

# 氮掺杂碳包覆高倍率钛酸锂材料的制备

陈 垒\*, 陈振宇, 许益伟, 司聪玲, 丁亚西, 陈晓梅

(河南工程学院材料与化学工程学院, 河南 郑州 450007)

**摘要:**以三聚氰胺为氮源合成了氮掺杂改性的钛酸锂(LTO-0.1N)材料,并通过扫描电子显微镜(SEM)和激光颗粒粒度分析检测材料的微观形貌和宏观颗粒。结果表明,与原始的LTO相比,合成的N掺杂LTO-0.1N样品显著改善了其电化学性质。LTO-0.1N的放电比容量在0.2 C时为172 mAh/g,在10 C时为120 mAh/g;LTO在0.2 C时为150 mAh/g,10 C时为98 mAh/g。氮掺杂改性的LTO-0.1N材料的电荷转移阻抗为375.58  $\Omega$ ,没有改性的LTO的电荷转移阻抗为2 008.27  $\Omega$ 。电荷转移阻抗的显著减小是氮掺杂改性LTO-0.1N材料电化学性能提高的原因之一。

**关键词:**钛酸锂;氮掺杂;碳包覆;导电性

中图分类号:TM912.9

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2019)04-0174-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2019.04.039

## Preparation of nitrogen-doped carbon-coated high-rate $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ materials

CHEN Lei\*, CHEN Zhen-yu, XU Yi-wei, SI Cong-ling, DING Ya-xi, CHEN Xiao-mei

(College of Materials and Chemical Engineering, Henan University of Engineering, Zhengzhou 450007, China)

**Abstract:** A nitrogen-doped modified lithium titanate (LTO-0.1N) material is synthesized using melamine as a nitrogen source, and its microscopic morphology and macroscopic particles are detected by scanning electron microscopy (SEM) and laser particle size analysis. The results show that the synthesized N-doped LTO-0.1N sample shows significantly-improved electrochemical properties compared to the original LTO. The discharge specific capacity of LTO-0.1N is 172  $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$  at 0.2 C and 120  $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$  at 10 C, that for LTO is 150  $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$  at 0.2 C and 98  $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$  at 10 C. The charge transfer impedance of the N-doped modified LTO-0.1N material is 375.58  $\Omega$ , and that of the unmodified LTO is 2 008.27  $\Omega$ . A significant reduction in charge transfer resistance may be one of the reasons for the improved electrochemical performance of nitrogen doped modified LTO-0.1N material.

**Key words:** lithium titanate; nitrogen doped; carbon coated; conductivity

电动汽车(EV)和混合动力汽车(HEV)对高能量密度电池的需求在不断增加。锂离子电池具有高能量密度,但是其充放电倍率性能较差。尖晶石钛酸锂( $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ , LTO)用于EV和HEV的锂离子电池的负极材料,因其电位非常平坦而备受关注,并且显示出良好的可逆性和结构稳定性(零应变插入材料)<sup>[1]</sup>。然而, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的电导率较差( $<10^{-13}$  S/cm),阻碍其广泛的实际应用。通常采用的钛酸锂材料的改进方法:构建纳米尺寸的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 材料;缩短离子和电子输运距离;掺入高电子密度的第二相导电元素;掺杂活性材料等。在这些技术中,碳包覆改性钛酸锂被认为是经济可行的改善表面电导率和电极的电接触的方法之一<sup>[2-3]</sup>。

近年来,N掺杂碳包覆方法引起了研究人员的极大兴趣。与单纯碳包覆相比,N掺杂碳包覆可以通过增强碳、石墨烯、碳纳米管等材料的电子传导性能。然而,用固体氮源和碳源在材料中获得均匀的N掺杂碳层相当困难,尤其是达到氮元素在整个材

料颗粒内部的均匀分布<sup>[4-5]</sup>。氮元素均匀分布的问题通常可以通过2种途径解决:其一是减小材料颗粒粒径,缩短掺杂物的扩散长度,实现均匀掺杂;另一种是引入分层结构的颗粒,以促进掺杂物从表面通过中间层扩散到颗粒内部<sup>[6-8]</sup>。

笔者采用简单的一步固相法制备N掺杂碳包覆的钛酸锂材料(LTO-0.1N),其中以三聚氰胺为氮源和葡萄糖为碳源。通过三聚氰胺的热分解,可以在钛酸锂颗粒上形成均匀的、很薄的N掺杂碳包覆层。与无氮掺杂的钛酸锂LTO相比,LTO-0.1N可显著改善其电化学性能,尤其是倍率性能。

