

非化学计量比二氧化钛/纳米碳纤维 电极的制备及其超级电容性能的研究

任亚琦, 吕恽滢, 李 玺, 王 瑞

(成都工业学院材料与环境工程学院, 四川 成都 611730)

摘 要: 采用静电纺丝—浸渍—煅烧方法, 制备一体化的非化学计量比二氧化钛/纳米碳纤维电极, 并用于超级电容的制作中。电极由直径为 80~100 nm 的碳纤维作为基底, 纤维外覆盖细小的 TiO_2 纳米颗粒, 通过在惰性气氛中的高温煅烧, 获得非化学计量比的 TiO_2 。最终, 900 °C 下煅烧获得的电极在 0.2 A/g 的电流密度下, 放电电容达到 222.81 F/g, 且 2 A/g 的电流密度下 6 000 次循环后电容保持率达到 92%, 体现出优良的超级电容性能和循环性能。

关键词: 二氧化钛; 纳米碳纤维; 非化学计量比; 超级电容

中图分类号: TF823, TM53

文献标志码: A

文章编号: 1004-7638(2020)06-0035-05

DOI: 10.7513/j.issn.1004-7638.2020.06.008

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



听语音
与作者互动
聊科研

Preparation of Non-stoichiometric Titanium Dioxide/Carbon Nanofiber Electrode and Its Performance for Supercapacitor

Ren Yaqi, Lü Yiying, Li Xi, Wang Rui

(School of Materials and Environmental Engineering, Chengdu Technological University, Chengdu 611730, Sichuan, China)

Abstract: An integrated non-stoichiometric titanium dioxide/carbon nanofiber electrode was prepared by electrospinning-impregnating-calcination method and used for supercapacitor. Fine TiO_2 nanoparticles were anchored onto the surface of carbon nanofiber substrate with the diameter of 80~100 nm. And non-stoichiometric TiO_2 nanoparticles were obtained by calcination at high temperature in inert atmosphere. The sample calcined at 900 °C exhibits the highest capacitance with 222.81 F/g discharge capacitance at 0.2 A/g current density, and good cycle stability with 92% retention rate at 2 A/g current density after 6 000 cycles.

Key words: TiO_2 ; nanofibers; non-stoichiometric; supercapacitor

0 引言

社会经济的快速发展对电化学储能体系要求越来越高。超级电容器具有功率密度高($>10 \text{ kW/kg}$)、使用寿命长($>100\ 000$ 次)、成本低等优点,在电动工具、电动公共汽车等对功率密度和成本有较

高要求的应用领域具有独特优势^[1]。传统的超级电容器中主要采用两类材料作为电极活性物质:碳材料和过渡金属氧化物^[2-3]。碳材料虽然具有高比表面积,但是其比电容和振实密度较低,严重地限制了电容器实际比容量和比功率的提升^[4-5]。

在过渡金属氧化物中, TiO_2 具有独特的物理化

收稿日期: 2020-09-20

基金项目: 四川省科技计划资助(2020YJ0392); 成都工业学院博士基金(2018RC017)。

作者简介: 任亚琦(1987—), 女, 河南济源人, 博士, 讲师, 研究方向: 新能源材料与器件、电池回收。E-mail: renyaqi@163.com。

学性质^[6-7]。 TiO_2 在常温下稳定性良好,很难与其他物质反应^[8-9]。虽然纯 TiO_2 是绝缘体^[10],但是其对缺氧环境非常敏感,很容易在制备过程中形成氧缺陷而制备出非化学计量比的 TiO_2 材料^[11-12]。而非化学计量比 TiO_2 则兼具好的稳定性和电导率两方面的优点^[13]。此外,钛元素在地壳中丰度约占千分之六,是铜的60余倍,金属元素中仅次于铁、铝和镁,成本优势明显。我国是钛矿储量最多的国家,储量约占全球总储量的28%,传统的钛产业主要应用于钛白粉加工等低附加值领域,开发钛材料应用于超级电容器等对国民经济的增长也有重要意义。在实际应用方面,中山大学童叶翔课题组通过氢气还原在钛纤维表面制备出了非化学计量比 TiO_2 纳米管并将其应用于超级电容器中^[14]。由于大量氧空位的存在,非化学计量比的 TiO_2 的电导率得以大幅提升。随后,他们还在碳布基底上通过水热—电沉积的方法制备了 MnO_2 -还原 TiO_2 复合材料,获得了139.6 F/g的比电容,同时在5 000次循环后容量保持率可达到91.2%^[15]。分析现有的方法可以发现,非化学计量比 TiO_2 在超级电容器具有良好的应用前景,但是其制备过程需要采用氢气作为还原介质,给实际应用带来一定安全风险。

