

钛基复合材料用于钠离子电池负极的长循环性能研究

叶春林, 孙雪姣*, 郝燕荣, 吕舒骏, 杨慧敏

(内蒙古科技大学, 内蒙古 包头 014010)

摘要: 钠离子电池(SIBs)是一种可替代锂离子电池的绿色清洁能源。由于TiO₂具有化学稳定性好和廉价易得的优点,被作为一种优异的插入式负极材料广泛应用于钠离子电池。通过溶胶-凝胶法合成TiO₂@MWCNTs纳米复合材料,并利用X射线衍射、透射电子显微镜和扫描电子显微镜对复合材料的晶体结构和形貌进行表征。以TiO₂@MWCNTs纳米材料为负极组装钠离子电池,并对其电化学性能进行测试。在0.1 A/g电流密度下,该电池的初始放电容量可达477 mA·h/g,在循环1 000圈以后,放电容量仍然可以保持在181 mA·h/g,呈现出优异的长循环性能。

关键词: 钠离子电池; 负极材料; TiO₂; 电化学性能

中图分类号: TQ152

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2022)06-0140-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2022.06.028

Long-term cycle performances of titanium-based composites as anode material for sodium-ion batteries

YE Chun-lin, SUN Xue-jiao*, HAO Yan-rong, LV Shu-jun, YANG Hui-min

(Inner Mongolia University of Science & Technology, Baotou 014010, China)

Abstract: Sodium-ion battery is considered as promising alternative to lithium-ion battery. TiO₂ is deemed to be a very promising insertion-type anode material for sodium-ion battery because of its good chemical stability and low cost. TiO₂@MWCNTs nanocomposites are synthesized by sol-gel method. The crystal structure and morphology of TiO₂@MWCNTs nanocomposites are characterized by means of X-ray diffraction, transmission electron microscope and scanning electron microscope. Sodium-ion battery is assembled with TiO₂@MWCNTs as anode material, and its electrochemical properties are tested. The initial discharge capacity of the battery is 477 mAh·g⁻¹ at a current density of 0.1 A·g⁻¹. Its discharge capacity still remains at 181 mAh·g⁻¹ after 1 000 cycles, showing an excellent long-term cycle performance.

Key words: sodium-ion batteries; anode material; TiO₂; electrochemical performances

锂离子电池因具有能量密度高、循环寿命长、工作电压高等优点,被广泛用于电动汽车、航空航天、电子信息设备等领域^[1]。但由于锂在自然界的丰度很低且分布不均匀,因此锂离子电池面临原料枯竭和成本升高等问题。钠元素与锂元素处于同一主族,具有相似的物理化学性质,且钠元素以盐的形式广泛存在于陆地和海洋中,具有储量丰富、供应量大、价格低廉等优势,因此,钠离子电池成为代替锂离子电池最有前途的储能技术^[2-4]。然而钠离子的半径大于锂离子半径,这使得钠离子在商业化的石墨负极材料中嵌入和脱出引起严重的体积膨胀,影响电极材料的结构稳定性,获得具有优异性能的钠离子电池负极材料亟待进一步探究。

二氧化钛(TiO₂)具有化学稳定性好、工作电位

适宜、价格低廉等优点,被广泛用于锂离子电池、太阳能电池和超级电容器等储能器件。二氧化钛主要包括锐钛矿、金红石、板钛矿和TiO₂(B) 4种晶型,其中锐钛矿相TiO₂具有适宜钠离子扩散的通道尺寸、结构稳定且电化学性能优异,能够实现钠离子可逆嵌入与脱出^[5-7]。研究人员通过对TiO₂纳米结构调控制备了TiO₂纳米管^[8-9]、TiO₂纳米片^[10]、TiO₂纳米纤维^[11]、TiO₂纳米颗粒^[12]等微观形貌钠离子电池负极材料,从而进一步增加与电解液的接触面积,提高钠离子电池的循环稳定性和倍率性能。但TiO₂本身导电性较差,导致电极材料在循环过程中不可逆容量较大且电子电导率较低^[13]。与碳材料复合是一类有效提升电极材料性能的方法,碳纳米管、石墨烯和碳纳米纤维等碳基材料在钠离子电

