

Ti_{0.95}Co_{0.05}N/NC 复合材料的制备及储锂性能的研究

鲜香兰¹, 韩丽娜^{1*}, 董鹏², 张英杰^{2*}

(1. 昆明理工大学 材料科学与工程学院, 云南 昆明 650093;

2. 锂离子电池及材料制备技术国家地方联合工程研究中心, 昆明理工大学 冶金与能源工程学院, 云南 昆明 650093)

[摘要] 氮化钛(TiN)因其具有资源丰富、无毒、低成本和高化学稳定性等特点,可作为一种新型、高容量的锂离子电池负极材料。而其较差的离子和电子传导率无法满足高能量密度锂离子电池的需求。因此,本论文通过设计制备出氮掺杂碳材料负载钴(5%)掺杂 TiN 纳米颗粒(Ti_{0.95}Co_{0.05}N/NC),通过调节二聚氰胺(DCDA)加入量调控碳材料的石墨化程度,优化孔结构及其电导率。其中 Ti_{0.95}Co_{0.05}N/NC-1 具有较高的比容量,在 100 mA·g⁻¹ 电流密度下循环 120 圈后,比容量仍然高于 530 mAh·g⁻¹。

[关键词] Ti_{0.95}Co_{0.05}N/NC 复合材料; 锂离子电池; 比容量

[中图分类号] TG146.4⁺14

[文献标志码] A

[文章编号] 1003-8884(2023)01-0078-08

DOI: 10.19611/j.cnki.cn11-2919/tg.2023.01.011

随着现代社会对绿色能源需求的不断增长,开发一种最新的清洁、安全、可再生能源迫在眉睫^[1]。在各种储能装置中,锂离子电池(LIBs)以其高效的能量转换、长循环寿命、低自放电和运用灵活等优点备受关注^[2-4]。然而,在锂离子电池的研究中,如何提高电池的储锂容量,优化倍率性能,增强长期循环的稳定性,延长电池的循环寿命,都是需要解决的问题^[5-6]。目前商业化锂离子电池的石墨基负极已经达到理论能量密度和功率密度的极限,很难再有进一步提升^[7-9]。因此将锂离子电池大规模应用到电动汽车和智能电网等领域的关键是开发高比容量的负极材料来替代石墨基负极,进一步提升锂离子电

池的能量密度和功率密度。在众多研究的新型非碳基负极材料中,过渡金属氮化物具有比容量高和资源丰富等优点,是替代石墨基负极的最佳选择之一^[10-14]。过渡金属氮化物作为锂离子电池负极材料在充放电过程中存在电子/离子传输速率慢、体积膨胀,容量快速衰减等问题。

纳米化是改善锂离子电池负极材料的重要手段之一,降低负极材料颗粒尺寸到纳米级不仅可以减小循环过程中的体积变化、提高循环稳定性还可以缩短锂离子扩散路径,改善可逆容量^[15-17]。比如 Fu 等人采用磁控溅射法制备了 VN 薄膜^[18],VN 薄膜与锂的电化学反应过程中发生了结构的变化,出现了由光滑表面变为纳米颗粒团聚的现象,并且在锂化过程中出现了新产物,经过 50 次循环后,VN 的比容量稳定在 800 mAh·g⁻¹。Li 等人利用一步法合成了具有核壳结构的 Fe₃O₄@Fe₃N 纳米颗粒,由于 Fe₃N 的外壳,可以大大提高 Fe₃O₄ 纳米颗粒的电子导电性,并保护其在与锂离子反应过程中不受体积变化的影响,在电流密度为 50 mA·g⁻¹ 时,循环 60 圈后,比容量为 739 mAh·g⁻¹^[19]。

此外,构筑复合结构也是一种通过提高电子导电性来提高过渡金属氮化物基电极电化学性能的有效技术。研究表明,与碳材料复合可以显著抑制循环过程中的体积变化并提高材料的电子和离子传导速率^[20-22]。但是目前过渡金属氮化物纳米颗粒与

[收稿日期] 2022-10-21

[第一作者] 鲜香兰(1998—),女,四川南充人,硕士研究生,研究方向为钠离子电池正极材料。

[通信作者] 韩丽娜(1986—),女,山东菏泽人,副教授,研究方向为碳基、过渡金属化合物等催化剂制备及其电化学性能研究;钠离子电池正负极材料、金属-空气电池。

张英杰(1963—),女,黑龙江双鸭山人,教授,博士,主要研究方向为锂离子电池材料。

[基金项目] 国家自然科学基金(51802134,51864024);云南省重大科技项目(202202AG050003)

[引用格式] 鲜香兰,韩丽娜,董鹏,等. Ti_{0.95}Co_{0.05}N/NC 复合材料的制备及储锂性能的研究[J]. 有色设备,2023,37(1): 78-85.

碳的复合材料的制备方法比较复杂,很难实现规模化生产应用。Tan 等人首先采用静电纺丝法制备了聚丙烯腈纳米纤维,接着先在空气中 270 °C 热处理,然后在氮气和氨气的混合气体中 720 °C 高温下热处理,最终制备了氮掺杂碳包覆的 Mo_xN 纳米纤维^[23]。Wang 等人首先在氮气气氛下热处理获得了 Co_3O_4 ,然后在氨气气氛下进行氨化反应,最后在氮气气氛下冷却,制备出了氮掺杂碳空心 Co_4N ^[24]。以上方法都十分复杂,因此,有必要设计一种简便方法用于合成过渡金属氮化物纳米颗粒与碳复合材料并实现优异的电化学性能。

