

同轴 ITO-TiO₂ 纳米管复合材料的储锂性能研究

陈俊俊¹, 王梦桃¹, 李广忠², 李凤仙¹, 刘意春¹, 卜恒勇¹, 李才巨¹,
方东¹, Olim Ruzimuradov³

(1. 昆明理工大学, 云南 昆明 650093)

(2. 西北有色金属研究院, 陕西 西安 710016)

(3. 都灵理工大学, 乌兹别克斯坦 塔什干 100095)

摘要: TiO₂ 负极因其在锂离子电池充放电过程中具有良好的结构稳定性和安全性而受到广泛的关注。然而, TiO₂ 固有的导电性差限制了其在高电流密度下的容量及循环稳定性。本研究采用真空机械压注法和随后的退火处理成功制备了同轴氧化铟锡-TiO₂ 纳米管复合物 (ITO-TiO₂NTs)。作为锂离子电池的负极材料, 在 0.2 A·g⁻¹ 的电流密度下, ITO-TiO₂NTs 在 350 次循环后表现出 295.9 mAh·g⁻¹ 的高容量。ITO 在三维结构中充当导电电芯的角色, 提高整体的导电性, 促进电子和锂离子快速传输, 从而提高复合材料循环稳定性和倍率性能。所提出的真空机械压注法对 TiO₂ 纳米管阵列薄膜材料的复合改性提供了简单、高效的方法, 具有重要意义。

关键词: ITO; TiO₂ 纳米管阵列; 真空机械压注法; 锂离子电池

中图分类号: TB383; TM911

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2024)05-1429-08

锂离子电池被认为是最有前途的储能介质之一, 已广泛应用于便携式电子设备、汽车、智能电网等不同领域^[1-3]。锂离子电池作为一种清洁能源, 具有环保、容量大、成本低等优点。自 1991 年索尼公司首次发明以来, 它在技术和商业化方面都取得了巨大的成功^[4]。石墨被用作商业锂离子电池的阳极, 具有稳定的循环寿命。但是, 它的锂化/去锂化电位较低, 在反复的充放电过程中, 可能会出现过度锂化和锂枝晶的生长^[1]。不受控制的锂枝晶生长会穿透隔膜, 造成内部电路短路甚至爆炸。因此, 石墨阳极的安全问题一直是与锂离子电池技术相关的主要问题之一, 开发替代石墨的锂离子电池阳极是至关重要的^[5-6]。

二氧化钛(TiO₂)由于其循环稳定性优于当前的合金型负极材料 (如硅 (Si)^[7-9]、锗 (Ge)^[10-12] 和锡 (Sn)^[13-15]), 安全、成本低而被认为是锂离子电池较有前途的负极材料之一。TiO₂ 以锐钛矿、金红石等不同的相结构存在, 极大地影响了电化学行为^[16-18]。人们普遍认为, 具有合适扩散通道的锐钛矿型 TiO₂ 在锂存储方面的理论容量最高可达 335 mAh·g⁻¹^[19], 但其固有的导电性差和反应动力学迟缓限制了电化学性能的提高。为了克服上述缺点, 人们提出了许多方法来改造 TiO₂ 的微观结构, 如多孔、纳米片、纳米棒、纳米

管等^[20-22], 这些方法在一定程度上改善了反应动力学。为了提高 TiO₂ 的导电性, 引入了掺杂非金属元素 (F^[23]、Nb^[24]、N^[25]等) 和碳层^[26-27]等方法。这些结果表明, 微观形貌的优化与导电性的提高将有利于提高 TiO₂ 基阳极的锂存储性能, 因为它具有更短的传输距离, 更低的电子传输电阻和更多的活性位点。氧化铟锡 (ITO) 具有较宽的电化学电势窗口、导电性好、带隙大、透明性好等优点, 广泛应用于电极中^[28]。

本研究通过机械压注和随后的退火处理制备 ITO-TiO₂NTs 同轴结构。ITO 在纳米管阵列中充当导电电芯的角色, 以此来解决 TiO₂ 导电性差的缺点。ITO-TiO₂NTs 电极作为锂离子电池的负极材料, 表现出良好的循环稳定性和倍率能力。其优异的电化学性能证明了同轴结构的有效性, 从而也表明机械压注方法在开发先进的锂离子电池负极材料方面具有潜力。

1 实验

TiO₂NTs 通过两次阳极氧化法制备。首先, 将 Ti 箔切成圆片 (直径 19 mm), 用丙酮、去离子水和乙醇超声清洗 20 min。电解液为含有 0.068 mol/L NH₄F-0.02vol% H₂O-99.98vol% 乙二醇溶液。在第一次阳极氧化操作中, 钛片作为阳极, 铂电极作为负极,

收稿日期: 2023-03-21

基金项目: 科技部重点专项 (中国: 2021YFE0104300, 乌兹别克斯坦: MUK-2021-45)

作者简介: 陈俊俊, 男, 1997 年生, 硕士, 昆明理工大学, 云南 昆明 650093, E-mail: chenjunjun0903@163.com

在 60 V 的恒定电压下持续了 3 h。阳极氧化的钛片应在水中浸泡 10 min, 然后用吹风机吹干, 以去除淡黄色的薄层。使用相同的步骤, 在 60 V 的恒定电压下进行第二次阳极氧化过程, 氧化时间为 3 h。然后将样品放入乙醇中超声处理 5 min 后, 并在 60 °C 下干燥 12 h。

