

镍钴锰基正极材料表面结构演变机制研究

郭亚晴¹, 楼平², 张炜鑫¹, 管敏渊², 曹元成^{1*}

¹华中科技大学, 湖北 武汉

²国网浙江省电力有限公司湖州供电公司, 浙江 湖州

Email: *yccao@hust.edu.cn

收稿日期: 2021年7月18日; 录用日期: 2021年8月24日; 发布日期: 2021年8月31日

摘要

近年来, 锂离子电池(LIBs)在日常生活中发挥着越来越重要的作用。在此, 通过原子分析和球差校正扫描透射电子显微镜(STEM)以及电子能量损失谱(EELS)模拟分析, 全面研究了层状过渡金属氧化物LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O₂ (NCM523)单晶颗粒的降解机制。材料表面附近的结构转变是包括催化、记忆和储能在内的广泛应用的功能机制的基础。在锂离子电池的层状氧化物阴极中, 我们观察到岩盐相的转变是从近表层开始的, 而不是从最表面开始。将原子水平的扫描透射电子显微镜成像与电子能量损失光谱相结合, 我们发现重建的近表层, 以层状和尖晶石状结构的离散斑块为特征, 其中却存在大量的2价金属原子, 我们的研究结果为层状阴极结构转变的原子尺度机制提供了基本的见解。

关键词

三元材料, 失效机理, 表面重构, 球差电镜

Study on the Evolution Mechanism of the Surface Structure of Nickel-Cobalt-Manganese-Based Cathode Materials

Yaqing Guo¹, Ping Lou², Weixin Zhang¹, Minyuan Guan², Yuancheng Cao^{1*}

¹Huazhong University of Science and Technology, Wuhan Hubei

²Huzhou Power Supply Company, State Grid Zhejiang Electric Power Co. Ltd., Huzhou Zhejiang

Email: *yccao@hust.edu.cn

*通讯作者。

文章引用: 郭亚晴, 楼平, 张炜鑫, 管敏渊, 曹元成. 镍钴锰基正极材料表面结构演变机制研究[J]. 物理化学进展, 2021, 10(3): 181-187. DOI: 10.12677/japc.2021.103017

Abstract

In recent years, lithium-ion batteries (LIBs) have been playing an increasingly important role in daily life. Here, the degradation mechanism of layered transition metal oxide $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ (NCM523) single crystal particles was comprehensively investigated by atomic analysis and sphere-difference corrected scanning transmission electron microscopy (STEM) and electron energy loss spectroscopy (EELS) simulations. Structural transitions near the material surface are the basis for a wide range of functional mechanisms including catalysis, memory and energy storage. In the layered oxide cathode of lithium-ion batteries, we observed that the rock salt phase transition starts near the surface rather than at the very surface. Combining scanning transmission electron microscopy imaging at the atomic level with electron energy loss spectroscopy, we find that the reconstructed near-surface layer, characterized by discrete patches of layered and spinel-like structures, nevertheless contains a large number of 2-valent metal atoms, and our results provide fundamental insights into the atomic-scale mechanism of the structural transition in layered cathodes.

Keywords

Ternary Materials, Degradation Mechanism, Surface Reconstruction, Spherical Differential Electron Microscopy

