

Effect of Annealing Temperature on the Performance of TiO₂(B) Nanosheet as Anode Material in Lithium Ion Battery

Zhiyong Yang, Yu Wang*, Xiaohong Xia, Kevin Peter Homewood, Yun Gao*

School of Materials Science and Engineering, Hubei University, Wuhan Hubei
Email: *wyu@hubu.edu.cn, *gaoyun@hubu.edu.cn

Received: Jan. 4th, 2019; accepted: Jan. 24th, 2019; published: Jan. 31st, 2019

Abstract

The monoclinic phase of TiO₂(B) has a more open pore structure than that of anatase, rutile and brookite TiO₂. The nanosheet structure of TiO₂(B) shows a large deformation capacity and a short ion diffusion path for ions transport, so it serves as a new candidate for the anode material in lithium ion batteries. In this paper, ultra-thin nanosheet TiO₂(B) was prepared by hydrothermal method. The crystal structure and morphology of the samples were investigated by X-ray diffraction (XRD) and transmission electron microscopy (TEM). We annealed the samples at different temperatures and then investigated the effect of annealing temperature on its performance as anode material of lithium ion battery. Annealing as an effective method for improving the capacity performance of TiO₂(B) was proposed, and the annealing temperature was optimized.

Keywords

TiO₂(B), Ultra-Thin Nanosheet, Hydrothermal, Annealing Temperature, Anode Material

退火温度对TiO₂(B)纳米片作为锂离子电池负极材料性能影响

杨志勇, 王宇*, 夏晓红, Kevin Peter Homewood, 高云*

湖北大学, 材料科学与工程学院, 湖北 武汉
Email: *wyu@hubu.edu.cn, *gaoyun@hubu.edu.cn

收稿日期: 2019年1月4日; 录用日期: 2019年1月24日; 发布日期: 2019年1月31日

*通讯作者。

文章引用: 杨志勇, 王宇, 夏晓红, Kevin Peter Homewood, 高云. 退火温度对 TiO₂(B)纳米片作为锂离子电池负极材料性能影响[J]. 材料科学, 2019, 9(2): 127-135. DOI: 10.12677/ms.2019.92016

摘要

TiO₂(B)较锐钛矿、金红石和板钛矿TiO₂孔道更加开放,其纳米片结构拥有较大的形变能力和较短的离子扩散路径,成为锂离子电池负极材料的一种新的选择。本文通过水热法制备了一种超薄纳米片TiO₂(B),使用X射线衍射(XRD)和透射电子显微镜(TEM)研究了所制备样品的晶型和形貌。样品经不同温度退火后组装扣式电池,系统比较了退火温度对TiO₂(B)纳米片作为锂离子电池负极材料性能的影响。本文提出了一种改善TiO₂(B)纳米片作为锂离子电池负极材料电化学性能的方法,选取了较优的退火温度。

关键词

TiO₂(B), 超薄纳米片, 水热法, 退火温度, 负极材料

Copyright © 2019 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

自 Sony 公司实现锂离子电池的商业化以来,锂离子电池的负极材料研究受到广泛关注,涵盖了炭类材料,硅基材料,锂金属,钛酸锂,过渡金属氧化物,氮化物,锡基材料、合金材料等。商用最广泛的石墨负极材料的理论比容量为 372 mAh/g,目前实际容量已经接近理论容量导致锂离子电池比容量难以进一步提升,同时石墨负极的工作电位低,容易形成锂枝晶造成短路,且在石墨材料中锂离子扩散系数较低、内阻大,高倍率充放电时性能较差。锂金属电池循环时产生锂枝晶刺穿隔膜,引起安全问题。随着能源需求的日益增大,这些负极已经制约了锂离子电池的进一步发展,开发新型的安全、无毒、低成本和循环稳定的负极材料,替代传统负极是锂离子电池发展的必然选择。

TiO₂氧化物材料储量丰富,电化学性能稳定,较传统石墨负极材料具有更优异的倍率特性和更高的安全性,成为一种极具前景的锂离子电池负极材料[1] [2]。锂离子电池电解液多为有机成分,TiO₂在电解液中化学性能稳定,溶解度低,且随着锂离子的嵌入和脱出体积变化小,可有效提升电池的循环性能和循环寿命[3] [4] [5]。TiO₂主要有锐钛矿型、金红石型、板钛矿型和 TiO₂(B)型四种晶型,均由 TiO₆八面体组成,但八面体单元的畸变程度不同,并以不同的方式共享边缘和角。

