

Názov projektu:	Materiály pre vylepšenie bezpečnosti Li-ion batérií
Akronym:	ENSAMAT
TRL:	1-3
Kód:	09I04-03-V02-00028
Začiatok projektu:	1.1.2025
Doba trvania	20 mesiacov

Deliverable number	Deliverable	Work package code	Entity responsible for deliverable	Type	Access and dissemination	Method of verification	Delivery (project implementation month)
D3.2	ALD coatings on cathodes	WP3	IEE SAS	Report	P	Experimental results	M9

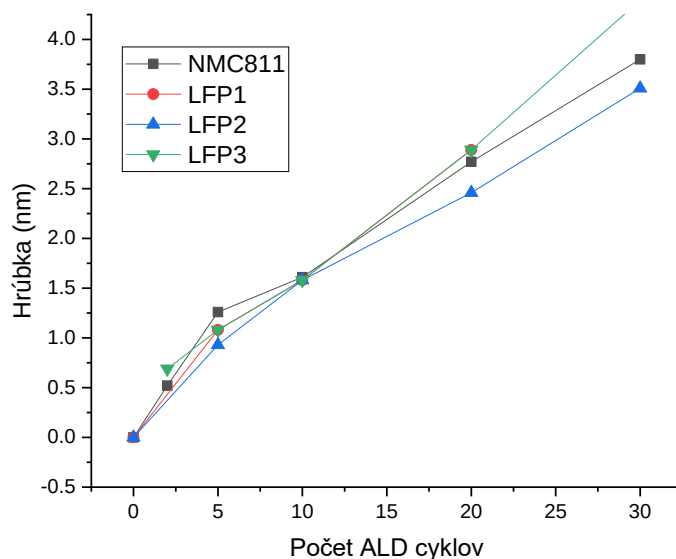
D 3.2 Vrstvy ALD na katódach

Komerčné katódy (NEI Corporation) na báze vrstevnatých oxidov LiFePO_4 (LFP) a LiNiMnCoO_2 (NMC811) sú využité ako porovnávacie materiály pre katódy Li-iónovej batérie. Obidve typy katód sa používajú v dnešných Li-iónových batériách vďaka cenovej prístupnosti a dlhodobej cyklovateľnosti (LFP) a vysokej špecifickej energetickej kapacite (NMC). V rámci projektu sme sa zamerali na vylepšenie vlastností najmä na zlepšenie kapacity katód pri vyšších rýchlostiach nabíjania ($C=1$, nabitie 0-100% za 1 hod, $C=2$, nabitie 0-100% za 30 min).

Rast tenkých vrstiev Al_2O_3 pomocou ALD

Na katódy LFP a NMC boli nanesené veľmi tenké vrstvy Al_2O_3 s využitím nanášania po atomárnych vrstvách (atomic layer deposition, ALD). Pre ALD rast bol použitý organokovový prekurzor trimetyl aluminium (TMA, $(\text{CH}_3)_3\text{Al}$) a vodné pary, H_2O . Pred začatím ALD rastu katódové materiály LFP a NMC boli vložené do nanášacej komory ALD a držané pri teplote 100°C počas 1 hodiny. Pre rast na katódach LFP a NMC sme použili režim rastu upravený pre porózne materiály. Rast pre porózne materiály spočíval v predĺžení dávkovania prekurzorov a vodnej pary. Predpokladáme, že v dôsledku vysokého tlaku TMA a H_2O bola počas procesu pokrytá podstatná časť elektród. Nanosené Al_2O_3 boli amorfné a súvislé bez defektov tzv. pinholes, teda dier vo vrstve.

Obr. 1 ukazuje závislosť hrúbky vrstiev Al_2O_3 na počte cyklov pre elektródy LFP a NMC. Hrúbka vrstiev bola určená meraním pomocou elipsometrie na podložkách Si umiestnených spolu s elektródami na držiaku vzoriek v ALD komore. Depozícia ALD bola nastavená na 100°C , kde je rast stabilný a teplota dostatočne vysoká na to, aby nedochádzalo ku kondenzácii prekurzorov. ALD preukázalo dobrú saturáciu v s časmi pulzov a preplachov 0,5s–40s–0,5s–80s.

