

# 氮掺杂纳米碳改性 $\text{LiFePO}_4$ 正极材料的研究进展

卢吉明, 周盈科, 田小慧

(武汉科技大学 省部共建耐火材料与冶金国家重点实验室, 湖北 武汉 430081)

**摘要:** 锂离子电池是一种高效、清洁的储能装置, 在便携式电子产品、储能设施和电动汽车等领域具有广泛的应用前景, 对于缓解能源危机、环境污染和优化能源结构等方面具有重要意义。橄榄石型  $\text{LiFePO}_4$  是最有前途的锂离子电池正极材料之一, 但较低的本征电子电导率与锂离子扩散速率限制了其高倍率性能的发挥及在锂离子电池中的广泛应用。纳米碳材料, 尤其氮掺杂的无定形纳米碳、碳纳米管以及石墨烯等具有电子电导率高, 比表面积大, 亲和力强以及热、化学稳定性好等特点, 在改善  $\text{LiFePO}_4$  材料性能方面显示出独特的优势。本文从掺杂方法、形貌结构、电化学性能等方面总结氮掺杂纳米碳改性  $\text{LiFePO}_4$  正极材料的研究进展, 并展望其发展前景。

**关键词:**  $\text{LiFePO}_4$ ; 氮掺杂; 纳米碳

**中图分类号:** TM27

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1002-185X(2017)09-2744-09

随着石油资源的枯竭以及环境污染问题的日益严峻, 新能源汽车及相应动力电池技术的发展受到广泛关注与重视。锂离子电池具备工作电压高、能量密度高、比容量高、功率密度高、循环寿命长、自放电率小、库伦效率高、无记忆效应以及环境友好等优点, 是当前最有前景的动力电池之一<sup>[1,2]</sup>。然而, 动力锂离子电池的广泛应用还存在能量/功率密度不足、成本较高、安全隐患等难题需攻克。正极材料是锂离子电池的关键组件, 动力电池的性能和成本在很大程度上取决于所采用的正极材料。

目前锂离子电池中使用的正极材料主要包括钴酸锂 ( $\text{LiCoO}_2$ )、锰酸锂 ( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ )、三元材料 ( $\text{LiNi}_{1-y-x}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$ ) 与磷酸铁锂 ( $\text{LiFePO}_4$ ) 等<sup>[3]</sup>。其中,  $\text{LiFePO}_4$  具有能量密度较高、使用寿命较长、工作电压平稳、成本低廉、安全性良好以及绿色无污染等优点, 综合性能相对优异, 是一种非常有前景的动力型锂离子电池正极材料<sup>[3-5]</sup>。然而, 本征电子电导率与锂离子扩散速率低的固有缺陷限制了  $\text{LiFePO}_4$  电化学性能特别是高倍率性能的发挥<sup>[6,7]</sup> 以及在锂离子电池领域的广泛应用。 $\text{LiFePO}_4$  性能的改进目前主要采用纳米化<sup>[8,9]</sup>、元素掺杂<sup>[10-13]</sup> 以及纳米碳包覆/复合<sup>[7,14-16]</sup> 等方法。其中, 适量添加或包覆纳米碳材料是提高  $\text{LiFePO}_4$  导电性与高倍率性能最有效的途径之一<sup>[16-19]</sup>。

近些年的研究表明, 无定形纳米碳、碳纳米管以及石墨烯等纳米碳材料掺杂氮后展示出更优异的性质。掺氮纳米碳具有电子电导率高, 比表面积大, 热、化学稳定性好以及亲和力强等特点, 可更好地与  $\text{LiFePO}_4$  等活性材料结合/复合, 从而显著改善  $\text{LiFePO}_4$  材料的电荷传输, 较大幅度提高其倍率性能与循环稳定性<sup>[20,21]</sup>。本研究中, 作者结合近些年来的研究结果对掺氮纳米碳改性  $\text{LiFePO}_4$  材料的研究现状进行综述, 系统总结纳米碳掺氮方法, 分析复合材料的微观形貌和结构特征, 阐述掺杂对  $\text{LiFePO}_4$  电化学性能的影响, 并对其研究前景加以展望。

## 1 氮掺杂纳米碳材料及其制备方法

氮元素的元素序号与碳元素紧邻, 二者原子半径相近, 容易实现氮元素对碳元素的取代掺杂<sup>[22]</sup>。掺杂后, 氮原子与碳原子附近出现缺陷、电荷不均的现象, 从而导致纳米碳材料晶格键长和键角发生变化, 破坏碳材料电中性, 从而打开纳米碳材料的带隙, 起到修饰电子结构的作用<sup>[23]</sup>。氮原子电负性更大, 掺杂时可贡献额外的电子以提升纳米碳材料的电子电导率。此外, 氮掺杂可在纳米碳材料表面引入官能团, 增加碳材料的亲水性与亲合力<sup>[24,25]</sup>。如图 1 所示<sup>[26]</sup>, 氮元素掺入纳米碳材料中通常以石墨化 N (Graphitic N)、吡啶 N (Pyridinic N) 和吡咯 N (Pyrrolic N) 3 种结合形

收稿日期: 2016-06-30

基金项目: 国家自然科学基金 (51372178); 湖北省杰出青年基金 (2013CFA021)

作者简介: 卢吉明, 男, 1991 年生, 硕士, 武汉科技大学材料与冶金学院耐火材料与冶金国家重点实验室, 湖北 武汉 430081, E-mail: lujiming0101@163.com

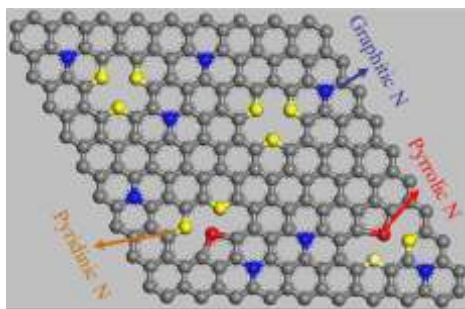


图1 氮掺杂石墨烯结构示意图

Fig.1 Scheme illustration of the structure of N-doped graphene<sup>[26]</sup>

态存在<sup>[20]</sup>。石墨化 N 是指 N 原子取代碳六边形网格中 C 原子形成的组态；吡啉 N 位于碳网格缺陷处，与 2 个 C 原子结合并贡献出 1 个 p 电子给  $\pi$  体系；吡咯 N 贡献 2 个 p 电子给  $\pi$  体系，在碳网格缺陷上与 4 个 C 原子形成类似吡咯的五元环结构<sup>[27]</sup>。除了上述 3 种常见含氮组态外，氨基 N、四价 N 与氧化态 N（即吡啉 N 的氧化状态）也少量存在于 N 掺杂纳米碳材料中<sup>[28]</sup>。

