

Fe 的掺杂对 LiMnPO_4 材料电化学性能的影响^①曾福娣^② 单忠强^③ 田建华

(天津大学应用化学系 天津 300072)

摘 要 采用高温固相法合成了 Fe 掺杂(掺杂的质量分数分别为 0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2)的 LiMnPO_4 材料, 利用 X 射线衍射(XRD)分析、透射电镜(TEM)对材料进行了物相和形貌表征, 利用充放电测试和循环伏安测量方法研究了材料的电化学性能。结果表明, 掺杂后的材料电化学性能远优于未掺杂材料。各掺杂材料 36 次循环之后有较高的容量保持率; 0.1C 充放电时掺杂量为 0.05 的材料首次放电比容量最大, 达到 155.5 mAh/g, 且其各倍率下的电化学性能都优于其它掺杂材料。用循环伏安法计算出了 Li^+ 的扩散系数, 结果显示, 掺杂后的材料具有相对较大的扩散系数。

关键词 锂离子电池, 磷酸锰锂, 固溶体, 电化学性能, 扩散系数

0 引言

能量密度为 578 Wh/kg 的磷酸铁锂 (LiFePO_4) 正极材料已接近产业化, 能量密度为 701 Wh/kg 的磷酸锰锂 (LiMnPO_4) 与其结构类似。若两者实际容量能发挥出相同的程度, 则 LiMnPO_4 能量密度将高出 20% 多。此外, LiMnPO_4 不仅原材料成本低, 对合成条件也要求不高(空气气氛下就可以合成), 而且其 4.1 V 的工作电压与现在商用的 LiCoO_2 产品兼容。因此, LiMnPO_4 作为一种锂离子电池正极材料的优势明显。但由于 Jahn-Teller 效应及其极差的导电性^[1], 合成能够可逆充放电的 LiMnPO_4 材料非常困难, 以至于 Goodenough^[2] 最初合成的 LiMnPO_4 也几乎没有电化学活性。近年来的研究主要集中于用碳包覆、原子掺杂(替代)、改进工艺合成纳米材料等法来改善 LiMnPO_4 的导电性, 进而优化材料的电化学性能。相对掺碳来说, 少量金属离子的掺杂几乎不影响 LiMnPO_4 的实际密度, 因此, 掺杂金属离子的类型和掺入方式及合成方法成为研究的热点。Bakenov^[3] 研究了 Mg 的少量掺杂对 LiMnPO_4 材料性能的影响。结果显示, 当 Mg 的掺杂量为 0.04 时, 电池在 0.05C、1C、5C 下的放电比容量分别为 154 mAh/g、106 mAh/g、74 mAh/g。Michael Grätzel^[4]

课题组通过多元醇法制备出了高性能的纳米材料, 其 1C 容量仍高达 113 mAh/g。Sony 公司的 Yamada^[5] 为了研究 LiFePO_4 , 采用高温固相法制备了不同 Mn、Fe 比例的 $\text{LiMn}_y\text{Fe}_{1-y}\text{PO}_4$ 固溶体材料, 研究表明随着 Mn 含量的增大, 其稳定性下降, 容量降低, 当 $y > 0.75$ 时, 材料趋于不稳定, 容量急剧下降。Li^[6] 优化了这一系列固溶体材料的合成方式, 得出了同样的结论。 Fe^{2+} ($r = 76 \text{ pm}$) 与 Mn^{2+} ($r = 80 \text{ pm}$) 离子半径接近, 属于同一周期过渡元素金属离子, 性质相近, 表现出的众多协同效应, 因此本文对铁的少量掺杂进行了较为详细的研究, 目的是在保持高电势的条件下, 通过混合金属离子的协同效应, 优化材料的电化学性能。

1 实验部分

1.1 正极材料的合成

按化学计量比分别称取 LiH_2PO_4 (98%, 湖北百杰瑞星材料有限公司), MnCO_3 (分析纯, 天津市福晨化学试剂厂), $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (天津市光复精细化工研究所), 并加入理论碳含量为 5% wt 的蔗糖和 5% wt 的超级导电炭黑 BP-2000 (Cabot), 使得目标产物分子式为 $\text{LiMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{PO}_4/\text{C}$ ($x = 0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2$)。将反应物在行星式球磨机 (QM-3SP2

