

DOI: 10.12034/j.issn.1009-606X.220150

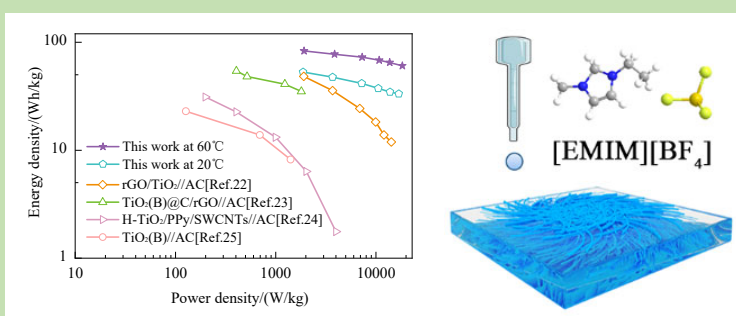
## Ionogel electrolyte based $\text{TiO}_2(\text{B})@\text{C}/\text{CNT}/\text{AC}$ quasi-solid-state lithium-ion capacitors

Bosen LI<sup>1,2</sup>, Jiahe ZHANG<sup>1</sup>, Lipeng YANG<sup>1</sup>, Jiajia LI<sup>1</sup>, Chunxian XING<sup>1</sup>, Haitao ZHANG<sup>1,2\*</sup>

1. Beijing Key Laboratory of Ionic Liquids Clean Process, CAS Key Laboratory of Green Process and Engineering, Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China

2. School of Chemical Engineering, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

**Abstract:** Lithium-ion capacitors (LICs) are attracting extensive attentions owing to their high energy density, rapid power output, and excellent cyclability. However, one of the key challenges encountered by LICs is balancing the sluggish kinetics of intercalation electrodes against capacitive electrodes. In this work, a  $\text{TiO}_2(\text{B})@\text{C}/\text{CNT}$  nanohybrid electrode was



synthesized by a microwave-assisted solvothermal method. The nanohybrids exhibited a high reversible capacity of 291 mAh/g and high kinetic characteristics. Subsequently, a polyimide (PI) membrane was prepared by electrospinning technique for the construction of a ternary ionogel electrolyte. The ionogel electrolyte exhibited high ionic conductivity and electrochemical stability. Notably, a quasi-solid-state lithium-ion capacitor (QSLIC) was assembled with  $\text{TiO}_2(\text{B})@\text{C}/\text{CNT}$  as anode, commercial activated carbon (AC) as cathode and the ionogel electrolyte. It delivered a maximum energy density of 83.1 Wh/kg and a maximum power density of 18338.1 W/kg at 60 °C. Moreover, the electrochemical performances of the QSLIC exhibited an obvious temperature dependence.

**Key words:** ionogel electrolyte; electrospinning, lithium-ion capacitor; bronze  $\text{TiO}_2$ ; nanohybrid electrode

收稿: 2020-05-12, 修回: 2020-05-25, 网络发表: 2020-06-30, Received: 2020-05-12, Revised: 2020-05-25, Published online: 2020-06-30

基金项目: 国家重点研发计划新能源汽车专项(编号: 2016YFB0100303); 国家自然科学基金资助项目(编号: 21878308); 郑州市科技重大专项(编号: 2019CXZX0074)

作者简介: 李伯森(1992-), 男, 河北省唐山市人, 硕士研究生, 化学工程专业, E-mail: bsli@ipe.ac.cn; 张海涛, 通讯联系人, E-mail: htzhang@ipe.ac.cn.

**引用格式:** 李伯森, 张家赫, 杨立鹏, 等. 基于离子凝胶电解质的  $\text{TiO}_2(\text{B})@\text{C}/\text{CNT}/\text{AC}$  准固态锂离子电池. 过程工程学报, 2021, 21(4): 479-487.  
Li B S, Zhang J H, Yang L P, et al. Ionogel electrolyte based  $\text{TiO}_2(\text{B})@\text{C}/\text{CNT}/\text{AC}$  quasi-solid-state lithium-ion capacitors (in Chinese). Chin. J. Process Eng., 2021, 21(4): 479-487, DOI: 10.12034/j.issn.1009-606X.220150.

# 基于离子凝胶电解质的 $\text{TiO}_2(\text{B})@\text{C}/\text{CNT}/\text{AC}$ 准固态锂离子电池电容器

李伯森<sup>1,2</sup>, 张家赫<sup>1</sup>, 杨立鹏<sup>1</sup>, 李佳佳<sup>1</sup>, 邢春贤<sup>1</sup>, 张海涛<sup>1,2\*</sup>

1. 中国科学院过程工程研究所, 离子液体清洁过程北京市重点实验室, 绿色过程与工程重点实验室, 北京 100190

2. 中国科学院大学化学工程学院, 北京 100049

**摘要:** 以微波辅助溶剂热法制备多壁碳纳米管负载的碳包覆单斜相二氧化钛纳米复合电极, 通过静电纺丝技术制备聚酰亚胺纤维膜, 进而制备三元离子凝胶电解质, 最后与商业活性炭组装成新型准固态锂离子电池电容器。结果表明,  $\text{TiO}_2(\text{B})@\text{C}/\text{CNT}$  纳米复合电极呈现出高可逆容量(291 mAh/g)和高电化学反应动力学特性。 $\text{PI}[\text{EMIM}][\text{BF}_4]/\text{LiTFSI}$  离子凝胶电解质呈现出高离子电导率和电化学稳定性, 其可将锂离子电池的工作电压拓展至 3.8 V。由于电解质中存在离子液体, 器件的电化学性能呈现出明显的温度依赖性。准固态锂离子电池在 60 °C 时最大能量密度和最大功率密度分别为 83.1 Wh/kg 和 18338.1 W/kg。

**关键词:** 离子凝胶电解质; 静电纺丝; 锂离子电池; 单斜相二氧化钛; 纳米复合电极

中图分类号: TB33; TM53

文献标识码: A

文章编号: 1009-606X(2021)04-0479-09

## 1 前言

随着化石能源日渐枯竭和气候变化加剧, 发展绿色、清洁的可持续能源已成为全人类共识。研发高性能的电化学储能装置是充分利用风能、太阳能等可再生能源的有效途径<sup>[1]</sup>。锂离子电池作为双电层型超级电容器的延续, 将电池型电极和电容型电极结合, 在保持超级电容器高功率密度、长循环寿命优点的基础上, 可将能量密度提升数倍<sup>[2]</sup>。二氧化钛( $\text{TiO}_2$ )在锂离子储存过程中具有“零应变”特点, 因此具有较长的循环寿命, 成为锂离子电池最具前途的电池型电极材料<sup>[3]</sup>。

