

DOI:10.16452/j.cnki.sdkjzk.2020.06.005

文章编号:1672-3767(2020)06-0042-07

引用格式: 马国轩,刘瑞,刘洪权,等.不同碳含量包覆磷酸锰铁锂正极材料的研究[J].山东科技大学学报(自然科学版),2020,39(6):42-48.

MA Guoxuan,LIU Rui,LIU Hongquan,et al. Study on  $\text{LiFe}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{PO}_4/\text{C}$  cathode materials with different carbon contents [J].Journal of Shandong University of Science and Technology(Natural Science),2020,39(6):42-48.

## 不同碳含量包覆磷酸锰铁锂正极材料的研究

马国轩<sup>1</sup>,刘 瑞<sup>1</sup>,刘洪权<sup>1</sup>,谷亦杰<sup>1,2</sup>

(1.山东科技大学 材料科学与工程学院,山东 青岛 266590;2.潍坊学院 机电与车辆工程学院,山东 潍坊 261061)

**摘 要:**磷酸铁锂材料自问世以来由于其低廉的价格和较高的安全性一直被认为是最有前景的锂离子正极材料之一,但是较低的能量密度制约了其在电动车领域的应用,通过对其进行锰掺杂合成磷酸锰铁锂材料是解决这一问题方法之一。本研究对高锰磷酸铁锂进行不同碳包覆量的考察,采用并滴共沉淀法制备  $\text{Fe}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  前驱体材料,并通过固相法合成不同碳含量的  $\text{LiFe}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{PO}_4/\text{C}$ ,利用 X 射线衍射仪和扫描电子显微镜进行表征,制成半电池进行电化学测试。结果表明,碳含量对 Mn 离子放电影响较大,对 Fe 离子放电影响较小。适当的碳含量(6%)可以获得最佳的电化学性能。

**关键词:**碳含量;磷酸锰铁锂;正极材料

中图分类号:TN929.5

文献标志码:A

### Study on $\text{LiFe}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{PO}_4/\text{C}$ cathode materials with different carbon contents

MA Guoxuan<sup>1</sup>,LIU Rui<sup>1</sup>,LIU Hongquan<sup>1</sup>,GU Yijie<sup>1,2</sup>

(1.College of Materials Science and Engineering, Shandong University of

Science and Technology, Qingdao, Shandong 266590, China;

2.School of Mechanical-Electronic and Vehicle Engineering, Weifang University,Weifang, Shandong 261061,China)

**Abstract:** Since its inception, lithium iron phosphate material has been considered as one of the most promising lithium ion cathode materials due to its low price and high safety. However, its lower energy density restricts its application in the field of electric vehicles. One of the ways to solve this problem at present is to dope manganese into lithium iron phosphate to form  $\text{LiFe}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{PO}_4/\text{C}$  materials. In this paper, the effect of carbon coating amount on the performance of high manganese  $\text{LiFe}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{PO}_4/\text{C}$  was studied. The  $\text{Fe}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  precursors were prepared by co-precipitation method, and  $\text{LiFe}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{PO}_4/\text{C}$  with different carbon contents were synthesized by solid phase method. The materials were characterized by X-ray diffractometry and scanning electron microscopy. The electrochemical performances were measured by using half-cells. The results show that the carbon content affects the capacity of  $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$  reactions evidently but affects the capacity  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  reactions slightly. In addition, a suitable dose of carbon content of 6% can reach the optimized rate performance of  $\text{LiFe}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{PO}_4/\text{C}$ .

**Key words:** carbon content;  $\text{LiFe}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{PO}_4/\text{C}$ ; cathode material

收稿日期:2019-11-11

基金项目:山东省自然科学基金项目(ZR2015EM013)

作者简介:马国轩(1993—),男,山东临沂人,硕士研究生,主要从事锂离子正极材料合成研究。

刘洪权(1974—),男,山东青岛人,副教授,博士,主要从事热电材料和锂离子电池材料研究,本文通信作者。

E-mail:15192090861@163.com

随着能源危机的日益加重,锂离子二次电池一直是被认为最具发展前景的能量转换和储能装置,其中磷酸铁锂由于其低廉的价格、较强的安全性、较高的循环稳定性和环境友好性而备受关注<sup>[1]</sup>,但其较低的能量密度制约了在新能源电动车上的应用<sup>[2]</sup>。通过对磷酸铁锂材料进行锰掺杂,合成磷酸锰铁锂固溶体材料,能够提高磷酸铁锂的能量密度<sup>[3]</sup>,使磷酸锰铁锂成为高能量密度、高安全性一体的优异储能材料。

