

doi:10.3969/j.issn.1673-9833.2021.01.011

“绣球”状中空 C/Nb₂O₅ 微球的制备及其 电化学性能研究

周 伟, 吴泽斌, 曾癸霖, 郑佳玲

(湖南工业大学 冶金与材料工程学院, 湖南 株洲 412007)

摘 要: 以草酸铌为铌源, 空心碳球为模板, 采用简单的水热法合成了具有独特形貌的“绣球”状中空 C/Nb₂O₅ 微球。采用 X 射线衍射 (XRD)、扫描电子显微镜 (SEM) 和透射电子显微镜 (TEM) 表征了所制备中空 C/Nb₂O₅ 微球的微观结构, 并采用电化学工作站研究了其作为负极材料的锂离子电池的电化学性能。研究表明, 直径约为 1 μm 的空心碳球被 Nb₂O₅ 包覆, 中空 C/Nb₂O₅ 微球呈现出独特的“绣球”形状, 使其比表面积明显增大; 在电流密度为 40 mA/g 下, 中空 C/Nb₂O₅ 微球和 Nb₂O₅ 微球作为负极材料的锂离子电池的初始放电比容量分别为 402.26 mA·h/g 和 336.44 mA·h/g, 经过 50 次充放电循环后, 当电流密度返回 40 mA/g 时, 中空 C/Nb₂O₅ 微球的放电容量为 192.38 mA·h/g, 而 Nb₂O₅ 微球的放电容量仅为 4.86 mA·h/g。说明这种特殊的“绣球”状中空结构有效地增加了 Nb₂O₅ 的表面积, 并使得中空 C/Nb₂O₅ 微球负极材料具有高的比容量和良好的可逆性能。

关键词: 锂离子电池; 绣球状; C/Nb₂O₅ 微球; 水热法

中图分类号: TM911.15

文献标志码: A

文章编号: 1673-9833(2021)01-0076-08

引文格式: 周 伟, 吴泽斌, 曾癸霖, 等. “绣球”状中空 C/Nb₂O₅ 微球的制备及其电化学性能研究 [J]. 湖南工业大学学报, 2021, 35(1): 76-83.

Preparation and Electrochemical Performance of Hydrangea Like Hollow C/Nb₂O₅ Microspheres

ZHOU Wei, WU Zebin, ZENG Guilin, ZHENG Jialing

(College of Metallurgy and Material Engineering, Hunan University of Technology, Zhuzhou Hunan 412007, China)

Abstract: With niobium oxalate as the niobium source and hollow carbon sphere as a template, a synthesis can be achieved of hollow C/Nb₂O₅ microspheres with unique morphology by adopting a simple hydrothermal method, followed by an investigation made of the microstructure of as-prepared C/Nb₂O₅ microspheres by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), and transmission electron microscopy (TEM). The results show that the hollow carbon spheres with a diameter of about 1 μm are coated with Nb₂O₅, and the hollow C/Nb₂O₅ microspheres are characterized with a unique “hydrangea” shape leading to a significant increase of the specific surface area. The initial discharge specific capacity of the C/Nb₂O₅ microspheres and Nb₂O₅ microspheres at a current density of 40 mA/g is 402.26 mA·h/g and 336.44 mA·h/g, respectively. After 50 cycles, the discharge capacity of the C/Nb₂O₅ microspheres is maintained at 192.38 mA·h/g, with the discharge capacity of Nb₂O₅ microspheres being only 4.86 mA·h/g. The results show that the special “hydrangea” hollow structure can effectively increase the surface area of

收稿日期: 2020-06-20

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (51604107), 湖南省自然科学基金资助项目 (2019JJ50115)

作者简介: 周 伟 (1986-), 男, 湖南桃源人, 湖南工业大学讲师 (内聘副教授), 硕士生导师, 主要从事无机非金属材料方面的教学与研究, E-mail: zhouwei@hut.edu.cn

Nb₂O₅, thus enabling the hollow C/Nb₂O₅ microsphere anode material to be characterized with a high specific capacity and good reversible performance.

Keywords: lithium-ion battery; hydrangea-like; C/Nb₂O₅ microsphere; hydrothermal method

1 研究背景

由于环境破坏和资源匮乏问题日益严重,锂电池作为一种高效且环保的储能器件,成为解决当下环境与能源问题的有效途径之一^[1]。电极材料是锂电池的关键部分,石墨因具有良好的导电性能而被广泛地应用于锂离子电池的负极材料中^[2-4]。但石墨存在理论比容量低(其理论比容量为 372 mA·h/g)和稳定性差的问题,因此需要开发性能更加优异且廉价的负极材料^[5]。近年来,过渡金属氧化物由于其优越的循环性能和高容量而备受关注,并被科研工作者们深入研究^[6],这些金属氧化物主要有 Nb₂O₅^[7]、V₂O₅^[8]、MnO^[9]等。其中嵌锂型过渡金属氧化物 Nb₂O₅ 相比于其他过渡金属氧化物有着更大的优势,如其资源丰富,具有较低的工作电压(1.0~1.5 V)等^[10]。并且 Nb₂O₅ 具有层状剪切结构,剪切面由 NbO₆ 组成,存在以下主要晶型:正交型 T-Nb₂O₅、伪六角型 TT-Nb₂O₅ 和单斜型 H-Nb₂O₅。其中 T-Nb₂O₅ 的性能最稳定,它的晶体结构允许锂离子快速地传输,层状剪切结构同样允许锂离子在其晶体内部进行传输。但是当 Nb₂O₅ 作为锂离子电池负极材料时,它的低导电性能限制了锂离子的传导,从而使得锂离子电池的大电流放电性能较差^[11-12]。

