

锂离子电池 NCM811 厚膜正极飞秒激光 织构化工艺研究

李松原, 曹利, 王京博, 肖荣诗, 黄婷*

北京工业大学材料与制造学部智能光子制造研究中心, 北京 100124

摘要 厚膜正极能够显著提高电池的面积比容量, 从而满足实际应用需求。然而, 电极厚度增加使锂离子的扩散受到限制, 导致倍率性能降低, 这是目前亟待解决的关键问题。使用 515 nm 波长飞秒激光在厚度为 100 μm 的 NCM811 正极表面制备 3D 结构, 研究了飞秒激光刻蚀工艺参数对刻蚀形貌的影响及刻蚀微结构特征尺寸对 NCM811 厚膜正极电化学性能的影响规律。研究结果表明: 绿光飞秒激光刻蚀仅改变 NCM811 形貌, 对其物相组成无明显影响; 相比沟槽结构, 网格结构既可提供充足的通道促进锂离子的扩散, 又可避免正极材料的过度损耗。在高倍率 3 C 下, 织构化网格正极质量比容量和面积比容量分别为 92 $\text{mA}\cdot\text{h}/\text{g}$ 和 1.37 $\text{mA}\cdot\text{h}/\text{cm}^2$, 显著高于原始正极比容量 (27 $\text{mA}\cdot\text{h}/\text{g}$ 和 0.58 $\text{mA}\cdot\text{h}/\text{cm}^2$), 实现了 NCM811 厚膜正极倍率性能的提升。

关键词 激光技术; 激光刻蚀; 飞秒激光; 厚膜电极; 锂离子电池

中图分类号 TN249

文献标志码 A

DOI: 10.3788/CJL221455

1 引言

锂离子电池凭借其高能量密度、无记忆效应等优势被广泛应用于电子设备、电动汽车等行业。电动汽车的快速发展需要锂离子电池提供更高的容量^[1-3]。采用厚膜电极(厚度大于 50 μm)是提高锂离子电池容量的有效途径。然而, 电极涂层厚度增加会降低电解液的润湿性, 使锂离子扩散受到限制, 从而导致电极材料无法完全参与充放电反应。在高倍率下厚膜电极中参与反应的锂离子减少, 容量显著衰减, 这是目前亟待解决的关键问题。在电极表面加工 3D 结构可以提高电极材料和电解液的接触面积, 为锂离子传输提供通道, 实现高倍率性能的提升^[4-7]。

激光织构化具有柔性高、可精确调控结构等优势, 引起广泛关注。其中, 飞秒激光能量密度高、作用时间短、适用材料体系广泛, 可以实现电极表面 3D 微纳结构的精确加工^[8-11]。Mangang 等^[12]使用纳秒激光在磷酸铁锂电极表面制备沟槽结构, 与原始电极相比, 在 2 C 下倍率容量提升 20%。Park 等^[13]使用飞秒激光在镍钴锰三元正极上制备不同间距的沟槽结构, 在 1 C 下倍率容量可达到 73 $\text{mA}\cdot\text{h}/\text{g}$, 显著高于原始电极 (31 $\text{mA}\cdot\text{h}/\text{g}$)。目前的研究多采用纳秒激光、皮秒激光以及近红外飞秒激光加工电极 3D 结构^[14-16], 由于激光的脉冲宽度或波长较大, 在织构化过程中正极材料

易发生熔化现象。一方面, 熔化导致活性物质失效, 造成容量损失; 另一方面, 在刻蚀界面处, 熔化导致原始正极中的微纳米孔闭合, 阻碍了锂离子扩散, 从而限制倍率性能的提升^[12]。

本文采用 515 nm 波长绿光飞秒激光开展 NCM811 厚膜正极织构化研究。NCM($\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{O}$) 系列正极结合了钴酸锂、镍酸锂和锰酸锂三类正极的优势, 具有较高的可逆容量与平均放电电位, 且成本较低, 展现出优异的电化学性能^[17-19]。其中, NCM811 ($\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$) 由于 Ni 元素含量高, 可提供更高的理论容量, 有利于提高锂离子电池的能量密度, 受到普遍关注^[20-22]。目前, 关于 NCM811 正极的研究集中在对活性材料 NCM811 粉末进行包覆或掺杂等方面^[21, 23], 关于 NCM811 正极的激光织构化的研究鲜有报道。本文首先探索了绿光飞秒激光对 NCM811 厚膜正极表面刻蚀形貌的影响规律, 加工出不同形状和尺寸的 3D 结构。随后, 通过电化学测试分析了 3D 结构对正极倍率容量的影响规律, 实现了 NCM811 厚膜正极电化学性能的显著提升。研究结果为拓宽 NCM811 在高性能厚膜正极中的应用提供了参考。

2 试验条件与方法

2.1 NCM811 正极制备

首先, 将质量比为 8:1:1 的活性物质 NCM811、黏

收稿日期: 2022-11-25; 修回日期: 2023-01-17; 录用日期: 2023-02-06; 网络首发日期: 2023-03-09

基金项目: 国家自然科学基金(51975018)

通信作者: *huangting@bjut.edu.cn

结剂聚偏二氟乙烯、导电剂 Super P 添加在有机溶剂 N-甲基吡咯烷酮中,使用磁力搅拌器充分搅拌后获得均匀电极浆料。然后,使用涂布器将制备的浆料均匀刮涂在涂碳铝箔集流体(厚度为 17 μm)表面,在 70 $^{\circ}\text{C}$ 下真空干燥 10 h。最后,对干燥的涂层/集流体进行辊压处理,获得涂层厚度为 100 μm 的 NCM811 正极。

2.2 飞秒激光织构化

激光织构化采用飞秒激光器,其波长和脉冲宽度分别为 515 nm 和 800 fs,最大重复频率、平均功率、单脉冲能量分别为 600 kHz、75 W、125 μJ ,光束质量因子为 1.15。激光束运动路径由扫描振镜系统控制,场镜焦距(f)为 255 mm,焦点处光斑直径为 50 μm 。如图 1(a)、(c)所示,飞秒激光刻蚀沟槽结构的特征尺寸包括槽宽(W_L)、立柱宽度(D_L),网格结构的特征尺寸包括槽宽(W_G)、立柱宽度(D_G),刻蚀深度均

