

doi: 10.11918/j.issn.0367-6234.2015.11.021

# 热处理对 $\text{TiO}_2/\text{AC}$ 电极材料结构及电化学性能的影响

李海红, 裴盼盼, 李红艳

(西安工程大学 环境与化学工程学院, 710048 西安)

**摘要:** 为了研究不同热处理温度对  $\text{TiO}_2/\text{AC}$  电极材料结构及电化学性能的影响, 采用溶胶-凝胶法制备该电极材料, 通过扫描电子显微镜 (SEM)、热重分析仪 (TG-DTG)、比表面积及孔径分析仪 (BET)、X 射线衍射光谱仪 (XRD) 和电化学工作站对其微观结构和电化学性能进行表征分析。结果表明: 热处理使  $\text{TiO}_2$  呈絮状或颗粒状附着于活性炭表面及孔道中; 随着热处理温度升高,  $\text{TiO}_2/\text{AC}$  比表面积先增大后减小, 晶型由锐钛型逐渐向金红石型转变, 晶粒尺寸也逐步增大, 比电容值先增大后减小; 当热处理温度为 450 °C 时,  $\text{TiO}_2/\text{AC}$  电极材料的晶型呈锐钛型且晶粒尺寸适中、有效比表面积最大、电化学性能最优。

**关键词:** 热处理;  $\text{TiO}_2/\text{AC}$ ; 微观结构; 电化学性能

中图分类号: TQ424.1

文献标志码: A

文章编号: 0367-6234(2015)11-0118-05

## Effect of heat treatment on structure and electrochemical performance of $\text{TiO}_2/\text{AC}$ electrode material

LI Haihong, PEI Panpan, LI Hongyan

(College of Environmental and Chemical Engineering, Xi'an Polytechnic University, Xi'an 710048, China)

**Abstract:** To explore the effect of different heat treatment temperature on structure and electrochemical performance of electrode material ( $\text{TiO}_2/\text{AC}$ ) prepared by sol-gel method, Scanning Electron Microscopy (SEM), thermal gravimetric analysis (TG-DTG), Brunauer-Emmett-Teller gas adsorption method (BET), X-ray diffraction (XRD) and electrochemical workstation are introduced to analyses the micro-structure and electrochemical performance. The results show that the crystal anatase  $\text{TiO}_2$  nanoparticles were attached to the surface and pores in the activated carbon by heat treatment. With the increase of temperature, the specific surface area increased first and then decreased. Moreover, the crystal form changed from anatase to rutile and grain size increasing gradually, and the specific capacitance of corresponding electrode increased first and then decreased. When the temperature was 450 °C, crystal form was anatase; the grain size, effective specific surface area and electrochemical performance were the best.

**Keywords:** heat treatment;  $\text{TiO}_2/\text{AC}$ ; micro-structure; electrochemical performance

电吸附除盐技术是近年发展起来的新型水处理技术,核心部件是电极,关键因素是电极材料的优劣<sup>[1]</sup>。活性炭 (AC) 因孔结构丰富、比表面积大、易形成非法拉第双电层电容进行储能等特点符合理想电极材料的要求<sup>[2]</sup>,亦是环境友好型的吸附剂,成为电吸附技术研究领域的重要电极材料。理论上 AC 电极的比电容正比于活性炭材料的有效比表面积,而有效比表面积的提高又将受到材料孔结构等

因素的多重限制<sup>[3]</sup>,因此,开辟新途径以提高电极电化学性能极为迫切。为提高 AC 电极材料的吸附性 or 使其拥有特定的电化学性能,用化学法将一些金属离子、化合物等引入到电极表面的方法已成为电极改性处理的通用技术<sup>[4]</sup>。AC 负载的锰、镍、钛等不同金属氧化物中,钛氧化物具有较低的氧化还原电位<sup>[5]</sup>,选择  $\text{TiO}_2$  载体<sup>[6]</sup> 满足电吸附去离子技术化学性能稳定的要求。在制备  $\text{TiO}_2/\text{AC}$  复合电极材料时,热处理方法既增强  $\text{TiO}_2$  与载体间的结合力,又不影响  $\text{TiO}_2$  的活性<sup>[7]</sup>。通过控制热处理的温度,会影响其比表面积、晶型、吸附性及电化学性等结构或性能,从而选取最佳处理温度。

本实验采用溶胶-凝胶法<sup>[8]</sup> 制备  $\text{TiO}_2/\text{AC}$  复合

收稿日期: 2015-01-08.

