

# 磁控溅射制备全固态薄膜锂离子二次电池及其性能研究\*

耿利群<sup>1</sup>, 任岳<sup>1</sup>, 王定友<sup>2</sup>, 朱仁江<sup>1,3</sup>, 陈涛<sup>1</sup>

(1. 重庆师范大学物理与电子工程学院, 重庆 401331;

2. 江西机电职业技术学院电气工程系, 江西南昌 330013;

3. 重庆大学物理学院, 重庆 400030)

**摘要:**在 SUS304 不锈钢衬底上以粉末靶材为溅射靶源, 利用射频磁控溅射技术制备出非晶态结构的  $V_2O_5$ 、LiPON 和  $LiMnO_4$  薄膜, 并借助扫描电子显微镜(SEM)测试手段对薄膜的形态进行表征。用此 3 种沉积的材料依次作为薄膜电池的负极、固体电解质和正极, 金属钒则作为集电极, 成功制备出全固态薄膜锂离子二次电池。实验结果表明, 截止电位控制在 0.3~4.0 V 之间测试时, 该薄膜电池具有良好的充放电特性; 经过 500 次循环后, 其电化学性能趋于稳定, 放电容量保持在  $2.67 \mu Ah/cm^2$  左右; 采用恒定电流为  $20 \mu A$  进行循环性能测试时, 首次放电容量达到  $4.41 \mu Ah/cm^2$ , 循环寿命则可达 1 500 次以上。

**关键词:**全固态薄膜锂离子二次电池; 磁控溅射; 制备; 电化学性能

**中图分类号:** TM912.9

**文献标志码:** A

**文章编号:** 1672-6693(2013)03-0111-04

随着电子和信息技术产业迅速的发展, 航空航天、民用计算机、IC 卡、便携式电话、小型情报终端和腕式通信器材等也得到了快速的发展, 在外观设计和造型上则也是日新月异。可柔性全固态薄膜锂离子二次电池以其制作简单、形状任意、可靠性高、能量密度高和重量轻等优点, 成为了微型器件及高效能源的优良选择之一<sup>[1]</sup>。

自美国橡树岭国家实验室(ORNL) Bates<sup>[2]</sup> 等人利用磁控溅射技术开发出综合性能较为优越的无机电解质材料 LiPON 薄膜以来, 其已成为制备薄膜电池的一个极其重要的技术<sup>[3-5]</sup>。由于  $LiMnO_4$  具有较高的理论能量密度、成本低和环境友好等优点, 其成为了正极材料最优良的选择之一<sup>[6-7]</sup>。然而, 非晶态  $V_2O_5$  材料因其具有高的比容量和更好的循环性能, 故其可以作为正极材料, 也可以作为负极材料<sup>[3,8]</sup>。

本文采用  $LiMnO_4$  薄膜作为正极材料,  $V_2O_5$  薄膜作为负极材料, LiPON 薄膜作为固体电解质材料, 制备出了全固态薄膜锂离子二次电池, 并研究了该薄膜电池的电化学性能及各层薄膜的形貌。

## 1 实验

全固态薄膜锂离子二次电池的制备是在 JGP600 型多功能超高真空磁控溅射镀膜系统中完成的, 该系统由不锈钢真空主溅射室和具有磁力传动机构的进样

室组成, 溅射室有 5 个溅射靶位, 进样室主要由样品库、退火炉和反溅靶位构成。该系统通过机械泵和分子泵组成两级真空抽取系统, 本底真空度主溅射室可达  $10^{-6}$  Pa, 进样室可达  $10^{-4}$  Pa。工作气体有氧气、氮气和氩气并通过质量流量控制仪分别独立控制。

