

多孔钛/TiO₂ 纳米管复合薄膜制备及其电化学性能

赵骏^a, 乔志军^a, 张志佳^b, 康建立^b, 于镇洋^a, 雷贻文^a, 孙荣禄^a

(天津工业大学 a.机械工程学院 b.材料科学与工程学院, 天津 300387)

摘要: **目的** 制备高比容量多孔钛/TiO₂ 纳米管三维自支撑一体化复合电极材料。**方法** 采用非溶剂致相分离法与高温烧结相结合的方法制备出孔径小、空间利用率高的三维多孔钛平板膜, 然后经阳极氧化法在其表面生长 TiO₂ 纳米管, 从而制备出多孔钛/TiO₂ 纳米管复合薄膜电极。**结果** 以 3 μm 粒径钛粉为原料, N-甲基-2-吡咯烷酮、聚乙烯吡咯烷酮、聚丙烯腈为添加剂制备钛膜生坯, 经刮膜成型后, 在氩气保护下经 1000 °C 烧结, 得到孔径约为 2~6 μm 的多孔钛平板膜。采用阳极氧化法在多孔钛平板膜上直接生长 TiO₂ 纳米管, 制得多孔钛/TiO₂ 纳米管复合薄膜电极。该复合薄膜电极在超级电容器中具有良好的电化学性能, 其在 2 mA/cm² 电流密度下, 比电容为 385.34 mF/cm², 即使电流密度增加到 10 mA/cm², 比电容仍能保持在 125.14 mF/cm²。**结论** 相较于 TiO₂ 纳米颗粒, 采用此方法制备的多孔钛/TiO₂ 纳米管复合薄膜电极具有良好的电化学性能, 可为下一代储能器件提供新的思路。

关键词: 非溶剂致相分离法; 高温烧结; 多孔钛; 二氧化钛纳米管; 薄膜; 超级电容器

中图分类号: O606; TM53 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2018)12-0119-08

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2018.12.017

Preparation and Electrochemical Performance of Porous Titanium/TiO₂NTs Composite Membrane

ZHAO Jun^a, QIAO Zhi-jun^a, ZHANG Zhi-jia^b, KANG Jian-li^b, YU Zhen-yang^a, LEI Yi-wen^a, SUN Rong-lu^a

(a.School of Mechanical Engineering, b.School of Material Science and Engineering,
Tianjin Polytechnic University, Tianjin 300387, China)

ABSTRACT: The works aims to prepare a novel and freestanding three dimensional (3D) porous Ti/TiO₂ nanotubes (Ti/TiO₂NTs) composite membrane electrode with high capacity. The 3D porous Ti membrane with small pore size and high volume utilization was prepared by nonsolvent induce phase separation (NIPS) and high temperature sintering. Anodic oxidizing process was adopted to generate TiO₂ nanotubes on the surface so as to prepare the porous Ti/TiO₂NTs composite membrane electrode. The raw Ti membrane was obtained by 3 μm Ti powder, NMP, PVP and PAN. After being scraped, the as-prepared Ti membrane was sintered at 1000 °C in argon atmosphere to obtain the porous Ti membrane with pore size of 2~6 μm. TiO₂NTs were directly grown on the Ti surface by anodic oxidizing to obtain the Ti/TiO₂NTs composite membrane electrode. This novel Ti/TiO₂NTs composite membrane electrode showed excellent electrochemical performance for supercapacitor applications. The

收稿日期: 2018-07-19; 修订日期: 2018-09-13

Received: 2018-07-19; Revised: 2018-09-13

基金项目: 天津市自然科学基金 (16JCYBJC41700); 天津市教委科研计划项目 (2017KJ075)

Fund: Supported by the Natural Science Foundation of Tianjin (16JCYBJC41700), the Research Projects of Tianjin Education Commission (2017KJ075)

作者简介: 赵骏 (1990—), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为纳米材料制备及电化学储能。

Biography: ZHAO Jun (1990—), Male, Master, Research focus: nanomaterials for electrochemical energy storage.

通讯作者: 乔志军 (1970—), 男, 博士, 副教授, 主要研究方向为新能源材料与电化学。邮箱: zhijunqiaotjpu@163.com

Corresponding author: QIAO Zhi-jun (1970 —), Male, Ph. D., Associate professor, Research focus: new energy materials and electrochemistry. E-mail: zhijunqiaotjpu@163.com

specific capacitance was up to 385.34 mF/cm^2 at current density of 2 mA/cm^2 . Remarkably, the capacitance still kept 125.14 mF/cm^2 at a higher current density of 10 mA/cm^2 . Compared to TiO_2 nanoparticles, the porous $\text{Ti/TiO}_2\text{NTs}$ composite membrane electrode exhibits outstanding electrochemical performance and provides a new way for next-generation storage equipment.