然而,对磷酸铁锂进行高锰掺杂会使磷酸铁锂的离子导电性和电子导电性降低<sup>[4]</sup>,而且在反应过程中  $\text{Mn}^{3+}$  离子产生的 Jahn-Teller 效应,以及 Mn 在反应过程中的溶解会使材料的电化学性能急剧降低<sup>[5]</sup>。目前主要通过控制颗粒形貌<sup>[6-8]</sup>、纳米化<sup>[9-10]</sup>和离子掺杂<sup>[11-12]</sup>等手段来改善磷酸锰铁锂的电化学性能。磷酸铁锂材料碳包覆的探讨已经很深入<sup>[13]</sup>,但对于磷酸锰铁锂材料,不同方法包覆碳以及包覆碳的含量仍是值得讨论的问题<sup>[14-17]</sup>。磷酸锰铁锂材料的充放电曲线在 3.6 和 4.2 V 处显示两个电压平台,分别对应于  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  和  $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$  氧化还原对,并且两个电压平台的长度之比与 Mn、Fe 元素的含量成正比<sup>[18]</sup>。其中,Zou 等<sup>[19]</sup>通过固相反应以炭黑和蔗糖为碳源合成的  $\text{LiFe}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{PO}_4/\text{C}$ ,在炭黑和蔗糖比例为 1:1 且碳含量为 20% 时得到最佳性能 0.1C 下为 104 mAh/g,认为过量的碳会导致碳颗粒偏析,从而阻碍电子传输并降低材料的电导率。但没有讨论在样品中出现的 Mn、Fe 平台长短之比变化的现象。周雪<sup>[20]</sup>通过固相反应使用不同碳源酚醛塑酯、蔗糖、PEG-2000 对  $\text{LiFe}_{0.15}\text{Mn}_{0.85}\text{PO}_4$  进行碳包覆,发现以酚醛塑酯为碳源合成的材料有着最佳电化学性能,在 0.1C 下为 115.7 mAh/g,其中以 PEG-2000 为碳源的样品 Mn 平台较短且极化较大。碳包覆影响着材料的容量和极化程度以及磷酸锰铁锂平台的长短。本研究通过简单的两步法考察磷酸锰铁锂最佳的包覆碳含量以及不同碳含量对 Mn、Fe 平台长度的影响。

## 1 实验部分

### 1.1 材料的合成与制备

按照物质的量比  $n(\text{Mn}):n(\text{Fe})=8:2$  称取  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{MnSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  制备成 1 mol/L 的锰铁盐混合溶液,加入 0.2 g 柠檬酸防止氧化。将所得 Mn、Fe 溶液与配置的 0.5 mol/L  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$  溶液使用恒流泵滴入到玻璃反应釜中,50 °C 搅拌反应,同时滴入 1 mol/L 的硫酸和氨水控制反应  $\text{pH}=4$ ,将反应得到的沉淀经去离子水和乙醇反复抽滤洗涤后,50 °C 干燥 8 h,得到黄色粉末  $\text{Fe}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  前驱体。

按照物质的量比  $n(\text{Li}):n(\text{Fe}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}):n(\text{PO}_4)=1:1:1$  的比例称取前驱体与  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  和  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  混合,不同质量份数(4%、5%、6%、8%)的葡萄糖作为碳源,以无水乙醇为介质,400 r/min 行星球磨 6 h。将球磨后的浆料 80 °C 干燥 6 h,然后在氮气气氛下 300 °C 预烧 3 h,700 °C 煅烧 10 h。自然降温后研磨得到不同质量比的样品。

为获得实际碳含量,使用盐酸溶解法进行测试,取出 1 g 制得的  $\text{LiFe}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{PO}_4/\text{C}$  样品加入到 25 mL 浓盐酸中,煮沸 15 min 后使用 G4 漏斗过滤,将过滤物使用稀盐酸溶液与蒸馏水洗涤多次,180 °C 干燥后称重,得到实际碳含量。葡萄糖加入量为 4%、5%、6% 和 8% 的  $\text{LiFe}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{PO}_4/\text{C}$  样品实际碳含量分别为 3.09%、3.85%、4.64% 和 6.41%。