纳米碳材料的掺氮方式大致可分为两类：（1）原位掺杂，即在合成纳米碳材料时同步掺入氮原子；（2）后掺杂，即合成纳米碳材料后，再用含氮前驱体对其进行后处理，实现氮原子的掺入。常见的氮掺杂纳米碳材料制备方法主要有水热法<sup>[29-31]</sup>、氨气氛煅烧法<sup>[28,32,33]</sup>、高温固相法<sup>[26,34-36]</sup>、含氮有机物热解法<sup>[37-39]</sup>以及化学气相沉积法（CVD）<sup>[40-42]</sup>等。

### 1.1 水热法

水热反应是指将水溶液密封在高压釜中在加热产生的高温高压条件下进行的化学反应，具有操作简单、合成温度相对较低等优点。Xu 等<sup>[30]</sup>将尿素与 GO 混合溶于水中，于 180 °C 下水热反应 12 h 得到氮掺杂石墨烯。该方法所得氮掺杂石墨烯中氮原子含量约为 6.05at%，由于合成温度较低，含氮官能团主要为氨基氮。Yang 等<sup>[31]</sup>以尿素和联氨为氮源，通过微波辐射辅助的水热法制备出氮掺杂石墨烯，其比表面积为 160.01 m<sup>2</sup>/g，氮元素主要以吡咯氮形式存在。Wu 等<sup>[29]</sup>混合 GO 与 NH<sub>3</sub>BF<sub>3</sub> 进行水热反应制得 B 和 N 共掺杂石墨烯水凝胶，再将水凝胶冷冻干燥得到三维多孔结构的 B/N 共掺杂石墨烯气凝胶（BNGAs）。其中，N 的类型不仅包括吡咯 N、吡啉 N 和石墨化 N，还存在较高比例的 C-N-B，证明 B 与 N 原子形成共价结合。Huang 等<sup>[43]</sup>将 GO 与 (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>N 3HF 的混合溶液通过水热法制得 N 与 F 共掺杂的石墨烯。掺杂产生的适量石墨化 N 及半离子化 C-F 键有效提高了石墨烯的导电性，相比单一元素掺杂样品，共掺杂石墨烯的电荷转

移阻抗更低，电化学性能更优异。因此，在纳米碳材料晶格中同时引入 2 种或 2 种以上的杂原子可以起到调控杂原子数量、比例的作用，相比单一掺杂纳米碳材料，多种杂原子的协同效应可以进一步改善纳米碳材料的性能<sup>[22]</sup>。

### 1.2 氨气氛煅烧法

在氨气氛中热处理制备氮掺杂纳米碳材料过程简单方便，所得材料氮含量可观，但一般需要较高温度才能达到良好的掺杂效果。Zhang 等<sup>[32]</sup>将炭黑在氨气氛中 600 °C 下煅烧 2 h 制得氮掺杂碳黑，其 N 元素掺杂量为 1at%，主要以吡啉型氮存在。Xiong 等<sup>[28]</sup>在氨气氛下高温热处理石墨烯氧化物（GO）得到 N 掺杂石墨烯（NG），所得材料 N 原子含量较高（8.61%），其中石墨化氮含量占含氮官能团总量的 42.21at%，用于催化剂载体时表现出优秀的电化学性能。Liu 等<sup>[33]</sup>在氨气氛下热处理聚苯乙烯（PS）胶体晶体模板与 GO 混合物制得的三维多孔氮掺杂石墨烯（N-3D GFs）中氮原子含量为 2.02at%，其中原位生成的吡啉 N 与吡咯 N 为 N-3D GFs 电子电导率和结构稳定性提高起主要作用。

### 1.3 高温固相法

作者课题组在高温固相法制备氮掺杂纳米碳材料方面进行了一系列探索<sup>[26,34,35]</sup>。采用的氮源为尿素和氯化铵，这些含氮化合物易于在较低温度下热解产生活性含氮基团，从而实现对纳米碳材料的氮掺杂。将尿素与 GO 粉末按质量比 1:3 研磨混合均匀，在氨气氛中加热至一定温度保温即可制得氮掺杂石墨烯材料。其中 200 °C 热处理所得样品的氮原子含量为 12.3at%，主要以吡咯氮形式存在（69.69%）<sup>[28,35]</sup>。由于固相混合研磨的不均匀性，以及热处理机制对掺杂材料影响较大，于是尝试改变混料方式和热处理机制来合成氮掺杂石墨烯。将 GO、尿素和氯化铵按比例溶于水中搅拌均匀，并在搅拌状态下蒸发干燥，制得均匀混合的前驱体，再在一定温度下热处理得到氮掺杂石墨烯材料。经 800 °C 煅烧处理所得材料中氮原子含量为 5.65at%，主要以石墨化氮形式存在（~41.44at%）<sup>[34]</sup>。

### 1.4 含氮有机物热解法

含氮有机物活化热解是一种直接而高效的制备多孔氮掺杂纳米碳材料的方法，该方法可通过改变热解温度来优化所得纳米碳材料的形貌和性能<sup>[44]</sup>。许多含氮材料如含氮离子液体<sup>[38,45,46]</sup>、生物质<sup>[39,47]</sup>及有机聚合物<sup>[37,48]</sup>等都可作为前驱体制备具有特定纳米结构的氮掺杂纳米碳材料。Zhang 等<sup>[38]</sup>使用含氮质子化离子液体和盐为原料，通过高温热解碳化制备的氮掺杂多孔纳米碳比表面积高达 1380 m<sup>2</sup>/g，氮原子含量为 11.1at%，

主要以四价氮形式存在。Wang 等<sup>[39]</sup>使用生物质柳絮为原料,经 KOH 溶液化学活化后,于氮气氛下在 600~800 °C 热处理得到三维多孔氮掺杂纳米碳材料。其中 600 °C 热解所得材料比表面积为 645 m<sup>2</sup>/g,平均孔径为 0.77 nm,氮元素质量分数为 2.51%,其中吡咯 N 含量达 70.4at%。Su 等<sup>[37]</sup>报道了一种由聚吡咯热解碳化得到的氮掺杂纳米碳球,纳米球直径约 80~100 nm,比表面积为 36 m<sup>2</sup>/g,氮原子含量达 12.5at%,含氮官能团主要为吡啶氮和四价氮。

### 1.5 化学气相沉积法

化学气相沉积法被广泛用于制备碳纳米管、碳纳米纤维以及石墨烯等纳米碳材料。Sun 等<sup>[40]</sup>以甲烷、氮气和氢气为原料,采用微波等离子体辅助的化学气相沉积法在 Si 基质表面沉积制得氮掺杂碳纳米管阵列。Reddy 等<sup>[41]</sup>使用己烷和乙炔为原料,通过化学气相沉积法在铜箔表面生长氮掺杂石墨烯。XPS 结果表明材料的氮原子含量约 9at%,主要以吡啶氮形式掺入石墨烯。Bulusheva 等<sup>[42]</sup>以甲苯、氰化甲烷为原料,通过催化化学气相沉积法制得 N-CNTs 材料,发现氰化甲烷浓度提高有利于增加氮原子掺杂含量,氰化甲烷浓度 100% 时氮原子的掺杂量为 2.89at%。

