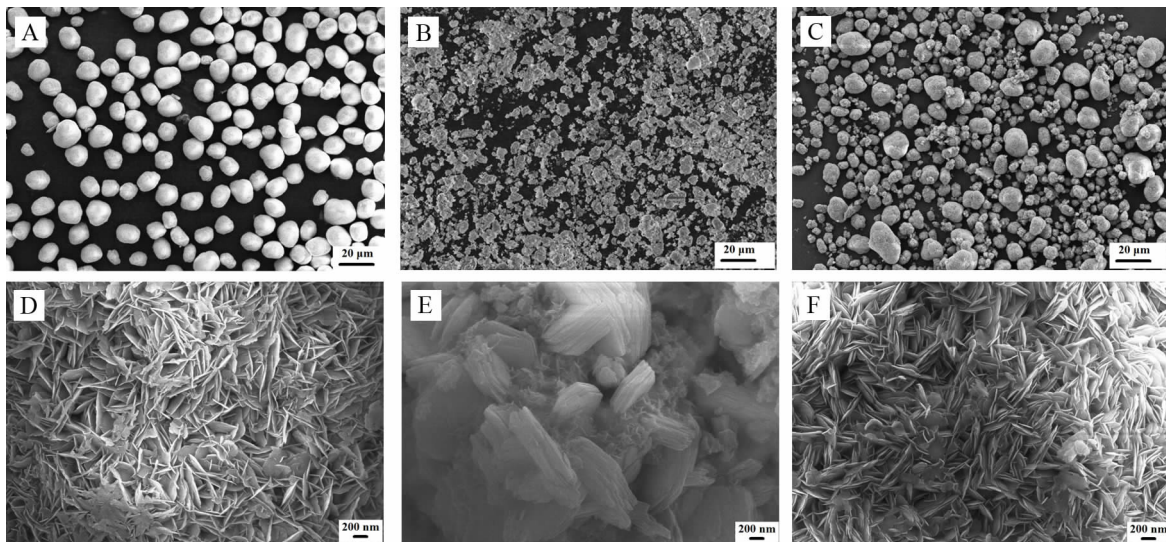


图 4 NC 及 NCA 前驱体的 SEM 照片:(A) preNC;(B) preNCA- $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$;(C) preNCA- NaAlO_2 ;(D), (E), (F)分别是(A), (B), (C)的局部放大图

Fig. 4 SEM images of NC and NCA precursors prepared by co-precipitation method. (A, D) NC precursor, (B, E) preNCA- $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, (C, F) preNCA- NaAlO_2

程中晶体生长速率不同^[12,14,21]. 采用不同的铝源合成前驱体存在形貌差异推测是由于 Al^{3+} 在碱性环境中会快速沉淀形成许多小颗粒,阻碍前驱体微球的生长并造成较宽的粒径分布. 而以 NaAlO_2 为 Al 源合成前驱体的过程是一个水解过程,其在碱性环境中的水解速率缓慢,解决了 Al^{3+} 快速沉淀的问题. 同时,这个结果也反映了相较于传统的硫酸铝作为铝源,采用 NaAlO_2 合成出球形 NCA 前驱体的工艺条件更为宽松.

图 5 为 NC 材料及固相法掺铝合成的 NCA 正极材料的扫描电镜照片,可观察到固相法掺铝对

层状高镍正极材料形貌的影响. 由电镜照片可以发现同在 $780\text{ }^\circ\text{C}$ 下烧结 15 h 的条件下,NC 材料的二次颗粒在烧结过后发生大规模破碎而固相法掺铝的样品(无论是硝酸铝或者氧化铝)均可以保持很好的球形形貌. 观察局部放大的电镜照片可以发现,NC 材料的一次颗粒过大从而导致二次颗粒破碎. 固相法掺铝可以使 NCA 材料的一次颗粒保持合理的大小,从而维持球形形貌.