在本文中,我们使用溶胶凝胶法,以双氰胺(DCDA)作为氮源和碳源成功制备出了 $\text{Ti}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{N/NC}$ 复合材料。通过调节制备过程中 DCDA 的加入量,优化 $\text{Ti}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{N/NC}$ 复合材料中碳材料的石墨化程度、孔结构及其电导率,使其具有较高的储锂性能。其中, $\text{Ti}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{N/NC}-1$ 复合材料的首圈比容量为 $540 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,循环 120 圈后,放电比容量仍高于 $530 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。

1 实验

1.1 样品的制备

利用溶胶凝胶法制备了 $\text{Ti}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{N/NC}-x$ 。首先将 8 mL 钛酸异丙酯(TTIP)和一定质量的 P123 置于玻璃瓶搅拌均匀后逐渐滴加到含有盐酸(HCl)的乙醇溶液中,搅拌 10 min 后加入含有 0.38 g 硫酸钴的蒸馏水,在室温下搅拌 30 min 后,得到混合溶液,将混合溶液置于预先设置好的 40 °C 油浴锅中进行加热反应 12 h。接着将一定量的双氰胺(DCDA)加入至上述混合溶液中,在 40 °C 油浴锅中继续蒸干,得到前驱体。最后,将得到的前驱体置于坩埚中,放入管式炉,在氮气保护下 800 °C 高温煅烧并保温 1 h,冷却至室温就得到了 $\text{Ti}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{N/NC}-x$ 。

表 1 $\text{Ti}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{N/NC}$ 负极材料制备过程中各药品用量

| 样品 | TTIP/ mL | 蒸馏水/ mL | 硫酸钴/ g | DCDA/ g |
|---|-------------|------------|-----------|------------|
| $\text{Ti}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{N/NC}-1$ | 8 | 8 | 0.38 | 5.6 |
| $\text{Ti}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{N/NC}-2$ | 8 | 8 | 0.38 | 11.2 |
| $\text{Ti}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{N/NC}-3$ | 8 | 8 | 0.38 | 16.8 |

1.2 样品的表征

通过 X 射线衍射仪(XRD, Rigaku MiniFlex

600)对样品进行物相测试,XRD 仪器使用的辐射源是 $\text{Cu K}\alpha$ 靶($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$),工作电压为 40 kV,扫速为 $5^\circ\cdot\text{min}^{-1}$,扫描范围为 $10 \sim 90^\circ$ 。拉曼分析采用英国 Renishaw 公司 inVia 型号的拉曼光谱仪进行测试,激光波长 532 nm,扫描范围: $50 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$ 。使用捷克 TESCAN 的 VEGA 3 钨灯丝扫描电子显微镜(SEM,20 kV)和 Tecnai G2 TF30 S-Twin 透射电子显微镜(TEM,工作电压 300 kV)观察复合材料的形貌。 N_2 吸脱附测试的目的是表征材料的比表面积和孔径分布,采用美国 Micromeritics 公司 ASAP2460 测试样品的氮气吸脱附曲线,样品预处理为 200 °C 下恒温脱气处理 10 h,采用 Brunauer - Emmett - Teller(BET)方程得到比表面积,孔径分布通过 NLDFT 模型得到。使用美国 Thermo - Filsher 公司的 K-Alpha + 型 X 射线光电子能谱(XPS)分析材料表面元素价态和分布,射线源为 $\text{Al K}\alpha$ ($h\nu = 1486.6 \text{ eV}$),所有测出的谱图均用 $\text{C}1s$ (284.8 eV)峰校准标定。

1.3 电化学测试

将 $\text{Ti}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{N/NC}$ 复合材料、导电剂(Super P)、聚偏氟乙烯(PVDF)粘结剂按照质量比为 8:1:1 装入称量瓶中,加入适量 N-甲基吡咯烷酮(NMP)作为溶剂搅拌均匀,采用刮刀将浆料均匀涂覆在铜箔上然后放入 60 °C 的真空干燥箱中去除溶剂,用冲片机冲成直径为 14 mm 的圆形级片,并进行称重、记录。在充满氩气的手套箱中将 CR-2025 型扣式电池组装好,其中电解液是含有 1 M 六氟磷酸锂(LiPF_6)的碳酸乙烯酯(EC)和碳酸二乙酯(DEC)的混合溶液,其中 EC 和 DEC 按照体积比 1:1 的比例配置。NEWARE 系统的循环性能和倍率性能测试在 0.01 ~ 3.0 V 的电位范围内进行。

2 结果与讨论

2.1 $\text{Ti}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{N/NC}-x$ 的结构表征

利用 XRD 对制备好的 $\text{Ti}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{N/NC}$ 复合材料进行表征(图 1)。从图中可以明显看出,随着 DCDA 量的增加, $\text{Ti}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{N/NC}$ 的衍射峰明显逐渐增强。 $\text{Ti}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{N/NC}$ 的衍射峰出现在 36.7° 、 42.6° 、 61.2° 、 74.1° 和 77.9° 处,对应于面心立方结构 TiN 的(111)、(200)、(220)、(311)和(222)晶面(JCPDS,38-1420)。此外,没有检测到 Ti 或 Co 的金属单质峰,以及它们的氧化物峰,说明 TiO_2 和钴

可能完全转换为 $\text{Ti}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{N}$ 。

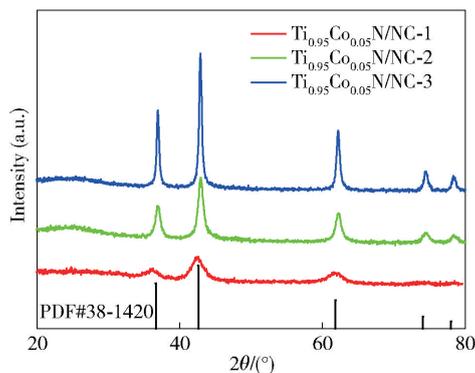


图 1 $\text{Ti}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{N/NC-x}$ 复合材料的 XRD 图

