

引用格式: 周烽海, 李伟, 王绍聪, 等. 氧空位 TiO₂ 复合材料在钠离子电池中的研究进展[J]. 中国材料进展, 2025, 44(10): 945-953.

ZHOU F H, LI W, WANG S C, *et al.* Progress of TiO₂ with Oxygen Vacancies Composites in Sodium-Ion Batteries[J]. Materials China, 2025, 44(10): 945-953.

氧空位 TiO₂ 复合材料在钠离子电池中的研究进展

周烽海, 李伟, 王绍聪, 吕奕菊, 刘峥

(桂林理工大学化学与生物工程学院 广西电磁化学功能物质重点实验室, 广西 桂林 541004)

摘要: 对近些年国内外对氧空位 TiO₂ 复合材料在钠离子电池负极材料中的应用作了总结。首先介绍了 TiO₂ 氧空位产生的方法, 如化学还原、缺氧条件、金属或非金属掺杂等, 以及一些常用的氧空位表征方法, 如 EPR、XPS、STEM 等技术。着重阐述了氧空位在 TiO₂ 中的作用, 它能显著影响 TiO₂ 的物理和化学性质, 包括能带结构、晶体结构和吸附性质。研究表明, 富氧空位的 TiO₂ 钠储性能显著提高。同时通过晶面控制剂 NaBF₄ 来调控 TiO₂(001) 晶面比例来降低电子/离子转移阻抗。最后介绍了几种富含氧空位的 TiO₂ 复合材料的制备方法以及在钠离子电池负极材料中的实际应用, 证实了氧空位的引入可以提高 TiO₂ 的导电性, 有利于加速钠离子的吸附和扩散动力学, 从而使氧空位 TiO₂ 复合材料获得优异的电化学性能。希望对氧空位 TiO₂ 复合材料的研究进行总结能为日后创造更高性能的此类复合材料提供参考。

关键词: 氧空位; TiO₂ 复合材料; 钠离子电池; 负极材料; 电化学性能

中图分类号: TB332; TM912 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2025)10-0945-09

Progress of TiO₂ with Oxygen Vacancies Composites in Sodium-Ion Batteries

ZHOU Fenghai, LI Wei, WANG Shaocong, LV Yiju, LIU Zheng

(Guangxi Key Laboratory of Electromagnetic Chemical Functional Substances, School of Chemical and Biological Engineering, Guilin University of Technology, Guilin 541004, China)

Abstract: This paper summarizes the applications of TiO₂ with oxygen vacancies composites in sodium-ion battery anode materials at home and abroad in recent years. The paper firstly introduces the methods of TiO₂ with oxygen vacancies generation, such as chemical reduction, anoxic conditions, metallic or non-metallic doping, *etc.*, and some common methods of oxygen vacancy characterization, such as EPR, XPS, STEM and other techniques. The role of oxygen vacancies in TiO₂ is highlighted, which can significantly affect the physical and chemical properties of TiO₂, including energy band structure, crystal structure and adsorption properties. It is shown that oxygen deficient TiO₂ can significantly improve the sodium storage properties. Also, the electron/ion transfer impedance is reduced by modulating the ratio of TiO₂(001) crystallographic activity through the crystallographic surface control agent NaBF₄. Finally, several methods for the preparation of oxygen vacancy-rich TiO₂ composites and their practical applications in the anode materials of sodium-ion batteries are exemplified, confirming that the introduction of oxygen vacancies can improve the electrical conductivity of TiO₂ and facilitate the acceleration of sodium ion adsorption and diffusion kinetics, resulting in excellent electrochemical performance. This paper summarizes the research on TiO₂ with oxygen vacancies composites, hoping to provide the basis and support for creating higher performance TiO₂ with oxygen vacancies composites in the future.

rich TiO₂ composites and their practical applications in the anode materials of sodium-ion batteries are exemplified, confirming that the introduction of oxygen vacancies can improve the electrical conductivity of TiO₂ and facilitate the acceleration of sodium ion adsorption and diffusion kinetics, resulting in excellent electrochemical performance. This paper summarizes the research on TiO₂ with oxygen vacancies composites, hoping to provide the basis and support for creating higher performance TiO₂ with oxygen vacancies composites in the future.

Key words: oxygen vacancies; TiO₂ composites; sodium-ion batteries; anode materials; electrochemical properties

收稿日期: 2023-05-12 修回日期: 2023-07-29

基金项目: 国家自然科学基金委地区基金项目(52264036); 广西科技厅面上基金项目(2020GXNSFAA297054); 桂林理工大学博士启动基金项目(GUTQDJJ6613012)

第一作者: 周烽海, 男, 2001年生, 硕士研究生

通讯作者: 李伟, 男, 1986年生, 副研究员, 硕士生导师,

Email: liwei1986gllg@163.com

刘峥, 女, 1962年生, 教授, 博士生导师,

Email: lisa4.6@163.com

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.202305010

1 前言

钠离子电池(sodium-ion batteries, SIBs)被认为是锂离子电池有前途的替代品之一,因为钠相关盐的储量丰富且成本低廉^[1]。二氧化钛(TiO₂)因为其成本低、循环稳定性好、理论容量高(335 mAh·g⁻¹)、无毒、在充电和放电过程中几乎无应变,被认为是一种有前途的钠离子电池负极材料^[2, 3]。然而, TiO₂ 极低的电子电导率和 Na⁺ 扩散系数,导致电子和 Na⁺ 难以在 TiO₂ 活性物质之间快速传输,因而严重制约了倍率性能和可逆容量的有效发挥^[4]。基于晶格畸变和电子重新分布,化合物中的点缺陷工程(氧空位)是一种调节其电子结构和化学性质的常用方式^[5]。例如,在 TiO₂ 中引入氧空位(oxygen vacancies, OVs)可以降低能带隙,增加状态密度,从而提高其导电性和动力学^[6]。缺陷的引入会使带隙变窄并引起额外的能级,同时伴随着电导率的增加。同时氧空位的引入可以改变 TiO₂ 的电子和光学性质,在钠离子电池存储性能中起重要作用^[7]。

2 TiO₂ 氧空位与缺陷的生成及表征

2.1 TiO₂ 氧空位与缺陷的生成方法

最近,研究人员发现,在纳米材料中引入缺陷可以暴露更多位点,储存更多的外来离子,从而增强这些电池的电化学性能^[8]。已有研究证明, TiO₂ 的电子结构、电荷转移和表面性质与氧空位缺陷密切相关,氧空位缺陷的构筑有利于加速 Na⁺ 吸附和扩散动力学,从而有助于电极材料获得优异的电化学性能^[8]。到目前为止,在 TiO₂ 中设计氧空位的方法已经以环境友好、成本效益高和可控制的方式被开发出来^[9]。考虑到氧空位可以有效调整局部晶体结构,总结常见和有效的氧空位创造策略并深入了解其内在机制是非常重要的。目前氧空位的合成方法有化学还原法、缺氧环境法、金属掺杂法、非金属掺杂法等。

