



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 111129435 A

(43)申请公布日 2020.05.08

(21)申请号 201911326014.1

(22)申请日 2019.12.20

(71)申请人 中国电子科技集团公司第十八研究所

地址 300384 天津市滨海新区滨海高新技术产业
技术开发区华科七路6号

(72)发明人 纪伟伟 王胜利 高鹏

(74)专利代理机构 天津市鼎和专利商标代理有限公司 12101

代理人 蒙建军

(51)Int.Cl.

H01M 4/1391(2010.01)

H01M 4/1397(2010.01)

H01M 10/052(2010.01)

H01M 10/058(2010.01)

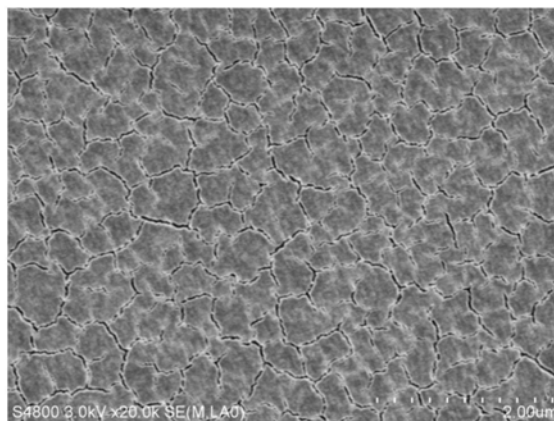
权利要求书1页 说明书5页 附图2页

(54)发明名称

一种薄膜锂电池及界面修饰层的制备方法

(57)摘要

本发明属于化学电源技术领域,特别是涉及用于一种薄膜锂电池及界面修饰层的制备方法,包括如下步骤,S1、在基底上沉积金属作为缓冲层;S2、在缓冲层上沉积金属作为集流体;S3、在S2中金属上沉积正极薄膜;将沉积好的正极薄膜放置退火炉中;S4、采用原子层沉积技术,以三甲基铝,四乙氧基硅烷,四异丙醇钛中的一种或多种组合作为前躯体、去离子水为氧源,反应温度200℃,在正极薄膜表面沉积5-20nm厚度的界面修饰层,对退火后的正极薄膜表面进行包覆。膜锂电池界面修饰层,由于采用原子力沉积法制备薄膜修饰层,此薄膜修饰层比较致密,修饰了高温退火过程中正极薄膜形成的微小裂缝,降低了电池内部短路情况,提高了电池性能。



1. 一种薄膜锂电池及界面修饰层的制备方法,界面修饰层可为氧化铝、氧化硅或氧化钛的一种或多种组合;其特征在于:包括如下步骤,

S1、在基底上沉积金属作为缓冲层,缓冲层厚度为50-300nm;

S2、在缓冲层上沉积金属作为集流体,集流体厚度为50-300nm;

S3、在S2中金属上沉积正极薄膜,薄膜厚度为500nm-3000nm;将沉积好的正极薄膜放置退火炉中,加热速率为2-10°C/min,由常温加热至500-800°C,保持0.5-2h;

S4、采用原子层沉积技术,以三甲基铝(TMAI),四乙氧基硅烷(TEOS),四异丙醇钛(Ti(iPrO)₄)中的一种或多种组合作为前驱体、去离子水为氧源,反应温度200°C,在正极薄膜表面沉积5-20nm厚度的界面修饰层,对退火后的正极薄膜表面进行包覆。

2. 如权利要求1所述的薄膜锂电池及界面修饰层的制备方法,其特征在于:S1所述基底为玻璃、石墨、硅片、不锈钢、云母、钛箔、铝箔、聚酰亚胺、氧化物陶瓷片中的一种。

3. 如权利要求1所述的薄膜锂电池及界面修饰层的制备方法,其特征在于:S3正极薄膜为钴酸锂、锰酸锂、镍酸锂、(锂)钒氧化物、磷酸铁锂、磷酸钒锂、锂镍钴锰氧化物、锂钛氧化物、锂镍锰氧化物、锂镍钴氧化物中的一种或多种组合。

