

三(三甲基硅烷)亚磷酸酯添加剂 改善高镍三元正极材料的高电压循环性能

董庆雨^{1,2} 毛亚云^{2,3} 郭 峰^{1,2} 程振杰^{1,2} 董厚才^{2,3} 陈 鹏^{2,4}
康 拓² 吴晓东^{1,2} 沈炎宾^{*,1,2} 陈立桅²

(¹ 中国科学技术大学纳米技术与纳米仿生学院, 合肥 230026)

(² 中国科学院苏州纳米技术与纳米仿生研究所, 苏州 215123)

(³ 上海大学材料科学与工程学院, 上海 200444)

(⁴ 中国科学技术大学纳米科学技术学院, 苏州 215123)

摘要: 研究了三(三甲基硅烷)亚磷酸酯(TMSP)添加剂对高镍三元正极材料 $\text{LiNi}_{0.83}\text{Mn}_{0.05}\text{Co}_{0.12}\text{O}_2$ (LNCM811) 高电压循环性能的影响。结合电化学表征、理论计算、扫描电子显微镜(SEM)、透射电子显微镜(TEM)、X 射线光电子能谱(XPS)、X 射线衍射(XRD)等方法研究发现, 在高电位(4.5 V vs Li/Li^+)下, TMSP 添加剂能够在 LNCM811 正极表面被氧化分解, 生成一层富含导锂离子性能好的硅酸盐和电化学稳定的无机碳酸锂, 且电解液主要分解产物(有机碳酸锂和氟化锂)含量较少的正极固体电解质界面(CEI)膜; 分析表明覆盖在正极表面的薄而均匀的 CEI 膜, 能够很好的降低充放电过程的极化电压, 隔离电解液和正极的接触, 减少电解液的分解, 抑制金属离子的溶出, 稳定正极晶体结构, 使 LNCM811 材料能够在 4.5 V (vs Li/Li^+) 高电压循环时仍然保持良好的循环性能和倍率性能。

关键词: 高镍三元正极材料; 三(三甲基硅烷)亚磷酸酯; 锂离子电池; 高能量密度

中图分类号: TQ152 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2019)06-1050-09

DOI: 10.11862/CJIC.2019.117

Tris(trimethylsilane) Phosphite Additive for Improving the High Voltage Cycling Performance of a Nickel-Rich Layered Oxide Cathode Material

DONG Qing-Yu^{1,2} MAO Ya-Yun^{2,3} GUO Feng^{1,2} CHENG Zhen-Jie^{1,2} DONG Hou-Cai^{2,3}
CHEN Peng^{2,4} KANG Tuo² WU Xiao-Dong^{1,2} SHEN Yan-Bin^{*,1,2} CHEN Li-Wei²

(¹ School of Nano Technology and Nano Bionics, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

(² Suzhou Institute of Nano-Tech and Nano-Bionics, Chinese Academy of Sciences, Suzhou, Jiangsu 215123, China)

(³ School of Materials Science and Engineering, Shanghai University, Shanghai 200444, China)

(⁴ Nano Science and Technology Institute, University of Science and Technology of China, Suzhou, Jiangsu 215123, China)

Abstract: Nickel-rich layered oxide cathode material, $\text{Li-Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-x-y}\text{O}_2$ ($x \geq 0.8$), has a specific capacity as high as $220 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ ($x=0.83$, 0.1C , $1\text{C}=180 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$) when being charged to 4.5 V (vs Li/Li^+), thus it is a very attractive material for the development of high energy density lithium ion batteries. In this work, we have regulated the composition and structure of the cathode/electrolyte interface (CEI) film on the surface of a nickel-rich layered oxide cathode material ($\text{LiNi}_{0.83}\text{Mn}_{0.05}\text{Co}_{0.12}\text{O}_2$) by adding tris(trimethylsilane) phosphite (TMSP) in the electrolyte and investigated how the additive affect the electrochemical performance of the $\text{Li} \parallel \text{LiNi}_{0.83}\text{Mn}_{0.05}\text{Co}_{0.12}\text{O}_2$ cell. The TMSP

收稿日期: 2019-01-18。收修改稿日期: 2019-03-14。

国家科技部(No.2016YFB0100102)、中国科学院战略性先导专项(No.XDA09010600, XDA09010303)和国家自然科学基金(No.21625304, 21733012)资助项目。

*通信联系人。E-mail: ybshen2017@sinano.ac.cn

additive helps producing a CEI layer on the surface of the $\text{LiNi}_{0.83}\text{Mn}_{0.05}\text{Co}_{0.12}\text{O}_2$ cathode material by electrochemical characterization methods, theoretical calculation, scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), and X-ray diffraction (XRD). The CEI layer was found to be thin and uniformly distributed on the cathode surface even after 150 cycles at 1C between 2.8 to 4.5 V (vs Li/Li^+), and it was rich in Li_2CO_3 and Si-O-C, but limited in electrolyte decomposition products, *i.e.* ROCO_2Li and LiF . The CEI layer effectively reduced the polarization of the $\text{Li} \parallel \text{LiNi}_{0.83}\text{Mn}_{0.05}\text{Co}_{0.12}\text{O}_2$ cell during cycling which could be due to uniform lithium diffusion that enabled by the uniform CEI thickness, and it was also able to protect the cathode material from structure damaging by suppressing the dissolution of transitional metal ions, resulting in improved high voltage (4.5 V vs Li/Li^+) cycling performance and rate capability of the $\text{Li} \parallel \text{LiNi}_{0.83}\text{Mn}_{0.05}\text{Co}_{0.12}\text{O}_2$ cells.