KEY WORDS: nonsolvent induce phase separation; high temperature sintering; porous titanium; TiO_2 nanotubes; membrane; supercapacitor

超级电容器作为一种介于传统平板电容器和二次电池之间的新型储能器件,具有高功率和高能量密度的特性,在混合动力汽车、智能仪表等领域具有广泛的应用前景^[1]。 TiO_2 因具有化学性能稳定、无毒等优点,其作为超级电容器电极材料受到广泛关注^[2-6]。但由于 TiO_2 电极材料的比容量有限(约 80 mF/cm^2),限制了其在超级电容器的应用^[7]。何敏等人^[8]以硫酸钛为钛源,通过硫酸钛的水解反应,成功获得 TiO_2 纳米颗粒电极材料。纳米颗粒因其粒径较小,比表面积大,为获得更高的比电容提供了可能性。Lu 等人^[9]采用阳极氧化法,以钛纤维为基体,制备了 Ti/TiO_2 纳米管自支撑电极材料。由于高度有序的 TiO_2 纳米管结构有利于电子在活性物质中快速传递,在一定程度上提高了该电极材料的能量密度。然而该材料的基体为钛纤维,其比表面积低,在空间利用上存在局限性,限制了其电化学性能的进一步提高。多孔金属因具有比表面积高、密度低、孔隙率高等优点而受到新能源材料领域的关注^[10-11]。刘洁等人^[12]研究发现,采用磁控溅射法并结合脱合金法可制备出纳米多孔铜钛合金薄膜电极材料,这为获得高比容量电极材料提供了新思路。以上研究表明,近年来研究人员通过不断提高电极材料的活性物质负载量,以期制备高能量密度的 TiO_2 电极材料。

本文采用非溶剂致相分离(NIPS)^[13-14]与高温烧结^[15-16]相结合的方法制备三维多孔钛平板膜,并以此平板膜为基体,经阳极氧化法^[17-19]在其表面生长 TiO_2 纳米管,制备高比容量三维多孔钛/ TiO_2 纳米管复合薄膜自支撑一体化电极。一方面, TiO_2 纳米管因其自身结构特点,具有很强的亲水性能,使得电解质溶液

可以完全、快速地进入 TiO_2 纳米管阵列表面^[20],从而获得更高的比容量。另一方面,多孔钛以其自身三维多孔的结构特征,可在其表面以及孔道内壁上负载更多 TiO_2 活性物质,进一步提高了该类电极材料的比容量。此外,该方法制备工艺简单,容错性较大,所制备的多孔钛/ TiO_2 纳米管复合薄膜电极厚度可控,导电性能好,可批量制备,重复率高,在高性能电极材料方面具有很大的应用潜力。

1 实验

1.1 实验材料与试剂

所用原料包括:钛粉($3 \mu\text{m}$)、N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)、聚乙烯吡咯烷酮(PVP-K30)、聚丙烯腈(PAN)、氩气(Ar)、乙二醇($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$)、去离子水(H_2O)及氟化铵(NH_4F)等(试剂均为分析纯),对电极片为商业铂电极(99.9%)。

1.2 材料制备

首先将溶剂 NMP 与经干燥后的钛粉、粘结剂 PAN、增稠剂 PVP 机械搅拌,钛颗粒会均匀分散在高聚物溶液里面,得到铸膜液,经刮膜后制得钛膜生坯。在氩气保护下,将钛膜生坯分别于 900、1000、1100、1200 $^\circ\text{C}$ 烧结,制备多孔钛平板膜;然后以 NH_4F (质量分数 0.25%) - 乙二醇(体积分数 98%) - H_2O (体积分数 2%) 体系为电解液,经阳极氧化并 500 $^\circ\text{C}$ 退火制备多孔钛/ TiO_2 纳米管复合薄膜电极。其工艺流程如图 1 所示。

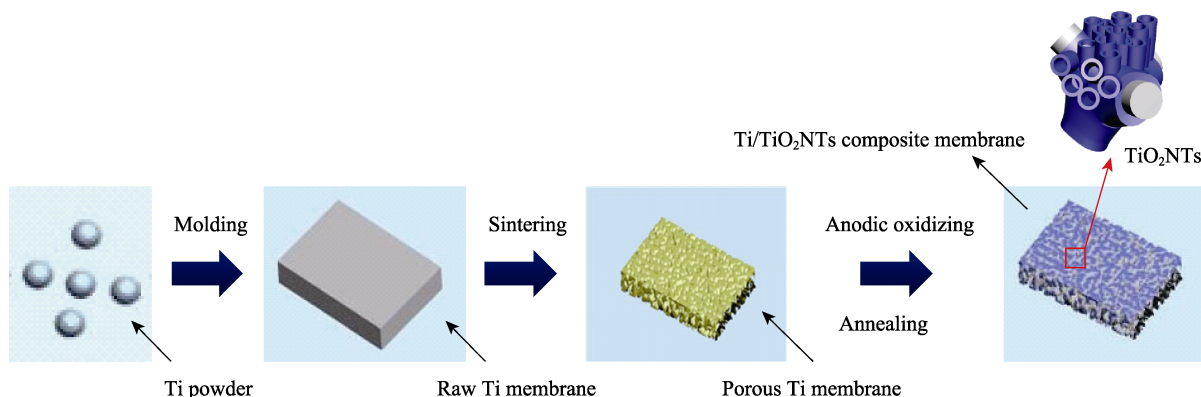


图 1 多孔钛/ TiO_2 纳米管复合薄膜制备流程

Fig.1 Fabrication process of the porous $\text{Ti/TiO}_2\text{NTs}$ composite membrane

1.3 材料表征

采用 HITACHI 公司的 Hitachi S4800 型扫描电子显微镜 (SEM)、BRUKER 公司 D8-Advance 型 X 射线衍射仪 (XRD)、Thermofisher 公司 K-alpha 型 X 射线光电子能谱仪 (XPS), 对样品进行组织形貌观察、物相及表层元素分析。

1.4 电化学性能测试

采用 CH1660D 型电化学工作站对多孔钛/TiO₂ 纳米管复合薄膜电极进行恒流充放电测试 (Charge/discharge curves)、循环伏安测试 (Cyclic Voltammetry curves) 和交流阻抗测试 (AC Impedance)。上述测试均采用三电极体系, 其中制备的电极作为工作电极, 铂电极作为对电极, Ag/AgCl 电极作为参比电极, 电解液是 1 mol/L KOH 溶液。

