

[会议论文]

www.whxb.pku.edu.cn

大容量锂离子电池正极材料 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$

侯宪全¹ 江卫军¹ 其鲁^{1,2*} 韩立娟¹

(¹ 中信国安盟固利新能源科技有限公司, 北京 102200; ² 北京大学化学与分子工程学院应用化学系, 新能源材料与
技术实验室 北京 100871)

摘要: 以共沉淀法合成了大容量锂离子电池用正极材料 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$ ($x=0.02, 0.03, 0.04$). 对合成的层状材料采用 X 射线衍射(XRD)、扫描电镜(SEM)、热重(TG)和差示扫描热量(DSC)进行了结构、形貌和热分析. 分析结果表明, 所得生成物为球形颗粒, 结构为 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 型层状结构, 生成物中无杂相. 在电压范围为 3.0–4.3 V, 放电电流密度为 $0.5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时, 对材料的电化学性能进行了测试. 首次放电容量最高可达 $184.8 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$; 循环 50 次后, 容量保持率为 94.2%. DSC 结果表明, 无机金属离子 Mg 掺杂后材料基本保持高容量, 同时相变得到抑制, 材料的稳定性和循环性能提高.

关键词: 锂离子电池; 正极材料; 高容量; 掺杂

Synthesis and Properties of Layered $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$ Cathode Material

HOU Xian-Quan¹ JIANG Wei-Jun¹ QI Lu^{1,2,*} HAN Li-Juan¹

(¹CITIC Guoan Mengguli New Engery Technology Co. Ltd., Beijing 102200, P. R. China; ²New Energy Material and
Technology Laboratory, Department of Applied Chemistry, College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University,
Beijing 100871, P. R. China)

Abstract: $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$ ($x=0.02, 0.03, 0.04$) cathode materials were synthesized by co-precipitation method. The materials were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM), thermogravimetry (TG), and differential scanning calorimetry (DSC). The results showed that the spherical products, without impurities, had a typical $\alpha\text{-NaFeO}_2$ layered structure. In the range of 3.0–4.3 V, at $0.5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ of the current density, the first specific capacity was $184.8 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$. After 50 cycles, the capacity retention was 94.2%. The DSC result showed that after the doping with Mg^{2+} , the phase transition of $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$ was inhibited without distinct capacity fall. At the same time, the stability and cycling character was improved obviously.

Key Words: Lithium ion secondary battery; Cathode material; High capacity; Doping

锂离子二次电池以其高能量密度、低自放电率和高电压, 被誉为高效的“绿色能源”, 越来越受到人们的重视, 而对电池正极材料的合成和性质的研究也在世界范围内广泛展开^[1]. LiCoO_2 是目前商品化应用最广泛的正极材料, 但由于资源、价格以及毒性等方面的问题, 寻找其合适的替代材料是必然的趋势^[2,3].

LiNiO_2 在结构上与 LiCoO_2 相似且价格便宜,

能量密度高, 被认为是很有前景的正极替代材料^[4,5]. 但 LiNiO_2 在循环过程中结构稳定性差, 容量衰减快, 限制了其商业应用的价值. 利用少量其他金属离子来替代部分 Ni 从而稳定其结构是改善其性能的非常有效的手段. Co 掺杂制备的 $\text{LiNi}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_2$ 正极材料稳定了材料的二维层状结构, 提高了其循环性能, 在改善 LiNiO_2 性能方面已经取得相当的成绩^[6,7], 但在材料的安全性方面却没有明显改善. 因为

*Corresponding author. Email: qilu@pku.edu.cn; Tel: +8610-62751000.
信息产业部电子发展基金(信部运[2006]634)资助项目

$\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_2$ 正极材料在高脱锂状态($x \approx 0.5$)下, 其热稳定性较差, 发生分解反应并产生氧气. 氧气向电解液中释放会导致二者发生剧烈的反应^[8], 降低了材料的使用安全性.

在材料中再掺杂其它金属离子来抑制 LiNiO_2 嵌入脱出过程中的结构相变可有效提高材料的热稳定性^[9,10]. 掺杂的金属离子取代非化学计量比化合物 Li-O 层中的 Ni^{2+} , 起到支撑作用, 从而避免在充电后期出现结构塌陷, 造成不可逆容量损失^[11,12]. 同时其他非金属离子的掺杂可有效抑制阳离子混排和非化学计量比产物的生成, 大幅度提高材料的首次放电效率, 降低首次不可逆放电容量, 提高材料的循环稳定性、导电性能, 有利于快速充放电^[13].

