

# 空心管状 $\text{TiO}_2/\text{C}$ 掺硅负极材料的制备及其性能研究

doi:10.3969/j.issn.1674-7100.2018.05.001

陈宪宏 陈丽娟

陈 晗 向楷雄

湖南工业大学

冶金与材料工程学院

湖南 株洲 412007

**摘 要:** 通过溶剂热法制备硅含量不同的  $\text{TiO}_2/\text{C}$  锂离子负极材料, 采用 X 射线衍射仪、扫描电子显微镜、电化学工作站及恒电流充放电测试仪等, 对硅含量不同的  $\text{TiO}_2/\text{C}$  锂离子负极材料形貌及其性能进行测试, 探讨了硅含量对  $\text{TiO}_2/\text{C}$  材料形貌和电化学性能的影响。研究表明: 硅掺杂量对  $\text{TiO}_2/\text{C}$  的结构形貌有影响, 其中掺杂硅的质量分数为 0.01% 的  $\text{TiO}_2/\text{C}$  材料形貌最佳, 其形成比表面积较大的空心管状结构; 在 100 mA/g 电流密度下, 掺杂硅的质量分数为 0.01% 的  $\text{TiO}_2/\text{C}$  材料循环充放电 150 次仍具有 381 mA·h/g 的比容量, 且倍率性能优异, 在 200, 500, 1 000, 2 000 mA/g 的电流密度下, 仍有高的容量保持率。

**关键词:** 锂离子电池;  $\text{TiO}_2/\text{C}$ ; 硅

**中图分类号:** O612.4; TM912.9

**文献标志码:** A

**文章编号:** 1674-7100(2018)05-0001-06

## 0 引言

由于传统化石能源对环境有较大污染且已面临枯竭, 人们对新能源的开发和应用迫在眉睫。锂离子电池是一种优异的能源储存器, 可将新能源转化而来的电能高效储存和利用, 具有能量密度大、无记忆效应、使用温度范围广的优点, 已经广泛应用于人们的日常生活物品中, 如电动工具、手机、笔记本电脑、电动汽车 (electric vehicles, EV) 等<sup>[1-3]</sup>。目前商业化的锂离子电池负极材料多为石墨, 其理论比容量仅为 372 mA·h/g, 远不能满足当今社会对大容量、高能量密度电池的需求<sup>[4-5]</sup>。因此开发具有高比容量、高安全性及良好循环稳定性的电池材料十分重要<sup>[6-7]</sup>。

二氧化钛 ( $\text{TiO}_2$ ) 是一种资源丰富、价格低廉且无毒的环境友好型材料, 其具有较高的工作电压 [1.5~1.8 V (vs.  $\text{Li}/\text{Li}^+$ )] 和优异的稳定性能, 在充放电过程中可避免锂枝晶的形成和材料体积的变化, 从而提高材料的循环性能<sup>[8-9]</sup>。因此, 将  $\text{TiO}_2$  用于锂

离子电池负极具有很好的安全性和循环稳定性。关于  $\text{TiO}_2$  对提高电池性能的研究有很多, 如 Chen J. S. 等<sup>[10]</sup> 通过溶剂热法合成的  $\text{TiO}_2$ 、Liu H. S. 等<sup>[11]</sup> 制备的  $\text{TiO}_2$ -B 材料以及 Zhuang W. 等<sup>[12]</sup> 通过浸渍法合成介孔  $\text{MoS}_2$ - $\text{TiO}_2$  纳米纤维, 均能使电池功率、充电速度等性能得到提升。并且以硅作为锂离子电池的负极, 其理论比容量可达 4 200 mA·h/g, 但在嵌脱锂过程中存在严重的体积膨胀现象, 使电极材料易粉化、脱落, 降低了电池的循环性能<sup>[13-16]</sup>。因此, 本文结合  $\text{TiO}_2$  和硅的优点, 参照 K. Amine 的简便溶剂热法<sup>[17]</sup>, 合成掺硅的空心管状  $\text{TiO}_2/\text{C}$  并研究掺杂不同硅含量对  $\text{TiO}_2/\text{C}$  性能的影响。