4. 如权利要求1所述的薄膜锂电池及界面修饰层的制备方法,其特征在于:S1中制备缓冲层的方法包括:选择一种基底,采用直流磁控溅射法,以高纯金属Ti为靶材,溅射气体为高纯Ar,工作气压为0.2Pa,溅射功率50W,溅射沉积金属Ti薄膜作为缓冲层。

5. 如权利要求1所述的薄膜锂电池及界面修饰层的制备方法,其特征在于:S2中制备集流体的方法包括:基于S1样品,以高纯金属铂为靶材,工作气压为0.2Pa,溅射功率为50W,直流磁控溅射金属铂薄膜作为正极集流体。

6. 如权利要求1所述的薄膜锂电池及界面修饰层的制备方法,其特征在于:S3中沉积正极薄膜的方法包括:基于S2样品,射频磁控溅射沉积正极薄膜,以高纯LiCoO₂为靶材,溅射气体为高纯Ar,工作气压为0.3Pa,溅射功率90W。

7. 如权利要求1所述的薄膜锂电池及界面修饰层的制备方法,其特征在于:S4中沉积修饰层的方法包括:将退火后的正极薄膜放置在原子层沉积设备ALD中,抽真空至0.2Torr,调节腔室温度200°C,管路温度100°C,去离子水蒸气进气0.2s,反应30s,抽真空30s,前驱体进气0.1s,反应30s,抽真空30s,该过程为一个循环,循环30个循环。

8. 一种薄膜锂电池的制备方法,该方法是在权利要求1至7任一项所述的界面修饰层的基础上进行电解质薄膜、负极集流体和负极的制备,其特征在于,具体步骤如下:

步骤一、基于S4获得的样品,继续溅射沉积电解质薄膜(LiPON),电解质薄膜厚度为0.5-1.5μm;

步骤二、基于步骤一样品,以高纯金属Li片为原材料,蒸发沉积Li负极薄膜,负极薄膜厚度为0.5-1.0μm;

步骤三、基于步骤二样品,以金属Cu粒为原材料,蒸发沉积Cu薄膜作为负极集流体,完成微型全固态薄膜锂电池的制备。

9. 如权利要求8所述的薄膜锂电池的制备方法,其特征在于:步骤一中沉积电解质薄膜的方法包括:采用射频磁控溅射法以高纯Li₃PO₄为靶材,溅射气体为高纯N₂,工作气压为0.2Pa,溅射功率为80W。

一种薄膜锂电池及界面修饰层的制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于化学电源技术领域,特别是涉及用于一种薄膜锂电池及界面修饰层的制备方法。

背景技术

[0002] 随着信息化和智能化的不断进步、微型化器件、物联网节点、智能尘埃以及可穿戴电子产品的不断发展,迫切需求体积小、重量轻、容量高、循环寿命长以及高安全性的微型电源。薄膜锂电池作为微型电源具有更小的体积、更长的使用寿命、更好的稳定性和安全性,它在军事、通讯、空间等领域都有广阔的应用前景。小尺寸的微型电池在微电子机械系统(MEMS)和微型芯片领域发展迅速,其是一种一体化的微型器件系统,由微传感器、微执行器、信号处理和电路、通讯接口和电源等部件组成。因而,电源系统必须能投在一般条件下集成在电路芯片上,要求电源系统微型化、薄膜化和全固态化。

[0003] 固态二次电池由于高安全性、高比能和长寿命的特性,是目前化学电源重要的研究方向。全固态薄膜锂电池作为一种固态二次电池,由于体积小、重量轻、寿命长等优点而备受关注。1983年Kanehori等开发出第一个全固态薄膜锂电池,至1993年橡树岭国家实验室(ORNL)Bates J B等人开发出LiPON,具有良好的化学稳定性,可耐5V电压,离子电导率高(10^{-6} S/cm),是当时全固态薄膜锂电池中最佳的电解质薄膜材料。

[0004] 全固态薄膜锂电池作为能源主要有以下优点:(1)比传统的镍镉、镍氢电池、块状锂电池等具有更高的比容量和能量密度;(2)可以制成任何形状和尺寸,可直接集成在电路中或电子器件上;(3)具有优越的充放电循环性能,自放电率小、无记忆效应;(4)具有很好的安全性能,在工作时无气体产生;(5)具有保护层,将电池材料与大气环境隔开,性能高度稳定;(6)工作温度范围大,可应用于许多极端的场合,如航空、航天、探测等领域。

