

二氧化钛纳米管的电化学嵌锂性能¹

兰英^a, 高学平^{*a}, 朱怀勇^b

^a天津南开大学新能源材料化学研究所(300071)

^b澳大利亚昆士兰理工大学

email:xpgao@nankai.edu.cn

摘 要: 一维纳米氧化钛由于具有大的比表面和丰富的表面缺陷而具有独特的电化学脱嵌锂性能, 我们用金红石和氢氧化钠发生水热反应制备了 10~15nm 直径, 200~400nm 长的质子钛酸盐纳米管, 这些纳米管在氩气氛下 500°C 煅烧可以转变成成为锐钛矿型二氧化钛纳米管。经测试, 这些锐钛矿型二氧化钛纳米管拥有高的可逆放电容量, 良好的高倍率放电容量和大电流密度下好的循环寿命。

关键词: 纳米管 二氧化钛 电化学

1. 引言

经大量研究表明, 铜, 铁, 钴, 镍和钛等的金属氧化物纳米粒子, 由于具有优越的物化性质, 在锂离子电池的应用中具有很大的潜能^[1-4]。锐钛矿型二氧化钛由于体积膨胀率小(3%)和放电平台电压高于石墨电极, 可以避免金属锂的析出而作为安全型低电压锂离子电池的负极材料^[5]。而且由于一维氧化钛的纳米结构具有大的比表面积和丰富的表面缺陷, 而且在两个空间方向上的小尺寸缩短了电化学脱嵌锂过程中锂离子的扩散路径, 从而拥有非常独特的电化学嵌锂性能。已经报道的制备二氧化钛纳米结构的方法有很多, 比如模板法, 水热制备和电化学沉积等各种方法, 制备的纳米结构有纳米管^[6-8], 纳米线^[9], 纳米带^[10]和纳米棒等^[11]。我们选择用水热方法制备一维纳米二氧化钛, 因为产量高, 能满足作为电极材料的需要量。到目前为止, 还没有见到在一维二氧化钛纳米结构中电化学脱嵌锂的报道。

本文用金红石型二氧化钛和NaOH溶液进行水热反应, 制得了外径10~15nm, 长度200~400nm的质子钛酸盐纳米管, 并且在氩气氛中500°C下煅烧转变成成为直径基本不变的锐钛矿型纳米管, 并测量了该纳米管电化学脱嵌锂的循环伏安曲线和充放电性能。

2. 实验

分析纯的金红石型二氧化钛粉末和 10M 的 NaOH 溶液在超声器中混合均匀, 将混合物装入反应釜, 并在 150°C 下水热反应 48 小时。生成物中的沉淀物用蒸馏水浸泡, 洗涤; 并且用 0.1MHCl 溶液中和至 PH 为 8。将洗涤好的沉积物在 100°C 下干燥 1 天, 并在氩气氛中 500°C 下煅烧 3.5 小时。产物的微结构用 X 射线衍射 (XRD, RigakuD/max-2500) 和透射电镜进行分析。

工作电极将重量比 85:10:5 的二氧化钛纳米管 (活性物质), 乙炔黑和粘结剂 (PTFE)

¹本课题得到高等学校博士学科点专项科研基金 (项目编号: 20020055007) 和教育部科学技术研究重点项目 (项目编号: 03047) 资助。

本文英文稿发表在 *Electrochem. Solid-State Lett.*, 8 (1) (2005) A26-A29

混合并压片。对电极和参比电极是金属锂。电解液是 1M 的 LiPF_6 的溶液，溶剂为体积比为 6:3:1 的碳酸乙烯，碳酸丙烯和碳酸二甲苯的混合物。电化学容量用恒电流法在室温下测得，充放电电流密度分别为 36mA/g 和 640mA/g。截止电位分别为 2.5V 和 1.0V（以 Li^+/Li 为参照电位）。循环伏安测量用 CHI600A 测量，扫描速度为 0.2mV/s。

3. 结果与讨论

水热制备的样品和煅烧后的样品的 TEM（图 1a 和图 1c）和高倍率 TEM 照片（图 1b 和图 1d）如图所示。水热制备的样品的 TEM 照片上可以清晰的看到大量的纳米管，说明产物中纳米管的纯度是很高的。这些纳米管外径 10~15nm，长度 200~400nm，与文献^[6-8]报道的类似。在氩气氛中 500° C 下煅烧的产物基本保持纳米管的形貌，只有少数转变为纳米棒，如图 1（c 和 d），但是对比煅烧以前，煅烧以后的纳米管管径依然是 10~15nm，但管壁受到了一定程度的破坏。煅烧后的纳米管的管壁层间距为 0.35nm，相当于锐钛矿型二氧化钛（101）晶面的晶面间距。从选区电子衍射插图中可以看到，煅烧后的纳米管为多晶结构，并且具有比煅烧前的纳米管更好的结晶度。而且煅烧后的纳米管的开口处可以看到大量的晶界等的缺陷。