本文以共沉淀法合成了高容量锂离子电池用正极材料 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$, 考察了 Mg 不同掺杂量对材料的循环性和放电容量的影响. 同时深入分析了材料微观结构、充放电特性以及高脱锂状态的热稳定性, 为镍钴酸锂的进一步改性研究提供依据.

1 实验

1.1 正极材料 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$ 的制备

以 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (工业纯, 金川集团镍都实业公司)、 $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (工业纯, 金川集团镍都实业公司) 以及 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (分析纯, 天津市赢达稀贵化学试剂厂) 为原料, 按一定的化学计量比溶解于二次蒸馏水中配制成总摩尔浓度为 $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 混合盐溶液. 以 NaOH (工业纯, 天津康定) 为沉淀剂, 氨水(分析纯, 25%, 北京北化精细化学品有限责任公司), 与盐溶液同时并流加入反应器中, 温度 $40\text{--}60 \text{ }^\circ\text{C}$, pH 值控制在 10.60 ± 0.05 , 搅拌速率为 $450 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$, 通过共沉淀反应合成出球形的 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2-x}\text{Mg}_x(\text{OH})_2$ 颗粒.

将所得的 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2-x}\text{Mg}_x(\text{OH})_2$ 颗粒 $120 \text{ }^\circ\text{C}$ 干燥 12 h 后, $400 \text{ }^\circ\text{C}$ 处理 2 h, 再与 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 按一定的比例混合均匀, 在 $500 \text{ }^\circ\text{C}$ 保温 1 h, 取出研磨, 然后升温至 $750 \text{ }^\circ\text{C}$ 在氧气气氛下反应 5 h. 产物随炉冷却至室温后研磨过筛.

在含镍正极材料的合成过程中, 关键点是将 Ni^{2+} 完全氧化成高价态, 从而避免其占据 Li^+ 的 3a 位而导致材料电化学性能下降. 在常用的锂盐中, LiNO_3 是一个不错的选择, 因为它在较低温度下有一个分解过程: $4\text{LiNO}_3 = 2\text{Li}_2\text{O} + 4\text{NO}_2 + \text{O}_2$, 其中产生的 NO_2 和 O_2 都具有很强的氧化活性, 在反应过程中既可起氧化剂的作用, 又可起到保护作用. 我们也利

用 LiNO_3 代替 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$, 其它条件相同, 同样获得了 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$.

1.2 合成反应的热重/差热分析

反应过程的热重/差热分析采用美国 PE 公司的 Pyris Diamond TG/DTG 仪器, 分析气氛为空气, 升温速率为 $10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, 温度范围为室温到 $900 \text{ }^\circ\text{C}$.

1.3 材料形貌和结构分析

采用日本 Rigaku 公司的 MultiFlex 型 X 射线衍射仪(铜靶, 扫描速率 $4 \text{ }^\circ \cdot \text{min}^{-1}$, 扫描范围 $10^\circ\text{--}90^\circ$) 对反应所得产物的物相结构进行分析. 并采用扫描电子显微镜(JSM-5600LV 型, 日本 JEOL 公司) 来观察材料的表观形貌.

1.4 材料的电化学性能分析

将合成的正极材料与导电石墨、乙炔黑、PVDF 按 $0.9:0.02:0.02:0.06$ 的质量比在 NMP 溶液中充分搅拌混合均匀, 然后涂布于铝箔集流体上. 经过 $120 \text{ }^\circ\text{C}$ 干燥 12 h 后, 切片, 20 MPa 压片后形成极片. 在氩气气氛的手套箱内组装成模拟电池, 锂为负极, 隔膜型号为 Celgard2400, 以 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{LiPF}_6/\text{EC} + \text{DMC} + \text{EMC}$ (体积比为 $1:1:1$) 溶液为电解质体系. 利用兰电电化学测试仪器来检测材料的电化学性能. 首次充放电电流密度为 $0.5 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, 循环充放电制度为: 充电电流密度为 $1.0 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, 放电电流密度为 $2 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, 电压范围 $3.0\text{--}4.3 \text{ V}$.

