

文章编号:1674-9669(2024)02-0228-09 DOI:10.13264/j.cnki.yjskx.2024.02.010

引文格式:牛小伟,李妍泽. $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{LiAlO}_2$ 协同提升 $\text{LiNi}_{0.92}\text{Co}_{0.04}\text{Mn}_{0.04}\text{O}_2$ 正极材料循环稳定性的研究[J].有色金属科学与工程,2024,15(2):228-236.

## Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/LiAlO<sub>2</sub>协同提升LiNi<sub>0.92</sub>Co<sub>0.04</sub>Mn<sub>0.04</sub>O<sub>2</sub>正极材料循环稳定性的研究

牛小伟<sup>\*1,2</sup>, 李妍泽<sup>2</sup>

(1. 河南省轨道交通智能安全工程技术研究中心, 郑州 450018; 2. 郑州铁路职业技术学院, 郑州 450052)

**摘要:**锂离子电池(LIBs)是最普遍的储能设备之一,高镍 $\text{LiNi}_{0.92}\text{Co}_{0.04}\text{Mn}_{0.04}\text{O}_2$ 正极因其放电比容量高而备受关注,然而,在长循环的过程中,由于正极表面的活性物质发生了化学和结构变化,LIBs的能量存储能力会随着循环的进行而减弱。理解和缓解这些退化机制是减少容量衰退的关键,从而提高锂离子电池的循环寿命。包覆是常见的改性手段,可改善高镍 $\text{LiNi}_{0.92}\text{Co}_{0.04}\text{Mn}_{0.04}\text{O}_2$ 正极界面稳定性并降低表面降解的程度。但是,常规包覆方法形成的包覆层的厚度和均匀性难以调控,为了改进此问题,本研究建立了一种 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{LiAlO}_2$ 薄膜,对 $\text{LiNi}_{0.92}\text{Co}_{0.04}\text{Mn}_{0.04}\text{O}_2$ 具有协同改性效应,可形成厚度均匀的双包覆层,增强正极材料的循环性能和结构稳定性。研究结果表明, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{LiAlO}_2$ 双包覆层可以有效抑制不可逆相变,提高材料的结构稳定性。改性的材料展现出优异的循环稳定性,在2.75~4.40 V电压范围内循环200圈,放电比容量为141.2 mAh/g,容量保持率高达76.1%。本研究为商业化正极材料界面的改性提供了新的思路。

**关键词:**锂离子电池;均匀性; $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{LiAlO}_2$ 双包覆层;容量保持率

中图分类号:TG132; TM912 文献标志码:A

## Study on improving the cycling stability of $\text{LiNi}_{0.92}\text{Co}_{0.04}\text{Mn}_{0.04}\text{O}_2$ cathode material by synergistic $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{LiAlO}_2$

NIU Xiaowei<sup>\*1,2</sup>, LI Yanze<sup>2</sup>

(1. Henan Intelligent Safety Engineering Research Center for Rail Transit, Zhengzhou 450018, China;

2. Zhengzhou Railway Vocational Technical College, Zhengzhou 450052, China)

**Abstract:** Lithium-ion batteries (LIBs) are one of the most common energy storage devices, and the high nickel  $\text{LiNi}_{0.92}\text{Co}_{0.04}\text{Mn}_{0.04}\text{O}_2$  positive electrode has attracted much attention due to its high specific discharge capacity. However, the energy storage capacity of LIBs will be weakened with the cycle due to the chemical and structural changes of active substances on the surface of the positive electrode during the long cycle. Understanding and mitigating these degradation mechanisms is key to reducing capacity degradation and improving the cycle life of lithium-ion batteries. Coating is a common modification method, which can improve the stability of high nickel  $\text{LiNi}_{0.92}\text{Co}_{0.04}\text{Mn}_{0.04}\text{O}_2$  positive electrode interface and reduce the surface degradation degree. However, the thickness and uniformity of the coating layer formed by conventional coating methods are difficult to regulate. In order to improve this problem, the co-modification effect of the  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{LiAlO}_2$  thin film on  $\text{LiNi}_{0.92}\text{Co}_{0.04}\text{Mn}_{0.04}\text{O}_2$  was reported

收稿日期:2023-01-12;修回日期:2023-04-24

基金项目:国家自然科学基金青年基金资助项目(62003313)

通信作者:牛小伟(1988—),讲师,主要从事轨道交通车辆新能源材料的开发与研究。E-mail:489357549@qq.com

in this paper. The formed double coating layer with uniform thickness enhanced the cycle performance and structural stability of the cathode material. The results showed that the  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{LiAlO}_2$  double coating layer could effectively inhibit the irreversible phase transformation and improve the structural stability of the material. The modified material exhibited excellent cyclic stability with a discharge specific capacity of 141.2 mAh/g and a capacity retention of 76.1% at a voltage range of 2.75 to 4.40 V for 200 cycles. This work provides a new way to the modification for the interface of commercial cathode materials.

**Keywords:** lithium-ion battery; uniformity;  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{LiAlO}_2$  double coating layer; capacity retention

近年来,锂离子电池(LIBs)因其能量密度高、工作电压高和安全环保等优点而备受人们关注,已广泛应用于便携式电子设备、智能电网、自动化设备等领域,同时在电动汽车行业也展示了巨大的商业应用潜力<sup>[1]</sup>。然而,传统的正极材料(如  $\text{LiFePO}_4$  和  $\text{LiMO}_2$  ( $M = \text{Ni}, \text{Mn}, \text{Co}$ ))的能量密度相对较低,实际应用前景受到限制。因此,为了使正极材料具有更好的续航能力,需要提高新一代 LIBs 正极材料的能量密度。随着电动汽车对能量密度的要求不断提高,具有高电压和高容量的层状锂过渡金属氧化物正极材料( $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-x-y}\text{O}_2$ , NCM,  $x \geq 0.9$ )受到了极大的关注。在不同的正极材料中,超高镍层状过渡金属氧化物具有较高的放电比容量( $> 200$  mAh/g),较低的钴(Co)含量,可降低材料的生产成本,其绿色环保的属性减轻了对环境的影响。然而,多晶超高镍 NCM 正极的结构不稳定,会发生表面副反应,导致循环稳定性和倍率性能较差。在长期的氧化还原过程中, $\text{Li}^+/\text{Ni}^{2+}$ 混排的增加和结构的不稳定性将导致材料的结构崩塌,电化学性能大幅度退化<sup>[2-3]</sup>。

