

# 锂离子电池 MnO/TiN 负极研究

许高洁<sup>1,2</sup>, 杨海燕<sup>2</sup>, 韩鹏献<sup>2</sup>, 张立学<sup>2</sup>, 张克军<sup>2</sup>, 张传健<sup>2</sup>,

范玉华<sup>1\*</sup>, 毕彩丰<sup>1</sup>, 崔光磊<sup>2\*</sup>

(1. 中国海洋大学化学化工学院, 山东 青岛 266100; 2. 中国科学院青岛生物能源与过程研究所, 山东 青岛 266101)

**摘要:** 以乙酸锰和钛酸四丁酯为原料, 柠檬酸为络合剂, 采用溶胶-凝胶法制备钛酸锰( $\text{MnTiO}_3$ )粉体, 而后将其粉体高温氨气氮化, 得到 MnO/TiN 复合材料. 使用 X 射线衍射(XRD)、X 射线能量色散谱(EDS)和场发射扫描电子显微镜(FESEM)表征材料的物相结构与组分, 观察其形貌. 采用循环伏安、恒流充放电和电化学阻抗方法测试电极电化学性能. 结果表明, MnO/TiN 电极在  $100 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$  和  $1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$  倍率下放电, 比容量分别为 394 和  $146 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ , 均高于单纯 MnO 电极比容量和倍率性能. 这归因于复合材料中的 TiN 提供了导电网络, 并有效地抑制了电极在充放电过程中的体积膨胀效应.

**关键词:** 溶胶-凝胶法; 锂离子电池; 负极; 导电网络

**中图分类号:** TM911

**文献标识码:** A

自从 Poizot 等<sup>[1]</sup>提出过渡金属氧化物( $\text{M}_a\text{O}_b$ )“转化反应”储锂机理以来, 该类化合物( $\text{M}_a\text{X}_b$ ,  $\text{X} = \text{O}, \text{N}, \text{S}$  等)已被广泛用于锂离子电池负极材料<sup>[2]</sup>. 其中, 氧化锰(MnO) 负极材料备受关注, MnO 的理论比容量( $756 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ )是石墨理论比容量( $372 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ )的 2 倍, 且其相对电位更负 ( $1.032 \text{ V vs. Li}^+/\text{Li}$ ), 比密度更高 ( $5.43 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ )<sup>[3-6]</sup>. 但 MnO 导电性差, 充放电过程中有体积膨胀效应, 致使其比容量快速衰减. 通过碳包覆<sup>[4,7-8]</sup>制得纳米结构的 MnO (如 MnO 薄膜<sup>[3]</sup>、MnO 多孔微球<sup>[5]</sup>、MnO/C 核壳纳米棒<sup>[6]</sup>及同轴 MnO/C 纳米管<sup>[9]</sup>等)可有效改善 MnO 的储锂电化学性能.

氮化钛(TiN)具有优异的抗氧化性、抗腐蚀性和电子传导性, 但宏观尺寸下, 其储锂比容量很低, 只作为电极材料导电剂或集流体; 若 TiN 与其它材料复合构成纳米复合物, 以形成离子、电子混合传输网络, 则可构筑电化学性能优异的材料<sup>[10-17]</sup>. 本文采用溶胶-凝胶法制得  $\text{MnTiO}_3$  粉末, 并将其高温氨气氮化, 得到掺氮 MnO 和 TiN 复合材料. 掺氮 MnO 可高效储锂, TiN 则构成电子传输网络的刚性骨架, 抑制 MnO 在充放电过程中的体

积膨胀效应(见图 1), 以期提高电极比容量和改善其倍率性能.

