

# 钠离子电池无粘结剂二氧化钛负极材料的合成

谢 嫒<sup>1</sup>, 李泽华<sup>1</sup>, 李帅杰<sup>2</sup>, 肖根华<sup>1</sup>, 罗 嫒<sup>3</sup>,  
蒋文全<sup>3</sup>, 陈人杰<sup>1</sup>, 吴 锋<sup>1</sup>

(1. 北京理工大学材料学院, 北京 100081)

(2. 宁德时代新能源科技股份有限公司, 福建 宁德 352100)

(3. 有研工程技术研究院有限公司, 北京 101417)

**摘 要:** 作为电池的重要组成部分, 电极材料直接影响电池的能量密度。电极材料在制作过程中往往会添加粘结剂以稳定极片结构, 但粘结剂的加入会降低电极材料的比容量, 影响其离子迁移速率。通过在经水热反应刻蚀的钛箔/网上原位生长二氧化钛( $\text{TiO}_2$ )得到无粘结剂  $\text{TiO}_2/\text{Ti}$  纳米线阵列电极, 并系统地研究不同钛基底及水热反应温度对  $\text{TiO}_2/\text{Ti}$  纳米线阵列电极物理性能和电化学性能的影响。结果表明, 不同钛基底及水热反应温度均对生长的  $\text{TiO}_2$  纳米线的形貌和电化学性能有重要影响。其中通过 220 °C 水热反应生长在钛网(0.15 mm)上的  $\text{TiO}_2$  纳米线呈蛛网状, 具有较大的比表面积, 属于锐钛矿型  $\text{TiO}_2$ , 储钠过程主要由赝电容效应控制, 且具有优秀的电化学性能: 首周放电比容量为 986  $\text{mAh g}^{-1}$ , 库伦效率为 21.7%; 随后放电比容量逐渐稳定在 240  $\text{mAh g}^{-1}$  左右; 循环 200 周后放电比容量仍能达到 228  $\text{mAh g}^{-1}$ , 库伦效率稳定在 99.3% 左右; 即使在 3200  $\text{mA g}^{-1}$  的超大电流密度下, 放电比容量仍能达到 152  $\text{mAh g}^{-1}$ 。无粘结剂电极材料极大可以有限地提升电极材料的比容量, 对未来高能量密度电池体系的设计具有一定的理论意义和参考价值。

**关键词:** 钠离子电池; 无粘结剂; 二氧化钛; 纳米线阵列; 负极

**中图分类号:** TM912; TB33 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2020)04-0287-08

## Synthesis of Binder-Free Titanium Dioxide Anode Materials for Rechargeable Sodium-Ion Batteries

XIE Man<sup>1</sup>, LI Zehua<sup>1</sup>, LI Shuaijie<sup>2</sup>, XIAO Genhua<sup>1</sup>, LUO Man<sup>3</sup>,  
JIANG Wenquan<sup>3</sup>, CHEN Renjie<sup>1</sup>, WU Feng<sup>1</sup>

(1. School of Materials Science and Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

(2. Contemporary Ampere Technology Co., Ltd., Ningde 352100, China)

(3. Research Engineering Technology Research Institute Co., Ltd., Beijing 101417, China)

**Abstract:** As an important part of rechargeable sodium-ion batteries, electrode materials have a direct impact on the energy density of batteries. Binders tend to be added to stabilize the structure of the electrode during the fabrication of the electrode materials, but the addition of binders will reduce the specific capacity and affect the rate of ion migration of electrode materials. Here, binder-free titanium dioxide/titanium ( $\text{TiO}_2/\text{Ti}$ ) nanowire array electrodes are prepared by *in-situ* growth on titanium foil/mesh by hydrothermal process. The effects of different titanium substrates and hydrothermal reaction temperatures on the physical and electrochemical properties of  $\text{TiO}_2/\text{Ti}$  nanowire array electrodes are investigated systematically. The results show that different titanium substrates and hydrothermal reaction temperatures heavily affect the micromorphology and electrochemical properties of the grown  $\text{TiO}_2$  nanowires. Among them, the  $\text{TiO}_2$  nanowires grown on titanium mesh (0.15 mm)

by hydrothermal reaction at 220 °C (TiW-100-220) are cobweb-like with a large specific surface area. Moreover, the  $\text{TiO}_2$  nanowires grown on Ti mesh (0.15 mm) at 220 °C are anatase, which have a lower activation energy than  $\text{TiO}_2$  nanowires with other crystal structures. The main sodium storage process of TiW-100-220 is controlled by pseudocapacitance reaction, which has better electrochemical performance. The discharge capacity and coulombic efficiency of TiW-100-220 anode is 986  $\text{mAh g}^{-1}$  and 21.7% in the first cycle. The discharge capacity of TiW-100-220 anode gradually stabilizes at 240  $\text{mAh g}^{-1}$  from the second cycle. The discharge ca-

收稿日期: 2019-01-06 修回日期: 2019-06-09

基金项目: 国家重点基础研究发展计划项目(2016YFB0901501);  
国家自然科学基金资助项目(51772030); 国家自然科学基金联合基金项目(U1564206); 北京市科技计划项目(D151100003015001)

第一作者: 谢 嫒, 女, 1965 年生, 副教授, 硕士生导师,

Email: xmxm@bit.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.201901006

capacity of TiW-100-220 anode is 228 mAh g<sup>-1</sup> after 200 cycles, and the coulombic efficiency is stable at about 99.3%. Even at a high current density of 3200 mA g<sup>-1</sup>, the discharge capacity of TiW-100-220 anode can still reach 152 mAh g<sup>-1</sup>. The binder-free electrode materials greatly increase the specific capacity of the electrode materials, which might be possible to offer theoretical significance and reference value to design a high energy density battery in the future.

