

doi: 10.3969/j.issn.1671-7627.2017.03.004

# 微通道反应器-固相法制备锂离子 电池正极材料 $\text{LiMnPO}_4/\text{C}$

陈云超, 余 勇, 王国静, 刘晓敏, 杨 晖

(南京工业大学 材料科学与工程学院, 江苏 南京 210009)

**摘要:** 采用微通道反应器-固相烧结法制备纳米级磷酸锰锂( $\text{LiMnPO}_4$ )正极材料。通过微反应器将反应溶液快速混合,得到了颗粒较小的前驱体产物  $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,通过与锂源、碳源球磨混合,固相烧结得到最终产物  $\text{LiMnPO}_4/\text{C}$ 。通过 X 线衍射仪(XRD)、场发射扫描电子显微镜(FESEM)、透射电子显微镜(TEM)以及恒电流充放电对样品进行表征和电化学性能测试,考察不同煅烧温度对  $\text{LiMnPO}_4/\text{C}$  的颗粒尺寸及电化学性能的影响。结果表明:在 650 °C 条件下制备出的样品具有最小的颗粒尺寸以及最佳的电化学性能,在 0.05C (1C=171 mA·h/g) 倍率下的首次放电比容量为 121 mA·h/g,经 20 次循环后容量保持率为 86.8%。

**关键词:** 微通道反应器;固相法; $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{LiMnPO}_4$ ;碳包覆

中图分类号: TM911

文章编号: 1671-7627(2017)03-0016-05

## Preparation of $\text{LiMnPO}_4/\text{C}$ cathode material for lithium ion batteries by a microreactor-solid state process

CHEN Yunchao, YU Yong, WANG Guojing, LIU Xiaomin, YANG Hui

(College of Materials Science and Engineering, Nanjing Tech University, Nanjing 210009, China)

**Abstract:** Nano-sized  $\text{LiMnPO}_4$  cathode material was prepared by a microreactor-solid state method. The  $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  particles, obtained by mixing two reactant solutions rapidly in a microreactor, were ball-milled with lithium and carbon sources to prepare the precursors, and the mixture was sintered under high temperatures to obtain the product  $\text{LiMnPO}_4/\text{C}$ . The effects of various calcination temperatures on the particle size and electrochemical performance of  $\text{LiMnPO}_4/\text{C}$  were characterized by X-ray diffraction (XRD), field emission scanning electron microscope (FESEM), transmission electron microscopy (TEM) and galvanostatic charge-discharge test. Results showed that the  $\text{LiMnPO}_4/\text{C}$  calcined at 650 °C exhibited the smallest particle size and the best electrochemical performance. The initial discharge capacity of this sample was 121 mA · h/g at 0.05C rate (1C = 171 mA · h/g), which kept the capacity retention ratio of 86.8% after 20 cycles.

**Key words:** microreactor; solid state process;  $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{LiMnPO}_4$ ; carbon coating

收稿日期: 2016-01-07

基金项目: 国家自然科学基金(21573109, 21206069); 江苏省自然科学基金重点项目(BK2011030); 江苏高校优势学科建设工程

作者简介: 陈云超(1991—), 男, 江苏张家港人, 硕士, 主要研究方向为锂离子电池正极材料; 杨 晖(联系人), 教授, E-mail: yanghui@njtech.edu.cn.

引用本文: 陈云超, 余勇, 王国静, 等. 微通道反应器-固相法制备锂离子电池正极材料  $\text{LiMnPO}_4/\text{C}$ [J]. 南京工业大学学报(自然科学版), 2017, 39(3): 16-20.