收稿日期:2021-06-24;修回日期:2022-04-02

基金项目:国家自然科学基金青年基金(21902080);内蒙古自然科学基金(0406022003);内蒙古自治区大学生创新创业训练计划项目(202010127022)

作者简介:叶春林(2001-),男,本科生,研究方向为钠离子电池负极材料,1375842987@qq.com;孙雪姣(1989-),女,硕士,讲师,研究方向为高效储能技术,通讯联系人,sunxuejiaojys@163.com。

池负极材料中应用较为广泛^[14-17],其中多壁碳纳米管(MWCNTs)是由多个碳纳米管嵌套而成,具有比表面积大、活性位点多的优势,嵌套结构为电子和离子提供了更多的传输通道,同时管与管之间的间距使MWCNTs具有轻质多孔的特性,与其他碳材料相比,能够在物质表面形成碳缓冲层,抑制钠离子脱嵌过程中引起的体积效应。

笔者通过简单的溶胶-凝胶法制备了锐钛矿相TiO₂和TiO₂-MWCNTs复合材料,MWCNTs附着在TiO₂表面,在TiO₂表面形成了碳缓冲层,提升复合材料的电导率,抑制体积效应,使TiO₂@MWCNTs负极材料具有优良的稳定性和长循环性能。

1 实验材料和方法

1.1 实验材料

钛酸四丁酯(TBT)、乙酰丙酮、乙醇购于试剂公司,以上化学药品均为分析纯,未经进一步纯化使用。

1.2 TiO₂@MWCNTs 复合材料制备

采用溶胶-凝胶法制备TiO₂前驱体,将10 mL钛酸四丁酯(TBT)、70 mL乙醇、0.5 mL乙酰丙酮混合至烧杯中,加入2 mL去离子水,在均匀搅拌中陈化48 h制备凝胶液,将乳白色凝胶液放入真空冷冻干燥机中干燥24 h,将干燥后的粉末在玛瑙研钵中研磨后,得到白色TiO₂纳米颗粒。取15 mg MWCNTs和300 mg制备的白色TiO₂纳米颗粒分别加入两杯去离子水中,超声处理2 h分散均匀,将MWCNTs悬浊液于TiO₂溶液中混合,在85℃下充分搅拌12 h,使2种物质混合均匀,得到灰黑色絮状物,对混合液进行抽滤,用去离子水和乙醇洗去残留的杂质离子,随后将灰黑色沉淀转移至平面皿中,在真空干燥箱中烘干。干燥后的粉末置于管式炉中400℃煅烧2 h,升温速率为5 min/℃,以增强TiO₂锐钛矿晶型。冷却后经研磨获得黑灰色TiO₂@MWCNTs复合纳米颗粒。

依照上述制备TiO₂@MWCNTs的过程,在不加MWCNTs情况下合成了TiO₂纳米颗粒。

1.3 电化学测试

通过制备浆料涂覆铜箔制备工作电极。将TiO₂@MWCNTs、乙炔黑、聚偏氟乙烯(PVDF)按质量比8:1:1的比例进行混合并研磨,之后向其中加入8滴N-甲基吡咯烷酮(NPM)进行充分研磨,研磨40 min后制成黑色黏稠浆料。将制备好的浆料用50 μm厚的制膜器均匀涂覆在铜箔集流体表面,

80℃真空干燥12 h,然后在压力10 MPa下制成电极片。在Ar气保护的手套箱中以自制电极片为负极,钠片为对电极,中间加入玻璃纤维做隔膜防止电池短路,1.0 mol/L高氯酸钠(NaClO₄)/碳酸乙烯酯(EC)-碳酸二甲酯(DMC)和5% FEC添加剂作为电解液组装成2025型扣式电池。室温下利用上海辰华CHI760E电化学工作站进行循环伏安(CV)和电化学阻抗谱(EIS)测试,CV测试扫描电压范围为0.01~3.0 V,扫描速率为0.1 mV/s;EIS测试振幅设定为10 mV,频率范围为10 000~0.01 Hz。恒流充放电曲线与倍率性能测试在LAND-CT2001A型电池测试系统中进行。