实验研究的全固态薄膜锂离子二次电池采用了如图 1 所示的薄膜电池结构, 负极  $V_2O_5$  薄膜是利用陶瓷靶作为溅射靶, 在高纯氩气(99.999%)和高纯氧气(99.99%)混合成一定的比例作为环境气体射频溅射制作的。然而, 正极  $LiMnO_4$  薄膜和固体电解质 LiPON 薄膜则是采用自制的粉末靶材为溅射靶, 依次在高纯氩气(99.999%)和高纯氮气(99.999%)作为环境气体射频溅射制作的。正、负集电极薄膜则采用金属 V 靶(99.99%)进行直流溅射制备。

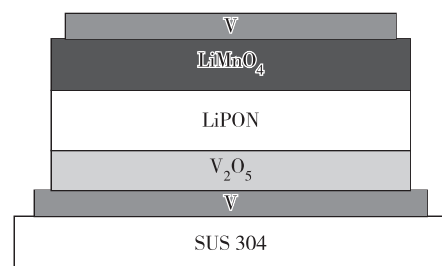


图 1 全固态薄膜锂离子二次电池结构图

\* 收稿日期: 2012-09-28 修回日期: 2013-02-28 网络出版时间: 2013-05-20 18:04

资助项目: 重庆市科技攻关计划项目(No. CSTC2009AB6138); 重庆长安新能源汽车有限公司资助项目(No. CSTC2010AB6110)

作者简介: 耿利群, 男, 硕士研究生, 研究方向为薄膜锂离子电池, E-mail: glq1113@163.com; 通讯作者: 任岳, E-mail: renyuechongqing@yahoo.cn

网络出版地址: [http://www.cnki.net/kcms/detail/50.1165.N.20130520.1804.201303.111\\_022.html](http://www.cnki.net/kcms/detail/50.1165.N.20130520.1804.201303.111_022.html)

全固态薄膜锂离子二次电池制备步骤如下:1) 在 K9 玻璃衬底上溅射沉积成膜,来确定每层薄膜的成膜质量与溅射功率、工作气体成分以及压强等溅射工艺之间的关系,测试膜厚和薄膜形貌,并利用自行设计的掩模板来镀膜,从而确定单层薄膜的电学特性;2) 在厚度为 0.06 mm 的 SUS304 不锈钢衬底材料上依次溅射沉积负极集电极、负极、固体电解质、正极和正极集电极薄膜,其具体制备参数如表 1 所示。

采用台阶仪(XP-1, Ambios Technology Inc.)测定薄膜的厚度,通过扫描电子显微镜(SEM, JSM6460LV)观察单层薄膜材料的形貌,并采用电池评测系统(LAND CT2001A)表征单体薄膜电池的电化学性能。以上实验测试均在室温下进行。

表 1 薄膜电池各层薄膜的制备参数

材料名称	溅射压强/Pa	溅射功率/W	工作气体	溅射时间/s	推定膜厚/nm
V	0.8	100	Ar	600	150
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1.2	130	Ar : O <sub>2</sub> = 9 : 1	9 600	200
Li <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	0.6	110	N <sub>2</sub>	28 800	800
LiMnO <sub>4</sub>	1.2	120	Ar	10 800	600
V	1.6	80	Ar	900	200

## 2 结果与讨论

### 2.1 单层薄膜电池材料的表面形貌

全固态薄膜锂离子二次电池是由多层薄膜复合构成,通过研究单层薄膜的制备工艺与功能特性,以实现薄膜电池的性能稳定。

图 2(a)是在 K9 玻璃基片上射频溅射沉积 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 薄膜表面的 SEM 形貌照片,可以看出薄膜表面非常均匀、光滑,没有出现任何晶型结构;在图 2(b)薄膜的断面照片中也可以看出,薄膜平滑致密,无针孔或裂缝等缺陷的现象,其薄膜与基片的结合也较好。通过对整个薄膜的形貌分析可知,在采用磁控溅射技术制备出的 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 负极薄膜具有非晶态的特征。然而,负极薄膜的表面形貌对全固态薄膜锂离子二次电池影响很大,因固体电解质薄膜是直接溅射沉积在负极薄膜的表面之上,负极薄膜所出现的缺陷将可能出现在固体电解质薄膜上,进而可能会造成薄膜电池漏电甚至会造成短路的现象。

