



CHEMICAL BULLETIN

of Kazakh National University

<http://bulletin.chemistry.kz/>



УДК 544.65

http://dx.doi.org/10.15328/chemb_2014_318-24

Лепихин М.С.*, Молдакова М.Т., Галеева А.К.

Казахский национальный университет им. аль-Фараби,
Центр физико-химических методов исследования и анализа, г. Алматы, Республика Казахстан
*E-mail: makxvell@mail.ru

Электрохимический синтез и исследование нанотрубок диоксида титана в качестве анодного материала для литий-ионного аккумулятора

Электрохимический синтез TiO_2 -нанотрубок проводился в электролитах различного состава при наложении разности потенциалов на ячейку в 60 В в течение 5 часов. Полученные нанотрубки диоксида титана исследовались методом сканирующей электронной микроскопии (SEM). Электрохимические характеристики нанотрубок определялись методами вольтамперометрии и хронопотенциометрии в трехэлектродной ячейке с платиновым вспомогательным электродом и Li/Li^+ электродом сравнения в электролите 1М LiClO_4 в пропиленкарбонате (ПК). На поляризационных кривых данных материалов наблюдается несколько волн интеркаляции лития в интервале потенциалов от 2,0 В до 0 В, что говорит о ступенчатом механизме протекания процесса интеркаляции лития. Также в анодной области выделяется четкий пик деинтеркаляции лития в интервале от 2,0 В до 3,0 В. Достаточно хорошая повторяемость циклов говорит о хорошей обратимости процесса и устойчивости материала при циклировании. Было установлено, что наилучшими электрохимическими характеристиками обладают электроды, полученные электрохимическим методом в электролите № 2 и обладающие относительной емкостью 78,6%.

Ключевые слова: нанотрубки диоксида титана; анодные материалы; интеркаляция лития; литий-ионные аккумуляторы.

Лепихин М.С., Молдакова М.Т., Галеева А.К.

Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті,
Физика-химиялық зерттеу және талдау әдістері орталығы, Алматы қ.,
Қазақстан Республикасы

Электрохимиялық синтез және литий-ионды аккумулятор үшін анодты материал ретінде титан диоксидінің нанотүтікшесін зерттеу

TiO_2 -нанотүтікшелерінің электрохимиялық синтезі 5 сағат ішінде 60 В потенциал айырмасын ұяшыққа келтіру кезінде әртүрлі құрамдағы электролиттерде жүргізілді. Алынған титан диоксидінің нанотүтікшелері сканерлейтін электронды микроскопия әдісімен зерттелді

(SEM). Нанотүтікшелердің электрохимиялық сипаттары пропиленкарбонаттағы (ПК) 1 М LiClO_4 электролитінде салыстыру Li/Li^+ электродымен және платиналы қосымша электродпен үш электродты ұяшықта вольтамперометрия және хронопотенциометрия әдістерімен анықталды. Алынған материалдардың поляризациялық қисықтарында 2,0 В пен 0 В интервалында литий интеркаляциясы процесінің сатылы механизмін білдіретін бірнеше интеркаляциялық толқындары байқалды. Сонымен бірге анод облысында 2,0 В-тан 3,0 В-қа дейін интервалында деинтеркаляцияның айқын шыңы көрінеді. Циклдердің айтарлықтай жақсы қайталануы циклдену кезіндегі материалдың тұрақтылығы мен процестің жақсы қайтымдылығы жайлы айтады. №2 электролитте электрохимиялық әдістермен алынған және 78,6% салыстырмалы сыйымдылыққа ие болған электродтар жақсы электродтық сипаттарға ие екендігі айқындалды.

Түйін сөздер: титан диоксидінің нанотүтікшелері; анод материалдары; литий интеркаляциясы; литий-ионды аккумуляторлар.

Lepikhin M.S., Moldakova M.T., Galeeva A.K.

