

原子层沉积 Al_2O_3 对尖晶石 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 正极材料的影响机理^①

李倩¹, 赵妍¹, 崔雅茹¹, 王硕然¹, 黄娜¹, 李常林¹, 王文培¹, 马红周¹, 杜金晶¹, 何喜红¹, 翁雅青²

(1.西安建筑科技大学 冶金工程学院, 陕西 西安 710055; 2.江西省科学院 应用化学研究所, 江西 南昌 330012)

摘要: 为提升尖晶石相 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 正极材料在深度荷电状态下的界面稳定性, 采用原子层沉积法在单晶 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 正极材料表面可控沉积了纳米级 Al_2O_3 层。改性后的 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 正极材料表现出优异的长循环耐腐蚀性能(1C电流密度下循环500次的容量保持率高达94.7%)。进一步的表面解析结果表明:原子层沉积技术构建的纳米级 Al_2O_3 包覆层能够明显抑制材料本体与电解液的腐蚀反应,降低过渡金属离子的不可逆溶解与析出;另外,基于HF表面刻蚀产生的 AlF_3 具有增强的耐蚀性能,可显著提升 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 正极材料在长循环及高电压下的服役性能。

关键词: 锂离子电池; $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$; 正极材料; 原子层沉积; Al_2O_3 ; 表面改性

中图分类号: TM912

文献标识码: A

doi:10.3969/j.issn.0253-6099.2024.04.002

文章编号: 0253-6099(2024)04-0008-05

Mechanism for Influence of Atomic Layer Deposition of Al_2O_3 on Spinel $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ Cathode Material

LI Qian¹, ZHAO Yan¹, CUI Yaru¹, WANG Shuoran¹, HUANG Na¹, LI Changlin¹, WANG Wenpei¹,
MA Hongzhou¹, DU Jinjing¹, HE Xihong¹, WENG Yaqing²

(1.School of Metallurgical Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, Shaanxi, China; 2.Institute of Applied Chemistry, Jiangxi Academy of Sciences, Nanchang 330012, Jiangxi, China)

Abstract: To improve the interfacial stability of spinel phase $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ cathode material in deeply charged state, a nanoscale Al_2O_3 film was deposited on the surface of single-crystal $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ by atomic layer deposition in a controlled manner. The modified cathode material exhibits excellent long-cycle performance and corrosion resistance (with capacity retention rate up to 94.7% after 500 cycles at 1C). The surface and interface analysis shows that the nanoscale Al_2O_3 coating deposited by atomic layer deposition technology can significantly inhibit the corrosion reaction between material and electrolyte, and also constrain the irreversible dissolution and precipitation of transition metal ions. In addition, AlF_3 produced by HF surface etching can enhance corrosion resistance of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ cathode material, which can thus improve its long-cycle performance and the service performance at high voltage.

Key words: lithium-ion battery; $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$; cathode material; atomic layer deposition; Al_2O_3 ; surface modification

随着电动汽车和规模储能电站的快速发展,行业内对锂离子电池的能量密度和储能成本提出了更高要求^[1-2]。与传统正极材料相比, $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ (LNMO)正极材料具有较高的工作电位和较低的材料成本而备受关注^[3-6]。然而,界面副反应以及过渡金属溶解严重制约了其商业化进程^[7]。通过对正极材料进行

包覆改性可以直接减少材料与电解液接触,提高该材料的循环性能^[8-9]。目前,原子层沉积(atomic layer deposition, ALD)策略已被证明是显著提高电池性能和安全性有效手段^[10-11]。本文采用原子层沉积法在 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 颗粒表面沉积纳米级 Al_2O_3 层,并阐明了 Al_2O_3 层对 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 正极材料电化学性能提

① 收稿日期: 2024-04-23

基金项目: 国家重点研发计划(2023YFC3905904); 陕西省自然科学基金(2020JQ-679, 2019JLM-36); 陕西省重点实验室项目(20JS064); 陕西省区域创新能力引导计划(2022QFY10-05)