通过扫描电子显微镜 (SEM) 观察所制备的 $\text{Ti}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{N/NC-x}$ 复合材料的形貌特征。如图 2 所示, $\text{Ti}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{N/NC-1}$ 复合材料由块状颗粒组成, 随着制备过程中 DCDA 加入量的增加, 逐渐有网状材料出现, $\text{Ti}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{N/NC-3}$ 复合材料中含有大量的网状结构。图 3a, b 是 $\text{Ti}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{N/NC-1}$ 的透射电子显微镜图, 从图 3a, b 中观察到 $\text{Ti}_{0.95}\text{Co}_{0.05}$

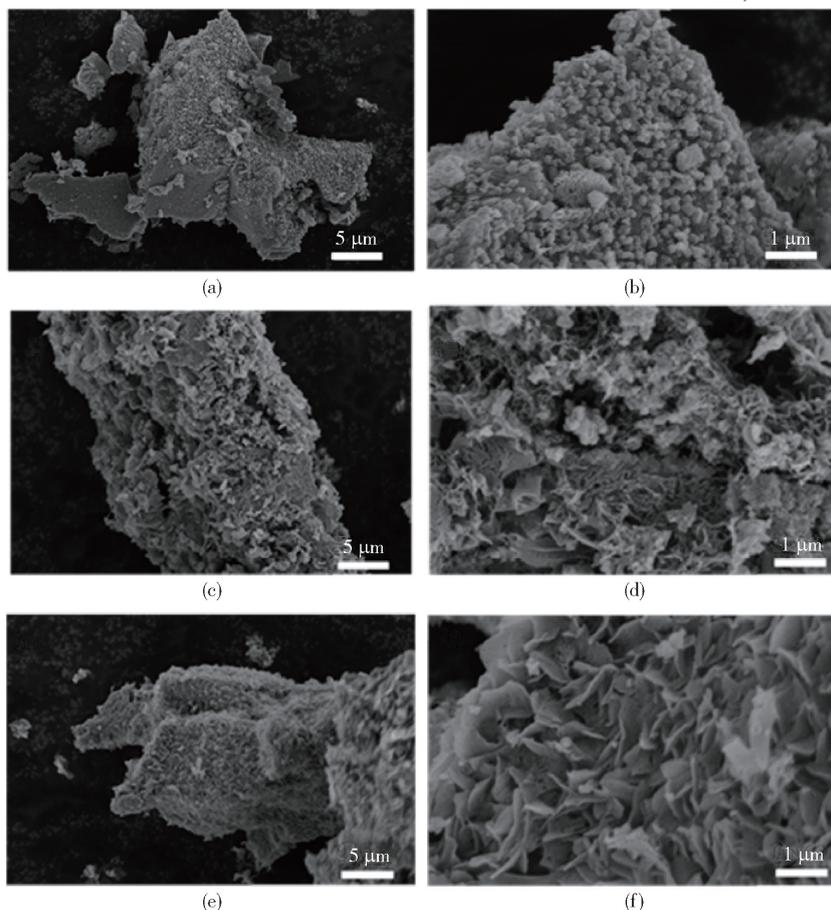


图 2 (a) (b) $\text{Ti}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{N/NC-1}$; (c) (d) $\text{Ti}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{N/NC-2}$; (e) (f) $\text{Ti}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{N/NC-3}$ 的 SEM 图

N 纳米颗粒均匀的分散在碳上, 且纳米颗粒的尺寸在 4 ~ 6 nm 之间, 有利于缩短锂离子扩散路径, 改善可逆容量。图 3c 中的 HRTEM 图像清楚的表明, $\text{Ti}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{N}$ 纳米颗粒的晶格间距为 0.221 nm, 这与面心立方结构的 TiN 相的 (200) 晶面一致。此外, 为了研究 $\text{Ti}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{N/NC-1}$ 复合材料中各元素的分布规律, 我们进行了 TEM-Mapping 测试, 如图 3d 所示。 $\text{Ti}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{N/NC-1}$ 复合材料中含有 C、N、O、Ti 和 Co 元素, 钴元素均匀分布在复合材料中, 且氮元素的分布与 Ti 元素分布一致, 进一步说明成功合成了 TiN。

为了对 $\text{Ti}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{N/NC}$ 复合材料进一步进行结构分析, 我们对复合材料进行了拉曼光谱测试。在图 4a 中观察到的三个特征峰位于 150.89 cm^{-1} 、 409.63 cm^{-1} 和 621.27 cm^{-1} 附近, 与 TiN 的经典振动模式 E_g 、 B_{1g} 和 A_{1g} 一致。 E_g 、 B_{1g} 和 A_{1g} 峰分别对应 O—Ti—O 的弯曲振动、Ti=O 的对称伸缩振动和 Ti—O—Ti 的反对称伸缩振动^[25-26]。通过在制备过程中调节 DCDA 的量, TiN 的振动峰位置没有发

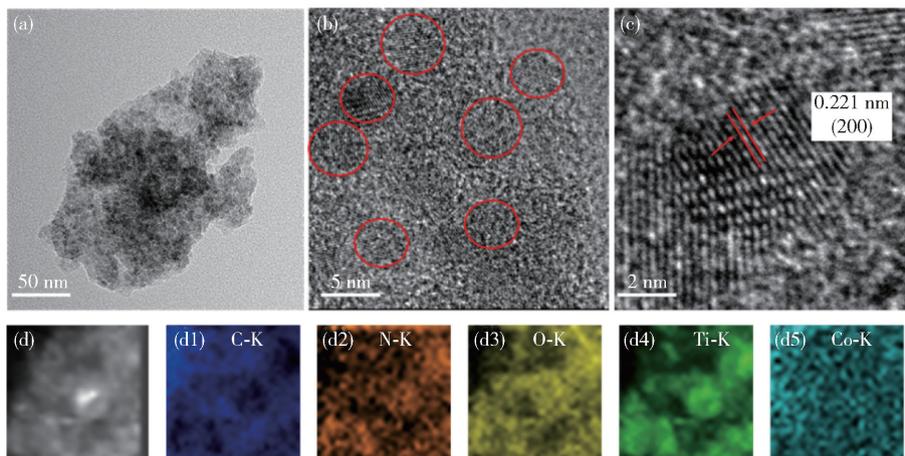


图3 $\text{Ti}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{N}/\text{NC}-1$ (a) TEM; (b) TEM; (c) HRTEM; (d) EDS 元素面扫分布图

