

无定形碳包覆的 TiO₂ 纳米管阵列的制备及表征

刘佳孟^{1,2}, 郭 飞^{1,2}, 张王刚^{1,2}, 王红霞^{1,2}

(1. 太原理工大学 材料科学与工程学院, 山西 太原 030024)
(2. 新材料界面科学与工程教育部重点实验室, 山西 太原 030024)

摘 要: 通过将水热碳化法和阳极氧化法相结合制备了具有良好电化学性能的无定形碳包覆的混晶型 TiO₂ 纳米管阵列 (C@TNTs)。利用扫描电镜(SEM)、拉曼光谱(Raman)、X 射线衍射(XRD)、透射电镜(TEM)和 X 射线光电子能谱(XPS)及电化学测试等表征方法对未修饰的 TNTs 试样和在 550、650 和 750 °C 退火温度下得到的无定形碳修饰的 C@TNTs 分别进行了表征。结果表明: 水热碳化法可以将厚度为 3.4~6.8 nm 无定形碳层均匀地包覆在 TiO₂ 纳米管阵列上, 却不会影响其形貌和结构; 其中 C@TNTs-550、C@TNTs-650 和 C@TNTs-750 在电流密度为 0.1 mA·cm⁻² 时的放电比电容分别为 2.83、6.52 和 1.48 mF·cm⁻², 相较于未修饰前的 TNTs 分别提升了约 27、64 和 14 倍; 此外, 在 TiO₂ 纳米管阵列中引入一定量的金红石相有利于其电化学性能的提升。

关键词: 水热碳化; 阳极氧化法; 无定形碳; TiO₂ 纳米管阵列; 电化学性能

中图分类号: TB383

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2020)12-4303-08

在能源储存领域中, 超级电容器以其大的功率密度这一优点备受研究人员关注。其中在双电层超级电容器中, 碳材料一直都是电极材料的主要研究对象, 但其普遍存在制备工艺复杂、原材料环境友好性较差的问题, 此外碳材料的形貌会对超级电容器性能产生明显的影响。其中常见的活性炭电极尽管成本较低但形貌可控性差; 而碳纳米管和石墨烯等在形貌上具有高度可控性的碳材料, 高昂的成本制约其在日常生活中的普及^[1,2]。因此, 寻找制备工艺简单、形貌稳定性和可控性高、环境友好性高以及成本低廉的电极材料十分必要。

其中, 基于 TiO₂ 纳米管阵列的超级电容器逐渐引起研究人员的关注。首先, 阳极氧化法制备的 TiO₂ 纳米管阵列, 其成本低廉, 无毒, 形貌可控性高(管长和管径), 具有较大的比表面积, 优异的物理化学稳定性和环境友好性等众多优点; 而且得益于阳极氧化法这一独特的制备工艺, 使得 TiO₂ 纳米管阵列可以直接做电极片使用, 避免了传统电极在组装过程中粘结剂和集流体的使用; 此外, 这种具有较大的比表面积、高度有序且单向开口式的中空管状结构, 不仅能够提供足够多的电化学反应位点并且能够为电荷转移提供有序的扩散路径。但 TiO₂ 较弱的电化学活性和较差的电

导率使得 TiO₂ 纳米管阵列基的超级电容器仅有很小的比电容, 这严重限制了这类超级电容器的实际应用^[3,4]。针对这一问题, 研究人员通过一系列方法对 TiO₂ 纳米管阵列进行改性后得到了具有较高比容量的改性电极。其中, 将 TiO₂ 纳米管阵列与碳材料复合是解决 TiO₂ 纳米管阵列导电性较差问题的有效途径之一。Gao 等^[5]通过将多壁碳纳米管(MWNTs)负载在 TiO₂ 纳米管阵列上, 制备得到的 MWNTs-TiO₂ NTs 电极在电流密度为 0.1 mA·cm⁻² 时, 放电比电容达到 4.4 mF·cm⁻²。Zheng 等^[6]以甲烷气作碳源, 通过等离子化学气相沉积方法得到无定形碳修饰的 TiO₂ 纳米管阵列, 改性后电极的放电比电容提升了 30 多倍。这类研究充分证明了 TiO₂ 纳米管阵列在超级电容器领域中的应用前景。

本研究通过水热碳化法、阳极氧化法和高温退火工艺相结合的简单方法制备无定形碳包覆的混晶型 TiO₂ 纳米管阵列。首先, 这一工艺充分利用了 TiO₂ 纳米管阵列高度有序的特点; 同时还发挥了水热碳化法在制备碳材料时简便、高效、反应条件温和、安全性高和环境友好性等优点^[7-10]。制备得到的 C@TNTs-650 在电流密度为 0.1 mA·cm⁻² 时的放电比电容 6.52 mF·cm⁻² 相较于未修饰前的 TiO₂ 纳米管阵列(TNTs)的

收稿日期: 2019-12-19

基金项目: 山西省自然科学基金(201801D221140, 201801D121099); 山西省人才专项(优秀人才科技创新)(201705D2011007); 山西省科学仪器设备共享服务平台项目(201805D141005)

作者简介: 刘佳孟, 男, 1994 年生, 硕士, 太原理工大学材料科学与工程学院, 山西 太原 030024, E-mail: 15735518961@163.com

