

碳包覆 $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ 纳米管的电化学性能研究

李国然, 孙 帅, 高学平*

(南开大学新能源材料化学研究所, 天津 300071)

摘要: 以金红石型 TiO_2 和 NaOH 为原料, 由水热反应制备 $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ 纳米管. 然后, 在含有 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 的葡萄糖水溶液中反应 4 h 制得碳包覆的 $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ 纳米管. X 射线衍射 (XRD)、扫描电子显微镜 (SEM) 和透射电子显微镜 (TEM) 等分析表明, 该碳包覆 $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ 纳米管外径约 14 ~ 19 nm, 内径约 2 ~ 5 nm, 长度为数百纳米, 有一层厚度约为 2 nm 的碳层包覆在纳米管外壁. 以其作为锂离子电池负极材料, 恒电流充放电测试表明, 在 $50 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 电流密度下首周可逆容量达到 $161 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 循环 100 周后容量保持在 $147 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$. 相比于 $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ 纳米管, 提高了 20% 以上. 电流密度升至 $1600 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 充放电, 碳包覆 $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ 纳米管可逆容量仍有 $70 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 左右, 远高于 $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ 纳米管, 表现出良好的倍率性能.

关键词: 锂离子电池; 负极材料; $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ 纳米管; 碳包覆; 高倍率性能

中图分类号: O646

文献标识码: A

电动汽车产业的快速发展对动力锂离子二次电池提出了更高的要求, 其中, 安全性和高功率是首要的考虑因素^[1-2]. 与碳、硅基和锡基材料相比, 钛基负极材料较高的嵌锂电位可以有效避免金属锂的析出, 且在高温下具有一定的吸氧功能^[3], 因而具有明显的安全性特征. 另一方面, 已有研究发现, 以具有层状结构和开放式构架的质子钛酸盐和 $\text{TiO}_2(\text{B})$ 纳米材料作为锂离子电池负极有利于锂离子的快速嵌入或脱出, 并表现出部分赝电容特征^[4-7], 因而具有较好的倍率性能. 进一步研究显示, 钛酸盐中碱金属离子的存在往往有利于稳定化合物的结构^[8-11], $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ 纳米管作为锂离子电池负极材料表现出良好的循环稳定性和较好的倍率性能^[9, 11]. 需要指出, $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ 本身的电子电导率较差, 必然影响电化学性能的提高, 尤其是倍率性能的进一步提高. 因此, 在 $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ 纳米管外包覆一层导电碳, 将有助于材料电化学性能的提高. 本文利用制备的 $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ 纳米管, 采取弱碱性条件下的水热反应, 实现了于纳米管外壁的碳包覆, 并分析该碳包覆 $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ 纳米管的形态和结构, 研究其电化学性能.

1 实验

1.1 材料的制备

采用碱性条件水热反应法, 过程如下: 将 3.0 g 金红石粉末超声分散在 50 mL $10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaOH 水溶液中, 转入反应釜, 在 $150 \text{ }^\circ\text{C}$ 下反应 48 h. 然后, 离心分离出固体产物, 经数次水洗至 pH 值达到 8, 在 $100 \text{ }^\circ\text{C}$ 下烘干 24 h 制得 $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ 纳米管. 然后, 取 0.5 g $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ 纳米管和等量的葡萄糖超声分散于 40 mL $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaOH 水溶液中, 在 $180 \text{ }^\circ\text{C}$ 下反应一定时间后, 将固体产物洗涤、干燥, 然后置于管式炉中, 在氩气气氛中于一定温度下焙烧 4 h, 制得碳包覆的 $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ 纳米管.

1.2 材料的表征

样品的晶体结构由粉末 X 射线衍射 (XRD) 测试, 使用 Rigaku D/max-2500 型 X 射线衍射仪, Cu K_α 靶, 扫描范围 $3^\circ \sim 80^\circ$. Hitachi S-3500N 型电子扫描显微镜 (SEM) 观察样品微观形貌. FEI TECNAI 20 型电子透射显微镜 (TEM) 分析样品的微观结构和碳包覆形态. 孔径分布和比表面积测

量使用 Quantachrome NOVA 2000e 型低温分析仪. 样品的碳含量由 Elementar Vario EL 型元素分析仪测定.