### 1.2 材料的电化学性能测试

按照质量比 80:8:12 称取  $\text{LiFe}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{PO}_4/\text{C}$  粉末、乙炔黑、聚偏氟乙烯(polyvinylidene fluoride, PVDF)溶于 N 甲基吡咯烷酮中混合搅拌成浆料,将浆料均匀涂抹在铝箔上,80 °C 干燥 8 h,使用冲片机裁剪成 12 cm 的正极圆片,在手套箱中将正极、隔膜、负极锂片和  $\text{LiPF}_6$  电解液组装成 CR2016 电池,使用蓝电测试系统进行充放电和循环测试,使用 Zahner 电化学工作站进行阻抗测试,扰动电压为 5 mV。

### 1.3 材料的表征测试

物相表征采用日本理学公司生产的 D/max2500pc X 射线衍射仪(X-ray diffraction, XRD),Cu 靶辐射,电压为 40 kV,电流为 100 mA,扫描速率为 4°/min,扫描范围为 10°~90°。形貌表征采用美国 FEI 公司的 NOVA NANO SEM450 高分辨扫描电镜。

## 2 结果与讨论

### 2.1 XRD 与 SEM 分析

碳含量 4%、5%、6%、8% 的  $\text{LiFe}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{PO}_4/\text{C}$  样品 X 射线衍射图谱如图 1, 所制得四个样品的衍射峰与  $\text{LiMnPO}_4$  样品的标准卡片(JCPDS 33-0804)相吻合。没有观察到其他杂峰且峰型尖锐, 证明合成的样品具有较高的纯度和结晶度。此外, 样品中没有发现结晶碳的衍射峰, 证明加入葡萄糖所形成的碳是以无定型碳的状态存在的。与纯相  $\text{LiMnPO}_4$  的衍射峰相比, 样品的 (200) 峰都有一定程度朝着大角度的偏移, 这是由于离子掺杂导致的, 由于 Fe 离子的离子半径小于 Mn 离子的离子半径, Fe 离子取代 Mn 离子会使衍射峰朝着大角度偏移<sup>[3]</sup>, 证明已经成功合成出  $\text{LiFe}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{PO}_4/\text{C}$  固溶体。

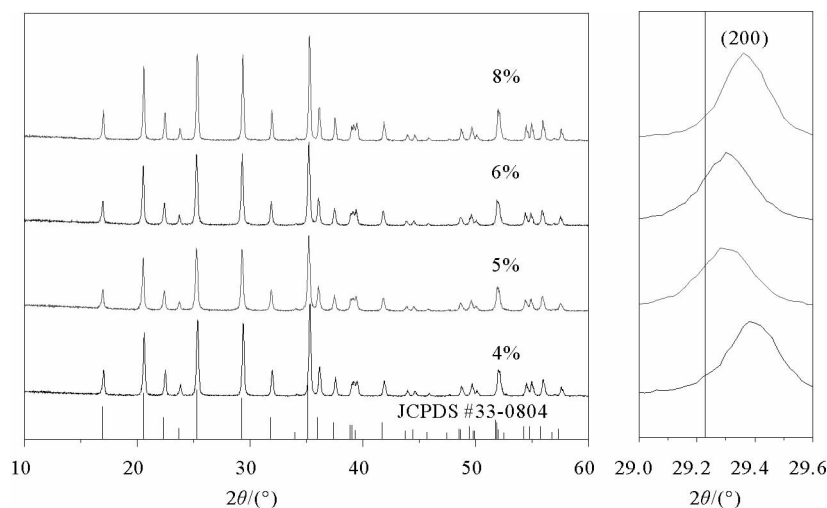


图 1 不同碳含量  $\text{LiFe}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{PO}_4/\text{C}$  样品 XRD 图

Fig. 1 XRD patterns of  $\text{LiFe}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{PO}_4/\text{C}$  with different carbon content

