

TiO₂ 纳米管阵列制备及其电化学嵌锂性能研究

刘蓉芳 程方益 陶占良* 陈 军

(南开大学先进能源材料化学教育部重点实验室, 天津 300071)

摘要: 本文研究了 TiO₂ 纳米管阵列制备及其嵌锂电化学性能。采用阳极氧化法制备了 TiO₂ 纳米管阵列。利用 XRD、SEM、恒电流充放电、CV、EIS 等手段, 对所制备 TiO₂ 纳米管阵列的结构、形貌进行了分析表征及电化学性能测试。实验结果表明, 制备出的 TiO₂ 纳米管阵列薄膜具有很好的循环性能, 首次嵌锂容量达 73.3 $\mu\text{Ah}\cdot\text{cm}^{-2}$, 100 次循环后容量仍维持在 65.5 $\mu\text{Ah}\cdot\text{cm}^{-2}$, 容量保持率为 89.4%, 库仑效率达 95% 以上; 锂离子在 TiO₂ 纳米管阵列中的扩散系数为 $7.7\times 10^{-9} \text{ cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$, 嵌锂表观活化能为 58.4 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

关键词: TiO₂ 纳米管阵列; 阳极氧化; 锂离子电池; 负极材料; 扩散

中图分类号: O614.33; TM912.9

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2011)06-1021-06

Preparation and Electrochemical Lithium Insertion of TiO₂ Nanotube Arrays

LIU Rong-Fang CHENG Fang-Yi TAO Zhan-Liang* CHEN Jun

(Key Laboratory of Advanced Energy Materials Chemistry of Ministry of Education, Nankai University, Tianjin 300071, China)

Abstract: This paper reports on the preparation of TiO₂ nanotube arrays and their electrochemical lithium insertion properties. Anodization method is used to prepare self-organized TiO₂ nanotube arrays. The crystal structure, morphologies, and electrochemical properties of the as-prepared TiO₂ nanotube arrays are characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), galvanostatic charge/discharge, cyclic voltammetric (CV), and electrochemical impedance spectra (EIS). The results show that the TiO₂ nanotube arrays exhibit good cycle performance, delivering an initial discharge capacity of 73.3 $\mu\text{Ah}\cdot\text{cm}^{-2}$ and 65.5 $\mu\text{Ah}\cdot\text{cm}^{-2}$ after 100 cycles (with the retention of 89.4%). The diffusion coefficient and apparent activation energies of lithium insertion in the TiO₂ nanotube arrays are calculated to be $7.7\times 10^{-9} \text{ cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$ and 58.4 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, respectively.

Key words: TiO₂ nanotube arrays; anodization; Li-ion batteries; anode materials; diffusion

锂离子电池作为目前发展最快亦最受重视的新型蓄能电池, 已广泛应用于便携式电子设备等领域, 经过近年来研究技术以及应用领域(如电动汽车和智能电网等)的拓展, 锂离子电池开始朝着多元化方向推进, 而将锂离子电池应用于纯电动车或混合动力汽车领域已成为现在的研究热点^[1-3]。商业的炭负极材料与金属锂电位接近, 当电池过充电时, 碳电极表面容易析出金属锂, 形成枝晶锂而造成短路, 给电池特别是动力电池带来了很大的安全隐

患。钛氧基类化合物如 TiO₂、Li₄Ti₅O₁₂ 等作为锂离子电池负极材料受到了广泛的关注^[4-6]。TiO₂ 较高的嵌锂电位 1.5~1.8 V, 虽然降低了电池的开路电压, 但由于避免了锂枝晶的生成, 大大提高了电池的安全性^[4]。美国 Altair Nanotechnologies 公司用 Li₄Ti₅O₁₂ 纳米结构负极材料取代了传统的高活性石墨负极材料, 由 Li₄Ti₅O₁₂ 组装的 1 MW 锂离子电池储能机组(ALT-ESS)是目前美国电网中唯一得到长时间实地商业运作的大容量锂电池产品, 大大地增加了电

收稿日期: 2010-12-28。收修改稿日期: 2011-01-25。

973 计划(No.2011CB935904)、国家自然科学基金(No.21076108)、天津科技计划(No.10JCYBJC08400 和 10ZCGHHZ01200)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: taozhl@nankai.edu.cn

