第 33 卷第 5 期
2017 年 5 月

无 机 化 学 学 报
CHINESE JOURNAL OF INORGANIC CHEMISTRY

Vol.33 No.5
809-816

银负载量对网状 TiO_2 柔性薄膜电极储锂性能的影响

张英杰[1] 刘嘉铭[1] 赵金保[2] 黄 令[2] 李 雪*,[1]

([1]昆明理工大学冶金与能源工程学院,云南省先进电池及材料工程实验室,昆明 650093)

([2]厦门大学化学化工学院,固体表面物理化学国家重点实验室,厦门 361005)

摘要: 采用水热法结合银镜反应制备出一系列不同 Ag 负载量(2.2%、4.0%、6.4%, *w/w*)改性的 3D 纳米网状结构 Ag@TiO_2 薄膜电极。利用电感耦合等离子体技术(ICP)、X 射线衍射(XRD)、扫描电镜(SEM)、透射电镜(TEM)和 X 射线能谱(EDX)等表征手段测试所合成材料的形貌及成分,实验结果表明 Ag 纳米颗粒可以成功沉积在 TiO_2 纳米线表面。电化学测试数据则表明,4.0%(*w/w*)负载量的 Ag@TiO_2 相比于未改性和其他负载量的 TiO_2 纳米线具有更好的倍率性能和更稳定的可逆容量。在 50, 100, 200, 400, 800 和 1 200 mA·g^{-1} 的电流密度条件下,该改性电极的放电容量可分别达到 261.4, 253.7, 239.5, 216.5, 193.1 和 185.1 mAh·g^{-1}, 在 200 mA·g^{-1} 下循环 80 次后容量保持率仍能达到 99.8%。

关键词: 锂离子电池; 柔性薄膜电极; 钛基材料; 银镜反应

中图分类号: O646.6 **文献标识码**: A **文章编号**: 1001-4861(2017)05-0809-08

DOI: 10.11862/CJIC.2017.087

Effect of Loading Content of Silver on Lithium Storage for TiO_2 Net-Work Flexible Film Electrode

ZHANG Ying-Jie[1] LIU Jia-Ming[1] ZHAO Jin-Bao[2] HUANG Ling[2] LI Xue*,[1]

([1]*Engineering Laboratory of Advanced Battery and Materials of Yunnan Province, Faculty of Metallurgical and Energy Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming* 650093, *China*)

([2]*State Key Laboratory of Physical Chemistry of Solid Surfaces, Department of Chemistry, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen, Fujian* 361005, *China*)

Abstract: A series of silver-modified TiO_2 flexible film electrodes with hierarchical 3D nano-network structure are facilely synthesized using hydrothermal method followed via the traditional silver mirror reaction. Successful deposition of Ag nanoparticles on to the TiO_2 nanowires surface is confirmed by inductively coupled plasma (ICP) technique, X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM) with energy-dispersive X-ray analysis (EDX) and transmission electron microscopy (TEM). The electrochemical properties of the Ag@TiO_2 nanowires were researched in this work. Our results show that the Ag@TiO_2 nanowires with 4.0% (*w/w*) silver exhibits a better rate performance and more excellent reversibility than pristine one. At different current densities of 50, 100, 200, 400, 800 and 1 200 mA·g^{-1}, the discharge capacities of the Ag@TiO_2 electrodes are 261.4, 253.7, 239.5, 216.5, 193.1 and 185.1 mAh·g^{-1}, respectively. After 80 cycles at 200 mA·g^{-1}, its discharge capacity retention is 99.8% indicating Ag@TiO_2 electrodes are potentially useful for LIBs.

Keywords: lithium ion battery; flexible film electrodes; Ti-based materials; silver mirror reaction

收稿日期:2016-10-24。收修改稿日期:2017-03-13。

国家自然科学基金(No.51604132)资助项目。

*通信联系人。E-mail:4386160734@qq.com

0 引 言

锂离子电池因具有能量密度高、循环寿命长和无记忆性等优点,最近十年呈爆炸式发展,在人们生活中应用较为广泛[1-3]。其中 TiO_2 锂离子电池负极是一种低成本、无毒性和环境友好的材料,它具备较高的电解液化学兼容性和安全性,被认为是一种石墨碳负极的替代材料[4]。此外,锐钛矿型 TiO_2 材料中锂离子的嵌入/脱嵌电压(>1.0 V vs Li/Li^+)明显高于石墨碳负极的工作电压,可以有效避免锂沉积造成的安全隐患[5-7]。得益于锐钛矿型 TiO_2 材料稳定的结构,在充放电过程中它体现出优秀的容量可逆性和锂离子快速传输行为[8]。这些优点说明 TiO_2 负极材料有希望应用在大规模和长寿命的储能电池中。

然而,TiO_2 中的 Ti 呈+4 价,其 3*d* 轨道为满电状态,没有可自由移动的电子,导致能带间隙很宽约为 3 eV[9-10],从而严重影响 TiO_2 快速转移电子的能力,限制了 TiO_2 在高能量电池领域的应用。目前,提高 TiO_2 材料电化学性能通常采用以下几种方法:(1)合成纳米结构 TiO_2 材料以缩短锂离子的扩散距离[11-14];(2)进行结构掺杂,产生大量氧空位及三价 Ti 以提高导电性[15];(3)或与某些导电率高的材料(C, Ag, Au, CNT, PPy 等)复合从而降低材料阻抗[16-20]。