## 2 氮掺杂纳米碳与 LiFePO<sub>4</sub> 复合材料

近年来,研究人员进行了一系列氮掺杂纳米碳材料对 LiFePO<sub>4</sub> 改性的研究。与未掺杂材料比较,使用氮掺杂纳米碳材料可进一步提升 LiFePO<sub>4</sub> 的电化学综合性能,其机制主要表现在如下几方面:首先,氮掺杂可以改善纳米碳材料的亲水性,有利于纳米碳材料在 LiFePO<sub>4</sub> 中均匀地分散,增大活性材料的电接触面积;其次,氮掺杂会在纳米碳材料表面引入丰富的含氮化学官能团,这些官能团可在 LiFePO<sub>4</sub> 结晶过程中充当形核位点,抑制 LiFePO<sub>4</sub> 晶粒长大与结块。同时可增强 LiFePO<sub>4</sub> 与纳米碳的复合程度与相互作用,提高材料的结构稳定性;再次,氮掺杂可以贡献额外的电子,为纳米碳材料导带提供载流子,进一步提升纳米碳材料的电子电导率;最后,氮掺杂可有效降低锂离子扩散活化能,改善锂离子扩散动力学过程<sup>[25]</sup>。

### 2.1 氮掺杂无定形碳-LiFePO<sub>4</sub> 复合材料

Popovic 等<sup>[49]</sup>以 LiOH、FeCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O 和 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 为原料,N-乙酰氨基葡萄糖为氮源和碳源,通过溶剂热法制得氮掺杂纳米碳包覆的 LiFePO<sub>4</sub> 纳米片。该材料在 0.1 和 1 C 倍率下放电容量分别为 100 和 70 mAh/g,而未包覆的 LiFePO<sub>4</sub> 0.1 和 1 C 放电容量仅为 25 和 20 mAh/g,表明氮掺杂纳米碳包覆的 LiFePO<sub>4</sub> 纳米片电化学性能有较大提升。Yoon 等<sup>[50]</sup>先使用葡萄糖为碳

源,通过水热法制得 LiFePO<sub>4</sub>/C 材料,再以 1-乙基-3-甲基咪唑为氮源,与 LiFePO<sub>4</sub>/C 混合均匀后 700 °C 热处理得到氮掺杂纳米碳包覆的 LiFePO<sub>4</sub> 复合材料(如图 2a 所示)。XPS 结果表明 N 元素成功掺杂进碳层并形成一定量的 C-N 化学键。典型样品 0.1 C 与 1 C 放电容量分别为 143 和 120 mAh/g,0.1 C 循环 30 次后容量为 122 mAh/g。

Avci 等<sup>[55]</sup>以 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、FeC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O 和 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> 为原料,聚苯胺为氮源和碳源,采用固相反应合成氮掺杂碳包覆的 LiFePO<sub>4</sub> 复合材料。所得氮掺杂碳层厚约 3.1 nm,并形成以 LiFePO<sub>4</sub> 为核、氮掺杂碳层为壳的核壳结构。复合材料 0.2 C 放电容量达 164 mAh/g,10 C 放电容量为 100 mAh/g,循环 100 次后容量损失仅 2%。类似条件合成的未掺杂碳包覆 LiFePO<sub>4</sub> 复合材料 0.2 和 10 C 放电容量分别为 148 和 58 mAh/g,性能远低于前者,表明氮掺杂碳层能有效地提高 LiFePO<sub>4</sub> 的电化学性能。Cheng 等<sup>[56]</sup>采用纳米铸模法合成具有高孔隙率的三维氮掺杂碳材料,再将 LiFePO<sub>4</sub> 前驱体吸附于多孔氮掺杂碳材料中,经煅烧处理制得氮掺杂碳与 LiFePO<sub>4</sub> 复合材料。连续的氮掺杂碳层呈珊瑚状包裹 LiFePO<sub>4</sub> 纳米颗粒,不仅为 LiFePO<sub>4</sub> 提供三维高效的导电网络,而且在煅烧过程中抑制 LiFePO<sub>4</sub> 纳米颗粒团聚结块。氮掺杂碳 LiFePO<sub>4</sub> 复合材料电子电导率为 2.3×10<sup>-5</sup> S/cm,锂离子扩散系数为 1.38×10<sup>-13</sup> cm<sup>2</sup> s<sup>-1</sup>,而未掺杂材料电子电导率仅为 10<sup>-9</sup> S/cm 数量级,锂离子扩散系数仅为 1.56×10<sup>-15</sup> cm<sup>2</sup> s<sup>-1</sup>。复合材料 0.1 和 10 C 放电容量分别为 155.8 和 115.7 mAh/g,而本体 LiFePO<sub>4</sub> 0.1 C 下放电容量仅为 70 mAh/g,10 C 基本已无可逆容量,表明氮掺杂样品的高电子电导率与锂离子扩散速率显著改善了活性材料的电化学性能。Chen 等<sup>[57]</sup>以 PVP 为氮源通过高温固相反应制得氮掺杂碳层与碳纳米管混合导电网络改性的 LiFePO<sub>4</sub> 复合材料(LiFePO<sub>4</sub>/CNTs/NC)。LiFePO<sub>4</sub>/CNTs/NC 的电化学阻抗远小于未掺杂碳复合材料,表明氮原子掺杂能有效提升 LiFePO<sub>4</sub>/CNT 复合材料导电性。在 0.2 和 25 C 倍率下,LiFePO<sub>4</sub>/CNTs/NC 放电容量分别为 162 和 98 mAh/g,且 5 C 循环 900 次后容量为 134 mAh/g,相对初始容量的保持率为 95.7%,倍率性能和循环性能均显著优于未掺杂碳改性的 LiFePO<sub>4</sub> 复合材料。

Zhang 等<sup>[58]</sup>以 1-乙基-3-甲基咪唑二氰胺为氮源,通过高温固相反应制备氮掺杂碳包覆的 LiFePO<sub>4</sub> 复合材料(NC-LiFePO<sub>4</sub>)。EDS 元素分布显示 N 元素均匀地分布于复合材料之中,XPS 表征证明 N 元素成功地掺入碳晶格并形成 C=N 和 C-N 化学键。NC-LiFePO<sub>4</sub> 的电荷转移阻抗为 43.13 Ω,小于 C-LiFePO<sub>4</sub> (95.84 Ω),同时