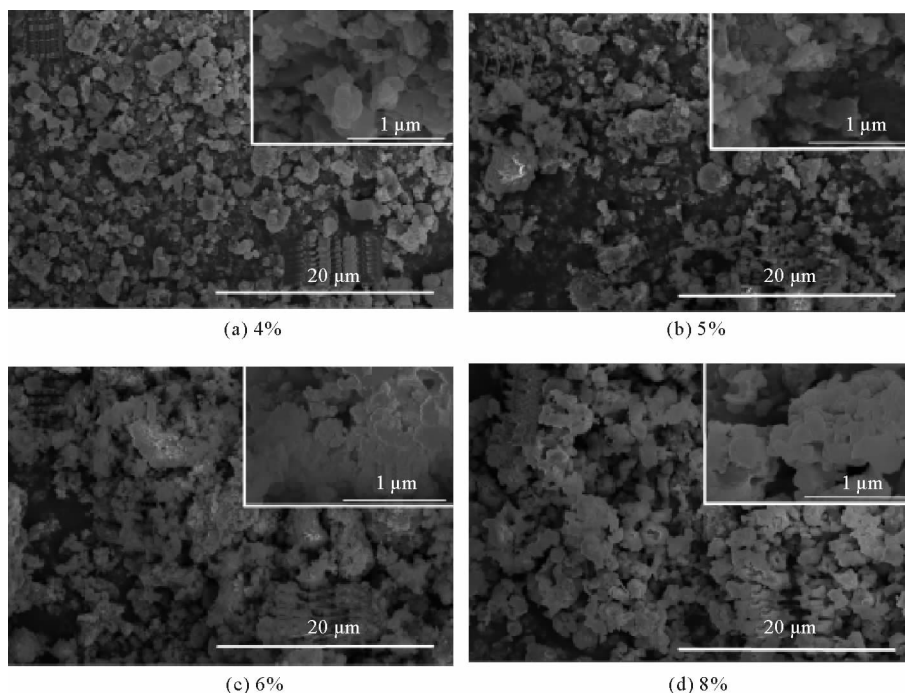


图 2 不同碳含量  $\text{LiFe}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{PO}_4/\text{C}$  样品的 SEM 图

Fig. 2 SEM image of  $\text{LiFe}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{PO}_4/\text{C}$  with different carbon content

碳含量 4%、5%、6%、8% 的  $\text{LiFe}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{PO}_4/\text{C}$  的扫描电子显微镜 (scanning electron microscope, SEM) 图如图 2, 由于球磨所制得的样品均呈现不规则形状, 一次颗粒的粒径 200~500 nm, 二次颗粒粒径 4~6  $\mu\text{m}$ , 碳含量的改变没有对球磨法的样品颗粒形貌产生太大影响。

## 2.2 电化学性能

碳含量 0、4%、5%、6%、8% 的  $\text{LiFe}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{PO}_4/\text{C}$  样品在 0.1C 倍率下首次充放电曲线如图 3, 碳含量 0、4%、5%、6%、8% 的  $\text{LiFe}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{PO}_4/\text{C}$  样品首次放电比容量分别为 16、77、97、108、50 mAh/g。相比于没有包覆碳的样品来说, 包覆过碳的样品容量极大增加, 碳可以提高材料的电子导电性, 且使材料分布在形成的碳网络中, 有利于电子的传递<sup>[13]</sup>。由图 3 可以看出, 样品在 3.5 和 4 V 左右有两个明显的电压平台, 分别对应着充放电反应中  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  和  $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$  的氧化还原反应<sup>[18]</sup>。此外, 在不同样品的充放电平台中,  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  氧化还原反应中所对应的 3.5 V 的充放电平台随着碳含量的增加并没有显示出明显的电压平台升高或降低的现象。相反  $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$  所对应的 4.1 V 氧化还原反应平台随着碳含量的增加, 充放电平台之间的电压差呈先减小后增大的规律, 充放电电压平台差代表着电极极化程度, 平台差越小电极极化越小<sup>[4]</sup>。

图 4 为首次充放电曲线的微分曲线图, 3.4~3.6 V 所对应的峰为  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  的氧化还原峰。3.9~4.2 V 对应的峰为  $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$  的氧化还原峰。如图所示, 不同碳含量下 Fe 元素的氧化还原峰并没有较大区别, 而 Mn 元素对应的氧化还原峰差别较大, 其中碳含量为 4%、5%、6%、8% 所对应的  $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$  氧化还原峰分别为 4.19 V/3.96 V、4.15 V/3.99 V、4.21 V/3.96 V、4.20 V/3.86 V。 $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$  所对应的氧化还原峰电压之差如图 5 所示, 可以看出, 随着碳含量的增加, 电压差呈现先减小后增大的趋势, 在 5% 碳含量下电压差最小为 0.16 V。证明随着碳含量的增加, 电极极化程度先增大后减小, 在 5% 碳含量下电极极化程度最小。