在本项研究工作中,我们介绍了一种简单、无模板合成 3D 纳米网状结构 TiO_2 薄膜电极材料的方法,并通过传统银镜反应均匀负载上高导电相纳米 Ag 颗粒。最终得到的 $Ag@TiO_2$ 材料具有较大的比表面积和充分的孔洞结构,从而提高 Li^+的快速转移能力和电解液浸润电极材料的能力。另外,通过银镜反应均匀沉积的 Ag 纳米颗粒因具有较高的导电性、分散性及强结合性使得 $Ag@TiO_2$ 负极材料拥有卓越的倍率性能和循环性能。

1 实验部分

1.1 TiO_2 柔性电极的合成

水热过程选用一片厚度为 0.05 mm 的商业 Ti 箔(纯度 99.5%)作为 Ti 源和基底[21-22],将 Ti 箔先后放入乙醇和丙酮中超声洗涤 30 min,干燥后的 Ti 箔竖直放入 100 mL 内衬为聚四氟乙烯高压釜内,之后分别加入 10 mL 乙醇和 80 mL 浓度为 0.5 $mol\cdot L^{-1}$ 的 NaOH 溶液。高压釜以 3 $℃\cdot min^{-1}$ 的加热速率升温至 220 ℃并保温 16 h,再自然冷却至室温,即可得到前驱体。用去离子水清洗数次后,前驱体被浸没在 100 mL 浓度为 0.1 $mol\cdot L^{-1}$ 的 HCl 中 6 h,以便将 Na^+替换为 H^+[23]。再次用去离子水清洗数次后,让前驱体在室温下干燥。最后,将已制得的前驱体放入马弗炉内,在空气气氛下以 3 $℃\cdot min^{-1}$ 的加热速率升温至 400 ℃并保温 4 h。当样品在室温下冷却后,既得 TiO_2 柔性电极。

1.2 $Ag@TiO_2$ 柔性薄膜电极的制备

Ag 纳米颗粒通过传统的银镜反应沉积到 TiO_2 电极表面[18,24]。将之前获得的 TiO_2 电极放入 1 L 的烧杯底部,分别加入 35、70 和 105 mg 的 $AgNO_3$ 及 100 mL 去离子水。之后在超声分散下逐滴加入 100 mL 浓度为 5 $mmol\cdot L^{-1}$ 的 NaOH 溶液,待生成棕色沉淀后再逐滴加入 10 $mol\cdot L^{-1}$ 的浓氨水直至棕色沉淀完全溶解。根据反应式 **1** 和 **2**[25],所得溶液变为无色状态。紧接着 100 mL 浓度为 10 $mmol\cdot L^{-1}$ 的葡萄糖溶液在强力超声分散下逐滴滴入上述溶液,并在室温下反应 3 h,发生反应 **3**[25]。等待反应结束后,将产物取出并用去离子水和乙醇轮流清洗数次,60 ℃真空干燥 12 h 后即可获得 $Ag@TiO_2$ 柔性薄膜电极。

$$Ag^+ + NH_3 \rightleftharpoons [Ag(NH_3)]^+ \quad (1)$$

$$[Ag(NH_3)]^+ + NH_3 \rightleftharpoons [Ag(NH_3)_2]^+ \quad (2)$$

$$2[Ag(NH_3)_2]^+ + 2OH^- + R\text{-}CHO = 2Ag\downarrow + 3NH_3\uparrow + R\text{-}COO^- + H_2O + NH_4^+ \quad (3)$$

1.3 样品的表征

采用 Rigaku MiniFlex600 X′pert 型 X 射线衍射仪(XRD,Cu 靶,λ=0.154 05 nm)进行物相分析,用 HITACHI S-4800 型场发射扫描电子显微镜(FESEM)和 JEM-2100 型高分辨率透射电镜(HRTEM)观察样品的形貌和结构,利用 HITACHI S-4800 型扫描电镜附带的 X 射线能谱分析仪(EDX)来分析元素含量及分布情况,通过电感耦合等离子体技术(ICP)测定 $Ag@TiO_2$ 材料中的 Ti, Ag 元素含量。

1.4 电池组装和性能表征

TiO_2 和 $Ag@TiO_2$ 柔性电极作为研究电极,以金属锂片为对电极,Celgard 2400 聚丙烯微孔膜为隔膜,以 1 $mol\cdot L^{-1}$ $LiPF_6$ 的 EC+DMC+DEC(1:1:1,*V*/*V*)为电解液,在氩气氛手套箱里组装成 CR2016 型扣式电池。在 LAND-V34 电池性能测试系统上进行恒电流充放电实验,电压范围为 1.0~3.0 V。在 MetrohmAutolabPGSTAT302N 型电化学工作站上进行循环伏安(CVs)和交流阻抗(EIS)测试。在 SX1934 (SZ-82) 型四探针电阻测试仪上测试 TiO_2 和 $Ag@TiO_2$ 电极的薄层电阻。

