افزایش عملکرد سیکلی ماده کاتدی $LiMn_2O_4$ باتری‌های یون- لیتیومی توسط نانو ساختارفسفاتی $LiFePO_4$

بهزاد صادقی[1] **رسول صراف ماموری**[2]

۱- دانش‌آموخته- کارشناسی ارشد- بخش مهندسی مواد- دانشگاه تربیت مدرس – تهران – ایران
behzad_nanotech@yahoo.com

۲- دانشیار- بخش مهندسی مواد- دانشگاه تربیت مدرس – تهران – ایران
rsarrafm@Modares.ac.ir

چکیده: در این کار تحقیقاتی، مواد کاتدی اسپینل $LiMn_2O_4$، با یک واکنش حالت جامد سنتز شدند. سطح این ذرات با نانو پوشش $LiFePO_4$ اصلاح شد. مواد کاتدی سنتز شده توسط آنالیزهای XRD، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و آنالیز عنصری اشعه ایکس (EDX) مورد مشخصه‌یابی فیزیکی قرار گرفتند. نتایج تست های الکترو شیمیایی، افزایش قابل ملاحظه ای در ظرفیت شارژ/ دشارژ اولیه باتری و نگهداری شارژ باتری را نشان داد. این بهبود عملکرد الکتروشیمیایی به علت لایه فسفاتی $LiFePO_4$ برروی سطح ذرات مواد کاتدی $LiMn_2O_4$ می باشد.

کلمات کلیدی: اسپینل، نانو پوشش، شارژودشارژ، عملکرد الکتروشیمیایی، $LiMn_2O_4$، کاتد

تاریخ ارسال مقاله : ۱۳۹۱/۳/۲۲

تاریخ پذیرش مشروط : ۱۳۹۲/۹/۶

تاریخ پذیرش مقاله : ۱۳۹۳/۴/۳۰

نام نویسنده‌ی مسئول: دکتر رسول صراف ماموری

نشانی نویسنده‌ی مسئول: ایران – تهران – دانشگاه تربیت مدرس- دانشکده فنی و مهندسی- بخش مهدسی مواد- کد پستی ۱۴۱۱۷۱۳۱۱۶

[Downloaded from jiaeee.com on 2026-11-18]

۱- مقدمه

با توجه به اهمیت منابع ذخیره انرژی، به خصوص انرژی های پاک، مطالعات گسترده ای در این زمینه در حال انجام است. باتری ها به عنوان یکی از منابع ذخیره انرژی، قادر به ذخیره سازی انرژی الکتریکی می باشند. از جمله مهمترین باتری‌های مورد استفاده باتری های یون لیتیمی هستند که به دلایل مختلف از جمله ذخیره انرژی و عمر چرخه ای بیشتر و همچنین استفاده از مواد سمی کمتر (بر خلاف باتری های سربی و نیکل-کادمیوم) و وزن کمتر، نسبت به باتری‌های دیگر به شدت در حال گسترش هستند. طی دو دهه گذشته، تلاش‌های گسترده‌ای برای پیشرفت باتری‌های لیتیمی در سرتاسر جهان صورت گرفته است. این تمایل از خواص ویژه فلز لیتیم نشأت گرفته است؛ خواصی نظیر جرم اتمی کم (amu ۶/۹۴)، ظرفیت ویژه زیاد (۳/۸۶ Ah/g) و پتانسیل کاهش الکتروشیمیایی بالا (V ۳/۰۴-). مجموع این ویژگی‌ها، انرژی ویژه بالای باتری‌های یون لیتیمی را موجب می‌شود[۱و۲]. از بدو تولد باتری های یون لیتیمی در اوایل ۱۹۹۰، به طور خیلی گسترده و سریع از این باتری ها به عنوان منابع ذخیره‌ی انرژی برای بسیاری از ابزارهای کوچک و بزرگ الکترونیکی استفاده شده است[۳و۲]. از اکسیدهای فلزات واسطه‌ای مانند کبالت، نیکل، وانادیم و منگنز معمولا به عنوان کاتد در باتری های لیتیمی استفاده می شود. در این میان اکسیدهای منگنز به علت غیرسمی و ارزان بودن مورد توجه زیادی قرار گرفته اند[۳و۴و۵]. لیتیم منگنز اکسید $LiMn_2O_4$ با ظرفیت تئوری ۱۴۸ mAh/g یک انتخاب خوب به عنوان کاتد است [۳و۶].

