

Structural and Electrochemical Studies on $\text{Li}_x (\text{Fe}_{1-\delta} \text{Mn}_\delta) \text{PO}_4$ Orthorhombic System as a Cathode Material for Lithium Rechargeable Batteries

Alavi, M.

Department of Chemistry, University of Esfahan, Iran
E-mail: m.alavi@sci.ui.ac.ir

Kelder, E. M., Schoonman, J.

Laboratory for Inorganic chemistry, Delft University of Technology,
The Netherlands

Key words: *Lithium-ion battery , Iron-Manganese Phosphate*

Abstract: The phase formation and solid solid solution system of Lithium Iron (II) Phosphate and Lithium Manganese (II) Phosphate using solid state reaction have been studied. The observed phases were identified by X-ray powder diffraction and Electrochemical measurements. The synthesised phases show X-ray diffraction spectra typical of orthorhombic symmetry, space group Pmnb and are closely related to that of the olivine system. A relation between the amount of δ in the system $\text{Li}_x (\text{Fe}_{1-\delta} \text{Mn}_\delta) \text{PO}_4$ and the diffraction lines 2θ (hk1) has been found. The electrochemical and chemical analyses of the charge - discharge reaction mechanism of the orthorhombic type $\text{Li}_x (\text{Fe}_{1-\delta} \text{Mn}_\delta) \text{PO}_4$, $0 < x < 1$, showed that this compounds can be used as cathode material for lithium rechargeable batteries.

پژوهشی

بررسی ساختاری و الکتروشیمیایی $\text{Li}_x(\text{Fe}_{1-\delta}\text{Mn}_\delta)\text{PO}_4$ با ساختار راستگوشی به عنوان ماده کاتد در باتری های جامد شارژپذیر

مهدی علوی

گروه شیمی دانشگاه اصفهان

ای.ام. کلدر و جی.اسچونمن

گروه شیمی معدنی کاربردی علم مواد، دانشگاه فنی دلفت. هلند

(دریافت مقاله ۱۳۸۱/۳/۶ دریافت نسخه نهایی ۱۳۸۱/۷/۶)

چکیده: تشکیل فازهای مختلف بلورهای مخلوط در محلول های جامد لیتیم فسفات با آهن دو ظرفیتی، و لیتیم فسفات با منگنز دو ظرفیتی، با استفاده از روش واکنش حالت جامد به طریقه کلوخه سازی در آزمایشگاه تهیه و مورد بررسی قرار گرفت. فازهای به دست آمده به وسیله روش پراش سنجی پودری پرتو X ، XRD بررسی و تعیین شدند. نقش پراش پرتو X از فازهای تهیه شده نشان از ساختار راستگوشه با گروه فضایی P_{mnb} دارد، و تقریباً مشابه ساختار اولیوین هستند. ارتباط نزدیک بین مقدار δ در ساختار بلور مخلوط $\text{Li}_x(\text{Fe}_{1-\delta}\text{Mn}_\delta)\text{PO}_4$ و موقعیت خطوط پراش 2θ (hkl) نیز تعیین شد. بررسی شیمیایی و الکتروشیمیایی حاکی از آن است که این ترکیبات می توانند به عنوان ماده کاتد در باتری های جامد شارژپذیر مورد استفاده قرار گیرند.

واژه های کلیدی: باتری های لیتیم یونی، فسفات - منگنز - آهن راستگوشه.