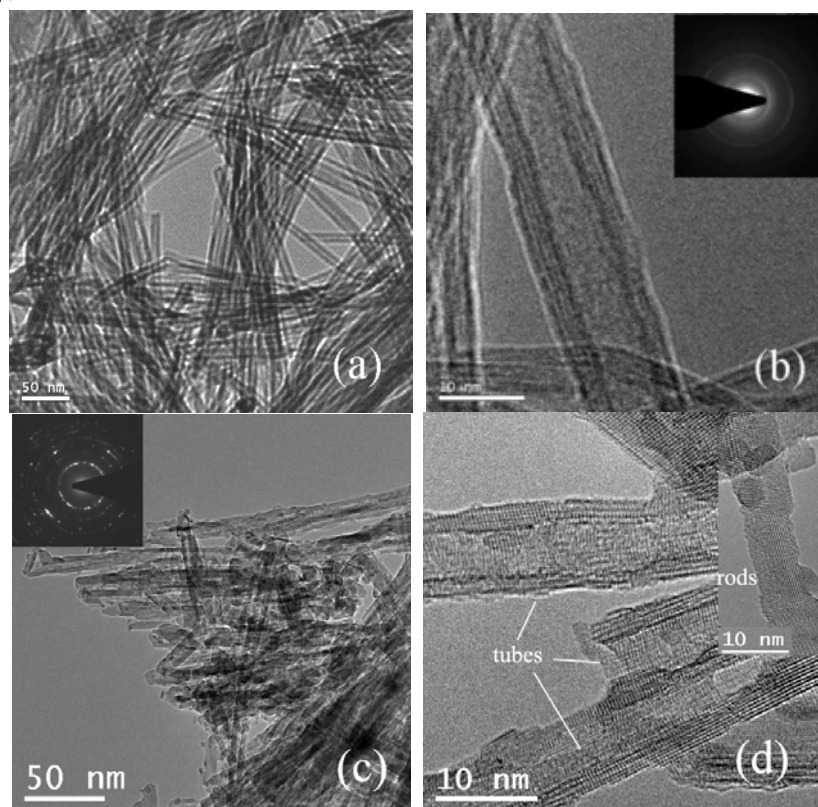


图 1 质子钛酸盐纳米管(a 和 b)和锐钛矿纳米管(c 和 d)的 TEM 与 HRTEM 图

图 2 为水热制备的样品和煅烧后的样品的 XRD 图。水热制备的纳米管的 XRD 曲线的强度很弱，说明纳米管的结晶度较差。如同文献^[12]报道的相似，为质子钛酸盐结构。从热重分析 (TGA) 中判断纳米管的总失重为 22.28%。因此我们认为纳米管的分子式为 $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7 \cdot 2.8\text{H}_2\text{O}$ ，这与文献^[12,13]报道的层状三钛酸盐纳米管一致。在氩气氛中 500°C 下煅烧 3.5 小时后，所有 XRD 衍射峰都可以指认为单斜的锐钛矿型结构。在流动的氩气氛中，质子钛酸盐纳米管脱水转变为锐钛矿型二氧化钛纳米管，并保持管状形貌。