در کار حاضر، ازروش سل ژل و با عملیات غوطه وری، لایه‌ی $LiFePO_4$ برروی سطح نانو ذرات $LiMn_2O_4$ نشانده شد تا تاثیر سطحی آن به کمک مطالعات XRD و SEM برخواص الکتروشیمیایی باتری مورد مطالعه قرارگیرد.

۲- مطالب اصلی

۲-۱- مواد

در ابتدا اکسید منگنز (MnO_2)، هیدروکسید لیتیم (LiOH) ، سیترات آهن آبدار ($C_6H_5FeO_7.nH2O$) از شرکت مرک آلمان و فسفات لیتیم(Li_3PO_4) و اسید فسفریک از شرکت سیگما - آلدریچ خریداری شد. آب مورد استفاده، آب دیونیزه بود که جهت تهیه سل استفاده شد. جدول (۱) مواد استفاده شده در این تحقیق را نشان می‌دهد. در این کار تحقیقی از واکنش حالت جامد برای تشکیل نانو ذرات دی‌اکسید منگنز استفاده شد. سل تهیه شده بر پایه ترکیب $LiFePO_4$ در شرایط بهینه به روش پوشش دهی‌غوطه وری برروی قرص هایی از کاتد نشانده شد و در ادامه به بررسی‌های فیزیکی، شیمیایی و الکتروشیمیایی کاتد تهیه شده به عنوان کاتد یک باتری یون لیتیمی و کارایی آن پرداخته شده است.

جدول (۱): مواد اولیه استفاده شده برای تهیه سل پایدار $LiFePO_4$

پیش ماده لیتیم	پیش ماده آهن	پیش ماده فسفر	حلال	نسبت مولی
Li_3PO_4	$FeC_6H_5O_7.nH_2O$	H_3PO_4	آب دیونیزه	۱:۳:۲

۲-۲- تهیه اسپینل $LiMn_2O_4$

جهت تهیه این اسپینل ، ابتدا اکسید منگنز (II) و هیدروکسید لیتیم با نسبت مولی۱:۲ به طور فیزیکی به طور کامل مخلوط شدند. سپس جهت اختلاط و همگنی بیشتر و کاهش زمان کلسینه کردن، مخلوط پودری به دست آمده در آسیای ماهواره ای با انرژی بالا و با نسبت گلوله به پودر ۱۰ به ۱ و سرعت چرخش ۲۲۰rpm به طور مکانیکی آسیا شدند. دراین تحقیق، از آسیای ماهواره ای با انرژی بالا همراه با محفظه فولاد سخت، نیتریده و عملیات حرارتی شده وگلوله های با جنس فولاد زنگ نزن و با قطرهای ۱۵، ۲۰ و ۳۰ میلیمتر استفاده شد. آسیا کاری بعد از زمان ۱۵ دقیقه متوقف و پودر حاصله به مدت ۱ ساعت در دمای ۸۰۰ درجه سانتی گراد در کوره الکتریکی حرارت داده شد. قابل ذکر است که سایر پارامتر های آسیای ماهواره ای ثابت در نظر گرفته شد.

۲-۳- تهیه سل پایدار $LiFePO_4$

برای تهیه سل پایدار $LiFePO_4$، از سیترات آهن، اسید فسفریک و فسفات لیتیم به عنوان مواد اولیه استفاده شد که به ترتیب، منابع تأمین کننده یون های آهن، فسفر و لیتیم در ترکیب $LiFePO_4$ هستند. بر اساس مقادیر جدول (۱)، فسفات لیتیم و اسید فسفریک به طور جداگانه در ۲۰۰ میلی لیتر آب مقطر و سیترات آهن (III) در ۳۰۰ میلی لیتر آب مقطر به طور جداگانه و همراه با هم زدن مغناطیسی حل شدند. دو محلول شفاف با همدیگر مخلوط شد تا سل شفاف و زرد رنگی به دست آید. جهت به دست آوردن ترکیب $LiFePO_4$، سل حاصل در آون در درجه حرارت ۶۰ درجه

