

氮掺杂碳包覆高性能磷酸铁锂材料的制备

陈 垒 刘帅帅 刘俊佳 郑 诚

(河南工程学院材料与化学工程学院, 郑州 450006)

摘 要 以三聚氰胺为氮源,通过固相法成功合成了掺氮碳包覆的磷酸铁锂 10%-NC-LFP。通过扫描电子显微镜和激光颗粒粒度分析来检测材料的微观形貌和宏观颗粒。颗粒表面氮掺杂的碳层可以提高 LiFePO_4 的电子电导率,与未掺杂的碳(C-LFP)相比,容量更高,倍率性能更好。实验表明,10%-NC-LFP 的放电比容量在 0.2C 时为 166mAh/g,在 10C 时为 134mAh/g;C-LFP 在 0.2C 时为 164mAh/g,10C 时为 120mAh/g。本研究方法在提高 LiFePO_4 导电性方面非常有效,可应用于其他正极材料的合成。

关键词 磷酸铁锂,氮掺杂,三聚氰胺,碳包覆

Preparation of nitrogen-doped carbon coated LiFePO_4 with high performance

Chen Lei Liu Shuaishuai Liu Junjia Zheng Cheng

(School of Materials and Chemical Engineering, Henan University of Engineering,
Zhengzhou 450006)

Abstract The nitrogen-doped carbon-coated lithium iron phosphate (10%-NC-LFP) was successfully synthesized by a simple and effective solid phase method using melamine as a nitrogen source. Microscopic morphology and macroscopic particles of the material were examined by scanning electron microscopy (SEM) and laser particle size analysis. The nitrogen-doped carbon layer on the surface of the particles can increase the electronic conductivity of LiFePO_4 , and resulted in higher capacity and better rate performance than undoped carbon (C-LFP). The discharge specific capacity of 10%-NC-LFP was $166\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ at 0.2C, $134\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ at 10C, and for C-LFP $164\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ at 0.2C, $120\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ at 10C. The method reported in this paper was very effective in improving the conductivity of LiFePO_4 and can be easily applied to the synthesis of other anode materials.

Key words lithium iron phosphate, nitrogen doping, melamine, carbon coating

自从 1997 年问世以来,作为电动汽车、插入式混合动力电动汽车和能量储存的重要材料,橄榄石型磷酸铁锂(LiFePO_4)被广泛关注。 LiFePO_4 具有理论容量高(170mAh/g)、成本低、环境友好、高热稳定性等优点。然而,纯相的 LiFePO_4 的低电子电导率($10^{-9}\sim 10^{-10}\text{S/cm}$)和较低的锂离子扩散率显著限制了其应用。为了获得更好的电化学性能,科研工作者做了大量研究,包括减小材料颗粒、掺杂金属离子、表面涂覆导电聚合物和碳层颗粒等^[1-4]。

近年来,氮掺杂(N 掺杂)碳包覆方法引起了研究人员的极大兴趣。据报道,N 掺杂后可以得到几种不同的氮碳物种,这取决于其在碳骨架中的位置,

如吡啶碳被认为是最适合增加锂储存容量的氮化合物形态^[5-6]。与单纯碳包覆相比,N 掺杂碳包覆可以增强碳、石墨烯、碳纳米管等材料的电子传导性能。然而,通过使用固体氮源和碳源在材料表面上获得均匀的 N 掺杂碳层相当困难。Dong 等^[7]用含氮的离子液体体制成了带有 N 掺杂碳层的一氧化硅(NC-SiO)颗粒。与单纯的碳包覆改性的 $\text{SiO}(\text{C-SiO})$ 和单纯的 SiO 相比,获得的 NC-SiO 显示出较高的比容量和倍率性能。Yoon 等^[8]也合成了 N 掺杂碳包覆的 LiFePO_4 ,在 0.1C 下具有 143mAh/g 的首次放电容量。