比电容提升了 64 倍。

1 实验

试样制备过程大致分为 TiO₂ 纳米管阵列的制备、TiO₂ 纳米管阵列的水热碳包覆 2 个步骤。

实验中采用二次阳极氧化法制备 TiO₂ 纳米管阵列。将整张 Ti 片(纯度 99.99%, 西北有色金属研究院)裁剪成规整的 10 mm×30 mm×0.1 mm; 然后依次在去离子水、丙酮、无水乙醇中分别超声清洗 30 min, 干燥后备用。其中阳极氧化法制备 TiO₂ 纳米管阵列的实验装置如图 1 所示。阳极氧化的具体过程如下: 先配制体积比(CH₂OH)₂:H₂O=98:2, NH₄F=0.27% (质量分数)的标准电解液, 然后电源正极接 Ti 片(工作电极), 电源负极接 Pt 片(对电极), 并将电解池置于水浴锅中在 30 °C 恒温下缓慢磁力搅拌; 打开电源后, 在恒压 50 V 条件下将 Ti 片电化学氧化 60 min, 结束后将其在去离子水中超声处理完全去除一次氧化形成的薄膜, 随后在相同的条件下进行二次氧化。电化学氧化结束后进行清洗、干燥, 然后将其置于箱式退火炉中退火处理, 其中退火温度 450 °C, 升温速率为 2 °C·min⁻¹, 保温时间 3 h, 退火气氛为空气。

实验中通过水热碳化法在 TiO₂ 纳米管阵列表面包覆了一层无定形的碳层。具体过程如下: 室温配制 60 mL 0.05 mol/L 的葡萄糖溶液, 搅拌至透明后转移至 100 mL 的反应釜内衬中; 随后将空气退火后的 Ti 片置于内衬中, 并用不锈钢外套进行紧固、密封后, 将其置于 200 °C 下的恒温烘箱中保温 10 h; 最后将水热碳化处理后的试样分别置于 550、650 和 750 °C 氩气气氛下的管式炉中保温 3 h, 其中升温速率为 2 °C·min⁻¹, 即可得到碳包覆的混晶型 TiO₂ 纳米管电极(C@TNTs), 试样分别标记为 C@TNTs-550、C@TNTs-650 和 C@TNTs-750, 对照电极的制备除了氩气气氛退火温

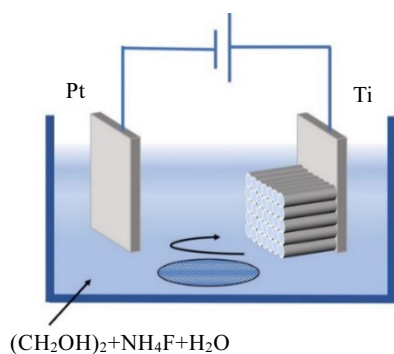


图 1 阳极氧化的装置简图

Fig.1 Sketch of anodic oxidation device

度为 650 °C 和不进行水热处理外, 其余实验条件均一致, 试样标记为 TNTs。

实验表征过程中用到的仪器设备及参数如下: Rigaku SmartLab 型 X 射线衍射仪(XRD), 相关参数为: Cu 靶 K α , 扫描范围 $2\theta=20^{\circ}\sim 80^{\circ}$, 扫描步速 $8^{\circ}\cdot\text{min}^{-1}$, 步长 0.1° ; Tescan MIRA3 LMH 型场发射扫描电子显微镜(SEM), 相关参数为: 工作电压 10 kV, 束流强度 10 nA; JEOL 2100F 型透视电子显微镜(TEM), 相关参数为: 工作电压 200 kV; Escalab 250 型 X 射线光电子能谱仪(XPS), 相关参数: 激发源为 Al K α , 倍冲电压 3.0 kV; Edinburgh RM5 型拉曼光谱仪(Raman); 上海辰华 CHI-660D 型电化学工作站, 其中: 电势窗口为 0~0.8 V。

2 结果与讨论

2.1 形貌分析

图 2 所示为实验中所制备试样的纳米管阵列的形貌。图 2a~2c 中的 TNTs、C@TNTs-550 和 C@TNTs-650 的纳米管表面均较为平整且彼此相连构成网状孔洞结构, 管径约为 61 nm, 管长约为 $8.50\pm 0.20\ \mu\text{m}$, 这说明水热碳化处理并不会对纳米管阵列的结构产生明显的影响。此外, 从图 2d 中可以看出 750 °C 退火后的纳米管阵列的表面形貌和管长均发生了变化, 这是由于在过高的退火温度下退火时纳米管阵列的机械强度受到破坏后导致其发生了塌陷。图 3 所示为 C@TNTs-650 电极截面的 EDS 能谱。从面扫图上可以看出, TiO₂ 纳米管阵列上的 C 元素均匀分布, 证明了水热碳化处理确实是一种有效的包覆方法。而线扫图上 TiO₂ 纳米管阵列的管口处 C 元素强度略有增加, 这可能是由于纳米管阵列周围溶液中的葡萄糖在发生分子间脱水缩合反应时会在纳米管管口处发生聚合吸附形成薄碳片, 图 2b~2d 中均可以看到这类产物。

2.2 元素价态分析

图 4 为 TNTs 和 C@TNTs-650 试样的 XPS 能谱。在图 4c 的 Ti 2p 的高分辨图谱上, 可以看出 Ti 2p 的峰没有发生明显的改变; 图 4d 中 531.2 eV 处 O 1s 的 -OH 基团峰变强, 这可能是葡萄糖发生分子间脱水过程中会在纳米管表面吸附 -OH 基团, 这类基团浓度的增加可以促进充放电过程中电极对异种电荷的吸附, 进而有利于提高电极储存电荷的能力^[11]。总之水热碳化处理并不会影响 TiO₂ 纳米管阵列的元素价态, 表明水热碳化处理过程是一种通过表面修饰来对 TiO₂ 纳米管阵列进行改性的有效方法。

