

镍锰酸锂正极包覆材料研究进展

王正午¹, 张琦², 梁祯¹, 黄忆雪¹, 周忠仁¹, 董鹏¹, 张英杰¹, 张雁南^{1*}

(1. 锂离子电池及材料制备技术国家地方联合工程研究中心, 昆明理工大学 冶金与能源工程学院, 云南 昆明 650093;

2. 山东省拳击跆拳道运动管理中心, 山东 济南 250102)

[摘要] 近年来, 锂离子电池(LIB)成为了便携式电子产品和电动汽车(EV)中不可或缺的一部分。 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ (镍锰酸锂简称 LNMO) 作为正极材料, 由于其能量密度可观($650\text{ W}\cdot\text{h}\cdot\text{kg}^{-1}$)、工作电压高(4.7 V)、原材料成本低和安全性能好受到广泛关注。然而, LNMO 正极目前存在高温下循环性能差和容量下降的问题。表面包覆技术被认为是一种前景极佳的解决方案。本文从包覆材料以及包覆方法上总结了目前 LNMO 正极包覆领域的研究进展。

[关键词] LNMO; 正极材料; 包覆; 锂离子电池

[中图分类号] TM912

[文献标志码] B

[文章编号] 1003-8884(2023)01-0086-04

DOI: 10.19611/j.cnki.cn11-2919/tg.2023.01.012

0 引言

以国家的双碳目标为指引, 由绿色可持续能源代替传统化石能源已成为当今能源行业发展的必然趋势^[1]。在现有的储能器件中, 锂离子电池(LIBs) 由于其高能量密度、低自放电和长循环寿命等优点, 被广泛应用于各类型电子产品以及电动车中^[2]。锂离子电池的主要组成部件包括正极、隔膜、电解质和负极, 尤其是作为电池锂源的正极材料, 对电池的能量密度、放电电压、循环寿命等方面起决定性作用, 决定了锂离子电池整体性能^[3]。在现有的正极材料中, 高压尖晶石 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ (LNMO) 具有利于锂离子嵌脱的尖晶石的三维隧道结构, 兼具有 4.7 V 的高工作电压和 $147\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 的高理论容量同时不含有稀缺战略资源钴, 原料成本优势明显, 被

认为是最具潜力的正极材料之一^[4]。然而, 目前 LNMO 的商业化应用仍面临着一些挑战, 例如高工作电压所导致的 Mn 的溶解和电解质的分解, 以及高温下较差的循环性能^[5]。

表面包覆可以减少过渡金属的溶解、减少电解质和正极之间的副反应。在现有正极材料的改进方法中, 正极表面包覆被认为是最可行的方法^[6]。尤其是对于尖晶石型镍锰酸锂材料, 包覆可以极其有效的改善 LNMO 在高温下的循环性能。对 LNMO 进行表面包覆时, 包覆材料应该满足以下要求, 第一, 该材料必须具有保持化学稳定性所需的特性, 以作为 LNMO 与电解质之间的隔离屏障, 抑制正极材料和电解质之间的副反应。第二, 包覆层应保证锂离子能够快速扩散增强电子导电性。第三, 包覆材料的结构需要在较高的工作电压下保持稳定, 难以与有机电解液发生副反应^[7]。基于上述标准, 本文对近年来 LNMO 主要的包覆材料种类、方法以及对 LNMO 正极电化学性能的影响进行总结归纳。

1 金属氧化物

金属氧化物由于其价格低廉、方法简单丰富, 被广泛应用于锂离子电池正极的包覆层材料。金属氧化物一般可分为活性氧化物和惰性氧化物。活性氧化物作为包覆层一般可为离子扩散提供活性位点也可抑制阳离子混排^[7]。惰性氧化物包覆层一般不参与电化学反应, 主要作为正极与电解液之间的保

[收稿日期] 2022-10-26

[第一作者] 王正午(1996—), 男, 河南南阳人, 硕士研究生, 研究方向为锂离子电池正极材料研究。

[通信作者] 张雁南(1986—), 男, 云南昆明人, 特聘教授, 博士, 主要从事有色金属冶金和应用电化化学能原材料的研究。E-mail: zyn_legolas@163.com

[基金项目] 国家自然科学基金(52164031); 昆明理工大学“双一流”科技专项(202202AG050003, 202101BE070001-003); 云南省基础研究项目-青年项目(202101AU070048)

[引用格式] 王正午, 张琦, 梁祯, 等. 镍锰酸锂正极包覆材料研究进展[J]. 有色设备, 2023, 37(1): 86-89.

