

TiO₂-B 纳米管负载过渡金属氧化物的电化学嵌锂性能

安丽平 李国然 胡 涛 高学平* 申泮文

(南开大学新能源材料化学研究所, 天津 300071)

摘要: 采用碱性条件下的水热法合成了质子钛酸盐纳米管,在此基础上采用化学沉淀方法制备了负载过渡金属(Co, Ni 和 Cu)氢氧化物的纳米管材料,然后在 300 °C 氩气氛下烧结后得到负载过渡金属(Co, Ni 和 Cu)氧化物 TiO₂-B 纳米管。采用 XRD 和 TEM 等对其结构与形态进行了表征,采用恒电流充放电、循环伏安以及交流阻抗测试研究了其电化学嵌/脱锂性能。结果表明, TiO₂-B 纳米管通过负载过渡金属(Co, Ni 和 Cu)氧化物纳米颗粒之后,改善了 TiO₂-B 纳米管的高倍率放电性能和循环稳定性。其中,负载 NiO 和 CuO 的 TiO₂-B 纳米管的高倍率放电性能和循环稳定性较为突出。研究还表明,负载过渡金属氧化物纳米颗粒后,有助于保持 TiO₂-B 纳米管在动态反应条件下的拟电容反应控制特征,并不同程度地减小了 TiO₂-B 纳米管的表面电荷转移电阻,这是 TiO₂-B 纳米管的电化学性能改善的主要原因。

关键词: 二氧化钛; 纳米管; 过渡金属氧化物; 电化学

中图分类号: O614.33

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2008)06-0931-06

Electrochemical Lithium Storage of TiO₂-B Nanotubes before and after Supporting of Transition Metal Oxides

AN Li-Ping LI Guo-Ran HU Tao GAO Xue-Ping* SHEN Pan-Wen

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

Abstract: The protonated titanate nanotubes were obtained by hydrothermal synthesis, and transition metal hydroxide (Co, Ni and Cu) nanoparticles were then supported on nanotubes. The transition metal oxide (Co, Ni and Cu) nanoparticles supported on TiO₂-B nanotubes were obtained subsequently after calcination at 300 °C in argon. The obtained products were characterized by XRD, TEM and pore distribution. It is found that transition metal oxide nanoparticles with poor crystallinity are attached to the surface of the TiO₂-B nanotubes. The contents of CoO, NiO and CuO in the TiO₂-B nanotubes are 4.7wt%, 5.34wt% and 5.74wt% as determined from inductively coupled plasma atom emission spectroscopy (ICP), respectively. The electrochemical lithium intercalation-deintercalation of these nanotubes was studied by galvanostatic method, cyclic voltammetry (CV) and electrochemical impedance spectra (EIS). The TiO₂-B nanotubes, supported with NiO and CuO nanoparticles, exhibit the optimal cycle performance and high rate discharge capability, as compared with TiO₂-B nanotubes. In addition, it is also demonstrated that pseudocapacitive effect is dominant for all nanotubes and the charge transfer resistance is decreased obviously for TiO₂-B nanotubes with the supporting of NiO and CuO nanoparticles, which is beneficial for the improvement of the high rate charge-discharge capability.

Key words: TiO₂; nanotubes; transition metal oxides; electrochemistry

收稿日期: 2008-01-21。收修改稿日期: 2008-03-18。

国家重点基础研究发展规划(No.2002CB211800)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: xpgao@nankai.edu.cn