2 结果与讨论

2.1 结构表征

所制备复合材料的XRD图谱如图1所示。由图1中可以看出,复合材料的特征峰与锐钛矿相TiO₂标准卡片(JCPDS No.21-1272)的标准峰一一对应,没有杂峰出现,说明MWCNTs的复合没有改变TiO₂的晶型,且制备的复合材料具有较好的结晶度。

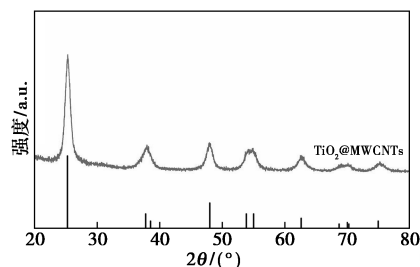


图1 TiO₂@MWCNTs的XRD图谱

对溶胶-凝胶法合成的TiO₂以及TiO₂@MWCNTs复合材料进行SEM表征,结果如图2所示。从图2中可以看出,制备的TiO₂呈椭圆球形相互连接在一起,复合MWCNTs后,TiO₂形貌没有发生改变,MWCNTs类似于棉絮状附着在TiO₂表面。TiO₂作为结构骨架能够避免MWCNTs发生团聚,这

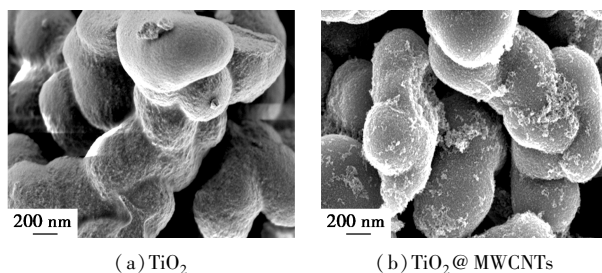


图2 TiO₂和TiO₂@MWCNTs的SEM图

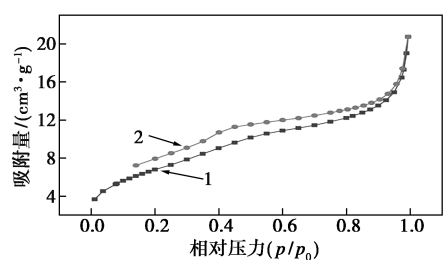
种复合结构不仅能够提高材料导电性,而且在 TiO₂ 表面形成了缓冲碳层,能够抑制体积效应,从而提升整个体系的循环稳定性和倍率性能。

比表面积和孔径分布是影响材料电化学性能的重要因素,TiO₂@MWCNTs 和 TiO₂ 的 N₂ 吸附-脱附曲线及 TiO₂@MWCNTs 的孔径分布如图 3 所示。由图 3 中可以看出,在 3.33 nm 处存在明显的尖峰,表明复合材料具有介孔结构。经测试得到 TiO₂@MWCNTs 的比表面积和吸附孔体积分别为 108.51 m²/g 和 0.141 cm³/g,均高于 TiO₂ 的 24.94 m²/g 和

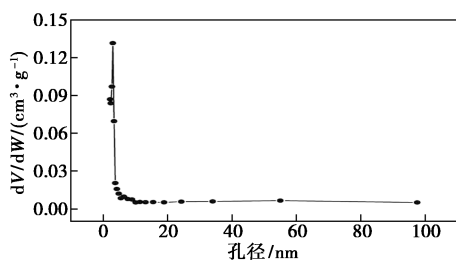
0.03 cm³/g。较大的比表面积和丰富的孔道结构有利于复合材料与电解液充分接触,提升其电化学性能。

