

# 低温等离子技术在锂离子电池材料制备及改性中的应用

侯栋宇, 胡 觉, 孟凡明, 张延通, 周忠仁, 董 鹏, 张呈旭\*, 张英杰\*

(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)

**[摘 要]** 全文综述了低温等离子技术的发展背景、基本原理以及其在锂离子动力电池材料及应用领域中的主要研究进展, 并着重阐述了等离子体技术在锂离子动力电池中各部分的材料设计和改性等方面的主要研究成果, 并对现存的技术问题及所遇到的挑战做出了总结, 同时也对未来应用方向做出了预测。

**[关键词]** 低温等离子体; 锂离子电池; 锂离子电池材料的制备; 锂离子电池的表面改性

**[中图分类号]** TB34; TM912 **[文献标志码]** B **[文章编号]** 1003-8884(2023)01-0036-06

**DOI:** 10.19611/j.cnki.cn11-2919/tg.2023.01.008

随着全球能源与环境问题的日益严重, 全球气候变化问题已引起全球社会的普遍重视, 许多国家承诺 2050—2060 年期间实现“碳中和”或二氧化碳零排放<sup>[1]</sup>。全球专家正专注于寻找新的脱碳方法, 于是开发可再生清洁能源以及高效储能和转化能源已成为一个热门话题。锂二次电池是一种关键的储能装置, 凭借其卓越的电化学性能在电子行业、医疗器械、航空航天、军工等领域取得了广泛的应用。由于电动汽车和混合动力汽车对锂二次电池应用需求的增加, 所以开发能量密度高、寿命长、安全性好、成本低的锂离子电池已成为当下储能技术发展的热点<sup>[2]</sup>。本文综述了低温等离子体技术原理背景以及其在锂离子电池材料中的应用进展, 并着重阐述了等离子体技术在锂离子动力电池中各部分的材料设计和改性等方面的主要研究成果, 并对现存的技术问题及所遇到的挑战做出了总结, 同时也对未来

应用方向做出了预测。

## 1 等离子体的技术背景及基本原理

### 1.1 等离子体的技术背景

19 世纪以来, 人们就开始了对于气体放电的探索, 经过多年的研究, 等离子体技术逐渐在以往气体放电和电弧技术的基础上, 进一步得到了应用和推广。现如今, 低温等离子体技术因其快速、对材料损伤小、无污染等优势, 已经逐渐成为一种重要的材料修饰和材料制备方法。目前已是一种重要的工业加工技术, 在多个领域均有着重要作用。

### 1.2 等离子体技术基本原理

等离子体是除了固液气态这三种基本状态外的第四种形态, 遍布于我们日常生活中, 主要由原子、分子以及带等量电荷的正负离子和游离基组成。等离子体的产生主要是通过施加巨大的能量促使电子和气体碰撞电离, 最终形成等离子体。

按照温度可以将等离子体分为高温等离子体和低温等离子体两种, 而由于高温等离子体的电子和离子的温度很高, 且形成过程的能量损耗较大, 所以高温等离子体在修饰和制备储能材料方面受到了极大的限制。相反, 低温等离子体的电子温度虽然往往高达 10 000 K 以上, 但实际气体的温度却可以保持在室温, 所以在操作过程中可控性更好。低温等离子体又可以分为热等离子体和冷等离子体, 热等离子体通常具有较高的温度, 可在材料制备过程中作为高效热源。冷等离子体通常由低压下的辉光放电产生, 所使用交变电场的频率包括音频、射频以及