作者简介: 李倩(1986—),女,宁夏海原人,博士,副教授,主要从事储能电池材料研究。E-mail: lq@xauat.edu.cn

升的作用机理。

1 实验

1.1 LNMO-P 样品的制备

将 0.010 5 mol 的硝酸锂 (LiNO_3 , 99.9%, 上海阿拉丁生化科技股份有限公司) 和 0.020 0 mol 的镍锰氢氧化物前驱体 ($\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}(\text{OH})_2$, 99.9%, 陕西煤业化工技术研究院责任有限公司) 研磨混合后放入马弗炉中进行两次烧结: 第 1 次在 300 °C 下烧结 2 h, 以去除材料中的水分; 第 2 次在 900 °C 下烧结 10 h, 使其均匀反应形成 LNMO 晶体并长大。样品取名为 LNMO-P。

1.2 LNMO-ALD 样品的制备

在所制备的 LNMO-P 粉末上进行 Al_2O_3 原子层沉积, 经过 10 次 Al_2O_3 原子层沉积循环后得到 LNMO-ALD 样品。 Al_2O_3 原子层沉积的时序为 $t_1-t_2-t_3-t_4$, 其中 $t_1=5$ s 和 $t_3=3$ s 分别是三甲基铝 ($\text{C}_3\text{H}_9\text{Al}$, 2.0 mol/L, 保存在甲苯中, 上海阿拉丁生化科技股份有限公司) 和去离子水 (H_2O , 实验室超纯水机制备) 的暴露时间, $t_2=60$ s 和 $t_4=45$ s 是前体剂量之间使用的相应吹扫时间。图 1 为使用三甲基铝和水作为反应物的 Al_2O_3 原子层沉积示意图。

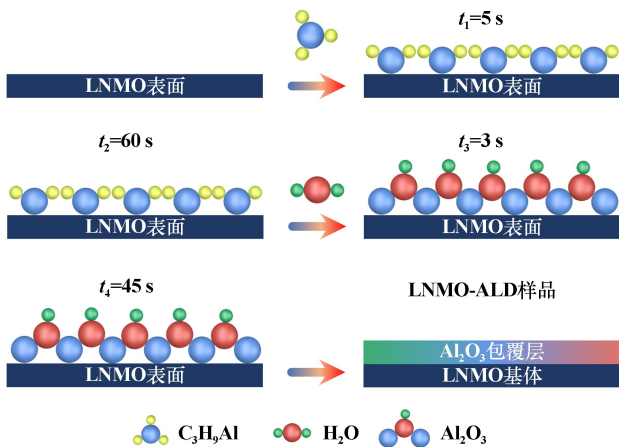


图 1 使用三甲基铝和水作为反应物的氧化铝原子层沉积示意图

1.3 材料的表征

使用荷兰 Panalytical 公司生产的 Xpert Pro MPD 型 X 射线衍射仪 (XRD) 分析材料结构; 采用美国 FEI 公司生产的 NovaTM Nano SEM450 型场发射扫描电子显微镜 (SEM) 和 JEOL JEM F200 型透射电镜 (HRTEM) 分析样品形貌; 采用 Agilent 5110 电感耦合等离子体光谱仪 (ICP-OES) 分析电池循环后拆解出的负极锂片元素含量; 采用日本 PHI 公司生产的 PHI 5000 VersaProbe III 型 X 射线光电子能谱仪 (XPS) 分析材料的表面化学状态。

