

二氧化钛用于硅负极材料表面 包覆改性的研究

王仕伟, 郑浩, 孟伟巍

(攀钢集团研究院有限公司钒技术研究所, 钒钛资源综合利用国家重点实验室, 四川 攀枝花 617000)

摘要:以 TiCl_4 为钛源, 商用纳米 Si 为硅源, 采用水解法制备了核—壳结构的硅@二氧化钛($\text{Si}@\text{TiO}_2$)纳米复合材料。借助 XRD、SEM、TEM 和电化学性能测试等对材料进行了详细研究。结果显示, 坚固的 TiO_2 外壳在充放电过程中极大缓解了硅的体积膨胀, 使得 $\text{Si}@\text{TiO}_2$ 展现出较好的电化学性能, 其在 1 600 mAh/g 大电流密度下的放电比容量为 614.3 mAh/g。电流密度 500 mA/g, 循环 100 次后仍有 877 mAh/g 的放电比容量, 容量保持率为 51.8%。

关键词: $\text{Si}@\text{TiO}_2$ 纳米复合材料; 水解法; TiCl_4 ; 硅; 负极; 电化学性能

中图分类号: TF823

文献标志码: A

文章编号: 1004-7638(2023)05-0093-05

DOI: 10.7513/j.issn.1004-7638.2023.05.014

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



听语音
与作者互动
聊科研

Study on surface coating modification of silicon anode material with titanium dioxide

Wang Shiwei, Zheng Hao, Meng Weiwei

(Vanadium Technology Research Institute of Pangang Group Research Institute Co., Ltd., State Key Laboratory for Comprehensive Utilization of Vanadium and Titanium Resources, Panzhihua 617000, Sichuan, China)

Abstract: Titanium dioxide coated silicon ($\text{Si}@\text{TiO}_2$) nanocomposites with core-shell structure was prepared by hydrolysis method using TiCl_4 as titanium source and commercial nano-Si as silicon source. The materials were characterized and tested by XRD, SEM, TEM and electrochemical platform. The results show that $\text{Si}@\text{TiO}_2$ nanocomposites exhibit good electrochemical performance because the solid TiO_2 shell greatly alleviates the volume expansion of silicon during the charging and discharging process (showing a discharge specific capacity is of 614.3 mAh/g at a high current density of 1 600 mAh/g and a specific discharge capacity of 877 mAh/g with a capacity retention rate of 51.8% after 100 cycles at a current density of 500 mAh/g).

Key words: $\text{Si}@\text{TiO}_2$ nanocomposite, hydrolysis, TiCl_4 , silicon, negative electrode, electrochemical performance

0 引言

近年来,混合动力电动汽车和便携式电子设备等众多技术应用领域对寿命更长、能量密度更高的锂离子电池(LIB)的需求不断增长。因此,开发具

有高容量的负极材料以取代仅具有 372 mAh/g 理论容量的传统石墨材料正变得越发迫切^[1]。在众多材料中,硅基负极材料理论比容量可达 3 572 mAh/g (以 $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ 的形式),远高于石墨负极材料的理论容量,已被视为最有前途的候选材料之一^[2]。但硅的

收稿日期: 2023-04-10

作者简介: 王仕伟, 1997 年出生, 男, 四川巴中人, 本科, 助理工程师, 主要从事储能材料研究, E-mail: 2534763740@qq.com。

实际应用也面临着严重挑战。首先是硅的本征电导率低,这限制了高电流密度下 Li^+ 的传输^[3]。另一个更为严重的问题是硅在嵌锂过程中会出现极大的体积膨胀(膨胀率 $\approx 400\%$),这导致了許多严重后果,如结构粉碎、不稳定的固体电解质界面(SEI)膜的连续产生以及循环稳定性差,使得硅负极材料的容量急剧下滑^[4]。