基金项目: 陕西省科技厅工业攻关项目 (2014k10-08); 陕西省教育厅产业化培育资助项目 (2013JC15).

作者简介: 李海红 (1971—), 女, 教授, 硕士生导师.

通信作者: 李海红, lihhen@163.com.

电极材料, 研究不同热处理温度对 TiO<sub>2</sub>/AC 电极材料的微观结构和电化学性能的影响. 以期制备出比表面积大、电吸附容量大及导电性良好等性能优良的活性炭电极材料, 为其工业生产提供理论参考和依据.

## 1 实验

### 1.1 TiO<sub>2</sub>/AC 电极材料的制备

筛分并选取 ≤200 目 (≤74 μm) 的煤质活性炭粉末, 加入到 5% HCl 中, 浸泡 24 h, 再用去离子水冲洗至中性. 冲洗标准是至活性炭沉降后, 上清液电导率 <10 μS/cm, 然后置于恒温电干燥箱 24 h, 取出放置于干燥器中待用<sup>[9]</sup>.

将 6 mL 钛酸丁酯 Ti(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>O)<sub>4</sub> 和 20 mL 无水乙醇 (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH) 混合, 搅拌均匀后加入 2 g 预处理后的 AC, 配成 A 溶液; 于磁力搅拌下向 4.5 mL 去离子水 (H<sub>2</sub>O) 和 10 mL C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH 配成的混合溶液中, 依次加入 2 mL 冰乙酸 (CH<sub>3</sub>COOH) 和 0.3 mL HCl, 得到 B 溶液. 将 B 溶液于剧烈搅拌下按 1 滴/s 的速度缓慢滴加到 A 溶液中, 30 °C 水浴下继续搅拌至反应系统成为难以流动的凝胶体系; 将湿凝胶于 80 °C 恒温电热干燥箱中干燥约 6 h, 待成干凝胶后研磨成粉末, 得到 TiO<sub>2</sub>/AC 粉末<sup>[10]</sup>.

### 1.2 TiO<sub>2</sub>/AC 电极材料的热处理

将 TiO<sub>2</sub>/AC 材料置于 SX<sub>2</sub>-25-10 箱式电炉中, 在氮气气氛下, 以 3.25 °C/min 速率升温, 不同温度热处理保持 2 h, 然后冷却至 80 °C 左右; 后取出, 置于干燥器中冷却至室温. 热处理温度以 50 °C 为升温梯度, 分别选择 400、450、500、550、650 °C.

### 1.3 TiO<sub>2</sub>/AC 电极材料的结构表征

采用日本电子株式会社的 JMS-6510Lv 扫描电镜观察 TiO<sub>2</sub>/AC 电极材料的微观形貌. 运用瑞士 Mettler-Toledo 公司的热重分析仪 (TGA/SDTA851e) 确定热处理温度的范围. 用北京金埃谱科技有限公司的 V-Sorb 2800P 型比表面积及孔径分析仪测定电极材料的比表面积、总孔容及孔径参数. 使用的 D/MAX-2400 型 X 射线衍射分析仪, 扫描速度设为 8 °/min, 加速电压设为 40 kV, 电流设为 80 mA, Cu 靶 Kα 辐射.

