

# 铌基氧化物锂离子电池电容器负极材料研究进展

秦 理, 朱树豪, 刘 洋, 侯林瑞, 原长洲

(济南大学, 山东 济南 250000)

**摘 要:** 在现有的各类锂离子电池电容器(LICs)负极材料中, 铌基氧化物被认为是很有前景的电极材料。本文以  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 、 $M\text{-Nb-O}$ ( $M = \text{Ti, Cr, Ga, Fe, Zr, Mg, Li, Na, K}$ 等)和(H, Li, K)-Ti-Nb-O等负极材料为例, 介绍了铌基氧化物作为锂离子电池电容器负极材料的优势、储锂机制和常见的合成方法, 并提出了该材料目前存在的问题和相应的解决方案, 以促进其在新兴储能器件领域的进一步推广和发展。

**关键词:** 铌基氧化物; 锂离子电池; 负极材料

中图分类号: TM53

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2021)01-0342-07

近年来, 电动汽车、智能电网、可移动电源存储设备及航空航天等领域发展越来越快, 其对储能器件的需求越来越高, 目前市场应用较为广泛的储能器件有锂离子电池(LIBs)和超级电容器(SCs)<sup>[1-3]</sup>。锂离子电池(LIBs)展现出高能量密度的优点, 但是其功率密度低, 一定程度上妨碍了其实际应用。相反, 超级电容器(SCs)可以提供高功率密度, 然而具有低能量密度。因此, 开发新储能器件并兼顾锂离子电池(LIBs)和超级电容器(SCs)的优点已成为重要的能量储存领域的研究热点<sup>[4-8]</sup>。

锂离子电池电容器(LICs)是锂离子电池和超级电容器的一个结合体, 是由2种不同储能类型的电极组成。一极是能量型氧化还原阳极(如  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  和  $\text{TiO}_2$ 等), 另一极一般为双电层电容特性的多孔碳材料。然而锂离子电池的缺点也很明显, 作为反应负极的电池型材料的动力学远小于正极电容型材料的动力学。因此, 选择高倍率的负极材料是锂离子电池的研究重点。

在各种负极材料中, 铌基氧化物如  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $M\text{-Nb-O}$  以其独特的结构优点(例如, 用于锂离子插层的准二维网络通道, Wadsley-Roth 剪切结构等), 在负极材料中占据了重要的地位。这些插层式负极材料与合金型负极材料相比, 其体积膨胀很小(约3%), 且具有快速充放电能力和优越的循环稳定性。上述铌基氧化物显示出高工作电压( $> 1.0 \text{ V vs Li}^+/\text{Li}$ ), 这样可以抑制SEI膜的形成和锂枝晶的生长, 进而确保器

件工作的安全性。因此铌基氧化物作为锂离子电池电容器负极材料而备受关注。

## 1 $\text{Nb}_2\text{O}_5$

$\text{Nb}_2\text{O}_5$ 是一种宽禁带半导体材料, 具有3.4 eV的禁带宽度, 既能用作光催化的材料, 也可用在电化学储能方面。在电化学方面, 因其独特的赝电容特性和较高的理论比容量( $200 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ ), 在储能器件中具有广泛的应用<sup>[9,10]</sup>。 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 在不同的热处理条件下主要具有以下4种晶型, 包括赝六方晶型  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (TT- $\text{Nb}_2\text{O}_5$ )、正交晶型  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (T- $\text{Nb}_2\text{O}_5$ )、四方晶型  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (M- $\text{Nb}_2\text{O}_5$ )和单斜晶系(H- $\text{Nb}_2\text{O}_5$ )<sup>[10,11]</sup>。不同晶型  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 的结构对它们各自的电化学性能有很大的影响, 目前已经有报道对其不同晶型进行研究<sup>[10,12-14]</sup>。

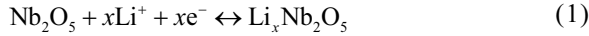
在各种晶型中, T- $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 表现出更好的电化学性能, 是目前研究最为广泛的晶型。T- $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 具有Pbam空间群, 在T- $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 中Nb离子被6个或7个O离子包围, 这构成了边缘和角落共享的 $\text{NbO}_6$ 和 $\text{NbO}_7$ 多面体(图1a)<sup>[11,13,15]</sup>。在T- $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 中, 其晶体结构可以看作是2个交替原子层, 包括松散堆积的4g层, 以及更密集的4h层(图1b)<sup>[16]</sup>。4g层是优先提供锂离子储存和运输场所。理论计算结果表明, 4g层中锂离子占据相当稳定位置。基于相邻的Nb-O键合的类型, T- $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 存在2种锂离子扩散路径拓扑, 命名为路径A和路径B(图1c)。在这些扩散路径中锂离子传输空间宽敞, 空间位阻低有利于锂离子快速传输。此外, 通过计算得出

收稿日期: 2020-02-09

基金项目: 国家自然科学基金(51772131, 51772127)

作者简介: 秦 理, 男, 1995年生, 硕士, 济南大学材料科学与工程学院, 山东 济南 250000, 电话: 0531-82769410, E-mail: 201821200622@mail.ujn.edu.cn

的锂离子通过路径 A 或路径 B 的能量迁移障碍分别为 0.25 或 0.33 eV, 进一步表明了 T-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 锂离子迁移的结构优势。这 2 条锂离子扩散路径都在 4g 层内, 形成一个锂离子传输的二维网络<sup>[16]</sup>, 这就是锂离子快速插层电容的原因。理论上 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 嵌脱锂可用下列方程式表示:



式中,  $x$  为嵌锂系数, 最大值为 2<sup>[13,15,16]</sup>。然而, 目前商业 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 粉末粒径大且导电性差, 导致电化学性能不理想, 下面将汇总一些常见的方法, 包括材料的纳米化, 以及与各种碳材料复合和自支撑电极设计等来解决这些问题。