相比于多晶 NCM 正极,单晶化是合成稳定的超高镍 NCM 正极(SC-NCM)的另一种有效策略,单晶材料结构更完整,表面积和相边界更小,因此备受研究者关注。与微米级二级颗粒相比,单晶颗粒内部没有晶界,内应力得到了很好的释放,较小的表面积减少了电解液与电极之间接触,使循环过程中副反应降低,抑制了微裂痕的形成。超高镍单晶在合成过程中需要较高的烧结温度,增加了表面  $\text{Li}^+/\text{Ni}^{2+}$  混排程度;此外,超高镍正极较低的  $\text{Li}^+$  扩散系数影响了循环过程中的倍率性能<sup>[4]</sup>。因此,单晶的形状和尺寸优化对于实现电池的快速充放电至关重要<sup>[5]</sup>。

为了改善单晶材料电化学性能,降低颗粒表面降解强度,可以采用掺杂和包覆的改性方法<sup>[6]</sup>。其中高氧化态的包覆材料可作为活性正极表面与电解质之间的物理屏障,促进锂离子扩散,从而提高材料的倍率性能,缓解充放电过程中机械应力的集中,从而

抑制微裂纹的产生和随后的容量衰减。据报道,使用原子层沉积(ALD)的方法在 NCM 电极上涂覆  $\text{Al}_2\text{O}_3$  可提高倍率性能,抑制正极材料与电解质的有害副反应,并提高材料的循环寿命。ALD 包覆虽然可以增强材料的机械稳定性,提高循环寿命,但是 ALD 成本较高,不利于产业化生产,因此选择一种经济适用且效果相同的包覆手段尤为重要<sup>[7]</sup>。

本研究建立了一种简便的液相双包覆层策略,研究了  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{LiAlO}_2$  涂层对单晶 NCM 的影响,采用液相包覆技术将  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{LiAlO}_2$  均匀地附着在 NCM 表面。采用一系列材料表征技术,例如 X 射线衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)和透射电子显微镜(HRTEM),探究  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{LiAlO}_2$  涂层对正极材料的改性效果。结果表明,这种独特的双包覆层不仅提高了基体承受机械应变的能力,而且为锂离子提供了快速扩散通道,从而使修饰后 SC-NCM 表现出前所未有的循环稳定性。本研究开发了可积极调节电子和离子传输的多功能层,有助于提高电化学性能;而且开创了通过界面化学操作方式稳定层状过渡金属氧化物正极并走向实际应用的新范式。

## 1 实验部分

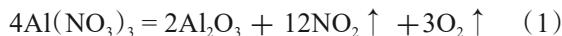
### 1.1 实验样品制备

本实验以无水乙醇为溶剂,  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  为包覆物质的原材料。通过湿化学法和热处理在单晶  $\text{LiNi}_{0.92}\text{Mn}_{0.04}\text{Co}_{0.04}\text{O}_2$  (S-NCM92) 表面形成均匀的  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{LiAlO}_2$  涂层, 改善了 S-NCM92 的界面稳定性。具体实验步骤为:前驱体材料  $\text{Ni}_{0.92}\text{Mn}_{0.04}\text{Co}_{0.04}(\text{OH})_2$  和锂源( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ )按照 1:1.05 的比例充分混合, 在氧气气氛下 550 °C 烧结 15 h 后, 在 810 °C 煅烧 18 h, 待自然冷却后, 得到单晶正极材料  $\text{LiNi}_{0.92}\text{Mn}_{0.04}\text{Co}_{0.04}\text{O}_2$ 。

$\text{Al}@\text{S-NCM92}$  包覆样品的制备:称取适量  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  分别放入 3 个烧杯中, 其中,  $\text{Al}^{3+}$  分别占三元材料总质量的 0.25%、0.50% 和 0.75% (w/w), 加入适量无水乙醇(固液比 1:15 mL), 搅拌溶解;

再缓慢加入 S-NCM92 粉末, 在 60 °C 磁力搅拌 30 min, 直至溶剂完全蒸发; 以 5 °C/min 的加热速率在氧气气氛下 620 °C 烧结 18 h, 得到的最终材料分别记为 0.25%Al@S-NCM92、0.50%Al@S-NCM92 和 0.75%Al@S-NCM92。所选用的样品均为商用材料, 采购于阿拉丁公司。

双包覆层的形成的化学反应如下所示:



## 1.2 样品表征

采用 D8 Advance X 射线衍射仪(Bruker 公司)对 S-NCM92 与 Al@S-NCM92 的晶相进行研究。通过 JSM-7500 F 扫描电镜(JEOL 公司)和 FEI Tecni G20 透射电镜(捷克布尔诺公司)获得所有样品的形态和结构信息。

## 1.3 电化学性能测试

以锂金属片为阳极, PP/PE/PP 为膜片, 1 mol/L

$\text{LiPF}_6$  溶剂为电解质, 在手套箱中组装 CR2025 纽扣电池, 在室温 2.75~4.40 V 的电压范围内进行电化学测试。使用 CT2001A 电池测试系统(武汉 LAND 公司)测试 S-NCM92 与 Al@S-NCM92 样品的循环和倍率性能。

## 2 结果与分析

### 2.1 材料形貌及物相表征

图 1(a)所示为 S-NCM92 与 Al@S-NCM92 的 XRD 谱图, 所有材料的 XRD 图谱中(003)、(101)和(104)特征峰明显, 表明这些样品具有明显的 R-3 m (JCPDS, No.87-1560) 空间群层状六方  $\alpha\text{-NaFeO}_2$  结构。结果表明,  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{LiAlO}_2$  涂层不会破坏 S-NCM92 的晶体结构。由于包覆材料中  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{LiAlO}_2$  含量过低, 仪器未在样品的 XRD 图谱中检测到新的特征峰<sup>[8-9]</sup>。

