

磁控溅射制备 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 薄膜工艺研究

李镰池, 吴爱民*, 宋欣忆, 刘延领, 王亚楠, 黄昊

(大连理工大学 材料科学与工程学院 辽宁省能源材料及器件重点试验室, 辽宁 大连 116024)

摘要: 目的 探究了磁控溅射法制备符合化学计量比且循环性能良好的 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ (NCM811) 薄膜工艺, 有利于进一步提高全固态薄膜电池能量密度。方法 从溅射功率、氩氧比、衬底温度中各选取 3 个水平组成 $L_9(3^4)$ 正交试验, 在不锈钢衬底上沉积制备 NCM811 薄膜。利用 X 射线衍射仪和扫描电子显微镜对薄膜进行表征。利用 EDS 和 ICP 对薄膜成分进行分析。利用蓝电测试系统对以 NCM811 为正极的电池进行循环曲线测试。结果 根据极差分析结果发现, 影响前 50 圈放电容量保持率的因素从大到小依次为: 温度>功率>氩氧比。其中功率和温度对循环性能有很大的影响, 极差 R 值分别为 18.45 和 26.79; 氩氧比对循环性能影响较小, 极差 R 值为 3.17。增大溅射功率、提高衬底加热温度、增加氩氧比中氩气的含量有利于制备出符合化学计量比的 NCM811 薄膜。随着溅射功率的提升, NCM811 薄膜的结晶度增强, 材料中 $\text{Ni}^{2+}/\text{Li}^{+}$ 阳离子的混排程度降低; 随着衬底温度升高, 薄膜由非晶逐渐转化为晶态, 表面由无序非晶形貌过渡到小三角片状晶粒, 厚度变薄, 且更加致密。薄膜的循环性能也随着功率和衬底温度的增加有着明显的提升。结论 正交试验结果表明, 薄膜制备的最优工艺条件为: 溅射功率 110 W, 衬底温度 650 °C, $\text{Ar}:\text{O}_2=2:1$ (体积流量比), 验证试验表明 NCM811 薄膜中主元素原子数占比 $\text{Ni}:\text{Co}:\text{Mn}=79.9:10.2:9.9$, 接近理想原子数占比 $8:1:1$, 且前 50 圈放电容量保持率达到 72.33%。

关键词: 固态薄膜电池; NCM 正极薄膜; 正交试验; 磁控溅射; 电化学性能

中图分类号: TG174.442 **文献标志码:** A **文章编号:** 1001-3660(2024)06-0190-08

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2024.06.017

Preparation Process of $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ Thin Film by Magnetron Sputtering

LI Lianchi, WU Aimin*, SONG Xinyi, LIU Yanling, WANG Yanan, HUANG Hao

(Key Laboratory of Energy Materials and Device (Liaoning Province), School of Materials Science and Engineering, Dalian University of Technology, Liaoning Dalian 116024, China)

ABSTRACT: Magnetron sputtering is the most commonly used method for preparing NCM thin films, which has the advantages of fast sputtering speed, dense film and good film substrate bonding. The existing problem is that the composition of the films prepared by magnetron sputtering may deviate from the target material, and it is difficult to prepare the stoichiometric NCM811 films. NCM811 materials need to be sintered at high temperature (800-1 000 °C) or annealed at high temperature (600-800 °C) for a long time to obtain layered materials with good cycling performance and high capacity. The work aims to

收稿日期: 2023-02-11; 修订日期: 2023-06-01

Received: 2023-02-11; Revised: 2023-06-01

基金项目: 中央高校基础研究基金项目 (DUT20LAB123, DUT20LAB307)

Fund: Fundamental Research Funds for the Central Universities (DUT20LAB123, DUT20LAB307)

引文格式: 李镰池, 吴爱民, 宋欣忆, 等. 磁控溅射制备 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 薄膜工艺研究[J]. 表面技术, 2024, 53(6): 190-197.

LI Lianchi, WU Aimin, SONG Xinyi, Preparation Process of $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ Thin Film by Magnetron Sputtering[J]. Surface Technology, 2024, 53(6): 190-197.

*通信作者 (Corresponding author)

prepare NCM811 thin films at lower temperature by optimizing the process and eliminating annealing steps and obtain the optimal preparation process conditions for NCM811 thin film material with excellent comprehensive performance.

The surface impurities on the polished stainless steel substrate were removed by sonicating the substrate in acetone, anhydrous ethanol, and deionized water for 15 min. Then, the sample was blown to be dry in one direction with an ear wash ball and fixed on the sample table. When the background vacuum was better than 6×10^{-4} Pa, the air pressure in the vacuum chamber was adjusted to reach the ignition pressure (2 Pa), and the ignition power was set to 30 W. After light up, the air pressure was adjusted to the working air pressure (1 Pa), the sputtering power was increased to 60 W, pre sputtering was conducted, and glow cleaning was carried out on the target surface. After 15 minutes of pre sputtering, the sputtering power was adjusted to officially sputter for 5 hours. The power, substrate temperature, and argon oxygen ratio during sputtering were set according to the orthogonal test table. The structure was analyzed by an X-ray diffractometer (D8 Advance) and the cross-sectional and surface morphology of the samples were observed by scanning electron microscope (SUPARR 55). The composition of thin films was tested by EDS and ICP (Agilent 5110). The cycling performance of the batteries was tested by battery testing system (LAND CT2001A).

According to the range analysis method, the order of factors affecting the retention rate of the first 50 cycles of discharge capacity was temperature > power > argon oxygen ratio. Power and temperature had a significant impact on cycle performance, with range value of 18.45 and 26.79, respectively. The argon oxygen ratio had a small impact on the cycle performance, with a range R value of 3.17. Increasing the sputtering power and substrate heating temperature, as well as increasing the argon content in the argon oxygen ratio, was beneficial for the preparation of NCM811 thin films with stoichiometric ratios. The orthogonal experimental results that the optimal process conditions for thin film preparation were: sputtering power as 110 W, substrate temperature as 650°C and $\text{Ar}:\text{O}_2=2:1$ (Volume flow ratio).

