

# $\text{LiMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{PO}_4$ 正极材料制备方法的研究进展

齐美洲 汪志全 李道聪 杨茂萍

(合肥国轩高科动力能源有限公司,合肥 230011)

**摘 要** 橄榄石型  $\text{LiMPO}_4$  正极材料相对于层状结构正极材料具有更好的热稳定性。将 Mn 与 Fe 按一定比例混合得到的  $\text{LiMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{PO}_4$  正极材料,兼具了  $\text{LiFePO}_4$  和  $\text{LiMnPO}_4$  二者的优点,从而得到研究者们大量的关注。综述了近五年来  $\text{LiMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{PO}_4$  正极材料制备方法的研究进展,并对每种方法的优缺点进行分析,最后分析了该领域今后的发展方向。

**关键词** 锂离子电池,磷酸锰锂,正极材料,溶胶-凝胶法,共沉淀法,溶剂热法

## Research progress in preparation method of $\text{LiMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{PO}_4$ as anode material

Qi Meizhou Wang Zhiquan Li Daocong Yang Maoping

(Hefei Guoxuan High-tech Power Energy Co.,Ltd.,Hefei 230011)

**Abstract** Compared with layered structural anode materials, olivine structural lithium transition-metal phosphate  $\text{LiMPO}_4$  had better thermal stability. Among these materials,  $\text{LiMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{PO}_4$  anode material was prepared by mixing Mn and Fe according to certain proportion, which combined the virtues of both  $\text{LiFePO}_4$  and  $\text{LiMnPO}_4$ . Therefore, it received much attention from researchers. The research progress in preparation methods of  $\text{LiMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{PO}_4$  as anode material in recent five years was reviewed. The advantage and disadvantage of each method were discussed. In addition, the problems existed in this field and the key issues for further research were also discussed.

**Key words** Li-ionic battery, lithium manganese phosphate, anode material, sol-gel method, coprecipitation method, solvothermal method

从 1991 年开始,锂离子电池一直以过渡金属氧化物为正极材料的主要来源,然而这些材料在高度脱锂态氧化物中会释放出氧气而使热稳定性很差。橄榄石型磷酸盐基正极材料  $\text{LiMPO}_4$  ( $\text{M}=\text{Fe}$ 、 $\text{Mn}$ 、 $\text{Co}$  和  $\text{Ni}$  等)相对于层状正极材料具有结构稳定、成本效益和环境友好等优点而受到大量关注<sup>[1]</sup>。其中,橄榄石型  $\text{LiFePO}_4$  由于结构的稳定性被广泛用作锂离子电池的正极材料,然而其电压较低(3.5V vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}$ ),使其能量密度不高,限制了其在高能量设备中的应用。而橄榄石型  $\text{LiMnPO}_4$  由于具有更高的电压(4.0V vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}$ ),理论能量密度比  $\text{LiFePO}_4$  高出 20%,且理论比容量与  $\text{LiFePO}_4$  相近( $\sim 170\text{mAh/g}$ ),吸引了大量的关注。然而,其电子电导率(300K 时,  $\sigma_e < 10^{-10}\text{S/cm}$ )比  $\text{LiFePO}_4$  更低( $\sigma_e < 1.8 \times 10^{-8}\text{S/cm}$ ),被认为是绝缘体,使其放电容量低、倍率性能较差,且 Mn 在循环过程中会发生

溶解使容量保持率较差以及  $\text{Mn}^{3+}$  发生的 Jahn-Teller 畸变,限制了  $\text{LiMnPO}_4$  的应用。

为了提高  $\text{LiMnPO}_4$  正极材料的电化学性能,采取了如降低晶体尺寸至纳米级、控制粒子形貌、包覆导电碳以及掺杂阳离子等方法。经过大量的研究发现,Mn 与 Fe 可以形成  $\text{LiMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{PO}_4$  固溶体,具有类似  $\text{LiFePO}_4$  的橄榄石结构。其工作电压在 3.5~4.1V 之间,适用于传统电解液体系的稳定电化学窗口。Fe 在 Mn 位的取代可能有两个主要的好处:一是增加了材料的传输性能;二是降低了  $\text{Mn}^{3+}$  的 Jahn-Teller 畸变。可以在保证比容量的同时提高材料的倍率性能和循环性能。另外,通过碳包覆也显著提高了材料的导电性,使  $\text{LiMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{PO}_4$  成为高性能锂离子电池最有希望的正极材料之一。