池的热稳定性、安全性、电池对极限工况的耐受性,也提高了电池的充/放电循环寿命^[5]。

纳米材料由于较小的尺寸、较大的比表面积,特殊的物理化学性能,用之于储锂方面显示了较大的优势。大量研究表明,电极材料的结构、形貌对电化学性能有很大的影响^[7-8]。在 TiO₂ 纳米电极材料中, Hu 等采用水解钛酸四异丙酯的方法制备了的 TiO₂ 纳米颗粒,与微米颗粒比较,纳米颗粒表现出了很好的倍率放电性能和较高的放电比容量。但原料系有机金属试剂,价格昂贵,不利于工业化生产和应用^[9]。Armstrong 等以 TiO₂ 颗粒为原料,碱性条件水热 72 h,再经质子化和热处理制备出了比容量较高的单斜相态 TiO₂-B 纳米线,但放电平台不明显,存在一定程度的倾斜,且此制备方法较为复杂^[9]。Li 等采用超声化学水热法、后质子化和热处理合成了锐钛矿 TiO₂ 纳米管,表现出了优异的电化学性能。首次放电和充电容量分别高达 314.4 和 248 mAh·g⁻¹;以 440 mA·g⁻¹ 的电流密度放电,循环 65 周后,比容量仍达 189.4 mAh·g⁻¹。但此种制备方法制备出的纳米管无序、管口方向杂乱^[10]。阳极氧化法制备纳米管阵列方法简易、成本低,且制得的纳米管整齐、高度有序^[11-13]。该法制备的 TiO₂ 纳米管阵列多用于光催化、光伏器件、半导体等领域的研究^[14-17],但直接应用于锂离子电池的研究较少。

本文通过阳极氧化法,在较短的时间内制备出了微米级长度的 TiO₂ 纳米管阵列薄膜,采用 XRD、SEM 对其结构和形貌进行了分析。通过在 N₂ 流热处理后直接将其作为电池极片,无须添加导电剂和不必要的粘结剂。同时,采用恒电流充放电、CV、EIS 等手段对 TiO₂ 纳米管电极进行了较为全面的电化学性能考察。

1 实验部分

1.1 TiO₂ 纳米管阵列的制备及表征

将 38 mm×12 mm×0.1 mm 钛箔(纯度为 99.9%)依次用 400#、600#、1200# 金相砂纸进行机械打磨至表面无划痕,然后分别在异丙醇、丙酮、去离子水中各超声 10 min,再用侵蚀液(水、浓硝酸、氢氟酸的体积比为 5:4:1)进行化学抛光,用去离子水清洗干净,最后在氮气流中干燥。恒温(25 ℃)恒电压条件下,用两电极结构进行阳极氧化,以铂片(2 cm×2 cm)为对电极,预处理好的钛箔做工作电极(阳极),两电极距离 3 cm,电解液为含 2 mol·L⁻¹ H₃PO₄ 和

0.2 mol·L⁻¹ NH₄F 的水/有机溶剂混合溶液(水和 DMSO 的体积比为 1:1)。阳极氧化过程采用磁力搅拌连续进行,直流稳压电源控制恒电压 25 V,持续氧化 3 h。将制得的样品用去离子水反复冲洗几次,在氮气流中干燥。将上述干燥好的样品,以 5 ℃·min⁻¹ 的升温速率至 450 ℃ 的马弗炉中煅烧 3.5 h,经热处理后待用。

采用 X 射线粉末衍射仪(Rigaku, D/max-2500 X 射线衍射仪, Cu Kα 辐射, 电压 40 kV, 电流 150 mA, 扫描范围 10°~80°, 扫描速率 8°·min⁻¹)进行物相分析,采用 SEM(Nano430)进行表面形貌分析。

1.2 TiO₂ 纳米管阵列电极材料性能测试

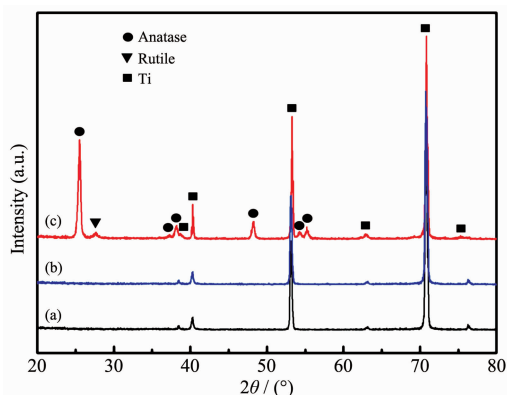
将上述制备得到的样品裁剪成 1 cm×1 cm 的正方形片作为正极,金属锂片为负极,隔膜为 Celgard 2320 聚丙烯膜,电解液为含 1 mol·L⁻¹ LiPF₆ 的碳酸乙烯酯(EC)和碳酸二乙酯(DEC)的混合液(EC 和 DEC 的体积比为 1:1),在充满高纯氮气的干燥手套箱中组装成扣式 CR2032 模拟电池。