## 1 实验过程

### 1.1 钛酸锂材料的制备

以 $n(\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}):n(\text{TiO}_2)=4:5$ 的比例进行配料,同时添加理论钛酸锂质量分数为10%的葡萄糖为碳源,在高能球磨机中以420 r/min均匀混合,取出用鼓风干燥箱烘干。用玛瑙研钵研磨,之后在马

弗炉中  $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$  程序升温到  $800^{\circ}\text{C}$  保温 4 h, 得到未掺杂的钛酸锂 LTO。按照  $m(\text{三聚氰胺}):m(\text{未掺杂钛酸锂 LTO})=1:10$ , 以乙醇为分散剂进行球磨, 取出干燥后得到前驱体。通氮气作为保护气体, 将前驱体置于马弗炉中, 以  $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$  程序升温到  $700^{\circ}\text{C}$ , 恒温 2 h, 然后自然冷却降温, 即得到氮掺杂碳包覆的钛酸锂材料 LTO-0.1N。

### 1.2 材料特性表征

利用 Cu 靶辐射的粉末 X 射线衍射 (D8 ADVANCE, Bruker) 测量并鉴定合成材料的结晶相, 扫描范围从  $10\sim 80^{\circ}$ , 步长为  $0.02^{\circ}$ 。通过扫描电子显微镜 (SEM, FEI/Quanta 250) 研究样品的微观形貌特征。利用 Malvern Mastersizer 3000 粒度激光衍射分析仪获得钛酸锂材料的粒度分布。交流阻抗测试 (Electrochemical Impedance Spectroscopy, EIS) 采用德国札纳电化学工作站 Zennium E, 测试条件为: 室温, 偏振电压为 5 mV, 频率控制在  $10\text{ mHz}\sim 1\text{ MHz}$ 。

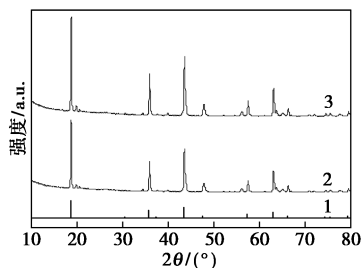
### 1.3 电化学测试

将钛酸锂活性材料分别与 Super-P、聚偏二氟乙烯粘合剂 (PVDF) 以质量比  $8:1:1$  混合, 向混合物中加入数滴 *N*-甲基吡咯烷酮 (NMP) 并充分搅拌均匀。将混合均匀的浆液均匀涂布在铝箔上, 并在  $120^{\circ}\text{C}$  下干燥 24 h。将干燥后的铝箔用辊压机辊压, 之后进行裁片、称重, 在氩气气氛真空手套箱中组装 2032 纽扣电池, 钛酸锂为正极, 金属锂片为负极, 隔膜采用 Celgard 2300, 电解液为  $1\text{ mol/L LiPF}_6/(\text{EC}+\text{DMC}+\text{EMC})$  (体积比为  $1:1:1$ ), 之后用封口机对电池进行封口, 静置  $7\sim 8\text{ h}$ 。电池性能测试在深圳市新威尔电池测试系统上进行, 在  $0.5\sim 3.0\text{ V}$  的电压范围内进行恒流充放电测试。

## 2 结果与讨论

### 2.1 2 种钛酸锂的 XRD 分析

LTO、LTO-0.1N 2 种钛酸锂样品的 XRD 衍射图如图 1 所示。



1—PDF#49-207; 2—LTO; 3—LTO-0.1N

图 1 2 种钛酸锂材料的 XRD 图

从图 1 中可以看出, 2 种钛酸锂样品均具有立方尖晶石结构, 所有的衍射峰的峰形、位置与钛酸锂标准卡片 (PDF#49-207) 相一致。同时, 氮掺杂处理后的钛酸锂样品没有出现明显的杂峰, 表明氮源的掺杂及热处理并没有对钛酸锂本身的内部结构造成改变。