目前,制备磷酸锰铁锂的方法很多,如固相合成

法、液相法(溶胶-凝胶法、共沉淀法、水热法/溶剂热法和喷雾干燥法)和其他方法等。笔者主要总结了近五年来  $\text{LiMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{PO}_4$  正极材料制备方法的研究进展,对每种方法的优缺点进行分析。

## 1 固相合成法

固相合成法是合成聚阴离子正极材料最传统的方法,过程简单且易工业化。制备过程一般包括前驱体的研磨、热处理( $350^\circ\text{C}$ 左右)、二次研磨及高温焙烧( $>600^\circ\text{C}$ )。其中,固相球磨法不需要液态介质,直接将各原料用球磨机混合。Liu 等<sup>[2]</sup>先合成了  $\text{MnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  前驱体,再与  $\text{LiOH}$ 、 $\text{FeC}_2\text{O}_4$ 、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  和葡萄糖一起固相球磨 6h 后,直接在  $600^\circ\text{C}$  下焙烧 10h,  $\text{Fe}^{2+}$  成功扩散到  $\text{LiMnPO}_4$  晶格中得到  $\text{LiMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{PO}_4/\text{C}$  ( $x=0.1, 0.2, 0.3$ ), 其容量达到  $140\text{mAh/g}$ , 倍率性能很好。相对而言,湿球磨法由于溶剂的助磨作用效率可能更高<sup>[3]</sup>。Chen 等<sup>[4]</sup>先用自发沉淀法得到  $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  纳米晶体,再与  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  和蔗糖一起溶解于去离子水中,室温下湿法球磨 10h 后干燥,在  $300^\circ\text{C}$  下焙烧 5h,得到的预烧物再球磨 10h 后于  $550^\circ\text{C}$  下焙烧 10h,得到  $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4/\text{C}$  ( $x=0.85, 0.75, 0.65$ )。与同等条件下合成的  $\text{LiMnPO}_4$  相比,比容量和平均放电电压明显提高。

固相法也可与其他方法相结合得到最终成品。Zhou 等<sup>[5]</sup>通过共沉淀法得到  $\text{Fe}_{0.15}\text{Mn}_{0.85}\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  前驱体,以十八烯酸为表面活性剂,再与  $\text{LiH}_2\text{PO}_4$  和酚醛树脂一起分散于乙醇中,经湿球磨法和高温焙烧得到碳包覆的  $\text{LiFe}_{0.15}\text{Mn}_{0.85}\text{PO}_4/\text{C}$  正极材料。结果表明,表面活性剂对控制成品的颗粒大小非常关键,其电池首次放电容量高且循环性能优异,成品的倍率和循环容量提升是因为初级粒子表面均匀的碳包覆、碳在  $\text{LiFe}_{0.15}\text{Mn}_{0.85}\text{PO}_4/\text{C}$  中形成的导电网络以及  $\text{LiFe}_{0.15}\text{Mn}_{0.85}\text{PO}_4/\text{C}$  聚集体中形成了足够的孔道。这种方法既简单,又高效可靠,有望实现高性能  $\text{LiFe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{PO}_4/\text{C}$  正极材料的批量生产。

