

锂离子电池 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 负极材料的尿素掺杂氮化修饰

高宏权, 王新宇, 张治安, 赖延清, 李 劼, 刘业翔

(中南大学 冶金科学与工程学院, 长沙 410083)

摘 要: $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 是最具前景的混合动力汽车用锂离子动力电池负极材料之一. 为了提高其倍率性能, 以尿素为氮源对 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 进行掺杂热处理, 以在 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 颗粒表面自生长一层高电导 TiN 修饰膜, 利用 X 射线衍射仪、扫描电镜、透射电镜、X 射线能谱仪、Raman 光谱仪和半电池充放电测试研究了材料的物相、结构、形貌、成分以及电化学性能. 结果表明: 氮化修饰 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 样品与未修饰样品具有相同的尖晶石 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的衍射峰, 氮化修饰后 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 颗粒表面自生长了一层均匀的薄膜, 该薄膜不仅含有 N 元素, 而且还具有 TiN 的 Raman 光谱特征振动峰; 氮化修饰 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 样品的 0.1 C 首次放电比容量比未修饰 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 样品有所降低, 但是却展示了优异的电化学倍率性能和循环性能, 3 C 倍率充放电比容量是未修饰 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 样品的 2.6 倍, 0.1 C 充放电循环 100 次后其容量损失仅 3%.

关 键 词: 锂离子电池; $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 负极材料; $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ /TiN 复合材料; 尿素

中图分类号: O611; O614

文献标识码: A

Modification of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ Anode Material with Urea as Nitrogen Source for Lithium Ion Battery

GAO Hong-Quan, WANG Xin-Yu, ZHANG Zhi-An, LAI Yan-Qing, LI Jie, LIU Ye-Xiang

(School of Metallurgical Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ is the most potential candidate anode material of lithium-ion power battery for hybrid electric vehicles. In order to improve its rate performance, through doping and heat treatment on $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ with urea as nitrogen source, TiN high electrical conducting layer was prepared by *in-situ* selfgrowing on the surface of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ particles. The crystalline structure, morphology, composition and electrochemical properties were studied by XRD, SEM, TEM, EDS, Raman spectra and half cell charge/discharge performance testing. The results show that nitrated $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ powers have the same diffraction peak positions of the spinel structure of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ with pristine $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, and it is observed the presence of nitrogen and Raman feature vibration bands of TiN in *in-situ* selfgrowing a homogeneously layer on the surface of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ particles. The first discharge specific capacity of nitrated $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ samples slightly decreases than pristine $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ samples at 0.1C rate. However, the discharge specific capacity of the nitrated $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ samples is 1.6 times higher than that of the pristine $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ samples at 3C rate charge and discharge, and the capacity loss of them is only 3% at 0.1C rate after 100 cycle numbers. The results illuminate the nitrated $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ samples have good electrochemical rate performances and cycling behavior.

Key words: lithium-ion battery; $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ anode materials; $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ /TiN composite materials; urea

收稿日期: 2010-01-11; 收到修改稿日期: 2010-03-03

基金项目: 国家科技支撑计划(2007BAE12B01) National Key Technology R&D Program(2007BAE12B01)

