

Journal of Electrochemistry

Volume 22
Issue 6 *Special Issue on Interfacial
Electrochemistry (Editor: Professor MAO Bing-
wei)*

2016-12-28

Intrinsic Interfacial Property between High-Voltage LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ Cathode and Electrolyte

Li LI

Jing-jing XU

Shao-jie HAN

Wei LU

Li-wei Chen

i-Lab, Suzhou Institute of Nano-Tech and Nano-Bionics, Chinese Academy of Sciences, Suzhou, Jiangsu 215125, China; lwchen2008@sinano.ac.cn

Recommended Citation

Li LI, Jing-jing XU, Shao-jie HAN, Wei LU, Li-wei Chen. Intrinsic Interfacial Property between High-Voltage LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ Cathode and Electrolyte[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2016 , 22(6): 582-589.

DOI: 10.13208/j.electrochem.160564

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol22/iss6/6>

This Article is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

高电压镍锰酸锂正极/电解液界面本征性质的研究

李丽^{1,2}, 许晶晶¹, 韩少杰¹, 吴晓东¹, 卢威¹, 陈立桅^{1*}

(1. 中国科学院苏州纳米技术与纳米仿生研究所, 苏州 215123;

2. 中国科学技术大学, 纳米科学与纳米技术学院, 苏州 215123)

摘要: 高电压正极材料的应用是提高锂离子电池能量密度的有效手段, 然而高电压下正极/电解液界面稳定性成为决定锂离子电池在高电压工作条件下循环性能和安全性能的关键因素, 因此高电压下正极/电解液界面具有重要的研究价值。但是, 目前报道的正极/电解液界面的研究中通常使用传统的极片制备方法, 这需要引入导电剂和粘结剂, 会对后期正极活性物质表面钝化膜的形貌和组分表征带来干扰, 甚至造成固体电解质界面(SEI)膜存在的假象, 难以获得正极材料与电解液之间界面的本征信息。这里, 我们采用溶胶凝胶旋涂法制备了不含导电剂和粘结剂的镍锰酸锂(LNMO)正极, 以其为研究对象, 通过扫描电镜(SEM)、原子力显微镜(AFM)和 X 射线光电子能谱(XPS)技术, 结合电化学阻抗谱(EIS)研究了 LNMO 正极/电解液界面在充放电过程中的结构演变过程以及本征性质。研究结果显示在充放电过程中, 电解液中溶剂和电解质都会参与反应, 其中 LiPF₆ 的降解主要发生在高电压下, 其降解产物在放电过程中又会被反应消耗掉。它们的降解产物沉积到 LNMO 正极形成表面膜, 该表面膜的主要成分随着电压的不同组分有所不同。

关键词: 高电压镍锰酸锂; 正极/电解液界面; 本征性质; 固体电解质界面; 电解液氧化分解; 表面膜

中图分类号: O646

文献标识码: A

作为一种具有高能量密度、长循环寿命等优点的二次电池, 特别是由于便携式电子产品的普及, 锂离子电池自 1990 年问世以来得到了迅猛地发展。目前常用的锂离子电池正极材料主要有四种: 钴酸锂^[1]、镍钴锰三元材料^[2]、尖晶石锰酸锂^[3], 以及橄榄石结构磷酸铁锂^[4]。但是, 随着近年来蓬勃发展的电动汽车领域对更高能量密度、低成本的锂离子电池的迫切需求, 这些传统材料往往由于价格过高或者比能量密度偏低等原因而无法满足这些需求。因此, 高能量密度和低成本的储能材料的开发与应用成为锂离子电池研究的热点。高电压镍锰酸锂材料(LNMO), 具有较高的电压平台(4.7 V vs. Li/Li⁺)和 147 mAh·g⁻¹ 的理论比容量, 同时它只含有 Ni 与 Mn 两种过渡金属元素, 资源丰富, 是一种很有前途的动力电池正极材料^[5-8]。然而, 一般商用锂离子电池的电解液以碳酸酯类有机物为溶剂, 当充电电压超过 4.4 V 时, 碳酸酯类

有机溶剂容易在正极表面发生氧化分解, 导致电解液的消耗并增大电池界面阻抗, 造成电池循环性能的快速降低^[9-10]。而 LNMO 的放电平台高达 4.7 V, 大大超过了电解液中碳酸酯类溶剂的稳定电位窗口, 导致电解液在其表面不断地发生氧化分解, 引起容量的衰减和循环性能的下降^[11-13]。在高电压下, 正极/电解液的界面问题变得越来越突出, 因此理解正极/电解液界面的本征性质, 构筑高电压下稳定的并具备良好离子电导的正极/电解液界面层, 从而抑制电解液在正极材料表面的分解, 提高电池的循环稳定性成为极其重要的研究课题。

近几年, 针对高电压下突出的正极/电解液界面问题, 已经有些研究小组展开了正极材料/电解液界面特性的初步研究^[6-7, 14-19]。但是, 这些文献研究中使用的正极极片, 一般是通过活性材料、导电添加剂和粘结剂按照一定比例混合均匀后涂敷到铝箔集流体上干燥得到。在对循环后正极片的界面

