

锂离子电池正极材料 $\text{LiMn}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{PO}_4/\text{C}$ 的制备及电化学性能

李 威, 张远杰, 王选朋, 牛朝江, 安琴友, 麦立强

(武汉理工大学 材料复合新技术国家重点实验室, 材料科学与工程国际化示范学院, 武汉 430070)

摘 要: 以蔗糖为碳源, 以草酸为抗氧化剂, 采用溶剂热、球磨和固相烧结相结合的方法制备了 $\text{LiMn}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{PO}_4/\text{C}$ 正极材料, 并通过改变烧结温度得到了不同形貌结构的目标产物。以金属锂片为对电极, 组装成锂离子电池, 探究其电化学性能。研究表明, 当烧结温度为 650°C 时, 该材料表现出优异的电化学性能, 在 0.2C ($1\text{C}=170\text{ mA/g}$) 的电流密度下, 起始容量为 119.1 mAh/g , 循环 80 次之后, 容量上升到 148.8 mAh/g , 并且该材料在大电流密度下也表现出优异的循环稳定性。

关 键 词: 锂离子电池; $\text{LiMn}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{PO}_4/\text{C}$; 正极材料; 电化学性能

中图分类号: TQ174 文献标识码: A

Synthesis and Electrochemical Performance of $\text{LiMn}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{PO}_4/\text{C}$ Cathode for Lithium-ion Batteries

LI Wei, ZHANG Yuan-Jie, WANG Xuan-Peng, NIU Chao-Jiang, AN Qin-You, MAI Li-Qiang

(State Key Laboratory of Advanced Technology for Materials Synthesis and Processing, International School of Materials Science and Engineering, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China)

Abstract: The $\text{LiMn}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{PO}_4/\text{C}$ cathode for lithium-ion batteries (LIBs) was synthesized by solvothermal, ball-milling combined with solid phase calcination method using sucrose as a carbon source and oxalic acid as an antioxidant. The final products with different morphologies were obtained by changing sintering temperatures. The structure and morphology of the target products were characterized by X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM). Cyclic voltammetry and galvanostatic charge and discharge tests were employed to characterize the electrochemical properties of the samples. The results manifest that well-crystallized olivine structure $\text{LiMn}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{PO}_4/\text{C}$ nano-rods and nano-spindles with no obvious impurity phase are obtained. The spindle-like $\text{LiMn}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{PO}_4/\text{C}$ sample S-650 (which was sintered at 650°C) shows a highly monodisperse and homogeneous morphology. Electrochemical analysis results demonstrate that S-650 exhibits the best electrochemical performance with an initial discharge capacity of 119.1 mAh/g at the current density of 0.2 C ($1\text{ C}=170\text{ mA/g}$), and a capacity of 148.8 mAh/g is achieved after 80 charge-discharge cycles, in comparison with S-600 (which was sintered at 600°C) and S-700 (which was sintered at 700°C). Meanwhile, S-650 also demonstrates excellent cycling stability even at a high current density of 2C .

收稿日期: 2016-07-05; 收到修改稿日期: 2016-08-31

基金项目: 国家重大科学研究计划课题(2013CB934103); 国家自然科学基金创新研究群体(51521001); 国家自然科学基金杰出青年基金(51425204); 武汉理工大学自主创新研究基金(WUT: 2016-III-013)

National Basic Research Program of China (2013CB934103); Innovative Research Groups of the National Natural Science Foundation of China (51521001); The National Science Foundation for Distinguished Young Scholars of China (51425204); The Fundamental Research Funds for the Central Universities (WUT: 2016-III-013)

作者简介: 李 威(1990-), 男, 硕士研究生. E-mail: whlgw90@163.com

通讯作者: 麦立强, 教授. E-mail: mlq518@whut.edu.cn

Key words: lithium-ion batteries; $\text{LiMn}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{PO}_4/\text{C}$; cathode material; electrochemical performance

橄榄石型过渡金属磷酸盐 LiMPO_4 ($M=\text{Fe}$ 、 Mn 、 Co 和 Ni) 以其优异的热稳定性、环境友好以及成本低等优点, 而成为一类具有广阔应用前景的锂离子电池正极材料^[1-4]。其中, LiFePO_4 已经成功地实现商业化, 并已广泛应用于纯电动汽车的动力电池体系中。但 LiFePO_4 的工作电压 (3.45 V vs. Li/Li^+) 相对较低, 导致其能量密度较低^[5-9]。而同为橄榄石型结构的 LiMnPO_4 由于具有较高的工作电压 (4.1 V vs. Li/Li^+), 可以提供比 LiFePO_4 高 20% 的能量密度, 从而受到广泛关注^[10-14]。但 LiMnPO_4 的电子和离子电导率比 LiFePO_4 更低, 致使其应用潜力得不到充分发挥。为了充分结合两者的优势, 可通过用 Fe^{2+} 部分取代 Mn^{2+} 形成 $\text{LiMn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$ 固溶体来实现^[15-20]。Chi 等^[21] 采用溶剂热法合成了具有核-壳结构的 $\text{LiMn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4/\text{C}$ 复合材料, 表现出优异的电化学性能。Huang 等^[22] 采用球磨、喷雾干燥和烧结的方法制备了 $\text{LiMn}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{PO}_4$ 微球, 其循环性能和倍率性能得到明显改善。Bezza 等^[23] 采用原位和非原位测试手段对 $\text{LiFe}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{PO}_4$ 的锂化/去锂化过程进行了机理探究, 结果显示该材料在反应过程中具有高度可逆的电化学性能。

本工作以 H_3PO_4 、 LiOH 和金属硫酸盐为原料, 以蔗糖为碳源合成了 $\text{LiMn}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{PO}_4/\text{C}$ 纳米材料, 探索了不同烧结温度对其形貌和电化学储锂性能的影响。

1 实验方法

1.1 实验原料和仪器

原料: 氢氧化锂 ($\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$, 分析纯, 国药集团), 硫酸锰 ($\text{MnSO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$, 分析纯, 国药集团), 硫酸亚铁 ($\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 分析纯, 国药集团), 草酸 ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 分析纯, 国药集团), 蔗糖 ($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$, 分析纯, 国药集团), 磷酸 (H_3PO_4 , 分析纯, 国药集团), 聚乙二醇 400 (PEG 400, 化学纯, 国药集团), 无水乙醇 ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, 分析纯, 国药集团)。

