

钠离子电池负极材料 $W-Nb_2O_5/C$ 的 制备及性能研究

刘亚婷¹, 李黎兵¹, 李欣欣¹, 苗永霞¹, 陈俊利², 杨新丽^{1*}

(1.河南工业大学化学化工学院, 河南 郑州, 450001;
2.郑州轻工业大学材料与化学工程学院, 河南 郑州, 450002)

摘要:采用水热法合成了 $W-Nb_2O_5/C$ 纳米复合材料, 利用 X 射线粉末衍射 (XRD)、扫描电子显微镜 (SEM)、透射电子显微镜 (TEM) 和 X 射线光电子能谱 (XPS) 等测试技术对该材料的形貌和结构进行了表征, 最后研究了其电化学性能。结果表明, 5% $W-Nb_2O_5/C-9$ 复合材料电化学性能最佳, 在 0.01~3 V 的电压区间, 100 mA/g 的电流密度下, 100 周循环以后放电比容量仍有 191.0 mA·h/g, 容量保持率为 70.2%; 在 500 mA/g 的电流密度下, 循环 500 周后放电比容量仍有 130.7 mA·h/g。 W^{6+} 掺杂可以提升电极材料的比容量, 碳复合可以增强 Nb_2O_5 纳米片材料的电子电导率, 使得该材料表现出良好的循环性能和倍率性能。

关键词: Nb_2O_5 ; 钨掺杂碳复合材料; 钠离子电池

中图分类号: TM911

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2025)05-0163-08

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2025.05.027

Preparation and performance study of $W-Nb_2O_5/C$ anode materials for sodium ion batteries

LIU Ya-ting¹, LI Li-bing¹, LI Xin-xin¹, MIAO Yong-xia¹, CHEN Jun-li², YANG Xin-li^{1*}

(1.School of Chemistry and Chemical Engineering, Henan University of Technology, Zhengzhou 450001, China;
2.College of Material and Chemical Engineering, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450002, China)

Abstract: $W-Nb_2O_5/C$ nano-composite materials are synthesized through the hydrothermal method. The morphology and structure of $W-Nb_2O_5/C$ are characterized by means of X-ray powder diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The electrochemical properties of the materials for sodium ion batteries are studied. Results indicate that the 5% $W-Nb_2O_5/C$ composite material has the best electrochemical performance, which presents a discharge specific capacity of 191.0 mAh·g⁻¹ and a capacity retention rate of 70.2% after 100 cycles at a current density of 100 mA·g⁻¹ and a voltage range of 0.01-3.0 V. At a current density as high as 500 mA·g⁻¹, its discharge specific capacity is still 130.7 mAh·g⁻¹ after 500 cycles. W^{6+} doping can improve the specific capacity of the electrode material, and carbon composite can enhance the electronic conductivity of Nb_2O_5 nano-sheet material, resulting in good cycling performance and excellent rate performance.

Key words: Nb_2O_5 ; tungsten-doped carbon composite materials; sodium ion battery

钠离子电池 (SIB) 成本低、钠资源分布广, 且其高、低温性能相较锂离子电池更加优异, 因而具有广泛的应用前景^[1-2]。作为一种重要的 n 型半导体, 五氧化二铌 (Nb_2O_5) 因具有优异的电化学性能而引起关注^[3]。 Nb_2O_5 (001) 晶面的晶格间距 (3.9 Å, 1 Å=0.1 nm) 是 Na^+ 直径 (2.04 Å) 的近 2 倍, 适合 Na^+ 扩散^[4]。许多研究表明 Nb_2O_5 是一种很有前景的锂储存负极材料^[5], 然而, 关于 Nb_2O_5 储钠性能的报道却很少, 这可能是由于 Nb_2O_5 的电子电导率较低 ($\approx 3 \times 10^{-6}$ S/cm), Na^+ 扩散缓慢^[6]。为了解决

Nb_2O_5 的上述问题, 可以通过与碳材料复合的方法来提高其电子导电性^[7-10]。

Subramanian 等^[11] 合成了一种 $Nb_2O_5@$ 碳纳米反应器, 该纳米反应器通过形成 O-Nb-C 异质界面有效地固定了缺陷 Nb_2O_5 , 并使一定含量的 Nb_2O_5 均匀分散在材料中, 有效防止了其团聚。此外, 该纳米反应器还能形成更大的活性界面和结构良好的离子/电子传输通道, 从而有利于电解液的渗透, 改善 Na^+ 的存储, 增强氧化还原反应动力学。凭借这些优势, $Nb_2O_5-x@$ MEC 显示出了优异的电化学性能,

收稿日期: 2025-01-22; 修回日期: 2025-03-05

基金项目: 河南省高校科技创新团队支持计划项目 (24IRTSTHN006)

作者简介: 刘亚婷 (1991-), 女, 本科, 研究方向为电催化, 2353918890@qq.com; 杨新丽 (1976-), 女, 博士, 教授, 研究方向为电催化, 通讯联系人, xlyang@haut.edu.cn。

即超过 $1.1 \text{ mA} \cdot \text{h}/\text{cm}^2$ 的高面积容量,高达 $20 \text{ A}/\text{g}$ 的优异倍率性能,以及超过 5 000 周的超长循环性能,在实际可行的钠离子电池中具有很大的应用前景。

Xu 等^[12]以聚丙烯腈为碳源和氮源,采用简单超声化学法成功制备了核壳结构的 $\text{Nb}_2\text{O}_5 @ \text{NC}$ 纳米颗粒。制备的颗粒为 T- Nb_2O_5 正交相晶体,颗粒呈均匀球形,粒径约在 60~80 nm 范围内。与原始材料相比, $\text{Nb}_2\text{O}_5 @ \text{NC}$ 电极材料具有较高的可逆容量和良好的循环稳定性(循环 200 周后放电比容量为 $96 \text{ mA} \cdot \text{h}/\text{g}$)。交流阻抗(EIS)分析表明,循环后 $\text{Nb}_2\text{O}_5 @ \text{NC}$ 的电荷转移电阻(R_{ct})较低。研究结果表明, Nb_2O_5 表面的碳涂层显著提高了 Nb_2O_5 纳米颗粒的电子导电性,并保持了其结构稳定性。

