

2004-08-28

## Lithium Insertion into TiO<sub>2</sub>(B) Nanobelts Synthesized by the "Soft Chemical" Method

Cha-geng NIE

Zheng-liang GONG

Lan SUN

Juan ZUO

Yue-kun LAI

Chang-jian LIN

---

### Recommended Citation

Cha-geng NIE, Zheng-liang GONG, Lan SUN, Juan ZUO, Yue-kun LAI, Chang-jian LIN. Lithium Insertion into TiO<sub>2</sub>(B) Nanobelts Synthesized by the "Soft Chemical" Method[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2004 , 10(3): 330-333.

DOI: 10.61558/2993-074X.1583

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol10/iss3/13>

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)03-0330-04

# 软化学法合成 $\text{TiO}_2(\text{B})$ 纳米带及其 储锂性能研究

聂茶庚, 龚正良, 孙 岚, 左 娟, 赖跃坤, 林昌健<sup>\*1</sup>

(固体表面物理化学国家重点实验室, 厦门大学化学系, 福建 厦门 361005)

**摘要:** 采用软化学合成法成功制备亚稳态相的  $\text{TiO}_2(\text{B})$  纳米带, 并由 TEM、XRD、Raman、EDS 对其形貌、结构和组成进行表征。相关储锂性能初步研究表明,  $\text{TiO}_2(\text{B})$  纳米带具有相当高的可逆嵌/脱锂容量, 可达到  $265 \text{ mAhg}^{-1}$ , 是一种有发展前景的锂离子电池负极材料。

**关键词:** 软化学法;  $\text{TiO}_2(\text{B})$ ; 纳米带; 锂电池

中图分类号: TM 911

文献标识码: A

锂离子二次电池由于具有高比能量及可再充电性而被广泛应用于便携式电话、电脑、数码相机等电子设备。近年来, 纳米结构的  $\text{TiO}_2$  作为电化学锂嵌入材料越来越受到人们的重视<sup>[1, 2]</sup>。  $\text{TiO}_2$  能够用作锂离子二次电池的电极材料是因为  $\text{TiO}_2$  晶格可以容纳  $\text{H}^+$  和  $\text{Li}^+$  等小的离子。  $\text{Li}^+$  嵌入  $\text{TiO}_2$  电化学反应可表示如下:



电化学研究表明,  $\text{TiO}_2$  的  $\text{Li}^+$  的嵌入量因晶型的不同而异<sup>[3, 4]</sup>, 如板钛矿和金红石, 其可嵌入的  $\text{Li}^+$  量极少, 而锐钛矿和  $\text{TiO}_2(\text{B})$  的  $\text{Li}^+$  嵌入量可达到 0.51.0 Li/Ti。这与理论分析所得结果相一致<sup>[5, 6]</sup>。

最近, Kasuga 等<sup>[7]</sup>通过简单的水热法, 制备了  $\text{TiO}_2$  纳米管(线、带), 并认为该纳米管是由锐钛矿  $\text{TiO}_2$  组成。但随后 Du 等<sup>[8]</sup>却认为这种纳米管是具有层状结构的  $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 。而 Sun 等<sup>[9]</sup>又指出它实际上是钛酸盐而不是  $\text{TiO}_2$ , 并可描述为  $\text{Na}_x\text{H}_{1-x}\text{Ti}_3\text{O}_7$ 。众所周知, 在加热条件下, 层状结构的钛酸可转化为  $\text{TiO}_2(\text{B})$ <sup>[10, 11]</sup>。为此, 本文试图采用软化学法合成  $\text{TiO}_2(\text{B})$  纳米带, 并对其储锂性能进行初步的探索, 相关研究至今鲜有报导。

## 1 实验部分

### 1.1 $\text{TiO}_2(\text{B})$ 纳米带的合成与表征

将 0.3 g 锐钛矿  $\text{TiO}_2$  纳米颗粒(直径约 40 nm)与 15 mL 10 mol/L 的 NaOH(分析纯)溶液

收稿日期: 2004-03-06

\*通讯联系人, Tel: (86-592) 2189354, E-mail: cjlin@xmu.edu.cn

国家自然科学基金(1130-K16002)资助

混合,常温下磁力搅拌 20 min. 然后将上述悬浮液转入具有聚四氟乙烯内衬的不锈钢高压反应釜内,置于电热烘箱中加热到 200 ℃,恒温 24 h,进行水热合成. 产物用去离子水洗涤至 pH < 8.0,再在 0.1 mol L<sup>-1</sup> 的 HCl 中搅拌 12h,使初产物中的 Na<sup>+</sup> 完全被 H<sup>+</sup> 所取代,用去离子水洗至 pH = 7.0,得到层状钛酸. 最后,在空气中 400 ℃ 热处理 4 h.