首先, 将 In 和 Sn 在 300 °C 真空中以 9.45:1 的比例熔化成合金, 对合金进行多次锤击和熔化。然后将合金放置在 TiO₂NTs 模板的顶部。真空机械压注装置密封, 高纯氩气以 100 mL/min 的流速连续吹入装置内部 10 min, 然后关闭阀门, 在整个机械压注过程中抽真空。将装置加热至 170 °C (In_{9.45}Sn₁ 合金的熔点为 149 °C) 并保持 5 min, 施加液压 (~40 MPa) 将熔融合金注入 TiO₂NTs 模板的纳米管通道中, 从而形成 In_{9.45}Sn₁-TiO₂NTs 复合材料。采用熔融松香溶解法将二氧化钛表面上没有压入到纳米管中的 In_{9.45}Sn₁ 溶解去除。溶解后, 将样品放到无水乙醇中去除表面的松香。再用去离子水冲洗, 并在 600 °C 下煅烧 3 h 获得 ITO-TiO₂NTs。制备过程如图 1 所示。

通过扫描电子显微镜 (SEM, TESCANMIRA LMS) 和透射电子显微镜 (TEM, JEOL JEM-2010) 对样品的形貌进行了表征。分别进行 X 射线衍射 (XRD MiniFlex600-cy) 和 X 射线光电子能谱 (XPS KAlpha 1063, 英国赛默飞世尔科技) 表征样品的晶体结构和化学成分。

电化学性能测试是在 CR2025 型纽扣电池中使用恒流充放电法进行的。将所制得样品均匀磨碎, 然后将 N-甲基吡咯烷酮 (NMP) 与磨碎的样品、炭黑和聚偏二氟乙烯 (PVDF) 粘合剂以 8:1:1 的质量比混合, 并将所得浆料涂覆在铜箔上。随后将电极在真空烘箱中于 110 °C 干燥 12 h。隔膜和对电极分别为聚丙烯多

孔膜和锂箔。在充满氩气的手套箱中, 组装所有电池 (O₂ 和 H₂O 含量低于 0.1 μL/L)。电池循环系统 (NEWARE, CT300) 测试在 0.01~3.0 V 电位范围内 (相对于 Li/Li⁺) 的恒电流充电/放电循环性能。使用电化学工作站 (CS-Studio5) 研究 0.01~3.0 V 电位范围内的循环伏安 (CV) 性能。在幅度为 5 mV·s⁻¹ 扰动 的情况下, 在 100 kHz 至 0.01Hz 的频率范围内进行电化学阻抗谱 (EIS) 测量。

2 结果与讨论

2.1 晶体结构与形貌表征

图 2a 为 TiO₂NTs 的 SEM 照片, 清楚地显示了高度有序的纳米管结构, 纳米管平均管径约为 100 nm。图 2b 显示了所获得的 In_{9.45}Sn₁-TiO₂NTs SEM 照片, 大部分纳米管被 In_{9.45}Sn₁ 合金所填满。图 2c 显示了 In_{9.45}Sn₁-TiO₂NTs 的 TEM 照片, 白色虚线区域为填充的 In_{9.45}Sn₁ 合金, 进一步证实纳米管管内充满 In_{9.45}Sn₁ 合金, 形成了同轴结构。图 2d 是 ITO-TiO₂NTs 样品的 TEM 照片, 在高温煅烧后填充的合金转变为 ITO。基于傅里叶变换 (FFT) 和反傅里叶变换 (IFFT) 方法, HRTEM 图像 (图 2e) 的 2 个区域 (E₁ 和 E₂), 分别对应 ITO-TiO₂NTs 的 TiO₂ 和 ITO 相。根据 E₁ 和 E₂ 的 FFT 和 IFFT 图像 (图 2f), 观察到 TiO₂ 的 (103) 晶面和 In₂O₃ 的 (411) 晶面 (晶面间距分别为 0.25 和 0.24 nm), 没有检测到 SnO₂ 的晶面, 这可能是因为 In 和 Sn 原子的半径接近, 不会明显改变晶体结构^[29]。

如图 3 所示, 进一步测试了所制得样品的 XRD 图谱。未经过煅烧的 TiO₂ 为非晶结构, 在填充合金后 XRD 图中出现金属 In 的峰, 这可能是因为金属 Sn 在合金中所占比例较少, 并未被检测到。在空气中 600 °C 煅烧 3 h 后的 TiO₂ 表现出锐钛矿型结构 (PDF#71-1166)。将填充合金后在空气中 600 °C 煅烧 3 h, 除了锐钛矿结构的 TiO₂ 外, 其他衍射峰与立方结构的 In₂O₃ (PDF#06-0416) 一致, 没有发现 SnO₂ 的衍射峰, 这与图 2e、2f 结果一致。以上结果表明, 成功制备了高结晶度的 ITO-TiO₂NTs 纳米复合材料。

