

# 可用于航空锂电池正极材料 $\text{LiFePO}_4$ 氮掺杂碳包覆改性研究

陈名华<sup>1</sup>, 寇开昌<sup>1</sup>, 董俊<sup>2</sup>, 涂明武<sup>2</sup>, 杜晓伟<sup>2</sup>

(1. 西北工业大学理学院应用化学系, 西安, 710072; 2. 空军工程大学航空机务士官学校, 河南信阳, 464000)

**摘要** 以二氰二胺为氮掺杂剂, 采用溶胶凝胶法制备了氮掺杂碳包覆  $\text{LiFePO}_4$  的复合材料, 并且分析了氮掺杂量对电极材料结构与性能的影响。研究表明, 柠檬酸和二氰二胺在高温下的原位分解使合成的  $\text{LiFePO}_4$  颗粒表面包覆了一层氮掺杂的碳膜, 有效的增加了各颗粒间的电接触, 改善了  $\text{LiFePO}_4$  的电化学性能。当氮掺杂量为 0.35 wt% 时,  $\text{LiFePO}_4@N_{0.35\%}\text{C}$  样品具有最优良的电化学性能。在 2.5~4.2 V 的电压范围内, 电极材料在 0.1 C 倍率下的首次放电比容量达到 157.2 mAh/g, 经过 30 个循环后放电容量基本不变。

**关键词** 航空锂电池;  $\text{LiFePO}_4$  氮掺杂; 碳包覆

**DOI** 10.3969/j.issn.1009-3516.2017.06.011

**中图分类号** V242 **文献标志码** A **文章编号** 1009-3516(2017)06-0064-06

## A Modification Study of the N-doped Carbon-coated $\text{LiFePO}_4$ Cathode Material for Aeronautics Lithium-Ion Battery

CHEN Minghua<sup>1</sup>, KOU Kaichang<sup>1</sup>, DONG Jun<sup>2</sup>, TU Mingwu<sup>2</sup>, DU Xiaowei<sup>2</sup>

(1. Applied Chemistry Department of Northwestern Polytechnical University XI'an 710072, China;  
2. Air Technical Sergeant School, Air Force Engineering University, Xinyang 464000, Henan, China)

**Abstract:** The N-doped carbon-coated  $\text{LiFePO}_4$  composite is prepared by the sol-gel method taking  $\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_4$  as the nitrogen source. Meanwhile, the effect of nitrogen contents on the structure and property of  $\text{LiFePO}_4@C$  is investigated. The obtained results show that the citric acid and  $\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_4$  decompose in-situ forming a N-doped carbon layer covering the surface of  $\text{LiFePO}_4$  particles during the sintering process, effectively enhance the electronic contact between the  $\text{LiFePO}_4$  particles, and improve the electrochemical performance of  $\text{LiFePO}_4$  electrode material. When the nitrogen content in  $\text{LiFePO}_4@NC$  is 0.35 wt%, the corresponding electrode exhibits the best electrochemical performance. The initial discharge capacity of  $\text{LiFePO}_4@N_{0.35\%}\text{C}$  reaches 157.2 mAh/g at 0.1 C between 2.5 V and 4.2 V, and this capacity almost remains unchanged after 30 cycles.

**Key words:** aeronautics lithium-ion battery;  $\text{LiFePO}_4$ ; N-doped; carbon-coated

收稿日期: 2017-06-20

基金项目: 国家自然科学基金(21673182)

作者简介: 陈名华(1975—), 男, 湖北咸宁人, 博士生, 主要从事锂离子电池正极材料研究. E-mail: credit6@163.com

**引用格式:** 陈名华, 寇开昌, 董俊, 等. 可用于航空锂电池正极材料  $\text{LiFePO}_4$  氮掺杂碳包覆改性研究 [J]. 空军工程大学学报(自然科学版), 2017, 18(6): 64-69. CHEN Minghua, KOU Kaichang, DONG Jun, et al. A Modification Study of the N-doped Carbon-coated  $\text{LiFePO}_4$  Cathode Material for Aeronautics Lithium-Ion Battery [J]. Journal of Air Force Engineering University (Natural Science Edition), 2017, 18(6): 64-69.