层进行形貌和成分的分析表征时,粘结剂和导电剂的存在会造成干扰,尤其是不能完全除掉的粘结剂在正极材料的表面可能造成固体电解质界面(SEI)膜存在的假象。因此,制备一个不含粘结剂和导电剂的正极,以其为研究对象进行正极/电解液界面本征性质的研究,可以排除导电剂和粘结剂的干扰,更有利于开展电解液或功能添加剂在正极材料表面的反应、表面膜的生长过程等界面特性和界面调控的研究。Michael Gellert 等人报道了以溶胶凝胶旋涂法在金包覆的不锈钢基底上制备得到了 LNMO 膜电极,并用电化学阻抗(EIS)、飞行时间二次离子质谱(TOF-SIMS)、扫描透射电镜-能谱(STEM/EDX)多种手段,研究了 LNMO 电极/电解液界面层、LNMO 电极-Au 层界面层的性质,但是他们并没有研究 LNMO 电极/电解液界面层在充放电过程中的衍变^[20]。这里,作者借鉴了文献 20 中 LNMO 膜电极的制备方法,并以其为对象,开展了充放电过程中 LNMO 正极/电解液界面的本征性质的研究。通过扫描电镜(SEM)、原子力显微镜(AFM)和 X 射线光电子能谱(XPS),研究了不同充放电状态下 LNMO 膜电极表面膜的形貌和成分的变化,通过电化学阻抗谱(EIS)研究了 LNMO 膜电极界面阻抗随充放电状态的变化,加深了我们对充放电过程中镍锰酸锂正极表面结构演化和正极/电解液界面本征特性的认识。

1 实验

1.1 试剂与仪器

所用药品包括 $\text{Li}(\text{CH}_3\text{COO}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 聚乙烯吡咯烷酮(PVP, 分子量 25,000), 乙酸, 异丙醇, 均来自国药化学试剂, 分析纯。

所用仪器有 X 射线粉末衍射仪(XRD, D8 Advance, Bruker AXS), 扫描电子显微镜(SEM, S4800, Hitachi), 原子力显微镜(AFM, 5500, Agilent), X 射线光电子能谱(XPS, AXIS ULTRA DLD)和电化学工作站(RST-5200, 苏州瑞思泰电子)。

1.2 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 膜电极的制备

采用溶胶凝胶旋涂法制备 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 膜电极^[20], 具体过程如下: 将 1.12 g $\text{Li}(\text{CH}_3\text{COO}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 1.36 g $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和 3.76 g $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 溶解到 14 mL 去离子水中, 再加入 1.67 g 聚乙烯吡咯烷酮搅拌使其完全溶解后, 加入 24 g 乙酸和异丙醇混合溶剂(乙酸/异丙醇体积比为 1:2),

加热到 50 °C 搅拌 6 小时使其形成溶胶, 以 3000 r·min⁻¹ 转速旋涂到 304 不锈钢片上, 旋转 20 秒, 在空气中加热到 600 °C 退火 4 分钟。为了获得足够厚度的正极极片, 将上述的旋涂、退火过程重复 20 次, 最后将片子加热到 700 °C 退火 1 小时, 得到 LNMO 膜电极。

1.3 电池的组装和电化学性能的测试

电池的组装在氩气气氛的手套箱中进行, 过程如下: 将得到的 LNMO 膜电极作为正极, 金属锂为负极, 电解液为 1 mol·L⁻¹ LiPF_6 的碳酸乙烯酯(EC)/碳酸二甲酯(DMC)/碳酸甲乙酯(EMC)溶液(1:1:1, 体积比), 组装 2032 扣式电池。得到的 LNMO/Li 扣电的充放电过程采用新威电池测试仪在室温下、3.2~4.95 V 的电位窗口进行充放电, 电流密度为 147 mA·g⁻¹ (1 C 倍率)。电池的电化学性能采用电化学工作站测试循环伏安(CV)曲线来评价。

1.4 材料的测定

LNMO 膜电极的晶体结构使用 X 射线粉末衍射测试, LNMO 膜电极的表面形貌使用扫描电子显微镜和原子力显微镜观察。充放电过程中 LNMO 膜电极表面组分的测试采用 X 射线光电子能谱, 测试结果以石墨峰 284.7 eV 来校正。EIS 被用来测试充放电过程中 LNMO 膜电极的表面膜阻抗的变化。

2 结果与讨论

2.1 含导电剂和粘结剂的 LNMO 正极片的表面形貌

图 1 是 LNMO 商业材料与导电剂乙炔黑(AB)、粘结剂聚偏氟乙烯(PVDF)按照 80:10:10 的质量比在 N-甲基吡咯烷酮(NMP)中混合, 涂敷到 Al 箔集流体上 80 °C 烘干制备的 LNMO 正极的 SEM(图 1a)和 TEM 照片(图 1b)。可见, LNMO 颗粒被 AB 和 PVDF 包围, 给 LNMO 正极/电解液界面的研究带来了干扰。尤其是粘结剂 PVDF 在 LNMO 颗粒表面形成包覆了一层膜, 在对充放电过程中的正极/电解液界面层进行形貌表征时, 可能造成 SEI 膜存在的假象。