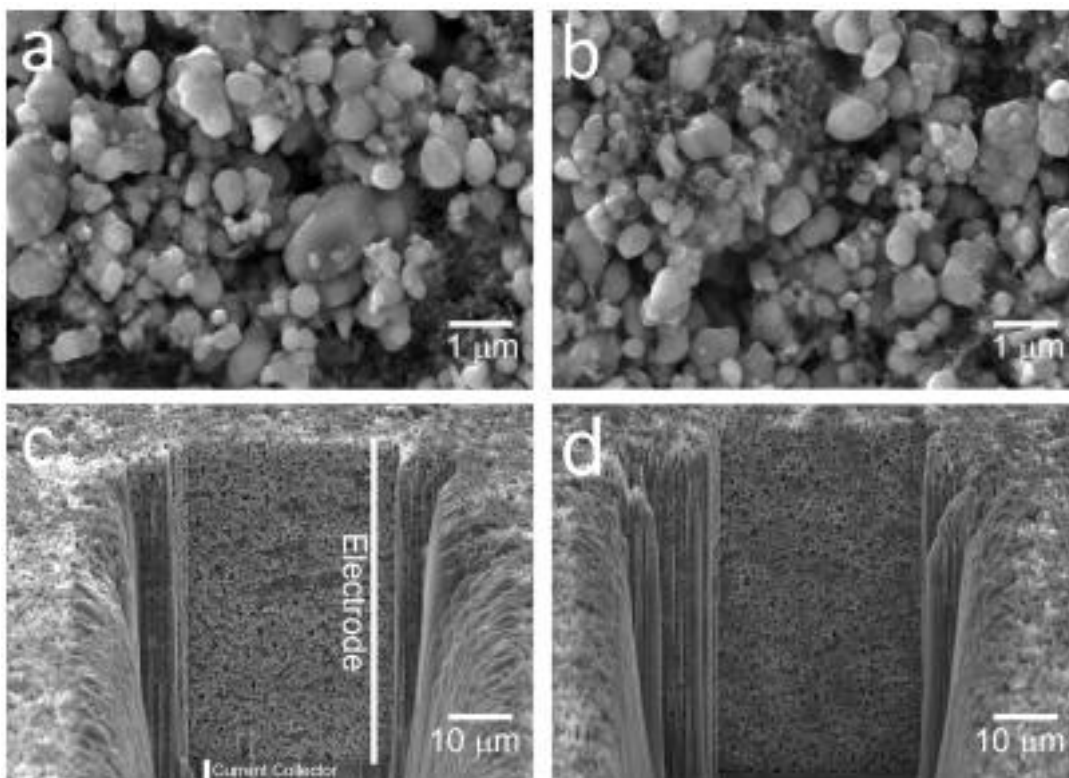


Obr. 1. Závislosť hrúbky vrstiev Al_2O_3 na elektródach LFP a NMC od počtu ALD cyklov.

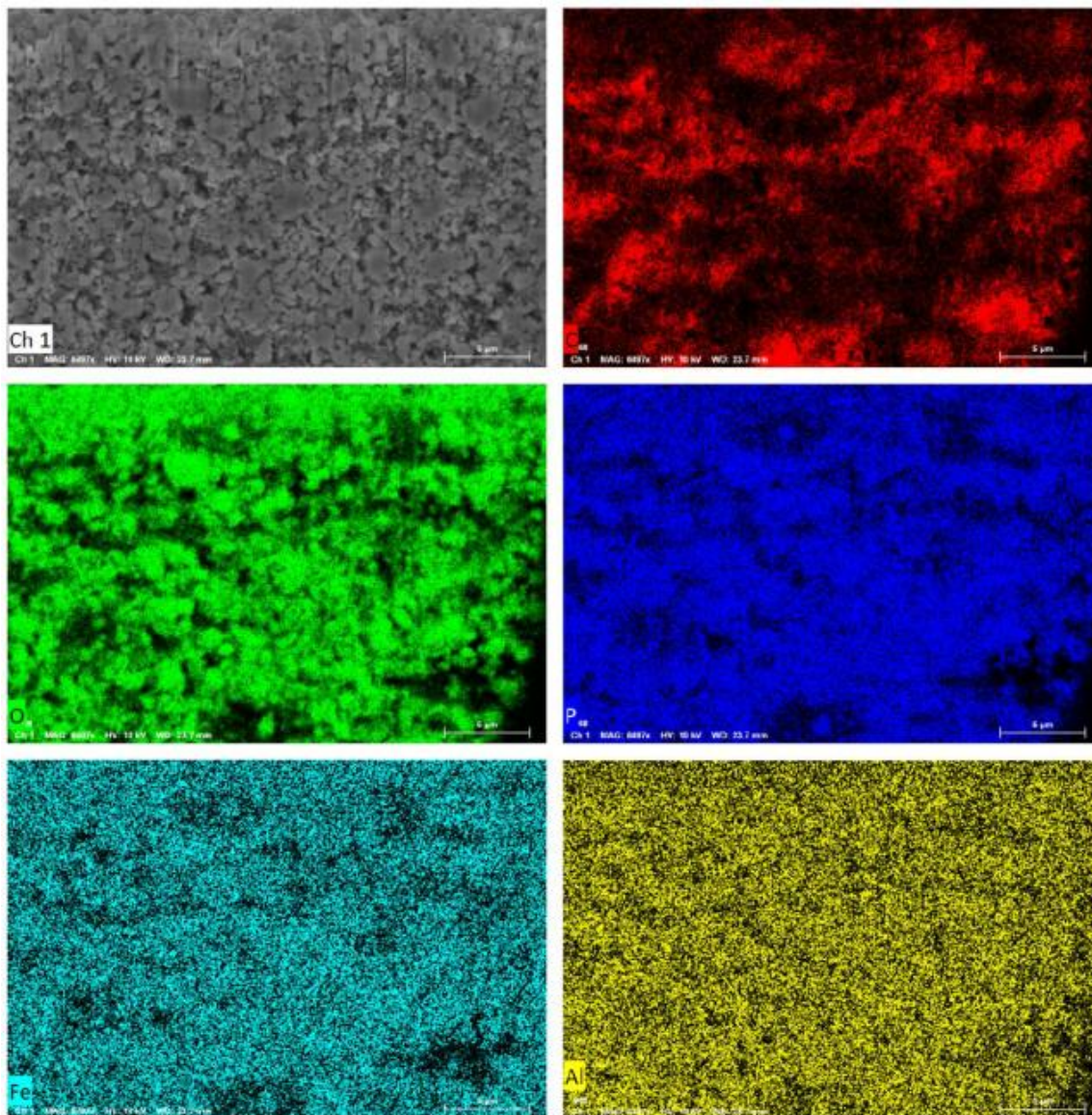
ALD rast na jeden cyklus (growth per cycle, GPC) bol 0,12 nm. Keďže určenie hrúbok Al_2O_3 vrstiev priamo na poróznych elektródach nebolo možné, pre jednoduchosť sme ďalej pracovali s hrúbkou určenou na týchto Si podložkách.

