• 研究论文 •

XANES 研究 Al_2O_3 包覆 $\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ 材料的稳定性

刘浩涵 张 建 娄豫皖 夏保佳*

(中国科学院上海微系统与信息技术研究所 上海 200050)

摘要 采用溶胶凝胶水解法在 $\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ (NCM) 表面包覆了 0.5 wt% Al_2O_3 . 透射电镜(TEM)表明在 NCM 表面形成了均匀的 Al_2O_3 包覆层; 分别采用恒电位极化及热重分析(TG)研究了包覆前后 NCM 的析氧特性; 采用 X 射线吸收近边结构谱(XANES)研究了包覆前后 O 的电子结构. 结果表明, 包覆后的 NCM 析氧量更少; Al_2O_3 包覆使得 NCM 表面层中与金属 3d 轨道杂化的 O 比例减少, 而更稳定的、与金属 4sp 轨道杂化的 O 比例增加. 这些因素导致 Al_2O_3 包覆后的 NCM 更加稳定、安全性更高.

关键词 锂离子电池; $\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$; Al_2O_3 包覆; X 射线吸收近边结构谱

An XANES Study of the Stability of Al_2O_3 Coated $\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$

Liu, Haohan Zhang, Jian Lou, Yuwan Xia, Baojia*

(Shanghai Institute of Microsystem and Information Technology, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050)

Abstract 0.5 wt% Al_2O_3 -coated $\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ (NCM) for lithium-ion batteries was prepared by sol-gel hydrolysis method. The TEM (transmission electron microscopy) showed that Al_2O_3 was covered uniformly at the surface of the NCM ($\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$). The linear potential sweep and thermogravimetric tests were performed to investigate the oxygen evolution of the NCM. The electronic structure of O was investigated by the XANES (X-ray absorption near edge structure). The results indicated that the oxygen evolution of the NCM was suppressed by the Al_2O_3 coating, and partial hybrid state of metal 3d and O2p was translated to a hybrid of metal 4sp and O2p by the Al_2O_3 coating, leading to the improvement of the safety performance.

Keywords lithium ion battery; $\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$; Al_2O_3 coating; XANES

安全性一直是制约锂离子电池更广泛应用的最主要瓶颈, 为突破之, 研究者进行了大量工作^[1~4]. 其中, Maleki 等^[4]通过加速量热仪(ARC)分别研究了 A 型全电池的正负极对热失控的影响, 认为在 50%, 100% 荷电态(SOC)下, 正极是导致锂离子电池热失控的主因. 正极的析氧引发电解液的分解放热, 因而, 抑制其析氧成为解决问题的关键. 包覆被认为是有效的手段之一, Zheng 等^[5]在 $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}]\text{O}_2$ 表面包覆 AlF_3 抑制了材料中活性氧的析出, 提高了热稳定性. 然而, 到目前

为止, 包覆减少正极活性材料析氧的机理仍不清楚. 有人认为: 包覆层物理隔离了正极材料与电解液的直接接触, 减少活性氧的析出^[5,7].

但这不能解释在没有电解液参与的情况下, 包覆同样减少了材料析氧量的事实^[8]. 也有人认为, 包覆通过提高正极材料表面 O 的稳定性来抑制活性氧析出^[9], 这种观点目前只是一种推理, 尚无实验依据.

X 射线吸收近边结构谱(XANES)主要有总电子谱(TEY)及荧光谱(FY)两种模式. 总电子谱模式对材料表

* E-mail: xiabj@mail.sim.ac.cn

Received December 22, 2011; revised March 15, 2012; accepted March 20, 2012.

Project supported by the Shanghai Committee of Science and Technology, China (No. 1052nm00100) and (No. 11DZ1100205).

上海市科委纳米专项(No. 1052nm00100)和上海市科委重大项目子课题(No. 11DZ1100205)资助项目.

面敏感,其探测深度约为 10 nm; 荧光模式对材料体相敏感,探测深度约为 200 nm. XANES 谱被用于充放电机理的研究^[10]及电池循环过程中正负极材料表面物相变化的分析^[11~13]. 将其用于正极包覆改性机理的研究尚未见相关报道.

本文采用恒电位极化及热重分析研究了包覆前后 $\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ 的析氧特性(分有无电解液参与两种情况),并通过 XANES 研究了包覆前后 NCM 表面层中 O 的电子状态,探索了包覆减少 NCM 析氧的可能机理.

