

Mg-Y 共掺杂高电压钴酸锂正极材料的合成及其性能研究

阮丁山^{1,2}, 李玲², 杜柯¹, 毛林林², 李斌², 方庆城², 徐振鹏², 胡国荣¹

(1. 中南大学 冶金与环境学院, 湖南 长沙 410083)

(2. 广东邦普循环科技有限公司, 广东 佛山 528000)

摘要: 将 Co_3O_4 、 Li_2CO_3 、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 和 Y_2O_3 按一定化学计量比称取并混合均匀后, 采用高温固相法合成 $\text{LiCo}_{1-x-y}\text{Mg}_x\text{Y}_y\text{O}_2$ 正极材料并探究了 Mg-Y 共掺杂对钴酸锂高电压性能的影响。采用 X 射线衍射 (XRD) 和扫描电镜 (SEM) 分别表征其晶体结构和形貌。 $\text{LiCo}_{1-x-y}\text{Mg}_x\text{Y}_y\text{O}_2$ 正极材料高电压性能测试结果表明选择 Mg 掺杂量为 0.2% (质量分数), 当 Y 的掺杂量为 0.10% (质量分数) 时, 在 3.0~4.6 V 电压范围内 0.5 C 倍率下的初始放电比容量为 212 mAh/g, 循环 50 周的容量保持率为 96.3%。4 C 大倍率下, 未掺杂 Y 元素样品容量保持率为 54.9%, 相比之下 Y 掺杂后容量保持率提高为 60.4%。

关键词: 锂离子电池; 正极材料; 钴酸锂; 掺杂改性

中图法分类号: TM912

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2021)03-1026-06

随着消费电子产品、便携式电子设备、无人机航拍、航天航空等领域的快速发展, 对可充电锂离子电池的能量密度和循环寿命有了更高要求, 因此也促进研发者不断开发更高电压钴酸锂材料, 从最初 4.25 V 到现在高电压 4.45 V, 或者超高电压 4.6 V^[1,2]。目前, 开发更高电压钴酸锂材料已经成为科研界及企业共同关注的热点。作为最早商业化的锂离子正极材料, LiCoO_2 得到了广泛而深入研究。提高电压能够获得更高能量密度, 但与此同时也会带来一系列问题: (1) 随着锂离子深度脱出 (Li_xCoO_2 , 4.2 V 时, $x=0.5$; 4.45 V 时, $x\sim 0.63$; 4.5 V 时, $x\sim 0.7$), 出现相变过程与体积形变; (2) 随着电压提高, 会加剧 Co 金属溶出和氧析出等; (3) 材料与电解液接触发生副反应, 并引起材料表面结构发生变化^[3-5]。

上述存在的问题会导致电池安全性变差, 限制钴酸锂材料在高电压下的应用。掺杂和包覆是改善正极材料、提高其电化学性能最有效方法^[6-9]。目前为止, 大量工作者对掺杂和包覆进行了深入研究。中国科学院物理研究院 Li Hong^[2] 等人采用 Ti-Mg-Al 共掺杂, 使得钴酸锂材料在 4.6 V 高电压中循环稳定性和倍率特性得到了极大提升。全电池在 3.0~4.55 V 下测试, 未掺杂钴酸锂循环 70 圈后容量为 51.3 mAh/g, 掺杂钴酸锂容量为 178.2 mAh/g。美国阿贡国家实验室 Su Xin^[10] 教授等通过 La-Al 共掺杂改善了高电压稳定性。当充

电截止电压为 4.5 V 时, 在 C/3 倍率下, 容量提高到 190 mAh/g, 容量保持率从 84% 提高到 96% 以上。Mg 元素是商用掺杂元素之一, 大量研究表明 Mg 元素掺杂 LiCoO_2 能够提高材料的电子电导^[11-14], 也有研究者认为 Mg 元素提高钴酸锂的循环稳定性^[15,16]。

虽然研究者将大量掺杂元素应用于钴酸锂进行掺杂探索, 但是极少发现有 Y 元素掺杂的报道。本团队研究发现 Mg 元素最佳掺杂量为 0.2% (质量分数), 因此本研究提出了在 Mg 掺杂量为 0.2% 基础上进行 Y 掺杂, 研究 Y 掺杂对钴酸锂材料结构、形貌和电性能的影响。实验结果发现, Y 掺杂优化钴酸锂层状结构, 提高钴酸锂材料在高电压下循环性能。