为 50 μm 。图 1(b)、(d)分别为锂离子在沟槽结构、网格结构中的扩散示意图。电解液和锂离子主要在电极的上表面和侧壁传输,沟槽结构增加了两边侧壁的面积,从而促进了电解液浸润和锂离子扩散;网格结构的四面侧壁进一步增加了锂离子的传输通道,从而实现了倍率性能的提升。

2.3 结构表征与电化学性能测试

采用扫描电子显微镜(SEM)观察微观形貌。利用 X 射线衍射仪(XRD)对比刻蚀前后的物相组成,扫描速度为 5 ($^{\circ}$)/min,扫描范围为 10 $^{\circ}$ ~80 $^{\circ}$ 。组装锂离子扣式电池测试电化学性能,其主要组件包括 NCM811 正极、锂片对比电极、隔膜和 LiPF₆ 电解液等。电化学性能使用恒电流充放电测试仪测试,工作电流密度为 0.1~3.0 C(1 C=180 mA \cdot h/g),电压区间为 2.8~4.3 V。

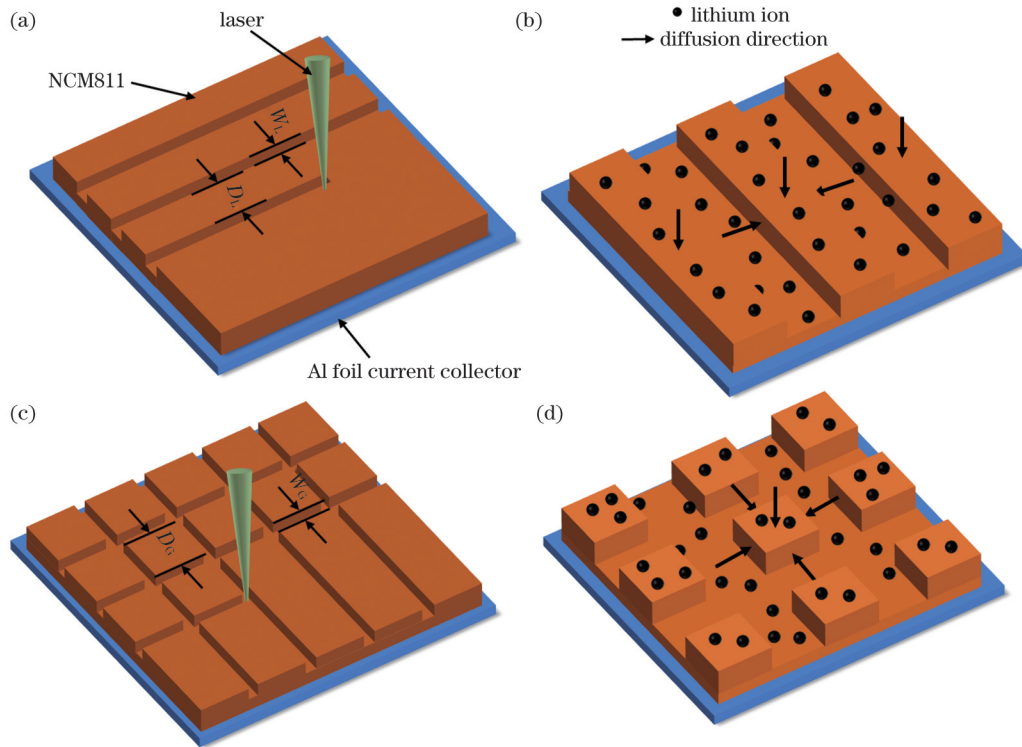


图 1 飞秒激光织构化 NCM811 正极及锂离子扩散示意图。(a)沟槽结构;(b)沟槽结构锂离子扩散示意图;(c)网格结构;(d)网格结构锂离子扩散示意图

Fig. 1 Schematics of femtosecond laser texturing NCM811 cathode and lithium ion diffusion. (a) Line structure; (b) schematic of lithium ion diffusion in line structure; (c) grid structure; (d) schematic of lithium ion diffusion in grid structure

3 结果与讨论

3.1 NCM811 正极的飞秒激光刻蚀规律

为了实现 NCM811 厚膜正极 3D 结构的可控加工,首先探索飞秒激光工艺参数对正极刻蚀形貌和物相组成的影响规律。

图 2 展示了激光能量密度对正极刻蚀形貌的影响规律。激光作用后,正极表面均实现材料去除。在横截面上,由于激光能量密度的高斯分布,激光扫描区域

均呈“V”形形貌。扫描区域的深度与宽度随着激光能量密度的增加逐渐变大。当扫描速度为 200 mm/s 时,在能量密度 1.53(图 2(a))、3.06(图 2(b))、4.59(图 2(c))、7.65 J/cm²(图 2(d))下,刻蚀宽度分别为 42、49、53、58 μm ,刻蚀深度分别为 16、20、32、66 μm 。

线宽与能量密度之间的关系为

$$D^2 = 2\omega_0^2 \ln\left(\frac{F_0}{F_{th}}\right), \quad (1)$$

$$F_0 = \frac{2P}{\pi\omega_0^2 f}, \quad (2)$$

式中： D 为烧蚀区域的线宽； F_0 为峰值能量密度； F_{th} 为电极材料烧蚀阈值； ω_0 、 P 、 f 分别为激光光斑半径、功率及重复频率。计算结果如图3所示，能量密度与线宽的平方呈线性关系，拟合直线在横轴上的截距为 NCM811 正极的烧蚀阈值，约为 0.304 J/cm^2 。在绿光

飞秒激光能量密度高于此阈值时 NCM811 正极出现烧蚀现象，通过拟合结果可获得不同能量密度下的烧蚀线宽。然而，在高能量密度下（图2(c)、(d)），单次刻蚀的宽度和深度较大，不利于精确控制结构化结构的尺寸精度，影响试验结果的准确性。因此，采用较低的能量密度（例如 1.53 J/cm^2 和 3.06 J/cm^2 ）在厚度为 $100 \mu\text{m}$ 的 NCM811 正极表面加工 3D 结构。

