

磷酸锂涂层修饰镍锰酸锂正极材料电化学性能研究

张子栋 李奕丰 姚嘉 李煜宇*

(江汉大学光电材料与技术学院, 湖北 武汉 430056)

【摘要】LNMO 极差的循环稳定性限制了该材料的广泛应用。本文主要探讨了粉体 ALD 包覆工艺在 LNMO 正极表面包覆 Li_3PO_4 , 隔绝 LNMO 表面与电解液间的接触以及改善材料的离子电导率, 使 LNMO 的电化学性能得到优化, 提升材料的循环稳定性。结果表明, 通过 ALD 技术包覆 Li_3PO_4 的 LNMO 循环稳定性都得到了提升, 在半电池 4.9V 下 20C 充放电测试中也表现出了可靠的电化学性能。

【关键词】镍锰酸锂; 高电压; 包覆; 磷酸锂

引言

自 1981 年, Goodenough 课题组在牛津大学发现尖晶石结构的 LiMn_2O_4 可以作为锂离子电池的嵌入式正极材料, 随后带动了尖晶石相关材料的大量研究。而后的 1997 年, K. Amine 等人和 Q. Zhong 等^[1]人分别独立地报道了 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 的合成及电化学性能, 开创了 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 材料在锂离子电池中的应用研究, 科研人员就从未停止对其研究的脚步。^[2]通过替换尖晶石型锰酸锂 (LiMn_2O_4) 中部分锰以镍, 制得高电压材料 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 。LNMO 中镍和锰离子尺寸相近, 优先占据稳定的 16d 位点, 增强 Mn-O 键, 稳固结构, 利于锂离子的可逆脱嵌, 提升材料稳定性和离子通道质量。然而,^[3]LNMO 材料在 4.7 V 电压下, 表面与电解液的 HF 反应生成惰性岩盐相, 增加电池阻抗, 降低容量和倍率性能。高电压还引发材料中锰元素的歧化和溶出, 阻断锂离子通道, 导致电池失效。因此, LNMO 在 4.7 V 时界面稳定性差是其循环性能不佳的主要原因。目前主要使用元素掺杂和表面包覆的手段对 LNMO 进行改性。已经证明使用惰性氧化物作为保护层能有效隔离高压正极材料与电解液, 减少 LNMO 表面电解液分解和材料溶解, 提升电池循环稳定性和使用寿命。能用于做包覆层来提高材料的性能的有很多, 其中包括金属包覆层, 例如 Ag ^[4]等, 也有一些比较稳定的化合物, 如金属氧化物 Al_2O_3 ^[5]等。在众多材料包覆物质当中, 磷酸盐因其 PO_4^{3-} 单元中 P=O 键的强度较高, 有效阻止了 LNMO 在制备

和应用过程中氧气的释放, 从而缓解了过渡金属离子的溶解问题。本文利用粉体 ALD 包覆工艺在 LNMO 正极表面包覆 Li_3PO_4 , 通过调节 ALD 包覆圈数, 一方面 LNMO 表面 Li_3PO_4 包覆层有效地隔离高压正极材料与电解液的直接接触, 全面提升材料的循环稳定性。另一方面粉体原子层沉积 (ALD) 技术是一种基于有序, 表面自饱和反应的化学气相沉积薄膜的技术。它可以实现将物质以单原子膜形式一层一层的修饰在粉体的表面上。因此, 粉体 ALD 可以实现 0.1nm 厚度控制的高精度包覆, 可以有效缓解因 Li_3PO_4 包覆层电子电导率过低而引发的材料导电性下降的问题。

一、实验方案

(一) LNMO 和 CLNMO 材料的制备

1. LNMO 材料的制备

按 $\text{Li}:(\text{Ni}+\text{Mn})=1:1$ 比例称取 $\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}(\text{OH})_2$ 和 $\text{Li}(\text{OH})$, 混合研磨均匀后, 放入马弗炉, 以 $3^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温至 850°C 保温 12 小时, 冷却后得 LNMO 材料。

2. CLNMO 材料制备

按 3% 质量分数称取等摩尔 LiOtBu (叔丁醇锂) 与 TMP (磷酸三甲酯), 先 145°C 下将 LiOtBu 与 LNMO 反应, 再加 TMP 于 90°C 反应, 粉末升至 250°C 保温 3 小时后冷却。最终冷却至室温, 制得 Li_3PO_4 包覆 30 周 LNMO 材料并命名为 CLNMO。