橄榄石型磷酸盐系正极材料  $\text{LiMPO}_4$  ( $M = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}$  和  $\text{Ni}$ ) 因具有良好的热稳定性、价格低廉、对环境无污染等优点,被认为是最具前景的锂离子电池正极材料,已经成为国内外的研究热点<sup>[1-3]</sup>。橄榄石型正极材料  $\text{LiFePO}_4$  已经成功商业化,理论比容量约为  $170 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$ ,与  $\text{LiFePO}_4$  相比,同属橄榄石型结构的  $\text{LiMnPO}_4$  具有更高的氧化还原电位 ( $4.1 \text{ V vs. Li}^+/\text{Li}$ ),这意味着  $\text{LiMnPO}_4$  有着比  $\text{LiFePO}_4$  更高的能量密度,同时,  $4.1 \text{ V}$  的电极电势也正好位于现有商用电解液体系的稳定电化学窗口内,使得  $\text{LiMnPO}_4$  正极材料具有更加广阔的应用前景<sup>[4-6]</sup>。然而,  $\text{LiMnPO}_4$  本身的电子电导率和锂离子扩散速率很低,导致其电化学活性很低,再加上充放电过程中较大的体积变化引起的结构不稳定,限制了它的大规模应用<sup>[7-9]</sup>。为了改善  $\text{LiMnPO}_4$  的电化学活性,国内外研究机构做了大量的工作,主要包括:①表面碳包覆。表面碳包覆能够改善  $\text{LiMnPO}_4$  材料的导电性,提高电子电导率,此外,还能减少材料在充放电过程中的体积变化,稳定结构;②合成纳米颗粒。通过缩短锂离子扩散路径,提高离子扩散系数;③离子掺杂。通过离子掺杂提高材料本征的电子电导率<sup>[9-11]</sup>。

目前合成  $\text{LiMnPO}_4$  的方法主要包括溶胶-凝胶法、多元醇法、溶剂热法和固相等<sup>[12]</sup>。Zhang 等<sup>[13]</sup>采用溶剂热法制备出了厚度仅为  $13 \text{ nm}$  的  $\text{LiMnPO}_4/\text{C}$  纳米片状颗粒,在  $0.1\text{C}$  ( $1\text{C} = 171 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$ ) 倍率下首次放电比容量达到了  $148.6 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$ 。李志军等<sup>[14]</sup>通过固相法制备出了  $\text{LiMnPO}_4/\text{C}$  复合正极材料,在  $0.1\text{C}$  倍率下的放电比容量达到了  $130.5 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$ ,并表现出了良好的循环性能。本文采用微反应器合成纳米级的  $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,然后将前驱体粉末与锂源、碳源球磨,在不同温度下煅烧以期制备纳米  $\text{LiMnPO}_4/\text{C}$  正极材料,探究煅烧温度对  $\text{LiMnPO}_4/\text{C}$  颗粒尺寸的影响以及颗粒大小对材料电化学性能的影响。

## 1 实验

### 1.1 前驱体 $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 的制备

称取一定化学计量比的  $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  和  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ,分别配制一定浓度的  $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  (溶液 A) 和  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  溶液(溶液 B)。在  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  溶液的配制过程中加入适量的  $\text{NaOH}$  来调节溶液

pH。溶液配制完以后通过精密注射泵将两股反应溶液以一定的流速注入 T 型微反应器中进行反应,在反应器出口处收集沉淀及母液,如图 1 所示。5 min 后将收集好的  $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  悬浮液进行离心,并用去离子水重复洗涤数次,再将过滤后的沉淀放入鼓风干燥箱在  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  下烘干得到前驱体  $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  产物,用玛瑙研钵研磨后得到粉末,备用。

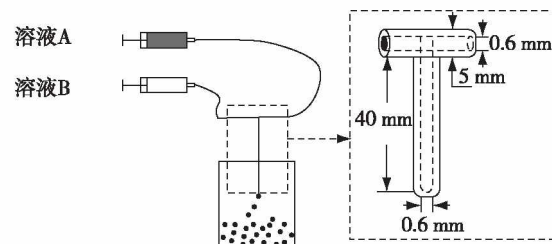


图 1 微反应器制备纳米  $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  反应过程示意图

Fig.1 The schematic diagram of the preparation for nano-sized  $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

沉淀过程主要分为三步,即成核、生长和团聚。过饱和度就是沉淀的驱动力,成核和晶体生长都依赖于过饱和度,但是这两个过程对过饱和度的要求不同,低过饱和度只能导致晶体的长大,不足以引发成核。因此,快速沉淀需要的是充分的宏观和微观混合所形成的超高过饱和度,在一瞬间形成尽可能多的晶核,此时溶液中的溶质被快速消耗,后期长大过程中能够被利用的溶质分子很少,从而不会导致颗粒的过度长大,容易得到纳米颗粒。微反应器内部的微结构使得其具有极大的比表面积,有着极好的传热和传质能力,能够瞬间实现物料的统一混合。两股反应溶液在反应器中碰撞形成了均匀的高过饱和度,此时成核占据主导地位,满足了快速沉淀的要求,抑制了晶核的生长,制备出纳米级的前驱体颗粒。