为了进一步研究 Nb_2O_5 材料的电化学性能,本文采用水热法制备了钨掺杂碳复合的 W- $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{C}$ 纳米片复合材料,并研究了其作为钠离子电池负极材料的电化学性能。与 W- Nb_2O_5 纳米片材料相比,W- $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{C}$ 纳米片复合材料的可逆容量更高,循环稳定性更好。

1 实验方法

1.1 合成方法

W- Nb_2O_5 的制备:取 3 mmol NbCl_5 和一定量的 0.16 mmol WCl_6 加入到 36 mL 无水乙醇中,超声、搅拌使其溶解,得到溶液 A;取 10 mL 四甲基氢氧化铵溶液加入到 16 mL 去离子水中,得到溶液 B;将溶液 B 滴加到溶液 A 中,搅拌,并将其转移到不锈钢反应釜中,240℃ 下水热反应 12 h;冷却至室温后分别用无水乙醇和去离子水各离心洗涤 3 次,将所得沉淀在 80℃ 下真空干燥 12 h,最后把干燥好的样品在 Ar 氛围中 500℃ 煅烧 4 h,冷却至室温得到 5% W- Nb_2O_5 (其中的百分数表示 W 占 W 和 Nb 总量的摩尔百分比)。

5% W- $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{C}$ 复合材料的制备:称取 0.3 g 钨铌纳米片前驱体加入到 50 mL 蒸馏水中,搅拌使其混合均匀,然后将一定量的葡萄糖粉末加入该溶液中继续搅拌(钨铌与葡萄糖质量比分别为 1:3、1:6、1:9 和 1:12),最后将其转移至不锈钢反应釜中,160℃ 下反应 12 h;冷却至室温后用无水乙醇和去离子水分别离心洗涤 3 次,将所得沉淀在 80℃ 下真空干燥 12 h,研磨,Ar 氛围中 500℃ 煅烧 4 h;待冷却至室温后可分别得到 5% W- $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{C}-3$ 、5% W- $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{C}-6$ 、5% W- $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{C}-9$ 和 5% W- $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{C}-12$ 纳米片复合材料。

C-12 纳米片复合材料。

1.2 材料结构表征

利用 X 射线衍射仪(XRD, Rigaku MiniFlex 600, Bruker)分析 W- Nb_2O_5 和 W- $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{C}$ 纳米片复合材料的晶体结构,扫描角度范围为 $10^\circ \sim 80^\circ$ 。利用扫描电子显微镜(SEM, Sigma 300)和透射电子显微镜(TEM, Talos F200X G2)分析样品的形貌结构。利用 X 射线光电子能谱(XPS, Scientific K-Alpha)分析样品表面的化学性质和组成。

1.3 电化学性能测试

电极片的制备:将制备好的活性负极材料、科琴黑(KB)和粘结剂(PVDF 与 N-甲基吡咯烷酮的质量比为 1:19)以质量比 8:1:1 准确称取。然后将活性材料和 KB 在玛瑙研钵中研磨均匀,接着将配制好的 PVDF 与研磨好的混合物移入称量瓶中,最后放入磁子,置于磁力搅拌器上搅拌 24 h,使其充分混合均匀。将所得浆料用涂膜棒均匀涂抹在铜箔表面,最后放入鼓风干燥箱中,60℃ 干燥 12 h,将烘干的膜切成圆形极片备用。

扣式电池的组装:在充满 Ar 手套箱中,并且箱内水和氧含量均低于 0.1 mg/L,组装 CR2016 型扣式电池。具体步骤为:先用美工刀去除钠块表面氧化物质,并将其擀成薄片,再裁切成圆片放入负极壳中,滴入 1~2 滴 1 mol/L NaClO_4 [$V(\text{EC}):V(\text{DEC})=1:1$] 电解液,放入隔膜(聚乙烯微孔膜),再放入含有活性材料的铜箔极片,接着放入 5 mm 厚的金属垫片,最后扣上负极壳。电池从手套箱取出要及时进行封口,然后静置 6 h 再进行各项测试。

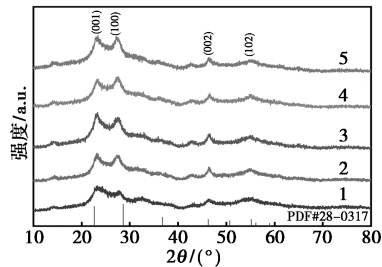
电化学性能测试:使用电化学工作站(CHI660E)进行循环伏安(CV)曲线测试,电压区间为 0.01~3 V。电池的充放电曲线、循环性能和倍率性能均通过 LAND-CT2001A 蓝电测试系统进行测试。

2 结果与讨论

2.1 W- $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{C}$ 负极材料的表征

图 1 是加入不同质量葡萄糖得到的 5% W- $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{C}$ 复合材料的 XRD 测试结果。对于 5% W- Nb_2O_5 ,其衍射峰与纯 Nb_2O_5 的标准卡片 PDF#28-0317 一致,这说明 W 的掺杂没有生成其他杂相,W- Nb_2O_5 主要衍射峰分别对应 Nb_2O_5 的(001)、(100)、(002)和(102)晶面,并且(001)晶面所对应的衍射峰向 2θ 角增大方向偏移,由布拉格方程可知,与纯 Nb_2O_5 相比,W- Nb_2O_5 晶面间距减小,说明钨被成功掺入 Nb_2O_5 的晶格间距中。5% W- Nb_2O_5

