

冷喷涂制备纯硅负极结合特性对电极性能的影响

宋俊¹, 蒋明杰¹, 楚晓婉¹, 万驰², 李会洁¹, 张琦¹,
陈宇慧¹, 吴学红¹, 刘娟芳²

(1. 郑州轻工业大学 能源与动力工程学院, 郑州 450001; 2. 重庆大学 a 能源与动力工程学院
b 低品位能源利用技术及系统教育部重点实验室, 重庆 400044)

摘要: **目的** 提高冷喷涂制备锂离子电池硅 (Si) 基负极的电化学性能, 探究冷喷涂制备硅基负极结合特性对电极性能的影响。**方法** 通过涂覆和冷喷涂制备硅基负极, 利用剥离强度试验测试活性材料与集流体的结合强度。通过扫描电镜表征充放电前后电极表面及断面形貌, 分析 2 种电极的结构稳定性。通过观察单颗粒沉积形貌, 研究硅颗粒的沉积特性。采用恒流充放电、循环伏安法、交流阻抗法分别研究电极的循环性能和动力学特性。**结果** 在相同剥离条件下, Si-喷涂样品结合强度高, 且剥离现象出现较晚, Si-喷涂样品的平均载荷为 2.04 N, 大于 Si-涂覆样品的平均载荷 (1.51 N)。Si-涂覆电极材料与集流体的贴合度较差, 铜箔与涂层以及涂层材料内部均存在大量的孔隙结构, Si-喷涂电极活性材料均匀沉积于铜箔表面簇状的缝隙中, 涂层较薄, 未能覆盖簇状凸起。硅颗粒无法连续沉积形成较厚的涂层, 仅以嵌入的方式沉积于铜箔表面。Si-涂覆电极循环 200 次后, 容量仅剩 51 mAh/g, 而 Si-喷涂电极循环 200 次后, 容量高达 240 mAh/g。Si-喷涂电极的 R_{ct} 比 Si-涂覆小, 说明 Si-喷涂电极的嵌入式结构利于电荷的转移。Si-涂覆电极的锂离子扩散系数在 1~200 次嵌锂后, 始终比 Si-喷涂电极高出 1 个数量级。**结论** 冷喷涂制备的硅基负极具有更高的结合强度。Si-喷涂电极活性材料均匀沉积于铜箔表面簇状凸起缝隙之中, 有利于缓解体积效应, 提高了结构的稳定性, 显示出更好的循环性能和容量性能。相比于 Si-涂覆电极, Si-喷涂电极具有较小的电荷转移阻抗和较大的离子扩散阻抗。

关键词: 锂离子电池; 硅基电极; 冷喷涂; 结合特性; 循环性能

中图分类号: TG174 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2023)05-0288-10

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2023.05.028

Effect of Bonding Characteristics of Pure Silicon Anode Prepared by Cold Spraying on Electrode Performance

SONG Jun¹, JIANG Ming-jie¹, CHU Xiao-wan¹, WAN Chi², LI Hui-jie¹, ZHANG Qi¹,
CHEN Yu-hui¹, WU Xue-hong¹, LIU Juan-fang²

(1. College of Energy and Power Engineering, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450001, China;

收稿日期: 2022-04-10; 修订日期: 2022-06-09

Received: 2022-04-10; Revised: 2022-06-09

基金项目: 国家自然科学基金 (51906229, 51906230, 51776027); 河南省高等学校重点科研项目 (21B470013); 河南省科技攻关项目 (212102210235)

Fund: The National Natural Science Foundation of China (51906229, 51906230, 51776027); The Key Scientific Research Project of University of Henan Province of China (21B470013); The Science and Technology Research Project of Henan Province of China (212102210235)

作者简介: 宋俊 (1986—), 男, 博士, 讲师, 主要研究方向为冷喷涂技术开发及应用。

Biography: SONG Jun (1986-), Male, Doctor, Lecturer, Research focus: development and application of cold spraying technology.

引文格式: 宋俊, 蒋明杰, 楚晓婉, 等. 冷喷涂制备纯硅负极结合特性对电极性能的影响[J]. 表面技术, 2023, 52(5): 288-297.

SONG Jun, JIANG Ming-jie, CHU Xiao-wan, et al. Effect of Bonding Characteristics of Pure Silicon Anode Prepared by Cold Spraying on Electrode Performance[J]. Surface Technology, 2023, 52(5): 288-297.

2. a. School of Energy and Power Engineering, b. Key Laboratory of Low-grade Energy Utilization Technologies and Systems, Ministry of Education of China, Chongqing University, Chongqing 400044, China)

ABSTRACT: The cold spray method has great potential to prepare lithium ion battery electrode coatings. This paper compares the characteristics of the coating method and the cold spray method to prepare silicon-based anodes. It is proposed that the bonding characteristics of the cold spray method are beneficial to improve the cycle performance and capacity performance of silicon-based anodes.

With 10 μm Si powder as active material and sodium carboxymethyl cellulose (CMC) as binder, the active material, conductive agent, and binder were mixed according to the mass ratio of Si : Super P : CMC=6 : 2 : 2. An appropriate amount of deionized water was added as a solvent. It was stirred evenly, and then applied on 50 μm thick single-sided copper foil. All the sprayed samples were prepared by self-developed spraying equipment. 10 μm Si powder and conductive carbon black (Super P) were mixed in a mass ratio of 3 : 1 and then put into a ball mill for 2 h to obtain composite powder. The copper foil was cut into 10 cm \times 10 cm and fixed on the cold spray sample stage. At spraying temperature: 300 $^{\circ}\text{C}$, spraying pressure: 1 MPa, spraying distance: 5 cm, spraying pass: 1 time, powder feeding rate: 3.3 g/min, and with powder carrier gas as the air, the deposition of single particle was achieved by reducing the powder feeding rate and increasing the substrate moving speed. The microscopic morphologies of the samples were characterized by a field emission scanning electron microscope (FESEM, Nova400). Elemental analyses were performed on an energy dispersive spectrometer (EDS) attached to the field emission scanning electron microscope. The bonding strength between the electrode coating and the substrate copper foil was tested with an electronic universal testing machine of model E1000. The electrode samples were cut into the same size, a 3M tape was adhered to its surface with the same sticking area, the electrode sample was fixed on the upper part of the testing machine, and the unaffixed end of the tape was fixed on the lower part, at a stripping angle relative to the sticking position of the tape: 180 $^{\circ}$, stripping speed: 15 mm/min. Its test was continued under load until the 3M tape was separated from the electrode sample, and a force-displacement curve was obtained. The constant current charge-discharge test was carried out in an incubator with LAND test system (LAND-CT3001AU) in the voltage range of 0.05-2 V. The electrode specific capacity was calculated based on the total weight of Si. The cyclic voltammetry curve (current-voltage) was tested by electrochemical workstation (CHI604E) in 0-2 V and at 0.1 mV/s.

Under the same stripping conditions, the Si-sprayed samples had high bonding strength and the stripping phenomenon appeared later. The average load of the Si-sprayed samples was 2.04 N, which was larger than that of the Si-coated samples (1.51 N). The adhesion between the Si-coated electrode material and the current collector was poor, and there were a large number of pore structures between the copper foil and the coating and inside the coating material. The Si-sprayed electrode active material was uniformly deposited in the cluster bulges gaps on the surface of the copper foil. The thin coating did not cover the cluster bulges. The silicon particles could not be deposited continuously to form a thicker coating, and were only deposited on the surface of the copper foil in an embedded manner. The capacity of the Si-sprayed electrode was only 51 mAh/g after 200 cycles, while the capacity of the Si-sprayed electrode was as high as 240 mAh/g after 200 cycles. The R_{ct} of the Si-sprayed electrode was smaller than that of the Si-coated electrode. The lithium ion diffusion coefficient of the Si-coated electrode was always one order of magnitude higher than that of the Si-sprayed electrode from the 1st to the 200th lithium-intercalation.