1.3 电化学性能测试

将样品、乙炔黑和聚四氟乙烯按 80:15:5 的质量比混合均匀,制成极片. 以金属锂为对电极,多孔聚丙烯膜作隔膜,1 mol · L⁻¹ LiPF₆ 的 EC + DMC + EMC(1:1:1, by volume) 溶液为电解液,在手套箱中组装成模拟电池. 装配完毕后先静置 24 h,以使电极充分浸润,接着使用 Land CT 2001A 型电池测试系统在 25 °C 下做容量及循环性能测试,充放电电位区间为 2.5 ~ 1.0 V(vs. Li⁺/Li).

2 结果与讨论

前期研究表明,当以 Na₂Ti₆O₁₃ 纳米管作为锂离子电池负极材料时,其管状形态和亚稳态晶体结构有利于倍率性能和循环稳定性的提高^[11]. 因此,在本文碳包覆 Na₂Ti₆O₁₃ 纳米管的制备过程中,如何保持纳米管的原先形态以及 Na₂Ti₆O₁₃ 的晶体结构至为重要.

图 1 示出不同反应时间下产物的 XRD 图谱,所列各样品的焙烧温度均为 500 °C. 如图所示,反应时间为 2 h 和 4 h 时,该样品出现的衍射峰均可归属于 Na₂Ti₆O₁₃ 相(JCPDS 73-1398);而反应时间为 8 h 时则样品中明显存在一个副产物相 Na₂Ti₃O₇(JCPDS 72-0148). 这可能是因为时间较长的反应中,钠离子从固体向溶液中流失,导致晶体结构重排所致. 倘若碳包覆反应改用不含 NaOH 的葡萄糖水溶液,则反应 4 h 后所得产物为锐钛矿 TiO₂,即 Na₂Ti₆O₁₃ 包含的钠离子完全溶出. 以上表明,采用低浓度的 NaOH 溶液作碳包覆反应对保持 Na₂Ti₆O₁₃ 的晶体结构至关重要. 据此,下文所述碳包覆样品,均选择在 0.1 mol · L⁻¹ NaOH 水溶液中反应 4 h 制备. 另外,元素分析表明,在不同的反应时间(2 h,4 h 和 8 h)内,各产物的碳含量依次为 0.97%、1.10% 和 1.11%. 但在与此相对应的 XRD 图谱中,却均未出现碳的衍射峰. 此际,碳可能是以无定形碳存在的.

图 2 分别是 Na₂Ti₆O₁₃ 纳米管及其碳包覆后在 500、700 和 900 °C 下焙烧后产物微观形态的 SEM 照片. 如图,经 500 °C 焙烧制得的碳包覆 Na₂Ti₆O₁₃ 纳米管(图 2B)与其前驱体(图 2A)具有相近的形态,纳米管没有因碳包覆而发生改变.

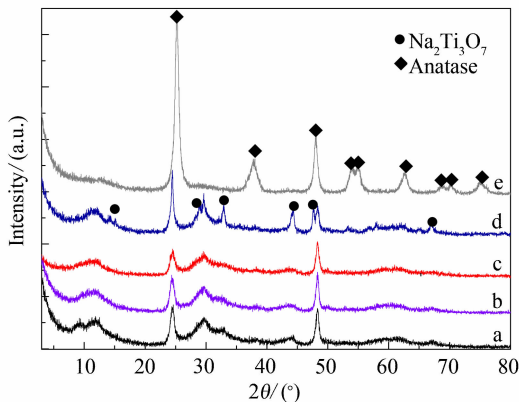


图 1 Na₂Ti₆O₁₃ 纳米管(a)及其在不同条件下碳包覆后的 XRD 图谱
b,c,d 分别为在含 NaOH 溶液中反应 2,4,8 h; e 为不含 NaOH 的溶液中反应 4 h

Fig. 1 XRD patterns of the Na₂Ti₆O₁₃ nanotubes (a) and the carbon coated products with different reaction time: for 2 h (b), 4 h (c), 8 h (d) in the solutions with NaOH, and for 4 h (e) without NaOH