ITO-TiO₂NTs 和 TiO₂NTs 的 XPS 谱如图 4a 所示。ITO-TiO₂NTs 中 In 和 Sn 的峰进一步证实了 ITO 的成功填充。采用高斯函数对 XPS 测试数据进行拟合。In 元素氧化态的峰如图 4b 所示, ITO-TiO₂NTs 中三价态的 In 3d_{5/2} 和 In 3d_{3/2} 峰值分别为 444.48 和 452.08 eV^[30]。图 4c 显示了四价态的 Sn 元素的氧化峰, Sn 3d_{5/2} 和 Sn 3d_{3/2} 氧化态峰值分别为 485.78 和 494.18 eV^[31]。纯 TiO₂NTs 没有出现 In、Sn 元素的峰, 样品中的正四价 Ti 2p_{3/2} 和 Ti 2p_{1/2} 的峰值分别对应 458.68 和 464.38 eV

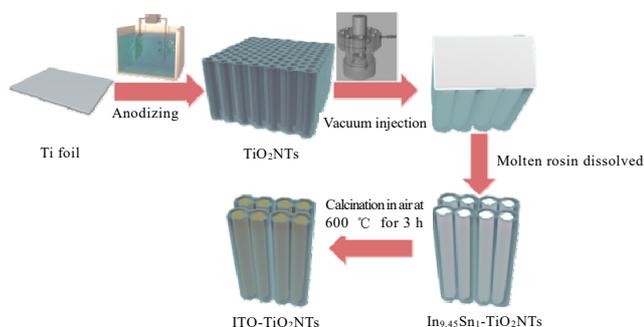


图 1 ITO-TiO₂NTs 制备过程示意图

Fig.1 Schematic diagram of the preparation process of ITO-TiO₂NTs

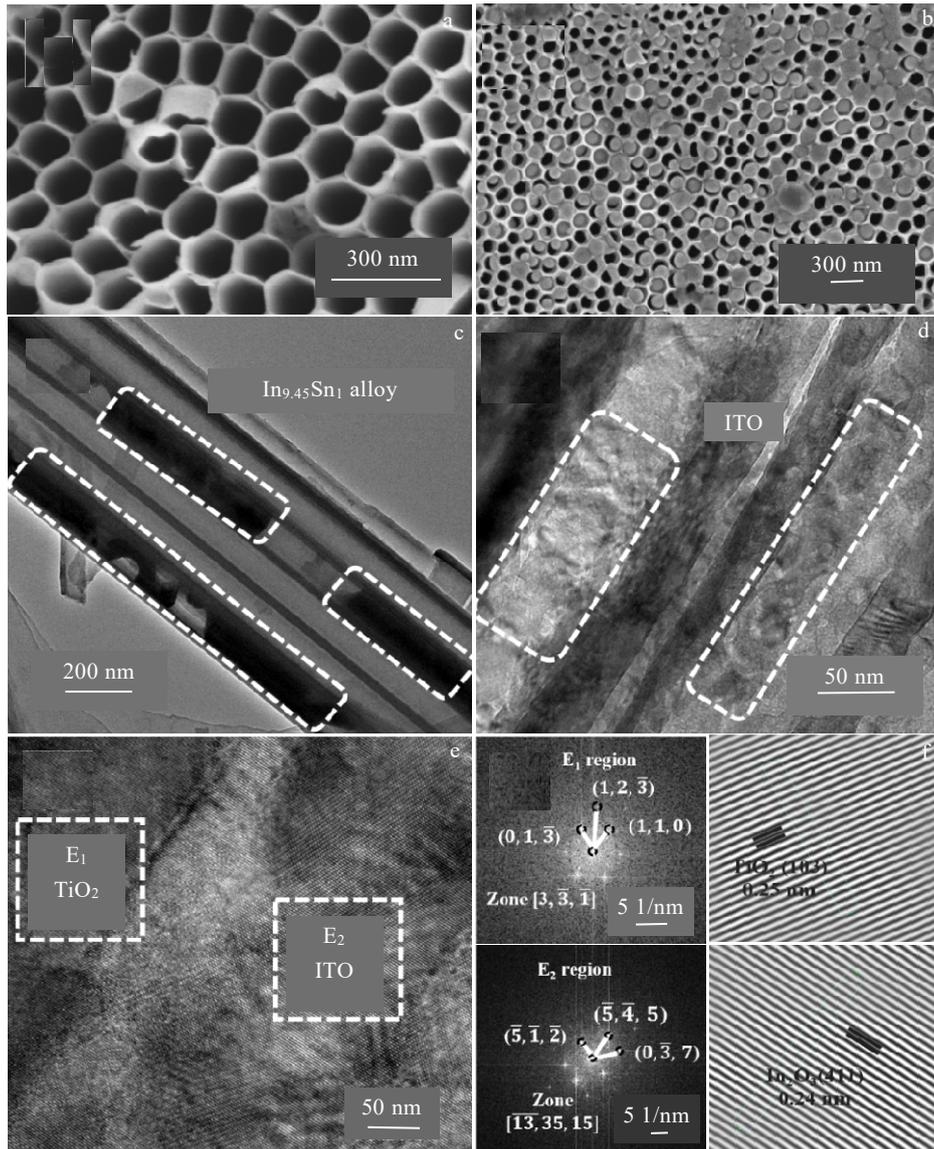


图 2 TiO₂NTs 和 In_{9.45}Sn₁-TiO₂NTs 的 SEM 照片; In_{9.45}Sn₁-TiO₂NTs 和 ITO-TiO₂NTs 的 TEM 照片; ITO-TiO₂NTs 的 HRTEM 照片及图 2e 中对应区域 E₁ 及 E₂ 的 FFT 和 IFFT 图像