为了提高 Nb₂O₅ 负极材料的导电性能和离子嵌入/脱出速率,科研工作者们采用不同方法对其进行了改善,其中离子掺杂被证明是一种较为有效的改善方法。如 Zhai Ximei 等^[13]将 T-Nb₂O₅ 与 TiO₂ 的混合物通过一种固态反应,得到缺氧的 T-Nb₂O₅,并将 Ti⁴⁺ 掺杂到 T-Nb₂O₅ 基体中,有效地提高了负极材料的导电性能,并表现出良好的电化学循环稳定性能。Shi Chongfu 等^[14]通过表面改性的碳纳米管与 Nb₂O₅ 颗粒结合,合成了具有较高初始比容量并且锂离子脱出/嵌入速率较快的负极材料。此外,还有研究者将 Nb₂O₅ 进行纳米化,制备出一系列具有纳米结构的复合材料,如一维纳米结构的纳米管、纳米线、纳米纤维,二维纳米结构的纳米带以及三维或者分级纳米结构的纳米球、纳米花等。这些处理改变了 Nb₂O₅ 的微观结构,使其能够容纳更多的 Li⁺,从而增强了材料的导电性能,进而提高了锂离子电池的充放电比容量以及循环性能^[14-15]。

为了提高 Nb₂O₅ 负极材料的导电性能和比容量,

本研究拟采用简单的水热法,利用乙醇胺引入 OH⁻ 以调节溶液的 pH 值,在空心碳球表面生成 Nb 的氢氧化物,再进一步转化为 Nb₂O₅,最终获得“绣球”状中空 C/Nb₂O₅ 微球。并采用 X 射线衍射(X-ray diffraction, XRD)、X 射线光电子谱(X-ray photo-electronic spectroscopy, XPS)、拉曼光谱、扫描电子显微镜(scanning electron microscope, SEM)和透射电子显微镜(transmission electron microscope, TEM)对制备的 C/Nb₂O₅ 微球的微观结构进行了表征,且采用电化学站对其作为负极材料的锂离子电池进行了电化学性能测试。研究表明:相较于纯 Nb₂O₅ 微球,以“绣球状”中空 C/Nb₂O₅ 微球作为锂离子电池负极材料,具有更高的放电比容量,并且其可逆性能更好。

2 实验

2.1 主要的试剂与仪器

1) 主要试剂。正硅酸乙酯、甲醛、草酸铌、氨水、乙醇胺、氢氟酸,均由西陇化工有限公司生产;乙醇、间苯二酚,均由国药集团化学试剂有限公司生产。所有试剂均为分析纯。

2) 主要仪器。D5000 型 X 射线衍射仪,由德国西门子公司生产;250Xi 型 X 射线光谱仪,由美国赛默飞世尔科技有限公司生产;LabREM HR Evolution 拉曼光谱分析仪,由 Hriba 生产;MIRA3 型场发射扫描电子显微镜,由捷克泰思肯有限公司生产;JEM-3010 型透射电子显微镜,由日本精工生产;CHI 660E 型电化学工作站,由北京华科普天科技有限公司生产;MSK-T10 涂布机,由沈阳科晶自动化设备有限公司生产;AFA-III 自动涂覆机,由沈阳科晶自动化设备有限公司生产;BTS-51 电池检测柜,由深圳市新威尔电子有限公司生产。

2.2 空心碳球的制备

首先,将 20 mL 蒸馏水加入 100 mL 烧杯中,在磁力搅拌器下于 30 °C 水浴中搅拌,随后按顺序加入 50 mL 无水乙醇、2.8 mL 正硅酸乙酯、0.4 g 间苯二酚和 0.5 mL 甲醛,反应 10 min 后再加入 3 mL 氨水。试验过程中发现,滴加完毕 15 min 后溶液呈乳白色,30 min 后溶液呈乳黄色。然后,用保鲜膜将杯口封住,6 h 后再加入 1.5 mL 正硅酸乙酯,此

时溶液呈黄褐色。24 h后待溶液呈棕褐色时,将溶液倒入聚四氟乙烯内衬,装入不锈钢套外体中并且旋紧,再放入电热鼓风干燥箱中于100 °C温度下水热反应24 h。水热反应完成后冷却,再用胶头吸管将溶液转移至培养皿中,在50 °C干燥箱中干燥。接下来将干燥后的粉料放置于管式炉中,在氮气气氛中,控制升温速率为5 °C/min,升温至700 °C后保温3 h。将热处理后的碳球置于20 mL体积分数为5%的HF溶液中,密封后超声处理30 min,再静置24 h,然后用过滤装置将溶液过滤至滤液呈中性。最后,将过滤产物放置于50 °C干燥箱中干燥12 h,即可以制得空心碳微球。

2.3 Nb₂O₅ 微球的制备

首先,称取1.043 g草酸铌,并将其放入40 mL蒸馏水中,搅拌约20 min,使草酸铌充分溶解。然后,依次加入40 mL无水乙醇和1 mL氨水,充分搅拌后将得到的混合溶液倒入100 mL反应釜中,于180 °C下水热反应24 h。接下来将水热产物用乙醇和去离子水交替洗涤,产物多次洗涤后进行干燥,即可以得到Nb₂O₅微球。