### 1.2 固相法合成 $\text{LiMnPO}_4/\text{C}$ 正极材料

将化学计量比的  $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{LiOH}$  和  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  以及三者总质量 20% 的葡萄糖放入玛瑙球磨罐中,球料比为 10:1,加入适量的无水乙醇作为球磨介质。400 r/min 的转速球磨 5 h,得到的浆料放入鼓风干燥箱  $50 \text{ }^\circ\text{C}$  烘干,经研钵充分研磨后,放入管式炉中,在高纯  $\text{Ar}$  气氛下,分别于  $600$ 、 $650$  和  $700 \text{ }^\circ\text{C}$  下保温 10 h 得到最终产物

$\text{LiMnPO}_4/\text{C}$ 。

### 1.3 材料的表征

采用美国热电公司的 ARL X'TRA 型 X 线衍射仪(XRD)分析样品的成分和物相结构。样品的形貌和微观结构通过日本 JEOL 公司的 JSM-6700F 型场发射扫描电子显微镜(FESEM)和 JEM-1010 型透射电子显微镜(TEM)来观察。

### 1.4 电化学性能测试

将制得的活性物质  $\text{LiMnPO}_4/\text{C}$ 、导电剂乙炔黑和黏结剂聚偏氟乙烯(PVDF)按照质量比为 72.5:20:7.5 均匀混合,加入适量的 *N*-甲基吡咯烷酮(NMP),调制黏稠的浆料。将浆料均匀地涂覆在 Al 箔上,120 °C 真空干燥 12 h,将烘干后的铝箔敲制成直径为 13 mm 的圆片,即正极片。用金属锂片作为负极,Celgard3501 聚丙烯多孔膜作为隔膜,1 mol/L  $\text{LiPF}_6$  的碳酸乙烯酯(EC)/碳酸二乙酯(DEC)(体积比为 1:1)的混合溶液作为电解液,在充满 Ar 的手套箱中组装成 CR2032 型扣式电池。采用新威电池测试系统(深圳新威尔电子有限公司)在恒温恒湿条件下对组装的扣式电池进行恒电流充放电测试,充放电电压范围为 2.5~4.5 V。

## 2 结果与讨论

### 2.1 前驱体的表征结果

图 2 是前驱体样品的 XRD 图谱。从图 2 可以看出:前驱体样品的衍射峰与  $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  标准谱图 JCPDF#03-0426 完全一一对应,并没有出现杂峰,说明所得前驱体样品为纯相  $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  晶体。

图 3 为前驱体  $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  的 FESEM 照

片。由图 3 可以看出:前驱体颗粒呈不规则片状分布,颗粒厚度在 20 nm 左右,颗粒沿着生长方向的尺寸为 100~400 nm。片与片之间分散性较好,并没有形成明显的团聚体。这是由于微反应器利用两股溶液碰撞所形成的强扰动来加强两流体间的混合,使得沉淀的颗粒具有良好的分散性。

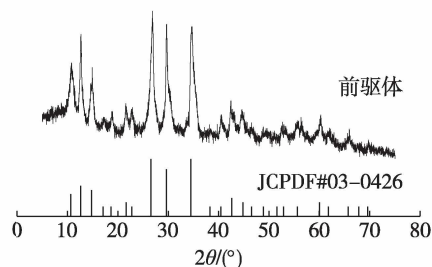


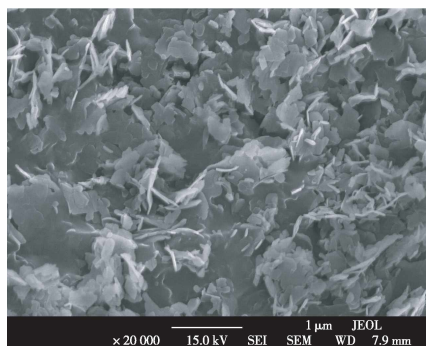
图 2 前驱体样品的 XRD 图谱

Fig.2 XRD pattern of the precursor sample

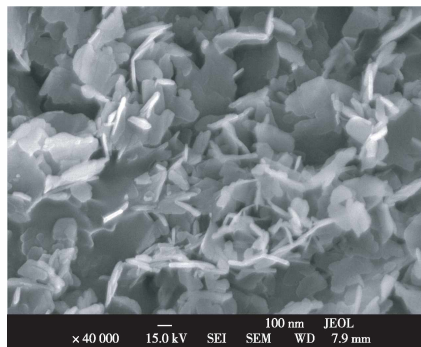
### 2.2 煅烧温度对 $\text{LiMnPO}_4/\text{C}$ 复合材料的影响

