

2008-05-28

Effect of Mn²⁺ Doping on the Electrochemical Performance of LiCoPO₄

Huan-huan LI

Xiao-liang YANG

Jin-ping WEI

Zhen ZHOU

Jie YAN

Recommended Citation

Huan-huan LI, Xiao-liang YANG, Jin-ping WEI, Zhen ZHOU, Jie YAN. Effect of Mn²⁺ Doping on the Electrochemical Performance of LiCoPO₄[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2008 , 14(2): 210-212.

DOI: 10.61558/2993-074X.1893

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol14/iss2/20>

This Article is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

锰离子掺杂对 LiCoPO_4 性能的影响

栗欢欢, 杨晓亮, 魏进平*, 周震, 阎杰

(南开大学新能源材料化学研究所, 天津 300071)

摘要: 应用溶胶凝胶法合成了锰掺杂的 LiCoPO_4 正极材料. X 射线衍射、扫描电镜和循环伏安等电化学测试表明, 少量锰离子掺杂不影响 LiCoPO_4 的晶格结构, 且明显改善了 LiCoPO_4 正极材料电化学性能. 锰掺杂量为 1% 时得到的 $\text{LMn}_{0.01}\text{Co}_{0.99}\text{PO}_4$ 正极材料具有最好的电化学性能, 以 0.1C 倍率放电时, 首次放电比容量可达 130.6 mAh/g.

关键词: 锂离子电池; 正极材料; 掺杂; LiCoPO_4

中图分类号: TM911

文献标识码: A

LiCoPO_4 晶体具有有序的橄榄石型结构, 属于正交晶系^[1]. LiCoPO_4 正极材料的理论电容量为 167 mAh/g, 安全性能好, 相对于锂电电极电势约 4.8 V, 有望成为新一代高容量、高电压的正极材料. 目前该材料的合成主要采用较复杂的固相方法. 由于磷酸钴锂电导率较低^[2], 改善其导电性能主要有两种方法: 1) 掺杂金属离子; 2) 制备 LiCoPO_4/C 复合材料^[3]. 本文应用新型的溶胶凝胶法合成 LiCoPO_4 正极材料, 该法可在较低的温度下, 快速制备纯相及锰掺杂的 LiCoPO_4 正极材料. 分析测试表明, 合成的材料有较好的电化学性能.

1 实验

按化学计量比将 LiNO_3 、 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 、乙酸锰、 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 及柠檬酸混合, 加适量水溶解, 加热至凝胶状, 烘干, 研磨, 压片, 在空气气氛中于 600℃ 下焙烧 8 h, 冷却至室温, 研细即得 $\text{LiCo}_x\text{Mn}_x\text{PO}_4$ ($0 \leq x \leq 0.05$) 正极材料. 然后, 按 75:20:5 (by mass) 比例分别称取样品、乙炔黑、聚四氟乙烯 (PTFE), 制成薄膜, 在充满氩气的手套箱 (ZKX2 真空手套箱, 南京大学仪器设备厂) 中组装成模拟电池. 负极为金属锂片, 隔膜用多孔聚丙烯隔膜 (Celgard 2300), 电解液为 1 mol/L 的 $\text{LiPF}_6/\text{EC} +$

$\text{EMC} + \text{DMC}$ (1:1:1, by Vol). 物相分析和结构测定使用 X 射线衍射仪 (XRD, X-ray Diffraction, 日本理学 D/max-2500). 用扫描电镜 (SEM, Scanning Electron Microscopy, 日立 S-3500N) 作表面形貌分析. 循环伏安 (CV) 实验由 CHI 600 电化学测试仪-计算机联机测试, 扫描速率: 0.1 mV/s.

2 结果与讨论

图 1 为合成材料的 XRD 图谱. 可以看出, 对掺杂不同 Mn 量的 $\text{LMn}_x\text{Co}_{1-x}\text{PO}_4$ 正极材料, 其 XRD 衍射峰与未掺杂的 LiCoPO_4 的基本一致. 这说明少量 Mn 元素的掺杂并未改变 LiCoPO_4 正极材料晶型, 仍为单一的有序橄榄石结构. 表 1 示明, LiCoPO_4 的晶胞参数因 Mn 的掺杂而发生改变, 其晶胞体积也相应增大.

图 2 为 $\text{LMn}_{0.01}\text{Co}_{0.99}\text{PO}_4$ 正极材料的 SEM 照片. 由图可见, 掺杂后材料颗粒呈椭球状, 分散较为均匀, 颗粒长约 1 μm .