**[收稿日期]** 2022-10-11

**[第一作者]** 侯栋宇 (1998—), 男, 黑龙江大庆人, 硕士研究生, 研究方向为废旧锂离子电池正极材料再生。

**[通信作者]** 张英杰 (1963—), 女, 黑龙江双鸭山人, 教授, 博士, 主要研究方向为锂离子电池材料。

张呈旭 (1982—), 男, 山东惠民人, 副教授, 博士, 主要研究方向为电催化材料及低温等离子体技术的应用。

**[基金项目]** 国家自然科学基金 (51802134, 51864024); 云南省重大科技项目 (202202AG050003)

**[引用格式]** 侯栋宇, 胡觉, 孟凡明, 等. 低温等离子技术在锂离子电池材料制备及改性中的应用[J]. 有色设备, 2023, 37(1): 36-41.

微波频<sup>[3]</sup>。在电场的作用下,等离子体产生的粒子具有极高的能量,可以有效地修饰和合成纳米材料。作用的过程可以简单地描述为<sup>[4]</sup>:高能粒子首先到达材料的表面,接着在能量交换的过程中发生一系列的物理/化学反应,最后一些粒子从材料的表面打出,改变了材料表面性质,包括表面形貌、物相组成、化学性质等,并且在整个电离周期内,离子都具有较高的能量,于是低温等离子体技术被广泛应用于锂离子电池材料制备以及电极的表面改性。

## 2 等离子体技术制备锂离子电池材料制备

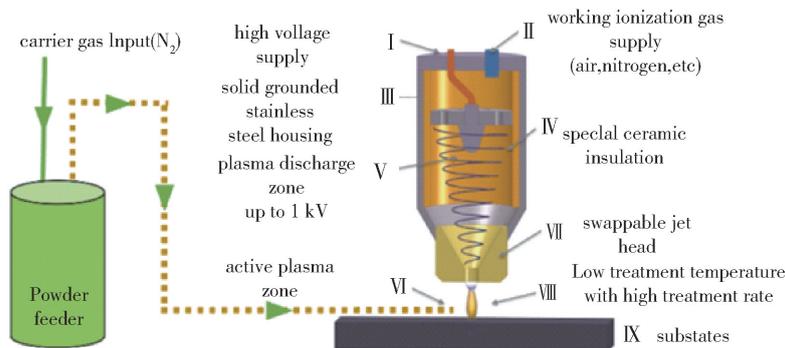
现如今,锂二次电池是解决能源危机和环境污染的重要方案,但是当前锂离子电池和锂金属电池两种体系均存在很多问题,尤其是材料的电化学性能仍远低于期望值,限制了锂二次电池的发展与应用。而等离子体技术在锂离子电池正、负极材料、薄膜制备及改性方面的应用已有很多研究,并且目前已体现出其特有的优势。

### 2.1 基于等离子体的正极材料制备

由于便携式电子产品和电动汽车对可充电锂离子电池需求的不断增长,这促使人们进行了大量的

研究工作,其工作重心在于寻求安全且低成本,具有高容量、高稳定性的正极材料。

Liang 等人<sup>[5]</sup>提出了一种新的制造方法,如图 1 所示,使用非热等离子体(电离度低的中性  $N_2$  气体原子)来促进粒子间的结合,在整个过程中不使用任何聚合物材料。当将这项技术应用于磷酸铁锂正极材料时,不仅可以产生沉积电极层,而且经过等离子体的处理可以改变电极粒子的表面能,以改善润湿性。CPC-LFP 正极片的厚度可达  $220 \mu\text{m}$ ,质量负载在  $42 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$  以上。采用 CPC-LFP 正极,整个电池在 500 次循环后平均库仑效率约为 99.95%,容量保持率为 81.6%。这种横切、化学不可知的平台技术将增加能量密度,在生产过程中无需使用任何溶剂降低了电池的制造成本。Tanaka 等人<sup>[6]</sup>利用 20 kW 的电感耦合等离子体一步合成了尖晶石型的  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ,得到了电化学性能稳定的高比表面积的纳米材料。在此基础上,Jiang 等人<sup>[7]</sup>利用等离子体增强的低温固态法合成出  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  正极材料,所用的射频等离子体增强管式炉在  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  下反应 30 min,获得了具有完整晶体结构和高纯度的  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  颗粒,在电化学测试中表现出了优异的性能。



(a) 冷等离子体系统示意图



(b) 冷等离子沉积过程中拍摄的图像



(c) 5 cm×5 cm磷酸铁锂正极片

图 1 无溶剂无刻度锂离子电池正极制造工艺示意图

等离子技术还可辅助合成核壳粒子等多种纳米结构的电极材料,从而达到改性的效果。采用磁控溅射在基底上沉积薄膜,并且同时进行热处理和等离子体处理,在  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  以下的温度条件下得到了 Li-

$\text{CoO}_2$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  和  $\text{LiFePO}_4$  的多晶锂-过渡金属氧化物薄膜,结果表明,运用该技术处理提高了所制备正极材料的放电电压和容量。