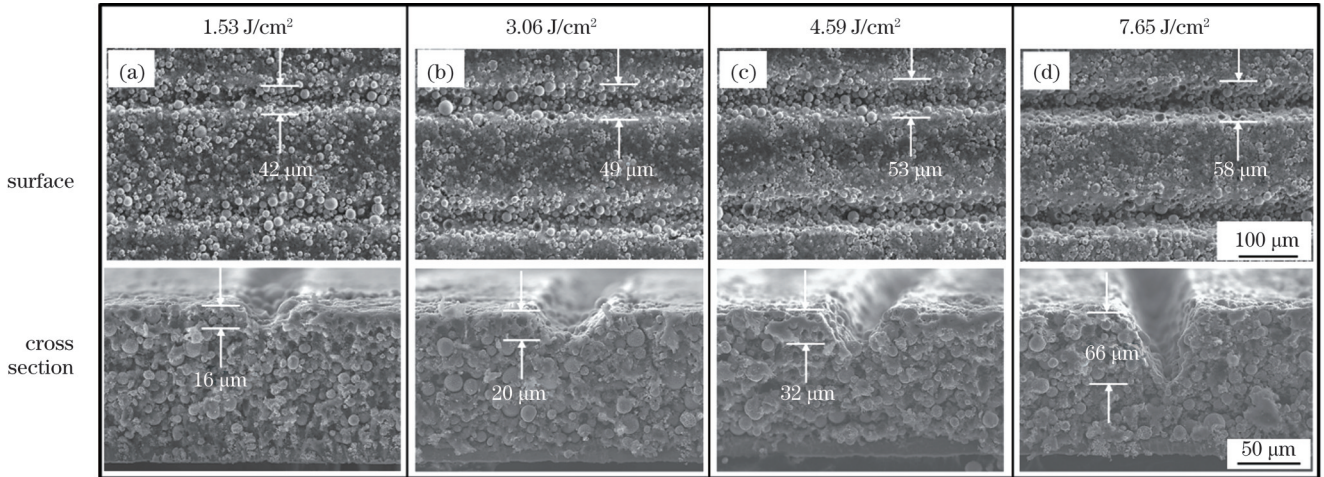


图2 当扫描速度为 200 mm/s 时，不同激光能量密度下的正极表面和横截面刻蚀形貌。(a) 1.53 J/cm^2 ；(b) 3.06 J/cm^2 ；(c) 4.59 J/cm^2 ；(d) 7.65 J/cm^2

Fig. 2 Surface and cross-section morphologies of ablated cathodes under different energy densities when scanning speed is 200 mm/s . (a) 1.53 J/cm^2 ; (b) 3.06 J/cm^2 ; (c) 4.59 J/cm^2 ; (d) 7.65 J/cm^2

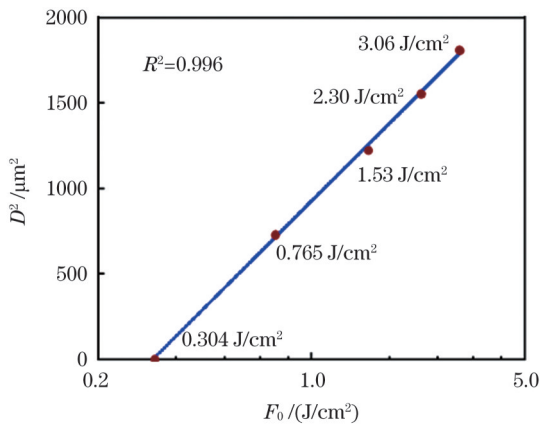


图3 D^2 随 F_0 的变化
Fig. 3 D^2 versus F_0

随后，固定激光能量密度为 1.53 J/cm^2 ，研究扫描速度对刻蚀形貌的影响。扫描速度高于 300 mm/s 时（图4(a)、(b)），正极表面仅黑色区域（有机黏结剂）发生少量去除，球形 NCM811 颗粒无显著变化。当扫描速度过低时（图4(c)、(d)），与图2(c)、(d)结果相似，正极材料的去除量较大：在 100 mm/s 和 50 mm/s 下刻蚀宽度分别为 $54 \mu\text{m}$ 和 $62 \mu\text{m}$ ，刻蚀深度分别为 $37 \mu\text{m}$ 和 $60 \mu\text{m}$ 。由以上结果可知，为精确控制材料去除量及结构化结构尺寸，同时兼顾加工效率，选择激光能量密度和扫描速度分别为 1.53 J/cm^2 和 200 mm/s 。

图5(a)、(b)分别为飞秒激光刻蚀前后正极的微观形貌，均为球形 NCM811 粉末嵌入由黏结剂和导电剂组成的黑色基体中。激光作用后，球形颗粒未发生熔化或破坏现象。激光刻蚀前后正极材料的 XRD 图谱一致（图5(c)），表明绿光飞秒激光刻蚀对电极组分、物相组成等无显著影响。与传统的纳秒激光和皮秒激光相比，绿光飞秒激光脉宽小，对材料的热影响小；与近红外飞秒激光相比，绿光飞秒激光波长短，可实现低能量密度下的材料去除，从而避免了热作用导致的阳离子混排等电极失效现象^[12, 24-25]。

3.2 沟槽结构的飞秒激光结构化及电化学性能

根据以上工艺参数对刻蚀形貌的影响规律，选择激光能量密度和扫描速度分别为 1.53 J/cm^2 和 200 mm/s 制备 NCM811 厚膜正极的沟槽结构，并探索沟槽结构对正极倍率性能的影响规律。结构特征尺寸 D_L 、 W_L 分别通过扫描间距、搭接率控制。由于锂离子电池在电极材料中的有效扩散长度约为 $50 \mu\text{m}$ ^[10]，为使锂离子在底部电极材料中充分扩散，同时避免过度刻蚀导致材料损失，将沟槽深度 D 固定为 $50 \mu\text{m}$ 。从图6表面形貌图可以看到，飞秒激光结构化后，正极表面均获得了形貌均匀且呈周期阵列状分布的沟槽结构，无裂纹等缺陷形成。在图6(a)~(d)中，固定 W_L 为 $50 \mu\text{m}$ ，通过改变扫描间距分别获得了 D_L 为 50 、 100 、 150 、 $250 \mu\text{m}$ 的沟槽结构；同时，在

