

择优取向对氢化 TiO₂ 纳米管阵列电化性能的影响

李文奕^{1,2}, 张王刚^{1,2}, 刘一鸣^{1,3}, 刘佳孟^{1,2}, 郭飞^{1,2}, 王红霞^{1,2}

(1. 太原理工大学, 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)

(3. 山西省分析科学院, 山西 太原 030006)

摘要: 氢化 TiO₂ 纳米管阵列具有良好的电化性能, 通过构筑 TiO₂<001>取向结构可进一步提高氢化 TiO₂ 纳米管阵列的电化性能。本研究以 Ti 为基底, 通过调节阳极氧化法醇-水配比及高温退火工艺的方法制备了具有不同取向程度的锐钛矿型 TiO₂ 纳米管阵列, 并对具有不同取向度的 TiO₂ 纳米管阵列进行相同工艺参数电化氢化处理, 利用 SEM、XPS、XRD、TEM 及电化测试等表征手段研究了制备工艺对取向结构的影响以及取向结构对氢化 TiO₂ 纳米管阵列电化性能的影响规律和作用机理。具有高度<001>择优取向结构的氢化 TiO₂ 纳米管阵列放电比容量达到了 17.31 mF·cm⁻², 其优异的电化性能主要归功于氢化与取向结构的协同效应。

关键词: 氢化; TiO₂ 纳米管阵列; <001>择优取向; 电化性能

中图法分类号: TN304

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2020)05-1643-07

TiO₂ 是一种重要的半导体功能材料。1972 年, Fujishima 和 Honda 发现金红石相 TiO₂ 在紫外光照射下可将水分解, 这一研究发现将 TiO₂ 带入了研究者的视野^[1]。目前在光催化降解有机物^[2]、光催化分解水^[3,4]以及太阳能电池^[5,6]等诸多领域都有了广泛而深入的研究。同时, 由于 TiO₂ 较低的制备成本, 相对简单的制备方法以及出色的电化稳定性, 使其在储能领域, 如作为锂离子电池、超级电容器电极材料, 也显示出很好的潜力^[7, 8]。尤其是通过阳极氧化法制备的 TiO₂ 纳米管阵列, 在继承了 TiO₂ 材料优点的同时还具有比表面积大、高度有序、无需粘接剂与集流体(Ti 片)直接相连等特点, 这样的结构可提供更多的电化活性位点并为电子的传输提供有序的路径, 与集流体之间无需额外的粘接剂, 也提高了充放电过程电子的传输效率。然而由于 TiO₂ 本身半导体的性质, 其禁带宽度较宽(约为 3.2 eV), TiO₂ 的导电率较差, 这也严重制约其在储能领域的应用。未经处理的 TiO₂ 纳米管的比容量仅为 911 μF·cm⁻²^[9]。

通过高还原性的氢气或强还原剂对 TiO₂ 进行处理, 在 TiO₂ 晶格中引入氧空位(V_O)形成缺陷结构是提高 TiO₂ 纳米管电化性能一种行之有效的方法^[10]。例如, TiO_{1.9995} 的导电率(10⁻¹ S·cm⁻¹)约为 TiO₂(<10⁻¹⁰ S·cm⁻¹)

的 10⁹, 就是通过 V_O 的引入使其导电性得到大幅度改善^[11]。这种处理通常被称为氢化(hydrogenated), 目前已引起大量研究者的关注。Wu 等^[12]首先通过等离子体注入的方法制备了氢化 TiO₂ 纳米管, TiO₂ 纳米管的电化性能得到了显著改善, 比容量达到了 7.22 mF·cm⁻²。之后他们^[13]又采用电化氢化的手段对 TiO₂ 纳米管进行了处理, 处理后的 TiO₂ 纳米管比容量为 18.93 mF·cm⁻²。Zhang^[14]等采用在 NaBH₄ 溶液中浸泡的方式也制备得到了氢化 TiO₂ 纳米管, 氢化后的 TiO₂ 纳米管比容量达到了 23.24 mF·cm⁻²。

然而目前研究工作主要局限于通过改变氢化手段来提高 TiO₂ 纳米管阵列的电化性能, 对 TiO₂ 本身晶体结构对氢化 TiO₂ 纳米管阵列的电化性能的影响缺乏深入的研究。而 TiO₂ 的晶体结构对其物理化学性质有着显著的影响。研究表明, 对于未氢化的 TiO₂ 纳米管阵列, 具有<001>择优取向结构或高度暴露高能{001}面的锐钛矿相 TiO₂ 具有更加优异的光电转化效率以及光催化活性^[15, 16]。对于氢化 TiO₂ 纳米管阵列而言, 构筑<001>取向是有可能进一步影响其电化性能。因此本实验通过调节阳极氧化电解液成分、高温退火工艺结合电化氢化的方法制备具有不同取向度的氢化 TiO₂ 纳米管阵列, 表征并讨论制备工艺参数