用 LAND 2001CT 多通道电池测试系统进行充放电测试(常温常压),充放电窗口 3~1 V(vs Li/Li⁺),充放电电流密度 20 μA·cm⁻²,采用 Parstat 2273 进行循环伏安和交流阻抗测试,扫速采用 0.2、0.3、0.4、0.5 和 0.6 mV·s⁻¹,扫描范围为 3~1 V(vs Li/Li⁺)。交流阻抗测试频率范围为 200 kHz~0.01 Hz,振幅为 5 mV,以恒温箱进行电池恒温测试,测试温度分别为 25、30、35、40、45 ℃。本文中所指放电过程是锂离子嵌入电极材料的过程,充电过程是锂离子脱出电极材料的过程。

2 结果与讨论

2.1 TiO₂ 纳米管阵列的结构和形貌表征

图 1 为金属钛基片、阳极氧化钛薄膜材料热处理前后的 XRD 图。与纯钛基片的特征峰(图 1a)比较,可以看出未经热处理的阳极氧化钛薄膜样品的衍射峰基本上是钛基体的衍射峰(图 1b),说明制备的氧化钛薄膜在热处理前是无定形的。经过热处理后,出现明显的锐钛矿型 TiO₂ 的特征峰(图 1c),其中 2θ=25.3°, 37.8° 和 48.0° 分别对应于(101)、(004)和(200)晶面,峰型尖锐,与标准谱图(PDF No.21-1272)的衍射峰相吻合,同时有微量的金红石型 TiO₂ 晶体特征峰出现。TiO₂ 作为锂离子电池电极材料主要有 3 种晶型:锐钛矿(Anatase)、金红石(Rutile)和板钛矿(Brookite),其中锐钛矿被认为是电化学活性最高的



(a) Ti substrate; (b) TiO₂ nanofilm layers before heat treatment;
(c) TiO₂ nanofilm layers after annealing at 450 °C

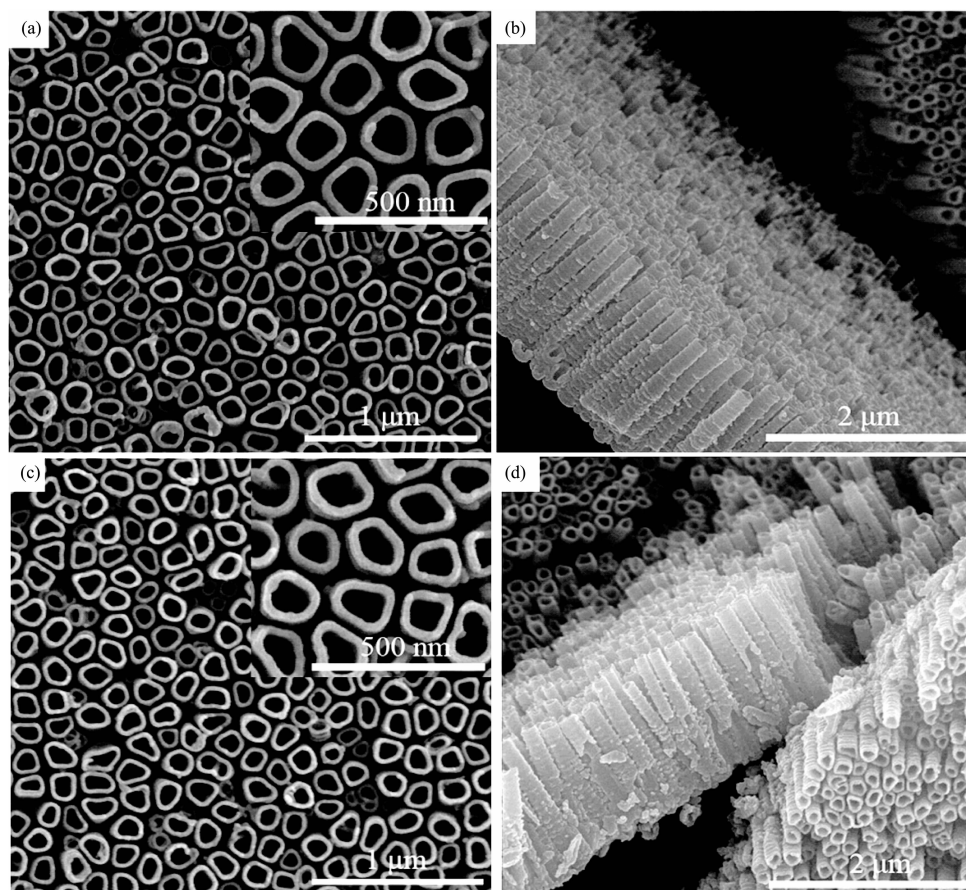
图 1 钛基体和 TiO₂ 纳米薄膜层的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of Ti substrate and TiO₂ nanofilm layers