第一作者: 安丽平, 女, 30 岁, 博士研究生; 研究方向: 材料化学。

二氧化钛作为锂离子电极材料具有放电电位高的特点,可以成为安全型 2 V 锂离子电池的负极候选材料。一维二氧化钛纳米管由于其特殊的孔结构和较高的比表面积,作为锂离子电极材料表现出许多优势,如锂离子嵌入/脱出深度小、行程短,嵌入/脱出过程中的体积膨胀小(3%)^[1],同时二氧化钛纳米管也具有较高的嵌入/脱出比容量和良好的高倍率充放电性能等优点^[2,3]。二氧化钛在常态下有三种晶型:金红石(Rutile)、锐钛矿(Anatase)和板钛矿(Brookite)。TiO₂-B 相为二氧化钛的亚稳态相,也称为二氧化钛的“第四态”,或单斜二氧化钛晶体^[4]。TiO₂-B 相最初是由 Marchand 等^[5]于 1980 年制备出来的。通常, TiO₂-B 相是由层状或隧道结构的质子钛酸盐(H₂Ti_nO_{2n+1})脱水形成的^[5,6]。此后, Banfield 等^[7]在天然的锐钛矿晶体中也鉴别出自然形成的 TiO₂-B 相。由于 TiO₂-B 结构中含一个相对大的通道结构,可以更为有效地进行锂离子的嵌入与脱出,因此近年来它也被作为锂离子电极材料进行重点研究^[8-11]。为了获得良好的高倍率放电性能,文献报道可以采用负载金属 Ag 纳米颗粒的方式对二氧化钛纳米管进行改性,或者采用掺杂碳的方法以提高二氧化钛纳米管的导电性能,从而实现二氧化钛纳米管高倍率性能进一步改善的目的^[12,13]。由于某些过渡金属氧化物(CoO、NiO 和 CuO 等)和化合物纳米材料作为锂离子负极材料也具有有良好的电化学性能^[14-17]。将 TiO₂-B 纳米管与过渡金属氧化物纳米材料的结构特征与电化学性能结合,将有助于改善 TiO₂-B 纳米管为基体的负极材料的电化学性能。

本工作采用碱性条件下的水热法合成了质子钛酸盐纳米管,在质子钛酸盐纳米管上进行负载少量过渡金属氢氧化物(Co、Ni 和 Cu),然后在 300 °C 氩气氛下烧结得负载过渡金属氧化物(Co、Ni 和 Cu)到 TiO₂-B 纳米管。对该材料作为锂离子电极材料的电化学性能进行了研究,发现 TiO₂-B 纳米管负载 NiO 和 CuO 纳米颗粒的样品具有良好的高倍率充放电性能和循环性能。

1 实验部分

将二氧化钛(金红石)和 10 mol·L⁻¹ NaOH(40 mL)溶液搅拌 0.5 h,在超声作用下混合 0.5 h,将反应物移至具有聚四氟乙烯衬里的不锈钢反应釜中,并在 150 °C 恒温 48 h。待反应物冷却后,倾去上层清液,将沉淀物离心分离并用蒸馏水和 0.1 mol·L⁻¹

HCl 水溶液反复洗涤,最后用蒸馏水反复洗涤之 pH 值接近 7,然后放入烘箱 100 °C 恒温干燥 24 h,得到质子钛酸盐纳米管。称取制备的质子钛酸盐纳米管加入 0.05 mol·L⁻¹ NiCl₂(CuCl₂ 或 CoCl₂,分析纯)水溶液搅拌 15 min,超声 20 min,在 55 °C 水浴中搅拌滴加 0.1 mol·L⁻¹ NH₃·H₂O 水溶液。加完后,继续搅拌 1 h,将产品离心分离水洗至中性,放入烘箱中 60 °C 干燥 12 h。将制备好的各种样品在管式马弗炉中 300 °C 氩气氛下烧结 4 h。用 X 射线粉末衍射仪(RIGAKU, D/Max-2500, Cu K α 靶,电压 40 kV,电流 100 mA,波长 0.154 06 nm,扫描范围(2 θ)5°~80°)和透射电镜(FEI, Tecnai 20, 200 kV)对制备样品的结构和形貌进行表征与分析。过渡金属氧化物的含量采用感应耦合等离子发射光谱进行分析(ICP, IRIS advantage 1000)。样品的 BET 比表面采用 NOVA 2000e (Quantachrome) 比表面分析仪检测,测试在 200 °C 真空脱气 10 h 后在液氮温度下进行,比表面数据选取 P/P_0 值在 0.05 和 0.25 范围并根据 BET 方程计算得出。