然而,  $\text{TiO}_2$  是半导体材料, 具有较低的电子传导能力( $\sim 10^{-12} \text{ S/cm}^2$ )和离子扩散速率<sup>[3]</sup>。研究人员往往采用碳杂化、形貌/尺寸调控、杂原子掺杂等策略来改善  $\text{TiO}_2$  电子传导能力和动力学特性。如氢化梭型锐钛矿相  $\text{TiO}_2(\text{H-TiO}_2@\text{C})$  由于氧空缺和碳包覆的协同作用, 在 1 A/g 电流密度下拥有 126 mAh/g 的可逆容量<sup>[4]</sup>。采用模板法制备出反蛋白结构的金红石相  $\text{TiO}_2$ , 在无黏结剂及导电剂存在的情况下, 经过 5000 次循环后仍能保持结构完整性<sup>[5]</sup>。此外, 与锐钛矿相、板钛矿相、金红石相  $\text{TiO}_2$  相比, 单斜相  $\text{TiO}_2[\text{TiO}_2(\text{B})]$  具有较高的理论比容量( $\sim 335 \text{ mAh/g}$ )和开放的离子通道结构, 是典型的插层赝电容材料。密度泛函理论(DFT)计算表明单斜相与锐钛矿相和金红石相相比更适合锂离子插层。通过离子交换、拓扑相变及碳改性等方法制备的碳包覆  $\text{TiO}_2(\text{B})$ /还原氧化石墨烯材料 $[\text{TiO}_2(\text{B})@\text{C}/\text{rGO}]$  表现出较高的倍率性能, 在 0.1 C 倍率下具有 231.7 mAh/g 的可逆容量<sup>[6]</sup>。

因此, 经过化学修饰的  $\text{TiO}_2(\text{B})$  能在保证结构稳定性的基础上呈现更高的可逆容量及优异的电化学反应动力学特性, 是锂离子电池的理想阳极材料。

近年来的研究表明, 基于聚合物骨架-锂盐-离子液体的三元离子凝胶电解质具有良好的热稳定性、优异的电化学稳定性和高的离子电导率等优点<sup>[7]</sup>。离子液体作为增塑剂可有效提高聚合物固态电解质的离子电导率, 可为锂离子电池固态器件的开发提供有效支撑。Kim 等<sup>[8]</sup>以聚偏氟乙烯-六氟丙烯共聚物(PVDF-HFP)作为聚合物骨架, 与溶有 0.5 mol/L 双(三氟甲基磺酰)亚胺锂(LiTFSI)的 1-丁基-3-甲基咪唑双(三氟甲基磺酰)亚胺([BMIM][TFSI])离子液体制备了离子凝胶电解质。该电解质在 25 °C 时离子电导率高达  $2.3 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ , 线性扫描伏安法(LSV)测试显示该电解质具有 5.3 V 的分解电压。基于聚酰亚胺(PI)的离子凝胶电解质在 60~180 °C 范围内仍能正常工作, 呈现出良好的热稳定性和高离子电导率( $1.9 \times 10^{-3} \sim 5.2 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ )<sup>[9]</sup>。此外, Zheng 等<sup>[10]</sup>用 1-丁基-1-甲基吡咯烷酮双(三氟甲基磺酰)亚胺([P<sub>14</sub>][TFSI])离子液体制备 PVDF-HFP/[P<sub>14</sub>][TFSI]/LiTFSI 离子凝胶电解质, 并将其应用于微型锂离子电池, 该微型锂离子电池具有 53.5 mWh/cm<sup>3</sup> 的体积能量密度。

本工作成功制备出多壁碳纳米管负载碳包覆  $\text{TiO}_2(\text{B})$  的纳米杂化材料 $[\text{TiO}_2(\text{B})@\text{C}/\text{CNT}]$ , 并以其为阳极, 采用商业活性炭(AC)作为阴极, 对其进行了系统的表征与测试; 通过静电纺丝方法制备 PI 纤维膜, 并充分吸收溶有 1 mol/L LiTFSI 的 1-乙基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐([EMIM][BF<sub>4</sub>])离子液体制备离子凝胶电解质, 并研

究了其电化学性质。最后将该离子凝胶电解质与杂化电极材料组装准固态锂离子电池,系统研究了电化学性能及其温度依赖性。

## 2 实验

### 2.1 材料与试剂

多壁碳纳米管(MWCNTs, 上海紫一试剂厂), 乙二醇(99%, 阿拉丁), 三氯化钛(15.0%~20.0%于30%盐酸溶液), [EMIM][BF<sub>4</sub>](分析纯, 上海成捷化学有限公司), 乙炔黑(分析纯), 聚偏氟乙烯(PVDF,  $M_w=600000$ ), N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP, 99.9%, 阿拉丁), 六氟磷酸锂电解液(1 mol/L LiPF<sub>6</sub>于碳酸乙烯酯/碳酸二甲酯/碳酸二甲酯, 体积比为1:1:1), 聚丙烯隔膜, 锂金属电极, 不锈钢片, LiTFSI(99%, 国泰超威), 聚酰亚胺(PI,  $M_w=300000$ ), 二甲基甲酰胺(DMF, 99%, 阿拉丁), 活性炭(YP-50F, 日本可乐丽)。

### 2.2 实验设备与分析仪器

IM6 电化学工作站(德国 ZAHNER 公司), CT2001A 蓝电测试系统(武汉蓝电电子有限公司), MWave-5000 多功能微波化学反应仪(上海新仪微波化学科技有限公司), FD-2 真空冷冻干燥机(美国 Millrock), OTF-1200X 高温管式炉(合肥科晶材料技术有限公司), DZF-6020 真空干燥箱(上海一恒仪器科技有限公司), DP30-S 静电纺丝机[云帆(天津)仪器有限公司], UNIVERSAL 手套箱[米开罗那(中国)有限公司], JSM-7001F 扫描电子显微镜(SEM, 日本电子株式会社), JEOL-2010 透射电子显微镜(TEM, 日本电子株式会社), ASAP 2020 氮气等温吸附脱附测试仪(美国麦克仪器公司), LabRAM HR800 拉曼光谱仪(法国 Horiba Jobin Yvon), STA7200RV 热重分析仪(TGA, 日本日立高新技术公司), Smartlab 型 X 射线粉末衍射仪(XRD, 日本株式会社理学), ESCALAB 250Xi 型 X 射线光电子能谱仪(XPS, Thermo Fisher Scientific)。

### 2.3 实验方法

#### 2.3.1 TiO<sub>2</sub>(B)@C/CNT 纳米复合电极材料的合成

该电极材料的合成采用微波辅助溶剂热的方法<sup>[11]</sup>。首先, 将 10 mg 的 MWCNTs 分散于 25 mL 乙二醇中, 然后将 1 mL 的 TiCl<sub>3</sub> 溶液和 50  $\mu$ L 的 [EMIM][BF<sub>4</sub>] 添加到分散液中, 搅拌 2 h 后将混合溶液转移至聚四氟乙烯内衬的高压釜, 在 150  $^{\circ}$ C 温度下微波辅助加热 1 h。将生成的青灰色样品用水及乙醇多次清洗并冷冻干燥, 最后将获得的前驱体在氩气氛围中 300  $^{\circ}$ C 下煅烧 30 min。此外, 按照相同方法制备不添加 MWCNTs 的 TiO<sub>2</sub>(B)@C

