

氮掺杂碳层包覆磷酸锰铁锂正极材料的 制备及其性能提升机制

崔永朋¹, 郑淑欣², 王雅君¹, 邢 伟²

[1. 中国石油大学(北京) 新能源与材料学院 重质油全国重点实验室, 北京 102249; 2. 中国石油大学(华东) 材料科学与工程学院, 山东 青岛 266580]

摘要: 以葡萄糖为碳源、尿素为氮源, 将其与磷酸锰铁锂(LMFP)前驱体进行球磨, 制备了氮掺杂碳包覆的 LMFP 复合材料(N-C@LMFP)。采用 XRD、Raman、XPS、TEM 对 N-C@LMFP 进行了表征。通过循环伏安和电化学阻抗测试, 考察了氮掺杂量(即尿素中氮元素物质的量与葡萄糖中碳元素物质的量的百分数, 下同)对 N-C@LMFP 电极电化学性能的影响。探究了氮掺杂碳层对 LMFP 正极材料倍率性能的提升机制。结果表明, 氮掺杂量为 5% 的 5% N-C@LMFP 表现出最好的电化学性能, 放电比容量高达 133.6 mA·h/g, 在 5 C 下快速放电, 比容量仍可达 98.7 mA·h/g, 明显高于未氮掺杂改性的 C@LMFP。5% N-C@LMFP 在 1 C 下循环 300 圈后容量保留率为 95.3%, 优于 C@LMFP (93.9%), 表现出良好的循环稳定性。氮掺杂碳层与 LMFP 基体间的相互作用是增强电极材料结构稳定性和提高锂离子传输动力学的关键, 原因在于碳掺杂碳层与 LMFP 基体间形成的 N—Mn、N—Fe 等化学键可有效降低电极中的电荷转移电阻, 提升锂离子扩散系数。

关键词: 磷酸锰铁锂; 正极材料; 锂离子电池; 氮掺杂碳; 倍率性能; 有机电化学

中图分类号: TQ152; TM912 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2026) 05-1153-07

Preparation of nitrogen-doped carbon-coated lithium manganese iron phosphate cathode material and its performance improvement mechanism

CUI Yongpeng¹, ZHENG Shuxin², WANG Yajun¹, XING Wei²

[1. State Key Laboratory of Heavy Oil Processing, College of New Energy and Materials, China University of Petroleum (Beijing), Beijing 102249, China; 2. School of Materials Science and Engineering, China University of Petroleum (East China), Qingdao 266580, Shandong, China]

Abstract: A nitrogen-doped carbon-coated lithium iron manganese phosphate (LMFP) composite (N-C@LMFP) was synthesized from ball-milling glucose, as carbon source, and urea, as nitrogen source, with LMFP precursor, and characterized by XRD, Raman spectroscopy, XPS, and TEM. The effect of nitrogen doping content (that is, the percentage of the amount of substance of nitrogen in urea accounting for that of carbon in glucose, the same below) on the electrochemical performance of N-C@LMFP electrode was evaluated by cyclic voltammetry and electrochemical impedance spectroscopy, while the mechanism through which the nitrogen-doped carbon layer enhanced the rate capability of LMFP cathode material was also investigated. The results indicated that the 5% N-C@LMFP electrode with 5% nitrogen doping content exhibited the best electrochemical performance, achieving a discharge specific capacity of 133.6 mA·h/g. Even under a high discharge rate of 5 C, the specific capacity remained at 98.7 mA·h/g, significantly outperforming that of the undoped C@LMFP. Furthermore, after 300 cycles at 1 C, the 5% N-C@LMFP electrode exhibited a capacity retention rate of 95.3%, surpassing that of C@LMFP (93.9%), demonstrating enhanced cycling stability. The improved performance was attributed to the strong interaction between the nitrogen-doped carbon layer and the LMFP matrix. Specifically, chemical bonds such as N—Mn and N—Fe

收稿日期: 2025-06-07; 定用日期: 2025-07-17; DOI: 10.13550/j.jxhg.20250390

基金项目: 国家自然科学基金项目(22109178); 北京市科技新星计划项目(20240484570); 国家资助博士后研究人员计划项目(GZB20240847); 中国博士后科学基金项目(2024M753609)

作者简介: 崔永朋(1992—), 男, 博士, 副教授, 博士生导师, E-mail: yongpengcui@cup.edu.cn。

formed at the interface effectively reduced the charge transfer resistance and enhanced the lithium ion diffusion coefficient, thereby improving both structural stability and ion transport kinetics.

Key words: lithium manganese iron phosphate; cathode materials; lithium-ion batteries; N-doping carbon; rate performance; electro-organic chemistry

磷酸铁锂 (LFP) 电池的能量密度低, 不足以满足人们对高能量密度器件的追求^[1]。研究发现, 在 LFP 中用锰元素 (Mn) 替代部分铁元素 (Fe) 形成磷酸锰铁锂 (LMFP) 正极材料^[2-3], 可以提高正极的工作电压, 改善全电池能量密度低的问题。然而, 在 LMFP 正极材料的研发过程中, 较差的倍率性能一直是限制 LMFP 正极材料发展的痛点^[4-5]。