图 3 是在高纯 N<sub>2</sub> 环境气体中磁控溅射沉积的 LiPON 薄膜形貌 SEM 照片。在图 3(a)中, LiPON 薄膜表面有一些数十纳米的小颗粒,但并没有任何大颗粒和颗粒团聚的现象;同时该薄膜表面比图(2)中 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 薄膜的表面粗糙,这可能由于在溅射成膜过程中,被溅射粒子获得动能较小,造成了薄膜表面粒子迁移率低,最终使得薄膜表面粗糙程度增大。然而,由于薄膜表

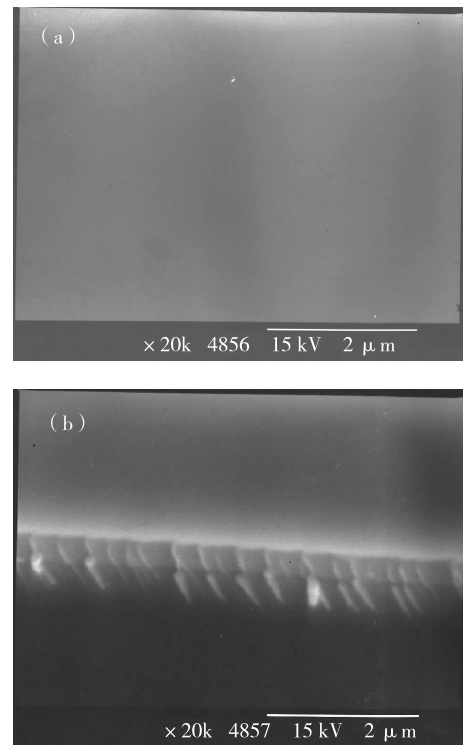


图 2 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 薄膜表面(a)和断面(b)的 SEM 照片

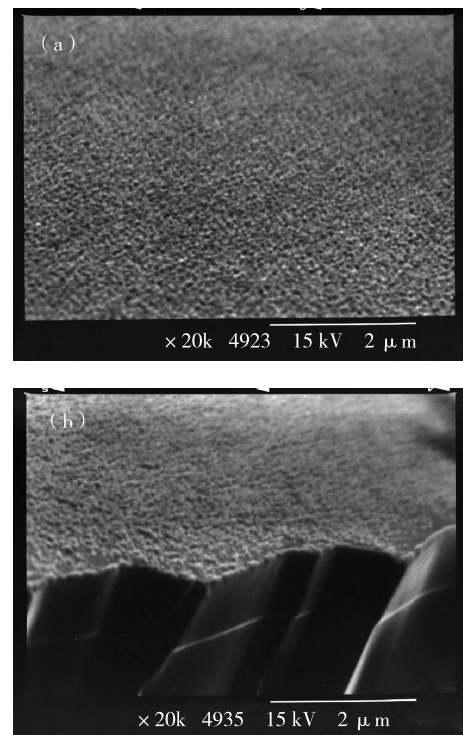


图 3 LiPON 薄膜表面(a)和断面(b)的 SEM 照片

面的粗造度会影响到固体电解质薄膜的离子电导率<sup>[9]</sup>,进而则使得薄膜电池的放电容量及循环寿命等电化学特性也将会受到影响。在图 3(b)薄膜的断面照片可知,薄膜较平整致密,也没有出现针孔或裂缝等缺陷。对于固体电解质薄膜而言,没有这些致命的缺陷则极为重要,因其直接决定了薄膜电池的诸多电化学性能。虽然 LiPON 薄膜表面具有分布均匀的细小