仪器: ED224S-0CE 电子分析天平 (德国赛多利斯科学仪器 (北京) 有限公司), CJB-S-5D 多点磁力搅拌器 (巩义市予华仪器有限责任公司), 101-AB 型电热鼓风干燥箱 (天津市泰斯特仪器有限公司), DM-0.4L 变频行星式球磨机 (南京大冉科技有限公司), SK-G06143 开启式真空气氛管式炉 (天津市中环实验电炉有限公司)。

1.2 $\text{LiMn}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{PO}_4/\text{C}$ 材料的制备

取 30 mmol LiOH 溶于 30 mL 去离子水中, 取 10 mmol H_3PO_4 分散于 25 mL PEG 400 中, 将 H_3PO_4 分散液逐滴滴加到 LiOH 溶液中, 形成乳白色悬浮液。分别取 6 mmol $\text{MnSO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ 、4 mmol $\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和 1.5 mmol $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 溶于 25 mL 去离子水中, 将得到的溶液逐滴滴加到上述乳白色悬浮液中, 室温搅拌 10 min, 形成均一溶液, 并置于 100 mL 反应釜中, 放入 180℃ 烘箱中反应 12 h。冷却至室温后, 得到的沉淀分别用去离子水和无水乙醇离心洗涤三次, 在 80℃ 真空干燥 24 h, 得到干燥的棕色粉末。取适量该粉末与一定量的蔗糖混合 (粉末与蔗糖的质量比为 9:1), 置于球磨罐中球磨 4 h, 将得到的产物置于管式炉中, 以 5℃/min 的升温速率分别在 600℃、650℃ 和 700℃ 的氩气中烧结 5 h, 之后自然冷却, 最终得到目标产物 $\text{LiMn}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{PO}_4/\text{C}$ 。

1.3 材料表征

采用德国布鲁克公司生产的 D8 Discover 型二维面探 X 射线衍射仪表征材料的晶体结构, X 射线源为 $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda=0.15418$ nm), 电压为 20 kV, 电流为 20 mA; 采用日本电子株式会社 JSM-7100F 场发射扫描电子显微镜观察材料的形貌, 加速电压为 20 kV; 采用美国 PerkinElmer 公司生产的 Optima 4300DV 全谱直读电感耦合等离子体发射光谱仪测试材料的化学元素组成; 采用德国元素 (Elementar) 分析系统公司生产的 Vario EL cube 型元素分析仪测试材料的碳元素含量; 采用美国麦克仪器公司生产的 Tristar II3020 比表面积分析仪测试材料的比表面积及孔径分布。

1.4 电池组装与性能测试

将活性物质、乙炔黑与粘结剂 (聚偏氟乙烯, 以 N-甲基吡咯烷酮为溶剂配成的溶液, 质量分数为 90%) 按质量比 6:3:1 的比例混合, 置于 5 mL 离心管中超声分散 2 h, 形成均一的悬浮液, 然后将此悬浮液涂敷于铝箔上, 在 70℃ 干燥 24 h, 经冲压得到圆形电极片。以金属锂片为对电极, 1 mol/L $\text{LiPF}_6/\text{EC}+\text{DMC}$ (1:1, vol%) 为电解液, 在布劳恩惰性气体系统上海有限公司生产的 UNIlab Plus 氩气手套箱中组装成 R2016 型扣式电池。采用武汉市蓝电电子股份有限公司生产的 LAND CT2001A 测试系统测试电池的充放电性能, 电压区间为 2.0~4.5 V。采用上海辰华仪器有限公司生产的 CHI600E 电化学工作站

对电池进行循环伏安测试,电压区间为 2.0~4.5 V,扫速为 0.1 mV/s。

2 结果与讨论

2.1 不同温度烧结产物的物相与形貌表征

图 1 为不同温度烧结(600、650 和 700℃)得到产物(分别标记为 S-600、S-650 和 S-700,下同)的 XRD 图谱,从图中可以看出,三个产物的衍射峰都与基于橄榄石型结构的斜方晶系相对应,空间群为 Pnma,对应的 PDF 标准卡片为 JCPDS 74-0375。从图 1 还可以发现,与纯相的 LiMnPO_4 (JCPDS 74-0375)相比,三个产物的衍射峰都向更高的 2θ 角度有一些轻微的偏移,这是由于具有更小离子半径的 Fe^{2+} 均匀地掺杂到此固溶体中所致^[24]。同时,随着烧结温度的升高,材料的晶粒尺寸和结晶度也均会提高^[25-26],利用谢乐公式对三个产物的晶粒尺寸进行计算后得知, S-600、S-650 和 S-700 对应的平均晶粒尺寸分别为 164、200 和 215 nm。

图 2 为不同温度烧结的产物的 SEM 照片及 EDS 元素分布图。结合图 S1,可以明显看出 S-600 和 S-700 均呈现纳米棒形貌,且有比较明显的团聚现象,长度均为 100~500 nm,直径均为 90~200 nm。而 S-650 呈现纺锤形形貌,分散性相对较好,长度分布在 350 nm~1 μm 之间,直径分布在 200~500 nm 之间。从三个产物的 EDS 元素分布图中可以清楚地看到, Fe、Mn、P、O 和 C 元素分布都比较均匀。

2.2 $\text{LiMn}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{PO}_4/\text{C}$ 的比表面积测试及元素分析

图 3 为 S-650 的氮气吸附-脱附等温线以及孔径

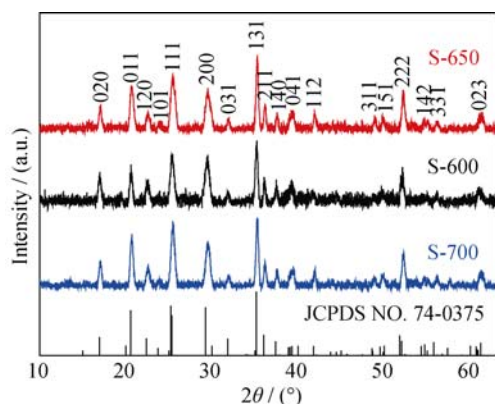


图 1 不同温度烧结合成产物的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of products sintered at different temperatures