2.2 电化学性能测试

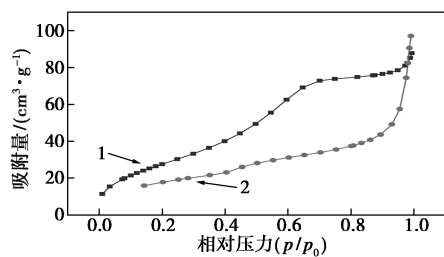
TiO₂@MWCNTs 的电化学性能测试结果如图 4 所示。从图 4(a)中可以看出,TiO₂@MWCNTs 在 0.1 A/g 下的恒流充放电曲线的首圈脱钠和嵌钠容量分别为 477 mA·h/g 和 147 mA·h/g,库伦效率为 30.8%,这与首圈放电曲线在 1.2 V 左右的平台相对应,归因于 SEI 膜形成过程中发生的不可逆反应。在第 100 次和第 500 次的循环中表现出优异的循环稳定性,库伦效率分别为 99.5% 和 99.8%。从图 4(b)中可以看出,随着电流密度的增加,TiO₂@MWCNTs 的充放电比容量逐渐减小,且均高于相同电流密度下 TiO₂ 的放电比容量。在 2 A/g 的电流密度下,TiO₂@MWCNTs 仍可以保持 97 mA·h/g 的可逆容量。当电流密度恢复到 0.1 A/g 时,放电比容量为 153 mA·h/g,充放电容量恢复良好,显示出较好的循环可逆性。而 TiO₂ 在 2 A/g 的电流密度下的放电容量仅为 56 mA·h/g,说明 MWCNTs 与 TiO₂ 复合后提升了电极材料的倍率性能。这是因为 MWCNTs 在 TiO₂ 表面所形成的缓冲层能够抑制 Na⁺ 脱出/嵌入过程中的体积变化。除了倍率性能外,电极材料的循环稳定性也是影响钠离子性能的重要因素,从图 4(c)中可以看出,在初始循环中电池的放电比容量呈现先衰减后上升的趋势,这是电极材料活化的过程,随着电解液与负极材料充分浸润和 SEI 膜的稳定会使比容量提升^[13,18-19]。在循环 225 次后,TiO₂@MWCNTs 的放电比容量增加至 251 mA·h/g,在随后的循环中比容量略有下降,这是因为 TiO₂@MWCNTs 的颗粒发生了破裂,形成了更小的颗粒,比表面积增大,导致放电比容量陡然升高,在后续过程中趋于稳定。经过 1 000 次循环后比容量稳定在 181 mA·h/g,库伦效率为 99.6%,TiO₂@MWCNTs 比 TiO₂ 显示出更优异的长循环性能,MWCNTs 的加入不仅可以抑制电极材料的体积