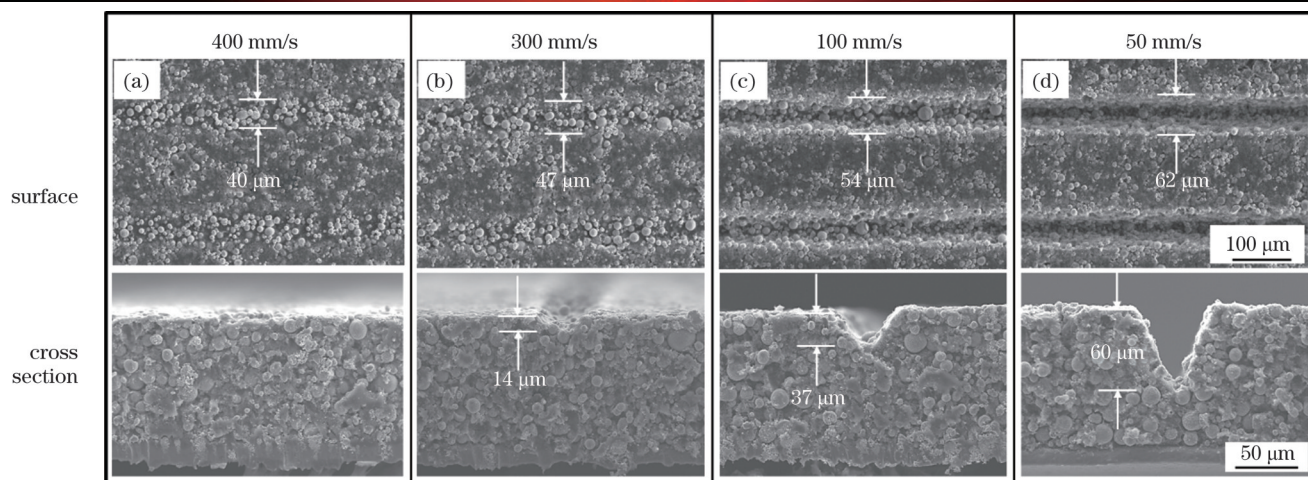


图 4 当能量密度为 1.53 J/cm^2 时,不同扫描速度下的正极表面和横截面刻蚀形貌。(a) 400 mm/s; (b) 300 mm/s; (c) 100 mm/s; (d) 50 mm/s

Fig. 4 Surface and cross-section morphologies of ablated cathodes under different scanning speeds when energy density is 1.53 J/cm^2 . (a) 400 mm/s; (b) 300 mm/s; (c) 100 mm/s; (d) 50 mm/s

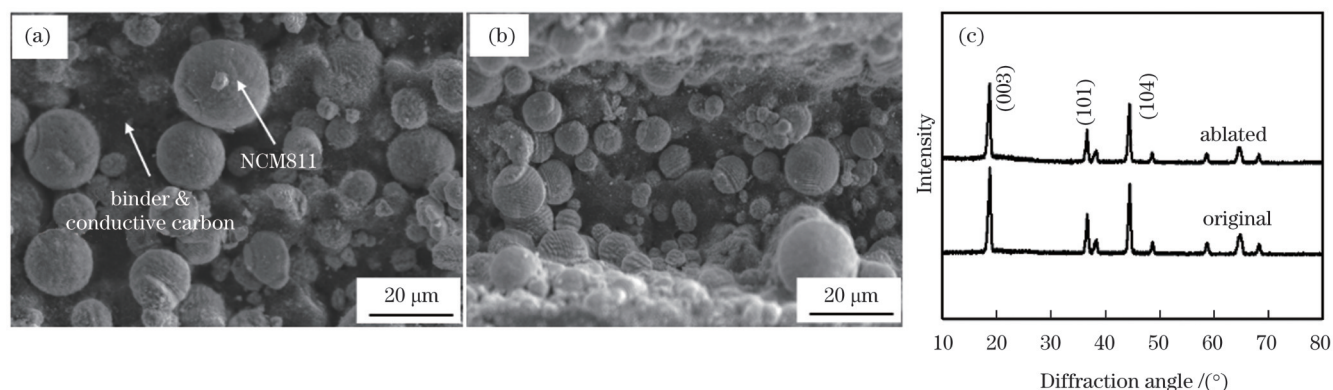


图 5 原始和激光刻蚀电极的微观结构与 XRD 结果。(a) 原始电极; (b) 刻蚀电极; (c) XRD 结果

Fig. 5 Microstructures and XRD results of original and laser ablated cathodes. (a) Original cathode; (b) ablated cathode; (c) XRD result

图 6(e)、(f) 中,保持 D_L 为 $100 \mu\text{m}$,通过改变搭接率制备了 W_L 为 $100 \mu\text{m}$ 和 $150 \mu\text{m}$ 的沟槽结构。由横截面形貌可知,在厚度为 $100 \mu\text{m}$ 的正极中,刻蚀深度均保持为 $50 \mu\text{m}$ 。以上结构化结构的特征尺寸如表 1 所示,按照 $L-D_L-W_L$ 依次命名为 L-50-50、L-100-50、L-150-50、L-250-50、L-100-100、L-100-150。

利用原始及结构化正极组装锂离子电池,测试其倍率性能。图 7(a) 为不同 D_L 下的倍率性能。当充放电倍率小于 0.5 C 时,所有正极的质量比容量相近,表明在低倍率下锂离子在厚膜正极中充分扩散。当倍率高于 1 C 时,沟槽侧壁可增加电解液与电极的接触面积,提高其润湿性,为锂离子扩散提供通道,促进锂离子在厚膜正极中的快速传输,从而使正极的质量比容量显著提升。结构化结构的 D_L 是影响倍率容量的关键因素之一。随着 D_L 逐渐减小,电极表面的沟槽结构更加密集,倍率容量逐渐增加。在高倍率 3 C 下,L-100-50 正极的质量比容量为 $72 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$,显著高于原始正极 ($27 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$)。 D_L 为 $100 \mu\text{m}$ 时,锂离子从两侧沟槽向电极扩散,单侧扩

散距离为其有效扩散长度,此时电极材料得到充分润湿。进一步减小 D_L 对锂离子传输无显著增强效果,故 L-50-50 正极的倍率性能仅发生微小提升。

图 7(b) 为不同槽宽下的倍率性能,可见在高倍率下质量比容量随 W_L 的增大而显著提升。与 L-100-50 相比,L-100-100 和 L-100-150 正极在 3 C 下的质量比容量由 $72 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ 提高至 $85 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ 和 $102 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$,由此表明增大槽宽能够进一步促进锂离子的扩散。然而,槽宽的增加将导致电极材料的过度损耗,不利于面积比容量的提升。如图 7(c) 所示,L-100-150 正极在 3 C 下的面积比容量相比 L-100-50 仅发生微小提升,由 $1.25 \text{ mA}\cdot\text{h/cm}^2$ 增加至 $1.38 \text{ mA}\cdot\text{h/cm}^2$;低倍率下材料损耗对面积比容量的影响更为显著,尽管 L-100-150 与 L-100-50 在 $0.1\sim 2.0 \text{ C}$ 下的质量比容量十分接近,但是 L-100-150 在 $0.1\sim 2.0 \text{ C}$ 下的面积比容量明显低于 L-100-50。