Keywords: nickel-rich layered oxide; tris(trimethylsilane) phosphite; lithium ion battery; high energy density

0 引言

如今,锂离子电池已经被广泛应用于日常便携式电子产品和可循环使用储能设备^[1]。随着经济的发展和环境污染问题的日益严重化,用锂离子电池作为储能的新能源汽车发展也得到了多方关注。自从1991年索尼提出钴酸锂-石墨的体系开始,锂离子电池已经经历了近30年的发展历程。在这几十年的发展过程中,伴随着便携式电子产品不断变得更薄更轻便,市场也不断的对锂离子电池的能量密度提出更高的要求。除了优化电池的结构和电极配方设计,提高电池能量密度的方法主要有2种,一是提高正负极活性物质的比容量,二是提高电池的工作电压。 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-x-y}\text{O}_2$ ($x \geq 0.8$)因其高的比容量,近几年在高能量密度锂离子电池市场中很受欢迎(充电到4.5 V vs Li/Li^+)时,其克容量约为 $220 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ ^[2]。但是 LNC811 的应用仍然存在很多的问题,尤其是在4.5 V(vs Li/Li^+)高电压循环时,过渡金属离子溶出加剧,使其晶体相变严重,且电解液不断在材料表面被催化分解使得电解液消耗严重^[3-5],活性锂不断损失,造成电池容量衰减快,倍率性能差等问题,使其商业化推广受到了极大的限制。当然,高电压正极材料的应用受阻,不仅仅是受到了正极材料本身特性的限制,传统的电解液体系电化学窗口窄也是很重要的限制因素。通常,当电池电压超过4.4 V(vs Li/Li^+)时,碳酸酯类电解液会在正极开始被氧化分解^[6]。

目前以 LNC811 为正极的锂离子电池性能的改善措施主要分为2类,一种是对正极材料表面进行包覆和/或对体相进行掺杂以提高正极的稳定性,

另一种是使用电解液添加剂提高电解液的稳定性和成膜性^[7]。在材料的包覆和掺杂方面,领域内的研究人员做了大量的工作也取得了一些成果^[8]。然而,更为简单有效的改善 LNC811 循环稳定性的方法是通过在电解液中加入添加剂,以用来在材料表面原位地形成一层保护膜。目前主流的电解液添加剂主要可以分为2类,一类是无机盐,例如 LiTFSI (双三氟甲基磺酰基氨基锂)^[9], LiBOB (二草酸硼酸锂)^[10], 另一类是有机溶剂,例如 VC(碳酸亚乙烯酯)^[11], FEC(氟代碳酸乙烯酯)^[12], TMSP(三(三甲基硅烷)亚磷酸酯)^[13-14]等。电解液添加剂按功能也可分为成膜添加剂、低温添加剂、安全添加剂等,其中成膜类添加剂会在电极表面优先于电解液主体溶剂分解,形成一层固体电解质膜(负极上称为 SEI, 正极上称为 CEI),从而抑制电解液的分解,保护电极不受电解液产生的 HF 侵蚀等。TMSP 作为重要的有机溶剂添加剂之一,近年来逐渐被应用到多种电池体系中,王超^[15]等利用 TMSP 改善了 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ (LNC523) 的4.5 V(vs Li/Li^+)高电压循环稳定性; Han^[16]等将 TMSP 加入到电解液中改善了石墨的高温循环性能;崔光磊等^[17]将 TMSP 应用到镍锰酸锂体系中,发现其能够在镍锰酸锂表面生成一层稳定的 CEI,扩展了电解液的电化学窗口。尽管王超等研究发现了 TMSP 能够提高 LNC523 高电压循环性能,但是,随着 LNC 正极中 Ni 含量的上升会使材料的表面的 CEI 会更加不稳定, TMSP 的添加能否对 $\text{LiNi}_{0.83}\text{Mn}_{0.05}\text{Co}_{0.12}\text{O}_2$ (LNC811) 有改善作用仍然值得探索。本文应用 TMSP 电解液添加剂对 LNC811 表面的 CEI 进行调控,研究了 TMSP 对 LNC811 高电压(4.5 V vs Li/Li^+)循环稳定性的影响,并且结

合多种表征手段对 TMSP 如何影响电极材料的性能进行了深入的机理分析。

1 实验部分

1.1 扣式电池组装

正极极片的制备: 先将聚四氟乙烯(PVDF, 99.9%, 阿拉丁) 溶解于 *N*-甲基吡咯烷酮(NMP, 99.9%, 阿拉丁), 配制成胶液(胶液中 PVDF 的质量分数为 4%)准备待用, 然后将 LNC811 粉体(LG 化学提供, 混浆之前在 150 °C 的真空烘箱中过夜烘烤 12 h) 与 Super P 在 100 mL 的蓝口瓶中预先搅拌均匀。其中活性物质、PVDF、Super P 的质量比为 9:0.5:0.5。然后将 LNC811 粉体与 Super P 的混合物加入到装有 4%(w/w) PVDF 胶液的蓝口瓶中混合均匀, 过夜搅拌。将混合均匀的浆液在涂布机上均匀地涂覆在铝箔上, 控制涂布面密度约为 5 mg·cm⁻²。最后将涂布好的极片放置到真空烘箱中, 在 80 °C 条件下干燥 12 h, 再取出极片用辊压机以 10 MPa 的压力辊压, 接着用冲片模具制备出直径为 14 mm 的圆形极片。制备好的正极极片称重, 储存在充满氩气的手套箱中备用。正极粉体以及正极极片的制备全部在露点为 -50 °C 的干燥环境中。

电池组装: 在手套箱中利用制备好的极片为正极, 使用锂片(天津中能锂业公司)作为负极, 隔膜选用 Celgard 2400 (Celgard), 电解液为 1 mol·L⁻¹ 的 LiPF₆ 溶解在碳酸乙烯酯(EC)和碳酸甲乙酯(EMC)的溶剂(*V*_{EC}:*V*_{EMC}=3:7)中, 并使用 TMSP(1% 和 2%(w/w)) 为电解液添加剂。电解液均购买于多多试剂, 利用 3 种不同的电解液体系分别组装扣式半电池。整个组装过程都在水含量小于 0.1 mg·L⁻¹、氧含量小于 1 mg·L⁻¹ 的氩气保护的手套箱中进行。

1.2 电化学性能测试

电池的充放电测试在深圳新威充放电测试系统上进行, 充放电电压区间为 2.8~4.5 V。电池循环方式分为 2 种, 一种是 0.1C(1C=180 mA·g⁻¹)预先活化 3 圈, 再以 C/3 循环 150 圈, 另一种是 0.1C 预先活化 3 圈, 再以 1C 循环 150 圈。倍率测试的电压区间为 2.8~4.5 V, 各倍率下循环 5 圈, 共计 35 圈。循环伏安法(CV)测试在 VMP300(French, Bio-logic)电化学工作站进行测试, 扫描速率为 0.1 mV·s⁻¹, 扫描电压区间为 2.8~4.5 V。线性扫描伏安法(LSV)测试在 VMP300 (French, Bio-logic)电化学工作站进行测试, 扫描速率为 1 mV·s⁻¹, 扫描电压区间为开路电

