



$\text{LiMg}_{0.03}(\text{Ni}_{0.77}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1})\text{O}_2 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ 球形高镍材料的制备与性能

李 卫¹, 田文怀¹, 其 鲁²

- (1. 北京科技大学 材料科学与工程学院, 北京 100083;
2. 北京大学 化学与分子工程学院, 北京 100871)

摘 要: 采用液相共沉淀法制备球形掺镁高镍三元材料前驱体, 结合高温固相法制备了氧化硼包覆高镍三元材料 $\text{LiMg}_{0.03}(\text{Ni}_{0.77}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1})\text{O}_2 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$, 对样品物理性能、电化学性能及安全稳定性进行分析测定, 并对性能改善的机理进行分析。结果表明: 通过 Mg 元素体相掺杂和 B_2O_3 表面包覆制备的球形高镍三元材料 $\text{LiMg}_{0.03}(\text{Ni}_{0.77}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1})\text{O}_2 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ 具有良好的电化学性能和物理性能, 对锂负极初始放电容量达到 181 mA·h/g, 对碳负极 300 次循环后, 放电容量保持率达到 92%, 压实密度达到 3.9 g/cm³。同时, $\text{LiMg}_{0.03}(\text{Ni}_{0.77}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1})\text{O}_2 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ 具有良好的热稳定性和抗过充电的能力, 在充电态下热分解温度比未掺杂和未包覆的样品提升 12 °C。

关键词: 锂离子电池; 正极材料; 三元材料; 掺杂; 表面包覆

中图分类号: TM 911

文献标志码: A

Preparation and performance of spherical high nickel material $\text{LiMg}_{0.03}(\text{Ni}_{0.77}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1})\text{O}_2 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$

LI Wei¹, TIAN Wen-huai¹, QI Lu²

- (1. School of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology, Beijing 100083, China;
2. College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871, China)

Abstract: The spherical precursor doped with magnesium for high nickel ternary composites was prepared by a co-precipitation method in an aqueous solution. Then, $\text{LiMg}_{0.03}(\text{Ni}_{0.77}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1})\text{O}_2 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ was prepared by solid state reaction method at high temperature. The physical property, electrochemical property and security stability of these samples were analyzed. The improvement mechanism was also discussed. The results show that the sample doped with magnesium and coated with boron oxide has excellent electrochemical and physical properties. The initial discharge capacity vs lithium anode is 181 mA·h/g, the capacity retention rate vs graphite anode is 92% after 300 cycles, and the compact density is 3.9 g/cm³. In addition, $\text{LiMg}_{0.03}(\text{Ni}_{0.77}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1})\text{O}_2 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ has a good thermal stability and an overcharge resistant ability, its thermal decomposition temperature in state of charge rises 12 °C compared with the un-doped and uncoated sample.

Key words: lithium ion battery; cathode material; ternary composites; doping; surface coating

智能手机和平板电脑等小型便携式电子设备正在向多功能化方向发展, 对它们所使用的锂离子电池的容量要求越来越高。为了提高锂离子电池的容量, 提高所使用正极材料的容量是解决办法之一。在小型锂离子电池领域, 钴酸锂是最普遍使用的正极材料。最

近几年, 钴酸锂在压实密度上的提升使手机电池容量得到一定提高, 但是, 由于钴酸锂的资源问题以及容量和密度已经达到极限, 尤其是抗过充性能差, 高容量钴酸锂电池存在很大的安全隐患, 因此, 必须寻找新型材料代替钴酸锂。近年来, 三元层状材料成为研

究热点,三元层状材料以镍、钴、锰3种元素代替钴酸锂中单一的钴元素,其中的镍元素起到提高容量作用,钴元素可以保持层状二维结构稳定性,锰元素提高安全性和储存特性。目前,研究的三元材料根据镍、钴、锰的比例不同,可分为811型、622型、523型、442型、111型等类型。523型、442型、111型等低镍三元材料在大型动力电池应用方面具有优势,而811型、622型等高镍三元层状材料因具有高容量优势,在高端小型移动电子设备中具有良好的应用前景^[1-4]。

对高镍三元材料人们已经做了很多研究工作,王接喜等^[5]研究了快速共沉淀过程中pH值对 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}(\text{OH})_2$ 及 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 性能的影响,陈巍等^[6]研究了共沉淀法制备 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 过程中加料速度对其性能的影响,都制备了初始放电容量在200 mA·h/g左右的811型三元材料。但811型三元材料要进入实际应用还有待进一步提高循环稳定性、安全性及材料密度等性能。对三元材料的性能改进通常采用掺杂和表面包覆等技术手段。李月涛等^[7]做过钴包埋镍酸锂的镁掺杂改性研究,表明适量镁掺杂的层状镍酸锂具有较高容量和较好循环性能;对三元材料的包覆目前已知的有碳包覆、金属氧化物包覆和聚合物包覆等^[8-10],这些包覆技术能够在一定程度上提高其循环稳定性。本文作者对高镍811型三元材料的制备与性能进行研究,通过体相掺杂镁元素、表面包覆氧化硼,并制备成球形颗粒形貌的技术,希望制备比容量高、循环寿命长、热稳定性好、抗过充能力强、压实密度高等综合性能优良的高镍三元材料。