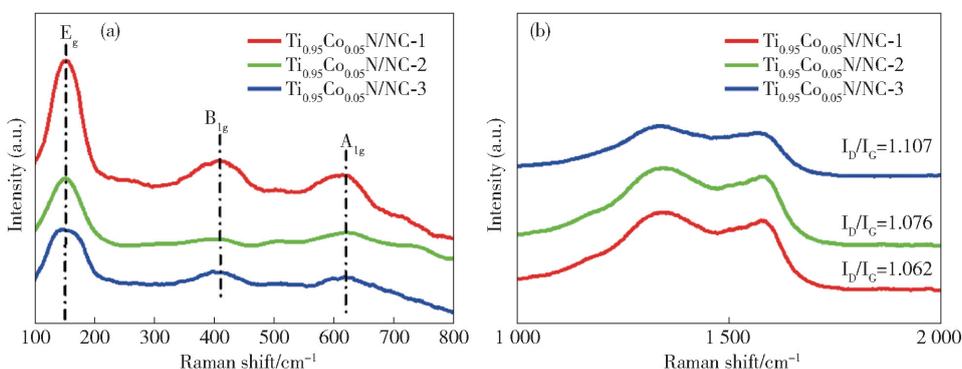


图4 $\text{Ti}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{N}/\text{NC}-x$ 在 (a) $100\text{ cm}^{-1} \sim 800\text{ cm}^{-1}$ 范围内; (b) $1000\text{ cm}^{-1} \sim 2000\text{ cm}^{-1}$ 范围内的 Raman 图

生明显变化,说明 TiN 的结构没有发生变化。图 4b 是拉曼光谱在 $1000\text{ cm}^{-1} \sim 2000\text{ cm}^{-1}$ 范围内的图谱,从图中可以观察到在 1340.36 cm^{-1} 、 1580.65 cm^{-1} 处有两个不同的峰,分别是 D 峰和 G 峰。D 峰代表碳 sp^3 杂化轨道的面外振动模式,与样品的无序结构和缺陷程度有关;G 峰代表碳 sp^2 杂化轨道的面内振动模式,通常与材料的石墨化程度有关。D 峰和 G 峰的强度比 (I_D/I_G) 可以反映与碳结构相关的无序程度。通过对比, $\text{Ti}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{N}/\text{NC}-1$ 具有最小的 I_D/I_G 比,表明 $\text{Ti}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{N}/\text{NC}-1$ 碳的石墨化程度较高,有利于提高负极材料的电子传输速率。

负极材料的比表面积及孔径大小对电极的比容量有着一定的影响。为了表征 $\text{Ti}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{N}/\text{NC}-x$ 复合材料的孔结构特征,我们进行了氮气吸附-脱附曲线测试。如图 5a 所示,所有样品的等温线曲线基本相同,属于 IV 型等温线^[27, 28]。在相对压力为 $0.4 \sim 1.0$ 的范围内出现回滞环,说明制备的 $\text{Ti}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{N}/\text{NC}$ 复合材料中存在大量的介孔。利用

Brunauer-Emmett-Teller 方程计算出 $\text{Ti}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{N}/\text{NC}-1$ 、 $\text{Ti}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{N}/\text{NC}-2$ 、 $\text{Ti}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{N}/\text{NC}-3$ 的比表面积分别为 $334.90\text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $291.88\text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $461.05\text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,说明 DCDA 的量加入不同,会影响材料的比表面积。孔径大小直接影响锂离子的嵌入和脱出过程,从孔径分布图(图 5b)可以看出 $\text{Ti}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{N}/\text{NC}-1$ 复合材料的孔径集中分布在 $4.2 \sim 16.2\text{ nm}$ 之间,而 $\text{Ti}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{N}/\text{NC}-2$ 和 $\text{Ti}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{N}/\text{NC}-3$ 复合材料的孔径主要分布在 $2.0 \sim 5.1\text{ nm}$ 之间,说明 $\text{Ti}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{N}/\text{NC}-1$ 复合材料的孔径大于制备的其它复合材料。除此之外, $\text{Ti}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{N}/\text{NC}-1$ 复合材料的孔径的孔容为 $1.06\text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$,远高于 $\text{Ti}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{N}/\text{NC}-2$ ($0.35\text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$) 和 $\text{Ti}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{N}/\text{NC}-3$ ($0.36\text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$) 复合材料,有利于锂离子的存储与传输。

$\text{Ti}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{N}/\text{NC}$ 的化学价态和元素组成可以通过 X 射线光电子能谱(XPS)进行说明。6a 为 $\text{Ti}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{N}/\text{NC}-1$ 的 XPS 全谱,全谱显示出了 $\text{Ti}_{0.95}$

