

文章编号: 1000-324X(2003)04-0843-06

## 球磨法制备锂金属氮化物及电化学性能研究

王 可, 杨 军, 解晶莹, 刘 宇, 王保峰

(中国科学院上海微系统与信息技术研究所能源科学与技术室, 上海 200050)

**摘 要:** 采用高能球磨法制备了锂离子电池负极材料锂金属氮化物  $\text{Li}_{3-2x}\text{M}_x\text{N}$  ( $\text{M}=\text{Co}, \text{Cu}$  等). 制备的锂金属氮化物具有较高的电化学活性和充放电可逆性, 可以用作锂离子电池的高容量负极材料. 所制备的  $\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.4}\text{N}$  前 10 次循环的脱嵌锂容量高达  $880\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ .  $\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{N}$  最初几个循环的脱嵌锂容量为  $750\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ , 45 次充放电循环后的容量保持率为 80%.  $\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{N}$  是含有  $\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.4}\text{N}$  的两相或多相混合物, 40 次充放电循环后脱锂容量为  $560\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ , 相对第二次脱锂容量的保持率为 82%.

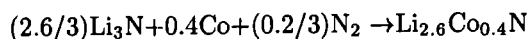
**关 键 词:** 球磨; 锂金属氮化物; 负极材料; 锂离子电池

**中图分类号:** TM911 O646 **文献标识码:** A

### 1 引言

便携式电子设备的广泛应用, 对锂离子电池的发展提出更高要求. 而电极材料的特性是影响锂离子电池各方面性能的关键. 目前锂离子电池生产中广泛应用的负极材料是石墨类碳材料. 石墨类碳材料结构松软, 虽然其可逆嵌脱锂的性能良好, 然而该类材料的容量较低, 理论容量仅为  $372\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ . 因此高性能的负极材料是锂离子电池领域目前的研究热点之一, 其中锂金属氮化物就是一种新型的锂离子电池负极材料.

以往研究表明<sup>[1~3]</sup>, 锂金属氮化物材料中以  $\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.4}\text{N}$  具有最高的比容量以及最好的电化学性能, 其比容量可达  $800\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$  以上, 相当于石墨类碳材料理论容量的两倍, 而且具有良好的充放电可逆性, 是一种理想的替代负极材料. 另外锂金属氮化物是富锂材料, 其首次脱锂容量大于首次嵌锂容量, 因此可以将其与一些初始不可逆容量较高的负极材料 (如  $\text{SiO}$ 、 $\text{Sn}_x\text{O}$ ) 配合形成高性能的复合电极, 以提高电极的首次充放电效率<sup>[4,5]</sup>. 目前锂金属氮化物的制备通常采用传统的高温固相法<sup>[6~8]</sup>, 工艺过程通常为: 在惰性气氛下将金属氮化物或金属粉末和氮化锂粉末混合均匀, 在一定压力下预压,  $\text{N}_2$  气氛保护下  $600\sim 850^\circ\text{C}$  加热 8~12h. 反应式如:



然而此法需要较高的温度, 而且操作比较复杂, 耗时较长, 且应用前需粉碎. 本工作以  $\text{Li}_3\text{N}$  粉末和金属粉末为反应物, 在室温下采用高能球磨法制备了具有高比容量、高充放电可逆性和稳定性的锂金属氮化物材料.

收稿日期: 2002-05-31, 收到修改稿日期: 2002-08-06

基金项目: 中国科学院百人计划专项基金

作者简介: 王 可 (1976-), 男, 博士研究生. E-mail: wangke@mail.sim.ac.cn

## 2 实验部分

### 2.1 材料的制备

锂金属氮化物的制备采用 Planetary Mono Mill P-6(德国飞驰公司) 型研磨仪. 首先在充满氩气的手套操作箱中将一定量的  $\text{Li}_3\text{N}$  粉末 (Aldrich) 和金属粉末 (200 目, 上海化学试剂公司) 按一定比例 (如原子比  $\text{Li}:\text{Co} = 2.6:0.4$ ) 混和均匀, 置于 80mL 不锈钢制球磨容器中, 容器内置有 15 个直径 10mm 的不锈钢小球, O 型圈密封, 然后移出手套操作箱, 置于研磨仪上. 调整球磨转速为 500r/min, 每球磨 75min 间歇 15min, 球磨时间为 5 或 10h. 此球磨容器允许充入一定量的保护气体, 球磨过程在 0.05MPa 压力的氮气 (99.99%) 气氛下进行.