**Key words:** sodium-ion battery; binder-free; titanium dioxide; nanowire array; anode

## 1 前言

传统化石能源的消耗殆尽对新能源的发展提出了更高的要求, 可再生能源的兴起为人们提供了源源不断的能量, 但将这些不稳定的能量直接接入电网会对电网造成巨大的冲击<sup>[1]</sup>。为了储存这些能量, 需要寻找低成本、可商业化生产的能源储存设备。锂离子电池(LIBs)是一种高效的能源储存设备, 但是随着锂资源的不断消耗, 其终将被其他能源储存设备所取代。钠盐原材料在地壳中储量丰富, 基于其廉价性和广泛的适用性, 钠离子电池(SIBs)被认为可逐渐替代 LIBs 进行能源储存<sup>[2-4]</sup>。目前, SIBs 研究最核心的问题在于探寻合适的正负极材料。钛基氧化物因其稳定的电化学性能、低成本和无毒性等优点, 成为 SIBs 负极材料的研究热点<sup>[5-10]</sup>。

钛基氧化物属于嵌入化合物负极材料<sup>[11]</sup>, 其相关研究目前主要集中在寻找钠离子(Na<sup>+</sup>) 在钛基氧化物电极材料中的嵌入/脱出机理, 以期从根本上改善其电化学性能。其中, 锐钛矿型二氧化钛(TiO<sub>2</sub>) 作为 SIBs 负极材料的研究最为深入。虽然 Na<sup>+</sup> 半径相对锂离子(Li<sup>+</sup>) 半径较大, 但 Na<sup>+</sup> 嵌入锐钛矿型 TiO<sub>2</sub> 晶格所需活化能与 Li<sup>+</sup> 相当<sup>[12-14]</sup>。然而, TiO<sub>2</sub> 的储钠性能并不理想, 这主要是由于 Na<sup>+</sup> 较大的离子半径导致其具有迟缓的储钠动力学特征。为了克服这一缺点, 研究者们通过纳米化改性和引入高电导率碳添加剂等方法对 TiO<sub>2</sub> 材料的储钠性能加以改进<sup>[15-21]</sup>。Kim 等<sup>[21]</sup> 制备了沥青碳包覆的锐钛矿 TiO<sub>2</sub> 纳米棒, 其展示出了高达 193 mAh g<sup>-1</sup> 的放电比容量和优秀的倍率性能。Chen 等<sup>[19]</sup> 提出了一种通过化学键合的石墨烯-TiO<sub>2</sub> 复合材料, 其具有优异的循环稳定性。动力学分析显示, 在石墨烯-TiO<sub>2</sub> SIBs 中, 储钠过程主要由赝电容效应控制, 有利于电荷的快速储存和电池的长期循环稳定。然而, 电极制作过程中导电添加剂和粘结剂的引入会降低电极材料的整体比容量、减少电池的整体能量密度。此外, 粘结剂通常是绝缘体, 会阻碍 Na<sup>+</sup> 迁移、增大电极材料内阻, 影响电池的电化学性能。因此, 本文设计了一种高比表面积无粘结剂的 TiO<sub>2</sub>/Ti 纳米线阵列材料, 该材料兼具高比容量、高循环稳定性等多重特点, 是一种价格低廉且环境友好的新型储能 SIBs 负极材料。

## 2 实验

### 2.1 实验原料

钛箔、钛网(0.435 mm)和钛网(0.15 mm), 均购买自先锋纳米材料有限公司; 丙酮(CH<sub>3</sub>COCH<sub>3</sub>, 分析纯)和盐酸(HCl, 质量分数大于 37.0%), 均购买自北京化工厂; 乙醇(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, 分析纯)和氢氧化钠(NaOH, 分析纯), 均购买自北京市通广精细化工公司; 高氯酸钠(NaClO<sub>4</sub>, 分析纯)、碳酸乙烯酯(EC, 分析纯)、碳酸二乙酯(DEC, 分析纯)和氟代碳酸乙烯酯(FEC, 分析纯), 均购买自阿拉丁试剂有限公司; 金属钠(Na, 分析纯), 购买自国药集团化学试剂有限公司; 电池壳(CR2032), 购买自深圳美森机电设备有限公司; 玻璃纤维隔膜(Cat No. 0823), 购买自英国沃特曼公司。

### 2.2 检测仪器

采用 X 射线衍射仪(XRD, DMAX2400 型, 日本 Rigaku 公司)进行相分析; 采用 X 射线光电子能谱仪(XPS, PHI Quantera II 型, 日本 Ulvac-Phi 公司)、拉曼光谱仪(RFS100/S 型, 德国 Bruker 公司)进行分子结构分析; 采用扫描电子显微镜(SEM, S-4800 型, 美国 FEI 公司)、透射电子显微镜(TEM, JEOL JEM-2010FEF 型, 日本电子株式会社)进行微观形貌表征; 采用 Land 电池测试系统(CT2001A 型, 武汉市蓝电电子有限公司)、电化学工作站(CHI600D 型, 上海辰华仪器公司)进行电化学分析。

### 2.3 实验步骤

#### 2.3.1 TiO<sub>2</sub>/Ti 纳米线阵列的制备

钛基底的清洗: 将钛箔、钛网(0.435 mm)和钛网(0.15 mm)依次置于水、丙酮和乙醇中, 分别超声清洗 15 min。

H<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(OH)<sub>2</sub>/Ti 纳米线阵列的制备: 配制 NaOH 水溶液(60 mL, 1 mol L<sup>-1</sup>), 将清洗后的钛箔/网放入已倒入上述 NaOH 水溶液中的不锈钢水热釜(聚四氟乙烯内衬为 100 mL)中, 并进行水热反应, 一定温度下(200, 220 °C)保持 24 h, 生成 Na<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(OH)<sub>2</sub>/Ti 纳米线阵列。随后将生长有 Na<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(OH)<sub>2</sub> 纳米线阵列的钛箔/网浸入 HCl 溶液(50 mL, 1 mol L<sup>-1</sup>)中室温反应 10 min, 使溶液中 H<sup>+</sup> 与 Na<sup>+</sup> 进行离子交换, 生成 H<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(OH)<sub>2</sub>/Ti 纳米线阵列。将产物从 HCl 溶液中移出, 用水和乙醇分别冲洗 3 次, 并在室温下干燥。

TiO<sub>2</sub>/Ti 纳米线阵列的制备: 将生长有 H<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(OH)<sub>2</sub> 纳米线阵列的钛箔/网在马弗炉中 500 ℃ 保温 3 h, 升降温速率均为 2 ℃ min<sup>-1</sup>, 热处理后得到 TiO<sub>2</sub>/Ti 纳米线阵列。

钛箔、钛网(0.435 mm)和钛网(0.15 mm)在 220 ℃ 水热制备的 TiO<sub>2</sub>/Ti 纳米线阵列分别记作 TiB-220、TiW-220 和 TiW-100-220, 钛网(0.15 mm)在 200 ℃ 水热制备的 TiO<sub>2</sub>/Ti 纳米线阵列记作 TiW-100-200。