### 1.4 TiO<sub>2</sub>/AC 电极材料的电化学性能测试

#### 1.4.1 电极制备

实验采用涂覆分解法制备 TiO<sub>2</sub>/AC 涂层电极, 粉末状材料、粘结剂 (PVDF)、导电剂 (导电石墨粉) 3 者的质量比为 8 : 1 : 1. 首先, 将 PVDF 加入到适量有机溶剂中, 于超声波清洗器中超声至完全分散, 然后加入 TiO<sub>2</sub>/AC 粉末和导电石墨粉, 再超声

20 min, 之后磁力搅拌 10 h, 将搅拌好的浆料均匀涂敷在集流体导电石墨片上, 电极片厚度约为 2 mm, 设置烘箱温度为 60 °C, 烘干 4h. 再将膜片放入真空干燥箱 (60 °C) 干燥 6 h, 目的是尽可能去除残留在电极中的有机溶剂. 最终获得成型的 TiO<sub>2</sub>/AC 电极.

#### 1.4.2 比电容计算

实验利用电化学工作站 (CHI610D) 对电极进行循环伏安性能测试. 采用三电极系统, 活性炭电极为工作电极, 饱和甘汞电极为参比电极, 铂电极为对电极, 电解液为 0.5 mol/L 的 NaCl 溶液, 扫描速率为 5 mV/s. 根据测定的循环伏安曲线 CV (cyclic voltammetry curve) 计算活性炭的比电容为

$$C_s = \frac{1}{mV(U_f - U_i)} \int_{U_i}^{U_f} I(U) dU. \quad (1)$$

式中:  $C_s$  为电极的质量比电容, F/g;  $m$  为活性组分质量, g;  $v$  为扫描速率, mV/s;  $I$  为电流强度, A;  $U_i$  和  $U_f$  分别为扫描的起始电压和终止电压, V;  $\int_{U_i}^{U_f} I(U) dU$  值通过 origin 软件对循环伏安曲线围成的面积进行积分计算得到.

## 2 结果与分析

### 2.1 活性炭材料的微观形貌分析

TiO<sub>2</sub>/AC 电极材料热处理前后的微观形貌照片见图 1.

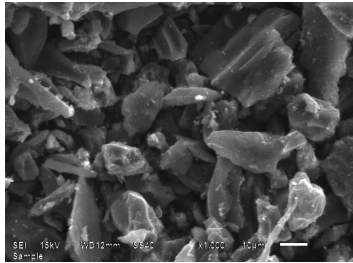
从图 1(a) 可见, 活性炭原样是由尺寸不一的块状颗粒组成, 载钛前炭表面光滑且致密. 图 1(b) 中负载 TiO<sub>2</sub> 的活性炭表面粗糙, 附着松散的絮状物, 表明活性炭表面已负载 TiO<sub>2</sub>. 图 1(c) 中活性炭的孔径大小分布不均且有部分团聚, TiO<sub>2</sub> 粉状物或颗粒物在活性炭的周边、大孔和中孔以及炭表面的凹陷部分呈现不均匀分布状态, TiO<sub>2</sub> 更容易负载在大孔中, 微孔的负载量少, 而 TiO<sub>2</sub> 并未将整个大孔和中孔堵塞, 因其团聚体比较松散, 粒径小, 只占据了部分孔隙, 为活性炭重新造孔提供了条件.

### 2.2 TiO<sub>2</sub>/AC 的热重表征分析

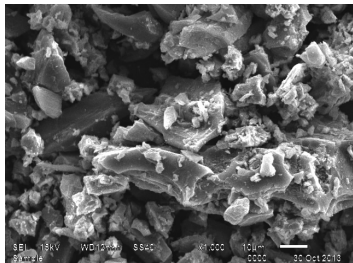
热处理温度对 TiO<sub>2</sub>/AC 的性能影响很大. TiO<sub>2</sub>/AC 干凝胶的热稳定性用 TG-DTG 分析进行表征, 并由此确定热处理的温度范围, 结果见图 2.