本研究以三聚氰胺作为氮源,以葡萄糖作为碳

基金项目:河南工程学院博士基金(D2014020)

作者简介:陈垒(1984-),男,讲师,主要研究方向为能源化工及新材料。

源,采用简单的一步固相法制备了 N 掺杂碳包覆的 LiFePO_4 (10%-NC-LFP)。通过三聚氰胺的碳化,可以在磷酸铁锂颗粒上形成均匀的薄 N 掺杂碳层。与无 N 掺杂的 C-LiFePO_4 (C-LFP) 相比,10%-NC-LFP 具有更高的电子电导率,并且具有改善的电化学性能,尤其是倍率性能。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

Li_2CO_3 (分析纯),天津启辰化工有限公司;无水 FePO_4 (电池级),湖北昊瑞新能源有限公司;葡萄糖(食品级),甘肃天河化工股份有限公司,三聚氰胺(分析纯),天津德恩精细化工有限公司。 N -甲基-2-吡咯烷酮(NMP,分析纯),郑州派尼化学试剂厂;炭黑(super-P,电池级),瑞士特米高 TIMCAL;聚偏氟乙烯(PVDF,分析纯),上海惠锦化工有限公司;无水乙醇(分析纯),郑州派尼化学试剂厂。

行星式球磨机(QM-3SP04 型),南京南大仪器有限公司;新威高精度电池性能测试系统(CT-3008W 型),新威尔电子有限公司;真空手套箱(Lab2000 型),伊特克斯公司;激光粒度分析仪(Malvern Mastersizer 3000 型),英国马尔文仪器有限公司;扫描电子显微镜(SEM,FEI/Quanta 250 型),美国 FEI 公司;X 射线衍射仪(XRD,D8 Advance 型),德国 Bruker(布鲁克)公司。

1.2 N 掺杂碳包覆磷酸铁锂复合材料的合成

作为固态合成的起始原料,将 Li_2CO_3 、无水 FePO_4 、葡萄糖(作为碳源和还原剂),以及三聚氰胺(作为氮源),按照化学计量混合分散在乙醇中;并在行星式磨机中球磨 4h (180rpm),得到的凝胶在 100°C 下真空干燥 12h 成为前驱体(浅黄色粉末);在氮气气流下,前驱体在 550°C 下加热 5h,然后升温至 715°C 烧结 12h,得到最终的 N 掺杂碳包覆磷酸铁锂材料。其中三聚氰胺的用量为理论磷酸铁锂质量的 0% 和 10%,分别记为 C-LFP 和 10%-NC-LFP。以上所有使用的化学试剂均为分析纯或电池级,无需进一步纯化处理。

1.3 材料特性表征

使用 Malvern Mastersizer 3000 粒度激光衍射分析仪对合成材料进行粒度分析;通过扫描电子显微镜研究样品的微观形貌。采用 Cu 靶辐射的粉末 X 射线衍射来测量鉴定合成材料的结晶相,扫描范围为 $10\sim 80^\circ$,步长为 0.02° 。

1.4 材料的电化学性能测试

在 NMP 中,将制备的材料与 super-P 和 PVDF 以 80:10:10 的质量比混合来制造浆料;将均匀混合后的浆料涂布在铝箔上,并在 100°C 下真空干燥 4h;将干燥后的铝箔用辊压机辊压,之后进行裁片、称重;然后在氩气气氛真空手套箱中组装 2032 纽扣电池,以磷酸铁锂为正极,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 1:1:1);之后用封口机对电池进行封口,静置 7~8h。电池性能测试在深圳市新威尔电池测试系统上进行,在 2.5~4.2V 的电压范围内进行恒流充放电测试。

2 结果与讨论

图 1 显示了制备的 10%-NC-LFP 和 C-LFP 的 XRD 谱图,由图可见,10%-NC-LFP 的衍射峰与标准的磷酸铁锂衍射峰 JCPDS 卡号 81-1173 一致。并且两种样品的主峰都清晰锐利,但 10%-NC-LFP 的衍射峰强于 C-LFP,表明 10%-NC-LFP 具有较好的结晶性。