2.4 中空 C/Nb₂O₅ 微球的制备

将48 mL无水乙醇和24 mL蒸馏水倒入烧杯并置于磁力搅拌器上,待搅拌均匀后加入0.01 g空心碳球,然后滴加1 mL乙醇胺,搅拌30 min后加入2.34 g草酸铌,搅拌12 h。溶液混合均匀后得到黑色浊液,将其转移至反应釜中,在180 °C下水热反应24 h。冷却后将水热产物抽滤至溶液显中性,然后干燥,即可以得到中空C/Nb₂O₅微球。

3 结果与讨论

3.1 XRD 分析

采用X射线衍射仪对制得的C/Nb₂O₅和Nb₂O₅样品微球进行物相表征,所得结果如图1所示。

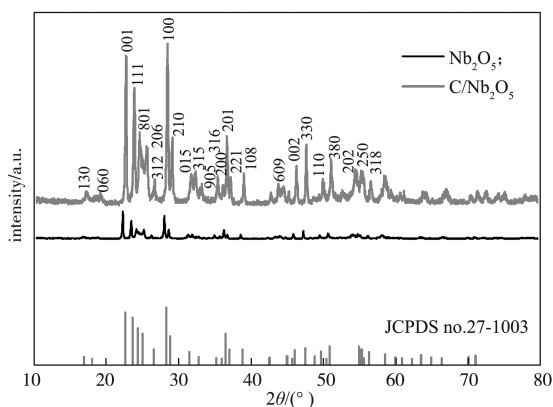


图1 Nb₂O₅和C/Nb₂O₅的XRD图谱

Fig. 1 XRD patterns of Nb₂O₅ and C/Nb₂O₅

观察图1可以得知,制得的C/Nb₂O₅的衍射峰和Nb₂O₅的衍射峰几乎一致,并且与标准卡片Nb₂O₅(PDF#27-1003)的峰完全吻合,没有杂质峰的出现,这说明制备的样品的纯度较高。对比C/Nb₂O₅和Nb₂O₅的衍射峰,发现C/Nb₂O₅的衍射峰中未出现明显的C峰,这可能是因非晶碳的结晶度较低导致的^[16]。此外,C/Nb₂O₅的衍射峰更加尖锐,说明Nb₂O₅结晶良好。并且从XRD谱图中还可以看出,C/Nb₂O₅样品的(100)晶面暴露度比Nb₂O₅的更高,这将有利于锂离子的快速嵌入和脱出^[17]。

3.2 拉曼光谱分析

采用拉曼光谱进一步分析C/Nb₂O₅样品中碳的类型与特征,所得结果如图2所示。

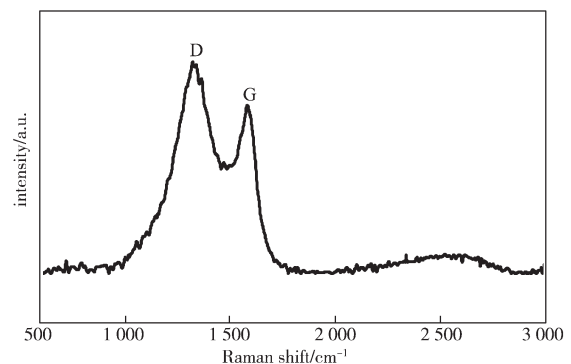


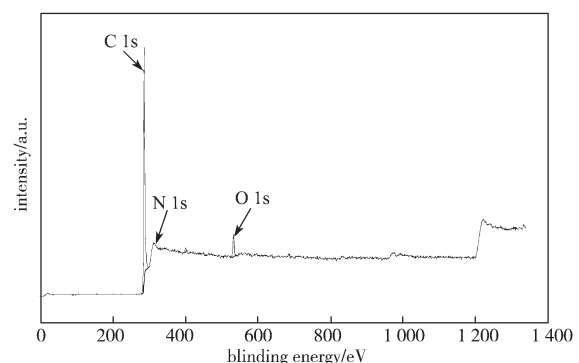
图2 C/Nb₂O₅的Raman光谱图

Fig. 2 Raman spectrum of C/Nb₂O₅

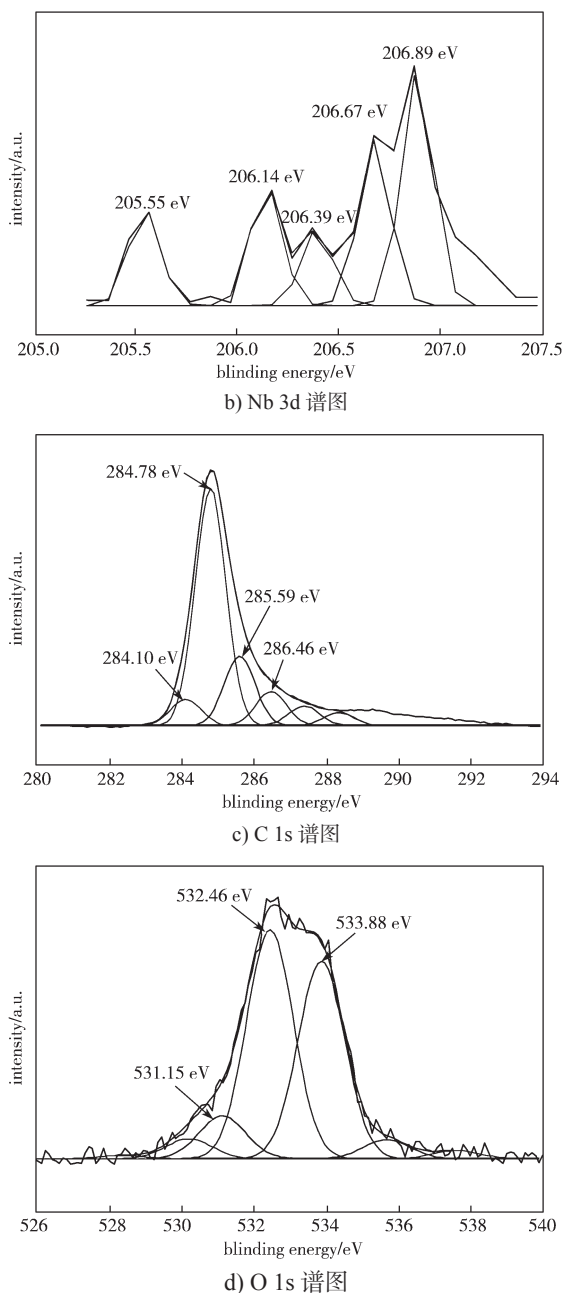
由图2所示的Raman光谱图可以看出,所制得的C/Nb₂O₅样品的Raman光谱图在1321 cm⁻¹和1582 cm⁻¹处出现了D、G两个特征峰,分别对应无序结构碳的SP³振动与完整石墨化结构的SP²振动峰。D特征峰与G特征峰的比值(I_D/I_G)可以用来描述材料的石墨化程度。经过计算,C/Nb₂O₅的I_D/I_G为0.84左右,这说明其石墨化程度较高^[18],材料具有良好的导电性能。