Journal of Iranian Association of Electrical and Electronics Engineers - Vol.12- No.2- Fall 2015

[Downloaded from jiaeee.com on 2026-11-18]

سانتی گراد به مدت ۲۴ ساعت خشک شد. زیروژل به دست آمده بعد از آسیای مکانیکی، به مدت ۴ ساعت در دمای ۵۰۰ درجه سانتی گراد در کوره الکتریکی حرارت داده شد.

۲-۴- مشخصه یابی فیزیکی و الکتروشیمیایی

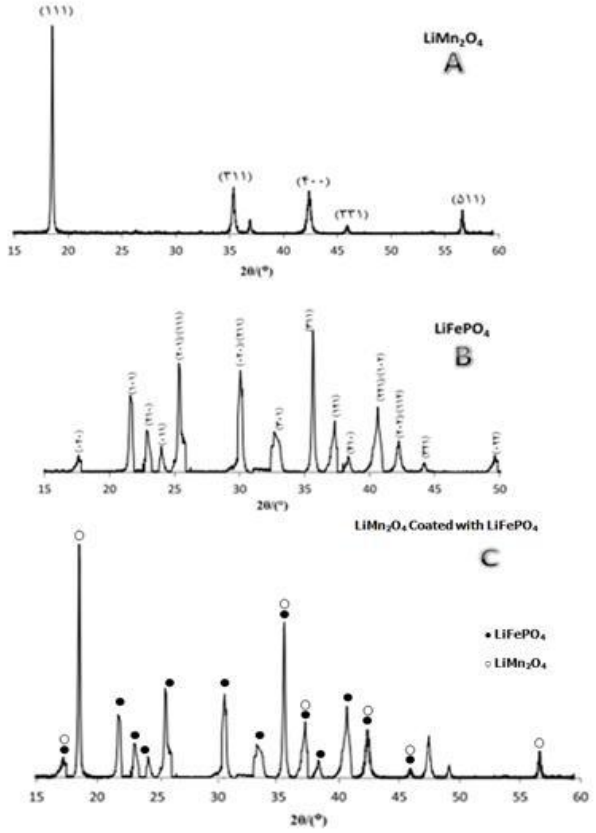
آنالیز ساختاری محصولات به دست آمده با دستگاه XRD (Philips Xpert) با منبع تابش Cu Kα انجام شد. مورفولورژی سطح ذرات پوشش داده شده نیز با میکروسکوپ SEM (XL30 Philips) مورد بررسی قرار گرفتند. نمودارهای شارژ و دشارژ و عملکرد سیکلی با دستگاه AUTOLAB-302 انجام شد.

برای ساخت کاتد $LiMn_2O_4$ باپوشش $LiFePO_4$، ابتدا $LiMn_2O_4$ سنتز شده به همراه کربن فعال و PTFE به عنوان بایندر به نسبت ۵:۱۰:۸۵ باهم مخلوط و برروی توری جنس نیکلی به عنوان جمع کننده جریان قرار گرفت. در ادامه این توری به روش غوطه وری داخل سل $LiFePO_4$ برده شد تا سطح مواد قرارگرفته برروی توری از سل آغشته شود. درنهایت توری در دمای ۵۰۰ به مدت۴ ساعت در اتمسفر آرگون حرارت داده شد. الکترود منفی نیز با پرس ذرات لیتیم بر روی توری نیکل تهیه شده از محلول ۱ مولار $LiClO_4$ در پروپیلن کربنات به عنوان الکترولیت استفاده شد. قابل ذکر است که مونتاژ کردن باتری و تمامی آزمایش‌های الکتروشیمیای در داخل Glove-box و در جو آرگون انجام شد.