1.5 材料的安全性评价

采用 DSC131 热分析仪, 进行差示扫描量热(DSC)分析. 把正极材料先以 1.3 mA 恒流充电到 4.3 V , 然后恒压充电直至电流下降到 0.13 mA . 热分析测试的升温速率 $10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, 氮气气氛, 氮气流量 $60 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$.

2 结果和讨论

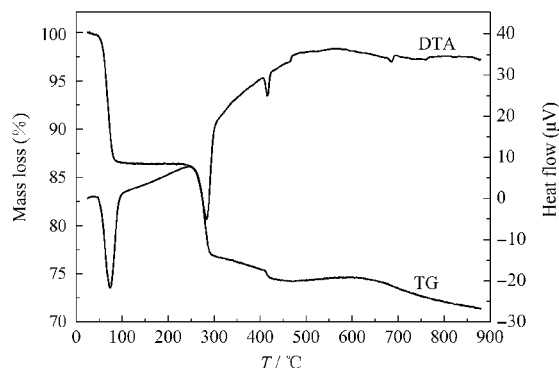


图1 反应物质的热重-差热曲线
Fig.1 TG-DTA curves of reactants

2.1 材料反应过程的 TG-DTA 分析

将共沉淀前驱体 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2-x}\text{Mg}_x(\text{OH})_2$ 和 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 充分混合均匀后得到的热重与差热分析(TG/DTA) 曲线如图 1 所示. 从图 1 可以看出, 这两种物质之间的反应分为以下几个阶段: (1) 从 $50\text{ }^\circ\text{C}$ 到 $110\text{ }^\circ\text{C}$ 阶段, 随着温度的升高, 在热重曲线上表现出明显的重量损失, 失重率约为 13%, 对应的 DTA 曲线上表现为尖锐的吸热峰, 峰值温度为 $73\text{ }^\circ\text{C}$. 这是前驱物中未完全干燥的吸附水和 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 失去结晶水的过程. (2) 从 $250\text{ }^\circ\text{C}$ 到 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 阶段, 是前驱物 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2-x}\text{Mg}_x(\text{OH})_2$ 脱水生成对应氧化物的过程, 失重率大约为 10%, DTA 曲线上也对应一个尖锐的吸热峰, 峰值温度为 $283\text{ }^\circ\text{C}$. 因此在 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$ 合成时, 我们先对前驱物在 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 预处理 2 h, 然后再与 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 进行高温合成, 从而避免在高温合成过程中由于前驱物的分解产生的水蒸发而导致锂过多的损失. (3) 从 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 到 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 阶段, TG 曲线上出现一个较小的失重, 对应的 DTA 曲线上出现一

表 1 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$ 的 ICP-AES 分析结果

Table 1 Results of ICP-AES analysis of

Synthesized composition(x)	ICP-AES analysis composition (w, %)						
	Li	Ni	Co	Mg	Na	Ca	K
0.02	7.06	47.12	10.53	0.487	0.0018	0.0002	0.00007
0.03	7.12	47.20	9.98	0.731	0.0105	0.0013	0.00019
0.04	7.16	47.33	9.38	0.973	0.00102	0.00018	0.00016

个较弱的吸热峰, 这是 LiOH 发生熔融和分解的过程, 失重率约为 3%, 吸热峰对应的峰值温度 $416\text{ }^\circ\text{C}$. (4) 从 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 到 $750\text{ }^\circ\text{C}$ 是 LiOH 分解并与前驱物分解得到的氧化物反应生成产物的阶段, 失重率很小, 热效应不明显. DTA 曲线上在 $680\text{ }^\circ\text{C}$ 时出现的很弱的吸热峰, 可能是 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$ 六方相结晶初步形成. (5) 温度高于 $750\text{ }^\circ\text{C}$ 后, 开始出现失重现象, 这是部分生成的产物在高温下发生了分解反应.