### 2.3.2 TiO<sub>2</sub>/Ti 纳米线阵列纽扣电池的组装

电池壳正极侧放置材料极片, 负极侧为金属钠, 电解质由高氯酸钠(NaClO<sub>4</sub>, 1 mol L<sup>-1</sup>)、碳酸乙烯酯和碳酸二乙酯(EC 和 DEC, 体积比为 1:1)以及氟代碳酸乙烯酯(FEC, 体积分数为 5%)混合的有机溶液组成, 隔膜选用 Whatman 玻璃纤维(GF/D)。电池组装过程在手套箱中完成, 按照负极壳、金属钠(需用小刀去除氧化层)、隔膜(滴加电解液使其充分浸润)、材料极片、垫片、弹簧片以及正极壳的顺序进行组装。将组装完成的电池在封口机封装完成后带出手套箱, 静置 24 h 后待测。

## 3 结果与讨论

### 3.1 微观组织表征

#### 3.1.1 不同钛基底及水热温度 TiO<sub>2</sub> 纳米线的 SEM 表征

图 1a~1d 是 TiB-220、TiW-220、TiW-100-220 和 TiW-100-200 纳米线阵列材料的 SEM 照片, 由图可知, 不同钛基底及水热温度生长的 TiO<sub>2</sub> 形貌不同。钛箔上

220 ℃ 水热温度生长的 TiO<sub>2</sub> 纳米线(图 1a)呈细条状, 内径为 100 nm 左右。钛网(0.435 mm)上 220 ℃ 水热温度生长的纳米线(图 1b)较长且相互交叉, 内径在 50~70 nm 之间, 该超长纳米线的形成得益于其基底钛网的多孔结构(图 1e), 丰富的孔给材料提供了足够的生长空间, 使其空间位阻变小, 从而更易形成超长的纳米线结构。超长纳米线可以提供较高的体积能量密度和较快的 Na<sup>+</sup> 迁移速率、缩短 Na<sup>+</sup> 迁移路径以及缓解充放电过程中电极材料的体积膨胀。钛网(0.15 mm)上 220 ℃ 水热温度生长的 TiO<sub>2</sub> 纳米线呈蛛网状均匀分布。相比钛网(0.435 mm), 钛网(0.15 mm)是由多层钛网编制成的三维结构框架, 孔径更小(图 1f), 更有助于蛛网状 TiO<sub>2</sub> 纳米线的形成。此外, 对比图 1c 和 1d 可以看出, 温度对材料形貌的影响是巨大的。当水热温度为 200 ℃ 时, 钛网(0.15 mm)上生长的是纳米片, 呈花瓣状且均匀分布(图 1d)。从图 1c 中可以清晰看到纳米片分裂成纳米线, 说明当达到一定的活化能, 纳米片向纳米线结构生长变化。当水热温度为 220 ℃ 时, 纳米片达到生长变化所需活化能, 因此钛网(0.15 mm)上生长的是纳米线所连接成的蛛网状结构。蛛网状纳米线阵列结构材料拥有更高的比表面积以及更好的韧性和强度, 经测试, 其比表面积可达到 78.2 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>; 同时, 在 Na<sup>+</sup> 嵌入脱出的过程中, 该结构能抑制反应过程中电极材料的体积膨胀, 缩短 Na<sup>+</sup> 嵌入/脱出的迁移路径, 从而优化 Na<sup>+</sup> 的反应动力学过程。

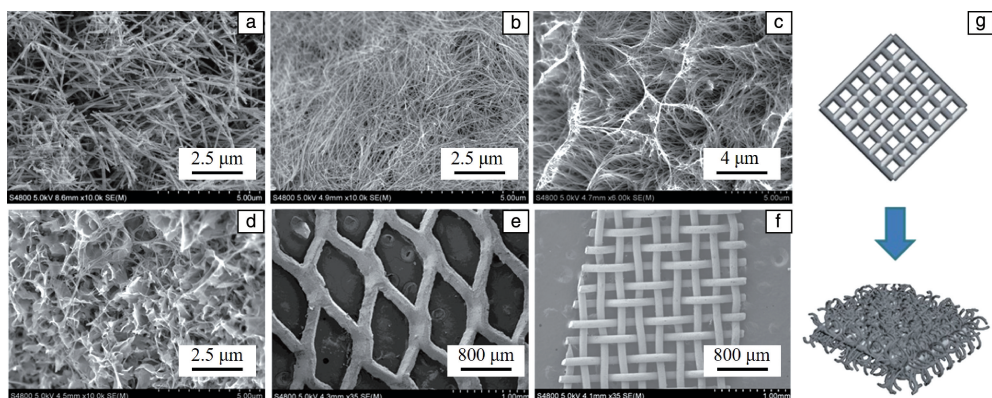


图1 钛箔或钛网基底在不同水热温度下生长 TiO<sub>2</sub> 纳米线的 SEM 照片: (a) TiB-220, (b) TiW-220, (c) TiW-100-220, (d) TiW-100-200, (e) 钛网(0.435 mm), (f) 钛网(0.15 mm); 钛网上生长 TiO<sub>2</sub> 纳米线过程示意图(g)

Fig.1 The SEM images of TiO<sub>2</sub> nanowires grown on titanium foil or titanium mesh substrate at different hydrothermal temperatures: (a) TiB-220, (b) TiW-220, (c) TiW-100-220, (d) TiW-100-200, (e) titanium mesh (0.435 mm), (f) titanium mesh (0.15 mm); Schematic illustration of the growth process of titanium dioxide nanowires on titanium mesh (g)

#### 3.1.2 不同钛基底及水热温度 TiO<sub>2</sub> 纳米线的 XRD 表征

对 TiB-220、TiW-220、TiW-100-220 和 TiW-100-200 纳米线阵列材料进行 XRD 测试, 结果如图 2 所示。从 XRD 测试结果可以看出, 该阵列材料衍射角 2θ 分别在 25.3°、37.8°、48°、53.8°、55°、62.7°、68.7° 和 70°, 与锐钛矿型 TiO<sub>2</sub> 衍射峰位置相匹配, 标准卡片为 JCPDS-

21-1272, 晶格参数  $a=b=3.7852 \text{ \AA}$ ,  $c=9.4684 \text{ \AA}$ , 空间群为  $I4_1/amd(141)$ , 由此可确定该产物为锐钛矿型 TiO<sub>2</sub>。同时, 2θ 为 25.3° 和 48° 对应的 (101) 和 (200) 晶面衍射峰明显, 说明钛箔/网上生长的 TiO<sub>2</sub> 纳米线纯度