1.4 材料的电化学性能测试

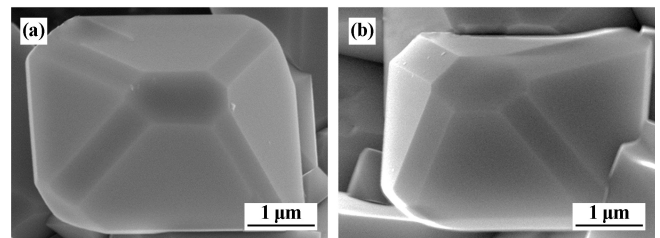
活性电极的制备方法: 将制备好的样品与 Black Carbon、PVDF 按照质量比 85:10:5 混合。使用匀浆机将它们充分混合, 制备出黏度适中且具有良好的流动性的正极浆料。使用涂布机进行涂布, 涂布厚度为 150 μm 。然后对其进行真空干燥 (110 °C, 12 h), 干燥后使用裁片机将其切成圆片 (直径 12 mm), 即得到本实验所需的正极片。在手套箱 ($w(\text{H}_2\text{O}) \leq 0.1 \times 10^{-6}$; $w(\text{O}_2) \leq 0.1 \times 10^{-6}$) 中将其组装成 CR2032 扣式电池。

电化学性能测试条件为: 测试电压范围 3.0~4.9 V; 测试温度为室温; 进行循环性能测试时, 电池首先在 0.1C (1.0C = 147 mAh/g) 电流密度下活化两圈, 再于 1.0C 电流密度下进行长循环。使用武汉蓝电电子股份有限公司生产的 LANHE 型测试仪进行电化学性能测试。

2 实验结果与讨论

2.1 LNMO-P 和 LNMO-ALD 样品的形貌和结构分析

LNMO-P 和 LNMO-ALD 样品 SEM 图如图 2 所示。从图 2 可见, LNMO-P 样品呈现明显的单晶状态, 表面光滑平整。相对 LNMO-P 样品, LNMO-ALD 样品的形貌未发生明显变化, 表明纳米级的 Al_2O_3 原子沉积层对颗粒形貌影响不大。



(a) LNMO-P; (b) LNMO-ALD

图 2 LNMO-P 和 LNMO-ALD 样品的 SEM 图

为了观察 Al_2O_3 原子层沉积对本体材料物相结构的影响, 分别对 2 个样品进行 XRD 表征, 结果见图 3。由图 3 可见, 沉积前后 2 个样品的衍射峰都可以被索引为具有 $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$ 空间群的尖晶石结构, 且无其他杂质峰; 同时, 2 个样品均具有较好的结晶性, 说明纳米级的 Al_2O_3 原子层沉积并不会影响材料的结晶度。由于 Al_2O_3 的沉积量很少, 未检测到 Al_2O_3 的衍射峰。

通过 HRTEM 和 HRTEM Mapping 对 LNMO-ALD 样品的 Al_2O_3 沉积厚度和元素分布进行了表征, 结果如图 4 所示。在经过 10 次 Al_2O_3 原子层沉积循环后, 成功在 LNMO 颗粒表面沉积了致密的 Al_2O_3 涂层, 其厚度约 2 nm。同时, Al、O、Ni、Mn 元素分布均匀, 说明