(二) 电极片的制备与扣式电池的组装

1. 电极片的制备

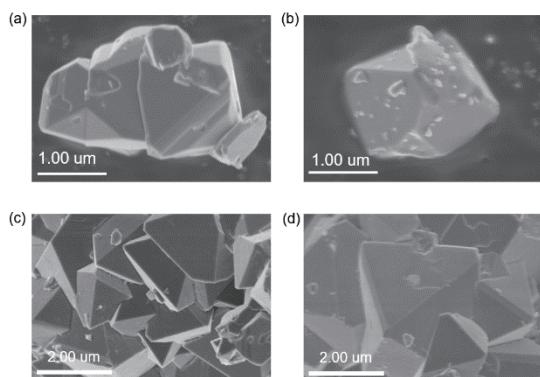
按 8: 1: 1 比例取正极粉体、Super P 炭黑, 研磨混合 1h 后, 加入聚偏二氟乙烯粘合剂 (PVDF, 分析纯, 上海阿拉丁生化科技股份有限公司) 与 N- 甲基吡咯烷酮 (NMP, 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司) 溶液搅拌 6-8h 制浆料, 涂铝箔上, 120℃ 真空干燥 8h, 裁剪成 12mm 直径圆形极片作扣式半电池。

2. 扣式电池的组装

以电极片为正极, 天津中能锂业锂片为负极, SS-HNSS029 电解液及 PP 隔膜, Ar 气手套箱中制成电池, 进行电化学测试。

(三) 材料表征

采用 X 射线光电子能谱 (XPS, Thermo SCIENTIFIC K-Alpha) 来分析包覆前后 LNMO 中 Li、Mn、Ni、P 等金属元素的相对含量及表面化学性质。采用 X 射线衍射仪 (XRD, Panalytical) 分析改性前后材料的晶体结构, 辐射源为 Cu K α 靶辐射, 扫描范围 5° < 2 θ < 90°, 扫描速率为 10° min⁻¹。采用扫描电子显微镜 (SEM, Tescan Mira4) 观察材料的微观结构。



(四) 电化学测试

使用蓝电电池测试仪 (LAND, CT3002A) 进行测试, 使用恒电流充放电模式在 25℃ 下进行了 3.0-4.9V 的电化学循环测试, 按照以下程序进行充放电测试: ①在 0.1C、0.2C、0.5C、1C、2C、5C、10C 条件下测试了改性前后 LNMO 的倍率性能, 并最后返回 0.2C。②在 0.1C (1C=147mAh g⁻¹) 下活化 5 周, 随后进行循环测试, 测试材料的循环稳定性。③在 0.1C、3.0-4.9V 条件下充放电 3 周, 测试材料的充放电平台并得到平均库伦效率。

二、结果与讨论

(一) 材料的结构表征

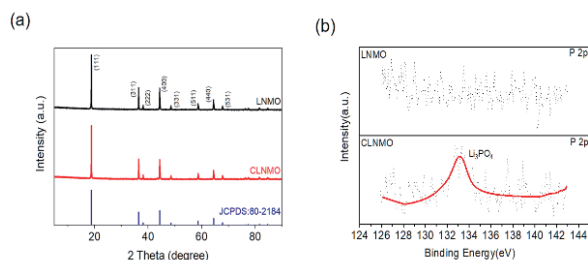


图 1 LNMO 与 CLNMO 对应的 XRD 衍射曲线 (a); LNMO 与 CLNMO 的 P 元素的 XPS 谱图 (b)

图 1 (a) 为 LNMO 材料在表面包覆处理前后的 X 射线衍射 (XRD) 图谱。从图中可以观察到 LNMO 和 CLNMO 的衍射峰均与 LNMO 标准衍射卡片 (JCPDS: 80-2184) 衍射峰一致, 所制备的 LNMO 材料显现出 Fd-3m 空间群的尖晶石结构^[6]的典型衍射峰, 且这些衍射峰非常尖锐和狭窄, 表明合成的 LNMO 正极材料具有很高的结晶度。此外, 即使在 Li₃PO₄ 包覆之后, LNMO 的晶体结构并没有受到明显影响, 维持了其原有的晶型结构。可以从图 1 (b) 中看出 LNMO 的 P 元素无明显衍射峰, 证明原粉材料中不存在 P 元素, 而在 CLNMO 的 P 元素图谱中可以观察到有明显的衍射峰, 大约在 133eV 左右与 P 对应的峰位结合能相匹配, 说明表面包覆中存在 P 元素, 证明了改性手段符合预期, 即 Li₃PO₄ 包覆 LNMO 成功。