分别用 X 射线衍射分析 (XRD, Rigaku D-MAX/RC, CuK $\alpha$ ,  $\lambda$  = 0.154 06 nm)、Raman (Renishow Uv-Vis 1000 型, Ar<sup>+</sup> 激光,  $\lambda$  = 514.5 nm) 和透射电子显微镜 (TEM, TECNAI F-30 FEG) 以及电子能量散射谱 (EDS) 表征产物的结构、形貌和组成.

## 1.2 电极的制备与电化学测量

将 TiO<sub>2</sub>(B) 纳米带活性物质,导电剂乙炔黑和粘结剂 PVDF 以质量百分比 17:2:1 混合均匀,压制成电极片,作为工作电极. 用纯金属锂作对电极和参比电极,电解质为 1 mol/L LiPF<sub>6</sub> 的 EC(碳酸乙烯酯)/DMC(碳酸二甲酯) (1:1, V/V) 溶液. 在 Ar 气氛的手套箱中组装电池.

电化学测量使用 BT2043 型充放电仪 (Arbin 公司),恒温下以恒电流 30 mA/g 进行充放电,起止电位 +1.0 ~ 3.0 V (Vs. Li<sup>+</sup>/Li).

## 2 结果与讨论

图 1 是 TiO<sub>2</sub>(B) 纳米带 TEM 照片. 如图可见,该样品大多呈宽度 20 ~ 80 nm,长约几  $\mu$ m 的纳米带. 此外,还有一些被拉长的纳米薄片 (如图中箭头所指),这些薄片可能部分卷曲,甚至完全卷曲成纳米管<sup>[79]</sup>. 这种形貌类似于 Su 等人报道的 TiO<sub>2</sub>(锐钛矿型) 纳米带<sup>[12]</sup>. 其最

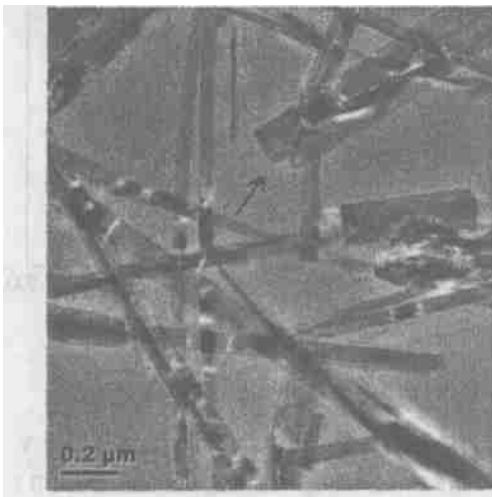


图 1 TiO<sub>2</sub>(B) 纳米带的 TEM 图

Fig. 1 A typical TEM image of the TiO<sub>2</sub>(B) nanobelts

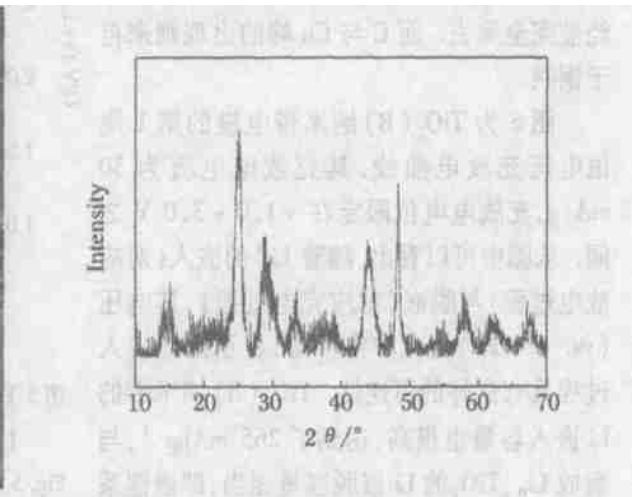


图 2 TiO<sub>2</sub>(B) 纳米带的 XRD 图

Fig. 2 XRD pattern of the TiO<sub>2</sub>(B) nanobelts

图 3 TiO<sub>2</sub>(B) 纳米带 Raman 谱

Fig. 3 Raman spectrum of TiO<sub>2</sub>(B) nanobelts

图 4 TiO<sub>2</sub>(B) 纳米带的 EDS 谱图

Fig. 4 EDS spectrum of single TiO<sub>2</sub>(B) nanobelts

终产物的 XRD 分析即如图 2 所示. 尽管相应的衍射峰有些宽化,但各峰的位置都与 Feist 和 Davies<sup>[11]</sup>所报道的 TiO<sub>2</sub>(B) 晶相数据 ( $a$  = 12.178 7,  $b$  = 3.741 2,  $c$  = 6.524 9;  $\beta$  = 107.054°; 单斜晶系;属 C2/m 空间群) 一致,然其中含有少量的锐钛矿相. 图 3 示出 TiO<sub>2</sub>(B) 纳米带的 Ra-

