文章编号:1007 - 4252(2023)02 - 0002 - 112　　DOI:10.20027/j.gncq.2023.0012

NCM 811/LiPON 全固态锂电池的制备与性能研究

张聪聪,柯秉渊,张　红*,王星辉*
(福州大学物理与信息工程学院,微纳器件与太阳能电池研究所,福建 福州 350108)

摘要:$LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O_2$(NCM 811),具有高比容量、价格低廉以及环境友好等优点在固态电池领域已有较多学者研究。然而,较厚的固态电解质(>20 μm)影响了其能量密度。作为一种常见的薄膜固态电解质,锂磷氧氮(LiPON)在薄膜固态电池领域受到普遍的关注。目前,尚未有研究将涂布的 NCM 811 与 LiPON 薄膜型电解质组合的固态电池。本工作以商业单面辊压 NCM 811 为阴极,结合磁控溅射 LiPON 电解质薄膜,Li 箔为阳极成功制备全固态锂电池。循环测试结果表明,NCM 811/LiPON/Li 箔全固态锂电池在 15 μA cm^{-2}电流密度下循环 60 圈后仍有 54.85 μAh cm^{-2}的面积比容量。且表现出优异的循环稳定性和倍率性能。此工作证明 NCM 811 阴极与 LiPON 电解质薄膜结合的全固态电池的制备是可行的,为 NCM 811 全固态电池的开发提供了一种新思路。

关键词:NCM 811;LiPON;全固态锂电池;
中图分类号:TM912　　**文献标志码**:A

Preparation and performance study of NCM 811/LiPON all-solid-state lithium battery

ZHANG Cong-cong, KE Bing-yuan, ZHANG Hong*, WANG Xing-hui*
(Institute of Micro-Nano Devices and Solar, Cells College of Physics and Information Engineering, Fuzhou University, Fuzhou, Fujian 350108, China)

Abstract: $LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O_2$ (NCM 811) has been extensively researched by scholars in solid-state batteries due to its high specific capacity, low price and environmentally friendly. However, the relatively thick solid electrolyte (>20 μm) limits its energy density. Lithium phosphorus oxynitride (LiPON), as a common thin-film solid electrolyte, has received widespread attention in the thin-film solid-state battery field. Despite is, there hasn't been any research on combining coated NCM 811 with a LiPON thin-film electrolyte to prepare a solid-state battery. Therefore, in this work, the all-solid-state lithium battery was successfully prepared by using the commercial single-side rolled NCM 811 as the cathode, a LiPON electrolyte thin film deposited via magnetron sputtering, with Li foil as the anode. Testing results showed

收稿日期:2023-02-19;　**修订日期**:2023-03-27
基金项目:福建省闽江学者人才计划项目.
作者简介:张聪聪(1997-),男,硕士在读,主要研究方向为微电子材料与器件(E-mail:201120056@fzu.edu.cn).
通信作者:张　红(1978-),女,博士,副教授,主要研究方向为微电子材料与器件(E-mail:zhanghong@fzu.edu.cn).
王星辉(1986-),男,博士,教授,主要研究方向为新型储能材料与器件(E-mail:seaphy23@fzu.edu.cn).

that the NCM 811/LiPON/Li foil all-solid-state lithium battery achieved an areal capacity of 54.85 μAh cm^{-2} after 60 cycles at a current density of 15 μA cm^{-2}. Moreover, the battery exhibited excellent cycling stability and rate performance, providing evidence that the preparation of all-solid-state batteries that combine NCM 811 cathodes with LiPON electrolyte thin films is feasible, offering a new avenue for the development of NCM 811 all-solid-state batteries.

Key words: NCM 811; LiPON; all-solid-state lithium battery

0　引言

锂离子电池具有能量密度高、使用寿命长、自放电率低和循环性能好等优点成为储能研究领域研究发展的重点[1,2]。然而,当前商用的锂离子电池通常采用液态有机电解液作为电解质,存在着极大的安全隐患[3,4]。电池在过度充放电、热冲击、短路等极端情况下,可能会带来膨胀、电解液泄露、燃烧甚至爆炸等问题。为了缓解甚至完全解决这些问题,电解质中不含任何液体成分的固态电解质已经被提出并在锂电池中实施,被称为全固态锂电池[2]。全固态锂电池与液态的锂电子电池相比显著增强了安全性[5],在高电位下阴极和固态电解质之间具有高相容性的电压窗口[6],这拓展了电池电极材料的选择范围,采用锂金属阳极取代碳基阳极展现出更高能量密度[7,8]。使得全固态锂电池可以广泛应用于电动汽车、大型电力储存系统以及各种消费电子产品中[9-10]。