2.3 X 射线衍射和拉曼光谱分析

如图 5a 所示为试样的 XRD 图谱。图上除 Ti 基底的衍射峰外, 其余衍射峰分别对应于锐钛矿相和金红

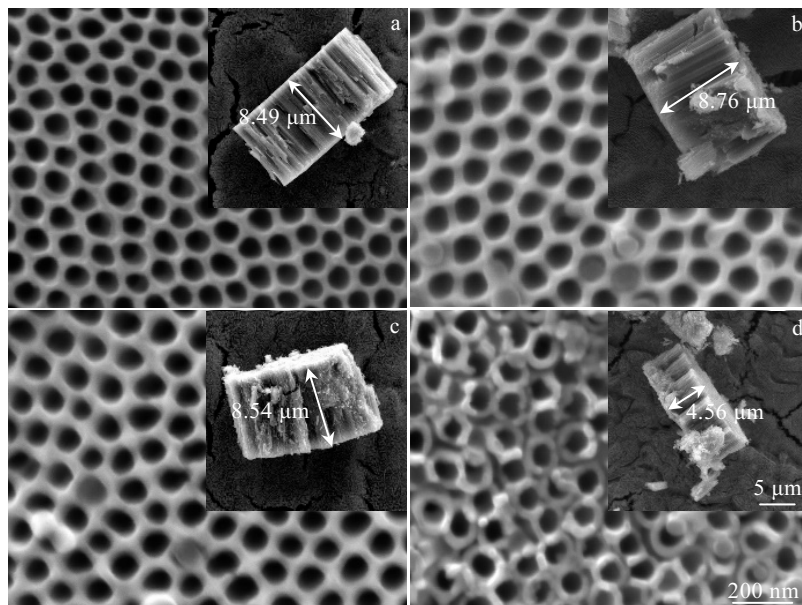


图 2 TNTs, C@TNTs-550, C@TNTs-650 和 C@TNTs-750 试样的 SEM 照片
Fig.2 SEM images of TNTs (a), C@TNTs-550 (b), C@TNTs-650 (c), and C@TNTs-750 (d)

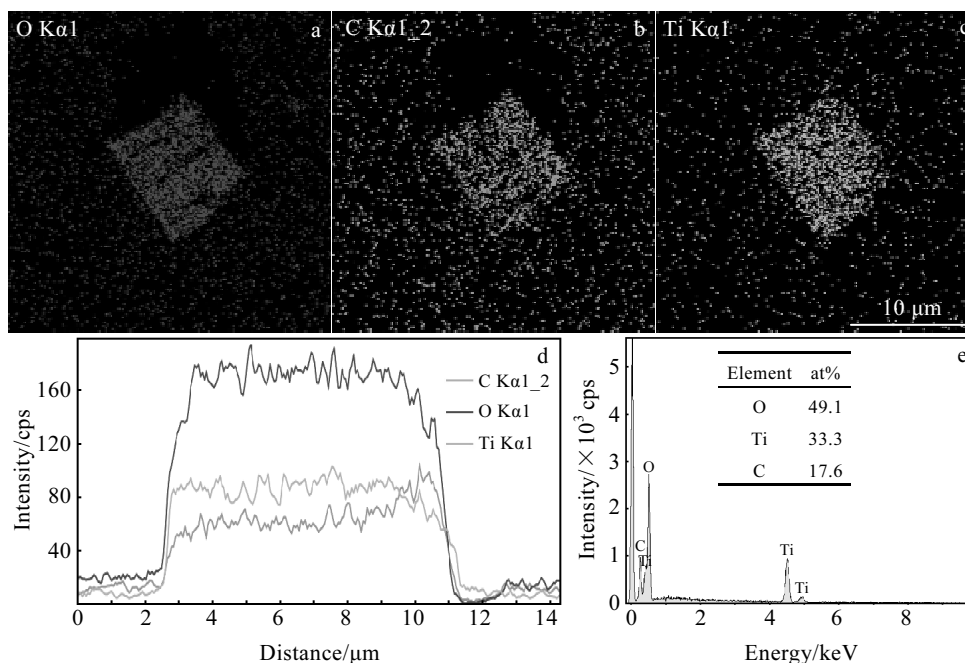


图 3 C@TNTs-650 的 EDS 能谱分析
Fig.3 EDS element maps of O (a), C (b), and Ti (c) in C@TNTs-650; EDS element line scanning (d) and main element content (e) of C@TNTs-650

石相, 其中 25.3°、37.8°、48°、54°和 62.7°的衍射峰分别对应锐钛矿相的(101)、(004)、(200)、(105)、(116)和(204)晶面(JCPDS NO.78-2486); 而 27.4°、36.1°和

56.6°的衍射峰分别对应金红石相的(110)、(101)和(220)晶面(JCPDS NO.84-1283)。首先, 在 Ar 气氛、同一退火温度(650 °C)下得到的 TNTs 和 C@TNTs-650 在衍

