



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106450239 A

(43)申请公布日 2017.02.22

(21)申请号 201611121451.6

(22)申请日 2016.12.08

(71)申请人 深圳市鑫永丰科技有限公司

地址 518109 广东省深圳市龙华新区大浪  
街道同胜社区上横朗白云山工业区B  
栋1楼B2楼A

(72)发明人 刘立君 宋翠环

(74)专利代理机构 深圳市君胜知识产权代理事  
务所(普通合伙) 44268

代理人 王永文 杨宏

(51)Int.Cl.

H01M 4/36(2006.01)

H01M 4/58(2010.01)

H01M 4/62(2006.01)

H01M 10/0525(2010.01)

权利要求书1页 说明书5页

(54)发明名称

一种磷酸锰铁锂复合材料及其制备方法与  
锂离子电池

(57)摘要

本发明公开一种磷酸锰铁锂复合材料及其制备方法与锂离子电池,包括:将锂源、铁源、锰源和磷源分散于去离子水中;加入柠檬酸形成溶胶;搅拌形成凝胶,干燥、碾磨后预烧结,形成 $\text{LiFe}_{0.5-x}\text{Mn}_{0.5+x}\text{PO}_4$ ;将钒源加入到草酸溶液中加入,加入磷源、锂源, $\text{LiFe}_{0.5-x}\text{Mn}_{0.5+x}\text{PO}_4$ 搅拌均匀,滴加乙二醇和乙二胺反应后,得前驱体;前驱体真空干燥,研磨均匀,然后烧结,冷却,得磷酸锰铁锂复合材料 $\text{YLiFe}_{0.5-x}\text{Mn}_{0.5+x}\text{PO}_4/(1-\text{Y})\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ , $0.1 \leq x \leq 0.4$ ;  $0.5 \leq \text{Y} < 1$ 。本发明缓解了材料中锰的溶解,提高了离子导电率和电子导电率。

1. 一种磷酸锰铁锂复合材料的制备方法,其特征在于,包括步骤:

A、将锂源、铁源、锰源和磷源分散于去离子水中,搅拌均匀后;加入柠檬酸,搅拌均匀形成溶胶;于70~100℃下搅拌1~8h形成凝胶,干燥、碾磨后于惰性气氛下450~650℃下预烧结4~8h,形成纳米 $\text{LiFe}_{0.5-x}\text{Mn}_{0.5+x}\text{PO}_4$ ,其中, $0.1 \leq x \leq 0.4$ ;

B、将钒源加入到草酸溶液中搅拌溶解,然后加入磷源、锂源,接着加入 $\text{LiFe}_{0.5-x}\text{Mn}_{0.5+x}\text{PO}_4$ 搅拌均匀,随后逐渐滴加乙二醇、乙二胺,于150~200℃反应2~4h,抽滤、洗涤后得前驱体 $\text{YLiFe}_{0.5-x}\text{Mn}_{0.5+x}\text{PO}_4 / (1-Y) \text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ ,其中, $0.1 \leq x \leq 0.4$ ;  $0.5 \leq Y < 1$ ;

C、将前驱体 $\text{YLiFe}_{0.5-x}\text{Mn}_{0.5+x}\text{PO}_4 / (1-Y) \text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 在80~120℃真空干燥6~10h,干燥后研磨均匀,然后惰性气氛下将研磨后的粉体在700~800℃烧结8~15h;随炉冷却,即得磷酸锰铁锂复合材料 $\text{YLiFe}_{0.5-x}\text{Mn}_{0.5+x}\text{PO}_4 / (1-Y) \text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ ,其中, $0.1 \leq x \leq 0.4$ ;  $0.5 \leq Y < 1$ 。

