

TiO₂/石墨烯复合锂离子电池负极材料的研究

樊晓东 王晓清* 殷明月 王 昊 程博闻

(天津工业大学环境与化学工程学院,天津 300387)

摘 要 采用简单、绿色环保的方法制得 TiO₂/石墨烯(TiO₂/G)复合材料,并采用 SEM、TEM 和 XRD 对 TiO₂/石墨烯复合材料进行了表征。研究表明,TiO₂ 纳米颗粒均匀地分散在石墨烯片层中,改善了 TiO₂ 纳米颗粒的导电性和结构稳定性;TiO₂/石墨烯复合材料的首次放电比容量为 302mAh/g,循环 50 周后的放电比容量仍能保持 89.93%,具有优异的电化学性能。

关键词 TiO₂,石墨烯,复合材料,电化学性能

Study on TiO₂/G composite as cathode material for lithium-ion battery

Fan Xiaodong Wang Xiaoqing Yin Mingyue Wang Hao Cheng Bowen

(School of Environmental and Chemical Engineering, Tianjin Polytechnic University,
Tianjin 300387)

Abstract TiO₂/G composites were synthesized through simple and environmental-friendly method, and the composites were characterized by SEM, TEM and XRD. The results showed that TiO₂ nanoparticles were well dispersed on the surface of graphene as the spacer to prevent the TiO₂ nanoparticles from aggregation and improved the conductivity and structure stability of TiO₂ nanoparticles. The discharge capacity of TiO₂/G was high as 302mAh/g in the first cycle and remained about 89.93% of the initial value after 50 charge-discharge cycles, which indicating that TiO₂/G nanocomposite had excellent electrochemical performance.

Key words TiO₂, graphene, composite, electrochemical performance

锂离子电池因具有工作电压高、比能量高和循环寿命长等优点广泛应用于手机、电脑、遥控和电动汽车等领域,并被称为绿色环保电池^[1-2]。由于电动汽车在市场上的不断推广,提高锂离子电池的循环及倍率性能也显得尤为重要。电极材料可以决定电池的性能,所以制备高电化学性能的负极材料是做好锂离子电池的关键。TiO₂ 高的嵌锂电位避免了在负极上锂产生枝接的问题^[3],在有机电解液中低的溶解度解决了充放电过程中发生的体积变化,以及成本低和环境污染小等优点是非常有应用前景的锂离子电池负极材料^[4-6]。由于 TiO₂ 负极材料具有低的电子和离子导电性,在锂离子电池充放电过程中 TiO₂ 颗粒极易团聚,导致在锂离子电池中不能直接用其作为负极材料^[7-10]。石墨烯具有二维结构,导电性非常好,制备方法主要有溶剂热法、微机械剥离法^[11]、晶体外延生长法、氧化石墨还原

法^[12-14]和化学气相沉积(CVD)法等^[15-16],采用较多的方法是氧化石墨烯(GO)还原法。有研究表明,将 TiO₂ 与石墨烯复合可以有效地解决此问题^[17-19]。Zhen 等^[20]通过两步水热法制备了 TiO₂/石墨烯复合材料,该方法合成的复合材料具有小的颗粒尺寸和均匀的形貌,显示出了很好的电化学性能。Cao 等^[10]通过溶剂热法合成了 TiO₂/石墨烯复合材料,在电流密度为 1A/g 的情况下,循环 100 周后,该复合材料的放电比容量仍然高达 152.6mAh/g,显示了该复合材料具有优良的储锂性能。He 等^[21]采用水热法制得的复合材料展示出了优异的可逆充放电比容量和倍率性能。然而,这些合成方法比较复杂,不利于实际应用。因此,研究简单、绿色环保的方法制备具有纳米结构和优异的电化学性能的 TiO₂/石墨烯复合材料显得尤为重要。

本研究采用简单、绿色环保的方法合成了

基金项目:国家自然科学基金项目(N20901058,N51678411)

作者简介:樊晓东(1991-),男,硕士,主要从事锂离子电池负极材料研究。

联系人:王晓清(1974-),女,副教授,研究方向为新型锂离子电池材料。

TiO₂/石墨烯复合材料,并对其形貌、结构和电化学性能进行了测试分析。

1 实验部分

1.1 试剂

天然石墨、草酸、尿素、乙醇、钛酸丁酯、乙酸、N-甲基吡咯烷酮(NMP),均为分析纯,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;炭黑、聚偏氟乙烯(PVDF),均为分析纯,天津风船化学试剂科技有限公司。

