

Li₄Ti₅O₁₂/TiN 复合材料的制备及电化学性能

卢海¹, 李艳红¹, 高宏权^{1,2}, 张治安¹, 赖延清¹, 李 劼¹, 刘业翔¹

(1. 中南大学 冶金科学与工程学院, 长沙 410083;

2. 中国铝业股份有限公司郑州研究院, 郑州 450041)

摘 要: 以尿素为氮源, 采用高温热处理方法在 Li₄Ti₅O₁₂ 表面自生长一层纳米尺寸厚度的 TiN 导电包覆膜。利用 DSC-TG、Raman、TEM、FT-IR、XRD 及恒流充放电等测试手段, 研究热处理工艺对材料结构、形貌及电化学性能的影响。结果表明: 使用适中的尿素原料含量可以获得均匀连续、厚度适中的 TiN 导电膜, 较高的热处理温度有利于促进 TiN 的生成, 而较短的热处理时间可以保持材料物相的纯净和较高结晶度。在尿素含量 10%(质量分数)、热处理温度 800 °C、热处理时间 20 min 的工艺条件下, 所制备的复合材料的容量和倍率性能最优, 0.2C 和 3C 初始放电比容量分别达到 162.4 和 130.2 mA·h/g。

关键词: Li₄Ti₅O₁₂; TiN; 导电膜; 复合材料; 锂离子电池

中图分类号: TM912

文献标志码: A

Preparation and electrochemical performance of Li₄Ti₅O₁₂/TiN composites

LU Hai¹, LI Yan-hong¹, GAO Hong-quan^{1,2}, ZHANG Zhi-an¹, LAI Yan-qing¹, LI Jie¹, LIU Ye-xiang¹

(1. School of Metallurgical Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China;

2. Zhengzhou Research Institute of CHALCO, Zhengzhou 450041, China)

Abstract: Conductive TiN self-growing film was prepared on the surface of Li₄Ti₅O₁₂ particles through heat treatment with urea as nitrogen source. The crystalline structure, morphology and electrochemical properties were studied by DSC-TG, Raman, TEM, FT-IR, XRD and charge/discharge test. The results show that using appropriate urea content uniform and continuous TiN conductive film with proper thickness can be obtained. High temperature of heat treatment can promote the growth of TiN. Short time of heat treatment can keep high purity and crystallinity of material. The best process for synthesizing Li₄Ti₅O₁₂/TiN composite is urea mass fraction of 10%, heat treatment temperature of 800 °C and heat treatment time of 20 min. Under this condition, the initial discharge specific capacity of the material at 0.2C and 3C are 162.4 and 130.2 mA·h/g, respectively.

Key words: Li₄Ti₅O₁₂; TiN; conductive film; composite material; Li-ion battery

钛酸锂(Li₄Ti₅O₁₂)作为锂离子电池下一代新型负极材料, 具有嵌锂电位高、安全性好、零应变和循环寿命长等优点, 受到国内外广泛研究和关注。然而, 导电性差、倍率性能欠佳是限制钛酸锂大规模应用的主要缺陷。通过掺杂手段可以改变材料的电子结构、

提高材料导电性, 此类研究包括各种阳离子(如 V⁵⁺、Fe³⁺、Mn⁴⁺、Ni²⁺、Cr³⁺和 Mg²⁺等)^[1-2]或阴离子掺杂(如 Br⁻等)^[3]。通过表面修饰或包覆导电体的方法亦可以改善材料的导电性能, 如采用 C、Cu 和 Ag 等包覆 Li₄Ti₅O₁₂^[4-6]。

基金项目: “十一五” 国家科技支撑计划资助项目(2007BAE12B01)

收稿日期: 2010-05-25; **修订日期:** 2011-09-25

通信作者: 张治安, 副教授, 博士; 电话: 0731-88830649; E-mail: zza75@163.com

氮化钛(TiN)是一款具有良好导电性、导热性和热稳定性的材料。SNYDER 等^[7]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^[8]通过热氨气反应在 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 表面自生长一层 TiN 薄膜, 该复合材料显示出优异的倍率特性。但上述方法存在工艺复杂、成本较高和环境不友好等缺点, 不易获得大规模生产。