2.2 制备的不含导电剂和添加剂的 LNMO 膜电极的表面形貌和电化学性能

制备的不含导电剂和添加剂的 LNMO 膜电极的表面形貌和电化学性能见图 2。从 SEM 照片可以看出制备的 LNMO 膜电极由很多个 LNMO 晶

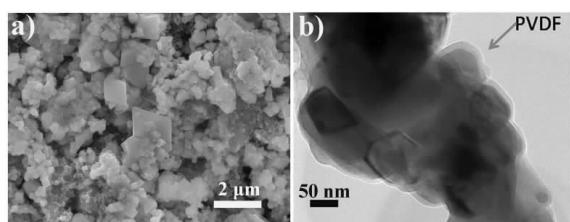


图 1 含 AB 和 PVDF 的 LNMO 正极的 SEM(a)和 TEM 照片(b)

Fig. 1 (a)SEM and (b)TEM images of LNMO cathodes containing AB and PVDF

体颗粒组成，绝大多数颗粒尺寸在 $0.5 \sim 1 \mu\text{m}$ 范围。而且 LNMO 颗粒表面干净光滑，整个膜电极除了 LNMO 晶体外没有任何其它干扰杂质存在，这就为 LNMO/电解液界面研究提供一个干净本征的界面。LNMO/Li 电池在 $3.2 \sim 4.95 \text{ V}$ 电位窗口的充放电曲线和循环伏安曲线可见，在 4.7 V 处出现一个典型的 LNMO 材料的氧化还原峰，对应着 $4.65 \text{ V} \text{ Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$ 和 $4.75 \text{ V} \text{ Ni}^{3+}/\text{Ni}^{4+}$ 的可逆的氧化反应，在 4.0 V 处出现一个 $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ 小的氧化还原峰^[21-22]。

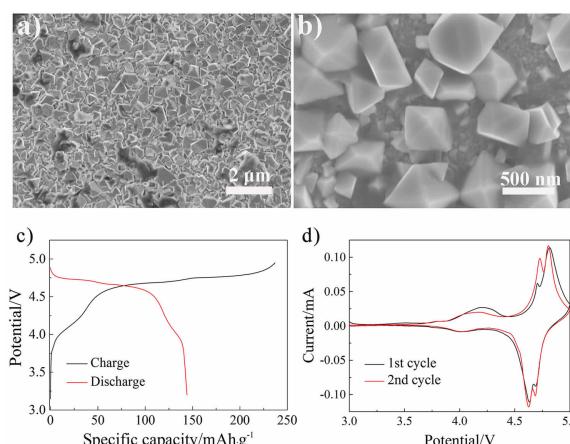


图 2 LNMO 膜电极的 SEM 照片(a.低倍,b.高倍)和 LNMO/Li 电池的电化学性能(c.充放电曲线,d.循环伏安曲线)

Fig. 2 SEM images of as-prepared LNMO film electrode (a. low magnification, b. high magnification) and the electrochemical performance of LNMO/Li cells. (c. charge-discharge curves, d. cyclic voltammetric profiles)

2.3 首次充放电过程中 LNMO 膜电极表面变化

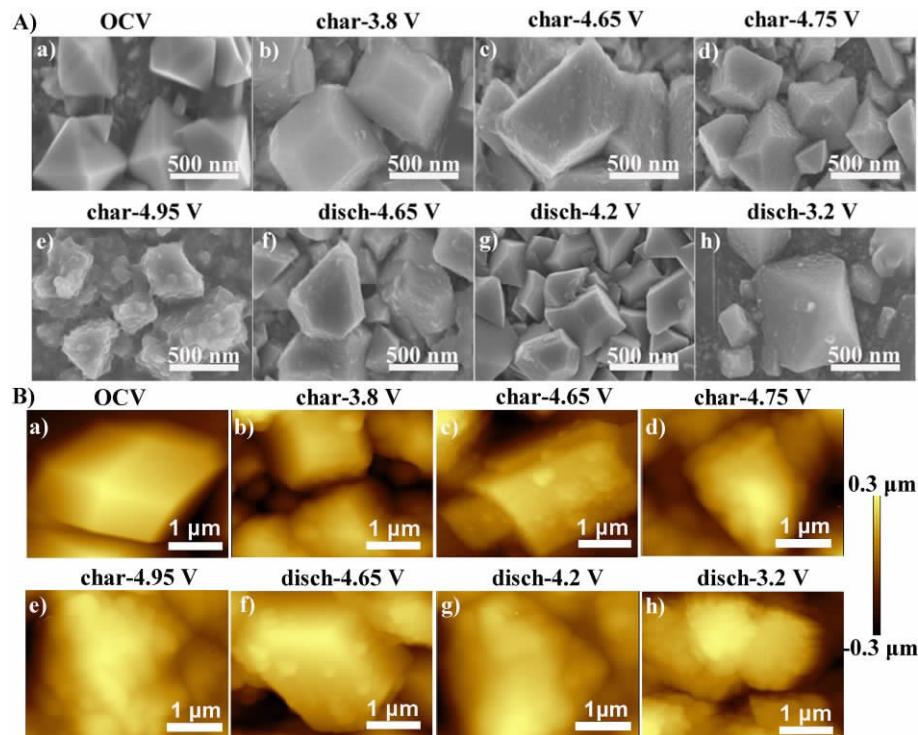


图 3 LNMO 电极在首次充放电过程中表面膜的形成和溶解的形貌图. A) SEM 照片 和 B) AFM 图

Fig. 3 The SEM (A) and AFM (B) images showing the formation and dissolution of surface film on LNMO electrodes during the first charge/discharge process