مقدمه

باتریهای لیتیم اولین بار در سال ۱۹۷۰ به صورت باتریهای شارژناپذیر در صنایع نظامی مورد استفاده قرار گرفتند. در آن زمان با پیشرفت میکروالکترونیک، بررسی باتریهای لیتیم شروع شده بود. در سال ۱۹۸۰ اکسیدهای فلزی نظیر LiCoO_2 و LiNiO_2 به عنوان ماده کاتد پیشنهاد شدند [۱]. اکسیدهای فلزی عنصرهای واسط، به خاطر اتصال ساختار الکترونی با میدان بلور دارای ویژگی خاص فیزیکوشیمیایی هستند. چنین مواد یونی در برقکافت به عنوان الکتروود منفی یا مثبت کاربرد دارند. سیستمهای اکسیدی سه و چهارتایی می توانند برای تهیه آزمایشگاهی الکتروودها مورد استفاده قرار گیرند. همچنین در تعیین رابطه بین ترکیب، ریز ساختار و خواص فیزیکی به کار گرفته می شوند. الکتروشیمیایی این نوع باتریها بر انتقال یونهای لیتیم بین آند و کاتد استوار است. همچنین در الکتروولت های جامد، رسانش به وسیله جریان الکترونی، یا حفرهای مثبت در شبکه بلور انجام می گیرد. باتریهای لیتیم با توجه به سیستم الکتروشیمیایی، جنس آند و کاتد دارای گستردگی و انواع مختلف هستند [۲]. قابل ذکر است که باتریهای لیتیم یونی قابل شارژ از جمله باتریهای جدیدی هستند که در زمینه انرژیهای نو، نوید بخش اند [۳]. در سال ۱۹۹۰ شرکت سونی باتریهای لیتیم با ولتاژ ۴ ولت به بازار عرضه کرد، که ولتاژ آنها بالاترین ولتاژی بود که تا آن زمان به صورت انبوه تولید شده بود. در این زمان باتریهای لیتیم به باتریهای اولیه و غیر قابل شارژ و باتریهای ثانویه قابل شارژ تقسیم می شدند [۴]. یکی از مهمترین ماده کاتدی $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ است که به لحاظ بالا بودن چگالی انرژی و ویژگیهای مناسب زیست محیطی مورد توجه است. ولی متأسفانه این ماده کاهش گنجایش چشمگیری به هنگام یک چرخه شارژ از خود نشان می دهد. از طرفی ویژگیهای ساختاری و الکتروشیمیایی این مواد با نوع سنتز و تهیه آزمایشگاهی در ارتباط است [۵].

در حال حاضر با استفاده از ترکیبهای لیتیم دار به عنوان کاتد، مواد جدید سنتز و بررسی می شوند. تعدادی از ترکیبهای اکسیدی و نا اکسیدی لیتیم به عنوان مواد جدید توانسته اند در باتریهای جامد مورد استفاده قرار گیرند. باتریهای لیتیم یونی در تلفن های همراه، رایانه، و دیگر وسایل الکترونیکی استفاده فراوان دارند [۶]. در این پژوهش،

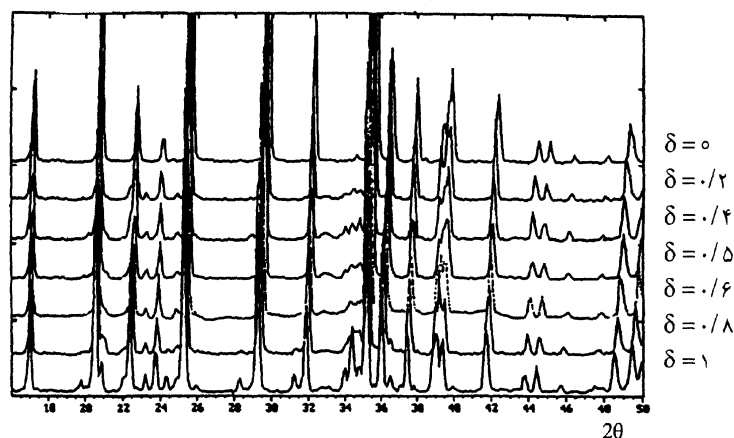
ضمن بررسی روش تهیه آزمایشگاهی بلورهای مخلوط $\text{Li}_x(\text{Fe}_{1-\delta}\text{Mn}_\delta)\text{PO}_4$ به منظور استفاده به عنوان ماده کاتد در باتریهای جامد، از نظر ساختار شیمیایی و الکتروشیمیایی، مورد بررسی قرار گرفت.