2.1.1 化学还原法

(1) 氢处理还原法。氢处理被认为是调节 TiO₂ 缺陷性质的有效方法,因为氢气很容易扩散并与 TiO₂ 表面的晶格氧反应,留下 Ti³⁺ 位点和氧空位。因此,可以相应地改变 TiO₂ 的晶格结构和物理/化学性质^[10]。He 等^[11]发现,在 H₂ 气氛下热处理可以诱导金红石型 TiO₂ 单晶中的氧空位。自此,氢化作用被广泛用于生产 TiO₂ 的氧空位。Ti³⁺ 位点和氧空位的存在会使白色 TiO₂ 变成黄色、蓝色或黑色, TiO₂ 的颜色变化可以作为一种直接的判据来确定氧空位的引入是否成功^[12]。Chen 等^[13]合

成了氢化 TiO₂(图 1a) 纳米颗粒,如图 1c 和 1d 所示,氢化过程在 TiO₂ 表面附近引入了无序层,导致 TiO₂ 中间带隙态的形成以及颜色由白色变为黑色(图 1b)。Lu 研究组^[14]指出,氢化的 TiO₂ 白色粉末在 3 天后转变为淡黄色(图 1e),如果氢化时间较长,颜色会变得更深。从 UV-Vis 吸收光谱(图 1f)来看,氢化后的 TiO₂ 显示出随着氢化时间的增加,对太阳光的吸收增强。这些结果清楚地表明,氢化处理在创造氧空位、调整物理化学性质和改善 TiO₂ 纳米材料的电化学性能方面有很大灵活性。

(2) 其他还原法。通过使用高还原性金属(如 Al, Zn, Mg, Li)将缺陷引入 TiO₂ 的方法,可以部分捕获氧原子在晶格中产生氧空位和 Ti³⁺。例如, Sinhamahapatra 等^[15]通过镁热还原法合成了还原型 TiO₂,随着镁粉含量的增加, TiO₂ 粉末的颜色逐渐变为灰色和黑色,这可能是由于镁含量不同引起的还原程度不同所致。在 Li 还原方面,开发了一种简便的室温 Li 还原策略,将缺陷注入 TiO₂。随着 Li 含量的增加,该样品的颜色由蓝色变为黑色^[16]。除金属还原剂外,其他化学还原剂也可以在 TiO₂ 中引入缺陷,如 NaBH₄^[17]、CaH₂^[18] 和 N₂H₄^[19]。Chen 等^[20]通过将 Ti(OH)₂C₂O₄ 前驱体与 NaBH₄ 一起研磨来制备还原 TiO₂,然后在 Ar 气氛中 350 °C 煅烧 2 h。密度泛函理论(DFT)计算表明,将氧空位引入 TiO₂ 中可以降低 Na⁺ 的钠化能垒,从而更有利于 Na⁺ 嵌入和脱出。

2.1.2 缺氧环境法

尽管在 H₂ 气氛下处理是 TiO₂ 产生氧空位的有效策略,但氢气具有易燃易爆性,不适合大规模生产。除了还原性氢气,在缺氧气氛下如 N₂、Ar、He 或真空条件下高温煅烧,也可以在 TiO₂ 中产生氧空位^[19]。例如, Wang 等^[8]将锐钛矿 TiO₂ 球体在 Ar 或空气中退火,导致形成深棕色的缺氧 TiO₂(TiO₂-Ar),而在空气中退火的则为白色 TiO₂。如图 2a 所示,观察到 TiO₂-Ar 在 g=2.003 处有一个强烈的电子顺磁共振(electron paramagnetic resonance, EPR)信号,对应于氧空位的存在。根据 XPS 的结果(图 2b),位于 532 eV 的 O 1s 峰可以归因于表面的氧空位,并且表面的氧空位浓度可以被估计为约 9%。真空处理也是在 TiO₂ 中设计氧空位的常用方法。Wu 等^[21]在真空条件下煅烧 TiO₂,大量的氧空位在真空处理过程中被引入到 TiO₂ 基体中。值得注意的是,氧空位的浓度可以通过控制真空活化温度或时间来调整。与氢气气氛下处理相比,采用缺氧气氛可以避免使用高爆炸性的氢气和引入氢气污染物。

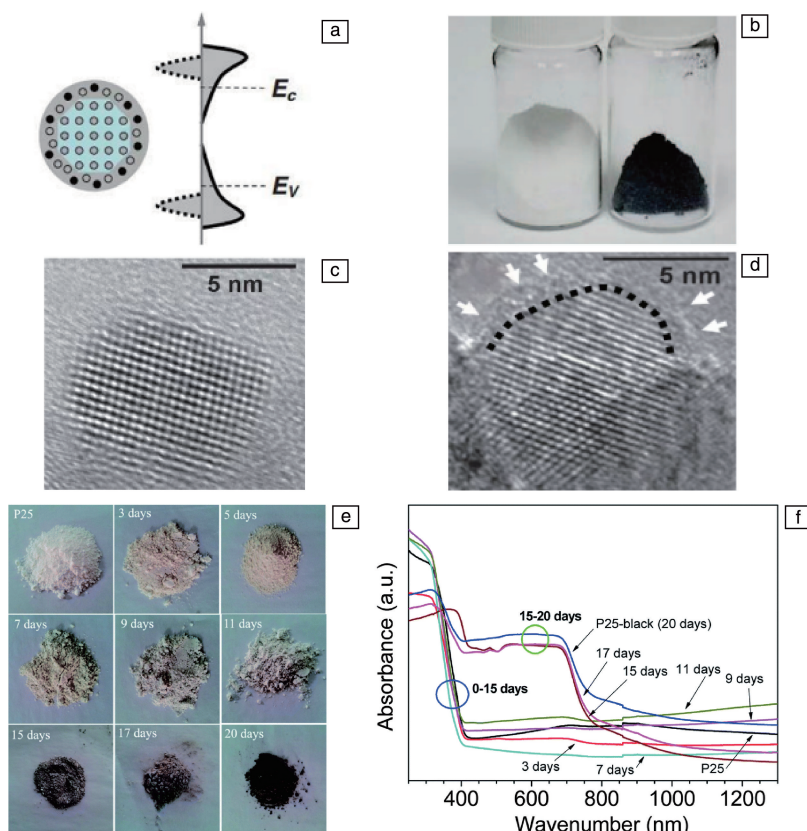


图 1 氢化后的 TiO₂: (a) TiO₂ 中间带隙态的形成示意图, (b) 白色和黑色 TiO₂ 的照片, 白色 (c) 和黑色 (d) TiO₂ 纳米粒子的 HRTEM 照片^[13]; (e) 氧化不同时间的数码照片, (f) 紫外-可见光谱^[14]

Fig. 1 Hydrogenated TiO₂: (a) schematic representation of the formation of TiO₂ intermediate band gap states, (b) pictures of white and black TiO₂, HR-TEM images of white (c) and black (d) TiO₂ nanoparticles^[13]; (e) oxidize digital photos at different times, (f) UV-Vis spectra^[14]