[0005] 目前,薄膜锂电池所用的正极薄膜需要高温退火处理形成结晶状态,在高温退火过程中,形成大量裂缝和孔洞,从而使电池的放电容量和循环性能受到限制,并且在长期循环过程中,易形成内部短路,造成电池损坏。这些问题大幅度影响了薄膜锂电池的实际发展和应用。

发明内容

[0006] 针对现有技术中存在的问题,本发明的目的在于提供一种薄膜锂电池及界面修饰层的制备方法。薄膜锂电池界面修饰层,由于采用原子力沉积法制备薄膜修饰层,此薄膜修饰层比较致密,修饰了高温退火过程中正极薄膜形成的微小裂缝,降低了电池内部短路情况,提高了电池性能。

[0007] 通过对薄膜锂电池的正极薄膜进行修饰,减少内部微短路和裂缝的程度,进而提高电池的放电容量和循环稳定性。

[0008] 为了实现上述目的,本发明所采用的具体技术方案为:

[0009] 一种薄膜锂电池界面修饰层的制备方法,界面修饰层可为氧化铝、氧化硅或氧化

钛的一种或多种组合;具体制备工艺过程如下:

[0010] S1、在基底上沉积金属作为缓冲层,缓冲层厚度为50-300nm;

[0011] S2、在缓冲层上沉积金属作为集流体,集流体厚度为50-300nm;

[0012] S3、在S2中金属上沉积正极薄膜,薄膜厚度为500nm-3000nm;将沉积好的正极薄膜放置退火炉中,加热速率为2-10℃/min,由常温加热至500-800℃,保持0.5-2h;

[0013] S4、采用原子层沉积技术,以三甲基铝(TMAI),四乙氧基硅烷(TEOS),四异丙醇钛($\text{Ti}(\text{iPrO})_4$)中的一种或多种组合作为前驱体、去离子水为氧源,反应温度200℃,在正极薄膜表面沉积5-20nm厚度的界面修饰层,对退火后的正极薄膜表面进行包覆。

[0014] 进一步,S1所述基底为玻璃、石墨、硅片、不锈钢、云母、钛箔、铝箔、聚酰亚胺、氧化物陶瓷片中的一种。

[0015] 进一步,S3正极薄膜为钴酸锂、锰酸锂、镍酸锂、(锂)钒氧化物、磷酸铁锂、磷酸钒锂、锂镍钴锰氧化物、锂钛氧化物、锂镍锰氧化物、锂镍钴氧化物中的一种或多种组合。

[0016] 进一步,S1中制备缓冲层的方法包括:选择一种基底,采用直流磁控溅射法,以高纯金属Ti为靶材,溅射气体为高纯Ar,工作气压为0.2Pa,溅射功率50W,溅射沉积金属Ti薄膜作为缓冲层。

[0017] 进一步,S2中制备集流体的方法包括:基于S1样品,以高纯金属铂为靶材,工作气压为0.2Pa,溅射功率为50W,直流磁控溅射金属铂薄膜作为正极集流体。

[0018] 进一步,S3中沉积正极薄膜的方法包括:基于S2样品,射频磁控溅射沉积正极薄膜,以高纯 LiCoO_2 为靶材,溅射气体为高纯Ar,工作气压为0.3Pa,溅射功率90W。

[0019] 进一步,S4中沉积修饰层的方法包括:将退火后的正极薄膜放置在原子层沉积设备ALD中,抽真空至0.2Torr,调节腔室温度200℃,管路温度100℃,去离子水蒸气进气0.2s,反应30s,抽真空30s,前驱体进气0.1s,反应30s,抽真空30s,该过程为一个循环,循环30个循环。

[0020] 进一步,本发明还公开了上述薄膜锂电池的制备方法,包括上述修饰层的基础上依次制备电解质薄膜、负极集流体和负极;具体方法如下:

[0021] 步骤一、基于S4获得的样品,继续溅射沉积电解质薄膜(LiPON),电解质薄膜厚度为0.5-1.5 μm ;