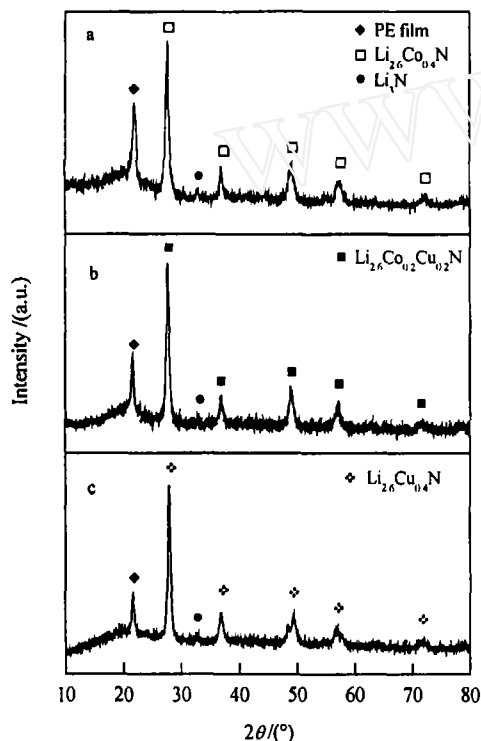


图 1 锂金属氮化物的 X 射线衍射图

Fig. 1 XRD patterns of lithium metal nitrides

(a)  $\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.4}\text{N}$ ; (b)  $\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{N}$ ;

(c)  $\text{Li}_{2.6}\text{Cu}_{0.4}\text{N}$

的氮气 (99.99%) 气氛下进行. 图 1 是在氮气气氛下球磨 5h 制备的锂金属氮化物材料的 X 射线衍射图. 可以看出, 所制备的  $\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.4}\text{N}$ 、 $\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{N}$  和  $\text{Li}_{2.6}\text{Cu}_{0.4}\text{N}$  材料衍射峰特征相似, 这是因为它们有着和  $\text{Li}_3\text{N}$  相同的层状结构, 其中钴、铜部分取代了  $\text{Li}_2\text{N}$  层间的锂. 球磨合成的  $\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.4}\text{N}$  和高温固相法制备的  $\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.4}\text{N}$  相比<sup>[2]</sup>, 各主要衍射峰的峰位相近, 但前者的衍射峰稍宽. 这可能是球磨法制备的样品晶粒尺寸 (约 18nm) 较高温固相法制备的样品晶粒尺寸 (约 128nm) 小的缘故, 或者是因为前者的组分范围相对较宽 (如  $\text{Li}_{3-x}\text{Co}_x\text{N}$ ,  $x = 0.3 \sim 0.5$ ). 而图中  $2\theta$  为  $32.5^\circ$  的弱衍射峰相对于微量残留的  $\text{Li}_3\text{N}$ . 这表明还

### 2.2 电池的装配

将锂金属氮化物、导电剂乙炔黑、粘合剂 PTFE(聚四氟乙烯) 粉末按 75:20:5 质量比混合均匀, 压制在  $\phi 12\text{mm}$  的泡沫镍基体上作为研究电极, 以金属 Li 为对电极制成 CR2025 型扣式电池, 电解液为 1 mol/L  $\text{LiPF}_6/\text{EC}:\text{DMC}$  (体积比 1:1, 日本三菱化学). 电池的装配在充满氩气的手套箱中进行.

### 2.3 测试

实验电池的恒电流充放电性能测试采用武汉 Land 电池测试系统 (量程为 0~10mA), 充放电电流密度为  $0.4\text{mA}/\text{cm}^2$ , 充放电截止电压为 0/1.3V 或者 0/1.4V. X 射线衍射实验用 D-max 2550V (Cu  $\text{K}\alpha$  靶) X 射线衍射仪. 为了防止试样接触空气, 在试样表面覆盖一层聚乙烯 (PE) 薄膜.