① 973 计划(2009CB220100)资助项目。

② 女, 1985 年生, 硕士; 研究方向: 锂离子电池正极材料; E-mail: zengfudi@tju.edu.cn

③ 通讯作者, E-mail: shanzq@sohu.com

(收稿日期: 2011-10-08)

型,南京大学仪器厂)中持续球磨 24h。取出后烘干,在氮气的保护下于管式炉中进行两步法烧结。先在 400℃ 进行 6h 预烧。取出研磨后,于 650℃ 下二次烧结 12h,冷至室温,得到产物。

1.2 正极材料的物性表征

对制得的材料进行 X 射线衍射 (X-ray diffraction, XRD) 表征,使用荷兰 X'Pert Pro 型 X 射线衍射仪。Co 靶的 $K\alpha$ 为辐射源,管电压 40kV,管流 20mA,扫描范围 $10^\circ \sim 90^\circ$,扫速 $8^\circ/\text{min}$ 。

用荷兰 PHILIPS TECNAI G²F20 场发射透射电子显微镜 (transmission electron microscopy, TEM) 进行 TEM 表征,加速电压为 200kV,考察颗粒大小及团聚情况和碳包覆效果。

1.3 正极材料的电化学性能测试

通过 CR2032 型扣式电池测试材料的电化学性能。以无水乙醇为分散剂,按正极活性物质:乙炔黑:PTFE = 8 : 1 : 1 (质量比) 进行称量并混合,超声振荡均匀后擀压成膜制成正极片,80℃ 真空干燥 12h。对电极为金属锂 (分析纯,四川国锂),隔膜为 PP/PE/PP 三层微孔膜 (Celgard2400),1mol/L 的 $\text{LiPF}_6\text{-EC/DMC}$ (体积比为 1 : 1,天津金牛) 作为电解液,在充满氩气的手套箱中组装成 CR2032 型扣式电池。本实验采用的设备是武汉金诺电子有限公司生产的 CT2001A 型 Land 电池测试系统。充放电区间为 2.5V ~ 4.5V。

循环伏安测试采用天津市兰力科化学电子高技术有限公司生产的 LK3200 电化学工作站,两电极体系,工作电极为正极,对电极和参比电极为锂片,常温下测量,扫速 0.1mV/s,扫描电压区间 2.5 ~ 4.5V。

2 结果与讨论

2.1 XRD 结果分析

由图 1 可看出,几种样品都出现了主要的晶面衍射峰,且没有出现碳峰,说明蔗糖分解产生的碳为非晶型碳。没有明显的杂质峰,说明制得的样品较为纯净。随着铁掺杂量的加大,各峰位向高角度稍

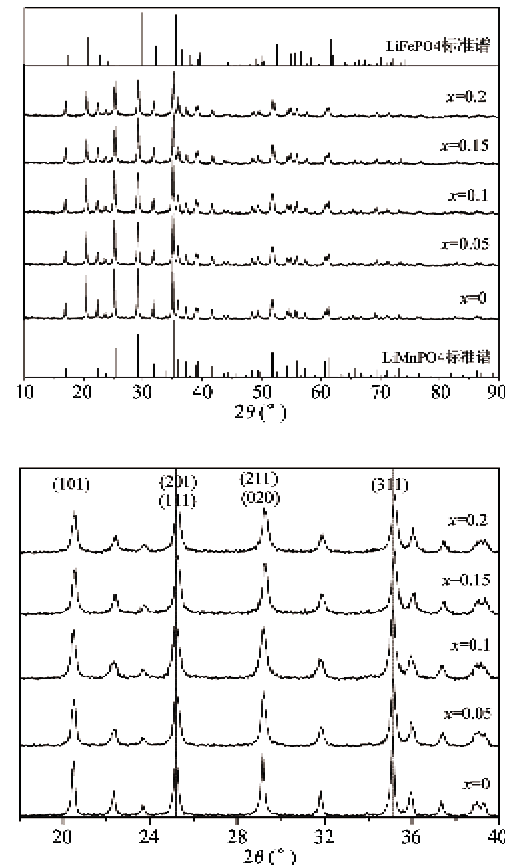


图 1 $\text{LiMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{PO}_4/\text{C}$ 材料的 XRD 谱图

