

钠离子电池 TiO_2 /还原氧化石墨烯负极材料的制备及储钠性能

杨绍斌*, 张琴, 沈丁, 董伟, 李思南, 王晓亮

(辽宁工程技术大学 材料科学与工程学院, 阜新 123000)

摘 要: 由于钠离子半径比锂离子半径大 70%, 使得钠离子在石墨电极材料中脱嵌较困难, 需要对石墨负极材料进行改性。以天然石墨为原料, 采用 Hummers 法制备氧化石墨烯; 在此基础上以钛酸丁酯为原料, 采用溶胶-凝胶法制备了 TiO_2 前驱体/氧化石墨烯(TiO_2/GO)复合材料, 通过热处理获得锐钛矿型 TiO_2 /还原氧化石墨烯(TiO_2/RGO)复合材料。电化学测试结果表明: TiO_2 含量为 15wt% 的 TiO_2/RGO 复合材料在电流密度为 $20 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 下的首次放电比容量为 $71.08 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 随着循环次数的增加, 放电比容量逐渐增大, 循环 50 次后达 $109.10 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$; 充放电效率也呈现出逐渐增大的趋势, 循环 50 次后达 65.59%。而纯还原氧化石墨烯首次放电比容量为 $41.43 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 循环 50 次后仅为 $20.47 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

关键词: 钠离子电池; 负极材料; 还原氧化石墨烯; 二氧化钛; 电性能

中图分类号: TB332 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-3851(2016)12-2905-06

锂离子电池是目前最先进的二次电池技术, 具有能量密度高、循环寿命长和工作电压高等特点, 然而锂离子电池的广泛应用与地壳中锂元素贮备量较少的矛盾导致了含锂化合物价格持续上涨, 制约了锂离子电池的进一步发展。发展资源丰富、环境友好的钠离子储能新体系成为新的研究热点^[1-4]。

电池的容量、工作电压和循环寿命等重要性能主要由其电极材料决定, 钠离子电池发展面临的主要挑战仍是开发高性能的电极材料^[5]。目前在钠离子电池负极材料方面的研究主要集中在嵌入类材料(碳基材料、钛基氧化物), 合金负极材料(锑基材料、磷基材料等), 转化类材料(金属氧化物和硫化物等)以及有机负极材料^[6-8]等。石墨是已经商业化的锂离子电池负极材料, 理论容量为 $372 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ ^[9]。但用于钠离子电池负极时, 储钠性能较差, 这是因为钠离子半径比锂离子大, 使得钠离子在石墨层间脱嵌困难, 因此石墨的储钠容量较低, 在 $20 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 的电流密度下仅有 $20 \sim 50 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ ^[10], 石墨烯作为二维碳纳米材料具有高比表面积和高导电性的特点, 在锂离子电池和钠离子电

中的应用近年来受到较大关注。 TiO_2 化学结构稳定、无毒且价格低廉, 其循环稳定性很好, 但比容量低, 多孔锐钛矿型 TiO_2 在 $100 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 的电流密度下可逆容量为 $273 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ ^[11], 纯 TiO_2 在 $20 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 的电流密度下可逆容量仅为 $93.6 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ ^[12]。

本文通过溶胶-凝胶法结合热处理工艺制备了锐钛矿型 TiO_2 /还原氧化石墨烯(RGO)复合材料, 旨在利用石墨烯优异的导电性, TiO_2 良好的力学性能等优势, 改善负极材料的电化学性能, 并研究 TiO_2 对石墨烯材料储钠性能的影响。

1 实验方法

1.1 TiO_2/RGO 复合材料的制备

以天然鳞片石墨为原料, 采用 Hummers 法^[13]液相强氧化制备氧化石墨烯(GO)。将干燥的氧化石墨粉末, 进行微波膨化处理, 称取 1 g 膨化后的 GO, 加入 100 mL 无水乙醇在磁力搅拌器下搅拌 30 min, 再将其放在功率为 100 W 的超声分散器中超声分散 2 h 得到 GO 悬浮液。

收稿日期: 2015-11-25; 录用日期: 2016-01-22; 网络出版时间: 2016-02-19 11:18

网络出版地址: www.cnki.net/kcms/detail/11.1801.TB.20160219.1118.008.html

基金项目: 国家自然科学基金(51274119)

通讯作者: 杨绍斌, 博士, 教授, 博士生导师, 研究方向为电化学储能材料。 E-mail: lgdysb@163.com

引用格式: 杨绍斌, 张琴, 沈丁, 等. 钠离子电池 TiO_2 /还原氧化石墨烯负极材料的制备及储钠性能[J]. 复合材料学报, 2016, 33(12): 2905-2910. YANG S B, ZHANG Q, SHEN D, et al. Preparation and storage sodium properties of TiO_2 /reduced graphene oxide anode materials for sodium-ion batteries[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2016, 33(12): 2905-2910 (in Chinese).