2.3 铝掺杂对材料电化学性能的影响

图 6 是 NC 材料及固相法掺铝合成的 NCA 正极材料的首次 ($0.1\text{C}, 20\text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$) 充放电曲线,NC、

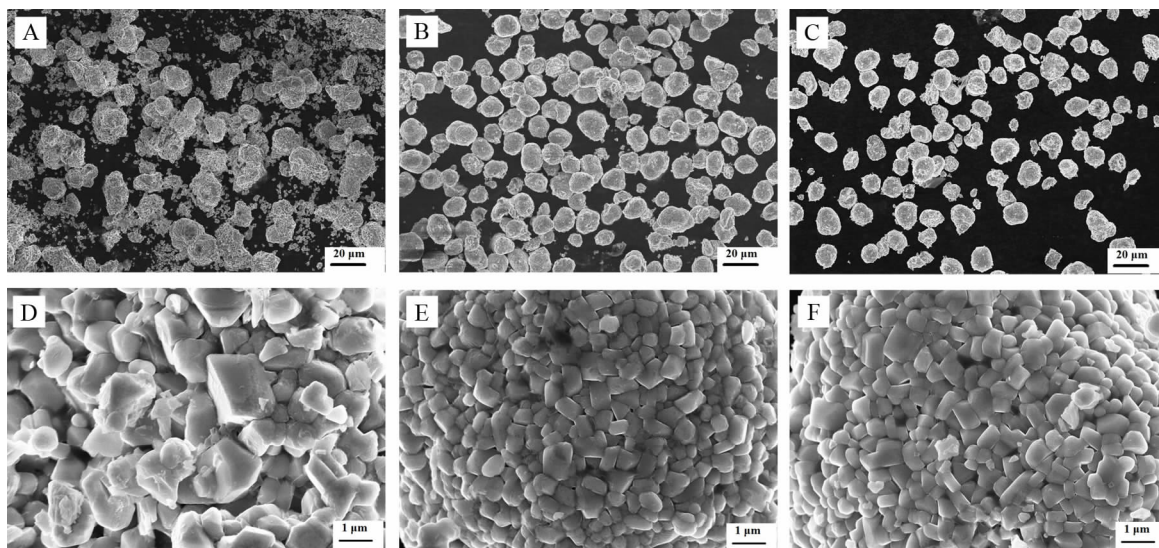


图 5 NC 及固相法掺铝合成的 NCA 材料的 SEM 照片:(A) NC;(B) NCA- Al_2O_3 ;(C) NCA- $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$;(D), (E), (F)分别是(A), (B), (C)的局部放大图

Fig. 5 SEM images of NC and NCA cathodes prepared by solid phase method (A, D) NC cathode, (B, E) $\text{tNCA-Al}_2\text{O}_3$, (C, F) the $\text{NCA-Al}(\text{NO}_3)_3$

$\text{NCA-Al}_2\text{O}_3$ 及 $\text{NCA-Al}(\text{NO}_3)_3$ 的首次放电比容量分别为 188、176 和 180 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 对应的首效分别为 84.5%、85.4% 和 84.1%, 固相法掺铝对首次放电比容量并无显著提升. 而固相法掺铝对循环性能的影响如图 7 所示, NC、 $\text{NCA-Al}_2\text{O}_3$ 及 $\text{NCA-Al}(\text{NO}_3)_3$ 在 1C 倍率下循环 100 圈后, 容量保持率分别为 55%、62% 和 76%. 可以发现引入 Al 后显著改善了 NC 材料的循环性能, 推测是由于固相法掺铝后降

低了材料中的阳离子混排程度, 使得在循环过程中不至于发生大规模的结构坍塌, 保持稳定的层状结构^[22]. 进一步观察图 7 中 NC 及 NCA 材料在 1C 倍率下循环 100 圈后的压降, 发现掺铝的样品明显改善了 NC 材料在循环过程中放电电压急剧下降的问题, 意味着固相法掺铝能够明显地抑制循环过程中的阻抗增加, 从而大幅改善其循环性能^[23-24]. 其中, 掺杂硝酸铝的效果优于氧化铝, 在 1C 倍率下循环 100 圈后容量保持率达 76% 且压降仅有 0.04 V.