## 1 实验

### 1.1 MnO/TiN 复合材料

钛酸锰( $\text{MnTiO}_3$ )粉体: 应用溶胶-凝胶法<sup>[18]</sup>制备. 将  $0.01 \text{ mol}$  四水合乙酸锰(分析纯)和  $0.01$

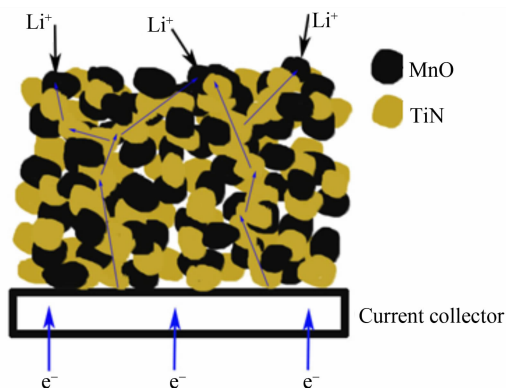


图 1 MnO/TiN 复合材料作为电极的结构示意图

Fig. 1 The schematic structure of the MnO/TiN composite electrode

收稿日期:2011-10-27, 修订日期:2011-11-09 \* 通讯作者, Tel: (86-532)66781932; (86-532)80662746, E-mail: fanyh@ouc.edu.cn; cuigl@qibebt.ac.cn

973 项目(No. MOST2011CB935700)、中科院“百人计划”、山东省杰出青年基金(No. BS2009NJ013)和国家自然科学基金项目(No. 20971077)资助

mol 钛酸四丁酯(分析纯)分别溶于 10 mL 无水乙醇,配制成 A 溶液和 B 溶液;而后将 0.02 mol 柠檬酸(分析纯)溶于 B 溶液,再加入 A 溶液,经搅拌(30 min)形成溶胶;又经鼓风干燥(70 °C)形成干凝胶,研磨后置于马弗炉中,以  $2.5\text{ °C} \cdot \text{min}^{-1}$  升温至 950 °C,保温 5 h,自然冷却即得  $\text{MnTiO}_3$  粉体。

**MnO/TiN 复合材料:**将  $\text{MnTiO}_3$  粉体置于通氮气的管式炉中,以  $2\text{ °C} \cdot \text{min}^{-1}$  升温至 950 °C,保温 5 h,自然冷却得该复合材料。按相同条件处理得单纯掺氮 MnO。

## 1.2 表征和组分分析

使用多晶 X 射线衍射仪(Bruker D8 Advance, 德国)分析材料的物相结构,扫描范围  $20^\circ \sim 70^\circ$ ,扫描速率  $3^\circ \cdot \text{min}^{-1}$ ,管电压 40 kV,管电流 40 mA。使用冷场发射扫描电子显微镜(Hitachi S-4800, 日本)观察材料形貌,X 射线能谱仪表征材料组分。

## 1.3 电池组装与测试

复合材料、Super P 导电炭黑、含聚偏氟乙烯(PVDF)10% 的 N-甲基-吡咯烷酮按 80:10:100 (by mass)混匀调浆,用刮浆片(100  $\mu\text{m}$ )均匀涂覆在铜箔上,干燥后冲压成片( $\phi = 14\text{ mm}$ )。而后真空干燥(120 °C, 8 h)即为工作电极。并与对电极锂片,聚丙烯微孔(Celgard 2400)隔膜,  $1\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{LiPF}_6$  的 EC/DMC (1:1, by volume) 电解液,在充满氩气的手套箱中(Mikrouna Universal-2400/750)组装成标准 R2032 型扣式半电池,该扣式半电池静置 12 h 后即可测试。

采用 Land 电池测试系统测试不同电流密度下的恒流充放电曲线,电压范围 0.005 ~ 3 V。Zahner Zennium 电化学工作站测试电极循环伏安曲线(扫描速率  $0.5\text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ ,扫描范围 0.005 ~ 3 V)和电化学阻抗谱(频率区间 100 kHz ~ 100 mHz,电位微扰信号 5 mV,应用 Zview 软件拟合实验数据)。

## 2 结果与讨论

### 2.1 XRD 表征

图 2 示出  $\text{MnTiO}_3$  粉体和 MnO/TiN 复合材料的 XRD 图谱。可以看出,  $\text{MnTiO}_3$  粉末的主相是红钛锰矿  $\text{MnTiO}_3$  (JCPDS No. 29-0902), 且含有少量的金红石  $\text{TiO}_2$  (JCPDS No. 65-0192)。据 Scherrer 公式,由(104)和(110)面计算  $\text{MnTiO}_3$  的晶粒尺寸约

