

TiO₂/C 复合材料用于钠离子电池负极的性能研究

徐 梦¹, 刘博文¹, 吴 昱², 刘庆雷¹

(1. 上海交通大学 金属基复合材料国家重点实验室, 上海 200240)

(2. 中国人民解放军军事科学院防化研究院, 北京 102205)

摘 要: 近年来, TiO₂ 作为钠离子电池(NIB)负极材料, 因其低成本和高稳定性等优势受到广泛关注。但受 TiO₂ 本征电子导电性的固有限制, 使得 TiO₂ 作为 NIB 负极材料导电性较差, 导致其容量和倍率等性能不理想。利用海藻酸钠与金属离子自主交联反应的特性, 将反应产物在最佳温度下进行简单碳化, 制备了具有分级多孔结构的 TiO₂/C 复合材料, 其中 TiO₂ 纳米颗粒均匀地分布在多孔互连的碳基体中, 该结构提升了复合材料导电性的同时扩展了钠离子反应的附着位点。将 TiO₂/C 复合材料用于 NIB 负极材料, 在 100 mA·g⁻¹ 的电流密度下循环 300 圈后, 电池可逆比容量维持在 180.4 mAh·g⁻¹; 进一步, 在更高的 1000 mA·g⁻¹ 电流密度下经过 1000 次循环后, 电池可逆比容量维持在 102.3 mAh·g⁻¹, 充分显示出 TiO₂/C 复合材料作为 NIB 负极材料的应用潜能。

关键词: 海藻酸钠; 自主交联; TiO₂/C 复合材料; 多孔结构; 钠离子电池

中图分类号: TB332; TM912 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2021)04-0301-07

Study on the Performance of TiO₂/C Hybrids as Anode Materials of Sodium-Ion Batteries

XU Meng¹, LIU Bowen¹, WU Yu², LIU Qinglei¹

(1. The State Key Laboratory of Metal Matrix Composites, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China)

(2. Research Institute of Chemical Defense, Academy of Military Sciences PLA China, Beijing 102205, China)

Abstract: In recent years, titanium dioxide (TiO₂) has attracted a lot of attention as the active anode material in sodium rechargeable battery (NIB) due to its low cost and stability. However, in practice the intrinsically slow transport kinetics of electrons in TiO₂ prevent optimal electrochemical performance. Here, we prepared a hierarchical porous TiO₂/C hybrid with oxygen vacancies through a simple carbonization of a Na⁺ controlled Ti-alginate self-crosslinking for the high-performance anode of sodium-ion batteries. Owing to the combination of hierarchical porous carbon matrix and the TiO₂ nano-particles, the TiO₂/C provided a capacity of 180.4 mAh·g⁻¹ after 300 cycles at a current density of 100 mA·g⁻¹, and delivered an excellent reversible capacity of 102.3 mAh·g⁻¹ after 1000 cycles even at a higher current density of 1000 mA·g⁻¹. Such good electrochemical performance has demonstrated the great potential of TiO₂/C hybrids used as anodes for NIB.

Key words: alginate; self-crosslinking; TiO₂/C hybrids; porous structure; sodium-ion battery

1 前 言

近年来, 化石燃料消费带来的能源和环境污染问题

日益阻碍经济与社会的协调发展^[1]。许多研究人员致力于寻找有潜力且实用的能源转换和存储设备, 包括锂离子电池(LIB)、燃料电池和钠离子电池(NIB)^[2]。目前, 在可充电二次电池中, LIB 主导了便携式电子市场。然而, 受锂储量规模和原料成本的限制, NIB 重新成为人们关注的焦点^[3]。同时, 在正极材料方面, 钠离子(Na⁺)与锂离子(Li⁺)化学性质基本相似, 使得这两种电池体系可以使用相似的化合物。然而, 相比于 Li⁺, Na⁺具有更大的离子半径(Na⁺: 1.02 nm, Li⁺: 0.76 nm)和摩尔质量(Na: 23 g·mol⁻¹, Li: 6.9 g·mol⁻¹), 这些因素使得同一材料作为不同类型离子电池电极材料在电极反应过程中相稳定性、反应动力学等有所不同^[4], 导致目前部分用于

收稿日期: 2019-10-31 修回日期: 2019-12-30

基金项目: 国家自然科学基金项目(51772187); 上海市科委基础研究项目(18JC1410500, 17ZR1441400, 17520710600)