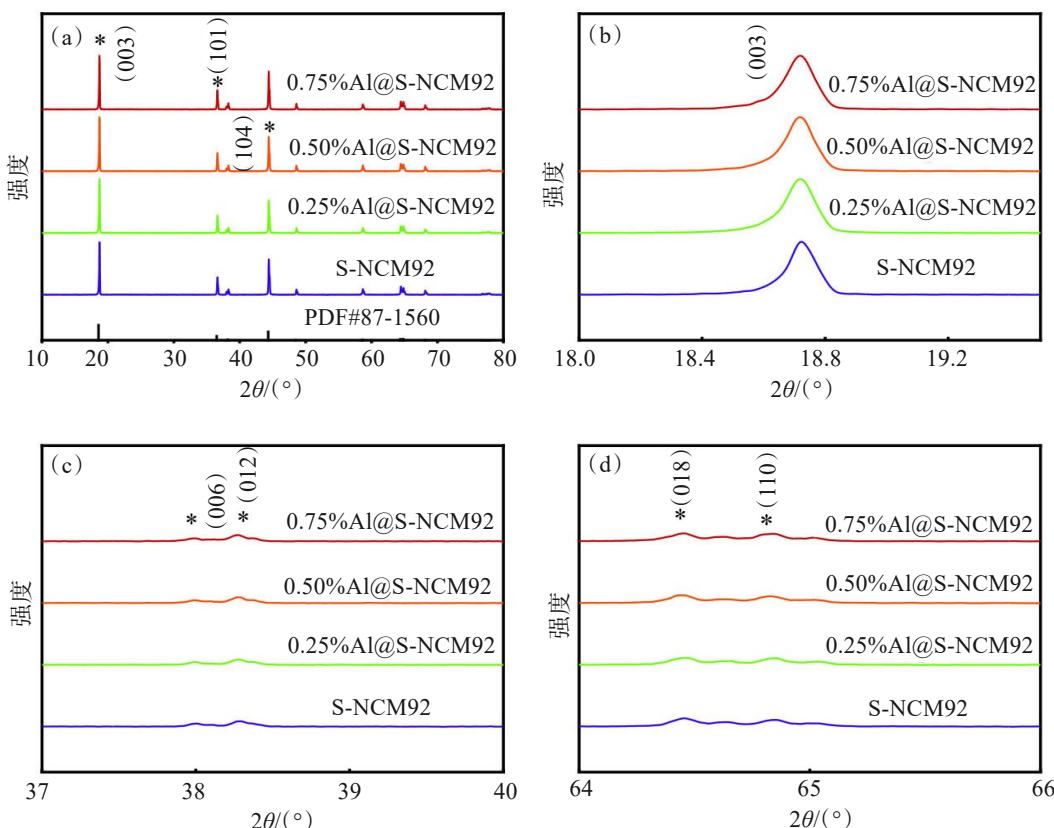


图 1 所有材料的 XRD 以及相应的局部放大图:(a) 所有样品的 XRD 全谱图;(b) (003) 峰放大图;(c) (006)/(012) 峰放大图;(d) (018)/(110) 峰放大图

Fig.1 All XRD patterns of materials and corresponding local magnification:(a)full XRD spectra of all samples;(b)(003) peak magnification diagram;(c)(006)/(012) peak magnification diagram;(d)(018)/(110) peak magnification diagram

(003)峰未发生明显的偏移(图 1(b)), (006)/(012)和(018)/(110)峰分裂明显, 表明所有材料

都具有较高的结晶度和有序的层状结构(图 1(c)、图 1(d))<sup>[10]</sup>。相应的晶体信息如表 1 所列(采用 JADE

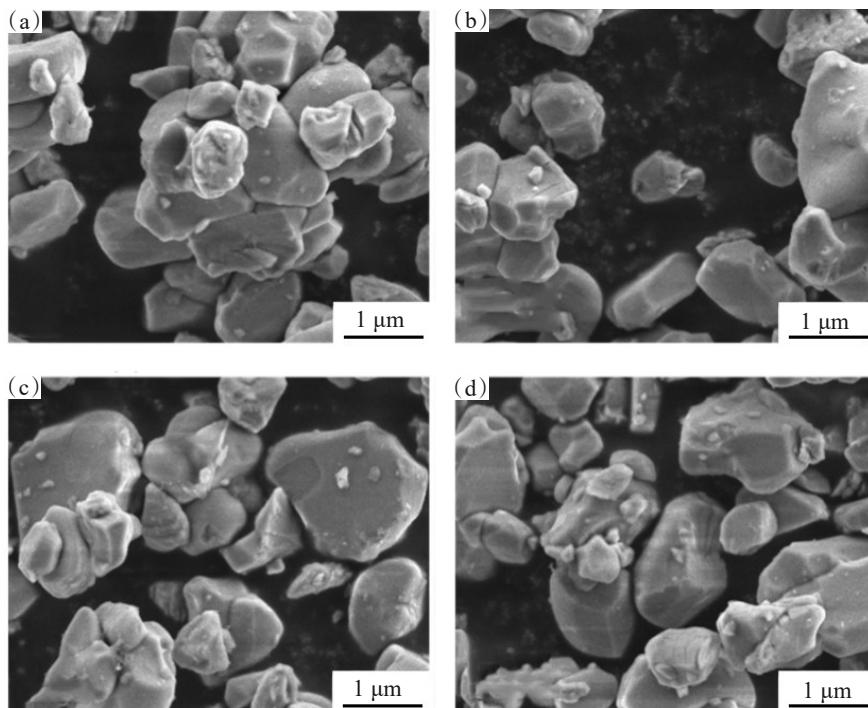
拟合), 晶格常数  $a$  和  $c$  变化较小, 比值  $c/a = 4.9$ , 证明所有样品都具有良好的层状结构; (003)/(104) 的强度比可以反映样品中  $\text{Li}^+/\text{Ni}^{2+}$  的混排程度,  $\text{Al}@S-\text{NCM92}$  材料的  $\text{Li}^+/\text{Ni}^{2+}$  混合程度较低, 材料的有序程度较高<sup>[11]</sup>。综上所述, 涂层没有改变  $S-\text{NCM92}$  的晶体结构, 并降低了阳离子的混排程度<sup>[12]</sup>。

利用扫描电镜 (SEM) 对  $S-\text{NCM92}$  与  $\text{Al}@S-\text{NCM92}$  的形态变化进行表征(图 2)。4 种样品的平均粒径均在 2~5  $\mu\text{m}$  范围内, 单晶颗粒表面光滑, 无明显形貌差别。由于包覆量较少, 并未见明显的包覆物质。总体而言,  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{LiAlO}_2$  表面涂层对  $S-\text{NCM92}$  颗粒的大小和微观结构没有明显影响。为了进一步研究  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{LiAlO}_2$  改性策略对  $S-\text{NCM92}$  表面的影响, 对 0.50% $\text{Al}@S-\text{NCM92}$  正极材料进行了 HRTEM 测试。结果表明, 0.50% $\text{Al}@S-\text{NCM92}$  正极材料的外表面有一层厚度约为 10~20 nm 的均匀包覆层(图 3(a))。0.50% $\text{Al}@S-\text{NCM92}$  正