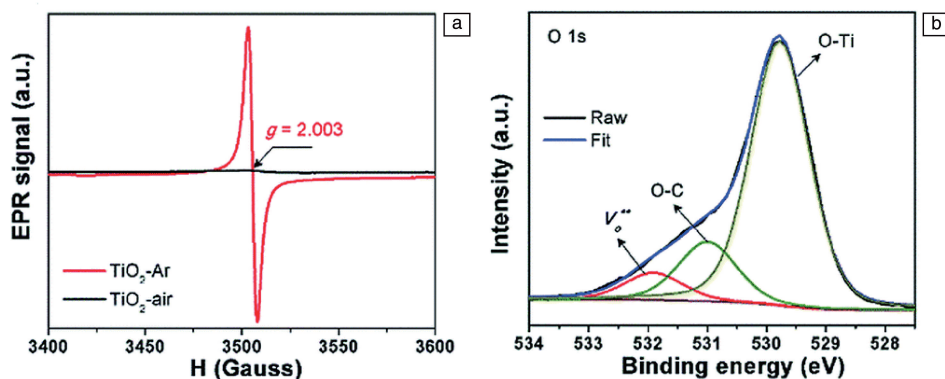


图 2 TiO₂-Ar 样品表征测试^[8]: (a) EPR 光谱, (b) TiO₂-Ar 样品中 O 1s 的 XPS 光谱

Fig. 2 TiO₂-Ar sample characterisation test^[8]: (a) EPR spectra of as-prepared samples, (b) XPS spectra of O 1s in the TiO₂-Ar sample

2.1.3 金属或非金属元素掺杂法

金属和非金属元素掺杂被认为是引入足够的缺陷和氧空位的直接而有效的方法^[22, 23]。各种掺杂物可以通过插入一个中间能级或修改带缘来降低 TiO₂ 的能带隙, 从而改善其电子电导率和电荷传输^[24]。通过引入过渡金属掺杂物, 如 V, Cr, Mn, Fe, Co, Nb, Mo 和 Rh 来制备

过渡金属掺杂的 TiO₂ 纳米线, 可以改变 TiO₂ 的电子结构和光学特性。将 Fe 引入 TiO₂ 中可以在晶格中产生大量空位^[25], He 等^[26] 合成了掺入 Fe 的金红石型 TiO₂, 其带隙 (0.099 eV) 远低于原始带隙 (2.068 eV), 这些结果表明, Fe 的掺杂可以有效缩小带隙, 提高 TiO₂ 的电子电导率。

同样, 非金属(B, N, P, S 等)掺杂也被发现是取代 O 原子或占据 TiO_2 晶格中间隙位置的有效途径, 可以形成杂质能级并产生氧空位。如图 3a 所示, 富含氧缺陷和 Ti^{3+} 物种的无定形 TiO_{2-x} 外壳, 可以诱导出程度的 P 掺杂。正如 DFT 计算所证实的那样, 这种 TiO_{2-x} -P 表面层可以提高电子电导率并加速 Na^+ 的传输^[17]。Zhang 等^[27] 通过煅烧制备了硫掺杂的锐钛矿 TiO_2 (图 3b), 在用作钠离子电池阳极时表现出了优异的长循环性能(图 3c)。

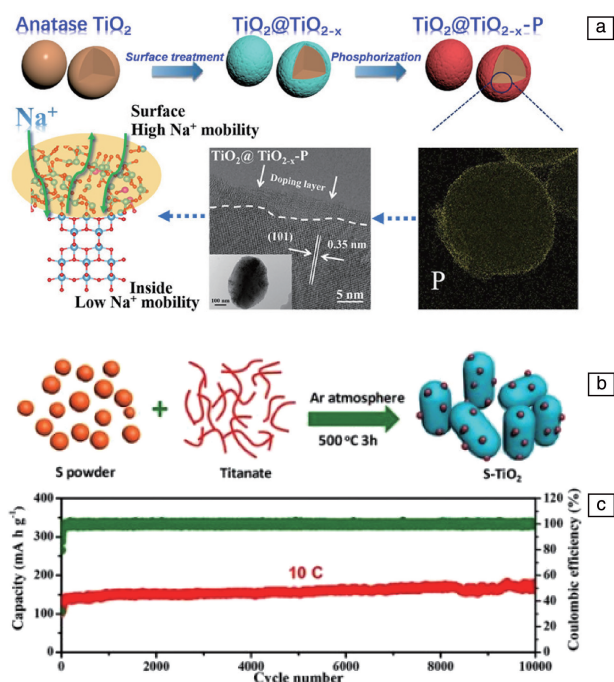


图 3 $\text{TiO}_2 @ \text{TiO}_{2-x}\text{-P}$ 和 S- TiO_2 制备流程图和电化学性能: (a) $\text{TiO}_2 @ \text{TiO}_{2-x}\text{-P}$ 核@壳纳米结构的制备示意图^[17]; (b) S- TiO_2 的制备示意图, (c) 在 10C 下循环 10 000 次的性能^[27]

Fig. 3 Schematic of $\text{TiO}_2 @ \text{TiO}_{2-x}\text{-P}$ and S- TiO_2 preparation and electrochemical performance: (a) schematic illustration for preparation of $\text{TiO}_2 @ \text{TiO}_{2-x}\text{-P}$ core@shell nanostructures^[17]; (b) schematic illustration for the preparation of S- TiO_2 , (c) cycling performance at 10C for 10 000 cycles^[27]

2.2 TiO_2 氧空位与缺陷的表征方法

XPS 等表征技术常被用于探索 TiO_2 中氧空位的存在, 是一种不损伤材料的高精度表面分析技术, 根据测得的光电子动能, 除 H 和 He 外, 几乎所有元素都可以被检测到。XPS 还可以提供有关化学态、电子态、化学键和深度剖析的有价值信息^[28]。氧空位改变了原子周围的配位态, 导致信号峰的移动或 XPS 光谱中新特征峰的出现^[29]。X 射线吸收精细结构(X-ray absorption fine structure, XAFS)光谱被认为是基于同步辐射的基础技