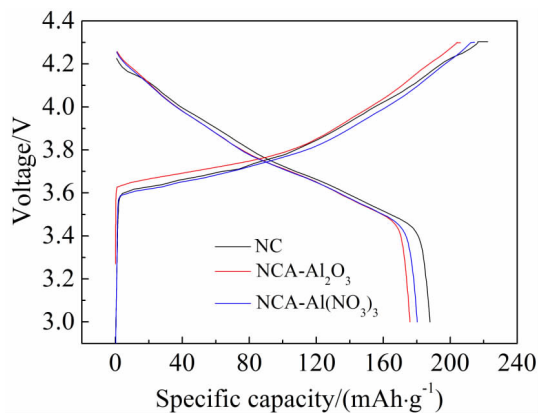


图 6 NC 及固相法掺铝合成的 NCA 材料的首次充放电曲线(0.1C, 3.0~4.3 V)

Fig. 6 Initial charge and discharge curves of NC and NCA cathodes prepared by solid phase method at a rate of 0.1C

图 8 是 NC 材料及共沉淀法掺铝合成的 NCA 正极材料在首次充放电曲线, NC、 $\text{NCA-Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 和 NCA-NaAlO_2 材料在 0.1C 倍率下, 首圈放电容量分别达 188、184 和 198 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 对应的首效分别为 84.5%、88.8% 和 94.6%. 相较于 NC 材料, 共沉淀法掺铝对首效有一定的提升, 尤其是采用偏铝酸钠为铝源合成的 NCA 材料首效接近 95%, 实现了较高的放电比容量且突破了高镍材料首效偏低的短板^[3, 25], 推测是由于共沉淀法掺杂使 Al 均匀地掺杂进入晶格, 材料具有较好的可逆性. 图 9 为其循环性能, NC、 $\text{NCA-Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 和 NCA-NaAlO_2 材料在 1C 倍率下循环 100 圈后, 容量保持率分别为 55%、57% 和 78%. 共沉淀法掺铝提升了 NC 材料的循环性能, 以 NaAlO_2 为铝源合成的 NCA 材