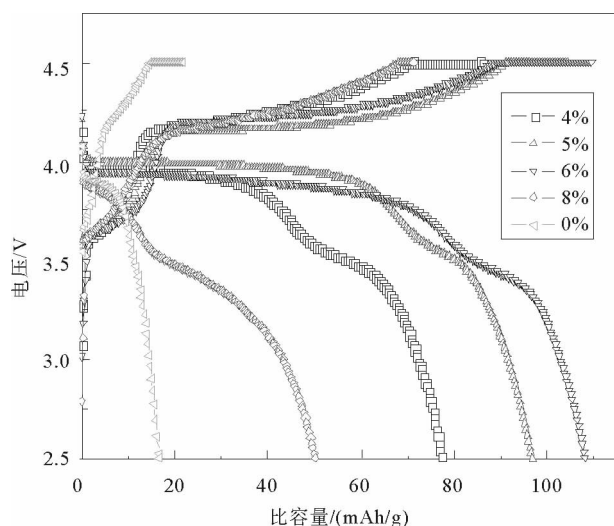


图 3 不同碳含量  $\text{LiFe}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{PO}_4/\text{C}$

样品在电流密度为 0.1C 首次充放电曲线图

Fig. 3 Initial charge-discharge curves (0.1C) of  $\text{LiFe}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{PO}_4/\text{C}$  with different carbon content

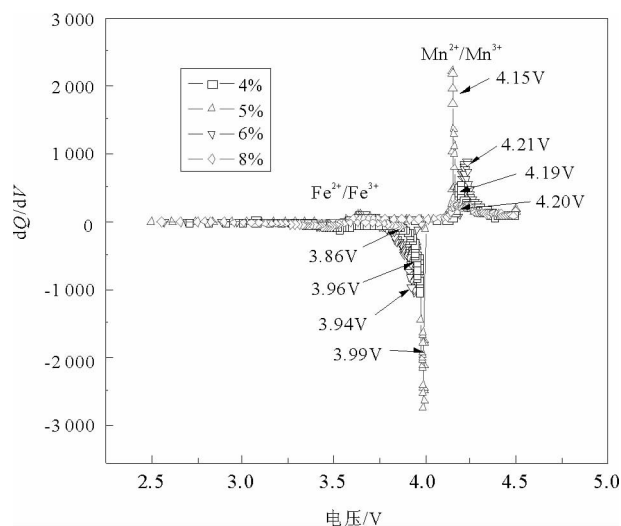


图 4 不同碳含量  $\text{LiFe}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{PO}_4/\text{C}$

样品在电流密度为 0.1C 首次充放电的微分曲线图

Fig. 4 Differential curves of first charge and discharge of  $\text{LiFe}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{PO}_4/\text{C}$  with different carbon content

通过微分曲线图将  $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$  与  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  提供的比容量作图 6。由图 6 可以看出, 碳含量分别为 4%、5%、6%、8% 的样品,  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  提供的比容量分别为 32.6、30.1、29.7、37.6 mAh/g,  $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$  提供的比容量为 44.6、66.7、78.5、12.6 mAh/g。可以看出, 随着碳含量的增加,  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  提供的比容量并无明显变化, 而  $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$  提供的比容量呈现先增大后减小的趋势, 在碳含量为 6% 时最大。因此  $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$  提供的比容量直接影响样品的最终比容量, 导致首次充放电下 6% 碳含量的样品拥有最高比容量 (108 mAh/g)。

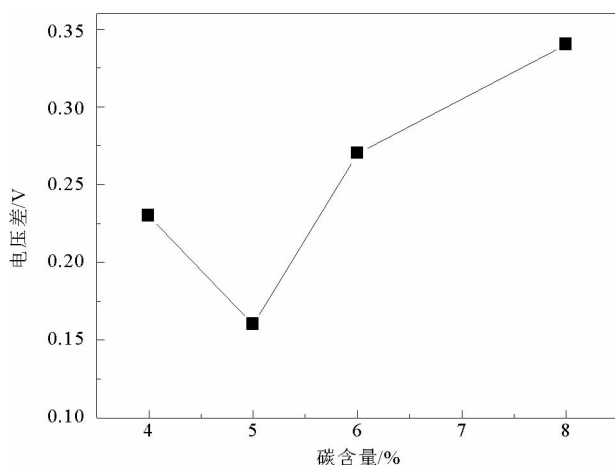


图5 不同碳含量  $\text{LiFe}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{PO}_4/\text{C}$  样品 Mn 平台充放电电压差