1 实验

1.1 包覆材料制备

将 10 g 异丙醇铝溶解于异丙醇溶液,在 60 °C 水浴中恒温后,不断搅拌,加入 500 g NCM 粉末(深圳天骄科技),搅拌至溶剂基本挥发,取出,置于 80 °C 烘箱中烘至恒重,再放入马福炉中,升温至 400 °C 保温 5 h,得到 0.5 wt% Al_2O_3 包覆的 NCM 样品.

1.2 材料性能表征

采用日立(Hitachi, H-800)透射电镜观测包覆前后 NCM 表面层形貌;在 S-4700 场发射扫描电镜(日本产)上进行 SEM-EDS 测试;日本 Rigaku D/max-2200PC X 射线粉末衍射仪, $\text{CuK}\alpha$ 辐射条件下测试 X 射线衍射谱,扫描速率为 2 (°)/min;加拿大 2.9 GeV 同步辐射光源测试 O 的 K 边吸收谱;瑞士梅特勒-托利多 TG 热重分析仪进行热重分析,升温速率为 5 °C/min,温度为 50~400 °C.

1.3 电化学性能表征

分别将包覆前后的 NCM 与超导(SP)炭黑、聚偏氟乙烯(PVDF)按照 89:7:4 wt%和浆.把浆料均匀涂布于铝集流体上,将烘干的正极片冲成圆片,制得正极.再将与锂片、电解液[1 mol·L⁻¹的 LiPF_6 溶解于体积比为 1:1:1 的 EC:DEC:DMC(碳酸乙烯:碳酸二乙酯:碳酸二甲酯)中],在充满氩气的手套箱里组装成 2025 型电池.

在 Autolab 电化学工作站上恒电位极化,速率为 0.5 mV/s,电位范围 2.5~7 V.

2 结果与讨论

图 1 为包覆前后 NCM 材料的 TEM 图,结合图 2 中 EDS 谱结果(图 2b 中出现 Al 峰),可以认为,包覆后 NCM 的表面覆盖了一层均匀的 Al_2O_3 .

图 3 为 NCM 包覆前后的两种电池在 25 °C 下的恒电位极化曲线,考虑到负极锂的极化不大,所以将其作

图 1 $\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ 的 TEM 照片
Figure 1 TEM micrographs of $\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$
(a) uncoated; (b) coated

图 2 $\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ 的 EDS 图
Figure 2 EDS mapping of $\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$
(a) uncoated; (b) coated

为参比电极和辅助电极.可见, 3.5~4.3 V (vs. Li/Li^+)(下同)为 A 区,对应着 NCM 中 Ni^{2+} 到 Ni^{4+} 的氧化; 4.3~5.0 V 为 B 区,对应着 Co^{3+} 到 Co^{4+} 的氧化^[14]; C 区为电解液氧化区;可见, A, B 区差别不大,而 C 区中未包覆 NCM

的氧化电流更高.

图3 Al_2O_3 包覆前后 $\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ 的恒电位极化曲线
Figure 3 Potentiostatic polarization curve of uncoated and Al_2O_3 coated $\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$

为了进一步分析其相关的机理, 将上述两种电池都充电至 4.5 V, 在充满氩气的手套箱中将正极取出, 于 DMC 中浸洗 3 次, 再于 Ar 气保护下烘干. 取其粉末测试 TG 曲线, 结果如图 4 所示. 由于正极中 SP 在 400 °C 内是稳定的, 而包覆前后正极中 PVDF 的含量一致, 所以可以推断 400 °C 范围内 NCM 的析氧是导致极片质量损失的主要原因^[8]. 可见, 在无电解液参与的情况下, 包覆也明显减少了 NCM 的析氧量. 所以, 包覆层物理隔离作用减少析氧量的观点就不够全面, 而应该从 NCM 本身稳定性的角度去作进一步的分析.

图4 Al_2O_3 包覆前后 $\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ 的热重曲线
Figure 4 Thermogravimetric curve of uncoated and Al_2O_3 coated $\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$

为确认包覆后 NCM 热稳定性的提升到底是其体相结构中还是 NCM 表面层中氧的电子结构变化所致, 首先测定了包覆前后 NCM 的 XRD, 结果示于图 5. 可见, 包覆前后 NCM 晶格参数(已示于图 5 中)几乎没有差别,

且均未见杂相, 表明包覆并未改变 NCM 体相结构.