为 60 nm。MnO/TiN 复合材料中 MnO 的衍射峰与方锰矿 MnO (JCPDS No. 07-0230) 的标准谱图相一致, TiN 的衍射峰与氮化钛石 TiN (JCPDS No. 65-0414) 标准图谱相一致,而 MnO 和 TiN 均属于立方晶相,由(111)和(200)晶面计算复合材料中 MnO 和 TiN 的晶粒尺寸分别约为 50 nm 和 40 nm。

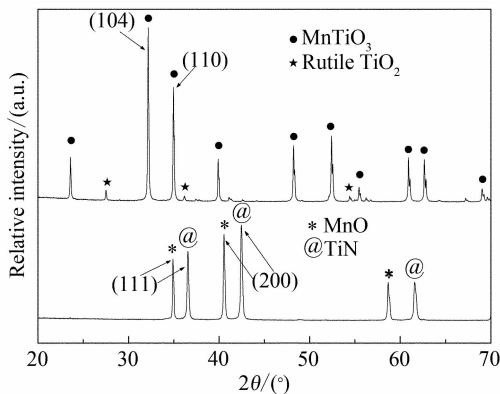


图 2  $\text{MnTiO}_3$  粉体和 MnO/TiN 复合材料的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD patterns of the  $\text{MnTiO}_3$  powders and MnO/TiN composites

### 2.2 形貌和组分

图 3 示出  $\text{MnTiO}_3$  (A) 和 MnO/TiN 复合材料 (B) 的 SEM 照片。  $\text{MnTiO}_3$  粉末的颗粒尺寸不甚均匀,粒径约为 200 ~ 600 nm;而高温氮化后, MnO/TiN 复合材料的粒径分布则相对较为均匀,颗粒大小为 200 ~ 300 nm,颗粒团聚并形成孔道,有利于电解液的浸润和锂离子传输。

图 4 给出 MnO/TiN 复合材料的 SEM 照片 (A)、X 射线能量色散谱及其组分 (B)。从 SEM 照片中选取 6  $\mu\text{m}$  的区域作组分分析,其元素含量  $\text{Mn} > \text{O}$ ,  $\text{Ti} > \text{N}$ ,推测样品极可能形成了一层 Mn-TiON 固溶体相。但 Mn:O 和 Ti:N 的原子摩尔比约为 1:1,说明复合材料中 MnO 和 TiN 混合均匀。Han 等曾报道<sup>[19]</sup>,在高温氨气气氛中氮元素易掺入至  $\text{TiO}_2$  氧化物的晶格中,本文研究也得出类似结论。

### 2.3 循环伏安曲线

图 5 为 MnO/TiN 电极的循环伏安图。由图可见,首循环周期过程中,在 0.5 ~ 0.7 V 范围内有一微弱的还原峰,可能是由于电解液分解并形成固体/电解液界面膜 (SEI film)<sup>[20]</sup>。第 2 循环周期此微弱还原峰消失,而 0.15 V 附近呈现一较强的还原峰,对应于 MnO 与锂的电化学还原或类似聚