۲-۵- نتایج

در شکل (۱) الگوی پراش اشعه ایکس برای $LiMn_2O_4$ بدون پوشش، ترکیب فسفاتی $LiFePO_4$ و $LiMn_2O_4$ پوشش داده شده با ترکیب فسفاتی $LiFePO_4$ آورده شده است. در شکل (1-c)حضور پیک های ترکیب $LiFePO_4$ نشان می دهد که ترکیب فسفاتی $LiFePO_4$ تشکیل شده است. تحقیقات قبلی گویای این است که در صورت جانشینی یون های فلزات انتقالی، Mn^{3+} در ترکیب $LiMn_2O_4$ تشکیل می شود و همین امر باعث تغییر قابل ملاحظه ای در پارامتر های شبکه و مقادیر 2θ برای ترکیب $LiMn_2O_4$ می شود[۹-۷]. در مورد مولفه های شبکه، در پارامتر شبکه تغییری مشاهده نشده است که این خود گویای این حقیقت است که مکانسیم پوشش دهی با دوپ کردن عناصر متفاوت است. این نتایج تا این مرحله نشان می دهد که $LiFePO_4$ تشکیل شده است و تشکیل شدن این ترکیب به صورت محلول جامد نمی باشد. قابل ذکر است که لایه سطحی فسفات $LiFePO_4$ می‌تواند با قرار گیری بر روی سطح ذرات ماده کاتدی $LiMn_2O_4$ مانع انجام برخی واکنش های جانبی بین الکترولیت و الکترود شود. علاوه بر این می تواند باعث بهبود تماس الکتریکی بین ذرات شده تا عملکرد الکتریکی باتری را نسبت به نمونه های بدون پوشش افزایش دهد.

. در شکل (۲)، تصاویر SEM مواد کاتدی $LiMn_2O_4$ قبل و بعد از پوشش فسفاتی $LiFePO_4$ آورده شده است. شکل (A-۲) کاملا نشان می دهد که بلور های اسپینل $LiMn_2O_4$ دارای شکلی کروی و ابعادی در حدود زیر۱۰۰ نانومتر می باشند. در شکل (B-۲ و C-۲) واضح است که مورفولوژی ذرات بعد از اعمال پوشش کاملا متفاوت شده به طوری که میزان به هم چسبیدگی و آگلومره شدن ذرات افزایش یافته است. با توجه به اینکه در آنالیز EDX ، هر عنصر پیک مشخصه خود را دارد، می توان از شکل (۳) به وجود عناصر فسفر و اکسیژن در محلی که به عنوان پوشش بر روی ذرات $LiMn_2O_4$ در شکل (C-۲) مشخص شده است، پی برد. البته قابل توجه است که وجود عنصر لیتیم به علت محدودیت دستگاه EDX قابل آشکار سازی نمی باشد.