第一作者: 徐 梦, 女, 1995 年生, 硕士研究生

通讯作者: 刘庆雷, 男, 1979 年生, 研究员, 博士生导师,

Email: liuqinglei@sjtu.edu.cn

吴 昱, 女, 1978 年生, 副研究员, 硕士生导师,

Email: 13681036912@139.com

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.201910023

LIB 的负极材料(如商业化的石墨)不能适用于 NIB。目前,大量研究人员致力于寻找合适的 NIB 负极材料,如插入材料(硬碳^[5]和钛氧化物^[6])、金属氧化物(Fe_3O_4 ^[7]、 FeO_3 ^[7]、 CO_3O_4 ^[8]和 SnO_2 ^[9])和合金化反应材料(Si ^[10]等)。其中,二氧化钛(TiO_2)是一种异常稳定、廉价、无毒且含量丰富的材料,作为典型的 NIB 插层负极材料(如锐钛矿、金红石^[11])而备受关注。但其固有的导电性差、 Na^+ 扩散率低等特性,严重影响了其电化学储钠表现。同时, TiO_2 纳米颗粒在 Na^+ 脱/嵌过程中会发生结构收缩/膨胀,导致其电极容量随反应循环而过快衰减^[12]。到目前为止,人们已经做了大量的工作来解决这些问题,包括形貌或结构修饰^[13]以及包裹碳涂层^[14]等。例如,将碳基体(多孔碳或石墨烯)作为电极材料高导电性网络,可支持高效的电子传递,有效限制活性材料的结构应变,缩短离子扩散途径,提高了 TiO_2 的储钠性能。

在本工作中,首先利用海藻酸钠与金属离子的交联特性制备了一种新颖的锐钛矿型 TiO_2/C 复合材料。在最佳碳化温度下所制得的 TiO_2/C 复合材料由具有高比表面积和分级多孔结构的碳基体和均匀附着在基体上的 TiO_2 纳米颗粒构成。高比表面积碳基体有利于促进 Na^+ 的吸附/解吸过程,同时 TiO_2 纳米颗粒被石墨化碳层包覆,可以缓解 Na^+ 在脱/嵌过程中的体积收缩/膨胀问题,提

升电极材料稳定性;而分级多孔通道可以为电解质提供通道,有效缩短 Na^+ 扩散路径,提高电池倍率性能。

2 实验

2.1 材料制备

如图 1 所示,通过高分子自交联结合高温碳化制备 TiO_2/C 复合材料。取 15 g 海藻酸钠粉末溶于 985 mL 去离子水中,搅拌至海藻酸钠溶解后静置 24 h,得到淡黄色粘稠溶胶。将 $0.15 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ 溶液滴入上述海藻酸钠溶胶中,其中溶胶与盐溶液体积比为 2:5,进行 24 h 交联反应得到 Ti-海藻酸凝胶。在此交联过程中,海藻酸钠的 G 链段与钛金属离子(Ti^{4+})自发络合,形成有序交联纳米晶区——“egg-box”结构。用去离子水冲洗凝胶以去除多余的金属盐成分之后,将制备好的 Ti-海藻酸凝胶冷冻干燥 24 h,在此过程中凝胶的纳米结构仍能有效保持^[15]。取干燥好的凝胶置于坩埚中,在氮气气氛中分别在 600, 700, 800 和 900 °C 的温度下进行碳化,升温速率控制为 $5 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$,保温时间为 1 h。碳化过程中,海藻酸高分子热解形成多孔碳基体,同时纳米晶区中的 Ti^{4+} 转化成 TiO_2 纳米颗粒,且均匀地分布在碳基体中。将碳化产物用去离子水洗涤 2 次,再用无水乙醇脱水 1 次,在 80 °C 真空条件下干燥 12 h,最终得到 TiO_2/C 复合材料。

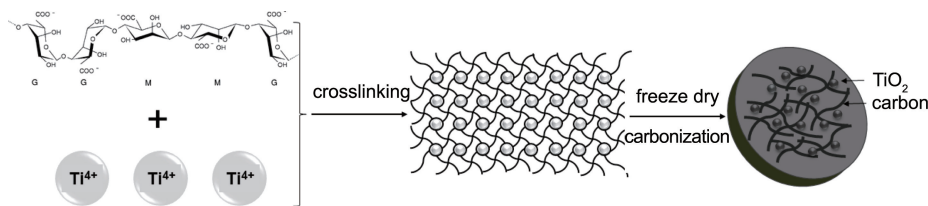


图 1 TiO_2/C 复合材料合成工艺示意图

Fig. 1 Schematic of the synthesis process of TiO_2/C hybrids

2.2 材料表征

采用粉末 X 射线衍射仪(XRD)分析样品的晶体结构,仪器型号为 Rigaku D/max2550VL/PC, 2θ 范围为 $10^\circ \sim 90^\circ$ 。采用扫描电子显微镜(SEM)对样品的微观组织结构进行观察,仪器型号为 FEI Quanta FEG 250,工作电压为 20 kV。通过加速电压为 200 kV 的 FEI TALOS F200X 场发射透射电子显微镜(TEM)获得样品的 TEM 和高分辨率透射电子显微镜(HRTEM)照片。样品热重分析(TGA)采用 PerkinElmer Pyris 1 TGA 仪器,在空气气氛中进行,升温速率为 $10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 。采用拉曼光谱仪(Raman spectrometer)对材料的碳结构进行分析,仪器型号为 Senterra R200-L。采用全自动物理吸附表面仪对材

料的孔结构和表面吸附性质进行分析,氮气吸附等温线由 Micromeritics ASAP 2020 仪器在 $-196 \text{ }^\circ\text{C}$ 下测得,孔径分布曲线由密度函数理论(DFT)模型计算获得。材料的 C, O 元素结合状态采用 X 射线光电子能谱仪(XPS)进行分析,使用的设备型号为 Kratos Axis UltraDLD。

