

锂磷氧氮(LiPON)薄膜电解质和全固态薄膜锂电池研究

刘文元 傅正文 秦启宗^{* *}

(复旦大学化学系激光化学研究所 上海市分子催化和功能材料重点实验室 上海 200433)

摘要 采用电子束热蒸发 Li_3PO_4 与氮等离子体辅助相结合的方法制备了含氮磷酸锂(LiPON)电解质薄膜,已测得该非晶态电解质薄膜在温度为 300 K 时的离子导电率为 $6.0 \times 10^{-7} \text{ S/cm}$,电子电导率低于 10^{-10} S/cm ,电化学稳定窗口为 5.0 V. 以脉冲激光沉积法(PLD)制备的非晶态 $\text{Ag}_{0.5}\text{V}_2\text{O}_5$ 薄膜为阴极,真空热蒸发法制备的金属锂为阳极,LiPON 薄膜为电解质,成功地制备了一个新的 Li/LiPON/ $\text{Ag}_{0.5}\text{V}_2\text{O}_5$ 全固态薄膜锂电池.该电池以 $14 \mu\text{A/cm}^2$ 电流充/放电时,首次放电容量达到 $62 \mu\text{Ah} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \mu\text{m}^{-1}$,10 次循环后容量衰减缓慢,衰减率约为 0.2%,循环寿命达到 550 次以上.

关键词 薄膜,电子束蒸发,LiPON,固体电解质,锂电池

Studies on Lithium Phosphorous Oxynitride Electrolyte Thin Films and a New All-solid-state Thin Film Lithium Battery

LIU, Wen Yuan FU, Zheng Wen QIN, Qi-Zong^{*}

(Laser Chemistry Institute & Department of Chemistry, Shanghai Key Laboratory of Molecular Catalysts and Innovative Materials, Fudan University, Shanghai, 200433)

Abstract Lithium phosphorous oxynitride (LiPON) electrolyte thin films have been fabricated by nitrogen plasma assisted deposition coupled with electron-beam reactive evaporated Li_3PO_4 for the first time. This electrolyte thin film, deposited at the nitrogen plasma reactor power of 350 W, was found to be amorphous with the ionic conduction of $6.0 \times 10^{-7} \text{ S/cm}$ at 300 K and an electrochemical stable window of 5.0 V. By using the LiPON thin film, a new all-solid-state thin film lithium battery of Li/LiPON/ $\text{Ag}_{0.5}\text{V}_2\text{O}_5$ has been successfully prepared. The cathode thin film of $\text{Ag}_{0.5}\text{V}_2\text{O}_5$ was fabricated using pulsed laser deposition (PLD), and the metallic lithium anode thin film was prepared via vacuum thermal evaporation. For Li/LiPON/ $\text{Ag}_{0.5}\text{V}_2\text{O}_5$ battery, the open circuit voltage was 3.0 V and the first discharge capacity was $62 \mu\text{Ah} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \mu\text{m}^{-1}$ at a current density of $14 \mu\text{A/cm}^2$. After the 10th cycle, the capacity fading was limited to about 0.2% per cycle and this battery could be cycled more than 550 cycles.

Keywords thin film, e-beam evaporation, LiPON, solid electrolyte, lithium battery

随着动态随机存储器(DRAMS)、微传感器、微电机系统(MEMS)以及植入体内的医用系统等微电子器件超微型化的发展,对电源的功率和电流提出了特殊的要求,迫切需要有微电流、高比容量的微型致密电源——微电池相匹配,而全固态薄膜锂电池最有希望满足这一要求^[1,2]. 根据电解质的不同,全固态薄膜锂电池分为聚合物电解质薄膜锂电池和无机固态电解质薄膜锂电池.虽然聚合物电解质薄膜锂电池有不少优点,但其比容量与循环寿命都不及无机固态电解质