2 结果与讨论

2.1 铸膜液中钛粉含量对钛膜生坯的影响

综合考虑成膜条件及经烧结工艺最终制得的多

孔钛平板膜孔径、孔隙效果等因素, 铸膜液中钛粉初始含量应大于 50%, 因此, 实验中设置铸膜液中钛粉含量分别为 53%、58%、63%, 进行对比实验, 如表 1 所示。

表 1 铸膜液配比
Tab.1 Ratio of casting solution

No.	Ti/g	PAN/g	PVP/g	NMP/g	Mass fraction of Ti/%
1	25	3.33	0.37	18.47	53
2	25	2.7	0.3	15	58
3	25	2.2	0.1	12.24	63

实验结果表明, 随着铸膜液中钛粉含量的增加, 溶剂 NMP 的含量不断减少, 而铸膜液的黏稠度不断增加。当铸膜液中钛粉含量达 58%时, 配制的铸膜液黏稠度适中, 易于成膜。

图 2 为不同钛粉含量的钛膜生坯扫描电镜图片。由图可以看出, 随着铸膜液中钛粉含量的增加, 钛膜生坯中钛粉颗粒的聚集程度也在不断加剧。当铸膜液中钛粉含量为 58%时, 钛膜生坯中钛粉颗粒聚集程度适中且分散较为均匀。

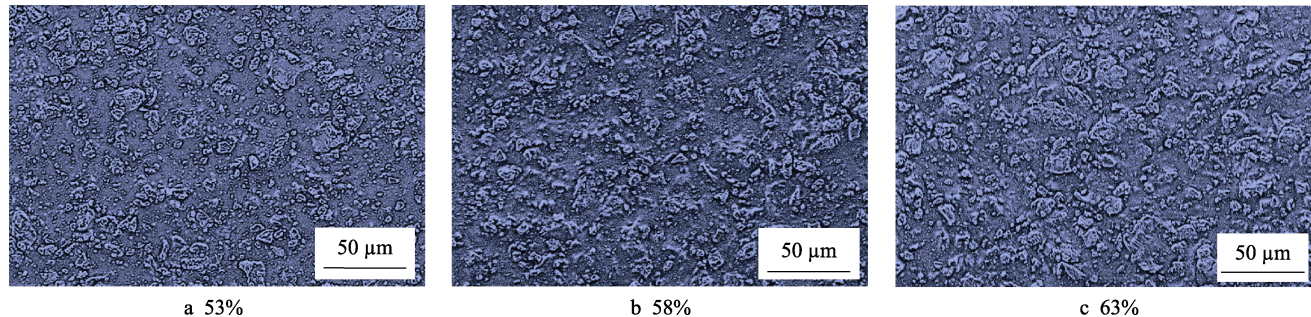


图 2 不同钛粉含量钛膜生坯 SEM 图
Fig.2 SEM micrographs of raw Ti membrane with different ratio of Ti powder

2.2 烧结温度对多孔钛平板膜的影响

由于钛膜生坯是高聚物与金属钛颗粒的混合体, 在高温烧结过程中, 生坯中的高聚物会以碳氧化物、氮氧化物以及无定型碳颗粒的形式脱离基体, 从而形成多孔结构。为了保证在完全去除有机杂质的同时, 得到平整的多孔钛膜, 需要调控烧结温度。本实验选用钛粉含量为 58%的生坯, 在 900~1200 °C 中进行烧结, 进而制备多孔钛平板膜。其中, 900 °C 烧结的多孔钛平板膜由于温度较低, 钛粉颗粒未能结合成膜。

图 3 为 1000、1100、1200 °C 烧结的多孔钛平板膜表面与截面扫描电镜图片。由图 3a—d 可以看出, 1000 °C 烧结的多孔钛平板膜, 具有三维多孔结构且孔径分布均匀。随烧结温度从 1000 °C 升高到 1100 °C, 钛晶粒没有明显变化, 所制得多孔钛平板膜结构未发生明显改变 (如图 3e—h)。当烧结温度升高到 1200 °C 时, 钛粉颗粒聚合长大, 使得部分微孔消失, 孔隙球

化, 三维多孔结构被破坏 (如图 3i—l)。因此, 钛膜生坯于 1000 °C 下烧结, 可制备出具有较好三维结构的多孔钛平板膜。

为进一步探究烧结温度对多孔钛平板膜的影响, 本文将钛膜生坯与不同烧结温度下制备的多孔钛平板膜进行 XRD 测试, 如图 4 所示。图 4a 为钛膜生坯的 XRD 谱图, 图中除金属 Ti 的特征峰外, 在 23°、41°、53°左右也出现了特征峰, 经分析其物相分别为有机高聚物和机械搅拌过程中受热形成的 TiN。图 4b 为不同烧结温度下制备的多孔钛平板膜的 XRD 谱图。由图可知, 钛膜生坯在 1000 °C 下烧结所形成的多孔钛平板膜 XRD 谱图主峰为 Ti 的特征峰 (2θ=40.170°), 且有机高聚物和 TiN 的特征峰消失, 这是因为有机高聚物和 TiN 在高温下属于不稳定相, 在氩气氛中会发生分解^[21]。随温度升高至 1100~1200 °C 时, 金属 Ti 的特征峰逐渐减弱, 氧化物 TiO 的特征峰逐渐加强, 说明随温度升高, 多孔钛平板膜