综上所述,等离子体技术具有很多优点,由于其

可以加快晶体生长速率,缩短反应时间,增加材料的比表面积的同时减少了对材料基底的破坏,所以多被用于磷酸铁锂、锰酸锂以及三元电池等多种电极材料的制备。

## 2.2 基于等离子体的负极材料制备

可充电锂离子电池具有重量轻,能量密高容量的锂离子电池被认为是理想的储能装置。然商用锂离子电池中石墨负极的器件日益增长的容量需求,为进一步提高石墨电极的比容量以及循环稳定性。Jiao 等<sup>[8]</sup>采用水热法制备复合材料(GO-MoS<sub>2</sub>),并在室温下对 GO-MoS<sub>2</sub> 复合材料进行氮等离子氮等(GO)的还原、MoS<sub>2</sub>的相变以及 N 元素的掺杂。在电化学测试中,初始容量从 561.4 mAh·g<sup>-1</sup> 提升至 726.9 mAh·g<sup>-1</sup>,经过 100 次循环后,N-GO-MoS<sub>2</sub> 所装电池的容量仍为 592.7 mAh·g<sup>-1</sup>,远好于 GO-MoS<sub>2</sub> 材料的电池。

由于人们对负极材料研究的深入,开发新型高容量的负极材料也就变成了近年来所研究的热点,硅具有着较高的理论比容量和元素丰度,是一种很有前途的高性能锂离子电池负极材料,但目前硅基负极在锂离子嵌入及脱嵌的过程中体积会发生膨胀,导致循环过程中的粉化脱落。为了克服这些问题,人们采用不同种类的涂层和结构设计对硅进行改性,Muruganatham 等人<sup>[9]</sup>利用等离子体辅助放电工艺成功合成了纳米复合材料(M-Si),通过扫描电镜观察到 M-Si 的形貌表现出两种碳分布,这种结构不仅增强了锂离子的扩散,而且还减缓了 Wei 等人<sup>[10]</sup>将硅均匀分散在乙醇溶液中,利用等离子体设备对其处理 20 min,除去可清洗杂质,可以使硅量子点(<5 nm)均匀分散于以碳为基体的纳米复合材料,在电化学测试中,首次库伦效率为 88.2%,在后续循环过程中库伦效率可以保持在 99% 左右。Marcinek 等人<sup>[11]</sup>利用微波等离子体化学气相沉积法制备了 5 μm 厚的 Sn/C 薄膜,在等离子体放电和微波照射的过程中加速了纳米粒子在石墨碳质基体中的生长和分散,使得材料的电化学性能得到了显著提升,可逆容量达到了 423 mAh·g<sup>-1</sup>。

传统等离子体技术还不足以对硅-碳纳米复合材料实现大规模生产,于是研究者们开始研究其它负极材料。氧化铁衍生物具有天然丰度高、价格便宜、理论容量大等优点,作为大规模负极材料颇具前景。Long 等人<sup>[9,12]</sup>通过等离子体辅助处理合成 Co<sub>3</sub>

O<sub>4</sub>/石墨烯纳米复合物,合成的复合材料具有独特的结构、良好的导电率,即使在 1 000 次循环后,电容量也维持在 210 mAh·g<sup>-1</sup>。

综上所述,等离子体技术在负极材料的各个发展阶段均有大量的应用研究,这不仅发挥了其在纳米材料制备中的诸多优势,而且还可以通过控制气氛的选择,在材料生长的同时进行原位的还原,从而提高材料的性能表现,为不同结构的负极材料设计提供了多种方案。

## 2.3 基于等离子体的薄膜材料制备

在锂离子电池中,聚合物薄膜的作用十分重要,影响薄膜性能的关键因素包括薄膜的厚度、电解质的润湿性、孔隙率、尺寸的稳定性以及热稳定性。

利用等离子体技术来增加薄膜表面的官能团是薄膜改性中最常用的方法,韩巴大学的 Jeon 等人<sup>[13]</sup>使用等离子体处理技术修饰 PE 薄膜的表面,使得薄膜的表面从疏水变为亲水,同时增大了孔尺寸,与传统的 PE 薄膜相比,处理后的薄膜更利于电解液通过,同时具有更大的锂离子扩散系数,使得电池在循环上具有更佳的性能。