## 3 结果和讨论

### 3.1 $\text{Li}_{3-x}\text{M}_x\text{N}$ ( $M = \text{Co}, \text{Cu}$ )

#### 3.1.1 XRD 分析

考虑到产物  $\text{Li}_{3-x}\text{M}_x\text{N}$  比反应物  $\text{Li}_3\text{N}$  有着更高的 N/Li 原子比, 合成反应需要氮气的参与, 因此球磨过程在 0.05MPa 压力

有痕量  $\text{Li}_3\text{N}$  未参加反应. 即使将球磨时间延长至 20h, 也不能完全消除痕量  $\text{Li}_3\text{N}$  的存在.

### 3.1.2 充放电性能

图 2 是  $\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.4}\text{N}$ 、 $\text{Li}_{2.6}\text{Cu}_{0.4}\text{N}$  和  $\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{N}$  材料的充放电曲线. 在 0~1.4V 的电压范围内, 所制备的  $\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.4}\text{N}$  材料前 10 次循环的容量高达  $880\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ . 很明显,  $\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.4}\text{N}$  的首次脱锂曲线在 1.0V 左右有个很大的脱锂平台, 与随后的脱锂曲线有着很大的差别. 这是因为此脱锂平台对应着  $\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.4}\text{N}$  材料逐渐从晶态转变为无定形态, 而随后的嵌脱锂过程中材料保持该无定形态, 没有明显的相变<sup>[1,2]</sup>. 还可以看出, 第 2、5、10 次脱锂曲线之间也各不相同, 其中第 10 次脱锂曲线在 0.95V 左右出现了一个小而明显的电压平台, 这可能是循环过程中  $\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.4}\text{N}$  的无定形态不够稳定, 其中部分元素发生了重排, 导致部分无定形态转变为晶态. 具体的原因还有待进一步研究.

$\text{Li}_{2.6}\text{Cu}_{0.4}\text{N}$  材料在 0~1.3V 的电压范围内可逆脱嵌锂容量约为  $600\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ . 虽然  $\text{Li}_{2.6}\text{Cu}_{0.4}\text{N}$  与  $\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.4}\text{N}$  一样具有如  $\text{Li}_3\text{N}$  的结构, 但是两者的脱嵌锂机理各不相同.  $\text{Li}_{2.6}\text{Cu}_{0.4}\text{N}$  的首次脱锂曲线只有一个明显的电压平台, 这种差别可能和钴离子和铜离子在脱锂过程中的价态变化有关. 因为对铜来说, 只有  $\text{Cu}^{+1}/\text{Cu}^{+2}$  是稳定存在的, 而钴存在着  $\text{Co}^{+1}/\text{Co}^{+2}$  和  $\text{Co}^{+2}/\text{Co}^{+3}$  两对氧化还原偶. 另外,  $\text{Li}_{2.6}\text{Cu}_{0.4}\text{N}$  第 2 次以后的脱锂曲线基本重合, 表明其首次脱锂形成的无定形态比较稳定.

$\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{N}$  在 0~1.3V 的电压范围内可逆脱嵌锂容量约为  $700\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ . 与  $\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.4}\text{N}$  相似,  $\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{N}$  材料第 2 次和第 10 次脱锂曲线差别比较大, 而第 10 次与第 20 次的脱锂曲线就已经基本重合, 表明后来的循环中材料结构比较稳定.