1 实验

1.1 样品制备

1.1.1 制备掺镁前驱物

采用液相共沉淀的方法,制备掺镁前驱物。将硫酸镍、硫酸钴、硫酸锰、硫酸镁(均为化学纯)按摩尔比为0.77:0.1:0.1:0.03配成总金属浓度为2 mol/L的混合盐溶液10 L;将氢氧化钠、氨水(均为化学纯)配成混合碱溶液10 L,其中氢氧化钠的浓度为4 mol/L,氨水的浓度为1.5 mol/L。取500 mL蒸馏水预先放入反应容器中作为底液,滴加少量混合碱溶液将pH值调至9.40,将反应容器放置于50℃的恒温水浴锅中,在不断搅拌条件下,用恒流泵将盐溶液和碱溶液同时加入反应容器中,盐溶液加料速度为3 mL/min,碱溶液加料速度通过pH计控制,保持反应液的pH值为9.40,加料结束后在搅拌作用下陈化24 h,得到球形掺镁的

氢氧化镍钴锰前驱物,将前驱物过滤、洗涤、在80℃烘干后备用。

1.1.2 高温固相法制备掺镁元素及包覆氧化硼的三元材料

按化学式 $\text{LiMg}_{0.03}\text{Ni}_{0.77}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 计量比称取前驱物和碳酸锂(化学纯)并混合均匀,无水乙醇作为研磨介质,研磨2 h,然后采用分段的高温固相法合成三元材料样品。第一次反应温度600℃,恒温时间为5 h。待中间产物冷却后进行机械混合,研磨2 h后使反应物充分接触。然后进行第二次高温反应,反应温度900℃,恒温时间为8 h。反应过程中连续通入空气。第二次高温反应的产物自然冷却后研磨过孔径为74 μm的不锈钢筛,得到 $\text{LiMg}_{0.03}\text{Ni}_{0.77}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 样品,标记为样品2。

将上述制备的 $\text{LiMg}_{0.03}\text{Ni}_{0.77}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 与相当于其质量1%的氧化硼(化学纯)进行机械混合,以无水乙醇作为研磨介质,研磨2 h,然后再在700℃的高温下制备表面包覆氧化硼的三元材料 $\text{LiMg}_{0.03}(\text{Ni}_{0.77}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1})\text{O}_2\cdot\text{B}_2\text{O}_3$,标记为样品3。另按上述方法制备既不掺杂镁又不包覆氧化硼的 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 作为空白对照,标记为样品1。

1.2 样品性能检测与评价

1.2.1 物理性能检测分析

用扫描电子显微镜(SEM)对产物的表面形貌进行分析,所用仪器为日本JEOL公司的JSM-5600LV型扫描电子显微镜。粒度分析所用的仪器为英国马尔文(MALVERN)公司生产的MASTRESIZE 2000型激光粒度分析仪。产物的物相结构分析使用日本Rigaku公司的MultiFlex型X射线衍射仪(XRD),采用铜靶,扫描速度为4(°)/min,扫描范围为10°~90°。样品的比表面积使用Gemini 2360比表面仪进行测试,用密度仪(ZS-201)对样品振实密度进行测试。

1.2.2 模拟电池分析

模拟电池组装:将合成的正极材料与导电石墨、乙炔黑、PVDF按质量比0.9:0.025:0.025:0.05在NMP溶液中混合均匀,然后涂在铝箔上制成正极片,在120℃下干燥24 h。以金属锂为负极,聚丙烯微孔薄膜为隔膜,1.0 mol/L的 LiPF_6 溶于EC/DEC(体积比为1:1)的溶液为电解液,在氩气氛围的手套箱中组装成模拟电池。

材料容量测定:用日本Bts-2004型检测仪进行充放电容量测试。测试的电压范围为2.8~4.3 V,充放电电流为0.2C(模拟电池中1C为180 mA/g)。

材料充电态热稳定性分析:用日本Bts-2004型检

测仪将电池恒流(0.2C)充电到截止电压 4.3 V, 然后进行恒压充电, 截止电流为 0.05C。在氩气氛围的手套箱中拆开充电状态下的模拟电池, 取出正极片。并在丙酮溶液中浸泡清洗 5 h 以上, 洗去电解液。然后在手套箱中让丙酮自然挥发。从手套箱中取出正极片。将极片上的正极材料从铝箔上分离下来。称取一定量的正极材料, 用热分析仪器(法国 SETARAM 公司, DSC131)进行热分析, 分析气氛为氮气, 升温速率为 10 °C/min, 范围从室温到 300 °C。

1.2.3 全电池分析

063048 型全电池制作: 首先, 将正极材料与导电石墨、乙炔黑、PVDF 按质量比 0.9:0.025:0.025:0.05 在 NMP 溶液中混合均匀并涂在铝箔(集流体)上制成正极片。其次, 将负极材料(CMS)与乙炔黑、PVDF 按 0.9:0.05:0.05 的质量比在 NMP 溶液中混合均匀并涂在铜箔(集流体)上制成负极片。上述正极片、负极片经辊压裁切后, 用聚丙烯微孔薄膜作为隔膜, 采用卷绕法制作电芯。将电芯装入钢壳后进行激光焊接, 并真空干燥; 在水和氧气含量都小于 5×10^{-6} 的干燥房中, 将 1 mol/L $\text{LiPF}_6/\text{EC}+\text{DEC}$ (EC 和 DEC 的体积比为 1:1)的电解液注入后密封。

正极片压实密度测试: 在上述全电池制作过程中, 将辊压后的正极片裁切成规则形状, 用体积质量法测定其压实密度。

循环及过充测试: 利用蓝电科技有限公司的电池充放电测试仪进行循环性能测试。测试的电压范围为 3.0~4.2 V, 充放电电流为 1C(全电池中 1C 为 160 mA/g)。

