

TiO₂/C 纳米复合材料的制备及其电化学性能研究

金双玲, 邓洪贵, 詹 亮, 赵 跃, 乔文明, 凌立成

(华东理工大学 化学工程联合国家重点实验室, 上海 200237)

摘 要: 以球状钛乙二醇酸盐为 TiO₂ 前驱体, 葡萄糖作碳源, 通过水热法制得 ϕ (300~400) nm 的 TiO₂/C 复合纳米微球. 葡萄糖的浓度对产物的形貌、结构、碳含量有重要影响, 进而影响产物的电化学性能. 当碳含量为 7wt%时, TiO₂/C 纳米复合材料的晶粒大小、BET 比表面积、平均孔径分别为 7.1 nm、157 m²/g 和 5.2 nm; 该材料用作锂离子电池负极材料时, 在 0.2C 的电流密度下循环 80 次后的嵌锂容量为 160 mAh/g, 并且具有较好的倍率性能.

关 键 词: 二氧化钛; 纳米复合材料; 负极材料; 锂离子电池; 电化学

中图分类号: TM912

文献标识码: A

Synthesis and Electrochemical Performance of TiO₂/C Nanocomposites

JIN Shuang-Ling, DENG Hong-Gui, ZHAN Liang, ZHAO Yue, QIAO Wen-Ming, LING Li-Cheng

(State Key Laboratory of Chemical Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

Abstract: TiO₂/C nanocomposites with diameter of 300–400 nm were synthesized through hydrothermal reaction from titanium glycolate spheres with glucose as carbon precursor. The effects of the glucose concentration on the morphology, structure and carbon coating and electrochemical performance of the product were investigated. When the carbon content of TiO₂/C nanocomposite was 7wt%, its average crystallite size, BET surface area and average pore size were 7.1 nm, 157 m²/g and 5.2 nm, respectively. When the TiO₂/C nanocomposites is used as anode materials for lithium-ion battery, it delivered a capacity of 160 mAh/g after 80 charge/discharge cycles at a current rate of 0.2C with a good rate capability.

Key words: TiO₂; nanocomposite; anode material; lithium-ion battery; electrochemical

众所周知, 锂离子电池不仅在电子、通讯领域得到广泛实际应用, 而且也将成为未来纯电动汽车(EV)或混合动力汽车(HEV)的最佳动力电源. 新型负极材料的研制是该领域的研究热点, 其中如何进一步提升负极材料的储锂容量和充放电速度是关键.

Ohzuku 等^[1]首次报道 TiO₂ 具有可逆脱/嵌锂特性. 同其它负极材料相比, 纳米 TiO₂ 具有环境友好、稳定性好、体积膨胀率小(3%~4%)和放电平台

电压高等优势. 为了改善纳米 TiO₂ 的脱锂性能, 部分研究者通过提高 Li⁺与电子的传输能力以缩短电化学脱嵌锂过程中 Li⁺在 TiO₂ 中的扩散路径, 如构造纳米形貌(如纳米线^[2]、纳米管^[3]、纳米片^[4]等)、形成中孔结构^[5-6]、表面包覆碳^[7](或金属^[8]亦或导电聚合物^[9])等; 也有部分研究者试图制备具有混合传导网络的 TiO₂ 纳米复合材料^[10-17], 实现 Li⁺与电子在纳米结构中的有效传导.

收稿日期: 2011-08-16; 收到修改稿日期: 2011-10-05

基金项目: 国家自然科学基金(20806024, 51002051); 国家 863 重点项目(2008AA062302); 中央高校基本科研业务费专项基金(WA1014016)

National Natural Science Foundation of China (20806024, 51002051); China 863 Program (2008AA062302); Fundamental Research Funds for the Central Universities (WA1014016)

作者简介: 金双玲(1984-), 女, 博士研究生. E-mail: jinshuangling@gmail.com

通讯作者: 詹 亮, 副教授. E-mail: zhanliang@ecust.edu.cn; 凌立成, 教授. E-mail: lchling@ecust.edu.cn

在现有 TiO_2 纳米复合材料的制备工艺中^[12-13], 通常都是先制备出纳米结构的 TiO_2 , 再引入导电物质, 工艺较为复杂, 且导电物质的均一性难以调控. 本工作以钛乙醇酸盐和葡萄糖为前驱体, 在水解生成纳米 TiO_2 的同时包覆一层“碳”, 制备出 TiO_2/C 纳米复合材料, 并考察了葡萄糖的量对产物的结构、形貌、碳包覆量以及电化学性能的影响.

1 实验

1.1 材料制备

TiO_2 前驱体的制备如文献[18]所述. 称取 0.4 g TiO_2 前驱体和一定量的葡萄糖溶于 60 mL 去离子水中, 将此混合溶液超声 10 min 后, 置于带聚四氟乙烯内衬的 100 mL 反应釜中, 然后于 180°C 反应 3 h. 将产物进行离心分离后, 用去离子水和无水乙醇洗涤数次, 再于 60°C 下干燥 12 h, 得到 TiO_2/C 复合物前驱体. 不加葡萄糖水热聚合所得样品标记为 Ti-1.