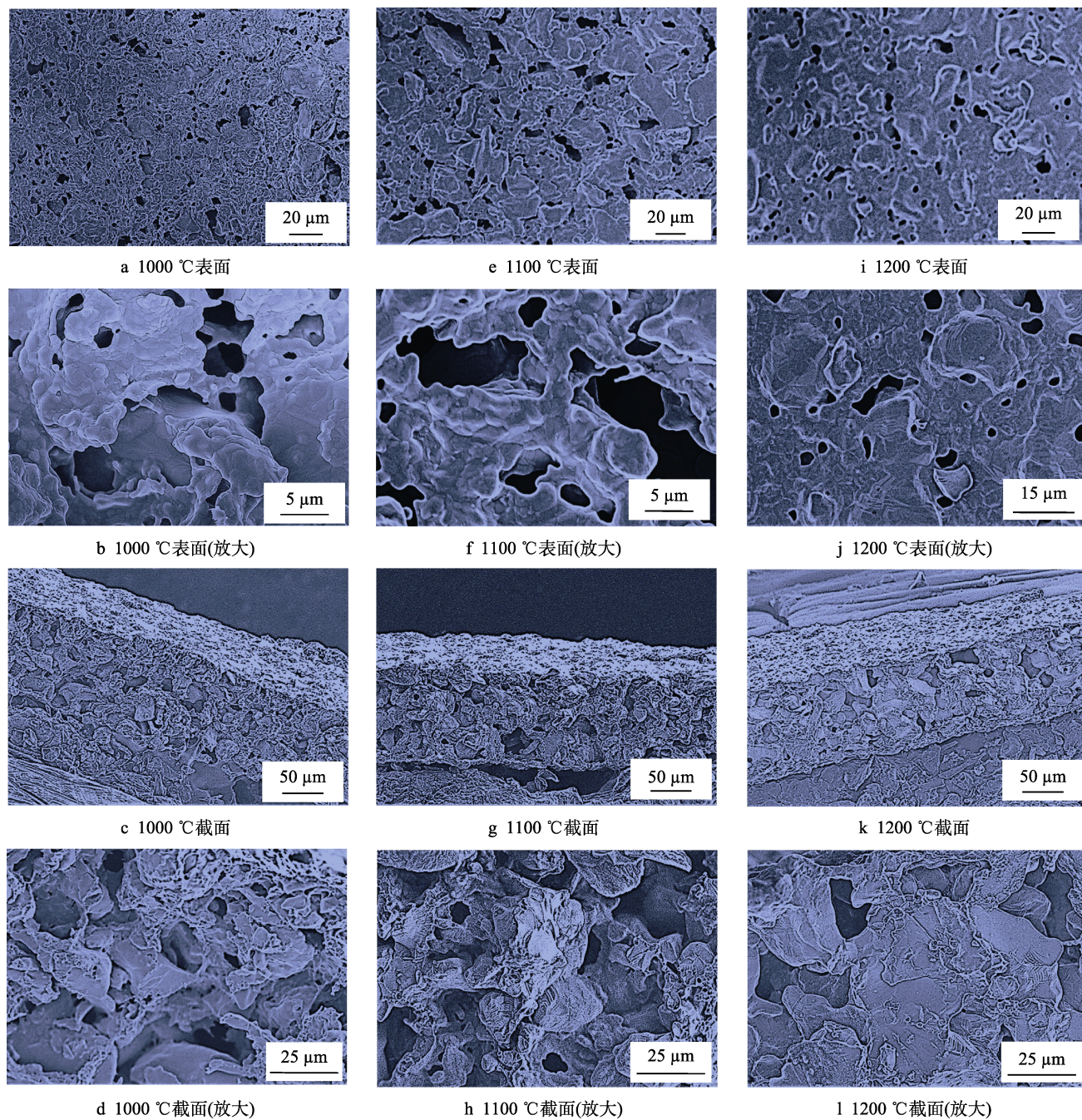


图3 不同烧结温度下多孔钛平板膜表面、截面 SEM 图

Fig.3 Surface and cross-sectional SEM micrographs of porous titanium membrane at different sintering temperature:

- a) 1000 °C surface; b) 1000 °C surface (enlarge); c) 1000 °C section; d) 1100 °C section (enlarge); e) 1100 °C surface; f) 1100 °C surface (enlarge); g) 1100 °C section; h) 1100 °C section (enlarge); i) 1200 °C surface; j) 1200 °C surface (enlarge); k) 1200 °C section; l) 1200 °C section (enlarge)

氧化程度在不断加剧。这是因为钛颗粒在高温下具有很强的亲氧能力, 温度越高, 越容易与氧发生反应, 形成钛氧化物。氧化程度的加剧会使多孔钛平板膜导电性能降低, 机械性能变差。因此, 1000 °C 下烧结可制备出 TiO 含量较少的多孔钛平板膜, 有利于后续在多孔钛平板膜表面生长 TiO₂ 纳米管。

本文采用物理法对最佳温度下烧结制得的多孔钛平板膜孔隙率进行测试。利用密度天平分别测得样品干重、饱和重和悬浮重, 其计算公式为:

$$\Phi = [(m_1 - m_2) / (m_1 - m_3)] \times 100\% \quad (1)$$

式中: Φ 为孔隙率 (%); m_1 为饱和重 (g); m_2 为干重 (g); m_3 为悬浮重 (g)。根据公式 (1) 计算可知, 1000 °C 下烧结制得的多孔钛平板膜孔隙率为 28.57%。这样的孔隙率使得多孔钛平板膜在具有较好三维多孔结构的同时, 也具有较好的致密性, 从而使得多孔钛平板膜既可以利用自身内部多孔结构负载更多活性物质, 也可以保证多孔钛平板膜具有较好的机械性能, 起到平板支撑作用。

