

微型薄膜锂离子电池正极材料 LiCoO_2 薄膜研究*

刘琦, 刘畅, 吴长青, 郭航

(厦门大学 萨本栋微米纳米科学技术研究院 福建 厦门 361005)

摘要: 研究了应用于微型全固态薄膜锂离子电池的正极材料钴酸锂 LiCoO_2 薄膜材料, 采用磁控溅射法来制备, 对其进行 400°C 退火处理后, 进行 XRD 分析和 SEM 分析, 表明在低气压条件下制备的薄膜呈非晶态, 经过退火后, 形成了排列致密的晶体结构, 薄膜沿 (003) 晶面平行于基底择优生长; 循环伏安测试和恒电流充放电测试表明, 未经过退火处理的 LiCoO_2 薄膜不具有锂离子嵌入/脱出的可逆性, 而经过退火处理的 LiCoO_2 薄膜从第二圈开始具有较好的可逆性。制备的 LiCoO_2 薄膜结晶状态优良、质地紧密、与衬底薄膜紧密接触、循环性能和循环充放电性能良好, 可以用于微型全固态薄膜锂离子电池。

关键词: 磁控溅射; LiCoO_2 薄膜; 薄膜锂离子电池; 正极材料

中图分类号: TM911

文献标识码: A

文章编号: 1000-9787(2016)11-0023-03

Research of cathode material LiCoO_2 micro thin films lithium-ion batteries*

LIU Qi, LIU Chang, WU Chang-qing, GUO Hang

(Pen-Tung Sah Institute of Mico-Nano Science and Technology, Xiamen University, Fujian 361005, China)

Abstract: As positive electrode material, LiCoO_2 thin films used for all-solid-state thin film lithium ion microbattery are studied. The phase of LiCoO_2 thin films are amorphous, it is fabricated by magnetron sputtering in low gas pressure and it changes to crystalline and array closely after annealed at 400°C . The electrochemical properties of LiCoO_2 thin-films are then investigated. The cyclic voltammetry and constant current charge-discharge tests indicate that the LiCoO_2 thin films without annealed have no oxidation/reduction peaks, which indicates that they do not have lithium-ion insertion/extrusion of reversibility, while the LiCoO_2 thin films after annealed have a good reversibility from the second lap. The prepared LiCoO_2 thin films closely adhere to the substrate with good crystalline state, close texture and good cycling performance, can be used for all-solid-states thin film lithium-ion microbatteries.

Key words: magnetron sputtering; LiCoO_2 thin film; thin film Lithium-ion battery; cathode material

0 引言

自 20 世纪 80 年代以来, 微电子技术、MEMS 技术等发展迅速, 各种微纳电子装置与器件被研究开发出来, 传统的常规尺寸的供电电源因体积大且笨重, 已不能满足对于包括微纳器件与供电电源在内的整个系统的微型化的追求与发展趋势。因此, 微能源技术的研发成为了热点^[1-2], 各种各样的微能源产生与供电技术都在深入的研发当中。微型锂离子电池采用微纳加工技术, 在硅片上制备, 呈全固态薄膜型, 单个电池即可达到 1~3 V 的输出电压, 并且易于与其它微纳电子或 MEMS 器件一同加工制作在芯片上以实现集成微纳系统, 因此受到国内外研究者的重视^[3]。

在锂离子电池众多正极材料中, LiCoO_2 是目前研究和

应用最早的锂离子正极材料^[4-5]。在 LiCoO_2 的三种物相结构中, 层状的 LiCoO_2 中氧原子采取畸变的立方密堆积, 锂离子在键合力强的 CoO_2 层间进行二维运动, 电导率高, 扩散系数为 $10^{-7} \sim 10^{-9} \text{cm}^2/\text{s}$, 理论容量为 274 mAh/g, 实际比容量为 140 mAh/g 左右, 开路电压可达 3.6~4.4 V。

LiCoO_2 的制备技术主要有高低温固相合成法、溶胶-凝胶法、水热合成法、射频磁控溅射法、化学气相沉积法、激光蒸发法等^[6-8]。在微型全固态锂离子电池中, 高性能的薄膜正极是微型全固体电池的研究重点之一。目前, 采用溅射方法制备的 LiCoO_2 通常需要在制备过程中对衬底加热至 700°C 来保证晶体化的 LiCoO_2 具有层状结构, 高温退火会使衬底薄膜遭到毁坏^[9]。本课题组先前的工作研究

收稿日期: 2016-02-24

* 基金项目: 国家自然科学基金资助项目(60976082, 60936003)