2　结果与讨论

通过 ICP 分析改性产物中银的质量分数(见表 1)，将改性后的材料分别记为 Ag2.2@TiO_2、Ag4.0@TiO_2 和 Ag6.4@TiO_2。银改性后的 TiO_2 纳米线 XRD 图如图 1 所示。由图 1 可知,Ag@TiO_2 纳米线衍射峰的 2θ=25.4°, 37.8°, 48.1°, 62.8°和 76.2°与锐钛矿型 TiO_2(JCPDS No. 89-4921)[18,26]相吻合,而 2θ=40.2°, 53.0°和 70.6°与金属 Ti(JCPDS No. 89-2762)相吻合,Ag (JCPDS No. 87-0717) 的特征峰则在 38.1°, 44.3°, 64.4°和 77.4°出现,并随着银含量的增加而逐渐加强。这说明通过银镜反应,Ag 成功负载在 TiO_2 纳米线上并且没有对其晶体结构造成负面的影响。

表 1　ICP 测试所得 Ag@TiO_2 纳米材料中元素 Ag 的含量

Table 1　Elemental contents (in weight percent) of Ag in the Ag-modified TiO_2 samples obtained via ICP testing method

Sample	Measured results / (μg·mL^{-1})	Calculated results / %(w/w)
1	0.15	2.2
2	0.28	4.0
3	0.44	6.4

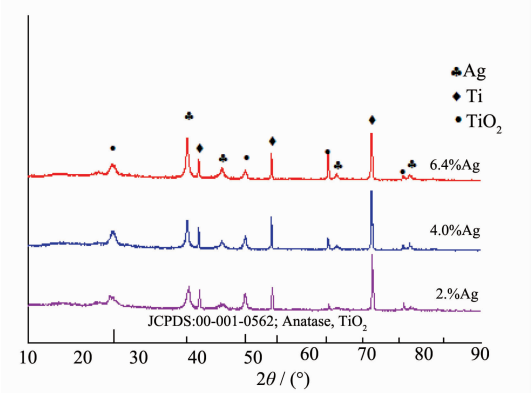


图 1　不同 Ag 含量的 Ag@TiO_2 纳米材料 XRD 图

Fig.1　XRD patterns of Ag@TiO_2 nanomaterials

图 2 为 TiO_2 和 Ag 改性后 TiO_2 样品的 SEM 图片以及 Ag4.0@TiO_2 样品的 EDX 元素分布图谱。如图 2a 和 b 可知,所得样品由大量无序分布、大小均匀的 1D 纳米线组成，最终呈现 3D 纳米网状结构。薄膜电极这种特殊的 3D 纳米网状结构优势明显,不仅可以缩短 Li^+离子的扩散途径,而且大的比表面积有利于电解液的浸润和提高 Li^+离子的传输速度。从图 2c~e 可知,改性后的 TiO_2 仍保持 3D 纳米网状结构,纳米 Ag 颗粒粒径在 10~30 nm 范围内,且均匀地负载在 TiO_2 纳米线表面。我们发现随着含量的增加,Ag 纳米颗粒逐渐增大,Ag 颗粒的分散性也随 Ag 含量的增加而变化：其中含 Ag 量为 2.2%(w/w)时,Ag 颗粒较小,因此具有较大的表面活性能,这个较高的表面活性能不但使 Ag 颗粒易于团聚，同时也导致负载 Ag 粒子的 TiO_2 纳米线易于产生团聚。而 Ag 负载量增加到 6.4%(w/w)时 Ag 粒子粒径发生了急速增长,导致它的分散性较差。整体说来,含 Ag 量适中的 Ag4.0@TiO_2 电极具有最佳的 Ag 粒子分散性,同时 TiO_2 纳米线也不容易发生团聚。因此,我们认为 Ag4.0@TiO_2 电极在不牺牲 TiO_2 纳米网多孔结构的情况下,将获得最佳的导电性能。高分散的 Ag 粒子与 TiO_2 三维多孔的纳米网状结构不但可以提高材料的导电性,也利于电解液的浸润与离子、电子的传导,最终可以整体提高 TiO_2 复合电极的电化学性能。在之后的电化学测试中,Ag4.0@TiO_2 样品的电化学性能最佳，因此后续实验着重对它进行了结构表征及电化学性能测试。其中 EDX 测试(见图 2f)测试结果(见表 2)与 ICP 分析结果一致,这进一步证明 Ag 已有效地均匀覆盖在 TiO_2 柔性电极表面。

图 3 是 Ag 纳米颗粒在 Ag4.0@TiO_2 纳米线中分布的 TEM 图。从图 3a 可知,Ag 纳米颗粒不仅负载在单一的纳米线上,也成功负载在纳米线的连接处,从而形成完整均匀的导电网络。这些 Ag 纳米颗粒的尺寸约为 10~30 nm，与 SEM 图结果一致。图 3c 和 d 分别为 Ag4.0@TiO_2 纳米线的高分辨透射电镜(HRTEM)图和选区电子衍射(SAED)图,由图可知该纳米线是高度结晶的，此外，采用 Gatan Digital Micrograph 软件对材料的晶格条纹分析发现,d=0.352 nm 与 TiO_2 的(101)晶面间距($d_{(101)}$=0.351 nm)相符合,进一步表明该 TiO_2 纳米线的结晶相为锐钛矿相。从材料的 SAED 图可知,该纳米线为单晶结构,并且对 SAED 图中的透射斑分析发现,TiO_2 纳米线所产生的晶面有(101)、(200),这些均与 XRD 结果相吻合。纳米线的生长方向与 (101) 面的夹角约为 71.5°,这一角度值与文献报道的锐钛矿型 TiO_2(101)面和[100]方向所呈的夹角相一致[20,27-28],这也表明了