本文作者以尿素为氮源, 采用高温热处理方法在 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 表面自生长一层 TiN 导电膜。通过对制备工艺进行系统研究和优化, 实现了 TiN 对 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 表面的良好修饰, 同时提升了材料的电化学性能, 为包覆修饰 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 提供了一条简单有效且更易实现的合成途径。

1 实验

1.1 材料制备

将尿素原料(成都金山化工试剂厂生产, 纯度 $\geq 99.0\%$)与 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 粉末原料(深圳市天骄科技开发有限公司生产, 纯度 $\geq 99.0\%$)在乙醇分散介质中球磨混合均匀, 制得浆料于 70°C 烘干后放入刚玉坩埚中, 然后在 N_2 气氛下以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率进行热处理, 随炉冷却后得到 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{TiN}$ 复合材料。通过控制不同尿素含量、热处理温度和热处理时间分别制备不同材料样品。

1.2 材料分析表征

使用 SDT-Q600 型热分析仪(美国 PerkinElmer 公司生产)对复合材料进行 DSC—TG 热分析, 温度范围为室温~ 900°C , 升温速率为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$; 使用 InVia 拉曼光谱仪(英国 Renishaw 公司生产)进行 Raman 光谱分析, 激光源为 He-Ne, 激光波长为 32.8 nm , 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} ; 使用 TC-400 型氮氧分析仪(美国 LECO 公司生产)检测复合材料的氮含量; 使用 PhilipsCM12 透射电子显微镜(荷兰公司生产)进行微观形貌分析; 使用 NEXUS670 傅立叶红外光谱仪(美国 PE 公司生产)进行 FT-IR 分析, KBr 压片, 波数范围为 $400\sim 4\,000\text{ cm}^{-1}$; 使用 Minflex 型 X 射线衍射仪(日本 Rigaku 公司生产)进行 XRD 分析, $\text{Cu K}\alpha$, 40 kV , 100 mA , 2θ 为 $10^\circ\sim 85^\circ$ 。

1.3 电化学性能测试

以 NMP 为溶剂, 将活性物质、乙炔黑和 PVDF

按质量比 8:1:1 混合均匀后涂在铜箔上, 120°C 下真空干燥 24 h , 然后冲压成电极片。在充满氩气的手套箱中, 将工作电极、Celgard 2400 多孔聚乙烯隔膜、金属锂片电极, 组装成 CR2025 型扣式电池。电解液为 $1\text{ mol/L LiPF}_6/\text{EC}+\text{DMC}+\text{EMC}$, 其中: DMC、EMC、EC 的质量比为 1:1:1。

使用 LAND 电池测试仪(武汉金诺公司生产)对组装的扣式电池进行充放电性能测试, 电压范围为 $0.8\sim 2.5\text{ V}$ 。

2 结果与讨论

2.1 热处理过程原料的质量损失特征

图 1(a)和(b)所示分别为纯尿素原料和尿素/ $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 复合原料的 DSC—TG 曲线。由图 1 可以看出, 尿素在 400°C 以内出现较多吸热峰, 对应其多次的热分解过程^[9], 而 400°C 之后无明显吸热峰, 且质量损失率趋于稳定, 在 99% 左右, 说明尿素在 400°C 之前已几乎全部消耗掉。复合原料在 400°C 以内出现