目前,航空领域飞机的电源系统主要包括主电源、辅助电源、应急电源和二次电源等,并大量采用镉镍电池,由于其体积大、重量大、蓄电量和充电电流不足、放电慢等缺点严重制约了航空领域的快速发展,而高性能循环寿命长的锂电池出现,既能满足新一代多电飞机对电源的需求,又减轻了飞机重量,成为现代飞机电源系统的最佳选择,如波音 787 上就首次采用锂电池作为主电池和辅助动力装置电池,F35 飞机上也应用了锂电池。随着锂离子容量逐渐增加,其散热性和稳定性变差,更易发生热失控现象,安全问题已成为制约大容量高功率锂离子电池在航空领域应用发展的最大瓶颈<sup>[1]</sup>。

实现锂离子电池安全性的关键在于电极和电解质等材料性能的改善,特别是正极材料。而自 Padhi 课题组<sup>[2]</sup>于 1997 年发现  $\text{LiFePO}_4$  能用来作为锂离子电池的正极材料以来,因  $\text{LiFePO}_4$  具有安全性高、循环性能好、价格低廉、对环境无毒、可逆性好及倍率等优点<sup>[3-4]</sup>,被认为是一种很有前途的正极材料,成为了科研人员研究的热点。但  $\text{LiFePO}_4$  的电子电导率和锂离子扩散速率较低,导致大电流充放电时其容量衰减很快,难以满足实际应用的需要,一般可通过控制粒径、碳包覆或金属离子掺杂等方法来改善  $\text{LiFePO}_4$  的导电性能和高倍率充放电性能。

采用合适的制备方法合成纳米级  $\text{LiFePO}_4$  颗粒或对材料进行表面碳包覆都可以在一定程度上提高  $\text{LiFePO}_4$  的电化学性能。但对  $\text{LiFePO}_4$  进行单纯的表面碳包覆改性后,在高倍率充放电条件下,若电极表面的电荷分布不均匀将会降低活性物质的利用效率,需要进一步进行提高和改善。而有研究表明,在  $\text{LiFePO}_4$  电极表面沉积碳和氮元素可以形成

一个优良的连续电子导电层,从而能够有效的改善材料的倍率性能。掺杂的氮元素能够形成非本征及无序的碳结构,提高碳材料的电化学活性,进而改善了电极材料的储锂性能<sup>[5]</sup>。为得到电化学性能较好的  $\text{LiFePO}_4$  材料,本文采用  $\text{CH}_3\text{COOLi} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  和柠檬酸( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ )为初始原料,以二氰二胺( $\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_4$ )为氮掺杂剂,合成了  $\text{LiFePO}_4@ \text{NC}$  复合材料,对样品进行结构和形貌表征,并将制备的电极材料组装成扣式电池,测试其倍率及循环寿命等电化学性能。

## 1 实验部分

### 1.1 材料合成

氮掺杂碳包覆改性  $\text{LiFePO}_4$  电极材料通过溶胶凝胶法制备得到,其合成工艺流程见图 1。具体操作步骤如下:首先将作为螯合剂、还原剂和碳源的  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$  溶于一定量的去离子水中,在磁力搅拌的作用下形成均匀的溶液;称取不同掺杂量的  $\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_4$  加入到  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$  溶液中;取等摩尔比例的  $\text{CH}_3\text{COOLi} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  和  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  添加到上述溶液中,并在搅拌器中搅拌 2 h 得到均一的混合溶液;然后在搅拌作用下将溶液加热到  $80^\circ\text{C}$  使多余的水分缓慢蒸发,直至形成干凝胶;将干凝胶放到真空干燥箱中于  $100^\circ\text{C}$  下烘干 24 h;最后将前驱体转移到充满氩氢混合器(5%  $\text{H}_2$ )的管式炉中于  $700^\circ\text{C}$  温度下保温 12 h,自然冷却到室温得到不同氮掺杂碳包覆改性  $\text{LiFePO}_4$  材料,为方便对比,采用同样步骤合成  $\text{LiFePO}_4@ \text{C}$  样品材料。

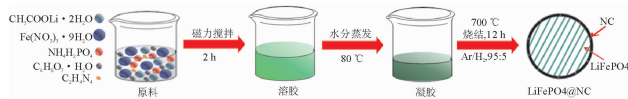


图 1 溶胶凝胶法制备氮掺杂碳包覆  $\text{LiFePO}_4$  复合材料的流程图

Fig. 1 Schematic illustration of the synthesis of N-doped carbon-coated  $\text{LiFePO}_4$  composite by using the sol-gel method