2. 根据权利要求1所述的磷酸锰铁锂复合材料的制备方法,其特征在于,所述锰源为乙酸锰、草酸锰、甲酸锰、硝酸锰中的一种。

3. 根据权利要求1所述的磷酸锰铁锂复合材料的制备方法,其特征在于,所述磷源为磷酸、磷酸铵、磷酸二铵、磷酸二氢铵、磷酸氢二铵中的一种。

4. 根据权利要求1所述的磷酸锰铁锂复合材料的制备方法,其特征在于,所述铁源为氧化铁、草酸亚铁、醋酸亚铁中的一种或几种。

5. 根据权利要求1所述的磷酸锰铁锂复合材料的制备方法,其特征在于,所述锂源为碳酸锂、氢氧化锂中的一种。

6. 根据权利要求1所述的磷酸锰铁锂复合材料的制备方法,其特征在于,所述钒源为偏矾酸铵、五氧化二钒、三氯化钒中的一种。

7. 根据权利要求1所述的磷酸锰铁锂复合材料的制备方法,其特征在于,步骤B中,所述钒源:草酸:磷源:锂源:乙二醇:乙二胺的摩尔比为2:3:3:3:6-9:7-10。

8. 根据权利要求1所述的磷酸锰铁锂复合材料的制备方法,其特征在于,步骤C中,所述惰性气氛为氩气、氙气或氮气中的一种。

9. 一种磷酸锰铁锂复合材料,其特征在于,采用如权利要求1~8任一所述的磷酸锰铁锂复合材料的制备方法制备而成;所述磷酸锰铁锂复合材料为 $\text{YLiFe}_{0.5-x}\text{Mn}_{0.5+x}\text{PO}_4 / (1-Y) \text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ ,其中, $0.1 \leq x \leq 0.4$ ;  $0.5 \leq Y < 1$ 。

10. 一种锂离子电池,其特征在于,包括正极、负极和电解液,所述正极采用如权利要求9所述磷酸锰铁锂复合材料、粘结剂和导电剂制备而成。

## 一种磷酸锰铁锂复合材料及其制备方法与锂离子电池

### 技术领域

[0001] 本发明涉及锂离子电池领域,尤其涉及一种磷酸锰铁锂复合材料及其制备方法与锂离子电池。

### 背景技术

[0002] 锂离子电池越来越广泛地运用到新能源汽车领域,对锂离子电池的安全性以及能量密度提出更高的要求。磷酸锰铁锂理论容量171mAh/g,拥有与磷酸铁锂相似的高安全性,且比磷酸铁锂具有更高的电位(4.1V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$ ),可以满足锂离子电池高能量密度的要求,引起锂电行业技术人员的广泛关注。

[0003] 磷酸锰铁锂也存在自身的缺点,影响其的现实规模化使用。磷酸锰铁锂电子电导率为 $10^{-10}\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ,比磷酸铁锂还低两个数量级;而且,由于在充放循环中 $\text{Mn}^{3+}$ 离子的存在,使得材料存在Jahn-Teller效应,使晶格扭曲, $\text{Mn}^{3+}$ 离子的溶解以及较低的离子扩散率、电子电导率,使得以磷酸锰铁锂材料为正极的锂离子电池的电化学循环性能、容量发挥等受到严重影响。

[0004] 因此,现有技术还有待于改进和发展。

### 发明内容

[0005] 鉴于上述现有技术的不足,本发明的目的在于提供一种磷酸锰铁锂复合材料及其制备方法与锂离子电池,旨在解决现有充放循环中 $\text{Mn}^{3+}$ 离子的溶解以及较低的离子扩散率、电子电导率的问题。

[0006] 本发明的技术方案如下:

一种磷酸锰铁锂复合材料的制备方法,其中,包括步骤:

A、将锂源、铁源、锰源和磷源分散于去离子水中,搅拌均匀后;加入柠檬酸,搅拌均匀形成溶胶;于70~100℃下搅拌1~8h形成凝胶,干燥、碾磨后于惰性气氛下450~650℃下预烧结4~8h,形成纳米 $\text{LiFe}_{0.5-x}\text{Mn}_{0.5+x}\text{PO}_4$ ,其中, $0.1 \leq x \leq 0.4$ ;