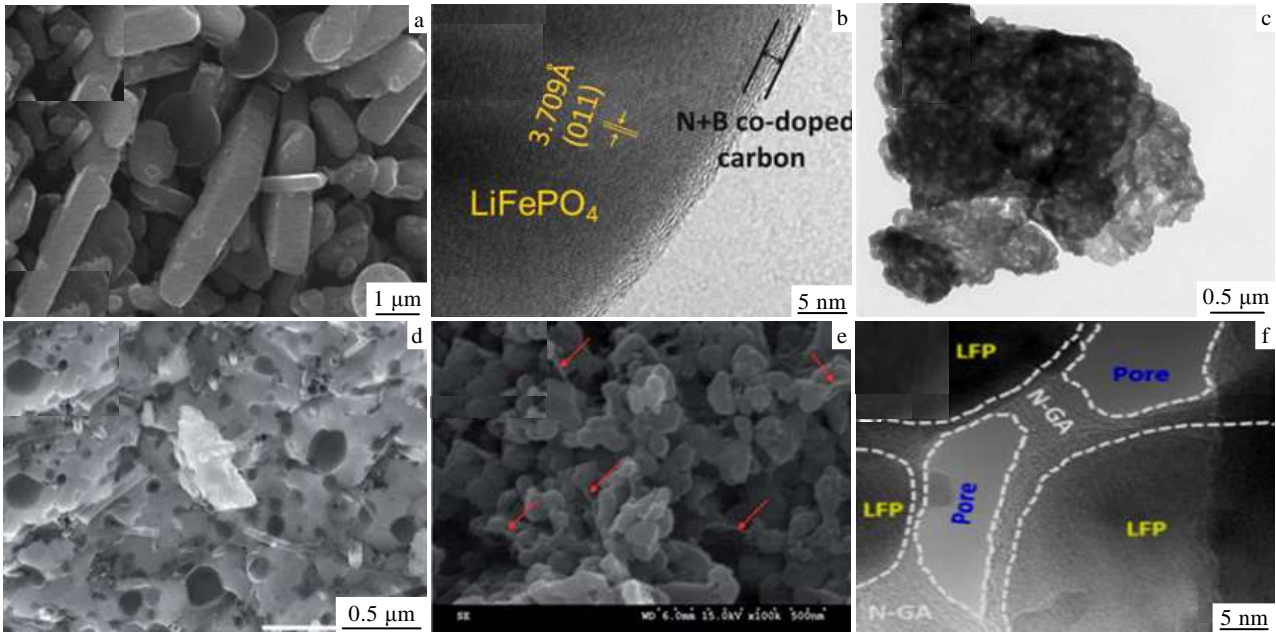


图 2 氮掺杂纳米碳层包覆的 LiFePO<sub>4</sub> 纳米棒<sup>[50]</sup>; LiFePO<sub>4</sub>/C-N+B 复合材料<sup>[51]</sup>; 氮掺杂纳米碳纤维与 LiFePO<sub>4</sub> 复合材料<sup>[52]</sup>; 氮掺杂碳纳米管与多孔 LiFePO<sub>4</sub> 复合材料<sup>[13]</sup>; 氮掺杂石墨烯与 LiFePO<sub>4</sub> 复合材料<sup>[53]</sup>; 氮掺杂石墨烯气凝胶改性的 LiFePO<sub>4</sub> 复合材料<sup>[54]</sup>

Fig.2 N-doped nanocarbon coated LiFePO<sub>4</sub> nanorods<sup>[50]</sup> (a); B and N co-doped nanocarbon coated LiFePO<sub>4</sub> composites<sup>[51]</sup> (b); N-doped carbon nanofibers modified LiFePO<sub>4</sub> composites<sup>[52]</sup> (c); N-doped carbon nanotubes and LiFePO<sub>4</sub> composites<sup>[13]</sup> (d); N-doped graphene and LiFePO<sub>4</sub> composites<sup>[53]</sup> (e); N-doped graphene aerogel modified LiFePO<sub>4</sub> composites<sup>[54]</sup> (f)

NC-LiFePO<sub>4</sub> 的锂离子扩散系数 ( $2.57 \times 10^{-14} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ) 高于未掺杂 C-LiFePO<sub>4</sub> ( $4.00 \times 10^{-15} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ) 材料。NC-LiFePO<sub>4</sub> 0.1 和 10 C 倍率下放电容量分别为 160.1 和 124.5 mAh/g, 而 C-LiFePO<sub>4</sub> 在相应倍率下的放电容量仅为 149.1 和 95.7 mAh/g, 表明氮掺杂碳复合材料的电化学性能显著提高, 得益于其明显改善的电荷转移和锂离子扩散过程。Zhang 等<sup>[51]</sup>采用水热法制备氮和硼共掺杂碳复合的 LiFePO<sub>4</sub> 正极材料 (图 2b), 发现单独氮或硼掺杂碳含有可观的导电组态 C-N 或 C-B 键, 可提高 LiFePO<sub>4</sub> 的电子电导率。然而当将 N 元素掺入已经制得的 LiFePO<sub>4</sub>/C-B 形成 LiFePO<sub>4</sub>/C-B+N 时, 产生不导电组态 N-B 键, 导致材料电子电导率及性能降低。反之, 将 B 元素掺入已经制得的 LiFePO<sub>4</sub>/C-N 中时, 可避免产生不导电组态 N-B 键, 促进 C-N 和 C-B 键生成, 所得材料电子电导率显著提升。掺杂顺序调整后 B、N 元素的协同掺杂效应可有效地提升 LiFePO<sub>4</sub> 电化学性能, N+B 共掺杂碳包覆 LiFePO<sub>4</sub> 20 C 下放电容量为 121.6 mAh/g, 远高于同倍率下未掺杂样品 (101.1 mAh/g) 及 B+N 共掺杂样品 (78.4 mAh/g)。Zhang 等<sup>[59]</sup>先将氮掺杂纳米碳 (NC) 包覆于 LiFePO<sub>4</sub> 纳米棒表面, 再引入石墨烯连接以形成完整的导电网

络, 制备出氮掺杂纳米碳与石墨烯共同包覆改性的 LiFePO<sub>4</sub> 纳米棒复合材料 (LiFePO<sub>4</sub>-NC-G)。双导电层不仅可改善单个 LiFePO<sub>4</sub> 颗粒较低电子电导率, 而且可增加整个电极的电子传导路径。LiFePO<sub>4</sub>-NC-G 复合材料电荷转移阻抗为 80.2 Ω, 低于 LiFePO<sub>4</sub>-G (180.6 Ω), 相应地其 10 C 放电容量高达 143.7 mAh/g, 且循环 1000 次后保持率为 95.8%, 倍率性能与循环稳定性均远优于未掺杂样品。Han 等<sup>[60]</sup>以聚多巴胺为碳源和氮源, 通过微波加热法制得氮掺杂碳修饰的 LiFePO<sub>4</sub> 复合材料 (LiFePO<sub>4</sub>-NC)。LiFePO<sub>4</sub>-NC 的电荷转移阻抗为 109 Ω, 小于未复合 LiFePO<sub>4</sub> (247 Ω), 表明 NC 层包覆可明显改善 LiFePO<sub>4</sub> 材料的导电性。LiFePO<sub>4</sub>-NC 在 0.1 C 倍率下放电容量达 163 mAh/g, 循环 50 次后容量保持率为 97.9%, 明显高于相同条件下未掺杂样品的性能 (129 mAh/g, 86.6%)。

Liu 等<sup>[61]</sup>使用铁基有机纳米基体 (MIL-100Fe) 为模板, 与 LiH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 混合烧结生成多孔碳负载的 LiFePO<sub>4</sub> 纳米颗粒 (LFP/CNWs), 再以 C<sub>3</sub>N<sub>3</sub>(NH<sub>2</sub>)<sub>3</sub> 为氮源与 LFP/CNWs 混合, 高温处理制备 LFP/N-CNWs。其中, MIL-100Fe 同时提供 Fe 与 C 源, 并作为模板形成三维分层次多孔碳基体, 负载平均粒径为 100 nm 的