碳包覆可以构筑导电网络, 使电极表面形成快速的锂离子扩散通道, 从而提升倍率性能^[5]。在碳层中引入杂原子, 如氮、硫、磷等, 可以改变碳材料的费米能级, 改变碳层的电子云密度分布, 进一步改善导电性^[6]。FAN 等^[7]采用溶剂热法制备了具有氮掺杂碳包覆的 LMFP 正极材料, 提高了其电导率和锂离子扩散速率, 在 0.1 C 倍率下比容量高达 154.7 mA·h/g, 电流倍率提升到 5.0 C 时, 比容量仍保持在 110.0 mA·h/g; WANG 等^[8]采用喷雾干燥法成功制备了氮、碳共掺杂的 NC@LFP 材料, 显著提高了电极材料的倍率性能和循环稳定性, 在 0.1 C 电流倍率下, 经过 150 次循环后, 其比容量仍保持在 156 mA·h/g, 容量保持率为 86%。这些工作主要聚焦于探讨碳层自身结构、厚度、均匀性等因素对 LMFP 正极材料性能的影响, 在阐述碳层与基体间的关系时, 缺乏杂原子掺杂对两者间的作用效果及界面环境变化的相关讨论。

本文拟以葡萄糖为碳源、尿素为氮源, 与 LMFP 前驱体进行球磨, 制备氮掺杂碳包覆 LMFP 复合材料 (N-C@LMFP), 考察碳层中的氮掺杂量 (即尿素中氮元素物质的量与葡萄糖中碳元素物质的量的百分数, 下同) 对 N-C@LMFP 复合材料性能的影响, 探究氮掺杂碳层对 LMFP 正极材料倍率性能的提升机制, 以期阐述碳层与基体间的关系提供参考。

1 实验部分

1.1 材料、试剂与仪器

聚偏二氟乙烯 (PVDF), 国药集团化学试剂有限公司; 导电炭黑, 江苏先丰纳米材料科技有限公司; 锂片和 Celgard 2500 型号玻璃纤维隔膜, 东莞市科路得实验器材科技有限公司; 电解液 [浓度为 1.0 mol/L 的六氟磷锂 (LiPF_6) 溶液, 将 LiPF_6 溶解在质量比为 3 : 7 的碳酸乙烯酯 (EC) /碳酸二乙酯 (EMC) 中], 东莞市科路得新能源科技有限公司。

一水合氢氧化锂 ($\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$), 分析纯, 上海麦克林生化科技股份有限公司; 七水合硫酸亚铁 ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)、一水合硫酸锰 ($\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$)、葡萄糖 ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$)、尿素 ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$)、无水乙醇 ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$), 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司; 磷酸 (H_3PO_4 , 质量分数 85%)、聚乙烯吡咯烷酮 (PVP-8000)、N-甲基吡咯烷酮 (NMP), 分析纯, 上海阿拉丁生化科技股份有限公司。

XRD-700 型 X 射线多晶衍射分析仪 (XRD), 日本 Shimadzu 公司; FEI Talos F200 型透射电子显微镜 (TEM), 美国 FEI 公司; LabRAM HR Evolution 型原位共聚焦显微拉曼光谱仪 (Raman), 法国 Horiba 公司; EscaLab Xi+型 X 射线光电子能谱仪 (XPS), 美国 Thermo Fisher Scientific 公司; EUROSTAR 20 型搅拌机, 艾卡(广州)仪器设备有限公司; CT2001A 型蓝电测试系统, 武汉市蓝电电子股份有限公司; CHI600F 辰华工作站, 上海辰华仪器有限公司。

1.2 方法

1.2.1 LMFP 前驱体制备

首先, 将 6.71 g (0.16 mol) $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 溶解在 80 mL 去离子水中, 记为溶液 A; 将 6.11 g (62.35 mmol) H_3PO_4 溶解在 27 mL 去离子水中, 记为溶液 B; 将 5.37 g (31.77 mmol) $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 5.89 g (21.19 mmol) $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 一并溶解在 53 mL 去离子水中, 记为溶液 C, 期间通入氮气防止氧化。然后, 通过蠕动泵 (25 r/min) 将溶液 B 转移到溶液 A 中并保持搅拌, 生成 Li_3PO_4 白色沉淀, 并在氮气保护下, 通过蠕动泵将溶液 C 转移至 Li_3PO_4 白色沉淀中, 继续保持搅拌。最后, 将混合体系转移至 250 mL 高压反应釜中, 密封好釜盖, 置于 180 °C 烘箱中, 反应 3 h, 冷却至室温后取出, 抽滤, 用去离子水洗涤 3 次, 将滤饼于 80 °C 烘箱中干燥 12 h, 研磨均匀后, 得到约 8.80 g 粉末状 LMFP 前驱体, 备用。

1.2.2 N-C@LMFP 制备

首先, 将 1.50 g LMFP 前驱体与 375 mg (2.08 mmol) 葡萄糖混合均匀, 再按照氮掺杂量为 5% 加入 18.62 mg (0.31 mmol) 尿素作为氮源, 混合均匀后加入 20 mL 无水乙醇中进行球磨, 在 480 r/min 下球磨 6 h。结束后, 取出浆料, 于 80 °C 烘箱中干燥 12 h, 然后放入管式炉中, 于 650 °C 焙烧 6 h, 得到粉末状 N-C@LMFP, 记为 5% N-C@LMFP。

按照 5% N-C@LMFP 的制备方法和步骤, 调整氮掺杂量分别为 3%、7%, 制备的 N-C@LMFP 分别记为 3% N-C@LMFP、7% N-C@LMFP。

按照 5% NC@LMFP 的制备方法和步骤, 不加入尿素, 制得碳包覆 LMFP 正极材料, 记为 C@LMFP。N-C@LMFP 的制备流程示意图如图 1 所示。