有位移,趋于靠近 LiFePO_4 的谱图。

LiMnPO_4 为正交晶系的橄榄石型结构,其空间群为 $\text{Pnma}(62)$,基于 XRD 谱图通过结构精修计算出各样品晶格参数如表 1 所示。

从表 1 可看出,各掺杂样品晶格常数相比于 LiMnPO_4 均发生了微小的改变,在 $\text{LiMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{PO}_4/\text{C}$ 中,晶胞体积及晶格在 3 个轴线方向的参数 a 、 b 、 c 均随着 Fe 含量的增加而减小。原子半径 $\text{Fe}^{2+}(r = 0.76\text{\AA}) < \text{Mn}^{2+}(r = 0.80\text{\AA})$,因此 Fe 替代 Mn 引起了晶格参数的收缩和晶胞体积减小,晶格表现为各向同性膨胀。这与之前的报道一致^[7,8]。综合起来说,Fe 原子有效取代了 LiMnPO_4 晶格中的 Mn 原子,即形成了 LiFePO_4 与 LiMnPO_4 固溶体 $\text{LiMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{PO}_4$ 。

表 1 $\text{LiMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{PO}_4/\text{C}$ 材料的晶格参数

	$a(\text{\AA})$	$b(\text{\AA})$	$c(\text{\AA})$	Volume($\text{\AA}^3$)
LiMnPO_4	10.46119	6.10377	4.75952	303.27
$\text{LiMn}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{PO}_4$	10.45257	6.10184	4.75032	302.97
$\text{LiMn}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{PO}_4$	10.44238	6.09965	4.74735	302.38
$\text{LiMn}_{0.85}\text{Fe}_{0.15}\text{PO}_4$	10.4373	6.09834	4.7494	301.72
$\text{LiMn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{PO}_4$	10.43369	6.09094	4.7425	301.39

2.2 TEM 结果分析

图2给出了各样品的TEM图。从中可看出,未掺杂样品粒径约为100~200nm,且分散不太好,团聚成不规则的大块现象较为严重。总体来说,为粒度较小的一次颗粒和一次小颗粒聚集形成的二次颗粒共存,而4种掺杂样品为较均匀的球状,颗粒粒径

均小于100nm,且没有出现较严重的团聚情况。因4种掺杂样品在相同条件下制备,各材料形貌相差不大,颗粒较细小均匀,碳颗粒均匀分散在材料颗粒周围。可以推测,Fe的掺杂有效抑制了颗粒的二次结晶,从而抑制了固溶体颗粒的生长和团聚。

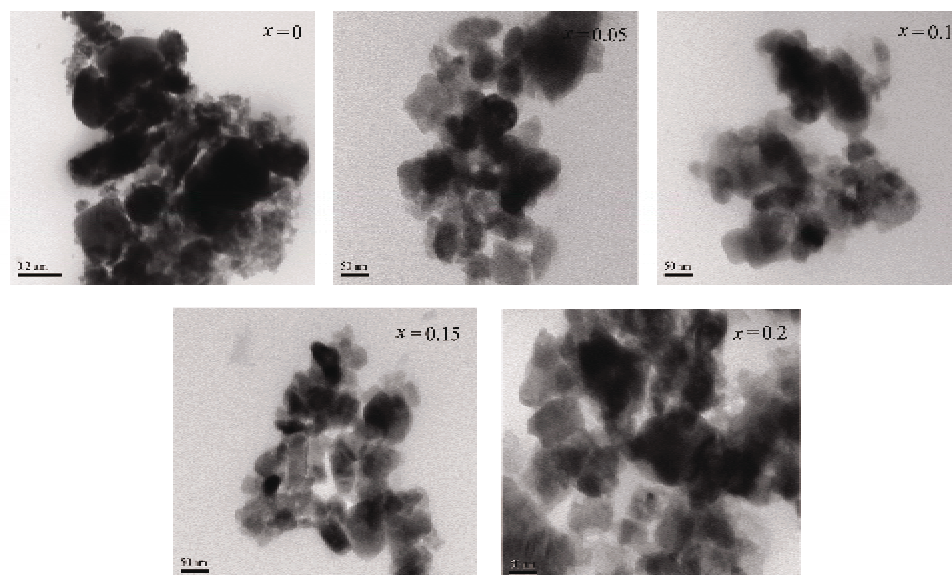


图2 $\text{LiMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{PO}_4/\text{C}$ 材料的TEM图

