

超微型锂离子电池设计

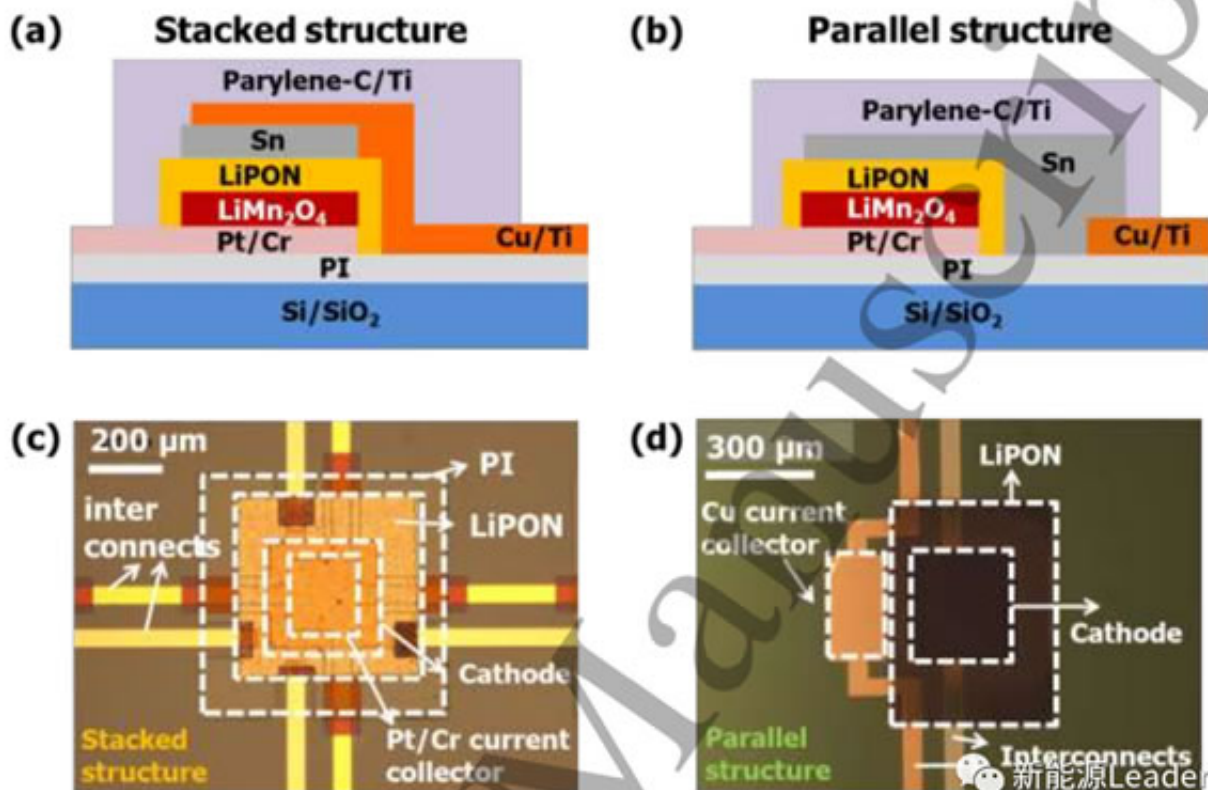
锂离子电池的微型化设计长期以来都是一个困扰锂离子电池设计师的难题，而薄膜锂离子电池是微型锂离子电池设计的重要方向之一，薄膜锂离子电池本质上讲是一种采用固态电解质的全固态电池。薄膜锂离子电池的设计生产类似于锂离子半导体集成电路，需要使用到紫外光刻蚀技术，但是光刻过程中使用的有机/无机化学试剂会对薄膜锂离子电池的正极材料 LiMn_2O_4 材料结构产生破坏，影响锂离子电池的性能。

为了解决薄膜电池生产中存在的这一问题，韩国大学的Hassan Hafeez（第一作者）和Jianliang Xiao（通讯作者），Seung Yoon Ryu（通讯作者）等人将堆叠电池结构改变为平行电池结构，并将传统的湿法刻蚀工艺改变为干法腐蚀工艺，从而防止了LMO材料的破坏，显著提升了电池的稳定性。