## 1 实验部分

### 1.1 实验试剂与仪器

#### 1) 实验试剂

硅, 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司; 硫酸

收稿日期: 2018-05-13

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (51374102), 湖南省教育厅重点实验室基金资助项目 (16K025)

作者简介: 陈宪宏 (1966-), 男, 湖南汨罗人, 湖南工业大学教授, 博士生导师, 主要从事能源材料和聚合物基复合材料方面的研究, E-mail: xianhongchen@hnu.edu.cn

氧钛,分析纯,国药集团化学试剂有限公司;丙三醇,分析纯,西陇化工有限公司;乙醇,分析纯,天津市恒兴化学试剂制造有限公司;乙醚,分析纯,国药集团化学试剂有限公司。

## 2) 实验设备

X射线衍射仪(X-ray power diffraction, XRD), AXS D8 Advance型,德国Bruker公司;扫描电子显微镜(scanning electron microscopy, SEM), S4800型,日本Hitachi公司;电化学工作站, CHI660D型,上海辰华仪器有限公司;恒电流充放电测试仪, LHS-B-5V5MA8D型,武汉赛克斯医疗器械有限公司。

## 1.2 掺杂硅 $\text{TiO}_2/\text{C}$ 材料的制备

分别称取1 g  $\text{TiOSO}_4$  与质量分数为0, 0.01%, 0.10%的硅进行混合,混合后加入到40 mL的乙醇中,超声分散1 h;随后,在25 °C下磁力搅拌6 h,加入20 mL 丙三醇和20 mL 乙醚,搅拌0.5 h使溶液混合均匀;再将混合液倒入100 mL的反应釜中,120 °C下恒温反应24 h,再进行离心分离,取固体物在80 °C下真空干燥12 h;最后,在700 °C惰性氛围中恒温2 h,对材料进行热处理。

## 1.3 材料的表征

采用X射线衍射仪对材料进行测试, Cu靶,  $K_\alpha$  辐射( $\lambda=0.154\ 16\ \text{nm}$ )光源,扫描速率为 $8^\circ/\text{min}$ ,扫描范围( $2\theta$ )为 $5^\circ\sim 90^\circ$ ,工作电压为40 kV,工作电流为40 mA。采用扫描电子显微镜/X射线能谱仪(scanning electron microscopy energy-dispersive X-ray spectroscopy, SEM/EDS)对材料的微观形貌和元素成分进行分析,工作电压为15 kV。

## 1.4 电化学测试

### 1) 测试条件

采用循环伏安法(cyclic voltammetry, CV)对样品的电化学性能进行测试。测试电压为0.01~3.00 V,扫描速率为0.5 mV/s。恒电流充放电测试电压范围为0.01~3.00 V,电流密度设置为100 mA/g。

### 2) 测试步骤

将制得的掺杂硅的空心管状  $\text{TiO}_2/\text{C}$  材料作为活性材料。按照活性材料、导电剂乙炔黑、黏结剂聚偏氟乙烯(polyvinylidene fluoride, PVDF)的质量比为7:2:1称量各物质;将活性材料和导电剂进行研磨,使二者混合均匀,再倒入溶有黏结剂的N-甲基吡咯烷酮(N-Methyl pyrrolidone, NMP)中,形成浆料;

将浆料涂覆在用酒精清洗过的铜箔上,制成工作电极片,置于80 °C真空干燥箱中12 h,干燥后将电极片用打孔器冲裁出直径为12 mm的电极片,记录质量后,组装电池。

以金属锂片作为对电极,浓度为1 mol/L的  $\text{LiPF}_6$  溶液作为电解液,其含有碳酸乙烯酯(ethylene carbonate, EC)与碳酸二甲酯(dimethyl carbonate, DMC)的体积之比为1:1, Celgard隔膜、镍片和垫片作为填充物,在氩气气氛的手套箱内组装成CR2032型电池,封口并静置8 h以上。将组装好的电池采用恒电流充放电测试仪对其进行恒流充放电、倍率性能测试。