将 Ti-1 样品置于马弗炉中, 以 $1^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升到 500°C , 并恒温 3 h, 得到 Ti-2 样品. 将一定量 TiO_2/C 复合物前驱体置于管式炭化炉中, 在氮气保护下, 以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升到 500°C 并恒温 3 h, 制得 TiO_2/C 纳米复合材料. 其中, 根据葡萄糖溶液的浓度不同(0.015、0.05、0.1、0.25 mol/L), 将样品分别标记为 Ti-3、Ti-4、Ti-5、Ti-6.

1.2 材料的分析表征

采用 Rigaku D/max 2550 型 X 射线衍射仪(XRD,

$\text{CuK}\alpha$, $\lambda=0.15406\text{ nm}$)对样品进行物相分析. 通过用 JSM-6360LV 型扫描电子显微镜(SEM)与 JEOL JEM-2010 型透射电子显微镜(TEM)观察样品的形貌和结构. 采用美国 TA 公司 SDTQ600 热重分析仪(TG)在空气气氛下测试样品的碳含量. 采用 Renishaw inVia 型拉曼光谱仪和 Micrometrics ASAP 2020 型吸附仪分别测试样品的组成和孔结构.

1.3 材料的电化学性能测试

将制备的活性材料、碳黑和聚偏氟乙烯(PVDF)按质量比 8:1:1, 加入 N-甲基吡咯烷酮(NMP)混合成均匀的浆料, 用涂覆法均匀涂布在铜箔上, 烘干轧制后, 冲成 $\phi 12\text{ mm}$ 左右的圆形电极片, 电极片经过 90°C 真空干燥 24 h 后, 在手套箱中组装成扣式电池. 电池以金属锂作为对电极, 电解液为 1 mol/L $\text{LiPF}_6/\text{EC-DMC}$ (体积比为 1:1) 溶液, 隔膜为 Celgard2300. 电池的恒流充放电和循环伏安测试分别在 Arbin BT2000、Gamry 电化学工作站上进行.

2 结果与讨论

2.1 材料的结构与形貌

图 1(a)表明, 钛乙醇酸盐是一种 $\phi 300\sim 400\text{ nm}$ 的球状颗粒, 且表面非常光滑^[19]; 由图 2(a)可见, 纳米球的球体为致密结构. 经过水热反应后, Ti-1 样品的球形度变差(图 1(b)), 且颗粒表面出现很多孔道. 由 TEM 照片(图 2(b))可以看出, 经过水热反应后, 钛乙醇酸盐的致密结构转变成由纳米晶体 TiO_2 组成的多孔结构. Ti-1 经过 500°C 进一步热处理

