

生物模板法合成钠离子电池 $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7/\text{C}$ 负极材料及其储钠性能

华 丽, 曾建华, 朱玉涵, 翁方青

(湖北第二师范学院化学与生命科学学院, 湖北省抗癌活性物质提纯与应用重点实验室, 武汉 430205)

摘 要: 以天然螺旋藻为生物模板合成钠离子电池 $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7/\text{C}$ 负极材料, 并与水热法合成 $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 纳米材料进行对比。结果表明: 该法制备的 $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7/\text{C}$ 负极材料呈良好的网络条状结构, 其上有少量碳残留, 首次充放电比容量分别是 $109.3 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ 和 $117.6 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ 。而水热法制备的 $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 材料首次充放电比容量分别为 $89.3 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ 和 $86.3 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ 。250 次循环后其充放电比容量平均保持率在 70% 左右, 明显优于水热法制备的 $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 负极材料(平均为 35%), 且有更好的循环稳定性和更高的 Coulomb 效率。通过对合成的 $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7/\text{C}$ 和 $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 在不同倍率下进行 20 次循环后分析其放电比容量, 结果表明: 两者在小电流条件下放电衰减比较快, 大电流放电时电化学性能相对较稳定, 且在相同倍率下 $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7/\text{C}$ 电极材料的稳定性较之水热法合成的 $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 材料好, 这为大功率混合动力电车提供了较好的动力支撑。交流阻抗对比分析显示: 模板法获得的 $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7/\text{C}$ 在充放电过程中其电极和电解液总阻抗、电极接触电阻、钠离子电荷转移电阻、 Na^+ 在电解液中半无限扩散 Warburg 阻抗均比水热法制备的 $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 材料要小, 进一步表明以天然螺旋藻为模板合成的纳米网络条状结构可以有效提高电极材料的电化学性能且煅烧中残留碳可提高其导电性, 这为新型钠电池开发和应用的提供基础支持。

关键词: 天然螺旋藻; 生物模板法; 水热法; 三钛酸钠/碳复合材料; 储钠性能

中图分类号: O614 **文献标志码:** A **文章编号:** 0454-5648(2024)01-0046-09

网络出版时间: 2023-12-01



锂在地球中含量越来越少, 而钠在自然界中丰度高(2.65%), 价格低廉, 有望成为新一代代替锂电池的可再生能源材料。但钠电池存在离子/电子导电性差缺点, 限制了其广泛应用。自 1988 年 Ge 等^[1]报道了钠离子电池中嵌入石墨能显著提高其电化学性能之后, 钠电池得到了迅猛发展, 特别是对能量密度和体积要求不同的大规模储能应用。当前, 研究钠电池电极材料较多的有 Na_xCoO_2 , Na_xTiO_2 , $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 等^[2-6], 但能与锂离子电池中石墨的低电压负极材料相媲美的为数不多。 $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 因其 $\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{4+}$ 可变性和合适的氧化还原电对, 电压平台低, 是钠电池中钛基理想负极材料。关于 $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 的研究近些年取得了显著的进展, 如杨中华等^[7]制备出 $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7/\text{CNT}$ 负极材料, 在 2 C 条件下其首次放电容量达 $400 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$, 但充放电平台不明显, 且充放电衰减较快, 100 次循环后其放电容量为 $91 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ 。张熙悦等^[8]合成了碳布负载缺氧型

$\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 纳米带三维阵列电极, 在经 200 次循环后其电容保持率为 80%。Zhang 等^[9]在 Ti 基底上生长了三维蜘蛛网状结构的 $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, 虽然在 2 C 倍率下其比容量为 $200 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$, 但此法成本高且复现性差。肖红梅^[10]采用原位复合法制备出 $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ /还原氧化石墨烯电极, 在 100 mA/g 条件下, 其可逆比容量仍可达 $116 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ 。

关于 $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 材料的研究方兴未艾。范丽珍等^[11]综述了电极材料、微纳结构对钠电池电化学性能有较大影响, 为了提高其电化学性能, 本工作采用天然螺旋藻为生物模板法合成 $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7/\text{C}$ 电极材料, 与水热法合成的 $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 对比, 并研究其储钠性能, 为钠离子电池发展提供基础数据支撑。

1 实验

1.1 仪器、原料及试剂

仪器: HE-WD-300 型抽真空干燥箱(东莞豪恩

收稿日期: 2023-05-10。 修订日期: 2023-06-14。

基金项目: 湖北省自然科学基金项目(2021CFB251); 国家自然科学基金青年项目(22004029); 湖北第二师范学院校级教学研究和科学研究项目(X2019013, X2020001 和 20XGZX10)。

第一作者: 华 丽(1974—), 女, 博士, 教授。

通信作者: 曾建华(1983—), 男, 博士, 讲师。

Received date: 2023-05-10. Revised date: 2023-06-14.

First author: HUA Li (1974—), female, Ph.D., Professor.

E-mail: txuehua@163.com

Correspondent author: ZENG Jianhua (1983—), male, Ph.D., Lecturer.

E-mail: 613421390@qq.com

仪器有限公司); Quanta 200 型环境扫描电子显微镜 [ESEM, 荷兰 FEI 公司, 自带 X 射线能谱仪 (EDAX)]; X'Pert PRO 型 X 射线衍射仪 (XRD, 荷兰帕纳科公司); GRS-1200 型氩气保护的真空手套箱 (武汉格瑞斯新能源有限公司); NA 120/45 型带程序升/控温的空气管式炉 (德国纳博热工业炉有限公司); Land CT2001A 型电池程控测试仪 (湖北蓝博新能源设备股份有限公司); CS350 型电化学工作站 (武汉科思特仪器股份有限公司)。

原料及试剂: 无水乙酸钠 (CH_3COONa)、无水乙酸 (CH_3COOH)、无水乙醇 ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)、甲醛 (HCHO) 均为分析级 (分析纯, 湖北中水化工有限公司); 钛酸异丙酯 ($\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{Ti}$, 分析纯, 广州旺港贸易有限公司); 无水高氯酸钠 (NaClO_4 , 分析纯, 阿拉丁试剂有限公司); 氢氧化钠 (NaOH , 分析纯, 济南征宙化工科技有限公司); 氮甲基-吡咯烷酮 (NMP, 代血纯, 浙江风华实业有限公司); 聚乙烯吡咯烷酮 (PVP, K-30, 广州福茂生物科技有限公司); 聚偏二氟乙烯 (PVDF, 分析纯, 德氟高分子材料制品有限公司); 碳酸乙烯酯 (EC) 和碳酸乙酯 (DC) (分析纯, 张家港翔达电池材料有限责任公司)。电解液为 1 mol/L 无水高氯酸钠溶解在体积比为 1:1 的碳酸乙烯酯 (EC) 和碳酸乙酯 (DC) 的混合溶液中; 负极材料为制备的活性材料, 正极为高纯金属钠片 (质量分数 $>99.9\%$, 泰州市亚骏电池材料有限公司); Ceigad 2400 型电池隔膜为微孔聚丙烯膜 (上海名列化工科技有限公司); 导电乙炔黑 (工业级, 市售); 天然螺旋藻 (食品级, 云南新道药业有限公司)。