针对上述问题,研究人员主要采取包覆策略来努力解决。在诸多材料中,二氧化钛(TiO_2)因其较好的机械强度(大约是无定型碳的 5 倍),脱嵌锂时可忽略不计的体积膨胀率($< 4\%$),以及可以在其表面上形成稳定的 SEI 膜等优点在锂离子电池硅负极材料的改性方面具有巨大潜力^[5]。例如, Wang Kai 等^[6]用纳米硅作硅源、原硅酸四乙酯为二氧化硅源、钛酸四丁酯为钛源(TBOT)、盐酸多巴胺为碳源,通过溶胶凝胶法并经热处理得到 $\text{C}@\text{TiO}_2@\text{SiO}_2@\text{Si}$ 材料,再经 HF 刻蚀合成中空结构的 $\text{C}@\text{TiO}_2@\text{Si}$ (CTS) 纳米复合材料,该复合材料在 100 mA/g 电流密度下循环 50 次后的容量为 747 mAh/g。Lu Bing 等^[7]以钛酸四丁酯为钛源合成了机械坚固的二氧化钛(TiO_2)壳和均匀碳层修饰的中空 Si 纳米球,中空 $\text{Si}@\text{TiO}_2@\text{C}$ 纳米球表现出优异的电化学性能,其初始放电容量为 2 557.1 mAh/g,库仑效率为 86.06%,在 1 A/g 条件下进行 250 次循环后的大回收放电容量为 1 270.3 mAh/g,平均库仑效率为 99.53%。Jiao Xiangwei 等^[8]以正硅酸乙酯为硅源,通过镁热还原得到空心 Si 纳米球(HN-Si),再以钛酸异丙酯为钛源,利用溶胶—凝胶法制备了 HN-Si@ TiO_2 ,复合材料在 1 A/g 的电流密度下 100 次循环后放电容量为 1 196.3 mAh/g。然而,目前关于二氧化钛包覆硅负极材料以改善硅材料性能的研究主要集中在使用钛酸四丁酯、钛酸异丙酯等有机钛源,在无机钛源,如 TiCl_4 方面的研究报道较少。因此,笔者以攀钢氯化法钛白工艺中间产物精制四氯化钛 TiCl_4 作为钛源,采用水解法合成具有坚固二氧化钛外壳的 $\text{Si}@\text{TiO}_2$ 纳米复合材料,研究结果表明,采用 TiCl_4 为钛源,能够制得二氧化钛均匀包覆的 $\text{Si}@\text{TiO}_2$ 纳米复合材料,其充放电性能相比原始纳米硅明显得到提高。

1 试验部分

1.1 材料的制备

取 0.45 g 100 nm 高纯硅粉(纯度 99.99%,鑫铁

金属材料有限公司)置于烧杯中,倒入 50 mL 无水乙醇,超声 20 min,加入 20 mL 去离子水,再滴入 1.0 mL 氨水(25%~28%),磁力搅拌 30 min,得到悬浊液 A。用胶头滴管取 0.25 mL 四氯化钛(攀钢氯化法钛白工艺中间产物精制四氯化钛,纯度 $\geq 99.99\%$)逐滴加入到 10 mL 0 °C 的去离子水中配成四氯化钛水溶液,再次进行 30 min 的磁力搅拌。在 50 °C 水浴加搅拌条件下,用胶头滴管将上述四氯化钛水溶液缓慢滴加到混合液 A 中,继续搅拌至溶液蒸干。取蒸干后的物料放入管式气氛炉,在氩气气氛、500 °C 条件下对物料进行热处理,时间 30 min,随炉冷却至室温,然后取出磨细,即为 $\text{Si}@\text{TiO}_2$ 纳米复合材料。

1.2 材料的表征

采用 X 射线衍射仪(XRD)(Co 靶,电压 35 kV,电流 50 mA)、透射电子显微镜(TEM)和扫描电子显微镜(SEM)对样品的物相及微观结构进行分析和表征。