利用等离子体辅助的薄膜改性技术可以引发腔体中气相单体的聚合,从而在薄膜表面 N. Hornsveld 等<sup>[14]</sup>采用等离子体辅助和热 ALD,以叔丁氧化锂为前驱体,O<sub>2</sub> 等离子体和 H<sub>2</sub>O/CO<sub>2</sub> 为共反应物,在 50~300 °C 之间生长超薄的 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 薄膜,在这个等离子体辅助过程中,薄膜的生长、介质稳定性以及导电性都得到了提升。Ha 等人<sup>[15]</sup>采用了常压等离子体辅助的接枝聚合,通过改变用于接枝的两性聚合物前驱体溶液的单体成分,来调控薄膜表面的电荷,正电荷通过电荷的排斥作用来增加锂离子迁移的阻力,而负电荷则通过静电吸引提高锂离子的迁移率,这些有助于表面产致密的 SEI 膜,从而增加薄膜对电解液的亲液性,提高电化学性能。

Donders 等人<sup>[16]</sup>以 O<sub>2</sub> 等离子体为氧化剂源,开发了一种远程等离子体 ALD(原子层沉积)工艺制备正极材料 LiCoO<sub>2</sub>。所制备的薄膜在 325 °C 下沉积,生长速率为 0.06 nm/圈。样品在 700 °C 条件下退火 6 min 后,得到了 LiCoO<sub>2</sub> 材料,在电化学充放电循环测试中具有良好的电化学性能。Wang 等人<sup>[17]</sup>通过 PEVCD 的方法在不降低薄膜膜孔隙率的同时,可以显著降低材料的热收缩性,他们将等离子体处理应用于聚丙烯(PP)分离器上,发现 O<sub>2</sub> 等离子

体处理可显著提高聚丙烯分离器的润湿性、孔隙率和电解质吸收率。结果表明,在形成类似  $\text{SiO}_x$  的涂层后,可降低锂离子电池的界面电阻,从而提高了循环性能。

综上所述,作为起到分隔正负极,阻断电子,导通离子的材料,薄膜在锂离子的传输过程中,除了要具有合理的孔隙密度和孔隙结构,其渗透性也具有着重要的作用<sup>[18]</sup>。等离子体技术可在聚合物薄膜的制备中调节孔隙尺寸和孔隙密度,提高离子的传输效率,从而增强电池的性能表现<sup>[19]</sup>。

### 3 低温等离子技术改性锂离子电池材料的表面改性

#### 3.1 表面包覆

在电化学测试中,为了防止电解液和电极材料发生副反应,通常要对材料进行表面包覆改性,其中最常用的方法是碳包覆。Tian 等人<sup>[20]</sup>采用原位等离子体辅助热解法制备了多孔碳包覆  $\text{LiFePO}_4$  (LFP) 纳米晶体。通过在  $\text{FePO}_4$  表面包覆聚苯胺 (PANI),可以很好地控制 LFP 纳米颗粒的粒径。结果表明,该复合材料 0.2C 时的容量为  $166.9 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ ,远高于未通过等离子体热解合成碳包覆的  $\text{LiFePO}_4$  复合材料,即使在 5C 的高速率下,经过 250 次循环容量也未发生明显衰退。Marcinek 等人<sup>[11]</sup>报道了锂离子电池正极活性材料  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  粉体上导电碳薄膜涂层的合成方法,在不使用还原剂的情况下,可在各种类型的导电和非导电衬底材料上用有机前驱体生成碳质薄膜。通过一步微波等离子体化学气相沉积法 (MPCVD),活性材料颗粒上的薄石墨层有助于确保正极材料内部良好的电子接触,并且不妨碍  $\text{Li}^+$  在  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  电解质界面上的传输,从而使  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  材料的电化学行为有了明显的改善。

等离子体技术还可用于电极材料表面氮化物的和氧化物的包覆层辅助沉积,从而有效防止活性物质与电解液直接的接触,可以提高结构稳定性,抑制相变的发生。Zhu 等人<sup>[21]</sup>首次采用金属氮化物来修饰集流体的亲锂性。将泡沫镍置于  $\text{H}_2/\text{N}_2$  的等离子体气氛中处理,表面形成一层均匀而致密的  $\text{Ni}_x\text{N}$  层 ( $x=3,4$ ),比表面积得到了显著提高,理论计算结果证明了无论是  $\text{Ni}_3\text{N}$  还是  $\text{Li}_3\text{N}$  和锂离子之间都具有很高的结合能,这得益于泡沫镍本身的特性和