Fig. 5 Voltage difference of Mn platform with different carbon content

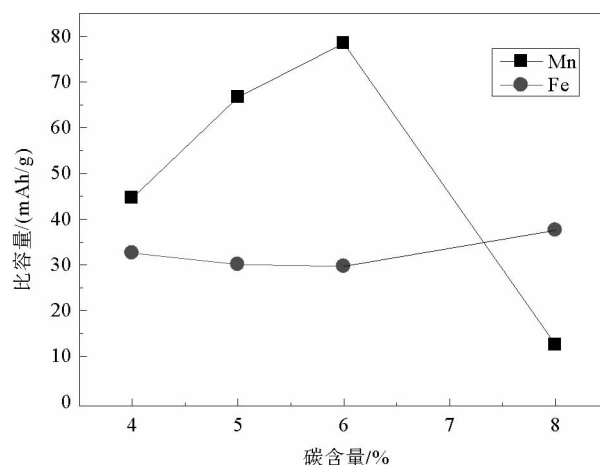


图6 不同碳含量下  $\text{LiFe}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{PO}_4/\text{C}$  样品  $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$  与  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  提供的容量变化图

Fig. 6 Capacity variation of  $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$  and  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  in  $\text{LiFe}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{PO}_4/\text{C}$  at different carbon content

图7为不同碳含量(4%、5%、6%、8%)的  $\text{LiFe}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{PO}_4/\text{C}$  样品的倍率性能图,可以看出,6%碳含量的  $\text{LiFe}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{PO}_4/\text{C}$  样品有着最好的倍率性能,在 0.2C、0.5C、1C、2C、5C 的比容量分别为 106、102、97、90、75 mAh/g,在 5C 下仍保有初始放电容量 72% 的比容量,且由于电极的活化,当容量回到 0.1C 时为 121 mAh/g,是首次充放电的 116%。

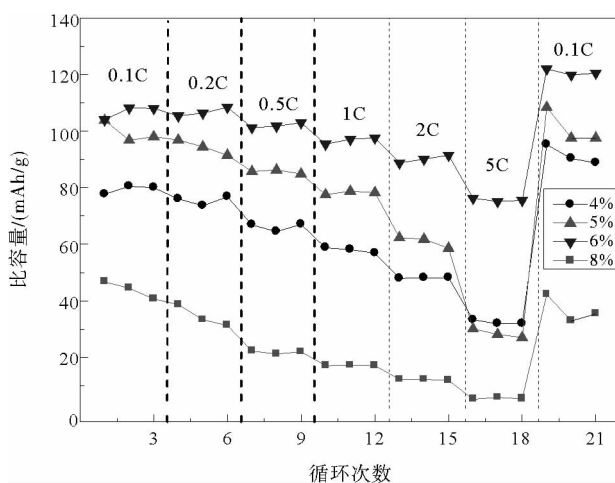


图7 不同碳含量  $\text{LiFe}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{PO}_4/\text{C}$  材料倍率性能图

Fig. 7 Rate capabilities of  $\text{LiFe}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{PO}_4/\text{C}$  with different carbon content

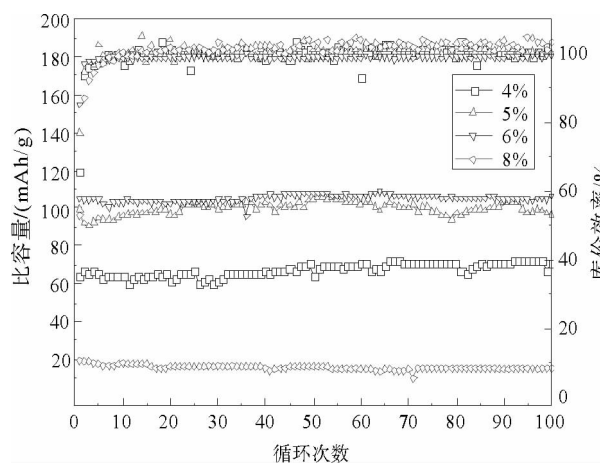


图8 不同碳含量  $\text{LiFe}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{PO}_4/\text{C}$  材料在电流密度为 1C 下的循环性能图

Fig. 8 Cycling performances at current density of 1C of  $\text{LiFe}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{PO}_4/\text{C}$  with different carbon content

图8为碳含量分别为4%、5%、6%、8%的  $\text{LiFe}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{PO}_4/\text{C}$  样品在 1C 倍率下的循环性能图。经过 100 次循环,碳含量 4%、5%、6%、8% 的  $\text{LiFe}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{PO}_4/\text{C}$  样品的放电比容量分别为 70.7、96.6、106.3 和 15.4 mAh/g,容量保持率分别为 109.6%、105.3%、101.4% 和 80.6%。其中,由于前几次循环中的过充和后续循环电极活化导致部分碳含量的样品在循环性能中库伦效率大于 100%,可以看出随着碳含量的增加,