分布曲线。如图 3 (a)所示,该曲线具有明显的回滞环,测得的 BET 比表面积为 17.96 m^2/g ,略低于 S-600 的比表面积(图 S2 (a)),而比 S-700 的比表面积略高(图 S2 (c))。从图 3 (b)中可以看出 S-650 的孔径主要分布在~59 nm,呈现出多孔性的结构特点。而从 S-600 (图 S2 (b))和 S-700 (图 S2 (d)) 的孔径分布曲线中可以明显看出,两者的孔径分布范围都相对较宽,且主要分布在 20 nm 以下。S-650 的高比表面积和多孔结构有利于电解液到电极材料的渗透,可以提高电解液与电极材料的有效接触面积,缩短锂离子的扩散路径,提高电极材料的电化学性能。

通过对 S-600、S-650 和 S-700 进行 CHN 元素分析,得到其对应的碳含量分别为 2.59%、1.96%和 2.42%。表 1 为 S-600、S-650 和 S-700 的 ICP 化学元素组成分析,可以看出,三个样品中 Mn 元素与 Fe 元素的比例都接近 0.6:0.4,结合前面的 EDS 元素分布以及 XRD 图谱可知,三个样品均为纯相 $\text{LiMn}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{PO}_4$ 。

2.3 $\text{LiMn}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{PO}_4/\text{C}$ 的电化学性能表征

S-650 在 0.1 mV/s 扫速下的循环伏安曲线如图 4 (a)所示,图中显示出两对氧化还原峰,其中 3.5 V 左右的氧化还原电位对应 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 氧化还原电对,4.1 V 左右的氧化还原电位对应 $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ 氧化还原电对。两对氧化还原峰对称性良好,说明该材料的嵌锂和脱锂反应具有良好的可逆性。另外, $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ 氧化还原电对对应的峰电流的强度要高于 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 氧化还原电对,表明 $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ 氧化还原电对相比于 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 氧化还原电对能够提供更高的容量。但是从图 4(a)可以看出 $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ 氧化还原电对对应的峰电位的差值略高于 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 氧化还原电对,表现出更大的极化,表明 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 氧化还原电对相比于 $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ 氧化还原电对具有更高效的电荷转移动力学,从而表现出更好的电化学活性^[15,19,28]。

而 S-600 和 S-700 的循环伏安曲线(图 S3 (a)、(b))显示 $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ 氧化还原电对对应的峰电流的强度要略低于 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 氧化还原电对,提供的容量相对较少,这也是导致这两个样品整体容量较低的原因之一。图 4(b)为 S-650、S-600 和 S-700 在 0.2C 倍率下的循环性能图,从图中可以看出 S-650 表现出最优异的循环性能,起始比容量为 119 mAh/g,循环 80 次之后,容量为 149 mAh/g,在循环过程中容量增大,这可能是由于在小电流密度下,电极材料被活化,增大了与电解液的有效接触面积,从而更加有利于锂离子的传输。S-650、S-600 和 S-700 在不同电流密度下(0.2C、0.5C、1C 和 2C)的倍率性能图如图 4 (c)所示。S-600 和 S-700 在 0.2C、0.5C、1C

和 $2C$ 电流密度下的首次放电比容量分别依次为 86.3、57.4、47.1 和 36.8 mAh/g 以及 69.5、58.2、50.7 和 41.9 mAh/g; 而 S-650 在相应电流密度下的首次放电比容量依次为 125.7、80.4、68.3 和 55.7 mAh/g, 均明显高于 S-600 和 S-700。当电流密度再回到 $0.2C$ 时, S-650、S-600 和 S-700 的首次放电比容量分别为 116.4、100.8 和 69.5 mAh/g, 三者均表现出较好的容

量回复率, 但 S-650 的放电比容量依然最高。由此可见 S-650 表现出最好的倍率性能。图 4 (d) 为 S-650 在 $0.5C$ 电流密度下的循环性能图, 其初始放电比容量为 82.4 mAh/g, 首次库伦效率为 79.56%, 循环 100 次之后的放电比容量为 99.1 mAh/g, 库伦效率为 99.51%, 接近 100%, 表现出良好的循环稳定性。图 4 (e) 为 S-650 在不同电流密度下 ($0.2C$ 、 $0.5C$ 、 $1C$

