

افزایش عملکرد سیکلی ماده کاتدی LiMn_2O_4 باتری های یون - لیتیومی توسط نانو ساختار فسفاتی LiFePO_4

بهزاد صادقی^۱ رسول صراف ماموری^۲

۱- دانش آموخته- 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 مشخصه یابی 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 بر روی سطح ذرات مواد کاتدی LiMn_2O_4 می باشد.

کلمات کلیدی: اسپینل، نانو پوشش، شارژ و دشارژ، 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 نویسنده ی مسئول: دکتر رسول صراف ماموری

نشانی نویسنده ی 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 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 LiFePO_4

پیش ماده لیتیم	پیش ماده آهن	پیش ماده فسفر	حلال	نسبت مولی
Li_3PO_4	$\text{FeC}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	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 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 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

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 Ah/g) و پتانسیل کاهش الکتروشیمیایی بالا (3.04 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 LiMn_2O_4 با ظرفیت تئوری 148 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 LiFePO_4 بر روی سطح نانو ذرات LiMn_2O_4 نشانده شد تا تاثیر سطحی آن به کمک مطالعات XRD و SEM بر خواص الکتروشیمیایی باتری مورد مطالعه قرار گیرد.

۲- مطالب اصلی

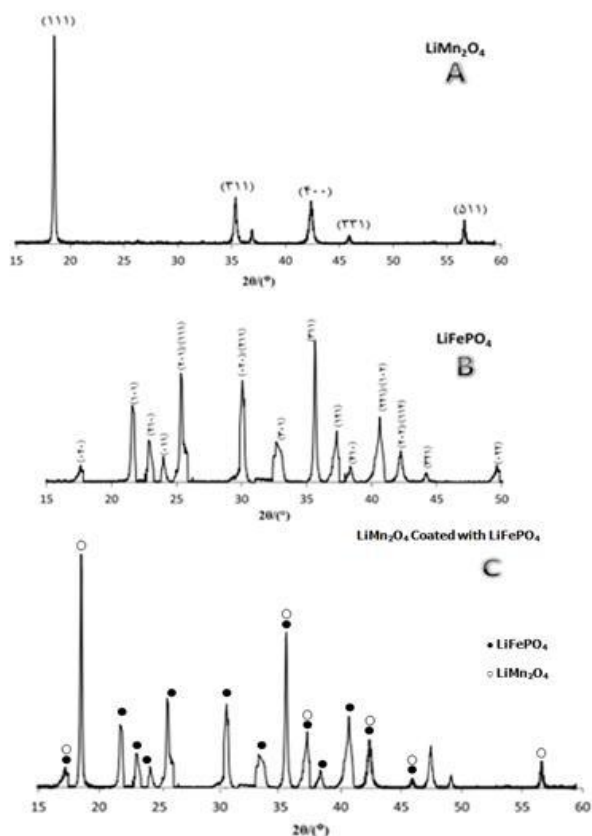
۲-۱- مواد

در ابتدا اکسید منگنز (MnO_2)، هیدروکسید لیتیم (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 (Li_3PO_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 LiMn_2O_4 قبل و بعد از پوشش فسفاتی LiFePO_4 آورده شده است. شکل (۲-A) کاملاً نشان می دهد که بلور های اسپینل LiMn_2O_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 LiMn_2O_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): LiMn_2O_4 بدون پوشش (B): LiFePO_4 (C): LiMn_2O_4 پوشش داده شده با 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.

