

# افزایش عملکرد سیکلی ماده کاتدی $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ باتری‌های یون - لیتیومی توسط نانو ساختار فسفاتی $\text{LiFePO}_4$

بهزاد صادقی<sup>۱</sup> رسول صراف ماموری<sup>۲</sup>

۱- دانش‌آموخته- کارشناسی ارشد- بخش مهندسی مواد- دانشگاه تربیت مدرس - تهران - ایران  
[behzad\\_nanotech@yahoo.com](mailto:behzad_nanotech@yahoo.com)

۲- دانشیار- بخش مهندسی مواد- دانشگاه تربیت مدرس - تهران - ایران  
[rsarrafm@Modares.ac.ir](mailto:rsarrafm@Modares.ac.ir)

**چکیده:** در این کار تحقیقاتی، مواد کاتدی اسپینل  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ، با یک واکنش حالت جامد سنتز شدند. سطح این ذرات با نانو پوشش  $\text{LiFePO}_4$  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 تست‌های الکتروشیمیایی، افزایش قابل ملاحظه‌ای در ظرفیت شارژ/ دشارژ اولیه باتری و نگهداری شارژ باتری را نشان داد. این بهبود عملکرد الکتروشیمیایی به علت لایه فسفاتی  $\text{LiFePO}_4$  بر روی سطح ذرات مواد کاتدی  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  می‌باشد.

**کلمات کلیدی:** اسپینل، نانو پوشش، شارژ و دشارژ، عملکرد الکتروشیمیایی،  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ، 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 مهندسی مواد - کد پستی

۱۴۱۱۷۱۳۱۱۶

## ۱- مقدمه

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  $\text{LiFePO}_4$  در شرایط بهینه به روش پوشش دهی غوطه وری بر روی قرص هایی از کاتد نشانده شد و در ادامه به بررسی های فیزیکی، شیمیایی و الکتروشیمیایی کاتد تهیه شده به عنوان کاتد یک باتری یون لیتیومی و کارایی آن پرداخته شده است.

جدول (۱): مواد اولیه استفاده شده برای تهیه سل پایدار  $\text{LiFePO}_4$

پیش ماده لیتیم	پیش ماده آهن	پیش ماده فسفر	حلال	نسبت مولی
$\text{Li}_3\text{PO}_4$	$\text{FeC}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_3\text{PO}_4$	آب دیونیزه	۱:۳:۲

## ۲-۲- تهیه اسپینل $\text{LiMn}_2\text{O}_4$

جهت تهیه این اسپینل، ابتدا اکسید منگنز (II) و هیدروکسید لیتیم با نسبت مولی ۱:۲ 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 ۲۲۰ rpm به طور مکانیکی آسیا شدند. در این تحقیق، از آسیای ماهواره ای با انرژی بالا همراه با محفظه فولاد سخت، نیتزیده و عملیات حرارتی شده و گلوله 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 $\text{LiFePO}_4$

برای تهیه سل پایدار  $\text{LiFePO}_4$ ، 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  $\text{LiFePO}_4$  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  $\text{LiFePO}_4$ ، سل حاصل در آون در درجه حرارت ۶۰ درجه

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 باتری های مورد استفاده باتری های یون لیتیومی 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 باتری های دیگر به شدت در حال گسترش هستند. طی دو دهه گذشته، تلاش های گسترده ای برای پیشرفت باتری های لیتیومی در سرتاسر جهان صورت گرفته است. این تمایل از خواص ویژه فلز لیتیم نشأت گرفته است؛ خواصی نظیر جرم اتمی کم (۶/۹۴ amu)، ظرفیت ویژه زیاد ( $3704 \text{ Ah/g}$ ) و پتانسیل کاهش الکتروشیمیایی بالا ( $3.04 \text{ V}$ ). مجموع این ویژگی ها، انرژی ویژه بالای باتری های یون لیتیومی را موجب می شود [۲۱]. از بدو تولد باتری های یون لیتیومی در اوایل ۱۹۹۰، به طور خیلی گسترده و سریع از این باتری ها به عنوان منابع ذخیره انرژی برای بسیاری از ابزارهای کوچک و بزرگ الکترونیکی استفاده شده است [۲۳]. از اکسیدهای فلزات واسطه ای مانند کبالت، نیکل، وانادیم و منگنز معمولاً به عنوان کاتد در باتری های لیتیومی استفاده می شود. در این میان اکسیدهای منگنز به علت غیرسمی و ارزان بودن مورد توجه زیادی قرار گرفته اند [۳ و ۵]. لیتیم منگنز اکسید  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  با ظرفیت تئوری  $148 \text{ mAh/g}$  یک انتخاب خوب به عنوان کاتد است [۳ و ۶].