روش کار

ترکیبهای $\text{Li}_x(\text{Fe}_{1-\delta}\text{Mn}_\delta)\text{PO}_4$ با ارقام δ برابر ۰/۲، ۰/۴، ۰/۵، ۰/۶، ۰/۸، ۱ و مقادیرهای مولی تعادلی از پودرهای آلومینیم هیدروژن اورتوفسفات، لیتیم کربنات، آهن II اکسالات و منگنز II اکسالات با استفاده از واکنش حالت جامد تهیه شدند. به منظور جلوگیری از اکسایش Mn^{2+} به Mn^{3+} یا Mn^{4+} و نیز اکسایش Fe^{2+} به Fe^{3+} واکنش در فضای گاز N_2 نخست تا دمای 340°C به مدت یک ساعت گرما داده شد تا گازهای تولید شده از محیط خارج شوند، سپس به مدت ۲۴ ساعت تا 800°C در کوره الکتریکی گرما داده شد. پس از سرد شدن تا دمای اتاق و رسانیدن آنها، با استفاده از دستگاه پراش سنج پرتو X (زیمنس و لامپ پرتو X با طول موج $1.5406 \text{ \AA}$) $\text{CuK}\alpha$ (نگستر) الگوهای XRD در گستره 2θ بین ۱۰ تا ۵۰ درجه انجام شد. بررسی الکتروشیمیایی از پودرهای سنتز شده با مقادیرهای δ برابر ۰/۲، ۰/۵، ۸/۵ در واحد فرمول بلور مخلوط لیتیم منگنز آهن فسفات انجام گرفت، هر کدام از نمونه‌ها همراه با ۲۵ درصد وزنی کربن و ۵ درصد وزنی PTFE (Polytetrafluorethylen) پس از مخلوط کردن روی یک سطح فولادی زیر فشار قرار داده شد. نمونه‌های تهیه شده به صورت ورقه نازک دایره‌ای شکل با قطری در حدود یک سانتیمتر برش داده شدند، شارژ و دشارژ آن به عنوان کاتد در یک باتری و استفاده از فلز لیتیم به عنوان آند و الکترولیت DME (dimethoxyethane) انجام گرفت.

بحث و برداشت

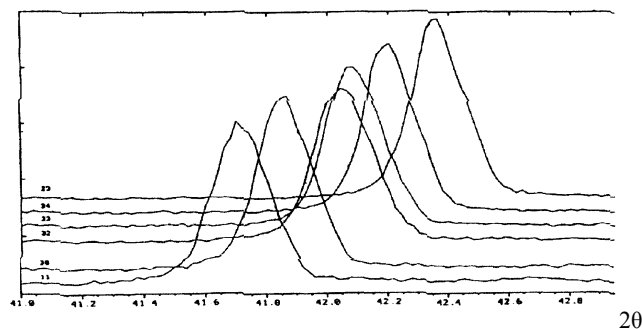
شکل ۱ پراش پرتو X از فراورده‌های با مقادیرهای متفاوت Mn و Fe را در شبکه بلوری لیتیم، آهن، منگنز، فسفات از نوع شبکه اولیون نشان می‌دهد. با توجه به واحد فرمولی $\text{Li}_x(\text{Fe}_{1-\delta}\text{Mn}_\delta)\text{PO}_4$ ملاحظه می‌شود که جایگزین Mn و Fe در شبکه، بدون تغییر در ساختار شبکه به هر نسبت دلخواه از مقادیرهای Mn و Fe انجام می‌گیرد.



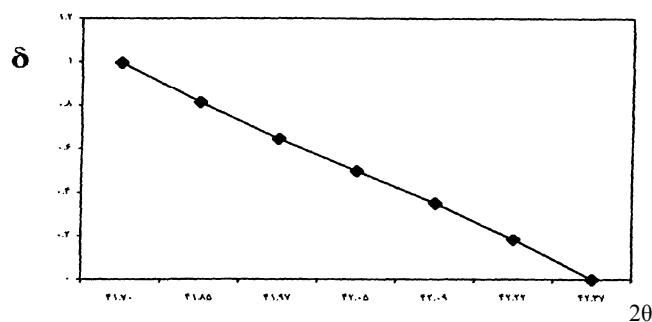
شکل ۱ نقشه‌های پراش پرتو X، از نمونه های بلور مخلوط $\text{Li}(\text{Fe}_{1-\delta}\text{Mn}_\delta)\text{PO}_4$ شامل فازهای Lithophite، $0.56 > \delta > 0$ و Triphylin، $1 > \delta > 0.56$