对比样。

#### 2.3.2 离子凝胶电解质的制备

首先将 0.5 g 的 PI 溶于 9.5 g 的 DMF 溶剂中, 并在 60  $^{\circ}$ C 温度下搅拌 4 h 制备纺丝溶液。将静电纺丝机喷头与接收装置距离设置为 15 cm, 电压设置为 -0.2~13 kV, 推注速度为 0.2 mm/min。纺丝 5 h 后取下压合成具有 60  $\mu$ m 厚度 PI 纤维膜。随后, 在 PI 膜上滴加溶有 1 mol/L 的 LiTFSI 的 [EMIM][BF<sub>4</sub>] 使其充分吸收。

#### 2.3.3 材料表征与电化学测试

材料的微观形貌由 SEM 和 TEM 电镜分析, 采用 XRD, XPS 和 Raman 技术研究材料的晶体结构和化学键信息, 通过热重法分析材料中碳含量, 通过氮气吸附脱附测试获取材料的比表面积。

电化学测试采用两电极测试体系。首先将活性材料、乙炔黑和 PVDF 以 8:1:1 的质量比在 NMP 溶剂中充分混合, 将浆料刮涂在集流体上, 随后在 110  $^{\circ}$ C 下真空干燥 12 h 获得极片。在充满氩气的手套箱中组装 CR2016 型纽扣电池。采用六氟磷酸锂电解液和聚丙烯隔膜, 将制备的电极 [TiO<sub>2</sub>(B)@C/CNT 和 TiO<sub>2</sub>(B)@C] 分别与锂金属电极组装成锂半电池; 采用制备的离子凝胶电解质, 将制备的 TiO<sub>2</sub>(B)@C/CNT 电极与 AC 电极组装成准固态锂离子电池。

通过以下公式计算锂离子电池的比电容 ( $C_s$ , F/g)、能量密度 ( $E$ , Wh/kg) 和功率密度 ( $P$ , W/kg)<sup>[12]</sup>。

$$C_s = \frac{\int IdV}{vmV} \quad (1)$$

$$E = \frac{\int VdI}{m \times 3.6} \quad (2)$$

$$P = \frac{E}{T} \times 3600 \quad (3)$$

式中,  $I$  为放电电流(A),  $T$  为放电时间(s),  $m$  为总活性物质质量(g),  $v$  为扫速(mV/s),  $V$  为电位(V)。

离子凝胶电解质的离子电导率由电化学阻抗谱(EIS)测得。将离子凝胶电解质与两个阻塞电极(不锈钢片)组装成 CR2016 型纽扣电池。离子电导率通过式(4)计算获得:

$$\sigma = \frac{l}{SR_i} \quad (4)$$

式中,  $l$  和  $S$  分别代表电解质的厚度与横截面积,  $R_i$  为电解质电阻。

电解质的分解电压由 LSV 法测得。将离子凝胶电解质与一个阻塞电极(不锈钢片)、一个锂金属电极组装 CR2016 型纽扣电池。

### 3 结果与讨论

#### 3.1 $\text{TiO}_2(\text{B})@\text{C}/\text{CNT}$ 表征

碳杂化处理和形貌/尺寸控制是提高  $\text{TiO}_2$  电子导电能力和离子传输能力的重要途径。通过 SEM 图像[图 1(a)]和 TEM 图像[图 1(b)]可观察到  $\text{TiO}_2(\text{B})@\text{C}/\text{CNT}$  是由 MWCNTs 上直径约 50 nm 的纳米薄片阵列构成, 其呈现出高比面积的二维特征。以 MWCNTs 为骨架, 纳米薄片相互支撑形成了稳定的纳米结构单元。咪唑类

离子液体[EMIM][BF<sub>4</sub>]可通过阴离子- $\pi$  的作用力诱导  $\text{TiO}_2(\text{B})$  纳米片在 MWCNTs 上生长<sup>[11]</sup>。由于  $\text{TiO}_2(\text{B})$  并非层状结构, 因此可以排除晶体各向异性驱动的纳米片优先生长。研究表明  $\text{TiO}_2$  纳米片的形成可能由乙二醇及其相关碳氢化合物等衍生物的表面吸附有关<sup>[13]</sup>。在随后的煅烧过程中, 吸附的有机物热分解生成无定形碳层<sup>[13]</sup>。此外, MWCNTs 未采取额外的表面处理, 因此, 其表面未包覆碳层。

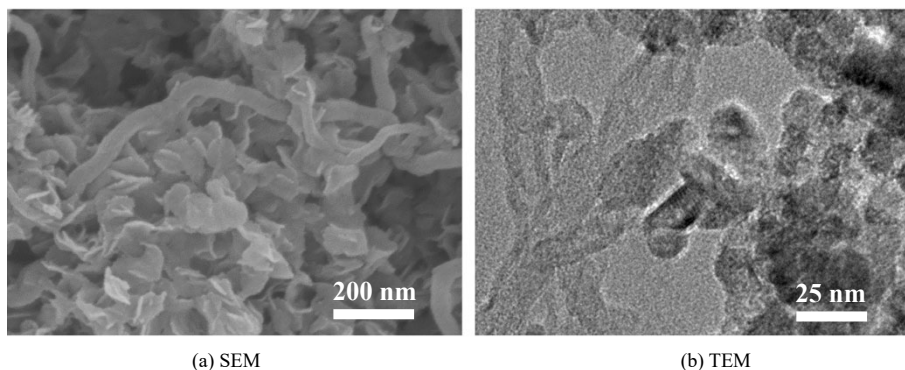


图 1  $\text{TiO}_2(\text{B})@\text{C}/\text{CNT}$  的 SEM 及 TEM 照片  
Fig.1 SEM and TEM images of  $\text{TiO}_2(\text{B})@\text{C}/\text{CNT}$  nanohybrid