薄膜锂电池.要获得高性能的无机固态电解质薄膜锂电池,首先必须制备出具有优良性能的固态电解质薄膜.该电解质薄膜要求具有较高的离子导电率($> 10^{-7} \text{ S/cm}$)、低的电子导电率($< 10^{-10} \text{ S/cm}$)和宽的电化学窗口($> 5 \text{ V}$)等性能.目前仅有很少的电解质薄膜能同时满足该要求,Kanehor 等^[3]曾报道了以 $\text{Li}_{3.6}\text{Si}_{0.6}\text{P}_{0.4}\text{O}_4$ 为电解质的全固态薄膜锂电池(TFBs),Levasseur 等^[4]和 Creus 等^[5]分别研究了 $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ 、 Li_2SO_4 和 $\text{Li}_2\text{S} \cdot \text{SiS}_2 \cdot \text{P}_2\text{S}_4$ 薄膜电解质,并成功地应用于全固态

* E-mail: qzqin@fudan.ac.cn; Tel: 021-65102777; Fax: 021-65102777

Received March 1, 2004; revised June 28, 2004; accepted July 22, 2004.

国家自然科学基金(No. 20203006)资助项目.

薄膜锂电池. 美国橡树岭国家实验室的 Bates 等^[6,7]采用 RF 磁控溅射在氮气气氛下, 反应性溅射 Li_3PO_4 的方法制备出 $\text{Li}_{3.3}\text{PO}_{3.9}\text{N}_{0.17}$ (LiPON) 薄膜, 并将其作为固态电解质制备了 Li/LiPON/LiCoO₂ 和 Li/LiPON/V₂O₅ 等全固态薄膜锂电池^[8]. 由于 LiPON 具有离子导电率高、热力学稳定性好和电化学窗口宽等优点, 已成为当前全固态薄膜锂电池研究中的最佳的电解质薄膜材料. LiPON 在全固态薄膜锂电池实际应用中的一个主要困难是薄膜的沉积速率较差, 例如用磁控溅射法制备 LiPON 薄膜的沉积速率小于 0.3 $\mu\text{m}/\text{h}$, 而且沉积面积依赖于磁控溅射靶的大小^[6,7]. Vereda 等^[9]报道了采用热蒸发与离子束辅助 (IBDA) 结合的技术制备 LiPON 薄膜的研究, 但沉积的薄膜具有容易出现裂缝等缺陷. 我们曾研究氮气气氛下, 脉冲激光沉积法 (PLD) 制备 LiPON 薄膜^[10], 所得的薄膜物理性能也比较差, 难以在全固态薄膜锂电池的制备中推广应用.

本文采用电子束加热蒸发 Li_3PO_4 与射频感应耦合等离子体 (ICP) 发生器产生氮等离子体辅助相结合的方法制备出较大面积的 LiPON 薄膜, 并测试了 LiPON 薄膜的表面形貌、组成、结构以及电学和电化学性质. 同时, 还研制了一种新的 Li/LiPON/Ag_{0.5}V₂O₅ 全固态薄膜锂电池, 测定了全固态薄膜锂电池的电化学性能.

1 实验部分

LiPON 薄膜的制备是在 EPD-450 型镀膜系统中完成的, 该系统包括不锈钢真空室、电子束加热蒸发器、13.56 MHz 射频感应耦合等离子体 (ICP) 发生器、可加热基片架、膜厚检测仪和真空系统等部分. 该系统本底真空度可达 10^{-4} Pa, 通过质量流量控制仪控制工作气体 N_2 与 Ar 的流量比, 工作压力为 10^{-2} Pa; ICP 发生器位于真空腔的侧壁上, 与基片距离为 30 cm, ICP 束入射角与基片台呈 45° 角, 射频功率在 250 ~ 450 W 范围内连续可调; 电子束蒸发源与基片台距离为 40 cm, 电子束加热蒸发功率约为 300 W, 典型沉积速率约为 500 nm/h, 沉积面积为 1200 cm^2 , 薄膜沉积中基片未被另行加热, 而基片受热辐射产生的最高温升为 100 °C. 根据测量的不同要求将薄膜沉积在不同性质的基片上, 即在镀铝条的玻璃基片进行电学性质测量, 在单面抛光的硅基片测量薄膜结构、组成及表面形貌.