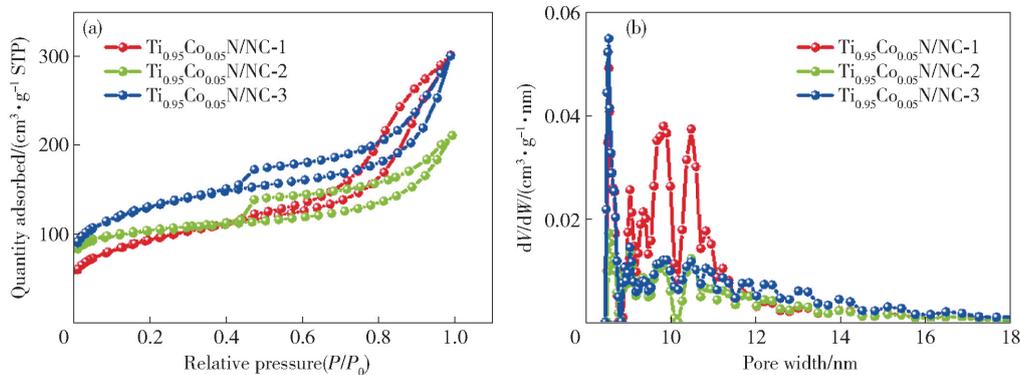


图 5 $Ti_{0.95}Co_{0.05}N/NC-x$ 的 (a) N_2 吸脱附等温线; (b) 孔径分布图

$Co_{0.05}N/NC-1$ 含有 Ti、N、C、O 和 Co。通过 Avantage 软件对 Ti 2p 谱进行分峰拟合(图 6b),可以看出, $Ti_{0.95}Co_{0.05}N/NC-1$ 可以拟合出六个峰,其中结合能为 462.98 eV 和 456.95 eV、461.46 eV 和 456.01 eV 分别对应于 N—Ti—O 和 N—Ti—N 的峰。 $Ti_{0.95}Co_{0.05}N/NC-1$ 的 N 1s 精细谱图如图 6c 所示,可以分为五种类型的氮,金属-N,吡咯氮,吡啶氮,石墨氮和氧化-N,其结合能分别是 396.08 eV, 397.18 eV, 398.52 eV, 399.36 eV 和 400.87 eV。其中石墨氮是氮原子位于石墨内部,说明氮掺入到碳材料晶格中。图 6d 为 $Ti_{0.95}Co_{0.05}N/NC-1$ 的 C 1s 精细谱图,对其进行分峰拟合可以分成三个峰:C—C, C—O, C—N, 分别位于 284.82 eV, 285.88 eV, 288.98 eV, 其中, C—N 键的存在表明氮原子成功掺入到碳

材料碳晶格中。如图 6e 所示, $Ti_{0.95}Co_{0.05}N/NC-1$ 的 O 1s 精细谱图可以分为三种类型的氧,分别为金属-O (529.94 eV), Ti—N—O (530.97 eV), C—OH (532.75 eV)。图 6f 是 $Ti_{0.95}Co_{0.05}N/NC-1$ 的 Co 2p 谱图,显示了 6 个特征峰,其中结合能为 781.39 eV 和 797.01 eV, 分别对应于 Co 2p_{3/2} 和 Co 2p_{1/2}。此外,在 789.56 eV 和 805.36 eV 附近有两个卫星峰值,两个卫星峰都具有较高的结合能,表明 +2 价钴离子掺入在了 TiN 晶格中。在 786.38 eV 处的峰对应于 Co—N_x, 有利于提高复合材料的导电性^[29]。

2.2 $Ti_{0.95}Co_{0.05}N/NC-x$ 的电化学分析

将 $Ti_{0.95}Co_{0.05}N/NC-x$ 复合材料作为锂离子电池负极进行了电化学性能测试。图 7 为 $Ti_{0.95}Co_{0.05}N/NC-x$ 电极在 0.01 ~ 3 V 电压范围之间以 0.2

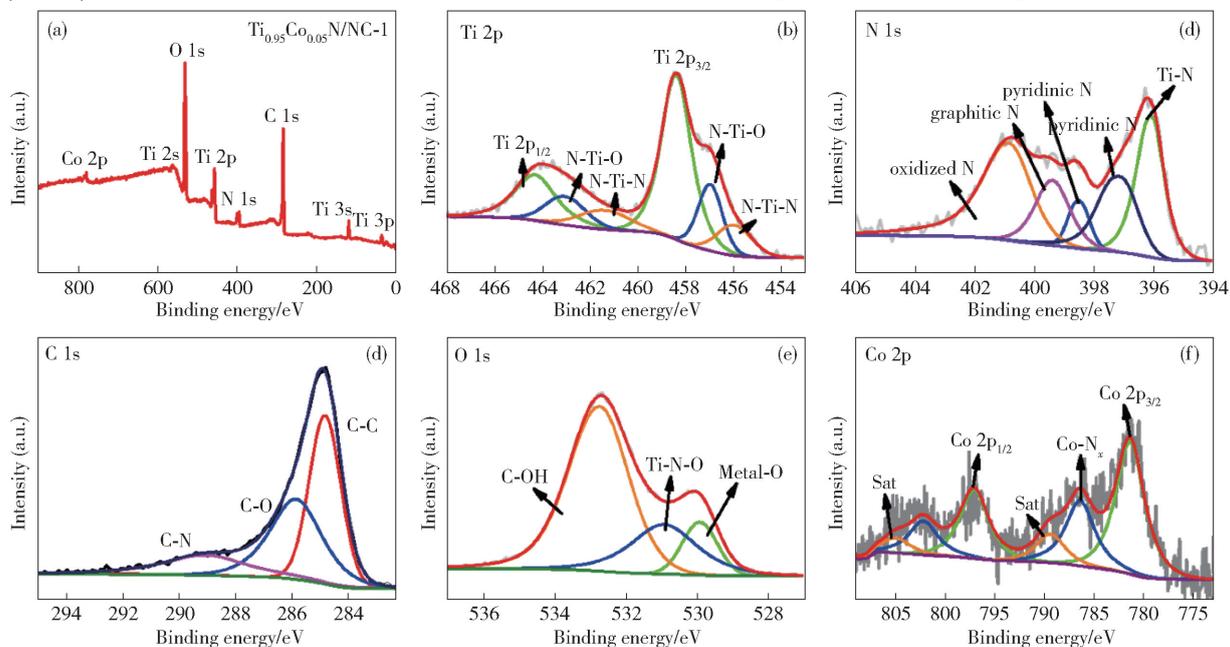


图 6 $Ti_{0.95}Co_{0.05}N/NC-1$ 的 (a) XPS 图谱全谱; (b) Ti 2p; (c) N 1s; (d) C 1s; (e) O 1s; (f) Co 2p 的精细谱图