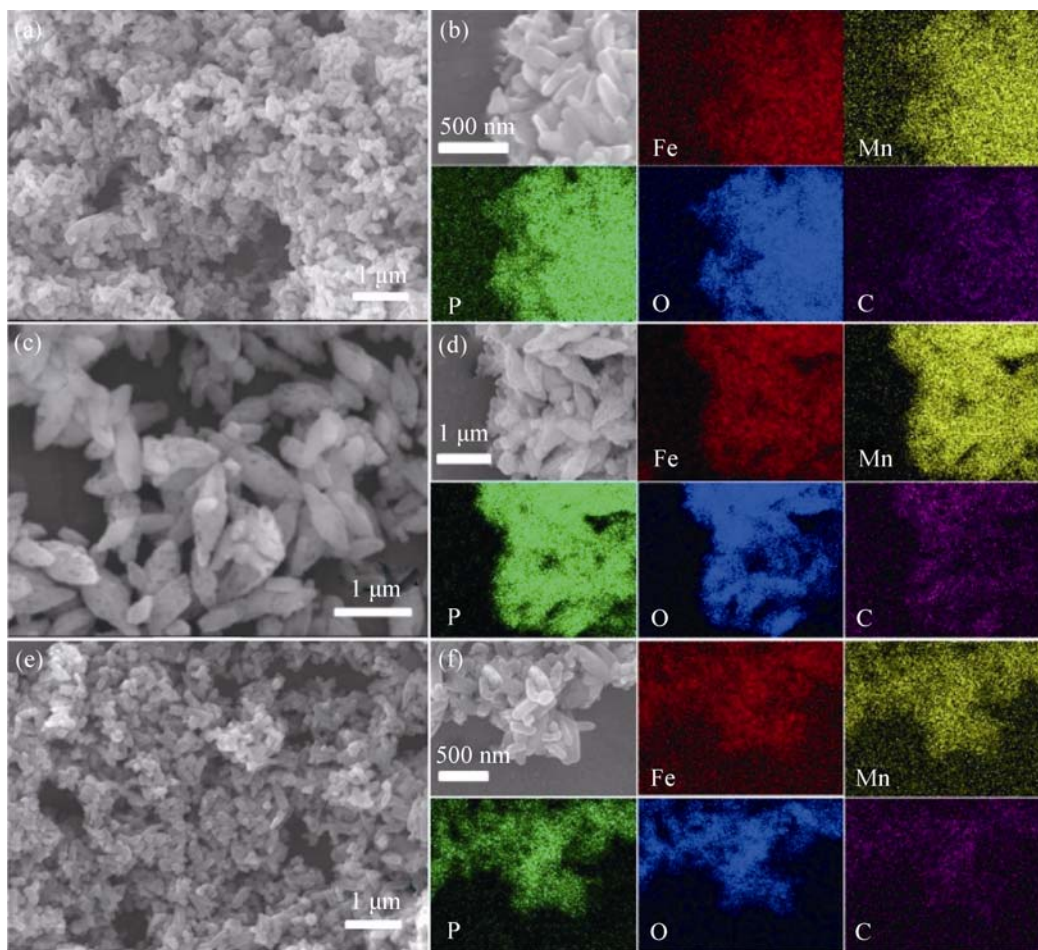


图 2 S-600(a)、S-650 (c)和 S-700 (e)的 SEM 照片及其对应 EDS 元素分布图(b, d, f)

Fig. 2 SEM images of S-600(a), S-650 (c) and S-700 (e) and corresponding elemental mapping images (b,d,f)

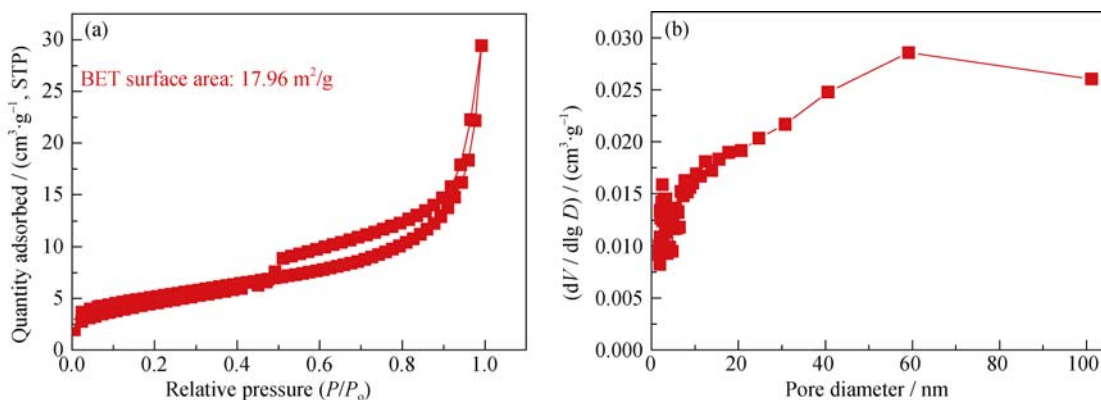


图 3 S-650 的 N_2 吸附-脱附等温线(a)和孔径分布曲线(b)

Fig. 3 N_2 adsorption-desorption isotherms (a) and pore-size distribution curve (b) of S-650

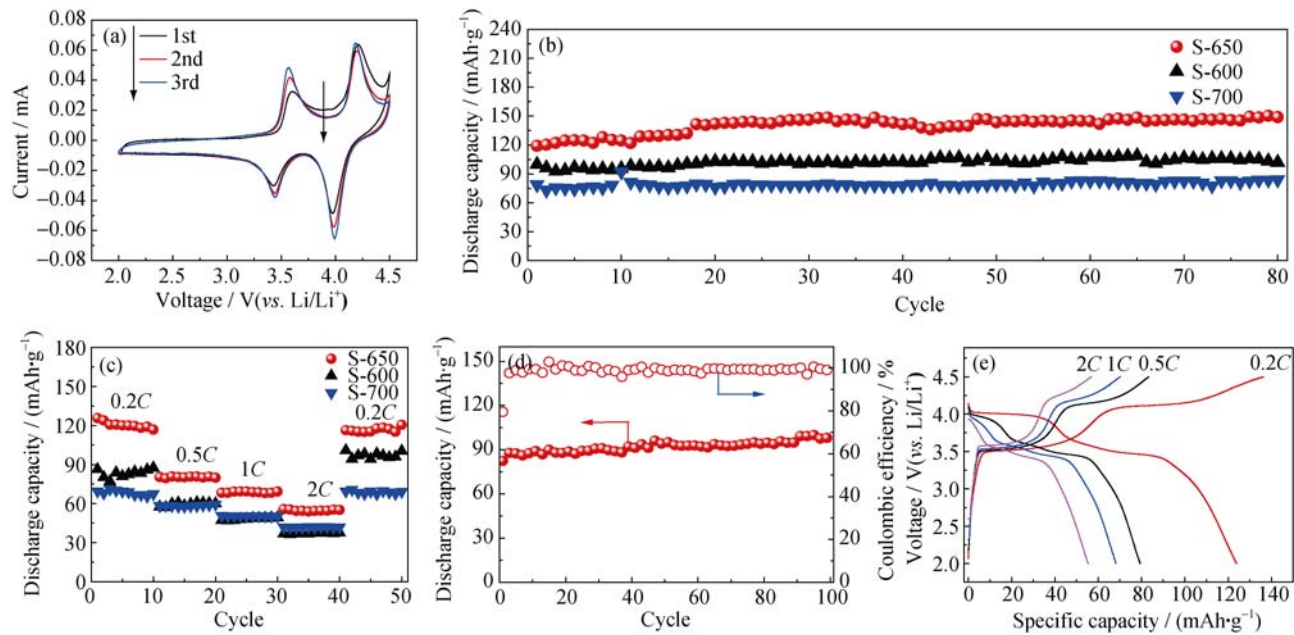


图 4 S-650 在 0.1 mV/s 扫速下的循环伏安曲线(a); S-650、S-600 和 S-700 在 0.2 C 倍率下的循环性能图(b); S-650、S-600 和 S-700 的倍率性能图(c); S-650 在 0.5 C 倍率下的循环性能图(d); S-650 在不同电流密度下的充放电曲线(e)