全固态薄膜锂电池制备步骤如下: (1) 在不锈钢基片或镀 Pt 的硅片上采用 PLD 制备 Ag_{0.5}V₂O₅ 薄膜作为阴极; (2) 在 Ag_{0.5}V₂O₅ 阴极薄膜上采用上述方法, 制备一定厚度的 LiPON 电解质薄膜; (3) 采用真空热蒸发的方法, 在电解质薄膜上沉积一层金属锂薄膜, 作为阳极. 制备好的电池迅速转移至干燥氩气手套箱内 (水与氧的含量均低于 10^{-6}) 进行测试. PLD 制备 Ag_{0.5}V₂O₅ 薄膜的实验条件可参见文献^[11].

扫描电子显微镜 (SEM, Cambridge S-360) 用于观测薄膜的表面和剖面形貌及薄膜的厚度; X 射线衍射仪 (XRD, Rigata/Max-C) 确定薄膜结构; X 射线光电子能谱仪 (XPS,

Perkin Elmer PHI 5000C) 用于表征薄膜的化学组成和薄膜结构; 电化学工作站 (CHI660) 用于测量薄膜的电学、电化学性质以及全固态薄膜锂电池的电化学性能.

2 结果与讨论

2.1 LiPON 电解质薄膜的性能

图 1a 为 ICP 功率为 350 W 时在 Si 基片上沉积的 LiPON 薄膜表面的 SEM 形貌照片, 可以看出薄膜表面平滑, 没有较大的颗粒出现; 图 1b 为 LiPON 薄膜剖面形貌, 薄膜比较平整、致密, 没有针孔或裂缝等缺陷出现. 对电解质薄膜来说, 没有针孔或裂缝等缺陷的表面非常重要, 它直接决定了薄膜电池制备的成功率和循环性能.

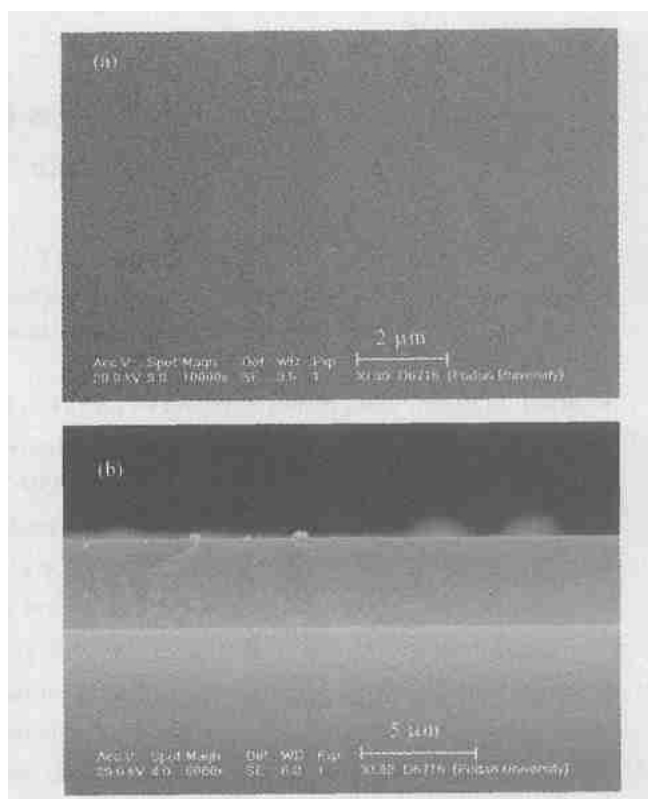


图 1 LiPON 薄膜表面和剖面形貌

Figure 1 Scanning electron micrographs of LiPON film
(a) as-deposited LiPON film, (b) a cross-sectional view

XRD 测试结果 (没有附图) 表明, 沉积的 LiPON 薄膜没有任何衍射峰出现, 表现出典型的非晶态结构. 对无机固态电解质薄膜而言, 具有非晶态结构薄膜的离子导电率比晶态结构薄膜的离子导电率往往要高几个数量级. 这是由于非晶态薄膜的骨架中具有较多的空隙提供给锂离子运动和传导, 降低了锂离子迁移的活化能, 从而提高了离子导电率.