### 1.1 纳米化

当前大多数可用作锂离子电容器的商业负极材料大都是微米级别, 对于这种尺寸的材料来说, 锂离子在其中的扩散路径会延长, 限制了离子扩散速率。不符合锂离子电容器选取高倍率负极材料的要求。而纳米尺度的电极材料离子与电子扩散路径短, 同时比表面积大, 因而能表现出更高的比容量, 及更好的倍率性能。所以, 纳米化策略是制备高倍率锂离子电容器负极材料一种有效的方法。

目前, 纳米尺度的 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 材料已经通过多种方法得到, 并对其电化学性能进行了研究。2017 年, Liu 等人<sup>[17]</sup>采用溶剂热法合成 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 纳米带, 所得 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 纳米带在 0.5 C 的倍率下可提供 209.3 mAh·g<sup>-1</sup> 的初始放电容量。此外, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 纳米带在相对较高的电流密度下经过 200 次循环后, 可逆容量为 95.8 mAh·g<sup>-1</sup>。2017 年, Yang 等人<sup>[18]</sup>通过微波合成溶剂热法制备

T-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>@C 纳米线, 以其为负极, 商业活性炭为正极组装成锂离子电容器, 能量密度高达 60.6 Wh·kg<sup>-1</sup>, 功率密度为 8.5 kW·kg<sup>-1</sup>。2018 年, Zhang 等人<sup>[19]</sup>通过使用二氧化硅模板前体, 合成了 T-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>@C 中空核壳纳米结构。具有约 6 nm 中孔的碳壳可以提供更高的比表面积和较大的 Li<sup>+</sup> 扩散通道, 因此 T-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>@C 中空核壳纳米结构显示出很好的速率特性, 在电流密度为 50 A·g<sup>-1</sup> 时容量为 173 C·g<sup>-1</sup>。以其为负极材料组装的锂离子电容器功率密度和能量密度分别为 16 kW·kg<sup>-1</sup> 和 12 Wh·kg<sup>-1</sup>。2019 年, Fu 等人<sup>[20]</sup>采用喷雾干燥方法(图 2), 以草酸铌水合物作为铌源制备了卵黄壳结构的 T-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 纳米球 (YS-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)。所制备的 YS-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 具有高比容量 (0.5 C 时, 211 mAh·g<sup>-1</sup>) 和优异的倍率性能。以其为负极材料和活性炭 (AC) 正极组装的锂离子电容器器件展示超高能量密度 (173 Wh·kg<sup>-1</sup>) 和功率密度 (10.8 kW·kg<sup>-1</sup>), 同时具有很好的循环稳定性 (1000 个循环后仍具有 98% 的容量保持率)。纳米尺寸 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 负极材料显著缩短了离子与电子扩散路径, 从而具有更高的扩散系数, 表现出更高的动力学。所以电极材料尺度纳米化成为了当前锂离子电容器负极材料领域的研究热点。

### 1.2 碳基复合材料

对于 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 来说, 具有氧化物的共同缺点, 即导电性差, 所以要提高其电化学性能, 增加导电性是一个有效途径。其中, 使用石墨烯、MXenes 或其他碳基材料作为导电载体是最为有效的方法。例如, Kong 等人<sup>[21]</sup>利用水热法将 T-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 生长在石墨烯片上, 并与介孔碳组装成锂离子电容器, 能量密度和功率密度

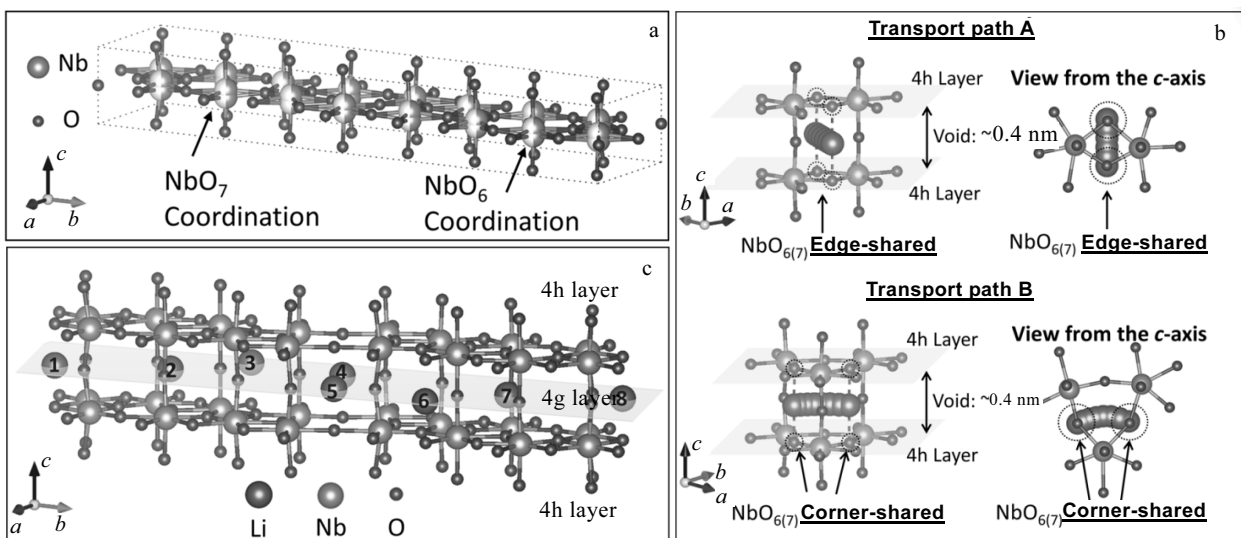


图 1 T-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 单元示意图; 2 种锂离子传输路径拓扑及几何优化后 T-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 的嵌锂结构图

