

## 煅烧温度对二氧化钛纳米管阵列的微观结构及锂电性能的影响

孟瑞晋<sup>1</sup>, 侯宏英<sup>1</sup>, 刘显茜<sup>2</sup>, 段继祥<sup>1</sup>, 刘松<sup>1</sup>

(1. 昆明理工大学材料科学与工程学院, 昆明 650093; 2. 昆明理工大学机电工程学院, 昆明 650093)

**摘 要:** 采用阳极氧化法制备三维有序 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列, 在 450、600、650 及 700 °C 煅烧 2 h, 借助 X 射线衍射仪、扫描电子显微镜以及 X 射线能量色散光谱仪研究了煅烧温度对 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列微观结构及形貌的影响。以金属锂箔为对电极和参比电极, 研究了不同热处理温度对 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列电极的充/放电性能、循环伏安曲线和循环稳定性的影响。结果表明: 在 450 °C 煅烧时, TiO<sub>2</sub> 纳米管是锐钛矿型晶体, 随着温度升高, 金红石相开始出现并逐渐转变成为主要晶相; 650 °C 是 TiO<sub>2</sub> 纳米管形貌开始坍塌的临界温度, 在 700 °C 时, 纳米管形貌完全坍塌; 作为锂离子电池负极活性材料, 虽然放电容量随着煅烧温度的增加而降低, 但均表现出良好的充/放电稳定性。

**关键词:** 阳极氧化; 煅烧温度; 二氧化钛纳米管阵列; 锂离子电池; 负极材料

中图分类号: O 646 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2015)06-0817-06

网络出版时间: 网络出版地址:

## Effect of Calcination Temperature on Microstructure and Electrochemical Performance of TiO<sub>2</sub> Nanotube Arrays Anode for Lithium-ion Battery

MENG Ruijin<sup>1</sup>, HOU Hongying<sup>1</sup>, LIU Xianxi<sup>2</sup>, DUAN Jixiang<sup>1</sup>, LIU Song<sup>1</sup>

(1. Faculty of Material Science and Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China;

2. Faculty of Mechanic and Electronic Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

**Abstract:** Three dimensional ordered TiO<sub>2</sub> nanotube arrays were prepared by anodization and calcined at 450, 600, 650 and 700 °C for 2 h, respectively. The effect of calcination temperature on the micro-structure and morphology of as-prepared TiO<sub>2</sub> nanotube arrays was studied in terms of X-ray diffraction, scanning electron microscopy and energy dispersive X-ray spectroscopy. Furthermore, the effect of calcination temperature on electrochemical performances of TiO<sub>2</sub> nanotube arrays was investigated in terms of charge/discharge performance, cyclic voltammograms and cycle stability by using Li foil as the reference electrode and counter electrode. The results showed that anatase phase dominated at 450 °C, and with the increase of the calcination temperature, the rutile phase increased gradually and became into the main phase at 700 °C finally; initial damage at 650 °C and collapse at 700 °C of nanotubes morphology can be observed. When TiO<sub>2</sub> nanotube arrays were used as anode active materials of Li-ion battery, the discharge capacity gradually decreased with the increase of the calcination temperature. However, all TiO<sub>2</sub> nanotube arrays exhibited satisfactory cycle stability.

**Key words:** anodization; calcination temperature; titania nanotube arrays; lithium-ion battery; anode material

商品锂离子电池中的石墨碳负极材料与金属锂的电位接近, 当电池过充时, 容易在碳电极表面析

出枝晶锂而造成短路安全隐患, 同时, 有机电解液在碳负极表面形成钝化膜(SEI膜), 引起不可逆容量

收稿日期: 2015-01-26。 修订日期: 2015-02-15。

基金项目: 国家自然科学基金(51363011); 教育部第 46 批留学归国科研启动基金; 云南省高层次引进人才工作经费资助项目(10978125); 云南省人才培养项目(14118425); 昆明理工大学重点学科建设项目(14078232); 昆明理工大学先进电池膜电极材料方向团队(14078311)资助。

第一作者: 孟瑞晋(1989—), 女, 硕士研究生。

通信作者: 侯宏英(1971—), 女, 博士, 教授。

Received date: 2015-01-26. Revised date: 2015-02-15.