可推测,金属离子的掺杂减小了颗粒尺寸,将使锂离子在颗粒中的迁移路程变短,有利于其电化学性能的提高。

2.3 首次充放电

由图3看出,几种掺杂量的材料首次放电比容量都远远高于 LiMnPO_4/C 材料, LiMnPO_4/C 的放电平台不明显,掺杂材料在4V和3.6V左右出现了两个放电平台($\text{LiMn}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{PO}_4/\text{C}$ 因掺杂量较少,3.6V处的平台不明显)。随着掺杂量的增大,4.0V处的平台容量迅速减少。根据 $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ 及 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 相对于 Li^+/Li 的电极电势知,4V处发生的是 $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ 的氧化还原反应,3.6V处发生的是 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 的氧化还原反应^[9]。值得注意的是,此固溶体材料在低平台的放电电压约为3.6V,高于纯 LiFePO_4 的平均放电电压3.4V;高平台处的放电电压约为4V,低于纯 LiMnPO_4 的平均放电电压4.1V。这是因为Fe掺入后,使得Fe-O-Mn之间形成了强烈的相互作用。通过该相互作用,电子云朝锰方向偏移, Mn^{2+} 能级被反键作用, $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ 的能级得到提高;而 Fe^{3+} 能级被键合, $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 的能级降低,从而使得 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 电对和 $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ 电对相

对于Li金属的费米能级分别降低和升高了少许^[10]。

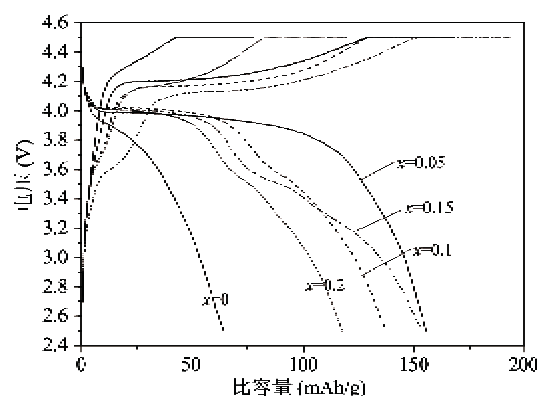


图3 $\text{LiMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{PO}_4/\text{C}$ 材料0.1C下的首次充放电曲线

2.4 倍率放电

图4是各材料在不同倍率下的循环性能图。可看出4种掺杂后的材料首次比容量较高,分别能达到155.5mAh/g($x=0.05$),137.4mAh/g($x=0.1$),153.5mAh/g($x=0.15$),117.3mAh/g($x=0.2$),均远远高于 LiMnPO_4/C 的64.3mAh/g,且掺杂材料各

倍率下的放电比容量均远大于 LiMnPO_4/C 材料。0.1C 下比容量最高的是 $\text{LiMn}_{0.85}\text{Fe}_{0.15}\text{PO}_4/\text{C}$ 材料,但大倍率下其比容量低于 $\text{LiMn}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{PO}_4/\text{C}$ 和 $\text{LiMn}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{PO}_4/\text{C}$ 材料。各倍率下 $\text{LiMn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{PO}_4/\text{C}$ 的比容量均低于其他掺杂量的材料, $\text{LiMn}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{PO}_4/\text{C}$ 和 $\text{LiMn}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{PO}_4/\text{C}$ 材料数据相差不大。综合来说,掺杂量为 0.05 或 0.1 时性能最优。