术, 可以提供原子尺度的配位信息^[30]。XAFS 包括 X 射线吸收近边光谱(X-ray absorption near edge spectroscopy, XANES)和扩展 X 射线吸收精细结构光谱(X-ray absorption fine structure spectroscopy, EXAFS), 可以检测原子的局域结构和化学环境, 已广泛应用于储能、催化等领域^[31]。XAFS 可以通过分析 $M\text{-O}$ (M 代表金属原子, O 是氧原子)的配位信息和化学键长来证明氧空位的存在^[32], 可以检测比 XPS 更深层次的体相缺陷, 因此研究人员经常将 XPS 和 XAFS 结合起来分析表面和体相缺陷。拉曼光谱(Raman spectroscopy)法是一种基于入射光与化学键相互作用的无损分析方法, 可以提供关于材料的化学结构、化学环境、分子相互作用和结晶度的特定信息, 适用于多种样品状态, 如气体、液体和固体^[33]。扫描隧道显微镜(scanning tunneling microscope, STM)被认为是空间分辨率达到原子级的检测工具, 比原子力显微镜具有更高的分辨率^[34]。当原子级尖端在小于 1 nm 的高度上用偏置电压扫描样品时, 尖端和样品之间会产生隧道电流。由于表面原子的不均匀性, 尖锐尖端与材料表面之间的距离会发生变化, 据此可以使用 STM 直接观察缺陷的存在。图 4a 和 4b 中的亮点就是氧空位^[35]。电子顺磁共振(EPR)是一种检测未配对电子的先进方法^[36]。当入射电磁波的能量等于分裂能级的能量差时, 电磁波能量可以被吸收, 产生顺磁共振^[32]。EPR 具有高分辨率和高灵敏度(能够揭示 1012 个自旋), 能够提供与材料中缺陷有关的信息, 是检测 TiO_2 中氧空位的常用方法^[37, 38]。

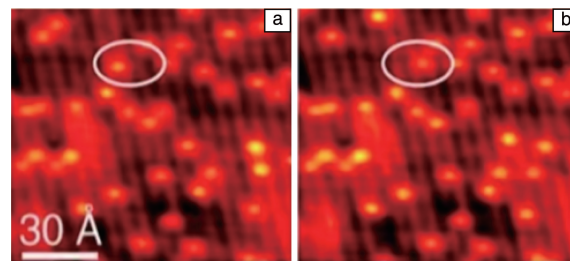


图 4 捕捉的 TiO_2 氧空位 STM 照片^[35]

Fig. 4 STM images of oxygen vacancies in TiO_2 captured in circles^[35]

目前, 氧空位表征主要集中在定性分析和相对含量比较上。为了实现定量测量, 需要开发更准确和通用的表征技术, 以指导未来的氧空位缺陷研究^[39]。

3 TiO_2 晶面调控及氧空位 TiO_2 基复合材料可控制备

3.1 TiO_2 晶面调控

对于锐钛矿 TiO_2 , (001)、(100)和(101)晶面的平均表面能分别为 0.90, 0.53 和 0.44 $\text{J} \cdot \text{m}^{-2}$, 并且具有

(001) 面的 TiO₂ 的带隙远低于具有 (101)、(010) 和 (111) 晶面的带隙, 表明 (001) 面的活性更高^[40]。与暴露在 (101) 和 (011) 高能量面 (0.1C 时为 88 mAh·g⁻¹) 的 TiO₂ 相比, 暴露在 (001) 和 (100) 面的 TiO₂ 显示出更高的比容量 (0.1C 时为 180 mAh·g⁻¹)^[41]。进一步的计算结果表明, Na⁺ 插入 (001) 晶面的能量屏障比插入 (101) 晶面的能量屏障要低, 表明 (001) 晶面对 Na⁺ 扩散来说更容易^[42]。然而, 单晶锐钛矿中 (001) 晶面非常低的表面积 (0.5 m²·g⁻¹) 限制了它们作为钠离子电池负极材料的性能。Lai 等^[43] 报告了一种简单而无毒的水热法, 在低至 100 °C 的反应温度下, 合成具有 (100) 和 (001) 面的锐钛矿单晶。用 NaBF₄ 代替 HF 作为晶面控制剂, 这样做更安全环保, 所以采用晶面控制剂 NaBF₄ 来提高 TiO₂ 晶体 (001) 晶面的比例。这是迄今为止应用于合成具有高能面的锐钛矿的最低反应温度^[43]。

从图 5 可知, NaBF₄ 的浓度是合成具有高能晶面的锐钛矿型 TiO₂ 单晶的关键因素。如果没有晶面控制剂 NaBF₄, 水热反应后只有不规则的颗粒 (图 5a)。NaBF₄ 有助于降低 (100) 和 (001) 面的表面能 (图 5b~5e), 但当浓度过高时, 它也会蚀刻 (001) 面 (图 5f)^[43]。

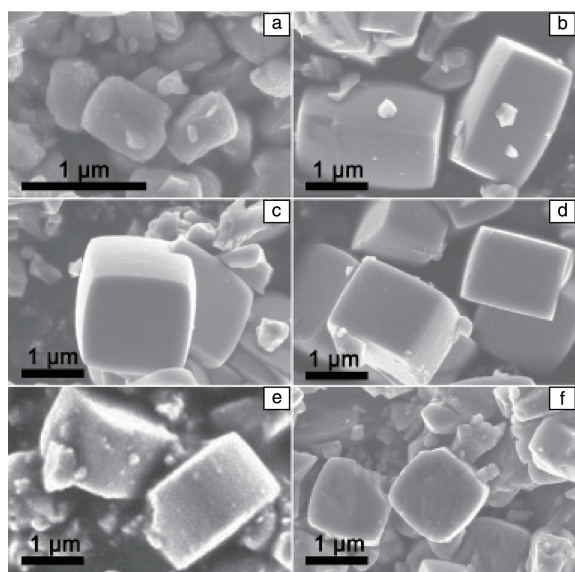


图 5 在 1.2 mol/L HCl 条件下, 用不同浓度的 NaBF₄ 在 130 °C 下合成 12 h 得到的锐钛矿型 TiO₂ 单晶的 FESEM 照片^[43]: (a) 0 mol·L⁻¹, (b) 0.0075 mol·L⁻¹, (c) 0.0150 mol·L⁻¹, (d) 0.0225 mol·L⁻¹, (e) 0.0300 mol·L⁻¹, (f) 0.0375 mol·L⁻¹

当反应温度 (130 °C) 和 NaBF₄ 浓度 (0.0225 mol·L⁻¹) 保持不变, 可以发现 (100) 和 (001) 晶面的百分比可以通过 HCl 的浓度来控制。从图 6a~6c 可以看出, 随着 HCl 浓度从 0 向 1.0 mol/L 的增加, 低表面能的 (101) 晶面逐渐消失; 当 HCl 浓度保持在 1.2 mol/L 以上时, 只剩下 (100) 和 (001) 晶面 (图 6d~6f)。有趣的是, (100) 晶面的百分比随着 HCl 浓度的增加而降低 (图 6d 为 62%, 图 6e 为 54%, 图 6f 为 42%)^[43]。