2.3 电化学性能测试

电极材料制备:将活性材料 TiO_2/C 、导电炭黑(Super P)和粘结剂聚偏氟乙烯(PVDF)按 8:1:1 的质量比在 N-甲基吡咯烷酮(NMP)溶液中混合,磁力搅拌 6 h 使浆料均匀。然后将浆料均匀地涂在铜箔上,在真空环境中 $110 \text{ }^\circ\text{C}$ 温度下干燥 12 h。将干燥好的铜箔切成直径为 12 mm 的圆片,并将其在 5 MPa 压力下保压

1 min, 之后继续重复干燥 12 h 去除多余水分, 称取活性物质质量并记录, 其中活性物质的平均负载量为 $0.5 \sim 1 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。

钠离子半电池的组装: 称量干燥的电极材料后迅速将其转移到手套箱中进行电池组装。对于钠离子半电池, 对电极为金属钠片, 隔膜为 Whatman(GF/D) 的玻璃纤维滤纸, 电解液为 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaClO}_4$ 混合溶液, 其中碳酸乙烯(EC)和碳酸丙烯(PC)体积比为 1:1。所有操作均在手套箱中进行, 气氛为氩气。

电池性能测试: 采用恒电流充放电(GCD)曲线、循环伏安(CV)曲线和电化学阻抗(EIS)图谱来评价钠离子半电池的电化学性能。GCD 检测在 LANDCT2001A 仪器上进行, 电压窗口为 $0.005 \sim 3.0 \text{ V}$ 。CV 和 EIS 使用 VMP3 电化学工作站进行测量, 扫描速率为 $0.1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$, 电压窗口为 $0.005 \sim 3.0 \text{ V}$; EIS 测试频率范围为 $1000 \text{ kHz} \sim 10 \text{ MHz}$, 偏振电压为 10 mV 。

3 结果与分析

3.1 TiO_2/C 复合材料微观结构分析

图 2a ~ 2d 为所制备的 TiO_2/C -500、 TiO_2/C -600、 TiO_2/C -700 和 TiO_2/C -800(数字为碳化温度)纳米复合材料的 SEM 照片。由图可知, 所有样品的碳基体主要呈

现为直径 50 nm 左右的三维互连竹节网状结构, 具有互相连通的多孔通道。同时, 通过对比 SEM 照片可以看出, TiO_2/C -500 样品的碳基体表面较为光滑, 其表面附着的金属氧化物纳米颗粒较少, TiO_2/C -600 样品表面开始出现明显的颗粒状结构, 同时随着碳化温度的升高, TiO_2/C -700 样品碳基体表面的纳米颗粒更为明显, TiO_2/C -800 样品碳基体表面的纳米颗粒开始呈现出不同程度的团聚现象。进一步通过 TEM 照片(图 2e~2h)可以看出, 受“egg-box”结构的约束作用, TiO_2 纳米颗粒在碳基体中均匀分布, 且随着反应温度的升高, 基体表面纳米颗粒发生团聚, 逐渐长大。图 2i~2l 显示了不同温度下复合材料的 HRTEM 照片, 由图可知, 500°C 碳化后的 TiO_2 颗粒尺寸最小且晶格结构不明显、结晶度较低; 600°C 碳化后的 TiO_2 颗粒尺寸小于 5 nm, 且晶格条纹为 0.35 nm, 对应于锐钛矿 $\text{TiO}_2(101)$ 晶面^[16], 说明该反应制备的纳米复合材料中存在锐钛矿结构 TiO_2 ; 700°C 碳化后的 TiO_2 颗粒较 600°C 碳化后的 TiO_2 颗粒更为密集; 当温度升高至 800°C , TiO_2 纳米颗粒开始出现团聚现象, 且平均粒径明显大于 5 nm。 Ti^{4+} 与海藻酸钠交联过程中自发形成的微晶区, 在碳化过程中, 海藻酸钠碳链会发生断裂, 微晶区域中的 Ti^{4+} 与氧结合形成 TiO_2 纳米颗粒, 而断裂的碳链则扩散至颗粒外边缘