为获得晶体结构和组成的详细信息, 采用多种分析方法对  $\text{TiO}_2(\text{B})@\text{C}/\text{CNT}$  和  $\text{TiO}_2(\text{B})@\text{C}$  进行了系统表征。图 2(a)为 XRD 图谱, 位于  $2\theta=14.3^\circ, 25.1^\circ, 28.7^\circ, 37.8^\circ, 43.6^\circ$  和  $48.6^\circ$  处的特征峰分别对应于  $\text{TiO}_2(\text{B})$ (JCPDS No.35-0088)的(001), (110), (002), (401), (003)和(020)晶面, 表明  $\text{TiO}_2$  主要以单斜相存在。通过拉曼光谱对杂化材料中碳结构进行了研究, 如图 2(b)所示, 位于  $1350\text{ cm}^{-1}$  的 D 峰主要由  $\text{sp}^3$  碳缺陷或无序碳引起, 位于  $1580\text{ cm}^{-1}$  的 G 峰主要由碳环或长链中  $\text{sp}^2$  原子对拉伸运动产生<sup>[14]</sup>。 $\text{TiO}_2(\text{B})@\text{C}/\text{CNT}$  和  $\text{TiO}_2(\text{B})@\text{C}$  的 D 峰和 G 峰面积比( $A_D/A_G$ )分别为 0.575 和 0.936, 表明样品中均存在丰富的碳缺陷和无定形碳<sup>[15]</sup>。此外, 由于  $\text{TiO}_2(\text{B})@\text{C}/\text{CNT}$  中存在 MWCNTs, 因此  $\text{TiO}_2(\text{B})@\text{C}/\text{CNT}$  的  $A_D/A_G$  值相对于  $\text{TiO}_2(\text{B})@\text{C}$  的  $A_D/A_G$  值较小。MWCNTs 的添加为二氧化钛的结晶过程提供了更多的成核位点, 随后通过煅烧处理,  $\text{TiO}_2(\text{B})@\text{C}/\text{CNT}$  中二氧化钛表面形成了相对于  $\text{TiO}_2(\text{B})@\text{C}$  更丰富的非晶态无定形碳层, 因此表现出更宽的拉曼位移峰<sup>[16]</sup>。通过 XPS 对  $\text{TiO}_2(\text{B})@\text{C}/\text{CNT}$  的表面元素组成和化学环境进行了分析。如图 2(c)所示, 位于 464.6, 458.9 eV 的两个特征峰分别对应 Ti 2p<sub>1/2</sub> 和 Ti 2p<sub>3/2</sub>, 表明钛的化合价为+4 价<sup>[17]</sup>。图 2(d)为 C1s 峰, 位

于 288.6, 286.6, 285.9, 284.8 和 283.8 eV 的特征峰分别对应 O-C=O 键、C-O 键、 $\text{sp}^2\text{ C}=\text{C}$  键、 $\text{sp}^3\text{ C}-\text{C}$  键和 C-Ti 键。采用热重法分析样品中不同形态碳的含量。图 2(e)所示为 TGA 曲线, 200  $^\circ\text{C}$  之前的热损失主要由吸附的空气或水蒸汽造成。 $\text{TiO}_2(\text{B})@\text{C}/\text{CNT}$  和  $\text{TiO}_2(\text{B})@\text{C}$  样品分别含 11.4% 和 13.2% 的无定形碳。此外,  $\text{TiO}_2(\text{B})@\text{C}/\text{CNT}$  热重曲线在 500~650  $^\circ\text{C}$  的温度区域存在一个明显的斜坡, 这与 MWCNTs 的氧化热分解相关, 表明样品中 MWCNTs 的质量比约 2.9%。如图 2(f)所示,  $\text{TiO}_2(\text{B})@\text{C}/\text{CNT}$  吸附/解吸等温线为 IV 型且具有明显的 H3 型吸附滞后环, 分析表明  $\text{TiO}_2(\text{B})@\text{C}/\text{CNT}$  具有较高的 Brunauer-Emmett-Teller(BET)比表面积, 为 201  $\text{m}^2/\text{g}$ 。

#### 3.2 $\text{TiO}_2(\text{B})@\text{C}/\text{CNT}$ 电化学性能

电容型电极与电池型电极储能机制的不同往往会导致锂离子电容器阳极、阴极的动力学特性具有较大差异。因此, 提高电池型电极的动力学特性是解决电极材料动力学不匹配的有效途径<sup>[2]</sup>。电荷储存动力学分析为深入理解电荷储存机制提供了定量分析的方法。电化学储能过程一般表现为两种行为: 电容行为(表面控制过程)和电池行为(扩散控制过程)。由于表面氧化还原反应过程和离子的物理吸脱附过程具有快速的电化学响应,