高、结晶度好。进一步观察可知,钛箔上生长的  $\text{TiO}_2$  纳米线的衍射峰比钛网上生长的更尖锐,钛网(0.15 mm)上生长的  $\text{TiO}_2$  纳米线的衍射峰相比钛网(0.435 mm)上生长的更尖锐,说明  $\text{TiO}_2$  的颗粒尺寸随着基底孔隙的增大而减小,表明钛基体的选择对生成材料的晶体结构有一定影响。此外,以钛网(0.15 mm)为基底,分别在 200 和 220  $^{\circ}\text{C}$  水热温度下制备  $\text{TiO}_2/\text{Ti}$  纳米线阵列材料,

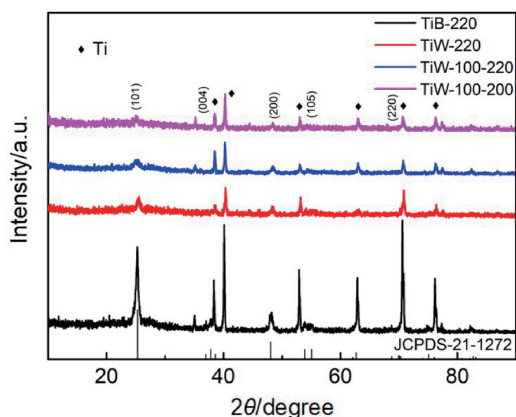


图 2 TiB-220, TiW-220, TiW-100-220 和 TiW-100-200 纳米线阵列 XRD 图谱

Fig. 2 XRD patterns of TiB-220, TiW-220, TiW-100-220 and TiW-100-200 nanowire arrays

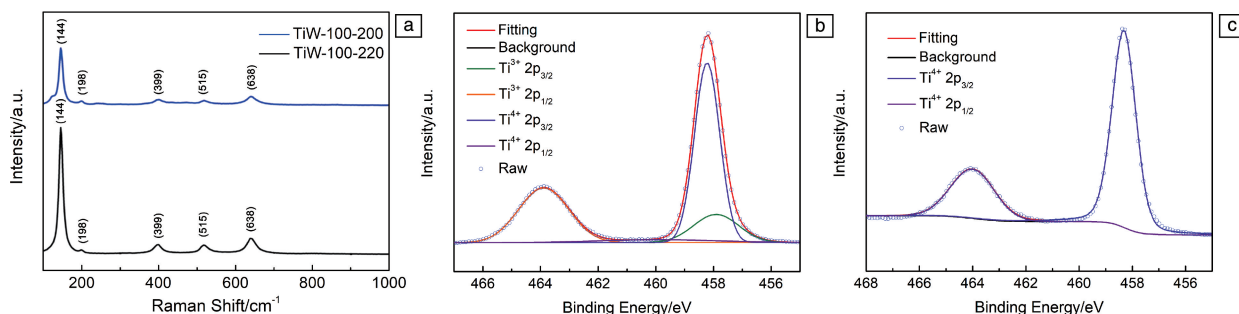


图 3 TiW-100-220, TiW-100-200 纳米线阵列拉曼光谱图(a); TiW-100-200(b)和 TiW-100-220(c)纳米线阵列 XPS 图谱

Fig. 3 Raman spectra of TiW-100-220 and TiW-100-200 nanowire arrays (a); XPS spectra of TiW-100-200 (b) and TiW-100-220 (c) nanowire arrays

### 3.1.4 钛网(0.15 mm)基底 220 $^{\circ}\text{C}$ 水热温度 $\text{TiO}_2$ 纳米线的 TEM 及 EDS 表征

为了进一步观察钛网(0.15 mm)在 220  $^{\circ}\text{C}$  水热温度下所制备的  $\text{TiO}_2/\text{Ti}$  纳米线阵列材料的微观形貌,对其进行了 TEM 测试。图 4a~4c 中 TEM 所观察到的纳米线形貌清晰,直径在 50~70 nm,与 SEM 中所观察到的形貌及直径大小相符。由高分辨率透射电镜(图 4c)可以看出,该纳米线沿[101]晶向生长,晶面间距为 0.351 nm,与锐钛矿型  $\text{TiO}_2$ (101)晶面间距一致,证明 220  $^{\circ}\text{C}$  水热温度下能生长出晶型完善的  $\text{TiO}_2$  纳米线。为了进一步验证  $\text{TiO}_2$  的均匀生长,使用能谱仪对 TiW-100-220 纳米线阵列结构材

TiW-100-220 在  $2\theta$  为 25.3 $^{\circ}$  时对应的衍射峰比 TiW-100-200 的更为尖锐,说明 220  $^{\circ}\text{C}$  水热温度下制备的  $\text{TiO}_2$  纳米线阵列材料具有更高的结晶度,表明温度对材料晶面结构生长起着关键的作用。

### 3.1.3 钛网(0.15 mm)基底不同水热温度 $\text{TiO}_2$ 纳米线的拉曼光谱及 XPS 表征

为了进一步验证阵列材料的结构,对 TiW-100-220 和 TiW-100-200 进行拉曼光谱测试(图 3a),结果显示,样品的 5 个峰值分别位于 144, 198, 399, 515 和 638  $\text{cm}^{-1}$ ,为锐钛矿型  $\text{TiO}_2$  的典型振动模式。此外,可以看出, TiW-100-220 结构峰型比 TiW-100-200 更为尖锐,结晶性更好,由此可知,温度对  $\text{TiO}_2$  晶体结构的影响显著。图 3b 和 3c 分别为 TiW-100-200 和 TiW-100-220 的 XPS 谱图,由图 3b 可以看出在样品水热温度为 200  $^{\circ}\text{C}$  时, 458.0 和 457.8 eV 处分别存在  $\text{Ti}^{4+}$  2p<sub>3/2</sub> 和  $\text{Ti}^{3+}$  2p<sub>3/2</sub> 的特征峰,且  $\text{Ti}^{4+}$  2p<sub>3/2</sub> 的特征峰更强烈,证明该温度下制备的样品中含有未被氧化完全的  $\text{Ti}^{3+}$ ;而在样品水热温度为 220  $^{\circ}\text{C}$  时(图 3c),只有 458.0 eV 处对应  $\text{Ti}^{4+}$  2p<sub>3/2</sub> 的特征峰,未出现  $\text{Ti}^{3+}$  的特征峰,说明  $\text{Ti}^{3+}$  已经完全被氧化为  $\text{Ti}^{4+}$ 。因此对  $\text{TiO}_2$  本身而言,在水热温度为 220  $^{\circ}\text{C}$  时能制备出晶型更为完善、纯度更高的  $\text{TiO}_2$  晶体纳米线阵列。