图 3 为掺 Mn 量不同的 $\text{LMn}_x\text{Co}_{1-x}\text{PO}_4$ 样品的首次放电曲线. 如图可见, LiCoPO_4 的放电平台在 4.7 V 左右, 掺杂 Mn 后其电压平台位置没有发生很大变化, 但平台保持能力显著增强. 以 0.1C 电流充放电, LiCoPO_4 首次放电比容量为 108.8 mAh/g. Jingsi Yang^[4] 等也曾使用凝胶法合成了

LiCoPO_4 正极材料, 但其实验表明, 该纯相材料的电化学性能较差, 在 0.02C 倍率放电, 初始容量仅为 65 mAh/g 而据图 3, 对掺杂 1% Mn 的 $\text{LMn}_{0.01}\text{Co}_{0.99}\text{PO}_4$, 其首次放电比容量为 130.6 mAh/g 比不掺杂的 LiCoPO_4 增加了将近 20%。原因可能是前者的晶胞体积增大 (见表 1), 有利于锂离子在 LiCoPO_4 正极材料中的扩散, 从而提高材料的电化学性能。但随着掺杂量的增加, 正极材料的电化学性能反呈下降趋势。

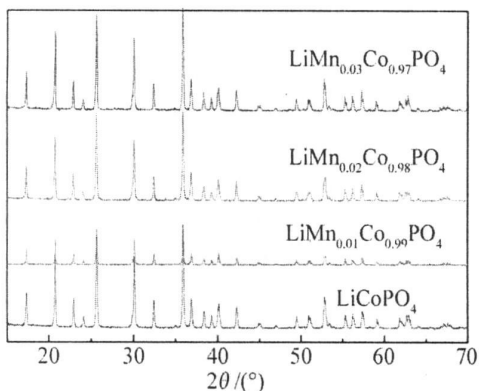


图 1 掺杂和未掺杂 Mn 的 LiCoPO_4 正极 XRD 谱图

Fig 1 XRD patterns of the LiCoPO_4 cathode with and without Mn doping

表 1 掺杂和未掺杂 Mn 元素前后 LiCoPO_4 的晶胞参数

Tab 1 Lattice parameters of the LiCoPO_4 with and without Mn doping

Compound	a/nm	b/nm	c/nm	V/nm ³
LiCoPO_4	0.5922	1.0202	0.4699	284.15×10^{-3}
$\text{LMn}_{0.01}\text{Co}_{0.99}\text{PO}_4$	0.5946	1.0239	0.4717	287.16×10^{-3}

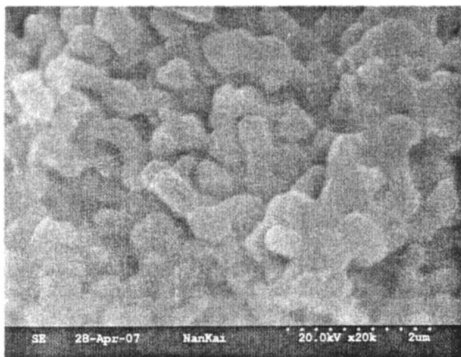


图 2 $\text{LMn}_{0.01}\text{Co}_{0.99}\text{PO}_4$ 的 SEM 照片

Fig 2 SEM image of the $\text{LMn}_{0.01}\text{Co}_{0.99}\text{PO}_4$

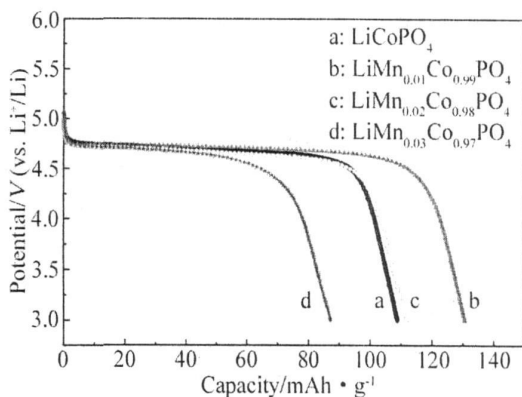


图 3 LiCoPO_4 和 $\text{LMn}_x\text{Co}_{1-x}\text{PO}_4$ 正极的首次放电曲线

Fig 3 Initial discharge curves of the LiCoPO_4 and $\text{LMn}_x\text{Co}_{1-x}\text{PO}_4$ cathode

虽然, 掺杂 Mn 元素后的 $\text{LMn}_x\text{Co}_{1-x}\text{PO}_4$ 正极材料的放电性能有所提高, 但它们的循环性能并没有得到改善, 容量衰减的主要原因可能是高电压下电解液分解引起的^[5-6]。