表 1  $S-\text{NCM92}$  和  $\text{Al}@S-\text{NCM92}$  材料的晶体参数Table 1 Crystal parameter of  $S-\text{NCM92}$  and  $\text{Al}@S-\text{NCM92}$  materials

样品	$a/\text{nm}$	$c/\text{nm}$	$c/a$	$V/\text{nm}^3$	$\text{Li}/\text{Ni}$
$S-\text{NCM92}$	0.287	1.418	4.9	0.101 35	4.80%
0.25% $\text{Al}@S-\text{NCM92}$	0.287	1.419	4.9	0.101 42	4.21%
0.50% $\text{Al}@S-\text{NCM92}$	0.287	1.418	4.9	0.101 57	4.05%
0.75% $\text{Al}@S-\text{NCM92}$	0.287	1.418	4.9	0.101 22	4.33%

极材料的表面区域在图 3(b)中显示出 3 个不同的晶体结构区域, 确认区域(I)、(II)和(III)的晶格条纹分别为 0.470、0.255 和 0.258 nm, 分别对应于  $S-\text{NCM92}$  的 (003) 晶面、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  的 (104) 晶面和  $\text{LiAlO}_2$  的 (200) 晶面, 证明了  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{LiAlO}_2$  均匀包覆在材料颗粒的表面<sup>[13]</sup>。

图 2 样品的 SEM 图:(a) $S-\text{NCM92}$ ; (b)0.25% $\text{Al}@S-\text{NCM92}$ ; (c)0.50% $\text{Al}@S-\text{NCM92}$ ; (d)0.75% $\text{Al}@S-\text{NCM92}$ Fig.2 SEM images of samples:(a) $S-\text{NCM92}$ ; (b)0.25% $\text{Al}@S-\text{NCM92}$ ; (c)0.50% $\text{Al}@S-\text{NCM92}$ ; (d)0.75% $\text{Al}@S-\text{NCM92}$ 

## 2.2 电化学性能测试

为了研究  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{LiAlO}_2$  涂层对  $S-\text{NCM92}$  电化学性能的影响, 进行了一系列恒流实验。图 4 显示  $S-\text{NCM92}$  与 0.50% $\text{Al}@S-\text{NCM92}$  在 0.1 C 活化 5 圈后, 在 1 C、2.75~4.40 V 之间的充放电曲线,  $S-\text{NCM92}$  经历了严重的电压极化和容量衰减, 充放电曲线重合性

变差, 平台逐渐消失(图 4(a)); 而 0.50% $\text{Al}@S-\text{NCM92}$  充放电曲线重合度较好, 平台明显, 容量衰减率低, 电化学稳定性较好(图 4(b))。

$S-\text{NCM92}$ 、0.25% $\text{Al}@S-\text{NCM92}$ 、0.50% $\text{Al}@S-\text{NCM92}$  和 0.75% $\text{Al}@S-\text{NCM92}$  材料在 1 C 初始放电容量分别为 185.7、185.6、185.5 mAh/g 和 185.6 mAh/g

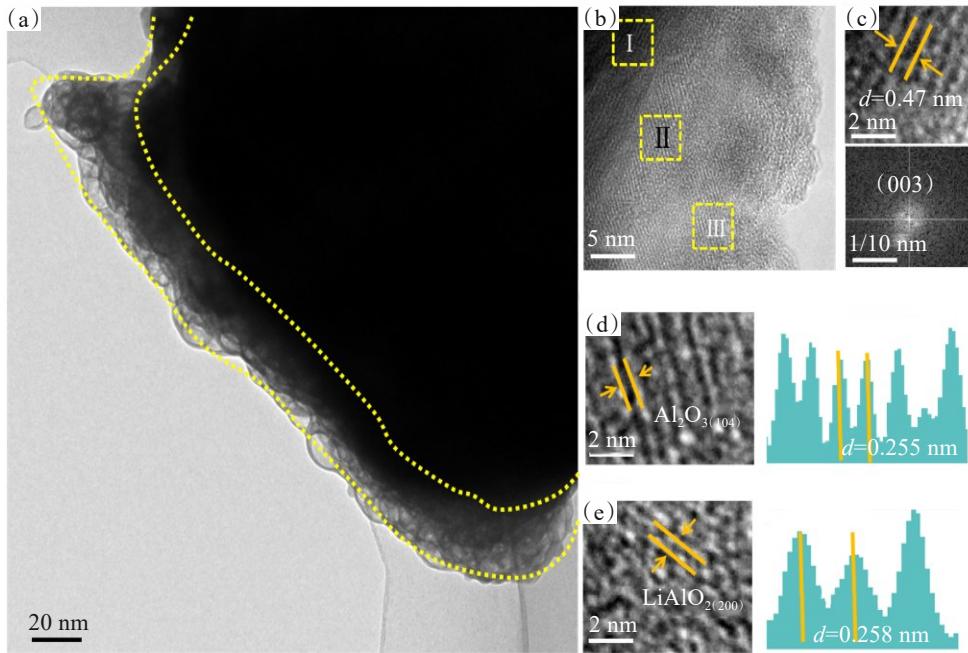


图3 0.50%Al@S-NCM92的TEM图以及相应局域的放大图和晶格参数:(a)0.50%Al@S-NCM92的TEM图;(b)0.50%Al@S-NCM92的HRTEM图;(c)(I)区域晶格和FFT图;(d)(II)区域晶格放大和晶格间距图;(e)(III)区域晶格放大和晶格间距图

Fig.3 TEM images of 0.50%Al@S-NCM92 and the corresponding local magnification and lattice parameters:(a) TEM diagram of 0.50%Al@S-NCM92;(b) HRTEM diagram of 0.50%Al@S-NCM92;(c)(I)regional lattice and FFT diagrams;(d)(II) regional lattice magnification and lattice spacing diagram;(e)(III)regional lattice magnification and lattice spacing diagram