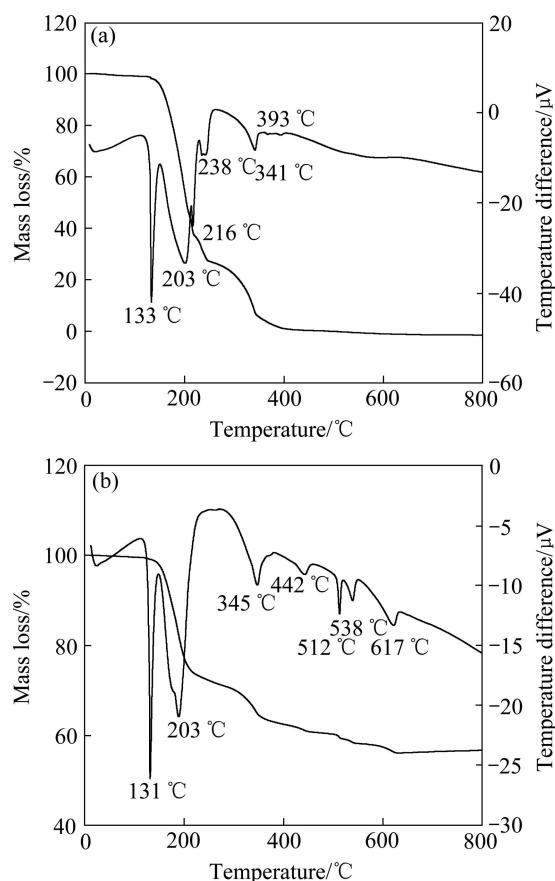


图1 原料的 DSC—TG 曲线

Fig. 1 DSC—TG curves of reaction material: (a) Urea; (b) Urea/ $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$

的吸热峰与尿素原料的基本一致,但在 400 °C 以上出现 4 个明显吸热峰,分别为 442、512、538 和 617 °C。初步估计在这几个吸热过程中,尿素分解的中间体与 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 发生反应,最终生成了导电 TiN。

目前,以尿素为氮源制备氮化物的研究^[10-12]主要存在以下两种反应观点,一种是尿素分解生成 NH_3 后与反应物一步反应生成氮化物;另一种观点是多步骤反应机制,主要是反应物与尿素中间体结合后,逐步分解最后生成氮化物。从上述热重分析的过程来看,400 °C 后的 4 个吸热峰与多步反应过程更吻合。

2.2 尿素含量对 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{TiN}$ 性能的影响

图 2 所示为不同尿素含量下合成的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{TiN}$ 复合材料 Raman 谱。 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 原料可观察到 5 个振动特征峰,分别位于 233、270、360、429 和 680 cm^{-1} ,这些由尖晶石结构($\text{A}_{1g}+\text{E}_g+3\text{F}_{2u}$)的特征 Raman 模式引起的特征峰与 ALDON 等^[13]的报道相一致。

复合材料的 Raman 谱中存在明显的 4 个振动峰,在 230 和 400 cm^{-1} 处的峰是由声子引起的,在 665 cm^{-1} 处的拉曼峰是由光子引起的。值得注意的是,与 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 原料相比,复合材料在低频散射区 153 cm^{-1} 出现了一个新的特征峰,该峰是由 TiN 的一阶横声子模式引起的,这说明复合材料中含有 TiN,且随着尿素含量的增加,153 cm^{-1} 处的特征峰逐渐增强,说明材料中生成的 TiN 含量应该在逐渐增加。这亦可以通过表 1 所示的复合材料含氮分析结果得到佐证。

图 3 所示为不同尿素含量下合成的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{TiN}$ 复合材料的 TEM 像。由图 3 可以看到,尿素含量为

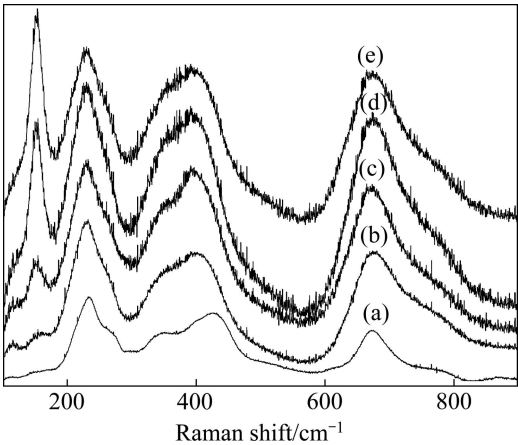


图 2 不同尿素含量合成的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{TiN}$ 复合材料 Raman 光谱

Fig. 2 Raman spectra of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{TiN}$ synthesized at different urea contents: (a) Pristine $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$; (b) 5%; (c) 10%; (d) 15%; (e) 20%

表 1 不同尿素含量合成的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{TiN}$ 复合材料中含氮量
Table 1 Nitrogen content of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{TiN}$ synthesized at different urea contents

Mass fraction of urea/%	5	10	15	20
Mass fraction of nitrogen/%	0.285	0.621	0.854	1.07