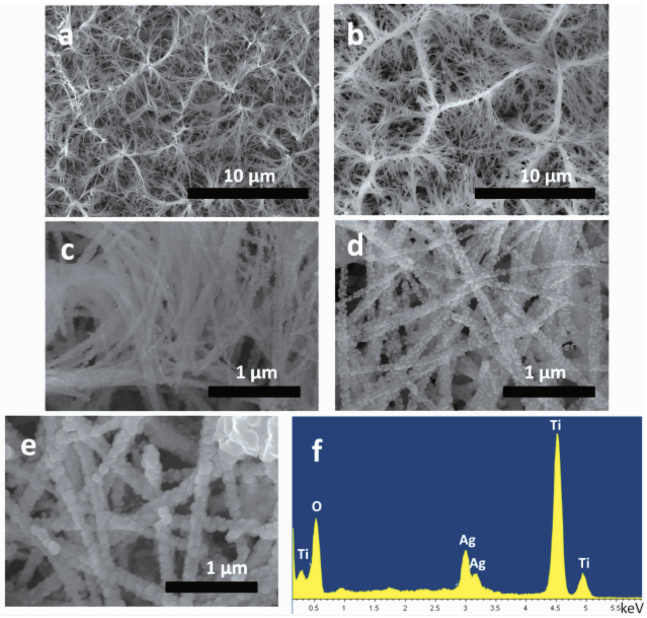


图 2 TiO_2(a)和 Ag4.0@TiO_2 (b)的放大 SEM 图及对应的 EDX 图谱(f), Ag2.2@ TiO_2 (c)、Ag4.0@TiO_2(d) 和 Ag6.4@TiO_2(e)的 SEM 图

Fig.2 SEM images of (a) TiO_2, (b) Ag4.0@TiO_2, magnified SEM images of (c)Ag2.2@ TiO_2, (d) Ag4.0@TiO_2 and (e) Ag6.4@TiO_2; (f) Corresponding surface EDX spectrum of (b)

表 2 EDX 测试所得 Ag4.0@TiO_2 样品中元素 Ag 和 Ti 的含量

Table 2 Elemental contents (in weight percent) of Ag and Ti in the Ag4.0@TiO_2 samples obtained via EDX analysis

Element	Calculated results / % (*w*/*w*)
Ti	56.98
Ag	4.50

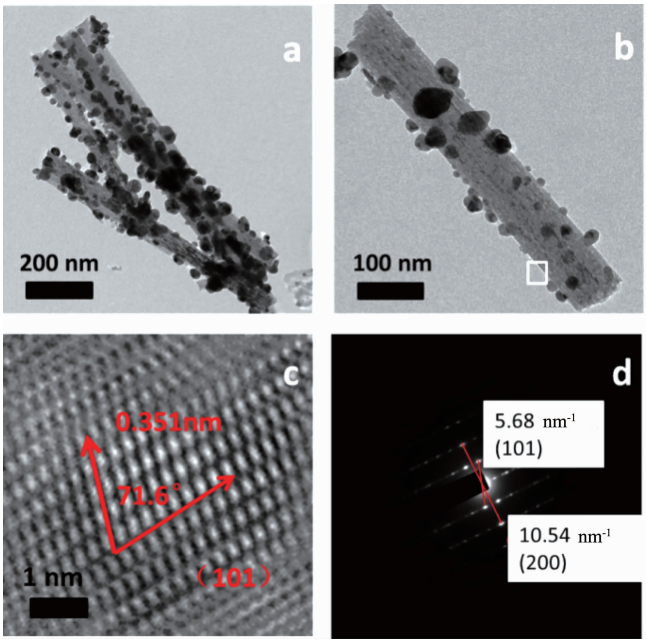


图 3 Ag4.0@TiO_2 的 TEM 图(a, b)、HRTEM 图(c)和(b)图对应的 SAED 图(d)

Fig.3 Bright-filed TEM images (a, b) Ag4.0@TiO_2; (c) corresponding HRTEM images and (d) SAED pattern from selected area in (b)

该水热反应法制备得到的 TiO_2 纳米线的生长方向为[100]方向。

图 4a 是 TiO_2 和 Ag@TiO_2 电极在电流密度 200 mA·g^{-1} 下的放电容量循环稳定性图,TiO_2 电极在第二圈的放电容量为 262.3 mAh·g^{-1},80 次循环后容量为 157.8 mAh·g^{-1}, 容量保持率为 60.3%。虽然 Ag4.0@TiO_2 和 Ag6.4@TiO_2 的初始容量略低于 TiO_2,但所有 Ag@TiO_2 电极都拥有更高的容量保持率。特别是 Ag4.0@TiO_2 电极在 80 次循环后容量保持率高达 99.8%,放电容量仍能达到 225.6 mAh·g^{-1},这说明 Ag4.0@TiO_2 材料具有出众的循环稳定性。图 4b 的库伦效率对比图中, 我们发现 Ag 颗粒的负载都在一定程度上提高了材料的首次库伦效率,这说明 Ag 的负载提高了材料的导电性能, 从而提高了首次充放电过程的可逆性。从库伦效率的稳定性分析,我们发现随着 Ag 负载量的增加, 材料的库伦效率在不同程度上趋于稳定,但是当 Ag 负载量高达 6.4%时,库伦效率的稳定性改善的不够明显。我们认为这是因为,Ag 沉积过多, 会导致更多的二氧化钛活性面被遮挡而无法进行更好的储锂反应,所以,虽然导电性能得到稳定的提高, 其电化学反应的活性面却减少了。图 4c 对比了 TiO_2 和 Ag@TiO_2 电极在不同电流密度下的倍率性能。Ag2.2@TiO_2 和 Ag4.0@TiO_2 电极在所有电流密度下都展示了明显高于 TiO_2 的可逆容量, 并且这两种电极在低电流密度时的可逆容量差距较小, 然而在更高电流密度如 1 200 mA·g^{-1} 时,Ag4.0@TiO_2 电极的放电容量可达 193.6 mAh·g^{-1},明显高于 Ag2.2@TiO_2(179.8 mAh·g^{-1})与 Ag6.4@TiO_2 电极(155.9 mAh·g^{-1})。总而言之,Ag4.0@TiO_2 电极的电化学性能最为优秀。