2.2 材料的形貌观察及化学元素分析

在正极材料的应用过程中, 球形颗粒是很多人的追求. 因为球形颗粒使得材料的加工性能优良, 易

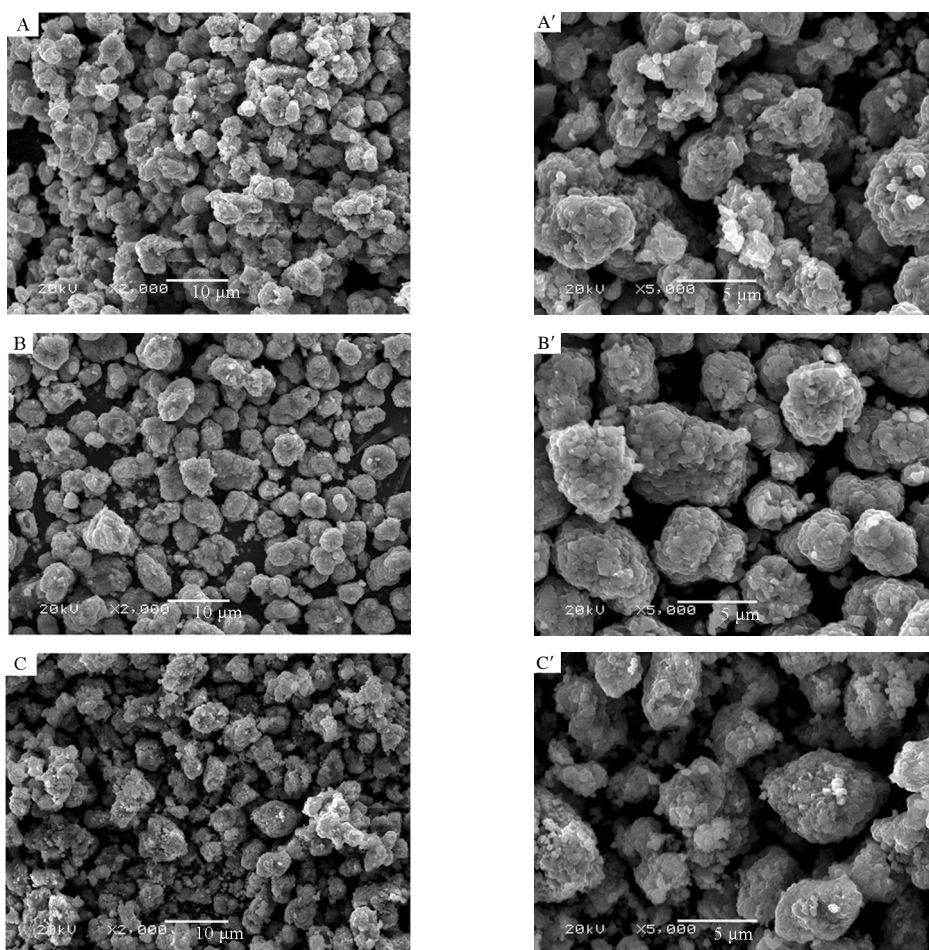


图 2 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2-x}\text{Mg}_x(\text{OH})_2$ (A, B, C)和 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$ (A', B', C')的 SEM 图
Fig.2 SEM photographs of $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2-x}\text{Mg}_x(\text{OH})_2$ (A, B, C) and $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$ (A', B', C')
(A, A') $x=0.02$, (B, B') $x=0.03$, (C, C') $x=0.04$

于涂布; 颗粒的粒径分布窄, 尺寸大小适中, 使得 Li^+ 传递路程短, 嵌入和脱嵌更加容易, 放电容量较高^[14], 同时循环性能较好^[15]. 图 2 是 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2-x}\text{Mg}_x(\text{OH})_2$ 前驱物和 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$ 系列材料的 SEM 图. 由图可以看出, 合成的前驱物(图 2(A, B, C)基本为球形, 颗粒大小主要集中在 $5 \mu\text{m}$ 左右, 粒径分布比较均匀. 当与 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 混合高温合成 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$ 正极材料(图 2(A', B', C'))后, 材料保持了球形形貌, 并且是由很多微小晶粒紧密聚集在一起而形成, 说明其结晶性能良好, 其后的 XRD 测试结果也证明了这一点.

利用 ICP-AES 仪器对合成的正极材料的化学元素分析结果如表 1 所示. 结果显示, 实际合成的产物组成与我们的目的产物基本吻合, 稍过量的锂对于 SEI 膜的形成有利.