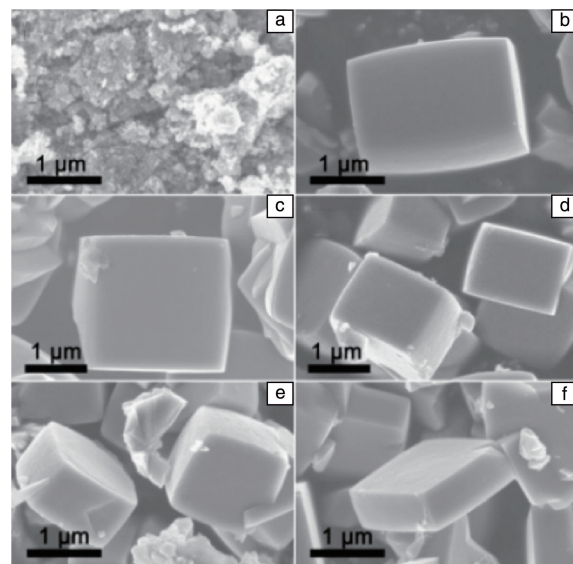


图 6 在 130 °C 下用 0.0225 mol·L⁻¹ 的 NaBF₄ 在不同浓度的盐酸中合成的锐钛矿单晶的 FESEM 照片^[43]: (a) 0 mol·L⁻¹, (b) 0.5 mol·L⁻¹, (c) 1.0 mol·L⁻¹, (d) 1.2 mol·L⁻¹, (e) 1.5 mol·L⁻¹ 和 (f) 2.0 mol·L⁻¹^[43]

Fig. 6 FESEM images of anatase TiO₂ single crystals synthesized at 130 °C with 0.0225 mol·L⁻¹ NaBF₄ in different concentrations of HCl^[43]: (a) 0 mol·L⁻¹, (b) 0.5 mol·L⁻¹, (c) 1.0 mol·L⁻¹, (d) 1.2 mol·L⁻¹, (e) 1.5 mol·L⁻¹, (f) 2.0 mol·L⁻¹

3.2 氧空位 TiO₂ 基复合材料可控制备

3.2.1 氮掺杂碳装饰的 TiO₂/Ti₃C₂T_x MXene 复合材料

近年来新报道的二维过渡金属碳化物 (MXene) 是一种新型的类石墨烯材料, 其中最具代表性的是 Ti₃C₂^[44], 拥有可以媲美金属的高电导率, 并且 Na⁺ 在其中的扩散能垒很低, 即具有很高的 Na⁺ 扩散速率。鉴于 Ti₃C₂ 具有较高的电子/离子电导率, 在其上可以原位生长 TiO₂, 从而通过 2 种材料原位修饰形成优势互补, 构建一种高能量密度、高功率密度和优异的循环性能的复合负极材料^[45]。受到上述研究的启发, 设计了一种通过水热法和热处理制备氮掺杂碳装饰的 TiO₂/Ti₃C₂T_x MXene (NC-TiO₂/MXene) 复合材料的方法^[46]。

氮掺杂碳装饰的 TiO₂/Ti₃C₂T_x MXene 复合材料的合

成: 使用 Ti_3AlC_2 粉末作为原料, 然后通过蚀刻剂 HF 蚀刻铝层来制备多层 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$; 之后, 将多层 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 分散到二甲基亚砜(DMSO)中, 并均匀搅拌溶液; 接着, 将溶液离心收集沉淀物, 将沉淀物分散到去离子水中, 在氮气保护下超声处理, 收集上清液; 然后将聚乙烯亚胺(PEI)加入到制备的 MXene 水溶液中, 再磁力搅拌 0.5 h, 通过离心收集黑色沉淀物; 最后, 在 N_2 气氛下 $550\text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧 1 h 得到最终产品氮掺杂碳装饰的 $\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene(NC- $\text{TiO}_2/\text{MXene}$)复合材料^[46]。

3.2.2 氮掺杂碳涂层的锐钛矿 TiO_2 复合材料

不同晶体形式的二氧化钛(TiO_2) (如无定形、锐钛矿型、金红石型和 $\text{TiO}_2(\text{B})$) 由于其丰富的来源、低成本、环境友好和特别稳定的结构, 已经引起了广泛的关注。在这些晶体形式中, 锐钛矿型 TiO_2 已被证明在钠离子电池中表现出最高的电化学活性, 因为它的二维扩散路线以及丰富的 Na^+ 插层容纳位^[47]。在研究过程中, Gan 等^[48] 发现引入氧空位不仅可以改变负极 TiO_2 的性能, 还可以使其具有更高的性价比。氧空位不仅可以改变 TiO_2 的电子结构, 还可以为 Na^+ 的扩散提供更多的开放通道。基于此, Gan 等^[48] 通过简单的水热法和退火过程中的 Ar/H_2 等离子体处理, 合成了富含缺陷的氮掺杂碳涂层锐钛矿 TiO_2 复合材料(NC-DTO)。通过 Ar/H_2 等离子体处理, 氧空位被有效纳入锐钛矿 TiO_2 主体和氮掺杂的碳涂层中。当作为钠离子电池负极材料进行测试时, NC-DTO 显示了高度提升的容量和高的倍率性能。

氮掺杂碳涂层的锐钛矿 TiO_2 复合材料的合成: 将钛酸四正丁酯逐滴加入到乙酸溶液中; 然后将得到的溶液移到不锈钢高压锅中, 在 $150\text{ }^\circ\text{C}$ 下加热, 得到白色 TiO_2 前体。通过在 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 下的 Ar/H_2 等离子体条件下处理 TiO_2 前体, 获得富含氧空位的海胆状锐钛矿 TiO_2 ; 随后通过超声处理将 TiO_2 前体分散在三羟甲基氨基甲烷缓冲液(Trisbuffer)中; 通过搅拌将多巴胺盐酸盐分散到上述混合液中, 通过过滤得到黄色粉末; 最后, 将黄色粉末在 Ar/H_2 等离子体气氛中在 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 下处理, 得到了氮掺杂碳涂层海胆状锐钛矿 TiO_2 ^[48]。

3.2.3 富含缺陷的 $\text{TiO}_{2-x}/\text{C}$ 复合材料

TiO_2 纳米颗粒的聚集和结构膨胀/收缩通常发生在循环过程中, 这将不可避免地增加颗粒尺寸并降低材料的活性位点, 从而导致 TiO_2 的性能下降^[49]。据文献^[11] 报道, 将 TiO_2 纳米颗粒限制在碳基质(石墨烯或多孔碳)中可以有效限制活性材料的结构应变和聚集, 从而增加电极/电解质接触面积并缩短离子扩散路径。由于 TiO_2 主体的本征电导率较差, TiO_2 基复合材料的电化学性能受到很大限制。引入氧空位是进一步解决此类问题的有前