颗粒,但其所呈现的整个薄膜形貌照片,则可表明达到了  $\text{LiMnO}_4$  薄膜的覆盖指标。

图 4(a)中的  $\text{LiMnO}_4$  薄膜比图 3 中  $\text{LiPON}$  薄膜表面更平整,但没有图 3 中  $\text{V}_2\text{O}_5$  薄膜表面平滑。 $\text{LiMnO}_4$  薄膜表面有些粗糙,其中可能是衬底或基层薄膜较为粗糙造成的,也有可能是在溅射过程中缺氧所造成的。从图 4(b)  $\text{LiMnO}_4$  薄膜断面的 SEM 照片可观测出,薄膜没有呈现出针孔或剥落等缺陷的现象,这表明  $\text{LiMnO}_4$  薄膜与其它薄膜的匹配良好,也不会因为相互之间的应力不同而造成裂缝或脱落的现象。对于正极薄膜而言,表面平滑、洁净,同时没有裂缝或脱落等缺陷,这决定着薄膜电池的比容量和循环寿命。

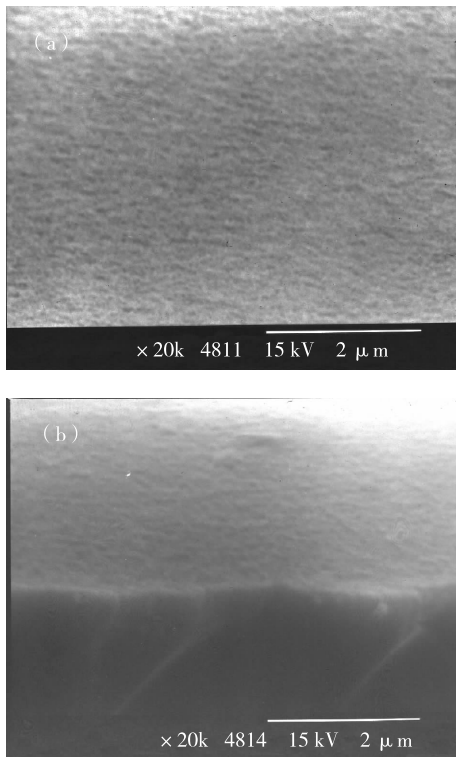


图 4  $\text{LiMnO}_4$  薄膜表面(a)和断面(b)的 SEM 照片

### 2.2 薄膜电池的电化学性能

薄膜电池制作完成后使用充放电测试仪测试其电化学性能,样品的表面积为  $16\ \text{cm}^2$ ,测试电流恒定为  $20\ \mu\text{A}$ ,充放电循环 1 500 次。采用电压限制模式,充电电压限制为  $4.0\ \text{V}$ ,放电深度为  $0.3\ \text{V}$ 。

从图 5 可知薄膜电池的首次充电容量为  $5.81\ \mu\text{Ah}/\text{cm}^2$ ,放电容量为  $4.41\ \mu\text{Ah}/\text{cm}^2$ ,充放电效率则达到  $75.9\%$ 。在  $500\sim 1\ 000$  次循环测试中,充放电容量的变化相对平缓;而在  $1\ 200\sim 1\ 400$  次循环之间,充放电容量有一个明显的衰减过程;但后 100 次的循环中,充放电容量分别在  $2.37\ \mu\text{Ah}/\text{cm}^2$  和  $2.21\ \mu\text{Ah}/\text{cm}^2$  左右整体趋于稳定,同期单次循环容量衰减约  $0.02\%$ 。