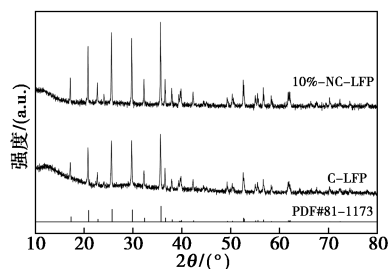


图 1 两种磷酸铁锂材料的 XRD 图

为了研究磷酸铁锂复合材料中的碳包覆信息,样品的形貌用 SEM 表征,详见图 2。由图 2(a)可见,C-LFP 复合材料由 $100\sim 400\text{nm}$ 的亚微米级颗粒组成,而 10%-NC-LFP 中存在 $50\sim 300\text{nm}$ 的微米级颗粒(图 2b)。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更重要的作用。理论

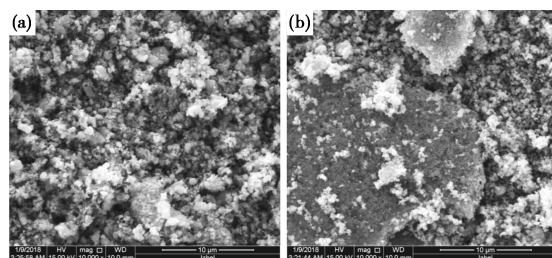


图 2 两种磷酸铁锂材料的 SEM 图

[(a)C-LFP;(b)10%-NC-LFP]

上,材料颗粒越小意味着锂离子的扩散距离越小和表面反应位点越大,从而可以提高锂离子嵌入速度,改善材料的电化学性能。如图 3 和表 1 所示,激光粒度分析显示 C-LFP 和 10%-NC-LFP 平均粒径 D50 分别为 $22.8\mu\text{m}$ 和 $51.2\mu\text{m}$,这可能与 10%-NC-LFP 材料的一次颗粒较小,比表面积较大,容易团聚不容易粉碎分散有关。

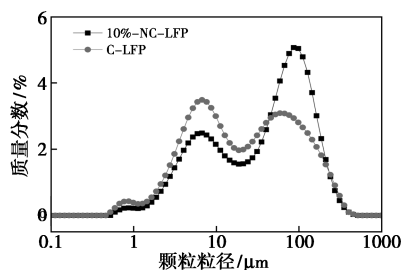


图 3 两种磷酸铁锂材料的颗粒粒度分布图

表 1 两种磷酸铁锂材料的颗粒粒度

样品	粒度/ μm		
	D10	D50	D90
10%-NC-LFP	4.41	51.2	162
C-LFP	3.57	22.8	151

图 4 显示了 10%-NC-LFP 和 C-LFP 材料在不同充放电倍率下的初始充放电电压曲线,由图可见,0.2C 的充放电曲线显示电压平台在 3.4V 左右,对应于锂的提取和插入是平坦的,这是由于锂离子在两相 LiFePO_4 与 FePO_4 的脱出和插入反应的位阻较小,可以相对自由的移动;在低电流密度 0.2C、1C、2C 下,10%-NC-LFP 和 C-LFP 在 3.4V 都有比

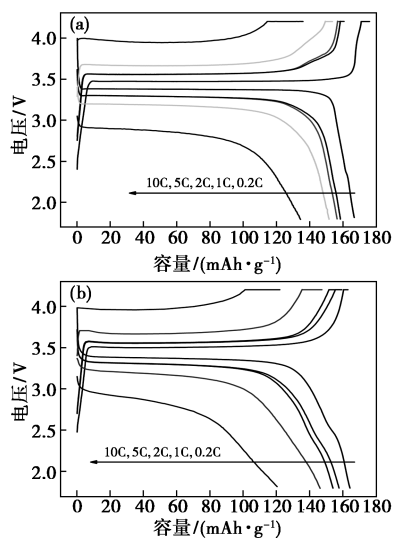


图 4 两种磷酸铁锂材料不同倍率下的充放电曲线

[(a)10%-NC-LFP;(b)C-LFP]

