

微电池薄膜电极的制备及发展趋势

屈银虎 时晶晶 成小乐 祁志旭

(西安工程大学机电工程学院,西安 710048)

摘 要 基于微型化设备在传感器、自主微电子机械、医疗等领域需求的日益增加,微电池作为能源装置也必将替代传统电池。重点阐述了微电池薄膜电极的制备方法以及喷墨式和挤压式 3D 打印技术在薄膜电极制备方面的应用。最后对 3D 打印薄膜电极所用墨水进行了介绍,并对 3D 打印薄膜电极的优势及发展趋势进行了分析。

关键词 薄膜电极,3D 打印技术,喷墨式,挤压式,墨水

Preparation and progress on the thin film electrode of micro battery

Qu Yinhu Shi Jingjing Cheng Xiaole Qi Zhixu

(College of Mechanical & Electrical Engineering, Xi'an Polytechnic University, Xi'an 710048)

Abstract Based on the increasing demand for micro devices in the fields of sensors, autonomous microelectronics and medical treatment, the micro battery as an energy device will replace the traditional battery. The preparation methods of thin film electrode and the application of 3D printing technology including ink-jet and extrusion type in the preparation of thin film electrode were discussed. At last, the ink used in 3D printing film electrode was introduced, the advantages and development trend were analyzed.

Key words thin film electrode, 3D printing technology, ink-jet, extrusion, ink

近年来,随着传感器、无线传输设备、个人健康监控系统以及微型机电系统等微型化设备的应用日益普遍,对与之配套的微型电源部件的需求也日益增加。电池作为一种通用的电子装置,是各类仪器设备所必须的部件,传统的电池常呈棱形、圆柱状或硬币状,比较笨重,使其不能适应各个行业微型化设备的需求。为了适应各类电子设备的发展及需求,各国学者展开了微型化电池的研究,以期各类微型设备提供安全、轻便的电子能源。微电池的概念在 20 世纪 90 年代初提出,国外某些专家建议把微电池定义为底面积不大于 10mm^2 的电池。目前,适用于 MEMS 的微电池尺度可能在毫米级,适用于微芯片的微电池尺度可能在微米级。

1 微电池薄膜电极的制备方法

目前,国内外积极开展研究的微电池系列有:锂电池、锌镍电池、太阳能电池、燃料电池等^[1-3]。只有当正极和负极具有高比容量、高电压差和良好的结构稳定性时,微电池才能实现更高的能量密度和更

长的使用寿命。

1.1 传统微电池薄膜电极的制备方法

目前有多种制备微电池薄膜电极的方法已被报道,如溶胶-凝胶涂膜法、射频磁控溅射法、喷雾热解法、静电喷雾沉积法、脉冲激光沉积法、金属有机化学气相沉积法及水热法等^[4-10]。

Oltean 等^[11]研究了氧化钛的电泳沉积以及在异丙醇钛前驱体溶液中用溶胶-凝胶法制备 TiO_2 电极。所制备的电极可循环 100 个周期,这说明溶胶-凝胶法可用于微电池三维电极的制备。Lamberti 等^[12]通过钛箔阳极氧化制备了高表面积、垂直定向排列的 TiO_2 纳米管阵列。在长时间使用后, TiO_2 纳米管仍能保持良好的循环稳定性,且容量仍能保持在初始值的 50% 左右。Kyeremateng 等^[13]在含有 NH_4F 的甘油溶液中通过 Ti-Sn 共溅射薄膜的阳极氧化法来制备掺杂 Sn 的 TiO_2 纳米管,结果显示掺杂 Sn 的 TiO_2 纳米管比 TiO_2 纳米管有更高的充放电容量。Liang 等^[14]在超声辐射和磁力搅拌两种方式下利用旋涂法成功在多晶体铂基板上制备了

基金项目:陕西省科学技术研究发展计划-工业攻关项目(2013K09-33);陕西省教育厅科学研究计划项目(15JK1332);陕西省教育厅服务地方专项计划项目(14JF007);西安市科技计划项目-产学研协同创新计划[CXY1517(3)];西安市科技计划项目-高校院所人才服务企业工程[2017074CG/RC037(XAGC002)]