压(2.8 V)至 6 V。所有的电化学测试均在室温 25 °C 下进行。

1.3 物性表征

选取 1C 循环 150 圈的电池, 在充满氩气的手套箱里把扣式电池拆解, 极片采取 2 种不同的处理方式, 一种是用碳酸二甲酯(DMC, 99.9%, 阿拉丁)清洗去除表面残留电解质, 在干燥仓里 50 °C 真空干燥 6 h。这种处理方式的极片需要进行一系列的表征, 用场扫描电子显微镜(SEM, Hitachi S-4800, Japan, 电压为 5 kV) 及场发射透射电子显微镜(TEM, Tecnai G2 F20S-TWIN, America, 电压为 150 kV)表征材料的形貌, 电压为 5 kV。X 射线粉末衍射(Bruker D8 Advance, Germany)表征材料的结构, 仪器电压为 40 kV, 电流为 40 mA, X 射线源采用的是 Cu K α , 波长为 0.154 2 nm, 扫描的 2 θ 角度范围是 15°~80°。另一种极片处理方法是电池拆解完毕后直接把极片转移到手套箱烘箱中 50 °C 真空干燥 12 h, 这种处理方式的正极极片是为了利用 X 射线光电子能谱(XPS, ESCALAB 250, America, Al K α radiation, *h* ν =1 486.6 eV)分析表面成分。正极材料粉体 ICP 测试使用的仪器型号为 Icap 7200 Duo(赛默飞)。

1.4 理论计算

用 Material Studio 软件的 Dmol3 模块进行理论计算, 分子优化利用 B3LYP/6-311+G*(d,p)基组, 比较 EC、EMC 与 TMSP 的最高占据分子轨道/最低未占分子轨道(HOMO/LUMO)能量值大小(氧化还原趋势), 以及三者分别与 Li⁺结合的结合能大小。

2 结果与讨论

正极材料物性表征结果如图 1 所示。图 1a 是 LNC811 粉体的 XRD 的数据, 以 TOPAS 6 作为精修软件, 层状 α -NaFeO₂(*R* $\bar{3}m$ 空间群)作为精修模型。通过精修可以得知, 粉体材料的 XRD 精修结果与文献报道的一致^[18]。图 1b 是购买材料的粉体 SEM 图, 购买的正极材料为 LNC811 二次球形颗粒, 颗粒大小不均。图 1c 是图 1b 红色圆圈标注区域的 EDS 能谱(EDS 能谱误差不大于 10%)数据, 从数据可以得知, 购买的正极粉体材料化学组成接近 LiNi_{0.83}Mn_{0.05}Co_{0.12}O₂。图 1f 是正极材料粉体的 ICP 测试结果, 通过计算确认购买的材料组成为 LiNi_{0.83}Mn_{0.05}Co_{0.12}O₂。图 1d 是辊压的正极极片 XRD 精修结果, 图 1e 是辊压的正极极片 SEM 图。从 SEM 图中可以看出, 辊压后正极极片的正极颗粒之

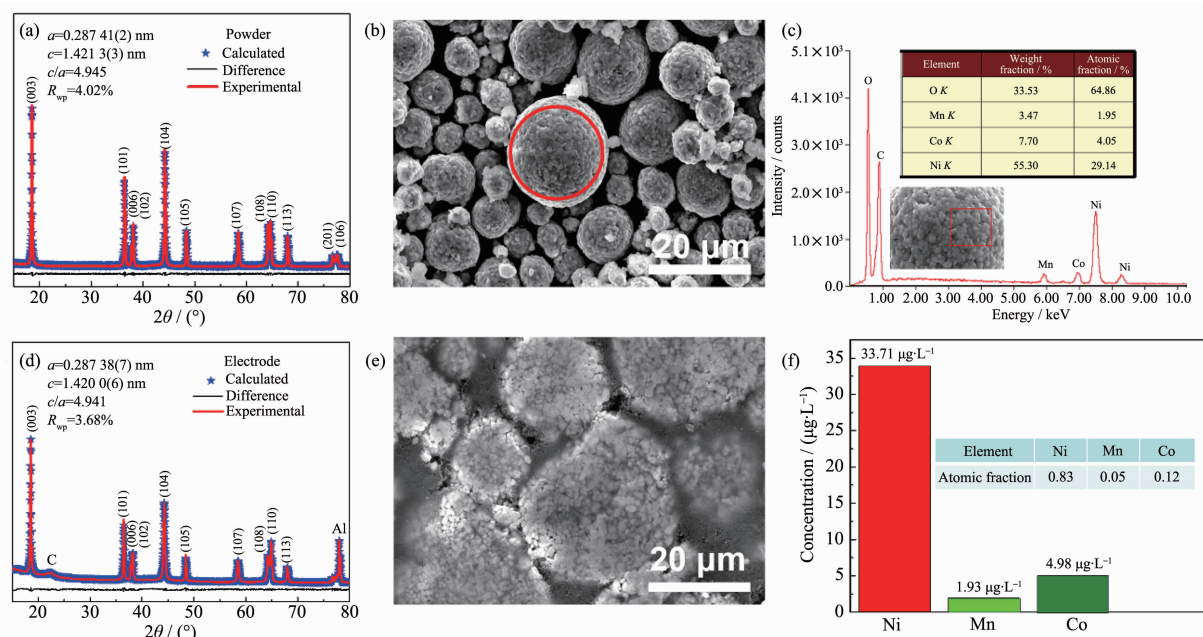


图1 (a)正极活性材料LNCM811的精修XRD图;(b)LNCM811材料粉体的SEM图;(c)EDS能谱采集元素含量信息;(d)LNCM811电极的精修XRD;(e)LNCM811电极的SEM图;(f)LNCM811材料粉体的ICP测试结果

Fig.1 Observed and calculated XRD profiles of the LNCM811 powder (a), SEM image (b) and EDS data (c) of the LNCM811 powder; (d) Observed and calculated XRD profiles of the LNCM811 electrode; (e) SEM images of the pressed LNCM811 electrode; (f) ICP measurement of the LNCM811 cathode material