晶型^[4,10,18]。为了实现 TiO₂ 纳米膜层的晶型转化,最常见的热处理温度为 400~700 °C,随着温度升高,锐钛矿相特征峰逐渐减弱,金红石相特征峰逐渐增强,经过 700 °C 热处理,锐钛矿相消失,完全转化为

金红石相,决定晶型的主要因素是煅烧温度^[14]。为了得到电化学性能更好的锐钛矿型 TiO₂ 纳米管阵列薄膜,因此选择 450 °C 的热处理温度。

图 2 为阳极氧化 TiO₂ 纳米薄膜层热处理前后的形貌图。由图中可以看出,TiO₂ 纳米薄膜层热处理前为管状结构,纳米管间隔较大,管形均匀,管口形状接近圆形,管径约 120~150 nm,壁厚约 10~15 nm (图 2a)。从侧面观察可以看出阳极氧化制备的 TiO₂ 纳米管阵列与钛基片垂直,排列整齐有序,纳米管长度均匀,约 1.4 μm (图 2b),有环状圈绕于管壁上,这与在有机和水相体系阳极氧化制备的条件有关。经 450 °C 氮气流中热处理后,可看到管壁微变厚,管口微变小。高温煅烧后形貌整体仍保持良好的管状阵列(图 2c、2d),可见阳极氧化制备得到的 TiO₂ 纳米管阵列薄膜机械强度和热稳定性性能优良。此外,用刮刀测试了纳米管与 Ti 基体的结合程度,用刮刀很难将薄膜物从钛片基片上刮落,可见纳米管与 Ti 基体结合紧密,不易脱落。



(a, b) Before heat treatment; (c, d) After annealing at 450 °C; (a, c) Top, insert is the enlarged images; (b, d) Aligned cross section