图 5 是 TiO_2 和 Ag4.0@TiO_2 电极在电流密度为 200 mA·g^{-1} 下的充放电曲线。从图中可以观察到充放电平台大约在 2.0 和 1.75 V(vs Li^+/Li),TiO_2 电极的放电曲线可以被分为 3 个连续的区域[10,22,29],区域 1 是从开路电压迅速降低至放电平台(约 1.75 V)处的电压区间段, 该区间段是由于少量 Li^+嵌入至 $I4_1/amd$ 四方晶系锐钛矿相 TiO_2 晶格中, 生成 Li_xTiO_2 ($I4_1/amd$ tetragonal anatase,x<0.5) 的固溶相反应过程[29-30]。区域 2 对应的是 1.75 V(vs Li/Li^+)的放电平台,该区域对应的是贫锂相 Li_xTiO_2(x<0.5)和富锂相 $Li_{0.5}TiO_2$(orthorhombic)之间的两相反应过程[14,29-30]。区域 3 是从放电平台至截止电压 1.0 V 处的电压平缓

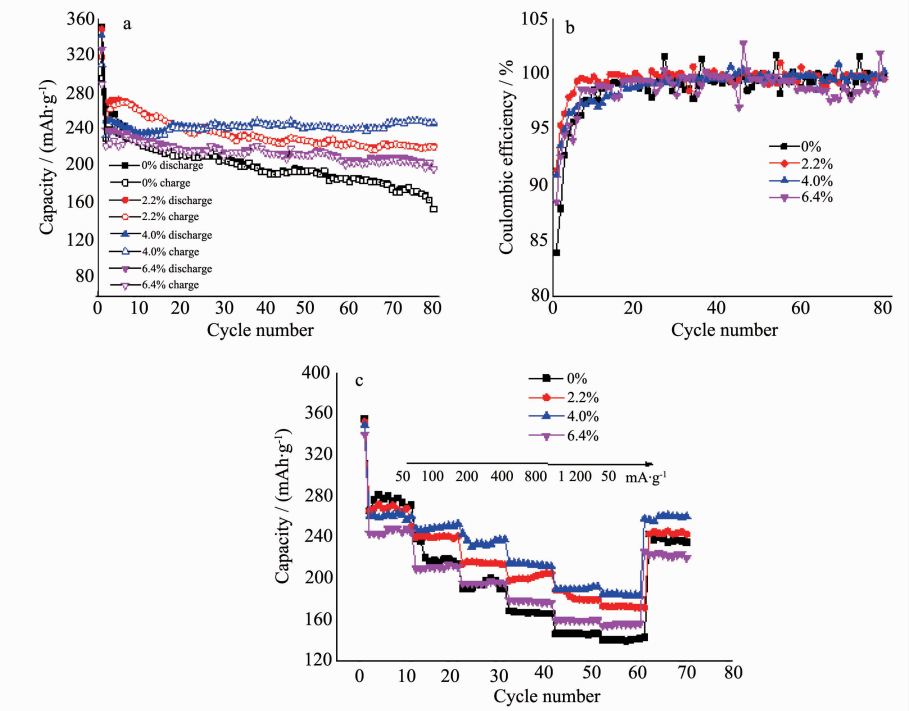


图 4　TiO_2 和 Ag@TiO_2 电极(a)放电容量循环图,电流密度为 200 mA·g^{-1}, (b)库伦效率图,(c)倍率性能图,电流密度 50、100、200、400、800 和 1 200 mA·g^{-1}

Fig.4　(a) Cycle performances for TiO_2 and Ag@TiO_2 electrodes at a current density of 200 mA·g^{-1}; (b) Related coulomb efficiency; (c) Rate capabilities of TiO_2 and Ag@TiO_2 electrodes at different current densities