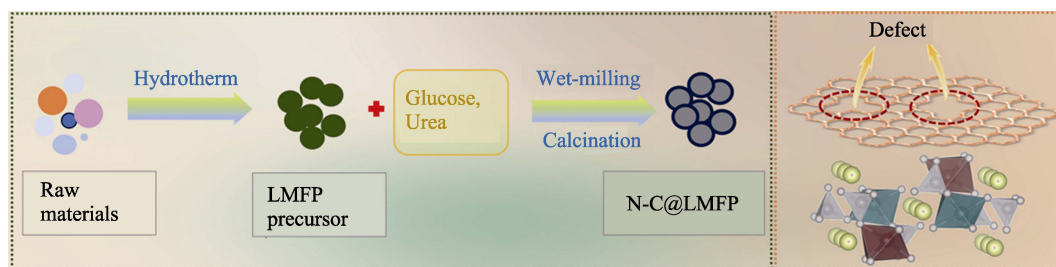


图 1 N-C@LMFP 制备流程示意图

Fig. 1 Schematic diagram of preparation process of N-C@LMFP

1.3 结构表征与性能测试

TEM 测试: 工作电压 200 kV, 分辨率 0.24 nm。放大倍数 $(0.5 \sim 1.0) \times 10^6$ 倍, 加速电压 200 kV, 点分辨率 0.19 nm, 线分辨率 0.1 nm, 最小束斑尺寸 0.2 nm, 使用 Digital Micrograph 软件进行数据分析。

XPS 测试: Al K_{α} 射线源 ($h\nu=1486.68$ eV), 工作电压 12 kV, 灯丝电流 11 mA, 真空度 8×10^{-10} Pa, 并以 C 1s (284.8 eV) 为基准对数据进行校正, 使用 Advantage 软件进行能谱分析。

XRD 测试: 靶材 Cu, 管电压 40 kV, 管电流 40 mA, K_{α} 射线, $\lambda=0.1541$ nm, 扫描速率 $10 (^{\circ})/\text{min}$, 扫描范围 $10^{\circ} \sim 80^{\circ}$ 。

Raman 测试: 激发波长 532 nm, 拉曼位移范围 $800 \sim 1900 \text{ cm}^{-1}$ 。

1.4 电化学性能测试

将 8.0 mg 活性材料、1.0 mg 导电炭黑、1.0 mg PVDF 黏结剂按照质量比 8 : 1 : 1 分散到 20.0 μL NMP 中, 连续搅拌 12 h 使其混合均匀得到浆料。将上述浆料用涂覆机均匀地涂覆在铝箔集流体上, 于 80°C 烘干后切割成直径为 12 mm 的电极片 (CR2032 纽扣电池规格)。

以锂片为对电极和参比电极、Celgard 2500 型号玻璃纤维为隔膜、浓度 1.0 mol/L 的 LiPF_6 EC/EMC 为电解液, 在手套箱中组装 CR2032 纽扣电池。使用蓝电测试系统在 2.5~4.5 V 电势窗口下测试电池的充放电、倍率、循环稳定性。使用上海辰华工作站测试电池循环伏安曲线 (CV, $0.1 \sim 1 \text{ mV/s}$, 2.5~4.5 V) 和电化学阻抗图谱 (EIS, $1 \times 10^{-2} \sim 1 \times 10^5 \text{ Hz}$)。所有电化学测试均是在室温下进行的。

2 结果与讨论

2.1 表征结果分析

2.1.1 XRD

图 2 为 N-C@LMFP 和 C@LMFP 的 XRD 谱图。可以看出, N-C@LMFP 和 C@LMFP 均表现出尖锐的

LMFP 特征峰 (PDF#13-0336), 在 $2\theta=17.305^{\circ}$ 、 20.835° 、 25.651° 、 29.655° 、 35.437° 和 52.228° 位置处的特征峰分别代表 LMFP 的 (200)、(101)、(111)、(211)、(311) 和 (222) 晶面。同时, 采用 N-C@LMFP 没有观察到杂峰的存在, 依然保持与 C@LMFP 相同的晶体结构。

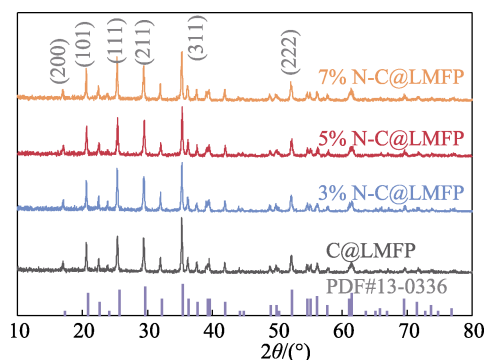


图 2 N-C@LMFP 和 C@LMFP 的 XRD 谱图

Fig. 2 XRD patterns of N-C@LMFP and C@LMFP

2.1.2 Raman

图 3 为 N-C@LMFP 和 C@LMFP 的 Raman 谱图。

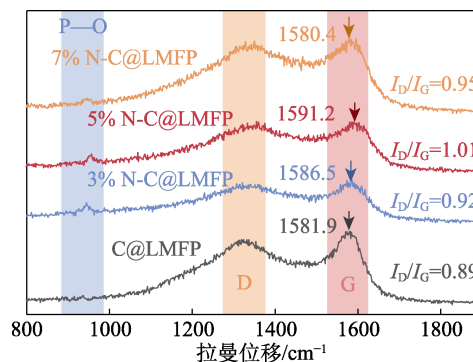


图 3 N-C@LMFP 和 C@LMFP 的 Raman 谱图

Fig. 3 Raman spectra of N-C@LMFP and C@LMFP

从图 3 可以看出, 940 cm^{-1} 处特征峰为 P—O 键的伸缩振动^[9]; 1350 和 1580 cm^{-1} 处特征峰分别代表

碳结构中的无序碳 (D 峰) 和石墨碳 (G 峰), 其峰强度比值 (I_D/I_G) 代表碳结构的缺陷程度。对比来看, 5% N-C@LMFP 的 I_D/I_G 值 (1.01) 最大, 表明其碳层中缺陷最多, 这有利于提供更多的活性位点, 加速电极中锂离子的传输。石墨碳的 G 峰位置能表现出碳层与 LMFP 之间的相互作用强度, N-C@LMFP 的 G 峰较 C@LMFP 发生了不同程度的移动, 其中, 5% N-C@LMFP 右移最明显, 说明氮元素的掺杂有利于增强碳层与 LMFP 之间的相关作用^[10-12]。