与碳复合后,样品衍射峰的位置仍旧没有发生改变,且在 2θ 为 28.6° 和 46.2° 处,衍射峰变得更尖锐,这说明碳被成功复合,分别对应于无序碳和低石墨化碳的(002)和(100)晶面^[9]。



1—5% $W-Nb_2O_5$; 2—5% $W-Nb_2O_5/C-3$;
3—5% $W-Nb_2O_5/C-6$; 4—5% $W-Nb_2O_5/C-9$;
5—5% $W-Nb_2O_5/C-12$

图1 不同葡萄糖复合比例的5% $W-Nb_2O_5/C$ 材料的XRD图

利用SEM对合成的5% $W-Nb_2O_5/C$ 纳米片复合材料的形貌进行表征。如图2(a)所示,5% $W-Nb_2O_5$ 是由大量独立的薄片组成,这些纳米片密集堆积,呈现出纳米球结构。这种结构可以阻碍纳米片的聚集,增强其结构稳定性,更有效地使电极材料

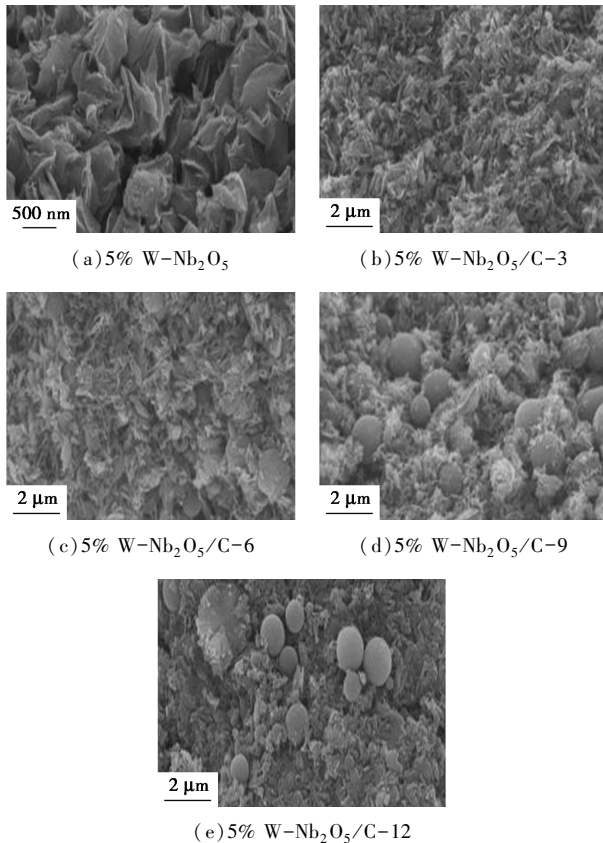


图2 不同葡萄糖复合比例的5% $W-Nb_2O_5/C$ 材料的SEM图

参与氧化还原反应。从图2(b)~2(e)可以看出,随着碳含量的增加,碳球由少到多均匀分布在纳米片中,表明成功合成了5% $W-Nb_2O_5/C$ 纳米片复合材料。然而,随着碳含量的增加,碳球越来越多,进而团聚在一起,这不利于5% $W-Nb_2O_5/C$ 纳米片复合材料电化学性能的提高。所以,适度的碳复合可以更有效地提升5% $W-Nb_2O_5$ 的电化学性能。

利用TEM研究了5% $W-Nb_2O_5/C-9$ 纳米片复合材料的微观结构,如图3所示。图3(a)~(d)为不同放大倍数下的TEM图,从图中可以看出,碳球均匀分布在由薄纳米片堆积成的纳米球上,这与SEM图一致。图3(e)是5% $W-Nb_2O_5/C-9$ 样品的选区电子衍射图,对应于3(d)图中圆圈区域。从衍射图谱可以看出,中间部分的衍射斑点为点阵,但是狭长的衍射斑点意味着晶体内部存在着缺陷或位错;外围的衍射斑点在同心圆环上,说明材料具有多晶性。根据选区电子衍射的图谱可以推断,所合成的材料在局部区域具有短程有序性,但整体来看属于多晶材料^[13]。图3(f)是5% $W-Nb_2O_5/C-9$ 样品的高分辨透射电镜图。从图中可以观察到部分清晰的晶格条纹,它们呈现出0.39 nm和0.31 nm的晶