The silicon-based anode prepared by cold spraying has higher bonding strength. The Si-sprayed electrode active material is uniformly deposited in the cluster bulges gaps on the surface of the copper foil, which is beneficial to alleviate the volume effect, improve the structural stability, and show better cycle performance and capacity performance. Compared with Si-coated electrodes, Si-sprayed electrodes have smaller charge transfer resistance and larger lithium ion diffusion resistance.

KEY WORDS: lithium-ion battery; silicon-based electrode; cold spraying; bonding characteristics; cycle performance

近年来, 锂离子电池在便携式电子设备、电动交通工具等领域的快速发展, 使其在储能领域也极具潜力, 特别是太阳能、风能等受天气影响较大的间歇性能源, 电化学储能成为一种削峰填谷的有效手段之一^[1]。

目前, 商业化锂离子电池的负极仍采用石墨材料, 然而石墨负极较低的理论比容量已无法满足日益增长的储能需求。硅基材料因其具有理论比容量超高、嵌锂电位安全、储量丰富等优点, 成为极有可能取代石

墨负极的材料之一。然而,硅基材料在循环过程中巨大的体积效应(高达 300%)成为阻碍其商业化应用的严重桎梏。一方面,体积变化使活性材料破裂粉化,失去电接触,形成死锂区^[2];另一方面,材料的破裂会裸露出新鲜表面,并形成新的 SEI(Solid Electrolyte Interface)膜,消耗锂离子,反复的破裂就会消耗更多锂离子,从而造成不可逆容量的损失^[3]。

目前,针对硅材料自身的解决策略,主要包括纳米化、结构化、复合化等改性手段^[4]。Cui 等^[5]在不锈钢基底采用化学气相沉积法(CVD)使其表面生长出硅纳米线,该结构为硅基负极的体积膨胀提供了缓冲空间,使 Li 的扩散距离缩短,促进了电子的快速传输。Liu 等^[6]通过溶胶凝胶法制备了“蛋黄-壳”结构的 Si@void@C 复合材料,外壳与 Si 之间的空间能够容纳 Si 的体积膨胀,有效制止了 SEI 膜破裂。Ren 等^[7]通过球磨法用纳米硅粉(SiNPs)、碳纳米纤维(CNF)、瓜尔豆胶混合物等制备出 Si@C@P 复合材料,硅纳米颗粒表面的无定形聚合物可抑制电解质分解,形成稳定的 SEI 膜,CNF 的特殊结构在 Si 发生体积变化时有助于维持电极的结构完整性。虽然上述方法均可有效提高硅基电极的电化学性能,但其工艺复杂,效率低,难以规模化应用^[8]。

冷喷涂即冷气体动力喷涂技术,其原理是在拉瓦尔喷管的加速作用下,高速气流携带粒子沉积于基板表面,形成涂层^[9]。该技术已广泛应用于能源动力、医疗器械、航空航天、电子电力等多个领域的功能涂层、表面修复及增强和增材制造等^[10-11]。目前,冷喷涂技术在电极涂层制备方面也显示出巨大潜力。Ahmed 等^[12]采用冷喷涂制备了锌负极来取代锌片,表面积的增加以及对锌枝晶产生的抑制作用,能够有效提高水系锂离子电池的循环性能及倍率性能。Yoon 等^[13]通过冷喷涂工艺制备出还原氧化石墨烯(rGO)电极,在无粘结剂的情况下提高了柔性电极材料的粘附能,同时表现出比涂覆工艺更好的电化学性能。该团队还将 Fe-Fe₃C^[14]、Fe₂O₃^[15]、Zn₂SnO₄^[16]等材料与 rGO 复合,利用超音速气流制备出性能优异、压实密度高的纳米复合电极。Bhavana 等^[17]采用冷喷涂快速沉积具有层状结构的薄膜,通过防止颗粒聚集来提高电池的容量保持率。在制备硅基负极方面,Sakaki 等^[18]在 2007 年首次采用冷喷涂工艺将 Si 粉沉积制备

出 Si 基电极,分析了喷涂条件对电极性能的影响,证明了冷喷涂制备 Si 基电极的可行性。宋俊等^[19]通过冷喷涂工艺将不同粒径的 Si 粉嵌入铜箔,利用表面挤压的 Cu 对 Si 颗粒形成包覆效果以缓冲 Si 体积膨胀。结果表明,小粒径的 Si 粉具有更好的循环性能。虽然冷喷涂制备纯硅负极表现出优良的性能,但对于冷喷涂制备硅基负极过程中活性材料与集流体的结合特性对电极性能的影响缺乏研究,传统材料通常采用粘结剂增强活性材料与集流体以及活性材料内部的结合,其结合强度对维持电极结构稳定性、循环性能以及容量性能具有重要意义^[20-21]。

本文采用涂覆方法和冷喷涂方法制备纯硅负极,对其结合强度、微观形貌、粒子沉积特性以及电化学性能进行分析,探究冷喷涂制备纯硅负极结合特性对电极性能的影响。

1 试验

1.1 电极的制备

1) 涂覆制备纯硅负极。活性材料采用 10 μm Si 粉,粘结剂采用水性粘结剂羧甲基纤维素钠(CMC)。将活性材料、导电剂、粘结剂按 Si: Super P: CMC 为 6: 2: 2 的质量比混合,加入适量的去离子水充当溶剂,搅拌均匀。用无水乙醇清洗铜箔并干燥,将浆料按照一定厚度均匀地涂覆于 50 μm 厚的单面铜箔上,置于 80 °C 干燥箱内,干燥 2 h,再放置于压片机上,在 10 MPa 的压强下保持 30 s,即得 Si-涂覆电极。整个制备过程如图 1 所示。

2) 冷喷涂制备纯硅负极。采用笔者课题组自制的冷喷涂设备,将 10 μm Si 粉和导电炭黑(Super P),按质量比 3: 1 混合放入球磨机球磨 2 h 制得复合粉末。用无水乙醇清洗铜箔并干燥,裁切成 10 cm×10 cm,使用自制夹具将铜箔基板固定于冷喷涂样品台。喷涂参数:喷涂温度为 300 °C,喷涂压力为 1 MPa,喷涂距离为 5 cm,喷涂道次为 1 次,送粉速率为 3.3 g/min,主气流及送粉气流均为空气。单颗粒子的沉积通过降低送粉速率以及提高基板移速来实现。

3) 扣式电池的组装与拆卸。将所制极片裁切成直径 12 mm 的圆形极片,锂片为对电极。电解液采用 1 mol/L LiPF₆ 和 EC/DEC/DMC(体积比为 1: 1: 1)

