

# The Effects of Mg Doping on the Performance of Lithium Cobalt Oxide

Mingchao Hu, Huacheng Li, Puliang Li, Chunfei Wang, Wenming Zeng, Xizhi Wang

CITIC Dameng Mining Industries Limited, Nanning Guangxi  
Email: 283451780@qq.com

Received: Jan. 6<sup>th</sup>, 2017; accepted: Jan. 21<sup>st</sup>, 2017; published: Jan. 24<sup>th</sup>, 2017

---

## Abstract

LiCoO<sub>2</sub> doped with Mg was synthesized by solid-state method. The effects of Mg dopant content on structure, micro-morphology and electrical properties of LiCoO<sub>2</sub> were investigated. The modified LiCoO<sub>2</sub> composite exhibits the better electrical properties. The results show that LiCoO<sub>2</sub> gives the best combined properties as the Mg dopant content is 0.25%. The initial discharge capacity of the LiCoO<sub>2</sub> is as high as 168.5 mAh/g at 0.1C in the voltage range of 3 - 4.4 V and the capacity retention achieves 87.5% after 100 cycles at 1C in the voltage range of 3 - 4.4 V.

## Keywords

Mg Doping, Lithium Cobalt Oxide, Lithium Ion Battery, Cathode Material

---

# Mg掺杂对钴酸锂性能的影响研究

胡明超, 李华成, 李普良, 王春飞, 曾文明, 王习志

中信大锰矿业有限责任公司, 广西 南宁  
Email: 283451780@qq.com

收稿日期: 2017年1月6日; 录用日期: 2017年1月21日; 发布日期: 2017年1月24日

---

## 摘要

采用高温固相法合成了掺杂Mg的钴酸锂材料, 研究了Mg掺杂量对钴酸锂结构、形貌以及电性能的影响。结果表明, 掺Mg后的钴酸锂样品电化学性能得到改善。当Mg掺杂量为0.25%时, 钴酸锂样品的综合性能表现最好, 当充放电电压范围为3~4.4V时, 在0.1C倍率下钴酸锂样品的初始放电容量高达168.5 mAh/g, 1C循环100次容量保持率为87.5%。

## 关键词

Mg掺杂, 钴酸锂, 锂离子电池, 正极材料

Copyright © 2017 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## 1. 前言

自锂离子电池商品化以来, 钴酸锂因为制备工艺简单、能量密度大、放电平稳、工作电压高、循环性能好等优点, 一直是锂离子电池正极材料市场的中坚力量[1] [2]。随着便携式电子产品的快速发展, 人们对锂离子电池的能量密度要求越来越高。为此, 人们不断提高钴酸锂的压实密度以及充电截止电压, 发展出了 4.35 V 甚至更高充电截止电压的钴酸锂材料[3]。但充电截止电压的提高, 会降低钴酸锂的热稳定性和循环性能, 目前解决该方法主要是掺杂和包覆[4] [5] [6] [7]。

本实验在现有普通型钴酸锂产品生产工艺的基础上, 拟通过掺杂 Mg, 研究制备出一种具有放电容量高、循环性能好的高电压型钴酸锂产品。

## 2. 实验部分

### 2.1. 样品制备

按一定 Li/Co 比, 称量一定量的四氧化三钴、电池级碳酸锂以及不同用量(重量比为 0%、0.2%、0.25%、0.3%)的 Mg 添加剂, 混合均匀, 然后将混合物于 990℃ 烧结 12 h, 冷却后粉碎、过筛得到钴酸锂产品。为便于表述, 将 Mg 按重量比掺入量分别为 0%、0.2%、0.25%、0.3% 制备的钴酸锂样品分别标记为 A、B、C、D。

### 2.2. 物理性能测试

采用 X 射线衍射仪(Rigaku, D/Max-rA)对所制备材料进行结构分析, 辐射源为铜靶, 扫描速度为 8.0°/min, 采用 JSM-5600LV 型扫描电子显微镜对所制备材料进行形貌分析。