Ochranné Al_2O_3 vrstvy na katóde LiFePO_4 .

Morfológia povrchu a prierezu katód LFP bola skúmaná pomocou skenovacieho elektrónového mikroskopu (scanning electron microscopy, SEM). Prierez elektród bol vyhotovený s využitím fokusovaného zväzku iónov Ga^+ s urýchľovacím napätím 10 kV. Na obr. 2 je ukázaný povrch LFP katódy pred nanosením (obr. 2a) a po nanosení 5 cyklov ALD vrstvy Al_2O_3 (obr. 2b). Z porovnania obrázkov 2a a 2b vyplýva, že nanosením Al_2O_3 vrstvy neprišlo k zmene morfológie katódy. Obrázky 2c a 2d ukazujú prierez pôvodnej LFP katódy (obr. 2c) a prierez LFP katódy s 5 ALD cyklami Al_2O_3 . Opäť sa ukazuje, že nanosením Al_2O_3 vrstvy neprišlo k zmene morfológie prierezu katódy.

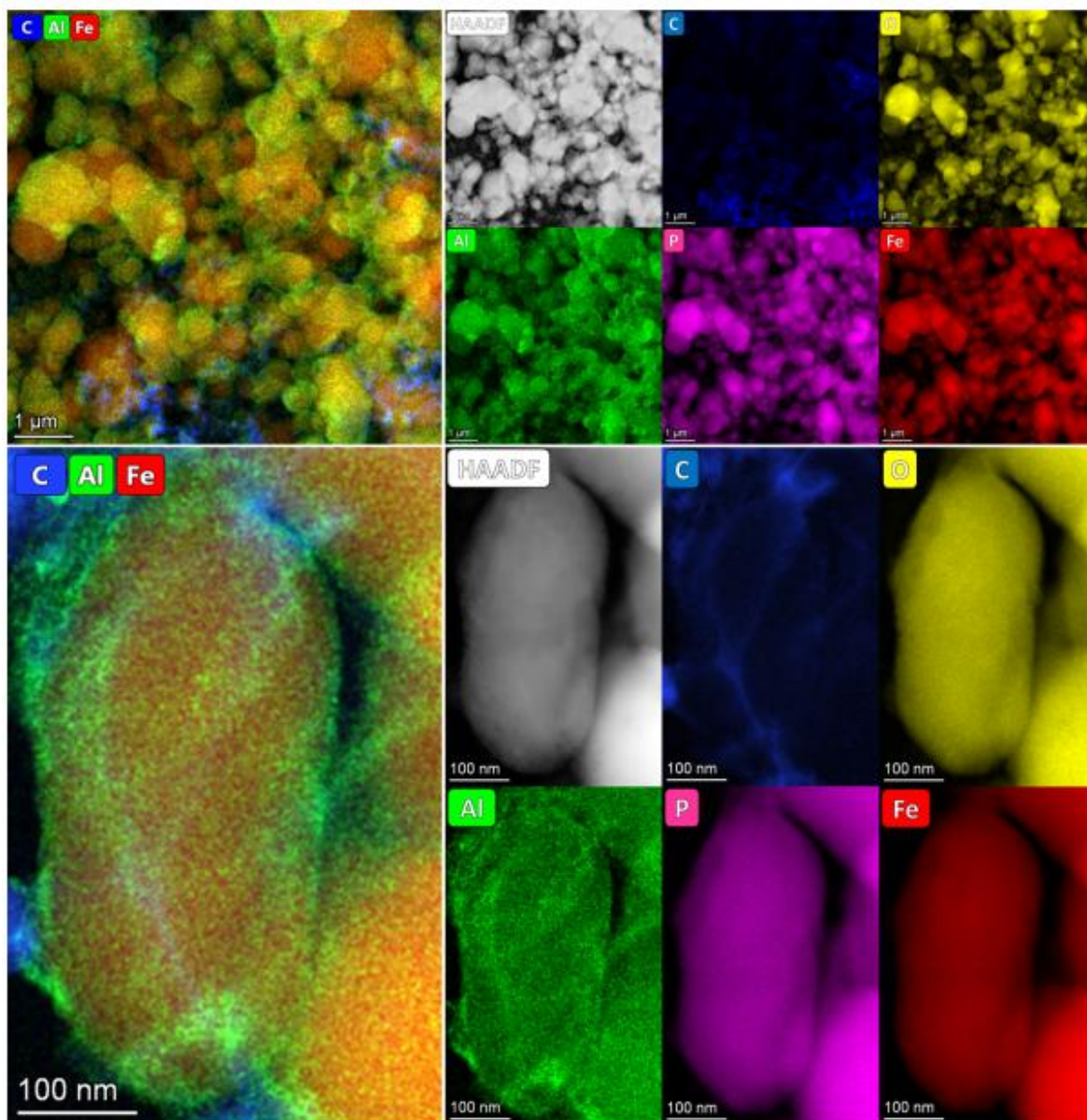


Obr. 2. Povrch pôvodnej katódy LFP (a) a katódy s 5 ALD cyklami Al_2O_3 .



Obr. 3. Rozdelenie prvkov C, O, P, Fe a Al po priereze katódy LiFePO₄.

Obr. 3 ukazuje rozdelenie prvkov C, O, P, Fe a Al po priereze katódy LiFePO₄. Z rozdelenia prvkov po priereze je vidieť, že všetky prvky sú homogénne rozdelené po priereze, vrátane rozdelenia Al. Zastúpenie pochádza z nanášania tenkej vrstvy Al₂O₃ pomocou ALD. To znamená, že Al₂O₃ preniklo celou vrstvou vďaka pórovitému charakteru katódy LFP.



Obr. 4. Vysoko-uhlová transmisná elektrónová mikroskopia tmavého poľa (High-angle angular dark-field scanning transmission electron microscopy (HAADF-STEM)) elektródy LiFePO_4 pokrytú tenkou vrstvou Al_2O_3 . Vrchná časť ukazuje mapu prítomných prvkov C, O, Al, P, Fe. Dolná časť ukazuje jednotlivú časticu LFP, získanú mechanickou prípravou – škrabaním.