1.2 方法

1.2.1 螺旋藻的预处理

称取适量天然螺旋藻为

生物模板, 溶于水中, $8\ 000\ \text{r/min}$ 离心以除去其中的矿物质和有机物^[12]。然后倒入甲醛和水 (体积比 1:1) 的混合溶液中, 浸泡 $30\ \text{min}$ 取出, 用去离子水反复离心洗涤, 直至洗净完全, 再将所得的螺旋藻液进一步离心浓缩, 获得膏状螺旋藻泥。

1.2.2 水热法制备螺旋藻上沉积 $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 材料在螺旋藻上沉积 $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 材料的制备过程为: 将 $0.05\ \text{mol}$ 的无水乙酸钠溶解于 $300\ \text{mL}$ 无水乙醇中, 在磁力搅拌器上 $80\ ^\circ\text{C}$ 条件下边加热边搅拌直至溶解为此。然后, 在上述溶液中依次加入 $0.05\ \text{mol}$ 的钛酸异丙酯、 $20\ \text{mL}$ 的乙酸和适量的藻泥继续边加热边搅拌 $1\ \text{h}$ 取出。然后将上述溶液中加入适量的 30% (质量分数) NaOH 以调节 $\text{pH}=10$ 作为前驱体溶液。最后将整个前驱体溶液置于水热反应釜中 (聚四氟乙烯内胆容量 $100\ \text{mL}$) 在 $180\ ^\circ\text{C}$ 反应 $18\ \text{h}$, 得到螺旋藻上沉积的 $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 材料。冷却至室温取出, 然后用无水乙醇清洗、离心至净, 最后在 $60\ ^\circ\text{C}$ 干燥 $12\ \text{h}$ 以备用。为了对比, 不加螺旋藻泥, 同样水热法合成 $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 纳米材料。

1.2.3 高温煅烧以除去螺旋藻生物模板 采用高温煅烧法以除去螺旋藻模板, 高温煅烧有 2 点好处^[13]: 一方面可以使 $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 材料形成的晶粒更加完整; 另一方面可以使螺旋藻汽化而除去, 同时会有部分碳残留, 最终生成 $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7/\text{C}$ 复合材料, 碳残留可以有效地提高 $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 电极材料的导电性。煅烧去除模板剂步骤为: 将烘干的水热产物在空气炉中程序控温在 $850\ ^\circ\text{C}$ 煅烧 $5\ \text{h}$ (从室温至 $850\ ^\circ\text{C}$ 之间升温速率为 $1\ ^\circ\text{C/min}$), 冷却后取出备用。

整个实验过程示意图如图 1 所示。

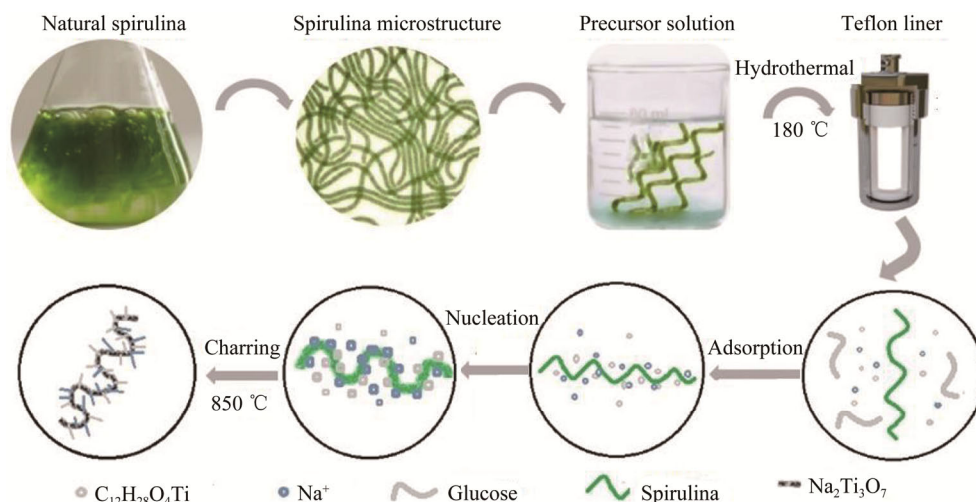


图 1 螺旋藻模板法制备 $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7/\text{C}$ 复合材料制备过程示意图

Fig. 1 Schematic diagram in the preparation process of $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7/\text{C}$ composites by spirulina template method

1.2.4 电池组装及电化学性能测试 电极片制备^[14]: $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7/\text{C}$ 复合材料和 $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 为 2 种活性物质, 将他们分别与乙炔黑、PVDF (黏合剂), 以 80:10:10 的质量比混合均匀, 滴加 1~2 滴 NMP, 搅至糊状, 均匀抹布在铜箔上, 用红外灯烘干, 压膜机压至薄膜, 切成直径 0.8 cm 的圆形电极片, 在 60 °C 真空干燥 12 h。电极片中活性物质的承载量为 5~8 mg/cm², 见文献[15]。

电池组装^[16]: 在充满氩气的手套箱里进行, 依次在扣式电池正极壳中放入高纯钠片、电池隔膜、泡沫镍、制备的电极片, 滴上一滴电解液, 盖上负极壳, 再用封口机(深圳市科晶智达科技有限公司)封装成 CR2032 型扣式电池。静置一定时间, 材料活化后测试其各项电化学性能指标。

1.3 性能表征

用 XRD 和 ESEM 来表征样品的晶体结构和表面形态。XRD 的 $2\theta=5^\circ\sim70^\circ$ 。

使用电池程控测试仪测试恒电流下充放电测试, 设定充放电电压区间为 0~3 V, 测试的具体电流以所称量电极片质量为准, 充放电循环程序自己

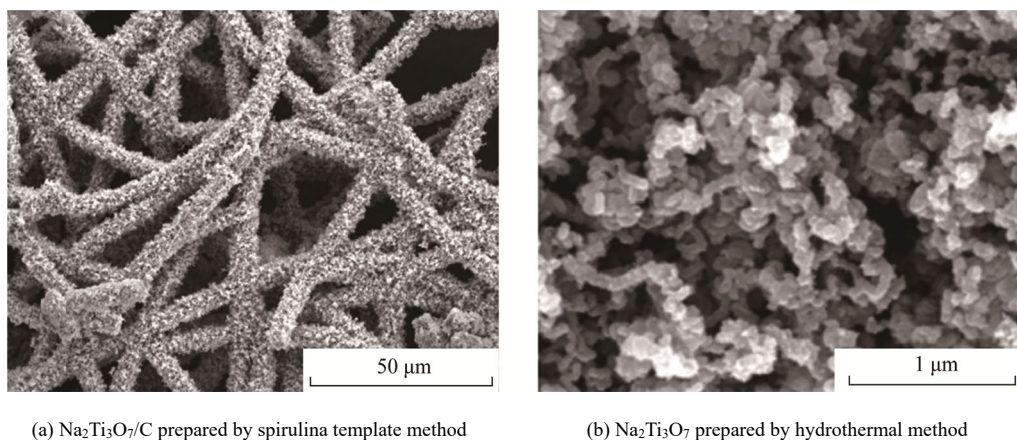
编写。通过测试电池充放电比容量, 首次 Coulomb 效率, 容量保持率, 不同倍率条件下的循环稳定性等指标来衡量制备的 $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7/\text{C}$ 负极材料的储钠性能和充放电稳定性好坏, 并与未加模板合成的 $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 电极材料对比。