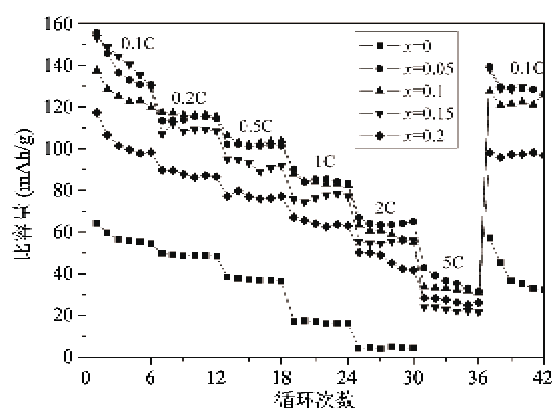


图 4 $\text{LiMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{PO}_4/\text{C}$ 材料不同倍率放电曲线

出现上述情况的原因是, Fe 的掺入导致了烧结过程中晶体结构产生缺陷, 从而使得材料的电导率得到提高, 同时 Fe 的掺杂使得颗粒尺寸降低, 缩短了 Li^+ 的扩散路程, 从而掺杂材料的电化学性能得到较大改善。同时, 由于 LiMPO_4 为一维隧道结构正极材料, Li^+ 只在一个方向上移动, 这种一维离子通道容易受到晶格中杂质或位错等的影响而被堵塞^[11]。Islam^[12,13]曾指出, 对于 LiFePO_4 材料来说, 金属离子掺杂在能量角度上不合适宜, Fe 位掺杂元素会产生缺陷, 使得少量掺杂原子或者 Fe 占据 Li 位, 阻碍 Li^+ 扩散。 LiMnPO_4 与 LiFePO_4 同属正交晶系的橄榄石结构, 结构几乎相同。因此少量 Fe 的掺杂使晶体结构产生缺陷, 使得 Li^+ 易于脱嵌。而当掺杂量进一步加大时, 晶体结构变化加大, 尽管 XRD 谱图上并未观测出杂质, 可能仍有少量掺杂元素 Fe 占据了 Li 位, 部分堵塞了 Li^+ 的一维扩散孔道, 阻碍其扩散, 电化学性能反而不及少量掺杂。

同时也注意到, 各材料在初始几次循环中比容量下降较为严重, 经过大倍率充放电后 0.1C 充放电比容量基本能达到最初的值。考虑到材料的充放电截止电压, 分析可能是在充电过程中伴随有电解液的分解, 造成了一部分不可逆容量。克服这一缺点尚需要新型的电解液体系。

2.5 循环性能

图 5 是各材料在 0.1C 倍率下的 36 次循环性能曲线。可看出, 各材料在小倍率下充放电时前几次容量减少较多, 约 5 次循环后趋于稳定, 而 $x = 0.05$ 的样品循环 20 多次后容量还稍有回升。 $x = 0.05$ 和 0.15 时比容量最高, $x = 0.1$ 的样品次之, $x = 0.2$ 的样品比容量最低。其中, 各掺杂样品在经过 36 次循环后, 放电比容量分别为 128.4 mAh/g ($x = 0.05$)、114.3 mAh/g ($x = 0.1$)、130.3 mAh/g ($x = 0.15$)、107.4 mAh/g ($x = 0.2$), 容量保持率分别为 82.6%、83.2%、84.9%、91.6%, 而未经离子掺杂的 LiMnPO_4/C 在 36 次循环后容量为 27 mAh/g, 仅为初始放电容量的 47.3%。

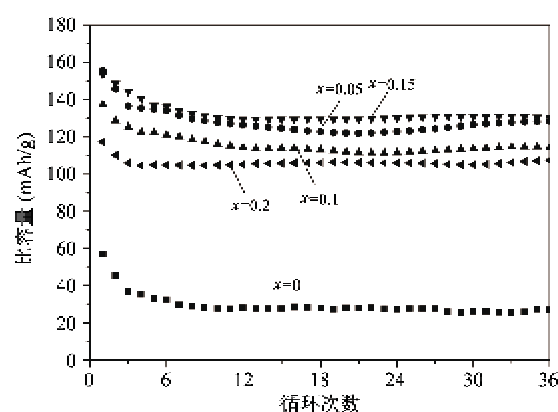


图 5 $\text{LiMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{PO}_4/\text{C}$ 材料 0.1C 下 36 次循环放电曲线