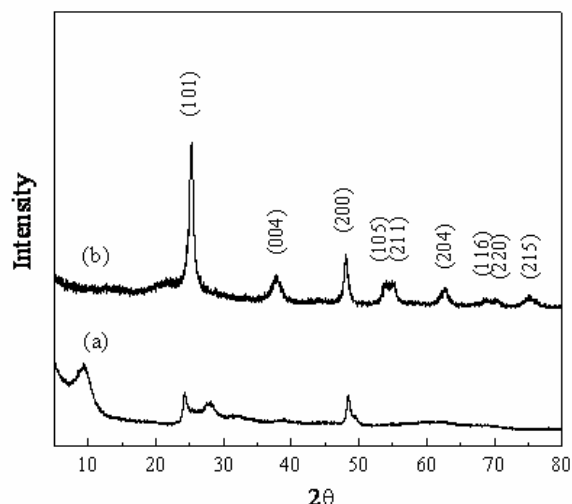


图 2 质子钛酸盐纳米管(a)和锐钛矿纳米管(b)的 XRD 图

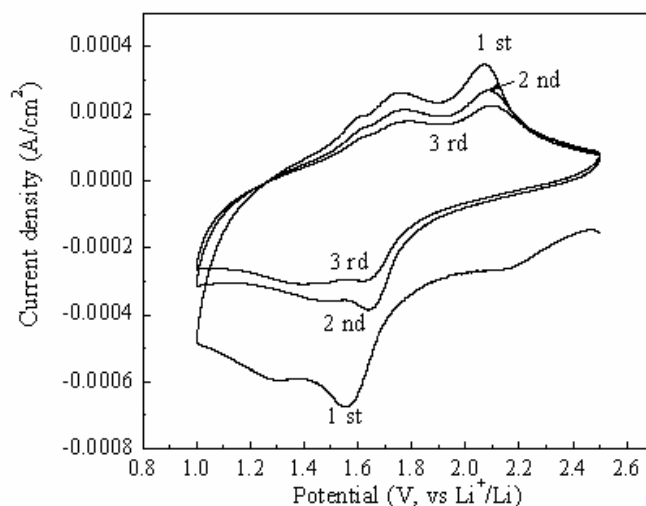


图 3 锐钛矿纳米管的循环伏安曲线 (扫速: 0.2mV/s)

图 3 是锐钛矿型二氧化钛纳米管电极的循环伏安曲线，扫速为 0.2mV/s 。第一周，出现两个阴极嵌锂峰，峰电位分别在 1.3 和 1.55V (vs. Li^+/Li) 左右；出现三个阳极脱锂峰，峰电位分别在 1.59, 1.74 和 2.07V (vs. Li^+/Li) 左右。第二周，嵌锂和脱锂过程的峰电位发生

微小移动, 分别在 1.64 和 2.10V, 这与以前报道的在尖晶石型、锐钛矿型和金红石型二氧化钛电极中嵌锂和脱锂过程的峰电位 1.66 和 2.14V 是相似的^[14] (具体峰电位与电极材料的物质结构和循环伏安的扫速有关)。锐钛矿型二氧化钛脱锂可以在较高的峰电位下实现, 因而不会析出金属锂或锂合金, 这与其它过渡金属氧化物是不同的, 比如 CoO, CuO, ZnO, SnO₂ 和 Fe₂O₃^[1,15-17]。第三周扫描的峰电位和曲线形状与第二周相似, 基本不变。与以前报道的在尖晶石型、锐钛矿型和金红石型二氧化钛电极中脱嵌锂只形成单个阴极峰和阳极峰所不同^[14], 而与报道在有序锐钛矿型纳米结构中脱嵌锂的情形相似^[18], 在锐钛矿型纳米管二氧化钛电极中脱嵌锂的过程形成了多个阴极峰和阳极峰, 这是由于纳米管晶体具有缺陷的缘故, 而这些具有缺陷的纳米结构使得锂无论在表面缺陷处还是在体相中的迁移都更加容易。阴极峰的积分峰面积在第一周和 second 周扫描过程中有较大的区别, 这是因为存在较大的不可逆放电容量导致。

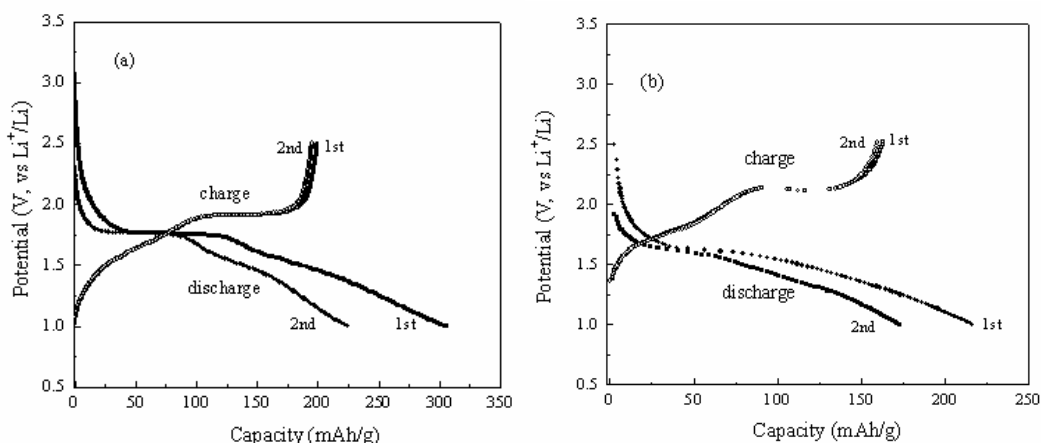


图 4 锐钛矿纳米管在不同电流密度下的第一和第二周充放电曲线 (a: 36 mA/g; b: 640 mA/g)