در کار حاضر، از روش سل ژل و با عملیات غوطه وری، لایه ای  $\text{LiFePO}_4$  بر روی سطح نانو ذرات  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  نشانده شد تا تاثیر سطحی آن به کمک مطالعات XRD و SEM برخواص الکتروشیمیایی باتری مورد مطالعه قرار گیرد.

## ۲- مطالب اصلی

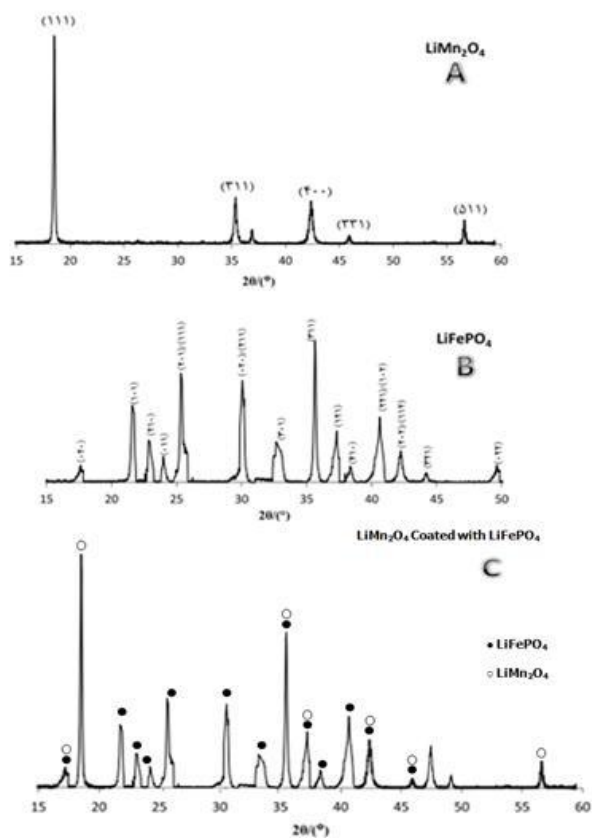
### ۲-۱- مواد

در ابتدا اکسید منگنز ( $\text{MnO}_2$ )، هیدروکسید لیتیم ( $\text{LiOH}$ )، سیترات آهن آبدار ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{FeO}_7 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) از شرکت مرک آلمان و فسفات لیتیم ( $\text{Li}_3\text{PO}_4$ ) و اسید فسفریک از شرکت سیگما - آلد ریچ خریداری شد. آب مورد استفاده، آب دیونیزه بود که جهت تهیه سل استفاده شد. جدول (۱) مواد استفاده شده در



بین الکترولیت و الکتروود شود. علاوه بر این می تواند باعث بهبود تماس الکتريکی بين ذرات شده تا عملکرد الکتريکی باتری را نسبت به نمونه های بدون پوشش افزایش دهد.

در شکل (۲)، تصاویر SEM مواد کاتدی  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  قبل و بعد از پوشش فسفاتی  $\text{LiFePO}_4$  آورده شده است. شکل (۲-A) کاملاً نشان می دهد که بلور های اسپینل  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  دارای شکلی کروی و ابعادی در حدود زیر ۱۰۰ نانومتر می باشند. در شکل (۲-B و ۲-C) واضح است که مورفولوژی ذرات بعد از اعمال پوشش کاملاً 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  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  در شکل (۲-C) 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):  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  بدون پوشش (B):  $\text{LiFePO}_4$  (C):  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  پوشش داده شده با  $\text{LiFePO}_4$