2.3 材料的 XRD 分析

$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$ 系列正极材料的 XRD 分析结果如图 3 所示. 不同 Mg 掺杂量的正极材料的 XRD 图谱基本上一样, 属典型的六方相 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 层状结构, 未出现掺杂元素 Mg 及其氧化物的衍射峰, 且峰形尖锐, 表明掺入的 Mg^{2+} 部分取代了 Ni^{3+} 位, 形成结晶度较好的层状结构, 说明通过共沉淀法使得 Mg 很好地与 Ni、Co 形成共沉淀体系, Mg 均

匀进入 Ni、Co 的晶格中, 并均匀分布. 在六方相 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 层状结构材料中, 特征峰 I_{003} 与 I_{104} 的强度比值 R 与材料中阳离子的混乱程度有关^[16], 该值越大, 阳离子混排程度越低, 层状特征更为显著, 材料的电化学性能更优. 在本实验中, 随着 Mg^{2+} 掺杂量的增加, R 的值由 1.06 到 1.29 然后到 1.37 逐渐增大, 说明材料的层状结构增强. 可能的作用机理是因为 Mg^{2+} 的半径大小和 Li^+ 的相近, 在合成的材料中 Mg^{2+} 是占据了 Li^+ 的位置^[7]. 低价元素 Mg^{2+} 掺杂迫使 Ni^{2+} 氧化到 Ni^{3+} : $2\text{Ni}^{2+} + \text{Mg}^{2+} \rightarrow 2\text{Ni}^{3+} + \text{VNi}$, 减少电子转移数, 大大降低了 Ni^{2+} 占据 Li^+ 的几率^[9], 阳离子混排程度有了大幅度降低. 另外, 在六方相结构中, 随着沿 c 轴方向的晶体参数的改变, 单个的峰会分裂为 006/102 和 108/110 两对峰, 而且其分裂的程度也体现了正极材料层状结构的优劣^[18]. 在图 3 下部两个局部放大的峰中可清晰地看到 006/102 峰以及 108/110 峰分裂程度非常明显, 且随着 Mg 掺杂量的增大, 峰分裂的程度增强, 进一步说明材料中阳离子混排程度很弱, 材料层状结构优良.

2.4 材料的电化学性能测试

以高温合成的正极活性材料为正极, 以金属锂为负极制作成模拟电池并对其进行电化学测试. 图 4 是 Mg 不同掺杂量的正极材料在 $0.5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 充

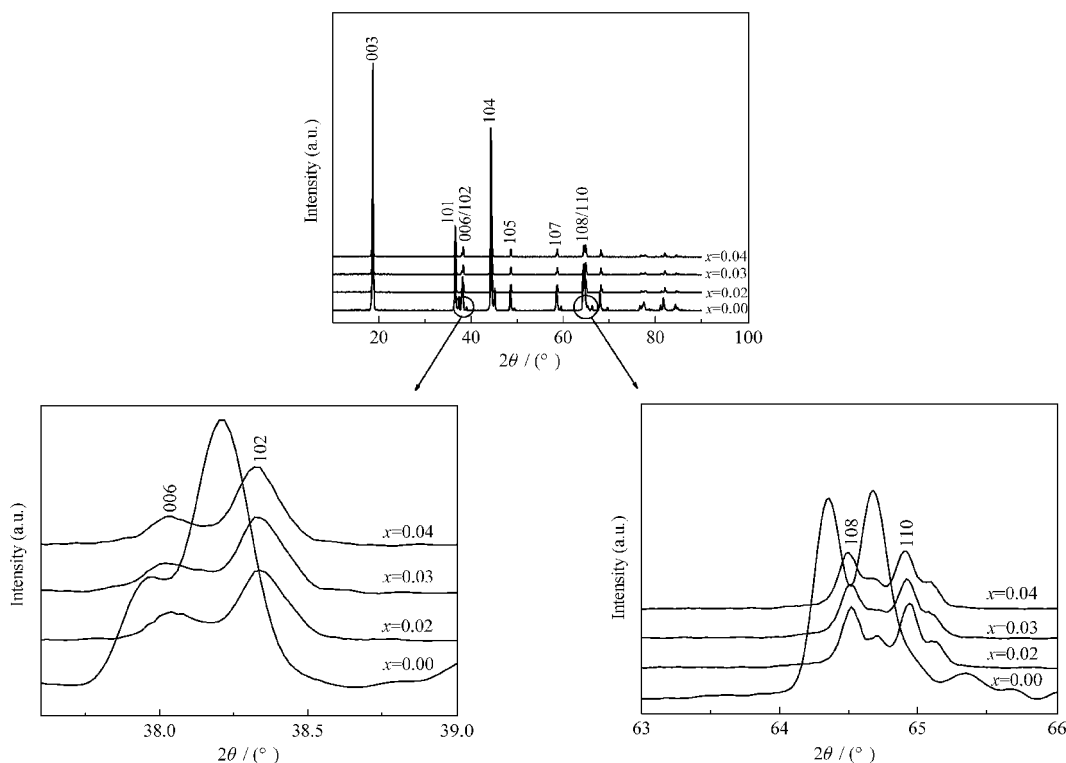


图 3 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$ 的 XRD 图谱
Fig.3 XRD patterns of $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$