TiO₂ 前驱体在 GO 悬浮液中采用溶胶-凝胶法制备。将乙醇(95%)与乙酸体积比为 4.25 的混合溶液加入到 GO 悬浮液中,在磁力搅拌器下搅拌 30 min,将钛酸丁酯与无水乙醇体积比为 0.425 的混合液以 1 滴/s 的速度加入到上述混合液中并用磁力搅拌器搅拌,反应后将形成的胶体放在室温下静置 7 d,在烘箱中 105 ℃ 下烘干得到干凝胶,再进行研磨;将 TiO₂ 前驱体/GO 复合材料在氩气保护下于 500 ℃ 下煅烧 4 h,随炉降温,得负极活性物质 TiO₂/RGO 负极材料;为作对比,将 GO 悬浮液在不添加钛酸丁酯的条件下采用上述相同工艺制备了纯 RGO。

1.2 物理表征

采用日本岛津 SSX-550 型扫描电子显微镜对所制得的负极活性物质进行形貌测试;采用 XRD-6100 衍射仪对负极活性物质的物相进行分析,射线源为 Cu Kα,管电流为 20 mA,管电压为 40 kV,扫描速率为 5 (°)/min,扫描范围为 5°~70°。

1.3 电化学性能测试

将 TiO₂/RGO 样品、导电剂(乙炔黑)、聚偏氟乙烯(PVDF)粘结剂按质量比 75 : 10 : 15 混合均匀,加入 N-甲基吡咯烷酮(NMP)搅拌均匀制成浆料,将浆料均匀涂于 Cu 箔集流体上,80 ℃ 下烘干 30 min,冲压成∅12 mm 的电极片,再于 100 ℃ 真空干燥 10 h;以金属 Na 片为对电极,采用聚丙烯微孔膜 Celgard2325 为电池隔膜,电解液采用 1.0 mol/L 的 NaClO₄/PC+DMC+DEC(体积比 1 : 1 : 1,PC 为聚碳酸丙烯酯,DMC 为二甲基碳酸酯,DEC 为二乙基碳酸酯),在充满氩气手套箱内组装成模拟电池。采用深圳新威 BTS 型电池程控测试仪进行电性能测试;测试条件:电流密度 20 mA · g⁻¹,电压范围 0.02~1.50 V。

2 结果与讨论

2.1 结构

图 1 为 GO、RGO 和不同 TiO₂ 含量的 TiO₂/RGO 复合材料的 XRD 谱图。可以观察到,在 2θ=12.08°处对应于 GO 的(001)晶面,通过布拉格方程计算出其层间距为 0.73 nm;通过谢乐公式计算出其层数为 10 层。而在 RGO 的谱图中,在 2θ 值为 25.17°处出现了石墨烯的特征峰^[14],并且其层间距减少到 0.35 nm,层数为 7 层,这一结果说明 GO 经过热处理后被还原为多层 RGO。

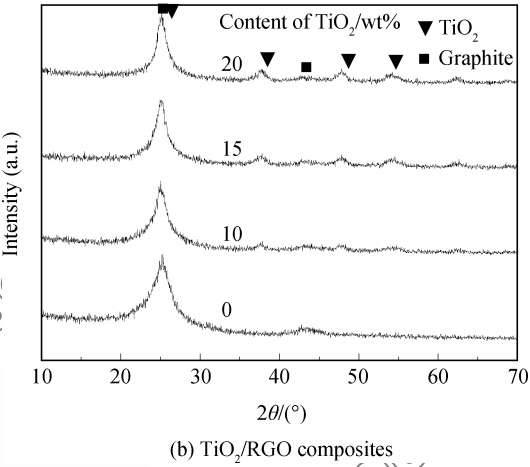
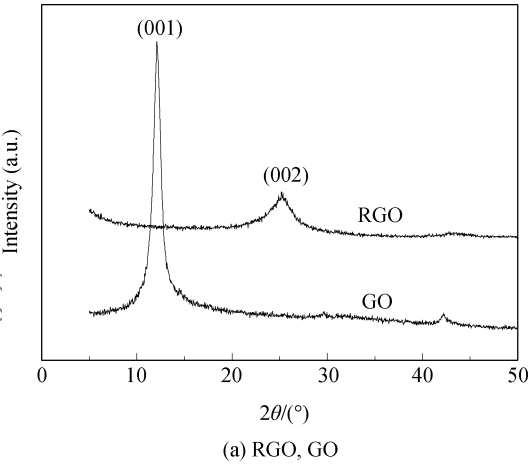