采用电化学工作站, 在平衡态下测试电池在充放电过程中阻抗。由此计算其电化学过程的各个参数, 以此来模拟电池内部电化学反应等效电路, 以进一步研究储钠机理。交流电压信号的振幅为 5 mV, 测试频率范围为 10 mHz~10 kHz, 扫描速率为 0.1 mV/s。

2 结果与讨论

2.1 ESEM 照片

图 2 为 2 种方法合成材料的 ESEM 照片。从图 2a 可见, 螺旋藻模块法合成的材料呈现类似于螺旋藻的网络条状或带状结构, 上面沉积有许多纳米 $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7/\text{C}$ 颗粒。每条之间没有粘结在一起, 证明其分散性好。从图 2b 可见, 水热法合成的材料呈纳米级颗粒, 粒径约 10~30 nm, 粒径相对比较均匀, 分散性也较好。



(a) $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7/\text{C}$ prepared by spirulina template method

(b) $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ prepared by hydrothermal method

图 2 2 种方法合成材料的 ESEM 照片

Fig. 2 Environmental scanning electron microscopy (ESEM) morphologies of materials synthesized by two methods

2.2 EDAX 分析

为了进一步分析模板法合成的 $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7/\text{C}$ 材料和水热法合成的 $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 材料的化学成份, 采用 ESEM 中自带的 EDAX 能谱仪对其进行半定量分析, 结果如图 3a 和图 3b 所示, 其组成如表 1 所示。从图 3a 中可见, O 在 0.525 keV 出现 1 个很强的 K_α 峰, Na 在 1.041 keV 出现 1 个强的 K_α 峰和 1.067 keV 处出现 1 个弱的 K_β 峰; Ti 也出现了 2 个峰, 分别是在 4.51 keV 处对应较强的 Ti K_α 峰和

4.92 keV 处对应较弱的 Ti K_β 峰; 而且图中在 0.277 keV 处清楚可见 C 的 K_α 峰存在, 表 1 中数据显示 C 的质量分数为 1.29%, 说明在锻烧过程中 C 还有少量残留, 进一步证实了合成的是 $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7/\text{C}$ 材料。而从图 3b 的 EDAX 能谱中只有 O, Na, Ti 的 K_α 峰和较弱的 Na, Ti K_β 峰, 并没有看到 C 峰存在。这为后续模板法合成 $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7/\text{C}$ 材料中碳的残留能有效地提高其导电性, 进而改善其电化学性能提供依据。

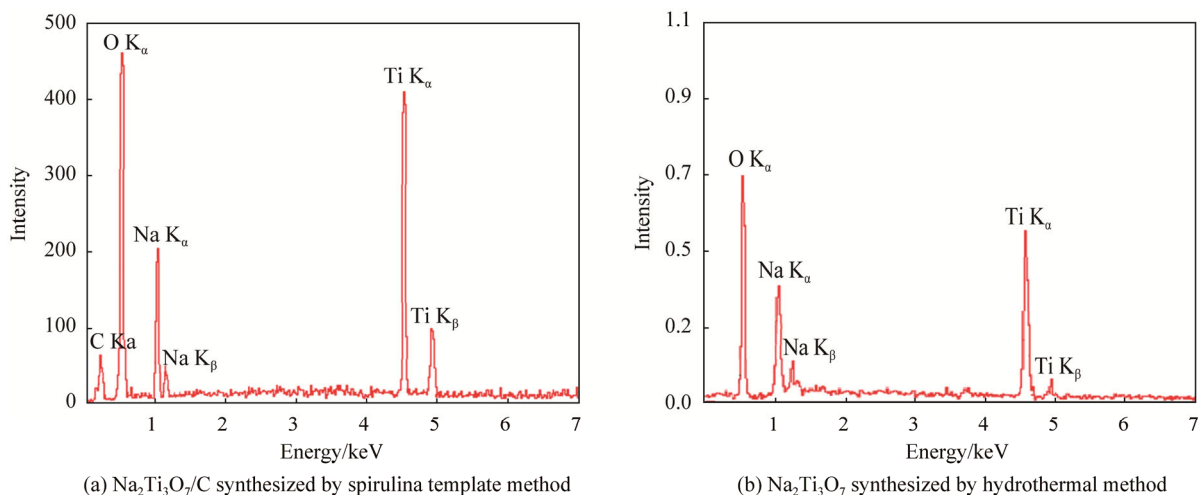


图 3 2 种合成材料的能谱
Fig. 3 Energy spectra of the two synthesized materials

表 1 2 种合成材料的化学组成
Table 1 Chemical composition of two synthetic materials

$\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7/\text{C}$ material prepared by spirulina template method			$\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ material synthesized by hydrothermal method	
Element	w/%	x/%	w/%	x/%
C	1.29	1.83		
O	38.41	37.83	38.51	36.16
Na	15.02	15.21	15.31	16.07
Ti	45.27	45.12	46.17	47.76
Matrix	Correction		Correction	

w is mass fraction; x is mole fraction.

2.3 XRD 分析

图 4a 和图 4b 分别为在 850°C 煅烧 5 h 后获得的螺旋藻模板法合成 $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7/\text{C}$ 材料和水热法合成的 $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 材料的 XRD 谱, 选取 850°C 烧结温度主要原因是参考文献[13]中报道在此温度条件下更易形成结晶度较好的材料。从图 4a 和图 4b 可知, 2 种材料其主要衍射峰和层状结构的 $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 标准 XRD 谱(JCPDS 31-1329)相对应^[8], 除开强度有所差别之外, 其主要谱峰所对应衍射角没有偏移, 角度分别是 10.52° , 12.51° , 15.84° , 21.32° , 25.69° , 28.52° , 29.91° , 34.21° , 35.06° , 41.02° , 41.97° , 43.91° , 47.82° , 50.65° 和 66.91° , 对应的晶面分别是 (001), (112), (101), (201), (011), (111), (103), (-203), (-310), (302), (312), (401), (020), (413), (006)。且 2 种 XRD 谱中 4 个主要特征峰 (001)、(101)、(011)、(401) 与文献 [17-19] 所报道的 $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ (JCPDS 31-1329) 谱峰一致。从这 2 种 XRD 谱中均可看到有 $\text{Na}_2\text{Ti}_5\text{O}_{11}$ 晶体衍射峰^[20] (对应 $\text{Na}_2\text{Ti}_5\text{O}_{11}$ 标准谱 JCPDS 11-0289), 但含量极少。图 4a 中 $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7/\text{C}$ 的 XRD 谱中没有看到碳对应的衍射峰, 可能高温