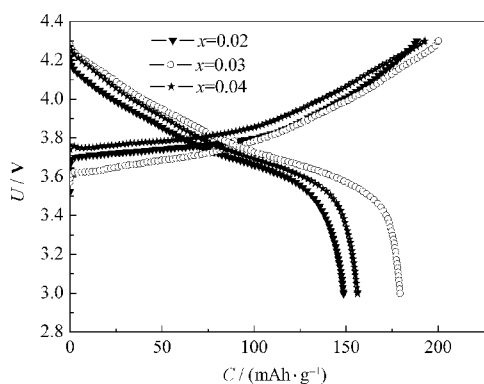


图4 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$ 的首次充放电曲线
Fig.4 First charge/discharge curves of $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$

放电电流密度, 电压范围为 3.0–4.3 V 充放电制度下得到的首次充放电曲线. 图 5 是在电压范围为 3.0–4.3 V, 充电电流密度为 $1 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 、放电电流密度为 $2 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的充放电制度下不同掺杂量样品的循环曲线. 当合成温度为 750°C , 合成时间都相同的情况下, 掺杂 Mg 的摩尔分数为 0.03 时样品的放电容量最高(首次放电容量达到 $178.8 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$), 首次放电效率也最好, 但循环稳定性一般, 50 次循环后容量保持率为 89%, 掺杂的摩尔量为 0.04 的样品的循环性能最好, 50 次循环后保持初始容量的 99.3%, 基本上没有衰减, 显示出良好的循环稳定性. 而掺杂摩尔分数为 0.02 的最差, 18 次循环后容量下降到初始的 87.8%. 这可能是由于当掺杂的 Mg^{2+} 的量较少时, 不能很好地起到稳定材料的结构和降低阳离子混排的作用, Ni^{2+} 占据 Li^+ 3a 位置的现象还没有很大改观. Mg^{2+} 的半径 ($r=0.072 \text{ nm}$) 与 Li^+ 的半径 ($r=0.076 \text{ nm}$) 非常相近^[19], 在充放电循环过程中价态不变. 在充电过程中, Mg^{2+} 迁移到锂层不会对 Li^+ 的运

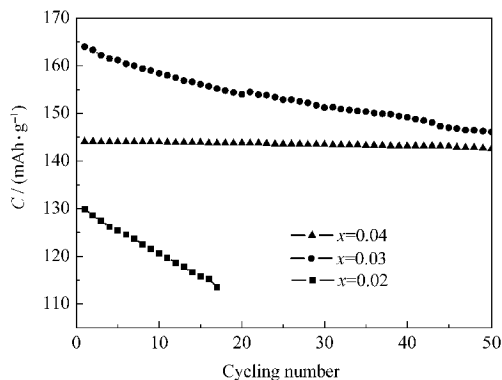


图5 不同掺杂量下 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$ 的循环曲线
Fig.5 Cycling performance of $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$ at different Mg^{2+} dopings

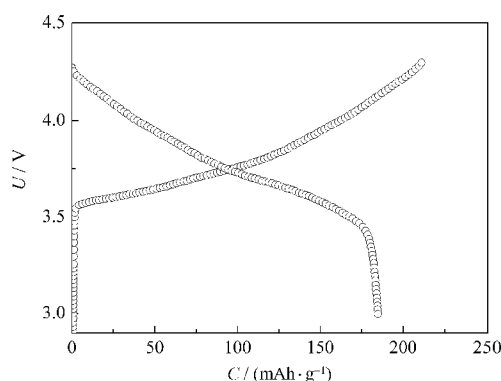


图6 LiNO_3 为锂源制备 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.17}\text{Mg}_{0.03}\text{O}_2$ 的首次充放电曲线

Fig.6 First charge/discharge curves of $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.17}\text{Mg}_{0.03}\text{O}_2$ prepared with LiNO_3 as Li resource

动产生显著的阻碍^[20], 同时留在晶格中未迁移的 Mg^{2+} 能抑制充放电过程中 NiO_2 层的结构塌陷, 提高了材料的循环性能和快速充放电能力. 因而掺杂量为 0.03 时材料的放电容量和循环性能都得到很大程度的提高. 当掺杂量进一步增加时, 由于电化学不活泼的 Mg^{2+} 取代了具有电化学活性的 Co^{3+} 后可利用的活性物质的量减少, 导致材料的电化学容量的降低.