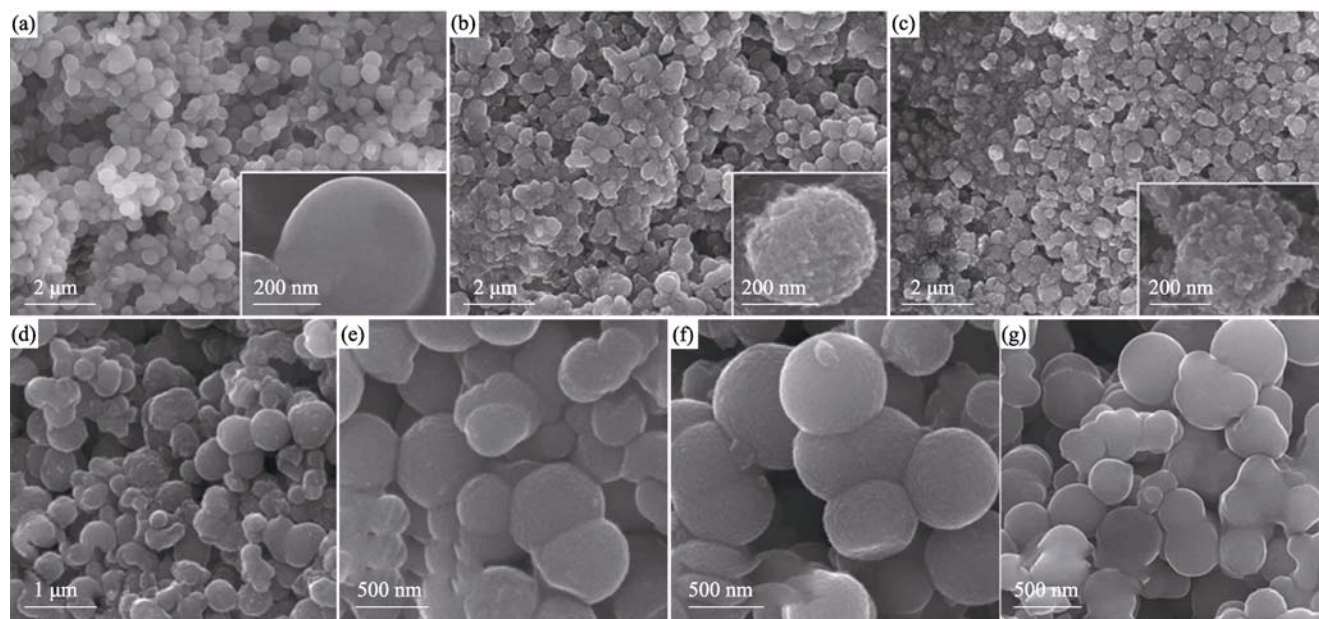


图 1 不同样品的 SEM 照片

Fig. 1 SEM images of different samples

(a) Titanium glycolate precursor; (b) Ti-1; (c) Ti-2; (d) Ti-3; (e) Ti-4; (f) Ti-5; (g) Ti-6

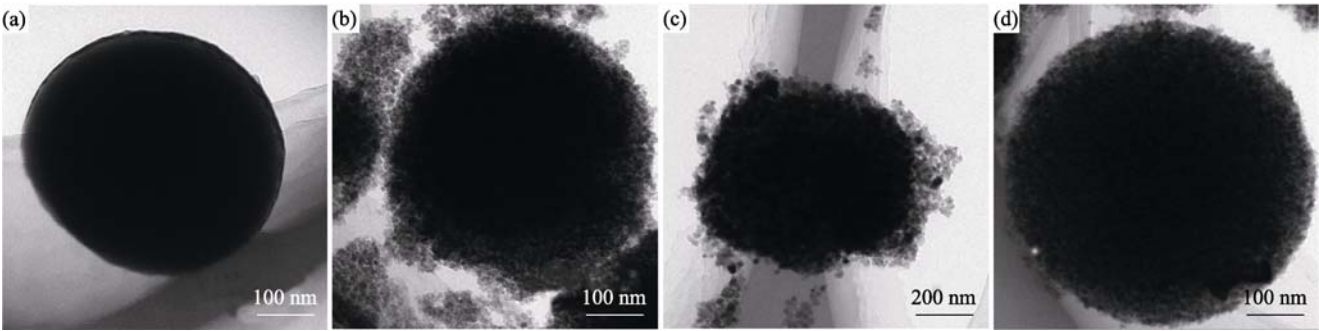


图 2 不同样品的 TEM 照片
Fig. 2 TEM images of different samples
(a) Titanium glycolate precursor; (b) Ti-1; (c) Ti-2; (d) Ti-3

表 1 不同产物的 TiO₂ 的晶粒大小、碳包覆量和孔结构参数
Table 1 Crystallite size, carbon content and pore structure data for different TiO₂ samples

Sample	Glucose concentration	Crystallite size /nm	Carbon content /wt%	S_{BET} /(m ² ·g ⁻¹)	Average pore size /nm
Ti-1	0	7.1	0	171	6.7
Ti-2	0	14.3	0	48	11.0
Ti-3	0.015	7.1	7	157	5.2
Ti-4	0.050	6.6	14	211	5.1
Ti-5	0.100	6.1	27	188	4.2
Ti-6	0.250	4.9	46	—	—

后(图 1(c)), 颗粒的球形度进一步变差, 其一次颗粒尺寸也有所增大. 当在水热体系中加入少量葡萄糖后(图 1(d)), 合成的纳米 TiO₂ 样品 Ti-3 与未加葡萄糖的 Ti-2 样品相比, 虽然其粒径没有明显变化, 但颗粒的球形度明显提高, 且颗粒表面更为光滑. 图 2(d)表明, Ti-3 样品也呈多孔结构. 由图 1(e)、1(f)、1(g)可知, 随着葡萄糖浓度的提高, 样品的球形度越来越高, 表面也越来越光滑.

由图 3 XRD 图谱可见, 各样品的衍射峰均与锐钛矿 TiO₂ 的标准图谱一致, 说明在水热条件下钛乙

醇酸盐水解能得到锐钛矿 TiO₂. 除了样品 Ti-2 的衍射峰较尖锐外, 其它几个样品的衍射峰均较宽, 说明 TiO₂ 的晶体尺寸较小. 表 1 的数据表明, Ti-1 样品经 500℃热处理后, 其晶体的平均尺寸由 7.1 nm 增大到 14.3 nm, 增加了 100%. 当在水热过程中加入适量的葡萄糖, 所得样品的晶体尺寸都比 Ti-1 样品小, 而且体系中葡萄糖的浓度越高, 所得样品的晶体尺寸越小. 说明在水热过程中, 钛乙醇酸盐水解的同时, 伴随着葡萄糖缩聚脱水的包覆沉积过程, 在一定程度上抑制了 TiO₂ 晶体的生长.