1 实验

将 Co_3O_4 (电池级, 格林美股份有限公司)、 Li_2CO_3 (电池级, 四川天齐锂业有限公司)、一定量的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 和不同质量分数 (0.0%、0.1%、0.5%) 的 Y_2O_3 置于高效混合机中混合 0.5 h, 然后放入箱式炉内经过空气气氛、1050 °C 煅烧 10 h, 分别得到 Mg-Y 共掺杂的钴酸锂一次样品 C0、C1 和 C2。将所得 LiCoO_2 一次样品 C0、C1 和 C2 与质量分数的 1.0% Al_2O_3 和 2.0% TiO_2 混合均匀后置于箱式炉, 进行 900 °C 二次烧结, 过筛后即得到最终钴酸锂样品 C0、C1 和 C2。C0 是 Y 掺杂量为 0.0% 钴酸锂样品; C1 是 Y 掺杂量为

0.1%钴酸锂样品; C2 是 Y 掺杂量为 0.5%钴酸锂样品。

采用日本理学株式会社 UltimaIV 射线衍射仪 (XRD, 日本) 分析样品的物相组成, 测试条件为铜靶 $K\alpha$ 辐射, 管电压 40 kV, 扫描速度 5°/min, 步宽 0.02°, 扫描范围 10°~90°。采用 FEI 公司的 Nova Nano SEM 450 型号的场发射扫描电子显微镜分析材料的形貌。

正极材料、乙炔黑和聚偏氟乙烯 (PVDF) 按 90:5:5 称量混合, 加入一定量的 N-甲基-2 吡咯烷酮 (NMP) 搅浆混合均匀, 在铝箔上进行涂布, 置于 95 °C 真空干燥箱内烘干, 切成 14 mm 的圆形电极片。以电极片为正极, 金属锂片为负极, 在充满高纯氩气的手套箱内组装成 CR2430 型纽扣电池, 采用武汉蓝电测试仪 (CT2001A) 对组装好的电池进行电性能测试, 其中 1 C=160 mAh/g。考虑电压范围 3.0~4.5 V 下, 循环性能差异不明显, 循环性能测试条件如下: 电压范围 3.0~4.5 V, 0.1 C 循环 2 周; 接着电压范围 3.0~4.6 V, 0.5 C 循环 50 周。倍率性能测试条件如下: 电压范围 3.0~4.5 V, 0.2 C 循环 3 周, 0.5 C 循环 3 周, 1.0 C 循环 3 周, 2.0 C 循环 3 周, 4.0 C 循环 3 周, 0.2 C 循环 2 周。

将制备所得的钴酸锂样品为正极, 以石墨为负极, 经过搅拌、涂布、辊压、分条、烘烤、焊接、卷绕、侧封、老化和分容等一系列工序, 制成软包电池, 并进行循环性能测试。

2 结果与讨论

2.1 成分分析

通过化学滴定法对钴酸锂样品进行 Co 和 Li 含量分析, 通过 ICP 对钴酸锂样品进行微量元素含量分析, 其分析结果如表 1 所示。从表中可以看出样品的 Li/Co 摩尔比接近为 1, Mg 质量分数约为 0.2%; Y 质量分数分别为 0.0015%、0.0968%、0.4991%, 与理论掺杂量 0.0%、0.1%、0.5% 基本一致。

2.2 XRD 结果分析

图 1 为钴酸锂样品的 XRD 图谱。从图中可以看出, C0、C1 和 C2 样品衍射峰强度较高且峰形尖锐, 表明样品改性前后均具有较高的结晶度。所有样品衍射峰位与 α -NaFeO₂ 衍射峰位一致, Y 掺杂样品没有出现杂相峰, 说明适量 Y 元素掺杂并未影响钴酸锂材料

表 1 钴酸锂样品的成分分析结果

Table 1 Component analysis of LiCoO₂ samples (ω/%)

Sample	Co	Li	Mg	Y
C0	59.74	7.01	0.1909	0.0015
C1	59.76	7.00	0.1893	0.0968
C2	58.92	6.94	0.1921	0.4991