间连接紧密,有利于电子的传导,但辊压后会破坏极片表面的二次颗粒,不过精修的XRD结果表明,辊压后虽然颗粒破碎,但是正极晶体结构没有发生明显变化。

图2(a,d)分别是电解液组分的HOMO和LUMO值以及 Li^+ 分别与电解液组分的结合能。在探索锂离子电池电解液添加剂时,一般先对电解液体系组分和添加剂进行理论计算模拟,研究电解液添加剂是否能够先于电解液组分在正极发生氧化形成CEI,或者在负极还原形成SEI,一般认为分子的HOMO越高,越容易在正极被氧化形成CEI,LUMO越低,越容易在负极被还原形成SEI^[9]。通过理论计算发现,TMSP比EC和EMC具有更高的HOMO值,因此更容易在正极被氧化分解成膜。因为分子被氧化的难易不仅与其失去电子的能力有关,其与电解液中的 Li^+ 结合的难易程度也是重要的影响因素,因此进一步计算了 Li^+ 分别与EC、EMC和TMSP的结合能。一般认为添加剂分子与 Li^+ 结合能越小,越容易在正极表面发生氧化反应时与 Li^+ 结合从而形成CEI^[20]。图2d展示了溶剂分子与 Li^+ 的结合能能力。计算时先用Material Studio软件进行建模,然后再对模型进行模拟优化,计算出 Li^+ 与

EC、EMC和TMSP之间的键长和结合能(ΔE),结合能数值越大代表溶剂分子越容易与 Li^+ 结合。结果表明,比起EC和EMC、TMSP更容易与 Li^+ 结合。因此,结合理论计算的数据,推测TMSP会优先于EC、EMC在正极失去电子与 Li^+ 结合从而形成CEI。尽管理论计算模拟得出的结论是TMSP更容易分解成膜,但仍需要利用电化学手段研究TMSP是否能够优先在正极分解形成CEI,以及研究TMSP形成的CEI是不是能够稳定和有利于 Li^+ 的扩散。图2(b,e)为 $\text{Li} \parallel \text{LNCM811}$ 电池的CV曲线。其中,图2b是 $\text{Li} \parallel \text{LNCM811}$ 在空白电解液和添加1%(w/w)TMSP电解液的第1圈CV曲线。通过图2b的第1组氧化还原峰发现,添加1%(w/w)TMSP的CV数据具有比空白电解液(0.154 V)较低的极化电压(0.145 V),由此推知TMSP分解后形成的CEI具有更好的 Li^+ 扩散动力学。图2e是图2b部分放大的CV曲线,方框的标注区域用来判断添加1%(w/w)TMSP的电解液与普通电解液相比是否优先氧化形成CEI。在CV测试过程中,氧化还原峰对应着锂离子脱出嵌入的过程,这里面通常伴随着电解液的氧化还原,CEI会抑制电解液的后续分解,保护正极结构不被破坏。从图中标注的方形框中,可以明显的看到添加1%

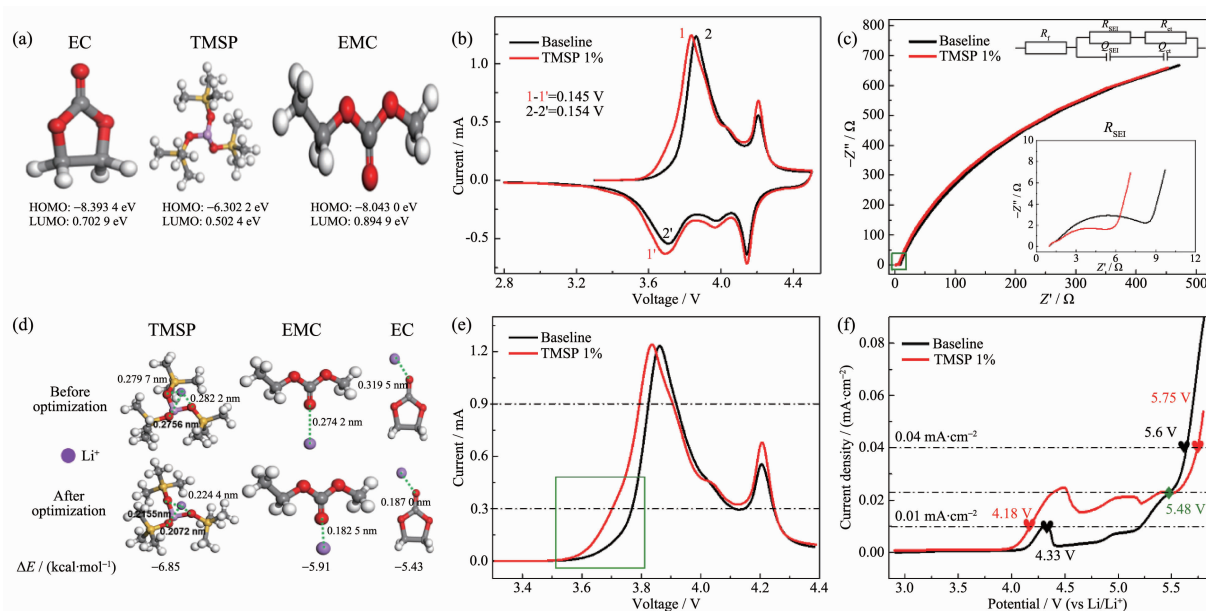


图2 (a) EC、EMC 和 TMSP 分子的 HOMO/LUMO 能量计算值; (b) Li || LNCM811 电池在空白电解液和添加 1%(w/w) TMSP 电解液的 CV; (c) Li || LNCM811 电池在空白电解液和添加 1%(w/w) TMSP 电解液 CV 测试后的 EIS; (d) Li⁺与溶剂之间的结合能(ΔE); (e) Li || LNCM811 电池在空白电解液和添加 1%(w/w) TMSP 电解液的 CV 部分放大图; (f) Li || Au 电池在空白电解液和添加 1%(w/w) TMSP 电解液的 LSV 测试结果

Fig.2 (a) Calculated HOMO and LUMO energy of EC, EMC and TMSP molecules (a); (b) CVs of Li || LNCM811 cells in blank electrolyte and 1%(w/w) TMSP added electrolyte; (c) EIS results of Li || LNCM811 cells after CV cycling in blank electrolyte and 1%(w/w) TMSP added electrolyte; (d) Combination energy of Li⁺ and solvents; (e) Enlarge of part of the CV cycling result in (b); (f) LSV curves of Li || Au cells in blank electrolyte and 1%(w/w) TMSP added electrolyte