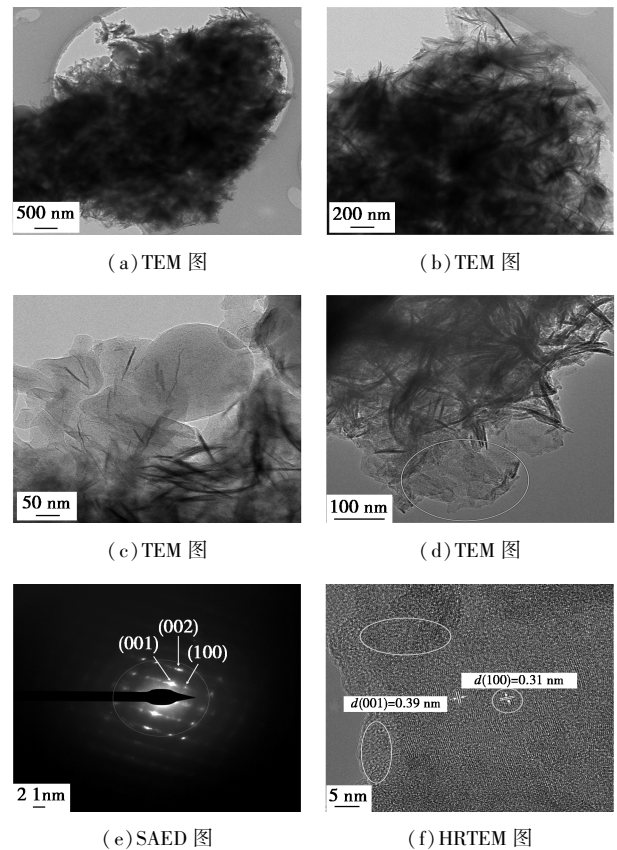


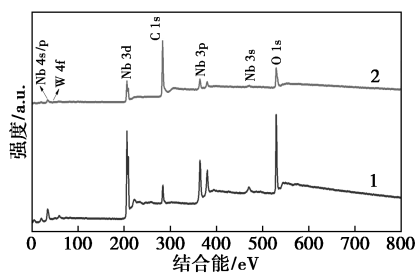
图3 5% $W-Nb_2O_5/C-9$ 纳米复合材料的微观形貌

面间距,分别对应于 Nb₂O₅ 的(001)和(100)晶面,与 XRD 结果一致。

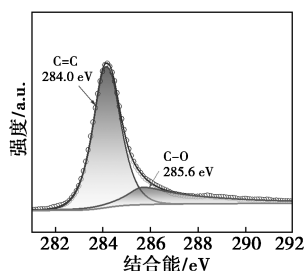
图 4(a)~4(e) 是 5% W-Nb₂O₅ 和 5% W-Nb₂O₅/C-9 的 XPS 全谱以及 5% W-Nb₂O₅/C-9 的精细谱图。从图 4(a)中可以看出 5% W-Nb₂O₅ 和 5% W-Nb₂O₅/C-9 都含有 C、O、W 和 Nb 4 种元素,但 5% W-Nb₂O₅ 中的碳为污染碳。并且可以发现,除了碳元素,5% W-Nb₂O₅ 中各元素的峰强度都高于 5% W-Nb₂O₅/C-9 复合材料,这是由于碳的引入改变了 5% W-Nb₂O₅/C-9 中各元素的相对含量,也证实成功合成了 5% W-Nb₂O₅/C 纳米复合材料。从图 4(b)可知,5% W-Nb₂O₅/C-9 有两个特征峰,分别位于 284.0 eV 和 285.6 eV,对应 C=C 和 C-O 键中的 C。从图 4(c)5% W-Nb₂O₅/C-9 的 O 1s 能谱图可知,样品中存在两种状态的 O,其中 530.0 eV 处的特征峰为 Nb-O 键中的 O,而 532.3 eV 处为 C-O 键中的 O^[14]。在 W 4f XPS 谱图中[图 4(d)]有两个特征峰,分别位于 34.9 eV 和

37.0 eV,对应于 W 4f_{7/2}和 W 4f_{5/2}轨道,证明了 W 以 W⁶⁺的形式存在。在 Nb 3d 能谱中[图 4(e)],206.7 eV 和 209.5 eV 出现两个特征峰,分别对应于 Nb 3d_{3/2}和 Nb 3d_{5/2}轨道,表明铌元素完全以 Nb⁵⁺的形式存在于复合材料中^[15]。

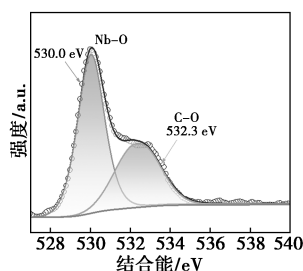
图 5 是 5% W-Nb₂O₅ 和 5% W-Nb₂O₅/C-9 的 N₂ 吸附脱附等温线。从图中可以看出 5% W-Nb₂O₅ 表现为 IV 型等温线,在 p/p₀ 约为 0.5~1.0 之间有明显的脱附滞后现象,表明存在 H4 型回滞环,揭示样品具有介孔结构。5% W-Nb₂O₅/C-9 纳米复合材料的吸附脱附曲线更符合 I 型等温线,表明材料含有微孔结构,而该复合材料在 p/p₀ 约为 0.5~1.0 之间也存在 H4 型回滞环,说明含有介孔结构,可以推测 5% W-Nb₂O₅/C-9 纳米复合材料同时存在微孔和介孔两种孔隙结构。表 1 为 5% W-Nb₂O₅ 和 5% W-Nb₂O₅/C-9 两种材料的 N₂ 吸附测试结果,从表中可以看出 5% W-Nb₂O₅ 材料比表面积较低,为 34.02 m²/g,而 5% W-Nb₂O₅/C-9 纳米复合材料的比表面积为 284.32 m²/g,约是 5% W-Nb₂O₅ 的 8 倍,大的比表面积可以为 Na⁺ 的脱嵌提供大量的活性位点^[16]。



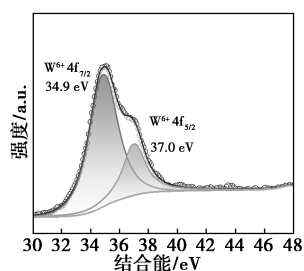
1—5% W-Nb₂O₅; 2—5% W-Nb₂O₅/C-9
(a) 5% W-Nb₂O₅ 和 5% W-Nb₂O₅/C-9 的 XPS 全谱



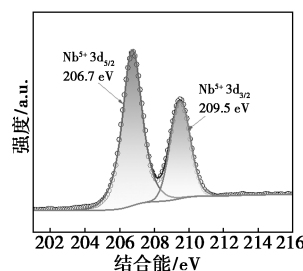
(b) C 1s XPS 谱图



(c) O 1s XPS 谱图

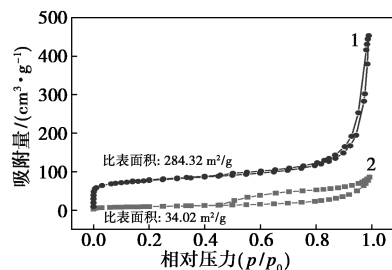


(d) W 4f XPS 谱图



(e) Nb 3d XPS 谱图

图 4 XPS 谱图



1—5% W-Nb₂O₅; 2—5% W-Nb₂O₅/C-9

图 5 5% W-Nb₂O₅ 和 5% W-Nb₂O₅/C-9 材料的 N₂ 吸附脱附等温线

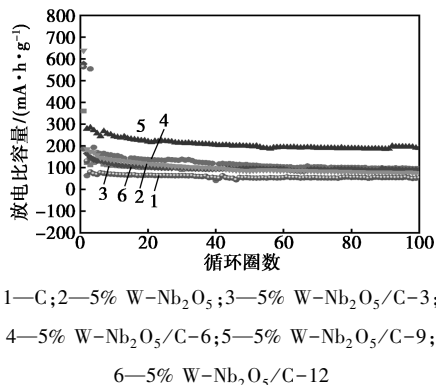
表 1 5% W-Nb₂O₅ 和 5% W-Nb₂O₅/C-9 材料的比表面积、孔体积和平均孔径