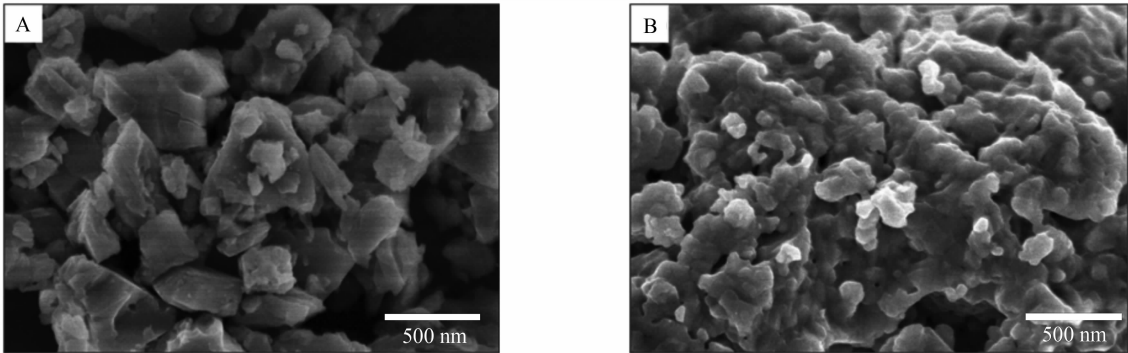


图 3 MnTiO<sub>3</sub> 粉体(A)和 MnO/TiN 复合材料(B)的 SEM 照片  
Fig. 3 SEM images of the MnTiO<sub>3</sub> powders (A) and MnO/TiN composites (B)

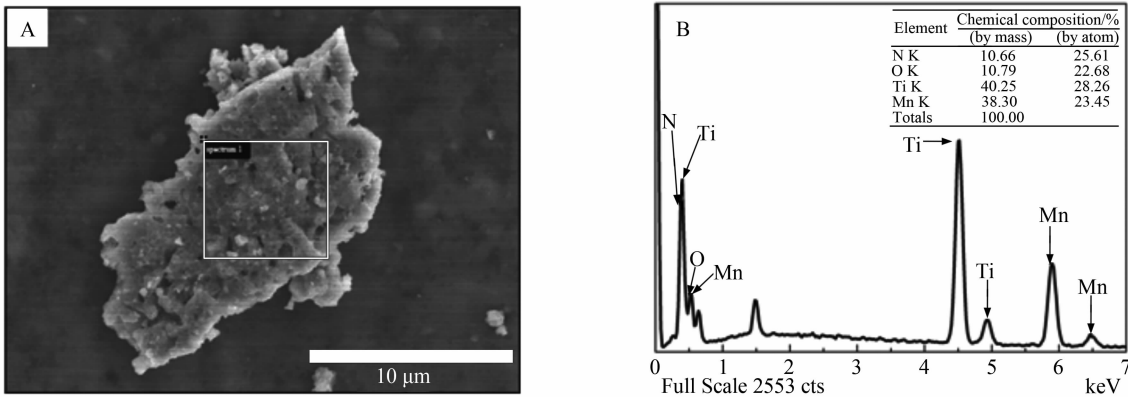


图 4 MnO/TiN 复合材料 SEM 照片(A)、EDS 谱图及其组分分析(B)  
Fig. 4 SEM image (A) and EDS for elemental analysis (B) of the MnO/TiN composites

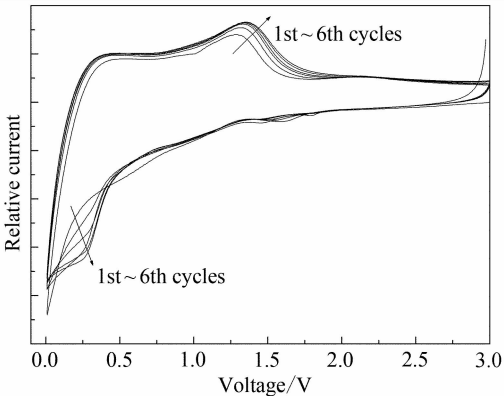


图 5 MnO/TiN 复合材料电极的循环伏安图(扫描速率 0.5 mV · s<sup>-1</sup>)  
Fig. 5 Cyclic voltammograms of MnO/TiN electrode with a scan rate of 0.5 mV · s<sup>-1</sup>

合物/凝胶膜的形成<sup>[6]</sup>. 由于不可逆的相转变(形成 Li<sub>2</sub>O 和 Mn),自第 2 周后,该强还原峰约起始于 0.6 V. 脱锂过程中,在 1.3 V 和 2.1 V 出现 1 个强氧化峰和 1 个弱氧化峰,分别对应于 MnO 的再生

成和聚合物/凝胶膜的分解<sup>[6]</sup>. 此后,氧化还原峰电位和电流均无明显变化,该电极可逆性较好.