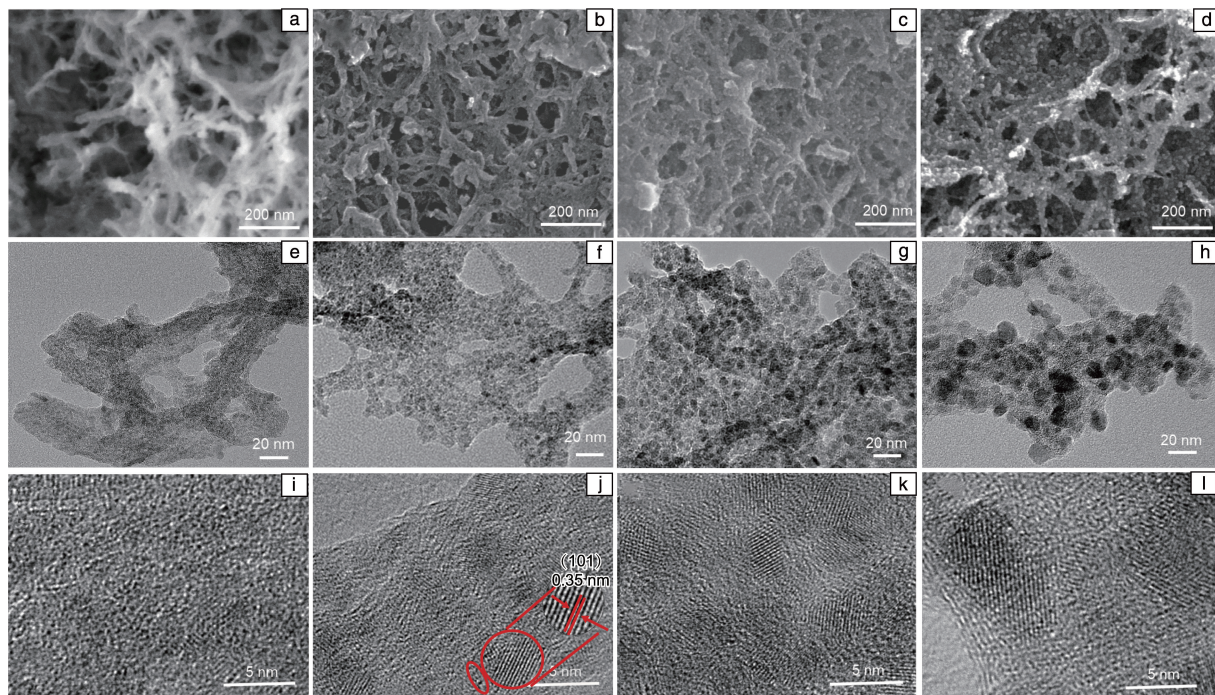


图2 不同碳化温度下制备的 TiO_2/C 复合材料的扫描电镜(a~d)、透射电镜(e~h)、高分辨率透射电镜(i~l)照片: (a, e, i) 500°C , (b, f, j) 600°C , (c, g, k) 700°C , (d, h, l) 800°C

Fig.2 SEM (a~d), TEM (e~h) and HRTEM (i~l) images of TiO_2/C hybrids prepared at different carbonization temperatures: (a, e, i) 500°C , (b, f, j) 600°C , (c, g, k) 700°C , (d, h, l) 800°C

并进行重排,形成数层(3~5层)弯曲的石墨化碳层^[15]。随着温度进一步升高,TiO₂粒径继续增加,增大了碳链扩散重排的难度,颗粒外围碳的石墨化程度难以明显继续提高。

3.2 TiO₂/C 复合材料成分分析及孔结构分析

图 3a 为样品 XRD 图谱,500 和 600 °C 碳化后的产物在 25.303°、37.792°、48.035°、55.059°和 62.683°出现 5 个特征峰,分别对应锐钛矿 TiO₂ 的标准卡片(JCPDS# 21-1272)中的(101)、(004)、(200)、(211)和(204)晶面,验证了复合材料中的纳米颗粒主要是锐钛矿 TiO₂ 颗粒,同时 600 °C 碳化产物的衍射峰较 500 °C 碳化产物更为尖锐,因此说明 600 °C 碳化产物的结晶程度更高。随着碳化温度的继续升高,反应产物衍射峰的单峰宽收窄,晶面(101)所对应的衍射峰出现左移现象,说明 TiO₂ 纳米颗粒的结晶程度继续提高,晶粒尺寸继续增大,与 TEM 照片相对应。同时,27.446°、36.085°、41.225°和

54.322°处的衍射峰随碳化温度的升高而逐渐明显,分别对应金红石型 TiO₂ 的(110)、(101)、(111)和(211)晶面,说明碳化温度的升高使得锐钛矿 TiO₂ 发生晶型转变,部分锐钛矿型 TiO₂ 转变为金红石型 TiO₂,其中 900 °C 碳化样品衍射图中金红石 TiO₂ 的衍射峰最为明显。

在图 3b 拉曼图谱中,位置为 1340 和 1593 cm⁻¹ 处的两个峰分别对应碳基体的 D 带和 G 带。其中 D 带通常对应碳基体里的缺陷结构,而 G 带通常对应高度有序的石墨化结构^[15]。在 600 °C 的碳化温度下,TiO₂/C 复合材料中 G 带与 D 带的峰强度比值(I_G/I_D)高达 1.21,石墨化程度较高,说明纳米颗粒对碳原子的重排有明显影响,而石墨化碳层阻隔了纳米颗粒,抑制了颗粒之间的团聚。值得注意的是,随着温度的升高,TiO₂/C 纳米复合材料样品的石墨化程度没有明显的提高,这是由于随着温度的继续升高,TiO₂ 颗粒尺寸的增大一定程度上影响了碳结构的有序重排。