样品	S _{BET} / (m ² ·g ⁻¹)	V _{total} / (cm ³ ·g ⁻¹)	R _{aver} / nm
5% W-Nb ₂ O ₅	34.02	0.1335	6.37
5% W-Nb ₂ O ₅ /C-9	284.32	0.6215	23.94

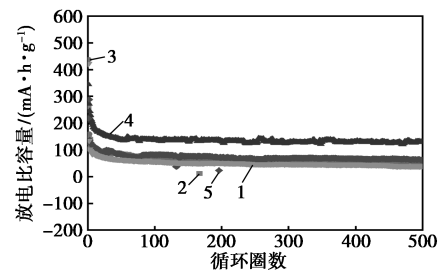
2.2 负极材料的电化学性能分析

为了探究 5% W-Nb₂O₅ 的最佳碳复合比例,在 0.01~3 V 电压区间下分别对几种材料进行了电化学性能测试,如图 6 所示。图 6(a) 比较了 5% W-Nb₂O₅/C-3、5% W-Nb₂O₅/C-6、5% W-Nb₂O₅/C-

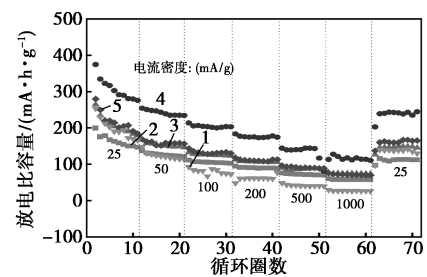
9.5% W-Nb₂O₅/C-12、5% W-Nb₂O₅ 以及由葡萄糖得到的碳(简称为C)6种材料在 100 mA/g 电流密度下的循环性能。可以发现纯 C 材料的循环性能很好,但是放电比容量低,而 5% W-Nb₂O₅ 纳米片材料的放电比容量很高,但是材料的电导率低,导致其循环性能很差。在碳复合和钨掺杂协同效应下,5% W-Nb₂O₅/C 复合材料不仅放电比容量高,而且循环稳定性性能也很好。经过 100 周循环后,这 6 种材料的放电比容量分别为 86.6、96.9、191.0、89.4、75.9 mA·h/g 和 53.2 mA·h/g,其中 5% W-Nb₂O₅/C-9 材料的放电比容量最高,达到 191.0 mA·h/g。此外,从各材料的放电比容量可以看出,5% W-Nb₂O₅ 与碳复合时碳量要适中,碳复合量过多会降低材料的电化学性能。并且,5% W-Nb₂O₅/C 系列材料的放电比容量均远高于纯 C 的放电比容量,这也证明了以葡萄糖作为碳源能够提高 5% W-Nb₂O₅ 纳米片材料的电导性能。图 6(b)是几种材料在 500 mA/g 的电流密度下的长循环性能图。经过 500 周循环后,5% W-Nb₂O₅/C-9 仍保持较高的可逆放电比容量,达到 130.7 mA·h/g,且库伦效率接近于 100%,这也证实 5% W-Nb₂O₅/C-9 材料具有优异的循环性能。对不同复合比例的 5% W-Nb₂O₅/C 材料进行倍率性能测试,如图 6(c)所示。与其他材料相比,5% W-Nb₂O₅/C-9 纳米复合材料显示出更优异的倍率性能,其在 25、50、100、200、500 mA/g 和 1 000 mA/g 的电流密度下的平均放电比容量为 302.9、243.2、203.6、175.3、140.1 mA·h/g 和 117.4 mA·h/g;当重新回到初始电流密度 25 mA/g 时,材料的放电比容量从 117.4 mA·h/g 提升至 242.5 mA·h/g,恢复到初始容量的 80%,证实 5% W-Nb₂O₅/C-9 纳米复合材料具有优异的电化学可逆性。上述结果可以说明,通过钨掺杂和碳复合对 Nb₂O₅ 的电化学性能进行了改善,使得 5% W-Nb₂O₅/C-9 纳米复合材料不仅表现出良好的循环性能,还具有优异的倍率性能。



(a) 100 mA/g 电流密度下的循环性能图



(b) 在 500 mA/g 电流密度下的循环性能图



(c) 在 25、50、100、200、500 mA/g 和 1 000 mA/g 电流密度下的阶梯倍率性能图

图 6 不同复合比例 5% W-Nb₂O₅/C 材料的电化学性能

图 7(a)和 7(b)展示了 5% W-Nb₂O₅ 和 5% W-Nb₂O₅/C-9 在 100 mA/g 电流密度下的充放电曲线。从图中可以看出,这两种材料的充放电曲线相似,说明碳的复合不会影响电化学反应过程。此外还可以看出,这两种材料的首周放电比容量很大,而且库伦效率低,这与 SEI 膜的形成有关^[15]。这两种材料除了在首圈出现了明显的电压平台,其他圈数都不明显。与 5% W-Nb₂O₅ 相比,5% W-Nb₂O₅/C-9 的充放电曲线重合度较好,且平均充放电电压平台差值最小,说明 5% W-Nb₂O₅/C-9 充放电可逆性更好。图 7(c)和 7(d)为 5% W-Nb₂O₅ 和 5% W-Nb₂O₅/C-9 在 25~1 000 mA/g 电流密度下的充放电曲线。可以看出,这两种材料都没有明显的充放电电压平台。与 5% W-Nb₂O₅ 相比,5% W-Nb₂O₅/C-9 复合材料在不同的电流密度下经过多次循环都表现出很高的充放电比容量,即使电流密度达到 1 000 mA/g,也可以保持高达 117.4 mA·h/g 的放电比容量,证明该材料具有显著的倍率性能。