收稿日期: 2019-05-10

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: 李文奕, 男, 1994 年生, 硕士, 太原理工大学材料科学与工程学院, 新材料界面科学与工程教育部重点实验室, 山西 太原 030024, E-mail: liwenyi1126@126.com

对 TiO₂<001>择优取向的影响,研究锐钛矿<001>择优取向结构对氢化 TiO₂ 纳米管阵列超级电容器性能的影响规律和机理,这一研究对于设计制备高性能 TiO₂ 电极材料有重要的意义和参考价值。

1 实验

试样制备大致分为 Ti 片预处理、TiO₂ 纳米管的制备及 TiO₂ 纳米管的氢化几个步骤。

将厚度为 0.1 mm 的 Ti 片(纯度 99.99%,西北有色金属研究院)裁剪成尺寸为 30 mm×10 mm 小片,在去离子水(可加入少量洗洁精)、乙醇、丙酮中依次超声清洗 30 min 以去除表面油污。超声清洗后用去离子水冲洗干净置于烘箱中干燥备用。

采用二次阳极氧化法制备高度有序 TiO₂ 纳米管阵列,氧化装置如图 1 所示。电解液采用乙二醇((CH₂OH)₂)-氟化铵(NH₄F)体系,工作电极为 Ti 片,对电极为 Pt 片,保持两电极间距为 2 cm,氧化过程中伴随磁力搅拌。先将 Ti 片在氧化电压为 50 V 的条件下氧化 1 h,氧化结束后取出样品,用去离子水将表面残余电解液冲洗干净后再置于去离子水中进行超声处理,将一次氧化生成的氧化膜去除,之后用去离子水冲洗干净并吹干再在相同条件下进行二次氧化,氧化时间为 1 h。二次氧化结束后即可获得高度有序的 TiO₂ 纳米管阵列。将所获得试样用去离子水、乙醇冲洗干净,烘干备用。

通过阳极氧化法制备的 TiO₂ 纳米管阵列为非晶态结构,为获得晶态 TiO₂ 纳米管需要进行高温退火使其转变为晶态。本实验中退火温度为 450 °C,升温速率为 2 °C·min⁻¹,保温时间 3 h,退火气氛为空气和氩气。

采用电化学方法对所制备 TiO₂ 纳米管进行氢化。氢化过程在与图 1 类似的双电极体系中进行,电解液为 0.5 mol/L Na₂SO₄ 溶液,所制备 TiO₂ 纳米管与电源负极相连,Pt 片与电源正极相连,电极间所加电压为 5 V,氢化时间 30 s。

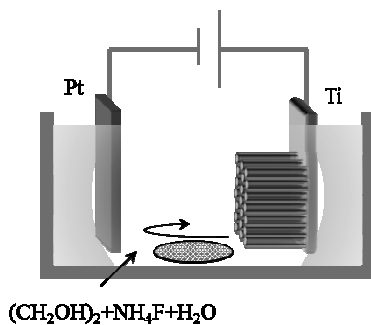


图 1 阳极氧化装置示意图

Fig.1 Sketch of anodic oxidation device

改变阳极氧化电解液的组成以及退火气氛可以获得不同取向度的 TiO₂ 纳米管阵列^[17]。随机取向(random orientation)的氢化 TiO₂ 纳米管阵列命名为 H@r-TNAs,具有择优取向结构(preferential orientation)的氢化 TiO₂ 纳米管阵列命名为 H@p-TNAs,具有高度择优取向结构(highly preferential orientation)的氢化 TiO₂ 纳米管阵列命名为 H@hp-TNAs。制备工艺参数如表 1 所示。

利用 Tescan MIRA3 LMH 型场发射扫描电子显微镜进行形貌表征,加速电压为 10 kV,束流强度为 10。利用 Rigaku SmartLab 型 X 射线衍射仪及 Rigaku SmartLab Studio II 软件对试样进行物相及取向分析,衍射角度范围为 20°~80°,用于全谱取向精修时衍射角度范围为 5°~100°,Cu 靶 Kα;采用 JEOL 2100 F 型透射电子显微镜进行分析,加速电压为 200 kV;样表面元素价态由 Escalab 250 型 X 射线光电子能谱仪测定以 Al Kα 作为激发源,倍冲电压为 3.0 kV。电化学性能在上海辰华 CHI660D 型电化学工作站上进行,电势窗口为 -0.3~0.6V,循环伏安测试电势扫描速率为 100 mV·s⁻¹,恒流充放电电流密度为 0.025 mA·cm⁻²,电化学阻抗谱频率范围为 0.01 Hz~100 kHz,偏压为 0 V,振幅 10 mV。