TiO₂(B)主要来源于层状钛酸盐,单斜晶系的 TiO₂(B)具有类似钙钛矿的分层结构,它由瓦楞状组成,边缘和角共享 TiO₆八面体[6]。层状结构的 TiO₂(B)具有锂离子嵌入和脱出的通道,锂离子的嵌入是一个伪法拉第感应电流的过程,而非金红石型和锐钛矿型的固态扩散过程[7],这种赝电容效应使 TiO₂(B)可以在高倍率下充放电。1980 年 Marchand 第一次通过钛酸盐热处理发现了 TiO₂(B) [8]。TiO₂(B)理论容量达 335 mAh/g,接近金红石型和锐钛矿型的 2 倍[9] [10] [11]。

目前制备 TiO₂(B)的主要方法有水热法和高温固相法。水热法制备的 TiO₂(B)尺寸小,可制备纳米结构的 TiO₂(B)。高温固相法工艺简单可大量制备,但尺寸较大且易产生杂质,对锂离子的传输不利。TiO₂(B)纳米颗粒[12]、纳米管[13]、纳米线[14]和纳米带[15]作为锂离子电池负极材料具有良好的倍率特性已经得到了广泛报道,超薄纳米片形貌的 TiO₂(B)拥有更短的离子扩散路径,较大的形变能力和与电解液更大的

接触面积, 作为锂离子电池负极材料表现出更优异的性能。

本文通过一种简单的水热法以钛酸异丙酯为原料制备出了高质量的 $\text{TiO}_2(\text{B})$ 纳米片, 采用 TEM 表征样品形貌, XRD 分析样品的物相, 研究了其作为负极材料的锂离子电池的电化学性能。通过不同温度对所制备的 $\text{TiO}_2(\text{B})$ 纳米片进行退火处理, 研究了退火温度对 $\text{TiO}_2(\text{B})$ 的形貌和其作为锂离子电池负极材料性能的影响, 探讨了 $\text{TiO}_2(\text{B})$ 适合作为锂离子电池负极材料的最佳退火温度。

2. 实验部分

本文采用简单的水热法制备 $\text{TiO}_2(\text{B})$ 纳米片, 使用管式炉进行退火处理, 组装扣式电池来表征电极的电化学性能。

2.1. $\text{TiO}_2(\text{B})$ 纳米片的制备

将 5 ml 钛酸异丙酯加入 3 ml 盐酸中磁力搅拌 10 min 得到溶液 1, 将 1 ml 的聚氧乙烯 - 聚氧丙烯 - 聚氧乙烷加入 10 ml 的无水乙醇中磁力搅拌 10 min 得到溶液 2。将溶液 2 滴加进溶液 1 中磁力搅拌 30 min 以后加入 90 ml 乙二醇, 磁力搅拌 10 min 得到溶液 3。将溶液 3 加入聚四氟乙烯反应釜中, 150°C 加热反应 20 小时。反应结束后冷却至室温取出, 使用无水乙醇高速离心洗涤样品, 重复 4 次。置于 60°C 的鼓风干燥箱中 8 h 烘干。干燥的样品研磨得到 $\text{TiO}_2(\text{B})$ 粉末, 得到的样品通过德国布鲁克公司的 D8 Discover XRD 研究晶体结构。使用美国 FEI 公司的 Tecnai G20 TEM 分析其形貌。

2.2. $\text{TiO}_2(\text{B})$ 纳米片退火处理

将 $\text{TiO}_2(\text{B})$ 粉末放在管式炉中大气气氛退火处理 1 小时, 退火温度分别为 100°C 、 150°C 、 200°C 、 250°C 、 300°C 和 350°C , 升温速率为 $4^\circ\text{C}/\text{min}$, 自然降温。退火后的 $\text{TiO}_2(\text{B})$ 粉末使用德国布鲁克公司的 D8 Discover XRD 研究晶体结构, 采用美国 FEI 公司的 Tecnai G20 TEM 观察不同温度退火样品形貌的变化, 组装扣式电池测试其储锂性能。

2.3. 电池性能的测试

将 $\text{TiO}_2(\text{B})$ 和不同温度退火后的样品粉末作为活性物质, 与乙炔黑、PVDF 按照质量比为 8:1:1 的比例一起研磨, 加入 NMP 搅拌成浆料涂覆在 $9\ \mu\text{m}$ 厚的铜箔集流体上。通过鼓风干燥箱 60°C 干燥 3 h 和真空干燥箱 80°C 真空干燥 10 h 后裁剪成极片。在 O_2 和水含量均低于 0.1 ppm 的氩气气氛的手套箱中组装扣式半电池, 制备极片为工作电极, 高纯锂片为对电极和参比电极, PP/PE/PP 三层膜为隔膜, $1\ \text{mol L}^{-1}$ LiPF_6 溶于 EC/DMC (体积比 1:1) 的溶液为电解液的扣式电池。在新威电池测试系统上测试电池的倍率和循环性能。