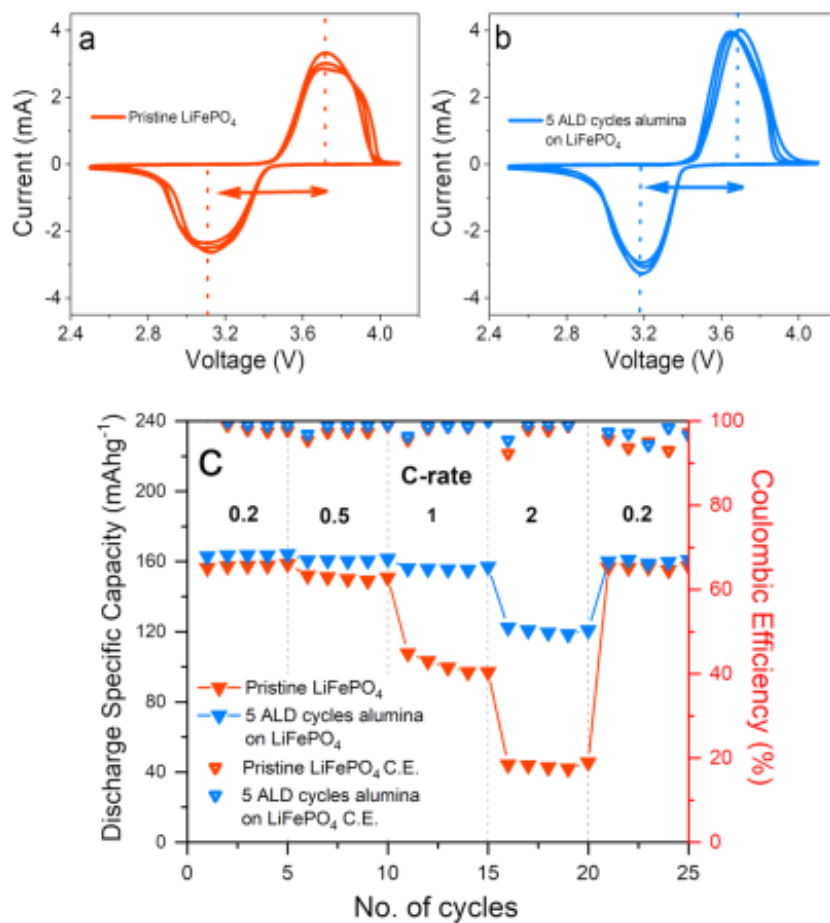
Vysoko-uhlová transmisná elektrónová mikroskopia tmavého poľa (High-angle angular dark-field scanning transmission electron microscopy (HAADF-STEM)) LFP katódy s tenkou vrstvou Al_2O_3 , nanesenou technológiou ALD je ukázaná na obr. 4. Prvkové rozloženie obrázku z transmisnej elektrónovej mikroskopie ukazuje prítomnosť Al_2O_3 najmä na hraniciach LiFePO_4 častice a dokazuje tak úlohu ochrannej vrstvy aj v objeme pórovitej elektródy LFP.

Elektrochemické vlastnosti katódy LiFePO_4 pokrytej ochrannou vrstvou Al_2O_3 .

Elektrochemické vlastnosti katód LiFePO_4 pokrytých ochrannou vrstvou Al_2O_3 boli najprv realizované v tzv. half cell configuration, t.j. keď boli vlastnosti LFP katódy merané oproti Li^+ anóde s využitím testovacích prípravkov PAT-cell od EL-CELL GmbH. Katódy boli pokryté 5 ALD cyklami Al_2O_3 . Vždy boli porovnávané vlastnosti LFP katód pokrytých vrstvou Al_2O_3 s pôvodnou katódou bez ochrannej vrstvy.

Formovanie katód bolo realizované meraním závislosti prúdu od napätia (CV meranie) s rýchlosťou 0,1 mV/s v rozmedzí 2,4 – 4,1 V, obr. 5a, b. Porovnanie CV charakteristiky nepokrytej (pristine) a pokrytej katódy LiFePO_4 5 ALD cyklami ukazuje oxidačno-redukčné maximá pri vyznačených napätiach. Priebeh CV charakteristík indikuje dobre definovanú a stabilnú redox reakciu. Oxidačno-redukčné maximá sú pre katódu pokrytú Al_2O_3 vrstvou užšie a ukazujú tak na pozitívny efekt pokrytia.

Galvanostatické merania nabíjania/vybíjania pri rôznych rýchlostiach pôvodnej a Al_2O_3 pokrytej katódy LiFePO_4 boli realizované v rozsahu 2,5 – 4,1 V oproti Li/Li^+ , obr. 5c. Boli použité nasledovné rýchlosti nabíjania/vybíjania C: 0,2, 0,5, 1, 2. Rýchlosť nabíjania/vybíjania 1C znamená nabitie/vybitie batérie za 1 hod.

