

## TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> 核/壳结构复合粒子的组装及其电化学性能

钱 东<sup>\*1,2</sup> 程睿菁<sup>1</sup> 卢周广<sup>1</sup> 李 波<sup>1</sup> 王洪恩<sup>1</sup> 黄可龙<sup>1</sup>

(<sup>1</sup>中南大学化学化工学院,长沙 410083)

(<sup>2</sup>中南大学粉末冶金国家重点实验室,长沙 410083)

关键词: 原位水解; TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>; 核/壳复合粒子; 锂离子电池负极材料

中图分类号: O614.41<sup>+</sup>; TM912.9

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2007)02-0305-05

### TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> Core/Shell Structured Particles: Assembly and Electrochemical Characteristics

QIAN Dong<sup>\*1,2</sup> CHENG Rui-Jing<sup>1</sup> LU Zhou-Guang<sup>1</sup> LI Bo<sup>1</sup> WANG Hong-En<sup>1</sup> HUANG Ke-Long<sup>1</sup>

(<sup>1</sup>College of Chemistry and Chemical Engineering, Central South University, Changsha 410083)

(<sup>2</sup>State Key Laboratory of Powder Metallurgy, Central South University, Changsha 410083)

**Abstract:** TiO<sub>2</sub> coated SiO<sub>2</sub> materials as anode for lithium-ion batteries were synthesized via an *in situ* hydrolysis of tetraethyl orthosilicate under ultrasonic irradiation using nanometer-sized TiO<sub>2</sub> colloids as precursors. The XRD patterns indicate that the as-prepared core/shell particles remain anatase after calcining below 800 °C. TEM observation shows that the particle size of TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> composites is *ca.* 200 nm, and a homogeneous SiO<sub>2</sub> layer is coated on the surfaces of TiO<sub>2</sub> particles. FTIR spectra demonstrate that SiO<sub>2</sub> could have been coated on the surfaces of TiO<sub>2</sub> particles via a chemical bonding. In addition, the first specific charge and discharge capacities of the coated particle electrode were 66.4 mAh·g<sup>-1</sup> and 90.7 mAh·g<sup>-1</sup>, respectively, which indicates that the TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> particles are more stable than the monodispersed TiO<sub>2</sub>. Meanwhile, the new material has good lithium intercalation-deintercalation performances.

**Key words:** *in situ* hydrolysis; TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>; core/shell composite particles; anode materials for Li-ion battery

近年来,纳米 TiO<sub>2</sub> 被广泛应用于涂料、化妆品、陶瓷、化纤、锂离子二次电池的负极材料<sup>[1,2]</sup>等领域,是目前的研究热点。由于一维纳米棒 TiO<sub>2</sub> 材料的特殊结构,作为锂离子电极材料表现出了很多优势,例如,锂离子嵌入/脱出过程体积膨胀小<sup>[3]</sup>,稳定性好等。由于纳米 TiO<sub>2</sub> 粉体是强极性物质,且容易团聚而引起反应活性的降低。因此为了改善纳米 TiO<sub>2</sub> 的光催化和电性能,国内外进行了许多探索,通常采用的方法有贵金属表面沉积<sup>[4]</sup>、过渡金属掺杂<sup>[5,6]</sup>、表面

敏化<sup>[7]</sup>、半导体复合<sup>[8]</sup>和简单包覆<sup>[9,10]</sup>等。据报道<sup>[11]</sup>,TiO<sub>2</sub> 经 SiO<sub>2</sub> 包覆后,其热稳定性可得到明显的提高。目前纳米 TiO<sub>2</sub> 的表面处理过程主要采用气相法<sup>[12]</sup>、液相沉积法<sup>[13]</sup>和溶胶-凝胶法<sup>[14]</sup>,并加以机械搅拌以保证 TiO<sub>2</sub> 在溶液中的分散。而纳米颗粒粒径小,表面能高,机械搅拌很难保证颗粒的分散。本工作在外加超声场的作用下采用醇盐原位水解法制备了粒径约 200 nm 的 TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> 核/壳结构复合粒子,并研究了所合成样品的分散性、热稳定性及电化学性能。