LNMO 膜电极在首次充放电过程中表面形貌随电压的变化见图 3. SEM 和 AFM 的结果都显示充电前电极中 LNMO 颗粒表面光滑干净, 当充电至 3.8 V 时, 表面也较干净, 沉积物很少。当充电至 4.65 V 时, LNMO 颗粒表面有一层明显的沉积物, 这是由于 4.65 V 超过了电解液的稳定电化学窗口, 电解液发生了氧化分解, 其产物沉积在 LNMO 颗粒表面所致^[9,23]。随着充电电压继续升高至 4.75 V 和 4.95 V, 表面沉积物继续变厚, 尤其是 4.95 V 时 LNMO 表面沉积了厚厚一层表面膜, 说明在高电压下电解液发生更加剧烈地分解。对 LNMO/Li 电池进行放电, 可见当电压降到 4.65 V 时, LNMO 颗粒表面沉积物又变少, 说明在 4.95 V 充电时形成的表面沉积物在放电过程中部分被反应消耗。继续放电至 4.2 V 和 3.2 V 时, LNMO 颗粒仍然有一层明显的表面沉积物, 说明在高电压充电过程形成的表面膜在放电过程中没有被完全分解。由此可见, 经过一次截止电压为 4.95 V 的充放电循环后, 电解液在 LNMO 正极发生了分解反应, 并在 LNMO 正极表面形成一层表面膜。

EIS 测试被用来分析首次充放电过程中 LNMO 电极发生的电化学过程。图 4a 和 4b 分别是充电过程和放电过程不同电压下的 EIS 谱图。目前被广泛使用的 Aubach 等人建议的等效电路图(图 4c), 被用来拟合 EIS 谱图以得到不同电压下的表面膜阻抗 R_{sf} 和电荷转移阻抗 R_{ct} ^[24]。结果显示充电到 3.8 V 时, 表面膜阻抗 R_{sf} 为 221.4 Ω, 电荷转移阻抗 R_{ct} 为 14000 Ω。充电至 4.95 V 时, 表面膜阻抗 R_{sf} 增加到 496 Ω, 电荷转移阻抗 R_{ct} 减小为 219 Ω。当放电至 3.8 V 时, 表面膜阻抗 R_{sf} 又减少到 465 Ω, 电荷

转移阻抗 R_{ct} 又增加至 469 Ω。金属氧化物正极材料被报道在空气中会与 CO_2 、 H_2O 反应, 在材料的表面形成一层 Li_2CO_3 ^[25]。因此, 充电到 3.8V 时的 R_{sf} 主要来自表面的 Li_2CO_3 。前面的 SEM 和 AFM 已证明充电至 4.95 V 时 LNMO 表面形成厚厚一层表面膜, 这是阻抗由 221 Ω 增加至 496 Ω 的原因。当放电至 3.8 V 时, 由于 4.95 V 高电压充电过程形成的表面膜在放电过程中部分被分解, 因此表面膜阻抗又减少到 465 Ω。

X 射线光电子能谱(XPS)是一种表征表面组分的有效手段。图 5 是在首次充放电过程不同电压下的 C 1s, O 1s, Li 1s, F 1s, P 2p 和 Mn 2p 的 XPS 谱图, 新制的未充电的 LNMO 膜电极也用来进行对比试验, 标记为 OCV。结果发现在 OCV 时, 膜电极的表面组分清晰地显示出 LNMO 的特征峰, 即 O 1s 结合能在 529.7 eV, Li 1s 结合能在 54 eV, Mn 2p 结合能约在 648 eV 和 654 eV^[25-27], 没有探测到 F 和 P 元素。C 1s 在 288.5 eV 和 O 1s 在 531.8 eV 的峰说明 LNMO 表面有少量的 Li_2CO_3 存在^[25, 28]。当充电至 3.8 V, LNMO 的特征峰减弱甚至消失, 同时新峰的出现证明 LNMO 表面产生了新的物质。其中, 290 eV 的 C 1s 峰, 531.8 eV 和 532.2 eV 的 O 1s 峰, 以及 55 eV 的 Li 1s 峰证明表面产生了 ROCO_2Li ^[25-26, 28], 55.6 eV 的 Li 1s 峰和 684.8 eV 的 F 1s 峰证明了 LiF 的产生^[28], 这些物质可能是由碳酸酯溶剂与 LiPF_6 和电解液中微量的 H_2O 反应产生。继续充电至 4.75 V 和 4.95 V 时, F 元素的信号越来越强, 在 4.95 V 时 F 元素信号最强, 同时 P 元素也出现信号, 说明除了 ROCO_2Li 和 LiF 外, LNMO 表面产生新的物质。685.4 eV 处增强的 F 1s 峰, 新