料表面进行 EDS 元素分析,得到的 EDS 元素面分布图如图 4d~4f 所示,可以看出, O 元素和 Ti 元素在材料表面分布均匀,说明该  $\text{TiO}_2$  纳米线均匀生长在钛网(0.15 mm)上。以上结果表明,在 220  $^{\circ}\text{C}$  水热温度下生长的  $\text{TiO}_2$  纳米线具有更高的纯度和结晶度,且分布均匀。因此,下文电化学讨论部分以不同钛基体 220  $^{\circ}\text{C}$  水热温度下所制备的  $\text{TiO}_2$  纳米线为主。

## 3.2 电化学性能表征

### 3.2.1 不同钛基体 220 $^{\circ}\text{C}$ 水热温度 $\text{TiO}_2$ 纳米线的电化学循环稳定性测试

TiB-220、TiW-220 和 TiW-100-220 纳米线阵列电极



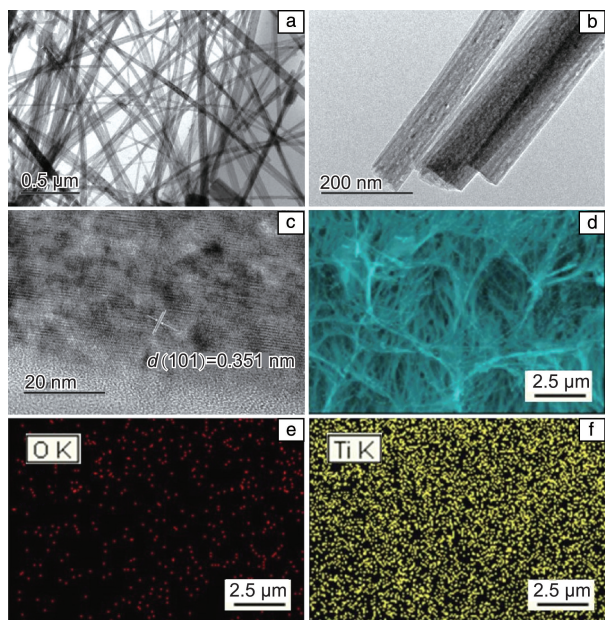


图4 TiW-100-220纳米线阵列: (a~c)不同放大倍率下的TEM照片, (d~f)EDS面分布图

Fig.4 TiW-100-220 nanowire array: (a~c) TEM images in different magnifications, (d~f) EDS mapping

的电化学循环稳定性测试如图5所示,具体测试数据如表1所示。电池在 $100\text{ mA g}^{-1}$ 电流密度下进行恒电流充放电,电压区间为 $0.01\sim 2\text{ V}$ ,连续循环200周。可以看出,TiB-220的首周放电比容量为 $449.5\text{ mAh g}^{-1}$ ,首周库伦效率为19.9%,钛箔生长的 $\text{TiO}_2$ 纳米线阵列电极比表面积较大,首周放电过程中伴随有固体电解质界面膜(SEI膜)的生长以及副反应的发生;TiB-220放电比容量从第2周开始趋于稳定,最终稳定在 $150\text{ mAh g}^{-1}$ 左右;200周后TiB-220放电比容量为 $148\text{ mAh g}^{-1}$ ,库伦效率为98.9%。TiW-220的首周放电比容量为 $686\text{ mAh g}^{-1}$ ,首周库伦效率为18.7%,库伦效率比TiB-220略低,这是因为钛网上生长的超长纳米线具有更大的比表面积,形成SEI膜需要更长的历程;TiW-220放电比容量从第2周开始稳定在 $176.1\text{ mAh g}^{-1}$ 左右,比TiB-220略有增加,这是由于超长纳米线结构有益于减少活性物质间的电阻,加快活性物质颗粒之间的电子转移;200周后TiW-220放电比容量为 $206.8\text{ mAh g}^{-1}$ ,库伦效率为98.4%。TiW-100-220的首周放电比容量为 $986\text{ mAh g}^{-1}$ ,首周库伦效率为21.7%;从第2周开始,TiW-100-220放电比容量逐渐稳定在 $240\text{ mAh g}^{-1}$ 左右;200周后TiW-100-220放电比容量为 $228\text{ mAh g}^{-1}$ ,库伦效率为99.3%。TiW-100-220优秀的循环稳定性得益于其特殊的形貌结构,超长纳米线交织在一起形成的三维蛛网状结构具有超大的比表面积,能有效缩短 $\text{Na}^+$ 嵌入/脱出的迁

移路径,提高 $\text{Na}^+$ 迁移速率,降低反应活化能,增加反应动力学特性;此外,这种蛛网状的三维阵列结构,能有效抑制电化学循环过程中电极材料的体积膨胀,保持材料的稳定性,最终使材料获得良好的循环稳定性。

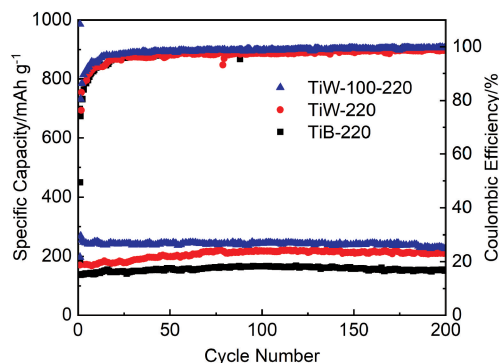


图5 TiB-220、TiW-220和TiW-100-220纳米线阵列在 $100\text{ mA g}^{-1}$ 电流密度下的电化学循环性能

Fig.5 Electrochemical cycling performance of TiB-220, TiW-220 and TiW-100-220 nanowire arrays at the current density of  $100\text{ mA g}^{-1}$

表1 TiB-220、TiW-220和TiW-100-220纳米线阵列在 $100\text{ mA g}^{-1}$ 电流密度下的电化学循环性能

Table 1 Electrochemical cycling performance of TiB-220, TiW-220 and TiW-100-220 nanowire arrays at the current density of  $100\text{ mA g}^{-1}$

Materials	The first discharging capacity / ( $\text{mAh g}^{-1}$ )	Coulombic efficiency of the first cycle / %	Discharging capacity after 200 cycles / ( $\text{mAh g}^{-1}$ )	Coulombic efficiency after 200 cycles / %
TiB-220	449.5	19.9	148	98.9
TiW-220	686	18.7	206.8	98.4
TiW-100-220	986	21.7	228	99.3