煅烧后残留碳主要以无定形形式存在。由此可见, 方法能获得结晶度较好的 $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 材料, 生物模板剂螺旋藻在煅烧的过程中会汽化, 部分以无定形碳的形式存于 $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 材料之中, 形成 $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7/\text{C}$ 复合材料。

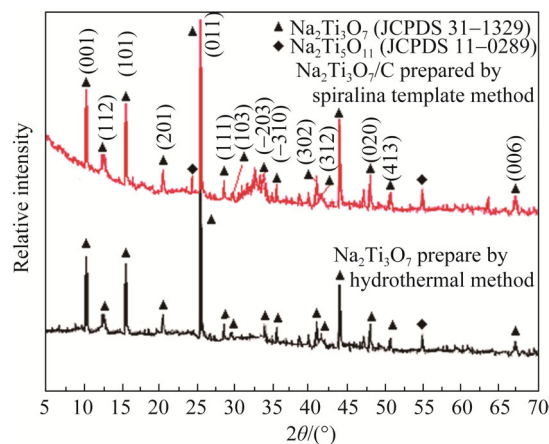


图 4 2 种方法制备的材料 XRD 谱
Fig. 4 XRD spectra of the two synthetic materials

2.4 恒电流下充放电性能

图 5 分别为在恒电流条件下螺旋藻模板法合成

的 $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7/\text{C}$ 和水热法合成的 $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 电极材料的充放电曲线(电流密度是 $0.5\text{ C}=125\text{ mA/g}$),从图 5a 可见,生物模板法合成的 $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7/\text{C}$ 电极材料首次充电与放电比容量分别为 109.3 、 $117.6\text{ mA}\cdot\text{h/g}$;50 次充放电循环后比容量各是 97.4 、 $100.9\text{ mA}\cdot\text{h/g}$;100 次充放电循环比容量各是 90.2 、 $88.0\text{ mA}\cdot\text{h/g}$;150 次充放电循环比容量各是 80.6 、 $86.5\text{ mA}\cdot\text{h/g}$;200 次充放电循环比容量各是 78.1 、 $80.8\text{ mA}\cdot\text{h/g}$;250 次充放电循环比容量各是 77.9 、 $81.3\text{ mA}\cdot\text{h/g}$ 。而图 5b 中水热法合成的 $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 电极材料首次充放电比容量分别为 $89.3\text{ mA}\cdot\text{h/g}$ 和 $86.3\text{ mA}\cdot\text{h/g}$;50 次充放电循环后比容量分别为 $87.1\text{ mA}\cdot\text{h/g}$ 和 $84.3\text{ mA}\cdot\text{h/g}$;100 次充放电循环比容量分别为

$72.2\text{ mA}\cdot\text{h/g}$ 和 $69.9\text{ mA}\cdot\text{h/g}$;150 次充放电循环比容量分别是 $51.1\text{ mA}\cdot\text{h/g}$ 和 $50.7\text{ mA}\cdot\text{h/g}$;200 次充放电循环比容量分别是 $45.6\text{ mA}\cdot\text{h/g}$ 和 $45.4\text{ mA}\cdot\text{h/g}$;250 次充放电循环比容量分别是 $30.9\text{ mA}\cdot\text{h/g}$ 和 $30.8\text{ mA}\cdot\text{h/g}$ 。对比分析表明, $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7/\text{C}$ 电极材料经过 250 次循环后,充电比容量保持率是 71.30% ,放电比容量保持率是 69.10% ,充放电平均比容量保持率为约 70.20% ;但 $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 电极材料经过 250 次循环后,其充电比容量保持率是 34.60% ,放电比容量保持率是 35.70% ,平均充放电比容量保持率为约 35.15% 。对比发现,生物模板法获得的 $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7/\text{C}$ 电极材料充放电比容量衰减程度相对较慢,这可能与模板法合成的网络条状结构有关。

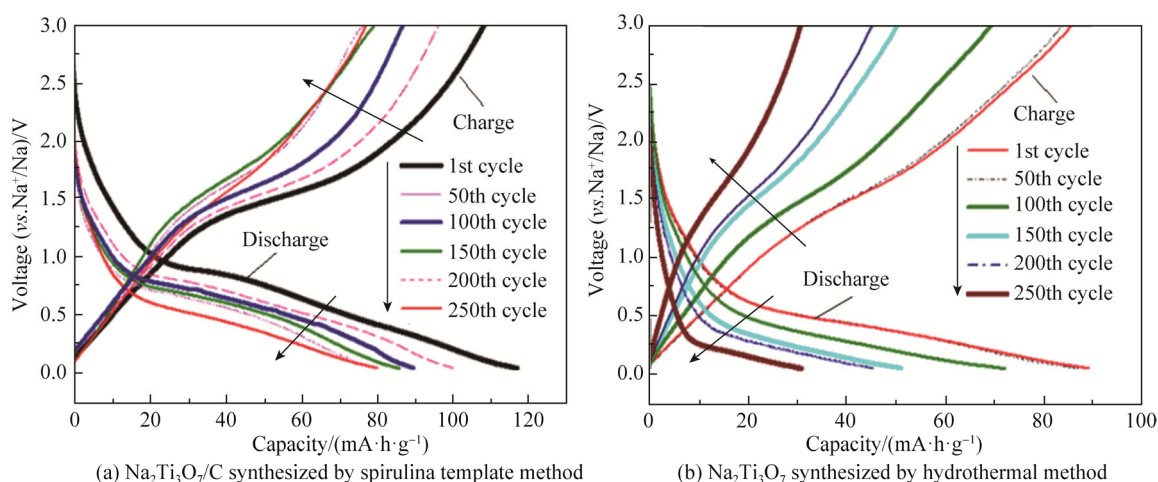


图 5 恒电流条件下 2 种方法合成的电极材料的充放电曲线(电流密度: $0.5\text{ C}=125\text{ mA/g}$)

Fig. 5 Charge-discharge curves of electrode materials synthesized by two methods in the constant current condition (wherein, current density: $0.5\text{ C}=125\text{ mA/g}$)