Copyright © 2021 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

锂离子电池(LIBs)已成为当今最重要的储能技术之一。锂离子电池由于在能量/功率密度、适当的工作电压和环境友好性方面的突出优势,在过去十年中主导了电动汽车(EVs)、物联网市场和数码产品的市场[1]。阴极材料对锂离子电池的电化学性能、热稳定性和安全性起着关键作用。阴极材料表面的结构和化学重排决定了阴极与周围环境的相互作用方式。典型的锂/过渡金属氧化物,包括 LiFePO_4 、 LiMn_2O_4 和 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{O}_2$ (NCM),作为锂离子电池的正极材料已经得到广泛的研究[2]。具有 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 结构的层状复合材料 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ ($x + y + z = 1$),通常被称为 NCM,由于其容量大且在充放电过程下具有良好的热稳定性,目前已成为高比能电池最重要的正极材料之一。 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ (NCM523)作为 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{O}_2$ 的典型,因为它具有高压实密度、优良的长循环和高速率容量是大规模商业化的电极材料之一[3]。然而,这种层状材料的缺点之一是过渡金属(TM)原子可以迁移到锂原子位点中,形成阳离子混排,在层状材料表面发生的强烈阳离子混合可以导致局部相变,从层状结构($R\bar{3}m$ 空间群)到尖晶石状($Fd\bar{3}m$ 空间群)或岩盐相($Fm\bar{3}m$ 空间群)结构。重构的表面不仅可以在原合成材料中形成,而且还可以随着充放电循环形成和发展。这种表面重构现象被认为是导致层状阴极的容量衰减和速率性能差的主要原因之一。探讨这种表面重构的原子尺度起源,不仅可以推进对电池降解机制的基本理解,而且也是改善阴极表面稳定性和循环性的基础。

最近基于透射电子显微镜(TEM)的原子尺度观察表明,尽管重建的原子结构的重构表面的原子结构

可能取决于表面,但它通常遵循一种模式,即在表面形成岩盐或尖晶石状结构,而在内部块状区域形成层状结构。或在最外层的表面形成岩盐结构,在内部的体部形成层状结构,在两者之间形成尖晶石状结构的过渡状态。随着循环的进行,结构的转变通常遵循从层状结构到尖晶石状结构再到岩盐结构的路径。循环参数,如截止电压、循环速率和循环次数,都对表面的结构转变产生影响。

商用阴极由几十个较小的初级 NCM 颗粒(0.1 微米至 1 微米)形成的次级颗粒组成。密集包装的阴极由于初级粒子之间的机械应力和循环时晶体结构的强烈各向异性演化,会导致晶间裂纹[4] [5]。尽管单晶粒子可以避免晶间裂纹,但它们在循环期间表现出相对较大的体积变化,从而诱发了颗粒的内部裂纹和接触电阻[6] [7]。此外,在高充电电压下,锂离子去插层和氧气释放产生的空位使过渡金属离子迁移,同时形成新的相,如阳离子无序相和变性岩盐[8] [9]。一般认为,锂的损失和导致相变的氧空位的形成是 NMC 基阴极相变产生的主要原因[10] [11]。此外,这些相变也会导致 Li^+ 在阴极颗粒表面的聚集。这些活性锂导致了电解质的严重分解,从而演变出有机或无机锂盐。因此,形成了阴极电解质间相(CEI),导致阻抗迅速增加,并导致电压下降和速率性能降低[12]。

因此,为了深入研究单晶 NCM523 的失效机理,我们采取用强电流离子束对表面原子进行剥离,以完成微、纳米级表面形貌。再经过等离子体处理,降低表面的噪音干扰,进一步对失效样品进行透射电镜拍摄。分析可得材料表面形成了大量的岩盐相,并且在表面的金属原子价态都发生了改变,这导致材料的深层失效。

2. 实验方法

失效 NCM523 的制备:以 NCM523 为阴极,石墨为阳极,1M LiPF_6 为电解质(溶剂体积比为 1:1:1 的碳酸乙烯酯(EC)、碳酸二甲酯(DMC)和碳酸乙酯(EMC))制备软包电池,在 3.0 V 至 4.2 V 的范围内以 1 C 倍率循环至容量低于 50%,被认定为退化的软包电池。之后,退化的阴极电极在 DMC 溶剂中超声 3 小时后离心干燥,以去除晶体表面电解液和锂盐。用刮刀将金属氧化物粉末从退化的阴极电极上刮下。之后,将降解的材料浸入 N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)中,以去除单粒之间的大部分 PVDF 粘结剂,接着进行离心、干燥、筛选,得到降解的粉末。