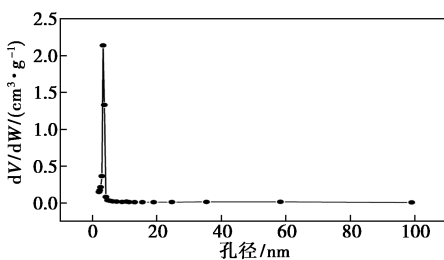
1—吸附曲线;2—脱附曲线
(a) TiO₂ 的 N₂ 吸附-脱附曲线



(b) TiO₂ 的孔径分布

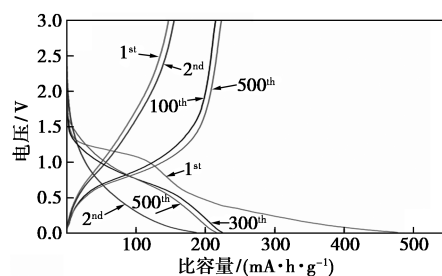


1—吸附曲线;2—脱附曲线
(c) TiO₂@MWCNTs 的 N₂ 吸附-脱附曲线

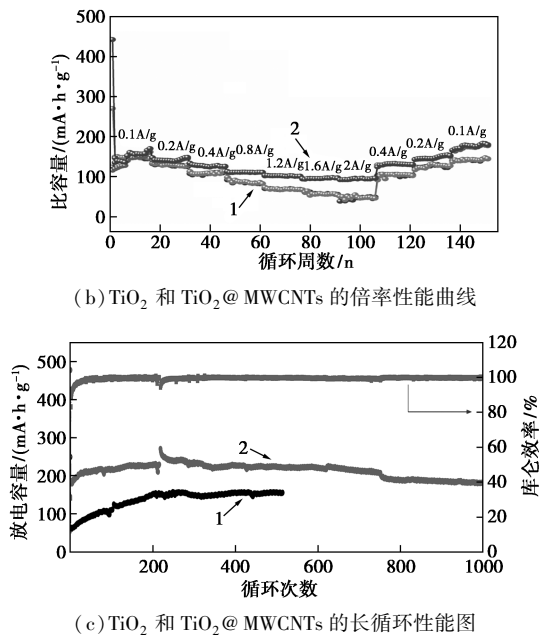


(d) TiO₂@MWCNTs 的孔径分布

图 3 TiO₂ 和 TiO₂@MWCNTs 的 N₂ 吸附-脱附曲线及孔径分布图

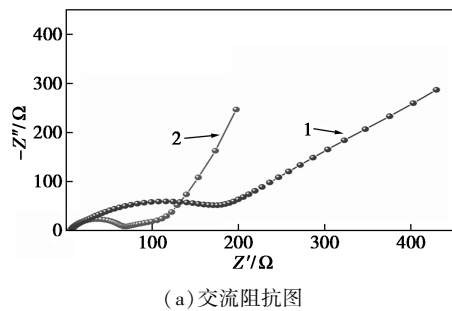


1—TiO₂; 2—TiO₂@MWCNTs
(a) TiO₂@MWCNTs 的充放电曲线

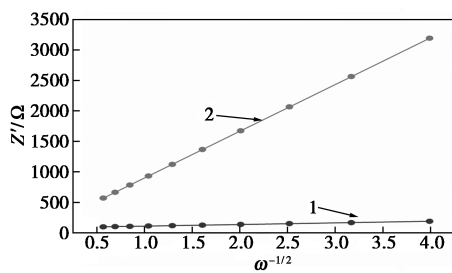
图4 TiO₂@MWCNTs 的电化学性能测试结果

变化,也能够稳定电极的微观结构,从而增强材料的循环稳定性。

为了进一步研究加入 MWCNTs 对电极材料反应动力学的影响,分别对 TiO₂ 和 TiO₂@MWCNTs 材料所组装的钠离子半电池进行电化学阻抗(EIS)分析,结果如图 5 所示。从图 5(a)中可以看出,图中的半圆对应于电荷转移电阻,而直线对应于钠离子在电极材料中的扩散,高频区中 TiO₂@MWCNTs 电



(a) 交流阻抗图

(b) 低频区的 $Z' - \omega^{-1/2}$ 拟合曲线1—TiO₂; 2—TiO₂@MWCNTs图5 TiO₂ 和 TiO₂@MWCNTs 的交流阻抗图及其在低频区的 $Z' - \omega^{-1/2}$ 拟合曲线

极所对应的半圆直径小于 TiO₂ 电极,表明离子在 TiO₂@MWCNTs 中的电荷转移电阻较小,而低频区中 TiO₂@MWCNTs 电极的直线斜率大于 TiO₂ 电极,说明 Na⁺ 的扩散能力增强。因此, MWCNTs 与 TiO₂ 复合能够增强电极材料的电化学性能。Na⁺ 的扩散系数的计算式为:

$$D = (R^2 T^2) / (2A^2 n^4 F^4 C^4 \sigma_w^2) \quad (1)$$

式中: D 为 Na⁺ 扩散系数; R 为理想气体常数; T 为热力学温度; A 为活性材料的面积; n 为电子转移数目; F 为法拉第常数; C 是电极中钠离子的浓度; σ_w 是 Warburg 因子。根据式(2)对 $Z' - \omega^{-1/2}$ 的函数曲线进行拟合,其中斜率表示 σ_w 的值,如图 5(b)所示,依据斜率可判断 TiO₂@MWCNTs 有较高的钠离子扩散系数,表明 MWCNTs 加入增强了 TiO₂ 的电子电导率,从而改善了复合材料的电化学性能。

