

# TO<sub>2</sub> 纳米管的电化学性能研究

曹 彬, 徐金威, 丁玲红, 张伟风\*

(河南大学物理与电子学院, 河南 开封 475004)

**摘要:** 以锐钛矿相 TO<sub>2</sub> 粉末和氢氧化钠作原料, 应用化学合成法, 于高温高压反应釜中制备 TO<sub>2</sub> 纳米管. TEM、XRD 分析显示, 所得产物为锐钛矿相四方结构的 TO<sub>2</sub> 纳米管. 恒流充放电、循环伏安法测试表明, 该 TO<sub>2</sub> 纳米管首次嵌锂容量达 260 mA · h/g, 可逆容量高, 有望成为未来一种较好的新型锂离子电池负极材料.

**关键词:** TO<sub>2</sub>; 纳米管; 锂离子电池; 电化学

**中图分类号:** TM 911

**文献标识码:** A

近几年来, 随着纳米技术的发展, 纳米电极材料在锂离子电池中的应用越来越受到人们的重视<sup>[1]</sup>. 由于纳米材料具有大的比表面积和孔体积, 在大电流的充放电下表现出极化程度小、锂离子嵌脱深度小、可逆性能高、循环稳定性好等特点, 以其制作锂离子电池电极已有不少的研究报道<sup>[2-3]</sup>. 其中尤以 TO<sub>2</sub> 纳米管在光学、光催化等方面显示出的许多不同于其体相材料的优良性能, 已成为当前研究的热点课题之一. 虽然各种不同形态的 TO<sub>2</sub> 纳米管、纳米柱和纳米带等材料的合成方法及其嵌锂特性至今已有一些研究, 但直接采用 TO<sub>2</sub> 纳米管作为电极材料的探索还鲜有报导. 本文应用化学合成法制备锐钛矿相结构的 TO<sub>2</sub> 纳米管<sup>[4]</sup>, 并初步研究其作为电极材料的电化学性能.

## 1 试 验

### 1.1 TO<sub>2</sub> 纳米管的制备

将 0.3 g 锐钛矿相二氧化钛粉末 (粒径约 150 nm) 与 90 mL 浓度为 10 mol/L 的 NaOH 溶液混合, 常温下磁力搅拌 1 h, 然后将悬浮液转入含聚四氟乙烯内衬的不锈钢高温高压反应釜中 (填充度约 80%), 密封后放在 110 的恒温烘箱中保温 24 h 待冷却至室温后, 取出反应釜, 倒出上面清液. 用蒸

馏水将釜底产物洗至中性, 分散在 0.1 mol/L 的稀硝酸中搅拌 3 h 继续用蒸馏水洗至中性, 过滤后烘干, 最后置于马弗炉中 500 热处理 4 h

### 1.2 电极的制备

将以上制备的 TO<sub>2</sub> 纳米管、导电剂乙炔黑和粘接剂 PVDF 按质量比 17:2:2 混合均匀, 加入溶剂 1-甲基-2-吡咯烷酮至一定的粘度, 均匀涂敷在铜箔上. 室温下自然干燥 4 h, 然后放在真空干燥箱中干燥 12 h 用冲具切出一个直径约为 18 mm 的圆片, 经电子天平称其质量, 计算电极片上活性物质 TO<sub>2</sub> 纳米管的质量.

## 2 结果与讨论

### 2.1 TO<sub>2</sub> 纳米管的表征

图 1 是使用 JEM 100 型透射电镜拍摄的 TO<sub>2</sub> 纳米管的 TEM 照片, 放大倍数 20 K 如图可见, 该样品呈中空、两端开口的管状结构, 无大量团聚颗粒存在, 长度在 200 ~ 400 nm 之间, 管径 10 nm 左右. 分析表明, 该纳米管分散性较好, 管形均匀, 具有较高的长径比.