另取一组电池进行过充安全测试, 过充测试的电流为 3C, 截止电压为 10 V。循环后 Mn 元素损失量分析: 将循环 300 次后, 063048 型电池在手套箱中拆解, 将残留电解液和负极片置于烧杯中, 用 100 mL HCl(1 mol/L)溶液浸泡 24 h, 然后抽取 20 mL 溶液, 在美国 PE 公司的 Optima 4300DV 型 ICP-AES 仪器上用标准工作曲线法进行 Mn 元素的测试。

2 结果与讨论

2.1 形貌控制及粒度分析

三元正极材料制备多采用沉淀法制备前驱体, 再将前驱体与锂化合物进行高温固相反应得到三元材料。沉淀法分为碳酸盐沉淀法和氢氧化物沉淀法两种。在碳酸盐沉淀法中, 镍、钴、锰的碳酸盐溶度积相差较大^[1], 产物中镍、钴、锰的比例较难控制, 因此,

本实验中采用氢氧化物沉淀法。

在用氢氧化物沉淀法制备球形前驱体的工艺过程中, 搅拌强度、pH 值、反应物溶液的加料速度、反应液的温度是主要的影响因素, 在不同的工艺因素条件下, 可制得不同颗粒形貌的前驱物。颗粒的形貌和密度由沉淀物生成的反应速度决定, 慢反应速度有利于高密度球形前驱体颗粒的形成和生长。本研究中, 特别加入氨根离子作为反应速度控制剂, 氨根离子通过与镍离子的络合, 缓慢释放镍离子, 达到控制反应速度的目的。将上述影响反应速度的工艺因素条件进行优化, 制备了球形度好, 结合致密的球形前驱体颗粒如图 1 所示, 同时通过对加料量的控制, 制备所需粒径大小的颗粒, 商用锂离子电池正极材料颗粒平均粒径通常为 10 μm , 本研究中制备的前驱体平均粒径为 12 μm , 且分布集中, 无超大($\geq 50 \mu\text{m}$)和超细($\leq 1 \mu\text{m}$)的颗粒, 粒径分布图如图 2(a)所示, 样品 2 与样品 3 保持了与前驱物尺寸相似的粒径大小及分布, 样品 3 的粒度分布如图 2(b)所示, 由图 2(a)和(b)可见, 三元材料颗粒尺寸由前驱物颗粒尺寸决定。

图 3 所示为所制备的三元材料样品 2 和 3 的 SEM 像, 样品 1 因与样品 2 的形貌相似, 文中未见列出。图 3 中显示, 样品 2 由微细一次颗粒聚集成球状; 经氧化硼表面包覆的样品 3 颗粒成整体球状, 一次颗粒间的间隙被包覆物填充, 显示包覆效果良好, 球状颗粒表面光滑, 具有玻璃态流体流动痕迹。氧化硼高温下具有易软化流动的特性, 有利于在球形颗粒表面形成包覆层, 与实验结果一致。

2.2 XRD 表征

图 4 所示为样品的 XRD 谱, 其中图 4(a)所示为 2θ 为 $10^\circ \sim 90^\circ$ 的 XRD 谱, 结果显示, 3 个样品的 XRD 谱呈现 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 标准层状结构图谱特征, 无杂质相衍

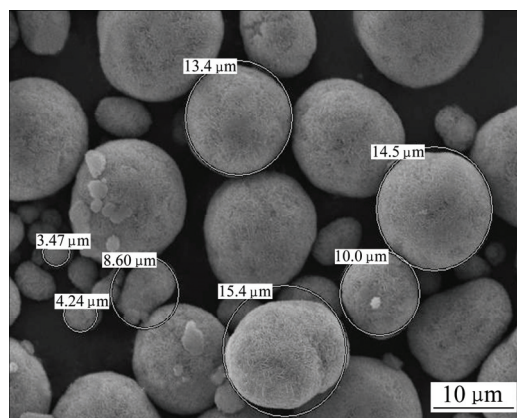


图 1 前驱物颗粒的 SEM 像

Fig. 1 SEM image of precursor particle

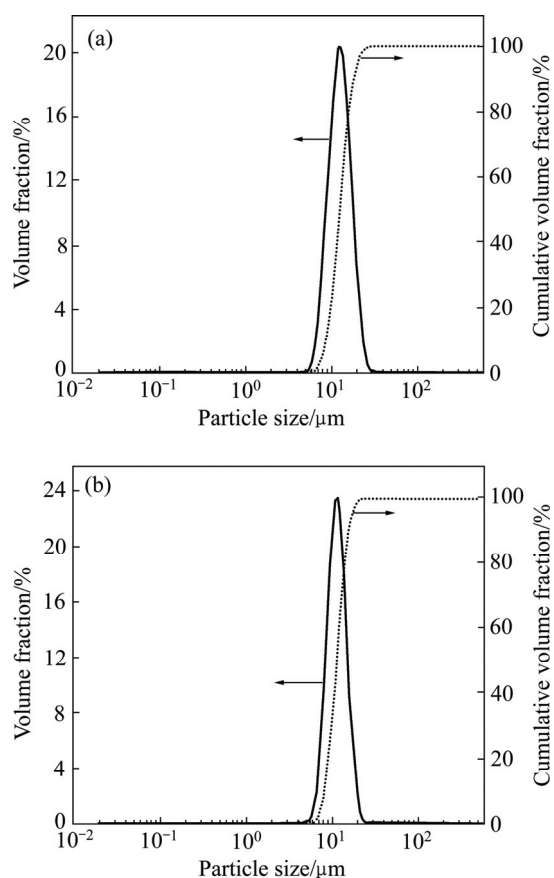


图 2 前驱物和样品 3 的粒度分布图

Fig. 2 Granularity distribution of precursor(a) and sample 3(b)