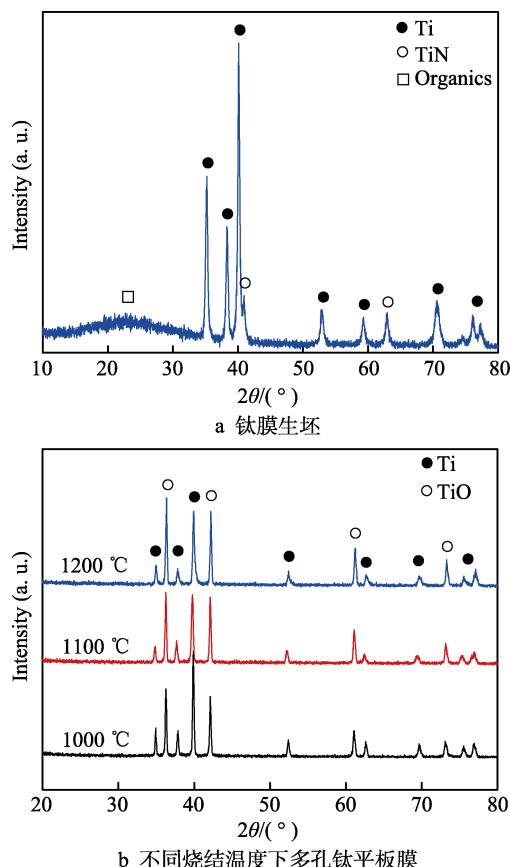


图 4 钛膜生坯与不同烧结温度下多孔钛平板膜 XRD 谱图
Fig.4 XRD spectra of raw Ti membrane and porous titanium membrane at different sintering temperature:
a) raw Ti membrane; b) porous Ti membrane at different sintering temperature

2.3 TiO₂ 纳米管制备及其电化学性能

本实验以多孔钛平板膜为基体, 经阳极氧化法和 500 °C 退火, 制备多孔钛/TiO₂ 纳米管复合薄膜电极, 其扫描电镜图片如图 5 所示。由图可以看出, 在多孔钛平板膜表面及内部孔道壁上, 分别生长出直径约为 90 nm 的 TiO₂ 纳米管和直径约为 30 nm 的 TiO₂ 纳米薄膜。该复合平板膜充分展现了自身三维多孔结构的特点, 在一定程度上提高了单位面积内 TiO₂ 纳米活性物质的负载量, 为多孔钛平板膜用于高性能电极材料提供了一种可行的实验方案。

图 6 为多孔钛/TiO₂ 纳米管复合薄膜 XRD 谱图。与图 4b 中 1000 °C 烧结制得的多孔钛平板膜 XRD 谱图对比可知, 未经热处理的复合薄膜 XRD 谱图与原始多孔钛平板膜 XRD 谱图基本相同, 没有锐钛矿峰出现, 表明多孔钛平板膜经阳极氧化后, 得到的是无定形 TiO₂。经 500 °C 退火后, 基体中 TiO 峰明显变弱, 并且分别在 25°、48°、55°左右出现了新峰, 经分析属于锐钛矿型 TiO₂。这说明阳极氧化后再经热处理, 基体中 TiO 杂质很大程度上转化为 TiO₂。至此, 成功制备出多孔钛/TiO₂ 纳米管复合薄膜电极。

为进一步探究多孔钛/TiO₂ 纳米管复合薄膜电极表层氧化物的组分, 采用 X 射线光电子能谱 (XPS) 对多孔钛/TiO₂ 纳米管复合薄膜电极的元素价态信息进行表征, 如图 7 所示。图 7a 为 Ti 元素的 XPS 谱图, 图中显示了四种 Ti 物质, 分别标为 Ti I、Ti II、Ti III 和 Ti IV。根据 XPS 结合能可知, Ti I、Ti II、Ti III