笔者通过静电纺丝—浸渍—煅烧的方法高效简便地制备了非化学计量比 TiO_2 /纳米碳纤维复合电极,并将其成功应用于超级电容器中。通过对不同碳化温度的调控,研究了所制备材料的成分、形貌和氧缺陷含量等性质及其超级电容表现,实现了 TiO_2 氧缺陷和比面积的协同调控,最终在0.5 A/g的电流密度下,获得了160.73 F/g的比电容,且6 000次循环后保持92%的容量保持率,为 TiO_2 材料在超级电容中的应用提供了新的方向。

1 试验部分

1.1 试验材料

聚丙烯腈(PAN):平均分子量150 000, Sigma-Aldrich; 二甲基甲酰胺(DMF):无水级,上海阿拉丁生化科技股份有限公司; 乙醇:无水级,上海阿拉丁生化科技股份有限公司; 四氯化钛(TiCl_4):99.5%,上海阿拉丁生化科技股份有限公司。氢氧化钾(KOH):分析纯,天津市大茂化学试剂厂; Nafio 溶液:分析纯,美国杜邦公司。

1.2 试验设备

扫描电子显微镜(SEM):日本日立 HITACHI S

-4700; X射线衍射仪(XRD):日本理学 D/max 2 500/PC; X射线光电子能谱(XPS):英国 Thermo ECSALAB 250; 电化学工作站:上海辰华 CHI760D型; 静电纺丝设备:天津东文高压电源厂。

1.3 电极材料制备与表征测试

首先将PAN溶解于DMF中配成5%溶液,之后将溶液采用静电纺丝方法在10 kV电压下纺成纳米纤维丝。之后将获得的PAN纳米纤维丝在空气下进行预氧化,氧化温度250℃,氧化时间2 h。将预氧化后的纳米纤维浸泡在含有1% TiCl_4 的乙醇溶液中20 h,之后清洗烘干,转移入管式炉,在氮气保护下800、900、1 000℃热处理3 h,得到目标产物,将其分别命名为 $\text{TiO}_{2-x}/\text{CNF}-800$ 、 $\text{TiO}_{2-x}/\text{CNF}-900$ 、 $\text{TiO}_{2-x}/\text{CNF}-1000$ 。作为对比,将没有浸泡四氯化钛乙醇溶液的预氧化纳米纤维在900℃下热处理3 h,命名为CNF-900。

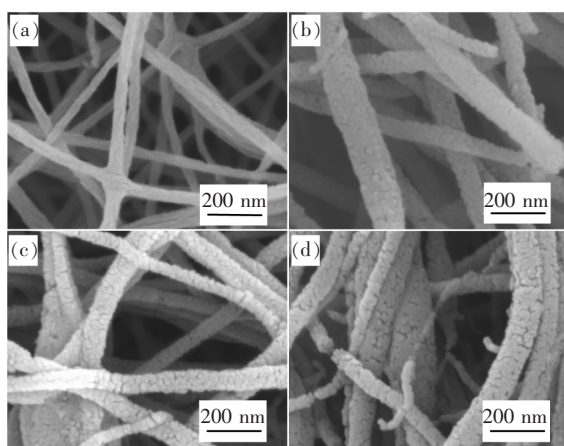
电极的形貌、晶体结构、 TiO_2 中Ti的表面价态等数据分别通过扫描电子显微镜、X射线衍射仪、X射线光电子能谱仪测试获得。

电极电化学性能测试在三电极体系中进行:将负载 TiO_2 /纳米碳纤维电极用Nafion溶液粘在玻碳电极上作为工作电极,Ag/AgCl电极为参比电极,铂电极为辅助电极,6 M KOH溶液作为电解液。