较平坦的电压平台;但在高电流密度 5C、10C 下,C-LFP 电压平台已经不再稳定,而 N 掺杂改性过的 10%-NC-LFP 材料依然有稳定的 3.2V 和 2.8V 电压平台。

图 5 为两种磷酸铁锂材料在不同倍率下的放电比容量循环曲线。由图可见,10%-NC-LFP 在 0.2C、1C、2C、5C、10C 倍率下的放电比容量分别为 166、156、155、150 和 134mAh/g,C-LFP 在 0.2C、1C、2C、5C、10C 倍率下放电比容量则分别为 164、155、153、145 和 120mAh/g。可见,经 N 掺杂改性的样品放电比容量显著高于未掺杂改性的样品。特别是在大电流 10C 倍率下,10%-NC-LFP 的放电比容量依然可以达到 134mAh/g,相对于 C-LFP 的 120mAh/g 有明显提升。这可能由于 N 掺杂碳包覆层可以有效抑制磷酸铁锂纳米粒子的生长与团聚,从而产生更小的磷酸铁锂纳米颗粒,缩短了锂离子的固态扩散路径。两个样品之间的不同放电比容量表明,N 掺杂的碳层可改善锂存储能力并提高磷酸铁锂的导电性。

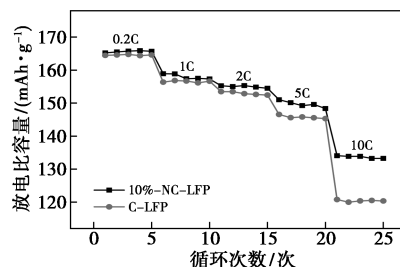


图 5 两种磷酸铁锂材料不同倍率下的放电比容量曲线

另外,10%-NC- LiFePO_4 的增强的电子导电性可归因于 C—N 和 C=N 键的存在,这些键通过在 N 位置处的过量电子增加了电导率。

图 6 是两种磷酸铁锂材料在 2C 电流密度下的循环性能图。由图可见,10%-NC- LiFePO_4 在 2C 倍率下最开始的放电比容量为 157mAh/g,在循环 100 圈后放电比容量几乎没有下降,仍可达 154mAh/g。同样,对于纯的磷酸铁锂样品 C-LFP 来说,2C 倍率下最开始的放电比容量是 154mAh/g,在循环 100 圈后放电比容量也几乎没有下降,仍达 150mAh/g。从两种材料循环性能的对比可以看出,对磷酸铁锂的 N 掺杂改性并没有对其循环性能造成影响,仅仅使其放电比容量得到少许提高,2C 倍率下放电比容量提高了 1.95%。

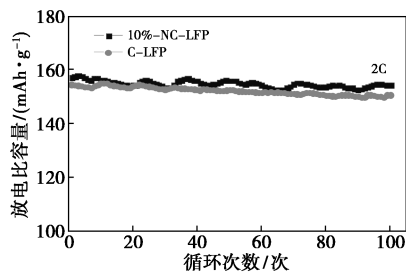


图 6 两种磷酸铁锂材料在 2C 倍率下 100 次循环的放电比容量曲线

为了更好地研究 N 掺杂改性后磷酸铁锂材料在充放电过程中的内部变化,分别对 C-LFP、10%-NC-LFP 样品进行电化学交流阻抗(EIS)测试,结果见图 7。由图可知,两种材料有着相似的交流阻抗曲线,在高频区出现的一个半圆代表着电荷转移阻抗,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。用软件进行等效电路拟合可以得到阻抗的具体数值,详细参数列于表 2。可以看出,C-LFP 和 10%-NC-LFP 两种样品的电解液阻抗(R_s)基本一样,但 N 掺杂改性过的 10%-NC-LFP 材料电荷转移阻抗(R_{ct})为 86.57 Ω ,没有改性的 C-LFP 材料的电荷转移阻抗为 151.94 Ω 。拟合数据结果证明,N 掺杂处理后的磷酸铁锂表面包覆了一层高导电物质,使电荷转移阻抗减少,从而提高了磷酸铁锂的电子导电性。