从图 4 可以看出, 样品 Ti-1 与 Ti-2 的谱线在 145、196、395、515、635 cm⁻¹ 的峰与典型锐钛矿 TiO₂ 的拉曼光谱^[13]一致, 进一步证明锐钛矿 TiO₂ 晶体的存在. 对于样品 Ti-3、Ti-4、Ti-5、Ti-6, 在 1356 与 1594 cm⁻¹ 附近各有一个峰, 分别对应无序形态的碳(D)和类石墨微晶碳(G), 说明纳米 TiO₂ 表面确实包覆上一层无定形碳.

从图 5 各样品在空气中的热重曲线可以看出, 除样品 Ti-2 只有一步失重阶段外, 其它样品均有两步热失重阶段. 对于 Ti-3、Ti-4、Ti-5、Ti-6 样品, 与样品 Ti-1 类似, 200℃以下为脱水过程, 250~500℃对应碳的裂解过程. 由于在 200~800℃区间, 未发现 Ti-1 和 Ti-2 样品的氧化增重现象, 所以可以由 250~800℃阶段的失重率得知样品 Ti-3、Ti-4、Ti-5、

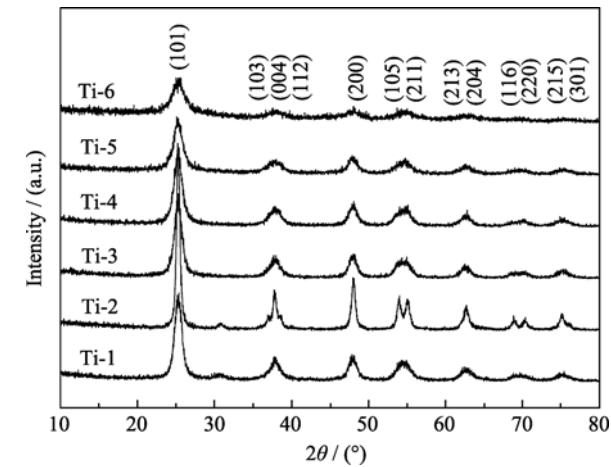


图 3 不同样品的 XRD 图谱
Fig. 3 XRD patterns of different samples

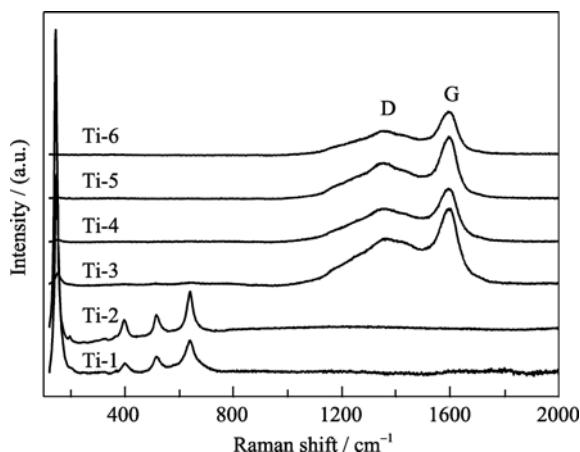


图 4 不同样品的拉曼光谱

Fig. 4 Raman spectra of different samples

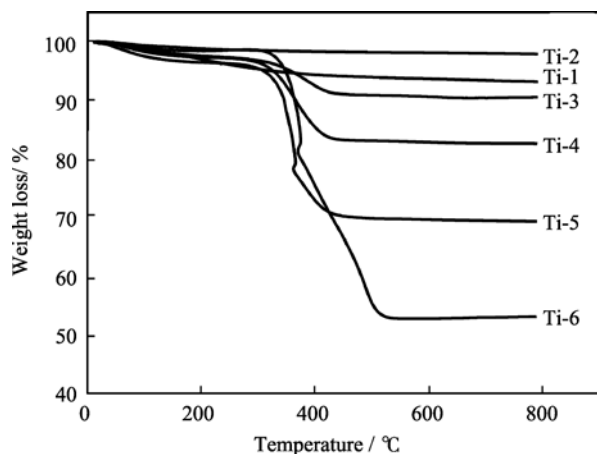


图 5 不同样品的热重曲线

Fig. 5 TG curves of different samples

Ti-6 的含碳量分别为 7%、14%、27%、46%。该结果表明随着葡萄糖浓度的升高,产物的碳含量也呈上升趋势。

由图 6(a)可见,所有样品的氮气吸/脱附等温线均为 IV 型,存在明显的滞后环,表明样品均具有丰

富的中孔结构。图 6(b)表明样品的孔径均呈单峰分布,主要是以中孔为主。如表 1 所示,样品 Ti-1 经空气煅烧后, TiO_2 晶体的平均尺寸几乎增大了 100%, 导致其 BET 比表面积由 $171 \text{ m}^2/\text{g}$ 降到 $48 \text{ m}^2/\text{g}$ 。虽然样品 Ti-3 与 Ti-1 的 TiO_2 晶体大小都为 7.1 nm 左右,但 Ti-3 的平均孔径比 Ti-1 样品减小了 1.5 nm ,说明在 TiO_2 纳米晶体表面包覆一层碳减小了颗粒的孔径, BET 比表面积也略有降低。Ti-4、Ti-5 的 TiO_2 晶体尺寸分别为 6.6 和 6.1 nm ,但 Ti-5 的 BET 比表面积($188 \text{ m}^2/\text{g}$)小于 Ti-4($211 \text{ m}^2/\text{g}$),说明过多的碳将引起孔道的堵塞。