First author: MENG RuiJin(1989—), female, Master candidate.

E-mail: mruijin@163.com

Correspondent author: HOU Hongying(1971—), female, Ph.D., Professor.

E-mail: hhy@dicp.ac.cn; hongyinghou@kmust.edu.cn

损失<sup>[1]</sup>。因此, Si、Sn 及过渡金属氧化物等替代负极材料引起人们极大的兴趣, 这些替代负极材料性能各异。其中, TiO<sub>2</sub> 负极材料具有体积膨胀率小、可避免金属锂枝晶析出等优点, 是一种有希望的安全低电压型候选负极材料<sup>[1-2]</sup>。材料形貌和尺寸效应对电极性能有重要影响, TiO<sub>2</sub> 纳米管比表面积大, 可在有限空间内减小微型锂离子电池的封装面积, 在三维微型锂离子电池具有重要应用前景<sup>[3-4]</sup>。尤其是阳极氧化法制备的 TiO<sub>2</sub> 纳米管排列规整有序、壁厚均匀、结构稳定, 且与金属钛基体结合牢固, 无需另加黏结剂和导电剂, 作为微型锂离子电池负极材料时可操作性较强, 是一种颇有前景的微型电极材料。

目前, 由阳极氧化法制备的三维有序 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列在光催化、光伏器件及生物医学等研究领域中的应用研究较为广泛<sup>[5-6]</sup>, 如王波等<sup>[7]</sup>研究了煅烧温度对 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列光催化性能的影响。结果表明: 经 600 °C 煅烧后的 TiO<sub>2</sub> 纳米管出现锐钛矿型与金红石型并存的混合晶相, 因此提高了光催化性能。而关于煅烧温度对 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列锂电性能影响的报道较少<sup>[8-10]</sup>。

采用阳极氧化法制备三维有序 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列, 研究了不同煅烧温度对纳米管阵列微观结构及形貌的影响, 并以锂箔为参比电极和对电极, 研究了煅烧温度对电极的充/放电性能、循环伏安性能及循环稳定性的影响。

## 1 实验

### 1.1 样品制备

将直径为 16 mm、厚度为 0.15 mm、纯度为 99.9% 的圆形钛片依次在丙酮、乙醇和蒸馏水中超声清洗 10 min, 除油除污。以钛片作为工作电极, 铂片为对电极, 0.5% NaF、14.5% H<sub>2</sub>O 及 85% 甘油混合溶液为电解液, 在普林斯顿电化学工作站 (Parstat 4000) 上用恒电位法 (30 V) 阳极氧化钛片 2 h, 钛片表面覆盖一层蓝紫色薄膜, 用蒸馏水冲洗干净后自然晾干, 将样品分别在 450、600、650 及 700 °C 的马弗炉中处理 2 h。超声处理 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列 3 d 后, 将 TiO<sub>2</sub> 纳米管与钛基体分离<sup>[11-12]</sup>, 用电子天平称量, 根据超声处理前后 TiO<sub>2</sub>/Ti 片的质量差, 计算出 TiO<sub>2</sub> 纳米管的质量均约为 0.2 mg。

### 1.2 样品表征

用 D8 Advance 型 X 射线衍射仪表征样品的微观结构。用 VEGA 3 SBH 型扫描电子显微镜表征样

品的微观形貌。用 Microanalysis1350 型能量色散 X 射线光谱仪分析元素组成。

### 1.3 锂电性能测试

无需添加额外的导电剂和黏结剂, 直接以 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列作为工作电极, 以锂箔为对电极和参比电极, 以 Celgard2400 膜为隔膜, 以含 1 mol/L LiPF<sub>6</sub> 的碳酸乙烯酯 (EC) 和碳酸二乙酯 (DEC) 的混合液 (EC 和 DEC 的体积比为 1:1) 为电解液, 在充满高纯氩气的手套箱 (Mikrouna Super 1220/750/900) 中组装成 CR2025 型扣式模拟锂离子电池。组装之前, 需将 TiO<sub>2</sub> 纳米管及相关材料放入 50 °C 真空干燥箱中干燥 24 h。用 CT-3008W 型电池充/放电测试仪进行常温常压充/放电性能测试, 充/放电窗口电压为 0.1~3.0 V (vs. Li/Li<sup>+</sup>), 充/放电倍率为 0.6 C。用 Princeton Parstat4000 型电化学工作站进行循环伏安测试, 扫描速率为 5 mV/s, 电压范围为 3.0~1.0 V。