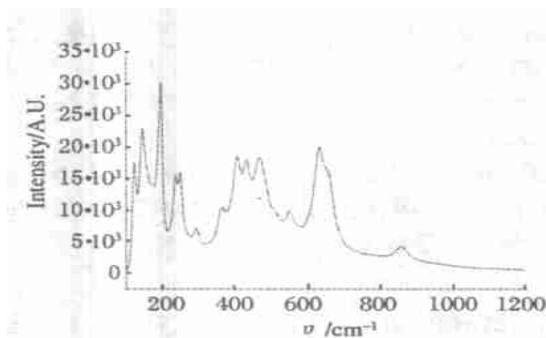


图 3 TiO<sub>2</sub>(B) 纳米带 Raman 谱

Fig. 3 Raman spectrum of TiO<sub>2</sub>(B) nanobelts

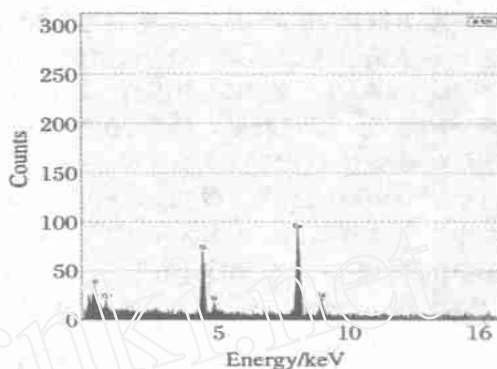


图 4 TiO<sub>2</sub>(B) 纳米带的 EDS 谱图

Fig. 4 EDS spectrum of single TiO<sub>2</sub>(B) nanobelts

man 谱,它与文献<sup>[11]</sup>提供的 TiO<sub>2</sub>(B) 块体同一谱图非常吻合. 据此认定由本文制得的最终产物确是 TiO<sub>2</sub>(B). 图 4 是 TiO<sub>2</sub>(B) 纳米带 EDS 谱,表明产物中只有 Ti 和 O 存在,而且两者的原子比接近 12,其中 Na 已经被完全除去. 而 C 与 Cu 峰的出现则来自于铜网.

图 5 为 TiO<sub>2</sub>(B) 纳米带电极的第 1 周恒电流充放电曲线,其充放电电流为 30 mA/g,充放电电位限定在 +1.0 ~ 3.0 V 之间. 从图中可以看出,随着 Li<sup>+</sup> 的嵌入(对应放电过程)与脱嵌(对应充电过程),其电压(vs. Li/Li<sup>+</sup>) 变化非常平滑,显示出锂嵌入过程具有良好的可逆性. TiO<sub>2</sub>(B) 纳米带的 Li 嵌入容量也很高,达到了 265 mAhg<sup>-1</sup>,与组成 Li<sub>0.8</sub>TiO<sub>2</sub> 的 Li 嵌脱容量相当,即嵌锂系数为 0.8. 由此可见, TiO<sub>2</sub>(B) 纳米带有可能作为一种性能优良的锂离子电池负极材料.

### 3 结 论

TiO<sub>2</sub>(B) 纳米带是白色的绝缘体,比其它晶型的 TiO<sub>2</sub> 具有更开放的晶体结构<sup>[6]</sup>. 而由本文软化学合成法制备的亚稳态相 TiO<sub>2</sub>(B) 纳米带,有相当高的锂嵌入容量,达到 265 mAhg<sup>-1</sup>,是一种有发展前景的锂离子电池负极材料.