了微型全固态薄膜锂电池的负极材料掺铜的 SnO_2 及其制备^[10] 本文则研究正极材料 LiCoO_2 薄膜的制备,通过采用降低磁控溅射的压强和降低退火温度至 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 温度下退火的方法来制备结晶状态的 LiCoO_2 薄膜。作为正极材料应用于全固态微型薄膜锂电池,为各种微纳器件与系统实现芯片上供能。

1 工作原理

如图 1 所示,硅衬底上的全固态微型薄膜锂离子电池的主要结构包括:正极电流收集极膜、正极膜、固体电解质膜、负极膜和负极电流收集极膜。

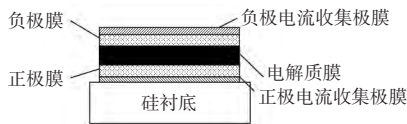
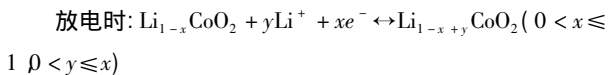
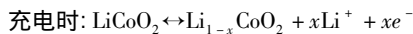


图 1 全固态微型薄膜锂离子电池的原理结构图

Fig 1 Principle diagram of all-solid-states thin film lithium-ion microbatteries

作为正极活性材料的 LiCoO_2 在充放电时发生氧化还原反应,锂离子可以从所在的平面发生可逆嵌入/脱出反应,反应化学式为:



充电时 Li^+ 从 LiCoO_2 中脱出并嵌入负极晶格中,正极 LiCoO_2 处于贫锂状态;放电时 Li^+ 从负极中脱出,嵌入正极 LiCoO_2 中,正极为富锂状态。为了保持电荷的平衡,充放电过程中有相同数量的电子向外电路传递,与 Li^+ 一起在正负极间迁移,使正负极不断发生氧化还原反应,保持稳定的电位。

2 加工制备

在微电子与 MEMS 技术中,溅射法是制备薄膜的主要技术手段之一。研究中,采用射频磁控溅射生长 LiCoO_2 薄膜。由于沉积条件会影响薄膜的晶体取向,乃至决定着退火后薄膜的晶体择优取向,同时退火会使晶粒更加完整,并使择优取向生长的更好。因此,选择合适的磁控溅射参数和退火条件制备薄膜至关重要。

实验采用的是 P 型低阻硅(110)晶面的双面抛光硅片作为基底,电阻率为 $0.001 \sim 0.003 \Omega \cdot \text{cm}$ 。图 2 是在硅片上制备的全固态 LiCoO_2 薄膜的结构,其制备过程为:首先,用磁控溅射法在硅衬底上先溅射一层厚 40 nm 的金属 Ti,再溅射一层 $0.3\text{ }\mu\text{m}$ 的金属 Au,其中 Ti 是起粘接作用,而 Au 是作为电流收集极,再在 Au/Ti 上溅射 LiCoO_2 ,厚度亦为 $0.3\text{ }\mu\text{m}$,作为锂离子电池的正极薄膜样片。

在研究中,通过反复实验,降低了磁控溅射压强,优化其参数为 1.3 Pa ,溅射功率为 150 W ,氧氩比为 $1:3$,在常温

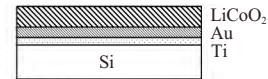


图 2 Si-Ti-Au-LiCoO₂ 作薄膜锂离子电池正极的结构

Fig 2 Cathode structure of Si-Ti-Au-LiCoO₂ for thin film lithium-ion microbatteries

下溅射 LiCoO_2 薄膜,之后在 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 下进行退火处理,时间为 3 h 。

3 实验结果与分析

3.1 LiCoO_2 薄膜的 X 射线衍射(XRD)分析

对所制备的 LiCoO_2 薄膜采用 X 射线衍射(XRD)分析其薄膜生长择优取向情况。如图 3 所示的是实验制备的 LiCoO_2 薄膜的 XRD 衍射图,可以看出:磁控溅射所制备的 LiCoO_2 薄膜在退火前表现为非晶态,但是经过 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 退火处理后,在 $2\theta = 18.9^\circ$ 处出现衍射峰,对比其标准卡片,可知为(003)晶面,即经过 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 退火处理,促进了 LiCoO_2 薄膜向(003)晶面结晶生长。也就是实验制备的 LiCoO_2 薄膜经过退火后转变为具有(003)晶面上衍射峰的 LiCoO_2 晶体薄膜。