Bramnik^[14]通过理论分析发现, 在 Mn^{3+} 离子周围 Jahn-Teller 各向异性晶格变形引起了大量极化子的存在, 这是限制其电化学性能的关键因素。对于 LiMnPO_4 , Wang^[15]预测了三价锰 Jahn-Teller 变形, 这种变形具有破坏性的效果, 会导致充放电循环时循环性能差。通过以上结果可预测, 少量金属离子的掺杂(替代)可有效改善 LiMnPO_4 材料的电化学性能。这是因为 Fe 的掺杂会导致烧结过程中晶体结构产生缺陷, 提高了材料的电导率, 从而提高其比容量和循环性能。

2.6 循环伏安分析

由图 6 可见, 各掺杂样品均出现了两对氧化还原峰。第一对氧化还原峰分别出现在 3.95V、4.15V, 对应的是 $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ 的氧化还原反应。随着铁掺杂量的增大, 在 3.5V、3.65V 左右逐渐出现了第二对氧化还原峰, 且峰形越来越对称, 发生的是 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 的氧化还原反应。 $x = 0.05$ 时因掺杂量较少, 低电位下的氧化还原峰不明显。除 LiMnPO_4/C

外,各样品的氧化还原峰电位差都较小,说明样品极化程度低,可逆性较好。

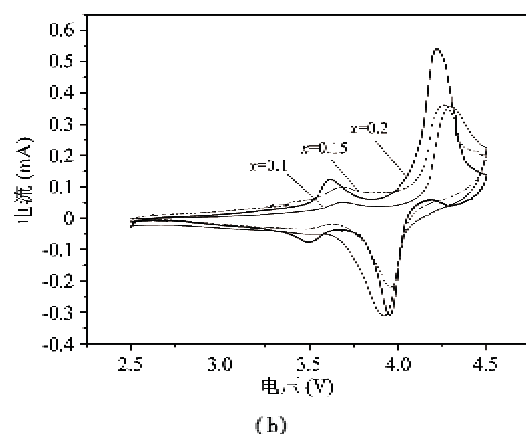
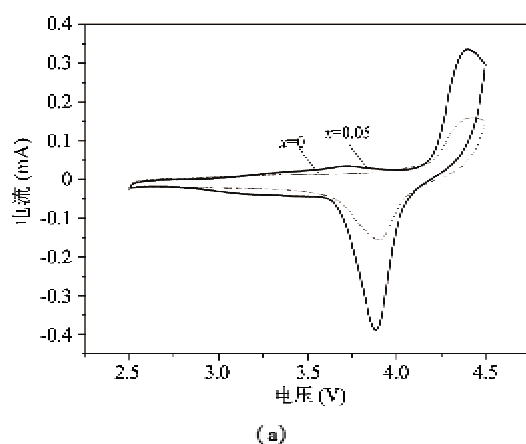


图6 LiMn_{1-x}Fe_xPO₄/C 材料的循环伏安曲线

2.7 扩散系数计算

为了研究金属离子掺杂对 LiMnPO₄ 电化学性能的改善作用,采用循环伏安法对“电极/溶液”界面附近液相中的传质过程进行了研究。根据循环伏安图分别计算 $x = 0$, $x = 0.05$, $x = 0.2$ 的样品中 Li⁺ 在液相中的扩散系数。对于扩散控制电极反应,在常温下的 Randles-Sevcik^[16,17] 公式为

$$I_p = 2.69 \times 10^5 A \cdot n^{3/2} \cdot C_0 \cdot D^{1/2} \cdot v^{1/2} \quad (1)$$

其中, I_p 为峰值处(3.95V, 4.15V)电流(A), A 为有效电极表面积(cm^2), n 为电极反应电子数, v 为电位扫描速度($\text{V} \cdot \text{s}^{-1}$);如计算液相中 Li⁺ 扩散系数 D_i ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$),则 C_0 为电解液中 Li⁺ 离子浓度($1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-3}$)。本实验中 $A \approx 0.785 \text{ cm}^2$, $n = 1$ 。