对照  $\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.4}\text{N}$ 、 $\text{Li}_{2.6}\text{Cu}_{0.4}\text{N}$  和  $\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{N}$  的充放电曲线可以看出, 这类材料存在着很明显的电压滞后. 这种电压滞后现象是此类材料本身的特性, 而不是充放电时的电压极化所致. 在最初几个循环中,  $\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.4}\text{N}$  的电压滞后现象相对要小一些. 例如第二次

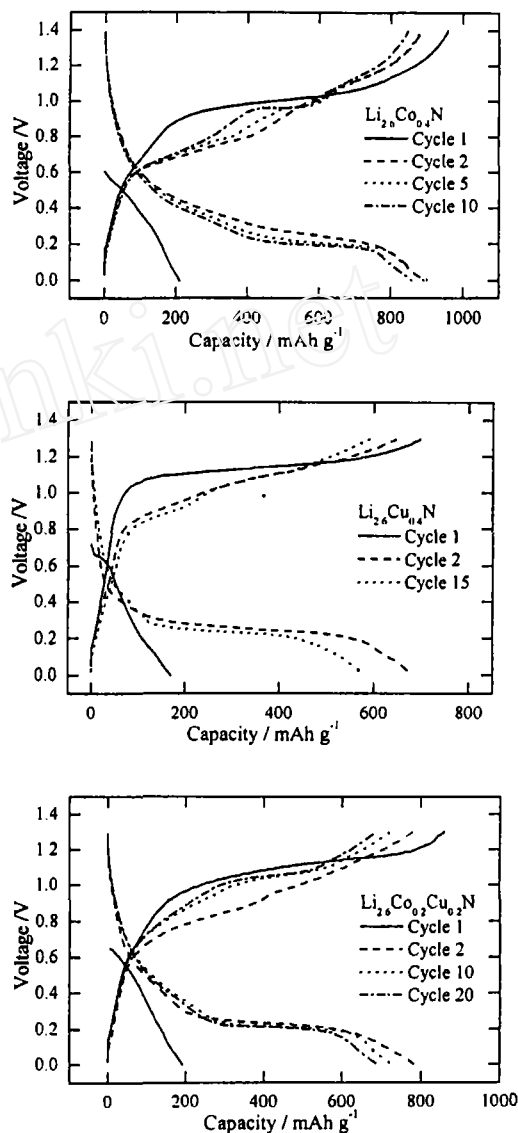


图 2  $\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.4}\text{N}$ 、 $\text{Li}_{2.6}\text{Cu}_{0.4}\text{N}$ 、 $\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{N}$  材料的充放电曲线

Fig. 2 Discharge and charge profiles for samples  $\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.4}\text{N}$ ,  $\text{Li}_{2.6}\text{Cu}_{0.4}\text{N}$ ,  $\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{N}$

循环时,以充放电容量中点的电压数据为准,  $\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.4}\text{N}$ 、 $\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{N}$  和  $\text{Li}_{2.6}\text{Cu}_{0.4}\text{N}$  的充放电电位差分别为 0.54、0.67 和 0.72V。

### 3.1.3 循环性能

图 3 是三种锂金属氮化物材料的循环性能比较,纵坐标为脱锂容量。可以看出,第二次脱锂容量与首次脱锂容量相比,衰减幅度较大,这部分损失的容量和最初循环材料表面形成 SEI 膜,还有脱锂过程中材料结构的变化有关。三种材料中  $\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.4}\text{N}$  的可逆脱嵌锂容量最高,然而循环性能相对较差,25 次充放电循环以后脱锂容量降为  $700\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。而  $\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{N}$  的循环性能相对比较稳定,第 2 次脱锂容量为  $780\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ ,第 25 次脱锂容量还有  $670\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。经过 45 次循环以后,脱锂容量为  $625\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ ,相对第 2 次脱锂容量的保持率为 80%。