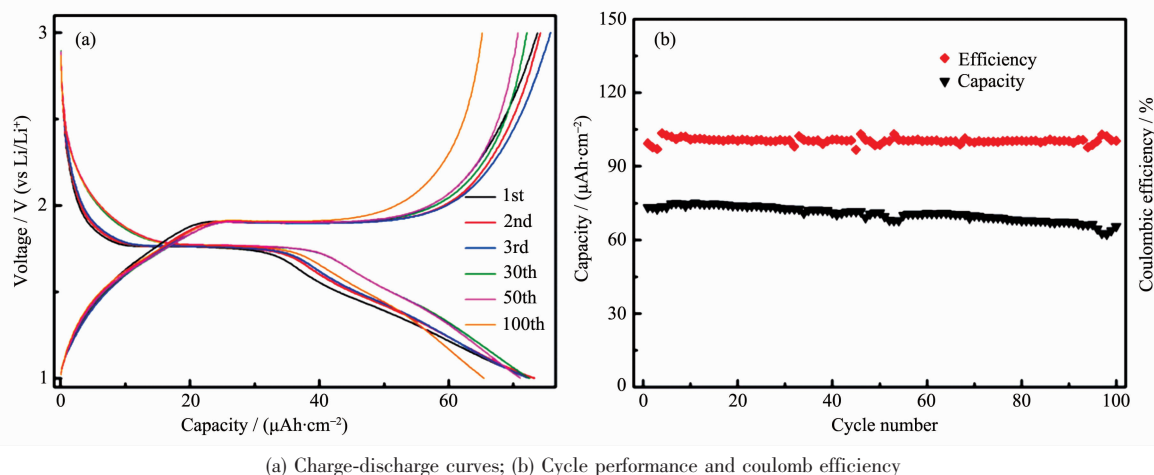
图 2 TiO₂ 纳米管阵列薄膜热处理前后的 SEM 图

Fig.2 SEM images of TiO₂ nanotube arrays film before and after heat treatment

2.2 TiO₂ 纳米管阵列的电化学性能

将热处理后的 TiO₂ 纳米管阵列直接作为电池电极片组装成扣式模拟电池, 没有导电剂和粘结剂, 以 20 $\mu\text{Ah}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的电流密度进行充放电, 图 3 给出了 TiO₂ 纳米管阵列电极材料在 100 周之内的充放电曲线和循环寿命-库仑效率曲线。从图中可以看出, 锐钛矿型 TiO₂ 纳米管阵列具有明显的放电平台, 平台电位在 1.7 V, 平稳且较长, 首次放电容量为 73.3 $\mu\text{Ah}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。在随后的充放电过程中, 充电平台和放电平台几乎没有发生改变, 说明 TiO₂ 纳米管阵列在脱嵌锂过程中发生了可逆的相变过程。从循

环寿命和库仑效率曲线(图 3b)可知, 模拟电池在 100 周内循环容量没有明显的衰减, 循环性能优异。100 周后的放电容量仍保持 65.5 $\mu\text{Ah}\cdot\text{cm}^{-2}$, 容量保持率为 89.4%, 库仑效率达 95% 以上。而近期一种采用真空过滤法制备的 Sn 纳米颗粒薄膜材料, 以 0.2C 倍率放电, 50 次循环后, 容量保持率仅为 68%^[19]。TiO₂ 纳米管阵列优异的循环性能得益于纳米管的特殊结构^[20], 管的中空结构(管口约 120~150 nm)、管与管之间的空隙结构有利于电解液的渗透; 管内外壁, 增大了电极与电解液的接触面积, 有利于嵌锂; 薄的管壁缩短了电子和锂离子扩散路径。



(a) Charge-discharge curves; (b) Cycle performance and coulomb efficiency

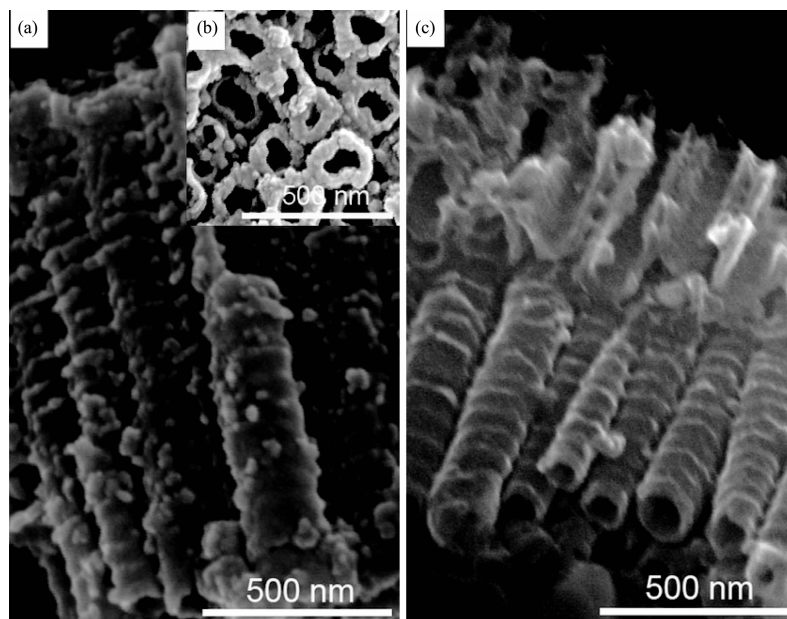
图 3 TiO₂ 纳米管阵列充放电和循环寿命-库仑效率曲线

Fig.3 Charge-discharge and cycle performance-coulomb efficiency curves of TiO₂ nanotube arrays