利用(1)式可近似求得不同峰位下电极反应的扩散系数 D 值。求得的样品两对氧化还原峰值处对应的化学扩散系数 D_i 如表2所示。

表2 LiMn_{1-x}Fe_xPO₄/C 材料的 Li⁺ 在液相中的扩散系数

LiMn _{1-x} Fe _x PO ₄ /C 材料	D_i (Li-Mn) / ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)	
	氧化峰	还原峰
$x = 0$	3.35×10^{-9}	2.67×10^{-9}
$x = 0.05$	2.54×10^{-8}	3.41×10^{-8}
$x = 0.2$	6.58×10^{-8}	2.17×10^{-8}

可见,在以 LiMn_{1-x}Fe_xPO₄/C ($x = 0, 0.05, 0.2$) 正极材料组装的扣式电池中,通过掺杂, Mn 氧化电对中 Li⁺ 在液相中的扩散系数增大。分析可知,相比于 LiMnPO₄ 中的 Mn, 是 Fe 和 Mn 在过渡金属位的共存导致了比固溶体 Mn 相对较大的扩散系数^[18]。

3 结论

(1)合成了以 LiMnPO₄ 为基质的 Fe 掺杂量分别为 0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2 的正极材料。XRD 分析结果表明,产物具有单一的橄榄石型结构, Fe 的掺杂并未影响目标产物的结构,而是形成了 LiMn_{1-x}Fe_xPO₄/C 固溶体。

(2)Fe 的掺杂显著提高了材料的电化学性能。这是因为 Fe 的掺入同时提高了材料的电子电导率和离子电导率,且使得颗粒尺寸降低缩短了 Li⁺ 的扩散路程。

(3)Fe 的掺杂量为 0.05、0.1 的材料电化学性能优于掺杂量为 0.15、0.2 的电化学性能。出现此结果的原因是:少量 Fe 的掺杂使晶体结构产生缺陷,使得 Li⁺ 易于脱嵌;而当掺杂量进一步加大时,有少量掺杂元素 Fe 占据了 Li 位,部分堵塞了 Li⁺ 的一维扩散孔道,阻碍其扩散,电化学性能反而不及少量掺杂。

(4)循环伏安法计算表明, Fe 的掺杂增大了 Li⁺ 的扩散系数。进一步证明了 Fe 的掺杂能改善 LiMnPO₄ 材料的电化学性能。

本研究表明,导电碳包覆和金属离子掺杂分别提高了材料的电子导电性和离子导电性。要改善材料的电化学性能,进一步提高材料的导电性,如细化颗粒或控制材料形貌将是我们可以努力的方向。

参考文献

- [1] Yamada A, Hosoya M, Chung S C, et al. Olivine-type cathodes: achievements and problems. *Journal of Power Sources*, 2003, 119-121:232-238
- [2] Padhi A K, Najundaswamy K S, Goodenough J B. Phos-