### 3.2.2 不同钛基底 $220\text{ }^{\circ}\text{C}$ 水热温度 $\text{TiO}_2$ 纳米线的倍率性能测试

图6是TiB-220、TiW-220和TiW-100-220阵列电极在 $100, 200, 400, 800, 1600$ 和 $3200\text{ mA g}^{-1}$ 电流密度下分别循环20周的充放电曲线图。TiB-220在上述不同电流密度下分别循环20周后,比容量分别约为150, 137, 117, 99, 84和 $70\text{ mAh g}^{-1}$ ,当电流密度恢复到 $100\text{ mA g}^{-1}$ 时,比容量恢复为 $146\text{ mAh g}^{-1}$ 。TiW-220在上述不同电流密度下分别循环20周后,比容量分别约为209, 204, 200, 183, 167和 $145\text{ mAh g}^{-1}$ ,当电流密度恢复到 $100\text{ mA g}^{-1}$ 时,比容量恢复到 $201\text{ mAh g}^{-1}$ 。TiW-100-220在上述不同电流密度下分别循环20周后,比容量分别约为234, 233, 219, 203, 178和 $152\text{ mAh g}^{-1}$ ,当电流密度恢复到 $100\text{ mA g}^{-1}$ 时,比容量恢复到 $243\text{ mAh g}^{-1}$ 。可以看出,TiW-220的超长纳米线结构和TiW-100-220的蛛网状纳米线结构具有更好的

倍率性能,即使在 $3200 \text{ mA g}^{-1}$ 超大电流密度下, TiW-220 和 TiW-100-220 的比容量仍能达到初始  $100 \text{ mA g}^{-1}$  电流密度下比容量的 69% 和 65%。当电流密度恢复到  $100 \text{ mA g}^{-1}$  时,电极材料比容量恢复到接近原值, TiW-100-220 比容量甚至有略微的上升,这可能是由于蛛网状纳米结构能提供更为完善的离子传输通道。由此可得出结论, TiW-220 和 TiW-100-220 具有优异的倍率性能,同时阵列生长的超长纳米线结构稳定,可为  $\text{Na}^+$  迁移提供连续的传输路径,并确保良好的电子和离子电导率,尤其是 TiW-100-220 的三维蛛网状结构,具有更好的强度和韧性,能有效抑制循环过程中电极材料的体积膨胀,从而保持材料结构稳定,防止材料脱落和分裂。

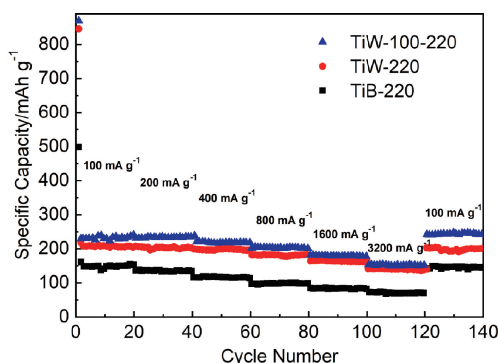


图 6 TiB-220、TiW-220 和 TiW-100-220 纳米线阵列的倍率性能

Fig. 6 Rate capabilities of TiB-220, TiW-220 and TiW-100-220 nanowire arrays

### 3.2.3 不同钛基底 220 °C 水热温度 $\text{TiO}_2$ 纳米线的交流阻抗测试

用电化学阻抗(EIS)图谱表征充放电过程中电池电阻的大小。 $\text{Na}^+$ 在传输及扩散过程中的阻抗与电池的容量、循环稳定性以及倍率性能密切相关。EIS 图谱分为高频区域和低频区域,前半部分半圆形抛物线为高频区域,后半部分斜线为低频区域。高频区对应  $\text{Na}^+$  电荷转移阻抗,低频区与材料中  $\text{Na}^+$  的扩散系数相关。图 7 为 TiB-220、TiW-220 和 TiW-100-220 电化学交流阻抗图谱。在进行 EIS 分析时常采用如图 7 内嵌图所示的等效电路,其中  $R_s$  代表扣式电池和其它电池配件的总电阻,  $R_{ct}$  代表电荷转移阻抗,  $W$  为 Warburg 阻抗,代表  $\text{Na}^+$  扩散电阻, CPE1 代表恒相位元件,这里指并联电容。阻抗图谱中半圆的直径越大则代表着其对应的电阻越大,从图 7 可以看出, TiB-220 的半圆直径最大, TiW-220 次之, TiW-100-220 最小,因此可以得出,在钛箔上生长的  $\text{TiO}_2$  纳米线阵列的电阻比在钛网上生的大,同是钛网上生长的  $\text{TiO}_2$  纳米线阵列,其电阻与钛网的目数及孔径存在联系,目数越多,生成的  $\text{TiO}_2$  纳米线阵列电阻越小。这一数据与其电化学

性能相匹配,高的比容量和优异的倍率性能对应较小的电阻。TiW-100-220 较低的阻抗得益于其三维蛛网状结构,这种结构保证了其具有良好的电子和离子电导率。

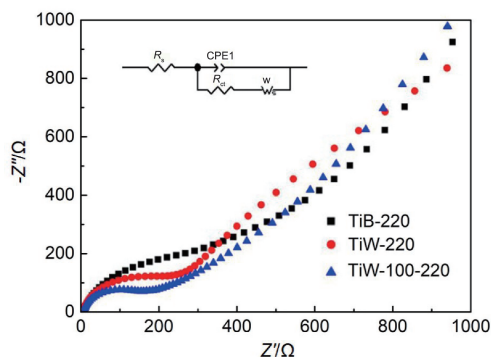


图 7 TiB-220、TiW-220 和 TiW-100-220 纳米线阵列的交流阻抗图谱

Fig. 7 EIS of TiB-220, TiW-220 and TiW-100-220 nanowire arrays

### 3.2.4 TiW-100-220 纳米线的充放电曲线及循环伏安测试

从上述不同钛基底以及水热温度对材料电化学性能影响的探究,可以得出如下结论:以钛网(0.15 mm)为基底,在 220 °C 水热温度下制备的  $\text{TiO}_2/\text{Ti}$  纳米线阵列材料,即 TiW-100-220,具有更为优秀的电化学性能。为了进一步探究其性能优异的原因,对其电化学充放电曲线进行了深入的分析。图 8a 为 TiW-100-220 阵列电极在不同电流密度下的充放电曲线。可以看出在不同的电流密度下, TiW-100-220 充放电平台均不明显,表明其储钠过程主要由赝电容效应控制。从充放电曲线的变化趋势可以看出,即使在  $3200 \text{ mA g}^{-1}$  的超大电流密度下, TiW-100-220 的充放电曲线相比于其在  $100 \text{ mA g}^{-1}$  电流密度下的变化也较小,表明其重现性很好,同时说明 TiW-100-220 具有优异的倍率性能。TiW-100-220 阵列电极的倍率性能高于其它纳米结构  $\text{TiO}_2$  阵列电极的倍率性能,这主要是由于纳米蛛网阵列结构具有更大的反应比表面积,使得材料可与电解液充分接触浸润,有助于  $\text{Na}^+$  更加轻松地嵌入/脱出,而良好的  $\text{Na}^+$  迁移速率会改善反应动力学特性,因此即使在大电流密度下充放电,该阵列结构材料依旧能保持高循环稳定性。