为了考察 TiO₂ 纳米管阵列薄膜电极材料改善循环稳定性的原因, 在循环 20 次后, 分别在全放电和全充电状态下, 将电池在手套箱中解剖, 把 TiO₂ 电极取出, 用 DEC 冲洗, 在真空干燥箱中烘干, 用扫描电子显微镜观察电极表面。如图 4 所示, 20 次循环后, 全放电态下 TiO₂ 纳米管(图 4a、4b), 管口孔径仍较大、清晰可见, 管壁变厚、粗糙, 且壁上的环状圈变大, 这是由于全放电状态为锂离子嵌入状态, 体积有一定程度增大。全充电态即脱锂后, 有部分管结构破坏, 管内壁露于外, 管壁和管口处无小颗粒粘附(图 4c)。与没有进行充放电测试的 TiO₂ 纳米管阵列比较, 管壁变厚, 这是由于锂离子的多次反复嵌入和脱嵌, 体积有一定的膨胀与压缩所造成的, 但纳米管结构整体仍保持较好、阵列排列有序。锂离子嵌入和脱嵌造成的体积变化很小, 电极结构稳定, 这也是 TiO₂ 纳米管阵列负极材料循环性能改善的重要原因。

为了进一步研究电极的动力学性质, 利用循环

伏安法(CV)和交流阻抗法(EIS)分析了 TiO₂ 纳米管阵列脱嵌锂动力学性能。将模拟电池置于恒温(25 $^{\circ}\text{C}$)条件下、以不同的扫描速度测试。图 5 为 TiO₂ 纳米管阵列在不同扫速下的循环伏安曲线。由图可知, 锐钛矿型 TiO₂ 纳米管阵列作为锂离子电池负极材料具有单一的氧化/还原峰, 在 2 V 和 1.7 V 左右出现 1 对氧化峰、还原峰, 对应 Li⁺在负极材料 TiO₂ 的脱嵌和嵌入, 且氧化还原峰明显, 这与材料平坦的充放电电压平台相对应, 氧化峰与还原峰对称性较好且峰电流之比接近 1, 可知电对的可逆性较好。随着扫速的增加, 氧化还原峰峰位置仅有略微偏移, 这主要是由于 TiO₂ 纳米管本身具有半导体的性质, 但导电性不够优异, 仍有一定程度的极化现象。从图 5b 中氧化峰电流 I_p 与扫速 $v^{1/2}$ 的关系中可以看到, 氧化峰电流与扫速 $v^{1/2}$ 基本成线性增加关系, 没有显示出明显的双电层效应, 表现为扩散控制的电化学脱嵌锂机制。根据峰电流 I_p 和扫速 $v^{1/2}$ 的线性关系, 计算出锂离子在 TiO₂ 纳米管阵列中的扩散



(a) Aligned cross section after discharging; (b) Insert, top images after discharging; (c) Aligned cross section after charging

图 4 TiO₂ 纳米管阵列充放电 20 周后的 SEM 图

Fig.4 SEM image of TiO₂ nanotube arrays after 20th cycle

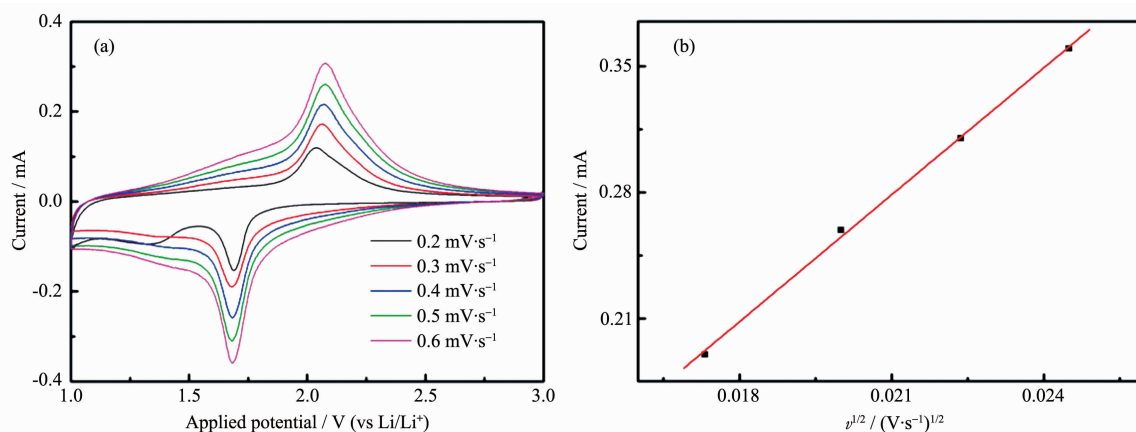


图 5 TiO₂ 纳米管阵列在不同扫速下的循环伏安曲线(a)和峰电流与扫速 $v^{1/2}$ 的关系图(b)