Fig. 4 CV curves of S-650 at scan rate of 0.1 mV/s (a); Cycling performance of S-650,S-600 and S-700 at 0.2 C rate (b); Rate capabilities of S-650,S-600 and S-700 (c); Cycling performance of S-650 at 0.5 C rate (d); Charge-discharge curves of S-650 at different current densities (e)

表 1 S-600、S-650 和 S-700 的电感耦合等离子体(ICP)元素分析

Table1 ICP elemental analyses of S-600, S-650 and S-700				
Sample	Li	Mn	Fe	P
S-600	0.91	0.59	0.41	1.00
S-650	0.88	0.68	0.43	1.00
S-700	0.90	0.60	0.41	1.00

和 2C)的充放电曲线,由图可知,随着电流密度的增加, $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ 和 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 两对氧化还原电对的平台电位逐渐降低,且在高倍率下, $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ 氧化还原电对的平台逐渐变得不明显甚至消失,从而导致该样品在高倍率下的放电比容量相对较低。这主要是因为随着电流密度的增加,充放电过程中的极化现象越来越严重,尤其是 $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ 氧化还原电对的极化现象更为明显,同时充电态形成的 Mn^{3+} 结构不稳定,部分锰溶解在电解液中^[1,15],从而导致大电流密度下 $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ 氧化还原电对的平台逐渐变短。图 5 (b)也出现了类似的现象,这主要是因为在大电流密度下,随着循环次数的增加,电极与电解液之间的渗透性增强,部分锰溶解在电解液中,导致 $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ 氧化还原电对的电化学活性降低,从而使其平台逐渐变短^[15,18,27]。S-600 和 S-700 在不同电流密度下(0.2 C、0.5 C、1 C 和 2 C)的充放电曲线(图 S4 (a)、(b))也有类似情况,这与其较差的倍率性能

相对应。

S-650 在 1 C 倍率下的循环性能图如图 5 (a)所示。其初始放电比容量为 72.4 mAh/g,首次库伦效率为 73.2%,循环 250 次之后的放电比容量为 73.6 mAh/g,库伦效率为 98.2%,表现出优异的循环稳定性。图 5 (b)为对应的充放电曲线,随着循环次数的增加, $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ 的平台电位有所下降,而 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 的平台电位几乎没有下降,从而使在长循环过程中该材料的放电比容量得到了很好的保持,没有出现明显的衰减。甚至在 2C 的大倍率下,经过 1000 次循环,其容量依然有 76.7 mAh/g,表现出良好的长循环性能(图 S5)。图 5 (c)为 S-650、S-600 和 S-700 在 0.01 Hz~100 kHz 频率范围内的电化学阻抗图,从图中可以看出三个样品的 EIS 图谱均由高中频区的半圆和低频区的倾斜直线组成,其中高中频区的半圆代表电极的电荷转移过程,半圆的直径代表电荷转移电阻,通常用 R_{ct} 表示;而低频区的直线代表锂离子在固体电极中的扩散过程。三个样品对应的电荷转移电阻分别为~377.9、~483.9 和~603.5 Ω ,且三个样品在低频区的直线斜率依次减小,由此可得出样品 S-650 具有最低的电荷转移电阻,更有利于电极与电解液界面间的电荷转移^[29],同时 S-650 也具有最快的锂离子扩散速率,从而表现出更优异的电化学性能。

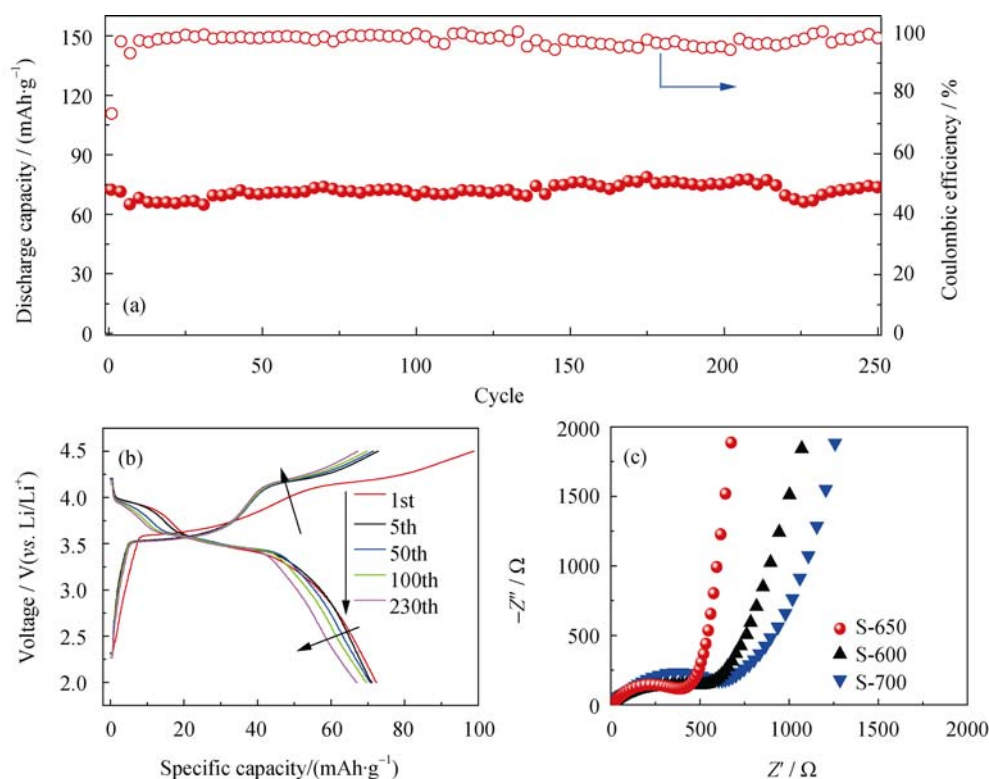


图5 S-650在1C倍率下的循环性能图(a)和充放电曲线(b); S-650、S-600和S-700在0.01 Hz~100 kHz频率范围内的电化学阻抗图(c)