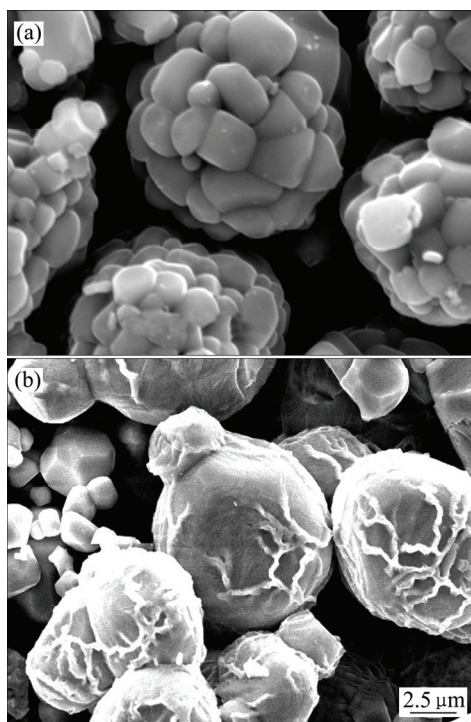


图 3 样品 2 和样品 3 的 SEM 像

Fig. 3 SEM images of sample 2(a) and 3(b)

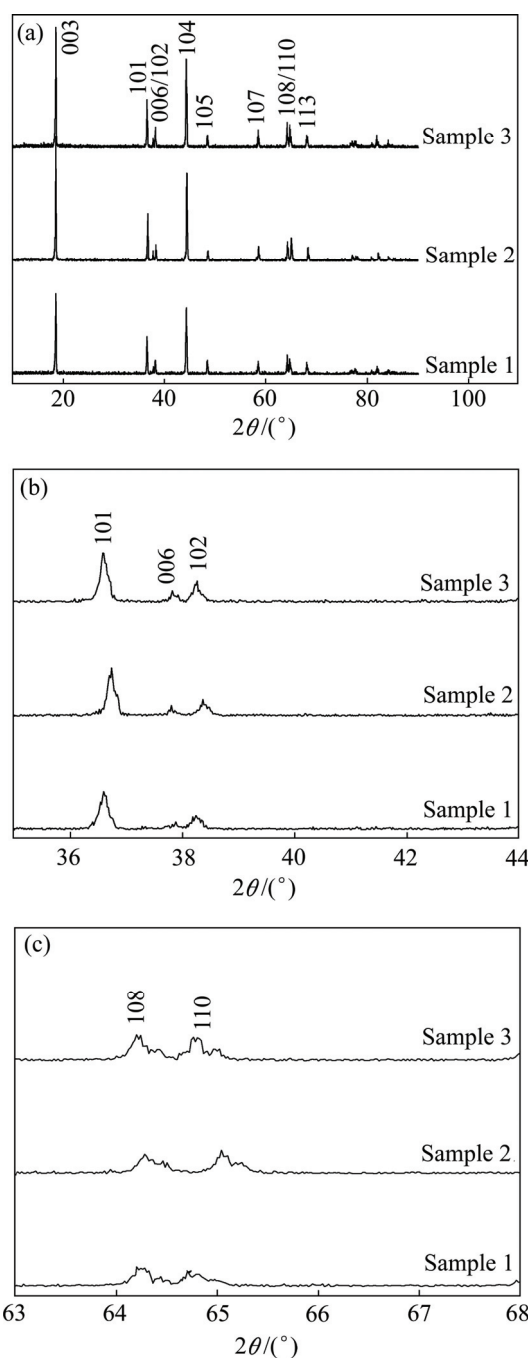


图 4 不同样品的 XRD 谱

Fig. 4 XRD patterns of different samples

射峰, 属于六方晶系。在层状结构中, 特征峰 I_{003} 与 I_{104} 的比值 R 与材料结构中金属阳离子的混排程度有关, 该值越大, 阳离子混排程度越低, 层状特征更为显著^[12]。样品 1、2 和 3 的 R 值分别是 1.21、1.42、1.38, 可见, 掺杂镁能显著降低镍与锂的混排度。在六方相结构中, 006/102 与 108/110 的分离程度也是评判层状结构优劣的依据^[13], 图 4(b)与(c)所示分别为 006/102 和 108/110 峰附近的局部放大图谱, 两图中明显看出

样品 2 的 006/102 和 108/110 峰分离程度明显比样品 1 的大, 表明掺镁后的样品具有更优良的层状结构。DENG 等^[14]在对镁掺杂后 $\text{LiNi}_{0.87}\text{Co}_{0.10}\text{Mg}_{0.03}\text{O}_2$ 的性能研究中得出结论: 3% 的 Mg^{3+} 掺杂能有效抑制锂/镍阳离子混排, 本实验结果与该结论一致。样品 3 的 006/102 和 108/110 峰分离程度较样品 2 的有所缩小, 但大于样品 1 的, 说明 B_2O_3 包覆对层状结构具有一定影响, 可能是表面的 B^{3+} 进入颗粒内部晶格中, 使结构发生微小变化, 但样品 3 的层状结构仍然优于样品 1 的。