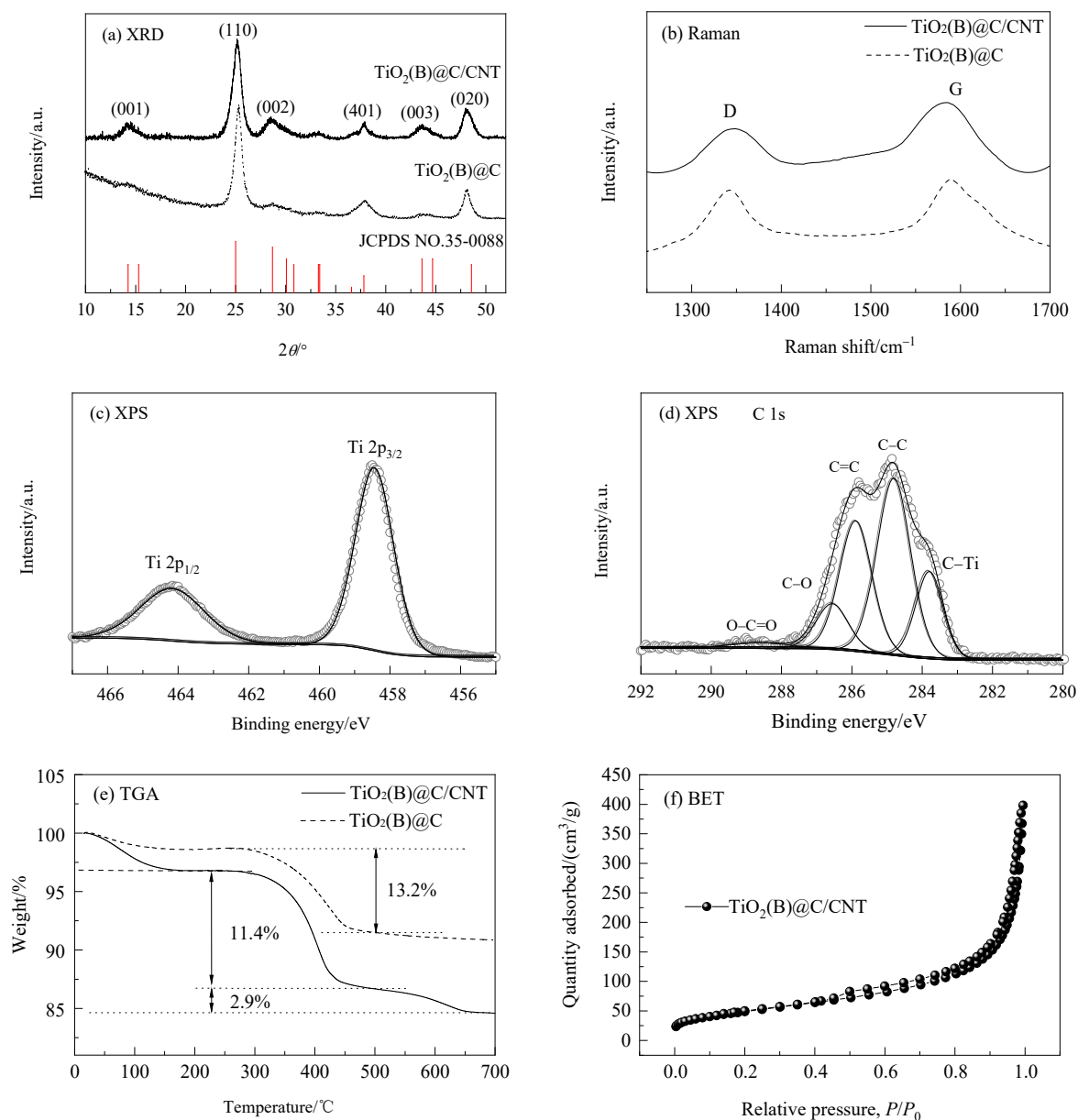


图2 TiO<sub>2</sub>(B)@C/CNT 的表征  
Fig.2 Characterizations of TiO<sub>2</sub>(B)@C/CNT nanohybrid

因此电容行为的比例往往代表了电极材料的动力学特性。经纳米化、二维纳米片形貌调控、杂化及碳包覆等修饰改性处理, TiO<sub>2</sub>(B)@C/CNT 纳米杂化材料基本拥有了高动力学特性电极所需的主要特征, 往往同时表现出以上两种行为。在相关分析方法中, 电化学测试方法如循环伏安法(CV)可区分电极储存电荷过程中不同行为的比例。因此, 可通过计算不同固定扫速下的电流比例来定量确定电池行为和电容行为的贡献<sup>[18]</sup>, 其公式如下:

$$i(V) = k_1 v + k_2 v^{0.5} \quad (5)$$

式中,  $i$  为测得电流(A),  $v$  表示扫描速率(mV/s),  $k_1 v$  和

$k_2 v^{0.5}$  分别代表电容行为和电池行为的电流大小(贡献)。通过计算一系列扫速下  $k_1$  和  $k_2$  的平均值, 随后对 CV 曲线中电容贡献  $k_1 v$  和总电流  $i$  进行积分并求其比例, 可以获得电容贡献占比。图 3(a) 为 1~10 mV/s 的扫速范围内的循环伏安曲线, 不同扫速下的曲线呈现类似的形状, 表明具有较高的电化学反应可逆性。如图 3(b) 所示, 选取 3 mV/s 扫速下的 CV 曲线, 计算电容贡献(阴影区域)在总电流贡献(黑色曲线)中的占比, 得到表面控制过程的电容贡献占 89%。按照相同计算方法, 如图 3(c) 所示, 随扫速增大电容型电流贡献在总电流贡献中的比重不断增大, 当扫速速率分别为 1, 2, 3, 5, 7 和 10 mV/s 时,

电容贡献占比分别为 79%, 84%, 89%, 91%, 92% 和 94%, 表明电子和离子传递能力在  $\text{TiO}_2(\text{B})@\text{C}/\text{CNT}$  样品中获得了显著提高。优异的动力学特性和快速表面反应能力得益于 MWCNTs 和无定形碳层所形成的高性能导电网络, 以及  $\text{TiO}_2(\text{B})$  材料自身开放的离子通道和超薄纳米片结构。MWCNTs 为二氧化钛纳米片生长提供了成核

位点, 创造了丰富的  $\text{Li}^+$ /电子传输通道; 非晶态碳层的空穴和缺陷有利于离子的传输<sup>[19]</sup>。因此, MWCNTs 和无定形碳层一方面提高了过渡金属氧化物二氧化钛的导电性, 另一方面加快了  $\text{Li}^+$  的传输, 进而提升了纳米杂化电极的可逆容量、离子动力学特性和倍率性能。

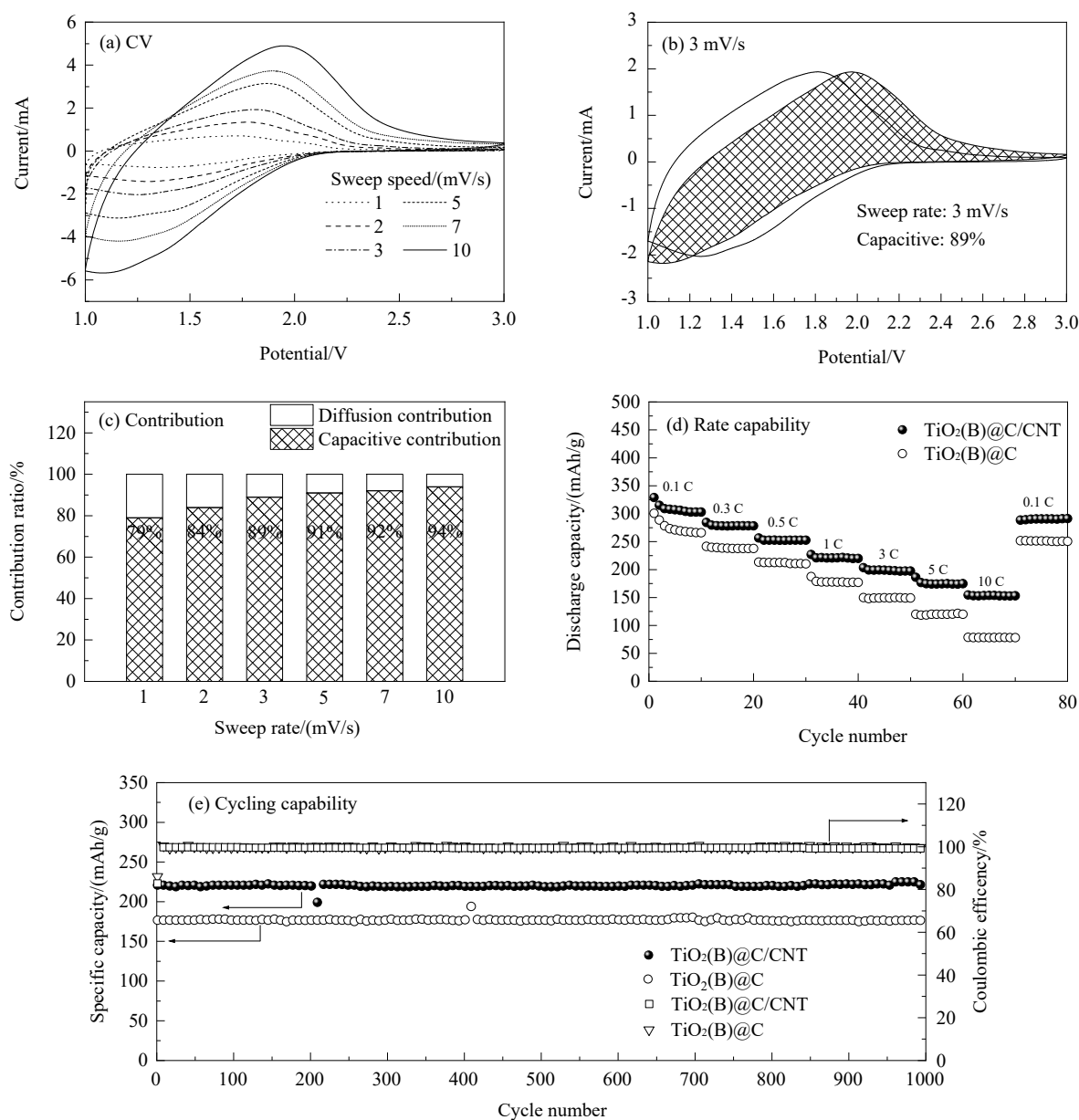


图 3  $\text{TiO}_2(\text{B})@\text{C}/\text{CNT}$  杂化材料的电化学性能

Fig.3 Electrochemical performances of  $\text{TiO}_2(\text{B})@\text{C}/\text{CNT}$  nanohybrid