2 结果与讨论

2.1 形貌分析

图 2 为通过表 1 所列不同工艺制备得氢化 TiO₂ 纳米管阵列形貌,由图可见,不同工艺制备的氢化 TiO₂ 纳米管阵列均高度有序并且具有完整的管状结构。所制备试样管径均约为 85 nm,管长约为 8.5 μm,在形貌上没有明显差别。

2.2 元素价态分析

如图 3 所示为 H@r-TNAs 的 Ti 2p 高分辨 XPS 谱。图中结合能为 458.8 和 457.8 eV 处的峰分别对应于 Ti⁴⁺ 3/2p 轨道和 Ti³⁺ 3/2p 轨道,而 464.3 和 463.5 eV 处的峰对应于 Ti⁴⁺ 1/2p 和 Ti³⁺ 1/2p。结果表明在氢化后,TiO₂ 晶格内部部分 Ti⁴⁺ 被还原为了 Ti³⁺,氢化 TiO₂ 纳米管阵列内部 Ti 以 Ti⁴⁺ 和 Ti³⁺ 存在。在氢化后在 TiO₂

表 1 氢化 TiO₂ 纳米管阵列制备工艺参数

Table 1 Processing parameters of hydrogenated TiO₂ nanotube arrays

Sample	(CH ₂ OH) ₂ / mL	NH ₄ F/ H ₂ O/ g mL	Annealing process	Hydrating time/s
H@r-TNAs	95	0.3 5	Air 450 °C, 3 h	30
H@p-TNAs	98	0.3 2	Air 450 °C, 3 h	30
H@hp-TNAs	98	0.3 2	Air 450 °C, 3 h	30

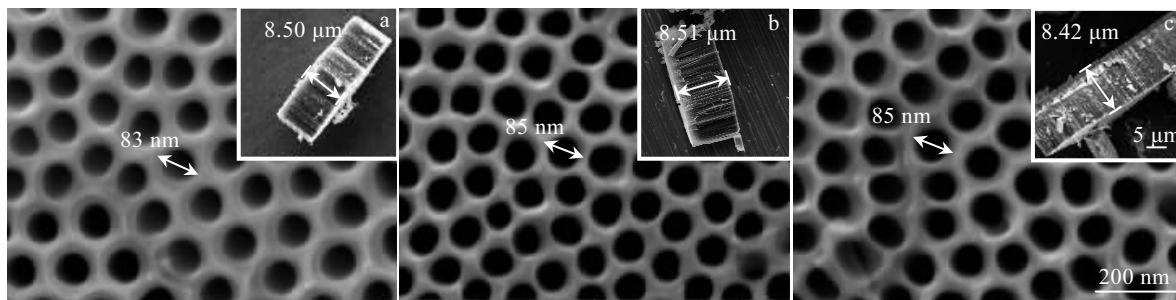


图 2 所制备试样的 SEM 照片

Fig.2 SEM images of H@r-TNAs (a), H@p-TNAs (b) and H@hp-TNAs (c)

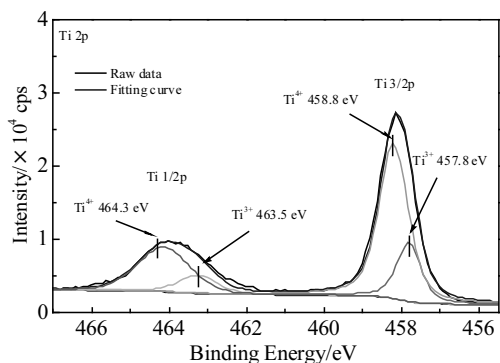


图 3 H@r-TNAs 的 Ti 2p 高分辨 XPS 谱

Fig.3 High resolution XPS spectra of H@r-TNAs for Ti 2p

晶格内部形成了一定数量的氧空位(V_O), 这些 V_O 会将多出的 2 个额外电子传递到 Ti⁴⁺ 的 3d 轨道, 将 Ti⁴⁺ 还原为 Ti³⁺。而额外电子的产生也使得 TiO₂ 内部载流子浓度显著升高, 从而大幅度提高 TiO₂ 纳米管阵列的导电性^[11]。

2.3 X 射线衍射分析

如图 4a 所示为所制备试样的 XRD 图谱, 除对应于 Ti 基底的衍射峰外, 图中其余位于 25.3°, 37.8°, 48.0°, 53.8°和 68.8°处的衍射峰分别对应锐钛矿相 TiO₂ 的 (101), (004), (200), (105) 以及(116)晶面, 说明所制备样品均为单相锐钛矿结构且氢化过程未使材料晶体结构发生改变。对于无取向锐钛矿的 XRD 图谱来说, 主峰为(101)峰。但若在材料内部出现取向结构, 其他晶面对应的衍射峰强度会显著增强, 通常情况下主峰也会发生变化。表 2 中列出了各试样(101)和(004)的峰强比。对比表中结果可以发现, H@r-TNAs 的 XRD 图谱表现为无取向锐钛矿 XRD 图谱的特征, 而图 4a 中 H@p-TNAs 和 H@hp-TNAs 的 XRD 图谱却表现为(004)峰强度最高, 说明 H@p-TNAs 和 H@hp-TNAs 存在 <001>择优取向, 同时 H@hp-TNAs 的(004)峰强更高, 表明 H@hp-TNAs 具有更强的<001>取向结构。