NCM811 thin films with good cyclic performance and stoichiometric ratio can be prepared under optimal process parameters. The stable structure is the main reason for the better cycling stability of NCM811 thin films. The increase in sputtering power and substrate temperature results in good crystallinity, good layered structure, crack free, denser, and more stable structure of thin film.

KEY WORDS: solid state thin film battery; NCM cathode thin film; orthogonal experiment; magnetron sputtering; electro-chemical performance

随着微电子机械系统 (MEMS)、智能卡设备和微型机器人、穿戴式医疗设备的发展,对先进储能设备的需求每年都在增加^[1]。全固态薄膜锂离子电池具有轻薄、安全性高、化学稳定性好、能量密度高的优点,能满足先进储能设备的使用需求^[2-5]。Cymbet Corporation、Infinite Power Solution、STMicroelectronics 等国外企业已实现了全固态薄膜锂离子电池在无线传感器、射频识别标签、智能卡等电子设备上的商业化使用^[6]。

正极材料是电池输出容量的决定因素,目前全固态薄膜电池中使用最多的正极材料为 LiCoO_2 。 LiCoO_2 因材料自身结构的局限性,在高工作电压下过量脱锂易导致相结构发生变化,层状结构不稳定并且成本较高,制约了其在市场上的应用及发展^[7]。三元正极材料 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ (NCM811) 属于 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 层状结构,具有高的实际容量 ($155\sim 220\text{ mA}\cdot\text{h/g}$),有望进一步提高全固态薄膜电池的能量密度^[8-9]。目前,制备 NCM 薄膜的方法有磁控溅射法^[10-13]、脉冲激光法^[14]、溶胶凝胶法^[15]等。其中,磁控溅射法应用最为广泛,具有溅射镀膜速度快、膜层致密、膜基结合好等优点,很适合大批量、高效率工业生产^[16]。但是

关于利用磁控溅射法制备 NCM811 薄膜的探究比较少,主要的难点在于:磁控溅射法制备的薄膜成分可能与靶材有所偏差,制备符合化学计量比的 NCM811 薄膜比较难;常温制备的 NCM811 材料为非晶态,循环性能差、容量低,需要通过长时间高温烧结 ($800\sim 1\,000^\circ\text{C}$) 或者高温退火 ($600\sim 800^\circ\text{C}$) 处理来获得循环性能良好的、容量高的层状结构材料。所以需要在降低温度的同时保证 NCM811 薄膜具有良好的电化学性能。

本文主要是通过设计正交试验来探究溅射功率、氩氧比、衬底温度等 3 个影响因素对 NCM811 薄膜的结构、形貌、成分、电化学性能的影响。通过优化工艺省去退火步骤,利用提高衬底加热温度的方法在较低的温度下制备 NCM811 薄膜。期望获得综合性能优异的 NCM811 薄膜材料的最佳制备工艺条件。

1 试验方法

1.1 样品制备

Sigmund 等^[17]将试验和计算结果相结合对一些元素的溅射率进行了计算和总结。结果表明,对 Ni、

Co、Mn 3 个元素而言，在相同的条件下溅射率从大到小为 Mn>Ni>Co。根据不同元素溅射率的差异，为了得到符合化学计量比的 NCM811 薄膜，本文选择高纯 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.13}\text{Mn}_{0.07}\text{O}_2$ 靶材，利用磁控溅射技术在不锈钢衬底上沉积制备 NCM811 正极薄膜材料。重点考察溅射功率、氩氧比、衬底温度对所制备的薄膜性能的影响，因为涉及多因素、多水平，因此采用 $L_9(3^4)$ 正交表安排正交工艺试验，具体工艺试验参数如表 1 所示。

表 1 正交试验设计
Tab.1 Orthogonal experimental design

Sample	Sputtering power/W	Temperature/ ℃	Ar : O ₂ (Volume flow ratio)
1	70	RT	2 : 1
2	70	350	1 : 1
3	70	650	1 : 2
4	90	RT	1 : 1
5	90	350	1 : 2
6	90	650	2 : 1
7	110	RT	1 : 2
8	110	350	2 : 1
9	110	650	1 : 1

本文使用中国科学院沈阳科学仪器研制中心生产的 JGP-560 型双室磁控溅射沉积系统制备 NCM 薄膜样品。在溅射镀膜前，将打磨抛光后的不锈钢衬底依次在丙酮、无水乙醇、去离子水中各超声 15 min 去除表面杂质，然后用洗耳球沿一个方向把样品吹干并固定到样品台上。当本底真空优于 6×10^{-4} Pa 时，通过调节真空腔室内气压达到起辉气压（2 Pa），设置起辉功率为 30 W。起辉后调节气压至工作气压（1 Pa），将溅射功率增大至 60 W 进行预溅射，对靶材表面进行辉光清洗，预溅射 15 min 后调整溅射功率正式溅射 5 h。溅射时的功率、衬底温度、氩氧比按照表 1 设置。

表 2 正交试验数据
Tab.2 Orthogonal experimental data

Sample	Sputtering power/W	Temperature/℃	Ar : O ₂ (Volume flow ratio)	Ni : Co : Mn(at.%)	Capacity retention rate/%
1	70	RT	2 : 1	82.6 : 12.4 : 5.1	21.93
2	70	350	1 : 1	78.7 : 13.7 : 7.6	33.20
3	70	650	1 : 2	82.2 : 9.6 : 8.2	40.28
4	90	RT	1 : 1	79.9 : 14.3 : 5.8	28.52
5	90	350	1 : 2	81.3 : 12.9 : 5.8	46.56
6	90	650	2 : 1	79.1 : 8.5 : 12.4	57.35
7	110	RT	1 : 2	80.0 : 12.9 : 7.1	33.66
8	110	350	2 : 1	82.1 : 10.0 : 7.8	50.25
9	110	650	1 : 1	77.2 : 11.9 : 10.8	66.84