2.1.3 XPS

图 4 为 5% N-C@LMFP 的 N 1s 高分辨 XPS 谱图。

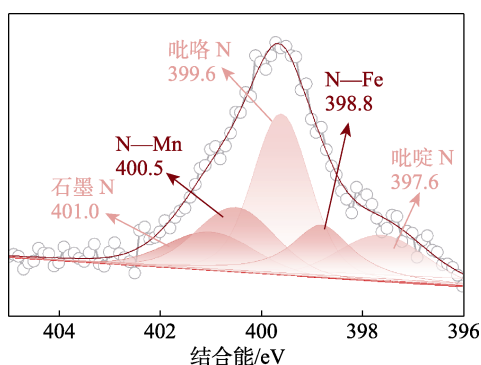


图 4 5% N-C@LMFP 的 N 1s 高分辨 XPS 谱图

Fig. 4 High-resolution XPS spectrum of N 1s in 5% N-C@LMFP

从图 4 可以看出, 5% N-C@LMFP 的碳层矩阵中存在大量的吡啶 N (397.6 eV)、吡咯 N (399.6 eV) 以及石墨 N (401.0 eV), 这些缺陷有助于提高碳层的电导率。值得注意的是, 在结合能 398.8 和

400.5 eV 处分别检测到 N—Fe 和 N—Mn 键的存在, 表明氮掺杂后的碳层与 LMFP 基体产生了强的相互作用, 这有助于电荷的快速转移。这是因为, 在碳层中引入氮元素, 一方面可以在碳层中引入缺陷结构, 改善碳层的导电性; 另一方面, 可通过 N—Fe、N—Mn 等键合作用, 增强碳层与 LMFP 基体间的连接, 优化界面环境 (图 5)。

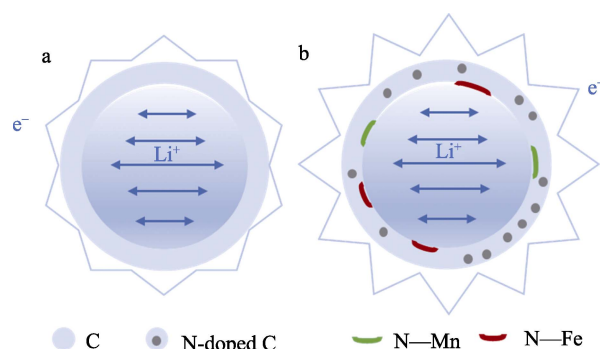
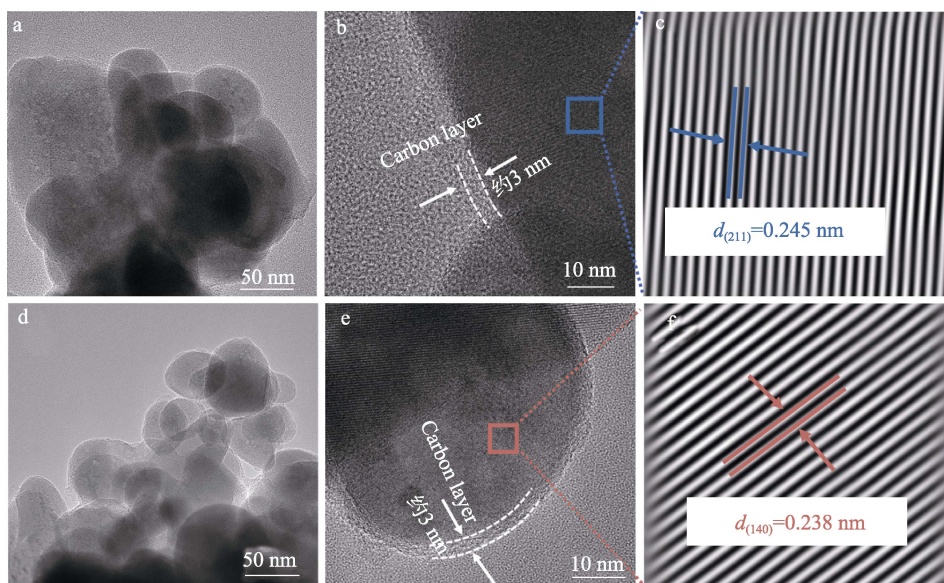


图 5 C@LMFP (a) 和 N-C@LMFP (b) 的结构模型示意图

Fig. 5 Schematic diagram of structural model of C@LMFP (a) and N-C@LMFP (b)

2.1.4 TEM

图 6 为 C@LMFP 和 5% N-C@LMFP 的 TEM、高分辨 TEM (HRTEM) 和对应的反傅里叶变换图 (IFFT)。从图 6 可以看出, 相比 C@LMFP 的粒径 (约 80 nm), 5% N-C@LMFP 的粒径 (约 50 nm) 更小, 说明后者碳层与 LMFP 基体间强的相互作用在一定程度上限制了晶粒的生长, 小的粒径尺寸更有利于锂离子的扩散。



a、d—TEM; b、e—HRTEM; c、f—IFFT

图 6 C@LMFP (a~c) 和 5% N-C@LMFP (e~f) 的 TEM、HRTEM 和 IFFT 图

Fig. 6 TEM, HRTEM and IFFT images of C@LMFP (a~c) and 5% N-C@LMFP (e~f)