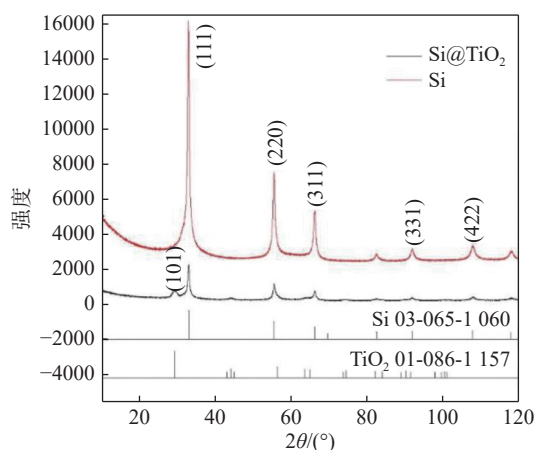
1.3 材料的电化学性能测试

分别称取活性材料、乙炔黑和海藻酸钠,质量比为 7 : 2 : 1,加入适量去离子水混合均匀后涂布在 Cu 箔上,将获得的电极放入真空烘箱中干燥 12 h,温度设定为 80 °C,冲压成 $\varnothing 12$ mm 的电极片备用。使用锂箔、PP 隔膜和电解质(1.0 M LiPF_6 溶液,溶剂体积比为 EC(碳酸乙烯酯) : DMC(碳酸二甲酯) : EMC(碳酸甲乙酯)=1 : 1 : 1,在填充有 $\text{Ar}(\text{O}_2, \text{H}_2\text{O} < 0.000\ 01\%)$ 的手套箱中组装纽扣电池(CR2016)。电池组装后静置 8 h 以上。使用普林斯顿电化学工作站(VersaSTAT3)对电池进行循环伏安测试,采用两电极体系,测试电位为 0.01 ~ 2.50 V,扫描速率设定为 0.5 mV/s。采用蓝电测试仪(CT2001A)进行电极材料储锂性能测试,测试电位为 0.01 ~ 2.50 V。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

图 1 为未经处理的纳米硅和 $\text{Si}@\text{TiO}_2$ 纳米复合材料的 XRD 谱。从图 1 可以看出, $\text{Si}@\text{TiO}_2$ 纳米复合材料在 33.1°、55.5°、66.2°、91.8°和 107.6°处有明显的衍射峰,与晶体硅(JCPDS : 03-065-1060)的特征峰相一致,表明复合材料中硅的晶体结构是稳定的。此外,还可以观察到锐钛型二氧化钛的衍射峰(29.5°),衍射峰较宽,且强度较低,说明复合材料中二氧化钛的结晶性不好。

图1 Si和Si@TiO₂纳米复合材料的XRD谱Fig. 1 XRD diffraction patterns of Si and Si@TiO₂ nano-composites

2.2 SEM和TEM分析

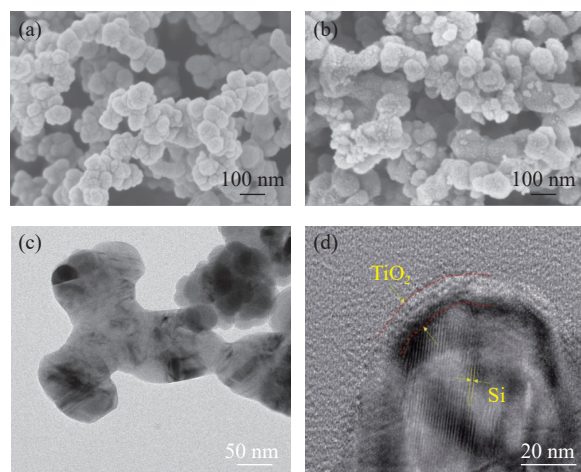
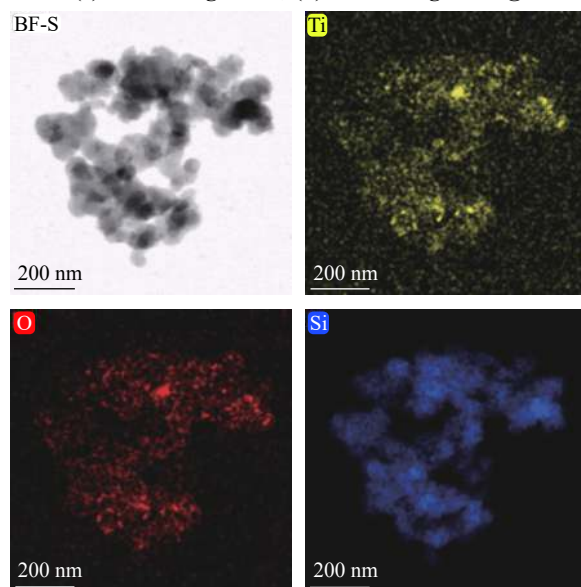
图2(a)、(b)为未经处理的纳米硅和Si@TiO₂纳米复合材料的形貌。如图2(a)所示, Si颗粒易于团聚, 颗粒大体呈球形, 它的表面较为光滑, 粒径分布在100 nm左右; 从图2(b)可以观察到, Si@TiO₂纳米复合材料表面比较粗糙, 颗粒形状为近球形, 颗粒粒径在110~120 nm。图2(c)、(d)为纳米硅和Si@TiO₂纳米复合材料的TEM形貌。从图2(d)可以看出复合材料样品内部为晶体Si纳米颗粒, 表面包覆着一层无定型的TiO₂壳, 二氧化钛壳层厚度为10~20 nm, 增加了硅颗粒的尺寸。二氧化钛具有较高的机械强度, 它作包覆层能在一定程度上抑制硅核在锂化过程中的膨胀。此外无定形TiO₂外壳还能起到保护层的作用, 避免硅颗粒和电解液直接接触, 确保复合材料的结构稳定性。该复合材料应当具有不错的电化学性能。