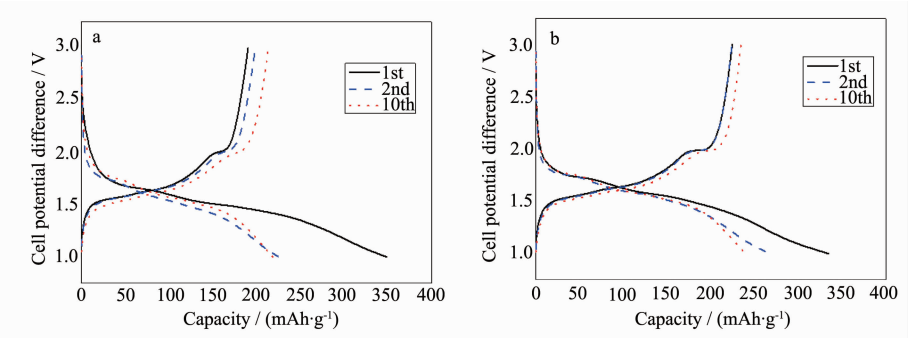


图 5 (a)TiO_2 和(b) Ag4.0@TiO_2 电极的充放电曲线图

Fig.5 Charge and discharge curves of (a) TiO_2 and (b) Ag4.0@TiO_2 electrodes at a current density of 200 mA·g^{-1}

降低区间段,该区间段主要是由于纳米级 TiO_2 材料的表面发生赝电容嵌锂反应,使得 Li^+在材料表面进一步嵌入,生成 $Li_{0.5+x}TiO_2(0<x\leqslant 0.5)$所引起的[17],此类现象在其他纳米 TiO_2 材料中也有报道[22,31-32]。从图 5b 可知,改性后和未改性的 TiO_2 相比,充放电容量没有较大区别,充放电平台也没有差别,说明 Ag 纳米颗粒不存在电化学活性,仅扮演提高 TiO_2 导电性的角色并不能增加其容量。

图 6 给出的是 TiO_2 与 Ag4.0@TiO_2 电极在扫描速度 0.1、2 mV·s^{-1} 时的循环伏安曲线。图中循环伏安曲线所围成的面积代表法拉第和非法拉第反应过程所产生的总的存储电荷量。从图中 CV 曲线可以看到,两种电极材料在 2.0 V/1.75 V 和 1.65 V/1.55 V 处都出现了氧化/还原电对峰。根据 Kubiaka 和 Armstrong 等的研究报道[32-33]认为,位于 2.0 V/1.75 V 处的氧化/还原峰(简写为 A 峰)对应的是 Li^+在 TiO_2 晶格中的固溶相嵌入和脱出反应过程,而位于 1.65 V/1.55 V 处的氧化/还原峰 (简写为 S 峰) 对应的是 Li^+在 TiO_2 表面的赝电容嵌入和脱出反应过程。其中,S 峰对应的赝电容嵌脱锂容量与锐钛矿 TiO_2 材料的比表面积成正比关系,而与材料的尺寸大小成反比关系。另外,一些研究者认为 CV 中出现的 S 峰属于单斜晶系 TiO_2(B)的特征峰[34-35],然而通过 XRD 的分析结果表明 TiO_2 材料并无 TiO_2(B)相的存在,我

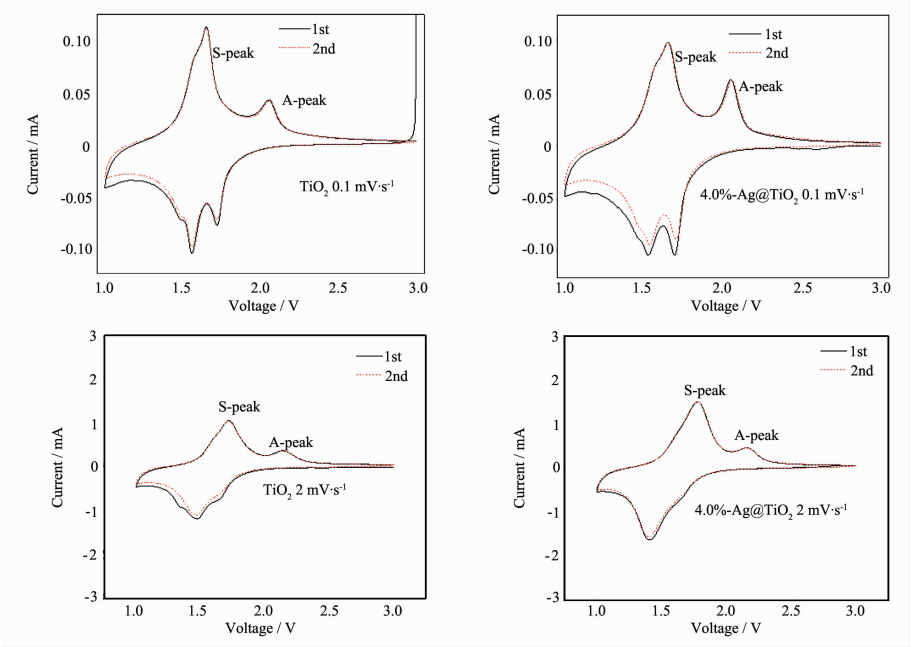


图 6 (a)TiO_2 在 0.1 mV·s^{-1} 下的循环伏安图,(b)Ag4.0@TiO_2 在 0.1 mV·s^{-1} 下的循环伏安图,(c)TiO_2 在 2 mV·s^{-1} 下的循环伏安图,(d)Ag4.0@TiO_2 在 2 mV·s^{-1} 下的循环伏安图

Fig.6 CV measurements of (a) TiO_2 and (b) Ag4.0@TiO_2 at a scan rate of 0.1 mV·s^{-1}; CV measurements of (c) TiO_2 and (d) Ag4.0@TiO_2 at 2 mV·s^{-1}