从图6还可以看出, C@LMFP和5% N-C@LMFP表面都均匀包覆了一层碳层, 且厚度都约为3 nm, 表明氮元素的掺杂并未改变碳层的厚度。C@LMFP和5% N-C@LMFP的晶格间距分别为0.245和0.238 nm, 对应于材料的(211)晶面和(140)晶面。

2.2 电化学性能分析

图7a为C@LMFP和N-C@LMFP的首次恒流充放电曲线。从图7a可以看出, 3.5 V平台是 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 的氧化还原反应, 4.0 V的平台对应于 $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$ 的氧化还原反应。相比C@LMFP的放电比容量(116.1 mA·h/g), N-C@LMFP的放电比容量均有不同程度的提升, 3% N-C@LMFP、5% N-C@LMFP、7% N-C@LMFP的放电比容量分别为127.3、133.6、122.6 mA·h/g。

图7b为C@LMFP和N-C@LMFP的倍率性能。从图7b可以看出, 5% N-C@LMFP具有最优的倍率性能, 在0.2、0.5、1、2、5 C下的第二圈放电比容量分别为137.7、130.0、122.6、113.5以及98.7 mA·h/g, 这主要得益于氮掺杂的碳层与基体间良好的电荷传输环境^[13]。

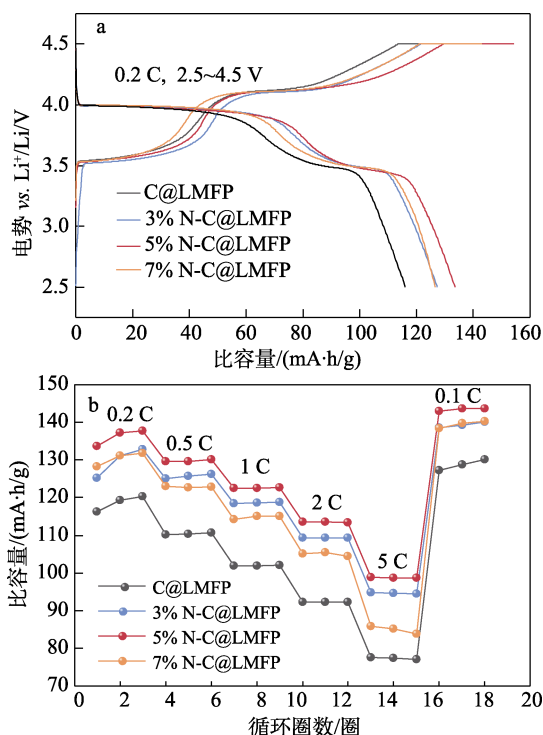


图7 C@LMFP和N-C@LMFP的首次充放电曲线(a)和倍率性能(b)

Fig. 7 First charge and discharge curves (a) and rate performance (b) of C@LMFP and N-C@LMFP

图8为C@LMFP和5% N-C@LMFP的循环稳定性测试结果。可以看出, 在1 C下, 5% N-C@LMFP循环300圈后容量保留率为95.3%, 高于C@LMFP的循环稳定性(93.9%), 这主要得益于碳层与LMFP

之间较强的相互作用使材料表现出优异的结构稳定性。

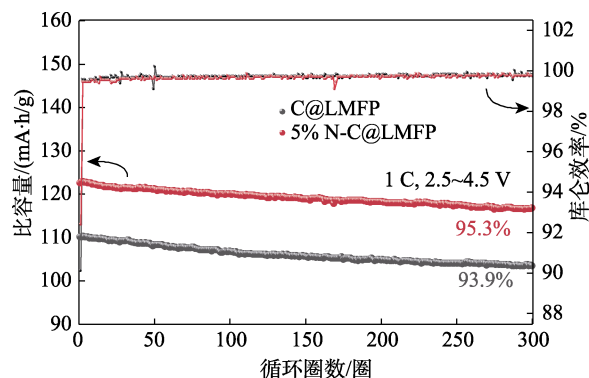


图8 C@LMFP和5% N-C@LMFP的循环稳定性
Fig. 8 Cycle stability of C@LMFP and 5% N-C@LMFP

2.3 动力学机制分析

图9为C@LMFP和5% N-C@LMFP在扫描速率0.1 mV/s下的CV曲线。

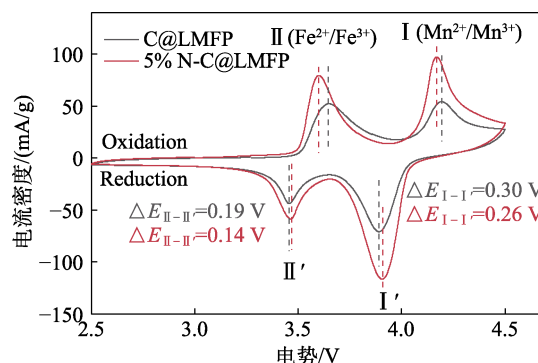


图9 C@LMFP和5% N-C@LMFP在0.1 mV/s扫描速率下的CV曲线

Fig. 9 CV curves of C@LMFP and 5% N-C@LMFP at scanning rate of 0.1 mV/s

从图9可以看出, 3.5 V附近的双峰代表 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 的氧化还原反应, 4.0 V附近的双峰代表 $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$ 的氧化还原反应。这一结果与充放电性能测试结果(图7a)一致。值得注意的是, 5% N-C@LMFP表现出更小的极化现象, $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$ 的电势差分别为0.14和0.26 V, 而C@LMFP的电势差分别为0.19和0.30 V。较小的电势差进一步表明, 5% N-C@LMFP具有更优异的反应可逆性和动力学特征^[14]。