图3为Si@TiO₂复合材料的元素分布。从图3可以直接观察到, 样品中存在Si、Ti、O三种元素, 其分布状况进一步印证了包覆结构。

2.3 Si@TiO₂复合纳米材料的电化学性能研究

图4(a)为Si@TiO₂的循环伏安曲线, 电压测试范围为0.01~2.5 V, 扫描速率设定为0.5 mV/s。如图4所示, 在首次阴极扫描过程中, 在1.2 V左右处处出现了较宽的还原峰, 这可能是有机电解质发生分解以及在活性材料表面上形成SEI层造成的^[9]。峰值在后续的循环中消失, 这意味着形成了稳定的SEI层^[10]。随着循环的继续, 在约0.19 V处出现一个还原峰, 归因于晶态Si锂化形成Li_xSi合金^[11]。由于Li_xSi脱锂形成非晶Si, 在约0.38 V处观察到

不明显的氧化峰, 在0.59 V处观察到强烈的氧化峰^[8], 且电流峰值不断增大, 表明Si电极不断被激活, 直到电流峰值不再增加, Si电极完成活化。值得注意的是, 每个峰的位置几乎保持不变, 这意味着硅和锂离子之间的反应是高度可逆的。此外, 还可以从图中观察到锐钛矿TiO₂的氧化还原峰。在第一个循环中, 1.66 V的还原峰和2.13 V的氧化峰分别对应于锐钛矿TiO₂中的Li⁺的嵌入和脱出。在后续循环中还原峰移动到1.72 V, 氧化峰基本保持不变。一般认为在Li⁺嵌入过程中TiO₂从四方锐钛矿到正交Li_{0.5}TiO₂结构的双相转变是还原峰移动的原因^[12]。这种现象是锐钛矿型TiO₂的典型特征^[13]。

图2 (a) Si的SEM形貌; (b) Si@TiO₂的SEM形貌; (c) Si的TEM形貌; (d) Si@TiO₂的TEM形貌Fig. 2 (a) SEM image of Si; (b) SEM image of Si@TiO₂; (c) TEM image of Si; (d) TEM image of Si@TiO₂图3 Si@TiO₂纳米复合材料的元素分布Fig. 3 EDS analysis of Si@TiO₂ nanocomposites