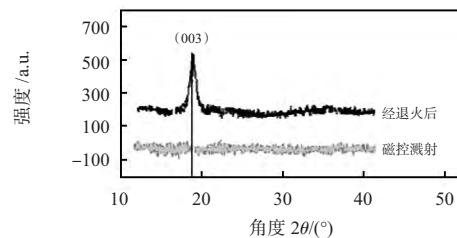


图 3 LiCoO_2 薄膜未退火和经退火后的 XRD 衍射图

Fig 3 XRD diffraction patterns of LiCoO_2 films with and without annealed

根据 Bate J B 等人的研究^[11]:当 LiCoO_2 的主要几个 XRD 衍射晶面的体相应力能大小为 $u(003) \gg u(104) \gg u(101)$,所以,较薄的 LiCoO_2 薄膜会选择(003)晶面平行于基底择优取向生长。而以(003)面平行于基底取向时,大部分的 Li^+ 在晶粒间隙处传递,如图 4 所示。

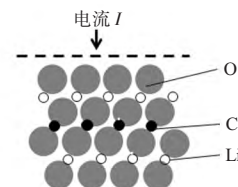


图 4 (003)晶面 LiCoO_2 的电流方向示意图

Fig 4 Current direction diagram of(003) crystal surface of LiCoO_2

3.2 LiCoO_2 薄膜的扫描电镜(SEM)表征

图 5 所示为实验制备的 LiCoO_2 薄膜表面的扫描电镜(SEM)照片。从 SEM 照片上可以看出:未经退火的 LiCoO_2 表面由很小的 LiCoO_2 颗粒组成,经过退火后, LiCoO_2 小颗粒变得更加明显,尺寸也有所增大,直径有 $80 \sim 120\text{ nm}$,并

且显示出晶粒状。从图 6 可以看到经过退火后的 LiCoO_2 的侧面图,可以发现 LiCoO_2 薄膜具有致密的结构,且与衬底粘附紧密。

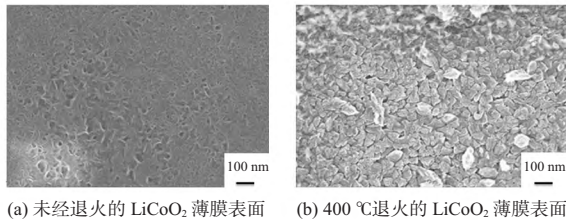


图 5 LiCoO_2 薄膜表面的扫描电镜 (SEM) 照片

Fig 5 Scanning electron microscopy (SEM) images of surface of LiCoO_2 thin films

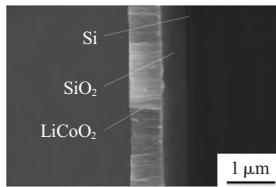


图 6 退火后的 LiCoO_2 薄膜的 SEM 侧剖图

Fig 6 SEM side profile of LiCoO_2 thin films after annealed

3.3 LiCoO_2 薄膜的电化学测试结果

将制备好的薄膜作为工作电极(面积为 1 cm^2),金属锂片作为对电极,电解液为 $1.0 \text{ mol/L LiPF}_6/\text{EC} + \text{EMC} + \text{DMC}$ (1:1:1, by mass) 在氩气手套箱中装配成扣式电池。

3.3.1 循环伏安测试

首先对薄膜进行循环伏安 (cyclic voltammetry, CV) 测试,测试条件为:扫描电压为 $3 \sim 4.2 \text{ V}$,扫描速率为 0.1 mV/s 。如图 7 所示。可以看出:未经退火的 LiCoO_2 薄膜的循环伏安特性曲线上没有出现氧化还原峰,即没有 Li^+ 嵌入/脱出过程;而经过退火处理的 LiCoO_2 分别在 3.84 V 和 3.96 V 处出现氧化/还原峰。

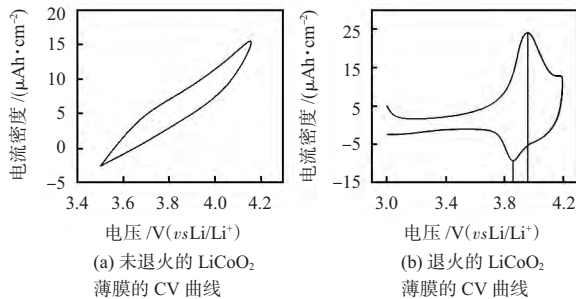


图 7 LiCoO_2 薄膜的首圈 CV 特性曲线

Fig 7 Cyclic voltammetry curve of the first cycles of LiCoO_2 thin films

从图 7 看出:未经过退火处理的 LiCoO_2 薄膜没有 Li^+ 嵌入/脱出的氧化还原峰,而经过退火的 LiCoO_2 薄膜有明显的氧化还原峰,产生氧化峰和还原峰的电位分别是 3.96 V 和 3.84 V ,电位差仅为 0.12 V ,再观察图 8 所示的前