B、将钒源加入到草酸溶液中搅拌溶解,然后加入磷源、锂源,接着加入 $\text{LiFe}_{0.5-x}\text{Mn}_{0.5+x}\text{PO}_4$ 搅拌均匀,随后逐渐滴加乙二醇、乙二胺,于150~200℃反应2~4h,抽滤、洗涤后得前驱体 $\text{YLiFe}_{0.5-x}\text{Mn}_{0.5+x}\text{PO}_4 / (1-Y) \text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ ,其中, $0.1 \leq x \leq 0.4$ ;  $0.5 \leq Y < 1$ ;

C、将前驱体 $\text{YLiFe}_{0.5-x}\text{Mn}_{0.5+x}\text{PO}_4 / (1-Y) \text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 在80~120℃真空干燥6~10h,干燥后研磨均匀,然后惰性气氛下将研磨后的粉体在700~800℃烧结8~15h;随炉冷却,即得磷酸锰铁锂复合材料 $\text{YLiFe}_{0.5-x}\text{Mn}_{0.5+x}\text{PO}_4 / (1-Y) \text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ ,其中, $0.1 \leq x \leq 0.4$ ;  $0.5 \leq Y < 1$ 。

[0007] 所述的磷酸锰铁锂复合材料的制备方法,其中,所述锰源为乙酸锰、草酸锰、甲酸锰、硝酸锰中的一种。

[0008] 所述的磷酸锰铁锂复合材料的制备方法,其中,所述磷源为磷酸、磷酸铵、磷酸二铵、磷酸二氢铵、磷酸氢二铵中的一种。

[0009] 所述的磷酸锰铁锂复合材料的制备方法,其中,所述铁源为氧化铁、草酸亚铁、醋酸亚铁中的一种或几种。

[0010] 所述的磷酸锰铁锂复合材料的制备方法,其中,所述锂源为碳酸锂、氢氧化锂中的一种。

[0011] 所述的磷酸锰铁锂复合材料的制备方法,其中,所述钒源为偏钒酸铵、五氧化二钒、三氯化钒中的一种。

[0012] 所述的磷酸锰铁锂复合材料的制备方法,其中,步骤B中,所述钒源:草酸:磷源:锂源:乙二醇:乙二胺的摩尔比为2:3:3:3:6-9:7-10。

[0013] 所述的磷酸锰铁锂复合材料的制备方法,其中,步骤C中,所述惰性气氛为氢气、氩气或氮气中的一种。

[0014] 一种磷酸锰铁锂复合材料,其中,采用如上任一所述的磷酸锰铁锂复合材料的制备方法制备而成;所述磷酸锰铁锂复合材料为 $YLiFe_{0.5-x}Mn_{0.5+x}PO_4/(1-Y)Li_3V_2(P_2O_7)_3/C$ ,其中, $0.1 \leq X \leq 0.4$ ;  $0.5 \leq Y < 1$ 。

[0015] 一种锂离子电池,其中,包括正极、负极和电解液,所述正极采用如上所述磷酸锰铁锂复合材料、粘结剂和导电剂制备而成。

[0016] 有益效果:本发明缓解了材料中锰的溶解;同步抑制了磷酸锰铁锂固溶体晶粒的生长、提高了离子导电率和电子导电率,使得材料的充放电比容量、倍率性能、循环性能得到改善。

## 具体实施方式

[0017] 本发明提供一种磷酸锰铁锂复合材料及其制备方法与锂离子电池,为使本发明的目的、技术方案及效果更加清楚、明确,以下对本发明进一步详细说明。应当理解,此处所描述的具体实施例仅仅用以解释本发明,并不用于限定本发明。

[0018] 本发明的一种磷酸锰铁锂复合材料的制备方法较佳实施例,其中,包括步骤:

A、将锂源、铁源、锰源和磷源分散于去离子水中,搅拌均匀后;加入柠檬酸,搅拌均匀形成溶胶;于70~100℃下搅拌1~8h形成凝胶,干燥、碾磨后于惰性气氛下450~650℃下预烧结4~8h,形成纳米 $LiFe_{0.5-x}Mn_{0.5+x}PO_4$ ,其中, $0.1 \leq X \leq 0.4$ ;

上述步骤A具体为,将摩尔比为1:(0.5-X):(0.5+X):1的锂源、铁源、锰源和磷源分散于去离子水中,搅拌均匀后;按照与上述金属摩尔比1:1的量加入柠檬酸,搅拌均匀形成溶胶;于70~100℃(如80℃)下水浴中搅拌1~8h(如8h)形成凝胶,干燥、碾磨后于惰性气氛下450~650℃(如600℃)下预烧结4~8h(如6h),形成纳米 $LiFe_{0.5-x}Mn_{0.5+x}PO_4$ ,其中, $0.1 \leq X \leq 0.4$ ,优选地,X值为0.3。

[0019] B、将钒源加入到草酸溶液中搅拌溶解,然后加入磷源、锂源,接着加入 $LiFe_{0.5-x}Mn_{0.5+x}PO_4$ 搅拌均匀,随后逐渐滴加乙二醇、乙二胺,于150~200℃反应2~4h,抽滤、洗涤后得前驱体 $YLiFe_{0.5-x}Mn_{0.5+x}PO_4/(1-Y)Li_3V_2(P_2O_7)_3/C$ ,其中, $0.1 \leq X \leq 0.4$ ;  $0.5 \leq Y < 1$ ;

上述步骤B具体为,将钒源加入到一定浓度的草酸溶液中搅拌溶解,然后按照原料摩尔比加入磷源、锂源,接着依据Y值加入 $LiFe_{0.5-x}Mn_{0.5+x}PO_4$ 搅拌均匀,随后按照原料摩尔比逐渐滴加乙二醇、乙二胺,反应釜中于150~200℃反应2~4h,抽滤、洗涤后得前驱体 $YLiFe_{0.5-x}Mn_{0.5+x}PO_4/(1-Y)Li_3V_2(P_2O_7)_3/C$ ,其中, $0.1 \leq X \leq 0.4$ ;  $0.5 \leq Y < 1$ 。优选地,X值为0.3,Y值为

0.8。

[0020] 所述钒源:草酸:磷源:锂源:乙二醇:乙二胺的摩尔比为2:3:3:3:6-9:7-10。优选地,所述钒源:草酸:磷源:锂源:乙二醇:乙二胺的摩尔比为2:3:3:3:8:8。

[0021] C、将前驱体 $YLiFe_{0.5-x}Mn_{0.5+x}PO_4/(1-Y)Li_3V_2(PO_4)_3/C$ 在80~120℃真空干燥6~10h,干燥后研磨均匀,然后惰性气氛下将研磨后的粉体在700~800℃烧结8~15h;随炉冷却,即得磷酸锰铁锂复合材料 $YLiFe_{0.5-x}Mn_{0.5+x}PO_4/(1-Y)Li_3V_2(PO_4)_3/C$ ,其中, $0.1 \leq X \leq 0.4$ ;  $0.5 \leq Y < 1$ 。

[0022] 上述步骤C具体为,将前驱体 $YLiFe_{0.5-x}Mn_{0.5+x}PO_4/(1-Y)Li_3V_2(PO_4)_3/C$ 在80~120℃真空干燥6~10h,干燥后研磨均匀,然后惰性气氛下将研磨后的粉体装入刚玉舟内,在700~800℃高温烧结8~15h;随炉冷却,即得磷酸锰铁锂复合材料 $YLiFe_{0.5-x}Mn_{0.5+x}PO_4/(1-Y)Li_3V_2(PO_4)_3/C$ ,其中, $0.1 \leq X \leq 0.4$ ;  $0.5 \leq Y < 1$ 。