3. 实验结果及讨论

3.1. $\text{TiO}_2(\text{B})$ 纳米片

图 1(a) 为水热法制备的粉末样品的 XRD 图, 位于 15.2° 、 28.2° 和 48.6° 特征峰分别与标准 $\text{TiO}_2(\text{B})$ PDF (46-1273) 卡片中 (100)、(110) 和 (020) 晶面的衍射峰一致, 证明水热法制备的产物为 $\text{TiO}_2(\text{B})$ 。衍射峰中 (100) 峰强度低, 相对较宽, 表明样品 (100) 晶面间距较小, 根据 Scherrer 公式和该峰的半高宽计算得到晶面间距约为 3 nm, 纳米片厚度为 3 个原子层左右。图 1(b) 是水热法制备的样品的拉曼光谱图, 位于 $210\ \text{cm}^{-1}$ 、 $256\ \text{cm}^{-1}$ 、 $382\ \text{cm}^{-1}$ 、 $422\ \text{cm}^{-1}$ 、 $477\ \text{cm}^{-1}$ 、 $553\ \text{cm}^{-1}$ 、 $632\ \text{cm}^{-1}$ 和 $828\ \text{cm}^{-1}$ 处的拉曼振动峰和文献报道的 $\text{TiO}_2(\text{B})$ 的振动峰完全吻合 [16], 进一步证明了所制备的样品为纯相 $\text{TiO}_2(\text{B})$ 。

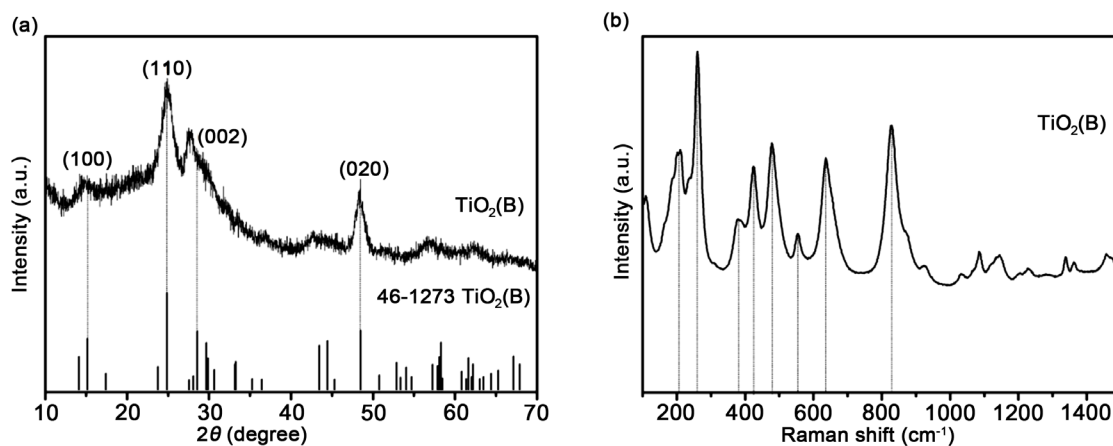


Figure 1. XRD pattern (a) and Raman pattern (b) of the $\text{TiO}_2(\text{B})$ nanosheets

图 1. $\text{TiO}_2(\text{B})$ 纳米片的 XRD 图谱(a)和拉曼光谱(b)

图 2 是样品的透射电镜照片。从图中可以看出 $\text{TiO}_2(\text{B})$ 样品为超薄纳米片，纳米片尺寸与计算得到的纳米片的厚度一致。纳米片质量好，结构完整稳定。纳米片自然分散，呈花状。



Figure 2. TEM images of the $\text{TiO}_2(\text{B})$ nanosheets. Scale bar: 50 nm

图 2. 水热法制备的 $\text{TiO}_2(\text{B})$ 纳米片的 TEM 图。标尺为 50 nm

将 $\text{TiO}_2(\text{B})$ 样品组装扣式电池测试性能。图 3 为 $\text{TiO}_2(\text{B})$ 扣式电池的电池特性图。图 3(a) 为 $\text{TiO}_2(\text{B})$ 扣式电池在 0.5 C 倍率下循环充放电 100 圈性能图，根据充电比容量和放电比容量与循环圈数的关系，首次充电比容量为 283 mAh/g，在 30 圈以后逐渐稳定在 150 mAh/g 左右。100 圈以后比容量为 149 mAh/g，较 30 圈时容量保留率有 96%，说明了 $\text{TiO}_2(\text{B})$ 超薄纳米片作为锂离子电池负极材料的循环稳定性。图 3(b) 为 0.5C 倍率下前 5 圈的容量电压分布图。红色、蓝色、绿色的线条分别为第一圈、第二圈和第五圈的充电放电容量电压分布曲线，测试的电压范围从 0 V 到 3 V。从图中可以看出第一圈的充电比容量为 283 mAh/g，第二圈的充电比容量为 232 mAh/g，第五圈的充电比容量为 205 mAh/g，首圈不可逆容量为 51 mAh/g，应是前几圈循环时在 $\text{TiO}_2(\text{B})$ 表面逐渐形成了稳定的 SEI 膜，在后面的循环中表现出稳定的容量。前 5 圈的充放电曲线稳定，电压平台一致，表现其稳定性。制备的 $\text{TiO}_2(\text{B})$ 稳定性良好，但是其容量较理论容量尚有差距，我们认为在纳米片的合成制备过程中有部分乙二醇分子嵌入到纳米片层间，在有机环境的扣式电池中这部分有机小分子与电解液相互作用影响到了电池材料的导电性等，导致较大的容量损