图 4 是锐钛矿型纳米管电极在 36mA/g 和 640mA/g 的电流密度下进行最初两周的充放电曲线。在 36mA/g 电流密度下进行第一周放电和充电容量分别是 305 和 200mAh/g, 锂嵌入和脱出的可逆效率为 66%。在 1.75 和 1.91V 有非常清晰的放电平台, 这与上述讨论的循环伏安曲线中存在两个脱锂峰是一致的。放电曲线的末段可以看到倾斜的放电曲线, 相应于在锂嵌入过程中在锐钛矿型二氧化钛纳米管中存在着不同位置, 这与表面缺陷有关。第二周充放电循环的过程与第一周相似, 只是充放电容量有少量下降。第二周放电容量为 224mAh/g, 所以可以计算出在锐钛矿型二氧化钛纳米管中最大脱锂系数为 0.71, 比一般锐钛矿型二氧化钛中的脱锂系数 0.5 要大^[18]。Li⁺可以存在于锐钛矿型二氧化钛表面八面体中, 由于在表面八面体之间库仑作用比较低, 所以几乎每一个八面体中可以容纳一个 Li⁺, 所以拥有更高的容量^[5]。由于小的晶体尺寸以及表面缺陷更容易捕捉锂离子的缘故^[18,19], 纳米管和锂离子之间的作用主要出现在纳米管的内表面和外表面, 而不是体相。所以锐钛矿型二氧

化钛纳米管中存在的大比表面积和表面缺陷是导致纳米管比体相锐钛矿型二氧化钛嵌锂容量更高的原因。高倍率放电容量也是考察高能量密度的锂离子电池在应用中的一个重要的电化学性能指标。在 640mA/g 电流密度下进行放电容量（第二周）与在 36mA/g 电流密度下的放电容量比为 74%。这主要是由于在细管状纳米材料中拥有更短的 Li^+ 扩散路径从而使 Li^+ 扩散更容易的缘故。

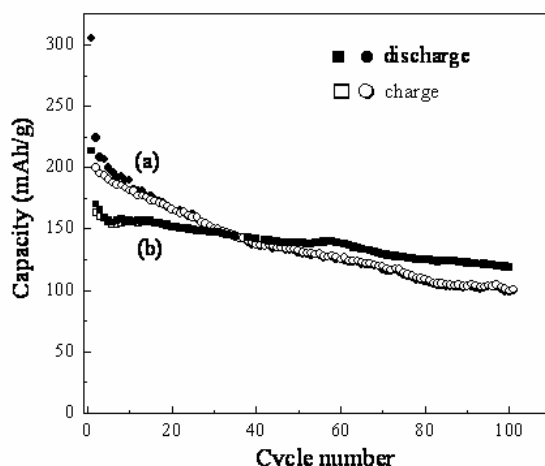


图 5 锐钛矿纳米管在不同电流密度下的循环曲线 (a: 36 mA/g; b: 640 mA/g)

图 5 是 36mA/g 和 640mA/g 充放电电流密度下锐钛矿型二氧化钛纳米管电极的循环寿命曲线。除第一周以外，该电极的电化学充电容量与放电容量基本吻合，说明锐钛矿型二氧化钛纳米管有好的脱嵌锂可逆性。图中还可以看出大电流密度下的循环稳定性比小电流密度下的优越，640mA/g 下电化学放电容量从第二周的 170mAh/g 仅仅下降到了 100 周的 118mAh/g。在锐钛矿型二氧化钛中嵌入锂导致了钛酸锂相所占的比例增加以及锂锐钛矿相所占的比例下降，而整个脱嵌锂的过程体积膨胀率却只有 3%^[5]。因此锐钛矿型二氧化钛纳米管的微观结构对于提高循环性能有很大的作用。