#### 2.2.1 XRD 分析

将前驱体粉末与锂源、碳源球磨后置于管式炉中,于 600、650 和 700 °C 保温 10 h 得到最终的产物,分别命名为 LMP-600, LMP-650 和 LMP-700。图 4 为 3 个  $\text{LiMnPO}_4/\text{C}$  样品的 XRD 图谱。从图 4 可以看出:3 个样品的衍射峰强度随着煅烧温度的升高逐渐变大,说明煅烧温度对产物的结晶度有很大的影响,温度升高,产物的结晶度变好。与  $\text{LiMnPO}_4$  的标准图谱 JCPDF#74-0375 对比可以看出,3 个样品都是橄榄石结构的  $\text{LiMnPO}_4$  相,属于 Pmnb 空间群,没有出现任何的杂峰。此外,并没有观察到 C 的衍射峰,表明  $\text{LiMnPO}_4$  颗粒表面包覆的碳层是以无定形的形式存在。



(a)



(b)

图 3 前驱体  $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  的 FESEM 照片

Fig.3 FESEM images of precursor  $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

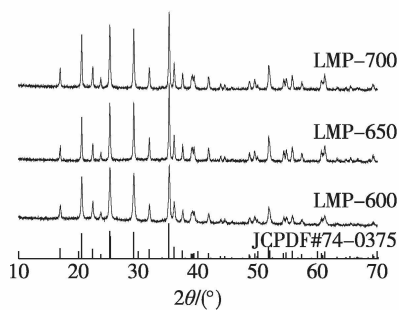


图4 不同煅烧温度  $\text{LiMnPO}_4/\text{C}$  样品的 XRD 图谱

Fig.4 XRD patterns of  $\text{LiMnPO}_4/\text{C}$  samples calcined at different temperatures

### 2.2.2 形貌观察

$\text{LiMnPO}_4$  颗粒的大小是决定其电化学性能的主要因素之一。图5为 LMP-600、LMP-650 和 LMP-

700 样品的 FESEM 照片。从图5可以看到:3个样品的颗粒与前驱体颗粒的形貌保持一致,呈不规则片状分布。片状颗粒之间相互堆叠,形成较大的团聚体,这可能是由于高温煅烧引起的。LMP-600 样品的颗粒尺寸为 80~200 nm,当煅烧温度达到 650 °C 时,LMP-650 样品的颗粒最小(50~150 nm),粒径分布较窄。随着煅烧温度的进一步升高, $\text{LiMnPO}_4/\text{C}$  样品的颗粒尺寸明显变大,主要为 100~350 nm(LMP-700)。从图5还可以看出:随着煅烧温度的提高, $\text{LiMnPO}_4/\text{C}$  的颗粒呈现先减小后增大的趋势,650 °C 得到的颗粒尺寸最小,这主要是因为较高的煅烧温度能够促进颗粒的长大和团聚,使得颗粒尺寸变大;而较低温度下葡萄糖的不完全分解会导致颗粒的团聚,也会使得颗粒尺寸变大。