作者简介:屈银虎(1962-),男,教授,研究方向为复合电子浆料及微电池打印墨水。

LiMn_2O_4 薄膜电极。结果发现在超声辐射条件下制备的样品具有更高的放电能力和循环能力,该薄膜电极第一次放电容量为 $57.8\mu\text{A}\cdot\text{h}/\text{cm}^2$,而磁力搅拌法薄膜电极的放电容量为 $51.7\mu\text{A}\cdot\text{h}/\text{cm}^2$ 。50 次循环后,放电能力分别为初始值的 91.4% 和 69%。这表明在超声辐射下旋涂法所获得的薄膜电极性能更好。南京理工大学 Xia 等^[15] 在建立自支持三维纳米布局 LiCoO_2 正极材料的研究上取得主要进展,设计了一种两步水热法,在金属衬底上成功制备出自支持 LiCoO_2 纳米线阵列。该纳米线阵列由具有纳米尺寸的 LiCoO_2 晶粒首尾相连构成,呈现出奇特的“链条”布局。这种三维 LiCoO_2 纳米线阵列具有快速的离子传输机能,在单电极电化学机能的测试中表现出优异的性能,其单元面积的比容量可达到 $0.27\text{mA}\cdot\text{h}/\text{cm}^2$,远远高于文献报道的二维 LiCoO_2 薄膜电极的比容量值。该研究为三维微电池的建立提供了新思路,而自支持 LiCoO_2 纳米线阵列在三维微电池中具有潜在的应用价值。

传统制备电极的方法存在对设备要求高、操作复杂、制作速度慢、电极形状尺度较难精确控制以及需要经过后续高温热处理等主要缺点。因此,开发一种能够在微尺寸维度内进行精细化控制的制造技术成为关键。

1.2 3D 打印制备微电池薄膜电极

3D 打印是一种快速成型技术,以数字模型文件为基础,运用粉末状金属或塑料等可黏合材料,通过逐层打印的方式来构造物体。基于 3D 打印技术的可控性及其对实现 3D 结构的易操作性,各国学者开始了以该技术为基础的 3D 打印微电池的研究^[16-18]。

近日,美国一项研究利用 3D 打印技术成功制成只有沙粒大小的 3D 微电池,而电化学性能可媲美商用蓄电池^[19]。据其作者美国伊利诺伊大学 Sun 介绍,大约 10 年前美国科学家提出 3D 微电池的概念,过去的制备方法都基于较为成熟的微电子技术以及新兴微加工技术,不仅成本较高,而且迄今没有获得理想的成果。他们则转而采用方兴未艾的 3D 打印技术,还使用 LFP-LTO 作为电极材料制备了微电池,在 $2.7\text{mW}/\text{cm}^2$ 的功率密度下,所制备的电池具有 $9.7\text{J}/\text{cm}^2$ 的高区域能量密度。这些微电池可能在自主供电的微电子和生物医学设备具有潜在应用前景。

2 薄膜电极打印墨水的种类及发展现状

一般而言,电池的薄膜电极打印墨水由导电相、

导电增强相、粘结剂及溶剂等添加剂经特定的加工工艺制备而成。导电相等的选择、制备工艺路线的确定及工艺参数的选取都会影响微电池正负极打印墨水的最终性能。目前,3D 打印技术制备薄膜电极主要有喷墨式和挤压式两种方法,由于两种方法的工作原理有所不同,所用墨水的制备也有较大差异。

2.1 喷墨式薄膜电极墨水

随着导电油墨制造技术的发展,研究人员提出一种利用类似喷墨印花技术的方法来形成导电线路。该技术具有非接触、精度高等特点,是目前制造低成本印刷电子产品应用最多的技术。微滴喷射技术是根据喷墨打印的原理,以均匀微滴为成型单元,依据零件形状特征逐点、逐层堆积而实现三维结构的快速打印成型方法。微滴喷射打印可以基于连续流,如图 1(a)所示,或按需喷射,如图 1(b)所示。其中按需喷射只有在需要时才将液滴喷射到基材上。微滴喷射打印是工业上相对较新的技术,在加工速度和墨水配方(主要是黏度的控制)方面有一定的局限性,但这种技术的精度非常高,可以获得纳米级结构^[20-23]。

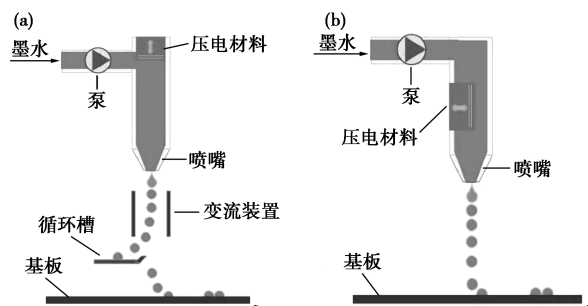


图 1 微滴喷射原理图

[(a)连续喷墨;(b)按需喷墨]