总体而言,固相合成法制备磷酸锰铁锂正极材料,比较容易实现工业化,但是最终的粒子尺寸较大且分布不均匀,同时反应过程时间长、能耗高。

## 2 液相法

### 2.1 溶胶-凝胶法

溶胶-凝胶法被广泛应用于磷酸锰铁锂正极材

料的制备中。一般是将各种原料一起溶解在水或者乙醇中,搅拌较长的时间使各组分形成均匀的溶胶,再通过升高温度使体系发生凝胶化,再经过高温焙烧后得到成品。Li 等<sup>[6]</sup>通过溶胶-凝胶法制备了新型的  $\text{LiMn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{PO}_4/\text{C}$  复合物,乙炔黑包裹在  $\text{LiMn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{PO}_4$  里面,发现有乙炔黑的正极材料  $0.1\text{C}$  可逆容量达到  $160\text{mAh/g}$ ,而没有乙炔黑的正极材料只有  $142\text{mAh/g}$ 。包裹的乙炔黑粒子一方面阻止了制备过程中  $\text{LiMn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{PO}_4$  粒子的增长,保证了纳米粒子的形成;另一方面有利于建立稳定的导电网络,从而提高了材料的充放电性能。溶胶-凝胶法常与其他方法相结合制备  $\text{LiMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{PO}_4$  材料。Liu 等<sup>[7]</sup>通过两步得到  $\text{LiMn}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{PO}_4/\text{C}$  复合物:先是通过溶胶-凝胶法得到  $\text{Mn}:\text{Fe}:\text{P}=0.6:0.4:1$  的磷酸锰铁前驱体,烘干后于  $700^\circ\text{C}$  下焙烧 1h,再与  $\text{LiOH}$  混合后经过球磨并在  $700^\circ\text{C}$  下焙烧 6h 后得到成品。其比容量和倍率循环性能较好,而且通过 X 射线光电子能谱和拉曼测试表明在  $1.5\text{mol/L}$   $\text{LiPF}_6$  电解液中粒子的表面反应活性较低,材料的稳定性较高。

溶胶-凝胶法可以得到均一尺寸的粒子,但是干燥过程较为复杂,焙烧也需要较长的时间。

### 2.2 共沉淀法

共沉淀法常用来先合成锰铁前驱体,Tan 等<sup>[8]</sup>则用共沉淀法先得到  $\text{Mn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  前驱体,再加入  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  和  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  经球磨和煅烧后得到成品  $\text{LiMn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{PO}_4/\text{C}$ 。与传统的固相法相比,共沉淀法有利于 Mn 和 Fe 在粒子中的均匀分布,对提高能量密度非常重要。Yang 等<sup>[9]</sup>先用共沉淀法制备了  $\text{Fe}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,再用二茂铁辅助的焙烧过程得到了  $\text{LiFe}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{PO}_4/\text{C}$  正极材料,二茂铁促进了包覆碳层质量的提高,其材料的碳层均一而且石墨化程度高,放电容量和循环性能都比没有加入二茂铁焙烧的要高。Ding 等<sup>[10]</sup>则先用共沉淀法得到了单分散的  $\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  粒子,再将其与  $\text{LiCH}_3\text{COO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、水合葡萄糖在乙醇中混合并水浴超声 1h,最后于  $600^\circ\text{C}$  下焙烧得到  $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4/\text{C}$  正极材料。其能量密度高、倍率性能和循环稳定性很好,这种方法简单而且容易实现量产。

### 2.3 水热法/溶剂热法

水热法/溶剂热法被广泛用来制备纳米级的正极材料<sup>[11]</sup>。常用的溶剂有水、乙二醇和水/乙醇。Wang 等<sup>[12]</sup>在氧化石墨烯片上通过两步得到了

$\text{LiMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{PO}_4$  纳米棒: 先是 Fe 掺杂  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  纳米粒子通过可溶水解生长在石墨烯氧化物上, 然后是氧化物纳米粒子前驱体与 Li 和磷酸根离子溶剂热反应得到  $\text{LiMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{PO}_4$  生长在石墨烯氧化物片表面上。然而这种方法需要大量的溶剂且过程复杂而无法应用到实际生产中。Hong 等<sup>[13]</sup> 用水与聚乙二醇 200 (PEG200) 的混合溶剂经过简单的溶剂热反应得到  $\text{LiMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{PO}_4$  ( $x=0, 0.1, 0.2$ ) 纳米棒。发现少量的 Fe 掺杂可以明显提高产物的电化学性能。这种简单的方法有望应用到未来的实际生产中。Ren 等<sup>[14]</sup> 先用溶剂热法 (乙二醇: 水 = 5: 3, 质量比) 得到了 LMFP ( $\text{LiMn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{PO}_4$ ), 再加入草酸亚铁于  $200^\circ\text{C}$  下干燥得到 LMFP/FeO, 最后与葡萄糖混合后高温焙烧得到 LMFP/Fe/C, 少量草酸亚铁焙烧分解成 FeO, 催化了无定形碳向石墨化碳的转变, 提高了放电容量、倍率性能和循环性能。