### 1.2 材料表征

X 射线衍射 (XRD) 分析在 Rigaku-D/MAX-2550PC 型 X 射线粉末衍射仪上进行;拉曼光谱 (Raman) 分析在英国雷尼绍 Renishaw inVia 显微拉曼光谱仪上进行;X-射线光电子能谱 (XPS) 分析在赛默飞世尔科技公司 ESCALAB250 型 Mg Kα 辐射源进行;扫描电子显微镜 (SEM) 和能量转换色散 (EDS) 分析在荷兰 Philips 的 XL30ESEM-TMP 型扫描电镜进行;透射电镜 (TEM) 分析在日本 JEOL 公司的型号为 JEM-2110 透射电镜上进行。

### 1.3 电池组装与测试

将  $\text{LiFePO}_4$ 、乙炔黑和聚偏氟乙烯按 85:10:5 的质量比称量,并在玛瑙研钵中混合均匀,研磨过程中滴加适量的 N-甲基吡咯烷酮溶剂。混匀并涂抹在铝箔上,于  $120^\circ\text{C}$  的真空干燥箱中干燥 12 h。最后用辊压机将极片压成薄片,打出直径为 14 mm 的圆形正极片。在充满氩气的手套箱中,以制备的电极片为正极,以金属锂为负极,以聚丙烯微孔膜 Celgard-2400 为隔膜,以 1 mol/L  $\text{LiPF}_6$  的碳酸乙烯酯 + 碳酸二乙酯 (1:1, 体积比) 溶液为电解液,组装成

CR2032型扣式实验用电池。采用武汉金诺电子有限公司生产的Land电池测试系统进行充放电性能测试。充放电电压范围为2.5~4.2 V。

交流阻抗测试(EIS)实验采用上海辰华仪器公司生产的CHI660D电化学工作站进行测试,实验中交流阻抗测定的工作频率设定为100~100 kHz,扫面步频为5 mV。

## 2 结果与讨论

### 2.1 SEM、EDS分析

对实验合成的4种不同氮掺杂的样品进行能谱分析,发现4种样品中的碳含量均稳定在3.0 wt%附近,而氮元素在样品中的含量分别为0.21 wt%、0.35 wt%、0.43 wt%、0.54 wt%,将它们分别命名为 $\text{LiFePO}_4@N_{0.21}\text{C}$ 、 $\text{LiFePO}_4@N_{0.35}\text{C}$ 、 $\text{LiFePO}_4@N_{0.43}\text{C}$ 和 $\text{LiFePO}_4@N_{0.54}\text{C}$ ,并进行形貌分析。图2是不同氮含量掺杂碳包覆 $\text{LiFePO}_4$ 材料的SEM图。根据SEM观察可知,4个不同样品的颗粒尺寸均在70~190 nm范围内,具有近似球状的颗粒形貌,其中氮含量为0.35 wt%的样品颗粒大小最均匀,表面积大。说明氮元素的掺杂对产物的颗粒大小及形貌均没有产生影响。

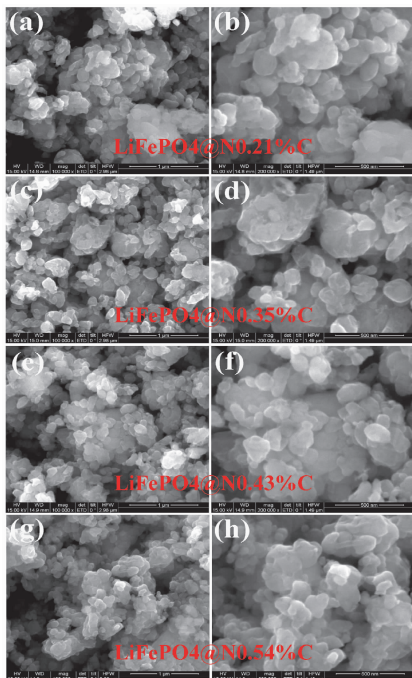


图2 氮掺杂碳包覆 $\text{LiFePO}_4$ 材料的SEM图  
Fig. 2 SEM images of the N-doped carbon-coated  $\text{LiFePO}_4$  composites

图3为 $\text{LiFePO}_4@N_{0.35}\text{C}$ 样品的EDS能谱图。可以看到,Fe、P、O和C元素均匀的分布在 $\text{LiFePO}_4@N_{0.35}\text{C}$ 复合材料中,掺杂的N元素虽然