LiFePO<sub>4</sub> 纳米颗粒。该多孔复合材料比表面积为 129 m<sup>2</sup>/g, 平均孔直径为 42.3 nm, 纳米化的 LiFePO<sub>4</sub> 颗粒有助于缩短锂离子扩散路径, 氮掺杂的多孔碳可以显著提升 LFP 的导电性, 且有助于改善 LiFePO<sub>4</sub> 与电解液的润湿性、抑制 LiFePO<sub>4</sub> 颗粒长大, 从而显著提升材料的离子与电子电导率, 提高材料的综合性能。与 LFP/CNWs 相比, LFP/N-CNWs 的电导率较高 ( $7.58 \times 10^{-2}$  vs  $6.01 \times 10^{-2}$  S cm<sup>-1</sup>), 电荷转移阻抗较低 (51.7 vs 62.4 Ω)。LFP/N-CNWs 0.1 C 和 20 C 放电容量分别为 161.5 和 93.6 mAh/g, 高于 LFP/CNWs 相应的放电容量 (158.1 和 80.4 mAh/g), 表明氮掺杂多孔碳相对于未掺杂碳具有更好的改性作用。Zhang 等<sup>[62]</sup>使用静电纺丝聚合物薄膜为前驱体, 制备多层次多孔氮掺杂类石墨烯薄膜(HPNGM)包覆的 LiFePO<sub>4</sub> 复合材料 (LFP/HPNGM)。氮掺杂提升了类石墨烯薄膜的导电性, 也增强了薄膜与 LiFePO<sub>4</sub> 基体之间的亲合力, 有助于电解液的浸润并加速锂离子的传输。LFP/HPNGM 在 0.1 和 10 C 倍率下放电容量分别为 174.2 和 80 mAh/g, 而普通未掺杂碳包覆 LiFePO<sub>4</sub> 材料同条件下的放电容量仅为 97.2 和 47.8 mAh/g, 表明 HPNGM 复合对 LiFePO<sub>4</sub> 材料的综合性能提升非常明显。

因此, 与未掺杂无定型碳比较, 氮原子掺杂后对 LiFePO<sub>4</sub> 电子电导率和离子扩散率的促进作用更明显。电导率方面的促进作用归因于氮原子掺杂为无定型碳导带提供载流子, 提升其电导率。同时, 氮原子的引入在无定型碳表面引入掺杂官能团, 促进与 LiFePO<sub>4</sub> 之间的相互作用, 防止无定型碳团聚并使碳层均匀分布, 增强界面之间的电接触性能。锂离子扩散方面, 氮掺杂无定型碳与 LiFePO<sub>4</sub> 之间相互作用的增强可以有效抑制颗粒长大, 缩短锂离子扩散路径, 且掺杂的氮原子可以降低锂离子扩散活化能, 从而提升锂离子扩散速率。

## 2.2 氮掺杂碳纳米管(碳纤维)-LiFePO<sub>4</sub> 复合材料

Wang 等<sup>[52]</sup>采用原位水热法制得氮掺杂碳纳米纤维(NCNF)与 LiFePO<sub>4</sub> 复合材料。如图 2c 所示, 直径约 100 nm 环状 NCNF 互相连接成导电网络嵌入 LiFePO<sub>4</sub> 纳米颗粒之间, 有效地促进 LiFePO<sub>4</sub> 导电性和锂离子扩散能力。LiFePO<sub>4</sub>-NCNF 0.2 C 下放电容量达 167.9 mAh/g, 10 C 放电容量为 95.7 mAh/g, 高于相应条件下 LiFePO<sub>4</sub> 的放电容量 (108.9 mAh/g, 30 mAh/g), 表明氮掺杂碳纳米纤维对 LiFePO<sub>4</sub> 电化学性能具有明显的改善作用。氮原子掺杂提高了碳纤维的导电性, 且在碳纤维表面引入官能团与结构缺陷, 增强环状 NCNF 与 LiFePO<sub>4</sub> 之间的亲附力并改善 NCNF 的分散均匀性, 从而显著提升 LiFePO<sub>4</sub> 的充放电性能。

Yang 等<sup>[13]</sup>以 LiH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>、柠檬酸铁和氮掺杂碳纳米管为原料, 通过溶胶凝胶法合成出分级多孔 LiFePO<sub>4</sub>/N-CNTs 复合材料(图 2d)。相比仅分布于大孔之中的未掺杂 CNTs, N-CNTs 分散性更好。N-CNTs 较好的分散效果归因于氮元素掺杂后在光滑的碳纳米管表面引入了丰富的官能团和缺陷, 增强了 N-CNTs 的锚固能力并防止 CNTs 团聚成簇, 从而形成更均匀有效的导电网络以改善 LiFePO<sub>4</sub> 性能。相应地, LiFePO<sub>4</sub>/N-CNTs 在 17 mA g<sup>-1</sup> 电流密度下的放电容量 (138 mAh/g) 高于 LiFePO<sub>4</sub>/CNTs (113 mAh/g), 高电流密度时两者容量差异更明显。Wang 等<sup>[63]</sup>以有机胺热解原位生成氮掺杂碳纳米管与 LiFePO<sub>4</sub> 复合材料, 所得材料氮掺杂碳纳米管质量分数约 2%, 电导率为 10<sup>-4</sup> S/cm, 比未掺杂材料电导率有较大提升。

作者课题组 Tu 等<sup>[64]</sup>通过共沉淀法制备规则球形 FePO<sub>4</sub> 与氮掺杂碳纳米管复合材料 (FePO<sub>4</sub>/N-CNTs), 再锂化制得氮掺杂碳纳米管改性的 LiFePO<sub>4</sub> 复合材料 (LiFePO<sub>4</sub>/N-CNTs)。N-CNTs 的亲水性较好, 能在反应体系中更均匀地分散, 而且 N-CNTs 的表面有许多节状凸起, 有助于 FePO<sub>4</sub> 成核结晶, 并加固二者之间的结合强度, 有利于 N-CNTs 在 FePO<sub>4</sub> 微球之间均匀分散并促进导电剂与 LiFePO<sub>4</sub> 之间的电接触。LiFePO<sub>4</sub>/N-CNTs 表现出优异的电化学性能, 0.1 与 10 C 放电容量分别为 153 和 106 mAh/g, 且 500 次循环后容量保持率高达 97%, 而未掺杂 CNTs 改性的 LiFePO<sub>4</sub> 在放电容量、倍率以及循环性能等方面均相对较差, 表明氮原子掺杂 CNTs 相对于未掺杂 CNTs 具有更好的改性作用。此外, Tu 等<sup>[65]</sup>亦探究了溶胶凝胶-冷冻干燥结合的方法制备 N-CNTs 改性的多孔 LiFePO<sub>4</sub> 材料。氮原子掺杂在 CNTs 上引入的亲水官能团可显著提高其亲水性, 使其在反应液中分散均匀, 后续快速冷冻-干燥过程使分散的 N-CNTs 定格在原有位置, 达到在 LiFePO<sub>4</sub> 中保持均匀分散的目的。与 LFP/CNTs 比较, LFP/N-CNTs 的锂离子扩散和电荷转移速率均得到了明显的改善, 相应的倍率放电和循环性能也得到了显著的提升。