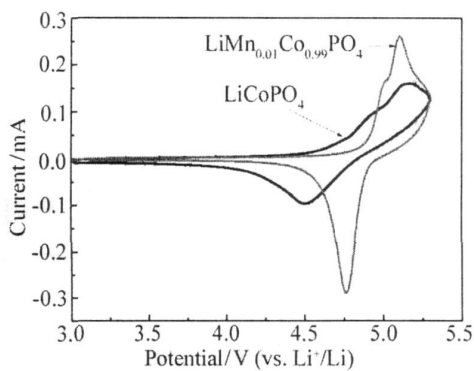


图 4 LiCoPO_4 和 $\text{LMn}_{0.01}\text{Co}_{0.99}\text{PO}_4$ 正极的循环伏安图

Fig 4 Cyclic voltammograms of LiCoPO_4 and $\text{LMn}_{0.01}\text{Co}_{0.99}\text{PO}_4$ cathode (scan rate: $0.1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$)

又从图 4 可以看出, 掺杂 1% Mn 后的 $\text{LMn}_{0.01}\text{Co}_{0.99}\text{PO}_4$ 其循环伏安曲线仍然只有一对主要的氧化还原峰。但与纯 LiCoPO_4 的循环伏安曲线比较, 也存在一些不同之处, 即掺杂后的正极材料其氧化峰与还原峰的形状更加尖锐、对称, 而且氧化峰电位略微有负移, 还原峰电位明显正移, 氧化/还原峰电位差相应 (见表 2) 减小, 这表明掺杂后的正极材料其电化学嵌脱锂反应速率加快, 反应的可逆性增强。

表 2 Mn掺杂前后 LiCoPO₄ 正极循环伏安扫描氧化还原峰电位

Tab 2 The parameters of cyclic voltammograms of the LiCoPO₄ and LMn_{0.01}Co_{0.99}PO₄ cathode

Sample	Oxidation peak potential/V	Reduction peak potential /V	Potential difference/V
LiCoPO ₄	5.16	4.50	0.66
LMn _{0.01} Co _{0.99} PO ₄	5.10	4.76	0.34

3 结 论

应用溶胶-凝胶的方法合成了锰离子掺杂的 LMn_xCo_{1-x}PO₄ 正极材料,物相和形貌分析结果显示掺杂样品仍具有与纯相 LiCoPO₄ 同样的橄榄石型结构,颗粒分布均匀.掺杂 1% Mn 的 LMn_{0.01}Co_{0.99}PO₄ 正极材料具有较好的电化学性能,其首次放电容量为 130.6mAh/g 比未掺杂的 LiCoPO₄ 首次放电容量增加了将近 20%,循环伏安测试表明掺杂后正极材料的反应可逆性增强.

参考文献 (References) :

[1] Amine K, Yasuda H, Yamachi M. Olivine LiCoPO₄ as 4.8 V electrode material for lithium batteries[J]. Electrochemical and Solid State Letters 2000, 3 (4): 178-179.

[2] Wolfenstine J. Electrical conductivity of doped LiCoPO₄ [J]. Journal of Power Sources 2006, 158: 1431-1435.

[3] Wolfenstine J, Lee U, Poesch B, et al. Effect of oxygen partial pressure on the discharge capacity of LiCoPO₄ [J]. Journal of Power Sources 2005, 144: 226-230.

[4] Yang J, Xu J J. Synthesis and characterization of carbon-coated lithium transition metal phosphates LMPO₄ (M = Fe, Mn, Co, Ni) prepared via a nonaqueous Sol-Gel route [J]. J Electrochemical Society 2006, 153(4): A716-A723.

[5] Bramnik N N, Bramnik K G, Buhmester T, et al. Electrochemical and structural study of LiCoPO₄-based electrodes[J]. Journal of Solid State Electrochemistry 2004, 8: 558-564.

[6] Eftekhari Ali. Surface modification of thin-film based LiCoPO₄ 5V cathode with metal oxide [J]. J Electrochemical Society, 2004, 151(9): A1456-A1460.

Effect of Mn²⁺ Doping on the Electrochemical Performance of LiCoPO₄

LI Huan-huan, YANG Xiao-liang, WEI Jin-ping*, ZHOU Zhen, YAN Jie
(Institute of New Energy Material Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071, China)

Abstract: Undoped and Mn-doped LiCoPO₄ cathode materials were synthesized via a novel sol-gel route. The effects of Mn doping on the structure, morphology and electrochemical performance of the LiCo_{1-x}Mn_xPO₄ cathode material were investigated. X-ray diffraction analysis indicated that the olivine structure of the LiCo_{1-x}Mn_xPO₄ composite was well maintained after the doping of a small quantity of Mn²⁺. The LiCo_{0.99}Mn_{0.01}PO₄ cathode material exhibited optimal electrochemical performance with a discharge capacity of 130.6mAh/g at 0.1C rate.

Key words: lithium ion battery; cathode material; ion doping; LiCoPO₄