含量较低,但仍然呈现均匀分布的状态,这进一步证明了电极材料中碳和的存在。由于Li元素特征X射线的能量太小,探测器检测不到,因此不能在能谱中体现出来。

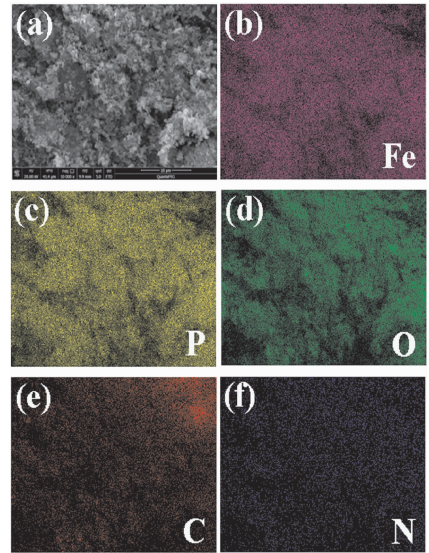


图3  $\text{LiFePO}_4@N_{0.35}\text{C}$ 样品的EDS能谱图  
Fig. 3 EDS mapping images of  $\text{LiFePO}_4@N_{0.35}\text{C}$  sample

### 2.2 TEM分析

为了进一步研究氮掺杂碳膜在 $\text{LiFePO}_4$ 表面的包覆形式,对样品进行了高分辨透射电镜分析(HRTEM),结果见图4。由图可看出,不同氮掺杂量样品的颗粒表面均附着了一层薄薄的无定型碳,碳膜包覆于 $\text{LiFePO}_4$ 颗粒的表面并能够在颗粒之间形成连通网络。从图分析可知,包覆的氮掺杂碳膜的厚度大约为4 nm,这种无定型的导电膜将有助于提高颗粒表面和颗粒之间的电子传输能力,因此可以改善电极材料的导电性能<sup>[6-8]</sup>。

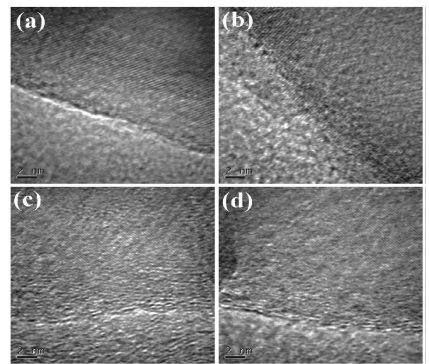


图4 氮掺杂碳包覆 $\text{LiFePO}_4$ 复合材料的HRTEM图  
Fig. 4 HRTEM images of the N-doped carbon-coated  $\text{LiFePO}_4$  composites

### 2.3 XRD、Raman分析

图5(a)分别为不同氮掺杂量的 $\text{LiFePO}_4@NC$ 复合材料的XRD图谱。由图5(a)可知,4个样品的



XRD 谱峰均与标准  $\text{LiFePO}_4$  的谱峰是一致的,没有发现明显的杂质峰。同时,所有样品的 XRD 谱峰都非常尖锐,说明采用溶胶凝胶法合成的氮掺杂碳包覆  $\text{LiFePO}_4$  样品的结晶性很好,为单一橄榄石结构,少量氮元素的掺杂对  $\text{LiFePO}_4$  的晶体结构没有什么影响,与资料报道的结果是一致的<sup>[9-10]</sup>。图 5 (b) 为  $\text{LiFePO}_4 @\text{NC}$  产物的拉曼光谱图。在 1 347  $\text{cm}^{-1}$  及 1 580  $\text{cm}^{-1}$  附近的峰为碳的特征峰<sup>[11-12]</sup>。从图 5 (b) 中可以看出,4 个样品均具有很强的 D 峰和 G 峰,其中  $\text{LiFePO}_4 @\text{N}_{0.21\%}\text{C}$ 、 $\text{LiFePO}_4 @\text{N}_{0.35\%}\text{C}$ 、 $\text{LiFePO}_4 @\text{N}_{0.43\%}\text{C}$  以及  $\text{LiFePO}_4 @\text{N}_{0.54\%}\text{C}$  样品的  $I_D/I_G$  强度比分别为 1.02、1.03、1.06 和 1.10。较大的  $I_D/I_G$  值表明,复合材料中的碳材料的结构具有较多的缺陷,这说明氮掺杂越多,碳材料缺陷越多。

