

2004-05-28

Electrochemical Lithium Insertion of Nanosized TiO₂

Ying LAN

Jian-wen LIU

Xue-ping GAO

Xing-di ZHOU

Jin-qiu QU

Feng WU

De-ying SONG

Recommended Citation

Ying LAN, Jian-wen LIU, Xue-ping GAO, Xing-di ZHOU, Jin-qiu QU, Feng WU, De-ying SONG.
Electrochemical Lithium Insertion of Nanosized TiO₂[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2004 , 10(2):
133-136.

DOI: 10.61558/2993-074X.1557

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol10/iss2/3>

This Article is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

文章编号: 1006-3471(2004)02-0133-04

纳米 TiO₂的电化学嵌锂研究

兰英, 刘建文, 高学平*, 周杏第, 曲金秋, 吴锋, 宋德瑛

(南开大学新能源材料化学研究所, 天津 300071)

摘要: 应用苛性钠水热法制备粒度均匀、分散性好、质子钛酸盐纳米管(直径约 10~15 nm). 经加热烧结脱水后, 该纳米管逐渐转变成具有锐钛矿相结构的纳米柱(直径约 15~20 nm). 初步研究表明, 这种具有锐钛矿相结构的纳米柱, 其电化学可逆嵌/脱锂容量较高, 但循环稳定性还有待改进提高.

关键词: TiO₂; 纳米管; 纳米柱; 锂离子电池

中图分类号: TM 912.9

文献标识码: A

二氧化钛可广泛应用于光催化、工业催化、染料、光敏化电池以及锂离子二次电池材料等, 是目前的研究热点. 一维二氧化钛纳米管于 1998 年由 Kasuga 等率先制备^[1], 近年来采用水热反应法、模板法和电化学沉积法等已经制备出各种不同形态的 TiO₂ 纳米管、纳米柱和纳米丝^[2~4], 并在光催化方面表现出优越的性能^[5]. 另一方面, 由于一维纳米材料的特殊结构, 而以 TiO₂ 作为锂离子电极材料也表现出许多优势, 例如, TiO₂ 在锂离子嵌入/脱出过程中的体积膨胀小(3%)^[6], 嵌入/脱出深度小、行程短, 加之循环稳定性好, 放电平台电位高(约为 1.7 V), 因而是用于锂离子电池的一种理想基质材料. 但目前有关一维纳米结构二氧化钛的电化学嵌锂性能的研究尚未见报道. 本文应用苛性钠水热法制备了质子钛酸盐的纳米管, 经过加热烧结脱水后, 该纳米管逐渐转变成具有锐钛矿相结构的纳米柱. 初步研究了这种具有锐钛矿相结构纳米柱的电化学嵌锂性能.

1 实验

主要原料为金红石相二氧化钛(天津试剂三厂)和氢氧化钠(天津医药公司). 二氧化钛纳米管制备按文献[1]报道方法: 将 TiO₂ 与 NaOH 混合于 150 ℃ 恒温水热反应 2 d, 生成的白色沉淀物经洗涤至 pH = 8~9, 再于 100 ℃ 下烘干, 500 ℃ 下充分脱水. 采用 X-射线衍射(Rigaku, D/max-2500)和透射电镜(FEI, Tecnai 20)分析表征纳米管和纳米柱的微结构.

工作电极是由活性物质、导电材料(乙炔黑)和粘接剂(聚四氟乙烯)按 85:10:5 混合制

收稿日期: 2003-12-26, 修订日期: 2004-01-09

* 通讯联系人, Tel: (86-22) 23502604, E-mail: xpgao@nankai.edu.cn

国家重点基础研究发展规划项目(2002CB211800), 国家自然科学基金(90206043), 教育部科学技术研究重点项目(03047), 高等学校博士学科点专项科研基金(20020055007)资助

成,对电极和参比电极均为锂金属电极.电解液为 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{LiPF}_6$ (溶剂由 60 % 的碳酸乙烯酯、30 % 碳酸丙烯酯和 10 % 的碳酸二甲酯混合组成).模拟电池制备及处理均在手套箱中进行.电池容量和循环寿命测试采用 Land+CT 2001A 电极测试仪于常温下进行,充放电电流 36 mA/g ,起止电位 $2.5 \sim 1.0 \text{ V}$ (vs. Li^+/Li).