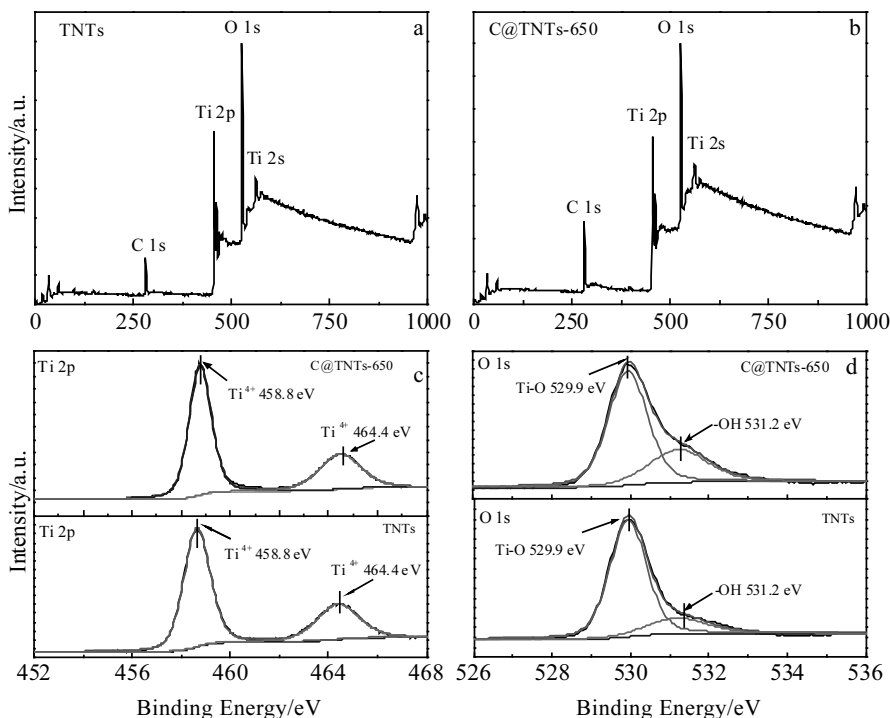


图 4 TNTs 和 C@TNTs-650 的 XPS 图谱

Fig.4 Full XPS spectra of TNTs (a) and C@TNTs-650 (b); high resolution XPS spectra of Ti 2p (c) and O 1s (d) for TNTs and C@TNTs-650

射峰的位置和峰强度上没有明显的变化且没有明显的碳峰出现,表明水热碳化处理并不会影响到 TiO₂ 的晶型结构。而对比不同退火温度得到的 C@TNTs 的 XRD 图谱可以看出,伴随着退火温度的增加, TiO₂ 纳米管阵列中的金红石相含量逐渐增加,说明锐钛矿相到金红石相的相转变过程与温度有密切关系。通过 Jade 6 软件采用 RIR 计算方法计算了锐钛矿相和金红石相的相对含量,具体数值见表 1。在图 5b 的 C@TNTs-650 的拉曼光谱上,谱线 1344 和 1586 cm⁻¹ 分别是碳材料的典型特征峰(D 峰和 G 峰),其 I_D/I_G 的比值(面积比)约为 2.03。一般来说, D 峰是石墨边缘、空位等无序碳原子以 SP³ 杂化振动产生的缺陷特征峰, G 峰是二维空间中六方晶格上以 SP² 方式有序杂化的碳原子在面内振动产生的缺陷峰,而且通常用 I_D/I_G 来粗略地衡量石墨晶型结构缺陷的强弱^[12-15]。I_D/I_G 的比值越大表明石墨结构化较低, Raman 光谱上的 D 和 G 的特征峰出现证明 C@TNTs-650 电极上的无定形碳确实存在,虽然无定形碳有一定程度的石墨化但并未完全的形成石墨化结构。

2.4 TEM 分析

图 6a~6d 为 C@TNTs-650 电极的 TEM 和 HRTEM 图。从图 6b 中可以看出 TiO₂ 纳米管阵列表面明显地

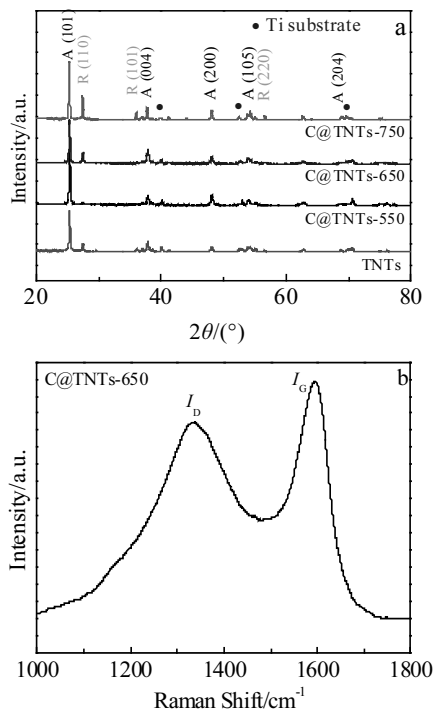


图 5 所制备试样的 XRD 图谱和 C@TNTs-650 的 Raman 光谱
Fig.5 XRD patterns of as-prepared samples (a) and Raman spectrum of C@TNTs-650 (b)

表 1 所制备试样中相的相对含量

| Phase | TNTs | C@TNTs-550 | C@TNTs-650 | C@TNTs-750 |
|---------|------|------------|------------|------------|
| Anatase | 90.4 | 97.4 | 91.2 | 45.0 |
| Rutile | 9.6 | 2.6 | 8.8 | 55.0 |