## 2 结果与讨论

### 2.1 XRD 分析

材料的XRD测试结果如图1所示,其中a, b, c分别代表掺杂硅的质量分数为0, 0.01%, 0.10%的  $\text{TiO}_2/\text{C}$  材料。由图可知:1)在 $2\theta$ 为 $27^\circ, 36^\circ, 41^\circ, 54^\circ, 62^\circ$ 处的衍射峰代表金红石型  $\text{TiO}_2$  的存在<sup>[18]</sup>,在 $2\theta$ 为 $28^\circ, 47^\circ, 56^\circ, 69^\circ$ 处的衍射峰为硅晶体<sup>[19]</sup>,通过比较发现硅的掺杂不影响材料的结晶结构;2) b曲线相比a曲线多出3个硅的衍射峰,表明硅掺杂到  $\text{TiO}_2/\text{C}$  结构中;3) c曲线相比b曲线硅的衍射峰强度有所增强,可归因硅掺杂量的增加。

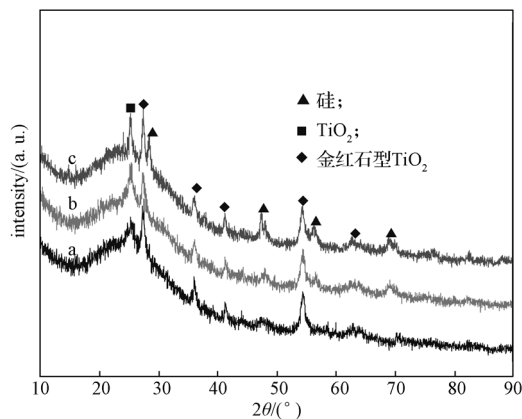


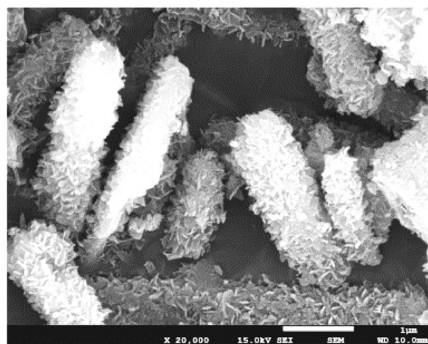
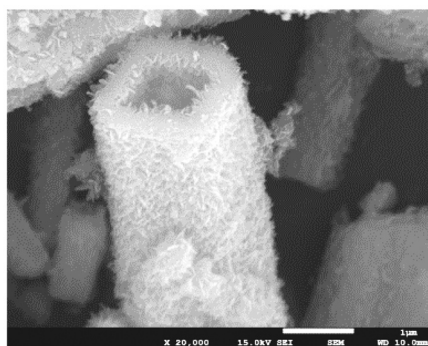
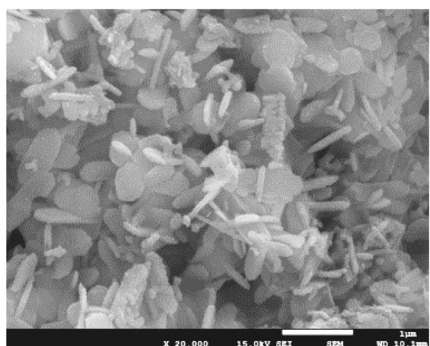
图1 不同硅含量  $\text{TiO}_2/\text{C}$  材料的XRD图谱

Fig. 1 XRD patterns of different silicon content  $\text{TiO}_2/\text{C}$

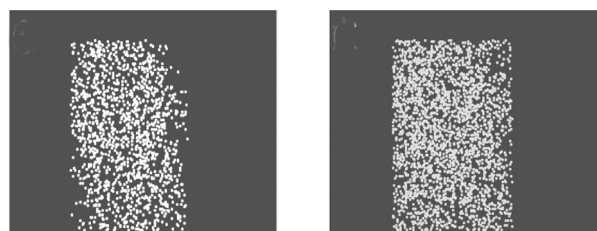
### 2.2 SEM 分析

材料的SEM测试结果如图2所示。由图可知:1)掺杂硅的质量分数为0时(图2a),  $\text{TiO}_2/\text{C}$  材料长为 $2.0\sim 3.5\ \mu\text{m}$ ,直径为 $0.50\sim 0.75\ \mu\text{m}$ ,由具有絮状层表面的微棒组成;2)当掺杂硅的质量分数为0.01%