## 2.3 氮掺杂石墨烯-LiFePO<sub>4</sub> 复合材料

Jegal 等<sup>[53]</sup>以尿素为氮源, 先通过沉淀法制得氮掺杂石墨烯复合的 FePO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O/NrGO 前驱体, 再将前驱体于 2 mol/L LiI 乙氰溶液中锂化 24 h, 经洗涤干燥后煅烧得到氮掺杂石墨烯复合的 LiFePO<sub>4</sub>/NrGO 复合材料(图 2e)。掺杂过程中石墨烯表面引入了含氮亲水性官能基团, 可增加石墨烯对 LiFePO<sub>4</sub> 前驱体的亲附力, 有助于石墨烯的均匀分散并提高活性材料电接触面积。氮原子为碳网格提供额外的电子, 提升石墨烯

的电子电导率，同时 TEM 图像表明氮掺杂石墨烯形成一个导电网络包裹住 LiFePO<sub>4</sub> 纳米颗粒，有利于改善 LiFePO<sub>4</sub> 复合材料的电荷转移过程并提高电极可逆性。LiFePO<sub>4</sub>/NrGO 复合材料的电化学性能优异，0.5 和 20 C 放电容量分别为 166 和 127 mAh/g。Wang Bo 等<sup>[54]</sup>报道了氮掺杂石墨烯气凝胶三维导电框架负载的 LiFePO<sub>4</sub> 纳米片电极材料 (LiFePO<sub>4</sub>@NGA)。如图 2f 所示，NGA 形成三维互联的多孔导电网络，为 LiFePO<sub>4</sub> 纳米片提供高效的电子传输通道，相应 LiFePO<sub>4</sub>@NGA 复合材料的电子电导率为 7.19 S cm<sup>-1</sup>，显著高于未掺杂的复合材料。LiFePO<sub>4</sub>@NGA 0.2 C 下放电容量为 155 mAh/g，与商业化产品相当，当倍率上升至 20 C 时，LiFePO<sub>4</sub>@NGA 仍具有 112 mAh/g 的放电容量，远高于商业化样品 (16 mAh/g)。

作者课题组最近采用溶剂热法合成出氮掺杂石墨烯改性的多孔球形 LiFePO<sub>4</sub> 材料 (LiFePO<sub>4</sub>/NG，如图 3 所示)<sup>[66]</sup>。多孔 LiFePO<sub>4</sub>/NG 微球由 LiFePO<sub>4</sub> 纳米片与石墨烯紧密结合组装构成，这种特殊的显微结构有利于电解液浸润微球内部，增大电极与电解液之间的反应界面，增加锂离子扩散通道，加快锂离子迁移，增加活性材料的利用率。氮原子掺杂可为石墨烯提供额外的电子，提升石墨烯的电子电导率，同时在石墨

烯表面引入缺陷和含氮官能团，可进一步改善其润湿性，增强石墨烯与 LiFePO<sub>4</sub> 纳米片层之间的亲和力。

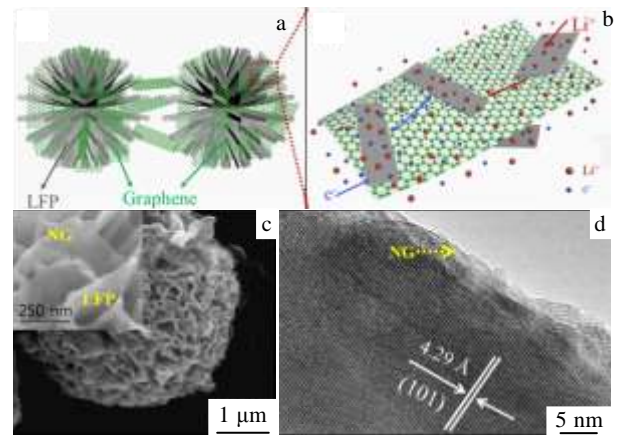


图 3 多孔 LiFePO<sub>4</sub> 与氮掺杂石墨烯复合微球的微观结构示意图，电子传输与锂离子扩散机制示意图，LiFePO<sub>4</sub>/NG 的 SEM 形貌图，LiFePO<sub>4</sub>/NG 的高分辨 TEM 图<sup>[66]</sup>

Fig.3 Schematical illustration of the microstructure of N-doped graphene modified porous LiFePO<sub>4</sub> microspheres composites (a); the mechanisms for accelerated electron transport and Li<sup>+</sup> ion diffusion (b); SEM image of LiFePO<sub>4</sub>/NG (c); High-resolution TEM image of LiFePO<sub>4</sub>/NG (d)

表 1 不同氮掺杂纳米碳改性的 LiFePO<sub>4</sub> 复合材料性能对比

Table 1 Comparison of performances for various N-doped nanocarbon modified LiFePO<sub>4</sub> composites

Nanostructure of nitrogen doped nanocarbon and LFP composites	Methods	Nitrogen sources	Performances of nitrogen doped nanocarbon and LFP composites		Performances of undoped nanocarbon and LFP composites		Ref.
			Rate capability/ mAh g <sup>-1</sup>	Capacity retention (cycle number)	Rate capability/ mAh g <sup>-1</sup>	Capacity retention (cycle number)	
Core-shell structure	Solid state reaction	PANI	164 (0.2 C); 100 (10 C)	90% (1000)	150 (0.2 C); 60 (10 C)	-	[55]
NC/CNTs modified LFP composites	Solid state reaction	PVP	162 (0.2 C); 98 (25 C)	95.7% (900)	150 (0.2 C); 73 (25 C)	83.3% (900)	[57]
3D coralloid NC and LFP composites	Nanocasting	DAH	155.8 (0.1 C); 115.7 (10 C)	96.7% (1000)	70 (0.1 C); 0 (10 C)	-	[55]
N/B co-doped C coated LFP composites	Hydrothermal	Melamine	165.7 (0.1 C); 121.6 (20 C)	~100% (500)	148 (0.1 C); 100 (20 C)	78.6% (500)	[51]
NC/RGO modified LFP nanorod	Solvothermal	CTAB	170.5 (0.1 C); 143.7 (10 C)	95.8% (1000)	169 (0.1 C); 110 (10 C)	~74.6% (300)	[59]
NC coated LFP nanoparticles	Microwave heating	Dopamine	163 (0.1 C); 118 (10 C)	97.9% (50)	129 (0.1 C); 0 (10 C)	86.6% (50)	[60]
3D porous N-CNTs and LFP composites	Sol-Gel	N-CNTs	138 (0.1 C); 76 (5.9 C)	89.5% (200)	110 (0.1 C); 40 (5.9 C)	77.3% (200)	[13]
LFP nanoparticles decorated NG sheets	Coprecipitation	Urea	166 (0.5 C); 127 (20 C)	-	-	-	[53]
Porous NGA wrapped LFP nanoplates	Hydrothermal	Urea	155 (0.2 C); 78 (100 C)	89% (1000)	-	-	[54]
NG and LFP porous microspheres	Hydrothermal	EN	178 (0.1 C); 114 (10 C)	95% (300)	149.5 (0.1 C); 75 (10 C)	93% (300)	[66]