1.2 样品制备

以天然石墨为原料采用 Hummers 法^[22]制得 GO。将 2g 草酸、0.2g GO 和 0.2g 尿素超声分散于 60mL 水:乙醇的体积配合比为 3:1 的混合溶液中,形成 GO 悬浊液,再将 5g 钛酸丁酯和 0.3g 乙酸超声分散于 30mL 乙醇溶液中并将其在磁力加热搅拌器(HJ-4 型,金坛市白塔新宝实验仪器厂)50℃ 状态下缓慢滴入 GO 悬浊液中,维持 3h 后,将混合溶液静置 1h。用乙醇和去离子水将得到的混合溶液采用超声波清洗器(DS-5510DT 型,上海生析超声仪器有限公司)10000r/min 下进行离心洗涤,得到的沉淀物在真空干燥箱(DZF-6210 型,上海一恒科技有限公司)80℃ 下烘干,最后在 450℃ 氮气中煅烧 5h 得到 TiO₂/石墨烯复合材料。为了进行更好地比较,用同样的方法在不添加 GO 的条件下合成了单纯的 TiO₂ 纳米颗粒。

1.3 电极制备

用 NMP 将电极材料、炭黑和 PVDF(三者质量配合比为 8:1:1)混合搅拌研磨,待其被稀释成均匀糊状时,将其涂覆在铜箔上,形成负极片。对负极片进行切压后,采用真空干燥箱(DZF-6210 型,上海一恒科技有限公司)120℃ 干燥。干燥后,将负极片移入到手套箱(GBL-1 型,长沙天创粉末技术有限公司)里,正极片采用金属锂片,1mol/L 六氟磷酸锂(LiPF₆)/碳酸乙烯酯(EC)+碳酸二乙酯(DEC)(质量配合比为 1:1)作电解液,在手套箱里组装成 CR2032 纽扣电池。

1.4 样品测试

采用扫描电子显微镜(SEM, Hitachi S-4800 型,日本日立公司)对样品的形貌进行观察。采用透射电子显微镜(TEM, Hitachi H-7650 型,日本日立公司)对样品的形貌进行观察。采用 X 射线衍射仪(XRD, Rigaku D/max-2500 型,日本理学电机公司)对样品进行测试。采用电化学工作站

(CHI604D 型,上海辰华仪器有限公司)对样品进行交流阻抗测试,扫描频率范围 0.01~100kHz。采用蓝电测试仪(CT-2001 型,武汉市蓝电电子有限公司)对组装纽扣电池进行恒流充放电测试,电流密度为 0.1C(C=150mA/g),测试电压 1~3V。

2 结果与讨论

2.1 SEM 分析

GO(a)、石墨烯(b)、TiO₂(c)、TiO₂/石墨烯复合材料(d)的 SEM 图见图 1。从图 1(a)可以看出,采用 Hummers 法合成的 GO 表面平整光滑且透明,结构为薄片状。从图 1(b)可以看出,石墨烯的表面呈片状结构,片层间相互堆叠是因为在干燥过程中发生的毛细作用和拥有较大的表面能,由于石墨烯表面能很大,有卷曲或褶皱现象^[23]。从图 1(c)可以看出,TiO₂ 颗粒具有纳米小球状的结构,由于在实验过程中钛酸四丁酯的快速水解,以及单个 TiO₂ 纳米颗粒的粒径很小,大部分 TiO₂ 纳米颗粒团聚到了一起。从图 1(d)可以看出,TiO₂ 纳米颗粒紧密地定锚在石墨烯片层表面,有效减轻了 TiO₂ 纳米颗粒的团聚现象^[24]。