除了快速反应动力学响应外, 电池型材料的电化学稳定性、循环能力和倍率性能也是决定其是否适用于锂离子电池的关键因素。倍率容量测试是衡量电极材料在不同充放电速率下电化学性能和结构稳定性的重要

方法, 图 3(d)表明  $\text{TiO}_2(\text{B})@\text{C}/\text{CNT}$  呈现出比  $\text{TiO}_2(\text{B})@\text{C}$  更加优异的倍率性能。  $\text{TiO}_2(\text{B})@\text{C}/\text{CNT}$  在 0.1, 0.3, 0.5, 1, 3, 5 和 10 C 倍率下分别具有 291, 278, 252, 221, 197, 174 和 156 mAh/g 的平均可逆比容量。该行为表明



MWCNTs 骨架对  $\text{TiO}_2(\text{B})$  的导电能力起到非常大的正面促进作用,有效提升了材料的电子/离子传导能力。长循环测试[图 3(e)]同样证明了结构与性能之间具有紧密联系。 $\text{TiO}_2(\text{B})@\text{C}/\text{CNT}$  电极材料在 1 C 倍率下经过 1000 次循环后容量几乎无衰减,保持在 224 mAh/g,明显高于  $\text{TiO}_2(\text{B})@\text{C}$  材料的 177 mAh/g。该结果进一步证明碳纳米管利于材料的高倍率循环。

### 3.3 离子凝胶电解质表征与性质

图 4 为离子凝胶电解质  $\text{PI}/[\text{EMIM}][\text{BF}_4]/\text{LiTFSI}$  的制备过程。由 SEM 电镜分析可以看出静电纺丝制备的 PI 纤维膜是由平均直径为 1.3  $\mu\text{m}$  的纤维相互连接、交错分布形成的网络结构,这意味着该纤维膜具有较强的机械性能。互连纤维产生的孔道为充分吸收含有锂盐的离子液体提供足够的空间。吸液测试表明该纤维膜具有 600% 的吸液率,并呈现出较强的持液能力,静置 24 h 后无液体流出。具有高比表面积微米级纤维膜使液体通过连通孔渗透到内腔,并保持其不易流出。

离子凝胶电解质具有较高的电化学稳定性、热稳定性及相比于固态聚合物电解质更高的离子电导率。这也是该电解质体系受到广泛关注的主要原因<sup>[20,21]</sup>。LSV 测试可获得离子凝胶电解质的抗氧化性能力。如图 5(a)所示,  $\text{PI}/[\text{EMIM}][\text{BF}_4]/\text{LiTFSI}$  离子凝胶电解质自 4.9 V 开始发生分解,为拓宽准固态锂离子电池的工作电压提供了可能。此外,还研究了离子凝胶电解质在 30~150  $^{\circ}\text{C}$  范围内(升温间隔为 10  $^{\circ}\text{C}$ )的离子电导率。根据式(4)计算获得的结果作图[图 5(b)],其离子电导率随温度升高而

增加。由于静电纺丝技术制备的纤维膜中内腔相互连通,含有锂盐的离子液体表现为无定形介质中的离子传输行为<sup>[9]</sup>,因此离子电导率与温度的关系符合 VTF 方程。在 30  $^{\circ}\text{C}$  时离子电导率为  $2.3 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ ,当温度上升至 150  $^{\circ}\text{C}$  时离子电导率升至  $7.7 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ 。由于离子液体的黏度随温度升高而迅速下降,因此离子凝胶电解质的电导率也不断增大。各组分较高的热稳定性及纤维膜较强的机械性能使离子凝胶电解质在较宽的温度范围内依然具有优异的电化学稳定性。

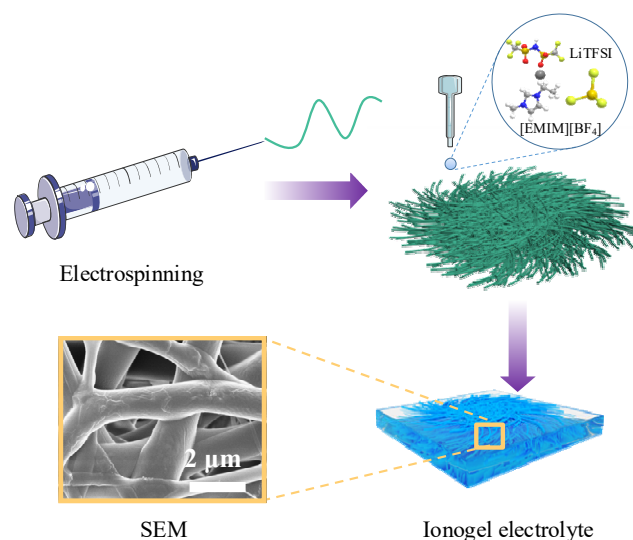


图 4 离子凝胶电解质的制备过程示意图  
Fig.4 Schematic diagram of the fabrication procedure of ionogel electrolyte

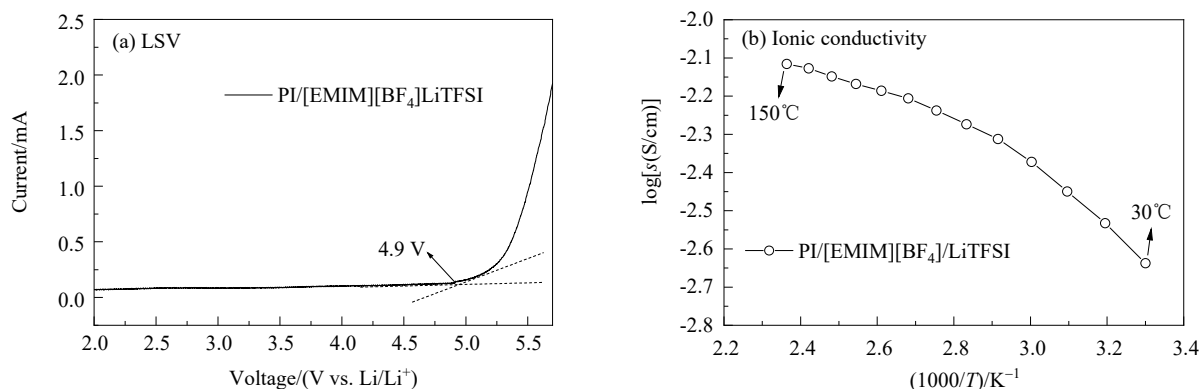


图 5 离子凝胶电解质的电化学性质  
Fig.5 Electrochemical characteristics of an optimized ionogel electrolyte