由以上结果可知,为了兼顾 NCM811 厚膜正极的质量比容量和面积比容量,一方面应选择较小的槽宽

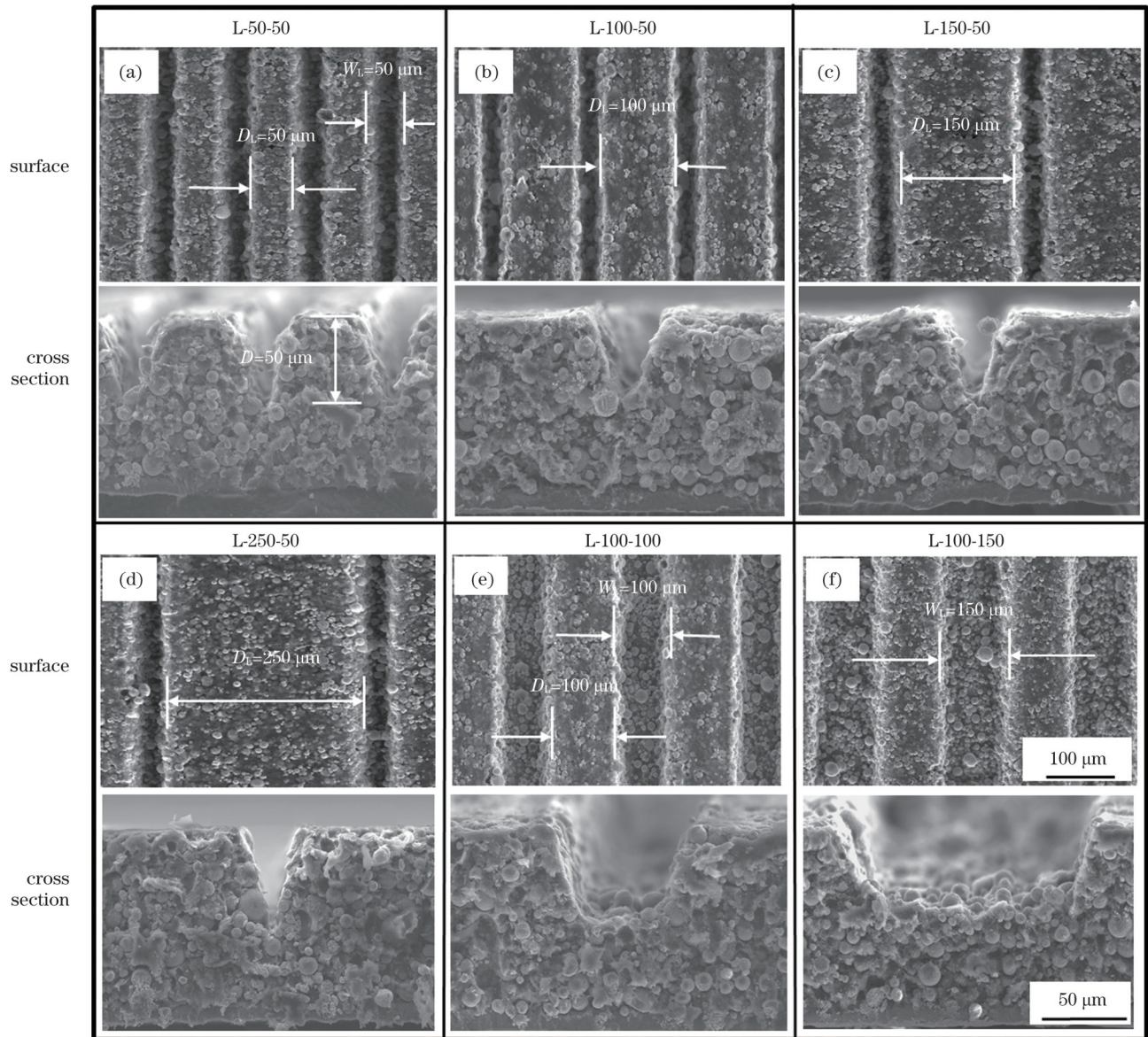


图 6 正极沟槽结构的表面和横截面形貌。(a)L-50-50;(b)L-100-50;(c)L-150-50;(d)L-250-50;(e)L-100-100;(f)L-100-150
Fig. 6 Surface and cross-section morphologies of line structures of cathodes. (a) L-50-50; (b) L-100-50; (c) L-150-50; (d) L-250-50; (e) L-100-100; (f) L-100-150

表 1 沟槽结构的几何特征

Table 1 Geometrical features of line structures

Parameter	L-50-50	L-100-50	L-150-50	L-250-50	L-100-100	L-100-150
$D_L / \mu\text{m}$	50	100	150	250	100	100
$W_L / \mu\text{m}$	50	50	50	50	100	150
$D / \mu\text{m}$	50	50	50	50	50	50

(W_L 为 $50 \mu\text{m}$) 以避免过度的材料损失, 另一方面应提供充足的通道以促进锂离子的有效扩散。

3.3 网格结构的飞秒激光织构化及电化学性能

为增加锂离子的扩散通道, 实现 NCM811 正极倍率性能的进一步提升, 设计了一种网格状的织构化结构。基于沟槽结构对倍率性能的影响规律, 为避免过度材料损失降低面积比容量, 固定槽宽 W_G 为 $50 \mu\text{m}$,

保持刻蚀深度 D 不变。控制激光运动路径, 使其在互相垂直的两个方向上交叉扫描, 从而获得图 8 所示的网格结构。通过改变扫描间距控制立柱宽度 D_G 分别为 50 、 100 、 150 、 $250 \mu\text{m}$ 。根据 $G-D_G-W_G$ 依次命名为 $G-50-50$ 、 $G-100-50$ 、 $G-150-50$ 、 $G-250-50$, 网格结构的特征尺寸如表 2 所示。