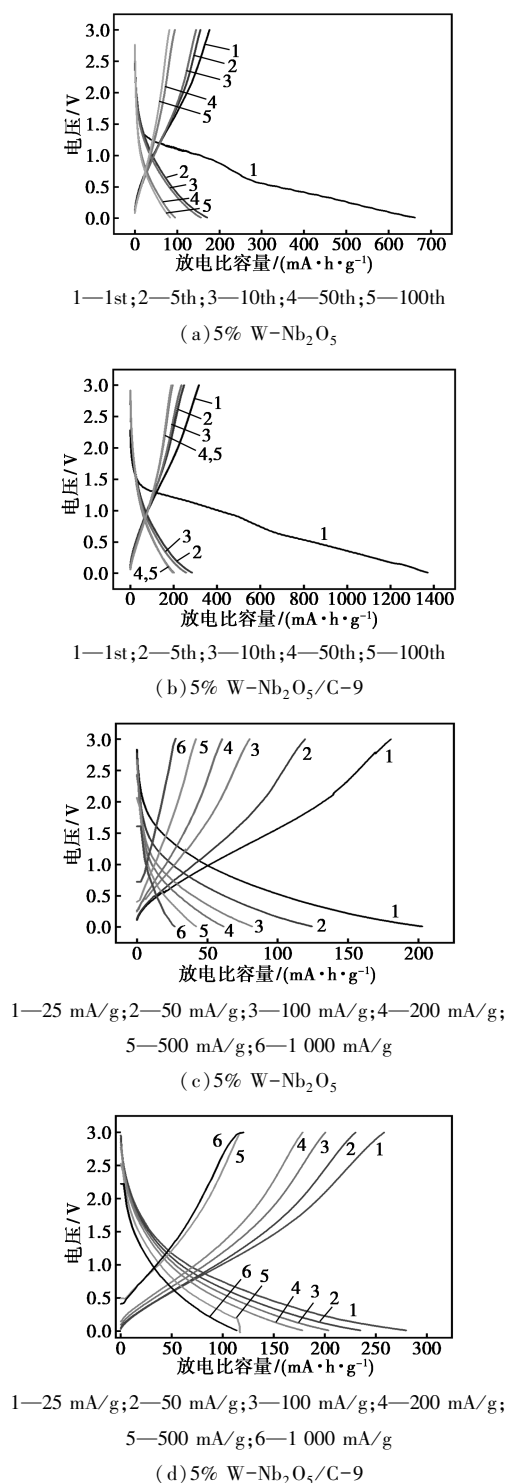


图 7 5% W-Nb₂O₅ 和 5% W-Nb₂O₅/C-9 在 100 mA/g 电流密度下循环不同圈数的充放电曲线和不同电流密度下的充放电曲线

为了进一步分析不同复合比例 5% W-Nb₂O₅/C 材料的电化学性能,对其进行 EIS 测试,如图 8 所示。从图 8(a)中可以看出,这几种材料的 EIS 图都是由半圆和一条斜线组成,半圆在中频区,斜线在低频区。并且还可以看出,通过 z-view 软件拟合出的

曲线与原测试曲线基本重合。图 8(b)为拟合曲线所采用的等效电路。与其他不同复合比例的 5% W-Nb₂O₅/C 材料相比,5% W-Nb₂O₅/C-9 纳米复合材料的 R_{ct} 最低,说明该材料的电荷传递更快,电子电导率更高。图 8(c)是根据不同复合比例的 5% W-Nb₂O₅/C 材料的角频率平方根倒数和实部阻值拟合得到的曲线,通过拟合曲线可得到斜率 σ 。其中,5% W-Nb₂O₅/C-9 纳米复合材料的斜率 σ 最小,说明该材料具有更快的 Na⁺ 扩散速率。以上结果均与循环和倍率性能测试结果一致,更加证明了 5% W-Nb₂O₅/C-9 具有优异的电化学性能。

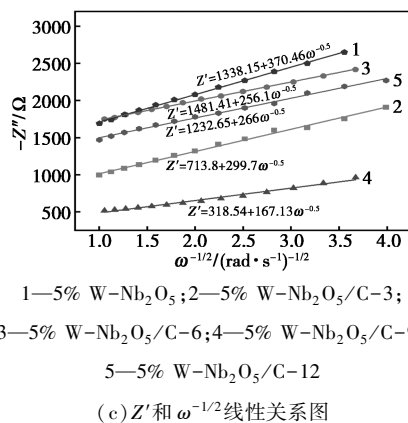
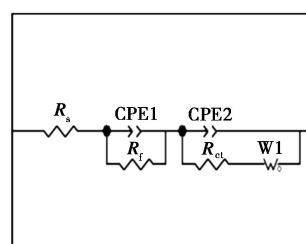
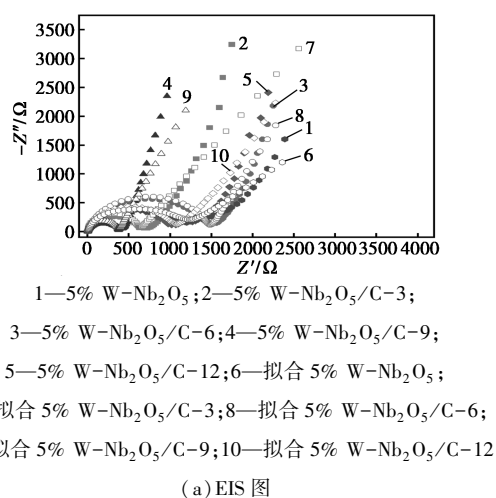