Fig.1 Sketch of the unit cell of T-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (a), two kinds of Li-ion transport path topologies (b) and structure of lithiated T-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> after geometry optimization (c)<sup>[16]</sup>

可达  $6 \text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$  和  $45 \text{ kW}\cdot\text{kg}^{-1}$ , Zhang 等人<sup>[22]</sup>利用  $\text{CO}_2$  将  $\text{Nb}_2\text{CT}_x$  在  $800^\circ\text{C}$  下氧化(图 3), 合成的  $\text{T-Nb}_2\text{O}_5/\text{C}/\text{Nb}_2\text{CT}_x$  混合材料具有优异的储锂性能, 在  $50 \mu\text{m}$  厚电极片下表现出高电容 ( $330 \text{ C}\cdot\text{g}^{-1}$ ), 此外,  $\text{T-Nb}_2\text{O}_5@$

碳芯-壳微球<sup>[23]</sup>、 $\text{T-Nb}_2\text{O}_5$ /有序介孔炭基质<sup>[24]</sup> 等, 与碳材料的复合都显著提高了  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  的导电性, 从而表现出更好的电化学性能。

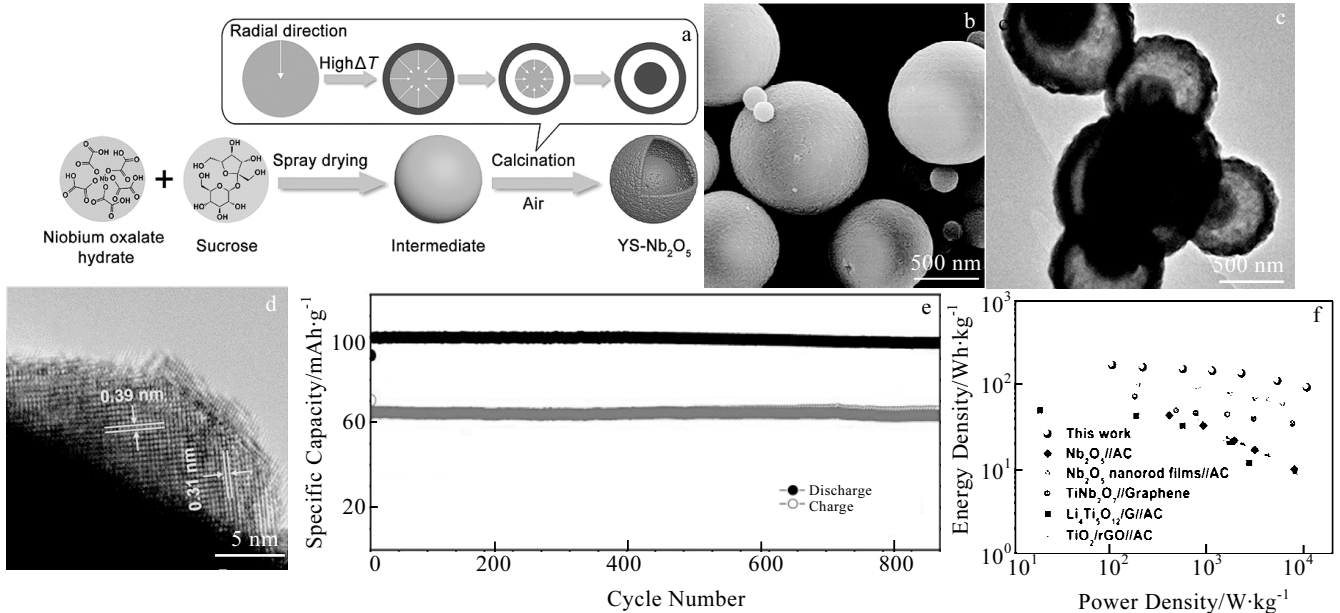


图 2 卵黄壳结构 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 球 ( $\text{YS-Nb}_2\text{O}_5\text{-600}$ ) 的合成示意图, 扫描电镜照片, 透射电镜照片和高分辨透射电镜照片;  $\text{YS-Nb}_2\text{O}_5\text{-600//AC}$  锂离子电池在  $0.5 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$  电流密度下的循环性能及该器件与其它器件的能量密度与功率密度比较图

Fig.2 Synthesis diagram (a), SEM (b), TEM (c) and HRTEM (d) images of the yolk-shell  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  ( $\text{YS-Nb}_2\text{O}_5\text{-600}$ ); (e) cycling performance of  $\text{YS-Nb}_2\text{O}_5\text{-600//AC}$  LICs at  $0.5 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ ; (f) comparison of energy density and power density between this device and other devices<sup>[20]</sup>