时(图 2b),  $\text{TiO}_2/\text{C}$  材料呈空心微棒管状结构, 直径约为  $2\ \mu\text{m}$ , 相比无掺杂硅的  $\text{TiO}_2/\text{C}$  材料尺寸有所增大, 表明硅分散到  $\text{TiO}_2/\text{C}$  材料结构中; 3) 当掺杂硅的质量分数为 0.10% 时(图 2c),  $\text{TiO}_2/\text{C}$  材料无管状结构, 说明掺杂质量分数为 0.10% 的硅不利于  $\text{TiO}_2/\text{C}$  材料中管状结构的形成。

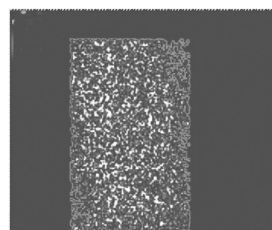
a)  $\text{TiO}_2/\text{C}$ b) 掺杂硅的质量分数为 0.01% 的  $\text{TiO}_2/\text{C}$ c) 掺杂硅的质量分数为 0.10% 的  $\text{TiO}_2/\text{C}$ 图 2 不同硅含量  $\text{TiO}_2/\text{C}$  材料的 SEM 图Fig. 2 SEM images of different silicon content  $\text{TiO}_2/\text{C}$ 

为了更进一步说明硅分散在  $\text{TiO}_2/\text{C}$  结构上, 对掺杂硅的质量分数为 0.01% 的  $\text{TiO}_2/\text{C}$  材料进行 EDS 表征, 如图 3, 4 所示。由图 3 可明显看出, 该材料的管壁上有硅的存在, 且均匀地分布在管壁上; 通过图 4 可知元素 Si, Ti, O, C 的存在, 其结果与 XRD 结果一致。



a) O

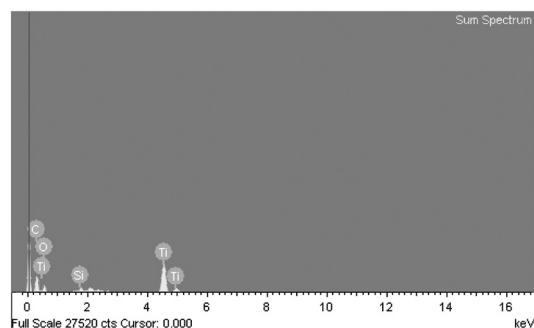
b) C



c) Ti



d) Si

图 3 掺杂硅的质量分数为 0.01% 的  $\text{TiO}_2/\text{C}$  材料的 EDS 面扫图Fig. 3 EDS map scanning patterns of  $\text{TiO}_2/\text{C}$  doped with 0.01% silicon图 4 掺杂硅的质量分数为 0.01% 的  $\text{TiO}_2/\text{C}$  材料的成分图Fig. 4 Ingredient patterns of  $\text{TiO}_2/\text{C}$  doped with 0.01% silicon

### 2.3 电化学性能测试分析

图 5 为各材料在 0.01~3.00 V 的电压窗口范围, 以 0.5 mV/s 的扫描速率进行测量的前 2 圈的循环伏安图。由图可以清楚地观察到, 掺杂硅的质量分数为 0.01% 的  $\text{TiO}_2/\text{C}$  材料首次放电时, 分别在 0.01, 0.30, 0.80, 1.60 V 附近存在 4 个还原峰, 而在第二圈放电时, 于 0.30, 0.80, 1.60 V 处的还原峰消失了, 说明在此处形成固态电解质膜 (solid electrolyte interface, SEI), 其为不可逆的还原反应<sup>[20-21]</sup>; 同样, 掺杂硅的质量分数为 0.10% 的  $\text{TiO}_2/\text{C}$  材料在 0.60 V 附近也形成了 SEI 膜; 充电时, 掺杂硅的质量分数为 0.01% 和 0.10% 的  $\text{TiO}_2/\text{C}$  材料都在 2.20 V 附近存在氧化峰, 说明锂离子从嵌入层中脱出, 此为去合金化过程。