黄俊杰等^[24]将 LiMn_2O_4 粉末和乙炔黑、分散剂 Lomar D、乙醇胺、粘结剂 CMCS 和去离子水按质量比 300:15:3:1:1.5:1500 混合,经超声震荡后获得均匀稳定的 LiMn_2O_4 墨水,并使用微滴喷射打印的方法制得 LiMn_2O_4 薄膜电极。该电极在较大电流 $100\mu\text{A}/\text{cm}^2$ (2C) 的充放电情况下,能保持好的稳定性,其首次放电容量为 $109\text{mA}\cdot\text{h}/\text{g}$,充放电 54 次后,其容量仍可保持为原来的 97.4% 左右。王永庆等^[25]以纳米颗粒状 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 负极和 LiFePO_4 正极材料,通过微滴喷射打印技术制备薄膜电极。电极材料墨水是喷墨打印制备锂离子电池薄膜电极的关键,添加剂成分对电池材料墨水性能的电化学稳定性、分散性和可喷性有较大影响。

2.2 挤压式薄膜电极墨水

在最近发展的制造技术中,以挤压为基础的 3D

打印技术,即 FDM,打印原理简单且过程成本较低,在各个领域都受到了广泛应用。而且,挤压型 3D 印刷有广泛的材料选择,包括陶瓷、金属合金、聚合物,甚至可食用材料。基于微观和微米体系结构^[24-25]设计的 3D 微电池,可以充分利用有限的空间,增加能量密度,可实现微电池的批量化生产,并且能够在纳米尺寸范围内实现精确地操作,制备各种结构的电极,有望在保证电池性能的基础上,大幅度缩小微电池的尺寸。对于以挤压为基础的 3D 打印技术而言,控制好微电池正负极墨水的黏度临界范围至关重要,墨水黏度太高,易造成打印设备针管的堵塞;而黏度太低,则墨水不能成型,影响打印效果。

2013 年, Sun 等^[19]分别以 LiFePO_4 和 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 作为正、负极活性物质研制了 3D 打印微电池功能墨水,并进行了相关电化学性能的测定,通过墨水打印出了电池的基本构件,为锂离子电池和其他高性能电子设备的 3D 打印奠定了基础。该打印墨水采用了悬浮纳米颗粒技术,比如制造电池时加入了锂化合物,这些元素可以有多种混合方法,在常态下几乎是半固态,但施加适当压力后他们就变成黏弹态。而打印在物体上后这些墨水会再次恢复半固态。如图 2 所示,他们将电极打印成梳状,最终打印出的锂电池只有 10mm^2 ,但性能与工业电池产品不相上下,其加工精度可达 100nm ,通过连接大量微电池,最终可以制造一块大电池。为了提高微电池储存容量,添加石墨烯或过渡性金属氧化物是一种常见的方法, Fu 等^[26]在上述研究的基础上,在墨水中添加了氧化石墨烯,在打印过程中,墨水由空气动力流体分配器控制以适当的速度从喷嘴喷出。由于墨水的黏弹性,从喷嘴喷出的长丝可以连续均匀地打印叠层建立预定设计的结构,在玻璃基板上打印出梳状结构的阴极和阳极,最终测得剪切降黏特性、黏度以

及各项电学性能。三维形状电极的电池比常规扁平电极的电池表现出更好的倍率性能,并且使用半固态墨水安全性能更高。从实验结果来看,加入适量的氧化石墨烯有利于 3D 打印微电池的成型。也有学者通过添加 TiO_2 来提高其导电性能。2015 年, Delannoy 等^[27]研究了不同配比的电子浆料的黏度、储存/损失模量、稳定性及可打印性等指标,并通过 SEM 等观测方法分析了其导电机理。该项工作通过 3D 打印技术制备了电化学性能优异的 LiFePO_4 电极,并且证明了电极墨水流变性能及墨水配方对电极性能有着重要的影响。

综合来看,国外在 3D 打印微电池方面的研究虽处于初级阶段,但已经逐渐具备了制备该类电池墨水的基础。

3 3D 打印薄膜电极的优势及发展趋势

3.1 3D 打印薄膜电极的优势

传统薄膜电极制备技术在微尺寸上无法实现精细化操作,在制作微型电池时不仅存在巨大的挑战和难度,也无法满足快速增长的微电池规模化生产需求。

3D 打印是一种增材制造技术,从工业界到学术界都对这种技术的先进材料、结构和系统在能源、生物技术、微流控、电子工程、复合材料方面的应用有了广泛的关注。通过 3D 打印技术制备的薄膜电极能够充分利用有限的体积有效提高其能量密度等,因此,该类结构的微电池具有广阔的发展前景。