虽然该薄膜电池进行了 1 500 多次的循环测试,但容量的衰减则较为缓慢,进而可表明其具有很好的

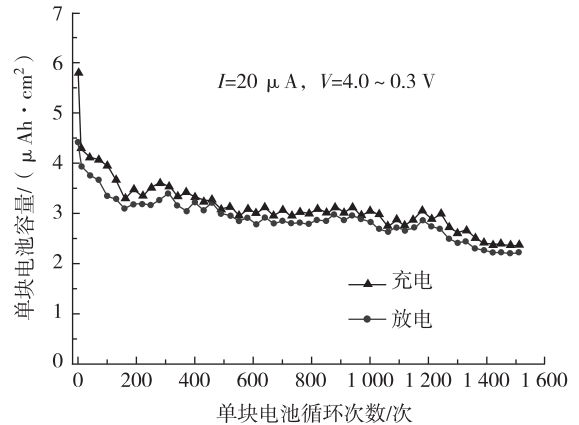


图 5 全固态薄膜锂离子二次电池循环性能曲线

循环稳定性。薄膜电池在首次循环测试中所呈现的容量损失,可能是由于在阴极薄膜中存在着不可逆反应,进而造成了活性锂的损失;在之后的循环测试中,容量所表现出的缓慢衰减,主要由于电池内部的阻抗,尤其是阴极与固体电解质界面内部的阻抗在逐渐增加而造成的<sup>[10]</sup>。

图 6 为薄膜电池典型的充放电曲线。充电时有 3 个显著的充电区间,在  $0.3\sim 1.5\ \text{V}$  区间电压快速增长, $1.5\sim 3.0\ \text{V}$  区间电压增长速率显著下降且基本保持斜率不变;但在  $3.0\sim 4.0\ \text{V}$  区间充电斜率进一步下降,这是由于薄膜电池的电压主要由极化电压和电极间的化学势差决定。同时放电曲线也存在相似的 3 个区间,且随着循环次数的增加,库仑效率在进一步提高。

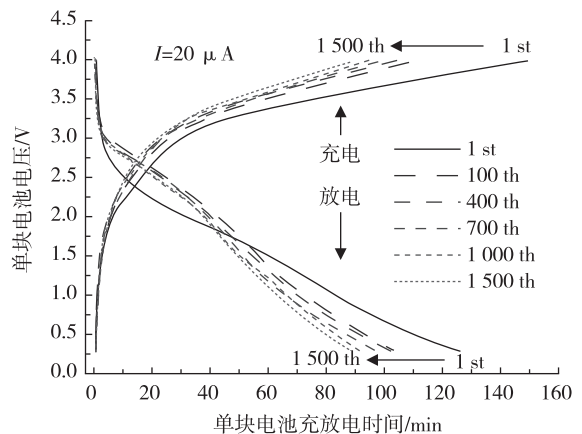


图 6 全固态薄膜锂离子二次电池充放电曲线

然而,首次放电曲线明显与以后的不同,这表明了具有非晶态电极材料所呈现出的连续衰减的放电特性。同时对于薄膜电池所出现的充放电曲线不可逆改变,一般是阴极材料的不可逆相变所造成的<sup>[11-12]</sup>。从整个循环测试可知,100 轮充放电开始曲线的形状基本趋于类似,从而可呈现出薄膜电池内部结构相对稳定;而随着循环测试的深入,曲线在逐步左移,容量也在下降;这主要是由于非晶结构的电极薄膜材料,其活性物质存在一定的不可逆损失,导致其化学势不断

地发生改变。

### 3 结论

采用  $\text{LMnO}_4$  和  $\text{V}_2\text{O}_5$  作为正负电极材料, LiPON 作为固体电解质材料, 采用射频磁控溅射沉积薄膜技术, 完整地制备了全固态薄膜锂离子二次电池。该薄膜电池的电化学测试结果表明, 在 0.3~4.0 V 区间充放电循环实验时, 具有非晶结构的薄膜电极材料, 其容量在循环初期存在较大的损失, 经历 500 次循环后, 性能基本趋于稳定, 在后 100 次的循环中单次容量衰减约为 0.02%, 其循环寿命可达到 1 500 次以上; 同时由于固体电解质存在一定的自放电现象, 薄膜电池的库仑效率较低, 需要在以后的实验中进一步地去提高。