固态电池中的阴极尤为重要,通常需要具备高氧化还原电位、稳定的锂离子脱出和嵌入晶体学结构、较高的锂离子传输速率、应对物理形变能力和电化学稳定性,以及较宽的工作电压等特点,保证固态电解质不会发生不必要的副反应[11]。在阴极材料中,NCM 811 在锂离子电池三元阴极材料中具有较大的放电比容量(>200 mAh g^{-1})和高电压平台(3.6 V)[12,13],在大规模应用方面具有很大的潜力。该材料是从 $LiNiO_2$ 中的 Ni 原子的部分阳离子取代而来,具有与 $LiNiO_2$ 相似的结构(R-3m)[14]。其中 Ni 元素用于提升电池容量,Co 元素提升寿命,Mn 元素提高安全性。NCM 811 聚集了镍基材料的高容量、钴基材料的长循环寿命和锰基材料的高安全低成本特点也在固态电池体系得以应用,例如 Zhao 等人制备了基于石榴石型固态电解质 LLZTO 的 NCM 811 固态电池并提供 153.4 mAh g^{-1} 的初始放电容量[15]。Cheng 等人使用聚环氧乙烷(PEO)基复合电解质 NCM 811 固态电池比容量高达 190 mAh g^{-1}[16]。以上报道的全电池固态电解质层均较厚(>20 μm),这很大程度上影响了固态电池的整体能量密度。为此,寻找超薄的高性能固态电解质薄膜来改善 NCM 811 全固态电池循环稳定性具有重要意义。

在众多固态电解质中,LiPON 薄膜型固态电解质自 1992 年美国橡树林国家实验室通过在纯氮气环境下反应溅射 Li_3PO_4 制备以来,由于具有较高的离子电导率与极低的电子电导率、低活化能和相对于其他固态电解质而言较宽的电化学稳定窗口、以及稳定的锂金属适配性等特点而引起了人们对其广泛研究[17]。LiPON 的应用极大地推动了薄膜锂电池的研究开发。后来的大量研究者制备了基于 LiPON 固态电解质薄膜的全固态锂电池。许多商业化的薄膜锂电池就是选择 LiPON 固态电解质薄膜作为固态电解质层,Li 作为阳极,溅射 $LiCoO_2$ 作为薄膜阴极制成的。然而,目前尚没有报告研究将涂布 NCM 811 与 LiPON 电解质薄膜结合的固态电池。

因此,本工作以商业涂布辊压的 NCM 811 为阴极,溅射沉积 LiPON 电解质薄膜,Li 金属阳极制备全固态锂离子电池。结果表明,NCM 811/LiPON/Li 箔全固态锂电池在 15 μA cm^{-2} 电流密度下经过 60 圈循环后具有 54.85 μAh cm^{-2} 的面积比容量。优异的性能证明 NCM 811 阴极结合 LiPON 电解质薄膜制备全固态电池是可行的。未来也可应用在传感器、微电子器件和智能穿戴设备等多个领域,同时在军事、医学、航天领域也具有重要研究意义。

1　实验部分

1.1　主要药品和仪器

单面涂布辊压 NCM 811 镍钴锰酸锂阴极极片(东莞科路得创新科技有限公司);Li_3PO_4(中诺新材(北京)科技有限公司);金属锂箔(天津中能锂业有

限公司);高真空磁控溅射镀膜机(北京泰科诺科技有限公司);小型蒸发镀膜仪(杭州大华科技股份有限公司)。

1.2 全固态锂金属电池的制备

NCM 811 极片中活性物质含量为 94.5%,涂布面密度为 8.3 mg cm^{-2},集流体为 14 μm 厚的铝箔,面密度为 3.6 mg cm^{-2},经裁切、冲片成直径 12 mm 圆片、真空干燥后备用。将裁切好的 NCM 811 圆片贴在基板上并转移至射频磁控溅射腔室,通过机械泵和分子泵连用系统将腔室真空度抽至 9×10^{-5} Pa 压强下,使用市售的 3 英寸 Li_3PO_4 靶材,在纯 N_2 氛围下,射频功率设置为 50 W、N_2 气体流速为 20 sccm、压强为 0.4 Pa,预溅射 2 小时并将溅射功率按 20 W/h 速率升至 90 W,溅射沉积 3 μm 的 LiPON 电解质薄膜。将 0.196 cm^2 的锂箔按压在 LiPON 电解质薄膜上以完成全固态锂电池的制备。