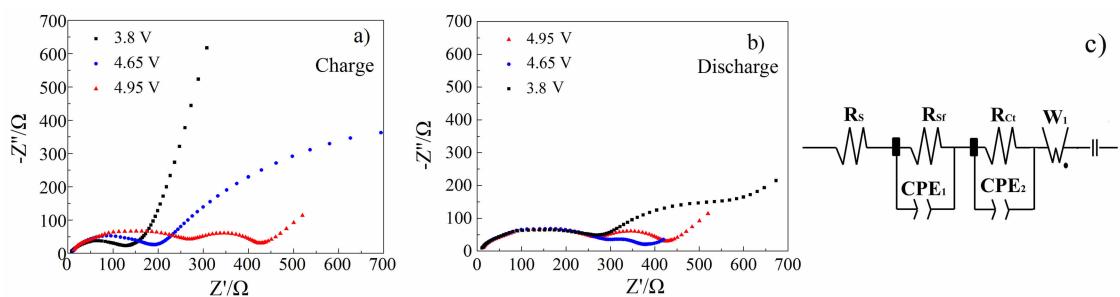


图 4 LNMO 电极在首次充放电过程中阻抗的变化。a) 充电过程不同电压的 EIS 谱图, b) 放电过程不同电压的 EIS 谱图, c) 等效电路图

Fig. 4 Electrochemical impedance spectra of LNMO electrode at different potentials during the first charge (a) and discharge (b) processes. (c) An equivalent circuit diagram suggested by D. Aubach

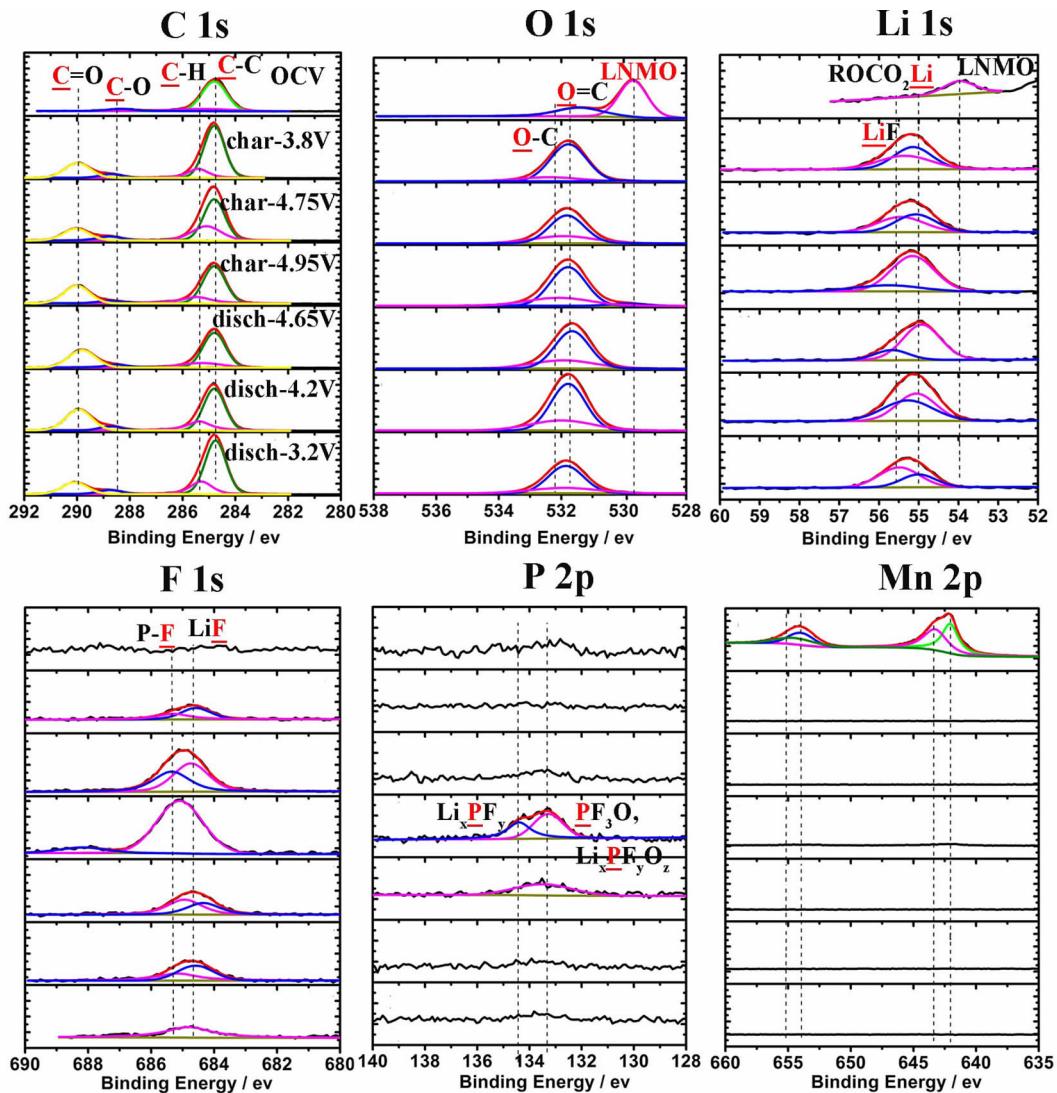


图 5 LNMO 膜电极在首次充放电过程表面组分的 XPS 谱

Fig. 5 XPS patterns of LNMO electrode obtained at different potentials during the first charge/discharge process