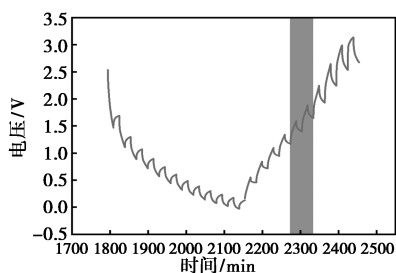
图 8 不同复合比例 5% W-Nb₂O₅/C 材料的 EIS 测试

为了更深入了解 5% W-Nb₂O₅/C 复合材料的电化学性能,采用恒电流间歇滴定测试方法(GITT)计算了 Na⁺ 扩散系数,并选取了 5% W-Nb₂O₅/C-9 的第 4 圈循环数据进行分析(此时已达到稳定状态)。第 4 圈循环的电压-时间曲线如图 9(a)所示,对所选区域进行局部放大如图 9(b)所示。其中,ΔE_τ(V)是恒流充电(放电)的电压变化值;iR_{drop}(V)为充/放电步骤与静置步骤互换时的电压变化值;ΔE_s(V)为脉冲引起的电压变化^[17]。Na⁺ 扩散系数 D(cm²/s)可由公式计算:

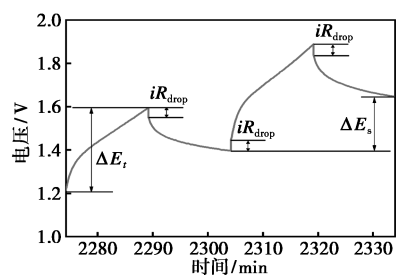
$$D = (4/\pi\tau)(n_m V_m/S)^2(\Delta E_s/\Delta E_\tau)^2$$

式中:τ为弛豫时间,s;n_m为摩尔数,mol;V_m为电极材料的摩尔体积,cm³/mol;S为电极/电解液的接触面积,cm²。

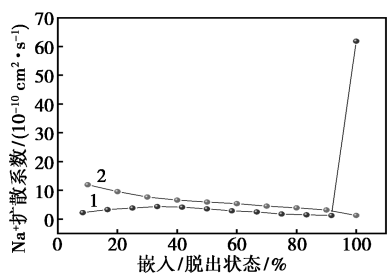
根据 GITT 曲线计算不同电压下充放电过程的扩散速率,结果如图 9(c)和 9(d)所示。5% W-Nb₂O₅/C-9 复合材料的 Na⁺ 扩散系数约为 1.26×10⁻¹⁰~6.19×10⁻⁹ cm²/s,是 5% W-Nb₂O₅Na⁺ 扩散系数(约为 1.09×10⁻¹⁰~3.85×10⁻⁹ cm²/s)的 2 倍,说明 5% W-Nb₂O₅/C-9 纳米复合材料具有较优异的储钠动力学行为。



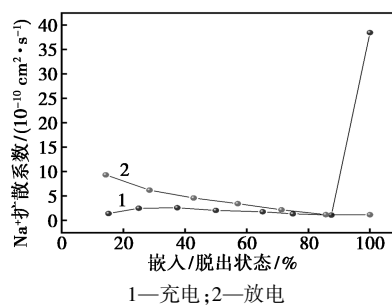
(a) 电压-时间曲线



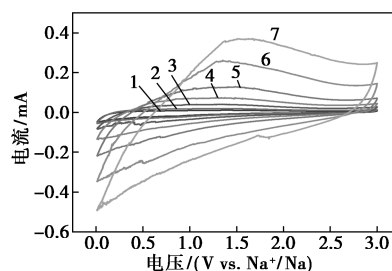
(b) 对应局部放大图



1—充电;2—放电

(c) Na⁺ 扩散系数(d) 5% W-Nb₂O₅ 的 Na⁺ 扩散系数图 9 5% W-Nb₂O₅/C-9 的 GITT 测试

为进一步研究材料的电化学动力学行为,测试了不同扫描速率下 5% W-Nb₂O₅/C-9 纳米复合材料的 CV 曲线,如图 10 所示。可见 5% W-Nb₂O₅/C-9 纳米复合材料在 0.5 V 左右有一个较宽的还原峰,这与 Nb₂O₅ 的 Na⁺ 嵌入(Nb₂O₅ + xNa⁺ → Na_xNb₂O₅)有关,而在 1.0 V 左右出现的氧化峰则与脱钠过程(Na_xNb₂O₅ → Nb₂O₅ + xNa⁺)有关^[7]。在后续循环中没有出现明显的氧化还原峰,循环曲线重叠较好,说明 5% W-Nb₂O₅/C-9 纳米复合材料的电化学反应具有良好的稳定性和可逆性。

1—0.1 mV/s;2—0.2 mV/s;3—0.5 mV/s;4—1 mV/s;
5—2 mV/s;6—5 mV/s;7—10 mV/s图 10 5% W-Nb₂O₅/C-9 纳米复合材料在不同扫速下的 CV 曲线图

3 结论

以 WCl₆ 为钨源、葡萄糖为碳源,采用简单的水热法成功制备了钨掺杂碳复合的 5% W-Nb₂O₅/C 纳米复合材料,对该材料进行形貌、结构表征和电化学性能测试。XRD 结果表明,碳的加入和钨的引入对 Nb₂O₅ 的晶体结构没有造成破坏。TEM 分析表明,5% W-Nb₂O₅/C 中碳以碳球的形式均匀地分布在 5% W-Nb₂O₅ 纳米薄片中,不仅抑制了 5% W-Nb₂O₅ 的溶解,而且增强了 5% W-Nb₂O₅ 的电子导电性。电化学性能测试表明,5% W-Nb₂O₅/C-9 复合材料的电化学性能最好。在 100 mA/g 的电流密