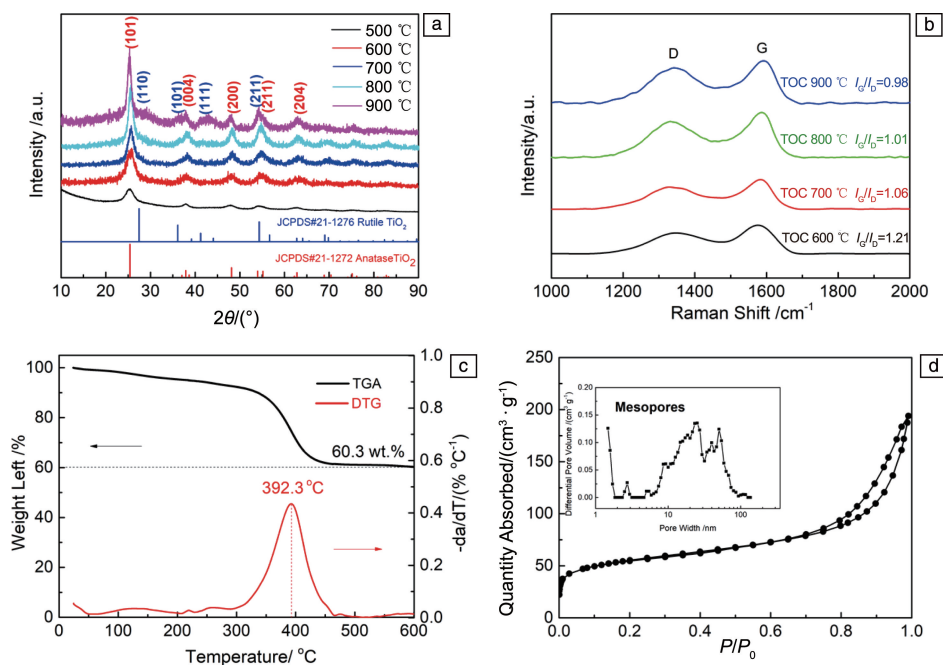


图 3 TiO₂/C 复合材料的化学成分及孔结构: (a) X 射线衍射图谱, (b) 拉曼图谱, (c) 热重分析曲线, (d) N₂ 吸附/脱附等温曲线及孔径分布曲线

Fig. 3 Chemical component and pore characterization of TiO₂/C hybrids: (a) XRD patterns, (b) Raman spectra, (c) TGA curves, (d) N₂ adsorption/desorption isothermal and pore size distribution curve

对 TiO₂/C-600 样品进行 TGA 检测可知(图 3c),样品质量在 392.3 °C 时急剧下降,这是由样品中的碳在空气中燃烧所导致的;500 °C 后剩余样品为 TiO₂ 纳米颗粒,可以看出,TiO₂/C 复合材料中 TiO₂ 纳米颗粒的质量分数为 60.3%,含量较高。通过 N₂ 吸附-脱附法测定样品的孔径分布,图 3d 为 TiO₂/C-600 复合材料的 N₂ 吸附/脱附等温曲线,该曲线为典型的 IV 型曲线,经计算可得该复

合材料 BET 比表面积为 175.39 m²·g⁻¹。从孔径分布曲线(图 3d 插图)来看,TiO₂/C-600 复合材料具有层次化的多孔结构,且有较多 7 nm 以上的介孔和大孔,这种分级多孔结构可以为电解质离子提供快速的运输通道,并通过表面吸附提供额外的容量,从而提高了 Na⁺ 的储存性能。

3.3 钠离子半电池电化学性能分析

通过 CV 测试来研究 TiO₂/C 复合材料作为电极材料

的储钠行为。在扫描速率为 $0.1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$, 电压窗口为 $0.005 \sim 3 \text{ V}$ (*vs.* Na/Na^+) 的条件下, 得到图 4a 所示的 $\text{TiO}_2/\text{C}-600$ 的 CV 曲线。在第一圈放电曲线中, 0.4 V 左右出现了一个广泛的不可还原峰, 这是由电解质分解和固体电解质界面 (SEI) 膜的形成导致的^[17]。在接下来的循环中, 分别对应于石墨化碳层中 Na^+ 的嵌入和脱出的 0.1 V 处的还原峰和 0.2 V 处的氧化峰已不明显^[18]。同时, 0.74 V 处的还原峰和 0.87 V 处的氧化峰与电化学过程中可逆的 $\text{Ti}^{4+}/\text{Ti}^{3+}$ 转换相对应, 在后续循环中这一对氧化峰和还原峰的峰位偏差稳定为 0.13 V , 说明该电极具有较好的可逆性。

图 4b 显示了在 $100 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 的电流密度下, $\text{TiO}_2/\text{C}-600$ 复合材料的前 3 圈 GCD 曲线。电极在第一圈和第二圈循环的放电比容量分别为 616 和 $269 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 高于

碳材料的可逆比容量 ($142.4 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$)。第一圈循环之后, 第二圈和第三圈循环中电极的充放电曲线可以较好地重叠, 这与图 4a 中的 CV 曲线相对应, 显示了该复合材料良好的循环性能。

图 5a 和 5b 分别显示了在 100 和 $1000 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 电流密度下 $\text{TiO}_2/\text{C}-600$ 复合材料电极的循环性能。在 $100 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 电流密度下, 经过 300 次循环后, 该复合材料电极容量保持在 $180.4 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$; 在 $1000 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 电流密度下, 经过 1000 次循环后, 该复合材料电极容量保持在 $102.3 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。除此之外, 无论在小电流密度还是大电流密度下, 稳定循环后, 该电极材料的库伦效率始终保持在 100% 左右, 这说明 TiO_2/C 复合材料在不同电流密度下均能保持极好的循环性能。