Al-Farabi Kazakh national university, Center of Physical
Chemical Methods of Research and Analysis, Almaty, Republic of Kazakhstan

Electrochemical synthesis and study of titanium dioxide nanotubes as an anode material for lithium-ion battery

Electrochemical synthesis of TiO_2 nanotube was performed in electrolytes of different composition at cell potential of 60 V for 5 hours. Obtained titania nanotubes were examined by scanning electron microscopy (SEM). Electrochemical characteristics of nanotubes were determined by chronopotentiometry and voltammetry in a three-electrode cell with a platinum counter electrode and Li/Li^+ reference electrode in an electrolyte of 1M LiClO_4 in propylene carbonate (PC). On the polarization curves of these materials, several waves of lithium intercalation in the potential range from 2.0 V to 0 V were observed indicating a stepwise mechanism of the process of lithium intercalation. In the anode area, a distinct peak of lithium deintercalation was allocated ranging from 2.0V to 3.0V. Good repeatability of cycles shows a good reversibility of the process and a stability of the material during cycling. It has been found that the electrode synthesized by electrochemical method in the electrolyte 2 has the best electrochemical characteristics. Their relative capacity is 78.6%.

Keywords: titanium dioxide nanotubes; anode materials; lithium intercalation; lithium-ion batteries.

Введение

В последние годы наноструктурные материалы в качестве анода для литий-ионных батарей вызвали большой интерес, так как они продемонстрировали лучшие электрохимические свойства, чем соответствующие наноструктурные материалы. Особенно большое внимание было уделено наноструктурированному TiO_2 для интеркаляции лития, потому что это не только низковольтный материал, но и быстро интеркалирующий/деинтеркалирующий материал. Эти характеристики делают его перспективным анодным материалом для мощных литий-ионных батарей, избегая образования пассивиру-

ющего слоя в контакте с жидким электролитом [1-2]. Кроме того, наноразмерный анатаз показал удивительные преимущества по сравнению с микроразмерным рутилом и смог обратимо интеркалировать литий до $\text{Li}_{0.5}\text{TiO}_2$ с отличным сохранением потенциала и большим количеством циклов [3].

Несмотря на все достоинства графита, анод из данного материала имеет некоторые недостатки, такие как возрастающие структурные деформации в ходе циклирования и высокая начальная потеря мощности, которая не удовлетворяет потребности продукции [4]. Чтобы из-

бежать этих недостатков углеродной матрицы, многие исследователи обратили свое внимание на оксиды переходных металлов, такие как WO_3 , MoO_3 и TiO_2 [5]. Оксид титана среди них рассматривается как наиболее перспективный анодный материал с высокой обменной способностью, низким напряжением для интеркаляции лития и низкой себестоимостью производства [6].

Существует три основных способа получения наноструктурных материалов на основе диоксида титана: темплатный метод, анодное окисление и химический метод.

Химический, как и темплатный, методы являются более трудоемкими и длительными относительно электрохимического синтеза. Кроме того, в электрохимическом синтезе получаемые нанотрубки более структурированы в сравнении с химическим. Учитывая эти факторы, предпочтение отдается электрохимическому методу [7].

Практически все предлагаемые методики электрохимического получения оксид-титановых нанотрубок заключаются в анодировании титановой пластины. Их отличие состоит лишь в подборе электролитов и подачи тока. Выбор того или иного электролита может оказать влияние лишь на структуру, диаметр и глубину нанотрубок [8].

Целью данной работы было получить нанотрубки из диоксида титана электрохимическим способом и определить их удельные характеристики на предмет интеркаляции/деинтеркаляции лития.

Эксперимент

Электрохимический синтез TiO_2 -нанотрубок проводился в электролитах следующих составов: 1) 1M Na_2SO_4 и 0,1M NaF [9], 2) 0,14M NaF и 0,5M H_3PO_4 [10].

Предварительная подготовка поверхности титановых пластин проводилась путем шлифовки абразивными материалами от крупно до мелко зернистых, с последующей полировкой на войлочном круге до зеркального блеска.

Подготовленные таким образом титановые пластины последовательно промывались ацетоном, этиловым спиртом и дистиллированной водой.