的层状结构完整性。Y 元素未在钴酸锂样品中形成化合物而是进入钴酸锂层状结构。

表 2 为钴酸锂样品的晶格参数。从表中看出, C0、C1 和 C2 随着 Y 掺杂量增加, 晶胞参数 a 和 c 会逐渐增大。这是由于掺杂元素 Y 的离子半径 (0.09 nm)^[17] 大于 Co 的离子半径 (0.064 nm), Y 元素掺杂进入晶格, 使材料晶格扩张从而增大晶格参数^[18]。进一步比较 I_{003}/I_{104} 发现, Y 掺杂后 I_{003}/I_{104} 先增大后减小, 表明适量的 Y 掺杂有利于优化钴酸锂材料层状结构, 但过量的 Y 掺杂反而不利于层状结构的优化。

2.3 SEM 分析结果

图 2 是钴酸锂样品 C0、C1 和 C2 的 SEM 形貌。从图中可以看出, 未掺杂钴酸锂样品 C0 比较光滑, 相比之下掺杂钴酸锂样品 C1 和 C2 表面较粗糙; 但是随着 Y 掺杂量增加, 钴酸锂样品会出现小颗粒。将 C1 样品中出现的小颗粒进行 EDS 分析, 结果如图 3。C1 样品中小颗粒主要成分是 Co 和 O, 由于 Mg 和 Y 掺杂量太低, EDS 未检测出来 Mg 元素和 Y 元素, 说明小颗粒是钴酸锂样品。

用激光粒度仪对钴酸锂样品进行粒度分布测试, C0、C1 和 C2 样品的粒度 D_{50} 分别为 18.32、17.83 和 17.79 μm 。结果表明, Y 掺杂不影响钴酸锂样品的形貌, 但钴酸锂样品的粒度随着 Y 掺杂量增加, 略有减小。

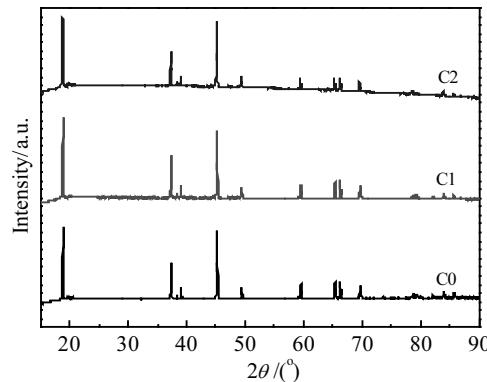


图 1 钴酸锂样品的 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of LiCoO₂ samples

表 2 钴酸锂样品的晶格参数

Table 2 Lattice parameters of LiCoO₂ samples

Sample	a/nm	c/nm	c/a	V/nm^3	I_{003}/I_{104}
C0	0.28166	1.40627	4.9927	0.09662	1.05
C1	0.28169	1.40640	4.9927	0.09665	1.20
C2	0.28191	1.40740	4.9924	0.09686	1.07