### 2.2 2 种钛酸锂的扫描电镜分析

LTO、LTO-0.1N 2 种钛酸锂样品的扫描电镜图如图 2 所示。

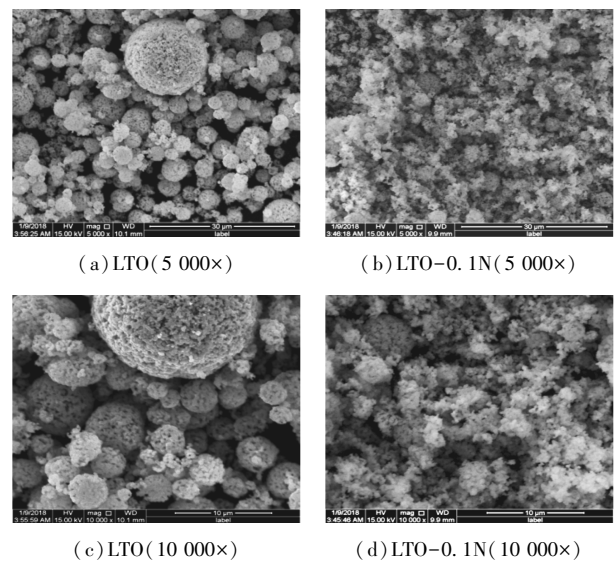


图 2 2 种钛酸锂材料的扫描电镜图

由图 2 可以看出, 未进行氮掺杂改性的 LTO 材料的颗粒形貌为  $100\sim 300\text{ nm}$  左右的一次颗粒团聚为  $3\sim 20\text{ }\mu\text{m}$  的二次球形颗粒, 而经过氮掺杂改性的 LTO-0.1N 材料的颗粒形貌为  $100\sim 300\text{ nm}$  左右的一次颗粒松散结合在一起, 颗粒尺寸均匀。此外, 未进行氮掺杂的纯钛酸锂 LTO 的表面光滑整洁, 经过氮掺杂的钛酸锂 LTO-0.1N 颗粒表面存在明显的碎小颗粒, 表面更加粗糙。

### 2.3 2 种钛酸锂的粒度分析

为了更直观地展示 LTO、LTO-0.1N 2 种钛酸锂样品的颗粒组成, 对样品进行了激光粒度测试。2 种钛酸锂样品的激光粒度测试结果如图 3 和表 1 所示。由图 3 和表 1 可以看出, 对于未改性的 LTO, 粒径分布范围为  $6\sim 100\text{ }\mu\text{m}$ , 其中粒径为  $10\text{ }\mu\text{m}$  左右的颗粒比例最多。而经过氮掺杂改性的钛酸锂样品 LTO-0.1N 虽然粒径分布较广, 但大于  $100\text{ }\mu\text{m}$  的颗粒只占很小一部分, 大部分颗粒粒径分布在  $5\text{ }\mu\text{m}$  左右。似乎通过三聚氰胺热解的 N 掺杂的碳在控制颗粒的生长中起重要的作用。理论上, 材料颗粒越小意味着锂离子的扩散距离越短和表面反应位点

越大,可以提高锂离子嵌入速度,改善材料的电化学性能。

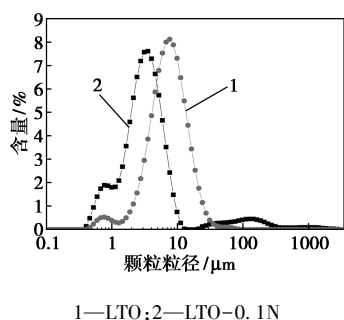


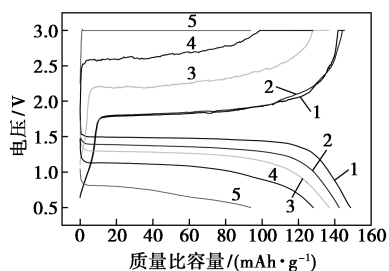
图 3 2 种钛酸锂材料的颗粒粒度分布图

表 1 2 种钛酸锂材料的颗粒粒度

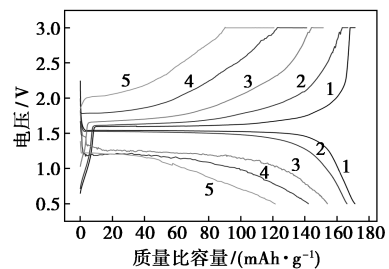
| 样品       | 粒径/ $\mu\text{m}$ |      |      |
|----------|-------------------|------|------|
|          | D10               | D50  | D90  |
| LTO      | 3.18              | 7.70 | 16.9 |
| LTO-0.1N | 1.00              | 3.21 | 39.7 |

