

综述

钛氧化物改性 SiO 负极在锂离子电池中的研究进展

雷 迁, 王 帅, 吴沁宇, 马扬洲*, 宋广生*

(安徽工业大学 材料科学与工程学院, 安徽 马鞍山 243032)

摘要: SiO 负极虽具有高比容量、合理的工作电压, 但仍面临首次库仑效率低、体积膨胀大 (~160%) 及导电性差等硅基负极材料共性问题, 使其在锂离子电池 (LIBs) 中的大规模商业化应用严重受阻。而在众多金属氧化物中, 钛氧化物负极因在充放电过程中体积变化小 (<4%), 锂化后兼具优异的锂存储能力和热稳定性等优势, 近些年被多次报道用于改善 SiO 的电化学综合性能。首先, 从 SiO 的微观结构与锂化机制出发, 简要概括了 SiO 与众多金属氧化物复合改性案例; 然后, 重点综述了钛氧化物改性 SiO 负极的研究工作, 着重从 TiO₂ 与 TiO_{2-x} 改性 SiO 负极两方面进行归纳与分析; 最后, 总结了钛氧化物提高 SiO 电化学性能的机理及改性工艺与电化学性能之间的构效关系, 并对实现满足高能量密度 SiO 基负极商业化的目标进行展望: 充分利用有关软件算法模拟具有最低化学复杂性体系, 有利于深入分析反应过程与电化学机理; 加强新型低成本钛氧化物 (如 Ti₂O₃) 用于改性 SiO 负极, 有利于推动 SiO 基负极学术探究与商业应用。

关键词: 锂离子电池; SiO 负极; 金属氧化物; 钛氧化物; TiO₂; TiO_{2-x}

中图分类号: TQ127.2; TM912 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2024) 06-1170-14

Research progress on titanium oxides modified SiO anode in lithium-ion batteries

LEI Qian, WANG Shuai, WU Qinyu, MA Yangzhou*, SONG Guangsheng*

(School of Materials Science and Engineering, Anhui University of Technology, Ma'anshan 243032, Anhui, China)

Abstract: Although SiO anode has high specific capacity and reasonable working voltage, its large-scale commercial application in lithium-ion battery (LIBs) is seriously restricted due to the common problems of silicon-based anode materials such as low initial coulombic efficiency, large volume expansion (~160%) and poor conductivity. Titanium oxides, among many metal oxides, anodes have been reported many times in recent years for improvement in the electrochemical performance of SiO due to their small volume change (<4%) during charge and discharge as well as excellent lithium storage capacity and thermal stability after lithiation. Here, the composite modification strategies on SiO and many metal oxides were briefly reviewed based on the microstructure and lithiation mechanism of SiO. The research on titanium oxides modified SiO anode was then thoroughly discussed, with a focus on the induction and analysis of TiO₂ and TiO_{2-x} modified SiO anodes. The improvement mechanism of titanium oxides on the electrochemical performance of SiO as well as the structure-activity relationship between modification process and electrochemical performance were further summarized. Finally, the goal of achieving commercialization of SiO-based anodes with high energy density was prospected: making full use of relevant software algorithms to simulate the system with the lowest chemical complexity is conducive to in-depth analysis of reaction process and

收稿日期: 2023-06-28; 定用日期: 2023-08-10; DOI: 10.13550/j.jxhg.20230522

基金项目: 高端外国专家引进项目 (G20190219004); 安徽省自然科学基金项目 (908085ME151); 安徽省高端人才项目 (DT18100044); 浙江省企业产学研合作项目横向基金资助项目 (RD18200058, 2019H3-7, 2020H3-8)

作者简介: 雷 迁 (1999—), 男, 硕士生, E-mail: 13013106339@163.com。联系人: 马扬洲 (1987—), 男, 博士, 讲师, E-mail: yangzhou.ma@outlook.com; 宋广生 (1963—), 男, 博士, 教授, E-mail: song_ahut@163.com。

electrochemical mechanism, while strengthening the modification of SiO anode by new low-cost titanium oxides (such as Ti_2O_3) is beneficial to promote the academic research and commercial application of SiO-based anodes.

Key words: lithium-ion batteries; silicon monoxide anodes; metal oxides; titanium oxides; TiO_2 ; TiO_{2-x}

可再生能源的工业化与常规能源的清洁低碳化将是能源发展的基本趋势, 中国作为全球最大的 CO_2 排放国, 为倡导“绿色、低碳、环保”的生活理念, 于 2020 年 9 月提出“双碳”目标^[1]。有效实现其目标的电化学储能技术是一种有效低碳化的重要手段, 其中锂离子电池 (LIBs) 作为电化学储能设备的一种, 因其性能优良和成本可控, 广泛应用于便携式电子设备、电动汽车和大规模电网存储^[2-4]。然而, 随着电池市场的逐渐扩大, 对高能量密度电池需求不断提高, 其关键在于正负极材料的研发。目前, 传统石墨 (G) 负极理论比容量已开发至极限, 很难再有突破。因此, 开发比 G 负极更具高比容量的负极材料, 已成为相关企业及科研人员的关键任务^[5]。

在众多负极材料中, 硅 (Si) 负极的理论比容量 ($4200 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$) 为石墨 ($372 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$) 的 10 倍多, 且储量丰富、价格低廉, 被视为最具潜力的负极材料之一^[6-7]。但 Si 负极在实际应用过程中存在体膨胀严重 ($300\%\sim 400\%$)、循环性能差、电导率低、不稳定的固体电解质界面相 (SEI) 膜等缺陷, 其商业化应用受阻^[7-10]。由于氧元素的引入, SiO 负极中的 Si—O 键的强度通常为 Si 负极中的 Si—Si 键的 2 倍, 因此循环性能更优, 同时较高的理论比容量 ($\sim 2600 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$) 与适中的体膨胀 ($\sim 160\%$) 使 SiO 负极更受研发人员的青睐^[11]。但 SiO 负极在充放电过程中的循环稳定性与实际应用的需要存在较大差距, 氧元素导致的不可逆容量损失过多使首次库仑效率 (ICE) 较低, 加之本征电导率低, 尚未达到实际应用的需求^[12-14]。

为改善 SiO 负极的电化学性能, 研究人员提出了包括掺杂、碳包覆、预锂化、黏结剂改性及多相复合改性等策略^[15-20]。其中, 将 SiO 与金属氧化物 (MOs) 复合是一种有效的手段。在众多 MOs 中, 二氧化钛 (TiO_2) 是钛氧化物中最典型的一种物质, 其作为一种插层式负极材料脱颖而出, 因在充放电过程中体积变化可忽略不计, 具有良好的循环性能和安全性, 被广泛用于制备各种涂层和纳米结构并与其他导电性材料复合^[21]; 此外, TiO_{2-x} 因含有氧缺陷而具有良好的导电性能, 也被用于增强电极材料的导电性。关于钛氧化物改性 SiO 电化学性能的研究相继展开, 这对于提升硅基负极材料性能有重要的意义。

为此, 对钛氧化物中的 TiO_2 与 TiO_{2-x} 改性 SiO

负极进行综述。首先简述 SiO 的微观结构、储锂机制及与典型 MOs 复合改性工作, 最后总结并提出了钛氧化物提高 SiO 负极电化学性能的主要机理和不足之处, 并对 SiO 基负极材料未来商业应用前景进行展望, 以实现高能量密度 LIBs 的开发与应用。

1 SiO 微观结构与储锂机制

1.1 微观结构

19 世纪 90 年代 SiO 首次被发现^[22], 但其微观结构的研究工作从 20 世纪 60 年代才开始。商业应用的 SiO 粉体通常以 SiO_2 和 Si 为原料通过气相沉积技术合成得到, 但 SiO 在室温下极易被氧化, 因此 SiO 属于非晶混合物^[23]。随着科研人员的不懈努力和材料表征技术的不断提升, 已探索出 SiO 的微观结构主要有以下几种模型: 随机混合 (BM)^[24-25]、随机键合 (RB)^[26-27]、界面团簇 (IMC)^[28]、中间模型 (IM)^[29] 及异质结构模型 (HM)^[30]。从最初认为 SiO 由 Si—Si 键和 Si—O 键混合组成, 到随后提出 SiO 由 SiO_2 基体和嵌入其中的非晶 Si 构成, 再到探索出界面相 SiO_x 的存在。目前, 普遍认为 SiO 是 Si、 SiO_2 及二者之间的界面相 SiO_x 构成, 且 Si、 SiO_2 及 SiO_x 中各自含有的硅氧原子占比处于一定的范围内, 模拟的微观结构及硅氧原子占比分布如图 1 所示。

1.2 储锂机制及面临挑战

SiO 的真实微观结构上具有不确定性, 因此其对应的储锂机制也未有准确的结论。深入认识和理解 SiO 负极在充放电过程中的储锂机制对于解决 SiO 负极所面临的挑战有着尤为重要的意义。

普遍认为, SiO 的储锂机制是 SiO 与 Li^+ 之间的转换反应和 Si 与 Li^+ 的合金化及去合金化反应, 其微观脱嵌锂过程如图 2 所示^[33-35]。SiO 首先与 Li^+ 反应生成 Si、 Li_2O 以及硅酸锂盐 [偏硅酸锂 (Li_2SiO_3)、正硅酸锂 (Li_4SiO_4)、二硅酸锂 ($Li_2Si_2O_5$ 、 $Li_6Si_2O_7$) 等], 生成的 Si 继续与 Li^+ 反应形成 Li-Si 合金化合物, 并且该反应是可逆的, 对应可逆储锂容量。假设 SiO 中的所有 Si 在锂化过程中都能转化为 $Li_{4.4}Si$ 合金相, SiO 的理论可逆比容量高达 $2680 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$, 但氧化锂 (Li_2O) 和硅酸锂盐 (主要为 Li_4SiO_4) 通常对锂无活性, 且这些反应是不可逆的, 即对应不可逆储锂容量。SiO 的具体储锂反应见式 (1)~(6)^[33-34,36-37]:

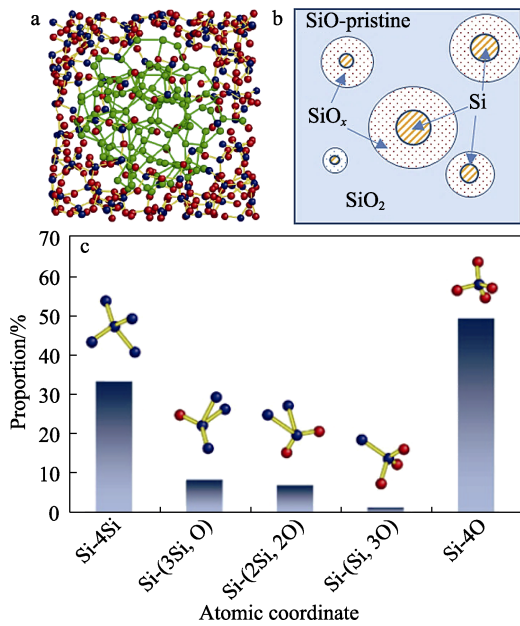


图 1 非晶 SiO 异质结构原子模型：内部部分对应于非晶态 Si 簇，外部部分是非晶态 SiO₂，蓝色、红色和绿色的圆圈分别表示非晶态 SiO₂ 中的 Si 和 O 以及 Si 簇中的 Si (a)^[30]；存在 SiO_x 界面相的 SiO 微观结构示意图 (b)^[31-32]；非晶态 SiO 中 5 种组分占比：Si-4Si 和 Si-4O 来自 Si 簇和 SiO₂ 基体，Si-(3Si, O)、Si-(2Si, 2O) 和 Si-(Si, 3O) 来自界面相 SiO_x 区域 (c)^[30]