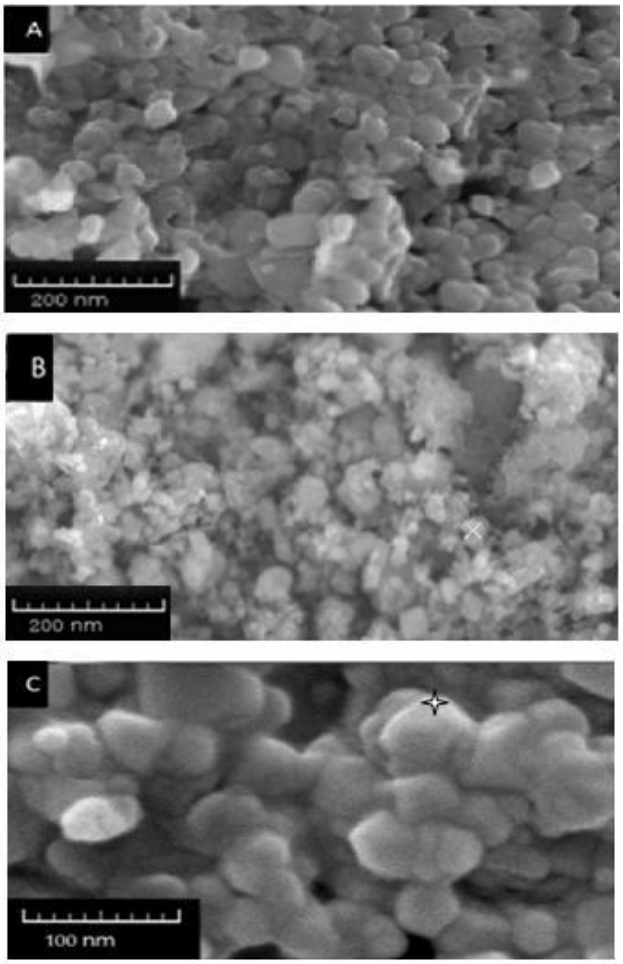


شکل (۱): الگوی پراش اشعه ایکس محصولات سنتز شده (A): $LiMn_2O_4$ بدون پوشش (B): $LiFePO_4$ (C): $LiMn_2O_4$ پوشش داده شده با $LiFePO_4$

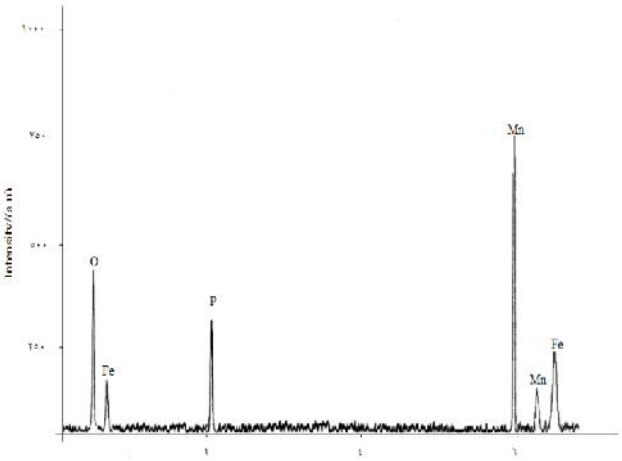
[Downloaded from jiaeee.com on 2026-11-18]

بر طبق گزارشات اعلام شده ترکیب $LiMn_2O_4$ دارای منحنی دشارژ دو سکویه می باشد که مربوط به خروج یون لیتیم طی دو مرحله می باشد[۱۰]. این گونه منحنی ها، مشخصه‌ی بارز مواد کاتدی اسپینل $LiMn_2O_4$ می باشد. شکل (۴) علاوه بر وجود دو سکوی ولتاژ، گویای این واقعیت است که ظرفیت دشارژ مواد کاتدی $LiMn_2O_4$ به دلیل وجود پوشش فسفاتی $LiFePO_4$ به میزان قابل توجهی افزایش پیدا کرده است.

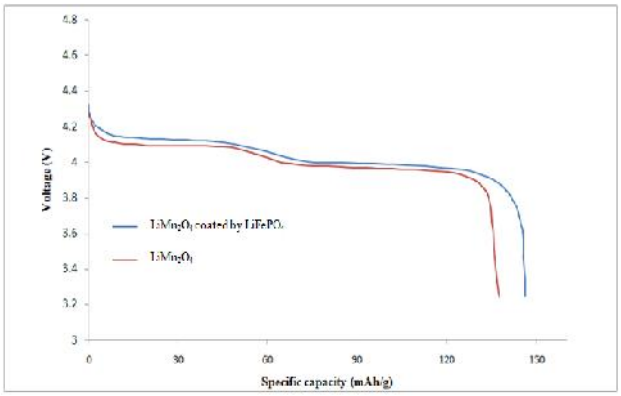
شکل (۵) نتایج سیکل دشارژ مواد کاتدی $LiMn_2O_4$ سنتز شده را با نرخ C/10 در محدوده ولتاژ۳ تا۴/۵ ولت در دمای اتاق نشان می دهد. ظرفیت اولیه $LiMn_2O_4$ پوشش داده شده ۱۴۶ mAh/g می باشد که درسیکل چهلم درحدود ۹۱٪ از این ظرفیت باقی می ماند. به طور متوسط در هر سیکل در حدود ۰/۲۲۵ افت ظرفیت برای مواد کاتدی $LiMn_2O_4$ پوشش داده شده با لایه فسفاتی $LiFePO_4$ مشاهده شد.