出现的 133.2 eV, 134.4 eV 处的 P 2p 峰, 以及 55.2 eV 处增强的 Li 1s 峰, 说明充电至高电压时, LNMO 表面产生了 LiPF₆ 电解质的分解产物(主要为 POF₃ 和少量的 Li_xPF_yO_z 和 Li_xPF_y)^[25-26, 29]. 我们前面的研究已经证明全充电态的 LNMO 具有很强的氧化性, 会和电解液反应产生更多的 H₂O 和 HF 酸^[18]. 同样, 在高电压下正极表面膜或碳酸酯溶剂会被氧化产生 H₂O, 从而促进了 LiPF₆ 的分解^[29-30]. 当进行放电时, F、P 元素的信号明显减弱, Li 1s 的 XPS 显示 LiF 在放电过程中逐渐增多, 说明高电压下 LiPF₆ 的分解产物 POF₃ 被反应掉, 生成 LiF 和其它可溶性物质^[29]. 至放电完成, LNMO 表面仍然覆盖了一层 ROCO₂Li 和 LiF. 充放电过程中的 XPS 的

测试结果说明电解液中溶剂、电解质都会参与反应, 在充电至 4.95 V 时, LNMO 正极表面覆盖一层组分为 ROCO₂Li、LiF、Li_xPF_y、Li_xPF_yO_z 或者 POF₃ 的表面膜, 其中, LiPF₆ 的分解产物 POF₃ 主要在高电压充电过程中产生. 在放电至 3.2 V 时, POF₃ 会被反应消耗, 放电完成时 LNMO 颗粒表面覆盖了一层主要由 ROCO₂Li、LiF 组成的表面膜.

2.4 LNMO 膜电极表面随循环次数的变化

前面的实验已证明经过 1 次循环后电解液的分解产物沉积在 LNMO 电极上形成一层表面膜. 当 LNMO 表面没有被有效地包覆或形成 SEI 膜时, 在长期循环过程中, 电解液将持续地被分解, LNMO 上会形成越来越厚的表面膜, 电池的阻抗

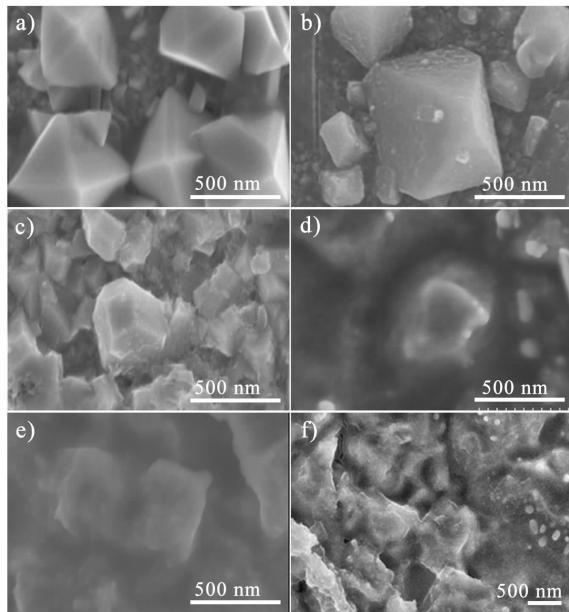


图 6 LNMO 膜电极在不同循环次数后的表面形貌变化.
a)未循环, b)一次循环, c)10 次循环, d)20 次循环, e)
50 次循环, f)100 次循环

Fig. 6 Surface morphologies of LNMO electrodes upon different cycles. a) without cycling, b) 1 cycle, c) 10 cycles, d) 20 cycles, e) 50 cycles and f) 100 cycles

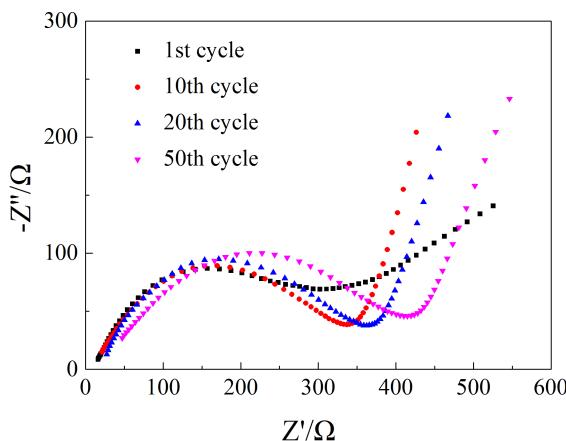


图 7 不同循环次数后的 LNMO/Li 电池的阻抗变化
Fig. 7 Impedance data for LNMO/Li cells after different cycles

将增加,循环性能将恶化^[25, 27]. 经过不同循环次数后 LNMO 电极的表面形貌的 SEM 图, 见图 6. 结果证实了我们的预测, 未循环的电极中 LNMO 颗粒表面光滑干净(图 6a), 一次循环后电极表面 LNMO 颗粒有一层薄薄的沉积物, 随着循环次数增加到 10 次, 20 次, 50 次和 100 次, 电极表面沉积物越

来越多, 厚厚的沉积物逐渐填满了颗粒之间空隙, 最后完全盖了 LNMO 颗粒. 不同循环次数后 LNMO/Li 电池的阻抗也用 EIS 表征, 结果见图 7. 与 SEM 结果一致, 随着循环次数增加, 表面膜越来越厚, 电池阻抗也逐渐增大.