薄膜锂离子电池需要首先在硬质基体上进行制备，然后再转移到柔性材质上。实验中作者采用了 Si/SiO_2 作为基体，并在表面旋涂一层 $2\mu\text{m}$ 厚的聚酰亚胺（PI）胶作为衬底，并在表面涂一层光刻胶，然后采用光刻设备对感光胶进行曝光，然后采用溅射的方式在衬底上生成一层Pt/Cr集流体，然后采用丙酮将光刻胶溶解掉，然后在衬底上溅射一层 $1\mu\text{m}$ 厚的LMO材料，然后在LMO的表面采用溅射的方法沉积一层 450nm 厚的LiPON固态电解质，然后再沉积一层 250nm 厚的Sn负极，最后采用Parylene-C对电池进行封装，在后再在Parylene-C的表面沉积一层 5nm 厚的Ti层。

传统的薄膜电池的结构如下图a所示，为了提升电池的性能，并减少光刻过程中对于LMO材料的破坏，Hassan Hafeez设计如下图b所示的平行结构，在这一结构下完成LMO材料的沉积后，作者直接在整个基体上沉积了一层LiPON电解质，然后采用 SiO_2 对需要的部分进行保护，然后采用等离子体进行干法刻蚀，这一过程中不会用到光刻溶液，从而避免了对LMO材料的破坏。

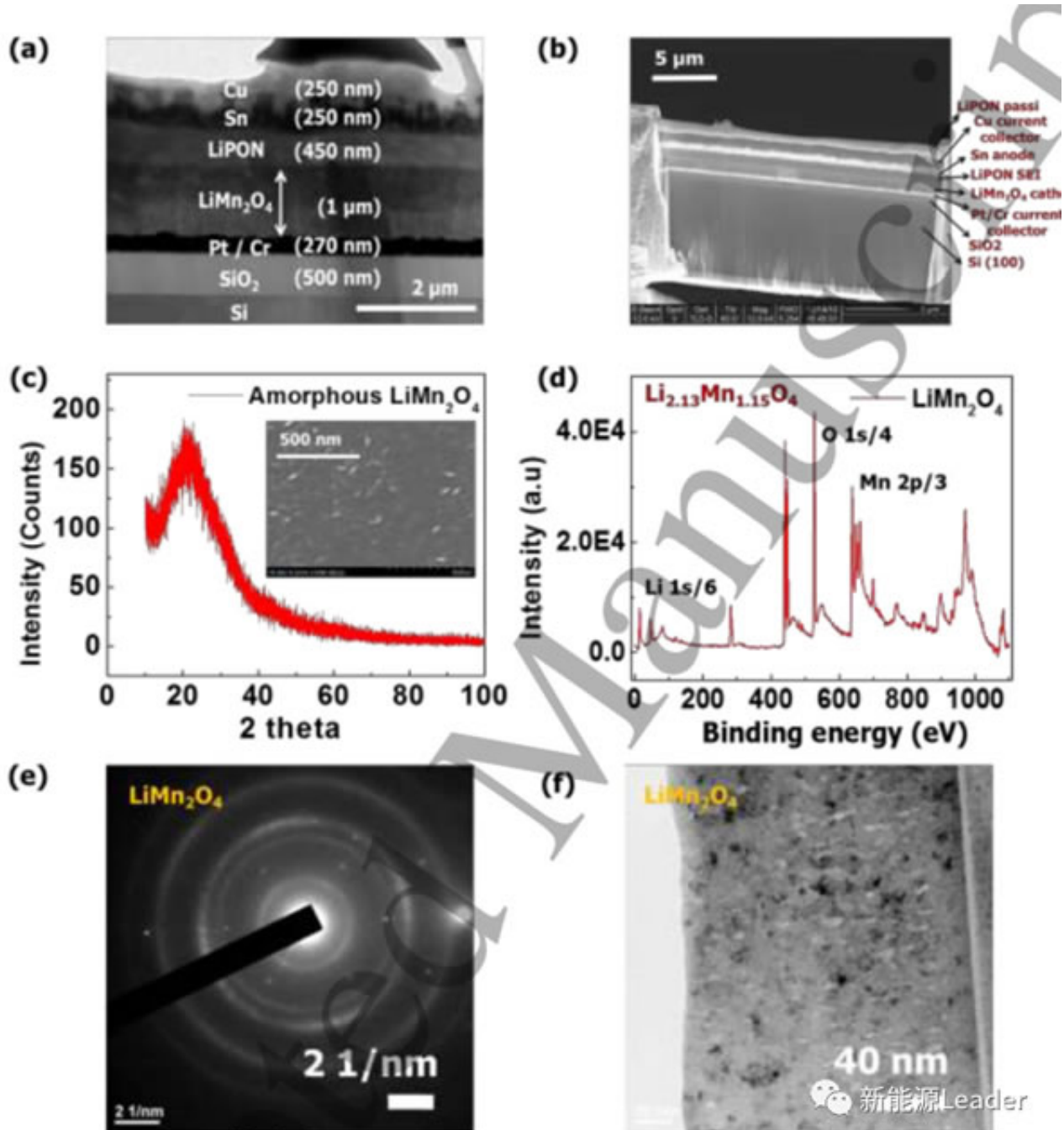
完成电池制备后，还需要将电池从 Si/SiO_2 基体上剥离到柔性衬底上，这里作者采用了聚二甲基硅氧烷PDMS作为剥离材料，将PDMS旋涂到上述电池上， 25°C 键合 24h 后将上述制备的电池从 Si/SiO_2 基体上剥离下来，然后通过电子束真空蒸镀的方式在PDMS的表面沉积一层 SiO_2 。