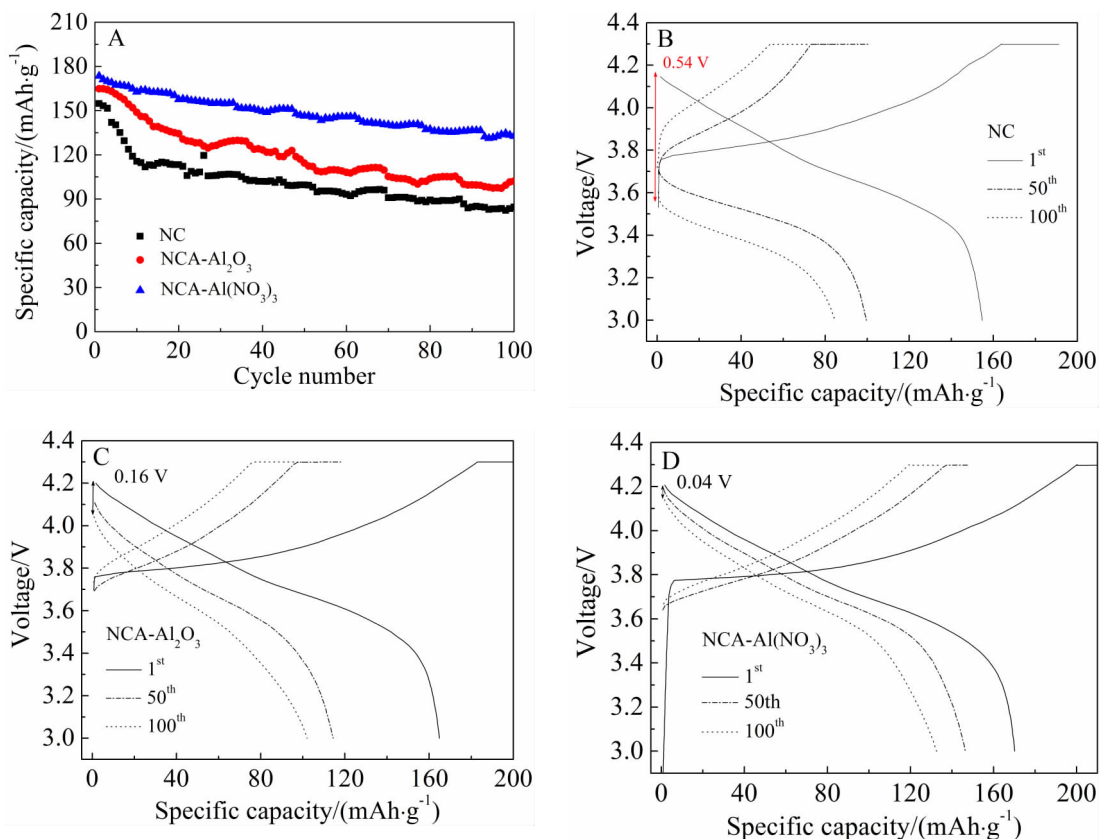


图 7 NC 及固相法掺铝合成的 NCA 材料的电化学性能 (1C, 3.0 ~ 4.3 V): (A) NC、NCA-Al₂O₃ 及 NCA-Al(NO₃)₃ 的循环性能; (B)、(C)、(D) 分别是 NC、NCA-Al₂O₃ 及 NCA-Al(NO₃)₃ 在不同循环圈数下的充放电曲线

Fig. 7 Electrochemical performances of NC and NCA cathodes prepared by solid phase method in the voltage range of 3 ~ 4.3 V at a rate of 1C: (A) Cycle performance curves of NC, NCA-Al₂O₃ and NCA-Al(NO₃)₃; Charge and discharge curves of NC (B), NCA-Al₂O₃ (C) and NCA-Al(NO₃)₃ (D) for different cycles

料在循环 200 圈后容量保持率可达 70%，同样也改善了 NC 材料循环过程中放电电压大幅下降的情况。

图 9 是放电中值电压随循环圈数的变化图，选择了未掺铝的 NC 材料、固相法掺铝的 NCA-Al(NO₃)₃ 及共沉淀法掺铝的 NCA-NaAlO₂ 进行分析对比，结果表明相较于 NC 材料，掺铝（无论是固相法或共沉淀法）均能有效地改善循环过程中值电压大幅下降的情况。其中 NaAlO₂ 作为铝源以共沉淀的方法掺杂进去的方式是最为有效的，基本能在 100 圈的循环中维持放电中值电压的稳定。

通过以上铝掺杂对材料在结构、形貌及电化学性能方面的影响研究，可以看到无论是固相法或共沉淀法掺铝均能有效地降低锂镍混排，提升循环性能，减小循环过程中压降及中值电压的变

化。其中，采用偏铝酸钠共沉淀工艺制备出的材料具有较集中的粒度分布、球形度好且电化学性能优异，推测原因在于该方法能使 Al 均匀地掺杂进入晶格。相较于传统硫酸铝共沉淀工艺中 Al³⁺ 在碱性环境中会优先沉淀生成细小颗粒，阻碍晶体生长造成较宽的粒径分布，进一步影响材料的性能。而以 NaAlO₂ 为 Al 源合成前驱体的过程是一个缓慢的水解过程，有效地解决了传统硫酸铝工艺中存在的问题，且具备共沉淀法元素分布均匀的优势。Al 均匀掺杂进入晶格，从而提升了材料的性能。

3 结论

本文基于共沉淀方法采用不同掺铝工艺成功制备出球形 NCA 正极材料 (LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O₂)，通过 XRD、SEM 及充放电测试等手段探究了掺铝及掺杂方法对材料在结构、形貌及电化学性能的