3.3 XPS 分析

采用X射线光电子能谱分析C/Nb₂O₅样品的化学组成和化学键,所得结果如图3所示。



a) 全能谱图

图3 C/Nb₂O₅ 的 XPS 谱图Fig. 3 XPS spectrogram of C/Nb₂O₅

由图 3a 所示的 C/Nb₂O₅ 样品的全能谱图可以看出, C/Nb₂O₅ 由 C、N、O 3 种元素组成。由图 3b 所示的 Nb 3d 扫描光电谱图可以得知, 其峰值为 206.89 eV, 这与 Nb₂O₅ 中的 Nb 3d 的结合能相吻合。由图 3c 所示的 C 1s 扫描光电谱图可以得知, 其出现了 284.10, 284.78, 285.59, 286.46 eV 4 个特征峰, 分别对应羧基(—COO—)、碳碳官能团(C—C)、碳氧单键官能团(C—O)、碳氧双键官能团(C=O)。由图 3d 所示 O 1s 扫描光电谱图可以得知, 其峰值为 531.15 eV 的 O 1s 来自 Nb₂O₅, 峰值为 532.46 eV 的 O 1s 来自于碳氧键、碳氧双键和羧基, 而峰值为 533.88 eV 的 O 1s 来自于水^[19-20]。这一结果进一步说

明成功合成了 C/Nb₂O₅ 复合材料。

3.4 形貌分析

图 4 所示为 Nb₂O₅ 和 C/Nb₂O₅ 样品的扫描电子显微镜图。

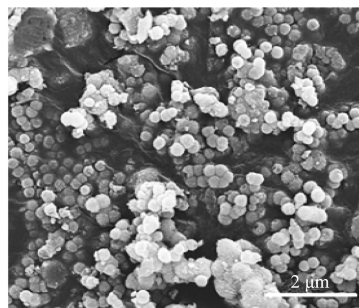
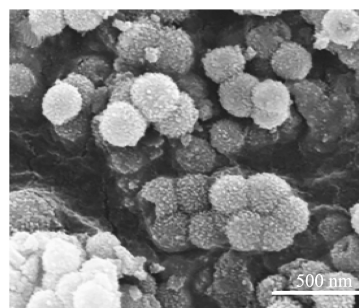
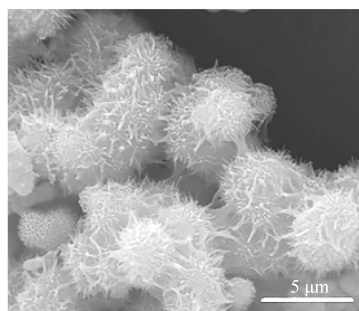
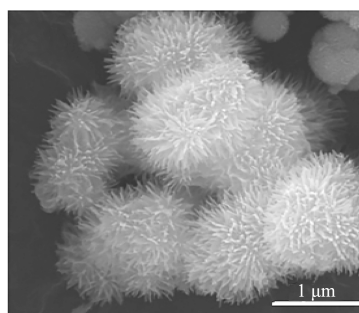
a) Nb₂O₅ 的低倍 SEM 形貌b) Nb₂O₅ 的高倍 SEM 形貌c) C/Nb₂O₅ 的低倍 SEM 形貌d) C/Nb₂O₅ 的高倍 SEM 形貌图4 Nb₂O₅ 和 C/Nb₂O₅ 的 SEM 形貌图Fig. 4 SEM typologies of Nb₂O₅ and C/Nb₂O₅

图 4a 和图 4b 为 Nb₂O₅ 样品的 SEM 形貌, 从图中可以看出, Nb₂O₅ 样品呈微球形貌, 并出现轻微的团聚现象, Nb₂O₅ 微球直径约为 400 nm, 并且表面较为光滑。从图 4c 和图 4d 可以看出, 空心碳球表面

被 Nb_2O_5 所包覆, 呈现出“绣球”形貌。 $\text{C}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ 微球的直径为 $1\ \mu\text{m}$ 左右。由图 4d 中还可以明显看到 Nb_2O_5 包覆层为片状结构, 这种特殊的结构可有效增加 Nb_2O_5 的比表面积, 使 $\text{C}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ 微球可以结合更多的锂离子附着位点, 从而提高电极的充放电效率。