采用电化学工作站测量了具有“三明治”结构的 Al/LiPON/Al 交流阻抗谱, 其中 Al 薄膜由真空热蒸发沉积, 厚度为 300 nm; LiPON 薄膜的厚度为 3 μm . 为保证测量电极同 Al 薄膜的良好接触, 采用具有良好导电性的金丝紧压在 Al 薄

膜上与测量电极相连接. 图 2 为 ICP 功率为 350 W 时制备的 LiPON 薄膜于室温下测量的交流阻抗谱, 频率范围为 1 Hz ~ 1 MHz. 该阻抗谱由高频区的半圆和低频区的直线两部分组成, 具有固态离子导体薄膜在阻塞电极间的单一电介质弛豫过程的典型特征, 这与文献[6]中采用射频磁控溅射制得 LiPON 薄膜的测试结果相似. 其中, 半圆是 LiPON 薄膜的贡献, 而直线部分是铝电极和电解质界面的贡献; 没有观测到颗粒界面对离子导电率的影响, 这也说明了在该条件下制备的电解质薄膜为非晶态结构. 我们提出了一个等效电路模型 (见图 2 插图) 拟合交流阻抗结果. 等效电路拟合的结果与 LiPON 薄膜的交流阻抗谱符合得非常好, 其中 Z_i 表示 Al 电极/电解质界面阻抗, R_{el} 和 Z_{el} 表示电解质薄膜阻抗. LiPON 薄膜阻抗 R_{el} 可以通过交流阻抗谱中的半圆部分得到^[7].

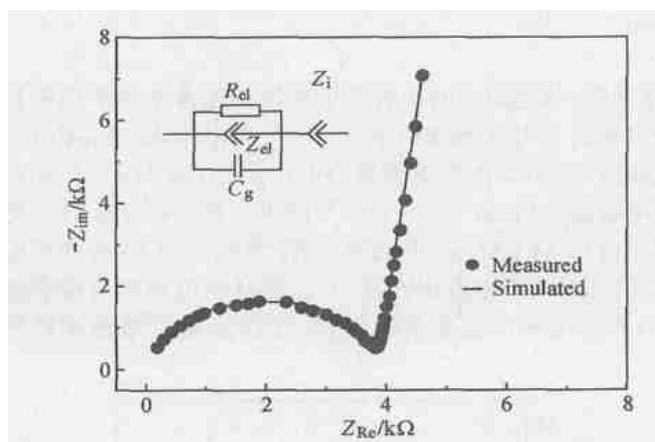


图 2 LiPON 薄膜的交流阻抗谱

Figure 2 Nyquist Ac impedance spectrum of LiPON film at 300 K

LiPON 薄膜的离子导电率可由下式计算:

$$i = d / (R_{el} \cdot A) \quad (1)$$

式中 d 为薄膜的厚度, A 为薄膜的有效面积, 实验中薄膜的有效面积为 4 mm^2 . 由此可得该 LiPON 薄膜的离子导电率为 $6.0 \times 10^{-7} \text{ S/cm}$, 可满足薄膜锂电池对电解质薄膜的要求. 但该 LiPON 薄膜与射频磁控溅射制备的 LiPON 薄膜的离子导电率 (10^{-6} S/cm) 相比略低, 其原因可能是薄膜的氮化程度较低造成的. 文献[6,7]的作者认为, 随着氮含量的增加, LiPON 薄膜离子导电率也随之增加. 我们曾对所制备 LiPON 薄膜作 XPS 谱分析, 结果表明, ICP 功率为 350 W 时薄膜组成为 $\text{Li}_3\text{PO}_{3.92}\text{N}_{0.08}$ ^[12], 即薄膜中 N/P 原子数之比为 0.08, 而射频磁控溅射制备的 LiPON 薄膜中 N/P 原子数之比在 0.17 以上^[6,7].

采用循环伏安法 (CV) 考察了 LiPON 电解质薄膜的电化学稳定性, 阴极和阳极均采用金属 Al 电极. 在以 20 mV/s 扫速下测得 CV 曲线 (图 3) 中, 在 -2.6 V 至 $+2.6 \text{ V}$ 范围内没有观测到由于 LiPON 分解而产生的阴极电流或阳极电流的变化, 说明所制备的 LiPON 电解质薄膜至少具有 5.0 V 的电

化学窗口, 可用于工作电压为 5 V 以内的全固态薄膜锂电池.