按质量比为 80% 样品, 15% 乙炔黑, 5% 聚四氟乙烯(polytetrafluoroethylene, PTFE)的比例充分混合所得的粘稠混合物,制成 8 mm 直径的极片,置于烘箱中 100 °C 干燥 12 h 以上。对材料电化学性能测试采用 Swagelok 型两电极模拟电池。模拟电池的组装在干燥的氩气手套箱内(湿度<5%)完成。以活性物质极片为工作电极(直径 8 mm),铜箔为工作电极集流体,金属锂作为对电极(直径 13 mm),多孔的聚丙烯膜作为隔膜,电解液为含 LiPF₆ (1 mol·L⁻¹)的 EC, DMC 和 EMC 的混合液(体积比 1:1:1)。模拟电池在 LAND CT2001A 电池测试系统上进行容量及循环性能的测试,恒流充放电电流密度 250、500、750 和 1000 mA·g⁻¹,电位范围为 2.5~1.0 V(vs Li⁺/Li)。循环伏安测试在 Zahner IM6e 电化学工作站上进行,扫描电位范围 2.5~1.0 V(vs Li⁺/Li)之间。交流阻抗测试在 Zahner IM6e 电化学工作站进行,频率范围 10 kHz~10 mHz,振幅为 5 mV。以上测试温度为室温。