图 1 GO、RGO 和不同 TiO₂ 含量的 TiO₂/RGO 复合材料的 XRD 谱图
Fig. 1 XRD patterns of GO, RGO and TiO₂/RGO composites with different TiO₂ contents

添加 TiO₂ 以后,还原氧化石墨烯的(002)峰仍然存在,RGO 存在状态没有改变。在 2θ 分别为 25.12°、37.80°和 47.80°时出现了三强衍射峰,与锐钛矿型 TiO₂ 的标准卡片(PDF=21-1272)一致,这表明采用溶胶-凝胶法得到了锐钛矿型 TiO₂。

2.2 TiO₂ 添加量对形貌的影响

图 2 为不同 TiO₂ 含量的 TiO₂/RGO 复合材料的 SEM 照片。由图 2(a)可见,热还原的 RGO 呈现蓬松杂乱的片层结构;添加 TiO₂ 以后,在 RGO 片层上出现了微小颗粒状物质,并且随着添加量的增大,颗粒物粒径变大。这些微小颗粒可能是沉积的纳米 TiO₂。徐欢等^[15]在研究 NiO/RGO 复合材料时发现 NiO 可能嵌入了 RGO 层间阻止了 RGO 片层的有序堆积。本文添加的 TiO₂ 可能存在类似作用。