图 5 所示为 Nb_2O_5 和 $\text{C}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ 微球的 TEM 图、高分辨率 TEM (high resolution transmission electron microscope, HR-TEM) 图、高角环形暗场像扫描透射电镜 (high-angle annular dark field scanning transmission electron microscope, HAADFSTEM) 图和能量色散谱 (electronic differential system, EDS) 图。

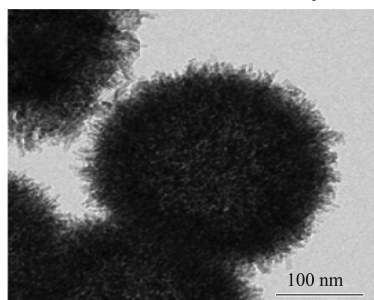
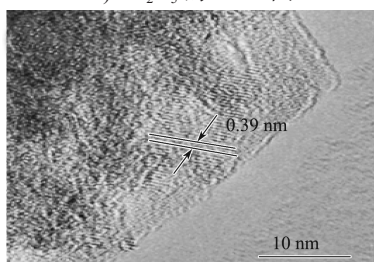
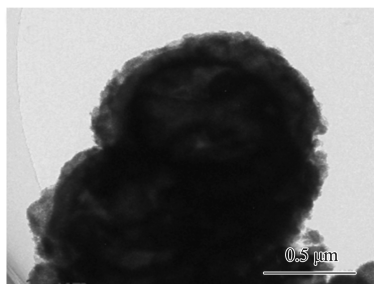
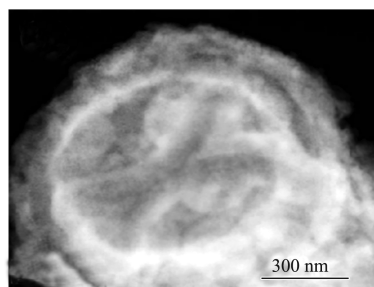
a) Nb_2O_5 的 TEM 图b) Nb_2O_5 的 HR-TEM 图c) $\text{C}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ 的 TEM 图像d) $\text{C}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ 的 HAADFSTEM

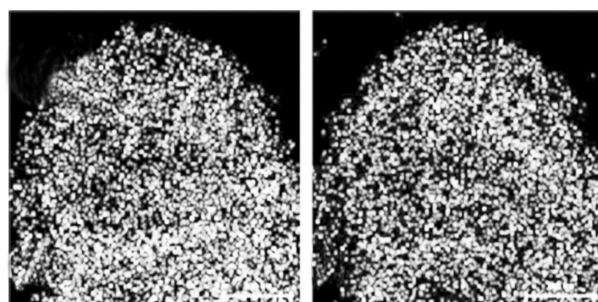
图 5 Nb_2O_5 和 $\text{C}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ 微球的 TEM 图、HR-TEM 图和 HAADFSTEM 图

Fig. 5 TEM, HR-TEM and HAADFSTEM of Nb_2O_5 and $\text{C}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ microspheres

由图 5a 所示的 Nb_2O_5 的 TEM 图, 可以看到 Nb_2O_5 微球的表面较为粗糙, 须状结晶较多。而由图 5b 所示的微球表面须状边缘的高倍 TEM 图, 可以看到其晶格间距为 $0.39\ \text{nm}$, 对应于正交 Nb_2O_5 的 (001) 面。(001) 面作为锂离子传输途径具有特征性的晶面, 晶面之间大多为空八面体结构, 所以具有较低的能力势垒, 从而可以使 Nb_2O_5 的电化学性能更加优越。

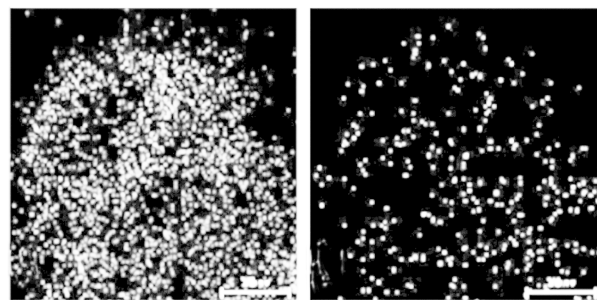
由图 5c 所示 $\text{C}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ 微球的 TEM 图像可以看出, 其出现了聚集现象, 并且可以看到由内向外 Nb_2O_5 颗粒薄片逐渐变薄, 这可能是因为 Nb_2O_5 晶体在微球表面不同位置的形成速度不同。从图 5d 所示 HAADFSTEM 图像, 可以明显地看到 $\text{C}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ 微球中心的空心碳球轮廓, 其外层为 Nb_2O_5 , 厚度约为 $300\ \text{nm}$; 还可以看到 Nb_2O_5 已基本包覆在空心碳球上, 这与 SEM 形貌图中的“绣球”状形貌吻合。

为了进一步对 $\text{C}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ 微球的结构进行表征, 对其进行了 Nb、O、C、Si 元素面扫描, 所得结果如图 6 所示。



a) Nb

b) O



c) C

d) Si

图 6 $\text{C}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ 的元素面扫描图Fig. 6 EDS mappings of $\text{C}/\text{Nb}_2\text{O}_5$

由图 6 可以得知, Nb 元素和 O 元素分布在 $\text{C}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ 微球的外层, C 元素分布在 $\text{C}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ 微球的内层, 且未出现明显的 Si 元素分布, 说明最内层的 Si 已被去除。这进一步证明了空心碳微球被 Nb_2O_5 包覆, 形成了中空的 $\text{C}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ 微“绣球”。