然而, 水热/溶剂热法的影响因素很多, 如溶剂的选择、pH 甚至是反应物的加入顺序都对产物的形貌影响非常大。相对于固相合成法, 水热法具有成本低、能耗低等优点, 而溶剂热法虽然可以控制粒子的尺寸大小, 但是反应需要在高温高压下进行, 且使用大量的有机溶剂会造成严重的环境污染, 不适合批量生产。

## 2.4 喷雾干燥法

喷雾干燥法是一种简单的、成本较低且容易量产的制备微米级球形材料的方法, 这种方法也被用于制备不同的锂离子电池电极材料, 但是仍然较难得到均一的包覆层。Mi 等<sup>[15]</sup> 采用喷雾干燥法将多壁碳纳米管 (MWCNTs) 引入到  $\text{LiFe}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{PO}_4$  微球中得到一系列不同 MWCNTs 含量的  $\text{LiFe}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{PO}_4$  复合物。MWCNTs 可与微球中的初级粒子相互缠结构建导电网络, 有利于电极电荷的快速转移, 提高了高倍率下的电化学性能。

喷雾干燥法也可与其他方法进行结合制备最终成品。Liu 等<sup>[16]</sup> 先用共沉淀法得到  $\text{Fe}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  前驱体, 然后与  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 、蔗糖一起分散于乙醇中球磨后, 干燥并于  $550^\circ\text{C}$  下焙烧得到均匀碳包覆层的预烧物, 再与聚乙二醇 400 (PEG400)、蔗糖球磨后喷雾干燥得到微球形  $\text{LiFe}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{C}_2\text{O}_4/\text{C}$  成品。其振实密度为  $1.4\text{g}/\text{cm}^3$ ,  $0.1\text{C}$  的放电容量为  $160.2\text{mAh}/\text{g}$ ,  $20\text{C}$  时为  $106.4\text{mAh}/\text{g}$ , 而且体积能量密度为  $801.5\text{Wh}/\text{L}$ , 比纳米粒子和其他方法得到的微米级聚集体要高很多 ( $482.3\text{Wh}/\text{L}$ )。这种制备微球的方法简单、快速、成本低, 可以用来

制备高功率和高能量密度的正极材料。Yang 等<sup>[17]</sup> 先用喷雾干燥法得到  $\text{LiMn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{PO}_4$  粒子, 再结合溶剂热法得到了浓度梯度 (concentration-gradient) 的正极材料  $\text{LiMn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{PO}_4$  (CG-LMFP), 该材料表面富 Fe 层抗腐蚀, 有利于表面结构的稳定, 使其循环性能较好, 而且表面的富 Fe 相使材料的倍率性能优异。Yang 等<sup>[18]</sup> 还用喷雾得到 LMFP 成品, 再经过化学气相沉积法 (CVD) 得到了双层碳包覆的正极材料 C-LMFP, 倍率性能和循环性能都得到了提高。

## 3 其他方法

静电纺丝法是将前驱体溶胶加入到带有针头的注射器中, 当电势达到临界点时, 静电使溶胶从喷嘴射出到 Al 箔上得到纳米纤维状材料<sup>[19]</sup>, 这种方法简单, 且成本低, 是制备各种纤维材料的有效方法。Kim 等<sup>[20]</sup> 采用这种方法 (外加电压:  $10\sim 25\text{kV}$ ) 得到纳米纤维后, 先在  $100^\circ\text{C}$  下干燥 24h, 再于  $750^\circ\text{C}$  下焙烧 10h, 得到直径为  $100\sim 300\text{nm}$  的  $\text{Li}[\text{Fe}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}]\text{PO}_4/\text{C}$  纳米纤维。材料的首次放电容量达到  $124\text{mAh}/\text{g}$ , 其阻抗比  $\text{LiFePO}_4$  要低。