[0022] 步骤二、基于步骤一样品,以高纯金属Li片为原材料,蒸发沉积Li负极薄膜,负极薄膜厚度为0.5-1.0 μm ;

[0023] 步骤三、基于步骤二样品,以金属Cu粒为原材料,蒸发沉积Cu薄膜作为负极集流体,完成微型全固态薄膜锂电池的制备。

[0024] 更进一步,步骤一中沉积电解质薄膜的方法包括:采用射频磁控溅射法以高纯 Li_3PO_4 为靶材,溅射气体为高纯 N_2 ,工作气压为0.2Pa,溅射功率为80W。

[0025] 本发明的优点及积极效果为:

[0026] 本发明是通过在正极薄膜表面沉积具有一定厚度范围的界面修饰层,在正极薄膜退火结晶过程中,与界面修饰层发生反应,从而改善正极薄膜的微观形貌,达到改善薄膜锂电池电化学性能的作用;性能优良的界面修饰层具有降低薄膜锂电池内阻,减少内部微短路,提高薄膜锂电池的比容量和循环性能。本发明界面修饰层及其制备方法,具有易于制备和大规模生产等优点。

附图说明

- [0027] 图1为本发明实施例1中薄膜锂电池正极薄膜的表面形貌图；
[0028] 图2为本发明实施例1中未修饰的薄膜锂电池的充放电容量和循环性能图；
[0029] 图3为本发明实施例1中修饰层氧化铝的表面形貌图；
[0030] 图4为本发明实施例1中修饰后薄膜锂电池的充放电容量和循环性能图。

具体实施方式

[0031] 为能进一步了解本发明的内容、特点及功效,兹列举以下实施例,并配合附图详细说明如下:

[0032] 参阅附图1、图2、图3和图4:

[0033] 实施例1

[0034] 一种薄膜锂电池界面修饰层的制备方法,该方法是在基底上依次制备缓冲层、正极集流体、正极薄膜、修饰层;具体制备工艺过程如下:

[0035] S1、以普通玻璃为基底,采用直流磁控溅射法,以高纯金属Ti为靶材,溅射气体为高纯Ar,工作气压为0.2Pa,溅射功率50W,溅射沉积金属Ti薄膜作为缓冲层,厚度约50nm;

[0036] S2、基于S1样品,以高纯金属铂为靶材,工作气压为0.2Pa,溅射功率为50W,直流磁控溅射金属铂薄膜作为正极集流体;集流体厚度为50nm;

[0037] S3、基于S2样品,继续射频磁控溅射沉积正极薄膜,以高纯LiCoO₂为靶材,溅射气体为高纯Ar,工作气压为0.3Pa,溅射功率90W,厚度约0.5-1.5 μ m,放置于马弗炉以2 $^{\circ}$ C/min的速率由常温升至550 $^{\circ}$ C退火0.5h;

[0038] S4、基于S3样品,在正极薄膜表面沉积界面修饰层薄膜:具体的,将退火后的正极薄膜放置在原子层沉积设备ALD中,抽真空至0.2Torr,调节腔室温度200 $^{\circ}$ C,管路温度100 $^{\circ}$ C,去离子水蒸气进气0.2s,反应30s,抽真空30s,三甲基铝(TMAI)进气0.1s,反应30s,抽真空30s,该过程为一个循环,循环30个循环,沉积约5nm的三氧化二铝修饰层,对退火后的正极薄膜表面进行包覆。

[0039] 上述薄膜锂电池的制备包括在上述步骤基础上进行电解质薄膜、负极集流体和负极的制备,主要包括:

[0040] 步骤一、基于上述S4样品,继续溅射沉积电解质薄膜(LiPON),采用射频磁控溅射法以高纯Li₃PO₄为靶材,溅射气体为高纯N₂,工作气压为0.2Pa,溅射功率为80W,厚度约0.5-1.5 μ m;

[0041] 步骤二、基于上述步骤一样品,以高纯金属Li片为原材料,蒸发沉积Li负极薄膜,厚度约0.5-1.0 μ m;