TO<sub>2</sub> 纳米管的 XRD 图谱如图 2 所示, 使用的仪器为 X'Pert Pro 型 X 射线衍射仪, CuK X 射线源, 功率为 40 kW. 由图可见, 其 (101)、(200)、

(004)晶面的衍射峰较强,有明显的取向性.对照标准图谱可知,所得产物当是锐钛矿相四方结构的  $\text{TiO}_2$  纳米管,没有金红石相的  $\text{TiO}_2$  存在.

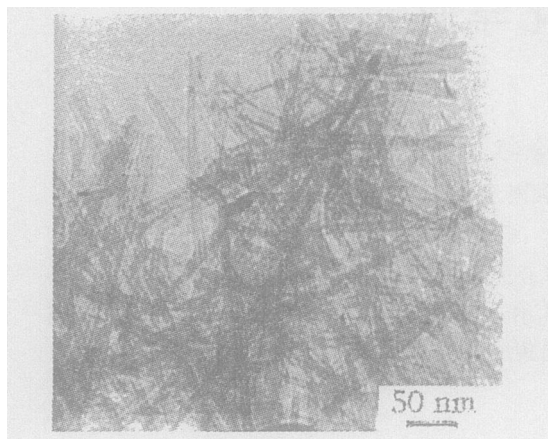


图 1  $\text{TiO}_2$  纳米管的 TEM 照片

Fig 1 TEM image of the  $\text{TiO}_2$  nanotubes

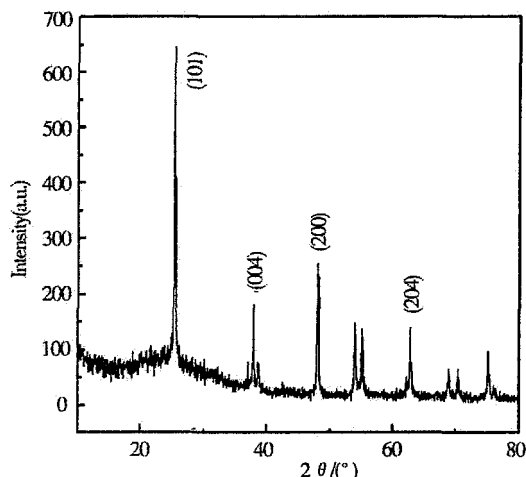


图 2  $\text{TiO}_2$  纳米管的 XRD 图

Fig 2 XRD pattern of the  $\text{TiO}_2$  nanotubes

## 2.2 $\text{TiO}_2$ 纳米管的电化学性能

以活性物质  $\text{TiO}_2$  纳米管作工作电极,金属锂片(直径为 18 mm)为对电极和参比电极,组成三电极模拟电池.电解质为 1 mol/L  $\text{LiPF}_6$  的 EC(碳酸乙烯酯)/EMC(碳酸二甲酯), (1:1, by volume) 溶液,隔膜为 Celgard 2400 微孔膜,在  $\text{Ar}$  气氛的手套箱中组装电池.用 Voltalab PGP201 (Radiometer analytical 公司)电化学分析仪测试电池性能.恒流充放电测试:恒定电流 36 mA/g,起止电位为 1.0 ~ 2.7 V. 电极的循环伏安测试:电压范围 1.0 ~ 2.2