作者简介: 高宏权(1978-), 男, 博士研究生. E-mail: vskky@163.com

通讯联系人: 张治安, 副教授. E-mail: zhianzhang@sina.com

随着全球性能源和环境危机的加剧,发展节能环保的电动汽车(EVs)、混合电动汽车(HEVs)引起了各国极大的关注.高比能量和比功率、高安全、循环寿命长和环境污染小的锂离子动力电池,是当前电动汽车用动力电池的研发热点.目前,高倍率锂离子电池所用负极材料主要是石墨类炭材料,该类材料最大问题是大电流充电过程中在其表面易形成枝晶状的锂,严重影响了材料容量的发挥以及引发的安全性问题^[1]. $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 具有比Li高出1.5 V的还原电对 $\text{Ti}^{4+}/\text{Ti}^{3+}$,在大电流充电过程中,不仅在电极材料表面不会与电解液发生反应形成SEI膜,而且也避免了金属锂的沉积形成枝晶状的锂.同时, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的理论比容量为175 mAh/g,是一种“零应变”材料,在锂离子嵌入-脱出过程中其晶格常数几乎不发生变化,使其作为锂离子电池负极材料具有平稳的充放电电压平台,较高的能量转换效率和较长的循环寿命^[2].另外, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 材料具有比石墨负极材料高一个数量级的锂离子扩散系数,使其更适合作为高功率锂离子电池的负极材料^[3-4].

尽管 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的诸多优点使其有希望替代炭类材料作为一种锂离子动力电池的负极材料,但是由于 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的电子结构中Ti原子空的3d轨道具有~2eV的禁带宽度导致其成为一种绝缘材料^[5],其电子电导率仅 10^{-13} S/cm ^[6],因此提高 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 材料的电子导电性是决定其获得商业化应用的关键因素之一.目前改善 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 材料低导电率,提高其高倍率特性的主要途径有异价金属离子掺杂、表面包覆导电体等^[7-8].对于提高材料的电子导电性能,已有采用C、Cu、Ag等包覆层材料来改善其倍率性能^[9-11].TiN是一种具有良好的导电性(电导率 $1\times 10^4\sim 4\times 10^4\text{ S/cm}$ ^[12])、导热性和稳定性的材料,广泛应用于制备熔盐电解金属用电极的内衬材料、电触点和金属表面的被覆材料等.Snyder等^[13]利用 TiCl_4 与 NH_3 通过原子层沉积法(ALD)在 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 表面沉积一层TiN,使 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的电化学性能得到明显提高.Samsung公司^[14]于2008年报道通过热氨气反应在 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 表面生长了一层TiN薄膜,显示出了优异的倍率特性.但上述方法使用的氨气存在危险性、强腐蚀性,环境不友好等缺点,而且原子层沉积法成本较高、操作工艺复杂,不易实现规模化生产.因此,如何采用一种更加简单有效的方法在 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 表面包覆一层具有良好导电性能的TiN导电膜,值得进一步深入研究.已有报道^[15]利用尿素与二氧化钛反应制备TiN,本工作尝试将尿素与 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 均匀混合,并在800℃下的 N_2 保护性气氛中进行热处理,

以在 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 表面原位反应生成TiN导电薄膜,对所制备的TiN修饰 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 材料进行了物相、结构、形貌表征与电化学性能测试,综合评价尿素掺杂氮化修饰 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 负极材料以改善其倍率性能的可行性.

1 实验部分

1.1 材料的制备

$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{TiN}$ 复合材料的制备采用热氮反应的方法,将 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 粉末(深圳市天骄科技开发有限公司,纯度 $\geq 99.0\%$)与尿素(纯度 $\geq 99.0\%$)按20:1的质量比在分散介质乙醇中球磨混合均匀,将制得的浆料70℃烘干、研磨后放入刚玉坩埚中,在惰性保护性气氛 N_2 中,按照5℃/min升温至800℃保温30 min,然后随炉冷却,得到表面自生长氮化钛导电膜修饰的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$.

1.2 材料分析和表征

采用日本Rigaku公司生产Minflex型的X射线衍射仪(XRD, D/max-r A type Cu K α , 40 kV, 250 mA, 10°~85°,日本)进行材料氮化修饰前后晶体结构分析;用扫描电镜(日本JEOL公司, JSM-6360LV型)对材料氮化修饰前后的微观形貌进行观测;用透射电子显微镜(型号为Philips CM12)进行氮化修饰材料表面膜分析;用该电镜附带的INCA型X射线能谱仪(EDS, 英国牛津仪器公司)进行表面膜组成分析;用TC-400型氮/氧分析仪检测氮化修饰粉末的氮含量;对氮化修饰前后的样品做了激光共聚焦显微拉曼光谱测试(英国Renishaw公司生产的InVia拉曼光谱仪),所用激光源为He-Ne激光器632.8 nm的激光,功率约为2.2 mW,曝光时间为20 s,所获数据分辨率为 1 cm^{-1} .