失。因此我们选择使用退火处理，尽可能的去除纳米片间的有机小分子。由于过高的温度容易引起纳米片结构的坍塌，降低材料的比表面积和孔道，我们选择的温度低于 350℃。

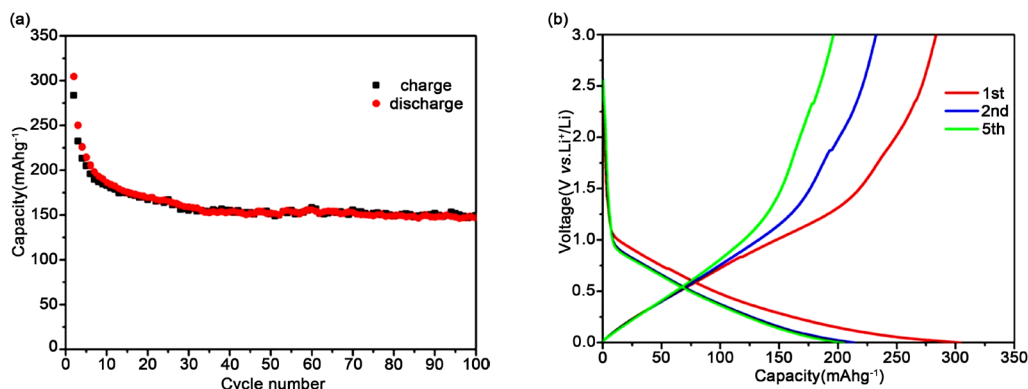


Figure 3. Battery performance of $\text{TiO}_2(\text{B})$. (a) Cycling performance of 100 cycles at a current rate of 0.5C; (b) Charge and discharge curves of the first 5 turns during constant current charging and discharging at 0.5 C rate

图 3. $\text{TiO}_2(\text{B})$ 扣式电池的电池性能: (a) 0.5C 倍率下循环充放电 100 圈的循环性能; (b) 0.5C 倍率恒流充放电时前 5 圈的充放电曲线

3.2. 退火温度对 $\text{TiO}_2(\text{B})$ 纳米片的影响

图 4 为 6 种不同温度退火后的 $\text{TiO}_2(\text{B})$ 纳米片的 XRD 图谱，从图中可以看出这种较低的退火温度并未改变 $\text{TiO}_2(\text{B})$ 的晶体结构，所有衍射峰和 PDF 标准卡片中 $\text{TiO}_2(\text{B})$ 的衍射峰吻合。随着退火温度的升高，各衍射峰的强度有所下降，衍射峰半高宽增大，说明样品的晶体结构发生了微量改变，晶体结构出现了些许畸变。

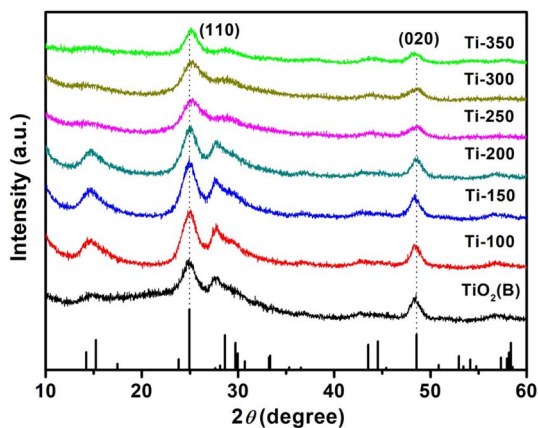


Figure 4. XRD pattern of the $\text{TiO}_2(\text{B})$ samples annealed at different temperatures

图 4. $\text{TiO}_2(\text{B})$ 纳米片不同温度退火样品的 XRD 图谱

图 5 是不同温度退火样品的 TEM 照片。图 5(a) 是未退火的 $\text{TiO}_2(\text{B})$ ，图 5(b)、图 5(c)、图 5(d)、图 5(e)、图 5(f) 分别对应退火温度为 150℃、200℃、250℃、300℃、350℃。从图中可以看出，随着退火温度的提升，超薄纳米片的形貌并未发生明显的变化，纳米片的形貌依然维持。图 5(b)、图 5(c)、图 5(d) 的纳米片形貌与图 5(a) 基本保持一致，说明样品在 250℃ 以下温度退火仍然能保持完整稳定、自然分散的超薄纳米片结构。当温度继续升高到 300℃ 和 350℃ 时，纳米片分散性变差，产生了轻微的团聚现象，纳米片边缘出现了有些毛刺，如图 5(e)、图 5(f) 所示。