图 5c 显示了 $100 \sim 5000 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 电流密度下 $\text{TiO}_2/\text{C}-600$

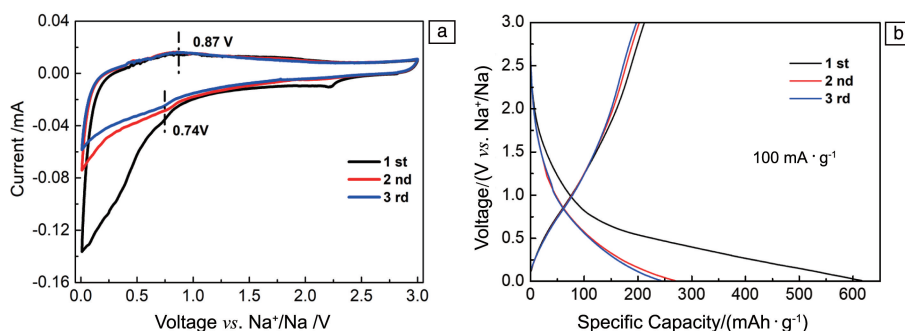


图 4 $\text{TiO}_2/\text{C}-600$ 复合材料在钠离子半电池中的电化学性能: (a) 循环伏安曲线, (b) 前 3 圈恒电流充放电曲线

Fig. 4 Electrochemical performance of $\text{TiO}_2/\text{C}-600$ hybrids in sodium-ion half battery: (a) CV curves, (b) the first three cycles of GCD profiles

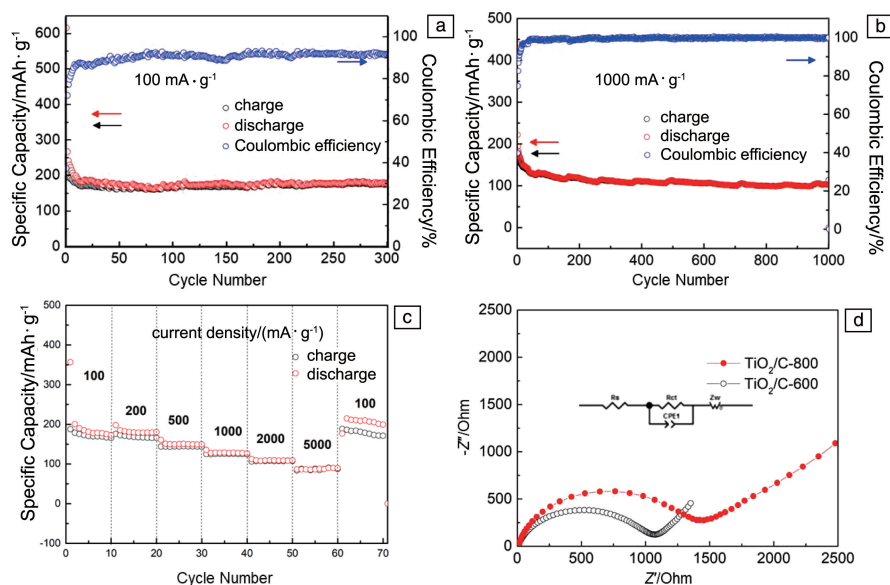


图 5 TiO_2/C 复合材料在钠离子半电池中的电化学性能: (a, b) $\text{TiO}_2/\text{C}-600$ 电极的循环性能, (c) $\text{TiO}_2/\text{C}-600$ 电极的倍率性能, (d) $\text{TiO}_2/\text{C}-600$ 和 $\text{TiO}_2/\text{C}-800$ 电极的电化学交流阻抗谱

Fig. 5 Electrochemical performance of TiO_2/C hybrids in sodium-ion half battery: (a, b) GCD profiles of $\text{TiO}_2/\text{C}-600$, (c) rate performance of $\text{TiO}_2/\text{C}-600$, (d) the Nyquist plot of $\text{TiO}_2/\text{C}-600$ and $\text{TiO}_2/\text{C}-800$

复合材料电极的倍率性能。该电极在 100, 500, 1000 和 5000 $\text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 电流密度下, 放电比容量分别为 220, 144, 125 和 107 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。在第 70 圈循环中, 当电流密度恢复至 100 $\text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 时, 该电极放电比容量恢复至 201.1 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 显示出 $\text{TiO}_2/\text{C}-600$ 复合材料电极具有良好的可逆性。分级多孔通道缩短了 Na^+ 的扩散路径, 为 Na^+ 的吸附提供了丰富的表面积, 因而使该复合材料电极具有优异的倍率性能和循环性能。