电极极化增大样品倍率性能下降。

图 9 为不同碳含量样品在 0.1C 倍率下进行 3 个充放电循环后,对样品进行电化学阻抗测试所得到的电化学阻抗图(electrochemical impedance spectroscopy, EIS)。如图 9 所示,样品的电化学阻抗由高频区和中频区两个半圆和低频区的斜线组成。对图谱进行如图 9 内所示的电路拟合,得到如表 1 所示的数据。在这个等效电路图中  $R_e$  代表电解液和电极电阻,  $R_{sf}$  代表固体电解质膜(solid electrolyte in-terphase, SEI)膜电阻,  $R_{ct}$  代表电荷转移阻抗。由表可以看出,随着碳含量的增加,  $R_{sf}$  和  $R_{ct}$  呈上升趋势,证明碳的增加会导致电池内阻的提高,也印证了电池的循环性能随着碳含量的增加而降低。

3 结论

两步法合成了  $\text{LiFe}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{PO}_4/\text{C}$  样品,并探究了不同含量的碳包覆对样品电化学性能的研究。结果表明,适当的碳含量能提高样品的电化学性能,随着样品碳含量的提高,样品的电化学性能呈现先增大后减小的趋势,碳含量对 Mn 离子放电影响较大,对 Fe 离子影响较小,在碳含量为 6% 时有着最佳的电化学性能和优异的倍率性能,0.1C 下的比容量为 121 mAh/g,在 5C 下仍保有初始放电容量 72% 的比容量。碳含量对  $\text{LiFe}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{PO}_4/\text{C}$  的电化学性能影响较大,选择适当碳含量可以最大程度发挥电化学性能中 Mn 离子的活性,可以让磷酸锰铁锂材料的电化学性能进一步提升,为以后的研究提供了基础。

参考文献:

[1]PADHI A K,NANJUNDASWAMY K S,GOODENOUGH J B.Phospho-olivines as positive-electrode materials for re-chargeable lithium batteries[J].Journal of The Electrochemical Society,1997,144(4):1188-1194.

[2]WU Y J,GU Y J,CHEN Y B,et al.Effect of lithium phosphate on the structural and electrochemical performance of nano-crystalline  $\text{LiFePO}_4$ , cathode material with iron defects[J].International Journal of Hydrogen Energy,2018,43(4):2050-2056.

[3]MARTHA S K,JUDITH G,ORTAL H,et al. $\text{LiMn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{PO}_4$ : An advanced cathode material for rechargeable lithium bat-teries[J].Angewandte Chemie,2010,48(45):8559-8563.

[4]熊俊威.锂离子电池正极材料  $\text{LiFe}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{PO}_4$  制备及性能研究[D].济南:山东大学,2017:31-47.

XIONG Junwei.Synthesis and performance of  $\text{LiFe}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{PO}_4$  cathode material for lithium ion batteries[D].Jinan:Shan-dong University,2017:31-47.

[5]ARAVINDAN V,GNANARAJ J,LEE Y S,et al. $\text{LiMnPO}_4$ : A next generation cathode material for lithium-ion batteries[J].Journal of Materials Chemistry A,2013,1(11):3518-3539.

[6]XIONG J,WANG Y,WANG Y,et al.PVP-assisted solvothermal synthesis of  $\text{LiMn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{PO}_4/\text{C}$  nanorods as cathode ma-terial for lithium ion batteries[J].Ceramics International,2016,42(7):9018-9024.

[7]HOU Y K,PAN G L,SUN Y Y,et al.  $\text{LiMn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{PO}_4$ /carbon nanospheres@graphene nanoribbons prepared by bio-min-

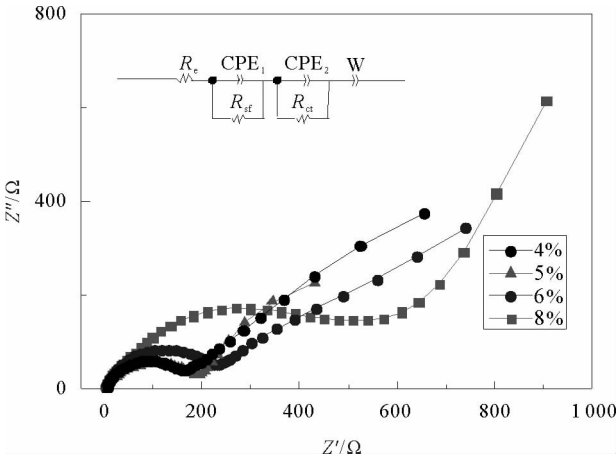


图 9 不同碳含量  $\text{LiFe}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{PO}_4/\text{C}$  材料电化学阻抗图