[0042] 步骤三、基于上述步骤二样品,以金属Cu粒为原材料,蒸发沉积Cu薄膜作为负极集流体,完成微型全固态薄膜锂电池的制备。将上述制备的微型全固态薄膜锂电池,采用Land电池测试系统测试电池放电容量和循环性能,电压范围为3V~4.2V,电流密度为50 μ A/cm²,测试温度为25 $^{\circ}$ C。

[0043] 实施例2

[0044] 一种薄膜锂电池及界面修饰层的制备方法,该方法是在基底上依次制备缓冲层、正极集流体、正极薄膜、修饰层;具体制备工艺过程如下:

[0045] S1、以普通玻璃为基底,采用直流磁控溅射法,以高纯金属Ti为靶材,溅射气体为高纯Ar,工作气压为0.2Pa,溅射功率50W,溅射沉积金属Ti薄膜作为缓冲层,厚度约150nm;

[0046] S2、基于S1样品,以高纯金属铂为靶材,工作气压为0.2Pa,溅射功率为50W,直流磁控溅射金属铂薄膜作为正极集流体;集流体厚度为150nm;

[0047] S3、基于S2样品,继续射频磁控溅射沉积正极薄膜,以高纯LiCoO₂为靶材,溅射气体为高纯Ar,工作气压为0.3Pa,溅射功率90W,厚度约1.5-2.5 μ m,放置于马弗炉以6 $^{\circ}$ C/min的速率由常温升至650 $^{\circ}$ C退火1h;

[0048] S4、基于S3样品,在正极薄膜表面沉积界面修饰层薄膜:具体的,将退火后的正极薄膜放置在原子层沉积设备ALD中,抽真空至0.2Torr,调节腔室温度200 $^{\circ}$ C,管路温度100 $^{\circ}$ C,去离子水蒸气进气0.2s,反应30s,抽真空30s,四乙氧基硅烷进气0.1s,反应30s,抽真空30s,该过程为一个循环,循环30个循环,沉积约15nm的氧化硅修饰层,对退火后的正极薄膜表面进行包覆。

[0049] 上述薄膜锂电池的制备包括在上述步骤基础上进行电解质薄膜、负极集流体和负极的制备,主要包括:

[0050] 步骤一、基于上述S4样品,继续溅射沉积电解质薄膜(LiPON),采用射频磁控溅射法以高纯Li₃PO₄为靶材,溅射气体为高纯N₂,工作气压为0.2Pa,溅射功率为80W,厚度约0.5-1.5 μ m;

[0051] 步骤二、基于上述步骤一样品,以高纯金属Li片为原材料,蒸发沉积Li负极薄膜,厚度约0.5-1.0 μ m;

[0052] 步骤三、基于上述步骤二样品,以金属Cu粒为原材料,蒸发沉积Cu薄膜作为负极集流体,完成微型全固态薄膜锂电池的制备。将上述制备的微型全固态薄膜锂电池,采用Land电池测试系统测试电池放电容量和循环性能,电压范围为3V~4.2V,电流密度为50 μ A/cm²,测试温度为25 $^{\circ}$ C。

[0053] 实施例3

[0054] 一种薄膜锂电池及界面修饰层的制备方法,该方法是在基底上依次制备缓冲层、正极集流体、正极薄膜、修饰层;具体制备工艺过程如下:

[0055] S1、以普通玻璃为基底,采用直流磁控溅射法,以高纯金属Ti为靶材,溅射气体为高纯Ar,工作气压为0.2Pa,溅射功率50W,溅射沉积金属Ti薄膜作为缓冲层,厚度约300nm;

[0056] S2、基于S1样品,以高纯金属铂为靶材,工作气压为0.2Pa,溅射功率为50W,直流磁控溅射金属铂薄膜作为正极集流体;集流体厚度为300nm;

[0057] S3、基于上述S2样品,继续射频磁控溅射沉积正极薄膜,以高纯LiCoO₂为靶材,溅射气体为高纯Ar,工作气压为0.3Pa,溅射功率90W,厚度约2.5-3.0 μ m,放置于马弗炉以10 $^{\circ}$ C/min的速率由常温升至800 $^{\circ}$ C退火2h;