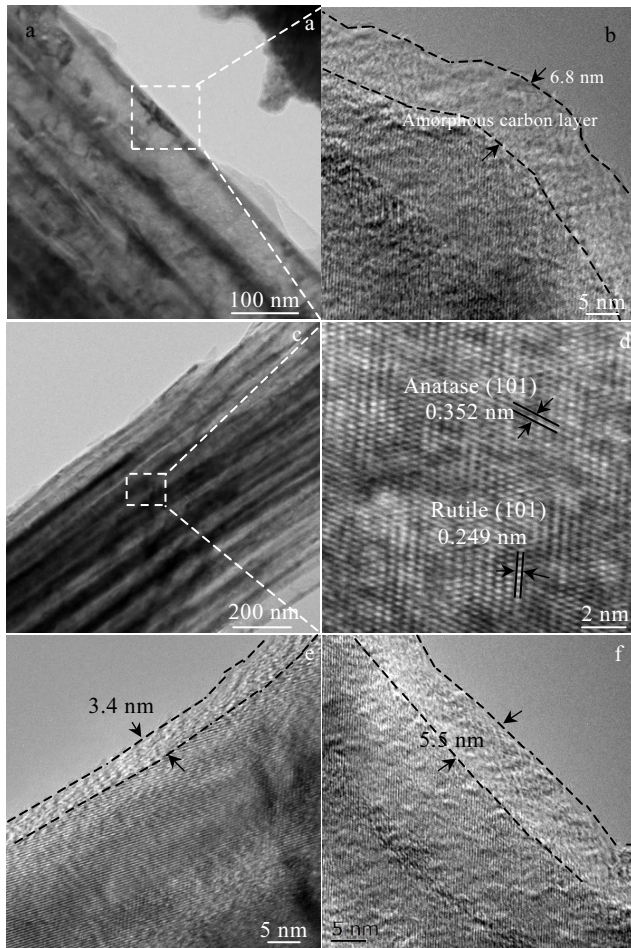


图 6 C@TNTs 的 TEM 和 HRTEM 图

Fig.6 TEM images (a, c) of C@TNTs-650 and HRTEM images of C@TNTs-650 (b, d), C@TNTs-550 (e), and C@TNTs-750 (f)

被一层较为均匀的无定形碳层包覆，这表明了水热碳化法同样可以用来制备包覆材料。图 6d 中 C@TNTs-650 的高分辨条纹中分别出现了锐钛矿相的(101)晶面和金红石相的(101)晶面，这与 XRD 分析相一致，证明在 TiO₂ 纳米管阵列中两相混合存在。图 6e 和 6f 分别为 C@TNTs-550 和 C@TNTs-750 的 HRTEM 图，从图上可以看出，C@TNTs-550 电极 TiO₂ 纳米管阵列上的无定形碳层厚度最薄，约为 3.4 nm，伴随着温度的升高无定形碳层厚度明显增加，在 650 °C 时厚度达到最大，约为 6.8 nm。

2.5 电化学性能分析

2.5.1 循环伏安法分析

图 7a 为所制备试样在扫速为 100 mV·s⁻¹ 时的循环伏安 (CV) 曲线。首先，TNTs、C@TNTs-550 和 C@TNTs-650 的 CV 曲线近似于矩形且具有良好的正负电位响应行为，这意味着其具有更好的电容行为和电化学活性。其中 C@TNTs-650 的 CV 曲线的积分面积最大，说明其具有最好的电荷储存能力；对于 C@TNTs-750 而言，其正电位响应能力较差，考虑到电极中的金红石相远多于锐钛矿相，而纯的金红石相的电阻率比锐钛矿相大，说明过多的金红石会造成电极内阻升高，使得电极呈现出小电流的特征。图 7b 中列举了 4 种电极在氧化过程中电流与扫速平方根的关系图，考虑到在过快的扫速下载流子的扩散问题，这里选用了 100 mV·s⁻¹ 的 CV 数据进行分析。从图上可以看出电流与扫速平方根呈明显的线性关系，这同样证明了电化学过程受到扩散控制，符合双电层电容器的典型特征^[16]。

2.5.2 恒流充放电分析

如图 8a 所示为所制备电极在电流密度 0.1 mA·cm⁻² 时的恒流充放电 (GCD) 曲线。首先，不同

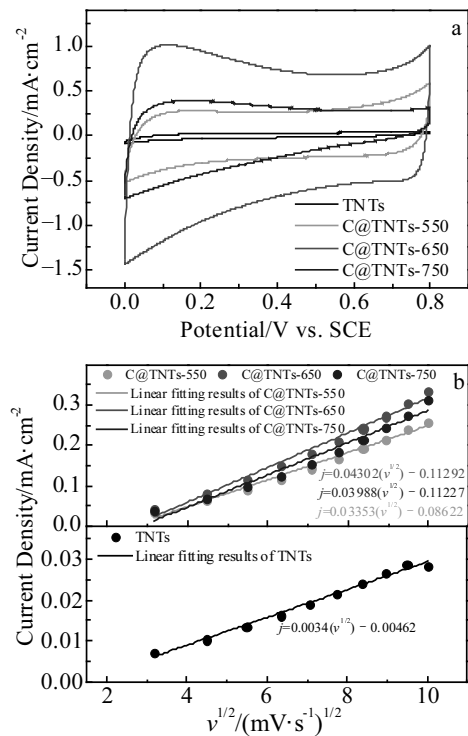


图 7 试样在扫速为 100 mV·s⁻¹ 时的 CV 曲线以及电极的氧化电流与扫速平方根的线性曲线

Fig.7 CV curves of electrodes under the scan rate of 100 mV·s⁻¹ (a) and plots of anodic current vs. square root of the potential scan rate of electrodes (b)