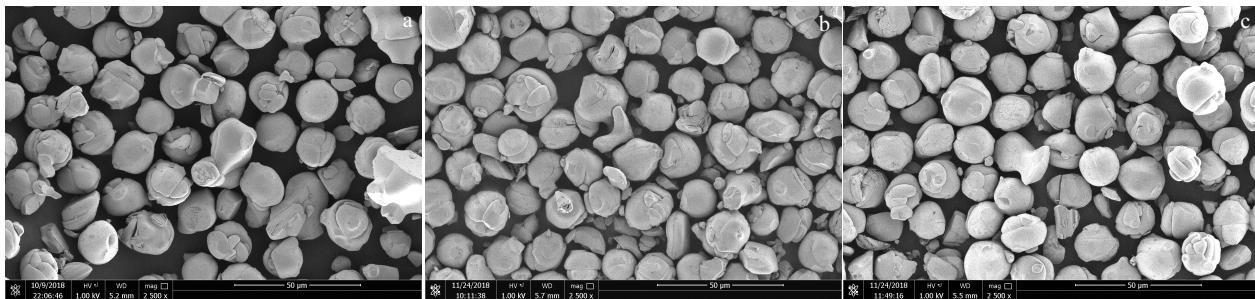


图 2 钴酸锂样品的 SEM 形貌

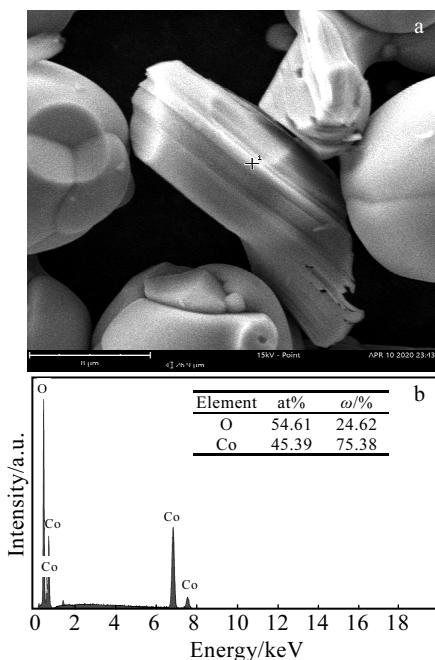
Fig.2 SEM morphologies of LiCoO_2 samples: (a) C0, (b) C1, and (c) C2

图 3 掺杂钴酸锂样品 C1 小颗粒的 SEM 形貌及 EDS 能谱

Fig.3 SEM morphology (a) and EDS spectrum (b) of small particle in C1 sample

2.4 电化学性能

2.4.1 扣电电化学性能

图 4 是钴酸锂样品在 3.0~4.5 V 电压范围内 0.1 C 下的首次充/放电曲线。C0、C1 和 C2 初始放电比容量分别为 188、186 和 183 mAh/g。钴酸锂样品的放电比容量随着 Y 掺杂量增大而逐渐降低，主要是由于掺杂元素 Y 会取代 Co 位，Y 没有电化学活性不参与电化学反应，导致容量降低^[19]。

图 5 是钴酸锂样品在 3.0~4.6 V 电压范围内 0.5 C 下的放电容量曲线和容量保持率曲线。在 3.0~4.6 V 电压范围内 0.5 C 下，C0、C1 和 C2 的初始放电比容量分别是 215、212 和 207 mAh/g，循环 50 周后比容量

分别为 199、204 和 204 mAh/g，容量保持率分别为 92.6%、96.3% 和 98.9%。从图中的容量保持率曲线明显看出，随着 Y 掺杂量的增加，容量保持率提高。C2 样品在 3.0~4.6 V 电压范围 0.5 C 下的初始放电比容量为 207 mAh/g，明显低于 C0 (215 mAh/g) 和 C1 (212 mAh/g)，但 C1 和 C2 循环 50 周后的比容量几乎一致为 204 mAh/g 左右。综上所述，Y 掺杂量为 0.1% 时具有较高放电比容量和较优循环性能。

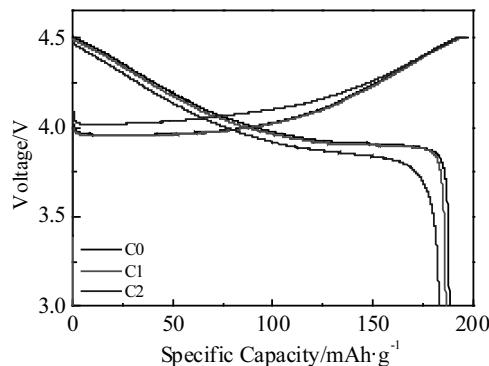


图 4 钴酸锂样品的首次充/放电曲线

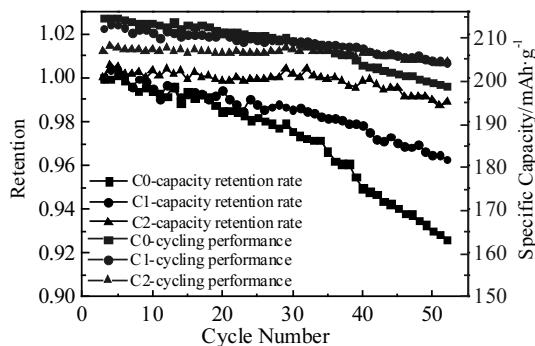
Fig.4 Initial charge-discharge curves of LiCoO_2 samples