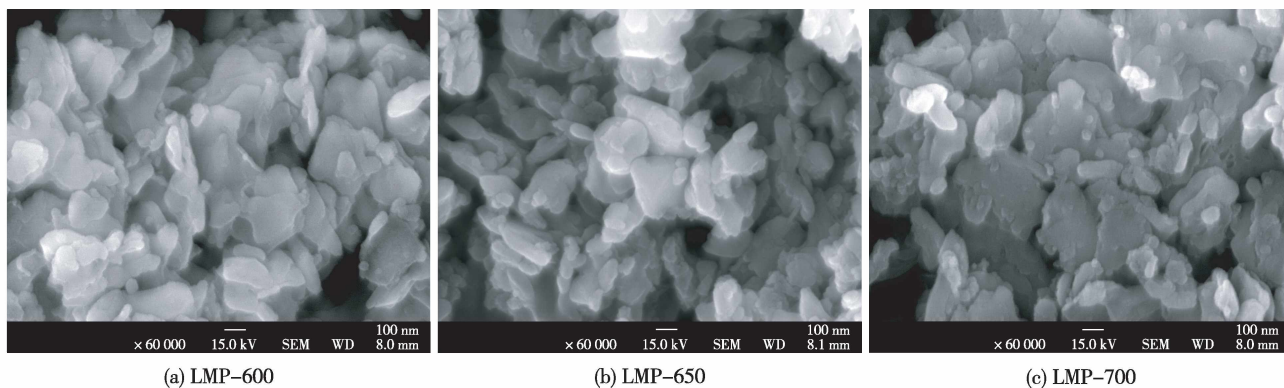


图5 不同煅烧温度  $\text{LiMnPO}_4/\text{C}$  样品的 FESEM 照片

Fig.5 FESEM images of  $\text{LiMnPO}_4/\text{C}$  samples calcined at different temperatures

图6为 LMP-650 样品的 TEM 照片。从图6可以看到清晰的晶格条纹,说明样品具有良好的结晶度。此外,还在图6颗粒表面观察到了碳层的存在,这是由于碳源葡萄糖在高温下分解,分解后的碳紧紧地吸附在  $\text{LiMnPO}_4$  颗粒表面,形成了均匀致密的碳层,有利于提高材料的导电性,从而改善其电化学性能。

### 2.2.3 电化学性能

分别对3个样品进行恒流充放电测试,充放电电压范围为 2.5~4.5 V,3个样品在 0.05C 倍率下的首次充放电曲线如图7所示。由图7可见:LMP-600、LMP-650 和 LMP-700 在 0.05C 倍率下首次放电比容量分别达到了 105、121 和 98  $\text{mA} \cdot \text{h/g}$ 。3个样品在 4.1 V 左右均出现了明显的充放电电压平台,分别对应着锂离子在活性物质颗粒中

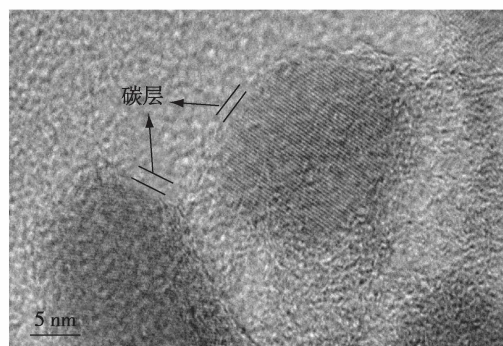


图6 LMP-650 样品的 TEM 照片

Fig.6 TEM image of LMP-650 sample

的脱出和嵌入。此外,LMP-650 样品有着比 LMP-600 和 LMP-700 更小的电化学极化,说明了 LMP-650 具有更高的电子电导率和锂离子扩散速率,这

可能是由于 LMP-650 的颗粒较小造成的,较小的颗粒能够缩短锂离子的扩散距离,提高离子扩散速率,降低了充放电过程中产生的极化。从充放电曲线图 7 中还可以看出,LMP-650 的放电比容量最高,LMP-600 次之,LMP-700 最低。结合 FESEM 照片可以发现,颗粒的尺寸对材料的放电比容量有很大的影响,颗粒尺寸越小,材料放电比容量越高,随着颗粒的增大,锂离子的扩散路径变长,锂离子难以从  $\text{LiMnPO}_4$  颗粒中脱出,导致了材料的充放电比容量降低。

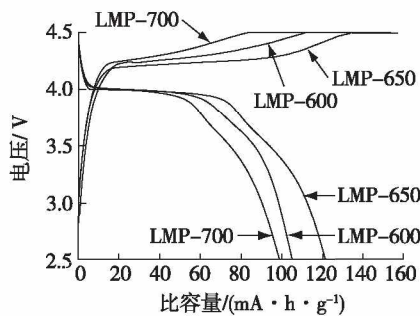


图 7 不同煅烧温度  $\text{LiMnPO}_4/\text{C}$  样品的首次充放电曲线 (0.05C)