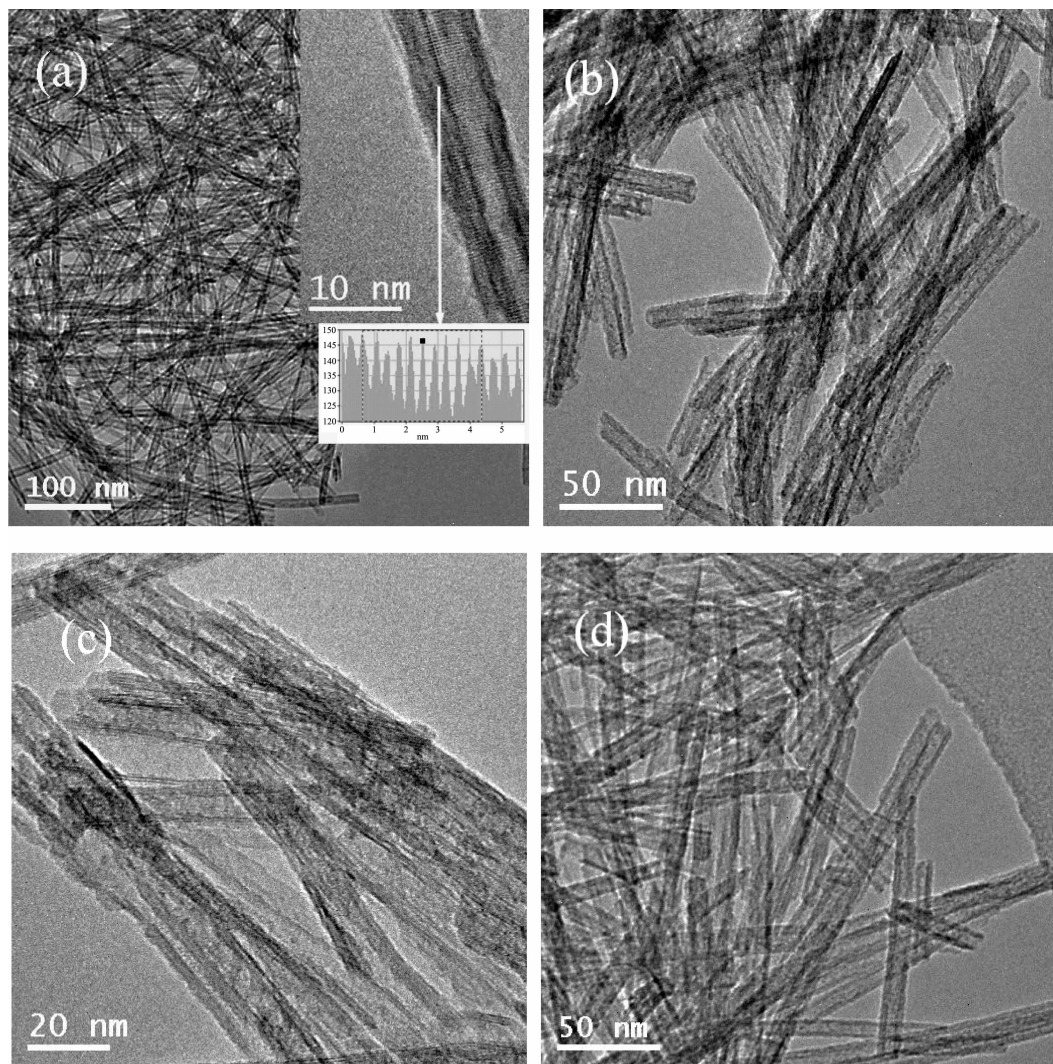
2 结果与讨论

2.1 纳米管的结构表征

由图 1 可以看出,经过碱性水热反应和 300 °C 的烧结过程而制备的产物具有纳米管的形态,纳米管长约几百纳米,纳米管的直径约 10~15 nm。

HRTEM 图显示,单根纳米管表面较为光滑,没有粘附的纳米颗粒存在。纳米管中微区的晶格条纹间距约为 0.37 nm,基本对应于 TiO₂-B 相的(110)晶面的晶面间距,这与文献报道的 TiO₂-B 纳米管分析结果较为近似^[10]。在负载过渡金属氧化物的 TiO₂-B 纳米管的 TEM 图中,可以看到 TiO₂-B 纳米管管壁较为

粗糙,并有过渡金属氧化物纳米颗粒粘附在管壁上。需要指出的是,这些纳米颗粒在透射电镜观测时并不稳定,在增大放大倍率的光辐照下极易溶解并消失。ICP 进一步分析显示,TiO₂-B 纳米管中 CoO、NiO 和 CuO 的质量含量分别为 4.7wt%、5.34wt%和 5.74wt%。



(a) TiO₂-B, (b) CoO/TiO₂-B nanotubes, (c) CuO/TiO₂-B nanotubes and (d) NiO/TiO₂-B nanotubes

HRTEM image of individual TiO₂-B nanotube and the insert in Fig.1(a) is the corresponding intensity profile for TiO₂-B nanotubes

图1 负载过渡金属氧化物前后的 TiO₂-B 纳米管的 TEM 图

Fig.1 TEM images of TiO₂-B nanotubes before and after the supporting of transition metal oxides

图2是 TiO₂-B 纳米管及负载过渡金属氧化物的 TiO₂-B 纳米管的 XRD 图。从 XRD 图中可以看出,在 300 °C 氩气氛下烧出的纳米管为 TiO₂-B 相结构(PDF 卡 No.74-1940),但衍射峰的衍射强度较低,且衍射峰呈一定宽化现象,这可能是由于形成了管状结构,在氩气氛下煅烧形成了缺陷,尺寸较小,

结晶度较低所致。TiO₂-B 纳米管负载 NiO、CuO 和 CoO 后,材料的相结构与原 TiO₂-B 相基本保持一致,没有出现明显的氧化物的特征衍射峰。这主要是由于负载的含量较少、氧化物纳米颗粒较小和其结晶较差造成的。

图3是样品的孔径分布图。由图中可以看出,

TiO₂-B 纳米管的孔径主要分布在 4 nm 左右。而 TiO₂-B 纳米管负载了 NiO、CuO 和 CoO 纳米颗粒后,并未破坏纳米管的结构,其孔径分布与 TiO₂-B 纳米管近似,这与 TEM 的结果是相一致的。同时, BET 比表面分析显示,负载前后纳米管的比表面积基本上都在 240 m²·g⁻¹ 左右。由此可知,负载了过渡金属氧化物后,并没有对 TiO₂-B 纳米管的孔径分布及比表面积造成较大影响。