### 2.4 2 种钛酸锂的充放电曲线

氮掺杂钛酸锂 LTO-0.1N 和未掺杂钛酸锂 LTO 材料在不同充放电倍率下的初始充放电电压曲线如图 4 所示。由图 4 可以看出,0.2 C 的充放电曲线显示,电压平台在 1.5 V 左右对应于锂的提取和插入是平坦的,这是由于两相  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  与  $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  的插入反应。在低电流密度 0.2、0.5、1 C 下, LTO 和 LTO-0.1N 在 1.5 V 都有比较平坦的电压平台。但在大倍率 2、10 C 下, LTO 电压平台已经不再稳定,



(a) LTO 材料的充放电曲线



(b) LTO-0.1N 材料的充放电曲线

1—0.2 C; 2—0.5 C; 3—1 C; 4—2 C; 5—10 C

图 4 2 种钛酸锂材料的充放电曲线

而进行氮掺杂改性过的 LTO-0.1N 材料依然有稳定的 1.5 V 电压平台。进一步证明了氮掺杂改性提高了钛酸锂材料的导电性。

### 2.5 2 种钛酸锂的放电容量循环曲线

2 种钛酸锂样品在不同倍率下的放电容量循环曲线如图 5 所示。氮掺杂改性的钛酸锂样品 LTO-0.1N 在 0.2、0.5、1、2、10 C 倍率下放电比容量分别为 172、165、155、142 mAh/g 和 120 mAh/g, 显著高于未掺杂改性的钛酸锂样品 LTO 在 0.2、0.5、1、2、10 C 倍率下放电比容量 150、142、140、130 mAh/g 和 98 mAh/g。特别是在大电流 10 C 倍率下, 氮掺杂改性的钛酸锂样品 LTO-0.1N 的放电比容量依然可以达到 120 mAh/g, 相对于未掺杂改性的钛酸锂样品 LTO 在 10 C 倍率下的 98 mAh/g 有明显的提升。这是由于氮掺杂碳包覆层可以有效抑制  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  纳米粒子的生长与团聚, 从而产生更小的  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  纳米颗粒, 缩短了 Li 离子的固态扩散路径; 其次, N 掺杂碳包覆的表面导电层可以增强表面的导电性和电接触电极; 始终均匀分布氮掺杂在本体  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  纳米粒子中可以提高电极的固有电导率, 从而加速电子在电极内部的传输。

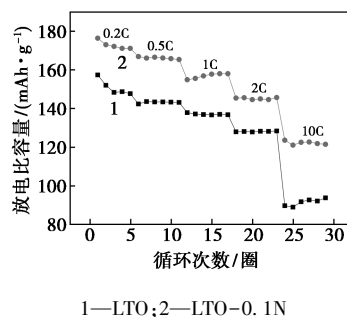


图 5 2 种钛酸锂材料不同倍率下放电容量循环曲线

2 种钛酸锂材料在 2 C 充放电倍率下的循环性能图如图 6 所示。

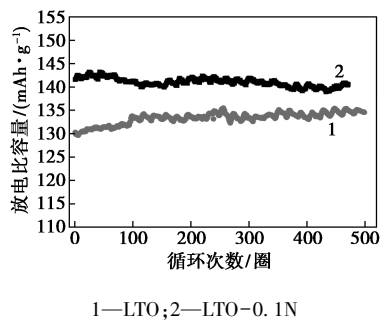


图 6 2 种钛酸锂材料在 2 C 倍率下 100 次循环的放电容量曲线

由图6可以看出,氮掺杂改性的钛酸锂样品LTO-0.1N在2C充放电倍率下,最开始的放电容量可达到141 mAh/g,循环500圈后放电容量几乎没有下降,达到140 mAh/g。未经过氮掺杂改性的纯钛酸锂LTO在2C倍率下最开始的放电容量只有130 mAh/g,在循环500圈后放电容量也是几乎没有下降,放电容量反而有少许增加,达到134 mAh/g。从2种钛酸锂材料的循环性能的对比中可以看出,对钛酸锂的氮掺杂改性并没有改变钛酸锂材料的稳定晶体结构和对其循环性能造成影响,可以显著提高材料的放电容量,尤其是大倍率下的充放电容量。

### 2.6 2种钛酸锂的交流阻抗测试

为了更好地分析氮掺杂改性处理对钛酸锂材料在充放电过程中的电化学反应过程的影响,分别对LTO、LTO-0.1N 2种样品的扣式电池进行电化学交流阻抗(EIS)测试,结果如图7所示。