2.2 材料的电化学性能

图 7 为各样品在 $0.2C$ ($1C=168 \text{ mAh/g}$) 下的充放电曲线,由图可见,除了样品 Ti-6 外,其它样品的首次充放电曲线均在 1.75 和 1.89 V 附近出现了一个明显的放电平台和充电平台。整个放电曲线可分为三部分:从开路电压到 1.75 V 呈线性下降,对应着 Li^+ 嵌入锐钛相,形成与锐钛 TiO_2 具有相同四方晶系的贫锂相 Li_xTiO_2 (x 与晶体大小、比表面积、表面缺陷等有关,较小的纳米颗粒可达到 $0.22^{[20-21]}$); 1.75 V 的平台区则代表锂离子的进一步嵌入到 TiO_2 体相的八面体空隙中,从四方晶系的 Li_xTiO_2 逐渐形成具有正交晶系的 $\text{Li}_{0.5}\text{TiO}_2$,电极材料中达到两相平衡;接下来电压下降的区域对应锂离子进一步嵌入 $\text{Li}_{0.5}\text{TiO}_2$ 中从而使嵌锂系数达到更高。样品 Ti-1、Ti-2、Ti-3、Ti-4、Ti-5 和 Ti-6 的首次放电容量分别为 214 、 204 、 258 、 300 、 326 和 65 mAh/g ,首次库伦效率分别为 73% 、 84% 、 73% 、 70% 、 66% 和 43% 。在充放电过程中,电压控制在 1.0 V 以上,极大地抑制了电解液的分解,从而防止了 SEI 膜的生成。因此,较大的不可逆容量可能来源于材料中痕

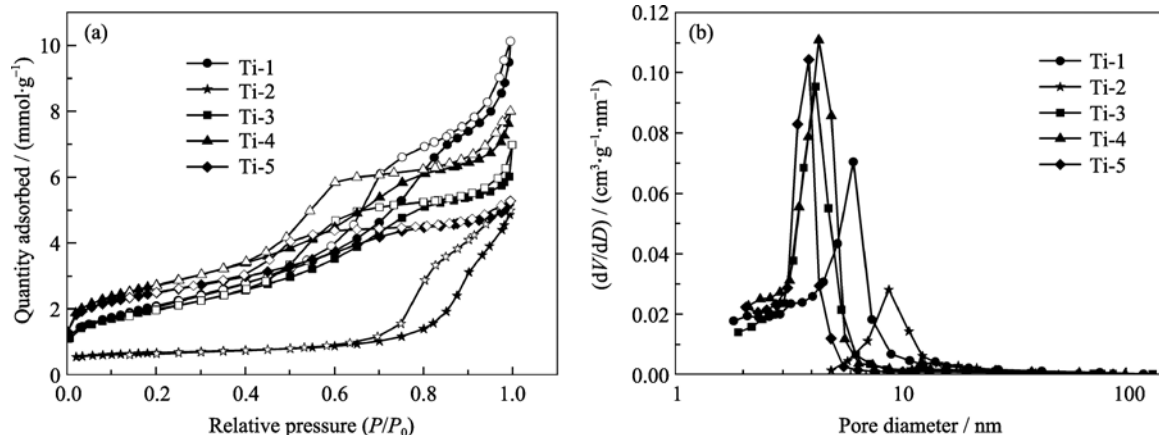


图 6 不同样品的氮气吸脱附等温线(a)及孔径分布(b)图

Fig. 6 Nitrogen adsorption-desorption isotherms (a) and pore size distribution (b) of different samples