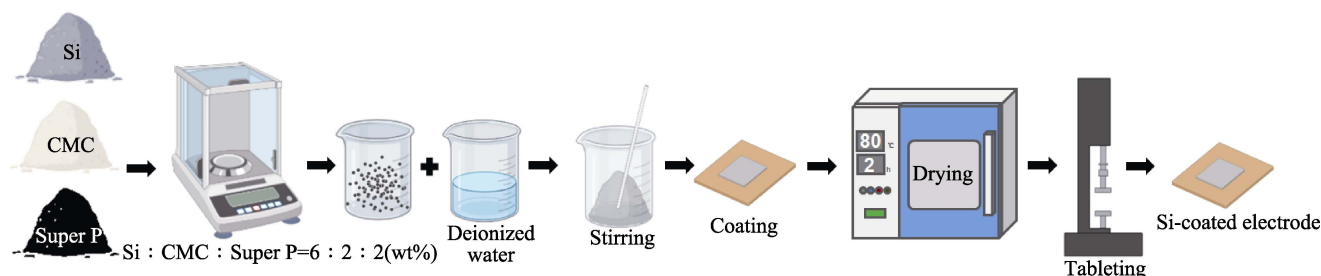


图 1 涂覆制备电极过程
Fig.1 Preparation process of Si-coated electrode

的混合溶液, 隔膜采用 Celgard 2400 聚丙烯膜, 在氩气手套箱内组装 CR2032 型扣式电池。循环后, 用封解模具拆解扣式电池, 将极片取出, 使用碳酸二甲酯 (DMC) 清洗表面, 并于负压环境下静置 12 h 后, 在氩气手套箱内制样, 以备使用。

1.2 材料表征及性能测试

采用型号 Nova400 的场发射扫描电子显微镜 (FESEM) 对样品进行微观形貌表征, 元素分析在场发射扫描电子显微镜附带的能谱分析仪 (EDS) 上进行。电极涂层与基板铜箔之间的结合强度采用型号 E1000 的电子万能动静态材料试验机进行测试, 将 3M 胶带粘附于圆形极片表面, 于试验机上部固定电极样品, 下部固定胶带未粘贴一端, 相对于胶带粘贴位置的剥离角度为 180° , 剥离速度为 15 mm/min。持续对其加载进行测试, 直至 3M 胶带与电极样品分离, 最终得到力-位移的关系曲线^[22]。采用蓝电测试系统 (LAND-CT3001AU) 在恒温箱内进行恒流充放电测试, 测试电压范围为 0.05~2 V, 电极比容量基于 Si 的总质量计算。循环伏安曲线 (电流-电压) 采用电化学工作站 (CHI604E) 测试, 测试电压范围为 0~2 V, 扫描速率为 0.1 mV/s。

2 结果及分析

2.1 纯硅电极的结合强度

涂覆和喷涂制得样品剥离前测试前后的实物如图 2 所示。从图 2a、b 可以看出, 涂覆电极颜色较黑, 而喷涂电极涂层表面略泛红色, 主要是由于喷涂沉积的活性材料较少, 裸露出部分铜基体。对比图 2c、d 可以看出, 涂覆电极表面大量的电极材料 (黑色部分) 被 3M 胶带剥离, 铜箔表面几乎全部露出, 而喷涂电极表面涂层经剥离后, 仅有少许材料被剥离, 涂层表面颜色与剥离前较为接近。

剥离强度测试结果如图 3 所示。Si-涂覆样品的剥离力为 0.75~2.41 N, 最大载荷约为 2.41 N, 出现在 12.9 mm 处; Si-喷涂样品的剥离力为 1.20~2.80 N, 最大载荷约为 2.80 N, 出现在 20.7 mm 处。在相同的剥离条件下, Si-喷涂样品的结合强度高, 且剥离现象出现较晚, Si-喷涂样品的平均载荷为 2.04 N, 大于 Si-涂覆样品的平均载荷 (1.51 N), 表明冷喷涂制备的硅基电极中电极材料与集流体以及电极材料内部之间具有较高的结合强度。

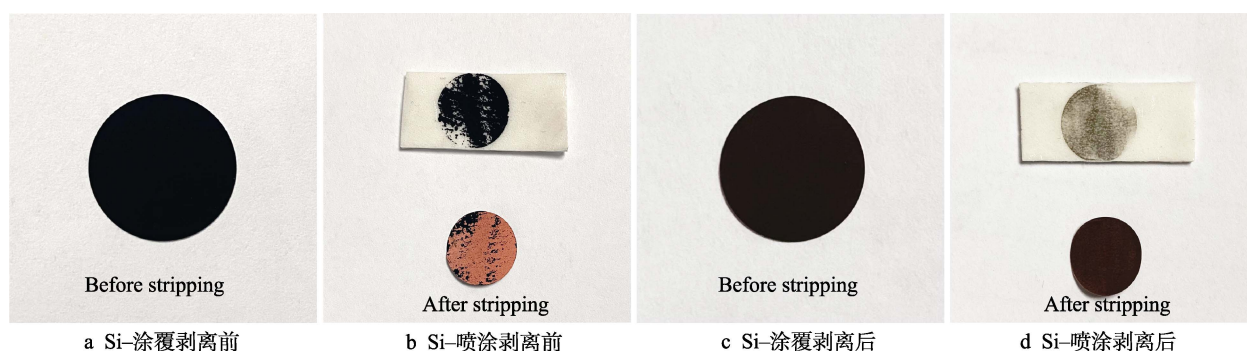


图 2 硅基负极剥离性能测试实物

Fig.2 Photographs before and after stripping performance test of Si-based anode prepared by two methods: a) Si-coated before stripping; b) Si-sprayed before stripping; c) Si-coated after stripping; d) Si-sprayed after stripping

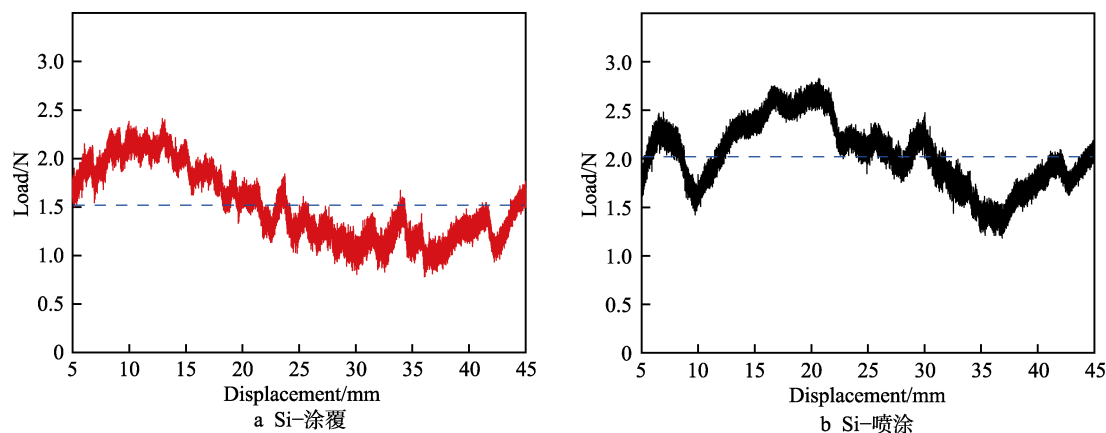


图 3 2 种方法制备的硅基负极的剥离性能测试曲线 (虚线表示平均载荷)

Fig.3 Test curves of stripping performance of Si-based anode prepared by two methods (the dashed line represents the average load): a) Si-coated; b) Si-sprayed.