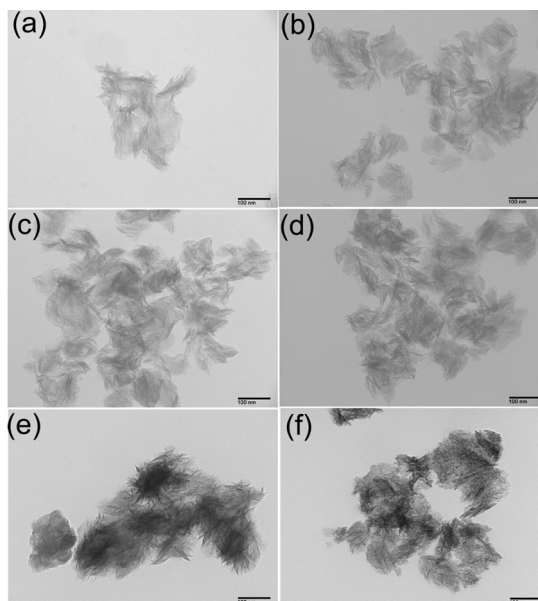


Figure 5. TEM images of the $\text{TiO}_2(\text{B})$ samples annealed at different temperatures. (a) Unannealed; (b) $T = 150^\circ\text{C}$; (c) $T = 200^\circ\text{C}$; (d) $T = 250^\circ\text{C}$; (e) $T = 300^\circ\text{C}$; (f) $T = 350^\circ\text{C}$. Scale bar: 100 nm

图 5. 不同温度退火条件的 $\text{TiO}_2(\text{B})$ 样品的 TEM 照片。(a) 未退火; (b) $T = 150^\circ\text{C}$; (c) $T = 200^\circ\text{C}$; (d) $T = 250^\circ\text{C}$; (e) $T = 300^\circ\text{C}$; (f) $T = 350^\circ\text{C}$ 。标尺 100 nm

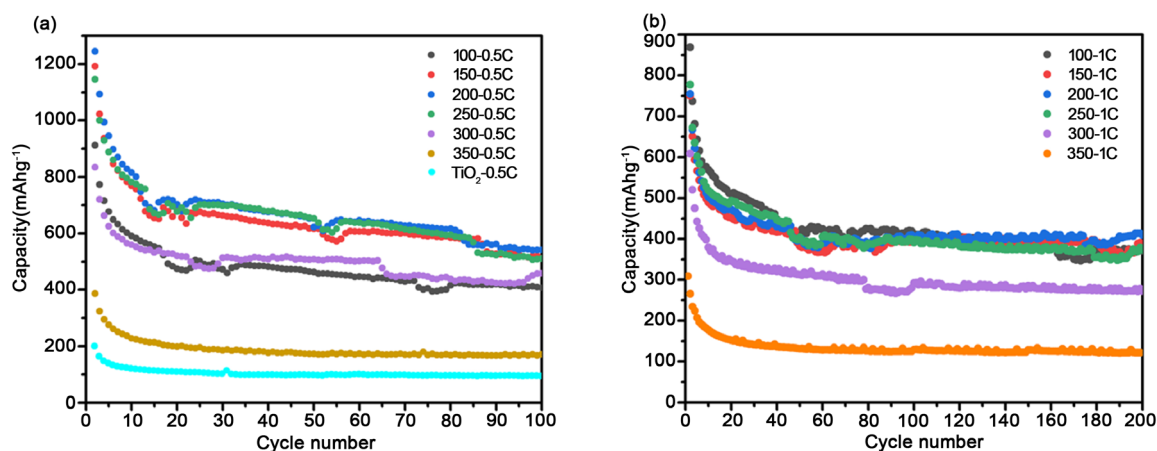


Figure 6. Cycling performance of annealed $\text{TiO}_2(\text{B})$ samples at different current rates: (a) Cycling performance at 0.5 C rate of unannealed $\text{TiO}_2(\text{B})$ and annealing samples at different temperatures; (b) Cycling performance at 1 C rate of annealed $\text{TiO}_2(\text{B})$ samples at different temperatures

图 6. 不同倍率下退火 $\text{TiO}_2(\text{B})$ 样品的循环性能。(a) 0.5 C 倍率下未退火 $\text{TiO}_2(\text{B})$ 和不同温度退火条件样品的循环性能; (b) 1 C 倍率下不同温度退火 $\text{TiO}_2(\text{B})$ 样品的循环性能