TiW-100-220 电极的循环伏安(CV)曲线如图 8b 所示,检测电压范围为 0.01 ~ 2 V (vs.  $\text{Na}/\text{Na}^+$ ),扫描速率为  $0.1 \text{ mV s}^{-1}$ ,用来探究  $\text{Na}^+$  在材料中的嵌入/脱出行为。首周放电过程中, TiW-100-220 电极在 1.05 V 处出现明显的还原峰,其对应于电极表面发生了不可逆反应生成了固体电解质 SEI 膜;而在首周充电过程中, TiW-100-220 电极在 0.75 V 处出现氧化峰,其对应于  $\text{Na}^+$  从电极材料中脱出。第 2 周和第 3 周, TiW-100-220 电极在 0.75 和 0.55 V 处均出现一对氧化还原峰,但在第 2 周后,还原峰位置

发生偏移, 并且峰型也变弱, 对应于电极材料的极化过程。此外, 反应过程中氧化峰和还原峰都不尖锐, 对应的充放电平台均不明显, 这是因为 TiW-100-220 电极的储钠过程主要由赝电容效应控制。从图中可以看出, 除了首周放电过程外, 氧化峰和还原峰的位置没有明显改变, 说明 TiW-100-220 电极在充放电过程中 CV 曲线具有良好的重现性, 表明该纳米线阵列材料具有高度稳定可逆的结构和优良的反应活性, 进一步验证了其良好的循环稳定性。

为了进一步探究 TiW-100-220 电极材料在不同电流密度下的  $\text{Na}^+$  的嵌入/脱出行为, 采用不同扫描速率对其

进行 CV 测试(图 8c)。将 TiW-100-220 电极分别在 0.1, 0.2, 0.5, 1, 2 和 5  $\text{mV s}^{-1}$  扫描速率下进行 CV 扫描, 所得氧化峰/还原峰对应电位分别为 0.75/0.55, 0.8/0.65, 0.85/0.68, 0.9/0.68, 1.0/0.72 和 1.05/0.65 V, 可见随着扫描速率的增加, 氧化峰电位逐渐向右偏移, 而还原峰电位变化相对较弱; 此外, 在不同扫描速率下, 该电极氧化峰和还原峰的峰型均相似, 表明在不同扫描速率下,  $\text{Na}^+$  在 TiW-100-220 纳米线阵列材料内的反应机制是相同的, 且具有良好的可逆性和重复性, 进一步验证了 TiW-100-220 电极材料具有优异的倍率性能。

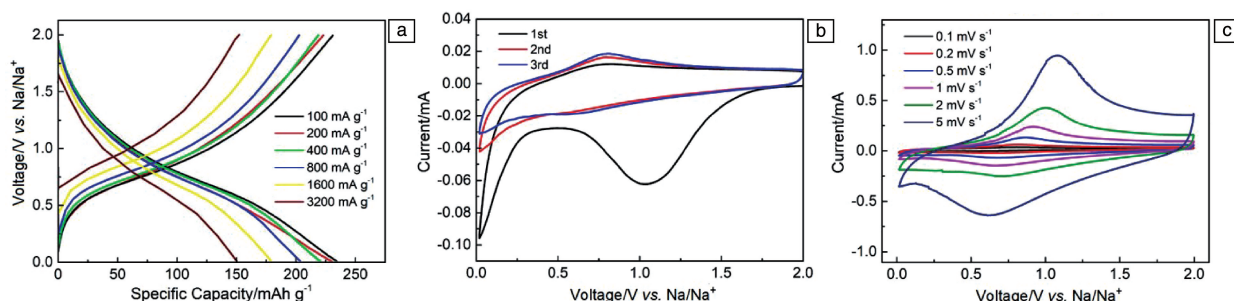


图8 TiW-100-220 阵列的电化学表征测试曲线: (a) 不同电流密度下的充放电曲线, (b) 在 0.1  $\text{mV s}^{-1}$  扫速下的前三周循环伏安曲线, (c) 不同扫描速率下循环伏安曲线

Fig. 8 The electrochemical characterization measurement curves of TiW-100-220 nanowire array: (a) charge/discharge curves at different current densities, (b) the CV curves for the initial three cycles at a scan rate of 0.1  $\text{mV s}^{-1}$ , (c) CV curves at different scan rates

### 3.2.5 TiW-100-220 纳米线的储钠机理分析

研究表明<sup>[22, 23]</sup>, 通过测量不同扫描速率下的 CV 曲线, 可以分析出电极材料在电池充放电过程中的容量贡献是由赝电容效应(法拉第反应)还是双电层效应(非法拉第反应)主导。可根据公式(1)进行深入的分析研究:

$$i = av^b \quad (1)$$

其中  $i$  为电流密度;  $v$  为扫描速率;  $a$  和  $b$  值均可调节, 分别代表特定常数, 通过计算所得的  $b$  值可以判断出电极反应对应的储钠机制。若  $b$  值等于 0.5, 那么对应电极材料的储钠机制主要受扩散控制; 若  $b$  值等于 1, 那么对应电极材料的储钠机制主要由赝电容效应控制。因此, 当  $b$  值越接近 1 时, 电池容量中赝电容效应贡献率越高, 反之, 则电池本征贡献率越高。因此, 为了更加深入地探究 TiW-100-220 电极在充放电过程中的储钠机制, 分别在 0.1, 0.2, 0.5, 1, 2 和 5  $\text{mV s}^{-1}$  的扫描速率下, 控制电位分别为 0.6, 0.7, 0.8, 0.9, 1.0, 1.1 和 1.2 V, 根据公式(1)计算出了 TiW-100-220 电极在不同电位下的  $b$  值, 图 9 内嵌图为相应的  $\log(i)$  vs.  $\log(v)$  曲线, 计算得出不同电位条件下的  $b$  值处于 0.89~0.933 范围, 均近似于 1, 因此可以得出 TiW-100-220 材料具有较高的赝电容效应。