电化学性能测试:所有阴极粉末都需要与水以 1:10 的质量比混合,并在制备电池前搅拌 15 分钟,以测试 pH 值是否 < 11.6,如果超过 pH 值,则应采取水洗措施。对于扣式电池,将活性材料、乙炔黑和粘合剂(PVDF,聚偏二氟乙烯)以 8:1:1 的质量比混合均匀,用玛瑙研杵手工研磨。将这些混合粉末分散在 N-甲基吡咯烷酮(NMP)中,保持搅拌 5 小时以上,形成均匀的浆液。将分散的体系涂在铝箔上,在 120°C 下真空干燥 12 小时,活性物质的质量负荷约为 3~4 $\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。这种活性材料/乙炔黑/PVDF 电极在半电池系统中被用作阴极,金属锂片为阳极。电解液由 CAPCHEM 公司购买(LBC435A50),其中含有 1M LiPF_6 和少量 VC(碳酸乙烯酯)添加剂,溶解于 EC/EMC/DEC = 1:1:1v%。在 293 ± 2 K 的温度和湿度控制室中,通过 LAND 软件对电化学性能进行了评估。在这项工作中,半电池的所有电压范围 2.8 V 到 4.35 V,理论容量 1 C = 150 $\text{mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 。

3. 结果分析与讨论

由图 1 所知,在 3.0 V 至 4.2 V 的范围内以 1 C 倍率循环至容量低于 50%的电池拆分得到的粉末重新装成的扣式电池具有较差的倍率特性。尤其是前五圈的衰减较为严重,并且在 1 C 的容量仅能保持 62.7 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,仅为理论容量的 41.8% (理论容量 1 C = 150 $\text{mA}\cdot\text{g}^{-1}$)。

为了研究失效 NCM523 材料的微观结构和化学组分,进行了高角度环形暗场 HAADF-STEM 成像和 EDS 分析。如图 2(a),图 2(b)所示,材料表面由岩盐相构成,基本上无法找到层状结构。并且材料表面

的 Ni, Co, Mn, O 元素均匀分布。而在材料的近表面可以看到岩盐相 - 尖晶石相和层状材料的混合排布。由图 2(d), 图 2(e)所示, 材料表面有一层 C, F 以及 N 元素这主要是材料表面的乙炔黑, PVDF 以及循环之后形成的 CEI 膜造成。