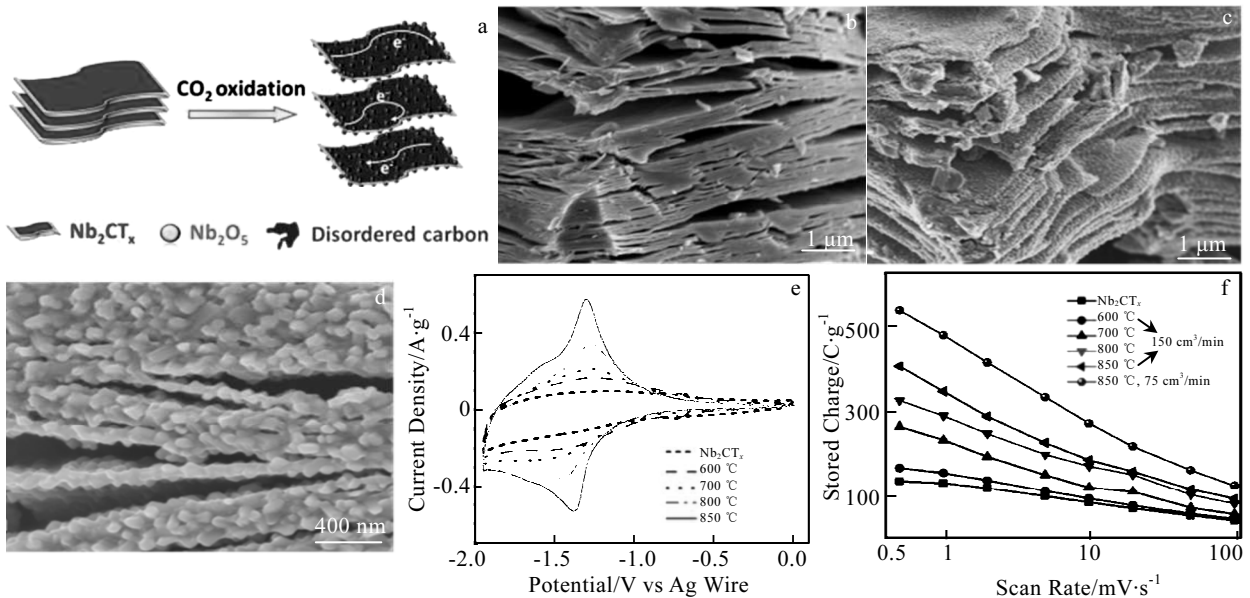


图 3  $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{C}/\text{Nb}_2\text{CT}_x$  材料的合成示意图,  $\text{Nb}_2\text{CT}_x$  的扫描电镜照片, 氧化  $\text{Nb}_2\text{CT}_x$  ( $800^\circ\text{C}$ ) 的扫描电镜照片, 不同退火温度下  $\text{Nb}_2\text{CT}_x$  的循环伏安特性曲线 ( $1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ) 及不同退火温度的  $\text{Nb}_2\text{CT}_x$  材料的存储电荷比较

Fig.3 Synthesis diagram of the  $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{C}/\text{Nb}_2\text{CT}_x$  materials (a), SEM image of  $\text{Nb}_2\text{CT}_x$  (b), SEM images of the oxidized  $\text{Nb}_2\text{CT}_x$  ( $800^\circ\text{C}$ ) (c, d), CV curve ( $1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ) of  $\text{Nb}_2\text{CT}_x$  at different annealing temperatures (e), stored charge comparison of  $\text{Nb}_2\text{CT}_x$  and  $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{C}/\text{Nb}_2\text{CT}_x$  at different annealing temperatures (f)<sup>[22]</sup>

### 1.3 柔性自支撑结构

柔性自支撑结构是指无需集流体,通常以柔性薄膜直接作为电极材料,这种方式不仅缩短了 $\text{Li}^+$ 和电子的扩散路径,同时可以最大化活性物质的负载量并提高 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 基的导电性。2015年, Kong 等人<sup>[25]</sup>制备的 $\text{T-Nb}_2\text{O}_5$ /石墨烯复合纸其能量密度和功率密度可达 $47 \text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 $18 \text{ kW}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。2018年, Deng 等人<sup>[6]</sup>以碳布为载体制备了不含粘合剂和导电剂的 $\text{T-Nb}_2\text{O}_5$ 纳米棒薄膜,并以此组装了锂离子电容器(图4)。该器件的能量密度和功率密度可达 $95.55 \text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 $5350.9 \text{ W}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。

## 2 M-Nb-O

### 2.1 Ti-Nb-O

如上所述, $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 基负极材料具有独特的赝电容行为,通过纳米化和碳材料复合可以提高其锂离子扩散速率及改善导电性差的特点,是很有前景的锂离子电容器的负极材料。但 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 基负极材料并不能完全满足实际情况对超高容量储能器件的需求<sup>[10]</sup>。含有3个氧化还原反应的Ti-Nb-O族铌基氧化物具有更高的理论容量。大多数Ti-Nb-O都可以使用化学式 $\text{TiNb}_x\text{O}_{2+2.5x}$ 表示,并可计算得出相应的理论容量<sup>[26,27]</sup>。对于Ti-Nb-O系列,包括 $\text{TiNb}_2\text{O}_7(x=2)$ <sup>[28]</sup>, $\text{Ti}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{29}(x=5)$ <sup>[29]</sup>, $\text{TiNb}_6\text{O}_{17}(x=6)$ 和 $\text{TiNb}_{24}\text{O}_{62}(x=24)$ <sup>[30]</sup>,相应的理论容量

分别为 $388$ 、 $396$ 、 $397$ 和 $401 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。此外,与 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 类似, $\text{TiNb}_x\text{O}_{2+2.5x}$ 系列电极具有高工作电压 $1.6\sim 1.7 \text{ V}$ ,它可以抑制SEI膜的形成和锂枝晶的生长,确保电池的安全性。所以说,Ti-Nb-O族电极在电化学储能方面具有优异的应用前景。

在 $\text{TiNb}_x\text{O}_{2+2.5x}$ 家族中,目前 $\text{TiNb}_2\text{O}_7$ 的研究最为广泛。2011年, Goodenough 等人<sup>[31]</sup>证明了 $\text{TiNb}_2\text{O}_7$ 材料的储锂特性。自此, $\text{TiNb}_2\text{O}_7$ 在电化学储能方面受到越来越多的关注。 $\text{TiNb}_2\text{O}_7$ 具有层状单斜构造,具有C2/M空间群。理论上, $\text{TiNb}_2\text{O}_7$ 的锂离子嵌入/嵌出可以表示为