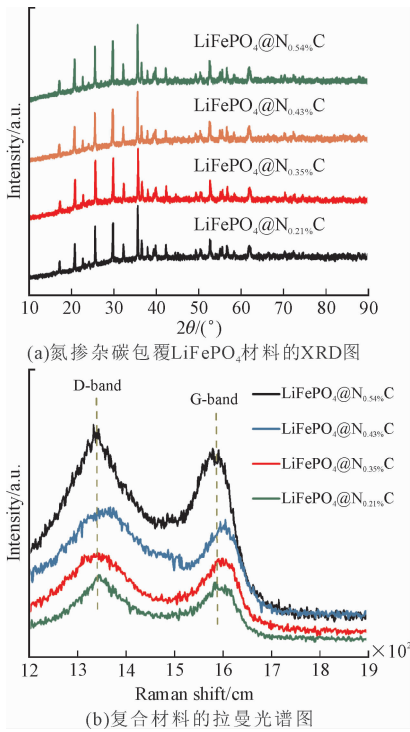


图 5 XRD 图谱  
Fig. 5 Atlas of XRD

### 2.4 XPS 分析

图 6 的(a)、(b)、(c)为  $\text{LiFePO}_4 @\text{N}_{0.35\%}\text{C}$  样品的 XPS 图谱以及 C1s、N1s 的 XPS 谱峰图。图 6 中样品的 XPS 曲线上除了有 Li1s、Fe2p、P2p、O1s 等  $\text{LiFePO}_4$  的特征峰外,在 285.1 eV 附近有 C1s 特征峰<sup>[13-14]</sup> 及 398.6 eV 附近的 N1s 特征峰<sup>[15-17]</sup>,进一步证明了  $\text{LiFePO}_4 @\text{N}_{0.35\%}\text{C}$  样品中确实有碳和氮元素存在,碳和氮元素实现了对  $\text{LiFePO}_4$  进行了包覆改性。

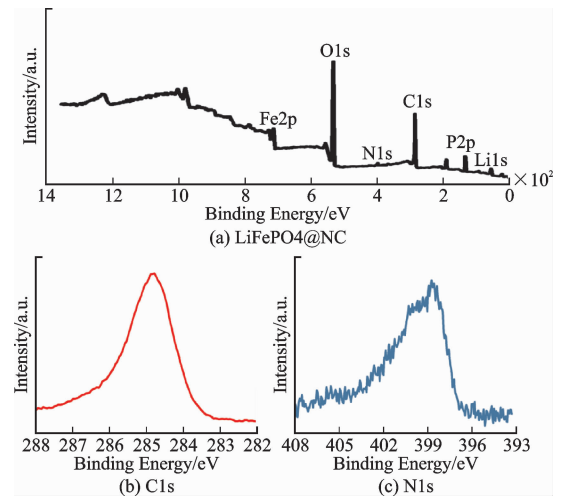


图 6  $\text{LiFePO}_4 @\text{N}_{0.35\%}\text{C}$  样品的 XPS 曲线图  
Fig. 6 XPS curves of  $\text{LiFePO}_4 @\text{N}_{0.35\%}\text{C}$  sample

### 2.5 电化学性能分析

图 7 为不同氮掺杂量的  $\text{LiFePO}_4 @\text{NC}$  复合材料在 0.1C 倍率下的首次充放电曲线及循环性能图。4 种样品均具有较平坦的充放电平台,其中材料的放电平台趋于 3.4 V,接近理论值,这是由  $\text{Li}^+$  在  $\text{LiFePO}_4$  结构中脱出和嵌入发生的两相反应造成的<sup>[18]</sup>。4 种样品中,掺杂量为 0.35 wt% 时,所得  $\text{LiFePO}_4 @\text{NC}$  复合材料具有最高放电比容量,其值达到 157.2  $\text{mAh/g}$ 。当氮掺杂量为 0.21 wt% 时,对应电极材料的比容量为 154.7  $\text{mAh/g}$ 。氮掺杂量逐渐增加到 0.43 wt% 和 0.54 wt% 时,复合材料的比容量成下降趋势,分别为 155.0  $\text{mAh/g}$  和 153.4  $\text{mAh/g}$ 。