图 5 钴酸锂样品的放电循环曲线和容量保持率曲线

Fig.5 Discharge cycling performance and capacity retention rate of LiCoO_2 samples

2.4.2 倍率性能分析

图6是钴酸锂样品在3.0~4.5 V电压范围内不同倍率下的放电曲线。表3为钴酸锂样品在不同倍率下的放电比容量。钴酸锂样品C0在0.2、0.5、1、4和0.2 C下的放电比容量分别为187、184、174、167、103、181 mAh/g, 0.5、1、4和0.2 C相对首周0.2 C放电比容量的容量保持率依次为98.3%、92.8%、89.5%、54.9%和96.7%。而钴酸锂样品C1的放电比容量分别为186、184、174、170、112、185 mAh/g; 容量保持率依次为98.6%、93.6%、91.4%、60.4%和99.7%。钴酸锂样品C2的放电比容量分别是183、180、170、166、107、182 mAh/g; 容量保持率依次为98.4%、93.0%、90.9%、58.4%和99.5%。

从图6中可以看出相比C0样品, C1和C2的容量保持率提高, 表明Mg-Y共掺杂后提高LiCoO₂的倍率性能。低倍率(0.2和0.5 C)下, 随着Y掺杂量的提高, 放电比容量逐渐降低。当倍率≥2 C时, C0的放电比容量明显下降, 特别是4 C下放电比容量衰减严重, 而C1和C2保持较高放电比容量和容量保持率。相比C2, C1在不同倍率下具有更高的放电比容量和容量保持率, 综上所述C1具有较优倍率性能。

2.4.3 交流阻抗谱(EIS)分析

图7为钴酸锂样品的EIS测试图谱。从图中可以看出, C0钴酸锂样品的EIS图谱是由2个半圆组成, 分别是界面层阻抗R_f和界面电荷转移阻抗R_{ct}; C1和C2钴酸锂样品的EIS图谱是由1个半圆R_f和1个弧形曲线R_{ct}组成。C0样品EIS图谱的半圆半径明显大

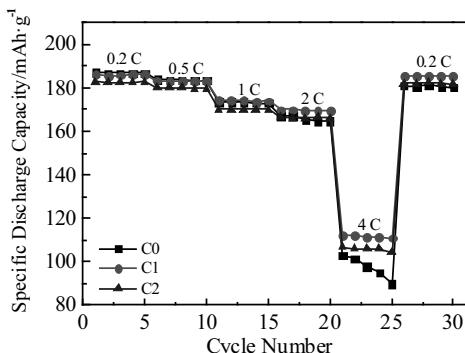


图6 钴酸锂样品在不同倍率下的放电循环曲线

Fig.6 Rate capacity of LiCoO₂ samples at different rates

表3 钴酸锂样品在不同倍率下的放电比容量

Table 3 Discharge capacity of LiCoO₂ samples at different rates (mAh·g⁻¹)

Sample	0.2 C	0.5 C	1 C	2 C	4 C	0.2 C
C0	187	184	174	167	103	181
C1	186	184	174	170	112	185
C2	183	180	170	166	107	182

于C1和C2的半圆半径, 由此可以判断未掺杂Y的C0钴酸锂样品的阻抗大于掺杂样品C1和C2。对钴酸锂样品交流阻抗测试结果进行等效电路拟合, 拟合后的阻抗参数R_s、R_f和R_{ct}值分别列于表4中。C0钴酸锂样品的阻抗R_s、R_f和R_{ct}值分别是1.14、367.8和454.7 Ω, C0、C1和C2的界面层阻抗R_f依次是367.8、274.5和123.4 Ω, C0、C1和C2的界面电荷转移阻抗R_{ct}依次是454.7、326.7和221.2 Ω。可以看出Y元素掺杂后, 电解质阻抗R_s变化不大, 但是界面层阻抗R_f和界面电荷转移阻抗R_{ct}降低。这是由于Y元素掺杂后优化了钴酸锂层状结构, 并且增大了晶胞参数a和c, 这有利于锂离子的嵌入和脱出^[18]。