图 9 展示了网格结构对 NCM811 厚膜正极电化学

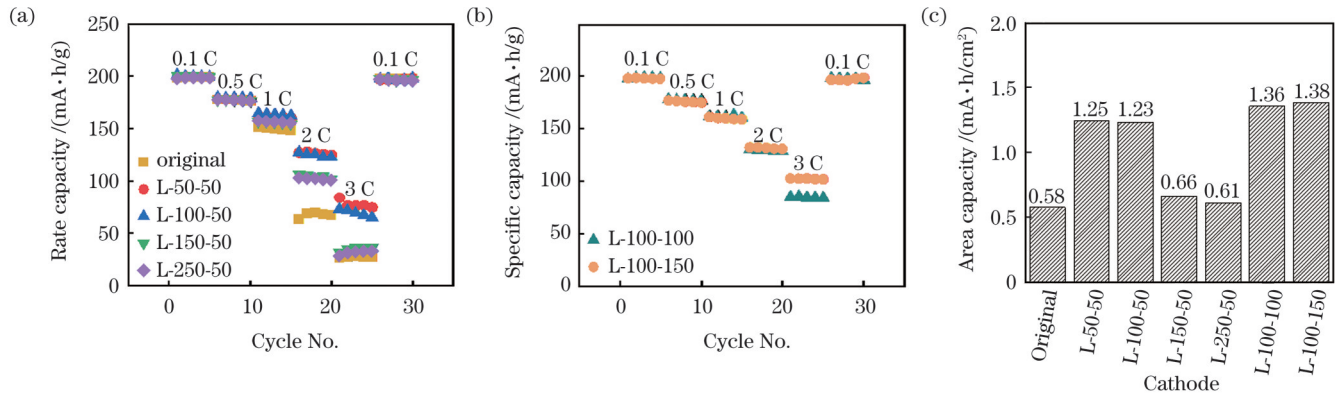


图 7 沟槽结构对 NCM811 正极电化学性能的影响。(a)不同 D_L 下的倍率性能;(b)不同 W_L 下的倍率性能;(c) 结构化正极的面积比容量 (3 C)

Fig. 7 Influence of line structures on electrochemical performances of NCM811 cathodes. (a) Rate capacities under different D_L ; (b) rate capacities under different W_L ; (c) areal capacities of cathodes (3 C)

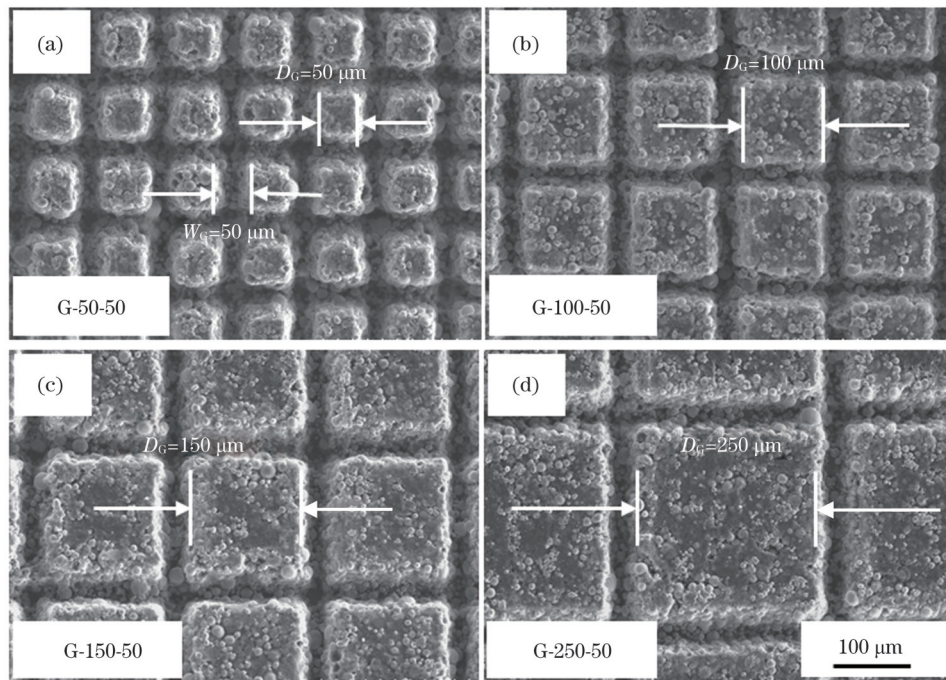


图 8 正极网格结构的表面。(a) G-50-50;(b) G-100-50;(c) G-150-50;(d) G-250-50

Fig. 8 Horizontal morphologies of grid structures of cathodes. (a) G-50-50; (b) G-100-50; (c) G-150-50; (d) G-250-50

表 2 网格结构的几何特征

Table 2 Geometrical features of grid structures

Parameter	G-50-50	G-100-50	G-150-50	G-250-50
$D_G / \mu\text{m}$	50	100	150	250
$W_G / \mu\text{m}$	50	50	50	50
$D / \mu\text{m}$	50	50	50	50

性能的影响。在高倍率 2 C 下 (图 9(a)), G-50-50、G-100-50、G-150-50、G-250-50 正极的质量比容量相近, 这是因为: 网格结构的四面侧壁进一步增加了正极材料和电解液的接触面积, 锂离子可以在较高倍率下充分扩散。当倍率高达 3 C 时, 正极的质量比容量随立柱宽度 D_G 的降低而逐渐增加, G-50-50 正极的质量比容量为 100 mA·h/g。然而, 由于材料去除量过大, 在

0.1~2.0 C 下, G-50-50 正极的面积比容量明显低于其他正极 (图 9(b))。图 9(c) 展示了不同正极在高倍率 3 C 下的剩余容量。结果表明, G-100-50 正极具有最佳的倍率性能, 在 3 C 下质量比容量和面积比容量分别为 92 mA·h/g 和 1.37 mA·h/cm²。

综上所述, 与原始 NCM811 厚膜正极相比, 利用绿光飞秒激光在正极表面加工 3D 结构化结构, 其微通道增加了正极和电解液的接触面积, 有利于锂离子的快速传输, 实现了倍率性能的显著提升。相比于沟槽结构, 在具有相同立柱宽度和槽宽时, 网格结构提供了更多的微通道数量, 高倍率下的质量比容量和面积比容量具有显著优势。例如, 在高倍率 3 C 下, 相较于 L-100-50, G-100-50 的质量比容量从 72 mA·h/g 提高至 92 mA·h/g, 面积比容量从 1.25 mA·h/cm² 提高至 1.37 mA·h/cm²。