2.3 其他物理化学性能表征

比表面积、振实密度、压实密度是正极材料的重要性能指标, 直接影响正极片的加工性能和电池的容量。材料的压实密度必须足够大才能提高电池的容量。表 1 所列为样品的比表面积、振实密度和压实密度。由表 1 可看出, 样品 1 和 2 在比表面积、振实密度、压实密度上差别不大, 样品 3 的振实密度也与其他两个样品的相当, 但比表面积明显减小, 压实密度明显提高, 可见经 B_2O_3 包覆的样品, 由于 B_2O_3 的玻璃态特性, 使材料的比表面积明显减小, 材料的可压缩性明显增强, 材料的压实密度达到 3.9 g/cm^3 , 比未包覆氧化硼两个样品的提高 10%。

表 1 样品的比表面积、振实密度和压实密度

Table 1 Specific surface area, tap density and compact density of samples

Sample No.	Specific surface area/($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	Tap density/($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	Compact density/($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)
1	0.64	2.43	3.50
2	0.62	2.41	3.55
3	0.42	2.41	3.90

2.4 电化学性能表征

图 5 所示为 3 个样品的首次充放电曲线。图中曲线表明, 未掺杂镁元素且未包覆氧化硼的样品 1 首次放电比容量达到 $189 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$; 而掺杂镁元素的样品 2 首次放电比容量稍有下降, 为 $184 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$; 既掺杂镁元素又包覆氧化硼的样品 3 首次放电比容量下降至 $181 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$ 。3 个样品的放电平台则相近。这可能是由于镁元素的掺入, Mg^{2+} 取代部分 Ni^{3+} , Mg^{2+} 不参与电化学反应, 因而使比容量有所降低。包覆氧化硼后, 由于 B_2O_3 没有电化学活性, 占有一定的质量比, 使放电比容量再次降低。

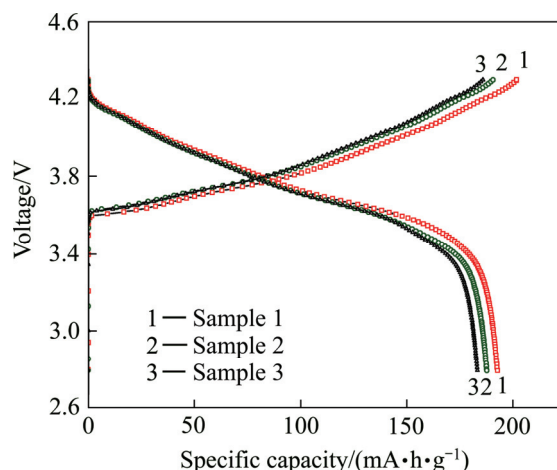


图 5 样品的首次充放电曲线

Fig. 5 First charge/discharge curves of samples

采用 063048 型全电池做循环性能测试, 经 300 次循环后, 样品 1 的容量保持率为 83%, 样品 2 的容量保持率为 88%, 样品 3 的容量保持率为 92%, 如图 6 所示。可见镁掺杂使高镍三元材料的稳定性得到一定程度提升, 再进行氧化硼包覆之后, 循环稳定性得到进一步提升。在高镍三元层状材料中, 镍的形态以 Ni^{2+} 和 Ni^{3+} 共同存在^[15], 充电过程中锂不断脱出, 相应发生 $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$ 和 $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{4+}$ 的氧化反应, 而 Ni^{3+} 和 Ni^{4+} 半径小于氧化前 Ni^{2+} 和 Ni^{3+} 的半径, 因此容易导致层间局部结构塌陷, 放电时锂很难再进入原来位置, 致使容量损失, Mg^{2+} 的加入占据了部分 Ni^{2+} 的位置, Mg^{2+} 不参与电化学反应, 起到稳定结构的支撑作用, 同时, 还能有效地抑制 Ni^{2+} 的阳离子混排现象^[16-18]。包覆氧

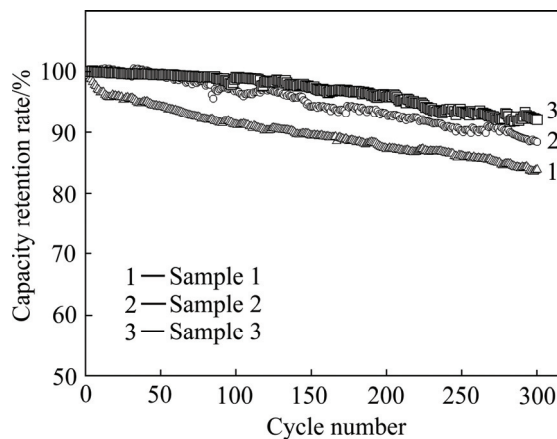


图 6 正极材料的常温循环放电曲线

Fig. 6 Cyclic performances of cathode materials at room temperature

化硼后,正极材料表面形成一道保护屏障,防止电解液对材料本体的侵蚀。因此,经过镁掺杂和氧化硼包覆技术处理后,电化学循环稳定性大幅提高。

2.5 充电态热稳定性分析

为研究所得样品的热稳定性,对模拟电池恒流充电至 4.3 V,再恒压充电至 0.05C 电流。取出正极片剥离出正极材料,经处理后做 DSC 测试,其结果如图 7 所示。在脱锂状态下,样品 1 在 239 °C 处有一放热峰,说明材料在此温度下发生了分解,样品 2 的分解温度在 244 °C,样品 3 的分解温度发生在 251 °C,掺杂镁的样品较未掺杂镁的样品分解温度提高了 5 °C,而掺杂镁又包覆氧化硼的样品的分解温度提高了 12 °C。LIM 等^[19]在对 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05})\text{O}_2$ 进行 $\text{Li}_2\text{O-2B}_2\text{O}_3$ 包覆后研究表明,包覆后材料在充电态下的热分解温度提升了 4 °C,与本研究中西覆 B_2O_3 的结果相近,但本实验综合采用掺杂镁技术处理后,热分解稳定进一步提高,达到 12 °C,可见,采用掺杂镁和包覆氧化硼达到提升热稳定性的双重效果。