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

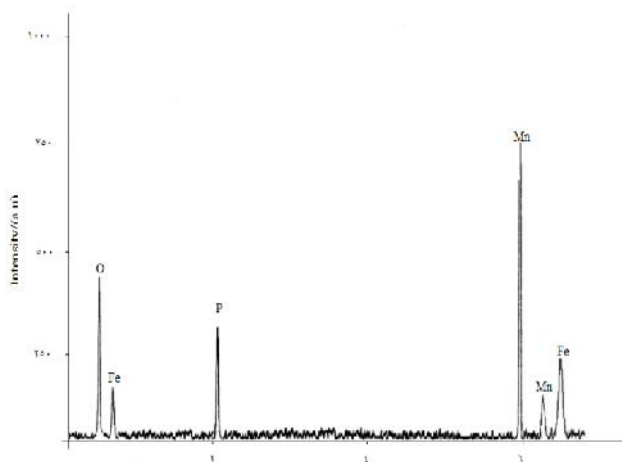
## ۲-۴- مشخصه یابی فیزیکی و الکتروشیمیایی

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

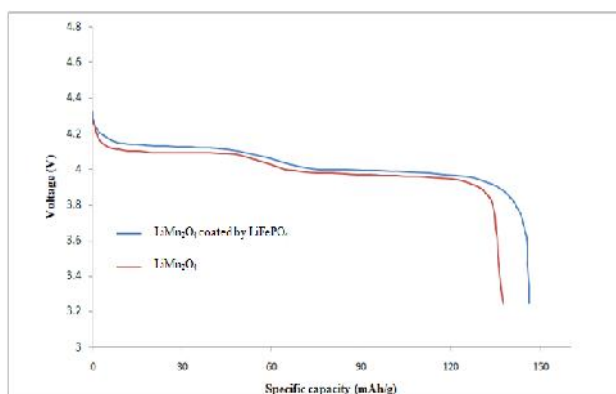
برای ساخت کاند  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  با پوشش  $\text{LiFePO}_4$  ابتدا  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  سنتز شده به همراه کربن فعال و PTFE به عنوان بایندر به نسبت ۸۵:۱۰:۵ باهم مخلوط و بر روی توری جنس نیکلی به عنوان جمع کننده جریان قرار گرفت. در ادامه این توری به روش غوطه وری داخل سل  $\text{LiFePO}_4$  برده شد تا سطح مواد قرار گرفته بر روی توری از سل آغشته شود. در نهایت توری در دمای ۵۰۰ به مدت ۴ ساعت در اتمسفر آرگون حرارت داده شد. الکتروود منفی نیز با پرس ذرات لیتیم بر روی توری نیکل تهیه شده از محلول ۱ مولار  $\text{LiClO}_4$  در پروپیلن کربنات به عنوان الکترولیت استفاده شد. قابل ذکر است که مونتاژ کردن باتری و تمامی آزمایش های الکتروشیمیایی در داخل Glove-box و در جو آرگون انجام شد.

## ۲-۵- نتایج

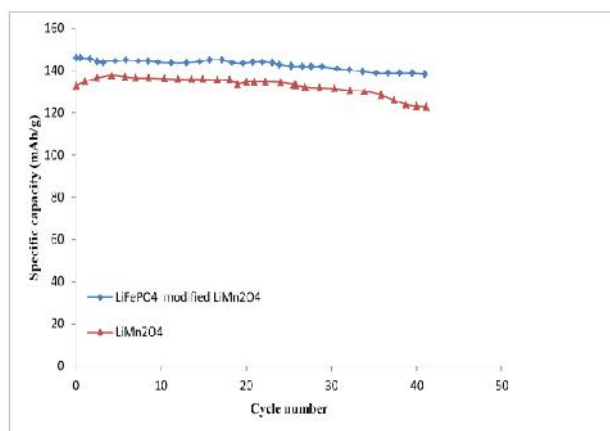
در شکل (۱) الگوی پراش اشعه ایکس برای  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  بدون پوشش، ترکیب فسفاتی  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  و  $\text{LiFePO}_4$  پوشش داده شده با ترکیب فسفاتی  $\text{LiFePO}_4$  آورده شده است. در شکل (۱-C) حضور پیک های ترکیب  $\text{LiFePO}_4$  نشان می دهد که ترکیب فسفاتی  $\text{LiFePO}_4$  تشکیل شده است. تحقیقات قبلی گویای این است که در صورت جانشینی یون های فلزات انتقالی،  $\text{Mn}^{3+}$  در ترکیب  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  تشکیل می شود و همین امر باعث تغییر قابل ملاحظه ای در پارامتر های شبکه و مقادیر ۲θ برای ترکیب  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  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  $\text{LiFePO}_4$  تشکیل شده است و تشکیل شدن این ترکیب به صورت محلول جامد نمی باشد. قابل ذکر است که لایه سطحی فسفات  $\text{LiFePO}_4$  می تواند با قرار گیری بر روی سطح ذرات ماده کاتدی  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  مانع انجام برخی واکنش های جانبی