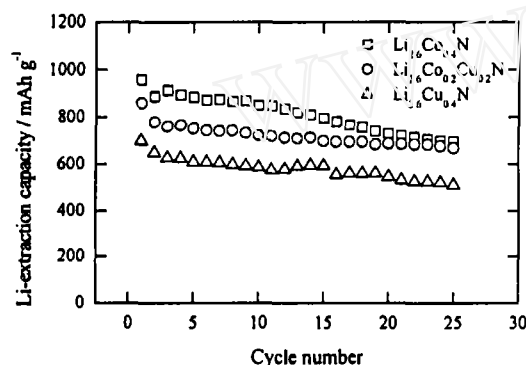


图 3 锂金属氮化物材料的循环性能

Fig. 3 Cycle performances of lithium metal nitrides

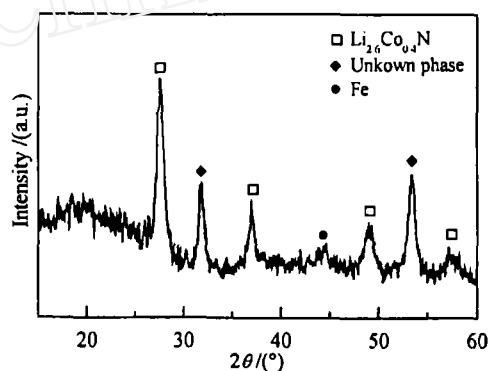


图 4  $\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{N}$  材料的 X 射线衍射图

Fig. 4 XRD pattern for sample  $\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{N}$

### 3.2 $\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{N}$

在众多的锂金属氮化物材料中,只有  $\text{Li}_{3-x}\text{M}_x\text{N}$  ( $\text{M}=\text{Co}, \text{Cu}, \text{Ni}$ ) 具有  $\text{Li}_3\text{N}$  的结构。我们也尝试了引入其他金属元素的可能性,因此通过控制反应物的原子比 ( $\text{Li}:\text{Co}:\text{Fe}=2.6:0.2:0.2$ ),球磨 10h 制备了  $\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{N}$  材料。图 4 是  $\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{N}$  的 X 射线衍射图。为了避免材料的特征峰受掩盖(如  $\text{Li}_3\text{FeN}_2$  在  $2\theta=20.5$  有强衍射峰),此实验样品表面没有覆盖聚乙烯薄膜。需要说明的是,覆盖 PE 薄膜的样品 XRD 图除了 PE 膜的衍射峰外,其余各峰与此一致。

可以看出,  $\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{N}$  材料的 X 射线衍射图相对比较复杂。除了部分无定形态以外,  $2\theta$  为 27.8、36.9、49.0、57.2 的衍射峰与  $\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.4}\text{N}$  等材料基本一致,  $2\theta$  为 44.0 的衍射峰相对于未完全反应的铁,而  $2\theta$  为 31.8 和 53.4 的衍射峰与已知铁的氮化物、钴铁合金、 $\text{Li}_3\text{FeN}_2$  等物质的标准衍射峰不符合,估计相对于含铁的未知相。XRD 分析结果表明,最初加入的铁并没能完全取代  $\text{Li}_3\text{N}$  中的锂,而是形成了一些新的未知相。所制备的材料也不完全是  $\text{Li}_3\text{N}$  的结构,而是至少存在着两种不同的相结构。因此严格地说,通式  $\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{N}$  仅代表材料的组成,并不代表某一相。

图 5 是  $\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{N}$  材料的充放电曲线。可以看出,由于材料中 Co 含量的减少,  $\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{N}$  首次脱锂时的 1.0V 电压平台不如  $\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.4}\text{N}$  那么明显,脱锂容量也只

有  $735\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ . 同样地, 第 20 次脱锂曲线在  $0.95\text{V}$  左右也有明显的电压平台, 表现出与  $\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.4}\text{N}$  类似的脱锂行为.

图 6 是  $\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{N}$  材料脱锂容量与循环次数之间的关系.  $\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{N}$  材料第 2 次脱锂容量为  $680\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ , 40 次充放电循环后脱锂容量还有  $560\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ , 相对第 2 次循环的容量保持率为 82%.

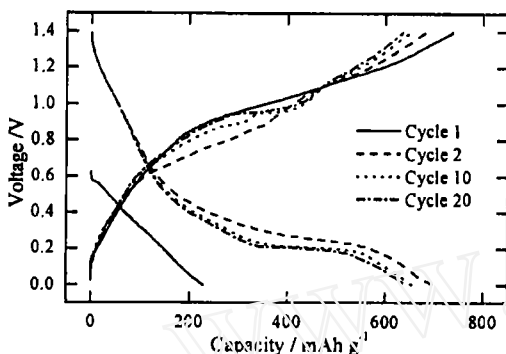


图 5  $\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{N}$  材料的充放电曲线  
Fig. 5 Discharge and charge profiles for sample  $\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{N}$