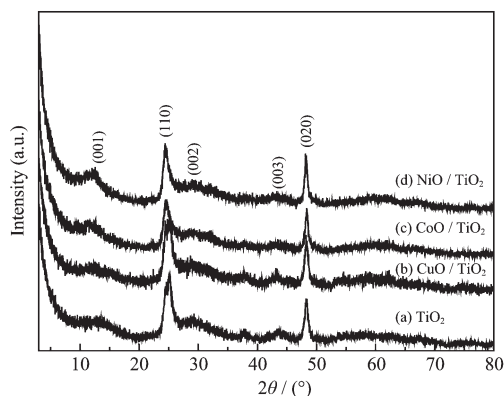


图 2 负载过渡金属氧化物前后的 TiO₂-B 纳米管的 XRD 图

Fig.2 XRD patterns of TiO₂-B nanotubes before and after the supporting of transition metal oxides

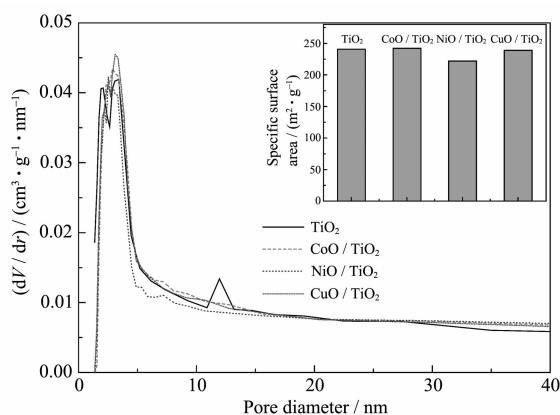


图 3 负载过渡金属氧化物前后的 TiO₂-B 纳米管的孔径分布

Fig.3 Pore size distribution of TiO₂-B nanotubes before and after the supporting of transition metal oxides

2.2 纳米管的电化学性能

图 4 是 TiO₂-B 纳米管负载过渡金属氧化物前后在 250 mA·g⁻¹ 电流密度下的第一周充放电曲线。测试结果显示,所有样品都没有呈现出明显的充放电平台,这与锐钛矿的明显的放电平台不同。这种倾斜的充放电曲线变化表明,在 TiO₂-B 纳米管嵌脱

锂过程中不存在相变过程,而是锂在 TiO₂-B 相中相对大的通道结构进行嵌脱,并以锂的钛酸盐固溶体的形成储锂^[10,11]。同时, TiO₂-B 纳米管的放电容量为 192 mAh·g⁻¹,经过负载过渡金属氧化物之后,其放电容量都有了不同程度的增加,负载 CuO、CoO 和 NiO 之后,放电容量分别提高到 231、238 和 252 mAh·g⁻¹。而因此,负载过渡金属氧化物有利于增加 TiO₂-B 纳米管的放电容量。放电容量的增加主要是由于负载过渡金属氧化物纳米颗粒在 1.0~1.5 V (vs Li⁺/Li) 电位范围内可以与锂发生反应所至^[14-16]。

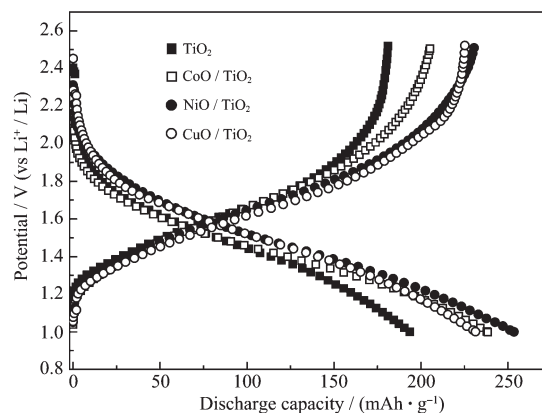


图 4 负载过渡金属氧化物前后的 TiO₂-B 纳米管的第一周充放电曲线

Fig.4 Initial charge-discharge curves of TiO₂-B nanotubes before and after the supporting of transition metal oxides at the current density of 250 mA · g⁻¹