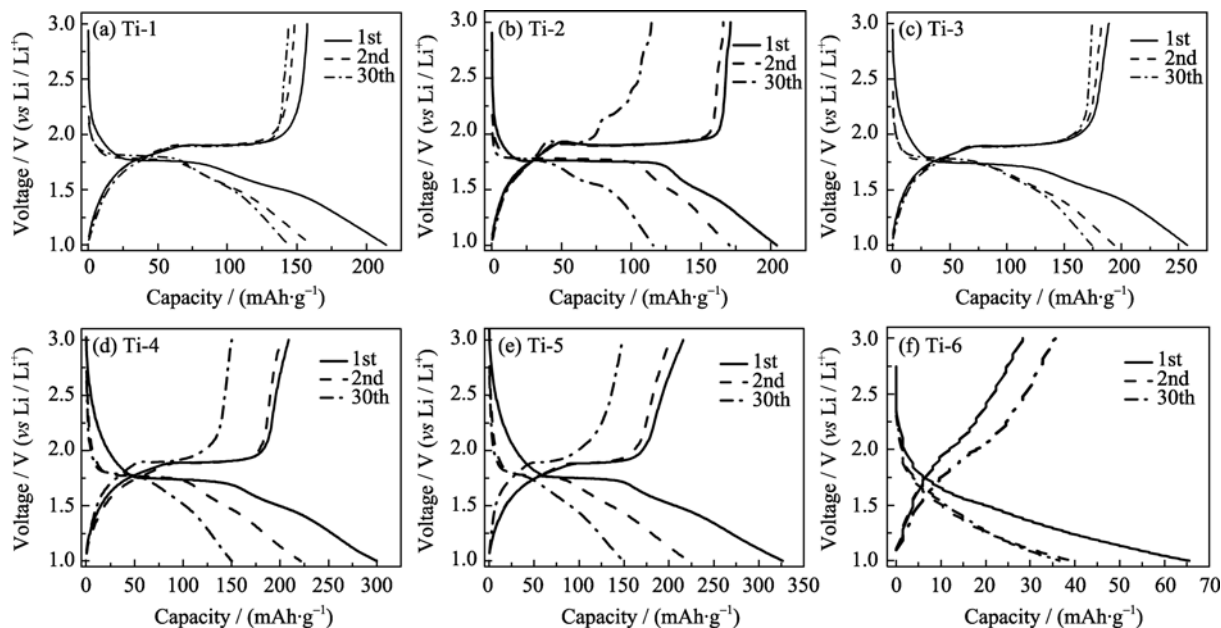


图 7 不同样品的充放电曲线

Fig. 7 Charge-discharge profiles of different samples

量的水分和 Li^+ 生成 LiOH 的不可逆反应, 或者与 Li^+ 嵌入到 TiO_2 的内层晶格和不可逆空位有关^[22]. 另外, 锂离子会与碳表面的缺陷发生副反应, 导致首次库伦效率随碳包覆量增大而有所降低. Ti-3 的首次充放电容量高于 Ti-2, 说明碳的存在提高了材料的导电性, 促进了 Li^+ 的嵌入与脱出. 对于 Ti-6, 因其碳含量太高, 包覆在 TiO_2 表面的碳层太厚, 锂离子的嵌入阻力较大. 经历首次循环的不可逆容量损失后, 各样品的第二次库伦效率均在 90% 以上, 循环 30 次后, 库伦效率均达到 99% 以上. 第 30 次循环时样品 Ti-1、Ti-2、Ti-3、Ti-4、Ti-5 的放电容量分别为 144、116、174、150、149 mAh/g , 容量保持率分别为 67%、57%、67%、50% 和 46%. 样品 Ti-2 衰减比较严重是由于晶体尺寸较大, 部分锂离子

嵌入到 TiO_2 体相晶格后无法有效脱嵌, 使材料逐渐失去活性. 虽然 Ti-4 与 Ti-5 的晶体尺寸略小于 Ti-3, 但两个样品容量保持率都比 Ti-3 差, 这可能是由于过多碳的引入, 缩小了孔道, 而伴随 TiO_2 嵌锂体积膨胀后, 材料与电解液接触的面积变小, 影响了锂离子的迁移扩散.

图 8 为样品 Ti-2、Ti-3 的循环伏安曲线, 可以看到, 样品均在 1.69 V 和 2.05 V 附近有一对明显的氧化还原峰, 对应于充放电曲线中的平台, 代表 Li^+ 在 TiO_2 体相八面体空隙的嵌入/脱出反应. 另外, 可以发现氧化峰的面积随扫描次数的增加有增大趋势, 这可能是由于电极材料存在活化过程^[4].