Fig.2 SEM images of TiO₂NTs (a) and In_{9.45}Sn₁-TiO₂NTs (b); TEM images of In_{9.45}Sn₁-TiO₂NTs (c) and ITO-TiO₂NTs (d); HRTEM image of ITO-TiO₂NTs (e); the corresponding FFT and IFFT images of the marked regions E₁, E₂ in Fig.2e (f)

(图 4d)。ITO-TiO₂NTs 的正四价 Ti 2p_{3/2} 和 Ti 2p_{1/2} 的峰值分别对应 458.58 和 464.38 eV。O 1s 的 XPS 谱可拟合为 2 个对应的峰, 包括晶格氧、表面吸收氧(-OH)。ITO-TiO₂NTs 和 TiO₂NTs 的晶格氧分别对应 529.98 和 529.88 eV; 表面吸附氧分别对应 531.68 和 531.88 eV。这些峰位小的差别可能源于复合后导致元素价态轻微的波动。

2.2 电化学性能测试

图 5a 显示了扫描速率为 0.1 mV·s⁻¹ 时, 0.01~3.0 V 电压窗口下 ITO-TiO₂NTs 的前 3 个周期循环伏安曲线

(CV)。1.60 和 2.13 V 的氧化还原峰分别对应锐钛矿型 TiO₂ 锂离子的嵌入和脱出反应^[32]。在电位约 0.69 V 的明显氧化峰, 这可以归因于 In 的合金化反应。在第一个循环中观察到在 0.5~1.3 V 之间的还原峰, 主要是因为 In₂O₃ 的不可逆还原和钝化固体电解质界面相 (SEI) 膜的形成^[33]。在 0.5 和 0.3 V 之间的电压平台 (V vs. Li/Li⁺), 表明 Li₃In 的形成是一个多步骤过程^[34]。在初始放电过程中发生不可逆反应, In₂O₃ 转化为 In。在接下来的过程中, 可逆容量可以归结为 Li 和 In 之间的反应^[35]。图 5b 是 TiO₂NTs 的 CV 曲线, 一对氧化

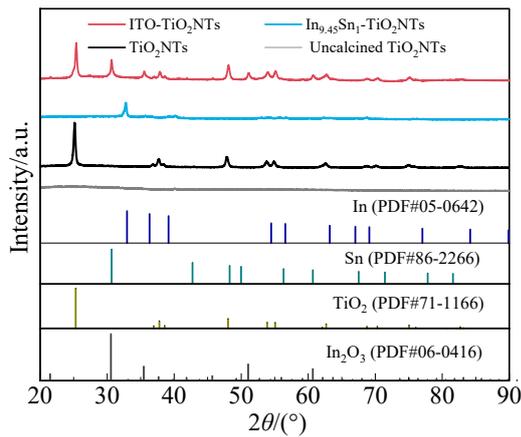


图 3 所制备样品的 XRD 图谱

Fig.3 XRD patterns of the prepared samples

还原峰对应着锐钛矿型 TiO_2 锂离子的脱出和嵌入。图 5c 显示了 ITO- TiO_2 NTs 电极的循环性能, 在 $0.05 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 电流密度下, 200 圈后 ITO- TiO_2 NTs 有高达 $362.9 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 的可逆容量。图 5d 为 $0.05 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 时 TiO_2 NTs 和 ITO- TiO_2 NTs 电极的初始充放电曲线。在充电过程中, 两电极在约 2 V 时均有一段电压平台, 这归因于锂的脱出锐钛矿 TiO_2 的过程, 在放电过程中两电极在约 1.7 V 处的电压平台, 主要归因于锂从锐钛矿 TiO_2 脱出的过程, 这与 CV 结果一致。初始放电/充电容量为 $598.2/321.5 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 初始库仑效率为 53.7%。容量损失是由于 SEI 层的形成、 In_2O_3 的不可逆还原以及不可逆的锂插入到 TiO_2 晶体中。图 5e 显示了 ITO- TiO_2 NTs 电极在 0.05、0.1、0.2、0.4、 $0.8 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 时的电流密度下倍率性能, 5 次循环后的可逆容量分别为 421.7、315.4、