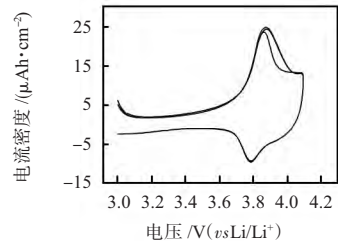


图 8 退火后的 LiCoO_2 薄膜的前 5 圈 CV 曲线

Fig 8 Cyclic voltammetry curves of the first 5 cycles of LiCoO_2 thin films after annealed

5 圈循环伏安曲线,可以看出经过退火的 LiCoO_2 具有氧化还原可逆性,即 Li^+ 嵌入/脱出可逆性。

3.3.2 恒电流充放电测试

图 9 是经过退火后 LiCoO_2 薄膜第 1, 2, 10 次的恒电流放电和充电曲线图,从图中可以看出:经过退火处理的 LiCoO_2 薄膜充电和放电都有一个明显的平台电压,充电平台电压约为 3.95 V ,放电平台电压约为 3.85 V 。对比第 1, 2, 10 次的充放电曲线,可以知道第 1 次充电后电容量衰减很小,稳定放电容量达到 $100 \mu\text{Ah} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \mu\text{m}^{-1}$,且循环充放电性能非常平稳。这一结果为后续制备全固态微型薄膜锂电池打下了基础。

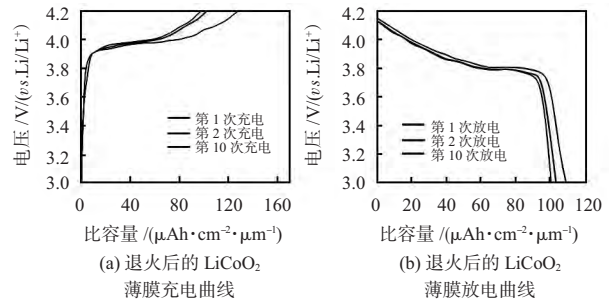


图 9 退火后的 LiCoO_2 薄膜充电和放电曲线

Fig 9 Charge and discharge curve of LiCoO_2 thin film after annealed

4 结 论

本文研究了作为微型全固态薄膜锂离子电池正极的 LiCoO_2 薄膜材料,采用射频磁控溅射来制备,研究中采用降低磁控溅射的压强和降低退火温度至 $400 \text{ }^\circ\text{C}$ 下退火的方法制备出了成结晶状态的 LiCoO_2 薄膜,利用 XRD 和 SEM 技术手段对薄膜的结构、形貌进行分析,同时对所制备的薄膜进行了电化学性能测试。分析和测试的结果表明所制备的 LiCoO_2 薄膜结晶状态优良,质地紧密,与衬底薄膜紧密接触,循环性能和循环充放电性能良好,可以用做微型薄膜锂离子电池的正极。

参考文献:

[1] Chandrakasan A P, Daly D C, Kwong J et al. Next generation micro-power systems [C]// 2008 IEEE Symposium on VLSI Circuits, USA, Boston: IEEE Solid-State Circuits Society and the Japan Society of Applied Physics, 2008: 2-5.

(下转第 29 页)

给出了小样本情况下不同分类器的诊断性能对比。从表 4 可见, 当训练样本减少时, 神经网络的诊断性能急剧下降, 而二叉树 SVM 依旧保持较高的分类准确率, 从而证明 SVM 在小样本情况下依然具有优异的诊断能力。

表 4 小样本情况下的二叉树 SVM 与神经网络的分类性能对比

Tab 4 Comparison of classification performance of SVM and neural networks for small samples

特征提取	分类器	测试集分类准确率/%						
		正常	偏差	冲击	偏移	周期性干扰	噪声干扰	卡死
本文方法	二叉树 SVM	95	97.5	92.5	97.5	97.5	100	92.5
本文方法	RBF 网络(8-12-7)	77.5	55	45	97.5	42.5	97.5	37.5

4 结 论

本文提出了一种基于小波包分形的瓦斯传感器故障诊断方法, 该方法首先对瓦斯传感器故障输出信号执行 3 层 db4 小波包分解和重构, 获得不同频带的重构信号, 再计算各个重构信号的分形维度, 并构成相应的故障特征向量, 再使用二叉树 SVM 进行瓦斯传感器故障诊断分类。实验结果表明: 1) 本文基于分形理论的方法较基于频带能量的方法更有效地提取故障特征; 2) 二叉树 SVM 较神经网络在小样本情况下具有优异的诊断能力; 3) 本文所提方法诊断准确率高, 能有效应用于瓦斯传感器故障诊断中。