3.5 电化学性能分析

图 7 所示为“绣球”状中空 $\text{C}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ 微球和

Nb₂O₅ 微球的首次充放电曲线、循环伏安曲线、不同电流密度下的倍率性能图和交流阻抗图。

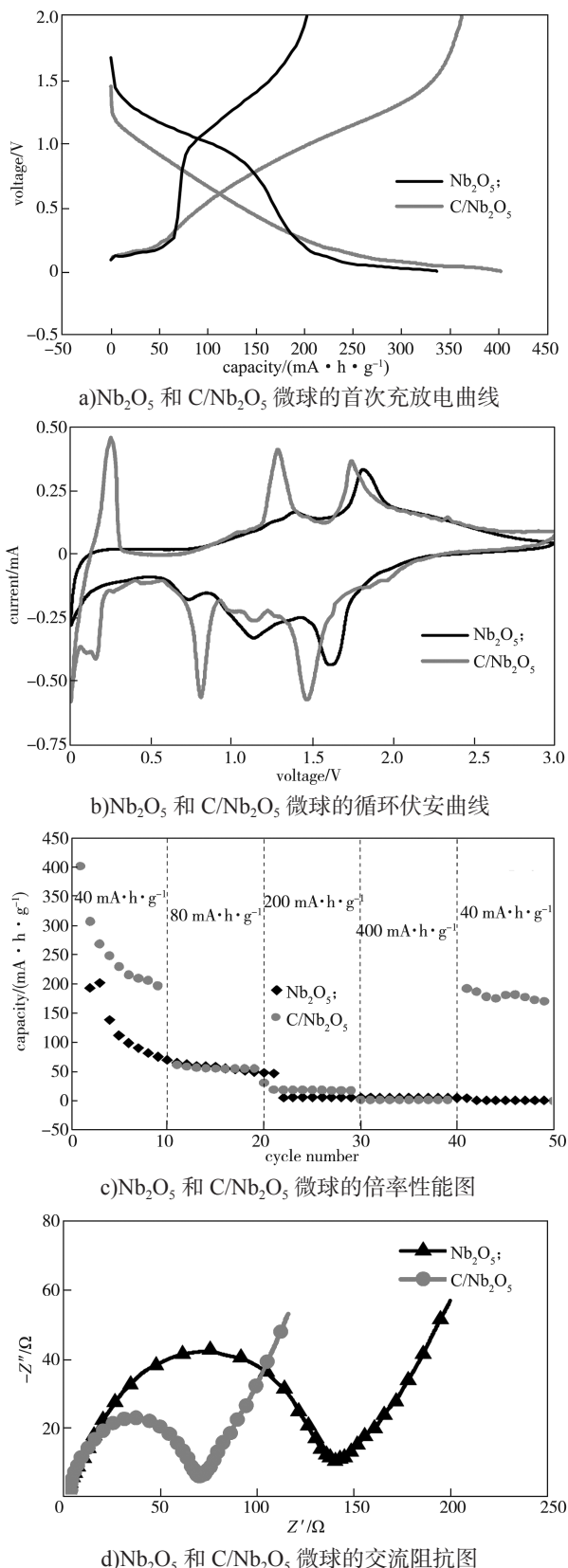


图7 Nb₂O₅ 和 C/Nb₂O₅ 微球的电化学性能图

Fig. 7 Diagram of electrochemical properties of Nb₂O₅ and C/Nb₂O₅ microspheres

图7a为“绣球”状中空 C/Nb₂O₅ 微球和 Nb₂O₅ 微球在电流密度为 40 mA/g、电压为 0~2 V 时的首次充放电曲线。从图7a中可以看到，“绣球”状中空 C/Nb₂O₅ 微球和 Nb₂O₅ 微球的首次放电比容量分别为 402.26 mA·h/g 和 336.44 mA·h/g，而首次充电比容量分别为 352.32 mA·h/g 和 186.42 mA·h/g。其首次充电比容量要低于首次放电比容量，这是因为锂离子嵌入 Nb₂O₅ 后不可以全部脱出，只有一部分锂离子脱出，从而产生了不可逆的容量。此外，Nb₂O₅ 微球放电平台出现在 1.5 V 和 0.2 V，“绣球”状中空 C/Nb₂O₅ 微球的放电平台出现在 1.25 V 和 0.25 V，充电平台出现在 0.28 V 和 1.55 V。这说明 C/Nb₂O₅ 微球独特的“绣球”状结构有效地增大了材料与锂离子的接触面积，从而使得“绣球”状中空 C/Nb₂O₅ 微球的比容量要高于 Nb₂O₅ 微球的。

图7b为“绣球”状中空 C/Nb₂O₅ 微球和 Nb₂O₅ 微球的循环伏安特性曲线，循环伏安测试电压范围为 0~3.0 V，扫描速率为 0.1 mV/s。由图可以得知 Nb₂O₅ 微球在 1.13 V 处和 1.62 V 处出现了两个还原峰，在 1.39 V 处和 1.82 V 处出现了两个氧化峰。而中空的 C/Nb₂O₅ 微球在 0.79 V 和 1.47 V 处出现了两个还原峰，分别对应 Nb⁵⁺ 到 Nb⁴⁺ 和 Nb⁴⁺ 到 Nb³⁺ 两个反应过程，这与图6a中的放电平台 0.25 V 和 1.25 V 对应，但是由于电极存在极化现象，导致其存在一定的偏差。C/Nb₂O₅ 微球还在 0.24, 1.29, 1.74 V 处出现了 3 个氧化峰，分别对应 Li⁺ 从空心碳球中脱嵌、Nb³⁺ 到 Nb⁴⁺ 和 Nb⁴⁺ 到 Nb⁵⁺ 3 个反应过程，这也与图6a中 C/Nb₂O₅ 微球的充电平台基本对应。从图7b中还可以明显地看到中空的 C/Nb₂O₅ 微球比 Nb₂O₅ 微球具有更高的还原峰和氧化峰，这表明 Li⁺ 在 Nb₂O₅ 的插层/脱层存在如下反应：