Al_2O_3 涂层均匀分布在 LNMO 颗粒表面。

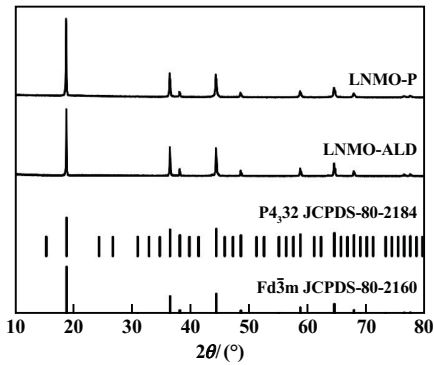


图3 LNMO-P 和 LNMO-ALD 样品的 XRD 图谱

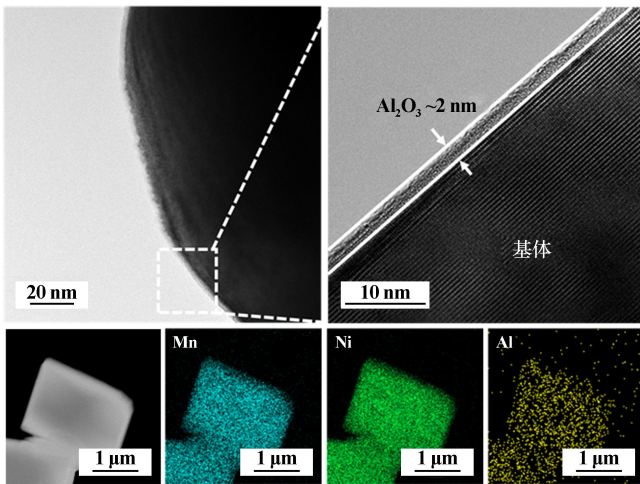


图4 LNMO-ALD 的 HRTEM、HRTEM Mapping 图谱

为了解原子层沉积后 LNMO-ALD 样品表面 Al 的化学状态,对其进行了 XPS 测试,结果如图 5 所示。结果显示,材料表面存在 Al 元素的痕迹,在 ~ 74.5 eV 的预期位置上观察到 $\text{Al}2p$ 的特征峰,其对应为 Al_2O_3 。

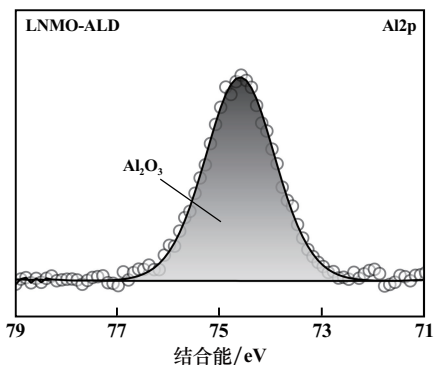


图5 LNMO-ALD 的 XPS $\text{Al}2p$ 图谱

2.2 LNMO-P 和 LNMO-ALD 电极的电化学性能

为了评估 Al_2O_3 原子层沉积对材料电化学性能的影响,测试了 LNMO-P 和 LNMO-ALD 制备的扣式电池

在 3.0~4.9 V 电压区间下的电化学性能,图 6 为 LNMO-P 和 LNMO-ALD 电极的充放电曲线。由图 6 可见,2 个电极的充放电平台一致,初始容量没有太大变化,其原因为 Al_2O_3 为非活性物质,并不会带来容量贡献,充放电曲线并未出现变化。

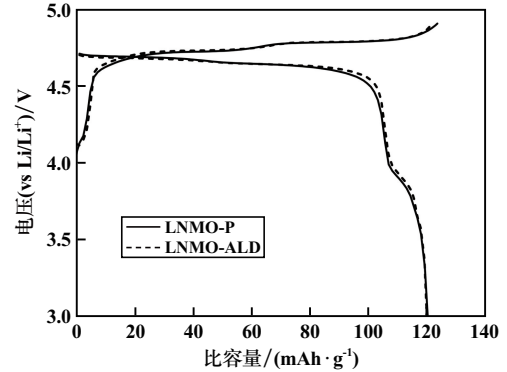


图6 LNMO-P 和 LNMO-ALD 电极的充放电曲线图

为了评估 Al_2O_3 原子层沉积对材料长循环性能的影响,将 LNMO-P 和 LNMO-ALD 电极在 1C, 3.0~4.9 V 电压区间下进行了长期循环测试。图 7 为 2 个电极的循环性能图。由图 7 可见,500 次循环后, LNMO-ALD 正极显示出了较高的容量保持率(94.7%),而 LNMO-P 正极的容量保持率较低(83.0%),这说明 Al_2O_3 原子层沉积对 LNMO 正极材料表面有较好的保护作用,提高了 LNMO 正极材料的长循环容量保持率。