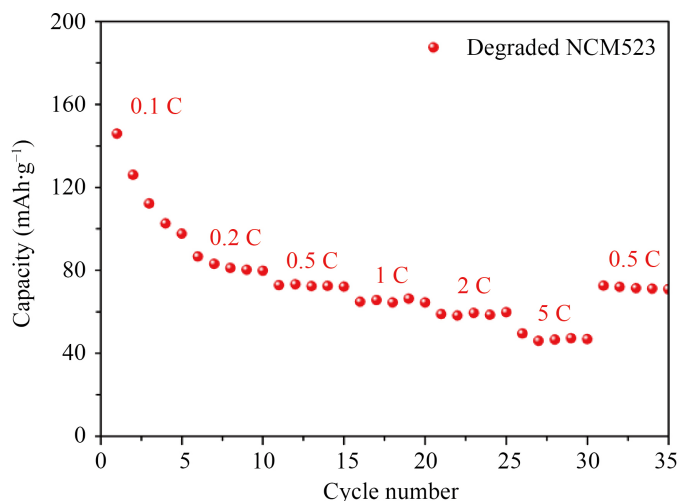


Figure 1. Rate performance of degraded NCM523

图 1. 失效 NCM523 的倍率特性

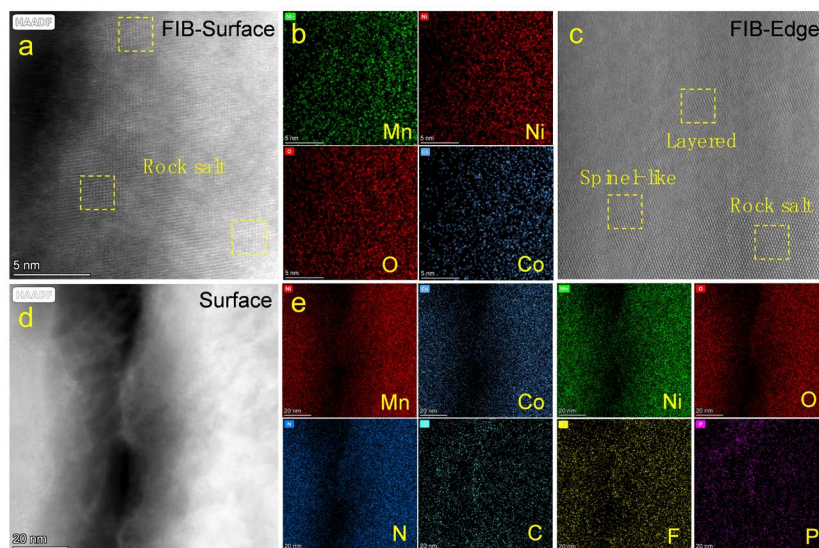


Figure 2. HAADF-STEM images of the degraded NCM523. (a) HAADF-STEM of surface; (b) EDS image of surface; (c) HAADF-STEM image of near-surface; (d) HAADF-STEM images of two single crystal particle gap; (e) EDS images of two single-crystal particle gap

图 2. 失效 NCM523 的 HAADF-STEM 图像。(a) 表面 HAADF-STEM 图像; (b) 表面 EDS 图; (c) 近表面 HAADF-STEM 图像; (d) 两个单晶颗粒间隙 HAADF-STEM 图像; (e) 两个单晶颗粒间隙 EDS 图像

图 3 为失效材料表面的 C 1s 和 F 1s 的 XPS 谱。从图 3(a)可知降解的 NCM523 的 C 1s 光谱可分为四个峰, 分别对应 C-C/C-H (284.8 eV)、C-O (286.1 eV)、C=O (288.9 eV)和 PVDF/ROCO₂ Li (290.6 eV), 表明 CEI 中存在 Li₂CO₃ 和有机成分。此外, 图 3(b)中 F 1s 显示在 CEI 存在 LiF, 另一个峰则表明循环之后

有未分解的电解质吸附在材料表面[13] [14]。

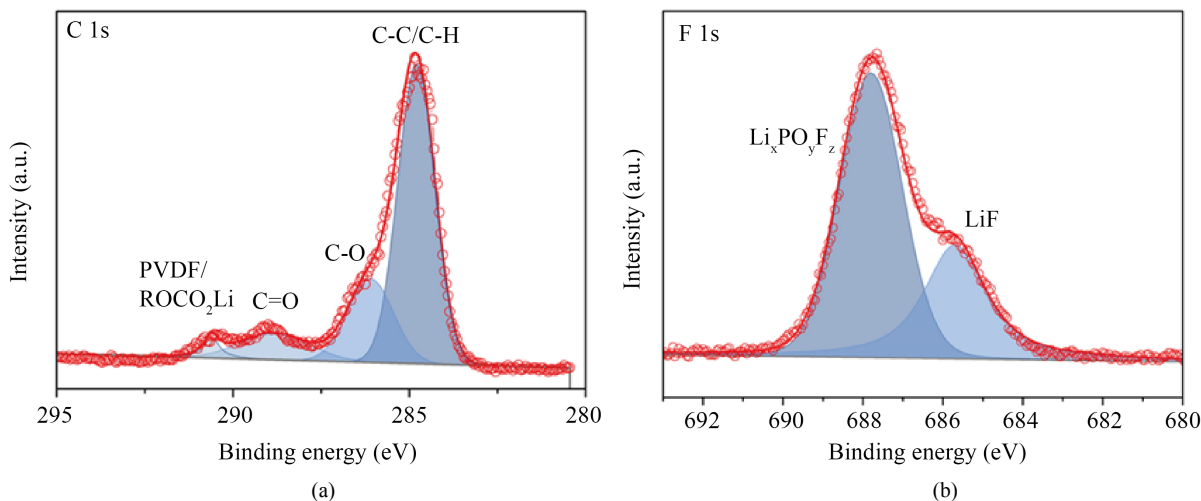


Figure 3. XPS spectra of the surface of the degraded material. XPS spectra of (a) C 1s and (b) F 1s