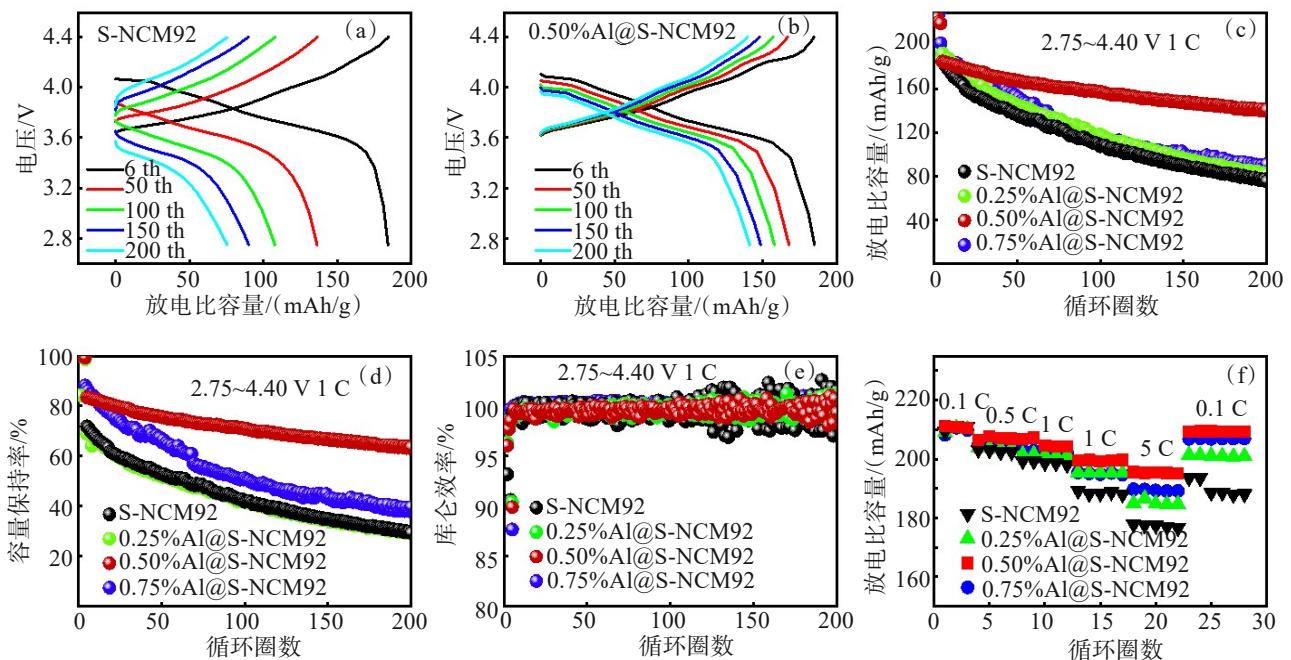


图4 NCM92与Al@S-NCM92材料在2.75~4.40 V电压范围内的电化学性能:(a)S-NCM92充放电曲线;(b)0.50%Al@S-NCM92充放电曲线;(c)循环曲线;(d)容量保持率;(e)库仑效率;(f)倍率性能

Fig.4 Electrochemical performance for NCM92 and Al@S-NCM92 materials in the voltage range of 2.75~4.40 V: (a) charging and discharging curve of S-NCM92;(b) charging and discharging curve of 0.50%Al@S-NCM92; (c)cycle curve ;(d)capacity retention ;(e)coulombic efficiency;(f)rate capability

(图4(c));循环200圈后,容量保持率分别为40.1%、43.9%、49.1%和76.1%(图4(d)),其中,0.50%Al@S-

NCM92的容量保持最好,容量为141.2 mAh/g,而S-NCM92容量仅为75.5 mAh/g,说明合适厚度的

$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{LiAlO}_2$  双包覆层可显著提高材料的循环稳定性。0.25%Al@S-NCM92 的涂层较薄, 不能很好地抑制副反应的发生; 0.75%Al@S-NCM92 的包覆层较厚, 在长循环过程中阻碍了  $\text{Li}^+$  的传输。同时, 在循环 200 圈过程中, Al@S-NCM92 的库仑效率明显高于 S-NCM92(图 4(e)), 说明 Al@S-NCM92 在长期循环过程中具有较小的电极极化和更低的能量损耗<sup>[14]</sup>。图 4(f)显示了 S-NCM92、0.25%Al@S-NCM92、0.50%Al@S-NCM92 和 0.75%Al@S-NCM92 材料倍率性能。在 0.1、0.5、1、2、5 和 0.1 C 时, S-NCM92 的放电容量为 215.3、211.3、198.2、190.8、178.1、192.8 mAh/g; 而 0.50%Al@S-NCM92 的放电容量为 216.6、213.5、212.2、201.8、194.4、214.2 mAh/g。在低电流密度下, S-NCM92 和 Al@S-NCM92 的放电比容量差异不明显; 在高电流密度下, 差异逐渐明显, 这说明  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{LiAlO}_2$  双包覆层有利于保持倍率性能的稳定<sup>[15]</sup>。

为了显示正极在循环过程中的相变, 对 S-NCM92 和 0.50%Al@S-NCM92 的放电曲线进行微分

和循环伏安(CV)分析。微分容量曲线( $dQ/dV$ )证实了 0.50%Al@S-NCM92 正极可以保持材料的结构稳定性, 由图 5(a)可见, S-NCM92 材料在 3.70 V 左右的还原峰强度在循环 200 圈后明显下降, 并发生位移, 说明循环过程中相变具有严重的不可逆性。然而, 0.50%Al@S-NCM92 材料的还原峰在循环 200 圈后仍能很好地保持(图 5(b)), 说明  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{LiAlO}_2$  可以有效缓解相变的不可逆性<sup>[16]</sup>。图 5(c)和 5(d)为改性前后连续两个循环的 CV 曲线, 所有谱峰的峰形几乎完全相同, 没有出现不良的谱峰。曲线中出现了 3 对氧化还原峰, 这些峰与正极材料的相变有关: 从六方相(H1)到单斜相(M), 由单斜相(M)转变为六方相(H2), 最后转变为六方相(H3)<sup>[17]</sup>。0.50%Al@S-NCM92 的氧化还原峰比 S-NCM92 更稳定、更明显; 氧化还原峰的电位差( $\Delta E$ )较小, 第一到第二循环氧化还原峰的重叠程度较高, 表明  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{LiAlO}_2$  双包覆层改善了 S-NCM92 的  $\text{Li}^+$  传输能力, 体现在  $\text{LiAlO}_2$  为快离子导体, 可以加速  $\text{Li}^+$  的传输, 并可在长周期循环过程中稳定材料的层状结构。