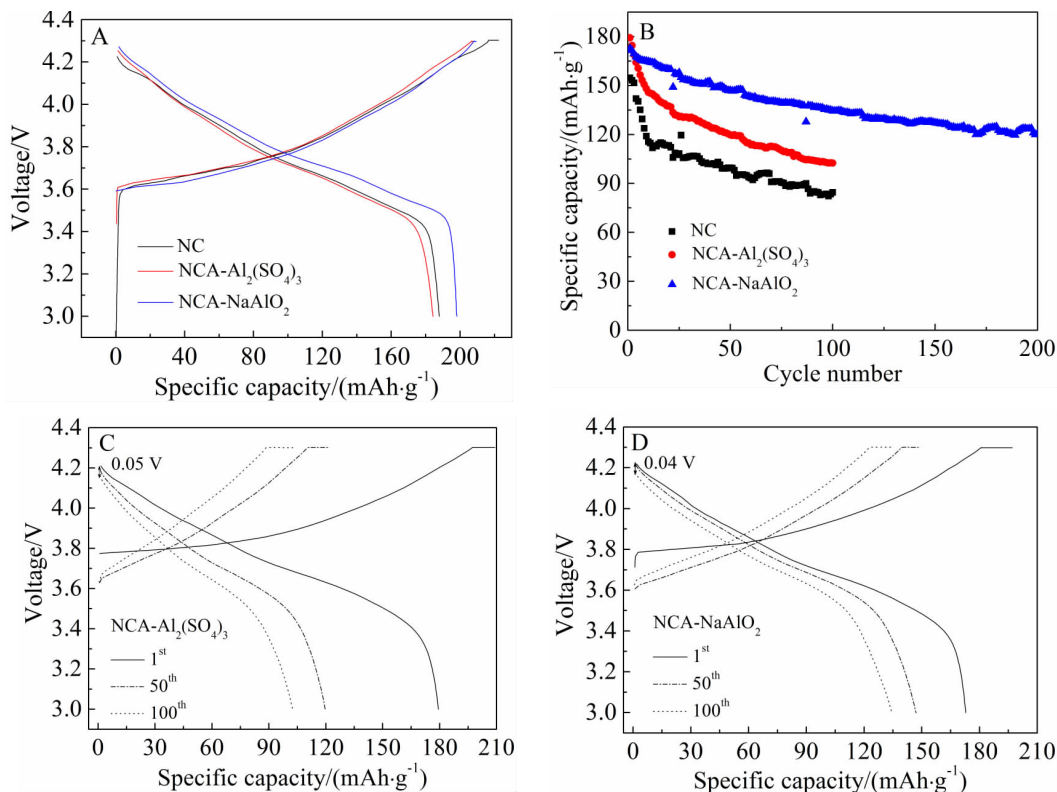


图 8 NC 及共沉淀法掺铝合成的 NCA 材料的电化学性能(3.0 ~ 4.3 V):(A) 首次充放电曲线(0.1C);(B)循环性能(1C);(C)、(D)分别是 NCA-Al₂(SO₄)₃ 及 NA-NaAlO₂ 在不同循环圈数下的充放电曲线(1C)
 Fig. 8 Electrochemical performances of NC and NCA cathodes prepared by co-precipitation method in the voltage range of 3 ~ 4.3 V: (A) Initial charge and discharge curves at a rate of 0.1C; (B) Cycle performance at a rate of 1C; Charge and discharge curves of NCA-Al₂(SO₄)₃ (C) and NCA-NaAlO₂ (D) for different cycles at a rate of 1C

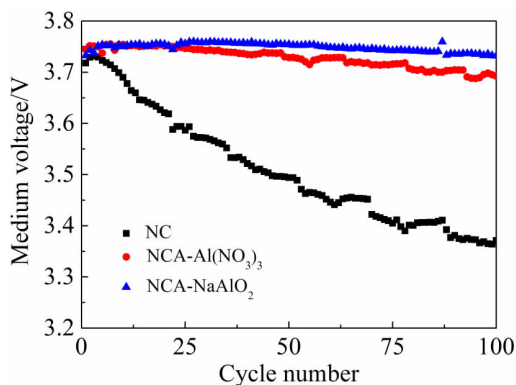


图 9 NC、NCA-Al(NO₃)₃ 及 NCA-NaAlO₂ 材料的放电中值电压随循环圈数的变化图(1C, 3.0 ~ 4.3 V)
 Fig. 9 Variation of midpoint voltage during discharge with the cycle number in NC, NCA-Al(NO₃)₃ and NCA-NaAlO₂ materials at a rate of 1C between 3.0 and 4.3 V