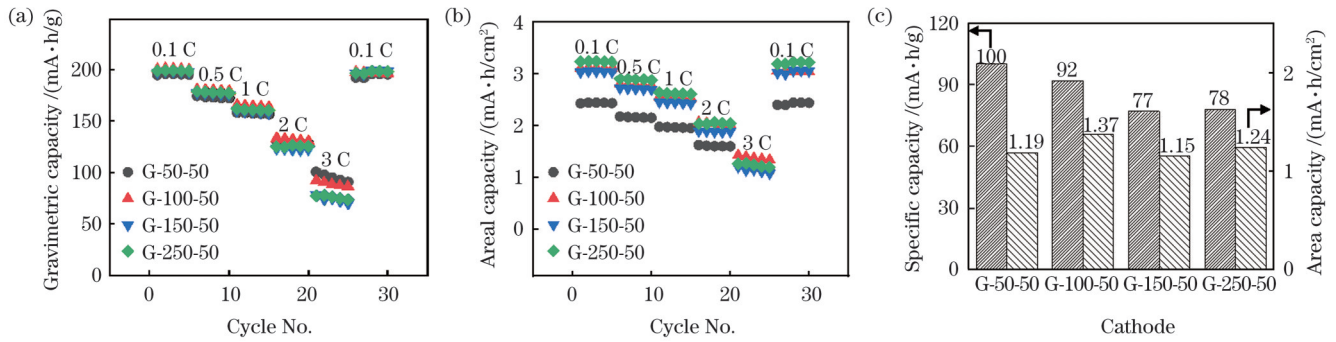


图9 网格结构对NCM811正极电化学性能的影响。不同 D_G 下的(a)质量比容量和(b)面积比容量;(c)织构化正极的面积比容量(3C)

Fig. 9 Influence of grid structures on electrochemical performances of NCM811 cathodes. (a) Gravimetric capacities and (b) areal capacities under different D_G ; (c) areal capacities of cathodes (3C)

4 结 论

试验研究了NCM811厚膜正极的飞秒激光织构化工艺及3D织构化结构对电化学性能的影响规律,得到以下主要结论:

1) 随着能量密度的降低或扫描速度的增加,飞秒激光刻蚀深度和宽度逐渐减小。选择较低的激光能量密度有利于精确控制材料去除量和织构化结构的尺寸精度。

2) 绿光飞秒激光刻蚀仅改变NCM811正极的结构形貌,对其物相组成无明显影响。

3) NCM811厚膜正极绿光飞秒激光织构化增加了正极材料和电解液的接触面积,为锂离子扩散提供了通道,可显著提高NCM811厚膜正极在高倍率下的质量比容量。

4) 与沟槽结构相比,网格结构可进一步促进锂离子有效扩散,从而实现高倍率下电极质量比容量和面积比容量的共同提升。

参 考 文 献

- [1] Dunlap N, Sulas-Kern D B, Weddle P J, et al. Laser ablation for structuring Li-ion electrodes for fast charging and its impact on material properties, rate capability, Li plating, and wetting[J]. Journal of Power Sources, 2022, 537: 231464.
- [2] Song Z L, Zhu P H, Pflöging W, et al. Electrochemical performance of thick-film Li(Ni_{0.6}Mn_{0.2}Co_{0.2})O₂ cathode with hierarchic structures and laser ablation[J]. Nanomaterials, 2021, 11(11): 2962.
- [3] Xu C Y, Li Q, Wang Q Z, et al. Femtosecond laser drilled micro-hole arrays in thick and dense 2D nanomaterial electrodes toward high volumetric capacity and rate performance[J]. Journal of Power Sources, 2021, 492: 229638.
- [4] Zhu P H, Seifert H J, Pflöging W. The ultrafast laser ablation of Li(Ni_{0.6}Mn_{0.2}Co_{0.2})O₂ electrodes with high mass loading[J]. Applied Sciences, 2019, 9(19): 4067.
- [5] Park J, Jeon C, Kim W, et al. Challenges, laser processing and electrochemical characteristics on application of ultra-thick electrode for high-energy lithium-ion battery[J]. Journal of Power Sources, 2021, 482: 228948.
- [6] Pflöging W, Gotcu P. Femtosecond laser processing of thick film cathodes and its impact on lithium-ion diffusion kinetics[J]. Applied Sciences, 2019, 9(17): 3588.
- [7] Zheng Y, Seifert H J, Shi H, et al. 3D silicon/graphite composite electrodes for high-energy lithium-ion batteries[J]. Electrochimica Acta, 2019, 317: 502-508.
- [8] 雍佳乐, 杨青, 陈烽, 等. 飞秒激光仿生制备极端浸润性表面[J]. 科学通报, 2019, 64(12): 1213-1237.
- [9] Yong E Y, Yang Q, Chen F, et al. Femtosecond laser-induced superwetting surfaces[J]. Chinese Science Bulletin, 2019, 64(12): 1213-1237.
- [9] 黄彩丽, 蒋麒, 蔺晓超, 等. GH3230高温合金绿光飞秒激光刻蚀特性[J]. 中国激光, 2023, 50(8): 0802017.
- [10] 崔梦雅, 黄婷, 肖荣诗. 基于纳米颗粒热效应的飞秒激光高效直写金属铜微结构[J]. 中国激光, 2022, 49(8): 0802015.
- [11] 于森, 黄婷, 肖荣诗. 长焦距绿光飞秒激光玻璃焊接[J]. 中国激光, 2020, 47(9): 0902005.
- [12] Yu M, Huang T, Xiao R S. Long focal length green femtosecond laser welding of glass[J]. Chinese Journal of Lasers, 2020, 47(9): 0902005.
- [12] Mangang M, Seifert H J, Pflöging W. Influence of laser pulse duration on the electrochemical performance of laser structured LiFePO₄ composite electrodes[J]. Journal of Power Sources, 2016, 304: 24-32.
- [13] Park J, Song H, Jang I, et al. Three-dimensionalization via control of laser-structuring parameters for high energy and high power lithium-ion battery under various operating conditions[J]. Journal of Energy Chemistry, 2022, 64: 93-102.
- [14] Smyrek P, Pröll J, Rakebrandt J H, et al. Manufacturing of advanced Li(NiMnCo)O₂ electrodes for lithium-ion batteries[J]. Proceedings of SPIE, 2015, 9351: 93511D.
- [15] Matsumoto F, Yamada M, Tsuta M, et al. Review of the structure and performance of through-holed anodes and cathodes prepared with a picosecond pulsed laser for lithium-ion batteries[J]. International Journal of Extreme Manufacturing, 2023, 5(1): 012001.
- [16] Habedank J B, Endres J, Schmitz P, et al. Femtosecond laser structuring of graphite anodes for improved lithium-ion batteries: ablation characteristics and process design[J]. Journal of Laser Applications, 2018, 30(3): 032205.
- [17] Cabana J, Kwon B J, Hu L H. Mechanisms of degradation and strategies for the stabilization of cathode-electrolyte interfaces in Li-ion batteries[J]. Accounts of Chemical Research, 2018, 51(2): 299-308.
- [18] Wang Y Q, Yang Z Z, Qian Y M, et al. New insights into improving rate performance of lithium-rich cathode material[J].