度和 0.01 ~ 3.0 V 的电压范围内,经过 100 周充放电循环后,5% W-Nb₂O₅/C-9 的放电比容量仍达到 191.0 mA·h/g,远高于 5% W-Nb₂O₅ 和纯 C 的放电比容量(分别为 75.9 mA·h/g 和 53.2 mA·h/g),说明 5% W-Nb₂O₅/C-9 的循环稳定性能好,且具有较高的放电比容量。通过 EIS 测试分析表明,与其他复合材料相比,5% W-Nb₂O₅/C-9 复合材料 R_{ct} 最低,说明该复合材料的电子电导率更高,电化学性能更优异。通过 GITT 测试也可以证明,经过钨掺杂碳复合后,Nb₂O₅ 的 Na⁺ 扩散系数大大提高。综上所述,该方法可有效改善 Nb₂O₅ 的电子电导率以及充放电过程中的结构稳定性,从而有效地提高 Nb₂O₅ 的电化学性能。

参考文献

- [1] Yan L, Chen G, Sarker S, *et al.* Ultrafine Nb₂O₅ nanocrystal coating on reduced graphene oxide as anode material for high performance sodium ion battery[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2016, 8(34): 22213-22219.
- [2] 白晓宇, 郭文林, 任志强, 等. 钠离子电池正极材料最新进展[J]. 现代化工, 2023, 43(4): 76-80.
- [3] Luo D, Ma C, Hou J, *et al.* Integrating nanoreactor with O-Nb-C heterointerface design and defects engineering toward high-efficiency and longevous sodium ion battery[J]. Advanced Energy Materials, 2022, 12(18): 2103716.
- [4] Wang X, Li G, Chen Z, *et al.* High-performance supercapacitors based on nanocomposites of Nb₂O₅ nanocrystals and carbon nanotubes[J]. Advanced Energy Materials, 2011, 1(6): 1089-1093.
- [5] Zhong X, Li Y, Zhang L, *et al.* High-performance sodium-ion batteries based on nitrogen-doped mesoporous carbon spheres with ultrathin nanosheets[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2019, 11(3): 2970-2977.
- [6] Kim K, Kim M S, Cha P R, *et al.* Structural modification of self-organized nanoporous niobium oxide via hydrogen treatment [J]. Chemistry of Materials, 2016, 28(5): 1453-1461.
- [7] Kang J, Zhang H, Zhan Z, *et al.* Construction of a flexible Nb₂O₅/carboxyl multiwalled carbon nanotube film as anode for lithium and sodium storages[J]. ACS Applied Energy Materials, 2020, 3(12): 11841-11847.
- [8] Zhang Y, Fang L, Sun W, *et al.* A novel synthesis of Nb₂O₅@rGO nanocomposite as anode material for superior sodium storage [J]. Chinese Chemical Letters, 2021, 32(3): 1144-1148.
- [9] Wang L, Bi X, Yang S. Partially single-crystalline mesoporous Nb₂O₅ nanosheets in between graphene for ultrafast sodium storage [J]. Advanced Materials, 2016, 28(35): 7672-7679.
- [10] Yuan J, Li X, Liu J, *et al.* Pomegranate-like structured Nb₂O₅/carbon@N-doped carbon composites as ultrastable anode for advanced sodium/potassium-ion batteries [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2022, 613: 84-93.
- [11] Subramanian Y, Veerasubramani G K, Park M S, *et al.* Core-shell structured Nb₂O₅@N-doped carbon nanoparticles as an anode material for Na-ion batteries [J]. Materials Letters, 2022, 314: 131891.
- [12] Xu Y, Zhang C, Zhou M, *et al.* Highly nitrogen doped carbon nanofibers with superior rate capability and cyclability for potassium ion batteries [J]. Nature Communications, 2018, 9(1): 1720.
- [13] Zhang Y, Wang C, Hou H, *et al.* Nitrogen doped/carbon tuning yolk-like TiO₂ and its remarkable impact on sodium storage performances [J]. Advanced Energy Materials, 2017, 7(4): 1600173.
- [14] Ni J, Wang W, Wu C, *et al.* Highly reversible and durable Na storage in niobium pentoxide through optimizing structure, composition, and nanoarchitecture [J]. Advanced Materials, 2017, 29(9): 1605607.
- [15] Li S, Qiu J, Lai C, *et al.* Surface capacitive contributions: Towards high rate anode materials for sodium ion batteries [J]. Nano Energy, 2015, 12: 224-230.
- [16] Zhou T, Zhu L, Xie L, *et al.* New insight on K₂Zn₂V₁₀O₂₈ as an advanced cathode for rechargeable aqueous zinc-ion batteries [J]. Small, 2022, 18(12): 2107102.
- [17] Zhang X, Wang J, Wang X, *et al.* 3D ordered macroporous amorphous Nb₂O₅ as anode material for high-performance sodium-ion batteries [J]. Applied Surface Science, 2021, 567: 150862. ■

ECI 集团技术授权产能破百万吨大关

近日,全球聚合物行业技术授权与工程服务领域的领军企业 ECI 集团,正式宣布与中石化子公司宁波镇海炼化有限公司(NZRCC)签订合同,采用 ECI 集团专有混合反应器技术,建设年产 20 万 t 乙烯-醋酸乙烯共聚物(EVA)/低密度聚乙烯(LDPE)装置。此次合作的达成,标志着自 2021 年 ECI 集团开启技术授权业务以

来,其累计授权产能成功突破 100 万 t 大关。

在此次合作中,ECI 集团的服务范围涵盖技术授权、工艺设计包、扩展工艺设计包、高压系统详细设计、项目技术采购服务,以及在设备安装、装置开车和性能评估期间提供现场技术支持。

(刘雨汀)