收稿日期:2006-08-10。收修改稿日期:2006-11-08。

国家“863”计划资助项目(No.2001AA2180041)和粉末冶金国家重点实验室开放课题(No.200506123105A)。

\*通讯联系人。E-mail:qiandong6@vip.sina.com

第一作者:钱 东,男,39岁,博士,教授;研究方向:功能材料与催化。

## 1 实验部分

### 1.1 样品合成

主要试剂:钛酸四丁酯(A.R.)、正硅酸乙酯(A.R.)、三乙醇胺(A.R.)、氨水(A.R.)等。

锐钛矿相纳米  $\text{TiO}_2$  的合成:量取 5.2 mL 三乙醇胺和 7.6 mL 钛酸四丁酯混合,密封于 40 °C 的水浴中静置 12 h。在不断搅拌下,滴加去离子水至溶液中  $\text{Ti}^{4+}$  的浓度为  $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。将溶液密封分别置于不同温度的干燥箱中反应直至凝胶的形成。凝胶转移至高压反应釜,在干燥箱中于 140 °C 水热处理 14 h。将得到的沉淀离心分离,经无水乙醇、去离子水多次洗涤后于 80 °C 下烘干,得锐钛矿相纳米  $\text{TiO}_2$ 。

$\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  核/壳复合粒子的合成:取 0.035 g 所合成的纳米  $\text{TiO}_2$  超声分散于 50 mL 的乙醇中,配成悬浮液,滴加 1.2 mL 氨水,超声 10 min,然后维持水温 50 °C,在搅拌的同时将 4 mL 的正硅酸乙酯滴加到上述悬浮液中并超声 15 min,滴加完毕后陈化 12 h,离心分离,用去离子水和乙醇洗涤除去未反应的物质,然后在 80 °C 下干燥 10 h,研磨后放入马弗炉中分别在 600 °C 和 800 °C 焙烧 5 h,得到  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  核/壳粒子。

### 1.2 样品的结构和形貌表征

样品的 XRD 分析是在 Rigaku / D-Max-rA 转靶 X 射线衍射仪上完成,采用  $\text{Cu K}\alpha$  辐射,波长 0.15406 nm,靶电压 40 kV,靶流 300 mA。采用 JEOL-3010 型透射电镜(TEM,加速电压 200 kV)观察粒子的粒度及包覆状况。用 Nicolet-5DX Fourier 红外光谱仪(KBr 压片)对合成的  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  核/壳复合粒子进行红外测试。

### 1.3 样品的电化学性能表征

#### 1.3.1 实验电池的组装

按质量比 80:10:10 分别称取活性物质  $\text{TiO}_2$  纳米粒子或  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  核/壳复合粒子、导电剂乙炔黑和粘接剂聚偏氟乙烯(PVDF),在研钵里研磨约 1 h,然后加入  $N,N$ -二甲基甲酰胺作溶剂,调至稠状液浆;将稠状液浆置于真空干燥箱里于 100 °C 干燥至溶剂几乎蒸干;在压片机上于 20 MPa 的压力下将电极材料压到镍网上,然后干燥至质量恒定。根据压片前和干燥后的质量差以及活性物质的比例计算出活性物质的质量。电化学性能的测试采用两电极体系,以高纯锂片为对电极,电解液体系采用  $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  的  $\text{LiPF}_6/\text{EC}+\text{DEC}$ (体积比为 1:1),并用石蜡密封好。

#### 1.3.2 充放电性能的测试

电池充放电性能的测试在武汉金诺威有限公司生产的 LAND CT2001A 电池测试系统上进行,采取恒电流充放电,定时记录充放电电压和时间,电压范围和充放电电流随材料不同而有所变化。