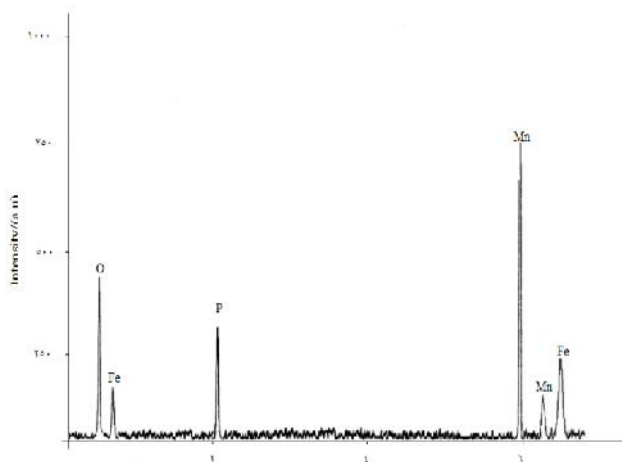
۲-۴- مشخصه یابی فیزیکی و الکتروشیمیایی

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.

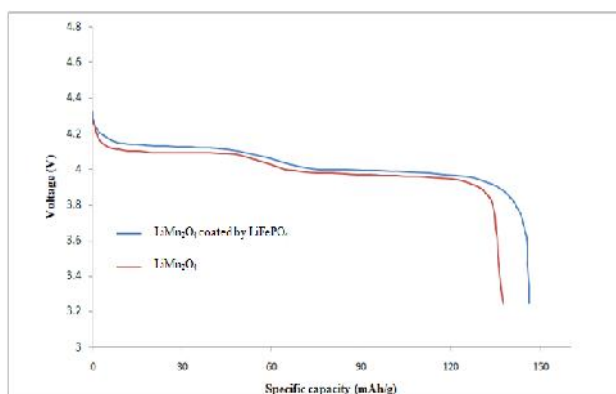
برای ساخت کاند LiMn_2O_4 با پوشش LiFePO_4 ابتدا LiMn_2O_4 سنتز شده به همراه کربن فعال و PTFE به عنوان بایندر به نسبت ۸۵:۱۰:۵ باهم مخلوط و بر روی توری جنس نیکلی به عنوان جمع کننده جریان قرار گرفت. در ادامه این توری به روش غوطه وری داخل سل LiFePO_4 برده شد تا سطح مواد قرار گرفته بر روی توری از سل آغشته 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 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

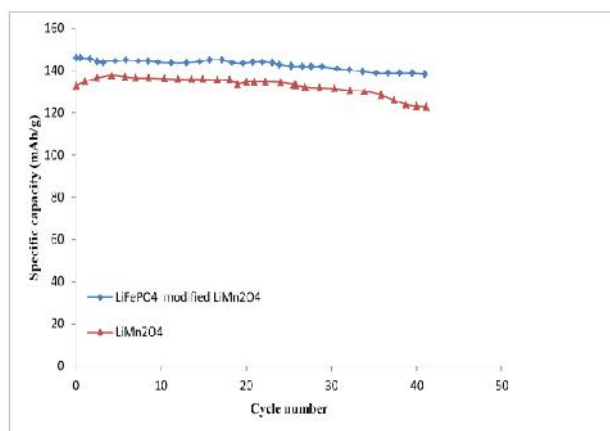
در شکل (۱) الگوی پراش اشعه ایکس برای LiMn_2O_4 بدون پوشش، ترکیب فسفاتی LiMn_2O_4 و LiFePO_4 پوشش داده شده با ترکیب فسفاتی LiFePO_4 آورده شده است. در شکل (۱-C) حضور پیک های ترکیب LiFePO_4 نشان می دهد که ترکیب فسفاتی LiFePO_4 تشکیل شده است. تحقیقات قبلی گویای این است که در صورت جانشینی یون های فلزات انتقالی، Mn^{3+} در ترکیب LiMn_2O_4 تشکیل می شود و همین امر باعث تغییر قابل ملاحظه ای در پارامتر های شبکه و مقادیر ۲θ 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 می تواند با قرار گیری بر روی سطح ذرات ماده کاتدی LiMn_2O_4 مانع انجام برخی واکنش های جانبی