3.2 3D 打印薄膜电极的发展趋势

3.2.1 新型墨水的研发

利用 3D 打印技术制备微电池薄膜电极虽然材料的选择具有多样性,但要把这些材料制成具有良好流变性和电化学性的“功能墨水”,是现今急需解决的关键性问题。墨水是 3D 打印技术的关键,每种墨水的流变性必须进行优化,以确保可靠的流动性,使墨水能够从喷嘴中顺利流出,同时能够促进印刷结构之间的附着力,以保证印刷结构的完整性,还需具备较高的离子电导率、稳定的电化学性能、较高的机械强度。考虑到打印技术,需对墨水的物理-化学性质加以调整,溶剂的参数,如沸点、黏度、表面张力、溶解度、密度以及比重对 3D 打印工艺都有影响。

3.2.2 新型打印技术的研发

3D 打印技术分为熔融沉积成型(FDM)、立体平面印刷技术(SLA)、选区激光烧结(SLS)、激光成型技术(DLP)以及紫外线成型技术(UV)等。目前

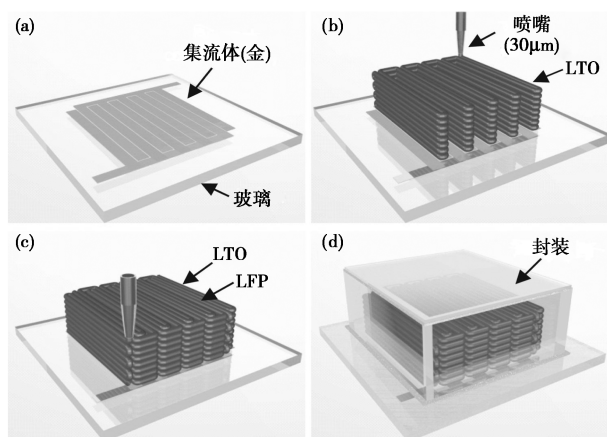


图2 3D打印制备微电池过程

用于制备薄膜电极的 3D 打印技术主要包括喷墨式和挤压式两种方法,但随着新型材料的不断开发与应用,新型的打印技术也必将出现并被应用到薄膜电极的制备中。

3.2.3 薄膜电极的致密性研究

目前许多研究人员集中研究 3D 打印薄膜电极墨水的特殊成分。然而通过 3D 打印制备薄膜电极在致密性方面还有所欠缺,而薄膜电极的致密性对电池电化学性能有着重要的影响,所以通过工艺方法来改善薄膜电极的致密性是今后研究的重要方向。可能通过冷静压处理来解决这个薄膜电极致密性问题会是一个不错的选择。