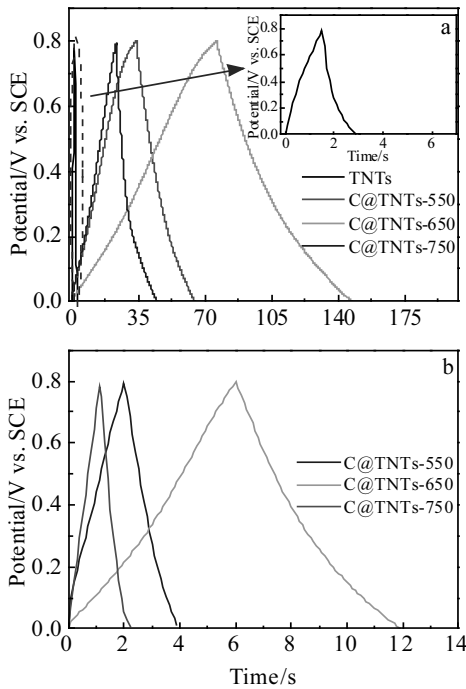


图 8 试样在不同电流密度下的恒流充放电(GCD)曲线

Fig.8 GCD curves of as-prepared samples at current densities of 0.1 mA·cm⁻² (a) and 1 mA·cm⁻² (b)

退火温度下得到的 C@TNTs 电极的充放电曲线呈现镜像对称, 构成一个等腰三角形, 且没有明显的充放电平台产生, 这表明这 3 种电极材料均具有典型的双电层电容的特征, 即在充放电过程中具有良好的电化学反应可逆性, 这与循环伏安法分析结果相一致。TNTs 的 GCD 曲线形状出现了内凹且没有线性对称, 这可能是由于其在充放电过程中存在不可逆容量, 它会造成其本身较小的放电比电容在放电过程中不断产生损失。此外, 利用公式(1)分别计算了所制备试样的放电比电容, 其中 C@TNTs-650 在 0.1 mA·cm⁻² 时放电比电容达 6.52 mF·cm⁻², 具体数值见表 2。

$$C = i_c \cdot \frac{2 \int V dt}{V_H^2 - V_L^2} \quad (1)$$

其中, C 为电极比电容, mF·cm⁻²; i_c 为电流密度, mA·cm⁻²; ∫Vdt 即为充/放电曲线与时间(t)之间所围成的面积; V_H 为电势窗口上限, V_L 为电势窗口下限, V。

相较于 TNTs 电极, 电流密度为 0.1 mA·cm⁻² 时 C@TNTs-550、C@TNTs-650 和 C@TNTs-750 的放电比电容分别提升了约 27、64 和 14 倍, 显然 C@TNTs 电极的超级电容器性能得到明显的改善, 证明通过水热碳化法对 TiO₂ 纳米管阵列进行了成功的修饰。这一性能的改善得益于纳米管阵列上包覆的无定形碳层,

表 2 不同电流密度下所制备试样的放电比电容

Table 2 Discharge specific capacitance of as-prepared samples at different current densities (mF·cm⁻²)

| Sample | 0.1 mA·cm ⁻² | 1 mA·cm ⁻² |
|------------|-------------------------|-----------------------|
| TNTs | 0.10 | - |
| C@TNTs-550 | 2.83 | 1.94 |
| C@TNTs-650 | 6.52 | 5.66 |
| C@TNTs-750 | 1.48 | 1.06 |

除了非晶碳层本身可以在充放电过程中提供更多的电化学反应活性位点从而贡献一部分电容量外; 非晶碳层内部各向同性的特点也能够为载流子的扩散提供更多的扩散路径, 加快了载流子在电解质溶液和电极之间的交换过程。C@TNTs-650 和 C@TNTs-550 容量上的差异, 表明在 TiO₂ 纳米管阵列中引入一定量的金红石相可以提升其电化学性能, 这是由于金红石相的[TiO₆]八面体是共边连接, 不同于锐钛矿中[TiO₆]八面体的共顶点链接, 二者在载流子扩散上具有不同的性质。高温下当部分锐钛矿相逐渐向金红石相转变时, Ti-O 键会发生断裂并重新排列, 这一过程会在 TiO₂ 纳米管内部形成少量缺陷, 能够增加载流子数目; 此外, 金红石相的电子势高于锐钛矿相的电子势, 一定数量金红石的存在可以在电子传输过程中发挥桥梁作用并促使电子-空穴分离进而促进电子的传输过程^[17-19]; 同时 C@TNTs-650 上无定形碳层厚度的增加, 同样会提升电极的放电比电容。但由于在 750 °C 高温下相结构的快速转变使得金红石相含量大于锐钛矿相, 尽管此时 C@TNTs-750 的无定形碳层厚度仍比 C@TNTs-550 的无定形碳层厚度大, 但考虑到 TiO₂ 纳米管内部在相转变时产生了较多的缺陷, 过多的缺陷反而使得载流子扩散时容易发生电子-空穴的复合, 导致载流子扩散效率降低, 影响了 C@TNTs-750 电极在大电流密度(1 mA·cm⁻²)下载流子的扩散过程, 使得 C@TNTs-750 电极的放电比电容小于 C@TNTs-550 和 C@TNTs-650 电极。C@TNTs 电极上的无定形碳层改善了 TNTs 电极电容量小的问题, 同时还使得电极兼具了大电流面密度充放电的能力, 最大可达 1 mA·cm⁻²。图 8b 列举了 3 种 C@TNTs 电极在电流密度为 1 mA·cm⁻² 时的 GCD 曲线。可以看出 C@TNTs-650 电极此时还具有最大的充放电时间范围且放电比电容仍有 5.66 mF·cm⁻², 表明 C@TNTs-650 具有最好的电化学性能。表 3 中对比了不同改性方法后, TiO₂ 纳米管阵列的改性电极的放电比电容大小。

2.5.3 循环性能分析

考虑到电极循环稳定性是衡量电极性能的关键指标, 而 TNTs 电极的容量远小于无定形碳修饰后的 C@TNTs 电极, 图 9 主要对比了 3 种 C@TNTs 电极在