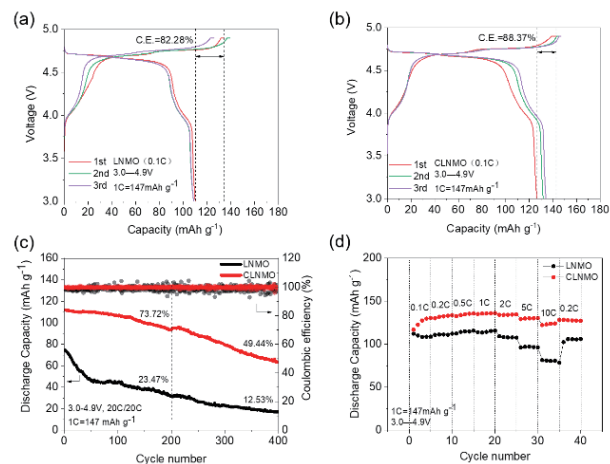


图 2 LNMO (a, c) 和 CLNMO (b, d) 的扫描电镜图

为了进一步确认 Li₃PO₄ 的成功包覆, 通过扫描电子显微镜 (SEM) 对改性前后的材料进行形貌观察, 如图 2 所示。通过扫描电子显微镜观察到

通过改性之前后, LNMO 图 (a, c) 与 CLNMO 图 (b, d) 均呈现出相似的不规则八面体结构, 呈现出典型的尖晶石镍锰酸锂材料特征。所有材料的晶粒尺寸范围为 $3\sim 7\ \mu\text{m}$, 说明采用 ALD 包覆技术在 LNMO 基体上引入 Li_3PO_4 包覆层对颗粒形态没有明显影响。

(二) 电化学性能分析

图 3 LNMO(a) 和 CLNMO(b) 在 0.1C 下的充放电曲线; (c) LNMO 和 CLNMO 在 3.0-4.9V 电压下的倍率性能; (d) LNMO 和 CLNMO 在 3.0-4.9V 电压下的 20C 充放电长循环性能

首先测试了半电池在 3.0V-4.9V 下 0.1C 的电化学性能, 如图 3(a), 3(b) 所示, 充电曲线在 4.7V 时均有 1 个较长的电压平台, 该平台主要对应 $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{4+}$ 的氧化还原反应。而在 4.0V 处有 1 个短暂的平台, 对应 $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ 氧化还原反应, 证明了材料中存在 Mn 的氧化还原。CLNMO 首圈容量 126.4mAh g^{-1} , 优于 LNMO 的 109.1mAh g^{-1} 。循环三圈后, CLNMO 容量增至 134.2mAh g^{-1} , 显示包覆层提高循环效率。

3.0-4.9V 电压下进行了 20C 快速充放电长循环测试, 如图 3(c) 所示。CLNMO 在 400 圈后容量保持率为 49.44%, 远高于 LNMO 的 12.53%。LNMO 和 CLNMO 在 3.0-4.9V 电压下的倍率性能如图 3(d) 所示, 显示 CLNMO 在 0.1C-10C 下性能优于 LNMO, 且 0.1C 时 CLNMO 比容量随循环提升。倍率测试结果表明, 运用 ALD 包覆技术的 Li_3PO_4 包覆层不仅可以减少循环过程中的界面副反应以及提升循环稳定性, 而且改善了材料的离子电导率, 提升了材料的倍率性能。

三、结论

综合上述内容, 本研究通过原子层沉积 (ALD) 技术在高电压锂镍锰氧化物 (LNMO) 正极材料表层成功制备了一层 Li_3PO_4 涂层。该保护性涂层有效隔离了正极材料与电解质的直接接触, 不仅增强了 LNMO 正极材料的循环稳定性, 还显著提升了其离子电导率, 从而提高了材料在高放电速率下的性能。这一表面改性方法具有普适性, 有望适用于其他类型的正极材料, 进而推动高性能电池用正极材料的技术进步。

参考文献:

- [1] AMINE K, TUKAMOTO H, YASUDA H, et al. Preparation and electrochemical investigation of $\text{LiMn}_{2-x}\text{Me}_x\text{O}_4$ (Me: Ni, Fe, and $x = 0.5, 1$) cathode materials for secondary lithium batteries [J]. Journal of Power Sources, 1997, 68(2): 604-608.
- [2] 陈孟, 陈朝轶, 李军旗, et al. 锂离子电池镍锰酸锂正极材料研究进展 [J]. 电子元件与材料, 2021, 40(09): 833-965.
- [3] 邱安颀. 锂离子电池高压正极材料镍锰酸锂的制备与改性研究 [D]. 哈尔滨工业大学, 2015.
- [4] ARREBOLA J, CABALLERO A, HERNÁN L, et al. Adverse Effect of Ag Treatment on the Electrochemical Performance of the 5 V Nanometric Spinel $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ in Lithium Cells [J]. Electrochemical and Solid-State Letters, 2005, 8(6): A303.
- [5] 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.
- [6] ASRES N E, ETXEBARRIA N, MONTEERRUBIO I, et al. Investigating structural properties and reaction mechanism of non-stoichiometric spinel LNMO via solid state NMR [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2023, 11(46): 25612-25625.

基金项目:

大学生创新创业训练计划项目 (202211072014); 武汉市知识创新专项 (2022010801010369); 江汉大学学科特色专项 (2022XKZX01)。

作者简介:

张子栋 (2000-), 男, 河南安阳人, 江汉大学光电材料与技术本科生, 研究方向: 锂离子电池正极材料。

李煜宇 (1986-), 男, 湖北武汉人, 江汉大学光电材料与技术副教授, 工学博士, 研究方向: 固态锂 / 钠离子电池; 原子层沉积技术。