1.3 形貌与性能测试

NCM 811 电极片表面与溅射后 LiPON 的形貌采用场发射扫描电子显微镜(型号为 Helios G4 CX FESEM)进行表征。

通过 Neware 多通道电池测试系统(BST-4000)在 2.5 V 和 4.8 V 之间的电压下对电池进行恒流充/放电(GCD)测试以及倍率性能测试。在 Biologic 电化学工作站(SP-200)上对电池进行循环伏安(CV)测试。所有电池的组装均在充氩气的手套箱中进行(H_2O<0.01 ppm,O_2<0.01 ppm)。

2 结论

为了探究 NCM 811 阴极在液态体系下和固态体系下是否具有一样的充放电行为。首先,在液态体系下(1M LiPF6 EC:DML:EMC=1:1:1,阳极为 Li 箔)对 NCM 811 阴极循环性能和充放电行为进行测试,如图 1 所示。图 1(a)展示在 3.0 V - 4.3 V 电压范围下 NCM 811/Li 电池循环 50 圈的放电容量图。在 0.5 C 下的首圈放电比容量为 158.25 mAh g^{-1},随着循环次数增加,样品的放电比容量逐渐衰减。经过 50 次充放电后放电比容量仍然保持 153.22 mAh g^{-1},容量保持率为 96.77%。此外,在 50 圈循环过程中平均库伦效率高达 99.26%。图 1(b)展示了 NCM 811/Li 电池在 0.5 C 下的容量-电压图,NCM 811 阴极的充放电行为与报道相似可以观察到其典型的充放电平台。

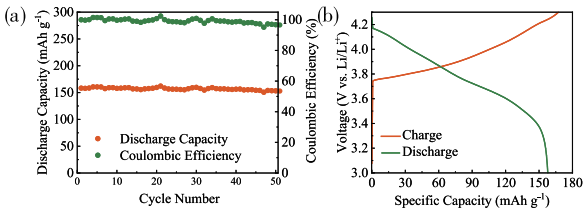

图 1 (a)NCM 811/Li 电池在 0.5 C 下前 50 圈的循环性能;(b) NCM 811/Li 电池在 0.5 C 下的恒流充放电曲线图。

Fig. 1 (a) The cyclic performance of NCM 811/Li battery in first 50 cycles at 0.5 C, (b) The galvanostatic charge/discharge curve of NCM 811/Li battery at 0.5 C.

使用场发射扫描电子显微镜研究 LiPON 沉积前后阴极膜的变化过程。商业涂布辊压后 NCM 811 阴极表面 SEM 形貌如图 2(a)所示。微观结构显示了 NCM 811 阴极表面光滑无缺陷、颗粒均匀分散。图 2(a)中大颗粒是 NCM 811 颗粒,其平均尺寸约为 3 μm,小颗粒为导电剂乙炔黑,其填补在 NCM 811 颗粒周围。得益于溅射是一种能够实现薄膜均匀包覆的薄膜沉积技术,图 2(b)中 LiPON 形貌呈现出与底部相同的形貌,没有任何裂纹。这是由于磁控溅射工艺中,溅射原子的高动能有助于它们在衬底上的再分布,促进 LiPON 膜的高均匀性。保证固态电池免于短路的风险。

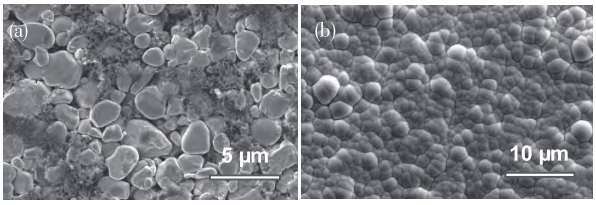

图 2 (a)原始 NCM 811 阴极的 SEM 图像;(b)溅射 LiPON 后 NCM 811 阴极的 SEM 图像。

Fig. 2 (a) SEM image of the original NCM 811 cathode; (b) SEM image of NCM 811 cathode after sputtering LiPON.