### 2.4 充放电曲线

MnO/TiN 电极在 40 mA · g<sup>-1</sup> 电流密度下的充放电曲线见图 6 所示. 首周期电极放电比容量为 953.8 mAh · g<sup>-1</sup>,放电平台约 0.15 V,库仑效率为 62%. 第 2 周期电极放电比容量为 589 mAh · g<sup>-1</sup>,放电平台约 0.6 V,充电平台 1.3 V,呈现出 MnO 充放电特征<sup>[4]</sup>. 第 5 周期电极放电比容量为 431 mAh · g<sup>-1</sup>,而后电极放电比容量趋于稳定. 第 31 周期电极放电比容量仍保持 425 mAh · g<sup>-1</sup>,说明 MnO/TiN 电极具有较好的循环性能.

图 7 为 MnO/TiN 电极和掺氮 MnO 电极在不同电流密度下的倍率性能曲线. 可以看出,在 40、100、200、400、1000 和 2000 mA · g<sup>-1</sup> 电流密度下, MnO/TiN 电极的比容量分别为 431、394、316、243、146 和 75 mAh · g<sup>-1</sup>,当电流密度调回 40 mA · g<sup>-1</sup>, 电极比容量仍能够保持 425 mAh · g<sup>-1</sup>. 而掺氮

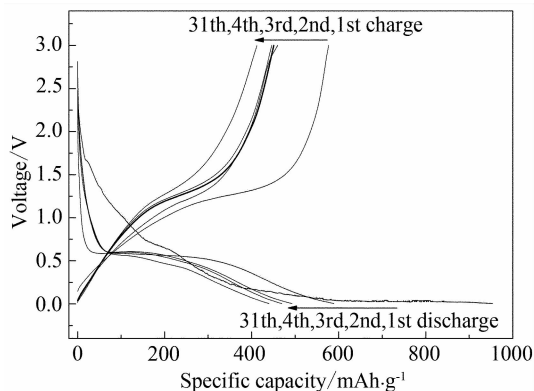


图6 MnO/TiN 电极在电流密度  $40 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$  下的充放电曲线

Fig. 6 Charge and discharge profiles of MnO/TiN electrode at a current density of  $40 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$

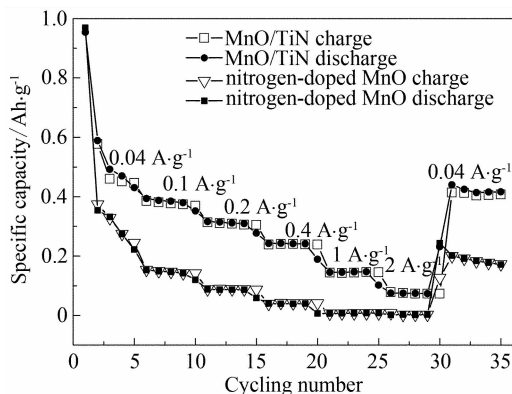


图7 MnO/TiN 电极和掺氮 MnO 电极在不同电流密度下的倍率性能曲线

Fig. 7 The rate capability of MnO/TiN and nitrogen-doped MnO electrodes at various current densities

MnO 电极的比容量和倍率性能均较差. MnO/TiN 电极的优异性能归因于复合材料的 TiN 可提供导电网络,其刚性骨架有效地抑制了 MnO 在充放电过程中的体积膨胀效应.

## 2.5 电化学阻抗谱

图8给出 MnO/TiN 电极和掺氮 MnO 电极的电化学阻抗图谱. 电化学阻抗图谱是由高频区的半圆和低频区的直线组成,高频区半圆的直径反映了电极和电解液界面上的电荷转移过程,而低频区线性部分反映离子扩散过程<sup>[21]</sup>. 实验数据采用 Randles 等效电路图拟合, MnO/TiN 电极和掺氮 MnO 电极在高频区的界面电荷转移电阻  $R_{ct}$  分别为  $142.3 \Omega$  和  $209.8 \Omega$ .