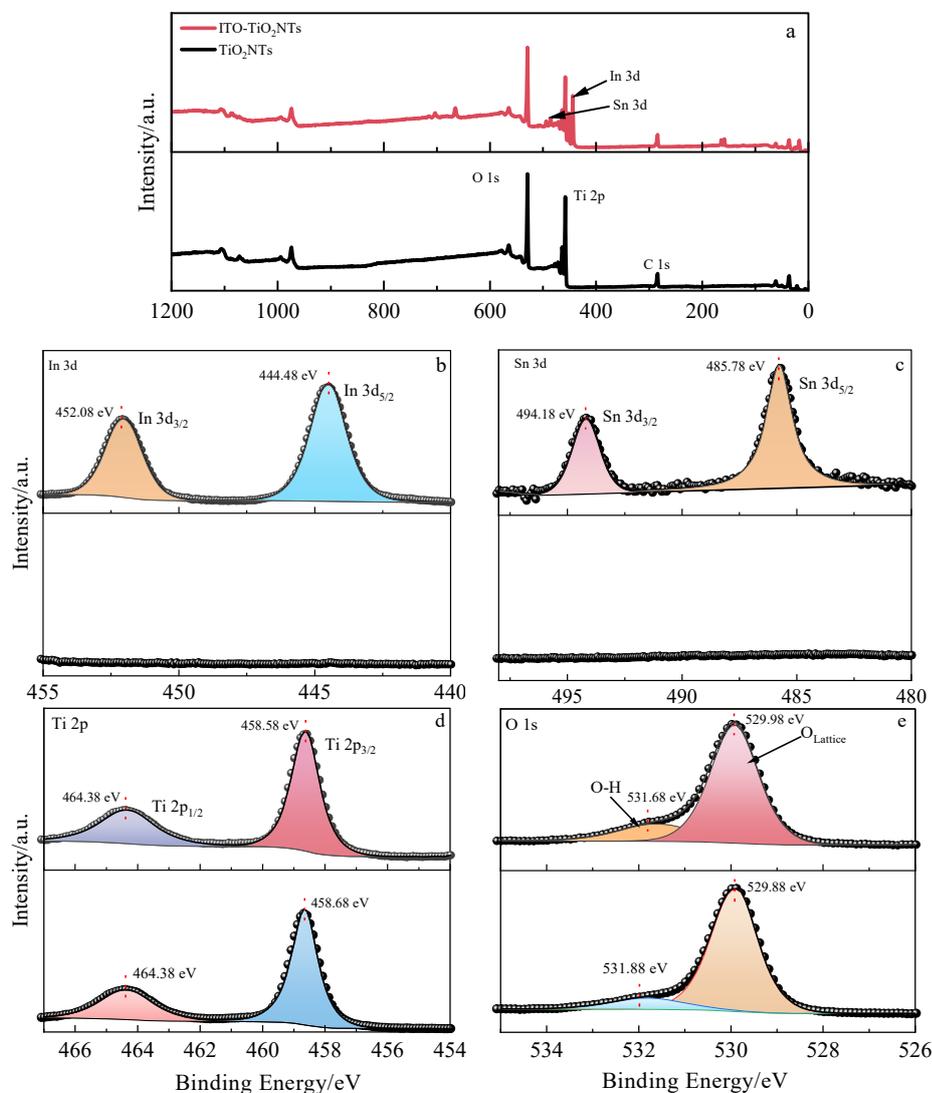


图 4 ITO- TiO_2 NTs 上和 TiO_2 NTs 下的 XPS 全谱及 In 3d, Sn 3d, Ti 2p, O 1s 图谱

Fig.4 XPS spectra of ITO- TiO_2 NTs and TiO_2 NTs: (a) survey XPS, (b) In 3d, (c) Sn 3d, (d) Ti 2p, and (e) O 1s