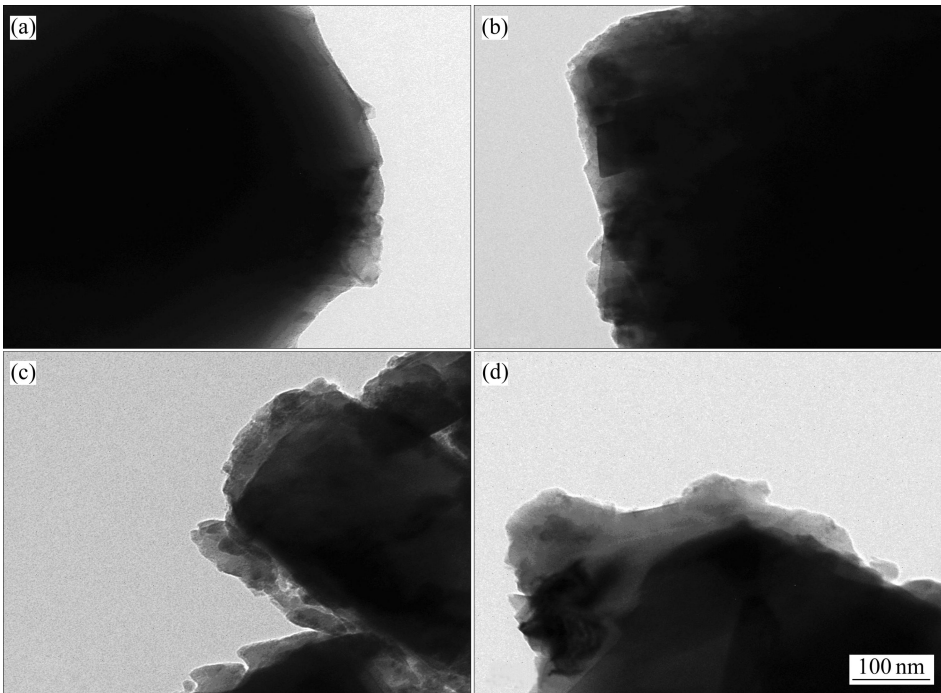


图 3 不同尿素含量合成的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{TiN}$ 复合材料的 TEM 像

Fig. 3 TEM images of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{TiN}$ synthesized at different urea contents: (a) 5%; (b) 10%; (c) 15%; (d) 20%

5%时合成的材料表面包覆了一些不连续的、纳米尺寸厚度的薄膜物质,这层物质即是自生长的 TiN 导电膜;当尿素含量达到 10%时,生成的 TiN 导电膜变得均匀、连续,基本完全包覆在 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 表面;而尿素含量继续提高到 15%和 20%时, TiN 导电膜开始增厚,且膜层厚度变得不均匀,表面凸凹不平,这可能不利于充放电过程中锂离子的嵌入和脱出。TiN 生长在 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 表面是由于尿素在热处理期间的分解产物与 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 颗粒表面接触,优先与表面的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 发生反应,因此,形成了 TiN 的自生长包覆层。

图 4 所示为不同尿素含量下合成的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{TiN}$ 复合材料倍率循环性能曲线。由图 4 可以看到,随着尿素含量的增加,合成的复合材料 0.2C 放电比容量逐渐下降,尿素含量为 5%、10%、15%和 20%时分别达到 163.6、162.4、154.4 和 143.2 $\text{mA}\cdot\text{h}/\text{g}$ 。这是由于尿素含量的增加提高了反应生成的 TiN 含量,相同电极质量下 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 活性物质的含量降低,因此,一定程度上影响到复合材料比容量的发挥。

然而,随着充放电倍率的增加,不同尿素含量下合成的复合材料的倍率性能差别越来越明显。在 3C 倍率下,尿素含量为 5%、10%、15%和 20%时材料初始放电比容量分别为 101.9、130.2、118.5 和 89 $\text{mA}\cdot\text{h}/\text{g}$ 。当尿素含量为 5%时,尽管 0.2C 时的比容量最大,但是由于表面不连续的包覆膜影响了其倍率性能的提高,因此,高倍率下放电比容量下降较快;当尿素含量达到 15%及以上时,由于表面生成的 TiN 层过厚,而且包覆层不均匀,不仅初始 0.2C 倍率放电比容量较低,而且高倍率放电比容量下降也较快;而尿素含量为 10%时合成的复合材料倍率性能最好。可见,在