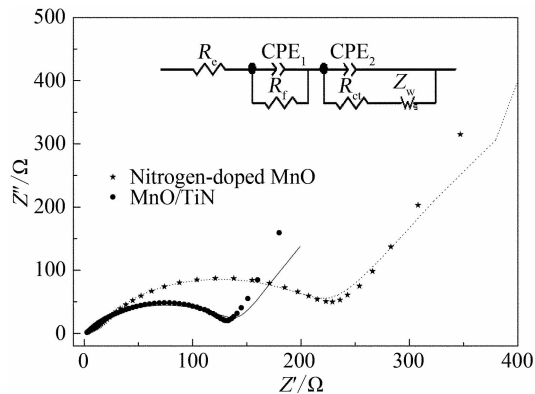


图8 MnO/TiN 电极和掺氮 MnO 电极电化学阻抗谱(插图为拟合的 Randles 等效电路图)

Fig. 8 Electrochemical impedance spectroscopy plots of MnO/TiN and nitrogen-doped MnO electrodes (inset is the Randles equivalent circuit)

## 3 结 论

应用溶胶-凝胶法制得  $\text{MnTiO}_3$  粉体,经高温氮气掺杂即可得 MnO/TiN 复合材料. 该电极的 TiN 提供导电网络,其刚性骨架有效地抑制了 MnO 在充放电过程中的体积膨胀效应. 在  $40 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$  电流下,比容量  $431 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ ;在  $2 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$  电流下,比容量  $75 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ ,其比容量和倍率性能较佳.

## 参考文献 (References) :

- [1] Poizot P, Laruelle S, Tarascon J M, et al. Nano-sized transition-metal oxides as negative-electrode materials for lithium-ion batteries[J]. Nature, 2000, 407(6803): 496-499.
- [2] Cabana J, Monconduit L, Palacín M R, et al. Beyond intercalation-based Li-ion batteries: The state of the art and challenges of electrode materials reacting through conversion reactions[J]. Advanced Materials, 2010, 22(35): E170-E192.
- [3] Yu X Q, He Y, Li H, et al. Nanocrystalline MnO thin film anode for lithium ion batteries with low overpotential[J]. Electrochemistry Communications, 2009, 11(4): 791-794.
- [4] Zhong K F, Xia X, Li H, et al. MnO powder as anode active materials for lithium ion batteries[J]. Journal of Power Sources, 2010, 195(10): 3300-3308.
- [5] Zhong K F, Zhang B, Li H, et al. Investigation on porous MnO microsphere anode for lithium ion batteries[J].