(w/w) TMSP 后, 电解液会优先发生氧化形成 CEI, 抑制电解液继续分解, 保护正极结构。

图 2c 是在 CV 测试后进行的电池阻抗测试结果。其中, 等效电路中 R_t 为电池欧姆内阻, R_{se} 为界面阻抗, R_{ct} 为电荷转移阻抗, Q_{se} 和 Q_{ct} 为对应的容抗。从图可见, 添加 1%(w/w) TMSP 电解液的电池具有更低的膜离子传导阻抗 (实验组电池的 R_{se} 为 6 Ω , 控制组电池 R_{se} 为 9 Ω), 与极化电压展现出的结果具有相同的结论, 说明 TMSP 氧化分解后形成的 CEI 更有利于 Li⁺ 的扩散。图 2f 中展示的是 Li || Au 电池在空白电解液和添加 1%(w/w) TMSP 电解液中的 LSV 测试结果。由图可知, 加入 TMSP 后, 电解液的氧化起始电压为 4.18 V, 低于空白电解液的 4.33 V, 且在两者的电流密度交叉点 5.48 V 之前, 含 TMSP 的电池氧化峰面积更大。过了交叉点后, 空白电解液的氧化电流增长非常快, 而添加 TMSP 后电流增长缓慢, 由此推测在 5.48 V 之前, 添加 1%(w/w) TMSP 电解液在 Au 正极表面发生了较为剧烈的氧化反应, 形成一层 CEI 保护膜, 从而减缓了 5.48 V 后电解液的进一步分解, 这表明 TMSP 的不仅能够

优先于 EC/EMC 在正极表面氧化分解形成 CEI, 而且形成的 CEI 能够非常稳定和有利于 Li⁺ 的扩散。

为了直观地观察 TMSP 添加剂对正极表面 CEI 的影响, 将 LNCM811 和金属锂组装成 Li || LNCM811 电池并在含有不同比例的 TMSP 和不含有 TMSP 的电解液中做循环测试, 并用 SEM 和 TEM 对不同荷电状态和循环状态的 LNCM811 材料表面进行了表征。所有测试样品均用 DMC 清洗过。图 3(a,e)表明新鲜的 LNCM811 颗粒表面光滑, 在空白电解液充电到 4.5 V (Li || LNCM811 电池, 0.1C 恒流充电) 后其表面出现了不溶于 DMC 的不连续片状物质 (图 3b), 经过 150 圈循环 (1C 恒流充放电) 后表面存在一层不溶于 DMC 的不均匀的覆盖物 (图 3(c, d))。在添加 1%(w/w) TMSP 时充电到 4.5 V (0.1C 恒流充电) 后其表面覆盖了较为密集连续的 DMC 不溶物 (图 3f), 经过 150 圈 (1C 恒流恒压充放电) 循环后表面覆盖层仍然薄而致密均匀 (图 3(g, h))。因此通过对比不同极片的 TEM 和 SEM, 可以认为 TMSP 的添加能够在 LNCM811 表面生成一层致密均匀的 CEI。

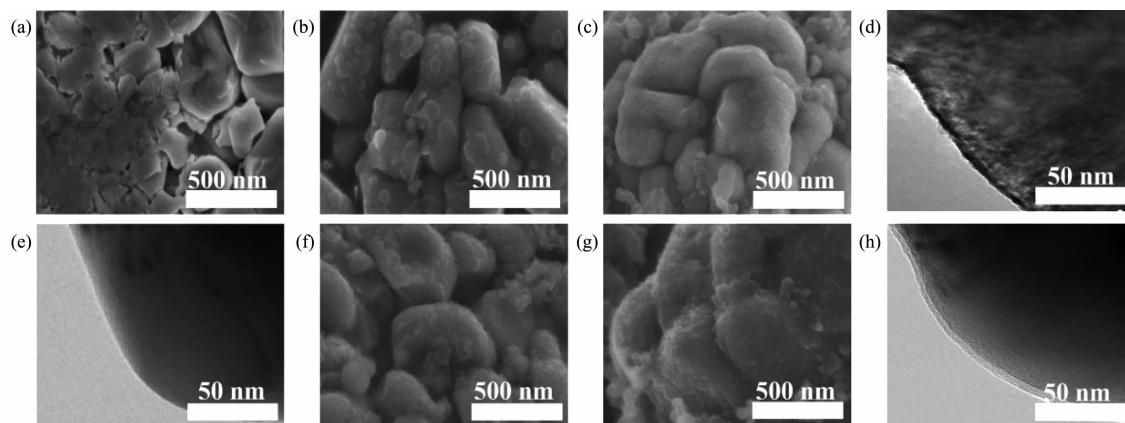


图3 (a) 初始 LNCM811 极片的 SEM 图; (b) 在空白电解液中充电到 4.5 V ($\text{Li} \parallel \text{LNCM811}$, 0.1C 恒流充电) 时和 (c) 循环 150 圈后的 LNCM811 极片表面的 SEM 图; 在空白电解液中 1C 的倍率下循环 150 圈后的 (d) LNCM811 极片 TEM 图和 (e) 初始 LNCM811 颗粒的 TEM 图; 在添加 1%(w/w) TMSP 的电解液中 (f) 充电到 4.5 V (0.1C 恒流充电) 时和 (g) 循环 150 圈后的 LNCM811 极片 SEM 图; (h) 在添加 1%(w/w) TMSP 的电解液中循环(1C 恒流恒压) 150 圈后的 LNCM811 的 TEM 图

Fig.3 SEM image of (a) fresh LNCM811 cathode; SEM images of LNCM811 cathode from $\text{Li} \parallel \text{LNCM811}$ cell after charging to 4.5 V (b) and 150 cycles (c) in the baseline electrolyte; TEM images of LNCM811 cathode after 150 cycles in the baseline electrolyte (d) and the fresh LNCM811 cathode (e); SEM images of LNCM811 cathode after charge to 4.5 V (f) and 150 cycles (g) in 1%(w/w) TMSP-containing electrolyte; (h) TEM image of the LNCM811 cathode after 150 cycles in 1%(w/w) TMSP-containing electrolyte