Fig. 1 Atomic model of amorphous SiO heterostructure: The inner part corresponds to amorphous Si clusters and the outer part is amorphous SiO₂. Blue, red, and green circles represent Si and O in amorphous SiO₂ and Si in Si clusters, respectively (a)^[30]; Schematic diagram of the microstructure of SiO with SiO_x interfacial phase (b)^[31-32]; Proportion of 5 components in amorphous SiO: S-4Si and Si-4O are from Si cluster and SiO₂ matrix while Si-(3Si, O), Si-(2Si, 2O) and Si-(Si, 3O) appear at the interfacial regions between Si cluster and amorphous SiO₂ matrix (c)^[30]

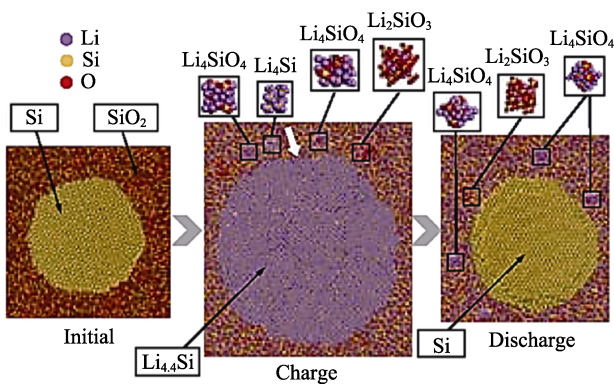
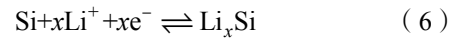
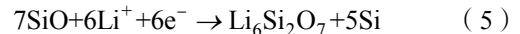
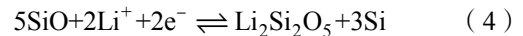
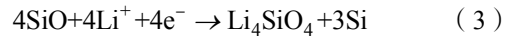


图 2 SiO 微观脱嵌锂过程机理图^[33-35]

Fig. 2 Mechanism diagram of SiO microscopic lithium deintercalation process^[33-35]

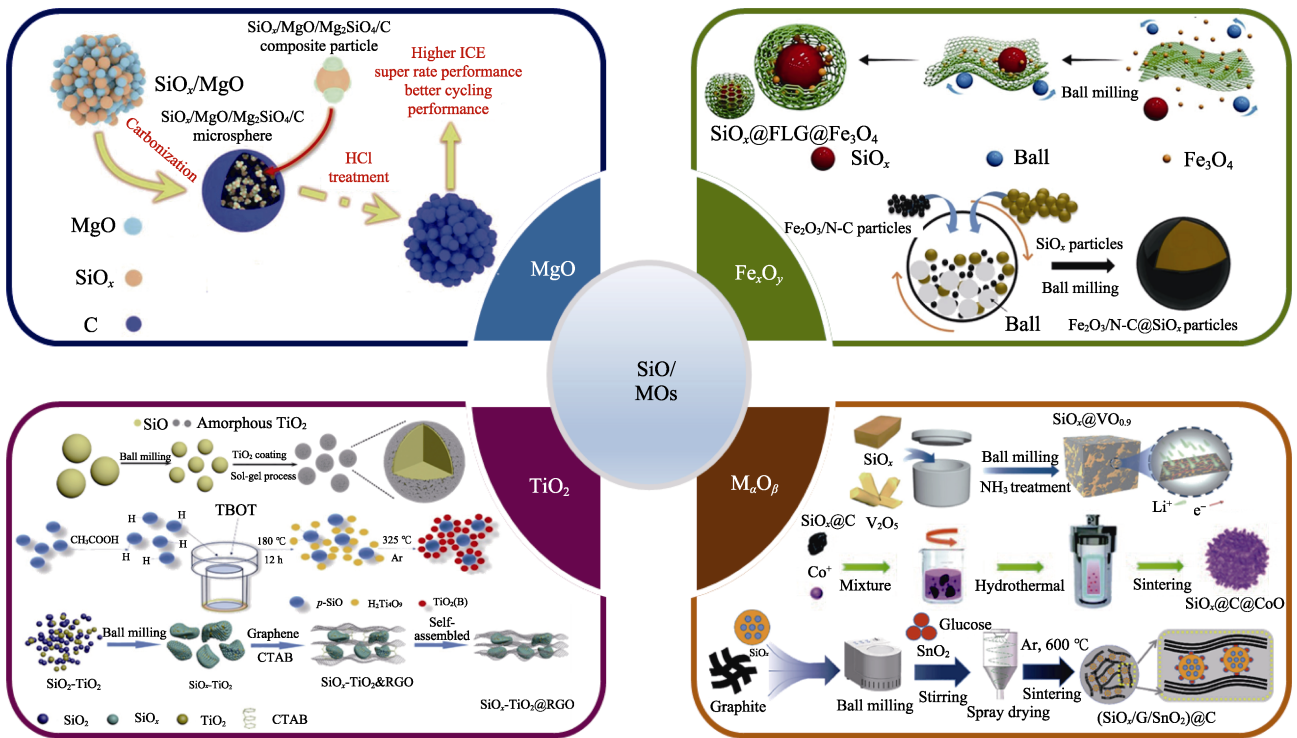


在 SiO 首次锂化过程生成的硅酸锂盐中，除去 Li₂Si₂O₅ 为电化学活性相外，其余均为电化学惰性相^[38-39]。电化学惰性相硅酸锂盐在锂化和去锂化过程中充当缓冲相来减轻体积膨胀，提高了 SiO 的循环性能。这表现为 SiO 的比容量随着其中氧含量的增加而下降，氧含量越多，生成的惰性相硅酸锂盐越多，体积膨胀抑制越有效，SiO 循环性能逐渐提高^[40-41]。此外，惰性相 Li₂O 的 Li⁺ 扩散系数比硅酸锂盐高出至少 2 个数量级，因此，Li₂O 可作为 Li⁺ 的主要传输通道进入 Li_xSi 合金相中，使 SiO 表现出高容量及较好的倍率性能^[42-44]。

尽管锂化生成的硅酸锂盐和氧化锂使 SiO 负极相比于纯 Si 负极拥有更小的体积效应和更好的循环及倍率性能，但 SiO 负极材料仍面临以下挑战：(1) 本征电导率较低，致使倍率性能受到影响；(2) 惰性相硅酸锂盐、氧化锂及 SEI 膜的生成不可逆地消耗过多的 Li⁺，诱发比容量的降低及 ICE 低下；(3) 相比传统的石墨负极，显著的体积效应 (~160%) 引发的颗粒机械结构坍塌及界面副反应的持续发生等问题仍存在。

2 SiO 与 MOs 复合改性

为解决上述挑战，最有效的策略之一是将 SiO 与金属氧化物 (MOs) 复合。MOs 与碳基材料相比具有更小的比表面积，可减少 SiO 表面 SEI 膜的形成，降低 Li⁺ 损耗，进而提高其容量；此外，还具有较好的机械强度和化学稳定性，以提高材料的结构稳定性^[45-46]。因此，将 MOs 与 SiO 复合，既能减少电极表面与电解液的直接接触，抑制表面副反应发生以提高首效，又能有效提高 SiO 的导电性及循环稳定性，展现出电化学综合性能的最大优化^[47-49]。关于 SiO 与 MOs 复合改性的报道较为典型的有 TiO₂^[50-52]、MgO^[53]、Fe_xO_y (Fe₂O₃、Fe₃O₄)^[54-55] 及 M_αO_β (V₂O₅、CoO、SnO₂)^[56-58] 等 (图 3)。对于 MOs 改性 SiO 负极而言，机理探究总结最清晰的是 MgO 改性 SiO 负极，其性能提升是通过消耗 SiO 歧化过程中的 SiO₂，以减少 Li⁺ 不可逆损耗，生成具有导电性且可缓解体膨胀的电化学惰性相硅酸镁来实现；而钛氧化物复合改性 SiO，其性能提升并不是通过反应消耗掉钛氧化物，而是与制备工艺、体系结构及界面副反应的减少及 SEI 膜稳定形成均有关。



Fe_xO_y 为铁氧化物; M_nO_β 为其余金属氧化物; FLG 为少层石墨烯; TBT 或 TBOT 为钛酸四丁酯; CTAB 为十六烷基三甲基溴化铵; RGO 为还原氧化石墨烯

图 3 SiO 与 MOs 复合主要研究工作^[50-58]
Fig. 3 Main research work of SiO and MOs combination^[50-58]

3 SiO 与钛氧化物复合改性

与其他 MOs 相比, 钛氧化物中最典型的 TiO₂ 是一种理想的 LIBs 负极材料, 锂化机制为插层反应, 锂化后的 TiO₂ (Li_xTiO₂, 0 ≤ x ≤ 1) 可增强电子电导率和锂离子扩散速率, 且良好的电化学可逆性使得在循环过程中几乎没有不良副反应或初始容量损失^[59-60]。此外, 含有氧缺陷的 TiO₂ (TiO_{2-x}) 因具有较高的导电性, 也逐渐用于硅基负极材料的改性研究。因此, 已有大量的国内外工作探究钛氧化物用于 SiO 改性, 主要有溶胶-凝胶法、水热法、共沉淀法、酸化学辅助刻蚀、湿化学法及静电纺丝工艺, 改性后的复合材料结构主要包括球形核壳、纤维状、多孔结构等, 如图 4 所示^[61-66]。以下将从 SiO 与 TiO₂ 及 TiO_{2-x} 复合改性两方面对其进行综述。

3.1 SiO 与 TiO₂ 复合改性

提高 SiO 负极电化学性能的一种简单可行的方法是进行碳涂层包覆表面处理, 用于硅基负极表面涂层的最常见材料是碳材料^[67]。但单纯通过碳包覆的 SiO 负极难以提升其电化学综合性能, 通常在高倍率充电和放电过程中由于体积效应过大导致碳涂层不足以保持 SiO 结构的完整性。

但若将功能性导电涂层替换常规碳涂层材料或双相涂层包覆, 再结合颗粒结构设计, 有望使 SiO

基复合材料表现出更加优异的综合性能, 发挥其在实际应用的价值。

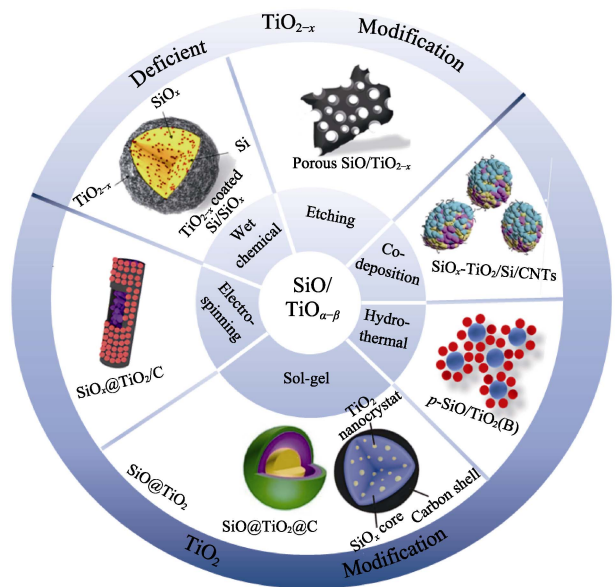


图 4 钛氧化物改性 SiO 负极的主要研究工作^[50-51,61-66]
Fig. 4 Main research work of titanium oxides modified SiO anodes^[50-51,61-66]