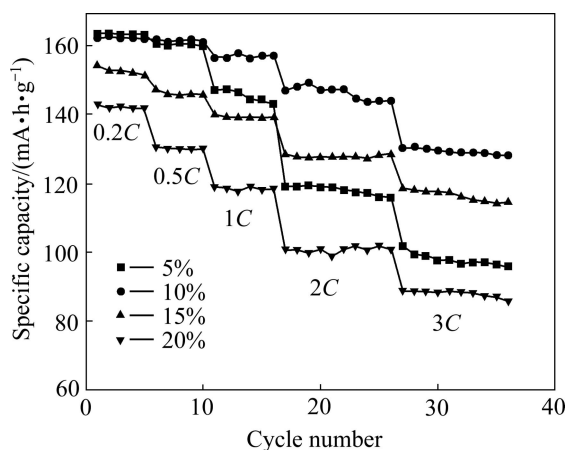


图 4 不同尿素含量合成的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{TiN}$ 复合材料的倍率循环性能

Fig. 4 Rate and cycling performance of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{TiN}$ synthesized at different urea contents

$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 表面包覆一层连续均一、厚度适中的 TiN 导电膜,是获得优良电化学性能的关键。

2.3 热处理温度对 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{TiN}$ 性能的影响

图 5(a) 所示为不同热处理温度下合成的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{TiN}$ 复合材料的 FT-IR 谱。其中,在 653 和 470 cm^{-1} 处的两个峰分别为八面体 $[\text{TiO}_6]$ 的对称和不对称伸缩振动特征峰^[14-15]。在 1 450 和 1 516 cm^{-1} 处的两个峰对应于碳酸根的特征振动峰,这是 CO_2 在 TiO_2 表面反应的结果^[16],特别 800 $^{\circ}\text{C}$ 时,这两个峰的强度增强,说明材料中碳酸根的数量增加。

另外,在 800 $^{\circ}\text{C}$ 低波数放大的 FT-IR 谱(见图 5(b))中可以明显看到在 750、670 和 530 cm^{-1} 出现了 3 个特征峰,与文献[17]报道的 TiN 的特征振动峰基本一致;而在热处理温度为 600 和 700 $^{\circ}\text{C}$ 时,材料的 TiN 特征峰很不明显。这说明 800 $^{\circ}\text{C}$ 热处理温度下更有利于 TiN 的生成。

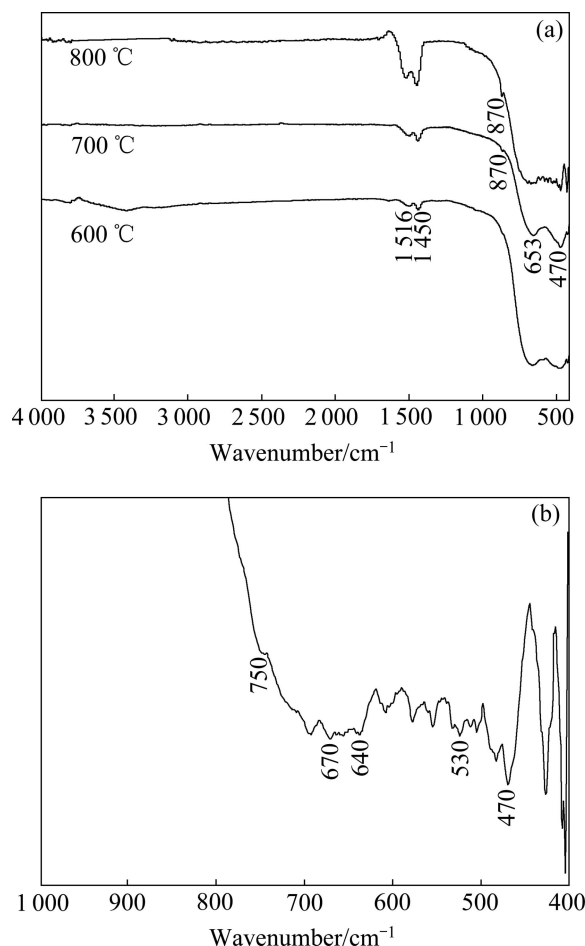


图 5 合成的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{TiN}$ 复合材料的 FT-IR 谱

Fig. 5 FT-IR spectra of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{TiN}$ synthesized: (a) Different treatment temperatures; (b) Partial enlargement of FT-IR spectra at heat treatment temperature of 800 $^{\circ}\text{C}$