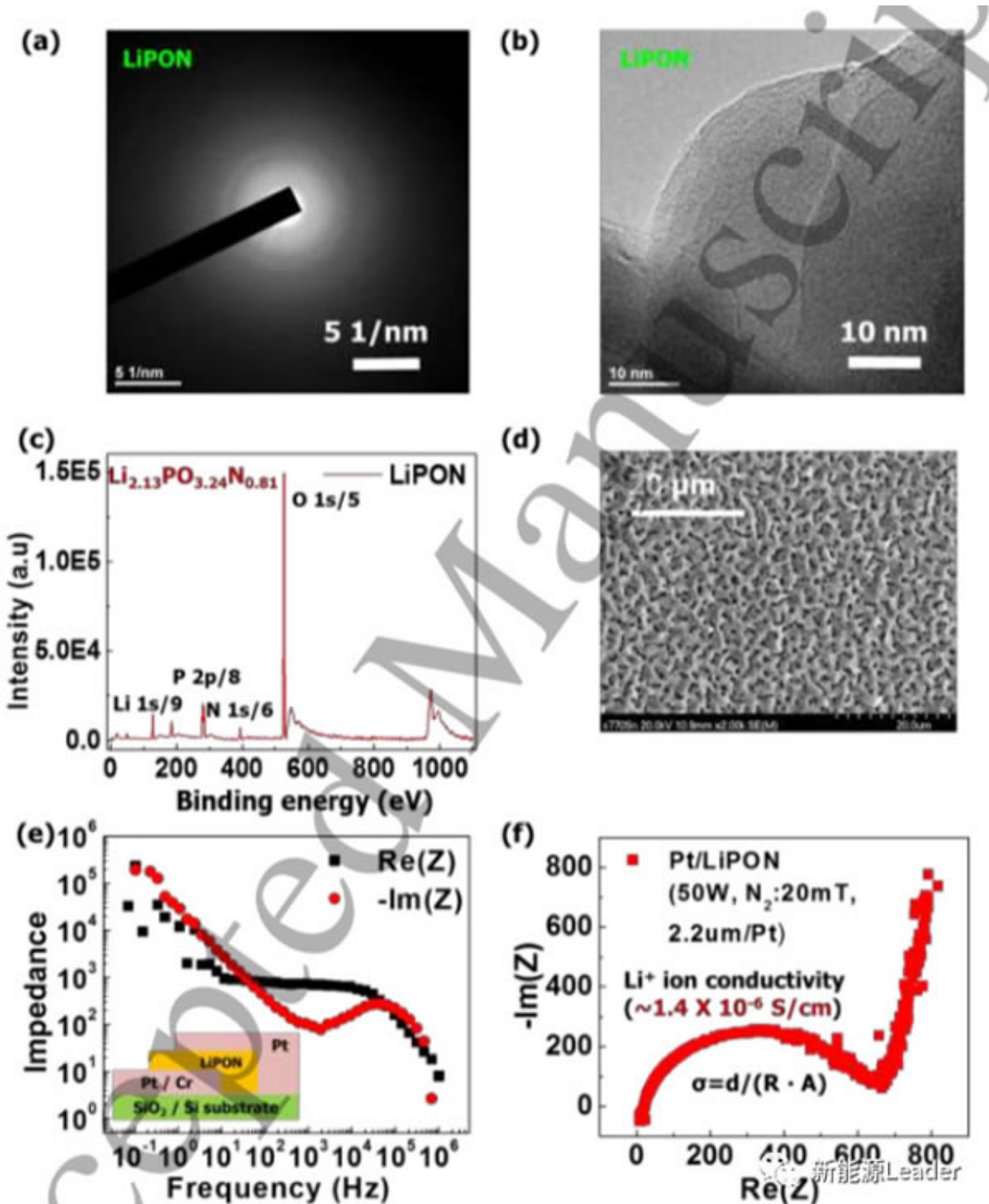
在过去的许多研究中都表明LMO材料在光刻过程中使用的有机和无机溶液中会发生 O_2 的释放，从而造成晶体结构的衰变，进而影响材料的电性能。因此在该实验中作者通过改变电池结构设计和采用干法侵蚀工艺，避免了光刻溶剂