护层抑制电极材料与电解液接触发生反应,同时减少电解液分解产物对电极的影响。目前,对于 LNMO 进行表面改性的方法主要集中在:如原子层沉积 ALD, 化学气相沉积 CVD, 溶剂热以及共沉淀法等^[8]。

以氧化铝、氧化镁等为代表的惰性金属氧化物由于其优异的稳定性以及对 HF 的防护作用成为了最常见的包覆材料之一。Li 等人系统地研究了通过控制 ALD 沉积循环来调节 Al_2O_3 包覆厚度对电池性能的影响^[9]。电化学分析测试结果显示包覆厚度约 2 nm Al_2O_3 的 LNMO 在高温下表现出优异的电化学稳定性:在 0.5 C 下连续 150 次充放电循环后,放电比容量保持率高达 93.7%。这可以归因于 Al_2O_3 纳米层包覆能有效稳定阴极电解质界面 (CEI) 的生长,抑制过渡金属的溶解。Song 等人通过简单的湿法机械球磨混合在 LNMO 表面形成厚度约 10 nm 的 Al_2O_3 包覆层^[10]。通过 XRD、Raman 和 XPS 分析表明,部分 LNMO 结构在引入 Al_2O_3 后由无序相转变为有序相,1wt% 包覆量的 LNMO 在 20 C 大倍率放电条件下的放电比容量可达 109 mAh·g⁻¹。在 1 C 循环速率下,300 次循环后容量保持率为 96%,远优于原始 LNMO 的 86%。

Elise 等通过原子层沉积对 LNMO 进行厚度约 0.2、0.3 和 0.6 nm 的 TiO_2 纳米层包覆来稳定正极材料与电解质的界面同时降低过渡金属离子的溶解^[11]。报道显示由于 TiO_2 包覆层隔绝了正极与电解液的直接接触,包覆后的 LNMO 容量保持率和库仑效率都得到了显著地提升,同时也缓解了过渡金属的溶解。Shi 等人通过简单湿法制备了 Ti 包覆层,在 15 C 下仍可提供 74.5 mAh·g⁻¹ 的放电容量,在 500 次循环后在 2 C 下仍可提供约 88.5% 的容量保持率^[12]。

金属氧化物包覆在对 HF 的防护方面主要分为两方面,HF 化学消除 (Al_2O_3 、 MgO 等) 和 HF 物理阻隔 (Ta_2O_5 、 Nb_2O_5 等),这取决于它们与 HF 的反应性。Luo 等人通过方法 MgO 和 Ta_2O_5 协同包覆形成包覆层,利用 MgO 作为 HF 清除剂, Ta_2O_5 作为隔离 HF 的物理屏障^[13]。 MgO 和 Ta_2O_5 的协同作用减轻了 HF 引起的锰溶解和副反应。这些综合效应导致包覆后放入 LNMO 在 55 °C 下比 MgO 涂层或 Ta_2O_5 单独包覆的 LNMO 具有更好的循环性能。

2 金属氟化物

电解液产生的 HF,会加剧过渡金属的溶解,大量 HF 还会同时侵蚀正极表面和负极表面的 CEI 和 SEI 层而加剧电极极化。选用金属氟化物作为包覆层可以有效避免 HF 的侵蚀,同时由于其高热稳定性和高硬度,使其可以用于改善高温下的循环性能^[14]。Chu 等人通过简单湿法合成 AlF_3 并包覆于 LNMO 表面^[15]。包覆 1wt% AlF_3 改性后的 LNMO 电极在 55 °C 下以 0.2 C 的电流密度循环时电极的初始放电容量达到 118.1 mAh·g⁻¹,略高于原始 LNMO (106.7 mAh·g⁻¹),100 圈容量保持率也由 70.1% 提升至 81.7%,改性后的 LNMO 电极表现出更小的极化和不可逆容量损失,表明包覆层有效地抑制了电极与电解质之间的副反应。此外 Artur 等通过联用水热法和高温固相法对 LNMO 正极材料进行 MgF_2 包覆改性^[16]。在 0.5 C 下进行 150 次循环后改性后的样品保持 128.5 mAh·g⁻¹ 的比容量,表现出了优异的循环性能和表观锂离子扩散系数。

3 金属磷酸盐

金属磷酸盐包覆层包覆阴极材料可以增强其离子传输特性。金属磷酸盐通过与 LNMO 阴极形成双层增加离子扩散,并减少锰的溶解降低 Jahn-Teller 效应^[17]。Luo 等通过 H_3PO_4 预处理成功地在 LNMO 表面包覆转化了薄而均匀的 Li_3PO_4 包覆层^[18]。在 10 C 下放电比容量可达 107 mAh·g⁻¹,在 2 C 下循环 200 次后的容量保持率为 92.86%,明显优于未包覆的样品。这种原位转化包覆手段不仅提高了活性物质在电解液中的耐腐蚀性,还有效增强了包覆层与正极之间的结合效果,提高了 LNMO 的结构稳定性。Zhang 等通过固相法制备 Li_3PO_4 包覆的 LNMO^[19],在循环 650 次后初始容量 (122 mAh·g⁻¹) 同样可以保留 80%,甚至在 900 圈循环后,容量仍有 88 mAh·g⁻¹。