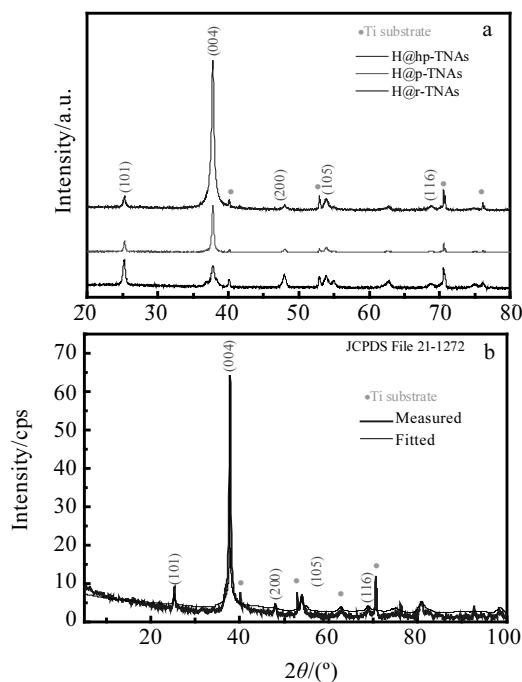


图 4 所制备试样的 XRD 图谱及 H@hp-TNAs 的 WPPF 拟合结果
Fig.4 XRD pattern of as-prepared samples (a) and WPPF results of H@hp-TNAs (b)

为进一步研究所制备样品的取向结构, 利用 Rigaku SmartLab Studio II 软件对所制备试样进行了<001>取向精修, 图 4b 为 H@hp-TNAs 的 WPPF 精修结果。精修基于 March-Dollase 函数(式(1)), 椭球型模型。

$$W(\alpha) = (r_n^2 \cos^2 \alpha_{n,h} + r_n^{-1} \sin^2 \alpha_{n,h})^{-3/2} \quad (1)$$

其中 $\alpha_{n,h}$ 代表取向方向矢量和衍射平面矢量之间的角度, 系数 r_n 反映了晶粒的择优取向度。 $r_n=1$ 时, 代表晶粒的生长取向是随机的; $r_n<1$ 时, 晶粒存在择优取向并呈板状晶生长, 取向方向矢量垂直于择优取向面; $r_n>1$ 时, 晶粒呈柱状晶生长, 取向方向矢量与柱状晶

长度方向相平行^[18,19]。拟合曲线与实际实验结果契合度较高, 最小二乘误差也在允许范围内, 表 3 列出了织构精修所得出的系数 $r_{(004)}$ 及各试样 WPPF 取向精修的最小二乘误差。

所制备试样的 $r_{(004)}$ 参数值列于表 3, 精修结果表明, H@r-TNAs、H@p-TNAs 和 H@hp-TNAs <001> 择优取向度依次增强。H@r-TNAs 几乎不存在取向结构, 晶粒随机生长; H@p-TNAs 和 H@hp-TNAs 存在 <001> 择优取向结构, H@hp-TNAs 取向度更强并且锐钛矿晶粒呈板状晶生长, 具有更大的 {001} 晶面比率。

2.4 TEM 分析

图 5a 和图 5c 分别为 H@hp-TNAs 和 H@r-TNAs 的 TEM 照片, 可以看出所制备试样管壁约为 10 nm。图 5b 和图 5d 分别为 H@hp-TNAs 和 H@r-TNAs 的 HR-TEM 图, 插图选区电子衍射(SAED)花样, 对应区域为虚线框框选部分。图 5b 中可以标定出大量归属于锐钛矿(004)晶面的晶格条纹, 并且沿管长方向有序排列。而在 H@r-TNAs 的 HR-TEM 图(图 5d)中, 可以看到大量取向随机分布、对应于锐钛矿(101)晶面的晶格条纹。H@hp-TNAs 和 H@r-TNAs 的 SAED 花样均呈环状, 经过标定图中衍射环分别对应于锐钛矿(101)、(004)和(200)晶面, 表明 H@r-TNAs 和 H@hp-TNAs 为单相锐钛矿的多晶结构, 这也与 XRD 所得出结果相一致。H@hp-TNAs 的 SAED 花样中对应于(004)晶面的衍射环亮度较强, 这是由于 H@hp-TNAs 存在较强的<001>择优取向结构, 大量有序排列的(004)晶面使衍射电子束强度增强。结合 XRD 与 TEM 的结果, 可以确定具有取向结构的氢

