

تأثیر اکسیدهای نئودیم و ایتیریم بر خواص ساختاری و الکتروشیمیایی کامپوزیت LiFePO_4/C سنتز شده به روش حالت جامد به منظور کاربرد به عنوان کاتد باتری لیتیوم یون

محمد علی امیدی فر^۱، بابک هاشمی^{۲*}، محسن بابائی^۳
(تاریخ دریافت: ۱۴۰۰/۰۲/۱۰، ش ص: ۱۲۲-۱۰۷، تاریخ پذیرش: ۱۴۰۰/۰۲/۲۰)

چکیده

امروزه باتری‌های قابل شارژ مانند باتری‌های لیتیوم یون در صنایع مختلف به کار گرفته شده است. در این باتری‌ها مسأله مهم ایجاد چگالی انرژی و چگالی توان بالا می‌باشد. از جمله عوامل مؤثر بر این موضوع نوع کاتد بکار رفته در ساخت باتری‌های لیتیوم یون می‌باشد. یکی از ترکیبات مورد توجه در سال‌های اخیر ماده کاتدی LiFePO_4 است. در این پژوهش ماده کاتدی LiFePO_4 به روش حالت جامد از مواد اولیه $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{PO}_4$ ، $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ، Li_2CO_3 سنتز گردید و به منظور بهبود نفوذ ضعیف یون لیتیوم و افزایش ظرفیت باتری در نرخ‌های بالای شارژ/دشارژ عناصر ایتیریم و نئودیم به ترکیب اضافه گردید. در این پژوهش از آنالیز TGA-DTA برای بررسی دماهای انجام واکنش تجزیه مواد اولیه و همچنین تعیین دمای سنتز ترکیب، از تصاویر SEM به منظور بررسی ریزساختار و مورفولوژی ذرات و از آزمون‌های طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی، ولتامتری چرخه‌ای و سیکل‌های شارژ/دشارژ به منظور بررسی رفتار الکتروشیمیایی نمونه‌های مورد آزمایش استفاده شده است. با توجه به نتایج تحقیق مشخص گردید سنتز دو مرحله‌ای ترکیب LiFePO_4 همراه با درصد‌های بهینه اکسیدهای ایتیریم و نئودیم به عنوان دوپنت می‌تواند هدایت الکتریکی و یونی ماده را بهبود بخشد. از بین نمونه‌های سنتز شده با درصد‌های متفاوت ایتیریم و نئودیم نمونه $\text{LiFe}_{99.54}\text{Y}_{0.4}\text{Nd}_{0.06}\text{PO}_4/\text{C}$ با عملکرد الکتروشیمیایی و ریزساختار مناسب و بیشترین ظرفیت نهایی 113 mAh/g به عنوان نمونه بهینه انتخاب گردید.

واژگان کلیدی: الکتروشیمیایی، ایتیریم، باتری لیتیوم یون، حالت جامد، نئودیم، LiFePO_4

^۱ کارشناسی ارشد، بخش مهندسی مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه شیراز

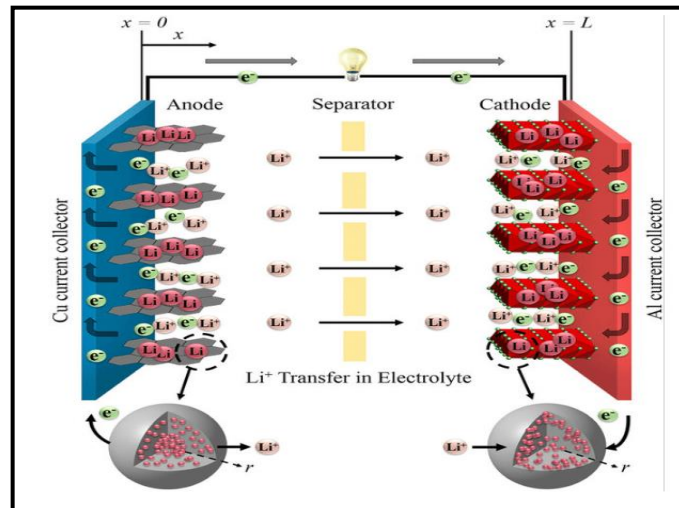
^۲ استاد، بخش مهندسی مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه شیراز

^۳ استادیار پژوهشکده مکانیک، پژوهشگاه فضایی ایران

مقدمه

یکی از دلایل به کارگیری موفقیت آمیز دستگاه ها و تجهیزات الکتریکی و الکترونیکی، امکان ذخیره-سازی ارزان و ایمن انرژی الکتریکی می باشد. باتری‌های قابل شارژ از مناسب‌ترین فناوری‌هایی مورد توجه در این مقوله می باشند [1-3].