Непосредственно сам синтез проводился следующим образом: в стеклографитовый тигель, который служил катодом, заливался электролит. Затем в электролит под током опускалась свежеподготовленная титановая пластина. Прилагаемая разность потенциалов в ячейке составляла 60 В, а продолжительность процесса - 5 часов. После электролиза пластинки промывались дистиллированной водой и отжигались в муфельной печи при температуре 450 °С в течение двух часов, чтобы перевести аморфный TiO_2 к структуре анатаза.

Полученные данным способом титан-оксидные нанотрубки исследовались методом сканирующей электронной микроскопии (SEM) на микроскопе Quanta 200i 3D.

Электрохимические характеристики нанотрубок определялись методами вольтамперометрии и хронопотенциометрии на приборе AUTOLAB 30 PGSTAT. Все измерения проводились в трехэлектродной ячейке с платиновым вспомогательным электродом и Li/Li^+ электродом сравнения. В качестве электролита использовали 1M раствор $LiClO_4$ в пропиленкарбонате (ПК).

Вольтамперометрический анализ проходил в области потенциалов от 0 до 3,2 В (относительно Li/Li^+ электрода) при скоростях развертки потенциала 50 и 10 мВ/с, и представляет собой зависимость силы тока в электролитической ячейке от потенциала погруженного в электролит рабочего электрода, на котором происходит преобразование электрохимически активного вещества. Данный метод позволяет увидеть общую картину протекающих на электроде процессов.

С помощью метода гальваностатического циклирования определялись следующие характеристики: профиль изменения потенциала во времени, удельный заряд и обратимость по току при циклировании электродов. Циклирование (разряд – заряд) проводилось в интервале потенциалов 1,0 – 3,2 В, при плотностях токах поляризации 1,0, 0,5 и 0,1 мА/см².

Результаты и обсуждение

Предварительная оценка материалов оксид-титановых нанотрубок, полученных электрохимиче-

ским синтезом в электролитах состава: 1М Na₂SO₄ и 0,1 М NaF (электролит №1) и 0,14 М NaF и 0,5 М H₃PO₄ (электролит №2), проводилась методом

электронной микроскопии (SEM). Соответствующие микрофотоснимки поверхности данных материалов представлены на рисунке 1.

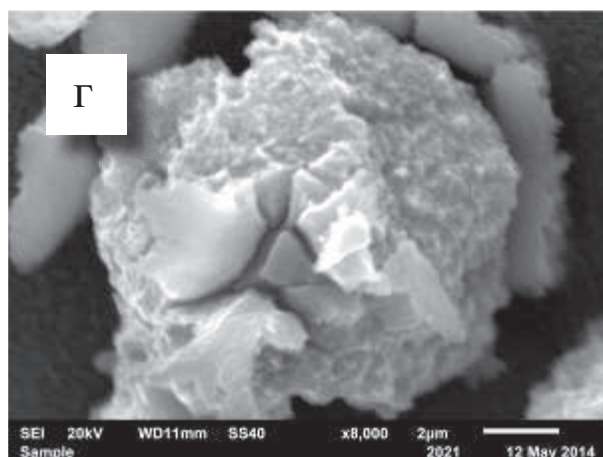
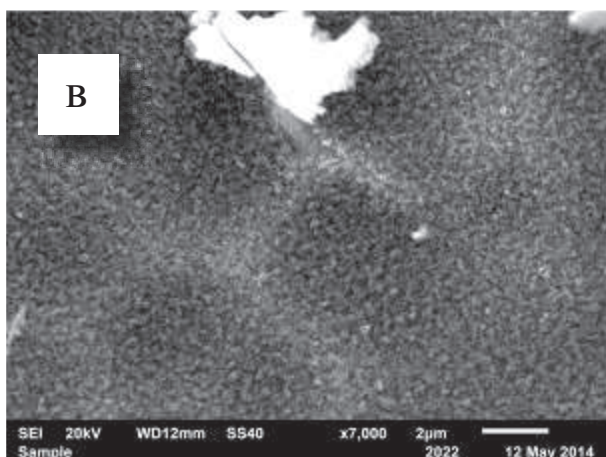
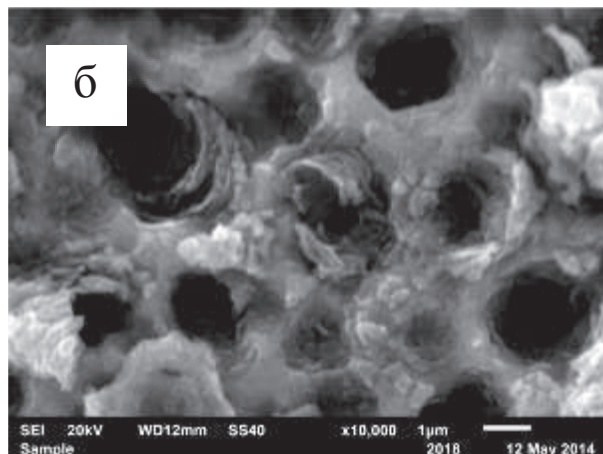
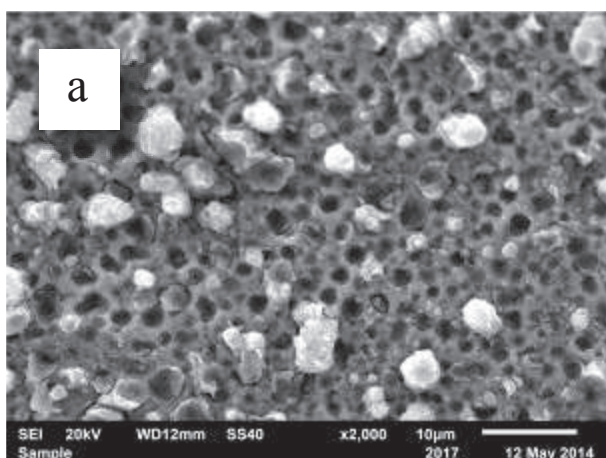


