

铌钨氧化物掺杂改性氧化亚硅 提升首次充放电效率的研究

张继伟¹, 谢松涛², 谢梦雨², 洪灿灿², 完颜俊超², 陈 垒^{2*}, 赵金安²

(1. 河南工程学院环境与生物工程学院, 河南 郑州 451191;

2. 河南工程学院化工与印染工程学院, 河南 郑州 450007)

摘要:采用铌钨氧化物(NWO)对 SiO 进行掺杂改性,并与用五氧化二铌(NO)、钛酸锂(LTO)、钛钨氧化物(TNO)改性的材料进行对比研究,分别记为 SiO@NWO、SiO@NO、SiO@LTO、SiO@TNO。利用 X 射线衍射仪对改性后的材料进行测试。结果表明, SiO 的首次放电比容量为 1 980.6 mA·h/g, 充电比容量为 891.2 mA·h/g, 充放电效率为 45.0%; SiO@NWO 的首次放电比容量为 464.0 mA·h/g, 充电比容量为 327.1 mA·h/g, 充放电效率为 70.5%, 首次充放电效率显著提升。交流阻抗测试结果表明, SiO@NWO 的电荷转移阻抗 R_{ct} 为 113.5 Ω , 显著小于 SiO 的 213.7 Ω , 表明材料的导电性能得到提高。

关键词:氧化亚硅; 铌钨氧化物; 首次充放电效率; 导电性

中图分类号: TM912.9

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2022)06-0167-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2022.06.034

Study on upgrading first charge and discharge efficiency through modification of silicon oxide by niobium tungsten oxides doping

ZHANG Ji-wei¹, XIE Song-tao², XIE Meng-yu², HONG Can-can², WANYAN Jun-chao²,
CHEN Lei^{2*}, ZHAO Jin-an²

(1. College of Environment and Bioengineering, Henan University of Engineering, Zhengzhou 451191, China;

2. College of Chemical and Printing-dyeing Engineering, Henan University of Engineering,
Zhengzhou 450007, China)

Abstract: Niobium tungsten oxide (NWO) is used to dope SiO, and niobium pentoxide (NO), lithium titanate (LTO) and titanium niobium oxide (TNO) are used as comparative studies, which are denoted as SiO@NWO, SiO@NO, SiO@LTO, SiO@TNO. The modified materials are tested by X-ray diffractometer. The results show that the first discharge specific capacity of SiO is 1 980.6 mAh·g⁻¹, the charge specific capacity is 891.2 mAh·g⁻¹, and the charge and discharge efficiency is 45.0%. The first discharge specific capacity of SiO@NWO is 464.0 mAh·g⁻¹, the charge specific capacity is 327.1 mAh·g⁻¹, and the charging and discharging efficiency is 70.5%, showing a significant improvement. AC impedance test results show that the charge transfer resistance R_{ct} of SiO@NWO is 113.5 Ω , which is significantly smaller than the 213.7 Ω of SiO, indicating an improved electrical conductivity.

Key words: silicon oxide; niobium tungsten oxides; first charge and discharge; conductivity

锂离子电池(LIB)广泛用作电动汽车、智能手机、笔记本电脑和相机等的电源。近年来,使用 LIB 进行能量存储的需求不断增长,LIB 需要更高的电化学性能,包括高能量密度和长循环寿命^[1]。人们对高性能的负极材料进行了大量研究,如转化类氧化物、软碳、硬碳和硅基负极材料。在这些材料中,与基于嵌入式石墨类的碳基负极材料相比, Si 理论比容量高(4 200 mA·h/g)、初始不可逆容量小,被认为是替代 LIB 中碳基负极材料的最有吸引力的候选材料之一^[2-3]。然而,硅基负极材料存在 2 个主

要问题:体积膨胀和导电性差。在合金化/脱合金反应过程中,较大的体积变化导致的电极粉化、电极接触损失以及急剧的容量衰减。此外,与嵌入插层反应相比,由于硅材料的低电导率,在高电流密度下,其锂化过程缓慢^[4-5]。