图 6 所示为不同热处理温度下合成的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{TiN}$ 复合材料的倍率循环性能曲线。由图 6 可以看出, 随着热处理温度的增加, 材料 0.2C 放电比容量略有增加, 600、700 和 800 $^{\circ}\text{C}$ 热处理温度下分别达到 153.8、156.3 和 159.7 $\text{mA}\cdot\text{h}/\text{g}$, 相比 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 原料(160 $\text{mA}\cdot\text{h}/\text{g}$), 放电比容量略有减小。

然而, 随着充放电倍率的增加, 不同热处理温度下合成材料的倍率性能差别越来越明显。在 3C 倍率下, 600、700 和 800 $^{\circ}\text{C}$ 时合成材料的初始放电比容量分别为 51.1、85.5 和 116.6 $\text{mA}\cdot\text{h}/\text{g}$ 。相比 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 原料(3C 比容量 75 $\text{mA}\cdot\text{h}/\text{g}$), 600 $^{\circ}\text{C}$ 时复合材料容量下降较快, 700 $^{\circ}\text{C}$ 时复合材料容量大于 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 原料的, 而 800 $^{\circ}\text{C}$ 时复合材料倍率性能达到最优。由于 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 电极表面经 TiN 层修饰, 在材料颗粒间形成了导电网络, 因此提高了材料的电子导电性, 改善了材料的倍率性能。

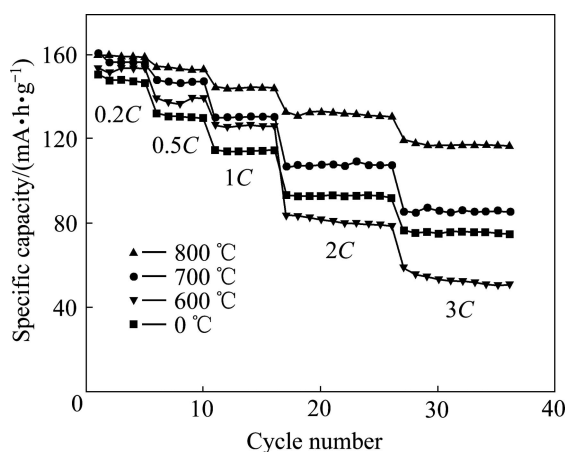


图 6 不同热处理温度合成的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{TiN}$ 复合材料的倍率循环性能

Fig. 6 Rate and cycling performance of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{TiN}$ synthesized at different heat treatment temperatures

2.4 热处理时间对 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{TiN}$ 性能的影响

图 7 所示为不同热处理时间下合成的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{TiN}$ 复合材料的 XRD 谱。由图 7 可以看出, 不同热处理时间合成的复合材料均呈标准的尖晶石型 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 晶体结构, 且均为面心立方, 空间群为 $\text{Fd}3\text{m}$, 说明随着热处理时间的延长, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 材料晶体结构并不会改变。然而, 长时间热处理会导致材料衍射峰强度逐渐变小, 说明结晶度逐渐下降。

$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 原料的晶体结构中检测到痕量金红石型 TiO_2 的杂质峰, 但随着热处理时间的延长, 杂质相逐渐消失, 这可能是由于材料表面经修饰后产生的 Li_2CO_3 ^[18] 与 TiO_2 反应消耗了 TiO_2 的缘故。另外, 热

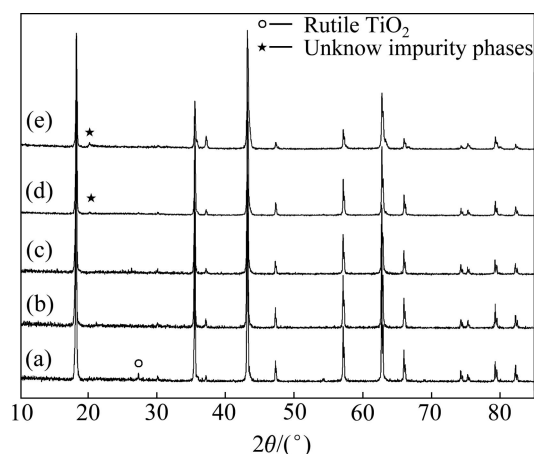


图 7 不同热处理时间合成的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{TiN}$ 复合材料的 XRD 谱