2 结果与讨论

图1是不同样品的扫描电镜照片。从图1可以发现,静电纺丝法制备的纳米碳纤维电极CNF-900的纤维直径在80~100 nm,表面相对光滑。在浸泡过四氯化钛乙醇溶液后,纳米纤维电极的直径变粗,约为100~150 nm,同时表面覆盖了一层多孔层。这层多孔层是由于 TiCl_4 在纳米碳纤维表面吸附后原位水解产生的。多孔层的存在将有利于离子在电极表面吸附,进而获得高比电容。图1(b)和(c)中,多孔颗粒互不团聚且均匀附着在碳纤维表面,但是图1(d)中,当煅烧温度升高到1 000℃时,颗粒间出现了明显的粘连和团聚,这可能会影响材料的电化学性能。

图2是不同电极的XRD数据,由图2可知CNF-900在20°~30°存在很弱的宽峰,对应湍层碳结构的(002)晶面。而 $\text{TiO}_{2-x}/\text{CNF}-800$ 、 $\text{TiO}_{2-x}/\text{CNF}-900$ 、 $\text{TiO}_{2-x}/\text{CNF}-1000$ 的样品除了碳的衍射峰,还有更尖锐的 TiO_2 衍射峰,说明材料是由碳和 TiO_2 组成的。对比标准谱图可知,所有样品都是由锐钛矿和金红石的混合相组成的^[16]。

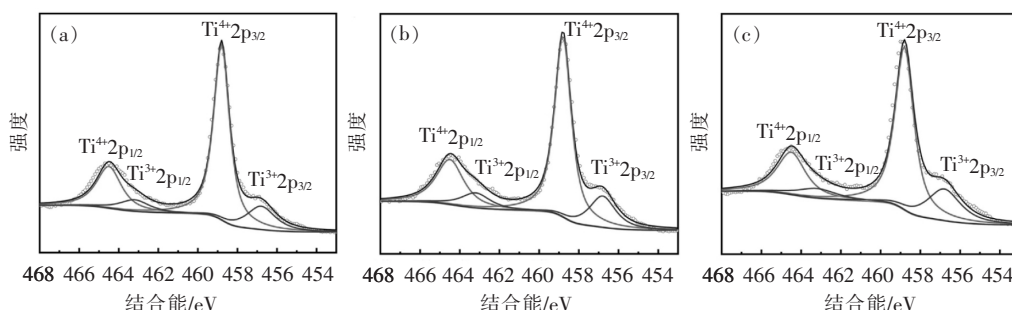


(a)CNF-900; (b)TiO_{2-x}/CNF-800; (c)TiO_{2-x}/CNF-900; (d)TiO_{2-x}/CNF-1000

图 1 不同电极的扫描电镜照片

Fig.1 SEM images of different electrodes

利用 XPS 可测得电极中 Ti³⁺ 的含量,但由于材料中 Ti³⁺ 含量较低,且表面的 Ti³⁺ 暴露在空气中极易被氧化,因此在测试之前采用氩离子轰击材料表面,之后再进行检测,结果如图 3 所示。每个谱图中均出现四个峰,其中 458.9 eV 和 464.6 eV 对应 Ti⁴⁺ 的结合能,456.9 eV 和 463.3 eV 对应 Ti³⁺ 的结合能^[7]。通过拟合积



(a)TiO_{2-x}/CNF-800; (b)TiO_{2-x}/CNF-900; (c)TiO_{2-x}/CNF-1000

图 3 不同电极在 Ar 离子轰击 60 s 后的 Ti 2p XPS 谱图

Fig.3 XPS spectra of different electrodes after argon ion sputtering for 60 s

图 4 显示了不同电极在 6 M KOH 中的 CV 曲线和充放电曲线。从 CV 曲线的对比可知,所有电极的曲线都未出现明显的副反应峰,说明 -0.95 ~ 0.7 V 的电压范围是适合的工作区间;随着扫速的增加,电极的电流密度随之增加。此外,相同的扫速下,TiO_{2-x}/CNF-800 和 TiO_{2-x}/CNF-900 的电流密度远大于 CNF-900 和 TiO_{2-x}/CNF-1000,对应具有更高的比电容。从充放电曲线中可以看出,电极的充电和放电时间接近,表现为对称的三角形,说明电极材料的电荷传输能力良好,且基本无