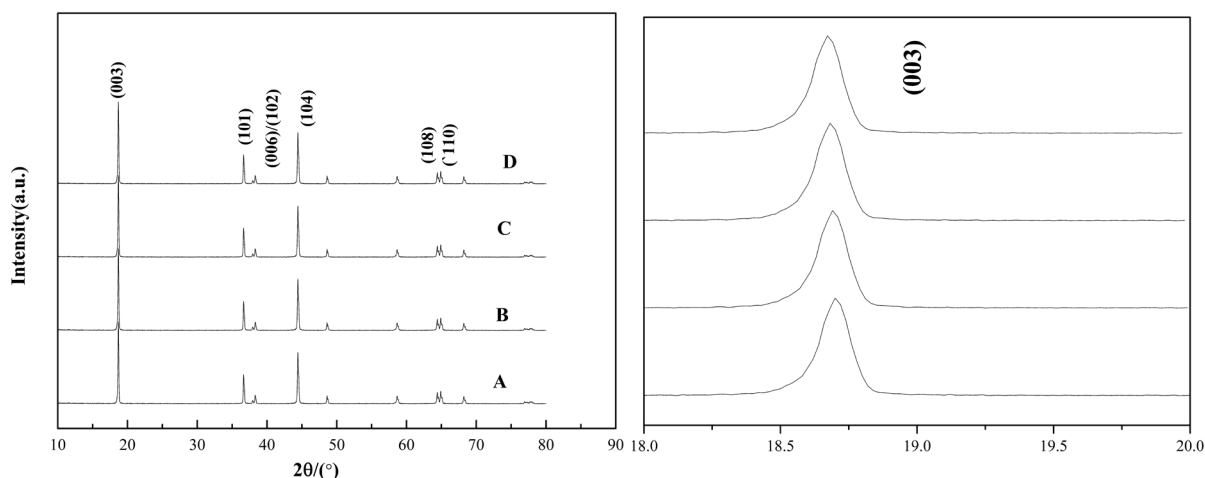
### 2.3. 电化学性能测试

测定材料电化学性能时, 将正极活性物质、乙炔黑和聚偏氟乙烯按质量比为 80:10:10 配好并充分搅拌使其分散均匀, 以 N-甲基吡咯烷酮(99.5%, 用量为 3 mL/g)为溶剂调成浆状后涂布到铝箔上, 于真空干燥箱中 130℃ 干燥 20 h 后裁片成正极片。以金属锂片作为负极, celgard 2000 微孔膜作为隔膜, 电解液采用 1 mol/L 的 LiPF<sub>6</sub> (溶剂为体积比 1:1 的碳酸乙烯酯和碳酸二甲酯混合液)为电解液, 在含水量小于 0.1 × 10<sup>-6</sup> 的手套箱中依次将负极、隔膜、正极片、自制弹片和负极盖自下而上放入正极壳中压紧制成纽扣电池, 3.0~4.4 V 范围内对其进行充放电测试。

## 3. 实验结果及讨论

### 3.1. XRD 表征

图 1 是掺杂和未掺杂样品(A、B、C 和 D)的 XRD 图谱, 右侧为各样品(0 0 3)衍射峰的放大图。从图



**Figure 1.** XRD of Mg doped LiCoO<sub>2</sub> samples (A: 0%; B: 0.2%; C: 0.25%; D: 0.3%)

**图 1.** 不同掺 Mg 量制备的 LiCoO<sub>2</sub> 的 XRD 图谱(A: 0%; B: 0.2%; C: 0.25%; D: 0.3%)

中可以看出, 各样品具有六方晶系  $\alpha$ -NaFeO<sub>2</sub> 型层状结构, 衍射峰峰形尖锐, 强度较高, 说明晶型良好; 并且所有样品的图谱中均未发现杂相峰, 说明 Mg 掺杂并未改变 LiCoO<sub>2</sub> 的基本结构。这种层状材料中, 常用(006)峰和(102)峰以及(108)峰和(110)峰分裂程度来表征层状二维结构的有序度。从图中可以看到, 所有样品的这两组峰分裂的很明显, 说明各样品的层状结构比较完好。然而, 随着 Mg 掺杂量的增加, 各衍射峰的强度有所减弱, 且位置逐渐向低角度方向偏移。

根据 XRD 图谱计算各样品的晶格参数, 结果如表 1 所示。可以看出, 随着 Mg 掺杂量的增加, 晶格参数  $a$  和  $c$  都呈增大的趋势, 这与 Mg<sup>2+</sup> 掺入晶格有关。因为 Mg<sup>2+</sup> 的离子半径(0.72 Å)要大于 Co<sup>3+</sup> 的离子半径(0.545 Å), 当其进入晶格, 便会引起晶格参数增大。随着 Mg 掺杂量的增加, 各样品的  $c/a$  值变化不大, 均大于理想的立方密堆积结构的  $c/a$  值(4.899), 同样表明各样品良好的层状结构已经形成。

### 3.2. 形貌分析

图 2 为制备的钴酸锂样品的扫描电镜图片。可以看出, 本实验制备的四个钴酸锂样品一次颗粒较为圆润, 且颗粒表面光滑致密, 随着 Mg 掺入量的增加, 钴酸锂样品的一次颗粒不断增大, 这与粒度及比表面积分析结果是一致的。当 Mg 掺入量为 0.25% 和 0.30% 时, 样品中的小颗粒明显减少, 整体颗粒大小较为均一。