影响,得出以下结论:无论是采用共沉淀法还是固相法,掺铝均能有效地降低 NC 材料循环过程中产

生的压降,减缓中值电压的变化,提高其循环性能。其中效果最好的是采用 NaAlO₂ 为铝源以共沉淀法合成的 NCA 材料,具有规则的球形形貌,较集中的粒径分布,在 0.1C 倍率下首次放电比容量达 198 mAh·g⁻¹。材料在 1C 倍率下循环 200 圈后,容量保持率达 70%。该方法制备的 NCA 材料不仅比容量和循环性能优良,更重要的是首效可达 94.6%,成功地突破了高镍材料首效偏低的短板。

参考文献(References):

[1] Nitta N, Wu F X, Lee J T, et al. Li-ion battery materials: present and future[J]. Materials Today, 2015,18(5): 252-264.
 [2] Li W D, Song B H, Manthiram A. High-voltage positive electrode materials for lithium-ion batteries[J]. Chemical Society Reviews, 2017,46(10): 3006-3059.
 [3] Lee W, Muhammad S, Kim T, et al. New insight into Ni-rich layered structure for next-generation Li rechargeable batteries[J]. Advanced Energy Materials, 2017: 1701788.
 [4] Makimura Y, Sasaki T, Nonaka T, et al. Factors affecting

- cycling life of $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ for lithium-ion batteries [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, 4(21): 8350-8358.
- [5] Mohanty D, Dahlberg K, King D M, et al. Modification of Ni-rich FCG NMC and NCA cathodes by atomic layer deposition: preventing surface phase transitions for high-voltage lithium-ion batteries[J]. *Scientific Reports*, 2016, 6: 26532.
- [6] Muto S, Tatsumi K, Kojima Y, et al. Effect of Mg-doping on the degradation of LiNiO_2 -based cathode materials by combined spectroscopic methods[J]. *Journal of Power Sources*, 2012, 205: 449-455.
- [7] Liang C P, Kong F T, Longo R C, et al. Site-dependent multicomponent doping strategy for Ni-rich $\text{LiNi}_{1-2y}\text{Co}_y\text{Mn}_y\text{O}_2$ ($y = 1/12$) cathode materials for Li-ion batteries[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5(48): 25303-25313.
- [8] Dixit M, BorisMarkovskiy, Aurbach D, et al. Unraveling the effects of Al doping on the electrochemical properties of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ using first principles[J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 2017, 164(1): A6359-A6365.
- [9] Chen C H, Liu J, Stoll M E, et al. Aluminum-doped lithium nickel cobalt oxide electrodes for high-power lithium-ion batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2004, 128(2): 278-285.
- [10] Hoang K, Johannes M. Defect physics and chemistry in layered mixed transition metal oxide cathode materials: (Ni, Co, Mn) vs (Ni, Co, Al)[J]. *Chemistry of Materials*, 2016, 28(5): 1325-1334.
- [11] Ju S H, Jang H C, Kang Y C. Al-doped Ni-rich cathode powders prepared from the precursor powders with fine size and spherical shape[J]. *Electrochimica Acta*, 2007, 52(25): 7286-7292.
- [12] Kim Y, Kim D. Synthesis of high-density nickel cobalt aluminum hydroxide by continuous coprecipitation method[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2012, 4(2): 586-589.
- [13] Li Y, Xu R, Ren Y, et al. Synthesis of full concentration gradient cathode studied by high energy X-ray diffraction [J]. *Nano Energy*, 2016, 19: 522-531.
- [14] Zhou P F, Meng H J, Zhang Z, et al. Stable layered Ni-rich $\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.07}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$ microspheres assembled with nanoparticles as high-performance cathode materials for lithium-ion batteries[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5(6): 2724-2731.
- [15] Jiang Z J(蒋志军), Zhang Y L(张亚莉), Wang Q(王乾), et al. Continuous synthesis and condition exploration of precursor $\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}(\text{OH})_2$ ternary cathode material[J]. *Journal of Electrochemistry(电化学)*, 2016, 22(5): 528-534.
- [16] Guan X Y(关小云), Hong C Y(洪朝钰), Zhu J P(朱建平), et al. Synthesis and electrochemical properties of nickel-rich cathode material $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ with high initial coulombic efficiency[J]. *Journal of Electrochemistry(电化学)*, 2018, 24(1): 56-62.
- [17] Liu W M, Hu G R, Peng Z D, 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.
- [18] Zhou F, Zhao X M, van Bommel A, et al. Coprecipitation synthesis of $\text{Ni}_x\text{Mn}_{1-x}(\text{OH})_2$ mixed hydroxides[J]. *Chemistry of Materials*, 2010, 22(3): 1015-1021.
- [19] Kim J. Synthesis and electrochemical behavior of $\text{Li}[\text{Li}_{0.1}\text{Ni}_{0.35-x/2}\text{Co}_x\text{Mn}_{0.55-x/2}]\text{O}_2$ cathode materials[J]. *Solid State Ionics*, 2003, 164(1/2): 43-49.
- [20] Zhu X M, Wang Y X, Shang K H, et al. Improved rate capability of the conducting functionalized FTO-coated $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}]\text{O}_2$ cathode material for Li-ion batteries[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(33): 17113-17119.
- [21] Liang M, Song D W, Zhang H Z, et al. Improved performances of $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ material employing NaAlO_2 as a new aluminum source[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(44): 38567-38574.
- [22] Hwang S, Chang W, Kim S M, et al. Investigation of changes in the surface structure of $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ cathode materials induced by the initial charge[J]. *Chemistry of Materials*, 2014, 26(2): 1084-1092.
- [23] Bettge M, Li Y, Gallagher K, et al. Voltage fade of layered oxides: its measurement and impact on energy density[J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 2013, 160(11): A2046-A2055.
- [24] Watanabe S, Kinoshita M, Hosokawa T, et al. Capacity fade of $\text{LiAl}_y\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{O}_2$ cathode for lithium-ion batteries during accelerated calendar and cycle life tests (surface analysis of $\text{LiAl}_y\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{O}_2$ cathode after cycle tests in restricted depth of discharge ranges)[J]. *Journal of Power Sources*, 2014, 258: 210-217.
- [25] Huang Y Q, Huang Y H, Hu X L. Enhanced electrochemical performance of $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ by nanoscale surface modification with Co_3O_4 [J]. *Electrochimica Acta*, 2017, 231: 294-299.