Fig. 5 Cycling performance (a) and charge-discharge curves (b) of S-650 at 1 C rate; EIS plots of S-650, S-600 and S-700 in the frequency range from 0.01 Hz to 100 kHz (c)

3 结论

实验以 $\text{LiMn}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{PO}_4$ 材料为研究对象, 采用简单的溶剂热法成功得到了 $\text{LiMn}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{PO}_4/\text{C}$ 电极材料, 并通过改变烧结温度对其形貌进行调控, 得出最佳烧结温度为 650℃。以金属锂片为对电极, 组装了锂离子电池, 并测试了其电化学性能。结果表明, S-650 表现出最优异的循环性能和倍率性能, 在 0.2C 倍率下循环 80 次仍能保持 149 mAh/g 的放电比容量。即使是在 2C 倍率下, 循环 1000 次之后, 其放电比容量仍有 76.7 mAh/g。该材料优异的电化学性能得益于其独特的纺锤形形貌结构, 即高的比表面积以及丰富的多孔结构。该材料简单易行的合成工艺及其良好的电化学性能, 使其在锂离子动力电池领域具有非常广阔的应用前景。

参考文献:

- [1] SARAVANAN K, RAMAR V, BALAYA P, *et al.* $\text{Li}(\text{Mn}_x\text{Fe}_{1-x})\text{PO}_4/\text{C}$ ($x=0.5, 0.75$ and 1) nanoplates for lithium storage application. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, **21**(38): 14925–14935.
- [2] YANG W C, BI Y J, QIN Y P, *et al.* $\text{LiMn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{PO}_4/\text{C}$ cathode material synthesized via co-precipitation method with superior high-rate and low-temperature performances for lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 2015, **275**: 785–791.
- [3] NGUYEN TTD, DIMESSO L, CHERKASHININ G, *et al.* Synthesis and characterization of $\text{LiMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{PO}_4/\text{carbon nanotubes}$ composites as cathodes for Li-ion batteries. *Ionics*, 2013, **19**(9): 1229–1240.
- [4] CHEN J, ZHAO N, LI G D, *et al.* High-rate and long-term cycling capabilities of $\text{LiFe}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{PO}_4/\text{C}$ composite for lithium-ion batteries. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2015, **19**(5): 1535–1540.
- [5] MIAO C, BAI P F, JIANG Q Q, *et al.* A novel synthesis and characterization of LiFePO_4 and LiFePO_4/C as a cathode material for lithium-ion battery. *Journal of Power Sources*, 2014, **246**: 232–238.
- [6] YANG S L, HU M J, XI L J, *et al.* Solvothermal synthesis of monodisperse LiFePO_4 micro hollow spheres as high performance cathode material for lithium ion batteries. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2013, **5**(18): 8961–8967.
- [7] XU G, LI F, TAO Z H, *et al.* Monodispersed LiFePO_4/C core-shell nanostructures for a high power Li-ion battery cathode. *Journal of Power Sources*, 2014, **246**: 696–702.

- [8] WANG T, YIN Y, LIU H W. Synthesis of FePO_4 from Fe_2O_3 and its application in synthesizing cathode material LiFePO_4 . *Journal of Inorganic Materials*, 2013, **28(2)**: 207–211.
- [9] QIN X Z, YANG G, GAO J, *et al.* LiFePO_4/C cathode material modified by polyacrylamide. *Journal of Inorganic Materials*, 2016, **31(5)**: 517–522.
- [10] GUO H, WU C Y, XIE J, *et al.* Controllable synthesis of high-performance LiMnPO_4 nanocrystals by a facile one-spot solvothermal process. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, **2(27)**: 10581–10588.
- [11] WANG Y R, YANG Y F, YANG Y B, *et al.* Enhanced electrochemical performance of unique morphological cathode material prepared by solvothermal method. *Solid State Communications*, 2010, **150(1/2)**: 81–85.
- [12] QIN Z H, ZHOU X F, XIA Y G, *et al.* Morphology controlled synthesis and modification of high-performance LiMnPO_4 cathode materials for Li-ion batteries. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, **22(39)**: 21144–21153.
- [13] LI L E, LIU J, CHEN L, *et al.* Effect of different carbon sources on the electrochemical properties of rod-like $\text{LiMnPO}_4\text{-C}$ nanocomposites. *RSC Advances*, 2013, **3(19)**: 6847–6852.
- [14] WANG Y M, WANG F, WANG G J. Sol-Gel synthesis and electrochemical performance of LiMnPO_4/C cathode material. *Journal of Inorganic Materials*, 2013, **28(4)**: 415–419.
- [15] ZHONG Y J, LI J T, WU Z G, *et al.* $\text{LiMn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$ solid solution materials synthesized by rheological phase reaction and their excellent electrochemical performances as cathode of lithium ion battery. *Journal of Power Sources*, 2013, **234**: 217–222.
- [16] ZHANG B, WANG X J, LI H, *et al.* Electrochemical performances of $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$ with high Mn content. *Journal of Power Sources*, 2011, **196(16)**: 6992–6996.
- [17] RAVNSBAEK DB, XIANG K, XING W, *et al.* Extended solid solutions and coherent transformations in nanoscale olivine cathodes. *Nano Letters*, 2014, **14(3)**: 1484–1491.
- [18] HONG Y, TANG Z L, HONG Z J, *et al.* $\text{LiMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{PO}_4$ ($x = 0, 0.1, 0.2$) nanorods synthesized by a facile solvothermal approach as high performance cathode materials for lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 2014, **248**: 655–659.
- [19] HUANG Y P, LI X, CHEN Z, *et al.* Effect of sintering temperature on electrochemical performance of $\text{LiFe}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{PO}_4/\text{C}$ cathode materials. *Materials Research Innovations*, 2014, **18(4)**: S4-2-5.
- [20] SU J, WU X L, GUO Y G. Preparation and electrochemical properties of $\text{LiMn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{PO}_4/\text{C}$ nanocomposite. *Journal of Inorganic Materials*, 2013, **28(11)**: 1248–1254.
- [21] CHI Z X, ZHANG W, WANG X S, *et al.* Accurate surface control of core-shell structured $\text{LiMn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4@\text{C}$ for improved battery performance. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, **2(41)**: 17359–17365.
- [22] HUANG Y P, TAO T, CHEN Z, *et al.* Excellent electrochemical performance of $\text{LiFe}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{PO}_4$ microspheres produced using a double carbon coating process. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, **2(44)**: 18831–18837.
- [23] BEZZA I, KAUS M, HEINZMANN R, *et al.* Mechanism of the delithiation/lithiation process in $\text{LiFe}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{PO}_4$: *in situ* and *ex situ* investigations on long-range and local structures. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2015, **119(17)**: 9016–9024.
- [24] ZHOU X, DENG Y F, WAN L N, *et al.* A surfactant-assisted synthesis route for scalable preparation of high performance of $\text{LiFe}_{0.15}\text{Mn}_{0.85}\text{PO}_4/\text{C}$ cathode using bimetallic precursor. *Journal of Power Sources*, 2014, **265**: 223–230.
- [25] YI H H, HU C L, FANG H S, *et al.* Optimized electrochemical performance of $\text{LiMn}_{0.9}\text{Fe}_{0.1-x}\text{Mg}_x\text{PO}_4/\text{C}$ for lithium ion batteries. *Electrochimica Acta*, 2011, **56**: 4052–4057.
- [26] DUAN J G, HU G R, CAO Y B, *et al.* Synthesis of high-performance Fe-Mg-co-doped LiMnPO_4/C via a mechano-chemical liquid-phase activation technique. *Ionics*, 2016, **22**: 609–619.
- [27] ZONG J, PENG Q W, YU J P, *et al.* Novel precursor of $\text{Mn}(\text{PO}_3(\text{OH}))\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ for synthesizing $\text{LiMn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$ cathode material. *Journal of Power Sources*, 2013, **228**: 214–219.
- [28] NIU C J, MENG J S, WANG X P, *et al.* General synthesis of complex nanotubes by gradient electrospinning and controlled pyrolysis. *Nature Communications*, 2015, **6**: 7402.
- [29] WANG X P, NIU C J, MENG J S, *et al.* Novel $\text{K}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ bundled nanowires as superior sodium-ion battery electrode with ultrahigh cycling stability. *Advanced Energy Materials*, 2015, **5(17)**: 1500716.