在充电态下,由于八面体位置锂的减少,晶格发生变形,晶体结构变成对称性低的单斜晶系,稳定性降低,在热处理条件下,锂离子和镍离子的迁移速度加快,镍锂混排程度增加,发生结构塌陷的放热反应^[20]。而掺杂镁后,在脱锂状态下,加热时离子半径相近的 Mg^{2+} 可以移动到 Li^+ 的空位起到稳定结构的作用,氧化硼的包覆也能延缓热传递而起到延迟分解反应发生的作用。

2.6 过充性能分析

以样品 1、2、3 装配成 063048 型全电池,对其进行过充检测,其结果如图 8 所示。样品 1 在 5.7 V 左右,温度开始激烈波动,发生了放热反应,在 550 s

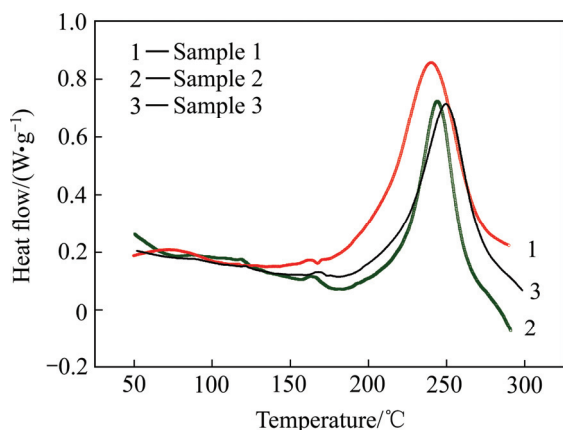


图7 充电状态下正极材料的 DSC 曲线

Fig. 7 DSC curves of charged cathode materials

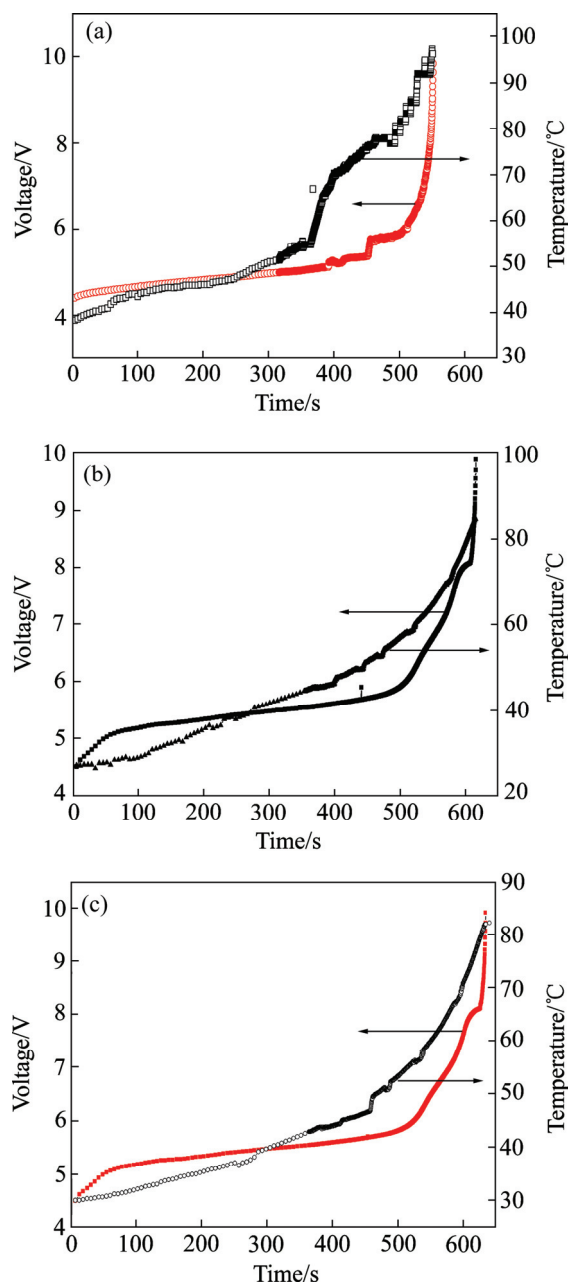


图8 电池的过充曲线

Fig. 8 Overcharged curves of lithium ion batteries: (a) Sample 1; (b) Sample 2; (c) Sample 3

时,电压充至 10 V,电池表面温度达到 97 °C,而样品 2 和 3 在充至 5.7 V 左右后,温度平缓上升,经 600 s 后充至 10 V,电池表面温度分别为 85 °C 和 82 °C,电池表面温度分别下降了 12 °C 和 15 °C,表明样品 2 和 3 内部反应要缓和的多。在过充状态下,一方面过量锂从材料中脱出,晶体结构坍塌,材料发生分解反应,释放出氧气^[20],氧气又与电解液发生反应,引起一系列副反应的发生,电池内部产生大量的热,温度迅速升高;另一方面,镍离子都几乎变成 Ni^{4+} , Ni^{4+}