Effects of Al-Doping on Properties of Ni-Rich Cathode Materials Employing Different Aluminum Sources

WANG Dan-feng, LI Yi-xiao, WANG Wei-li, YANG Yong*

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian, China)

Abstract: In order to investigate the effects of Al-doping on the structure, morphology and electrochemical performance of Ni-rich layered oxides, the NCA cathode materials with a nominal chemical formula of $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ were prepared by two methods with different aluminum sources. One was the solid phase method: the precursor ($\text{Ni}_{0.84}\text{Co}_{0.16}(\text{OH})_2$) prepared by co-precipitation was mixed with lithium and aluminum source (nano- Al_2O_3 or $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$) thoroughly, and calcined at 780 °C for 15 h under an oxygen atmosphere. The other was the co-precipitation method: the NCA precursor ($\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}(\text{OH})_{2.05}$) was synthesized by co-precipitation method employing either $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ or NaAlO_2 as an aluminum source, and the NCA precursor was then mixed with lithium source and sintered at 780 °C for 15 h under an oxygen atmosphere. The results showed that Al-doping reduced the degree of cation mixing and maintained the stability of the layered structure, thereby reducing the voltage drop and improving its cycle performance. The NCA material prepared by co-precipitation method employing NaAlO_2 as the aluminum source revealed the morphology of dense microspheres with a uniform size distribution and a well-layered structure of low $\text{Ni}^{2+}/\text{Li}^+$ mixing, achieving the best performance. The as-prepared NCA cathode material delivered a high discharge capacity ($198 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ at 0.1C) corresponding to 94.6% coulombic efficiency and good cycle stability (a capacity retention of 70% after 200 cycles at 1C) between 3.0 V and 4.3 V.

Key words: lithium-ion battery; co-precipitation method; Ni-rich cathode; $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$; doping