在评估 NCM 811/LiPON 这种结构可以应用于制备全固态锂金属电池,通过将 Li 箔按压在 LiPON 电解质薄膜上组装了基于锂箔的全固态锂金属电池,电化学性能测试如图 3 所示。图 3(a)显示了具有 3 μm LiPON 电解质薄膜的 NCM 811 阴极的前

三圈循环伏安（CV）曲线,电压范围为 2.5 至 4.8 V,扫描速率为 0.1 mV/s。第一圈 CV 曲线的主要特征在 3.20/4.41 V 处显示了一对明确定义的对称氧化还原峰,其对应于 Mn^{3+}/Mn^{4+} 氧化还原两相充放电反应。在随后的两圈 CV 中,氧化峰向高电位偏移以及峰值电流变小,表明 NCM 811/LiPON/Li 箔全固态锂电池具有较大的电阻表现出低的离子扩散性。图 3（b）显示 NCM 811/LiPON/Li 箔全固态锂电池在 15 μA cm^{-2} 电流密度下的长循环性能,首圈放电面积比容量为 51.40 μAh cm^{-2},经过几圈活化后,容量缓慢增加。经 60 圈稳定的循环后,电池仍保持 54.85 μAh cm^{-2} 的面积比容量,放电比容量呈现缓慢下降的趋势。同时,充放电库伦效率保持在 86.07% 左右。库仑效率低一方面可能由于固态电解质的离子传导率较低,另一方面可能是电极和电解质之间的不必要的副反应造成的。

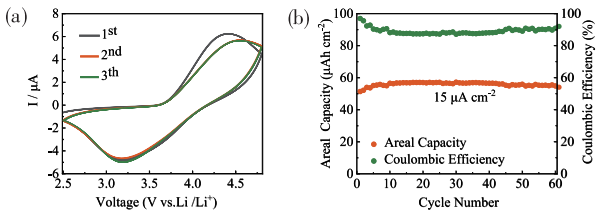

图 3　NCM 811/LiPON/Li 箔全固态锂电池（a）扫描速率为 0.1mV/s 时的前三圈 CV 曲线;（b）电流密度为 15 μA cm^{-2} 时的循环性能。

Figure 3.（a）First three CV curves at a scan rate of 0.1 mV/s;（b）cyclic performance at a current density of 15 μA cm^{-2} of NCM 811/LiPON/Li foil all-solid-state lithium battery.

图 4（a）显示了 NCM 811/LiPON/Li 箔全固态锂电池的倍率性能,在 5、10、15、20 和 25 μA cm^{-2} 下分别表现出 88.64、63.69、49.02、35.49 和 26.44 μAh cm^{-2} 的面积比容量。在 60 次连续充放电后,NCM 811/LiPON/Li 箔全固态锂电池的容量保持率为 88.68%,反映了 NCM 811/LiPON/Li foil 全固态锂电池的优异的倍率性能。图 4（b）显示了不同速率下的充电/放电曲线。随着电流密度逐渐增加,电压平台也逐渐升高,这是由于固态电解质的离子传导性能相对较差造成的,在高速充放电过程中,电解质中的离子传导速度变慢,导致更大的极化电压,最后造成电池容量衰减。综合以上数据,NCM811/LiPON/Li 箔全固态锂电池优异的电化学性能证明了

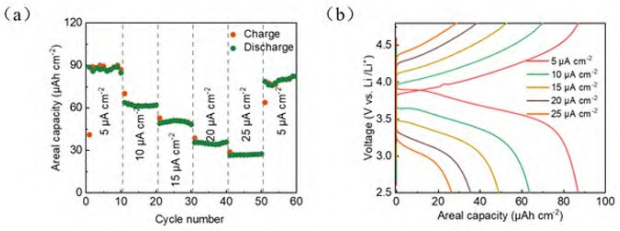

图 4　NCM 811/LiPON/Li 箔全固态锂电池（a）不同电流密度下的循环性能和（b）充电/放电曲线。

Figure 4.（a）Cyclic performance and（b）Charge/discharge curves at various current density of NCM 811/LiPON/Li foil all-solid-state lithium battery.