图10a为C@LMFP和N-C@LMFP的EIS曲线。从图10a可以看出, C@LMFP和N-C@LMFP的EIS曲线都是由高频区的半圆和低频区的斜线组成, 通过拟合电路图, 可以获得电极内阻(R_s)和电荷转移电阻(R_{ct})。

从图10a可以看出, N-C@LMFP表现出更小的 R_{ct} 值, 尤其是5% N-C@LMFP的 R_{ct} 值最小, 为

79.6 Ω , 表明氮掺杂改性后的电极有助于电荷在 N—C 与 LMFP 界面处转移。然而, 当碳层中氮掺杂量过多时 (7% N-C@LMFP), 有可能会造成电极中碳层矩阵的破坏, 使得电极导电性下降, 引起 R_{ct} 值升高。

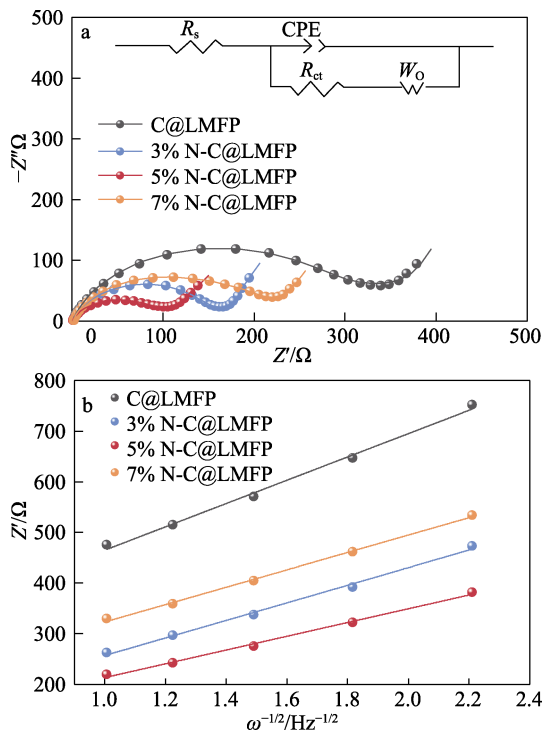
锂离子扩散系数 (D_{Li^+} , cm^2/s) 可由式 (1) 和 (2) 计算。

$$D_{Li^+} = R^2 \times T^2 / (2A^2 \times n^4 \times F^4 \times C^2 \times \sigma^2) \quad (1)$$

$$Z' = R_s + R_{ct} + \sigma_w \times \omega^{-1/2} \quad (2)$$

式中: R 为理想气体常数, 8.314 J/(mol·K); T 为热力学温度, K; A 为电极表面积, cm^2 ; n 为氧化还原反应中转移的电子数, 单电子反应则为 1; F 为法拉第常数, 96485.33 C/mol; C 为锂离子的浓度, mol/cm^3 ; Z' 为实部阻抗, Ω ; σ 为与 Z' 相关的参数^[15]; R_s 为电解质的欧姆电阻, Ω ; R_{ct} 为电荷转移电阻, Ω ; σ_w 为 Warburg 阻抗系数, $\Omega/\text{s}^{-1/2}$; ω 为角频率, Hz。

图 10b 为室温下 C@LMFP 和 N-C@LMFP 低频区 Z' 和 $\omega^{-1/2}$ 的拟合曲线。由图 10b 结合公式 (1) 和 (2) 可以计算出, N-C@LMFP 电极的锂离子扩散系数明显大于 C@LMFP 电极 ($2.06 \times 10^{-15} \text{ cm}^2/\text{s}$), 其中, 5% N-C@LMFP 电极的锂离子扩散系数最大, 为 $5.91 \times 10^{-15} \text{ cm}^2/\text{s}$ 。结果表明, 氮掺杂改性后的碳层有助于锂离子的扩散。



W_o 为 Warburg 电阻, Ω ; CPE 为常相位角元件

图 10 C@LMFP 和 N-C@LMFP 的 EIS 曲线 (a); 低频区 Z' 和 $\omega^{-1/2}$ 的关系拟合曲线 (b)

Fig. 10 EIS spectra (a) and linear fitting diagram of Z' and $\omega^{-1/2}$ in the low frequency region (b) of C@LMFP and N-C@LMFP

极在不同扫描速率下的 CV 曲线; 图 11、d 为 C@LMFP 电极和 5% N-C@LMFP 电极的 $\lg i_{peak} - \lg v$ 拟合曲线。

电极材料中电荷的存储过程可通过式 (3) 的峰值电流 (i_{peak}) 和扫描速率 (v) 之间的关系进行划分。

$$\lg i_{peak} = b \times \lg v + \lg a \quad (3)$$

式中: i_{peak} 为循环伏安曲线的峰值电流, mA; v 为扫描速率, mV/s; a 和 b 为常数。一般地, 当 $b=0.5$ 时, 电极反应为扩散控制过程; 当 $b=1.0$ 时, 电极反应为表面控制过程, 即完全由赝电容行为控制; 当 $0.5 < b < 1.0$ 时, 两种行为对电极反应均有贡献。根据式 (3), $\lg i_{peak}$ 与 $\lg v$ 呈线性关系, 斜率为 b ^[16]。