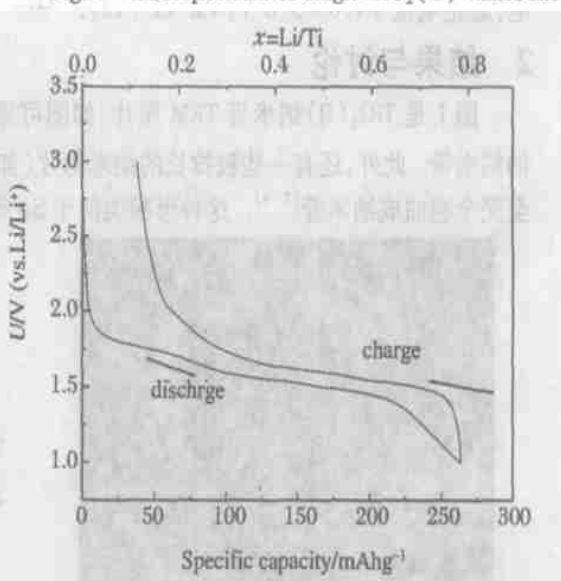


图 5 TiO<sub>2</sub>(B) 纳米带电极的恒电流充放电曲线

Li 为对电极,速率:30mA · g<sup>-1</sup>,电压: +1 ~ +3 V

Fig. 5 Galvanostatic charge/discharge of the TiO<sub>2</sub>(B) nanobelt electrode in cell with a lithium counter electrode rate: 30 mA · g<sup>-1</sup>, voltage limits: +1 ~ +3 V

## Lithium Insertion into $\text{TiO}_2(\text{B})$ Nanobelts Synthesized by the “Soft Chemical” Method

NIE Cha-geng, GONG Zheng-liang, SUN Lan, ZUO Juan, LAI Yue-kun, LIN Chang-jian\*  
(State Key Laboratory for Physical Chemistry of Solid Surfaces, Department of Chemistry,  
Xiamen University, Xiamen 361005, China)

**Abstract:**  $\text{TiO}_2(\text{B})$  Nanobelts were synthesized by using the “Soft chemical” method. The products were characterized by means of transmission electron microscope (TEM), X-ray diffraction (XRD), Raman spectrum and energy dispersive spectrum (EDS). Galvanostatic charging and discharging tests showed that lithium-ion intercalation/deintercalation occurred reversibly in the  $\text{TiO}_2(\text{B})$  nanobelts electrode, and a high capacity ( $265 \text{ mAh g}^{-1}$ ) can be obtained. The results suggested that  $\text{TiO}_2(\text{B})$  Nanobelts might be a promising negative electrode material of second Lithium battery.

**Key words:** “Soft chemical” method,  $\text{TiO}_2(\text{B})$ , Nanobelts, Lithium battery

### References:

- [1] Kavan L, Gratzel M. Facile synthesis of nanocrystalline  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  (spinel) exhibiting fast Li Insertion [J]. *Electrochem. Solid-State Lett.*, 2002, 5(2): A39A42.
- [2] Wagemaker M, Kentgens A P M, Mulder F M, Equilibrium lithium transport between nanocrystalline phases in intercalated  $\text{TiO}_2$  anatase [J]. *Nature*, 2002, 418: 3 973 99.
- [3] Cromer D T, Herrington K. The structures of anatase and rutile [J]. *Am. Chem. Soc.*, 1955, 77: 4 708 4 709.
- [4] Zachar-Christiansen B, West K, Jacobsen T, et al. Lithium insertion in different  $\text{TiO}_2$  modifications [J]. *Solid State Ion.*, 1988, 28: 1 1761 182.
- [5] Stashans A, Lunell S, Bergstr M R. Theoretical study of lithium intercalation in rutile and anatase [J]. *Phys. Rev. B*, 1996, 53: 159169.
- [6] Nuspl G, Yoshizawa K, Yamabe T. Lithium intercalation in  $\text{TiO}_2$  modifications [J]. *Mater. Chem.*, 1997, 7 (12): 2 5292 536.
- [7] Kasuga T, Hiramatsu M, Hoson A. Formation of titanium oxide nanotube [J]. *Langmuir*, 1998, 14: 3 1603 163.
- [8] Du G H, Chen Q, Che R C, et al. Preparation and structure analysis of titanium oxide nanotubes [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2001, 79(22): 3 7023 704.
- [9] Sun X M, Li Y D. Synthesis and characterization of ion-exchangeable titanate nanotubes [J]. *Chem. Eur. J.*, 2003, 9: 2 2292 238.
- [10] Tournoux M, Marchand R, Brohan L. Layered  $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$  and the open metastable  $\text{TiO}_2(\text{B})$  structure [J]. *Prog. Solid State Chem.*, 1986, 17: 3352.
- [11] Feist T P, Davies P K. The soft chemical synthesis of  $\text{TiO}_2(\text{B})$  from layered titanates [J]. *Solid State Chem.*, 1992, 101: 275295.
- [12] Yuan Z Y, Colomer J F, Su B L. Titanium oxide nanoribbons [J]. *Chem. Phys. Lett.*, 2002, 363: 362366.