为了克服这些问题,一氧化硅(SiO)作为硅负极材料的替代品被引入。当 SiO 负极经历锂化过程时,主要形成氧化锂(Li₂O)和硅酸锂(Li₄SiO₄),并且在长周期内比 Li-Si 合金相更稳定^[6-7]。另一方面,不活跃的 Li₂O 和 Li₄SiO₄ 相会导致不可逆容量

收稿日期:2021-06-28;修回日期:2022-04-01

基金项目:2021 年度河南省重点研发与推广专项(科技攻关)(212102210215);2021 年度河南工程学院科研培育基金(PYXM202101)

作者简介:张继伟(1984-),男,博士,讲师,主要研究方向为资源回收与利用, jwzhang@haue.edu.cn;陈垒(1984-),男,博士,副教授,主要研究方向为能源化工及新能源材料,通讯联系人, chenlei904@126.com。

和较差的电导率,这在初始锂化过程中会消耗大量的 Li。许多研究人员提出了热歧化过程,以改善 SiO 负极的电化学性能。由于 SiO 在所有温度下都是热力学不稳定的,因此在热处理过程中很容易转化为纳米晶体 Si(nc-Si)和 SiO_x ,从而引发歧化反应。nc-Si 起到增加可逆容量的作用,而在合金化/脱合金过程中, SiO_x 基体在适应嵌入 nc-Si 后的体积膨胀中起着重要作用。

铌钨氧化物是剑桥大学 GRIFFITH 教授团队发现的一种具有超高倍率性能的氧化物负极材料^[8]。2 种新的电极材料 $\text{Nb}_{16}\text{W}_5\text{O}_{55}$ 和 $\text{Nb}_{18}\text{W}_{16}\text{O}_{93}$ 用于提供锂嵌入脱出的主体结构稳定,具有容易且耐缺陷的锂离子扩散和多电子氧化还原^[9-10]。随着锂质量分数的增加,沿特定晶轴的结构收缩减少了体积膨胀,这可以使材料的循环性能较好。

笔者采用铌钨氧化物掺杂改性氧化亚硅,并与五氧化二铌、钛酸锂、钛钨氧化物改性的复合材料进行对比研究。通过电化学分析测试表征材料的首次充放电效率和循环性能,并通过 X 射线衍射和扫描电子显微镜测试分析材料的结构和形貌。

1 实验方法

1.1 铌钨氧化物的制备

铌钨氧化物根据参考文献[11]中所述的方法制备。称取一定量的 NbCl_5 和 WCl_6 溶解在异丙醇中,室温下搅拌 6 h。然后加入表面活性剂四丁基氢氧化铵溶液,再搅拌 12 h,形成均匀溶液。将得到的溶液转移到内衬聚四氟乙烯的不锈钢水热反应釜中,在 200℃ 下热处理 48 h。所得沉淀物用水和乙醇洗涤 3 次,干燥 12 h。干燥后样品在马弗炉中 850℃ 下烧结 3 h,冷却后研磨过筛得到铌钨氧化物 NWO。

1.2 掺杂改性 SiO 材料的制备

SiO 材料采购自上海晶炼新材料有限公司,无需处理直接使用。纳米硅采购自浙江中宁硅业有限公司,无需处理直接使用。其他试剂耗材均为分析纯,直接使用,无需处理。将 SiO:添加剂[铌钨氧化物(NWO)、五氧化二铌(NO)、钛酸锂(LTO)、钛钨氧化物(TNO)]:纳米硅按质量比为 5:1:1 称取并置于乙醇中,在高速球磨机中 420 r/min 下球磨 6 h。烘干后置于管式炉中,氮气气氛下 900℃ 烧结 2 h,冷却后研磨过筛待用。4 种材料分别记为 SiO@NWO、SiO@NO、SiO@LTO、SiO@TNO。