- Journal of Power Sources, 2011, 196(16): 6802-6808.
- [6] Sun B, Chen Z X, Wang G X, et al. MnO/C core-shell nanorods as high capacity anode materials for lithium-ion batteries[J]. Journal of Power Sources, 2011, 196(6): 3346-3349.
- [7] Liu Y M, Zhao X Y, Xia D G, et al. Facile synthesis of MnO/C anode materials for lithium-ion batteries[J]. Electrochimica Acta, 2011, 56(18): 6448-6452.
- [8] Liu J, Pan Q M. MnO/C nanocomposites and high capacity anode materials for Li-ion battery[J]. Electrochemical and Solid-State Letters, 2010, 13(10): A139-A142.
- [9] Ding Y L, Wu C Y, Zhao X B, et al. Coaxial MnO/C nanotubes as anodes for lithium-ion batteries[J]. Electrochimica Acta, 2011, 56(16): 5844-5848.
- [10] Cui G L, Gu L, Thomas A, et al. A carbon/titanium vanadium nitride composite for lithium storage[J]. ChemPhysChem, 2010, 11(15): 3219-3223.
- [11] Dong S M, Chen X, Cu L, et al. Facile preparation of mesoporous titanium nitride microspheres for electrochemical energy storage[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2011, 3(1): 93-98.
- [12] Zhou X H, Shang C Q, Cu L, et al. Mesoporous coaxial titanium nitride-vanadium nitride fibers of core-shell structures for high-performance supercapacitors[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2011, 3(8): 3058-3063.
- [13] Dong S M, Chen X, Cu L, et al. TiN/VN composites with core/shell structure for supercapacitors[J]. Materials Research Bulletin, 2011, 46(6): 835-839.
- [14] Dong S M, Chen X, Cu L, et al. A biocompatible titanium nitride nanorods derived nanostructured electrode for biosensing and bioelectrochemical energy conversion[J]. Biosensors and Bioelectronics, 2011, 26(10): 4088-4094.
- [15] Dong S M, Chen X, Cu L, et al. One dimensional MnO<sub>2</sub>/titanium nitride nanotube coaxial arrays for high performance electrochemical capacitive energy storage[J]. Energy & Environmental Science, 2011, 4(9): 3502-3508.
- [16] Qiu Y, Gao L. Novel polyaniline/titanium nitride nanocomposite: Controllable structures and electrical/electrochemical properties[J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2005, 109(42): 19732-19740.
- [17] Snyder M Q, Trbukhova S A, Ravdel B, et al. Synthesis and characterization of atomic layer deposited titanium nitride thin films on lithium titanate spinel power as a lithium-ion battery anode[J]. Journal of Power Sources, 2007, 165(1): 379-385.
- [18] Lin Y J, Chang Y H, Yang W D, et al. Synthesis and characterization of ilmenite NiTiO<sub>3</sub> and CoTiO<sub>3</sub> prepared by a modified Pechini method[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2006, 352(8): 789-794.
- [19] Han H, Song T, Bae J Y, et al. Nitridated TiO<sub>2</sub> hollow nanofibers as anode material for high power lithium ion batteries[J]. Energy & Environmental Science, 2011, 4(11): 4532-4536.
- [20] Zhang K J, Wang H B, Cui G L, et al. A hybrid material of vanadium nitride and nitrogen-doped graphene for lithium storage[J]. Journal of Materials Chemistry, 2011, 21(32): 11916-11922.
- [21] Wang L, Wang H B, Cui G L, et al. A facile method of preparing mixed conducting LiFePO<sub>4</sub>/Graphene composites for lithium-ion batteries[J]. Solid State Ionics, 2010, 181(37/38): 1685-1689.

## Preparation and Characterization of MnO/TiN Anode for Lithium Ion Batteries

XU Gao-jie<sup>1,2</sup>, YANG Hai-yan<sup>2</sup>, HAN Peng-xian<sup>2</sup>, ZHANG Li-xue<sup>2</sup>, ZHANG Ke-jun<sup>2</sup>,  
ZHANG Chuan-jian<sup>2</sup>, FAN Yu-hua<sup>1\*</sup>, BI Cai-feng<sup>1</sup>, CUI Guang-lei<sup>2\*</sup>

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Ocean University of China, Qingdao 266100, Shandong, China; 2. Qingdao Institute of Bioenergy and Bioprocess Technology, Chinese Academy of Sciences, Qingdao 266101, Shandong, China )

**Abstract:** Manganese titanate ( $\text{MnTiO}_3$ ) powder was prepared via a sol-gel method using manganese acetate and tetrabutyl titanate as raw materials, and citric acid as a chelating agent. Through high temperature nitridation of  $\text{MnTiO}_3$  powder in ammonia, the MnO/TiN composite was obtained. The phase structure, composition and morphology of the composites were characterized by XRD, SEM and EDS. The electrochemical properties of the composite electrodes were studied by performing cyclic voltammetry, galvanostatic charge and discharge, and electrochemical impedance spectroscopy tests. The MnO/TiN electrode delivered specific capacities of  $394 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$  and  $146 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$  at the current density of  $100 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$  and  $1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ , respectively, and exhibited higher specific capacity and superior rate capability than MnO electrode, which can be ascribed to the presence of TiN in the composite offering an electron conducting network and suppressing the volume expansion of MnO efficiently during the charge and discharge processes.

**Key words:** sol-gel method; lithium ion batteries; anode; conducting network