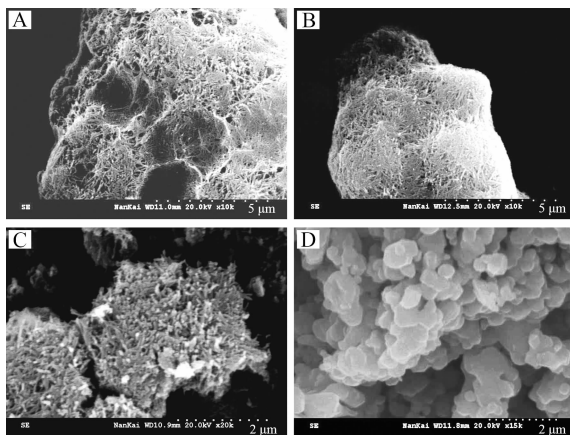


图 2 Na₂Ti₆O₁₃ 纳米管及其碳包覆后在不同温度下焙烧产物的 SEM 照片
A. Na₂Ti₆O₁₃ 纳米管; B. 500 °C; C. 700 °C; D. 900 °C

Fig. 2 SEM images of the Na₂Ti₆O₁₃ nanotubes and the carbon-coated products with different calcination temperatures: A. Na₂Ti₆O₁₃ nanotubes; B. 500 °C; C. 700 °C; D. 900 °C

然而,在 700 °C 下焙烧的样品,已使纳米管变成了尺寸较大的棒状聚集体(图 2C). 当焙烧温度达到 900 °C 时,前驱体中的纳米管完全坍塌,变为微米级的不规则颗粒(图 2D). 依此,设定碳包覆 Na₂Ti₆O₁₃ 纳米管的焙烧温度为 500 °C.

图 3 示出碳包覆前后 Na₂Ti₆O₁₃ 纳米管的 TEM 照片. 由图可见,Na₂Ti₆O₁₃ 纳米管的外径约 10 ~ 15

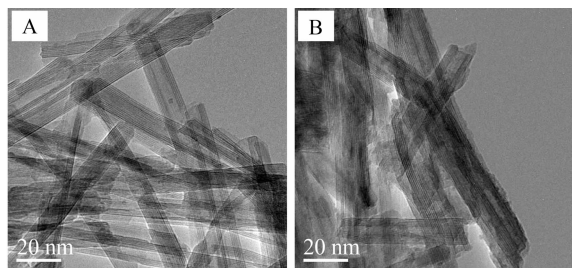


图3 $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ 纳米管碳包覆前(A)后(B)的TEM照片
Fig. 3 TEM images of the $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ nanotubes before (A) and after (B) carbon coating

nm, 内径约2~5 nm, 长度为数百纳米。很清楚, 经过碳包覆之后, 有一层厚度2 nm左右的碳包覆在 $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ 纳米管外壁。这可以根据碳元素和钛元素于TEM的质量衬度差异而确定, 因为原子序数较小的碳元素于TEM具有较浅的衬度。此外, 在纳米管的管内没有发现碳的填充。

图4给出了碳包覆前后 $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ 纳米管的孔径分布曲线。如图所示, 碳的包覆对样品的孔径分布几乎没有任何影响。样品的孔径集中分布于2~5 nm之间, 该尺寸与纳米管的内径一致。进一步表明, 碳并未填充到 $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ 纳米管内, 这与TEM观察结果相符。另外, $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ 纳米管的比表面积为 $127 \text{ cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 碳包覆的 $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ 纳米管的比表面积为 $139 \text{ cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。这显示, 材料的比表面积不仅没有因为碳包覆而下降, 反而由于碳本身具有较高比表面积而略有上升。材料的较大比表面积往往有利于电极容量的提高。

$\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ 纳米管和碳包覆 $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ 纳米管的

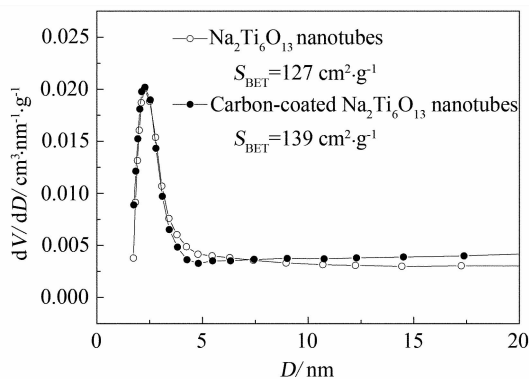


图4 $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ 纳米管碳包覆前后的孔径分布曲线

Fig. 4 Pore distribution curves of the $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ nanotubes before and after carbon coating