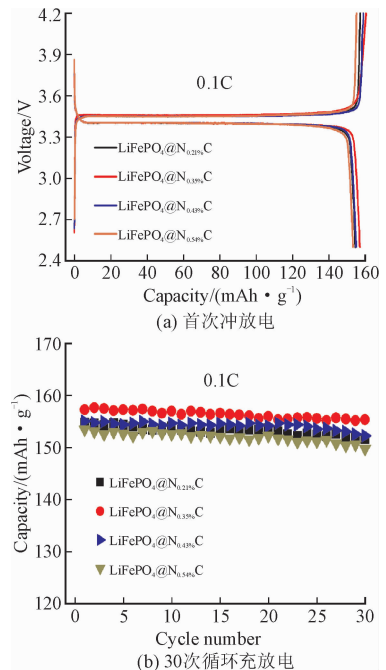


图 7 首次充放电曲线及循环稳定性  
Fig. 7 Initial charge-discharge curves and cycling stability

图 7(b)可知,0.1C 倍率下循环 30 次后,4 种  $\text{LiFePO}_4@\text{NC}$  电极材料依然保持较高的放电比容量,特别是 0.35 wt% 的样品,30 次循环后容量保持率达到 98.8%。而无氮掺杂的  $\text{LiFePO}_4@\text{C}$  样品材料的首次放电比容量为 144.7 mAh/g,30 个循环后,其容量保持率为 98.2%,说明氮掺杂的  $\text{LiFePO}_4@\text{C}$  复合材料电化学性能变好。

为深入研究氮掺杂碳包覆  $\text{LiFePO}_4$  电极材料的倍率性能,我们对其进行了不同倍率下的充放电循环测试,见图 8。图中不同氮掺杂量的电极材料在 0.2C 低倍率下的首次放电比容量相差不大,但随着倍率增加,材料的比容量差距逐渐变大。在 5C 倍率下充放电时, $\text{LiFePO}_4@N_{0.21\%}\text{C}$ 、 $\text{LiFePO}_4@N_{0.35\%}\text{C}$ 、 $\text{LiFePO}_4@N_{0.43\%}\text{C}$  和  $\text{LiFePO}_4@N_{0.54\%}\text{C}$  电极材料的首次放电比容量分别为 119.5、132.4、126.3 和 115.5 mAh/g。同时,虽然在不同倍率下各电极材料的首次放电比容量有所差别,但所有电极材料在各倍率下均具有较好的循环性能。而氮未掺杂的样品在 5C 高倍率下,其比容量仅为 108.7 mAh/g,说明掺杂的氮元素可进一步提高  $\text{LiFePO}_4@\text{C}$  电极材料的电化学性能,与文献结论<sup>[19-20]</sup>一致。其原因在于:锂电池在充放电过程中,锂离子都要经历一个扩散过程,当达到一定表面积时,锂离子扩散将对电化学行为起控制作用。因此,较小粒径和较大比表面积将有利于锂离子的脱出和嵌入,从而提高材料的电化学性能。而样品在烧结过程中生成的氮掺杂的碳膜具有阻碍原子扩散、抑制  $\text{LiFePO}_4$  晶粒长大的作用,细小的颗粒有利于  $\text{Li}^+$  的扩散,增加  $\text{Li}^+$  的扩散通量,减小  $\text{Li}^+$  的惰性区域,从而减少  $\text{Li}^+$  在放电时由非低电导率因素而引起的容量损失<sup>[21-22]</sup>。样品  $\text{LiFePO}_4@N_{0.35\%}\text{C}$  的粒径均匀,比表面积大,其电化学性能最好。

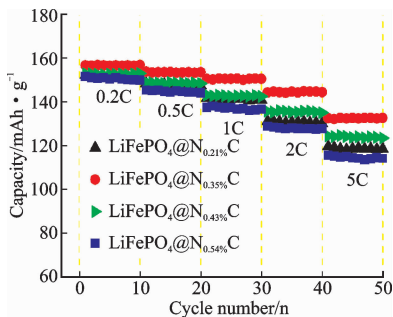


图 8 不同倍率下的循环性能

Fig. 8 Cycling performances at various current rates

图 9 是不同氮掺杂量对应的样品组装成模拟电池测试时的交流阻抗图。在交流阻抗测试之前,扣式电池现在 0.1 C 恒流充放电 3 次以确保稳定的负极 SEI 膜和正极表面膜的形成,以及电解液可以充