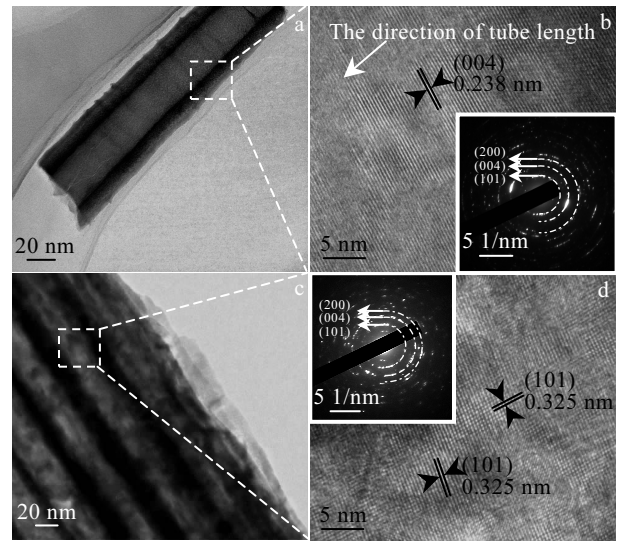
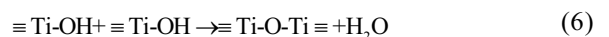
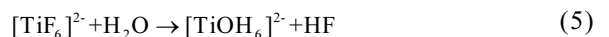
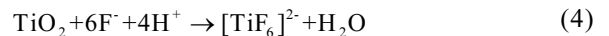


图 5 所制备试样 TEM、HR-TEM 图以及 SAED 花样
Fig.5 TEM (a, c), HR-TEM images (b, d) and SAED pattern (insets in Fig.5b, 5d) of as-prepared samples: (a, b) H@hp-TNAs and (c, d) H@r-TNAs

化 TiO₂ 纳米管阵列中锐钛矿晶粒的生长情况, 即高度暴露 {001} 面, 呈板状晶沿管长(<001>方向)有序堆垛。

TiO₂ 纳米管的取向性主要取决于电解液组成以及退火气氛^[20]。首先, 电解液中水含量和 F⁻ 对 TiO₂ 的取向性有重要的影响。无论是非晶态 TiO₂ 还是晶态 TiO₂, 其基本组成单元均为 [TiO₆]²⁻ 八面体。当电解液中水含量较高时, 在阳极氧化过程中, 金属 Ti 在固-液界面上失去电子成为 Ti⁴⁺, 完全水解后形成了 [TiO₆]²⁻ 八面体基本结构单元^[21, 22], 反应过程如下列方程式所示:



这时在退火过程中 TiO₂ 晶体会按照晶面能最低原则以任意取向随机生长。而当电解液中水含量较低时, 在 Ti⁴⁺ 完全水解形成 [TiO₆]²⁻ 八面体时会有一部分 F⁻ 取代羟基参与配位而形成 [TiO_{6-x}F_x]²⁻ 八面体, 如式(7)。在 TiO₂ 纳米管阵列退火晶化过程中, 会在管顶部优先形核。已有相关文献证明, 所形成的 [TiO_{6-x}F_x]²⁻ 八面体会优先选择吸附在 {001} 面并可以起到降低 {001} 晶面能的作用^[23], 根据晶体生长表面能最低原理, 在退火晶粒长大过程中晶体会优先选择 {001} 面生长。同时由

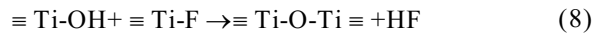
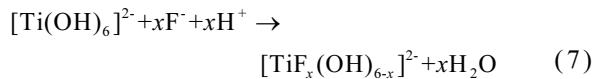
表 2 锐钛矿(101)和(004)峰强比

Sample	$I_{(101)}/I_{(004)}$
H@r-TNAs	1.27
H@p-TNAs	0.23
H@hp-TNAs	0.07

表 3 精修所得 March-Dollase 函数 $r_{(004)}$ 值

Sample	$r_{(004)}$	χ^2
H@r-TNAs	0.9812	1.2834
H@p-TNAs	0.5240	1.2286
H@hp-TNAs	0.2698	1.2443

于厚度仅为 10 nm 左右管壁的限制, 只有生长方向向下并且 {001} 面垂直于管长方向的晶粒可以继续生长, 而 {001} 面朝向其他方向的晶粒无法继续生长, 从而形成沿管长方向的 <001> 取向结构。晶体生长过程中 [TiO_{6-x}F_x]²⁻ 会发生与 [TiO₆]²⁻ 类似的脱水反应, 最终依然会形成 ≡ Ti-O-Ti ≡, 如式(8)。