Fig.7 Initial charge-discharge profiles of  $\text{LiMnPO}_4/\text{C}$  samples calcined at different temperatures (0.05C)

图 8 给出了 3 个样品在 0.05C 倍率下的循环性能曲线。从图 8 可以看出:LMP-600、LMP-650 和 LMP-700 在经过 20 次循环后的容量保持率分别为 81.9%、86.8% 和 83.7%。3 个样品在前几次循环都出现了较大的容量衰减,而后循环性能开始逐渐稳定,这可能是由于一开始电解液与极片没有完全浸润造成的,再加上前几次循环锂离子在充放电过程中不断的嵌入与脱出引起部分活性物质颗粒

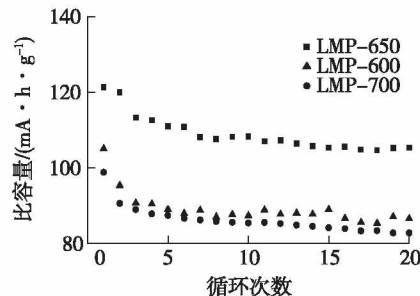


图 8 不同煅烧温度  $\text{LiMnPO}_4/\text{C}$  样品的循环性能 (0.05C)

Fig.8 Cycle performance of  $\text{LiMnPO}_4/\text{C}$  samples calcined at different temperatures (0.05C)

的结构坍塌,还有电解液的分解,都会造成容量的衰减。随着循环次数的增加,活性物质颗粒的结构逐渐趋于稳定,加上电解液与极片的充分润湿,电池的循环性能逐渐稳定。

### 3 结论

1) 利用微反应器制备出纳米尺寸的  $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  前驱体,通过与锂源、碳源球磨混合,固相烧结得到最终产物  $\text{LiMnPO}_4/\text{C}$  正极材料。

2) 不同煅烧温度对  $\text{LiMnPO}_4/\text{C}$  样品的颗粒大小和电化学性能有着很大的影响,随着煅烧温度的升高,产物的颗粒先减小后增大。

3) 当煅烧温度为 650 °C 时,得到了颗粒最小、电化学性能最优的  $\text{LiMnPO}_4/\text{C}$  样品,该样品在 0.05C 倍率下的首次放电比容量为 121  $\text{mA} \cdot \text{h}/\text{g}$ ,并具有一定的循环稳定性。

### 参考文献:

- [1] PADIII A K, NANJUNDASWAMY K S, GOODENOUGH J B. Phospho-olivines as positive-electrode materials for rechargeable lithium batteries [J]. Journal of the electrochemical society, 1997, 144(4): 1188.
- [2] HILANG Y, FANG J, O' SIEA M, et al. Understanding the stability of  $\text{MnPO}_4$  [J]. Journal of materials chemistry A, 2014, 24(32): 12827.
- [3] CHEN F J, TAO F, WANG C M, et al. The influence of improved carbon coating layer with nanometer-sized  $\text{CeO}_2$  interconnector on the enhanced electrochemical performance of  $\text{LiMnPO}_4$  [J]. Journal of power sources, 2015, 285(1): 367.
- [4] RANGAPPA D, SONE K, ZHOU Y, et al. Size and shape controlled  $\text{LiMnPO}_4$  nanocrystals by a supercritical ethanol process and their electrochemical properties [J]. Journal of materials chemistry, 2011, 21(39): 15813.
- [5] ZHIL H J, ZHAI W, YANG M, et al. Synthesis and characterization of  $\text{LiMnPO}_4/\text{C}$  nano-composites from manganese (ii) phosphate trihydrate precipitated from a micro-channel reactor approach [J]. Rsc advances, 2014, 4(49): 25625.
- [6] RAVNSB/EK D B, XIANG K, XING W, et al. Extended solid solutions and coherent transformations in nanoscale olivine cathodes [J]. Nano letters, 2014, 14(3): 1484.
- [7] PARK H S, KIM T H, LEE M H, et al. Catalytic carbonization of an uncarbonizable precursor by transition metals in olivine cathode materials of lithium ion batteries [J]. Journal of materials chemistry, 2012, 22(38): 20305.