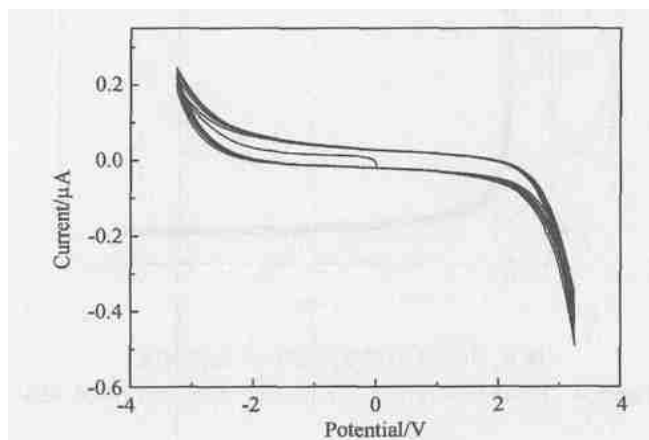


图 3 LiPON 薄膜在扫速为 20 mV/s 时的 CV 曲线

Figure 3 Cyclic voltammogram with a scanning rate of 20 mV for LiPON film

离子迁移数由极化电流与极化时间关系曲线通过下式计算^[13]获得:

$$t_{ion} = (I_i - I_f) / I_i \quad (2)$$

其中, I_i 是初始电流, I_f 是平衡时的电流. 图 4 是所制备的 LiPON 薄膜极化电流与时间关系曲线, 由极化曲线计算出该薄膜的锂离子迁移数 t_{ion} 约为 0.998, 表明本文制备的 LiPON 薄膜为锂离子导体. 根据图 2 中等效电路可知, LiPON 薄膜的导电机制为离子和电子混合导电. 这样, 离子迁移数 t_{ion} 可由下式表述^[14]:

$$t_{ion} = i / (i + e) \quad (3)$$

式中 i 和 e 分别为离子电导率和电子电导率. 我们通过交流阻抗技术已测得室温离子电导率 i , 由此得到 LiPON 薄膜的电子电导率约为 $10^{-10} \sim 10^{-11} \text{ S/cm}$. 这意味着 LiPON 电解质薄膜几乎是电绝缘的, 电荷传递主要是通过锂离子, 而电子导电所占的份额可忽略不计.

2.2 全固态薄膜锂电池的制备及其电化学性能

采用实验部分中所描述的方法在镀 Pt 的硅片上, 制备了 Li/LiPON/Ag_{0.5}V₂O₅ 全固态薄膜锂电池. 图 5 为扫描电镜测得的全固态薄膜锂电池的平面图和剖面图. 图 5a 为采用 PLD 沉积的 Ag_{0.5}V₂O₅ 阴极薄膜的平面图, 薄膜上有一些几十纳米的小颗粒, 但并未见有任何大颗粒、针孔或裂缝等缺陷出现. 阴极薄膜的表面形貌对全固态薄膜锂电池非常重要, 因为固态电解质薄膜将直接沉积在阴极薄膜的上面, 阴极薄膜的缺陷将会使电解质薄膜也产生缺陷, 从而增加电池的漏电流甚至造成短路. 由图 5b 和图 5c 可见, LiPON 薄膜对阴极薄膜进行了很好的盖覆, 而且表面平滑、洁净, 没有裂