1.2 材料表征

采用 D8 Advance 型 X 射线衍射仪对样品进行结构分析，扫描范围为 $10^\circ \sim 80^\circ$ ，扫描速度为 $3 (^\circ)/\text{min}$ 。采用 SUPARR 55 型场发射扫描电镜观察样品微观结构和表面形貌。采用 EDS 能谱仪和 Agilent 5110 型等离子发射光谱仪对样品中各元素含量进行定量分析。

1.3 电池组装和电化学性能测试

将制备的 NCM811 薄膜样品作为正极，以 Li 片作为对电极，电解液为 1 mol/L $\text{LiPF}_6/\text{DMC}+\text{EC}$ （体积比为 1 : 1），在手套箱中组装 CR2025 型纽扣电池。使用 LAND CT2001A 型电池测试系统对电池进行恒流充放电测试，电压范围为 3~4.3 V(vs. Li/Li^+)。

2 结果与讨论

2.1 正交试验分析讨论

现有的大量研究结果表明，主元素 Ni : Co : Mn 原子数占比对 NCM 正极材料的性能有很大的影响，据此首先利用 EDS 检测分析所制备的 9 组样品主元素原子数分数情况，结果如表 2 第 5 列所示。结果表明，薄膜中 3 个元素的原子数分数与靶材中不同，Mn 含量变化比较大。正如前文所述不同元素溅射率有差异，同一元素在不同溅射工艺下溅射率也会有差异。对 9 组样品的成分整理后得到了各因素同一水平的原子数分数均值，从表 3 可以看出，随着溅射功率和衬底温度的升高，主元素的原子数占比更接近理论比值，随着氩氧比中氩气比例的减少，主元素的原子数占比偏离理论比值。这说明增大溅射功率、提高衬底加热温度、增加氩氧比中氩气的比例有利于制备出符合化学计量比的 NCM811 薄膜。其中关键因素是衬底温度和氩氧比，它们对化学计量比的影响较大。衬底温度影响了溅射原子在衬底上的吸附和再蒸发，

表 3 正交试验数据分析结果 (Ni : Co)
Tab.3 Analysis results of orthogonal experimental data (Ni : Co)

Sample	Sputtering power	Temperature	Ar : O ₂ (Volume flow ratio)
K_1	81.2 : 11.9 : 6.9	80.8 : 13.2 : 6.0	81.3 : 10.3 : 8.4
K_2	80.1 : 11.9 : 8.0	80.7 : 12.2 : 7.1	78.6 : 13.3 : 8.1
K_3	79.8 : 11.6 : 8.6	79.5 : 10.0 : 10.5	81.2 : 11.8 : 7.0

Note: K_i is the mean value of all factors at the same level test index, $i=1,2,3$; RT refers to room temperature.

同种靶材由于氩气气压的不同溅射原子的角分布也会发生改变^[18], 这些因素都会影响原子在衬底上的沉积, 从而对薄膜的成分造成影响。将原子数占比均值与 Ni : Co : Mn=8 : 1 : 1 的理论值进行比较, 结果表明, 基于 Ni、Co、Mn 3 个主元素原子数分数, 相应的沉积优选工艺条件为: 溅射功率为 110 W, 衬底温度为 650 ℃, Ar : O₂=2 : 1 (均以体积流量比计), 在此工艺条件下, 理论上薄膜样品中 Ni、Co、Mn 3 个元素的相对原子数占比接近 8 : 1 : 1。

循环稳定性是正极材料电化学性能评判的重要标准, 采用 LAND 测试系统对 9 组薄膜样品组装的电池进行了 50 圈循环性能测试, 其放电容量保持率测试结果如表 2 第 6 列所示。对 9 组样品的容量保持率整理并利用极差分析法处理数据如表 4 所示, 基于 R 值结果表明: 影响前 50 圈放电容量保持率的因素从大到小依次为温度>功率>氩氧比。其中功率和温度对循环性能有很大影响, 氩氧比的影响很小。随着溅射功率和衬底温度的升高, 循环稳定性也逐渐提升。最优水平的功率为 110 W, 衬底温度为 650 ℃, Ar : O₂=2 : 1。这与前面主元素含量成分比的最优工艺条件是一致的, 因此本文中 NCM811 理论最优制备方案为溅射功率为 110 W, 衬底温度为 650 ℃, Ar : O₂=2 : 1。

表 4 正交试验数据分析结果 Tab.4 Analysis results of orthogonal experimental data			
Sample	Sputtering power/W	Temperature/℃	Ar : O ₂ (Volume flow ratio)
k_1	31.80	28.03	40.17
k_2	44.14	43.34	42.85
k_3	50.25	54.82	43.34
R	18.45	26.79	3.17

Note: k_i is the mean value of all factors at the same level test index, $i=1,2,3$; R refers to range, and represents that corresponding factors have significant effect on test indexes; RT refers to room temperature.