表 3 不同改性工艺后的 TiO₂ 纳米管阵列及其对应的面积比电容

| Sample | Post-treatment | Areal specific capacitance | Ref. |
|----------------------------|---|--|-----------|
| TNTs | Annealing in air | 0.97 mF·cm ⁻² at 0.05 mA·cm ⁻² | [20] |
| TNTs-Ar | Annealing in Ar atmosphere | 1.15 mF·cm ⁻² at 5 μA·cm ⁻² | [21] |
| H-TNTs | Electrochemical hydrogenation doping | 5.42 mF·cm ⁻² at 0.05 mA·cm ⁻² | [20] |
| | Annealing in H ₂ atmosphere | 4.64 mF·cm ⁻² at 5 mA·cm ⁻² | [22] |
| | Hydrogen plasma treatment | 1.10 mF·cm ⁻² at 1 mA·cm ⁻² | [23] |
| MWNTs-TiO ₂ NTs | Two-step approach by the principle that positive and negative charges attract each other | 4.4 mF·cm ⁻² at 0.1 mA·cm ⁻² | [5] |
| C-TNTs | Microwave plasma assisted chemical vapor deposition (MWCVD) with methane flow rate of 30 cm ³ /min | 2.5 mF·cm ⁻² at 20 μA·cm ⁻² | [6] |
| N-TNTs | Nitridation in an NH ₃ atmosphere | 3.95 mF·cm ⁻² at 0.2 mA·cm ⁻² | [24] |
| C@TNTs-650 | Hydrothermal carbonization and anodic oxidation | 6.52 mF·cm ⁻² at 0.1 mA·cm ⁻² | This work |

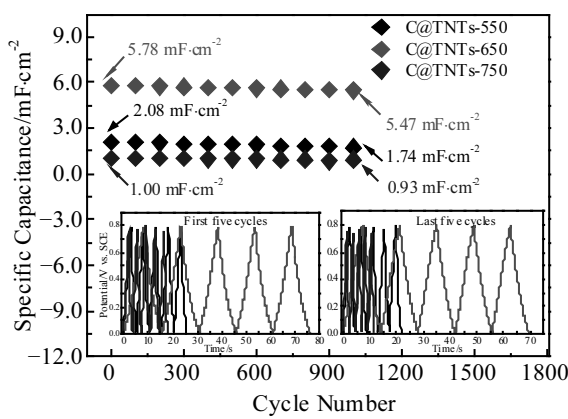


图 9 C@TNTs 电极的循环性能

Fig.9 Cyclic performance of C@TNTs electrodes

电流密度为 0.8 mA·cm⁻² 时进行 1000 次循环性能测试时的性能, 插图分别为循环开始和结束时 C@TNTs 电极分别进行 5 次循环的对比图。从图上可以看出 C@TNTs 电极均具有良好的循环稳定性, 在经过 1000 次的循环后放电比电容的保持率分别为 83.7%, 94.6% 和 93%。其中 C@TNTs-650 除了具有大的容量外还具有最好的可逆循环性能, 较高的放电比电容保持率也说明了通过水热碳化法在纳米管阵列表面包覆的无定形碳层在多次的循环过程中不会发生脱落。

2.5.4 交流阻抗谱分析

图 10 为试样的 Nyquist 图, 插图分别为高频区放大图和拟合等效电路。由图可以看出 C@TNTs 和 TNTs 电极在高频区呈现近似的直线, 表现出良好的电容材料特性。在拟合电路中: R_s 为溶液电阻, R_{ct} 为电极内部的电荷转移阻抗, R_c 为电极界面的电荷转移阻抗, C_1 为双电层电容, C_2 为赝电容, W 为韦伯阻抗。其中 TNTs、C@TNTs-550、C@TNTs-650 和 C@TNTs-750 的 R_{ct} 分别为 6301、1009、11.78、 1.48×10^4 Ω, 其中

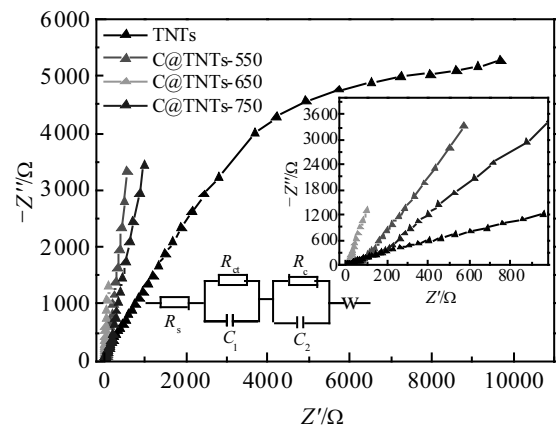


图 10 所制备试样的电化学阻抗图

Fig.10 Nyquist plots of as-prepared samples

C@TNTs-650 的电荷转移电阻最小, 表明其在水热碳化处理后在 650 °C 退火处理可以明显改善 TNTs 电极的电导率较差的问题。

3 结论

1) 通过将水热碳化法、阳极氧化法以及高温退火相结合成功制备了无定形碳包覆的混晶型 TiO₂ 纳米管阵列(C@TNTs), 纳米管阵列上包覆的碳层均匀分布且厚度为 3.4~6.8 nm, 但并未影响纳米管阵列的形貌和结构。