V,扫描速率 0.2 mV/s

图 3 示出锐钛矿相  $\text{TiO}_2$  纳米管电极的前 3 周充放电曲线.据图,该纳米管在 1.75 V 左右开始出现一段较长的放电平台,而在 1.90 V 附近出现较宽的充电平台,这与文献报道的  $\text{TiO}_2$  纳米晶<sup>[5]</sup>、 $\text{TiO}_2$  纳米柱<sup>[6,7]</sup>、 $\text{TiO}_2$  纳米带<sup>[8]</sup> 的充放电平台一致,说明该充放电平台只决定于材料本身,而与材料的形态无关.另外,本文制备的  $\text{TiO}_2$  纳米管,其首次嵌锂容量达到了 260 mA·h/g,比  $\text{TiO}_2$  微米晶、 $\text{TiO}_2$  纳米晶的嵌锂容量大许多.这是因为该  $\text{TiO}_2$  纳米管为管状结构,其比表面积比微米晶、纳米晶大得多<sup>[7]</sup>,不仅管径为纳米尺寸,管子之间相互交错的空隙也近纳米级,这样锂离子不仅可以嵌入到管芯、管层之间,而且可以嵌入到管间的空隙之中,从而为锂离子提供了更多的嵌入位置空间,有利于提高  $\text{TiO}_2$  纳米管的嵌锂容量.从图 3 还可以看出,该  $\text{TiO}_2$  纳米管在首次充放电过程中脱锂容量为 210 mA·h/g,充放电效率 80%,相应的不可逆容量为 50 mA·h/g.此处不可逆容量存在的原因可能是该电池在首次充电过程中,伴随电解液  $\text{LiPF}_6$  在电极表面发生还原反应,形成的分解产物  $\text{LiF}$  及  $\text{Li}_x\text{PF}_y$  ( $x < 1, y < 6$ ) 沉积在电极表面,从而形成一层固体电解质钝化膜,即 SEI 膜<sup>[9]</sup>.当 SEI 膜达到一定厚度后便可以阻止电解液再次发生还原反应,只允许锂离子于嵌入、脱嵌过程中通过,从而使不可逆容量逐渐减小.即如图中所示,随着循

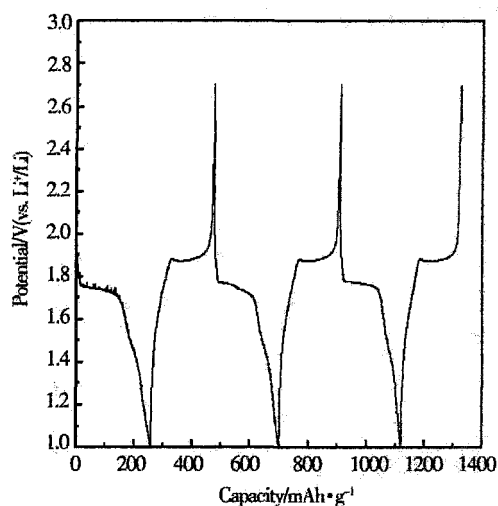


图 3  $\text{TiO}_2$  纳米管电极的前 3 周充放电曲线

Fig 3 Charge-discharge curves of the  $\text{TiO}_2$  nanotubes for the first three cycles

环次数的增加,其充放电效率得到明显地提高.尤其是充放电循环至第 3 周时,充放电效率达到了 96%,不可逆容量仅为  $8 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$ ,电池随后进入一个稳定的循环状态.

图 4 是  $\text{TiO}_2$  纳米管电极的循环伏安 (CV) 曲线.可以看出  $\text{TiO}_2$  纳米管电极在充放电过程中出现了一对氧化还原峰,其氧化峰电位位置与充放电平台的电压相对应,据此即可说明在这 2 个峰电位下发生了锂离子的大量嵌入和脱出.而且图形对称性较好,表明该电极反应具有良好的可逆性能.

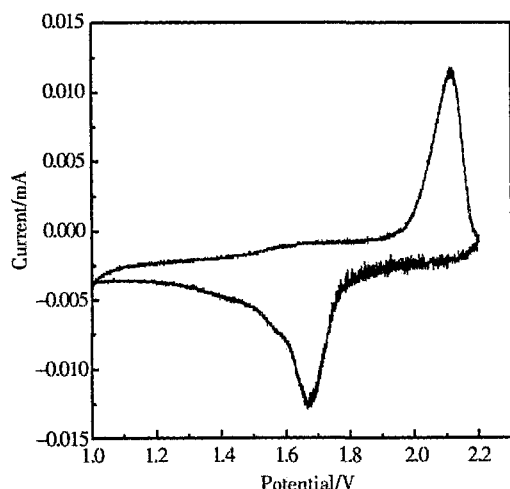


图 4  $\text{TiO}_2$  纳米管电极的循环伏安曲线

Fig 4 Cyclic voltammogram plot of the  $\text{TiO}_2$  nanotube electrode scan rate:  $0.2 \text{ mV/s}$