图 6 为利用 LiNO_3 替代 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 合成的 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.17}\text{Mg}_{0.03}\text{O}_2$ 材料的电化学性能曲线. 在 3.0–4.3 V 电压范围内, 当充放电电流密度为 $0.5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时, 所得样品的充电容量为 $211.2 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 放电容量为 $184.8 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 效率为 87.5%. 在充电电流密度为 $1 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, 放电电流为 $2 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, 同一电压范围内材料的循环性能曲线如图 7. 在循环 50 次后, 材料的容量保持率为 92.7%. LiNO_3 的高反应活性以及高温分解产生的具有氧化性的 O_2 和 NO_2 气

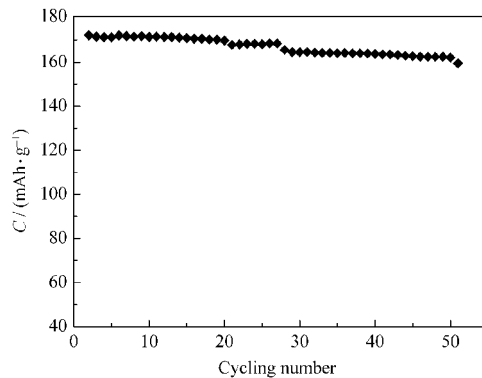


图7 LiNO_3 为锂源制备的 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.17}\text{Mg}_{0.03}\text{O}_2$ 材料的循环性能
Fig.7 Cycling performance of $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.17}\text{Mg}_{0.03}\text{O}_2$ with LiNO_3 as Li resource

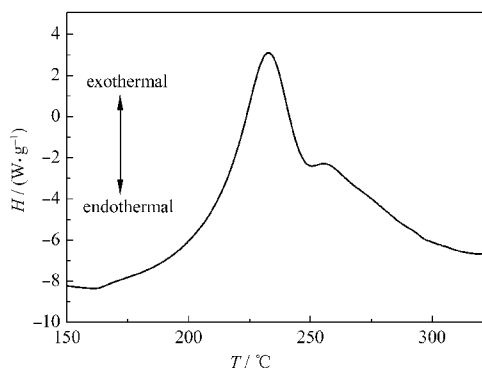


图8 高脱锂状态下 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.17}\text{Mg}_{0.03}\text{O}_2$ 的 DSC 曲线
Fig.8 DSC curve of $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.17}\text{Mg}_{0.03}\text{O}_2$ in the charged state

体对 Ni^{2+} 向 Ni^{3+} 的氧化起到了促进作用, 从而使得产物的电化学性能更好。

2.5 材料的安全性评价

在实际应用过程中, $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 材料在充电状态下是不稳定的, 在电压大于 4.3 V 时会向电解液中释放氧气从而导致二者发生化学反应, 这也是电池安全性的主要影响因素之一^[21]。有研究者^[10]得到的高脱锂状态下的 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 材料在 215 °C 会发生分解。为了研究我们所得样品的热稳定性, 我们先把掺杂量为 0.03, LiNO_3 做锂源的正极材料恒流充电到 4.3 V 后, 再恒压直到电流下降到恒流电流的十分之一, 然后停止充电, 取出正极极片用 DMC 清洗几次后烘干, 然后利用 DSC131 差示扫描热量仪器对样品进行 DSC 测试, 得到的 DSC 曲线如图 8 所示。在温度为 232 °C 处材料有一个强放热峰, 说明材料在此温度下发生了分解。这一温度比前人^[10]得到的 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 材料分解温度 215 °C 提高了 17 °C, 说明 Mg 掺杂后材料的热稳定性有了很大的提高。究其原因, 除了前文中提到的 Mg^{2+} 能降低阳离子混排, 提高材料的稳定性外, 还有另外两个重要的作用: (1) 在充电状态下, Mg^{2+} 在 Li^+ 的 3a 位的存在增强了 Li^+ 的 3a 位与氧-金属离子-氧层之间的相互作用^[10], 降低了材料在高脱锂状态下向电解液中释放氧气的几率; (2) Mg^{2+} 的存在抑制了高脱锂状态下 NiO_2 层的转化, 稳定了材料的结构。由此可见, 掺杂 Mg^{2+} 提升了正极材料在高脱锂状态下的稳定性, 优化了材料的安全性能。