2.5 循环稳定性和 Coulomb 效率

图 6 分别为以螺旋藻为模板合成的 $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7/\text{C}$ 和水热法合成的 $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 电极材料的循环稳定性和 Coulomb 效率(电流密度是 $0.5\text{ C}=125\text{ mA/g}$)。通过对比,虽然随着循环次数的增加,两者比容量和 Coulomb 效率均有不同程度地衰减,但螺旋藻模板法合成的 $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7/\text{C}$ 电极材料循环稳定性和 Coulomb 效率均较之同样循环条件下水热法合成的 $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 电极材料要高。图 6a 为螺旋藻模板法合成的 $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7/\text{C}$ 在 220 次充放电循环后,其放电比容量从 $117.5\text{ mA}\cdot\text{h/g}$ 下降至 $86.1\text{ mA}\cdot\text{h/g}$,比容量平均保持率是 73.27% ;Coulomb 效率先从 92.8% 下降到 90.0% ,过后维持 90% 左右。而图 6b 为水热法合成的 $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 电极材料经过 200 次充放电循环后,其放电比容量从 $80.3\text{ mA}\cdot\text{h/g}$ 下降到 $48.2\text{ mA}\cdot\text{h/g}$,平均保持率为 60.02% ;Coulomb 效率先从 64% 下降到

60% ,过后维持 60% 左右。因此,可以得出结论,螺旋藻模板法合成的 $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7/\text{C}$ 电极材料的循环稳定性较好,Coulomb 效率较高。且与其他文献[21–24]报道相比,结果如表 2 所示,螺旋藻模板法合成的 $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7/\text{C}$ 电极材料其循环稳定性均明显优异。

表 2 不同形貌的 $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 材料的电化学性能对比

Table 2 Comparison of electrochemical properties of $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ materials synthesized by different morphologies

Material type	Current density/C	Capacity/($\text{mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$) (Cycle time)	Reference
Lamellar $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$	0.10	420(1)–101(50)	[21]
Microspheric $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$	2.00	680(1)–108(100)	[22]
Floriform $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$	2.26	260(1)–85(100)	[23]
$\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7/\text{C}$	1.00	73(1)–37(200)	[24]

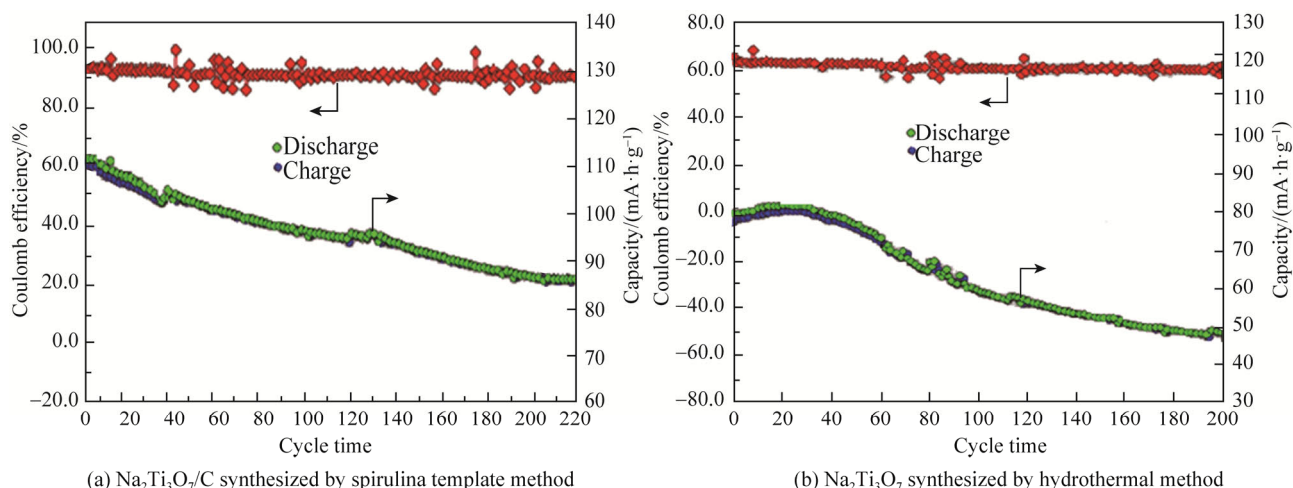


图 6 2 种方法合成的电极材料的 Coulomb 效率、循环稳定性

Fig. 6 Coulomb efficiency and cycle stability of electrode materials synthesized by two methods

2.6 倍率性能

为了进一步了解螺旋藻模板法合成的 $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7/\text{C}$ 和水热法合成的 $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 电极材料分别在高、低不同倍率条件下的循环稳定性, 对多种不同电流密度(倍率)下(0.1 C=25 mA/g, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9, 1.0, 2.0, 5.0 C)各进行了 20 次放电测试, 然后再回到 0.4 C 倍率下放电测试, 如图 7a 和图 7b 所示。2 幅图总体变化趋势为低倍率下(如 0.1, 0.2, 0.3 C 条件下)放电比容量欠稳定, 随着电流密度的增大, 电池足够活化后, 其电池越来越稳定。由此说明, 小电流条件下充放电衰减比较快, 而大电流充放电时钠离子脱嵌过程电化学较稳定, 这为大功率混合动力电车提供了较好的动力支撑。且 $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7/\text{C}$ 电极材料的稳定性均较之同样倍率下水热法合成的 $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 电极材料好, 特别是在大倍

率下(5 C=1 250 mA/g)模板法合成的电极放电比容量仍可达到 93.52 mA·h/g, 较文献[25]中报道的比容量要高, 而水热法只有 28.21 mA·h/g。进一步说明了海藻模板形成的纳米网络条状结构可以增大电解液与电极表面接触面积, 进而对其脱嵌钠离子提供了较好的通道。并且煅烧中残留碳提高了其导电性, 除低了钠离子脱嵌过程中接触电阻, 这一点后面交流阻抗数据进一步得到了证实。

2.7 交流阻抗分析

为了进一步分析螺旋藻模板法获得的 $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7/\text{C}$ 复合电极材料和纯的 $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 电化学性能优劣, 并弄清其脱嵌钠离子机制, 对 2 种方法制备的电极材料在 125 mA/g(0.5 C)电流密度下循环 100 次后进行交流阻抗分析, 结果如图 8 所示。图 8a 为 2 种材料的 Nyquist 图, 均由 1 个高频区小半圆, 中频区压缩的稍大半圆和低频区的 1 条直线 3 个时间常数组成。图 9 为这 2 种阻抗谱曲线对应的等效电路图, 其拟合值见表 3。电化学参数含义为: R_1 为电极和电解液串联总阻抗; 高频区半圆的阻抗 (R_2) 和常相位角元件 (CPE_1) 分别代表电极接触电阻和电极界面膜电容; 中频区半圆的阻抗 R_3 和常相位角元件 (CPE_2) 分别代表钠离子电荷转移电阻和界面电容; 低频区直线是由于 Na^+ 在电解液中半无限扩散 Warburg 阻抗 (W_s , 包括 W_{s-T} 和 W_{s-p})。从图 8a 可见, 螺旋藻模板法获得的 $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7/\text{C}$ 复合材料在充放电过程中其阻抗 R_1 , R_2 , R_3 , W_s 均较水热法合成的 $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 材料要小, 特别是 R_1 , 前者为后者近三分之一左右, 说明生物模板法合成材料中残留碳可以较好提高其导电性, 且这种特殊的网络条状结构有利于增大电极表面与电解液的接触面