2.2 功率和温度对 NCM 的影响

根据正交试验结果发现, 功率和温度对 NCM811 薄膜循环性能有很大的影响, 随着功率和温度的增

加, NCM811 循环性能提升。因此, 对 NCM811 薄膜进行结构和性能表征来进一步探究验证。

图 1a 是 650 ℃不同功率下制备的 NCM811 薄膜的 XRD 图谱, 图谱显示随着溅射功率的增加, XRD 衍射峰强逐渐增强, 薄膜晶化率逐步提升。说明功率越高, 溅射出的粒子能量越高, 为粒子在衬底上的迁移提供了更多能量, 有利于薄膜的形核和生长, 提高了薄膜的结晶度^[19]。当功率从 70 W 增加到 110 W 时, 峰强比 $I_{(003)}/I_{(104)}$ 也逐渐增加。 $I_{(003)}/I_{(104)}$ 的比值常用来反映 NCM811 中阳离子 $\text{Ni}^{2+}/\text{Li}^{+}$ 的混排程度。比值越小, 混排程度越大, 材料在充放电循环过程中容量损失越快, 循环性能更差^[20]。90 和 110 W 样品的峰强比都大于 1.3, 说明 NCM811 薄膜材料中 $\text{Ni}^{2+}/\text{Li}^{+}$ 阳离子的混排程度较低, 材料的层状结构较好。其中 110 W 样品的 $I_{(003)}/I_{(104)}$ 值最高达到了 1.573, 说明此薄膜在循环过程中的结果稳定性最好^[21-22]。图 1b 是溅射功率为 110 W, 不同温度条件下 NCM811 薄膜的 XRD 图谱, 结果表明, 室温 (RT) 下薄膜为非晶结构, 当衬底温度升高到 350 ℃, 开始出现 (012)、(104)、(018) 等特征峰, 但是强度较弱, 薄膜的结晶性不好。当衬底温度进一步提高到 650 ℃时, 薄膜样品的特征峰以 (018) 取向为主转化为 (003) 择优取向。(003) 相对于 (018) 具有更小的表面能^[23], Bates 等^[24]认为薄膜的择优生长通常由最小化其体积应变能或表面能的趋势控制, 对于较薄 (<1 μm) 的薄膜, 薄膜生长倾向于减小表面能。在较高的衬底温度下, 择优取向由 (018) 到 (003) 的变化是由于衬底上原子的表面迁移率增加, 在沉积过程中有利于最小化表面能的晶粒生长。

利用扫描电子显微镜对 NCM811 薄膜表面和截面形貌进行表征, 如图 2 所示。从图 2a~c 可以看出, 随着溅射功率的增加薄膜颗粒最终转变为三角片状。功率的增大为粒子提供了更多的能量, 促进了 NCM811 晶粒的生长, 并且单位时间内从靶材溅射出的粒子数增加, 导致薄膜变厚, 柱状晶的尺寸、排列更加一致, 小颗粒的数量大大减少。从图 2d~f 中可以看出, 室温下薄膜表面杂乱地分布着小颗粒, 整体上呈现出非晶的状态并且存在小裂纹。当衬底温度升高到 350 ℃时薄膜表面趋向于局域晶化, 温度进一步提高到 650 ℃时转化为三角片状晶粒。温度的升高有利于 NCM811 从无序逐渐向有序的晶体结构发生转

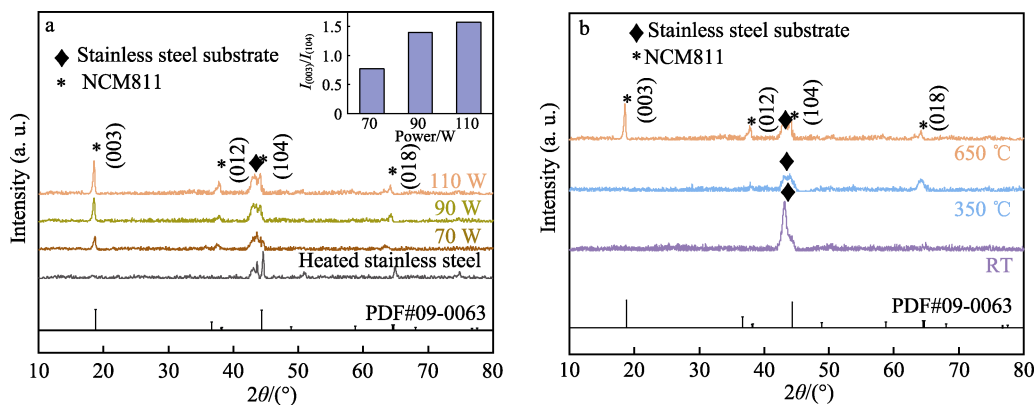


图1 不同溅射功率 (a) 以及不同衬底温度 (b) 条件下制备的 NCM 薄膜 XRD 图谱
Fig.1 XRD patterns of NCM thin films at different (a) sputtering power and (b) substrate temperature