بنابراین ما با یک نوع بلور و مخلوط جانشینی کاتیونی مواجه هستیم. از الگوهای پراش پرتو X نتیجه می‌شود که گرچه شدت قله‌ها و الگوی کلی آنها با مقدارهای متفاوت δ یکسان است، لیکن مقدارهای 2θ روی محور افقی بر حسب مقدارهای δ متفاوت است. بدین منظور از خط طیفی (۱۱۲) مقدارهای 2θ بین 41.2° و 42.8° درجه مربوط به نمونه های سنتز شده الگوی XRD گرفته شد (شکل ۲). بیشترین تفاوت 2θ برای فازهای مخلوط از این خط برای $\delta = 0$ و $\delta = 1$ یعنی برای LiFePO_4 و LiMnPO_4 مقدار 41.67° درجه سنجیده شد و خط پراش مربوط به صفحه بازتاب میلر (۱۱۲) برای LiFePO_4 برابر 41.17° و برای LiMnPO_4 برابر 42.37° 2θ به دست آمد. با استفاده از مقدارهای به دست آمده 2θ و δ منحنی شکل ۳ رسم شد. این منحنی می‌تواند به عنوان منحنی شاهد مورد استفاده قرار گیرد. لذا با اندازه‌گیری مقدارهای 2θ می‌توان δ را در فازهای متفاوت بدست آورد. با کاهش مقدار δ ، 2θ افزایش می‌یابد، و بنابر قاعده Vegard [۷] مقادیر δ در فازها تابع پارامتر شبکه مربوط به آن فاز است. لذا

با استفاده از شکل ۳ مقادیر Mn و Fe در بلور مخلوط جانشین و بدون حد اگر مقدار لیتیم ثابت باشد با محاسبه 2θ به دست می آید.



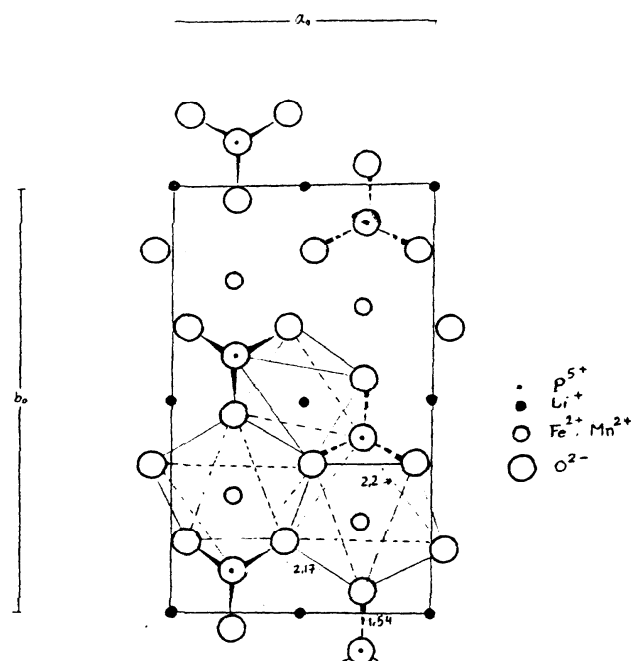
شکل ۲ مقادیرهای 2θ برای خطوط پراش پرتو X از صفحه (112) در بلور مخلوط $\text{Li}(\text{Fe}_{1-\delta}\text{Mn}_{\delta})\text{PO}_4$ به عنوان تابعی از مقادیر $\delta = 0, 0.2, 0.4, 0.5, 0.6, 0.8, 1$



شکل ۳ زوایای پراش 2θ برای خط (112) به عنوان تابعی از مقدار δ در $\text{Li}(\text{Fe}_{1-\delta}\text{Mn}_{\delta})\text{PO}_4$