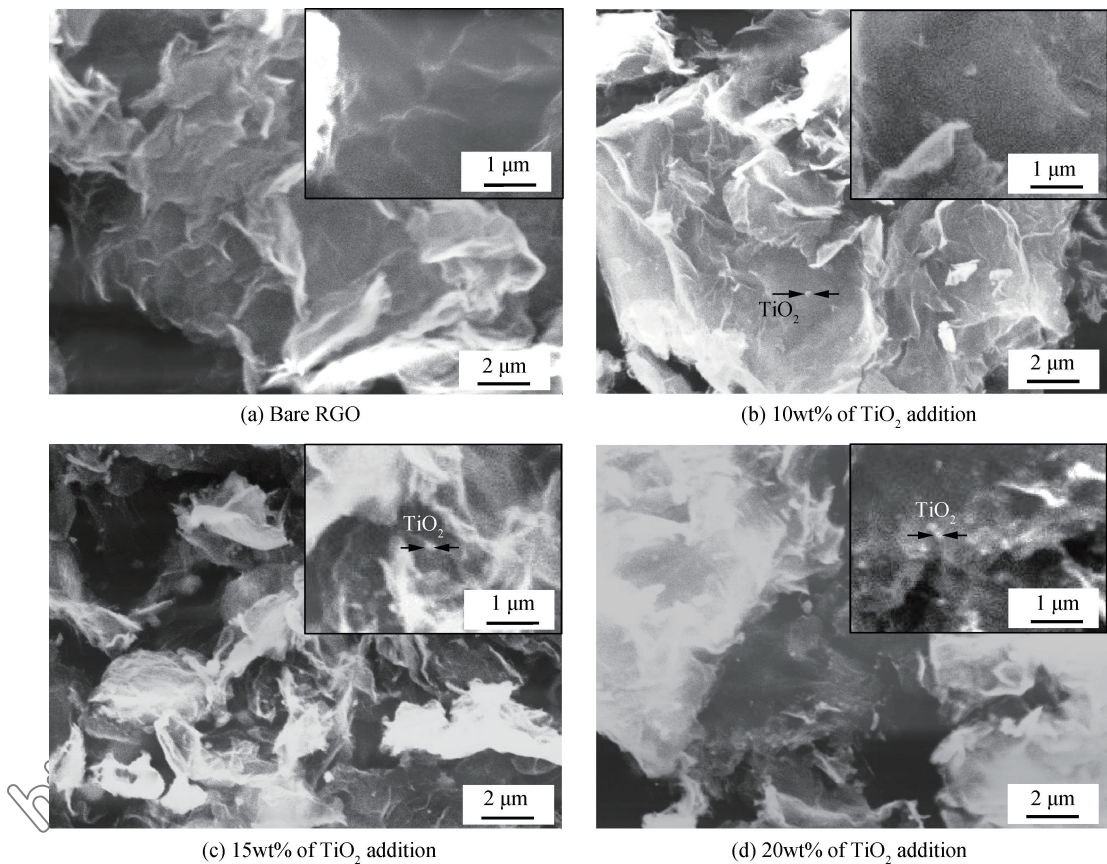


图 2 不同 TiO_2 含量的 TiO_2 /RGO 复合材料的 SEM 照片
Fig. 2 SEM photographs of TiO_2 /RGO composites with different TiO_2 contents

2.3 TiO_2 添加量对电化学性能的影响

图 3 为 $20\text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 下, RGO 和 $15\text{wt}\% \text{TiO}_2/\text{RGO}$ 复合材料在不同循环次数下的充放电曲线。可以看出, 以 $20\text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 电流密度充放电时, 纯 RGO 的首次嵌钠比容量接近 $420\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 脱钠比容量为 $41.43\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。而 $15\text{wt}\% \text{TiO}_2/\text{RGO}$ 首次嵌钠比容量为 $446\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 脱钠比容量为 $74.08\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。可以明显看出 $15\text{wt}\% \text{TiO}_2/\text{RGO}$ 复合材料的充放电比容量比纯 RGO 大。可能是因为 GO 被还原后含氧官能团减少导致 RGO 层与层之间由于范德华力的作用发生团聚堆积^[16]; 而添加的 TiO_2 嵌入 RGO 片层之间作为支柱有效地防止了 RGO 片层的堆积; 同时 TiO_2 弥散分布于 RGO 片层表面使其受到的范德华力减小, 能够防止其团聚, 增大了可利用的石墨烯的表面积; 这种结构有利于钠离子的吸附和脱嵌, 从而提高了电极材料的电化学性能。

图 4 为 RGO 和不同 TiO_2 含量的 TiO_2/RGO 复合材料在 $20\text{mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 下的循环性能曲线。可以

看出, RGO 放电比容量随着循环次数的增加而减小, 首次放电比容量为 $41.43\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 经过 50 次循环后容量为 $20.47\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$; TiO_2/RGO 复合材料放电比容量都随着循环次数的增加而增大, 较纯 RGO 嵌脱钠比容量有较大提升, 首次放电比容量分别为 $23.74\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ ($10\text{wt}\% \text{TiO}_2$)、 $74.08\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ ($15\text{wt}\% \text{TiO}_2$) 和 $44.52\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ ($20\text{wt}\% \text{TiO}_2$), 经过 50 次循环后可逆容量分别为 $33.64\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ ($10\text{wt}\% \text{TiO}_2$)、 $109.10\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ ($15\text{wt}\% \text{TiO}_2$) 和 $56.4\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ ($20\text{wt}\% \text{TiO}_2$)。3 种含不同 TiO_2 比例的 TiO_2/RGO 样品中, $15\text{wt}\% \text{TiO}_2/\text{RGO}$ 复合材料放电比容量最大, 50 个周期后可逆容量较首次增大了 47%。

$10\text{wt}\% \text{TiO}_2$ 试样的首次放电比容量比 $15\text{wt}\% \text{TiO}_2/\text{RGO}$ 低可能是因为样品中 TiO_2 嵌入到 RGO 层之间的含量较少, RGO 层间距被拉开得较小, 不利于钠离子的嵌入和脱出; 比纯 RGO 低是因为 TiO_2 表面含有羟基表现亲水性而不易分散在有机相中, 所以 $10\text{wt}\% \text{TiO}_2$ 试样与电解质溶液