氮化层的强亲锂性,与磷酸铁锂组装全电池,在循环 300 次后仍有  $167.1 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$  的容量。

#### 3.2 表面刻蚀

等离子体刻蚀是一种在材料的制备过程中通过不进行掺杂从而形成纳米孔洞的一种方法,可增加材料的比表面积以及反应活性位点,也可作为反应物和产物提供更多的传输通道<sup>[22]</sup>。因此等离子体刻蚀常被用于材料的表面改性,以发挥出材料的功能特性。不同气氛的等离子体刻蚀的效果不同,在刻蚀过程中所用的气体通常包括  $\text{H}_2$ 、Ar、 $\text{O}_2$ 、 $\text{N}_2$  等。

Zhu 等人<sup>[22]</sup>利用还原性气氛的等离子体对水热法合成的钛酸锂纳米片进行处理,从而引入了氧空位,研究发现,等离子体引入的氧空位可以显著提高钛酸锂纳米片的离子扩散系数和储锂容量,这表明等离子体技术产生的氧空位可以提升材料的长程循环动力学性能。随后,Zhu 等人<sup>[22]</sup>基于一步的  $\text{H}_2$  等离子体处理过程,向  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  中引入了大量氮空位从而实现了氧原子的掺杂,得益于氮空位和氧原子的存在,其离子扩散系数得到了提高,因此在  $1 \text{ A/g}$  的电流密度下循环 5 000 次后仍保持了  $232.8 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$  的容量。除了  $\text{H}_2$  外,Ar 等离子体也可用于氧缺陷的制造,Xu 等人<sup>[4]</sup>利用 Ar 等离子体对  $\text{Co}_3\text{O}_4$  纳米片进行处理,结果表明,Ar 等离子体的刻蚀不仅可使纳米片暴露更多的表面活性位点,还可在表面形成很多氧缺陷。

单一气氛等离子体处理有时效果不佳,所以为了获得不同的处理效果,还可采用混合气源的等离子体对材料进行修饰改性。He 等人<sup>[23]</sup>采用  $\text{N}_2 + \text{H}_2$  气氛对负极石墨进行低频电感耦合等离子体处理,处理过程中所产生的氮原子具有掺杂作用,从而增大石墨的层间距,并提高导电性,同时氢原子具有刻蚀作用,可在石墨表面形成缺陷,增强锂离子的吸附以及嵌入的活性位点,使石墨理论比容量达到最大值。

#### 3.3 表面官能团改性

目前,使用等离子体技术辅助的表面官能团改性已经在电极材料和隔膜中得到广泛的应用,在改性过程中,处理的时间相对较短,通常不会影响材料的机械性能,而是直接或间接地在材料的惰性表面引入不同的官能团,从而表现出不同的功能特性。

金属硫化物具有较高的理论比容量,常被用作锂离子电池正极材料,但是在充放电过程中容量衰

减过快限制了它们实际应用。Zhang 等人<sup>[24]</sup>采用等离子体处理结合溶剂热法制备硫化钴( $\text{Co}_{1-x}\text{S}$ )-碳纳米纤维(CNFs)复合材料的策略,经过等离子体处理可以引入含氧极性基团,提高 CNFs 的亲水性,有利于  $\text{Co}_{1-x}\text{S}$  的生长,从而提高复合电极的比容量。结果表明,复合电极具有较高的放电比容量(当电流密度为  $100 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$  时,放电比容量为  $839 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ )和良好的循环稳定性。Kozen 等人<sup>[25]</sup>将三羟甲基丙烷(TMP)与氮等离子体结合,以沉积锂磷氧氮化物,TMP 等离子体产生的表层是一种复杂的磷酸酯混合物,在实验过程中化学吸附等离子体导致表层甲氧基和羟基( $-\text{OH}$ )终止,通过氮键(双配位或三配位)连接磷原子,剩下的羟基可以在 TTIP 前驱体步骤中用于钛的掺入,由此产生的薄膜预计将具有氮氧磷结构。