图 4 展示了 $\text{Li} \parallel \text{LNCM811}$ 电池的测试结果。通过图 4(a,d) 可以发现, TMSP 的添加明显改善了电池的循环性能, C/3 循环 150 圈后, 容量保持率从 74.9%(空白电解液) 增加到 85.7%(1%(w/w) TMSP), 但是 2%(w/w) TMSP 的添加量对容量保持率的改善效果却不如 1%(w/w) TMSP 效果好。图 3d 是 1C 循环 150 圈的结果, 容量保持率由 69.3%(空白电解液) 增加到 82.9%(1%(w/w) TMSP) 和 81.1%(2%(w/w) TMSP)。通过图 3(b,c) 可以看出, TMSP 添加后明显改善了 $\text{Li} \parallel \text{LNCM811}$ 电池的首圈库伦效率 (从 84.9%(空白电解液) 增加到 93.1%(1%(w/w) TMSP) 和极化。图 3e 的倍率性能测试表明添加 TMSP 后电池的倍率性能也得到明显改善。通过以上的电化学数据表征结果, 并结合图 3 的 SEM 和 TEM 表征结果, 可以认为 TMSP 的引入改善了电池的循环性能和倍率性能, 可能与 TMSP 在正极表面氧化生成了稳定的 CEI, 抑制了电解液在高电压 (4.5 V vs Li/Li^+) 循环时的晶体结构有关。以上电化学数据是基于扣式半电池的循环数据, 可能存在 TMSP 对锂金属负极的影响, 因此对 $\text{Li} \parallel \text{Li}$ 对称电池进行测试。如图 4f 所示, 在电流密度为 $0.5 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, 容量密度为 $1.5 \text{ mAh} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的条件下, 在空白电解液和添

加 TMSP 的电解液中循环的 $\text{Li} \parallel \text{Li}$ 对称电池的极化增长趋势基本相同, 因此可以认为 TMSP 的添加主要是对 $\text{Li} \parallel \text{LNCM811}$ 电池中的正极产生了积极影响。

为了研究 TMSP 的添加对循环过程中 LNCM811 正极晶体结构的影响, 对循环过后的正极片进行了 XRD 测试及数据精修处理。图 5a 是初始极片和在不同电解液在 1C 倍率下循环 150 圈后极片的 XRD 数据。图 5(b,c) 是 LNCM811 在空白电解液和实验电解液中循环 150 圈后的 XRD 精修结果。层状正极氧化物 LNCM811 主要的 XRD 特征衍射峰对应的是 (003) 和 (104) 晶面。以正极集流体 Al 在 $2\theta=78.232^\circ$ 的峰作为校准峰, 对比分析了在不同电解液中循环后 LNCM811 的 (003) 和 (104) 晶面衍射峰的峰位置变化。图 5a 中插图数据显示, 在空白电解液循环过后 LNCM811 的 (003) 和 (104) 晶面衍射峰的峰位置变化比在有添加剂的电解液中循环后的样品大。(003) 晶面衍射峰向低角度移动, 表示晶胞在 c 轴方向变大, (104) 晶面衍射峰向高角度移动, 表示晶胞在 a/b 轴方向层间距变小。通过精修发现, 在空白电解液中循环过的 LNCM811 材料不仅 a 和 c 方向上的层间距有较大的变化, 其晶胞的 c/a 值也发生了较大变化, 从最初的 4.941 (图 1d) 变为

5.001, 而在 1%(w/w) TMSP 电解液循环后的材料的 c/a 值为 4.962, 变化较小。晶胞 c 轴方向层间距的变大意味着层间 Li 原子含量的减小。当 Li 层中的 Li

原子减少后, 其两边的氧原子层会因为失去部分屏蔽作用, 层间斥力增大, 从而导致晶胞在 c 轴方向增大。而 c/a 值变大, 表示层状结构偏离初始结构越

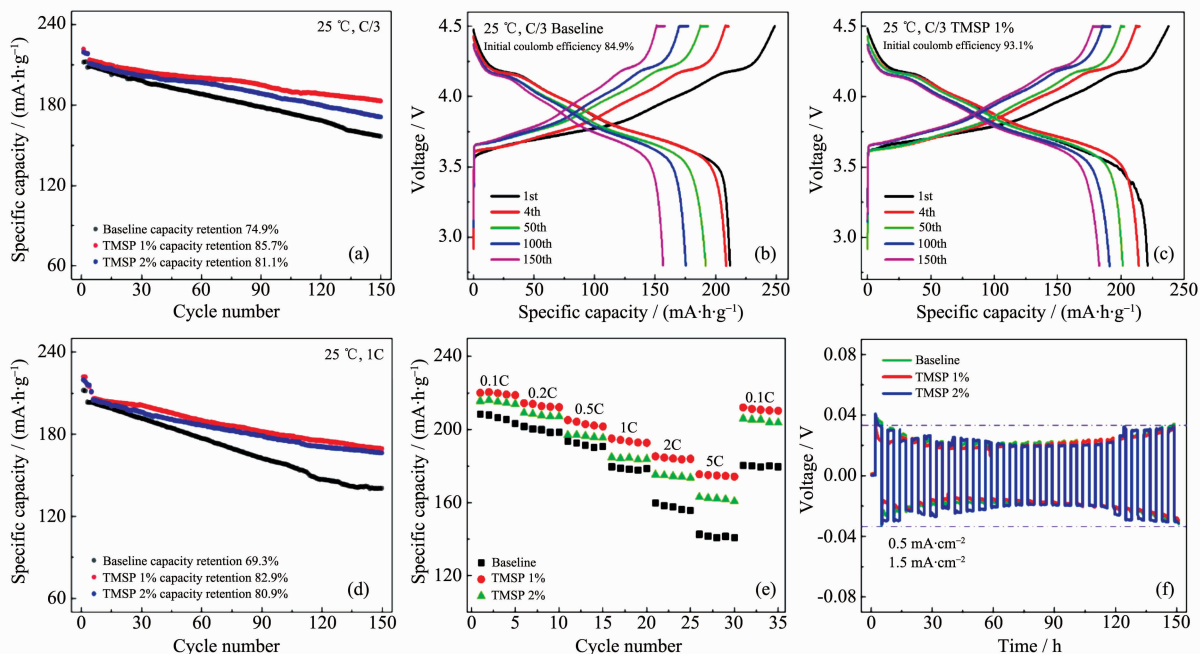


图 4 (a) Li || LNCM811 电池在含有不同含量的 TMSP 的电解液中 C/3 的倍率下的循环对比; Li || LNCM811 电池在空白电解液(b) 和含有 1%(w/w) TMSP 电解液(c) 中不同循环圈数的充放电曲线; (d) LNCM811/Li 电池在含有不同 TMSP 含量的电解液中 1C 倍率下的循环性能对比; (e) Li || LNCM811 电池在含有不同 TMSP 含量的电解液中的倍率测试结果; (f) Li || Li 对称电池在不同电解液中的循环性能