## 2 结果与讨论

### 2.1 煅烧温度对 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列形貌的影响

图 1 为煅烧温度分别在 450、600、650 及 700 °C 时 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列的扫描电子显微镜 (SEM) 照片。由图 1a 可知, 经过 450 °C 煅烧 2 h 后, 纳米管管径约为 70~140 nm, 管壁厚约为 25~35 nm。图 1a 插图表明, TiO<sub>2</sub> 纳米管沿着与钛基体表面垂直方向定向生长, 且排列规整有序, 管长约为 1.2 μm。当煅烧温度升高到 600 °C 时, 其形貌仍然保持上述三维有序纳米管状阵列结构, 表明 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列结构在低于 600 °C 煅烧时具有良好的形貌及热稳定性<sup>[7]</sup>。当温度进一步提升到 650 °C 时, 部分纳米管顶部开始出现破损并团聚 (图 1c), 最终到 700 °C 时, 纳米管形貌基本上完全坍塌 (图 1d)。图 1e 表明, 纳米管主要由 Ti 和 O 元素组成, 表明 TiO<sub>2</sub> 纳米管纯度很高。

### 2.2 煅烧温度对 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列微观结构的影响

图 2 为经过不同温度煅烧 2 h 后 TiO<sub>2</sub> 纳米管的 X 射线衍射 (XRD) 谱。由图 2a 可知, 在 450 °C 煅烧 2 h 后, 除了与金属 Ti 基体相对应的衍射峰 ( $2\theta=35^\circ$ 、 $38^\circ$ 、 $40^\circ$ 、 $53^\circ$ 、 $63^\circ$ 、 $70^\circ$  与  $76^\circ$ ) 外, 其余衍射峰 ( $2\theta = 25.2^\circ$ 、 $48^\circ$ 、 $63^\circ$ ) 与锐钛矿型 TiO<sub>2</sub> 的 (101)、(200)、(204) 晶面相对应<sup>[13-14]</sup>, 表明经 450 °C 热处理后, TiO<sub>2</sub> 主要为锐钛矿型晶相结构。当温度升到 600 °C 时, 在  $2\theta$  为  $27.5^\circ$ 、 $36.1^\circ$ 、 $41.2^\circ$ 、 $44.1^\circ$ 、 $54.3^\circ$  与  $56.7^\circ$  处出现了与金红石型 TiO<sub>2</sub> (110)、(101)、(111)、(210)、(211) 及 (220) 晶面相对应的衍射峰<sup>[13]</sup>,