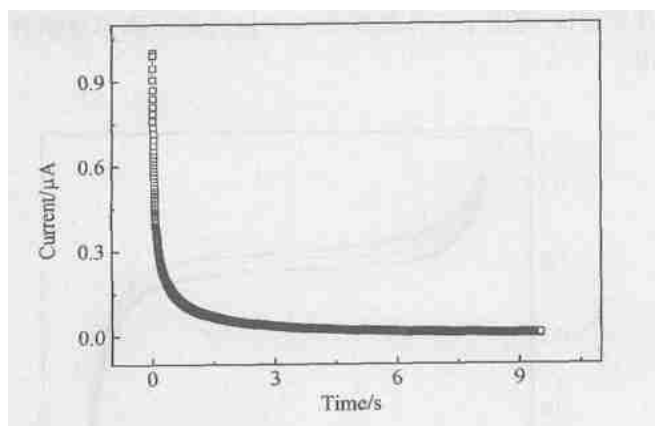
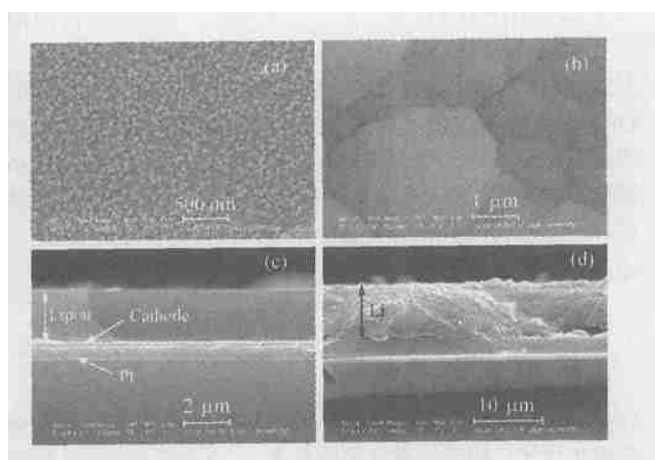


图4 LiPON 电解质薄膜直流极化曲线

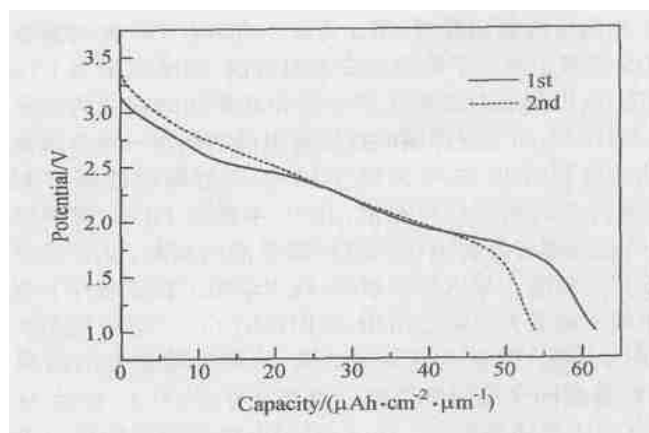
Figure 4 Polarization current as a function of time for LiPON film

缝或针孔等缺陷. 图 5d 为金属锂阳极沉积在 LiPON 薄膜之上, 构成了完整的 Li/LiPON/Ag_{0.5}V₂O₅/Pt/Si 全固态薄膜锂电池. 另外, 从图 5c 和图 5d 可以清楚地看到全固态薄膜锂电池由四层不同性质的薄膜构成, 即 Pt 阴极集流体薄膜、Ag_{0.5}V₂O₅ 阴极薄膜、LiPON 电解质薄膜和 Li 阳极薄膜, 各层薄膜之间的界限清晰, 没有出现相互扩散的现象, 它们的厚度分别为 500 nm, 230 nm, 2.4 μm 和 4 μm.

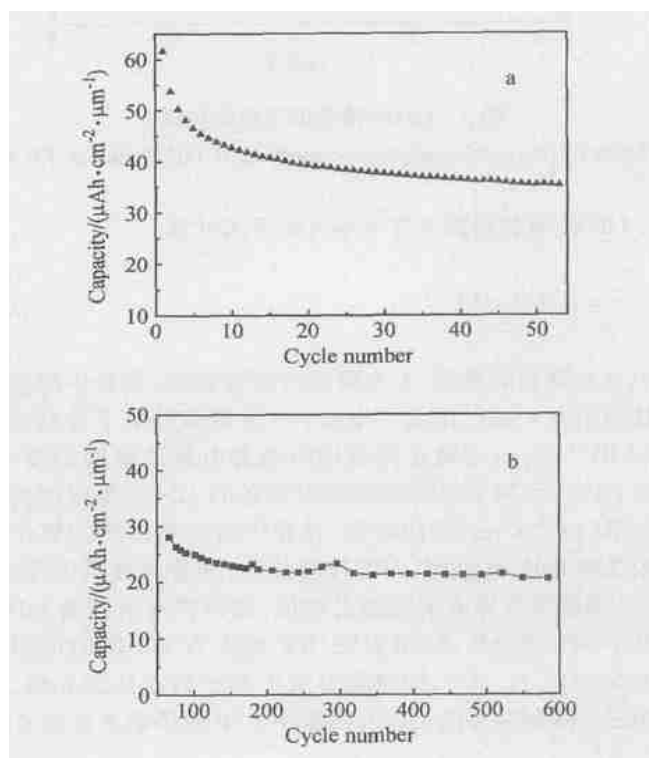
图5 Li/LiPON/Ag_{0.5}V₂O₅/Pt/Si 全固态薄膜锂电池各层薄膜的 SEM 图Figure 5 Scanning electron micrographs of Li/LiPON/Ag_{0.5}V₂O₅/Pt/Si battery