TiO₂ 可作为一种优良的电极涂层材料, 具有高杨氏模量、高离子导电性及稳定电极与电解质界面的作用^[68]。2012 年, JEONG 等^[69]以微米级尺寸 SiO

与异丙醇钛 (TTIP) 为主要原料, 通过溶胶-凝胶工艺制备了表面含有 50~150 nm 厚度的锐钛矿型 TiO₂ 涂层的 SiO 负极材料 (SiO@TiO₂)。通过 TEM 对比了 SiO 和具有 TiO₂ 涂层的 SiO 的 TEM 图(图 5a~c), 结果发现, SiO 具有一层极薄的表面涂层, 该层的选区电子衍射 (SAED) 图 (图 5c 中的插图) 显示为锐钛矿型 TiO₂ 相。

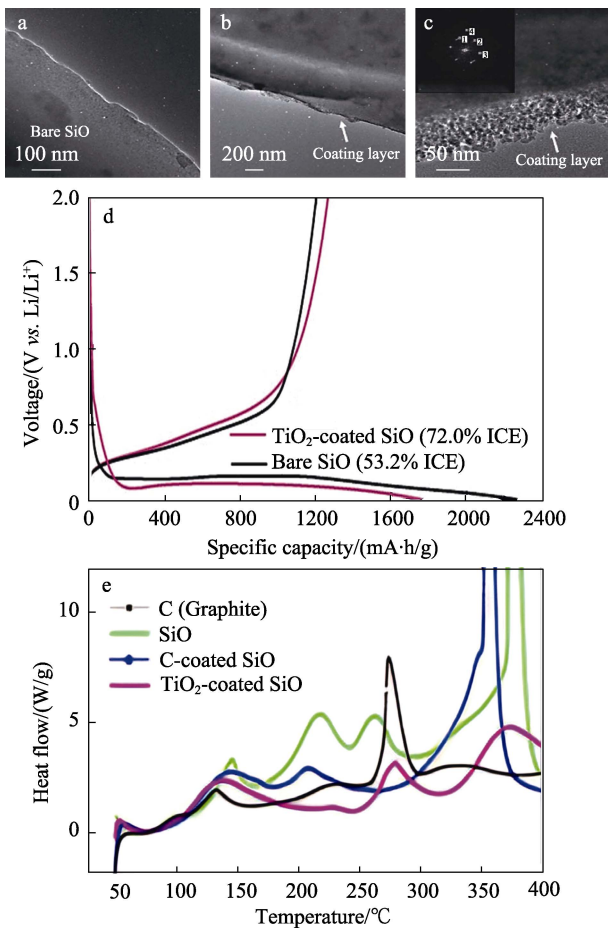


图 5 原始 SiO (a) 和 TiO₂ 涂层的 SiO 的 TEM 图 (b、c); 原始 SiO 和 TiO₂ 涂层的 SiO 的首次充放电曲线 (d); 含有 TiO₂ 涂层的 SiO 与原始 SiO、石墨及碳包覆的 SiO 在首次锂化后的 DSC 曲线 (e) [69]

Fig. 5 TEM images of bare SiO (a) and TiO₂-coated SiO (b, c); Galvanostatic discharge/charge profiles of bare SiO and TiO₂ coated SiO during the first cycle (d); DSC curves of SiO with TiO₂ coating and bare SiO, graphite and carbon-coated SiO after first lithiation (e) [69]

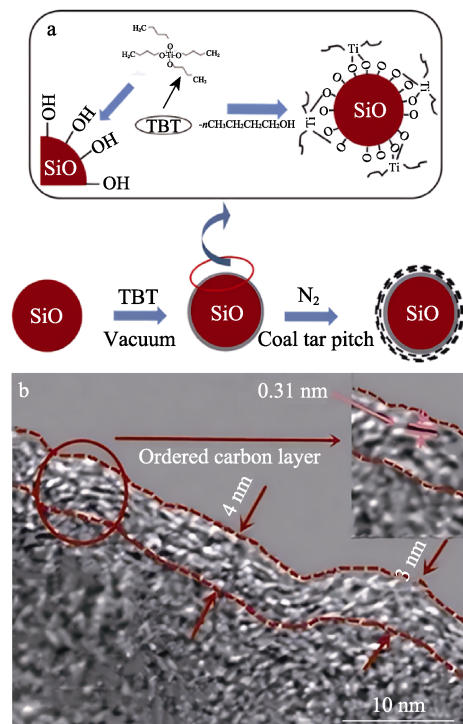
由 SiO 和 TiO₂ 涂层的 SiO 的首次充放电曲线 (图 5d) 可见, 含有 TiO₂ 涂层的 SiO 负极与 SiO 相比, ICE 从 53.2% 提高至 72.0%, 首次可逆比容量达 1265 mA·h/g。并且在 0.1 A/g 电流密度下循环 50 圈后比容量达 750 mA·h/g。这归功于锐钛矿型 TiO₂ 在 1.5~2.0 V 与锂发生可逆反应及其 SEI 膜形成被抑制有关。由含有 TiO₂ 涂层的 SiO 与原始 SiO、石墨

(C) 及碳包覆的 SiO 在首次锂化后的 DSC 曲线 (图 5e) 可知, 首次锂化后生成的钛酸锂物理界面层阻止了锂化的 SiO 和电解质溶液之间在 350~400 °C 急剧且快速的放热反应, 控制了锂化过程中 SiO 在高温下的热行为。

除了单涂层 TiO₂ 改性外, 双涂层设计的引入是提高 SiO 电化学综合性能的另一有效途径。但单纯的碳包覆或 TiO₂ 包覆对 SiO 负极具有一定的局限性, 因此, 通过两者共同涂层包覆, 能使 SiO 负极表现出更优的综合性能。

DOU 等 [70] 通过低温炭化策略在 SiO 表面引入 TiO₂ 的同时设计了有序的碳涂层结构来制备 TC-SiO 复合材料 (图 6a)。图 6b 中的 TEM 表明: TiO₂ 的成功引入促进了 SiO 颗粒表面有序碳涂层的形成。图 6c 显示, 3%TC-SiO (TC 质量分数 3%) 复合材料表现出优异的长循环性能: 复合材料 ICE 达 72%, 在 0.7 A/g 电流密度下循环 450 次比容量达 400 mA·h/g。这源于: (1) TiO₂ 可用作良好的离子导体, 促进 Li⁺ 的传输; (2) TiO₂ 的存在成功地促进了 SiO 颗粒表面有序碳涂层的形成, 有序的碳层不仅能提高微尺寸 SiO 的导电性, 还能缓解 Li⁺ 脱嵌过程中产生的体积膨胀。

随后, DOU 等 [71] 在上述研究的基础上, 分别以钛酸四丁酯 (TBT) 与碳纳米管 (CNT) 为钛源与碳源, 通过酸蚀和高温煅烧等工艺制备了微米级多孔 p-SiO_x@yTiO₂@C 复合材料 (图 6d)。使用钛源 TBT 含量不同, p-SiO_x@yTiO₂@C 复合材料中的 y 值 (TiO₂ 含量) 也不同。



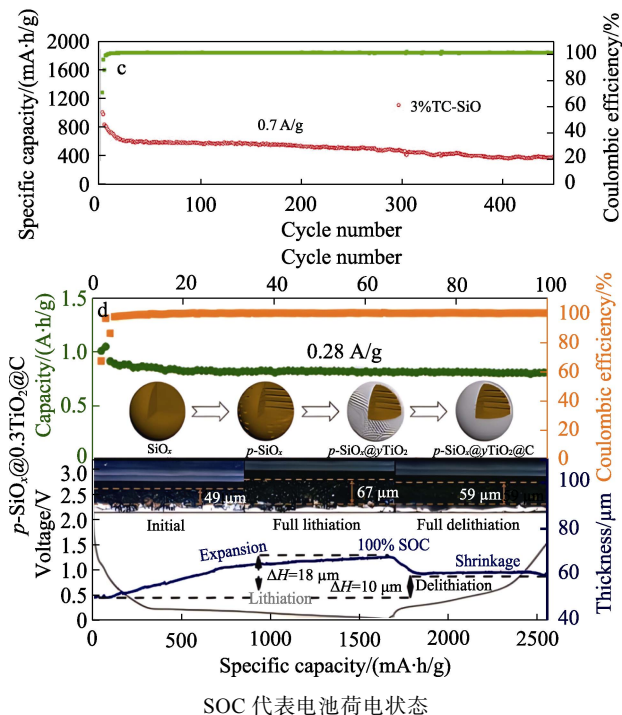


图 6 TC-SiO 复合材料的制备工艺示意图 (a)、TC-SiO 复合材料的 TEM 图 (b) 及长循环性能曲线 (c)^[70]; $p\text{-SiO}_x@y\text{TiO}_2@C$ 复合材料的制备工艺图、长循环曲线、首次放电过程电极厚度变化趋势及极片在不同锂化状态下的部分截面图 (d)^[71]

Fig. 6 Schematic diagram of preparation process of TC-SiO composites (a), TEM image of TC-SiO (b) and long-term cycle performance of TC-SiO composites (c)^[70]; Schematic diagram of preparation process, long cycle curve, changing trend of electrode thickness during the first discharge and the partial cross section of electrode under different lithiation states of $p\text{-SiO}_x@y\text{TiO}_2@C$ composites (d)^[71]

图 6d 表明: 与 $p\text{-SiO}_x$ 材料相比, 引入超薄混合涂层 TiO_2/C (200~400 nm) 后的 $p\text{-SiO}_x@0.3\text{TiO}_2@C$ 首次不可逆体积膨胀率从 70% 降至 20%, 在首次锂化过程中, SiO 电极的最大厚度膨胀率为 37%, 同时表现出优异的循环性能和容量保持率。在 0.28 A/g 电流密度下循环 100 圈仍具有 801.4 mA·h/g 比容量。这是因为, 在此复合材料中 TiO_2 不是简单的物理吸附在 SiO_x 颗粒的表面, 而是通过化学键合作用形成 $\text{Si}-\text{O}-\text{Ti}$ 键, 大大降低了界面电阻并增加了涂层与 SiO_x 的结合, 同时 TiO_2/C 混合涂层作为硬质涂层, 有效地将 SiO_x 微粒的膨胀应力摆动到内部空隙空间, 并且结合了锂离子和电子导电性的优点, 使其表现出更高的 Li^+ 扩散系数。此外, 复合材料的不可逆体积膨胀率低, 确保了材料与集流体之间的有效接触, 从而在反复的充放电循环中形成了更好的导电网络。

科研人员尝试采用不同钛源或碳源用于 SiO 负极材料的改性, 并且取得了较大的进展。PARK 等^[72] 将 TBT 和沥青分别作为钛源和碳源, 通过溶胶-凝

胶工艺制备了具有导电层的 SiO 膜作为 LIBs 的负极材料。首先, SiO 表面的黑色 TiO_2 (BT) 和碳双导电包覆层减少了充放电过程中电极与电解质之间的接触, 抑制其副反应的发生, 从而减少不稳定 SEI 膜的形成; Ti 间隙生成的 TiO_2 形成了导电路径, 使 BT 层具有高的电子和离子导电率, 从而使 $\text{C}/\text{BT}-\text{SiO}$ 复合材料在 0.15 A/g 下首次可逆比容量达 1065 mA·h/g, 且 ICE 可达 71%, 即使在 1.5 A/g 大电流密度下循环 100 圈后仍具有 950 mA·h/g 的比容量。