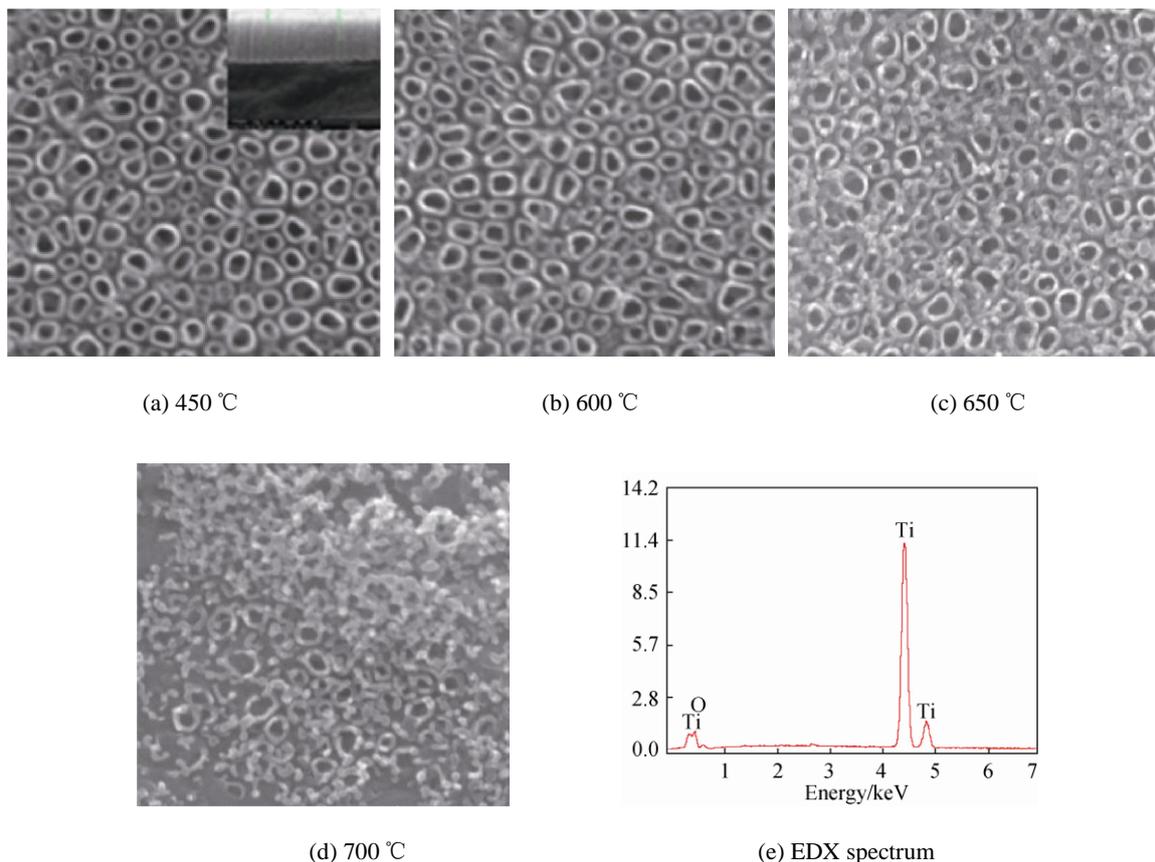


图 1 不同煅烧温度时 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列表面 SEM 照片及 EDX 谱  
Fig. 1 Top view SEM image and EDX spectrum of TiO<sub>2</sub> nanotube sintered at different temperatures

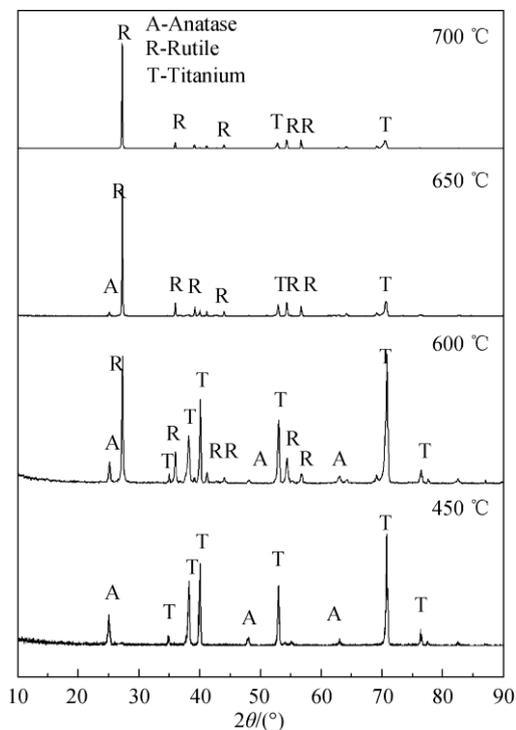


图 2 不同温度煅烧 2h 后 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列的 XRD 谱  
Fig. 2 XRD patterns of TiO<sub>2</sub> nanotube arrays calcined at different temperatures for 2h  
同时与锐钛矿型 TiO<sub>2</sub> 纳米管相对应的衍射峰明显

减弱,表明 TiO<sub>2</sub> 纳米管在 600 °C 时发生了由锐钛矿向金红石相转变,出现两相并存的混和晶相。当煅烧温度进一步升到 650 °C 时,与锐钛矿型 TiO<sub>2</sub> 和金属钛相对应的衍射峰明显减弱。当煅烧温度最终达到 700 °C 时,锐钛矿晶相结构几乎完全消失,金红石相转变为晶相,这与文献[15]结果一致。根据 XRD 谱中金红石相和锐钛矿相分别在  $2\theta=27.5^\circ$  和  $25.2^\circ$  最强衍射峰强度之比,计算出 4 个样品中金红石相和锐钛矿相的比例分别为 0:1、6:1、33:1 及  $\infty:1$ ,表明金红石相逐步增加,并最终取代锐钛矿相而成为主相。