图 5 样品在不同电流密度下的循环性能曲线。由图中可以看出,所有样品在初期放电容量略有下

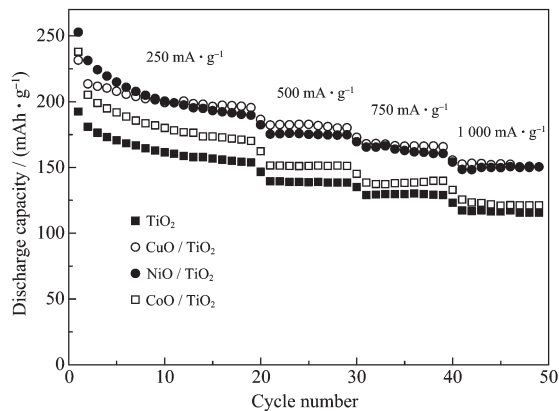


图 5 负载过渡金属氧化物前后的 TiO₂-B 纳米管的电化学循环曲线

Fig.5 Cycle performance of TiO₂-B nanotubes before and after the supporting of transition metal oxides, at different current density between 1.0 and 2.5 V (vs Li⁺/Li)

降,但随后逐步趋于稳定。而且所有样品在不同电流密度下都具有很好的高倍率放电性能,这主要是由于负载过渡金属氧化物前后的 TiO₂-B 纳米管均具有较大的比表面,可以承受较高的倍率放电能力。特别是负载过渡金属氧化物之后,TiO₂-B 纳米管不但具有稳定的循环性能,而且具有更高的放电容量。其中,负载 NiO 和 CuO 的 TiO₂-B 纳米管的高倍率放电性能和循环稳定性较为突出。在承受不同电流密度下的 50 周循环后,TiO₂-B 纳米管和负载 CuO、CoO 与 NiO 的纳米管的容量仍然保持在 115、121、150 和 150 mAh·g⁻¹(电流密度 1 000 mA·g⁻¹)

图 6 是负载过渡金属氧化物前后的 TiO₂-B 纳米管在不同扫描速率下的循环伏安曲线。由图可知,所有样品的循环伏安图都是由一对宽化的氧化

还原峰组成,这与锐钛矿尖锐的氧化还原峰明显不同。且该阳极过程的氧化峰电位保持在 1.6~1.8 V 之间,阴极过程的还原峰电位处于 1.3~1.5 V 之间,氧化还原峰的峰电位低于锐钛矿的峰电位。同时,从图 6 的氧化峰电流与扫速的关系中还可以看到,氧化峰电流与扫速基本成线性增加的关系,显示出动态反应条件下拟电容反应控制特征,这与锐钛矿电化学嵌脱锂的扩散控制机制不同。一般,在高比表面的纳米 TiO₂ 均存在拟电容特征^[18],且具有相对大的通道结构的质子钛酸盐和 TiO₂-B 尤为明显^[11,19]。具有锐钛矿相和 TiO₂-B 相的纳米管呈现扩散过程与拟电容反应的混合控制^[20]。而该负载过渡金属氧化物前后的 TiO₂-B 纳米管均呈现拟电容反应控制特征,这也是该材料高倍率充放电性能改善的主要原因。