Рисунок 1 – Снимок SEM TiO₂-нанотрубок электрохимического синтеза в электролите №1 (а, б) и электролите №2 (в, г)

В случае использования электролита №1 (рисунок 1а, 1б), на фотоснимках видно, что вся поверхность покрыта множеством глубоких отверстий. Стенки этих отверстий представляют собой нанотрубки диоксида титана, которые в диаметре составляют около 1мкм. Мы можем предполагать, что белые включения на поверхности представляют собой окислы титана, образованные в результате анодирования пластины металлического титана.

В случае использования электролита №2 (рисунок 1в, 1г), на снимках не наблюдается четкой картины образования структурированных нанотрубок, но при большем увеличении можно

обнаружить скопления наноразмерных структур, предположительно зародыши нанотрубок диоксида титана, расположенные по всей поверхности титановой пластины, подвергшейся анодному растворению.

После анализа исследований электронной микроскопии синтезированных материалов, были изучены их электрохимические характеристики.

На рисунке 2 представлены вольтамперные характеристики титан-оксидных нанотрубок, полученных электрохимическим способом на титановых пластинках в двух различных водных электролитах.

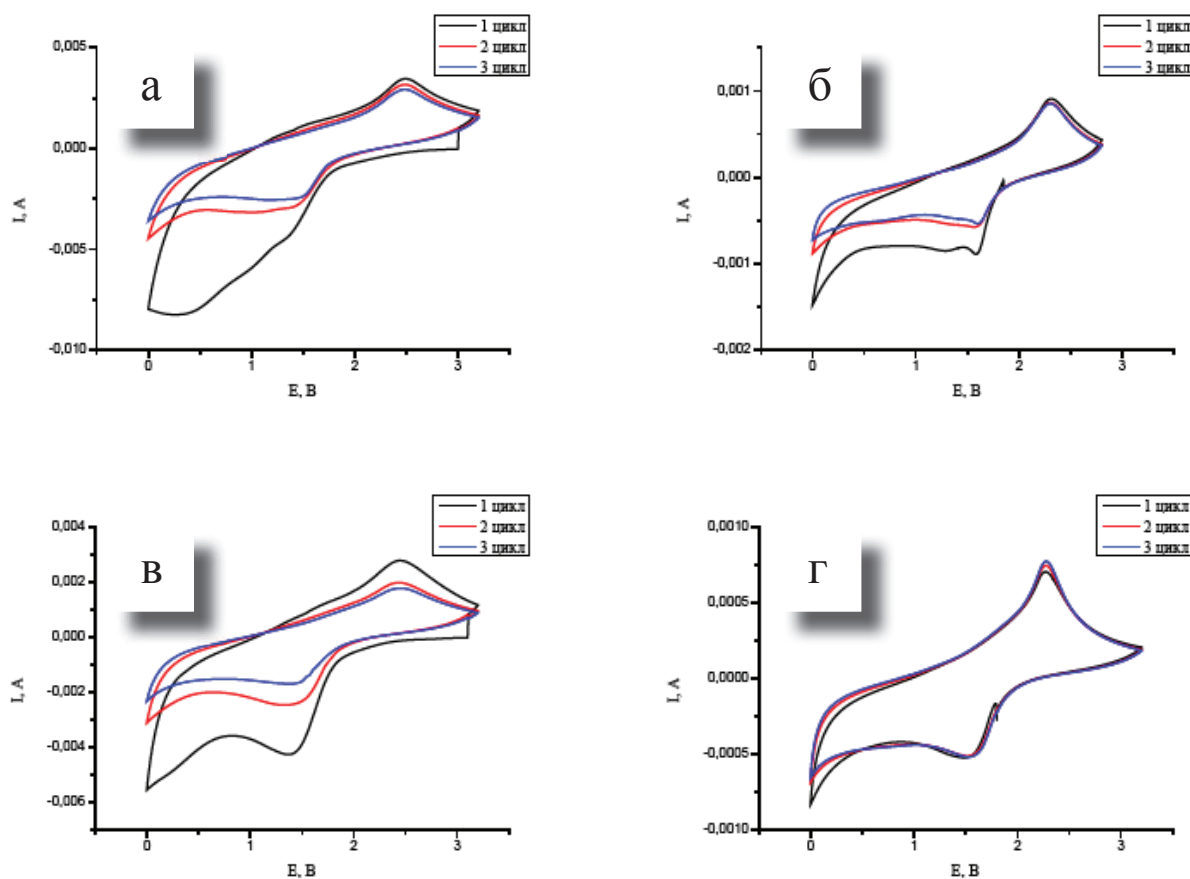


Рисунок 2 – Циклические вольтамперные кривые TiO_2 -нанотрубок, полученных электролизом в электролите №1, при скоростях развертки E : а) 50 мВ/с и б) 10 мВ/с и в электролите №2, при скоростях развертки E : в) 50 мВ/с и г) 10 мВ/с