Fig. 9 EIS plot of  $\text{LiFe}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{PO}_4/\text{C}$  with different carbon content

表 1 不同碳含量  $\text{LiFe}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{PO}_4/\text{C}$  材料阻抗表

Tab. 1 Impedance parameters of  $\text{LiFe}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{PO}_4/\text{C}$  with different carbon content

碳含量/%	$R_e$	$R_{sf}$	$R_{ct}$
4	3.4	23.8	112.0
5	4.7	27.5	120.4
6	2.8	31.5	168.2
8	1.3	52.2	823.6

- eralization process as cathode for lithium-ion batteries[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(19): 16500-16510.
- [8] ZHOU X, DENG Y, WAN L, 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[J]. *Journal of Power Sources*, 2014, 265(1): 223-230.
- [9] MA F, ZHANG X, HE P, et al. Synthesis of hierarchical and bridging carbon-coated  $\text{LiMn}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{PO}_4$  nanostructure as cathode material with improved performance for lithium ion battery[J]. *Journal of Power Sources*, 2017, 359(15): 408-414.
- [10] LIU L, CHEN G, DU B, et al. Nano-sized cathode material  $\text{LiMn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4/\text{C}$  synthesized via improved sol-gel routine and its magnetic and electrochemical properties[J]. *Electrochimica Acta*, 2017, 255: 205-211.
- [11] WU T, LIU J, SUN L, et al. V-insertion in  $\text{Li}(\text{Fe}, \text{Mn})\text{FePO}_4$ [J]. *Journal of Power Sources*, 2018, 383(15): 133-143.
- [12] WANG Y, YANG H, WU C Y, et al. Facile and controllable one-pot synthesis of nickel-doped  $\text{LiMn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{PO}_4$  nanosheets as high performance cathode materials for lithium-ion batteries[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5(35): 18674-18683.
- [13] WANG J, SUN X L. Understanding and recent development of carbon coating on  $\text{LiFePO}_4$  cathode materials for lithium-ion batteries[J]. *Energy & Environmental Science*, 2012, 5(1): 5163-5185.
- [14] LI J, WANG Y, WU J, et al. CNT-embedded  $\text{LiMn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{PO}_4/\text{C}$  microsphere cathode with high rate capability and cycling stability for lithium ion batteries[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, 731(15): 864-872.
- [15] OH S M, SUN Y K. Improving the electrochemical performance of  $\text{LiMn}_{0.85}\text{Fe}_{0.15}\text{PO}_4$ - $\text{LiFePO}_4$  core-shell materials based on an investigation of carbon source effect[J]. *Journal of Power Sources*, 2013, 244(15): 663-667.
- [16] CHANG X Y, WANG Z X, LI X H, et al. Synthesis and performance of  $\text{LiMn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{PO}_4$  cathode material for lithium ion batteries[J]. *Materials Research Bulletin*, 2005, 40(9): 1513-1520.
- [17] YANG L, XIA Y, FAN X, et al. Constructing durable carbon layer on  $\text{LiMn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{PO}_4$  with superior long-term cycling performance for lithium-ion battery[J]. *Electrochimica Acta*, 2016, 191(10): 200-206.
- [18] YAMADA A, KUDO Y, LIU, K Y, et al. Reaction mechanism of the Olivine-type  $\text{Li}_x(\text{Mn}_{0.6}\text{Fe}_{0.4})\text{PO}_4$  ( $0 < x < 1$ ) [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2001, 148(7): A747-A754.
- [19] ZOU Q Q, ZHU G N, XIA Y Y. Preparation of carbon-coated  $\text{LiFe}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{PO}_4$  cathode material and its application in a novel battery with  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  anode[J]. *Journal of Power Sources*, 2012, 206(15): 222-229.
- [20] 周雪. 表面活性剂促进的固相法合成高功率磷酸锰锂—基正极材料[D]. 广州: 华南理工大学, 2014: 25-47.
- ZHOU Xue. A facile surfactant-assisted solid-state method for the preparation of high power density  $\text{LiMnPO}_4$ -based cathode materials[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2014: 25-47.

(责任编辑: 吕海亮)