式中, $x$ 是插入锂离子的摩尔分数。这个 $x$ 的最大值为5,在工作电压为 $1\sim 3 \text{ V}$ 时,具有最大理论容量为 $388 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ <sup>[27, 28]</sup>。然而,目前关于它在锂离子电容器中的报道非常有限,2015年, Li 等人<sup>[32]</sup>利用阳极氧化铝(AAO)模板制备多孔 $\text{TiNb}_2\text{O}_7$ 纳米管组装的锂离子电容器最大能量密度为 $74 \text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$ ,在 $1 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 下,3000次循环后,能量密度仍可保持在 $43.8 \text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$ (图5)。此外,鉴于 $\text{TiNb}_2\text{O}_7$ 的导电率较低,2015年 Shen 等人合成了 $\text{TiNb}_2\text{O}_7@\text{Carbon}$ 复合材料<sup>[33]</sup>,在 $1.0\sim 3.0 \text{ V}$ 的电

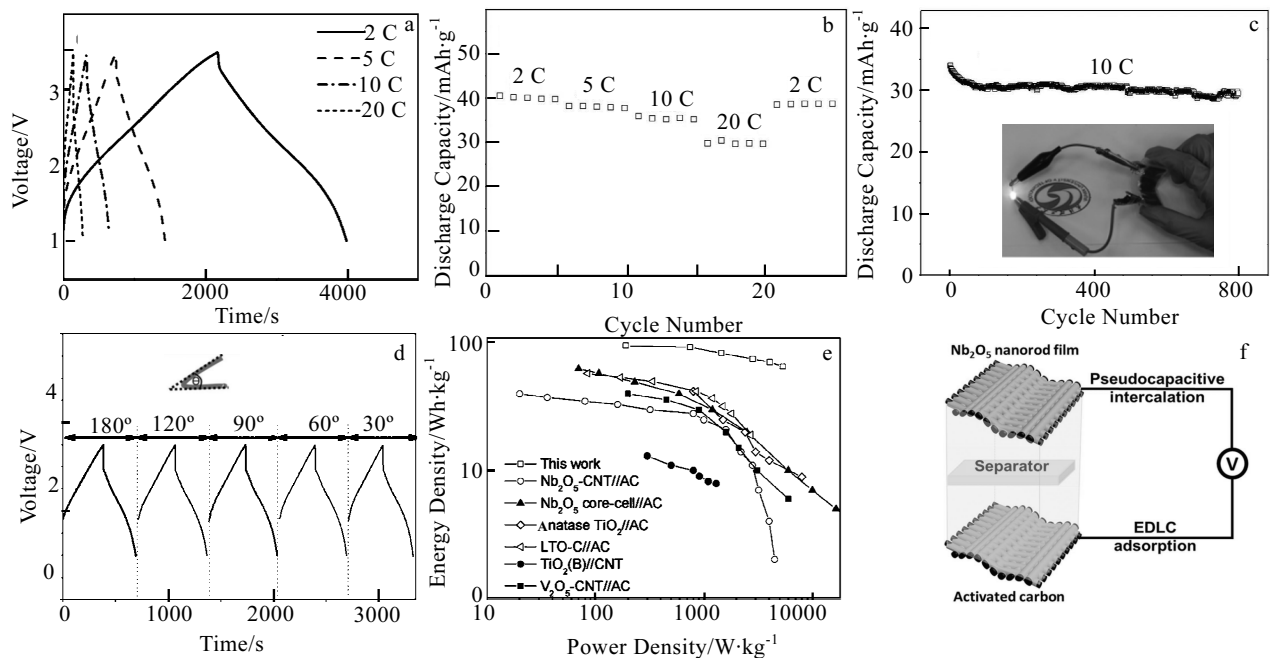


图4  $\text{T-Nb}_2\text{O}_5//\text{AC}$  锂离子电容器的电化学表征: 充放电曲线, 倍率性能, 10 C 下的循环性能( $1 \text{ C} = 220 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ ), 不同弯曲角度下的充放电曲线, 与其它器件能量密度与功率密度对比图及装置示意图

Fig.4 Electrochemical characterization of  $\text{T-Nb}_2\text{O}_5//\text{AC}$  LICs: (a) charge-discharge curves, (b) rate performance, (c) cycle performance at 10 C ( $1 \text{ C} = 220 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ ), (d) charge-discharge curves at different bending angles, (e) comparison of energy density and power density with other devices, and (f) device schematic<sup>[26]</sup>

压窗口, 电流密度为  $0.2 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$  时, 容量为  $280 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。当组装成带有碳纤维电极的锂离子电容器时, 在功率密度为  $99.58 \text{ W}\cdot\text{kg}^{-1}$  时获得  $110.4 \text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$  的超高能量密度, 即使在  $5464 \text{ W}\cdot\text{kg}^{-1}$  的功率密度下能量密度也能保持在  $20 \text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。2018 年, Jiao 等人<sup>[34]</sup>利用溶剂热法把  $\text{TiNb}_2\text{O}_7$  纳米颗粒原位生长 in 多孔氧化石墨烯上, 并与活性炭组装成锂离子电容器, 在  $1 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$  电流密度下 3000 次循环后仍具有 90.2% 容量保持率。其能量密度为  $86.3 \text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$  (功率密度  $237.7 \text{ W}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) 和高功率密度  $3.88 \text{ kW}\cdot\text{kg}^{-1}$  (功率密度  $28.7 \text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$ )。

### 2.2 (Fe, Cr, Ga, Zr, Mg 等)-Nb-O

$\text{TiNb}_x\text{O}_{2+2.5x}$  家族具有 Wadsley-Roth 剪切结构, 这是一种具有赝电容行为的晶体结构。但是, 其固有的低电导率和锂离子扩散系数阻碍了它们在储能器件中的实际应用。鉴于这 2 个缺点, 探索与  $\text{TiNb}_x\text{O}_{2+2.5x}$  化合物结构相似且具有较高的电导率和较大的锂离子扩散系数的负极材料, 具有很大意义和挑战性。对于  $M\text{-Nb-O}$  来说,  $M$  也可以是 Fe、Cr、Ga、Zr、Mg 等过渡金属元素。因此, 使用合适的过渡金属离子取代  $M\text{-Nb-O}$  族中的  $M$  位, 有望改善电化学性能。