分,TiO_{2-x}/CNF-800、TiO_{2-x}/CNF-900、TiO_{2-x}/CNF-1000 中 Ti³⁺ 的含量分别为 19.6%、21.3%、25.6%,可见随着煅烧温度的升高,材料中 Ti³⁺ 的含量也有所增加。但由于氩离子的轰击也可使部分 Ti⁴⁺ 还原为 Ti³⁺,因此 TiO_{2-x}/CNF-800、TiO_{2-x}/CNF-900、TiO_{2-x}/CNF-1000 中 Ti³⁺ 的含量应低于以上数值^[8]。但由于刻蚀条件相同,因此 Ti³⁺ 含量的增长规律依然具有重要的定性意义。Ti³⁺ 的含量增加会提高材料的电导率,从而提高电化学性能。

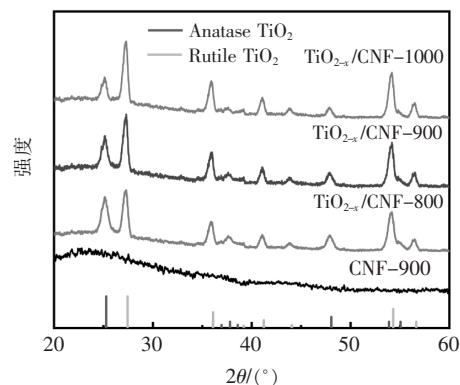


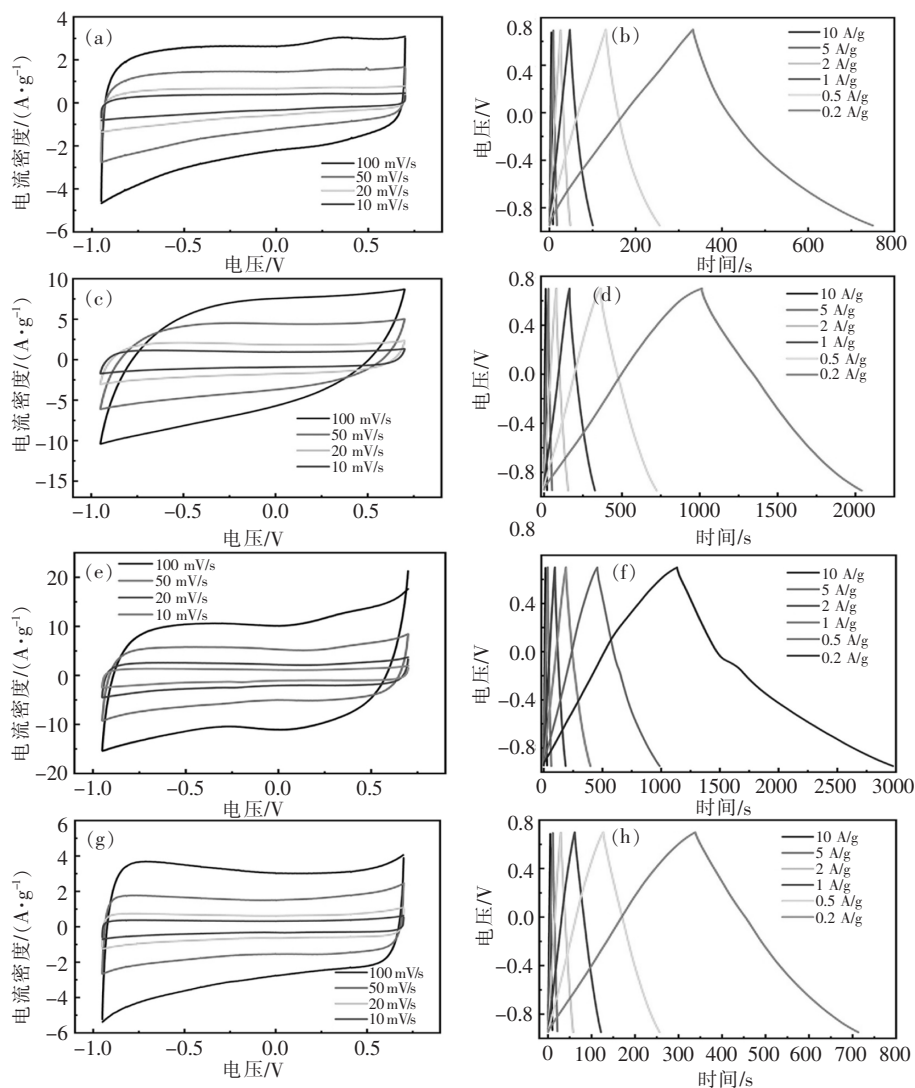
图 2 各电极的 XRD 谱图

Fig.2 XRD patterns of different electrodes

不可逆的副反应发生。各电极的放电电容计算之后的结果如表 1 所示。从充放电数据中可得到以下结论: ①TiO_{2-x}/CNF-900 的容量高于 CNF-900,说明在相同的煅烧条件下,非化学计量比 TiO_{2-x} 的加入可大大提高材料的比电容;TiO_{2-x} 与碳纤维之间可能存在协同效应,且 TiO_{2-x}/CNF-900 材料的比表面积增加带来更多的储能点位。②随着煅烧温度的升高,TiO_{2-x}/CNF 材料的电容值由高到低,TiO_{2-x}/CNF-900 体现出最高的比电容,在 0.2 A/g 的电流密度下,放电电容达到 222.81 F/g;煅烧温

度的升高会提高 TiO_{2-x} 中氧空位的浓度,进而提高比电容。但是当煅烧温度达到 $1\,000\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, TiO_{2-x}

颗粒团聚变大,导致比表面积大大减小,从而体现出较低的比电容。



(a)、(b): CNF-900; (c)、(d): TiO_{2-x} /CNF-800; (e)、(f): TiO_{2-x} /CNF-900; (g)、(h): TiO_{2-x} /CNF-1000

图4 不同电极的 CV 和充放电曲线

Fig.4 CV and charge-discharge curves of different electrodes

表1 不同电极在不同放电电流密度下的放电比电容