因此, NG 构成一个三维导电网络, 包覆单个  $\text{LiFePO}_4$  纳米片并连接单分散的  $\text{LiFePO}_4$  微球, 从而有效改善材料的电接触与导电性。该材料比表面积为  $54.8 \text{ m}^2/\text{g}$ , N 原子含量为 5.86at%, 含氮官能团中吡啶 N、氨基 N 和石墨化 N 含量分别为 27.26%、36.12% 和 36.62%。在 1 与 10 C 倍率下放电容量分别为 159.9 和 114 mAh/g, 且 1 C 循环 300 次后容量保持率为 95%, 表明多孔  $\text{LiFePO}_4/\text{NG}$  微球具有良好的电化学性能。

综上, 如表 1 所示, 用于  $\text{LiFePO}_4$  改性的氮掺杂纳米碳材料有无定形碳、碳纳米管或纳米纤维以及石墨烯等。尽管采用的氮源、合成方法以及形成的复合材料形貌结构迥异, 引入氮掺杂纳米碳材料均可显著提高  $\text{LiFePO}_4$  材料的电化学性能。与相应的未掺杂纳米碳材料比较, 掺杂后复合材料的放电比容量、高倍率性能以及循环稳定性均得到较大幅度的提升。因此, 采用氮掺杂纳米碳材料复合是一种进一步改善  $\text{LiFePO}_4$  电化学综合性能的有效途径。

### 3 结论与展望

氮掺杂可以调控无定形碳、碳纳米管或纳米纤维以及石墨烯等纳米碳材料的原子和电子结构, 提升其电子电导率, 同时在纳米碳材料表面引入含氮化学官能团, 增强碳材料亲水性与亲附性。氮掺杂纳米碳材料改性不仅可以增强  $\text{LiFePO}_4$  与纳米碳材料之间的结合强度与电接触, 极大地提升  $\text{LiFePO}_4$  的电子电导率, 而且还能调控  $\text{LiFePO}_4$  成核与结晶, 抑制  $\text{LiFePO}_4$  晶粒团聚结块, 改善锂离子扩散的动力学过程。与相应的未掺杂纳米碳材料比较, 复合氮掺杂纳米碳后  $\text{LiFePO}_4$  正极材料的比容量、倍率性能与循环稳定性等均得到较大幅度的提升, 在电动汽车动力电池领域具有良好的应用前景。

目前用于  $\text{LiFePO}_4$  改性的氮掺杂纳米碳材料以无定形碳为主, 新型碳材料如碳纳米管、石墨烯等相关的研究相对较少。虽然无定形碳具有导电性好、成本低、性质稳定等优点, 但其石墨化程度、导电性与厚度难以有效控制, 碳层太薄无法完全包覆活性物质, 太厚则会阻碍锂离子扩散并降低材料的体积能量密度。碳纳米管、石墨烯等新型碳材料具有独特的电子结构和物理化学性质, 深入研究新型氮掺杂纳米碳  $\text{LiFePO}_4$  复合材料的形成过程与嵌锂机制是重要的基础课题。

氮掺杂纳米碳与  $\text{LiFePO}_4$  复合材料的研究中, 不同类型含氮官能团对  $\text{LiFePO}_4$  材料性能改善的机制有待明确。此外, 其他诸如 B、P、S 等元素各具不同的掺杂特性, 已经展示出对其他电极材料性能的改进作

用。研究其他元素掺杂纳米碳, 以及双元素或多元素共掺杂纳米碳对  $\text{LiFePO}_4$  的改性有望起到良好的作用。

### 参考文献 References

- [1] Kennedy B, Patterson D, Camilleri S. *Journal of Power Sources*[J], 2000, 90(2): 156
- [2] Scrosati B, Hassoun J, Sun Y K. *Energy & Environmental Science*[J], 2011, 4(9): 3287
- [3] Fergus J W. *Journal of Power Sources*[J], 2010, 195(4): 939
- [4] Liang Feng(梁 风), Dai Yongnian(戴永年), Yi Huihua(易惠华) et al. *Progress in Chemistry*(化学进展)[J], 2008, 20(10): 1606
- [5] Wang Y, He P, Zhou H. *Energy & Environmental Science*[J], 2011, 4(3): 805
- [6] Zhang Kun(张 琨), Deng Xiaochuan(邓小川), Wang Lianliang(王连亮) et al. *Inorganic Chemicals Industry*(无机盐工业)[J], 2008, 40(9): 4
- [7] Zhou Y K, Wang J, Hu Y Y et al. *Chemical Communications*[J], 2010, 46(38): 7151
- [8] Vu A, Qian Y, Stein A. *Advanced Energy Materials*[J], 2012, 2(9): 1056
- [9] Yu F, Ge S G, Li B et al. *Current Inorganic Chemistry*[J], 2012, 2(2): 194
- [10] Ban C, Yin W J, Tang H et al. *Advanced Energy Materials*[J], 2012, 2(8): 1028
- [11] Ge Y, Yan X, Liu J et al. *Electrochimica Acta*[J], 2010, 55(20): 5886
- [12] Ni J, Zhao Y, Chen J et al. *Electrochemistry Communications*[J], 2014(44): 4
- [13] Yang J L, Wang J J, Li X F et al. *Journal of Materials Chemistry*[J], 2012, 22(15): 7537
- [14] Hu Y S, Guo Y G, Dominko R et al. *Advanced Materials*[J], 2007, 19(15): 1963
- [15] Wu G, Zhou Y K, Shao Z P. *Applied Surface Science*[J], 2013, 283: 999
- [16] Yun Qiang(云 强), Zhou Yuan(周 园), Li Xiang(李 翔) et al. *Chinese Journal of Power Sources*(电源技术)[J], 2015, 39(7): 1525
- [17] Wei W, Guo L, Qiu X et al. *Rsc Advances*[J], 2015, 5: 37 830
- [18] Xue H, Zhao J, Wang T et al. *Rsc Advances*[J], 2014, 4: 39 400
- [19] Yang J, Wang J, Wang D et al. *Journal of Power Sources*[J], 2012, 208: 340
- [20] Mou Z G, Chen X Y, Du Y K et al. *Applied Surface Science*[J], 2011, 258(5): 1704
- [21] Khai T V, Han G N, Dong S K et al. *Chemical Engineering*