们认为出现这一现象的原因则可能是由于更加开放的纳米级 3D 网状结构和具有较大比表面积的一维纳米线所共同导致的[36]。相比未于改性的电极材料,改性电极 Ag4.0@TiO_2 在更快的扫描速度下具有更多的存储电荷量,说明其电化学可逆性更好。

通过交流阻抗测试和四点探针测试,可以进一步了解材料的电化学性能。交流阻抗被认为是了解电极动力学过程最有效的测试之一[37-38],图 7 是 TiO_2 和 Ag4.0@TiO_2 电极的交流阻抗测试图、拟合后的数据图以及等效电路图,测试电位为开路电压约为 3.0 V (vs Li/Li^+)。图中每条曲线都由高频区的半圆和低频区的直线部分组成,高频半圆与电荷转移阻抗相关,而低频直线区则与长程锂离子扩散的 Warburg 阻抗相关[32]。图 7c 的等效电路拟合误差小于 6%,符合分析要求,在此等效电路中,R_s 代表电池中的欧姆阻抗,包括电极、隔膜、导体、活性物质等的电阻,R_{ct} 代表活性物质表面的电荷转移阻抗,CPE 代表双电层电容和钝化膜电容,W_s 代表 Warburg 阻抗。表 3 是等效电路拟合的参数数据,Ag4.0@TiO_2 电极的阻抗明显低于未改性的 TiO_2 电极,这说明采用 Ag 纳米颗粒负载在 TiO_2 材料表面能够切实有效地提高导电率。表 4 是四点探针的薄膜电阻结果,Ag4.0@TiO_2 电极的薄膜电阻 (168.92 $\Omega\cdot sq^{-1}$) 显著低于 TiO_2 电极电阻(2.5750×10^5 $\Omega\cdot sq^{-1}$),进一步验证 Ag 纳米颗粒改性有利于提高 TiO_2 电极的导电性。

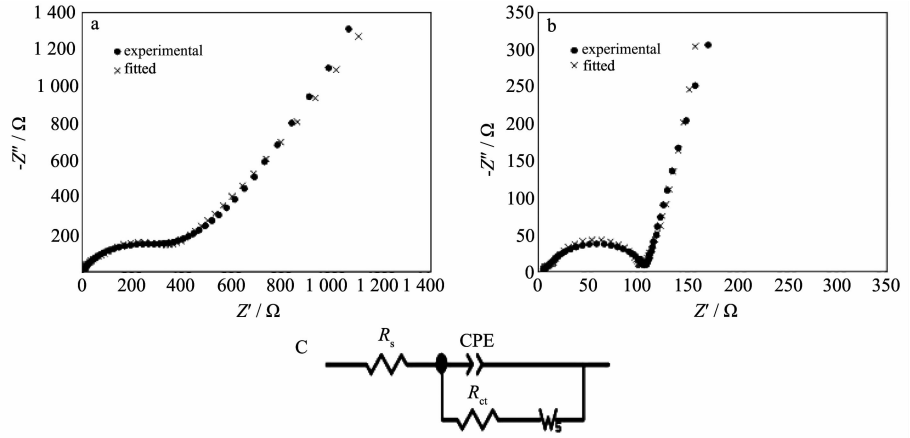


图 7　(a) TiO_2 和(b) Ag4.0@TiO_2 电极交流阻抗测试图谱和(c)等效电路图,测试电位为开路电压约 3.0 V(vs Li/Li^+)

Fig.7　AC impedance measurements of (a) TiO_2 and (b) Ag4.0@TiO_2 electrode at open-circuit potential of ~3.0 V (vs Li/Li^+); (c) Related equivalent electric circuit

表 3　TiO_2 和 4.0Ag@TiO_2 电极在开路电压约为 3.0 V(vs Li/Li^+)的交流阻抗参数

Table 3　AC impedance parameters of TiO_2 and Ag4.0@TiO_2 electrodesopen-circuit potential of ~3.0 V(vs Li/Li^+)

Sample	R_s / Ω	Error / %	R_{ct} / Ω	Error / %
TiO_2	5.60	4.11	215.50	3.32
Ag4.0@TiO_2	3.21	3.32	83.46	2.01

表 4　TiO_2 和 4.0Ag@TiO_2 电极通过四探针测试所得薄膜电阻结果

Table 4　Sheet resistances of TiO_2 and Ag4.0@TiO_2 electrodes measured by the four-point probe testing method

	TiO_2	Ag4.0@TiO_2
Sheet resistance / ($\Omega\cdot sq^{-1}$)	$2.575\ 0\times10^5$	168.92

3　结　论

我们通过水热法结合传统银镜反应制备了 Ag 负载改性的 TiO_2 薄膜电极材料。在电化学测试中,Ag@TiO_2 薄膜电极作为锂电池负极展示出高倍率和高稳定性能。在倍率测试中电流密度 1 200 $mA\cdot g^{-1}$ 条件下,Ag4.0@TiO_2 电极的放电容量为 194.2 $mAh\cdot g^{-1}$,容量保持率为 71.5%。不仅如此,在较高电流密

度 200 mA·g^{-1} 下 80 次循环后容量基本没有衰减，容量保持率高达 99.8%，明显优于其他 Ag 负载量的 TiO_2 电极。Ag4.0@TiO_2 电极优良的电化学性能来源于独特的 3D 纳米网状结构和 Ag 改性带来的更快的离子转移速度和更高的导电率。此改性方法是解决 TiO_2 电极低导电率和倍率性能问题的有效途径，我们相信它具有更广阔地应用空间，Ag@TiO_2 是一种有前景的高倍率锂离子电池负极材料。