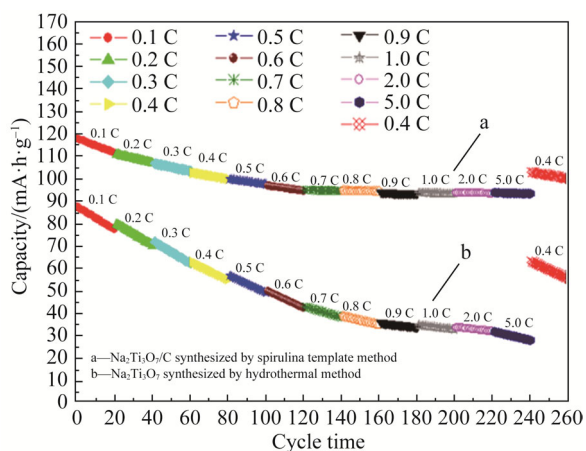


图 7 2 种方法合成的电极材料在不同倍率条件下的循环稳定性

Fig. 7 Cycling stability of electrode materials synthesized by two methods at different rates

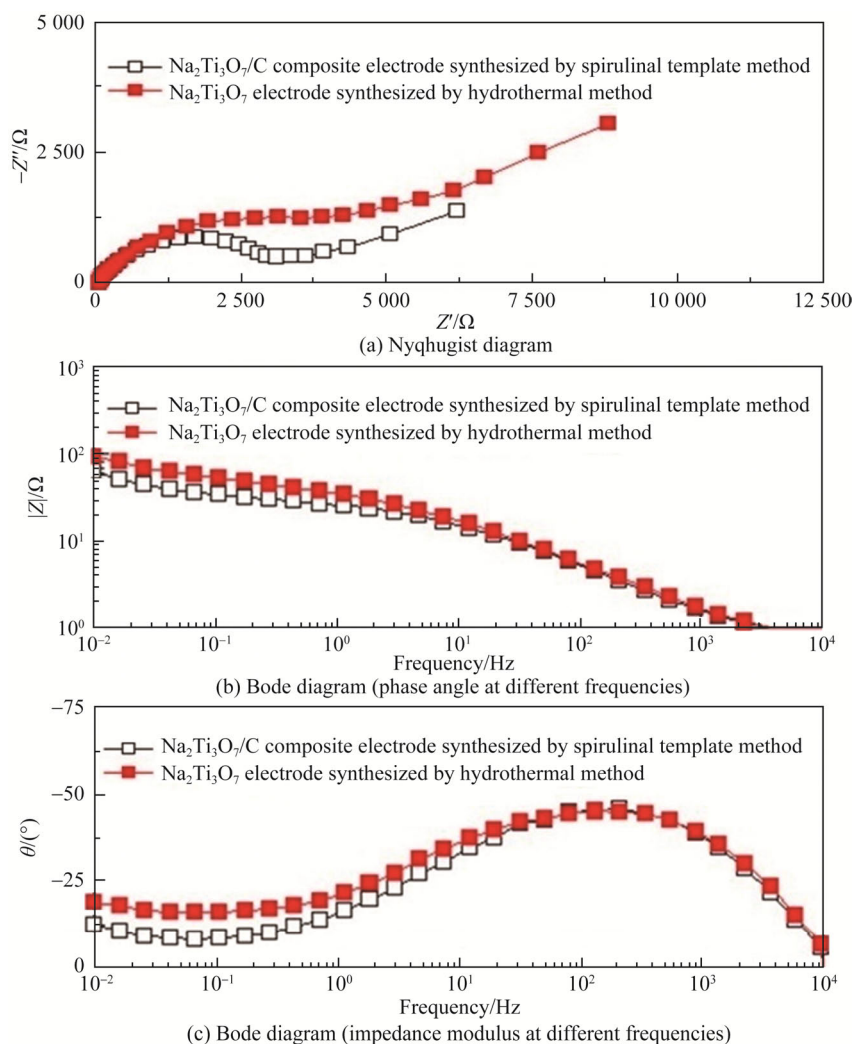


图 8 2 种方法制备的电极材料交流阻抗谱

Fig. 8 Alternating current (AC) impedance spectra of electrode materials synthesized by two methods



图 9 2 种电极材料交流阻抗等效电路图

Fig. 9 AC impedance equivalent circuit diagram of two electrode materials

积, 降低 Na^+ 脱嵌过程中接触电阻和在电解液中扩散电阻, 使其电化学性能更为优异。为了对比, 对 150 次循环后的 2 种电极进行电化学阻抗谱(EIS)测试, 并与 100 次循环后各项指标进行比较, 其数据见表 3。从表 3 可知, 2 种材料随着循环次数增

表 3 螺旋藻模板法合成的 $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7/\text{C}$ 电极材料和水热法制备纯的 $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 电极材料的交流阻抗谱图(EIS)等效电路拟合结果
Table 3 Equivalent circuit fitting results of AC impedance spectroscopy (EIS) of the synthetic $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7/\text{C}$ materials by spirulina template method and $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ materials by hydrothermal method

Electrode	$R_1/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$\text{CPE}_1/(\text{F} \cdot \text{cm}^{-2})$	$R_2/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$\text{CPE}_2/(\text{F} \cdot \text{cm}^{-2})$	$R_3/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$W_{s-T}/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$W_{s-P}/(\Omega \cdot \text{cm}^2)$
$\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7/\text{C}$ by spirulina template method (the 100th cycle)	302	4.53×10^{-5}	165	8.25×10^{-5}	128	231	5.21
$\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7/\text{C}$ by spirulina template method (the 150th cycle)	356	4.63×10^{-5}	186	8.78×10^{-5}	167	267	5.43
$\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ by the hydrothermal method (the 100th cycle)	895	6.38×10^{-4}	324	4.37×10^{-4}	336	378	10.67
$\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ by the hydrothermal method (the 150th cycle)	967	8.98×10^{-4}	578	6.57×10^{-4}	593	466	12.13

R_1 —Total impedance between electrode and electrolyte in series; R_2 —Electrode contact resistance; CPE_1 —Electrode interface film capacitance; R_3 —Sodium ion charge transfer resistance; CPE_2 —Electrolyte double layer capacitance; W_{s-T} — Na^+ semi-infinite diffused Warburg impedance affected by temperature; W_{s-P} — Na^+ semi-infinite diffused Warburg resistance affected by pressure.