图 2 曲线显示: TiO<sub>2</sub>/AC 干凝胶随着热处理温度出现 3 个明显的失重台阶, DTG 曲线呈现出 3 个明显的吸收峰. 在 47~300 °C 之间出现第一个失重台阶, 凝胶质量损失达 20%, 主要是由凝胶表面吸附形态的醇等有机溶剂和水经高温挥发所致<sup>[12]</sup>. 300~471 °C 之间 TG 曲线略微下降, 质量损失为

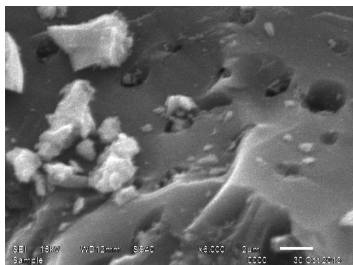
6.6%,失重原因是  $\text{Ti}(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_4$  在凝胶过程生成沸点较高的有机物发生挥发或凝胶网络部分有机物分解;350 °C 处的吸热峰由  $\text{TiO}_2$  的无定形向锐钛型晶相转变引起. 471 °C 后样品 TG 曲线失重速率减缓,但仍 在下降,这是因为高温环境下活性炭被氧化,随着温度的升高活性炭的燃烧程度增加,质量不断地减少. 所以研究  $\text{TiO}_2/\text{AC}$  的最佳热处理温度选取范围在 471 °C 左右.



(a) 热处理前 AC 原样 ( $\times 1\,000$ )



(b) 热处理后  $\text{TiO}_2/\text{AC}$  材料 ( $\times 1\,000$ )



(c) 热处理后  $\text{TiO}_2/\text{AC}$  材料 ( $\times 6\,000$ )

图 1 材料微观形貌照片

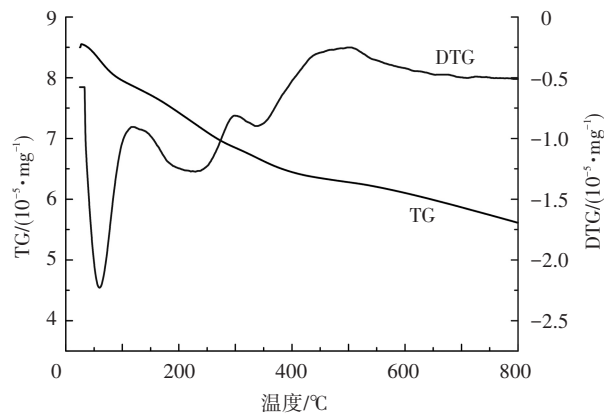


图 2  $\text{TiO}_2/\text{AC}$  的 TG-DTG 曲线

### 2.3 温度对 $\text{TiO}_2/\text{AC}$ 比表面积及孔径的影响

$\text{TiO}_2/\text{AC}$  的电性质由其孔结构和比表面积参数决定,实验采用低温液氮吸附测定活性炭的比表面积. 不同温度下的  $\text{TiO}_2/\text{AC}$  复合材料的比表面积、孔径及孔容等基本参数见表 1.

由表 1 可知,活性炭材料负载  $\text{TiO}_2$  后比表面积和总孔容降低,微孔体积变小,粒径变大.  $\text{TiO}_2$  粒径较小,负载后  $\text{TiO}_2$  颗粒主要沉积在外表面、大、中孔和部分微孔孔口,可能会占据活性炭的部分孔洞,甚至堵塞孔洞. 活性炭的比表面积和总孔容与其孔径大小、微孔体积有着直接的关系:活性炭平均孔径大,其微孔体积小,对应的总孔容、比表面积相对较小<sup>[13]</sup>. 随着  $\text{TiO}_2/\text{AC}$  材料热处理温度升高,比表面积呈现先增大后减小的趋势,可能与  $\text{TiO}_2$  晶型变化引起的粒径大小有关;总孔容也呈现先增大后减小的趋势,与温度升高造成的孔壁塌陷有关;而此时,平均孔直径呈现相反的趋势,先减小后增大,因为  $\text{TiO}_2$  粒径的增长会填充大中孔、堵塞部分微孔. 热处理温度为 450 °C 时,比表面积最大,为  $523.35 \text{ m}^2/\text{g}$ ;总孔容最大,为  $0.4297 \text{ cm}^3/\text{g}$ ;平均孔直径最小,为 3.38 nm. 说明此温度时有效比表面积<sup>[14]</sup>最大. 由于活性炭材料的有效比表面积正比于  $\text{TiO}_2/\text{AC}$  电极的比电容,因此 450 °C 时比电容值的理论值最大.