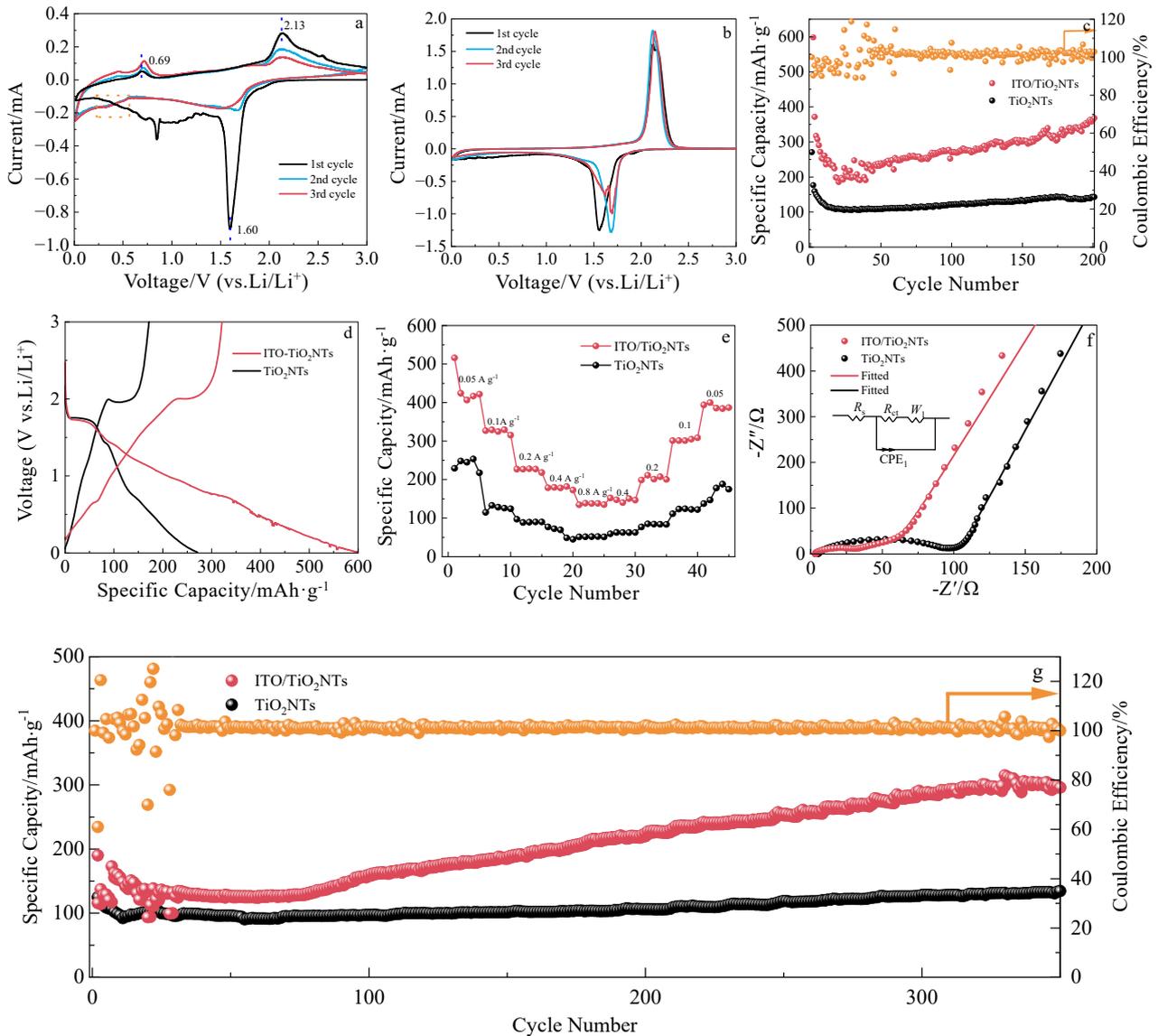


图 5 0.1 mV·s⁻¹时 ITO-TiO₂NTs 和 TiO₂NTs 的 CV 曲线；0.05 A·g⁻¹时的循环性能和恒流放电-充电曲线；不同电流速率下的倍率性能；ITO-TiO₂NTs 和 TiO₂NTs 的 Nyquist 曲线；0.2 A·g⁻¹时的长循环性能

Fig.5 CV curves of ITO-TiO₂NTs and TiO₂NTs at 0.1 mV·s⁻¹ (a-b); cycling performance at 0.05 A·g⁻¹ (c) and constant current discharge-charge curves (d); rate performance at different current rates (e); ITO-TiO₂NTs and Nyquist plot studies of TiO₂NTs (f); long cycling performance at 0.2 A·g⁻¹ (g)

218.1、172.8、134.9 mAh·g⁻¹。当电流倍率恢复到 0.05 A·g⁻¹ 时，容量为 386.7 mAh·g⁻¹。电化学阻抗谱 (EIS) 研究了反应动力学，图 5f 比较了 ITO-TiO₂NTs 和 TiO₂NTs 电极的 Nyquist 曲线。拟合图在高频区域为半圆，反映电极-电解质界面的电荷转移电阻 (R_{ct})，低频区域为直线，对应 Warburg 电阻 (Z_w) [36]。 R_{ct} 仅为 20.73 Ω ，这是形成 ITO 同轴结构的结果。同轴结构不仅促进了电极-电解质界面的电荷运输，还增强了整个电极内的电子/离子运输，从而提高了储锂性能。此外，研究了该材料在更大电流密度下的长循环稳定性。在 0.2 A·g⁻¹

的电流密度下，ITO-TiO₂NTs 在 350 次循环后表现出 295.9 mAh·g⁻¹ 的高容量(图 5g)，容量随循环次数增加，不断增加，这可能是由于 ITO-TiO₂NTs 随着反应不断进行，被逐渐活化造成的，表明 ITO-TiO₂NTs 具有优异的循环稳定性。

为了研究 ITO-TiO₂NTs 的锂存储机制，在 0.1~1.0 mV·s⁻¹ 的不同扫描速率下进行了 CV 测试。从图 6a 可以看出，CV 曲线具有相似的曲线，峰值电流随扫描速率的增加而稳定增加，峰值电位向较高电位偏移，这与方程一致[37]。