除了采用溶胶-凝胶法制备双涂层外, 将单工艺结合共同制备也能使得 TiO_2 与碳双层发挥出更好的优势。TAN 等^[62] 以异丙醇钛 (TTIP) 与聚乙烯吡咯烷酮 (PVP) 分别为钛源与碳源, 采用球磨、静电纺丝法与高温炭化工艺共同制备了带有涂层的 $\text{SiO}_x@y\text{TiO}_2/\text{C}$ 纤维复合材料 (图 7a)。首先, 复合涂层结构提高了界面稳定性。 TiO_2/C 涂层可作为缓冲基质, 耐受充放电过程中 SiO_x 的剧烈体积变化, 从而形成更稳定的 SEI 膜。其次, TiO_2/C 涂层可以提供良好且丰富的电荷转移和锂离子扩散通道。由图 7b~c 可见, 复合材料首次可逆比容量达 1125 mA·h/g, ICE 69%, 在 0.4 A/g 电流密度下循环 100 次比容量仍有 885 mA·h/g。XIAO 等^[73] 将通过前驱体转移和流化床化学气相沉积 (CVD) 工艺制备的双壳涂层结构 $\text{SiO}_x@y\text{TiO}_2@C$ 复合材料作为 LIBs 高性能负极材料 (图 7d)。结果表明, 首次可逆比容量高达 1319 mA·h/g, ICE 高达 81%, 在 2 A/g 电流密度下循环 600 圈后仍有 1198 mA·h/g 的比容量。这源于 TiO_2 层与碳层可提高电极的整体界面稳定性, 可作为有效的缓冲层抑制内部体积变化以保持完整性, 提供高效通道促进电子和离子扩散, 增加副反应势垒抑制副反应, 并且表现出较高的副反应阻力及优异的界面稳定性。以此使得双壳结构 $\text{SiO}_x@y\text{TiO}_2@C$ 复合材料表现出高容量、高首效, 具有优异的综合电化学性能。

除此以外, 研究人员尝试将单斜晶系 $\text{TiO}_2(\text{B})$ 用作 SiO 负极涂层材料。据报道, 单斜晶系 $\text{TiO}_2(\text{B})$ 的电化学性能优于锐钛矿和金红石 TiO_2 , 因为单斜晶系 $\text{TiO}_2(\text{B})$ 在晶格中显示出更多的开放通道, 并且作为负极材料时表现出特有的赝电容行为, 这些特性非常有利于 $\text{TiO}_2(\text{B})$ 在锂离子电池硅基负极材料中的商业化应用^[74]。ZHOU 等^[51] 以微米级 SiO 和 TBOT 为主要原料, 通过简单的水热和煅烧工艺合成 $p\text{-SiO}/\text{TiO}_2(\text{B})$ 复合材料, 并评价了其电化学性能 (图 8, 样品名中 1, 2 代表 $p\text{-SiO}$ 与 $\text{TiO}_2(\text{B})$ 质量比分别为 4 : 1 和 3 : 1)。复合材料以硅基材料为主体, 提供高比容量, $\text{TiO}_2(\text{B})$ 主要分布在 $p\text{-SiO}$ 表面, $\text{TiO}_2(\text{B})$ 比其他常见晶型表现出更高的比容量, 其晶体结构还使复合材料有开放的 Li^+ 传输通道, 并且能抑制 SiO 材料的膨胀。从图 8b~e

可得出： p -SiO/TiO₂(B)复合材料表现出优异的循环稳定性和倍率性能，在 0.1 A/g 下循环 100 次后比容量达 730 mA·h/g，即使在 3.2 A/g 大电流密度下比容量仍可达 450 mA·h/g。

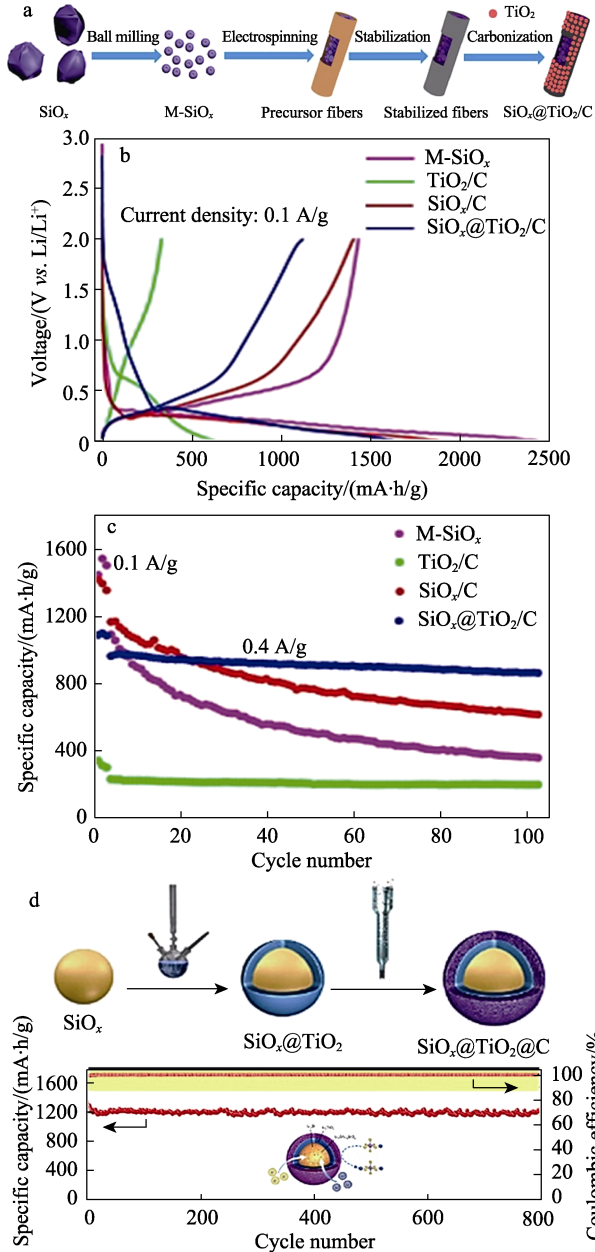


图 7 SiO_x@TiO₂/C 纤维复合材料的制备及电化学性能 (a~c)^[62]; SiO_x@TiO₂@C 复合材料的制备及电化学性能 (d)^[73]

Fig. 7 Preparation process and electrochemical properties of SiO_x@TiO₂/C fiber composites (a~c)^[62]; Preparation process and electrochemical properties of SiO_x@TiO₂@C composites (d)^[73]

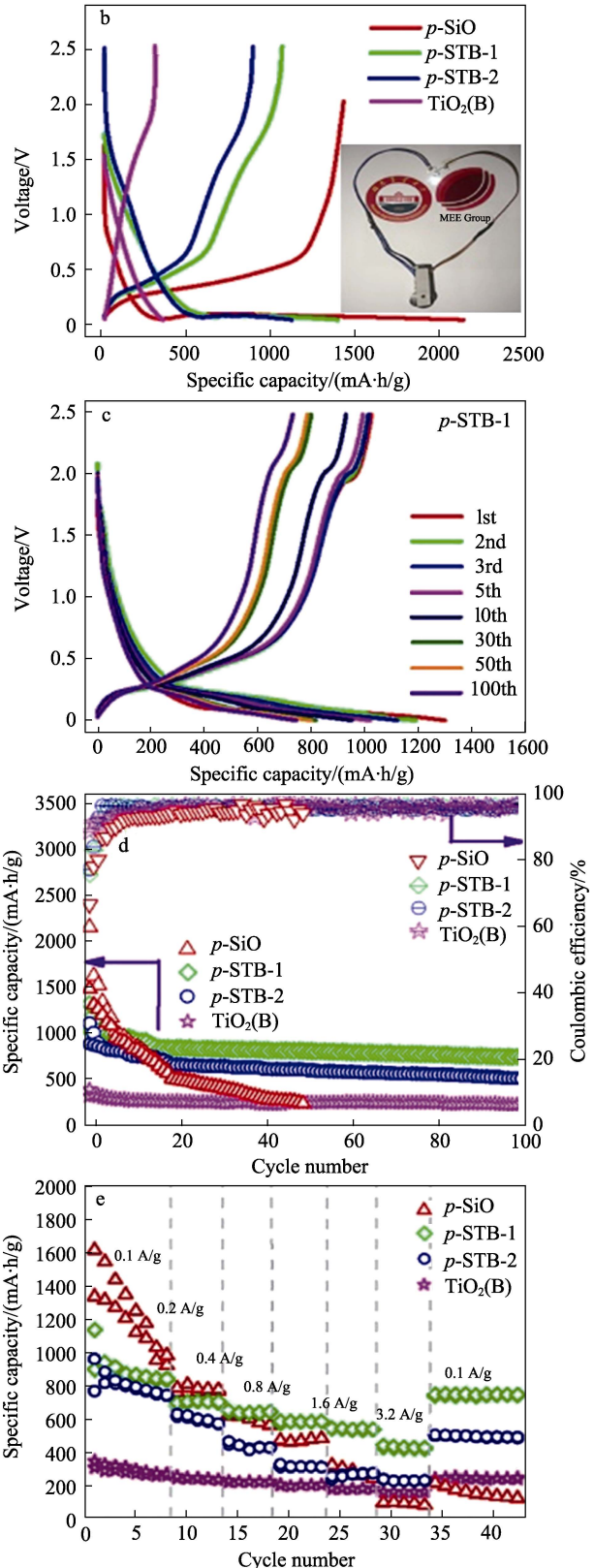


图 8 p -SiO/TiO₂(B)复合材料的制备过程示意图 (a) 及其电化学性能 (b~e)^[51]

Fig. 8 Schematic diagram of preparation process of p -SiO/TiO₂(B) composites (a) and its electrochemical properties (b~e)^[51]

CAI 等^[75]以 SiO 粉末、TBT 及聚丙烯腈 (PAN)

为原材料,通过联合静电纺丝和溶胶-凝胶工艺制备了嵌入 TiO₂ 壳和 3D 碳纳米纤维(CNF)网中的 SiO 复合材料 (SiO@TiO₂/CNF, 图 9)。在复合材料中, TiO₂ 涂层的 SiO 颗粒紧密嵌入互连的 CNF 中。其中, TiO₂ 壳层不仅提供额外的 Li⁺反应位点, 还提供双重保护, 缓冲了 Li⁺存储过程中活性 SiO 的体积膨胀, 从而提高复合材料的可逆容量和循环性能。

SiO@TiO₂/CNF 复合材料首次可逆比容量达 1242 mA·h/g, ICE 达 70%, 在 0.2 A/g 下循环 200 次后比容量仍有 760 mA·h/g, 且 SiO@TiO₂/CNF 复合材料是单片的、自支撑的, 具有一定的机械柔韧性。