图 3. 失效材料表面的 XPS 谱。(a) C 1s 和(b) F 1s 的 XPS 谱

为了进一步理解失效 NCM523 表面岩盐相和层状界面的电子结构演变和局部化学变化，我们从失效 NCM523 的表面到体相内不同位置采集了 EELS 谱。图 4(a)为采集的位点，由外部真空层标记为 1 号位点，每间隔 10 nm 采集一共 EELS 谱，到体相内一共获得 12 个 EELS 谱图。图 4(b)表明在材料表面有 O-K 边缘的信号，而在近表面的 O 前峰强度较低，表明近表面的空位较多[15]。而 Mn 以及 Co 在表面近表面有些许峰位偏移，表明价态发生了变化，而 Ni 的偏移却不明显因此需要进一步的定量分析。

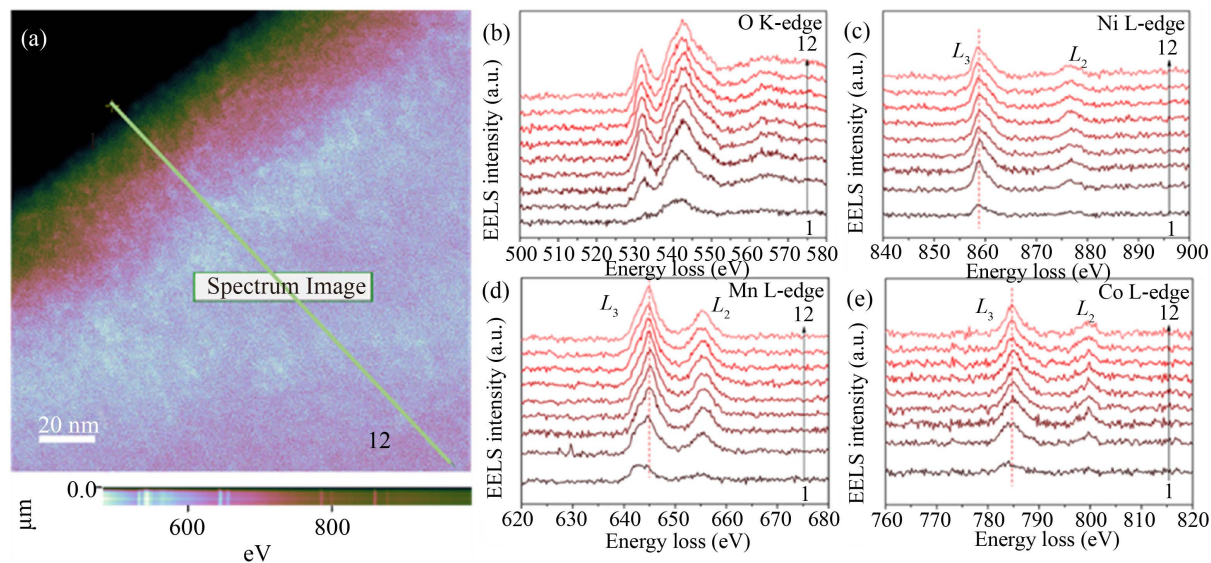


Figure 4. (a) HAADF-STEM images of the degraded NCM523; (b)~(e) EELS spectra of O-K, Ni-L, Mn-L, and Co-L

图 4. (a) 失效 NCM523 的 HAADF-STEM 图像；(b)~(e) O-K, Ni-L, Mn-L, 以及 Co-L 的 EELS 谱图

为了进一步分析退化的 NCM523 表面的原子价态的变化，对 Ni, Co 和 Mn 进行了 L-边拟合和分析。在 EELS 光谱中，L₃ 和 L₂ 峰分别对应 2P_{3/2}→3d 和 2P_{1/2}→3d 转变。因此，L₃/L₂ 的面积比与原子的 3d 轨