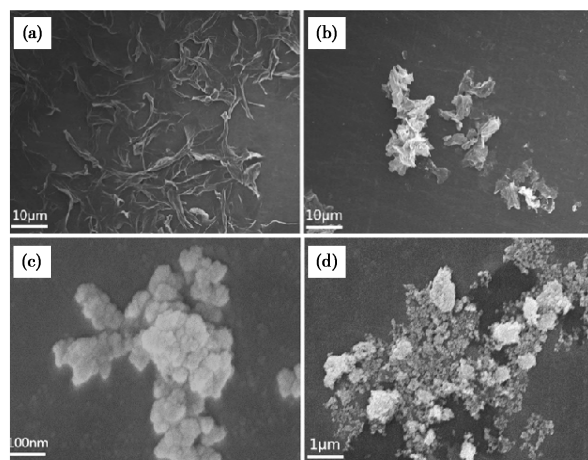


图 1 GO(a)、石墨烯(b)、TiO₂(c)、TiO₂/石墨烯复合材料(d)的 SEM 图

2.2 TEM 分析

TiO₂/石墨烯复合材料的 TEM 图见图 2。从图可以看出,TiO₂ 纳米颗粒在石墨烯片层上分布均

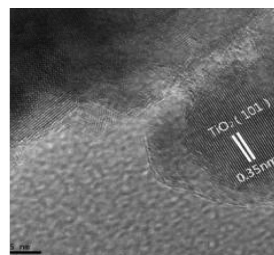


图 2 TiO₂/石墨烯复合材料的 TEM 图

匀,具有较高的结晶度,晶面之间的距离为0.35nm,说明TiO₂的晶型为锐钛矿型。

2.3 XRD 分析

TiO₂、TiO₂/石墨烯复合材料的XRD谱图见图3。从图可以看出,TiO₂、TiO₂/石墨烯复合材料的所有衍射峰与标准卡片(JCPDS 44—0141)对比,证明样品为锐钛矿型TiO₂,而且TiO₂的衍射峰比TiO₂/石墨烯复合材料的窄,说明前者的颗粒尺寸较大,此外在TiO₂/石墨烯复合材料的XRD谱图中没有发现GO的衍射峰,说明在复合的过程中GO的片层结构被破坏了^[25]。

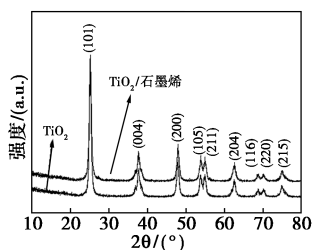


图3 TiO₂、TiO₂/石墨烯复合材料的XRD谱图

2.4 电化学性能分析

在电流密度为0.1C(C=150mA/g),测试电压为1~3V条件下测试样品的充放电性能,见图4。从图可以看出,TiO₂/石墨烯复合材料的首次充放电比容量分别为289.1mAh/g和302mAh/g,均高于TiO₂的214.3mAh/g和233mAh/g,这是因为石墨烯具有很好的导电性能够帮助脱嵌过程中的电子传递,并增加了纳米TiO₂的嵌锂容量;此外TiO₂/石墨烯复合材料的库伦效率为95.73%,也高于TiO₂的92.15%,研究结果表明:由于石墨烯负载TiO₂纳米颗粒,对在充放电过程中TiO₂的巨大体积膨胀产生有效地抑制作用,同时TiO₂纳米颗粒的团聚现象也得到了改善。

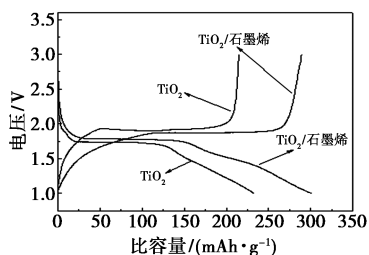


图4 TiO₂、TiO₂/石墨烯复合材料的首次充放电曲线图

TiO₂、TiO₂/石墨烯复合材料的循环曲线见图5。从图可以看出,TiO₂/石墨烯复合材料循环50周后的放电比容量仍高达271.6mAh/g,容量保持率为89.93%,均高于TiO₂的208.1mAh/g和