对于其它  $M$  位的过渡金属离子在锂离子电容器负极材料的报道也很少, 这里给出几种很有前景的材

料。如 Yang 等人<sup>[35]</sup>通过静电纺丝技术制备了高导电性的  $\text{Cr}_{0.5}\text{Nb}_{24.5}\text{O}_{62}$  纳米纤维。 $\text{Cr}_{0.5}\text{Nb}_{24.5}\text{O}_{62}$  显示出  $403 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$  的高理论容量。由于  $\text{Cr}^{3+}$  离子中未配对的三维电子的影响,  $\text{Cr}_{0.5}\text{Nb}_{24.5}\text{O}_{62}$  晶体可获得约  $3.6\times 10^{-2} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$  的高电导率。在作为负极材料时, 它可以在  $0.1 \text{ C}$  的倍率下具有  $344 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$  的高可逆容量, 以及出色的循环稳定性 ( $10 \text{ C}$  下, 1000 次循环后保留 92.8% 的容量)。当倍率增加到  $30 \text{ C}$  时, 它仍然提供  $209 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$  的高容量。又如  $\text{FeNb}_{11}\text{O}_{27.9}$ <sup>[36]</sup>,  $\text{ZrNb}_{24}\text{O}_{62}$ <sup>[37]</sup>,  $\text{Mg}_2\text{Nb}_{34}\text{O}_{87}$ <sup>[38]</sup> 在储锂方面目前也有相关报道, 同样是很有前景的锂离子电容器负极材料。

### 2.3 (Li, Na, K)-Nb-O

除了过渡金属元素外, 碱金属元素 (锂、钠和钾) 也可以取代  $M\text{-Nb-O}$  中的  $M$  位。这些铌基氧化物更多的应用在压电、铁电、生物检测和光催化领域, 在储能领域报道相对较少。2004 年, Son 等人<sup>[39]</sup>使用硝酸银溶液对  $\text{LiNbO}_3$  进行表面改性, 制备了 Ag 包覆的  $\text{LiNbO}_3$ , 这是首次关于  $\text{LiNbO}_3$  在储能领域的报道。进行半电池测试时, 在  $150 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$  的电流密度下 20 次循环后容量可维持在  $110 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。2011 年 Pralong 等人<sup>[40]</sup>采用电化学拓扑法将  $\text{CuNbO}_3$  置换为  $\text{LiNbO}_3$ , 揭示  $\text{LiNbO}_3$  是沿着  $c$  轴排列的层状结构, 由无数个边

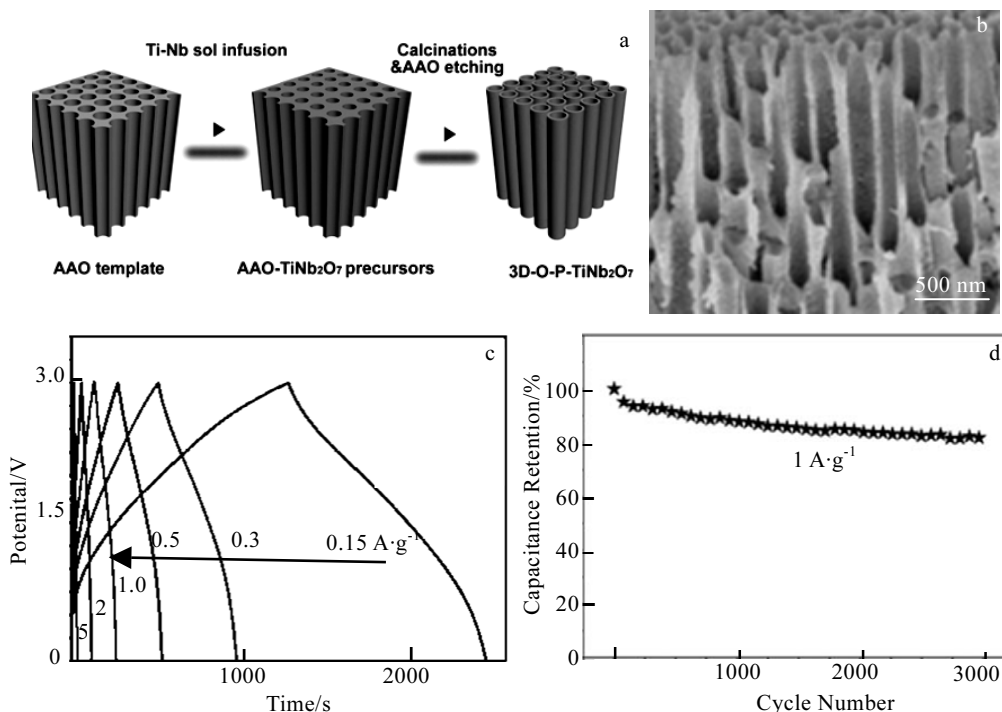


图 5 多孔  $\text{TiNb}_2\text{O}_7$  纳米管合成过程, 多孔  $\text{TiNb}_2\text{O}_7$  纳米管的扫描电镜照片,  $\text{TiNb}_2\text{O}_7$ //石墨烯锂离子电容器在不同电流密度下的充放电曲线,  $\text{TiNb}_2\text{O}_7$ //石墨烯锂离子电容器电流密度为  $1 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$  下的容量保持率

Fig.5 Synthesis of porous  $\text{TiNb}_2\text{O}_7$  nanotubes (a), SEM image of porous  $\text{TiNb}_2\text{O}_7$  nanotubes (b), charge-discharge curves of the  $\text{TiNb}_2\text{O}_7$ //graphene LICs at different current densities (c), and capacitance retention of  $\text{TiNb}_2\text{O}_7$ //graphene LICs at  $1 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$  (d)<sup>[32]</sup>