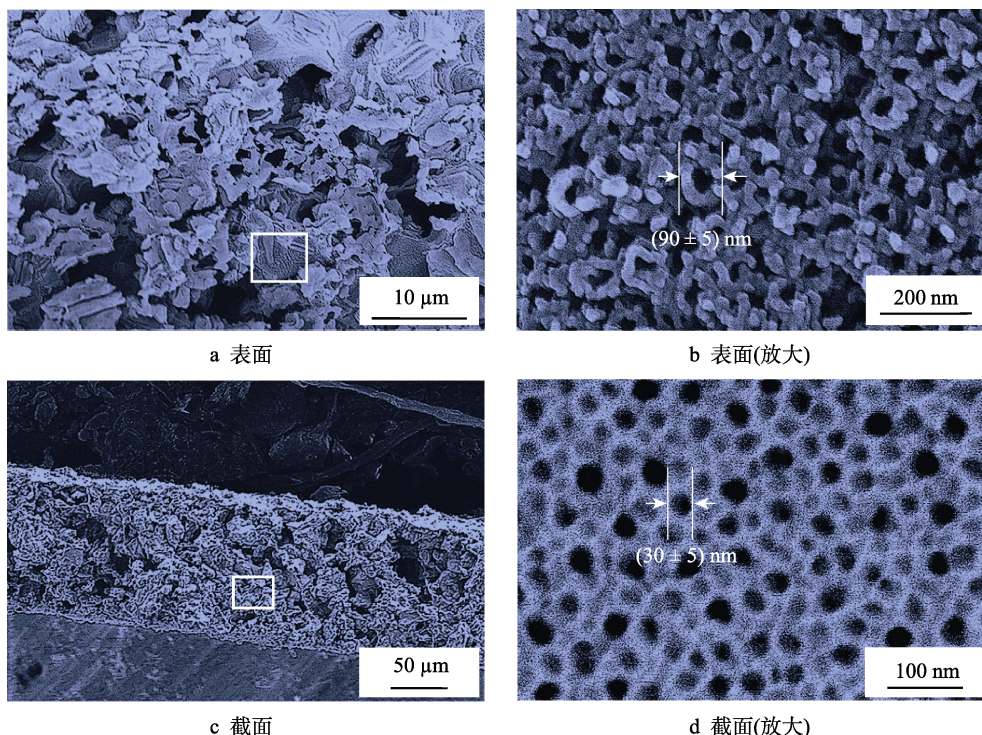


图 5 多孔钛/TiO₂ 纳米管复合薄膜电极表面、截面 SEM 图
Fig.5 Surface and cross-sectional SEM micrographs of Ti/TiO₂NTs composite membrane electrode:
a) surface; b) surface (enlarge); c) section ;d) section (enlarge)

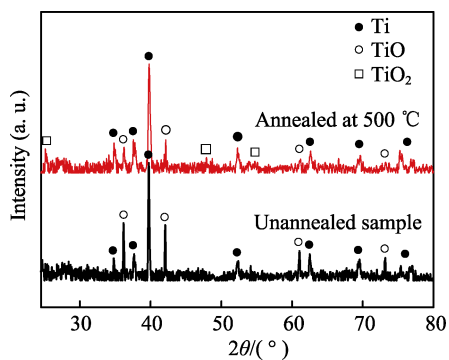


图6 多孔钛/TiO₂纳米管复合薄膜 XRD 谱图
Fig.6 XRD spectra of porous Ti/TiO₂NTs composite membrane

和 Ti IV 分别是 Ti⁴⁺、Ti³⁺、Ti²⁺、Ti 的特征峰, 其中 Ti⁴⁺ 含量最高。O 元素的 XPS 谱图如图 7b 所示, 图中显示了两种氧物质, 分别标为 O I 和 O II。根据相关报道^[22]可知, O I 峰主要归因于化合物表面物理水合作用和化学键作用, O II 是典型的金属-氧结合键的峰。通过上述分析可知, 多孔钛/TiO₂ 纳米管复合薄膜电极表面氧化物以 TiO₂ 为主要成分。

由于 TiO₂ 纳米管与三维多孔钛相结合, 可进一步提高该类材料的能量密度。本文为测试样品电化学性能, 将其以电容器形式进行组装并测试。图 8a 为多孔钛/TiO₂ 纳米管复合薄膜电极在不同扫速下的循环伏安曲线。从图中可以看出, CV 曲线中未出现氧

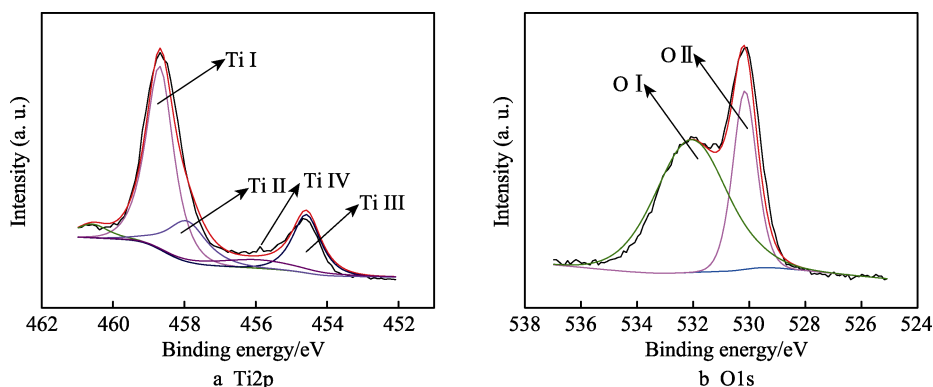


图7 多孔钛/TiO₂纳米管复合薄膜电极 XPS 谱图
Fig.7 XPS spectra of porous Ti/TiO₂NTs composite membrane electrode