### 2.3 煅烧温度对 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列电化学性能的影响

图 3 为不同温度煅烧 2 h 后 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列第 1、2 与 5 次的充/放电曲线,相应的放电比容量如表 1 所示。由图 3 可知,随着煅烧温度的升高,其充/放电比容量从 450 °C 的 118.1 mAh/g,经 600 °C 时的 67.0 mAh/g 和 650 °C 时的 52.0 mAh/g,最终降到 700 °C 时的 33.2 mAh/g。可能原因为:当煅烧温度为 600 °C 时,尽管 TiO<sub>2</sub> 仍保持着 450 °C 煅烧时的三维有序纳米管阵列结构,但是由于其晶相结构中出

现部分放电容量较低的金红石相结构<sup>[16-17]</sup>, 故经 600 °C 煅烧 2 h 后, TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列电极的充/放电比容量低于 450 °C 时。随着煅烧温度升高, TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列的三维有序性逐渐被打破, 直至完全消失

并出现了锐钛矿型向金红石型的演变。纳米管的中空结构、管与管之间的空隙可以增加电极与电解液的接触面积, 缩短电子和锂离子的扩散路径, 但这些结构优势随着煅烧温度的升高而逐渐减弱, 并最终消失。

此外, 在 450 °C 煅烧 2 h 后, TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列在 2.0~2.2 V 和 1.6~1.7 V 出现了分别与锂离子脱出和嵌入过程相对应的充/放电平台, 相应机理如式(1)所示:



其中:  $x$  为脱/嵌锂系数, 在锐钛矿型 TiO<sub>2</sub> 中,  $x$  通常为 0.5, 对应于 168 (mA h)/g 的理论比容量<sup>[18]</sup>。随着煅烧温度升高, 充/放电平台逐渐消失, 原因在于 TiO<sub>2</sub> 逐渐由锐钛矿型结构演变为没有明显充/放电平台的金红石型结构<sup>[19]</sup>。

比较表 1 中前 2 次的放电比容量, 可计算出经不同温度煅烧 2 h 后, TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列的首次放电比容量损失依次为 29%、34.3%、42.3% 及 65%, 损失原因在于, 经过首次充/放电循环后, 电池内部出现 3 个不可逆变化: 1) 部分电解质的不可逆分解; 2) 因 Li<sub>2</sub>O/M 区域活性物质减少及电子转移的不连续性, 一定程度上阻挡了电池内部可逆反应的进行; 3) 初始氧化物形貌及化学计量比的改变<sup>[9,20]</sup>。此外, 由于形貌的破坏与晶相结构的转变, 首次不可逆放电容量损失随着煅烧温度的升高而增加。

表 1 不同煅烧温度时 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列的放电比容量  
Table 1 Discharge capacity of titania nanotube arrays calcined at different temperatures

Cycle number	Capacity/(mA h g <sup>-1</sup> )			
	450 °C	600 °C	650 °C	700 °C
1st	118.1	67.0	52.0	33.2
2nd	83.8	44.0	30.7	11.6
5th	73.4	40.4	26.0	9.3

图 4 为不同煅烧温度 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列的循环伏安曲线。由图 4 可知, 经 450 °C 热处理 2 h 后, TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列在 2.24 和 1.60 V 时有明显的氧化还原峰, 分别对应锂离子在锐钛矿晶相中的脱出和嵌入过程, 这与文献[21]报道一致。另外, 该处的氧化峰电位 2.24 V 略高于图 3 中充/放电曲线的充电平台电压 2.0 V, 这是因为充/放电测试过程中的动力学速率略小于 CV 测试过程中的动力学速率<sup>[22]</sup>。峰值电流随着煅烧温度的升高而减小, 表明煅烧温度为 450 °C 时, 具有三维有序纳米管阵列形貌和锐钛矿