(a) Ag_{0.5}V₂O₅ cathode film on Si substrate, (b) and (c) LiPON electrolyte film on Ag_{0.5}V₂O₅ cathode film, (d) a cross-sectional view of Li/LiPON/Ag_{0.5}V₂O₅/Pt/Si

Li/LiPON/Ag_{0.5}V₂O₅ 薄膜电池开路电位在 2.9 ~ 3.2 V 之间, 首次和第二次放电曲线如图 6 所示. 首次放电中, 薄膜电池表现出了台阶式的放电曲线, 在 2.5 和 2.0 V 附近出现了小的放电平台, 该放电特征类似于多晶的 V₆O₁₃ 的放电行为^[15]. 电池的第二次放电曲线同首次放电明显不同, 具有非晶态电极材料呈现的连续衰减的放电特征, 没有任何平台出

图6 Li/LiPON/Ag_{0.5}V₂O₅ 薄膜电池放电曲线Figure 6 Discharge curves of Li/LiPON/Ag_{0.5}V₂O₅ thin film battery

现. 电池充/放电曲线出现的不可逆改变通常是由于阴极材料中出现的不可逆相变引起的^[16,17], 当电池以 14 μAh/cm² 电流放电时, 第二次放电容量 (约 55 μAh·cm⁻²·μm⁻¹) 比首次放电容量 (62 μAh·cm⁻²·μm⁻¹) 减少了约 10%. 图 7(a) 为薄膜电池以 14 μA/cm² 电流进行充/放电时前 55 次的放电容量变化曲线, 可以看出在前 10 次循环中电池的容量衰减较快, 之后电池的容量衰减缓慢, 单次容量衰减速率约为

图7 Li/LiPON/Ag_{0.5}V₂O₅ 薄膜电池循环性能Figure 7 Cycling performance of Li/LiPON/Ag_{0.5}V₂O₅ solid state battery (cutoff voltage: 3.5 ~ 1.0 V)

(a) discharge current: 14 μA/cm², (b) discharge current: 140 μA/cm²

0.2%, 循环至 55 次时容量为 $35.2 \mu\text{Ah} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \mu\text{m}^{-1}$. 此外, 该薄膜电池在 $14 \mu\text{A} / \text{cm}^2$ 时经过 55 次循环后, 增大电流至 $140 \mu\text{A} / \text{cm}^2$, 虽然其体积比容量下降至 $25 \mu\text{Ah} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \mu\text{m}^{-1}$ 左右, 但循环性能保持良好, 循环寿命达到 550 次以上, 见图 7(b).

该薄膜锂电池出现容量缓慢衰减同前人报道的 V_2O_5 薄膜锂电池充/放电循环性能相类似^[18,19]. 造成薄膜锂电池容量衰减的原因可能有两个: 其一, 非晶态的阴极薄膜和电解质薄膜在反复充/放电过程中出现微晶颗粒增大了电池的内阻^[18]; 其二, 由于薄膜电池的非在线 (*ex-situ*) 制造过程, 不可避免地破坏了阴极薄膜和电解质薄膜洁净的表面, 从而使阴极薄膜和电解质薄膜之间的界面性能变差, 而该界面性能对薄膜电池的循环性能影响很大^[19]. 至于随着放电电流增加引起比容量下降, 这属于这类锂电池的普遍现象.