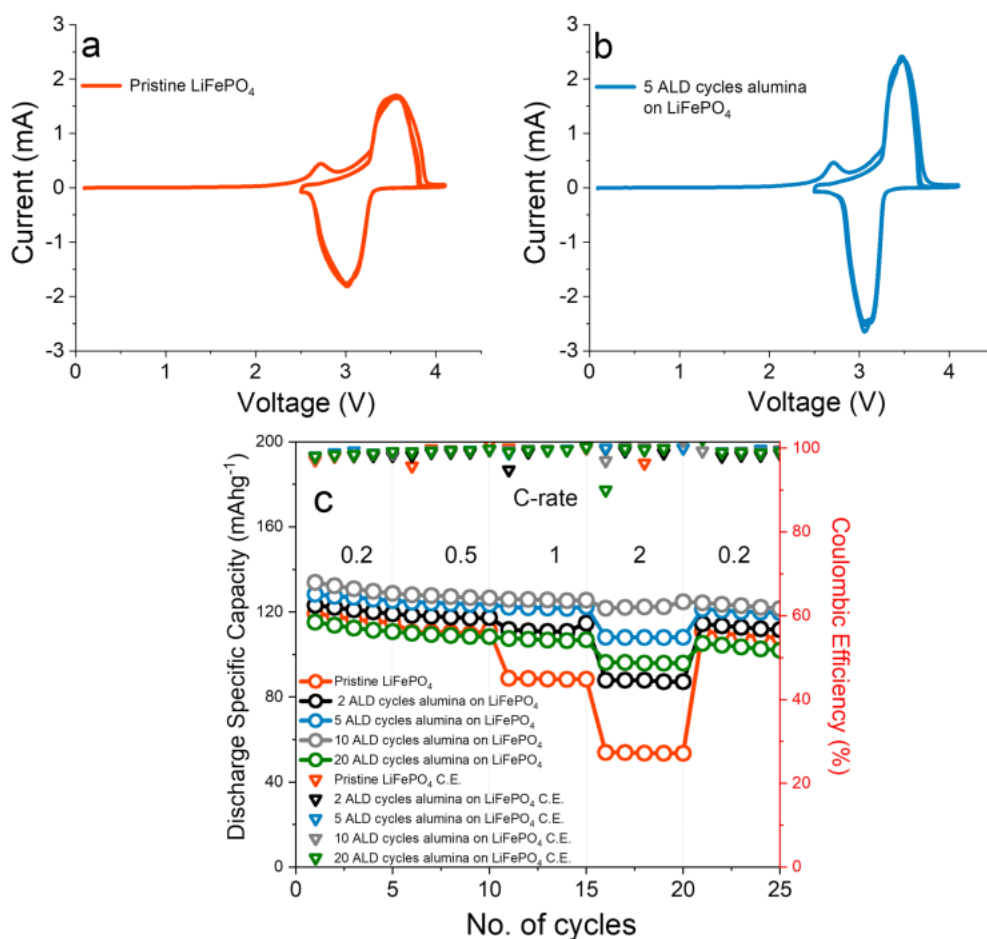


Obr. 5. Elektrochemické merania katódy LiFePO_4 nepokrytej (pristine) a pokrytej 5 ALD cyklami Al_2O_3 v konfigurácii s Li anódou (half-cell configuration).

Pre nízke hodnoty nabíjania/vybíjania $C=0,2$ kapacita LiFePO_4 dosahuje hodnotu 160 mAh/g, blízku teoretickej kapacity, tak ako ju udáva výrobca (170 mAh/g). Z obr. 5 je vidieť, že pri vyšších hodnotách rýchlosti nabíjania/vybíjania $C=1$ a $C=2$ katóda LiFePO_4 dosahuje až 3-krát vyššiu hodnotu kapacity. Táto hodnota poukazuje na pozitívny efekt pokrytia katódy LiFePO_4 ultra-tenkou vrstvou Al_2O_3 s využitím ALD.

Elektrochemické vlastnosti katód LiFePO_4 pokrytých ALD vrstvami Al_2O_3 boli merané aj v konfigurácii s grafitovou anódou, tzv. full cell-configuration, obr. 6. Podobne ako v prípade konfigurácie s Li/Li^+ anódou, CV merania ukázali príslušné redox maximá. Katóda pokrytá 5 ALD cyklami Al_2O_3 , (obr. 6b) je charakterizovaná užším maximom a vyššou hodnotou prúdu v tomto maxime. Opäť môžeme konštatovať, že priebeh CV charakteristík indikuje dobre definovanú a stabilnú redox reakciu. Oxidačno-redukčné ukazujú tak na pozitívny efekt Al_2O_3 pokrytia.