[0023] 优选的干燥条件为100℃真空干燥8h,优选的烧结条件为760℃高温烧结12h。

[0024] 所述惰性气氛为氢气、氩气或氮气中的一种,优选的惰性气氛为氮气。

[0025] 本发明所述锰源可以为但不限于乙酸锰、草酸锰、甲酸锰、硝酸锰中的一种。优选地,所述锰源为乙酸锰。

[0026] 本发明所述铁源可以为但不限于氧化铁、草酸亚铁、醋酸亚铁中的一种或几种。优选地,所述铁源为草酸亚铁。

[0027] 本发明所述钒源可以为但不限于偏钒酸铵、五氧化二钒、三氯化钒中的一种。优选地,所述钒源为偏钒酸铵。

[0028] 本发明所述磷源可以为但不限于磷酸、磷酸铵、磷酸二铵、磷酸二氢铵、磷酸氢二铵中的一种。优选地,所述磷源为磷酸二氢铵。

[0029] 本发明所述锂源可以为但不限于碳酸锂、氢氧化锂中的一种。优选地,所述锂源为碳酸锂。

[0030] 本发明的一种磷酸锰铁锂复合材料,其中,采用如上任一所述的磷酸锰铁锂复合材料的制备方法制备而成;所述磷酸锰铁锂复合材料为 $YLiFe_{0.5-x}Mn_{0.5+x}PO_4/(1-Y)Li_3V_2(PO_4)_3/C$ ,其中, $0.1 \leq X \leq 0.4$ ;  $0.5 \leq Y < 1$ ,优选地,X值为0.3,Y值为0.8。

[0031] 由于磷酸锰铁锂电子在充放循环中 $Mn^{3+}$ 离子的存在,使得材料存在Jahn-Teller效应,使晶格扭曲, $Mn^{3+}$ 离子的溶解以及较低的离子扩散率、电子电导率,使得以磷酸锰铁锂材料的电化学性能发挥受到严重影响。而 $Li_3V_2(PO_4)_3$ 具有特殊的三维离子通道,为Nasicon结构的锂快离子导体,本发明将 $Li_3V_2(PO_4)_3/C$ 作为包覆层复合在纳米 $LiFe_{0.5-x}Mn_{0.5+x}PO_4$ 的表面后,可实现大电流充放电,且其有较高的电位(3.6-4.5V vs  $Li^+/Li$ ),较高的理论比容量(197mAh/g),可提高电池的能量密度,提高 $LiFe_{0.5-x}Mn_{0.5+x}PO_4$ 的电化学性能。

[0032] 本发明的一种锂离子电池,其中,包括正极、负极和电解液,所述正极采用如上所述磷酸锰铁锂复合材料、粘结剂和导电剂制备而成。

[0033] 所述磷酸锰铁锂复合材料、粘结剂和导电剂的质量比例为70-85:5-10:5-10,优选的质量比例为80:10:10。

[0034] 优选地,所述粘结剂可以为PVDF,所述导电剂可以为乙炔黑。

[0035] 本发明正极的制备步骤如下:将磷酸锰铁锂复合材料、粘结剂(如PVDF)和导电剂(如乙炔黑)按质量比例70-85:5-10:5-10在溶剂(如N-甲基吡咯烷酮)中充分混合均匀,将

混合均匀后所得浆料涂于铝箔上,120℃真空干燥除去溶剂和水分,将极片截成圆形电极作为正极(即工作电极)。

[0036] 本发明锂离子电池的制备步骤如下:在充满氩气的手套箱中,以金属锂片作为对电极,Celgard 2400 为隔膜,1mol/L的LiPF<sub>6</sub>/EC-EMC-DMC(体积比为1:1:1)为电解液,组装成扣式电池,静置6-10h(如8h);在2.5~4.5V电压范围内,进行电化学性能测试。