各样品的充放电循环性能见图 9, 样品 Ti-1 与 Ti-3 的循环性能比较稳定, 经过 80 次循环后的容量

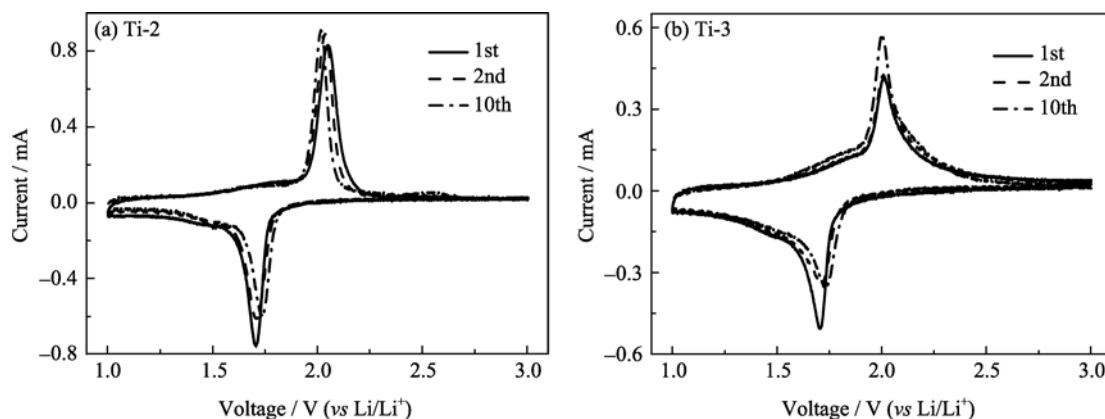


图 8 不同样品的循环伏安曲线

Fig. 8 Cyclic voltammograms of different samples

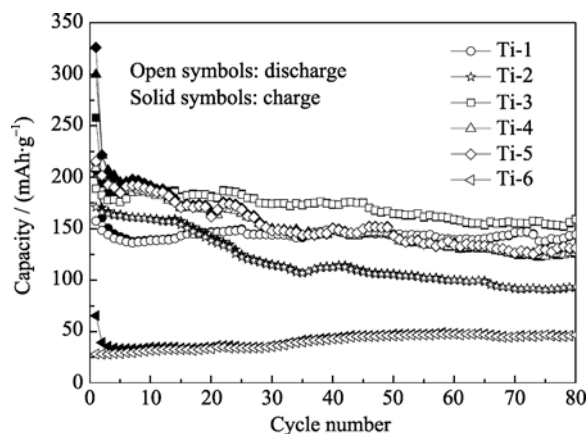


图 9 不同样品在 0.2C 倍率下的循环性能

Fig. 9 Cycle performance of different samples at a current rate of 0.2C

分别为 144 和 160 mAh/g. 样品 Ti-2 在前 15 次循环时容量保持在 160 mAh/g 左右, 而后容量开始发生衰减, 80 次时容量为 93 mAh/g. 样品 Ti-4 与 Ti-5 的容量值与衰减趋势非常相似, 二者容量在 35 次时开始衰减, 循环 80 次后容量分别为 125、131 mAh/g. 对于样品 Ti-6, 其容量非常低, 只有 30 mAh/g 左右.

图 10 为样品在不同倍率下的循环性能. 可以发现, 碳包覆后样品的性能均优于 Ti-2, 且样品 Ti-3 的性能最佳, 其在 0.2C、0.5C、1C、2C、5C、10C、20C、30C 下的容量分别为 186、160、132、98、56、33、22、18 mAh/g. 另外, 当电流密度重新返回到 0.2C 时, 样品 Ti-3 的容量可分别再次达到 169 mAh/g 左右, 而样品 Ti-2、Ti-4、Ti-5 再次回到 0.2C 得到的容量有所降低. 产生上述倍率现象的原因是碳的引入提高了材料的导电性, 利于锂离子的嵌入与脱出, 提高了可逆比容量; 但过多碳的存在, 降低了材料与电解液的接触面积, 影响了锂离子的

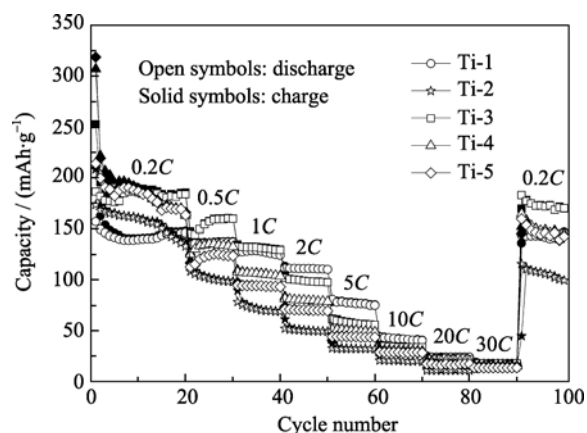


图 10 不同样品在不同倍率下的循环性能

Fig. 10 Cycle performance of different samples at different rates

迁移扩散, 从而减小了电极在大电流下的比容量.

3 结论

以钛乙醇酸盐为前驱体, 葡萄糖为碳源, 通过水热法制得了不同碳包覆量的 TiO_2/C 纳米复合材料. 电化学测试结果表明, 碳包覆量为 7wt% 的 TiO_2/C 纳米复合材料(晶粒大小 7.1 nm, BET 比表面积 $157 \text{ m}^2/\text{g}$, 平均孔径 5.2 nm)具有较优的电化学性能, 在 0.2C、0.5C、1C 的低电流密度下的嵌锂容量分别为 186、160、132 mAh/g 左右. 在后续的工作中, 我们将进一步调控 TiO_2/C 纳米复合材料的孔径及其比表面积以提高其在大电流下的电化学性能.