Fig. 7 XRD patterns of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{TiN}$ synthesized at different heat treatment times: (a) Pristine $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$; (b) Heat treatment for 10 min; (c) Heat treatment for 20 min; (d) Heat treatment for 30 min; (e) Heat treatment for 40 min

处理 30 min 以上的材料结构中检测到少量其他未知杂质。因此, 热处理时间少于 30 min 时, 获得的材料物相较纯净, 峰形较尖锐, 结晶度较高。

图 8 所示为不同热处理时间合成的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{TiN}$ 复合材料的倍率循环性能曲线。由图 8 可以看出, 随着热处理时间的延长, 材料 0.2C 放电比容量逐渐下降, 热处理 10、20、30 和 60 min 时分别达到 163.3、162.4、159.7 和 155 $\text{mA}\cdot\text{h}/\text{g}$ 。

然而, 随着充放电倍率的增加, 不同热处理时间下合成材料的倍率性能差别越来越明显。在 3C 倍率

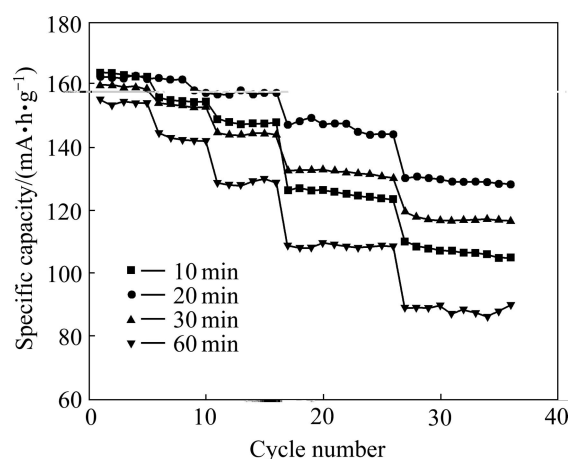


图 8 不同热处理时间合成的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{TiN}$ 复合材料的倍率循环性能

Fig. 8 Rate and cycling performance of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{TiN}$ synthesized at different heat treatment times

下, 热处理 10、20、30 和 60 min 时材料初始放电比容量分别为 110.1、130.2、119.3 和 90 mA·h/g。60 min 热处理材料的倍率性能最差。这可能一方面是由于杂质的影响, 另一方面是由于晶体结构畸变较大, 因此, 材料电化学性能变差。可见, 热处理时间不宜过长, 控制在 20 min 左右为宜。

3 结论

1) 以尿素为氮源, 通过高温热处理的方法, 在 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 表面自生长一层纳米厚度的 TiN 导电包覆膜, 制备了 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{TiN}$ 复合电极材料。

2) 提高尿素原料含量可以提高复合材料中的 TiN 含量, 但过多 TiN 会导致导电膜层增厚且厚度均一性差, 从而影响材料的倍率容量。尿素含量为 10% 时合成的复合材料性能最好, 0.2C 及 3C 放电比容量分别达到了 162.4 和 130.2 mA·h/g。

3) 较高的热处理温度有利于促进 TiN 的生成和材料倍率性能的提高, 其中 800 °C 时合成的复合材料性能最好, 远优于未经热处理的纯 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 原料和其他热处理温度下合成的复合材料的性能。