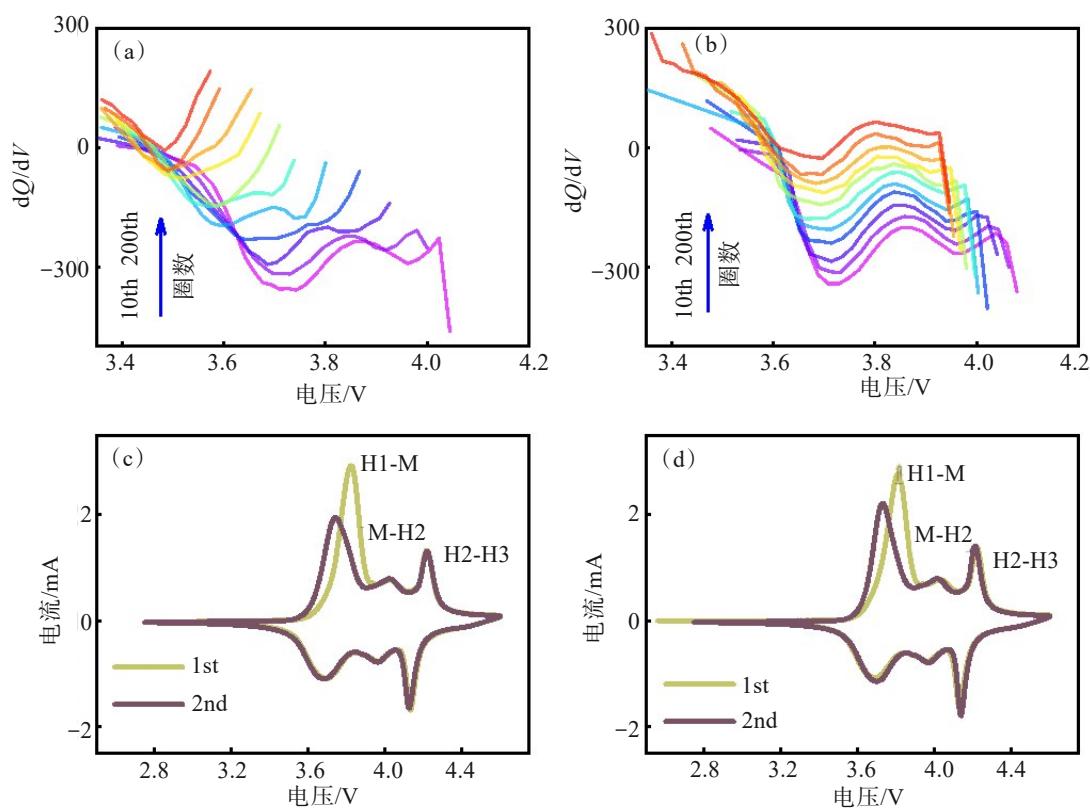


图 5 S-NCM92 和 0.50%Al@S-NCM92 的微分容量曲线( $dQ/dV$ )和循环伏安曲线(CV):(a)S-NCM92 微分容量曲线;(b)0.50%Al@S-NCM92 微分容量曲线;(c)S-NCM92 的 CV 曲线;(d)0.50%Al@S-NCM92 的 CV 曲线

Fig.5  $dQ/dV$  and CV analysis curves of S-NCM92 and 0.50%Al@S-NCM92 modified materials:(a) differential capacity curve of S-NCM92;(b) differential capacity curve of 0.50%Al@S-NCM92;(c) CV curve of S-NCM92;(d) CV curve of 0.50%Al@S-NCM92

在2.75~4.40 V电压范围内采用电化学阻抗谱(EIS)比较4种材料在循环200圈过程中的电化学动力学特性。如图6所示,每个阻抗谱包括3个部分:①与表面膜(CEI)相关联的左侧半圆;②循环后的复合电阻 $R_{ct}$ (包括CEI膜电阻 $R_{CEI}$ 和电荷转移电阻 $R_{ct}$ );③与Warburg电阻相关的直线,代表Li<sup>+</sup>在电极上的传输。S-NCM92、0.25%Al@S-NCM92、0.50%Al@S-NCM92和0.75%Al@S-NCM92在循环200圈后的 $R_{ct}$ 值分别为118、79、22、80 Ω。S-NCM92的 $R_{ct}$ 最大,不利于Li<sup>+</sup>快速传输<sup>[18]</sup>。相比之下,Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/LiAlO<sub>2</sub>通过抑制电化学反应过程中微裂纹的产生,抑制副反应,进而抑制Li<sup>+</sup>扩散电阻增加,缓解循环过程中材料结构的崩塌。S-NCM92、0.25%Al@S-NCM92、0.50%Al@S-NCM92和0.75%Al@S-NCM92的Li<sup>+</sup>扩散系数分别为 $7.84 \times 10^{-15} \text{ cm}^2/\text{s}$ 、 $4.35 \times 10^{-14} \text{ cm}^2/\text{s}$ 、 $8.42 \times 10^{-14} \text{ cm}^2/\text{s}$ 和 $4.68 \times 10^{-14} \text{ cm}^2/\text{s}$ (表2),这表明Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/LiAlO<sub>2</sub>改性后S-NCM92的结构和界面稳定性显著提高<sup>[22-23]</sup>。

LiAlO<sub>2</sub>包覆层可以通过改善离子电导率和减小SEI膜厚度,促进Li<sup>+</sup>的传输<sup>[19]</sup>。

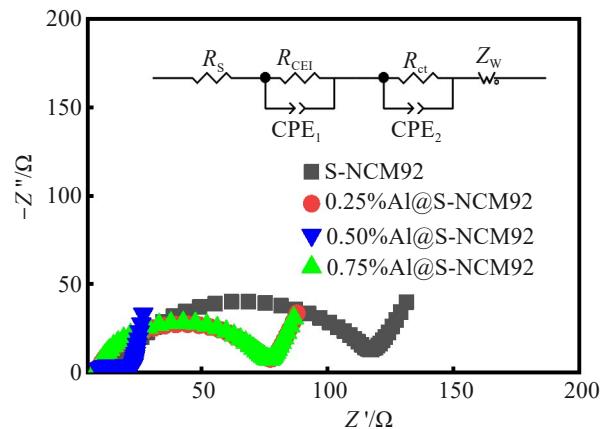


图6 S-NCM92和Al@S-NCM92的EIS拟合  
Fig.6 EIS fitting picture of S-NCM92 and Al@S-NCM92