[0037] 与现有技术相比,本发明具有如下优势:

(1)、实现了对LiFe<sub>0.5-x</sub>Mn<sub>0.5+x</sub>PO<sub>4</sub>进行Li<sub>3</sub>V<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>/C层包覆,不仅大大提高了材料的导电性,而且还减弱了Mn<sup>3+</sup>在电解液中的侵蚀溶解,提高电池倍率性能、循环性能。

[0038] (2)、Li<sub>3</sub>V<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>/C包覆层通过有机反应原位包覆,增强了材料间的结合度,减小电池充放使用中的界面效应;同时抑制了LiFe<sub>0.5-x</sub>Mn<sub>0.5+x</sub>PO<sub>4</sub>材料晶体颗粒的生长,缩短了锂离子的扩散路径。

[0039] 下面通过实施例对本发明进行详细说明。

[0040] 实施例1

按照Li:Fe:Mn:P=1:0.2:0.8:1的摩尔比例称量锂源、铁源、锰源、磷源,分散于去离子水中,搅拌均匀后;按照与上述金属摩尔比1:1的量加入柠檬酸,搅拌均匀形成溶胶;于80℃水浴中搅拌8h形成凝胶,干燥、碾磨后于惰性气氛下600℃下预烧结6h,形成纳米级LiFe<sub>0.2</sub>Mn<sub>0.8</sub>PO<sub>4</sub>。将钒源加入到一定浓度的草酸溶液中搅拌溶解,按照Li:V:P=3:2:3的摩尔比加入磷源、锂源混合均匀,依据Y=0.8时的量加入预合成的LiFe<sub>0.2</sub>Mn<sub>0.8</sub>PO<sub>4</sub>搅拌均匀,逐渐滴加乙二醇、乙二胺,反应釜中于150℃反应6h,抽滤、洗涤得前驱体0.8LiFe<sub>0.2</sub>Mn<sub>0.8</sub>PO<sub>4</sub>/0.2Li<sub>3</sub>V<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>/C。将前驱体在100℃真空条件下干燥8h。干燥后研磨均匀,然后将粉体装入刚玉舟内,在N<sub>2</sub>中,760℃高温烧结12h。随炉冷却到室温,即得磷酸锰铁锂复合材料0.8LiFe<sub>0.2</sub>Mn<sub>0.8</sub>PO<sub>4</sub>/0.2Li<sub>3</sub>V<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>/C。

[0041] 电化学性能测试:将上述磷酸锰铁锂复合材料、粘结剂PVDF和导电剂乙炔黑按80:10:10的比例在溶剂N-甲基吡咯烷酮中充分混合均匀,将所得浆料涂于铝箔上,120℃真空干燥除去溶剂和水分,将极片截成圆形电极作为工作电极。在充满氩气的手套箱中,以金属锂片作为对电极,Celgard 2400 为隔膜,1mol/L的LiPF<sub>6</sub>/EC-EMC-DMC(体积比为1:1:1)为电解液,组装成扣式电池,静置8h。

[0042] 在2.5~4.5V电压范围内,以0.2C进行恒流充放电性能测试,放电容量为158.6mAh/g,中值电压为4.06V;1C放电容量为152mAh/g,循环500次,容量保持91.7%。