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

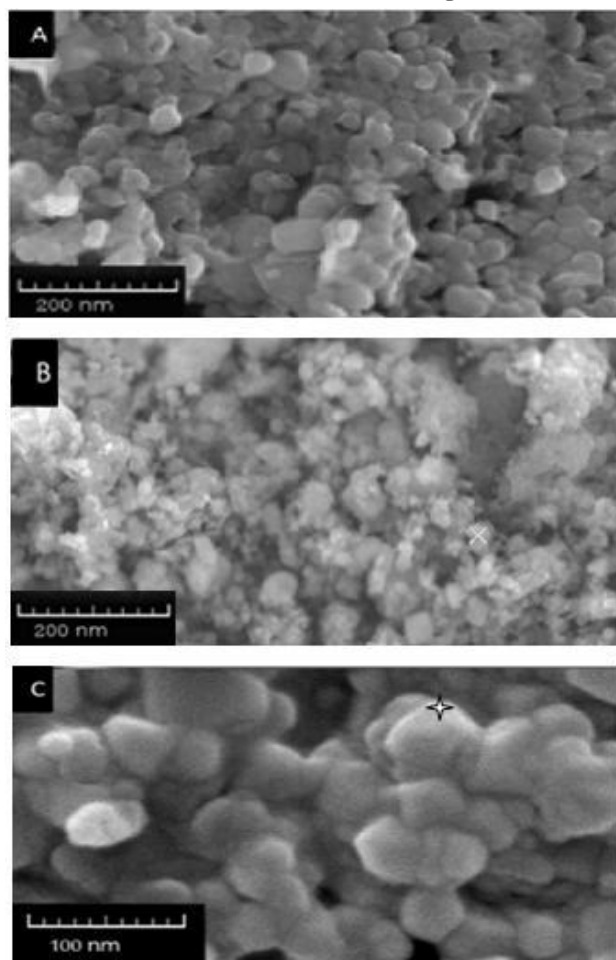


شکل (۵): عملکرد سیکل دشارژ مواد کاتدی LiMn_2O_4 با سرعت ثابت C/10

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

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، مشخصه ی 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 ولتاژ ۳ تا ۴/۵ ولت در دمای اتاق نشان می دهد. ظرفیت اولیه LiMn_2O_4 پوشش داده شده 146 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 LiMn_2O_4 پوشش داده شده با لایه فسفاتی LiFePO_4 مشاهده شد.



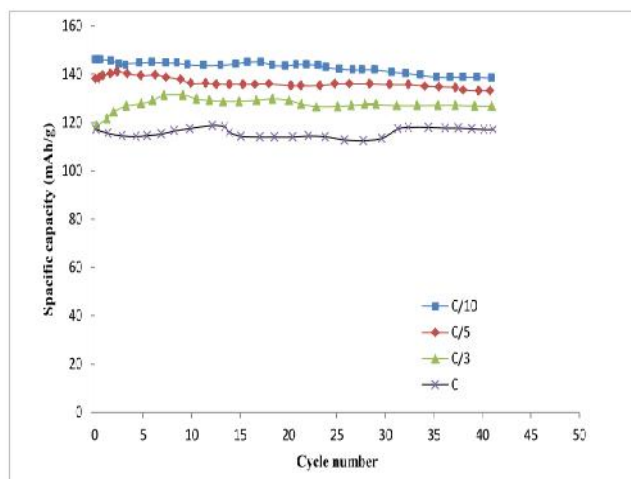
شکل (۲): تصاویر SEM LiMn_2O_4 (A) و LiMn_2O_4 پوشش داده شده با LiFePO_4 (B و C)

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 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", *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- CeO_2 -coated nanostructure LiMn_2O_4 cathode for rechargeable lithium batteries", *Electrochim 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.

اولیه باتری (146mAh/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 LiFePO_4 علاوه بر اینکه باعث به تاخیر انداختن واکنش های جانبی مواد کاتدی با الکترولیت می شود، می تواند منجر به هدایت الکترونیکی 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 بر روی 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 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 (146mAh/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 LiFePO_4 بر روی مواد کاتدی LiMn_2O_4 می تواند به عنوان یکی از راه های موثر در