$$Z' = R_e + R_{ct} + \sigma_w \omega^{-1/2} \quad (2)$$

3 结论

采用溶胶-凝胶法制备 TiO₂@MWCNTs 复合材料,并将其作为钠离子电池负极材料,在 0.1 A/g 的电流密度下, TiO₂@MWCNTs 电极的首圈放电容量高达 477 mA·h/g,库伦效率为 30.77%。在 2 A/g 的电流密度下, TiO₂@MWCNTs 可以保持 97 mA·h/g 的可逆容量。当电流密度恢复到 0.1 A/g 时,放电比容量为 153 mA·h/g,充放电容量恢复良好,显示出了较好的循环可逆性。经过 1 000 次循环后比容量稳定在 181 mA·h/g,库伦效率为 99.6%,具有优异的长循环性能。因此, TiO₂@MWCNTs 在钠离子电池中具有良好的应用前景。

参考文献

- [1] Zhong S, Liu H, Wei D, et al. Long-aspect-ratio N-rich carbon nanotubes as anode material for sodium and lithium ion batteries[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 395: 125054.
- [2] 余彦. 氧空位助力柔性钠离子电池[J]. 物理化学学报, 2020, 36(5): 14-15.
- [3] 曹斌, 李喜飞. 钠离子电池炭基负极材料研究进展[J]. 物理化学学报, 2020, 36(5): 89-104.
- [4] 朱子翼, 张英杰, 董鹏, 等. 高性能钠离子电池负极材料的研究进展[J]. 化工进展, 2019, 38(5): 2222-2232.
- [5] 闫冬. 二氧化钛微结构的优化设计及其电化学储钠性能的研究[D]. 上海: 华东师范大学, 2018.
- [6] 胡彬. 钛基钠离子电池负极材料制备与性能研究[D]. 上海: 上海交通大学, 2014.

(下转第 148 页)

表 4 不同摩尔比的纳米纤维电荷吸附能力

$n(\text{Pt}) : n(\text{Co})$	氢气吸附电荷/C	$n(\text{Pt}) : n(\text{Co})$	氢气吸附电荷/C
Pt/C	2.681×10^{-3}	3:1	2.327×10^{-3}
5:1	3.031×10^{-3}	2:1	2.228×10^{-3}
4:1	2.656×10^{-3}	1:1	1.973×10^{-3}

由表 4 中可以看出,当铂钴摩尔比逐渐提高时,其氢气吸附电荷能力也逐渐增加。当铂钴摩尔比为 5:1 时,其氢气吸附电荷能力最强,此时的总电荷值约为 $3.031 \times 10^{-3} \text{ C}$ 。

3 结论

(1) 以旋转静电法进行纺丝,通过改变旋转转速、电场电压、铂钴摩尔比获得最佳的纺丝参数组合。当 PVP 溶液质量分数为 10%、酒精与去离子水质量比为 1:1、六氯铂酸与乙酸钴质量分数为 2%、铂钴摩尔比为 4:1、纺丝器转速为 1 600 r/min、供应电压为 13 kV、收集距离为 12 cm、针孔孔径为 0.21 mm 时,制备出的 PtCo 合金具有最佳的纳米级纤维型态,此时纤维丝的平均直径为 76 nm,偏差值为 14 nm。

(2) 当纺丝器转速过高、过低和高压电过高、过低时,均导致溶剂挥发不完全,使纤维型态出现团聚现象,进而影响纤维型态。当改变铂钴摩尔比、提高铂摩尔分数时,纤维直径也随之变细。

(3) CV 测试结果表明,当铂钴摩尔比为 5:1 时,

(上接第 143 页)

- [7] 刘黎,王先友,曹国忠.钠离子电池钛基负极材料研究进展[J].储能科学与技术,2016,5(3):292-302.
- [8] Yan D, Pan L. A new sodium storage mechanism of TiO_2 for sodium ion batteries[J]. *Inorganic Chemistry Frontiers*, 2016, 3(4):464-468.
- [9] Yuan Y F, Chen Q, Zhu M, *et al.* Nano tube-in-tube CNT@void@ TiO_2 @C with excellent ultrahigh rate capability and long cycling stability for lithium ion storage[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, 851:156795.
- [10] Fu W, Li Y, Chen M, *et al.* An orderly arrangement of layered carbon Nanosheet/ TiO_2 nanosheet stack with superior artificially interfacial lithium pseudocapacity[J]. *Journal of Power Sources*, 2020, 468:228363.
- [11] Huo J, Xue Y, Wang X, *et al.* TiO_2 /carbon nanofibers doped with phosphorus as anodes for hybrid Li-ion capacitors[J]. *Journal of Power Sources*, 2020, 473:228551.
- [12] Kunnamareddy M, Rajendran R, Sivagnanam M, *et al.* Nickel and sulfur codoped TiO_2 nanoparticles for efficient visible light photocatalytic activity[J]. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 2021, 31(6):2615-2626.
- [13] Yin J, Yang H, Kong W, *et al.* Highly compacted TiO_2 /C