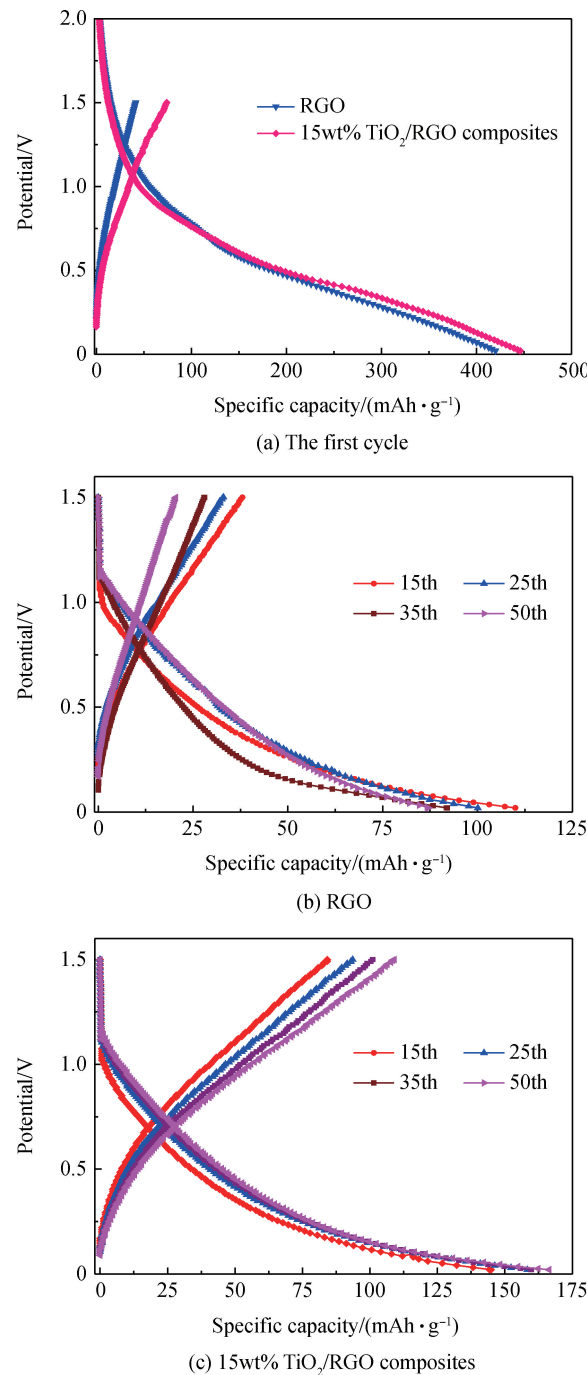


图 3 RGO 和 15wt% TiO₂/RGO 复合材料在不同循环次数下的充放电曲线

Fig. 3 Charge/discharge profiles of RGO and 15wt% TiO₂/RGO composites at different times of cycle

的浸润性较纯 RGO 差^[17], 使充放电比容量受到一定影响; 在后续循环中放电比容量超过了纯 RGO, 可能是因为 RGO 在充放电过程中片层发生团聚和堆积, 材料结构稳定性下降, 而 10wt% TiO₂ 试样中的 TiO₂ 作为支柱有效防止了 RGO 片层的堆积,

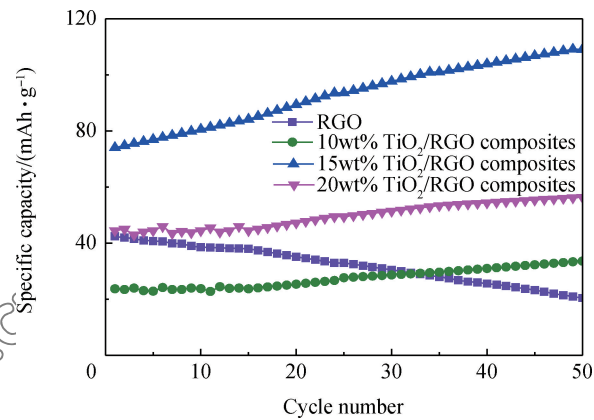


图 4 RGO 和不同 TiO₂ 含量的 TiO₂/RGO 复合材料在 20 mA · g⁻¹ 下的循环性能曲线

Fig. 4 Cycle performance curves of RGO and TiO₂/RGO composites with different TiO₂ contents under 20 mA · g⁻¹