对LMO材料的破坏。从下图的高分辨率电子显微镜图片可以看到该电池不同层之间厚度均匀，层间界面清晰。

早期的研究倾向于采用晶态LMO材料，但是更多的研究表明晶态LMO材料由于不可逆相变的原因，在容量衰减和循环性能存在一系列的问题，因此为了改善电池的性能作者在这里也采用非晶态的LMO材料，这一点我们可以从LMO材料的XRD图（下图c）中也能够看到。

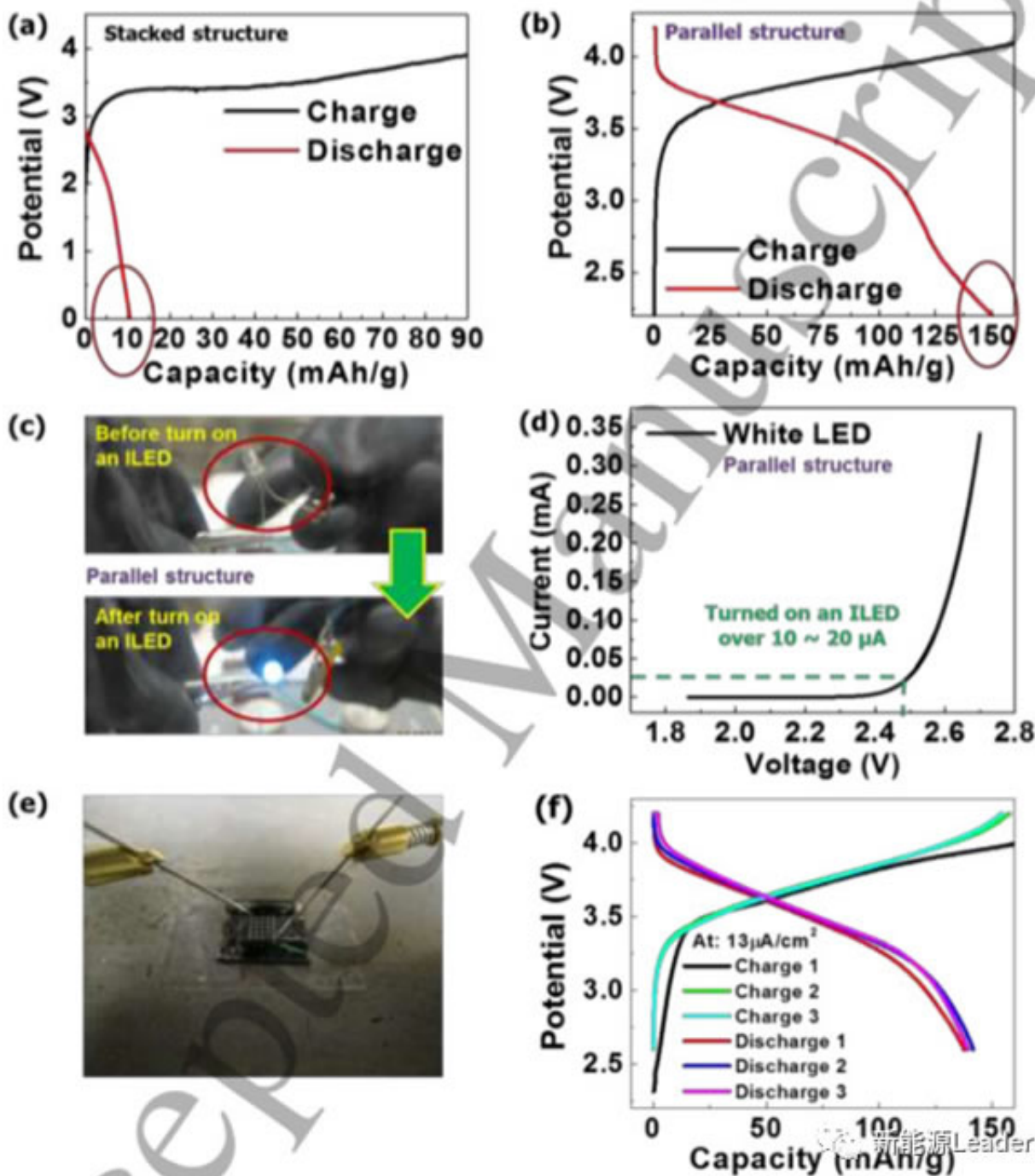


对于LiPON电解质而言，晶态和非晶态的选择也非常重要，因为有研究表明晶态LiPON材料会导致材料的离子电导率降低，从而影响电解质薄膜的电化学特性。在这里作者通过透射电镜分析发现，LiPON材料呈现完全的非晶态，这也促使电池中形成了一层光滑平整的LiPON层。下图e和f为电池和LiPON的交流阻抗图谱，作者根据交流阻抗数据计算了LiPON的电导率，大约为 $1.4 \times 10^{-6}\text{S/cm}$ 。



下图中作者对比了堆叠式结构和平行式两种结构对锂离子电池的电性能，从下图a的堆叠式电池结构中能够看到，电池的充电电压平台在3.3V左右，但是在放电的过程中电池的电压衰减非常快，正极的比容量仅为10mAh/g左右，这可能是由于在光刻过程中使用的有机/无机溶液对LMO材料的破坏，导致其无法再次嵌锂。