2 结果与讨论

2.1 样品表征

图 1 为质子钛酸盐纳米管(a)和 500°C 下煅烧后得到的纳米柱 TEM 照片.如图 1(a) 所示,水热制备的产物具有纳米管结构,该纳米管分散性好、管径(约 $10 \sim 15 \text{ nm}$)均匀.另经 TGA 证明,该纳米管含有大量水分,文献[7]称此为质子钛酸盐纳米管.而煅烧后,该纳米管逐渐转变为纳米柱(图 1b),直径约 $15 \sim 20 \text{ nm}$,长度 $200 \sim 400 \text{ nm}$,但无大量团聚颗粒形成.图 2 示出经 500°C 下煅烧后的纳米柱样品的 X-射线衍射图谱.对照 JCPDS 标准数据可知,该样品具有标准的锐钛矿相四方结构.

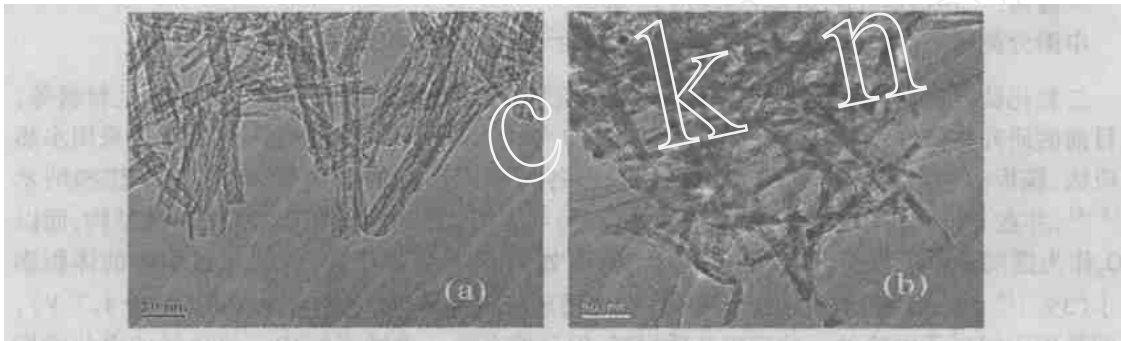


图 1 纳米管(a)和纳米柱(b)的 TEM 图

Fig. 1 TEM images of the nanotubes (a) and nanorods (b)

2.2 样品的充放电性能

图 3 给出 TiO_2 纳米柱电极的第 1 周充放电曲线,其充放电电位限定在 $2.5 \sim 1.0 \text{ V}$ 之间,充放电电流为 36 mA/g .如图所示,该 TiO_2 纳米柱电极在 1.75 V 左右开始出现一段较长的放电平台,与文献[8]报道的大体相近,相应的初始放电容量可达到 232 mAh/g .图 3 中放电后期平台出现倾斜,这与一维纳米柱的表面拥有大量缺陷、电化学嵌锂过程存在多种嵌入位置相关.图 3 中,充电过程于 1.90 V 左右处出现一段较宽的充电平台,首次充电容量达 182 mAh/g ,充放电效率达 78% .实验表明,第 2 周放电容量可达 198 mAh/g (相当

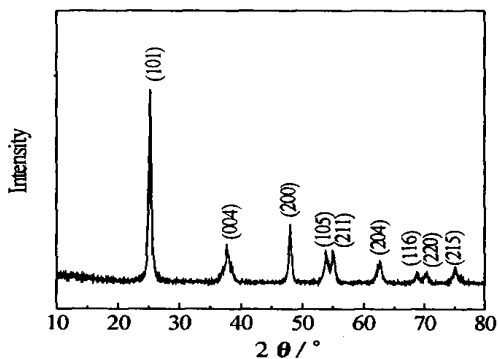


图 2 TiO_2 纳米柱的 X-射线衍射图谱

Fig. 2 X-ray diffraction pattern of the TiO_2 nanorods

于嵌锂系数 0.62), 这比此前报道的微米级的锐钛矿和金红石相二氧化钛颗粒的容量高 (161 mAh/g , 相当于嵌锂系数 0.5)^[9].

图 4 给出 TiO_2 纳米柱电极的充放电循环性能. 如图可见, 首次放电存在不可逆容量 (50 mAh/g), 与微米级的锐钛矿 TiO_2 的嵌锂特征不同^[8]. 随着充放电循环次数的增加, 相应的充放电效率也随之提高, 最终可接近于 100%. 但与微米级的锐钛矿 TiO_2 相比, 纳米柱电极循环衰减仍然较快. 至第 20 周, 其放电容量仅保持 152 mAh/g , 较之第 2 周, 约下降 23%. 总之, 尽管该 TiO_2 纳米材料的电化学嵌锂容量较高, 但循环稳定性还有待改进提高.