2.4.4 软包电化学性能分析

以C0和C1为正极材料制作成软包电池, 在3.0~4.45 V电压范围内, 以1 C充放电500周的室温循环曲线如图8所示。从图中可以看出, 在4.45 V高电压下, C0钴酸锂样品经过500周循环后容量保持率为89.4%, 而C1钴酸锂样品经过500周循环后容量保持率仍为93.5%, 相比C0钴酸锂样品提高了4.1%。C0样品循环初期容量出现急剧下降, 而相比之下C1循环初期较为平缓, 之后容量衰减速率也较缓。分析认为, 高电压充放电条件下, 钴酸锂晶体的锂离子扩散速率下降、不可逆性增加、材料与电解液接触加剧副反应的进行和改变材料表面的结构等, 导致循环过程容量不断下降。而C1样品进行Y掺杂改性后,

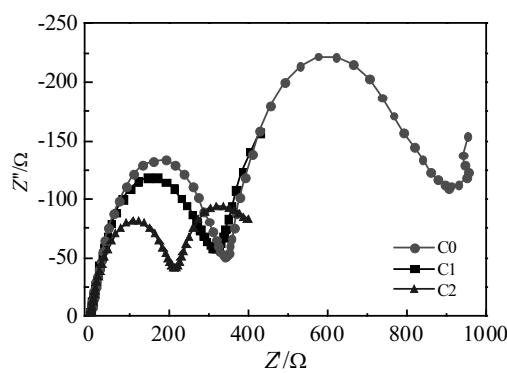


图7 钴酸锂样品的EIS测试图谱

Fig.7 Electrochemical impedance spectroscopy of LiCoO₂ samples

表4 钴酸锂样品的阻抗参数拟合值

Table 4 Fitted data from EIS spectra of LiCoO₂ samples

Sample	R _s /Ω	R _f /Ω	R _{ct} /Ω
C0	1.14	367.8	454.7
C1	1.16	274.5	326.7
C2	1.12	123.4	221.2

优化钴酸锂层状结构, 扩大了锂离子扩散通道更有利于锂离子的嵌入和脱出^[20]。另一方面, 通过固相法掺杂, 掺杂元素难以达到全部均匀分布于晶格内部, 材料表面的 Y 元素多于晶格内部, 从而优化材料表面结构, 使 C1 样品在循环过程中容量衰减延缓。由此可见, Y 掺杂可以改善钴酸锂材料高电压下的循环稳定性。

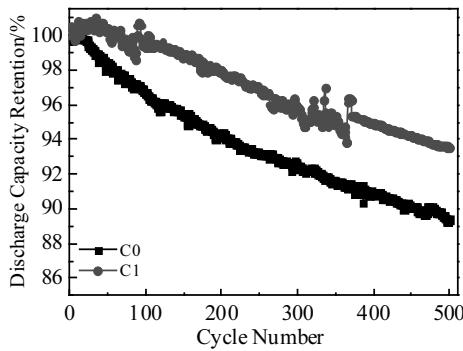


图 8 钴酸锂样品的软包循环图

Fig.8 Cycling performance of LiCoO₂ samples tested by pouch cell

3 结 论

1) 采用高温固相法, 制备得到 Mg-Y 共掺杂改性的高电压钴酸锂材料。Y 掺杂优化钴酸锂材料的层状结构, 不改变钴酸锂材料的形貌。

2) 在 Mg 掺杂量为 0.2% 基础上, 当 Y 掺杂量为 0.10% 时, 电化学性能最优: 在 3.0~4.5 V 电压范围内 0.1 C 下初始放电比容量为 186 mAh/g; 在 3.0~4.6 V 电压范围内 0.5 C 下初始放电比容量为 212 mAh/g, 循环 50 周后放电比容量为 204 mAh/g, 容量保持率 96.3%; 3.0~4.5 V 电压范围 0.5、1、2 和 4 C 倍率下放电比容量分别为 184、174、170、112 mAh/g; 在 3.0~4.45 V 电压范围内 1 C 充放电, 循环 500 周后容量保持率为 93.5%。

3) Mg-Y 共掺杂改性后, 优化钴酸锂层状结构, 扩大锂离子扩散通道有利于锂离子的嵌入和脱出, 并优化材料表面结构从而提高钴酸锂材料的电化学性能。Y 元素掺杂为更高电压正极材料的发展提供了新思路。