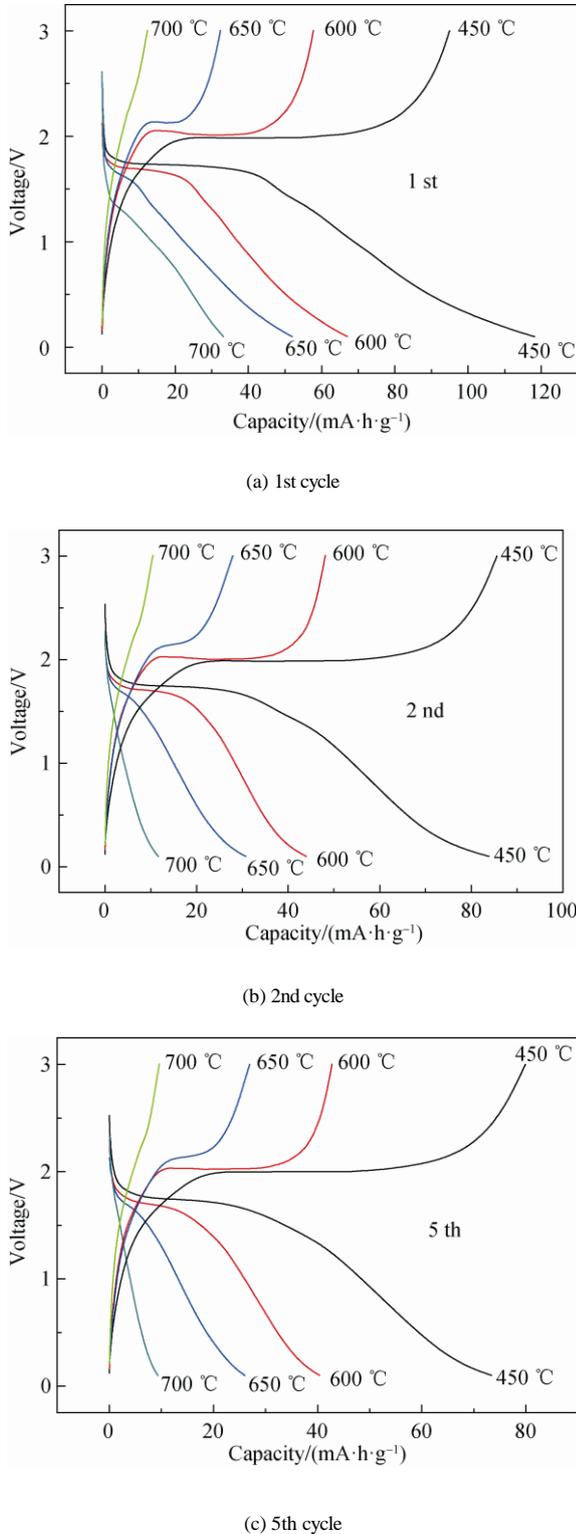


图 3 不同煅烧温度时 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列的充/放电曲线  
Fig. 3 Charge-discharge curves of TiO<sub>2</sub> nanotube arrays calcined at different temperatures

型结构的 TiO<sub>2</sub> 电极受到脱/嵌锂离子过程中极化作用影响最小。其后随着纳米管形貌的逐渐坍塌与金红石型结构的形成, 其结构优势逐渐消失, 电极极化现象也变得严重。

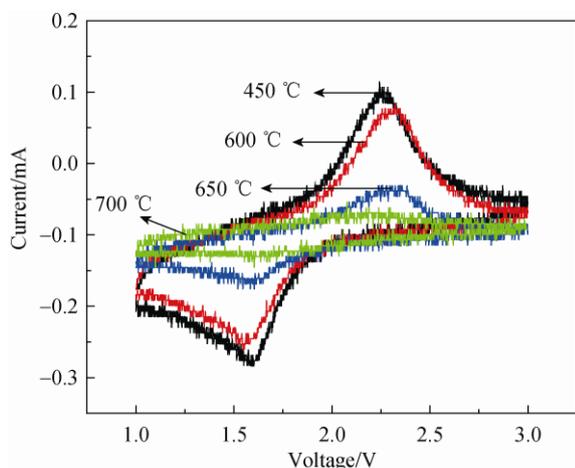


图 4 煅烧温度为 450、600、650 及 700 °C 时的 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列的循环伏安曲线