图 6 为不同温度退火的 $\text{TiO}_2(\text{B})$ 样品作为锂离子电池负极材料的循环性能曲线。图 6(a) 为各样品组装的电池在 0.5C 倍率的循环性能, 从图中可以看出, 相对于未退火样品, 所有退火处理的样品的电池循环性能均得到有效提升。100°C、150°C、200°C 退火样品的电池循环性能接近, 性能提升最明显。在循环 100 圈后比容量均超过 500 mAh/g。其中 200°C 退火样品的比容量最高, 首次充电比容量达到 1245 mAh/g 循环 20 圈后电池性能趋于稳定, 循环 100 圈后比容量保持在 571 mAh/g, 且样品在循环过程中基本保持稳定。退火处理大幅提升样品的电池循环性能的原因可能是退火去除了片层间的有机物残留, 扩大了锂离子容量和传输通道。350°C 退火样品的电池容量较未退火样品略有提升, 其原因可能是高温下 $\text{TiO}_2(\text{B})$

纳米片的层状结构在高温退火遭到破坏,材料变得致密,材料的脱锂嵌锂能力降低。图 6(b)为 1 C 倍率下不同温度退火 $\text{TiO}_2(\text{B})$ 样品的电池循环性能。可以看出在 1 C 倍率的大电流恒流充放电循环 200 圈时,退火处理对样品电池性能的影响与 0.5 C 倍率循环时表现出一致的规律。退火样品都表现出较高的比容量和循环稳定性,200 $^{\circ}\text{C}$ 退火样品比容量最优,循环 20 圈后电池的容量损失很少,表现出优异的大电流充放电稳定性。

图 7(a)为 200 $^{\circ}\text{C}$ 退火 $\text{TiO}_2(\text{B})$ 作为负极材料的锂离子电池在不同倍率循环测试 200 圈的性能对比图。随着充放电倍率升高,样品的比容量有所降低,但是在不同倍率下均保持了一个较稳定的高比容量。降低图 7(b)是采用 5 C 高倍率循环 1000 圈的循环性能曲线。从图中可以看出,该样品具有较高的比容量和优异的循环稳定性,尤其是在 1 C 和 5 C 的高倍率下,1 C 倍率下从 40 圈循环至 200 圈容量损失极小,比容量保持在约 400 mAh/g。5 C 的高倍率下大循环 1000 圈,比容量依然保持在 287 mAh/g,较第 5 圈容量保留率为 95%,电池容量没有明显的衰减,表现出了高倍率下极佳的循环稳定性,展示了 $\text{TiO}_2(\text{B})$ 作为负极材料的锂离子电池适应快充的潜力。比容量在后面的循环中有一个轻微提升的原因可能是随着循环增加电解液完全浸润纳米片形成稳定的 SEI 膜,纳米片的通道变得稳定,与此同时,前面充放电过程中锂离子的嵌入与脱嵌使得活性物质不断的被活化,活性物质能够充分的参与充放电。图 7(c)为 0.5 C 循环时第 10、20、50、100 圈时的充放电曲线,电压范围为 0 V 到 3 V,可以发现 0.5 C 循环第 100 圈较第 20 圈容量保留率为 78%。图 7(d)为 5 C 倍率循环时第 10、100、500、1000 圈时的充放电曲线,可以发现第 1000 圈容量衰减极小,表现了优异的循环稳定性容量保留率。有报道称钛酸锂电池在循环使用中会持续产气,导致电池包鼓胀,影响力正负极接触,增加电池阻抗从而影响电池性能发挥,但是本实验中二氧化钛纳米片大电流充放电 1000 圈之后性能有很好的延续性,并没出现明显消退。