图5 Al_2O_3 包覆前后 $\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ 的 X 射线衍射谱
Figure 5 Powder XRD patterns of uncoated and Al_2O_3 coated $\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$

接着分析了包覆前后 NCM 中体相及表面中氧的局部环境变化, 采用 XANES 的 FY 及 TEY 两种模式分别检测包覆前后的 NCM, 结果如图 6 所示. O 的 K 边吸收谱是表征未占据的 O2p 态的有效方法, 图 6a 为 FY 模式

图6 O 的 K 边 X 射线吸收近边结构谱
Figure 6 X-ray absorption near edge structure of O K-edge
(a) in FY, (b) in TEY mode

下 O 的 K 边吸收谱, 两种情况下的谱线几乎重合, 说明包覆未改变 NCM 体相中氧的电子结构, 这与上述 XRD 的结果是一致的. 图 6b 为 TEY 模式下 O 的 K 边吸收谱, 525~534 eV 区域的谱峰为 NCM 表面层中 O2p 与过渡金属的 3d 轨道杂化谱, 而 534 eV 以上更宽的谱峰为表面层 NCM 中 O2p 与过渡金属的 4sp 轨道杂化谱^[10]. 可见, 包覆后 NCM 表面层中的 O2p 与过渡金属的 3d 轨道杂化减少而与过渡金属的 4sp 轨道杂化增加, 根据 Yoon 等^[10]的观点, 与 4sp 轨道杂化的 O 具有更高的结合能(在 534 eV 以上, 而与 3d 轨道杂化的谱峰在 534 eV 以下). 因而包覆的 NCM 材料表面的 O 更为稳定, 因此, 其在高温(TG 曲线)、高电位(图 3, C 区)下具有更高的稳定性.

3 结论

Al₂O₃ 包覆改变了 NCM 表面层中 O 的电子结构, 使得与过渡金属 3d 轨道杂化的氧的量减少而与 4sp 轨道杂化的量增加, 从而提高了 NCM 表面氧的稳定性. 所以, 无论有无电解液, 高温和高电位下包覆的 NCM 中氧的析出量都降低了.

References

- 1 Huang, Q.; Yan, M.-M.; Jiang, Z.-Y. *Acta Chim. Sinica* **2008**, *66*, 1 (in Chinese).
(黄倩, 严曼明, 江志裕, 化学学报, **2008**, *66*, 1.)
- 2 Zeng, B.; Liu, Z.-Q.; Huang, K.-L.; Wang, H.-Y.; Huang, J.-H.; Liu, J.-S. *Acta Chim. Sinica* **2009**, *67*, 2815 (in Chinese).
(曾彪, 刘素琴, 黄可龙, 王海燕, 黄建函, 刘建生, 化学学报, **2009**, *67*, 2815.)
- 3 Zhang, Z.; Fouchard, D.; Rea, J. R. *J. Power Sources* **1998**, *70*, 16.
- 4 Maleki, H.; Deng, G. P.; Anani, A.; Howard, J. J. *Electrochem. Soc.* **1999**, *146*, 3224.
- 5 Zheng, J. M.; Zhang, Z. R.; Wu, X. B.; Dong, Z. X.; Zhu, Z.; Yang, Y. *J. Electrochem. Soc.* **2008**, *155*, A775.
- 6 Takeuchi, T.; Kyuna, T.; Morimoto, H.; Tobishima, S. I. *J. Power Sources* **2011**, *196*, 2790.
- 7 Park, B. C.; Kim, H. B.; Myung, S. T.; Amine, K.; Belharouak, I.; Lee, S. M.; Sun, Y. K. *J. Power Sources* **2008**, *178*, 826.
- 8 Myung, S. T.; Lee, K. S.; Yoon, C. S.; Sun, Y. K.; Amine, K.; Yashiro, H. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 4710.
- 9 Hu, S. K.; Cheng, G. H.; Cheng, M. Y.; Hwang, B. J.; Santhanam, R. *J. Power Sources* **2009**, *188*, 564.
- 10 Yoon, W. S.; Balasubramanian, M.; Chung, K. Y.; Yang, X. Q.; Mcbreen, J.; Grey, C. P.; Fischer, D. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 17479.
- 11 Shikano, M.; Kobayashi, H.; Koike, S.; Sakaebe, H.; Saito, Y.; Hori, H.; Kageyama, H.; Tatsumi, K. *J. Power Sources* **2011**, *196*, 6881.
- 12 Kobayashi, H.; Shikano, M.; Koike, S.; Sakaebe, H.; Tatsumi, K. *J. Power Sources* **2007**, *174*, 380.
- 13 Abraham, D. P.; Twisten, R. D.; Balasubramanian, M.; Kropf, J.; Fischer, D.; McBreen, J.; Petrov, I.; Amine, K. *J. Electrochem. Soc.* **2003**, *150*, A1450.
- 14 Kim, J. M.; Chung, H. T. *Electrochim. Acta* **2004**, *49*, 3573.

(A1112222 Qin, X.)