具有很强的氧化性,对电解液的氧化分解起催化作用^[20]。由图 8 可见,掺镁后及氧化硼的包覆能明显提高材料的抗过充性能,可能的原因是,一方面锂脱出后,镁起到支撑晶体骨架的作用,能够在一定程度上拟制结构坍塌,阻止材料发生分解反应;另一方面,表面包覆的 B_2O_3 在材料与电解液之间起到阻隔作用,能够阻止 Ni^{4+} 对电解液氧化分解反应的催化。

2.7 循环后锰元素损失量的分析

含锰类锂离子正极材料循环寿命衰减的一个重要原因之一是锰的流失,锰离子溶解在电解液中,在充放电过程中移动到负极,对负极造成损害,表面包覆是一项有效防止锰溶解的技术,颗粒球形化也是通用的一项技术,球形颗粒比表面积小,同时,颗粒球形化能够获得更好的包覆效果,因此,本研究中对循环 300 次后残留电解液及负极中的锰含量进行测定,用来分析循环后正极材料中的锰元素损失量,其结果如表 2 所列。

表 2 Mn 元素浓度表

Table 2 Concentration of manganese

Sample No.	Mn mole concentration/ 10^{-6}
1	54
2	48
3	16

表 2 结果显示,样品 3 在经过多次循环后,锰含量损失远低于样品 1 和样品 2 的,表明氧化硼包覆能有效阻止电解液对正极材料的侵蚀,降低锰元素在电解液溶液中溶解量,这是样品 3 在循环性能上优于样品 1 和样品 2 的原因之一。

3 结论

1) 利用共沉淀结合高温固相反应可制备球形掺镁包覆氧化硼的高镍 811 型三元材料 $LiMg_{0.03}(Ni_{0.77}Co_{0.1}Mn_{0.1})O_2 \cdot B_2O_3$, 该材料具有较好的物理性能: 粒度分布集中, 比表面积小, 压实密度达到 3.9 g/cm^3 。

2) 通过对 811 型三元材料进行体相镁掺杂和表面氧化硼包覆研究结果表明: 镁掺杂有助于形成良好的层状结构, 增强材料结构稳定性, 氧化硼表面包覆不仅提高热稳定性, 同时有效防止锰的溶解, 进一步提高材料的长期循环稳定性。最终制备的掺镁包覆氧

化硼的高镍三元材料电化学性能优越, 初始放电容量达到 $181 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$, 300 次循环后, 容量保持率达到 92%。同时, 与未掺杂镁又未包覆氧化硼的高镍三元材料相比, 这种掺杂了镁且包覆氧化硼的高镍三元材料在充电态下的热稳定性得到提高, 抗过充的能力得到增强, 能够满足小型高能锂离子电池对容量和安全性的要求。

REFERENCES

- [1] PAN Cheng-chi, BANKS Craig E, SONG Wei-xin, WANG Chi-wei, CHEN Qi-yuan, JI Xiao-bo. Recent development of $LiNi_xCo_yMn_zO_2$: Impact of micro/nano structures for imparting improvements in lithium batteries[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2013, 23(1): 108–119.
- [2] 孙玉城. 镍钴锰酸锂三元正极材料的研究与应用[J]. 无机盐工业, 2014, 46(1): 1–3.
SUN Yu-cheng. Research and application of $Li(Mn, Co, Ni)O_2$ cathode material[J]. Inorganic Chemicals Industry, 2014, 46(1): 1–3.
- [3] 蔡少伟. 锂离子电池正极三元材料的研究进展及应用[J]. 电源技术, 137(6): 1065–1068.
CAI Shao-wei. Research progress and application of Li-Ni-Co-Mn-O as cathode material for lithium ion battery[J]. Chinese Journal of Power Sources, 2013, 137(6): 1065–1068.
- [4] LIAO P Y, DUH J G, SHEEN S R. Microstructure and electrochemical performance of $LiNi_{0.6}Co_{0.4-x}Mn_xO_2$ cathode materials[J]. Journal of Power Sources, 2005, 143: 212–218.
- [5] 王接喜, 李新海, 王志兴, 李灵均, 郭华军, 岳 鹏, 伍 凌. 快速共沉淀过程 pH 值对 $Ni_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}(OH)_2$ 及 $LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O_2$ 性能的影响[J]. 中国有色金属学报, 2011, 21(9): 2175–2181.
WANG Jie-xi, LI Xin-hai, WANG Zhi-xing, LI Ling-jun, GUO Hua-jun, YUE Peng, WU Ling. Effect of pH value on performance of $Ni_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}(OH)_2$ and $LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O_2$ synthesized via fast co-precipitation process[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2011, 21(9): 2175–2181.
- [6] 陈 巍, 李新海, 王志兴, 郭华军, 岳 鹏, 李灵均. 共沉淀法制备 $LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O_2$ 过程中加料速度对其性能的影响[J]. 中国有色金属学报, 2012, 22(7): 1956–1962.
CHEN Wei, LI Xin-hai, WANG Zhi-xing, GUO Hua-jun, YUE Peng, LI Ling-jun. Influence of feeding rate on performance of $LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O_2$ cathode materials prepared by co-precipitation[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2012, 22(7): 1956–1962.
- [7] 李月涛, 李 刚, 王茹英, 刘庆国. 钴包埋镍酸锂的 Mg 掺杂改性研究[J]. 电池工业, 2010, 15(6): 348–350.
LI Yue-tao, LI Gang, WANG Ru-ying, LIU Qing-guo. Research on Mg-doping $LiNiO_2$ coated with Co[J]. Chinese Battery