其次退火气氛对 TiO₂ 的取向性也有重要的影响。虽然阳极氧化制备参数相同, 但相比于在空气气氛下退火的 H@p-TNAs, H@hp-TNAs 具有更强的 <001> 取向度。这是由于在空气气氛下退火, 少部分 [TiO_{6-x}F_x]²⁻ 会迅速与空气中的 O₂ 以及少量的 H₂O 反应, [TiO_{6-x}F_x]²⁻ 的 F-被羟基所取代重新转变为 [TiO₆]²⁻ 使得一部分晶粒以随机取向生长, 一定程度上削弱了 H@p-TNAs 的 <001> 取向度^[17]。

2.5 电化学性能分析

2.5.1 循环伏安(cyclic voltammetry, CV)

如图 6a 所示为所制备试样在扫速为 100 mV·s⁻¹ 的 CV 曲线。所有试样的 CV 曲线均无明显的氧化还原峰出现, 呈现典型的双电层电容材料的特征。CV 曲线均呈准矩形, 具有较快的电流响应速度, 说明所制备试样均具有较好的导电性。同时, H@r-TNAs、H@p-TNAs 以及 H@hp-TNAs 所对应的 CV 曲线包围的面积依次增大, 表明储存电荷能力也随取向度的增加而加强。

2.5.2 恒流充放电(galvanostatic charge/discharge, GCD)

如图 6b 所示, 所制备试样的恒流充放电曲线均表现为近似对称的等腰三角形, 说明所制备试样均具有良好的充放电可逆性。与 CV 曲线相对应, 恒流充放电过程中也未出现明显的充放电平台, 说明在充放电过程中没有传质过程发生。利用公式(9)计算得到了所制备试样的放电比容量, 列于表 4。

$$C = i_m \cdot \frac{2 \int V dt}{V_{\max}^2 - V_{\min}^2} \quad (9)$$

表 4 所制备试样在 0.025 mA·cm⁻² 下的放电比容量

Table 4 Specific charge capacitance of as-prepared samples at the current density of 0.025 mA·cm⁻²

Sample	C/mF·cm ⁻²
H@r-TNAs	3.82
H@p-TNAs	8.85
H@hp-TNAs	17.31

式中, C 为比电容, mF·cm⁻²; i_m 为恒流充放电电流密度, mA·cm⁻²; ∫Vdt 即为充/放电曲线与时间 t 轴所包围的面积; V_{max} 为电势窗口上限, V_{min} 为电势窗口下限, V; 显然, H@hp-TNAs 表现出更大的放电比容量, 约为随机取向试样 H@r-TNAs 的 4.5 倍。从以上结果可以看出, 构筑 TiO₂ 的 <001> 择优取向结构可以有效提高氢化 TiO₂ 纳米管的比容量。

2.5.3 交流阻抗谱(electrochemical impedance spectroscopy, EIS)

图 6c 为所制备试样的 Nyquist 图, 插图分别为高频区放大图和拟合等效电路。所制备试样的 Nyquist 图在高频区均未出现半圆弧而是近似呈一条直线, 表现出电容性材料的特征。而且 H@r-TNAs、H@p-TNAs 以及 H@hp-TNAs 所对应 Nyquist 点组成的直线斜率依次增加, 证明电极试样的阻抗随取向度的增强而减小。为更深入地研究取向度对于氢化 TiO₂ 纳米管阻抗行为的影响, 利用 Zsimpwin 软件对各试样的 Nyquist 图进行了拟合分析, 所用等效电路如图 6c 中所示。其中 R_s 代表电解液阻抗; 表面所形成双电层电容结构时的接触极化电阻; 由于电极的形貌对电极表面所形成的双电层电容结构有较大的影响尤其是纳米管阵列这样具有多孔结构的表面, 在形成双电层电容结构的同时会存在表面的接触极化电阻, 使形成的双电层电容与理想的结构有所偏离, 故在此使用 R₁ 与 CPE₁ 并联的电路用来模拟电极表面形成双电层电容结构的, R₁ 代表表面接触极化电阻, CPE₁ 代表偏离理想态的表面双电层电容; 类似的, 充放电过程中载流子在氢化 TiO₂ 纳米管阵列扩散时会存在扩散阻抗及在晶界等界面处形成界面电容, 用 R₂ 与 CPE₂ 的并联电路来表示载流子在氢化 TiO₂ 纳米管阵列中的扩散过程。拟合结果如表 5 所示。

由于测试时均以 0.5 mol/L Na₂SO₄ 为电解液, 故 R_s 基本相同。H@r-TNAs、H@p-TNAs 以及 H@hp-TNAs 所对应充放电过程纳米管表面接触极化电阻 R₁ 和纳米管内部载流子扩散电阻 R₂ 依次减小, 说明随着 <001> 取向度的增加, 充放电过程中体系的整体阻抗减小。