1.3 电化学性能测试

将材料制作成CR2025型扣式电池进行充放电循环测试.采用涂膜法制备电极,以N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)为溶剂,按质量比8:1:1分别称取活性物质、乙炔黑和PVDF,混合均匀后,涂在预处理过的铜箔上,放入真空干燥箱中在120℃干燥24 h得到负极片.在充满氩气的手套箱中,以金属锂片为负极,以1.0 mol/L六氟磷酸锂(LiPF_6)/碳酸乙烯酯(EC)、碳酸二甲酯(DMC)和碳酸甲乙酯(EMC)(质量比1:1:1)为电解液,以Celgard2400多孔聚乙烯膜为隔膜,组装成扣式电池.以LAND电池测试系统对模拟电池在室温下进行电化学充放电循环测试,放电终止电压为0.8 V,充电终止电压为2.5 V.

2 结果与讨论

2.1 材料结构表征

图1所示为掺杂5%尿素的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 混合料经 800°C 氮化30 min后合成的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{TiN}$ 复合材料与未修饰的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 样品的XRD图谱. 由图1可以看出, 合成的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{TiN}$ 复合材料样品与未修饰的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 样品的衍射峰都非常尖锐, 表明结晶度较完整, 经与标准 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的XRD图谱(JCPDS卡49-0207)对比均为尖晶石型 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 晶体, 晶体结构中除未修饰的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 样品中检测到痕量金红石型 TiO_2 的杂质峰外, 均没有其它杂质相存在, 这两种晶体结构相同, 均为面心立方结构, 空间群为 Fd-3m . 氮化修饰后样品中少量 TiO_2 杂质峰的消失可能是由于材料表面经氮化修饰产生的 Li_2CO_3 ^[14]与 TiO_2 反应导致了杂质峰的消失. 通过对两样品中纯相 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 晶体的晶格常数计算发现, 未修饰的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 晶体的晶格常数为 0.8356nm , 而氮化修饰样品的晶格常数为 0.8369nm , 经过高温氮化修饰后的样品晶格常数略有增加, 二者与文献值基本一致^[16-17].

进一步研究了表面自生长 TiN 膜通过 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 样品的Raman光谱, 图2为 $100\sim 800\text{cm}^{-1}$ 范围内未修饰的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 与经高温氮化修饰后的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 样品Raman谱图, 未修饰的具有尖晶石结构的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}(\text{Fd-3m})$ 可观察到五个振动特征峰, 分别为 233 、 270 、 360 、 429 和 680cm^{-1} (如图2中所示), 这些由尖晶石结构($A_{1g}+E_g+3F_{2g}$)的特征Raman模式引起的特征峰与Aldon等^[18]报道的纯相 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 拉曼特征峰是接近的. 经尿素氮化修饰后的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 样

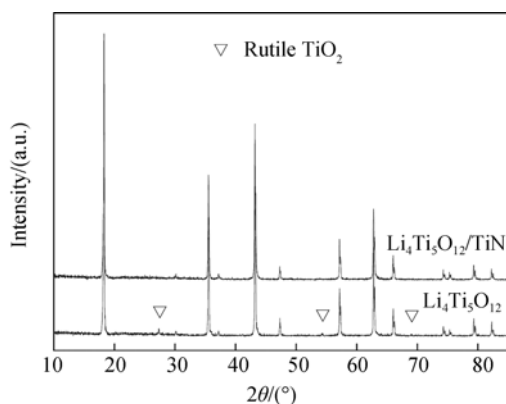


图1 未修饰 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 样品与氮化修饰后的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 样品XRD图谱