首周充放电曲线及其循环性能变化曲线如图5所示, 充放电的电流密度为 $50 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 。由图可见, 碳包覆前后, 该材料的首周放电容量分别为 195 和 $229 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 首周充电容量(可逆容量)分别为 128 和 $161 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ (图5A)。即材料经碳包覆后, 可逆容量提高了约26%, 首周库仑效率从65.6%提高至70.3%。图中, 两者的充放电曲线均呈斜线分布, 不存在明显的电压平台, 表明锂离子嵌入 $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ 纳米管后仅形成固溶体, 而不出出现新的相结构。这一现象与 $\text{TiO}_2(\text{B})$ 和质子钛酸盐纳米管的嵌锂行为类似。已有研究认为, 这种呈斜线放电的特征反而有利于电池容量的估算与检控^[4,7]。又从循环性能曲线(图5B)看, 由于 $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ 纳米管的层状结构能够有效缓冲因嵌锂引起的材料应变, 两者均具有较高的循环稳定性。

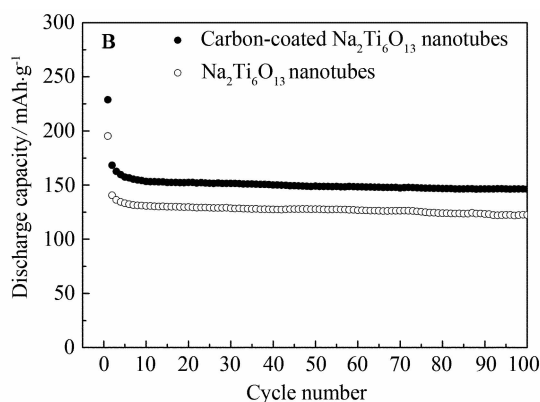
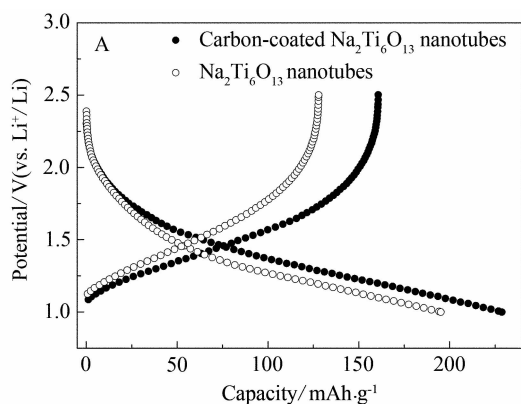


图5 $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ 纳米管碳包覆前后的首周充放电曲线(A)和循环曲线(B), 电流密度为 $50 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$

Fig. 5 The first charge-discharge curves (A) and cycle performance (B) of $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ nanotubes before and after carbon coating at $50 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$

循环 100 周后, $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ 纳米管和碳包覆 $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ 纳米管的可逆容量分别保持在 $122 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $147 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 与首周可逆容量相比, 达到了高于 91% 的容量保持率。

$\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ 纳米管和碳包覆 $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ 纳米管在不同倍率下的循环曲线如图 6 所示. 对比可见, 碳的包覆明显提高了纳米管在高倍率下的可逆容量. 当充放电电流密度为 $800 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 时, 碳包覆 $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ 纳米管的可逆容量稳定在 $97 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 而 $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ 纳米管的容量为 $70 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 且下降趋势明显. 当充放电电流密度为 $1600 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 时, 碳包覆 $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ 纳米管仍具有 $65 \sim 74 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 的可逆容量, 远高于 $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ 纳米管不足 $20 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 的容量. 同时, 当电流密度返回到 $50 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 时, 碳包覆 $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ 纳米管的容量仍能达到 $140 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$. 这些结果表明, 碳包覆 $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ 纳米管具有良好的倍率性能, 可适应动力电池在复杂工况下的使用.

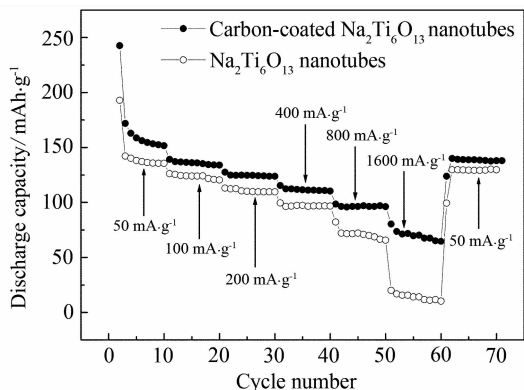


图 6 不同倍率下 $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ 纳米管碳包覆前后的循环曲线

Fig. 6 Cycle performance of $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ nanotubes before and after carbon coating at various charge-discharge current densities