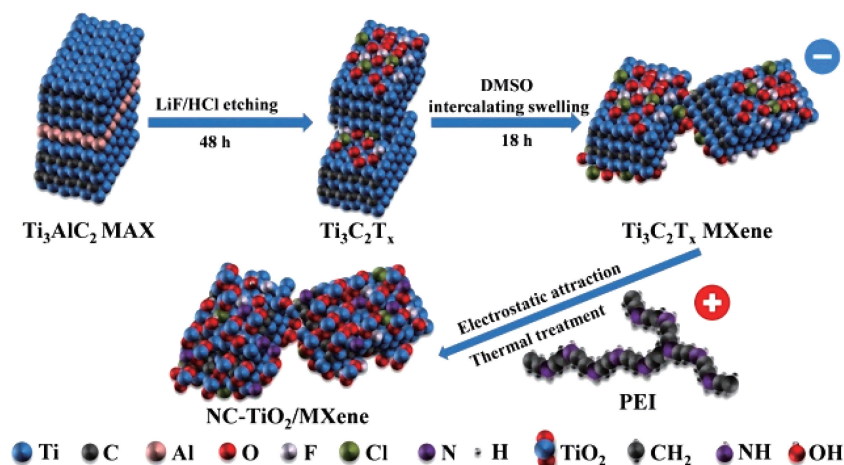
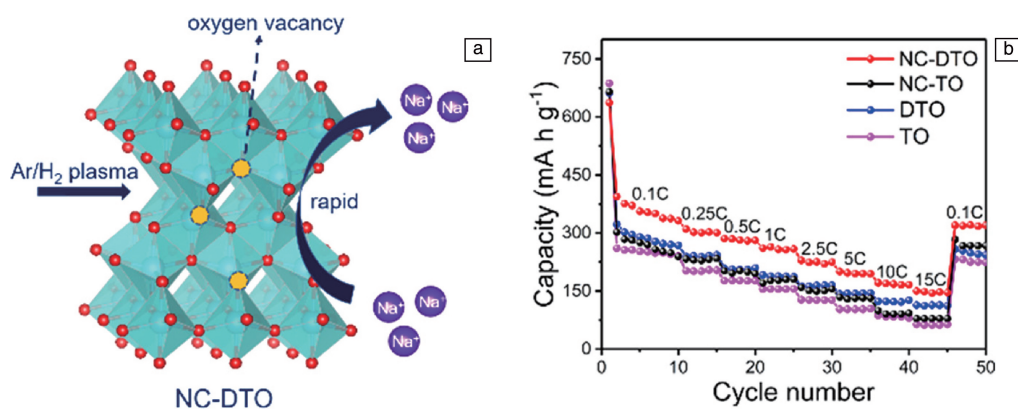
途的策略。已经证明, 在 TiO_2 中引入 Ti^{3+} 位点或氧空位可以显著缩小带隙并促进电子和离子电导率, 提高钠存储性能^[50]。基于此, 先通过热解 MIL-125(Ti) 金属有机框架为前驱体, 然后再通过镁还原, 制备了包裹在多孔碳骨架的富含缺陷的 TiO_{2-x} 纳米晶体。所制备的富含缺陷的 $\text{TiO}_{2-x}/\text{C}$ 复合材料呈月饼形, 其中平均直径为 5 nm 的超细 TiO_2 纳米晶体均匀地分布在多孔碳基体中^[11]。

富含缺陷的 $\text{TiO}_{2-x}/\text{C}$ 复合材料的合成: MIL-125(Ti) 前体首先根据参考文献^[51] 中报道的程序制备; 然后将 MIL-125(Ti) 和 Mg 粉末加入到乙醇溶液中, 并将悬浮液搅拌 0.5 h, 然后在搅拌下将其加热至 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 以蒸发溶剂; 将收集的混合粉末放入管式炉中, 在 Ar 气氛中 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 下加热; 冷却至室温后, 将收集到的黑色样品浸入 HCl 溶液中以去除不稳定的 Mg 基物质, 然后过滤, 用蒸馏水洗涤; 最后, 在真空干燥后, 获得富含缺陷的 $\text{TiO}_{2-x}/\text{C}$ 复合材料^[11]。

4 氧空位 TiO_2 基复合材料在钠离子电池负极材料中的应用进展

TiO_2 具有良好循环稳定性和低制备成本, 在钠离子电池中存在电导率低的问题。合理构建纳米级 TiO_2 和导电材料是实现增强电化学性能的有效策略。Wang 等^[46] 以聚乙烯亚胺(PEI)和 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene 作为前驱体合成了氮掺杂碳修饰的 $\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene(NC- $\text{TiO}_2/\text{MXene}$), 合成途径如图 7 所示。其中纳米 TiO_2 颗粒分散在 MXene 表面, Ti, O, C 和 N 元素均匀分布。NC- $\text{TiO}_2/\text{MXene}$ 的大比表面积和稳定的结构有利于电解质的渗透和可逆的 Na^+ 存储。归因于具有高容量的 TiO_2 和具有高导电性的 MXene 的协同作用, NC- $\text{TiO}_2/\text{MXene}$ 复合材料在钠离子电池中保持着良好的循环能力(1900 次循环后, 在 $2\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 时容量为 $157.5\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$) 和倍率性能($10\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 时容量为 $100.1\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$)。这项工作提供了一种合理构建具有增强电化学性能的 TiO_2 基复合材料的方法^[46]。

在锐钛矿 TiO_2 中引入氧空位已被证实为加速电子和 Na^+ 传输的有前途的方法, 这对于实现锐钛矿 TiO_2 的优异电化学性能非常重要^[47]。Gan 等^[48] 报告了一种通过简便的等离子体处理将氧空位引入海胆状氮掺杂碳涂层锐钛矿 $\text{TiO}_2(\text{NC-DTO})$ 的创新方法, 如图 8 所示。将氧空位的优势与导电的氮掺杂碳涂层相结合, 使所制备的 NC-DTO 储钠性能大大提高(在 0.25C 下容量为 $272\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 在 10C 5000 次循环后容量保持率为 98.8%, 以及在 15C 下容量为 $150\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$)。密度泛函理论计算与实验结果均表明, NC-DTO 储钠性能的显著改善是由于氮掺杂碳

图 7 氮掺杂碳装饰的 $\text{TiO}_2/\text{MXene}$ 混合体 (NC- $\text{TiO}_2/\text{MXene}$) 的制备示意图^[46]Fig. 7 Schematic illustration for preparation of nitrogen-doped carbon decorated $\text{TiO}_2/\text{MXene}$ hybrid (NC- $\text{TiO}_2/\text{MXene}$)^[46]图 8 NC-DTO 的结构模型和电化学性能^[48]: (a) 三维 (3D) 海胆状 NC-DTO 结构示意图, (b) 倍率性能Fig. 8 Structural modelling and electrochemical properties of NC-DTO^[48]: (a) three-dimensional (3D) sea urchin-shaped NC-DTO schematic, (b) rate performance

涂层的电子电导率增强以及带隙变窄和氧空位的引入降低了钠化能垒。 TiO_2 本体中的氧空位可以有效增强锐钛矿 TiO_2 的本征电子电导率, 并加速 Na^+ 在 TiO_2 中的迁移。此外, 稳定的三维 (3D) 海胆状 TiO_2 的合成超薄纳米薄片可以缩短 Na^+ 扩散的路径。具有氧空位的 TiO_2 外部 N 掺杂多孔碳可以显著提高电子电导率并限制钠化/脱钠过程中的体积膨胀。