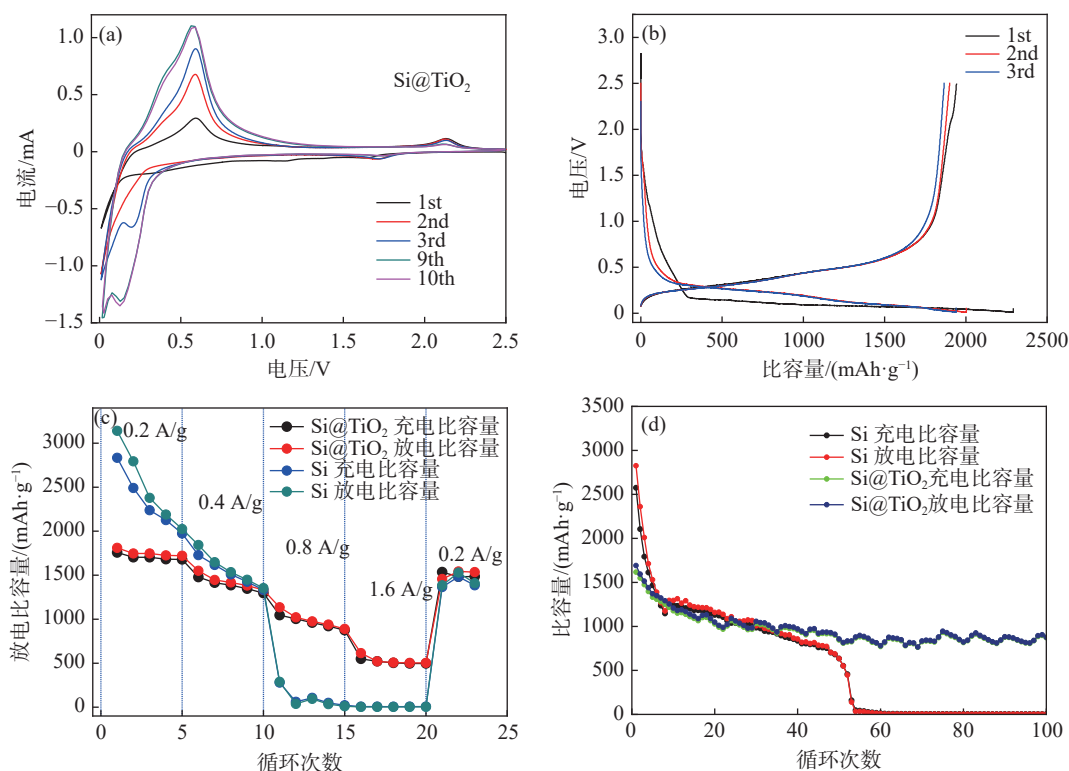


图4 Si和Si@TiO₂纳米复合材料的电化学性能
Fig. 4 Electrochemical properties of Si and Si@TiO₂ nanocomposites

图4(b)为Si@TiO₂在电流密度200 mA/g、电压0.01~2.5 V(vs Li⁺/Li)条件下的前三次充放电曲线。纳米复合材料在0.15 V下显示出一个长的平坦平台,代表了硅锂化的典型特征。在后续的循环过程中,锂化平台从0.1 V移动到0.3 V,这与晶体硅向非晶硅的转化有关^[8]。在充电过程中,0.55 V下出现的脱锂平台表示Li_xSi向非晶硅的转变。

图4(c)为Si和Si@TiO₂的倍率性能曲线。以200、400、800、1 600、2000 mA/g的电流密度下测试Si@TiO₂的倍率性能,其对应放电比容量分别为1 810.7、1 550、1 135.7、614.3、1 457.1 mAh/g。与之相比,未经处理的Si的放电比容量分别为3 140.8、1 843.3、288.3、3.3和1 385 mAh/g。显然,Si@TiO₂纳米复合材料的倍率性能和结构稳定性远胜于未经处理的Si。这归因于TiO₂涂层改善了硅材料的电子传导性和结构稳定性。图4(d)为Si和Si@TiO₂纳米复合材料在500 mA/g电流密度下的循环性能曲线。从图4可以看出,在最初的几个循环里,Si和Si@TiO₂纳米复合材料的比容量都发生了明显的衰减,这是由于SEI膜的生长和电极材料的不可

逆反应造成的^[7]。Si@TiO₂在500 mA/g电流密度下的首次放电比容量为1 691.4 mAh/g,循环100次后仍有877 mAh/g的放电比容量,容量保持率为51.8%。与之相比,未经处理的Si在500 mA/g电流密度下循环100次后放电比容量为4 mAh/g。从上述结果可以看出,二氧化钛的包覆会降低硅负极材料的首次放电容量,但TiO₂包覆层能通过提供机械支撑和形成稳定的SEI膜,起到稳定电极的作用,避免硅负极材料结构发生变化,从而提高复合材料的循环稳定性。

为了进一步评估采用无机钛源制备的Si@TiO₂复合材料的储锂性能,选择了部分文献报道的采用有机钛源制备的硅基复合材料作比较,如表1所示。从表1可以看出,Si@TiO₂表现出良好的储锂性能。与本文以水作TiCl₄的反应溶剂相比,有机钛源一般采用乙醇等有机溶剂作为反应溶剂,反应过程要更为复杂,制备难度更大,且成本更高。因此,研究利用TiCl₄这类无机钛源来制备硅基复合材料具有重要意义。

表 1 不同钛源制备的硅基复合材料储锂性能比较

Table 1 Comparison of lithium storage performance of composite materials prepared from different titanium sources

材料名称	钛源	合成方法	电流密度/(mA·g ⁻¹)	循环次数/次	比容量/(mAh·g ⁻¹)
C@TiO ₂ @Si ^[6]	钛酸四丁酯	溶胶凝胶	100	50	747
Si/TiO _x ^[14]	钛酸异丙酯	水解+碳热还原	200	200	704
中空Si@TiO ₂ @C ^[7]	钛酸四丁酯	溶胶—凝胶	1 000	250	1 270.3
Si@TiO ₂ (本文)	四氯化钛	水解法	500	100	877