1.3 材料特性表征

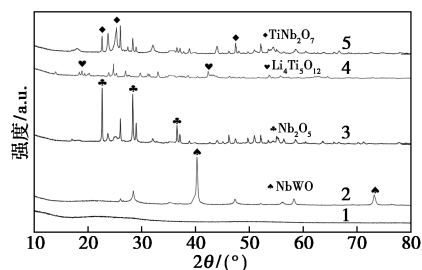
利用 $\text{CuK}\alpha$ 辐射粉末 X 射线衍射仪(D8 ADVANCE, Bruker)鉴定材料的结晶相,扫描范围为 10~80°,步长为 0.02°。利用扫描电子显微镜(SEM, FEL/Quanta 250)研究样品的微观形态和颗粒粒径。

1.4 材料的电化学性能测试

将活性材料与导电炭黑(super-P)和聚偏氟乙烯(PVDF)以质量比 80:10:10 加入到适量的 N-甲基吡咯烷酮溶剂中,磁力搅拌 8 h 匀浆。将混合均匀的浆料涂布在铜箔上,并于 120℃ 真空干燥 10 h。将干燥后的铜箔用辊压机辊压后进行裁片、称重,在氩气气氛手套箱中组装 2032 纽扣电池,金属锂片为对电极,隔膜采用 Celgard 2300,电解液为 1 mol/L LiPF_6 /(EC+DMC+EMC,体积比为 1:1:1),之后用封口机对电池进行封口,静置 7~8 h。利用深圳市新威尔电池测试系统对电池性能进行测试,在 0.01~1.5 V 的电压范围内进行恒流充放电测试。

2 结果与讨论

氧化亚硅及 4 种复合材料的 XRD 图如图 1 所示。从图 1 中可以看出,纯 SiO 是一种非晶体结构,没有显著的特征峰,而用 4 种材料掺杂改性 SiO 后都出现了显著的特征峰。铌钨氧化物掺杂改性氧化亚硅中,在 40° 左右出现了铌钨氧化物的特征峰。钛钨氧化物和五氧化二铌掺杂改性氧化亚硅中分别出现钛钨氧化物和五氧化二铌的特征峰^[12]。同时在 28° 处出现晶体硅的特征峰。钛酸锂掺杂改性氧化亚硅材料中出现钛酸锂的特征峰,同时出现硅酸锂化合物的特征峰,在 28° 处没有出现晶体硅的特征峰,这是由于硅与锂反应生成硅酸锂化合物。