Fig.4 (a) Cycle performance of Li || LNCM811 cells in electrolytes with different amounts of TMSP at C/3 rate; Charging and discharging curve of Li || LNCM811 cells in electrolytes without TMSP (b) and with 1%(w/w) TMSP (c); (d) Cycle performance of the Li || LNCM811 cells in electrolytes with different amounts of TMSP at 1C rate; (e) Rate capability of Li || LNCM811 cells without TMSP, and with 1%(w/w) TMSP or 2%(w/w) TMSP; (f) Cycle performance of Li || Li symmetric cells in various electrolytes

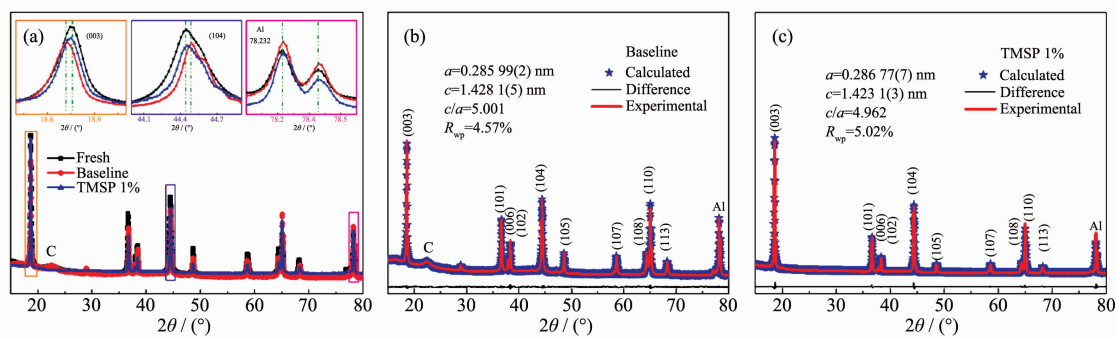


图 5 (a) 初始 LNCM811 极片, 在空白电解液及含 1%(w/w) TMSP 电解液中循环(1C) 150 圈后的 LNCM811 极片的 XRD 图对比, 插图红色框内的特征峰放大图; 在空白电解液(b) 和添加 1%(w/w) TMSP 电解液(c) 循环(1C) 150 圈后的 LNCM811 极片 XRD 图的精修结果

Fig.5 XRD patterns of LNCM811 electrodes of the fresh and disassembled from fully discharged Li || LNCM811 cells after 150 cycles at 1C in baseline and 1%(w/w) TMSP-containing electrolytes, insert is the enlargement of selected peaks inframe (a); XRD rietveld refinements of LNCM811 electrodes after 150 cycles at 1C in baseline (b) and 1% (w/w) TMSP-containing electrolytes (c)

多。因此,XRD 表征结果表明 TMSP 氧化分解后形成的 CEI 能够帮助稳定 LNCM811 材料的晶格结构,在循环过程中减缓晶体结构发生畸变。

为了研究 LNCM811 正极材料表面 CEI 的化学组分,对在不同电解液中循环过的正极极片进行了 XPS 测试(样品没有经过 DMC 清洗,拆解电池后,50 °C 加热抽真空过夜处理)。图 6a 是在空白电解液和添加 TMSP 电解液中循环后极片表面的 XPS 总谱,插图展示了正极极片表面 CEI 层元素的含量比例。通过总谱和元素含量分析可以发现,添加 TMSP 后,极片表面 CEI 层的 F 和 Li 元素的含量较少,O、C、P 元素增多。图 6(b~e)展示了 C1s、O1s、F1s、Si2p 的拟合谱,可以发现添加 TMSP 后所生成的 CEI 含有的 Li_2CO_3 明显增多(C1s:290~290.5 eV,O1s:532~533 eV), $\text{Li}_2\text{O/LNMC811}$ (O1s:528.5 eV)信号强度相对较高,有机碳酸锂信号较少 (O1s:532.8 eV),LiF (F1s:684.9 eV)较少^[21-22],且有较强的 O-Si-C 键信号

(Si2p:101 eV)^[16]。说明 TMSP 的添加使得 LNCM811 正极表面生成了含无机 Li_2CO_3 和硅酸盐多,但含有机碳酸锂和 LiF 少的 CEI 层。有机碳酸锂通常是碳酸酯溶剂分解而来,而 LiF 是由 LiPF_6 分解而来,这表明 TMSP 的添加有效的抑制了电解液的分解,生成的无机物 Li_2CO_3 相对有机物 ROCO_2Li 电化学更稳定^[23],而硅酸盐通常被认为是锂离子的好导体^[24],因此在 TMSP 添加剂存在时生成的 CEI 具有更好的 Li^+ 扩散动力学行为,跟前面的电化学性能数据有很好的对应关系。图 6f 是不同电解液中循环后锂负极表面 Ni 元素的精细谱,在其他测试条件相同的情况下,在空白电解液中循环过的锂金属负极表面有明显 Ni 元素的信号,而在含有 TMSP 的电解液中循环过的极片没有 Ni 元素的信号,这表明 TMSP 氧化分解后生成的 CEI 能够减少 LNCM811 正极材料中过渡金属离子的溶出,稳定正极晶体结构。