- Advanced Materials, 2015, 27(26): 3915-3920.
- [19] Yang H P, Wu H H, Ge M Y, et al. Simultaneously dual modification of Ni-rich layered oxide cathode for high-energy lithium-ion batteries[J]. Advanced Functional Materials, 2019, 29 (13): 1808825.
- [20] Pedaballi S, Li C C. Effects of surface modification and organic binder type on cell performance of water-processed Ni-rich $\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1})\text{O}_2$ cathodes[J]. Journal of Power Sources, 2020, 472: 228552.
- [21] Li X, Zhang K J, Wang M S, et al. Dual functions of zirconium modification on improving the electrochemical performance of Ni-rich $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ [J]. Sustainable Energy & Fuels, 2018, 2 (2): 413-421.
- [22] Kim J H, Kim H, Kim W J, et al. Incorporation of titanium into Ni-rich layered cathode materials for lithium-ion batteries[J]. ACS Applied Energy Materials, 2020, 3(12): 12204-12211.
- [23] He Y L, Li Y, Liu Y, et al. Al-doped ZnO (AZO) modified $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ and their performance as cathode material for lithium ion batteries[J]. Materials Chemistry and Physics, 2020, 251: 123085.
- [24] Zhang X Y, Jiang W J, Mauger A, et al. Minimization of the cation mixing in $\text{Li}_{1+x}(\text{NMC})_{1-x}\text{O}_2$ as cathode material[J]. Journal of Power Sources, 2010, 195(5): 1292-1301.
- [25] Mangang M, Pröll J, Tarde C, et al. Ultrafast laser microstructuring of LiFePO_4 cathode material[J]. Proceedings of SPIE, 2014, 8968: 89680M.

Femtosecond Laser Texturing Process for NCM811 Thick Film Cathodes in Lithium Ion Batteries

Li Songyuan, Cao Li, Wang Jingbo, Xiao Rongshi, Huang Ting*

Intelligent Photon Manufacturing Research Center, Faculty of Materials and Manufacturing, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China

Abstract

Objective High-capacity lithium-ion batteries are essential to the rapid development of electric vehicles. Typically, the capacities are improved by increasing the thicknesses of electrodes, but this leads to inefficient diffusion of lithium ions, particularly at high current rates. Laser texturing of three-dimensional (3D) structures can provide channels for lithium-ion diffusion in thick-film electrodes. However, laser texturing using conventional laser sources suffers from electrode material melting, leading to failure of the active material. This is accompanied by capacity loss or a reduced number of lithium-ion diffusion paths, which limits the improvements to high-rate performance. This study proposes a method of texturing using a green femtosecond laser with a wavelength of 515 nm for high-capacity NCM811 cathodes. The effects of the green femtosecond laser on NCM811 ablation and the enhancement of the laser-textured structure on the electrochemical performance are investigated.

Methods A laser texturing experiment is conducted using a green femtosecond laser with a wavelength of 515 nm and pulse width of 800 fs. A scanning galvanometer is used to control the laser-scanning paths. Laser-textured structures with various structural features are fabricated in a slurry-coated NCM811 cathode with a thickness of 100 μm (Fig. 1). The morphological evolution and phase constitution of the laser-textured structures are characterized by scanning electron microscopy and X-ray diffraction, respectively. The electrochemical performance is tested under a working current density of 0.1–3.0 C (1 C=180 mA·h/g) and a voltage range of 2.8–4.3 V.

Results and Discussions The effects of the femtosecond laser parameters on the material removal of the NCM811 cathode are first investigated. With an increase in the energy density or a decrease in the scanning speed, the laser ablation depth and width gradually increase (Figs. 2 and 4). The laser ablation threshold for NCM811 is determined (Fig. 3), which provides a reference for selecting texturing parameters. The green femtosecond laser irradiation changes the morphology of the NCM811 cathode and has little effect on its phase constitution (Fig. 5), demonstrating that no material melting occurs during laser irradiation. Two laser-textured structures, that is, the line structure (Fig. 6 and Table 1) and grid structure (Fig. 8 and Table 2), are then fabricated with various feature sizes to identify the effects of structural features on electrode performance (Figs. 7 and 9). The results show that the grooves in the laser-textured structures increase the contact area between the active material and electrolyte and provide available channels for lithium-ion diffusion. The grid structure with a groove width and column width of 50 μm and 100 μm , respectively, shows superior high-rate performance with remaining specific gravimetric and areal capacities of 92 mA·h/g and 1.37 mA·h/cm², respectively, at 3 C.

Conclusions This work successfully improves the rate performance of a thick-film NCM811 cathode through green femtosecond laser texturing. The effects of laser parameters on the morphology and phase constitution of the textured cathode are studied to realize controllable and accurate texturing. Compared with the original NCM811 electrode, laser texturing significantly improves the rate performance of textured electrodes. In addition, compared with the line structure, the grid structure provides more channels with the identical feature sizes (i. e., groove and column widths) for electrolyte wetting and lithium-ion diffusion. This leads to significant improvements in both the specific gravimetric and areal capacities at high rates.

Key words laser technique; laser texturing; femtosecond laser; thick-film electrode; lithium-ion batteries