而作者采用的平行式结构和干法刻蚀工艺避免了光刻溶液对LMO材料的破坏，因此我们从下图b可以看到作者制备的平行式结构电池具有非常好的充放电曲线，充电电压平台在3.7V左右，在放电的过程中我们也同样观察到了一个显著的电压平台，LMO材料的比容量也达到了150mAh/g。作者还采用13uA/cm²的小电流密度对电池进行了循环测试，从下图f中能够看到电池在第二次和第三次循环中电池的容量相对于第一次放电还有了10mAh/g左右的微升，三次循环电池的电压曲线基本重合，这也表明平行式电池结构具有非常好的稳定性。

LED的驱动电流仅为10-20uA，非常适合采用微型锂离子电池点亮，下图c中作者采用上述电池进行了白光LED的点亮实验，表明该微型锂离子电池能够应用在一些微电流驱动的场景中，例如微型机器人等。



Hassan Hafeez通过将薄膜微型锂离子电池原有的堆叠式电池结构改变为平行式电池结构，并对原有的光刻工艺进行优化，采用干法刻蚀替代了传统的光刻溶液，从而避免了有机/无机光刻溶液对LMO材料的破坏，提升微型锂离子电池的电化学性能。微型薄膜锂离子电池由于微小的尺寸适合应用在一些对电流要求较低的微型机械机构中，例如微型医疗机器人，具有广阔的应用前景。

原文地址：<http://www.china-nengyuan.com/tech/141233.html>