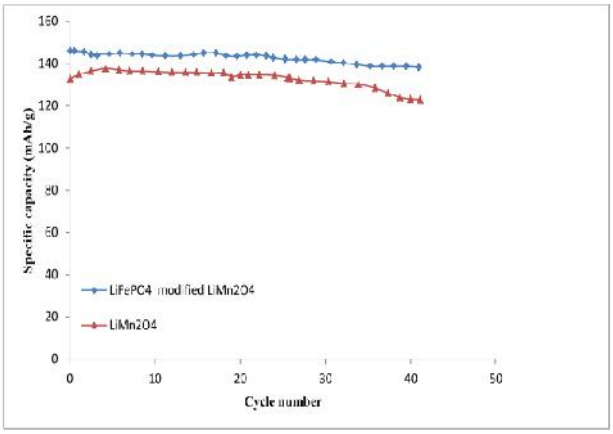
شکل(۲): تصاویر SEM (A) $LiMn_2O_4$ (B و C) $LiMn_2O_4$ پوشش داده شده با $LiFePO_4$



شکل (۳): آنالیز EDX مواد کاتدی $LiMn_2O_4$ پوشش داده شده با لایه فسفاتی $LiFePO_4$



شکل (۴): منحنی دشارژ ترکیب $LiMn_2O_4$ بدون پوشش و $LiMn_2O_4$ پوشش داده شده با $LiFePO_4$

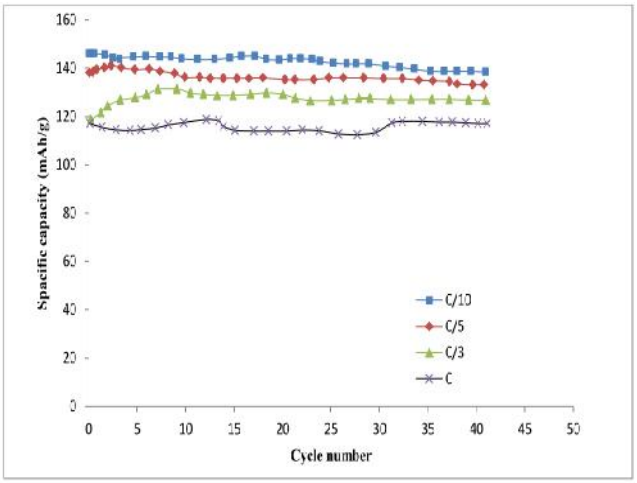


شکل (۵): عملکرد سیکل دشارژ مواد کاتدی $LiMn_2O_4$با سرعت ثابت C/10

شکل (۶) نیز عملکرد باتری را در سرعت های بالاتر شارژ و دشارژ (توان های بالاتر) نشان می دهد. با افزایش سرعت دشارژ میزان افت ظرفیت باتری، به طور قابل ملاحظه ای کم شده است. در حقیقت میزان ظرفیت باقی مانده نسبت به ظرفیت

[Downloaded from jiaeee.com on 2026-11-18]

اولیه باتری (۱۴۶mAh/g)، بعد از چهل سیکل با سرعت های C/10، C/5 ، C/3 و C به ترتیب ۹۱٪، ۸۷٪، ۸۳٪ و ۷۴٪ می باشد. می توان پذیرفت که حضور لایه فسفاتی $LiFePO_4$ علاوه بر اینکه باعث به تاخیر انداختن واکنش های جانبی مواد کاتدی با الکترولیت می شود، می تواند منجر به هدایت الکتریکی بهتر ذرات $LiMn_2O_4$ شود که در مجموع، نه تنها باعث بهبود ظرفیت سیکلی بلکه باعث افزایش ظرفیت باتری در سرعت های بالاتر دشارژ مواد کاتدی $LiMn_2O_4$ پوشش داده شده با لایه فسفاتی $LiFePO_4$ نیز شده است.