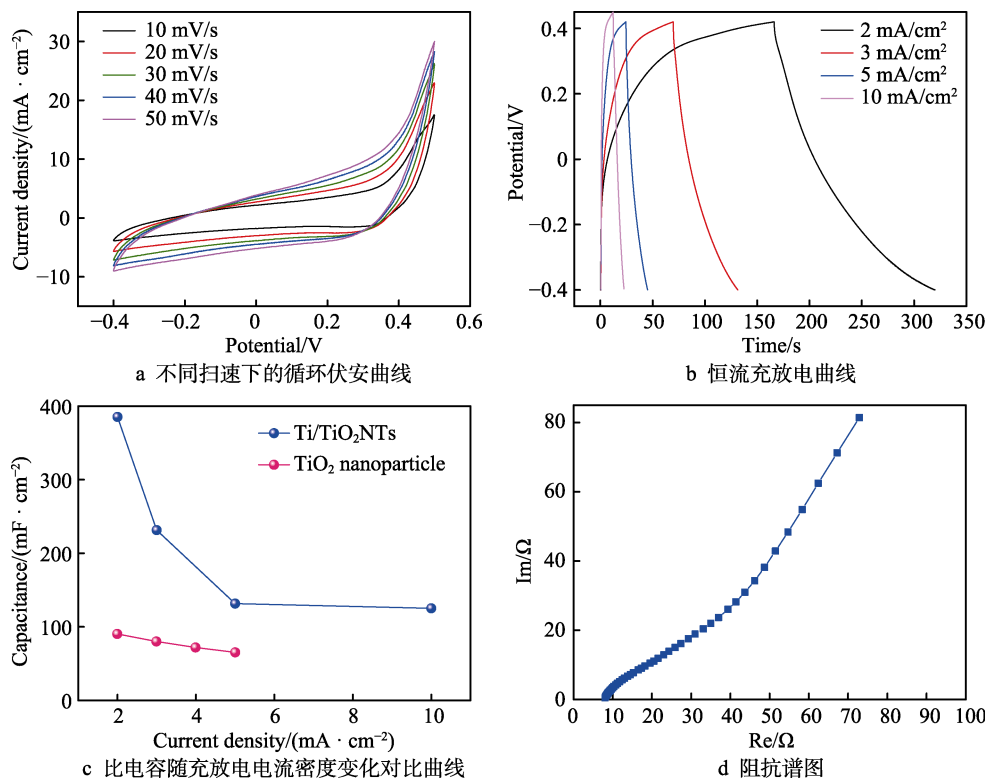


图8 多孔钛/TiO₂纳米管复合薄膜电极电化学性能

Fig.8 Electrochemical performance of porous Ti/TiO₂NTs composite membrane electrode: a) CV curves at different scan rates; b) galvanostatic charge-discharge curves from 2 to 10 mA/cm²; c) contrast curves of specific capacitance change along with discharging current density; d) impedance spectra contrast

化还原峰,说明 TiO₂ 虽为赝电容器,但其性能表现为双电层电容器^[23]。在-0.4~0.4 V 电压窗口下,随扫描速率从 10 mV/s 增加至 50 mV/s, CV 曲线形状基本保持不变,说明其具有较好的倍率性能。图 8b 为该复合薄膜电极在不同充电电流密度下的恒流充放电曲线,充电电压区间在-0.4~0.4 V 之间。由图可以看出,随着充电电流密度的增大,充电的时间不断减少。根据恒流充放电曲线,计算不同电流密度下对应的比电容,其公式为:

$$C=I\cdot\Delta t/\Delta U \quad (2)$$

其中 C 表示比电容, I 为充电电流密度, Δt 为放电时间, ΔU 为电压窗口。根据公式(2)计算,绘制比电容随电流密度的变化曲线,并与文献[8]中报道的数据进行对比,如图 8c 所示。由图可知,随电流密度的增大,其比电容在逐渐减小,且减小幅度越来越小。样品在 2、3、5、10 mA/cm² 电流密度下,其比容量分别为 385.34、231.35、131.53、125.14 mF/cm²。在 2 mA/cm² 电流密度下与文献[8]中以纳米 TiO₂ 颗粒为电极组装的超级电容器相比,其比电容提高至 4 倍左右。图 8d 为多孔钛/TiO₂ 纳米管复合薄膜电极的阻抗谱图,图中前半部分曲线与实轴相交,其等效串联电阻在 8 Ω 左右,说明该超级电容器性能比较接近于理想的电容器,阻抗谱图也清晰地显示了氧化还原反应所对应的极化电阻。

3 结论

1) 采用非溶剂致相分离法与高温烧结相结合的方法可制备出孔径小、空间利用率高的三维多孔钛平板膜。铸膜液中钛粉含量为 58%,经刮膜成型后,于 1000 $^{\circ}\text{C}$ 烧结,制备的多孔钛平板膜孔径在 2~6 μm 左右。

2) 以多孔钛平板膜为基体材料, NH₄F(质量分数 0.25%)-乙二醇(体积分数 98%)-H₂O(体积分数 2%)体系为电解液,采用阳极氧化法可在多孔钛平板膜表面得到管径约为 90 nm 的 TiO₂ 纳米管。

3) 以多孔钛/TiO₂ 纳米管复合薄膜为电极的超级电容器在 2 mA/cm² 电流密度下,比电容为 385.34 mF/cm²,比容量与以 TiO₂ 纳米颗粒为电极的超级电容器相比,提高至 4 倍左右。

参考文献:

- [1] 潘媛媛, 杨旖旎, 滕佑超, 等. 纳米纤维素/碳纳米管/纳米银线柔性电极的制备[J]. 包装工程, 2018(7): 80-85.
PAN Yuan-yuan, YANG Yi-ni, TENG You-chao, et al. Preparation of flexible cellulose nanofibers/carbon nanotubes/silver nanowires composite electrode[J]. Packaging engineering, 2018(7): 80-85.
- [2] XIE K, LI J, LAI Y, et al. Polyaniline nanowire array encapsulated in titania nanotubes as a superior electrode for supercapacitors[J]. Nanoscale, 2011, 3(5): 2202-2207.
- [3] ZHANG G, HUANG C, ZHOU L, et al. Enhanced charge storage by the electrocatalytic effect of anodic TiO₂ nanotubes[J]. Nanoscale, 2011, 3(10): 4174-4181.
- [4] 赵而玲, 高立国, 马廷丽. 提高二氧化钛可见光吸收的研究进展[J]. 表面技术, 2017, 46(4): 38-45.
ZHAO Er-ling, GAO Li-guo, MA Ting-li. Progress of TiO₂ photocatalysis enhanced under visible light irradiation[J]. Surface technology, 2017, 46(4): 38-45.
- [5] 柳堤, 江少群, 王刚. TiO₂ 纳米管阵列的制备与改性研究进展[J]. 表面技术, 2017, 46(4): 71-78.
LIU Di, JIANG Shao-qun, WANG Gang. Study progress on preparation and modification of TiO₂ nanotube array[J]. Surface technology, 2017, 46(4): 71-78.
- [6] SALARI M, ABOUTALEBI S H, KONSTANTINOV K, et al. A highly ordered titania nanotube array as a supercapacitor electrode[J]. Physical chemistry chemical physics, 2011, 13(11): 5038-5041.
- [7] FABREGAT S F, BAREA E M, BISQUERT J, et al. High carrier density and capacitance in TiO₂ nanotube arrays induced by electrochemical doping[J]. Journal of the american chemical society, 2008, 130(34): 11312-11316.
- [8] 何敏, 黄秋安, 蔡缘, 等. TiO₂ 纳米颗粒电化学后处理对超级电容器性能的改善[J]. 华中师范大学学报(自然科学版), 2017, 51(4): 479-484.
HE Min, HUANG Qiu-an, CAI Yuan, et al. The enhanced performance of TiO₂ nanoparticle supercapacitor via electrochemical post-processing[J]. Journal of Central China Normal University (natural science), 2017, 51(4): 479-484.
- [9] LU X, WANG G, ZHAI T, et al. Hydrogenated TiO₂ nanotube arrays for supercapacitors[J]. Nano letters, 2012, 12(3): 1690-1696.
- [10] MONSOURIGHASRI A, MUHAMAD N, SULONG A B. Processing titanium foams using tapioca starch as a space holder[J]. Journal of materials processing technology, 2012, 212: 83-89.
- [11] QUAN Y, ZHANG F, REBL H, et al. Ti₆Al₄V foams fabricated by spark plasma sintering with post-heat treatment[J]. Materials science & engineering A, 2013, 565(10): 118-125.
- [12] 刘洁, 刘旭燕, 刘芳, 等. 纳米多孔铜钛合金的制备及其超级电容器性能[J]. 材料研究学报, 2015, 29(12): 913-920.
LIU Jie, LIU Xu-yan, LIU Fang, et al. Fabrication of a three-dimensional nanoporous Cu-Ti alloy with excellent electrochemical capacitance performance[J]. Chinese journal of materials research, 2015, 29(12): 913-920.
- [13] 康建立, 任增英. 多孔镍/碳纳米管中空纤维膜的制备与结构表征[J]. 天津工业大学学报, 2018, 37(1): 1-6.
KANG Jian-li, REN Zeng-ying. Preparation and structure characterization of porous nickel/CNTs hollow fiber mem-

- brane[J]. Journal of Tianjin Polytechnic University, 2018, 37(1): 1-6.
- [14] 王海涛, 王威, 夏晓明, 等. CO/PVDF 复合微滤膜制备及其性能表征[J]. 天津工业大学学报, 2017, 36(1): 8-14.
- WANG Hai-tao, WANG Wei, XIA Xiao-ming, et al. Preparation and characterization of CO/PVDF composite membrane[J]. Journal of Tianjin Polytechnic University, 2017, 36(1): 8-14.
- [15] ZHANG L, ZHANG Y Q, JIANG Y H, et al. Mechanical behaviors of porous Ti with high porosity and large pore size prepared by one-step spark plasma sintering technique[J]. Vacuum, 2015, 122: 187-194.
- [16] ZHANG F M, WANG L L, LI P, et al. Preparation of nano to submicro-porous TiMo foams by spark plasma sintering[J]. Advance materials engineering, 2016, 19(2): 1-10.
- [17] REGONINIA D, SATKAB A, JAROENWORALUCK A, et al. Factors influencing surface morphology of anodized TiO₂ nanotubes[J]. Electrochimica acta, 2012, 74: 244-253.
- [18] LAMBERTI A, GARINO N, SACCO A, et al. Vertically aligned TiO₂ nanotube array for high rate Li-based micro-battery anodes with improved durability[J]. Electrochimica acta, 2013, 102: 233-239.
- [19] KIM J H, ZHU K, KIM J Y, et al. Tailoring oriented TiO₂ nanotube morphology for improved Li storage kinetics[J]. Electrochimica acta, 2013, 88: 123-128.
- [20] 黄有国, 郑锋华, 任孟德, 等. 超级电容器用 Ti/TiO₂-MnO 纳米管阵列电极的制备及电化学性能[J]. 无机材料学报, 2013, 28(11): 1228-1232.
- HUANG You-guo, ZHENG Feng-hua, REN Meng-de, et al. Preparation and electrochemical properties of Ti/TiO₂-MnO nano array electrode for supercapacitor[J]. Journal of inorganic materials, 2013, 28(11): 1228-1232.
- [21] 董艳春, 阎殿然, 张建新, 等. 热处理温度对纳米 TiN 涂层组织和性能的影响[J]. 稀有金属材料与工程, 2013, 42(8): 1711-1714.
- DONG Yan-chun, YAN Dian-ran, ZHANG Jian-xin, et al. Influence of heat treatment temperature on the micro-structure and properties of reactive plasma sprayed TiN nano-coatings[J]. Rare metal materials and engineering, 2013, 42(8): 1711-1714.
- [22] MU J, CHEN B, GUO Z, et al. Highly dispersed Fe₃O₄ nanosheets on one-dimensional electrochemical carbon nanofibers: Synthesis, formation mechanism, and electrochemical performance as supercapacitor electrode materials[J]. Nanoscale. 2011, 3(12): 5034.
- [23] 高忠辉. 无定型 TiO₂ 纳米管单晶转变及其电化学电容性能研究[D]. 天津: 天津大学, 2016.
- GAO Zhong-hui. Research on TiO₂ single crystals inherited from amorphous TiO₂ nanotubes and their electrochemical capacitance performance[D]. Tianjin: Tianjin University, 2016.