虽然 3D 打印微电池还面临着许多挑战,但通过开发新型的墨水和特定的设备,必将为开启新一代灵活、便携式设备的应用做出贡献。

参考文献

- [1] Chavoshi S Z, Luo X C. Hybrid micro-machining processes: a review[J]. Precision Engineering, 2015, 41: 1-23.
- [2] Terada F. Solar cell array for MES power supply[DB/OL]. (2000). <http://www.ijnet.or.jp/MMC/no.15/act/actvi.htm>.
- [3] Humble P H, Harb J N, Lafollett R M. Microscopic nickel-zinc batteries for use in autonomous microsystems[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2001, 148(12): A1357-A1361.
- [4] Lamberti A, Garino N, Sacco A, et al. As-grown vertically aligned amorphous TiO₂ nanotube arrays as high-rate Li-based micro-battery anodes with improved long-term performance[J]. Electrochimica Acta, 2015, 151: 222-229.
- [5] Leijonmarck S, Carlson T, Lindbergh L. Solid polymer electrolyte-coated carbon fibres for structural and novel micro batteries[J]. Composites Science and Technology, 2013, 89: 149-157.
- [6] Lee J, Kim S H, Jee S H, et al. Characteristics of Sn/Li₂O multi-layer composite anode for thin film microbattery[J]. Power Sources, 2008, 178: 434-438.
- [7] Wen Z S, Cheng M K, Sun J C, et al. Composite silicon film with connected silicon nanowires for lithium ion batteries[J]. Electrochim Acta, 2010, 56(1): 372.
- [8] Zeng Z Y, Tu J P, Huan X H, et al. Electrochemical investigation on silicon/titanium carbide nano composite film anode for Li ion batteries[J]. Thin Solid Films, 2009, 517(17): 4767.
- [9] 张凯, 白红美, 程方益, 等. 真空蒸镀法制备锡薄膜及其嵌锂电化学性能[J]. 应用化学, 2011, 28(8): 918-923.
- [10] Yu Y, Gu L, Dhanabalan A, et al. Three-dimensional porous amorphous SnO₂ thin films as anodes for Li-ion batteries[J]. Electrochimica Acta, 2009, 54(28): 7227-7230.
- [11] Oltean G, Valvo M. On the electrophoretic and sol-gel deposition of active materials on aluminium rod current collectors for three-dimensional Li-ion micro-batteries[J]. Thin Solid Films, 2014, 562: 63-69.
- [12] Lamberti A, Sacco A, Bianco S, et al. Charge transport improvement employing TiO₂ nanotube arrays as front-side illuminated dye-sensitized solar cell photoanodes[J]. Physical Chemistry and Chemical Physics, 2013, 15: 2596-2602.
- [13] Kyeremateng N A, Vacandio F, Sougrati M T, et al. Effect of Sn-doping on the electrochemical behaviour of TiO₂ nanotubes as potential negative electrode materials for 3D Li-ion micro batteries[J]. Journal of Power Source, 2013, 224: 269-277.
- [14] Liang H X, Zhao X, Yu Z Y, et al. Effect of ultrasonic irradiation on structure and electrochemical properties of LiMn₂O₄ thin films cathode material for Li-ion micro-batteries[J]. Solid State Ionics, 2011, 192: 339-342.
- [15] Xia H, Xiong W, Lim C K, et al. Hierarchical TiO₂-B nanowire@ α -Fe₂O₃ nanothorn core-branch arrays as superior electrodes for lithium-ion microbatteries[J]. Nano Research, 2014, 7(12): 1797-1808.
- [16] Rolison R D, Long W J. Multifunctional 3D nano architectures for energy storage and conversion[J]. Chemical Society Reviews, 2009, 38: 226.
- [17] Valvo M, Roberts M, Oltean G, et al. Electrochemical elaboration of electrodes and electrolytes for 3D structured batteries[J]. Mater Chem, 2013, (1): 9281.
- [18] Roberts M, Johns P. 3D Li-thiumion batteries-from fundamentals to fabrication[J]. Chemistry of Materials, 2011, 21: 9876.
- [19] Sun K, Wei T S, Ahn B Y, et al. 3D Printing of interdigitated Li-ion microbattery architectures[J]. Advanced Materials, 2013, 25: 4539-4543.
- [20] Yin Z, Huang Y, Bu N, et al. Inkjet printing for flexible electronics: materials, processes and equipments[J]. Chinese Science Bulletin, 2010, 55: 3383-3407.
- [21] Kim D, Jeong S, Lee S, et al. Organic thin film transistor using silver electrodes technology by the ink-jet printing[J]. Thin Solid Films, 2007, 515(19): 7692-7696.
- [22] Delannoy P E, Riou V B, Brousse T, et al. Ink-jet printed porous composite LiFePO₄ electrode from aqueous suspension for microbatteries[J]. Journal of Power Sources, 2015, 287: 261-268.
- [23] Ricardo E S, Carlos M C, Senentxu L M. Advances and future challenges in printed batteries[J]. Chemsuschem Reviews, 2015(8): 3539-3555.
- [24] 黄俊杰, 江志裕. 喷墨打印制备 LiMn₂O₄ 薄膜电极及其电化学性能[J]. 物理化学学报, 2008, 24(9): 1563-1567.
- [25] 王永庆, 郭玉国, 万立骏. 锂离子电池纳米电极薄膜的喷墨打印研究[J]. 科学通报, 2013, 58(31): 3227-3232.
- [26] Fu K, Wang Y B, Yan C Y, et al. Graphene oxide-based electrode inks for 3D-printed Lithium-ion batteries[J]. Advanced Materials, 2016, 28: 2587-2594.
- [27] Delannoy P E, Riou B, Brousse T, et al. Ink-jet printed porous composite LiFePO₄ electrode from aqueous suspension for microbatteries[J]. Journal of Power Sources, 2015, 287: 261-268.

收稿日期: 2017-05-08

修稿日期: 2017-10-09