1—SiO; 2—SiO@NWO; 3—SiO@NO; 4—SiO@LTO; 5—SiO@TNO

图 1 氧化亚硅及 4 种复合材料的 XRD 图

SiO 和 SiO@NWO 的扫描电镜图如图 2 所示。

由图 2 中可以看出,2 种样品中存在颗粒粒径差异显著的 2 种材料。一类颗粒粒径较大,在

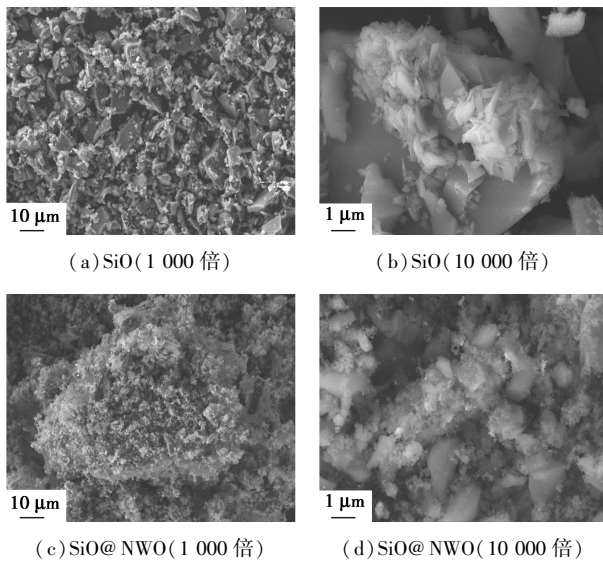


图 2 SiO 和 SiO@NWO 的扫描电镜图

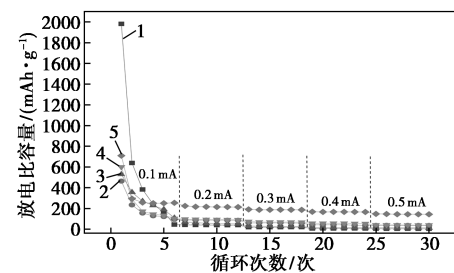
10 μm 左右;另一类颗粒粒径较小,小于 1 μm 。SiO 材料中颗粒的棱角分明、边界清晰,呈片层结构。SiO@NWO 材料的颗粒较为圆润光滑,没有锋利的棱角,这是由于球磨粉碎的原因。并有棉絮状分散颗粒,为铌钨氧化物材料。

SiO、SiO@NWO、SiO@NO、SiO@LTO 和 SiO@TNO 5 种材料的首次充放电比容量和效率如表 1 所示。由表 1 中可以看出, SiO 原料的首次充放电比容量分别为 1980.6 $\text{mA}\cdot\text{h}/\text{g}$ 和 891.2 $\text{mA}\cdot\text{h}/\text{g}$, 充放电效率为 45.0%。添加改性材料以后, 充放电比容量均显著降低。添加铌钨氧化物后材料的首次充放电比容量仅为 463.9 $\text{mA}\cdot\text{h}/\text{g}$ 和 327.1 $\text{mA}\cdot\text{h}/\text{g}$, 仅为原始材料容量的五分之一左右。添加铌钨氧化物的复合材料的首次充放电效率最高, 为 70.5%, 增加了 25% 左右。添加五氧化二铌和钛酸锂后, 材料的首次充放电效率均有一定程度提高。而添加钛铌氧化物的复合材料的首次充放电效率有所降低, 为 42.5%。铌钨氧化物作为一种具有优良锂离子传导能力和电荷传导能力的材料, 与 SiO 掺杂混合后, 提升了材料的导电性和离子传导性。

表 1 氧化亚硅及 4 种复合材料的首次充放电效率

样品	首次放电比容量/ ($\text{mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$)	首次充电比容量/ ($\text{mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$)	首次充放电 效率/%
SiO	1980.6	891.2	45.0
SiO@NWO	463.9	327.1	70.5
SiO@NO	529.6	335.9	63.4
SiO@LTO	600.4	414.4	69.0
SiO@TNO	709.3	301.5	42.5

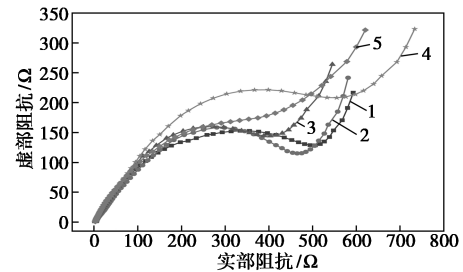
SiO 及 $\text{Nb}_{18}\text{W}_{16}\text{O}_{93}$ 、 Nb_2O_5 、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、 $\text{Ti}_2\text{Nb}_7\text{O}_{12}$ 包覆 SiO 在电流为 0.1、0.2、0.3、0.4、0.5 mA 下各循环 5 次的容量曲线如图 3 所示。从图 3 中可以看出, 各材料在 0.1 mA 的电流下的放电比容量都下降的较快, SiO@TNO 在刚开始放电比容量为 720 $\text{mA}\cdot\text{h}/\text{g}$ 左右, 可是其放电比容量降得特别快, 在循环第 2 圈时就降到了 270 $\text{mA}\cdot\text{h}/\text{g}$ 左右, 说明该材料容量衰减的太快。在电流 0.5 mA 下, SiO@TNO 材料仍保持了 200 $\text{mA}\cdot\text{h}/\text{g}$ 左右的容量, 而其他材料的容量都低于 100 $\text{mA}\cdot\text{h}/\text{g}$, SiO 仅有 10 $\text{mA}\cdot\text{h}/\text{g}$ 左右的容量, 表明 SiO 的导电性能较差。