大, 其对应的 R_1 、 R_2 、 R_3 、 W_s 值都增大, 且水热法合成的 $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 电极材料电阻增大幅度明显高于螺旋藻模板法获得的 $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7/\text{C}$ 复合电极材料, 这为 2 种材料后期衰减较快且水热法衰减更快提供了佐证。

3 结论

螺旋藻模板法制备网络条状且晶型完整的 $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7/\text{C}$ 钠离子电池电极材料, 并与水热法合成的 $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 电极材料进行对比。结果表明, 模板法合成的 $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7/\text{C}$ 电极材料平均容量保持率约 70%; 而 $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 电极材料平均容量保持率约 35%。由此可见, 螺旋藻模板法获得的 $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7/\text{C}$ 电极材料充放电比容量衰减速率相对较慢, 这主要与合成的网络条状结构有关。循环稳定性和 Coulomb 效率分析可知: 螺旋藻模板法合成的 $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7/\text{C}$ 有更好的循环稳定性和更高的 Coulomb 效率。通过不同倍率下循环测试可知: 小电流条件下充放电衰减比较快, 而大电流充放电时钠离子脱嵌过程电化学较稳定, 这为大功率混合动力电车提供了较好的动力支撑。且模板法合成的 $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7/\text{C}$ 电极材料的稳定性均较水热法合成的 $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 电极材料好, 在大倍率下(5 C=1 250 mA/g)放电时仍能维持较高的放电比容量(93.52 mA·h/g)。交流阻抗分析进一步证实了海藻模板形成的网络条状结构可以降低钠离子在电极表面脱嵌电阻和在电解液中扩散电阻, 增大电解液与电极表面接触面积, 进而对其脱嵌钠离子提供了较好的通道, 且锻烧中残留碳提高了其导电性, 使其电化学性能更为优异。

参考文献:

- [1] GE P, FOULETIER M. Electrochemical intercalation of sodium in graphite[J]. *Solid State Ion*, 1988, 28–30: 1172–1175.
- [2] D'ARIENZO M, RUFFO R, SCOTTI R, et al. Layered $\text{Na}_{0.71}\text{CoO}_2$: A powerful candidate for viable and high performance Na-batteries[J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2012, 14(17): 5945.
- [3] MAAZAZ A, DELMAS C, HAGENMULLER P. A study of the Na_xTiO_2 system by electrochemical deintercalation[J]. *J Inclusion Phenom*, 1983, 1(1): 45–51.
- [4] LI X N, ZHU X B, LIANG J W, et al. Graphene-supported $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ as a high rate anode material for aqueous sodium ion batteries[J]. *J Electrochem Soc*, 2014, 161(6): A1181–A1187.
- [5] 菅夏琰, 金俊腾, 王瑶, 等. 钠离子电池层状氧化物正极材料研究进展[J]. *工程科学学报*, 2022, 44(4): 601–611.
- [6] JIAN Xiayan, JIN Junteng, WANG Yao, et al. *Chin J Eng*, 2022, 44(4): 601–611.
- [7] 王凡凡, 刘晓斌, 陈龙, 等. 室温钠离子电池关键材料研究进展[J]. *电化学*, 2019, 25(1): 55–76.
- [8] WANG Fanfan, LIU Xiaobin, CHEN Long, et al. *J Electrochem*, 2019, 25(1): 55–76.
- [9] 杨中华, 高立军. $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7/\text{CNT}$ 钠离子电池负极材料的性能研究[J]. *常熟理工学院学报*, 2015, 29(4): 64–67.
- [10] YANG Zhonghua, GAO Lijun. *J Chang Inst Technol*, 2015, 29(4): 64–67.
- [11] 张熙悦, 黄雅兰, 吴树炜, 等. 碳布负载的缺氧型 $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 纳米带阵列作为高性能柔性钠离子电池负极材料[J]. *物理化学学报*, 2018, 34(2): 219–226.
- [12] ZHANG Xiyue, HUANG Yalan, WU Shuwei, et al. *Acta Phys Chim Sin*, 2018, 34(2): 219–226.
- [13] ZHANG Y P, GUO L, YANG S H. Three-dimensional spider-web architecture assembled from $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ nanotubes as a high performance anode for a sodium-ion battery[J]. *Chem Commun*, 2014, 50(90): 14029–14032.
- [14] 肖红梅. 三维 $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ /石墨烯钠离子电池复合负极材料的制备及其电化学性能研究[D]. 重庆: 重庆理工大学, 2016.
- [15] XIAO Hongmei. Synthesis and electrochemical performance of 3D $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7/\text{rGO}$ composite anode materials for sodium ion batteries[D]. Chongqing: Chongqing University of Technology, 2016.
- [16] 范丽珍, 刘永畅. 静电纺丝制备钠离子电池微纳电极材料研究进展[J]. *硅酸盐学报*, 2017, 45(10): 1382–1391.
- [17] FAN Lizhen, LIU Yongchang. *J Chin Ceram Soc*, 2017, 45(10): 1382–1391.
- [18] 夏阳. 生物模板法构筑多级多孔结构电极材料及其储锂性能研究[D]. 杭州: 浙江工业大学, 2013.
- [19] XIA Yang. Design and fabrication of hierarchically porous electrode materials using biological templates for lithium ion batteries[D]. Hangzhou: Zhejiang University of Technology, 2013.
- [20] CAO F, LI D X. Biotemplate synthesis of monodispersed iron phosphate hollow microspheres[J]. *Bioinspir Biomim*, 2010, 5(1): 16005.
- [21] 华丽, 曾建华, 胡庆兰, 等. $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4/\text{C}$ 锂电池复合电极材料制备及电化学性能研究[J]. *湖北第二师范学院学报*, 2021, 38(8): 1–6.
- [22] HUA Li, ZENG Jianhua, HU Qinglan, et al. *J Hubei Univ Educ*, 2021, 38(8): 1–6.
- [23] 华丽, 曾建华, 樊锋凯, 等. 锂离子电池电极材料 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{TiO}_2$ 的制备及性能[J]. *兰州大学学报(自然科学版)*, 2023, 59(2): 271–278.
- [24] HUA Li, ZENG Jianhua, FAN Fengkai, et al. *J Lanzhou Univ Nat Sci*, 2023, 59(2): 271–278.
- [25] 宋天兵. 钠离子电池钛基负极材料的制备及其电化学性能研究[D]. 上海: 上海电力大学, 2019.
- [26] SONG Tianbing. Study on synthesis and electrochemical performance of titanium-based materials as anode material for sodium ion batteries[D]. Shanghai: Shanghai University of Electric Power, 2019.
- [27] ZOU W, LI J W, DENG Q J, et al. Microspherical $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ prepared by spray-drying method as anode material for sodium-ion battery[J]. *Solid State Ion*, 2014, 262: 192–196.
- [28] WANG L J, ZHANG T, QI Q, et al. Synthesis and field effect characteristics of $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ nanowires[J]. *Mater Lett*, 2009, 63(11): 903–904.
- [29] SONG H Y, JIANG H F, LIU T, et al. Preparation and photocatalytic activity of alkali titanate nano materials $\text{A}_2\text{Ti}_5\text{O}_{2n+1}$ (A=Li, Na and K)[J]. *Mater Res Bull*, 2007, 42(2): 334–344.
- [30] LIU K J, WANG Y W, DI Y Z, et al. Investigation of the electrochemical reduction of $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ in CaCl_2 molten salt[J]. *Electrochim Acta*, 2019, 318: 236–243.