NCM 811 可以与 LiPON 薄膜型电解质结合制备全固态锂电池。

2　结论

NCM 811 在固态电池领域已有广泛研究,但尚未有报道与薄膜型电解质 LiPON 结合的固态电池研究。本研究采用商业涂布辊压 NCM 811 阴极极片,溅射沉积 LiPON 电解质薄膜, Li 箔为负极成功制备 NCM 811/LiPON/Li 箔全固态锂电池。在 15 μA cm^{-2} 电流密度下,NCM 811/LiPON/Li 箔全固态锂电池具有 54.85 μAh cm^{-2} 高面积比容量。

总体来说,制备出的全固态锂电池具有较高的面积比容量和优异的循环性能以及倍率性能。证实了将 NCM 811 阴极与 LiPON 薄膜型固态电解质结合制备全固态锂电池是可行的。但在大电流密度表现出较大的极化电阻,导致较差的循环性能,尚需要进一步的研究来改善。

参考文献:

[1]Zheng F, Kotobuki M, Song S, et al. Review on solid electrolytes for all-solid-state lithium-ion batteries[J]. Journal of Power Sources, 2018, 389(15): 198-213.

[2]Zeng X, Li M, Abd El-Hady D, et al. Commercialization of lithium battery technologies for electric vehicles[J]. Advanced Energy Materials, 2019, 9(27): 1900161.

[3]Wang J, Yamada Y, Sodeyama K, et al. Fire-extinguishing organic electrolytes for safe batteries[J]. Nature Energy, 2018, 3(1): 22-29.

[4]Chen R J, Zhang Y B, Liu T, et al. All-solid-state lithium battery with high capacity enabled by a new way of composite cathode design[J]. Solid State Ionics, 2017, 310(1):

44-49.

[5] Kim J G, Son B, Mukherjee S, et al. A review of lithium and non-lithium based solid state batteries[J]. Journal of Power Sources, 2015, 282(15): 299-322.

[6] Zhao Y, Zheng K, Sun X. Addressing interfacial issues in liquid-based and solid-state batteries by atomic and molecular layer deposition[J]. Joule, 2018, 2(12): 2583-2604.

[7] Gao Z, Sun H, Fu L, et al. Promises, challenges, and recent progress of inorganic solid-state electrolytes for all-solid-state lithium batteries[J]. Advanced Materials, 2018, 30(17): 1705702.

[8] Liu B, Zhang J G, Xu W. Advancing lithium metal batteries[J]. Joule, 2018, 2(5): 833-845.

[9] Oh P, Lee H, Park S, et al. Improvements to the overpotential of all-solid-state lithium-ion batteries during the past ten years[J]. Advanced Energy Materials, 2020, 10(24): 2000904.

[10] Zaman W, Hatzell K B. Processing and manufacturing of next generation lithium-based all solid-state batteries[J]. Current Opinion in Solid State and Materials Science, 2022, 26(4): 101003.

[11] 姜春志. LCO-LiPON 界面电荷传输动力学增强机理研究[D]. 成都:电子科技大学,2022.

[12] Xu X, Huo H, Jian J, et al. Radially oriented single-crystal primary nanosheets enable ultrahigh rate and cycling properties of $LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O_2$ cathode material for lithium-ion batteries[J]. Advanced Energy Materials, 2019, 9(15): 1803963.

[13] Nanthagopal M, Santhoshkumar P, Shaji N, et al. Nitrogen-doped carbon-coated Li $[Ni_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}]O_2$ cathode material for enhanced lithium-ion storage[J]. Applied Surface Science, 2019, 492(30): 871-878.

[14] Manthiram A, Knight J C, Myung S T, et al. Nickel-rich and lithium-rich layered oxide cathodes: progress and perspectives[J]. Advanced Energy Materials, 2016, 6(1): 1501010.

[15] Zhao Z, Wen Z, Liu X, et al. Tuning a compatible interface with LLZTO integrated on cathode material for improving NCM811/LLZTO solid-state battery[J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 405(1): 127031.

[16] Cheng S H S, Liu C, Zhu F, et al. (Oxalato) borate: The key ingredient for polyethylene oxide based composite electrolyte to achieve ultra-stable performance of high voltage solid-state $LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O_2$/lithium metal battery[J]. Nano Energy, 2021, 80: 105562.

[17] 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(3-4): 257-261.