表 1 样品的比表面积及孔参数

名称	温度/°C	比表面积/ ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )	总孔容/ ( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ )	平均孔直径/ nm	T-Plot 法微孔体积/ ( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ )	球形粒径/ nm
AC	—	680.50	0.643 0	3.05	0.182 68	15
$\text{TiO}_2/\text{AC}$	—	500.00	0.391 5	3.55	0.076 25	26
$\text{TiO}_2/\text{AC}$	400	505.49	0.395 3	3.52	0.090 32	27
$\text{TiO}_2/\text{AC}$	450	523.35	0.429 7	3.38	0.092 68	26
$\text{TiO}_2/\text{AC}$	500	515.80	0.399 6	3.50	0.091 20	26
$\text{TiO}_2/\text{AC}$	550	472.20	0.377 0	3.60	0.088 89	28
$\text{TiO}_2/\text{AC}$	650	455.10	0.356 3	3.76	0.074 14	29

## 2.4 温度对 TiO<sub>2</sub>/AC 晶相变化的影响

图 3 为 TiO<sub>2</sub>/AC 复合体经不同热处理温度后的 XRD 图谱。

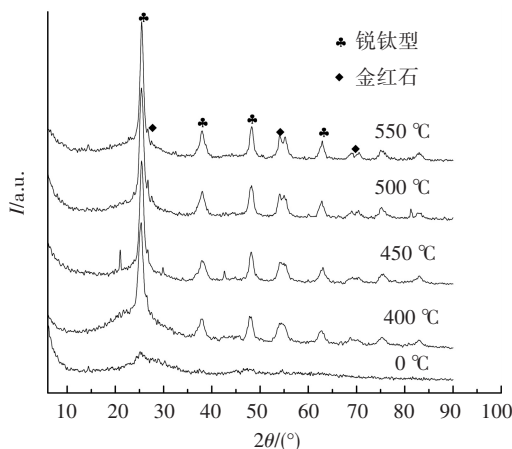


图 3 TiO<sub>2</sub>/AC 的 XRD

由图 3 可知, 0 °C 未出现 TiO<sub>2</sub> 的特征峰, 说明未经热处理的 TiO<sub>2</sub> 为无定形结构. 随热处理温度的升高, TiO<sub>2</sub> 的特征峰开始显现. 热处理温度为 400 °C 时, TiO<sub>2</sub>/AC 复合体的 2θ 在 25° (101 晶面)、37° (103 晶面)、48° (200 晶面) 等处出现较强的锐钛型的衍射峰, 且峰较宽. 随着温度的升高, 在 25° 出现的锐钛型衍射峰的宽度变窄、强度增加, 出现了微弱金红石结构特征峰, 说明锐钛型晶型发育逐渐完善, 同时也发生部分晶体转变, 形成少量金红石晶体. 当热处理温度达到 500 °C 时, TiO<sub>2</sub>/AC 在 2θ 为 27.4° (110 晶面)、56.6° (220 晶面)、69.8° (112 晶面) 时出现衍射峰较宽的金红石特征峰, 说明晶型发育不甚完善、粒子粒径细小, 形成二氧化钛的锐钛型和金红石的混晶现象. 温度为 550 °C 时, TiO<sub>2</sub>/AC 的锐钛型所占比例减少, 而金红石的比例增加. 由此说明, 在一定范围内, 随着热处理温度升高, 晶型由锐钛型逐渐向金红石型转变. 由于 TiO<sub>2</sub>/AC 复合体中晶粒生长速率慢, 晶粒尺寸小, 热处理温度越高, 结晶程度越好, 晶粒尺寸越大<sup>[15]</sup>; 相变也促进了晶粒的成长. 因此, 选取的温度以 450 °C 最佳, 此时主要为稳定的锐钛晶型, 伴随少量不稳定的金红石型, 使晶粒尺寸控制在一定范围内不堵塞孔洞, BET 分析结果与之相对应.