由电化学性能测试结果可以看出, TiO₂ 的 <001> 择优取向结构可以显著提高氢化 TiO₂ 纳米管阵列的电化学性能, 这主要归功于氢化和锐钛矿 <001> 择优取向结构的协同效应。首先通过氢化过程在 TiO₂ 纳米管阵列内部引入了氧空位, 显著提高了 TiO₂ 内部载流子浓度。其次, <001> 择优取向使 TiO₂ 高能面 {001} 面比率增加, 锐钛矿晶粒呈板状晶生长, 且晶粒沿垂直于基底、平行于管长的方向有序堆垛, 如图 7 所示。高度暴露且有序排列的 {001} 面为电化学氢化引入

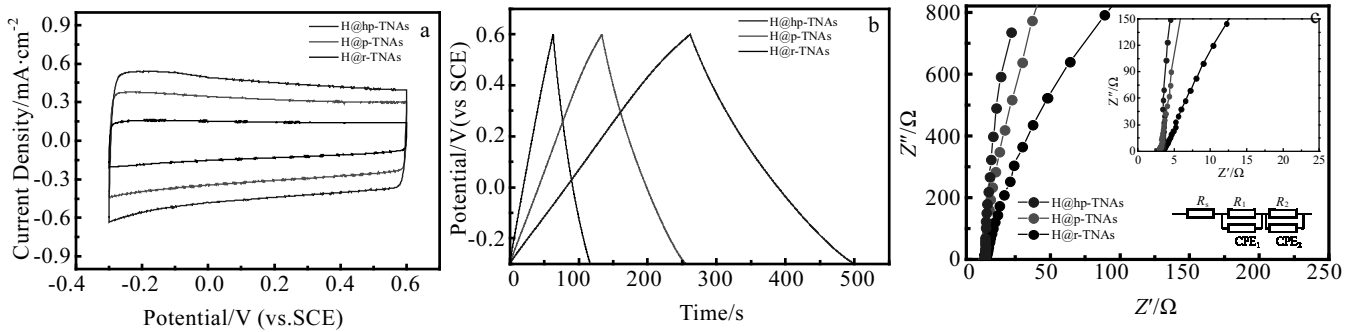


图 6 所制备试样的循环伏安曲线, 恒流充放电曲线及阻抗 Nyquist 图

Fig.6 CV curves (a), GCD curves (b) and Nyquist plots (c) of as-prepared samples

表 5 Nyquist 图拟合结果

Table 5 Fitting parameters of the equivalent circuit for the Nyquist plots

Sample	R_s/Ω	$CPE_1, Y_c/S \cdot s^{-n}$	n_1	$R_1/\times 10^4 \Omega$	$CPE_2, Y_c/S \cdot s^{-n}$	n_2	R_2/Ω	$\chi^2/\times 10^{-4}$
H@r-TNAs	3.16	0.0037	1	3.21	0.14	0.69	0.82	1.89
H@p-TNAs	3.22	0.0091	1	2.89	0.15	0.71	0.41	1.92
H@hp-TNAs	3.10	0.016	1	1.07	0.12	0.80	0.32	1.93

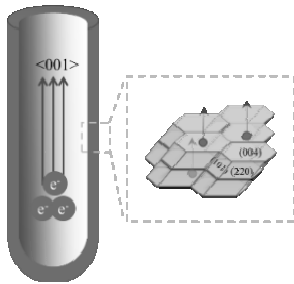


图 7 H@hp-TNAs 内部<001>取向及载流子扩散示意图

Fig.7 Sketch of <001> preferred orientation and carrier transmission within H@hp-TNAs

的大量载流子在充放电过程中提供了快速有序的扩散路径, 减小了载流子的扩散阻抗, 促进了电化学反应动力学, 减小了充放电过程中的极化效应, 从而提高了其电荷储存能力。

3 结论

1) 通过调整阳极氧化电解液醇-水配比及高温退火气氛, 结合电化学氢化的方法, 成功得到高度有序且具有不同<001>取向度的氢化 TiO₂ 纳米管阵列。当电解液配比为(CH₂OH)₂:H₂O=98 mL:2 mL, NH₄F 0.3 g, 并在氩气气氛下 450 °C 高温退火 3 h 时, 可获得具有高度取向结构的 TiO₂ 纳米管阵列。

2) 采用 WPPF 法对 H@hp-TNAs 进行了 XRD 取向精修, 结合 HR-TEM 图发现, TiO₂ 纳米管阵列内部锐钛矿晶粒呈板状生长并沿平行于管长的<001>方向

有序堆垛。

3) 通过构筑<001>择优取向结构, 可进一步提高氢化 TiO₂ 纳米管阵列的电化学性能。具有高度<001>取向结构的 H@hp-TNAs 在充放电电流密度为 0.025 mA·cm⁻²时放电比容量达到了 17.31 mF·cm⁻², 相比于随机取向结构的 H@r-TNAs(3.82 mF·cm⁻²), 放电比容量提高了约 4.5 倍。