3 结论

以攀钢氯化法钛白工艺中间产物精制四氯化钛 TiCl₄ 作为无机钛源, 采用水解法成功合成了具有二氧化钛包覆层的 Si@TiO₂ 纳米复合材料。合成的 Si@TiO₂ 材料在 1 600 mAh/g 的大电流密度下的放电比容量为 614.3 mAh/g。电流密度 500 mA/g, 循环 100 次后仍有 877 mAh/g 的放电比容量, 容量

保持率为 51.8%, 这说明 TiO₂ 外壳凭借其较好的机械性能在充放电过程中极大地缓解了硅的体积膨胀, 同时也改善了材料的电子传导性, 使得 Si@TiO₂ 具有较为优异的电化学性能。Si@TiO₂ 纳米复合材料采用 TiCl₄ 作为无机钛源, 相比钛酸四丁酯等有机钛源, TiCl₄ 原料价格更为低廉, 且水解法工艺也较为简单, 易于工业化大规模生产。

参考文献

- [1] Zhang Lei, Wu Haobin, Xu Rong, *et al.* Porous Fe₂O₃ nanocubes derived from MOFs for highly reversible lithium storage.[J]. *Crystengcomm*, 2013, 15: 9332–9335.
- [2] Cheng Zhongling, Hu Yi, Wu Keshi, *et al.* Si/TiO₂/Ti₂O₃ composite carbon nanofiber by one-step heat treatment with highly enhanced ion/electron diffusion rates for next-generation lithium-ion batteries[J]. *Electrochimica Acta*, 2020, 337: 135789.
- [3] Li Bing, Fei Yao, Jung Jun Bae, *et al.* Hollow carbon nanospheres/silicon/alumina core-shell film as an anode for lithium-ion batteries[J]. *Scientific Reports*, 2015, 5: 7659.
- [4] Zhang Wenhui, Luo Gaixia, Xu Qi, *et al.* Enhanced reversible lithium storage for nano-Si with a <10 nm homogenous porous carbon coating layer[J]. *Electrochimica Acta*, 2018, 269: 1–10.
- [5] Jin Y, Li S, Kushima A, *et al.* Self-healing SEI enables full-cell cycling of a silicon-majority anode with a coulombic efficiency exceeding 99.9%[J]. *Energy & Environmental Science*, 2017, 10(2): 580–592.
- [6] Wang Kai, Li Ningning, Xie Jiayue, *et al.* Dual confinement of carbon/TiO₂ hollow shells enables improved lithium storage of Si nanoparticles[J]. *Electrochimica Acta*, 2021, 372: 137863.
- [7] Lu Bing, Ma B, Deng X, *et al.* Dual stabilized architecture of hollow Si@TiO₂@C nanospheres as anode of high-performance Li-ion battery[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 351: 269–279.
- [8] Jiao X W, Tian Y H, Zhang X J. Hollow Si nanospheres with amorphous TiO₂ layer used as anode for high-performance Li-ion battery[J]. *Applied Surface Science*, 2021, (9): 150682.
- [9] Geng H, Ang H, Ding X, *et al.* Metal coordination polymer derived mesoporous Co₃O₄ nanorods with uniform TiO₂ coating as advanced anodes for lithium ion batteries[J]. *Nanoscale*, 2016, 8(5): 2967–2973.
- [10] Shen D, Huang C, Gan L, *et al.* Rational design of Si@SiO₂/C composite using sustainable cellulose as carbon resource for anode in lithium-ion batteries[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(9): 7946–7954.
- [11] Zhou Xiaosi, Yin Yaxia, Wan Lijun, *et al.* Self-assembled nanocomposite of silicon nanoparticles encapsulated in graphene through electrostatic attraction for lithium-ion batteries[J]. *Advanced Energy Materials*, 2012, 2(9): 1086–1090.
- [12] Jin J, Huang S Z, Shu J, *et al.* Highly porous TiO₂ hollow microspheres constructed by radially oriented nanorods chains for high capacity, high rate and long cycle capability lithium battery[J]. *Nano Energy*, 2015, 16: 339–349.
- [13] Yang T, Tian X, Li X, *et al.* Preparation of Si-based composite encapsulated by an incomplete multifunction-coating for lithium storage[J]. *Electrochimica Acta*, 2019, 295: 75–81.
- [14] Hu J, Wang Q, Fu L, *et al.* Titanium monoxide-stabilized silicon nanoparticles with a litchi-like structure as an advanced anode for Li-ion batteries[J]. *ACS Applied Mater Interfaces*, 2020, 12(43): 48467–48475.