从图 11c 和 d 可以看出, 5% N-C@LMFP 电极的 b 值要明显高于 C@LMFP 电极, 表明 5% N-C@LMFP 电极表现出更多的电容贡献过程。

通常电荷存储的贡献率可根据式 (4) 进行分析。

$$i = i_{cap} + i_{diff} = k_c v + k_d v^{0.5} \quad (4)$$

式中: i 为循环伏安曲线中的电流, mA; i_{cap} 为表面电容控制电流, mA; i_{diff} 为扩散控制电流, mA; k_c 和 k_d 为常数; v 为扫描速率, mV/s^[17]。

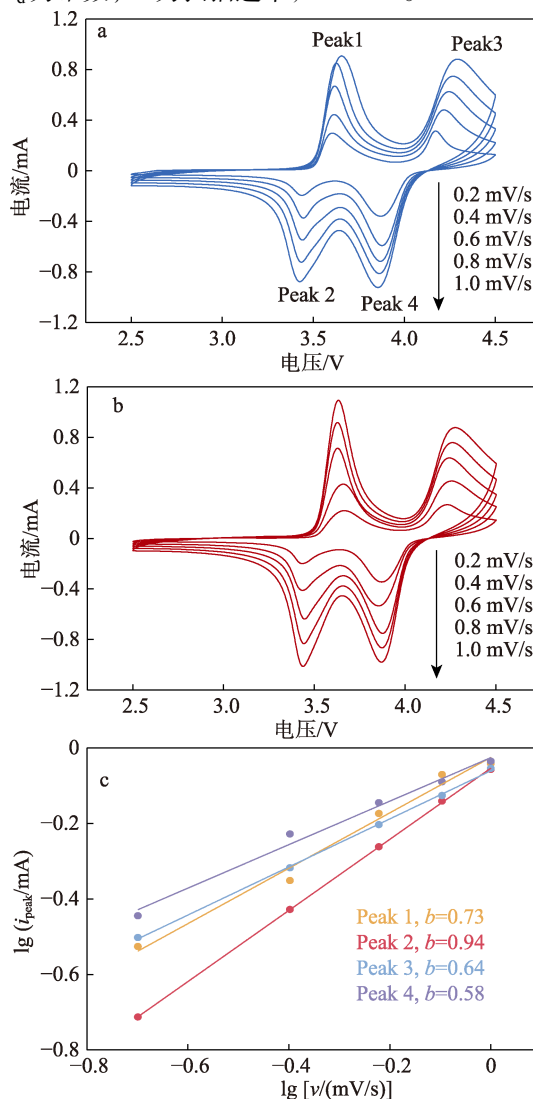
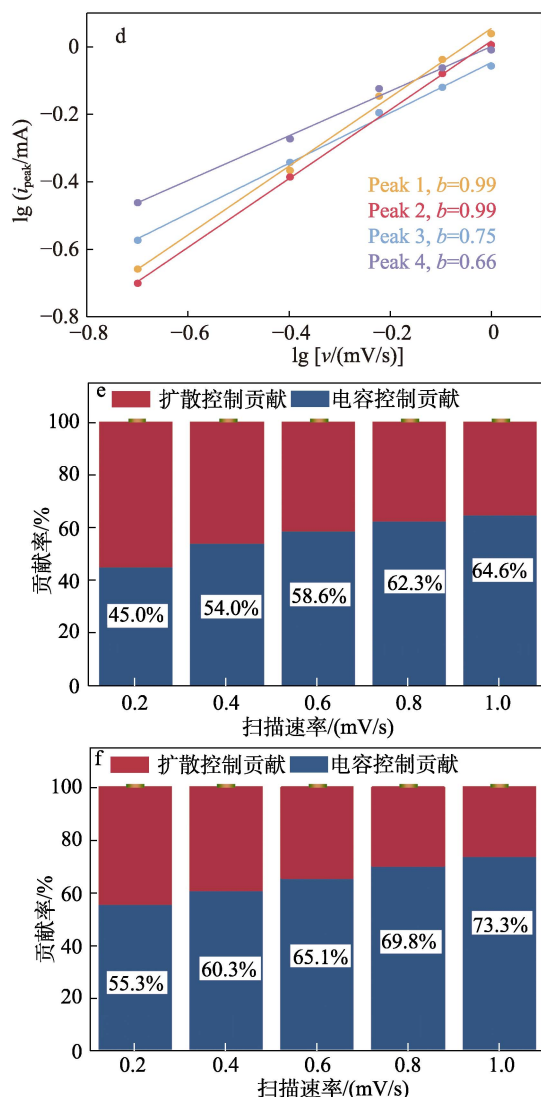


图 11a、b 为 C@LMFP 和 5% N-C@LMFP 电



a、b—CV 曲线；c、d— $\lg i_{\text{peak}} - \lg v$ 拟合曲线；e、f—电容控制贡献率

图 11 C@LMFP 电极 (a、c、e) 和 5% N-C@LMFP 电极 (b、d、f) 在不同扫描速率下的 CV 曲线、 $\lg i_{\text{peak}} - \lg v$ 拟合曲线和电容控制贡献率

Fig. 11 CV curves, $\lg i_{\text{peak}} - \lg v$ fitting curves and capacitance contribution rate of C@LMFP (a, c, e) and 5% N-C@LMFP (b, d, f) at different scanning rate