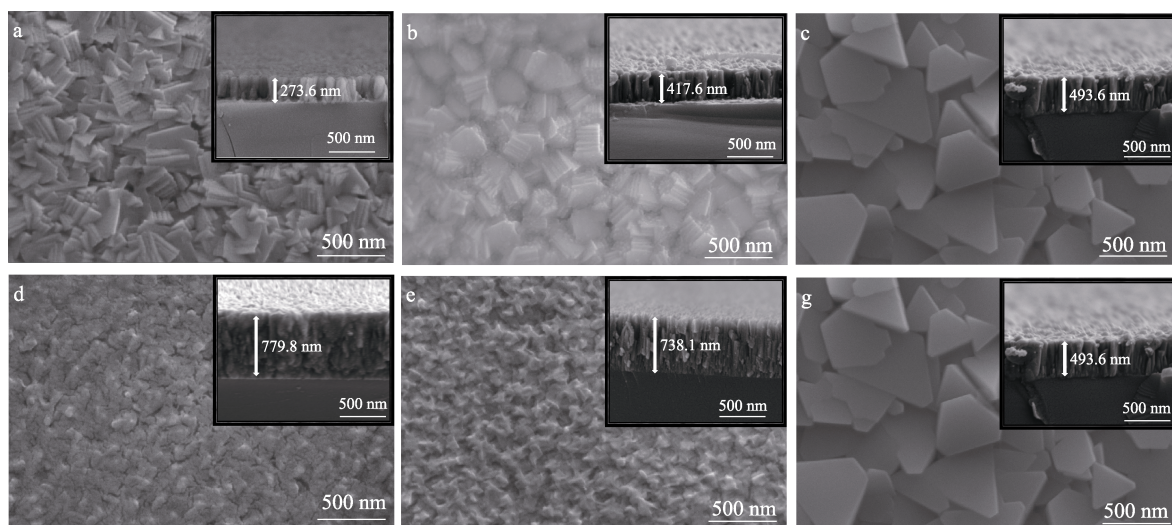


图2 不同功率 70 W(a)、90 W(b)、110 W(c), 温度 RT(d)、350 °C(e)、650 °C(f)的 NCM 表面、截面 SEM 图
Fig.2 SEM images of NCM surface and section with different sputtering power of (a) 70 W, (b) 90 W and (c) 110 W at temperature of (d) RT, (e) 350 °C and (f) 650 °C

变, 这与 XRD 的结果相对应。同时随着沉积温度的升高, 晶粒发育越完善, 晶粒尺寸越粗大, 但是薄膜的厚度减小, 温度升高可以为粒子提供能量且有利于扩散, 从而使缺陷减少, 薄膜更加致密。

图 3a 是不同功率的 NCM811 薄膜在 19.5 μA 电流下前 50 圈的循环曲线, 可以看出, 随着溅射功率的提高 NCM811 前 50 圈的容量保持率从 40.28% 提高到了 66.84%, 首圈放电比容量从 133.5 $\text{mA}\cdot\text{h/g}$ 提高到了 186.4 $\text{mA}\cdot\text{h/g}$, 这是因为 110 W 制备的 NCM811 薄膜结晶度最高、阳离子混排最少、层状结构更好, 有利于锂离子的可逆脱嵌。图 3b 为不同衬底温度条件下 NCM811 薄膜前 50 圈循环曲线, 可以看到放电容量保持率也随着温度的升高而增大。常温下制备的 NCM 薄膜处于非晶状态, 没有稳定的结构来维持充放电过程中锂离子的脱嵌, 薄膜表面均有裂纹。裂纹增加了 NCM 薄膜与电解质的接触面积, 形成了更多的 CEI 膜, 造成了容量的损失, 并且在后续的循环过程中, 由于材料体积的不断变化而容易进一步扩展, 最终导致薄膜颗粒粉碎、脱落, 电池性能恶化^[25-26],

所以容量保持率很低只有 33.66%。如图 4 所示, 在 700 倍的放大倍数下常温制备的 NCM 薄膜经过 50 圈循环后, 出现了非常明显的裂纹和孔洞, 薄膜小颗粒有脱落的现象, 进一步放大至 10 万倍如图 4b 所示, 可以看出循环后的薄膜存在许多空隙, 严重影响了薄膜的结构稳定性, 加剧了材料性能的恶化。350 °C 制备的薄膜由于结晶性的提高, 前 50 圈放电容量保持率为 50.25%, 仍然比较低。当衬底温度升高至 650 °C 时, 容量保持率进一步提升至 66.84%, 从 XRD 和 SEM 结果中可以看出, 薄膜结晶性更好、缺陷更少、表面没有裂纹、更加致密、具有稳定的结构, 所以循环稳定性提升很大。

通过上述结构和电化学性能表征发现, 功率为 110 W 和温度为 650 °C 时薄膜的结晶性好, 具有良好的层状结构, 无裂纹、更致密, 更稳定的结构有利于 Li^+ 的可逆脱嵌, 循环稳定性更好, 这与正交试验结果相对应。