3 结 论

$\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ 纳米管在含 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 的葡萄糖水溶液中 $180 \text{ }^\circ\text{C}$ 下反应 4 h, 然后经 $500 \text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧制得碳包覆 $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ 纳米管. 该样品为碳包覆在纳米管外壁, 层厚约为 2 nm. 在 $50 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 电流密度下充放电时, 首周可逆容量达到 $161 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 循环 100 周后容量保持在 $147 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 相比 $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ 纳米管提高 20% 以上. 在 $1600 \text{ mA} \cdot$

g^{-1} 电流密度下充放电时, 碳包覆 $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ 纳米管可逆容量仍有 $70 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 左右, 远高于 $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ 纳米管的容量, 表现出良好的高倍率性能.

参考文献 (References):

- [1] Scrosati B, Garche J. Lithium batteries: Status, prospects and future [J]. *Journal of Power Sources*, 2010, 195 (9): 2419-2430.
- [2] Vliet O V, Brouwer A S, Kuramochi T, et al. Energy use, cost and CO_2 emissions of electric cars [J]. *Journal of Power Sources*, 2011, 196 (4): 2298-2310.
- [3] Belharouak I, Sun Y K, Lu W, et al. On the Safety of the $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{LiMn}_2\text{O}_4$ lithium-ion battery system [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2007, 154 (12): A1083-A1087.
- [4] Zhang H, Li G R, An L P, et al. Electrochemical lithium storage of titanate and titania nanotubes and nanorods [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2007, 111 (16): 6143-6148.
- [5] Lia J R, Tang Z L, Zhang Z T. Pseudocapacitive characteristic of lithium ion storage in hydrogen titanate nanotubes [J]. *Chemical Physics Letters*, 2006, 418 (4/6): 506-510.
- [6] Li J R, Tang Z L, Zhang Z T. H-titanate nanotube: A novel lithium intercalation host with large capacity and high rate capability [J]. *Electrochemistry Communications*, 2005, 7 (1): 62-67.
- [7] Armstrong A R, Armstrong G, Canales J, et al. TiO_2 -B nanowires [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2004, 43 (17): 2286-2288.
- [8] Wang B L, Chen Q, Hu J, et al. Synthesis and characterization of large scale potassium titanate nanowires with good Li-intercalation performance [J]. *Chemical Physics Letters*, 2005, 406 (1/3): 95-100.
- [9] Dominko R, Baudrin E, Umek P, et al. Reversible lithium insertion into $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ structure [J]. *Electrochemistry Communications*, 2006, 8 (4): 673-677.
- [10] Chiba K, Kijima N, Takahashi Y, et al. Synthesis structure and electrochemical Li-ion intercalation properties of $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ with $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ -type layered structure [J]. *Solid State Ionics*, 2008, 178 (33/34): 1725-1730.
- [11] Zhang H, Gao X P, Li G R, et al. Electrochemical lithium storage of sodium titanate nanotubes and nanorods [J]. *Electrochimica Acta*, 2008, 53 (24): 7061-7068.

Electrochemical Performances of Carbon-coated $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ Nanotubes

LI Guo-ran, SUN Shuai, GAO Xue-ping*

(*Institute of New Energy Material Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071, China*)

Abstract: With rutile TiO_2 and NaOH as starting materials, the $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ nanotubes were prepared by a hydrothermal reaction. The carbon-coated $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ nanotubes were obtained by treating the $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ nanotubes for 4 h in glucose aqueous solutions containing $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH . The as-prepared samples were characterized by X-ray diffraction, scanning electron microscopy and transmission electron microscopy. The results showed that the dimensions of carbon-coated $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ nanotubes were 14 ~ 19 nm of outer diameter, 2 ~ 5 nm of inner diameter, and several hundreds nanometers of length with a carbon layer of about 2 nm being coated on outer surface of the nanotubes. As an anode material for lithium ion battery, the carbon-coated $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ nanotubes exhibited an excellent cycle performance and high rate discharge capability compared with the $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ nanotubes. At $50 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$, the reversible capacities of the carbon-coated $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ nanotubes were $161 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ in the initial cycle and $147 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ after 100 cycles. When the discharge-charge current density was $1600 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$, the reversible capacity of the carbon-coated $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ nanotubes still reached $70 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, much higher than that of $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ nanotubes.

Key words: Li-ion battery; anode material; $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ nanotubes; carbon-coated; high-rate capability