4. 总结

直径 10~15nm 的质子钛酸盐纳米管通过金红石型二氧化钛和 NaOH 溶液中进行水热反应制备。质子钛酸盐纳米管在氩气氛中 500° C 下煅烧转变成成为锐钛矿型二氧化钛纳米管，保持外径基本不变。这一点可以从 XRD 和 TEM 结果中看到。锐钛矿型二氧化钛纳米管拥有高的初始容量，优越的高倍率放电容量和好的电化学可逆脱嵌锂性能。对锐钛矿型二氧化钛纳米管进行进一步的优化，将对提高循环寿命有重要作用。

参考文献

- [1] P. Poizot, S. Laruelle, S. Grugeon, L. Dupont, B. Beaudoin, J. M. Tarason, *Nature*, 407, 496 (2000).
- [2] M. Wagemaker, A. P. M. Kentgens, F. M. Mulder, *Nature*, 418, 397 (2002).
- [3] L. Kavan, M. Grätzel, *Electrochem. Solid-State Lett.*, 5 (2) A39 (2002).

- [4] J. J. Xu, G. Jain, *Electrochem. Solid-State Lett.*, 6 (9) A190 (2003).
- [5] M. Wagemaker, G. J. Kearley, A. A. van Well, H. Mutka, F. M. Mulder, *J. Am. Chem. Soc.*, 125, 840 (2003).
- [6] T. Kasuga, M. Hiramatsu, A. Hoson, T. Sekino, K. Niihara, *Langmuir*, 14, 3160 (1998).
- [7] D. S. Seo, J. K. Lee, H. Kim, *J. Crystal Growth*, 229, 428 (2001).
- [8] Y. Q. Wang, G. Q. Hu, X. F. Duan, H. L. Sun, Q. K. Xue, *Chem. Phys. Lett.* 365, 427 (2002).
- [9] X. Y. Zhang, B. D. Yao, L. X. Zhao, C. H. Liang, L. D. Zhang, Y. Q. Mao, *J. Electrochem. Soc.*, 148 (7), G398 (2001).
- [10] Z. Y. Yuan, J. F. Colomer, B. L. Su, *Chem. Phys. Lett.*, 363, 362 (2002).
- [11] J. J. Wu, C. C. Yu, *J. Phys. Chem. B*, 108, 3377 (2004).
- [12] X. M. Sun, Y. D. Li, *Chem. Eur. J.*, 9, 2229 (2003).
- [13] Q. Chen, G. H. Du, S. Zhang, L. M. Peng, *Acta Cryst. B*, 58, 587 (2002).
- [14] P. Krti, D. Fattakhova, *J. Electrochem. Soc.*, 148 (9), A1045 (2001).
- [15] N. C. Li, C. R. Martin, B. Scrosati, *Electrochem. Solid-State Lett.*, 3, 316 (2000).
- [16] S. Grugeon, S. Laruelle, R. Herrera-Urbina, L. Dupont, P. Poizot, J. M. Tarascona, *J. Electrochem. Soc.*, 148 (4), A285 (2001).
- [17] X. L. Wu, S. B. Kim, *Electrochem. Solid-State Lett.*, 2 (4) 184 (1999).
- [18] L. Kavan, J. Rathousky, M. Gratzel, V. Shklover, A. Zukal, *J. Phys. Chem. B*, 104, 12012 (2000).
- [19] X. P. Gao, H. Y. Zhu, G. L. Pan, S. H. Ye, Y. Lan, F. Wu, D. Y. Song, *J. Phys. Chem. B*, 108, 2868, (2004).

Electrochemical Performance of Anatase Nanotubes for Lithium Ion Insertion

Ying LAN^a XuePing GAO^a HuaiYong ZHU^b

^aInstitute of New Energy Material Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071, China,

^bQueensland University of Technology, Brisbane, Australia

Abstract

The titanium oxides with one-dimensional nanostructure are of significant interest for the electrochemical lithium insertion and extraction because of their large specific surface area and numerous surface defects. In this letter, nanotubes of 10-15 nm in outer diameter and 200~400 nm in length were prepared by a reaction between rutile TiO₂ and caustic soda under hydrothermal conditions. These nanotubes are protonated titanate and can be converted into the anatase nanotubes after the calcination at 500°C in argon atmosphere. The anatase nanotubes exhibited a high reversible discharge capacity, excellent high-rate discharge capability and good cycle stability under the large current density.

Keywords: Nanotubes, TiO₂, Electrochemistry

第一作者：兰英，女，1976年生，博士研究生。主要研究方向材料化学。