$\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 测得的 CV 曲线。在第一次放电曲线里, $\text{Ti}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{N}/\text{NC}-1$ 在 0.6 V 左右有一个还原峰,其在随后的循环过程几乎消失,这主要源于不可逆固体电解质界面膜的形成^[30]。在 1.2 ~ 1.7 V 的电势范围内出现了较宽的还原峰,主要是因为 $\text{Ti}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{N}$ 和 Li 发生了嵌锂反应 ($\text{Ti}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{N} + x\text{Li} + xe^- \rightarrow \text{Li}_x\text{Ti}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{N}$),而在 1.0 ~ 1.5 V 和 2.2 ~ 2.7 V 电势范围内出现了氧化峰,主要是 $\text{Li}_x\text{Ti}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{N}$ 发生了脱锂反应 ($\text{Li}_x\text{Ti}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{N} \rightarrow \text{Ti}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{N} + x\text{Li}^+ + xe^-$)^[29]。并且,从峰面积来看, $\text{Ti}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{N}/\text{NC}-1$ 面积最大,电极表面的电活性位点数目最多,有利于 Li^+ 的嵌入和脱出。种种迹象表明,相对于 $\text{Ti}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{N}/\text{NC}-2$ 和 $\text{Ti}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{N}/\text{NC}-3$, $\text{Ti}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{N}/\text{NC}-1$ 具有极好的电化学可逆性。

图 8a 显示了 $\text{Ti}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{N}/\text{NC}$ 电极在 $100\text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 电流密度的第一次充放电电压曲线。可知 $\text{Ti}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{N}/\text{NC}-1$ 的充放电电压平台与 CV 曲线的氧化还原电位基本保持一致,电极的首次可逆比容量高达 $540\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$,相比之下, $\text{Ti}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{N}/\text{NC}-2$ 和 $\text{Ti}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{N}/\text{NC}-3$ 首次可逆比容量只有 $350\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $365\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。图 8b 显示了 $\text{Ti}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{N}/\text{NC}-x$

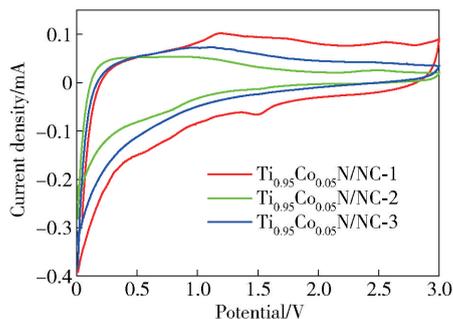


图 7 $\text{Ti}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{N}/\text{NC}-x$ 在 0.01 ~ 3 V 之间的 CV 曲线

电极在 0.01 ~ 3 V 电压范围之间 $100\text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 电流密度下的循环性能。在循环 120 圈后, $\text{Ti}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{N}/\text{NC}-1$ 电极仍可以给出 $530\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 的放电容量。从第三圈到第 120 圈,其库伦效率几乎可以达到 97% ~ 99%,表明锂离子在 $\text{Ti}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{N}/\text{NC}-1$ 电极里可以很好的嵌入和脱出。而 $\text{Ti}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{N}/\text{NC}-2$ 和 $\text{Ti}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{N}/\text{NC}-3$ 电极表现出较低的放电容量,循环 120 次后,放电比容量分别只有 $312\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $269\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。图 8c 显示了 $\text{Ti}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{N}/\text{NC}-x$ 的倍率性能。 $\text{Ti}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{N}/\text{NC}-1$ 在 0.05、0.1、0.15、0.2 $\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 电流密度下,它的放电容量分别为 427、351、316 和 294 $\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 。当电流密度回到