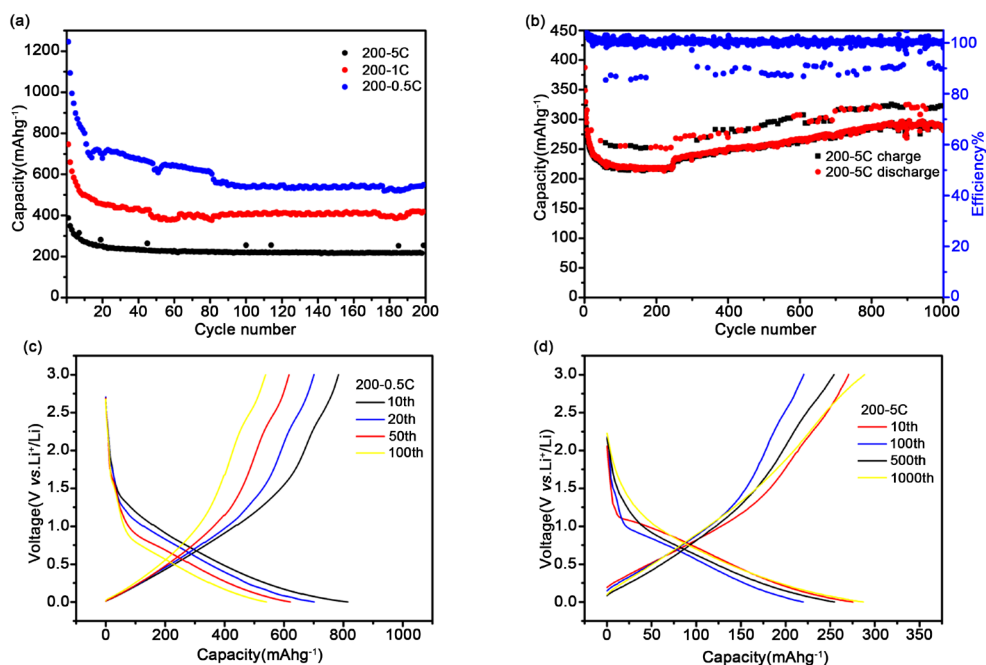


Figure 7. Cycling performance of $\text{TiO}_2(\text{B})$ samples annealed at 200 $^{\circ}\text{C}$. (a) Cycling performance at different current rates of 0.5 C, 1 C and 5 C; (b) Capacity and Coulombic efficiency at a high rate of 5 C; (c) The 10 th, 20 th, 50 th and 100 th charge-discharge curves at a current rates of 0.5 C; (d) The 10th, 100th, 500th and 1000th charge-discharge curves at a high rates of 5 C

图 7. 200 $^{\circ}\text{C}$ 退火 $\text{TiO}_2(\text{B})$ 样品的循环性能。(a) 不同倍率的循环性能;(b) 5 C 高倍率循环和库伦效率;(c) 0.5 C 倍率 10 th, 20 th, 50 th 和 100 th 的充放电曲线;(d) 5 C 高倍率下 10 th, 100 th, 500 th 和 1000 th 的充放电曲线

4. 结论

本文采用水热法制备了一种超薄的 $\text{TiO}_2(\text{B})$ 纳米片, 以所制备的 $\text{TiO}_2(\text{B})$ 作为锂离子电池负极材料的扣式半电池具有良好的循环稳定性能, 0.5 C 倍率 100 圈循环比容量稳定在 147 mAh/g 。对 $\text{TiO}_2(\text{B})$ 进行退火处理可以有效提升 $\text{TiO}_2(\text{B})$ 纳米片锂离子电池的储锂性能。高于 300°C 退火会造成纳米片团聚和破碎。 200°C 退火的 $\text{TiO}_2(\text{B})$ 纳米片在低倍率和高倍率下均表现出最优的电池性能, 1 C 循环 500 圈后比容量为 421 mAh/g , 表现了高容量的优点, 5 C 高倍率循环 1000 圈后, 比容量依然保持在 287 mAh/g , 较第 5 圈容量保留率为 95%, 体现了高倍率下优异的循环稳定性, 表现出其应用于快充的巨大潜力。退火处理有效提升 $\text{TiO}_2(\text{B})$ 比容量以及循环稳定性的主要原因在于: 1) 超薄纳米片具有较大的与电解液的接触表面积和超短的离子传输距离, 结构稳定; 2) 退火处理可有效去除水热反应残留在纳米片层间的有机物, 提升锂离子的容量, 疏通了锂离子的传输路径。本文所制备的超薄 $\text{TiO}_2(\text{B})$ 纳米片用于锂离子电池负极材料, 有望为快充锂离子电池提供一种新的选择。

基金项目

本研究由国家自然科学基金(11874144、51602096、11574076)、湖北省科技厅(2018CFA026)、武汉市科技局(2018010401011268)和高校学科创新引智计划(111 项目, D18025)资助。