На циклических вольтамперметрических кривых для титановых пластин с титан-оксидным наноструктурированным слоем наблюдается несколько волн интеркаляции лития в интервале потенциалов от 2,0 В до 0 В, что говорит нам о ступенчатом механизме протекания процесса интеркаляции лития на данных материалах. Также в анодной области выделяется четкий пик деинтеркаляции лития интервале от 2,0 В до 3,0 В. В свою очередь, сравнивая различные скорости развертки, можно прийти к выводу, что при более низких скоростях развертки (10 мВ/с) процессы интеркаляции/деинтеркаляции лития протекают в условиях, приближенных к равновесным, и поэтому имеют наиболее выраженный характер. Также достаточно хорошая повторяемость циклов, особенно в случае материала, синтезированного в электролите №2, говорит о

хорошей обратимости процесса и устойчивости материала при циклировании.

Анализ данных поляризационных исследований стал отправной точкой для проведения хронопотенциометрических (гальваностатических) измерений.

Снятие гальваностатических кривых (заряд/разряд) при заданных катодных и анодных токах было использовано для определения удельных электрохимических характеристик электродов. Гальваностатические измерения проводились при варьировании плотности тока от 0,1 до 1,0 мА/см².

Рисунок 3 представляет собой гальваностатические кривые заряда/разряда титан-оксидных нанотрубок, выращенных на титановых пластинках электрохимическим способом в электролите №1 (состава: 1М Na_2SO_4 и 0,1М NaF) и электролите №2 (состава: 0,14М NaF и 0,5М H_3PO_4).