辅助材料:

锂离子电池正极材料 $\text{LiMn}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{PO}_4/\text{C}$ 的制备及电化学性能

李 威, 张远杰, 王选朋, 牛朝江, 安琴友, 麦立强

(武汉理工大学 材料复合新技术国家重点实验室, 材料科学与工程国际化示范学院, 武汉 430070)

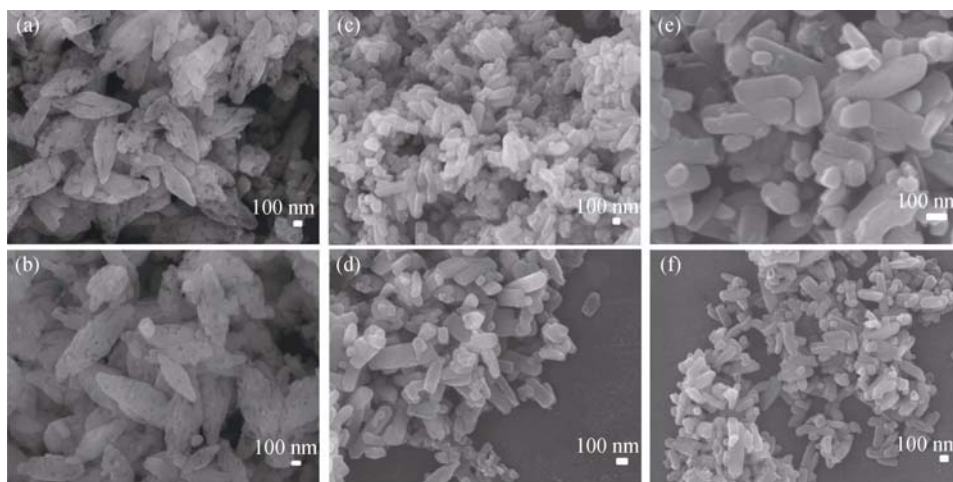


图 S1 S-650 的 SEM 照片(a)、(b); S-600 的 SEM 照片(c)、(d); S-700 的 SEM 照片(e)、(f)

Fig. S1 SEM images of samples: S-650 (a), (b); S-600 (c), (d); S-700 (e), (f)