道上的电子数量有关。L 边缘的拟合方法是通过傅里叶去卷积消除了多重散射。然后, L_2 和 L_3 峰被拟合为高斯和洛伦森函数的加权和。通过面积比计算 L_3/L_2 来估计退化的 NCM523 中金属原子的价态。此外, 镍的 L_3 峰的位置没有发生太大的变化(图 4(c)), 但是, 由图 5 可知, L_3/L_2 的比例从表面的 3.4 变化到 2.0 (距表面约 40 纳米)和 4.2 (距表面约 60 纳米), 分别对应 Ni^{3+} 、 Ni^{4+} 和 Ni^{4+} [16] [17]。这种拟合反应了一个区域的平均价态, 进一步验证了降解 NCM523 材料表面的复杂晶相组成。此外, Mn 的面积比例均保持在 2 以内, 表明这个区域内的 Mn 的价态较高, 并且比较稳定。

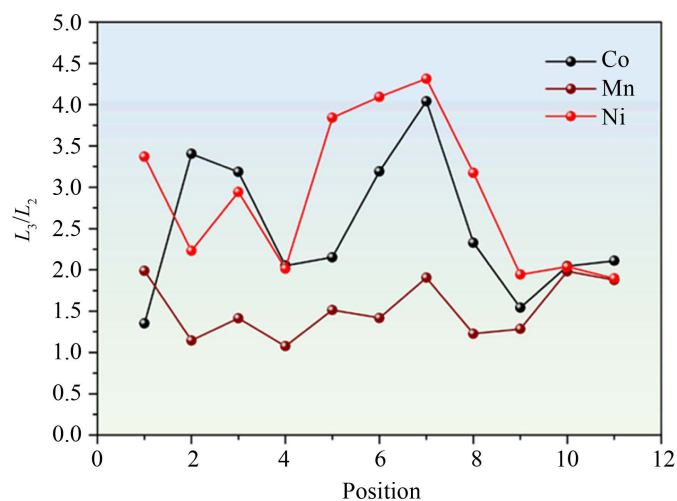


Figure 5. Ni, Co and Mn L_3/L_2 ratios within the surface to bulk phase of the degraded NCM523

图 5. 失效 NCM523 表面到体相内的 Ni, Co 和 Mn L_3/L_2 比例

4. 结论

总之, 通过 STEM-HAADF 成像和 EELS 的结合, 我们揭示了层状阴极中层状到岩盐相构转变的原子尺度来源。这里结合多种先进的成像和光谱技术, 可以很容易地应用于广泛的材料, 以揭开隐藏的结构和化学信息, 并了解原子尺度的相变机制。我们观察到了隐藏在层状亚细亚中的尖晶石状结构和岩盐相是不均匀的出现在材料的表面和近表面。由于外部环境和内部缺陷的变化, 锂可以在不同的局部表面、次表面和体部位置被不同程度地去除。随后的阴极中的阳离子重新分布可能会刺激相变, 最终导致材料性能的退化。

基金项目

国网浙江省电力有限公司科技项目(项目编号: 5211UZ2000K1)。

参考文献

- [1] Li, W., Song, B. and Manthiram, A. (2017) High-Voltage Positive Electrode Materials for Lithium-Ion Batteries. *Chemical Society Reviews*, **46**, 3006-3059. <https://doi.org/10.1039/C6CS00875E>
- [2] Yoon, C.S., Kim, S.J., Kim, U.-H., et al. (2018) Microstructure Evolution of Concentration Gradient $LiNi_{0.75}Co_{0.1}Mn_{0.15}O_2$ Cathode for Lithium-Ion Batteries. *Advanced Functional Materials*, **28**, Article ID: 1802090. <https://doi.org/10.1002/adfm.201802090>
- [3] Fan, E.S., Li, L., Wang, Z.P., et al. (2020) Sustainable Recycling Technology for Li-Ion Batteries and Beyond: Challenges and Future Prospects. *Chemical Reviews*, **120**, 7020-7063. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.9b00535>
- [4] Lee, S.Y., Park, G.S., Jung, C., et al. (2019) Revisiting Primary Particles in Layered Lithium Transition-Metal Oxides