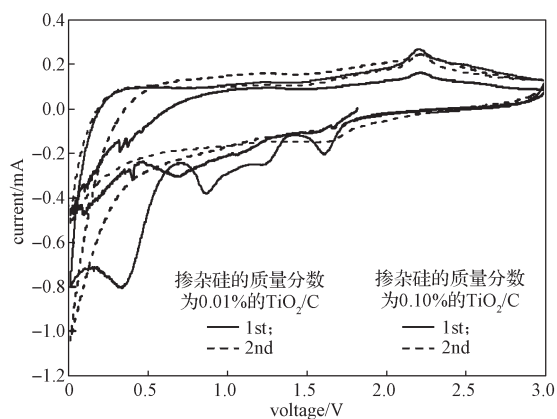
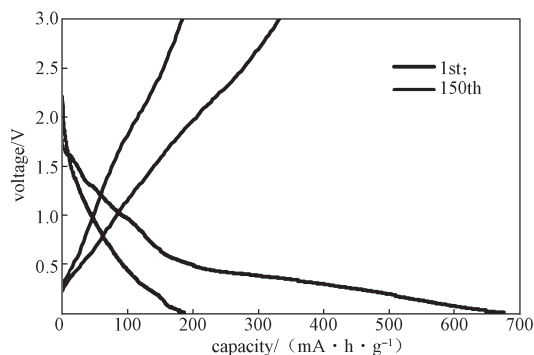


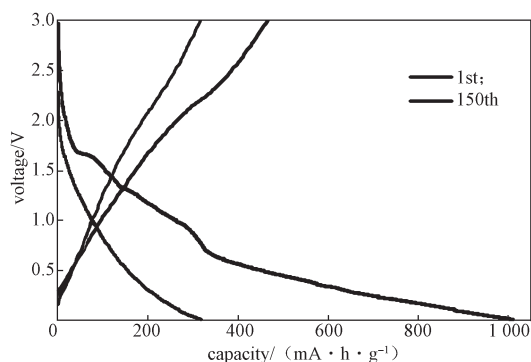
图5 不同硅含量  $\text{TiO}_2/\text{C}$  材料的循环伏安曲线

Fig. 5 Cyclic voltammogram cycle curves of different silicon content  $\text{TiO}_2/\text{C}$

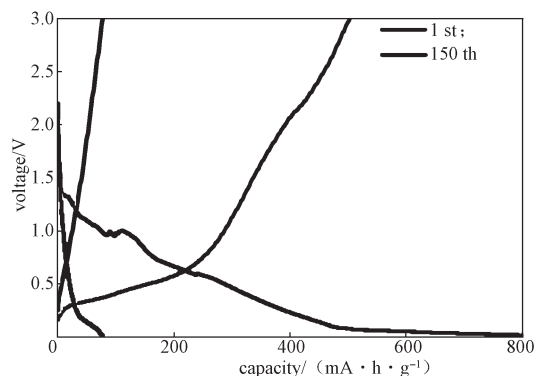
图6为各材料在电流密度为  $100 \text{ mA/g}$  的充放电图。由图可知, 掺杂硅的质量分数分别为 0, 0.01%, 0.10% 的  $\text{TiO}_2/\text{C}$  材料, 首次放电比容量分别为 678, 1 012, 861  $\text{mA}\cdot\text{h/g}$ , 首次充电比容量分别 320, 467, 501  $\text{mA}\cdot\text{h/g}$ , 经过 150 次充放电之后, 三者的放电比容量分别为 183, 320, 81  $\text{mA}\cdot\text{h/g}$ , 充电比容量分别为 185, 318, 76  $\text{mA}\cdot\text{h/g}$ 。实验结果表明, 掺杂硅的质量分数为 0.01% 的  $\text{TiO}_2/\text{C}$  材料充放电容量明显得到了提高。