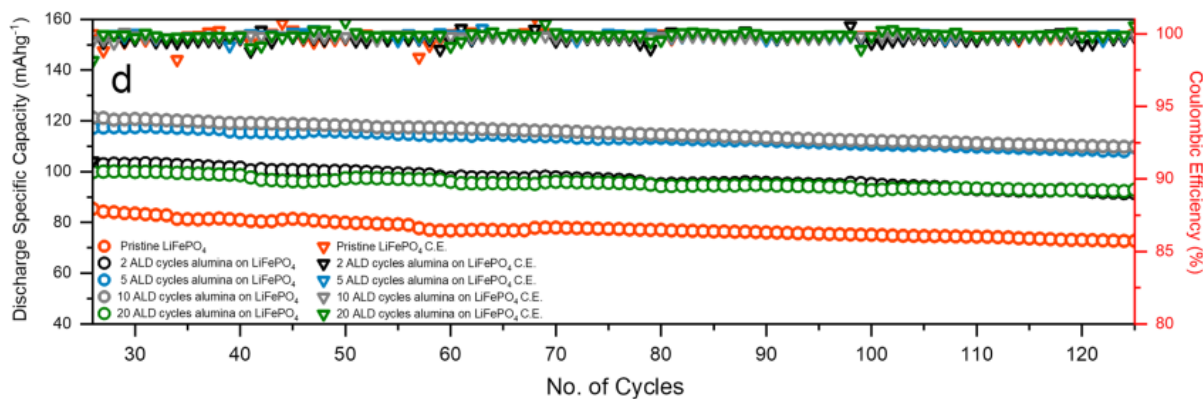
Pre galvanostatické určenie kapacity pri rôznych rýchlostiach nabíjania a vybíjania pôvodnej a Al_2O_3 pokrytej katódy LiFePO_4 boli realizované merania v rozsahu 2,5 – 4,1V, obr. 6c. Boli použité nasledovné rýchlosti nabíjania/vybíjania C : 0,2, 0,5, 1, 2. Pre nízke hodnoty nabíjania/vybíjania $C=0,2$ kapacita LiFePO_4 v konfigurácii s grafitovou anódou dosahuje hodnotu približne 120 mAh/g. Z obr. 6c je vidieť, že zatiaľ čo kapacita nepokrytej



Obr. 6. Elektrochemické merania katódy LiFePO_4 nepokrytej (pristine) a pokrytej 5 ALD cyklami Al_2O_3 v konfigurácii s grafitovou anódou (full-cell configuration).

katódy pri vyšších rýchlostiach nabíjania/vybíjania pomerne výrazne poklesla, pri vyšších hodnotách rýchlosti nabíjania/vybíjania $C=1$ a $C=2$ kapacita katódy LiFePO_4 pokrytej 10 ALD cyklami Al_2O_3 prakticky vôbec nepoklesla. Tento jav opäť poukazuje na pozitívny efekt pokrytia katódy LiFePO_4 ultra-tenkou vrstvou Al_2O_3 s využitím ALD.

V ďalšom sme skúmali dlhodobú stabilitu LiFePO_4 katódy pri nabíjaní/vybíjaní rýchlosťou $C=1$, obr. 7. Všetky LiFePO_4 katódy pokryté Al_2O_3 sa vyznačujú vyššími hodnotami kapacity v porovnaní s nepokrytou elektródou. Katódy pokryté 5 a 10 ALD cyklami majú najvyššiu hodnotu kapacity a tiež výbornú dlhodobú stabilitu.

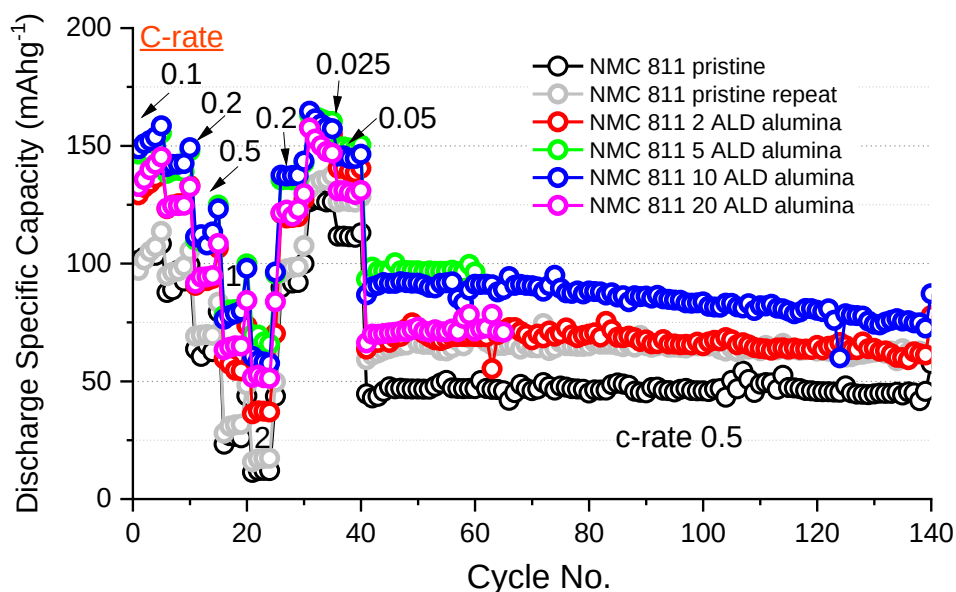


Obr. 7. Dlhodobá stabilita LiFePO_4 katód pri rýchlosti nabíjania/vybíjania $C=1$.