## 2 结果与讨论

### 2.1 样品 XRD 结果分析

图 1 为包覆前的纳米  $\text{TiO}_2$  及包覆后分别经 600 °C 和 800 °C 焙烧的  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  核/壳复合粒子的 XRD 图。由图 1(a)可以看出包覆前的  $\text{TiO}_2$  为锐钛矿型,从图 1(b)和图 1(c)可以看到, $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  核/壳复合粒子经 600 °C 和 800 °C 焙烧后, $\text{TiO}_2$  仍为锐钛矿相,未见  $\text{SiO}_2$  的衍射峰,表明  $\text{SiO}_2$  可能是以非晶态形式存在。据文献报道<sup>[15]</sup>,锐钛矿型  $\text{TiO}_2$  在 650 °C 就可以完全转化为金红石型。由此可看出,锐钛矿型  $\text{TiO}_2$  经  $\text{SiO}_2$  包覆后,其热稳定性得到了明显的提高。这可能是由于  $\text{Si}^{4+}$  的半径(0.042 nm)小于  $\text{Ti}^{4+}$  的半径(0.068 nm), $\text{Si}^{4+}$  进入了  $\text{TiO}_2$  的晶格中,形成了  $\text{Ti-O-Si}$  键,这个新键和无定型  $\text{SiO}_2$  的存在抑制了锐钛矿型  $\text{TiO}_2$  向金红石型的转变。

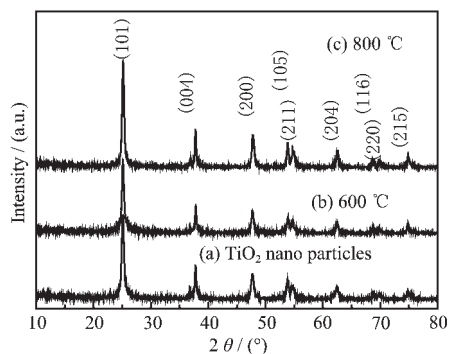


图 1 包覆前的纳米  $\text{TiO}_2$ (a)和包覆后分别经 600 °C(b)和 800 °C(c)焙烧的  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  核/壳粒子的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of the  $\text{TiO}_2$  nanoparticles(a) and the samples after coating  $\text{SiO}_2$  and calcining at 600 °C (b) and 800 °C (c), respectively

### 2.2 样品 TEM 结果分析

采用 TEM 对纳米  $\text{TiO}_2$  及包覆后经 600 °C 和 800 °C 焙烧的  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  核/壳粒子进行观察,结果如图 2 所示。从图 2 可以清晰地看到,包覆前的纳米  $\text{TiO}_2$  呈梭状,长轴 50~70 nm,短轴 20~30 nm(见图 2(a))。图 2(b)和图 2(c)分别为包覆后经 600 °C 和 800 °C 焙烧的  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  复合粒子的 TEM 图,图 2(d)为图 2(b)中单个颗粒的高倍率 TEM 图。图 2(b)和图

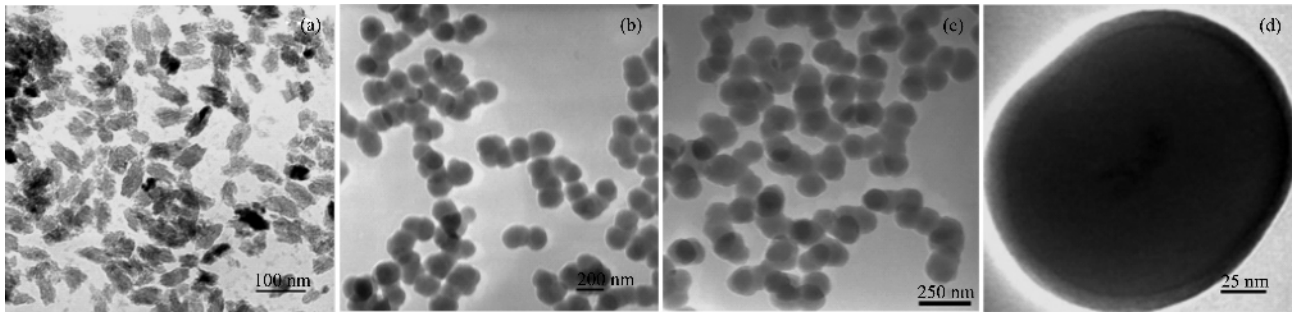


图 2 包覆前的纳米 TiO<sub>2</sub>(a)和包覆后经 600 °C(b)和 800 °C(c)焙烧的 TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> 核/壳粒子的 TEM 图