[0058] S4、基于上述S3样品,在正极薄膜表面沉积界面修饰层薄膜:具体的,将退火后的正极薄膜放置在原子层沉积设备ALD中,抽真空至0.2Torr,调节腔室温度200 $^{\circ}$ C,管路温度100 $^{\circ}$ C,去离子水蒸气进气0.2s,反应30s,抽真空30s,四异丙醇钛进气0.1s,反应30s,抽真空30s,该过程为一个循环,循环30个循环,沉积约20nm的氧化钛修饰层,对退火后的正极薄膜表面进行包覆。

[0059] 上述薄膜锂电池的制备包括在上述步骤基础上进行电解质薄膜、负极集流体和负

极的制备,主要包括:

[0060] 步骤一、基于上述S4样品,继续溅射沉积电解质薄膜(LiPON),采用射频磁控溅射法以高纯 Li_3PO_4 为靶材,溅射气体为高纯 N_2 ,工作气压为0.2Pa,溅射功率为80W,厚度约0.5-1.5 μm ;

[0061] 步骤二、基于上述步骤一样品,以高纯金属Li片为原材料,蒸发沉积Li负极薄膜,厚度约0.5-1.0 μm ;

[0062] 步骤三、基于上述步骤二样品,以金属Cu粒为原材料,蒸发沉积Cu薄膜作为负极集流体,完成微型全固态薄膜锂电池的制备。将上述制备的微型全固态薄膜锂电池,采用Land电池测试系统测试电池放电容量和循环性能,电压范围为3V~4.2V,电流密度为50 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$,测试温度为25 $^{\circ}\text{C}$ 。

[0063] 以上所述仅是本发明的较佳实施例而已,并非对本发明作任何形式上的限制,凡是依据本发明的技术实质对以上实施例所做的任何简单修改,等同变化与修饰,均属于本发明技术方案的范围。