### 3.3. 电性能分析

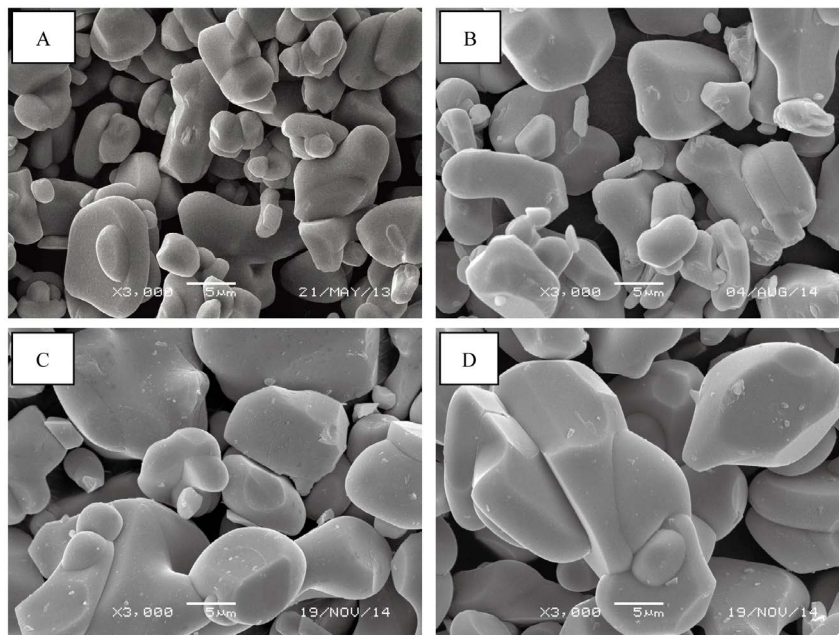
图 3 为各种镁掺杂量不同的钴酸锂样品的充放电曲线图。可以看出, 随着镁掺杂量的增加, 所得到的材料的容量呈下降趋势, 在 0.1C 倍率下, A、B、C 和 D 样品放电容量分别为 171.9 mAh/g、170.2 mAh/g、168.5 mAh/g 和 165 mAh/g。图 4 为各种镁掺杂量不同的钴酸锂样品的循环曲线图, 从图中可以看到, 在 3~4.4 V 电压范围内, 随着镁掺杂量的增加, 材料的循环性能越好, 但是当镁掺杂量为 0.3% (D 样品) 时候, 循环性能又有所降低, A、B、C 和 D 样品在 1C 倍率下循环 100 次后的容量保持率分别为 84.5%、85.8%、87.5% 和 87.1%。

## 4. 结论

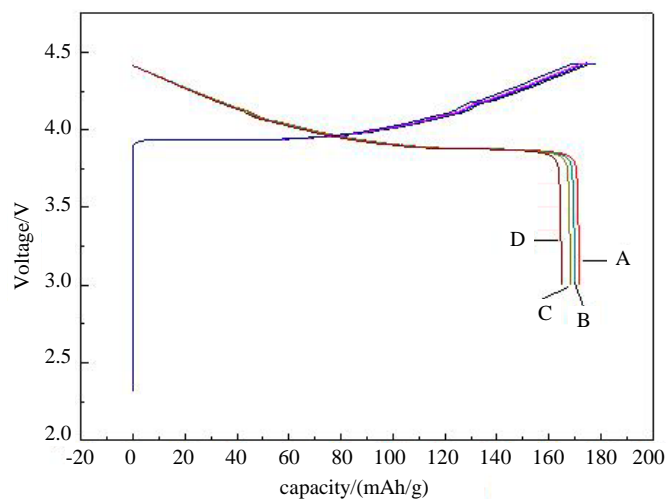
采用高温固相法制备了不同 Mg 掺入量的钴酸锂样品, 在本实验条件下, Mg 掺杂改性并未改变 LiCoO<sub>2</sub> 的  $\alpha$ -NaFeO<sub>2</sub> 型层状基本结构。随着 Mg 掺杂量的增加, 材料的一次颗粒不断增大, 放电容量有

**Table 1.** Structural parameters of Mg doped LiCoO<sub>2</sub> samples (A: 0%; B: 0.2%; C: 0.25%; D: 0.3%)  
**表 1.** 不同掺 Mg 量制备的 LiCoO<sub>2</sub> 的晶格参数(A: 0%; B: 0.2%; C: 0.25%; D: 0.3%)

| 样品 | a (Å) | c (Å) | c/a   |
|----|-------|-------|-------|
| A  | 2.815 | 14.04 | 4.989 |
| B  | 2.817 | 14.05 | 4.989 |
| C  | 2.817 | 14.05 | 4.989 |
| D  | 2.818 | 14.06 | 4.989 |