3 结论

采用了电子束热蒸发 Li_3PO_4 与氮等离子体辅助相结合的方法较大面积地制备出无机电解质 LiPON 薄膜. 氮等离子体发生器功率为 350 W 时, 制备的 LiPON 薄膜具有非晶态结构, 300 K 时的离子导电率为 $6.0 \times 10^{-7} \text{ S} / \text{cm}$, 电化学稳定窗口达到 5.0 V 以上. 采用 LiPON 电解质薄膜, 并以脉冲激光沉积法制备的非晶态 $\text{Ag}_{0.5}\text{V}_2\text{O}_5$ 薄膜为阴极, 真空热蒸发法制备的金属锂为阳极, 组成 Li/LiPON/ $\text{Ag}_{0.5}\text{V}_2\text{O}_5$ 全固态薄膜锂电池, 循环寿命达到 550 次以上. 在 3.5 ~ 1.0 V 间进行充放电循环时, LiPON 电解质薄膜的化学和电化学性质能满足全固态薄膜锂电池的要求.

References

- Bates, J. B.; Dudney, N. J.; Lubben, D. C.; Gruzalski, G. R.; Kvak, B. S.; Yu, X.-H.; Zuhr, R. A. *J. Power Sources* **1995**, 54, 58.
- Wakihara, M.; Yamamoto, O. *Lithium Ion Batteries*, Wiley, New York, **1998**, p. 180.
- Kanehori, K.; Matsumoto, K.; Miyauchi, K.; Kudo, T. *Solid State Ionics* **1983**, 9&10, 1445.
- Levasseur, A.; Kbal, M.; Hagenmuller, P.; Couturier, G.; Danto, Y. *Solid State Ionics* **1983**, 9&10, 1439.
- Creus, R.; Sarradin, J.; Astier, R.; Pradel, A.; Ribes, M. *Mater. Sci. Eng., B* **1989**, 3, 109.
- Bates, J. B.; Dudney, N. J.; Gruzalski, G. R.; Zuhr, R. A.; Choudhury, A.; Luck, C. F. *Solid State Ionics* **1992**, 53, 647.
- Yu, X. H.; Bates, J. B.; Jellison, G. E. Jr.; Harl, F. X. *J. Electrochem. Soc.* **1997**, 144, 524.
- Wang, B.; Bates, J. B.; Hart, F. X.; Sales, B. C.; Zuhr, R. A.; Robertson, J. D. *J. Electrochem. Soc.* **1996**, 143, 3203.
- Vereda, F.; Clay, N.; Gerouki, A.; Goldner, R. B.; Haas, T.; Zerigian, P. *J. Power Sources* **2000**, 89, 201.
- Zhao, S. L.; Fu, Z. W.; Qin, Q. Z. *Thin Solid Films* **2002**, 415, 108.
- Chu, Y. Q.; Qin, Q. Z. *Chem. Mater.* **2002**, 14, 3152.
- Liu, W. Y.; Fu, Z. W.; Li, C. L.; Qin, Q. Z. *Electrochem. Solid-State Lett.* **2004**, 7, J36.
- Jamal, M.; Venugopal, G.; Shareefuddin, M.; Chary, M. N. *Mater. Lett.* **1999**, 39, 28.
- Lou, Y.-L.; Xiao, W.-K. *Electr. Compon. Mater.* **2001**, 20, 3 (in Chinese).
(姜彦良, 肖文凯, 电子元件与材料, **2001**, 20, 3.)
- Barker J.; Koksang, R. *Solid State Ionics* **1995**, 78, 161.
- Koike, S.; Fujieda, T.; Sakai, T.; Higuchi, S. *J. Power Sources* **1999**, 81, 581.
- McGraw, J. M.; Perkins, J. D.; Zhang, J. G.; Liu, P.; Parilla, P. A.; Turner, J. A.; Schulz, D. L.; Curtis, C. J.; Ginley, D. S. *Solid State Ionics* **1998**, 113, 407.
- Kim, H. K.; Seong, T. Y.; Yoon, Y. S. *J. Vac. Sci. Technol., B* **2003**, 21, 754.
- Jeon, E. J.; Shin, Y. W.; Nam, S. C.; Cho, W. I.; Yoon, Y. S. *J. Electrochem. Soc.* **2001**, 148, 318.

(A0403015 SONG, J. P.; ZHENG, G. C.)