#### 参考文献:

- [1] Bates J B, Dudney N J, Lubben D C, et al. Thin-film rechargeable lithium batteries[J]. *J Power Sources*, 1995, 54(1): 58-62.
- [2] Bates B J, Dudney N J, Gruzalski G R. Electrical properties of amorphous lithium electrolyte thin films[J]. *Solid State Ionics*, 1992, 53: 647.
- [3] Baba M, Kumagai N, Fujita N, et al. Fabrication and electrochemical characteristics of all-solid-state lithium-ion rechargeable batteries composed of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  positive and  $\text{V}_2\text{O}_5$  negative electrodes[J]. *Journal of Power Sources*, 2001, 97: 798.
- [4] Li C, Zhang B, Fu Z. Physical and electrochemical characterization of amorphous lithium lanthanum titanate solid electrolyte thin-film fabricated by e-beam evaporation[J]. *Thin Solid Films*, 2006, 515: 1886-1892.
- [5] Goncalves L, Ribeiro J F, Silva M F, et al. Integrated solid-state film lithium battery[J]. *Procedia Engineering*, 2010, 5: 778-781.
- [6] Xie J, Tanaka T, Imanishi N, et al. Li-ion transport kinetics in  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  thin films prepared by radio frequency magnetron sputtering[J]. *Journal of Power Sources*, 2008, 180(1): 576-581.
- [7] Jin E M, Jin B, Jeona, Y S, et al. Electrochemical properties of  $\text{LiMnO}_2$  for lithium polymer battery[J]. *Journal of Power Sources*, 2009, 189: 620-623.
- [8] Seng K H, Liu J, Guo Z P, et al. Free standing  $\text{V}_2\text{O}_5$  electrode for flexible lithium ion batteries[J]. *Electrochemistry Communications*, 2011, 13: 383.
- [9] Hamon Y, Douard A, Sabary F, et al. Influence of sputtering conditions on ionic conductivity of LiPON thin films[J]. *Solid State Ionics*, 2006, 177: 257.
- [10] Liu W Y, Fu Z W, Qin Q Z. All-solid-state thin film lithium batteries with  $\text{LiCoO}_2$  cathodes[J]. *Chinese Journal of Chemical Physics*, 2005, 18(6): 1045.
- [11] Koike S, Fujieda T, Sakai T, et al. Characterization of sputtered vanadium oxide films for lithium batteries[J]. *J Power Sources*, 1999, 81: 581.
- [12] McGraw J M, Perkins J D. Next generation  $\text{V}_2\text{O}_5$  cathode materials for Li rechargeable batteries[J]. *Solid state Ionics*, 1998, 113: 407.

## Performance of All-solid-state Thin Film Lithium-ion Secondary Batteries Deposited by Magnetron Sputtering

GENG Li-qun<sup>1</sup>, REN Yue<sup>1</sup>, WANG Ding-you<sup>2</sup>, ZHU Ren-jiang<sup>1,3</sup>, CHEN Tao<sup>1</sup>

(1. College of Physics and Electronic Engineering, Chongqing 401331;

2. Dept. of Electrical Engineering, Jiangxi Vocational College of Mechanical & Electrical Technology, Nanchang, Jiangxi 330013;

3. Dept. of Applied Physics, Chongqing University, Chongqing 400030, China)

**Abstract:** Amorphous  $\text{V}_2\text{O}_5$ , LiPON and  $\text{LiMnO}_4$  thin films are prepared on the SUS304 stainless steel substrate with the powder target by RF magnetron sputtering technique. Then, the surface and section morphology of thin films are characterized by SEM. The all-solid-state thin film lithium-ion secondary battery is obtained successfully. Here, the above three films deposited and vanadium are regarded as negative electrode, solid electrolyte, positive electrode and the collector, respectively. It is indicated that the thin film battery has a good charge-discharge characteristics in the voltage range of 0.3~4.0 V. Moreover, the discharge capacity of the cell maintains  $2.67 \mu\text{Ah}/\text{cm}^2$  after it takes 500 cycles. In the case of a constant current  $20 \mu\text{A}$ , the first discharge capacity is  $4.41 \mu\text{Ah}/\text{cm}^2$ , and this battery can be cycled more than 1 500 cycles.

**Key words:** all-solid-state thin film lithium-ion secondary batteries; magnetron sputtering; electrochemical property

(责任编辑 欧红叶)