He 等^[11] 通过热解 MIL-125(Ti) 金属有机框架前驱体合成了 TiO_2/C 复合材料, 并通过简单的镁还原成功将缺陷引入到 TiO_2/C 复合材料。所制备的富含缺陷的 $\text{TiO}_{2-\delta}/\text{C}$ 复合材料显示出月饼状的形态, 如图 9 所示, 由平均粒径为 5 nm 的 $\text{TiO}_{2-\delta}$ 纳米晶体组成, 很好地分散在碳基中。动力学分析表明, 在加入缺陷后, TiO_2 表面赝电容过程的范围得到了高度扩展, 这对提高倍率性能是有利的。受益于电子电导率的增强、 Na^+ 扩散路径的缩短和钠离子存储动力学的提升, 所制备的材料用作钠离子电池

负极时, 富含缺陷的 $\text{TiO}_{2-\delta}/\text{C}$ 复合材料表现出很高的可逆容量, 在 0.001~3.0 V 的电压范围内、 $50 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 的电流密度下, 可逆容量为 $330.2 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 并且长期循环稳定, 在 5000 次循环后的衰减可忽略不计。与其他 4 种 TiO_2/C 样品相比, 富含缺陷的 $\text{TiO}_{2-\delta}/\text{C}$ 的电化学性能有了很大的提高。因此, 引入氧空位和设计坚固的多孔碳材料以容纳 TiO_2 颗粒, 可以为构建钠离子电池先进电极材料提供有前景的策略^[52]。

TiO_2 作为钠离子电池负极材料的实际应用被缓慢的电子/离子传输阻碍。Zhao 等^[53] 报告了通过水热反应和热处理控制合成具有氧空位和杂化非晶/ TiO_2 (B) 相的超薄、碳结合的 TiO_2 纳米管。超薄 TiO_2 纳米管 (直径约为 10 nm, 管厚度约为 3 nm) 可实现较大的电极/电解质接触界面, 并缩短 Na^+ 扩散距离, 如图 10 所示。特别是由纳米尺寸结构单元组成的多孔纳米结构非常有吸引力, 它们可以避免 TiO_2 的颗粒聚集, 同时保持易于电化学反

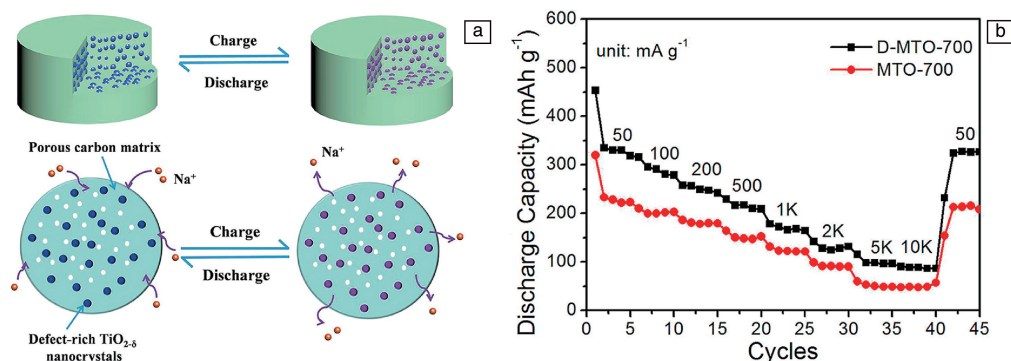


图 9 $\text{TiO}_{2-\delta}/\text{C}$ 的结构模型和电化学性能^[11]: (a) 月饼状 $\text{TiO}_{2-\delta}/\text{C}$ 复合材料示意图, (b) 倍率性能

Fig. 9 Structural modelling and electrochemical properties of $\text{TiO}_{2-\delta}/\text{C}$ ^[11]: (a) schematic diagram of mooncake-like $\text{TiO}_{2-\delta}/\text{C}$ composites, (b) rate performance

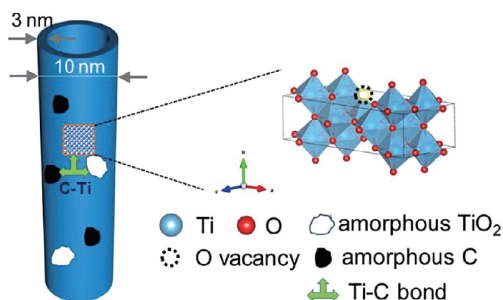


图 10 TiO_2 纳米管的结构示意图, 其具有优异的赝电容性和 Na^+ 存储能力^[53]

Fig. 10 Schematic illustrating the structural characteristics of TiO_2 nanotubes for superior pseudocapacitive and Na^+ storage capability^[53]

应的高表面积电极界面^[54]。此外, 通过氧空位的引入以及与导电纳米碳的复合促进了 TiO_2 中电子的传输^[55]。特别是, 通过协同氧空位和碳修饰的 TiO_2 双功能化可以更好地提高 TiO_2 电极的电子导电性和倍率性能。这些协同效应赋予所制备的 TiO_2 材料在 0.2C 小电流密度下有 $191\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 的容量以及在 10C 大电流密度下有 $141\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 的容量^[53]。

5 结 语

本文介绍了 TiO_2 氧空位形成的方法: 化学还原、缺氧条件和金属或非金属掺杂, 以及一些常见表征氧空位的方法: 电子顺磁共振 (EPR)、X 射线光电子能谱分析 (XPS)、扫描隧道显微镜 (STM)、X 射线吸收精细结构 (XAFS)、拉曼光谱 (Raman)。采用晶面控制剂 NaBF_4 提高了 TiO_2 晶体 (001) 晶面的比例, 从而降低了 Na^+ 的插入能垒, 最后列举了几种氧空位 TiO_2 基复合材料的制备方法以及氧空位 TiO_2 基复合材料在钠离子电池负极材料中的实际应用。为解决 Na^+ 扩散速率慢和 TiO_2 电子电导

率低等问题, 未来可以通过晶面调控方法来降低 Na^+ 扩散阻力, 通过引入氧空位和其他材料复合来提高 TiO_2 的电子电导率, 同时结合密度泛函 (DFT) 理论计算来验证实验结果。

由于氧空位的形成可以有效调节 TiO_2 的几何结构、电子结构、表面性质和离子传输, 从而大大提高电子电导率和扩散动力学, 进而获得优异的电化学性能^[39]。所以在未来还需要进一步对氧空位进行研究和探索来发现新的氧空位 TiO_2 基复合材料, 为钠离子电池负极材料的发展添砖加瓦。

参考文献 References

- [1] MAI B, XING B, YUE Y, *et al.* Journal of Materials Science & Technology[J], 2023, 165: 1-7.
- [2] FAN M, LIN Z, ZHANG P, *et al.* Advanced Energy Materials[J], 2021, 11(6): 2003037.
- [3] BAI Y L, WU X Y, LIU Y S, *et al.* Journal of Alloys and Compounds [J], 2020, 815: 152386.
- [4] CHEN D, WU Y, HUANG Z, *et al.* Nano-Micro Letters[J], 2022, 14 (1): 156.
- [5] GIL-LONDOÑO J, KRAMBROCK K, de OLIVEIRA R, *et al.* Inorganic Chemistry[J], 2023, 62(5): 2273-2288.
- [6] SUN S, CHEN D, SHEN M, *et al.* Chemical Engineering Journal[J], 2021, 417: 128003.
- [7] WANG Q, ZHANG S, HE H, *et al.* Chemistry-An Asian Journal[J], 2021, 16(1): 3-19.
- [8] WANG H E, YIN K, QIN N, *et al.* Journal of Materials Chemistry A [J], 2019, 7(17): 10346-10353.
- [9] CHEN X, SUN B, CHU J, *et al.* ACS Applied Materials & Interfaces [J], 2022, 14(25): 28945-28955.
- [10] YAMAZAKI Y, MORI K, KUWAHARA Y, *et al.* ACS Applied Materials & Interfaces[J], 2021, 13(41): 48669-48678.
- [11] HE H, ZHANG Q, WANG H, *et al.* Journal of Power Sources[J],