(下转第 51 页)

- [ 4 ] ARVANITI E C, JEUNGER M C G, Bernal S A, et al. Determination of particle size, surface area, and shape of supplementary cementitious materials by different techniques [J]. *Materials and structures*, 2015, 48(11):3687.
- [ 5 ] 格雷格, 敬琮. 吸附、比表面与孔隙率 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1989:49.
- [ 6 ] LKEWELLYA P L, RODRIQUEZ-REINOSO F, ROLQUEROL J, et al. *Studies in surface science and catalysis* [M]. [S.L.]: Elsevier, 2007:49.
- [ 7 ] POMONIS P J, PETRAKIS D E, LADAVOS A K, et al. A novel method for estimating the C-values of the BET equation in the whole range  $0 < p/p_0 < 1$  using a scatchard-type treatment of it [J]. *Microporous and mesoporous materials*, 2004, 69(1/2):97.
- [ 8 ] VILLIERAS F, CASES J M, FRANCOIS M, et al. Texture and surface energetic heterogeneity of solids from modeling of low-pressure gas-adsorption isotherms [J]. *Langmuir*, 1992, 8(7):1789.
- [ 9 ] VILLIERAS F, MICHOT L J, BARDOT F, et al. An improved derivative isotherm summation method to study surface heterogeneity of clay minerals [J]. *Langmuir*, 1997, 13(5):1104.
- [ 10 ] 郭金涛, 陈勇, 荆钰, 等. 以醋酸盐为矿化剂合成金属有机骨架 MIL-101 [J]. *高等学校化学学报*, 2012, 33(4):668.
- [ 11 ] 张杨, 李来生, 程彪平, 等. 新型靛红衍生化  $\beta$ -环糊精键合 SBA-15 液相色谱固定相的制备与表征 [J]. *分析化学*, 2014, 42(3):375.
- [ 12 ] COLLINS K E, COLLINS C H, MARONEZE C M, et al. Evaluations of the BET, I-Point, and  $\alpha$ -plot procedures for the routine determination of external specific surface areas of highly dispersed and porous silicas [J]. *Langmuir*, 2011, 27(1):187.
- [ 13 ] RICHARDS R M, GOMEZ I, OTAZO-SANCHEZ E M, et al. High  $Mn^{2+}$  uptake by a new polyvinyl alcohol derivative: isotherm model analysis [J]. *Separation science and technology*, 2015, 50(2):233.

(责任编辑 赵燕萍)

(上接第 20 页)

- [ 8 ] MEMM M, KOENTJE M, AXMANN P, et al. New high-voltage step at 4.8 V in cobalt free manganese based lithium phospho olivines for lithium-ion batteries [J]. *Journal of power sources*, 2015, 276(1):382.
- [ 9 ] YANG X, MI Y, ZHANG W, et al. Enhanced electrochemical performance of  $LiFe_{0.6}Mn_{0.4}PO_4/C$  cathode material prepared by ferrocene-assisted calcination process [J]. *Journal of power sources*, 2015, 275(1):823.
- [ 10 ] PIECZONKA N P W, LIU Z, HU Q A, et al. Comparative study of  $LiMnPO_4/C$  cathodes synthesized by polyol and solid-state reaction methods for Li-ion batteries [J]. *Journal of power sources*, 2013, 230(10):122.
- [ 11 ] HU C L, YI H H, WANG F X, et al. Boron doping at P-site to improve electrochemical performance of  $LiMnPO_4$  as cathode for lithium ion battery [J]. *Journal of power sources*, 2014, 255(6):355.
- [ 12 ] 李志军, 王红英, 汤伟杰, 等. 锂离子电池正极材料  $LiMnPO_4$  的制备及改性研究进展 [J]. *电源技术*, 2015, 39(3):616.
- [ 13 ] ZHANG W, SHAN Z, ZHU K, et al.  $LiMnPO_4$  nanoplates grown via a facile surfactant-mediated solvothermal reaction for high-performance Li-ion batteries [J]. *Electrochimica acta*, 2015, 153:385.
- [ 14 ] 李志军, 王红英, 汤伟杰, 等. 锂离子电池正极材料  $LiMnPO_4/C$  的固相法制备及性能研究 [J]. *人工晶体学报*, 2015, 44(3):773.

(责任编辑 林本兰)