表2 S-NCM92和Al@S-NCM92的EIS拟合数据

Table 2 EIS fitting data of S-NCM92 and Al@S-NCM92

样品	循环	$(R_{ct} + R_{CEI})/\Omega$	$D_{Li^+}/(\text{cm}^2/\text{s})$
S-NCM92	200圈长循环	118	$7.84 \times 10^{-15}$
0.25%Al@S-NCM92	200圈长循环	79	$4.35 \times 10^{-14}$
0.50%Al@S-NCM92	200圈长循环	22	$8.42 \times 10^{-14}$
0.75%Al@S-NCM92	200圈长循环	80	$4.68 \times 10^{-14}$

### 2.3 循环后材料表征

为了研究充放电过程中正极的形貌和结构变化,利用HRTEM对S-NCM92与0.50%Al@S-NCM92的循环后颗粒进行详细表征(图7和图8)。S-NCM92的层状结构几乎被破坏,表面形成了许多岩盐结构(NiO相),通过快速傅里叶变换(FFT)分析,可以观察到明显的Fm-3m结构,深度约为15 nm(图7(b))。同时,在内部可见明显的尖晶石相,FFT检索到典型的Fd-3m结构,这应该是S-NCM92材料中发生了严重的晶格畸变和结构崩溃,导致电化学性能退化,造成活性锂的损失(图7(c))<sup>[20-21]</sup>。然而,0.50%Al@S-NCM92材料层状结构在内部区域被很好地保持,Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/LiAlO<sub>2</sub>双包覆层明显(图8),相应的晶格间距分别为0.255 nm和0.258 nm,分别对应于Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的(104)晶面和LiAlO<sub>2</sub>的(200)晶面(图8(b)和图8(c)),这表明Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/LiAlO<sub>2</sub>改性后S-NCM92的结构和界面稳定性显著提高<sup>[22-23]</sup>。

### 3 结论

综上所述,采用合理的结构设计策略成功地在S-NCM92表面构建了Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/LiAlO<sub>2</sub>双包覆层,深入探讨了Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/LiAlO<sub>2</sub>双包覆层对Li<sup>+</sup>扩散动力学、晶体结构和电化学性能的影响。这种独特的双包覆层可以抑制电极与电解质之间的副反应,提高S-NCM92结构承受机械应变的能力,抑制阳离子混排和电解质对正极材料的腐蚀,从而稳定材料的晶体结构。LiAlO<sub>2</sub>在高温固相烧结的过程中形成,消耗了S-NCM92表面的残锂;同时作为快离子导体,提供了Li<sup>+</sup>快速传输通道。改性的材料展现出优异的循环稳定性,在2.75~4.40 V电压范围内循环200圈,放电比容量为141.2 mAh/g,容量保持率高达76.1%。本研究为层状正极材料表面界面的改性提供了新的思路。

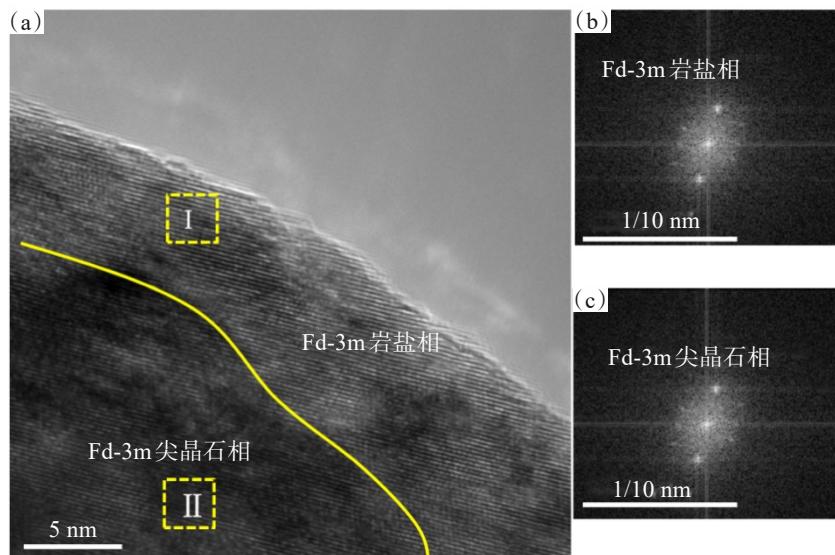


图7 循环 200 圈后 S-NCM92 的 HRTEM 图以及相应局域的放大图:(a) S-NCM92 的 TEM 图;(b) (I)区域的 FFT 图;(c) (II)区域的 FFT 图

Fig.7 HRTEM images and the corresponding local magnification of S-NCM92 after 200 cycles:(a) TEM diagram of S-NCM92;(b)(I)Regional FFT diagrams;(c)(II)Regional FFT diagrams

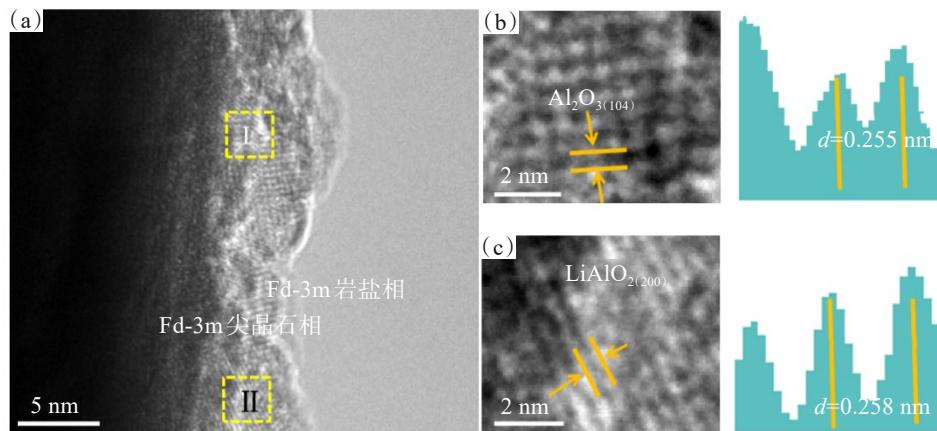


图8 在 2.75~4.40 V 电压范围内,循环 200 圈后 0.50%Al@S-NCM92 的 HRTEM 图以及相应局域的放大图和晶格参数:  
(a) 0.50%Al@S-NCM92 的 HRTEM 图;(b) (I)区域晶格放大和晶格间距图;(c) (II)区域晶格放大和晶格间距图