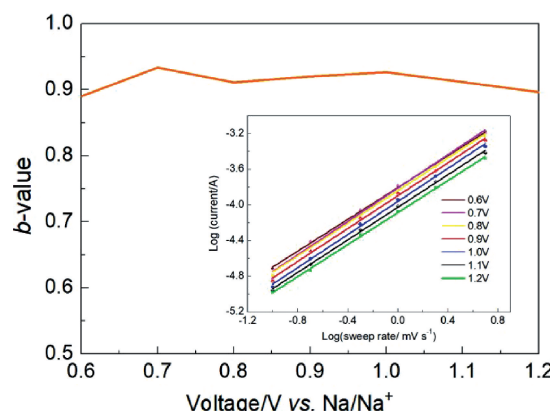


图9 TiW-100-220 在不同电位下的  $b$  值, 内嵌图为相应的  $\log(i)$  vs.  $\log(v)$  曲线

Fig. 9 The  $b$  value of the TiW-100-220 at different potentials, the embedding figure is the corresponding  $\log(i)$  vs.  $\log(v)$  curves

## 4 结 论

(1) 采用环境友好的水热反应法, 通过在经水热反应刻蚀的钛箔/网上进行原位生长以及后续的退火处理, 可得到无粘结剂的  $\text{TiO}_2/\text{Ti}$  纳米线阵列。通过选择不同钛基底以及不同水热反应温度, 可得到不同结构形貌的



TiO<sub>2</sub>/Ti 纳米线阵列。

(2) 利用 SEM、XRD、拉曼光谱、XPS、TEM 和 EDS 对产物进行结构与微观形貌分析, 结果显示, 不同基体及水热反应温度均对产物结构与形貌有较大影响。其中 TiW-100-220 纳米线阵列呈蛛网状, 生长均匀, 纳米线直径约 50~70 nm, 晶型完善且纯度更高。

(3) 将不同钛基底纳米线阵列作为 SIBs 负极材料进行电化学性能研究。结果显示, TiW-100-220 电极相比 TiB-220 和 TiW-220 电极表现出更为优异的比容量及倍率性能。TiW-100-220 电极初始放电比容量为 986 mAh g<sup>-1</sup>, 200 周后仍能达到 228 mAh g<sup>-1</sup>, 库伦效率稳定在 99.3%, 即使在 3200 mA g<sup>-1</sup> 的超大电流下, 放电比容量仍能达到 152 mAh g<sup>-1</sup>。这种优异的电化学性能得益于其蛛网状结构以及优秀的强度和韧性, 使其能抑制 Na<sup>+</sup> 嵌入/脱出过程中电极材料的体积膨胀, 同时减少活性物质间的电阻, 加快活性物质颗粒之间的电子转移, 缩短 Na<sup>+</sup> 嵌入脱出的迁移路径, 加速 Na<sup>+</sup> 迁移动力学提升。

(4) 根据 TiW-100-220 电极在不同扫描速率下以及不同电位下得到的 CV 曲线, 通过公式(1) 计算分析可得出 TiW-100-220 电极的储钠过程主要由赝电容效应控制。CV 曲线显示, 在不同扫描速率下, TiW-100-220 电极的氧化峰及还原峰峰型相似, 表明不同扫描速率下 Na<sup>+</sup> 在 TiW-100-220 电极材料内的反应机制是相同的, 且具有良好的可逆性和重复性, 表明 TiW-100-220 电极材料具有优异的循环性能和倍率性能。

## 参考文献 References

- [1] YABUUCHI N, KUBOTA K, DAHBI M, *et al.* Chemical Reviews[J], 2014, 114(23): 11636–11682.
- [2] HWANG J Y, MYUNG S T, SUN Y K. Chemical Society Reviews[J], 2017, 46: 3529–3614.
- [3] WANG X D, LI Z D, SHI J, *et al.* Chemical Reviews[J], 2014, 114(19): 9346–9384.
- [4] MEI Y N, HUANG Y H, HU X L. Journal of Materials Chemistry A [J], 2016, 4(31): 12001–12013.
- [5] GUO S H, LIU P, SUN Y, *et al.* Angewandte Chemie International Edition[J], 2015, 54(40): 11701–11705.
- [6] WU L, BUCHHOLZ D, BRESSER D, *et al.* Journal of Power Sources [J], 2014, 251(4): 379–385.
- [7] RIBONI F, NGUYEN N T, SO S, *et al.* Nanoscale Horizons [J], 2016, 1: 445–466.
- [8] TONG Z Q, LIU S K, LI X G, *et al.* Nanoscale Horizons [J], 2018, 3: 261–292.
- [9] WANG J, SHEN L F, NIE P, *et al.* Journal of Materials Chemistry A [J], 2014, 2(24): 9150–9155.
- [10] ZHANG W F, XU T, LIU Z W, *et al.* Chemical Communications [J], 2018, 54(12): 1413–1416.
- [11] ARAVINDAN V, LEE Y S, YAZAMI R, *et al.* Materials Today [J], 2015, 18(6): 345–351.
- [12] LEGRAIN F, MALYI O, MANZHOS S. Journal of Power Sources [J], 2015, 278: 197–202.
- [13] SU D, DOU S X, WANG G X. Chemistry of Materials [J], 2015, 27(17): 6022–6029.
- [14] LUNELL S, STASHANS A, OJAMÄE L, *et al.* Journal of the American Chemical Society [J], 1997, 119(31): 7374–7380.
- [15] CHEN J, ZHANG Y, ZOU G Q, *et al.* Small [J], 2016, 12(40): 5554–5563.
- [16] GU X, LI L J, WANG Y, *et al.* Electrochimica Acta [J], 2016, 211: 77–82.
- [17] YANG H, DUH J G. RSC Advances [J], 2016, 6(43): 37160–37166.
- [18] CHEN C J, HU X L, JIANG Y, *et al.* Chemistry A European Journal [J], 2014, 20(5): 1383–1388.
- [19] CHEN C J, WEN Y W, HU X L, *et al.* Nature Communications [J], 2015, 6: 6929–6937.
- [20] ZHANG Y, FOSTER C W, BANKS C E, *et al.* Advanced Materials [J], 2016, 28(42): 9391–9399.
- [21] KIM K T, ALI G, CHUNG K Y, *et al.* Nano Letters [J], 2014, 14(2): 416–422.
- [22] CHEN B, MENG Y, XIE F, *et al.* Advanced Materials [J], 2018, 30(46): 1804116.
- [23] AUGUSTYN V, SIMON P, DUNN B. Energy & Environmental Science [J], 2014, 7(5): 1597–1614.

(编辑 费蒙飞)