Fig. 4 Cyclic voltammetry curve of titania nanotube arrays calcined at 450, 600, 650 and 700 °C

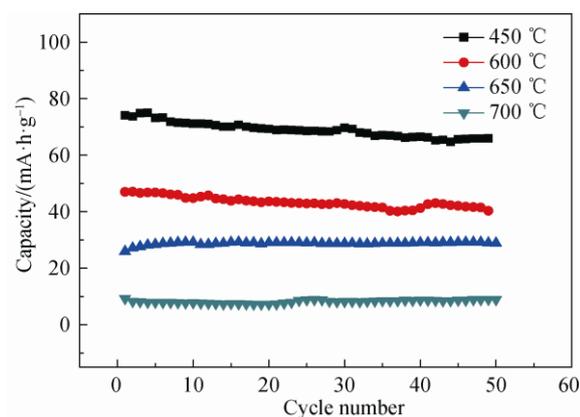


图 5 煅烧温度为 450、600、650 及 700 °C 时的 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列的循环稳定性

Fig. 5 Cycle stability of titania nanotube arrays calcined at 450, 600, 650 and 700 °C

### 3 结论

煅烧温度低于 600 °C 时, TiO<sub>2</sub> 纳米管具有良好的形貌及热稳定性, 从 650 °C 到 700 °C 时, 纳米管的形貌与结构均发生较大变化, 纳米管完全坍塌, 并完成了从锐钛矿型向金红石型结构的转变。作为锂离子电池负极活性材料, 虽然放电比容量随着煅烧温度的升高而降低, 但所有 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列电极均表现了良好的充/放电稳定性。

#### 参考文献:

[1] 牛令辉. TiO<sub>2</sub> 锂离子电池负极材料的制备及结构与电化学性能研

究[D]. 杭州: 浙江大学, 2014.

NIU Linghui. Fabrication structure and electrochemical properties of TiO<sub>2</sub> anode materials for lithium ion batteries (in Chinese, dissertation). Hangzhou: Zhejiang University, 2014.

[2] 王泰林, 沈建兴, 张加艳, 等. 锂离子电池负极材料 TiO<sub>2</sub>-B 纳米带的研究[J]. 山东轻工业学院学报, 2013, 27(1): 4-7.

WANG Tailin, SHEN Jianxing, ZHANG Jiayan, et al. J Shandong polytech Univ (in Chinese), 2013, 27(1): 4-7.

[3] 姜冬冬, 秋沉沉, 付延鲍, 等. 三维锂离子微电池结构的研究进展[J]. 电池, 2010, 40(1): 54-56.

JIANG Dongdong, QIU Chenchen, FU Yanbao, et al. Battery (in Chinese), 2010, 40(1): 54-56.

[4] KYEREMATENG N A, VACANDIO F, SOUGRATI M T, et al. Effect of Sn-doping on the electrochemical behaviour of TiO<sub>2</sub> nanotubes as potential negative electrode materials for 3D Li-ion micro batteries[J]. J Power Sources (in Chinese), 2013(224): 269-277.

[5] 潘能乾, 廖建军, 李丹红, 等. TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列电极制备与光催化制氢性能的关系[J]. 硅酸盐学报, 2013, 41(10): 1366-1374.

PAN Nengqian, LIAO Jianjun, LI Danhong, et al. J Chin Ceram Soc, 2013, 41(10): 1366-1374.

[6] 沈悠曲, 王德平, 叶松, 等. 载银 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列的制备及性能[J]. 硅酸盐学报, 2014, 42(3): 402-408.

SHEN Youqu, WANG Deping, YE Song, et al. J Chin Ceram Soc, 2014, 42(3): 402-408.

[7] 王波. 煅烧温度对二氧化钛纳米管阵列形貌和光催化性能的影响[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2010.

WANG Bo. Effect of calcinations temperature on morphology and photocatalytic properties of anodized titanium dioxide nanotube arrays (in chinese, dissertation). Wuhan: Wuhan University of Technology, 2010.

[8] TAN A W, MURPHY B P, AHMAD R, et al. Review of titania nanotubes: fabrication and cellular response [J]. Ceram Int, 2012, 30: 4421-4435.