- and Their Impact on Structural Degradation. *Advanced Science*, **6**, Article ID: 1800843. <https://doi.org/10.1002/adv.201800843>
- [5] Kim, U.-H., Lee, E.-J., Yoon, C.S., *et al.* (2016) Compositionally Graded Cathode Material with Long-Term Cycling Stability for Electric Vehicles Application. *Advanced Energy Materials*, **6**, Article ID: 1601417. <https://doi.org/10.1002/aenm.201601417>
- [6] Kondrakov, A.O., Schmidt, A., Xu, J., *et al.* (2017) Anisotropic Lattice Strain and Mechanical Degradation of High- and Low-Nickel NCM Cathode Materials for Li-Ion Batteries. *The Journal of Physical Chemistry C*, **121**, 3286-3294. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b12885>
- [7] Kim, Y. (2012) Lithium Nickel Cobalt Manganese Oxide Synthesized Using Alkali Chloride Flux: Morphology and Performance as a Cathode Material for Lithium Ion Batteries. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **4**, 2329-2333. <https://doi.org/10.1021/am300386j>
- [8] Liu, W., Oh, P., Liu, X., *et al.* (2015) Nickel-Rich Layered Lithium Transition-Metal Oxide for High-Energy Lithium-Ion Batteries. *Angewandte Chemie International Edition*, **54**, 4440-4457. <https://doi.org/10.1002/anie.201409262>
- [9] Ko, D.-S., Park, J.-H., Park, S., *et al.* (2019) Microstructural Visualization of Compositional Changes Induced by Transition Metal Dissolution in Ni-Rich Layered Cathode Materials by High-Resolution Particle Analysis. *Nano Energy*, **56**, 434-442. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2018.11.046>
- [10] Zhou, H., Xin, F., Pei, B., *et al.* (2019) What Limits the Capacity of Layered Oxide Cathodes in Lithium Batteries? *ACS Energy Letters*, **4**, 1902-1906. <https://doi.org/10.1021/acsenergylett.9b01236>
- [11] Li, C.-F., Zhao, K., Liao, X., *et al.* (2021) Interface Cation Migration Kinetics Induced Oxygen Release Heterogeneity in Layered Lithium Cathodes. *Energy Storage Materials*, **36**, 115-122. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2020.12.018>
- [12] Guo, H.-J., Wang, H.-X., Guo, Y.-J., *et al.* (2020) Dynamic Evolution of a Cathode Interphase Layer at the Surface of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ in Quasi-Solid-State Lithium Batteries. *Journal of the American Chemical Society*, **142**, 20752-20762. <https://doi.org/10.1021/jacs.0c09602>
- [13] Wen, B., Deng, Z., Tsai, P.-C., *et al.* (2020) Ultrafast Ion Transport at a Cathode-Electrolyte Interface and Its Strong Dependence on Salt Solvation. *Nature Energy*, **5**, 578-586. <https://doi.org/10.1038/s41560-020-0647-0>
- [14] Zhang, S., Yin, Z., Wu, Z., *et al.* (2021) Achievement of High-Cyclability and High-Voltage Li-Metal Batteries by Heterogeneous SEI Film with Internal Ionic Conductivity/External Electronic Insulativity Hybrid Structure. *Energy Storage Materials*, **40**, 337-346. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2021.05.029>
- [15] Ren, Z., Zhao, R., Chen, X., *et al.* (2018) Mesopores Induced Zero Thermal Expansion in Single-Crystal Ferroelectrics. *Nature Communications*, **9**, 1638. <https://doi.org/10.1038/s41467-018-04113-y>
- [16] Li, M., Tang, C., Paudel, T.R., *et al.* (2019) Controlling the Magnetic Properties of $\text{LaMnO}_3/\text{SrTiO}_3$ Heterostructures by Stoichiometry and Electronic Reconstruction: Atomic-Scale Evidence. *Advanced Materials*, **31**, Article ID: 1901386. <https://doi.org/10.1002/adma.201901386>
- [17] Guo, Y., Hong, X., Wang, Y., *et al.* (2019) Multicomponent Hierarchical Cu-Doped NiCo-LDH/CuO Double Arrays for Ultralong-Life Hybrid Fiber Supercapacitor. *Advanced Functional Materials*, **29**, Article ID: 1809004. <https://doi.org/10.1002/adfm.201809004>