参考文献

- [1] Li, J., Wan, W., Zhou, H., *et al.* (2011) Hydrothermal Synthesis of $\text{TiO}_2(\text{B})$ Nanowires with Ltrahigh Surface Area and Their Fast Charging and discharging properties in Li-Ion Batteries. *Chemical Communications*, **47**, 3439-3441. <https://doi.org/10.1039/c0cc04634e>
- [2] Zhang, Z., Chu, Q., Li, H., *et al.* (2013) One-Pot Solvothermal Synthesis of Graphene-Supported $\text{TiO}_2(\text{B})$ Nanosheets with Enhanced Lithium Storage Properties. *Journal of Colloid and Interface Science*, **409**, 38-42. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2013.07.053>
- [3] Wagemaker, M., Kearley, G.J., van Well, A.A., *et al.* (2003) Multiple Li Positions inside Oxygen Octahedra in Lithiated TiO_2 Anatase. *Journal of the American Chemical Society*, **125**, 840-848. <https://doi.org/10.1021/ja028165q>
- [4] Wei, Z., Liu, Z., Jiang, R., *et al.* (2010) TiO_2 Nanotube Array Film Prepared by Anodization as Anode Material for Lithium Ion Batteries. *Journal of Solid State Electrochemistry*, **14**, 1045-1050. <https://doi.org/10.1007/s10008-009-0910-6>
- [5] Etacheri, V., Yourey, J.E. and Bartlett, B.M. (2014) Chemically Bonded TiO_2 -Bronze Nanosheet/Reduced Graphene Oxide Hybrid for High-Power Lithium Ion Batteries. *ACS Nano*, **8**, 1491-1499. <https://doi.org/10.1021/nn405534r>
- [6] Feist, T.P. and Davies, P.K. (1992) The Soft Chemical Synthesis of $\text{TiO}_2(\text{B})$ from Layered Titanates. *Journal of Solid State Chemistry*, **101**, 275-295. [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(92\)90184-W](https://doi.org/10.1016/0022-4596(92)90184-W)
- [7] Zikalova, M., Kalbac, M., Kavan, L., Exnar, I. and Graetzel, M. (2005) Pseudocapacitive Lithium Storage in $\text{TiO}_2(\text{B})$. *Chemistry of Materials*, **17**, 1248-1255.
- [8] Marchand, R., Brohan, L. and Tournoux, M. (1981) $\text{TiO}_2(\text{B})$ a New Form of Titanium-Dioxide and the Potassium Octatitanate $\text{K}_2\text{Ti}_8\text{O}_{17}$. *Materials Research Bulletin*, **15**, 1129-1133.
- [9] Liu, H., Bi, Z., Sun, X.G., Unocic, R.R., Paranthaman, M.P., Dai, S. and Brown, G.M. (2011) Mesoporous TiO_2 -B Microspheres with Superior Rate Performance for Lithium Ion Batteries. *Advanced Materials*, **23**, 3450-3454. <https://doi.org/10.1002/adma.201100599>
- [10] Yan, X., Zhang, Y., Zhu, K., Gao, Y., Zhang, D., Chen, G. and Wei, Y. (2014) Enhanced Electrochemical Properties of $\text{TiO}_2(\text{B})$ Nanoribbons Using the Styrene Butadiene Rubber and Sodium Carboxyl Methyl Cellulose Water Binder. *Journal of Power Sources*, **246**, 95-102. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.07.072>
- [11] Chen, C., Hu, X., Hu, P., Qiao, Y., Qie, L. and Huang, Y. (2013) Ionic-Liquid-Assisted Synthesis of Self-Assembled TiO_2 -B Nanosheets under Microwave Irradiation and Their Enhanced Lithium Storage Properties. *European Journal of Inorganic Chemistry*, **30**, 5320-5328. <https://doi.org/10.1002/ejic.201300832>
- [12] Wessel, C., Zhao, L., Urban, S., Ostermann, R., Djerdj, I., Smarsly, B.M. and Sallard, S. (2011) Ionic-Liquid Synthesis Route of $\text{TiO}_2(\text{B})$ Nanoparticles for Functionalized Materials. *Chemistry-A European Journal*, **17**, 775-779. <https://doi.org/10.1002/chem.201002791>

-
- [13] Armstrong, G., Armstrong, A.R., Canales, J. and Bruce, P.G. (2006) TiO₂ (B) Nanotubes as Negative Electrodes for Rechargeable Lithium Batteries. *Electrochemical and Solid-State Letters*, **9**, A139-A143.
- [14] Armstrong, A.R., Armstrong, G., Canales, J., García, R. and Bruce, P.G. (2005) Lithium-Ion Intercalation into TiO₂-B Nanowires. *Advanced Materials*, **17**, 862-865. <https://doi.org/10.1002/adma.200400795>
- [15] Beuvier, T., Richard-Plouet, M., Mancini-Le Granvalet, M., Brousse, T., Crosnier, O. and Brohan, L. (2010) TiO₂ (B) Nanoribbons as Negative Electrode Material for Lithium Ion Batteries with High Rate Performance. *Inorganic Chemistry*, **49**, 8457-8464. <https://doi.org/10.1021/ic1010192>
- [16] Etacheri, V., Kuo, Y., Ven, A.V.D., *et al.* (2013) Mesoporous TiO₂-B Microflowers Composed of (110) Facet-Exposed Nanosheets for Fast Reversible Lithium-Ion Storage. *Journal of Materials Chemistry A*, **1**, 12028-12032. <https://doi.org/10.1039/c3ta12920a>

知网检索的两种方式:

1. 打开知网页面 <http://kns.cnki.net/kns/brief/result.aspx?dbPrefix=WWJD>
下拉列表框选择: [ISSN], 输入期刊 ISSN: 2160-7613, 即可查询
2. 打开知网首页 <http://cnki.net/>
左侧“国际文献总库”进入, 输入文章标题, 即可查询

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱: ms@hanspub.org