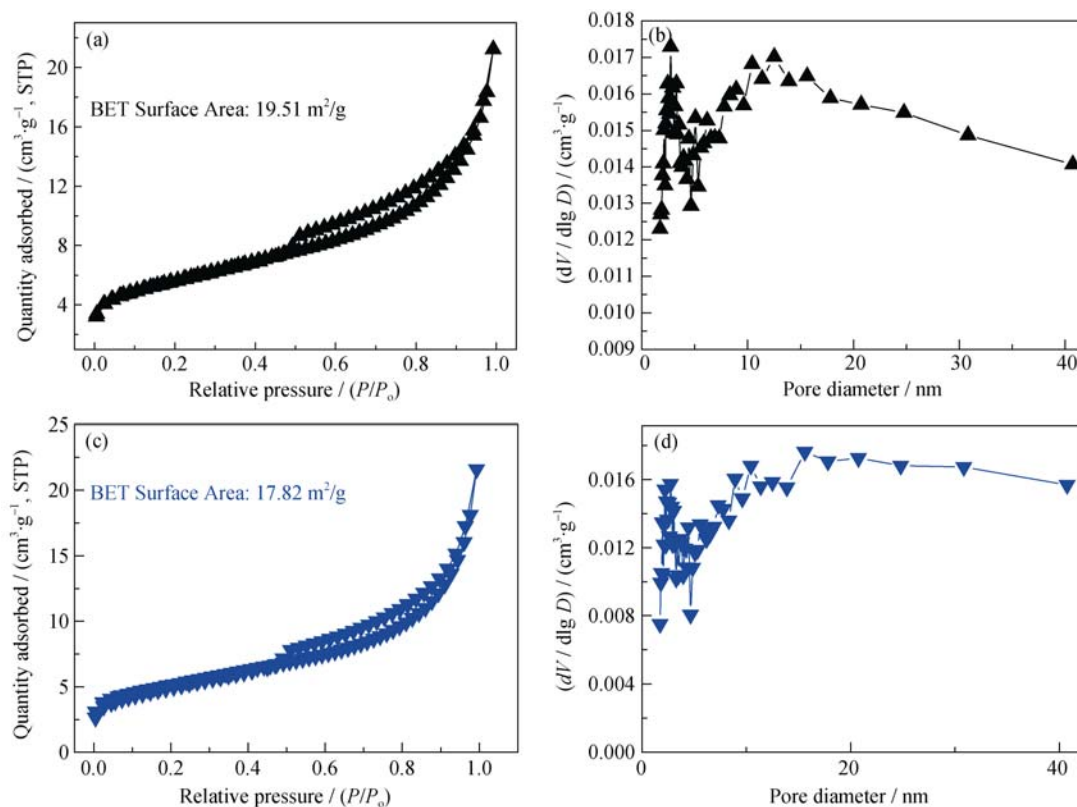


图 S2 样品 S-600 的 N_2 吸附-脱附等温线(a)和孔径分布曲线(b); 样品 S-700 的 N_2 吸附-脱附等温线(c)和孔径分布曲线(d)

Fig. S2 N_2 adsorption-desorption isotherms (a) and pore-size distribution curve (b) of sample S-600; N_2 adsorption-desorption isotherms (c) and pore-size distribution curve (d) of sample S-700

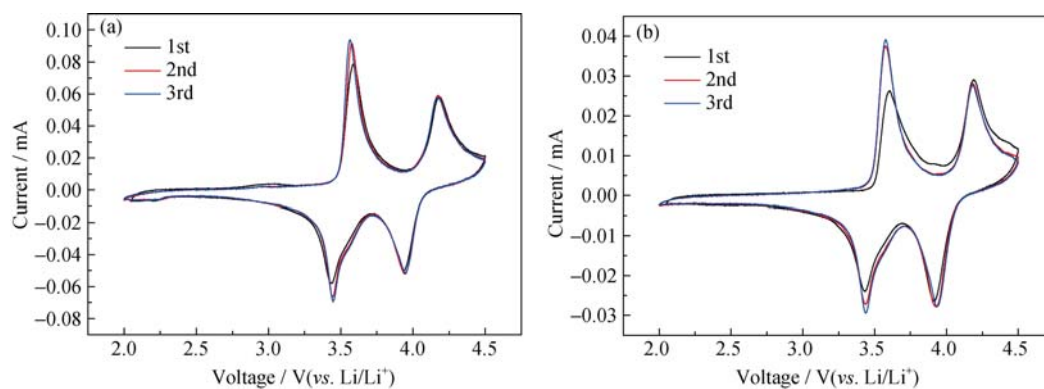


图 S3 在 0.1 mV/s 扫速下, 样品 S-600 的循环伏安曲线(a); 样品 S-700 的循环伏安曲线(b)

Fig. S3 CV curves of sample S-600 (a) and S-700 (b) at a scan rate of 0.1 mV/s

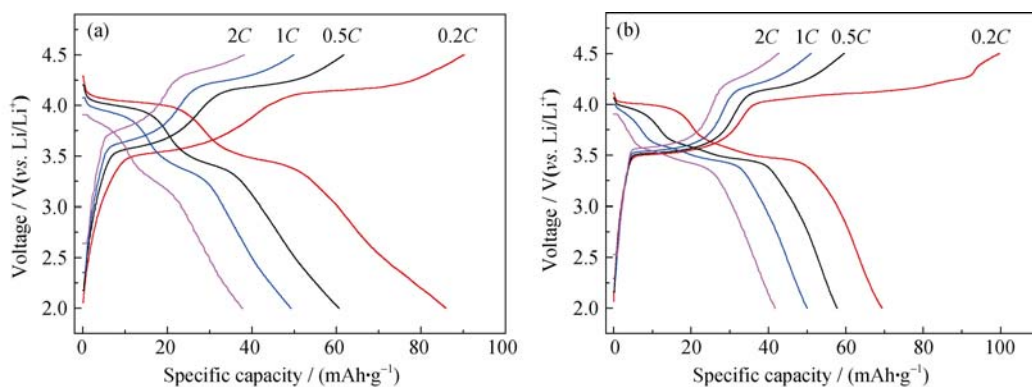


图 S4 在不同电流密度下(0.2C、0.5C、1C 和 2C), 样品 S-600 的充放电曲线(a); 样品 S-700 的充放电曲线(b)

Fig. S4 Charge-discharge curves of sample S-600 (a) and S-700 (b) at different current densities(0.2C, 0.5C, 1 C and 2C)

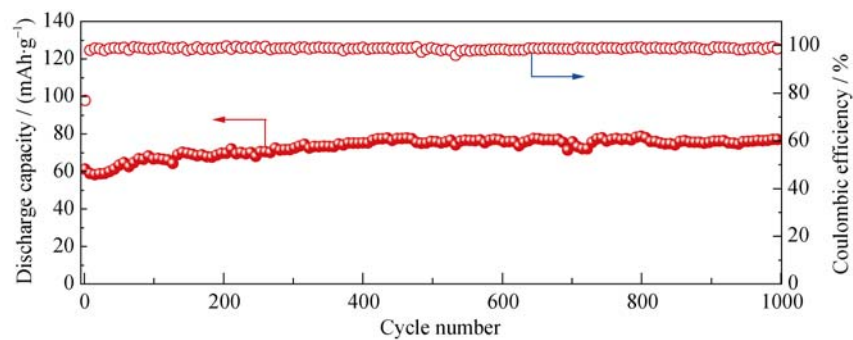


图 S5 样品 S-650 在 2C 电流密度下的循环性能图

Fig. S5 Cycling performance of sample S-650 at the current density of 2C