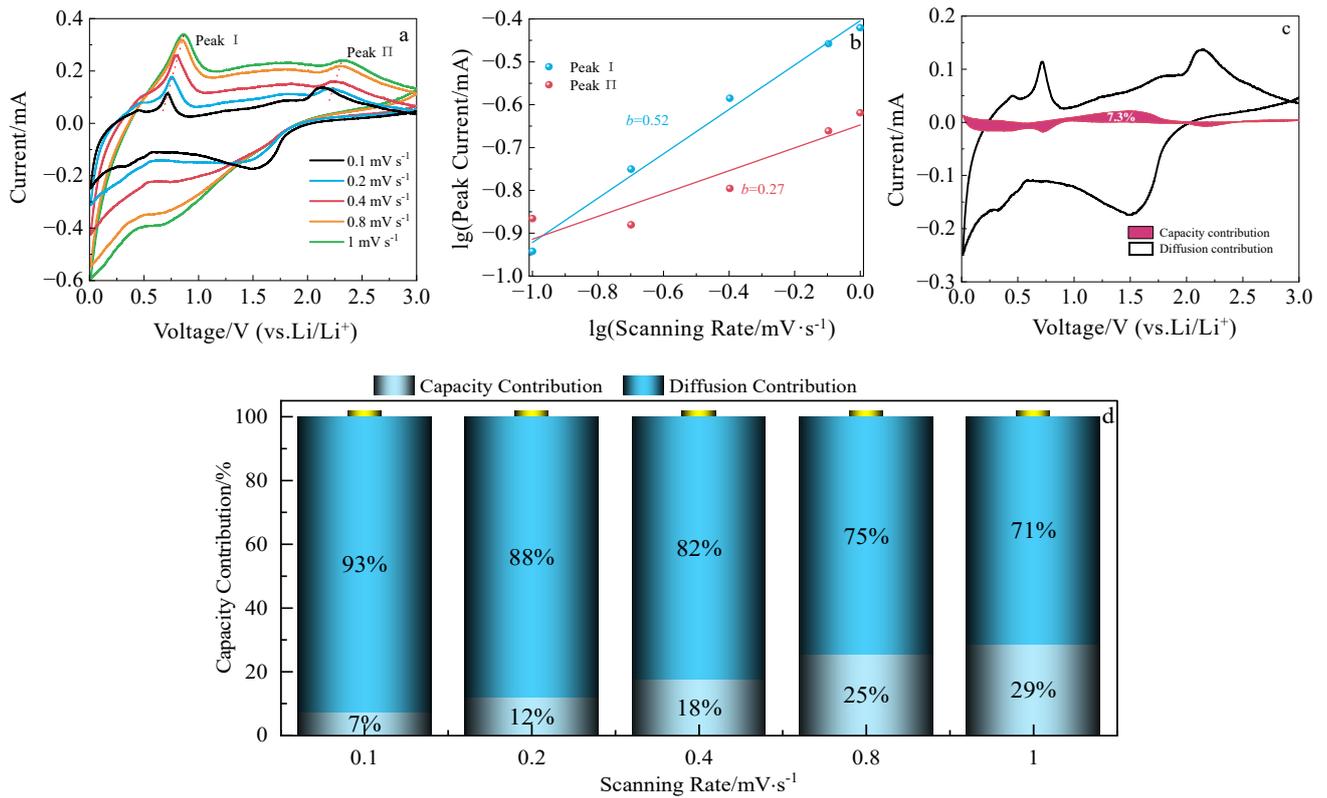


图 6 不同扫描速率 ITO-TiO₂NTs 的 CV 曲线；拟合的 lgv-lgi 图；0.1 mV·s⁻¹ 时的电容贡献；ITO-TiO₂NTs 在不同扫描速率下的电容性和扩散控制容量贡献

Fig.6 CV curves of ITO-TiO₂NTs at different scanning rates (a), fitted lgv-lgi diagram (b), and capacitance contribution at 0.1 mV·s⁻¹ (c), capacitance and diffusion control capacity contributions of ITO-TiO₂NTs at different scanning rates (d)

$$i = av^b \quad (1)$$

其中 i 为峰值电流, v 为扫描速率, a 和 b 为可变参数。 b 值表示扩散和电容控制的锂化过程的百分比。为了求出 b 的值, 可以将方程转换为:

$$\lg i = b \lg v + \lg a \quad (2)$$

由上式可知, $\lg i$ vs $\lg v$ 与阳极峰值电流和阴极峰值电流有关, b 值可由斜率计算, 如图 6b 所示。I 峰的 b 值为 0.52, 证实了 ITO-TiO₂NTs 中存在扩散行为, 而 II 峰的 b 值为 0.27, 证实了 ITO-TiO₂NTs 的插层过程占主导地位^[38]。图 6c 显示了扫描速率为 0.1 mV·s⁻¹ 时电容电荷存储对总电容的贡献 (红色阴影区域), 电容贡献率为 7.3%。在 0.1~1.0 mV·s⁻¹ 的不同扫描速率下电容的贡献如图 6d 所示。随着扫描速率的增加, ITO-TiO₂NTs 的电容贡献分别为 7%、12%、18%、25% 和 29%, 表明 ITO-TiO₂NTs 电极的倍率能力增强主要是由于更高的电容控制过程。

3 结 论

1) 通过真空机械压注和随后的退火处理制备的

ITO-TiO₂NTs 具有同轴结构。

2) 在 0.2 A·g⁻¹ 的高电流速率下, ITO-TiO₂NTs 的比容量为 295.9 mAh·g⁻¹。锂存储机制研究表明 ITO-TiO₂NTs 电极的倍率能力增强主要是由于更高的电容控制过程。

3) 真空机械压注法为管状阵列薄膜材料的改性提供了一种新的方法。

参考文献 References

[1] Tarascon J M, Armand M. *Nature*[J], 2001, 414(6861): 359
 [2] Goodenough J B, Kim Y. *Chemistry of Materials*[J], 2010, 22 (3): 587
 [3] Amine K, Kanno R, Tzeng Y. *MRS Bulletin*[J], 2014, 39(5): 395
 [4] Yoshino A. *Angewandte Chemie International Edition*[J], 2012, 51(24): 5798
 [5] Larcher D, Tarascon J-M. *Nature Chemistry*[J], 2015, 7(1): 19