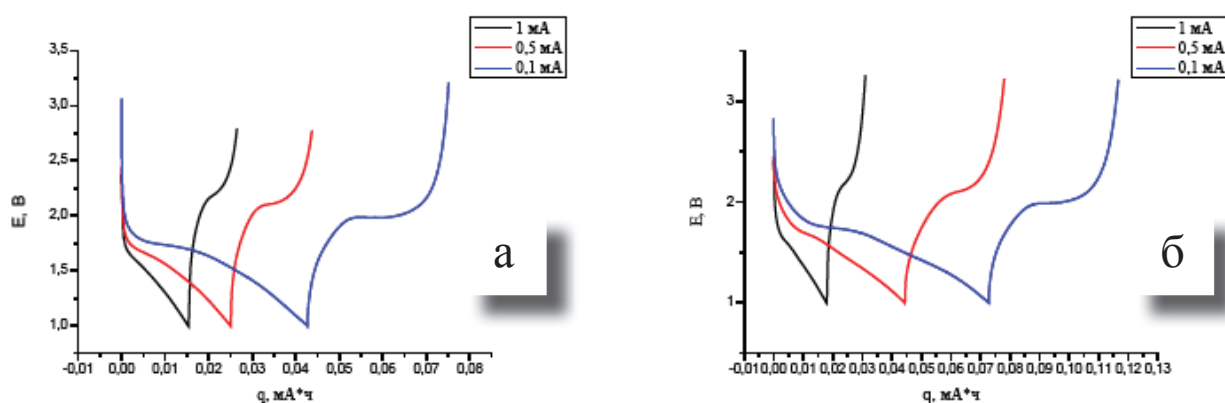


Рисунок 3 – Гальваностатические кривые заряда/разряда TiO_2 -нанотрубок полученных электролизом в электролите а) №1 и б) №2 при разных плотностях тока

Из приведенных гальваностатических кривых видно, что на кривых нет ярко выраженного участка, отвечающего образованию пленки, в отличие от материалов с углеродной матрицей, поэтому можно сделать вывод, что из-за структурных особенностей поверхности титановой анодированной подложки образующаяся поверхностная пленка настолько мала, что не отражается на гальваностатических кривых, а, следовательно, все количество электричества идет на интеркаляцию лития. Также на разрядных кривых видны отчетливые площадки, соответствующие деинтеркаляции лития

(от 2,0 В до 2,3 В). Продолжительные площадки деинтеркаляции лития говорят о разработке поверхности электродов и положительном влиянии процесса циклирования.

При всех силах тока количество электричества в катодном полуцикле превышает количество электричества в анодном полуцикле. Разница между этими значениями составляет необратимую емкость ($Q_{\text{необр}}$). Так как измерить массу активного материала (TiO_2 -нанотрубок) не представляется возможным, то емкость данных материалов была рассчитана в относительных единицах по следующей формуле:

$$Q = \frac{q_{\text{анодное}}}{q_{\text{катодное}}} \cdot 100\%$$

где $q_{\text{анодное}}$, $q_{\text{катодное}}$ – количество электричества, соответственно, при анодном и катодном процессах.

Значения рассчитанных относительных емко-

стей, полученных при разных токах поляризации, на электродах из титан-оксидных нанотрубок, синтезированных электрохимическим способом в различных электролитах, приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Расчетная относительная емкость при различных силах тока для TiO_2 – нанотрубок, полученных анодированием в электролите №1 и №2

I, mA	q, mA·ч				Q _{отн.} %	
	электролит №1		электролит №2		электролит №1	электролит №2
	катодное	анодное	катодное	анодное		
1	0,018	0,013	0,015	0,011	72,2	73,3
0,5	0,0445	0,0335	0,025	0,019	75,3	76
0,1	0,072	0,045	0,042	0,033	62,5	78,6

Заключение

Синтезированы нанотрубки диоксида титана электрохимическим способом на титановой пластине с последующей термической обработкой.

Было рассмотрено влияние состава электролита на формирование и структуру образующихся TiO_2 -нанотрубок и установлено, что в электролите состава 0,14М NaF и 0,5М H_3PO_4 формируются устойчивые TiO_2 -нанотрубки среднего диаметра порядка 1мкм.