分地浸润电极活性物质。从图中可以看出,4 个样品的交流阻抗曲线十分相似,均由高频的半圆区和低频的斜线区两部分构成的。说明  $\text{LiFePO}_4@\text{NC}$  的充放电过程可以分为 2 个阶段:第一阶段是  $\text{Li}^+$  通过电解液的传输迁移到正极材料的表面,同时电子通过外电路传输到正极材料使正极表面保持电荷平衡,交流阻抗曲线中的圆弧在这一步形成;第二阶段是大量  $\text{Li}^+$  聚集在正极表面上,使正极材料表面与材料内部的  $\text{Li}^+$  浓度形成 1 个梯度,这个浓度梯度趋势  $\text{Li}^+$  从正极表面向内部扩散,曲线中的斜线部分代表了这一过程。等效电路如图 9 中所示,其中  $R_s$  为电解液电阻, $R_{ct}$  为电荷转移电阻,CPE 代表与  $R_{ct}$  相对应的常相位原件, $Z_w$  是与  $\text{Li}^+$  在  $\text{LiFePO}_4$  晶体中扩散相关的 Warburg 阻抗,高频区表示电荷传递的阻抗  $R_{ct}$ ,半圆的半径越大,电荷的传递就越困难,电性能也会随之变差<sup>[23]</sup>。显然,N 掺杂后,半圆的半径减小,样品电极的电荷转移电阻变小,说明氮掺杂有利于促进  $\text{LiFePO}_4$  颗粒表面与电解液之间的电荷传递,其中, $\text{LiFePO}_4@N_{0.35\%}\text{C}$  电极材料具有最小的  $R_{ct}$  值,非常有利于  $\text{Li}^+$  的扩散,其电化学性能最佳。

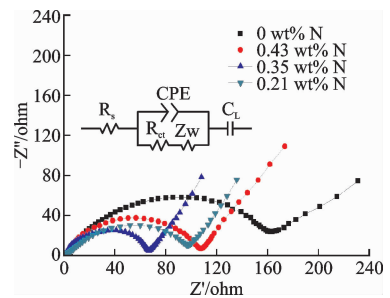


图 9 电极材料的电化学阻抗谱

Fig. 9 Nyquist plots of the electrode material

### 3 结论

1) SEM 和 TEM 测试结果表明,采用溶胶凝胶法合成的  $\text{LiFePO}_4@\text{NC}$  样品均为类似球形纳米颗粒,其平均粒径为 100 nm。在  $\text{LiFePO}_4@\text{NC}$  颗粒的表面成功包覆了一层厚度为 4 nm 的氮掺杂碳膜,这种无定型导电膜将有助于提高颗粒表面和颗粒之间电子传输能力,可以改善电极材料导电性能。

2) XRD 测试结果表明,以  $\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_4$  为氮掺杂剂制备的  $\text{LiFePO}_4@\text{NC}$  复合材料均为橄榄石型的  $\text{LiFePO}_4$ ,说明少量氮元素添加不影响  $\text{LiFePO}_4$  电极材料晶体结构。XPS 及 EDS 分析结果显示, $\text{LiFePO}_4@\text{NC}$  产物中确实有碳和氮的存在。

3) 电化学性能测试可以看出,当氮掺杂量为

0.35 wt%时,  $\text{LiFePO}_4$ @NC 电极材料具有最佳电化学性能。在 0.1C 倍率条件下,材料首次放电比容量达到 157.2 mAh/g,经 30 个循环后,容量保持率为 98.8%。掺杂后的电极材料优异电化学性能主要得益于氮掺杂碳膜促进了锂离子的扩散。