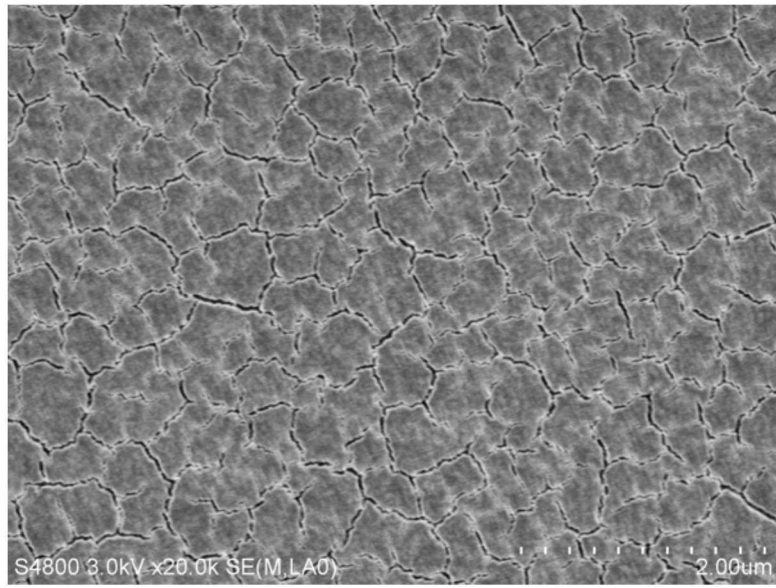


图1

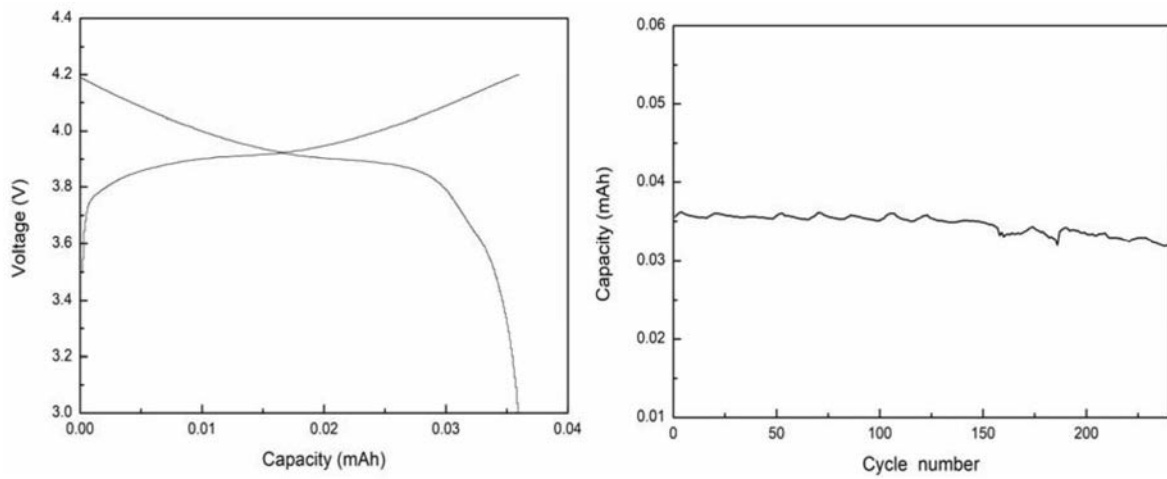


图2

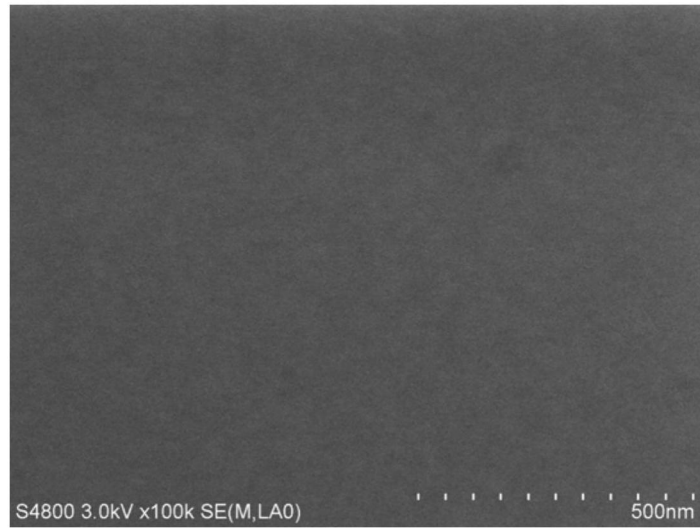


图3

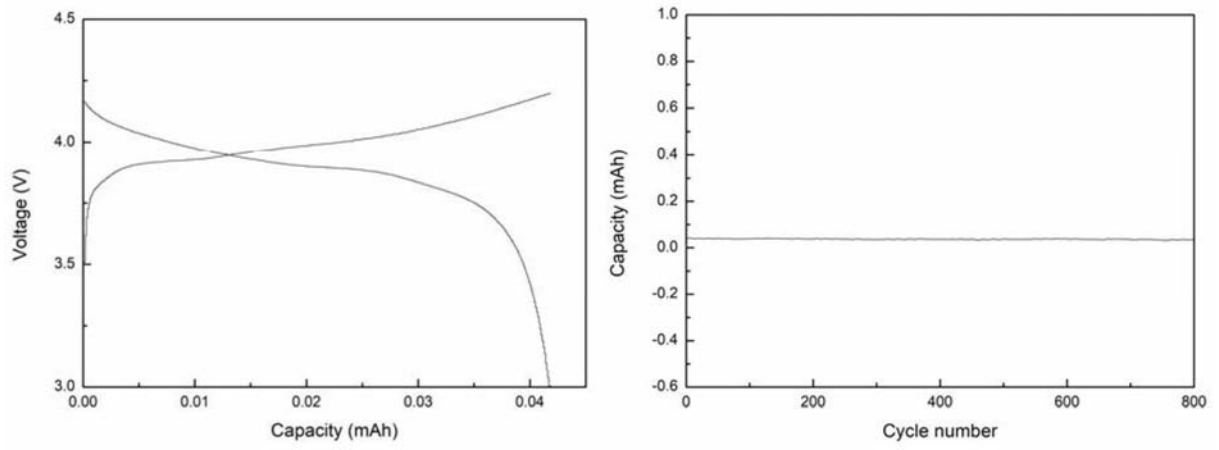


图4