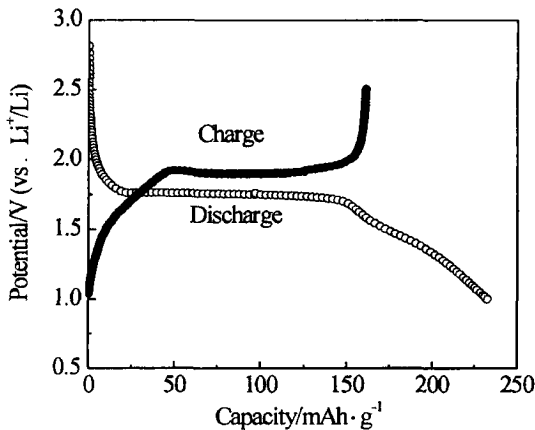


图 3 TiO_2 纳米柱电极第 1 周的充放电曲线

Fig. 3 The first discharge and charge curves of TiO_2 nanorod electrode

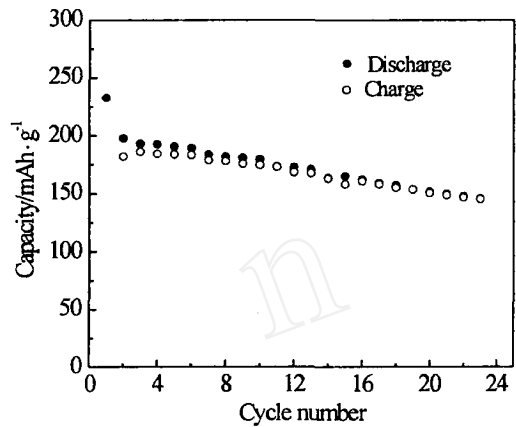


图 4 TiO_2 纳米柱电极的循环性能

Fig. 4 Cycle performance of the TiO_2 nanorod electrode

3 结 论

应用水热法制备了粒度均匀、分散性好、质子钛酸盐纳米管. 该纳米管经加热烧结脱水后, 逐渐转变成具有锐钛矿相结构的纳米柱. 与微米级颗粒相比, 这种锐钛矿相纳米柱的电化学可逆嵌/脱锂容量高, 但其循环稳定性还有待改进提高.

Electrochemical Lithium Insertion of Nanosized TiO_2

LAN Ying, LIU Jian-wen, GAO Xue-ping*, ZHOU Xing-di,
QU Jin-qiu, WU Feng, SONG De-ying

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

Abstract: The protonic titanate nanotubes with the diameter of 10 ~ 15 nm were synthesized via hydrothermal method in NaOH solution and the calcined nanotubes at 500 °C were transferred

to anatase nanorods with the diameter of 12 ~ 20 nm due to dehydration. The electrochemical behavior of the anatase nanorods as lithium insertion materials was examined. The results showed that the nanorod electrode had the high initial discharge capacity of 232 mAh/g and second reversible capacity of 198 mAh/g. The capacity of nanorod electrode maintained 152mAh/g after 20 cycles.

Key words : TiO₂ , Nanotubes , Nanorods , Lithium-ion battery

References :

- [1] Kasuga T, Hiramatsu M, Hoson A, et al. Formation of titanium oxide nanotube[J]. Langmuir, 1998, 14 : 3160.
- [2] Wang Y Q, Hu G Q, Duan X F, et al. Microstructure and formation mechanism of titanium dioxide nanotubes[J]. Chem. Phys. Lett., 2002, 365 : 427.
- [3] Yuan Z Y, Colomer J F, Su B L. Titanium oxide nanoribbons[J]. Chem. Phys. Lett., 2002, 363 : 362.
- [4] Zhang X Y, Yao B D, Zhao L X, et al. Electrochemical fabrication of single-crystalline anatase TiO₂ nanowire arrays[J]. J. Electrochem. Soc., 2001, 148(7) : G398.
- [5] Zhang S L, Zhou J F, Zhang Z J, et al. Morphological structure and physicochemical properties of TiO₂ nanotube[J]. Chin. Sci. Bull., 2000, 45 : 1 533.
- [6] Wagemaker M, Kearley G J, Well A A van, et al. Multiple Li positions inside oxygen octahedra in lithiated TiO₂ anatase[J]. J. Am. Chem. Soc., 2003, 125 : 840.
- [7] Chen Q, Du G H, Zhang S, Peng L M. The structure of trititanate nanotubes[J]. Acta Cryst. B, 2002, 58 : 587.
- [8] Huang S Y, Kavan L, Exnar I, et al. Rocking chair lithium battery based on nanocrystalline TiO₂ (anatase) [J]. J. Electrochem. Soc., 1995, 142(9) : L142.
- [9] Gover R K B, Tolchard J R, Tukamoto H, et al. Investigation of ramsdellite titanates as possible new negative electrode materials for Li batteries[J]. J. Electrochem. Soc., 1999, 146(12) : 4 348.