- pho-olivines as positive-electrode materials for rechargeable lithium batteries. *Journal of the Electrochemical Society*, 1997, 144 (4): 1188-1194
- [3] Bakenov Z, Taniguchi I. $\text{LiMg}_x\text{Mn}_{1-x}\text{PO}_4/\text{C}$ cathodes for lithium batteries prepared by a combination of spray pyrolysis with wet ballmilling. *Journal of the Electrochemical Society*, 2010, 157(4): 430-436
- [4] Wang D Y, Buqa H, Crouzet M, et al. High-performance nano-structured LiMnPO_4 synthesized via a polyol method. *Journal of Power Sources*, 2009, 189(1), 624-628
- [5] Yamada A, chung S C, himokuma K. Optimized LiFePO_4 lithium battery cathodes. *Journal of the Electrochemical Society*, 2001, 148(3), 224-229
- [6] Li G H, Kudo Y, Liu K Y, et al. Optimized $\text{LiMn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$ as the cathode for lithium batteries. *Journal of the Electrochemical Society*, 2002, 149(6): 1414-1418
- [7] Shiratsuchi T, Okada S, Yamaki J, et al. Cathodic performance of $\text{LiMn}_{1-x}\text{M}_x\text{PO}_4$ ($\text{M} = \text{Ti}, \text{Mg}, \text{and Zr}$) annealed in an inert atmosphere. *Electrochimica Acta*, 2009, 54(11): 3145-3151
- [8] Chen J, Vacchio M J, Wang S, et al. The hydrothermal synthesis and characterization of olivines and related compounds for electrochemical applications. *Solid State Ionics*, 2008, 178(31-32): 1676-1693
- [9] Yamada A, Chung S C. Crystal chemistry of the olivine-Type $\text{Li}(\text{Mn}_x\text{Fe}_{1-x})\text{PO}_4$ and $(\text{Mn}_x\text{Fe}_{1-x})\text{PO}_4$ as possible 4V cathode materials for lithium batteries. *Journal of the Electrochemical Society*, 2001, 148 (8): 960-967
- [10] Yamada A, Kudo Y, Lin K Y. Reaction mechanism of the olivine-type $\text{Li}_x(\text{Mn}_{0.6}\text{Fe}_{0.4})\text{PO}_4$ ($0 \leq x \leq 1$). *Journal of the Electrochemical Society*, 2001, 148(7): 747-754
- [11] 于峰,张敬杰,王昌胤等. 锂离子电池正极材料的晶体结构及电化学性能. 化学进展, 2010, 22(1): 9-18
- [12] Islam M S, Daniel J D, Fisher C, et al. Atomic-scale investigation of defects, dopants, and lithium transport in the LiFePO_4 olivine-type battery material. *Chemistry of Materials*, 2005, 17(20), 5085-5092
- [13] Fisher C, Prieto V M H, Islam M S. Lithium battery materials LiMPO_4 ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{and Ni}$): insights into defect association, transport mechanisms, and doping behavior. *Chemistry of Materials*, 2008, 20(18), 5907-5915
- [14] Bramnik N N, hrenberg H E. Precursor-based synthesis and electrochemical performance of LiMnPO_4 . *Journal of Alloys and Compounds*, 2008, 464(1-2): 259-264
- [15] Wang D, Buqa H, Crouzet M, et al. High-performance, nano-structured LiMnPO_4 synthesized via a polyol method. *Journal of Power Sources*, 2009, 189(1), 624-628
- [16] 刘素琴,李世彩,黄可龙. $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 电极过程及其锂离子脱嵌动力学研究. 化学学报, 2007, 65(1): 10-16
- [17] Das S R, Majumder S B, Katiyar R S. Kinetic analysis of the Li^+ ion intercalation behavior of solution derived nano-crystalline lithium manganate thin films. *Journal of Power Sources*, 2005, 139(1-2), 261-268
- [18] Hashambhoy A M, Whitacre J F. Li diffusivity and phase change in $\text{LiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4$: a comparative study using galvanostatic intermittent titration and cyclic voltammetry. *Journal of the Electrochemical Society*, 2011, 158 (4), 390-395

The effect of Mn-site substitution with Fe on LiMnPO_4 electrochemical performance

Zeng Fudi, Shan Zhongqiang, Tian Jianhua

(School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin 300072)

Abstract

A series of iron-doped LiMnPO_4 materials were prepared by a solid state reaction, with the quality amount being 0, 0.05, 0.1, 0.15, and 0.2 respectively. The phase structure and morphology of the obtained materials were investigated by X-ray diffraction (XRD) analysis and transmission electron microscopy (TEM), and their electrochemical performances were studied by the charge/discharge test and cyclic voltammetry (CV). The results showed that the performances of the doped samples were far superior than the undoped ones. The doped samples had the higher capacity retention after 36 cycles. The sample with the iron-dope amount of 0.05 had the largest first-specific discharge capacity of 155.5mAh/g at 0.1C, and it had the better electrochemical performance at each rate than other doped samples. The Li^+ diffusion coefficient was calculated by cyclic voltammetry, and the result indicated that the coefficient in the doped samples was larger than that of the undoped ones.

Key words: lithium-ion battery, lithium manganese phosphate, solid solution, electrochemical performance, diffusion coefficient