4 其他材料

除了上述氧化物、氟化物、和磷酸盐其他纳米正极材料、快离子导体等也被用于 LNMO 材料的包覆当中 Duan 等人利用共沉淀法将富锂锰基正极材料 $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_2$ (LIR) 纳米颗粒作为包覆材料用于 LNMO 上^[20]。与原始料相比,(LIR) 表面改性后的

材料具有更高的可逆容量和更好的循环稳定性。在 0.5 C 下的放电容量为 $128.32 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 循环 300 次后容量保持率高达 97.2%。Lv 等人利用磁控溅射技术, 为 LNMO 表面包覆了一层厚度约为 15 nm 的 LiPON 包覆层^[17]。结果显示包覆后的 LNMO 表现出更高的放电容量、更长的循环寿命和更好的倍率性能, LNMO@LiPON 电极在 4.9 V 电压下循环 150 次后显示出高于 $105 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 的稳定的可逆容量。

5 结论

尖晶石镍锰酸锂由于其高工作电压和高能量密度, 以及较低的成本与其环境友好性, 被认为是一种极具应用前景的锂离子电池正极材料。为了克服该材料循环过程中锰的溶解和容量下降的问题, 选用特定的包覆手段能够有效地阻隔正极材料与电解液的接触, 增加电导率, 减少副反应的发生。本文回顾了近年来部分常用包覆材料(氧化物、磷酸盐、氟化物、导电聚合物等)及改性手段对 LNMO 电化学性能的影响, 为将来 LNMO 正极包覆材料的选择与发展研究提供思路与指导。

[参考文献]

[1] MEREACRE V, BOHN N, . STÜBLE P, PFAFFMANN L, BINDER J. R, Instantaneous Surface Li_3PO_4 Coating and Al - Ti Doping and Their Effect on the Performance of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ Cathode Materials[J]. ACS Applied Energy Materials, 2021, 4:4271 - 4276.

[2] ZHU C. Y, LIU J. X, YU X. H, ZHANG Y. J, DONG P, WANG X, ZHANG Y. N, Boosting the stable Li storage performance in one-dimensional $\text{LiLa}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ nanorods at elevated temperature [J]. Ceramics International, 2019, 45:19351 - 19359.

[3] ZHANG Y. N, DONG P, ZHANG M. Y, . SUN X. L, YU X. H, SONG J. J, MENG Q, LI X, ZHANG Y. J, Combustion combined with ball milling to produce nanoscale La_2O_3 coated on LiMn_2O_4 for optimized Li-ion storage performance at high temperature[J]. Journal of Applied Electrochemistry, 2018, 48:135 - 145.

[4] HE J, MELINTE G, DARMA M. S. D, HUA W. , DAS C, SCHÖKEL A, ETTER M, . HANSEN A. L, MEREACRE L, GECKLE U, BERGFELDT T, SUN Z, KNAPP M, EHRENBERG H, MAIBACH J, Surface Structure Evolution and its Impact on the Electrochemical Performances of Aqueous-Processed High-Voltage Spinel $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$

Cathodes in Lithium-Ion Batteries[J]. Advanced Functional Materials, 2022, 32:2207937 - 2207953.

[5] QURESHI Z. A, TARIQ H. A, . HAFIZ H. M, SHAKOOR R. A, . ALQARADAWI S, KAHRAMAN R, Influence of graphene wrapped-cerium oxide coating on spherical $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ particles as cathode in high-voltage lithium-ion batteries [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2022, 920:165989 - 166001.

[6] NISAR U, MURALIDHARAN N, . ESSEHLI R, AMIN R, BELHAROUAK I, Valuation of Surface Coatings in High-Energy Density Lithium-ion Battery Cathode Materials[J]. Energy Storage Materials, 2021, 38:309 - 328.

[7] QURESHI Z. A, TARIQ H. A, SHAKOOR R. A, KAHRAMAN R, ALQARADAWI S, Impact of coatings on the electrochemical performance of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ cathode materials: A focused review [J]. Ceramics International, 2022, 48:7374 - 7392.

[8] CHO S, KIM S, KIM W, KIM S, Study on Electrochemical Performance of Various Oxides-Coated $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ Cathode for Lithium Ion Battery [J]. Electronic Materials Letters, 2019, 15:481 - 492.