- 2017, 354: 179–188.
- [12] CHEN X, LIU L, HUANG F. *Chemical Society Reviews*[J], 2015, 44(7): 1861–1885.
- [13] CHEN X, LIU L, YU P Y, *et al.* *Science*[J], 2011, 331(6018): 746–750.
- [14] LU H, ZHAO B, PAN R, *et al.* *RSC Advances*[J], 2014, 4(3): 1128–1132.
- [15] SINHAMAHAPATRA A, JEON J P, YU J S. *Energy & Environmental Science*[J], 2015, 8(12): 3539–3544.
- [16] MCCOY D E, FEO T, HARVEY T A, *et al.* *Nature Communications* [J], 2018, 9(1): 1.
- [17] GAN Q, HE H, ZHU Y, *et al.* *ACS Nano*[J], 2019, 13(8): 9247–9258.
- [18] ANDRONIC L, ENESCA A. *Frontiers in Chemistry* [J], 2020, 8: 565489.
- [19] WAN H, ZHANG L, LI Y, *et al.* *Nanotechnology*[J], 2021, 32(28): 285601.
- [20] CHEN J, DING Z, WANG C, *et al.* *ACS Applied Materials & Interfaces*[J], 2016, 8(14): 9142–9151.
- [21] WU Y, JIANG Y, SHI J, *et al.* *Small*[J], 2017, 13(22): 1700129.
- [22] MD SAAD S K, ALI UMAR A, ALI UMAR M I, *et al.* *ACS Omega* [J], 2018, 3(3): 2579–2587.
- [23] BONINGARI T, INTURI S N R, SUIDAN M, *et al.* *Chemical Engineering Journal*[J], 2018, 350: 324–334.
- [24] WU T, ZHU X, XING Z, *et al.* *Angewandte Chemie International Edition*[J], 2019, 58(51): 18449–18453.
- [25] YUAN J, LIU Y, BO T, *et al.* *International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2020, 45(4): 2681–2688.
- [26] HE H, SUN D, ZHANG Q, *et al.* *ACS Applied Materials & Interfaces* [J], 2017, 9(7): 6093–6103.
- [27] ZHANG W, LUO N, HUANG S, *et al.* *ACS Applied Energy Materials* [J], 2019, 2(5): 3791–3797.
- [28] MAJOR G H, FERNANDEZ V, FAIRLEY N, *et al.* *Journal of Vacuum Science & Technology A* [J], 2022, 40(6). DOI: 10.1116/6.0001975.
- [29] ABDULLAH S A, SAHDAN M Z, NAFARIZAL N, *et al.* *Applied Surface Science*[J], 2018, 462: 575–582.
- [30] TAKAHASHI K, MIYAZAKI H, KIMURA K, *et al.* *Physica Status Solidi (b)*[J], 2022, 259(9): 2100602.
- [31] ZHOU W Y, LI S S, SONG J Y, *et al.* *Analytical Chemistry* [J], 2018, 90(7): 4328–4337.
- [32] SU Z, LIU J, LI M, *et al.* *Electrochemical Energy Reviews*[J], 2020, 3(2): 286–343.
- [33] BOLDT K. *Nano Futures*[J], 2022, 6(1): 012003.
- [34] LI W, WANG J, ZHANG J, *et al.* *Micromachines*[J], 2023, 14(2): 287.
- [35] SCHAUB R, WAHLSTROM E, RONNAU A, *et al.* *Science* [J], 2003, 299(5605): 377–379.
- [36] BAKKER M G, FOWLER B, BOWMAN M K, *et al.* *The Canadian Journal of Chemical Engineering*[J], 2020, 98(8): 1668–1681.
- [37] NADOLINNY V, KOMAROVSKIKH A, PALYANOV Y, *et al.* *Physica Status Solidi (a)*[J], 2016, 213(10): 2623–2628.
- [38] WANG Y, ZHANG M, LV S, *et al.* *ACS Omega*[J], 2020, 5(23): 13994–14005.
- [39] WANG Q, ZHANG S, HE H, *et al.* *Chemistry-An Asian Journal*[J], 2021, 16(1): 3–19.
- [40] ZHANG Q, HE H, HUANG X, *et al.* *Chemical Engineering Journal* [J], 2018, 332: 57–65.
- [41] LONGONI G, PENA CABRERA R L, POLIZZI S, *et al.* *Nano Letters* [J], 2017, 17(2): 992–1000.
- [42] REN L, MA S, SHI Y, *et al.* *Materials Research Bulletin*[J], 2023, 164: 112255.
- [43] LAI Z, PENG F, WANG Y, *et al.* *Journal of Materials Chemistry*[J], 2012, 22(45): 23906–23912.
- [44] ZHANG F, JIA Z, WANG C, *et al.* *Energy*[J], 2020, 195: 117047.
- [45] WANG P, LU X, BOYJOO Y, *et al.* *Journal of Power Sources* [J], 2020, 451: 227756.
- [46] WANG F, MA X, ZOU P, *et al.* *Surface and Coatings Technology* [J], 2021, 422: 127568.
- [47] EROGLU O, KIZIL H. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*[J], 2023, 178: 111352.
- [48] GAN Q, HE H, ZHAO K, *et al.* *ACS Applied Materials & Interfaces* [J], 2018, 10(8): 7031–7042.
- [49] TIAN Y, JULIO GUTIERREZ MORENO J, LU Z, *et al.* *Chemical Engineering Journal*[J], 2021, 407: 127198.
- [50] DAI L, FU P, CHEN J, *et al.* *International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2023, 48(67): 26187–26199.
- [51] FU Y, SUN D, CHEN Y, *et al.* *Angewandte Chemie International Edition*[J], 2012, 51(14): 3364–3367.
- [52] BAI Y L, XARAPATGVL R, WU X Y, *et al.* *Nanoscale*[J], 2019, 11(38): 17860–17868.
- [53] ZHAO C, CAI Y, YIN K, *et al.* *Chemical Engineering Journal* [J], 2018, 350: 201–208.
- [54] LING L, BAI Y, WANG H, *et al.* *Nano Research*[J], 2018, 11(3): 1563–1574.
- [55] HE H, GAN Q, WANG H, *et al.* *Nano Energy*[J], 2018, 44: 217–227.