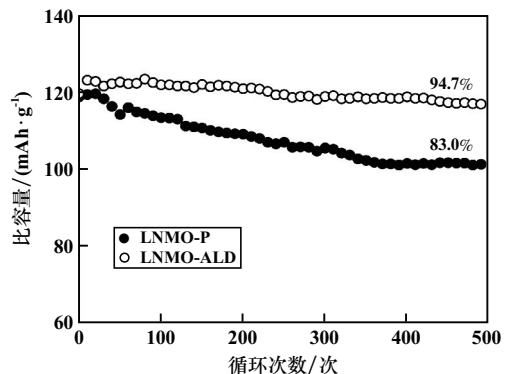


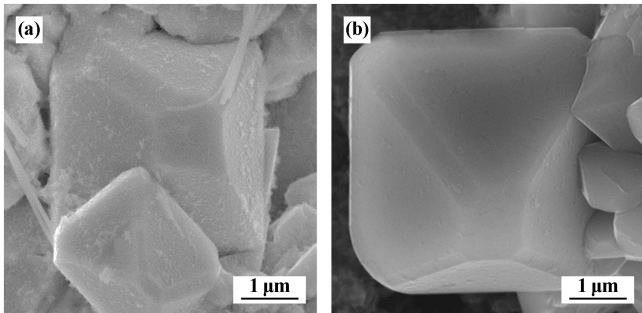
图7 LNMO-P 和 LNMO-ALD 电极的循环性能

2.3 LNMO-P 和 LNMO-ALD 电极的失效分析

以上研究表明,纳米级 Al_2O_3 原子层沉积有效提升了 LNMO 正极材料的长循环性能,但其影响机理还需进一步探究。基于此,本文对长循环 500 次后的电池进行拆解,对正极材料、负极锂片等进行对比分析。

LNMO-P 和 LNMO-ALD 正极材料 500 次循环后 SEM 表征结果如图 8 所示。由图 8 可见,2 个样品在经历电化学反应后,表面均出现了副产物的堆积。相较于 LNMO-P 样品, LNMO-ALD 样品表面副产物沉积

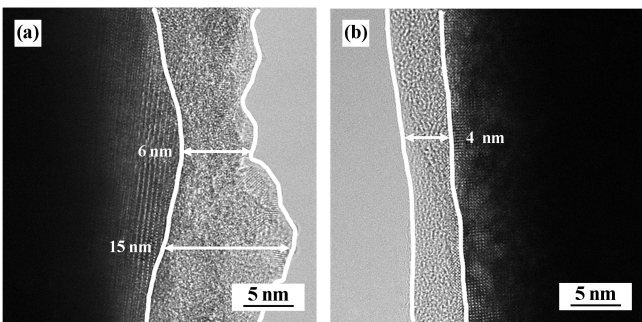
量显著减少,表面依旧平整,这说明 Al_2O_3 原子层沉积有效降低了电解液对 LNMO 正极材料的侵蚀,减少了电化学反应过程中副反应的发生。



(a) LNMO-P; (b) LNMO-ALD

图8 LNMO-P 和 LNMO-ALD 正极材料循环 500 次后的 SEM 图

在高电位下,正极材料可能进一步与电解液反应,形成电极电解质界面膜(cathode electrolyte interphase, CEI),因此可以通过 CEI 演变行为来判断本体材料与电解液界面的稳定程度^[12]。本文通过 HRTEM 对长循环后正极材料表面的 CEI 情况进行探究,结果如图 9 所示。从图 9 可以看到,LNMO-P 样品表面所生成的 CEI 厚且不均匀,其厚度为 6~15 nm;LNMO-ALD 样品 CEI 呈现出薄且均匀的状态,其厚度约 4 nm。通过上述对比可以得知,在电化学反应过程中,LNMO-ALD 样品表面生成了更加稳定的 CEI, Al_2O_3 沉积层的存在为 LNMO 材料本体提供了良好的保护,使其长循环性能得到了提升。