Ochranné Al_2O_3 vrstvy na katóde LiNiMnCoO_2 (NMC811)

Ochranné vrstvy Al_2O_3 boli na katóde LiNiMnCoO_2 (NMC811) pripravené za rovnakých podmienok ako na katóde LFP. Obr. 8 ukazuje závislosť špecifickej kapacity pri vybíjaní rôznou rýchlosťou v závislosti od počtu nabíjajúcich/vybíjajúcich cyklov.

Významný efekt je zvýšenie kapacity Al_2O_3 pokrytých vrstiev pri vyšších hodnotách nabíjania ($C \geq 1$) v porovnaní s nepokrytou katódou. Katódy pokryté vrstvami 5-10 ALD cyklov majú najlepšie vlastnosti a môžeme teda konštatovať že hrúbka 5-10 cyklov ALD je z tohto hľadiska optimálna. Ukázalo sa tiež, že dlhodobá stabilita Al_2O_3 pokrytých katód LiNiMnCoO_2 je veľmi dobrá v porovnaní s nepokrytou katódou.



Obr.8. Elektrochemické merania špecifickej kapacity katódy LiNiMnCoO_2 (NMC811) nepokrytej (pristine) a pokrytej 2, 5, 10 a 20 ALD cyklami Al_2O_3 v konfigurácii s Li anódou (half-cell configuration).

Zhrnutie výsledkov

Výsledky elektrochemických meraní katód LiFePO_4 pokrytých vrstvami Al_2O_3 pomocou nanášania po atomárnych vrstvách ALD ukázali pozitívny efekt pokrytí. Ultra tenké vrstvy Al_2O_3 majú pozitívny efekt na elektrochemické vlastnosti LiFePO_4 katód najmä tým že sa správajú ako ochranné vrstvy medzi katódou a elektrolytom a znižujú štrukturálnu degradáciu LiFePO_4 . Významný efekt je zvýšenie kapacity Al_2O_3 pokrytých vrstiev pri vyšších hodnotách nabíjania ($C \geq 1$) v porovnaní s nepokrytou katódou. Katódy pokryté vrstvami 5-10 ALD cyklov majú najlepšie vlastnosti a môžeme teda konštatovať že hrúbka 5-10 cyklov ALD je z tohto hľadiska optimálna. Ukázalo sa tiež, že dlhodobá stabilita Al_2O_3 pokrytých katód LiFePO_4 je veľmi dobrá v porovnaní s nepokrytou katódou. Použitie ochranných Al_2O_3 vrstiev s hrúbkou $\sim \text{nm}$ sa ukázalo ako efektívny spôsob zvýšenia elektrochemických vlastností katód LiFePO_4 . Výsledky tejto štúdie boli publikované autorským kolektívom v renomovanom medzinárodnom vedeckom časopise [1].

Podobné výsledky boli dosiahnuté aj pre LiNiMnCoO_2 katódy pokryté tenkými ALD vrstvami Al_2O_3 . Pri vyšších hodnotách nabíjania ($C \geq 1$) sa ukázala až 5-násobne vyššia kapacita LiNiMnCoO_2 katód pokrytých 10 ALD cyklami Al_2O_3 v porovnaní s nepokrytou elektródou.

Celkove môžeme konštatovať, že pokrytie katód LiFePO_4 a LiNiMnCoO_2 pre Li-iónové batérie zvyšuje ich kapacitu v porovnaní s nepokrytými elektródami najmä pri vyšších rýchlostiach nabíjania/vybíjania a výrazne tak prispieva k zvýšeniu bezpečnosti použitia týchto katód v Li-iónových batériách.

Literatúra

- [1] P. P. Sahoo, B. Hudec, M. Mičušík, M. Mikolášek, M. Precnerová, P. Švec Jr., P. Nadáždý, S. Mičky, M. Zubair, P. Šiffalovič, K. Frohlich: Enhanced performance of LiFePO_4 cathodes with alumina nanocoating by atomic layer deposition: insight from electrochemical, operando X-ray diffracton, and X-ray photoelectron spectroscopy analyses. *ACS Appl. Energy Mater.* 2025, 8, 10594-10607.
<https://doi.org/10.1021/acsaem.5c01523>