a)  $\text{TiO}_2/\text{C}$



b) 掺杂硅的质量分数为 0.01% 的  $\text{TiO}_2/\text{C}$

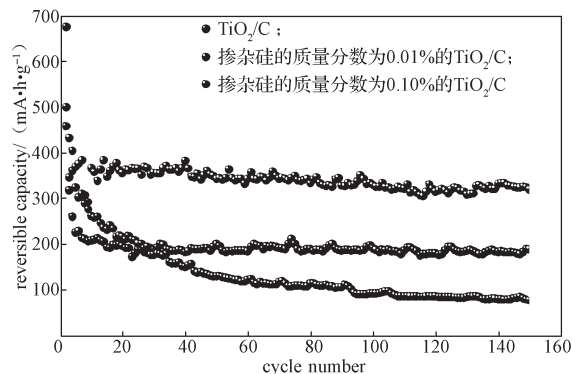


c) 掺杂硅的质量分数为 0.10% 的  $\text{TiO}_2/\text{C}$

图6 不同硅含量  $\text{TiO}_2/\text{C}$  材料在  $100 \text{ mA/g}$  下的充放电图

Fig. 6 The charge and discharge electrograms of different silicon content  $\text{TiO}_2/\text{C}$  at  $100 \text{ mA/g}$

图7a是各材料经过 150 次循环充放电后的放电容量图。由图可以观察到, 掺杂硅的质量分数为 0.01% 的  $\text{TiO}_2/\text{C}$  材料的性能最佳, 而掺杂硅的质量分数为 0.10% 的  $\text{TiO}_2/\text{C}$  材料的性能最差。导致这种差异的原因归为以下两点: 1) 掺杂质量分数为 0.10% 的硅时, 没有合成管状结构的  $\text{TiO}_2/\text{C}$  材料, 不利于锂离子在充放电过程的传输; 2) 掺杂硅的质量分数为 0.10% 的  $\text{TiO}_2/\text{C}$  材料, 在充放过程中, 硅发生体积膨胀。因此, 掺杂硅的质量分数为 0.10% 的  $\text{TiO}_2/\text{C}$  材料的性能不佳。图7b为各材料在电流密度分别为 200, 500, 1 000, 2 000  $\text{mA/g}$  的倍率性能图。由图可知: 在电流密度分别 200, 500, 1 000, 2 000  $\text{mA/g}$  的条件下, 掺杂硅的质量分数为 0.01% 的  $\text{TiO}_2/\text{C}$  材料具有 494, 365, 323, 298  $\text{mA}\cdot\text{h/g}$  的初始比容量, 掺杂硅的质量分数为 0.10% 的  $\text{TiO}_2/\text{C}$  材料具有 450, 344, 302, 271  $\text{mA}\cdot\text{h/g}$  的初始比容量, 可见掺杂硅质量分数为 0.01% 的  $\text{TiO}_2/\text{C}$  材料的倍率性能较好。综上所述, 掺杂硅质量分数为 0.01% 的  $\text{TiO}_2/\text{C}$  材料具有稳定的循环性能和较好的倍率性能。



a) 放电容量图

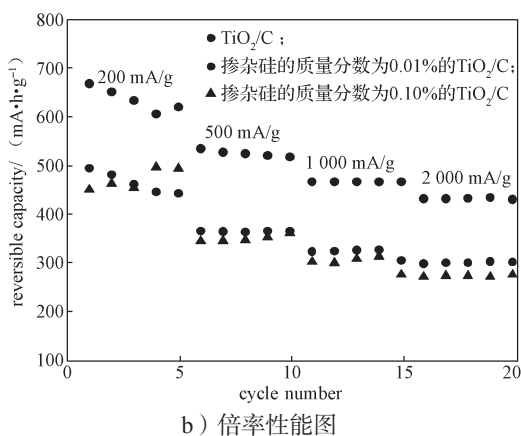


图7 不同硅含量  $\text{TiO}_2/\text{C}$  材料的放电容量和倍率性能图

Fig. 7 Discharge capacity patterns and rate capabilities of different silicon content  $\text{TiO}_2/\text{C}$