3 结论

本文采用共沉淀和前驱物预处理的方法合成了掺杂不同 Mg 量的高容量锂离子电池正极材料

$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$ ($x=0.02, 0.03, 0.04$), 并对合成的材料进行了物化特性和电化学性质的研究。结果表明, 利用此方法克服了高温固相和溶胶-凝胶法在材料合成方面固有的缺陷, 在较短的时间内合成了晶型完整、粒径分布均匀的正极材料。掺杂量为 0.03 时材料的综合性能较好。在材料的合成过程中, 采用具有氧化性的锂盐可充分氧化 Ni^{2+} , 材料的性能更佳。

Mg 的掺杂降低了阳离子混排的程度, 稳定了材料的结构, 提高了材料的循环稳定性, 并提升了材料在应用过程中的热稳定性, 改善了 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 的安全性能。

Mg 掺杂的 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 不仅具有高容量, 还具备了高的容量保持率、循环稳定性以及高脱锂状态下的热稳定性, 非常符合当今电池生产对正极材料的要求, 是替代 LiCoO_2 的非常有吸引力的材料, 将会越来越受到人们的重视。

References

- Scrosati, B. *Electrochim. Acta*, **2000**, **45**: 2461
- Ritchie, A. G.; Giwa, C. O.; Lee, J. C. *J. Power Sources*, **1999**, **80**: 98
- Zhang, L. Q.; Noguchi, H.; Yoshio, M. *J. Power Sources*, **2002**, **110**: 57
- Ohzuku, T.; Ueda, A. *Solid State Ionics*, **1994**, **69**: 201
- Broussely, M.; Pertion, F.; Biensan, P.; Bodet, J. M. *J. Power Sources*, **1995**, **54**: 109
- Wu, S. H.; Yang, C. W. *J. Power Sources*, **2005**, **146**: 270
- Yuichi, I.; Yoshio, U. *J. Power Sources*, **2005**, **146**: 39
- Dahn, J. R.; Fuller, E. W.; Obrovac, M.; Sacher, U. *Solid State Ionics*, **1994**, **69**: 265
- Cho, J. *Chem. Mater.*, **2000**, **12**: 3089
- D'Epifanio, A.; Croce, F.; Ronci, F.; Rossi, A.; Traversa, E.; Scrosati, B. *Chem. Mater.*, **2004**, **16**: 3559
- Guilmard, M.; Croguennec, L.; Delmas, C. *J. Electrochem. Soc.*, **2003**, **150**: A1287
- Pouillier, C.; Croguennec, L.; Delmas, C. *Solid State Ionics*, **2000**, **132**: 15
- Zhong, H.; Xu, H. *Chin. J. Nonferrous Metals*, **2004**, **14**: 157 [钟辉, 许惠. 中国有色金属学报, **2004**, **14**: 157]
- Ying, J. R.; Gao, J.; Jiang, C. Y.; Wan, C. R.; He, X. M. *J. Inorg. Materials*, **2006**, **21**(2): 291
- Dai, C. S.; Yang, J.; Wang, D. L.; Wang, F. P. *Chin. J. Inorg. Chem.*, **2006**, **22**(11): 2011 [戴长松, 羊俊, 王殿龙, 王福平. 无机化学学报, **2006**, **22**(11): 2011]
- Peres, J. P.; Delmas, C.; Rougier, T. *Electrochem. Solids*, **1996**, **57** (6-8): 1057
- Guilmard, M.; Pouillier, C.; Croguennec, L. *Solid State Ionics*, **2003**, **160**(1-2): 39
- Cho, J.; Kim, G.; Lim, H. *J. Electrochem. Soc.*, **1999**, **146**: 3571
- Shannon, R. D.; Prewitt, C. T. *Acta Cryst. B*, **1969**, **25**: 925
- Chang, Z. R.; Qi, X.; Wu, F.; Sun, D.; Miao, W. *Materials Review*, **2006**, **20**: 92 [常照容, 齐霞, 吴峰, 孙东, 苗旺. 材料导报, **2006**, **20**: 92]
- Cho, J.; Park, B. *J. Power Sources*, **2001**, **92**: 35