### 3.4 准固态锂离子电池电化学性能

为进一步评估电极材料与凝胶电解质的兼容性,以  $\text{TiO}_2(\text{B})@\text{C}/\text{CNT}$  纳米复合材料为阳极、AC 为阴极、 $\text{PI}/[\text{EMIM}][\text{BF}_4]/\text{LiTFSI}$  离子凝胶电解质为电解质组装

成准固态锂离子电池。对  $\text{TiO}_2(\text{B})@\text{C}/\text{CNT}$  与 AC 电极的质量比进行了优化,发现其质量比为 1:2.4 时具有最大的能量密度。随后研究了准固态锂离子电池在不同温度下的电化学性能,结果表明准固态锂离子电池

的最佳性能与温度具有较强的依赖关系。图 6(a)所示为该锂离子电容器在 20℃ 下测得的恒电流充放电曲线 (GCD)，该曲线呈现出近似的对称三角形，表明  $\text{TiO}_2(\text{B})@\text{C}/\text{CNT}$  具有高动力学特征的赝电容特性，与 AC 电极实现了较好的匹配。如图 6(b)所示，随温度升高循环伏安曲线(CV)的面积逐渐变大，表明容量具有温度依赖性。该特性可以由电化学阻抗谱(EIS)进一步解释，如图 6(c)所示，准固态锂离子电容器的本体电阻和电荷转移电阻随着温度升高而下降，该现象可能由离子输运速度的加快所引起。

如图 6(d)所示，准固态锂离子电容器在 60℃ 时最高

能量密度为 83.1 Wh/kg，最大功率密度为 18338.1 W/kg。从 Ragone 图可以看出该锂离子电容器呈现出优异的倍率性能。与文献[22–24]报道的性能相比表现出明显的优势。如图 6(e)所示，循环测试研究发现锂离子电容器在 5000 次循环后容量保持率约为 90%。优异性能主要可归结为以下原因：(1)  $\text{TiO}_2(\text{B})$  开放的孔道结构使其拥有较高的可逆容量；(2) MWCNTs 与无定形碳层构筑的导电网络增强了杂化材料的导电性和电化学反应动力学特性；(3) PI 基离子凝胶电解质将锂离子电容器的工作电压窗口拓展至 3.8 V。

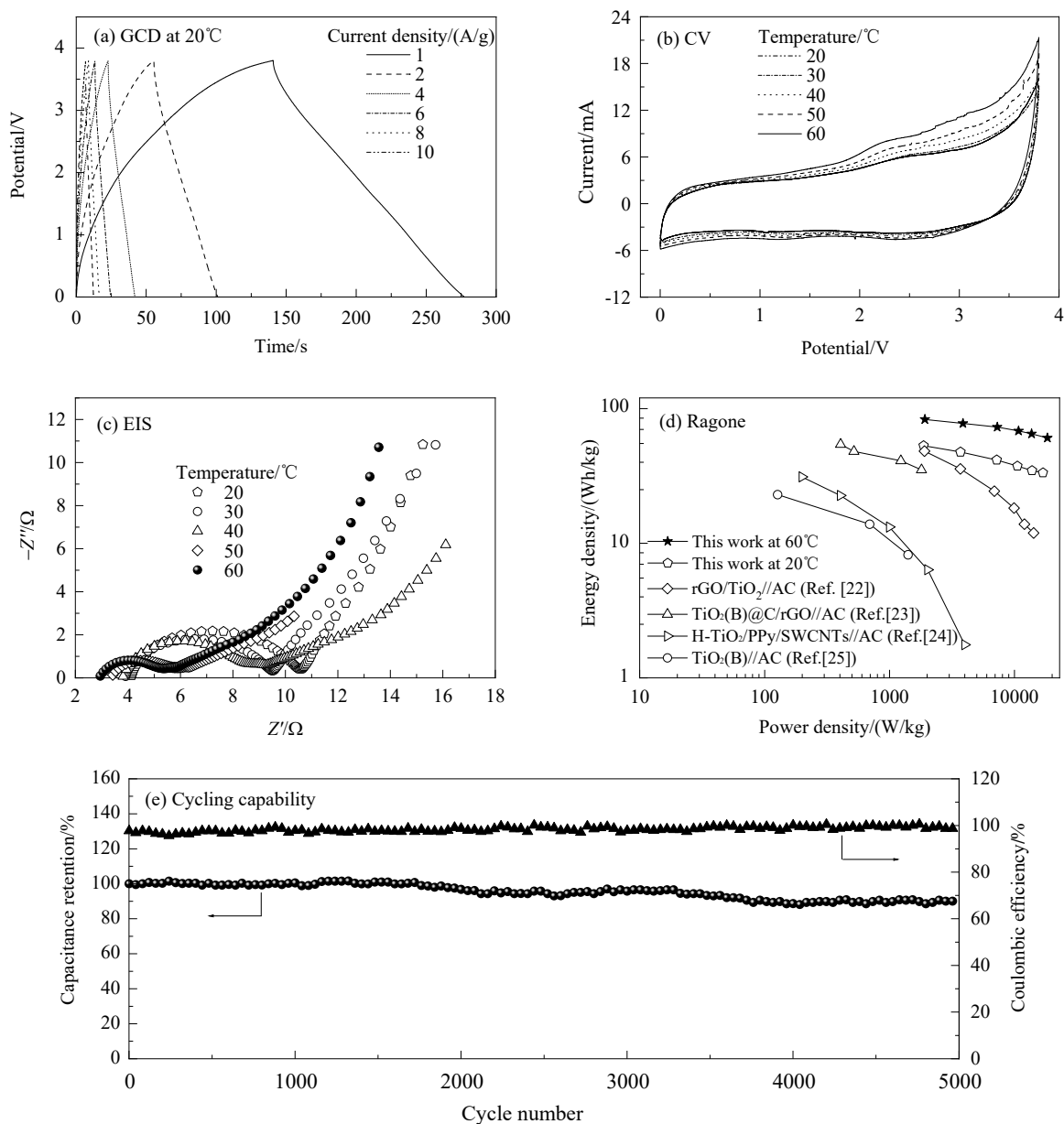


图 6 准固态锂离子电容器的电化学性能

Fig.6 Electrochemical performances of quasi-solid-state lithium-ion capacitors



## 4 结 论

本工作制备了具有高可逆容量的  $\text{TiO}_2(\text{B})$  纳米薄片, 通过多壁碳纳米管杂化和碳包覆的方法提高了  $\text{TiO}_2$  的导电性和动力学特性, 得到以下结论:

(1) 该电极材料具有 291 mAh/g 的实际可逆容量, 电容贡献在 3 mV/s 的扫速下为 89%。

(2) 通过静电纺丝技术制备 PI 纤维膜, 并将其作为离子凝胶电解质的基质。制备的三元离子凝胶电解质具有 4.9 V(vs.  $\text{Li}/\text{Li}^+$ ) 的分解电压, 并在 30~150 °C 范围内能正常工作, 呈现出高的离子电导率( $2.3 \times 10^{-3} \sim 7.7 \times 10^{-3}$  S/cm)和稳定性。

(3) 将制备的材料与商业活性炭组装成新型准固态锂离子电池。该锂离子电池具有优异的倍率性能, 呈现出明显的温度依赖性, 其最大能量密度和最大功率密度分别为 83.1 Wh/kg 和 18338.1 W/kg。

该研究工作表明, 高比容纳米杂化电极材料与高压离子凝胶电解质的结合是获得高能量密度超级电容器的一种有效策略。

## 参考文献

- [1] Dunn B, Kamath H, Tarascon J M. Electrical energy storage for the grid: a battery of choices [J]. *Science*, 2011, 334(6058): 928–935.
- [2] Li B, Zheng J, Zhang H, et al. Electrode materials, electrolytes, and challenges in nonaqueous lithium-ion capacitors [J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(17): 1705670.
- [3] Zhu Y E, Yang L, Sheng J, et al. Fast sodium storage in  $\text{TiO}_2@\text{CNT}@\text{C}$  nanorods for high-performance Na-ion capacitors [J]. *Advanced Energy Materials*, 2017, 7(22): 1701222.
- [4] Deng X, Wei Z, Cui C, et al. Oxygen-deficient anatase  $\text{TiO}_2@\text{C}$  nanospindles with pseudocapacitive contribution for enhancing lithium storage [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 6(9): 4013–4022.
- [5] McNulty D, Carroll E, O'Dwyer C. Rutile  $\text{TiO}_2$  inverse opal anodes for Li-ion batteries with long cycle life, high-rate capability, and high structural stability [J]. *Advanced Energy Materials*, 2017, 7(12): 1602291.
- [6] Zhao Y, Zhang H, Liu A, et al. Fabrication of nano architected  $\text{TiO}_2(\text{B})@\text{C}/\text{rGO}$  electrode for 4 V quasi-solid-state nanohybrid supercapacitors [J]. *Electrochimica Acta*, 2017, 258: 343–352.
- [7] Watanabe M, Thomas M L, Zhang S, et al. Application of ionic liquids to energy storage and conversion materials and devices [J]. *Chemical Reviews*, 2017, 117(10): 7190–7239.
- [8] Kim J K, Ahn J H, Jacobsson P. Influence of temperature on ionic liquid-based gel polymer electrolyte prepared by electrospun fibrous membrane [J]. *Electrochimica Acta*, 2014, 116: 321–325.
- [9] Xiang S, Chen S, Yao M, et al. Strain sensor based on a flexible polyimide ionogel for application in high- and low-temperature environments [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2019, 7(31): 9625–9632.
- [10] Zheng S, Ma J, Wu Z S, et al. All-solid-state flexible planar lithium ion micro-capacitors [J]. *Energy & Environmental Science*, 2018, 11(8): 2001–2009.
- [11] Chen C, Hu X, Wang Z, et al. Controllable growth of  $\text{TiO}_2\text{-B}$  nanosheet arrays on carbon nanotubes as a high-rate anode material for lithium-ion batteries [J]. *Carbon*, 2014, 69: 302–310.
- [12] Shao Y, El-Kady M F, Sun J, et al. Design and mechanisms of asymmetric supercapacitors [J]. *Chemical Reviews*, 2018, 118(18): 9233–9280.
- [13] Chu C, Yang J, Zhang Q, et al. Biphasic-interface enhanced sodium storage and accelerated charge transfer: flower-like anatase/bronze  $\text{TiO}_2/\text{C}$  as an advanced anode material for Na-ion batteries [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(50): 43648–43656.
- [14] Thommes M, Kaneko K, Neimark A V, et al. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution [J]. *Pure and Applied Chemistry*, 2015, 87(9/10): 1051–1069.
- [15] Yang M, Zhong Y, Bao J, et al. Achieving battery-level energy density by constructing aqueous carbonaceous supercapacitors with hierarchical porous N-rich carbon materials [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(21): 11387–11394.
- [16] Tuinstra F, Koenig J L. Raman spectrum graphite [J]. *Journal of Chemical Physics*, 1970, 53(3): 1126–1130.
- [17] Kim H, Cho M Y, Kim M H, et al. A novel high-energy hybrid supercapacitor with an anatase  $\text{TiO}_2$ -reduced graphene oxide anode and an activated carbon cathode [J]. *Advanced Energy Materials*, 2013, 3(11): 1500–1506.
- [18] Wang J, Polleux J, Lim J, et al. Pseudocapacitive contributions to electrochemical energy storage in  $\text{TiO}_2$  (anatase) nanoparticles [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2007, 111(40): 14925–14931.
- [19] Yousaf M, Wang Y, Chen Y, et al. A 3D trilayered  $\text{CNT}/\text{MoSe}_2/\text{C}$  heterostructure with an expanded  $\text{MoSe}_2$  interlayer spacing for an efficient sodium storage [J]. *Advanced Energy Materials*, 2019, 9(30): 1900567.
- [20] Wishart J F. Energy applications of ionic liquids [J]. *Energy & Environmental Science*, 2009, 2(9): 956–961.
- [21] Forsyth M, Porcarelli L, Wang X, et al. Innovative electrolytes based on ionic liquids and polymers for next-generation solid-state batteries [J]. *Accounts of Chemical Research*, 2019, 52(3): 686–694.
- [22] Heng I, Low F W, Lai C W, et al. High performance super capacitor with  $\text{rGO}/\text{TiO}_2$  nanocomposites anode and activated carbon cathode [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 796: 13–24.
- [23] Tang G, Cao L, Xiao P, et al. A novel high energy hybrid Li-ion capacitor with a three-dimensional hierarchical ternary nanostructure of hydrogen-treated  $\text{TiO}_2$  nanoparticles/conductive polymer/carbon nanotubes anode and an activated carbon cathode [J]. *Journal of Power Sources*, 2017, 355: 1–7.
- [24] Wang Q, Wen Z, Li J. A hybrid supercapacitor fabricated with a carbon nanotube cathode and a  $\text{TiO}_2\text{-B}$  nanowire anode [J]. *Advanced Functional Materials*, 2006, 16(16): 2141–2146.