### 3 结论

硅掺杂对  $\text{TiO}_2/\text{C}$  材料微观形貌的形成和电化学性能有较大的影响。实验结果表明: 1) 掺杂硅的质量分数为 0.10% 的  $\text{TiO}_2/\text{C}$  材料形貌与电化学性能不佳; 而掺杂质量分数为 0.01% 的硅到  $\text{TiO}_2/\text{C}$  中, 不仅对材料的结构起到了积极效果, 而且提升了材料的电化学性能。2) 在电流密度为 100  $\text{mA/g}$  时, 掺杂硅的质量分数为 0.01% 的  $\text{TiO}_2/\text{C}$  材料首次放电比容量为 1 012  $\text{mA}\cdot\text{h/g}$ , 远高于  $\text{TiO}_2$  的理论比容量 335  $\text{mA}\cdot\text{h/g}$ 。并且, 经过 150 次充放电后, 掺杂硅的质量分数为 0.01% 的  $\text{TiO}_2/\text{C}$  材料的放电比容量仍有 320  $\text{mA}\cdot\text{h/g}$ 。

#### 参考文献:

- [1] GOODENOUGH J B, KIM Y. Challenges for Rechargeable Li Batteries[J]. Chemistry of Materials, 2010, 22(3): 587–603.
- [2] MANTHIRAM A. Materials Challenges and Opportunities of Lithium-Ion Batteries for Electrical Energy Storage[J]. Journal Physical Chemistry Letters, 2011, 2(5): 176–184.
- [3] GUO Y G, HU J S, WAN L J. Nanostructured Materials for Electrochemical Energy Conversion and Storage Devices[J]. Advanced Materials, 2008, 20(15): 2878–2887.
- [4] CANDELARIA S L, SHAO Y Y, ZHOU W, et al. Nanostructured Carbon for Energy Storage and Conversion[J]. Nano Energy, 2012, 1(2): 195–220.
- [5] GOODENOUGH J B, PARK K S. The Li-Ion Rechargeable Battery: A Perspective[J]. Journal of the American Chemical Society, 2013, 135(4): 1167–1176.
- [6] LIU N, LU Z D, ZHAO J, et al. A Pomegranate-Inspired Nanoscale Design for Large-Volume-Change Lithium Battery Anodes[J]. Nature Nanotechnology, 2014, 9(3): 187–192.
- [7] ZHANG Z L, WANG Y H, REN W F, et al. Scalable Synthesis of Interconnected Porous Silicon/Carbon Composites by the Rochow Reaction as High-Performance Anodes of Lithium Ion Batteries[J]. Angewandte Chemie, 2014, 53(20): 5265–5269.
- [8] FRÖSCHL T, HÖRMANN U, KUBIAK P, et al. Cheminform Abstract: High Surface Area Crystalline Titanium Dioxide: Potential and Limits in Electrochemical Energy Storage and Catalysis[J]. Chemical Society Reviews, 2012, 41(15): 5313–5360.
- [9] DENG D, KIN G K, LEE J Y, et al. Green Energy Storage Materials: Nanostructured  $\text{TiO}_2$  and Sn-Based Anodes for Lithium-Ion Batteries[J]. Energy and Environmental Science, 2009, 2(8): 818–837.
- [10] CHEN J S, TAN Y L, LI C M, et al. Constructing Hierarchical Spheres from Large Ultrathin Anatase  $\text{TiO}_2$  Nanosheets with Nearly 100% Exposed (001) Facets for Fast Reversible Lithium Storage[J]. Journal of the American Chemical Society, 2010, 132(17): 6124–6130.
- [11] LIU H S, BI Z H, SUN X G, et al. Mesoporous  $\text{TiO}_2$ -B Microspheres with Superior Rate Performance for Lithium Ion Batteries[J]. Advanced Materials, 2011, 23(30): 3450–3454.
- [12] ZHUANG W, LI L C, ZHU J H, et al. Facile Synthesis of Mesoporous  $\text{MoS}_2$ - $\text{TiO}_2$  Nanofibers for Ultrastable Lithium Ion Battery Anodes[J]. ChemElectroChem, 2015, 2(3): 374–381.
- [13] DU F H, WANG K X, FU W, et al. A Graphene-Wrapped Silver-Porous Silicon Composite with Enhanced Electrochemical Performance for Lithium-Ion Batteries[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2013, 1(43): 13648–13654.
- [14] LEE J K, SMITH K B, HAYNER C M, et al. Silicon Nanoparticles-Graphene Paper Composites for Li Ion Battery Anodes[J]. Chemical Communications, 2010, 46(12): 2025–2027.
- [15] SONG T, XIA J, LEE J H, et al. Arrays of Sealed Silicon Nanotubes as Anodes for Lithium Ion Batteries[J]. Nano Letters, 2010, 10(5): 1710–1716.
- [16] JIA H P, GAO P F, YANG J, et al. Novel Three-