使电极材料结构保持稳定; 20wt% TiO₂ 试样的放电比容量比 15wt% TiO₂/RGO 差可能是因为部分 TiO₂ 颗粒发生团聚粒径增大, 无法插入到 RGO 层之间且在 RGO 之间分散不均, 影响了电极的均一性, 使充放电比容量受到一定影响。另外 TiO₂/RGO 复合材料的充放电比容量随着循环次数的增加在平稳增大, 表明 TiO₂/RGO 复合材料经历了一个活化过程, 可能是由于添加了纳米级 TiO₂ 以后, TiO₂ 分布在 RGO 片层上防止了 RGO 的团聚, 使得电解液渗入到材料内部表面和颗粒之间需要花费更长的时间, 内部电极材料与电解液接触以后电化学活性逐渐被激活, 这个研究结果与 Xiong 等^[17]的报道类似。

15wt% TiO₂/RGO 复合材料在 20 mA · g⁻¹ 的电流密度下随着循环次数的增加, 充放电效率逐渐提高, 首次充放电效率为 21.93%, 经过 50 次循环后充放电效率增加到 65.58%。

3 结 论

(1) 采用溶胶-凝胶法和热还原法制备了锐钛矿型 TiO₂/还原氧化石墨烯(RGO)复合材料, TiO₂ 的添加显著提高了复合材料的导电性, 极大地提高了 RGO 在钠离子电池中的电化学嵌钠/脱钠性能。相比纯 RGO 样品, TiO₂/RGO 复合材料作为储钠材料表现出良好的循环性能和较高的充放电容量。

(2) TiO₂ 含量为 15wt% 的 TiO₂/RGO 复合材料, 在电流密度为 20 mA · g⁻¹ 下其首次可逆比容量为 74.08 mAh · g⁻¹, 循环 50 次后达

109.10 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$; 同等条件下, 纯还原氧化石墨烯电极可逆比容量只有 41.43 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 循环 50 次后为 20.47 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

参考文献:

- [1] GE Y Q, JIANG H, ZHU J D, et al. High cyclability of carbon-coated TiO_2 nanoparticles as anode for sodium-ion batteries[J]. *Electrochimica Acta*, 2015, 157: 142-148.
- [2] WU L M, BUCHHOLZ D, BRESSER D, et al. Anatase TiO_2 nanoparticles for high power for sodium-ion anodes[J]. *Journal of Power Sources*, 2014, 251: 379-385.
- [3] 陈泰强. 锂/钠电池碳基负极材料研究[D]. 上海: 华东师范大学, 2015.
- CHEN T Q. Study of carbon-based anode materials for lithium/sodium ion batteries[D]. Shanghai: East China Normal University, 2015 (in Chinese).
- [4] 张宁, 刘永畅, 陈程成, 等. 钠离子电池电极材料研究进展[J]. *无机化学学报*, 2015, 31(9): 1739-1750.
- ZHANG N, LIU Y C, CHEN C C, et al. Research on electrode materials for sodium-ion batteries[J]. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2015, 31(9): 1739-1750 (in Chinese).
- [5] 李慧, 吴川, 吴锋, 等. 钠离子电池: 储能电池的一种新选择[J]. *化学学报*, 2014, 72: 21-29.
- LI H, WU C, WU F, et al. Sodium ion battery: A promising energy-storage candidate for supporting renewable electricity[J]. *Acta Chimica Sinica*, 2014, 72: 21-29 (in Chinese).
- [6] 潘沁. 基于石墨烯改性的锂(钠)离子电池负极材料与正极材料的研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2014.
- PAN Q. Study of graphene hybrid materials for anode cathode of Li/Na-ion batteries[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2014 (in Chinese).
- [7] 钱江峰. 先进储钠电极材料及其电化学储能应用[D]. 武汉: 武汉大学, 2012.
- QIAN J F. Advanced Na-storage materials and their electrochemical energy storage applications[D]. Wuhan: Wuhan University, 2012 (in Chinese).
- [8] 何茜娜, 王海燕, 唐有根, 等. 钠离子电池负极材料[J]. *化学进展*, 2014, 26(4): 572-581.
- HE H N, WANG H Y, TANG Y G, et al. Current studies of anode materials for sodium-ion battery[J]. *Progress in Chemistry*, 2014, 26(4): 572-581 (in Chinese).
- [9] 金翼, 孙信, 余彦, 等. 钠离子电池储能电池关键材料[J]. *化学进展*, 2014, 26(4): 582-591.
- JIN Y, SUN X, YU Y, et al. Research progress in sodium-ion battery materials for energy storage[J]. *Progress in Chemistry*, 2014, 26(4): 582-591 (in Chinese).
- [10] GE P, FOULETIER M. Electrochemical intercalation of sodium in graphite[J]. *Solid State Ionics*, 1988, 28: 1172-1175.
- [11] LI Y N, SU J, LV X Y, et al. Yeast bio-template synthesis of porous anatase TiO_2 and potential application as an anode for sodium-ion batteries[J/OL]. *Electrochimica Acta* (2015-09-30) [2015-11-25]. <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2015.09.115>.
- [12] 许婧, 杨德志, 廖小珍, 等. 还原氧化石墨烯/ TiO_2 复合材料在钠离子电池中的电化学性能[J]. *物理化学学报*, 2015, 31(5): 913-919.
- XU J, YANG D Z, LIAO X Z, et al. Electrochemical performances of reduced graphene oxide/titanium dioxide composites for sodium-ion batteries[J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2015, 31(5): 913-919 (in Chinese).
- [13] WILLIAMS, HUMMERS J R, OFFEMAN R E. Preparation of graphitic oxide[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1958, 80(6): 1339.
- [14] 潘沪湘, 任小孟, 袁海霞, 等. 石墨烯的热还原过程研究[J]. *材料导报*, 2014, 28(3): 93-96.
- PAN H X, REN X M, YUAN H X, et al. Study on high temperature reduction of graphene[J]. *Materials Review*, 2014, 28(3): 93-96 (in Chinese).
- [15] 徐欢, 胡中爱, 胡英瑛, 等. NiO /还原氧化石墨烯的溶剂热合成以及作为高循环稳定性超级电容器电极材料的性能表征[J]. *应用化学*, 2014, 31(3): 328-335.
- XU H, HU Z A, HU Y Y, et al. Solvothermal synthesis and performances of NiO /reduced graphene oxide for supercapacitor electrode material with long cycle stability[J]. *Applied Chemistry*, 2014, 31(3): 328-335 (in Chinese).
- [16] 杨旭宇, 王贤保, 李静, 等. 氧化石墨烯的可控还原及结构表征[J]. *高等学校化学学报*, 2012, 33(9): 1902-1907.
- YANG X Y, WANG X B, LI J, et al. Controllable reduction and structural characterizations of graphene oxides [J]. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2012, 33(9): 1902-1907 (in Chinese).
- [17] XIONG H, SLATER M D, BALASUBRAMANIAN M, et al. Amorphous TiO_2 nanotube anode for rechargeable sodium ion batteries[J]. *Physical Chemistry Letters*, 2011, 2: 2560-2565.

Preparation and storage sodium properties of TiO_2 /reduced graphene oxide anode materials for sodium-ion batteries

YANG Shaobin^{*}, ZHANG Qin, SHEN Ding, DONG Wei, LI Sinan, WANG Xiaoliang
(College of Materials Science and Engineering, Liaoning Technical University, Fuxin 123000, China)

Abstract: Due to the sodium ion radius is 70% larger than lithium ion radius, the embedding for sodium ion in and out of the graphite electrode materials is more difficult, and the graphite material needs to be modified. Using the natural graphite as raw material, graphene oxide was prepared via the Hummers method. Using the tetra-n-butyl titanate as raw material on this basis, the precursor TiO_2 /graphene oxide (TiO_2 /GO) composite was prepared by sol-gel method, and the anatase type TiO_2 /reduced graphene oxide (TiO_2 /RGO) composite was obtained by heat treatment. The electrochemical test results show that when TiO_2 content is 15wt%, the TiO_2 /RGO composites exhibit an initial discharge specific capacity of $74.98 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ at current density of $20 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$. And with the increase of the number of cycles, the discharge specific capacity gradually increases, and reaches $109.10 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ after 50 cycles, and the charge-discharge efficiency is 65.59% after 50 cycles, which is also showing a trend of increasing. While the initial discharge specific capacity of pure reduction oxidation graphite is $41.43 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, and reaches $20.47 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ after 50 cycles.

Keywords: sodium ion battery; anode material; reduced graphene oxide; titanium dioxide; electric performance