شکل ۴ نقش ساختار یاخته یک شبکه $\text{Li}_x(\text{Fe}_{1-\delta}\text{Mn}_{\delta})\text{PO}_4$ را نشان می دهد [۸]. در این شکل یکاهای چهار وجه متشکل از فسفر در مرکز و اکسیژن ها در رئوس ملاحظه می شوند. یونهای Fe و Mn در مرکزهای هشت وجهی با عدد آرایشی شش قرار دارند. در این ساختار اصولاً دو نوع پیوند اکسیژنی مورد توجه است. یکی پیوند پل ساز و دیگری پیوند اتمی اکسیژن، پیوند پل ساز بین Fe و Mn و یا Li

با اکسیژن دارای عدد هم‌آرایی ۶ با فاصله‌ای در حدود ۲٫۲ آنگستروم است و فاصله پیوند ناپل ساز بین فسفر و اکسیژن با عدد هم‌آرایی ۴ در حدود ۱٫۵۴ آنگستروم است. در شکل ۵ نتیجه بررسیهای الکتروشیمیایی روی نمونه‌های سنتز شده آزمایشگاهی نشان داده شده‌اند. به کارگیری لیتیم آهن II فسفات و یا لیتیم منگنز II فسفات و فازهای

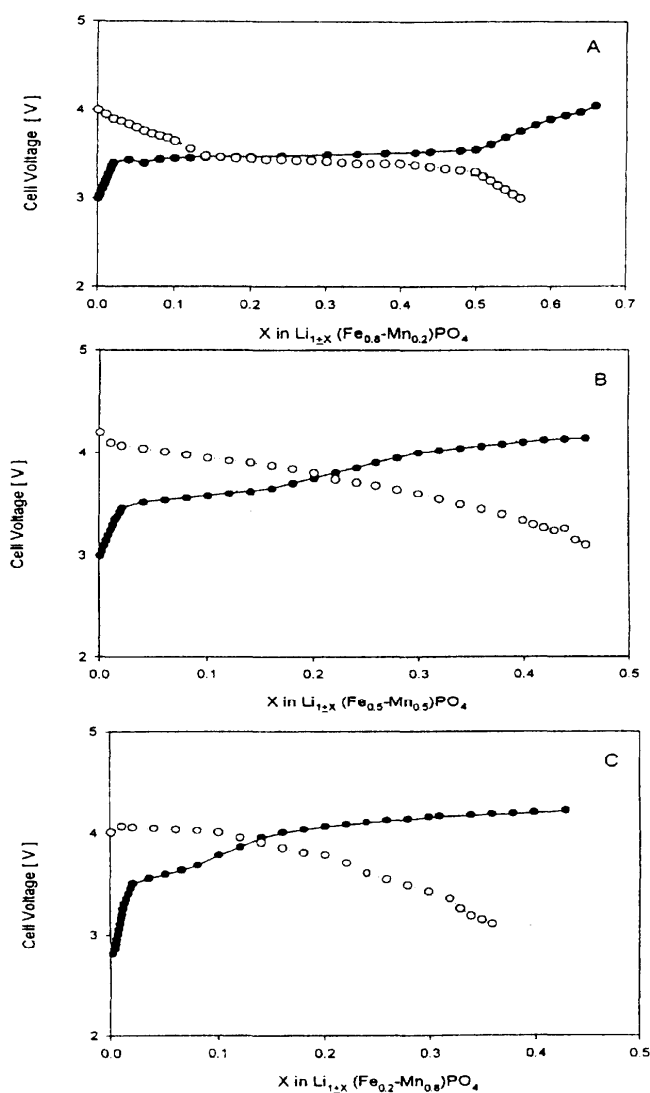


شکل ۴ تصویر دو بعدی از ساختار یاخته یک $\text{Li}_x(\text{Fe}_{1-\delta}\text{Mn}_\delta)\text{PO}_4$ در جهت محورهای x, y . محور z عمود بر صفحه کاغذ در نظر گرفته شده است. چهار وجهی‌های PO_4 در این شکل یونهای یک ظرفیتی Li ، دو ظرفیتی Fe ، Mn با عدد هم‌آرایی شش هستند.