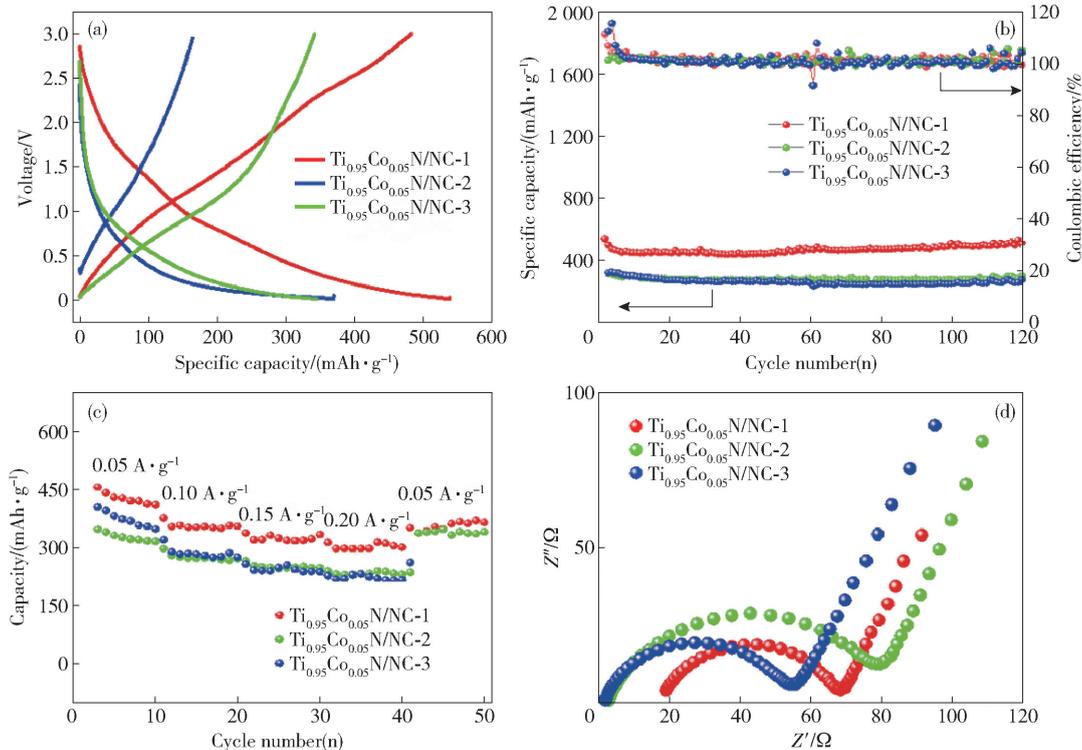


图 8 $\text{Ti}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{N}/\text{NC}-x$ 在 (a) $100\text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 电流密度下的充放电曲线; (b) $100\text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 电流密度下的循环性能; (c) 不同放电倍率下的曲线; (d) Nyquist 曲线

0.05 A·g⁻¹时,放电容量可以回到 372 mAh·g⁻¹,也反应出了比较好的倍率性能。与 Ti_{0.95}Co_{0.05}N/NC-1 做对比的 Ti_{0.95}Co_{0.05}N/NC-2 和 Ti_{0.95}Co_{0.05}N/NC-3 在 0.2 A·g⁻¹ 电流密度下只能分别释放出 233 mAh·g⁻¹ 和 218 mAh·g⁻¹ 的放电容量,远低于 Ti_{0.95}Co_{0.05}N/NC-1。图 8d 显示了 Ti_{0.95}Co_{0.05}N/NC-x 的 Nyquist 曲线,三个材料的 Nyquist 曲线均是由一个高频区的半圆和低频区的斜线组成,分别对应于界面电荷转移和锂离子扩散行为,从图中可以看出,相比于 Ti_{0.95}Co_{0.05}N/NC-2 和 Ti_{0.95}Co_{0.05}N/NC-3, Ti_{0.95}Co_{0.05}N/NC-1 的半圆显著减小,由此可知 Ti_{0.95}Co_{0.05}N/NC-1 的电荷转移阻抗显著降低,材料的导电性能提高^[31]。

3 结论

本论文采用溶胶-凝胶方法,使用二聚氰胺为氮源和还原剂成功制备出 Ti_{0.95}Co_{0.05}N/NC-x 复合材料,研究发现,通过在制备过程中改变 DCDA 的量,可以改变复合材料的形貌、结构及电化学性能。其中,制备的 Ti_{0.95}Co_{0.05}N/NC-1 复合材料具有较高的比容量、循环稳定性和倍率性能,主要原因是:(1) Ti_{0.95}Co_{0.05}N 纳米颗粒尺寸在 4~6 nm 之间,有利于缩短锂离子扩散路径,改善可逆容量;(2) Ti_{0.95}Co_{0.05}N/NC-1 具有较大的比表面积、孔容、优异的孔结构,可以为 Li⁺ 的扩散提供更多通道;(3) Ti_{0.95}Co_{0.05}N/NC-1 复合材料较高的石墨化程度,且 Ti_{0.95}Co_{0.05}N 与 NC 之间通过 Co—N 键结合,有利于电子的传输。

[参考文献]

[1] VAN RUIJVEN B J, DE CIAN E, SUE WING I. Amplification of future energy demand growth due to climate change [J]. *Nat Commun*, 2019, 10(1):2762.

[2] BRUCE P G, SCROSATI B, TARASCON J M. Nanomaterials for rechargeable lithium batteries[J]. *Angew Chem Int Ed Engl*, 2008, 47(16): 2930-2946.

[3] DUNN, B., KAMATH, H. Electrical energy storage for the grid: a battery of choices[J]. *Science*, 334(6058):928-9353.

[4] JI L, LIN Z, ALCOUTLABI M. Recent developments in nanostructured anode materials for rechargeable lithium-ion batteries [J]. *Energy & Environmental Science*, 2011, 4(8).

[5] 侯春平,孟令桐,侯佼,龚波林. 锂离子电池负极材料 SiO@CMSs@C 的制备及性能[J/OL]. *电池*:1-6[2022-10-13].

10-13].

[6] 贡淑雅,王跃,李萌,邱景义,王洪,文越华,徐斌. 锂离子电池负极材料 TiNb₂O₇ 的研究进展[J]. *储能科学与技术*, 2022, 11(09):2921-2932.

[7] PENG X, LI W, WANG L. Lithiation kinetics in high-performance porous vanadium nitride vanosheet anode [J]. *Electrochimica Acta*, 2016, 214:201-207.

[8] HUANG H, GAO S, WU A-M. Fe₃N constrained inside C nanocages as an anode for Li-ion batteries through post-synthesis nitridation [J]. *Nano Energy*, 2017, 31:74-83.

[9] WU H, DU N, SHI X. Rational design of three-dimensional macroporous silicon as high performance Li-ion battery anodes with long cycle life[J]. *Journal of Power Sources*, 2016, 331:76-81.

[10] WANG X, LIU X, WANG G. General formation of three-dimensional(3D) interconnected M_xS_y (M = Ni, Zn, and Fe)-graphene nanosheets-carbon nanotubes aerogels for lithium-ion batteries with excellent rate capability and cycling stability [J]. *Journal of Power Sources*, 2017, 342:105-115.