(a) LNMO-P; (b) LNMO-ALD

图9 LNMO-P 和 LNMO-ALD 正极材料循环 500 次后的 HRTEM 图

采用 XPS 对循环 500 次后的 LNMO-P 和 LNMO-ALD 电极表面的界面层进行了分析,结果分别见图 10 和图 11。从图 10~11 可以看到,循环 500 次后,2 个样品的 F1s XPS 光谱存在不同的特征峰,LNMO-P 样品的 F1s XPS 光谱存在 2 个特征峰,LNMO-ALD 样品的 F1s XPS 光谱存在 3 个特征峰(684.9 eV 对应 LiF,

687.7 eV 对应 PVDF, 686.6 eV 对应 AlF_3)。LNMO-P 和 LNMO-ALD 正极表面均有 LiF 的存在, LiF 主要为电化学反应中电解液分解及电极电解质界面副反应产物。2 个样品的不同之处为 LNMO-ALD 正极表面存在 AlF_3 特征峰,其为沉积的 Al_2O_3 在电化学反应中与电解液分解产物进行反应生成的副产物。 AlF_3 可在材料表面起到物理阻隔作用,进一步保护 LNMO 正极材料,这与之前关于 Al_2O_3 涂层正极材料的报道^[13-14]一致。

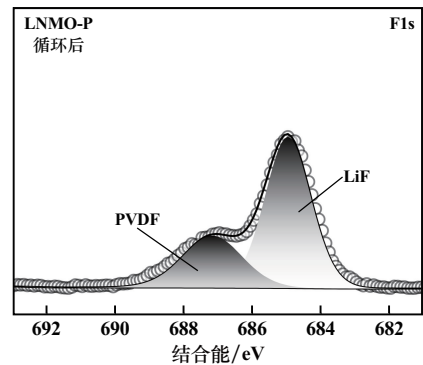


图10 LNMO-P 循环 500 次后的 XPS F1s 图

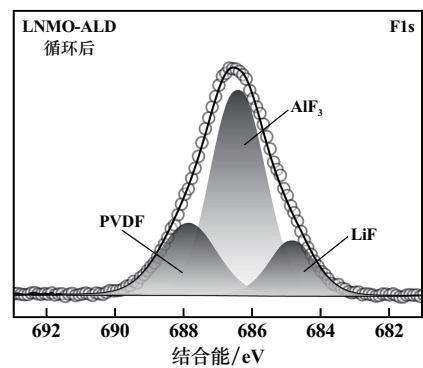


图11 LNMO-ALD 循环 500 次后的 XPS F1s 图

过渡金属溶出是影响 LNMO 正极材料电化学性能的重要因素。过渡金属溶出后会导致活性材料损失,其会穿过隔膜在负极上还原沉积,堵塞负极的 Li^+ 通道,阻碍锂脱嵌过程中的电荷传递,降低电池的比容量。电解液中 HF 对 LNMO 颗粒的界面侵蚀是造成过渡金属溶出的直接原因。为更直观地表征电化学反应中过渡金属的溶出程度,对循环 500 次后 LNMO-P 和 LNMO-ALD 半电池中的锂片进行 ICP-OES 测试,结果如图 12 所示。由图 12 可以发现,LNMO-ALD 样品过渡金属的溶出量明显小于 LNMO-P 样品,这表明 Al_2O_3 沉积层在电化学反应中能够有效缓解 LNMO 本体材料中 Mn 离子的溶出,进而提升 LNMO 的长循环性能。

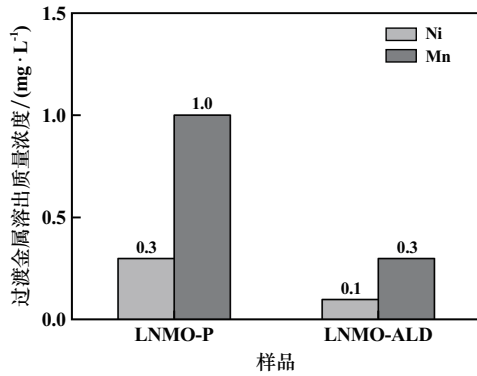


图12 LNMO-P和LNMO-ALD样品循环500次后的过渡金属溶出量

3 结 论

1) 通过10次 Al_2O_3 原子层沉积循环成功制备了具有纳米级($\sim 2\text{ nm}$) Al_2O_3 沉积层的 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 正极材料。