图7c为“绣球”状中空 C/Nb₂O₅ 微球和 Nb₂O₅ 微球在不同电流密度下的倍率性能图。由图7c可以得知，Nb₂O₅ 微球和中空的 C/Nb₂O₅ 微球在 40 mA/g 电流密度下的初始放电容量分别为 402.26 mA·h/g 和 336.44 mA·h/g。中空的 C/Nb₂O₅ 微球经过 10 次充放电循环后的放电容量为 197.49 mA·h/g，此时其容量保持率为 49.01%。这说明中空的 C/Nb₂O₅ 微球的容量衰减得较快，这可能是由于材料出现的团聚现象导致了锂离子的传输较为困难造成的^[21-22]。在 80, 200, 400 mA/g 的电流密度下，Nb₂O₅ 微球和中空的 C/Nb₂O₅ 微球的初始比容量分别为 103.92 mA/g 和 30.91 mA/g、5.61 mA/g 和 70.32 mA/g、5.89 mA/g 和 5.59 mA/g。随着倍率的增大，电极表面因为反应剧烈产生了欧姆热效应而使得电极的极化速率加快、内阻增大，从而

降低了材料的循环稳定性能。相较于 Nb_2O_5 微球, 中空的 $\text{C}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ 微球具有更好的倍率性能和导电性能。经过 50 次充放电循环后, 当电流密度回到 40 mA/g 时, 中空 $\text{C}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ 微球的放电容量为 $192.38 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$, 而 Nb_2O_5 微球的放电容量仅为 $4.86 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ 。这说明这种特殊的“绣球”状中空结构有效地增加了 $\text{C}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ 微球的表面积, 从而使得材料具有更高的比容量和更好的可逆性能。

图 7d 所示为“绣球”状中空 $\text{C}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ 微球和 Nb_2O_5 微球的交流阻抗图, 其中半圆区域为高频区, 斜线区域为低频区。从图中可以看出, 高频区中空的 $\text{C}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ 微球的半径更小, 说明中空的 $\text{C}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ 微球具有较小的界面反应电阻, 这主要是因为中空的 $\text{C}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ 微球具有特殊的中空核壳结构, 这种结构有效地缩短了锂离子的传输路径, 从而更容易发生锂离子的嵌入与脱出反应^[23-24]。因此, “绣球”状中空 $\text{C}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ 微球比纯 Nb_2O_5 微球具有更高的电池比容量和更加优越的可逆性能。

4 结语

本研究以空心碳球为模板, 通过水热法合成了一种“绣球”状中空结构的 $\text{C}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ 微球。这种特殊的结构有效地增加了 $\text{C}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ 微球的表面积, 使得材料可以结合更多的锂离子, 并且中空结构有利于锂离子的快速嵌入和脱出, 有效地缩短了锂离子的传输路径。当“绣球”状中空 $\text{C}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ 微球作为锂离子电池负极材料时, 其具有比纯 Nb_2O_5 微球更高的初始比容量, 在 40 mA/g 的电流密度下, 中空的 $\text{C}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ 微球的初始放电容量为 $402.26 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$, 而 Nb_2O_5 微球的初始放电容量仅为 $336.44 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ 。经过 50 次高倍率循环后, 当电流密度回到 40 mA/g 时, 中空的 $\text{C}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ 微球的放电容量为 $192.38 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$, 而 Nb_2O_5 微球的放电容量仅为 $4.86 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$, 这说明 $\text{C}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ 微球具有更好的可逆性能。此外, 以“绣球”状中空 $\text{C}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ 微球作为负极材料的锂离子电池内阻明显较小。本研究结果表明, 通过引入空心碳作为模板合成具有特殊“绣球”状中空结构的 $\text{C}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ 微球, 可以提高 Nb_2O_5 电极材料的电化学性能, 并且所制备的“绣球”状中空 $\text{C}/\text{Nb}_2\text{O}_5$ 微球可望被应用于电容器以及其他储能容器中。

参考文献:

- [1] 段 惠, 殷雅侠, 郭玉国, 等. 固态金属锂电池最新进展评述 [J]. 储能科学与技术, 2017, 6(5): 941-951.
- [2] DUAN Hui, YIN Yaxia, GUO Yuguo, et al. Research Progress on Solid-State Lithium Metal Batteries[J]. Energy Storage Science and Technology, 2017, 6(5): 941-951.
- [3] NAKATANI N, KISHIDA K, NAKAGAWA K. Effect of SEI Component on Graphite Electrode Performance for Li-Ion Battery Using Ionic Liquid Electrolyte[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2018, 165(9): 1621-1625.
- [4] LEROY S, BLANCHARD F, DEDRYVERE R, et al. Surface Film Formation on a Graphite Electrode in Li-Ion Batteries: AFM and XPS Study[J]. Surface and Interface Analysis, 2005, 37(10): 773-781.
- [5] BILLAUD J, BOUVILLE F, MAGRINI T, et al. Magnetically Aligned Graphite Electrodes for High-Rate Performance Li-Ion Batteries[J]. Nature Energy, 2016, 1(8): 16097.
- [6] LIU Huijun, XU Qian, YAN Chuanwei, et al. Corrosion Behavior of a Positive Graphite Electrode in Vanadium Redox Flow Battery[J]. Electrochimica Acta, 2011, 56(24): 8783-8790.
- [7] MAROM R, AMALRAJ S F, LEIFER N, et al. A Review of Advanced and Practical Lithium Battery Materials[J]. Journal of Materials Chemistry, 2011, 21(27): 9938-9954.
- [8] LÜBKE M, SUMBOJA A, JOHNSON I, et al. High Power Nano- Nb_2O_5 Negative Electrodes for Lithium-Ion Batteries[J]. Electrochimica Acta, 2016, 192: 363-369.
- [9] HAO Hu, CHENG Haoyan, LIU Zhengfei, et al. Facile Synthesis of Carbon Spheres with Uniformly Dispersed MnO Nanoparticles for Lithium Ion Battery Anode[J]. Electrochimica Acta, 2014, 152: 44-52.
- [10] YAMADA H, TAGAWA K, KOMATSU M, et al. High Power Battery Electrodes Using Nanoporous $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Carbon}$ Composites[J]. Journal of Physical Chemistry C, 2007, 111(23): 8397-8402.
- [11] LI G, WANG X L, MA X M. Nb_2O_5 -Carbon Core-Shell Nanocomposite as Anode Material for Lithium Ion Battery[J]. Journal of Energy Chemistry, 2013, 22(3): 357-362.
- [12] 黄剑锋, 仵婉晨, 李嘉胤, 等. 用作锂离子电池正极材料的不同晶型五氧化二铌的制备及其电化学性能 [J]. 陕西科技大学学报, 2019, 37(1): 89-94, 123.
- [13] HUANG Jianfeng, WU Wanchen, LI Jiayin, et al. Synthesis and Electrochemical Properties of Nb_2O_5 with Different Crystal Type as Cathode Material for Lithium Ion Batteries[J]. Journal of Shaanxi University of Science and Technology, 2019, 37(1): 89-94, 123.
- [14] XU C Y, LIU Y Z, ZHEN L. Synthesis of Lamellar

- Niobic Acid Nanorods via Proton-Exchange and Their Conversion to T-Nb₂O₅ Nanorods[J]. *Ceramics International*, 2012, 38(1): 861–865.
- [13] ZHAI Ximei, LIU Jialin, ZHAO Yongjie, et al. Oxygen Vacancy Boosted the Electrochemistry Performance of Ti⁴⁺ Doped Nb₂O₅ Toward Lithium Ion Battery[J]. *Applied Surface Science*, 2020, 499: 143905.
- [14] SHI Chongfu, XIANG Kaixiong, ZHU Yirong, et al. Preparation and Electrochemical Properties of Nanocable-Like Nb₂O₅/Surface-Modified Carbon Nanotubes Composites for Anode Materials in Lithium Ion Batteries[J]. *Electrochimica Acta*, 2017, 246: 1088–1096.
- [15] LUBKE M, SUMBOJAA, JOHNSON I D, et al. High Power Nano-Nb₂O₅ Negative Electrodes for Lithium-Ion Batteries[J]. *Electrochimica Acta*, 2016, 192: 363–369.
- [16] LE VIETA, REDDY M V, JOSE R, et al. Electrochemical Properties of Bare and Ta-Substituted Nb₂O₅ Nanostructures[J]. *Electrochimica Acta*, 2011, 56(3): 1518–1528.
- [17] ZENG G Y, WANG H, GUO J, et al. Fabrication of Nb₂O₅/C Nanocomposites as a High Performance Anode for Lithium Ion Battery[J]. *Chinese Chemical Letters*, 2017, 28(4): 755–758.
- [18] LIN J, YUAN Y, SU Q, et al. Facile Synthesis of Nb₂O₅/Carbon Nanocomposites as Advanced Anode Materials for Lithium-Ion Batteries[J]. *Electrochimica Acta*, 2018, 292: 63–71.
- [19] FILIPEK E, PIZ M. The Reactivity of SbVO₅ with T-Nb₂O₅ in Solid State in Air[J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2010, 101(2): 447–453.
- [20] SHIMIZU M, USUI H, SUZUMURA T, et al. Analysis of the Deterioration Mechanism of Si Electrode as a Li-Ion Battery Anode Using Raman Microspectroscopy[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2015, 119(6): 2975–2982.
- [21] KUMAGAI N, TANNO K, NAKAJIMA T, et al. Structural Changes of Nb₂O₅ and V₂O₅ as Rechargeable Cathodes for Lithium Battery[J]. *Electrochimica Acta*, 1983, 28(1): 17–22.
- [22] LI G, WANG X L, MA X M. NbO-Carbon Core-Shell Nanocomposite as Anode Material for Lithium Ion Battery[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2013, 22(3): 357–362.
- [23] JIA Z Y, LIU M N, ZHAO X L, et al. Lithium Ion Hybrid Supercapacitor Based on Three-Dimensional Flower-Like Nb₂O₅ and Activated Carbon Electrode Materials[J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2017, 33(12): 2510–2516.
- [24] ZHANG L Q, HUANG H, ZHANG W K, et al. Effects of Conductive Ceramic on the Electrochemical Performance of ZnO for Ni/Zn Rechargeable Battery[J]. *Electrochimica Acta*, 2008, 53(16): 5386–5390.

(责任编辑: 廖友媛)