- Journal*[J], 2012, s211-212(47): 369
- [22] Ding Wei(丁 炜), Zhang Xue(张 雪), Li Li(李 莉) *et al. Journal of Electrochemistry*(电化学)[J], 2014, 20(5): 426
- [23] Zhi Y, Zhen Y, Guifa L *et al. ACS Nano*[J], 2011, 6(1): 205
- [24] Xu X, Zhou Y K, Lu J M *et al. Electrochimica Acta*[J], 2014, 120: 439
- [25] Wang J J, Sun X L. *Energy & Environmental Science*[J], 2015, 8(4): 1110
- [26] Zhou Y K, Xu X, Shan B *et al. Energy Storage Materials*[J], 2015(1): 103
- [27] Wang H B, Maiyalagan T, Wang X. *ACS Catalysis*[J], 2012, 2(5): 781
- [28] Xiong B, Zhou Y K, Zhao Y Y *et al. Carbon*[J], 2013, 52: 181
- [29] Wu Z S, Winter A, Chen L *et al. Adv Mater*[J], 2012, 24(37): 5130
- [30] Xu X, Zhou Y K, Yuan T *et al. Electrochimica Acta*[J], 2013, 112: 587
- [31] Yang J, Jo M R, Kang M *et al. Carbon*[J], 2014, 73: 106
- [32] Zhang S M, Chen S L. *Journal of Power Sources*[J], 2013, 240: 60
- [33] Liu X W, Wu Y, Yang Z Z *et al. Journal of Power Sources*[J], 2015, 293: 799
- [34] Lu J, Zhou Y, Tian X *et al. Applied Surface Science*[J], 2014, 317: 284
- [35] Xu X, Yuan T, Zhou Y *et al. International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2014, 39(28): 16 043
- [36] Xiong B, Zhou Y, O'hayre R *et al. Applied Surface Science* [J], 2013, 266(2): 433
- [37] Su F B, Poh C K, Chen J S *et al. Energy & Environmental Science*[J], 2011, 4(3): 717
- [38] Zhang S G, Miran M S, Ikoma A *et al. Journal of the American Chemical Society*[J], 2014, 136(5): 1690
- [39] Wang K, Zhao N, Lei S *et al. Electrochimica Acta*[J], 2015, 166: 1
- [40] Sun C L, Chen L C, Su M C *et al. Chemistry of Materials*[J], 2005, 17(17): 3749
- [41] Reddy A L, Srivastava A, Gowda S R *et al. ACS Nano*[J], 2010, 4(11): 6337
- [42] Bulusheva L G, Okotrub A V, Kurennya A G *et al. Carbon*[J], 2011, 49(12): 4013
- [43] Huang S Z, Li Y, Feng Y *et al. Journal of Materials Chemistry A*[J], 2015(3): 23 095
- [44] Deng Y, Xie Y, Zou K *et al. Journal of Materials Chemistry A*[J], 2016, 4(4): 1144
- [45] Fellinger T P, Su D S, Engenhorst M *et al. Journal of Materials Chemistry*[J], 2012, 22(45): 23 996
- [46] Guo D C. *Energy & Environmental Science*[J], 2012, 6(2): 652
- [47] Gao S, Zhao Q, Shao Z *et al. Journal of Materials Chemistry A*[J], 2014, 2(10): 3317
- [48] Wei L, Sevilla M, Fuertes A B *et al. Advanced Functional Materials*[J], 2012, 22(4): 827
- [49] Popovic J, Demir-Cakan R, Tornow J *et al. Small*[J], 2011, 7(8): 1127
- [50] Yoon S, Liao C, Sun X G *et al. Journal of Materials Chemistry*[J], 2012, 22(11): 4611
- [51] Zhang J L, Nie N, Liu Y *et al. ACS Appl Mater Interfaces*[J], 2015, 7(36): 20 134
- [52] Wang F, Zhang Y, Luo L *et al. Ionics*[J], 2016, 22(3): 333
- [53] Jegal J P, Kim K C, Kim M S *et al. Journal of Materials Chemistry A*[J], 2014, 2(25): 9594
- [54] Wang B, Abdulla W A, Wang D *et al. Energy & Environmental Science*[J], 2015, 8(3): 869
- [55] Avci E, Mazman M, Uzun D *et al. Journal of Power Sources*[J], 2013, 240: 328
- [56] Cheng F, Wang S, Lu A-H *et al. Journal of Power Sources*[J], 2013, 229: 249
- [57] Chen S L, Tang Q L, Chen X H *et al. New Journal of Chemistry* [J], 2015, 39(12): 9782
- [58] Zhang B, Yuan X B, Li H *et al. Journal of Alloys and Compounds*[J], 2015, 627: 13
- [59] Zhang K, Lee J T, Li P *et al. Nano Letters*[J], 2015, 15(10): 6756
- [60] Han B, Meng X, Ma L *et al. Ceramics International*[J], 2016, 42(2): 2789
- [61] Liu Y Y, Gu J J, Zhang J L *et al. Journal of Power Sources*[J], 2016, 304: 42
- [62] Zhang Y, Huang Y D, Wang X C *et al. Journal of Power Sources*[J], 2016, 305: 122
- [63] Wang L J. *China Patent*, CN 101325258 A[P]. 2008
- [64] Tu X F, Zhou Y K, Tian X H *et al. Electrochimica Acta*[J], 2016, 222: 64
- [65] Tu X F, Zhou Y K, Song Y J *et al. Applied Surface Science*[J], 2017, 400: 329
- [66] Zhou Y K, Lu J M, Deng C J *et al. Journal of Materials Chemistry A*[J], 2016, 4: 12 065



## Research Progress of Nitrogen-Doped Nanocarbon Modified $\text{LiFePO}_4$ Positive Electrode Materials

Lu Jiming, Zhou Yingke, Tian Xiaohui

(The State Key Laboratory of Refractories and Metallurgy, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, China)

**Abstract:** Lithium-ion batteries (LIBs) are efficient and clean energy storage devices, which offer widely promising applications for consumer electronic products, energy storage facilities and electric vehicles, and have great significance to optimize the energy structure and relieve the energy crisis and environmental pollution. Olivine-type  $\text{LiFePO}_4$  is one of the most promising positive electrode materials for LIBs. However, the intrinsically low electronic conductivity and lithium-ion diffusion velocity result in poor performance of  $\text{LiFePO}_4$  and hinder its large-scale application for power type LIBs. Nanocarbon materials, especially the nitrogen-doped amorphous carbon, carbon nanotube and graphene, present many merits such as high electronic conductivity, large specific surface area, superior chemical affinity and good thermal or chemical stability, which demonstrate unique advantages to improve the electrochemical performances of  $\text{LiFePO}_4$ . In this review, the research progresses of the nitrogen-doped nanocarbon modified  $\text{LiFePO}_4$  materials have been summarized from the aspects of doping method, morphology and structure, electrochemical performance, and the future developments of the doped nanocarbon modified  $\text{LiFePO}_4$  materials are outlook.

**Key words:**  $\text{LiFePO}_4$ ; nitrogen doping; nanocarbon materials

---

Corresponding author: Zhou Yingke, Ph. D., Professor, The State Key Laboratory of Refractories and Metallurgy, College of Materials and Metallurgy, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, P. R. China, E-mail: zhoyk888@hotmail.com