- Industry, 2010, 15(6): 348–350.
- [8] 俞会根, 王恒, 盛军. 三元正极材料 $\text{Li}[\text{Ni-Co-Mn}]\text{O}_2$ 的研究进展[J]. 电源技术, 2014, 138(9): 1749–1752.
- YU Hui-gen, WANG Heng, SHENG Jun. Recent progress in cobalt/nickel/manganese oxides as positive electrode materials[J]. Chinese Journal of Power Sources, 2014, 138(9): 1749–1752.
- [9] ZHANG Pei-xin, ZHANG Li, REN Xiang-zhong, YUAN Qiu-hua, LIU Jian-hong, ZHANG Qian-ling. Preparation and electrochemical properties of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ -PPy composites cathode materials for lithium-ion battery[J]. Synthetic Metals, 2011, 161: 1092–1097.
- [10] RILEY L A, ATTA S V, CAVANAGH A S, YAN Y, GEORGE S M, LIU P, DILLON A C, LEE S H. Electrochemical effects of ALD surface modification on combustion synthesized $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ as a layered-cathode material[J]. Journal of Power Sources, 2011, 196: 3317–3324.
- [11] 邹邦坤, 丁楚雄, 陈春华. 锂离子电池三元正极材料的研究进展[J]. 中国科学: 化学, 2014, 44(7): 1104–1115.
- ZHOU Bang-kun, DING Chu-xiong, CHEN Chun-hua. Research progress in ternary cathode materials $\text{Li}(\text{Ni,Co,Mn})\text{O}_2$ for lithium ion batteries[J]. Scientia Sinica Chimica, 2014, 44(7): 1104–1115.
- [12] OHZUKU T, UEDA A, NAGAYAMA M. Electrochemistry and structural chemistry of LiNiO_2 ($R\bar{3}m$) for 4 volt secondary lithium cells[J]. Journal of the Electrochemical Society, 1993, 140(7): 1862–1870.
- [13] 马全新, 孟军霞, 杨磊, 曹文. 锂离子电池正极材料 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 的制备及电化学性能[J]. 中国有色金属学报, 2013, 23(2): 456–462.
- MA Quan-xin, MENG Jun-xia, YANG Lei, CAO Wen. Preparation of Li-ion battery cathode material $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ and its electrochemical performances[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2013, 23(2): 456–462.
- [14] DENG Long-zheng, WU Feng, GAO Xu-guang, LIU Zhen-tian, XIE Hai-ming. Synthesis and electrochemical properties of $\text{LiNi}_{0.87}\text{Co}_{0.10}\text{Mg}_{0.03}\text{O}_2$ cathode materials[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2015, 25(2): 527–532.
- [15] LIAO Pei-yun, DUH Jenq-gong, LEE Jyh-fu. Valence change and local structure during cycling of layer-structured cathode materials[J]. Journal of Power Sources, 2009, 189: 9–15.
- [16] KANG S H, KIM J, STOLL M E, ABRAHAM D, SUN Y K, AMINE K. Layered $\text{Li}(\text{Ni}_{0.5-x}\text{Mn}_{0.5-x}\text{M}_{2x})\text{O}_2$ ($\text{M}=\text{Co, Al, Ti}$; $x=0, 0.025$) cathode materials for Li-ion rechargeable batteries[J]. Journal of Power Source, 2002, 112: 41–48.
- [17] 赵役娟, 夏定国, 刘庆国. 锂离子蓄电池正极材料 $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.1}\text{M}_{0.05}\text{O}_2$ 的合成及性能[J]. 电源技术, 2003, 27(5): 427–430.
- ZHAO Yu-juan, XIA Ding-guo, LIU Qing-guo. Synthesis and characterization of $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.1}\text{M}_{0.05}\text{O}_2$ as cathode material for lithium-ion battery[J]. Chinese Journal of Power Sources, 2003, 27(5): 427–430.
- [18] 唐爱东, 王海燕, 吴晓, 黄可龙. 掺杂锂镍钴锰氧材料的合成及电化学性能[J]. 电源技术, 2007, 31(12): 959–962.
- TANG Ai-dong, WANG Hai-yan, WU Xiao, HUANG Ke-long. Synthesis and electrochemical properties of doped Li-Ni-Co-Mn-O materials[J]. Chinese Journal of Power Sources, 2007, 31(12): 959–962.
- [19] LIM Sung-nam, AHN Wook, YEON Sun-hwa, PARK Seung-bin. Enhanced elevated-temperature performance of $\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05})\text{O}_2$ electrodes coated with $\text{Li}_2\text{O}\cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ glass[J]. Electrochimica Acta, 2014, 136: 1–9.
- [20] 袁荣忠, 瞿美珍, 于作龙. 锂离子电池镍系正极材料的热稳定性研究进展[J]. 无机材料学报, 2003, 18(5): 973–979.
- YUAN Rong-zhong, QU Mei-zhen, YU Zuo-long. Thermal stability of nickel-based lithium transition metal oxides as the cathode materials for lithium-ion batteries[J]. Journal of Inorganic Materials, 2003, 18(5): 973–979.

(编辑 李艳红)