与此同时, 制备以 SiO 基体为核心、TiO₂ 或碳材料形成双壳层的结构, 能有效缓解颗粒体膨胀效应, 缩短锂离子传输路径改善循环和倍率性能。

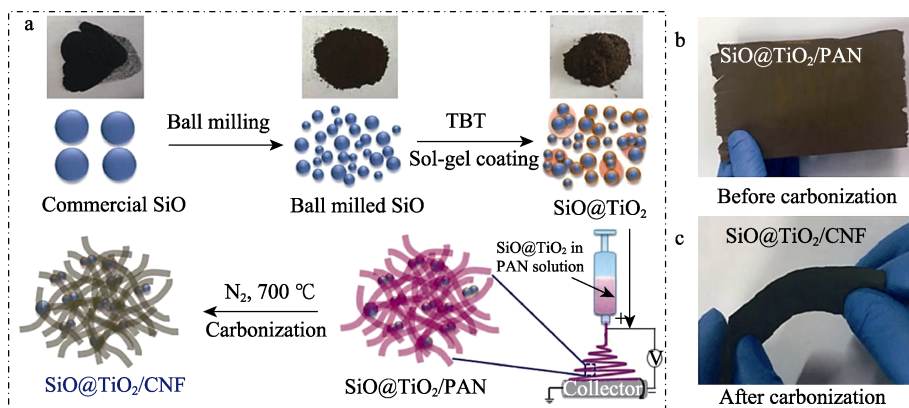


图 9 SiO@TiO₂/CNF 复合材料的制备过程示意图 (a) 及外观形貌 (b、c) [75]

Fig. 9 Schematic diagram of preparation of SiO@TiO₂/CNF composites (a) and their morphological characteristics (b, c) [75]

XU 等^[50]以 SiO 粉末和 TTIP 为主要原料, 采用溶胶-凝胶法和简便的球磨工艺制备了一种核-壳 SiO@TiO₂ 纳米复合材料 (简称 ST-X, X=1、2、3、4 代表 TiO₂ 质量分数分别为 8%、13%、18%和 25%), ST-3 的 ICE 为 79.4%, 在 0.2 A/g 下循环 200 次后, 拥有 901 mA·h/g 的可逆比容量, 具有高首效、优异的循环稳定性及良好的倍率性能。它是由无定形

TiO₂ 包覆的 SiO 纳米颗粒组成。无定形 TiO₂ 壳既可以有效地保持电极完整性并适应循环过程中活性颗粒的体积膨胀, 还增强了 Li⁺传输和 SiO@TiO₂ 纳米复合材料的电化学活性。

LI 等^[66]通过溶胶-凝胶法和碳包覆工艺合理设计与合成了西瓜状结构的 SiO_x-TiO₂@C 纳米复合材料 (图 11)。

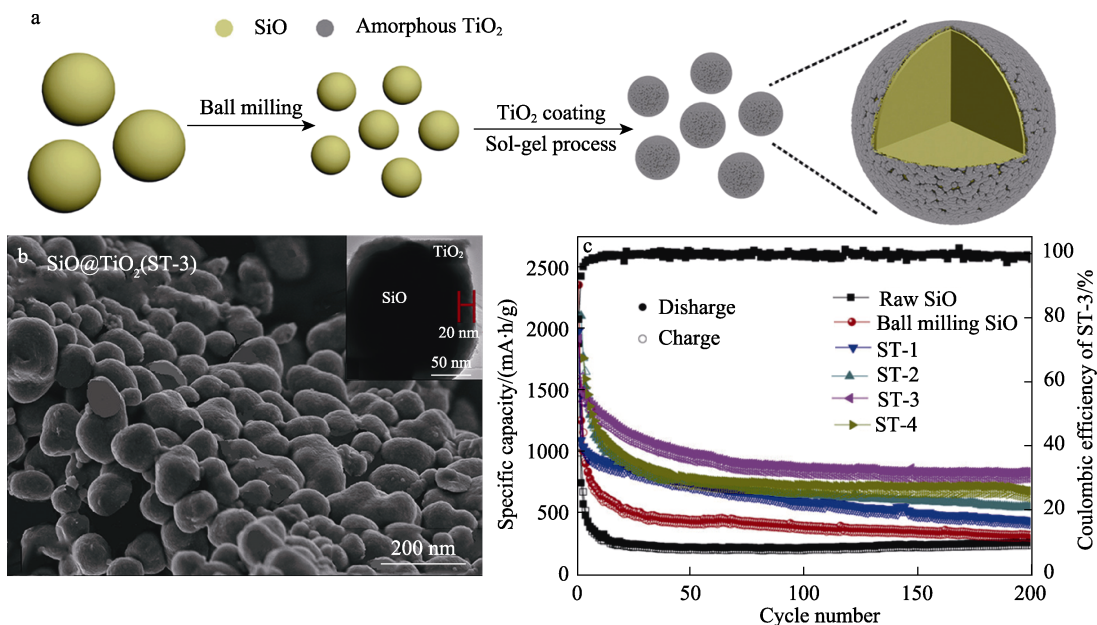


图 10 核壳 SiO@TiO₂ 纳米复合材料的制备过程示意图 (a)、TEM 图 (b) 和循环性能曲线 (c) [50]

Fig. 10 Schematic diagram of preparation process (a), TEM image (b) and cycle performance curves (c) of core-shell SiO@TiO₂ nanocomposites [50]

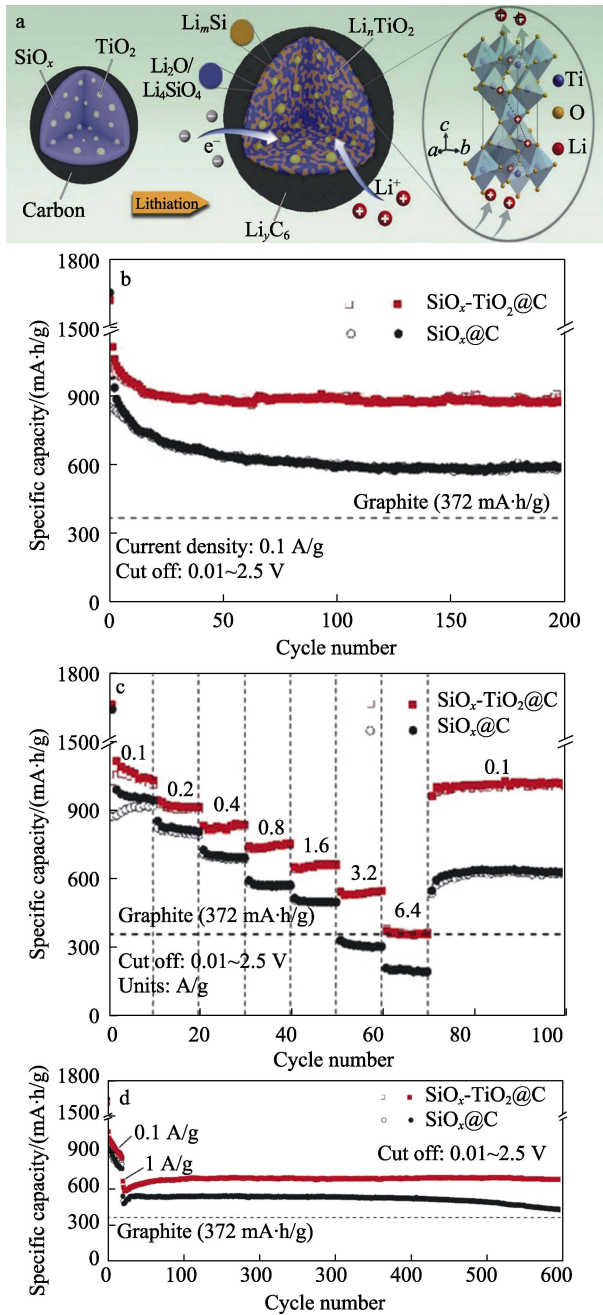


图 11 SiO_x-TiO₂@C 纳米复合的西瓜状结构 (a) 及其电化学性能曲线 (b~d)^[66]

Fig. 11 Watermelon-like structure SiO_x-TiO₂@C nanocomposite (a) and its electrochemical comprehensive performance curve (b~d)^[66]

在西瓜状纳米复合材料结构中, 超细 TiO₂ 纳米晶体均匀地嵌入 SiO_x 颗粒内部, 形成 SiO_x-TiO₂ 双相核, 外层被碳壳包覆。TiO₂ 的掺入导致 Si—O 键的伸长, 削弱了 Si—O 键, 容易被碳还原, 从而实现更低的 O/Si 原子比和更高的 SiO_x 基体的利用率。内部导电锂化后二氧化钛 (Li_mTiO₂) 纳米晶体与外部碳壳一起提高了整个 SiO_x-TiO₂@C 颗粒的导电性, 使体积变化更加均匀, 从而降低了电极过程中的结构应力并保持结构完整性。这些优点共同使 SiO_x-TiO₂@C 纳米复合材料具有优异的电化学性

能。其首次可逆比容量达 1011 mA·h/g, 在 1 A/g 大电流密度下循环 600 圈比容量仍具有 700 mA·h/g。

GONG 等^[61]通过简便的溶胶-凝胶法结合碳涂层工艺制备了具有不同空隙的独特分层蛋黄/双壳层 SiO_x@TiO₂@C (STC3) 纳米球复合材料。结果表明, 复合材料获得了高首效及优越的长循环性能, 在 1 A/g 电流密度下拥有 791.3 mA·h/g 的初始比容量和 84.26% 的高 ICE, 循环 800 圈后放电比容量高达 701.1 mA·h/g。这基于 TiO₂ 壳与外部碳层, 外部碳层不仅增强了导电性, 而且减少了活性材料与电解质之间的副反应; TiO₂ 壳在 SiO_x 基体及其界面之间的空隙空间可以容纳由 SiO_x 基体引起的巨大体积膨胀, 并为放电/充电过程提供独特的缓冲空间, 有效减轻颗粒粉碎和结构破裂, 并且在首次嵌锂过程中生成 Li_mTiO₂ 相可以有效地增强电子扩散并提供较短的 Li⁺ 传输路径。因此, 复合材料的蛋/双壳状结构缩短了锂离子/电子的扩散路径, 促进了电解质在重复氧化还原反应过程中的进入和快速扩散。

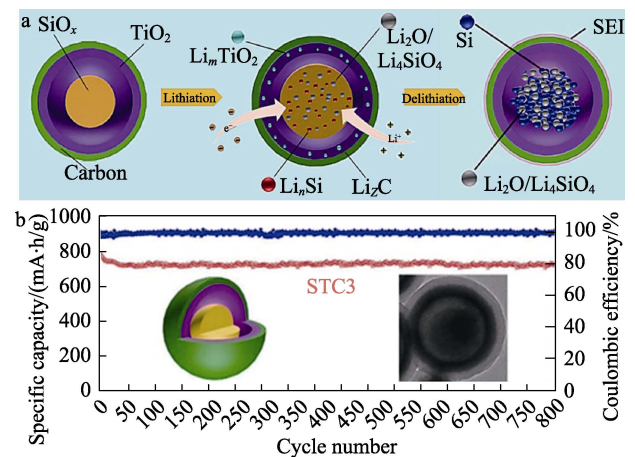


图 12 核-壳 SiO@TiO₂@C 纳米球复合材料的锂化过程示意图 (a) 及长循环性能 (b)^[61]

Fig. 12 Schematic diagram of lithiation process (a) and long-term cycle performance (b) of core-shell SiO@TiO₂@C nanosphere composites^[61]