图 5d 为 $\text{TiO}_2/\text{C}-600$ 和 $\text{TiO}_2/\text{C}-800$ 电极循环 3 次后的电化学交流阻抗谱, 利用等效阻抗电路图来模拟该纳米复合材料在 NIB 中的阻抗情况。左侧高频区域中阻抗曲线与横坐标交点截距代表着电池系统的阻抗 (R_s), $\text{TiO}_2/\text{C}-600$ 和 $\text{TiO}_2/\text{C}-800$ 电极的 R_s 分别为 8.49 和 12.68 Ω 。中频区域中的半圆直径则代表电极及电解质界面的电荷转移电阻 (R_{ct}), 钠离子半电池中 $\text{TiO}_2/\text{C}-600$ 和 $\text{TiO}_2/\text{C}-800$ 电极的 R_{ct} 分别为 1127 和 1430 Ω , 表明相比于 $\text{TiO}_2/\text{C}-800$ 电极, $\text{TiO}_2/\text{C}-600$ 电极中 Na^+ 的嵌入/脱出过程具有较小的电荷转移阻抗, 因此其具有更优的反应动力学。图 5d 中右侧低频区由电极反应的反应物或产物的扩散控制, 由图 6 中 $\omega^{-1/2}$ 与 Z' 的线性关系可以直接定性比较 $\text{TiO}_2/\text{C}-600$ 和 $\text{TiO}_2/\text{C}-800$ 电极材料的 Na^+ 扩散系数^[19]。在相同条件下, Na^+ 扩散系数随着直线斜率的增大而减小, 即 $\text{TiO}_2/\text{C}-600$ 电极的 Na^+ 扩散系数高于 $\text{TiO}_2/\text{C}-800$ 电极。此外, $\omega^{-1/2}$ 与 Z' 之间的函数关系以及扩散系数与频率之间和函数关系如式 (1) 和式 (2) 所示:

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

$$D_{\text{Na}^+} = 0.5 \left(\frac{RT}{AF^2 \sigma \omega} \right)^2 \quad (2)$$

式中, R_e 为串联阻抗, R_f 为 SEI 膜引起的阻抗, σ 为 Warburg 因数, ω 为频率, D_{Na^+} 为钠离子扩散系数, T 为绝对温度, A 为电极面积, F 为法拉第常数, C 为活性物

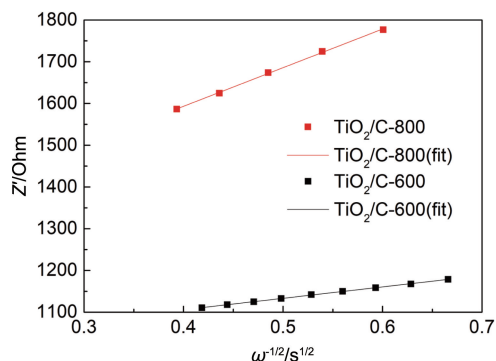


图 6 $\text{TiO}_2/\text{C}-600$ 和 $\text{TiO}_2/\text{C}-800$ 电极 $\omega^{-1/2}-Z'$ 关系图

Fig. 6 Relationship of $\omega^{-1/2}-Z'$ of the $\text{TiO}_2/\text{C}-600$ and $\text{TiO}_2/\text{C}-800$

质中 Na^+ 摩尔浓度。根据上式可计算得到 $\text{TiO}_2/\text{C}-600$ 和 $\text{TiO}_2/\text{C}-800$ 电极的 Na^+ 扩散系数分别为 1.31×10^{-12} 和 1.15×10^{-13} , 能够定量说明 $\text{TiO}_2/\text{C}-600$ 电极中分散的活性颗粒及多孔分级通道能够有效降低 Na^+ 的扩散阻力, 从而为 Na^+ 提供更优的扩散通道。

进一步, 通过对比本工作中 TiO_2/C 复合材料与表 1 中文献报道的相关 TiO_2 材料的电化学性能可以看出^[13, 14, 16, 20-31], 本文所研究的 TiO_2/C 复合材料在低电流密度和高电流密度下同时具有较好的比容量和循环性能。此外, 本文制备工艺简单且成本较低, 充分显示出 TiO_2/C 复合材料作为钠离子负极材料的应用潜能。

表 1 用于钠离子电池负极的相关 TiO_2 材料的电化学性能

Table 1 Electrochemical performance of TiO_2 materials in the anode of NIB

Material	Reversible capacity ($\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$)/current density ($\text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$)	Cycle number	Ref.
Anatase TiO_2	92/1845	1000	[20]
Carbon-coupled TiO	108.2/3360	2000	[13]
Graphene- TiO_2	90/12 000	4000	[14]
N-doping TiO_2	129/2000	2000	[16]
Black TiO_2	185.7/33.6	1000	[21]
TiO_2 nanotubes	108/1680	1000	[22]
TiO_2 @ C nanosphere	150/20	100	[23]
TiO_2 @ C	227/33.5	500	[24]
Anatase TiO_2 @ rGO	186.6/100	100	[25]
Graphene-modified TiO_2	170/33.6	300	[26]
3D TiO_2 -Graphene Hybrid	90/2000	5000	[27]
CNT- TiO_2	157/3350	3500	[28]
R- TiO_{2-x} -S	128/10 000	6500	[29]
Graphene-rutile TiO_2	144.4/837.5	1100	[30]
Sulfur-doped TiO_2	167/3350	4400	[31]
TiO_2 @ C	180.4/100	300	Our work
TiO_2 @ C	102.3/1000	1000	Our work