مخلوط به عنوان ماده کاتد در باتریهای یونی لیتیم نشان می‌دهد که این مواد می‌توانند به عنوان باتریهای کم توان مورد استفاده قرار گیرند. روند منحنیها در شکل ۵ برای مقادیر متفاوت δ مختلف است. در ضمن منحنی ولتاژ بستگی به مقادیر x واحد فرمول شیمیایی دارد. جاسازی و جداسازی لیتیم به هنگام شارژ و دشارژ را می‌توان با الگوهای پراش پرتو x از نمونه‌ها بررسی کرد. معمولاً جداسازی لیتیم از کاتد به شارژ

و وارد سازی لیتیم به دشارژ مربوط می شود، تبدیل Li^+ به Li در سیستم همراه با تبدیل های $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ ، $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ انجام می گیرد.

این پدیده تغییر ظرفیت یونی منجر به جریان الکترونی در باتری برای شارژ و دشارژ می شود. لذا روند جریان الکترونی بین کاتد و آند از یک سو به ساختار شبکه ای کاتد و جایگزینی Li در جایگاههای کاتیونی بستگی دارد و از طرف دیگر مقادیر Mn



شکل ۵ منحنی های شارژ و دشارژ لیتیم در چگالی جریان 2mA/g باری سیکل $\text{Li}_{1-x}(\text{Fe}_{1-\delta}\text{Mn}_\delta)\text{PO}_4$ $\delta=0.2$ (A) $\delta=0.5$ (B) $\delta=0.8$ (C) شارژ • دشارژ ○

و Fe بر منحنیهای شارژ و دشارژ تاثیر دارند، به طوری که با انتخاب مقادیر معینی از Mn و Fe در ساختار شبکه بلور مخلوط میزان ولتاژ مورد نظر باتری تنظیم می شود.

در

واحد ساختاری $\text{Li}_x(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{PO}_4$ اکسیژن با چهار اتم مجاور است، با توجه به این واحد ساختاری و استفاده از قاعده الکترواستاتیکی پاولینگ، هم‌آرایی‌ها و موقعیتهای فضایی یونها برای این گروه تقارنی به صورت زیر تنظیم شد. اختلاف بار جزئی به دست آمده از رابطه بالا می‌تواند مربوط به مقدارهای جریان الکترونی باتری باشد. بررسی‌های نظری هنوز ادامه دارد. لذا بار هر اکسیژن به عنوان آنیون براساس قاعده الکترواستاتیکی پاولینگ به صورت رابطه زیر است:

$$\text{بار اکسیژن} = \frac{1}{6} \left[\left(\frac{2}{6} + \frac{3}{6} \right) / 2 \right] + \frac{5}{4} = 2$$

رابطه بالا با فرض آنکه در فرمول $\text{Li}_x(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{PO}_4$ مقدار $x = 1$ باشد تنظیم شده‌است. رابطه پاولینگ عدد هم‌آرایی و ظرفیت کاتیون‌های شرکت کننده در ساختار را نشان می‌دهد و می‌تواند از دیدگاه نظری در پدیده الکتروشیمیایی جامد یونی مورد استفاده قرار گیرد. اگر مقادیر x کمتر از ۱ باشد رابطه به صورت زیر در نظر گرفته می‌شود:

$$\text{بار اکسیژن} = \frac{1-(1-x)}{4} + \left[\left(\frac{2-(1-x)}{6} + \frac{3-(1-x)}{6} \right) / 2 \right] + \frac{5}{4}$$

اختلاف بار جزئی به دست آمده از رابطه بالا میتواند مربوط به مقدارهای جریان الکترونی باتری باشد. بررسی‌های نظری هنوز ادامه دارد.

مراجع

1. Thacheray M.M., David W.I.F., Burce P.G., Goodenough J.B., *Mater Res. Bull.* **18** (1983) 461.
2. Li W., Reimers J.N., Dahn J.R., *Solid state ionics* **67** (1993) 121.
3. Tarascon J.M., *J. Electrochem Soc.* **145** (1998) 194.
4. Gao Y., Dahn J. R., *J. Electrochem. Soc.* **143**(1996) 100.
5. Gummov R.J., de Kock A., Thackeray M.M., *Solid state ionic* **69** (1994).
6. Schooman J., Tuller H.L., *J. of power Sources* **81-82** (2001).
7. Vegard L., *Kristallographi* **67** (1928) 239.
8. Geller S., Durand J.L., *Acta Cryst.* **13** (1960) 325.