Определены удельные параметры синтезированных материалов. Процесс интеркаляции

лития в данных материалах протекает по ступенчатому механизму. В анодной области выделяется четкий пик деинтеркаляции лития в интервале от 2,0 В до 3,0 В. Достаточно хорошая повторяемость циклов говорит о хорошей обратимости процесса и устойчивости материала при циклировании.

Установлено, что наилучшими электрохимическими характеристиками обладают электроды, полученные электрохимическим методом в электролите №2 (0,14М NaF и 0,5М H_3PO_4) и обладающие относительной емкостью 78,6%.

Литература

- 1 Кедринский И.А., Яковлев В.Г. Li-ионные аккумуляторы. Красноярск: ИПК «Платина», 2002. – 266 с.
- 2 Alcantara R., Jimenez Mateos J.M., Tirado J.L. Negative electrodes for Lithium- and Sodium-Ion batteries Obtained by Heat-treatment of Petroleum Cokes below 1000°C // Journal of Electrochemical Society. – 2002. – Vol.149. – P.A201-A205.
- 3 Fey G.T.K., Chen C.-L. High-capacity carbons for lithium-ion batteries prepared from rice husk // Journal of Power Sources. – 2001. – Vol.97-98. – P.47-51.
- 4 Kumar T.P., Ramesh R., Lin Y.Y., Fey G.T.K. Tin-filled carbon nanotubes as insertion anode materials for lithium-ion batteries // Electrochemical Communications. 2004. – Vol.6. – P.520-525.
- 5 Churikov A.V., Volgin M.A., Pridalko K.I. On the determination of kinetic characteristics of lithium intercalation into carbon // Electrochimica Acta. – 2002. – Vol.47. – P.2857-2865.
- 6 Wu Y., Jiang C. Y., Wan C.R., Tsuchida E. Composite anode material for lithium ion battery with low sensitivity to water // Electrochemical Communications. – 2000. – Vol.2. – P.626-629.
- 7 Понарядов А.В. Наноструктуры анатаза: сорбционные свойства // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2008. – №4. – С.393–397.
- 8 Онищенко Д.В. Нетрадиционные виды сырья для получения анодного материала литий – ионных (полимерных) аккумуляторов // Исследовано в России. – 2006. – Т.9. – С.2279-2282.
- 9 Prosinia P.P., Centoa C., Pozioa A. Electrochemical characterization of titanium oxide nanotubes // Electrochimica Acta. – 2013. – Vol.111. – P.120–125.
- 10 Rena K., Courtney A., McConnell B., Gana Y.X., Afjeha A.A., Zhang L. Magnetic field enhanced photoelectrochemical response of a nanostructured titanium dioxide anode // Electrochimica Acta. – 2013. – Vol.109. – P.162-167.

References

- 1 Kedrinsky IA, Yakovlev VG (2002) Li-Ion Accumulators [Li-Ionnye Akkumulyatory]. IPK "Platinum", Krasnoyarsk, Russia. (in Russian) ISBN: 5-8417-0006-5.
- 2 Alcantara R, Jimenez Mateos JM, Tirado JL (2002) J Electrochem Soc 149:A201-A205.
- 3 Fey GTK, Chen CL (2001) J Power Sources 97-98:47-51.
- 4 Kumar TP, Ramesh R, Lin YY, Fey GTK (2004) Electrochem. Commun 6:520-525.
- 5 Churikov AV, Volgin MA, Pridalko KI (2002) Electrochim Acta 47:2857-2865.
- 6 Wu Y, Jiang CY, Wan CR, Tsuchida E (2000) Electrochem Commun 2:626-629.
- 7 Ponaryadov AV (2008) Mining Informational and Analytical Bulletin 4:393-397. (in Russian).
- 8 Onishchenko DV (2006) Studied in Russia [Issledovano v Rossii] 9:2279-2282. (in Russian).
- 9 Prosinia PP, Centoa C, Pozioa A (2013) Electrochim Acta 111:120–125.
- 10 Rena K, Courtney A, McConnell B., Gana YX, Afjeha AA, Zhang L (2013) Electrochim Acta 109:162-167.