图 11e 和 f 为 C@LMFP 电极和 5% N-C@LMFP 电极在不同扫描速率下的电容控制贡献率。从图 11e 和 f 可看出, 5% N-C@LMFP 电极的表面电容控制的电荷存储贡献率从 0.2 mV/s 时的 55.3% 逐渐增加到 1.0 mV/s 时的 73.3%。且在不同扫描速率下, 5% N-C@LMFP 电极的电容控制贡献率均高于 C@LMFP 电极, 表明其具有更高的电荷存储动力学^[3]。

3 结论

(1) 从界面化学角度出发, 对 N-C@LMFP 材料进行界面结构改性, 明确了氮掺杂碳层与 LMFP 基体之间的相互作用是增强电极材料结构稳定性和

提高锂离子传输动力学的关键。

(2) 当碳层中氮掺杂量为 5% 时, 5% N-C@LMFP 表现出最好的电化学性能, 放电比容量高达 133.6 mA·h/g。即使在 5 C 下快速放电, 其比容量仍保持在 98.7 mA·h/g, 明显高于未氮掺杂改性的 C@LMFP。

(3) N-C@LMFP 在循环稳定性方面也有明显的提升, 在 1 C 下, 5% N-C@LMFP 循环 300 圈后容量保留率为 95.3%, 优于 C@LMFP 的容量保留率 (93.9%)。

(4) 在动力学方面, 碳掺杂碳层与 LMFP 基体间形成的 N—Mn、N—Fe 等化学键, 显著降低界面处的电荷转移电阻, 提高了锂离子传输动力学。

参考文献:

- [1] VINCENT C A. Lithium batteries: A 50-year perspective, 1959-2009[J]. Solid State Ionics, 2000, 134(1/2): 159-167.
- [2] YANG H, FU C M, SUN Y J, *et al.* Fe-doped LiMnPO₄/C nanofibers with high Li-ion diffusion coefficient[J]. Carbon, 2019, 158: 102-109.
- [3] LI Y L, XU Z H, ZHANG X Y, *et al.* Tuning the electrochemical behaviors of N-doped LiMn_{0.8}Fe_{0.2}PO₄/C via cation engineering with metal-organic framework-templated strategy[J]. Journal of Energy Chemistry, 2023, 85: 239-253.
- [4] LUO C, JIANG Y, ZHANG X X, *et al.* Misfit strains inducing voltage decay in LiMn_{0.8}Fe_{0.2}PO₄/C[J]. Journal of Energy Chemistry, 2022, 68: 206-212.
- [5] YANG L, DENG W T, XU W, *et al.* Olivine LiMn_{0.8}Fe_{0.2}PO₄ cathode materials for lithium ion batteries: Restricted factors of rate performances[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2021, 9(25): 14214-14232.
- [6] CHEN Z L, WU X Y, SUN Z F, *et al.* Enhanced fast-charging and longevity in sodium-ion batteries through nitrogen-doped carbon frameworks encasing flower-like bismuth microspheres[J]. Advanced Energy Materials, 2024, 14(22): 2400132.
- [7] FAN R Z, FAN C L, HU Z, *et al.* Construction of high performance N-doped carbon coated LiMn_{0.8}Fe_{0.2}PO₄ nanocrystal cathode for lithium-ion batteries[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2021, 876: 160090.
- [8] WANG Y Y, WANG X L, JIANG A, *et al.* A versatile nitrogen-doped carbon coating strategy to improve the electrochemical performance of LiFePO₄ cathodes for lithium-ion batteries[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2019, 810: 151889.
- [9] LI J L, XIANG M W, WANG Y, *et al.* Effects of adhesives on the electrochemical performance of monodisperse LiMn_{0.8}Fe_{0.2}PO₄/C microspheres as cathode materials for high power lithium-ion batteries[J]. Journal of Materials Chemistry, 2017, 5: 7952-7960.
- [10] CUI Y P, FENG W T, WANG D D, *et al.* Water-soluble salt template-assisted anchor of hollow FeS₂ nanoparticle inside 3D carbon skeleton to achieve fast potassium-ion storage[J]. Advanced Energy Materials, 2021, 11(33): 2101343.
- [11] CUI Y P, ZHAO L M, LI B Y, *et al.* Tailored MoS₂ bilayer grafted onto N/S-doped carbon for ultra-stable potassium-ion capacitor[J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 450: 137815.
- [12] ZHOU G, WANG D W, YIN L C, *et al.* Oxygen bridges between NiO nanosheets and graphene for improvement of lithium storage[J]. ACS Nano, 2012, 6(4): 3214-3223.
- [13] GUO K K, XI B J, WEI R C, *et al.* Hierarchical microcables constructed by CoP@C carbon framework intertwined with carbon nanotubes for efficient lithium storage[J]. Advanced Energy Materials, 2020, 10(12): 1902913.
- [14] KIM S B, KIM H, PARK D H, *et al.* Li-ion diffusivity and electrochemical performance of Ni-rich cathode material doped with fluoride ions[J]. Journal of Power Sources, 2021, 506: 230219.
- [15] BAI Y, ZHOU X Z, JIA Z, *et al.* Understanding the combined effects of microcrystal growth and band gap reduction for Fe_(1-x)Ti_xF₃ nanocomposites as cathode materials for lithium-ion batteries[J]. Nano Energy, 2015, 17: 140-151.
- [16] ZHOU J E, CHEN J H, ZHANG X K, *et al.* Molecular and atomic manipulation of metal-organic framework-derived LiCoMnO₄: An oxygen-deficient strategy for advanced lithium storage[J]. Journal of Energy Chemistry, 2022, 75: 216-228.
- [17] XU Y, RUAN J F, PANG Y P, *et al.* Homologous strategy to construct high-performance coupling electrodes for advanced potassium-ion hybrid capacitors[J]. Nano Micro Letters, 2020, 13(1): 14.