Fig.2 TEM images of TiO<sub>2</sub> nanoparticles (a) and samples after SiO<sub>2</sub> coating and calcining at 600 °C (b) and 800 °C (c), respectively. High magnification TEM image of single particle (d) in (b)

2(d)表明,经包覆后的粒子已转变为球状,粒径约为 200 nm,与包覆前相比,颗粒更加均匀;由图 2(c)可看出即使经 800 °C焙烧后,颗粒的形状和分散性仍保持良好。SiO<sub>2</sub> 包覆 TiO<sub>2</sub> 可能的机理为:在碱性环境中,正硅酸乙酯经水解产生了硅醇基, SiO<sub>2</sub> 以硅醇基的形式沉积在 TiO<sub>2</sub> 颗粒表面,与 TiO<sub>2</sub> 的表面羟基牢固键合,形成核点,随着聚合不断进行, SiO<sub>2</sub> 包覆层不断生长,颗粒不断长大,比表面能逐渐下降,最后形成了表面能较低的球形颗粒<sup>[16]</sup>,并且较高温度的焙烧也导致粒径增大。从图 2(d)的高倍率 TEM 图中可以更加明显地看到 TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> 的核/壳结构,且颗粒形状较为规整。

### 2.3 样品 FTIR 结果分析

图 3 为 TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> 核/壳复合粒子的傅立叶转换红外光谱(FTIR)。图 3 在 1637.4 cm<sup>-1</sup> 和 3421.2 cm<sup>-1</sup> 处出现的峰为样品表面的吸附水和表面 O-H 基团的振动峰, Ti-O-Ti 键的振动峰出现在 400~600 cm<sup>-1</sup> 处, 1085.8 cm<sup>-1</sup> 处为 Si-O-Si 键的吸收峰,经 SiO<sub>2</sub> 包覆处理的纳米 TiO<sub>2</sub> 在 964.3 cm<sup>-1</sup> 处出现了 Ti-O-Si 键的振动吸收峰<sup>[17]</sup>。这可能是因为正硅酸乙酯水解生成了 Si(OH)<sub>4</sub>, 而 Si(OH)<sub>4</sub> 具有很强的反应活性,与

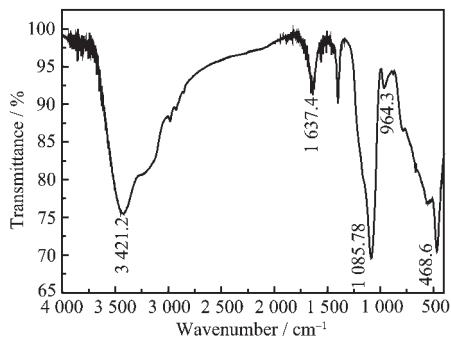


图 3 TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> 核/壳粒子的傅立叶转换红外光谱

Fig.3 FTIR spectrum of the as-synthesized TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> core/shell particles

TiO<sub>2</sub> 表面的 Ti-OH 反应,形成了 Ti-O-Si 键,说明 SiO<sub>2</sub> 是以化学键结合于纳米 TiO<sub>2</sub> 表面。

### 2.4 样品电化学性能

以合成的 TiO<sub>2</sub> 纳米粒子为活性物质制备电极的第一周期充放电曲线如图 4 所示。从图 4 可见,纳米 TiO<sub>2</sub> 电极实验电池充放电电位限定在 0~3.0 V 之间,充放电电流为 2 mA。充放电循环开始前,该纳米 TiO<sub>2</sub> 电极的开路电压约为 2.0 V。在第一周期的充电过程中,在 2.25 V 左右出现一段很平缓的充电电压平台,充电容量大约为 67.5 mAh·g<sup>-1</sup>。在放电过程中,在 1.3 V 开始出现一段较缓的放电曲线,一直到 1.0 V 左右结束,对应的是放电平台,放电容量大约为 75.5 mAh·g<sup>-1</sup>。有文献报道<sup>[12,18]</sup>,TiO<sub>2</sub> 电极锂离子电池在充放电电流为 50 mA·g<sup>-1</sup> 左右时,首次充放电容量可达 200 mAh·g<sup>-1</sup> 左右。而本工作的充放电电流约为 230 mA·g<sup>-1</sup>,首次充放电的容量较低,可能是由于纳米 TiO<sub>2</sub> 电极的活化时间较长,第一次充放电循环结束时还没有活化完毕<sup>[19]</sup>。