Fig. 1 XRD patterns of pristine and nitridated $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ powders

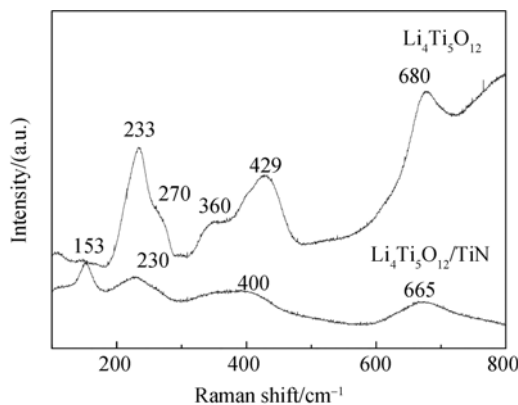


图2 未修饰 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 样品与氮化修饰后的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 样品的Raman光谱

Fig. 2 Raman spectra of pristine and nitridated $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ powders

品Raman光谱图中存在四个振动峰, Guo等^[19]认为 TiN 的特征峰主要分为两个区, 在 $150\sim 400\text{cm}^{-1}$ 的低频散射范围内主要是声子引起的, 第二个区在 $400\sim 650\text{cm}^{-1}$ 的高频散射范围内主要是光声子引起的. 与未修饰 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 样品的Raman光谱相比, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{TiN}$ 复合材料在低频散射区 153cm^{-1} 处出现了一个新的特征峰, 该特征峰, 为 TiN 的一阶横声子模式引起的, 另外, 在 230 和 400cm^{-1} 处的拉曼峰是由声子引起, 在 665cm^{-1} 处的拉曼峰是由光子引起的. 由于 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{TiN}$ 复合材料表层的 TiN 受到内部 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 拉曼光谱的影响, 与Spengler等^[20]报道的纯 TiN 的拉曼特征振动峰在该波段区间并不完全相同.

图3为尿素氮化修饰前后 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 样品的SEM照片, 从图中可以看到, 氮化修饰后产物样品颗粒表面比未氮化修饰样品颗粒表面的轮廓变得更模糊, 但是氮化修饰后产物样品颗粒的大小并没有太大影响, 颗粒平均粒径约为 $0.2\mu\text{m}$, 颗粒尺寸较小, 分布均匀, 结合状态更松散, 尿素的加入以及高温的氮化过程并未引起材料的团聚. 一方面由于反应温度低于 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的高温固相合成温度而且加热时间较短^[21], 抑制了晶粒的长大; 另一方面材料颗粒间分散的尿素高温过程不断分解, 在氮化反应过程自生成的 TiN 逐渐包覆在颗粒表面, 也起到了阻止材料颗粒团聚的作用. 图4所示为尿素氮化修饰反应前后 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 样品的TEM照片, 从图中对比可以看出, 尿素氮化产物样品表面均匀包覆了一层玻璃态物质. 显然, 该层玻璃态物质是在加热过程中, 尿素与 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 表面发生反应产生的. 可能是由于球磨作用, 尿素被均匀地分散在 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 颗粒中间, 在加热反应期间, 随着尿素的分解, 不断产生气体,