Fig.8 HRTEM images and the corresponding local magnification and lattice parameters of 0.50%Al@S-NCM92 after 200 cycles in the voltage range of 2.75—4.40 V:(a) HRTEM diagram of 0.5%Al@S-NCM92;(b)(I)regional lattice magnification and lattice spacing diagram;(c)(II)regional lattice magnification and lattice spacing diagram

## 参考文献:

- [1] LUO W B, ZHENG B L, HE J. Enhanced electrochemical performance of  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$  cathode material after surface modification with graphene oxide[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2017, 705: 405-412.
- [2] Kim U H, Park G T, Son B K, et al. Heuristic solution for achieving long-term cycle stability for Ni-rich layered cathodes at full depth of discharge[J]. Nature Energy, 2020, 5(11): 860-869.
- [3] TIAN F, NIE W, ZHONG S W, et al. Highly ordered carbon nanotubes to improve the conductivity of  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$  for Li-ion batteries[J]. Journal of Materials Science, 2020, 55(26): 12082-12090.
- [4] 庄全超, 杨梓, 张蕾, 等. 锂离子电池的电化学阻抗谱分析[J]. 化学进展, 2020, 32(6): 761-791.
- [5] Zhao W G, Zou L F, Zhang L T, et al. Assessing long-term cycling stability of single-crystal versus polycrystalline nickel-rich NCM in pouch cells with  $6 \text{ mAh cm}^{-2}$  electrodes[J]. Small, 2022, 18(14): e2107357.
- [6] 曾子元, 王畅, 万伟华, 等. 复合导电剂对锂离子电池性能

- 的影响[J].电池,2020,50(3): 245-248.
- [7] LIU W, LI X F, XIONG D B, et al. Significantly improving cycling performance of cathodes in lithium ion batteries: the effect of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{LiAlO}_2$  coatings on  $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ [J]. Nano Energy, 2018, 44: 111-120.
- [8] GUO S H, YUAN B, ZHAO H M, et al. Dual-component  $\text{Li}_x\text{TiO}_2@\text{silica}$  functional coating in one layer for performance enhanced  $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$  cathode[J]. Nano Energy, 2019, 58: 673-679.
- [9] PARK G T, RYU H H, PARK N Y, et al. Tungsten doping for stabilization of  $\text{Li}[\text{Ni}_{0.90}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.05}]\text{O}_2$  cathode for Li-ion battery at high voltage[J]. Journal of Power Sources, 2019, 442: 227242.
- [10] GOMEZ-MARTIN A, REISSIG F, FRANKENSTEIN L, et al. Magnesium substitution in Ni-rich NMC layered cathodes for high-energy lithium ion batteries[J]. Advanced Energy Materials, 2022, 12(8): 2103045.
- [11] PARK K, HAM D J, PARK S Y, et al. High-Ni cathode material improved with Zr for stable cycling of Li-ion rechargeable batteries[J]. RSC Advances, 2020, 10(45): 26756-26764.
- [12] YOON C S, RYU H, PARK G, et al. Extracting maximum capacity from Ni-rich  $\text{Li}[\text{Ni}_{0.95}\text{Co}_{0.025}\text{Mn}_{0.025}]\text{O}_2$  cathodes for high-energy-density lithium-ion batteries[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2018, 6(9): 4126-4132.
- [13] JAMIL S, WANG G, YANG L, et al. Suppressing H2-H3 phase transition in high Ni-low Co layered oxide cathode material by dual modification[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2020, 8(40): 21306-21316.
- [14] LIU H, XIE Z, QU W, et al. High-voltage induced surface and intragranular structural evolution of Ni-rich layered cathode[J]. Small, 2022, 18(19): e2200627.
- [15] 郭家瑞,泮思贊,桂培培,等.三元正极材料制备及其改性研究进展[J].山东化工,2020,49(1): 44-45.
- [16] 王恩通,杨林芳.高比容量锂离子电池正极材料  $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 的制备及性能[J].应用化学,2022,39(8): 1209-1215.
- [17] XU K, KOU L, ZHANG C, et al. Improving electrochemical cycling stability of Ni-rich  $\text{LiNi}_{0.91}\text{Co}_{0.06}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$  cathode materials through  $\text{H}_3\text{BO}_3$  and  $\text{Y}_2\text{O}_3$  composite coating[J]. Chem Electro Chem, 2020, 7(23): 4730-4736.
- [18] LI F K, LIU Z B, SHEN J D, et al. A nanorod-like Ni-rich layered cathode with enhanced  $\text{Li}^+$  diffusion pathways for high-performance lithium-ion batteries[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2021, 9(5): 2830-2839.
- [19] FENG Z, ZHANG S, RAJAGOPALAN R, et al. Dual-element-modified single-crystal  $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$  as a highly stable cathode for lithium-ion batteries[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2021, 13(36): 43039-43050.
- [20] ZHU J, SHARIFI-ASL S, GARCIA J C, et al. Atomic-level understanding of surface reconstruction based on  $\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-x-y}]\text{O}_2$  single-crystal studies[J]. ACS Applied Energy Materials, 2020, 3(5): 4799-4811.
- [21] 郭乾坤,黄吉丽,周苗苗,等.单晶  $\text{LiNi}_{0.83}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.07}\text{O}_2$  正极材料的合成及电化学性能[J].有色金属科学与工程, 2020, 11(4): 23-28.
- [22] NI L S, CHEN H Y, DENG W T, et al. Atomical reconstruction and cationic reordering for nickel-rich layered cathodes[J]. Advanced Energy Materials, 2022, 12(11): 2103757.
- [23] 赵星,李星,王明珊,等.锂离子电池正极材料  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 的研究进展[J].电源技术,2016,40(12): 2469-2471, 2494.

(责任编辑:于桂红)