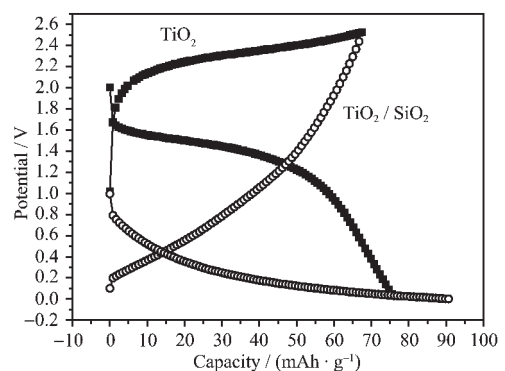


图 4 纳米 TiO<sub>2</sub> 和 TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> 核/壳复合粒子电极第一周期的充放电曲线

Fig.4 First discharge and charge curves of the as-synthesized TiO<sub>2</sub> nanoparticle electrode and TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> core/shell particle electrode

以合成的  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  核/壳复合粒子为活性物质制备电极的第一周期充放电曲线见图4。从图4可看出,实验电池在第一次放电过程中,在0.2 V 开始出现一段非常平缓的放电平台,首次放电容量为  $90.7 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。在首次充电过程中,充电曲线较为倾斜,充电平台不是很明显,大约在0.3 V 到0.75 V 之间,充电容量为  $66.4 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。与  $\text{TiO}_2$  纳米粒子电极相比, $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  核/壳复合粒子实验电池的充放电平台降低了很多。因此作为锂电池的负极材料,充放电平台的降低可以获得更高的电池电压。 $\text{TiO}_2$  纳米粒子电极随着充放电循环的进行,可能出现材料粉化、粒子团聚的现象。 $\text{SiO}_2$  在  $\text{TiO}_2$  纳米粒子表面包覆后,由于改变了原子之间的作用力,形成了新的化合键— $\text{Ti-O-Si}$  键,可能会有效地阻止材料的粉化和团聚,使得  $\text{Li}^+$  在  $\text{TiO}_2$  粒子的嵌入脱出路程长短也发生了变化,最后导致充放电电压平台降低。

图5为  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  核/壳复合粒子的充放电循环曲线。由图5可看出,首次放电容量为  $90.7 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ ,经过26次循环之后样品的放电容量降低到  $74.9 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ ,为初始容量的82.5%,说明  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  核/壳复合粒子具有良好的循环性能。

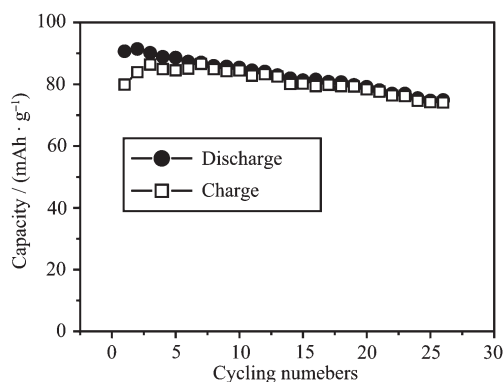


图5  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  核/壳复合粒子电极的循环性能

Fig.5 Cycling performances of  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  core/shell particle electrode

图6表示  $\text{Li}^+$  在  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  核/壳复合粒子中的嵌入/脱出。对电池进行充电时,电池负极上产生的  $\text{Li}^+$  经过电解液运动到正极,而正极材料的壳层  $\text{SiO}_2$  是多孔结构,  $\text{Li}^+$  穿过  $\text{SiO}_2$  微孔进入到内核  $\text{TiO}_2$  的微孔中间;放电时嵌在  $\text{TiO}_2$  正极微孔中的  $\text{Li}^+$  脱出,透过壳层微孔又回到负极。 $\text{Li}^+$  嵌入  $\text{TiO}_2$  电化学反应可以表示为:

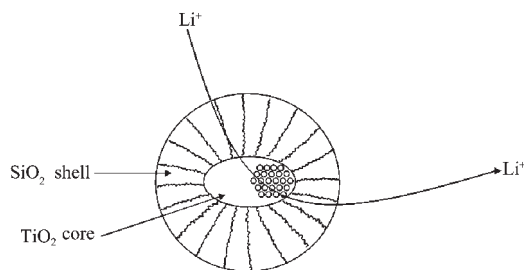
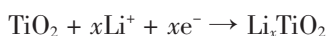


图6  $\text{Li}^+$  在  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  核/壳复合粒子中的嵌入/脱出  
Fig.6 Intercalation-deintercalation of  $\text{Li}^+$  from  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  core/shell particles

### 3 结论

(1) 在超声场中通过醇盐水解法合成了  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  核/壳复合粒子,形状由起始物的梭状纳米  $\text{TiO}_2$  转为球形,分散性良好,粒度在200 nm 左右,并且在800 °C 以下的焙烧过程中,  $\text{TiO}_2$  仍保持锐钛矿晶型。

(2) 以合成的  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  核/壳复合粒子为活性物质制备电极的初始放电容量为  $90.7 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ ,充电容量为  $66.4 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ ,与  $\text{TiO}_2$  纳米粒子电极相比,其充电平台由2.25 V 降低为0.75 V,而放电平台也由1.3 V 降低到0.2 V,可使电池获得更高的电池电压。

### 参考文献:

- [1] Gao X P, Zhu H Y, Pan G L, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2004**, **108**(9):2868~2872
- [2] Armstrong A R, Armstrong G, Canales J, et al. *Adv. Mater.*, **2005**, **17**(7):862~865
- [3] Wagemaker M, Kearley G J, Well A A van, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, **125**:840~848
- [4] ZHANG Fu-Xiang(章福祥), ZHANG Xiu(张秀), CHEN Ji-Xin(陈继新), et al. *Cuihua Xuebao(Chinese J. Catal.)*, **2003**, **24**(11):887~880
- [5] WANG Yan-Qin(王艳芹), ZHANG Li(张莉), CHENG Hu-Ming(程虎民), et al. *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao(Chem. J. Chinese Univ.)*, **2000**, **21**(6):958~960
- [6] QIAN Dong(钱东), YAN Zao-Xue(闫早学), SHI Mao(石毛), et al. *Zhongguo Youse Jinshu Xuebao(Chinese J. Nonferrous Met.)*, **2005**, **15**(5):817~822
- [7] LI Cheng-Yu(李成玉), LIN Yuan(林原), LI Xue-Ping(李学萍), et al. *Kexue Tongbao(Chinese Sci. Bull.)*, **2005**, **50**(6):527~530
- [8] ZHAO Chun(赵春), ZHONG Shun-He(钟顺和). *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2004**, **20**(9):1131~



- 1136
- [9] Tang Y F, Li A D, Ling H Q, et al. *J. Mater. Sci.*, **2002**,**37**: 3377~3379
- [10] Li X W, Wang G C, Li X X, et al. *Appl. Surf. Sci.*, **2004**,**229**: 395~401
- [11] Zhang Y H, Armin R. *Mater. Lett.*, **2003**,**57**:4108~4113
- [12] Atou Y, Suzuki H, Kimura Y, et al. *Physica E*, **2003**,**16**:179~189
- [13] YAO Chao(姚 超), WU Feng-Qin(吴凤芹), LIN Xin-Ping(林西平), et al. *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2005**,**21**(1):59~64
- [14] Eremenko A, Smirnova N, Rusina O, et al. *J. Mol. Struct.*, **2000**,**553**:1~7
- [15] Gao X T, Israel E W. *Catal. Today*, **1999**,**51**:233~254
- [16] Lu Z G, Tang Y G, Chen L M, et al. *J. Cryst. Growth*, **2004**, **266**(4):539~544
- [17] Jiang X C, Herricks T, Xia Y N. *Adv. Mater.*, **2003**,**15**(14): 1205~1209
- [18] Li J R, Tang Z L, Zhang Z T. *Electrochem. Solid St.*, **2005**,**8** (6):A316~A319
- [19] YANG Shao-Bin(杨绍斌). *Thesis for the Doctorate of Dalian University of Technology(大连理工大学博士论文)*. **2000**.