参考文献:

- [1] Ohzuku T, Takehara Z, Yoshizawa S. Nonaqueous lithium/titanium dioxide cell. *Electrochim. Acta*, 1979, **24**(2): 219–222.
- [2] Wang Y F, Wu M Y, Zhang W F. Preparation and electrochemical characterization of TiO_2 nanowires as an electrode material for lithium-ion batteries. *Electrochim. Acta*, 2008, **53**(27): 7863–7868.
- [3] Xu J W, Jia C H, Cao B, *et al.* Electrochemical properties of anatase TiO_2 nanotubes as an anode material for lithium-ion batteries. *Electrochim. Acta*, 2007, **52**(28): 8044–8047.
- [4] Chen J S, Lou X W. Anatase TiO_2 nanosheet: an ideal host structure for fast and efficient lithium insertion/extraction. *Electrochem. Commun.*, 2009, **11**(12): 2332–2335.
- [5] Jung H G, Oh S W, Ce J, *et al.* Mesoporous TiO_2 nano networks: anode for high power lithium battery applications. *Electrochem. Commun.*, 2009, **11**(4): 756–759.
- [6] Jung H G, Yoon C S, Prakash J, *et al.* Mesoporous anatase TiO_2 with high surface area and controllable pore size by F-ion doping: applications for high-power Li-ion battery anode. *J. Phys. Chem. C*, 2009, **113**(50): 21258–21263.
- [7] Fu L J, Liu H, Zhang H P. Novel TiO_2/C nanocomposites for anode materials of lithium ion batteries. *J. Power Sources*, 2006, **159**(1): 219–222.
- [8] Nam S H, Shim H S, Kim Y S, *et al.* Ag or Au nanoparticle-embedded one-dimensional composite TiO_2 nanofibers prepared via electrospinning for use in lithium-ion batteries. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2010, **2**(7): 2046–2052.
- [9] Lai C, Li G R, Dou Y Y, *et al.* Mesoporous polyaniline or polypyrrole/anatase TiO_2 nanocomposite as anode materials for lithium-ion bat-

- teries. *Electrochim. Acta*, 2010, **55(15)**: 4567–4572.
- [10] Moriguchi I, Hidaka R, Yamada H, *et al.* A mesoporous nano-composite of TiO₂ and carbon nanotubes as a high-rate Li-intercalation electrode material. *Adv. Mater.*, 2006, **18(1)**: 69–73.
- [11] Hu Y S, Guo Y G, Dominko R. Improved electrode performance of porous LiFePO₄ using RuO₂ as an oxidic nanoscale interconnect. *Adv. Mater.*, 2006, **19(15)**: 1963–1966.
- [12] Guo Y G, Hu Y S, Sigle W, *et al.* Superior electrode performance of nanostructured TiO₂ (anatase) through efficient hierarchical mixed conducting mesoporous networks. *Adv. Mater.*, 2007, **19(16)**: 2087–2091.
- [13] Cao F F, Wu X L, Xin S, *et al.* Facile synthesis of mesoporous TiO₂-C nanosphere as an improved anode material for superior high rate 1.5 V rechargeable Li ion batteries containing LiFePO₄-C cathode. *J. Phys. Chem. C*, 2010, **114(22)**: 10308–10313.
- [14] Jin S L, Deng H G, Long D H, *et al.* Facile synthesis of hierarchically structured Fe₃O₄/carbon micro-flowers and their application to lithium-ion battery anodes. *J. Power Sources*, 2011, **196(8)**: 3887–3893.
- [15] Das S K, Darmakolla S, Bhattacharyya A J. High lithium storage in micrometre sized mesoporous spherical self-assembly of anatase titania nanospheres and carbon. *J. Mater. Chem.*, 2010, **20(8)**: 1600–1606.
- [16] Das S K, Patel M, Bhattacharyya A J. Effect of Nanostructuring and *Ex situ* amorphous carbon coverage on the lithium storage and insertion kinetics in anatase titania. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2010, **2(7)**: 2091–2099.
- [17] Das S K, Bhattacharyya A J. Influence of mesoporosity and carbon electronic wiring on electrochemical performance of anatase titania. *J. Electrochem. Soc.*, 2011, **158(6)**: A705–A710.
- [18] Zhong L S, Hu J S, Wan L J. Facile synthesis of nanoporous anatase spheres and their environmental applications. *Chem. Commun.*, 2008, **10**: 1184–1186.
- [19] Jiang X C, Herricks T, Xia Y N. Monodispersed spherical colloids of titania: synthesis, characterization and crystallization. *Adv. Mater.*, 2003, **15(14)**: 1205–1209.
- [20] Sun X M, Liu J F, Li Y D. Oxides@C core-shell nanostructures: One-pot synthesis, rational conversion, and Li storage property. *Chem. Mater.*, 2006, **18(15)**: 3486–3494.
- [21] Wagemaker M, Borghols W J H, Mulder F M. Large impact of particle size on insertion reactions. A case for anatase Li_xTiO₂. *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, **129(14)**: 4323–4327.
- [22] Lafont U, Carta D, Mountjoy G, *et al.* In situ structural changes upon electrochemical lithium insertion in nanosized anatase TiO₂. *J. Phys. Chem. C*, 2010, **114(2)**: 1372–1378.