2.3 最优工艺方案试验验证

为了验证最优方案的可靠性, 在功率 110 W, 衬

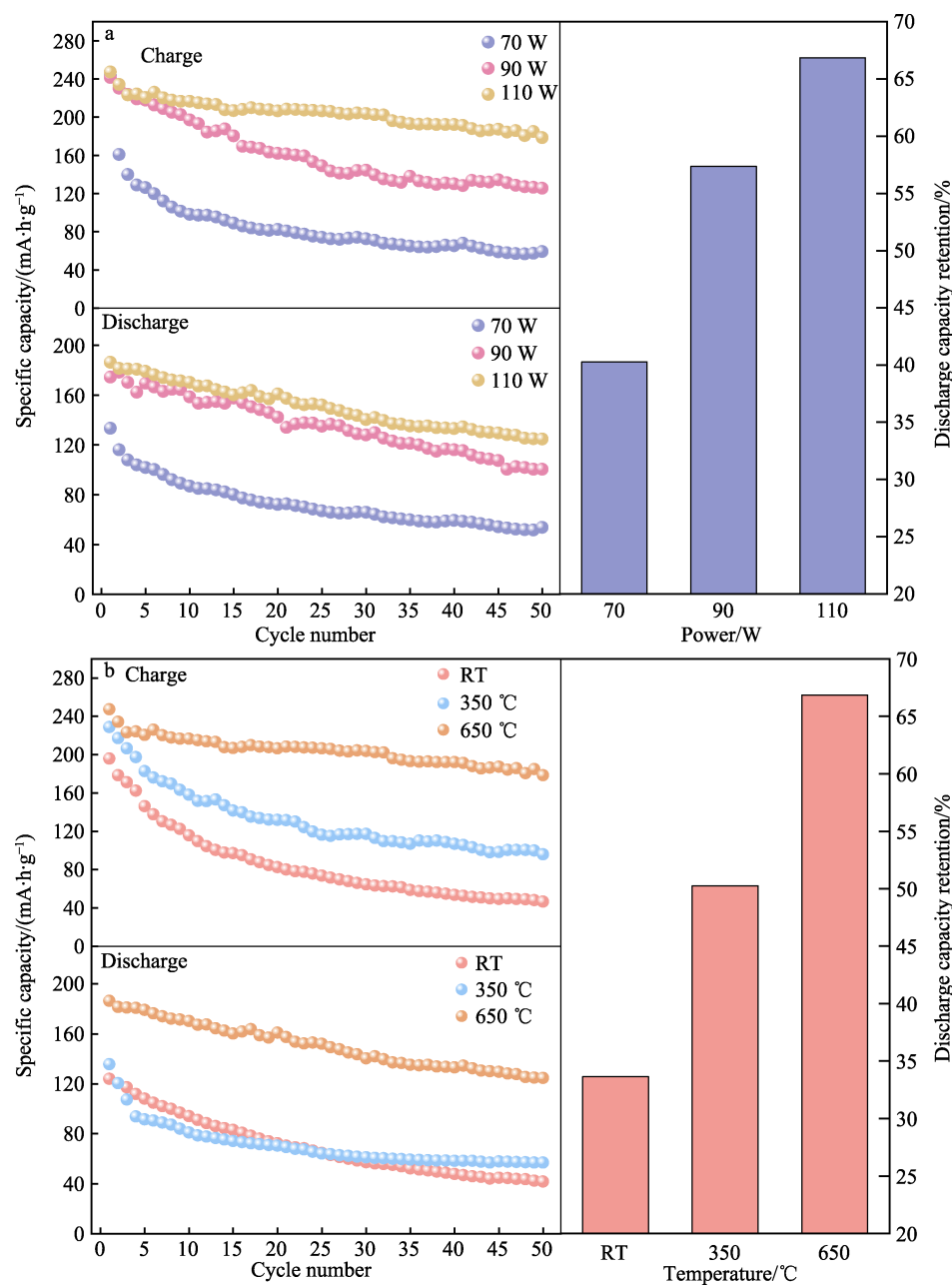


图 3 不同功率(a)、温度(b)的 NCM 薄膜循环曲线和循环 50 圈容量保持率
Fig.3 Cycling performance and discharge capacity retention of NCM films under different sputtering power (a) and temperature (b) after 50 cycles

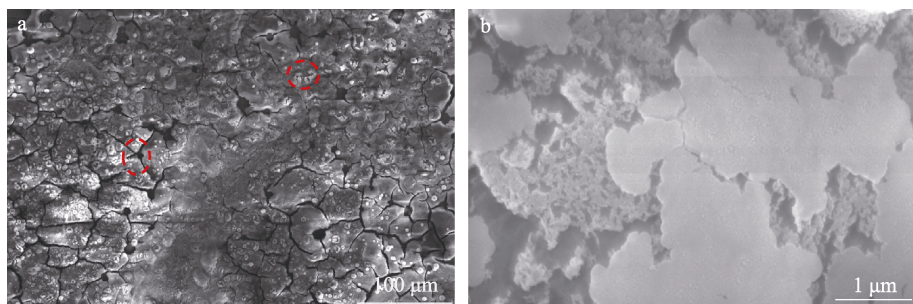


图 4 不同放大倍数下的循环后薄膜表面 SEM 图
Fig.4 SEM images of the film surface after cycling at different magnifications

表 5 110 W, Ar : O₂=2 : 1, 650 °C 制备的 NCM 薄膜的 ICP 测试结果
Tab.5 ICP test results of NCM thin films prepared at 110 W, Ar:O₂=2 : 1 and 650 °C

Element	Concentration/(mg·L ⁻¹)	Ni : Co : Mn(at.%)
Ni	7.289 5	—
Co	0.935 9	79.9 : 10.2 : 9.9
Mn	0.840 5	—

底温度 650 °C, Ar : O₂=2 : 1 条件下制备了 NCM811 薄膜。薄膜 ICP 成分测试分析结果如表 5 所示, 薄膜中主元素原子数占比 Ni : Co : Mn=79.8 : 10.2 : 9.9, 接近理想原子数占比 8 : 1 : 1。

样品组装电池后电化学循环性能测试结果如图 5 所示, 与正交试验中循环性能最好的 9 号样品相比, 薄膜的首圈放电比容量虽然有所降低, 但是前 50 圈容量保持率为 72.33% 高于 66.84%, 前 100 圈容量保持率为 56.01% 高于 50.21%, 成分和循环性能的验证表明, 功率 110 W, Ar : O₂=2 : 1, 温度 650 °C 为最优制备工艺, 镍钴锰成分最接近 NCM811 理论值, 循环性能最优。将本文关键指标循环稳定性及初始放电比容量与其他关于三元正极 NCM (LiNi_{1-x-y}Co_xMn_yO₂)

薄膜材料的文献进行了对比, 如表 6 所示。NCM 材料随着 Ni 含量的增加容量越高但是循环稳定性更差、容量保持率更低^[9], 但制备的 NCM811 薄膜与其他 NCM 薄膜相比拥有高的放电比容量的同时还保持了高的循环稳定性。

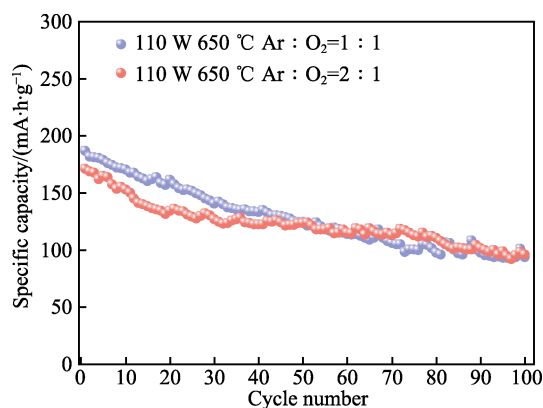


图 5 110 W, Ar : O₂ = 1 : 1, 650 °C 和 110 W, Ar : O₂ = 2 : 1, 650 °C 制备的 NCM 的前 100 圈循环曲线
Fig.5 Cycling performance of NCM films prepared at Ar : O₂=1 : 1, 650 °C and 110 W, Ar : O₂=2 : 1, 650 °C at a current density after 100 cycles