شکل (۶): منحنی دشارژ $LiMn_2O_4$ پوشش داده شده با $LiFePO_4$ در سرعت های مختلف دشارژ

۳- نتیجه گیری

در این کار تحقیقاتی ابتدا مواد کاتدی $LiMn_2O_4$ باتری یون لیتیومی، توسط یک واکنش حالت جامد تهیه و در ادامه با نانو ساختار $LiFePO_4$ به وسیله فرایند غوطه وری برروی ذرات $LiMn_2O_4$ پوشش داده شد. آنالیز XRD و تصاویر SEM نشان دهنده ی تشکیل ترکیبات مورد نظر می باشد. نتایج تست های الکتروشیمیایی نشان می دهد نمونه مواد کاتدی $LiMn_2O_4$ سنتز شده و پوشش داده شده با نانو پوشش $LiFePO_4$، دارای خصوصیات الکتروشیمیایی بسیار بهتری نسبت به همتای بدون پوشش خود می باشد. بطوریکه در سیکل چهلم در حدود ۹۱٪ از ظرفیت اولیه باقی می ماند. از طرفی با افزایش سرعت دشارژ، میزان ظرفیت باقی مانده نسبت به ظرفیت اولیه باتری (۱۴۶mAh/g)، بعد از سیکل چهلم با سرعت های C/10، C/5، C/3 و C به ترتیب ۹۱٪، ۸۷٪، ۸۳٪ و ۷۴٪ می باشد. بنابراین نانو پوشش $LiFePO_4$ برروی مواد کاتدی $LiMn_2O_4$ می تواند به عنوان یکی از راه های موثر در بهبود عملکرد الکتروشیمیایی باتری های یون- لیتیومی در نظر گرفته شود.

مراجع

[1] K. Kang, Y. Meng, J. Bre´ger, C. P. Grey, G. Ceder," Electrodes with High Power and High Capacity for Rechargeable Lithium Batteries", Science journal, No. 311, po.977-982, 2006.

[2] R. M. Dell," Ceramic but flexible: new ceramic membrane foils for fuel cells and batteries", Solid State Ionics journal, No. 146, pp.23-28, 2000.

[3] L.J Fu, H. Liu, C. Li, Y.P. Wu, E. Rahm, R. Holze, H.Q. "Surface modifications of electrode materials for lithium ion batteries", *Solid State Sciences journal, Vol. 8, No. 2, pp. 113-128, 2006.*

[4] Qing. Lai. Jiang, Ke. Du, Yan. Bing. Cao, Zhong. Dong.Peng, "Synthesis and characterization of phosphate-modified $LiMn_2O_4$ cathode materials for Li-ion battery", Chinese Chemical Letters journal, No. 1551, pp. 5-12, 2010.

[5] Y. S. Lee, Y. K. Sun, K. S. Nahm," Observation of Li-atomic array in spinel-$LiMn_2O_4$ films spin-coated on Si substrates using an atomic force microscopy", Solid State Ionics journal, Vol. 109, pp. 285-291, 1998.

[6] OzanToprakci, Hatice A.K. Toprakci, LiwenJi, and Xiangwu Zhang," Fabrication and Electrochemical Characteristics of $LiFePO_4$ Powders for Lithium-Ion Batteries", KONA Powder and Particle Journal, Vol. 28, pp. 17-24, 2010.

[7] A. Caballero, M. Crus, L. Hernan, M. Melero, J. Morales, E. Rodriguez Castellon, "A New and Fast Synthesis of Nanosized $LiFePO_4$ Electrode Materials", Electrochem. Soc journal, No. 152, pp. 552-559, 2005.

[8] H.W. Chana, J.G.Duha, S.R. Sheen, "Synthesis and electrochemical characterization of nano-CeO_2-coated nanostructure $LiMn_2O_4$ cathode materials for rechargeable lithium batteries", Elechtro. Chem. Acta journal, No. 51, pp.3645-3650, 2006.

[9] D. Arumugam, G.ParuthimalKalaignan, "D. Arumugam, G. P. Kalaignan," Synthesis and electrochemical characterization of nano-CeO_2-coated nanostructure LiMn2O4 cathode for rechargeable lithium batteries" , Elechtrochim Acta journal, No. 8, pp.161-168, 2010.

[10] X. Li, Y. Xu, "Spinel $LiMn_2O_4$ active material with high capacity retention", Applied Surface Science journal, No. 253, pp. 8592, 2007.

[Downloaded from jiaeee.com on 2026-11-18]

[Downloaded from jiaeee.com on 2026-11-18]