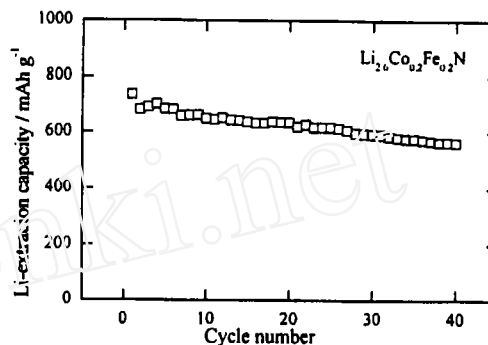


图 6  $\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{N}$  材料的循环性能  
Fig. 6 Cycle performances for sample  $\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{N}$

#### 4 结论

采用高能球磨法可以有效地制备具有高电化学活性和充放电可逆性的锂金属氮化物  $\text{Li}_{3-x}\text{M}_x\text{N}$  ( $\text{M}=\text{Co}, \text{Cu}$  等). 制备的  $\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.4}\text{N}$  材料前 10 次循环可逆脱嵌锂容量高达  $880\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ .  $\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{N}$  最初几个循环的脱嵌锂容量为  $750\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ , 45 次充放电循环后的容量保持率为 80%.  $\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{N}$  并不完全是  $\text{Li}_3\text{N}$  的结构, 而是含有  $\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.4}\text{N}$  的两相或多相混合物. 40 次充放电循环后脱锂容量为  $560\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ , 相对第二次脱锂容量的保持率为 82%. 由于这些氮化物有较高的脱锂电位 (约  $0.7\sim 1.2\text{V}$  vs.  $\text{Li}$ ), 作为负极材料必须与无锂的高电位正极材料配合使用, 才能获得高能量密度的锂离子电池.

#### 参考文献

- [1] Nishijima M, Kagohashi T, Imanishi M, et al. *Solid State Ionics*, 1996, **83**: 107-111.
- [2] Shodai T, Okada S, Tobishima S, et al. *Solid State Ionics*, 1996, **86**: 785-789.
- [3] Takeda Y, Nishijima M, Yamahata M, et al. *Solid State Ionics*, 2000, **130**: 61-69.
- [4] Yang J, Takeda Y, Imanishi N, et al. *Electrochimica Acta*, 2001, **46**: 2659-2664.
- [5] Yang J, Takeda Y, Imanishi N, et al. *J. Power Sources*, 2001, **97-98**: 216-218.
- [6] Sachsze V W, Juza R. *Z. Anorg. Chem.*, 1949, **259**: 278-290.
- [7] Shodai T, Sakurai Y, Suzuki T. *Solid State Ionics*, 1999, **122**: 85-93.
- [8] Nishijima M, Kagohashi T, Takeda Y, et al. *J. Power Sources*, 1997, **68**: 510-514.

## Ball-milling Synthesis and Electrochemical Study of Lithium (Transition) Metal Nitrides

WANG Ke, YANG Jun, XIE Jing-Ying, LIU Yu, WANG Bao-Feng

(Energy Science and Technology Laboratory, Shanghai Institute of Microsystem and Information Technology, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China)

**Abstract:** Lithium (transition) metal nitrides were synthesized by high-energy ball-milling technique. The obtained samples exhibit high electrochemical activity and reversibility. The average capacity of  $\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.4}\text{N}$  samples is ca.  $380\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$  within the first 10 cycles.  $\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.2}\text{Cu}_{0.2}\text{N}$  sample has a capacity about  $750\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$  after the first several cycles. 80% of its second cycle capacity can be retained at the 45th cycle.  $\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{N}$  sample is a mixture of two or more phases including  $\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.4}\text{N}$ . It has a capacity about  $560\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$  at the 40th cycle, 82% of its second cycle capacity. Good cycling performance suggests that these compounds could be promising anode materials for lithium ion batteries.

**Key words** ball-milling; lithium metal nitride; anode material; lithium-ion batteries