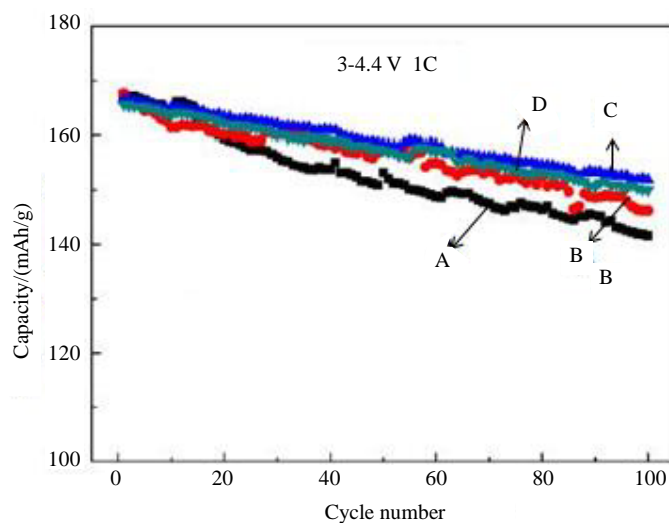


**Figure 2.** SEM of Mg doped LiCoO<sub>2</sub> samples (A: 0%; B: 0.2%; C: 0.25%; D: 0.3%)  
**图 2.** 不同掺 Mg 量制备的 LiCoO<sub>2</sub> 的 SEM 图(A: 0%; B: 0.2%; C: 0.25%; D: 0.3%)



**Figure 3.** Initial charge-discharge curves of Mg doped LiCoO<sub>2</sub> samples at 0.1C (A: 0%; B: 0.2%; C: 0.25%; D: 0.3%)

**图 3.** 不同掺 Mg 量制备的 LiCoO<sub>2</sub> 在 0.1C 倍率下的充放电曲线图 (A: 0%; B: 0.2%; C: 0.25%; D: 0.3%)



**Figure 4.** Cycling performance of Mg doped  $\text{LiCoO}_2$  samples at 0.1C (A: 0%; B: 0.2%; C: 0.25%; D: 0.3%)

**图4.** 不同掺Mg量制备的 $\text{LiCoO}_2$ 在0.1C下的循环曲线图(A: 0%; B: 0.2%; C: 0.25%; D: 0.3%)

所降低，但电化学循环性能得到明显改善，其中当Mg掺入量为0.25%时钴酸锂样品的综合性能最佳，0.1C倍率下放电容量为168.5 mAh/g，1C循环100次循环容量保持率为87.5%。

### 参考文献 (References)

- [1] 曹景超, 肖可颂, 姜锋, 等. B-Mg共掺杂 $\text{LiCoO}_2$ 正极材料的性能研究[J]. 矿冶工程, 2016, 36(4): 109-112.
- [2] 李林, 胡柳泉, 周友元, 等. 钴酸锂湿法铝氧化物包覆工艺研究[J]. 矿冶工程, 2015, 35(5): 136-138, 142.
- [3] 胡国荣, 卢苇, 梁龙伟, 等. Ni-Mn共掺杂高电压钴酸锂锂离子电池正极材料[J]. 无机化学学报, 2015, 31(1): 159-165.
- [4] 王珍珍, 郭密, 陈宇, 等.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 包覆 $\text{LiCoO}_2$ 对4.35 V锂离子电池性能的影响[J]. 电池, 2014, 44(2): 100-103.
- [5] 孙文彬, 谢嫚, 张联齐, 等.  $\text{LiCoO}_2$ 的 $\text{TiO}_2$ 包覆原理探索研究[J]. 电源技术, 2012, 36(1): 75-78.
- [6] 王丹, 高剑, 李建军, 等.  $\text{LiCoO}_2$ 表面原位包覆 $\text{AlPO}_4$ 及性能研究[J]. 电源技术, 2012, 36(3): 310-312.
- [7] 翟金玲, 魏进平, 阎杰, 等.  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ 表面包覆对 $\text{LiCoO}_2$ 电化学性能与结构的影响[J]. 南开大学学报(自然科学版), 2009, 42(6): 68-71.

**期刊投稿者将享受如下服务：**

1. 投稿前咨询服务 (QQ、微信、邮箱皆可)
2. 为您匹配最合适的期刊
3. 24 小时以内解答您的所有疑问
4. 友好的在线投稿界面
5. 专业的同行评审
6. 知网检索
7. 全网络覆盖式推广您的研究

投稿请点击：<http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱：[hjcet@hanspub.org](mailto:hjcet@hanspub.org)