- [6] Yang Liangwei(杨良伟), Chen Haoran(陈昊然), Jin Xin(金鑫) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2022, 51(3): 821
- [7] Jin Y, Zhu B, Lu Z V *et al. Advanced Energy Materials*[J], 2017, 7(23): 1700715
- [8] Su X, Wu Q L, Li J C *et al. Advanced Energy Materials*[J], 2014, 4(1): 1300882
- [9] Yoshio M, Wang H, Fukuda K *et al. Journal of the Electrochemical Society*[J], 2002, 149(12): A1598
- [10] Li W H, Sun X L, Yu Y. *Small Methods*[J], 2017, 1(3): 1600037
- [11] Tian H J, Xin F X, Wang X L *et al. Journal of Materiomics*[J], 2015, 1(3): 153
- [12] Liu M X, Ma X M, Gan L H *et al. Journal of Materials Chemistry A*[J], 2014, 2(40): 17107
- [13] Wang G, Wang B, Wang X *et al. Journal of Materials Chemistry*[J], 2009, 19(44): 8378
- [14] Derrien G, Hassoun J, Panero S *et al. Advanced Materials*[J], 2007, 19(17): 2336
- [15] Xu Y H, Liu Q, Zhu Y J *et al. Nano Letters*[J], 2013, 13(2): 470
- [16] Su D W, Dou S X, Wang G X. *Chemistry of Materials*[J], 2015, 27(17): 6022
- [17] Xiong Y, Qian J F, Cao Y L *et al. ACS Applied Materials & Interfaces*[J], 2016, 8(26): 16684
- [18] Liang S, Wang X, Cheng Y J *et al. Energy Storage Materials*[J], 2022, 45: 201
- [19] Song T, Paik U. *Journal of Materials Chemistry A*[J], 2016, 4(1): 14
- [20] Cao Xinyue(曹馨月), Tang Xiaoning(唐晓宁), Ma Hao(马浩). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2022, 51(10): 3001
- [21] Wei Mian(魏冕), Li Jinting(李金庭), Zhou Yun(周赟) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2022, 51(10): 3819
- [22] Chen J S, Lou X W. *Electrochemistry Communications*[J], 2009, 11(12): 2332
- [23] Hwang J Y, Myung S T, Lee J H *et al. Nano Energy*[J], 2015, 16: 218
- [24] Yang H, Lan C K, Duh J G. *Journal of Power Sources*[J], 2015, 288: 401
- [25] Han H, Song T, Bae J Y *et al. Energy & Environmental Science*[J], 2011, 4(11): 4532
- [26] Lee J, Chen Y M, Zhu Y *et al. ACS Applied Materials & Interfaces*[J], 2014, 6(23): 21011
- [27] Fu W, Li Y, Chen M S *et al. Journal of Power Sources*[J], 2020, 468: 228363
- [28] Tavakkoli N, Soltani N, Tabar Z K *et al. Chemical Papers*[J], 2019, 73: 1377
- [29] Suo J, Jiao K X, Fang D *et al. Vacuum*[J], 2022, 204: 111338
- [30] Xu H J, Wang L, Zhong J *et al. Energy & Environmental Materials*[J], 2020, 3(2): 177
- [31] Jiang W Q, Xiong D P, Wu S S *et al. Ceramics International*[J], 2022, 48(18): 27174
- [32] Chen J J, Zeng T F, Chang S Y *et al. Energy Technology*[J], 2022, 10(11): 2200494
- [33] Wachtler M, Besenhard J O, Winter M. *Journal of Power Sources*[J], 2001, 94(2): 189
- [34] Ho W H, Li C F, Liu H C *et al. Journal of Power Sources*[J], 2008, 175(2): 897
- [35] Yang R, Zheng J, Huang J *et al. Electrochemistry Communications*[J], 2010, 12(6): 784
- [36] Bae S H, Karthikeyan K, Lee Y S *et al. Carbon*[J], 2013, 64: 527
- [37] Panda M R, Ghosh A, Kumar A *et al. Nano Energy*[J], 2019, 64: 103951
- [38] Paulraj V, Kavibharathy K, Kumaran V *et al. Ceramics International*[J], 2022, 48(19): 27922

Lithium Storage Properties of Coaxial ITO-TiO₂ Nanotube Composites

Chen Junjun¹, Wang Mengtao¹, Li Guangzhong², Li Fengxian¹, Liu Yichun¹, Bu Hengyong¹, Li Caiju¹, Fang Dong¹,
Olim Ruzimuradov³

(1. Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

(2. Northwest Institute of Nonferrous Metals Research, Xi'an 710016, China)

(3. Turin Polytechnic University, Tashkent 100095, Uzbekistan)

Abstract: TiO₂ anode has received wide attention because of its good structural stability and safety during the charging and discharging of lithium-ion battery. However, the inherent poor conductivity of TiO₂ limits its capacity and cycling stability at high current densities. In this paper, coaxial indium tin oxide-TiO₂ nanotube complexes (ITO-TiO₂NTs) were prepared by vacuum mechanical press injection method and subsequent annealing treatment. As an anode material for Li-ion batteries, ITO-TiO₂NTs exhibit a high capacity of 295.9 mAh·g⁻¹ after 350 cycles with the current density of 0.2 A·g⁻¹. The ITO acts as a conductive core in the three-dimensional structure, which improves the overall conductivity and which facilitates the fast electron and Li-ion transfer, thus improving the cycling stability and multiplicity performance of the composite. The vacuum mechanical press injection method is simple and efficient for composite modification of TiO₂ nanotube array thin film materials.

Keywords: ITO; TiO₂ nanotube arrays; vacuum mechanical press injection method; lithium-ion battery

Corresponding author: Fang Dong, Ph. D., Professor, Faculty of Materials Science and Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, P. R. China, E-mail: fangdong@kust.edu.cn