2) C@TNTs 电极上的无定形碳层改善了 TNTs 电极容量小的问题, 同时还使得电极兼具了大电流面密度充放电的能力, 最大可达 1 mA·cm⁻², 同时还具有了良好的循环稳定性, 其中 C@TNTs-650 具有最优的综合电化学性能, 其在 0.1 mA·cm⁻² 时放电比电容为 6.52 mF·cm⁻², 相较于 TNTs 电极提升了约 64 倍; 在循环过程中 C@TNTs-650 同样表现出优秀的放电比电容保持率, 为 94.6%, 同时其还具有小的内阻, 表现

出最好的导电性。

3) 退火温度的改变影响了 C@TNTs 中金红石相和锐钛矿相的相对含量, 证明在锐钛矿相中引入适量金红石相后, 二者的“协同作用”有利于提升 C@TNTs 的比电容。

参考文献 References

- [1] Gong Y N, Li D L, Luo C Z *et al.* *Green Chemistry*[J], 2017, 19(17): 4132
- [2] Zhu M, Weber C J, Yang Y *et al.* *Carbon*[J], 2008, 46(14): 1829
- [3] Salari M, Aboutalebi S H, Konstantinov K *et al.* *Physical Chemistry Chemical Physics*[J], 2011, 13(11): 5038
- [4] Yu C P, Wang Y, Zheng H M *et al.* *Journal of Solid State Electrochemistry*[J], 2017, 21(4): 1069
- [5] Gao Z H, Cui Z D, Zhu S L *et al.* *Journal of Power Sources*[J], 2015, 283: 397
- [6] Zheng L X, Wang C D, Dong Y C *et al.* *Applied Surface Science*[J], 2016, 362: 399
- [7] Juergen P, Barbara W, Robert K *et al.* *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*[J], 2017, 5(8): 6420
- [8] Qi Y J, Zhang M, Qi L *et al.* *RSC Advances*[J], 2016, 6(25): 20 814
- [9] Ma Q L, Yu Y F, Sindoro M *et al.* *Advanced Materials*[J], 2017, 29(13): 1 605 361
- [10] Deng J, Li M M, Wang Y. *Green Chemistry*[J], 2016, 18(18): 4824
- [11] Liu L, Chen X B. *Chemical Reviews*[J], 2014, 114(19): 9890
- [12] Xia Y, Mokaya R. *Advanced Materials*[J], 2004, 16(17): 1553
- [13] Yun Y S, Park M H, Hong S J *et al.* *ACS Applied Materials & Interfaces*[J], 2015, 7(6): 3684
- [14] Jawhari T, Roid A, Casado J. *Carbon*[J], 1995, 33(11): 1561
- [15] Hibino T, Kobayashi K, Heo P. *Electrochimica Acta*[J], 2013, 112: 82
- [16] Gao Y P, Wang C, Hu P F *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2019, 787: 944
- [17] Chen J Z, Yang H B, Tao H B *et al.* *Advanced Functional Materials*[J], 2016, 26(3): 456
- [18] Mi Y, Weng Y X. *Scientific Reports*[J], 2015, 5: 11 482
- [19] Scanlon D O, Dunnill C, Buckeridge J *et al.* *Nature Materials* [J], 2013, 12(9): 798
- [20] Wu H, Li D D, Zhu X F *et al.* *Electrochimica Acta*[J], 2014, 116: 129
- [21] Salari M, Aboutalebi S H, Chidembo A *et al.* *Physical Chemistry Chemical Physics*[J], 2012, 14(14): 4770
- [22] Lu X H, Wang G M, Zhai T *et al.* *Nano Letters*[J], 2012, 12(3): 1690
- [23] Xu J, Wu H, Lu L F *et al.* *Advanced Functional Materials*[J], 2013, 24(13): 1814
- [24] Xie Y B, Wang Y, Du H X. *Materials Science and Engineering B*[J], 2013, 178(20): 1443

Preparation and Characterization of TiO₂ Nanotube Arrays Coated with Amorphous Carbon

Liu Jiameng^{1,2}, Guo Fei^{1,2}, Zhang Wanggang^{1,2}, Wang Hongxia^{1,2}

(1. College of Materials Science and Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

(2. Key Laboratory of Interface Science and Engineering in Advanced Materials, Ministry of Education, Taiyuan 030024, China)

Abstract: An amorphous carbon-coated mixed-crystal TiO₂ nanotube array (C@TNTs) with good electrochemical performance was prepared by combining the hydrothermal carbonization method and anodizing method. Scanning electron microscopy (SEM), Raman spectroscopy (Raman), X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscopy (TEM), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), and electrochemical methods were used to characterize and analyze the unmodified TNTs sample and the C@TNTs samples obtained at annealing temperatures of 550, 650 and 750 °C. The results show that the amorphous carbon layer with the thickness of 3.4~6.8 nm can be coated uniformly on the TiO₂ nanotube arrays by the hydrothermal carbonization method, but the method does not affect the morphology and structure. The discharge capacitance of C@TNTs-550, C@TNTs-650 and C@TNTs-750 are 2.83, 6.52 and 1.48 mF·cm⁻² at current density of 0.1 mA·cm⁻², which are 27, 64 and 14 times higher than that of the unmodified TNTs, respectively. What's more, the introduction of a certain amount of rutile phase in TiO₂ nanotube arrays is conducive to the improvement in electrochemical performance.

Key words: hydrothermal carbonization; anodic oxidation method; amorphous carbon; TiO₂ nanotube array; electrochemical performance

Corresponding author: Wang Hongxia, Ph. D., Professor, College of Materials Science and Engineering, Key Laboratory of Interface Science and Engineering in Advanced Materials, Ministry of Education, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, P. R. China, E-mail: wanghxia1217@163.com