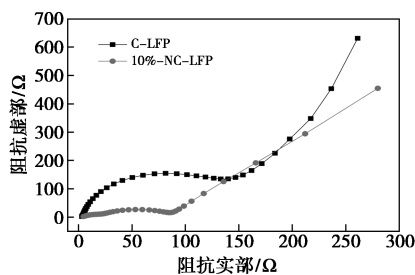


图 7 两种磷酸铁锂材料的交流阻抗曲线

表 2 两种磷酸铁锂材料的交流阻抗的拟合参数

样品	R_s/Ω	R_{ct}/Ω
C-LFP	1.97	151.94
10%-NC-LFP	1.08	86.57

3 结论

采用三聚氰胺作为氮源,通过固相法对碳包覆的磷酸铁锂材料进行 N 掺杂改性。N 掺杂改性磷酸铁锂样品 10%-NC-LFP 在 10C 倍率下放电比容

量达到 134mAh/g,比未掺杂改性的磷酸铁锂 C-LFP 的倍率性能有很大程度提高。这可能主要是因为三聚氰胺和磷酸铁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 TiN,其包覆在磷酸铁锂颗粒表面,从而达到提高磷酸铁锂材料的导电性的效果。10%-NC-LFP 在 2C 倍率下的放电比容量为 155mAh/g 左右,循环 100 圈后放电比容量没有显著下降。说明对磷酸铁锂的 N 掺杂改性处理对其循环性能没有造成不良影响,反而使其放电比容量提高了 1.95%。经电化学测试分析表明,10%-NC-LFP 材料电荷转移阻抗显著降低,导电性显著提高。三聚氰胺作为氮源安全无害,并且整个磷酸铁锂样品的合成过程简单易控制。因此,针对混合动力汽车和电动汽车车辆市场,N 掺杂改性磷酸铁锂材料有潜力作为高比能量的电极材料大规模应用。

参考文献

- [1] 蒋阳梅,刘全兵,罗传喜,等.具有特殊形貌的纳米级磷酸铁锂正极材料的合成及研究进展[J].现代化工,2012,32(1):23-29.
- [2] 唐昌平,应皆荣,姜长印,等.磷酸铁锂正极材料改性研究进展[J].化工新型材料,2005,33(9):22-25.
- [3] 冯哲圣,王焱,杨邦朝,等.锂离子电池正极材料磷酸铁锂的研究现状[J].功能材料,2011,42(4):581-584.
- [4] 杨绍斌,于川,邱素芬.正极材料磷酸铁锂的复合掺碳改性研究[J].电源技术,2009,33(8):658-661.
- [5] Ping W, Geng Z, Li Z, et al. Improved electrochemical performance of LiFePO_4 @N-doped carbon nanocomposites using polybenzoxazine as nitrogen and carbon sources[J]. Acs Applied Materials & Interfaces, 2016, 8(40):26908-26915.
- [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] Dong J L, Ryou M H, Lee J N, et al. Nitrogen-doped carbon coating for a high-performance SiO_2 anode in lithium-ion batteries[J]. Electrochemistry Communications, 2013, 34(5):98-101.
- [8] Yoon S, Liao C, Sun X G, et al. Conductive surface modification of LiFePO_4 with nitrogen-doped carbon layers for lithium-ion batteries[J]. Journal of Materials Chemistry, 2012, 22(11):4611-4614.

收稿日期:2018-05-11

修稿日期:2018-06-26