89.31%。研究结果表明:TiO₂/石墨烯复合材料具有更加优越的电化学性能。

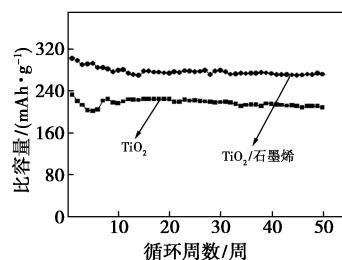


图5 TiO₂、TiO₂/石墨烯复合材料的循环曲线图

在电流密度为0.1C、0.5C、1.0C、2.0C、3.0C、5.0C的条件下,对样品进行充放电测试,每个电流条件下循环5周。不同电流密度TiO₂、TiO₂/石墨烯复合材料的倍率性能见图6,从图可以看出,在不同的电流密度条件下,TiO₂/石墨烯复合材料的放电比容量均高于纯TiO₂的放电比容量;另外当电流密度重新返回0.1C时,TiO₂/石墨烯复合材料的放电容量较之前几乎没有衰减,同时也高于纯TiO₂的放电比容量。研究结果表明:TiO₂/石墨烯复合材料比单纯的TiO₂具有良好的高倍率充放电性能,这主要归结于石墨烯的导电性比较好,引入后对复合材料的导电性也随之提高,有利于锂离子在充放电过程中的脱出与嵌入,增大了可逆比容量。

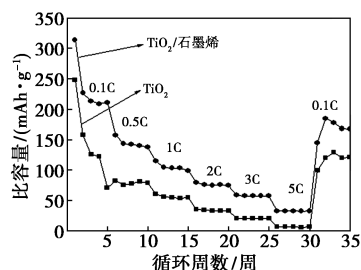


图6 不同电流密度TiO₂、TiO₂/石墨烯复合材料的倍率性能

TiO₂、TiO₂/石墨烯复合材料的交流阻抗图见图7。从图可以看出,石墨烯的引入可以降低电荷传递阻抗,这得益于石墨烯高的导电性^[26],此外由于锂离子(Li⁺)进入TiO₂/石墨烯复合材料后,TiO₂/石墨烯复合材料的扩散阻抗也比纯TiO₂要

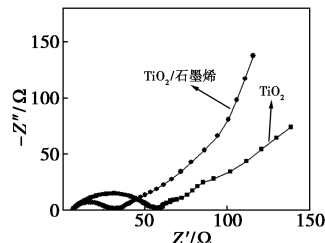


图7 TiO₂、TiO₂/石墨烯复合材料的交流阻抗图

小,石墨烯的引入会使 TiO_2 /石墨烯复合材料的电化学性能得到改善^[27]。

3 结论

本研究采用简单的、绿色环保的方法合成了 TiO_2 /石墨烯复合材料,并考察了纯 TiO_2 和 TiO_2 /石墨烯复合材料用作锂离子电池负极材料的电化学性能。主要结论如下:

(1) 石墨烯的引入,成功避免了 TiO_2 纳米颗粒低的电子和离子导电性及在锂离子电池充放电过程中会产生巨大的体积膨胀,进而出现颗粒粉化、团聚等问题。

(2) 纳米 TiO_2 颗粒的晶型为锐钛矿型。

(3) TiO_2 /石墨烯复合材料比纯 TiO_2 具有更加优异的电化学性能。

参考文献

- [1] Etacheri V, Marom R, Elazari R, et al. Challenges in the development of advanced Li-ion batteries: a review[J]. *Energy Environ*, 2011, 4(9): 3243-3262.
- [2] Fergus J W. Recent developments in cathode materials for lithium ion batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2010, 195(4): 939-954.
- [3] Bao S J, Bao Q L, Li C M, et al. Novel porous anatase TiO_2 nanorods and their high lithium electroactivity[J]. *Electrochem Commun*, 2007, 9(5): 1233-1238.
- [4] Yang Z G, Choi D, Kerisit S, et al. Nanostructures and lithium electrochemical reactivity of lithium titanates and titanium oxides: a review[J]. *Journal of Power Sources*, 2009, 192(2): 588-598.
- [5] Kubiak P, Froschl T, Hüsing N, et al. TiO_2 anatase nanoparticle networks: synthesis, structure, and electrochemical performance[J]. *Small*, 2011, 7(12): 1690-1696.
- [6] Chen J S, Lou X W. Anatase TiO_2 nanosheet: an ideal host structure for fast and efficient lithium insertion/extraction[J]. *Electrochem Commun*, 2009, 11(12): 2332-2335.
- [7] Bach S, Pereira-Ramos J P, Willman P. Investigation of lithium diffusion in nano-sized rutile TiO_2 by impedance spectroscopy[J]. *Electrochimica Acta*, 2010, 55(17): 4952-4959.
- [8] Luca V, Hanley T L, Roberts N K, et al. Nmr and x-ray absorption study of lithium intercalation in micro- and nanocrystalline anatase[J]. *Chem Mater*, 1999, 11(8): 2089-2102.
- [9] Bavykin D V, Friedrich J M, Walsh F C. Protonated titanates and TiO_2 nanostructured materials: synthesis, properties, and applications[J]. *Advanced Material*, 2006, 18(21): 2807-2824.
- [10] Cao H Q, Li B J, Zhang J X, et al. Synthesis and superior anode performance of TiO_2 @reduced graphene oxide nanocomposite for lithium ion batteries[J]. *Mater Chem*, 2012, 22(19): 9759-9766.
- [11] Pang S P, Englert J M, Tsao H N, et al. Extrinsic corrugation-assisted mechanical exfoliation of monolayer graphene[J]. *Adv Mater*, 2010, 22(47): 5374-5377.
- [12] Sun Z Z, James D K, Tour J M. Graphene chemistry: synthesis and manipulation[J]. *J Phys Chem Lett*, 2011, 2(19): 2425-2432.
- [13] Liu Z P, Zhou X F, Qian Y T. Synthetic methodologies for carbon nanomaterials[J]. *Adv Mater*, 2010, 22(17): 1963-1966.
- [14] Dreyer D R, Park S, Bielawski C W, et al. The chemistry of graphene oxide[J]. *Chem Soc Rev*, 2010, 39(1): 228-240.
- [15] Dong X C, Shi Y M, Huang W, et al. Electrical detection of DNA hybridization with single-base specificity using transistors based on CVD-grown graphene sheets[J]. *Adv Mater*, 2010, 22(14): 1649-1653.
- [16] Wang X B, You H J, Liu F M, et al. Large-synthesis of few-layered graphene using CVD[J]. *Chem Vapor Deposition*, 2009, 15(1/3): 53-56.
- [17] Zhang Z H, Zhang L D, Li W, et al. Carbon-coated mesoporous TiO_2 nanocrystals grown on graphene for lithium-ion batteries[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2015, 7(19): 10395-10400.
- [18] Dziejowski P M, Grzeszczuk M. Towards TiO_2 -conducting polymer hybrid materials for lithium ion batteries[J]. *Electrochimica Acta*, 2010, 55(9): 3336-3347.
- [19] Zhang Q Q, Li R, Zhang M M, et al. TiO_2 nanocrystals/graphene hybrids with enhanced Li-ion storage performance[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2014, 23(3): 403-410.
- [20] Zhen M M, Guo S Q, Gao G D, et al. TiO_2 -B nanorods on reduced graphene oxide as anode materials for li ion batteries[J]. *Chem Commun*, 2015, 51(3): 507-510.
- [21] He L F, Ma R G, Du N, et al. Growth of TiO_2 nanorod arrays on reduced graphene oxide with enhanced lithium-ion storage[J]. *Mater Chem*, 2012, 22(36): 19061-19066.
- [22] Kovtyukhova N L, Ollivier P J, Martin B R, et al. Layer-by-layer assembly of ultrathin composite films from micron-sized graphite oxide sheets and polycations[J]. *Chem Mater*, 1999, 11(3): 771-778.
- [23] Wang J, Shen L F, Nie P, et al. Synthesis of hydrogenated TiO_2 -reduced graphene oxide nanocomposites and their application in high rate lithium ion batteries[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2(24): 9150-9155.
- [24] Xin X, Zhou X F, Wu J H, et al. Scalable synthesis of TiO_2 /graphene nanostructured composite with high-rate performance for lithium ion batteries[J]. *ACS Nano*, 2012, 6(12): 11035-11043.
- [25] Wang S X, Li Y Y, Zhang H Y, et al. Enhancement of thermal conductivity in water-based nanofluids employing TiO_2 /reduced graphene oxide composites[J]. *J Mater Sci*, 2016, 51(22): 10104-10115.
- [26] Wang X, Xiao Y, Hu C W, et al. A dual strategy for improving lithium storage performance, a case of Fe_2O_3 [J]. *Materials Research Bulletin*, 2014, 59(7): 162-169.
- [27] Jang Z Q, Pei B, Manthiram A. Randomly stacked holey graphene anodes for lithium ion batteries with enhanced electrochemical performance[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, 1(26): 7775-7781.

收稿日期: 2016-12-04

修稿日期: 2017-12-13