共享的  $\text{NbO}_6$  八面体构成。2014 年, Fan 等人<sup>[41]</sup>采用微波诱导燃烧法合成了 3D 多孔  $\text{LiNbO}_3$  纳米复合结构, 该材料具有出色的循环性能, 在  $0.5 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$  电流密度下 200 次循环后仍具有  $190 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$  的容量。除了  $\text{LiNbO}_3$  外, Jian 等人<sup>[42]</sup>在 2011 年报道了新型的  $\text{LiNb}_3\text{O}_8$  负极材料, 该材料拥有两电子转移( $\text{Nb}^{5+} \rightarrow \text{Nb}^{3+}$ ), 而具有高理论比容量( $389 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ )。同样  $\text{NaNbO}_3$ <sup>[43]</sup>,  $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ <sup>[44]</sup>也在储锂方面有所报道。目前来看, 虽然没有报道将(Li, Na, K)-Nb-O 直接应用于锂离子电容器, 但其拥有优异的储锂性能, 是潜在的锂离子电容器负极材料。

### 3 (H, Li, K)-Ti-Nb-O

在铌基氧化物中, 除了最常见的  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $M\text{-Nb-O}$  两大类材料外, (H, Li, K)-Ti-Nb-O 这一类离子交换的材料在储能领域也有所报道。早在 2006 年 Pralong 等人<sup>[45,46]</sup>以  $\text{K}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$  与  $\text{TiO}_2$  为原料, 通过高温煅烧合成了  $\text{KTiNbO}_5$ , 并分别加入盐酸和  $\text{LiOH/LiNO}_3$  制备  $\text{HTiNbO}_5$  和  $\text{LiTiNbO}_5$ , 这 2 种材料都是边共享和角共享连接组成的层状结构。当对  $\text{HTiNbO}_5$  进行电化学测试时, 在 1.0~3.0 V 电压工作区间嵌锂后, 原始的单斜晶型并不会发生变化, 但当电压在 1.0 V 以下, 会转变为岩盐晶型, 所以 1.0~3.0 V 的工作电压更有利于该材料的稳定性。2019 年, Yuan 等人<sup>[47]</sup>通过简单的静电纺丝, 并进行离子交换反应合成了一维的  $\text{H}_{0.92}\text{K}_{0.08}\text{TiNbO}_5$  纳米纤维。在 0.5 C 的倍率下, 即使经过 150 次循环, 可逆容量仍可保持在  $123.7 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ , 具有出色的容量保持率(约 85.8%), 并且, 该纳米纤维具有优异的倍率性能, 在 5 C 下, 其可逆容量仍可达到  $93.9 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。这种倍率性能优异的材料是非常值得期待的锂离子电容器负极材料。

### 4 结 语

铌基氧化物包括  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 、 $M\text{-Nb-O}$  和 (H, Li, K)-Ti-Nb-O 等。由于其固有的结构优点, 在锂离子电容器应用中引起了很大的关注。它们大多具有相似的特性, 例如, 它们的高工作电压 ( $>1.0 \text{ V vs Li}^+/\text{Li}$ ) 可以抑制 SEI 膜形成和锂枝晶的生长, 确保电池的安全性。在大多数铌基氧化物中锂的嵌入主要受赝电容机制控制, 且其体积膨胀几乎可忽略。然而, 它们都存在固有的低导电性, 阻碍了它们的电化学储能应用。在未来的发展中应进一步探索材料的纳米化以及与碳材料的结合, 并通过结构优化提高铌基氧化物电极材料的速率特性, 从而解决锂离子电容器的正负极动力学不匹配的问题。

### 参考文献 References

- [1] Cheng Xinning, Zhang Rui, Zhao Chenzi *et al.* *Chemical Reviews*[J], 2017, 117(15): 10 403
- [2] Li Wangda, Song Bohang, Manthiram A. *Chemical Society Reviews*[J], 2017, 46(10): 3006
- [3] Wang Faxing, Wu Xiongwei, Yuan Xinhai *et al.* *Chemical Society Reviews*[J], 2017, 46(22): 6816
- [4] Liu Chaofeng, Zhang Changkun, Fu Haoyu *et al.* *Advanced Energy Materials*[J], 2017, 7(1): 1 601 127
- [5] Xia Qiuying, Yang Hai, Wang Min *et al.* *Advanced Energy Materials*[J], 2017, 7(22): 1 701 336
- [6] Deng Bohua, Lei Tianyu, Zhu Weihua *et al.* *Advanced Functional Materials*[J], 2018, 28(1): 1 704 330
- [7] Li Shengyuan, Wang Ting, Lian Jiabiao *et al.* *Nanotechnology* [J], 2018, 30(2): 025 401
- [8] Wang Rutao, Lang Junwei, Zhang Peng *et al.* *Advanced Functional Materials*[J], 2015, 25(15): 2270
- [9] Sun Hongtao, Li Mei, Liang Junfei *et al.* *Science*[J], 2017, 356(6338): 599
- [10] Yan Litao, Rui Xianhong, Chen Gen *et al.* *Nanoscale*[J], 2016, 16: 8443
- [11] Kong Lingping, Cao Xiaodong, Wang Jitong *et al.* *Journal of Power Sources*[J], 2016, 309: 42
- [12] Li Shuang, Xu Qian, Uchaker E *et al.* *Cryst Eng Comm*[J], 2016, 18(14): 2532
- [13] Griffith L, Kent J, John M *et al.* *Journal of the American Chemical Society*[J], 2016, 138(28): 8888
- [14] Kyungbae Kim, Sang-Gill Woo, Yong Nam Jo *et al.* *Electrochimica Acta*[J], 2017, 240: 316
- [15] Lubimtsev Andrew A, Paul R C Kent, Bobby G *et al.* *Journal of Materials Chemistry A*[J], 2013, 47(1): 14 951
- [16] Chen Dongchang, Wang Jenghan, Chou Tsungfu *et al.* *Journal of the American Chemical Society*[J], 2017, 139(20): 7071
- [17] Liu Xiaodi, Liu Guangyin, Chen Hao *et al.* *Journal of Physics and Chemistry of Solids*[J], 2017, 111: 8
- [18] Yang Huiling, Xu Henghui, Wang Libin *et al.* *Chemistry-A European Journal*[J], 2017, 23(17): 4203
- [19] Zhang Songmin, Wu Jiawen, Wang Jitong *et al.* *Journal of Power Sources*[J], 2018, 396: 88
- [20] Fu Shida, Yu Qiang, Liu Zhenhui *et al.* *Journal of Materials Chemistry A*[J], 2019, 18(7): 11 234
- [21] Kong Lingping, Zhang Chuanfang, Zhang Songmin *et al.* *Journal of Materials Chemistry A*[J], 2014, 42: 17 962