PtCo 纳米纤维的氢气吸附能力最强,氢气吸附总电荷值为 $3.031 \times 10^{-3} \text{ C}$ 。

参考文献

- [1] 朱红,葛奉娟,许韵华,等.质子交换膜燃料电池用碳纳米管载铂催化剂的研究[J].北京交通大学学报,2003,27(3):50-53.
- [2] 何璧.WC 增强复合催化剂的制备及其析氢性能研究[D].重庆:西南大学,2014.
- [3] 唐亚文,包建春,周益明,等.碳纳米管负载铂催化剂的制备及其对甲醇的电催化氧化研究[J].无机化学学报,2003,19(8):905-908.
- [4] 刘卫锋.Pt/C 及合金催化剂的研制[D].大连:中国科学院大连化学物理研究所,2002.
- [5] 符蓉,郑俊生,王喜昭,等.还原热处理条件对 Pt-Fe/C 合金催化剂性能的影响[J].物理化学学报,2011,27(9):2141-2147.
- [6] 吴浩,潘智勇,宗保宁,等.非晶态 Ni 合金催化剂用于低温甲烷化反应的研究[J].化工进展,2005(3):75-78.
- [7] 崔鑫,林瑞,赵天天,等.过渡金属合金催化剂催化作用机理研究进展[J].化工进展,2014,33(1):150-157.
- [8] Dabirian F, Hosseini R S, Pishavar A. The effects of operating parameters on the fabrication of polyacrylonitrile nanofibers in electrocentrifuge spinning[J]. *Fibers & Polymers*, 2013, 14(9):1497-1504.
- [9] Higgins D C, Ye S, Knights S, *et al.* Highly durable platinum-cobalt nanowires by microwave irradiation as oxygen reduction catalyst for PEM fuel cell[J]. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2012, 15(6):B83.
- [10] Sugawara, Yu, Konno, *et al.* Formation of Pt skin layer on ordered and disordered Pt-Co alloys and corrosion resistance in sulfuric acid[J]. *Electrocatalysis*, 2017, 9(5):539-549. ■
- [11] ... microspheres via in-situ surface-confined intergrowth with ultra-long life for reversible Na-ion storage[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2021, 582:526-534.
- [14] 卢晓霞,董升阳,陈志杰,等.碳包覆 $\text{Ti}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ 纳米片的制备及其储钠性能[J].物理化学学报,2020,36(5):132-139.
- [15] Jiang M, Sun N, Ali Soomro R, *et al.* The recent progress of pitch-based carbon anodes in sodium-ion batteries[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2021, 55:34-47.
- [16] Ma J, Xing M, Yin L, *et al.* Porous hierarchical TiO_2 /MoS₂/RGO nanoflowers as anode material for sodium ion batteries with high capacity and stability[J]. *Applied Surface Science*, 2021, 536:147735.
- [17] 冯雪廷,矫庆泽,李群,等. NiCo_2S_4 /N, S-rGO 纳米复合材料的制备和电化学储钠性能[J].化工学报,2020,71(9):4314-4324.
- [18] Yuan Z, Fan Y, Chen Y, *et al.* Two-dimensional C@ TiO_2 /Ti₃C₂ composite with superior catalytic performance for NaAlH₄[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2020, 45(41):21666-21675.
- [19] Wang J, Li F, Chen C, *et al.* Atomic layer deposition of TiO_2 shells on CoSe₂ nanorods towards enhanced lithium storage performance[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, 829:154537. ■