3 结 论

溶胶凝胶旋涂法制备了不含导电添加剂和粘结剂的 LNMO 膜电极, 以其为对象, 研究了 LNMO 正极/电解液界面的本征性质. 研究结果显示在充放电过程中, 电解液中溶剂和电解质都会参与反应, 降解产物沉积到 LNMO 正极形成表面膜, 该表面膜的主要成分随着电压的不同组分有所不同, 其中 LiPF₆ 的降解主要发生在高电压下, 其降解产物在放电过程中又会被反应消耗掉. 电解液的降解产物不能有效地保护 LNMO 正极, 随着循环的进行, 电解液持续被反应, LNMO 正极上的表面膜不断增厚, 阻抗持续增加.

参 考 文 献 (References):

- [1] Okubo M, Hosono E, Kim J, et al. Nanosize effect on high-rate Li-ion intercalation in LiCoO₂ electrode[J]. Journal of the American Chemical Society, 2007, 129(23): 7444-7452.
- [2] Zhu J P, Xu Q B, Zhao J J, et al. Synthesis and electrochemical properties of modification LiNi_{1/2}Co_{1/2}Mn_{1/2}O₂ cathode materials for Li-ion battery[J]. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 2012, 12(3): 2534-2538.
- [3] Okubo M, Mizuno Y, Yamada H, et al. Fast Li-ion insertion into nanosized LiMn₂O₄ without domain boundaries [J]. ACS Nano, 2010, 4(2): 741-752.
- [4] Li Q Y, Zheng F H, Huang Y G, et al. Surfactants assisted synthesis of nano-LiFePO₄/C composite as cathode materials for lithium-ion batteries[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2015, 3(5): 2025-2035.
- [5] Liu J, Manthiram A. Understanding the improved electrochemical performances of Fe-substituted 5 V spinel cathode LiMn_{1-x}Ni_xO₄[J]. Journal of Physical Chemistry C, 2009, 113 (33): 15073-15079.
- [6] Kim K, Kim Y, Oh E S, et al. The role of fluoride in protecting LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ electrodes against high temperature degradation[J]. Electrochimica Acta, 2013, 114: 387-393.
- [7] Konishi H, Suzuki K, Taminato S, et al. Effect of surface Li₃PO₄ coating on LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ epitaxial thin film electrodes synthesized by pulsed laser deposition[J]. Journal of Power Sources, 2014, 269(4): 293-298.
- [8] Manthiram A, Chemelewski K, Lee E S. A perspective on the high-voltage LiMn_{1.5}Ni_{0.5}O₄ spinel cathode for lithium-