多元醇法采用多元醇介质如四乙二醇, 而温度介于固相法和水热法之间。这种方法类似于溶剂热法, 只不过反应是在常压回流的环境下进行, 由于介质既是溶解前驱体的溶剂又是阻止粒子增长的稳定剂, 可以得到纳米粒子, 同时由于反应温度较高, 材料的结晶度更高。Jo 等<sup>[21]</sup> 采用多元醇法得到约  $40\text{nm}$  厚的 LMFP 纳米片混合物, 再用炭黑进行球磨得到碳包覆的  $\text{LiMn}_{0.71}\text{Fe}_{0.29}\text{PO}_4$  (c-LMFP) 纳米簇正极材料, 这种纳米结构具有较好的电子电导率和较高的振实密度 ( $0.9\text{g}/\text{cm}^3$ )。

流变相反应法是通过固体-液体流变相混合物制备各种材料, 其具有可充分利用固体粒子的表面积、固体与液体之间接触充分及可进行适当的热交换等优点。与固相反应法相比减少了能量消耗, 比湿化学法更为简单、经济。Zhong 等<sup>[22]</sup> 以硬脂酸为碳源, 将各种原料加入乙醇中于行星式球磨机中研磨 10h 得到液态流变体, 于  $80^\circ\text{C}$  下除去溶剂得到前驱体, 再经过  $350^\circ\text{C}$  焙烧 2h 和  $600^\circ\text{C}$  焙烧 5h 得到  $\text{LiMn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4/\text{C}$  ( $x=0.2, 0.5, 0.8$ )。这种方法结合了高温固相反应和湿化学法的优点, 缩短了焙烧时间, 是一种简单、可靠、经济的制备方法。

此外, 还有超声波水解法、模板法和一步回流法等也被用来制备磷酸锰铁锂正极材料。

## 4 结语

对于磷酸锰铁锂正极材料来说,其制备方法较多,固相法比较容易实现工业化,但是对粒子尺寸的控制不是很理想,而且能耗也很高。液相法中相对来说喷雾干燥法比较容易工业化,而其他的方法虽然对粒子尺寸的控制等效果较好,但是由于需要大量的溶剂对环境污染会比较严重,开发出简单并且能实现工业化生产的方法仍然非常具有挑战性,另外,磷酸锰铁锂正极材料的应用也值得关注,目前市场中的磷酸锰铁锂商业应用还处于研发阶段,暂无市场整车使用的产品,其主要应用方向是与三元正极材料复合以提高三元电池的安全性。可以预见,磷酸锰铁锂有望成为新一代高能量密度动力锂离子电池正极材料,具有很大的市场潜力。