参考文献 References

- [1] Whittingham M S. *Chem Rev*[J], 2004, 104(10): 4271
- [2] Zhang Jienan, Li Qinghao, Ouyang Chuying et al. *Nature Energy*[J], 2019, 17(4): 594
- [3] Kalluri S, Yoon M, Jo M et al. *Advanced Energy Materials*[J], 2017, 7(1): 1 601 507
- [4] Yano A, Shikano M, Ueda A et al. *J Electrochem Soc*[J], 2017, 164(1): A6116
- [5] Yongjeong K, Jaephil C, Taejoon K et al. *J Electrochem Soc*[J], 2003, 150(12): A1723
- [6] Zhu Xianxu(朱贤徐). *Hunan Nonferrous Metals*(湖南有色金属)[J], 2018, 34(4): 37
- [7] Cao Jingchao(曹景超), Xiao Kesong(肖可颂), Jiang Feng(姜峰) et al. *Mining Engineering*(矿冶工程)[J], 2016, 36(4): 109
- [8] Takamatsu D, Mori S, Oriasa Y et al. *J Electrochem Soc*[J], 2013, 160(5): A3054
- [9] Ye Shuangxiong(叶双雄), He Weile(何炜乐), Yao Yingkai(姚颖锴) et al. *Guangzhou Chemical Industry*(广州化工)[J], 2017, 25(15): 48
- [10] Liu Qi, Su Xin, Lei Dan et al. *Nature Energy*[J], 2018, 3: 936
- [11] Tukamoto H, West A R. *J Electrochem Soc*[J], 1997, 144(9): 3164
- [12] Shi Siqi, Ouyang Chuying, Lei Minsheng et al. *Journal of Power Sources*[J], 2007, 171: 908
- [13] Levasseur S, Menetrier M, Delmas C. *Chem Mater*[J], 2002, 14: 3584
- [14] Kim H J, Jeong Y U, Lee J H. et al. *Journal of Power Sources*[J], 2006, 159: 233
- [15] Wang Zhiguo, Wang Zhixing, Guo Huajun et al. *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2015, 621: 212
- [16] Mladenov M, Stoyanova R, Zhecheva E et al. *Electrochemistry Communications*[J], 2001(3): 410
- [17] Tian Yanwen, Kang Xiaoxue, Liu Liying et al. *Journal of Rare Earths*[J], 2008, 20(2): 279
- [18] Wang Meng, Chen Yunbo, Wu Feng et al. *Electrochimica Acta*[J], 2010, 55: 8815
- [19] Taek M S, Naoaki K, Shinichi K et al. *Solid State Ionics*[J], 2001, 139: 47
- [20] Seonhye K, Changsam K. *J Electroceram*[J], 2009, 23: 254

Synthesis of Mg-Y Co-doped Cobalt Oxide Cathode Material and Its Performance at High Voltage

Ruan Dingshan^{1,2}, Li Ling², Du Ke¹, Mao Linlin², Li Bin², Fang Qingcheng², Xu Zhenpeng², Hu Guorong¹

(1. School of Metallurgy and Environment, Central south University, Changsha 410083, China)

(2. Guangdong Brunn Recycling Technology Co., Ltd, Foshan 528000, China)

Abstract: In order to improve the lifetime of the lithium-ion battery, Mg-Y co-doped LiCoO₂ was prepared by high temperature solid phase synthesis, with Co₃O₄, Li₂CO₃, Mg(OH)₂ and Y₂O₃ as raw materials. The structure and morphology were characterized by X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscope (SEM). The results show that the battery achieves the best electrochemical performance when the cathode is doped with 0.10wt% yttrium and 0.20wt% magnesium. The results of electrochemical performance show that the initial discharge capacity is 212 mAh/g at 0.5 C, 3.0~4.6 V and the outstanding capacity retention is 96.3% after 50 cycles at 3.0~4.6 V. The discharge capacity of co-doped LiCoO₂ at 4.0 C remains 60.4% of the discharge capacity at 0.2 C, while that of LiCoO₂ doped with only Mg is only 54.9%.

Key words: lithium-ion battery; cathode material; LiCoO₂; doping modification

Corresponding author: Hu Guorong, Professor, School of Metallurgy and Environment, Central South University, Changsha 410083, P. R. China, E-mail: 1044283793@qq.com