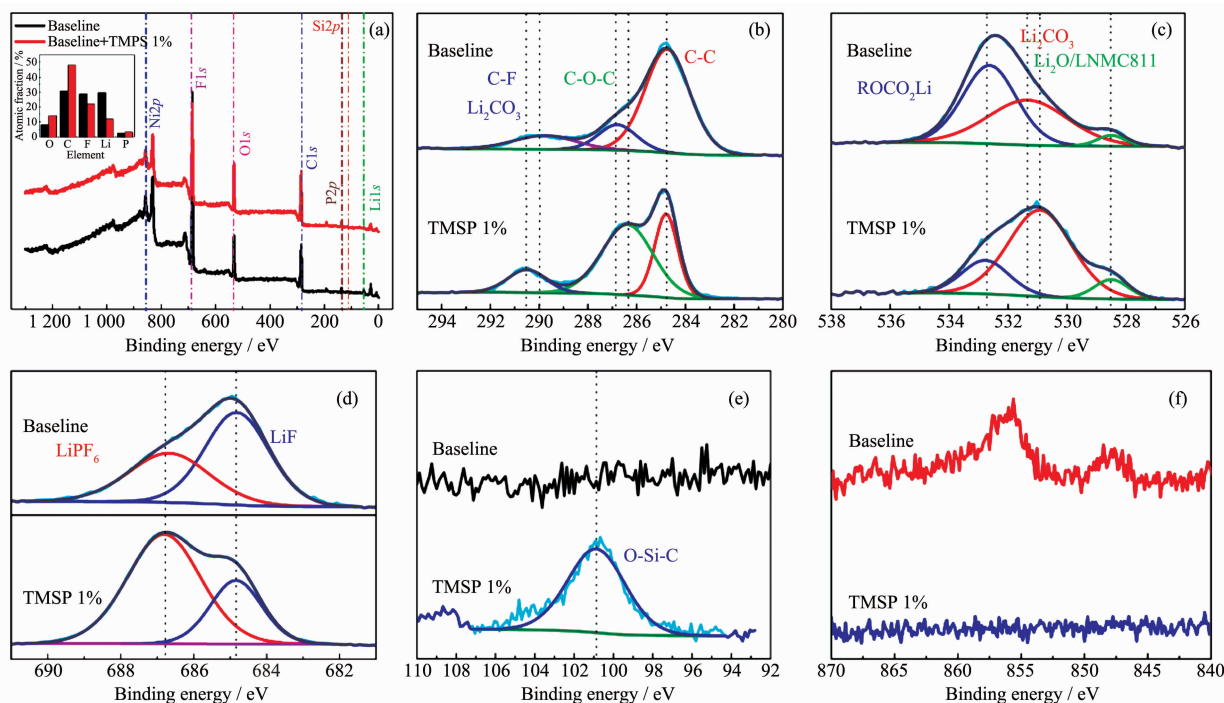


图 6 LNCM811 在空白电解液和添加 TMSP 的电解液中循环后的 XPS 总谱及正极极片表面 CEI 层元素的含量比例统计 (a); C1s (b)、O1s (c)、F1s (d) 和 Si2p (e) 的拟合谱; (f) 在空白电解液和添加 1%(w/w) TMSP 的电解液中循环后的锂负极表面的 Ni2p 精细谱

Fig.6 XPS spectra and calculated element ratio on the surface (a); XPS fine spectra of the LNCM811 cathode of C1s (b), O1s (c), F1s (d) and Si2p (e) after being cycled in the baseline and 1%(w/w) TMSP-containing electrolytes; (f) XPS fine spectra of Ni2p on the Li metal anode surface after being cycled in the baseline and 1%(w/w) TMSP-containing electrolytes

3 结 论

通过在电解液中添加 TMSP 作为添加剂,使得

在 LNCM811 表面生成一层均匀致密的富含无机碳酸锂和硅酸盐,而有机碳酸锂和氟化锂含量较少的 CEI 膜。该 CEI 层可以显著的减小 $\text{Li} \parallel \text{LNCM811}$ 电

池的极化,一定程度上减少了 LNCM811 材料体相中过渡金属离子的溶出,保护正极的晶体结构不受破坏,使得 Li || LNCM811 电池在 4.5 V(vs Li/Li⁺)高电压循环的稳定性和倍率性能都有所提升。因此,利用 TMSP 电解液添加剂能够调控 LNCM811 正极材料表面 CEI 的结构和组分,改善其电化学性能,对领域内进行的高镍三元正极材料高电压循环性能改善研究和电解液添加剂的设计研究具有一定的启发意义。

参考文献:

- [1] Armand M, Tarascon J M. *Nature*, **2008**,**451**(7179):652-657
- [2] Liu Z L, Yu A S, Lee J Y, et al. *J. Power Sources*, **1999**,**81**: 416-419
- [3] Li W D, Kim U H, Dolocan A, et al. *ACS Nano*, **2017**,**11**(6): 5853-5863
- [4] Zheng F H, Yang C H, Xiong X H, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2015**,**54**(44):13058-13062
- [5] Wu Z Z, Ji S P, Zheng J X, et al. *Nano Lett.*, **2015**,**15**(8): 5590-5596
- [6] Kasnatscheew J, Evertz M, Wagner R, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2017**,**121**(3):1521-1529
- [7] Xu K. *Chem. Rev.*, **2004**,**104**(10):4303-4417
- [8] Zuo D X, Tian G L, Li X, et al. *J. Alloys Compd.*, **2017**,**706**: 24-40
- [9] Park K, Yu S, Lee C, et al. *J. Power Sources*, **2015**,**296**:197-203
- [10] Li Y, Li W D, You Y, et al. *Adv. Energy Mater.*, **2018**,**8**(29):1801957
- [11] Deng B W, Sun D M, Wan Q, et al. *Acta Chim. Sinica*, **2018**,**76**(4):259-277
- [12] Komaba S, Ishikawa T, Yabuuchi N, et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2011**,**3**(11):4165-4168
- [13] Rong H B, Xu M Q, Xing L D, et al. *J. Power Sources*, **2014**,**261**:148-155
- [14] Wang Z S, Xing L D, Li J H, et al. *Electrochim. Acta*, **2015**, **184**:40-46
- [15] Yan G C, Li X H, Wang Z X, et al. *J. Power Sources*, **2014**, **248**:1306-1311
- [16] Yim T, Han Y K. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2017**,**9**(38): 32851-32858
- [17] Xu G J, Pang C G, Chen B B, et al. *Adv. Energy Mater.*, **2018**,**8**(9):1701398
- [18] Noh H J, Youn S, Yoon C S, et al. *J. Power Sources*, **2013**, **233**:121-130
- [19] Goodenough J B, Kim Y. *Chem. Mater.*, **2009**,**3**(22):587-603
- [20] Han Y K, Yoo J, Yim T, et al. *J. Mater. Chem. A*, **2015**,**3**(20):10900-10909
- [21] Qian Y X, Niehoff P, Borner M, et al. *J. Power Sources*, **2016**,**329**:31-40
- [22] Liao B, Li H Y, Xu M Q, et al. *Adv. Energy Mater.*, **2018**,**8**(22):1800802
- [23] Aurbach D, Levi M D, Levi E, et al. *J. Phys. Chem. B*, **1997**, **101**(12):2195-2206
- [24] Verma P, Maire P, Novak P, et al. *Electrochim. Acta*, **2010**, **55**(22):6332-6341