参考文献:

[1] 王军号, 孟祥瑞, 吴宏伟. 基于小波包与 EKF-RBF 神经网络辨识的瓦斯传感器故障诊断[J]. 煤炭学报, 2011, 36(5):

(上接第 25 页)

- [2] Oudenhoven J F M, Baggetto L, Notten P H L. All-solid-state lithium-ion microbatteries: A review of various three-dimensional concepts[J]. *Advanced Energy Materials* 2011, 1(1): 10-33.
- [3] Ferrari S, Loveridge M, Beattie S D, et al. Latest advances in the manufacturing of 3D rechargeable lithium microbatteries [J]. *Journal of Power Sources* 2015, 286: 25-46.
- [4] Wang Z, Wang Z, Peng W, et al. Structure and electrochemical performance of LiCoO₂ cathode material in different voltage ranges[J]. *Ionics* 2014, 20(11): 1525-1534.
- [5] Yu J, Han Z, Hu X, et al. Solid-state synthesis of LiCoO₂/LiCo_{0.99}Ti_{0.01}O₂ composite as cathode material for lithium ion batteries [J]. *Journal of Power Sources* 2013, 225(2): 34-39.
- [6] 涂 健, 赵孝连, 周铁刚, 等. 采用前驱体混合烧结法制备的 LiCoO₂ 的电化学性能[J]. *中国有色金属学报*, 2015(6): 1634-1639.
- [7] 李华成, 张发明, 曾文明, 等. 不同预烧温度制备钴酸锂及其

868-872.

- [2] 黄 丹, 徐平安, 王其军, 等. 基于 PCA 神经网络和 D-S 决策的瓦斯传感器故障辨识[J]. *仪表技术与传感器*, 2015(3): 99-103.
- [3] 胡顺仁, 李瑞平, 包 明, 等. 基于主元分析的桥梁挠度传感器故障诊断研究[J]. *传感器与微系统* 2014, 33(6): 9-12.
- [4] 赵金宪, 金鸿章. 基于小波包和神经网络的瓦斯传感器故障诊断[J]. *传感器与微系统* 2010, 29(5): 80-82.
- [5] 刘江利, 陈 健, 谢永兴. 基于小波分析的浊度传感器故障诊断研究[J]. *传感器与微系统* 2011, 30(8): 12-14.
- [6] 单亚峰, 孙 璐, 付 华, 等. 基于小波包和 RBF 神经网络的瓦斯传感器故障诊断[J]. *传感技术学报* 2015, 28(2): 278-283.
- [7] 赵劲松, 李 元, 邱 彤. 一种基于小波变换与神经网络的传感器故障诊断方法[J]. *清华大学学报: 自然科学版*, 2013, 53(2): 205-209.
- [8] 张学工. 关于统计学理论与支持向量机[J]. *自动化学报*, 2000, 26(2): 32-34.
- [9] 费胜巍, 苗玉彬, 刘成良, 等. 基于粒子群优化支持向量机的变压器故障诊断[J]. *高电压技术* 2009, 35(3): 509-513.

作者简介:

陈 宏 (1967-), 男, 江西南昌人, 实验师, 从事传感器技术和测量技术研究工作。

邓芳明, 通讯作者, E-mail: dengfm1980@sina.cn.

性能研究[J]. *矿冶工程* 2011, 30(6): 90-92.

- [8] Takahashi M, Hayashi M, Shodai T. Characterization of all-solid-state secondary batteries with LiCoO₂ thin films prepared by sputtering as positive electrodes[J]. *Journal of Power Sources* 2009, 189(1): 191-196.
- [9] 刘 畅, 郭建来, 林 杰, 等. 微型薄膜锂离子电池负极材料 SnO_x 掺杂 Cu 研究[J]. *传感器与微系统* 2013, 32(5): 21-23.
- [10] Jeon S W, Lim S K, Lim S H, et al. As-deposited LiCoO₂ thin film cathodes prepared by RF magnetron sputtering[J]. *Electrochimica Acta* 2005, 51(2): 268-273.
- [11] Bates J B, Neudecker N J, Hart F X, et al. Preferred orientation of polycrystalline LiCoO₂ films [J]. *Journal of The Electrochemical Society* 2000, 147: 62-65.

作者简介:

刘 琦 (1986-), 女, 吉林省白城人, 硕士研究生, 主要研究方向为微机电系统与纳米材料。

郭 航, 通讯作者, E-mail: hangguo@xmu.edu.cn.