4 结 论

本文研究了不同碳化温度下海藻酸钠与钛离子 (Ti^{4+}) 的自主交联产物的物理特性, 得到了最佳碳化温度 600 $^{\circ}\text{C}$ 碳化后的分级多孔 TiO_2/C 复合材料, 并将该复合材料作为钠离子电池 (NIB) 负极材料进一步探究其电化学性能。其中, 碳基体具有大的比表面积, 可以通过

表面吸附和法拉第反应提高电池比容量,同时碳基体可以缓解 TiO_2 纳米颗粒在 Na^+ 脱/嵌过程中体积收缩/膨胀的问题,提升了电极材料的稳定性;而分级多孔通道可以为电解质提供方便的通道,可以有效缩短钠离子(Na^+)扩散路径,提高了电池的倍率性能。本文所得到的 TiO_2/C 复合材料是一种成本低、性能优异的负极电极,在 NIB 中具有良好的应用前景。

参考文献 References

- [1] TUBBS N. Educational Philosophy and Theory[J], 2018, 50(11): 1068–1074.
- [2] YOO H D, MARKEVICH E, SALITRA G, *et al.* Materials Today[J], 2014, 17(3): 110–121.
- [3] PALOMARES V, SERRAS P, VILLALUENGA I, *et al.* Energy & Environmental Science[J], 2012, 5(3): 5884–5901.
- [4] HWANG J Y, MYUNG S T, SUN Y K. Chemical Society Reviews[J], 2017, 46(12): 3529–3614.
- [5] BOMMIER C, SURTA T W, DOLGOS M, *et al.* Nano Letters[J], 2015, 15(9): 5888–5892.
- [6] MEI Y, HUANG Y, HU X. Journal of Materials Chemistry A[J], 2016, 4(31): 12001–12013.
- [7] LIU S, WANG Y, DONG Y, *et al.* ChemElectroChem[J], 2016, 3(1): 38–44.
- [8] RAHMAN M M, GLUSHENKOV A M, RAMIREDDY T, *et al.* Chemical Communications (Cambridge, England)[J], 2014, 50(39): 5057–5060.
- [9] XIE X, SU D, ZHANG J, *et al.* Nanoscale[J], 2015, 7(7): 3164–3172.
- [10] LEE J H, YOON C S, HWANG J Y, *et al.* Energy & Environmental Science[J], 2016, 9(6): 2152–2158.
- [11] HE H, WANG H, SUN D, *et al.* Electrochimica Acta[J], 2017, 236: 43–52.
- [12] WANG P, LANG J, LIU D, *et al.* Chemical Communications (Cambridge, England)[J], 2015, 51(57): 11370–11373.
- [13] HE H, ZHANG Q, WANG H, *et al.* Journal of Power Sources[J], 2017, 354: 179–188.
- [14] CHEN C, WEN Y, HU X, *et al.* Nature Communications[J], 2015, 6(1): 6929.
- [15] KANG D, LIU Q, SI R, *et al.* Carbon[J], 2016, 99: 138–147.
- [16] WANG Q, HE H, LUAN J, *et al.* Electrochimica Acta[J], 2019, 309: 242–252.
- [17] ZHANG J, LI C, PENG Z, *et al.* Scientific Reports[J], 2017, 7(1): 4886.
- [18] ZHANG J, ZHANG L, ZHANG J, *et al.* Journal of Alloys and Compounds[J], 2015, 642: 28–33.
- [19] WANG X, HAO H, LIU J, *et al.* Electrochimica Acta[J], 2011, 56: 4065–4069.
- [20] WU L, BUCHHOLZ D, BRESSER D, *et al.* Journal of Power Sources[J], 2014, 251: 379–385.
- [21] CHEN J, SONG W, HOU H, *et al.* Advanced Functional Materials[J], 2015, 25(43): 6793–6801.
- [22] YANG X, WANG C, YANG Y, *et al.* Journal of Materials Chemistry A[J], 2015, 3(16): 8800–8807.
- [23] LONGONI G, PENA CABRERA R L, POLIZZI S, *et al.* Nano Letters[J], 2017, 17(2): 992–1000.
- [24] TAHIR M N, OSCHMANN B, BUCHHOLZ D, *et al.* Advanced Energy Materials[J], 2016, 6(4): 1501489.
- [25] LIU H, CAO K, XU X, *et al.* ACS Applied Materials & Interfaces[J], 2015, 7(21): 11239–11245.
- [26] ZHU X, LI Q, FANG Y, *et al.* Particle & Particle Systems Characterization[J], 2016, 33(8): 545–552.
- [27] XU G L, XIAO L, SHENG T, *et al.* Nano Letters[J], 2018, 18(1): 336–346.
- [28] ZHANG Y, HONG W, ZHANG Y, *et al.* Electrochimica Acta[J], 2018, 283: 1514–1524.
- [29] HE H, HUANG D, PANG W, *et al.* Advanced Materials[J], 2018, 30(26): e1801013.
- [30] ZHANG Y, FOSTER C W, BANKS C E, *et al.* Advanced Materials[J], 2016, 28(42): 9391–9399.
- [31] NI J, FU S, WU C, *et al.* Advanced Materials[J], 2016, 28(11): 2259–2265.

(编辑 费蒙飞)