[0043] 实施例2

按照Li:Fe:Mn:P=1:0.4:0.6:1的摩尔比例称量锂源、铁源、锰源、磷源,分散于去离子水中,搅拌均匀后;按照与上述金属摩尔比1:1的量加入柠檬酸,搅拌均匀形成溶胶;于70℃水浴中搅拌8h形成凝胶,干燥、碾磨后于惰性气氛下450℃下预烧结8h,形成纳米级LiFe<sub>0.4</sub>Mn<sub>0.6</sub>PO<sub>4</sub>。将钒源加入到一定浓度的草酸溶液中搅拌溶解,按照Li:V:P=3:2:3的摩尔比加入磷源、锂源混合均匀,依据Y=0.9时的量加入预合成的LiFe<sub>0.4</sub>Mn<sub>0.6</sub>PO<sub>4</sub>搅拌均匀,逐渐滴加乙二醇、乙二胺,反应釜中于150℃反应4h,抽滤、洗涤得前驱体0.9LiFe<sub>0.4</sub>Mn<sub>0.6</sub>PO<sub>4</sub>/0.1Li<sub>3</sub>V<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>/C。将前驱体在80℃真空条件下干燥10h。干燥后研磨均匀,然后将粉体装入刚玉舟内,在N<sub>2</sub>中,800℃的温度下,高温烧结8h。随炉冷却到室温,即得磷酸锰铁锂复合材料0.9LiFe<sub>0.4</sub>Mn<sub>0.6</sub>PO<sub>4</sub>/0.1Li<sub>3</sub>V<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>/C。

[0044] 电池正极片制作的条件除磷酸锰铁锂复合材料、粘结剂PVDF和导电剂乙炔黑按70:5:5的比例混合,其他制备条件同实施例1;电化学性能测试条件也同实施例1。电化学性能测试结果为:0.2C放电容量为153.9mAh/g,中值电压为3.97V;1C放电容量为142mAh/g,循环500次,容量保持83%。

#### [0045] 实施例3

按照Li:Fe:Mn:P=1:0.3:0.7:1的摩尔比例称量锂源、铁源、锰源、磷源,分散于去离子水中,搅拌均匀后;按照与上述金属摩尔比1:1的量加入柠檬酸,搅拌均匀形成溶胶;于100℃水浴中搅拌2h形成凝胶,干燥、碾磨后于惰性气氛下650℃下预烧结4h,形成纳米级 $\text{LiFe}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}\text{PO}_4$ 。将钒源加入到一定浓度的草酸溶液中搅拌溶解,按照Li:V:P=3:2:3的摩尔比加入磷源、锂源混合均匀,依据 $Y=0.6$ 时的量加入预合成的 $\text{LiFe}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}\text{PO}_4$ 搅拌均匀,逐渐滴加乙二醇、乙二胺,反应釜中于150℃反应6h,抽滤、洗涤得前驱体 $0.6\text{LiFe}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}\text{PO}_4/0.4\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 。将前驱体在120℃真空条件下干燥6h。干燥后研磨均匀,然后将粉体装入刚玉舟内,在 $\text{N}_2$ 中,700℃的温度下,高温烧结15h。随炉冷却到室温,即得磷酸锰铁锂复合材料 $0.6\text{LiFe}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}\text{PO}_4/0.4\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 。

[0046] 电池制作条件除磷酸锰铁锂复合材料、粘结剂PVDF和导电剂乙炔黑按85:8:8的比例混合,其他制备条件同实施例1;电化学性能测试条件也同实施例1。电化学性能测试结果:0.2C放电容量为167.3mAh/g,中值电压为4.01V;1C放电容量为157mAh/g,循环500次,容量保持79.3%。

[0047] 综上所述,本发明实现了对 $\text{LiFe}_{0.5-x}\text{Mn}_{0.5+x}\text{PO}_4$ 进行 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 层包覆,不仅大大提高了材料的导电性,而且还减弱了 $\text{Mn}^{3+}$ 在电解液中的侵蚀溶解,提高电池倍率性能、循环性能。 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 包覆层通过有机反应原位包覆,增强了材料间的结合度,减小电池充放电使用中的界面效应;同时抑制了 $\text{LiFe}_{0.5-x}\text{Mn}_{0.5+x}\text{PO}_4$ 材料晶体颗粒的生长,缩短了锂离子的扩散路径。

[0048] 应当理解的是,本发明的应用不限于上述的举例,对本领域普通技术人员来说,可以根据上述说明加以改进或变换,所有这些改进和变换都应属于本发明所附权利要求的保护范围。