Table 1 Discharge capacitances of different electrodes tested at different current densities

电流密度/ ($\text{A} \cdot \text{g}^{-1}$)	放电比热容/($\text{F} \cdot \text{g}^{-1}$)			
	CNF-900	TiO_{2-x} /CNF-800	TiO_{2-x} /CNF-900	TiO_{2-x} /CNF-1000
10	21.82	53.33	81.21	29.70
5	24.55	73.64	93.94	31.82
2	27.64	93.09	112.12	34.67
1	32.06	98.79	125.39	36.73
0.5	37.85	108.73	160.73	39.21
0.2	50.58	124.42	222.81	45.42

为测试材料的循环性能, TiO_{2-x} /CNF-900 电极在 2 A/g 的电流密度下进行充放电测试,其结果如图5所示。从图5可以看出,在 $6\,000$ 次循环后,电

容保持率为 92% ,展现了 TiO_{2-x} /CNF-900 优异的循环性能,这得益于氧空位的参与和碳纤维自身的高电导率。

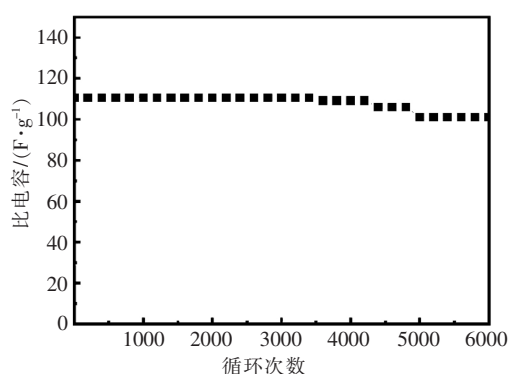


图 5 $\text{TiO}_{2-x}/\text{CNF}-900$ 在 2 A/g 的电流密度下测试的循环性能
Fig.5 Long-term cycle performance of $\text{TiO}_{2-x}/\text{CNF}-900$ at the current density of 2 A/g

3 结论

采用静电纺丝—浸渍—煅烧方法制备了一体化、非化学计量比的 $\text{TiO}_{2-x}/\text{CNF}$ 电极材料。 TiO_2 与碳纤维的合理复合可大大提高电极的比电容; 通过控制煅烧温度, 获得不同氧空位浓度和表面结构的电极。

煅烧温度越高, 虽然氧空位越多, 但电极表面的 TiO_2 颗粒变大, 从而影响电化学性能。900 °C 下煅烧获得的 $\text{TiO}_{2-x}/\text{CNF}-900$ 具有最高的比电容, 在 0.2 A/g 的电流密度下, 放电电容达到 222.81 F/g, 且在 6 000 次循环后电容保持率达到 92%, 为 TiO_2 在超级电容中的应用提供了新的思路。