- [21] XIE M, WANG K K, CHEN R J, et al. A facile route to synthesize sheet-like $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ with improved sodium storage properties[J]. *Chem Res Chin Univ*, 2015, 31(3): 443–446.
- [22] WANG W, YU C J, LIN Z S, et al. Microspheric $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ consisting of tiny nanotubes: An anode material for sodium-ion batteries with ultrafast charge–discharge rates[J]. *Nanoscale*, 2013, 5(2): 594–599.
- [23] ANWER S, HUANG Y X, LIU J A, et al. Nature-inspired $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ nanosheets-formed three-dimensional microflowers architecture as a high-performance anode material for rechargeable sodium-ion batteries[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2017, 9(13): 11669–11677.
- [24] RUDOLA A, SHARMA N, BALAYA P. Introducing a 0.2 V sodium-ion battery anode: the $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ to $\text{Na}_{3-x}\text{Ti}_3\text{O}_7$ pathway[J]. *Electrochem Commun*, 2015, 61: 10–13.
- [25] 杨中华. 钠离子电池负极材料 $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7/\text{CNT}$ 的制备及电化学性能研究[D]. 江苏: 苏州大学, 2015.
- YANG Zhonghua, Synthesis and electrochemical performance of $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7/\text{CNT}$ anode materials for sodium-ion batteries[D]. Suzhou: University of Suzhou, 2015.

Preparation of $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7/\text{C}$ Anode Materials for Sodium Ion Battery by Biological Template Method and Its Sodium Storage Characteristics

HUA Li, ZENG Jianhua, ZHU Yuhan, WENG Fangqing

(Hubei Key Laboratory of Purification and Application of Anticancer Active Substances, School of Chemistry and Life Science, Hubei University of Education, Wuhan 430205, China)

Extended Abstract

Introduction Sodium batteries become a novel energy storage device due to their higher safety factor and superior comprehensive performance. The existing electrode materials such as Na_xCoO_2 , Na_xTiO_2 , $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$, etc. are investigated for sodium batteries. However, these electrodes have a disadvantage of poor ion/electronic conductivity, restricting their widespread application. $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ is an ideal alternative titanium-based negative electrode material for sodium batteries due to its $\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{4+}$ variability and suitable redox pairs, as well as its low voltage plateau. Embedding carbon in $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ electrode for sodium ion batteries can improve their conductivity and electrochemical performance, especially for the large-scale energy storage applications with different energy density and volume requirements. In this paper, $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7/\text{C}$ composite anode material for sodium ion battery was prepared by a special template method, and its electrochemical characteristics were investigated.

Methods $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7/\text{C}$ composite anode material for sodium ion battery was synthesized with natural spirulina as a biological template. Spirulina was added into $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ precursor solution, heated and stirred in a magnetic stirrer for 1 h, and then put them in a hydrothermal reactor (with a polytetrafluoroethylene inner tank capacity of 100 mL) at 180 °C for 18 h. In addition, $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ precursor solution was also placed into a tank to hydrothermal reaction under the same condition for comparing with the template method. The final products were calcined in an air furnace (with a heating rate of 1 °C/min from room temperature to 850 °C) at 850 °C for 5 h to form the perfect crystals and remove the spirulina templates. A CR2032-typed buckle battery was assembled in a glove box (GRS-1200, Wuhan Grace New Energy Co., Ltd., China) filled in argon gas and with the synthesized $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7/\text{C}$ or $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ electrodes as anodes, high purity sodium tablets as counter electrodes.

The microstructure of the product was characterized by a model Quanta 200 environmental scanning electron microscopy (ESEM) (FEI Ltd., Netherlands), and the components were analyzed by an EDAX spectrometer in the ESEM microscope. The crystal structure was determined by a model X'Pert PRO X-ray diffractometer (XRD, PANalytical B.V. Ltd., Netherlands). The 2θ range of XRD is 5° to 70°. Their electrochemical properties were analyzed by a model CT2001A programmable–controllable Land battery testing system (Hubei Lanbo New Energy Equipment Co., Ltd., China). The test parameters involved the charge–discharge capacities at a constant current (i.e., 0.5 C=125 mA/g), cycle stability and coulomb efficiency, and discharge capacities after 20 cycles at different rates (i.e., 0.1, 0.2, 0.3, 0.4 C, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9, 1.0, 2.0 C, and 5.0 C). The alternating current (AC) impedance was analyzed via a model CS350 electrochemical workstation (Wuhan Kesite Instrument Co., Ltd., China). The test parameters are the total impedance (R_1) of electrode and electrolyte in series, electrode contact resistance (R_2), sodium ion charge transfer resistance (R_3) and semi-infinite diffusion Warburg impedance of Na^+ in electrolyte (W_s).

Results and discussion The ESEM results show that $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7/\text{C}$ material prepared with the spirulina biological template has a good network strip structure, with a small amount of carbon residue (the mass fraction of carbon of 1.29%). The $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ materials by a hydrothermal method are nano-particles with the diameters of approximately 10–30 nm. Their XRD patterns of both materials are consistent with the standard spectra of $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ (JCPDS 31–1329), indicating a perfect crystal structure. The initial charge–discharge capacity of $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7/\text{C}$ electrode material prepared with spirulina template is 109.3 mA·h/g and 117.6 mA·h/g, respectively. The initial charge–discharge capacity is 89.3 mA·h/g and 86.3 mA·h/g of $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ electrode material by the hydrothermal method, respectively. After 250 cycles, the average retention rate of the charge–discharge specific capacity of $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7/\text{C}$ material is 70%, which is better than that of $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ material (i.e., 35%), showing a better cyclic stability and a higher Coulomb efficiency. Based on the results of the specific discharge capacities at different rates, the discharge attenuation of both the

materials are faster at a lower current, while they are relatively stable at a higher current, which provides a good power support for high-power hybrid electric vehicles. At the same rate, the stability of $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7/\text{C}$ electrode material is better than that of $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ electrode material. The electrochemical impedance spectra shows that R_1 , R_2 , R_3 and W_s resistances of $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7/\text{C}$ material are smaller than those of $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ material.

Conclusions The specific capacity decay rate of $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7/\text{C}$ electrode obtained by the spirulina template method was slower than that of $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ electrode obtained by the hydrothermal method after charge–discharge cycles. This was due to the nano-network strip structure prepared by natural spirulina as a template. $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7/\text{C}$ electrode reduced the detachment resistance of sodium ions on the electrode surface and the diffusion resistance in the electrolyte, increased the contact area between the electrolyte and the electrode surface, thereby proved a good channel for the detachment of sodium ions, thus effectively improving the electrochemical performance of electrode materials. Moreover, the residual carbon in calcination improved its conductivity of $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ electrode material, and enhanced its electrochemical performance, thus providing a basic support for the development and application of novel sodium batteries.

Keywords natural spirulina; biological template method; hydrothermal method; sodium trititanate/carbon composite; sodium reservoir performance