## 2.5 温度对 TiO<sub>2</sub>/AC 电极电化学性能的影响

循环伏安曲线的形状是研究材料电容性能的定性定量的电化学研究方法. 图 4 为不同热处理温度下 TiO<sub>2</sub>/AC 电极的循环伏安 (CV) 曲线.

图 4 中的电极曲线均具有较好的矩形形状. 在所加电压范围内, 样品的 CV 曲线呈现对称性, 没有出现氧化还原峰; 电流随电压稳定的升高和降低, 没有发生氧化还原反应, 原因是该电极的析氢过电位

很低, 没有电解反应发生<sup>[16]</sup>, 说明电极容量是由双电层提供的, 电极上只发生电吸附/脱附现象, 电吸附是一稳定而又可逆的过程. 在扫描转换时, 电流响应迅速, 但是不同热处理电极的响应电流不同. 随着热处理温度的升高, TiO<sub>2</sub>/AC 电极在扫描转换时的响应电流先增加后减小, 450 °C 时电极响应电流最大.

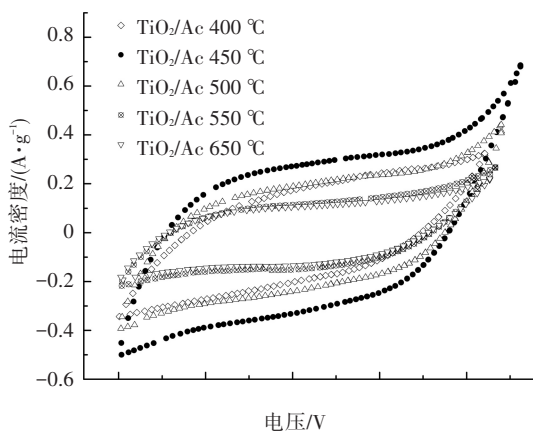


图 4 不同温度下的 TiO<sub>2</sub>/AC 电极的 CV 曲线

根据式 (1) 和图 4 计算 TiO<sub>2</sub>/AC 电极的比电容, 所得见表 2. 样品 CV 曲线面积大小依次为: TiO<sub>2</sub>/AC<sub>450 °C</sub> > TiO<sub>2</sub>/AC<sub>500 °C</sub> > TiO<sub>2</sub>/AC<sub>400 °C</sub> > TiO<sub>2</sub>/AC<sub>550 °C</sub> > TiO<sub>2</sub>/AC<sub>650 °C</sub>. 由此确定 TiO<sub>2</sub>/AC 的最佳热处理温度为 450 °C. 这由于 TiO<sub>2</sub> 虽为半导体材料 (价带-禁带-导带, 禁带较大), 但在有足够的能量激发下, 电子能从价带跃迁到导带, 使该物质具有导电性. 热处理会增强 TiO<sub>2</sub> 的导电性, 因此活性炭材料负载 TiO<sub>2</sub> 热处理后, 能减小电极内阻, 加速电极双电子层的形成, 提高电极比电容量<sup>[17]</sup>. 由此说明, TiO<sub>2</sub>/AC 电极材料在 450 °C 热处理电极比电容最大, 电化学性能最优.

表 2 不同温度下 TiO<sub>2</sub>/AC 的比电容值

温度/°C	比电容值/(F·g <sup>-1</sup> )
400	95
450	135
500	113
550	78
650	61

## 3 结 论

1) 一定温度范围内, 随着热处理温度升高, TiO<sub>2</sub>/AC 比表面积和总孔容呈现先增大后减小的趋势, 平均孔径呈先减小后增大的相反趋势; 晶型由锐钛型逐渐向金红石型转变, 晶粒尺寸也随之增大; TiO<sub>2</sub>/AC 电极的比电容值呈先增大后减小趋势.