## 参考文献

- [1] Masquelier C, Croguennec L. Polyanionic (phosphates, silicates, sulfates) frameworks as electrode materials for rechargeable Li (or Na) batteries[J]. Chem Rev, 2013, 113(8): 6552-6591.
- [2] Liu T, Wu B B, Wu X D. Realizing Fe substitution through diffusion in preparing  $\text{LiMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{PO}_4$ -C cathode materials from  $\text{MnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [J]. Solid State Ionics, 2014, 254(7): 72-77.
- [3] Yan S Y, Wang C Y, Gu R M, et al. Synergetic Fe substitution and carbon connection in  $\text{LiMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{PO}_4$ /C cathode materials for enhanced electrochemical performances[J]. J Alloys Compd, 2015, 628(19): 471-479.
- [4] Chen L, Yuan Y Q, Feng X, et al. Enhanced electrochemical properties of  $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$ /C composites synthesized from  $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  nanocrystallites [J]. J Power Sources, 2012, 214: 344-350.
- [5] Zhou X, Deng Y F, Wan L N, et al. A surfactant-assisted synthesis route for scalable preparation of high performance of  $\text{LiFe}_{0.15}\text{Mn}_{0.85}\text{PO}_4$ /C cathode using bimetallic precursor[J]. J Power Sources, 2014, 265: 223-230.
- [6] Li B Z, Wang Y, Xue L, et al. Acetylene black-embedded  $\text{LiMn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{PO}_4$ /C composite as cathode for lithium ion battery[J]. J Power Sources, 2013, 232: 12-16.
- [7] Liu J L, Liao W J, Yu A S. Electrochemical performance and stability of  $\text{LiMn}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{PO}_4$ /C composite [J]. J Alloys Compd, 2014, 587: 133-137.
- [8] Tan Z, Wang X Y, Zhou H H. Highly energy density olivine cathode material synthesized by coprecipitation technique[J]. Electrochim Acta, 2013, 90: 597-603.
- [9] Yang X H, Mi Y Y, Zhang W D, et al. Enhanced electrochemical performance of  $\text{LiFe}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{PO}_4$ /C cathode material prepared by ferrocene-assisted calcination process[J]. J Power Sources, 2015, 275: 823-830.
- [10] Ding B, Ji G, Ma Y, et al. Increasing the high rate performance of mixed metal phospho-olivine cathodes through collective and cooperative strategies[J]. J Power Sources, 2014, 247: 273-279.
- [11] Xiong J W, Wang Y Z, Wang Y Y, et al. PVP-assisted solvothermal synthesis of  $\text{LiMn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{PO}_4$ /C nanorods as cathode material for lithium ion batteries[J]. Ceram Int, 2016, 42(7): 9018-9024.
- [12] Wang H L, Yang Y, Liang Y Y, et al.  $\text{LiMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{PO}_4$  nanorods grown on graphene sheets for ultrahigh-rate-performance lithium ion batteries[J]. Angewandte Chemie, 2011, 50(32): 7364-7368.
- [13] 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[J]. J Power Sources, 2014, 248(4): 655-659.
- [14] Liu H Y, Ren L, Li J S, et al. Iron-assisted carbon coating strategy for improved electrochemical  $\text{LiMn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{PO}_4$  cathodes[J]. Electrochim Acta, 2016, 212: 800-807.
- [15] Mi Y Y, Gao P, Liu W, et al. Carbon nanotube-loaded mesoporous  $\text{LiFe}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{PO}_4$ /C microspheres as high performance cathodes for lithium-ion batteries[J]. J Power Sources, 2014, 267: 459-468.
- [16] Liu W, Gao P, Mi Y Y, et al. Fabrication of high tap density  $\text{LiFe}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{PO}_4$ /C microspheres by a double carbon coating-spray drying method for high rate lithium ion batteries[J]. J Mater Chem A, 2013, 1(7): 2411-2417.
- [17] Yang L T, Xia Y G, Qin L F, et al. Concentration-gradient  $\text{LiMn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{PO}_4$  cathode material for high performance lithium ion battery[J]. J Power Sources, 2016, 304: 293-300.
- [18] Yang L T, Xia Y G, 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]. Electrochim Acta, 2016, 191: 200-206.
- [19] Leng F F, Yan X, Jing L Y, et al. Electrospun polycrystalline  $\text{Li}_x\text{Fe}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{PO}_4$ /carbon composite fibers for Lithium-ion battery[J]. Colloids & Surfaces A, 2016, 495: 54-61.
- [20] Kim C, Kang S H, Jeon H J, et al. Electrochemical properties of nanostructured  $\text{Li}[\text{Fe}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}]\text{PO}_4$ /C as a cathode material for lithium ion batteries prepared by electrospinning method [J]. J Electroceram, 2013, 31(1-2): 204-209.
- [21] Jo M, Yoo H, Jung Y S, et al. Carbon-coated nanoclustered  $\text{LiMn}_{0.71}\text{Fe}_{0.29}\text{PO}_4$  cathode for lithium-ion batteries [J]. J Power Sources, 2012, 216: 162-168.
- [22] 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[J]. J Power Sources, 2013, 234: 217-222.