4) 较短的热处理时间可以保持材料物相的纯净和较高结晶度, 有利于改善材料电化学性能, 控制热处理时间在 20 min 左右为宜。

REFERENCES

- [1] KUBIAK P, GARCIA A, WOMES M, ALDON L, FOURCADE J O, LIPPENS P E, JUMAS J C. Phase transition in the spinel $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ induced by lithium insertion: Influence of the substitutions Ti/V, Ti/Mn, Ti/Fe[J]. *Journal of Power Sources*, 2003, 119/121(1): 626–630.
- [2] MUKAI K, ARIYOSHI K, OHZUKU T. Comparative study of $\text{Li}[\text{CrTi}]_2\text{O}_4$, $\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{5/3}]\text{O}_4$ and $\text{Li}_{1/2}\text{Fe}_{1/2}[\text{Li}_{1/2}\text{Fe}_{1/2}\text{Ti}]\text{O}_4$ in non-aqueous lithium cells[J]. *Journal of Power Sources*, 2005, 146(1/2): 213–216.
- [3] QI Y L, HUANG Y D, JIA D Z, BAO S J, GUO Z P. Preparation and characterization of novel spinel $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12-x}\text{Br}_x$ anode materials[J]. *Electrochimica Acta*, 2009, 54(21): 4772–4776.
- [4] HUANG S H, WEN Z Y, ZHANG J C, YANG X L. Improving the electrochemical performance of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{Ag}$ composite by an electroless deposition method[J]. *Electrochimica Acta*, 2007, 52(11): 3704–3708.
- [5] 蒋志军, 刘开宇, 陈云扬, 苏 耿, 赵立姣. $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/(\text{Cu}+\text{C})$ 复合材料的制备及电化学性能[J]. *无机化学学报*, 2011, 27(2): 239–244.
JIANG Zhi-jun, LIU Kai-yu, CHEN Yun-yang, SU Geng, ZHAO Li-jiao. Synthesis and electrochemical performance of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/(\text{Cu}+\text{C})$ composite electrode material[J]. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2011, 27(2): 239–244.
- [6] 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]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, 485(1/2): 93–97.
- [7] SNYDER M Q, TREBUKHOVA S A, RAVDEL B, WHEELER M C, DICARLO J, TRIPP C P, DESISTO W J. Synthesis and characterization of atomic layer deposited titanium nitride thin films on lithium titanate spinel powder as a lithium-ion battery anode[J]. *Journal of Power Sources*, 2007, 165(1): 379–385.
- [8] PARK K S, BENAYAD A, KANG D J, DOO S G. Nitridation-driven conductive $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ for lithium ion batteries[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2008, 130(45): 14930–14931.
- [9] STAWOMIR P. Stages of the synthesis of indium nitride with the use of urea[J]. *Thermochimica Acta*, 1995, 256(2): 375–380.
- [10] GOMATHI A, HARIKA M R, RAO C N R. Urea route to coat inorganic nanowires, carbon fibers and nanotubes by boron nitride[J]. *Materials Science and Engineering A*, 2008, 476(1/2): 29–33.
- [11] ZHAO H Z, LEI M, CHEN X L, TANG W H. Facile route to metal nitrides through melamine and metal oxides[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2006, 16(45): 4407–4412.
- [12] GOMATHI A. Ternary metal nitrides by the urea route[J]. *Materials Research Bulletin*, 2007, 42(5): 870–874.
- [13] ALDON L, KUBIAK P, WOMES M, JUMAS J C, OLIVIER-FOURCADE J, TIRADO J L, CORREDOR J I, VICENTE C P. Chemical and electrochemical Li-insertion into the $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ spinel[J]. *Chemistry of Materials*, 2004, 16(26): 5721–5725.
- [14] RAJA M W, MAHANTY S, KUNDU M, BASU R N. Synthesis of nanocrystalline $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ by a novel aqueous combustion technique[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, 468(1/2): 258–262.
- [15] YU H Y, ZHANG X F, JALBOUT A F, YAN X D, PAN X M, XIE H M, WANG R S. High-rate characteristics of novel anode $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{polyacene}$ materials for Li-ion secondary batteries[J]. *Electrochimica Acta*, 2008, 53(12): 4200–4204.
- [16] SNYDER M Q, DESISTO W J, TRIPP C P. An infrared study of the surface chemistry of lithium titanate spinel($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$)[J]. *Applied Surface Science*, 2007, 253(24): 9336–9341.
- [17] SNYDER M Q, MCCOOL B A, DICARLO J, TRIPP C P, DESISTO W J. An infrared study of the surface chemistry of titanium nitride atomic layer deposition on silica from TiCl_4 and NH_3 [J]. *Thin Solid Films*, 2006, 514(1/2): 97–102.
- [18] JAMNIK J, MAIER J. Generalised equivalent circuits for mass and charge transport: Chemical capacitance and its implications[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2001, 3(9): 1668–1678.

(编辑 龙怀中)