因此,该  $\text{LiFePO}_4$ @NC 纳米复合材料是一种具有航空应用前景的锂离子电池正极材料。

### 参考文献(References):

- [1] 邢广华. 民用航空锂离子电池的发展与应用研究 [J]. 科技创新与应用, 2016(2): 102-104.  
XING G H. The Study on Development and Application of Civil Aviation for Lithium-ion Batteries [J]. Innovation and Application of Science and Technology, 2016(2): 102-104. (in Chinese)
- [2] PADHI A K, NANJUNDASWAMY K S, GOODE-NOUGH J B. Effect of Structure on the  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  Redox Couple in Iron Phosphates [J]. Journal of The Electrochemical Society, 1997, 144: 1609-1613.
- [3] ZHAO D, FENG Y L, WANG Y G, XIA Y Y. Electrochemical Performance Comparison of  $\text{LiFePO}_4$  Supported by Various Carbon Materials [J]. Electrochimica Acta, 2013, 88: 632-638.
- [4] MIAO C, BAI P F, JIANG Q Q, et al. A Novel Synthesis and Characterization of  $\text{LiFePO}_4$  and  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  as a Cathode Material for Lithiumion Battery [J]. Journal of Power Sources, 2014, 246: 232-238.
- [5] PARAKNOWITSCH J P, THOMAS A. Doping Carbons Beyond Nitrogen: an Overview of Advanced Heteroatom Doped Carbons with Boron, Sulphur and Phosphorous for Energy Applications [J]. Energy & Environmental Science, 2013, 6: 2839-2855.
- [6] WANG J, SUN X. Understanding and Recent Development of Carbon Coating on  $\text{LiFePO}_4$  Cathode Materials for Lithiumion Batteries [J]. Energy & Environmental Science, 2012, 5: 5163-5185.
- [7] XUE H R, ZHAO J Q, WANG T, et al. Facile and Economical Synthesis for 'Plum Pudding'-Shaped Porous  $\text{LiFePO}_4$ /Carbon Composites for Lithiumion Batteries [J]. RSC Advances, 2014, 4: 39400-39407.
- [8] CHEN R R, WU Y X, KONG X Y. Monodisperse Porous  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  Microspheres Derived by Microwave-assisted Hydrothermal Process Combined with Carbothermal Reduction for High Power Lithiumion Batteries [J]. Journal of Power Sources, 2014, 258: 246-252.
- [9] HAN B, MENG X D, MA L, et al. Nitrogen-Doped Carbon Decorated  $\text{LiFePO}_4$  Composite Synthesized Via a Microwave Heating Route Using Polydopamine as Carbon-nitrogen Precursor [J]. Ceramics International, 2016, 42: 2789-2797.
- [10] CAO F, PAN G X, ZHANG Y J. Construction of Ultrathin N-doped Carbon Shell on  $\text{LiFePO}_4$  Spheres as Enhanced Cathode for Lithiumion Batteries [J]. Materials Research Bulletin, <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2017.03.064>.
- [11] KUDIN K, OZBAS B, SCHNIEPP H. Raman Spectra of Graphite Oxide and Functionalized Graphene Sheets [J]. Nano Letters, 2008, 8: 36-41.
- [12] JORIO A, FERREIRA E, NOUTINHO M. Measuring Disorder in Graphene with the G and D Bands [J]. Physica Status Solidi(b), 2010, 247: 2980-2982.
- [13] LAI L F, ZHU J X, LI Z G, et al.  $\text{Co}_3\text{O}_4$ /nitrogen Modified Graphene Electrode as Li-ion Battery Anode with High Reversible Capacity and Improved Initial Cycle Performance [J]. Nano Energy, 2014, 3: 134-143.
- [14] LONG D H, JEONG M G, LEE Y S, et al. Coating Lithium Titanate with Nitrogen-doped Carbon by Simple Refluxing for High-power Lithiumion Batteries [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2015, 7: 10250-10257.
- [15] ZHOU X S, WAN L J, GUO Y G. Binding  $\text{SnO}_2$  Nanocrystals in Nitrogen-doped Graphene Sheets as Anode Materials for Lithiumion Batteries [J]. Advanced Materials, 2013, 25: 2152-2157.
- [16] QIU Y C, LI W F, ZHAO W, et al. High-rate, Ultralong Cycle-life Lithium/Sulfur Batteries Enabled by Nitrogen-doped Graphene [J]. Nano Letters, 2014, 14: 4821-4827.
- [17] REN M M, YANG M Z, LIU W L, et al. Co-Modification of Nitrogen-Doped Graphene and Carbon on  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  Particles with Excellent Long-Term and High-Rate Performance for Lithium Storage [J]. Journal of Power Sources, 2016, 326: 313-321.
- [18] LIU C W, AN J, GUO R S, et al. Enhanced Electrochemical Performance of  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  Cathode Material Modified with Highly Conductive TiN [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2013, 563: 33-38.
- [19] YOON S, LIAO C, SUN X, et al. Conductive Surface Modification of  $\text{LiFePO}_4$  with Nitrogen-doped Carbon Layers for Lithiumion Batteries [J]. Journal of Materials Chemistry, 2012, 22: 4611-4614.
- [20] OH J, LEE J, HWANG T, et al. Dual Layer Coating Strategy Utilizing N-doped Carbon and Reduced Graphene Oxide for High-performance  $\text{LiFePO}_4$  Cathode Material [J]. Electrochimica Acta, 2017, 231: 85-93.
- [21] LIU Y, ZHANG M, LI Y, et al. Nano-sized  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  Composite with Core-shell Structure as Cathode Material for Lithiumion Battery [J]. Electrochimica Acta, 2015, 176: 689-693.
- [22] LIU Y Y, GU J J, ZHANG J L, et al. Controllable Synthesis of Nano-sized  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  via a High Shear Mixer Facilitated Hydrothermal Method for High Rate Li-Ion Batteries [J]. Electrochimica Acta, 2015, 173: 448-457.
- [23] TANG Y, YANG L, QIU Z, et al. Preparation and Electrochemical Lithium Storage of Flower-Like Spinell  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  Consisting of Nanosheets [J]. Electrochemistry Communications, 2008, 10: 1513-1516.