2) Al_2O_3 沉积后的 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 正极材料显示出优异的长循环性能,500次循环后容量保持率达94.7%,证实原子层沉积 Al_2O_3 是提升 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 正极材料长循环性能的有效手段。

3) 原子层沉积 Al_2O_3 对 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 正极材料电化学性能的影响机理为:一是原子层沉积 Al_2O_3 降低了服役过程中 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 正极材料的过渡金属溶出量,二是其有效缓解了 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 正极材料在服役过程中的界面副反应,从而协同提升了 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 正极材料的电化学性能。

参考文献:

[1] HUANG Y, DONG Y, LI S, et al. Lithium manganese spinel cathodes for lithium-ion batteries[J]. *Advanced Energy Materials*, 2021, 11(2):2000997.

[2] 孟禄超,陈庆荣,吴春桃,等. 锂离子电池 $\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ 正极材料的制备及其电化学性能[J]. *矿冶工程*, 2022,42(1):136-139.

[3] LIN F, WU H, CHEN T, et al. The Cu-Y co-doping $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ with modified morphology and enhanced electrochemical property for a 5 V lithium-ion battery[J]. *Journal of Materials Science-Materials in Electronics*, 2022,33(1):283-297.

- [4] CHEN T, YANG J, BARROSO-LUQUE L, et al. Removing the two-phase transition in spinel LiMn_2O_4 through cation disorder[J]. *ACS Energy Letters*, 2023,8(1):314-319.
- [5] 杨强强,崔雅茹,李倩,等. 共沉淀法合成镍锰酸锂正极材料前驱体[J]. *矿冶工程*, 2020,40(5):134-145.
- [6] 王红强,韦晓璐,解雪松,等. 高性能 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 正极材料的制备[J]. *矿冶工程*, 2017,37(4):104-111.
- [7] SUN H, HU A, SPENCE S, et al. Tailoring disordered/ordered phases to revisit the degradation mechanism of high-voltage $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ spinel cathode materials[J]. *Advanced Functional Materials*, 2022, 32(21):2112279.
- [8] ZHENG X, LIAO Y, ZHANG Z, et al. Exploring high-voltage fluorinated carbonate electrolytes for $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ cathode in Li-ion batteries[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2020,42:62-70.
- [9] LIU J, SONG X, ZHOU L, et al. Fluorinated phosphazene derivative - A promising electrolyte additive for high voltage lithium ion batteries: From electrochemical performance to corrosion mechanism[J]. *Nano Energy*, 2018,46:404-414.
- [10] LEE B-Y, KRAJEWSKI M, HUANG M-K, et al. Spinel $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ with ultra-thin Al_2O_3 coating for Li-ion batteries: investigation of improved cycling performance at elevated temperature[J]. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2021, 25(10/11):2665-2674.
- [11] KIM J W, KIM D H, OH D Y, et al. Surface chemistry of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ particles coated by Al_2O_3 using atomic layer deposition for lithium-ion batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2015,274:1254-1262.
- [12] LI Q, WANG Y, WANG X, et al. Investigations on the fundamental process of cathode electrolyte interphase formation and evolution of high-voltage cathodes[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(2):2319-2326.
- [13] SHAPIRA A, TIURIN O, SOLOMATIN N, et al. Robust AlF_3 atomic layer deposition protective coating on $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ particles: an advanced li-ion battery cathode material powder[J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2018,1(12):6809-6823.
- [14] YOON T, SOON J, LEE T J, et al. Dissolution of cathode-electrolyte interphase deposited on $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ for lithium-ion batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2021,503:230051.

引用本文: 李倩,赵妍,崔雅茹,等. 原子层沉积 Al_2O_3 对尖晶石 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 正极材料的影响机理[J]. *矿冶工程*, 2024,44(4):8-12.