2.2 纯硅电极的微观结构及喷涂颗粒沉积行为

为进一步分析涂覆和喷涂制备电极涂层的结合特性,通过 FESEM 对其微观形貌及单颗粒子的沉积进行分析。图 4a 为 10 μm 原始 Si 粉,呈不规则块体形状,棱角锋利;图 4b 为导电炭黑,平均粒径约 40 nm;图 4c、d 分别为原始铜箔表面及断面形貌,可看出其表面呈均匀簇状,簇状结构之间形成狭小的缝隙,断面平均厚度约 50 μm 。图 5a、b 分别为 Si-涂覆电极表面及断面,可以看出,涂覆后, Si 颗粒均匀分布于电极表面,电极材料完全覆盖铜箔表面簇状结构。断面图显示,电极材料与作为集流体的铜箔贴合度较差,铜箔与涂层以及涂层材料内部均存在大量的

孔隙结构。图 5c、d 分别为 Si-喷涂电极表面及断面形貌,喷涂后,大量 Si 颗粒沉积于铜箔表面簇状缝隙中,涂层较薄未能覆盖簇状表面。基于课题组前期研究可知^[19],纯硅颗粒沉积过程中对铜箔具有侵蚀作用,硅的脆硬属性使其仅以嵌入方式沉积于铜箔,硅自身无塑性变形,因此无法连续沉积。由断面图可看出,涂层与铜箔无明显的分界, Si 颗粒嵌在铜箔簇状凸起的缝隙之中。

为探究硅颗粒在具有簇状结构铜箔表面的沉积特性,对单颗粒子的沉积形貌进行分析。几种典型的沉积行为如图 6 所示。由图 6a 可以看出,铜簇表面部分凸起被冲平,这与粒子的形状以及撞击角度有关。由于硅颗粒形状因子较小,在气流中受气流影响较大^[23],因而飞行轨迹偏移较大,无法垂直撞击基板。

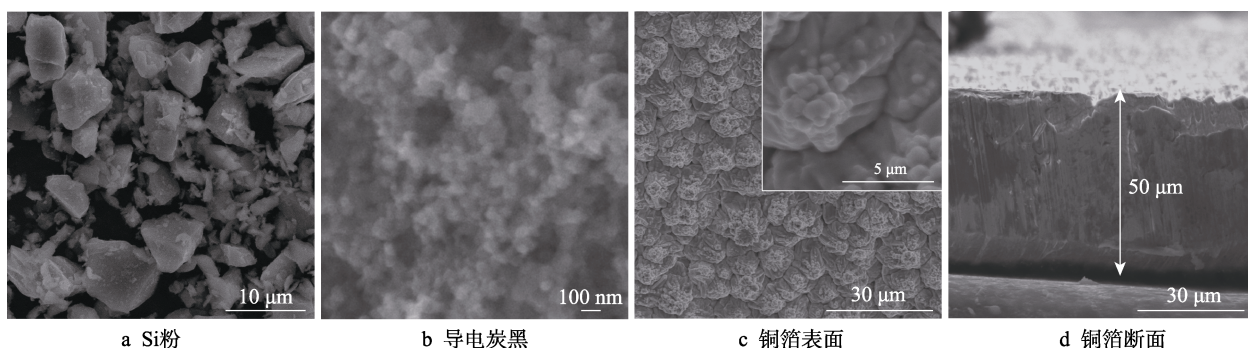


图 4 Si 粉、导电炭黑、铜箔表面、铜箔断面的微观形貌
Fig.4 Micro-morphology of Si powder (a), conductive black (b), copper foil surface (c) and copper foil cross section (d)

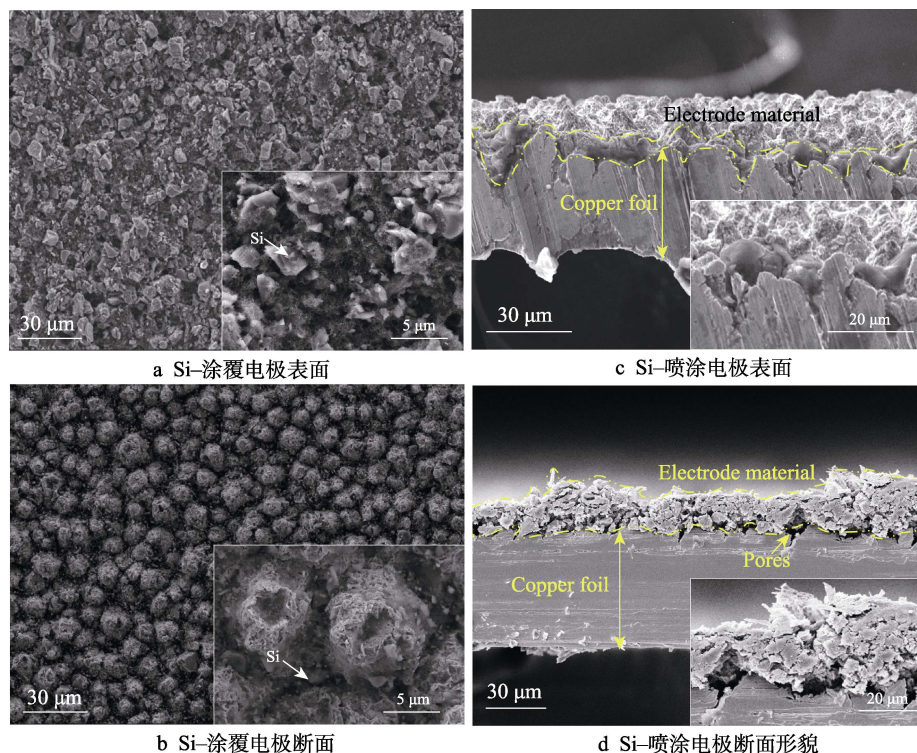


图 5 2 种方法制备的硅基电极的表面及断面形貌
Fig.5 Micro-morphology of Si-coated electrode surface (a), Si-coated electrode in cross section (b), Si-sprayed electrode surface (c), and Si-sprayed electrode in cross section (d)

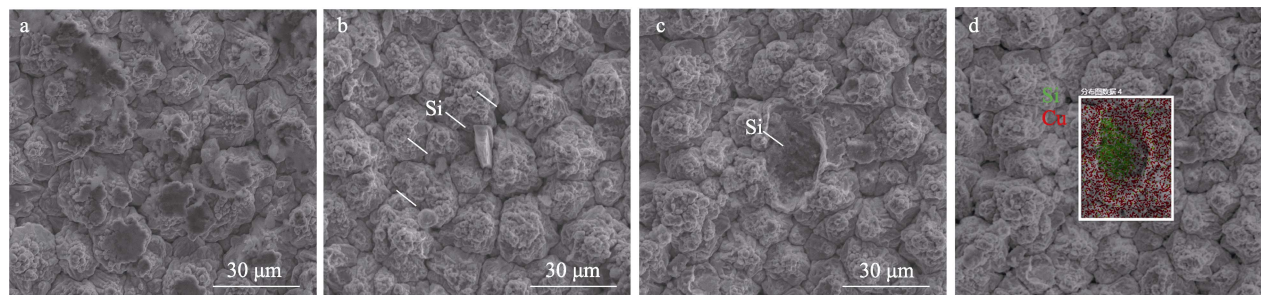


图 6 冷喷涂单颗粒子的典型沉积行为
Fig.6 Typical deposition behavior of single particles by cold spraying

从图 6b 中可看出, 部分小颗粒沉积于簇状凸起的狭缝之中, 与前述表面形貌分析结果一致。图 6c、d 展示了较大颗粒的沉积行为, 可以看出, 较大的粒子由于具有更高的撞击速度, 在铜箔表面形成一个凹坑。EDS 分析表明, 硅粒子被挤压的铜箔包围。基于以上分析可知, 喷涂过程中, 硅的沉积效率较低, 硅颗粒无法连续沉积形成较厚的涂层, 仅以嵌入的方式沉积铜箔表面以及簇状凸起缝隙之中。