شکل (۳): آنالیز EDX مواد کاتدی  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  پوشش داده شده با لایه فسفاتی  $\text{LiFePO}_4$



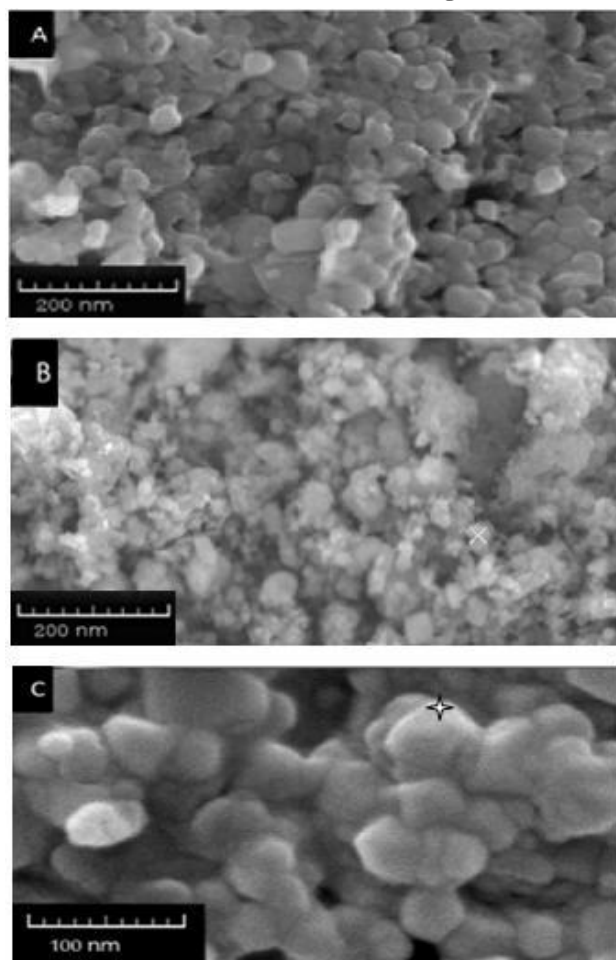
شکل (۴): منحنی دشارژ ترکیب  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  بدون پوشش و  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  پوشش داده شده با  $\text{LiFePO}_4$



شکل (۵): عملکرد سیکل دشارژ مواد کاتدی  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  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

بر طبق گزارشات اعلام شده ترکیب  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  دارای منحنی دشارژ دو سکویه می باشد که مربوط به خروج یون لیتیم طی دو مرحله می باشد [۱۰]. این گونه منحنی ها، مشخصه ی بارز مواد کاتدی اسپینل  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  می باشد. شکل (۴) علاوه بر وجود دو سکوی ولتاژ، گویای این واقعیت است که ظرفیت دشارژ مواد کاتدی  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  به دلیل وجود پوشش فسفاتی  $\text{LiFePO}_4$  به میزان قابل توجهی افزایش پیدا کرده است. شکل (۵) نتایج سیکل دشارژ مواد کاتدی  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  سنتز شده را با نرخ C/10 در محدوده ولتاژ ۳ تا ۴/۵ ولت در دمای اتاق نشان می دهد. ظرفیت اولیه  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  پوشش داده شده  $146 \text{ mAh/g}$  می باشد که در سیکل چهارم در حدود ۹۱٪ از این ظرفیت باقی می ماند. به طور متوسط در هر سیکل در حدود  $0.225$  افت ظرفیت برای مواد کاتدی  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  پوشش داده شده با لایه فسفاتی  $\text{LiFePO}_4$  مشاهده شد.