4) H@hp-TNAs 优异的电化学性能可以归因于氢化与<001>取向结构的协同作用, 即<001>择优取向结构为氢化过程中引入的大量载流子提供了快速而有序的通道, 促进了电化学反应动力学过程。

参考文献 References

[1] Fujishima A, Honda K. *Nature*[J], 1972, 238(5358): 37
 [2] Hashimoto K, Irie H, Fujishima A. *Japanese Journal of Applied Physics*[J], 2005, 44(12): 8269
 [3] Brian S, Thomas P, Anders B L et al. *Journal of the American Chemical Society*[J], 2013, 135(3): 1057
 [4] Kang Q, Cao J, Zhang Y et al. *Journal of Materials Chemistry A*[J], 2013, 1(18): 5766
 [5] Ji Yajun, Zhang Mingdao, Cui Jiehu et al. *Nano Energy*[J], 2012, 1(6): 796
 [6] Roy P, Kim D, Lee K et al. *Nanoscale*[J], 2010, 2(1): 45
 [7] Feng X, Shankar K, Varghese O K et al. *Nano Letters*[J], 2008, 8(11): 3781
 [8] Ge M, Cao C, Huang J et al. *Journal of Materials Chemistry A*[J], 2016, 4(18): 6772

- [9] Salari M, Aboutalebi S H, Konstantinov K *et al. Phys Chem Chem Phys*[J], 2011, 13(11): 5038
- [10] Chen W P, Wang Y W, Chan H L. *Applied Physics Letters*[J], 2008, 92(11): 112 907
- [11] Minguzzi A, Sánchez-Sánchez, Carlos M *et al. Chemelectroche* [J], 2015, 1(8): 1415
- [12] Wu H, Xu C, Xu J *et al. Nanotechnology*[J], 2013, 24(45): 455 401
- [13] Wu H, Li D, Zhu X *et al. Electrochimica Acta*[J], 2014, 116: 129
- [14] Zhang J, Wang Y, Wu J *et al. Chemical Engineering Journal*[J], 2016, 313: 1071
- [15] Yang H G, Liu G, Qiao S Z *et al. Journal of the American Chemical Society*[J], 2009, 131(11): 4078
- [16] Wang X, Cheng L, Lu H *et al. Journal of Physical Chemistry C*[J], 2009, 113(52): 21 784
- [17] Pan D, Huang H, Wang X *et al. Journal of Materials Chemistry A*[J], 2014, 2(29): 11 454
- [18] Zolotoyabko E. *Journal of Applied Crystallography*[J], 2010, 42(3): 513
- [19] Li T, Dang N, Zhang W *et al. Nanomaterials*[J], 2018, 8(12): 991
- [20] Lee S, Park I J, Kim D H *et al. Energy & Environmental Science*[J], 2012, 5(7): 7989
- [21] Bickley Roger I, Teresita Gonzalez-Carreno, Lees John S *et al. Journal of Solid State Chemistry*[J], 1991, 92(1): 178
- [22] Mo S D, Ching W Y. *Physical Review B Condensed Matter*[J], 1995, 51(19): 13 023
- [23] Yang H G, Sun C H, Qiao S Z *et al. Nature*[J], 2008, 453 (7195): 638

Effect of Preferred Orientation on the Electrochemical Performance of Hydrogenated TiO₂ Nanotube Arrays

Li Wenyi^{1,2}, Zhang Wanggang^{1,2}, Liu Yiming^{1,3}, Liu Jiameng^{1,2}, Guo Fei^{1,2}, Wang Hongxia^{1,2}

(1. Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

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

(3. Shanxi Academy of Analytical Sciences, Taiyuan 030006, China)

Abstract: Hydrogenated TiO₂ nanotube arrays exhibit good electrochemical performance, which can be further improved by constructing anatase <001> preferred orientation structure within TiO₂ nanotube arrays. The anatase TiO₂ nanotube arrays with different degrees of <001> orientation were prepared via adjusting the Glycol-H₂O ratio in anodization process and the subsequent annealing. After electrochemical hydrogenation, the as-prepared samples with different degrees of <001> orientation were characterized by SEM, XPS, XRD, TEM and electrochemical measurements. The effects of preparation process on <001> orientated structure were investigated. The mechanism of the enhanced electrochemical properties by orientated structure orientation was discussed. The hydrogenated TiO₂ nanotube arrays with highly <001> orientation delivered the charge specific capacitance as high as 17.31 mF·cm⁻², which is attributed to the synergetic effects of hydrogenation and <001> oriented structure.

Key words: hydrogenation; TiO₂ nanotube arrays; <001> preferred orientation; 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, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, P. R. China, E-mail: wanghxia1217@163.com