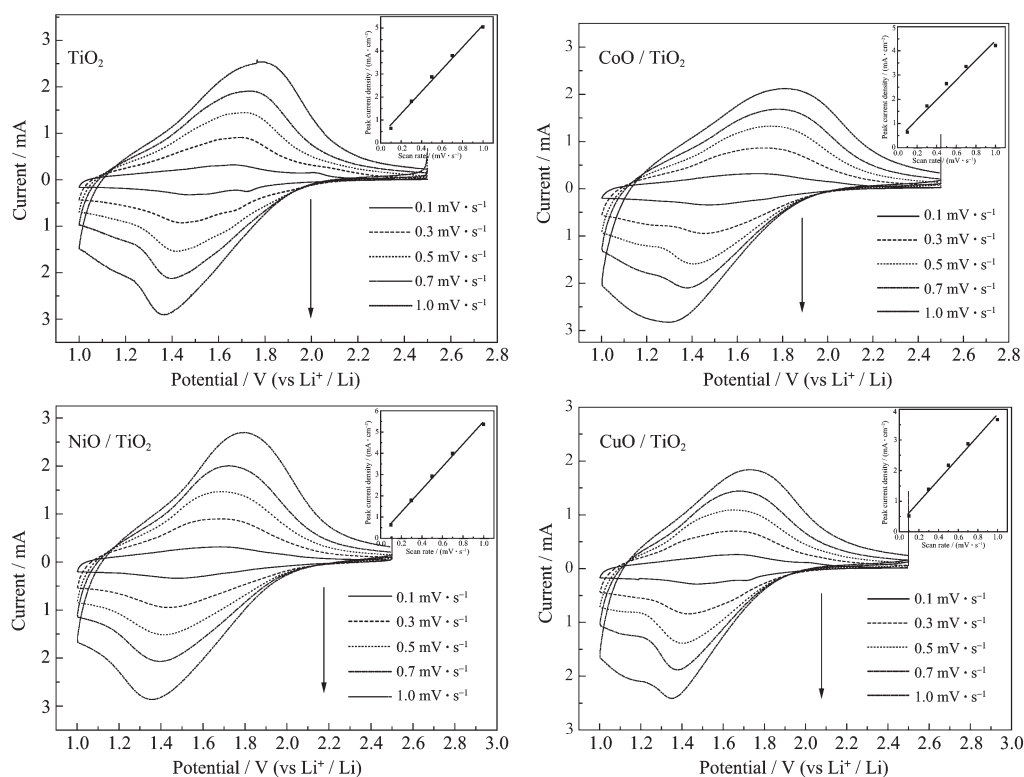


图 6 负载过渡金属氧化物前后的 TiO₂-B 纳米管在不同扫速的循环伏安曲线

Fig.6 Cyclic voltammograms of TiO₂-B nanotubes before and after the supporting of transition metal oxides at various scan rates

进一步电化学阻抗测试显示(如图 7 所示),所有样品的阻抗谱均由高频区的半圆和低频区的一条直线组成,说明暂稳态条件下该电极反应过程为混合反应控制过程,均由表面电荷转移反应和离子扩散构成(Warburg 阻抗),其中表面电荷转移反应电阻变化较大。由阻抗图以及根据等效电路

图模拟出来的表面电荷转移电阻可知,TiO₂-B 纳米管的表面电荷转移电阻相对较大 (159.8 Ω),影响了其高倍率放电性能。负载 CoO 纳米颗粒后的 TiO₂-B 纳米管的表面电荷转移电阻略微减小 (154.6 Ω),这与二者的高倍率放电性能接近较为一致。负载 NiO 和 CuO 纳米颗粒后的 TiO₂-B 纳米

管的表面电荷转移电阻明显小于 $\text{TiO}_2\text{-B}$ 纳米管表面电荷转移电阻(分别为 124.7 和 90.5 Ω),这也是这两种纳米管材料的高倍率放电性能明显优于前两者的主要原因。

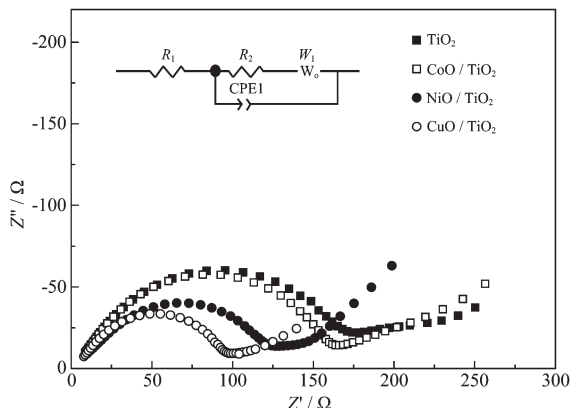


图 7 负载过渡金属氧化物前后的 $\text{TiO}_2\text{-B}$ 纳米管的交流阻抗谱(放电至 1.0 V 后)