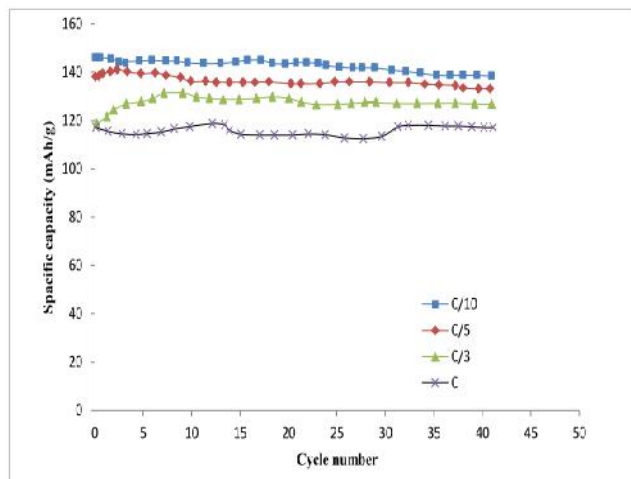
شکل (۲): تصاویر SEM  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  (A) و  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  پوشش داده شده با  $\text{LiFePO}_4$  (B و C)

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, pp.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  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  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- $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  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  $\text{LiFePO}_4$  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  $\text{LiFePO}_4$  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- $\text{CeO}_2$ -coated nanostructure  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  cathode materials for rechargeable lithium batteries", *Electro. Chem. Acta journal*, No. 51, pp.3645-3650, 2006.
- [9] D. Arumugam, G.ParuthimalKalaigan, "D. Arumugam, G. P. Kalaigan," Synthesis and electrochemical characterization of nano- $\text{CeO}_2$ -coated nanostructure  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  cathode for rechargeable lithium batteries", *Electrochim Acta journal*, No. 8, pp.161-168, 2010.
- [10] X. Li, Y. Xu, "Spinel  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  active material with high capacity retention", *Applied Surface Science journal*, No. 253, pp. 8592, 2007.

اولیه باتری ( $146\text{mAh/g}$ )، بعد از چهل سیکل با سرعت های  $C$  و  $C/3$ ،  $C/5$ ،  $C/10$  به ترتیب  $0.91$ ،  $0.87$ ،  $0.83$  و  $0.74$  می باشد. می توان پذیرفت که حضور لایه فسفاتی  $\text{LiFePO}_4$  علاوه بر اینکه باعث به تاخیر انداختن واکنش های جانبی مواد کاتدی با الکترولیت می شود، می تواند منجر به هدایت الکتریکی بهتر ذرات  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  شود که در مجموع، نه تنها باعث بهبود ظرفیت سیکلی بلکه باعث افزایش ظرفیت باتری در سرعت های بالاتر دشارژ مواد کاتدی  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  پوشش داده شده با لایه فسفاتی  $\text{LiFePO}_4$  نیز شده است.



شکل (۶): منحنی دشارژ  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  پوشش داده شده با  $\text{LiFePO}_4$  در سرعت های مختلف دشارژ

## ۳- نتیجه گیری

در این کار تحقیقاتی ابتدا مواد کاتدی  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  باتری یون لیتیومی، توسط یک واکنش حالت جامد تهیه و در ادامه با نانو ساختار  $\text{LiFePO}_4$  به وسیله فرایند غوطه وری بر روی ذرات  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  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  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  سنتز شده و پوشش داده شده با نانو پوشش  $\text{LiFePO}_4$  دارای خصوصیات الکتروشیمیایی بسیار بهتری نسبت به همتای بدون پوشش خود می باشد. بطوریکه در سیکل چهارم در حدود  $0.91$  از ظرفیت اولیه باقی می ماند. از طرفی با افزایش سرعت دشارژ، میزان ظرفیت باقی مانده نسبت به ظرفیت اولیه باتری ( $146\text{mAh/g}$ )، بعد از سیکل چهارم با سرعت های  $C$  و  $C/3$ ،  $C/5$ ،  $C/10$  به ترتیب  $0.91$ ،  $0.87$ ،  $0.83$  و  $0.74$  می باشد. بنابراین نانو پوشش  $\text{LiFePO}_4$  بر روی مواد کاتدی  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  می تواند به عنوان یکی از راه های موثر در