- ion batteries[J]. Energy & Environmental Science, 2014, 7(4): 1339-1350.
- [9] Xu K. Nonaqueous liquid electrolytes for lithium-based rechargeable batteries[J]. Chemical Reviews, 2004, 104(10): 4303-4417.
- [10] Zhang S S. A review on electrolyte additives for lithium-ion batteries[J]. Journal of Power Sources, 2006, 162(2): 1379-1394.
- [11] Liu J, Manthiram A. Kinetics study of the 5 V spinel cathode $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ before and after surface modifications[J]. Journal of Electrochemical Society, 2009, 156(12): A833-A838.
- [12] Wu H M, Belharouak I, Abouimrane A, et al. Surface modification of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ by ZrP_2O_7 and ZrO_2 for lithium-ion batteries[J]. Journal of Power Sources, 2010, 195(5): 2909-2913.
- [13] Xu J J, Hu Y Y, Liu T, et al. Improvement of cycle stability for high-voltage lithium-ion batteries by *in-situ* growth of SEI film on cathode[J]. Nano Energy, 2014, 5(4): 67-73.
- [14] Choi N S, Han J G, Ha S Y, et al. Recent advances in the electrolytes for interfacial stability of high-voltage cathodes in lithium-ion batteries[J]. RSC Advances, 2015, 5(4): 2732-2748.
- [15] Bae S Y, Shin W K, Kim D W. Protective organic additives for high voltage $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ cathode materials[J]. Electrochimica Acta, 2014, 125(12): 497-502.
- [16] Li B, Wang Y Q, Tu W Q, et al. Improving cyclic stability of lithium nickel manganese oxide cathode for high voltage lithium ion battery by modifying electrode/electrolyte interface with electrolyte additive[J]. Electrochimica Acta, 2014, 147: 636-642.
- [17] Wang Y, Peng Q, Yang G, et al. High-stability 5 V spinel $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ sputtered thin film electrodes by modifying with aluminium oxide[J]. Electrochimica Acta, 2014, 136(8): 450-456.
- [18] Xu J J, Xia Q B, Chen F Y, et al. Facilely solving cathode/electrolyte interfacial issue for high-voltage lithium ion batteries by constructing an effective solid electrolyte interface film[J]. Electrochimica Acta, 2016, 191: 687-694.
- [19] Han J G, Lee S J, Lee J, et al. Tunable and robust phosphate-derived surface film to protect lithium-rich cathodes in lithium-ion batteries[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2015, 7(15): 8319-8329.
- [20] Gellert M, Gries K I, Zakel J, et al. $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ thin-film cathodes on gold-coated stain less steel substrates: Formation of interlayers and electrochemical properties [J]. Electrochimica Acta, 2014, 133: 146-152.
- [21] Talyosef Y, Markovsky B, Salitra G, et al. The study of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 5-V cathodes for Li-ion batteries[J]. Journal of Power Sources, 2005, 146(1): 664-669.
- [22] Chong J, Xun S D, Zhang J P, et al. Li_3PO_4 -coated $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$: A stable high-voltage cathode material for lithium-ion batteries[J]. Chemistry-European Journal, 2014, 20(24): 7479-7485.
- [23] Tan S, Ji Y J, Zhang Z R, et al. Recent progress in research on high-voltage electrolytes for lithium-ion batteries[J]. ChemPhysChem, 2014, 15(10): 1956-1969.
- [24] Aurbach D, Levi M D, Levi E, et al. Common electroanalytical behavior of Li intercalation processes into graphite and transition metal oxides[J]. Journal of Electrochemical Society, 1998, 145(9): 3024-3034.
- [25] Duncan H, Duguay D, Abu-Lebdeh Y, et al. Study of the $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ /electrolyte interface at room temperature and 60 °C[J]. Journal of Electrochemical Society, 2011, 158(5): A537-A545.
- [26] Duncan H, Abu-Lebdeh Y, Davidson I J. Study of the cathode-electrolyte interface of $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ synthesized by a sol-gel method for Li-ion batteries[J]. Journal of Electrochemical Society, 2010, 157(4): A528-A535.
- [27] Yang L, Ravdel B, Lucht B L. Electrolyte reactions with the surface of high voltage $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ cathodes for lithium-ion batteries[J]. Electrochemical and Solid-State Letters, 2010, 13(8): A95-A97.
- [28] Kim J W, Kim D H, Oh D Y, et al. Surface chemistry of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ particles coated by Al_2O_3 using atomic layer deposition for lithium-ion batteries[J]. Journal of Power Sources, 2015, 274: 1254-1262.
- [29] Haik O, Leifer N, Samuk-Fromovich Z, et al. On the surface chemistry of LiMO_2 cathode materials ($\text{M}=[\text{MnNi}]$ and $[\text{MnNiCo}]$): Electrochemical, spectroscopic, and calorimetric studies [J]. Journal of Electrochemical Society, 2010, 157(10): A1099-A1107.
- [30] Wu C, Bai Y, Wu F. Fourier-transform infrared spectroscopic studies on the solid electrolyte interphase formed on Li-doped spinel $\text{Li}_{1.05}\text{Mn}_{1.96}\text{O}_4$ cathode[J]. Journal of Power Sources, 2009, 189(1): 89-94.

Intrinsic Interfacial Property between High-Voltage $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ cathode and Electrolyte

LI Li^{1,2}, XU Jing-jing¹, HAN Shao-jie¹, WU Xiao-dong¹, LU Wei¹, CHEN Li-wei^{1*}

(1. *i-Lab, Suzhou Institute of Nano-Tech and Nano-Bionics, Chinese Academy of Sciences, Suzhou 215125, Jiangsu, China*; 2. *University of science and technology of China, Nanoscience and Technology Institute, Suzhou 215125, Jiangsu, China*)

Abstract: To obtain high energy density, developing high-voltage cathode materials is an effective approach. The cathode/electrolyte interface stability is the key factor for the cycle performance and safety performance of high-voltage lithium ion batteries. It is, therefore, of significant importance to study the stability of cathode/electrolyte interface. However, many reports have shown that at the cathode/electrolyte interface the cathodes were prepared by coating the mixture of active materials with a conductive additive and a binder on an Al current collector. The introduction of additives will interfere the surface morphology and component analyses, resulting in difficulty to acquire the intrinsic information at the cathode/electrolyte interface. In this paper, the $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ (LNMO) film electrodes were prepared via sol-gel method without using conductive additive and binder. The surface morphology and the intrinsic property of LNMO electrode/electrolyte interface during the charge/discharge process were studied by scanning electron microscopy (SEM), atomic force microscopy (AFM), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and Electrochemical impedance spectroscopy (EIS). The results demonstrated that both solvents and LiPF_6 salt degraded during the charge/discharge process. The degradation of LiPF_6 mainly happened at the high-voltage charge process and the intermediate POF_3 was unstable which continued to be reacted during the discharge process. The degraded residues deposit on the surface of LNMO cathode to form a surface film and the compositions of the surface film varied with voltages during the electrochemical process.

Key words: high-voltage $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ cathode material; cathode/electrolyte interface; intrinsic property; solid electrolyte interphase; oxidized decomposition of electrolyte; surface film