#### 4 结论和展望

随着能源危机以及环境污染的愈发严重,开发可持续发展绿色能源的任务迫在眉睫,尤其是锂离子动力电池。随着锂离子动力电池技术的不断发展,等离子体技术在锂离子电池中对材料的制备与改性的应用越来越广泛。本文综述了近年来等离子体技术在锂离子二次电池中各个组分中的应用进展。在以上的论述中,等离子体技术在材料制备与改性过程中体现出以下优点:(1)加快了晶体的生长速率;(2)可在材料表面辅助沉积一层致密薄膜;(3)在纳米材料的生长过程中可以减少团聚;(4)可获得完整结构和高纯度的材料;(5)可增加薄膜对电解液的亲液性;(6)可减少反应中的副产物与杂质;(7)可调节薄膜的孔隙尺寸和孔隙密度;(8)降低界面电阻;(9)可产生自由基,改善材料表面的润湿性;(10)可增加表面粗糙度和比表面积。

虽然等离子体技术有望成为锂离子电池材料在生产中的重要方法,但是在其实际应用过程中仍然面临着一些挑战,现有的等离子体技术多在真空下进行,而且在制备过程中,产率较低,所以不易实现工业化生产。除此之外,人们还未搞清有些等离子体的反应原理,这些还需要后人进行更深入地研究。相信在不久的将来,低温等离子体技术可以在锂离子电池材料制备以及废旧电池回收再生方面带来更多的成功和突破,为全球能源事业做出贡献。

#### [参考文献]

- [1] Wang M-M, Liu K, SHANTA D. Recycling of lithium iron phosphate batteries: Status, technologies, challenges, and prospects[J]. *Renew. Sustain. Energy Rev*, 2022, 163: 112515.
- [2] Van Noorden, R. The rechargeable revolution: A better battery[J]. *Nature News*, 2014, 507: 26.
- [3] Kamat, P. V. Lithium-Ion Batteries and Beyond: Celebrating the 2019 Nobel Prize in Chemistry – A Virtual Issue [J]. *ACS Energy Lett*, 2019(4): 2757 – 2759.
- [4] XU L, JIANG Q-Q, XIAO Z-H. Plasma-Engraved  $\text{Co}_3\text{O}_4$  Nanosheets with Oxygen Vacancies and High Surface Area for the Oxygen Evolution Reaction[J]. *Angew. Chem. Int. Ed*, 2016(55): 5277 – 5281.
- [5] Liang Z-M, LI T-Y, HOLDEN C. SOLVENT-FREE Manufacturing of Lithium-ion Battery Electrodes via Cold Plasma [J]. *ENERGY Environ. Mater*, 2022, doi: 10.1002/eem2.12503.
- [6] HIROTAKA S, TAKUYA K, MANABU T. Induction thermal plasma synthesis of lithium oxide composite nanoparticles with a spinel structure[J]. *Jpn. J. Appl. Phys*, 2016, 55: 07LE04.
- [7] JIANG, Q-Q, ZHANG, H, WANG S-Y. Plasma-enhanced low-temperature solid-state synthesis of spinel  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  with superior performance for lithium-ion batteries [J]. *Green Chem*, 2016, 18: 662 – 666.
- [8] JIAO J-X, DU K, WANG Y-T. N plasma treatment on graphene oxide-MoS<sub>2</sub> composites for improved performance in lithium ion batteries[J]. *Mater. Chem. Phys*, 2020, 240: 122169.
- [9] RASU M, YANG C-W, WANG H-J. Industrial Silicon-Wafer-Wastage-Derived Carbon-Enfolded Si/Si-C/C Nanocomposite Anode Material through Plasma-Assisted Discharge Process for Rechargeable Li-Ion Storage [J]. *Nanomaterials*, 2022, 12: 659.
- [10] WEI Y, YU H, LI H-T. Liquid-phase plasma synthesis of silicon quantum dots embedded in carbon matrix for lithium battery anodes[J]. *Mater. Res. Bull*, 2013, 48: 4072 – 4077.
- [11] Marcinek M, Hardwick L J, Richardson, T J. Microwave plasma chemical vapor deposition of nano-structured Sn/C composite thin-film anodes for Li-ion batteries [J]. *J. Power Sources*, 2007, 173: 965 – 971.
- [12] OUYANG L-Z, GUO L-N, CAI W-H. Facile synthesis of Ge@FLG composites by plasma assisted ball milling for lithium ion battery anodes[J]. *J Mater Chem A*, 2014, 2:

- 11280 – 11285.
- [13] JEON H, JIN S-Y, PARK W-H. Plasma-assisted water-based  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ceramic coating for polyethylene-based microporous separators for lithium metal secondary batteries [J]. *Electrochimica Acta*, 2016, 212: 649 – 656 .
- [14] HORNSVELD N, PUT B, KESSELS W-M-M. Plasma-assisted and thermal atomic layer deposition of electrochemically active  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  [J]. *RSC Adv*, 2017, 7: 41359 – 41368.
- [15] HAN M, KIM D-W, KIM Y-C. Charged Polymer-Coated Separators by Atmospheric Plasma-Induced Grafting for Lithium-Ion Batteries [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2016, 8: 26073 – 26081.
- [16] DONDEERS M-E, KNOOPS H-C-M, KESSELS W-M-M. Remote Plasma Atomic Layer Deposition of Thin Films of Electrochemically Active  $\text{LiCoO}_2$  [J]. *ECS Trans*, 2011, 41: 321 – 330.
- [17] WANG S-F, WU Y-Z, ZHANG N. A highly permeable graphene oxide membrane with fast and selective transport nanochannels for efficient carbon capture [J]. *Energy Environ. Sci*, 2016, 9: 3107 – 3112.
- [18] 石颖, 胡广剑, 吴敏杰, 李峰. 低温等离子体在锂离子电池材料中的应用 [J]. *高等学校化学学报*, 2021, 42 (05): 1315 – 1330.
- [19] LI Y, YIN Y, GUO K. Tuning pore structure of the poly (vinylidene difluoride hexafluoropropylene) membrane for improvement in rate performance of Li – oxygen battery [J]. *J. Power Sources*, 2013, 241: 288 – 294.
- [20] TIAN X-N, CHEN W-H, JIANG Z-Q. Porous carbon-coated  $\text{LiFePO}_4$  nanocrystals prepared by in situ plasma-assisted pyrolysis as superior cathode materials for lithium ion batteries [J]. *Ionics*, 2020, 26: 2715 – 2726.
- [21] 朱建峰. 锂电池电极材料的等离子调控研究 [D]. 南京: 东南大学, 2020.
- [22] SUN S-Q, WU Y-C, ZHU J-F. Stabilizing plasma-induced highly nitrogen-deficient  $\text{g-C}_3\text{N}_4$  by heteroatom-refilling for excellent lithium-ion battery anodes [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 427: 131032.
- [23] HE M, ZHOU H-P, DING G-Q. Theoretical-limit exceeded capacity of the  $\text{N}_2 + \text{H}_2$  plasma modified graphite anode material [J]. *Carbon*, 2019, 146: 194 – 199.
- [24] ZHANG X-D, JIN M-J, ZHAO Y-R. Improved lithium-ion battery performance by introducing oxygen-containing functional groups by plasma treatment [J]. *Nanotechnology*, 2021, 32: 275401.
- [25] KOZEN A-C, PEARSE A-J, LIN C-F. Atomic Layer Deposition of the Solid Electrolyte  $\text{LiPON}$  [J]. *Chem. Mater.*, 2015, 27: 5324 – 5331.

## Application of Low Temperature Plasma Technology in the Preparation and Modification of Lithium Ion Battery Materials

HOU Dong-yu, HU Jue, MENG Fan-ming, ZHANG Yan-tong, ZHOU Zhong-ren, DONG Peng, ZHANG Cheng-xu, ZHANG Ying-jie

**Abstract:** This paper reviews the development background and basic principle of low-temperature plasma technology and its main research progress in the field of lithium-ion power battery materials and applications, and focuses on the main research results of plasma technology in the material design and modification of various parts of lithium-ion power battery, and summarizes the existing technical problems and challenges. At the same time, the future application direction is also predicted.

**Key words:** low temperature plasma; lithium ion battery; preparation of materials for lithium ion batteries; surface modification of lithium ion batteries