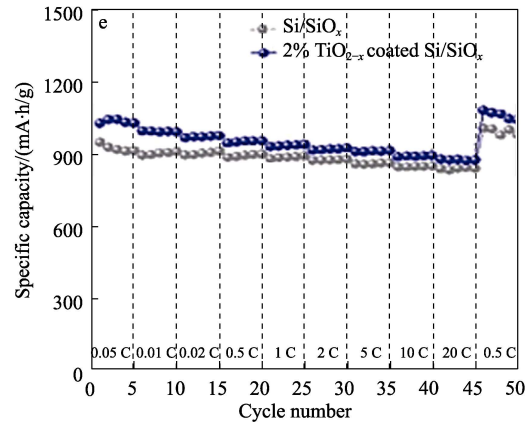
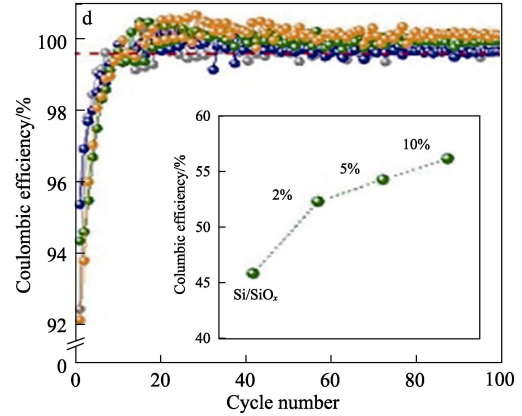
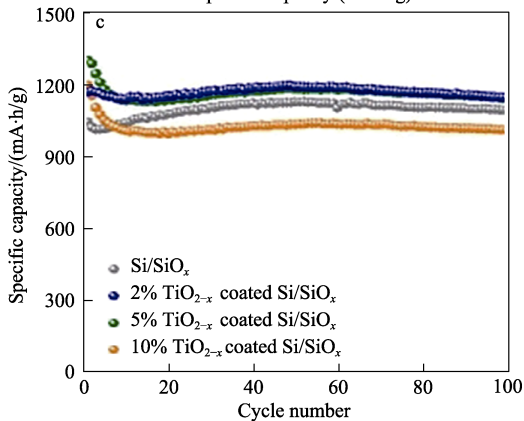
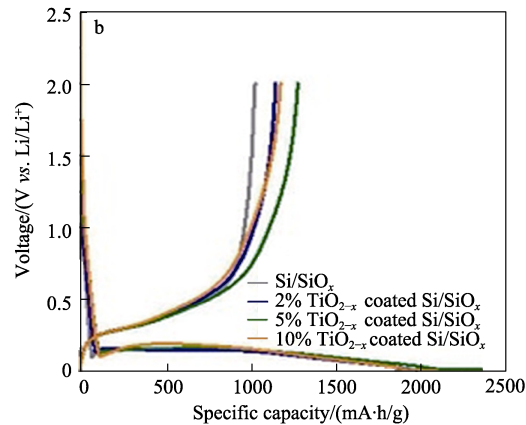
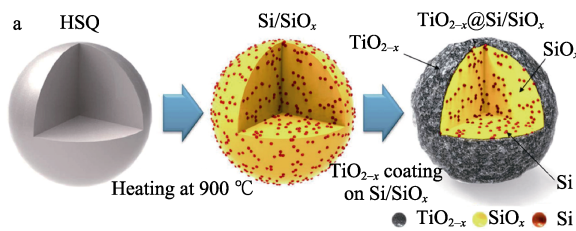
上述结果表明, TiO₂ 能显著提高 SiO 电化学综合性能, 其改性机理为: (1) 将 TiO₂ 与碳材料共形成双涂层, 锂化后的 TiO₂ 能有效改善电荷转移提供锂离子扩散路径, 提高复合材料导电性; (2) 颗粒构型设计结合双涂层策略, 可使 TiO₂ 最大程度发挥缓冲作用, 在提高导电性的同时, 还能改善体膨胀效应, 进而提高循环和倍率性能; (3) TiO₂ 作为有效导电离子均匀涂层, 通过颗粒构型精心设计, 如具有纳米化蛋黄壳或西瓜状等颗粒结构, 使得包覆层薄而致密, 孔隙大大减少, 极大地增加副反应势垒, 表现出较高的副反应阻力及优异的界面稳定性, 因此有效抑制活性材料与电解质副反应发生, 减少锂离子过多损耗, 在拥有优异的循环和倍率性能同时,

有效提高首效。

3.2 SiO 与 TiO_{2-x} 复合改性

构造内部缺陷是增强电极材料导电性的常用方法。具有氧缺陷的二氧化钛 (TiO_{2-x}), 因其较窄的禁带宽度而具有相对较高的导电性能^[76]。PARK 等^[77]首次将 TiO_{2-x} 用于缓解硅负极的体积膨胀问题和导电性能。近几年也被科研人员逐渐应用于 SiO 的电化学性能改善工作中。

BAE 等^[65]通过在水溶液中用钛酸丁酯 [$Ti(OBu)_4$] 对 Si/SiO_x 纳米球 (SiO_x 为基体) 进行简单的表面涂层, 设计具有核壳结构的 $TiO_{2-x}@Si/SiO_x$ 纳米球 (图 13)。在纳米球中 Ti 原子可以很容易从 Si/SiO_x 相中吸收 O 来还原 Si, 形成表面导电 TiO_{2-x} 相, 含有 Ti^{3+} 的 TiO_{2-x} 的较小禁带宽度直接影响局域电子结构, TiO_{2-x} 涂层的引入使复合材料的初始库仑效率和可逆容量有所提高, 并且坚固的 TiO_{2-x} 涂层能提高 Si/SiO_x 纳米球在 LIBs 中的实际应用的可靠性。所得的负极材料在 200 mA/g 下表现出 1200 mA·h/g 的高可逆比容量, 在 60 °C 下高温存储 48 h, 容量保持率仍高达 82.5%。



其中, HSQ 为氢硅氧烷; 百分数为 TiO_{2-x} 的质量分数
图 13 $TiO_{2-x}@Si/SiO_x$ 纳米球制备示意图 (a) 及电化学性能 (b~e)^[65]

Fig. 13 Schematic diagram of preparation process (a) and electrochemical performance of $TiO_{2-x}@Si/SiO_x$ nanospheres (b~e)^[65]

2023 年, XU 等^[64]通过银辅助化学蚀刻 (AgACE) 方法, 在 SiO 颗粒中引入了丰富的孔隙, 随后在 H_2 气氛下进行热处理, 在多孔 SiO 表面原位引入含有缺陷的 TiO_{2-x} 来制备多孔 SiO/TiO_{2-x} 复合材料 ($p-SiO/TiO_{2-x}$, 图 14)。多孔结构可缩短锂离子的扩散路径, 并提供足够的空间来容纳快速充放电过程中 SiO 颗粒的反复体积变化; 其次, 电极上包覆的 TiO_{2-x} 有利于形成稳定的 SEI 层, 同时可以作为缓冲层维持电极材料的稳定性; 最后, 巨大的比表面积倾向于在快速锂化和脱锂过程中为锂离子提供丰富的表面活性位点, 从而确保 $p-SiO/TiO_{2-x}$ 复合材料具有良好的电化学性能。合成的 $p-SiO/TiO_{2-x}$ 复合材料展现出优异的循环和高倍率性能, 在 1.0 A/g 的电流密度下循环 300 次后具有 501.2 mA·h/g 的高比容量和 52.41% 的容量保持率, 即使在 2.0 A/g 下, 它在 500 次循环后仍保持 423 mA·h/g 的可逆比容量。

在引入 TiO_{2-x} 的同时, 掺杂一些半径较小的杂原子填补缺陷, 也能达到提高电导率和缓解体膨胀的效果。LAI 等^[78]通过溶剂热和热还原工艺, 制备了含有 $TiO_{0.6}N_{0.4}$ 涂层的 SiO_x 复合材料 ($SiO_x-TiO_{0.6}N_{0.4}$)。在复合材料中, 高导电性、热化学稳定性的 $TiO_{0.6}N_{0.4}$

涂层不仅有利于电极材料中电子和锂离子的快速传输，而且可以抑制极端的体积膨胀、缓解结构应力，从而保持整个电极结构的完整性。因此，复合材料具有 70% 的高 ICE，首次可逆比容量为 1570 mA·h/g；在 0.5 A/g 电流密度下，循环 250 圈后比容量仍达 854 mA·h/g。

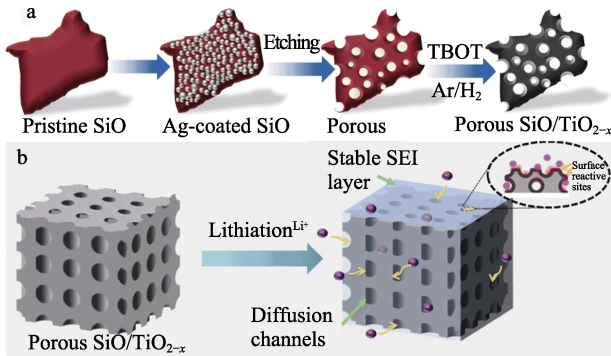


图 14 多孔 SiO₂/TiO_{2-x} 复合材料的制备过程示意图 (a) 及锂化示意图 (b) [64]

Fig. 14 Schematic diagram of preparation process (a) and lithiation of porous SiO₂/TiO_{2-x} composites (b) [64]

通过上述 SiO 与 TiO_{2-x} 复合改性，也证实了 TiO_{2-x} 能有效改善复合材料的电化学性能。总结改性机理如下：引入 O 缺陷，使 TiO_{2-x} 具有较小的禁带宽度，作为壳层时可为活性材料提供更低的电子跃迁势垒，使其具有优异的导电性能；在引入 O 缺陷的基础上掺杂杂原子，在改善体系导电性的同时，还能增加电荷载流子数量，加快锂扩散速率，增强其倍率性能；将壳层或多孔设计的缓释体积膨胀效应策略与引入氧缺陷及掺杂杂原子相结合，既能减少颗粒与电解液的过多接触和锂离子的损耗，又抑制了副反应的发生，使其在提高首效的同时具有优异的循环和倍率性能。

表 1 总结了近 10 年钛氧化物用于改性 SiO 的策略及电化学性能。由表 1 可以看出，将钛氧化物用于改性 SiO，既提高了首效，又表现出优良的循环稳定性，证实了将钛氧化物用于 SiO 电化学综合性能的改良是一种有效的策略。

表 1 近 10 年主要钛氧化物改性 SiO 的不同策略及电化学性能

Table 1 Different strategies and electrochemical properties of main titanium oxides modified SiO in the past ten years