1—SiO; 2—SiO@NWO; 3—SiO@NO; 4—SiO@LTO; 5—SiO@TNO

图 3 5 种材料在不同电流密度下的容量图

5 种材料的交流阻抗曲线如图 4 所示。



1—SiO; 2—SiO@NWO; 3—SiO@NO; 4—SiO@LTO; 5—SiO@TNO

图 4 5 种材料的交流阻抗曲线

由图 4 可以看出, 5 种材料有着相似的交流阻抗曲线, 在最左侧高频区域的半圆代表锂离子通过材料表面固态电解质膜 SEI 引起的阻抗 (R_s), 在中频区域的第 2 个半圆代表电极表面电化学反应的电荷转移阻抗 (R_{ct})。用软件进行等效电路拟合可以得到阻抗的具体数值, 结果如表 2 所示。

表 2 各种材料的交流阻抗拟合参数

样品	R_s/Ω	R_{ct}/Ω
SiO	3.667	369.1
SiO@NWO	2.356	113.5
SiO@NO	2.367	127.3
SiO@LTO	2.665	226.2
SiO@TNO	2.692	329.9

由表 2 可以看出,5 种材料的膜阻抗 R_s 基本一样,但电荷转移阻抗 R_{ct} 显著不同。SiO 的电荷转移阻抗 R_{ct} 为 369.1 Ω ,经掺杂改性后材料的电荷转移阻抗均显著减低,特别是铌钨氧化物掺杂改性以后,材料的电荷转移阻抗 R_{ct} 为 113.5 Ω ,表明电子在电极材料中的阻力较小,导电性较好。交流阻抗数据结果表明,通过掺杂改性,可以在 SiO 材料表面形成一层高导电物质,使电荷转移阻抗显著减小,从而提高了改性 SiO 材料的电子传导能力。

3 结论

采用铌钨氧化物作改性剂,掺杂改性 SiO,同时考察了五氧化二铌、钛酸锂、钛铌氧化物的改性效果。XRD 测试表明,SiO 材料为无定型非晶体结构,经掺杂改性后材料中出现显著特征添加剂的峰。添加钛酸锂材料形成硅酸锂盐,没有显著晶体硅的特征峰。扫描电镜分析结果表明,经球磨后 SiO 材料颗粒更加圆润没有显著棱角,添加改性剂呈絮状颗粒物包裹 SiO。改性后材料的充放电比容量均显著降低,首次充放电效率由 SiO 的 45.0% 提升至 SiO@NWO 的 70.5%。交流阻抗测试表明,改性后材料的电荷转移阻抗显著降低,由 SiO 的 369.1 Ω 降低为 SiO@NWO 的 113.5 Ω ,导电性能显著提升。

参考文献

[1] 刘柏男,徐泉,褚庚,等.锂离子电池高容量硅碳负极材料研究

(上接第 166 页)

(1)随着纳米 TiO₂ 质量分数的增加,纳米二氧化钛-赤藻糖醇/甘露醇导热系数逐渐升高,纳米 TiO₂ 质量分数为 1% 时其导热系数比纯赤藻糖醇/甘露醇提高 24.1%。

(2)从纳米 TiO₂ 质量分数、超声时间、超声功率 3 个方面确定复合相变材料最佳制备体系为:纳米 TiO₂ 质量分数为 1%、超声时间为 1 h、超声功率为 100 W。

(3)纳米 TiO₂ 质量分数与熔化时间关系曲线符合二次多项式形式;超声功率、超声时间与熔化时间均符合四次多项式形式。

参考文献

[1] Zakir K,Zulfiqar K,Abdul G.A review of performance enhancement of PCM based latent heat storage system within the context of materials,thermal stability and compatibility[J].Energy Conversion and Management,2016,115(5):132-58.