### 3 结 论

应用高温化学合成法,以锐钛矿相  $\text{TiO}_2$  粉末和氢氧化钠作原料制备锐钛矿相四方结构  $\text{TiO}_2$  纳米管.该  $\text{TiO}_2$  纳米管呈中空、两端开口结构,无团聚颗粒存在,分散均匀.其电极具有较高的首次嵌锂容量,达到了  $260 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$ ,可逆容量高,有希望作为未来一种新型的锂离子电池负极材料.

致谢:感谢上海同济大学波耳固体物理研究所在部分测试方面所给予的帮助.

### 参考文献 (References):

- [1] Winter M, Besenhard J O, Spahr M E, et al Insertion electrode materials for rechargeable lithium batteries [J]. Adv Mater, 1998, 10: 725.
- [2] Ikota Y, Kubota T, Matsufuji A, et al Tin-based amorphous oxide: a high capacity lithium-ion storage material[J]. Science, 1997, 276: 1395 ~ 1397.
- [3] Poizat D, Lanelle S, Grugeon S, et al Nano-sized transition metal oxides as negative-electrode material for lithium-ion batteries [J], Nature, 2000, 407: 496 ~ 499.
- [4] Tomoko Kasuga Formation of titanium oxide nanotubes using chemical treatments and their characteristic properties[J]. Thin Solid Films, 2005, 10: 141 ~ 145.
- [5] Wilhelm O, Pratsinis S E Electrochemical performance of granulated titania nanoparticles[J]. Journal of Power Sources, 2004, 134: 197 ~ 201.
- [6] Ying Lan (兰英), Liu Jian-wen (刘建文), Gao Xue-ping (高学平), et al Electrochemical lithium insertion of nanosized  $\text{TiO}_2$  [J]. Electrochemistry (in Chinese), 2004, 10 (2): 133 ~ 136
- [7] Gao Xue-ping, Zhou Huai-yong Preparation and Electrochemical characterization of anatase nanorods for lithium-inserting electrode material[J]. Phys chem., 2004, 108: 2868 ~ 2872
- [8] Nie cha geng (聂茶庚), Gong zheng liang (龚正良), Sun lan (孙岚), et al Lithium insertion into  $\text{TiO}_2$  (B) nanobelts synthesized by the "soft chemical" method [J]. Electrochemistry (in Chinese). 2004, 10 (3): 330 ~ 333.
- [9] Xie De B in (解德滨), Shen Jun (沈军), Qin Ren Xin (秦仁喜), et al Electrical property and Li intercalation of carbon aerogels[J]. Materials Review (in Chinese), 2005, 5 (19): 271 ~ 273.

## Preparation and Electrochemical Characterization of Anatase $\text{TiO}_2$ Nanotubes

CAO Bin, XU Jin-wei, DING Ling-hong, ZHANG Wei-feng\*

(School of Physics and Electronics, Henan University, Kaifeng 475004, Henan, China)

**Abstract:** Titanium oxide nanotubes were prepared by hydrothermal treatment of anatase-type  $\text{TiO}_2$  powders and NaOH solution in an autoclave. Transmission Electron Microscopy and X-ray Diffraction showed that the product is anatase-type  $\text{TiO}_2$  nanotubes. The constant charge-discharge current and cyclic voltammetry exhibited the  $\text{TiO}_2$  nanotubes have a large initial lithium insertion capacity of  $260 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$  and good reversibility. This study indicates that  $\text{TiO}_2$  nanotubes might be a good negative electrode material for second lithium battery in the future.

**Key words:**  $\text{TiO}_2$ , Nanotubes, Lithium-ion battery, Electrochemistry