[11] YING H, ZHANG S, MENG Z. Ultrasmall Sn nanodots embedded inside N-doped carbon microcages as high-performance lithium and sodium ion battery anodes [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5(18): 8334-8342.

[12] DURAISAMY E, GURUNATHAN P, DAS H T. [Co(salen)] derived Co/Co₃O₄ nanoparticle@ carbon matrix as high-performance electrode for energy storage applications [J]. *Journal of Power Sources*, 2017, 344: 103-110.

[13] BALOGUN M-S, QIU W, WANG W. Recent advances in metal nitrides as high-performance electrode materials for energy storage devices [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(4): 1364-1387.

[14] YU P, WANG L, SUN F. Three-dimensional Fe₂N@C microspheres grown on reduced graphite oxide for lithium-ion batteries and the Li storage mechanism [J]. *Chemistry*, 2015, 21(8): 3249-3256.

[15] BALOGUN M-S, YU M, HUANG Y. Binder-free Fe₂N nanoparticles on carbon textile with high power density as novel anode for high-performance flexible lithium ion batteries [J]. *Nano Energy*, 2015, 11: 348-355.

[16] SUN Y, JIAO R, ZUO X. Novel bake-in-salt method for the synthesis of mesoporous Mn₃O₄@C networks with superior cycling stability and rate performance [J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2016, 8(51): 35163-35171.

[17] JIN S, LI N, CUI H. Embedded into graphene Ge nanoparticles highly dispersed on vertically aligned graphene

- with excellent electrochemical performance for lithium storage [J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2014, 6(21): 19397 – 19404.
- [18] SUN Q, FU Z-W. Vanadium nitride as a novel thin film anode material for rechargeable lithium batteries [J]. *Electrochimica Acta*, 2008, 54(2): 403 – 409.
- [19] LI Y, YAN Y, MING H. One-step synthesis Fe_3N surface-modified Fe_3O_4 nanoparticles with excellent lithium storage ability [J]. *Applied Surface Science*, 2014, 305: 683 – 688.
- [20] ZHANG J, ZHANG W, HE T. Smart reconstruction of dual-carbon decorated MnO for anode with high-capacity and ultralong-life lithium storage properties [J]. *Carbon*, 2017, 115: 195 – 104.
- [21] ZHANG J, GUO S, WEI J. High-efficiency encapsulation of Pt nanoparticles into the channel of carbon nanotubes as an enhanced electrocatalyst for methanol oxidation [J]. *Chemistry*, 2013, 19(47): 16087 – 16092.
- [22] WU Q, ZHAO R, LIU W. In-depth nanocrystallization enhanced Li-ions batteries performance with nitrogen-doped carbon coated Fe_3O_4 yolk-shell nanocapsules [J]. *Journal of Power Sources*, 2017, 344: 74 – 84.
- [23] TAN Y, MENG L, WANG Y. Negative electrode materials of molybdenum nitride/N-doped carbon nano-fiber via electrospinning method for high-performance supercapacitors [J]. *Electrochimica Acta*, 2018, 277: 41 – 49.
- [24] SHENG J, WANG L, DENG L. MOF-templated fabrication of hollow $\text{Co}_4\text{N}@$ N-doped carbon porous nanocages with superior catalytic activity [J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2018, 10(8): 7191 – 7200.
- [25] 邹波波. 过渡金属氮化物用于快速储锂的作用机制研究[D]. 南京: 江苏大学, 2021.
- [26] HUANG J, XIA G, CHENG L. Hollow tubular biomass-derived carbon loaded NiS/C for high performance lithium storage [J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 2022, 169(9).
- [27] YUAN Y-J, SHEN Z-K, SONG S. Co – P bonds as atomic-level charge transfer channel to boost photocatalytic H_2 production of $\text{Co}_2\text{P}/$ black phosphorus nanosheets photocatalyst [J]. *ACS Catalysis*, 2019, 9(9): 7801 – 7807.
- [28] 陈汝文, 涂新满, 陈德志. 过渡金属氮化物在锂离子电池中的应用[J]. *化学进展*, 2015, 27(04): 416 – 423.
- [29] LI Y W, ZHANG W J, LI J. Fe-MOF-derived efficient ORR/OER bifunctional electrocatalyst for rechargeable zinc-air batteries [J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2020, 12(40): 44710 – 44719.
- [30] KURIKKA V. P. M. SHAFI, ABRAHAM ULMAN, ANSIL DYAL. Magnetic enhancement of $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanoparticles by sonochemical coating [J]. *Chem. Mater*, 2002, 14: 1778 – 1787.
- [31] 张钰惠. 锂离子电池硅基负极材料的分级结构设计和储锂性能研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2021.

Preparation and Electrochemical Properties of $\text{Ti}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{N}/\text{NC}$ Anode Material for Li-ion Batteries

XIAN Xiang-lan, HAN Li-na^{*}, DONG Peng, ZHANG Ying-jie^{*}

Abstract: Titanium nitride (TiN) has garnered much attention as a promising anode material for lithium ion batteries (LIBs) due to its abundance, non-toxicity, low cost and stable chemical properties. However, the poor ionic and electronic conductivities of TiN anode materials pose great challenges in satisfying the requirements of high energy-density batteries. In this paper, Co-doped TiN nanoparticles loaded on nitrogen-doped carbon was designed and prepared by sol-gel methods. The graphitization degree of carbon can be regulated by adding the difference amount of dicyandiamide (DCDA). Compared with the other prepared anode material, $\text{Ti}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{N}/\text{NC}$ exhibit higher specific capacity, and a high capacity retention of $530 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ after 120 cycles at $100 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ current density.

Key words: $\text{Ti}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{N}/\text{NC}$ composite materials; Lithium-ion battery; Specific capacity