参考文献：

[1] ZHANG Yu (张钰), SU Zhi (粟智), PAN Hui (潘会). *Chinese J. Inorg. Chem.* (无机化学学报), **2015**,**31**(9):1827-1830

[2] HU Guo-Gong (胡国荣), LU Wei (卢苇), LIANG Long-Wei (梁龙伟), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.* (无机化学学报), **2015**,**31**(1):159-165

[3] XIA Shu-Biao (夏书标), ZHANG Ying-Jie (张英杰), DONG Peng (董鹏), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.* (无机化学学报), **2014**,**30**(3):529-535

[4] Cho M Y, Park K B, Roh K C. *Electron. Mater. Lett.*, **2013**,**9**(6):809-812

[5] Lou X W, Archer L A. *Adv. Mater.*, **2008**,**20**(10):1853-1858

[6] LIU Mei-Pin(刘美玭), HU Yu-Xiang(胡宇翔), DU Hong-Bin (杜红宾). *Chinese J. Inorg. Chem.* (无机化学学报), **2015**,**31**(12):2425-2431

[7] Wang D, Choi D, Li J, et al. *ACS nano*, **2009**,**3**(4):907-914

[8] Yang Y, Ji X, Jing M, et al. *J. Mater. Chem. A*, **2015**,**3**(10):5648-5655

[9] Wang H, Yan Y, Chen G. *J. Mater. Chem. A*, **2015**,**3**(19):10275-10283

[10]Kim S K, Son M K, Park S, et al. *Electron. Mater. Lett.*, **2014**,**10**(1):229-234

[11]Kavan L, Grätzel M, Rathouský J, et al. *J. Electrochem. Soc.*, **1996**,**143**(2):394-400

[12]Sudant G, Baudrin E, Larcher D, et al. *J. Mater. Chem.*, **2005**,**15**(12):1263-1269

[13]Moriguchi I, Hidaka R, Yamada H, et al. *Adv. Mater.*, **2006**,**18**(1):69-73

[14]Pan X, Yang M Q, Fu X, et al. *Nanoscale*, **2013**,**5**(9):3601-3614

[15]Moriguchi I, Hidaka R, Yamada H, et al. *Adv. Mater.*, **2006**,**18**(1):69-73

[16]Nam S H, Shim H S, Kim Y S, et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2010**,**2**(7):2046-2052

[17]Li N, Zhou G, Fang R, et al. *Nanoscale*, **2013**,**5**(17):7780-7784

[18]He B L, Dong B, Li H L. *Electrochem. Commun.*, **2007**,**9**(3):425-430

[19]Tang W, Gao X, Zhu Y, et al. *J. Mater. Chem. A*, **2012**,**22**(38):20143-20145

[20]Liu Y, Zhang B H, Xiao S Y, et al. *Electrochim. Acta*, **2014**,**116**(2):512-517

[21]Peng X, Chen A. *Adv. Funct. Mater.*, **2006**,**16**(10):1355-1362

[22]Liao J Y, Lei B X, Chen H Y, et al. *Energy Environ. Sci.*, **2012**,**5**(2):5750-5757

[23]Kasuga T, Hiramatsu M, Hoson A, et al. *Adv. Mater.*, **1999**,**11**(15):1307-1311

[24]Rahman M M, Wang J Z, Wexler D, et al. *J. Solid State Electrochem.*, **2010**,**14**(4):571-578

[25]Huang S, Wen Z, Zhang J, et al. *Electrochim. Acta*, **2007**,**52**(11):3704-3708

[26]Gentili V, Brutti S, Hardwick L J, et al. *Chem. Mater.*, **2012**,**24**(22):4468-4476

[27]Liu B, Boercker J E, Aydil E S. *Nanotechnology*, **2008**,**19**(50):505604-505610

[28]Boercker J E, Enache-Pommer E, Aydil E S. *Nanotechnology*, **2008**,**19**(9):095604-095613

[29]Ren Y, Hardwick L J, Bruce P G. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2010**,**122**(14):2624-2628

[30]Shin J Y, Samuelis D, Maier J. *Adv. Funct. Mater.*, **2011**,**21**(18):3464-3472

[31]Kim S W, Han T H, Kim J, et al. *ACS Nano*, **2009**,**3**(5):1085-1090

[32]Wang J, Polleux J, Lim J, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2007**,**111**(40):14925-14931

[33]Armstrong G, Armstrong A R, Canales J, et al. *Electrochem. Solid. ST.*, **2006**,**9**(3):A139-A143

[34]Zukalova M, Kalbac M, Kavan L, et al. *Chem. Mater.*, **2005**,**17**(5):1248-1255

[35]Prochzka J, Kavan L, Zukalova M, et al. *Chem. Mater.*, **2009**,**21**(8):1457-1464

[36]Laskova B, Zukalova M, Zukal A, et al. *J. Power Sources*, **2014**,**246**(3):103-109

[37]Rahman M M, Wang J Z, Wexler D, et al. *J. Solid State Electrochem.*, **2010**,**14**(4):571-578

[38]Li X, Lin H, Cui W, et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2014**,**6**(10):7895-7901