[9] 孟瑞晋, 侯宏英. 阳极氧化法制备的 TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列作为锂离子电池负极的研究进展[J]. 材料科学与工程学报, 2014, 32(6): 925-930.

MENG Ruijin, HOU Hongying. J Mater Sci Eng (in Chinese), 2014, 32(6): 925-930.

[10] 郑青, 周保学, 白晶, 等. TiO<sub>2</sub> 纳米管阵列及其应用[J]. 化学进展, 2007, 19: 117-122.

ZHENG Qin, ZHOU Baoxue, BAI Jing, et al. Prog Chem (in Chinese), 2007, 19: 117-122.

[11] BI Z H, PARANTHAMAN M P, MENCHHOFER P A, et al. Self-organized amorphous TiO<sub>2</sub> nanotube arrays on porous Ti foam for rechargeable lithium and sodium ion batteries[J]. J Power Sources, 2013, 222: 461-466.

[12] MENENDEZ R, ALVAREZ P, BOTAS C, et al. Self-organized amorphous titania nanotubes with deposited grapheme film like a new heterostructured electrode for lithium ion batteries[J]. J Power Sources, 2014, 248: 886-893.

[13] MATSUDA A, SREEKANTAN S, KRENGVIRAT W. Well-aligned TiO<sub>2</sub> nanotube arrays for energy-related applications under solar irradiation[J]. J Asia Ceram Soc, 2003, 1: 203-219.

[14] LIM S L, LIU Y, LI J, et al. Transparent titania nanotubes of micrometer length prepared by anodization of titanium thin film

- deposited on ITO[J]. *Appl Surf Sci*, 2011, 257: 6612–6617.
- [15] SRIMALA S, ZAINOVIA L, ROSHASNORLYZA H, et al. Influence of electrolyte pH on TiO<sub>2</sub> nanotube formation by Ti anodization[J]. *J Alloys Compd*, 2009, 485: 478–483.
- [16] 张玉玺, 张晓丽, 郑洪河. 锂离子电池负极材料TiO<sub>2</sub>的研究进展[J]. *电池*, 2009, 39(2): 106–111.  
ZHANG Yuxi, ZHANG Xiaoli, ZHENG Honghe. *Battery (in Chinese)*, 2009, 39(2): 106–111.
- [17] TANG Yiping, TAN Xiaoxu, HOU Guangya, ZHENG Guoqu. Nanocrystalline Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>-coated TiO<sub>2</sub> nanotube arrays as three-dimensional anode for lithium-ion batteries [J]. *Electrochim Acta*, 2014, 117: 172–178.
- [18] LIU B, DENG D, LEE J Y, et al. Oriented single-crystalline TiO<sub>2</sub> nanowires on titanium foil for lithium ion batteries[J]. *J Mater Res*, 2010, 25(8): 1588–1594.
- [19] JIANG C, HONMA I, KUDO T, et al. Nanocrystalline rutile TiO<sub>2</sub> electrode for high-capacity and high-rate lithium storage[J]. *Electrochem Solid-State Lett*, 2007, 10(5): A127–A129.
- [20] KYEREMATENG N A, LEBOUIN C L, KNAUTH P, et al. The electrochemical behaviour of TiO<sub>2</sub> nanotubes with Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> or NiO submicron particles: composite anode materials for li-ion micro batteries[J]. *Electrochim Acta*, 2013, 88: 814–820.
- [21] KIM J H, ZHU K, KIM J Y, et al. Tailoring oriented TiO<sub>2</sub> nanotube morphology for improved Li storage kinetics[J]. *Electrochim Acta*, 2013, 88: 123–128.
- [22] PLYLAHAN N, LETICHE M, BARR M K S, et al. All-solid-state lithium-ion batteries based on self-supported titania nanotubes[J]. *Electrochem Commun*, 2014, 43: 121–124.
- [23] 刘蓉芳, 程方益, 陶占良, 等. TiO<sub>2</sub>纳米管阵列制备及其电化学嵌锂性能研究[J]. *无机化学学报*, 2011, 27(6): 1021–1026.  
LIU Rongfang, CHENG Fangyi, TAO Zhanliang, et al. *Chin J Inorg Chem (in Chinese)*, 2011, 27(6): 1021–1026.