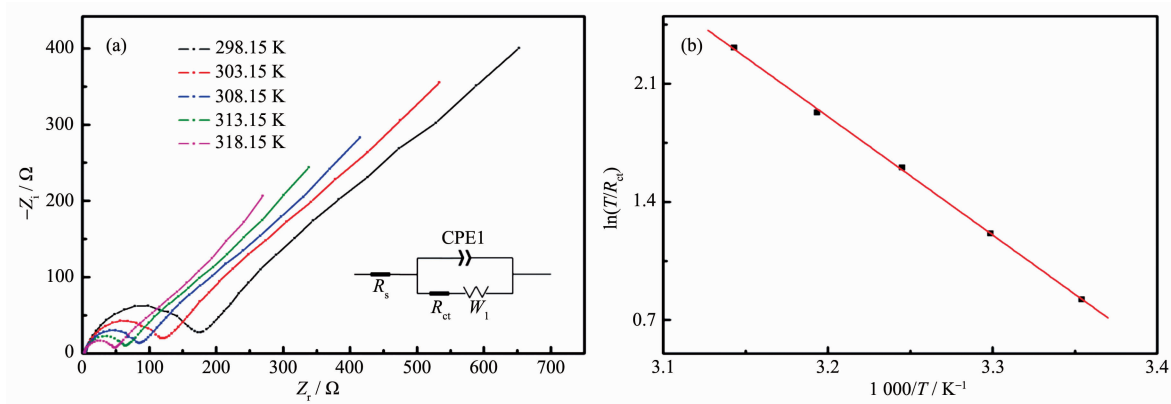
Fig.5 Cyclic voltammograms of TiO₂ nanotube arrays at various scan rates (a) and the relationship of peak current and square root of sweep rate (b)

系数 $D_{Li}=7.7 \times 10^{-9} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, 是磁控溅射法制备的 Si 薄膜(厚度 $0.3 \mu\text{m}$)扩散系数的 3~5 倍^[21]。锂离子在 TiO₂ 纳米管阵列中具有较大的扩散系数,是由于纳米管结构比表面积大,增大了活性物质与电解液的接触面积,且薄的管壁缩短了锂离子扩散路径。

电池进行充放电 5 周后,在放电平台 1.7 V 电位下静置 5 h ,使电池达到稳态平衡后进行交流阻抗测试^[22]。阻抗谱图(图 6a)显示,交流阻抗谱由高频区的半圆和低频区的一条直线组成,高频区对应于表面电荷反应的转移电阻,低频区对应于锂离子在 TiO₂ 纳米管电极表面扩散所引起的 warburg 阻抗,

说明该条件下电极反应过程为混合反应控制过程。

将电池置于不同温度下进行交流阻抗测试,由阻抗图及拟合的等效电路求出的表面电荷转移电阻(表 1)可知,随温度的升高表面电荷转移电阻显著减小。说明温度升高,锂离子扩散运动加快,阻抗减小。通过表面电荷转移电阻,根据 $\ln(T/R_a)-1000/T$ 关系曲线(图 6b),计算得到 TiO₂ 纳米管阵列的表现活化能 $58.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。与相关文献相比^[23],较低的活化能也说明了 TiO₂ 纳米管阵列嵌锂活性高,纳米管管状结构缩短了 Li⁺的扩散路径,减小了电极极化,提高了锂离子的嵌入反应动力学。

图 6 TiO₂ 纳米管阵列的交流阻抗谱(a)和 $\ln(T/R_{ct})$ -1000/T 图(b)图 6 Electrochemical impedance spectra (EIS) of TiO₂ nanotube arrays (a) and $\ln(T/R_{ct})$ -1000/T curves (b)表 1 不同温度下的电荷转移电阻(R_{ct})Table 1 Charge-transfer resistance (R_{ct}) at different temperature

Temperature / K	298.15	303.15	308.15	313.15	318.15
R_{ct} / Ω	131.1	90.05	61.95	45.44	31.49