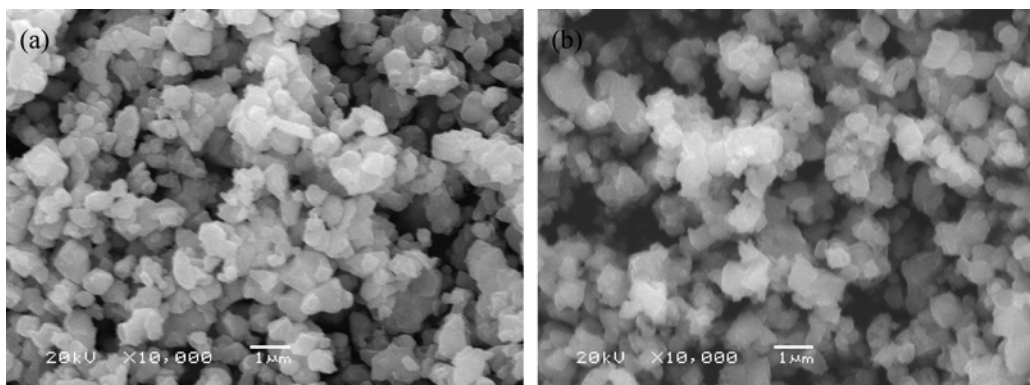


图 3 未修饰 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 样品与氮化修饰后的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 样品的 SEM 照片
Fig. 3 SEM images of pristine (a) and nitridated (b) $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ powders

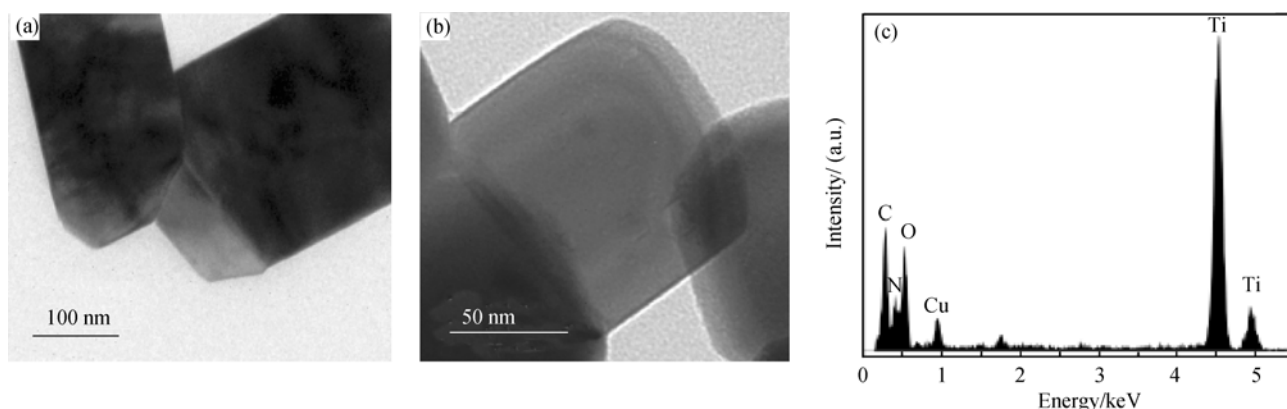


图 4 氮化修饰前(a)后(b) $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 样品的 TEM 和表面 EDS 分析图(c)

Fig. 4 TEM images of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ powders before (a) and after (b) nitridation and corresponding surface EDS spectrum of the nitridated $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ powders (c)

其分解产物与 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 颗粒表面结合, 逐渐发生反应, 最终在 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 表面自生长出了一层均匀的纳米尺寸的玻璃态包覆层. 通过对其颗粒表面包覆层进一步的 EDS 能谱分析, 如图 4 所示, 可以明显看到 N 元素能谱峰的存在(C 峰和 Cu 峰可能为样品载体喷碳铜网所引起). 采用氯/氧分析仪测得样品中 N 元素的质量百分含量为 0.185%. 综上可见通过尿素与 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的反应在其表面生长了一层纳米 TiN 导电膜.