- Dimensional Mesoporous Silicon for High Power Lithium-Ion Battery Anode Material[J]. *Advanced Energy Materials*, 2011, 1(6): 1036–1039.
- [17] HE H N, GAN Q M, WANG H Y, et al. Structure-Dependent Performance of  $\text{TiO}_2/\text{C}$  as Anode Material for Na-Ion Batteries[J]. *Nano Energy*, 2018, 44: 217–227.
- [18] YANG J P, WANG Y X, et al. Amorphous  $\text{TiO}_2$  Shells: A Vital Elastic Buffering Layer on Silicon Nanoparticles for High-Performance and Safe Lithium Storage[J]. *Advanced Materials*, 2017, 29 (48). doi: 10.1002/adma.201700523
- [19] FENG X J, YANG J, GAO P F, et al. Facile Approach to an Advanced Nanoporous Silicon/Carbon Composite Anode Material for Lithium Ion Batteries[J]. *Rsc Advances*, 2012, 2(13): 5701–5706.
- [20] YAN J, XIA B J, SU Y C, et al. Phenomenologically Modeling the Formation and Evolution of the Solid Electrolyte Interface on the Graphite Electrode for Lithium-Ion Batteries[J]. *Electrochimica Acta*, 2008, 53(24): 7069–7078.
- [21] ZHAN X W, SHIRPOUR M, YANG F Q, et al. A Thermodynamic Perspective for Formation of Solid Electrolyte Interphase in Lithium-Ion Batteries[J]. *Electrochimica Acta*, 2015, 173: 736–742.

## Preparation and Electrical Properties Investigation of Tubular $\text{TiO}_2/\text{C}$ -Doped Silicon Anode Material

CHEN Xianhong, CHEN Lijuan, CHEN Han, XIANG Kaixiong

( School of Metallurgy and Materials Engineering, Hunan University of Technology, Zhuzhou Hunan 412007, China )

**Abstract:** Lithium ion anode material containing  $\text{TiO}_2/\text{C}$  with silicon was prepared by solvothermal method. The effects of different silicon contents on morphologies and electrochemical properties of  $\text{TiO}_2/\text{C}$  were investigated through XRD, SEM, electrochemical workstation, constant current charge and discharge. The results showed that the morphology of  $\text{TiO}_2/\text{C}$  with 0.01% Si addition was optimal by forming hollow tubulars structure with large specific surface areas. This material kept a specific capacity of 381 mA·h/g after being circulated 150 times at 100 mA/g current density which indicated an excellent rate performance. There existed high capacity retention at current densities of 200, 500, 1 000, 2 000 mA/g.

**Keywords:** lithium ion battery;  $\text{TiO}_2/\text{C}$ ; silicon