2.3 纯硅电极的循环性能及结构稳定性

2 种不同制备方法制备的电极的循环性能见图 7 和表 1。采用恒流充放电循环测试, 前 3 圈循环电流密度为 100 mA/g, 后 197 圈循环电流密度为 500 mA/g。从图 7 可以看出, 在循环初始阶段, Si-涂覆样品的初始比容量要高于 Si-喷涂电极。由于喷涂过程硅的沉积效率较低, 沉积的活性材料较少, 因此被激活的活性材料质量也较低, 而涂覆电极的孔隙利于电解液的渗透, 从而激活更多的活性材料参与反应, 所以涂覆电极的初始循环比容量高于喷涂电极。在随后的循环中, Si-涂覆和 Si-喷涂样品均出现容量大幅度衰减情况, 涂覆电极大幅度衰减至第 6 次循环, 喷涂电极大幅度衰减至第 5 次循环。此后, 随着循环次数的增加, Si-喷涂电极比容量缓慢衰减, 而 Si-涂覆电极则衰减至 20 次循环后达到稳定值。

从表 1 可知, Si-涂覆首次放电、充电的比容量分别为 3 238、2 307 mAh/g, 首次库伦效率为 71.2%; Si-喷涂电极首次放电、充电比容量分别为 2 400、1 533 mAh/g, 首次库伦效率为 63.8%。这是由于在首次放电过程中, 喷涂电极较多的硅材料与电极液接触, 形成 SEI 膜, 消耗了更多的锂离子, 导致放电容量偏小, 而涂覆电极由于大量导电炭黑的存在, 增强了电极材料间的电接触, 从而减少了容量损失。然而在此后的循环中, Si-喷涂电极表现出较好的结构稳

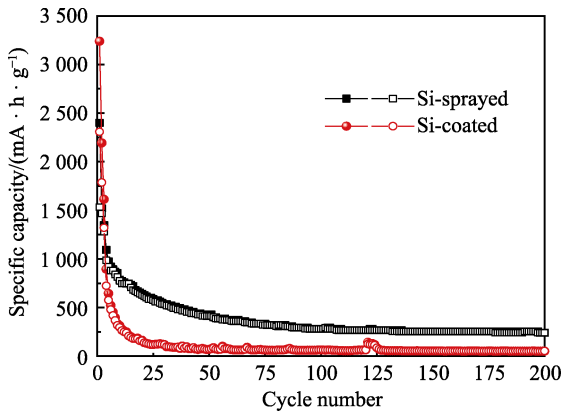


图 7 涂覆和喷涂电极的循环性能
Fig.7 Cycle performance diagram of Si-coated and Si-sprayed electrodes

定性。Si-涂覆电极的第 1、2、200 次循环的容量保持率分别为 67.7%、49.7%、1.6%, 循环 200 次后, 容量仅剩 51 mAh/g; Si-喷涂电极的第 1、2、200 次循环的容量保持率分别为 63.3%、56.1%、10%, 200 次循环后容量高达 240 mAh/g, 远高于 Si-涂覆电极, 表明冷喷涂制备的电极具有良好的循环性能和容量性能。喷涂涂层中, 大量粒子以嵌入方式沉积于铜箔表面簇状凸起之间, 较高的结合强度以及铜的包裹和缓冲可有效抑制硅在循环过程中的体积膨胀, 减少了活性材料硅的破碎和脱落, 从而确保循环比容量的稳定。涂覆电极由于粘结剂的结合强度相对较弱, 同时由于大量孔隙的存在, 反复的体积变化导致材料破碎、脱落, 使活性材料逐渐减少, 从而导致循环比容量逐渐下降。因此, 与涂覆方法相比, 喷涂电极的结合特性有效提高了电极循环的稳定性。

为进一步分析冷喷涂结合特性对电极循环性能的影响, 对不同循环阶段的 Si 负极的微观形貌进行分析, 涂覆电极第 1、200 次嵌锂后的微观结构变化如图 8 所示。可以看出, 第 1 次嵌锂后, 体积膨胀,

表 1 电极首次库伦效率及容量保持率
Tab.1 First coulombic efficiency and capacity retention of electrodes

Sample	1st discharge/ (mAh·g ⁻¹)	1st charge/ (mAh·g ⁻¹)	Coulomb efficiency/%	Capacity retention/%	2nd discharge/ (mAh·g ⁻¹)	Capacity retention/%	200 th discharge/ (mAh·g ⁻¹)	Capacity retention/%
Si-coated	3 238	2 307	71.2	67.7	2 192	49.7	51	1.6
Si-sprayed	2 400	1 533	63.8	63.3	1 520	56.1	240	10

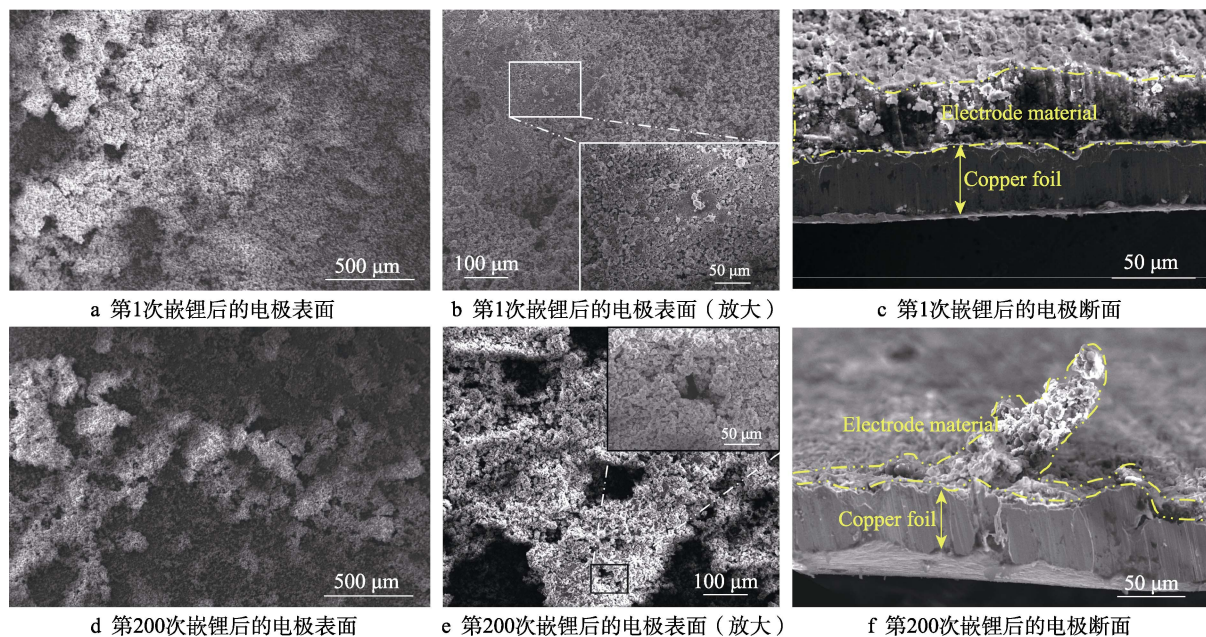


图 8 Si-涂覆电极第 1、200 次嵌锂后的微观结构变化

Fig.8 Microstructural changes of Si-coated electrodes after 1st and 200th discharge: a) surface of electrode after the 1st discharge; b) surface of electrode after the 1st discharge (amplified); c) cross section of electrode after the 1st discharge; d) surface of electrode after the 200th discharge; e) surface of electrode after the 200th discharge (amplified); f) cross section of electrode in after the 200th discharge