进展[J].储能科学与技术,2016,5(4):417-421.

- [2] 张刚,刘兴稳,张帆,等.高能效长寿命硅碳复合材料的制备及其电化学性能[J].储能科学与技术,2020,9(3):826-830.
- [3] 刘凡,秦利娟,刘艳侠.锂离子电池硅碳负极材料的最新研究进展[J].现代化工,2017,37(12):14-18.
- [4] Wu J,Cao Y,Zhao H,*et al.*The critical role of carbon in marrying silicon and graphite anodes for high energy lithium ion batteries[J].Carbon Energy,2019,1(1):1-20.
- [5] Liu Z,Yu Q,Zhao Y,*et al.*Silicon oxides:A promising family of anode materials for lithium-ion batteries[J].Chemical Society Reviews,2019,48(1):285-309.
- [6] 李兆麟,吕鹏鹏,赵海雷,等.复合溶胶-凝胶-钢法制备锂离子电池氧化亚硅/碳复合负极材料[J].硅酸盐学报,2021,49(1):153-160.
- [7] 吴文骏,马海燕,杨化滨.氧化亚硅/石墨/碳复合材料的制备及其电化学性能[J].南开大学学报:自然科学版,2015,(3):54-58.
- [8] Griffith K J,Wiaderek K M,Cibin G,*et al.*Niobium tungsten oxides for high-rate lithium-ion energy storage[J].Nature,2018,559(7715):556-563.
- [9] Koçer C P,Griffith K J,Grey C P,*et al.*Lithium diffusion in niobium tungsten oxide shear structures[J].Chemistry of Materials,2020,32(9):3980-3989.
- [10] Lakhnot A S,Gupta T,Singh Y,*et al.*Aqueous lithium-ion batteries with niobium tungsten oxide anodes for superior volumetric and rate capability[J].Energy Storage Materials,2020,27(80):506-513.
- [11] Wang L,Wang Z Y,Wu J F,*et al.*To effectively drive the conversion of sulfur with electroactive niobium tungsten oxide microspheres for lithium-sulfur battery[J].Nano Energy,2020,77:105173-105184.
- [12] 陈垒,陈振宇,杨智雄,等.碳包覆改性制备高倍率钛铌氧化物 TiNb₂O₇[J].电源技术,2019,43(11):1757-1760.■

[2] Meng Z N,Zhang P.Experimental and numerical investigation of a tube-in-tank latent thermal energy storage unit using composite PCM[J].Applied Energy,2017,190(4):524-39.

[3] Raza G,Zhang P,Meng Z N.Advanced thermal systems driven by paraffin-based phase change materials-A review[J].Applied Energy,2019,238:582-611.

[4] 王飞波,孟祥瑞,李敏霞,等.多元糖醇混合物的蓄放热性能[J].天津大学学报(自然科学与工程技术版),2020,53(5):475-482.

[5] 章学来,丁锦宏,罗孝学,等.纳米二氧化钛-赤藻糖醇储能体系实验研究[J].制冷学报,2016,37(1):70-76.

[6] Srikanth S,Suresh S.Study of thermo-physical properties and cycling stability of d-Mannitol-copper oxide nanocomposites as phase change materials[J].Journal of Energy Storage,2018,15(10):245-55.

[7] Shao X F,Yang S,Wang C,*et al.*Screening of sugar alcohols and their binary eutectic mixtures as phase change materials for low-to-medium temperature thermal energy storage.(II): Isothermal melting and crystallization behaviors[J].Energy,2019,180:572-583.

[8] 杨亚帅.基于太阳能供暖系统的相变蓄热材料研究[D].天津:河北工业大学,2017.

[9] 甘伟,章学来,徐笑锋.超声波优化相变蓄冷材料的研究进展[J].包装工程,2021,42(1):46-54.■