2) 当热处理温度为 450 °C 时, TiO<sub>2</sub> 呈絮状或颗

粒状物质附着于活性炭表面及孔道中;TiO<sub>2</sub>/AC 的比表面积为 523.35 m<sup>2</sup>/g,总孔容为 0.429 7 cm<sup>3</sup>/g,平均孔径为 3.38 nm,有效比表面积最大;晶型主要为稳定的锐钛型并伴有少量金红石型,晶粒尺寸对有效比表面积影响最小;此时电极的比电容值也最大,达 135F/g. 因此 TiO<sub>2</sub>/AC 最佳热处理温度为 450 ℃.

## 参考文献

- [1] HOU Chiahung, LIANG Chengdu, YIACOUMI S, et al. Electrosorption capacitance of nanostructured carbon-based materials[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2006, 302(1): 54-61.
- [2] ALFARRA A, FRACKOWIAK E, BEGUIN F. Mechanism of lithium electrosorption by activated carbons [J]. *Electrochimica Acta*, 2002, 47(3): 1545-1553.
- [3] YOON S H, JANG J H, KA B H, et al. Complex capacitance analysis on rate capability of electric-double layer capacitor (EDLC) electrodes of different thickness [J]. *Electrochimica Acta*, 2005, 50(11): 2255-2262.
- [4] 张乐忠, 胡家朋, 赵生云, 等. 活性炭改性研究新进展 [J]. *材料导报*, 2009, 23(14): 435-438.
- [5] RYOO M W, GON S. Improvement in capacitive deionization function of activated carbon cloth by titania modification [J]. *Water Research*, 2002, 37(7): 1527-1534.
- [6] ARULDOSS U, JOHN K L, VIJAYA J, et al. Photocatalytic degradation of phenolic syntan using TiO<sub>2</sub> impregnated [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2011, 355(1): 204.
- [7] 李佑稷, 李效东, 李君文, 等. 溶胶凝胶法制备 TiO<sub>2</sub>/活性炭复合体的影响因素 [J]. *硅酸盐学报*, 2005, 33(3): 340-345.
- [8] BEN-NISSAN, MILEV B, VAGO AR. Morphology of sol-gel derived nano-coated coralline hydroxyapatite [J]. *Biomaterials*, 2004(25): 4971-4975.
- [9] 李海红, 李红艳. 预处理方法对活性炭结构及吸附性能的影响 [J]. *粉末冶金材料科学与工程*, 2014, 19(4): 647-653.
- [10] 李海红, 董军旗, 李红艳. 负载 TiO<sub>2</sub> 活性炭电极材料的制备工艺 [J]. *材料科学与工程学报*, 2014, 32(2): 260-271.
- [11] ZHAO Yan, HUXiaomin, SHAN Shiliang. renovated electro absorptive desalination by using activated carbon coating electrodes [J]. *Journal of Safety and Environment*, 2012, 32(3): 28-32.
- [12] 向洪平, 葛建芳, 沈汝梁, 等. 纳米 TiO<sub>2</sub> 的制备及其性能研究 [J]. *材料开发与应用*, 2011, 26(5): 24-32.
- [13] OTTIGER S, PINI R, STORTI G, et al. Competitive adsorption equilibria of CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> on a dry coal [J]. *Adsorption*, 2008: 4-5.
- [14] LOWELL S, SHIELDS J E, THOMAS M A, et al. Characterization of porous solid and powders: surface area, pore size and density [M]. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 2004, 15-18.
- [15] 李佑稷, 李效东, 李君文, 等. 活性炭载体对 TiO<sub>2</sub>/AC 中二氧化钛晶粒生长及相变的影响 [J]. *无机材料学报*, 2005, 20(2): 291-298.
- [16] RVOO M W, KIM J H, SEO G. Role of titania incorporated on activated carbon cloth for capacitive deionization of NaCl solution [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2003, 264: 414-419.
- [17] 侯青玉, 乌云格日乐, 赵春旺. 高氧空位浓度对金红石 TiO<sub>2</sub> 导电性能影响的第一性原理研究 [J]. *物理学报*, 2013, 16(62): 167201-1-167201-6.

(编辑 苗秀芝)