电极结构遭到破坏, 出现裂纹 (见图 8a), 部分材料脱落, 从而导致脱嵌锂容量急剧下降, 同时伴随着团聚现象 (图 8b), 巨大的体积膨胀使原本约 $20\text{ }\mu\text{m}$ 厚的电极涂层增加到约 $50\text{ }\mu\text{m}$ (见图 8c)。第 200 次嵌锂后, 因反复经历嵌锂、脱锂, 即膨胀、收缩, 电极结构破坏程度加剧, 表面出现孔洞结构 (见图 8d、e)。

从断面图可以看出, 活性材料脱落严重, 涂层厚度显著降低, 涂层变薄 (见图 8f), 表明浆料中的粘结剂无法有效阻止因体积效应而导致的活性材料脱落。

Si-喷涂电极第 1、200 次嵌锂后的电极表面及断面形貌如图 9 所示。第 1 次嵌锂后, 电极涂层稳定, 活性材料仍处于铜箔表面簇状缝隙中 (见图 9c),

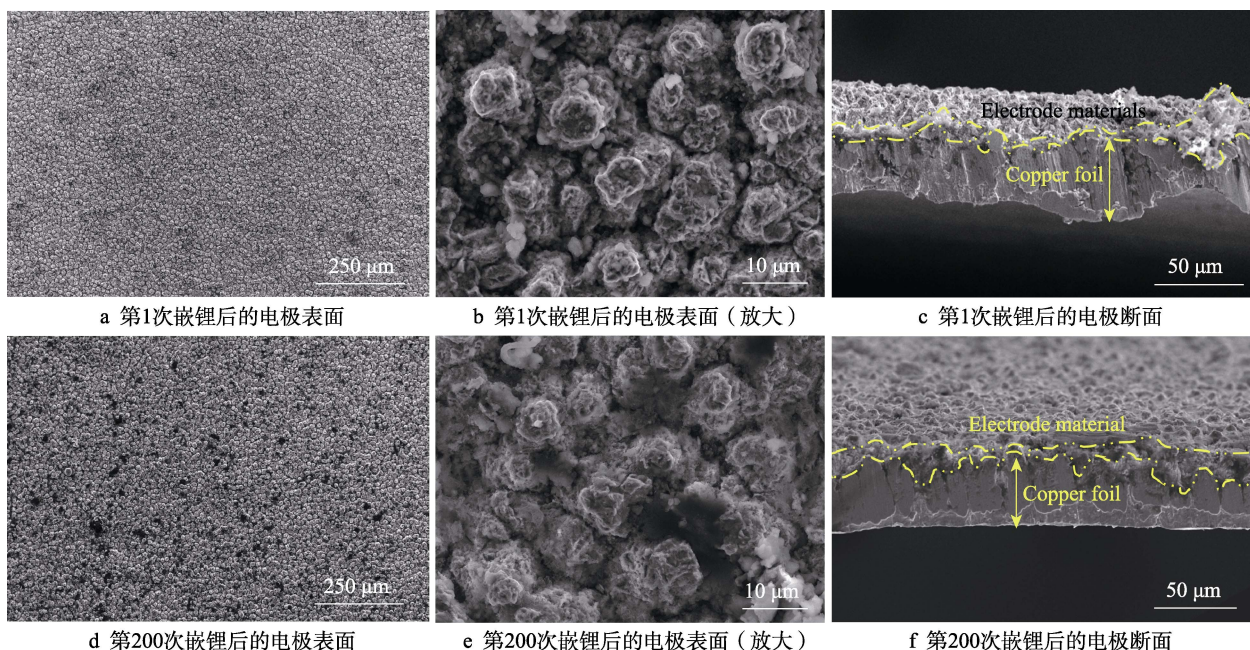


图 9 Si-喷涂电极第 1、200 次嵌锂后的微观结构变化

Fig.9 Microstructural changes of Si-sprayed electrodes after 1st and 200th discharge: a) surface of electrode after the 1st discharge; b) surface of electrode after the 1st discharge (amplified); c) cross section of electrode after the 1st discharge; d) surface of electrode after the 200th discharge; e) surface of electrode after the 200th discharge (amplified); f) cross section of electrode after the 200th discharge

因其特殊的嵌入结构,即使产生巨大的体积变化,活性材料本身向四周的膨胀应力能够转化为簇状铜箔因受挤压而向上的力,使得电极结构未有明显变化(见图 9a、b)。第 200 次嵌锂后,电极表面与首次嵌锂相比仍无明显变化(见图 9a、d),反复经历嵌锂、脱锂,活性材料仍散落分布在簇状铜箔缝隙中(见图 9e),且处于较深位置(见图 9f)。对比断面形貌可以看出,第 1 次和第 200 次嵌锂后,涂层厚度并未发生明显变化。由于活性材料硅虽部分膨胀破裂,但整体与集流体结合良好,且由于铜箔特殊的表面结构,使其具有良好的应力缓冲,确保了结构的稳定。

2.4 纯硅电极的动力学特性

Si-涂覆电极和 Si-喷涂电极循环前 5 圈的 CV 曲线如图 10 所示。从图 10a 可以看出, Si-涂覆电极在首次嵌锂过程中,分别在 0.8、0.2 V 出现 2 个微弱的还原峰,0.8 V 处的峰对应 SEI 膜的形成过程,0.2 V 处的峰对应晶体 Si 首次嵌锂形成非晶态 Li_xSi 相的过程。在随后的嵌锂过程中,分别在 0.02、0.17 V 出现 2 个还原峰,对应不同 Li_xSi 相的生成,分别为非晶 Si 向非晶 Li_xSi 的转变和非晶 Li_xSi 向晶态 Li_xSi 的转变^[24]。在首次脱锂过程中,分别在 0.3、0.5 V 出现 2 个氧化峰,这 2 个峰对应不同 Li_xSi 相的脱锂过程,

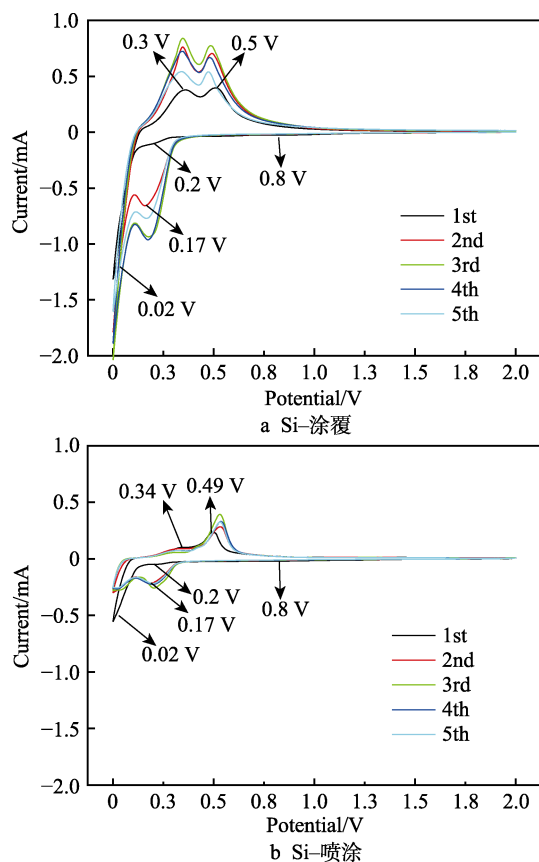


图 10 2 种方法制备的硅基电极的循环伏安曲线

Fig.10 CV curves of Si-coated (a) and Si-sprayed (b) samples

表明 Li_xSi 或者 $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ 向 Si 的转变^[25]。此外,还可以看出 Si-涂覆电极前 3 次循环的峰值强度随循环次数的增加而增大,这主要是由于 Si 结构在前几次循环次数较少的情况下逐渐被破坏所致,非晶态 Si 含量的增加促进了 Li^+ 向 Si 相的迁移,而第 4、5 圈循环的峰值强度又逐渐降低,是因为产生了较大的不可逆容量损失^[26]。从图 10b 可以看出, Si-喷涂电极在 5 次循环过程中,氧化峰及还原峰位置基本相同,且 CV 曲线具有较高的重合度,说明电极结构稳定,具有良好的可逆性。但峰值电流相对于涂覆电极较低,表明喷涂电极内阻较大。