3 结 论

采用阳极氧化方法,在含氟离子的水/有机相混合溶剂的电解液中,较短时间内制备出了微米级长度、高度整齐有序的 TiO₂ 纳米管阵列,将其进行简单的热处理,无需添加导电剂和粘结剂,直接将其作为锂离子电池负极材料。结果表明,制备的 TiO₂ 纳米管阵列机械强度好、结构坚固,即使在脱嵌锂后形貌仍然能较好的保持管状阵列结构。首次嵌锂容量 73.3 $\mu\text{Ah}\cdot\text{cm}^{-2}$, 循环性能优异,100 次循环后容量仍维持在 65.5 $\mu\text{Ah}\cdot\text{cm}^{-2}$, 保持率为 89.4%,且充放电库仑效率均在 95%以上。利用循环伏安法(CV)和交流阻抗法(EIS)分析 TiO₂ 纳米管阵列脱嵌锂动力学行为,锂离子在 TiO₂ 纳米管阵列中的扩散系数较大,为 $7.7\times 10^{-9} \text{ cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$; 嵌锂的表观活化为 58.4 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

参考文献:

- [1] Tarascon J M, Armand M. *Nature*, **2004**,**414**:359-367
- [2] Li H, Wang Z X, Chen L Q, et al. *Adv. Mater.*, **2009**,**21**: 4593-4607
- [3] Liu C, Li F, Ma L P, et al. *Adv. Mater.*, **2010**,**22**:E28-62
- [4] Hu Y S, Kienle L, Guo Y G, et al. *Adv. Mater.*, **2006**,**18**: 1421-1426
- [5] AES Case Study: Advanced Energy Storage for Frequency Regulation
- [6] LI Xing(李星), ZHAI Mei-Zhen(翟美臻), YU Zuo-Long(于作

龙). *Chinese J. Inorg. Chem.*(*Wuji Huaxue Xuebao*), **2010**, **26**:233-239

- [7] Guo Y G, Hu J S, Wan L J. *Adv. Mater.*, **2008**,**20**:2878-2887
- [8] Chen J, Cheng F Y. *Acc. Chem. Res.*, **2009**,**42**:713-723
- [9] Armstrong A R, Armstrong G, Canales J, et al. *J. Power Sources*, **2005**,**146**:501-506
- [10] Li J R, Tang Z L, Zhang Z T. *Electrochem. Solid-State Lett.*, **2005**,**8**:316-319
- [11] Cheng F Y, Tao Z L, Liang J, et al. *Chem. Mater.*, **2008**,**20**: 667-681
- [12] LI Hong-Yi(李洪义), WANG Jin-Shu(王金淑), CHEN Xin(陈欣), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(*Wuji Huaxue Xuebao*), **2010**,**26**:217-222
- [13] Chen J, Xu L N, Li W Y, et al. *Adv. Mater.*, **2005**,**17**:582-586
- [14] SU Ya-Ling(苏雅玲), ZHANG Fei-Bai(张飞白), DU Ying-Xun(杜瑛珣), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(*Wuji Huaxue Xuebao*), **2009**,**25**:1994-2002
- [15] Chen C C, Chung H W, Chen C H, et al. *J. Phys. Chem. C*, **2008**,**112**:19151-19157
- [16] CUI Qiang(崔强), FENG Bo(冯波), CHEN Wei(陈伟), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(*Wuji Huaxue Xuebao*), **2010**,**25**:233-239
- [17] SUN Lan(孙岚), LI Jing(李静), ZHUANG Hui-Fang(庄惠芳), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(*Wuji Huaxue Xuebao*), **2007**,**23**:1841-1850
- [18] Sudant G, Baudrin E, Larcher D, et al. *J. Mater. Chem.*, **2005**,**15**:1263-1269
- [19] Lee J H, Kong B S, Baek Y K, et al. *Nanotechnology*, **2009**, **20**:1-8
- [20] Tao Z L, Xu L N, Gou X L, et al. *Chem. Commun.*, **2004**, **18**:2080-2081
- [21] Chen L B, Xie J Y, Yu H C, et al. *Electrochimica Acta*, **2008**,**53**:8149-8153
- [22] Ma H, Zhang S Y, Ji W Q, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, **130**:5361-5367
- [23] Lafonta U, Simonina L, Gaberscek M, et al. *J. Power Sources*, **2007**,**174**:1104-1108