2.2 电化学性能表征

图 5 为尿素氮化修饰的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 材料与未修饰的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 样品的室温 0.1C ($1\text{C}=175\text{ mA/g}$) 首次循环充放电曲线. 从图中能看出, 氮化修饰的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 样品的首次放电比容量为 162.5 mAh/g , 比未修饰样品的首次放电比容量 167.8 mAh/g 有所下降, 但是氮化修饰的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 样品的首次库伦效率接近 100%, 比未修饰样品首次库伦效率更高, 未修饰样品的首次库伦效率仅为 96.6%. 一方面由于氮化修饰样品颗粒表面 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 逐渐分解氮化的原

因导致首次放电比容量的下降, 然而材料表面 TiN 层的修饰却又提高了材料的库伦效率, 表现出了非常好的可逆性. 氮化修饰样品还具有与未修饰的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 样品一样的 1.54 V 的放电平台, 为典型的尖晶石型 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 两相转变过程. 在放电曲线的锂嵌入开始和结束的非平台区为单一相结构(图中虚线外区域), 平台区为两相结构^[14], 该单相区域比未修饰的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 样品有所扩大, 而相应平台的两相结构区有所减小. 这主要是由于尿素与 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 在其表面反应生成的 TiN 导电膜引起 Ti 的电子结构状态的变化所引起, 这与氮化修饰后容量的减少是相一致的.

图 6 为氮化修饰合成的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{TiN}$ 复合材料与未修饰的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 样品在室温下从 0.2 C 到 3 C 电流倍率的放电循环性能曲线. 在 0.2 C 倍率充放电, 氮化修饰前后的样品都具有比较好的循环容量, 初始放电比容量分别为 160 和 162 mAh/g , 相差比较小. 随着充放电倍率的增加, 氮化修饰前后的样品的倍率容量差别越来越明显. 在 0.5 C 、 1 C 、

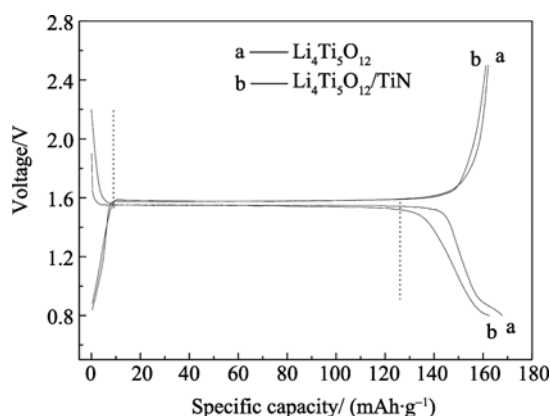


图5 0.1C倍率下 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 氮化修饰前后样品的充放电曲线
Fig. 5 Charge and discharge profiles in first cycle for $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ samples before and after nitridation at 0.1C rate

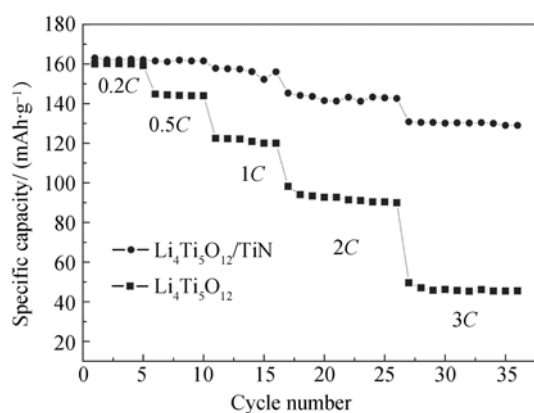


图6 不同电流倍率下 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 与 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{TiN}$ 复合材料放电比容量的比较
Fig. 6 Effect of current rate on the discharge specific capacities of the pristine $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ and $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{TiN}$ samples

2C、3C下, 未修饰样品的容量下降比较快, 首次放电比容量分别为 144.8、122.5、98.2、49.6 mAh/g, 相比较氮化修饰样品的倍率容量下降较慢, 首次放电比容量分别为 161.0、157.8、145.3、130.8 mAh/g。氮化修饰后的样品 3C 倍率首次放电比容量仍保持了 0.1C 首次放电比容量的 80%。而未修饰样品的 3C 放电比容量衰减为 0.1C 首次放电比容量的 29.6%。氮化修饰样品是未修饰样品放电比容量的 2.6 倍。在发生氧化还原反应的电极材料中只有锂离子和电子参与, 电极表面通过 TiN 层的修饰, 在材料颗粒间形成了导电网络, 提高了材料的电子导电性。最终结果是 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{TiN}$ 复合材料提高了材料的倍率循环容量保持率。