Fig.7 Electrochemical impedance spectra (EIS) of $\text{TiO}_2\text{-B}$ nanotubes before and after the supporting of transition metal oxides, after discharge to 1.0 V (vs Li^+/Li)

3 结 论

本研究首先采用碱性条件下的水热法合成了质子钛酸盐纳米管,采用化学沉淀的方法在纳米管上进行负载少量过渡金属(Co, Ni 和 Cu)氢氧化物颗粒,然后在 300 $^{\circ}\text{C}$ 氩气氛下烧结得负载过渡金属氧化物(Co, Ni 和 Cu)到 $\text{TiO}_2\text{-B}$ 纳米管。ICP 检测显示, $\text{TiO}_2\text{-B}$ 纳米管中 NiO、CuO 和 CoO 的质量含量分别为 5.34wt%、5.74wt% 和 4.7wt%。XRD 和 TEM 测试表明,少量氧化物纳米颗粒负载在 $\text{TiO}_2\text{-B}$ 纳米管表面,但并没有改变纳米管的孔隙结构,而是附着在纳米管的表面,致使纳米管表面变的粗糙。同时,过渡金属氧化物纳米颗粒的负载保持 $\text{TiO}_2\text{-B}$ 纳米管动态反应条件下拟电容反应控制特征,并不同程度的减小了 $\text{TiO}_2\text{-B}$ 纳米管的表面电荷转移电阻,改善了 $\text{TiO}_2\text{-B}$ 纳米管的高倍率放电性能。其中,负载 NiO 和 CuO 的 $\text{TiO}_2\text{-B}$ 纳米管的高倍率放电性能和循环稳定性较为突出。

参考文献:

- [1] Wagemaker M, Kearley G J, Well A A van, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**,**125**:840~848
- [2] Zhou Y K, Cao L, Zhang F B, et al. *J. Electrochem. Soc.*, **2003**,**150**:A1246~A1249
- [3] Gao X P, Lan Y, Zhu H Y, et al. *Electrochem. Solid-State Lett.*, **2005**,**8**:A26~A29
- [4] Yin S, Fujishiro Y, Wu J H, et al. *J. Mater. Process Tech.*, **2003**,**137**:45~48
- [5] Marchand R, Brohan L, Tournoux M. *Mater. Res. Bull.*, **1980**, **15**:1129~1133
- [6] Feist T P, Mocarski S J, Davies P K, et al. *Solid State Ionics*, **1988**,**28~30**:1338~1343
- [7] Banfield J F, Veblen D R, Smith D J. *Am. Miner.*, **1991**,**76**: 343~353
- [8] Armstrong A R, Armstrong G, Canales J, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**,**43**:2286~2288
- [9] Zukalova M, Kalbac M, Kavan L, et al. *Chem. Mater.*, **2005**, **17**:1248~1255
- [10] Armstrong G, Armstrong A R, Canales J, et al. *Electrochem. Solid-State Lett.*, **2006**,**9**:A139~A143
- [11] Zhang H, Li G R, An L P, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2007**,**111**: 6143~6148
- [12] He B L, Dong B, Li H L. *Electrochem. Commun.*, **2007**,**9**: 425~430
- [13] Xu J W, Wang Y F, Li Z H, et al. *J. Power Sources*, **2008**, **175**:903~908
- [14] Poizot P, Laruelle S, Grugeon S, et al. *Nature*, **2000**,**407**:496~499
- [15] Gao X P, Bao J L, Pan G L, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2004**, **108**:5547~5551
- [16] Huang X H, Tu J P, Zhang C Q, et al. *Electrochim. Acta*, **2007**,**52**:4177~4181
- [17] Rong A, Gao X P, Li G R, et al. *J. Phys. Chem. B*, **2006**, **110**:14754~14760
- [18] Wang J, Polleux J, Lim J, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2007**,**111**: 14925~14931
- [19] Li J R, Tang Z L, Zhang Z T. *Chem. Phys. Lett.*, **2006**,**418**: 506~510
- [20] An L P, Gao X P, Li G R, et al. *Electrochim. Acta*, **2008**, **53**:4573~4579