- [22] Zhang Chuanfang, Beidaghi M, Naguib M *et al.* *Chemistry of Materials*[J], 2016, 28(11): 3937
- [23] Kong Lingping, Zhang Chuanfang, Wang Jitong *et al.* *Scientific Reports*[J], 2016, 6: 21 177
- [24] Wang Jingjie, Li Hongsen, Shen Laifa *et al.* *RSC Advances*[J], 2016, 75(6): 71 338
- [25] Kong Lingping, Zhang Chuanfang, Wang Jitong *et al.* *ACS Nano*[J], 2015, 9(11): 11 200
- [26] Hu Lei, Luo Lijie, Tang Lingfei *et al.* *Journal of Materials Chemistry A*[J], 2018, 21(6): 9799
- [27] Lin Chunfu, Wang Guizhen, Lin Shiwei *et al.* *Chemical Communications*[J], 2015, 51(43): 8970
- [28] Tang Kun, Mu Xiaoke, Van Aken Peter A *et al.* *Advanced Energy Materials*[J], 2013, 3(1): 49
- [29] Cheng Qiushi, Liang Jianwen, Zhu Yongchun *et al.* *Journal of Materials Chemistry A*[J], 2014, 41(2): 17 258
- [30] Yang Chao, Deng Shengjue, Lin Chunfu *et al.* *Nanoscale*[J], 2016, 44(8): 18 792
- [31] Han Jiantao, Goodenough John B. *Chemistry of Materials*[J], 2011, 23(15): 3404
- [32] Li Hongsen, Shen Laifa, Wang Jingjie *et al.* *Journal of Materials Chemistry A*[J], 2015, 32(3): 16 785
- [33] Wang Xianfu, Shen Guozhen. *Nano Energy*[J], 2015, 15: 104
- [34] Jiao Xinyan, Hao Qingli, Xia Xifeng *et al.* *Journal of Power Sources*[J], 2018, 403: 66
- [35] Yang Chao, Yu Shu, Lin Chunfu *et al.* *ACS Nano*[J], 2017, 11(4): 4217
- [36] Pinus I, Catti M, Ruffo R *et al.* *Chemistry of Materials*[J], 2014, 26(6): 2203
- [37] Yang Chao, Zhang Yelong, Lv Fan *et al.* *Journal of Materials Chemistry A*[J], 2017, 42(5): 22 297
- [38] Zhu Xiangzhen, Fu Qingfeng, Tang Lingfei *et al.* *ACS Applied Materials & Interfaces*[J], 2018, 28(10): 23 711
- [39] Son J T. *Electrochemistry Communications*[J], 2004(6): 990
- [40] Pralong V, Reddy M Anji, Caignaert V *et al.* *Chemistry of Materials*[J], 2011, 23: 1915
- [41] Fan Qi, Lei Lixu, Sun Yueming. *Nanoscale*[J], 2014, 13: 7188
- [42] Jian Zelang, Lu Xia, Fang Zheng *et al.* *Electrochemistry Communications*[J], 2011, 13: 1127
- [43] Yan Tong, Ding Rui, Ying Danfeng *et al.* *Journal of Materials Chemistry A*[J], 2019, 40(7): 22 884
- [44] Wang Xiangwei, Zhai Yunyun, Kuang Chuxia *et al.* *Materials*[J], 2019, 12(2): 262
- [45] Colin J F, Pralong V, Caignaert V *et al.* *Inorganic Chemistry* [J], 2006, 45: 7217
- [46] Colin J F, Pralong V, Hervieu M *et al.* *Journal of Materials Chemistry*[J], 2008, 18: 3121
- [47] Yuan Yu, Yu Haoxiang, Cheng Xing *et al.* *ACS Applied Materials & Interfaces*[J], 2019, 11: 9136

## Progress of Nb-based Oxide Anode Materials Toward Lithium-ion Capacitors

Qin Li, Zhu Shuhao, Liu Yang, Hou Linrui, Yuan Changzhou  
(University of Jinan, Jinan 250000, China)

**Abstract:** Among the existing anode materials for lithium-ion capacitors (LICs), Nb-based oxides are considered as one of the most promising anode materials. This review takes Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, M-Nb-O (M = Ti, Cr, Ga, Fe, Zr, Mg, Li, Na, K, etc.) and (H, Li, K)-Ti-Nb-O group anode materials as examples, and introduces the advantages of niobium-based oxides as anode materials for LICs, the energy storage mechanism, synthetic methods. Moreover, the existing problems for each material currently and corresponding solutions are proposed, which will promote their further development and applications in the field of emerging energy storage devices.

**Key words:** niobium-based oxide; lithium ion capacitors; anode materials

---

Corresponding author: Hou Linrui, Ph. D., Professor, School of Materials Science & Engineering, University of Jinan, Jinan 250000, P. R. China, Tel: 0086-531-82769410, E-mail: mse\_houlr@ujn.edu.cn