[9] LI S. Y, . LIANG W. B, XIE J, WEI Y, CUI X. L, Synthesis of Hollow Microspheres $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ Coated With Al_2O_3 and Characterization of the Electrochemical Capabilities [J]. Journal of Electrochemical Energy Conversion and Storage, 2020, 17:31007 - 31018.

[10] SONG C. L, LU J. N, LIU Y, YUAN Q, YANG J. G, HE H, LIU D. Y, WANG Q, Enhanced electrochemical performance of spinel $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ for Li-ion batteries with moderate Mn^{3+} concentration and nanosized thin Al_2O_3 coating [J]. Journal of Materials Science-Materials in Electronics, 2020, 31:4815 - 4821.

[11] OSTLI E. R, EBADI M, TESFAMHRET Y, MAHMOODINIA M, LACEY M. J, BRANDELL D, SVENSSON A. M, SELBACH S. M, WAGNER N. P, On the Durability of Protective Titania Coatings on High-Voltage Spinel Cathodes [J]. ChemSusChem, 2022, 15:324 - 336.

[12] TAO S, KONG F. J, WU C. Q, SU X. Z, XIANG T, CHEN S. M, HOU H. H, ZHANG L, FANG Y, WANG Z. C, CHU W. S, QIAN B, SONG L, Nanoscale TiO_2 membrane coating spinel $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ cathode material for advanced lithium-ion batteries [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2017, 705:413 - 419.

[13] LUO X, BEN L, Effect of MgO and Ta_2O_5 co-coatings on electrochemical performance of high-voltage spinel $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ cathode material [J]. Journal of Alloys and Com-

- pounds, 2019, 810:151951 – 151959.
- [14] XU X, DENG S, WANG H, LIU J, YAN H, Research Progress in Improving the Cycling Stability of High-Voltage $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ Cathode in Lithium-Ion Battery [J]. Nano-micro Letters, 2017, 9:22 – 30.
- [15] CHU C. T, MONDAL A, KOSOVA N. V, LIN J. Y, Improved high-temperature cyclability of AlF_3 modified spinel $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ cathode for lithium-ion batteries [J]. Applied Surface Science, 2020, 530:147169 – 147178.
- [16] TRON A, MUN J, Hydrothermal MgF_2 surface treatment of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ high voltage cathode materials for lithium-ion batteries [J]. Journal of Solid State Chemistry, 2021, 302:122411 – 122419.
- [17] LV S. S, LI M. Y, LUO X. Y, CHENG J. P, LI Z. C, High-voltage $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ thin film cathodes stabilized by LiPON solid electrolyte coating to enhance cyclic stability and rate capability [J]. Journal of Alloys and Com-
- pounds, 2020, 815:151636 – 151642.
- [18] LUO H, CHEN H. X, LUO X. L, LIU Z. Z, ZHOU H. M, Effects of in situ-converted Li_3PO_4 coating on electrochemical performance of MOF-assisted $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ cathode materials for lithium-ion batteries [J]. Journal of Materials Science-Materials in Electronics, 2022, 33:6872 – 6887.
- [19] CHONG J, XUN S, ZHANG J, SONG X, XIE H, BATTAGLIA V, WANG R, Li_3PO_4 -coated $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$: a stable high-voltage cathode material for lithium-ion batteries [J]. Chemistry, 2014, 20:7479 – 7485.
- [20] DUAN J. D, LIU Y. L, TANG X, LI J, GUO J. Q, ZENG M, WANG L. G, Improve electrochemical performance of spinel $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ via surface modified by $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_2$ layered materials [J]. Journal of Materials Science-Materials in Electronics, 2020, 31:4336 – 4344.

Research Progress of LNMO Cathode Coating Materials

WANG Zheng-wu, ZHANG Qi, LIANG Zhen, HUANG Yi-xue, ZHOU Zhong-ren,
DONG Peng, ZHANG Ying-jie, ZHANG Yan-nan *

Abstract: In recent years, lithium-ion batteries have become an integral part of portable electronics and electric vehicles. $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ ($\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$), as a positive material, has attracted much attention due to its high energy density ($650 \text{ W}\cdot\text{h}\cdot\text{kg}^{-1}$), high operating voltage (4.7 V), low manufacturing cost and good security. However, the LNMO positive electrode has the problems of poor cycling performance and capacity degradation at high temperature. Surface coating technology is considered to be a promising solution system. In this paper, the research progress of LNMO cathode coating is reviewed from the aspects of coating materials and methods.

Key words: LNMO; Positive material; Coating; Lithium ion battery