表 6 NCM 正极薄膜电化学性能
Tab.6 Electrochemical performance of NCM cathode thin films

NCM film	Initial discharge specific capacity	Capacity retention	Ref.
LiNi _{0.8} Co _{0.1} Mn _{0.1} O ₂	174.6 mA·h/g (60 μA·h/(cm ² ·μm)) at 19.5 μA	72.33% after 50 cycles at 19.5 μA in range 3.0-4.3 V	This work
LiNi _{0.6} Co _{0.2} Mn _{0.2} O ₂	157.5 mA·h/g at 48.75 μA	51.8% after 30 cycles at 48.75 μA in range 3.0-4.1 V	[13]
LiNi _{0.7} Co _{0.15} Mn _{0.15} O ₂	73 μA·h/(cm ² ·μm) at 30 μA	51.3% after 50 cycles at 30 μA in range 2.5-4.3 V	[27]
LiNi _{0.5} Co _{0.3} Mn _{0.2} O ₂	125 mA·h/g at 48.75 μA	68.0% after 50 cycles at 48.75 μA in range 3.0-4.2 V	[28]
LiNi _{0.6} Co _{0.2} Mn _{0.2} O ₂	8 μA·h/cm ² at 9.75 μA	54.8% after 30 cycles at 9.75 μA in range 2.7-4.3 V	[29]

3 结论

1) 通过正交试验探究了溅射功率、氩氧比、衬底温度对 NCM 薄膜成分和循环性能的影响, 结果表明当溅射功率为 110 W, 氩氧比为 2 : 1, 衬底温度为 650 °C 时, NCM 的 Ni : Co : Mn 相对原子数百分比最接近 8 : 1 : 1, 循环稳定性最好。其中对性能影响的排序由大到小为温度>功率>氩氧比。增大溅射功率, 提高衬底加热温度, 增加氩氧比中氩气的含量有利于制备出符合化学计量比的 NCM811 薄膜。

2) 进一步对薄膜进行结构和电化学性能测试发现, 增大功率至 110 W 时, 溅射粒子具有更高的能量, 有利于提高薄膜的结晶度, 减少阳离子混排程度, 形成良好的层状结构, 薄膜形貌更加一致, 循环性能更好。提高衬底温度至 650 °C 能够极大地增强薄膜的结晶性, 薄膜表面没有裂纹, 缺陷减少更加致密, 充放电比容量都有所提高, 循环性能大大改善。

3) 通过对正交试验结果得出的最优参数进行验

证, 其中 NCM811 薄膜 Ni : Co : Mn=79.9 : 10.2 : 9.9, 最接近理论比值, 与正交试验中循环性能最好的样品相比, 前 50 圈的循环稳定性更好。通过省去后续退火的步骤, 成功优化了工艺, 在相对较低的温度下制备出了符合化学计量比的 NCM811 薄膜材料。

参考文献:

- [1] YIM H, KONG W Y, KIM Y C, et al. Electrochemical Properties of Li[Li_{0.2}Mn_{0.54}Co_{0.13}Ni_{0.13}]O₂ Cathode Thin Film by RF Sputtering for All-Solid-State Lithium Battery [J]. Journal of Solid State Chemistry, 2012, 196: 288-292.
- [2] YORK M, LARSON K, HARRIS K C, et al. Recent Advances in Solid-State beyond Lithium Batteries[J]. Journal of Solid State Electrochemistry, 2022, 26(9): 1851-1869.
- [3] WANG Q S, JIANG L H, YU Y, et al. Progress of Enhancing the Safety of Lithium Ion Battery from the Electrolyte Aspect[J]. Nano Energy, 2019, 55: 93-114.