图7所示为氮化修饰合成的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{TiN}$ 复合材料与未修饰的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 样品在室温下 0.1C 倍率 100 次充放电的循环性能曲线。氮化修饰后样品的循环曲线比未修饰样品的曲线具有更小的波动, 尽

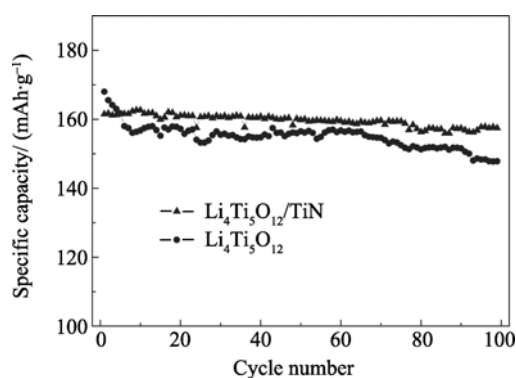


图7 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 与 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{TiN}$ 复合材料 0.1C 倍率的循环性能
Fig. 7 Cycle performance of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ and $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{TiN}$ samples at 0.1C rate

管初始放电比容量比未修饰样品的低, 但是 100 次循环后从初始 162.5 mAh/g 的容量降为 157.5 mAh/g, 容量保持率约为 97%; 而未修饰样品的循环容量开始下降比较快, 大约 10 次循环后逐渐稳定, 100 次循环后从初始 168 mAh/g 的容量下降为 147.8 mAh/g, 衰减率达 12%, 可见氮化修饰后的样品循环稳定性比未修饰样品要好, 这说明自生长 TiN 导电膜后的材料晶体结构更加稳定, 不仅提高了材料的倍率性能, 而且对材料的循环性能也有很大的提高。

3 结论

1) 采用尿素为氮源对 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 表面进行修饰, 制备出了具有单一尖晶石结构的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{TiN}$ 复合负极材料。

2) 尿素的加入不仅没有改变原样品的尖晶石 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 结构, 而且也未引起材料颗粒的生长和团聚。在氮化修饰后 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 材料颗粒表面生长了含有 N 元素的纳米玻璃态物质的薄层, 并检测到 TiN 的存在, 氮元素的质量百分含量为 0.185%。

3) 电化学性能显示尽管氮化修饰后 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 样品与未修饰的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 样品相比 0.1C 放电比容量有所降低, 为 162.5 mAh/g, 但是具有接近 100% 的首次库伦效率, 而且氮化修饰后的样品显示了优异的倍率性能和循环性能。与未修饰的样品相比, 氮化修饰样品在 3C 倍率首次放电比容量为 130.8 mAh/g, 是未修饰样品比容量的 2.6 倍, 0.1C 倍率充放电 100 次后, 仍然保持了 97% 的容量保持率。 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 表面自生长 TiN 导电膜有利于极大地提高材料的高倍率电化学性能。

参考文献:

- [1] Zhang S S. The effect of the charging protocol on the cycle life of a Li-ion battery. *J. Power Sources*, 2006, **161**(2): 1385–1391.
- [2] Guerfi A, Sevigny S, Lagace M, *et al.* Nano-particle $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ spinel as electrode for electrochemical generators. *J. Power Sources*, 2003, **119-121**(1): 88–94.
- [3] Tsutomu O, Atsushi U, Norihiro Y. Zero-strain insertion material of $\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{5/3}]\text{O}_4$ for rechargeable lithium cells. *J. Electrochem. Soc.*, 1995, **142**(5): 1431–1435.
- [4] Zaghib K, Simoneau M, Armand M, *et al.* Electrochemical study of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ as negative electrode for Li-ion polymer rechargeable batteries. *J. Power Sources*, 1999, **81-82**: 300–305.
- [5] Ouyang C Y, Zhong Z Y, Lei M S. Ab initio studies of structural and electronic properties of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ spinel. *Electrochem. Commun.*, 2007, **9**(5): 1107–1112.
- [6] Chen C H, Vaughey J T, Jansen A N, *et al.* Studies of Mg-substituted $\text{Li}_{4-x}\text{Mg}_x\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ spinel electrodes ($0 \leq x \leq 1$) for lithium batteries. *J. Electrochem. Soc.*, 2001, **148**(1): A102–A104.
- [7] Kavan L, Prochazka J, Spitler T M, *et al.* Li insertion into $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (Spinel). *J. Electrochem. Soc.*, 2003, **150**(7): A1000–A1007.
- [8] Guerfi A, Charest P, Kinoshita K, *et al.* Nano electronically conductive titanium-spinel as lithium ion storage negative electrode. *J. Power Sources*, 2004, **126**(1/2): 163–168.
- [9] Huang S H, Wen Z Y, Zhang J C, *et al.* Improving the electrochemical performance of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{Ag}$ composite by an electrodeless deposition method. *Electrochim. Acta*, 2007, **52**(11): 3704–3708.
- [10] Yang L X, Gao L J. $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ composite electrode material synthesized involving conductive carbon precursor for Li-ion battery. *J. Alloys Compd.*, 2009, **485**(1/2): 93–97.
- [11] Huang S H, Wen Z Y, Lin B, *et al.* The high-rate performance of the newly designed $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{Cu}$ composite anode for lithium ion batteries. *J. Alloys Compd.*, 2008, **457**(1/2): 400–403.
- [12] Morten S, Oye H A. Cathodes in Aluminium Electrolysis. Düsseldorf: Aluminium-Verlag, 1994: 405.
- [13] Snyder M Q, Trebukhova S A, Ravdel B, *et al.* Synthesis and characterization of atomic layer deposited titanium nitride thin films on lithium titanate spinel powder as a lithium-ion battery anode. *J. Power Sources*, 2007, **165**(1): 379–385.
- [14] Park K S, Benayad A, Kang D J, *et al.* Nitridation-driven conductive $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ for lithium ion batteries. *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**(45): 14930–14931.
- [15] Buha J, Djerdj I, Antoniet M, *et al.* Thermal transformation of metal oxide nanoparticles into nanocrystalline metal nitrides using cyanamide and urea as nitrogen source. *Chem. Mater.*, 2007, **19**(14): 3499–3505.
- [16] Yan G F, Fang H S, Zhao H J, *et al.* Ball milling-assisted Sol–Gel route to $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ and its electrochemical properties. *J. Alloys Compd.*, 2009, **470**(1/2): 544–547.
- [17] Wagemaker M, Simon D R, Kelder E M, *et al.* A kinetic two-phase and equilibrium solid solution in spinel $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. *Adv. Mater.*, 2006, **18**(23): 3169–3173.
- [18] Aldon L, Kubiak P, Womes M, *et al.* Chemical and electrochemical Li-insertion into the $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ spinel. *Chem. Mater.*, 2004, **16**(26): 5721–5725.
- [19] Guo Q X, Xie Y, Wang X J, *et al.* Synthesis of uniform titanium nitride nanocrystalline powders via reduction-hydrogenation-dehydrogenation-nitridation route. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2005, **88**(1): 249–251.
- [20] Spengler W, Kaiser R, Christensen A N, *et al.* Raman scattering, superconductivity, and phonon density of states of stoichiometric and nonstoichiometric titanium nitride. *Phys. Rev. B*, 1978, **17**(3): 1095–1101.
- [21] 许江枫, 李建玲, 李文生, 等(XU Jiang-Feng, *et al.*) 电极活性材料 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的制备及其主要影响因素. 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2007, **22**(5): 879–884.