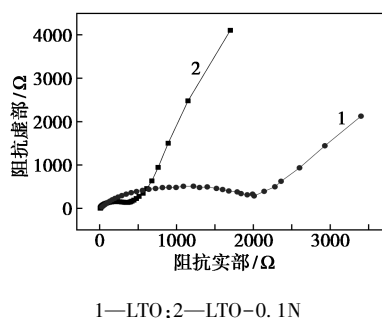


图7 2种钛酸锂材料的交流阻抗曲线

由图7可以看出,2种材料有着相似的交流阻抗曲线,在高频区出现一个半圆代表电荷转移阻抗,在低频区的一条直线代表韦伯阻抗,对应着锂离子在电极材料中的扩散过程,用软件进行等效电路拟合可以得到阻抗的具体数值,如表2所示。由表2可以看出,LTO和LTO-0.1N 2种样品的电解液阻抗 $R_s$ 基本一样,但氮掺杂改性过的LTO-0.1N材料的电荷转移阻抗为375.58  $\Omega$ ,未氮掺杂处理的LTO材料的电荷转移阻抗为2008.27  $\Omega$ 。交流阻抗数据

表2 2种钛酸锂材料的交流阻抗的拟合参数

| 样品       | $R_s/\Omega$ | $R_{ct}/\Omega$ |
|----------|--------------|-----------------|
| LTO      | 3.79         | 2008.27         |
| LTO-0.1N | 3.25         | 375.58          |

结果表明,氮掺杂改性处理后的钛酸锂表面形成了一层高导电物质,使得电荷转移阻抗显著减少,从而提高了改性钛酸锂材料的电子传导能力。

### 3 结论

以三聚氰胺为氮源,通过固相法对碳包覆的钛酸锂材料进行氮掺杂改性。氮掺杂改性处理对钛酸锂材料的晶体结构没有产生显著改变,仍为尖晶石钛酸锂结构。但是改性后钛酸锂样品LTO-0.1N的颗粒形貌与未氮掺杂改性的LTO的颗粒形貌发生了显著变化,二次团聚颗粒更小,表面更粗糙。充放电测试结果显示,氮掺杂改性处理对钛酸锂材料在不同倍率下的放电比容量更高,尤其是在10C倍率下,改性后钛酸锂样品LTO-0.1N的放电比容量达到120 mAh/g,比未掺杂改性的钛酸锂LTO的98 mAh/g增加了22%。交流阻抗测试表明,氮掺杂改性的钛酸锂样品的电荷转移阻抗更低,这主要是由于三聚氰胺和钛酸锂在高温热处理的过程中,三聚氰胺热解形成一种高导电性的物质包覆在钛酸锂颗粒表面,从而达到提高钛酸锂材料导电性能的效果。

### 参考文献

- [1] 程禹,赵晓冲,陈慧媛,等.钛酸锂基锂离子电池负极材料的研究进展[J].现代化工,2017,37(5):21-24.
- [2] 石颖,闻雷,吴敏杰,等.碳材料在钛酸锂负极材料中的应用[J].化学进展,2017,29(1):149-161.
- [3] 张宁,刘永畅,陶占良,等.钛酸锂表面碳包覆改性研究进展[J].表面技术,2015,(1):1-7.
- [4] 郭敏.锂离子电池负极材料钛酸锂的掺杂改性研究[D].广州:华南理工大学,2016.
- [5] 熊永莲,荆雷,徐圣钊,等.钛酸锂材料表面改性研究[J].电源技术,2015,39(1):52-53.
- [6] Zhang J,Zhang J,Peng Z, *et al.* Outstanding rate capability and long cycle stability induced by homogeneous distribution of nitrogen doped carbon and titanium nitride on the surface and in the bulk of spinel lithium titanate[J]. *Electrochimica Acta*, 2014, 132(132): 230-238.
- [7] Long D H,Jeong M G, Lee Y S, *et al.* Coating lithium titanate with nitrogen-doped carbon by simple refluxing for high-power lithium-ion batteries [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7(19):10250.
- [8] Lan C K,Chuang S I,Bao Q, *et al.* One-step argon/nitrogen binary plasma jet irradiation of  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  for stable high-rate lithium ion battery anodes[J]. *Journal of Power Sources*, 2015, 275:660-667. ■