- [4] 吴勇民, 吴晓萌, 朱蕾, 等. 全固态薄膜锂电池研究进展[J]. 储能科学与技术, 2016, 5(5): 678-701.
WU Y M, WU X M, ZHU L, et al. The Development of Studies in All-Solid-State Thin Film Lithium Batteries[J]. Energy Storage Science and Technology, 2016, 5(5): 678-701.
- [5] 周抒予, 于文华, 孙闯, 等. 固态薄膜电池研究进展[J]. 硅酸盐学报, 2020, 48(10): 1521-1535.
ZHOU S Y, YU W H, SUN C, et al. Research Progress of Solid-State Thin-Film Batteries and Related Interfaces[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2020, 48(10): 1521-1535.
- [6] 夏求应, 孙硕, 徐璟, 等. 薄膜型全固态锂电池[J]. 储能科学与技术, 2018, 7(4): 565-574.
XIA Q Y, SUN S, XU J, et al. All-Solid-State Thin Film Lithium Batteries[J]. Energy Storage Science and Technology, 2018, 7(4): 565-574.
- [7] GU R, QIAN R C, LYU Y C, et al. One-Step Integrated Comodification to Improve the Electrochemical Performances of High-Voltage LiCoO_2 for Lithium-Ion Batteries [J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2020, 8(25): 9346-9355.
- [8] 马臻, 吕迎春, 李泓. 锂离子电池基础科学问题(VII)——正极材料[J]. 储能科学与技术, 2014, 3(1): 53-65.
MA C, LYU Y C, LI H. Fundamental Scientific Aspects of Lithium Batteries(VII): Positive Electrode Materials [J]. Energy Storage Science and Technology, 2014, 3(1): 53-65.
- [9] NOH H J, YOUN S, YOON C S, et al. Comparison of the Structural and Electrochemical Properties of Layered $\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z]\text{O}_2$ ($x = 1/3, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8$ and 0.85) Cathode Material for Lithium-Ion Batteries[J]. Journal of Power Sources, 2013, 233: 121-130.
- [10] TAN G Q, WU F, LU J, et al. Controllable Crystalline Preferred Orientation in Li-Co-Ni-Mn Oxide Cathode Thin Films for All-Solid-State Lithium Batteries[J]. Nanoscale, 2014, 6(18): 10611-10622.
- [11] PHILLIP N D, RUTHER R E, SANG X H, et al. Synthesis of Ni-Rich Thin-Film Cathode as Model System for Lithium Ion Batteries[J]. ACS Applied Energy Materials, 2019, 2(2): 1405-1412.
- [12] DING J J, SUN Q, FU Z W. Layered $\text{Li}(\text{Ni}_{1/4}\text{Mn}_{1/2}\text{Co}_{1/2})\text{O}_2$ as Cathode Material for All-Solid-State Thin-Film Rechargeable Lithium-Ion Batteries[J]. Electrochemical and Solid-State Letters, 2010, 13(8): A105.
- [13] JIANG M, WU X C, ZHANG Q, et al. Fabrication and Interfacial Characterization of Ni-Rich Thin-Film Cathodes for Stable Li-Ion Batteries[J]. Electrochimica Acta, 2021, 398: 139316.
- [14] YAN B G, LIU J C, SONG B H, et al. Li-Rich Thin Film Cathode Prepared by Pulsed Laser Deposition[J]. Scientific Reports, 2013, 3: 3332.
- [15] 赵龙涛, 郭恒, 陈晓戈, 等. 溶胶凝胶法制备高镍三元材料[J]. 河南化工, 2019, 36(10): 23-26.
ZHAO L T, GUO H, CHEN X G, et al. Preparation of High Nickel Ternary Materials by Sol-Gel Method[J]. Henan Chemical Industry, 2019, 36(10): 23-26.
- [16] 余东海, 王成勇, 成晓玲, 等. 磁控溅射镀膜技术的发展[J]. 真空, 2009, 46(2): 19-25.
YU D H, WANG C Y, CHENG X L, et al. Recent Development of Magnetron Sputtering Processes[J]. Vacuum, 2009, 46(2): 19-25.
- [17] SIGMUND P. Theory of Sputtering. I. Sputtering Yield of Amorphous and Polycrystalline Targets[J]. Physical Review, 1969, 184(2): 383-416.
- [18] EISENMENGER-SITTNER C, BERGAUER A, BANGERT H, et al. Measurement of the Angular Distribution of Sputtered Neutrals in a Planar Magnetron Geometry[J]. Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films, 1994, 12(2): 536-541.
- [19] 王国宁, 杨宇, 孔令德, 等. 溅射功率和气压对 CdTe 薄膜结晶性的影响[J]. 硅酸盐通报, 2007, 26(4): 715-719.
WANG G N, YANG Y, KONG L D, et al. The Influence of Sputtering Power and Pressure on CdTe Film's Crystallinity[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2007, 26(4): 715-719.
- [20] WU F, TIAN J, SU Y F, et al. Effect of Ni^{2+} Content on Lithium/Nickel Disorder for Ni-Rich Cathode Materials [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2015, 7(14): 7702-7708.
- [21] WU F, LI Q, CHEN L, et al. Improving the Structure Stability of $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ by Surface Perovskite-Like $\text{La}_2\text{Ni}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{O}_4$ Self-Assembling and Subsurface La^{3+} Doping[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2019, 11(40): 36751-36762.
- [22] HE H H, DONG J, ZHANG D Y, et al. Feasible Synthesis of NCM811 Cathodes with Controllable Li/Ni Cationic Mixing for Enhanced Electrochemical Performance via a Nano Grinding Assisted Solid-State Approach[J]. International Journal of Energy Research, 2021, 45(5): 7108-7119.
- [23] PELLEG J, ZEVI L Z, LUNGO S, et al. Reactive-Sputter-Deposited TiN Films on Glass Substrates[J]. Thin Solid Films, 1991, 197(1/2): 117-128.
- [24] BATES J B, DUDNEY N J, NEUDECKER B J, et al. Preferred Orientation of Polycrystalline LiCoO_2 Films[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2000, 147(1): 59.
- [25] KONDRAKOV A O, GEBWEIN H, GALDINA K, et al. Charge-Transfer-Induced Lattice Collapse in Ni-Rich NCM Cathode Materials during Delithiation[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2017, 121(44): 24381-24388.
- [26] ZHANG S S. Problems and Their Origins of Ni-Rich Layered Oxide Cathode Materials[J]. Energy Storage Materials, 2020, 24: 247-254.
- [27] CHUNG Y, PARK H Y, OH S H, et al. Structural and Electrochemical Properties of $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.15}\text{O}_2$ Thin Film Prepared by High Frequency Hybrid Direct Current and Radio Frequency Magnetron Sputtering[J]. Journal of Electroceramics, 2013, 31(3): 316-323.
- [28] JACOB C, LYNCH T, CHEN A P, et al. Highly Textured $\text{Li}(\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2})\text{O}_2$ Thin Films on Stainless Steel as Cathode for Lithium-Ion Battery[J]. Journal of Power Sources, 2013, 241: 410-414.
- [29] WANG W C, LEE C, YU D N, et al. Effects of a Solid Solution Outer Layer of TiO_2 on the Surface and Electrochemical Properties of $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ Cathodes for Lithium-Ion Batteries through the Use of Thin-Film Electrodes[J]. ACS Applied Energy Materials, 2022, 5(4): 5117-5126.