负极材料	制备策略	结构	首次可逆比容量 (ICE) / (mA·h/g)	循环圈数/比容量/(mA·h/g)	电流密度/ (A/g)	年份与参考文献
SiO@TiO ₂	溶胶-凝胶法	涂层包覆	1265(72.0%)	50/750	0.1	2012 ^[69]
TC-SiO	低温炭化法	涂层包覆	997(72%)	450/400	0.7	2018 ^[70]
SiO _x -TiO ₂ @C	溶胶-凝胶法	西瓜状	1011(63%)	600/700	1	2018 ^[66]
SiO@TiO ₂ /CNF	静电纺丝+溶胶-凝胶法	3D 导电网络+外壳缓冲相	1242(70%)	200/760	0.2	2019 ^[75]
TiO ₂ /SiO _x /C	热聚合+煅烧+刻蚀法	纳米复合	1084(—)	100/421	0.335	2019 ^[79]
SiO@TiO ₂	球磨+溶胶-凝胶法	纳米核壳	1558(79.4%)	200/901	0.2	2019 ^[50]
p-SiO/TiO ₂ (B)	水热法+高温煅烧	微米颗粒	876(79%)	100/730	0.1	2019 ^[51]
p-SiO _x @yTiO ₂ @C	酸蚀+高温煅烧	多孔颗粒	1006(67%)	500/588	0.7	2020 ^[71]
SiO _x -TiO ₂ @RGO	液相共沉积+高能球磨+静电自组法	纳米颗粒	952(—)	500/470	0.5	2020 ^[52]
SiO@C/TiO ₂	高能球磨+溶胶-凝胶法	纳米核壳球状	1542(97%)	200/860	2	2020 ^[80]
SiO _x @TiO ₂ @C	前驱体转移+流化床 CVD	双壳涂层	1319(81%)	600/1198	2	2020 ^[73]
C/BT-SiO	溶胶-凝胶法	微米颗粒	1065(71%)	100/950	1.5	2021 ^[72]
SiO _x @TiO ₂ /C	球磨+静电纺丝+高温炭化	微米纤维	1125(69%)	100/885	0.4	2021 ^[62]
SiO@TiO ₂	溶胶-凝胶法+高温固相法	微米颗粒	1376(75%)	150/710	0.1	2021 ^[81]
SiO/TiO ₂ -TiN	溶胶凝胶法+高能球磨	微米颗粒	923(—)	250/760	0.5	2021 ^[82]
SiO _x @TiO ₂ @NC	溶胶凝胶法+冷冻干燥法	微米颗粒	700(—)	650/633	0.5	2021 ^[83]
SiO _x -TiO _{0.6} N _{0.4}	溶剂热+热还原工艺	涂层包覆	1570(70%)	250/854	0.5	2022 ^[78]
SiO _x -TiO ₂ /Si/CNTs	液相共沉淀法+高能球磨法	微米颗粒	1550(73%)	100/800	0.1	2022 ^[63]
p-SiO/TiO _{2-x}	刻蚀+热还原工艺	多孔颗粒	1232(—)	500/432	2	2023 ^[64]

注：“—”为未给出；TC 为钛酸四丁酯与碳共同包覆；CNTs 为碳纳米管；NC 为氮掺杂碳；BT 为黑色二氧化钛。

4 结束语与展望

目前，在金属氧化物改性 SiO 电化学性能中，钛氧化物最具有优势。未来改性 SiO 电化学性能应

重点关注以下几个方面：

(1) 选择合适晶型的 TiO₂ (金红石、锐钛矿及单斜晶等) 和碳源 (RGO、CNTs、PVN 及 PVP 等) 与各种单工艺策略相结合，制备以 SiO 基体为核芯，

TiO₂ 与碳材料为双缓冲均匀包覆层的核壳结构, 可有效地降低材料的比表面积, 抑制副反应的发生及减少 Li⁺ 的不可逆损耗, 可提高 SiO 复合材料的电化学综合性能, 实现首效、长循环和倍率性能的有效改善, 以满足实际应用的需求。

(2) TiO_{2-x} 具有相对较小的禁带宽度, 通过引入含有 O 缺陷的 TiO_{2-x} 可有效提高电导率。同时结合颗粒多孔及纳米设计策略的协同效应, 巨大的比表面积在快速锂化和去锂化过程中为锂离子提供丰富的表面活性位点, 可有效提高其电导率且改善锂扩散动力学; 利用 TiO_{2-x} 固有的热稳定特性, 既能实现 SiO 基复合材料满足 LIBs 大倍率下循环要求, 又可满足实际应用的热稳定性。

(3) TiO₂ 改善 SiO 负极电化学性能显著, 可从商业化角度考虑, 加大全电池产品研发, 平衡不同改性策略的边际成本和收益, 推动其商业化进程。

(4) TiO_{2-x} 提高 SiO 负极电化学性能的改性工作较为新颖, 有关报道较少, 可在后续研究中考虑掺入氮、硼及磷等原子半径很小的异质原子, 这能提供更多的活性位点, 促进 Li⁺ 氧化还原反应来提高电化学性能; 选择合适的制备工艺, 考虑将 Ti₂O₃ 与 SiO 复合, 或是另一种解决 SiO 体积效应及低电导率不足的有效途径。

(5) 考虑到 SiO 自有复杂的微观结构, 改性后的复合材料体系势必会含有众多的表面和界面相, 可能导致体系复杂, 给分析测试带来困难, 因此, 建议在选择合适的钛源前驱体和实验工艺参数后 (如水解含量、退火温度及保温时间等), 利用软件算法模拟一个化学复杂性最低的系统, 对研究最终产物 SiO 基复合材料的物理和化学性质、分析其电化学性能的机理提供具有科学意义的数据。

为开发综合性能良好的高能量密度负极材料, 将低成本钛氧化物用于改性 SiO 制备硅氧基材料以用于 LIBs 长寿命、高功率输出的要求是一种重要策略。坚信随着设备端、工艺端等联合升级作用下, SiO 基负极在 LIBs 的渗透率会逐年提高, 并且在电化学储能领域和实现“双碳”目标中发挥重要作用。

参考文献:

- [1] MALLAPATY S. How China could be carbon neutral by mid-century[J]. *Nature*, 2020, 586(7830): 482-484.
- [2] YANG Z G, ZHANG J L, KINTNER-MEYER M C W, *et al.* Electrochemical energy storage for green grid[J]. *Chemical Reviews*, 2011, 111(5): 3577-3613.
- [3] CHU S, CUI Y, LIU N. The path towards sustainable energy[J]. *Nature Materials*, 2017, 16(1): 16-22.
- [4] LIU Y Y, ZHOU G M, LIU K, *et al.* Design of complex nanomaterials for energy storage: Past success and future opportunity[J]. *Accounts of Chemical Research*, 2017, 50(12): 2895-2905.
- [5] MA X, ZHANG Z J, WANG J M, *et al.* Tuning dual three-dimensional porous copper/graphite composite to achieve diversified utilization of copper current collector for lithium storage[J]. *Rare Metals*, 2021, 40: 2802-2809.
- [6] SUN L, LIU Y X, SHAO R, *et al.* Recent progress and future perspective on practical silicon anode-based lithium ion batteries[J]. *Energy Storage Materials*, 2022, 46: 482-502.
- [7] WANG F, LI P, LI W, *et al.* Electrochemical synthesis of multidimensional nanostructured silicon as a negative electrode material for lithium-ion battery[J]. *ACS Nano*, 2022, 16(5): 7689-7700.
- [8] ASHURI M, HE Q R, SHAW L L. Silicon as a potential anode material for Li-ion batteries: Where size, geometry and structure matter[J]. *Nanoscale*, 2016, 8(1): 74-103.
- [9] WANG S (王帅), MA Y Z (马杨洲), SONG G S (宋广生), *et al.* Research progress on surface modification of silicon anode for lithium-ion batteries[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2022, 39(11): 2161-2171.
- [10] ZHU G J, LUO W, WANG L J, *et al.* Silicon: Toward eco-friendly reduction techniques for lithium-ion battery applications[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 7(43): 24715-24737.
- [11] CHEN T, WU J, ZHANG Q L, *et al.* Recent advancement of SiO_x based anodes for lithium-ion batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2017, 363: 126-144.
- [12] LIU Z H, YU Q, ZHAO Y L, *et al.* Silicon oxides: A promising family of anode materials for lithium-ion batteries[J]. *Chemical Society Reviews*, 2019, 48(1): 285-309.
- [13] LI H Y, LI H D, YANG Z W, *et al.* SiO_x anode: From fundamental mechanism toward industrial application[J]. *Small*, 2021, 17(51): 2102641-2102661.
- [14] YAO N N, ZHANG Y, RAO X H, *et al.* A review on the critical challenges and progress of SiO_x-based anodes for lithium-ion batteries[J]. *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*, 2022, 29(4): 876-895.
- [15] ZHANG F Z, MA Y Y, JIANG M M, *et al.* Boron heteroatom-doped silicon-carbon peanut-like composites enables long life lithium-ion batteries[J]. *Rare Metals*, 2022, 41(4): 1276-1283.
- [16] LI Z L, TAO X, YANG Y Z, *et al.* Enhanced cycling performance of SiO_x microparticles uniformly coated with graphene sheets[J]. *Electrochimica Acta*, 2022, 421: 140469.
- [17] KUO C Y, HSU H P, LAN C W. Scalable chemical prelithiation of SiO/C anode material for lithium-ion batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2023, 558: 232599.
- [18] TANG W T, FENG L, WEI X J, *et al.* Three-dimensional crosslinked PAA-TA hybrid binders for long-cycle-life SiO_x anodes in lithium-ion batteries[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2022, 14(51): 56910-56918.
- [19] GUO X T, LI W T, ZHANG Q Y, *et al.* Ultrasmall metal (Fe, Co, Ni) nanoparticles strengthen silicon oxide embedded nitrogen-doped carbon superstructures for long-cycle-life Li-ion-battery anodes[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 432: 134413.
- [20] ZHANG H Y, HU R Z, FENG S R, *et al.* SiO-Sn₂Fe@C composites with uniformly distributed Sn₂Fe nanoparticles as fast-charging anodes for lithium-ion batteries[J]. *eScience*, 2022, 3(1): 100080.
- [21] LI J L (李俊岭), LI T (李涛), LI W W (李伟伟), *et al.* Recent progress on TiO₂-based composites for li-ion battery anodes[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress (化工进展)*, 2017, 36(5): 1755-1762.
- [22] MABERY C F. The composition of certain products from the cowles electrical furnace[J]. *Journal of the Franklin Institute*, 1886, 122(4):