Si-涂覆电极和 Si-喷涂电极第 1、200 次嵌锂的 EIS 曲线如图 11 所示。欧姆电阻 R_s 为阻抗曲线与横坐标相交部分,在所设频率范围内,所有样品的 EIS 曲线均具有高频区圆弧段(锂离子穿过固体电解质界面膜 SEI 膜阻抗、电荷转移阻抗,即 R_{SEI} 和 R_{ct} 和 CPE1、CPE2)和低频区的直线段(锂离子扩散阻抗,即 Warburg 阻抗 W)。

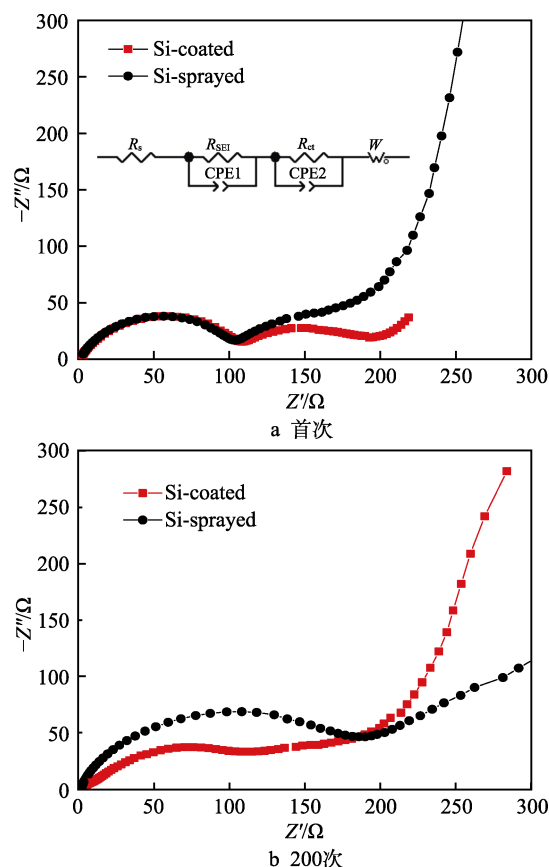


图 11 Si-涂覆和 Si-喷涂电极首次和 200 次嵌锂后的 EIS

Fig.11 EIS after 1st (a) and 200th (b) discharge of Si-coated and Si-sprayed electrodes

第 1 次嵌锂后, Si-涂覆、Si-喷涂电极的高频区圆弧直径基本一致,拟合得出 Si-涂覆电极的 R_{SEI} 为 97.68 Ω , Si-喷涂电极的 R_{SEI} 为 88.58 Ω , Si-涂覆电

极的表面电阻更高与其形成更厚更致密的层结构有关^[27]。第 200 次嵌锂之后, Si-涂覆电极的 R_{SEI} 由第 1 次的 $96.68\ \Omega$ 降至第 200 次的 $3.545\ \Omega$, 这归因于其电极材料间的结合强度低, 反复嵌锂过程中, 大量的电极材料从集流体上脱落, 新的电极材料接触电解液生成不稳定的新 SEI 膜。Si-喷涂电极的 R_{SEI} 由第 1 次的 $88.58\ \Omega$ 增至第 200 次的 $119.8\ \Omega$, 归因于电极材料与集流体结合特性, 确保了电极结构的稳定性。Si-喷涂电极的 R_{ct} 比 Si-涂覆小, 表明 Si-喷涂电极的特殊嵌入式结构利于电荷的转移。

从表 2 可知, 第 1 次嵌锂, Si-涂覆电极的电导率为 $8.4\times 10^{-6}\ \text{S/cm}$, 是 Si-喷涂电极的 1.26 倍; 第 200 次嵌锂, Si-涂覆电极的电导率为 $8.4\times 10^{-6}\ \text{S/cm}$, 是 Si-喷涂电极的 2 倍。Si-喷涂电极的电导率比 Si-涂覆电极低, 可能是由于冷喷涂过程中导电炭黑沉积效率低。Si-涂覆电极首次嵌锂和第 200 次嵌锂后, 其锂离子扩散系数始终比 Si-喷涂电极高出 1 个数量级。一方面是由于受电极整体的电导率影响, 另一方面推测是由于 Si-喷涂电极的簇状结构, 为离子在内部水平方向上的运动增加了迂曲度。

表 2 Si-涂覆和 Si-喷涂电极第 1、200 次放电的交流阻抗、电导率及锂离子扩散系数拟合结果
Tab.2 Fitting results of impedance, conductivity and lithium ion diffusion coefficient of Si-coated and Si-sprayed electrodes for the 1st and 200th discharge

Sample	R_s/Ω	R_{SEI}/Ω	R_{ct}/Ω	W/Ω	$\sigma/(10^{-6}\ \text{S}\cdot\text{cm}^{-1})$	$D/(\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1})$
Si-coated 1st discharge	2.017	97.68	88.7	128.4	8.40	3.29×10^{-14}
Si-coated 200th discharge	2.853	3.55	119.8	313.2	6.06	5.74×10^{-15}
Si-sprayed 1st discharge	1.875	88.58	29.7	277.8	6.67	6.04×10^{-15}
Si-sprayed 200th discharge	1.331	119.80	18.9	738.0	3.02	2.01×10^{-16}

3 结论

通过涂覆和冷喷涂方法制备出不同结合特性的硅基电极, 对其结合强度、微观形貌、循环性能、动力学特性等进行分析, 探究冷喷涂制备纯硅负极结合特性对电极性能的影响。主要结论如下:

1) Si-涂覆样品的剥离力为 $0.75\sim 2.41\ \text{N}$, Si 喷涂样品的剥离力为 $1.20\sim 2.80\ \text{N}$, 平均结合强度为 $2.04\ \text{N}$, 大于 Si-涂覆样品的平均结合强度 ($1.51\ \text{N}$), 冷喷涂制备的硅基负极结合强度更高。

2) Si-涂覆电极的 Si 颗粒均匀分布在涂层中, 涂层完全覆盖铜箔表面簇状凸起, 但涂层与集流体铜箔之间分界明显, 且存在孔隙。Si-喷涂电极的 Si 颗粒均匀沉积在铜箔表面簇状的缝隙中, 由于粉末无法连续沉积, 涂层较薄未能覆盖簇状表面。

3) Si-喷涂电极的循环性能、容量性能优于 Si-涂覆电极, Si-喷涂电极活性材料与集流体之间的结合特性有效改善了电极的结构稳定性。

4) 相比于 Si-涂覆电极, Si-喷涂电极具有较小的电荷转移阻抗和较大的离子扩散阻抗。

参考文献:

- [1] 瞿海妮, 马廷灿, 戴炜轶, 等. 液流电池技术国际专利态势分析[J]. 储能科学与技术, 2016, 5(6): 926-934.
QU Hai-ni, MA Ting-can, DAI Wei-yi, et al. The Analysis of International Patents in Flow Cell Technology[J]. Energy Storage Science and Technology, 2016, 5(6): 926-934.
- [2] JUNG C H, CHOI J, KIM W S, et al. A Nanopore-

- Embedded Graphitic Carbon Shell on Silicon Anode for High Performance Lithium Ion Batteries[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2018, 6(17): 8013-8020.
- [3] DOSE W M, PIERNAS-MUÑOZ M J, MARONI V A, et al. Capacity Fade in High Energy Silicon-Graphite Electrodes for Lithium-Ion Batteries[J]. Chemical Communications, 2018, 54(29): 3586-3589.
- [4] 谭毅, 王凯. 高比能量锂离子电池硅基负极材料研究进展[J]. 无机材料学报, 2019, 34(4): 349-357.
TAN Yi, WANG Kai. Silicon-Based Anode Materials Applied in High Specific Energy Lithium-Ion Batteries: A Review[J]. Journal of Inorganic Materials, 2019, 34(4): 349-357.
- [5] CUI Li-feng, RUFFO R, CHAN C K, et al. Crystalline-Amorphous Core-Shell Silicon Nanowires for High Capacity and High Current Battery Electrodes[J]. Nano Letters, 2009, 9(1): 491-495.
- [6] LIU Nian, WU Hui, MCDOWELL M T, et al. A Yolk-Shell Design for Stabilized and Scalable Li-Ion Battery Alloy Anodes[J]. Nano Letters, 2012, 12(6): 3315-3321.
- [7] REN Wen-feng, LI Jun-tao, HUANG Zhi-gen, et al. Fabrication of Si Nanoparticles@Conductive Carbon Framework@Polymer Composite as High-Areal-Capacity Anode of Lithium-Ion Batteries[J]. ChemElectroChem, 2018, 5(21): 3258-3265.
- [8] 宋俊, 楚晓婉, 张琦, 等. 锂离子电池硅基复合负极制备方法[J]. 化工进展, 2021, 40(7): 3664-3678.
SONG Jun, CHU Xiao-wan, ZHANG Qi, et al. Preparation Methods of the Silicon-Based Composite Anode of Lithium-Ion Batteries[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2021, 40(7): 3664-3678.
- [9] 黄春杰, 殷硕, 李文亚, 等. 冷喷涂技术及其系统的研究现状与展望[J]. 表面技术, 2021, 50(7): 1-23.

- HUANG Chun-jie, YIN Shuo, LI Wen-ya, et al. Cold Spray Technology and Its System: Research Status and Prospect[J]. *Surface Technology*, 2021, 50(7): 1-23.
- [10] 黄仁忠, 孙文, 郭双全, 等. 冷喷涂技术的研究进展与应用[J]. *中国表面工程*, 2020, 33(4): 16-25.
- HUANG Ren-zhong, SUN Wen, GUO Shuang-quan, et al. Research Developments and Applications of Cold Spray Technology[J]. *China Surface Engineering*, 2020, 33(4): 16-25.
- [11] YIN Shuo, CAVALIERE P, ALDWELL B, et al. Cold Spray Additive Manufacturing and Repair: Fundamentals and Applications[J]. *Additive Manufacturing*, 2018, 21: 628-650.
- [12] AHMED M, YAZDI A Z, DAYANI S B, et al. Fabrication of Zinc Anodes for Aqueous Lithium-Ion Batteries by Supersonic Cold Spraying[J]. *ChemElectroChem*, 2019, 6(5): 1333-1337.
- [13] KIM S D, LEE J G, KIM T G, et al. Additive-Free Electrode Fabrication with Reduced Graphene Oxide Using Supersonic Kinetic Spray for Flexible Lithium-Ion Batteries[J]. *Carbon*, 2018, 139: 195-204.
- [14] JOSHI B, LEE J G, SAMUEL E, et al. Supersonically Blown Reduced Graphene Oxide Loaded Fe-Fe₃C Nanofibers for Lithium Ion Battery Anodes[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, 726: 114-120.
- [15] LEE J G, JOSHI B N, LEE J H, et al. Stable High-Capacity Lithium Ion Battery Anodes Produced by Supersonic Spray Deposition of Hematite Nanoparticles and Self-Healing Reduced Graphene Oxide[J]. *Electrochimica Acta*, 2017, 228: 604-610.
- [16] KIM T G, SAMUEL E, JOSHI B, et al. Supersonically Sprayed rGO-Zn₂SnO₄ Composites as Flexible, Binder-Free, Scalable, and High-Capacity Lithium Ion Battery Anodes[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, 766: 331-340.
- [17] JOSHI B, SAMUEL E, KIM T G, et al. Supersonically Spray-Coated Zinc Ferrite/Graphitic-Carbon Nitride Composite as a Stable High-Capacity Anode Material for Lithium-Ion Batteries[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, 768: 525-534.
- [18] SAKAKI K, SHINKAI S, SHIMIZU Y. Investigation of Spray Conditions and Performances of Cold-Sprayed Pure Silicon Anodes for Lithium Secondary Batteries[C]// *Proceedings of the 2007 International Thermal Spray Conference*. Beijing: ASM International, 2007.
- [19] SONG Jun, LIU Juan-fang, LI Ke-pin, et al. Deposition Characteristics and Behaviour of High-Pressure Cold-Sprayed Silicon Powder[J]. *Surface Engineering*, 2018, 34(5): 344-351.
- [20] DE LA HOZ J M M, BALBUENA P B. Reduction Mechanisms of Additives on Si Anodes of Li-Ion Batteries[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2014, 16(32): 17091-17098.
- [21] LIU Wei-ren, YANG Mo-hua, WU H C, et al. Enhanced Cycle Life of Si Anode for Li-Ion Batteries by Using Modified Elastomeric Binder[J]. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2005, 8(2): A100.
- [22] 魏迪锋. 锂离子电池硅基负极制备及其负载量和电化学性能提升研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2019.
- WEI Di-feng. The Preparation of Silicon-Based Anode for Lithium-Ion Battery and Study on Its Loading and Electrochemical Performance Improvement[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2019.
- [23] SONG Jun, LIU Juan-fang, CHEN Qing-hua, et al. Effect of the Shape Factor on the Cold-Spraying Dynamic Characteristics of Sprayed Particles[J]. *Journal of Thermal Spray Technology*, 2017, 26(8): 1851-1858.
- [24] 王冠琴. 船用储能系统锂离子电池硅负极及特性研究[D]. 大连: 大连海事大学, 2019.
- WANG Guan-qin. Study on Characteristics of Silicon Anode of Lithium-Ion Batteries for Marine Energy Storage System[D]. Dalian: Dalian Maritime University, 2019.
- [25] KIM C, VERMA D, NAM D H, et al. Conformal Carbon Layer Coating on Well-Dispersed Si Nanoparticles on Graphene Oxide and the Enhanced Electrochemical Performance[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2017, 52: 260-269.
- [26] XIA Jing, LIU Li, XIE Jian-jun, et al. Layer-by-Layered SnS₂/Graphene Hybrid Nanosheets via Ball-Milling as Promising Anode Materials for Lithium Ion Batteries[J]. *Electrochimica Acta*, 2018, 269: 452-461.
- [27] HU Yong-sheng, DEMIR-CAKAN R, TITIRICI M M, et al. Superior Storage Performance of a Si@SiO_x/C Nanocomposite as Anode Material for Lithium-Ion Batteries[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2008, 47(9): 1645-1649.

责任编辑: 刘世忠