参考文献

- [1] Simon P, Gogotsi Y. Materials for electrochemical capacitors [J]. Nature Materials, 2008, 7: 845–854.
- [2] Sun G, Zhang X, Lin R, et al. Hybrid fibers made of molybdenum disulfide, reduced graphene oxide, and multi-walled carbon nanotubes for solid-state, flexible, asymmetric supercapacitors [J]. Angewandte Chemie-International Edition, 2015, 54: 4651–4656.
- [3] Raza W, Ali F, Raza N, et al. Recent advancements in supercapacitor technology [J]. Nano Energy, 2018, 52: 441–473.
- [4] He X, Li R, Liu J, et al. Hierarchical FeCo_2O_4 @NiCo layered double hydroxide core/shell nanowires for high performance flexible all-solid-state asymmetric supercapacitors [J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 334: 1573–1583.
- [5] Wang Yao, He Xu, Huang Qiu'an, et al. Supercapacitor of TiO_2 prepared by hydrothermal method [J]. Journal of Hubei University, 2019, 41: 153–158.
- [6] (汪瑶, 何絮, 黄秋安, 等. TiO_2 的水热生长及其超级电容性能 [J]. 湖北大学学报, 2019, 41: 153–158.)
- [7] Fu W, Li Y, Chen M, et al. An orderly arrangement of layered carbon nanosheet/ TiO_2 nanosheet stack with superior artificially interfacial lithium pseudocapacity [J]. Journal of Power Sources, 2020, 468: 228363.
- [8] Qian Y, Du J, Kang D J. Enhanced electrochemical performance of porous Co-doped TiO_2 nanomaterials prepared by a solvothermal method [J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2019, 273: 148–155.
- [9] Gu Y J, Wen W, Wu J M. Wide potential window TiO_2 @carbon cloth and high capacitance MnO_2 @carbon cloth for the construction of a 2.6 V high-performance aqueous asymmetric supercapacitor [J]. Journal of Power Sources, 2020, 469: 228425.
- [10] Pazhamalai P, Krishnamoorthy K, Mariappan V K, et al. Blue TiO_2 nanosheets as a high-performance electrode material for supercapacitors [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2019, 536: 62–70.
- [11] Pazhamalai P, Krishnamoorthy K, Mariappan V K, et al. Low-temperature synthesis of TiO_2 nanocrystals for high performance electrochemical supercapacitors [J]. Ceramics International, 2019, 45: 4990–5000.
- [12] Yang S, Li Y, Sun J, et al. Laser induced oxygen-deficient TiO_2 /graphene hybrid for high-performance supercapacitor [J]. Journal of Power Sources, 2019, 431: 220–225.
- [13] Ren Y, Li J, Yu J. Enhanced electrochemical performance of TiO_2 by Ti^{3+} doping using a facile solvothermal method as anode materials for lithium-ion batteries [J]. Electrochimica Acta, 2014, 138: 41–47.
- [14] Toledo Y W D, Couto A B, Almeida D A L, et al. Facile synthesis of TiO_2 /rGO neatly electrodeposited on carbon fiber applied as ternary electrode for supercapacitor [J]. Materials Research Express, 2019, 6: 065040.
- [15] Lu X, Wang G, Zhai T, et al. Hydrogenated TiO_2 nanotube arrays for supercapacitors [J]. Nano Letters, 2012, 12: 1690–1696.
- [16] Lu X, Yu M, Wang G, et al. H- TiO_2 @ MnO_2 //H- TiO_2 @C Core-shell nanowires for high performance and flexible asymmetric supercapacitors [J]. Advanced Materials, 2013, 25: 267–272.
- [17] Wang Z, Wang X, Wang H, et al. The mechanism of photodriven oxidation of CO over anatase and rutile TiO_2 investigated from the hydrogen adsorption behavior [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2020, 277: 119169.
- [18] Su J, Zou X X, Zou Y C, et al. Porous titania with heavily self-doped Ti^{3+} for specific sensing of CO at room temperature [J]. Inorganic Chemistry, 2013, 52(10): 5924–5930.
- [19] Zhang F, Jin S, Mao Y, et al. Surface characterization of titanium oxide films synthesized by ion beam enhanced deposition [J]. Thin Solid Films, 1997, 310(1–2): 29–33.