- 271-274.
- [23] XIAO X F, ZHANG X F, WEI H C, *et al.* Synthesis the SiO powders by a new method[C]/IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. IOP Publishing, 2019, 562(1): 012094.
- [24] BRADY G W. A study of amorphous SiO[J]. The Journal of Physical Chemistry, 1959, 63(7): 1119-1120.
- [25] TEMKIN R J. An analysis of the radial distribution function of SiO₂[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 1975, 17(2): 215-230.
- [26] PHILIPP H R. Optical and bonding model for non-crystalline SiO_x and SiO_xN_y materials[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 1972, 8: 627-632.
- [27] PHILIPP H R. Optical properties of non-crystalline Si, SiO, SiO_x and SiO₂[J]. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 1971, 32(8): 1935-1945.
- [28] SCHULMEISTER K, MADER W. TEM investigation on the structure of amorphous silicon monoxide[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2003, 320(1/2/3): 143-150.
- [29] NOVIKOV Y N, GRITSENKO V A. Large-scale potential fluctuations caused by SiO_x compositional inhomogeneity[J]. Physics of the Solid State, 2012, 54(3): 493-498.
- [30] HIRATA A, KOHARA S, ASADA T, *et al.* Atomic-scale disproportionation in amorphous silicon monoxide[J]. Nature Communications, 2016, 7(1): 11591-11597.
- [31] XU K. Interfaces and interphases in batteries[J]. Journal of Power Sources, 2023, 559: 232652.
- [32] ZHANG L H, LIU Y Z, GUO F M, *et al.* Optimal microstructure of silicon monoxide as the anode for lithium-ion batteries[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2022, 14(46): 51965-51974.
- [33] LEE J K, YOON W Y, KIM B K. Kinetics of reaction products of silicon monoxide with controlled amount of Li-ion insertion at various current densities for Li-ion batteries[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2014, 161(6): 927-933.
- [34] YASUDA K, KASHITANI Y, KIZAKI S, *et al.* Thermodynamic analysis and effect of crystallinity for silicon monoxide negative electrode for lithium ion batteries[J]. Journal of Power Sources, 2016, 329: 462-472.
- [35] NAGAI R, KITA F, YAMADA M, *et al.* Development of highly reliable high-capacity batteries for mobile devices and small-to medium-sized batteries for industrial applications[J]. Energy, 2003, 450(400): 350.
- [36] MIYACHI M, YAMAMOTO H, KAWAI H, *et al.* Analysis of SiO anodes for lithium-ion batteries[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2005, 152(10): 2089.
- [37] YU B C, HWA Y, PARK C M, *et al.* Reaction mechanism and enhancement of cyclability of SiO anodes by surface etching with NaOH for Li-ion batteries[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2013, 1(15): 4820-4825.
- [38] NAGAO Y, SAKAGUCHI H, HONDA H, *et al.* Structural analysis of pure and electrochemically lithiated SiO using neutron elastic scattering[J]. Journal of The Electrochemical Society, 2004, 151(10): 1572.
- [39] SU Y S, HSIAO K C, SIREESHA P, *et al.* Lithium silicates in anode materials for Li-ion and Li metal batteries[J]. Batteries, 2022, 8(1): 2.
- [40] YANG J, TAKEDA Y, IMANISHI N, *et al.* SiO_x-based anodes for secondary lithium batteries[J]. Solid State Ionics, 2002, 152: 125-129.
- [41] CHO J H, XIAO X C, VERBRUGGE M W, *et al.* Influence of oxygen content on the structural evolution of SiO_x thin-film electrodes with subsequent lithiation/delithiation cycles[J]. ACS Applied Energy Materials, 2022, 5(11): 13293-13306.
- [42] JUNG S C, KIM H J, KIM J H, *et al.* Atomic-level understanding toward a high-capacity and high-power silicon oxide (SiO material)[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2016, 120(2): 886-892.
- [43] VELUCHAMY A, DOH C H, KIM D H, *et al.* Improvement of cycle behaviour of SiO/C anode composite by thermochemically generated Li₄SiO₄ inert phase for lithium batteries[J]. Journal of Power Sources, 2009, 188(2): 574-577.
- [44] KIM T, PARK S, OH S M. Solid-state nmr and electrochemical dilatometry study on Li⁺ uptake/extraction mechanism in SiO electrode[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2007, 154(12): 1112.
- [45] DU J K, LI Q M, CHAI J L, *et al.* Review of metal oxides as anode materials for lithium-ion batteries[J]. Dalton Transactions, 2022, 51(25): 9584-9590.
- [46] WANG S, WU Q Y, CAI Z F, *et al.* Significantly enhanced performance of Li-storage *via in-situ* oxidation of silicon particles by zinc oxide[J]. Materials Today Communications, 2023, 36: 106504.
- [47] XUE H J, WU Y Q, ZOU Y G, *et al.* Unraveling metal oxide role in exfoliating graphite: New strategy to construct high-performance graphene-modified SiO_x-based anode for lithium-ion batteries[J]. Advanced Functional Materials, 2020, 30(21): 1910657.
- [48] LI H Y (李辉阳), ZHU S Y (朱思颖), LI S (李莎), *et al.* Influencing factors and promotion strategies of the first-cycle coulombic efficiency of silicon suboxide anodes in lithium-ion batteries[J]. Chemical Journal of Chinese Universities (高等学校化学学报), 2021, 42(8): 2342-2358.
- [49] SHEN D (沈丁), CHEN T C (陈天才), JIA M Y (贾梦圆), *et al.* Research progress on SiO_x and its composite anode materials for lithium ion battery[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society (硅酸盐学报), 2022, 50(8): 1-14.
- [50] XU D H, CHEN W Y, LUO Y L, *et al.* Amorphous TiO₂ layer on silicon monoxide nanoparticles as stable and scalable core-shell anode materials for high performance lithium ion batteries[J]. Applied Surface Science, 2019, 479: 980-988.
- [51] ZHOU N, WU Y F, ZHOU Q, *et al.* Enhanced cycling performance and rate capacity of SiO anode material by compositing with monoclinic TiO₂ (B)[J]. Applied Surface Science, 2019, 486: 292-302.
- [52] JIANG Y, LIU S, DING Y W, *et al.* Modification based on primary particle level to improve the electrochemical performance of SiO-based anode materials[J]. Journal of Power Sources, 2020, 467: 228301.
- [53] XU B B, SHEN H L, GE J W, *et al.* Improved cycling performance of SiO_x/MgO/Mg₂SiO₄/C composite anode materials for lithium-ion battery[J]. Applied Surface Science, 2021, 546: 148814.
- [54] LIM A S, KIM J, HWA Y, *et al.* Fe₂O₃/N-doped carbon-modified SiO_x particles *via* ionic liquid as anode materials for Li-ion batteries[J]. Journal of Applied Electrochemistry, 2022, 52(8): 1163-1171.
- [55] LIAO C, WU S P. Pseudocapacitance behavior on Fe₃O₄-pillared SiO_x microsphere wrapped by graphene as high performance anodes for lithium-ion batteries[J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 355: 805-814.
- [56] HUANG A M, ZHANG X M, ZHANG Q, *et al.* Stereoactive metallic vanadium oxide barriers to boost silicon-based lithium-ion storage[J]. Advanced Materials Interfaces, 2022, 9(27): 2201246.
- [57] WANG P, SUN Z T, LIU H, *et al.* Strategic synthesis of sponge-like structured SiO_x@C@CoO multifunctional composites for high-performance and stable lithium-ion batteries[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2021, 9(34): 18440-18453.
- [58] YUAN T X, TANG R H, XIAO F M, *et al.* Modifying SiO as a ternary composite anode material (SiO_x/G/SnO₂@C) for lithium battery with high Li-ion diffusion and lower volume expansion[J].

- Electrochimica Acta, 2023, 439: 141655.
- [59] WEI J, LIU J X, DANG Y C, *et al.* A review of nanostructured TiO₂ application in Li-ion batteries[J]. *Advanced Materials Research*, 2013, 750: 301-306.
- [60] MADIAN M, EYCHMÜLLER A, GIEBELER L. Current advances in TiO₂-based nanostructure electrodes for high performance lithium ion batteries[J]. *Batteries*, 2018, 4(1): 7.
- [61] GONG Q H, WANG H Q, SONG W H, *et al.* Tunable synthesis of hierarchical yolk/double-shelled SiO_x@TiO₂@C nanospheres for high-performance lithium-ion batteries[J]. *Chemistry*, 2021, 27(8): 2654-2661.
- [62] TAN F J, GUO H J, WANG Z X, *et al.* Electrospinning-enabled SiO@TiO₂/C fibers as anode materials for lithium-ion batteries[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, 888: 161635.
- [63] JIANG J L, OU Y H, JIANG Y, *et al.* Preparation of SiO_x-TiO₂/Si/CNTs composite microspheres as novel anodes for lithium-ion battery with good cycle stability[J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2022, 33(14): 11025-11037.
- [64] XU Y, LI Y, QIAN Y, *et al.* Deficient TiO_{2-x} coated porous SiO anodes for high-rate lithium-ion batteries[J]. *Inorganic Chemistry Frontiers*, 2023, 10(4): 1176-1186.
- [65] BAE J, KIM D S, YOO H, *et al.* High-performance Si/SiO_x nanosphere anode material by multipurpose interfacial engineering with black TiO_{2-x}[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(7): 4541-4547.
- [66] LI Z L, ZHAO H L, LV P P, *et al.* Watermelon-like structured SiO_x-TiO₂@C nanocomposite as a high-performance lithium-ion battery anode[J]. *Advanced Functional Materials*, 2018, 28(31): 1605711.
- [67] KIM J H, SOHN H J, KIM H, *et al.* Enhanced cycle performance of SiO-C composite anode for lithium-ion batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2007, 170(2): 456-459.
- [68] LINDSTRÖM H, SÖDERGREN S, SOLBRAND A, *et al.* Li⁺ ion insertion in TiO₂ (anatase). 1. Chronoamperometry on CVD films and nanoporous films[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 1997, 101(39): 7710-7716.
- [69] JEONG G, KIM J H, KIM Y U, *et al.* Multifunctional TiO₂ coating for a SiO anode in Li-ion batteries[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22(16): 7999-8004.
- [70] DOU F, SHI L Y, SONG P G, *et al.* Design of orderly carbon coatings for SiO anodes promoted by TiO₂ toward high performance lithium-ion battery[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 338: 488-495.
- [71] DOU F, WENG Y H, CHEN G R, *et al.* Volume expansion restriction effects of thick TiO₂/C hybrid coatings on micro-sized SiO_x anode materials[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 387: 124106.
- [72] PARK Y, LEE J. Silicon monoxide with black titania and carbon coating layer as an anode material for lithium-ion batteries[J]. *Applied Surface Science*, 2021, 554: 149512.
- [73] XIAO Z X, YU C H, LIN X Q, *et al.* TiO₂ as a multifunction coating layer to enhance the electrochemical performance of SiO_x@TiO₂@C composite as anode material[J]. *Nano Energy*, 2020, 77: 105082.
- [74] CAO M L, TAO L M, LV X W, *et al.* Phosphorus-doped TiO₂-B nanowire arrays boosting robust pseudocapacitive properties for lithium storage[J]. *Journal of Power Sources*, 2018, 396: 327-334.
- [75] CAI X, LIU W, YANG S Y, *et al.* Dual-confined SiO embedded in TiO₂ shell and 3D carbon nanofiber web as stable anode material for superior lithium storage[J]. *Advanced Materials Interfaces*, 2019, 6(10): 1801800.
- [76] TOMINAKA S, YOSHIKAWA H, MATSUSHITA Y, *et al.* Topotactic reduction of oxide nanomaterials: Unique structure and electronic properties of reduced TiO₂ nanoparticles[J]. *Materials Horizons*, 2014, 1(1): 106-110.
- [77] PARK A R, SON D Y, KIM J S, *et al.* Si/Ti₂O₃/reduced graphene oxide nanocomposite anodes for lithium-ion batteries with highly enhanced cyclic stability[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7(33): 18483-18490.
- [78] LAI G Y, WEI X J, ZHOU B B, *et al.* Engineering high-performance SiO_x anode materials with a titanium oxynitride coating for lithium-ion batteries[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2022, 14(44): 49830-49838.
- [79] WANG X Y, XIA Y G, ZUO X X, *et al.* Synergistic effects from super-small sized TiO₂ and SiO_x nanoparticles within TiO₂/SiO_x/carbon nanohybrid lithium-ion battery anode[J]. *Ceramics International*, 2019, 45(11): 14327-14337.
- [80] LIU L, LI X X, HE G, *et al.* SiO@C/TiO₂ nanospheres with dual stabilized architecture as anode material for high-performance Li-ion battery[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, 836: 155407.
- [81] ZHANG M X (张美霞), XU Y B (徐亚彬), YI L (易丽), *et al.* Preparation and lithium storage properties of TiO₂ modified SiO materials[J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society (硅酸盐学报)*, 2021, 49(10): 2115-2122.
- [82] LIU L Q, ZHONG X, LI M Q. Synergistic effect of TiO₂ and TiN on the electrochemical performance of SiO as anodes for lithium ion battery[J]. *Journal of Materials Science*, 2021, 56(12): 7587-7597.
- [83] LIU D J, HAN Z L, YANG X L, *et al.* Preparation of SiO@TiO₂@N-doped carbon composite using chitin as carbon precursor for high-performance lithium storage[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, 891: 162076.