یک باتری از دو جزء فعال الکتروشیمیایی (الکتروود) به همراه یک هادی یونی (الکترولیت) و همچنین یک عایق یونی (جداکنده) تشکیل شده است که وظیفه ذخیره انرژی شیمیایی و تبدیل آن به انرژی الکتریکی را بر عهده دارد. واکنش‌های الکترو-شیمیایی در یک سلول، بین دو الکتروود قرار گرفته در الکترولیت در حالی اتفاق می‌افتد که یک جریان خارجی بین پایانه‌های سلول برقرار شده است (شکل ۱) [2].



شکل ۱- شماتیک فرآیند شارژ - دشارژ در سل الکتروشیمیایی [4]

به باتری‌های نیکل-هیدرید فلز هستند و می‌توانند در محدوده دمایی 20°C تا 50°C کار کنند [6]. مواد مختلفی تا به امروز به عنوان کاتد باتری‌های لیتیوم یون مورد استفاده قرار گرفته است. ترکیب LiCoO_2 با ساختار لایه‌ای اولین ترکیبی بود که در سال ۱۹۹۰ مورد بررسی قرار گرفت و پس از آن ترکیباتی هم‌چون LiNiO_2 ، LiMn_2O_4 و LiFePO_4 تجاری شدند که هر کدام دارای مزایا و معایبی بودند [7]. ترکیب LiFePO_4 را می‌توان به عنوان کاندیدای اصلی برای کاتد باتری‌های لیتیوم یون در نظر گرفت، زیرا دارای پایداری حرارتی مطلوب، قیمت ارزان و منابع غیرسمی بوده و به طور فراوان در طبیعت یافت می‌شود [7]. به طور کلی برای باتری‌های ثانویه، ماده کاتد منبع یون‌های لیتیوم است. یک ماده کاتدی مناسب باید دارای ویژگی‌های زیر باشد تا به عنوان کاتد در باتری‌های لیتیوم یون مورد استفاده قرار گیرد. پتانسیل اکسایش/کاهش بالا.

برای ذخیره سازی انرژی الکتریکی به صورت شیمیایی دو نوع باتری وجود دارد:

(الف) باتری‌های اولیه (باتری‌های غیرقابل شارژ):

(ب) باتری‌های ثانویه (قابل شارژ):

از جمله‌ی باتری‌های ثانویه‌ای که به صورت تجاری تولید شده‌اند می‌توان به باتری‌های سرب-اسیدی، نیکل-کادمیوم، نیکل-هیدرید فلز، باتری‌های سدیمی و باتری‌های لیتیومی اشاره کرد [2]. باتری‌های لیتیوم یون باتری‌های جدیدی هستند که به دلیل مزیت‌های ویژه‌ای مانند چگالی انرژی، چگالی جریان و ولتاژ بالا و همچنین طول عمر سیکلی بیش از ۱۰۰۰ سیکل جایگزین باتری‌هایی هم‌چون سرب-اسید و نیکل-کادمیوم، شده‌اند [5].

باتری‌های لیتیوم یون از انرژی ویژه مطلوبی برخوردارند و میزان اتلاف انرژی در آن‌ها نیز بسیار کم است. این باتری‌ها دارای توان ذخیره‌سازی انرژی ۳ یا ۴ برابر نسبت به باتری‌های سرب-اسید و نیکل-کادمیوم و ۲ برابر نسبت

واکنش پذیری بالا با برگشت پذیری یون لیتیوم. پذیرش بالای یون‌های لیتیوم برای ارائه ظرفیت کافی. رسانایی الکتریکی بالا برای انتقال سریع الکترون و به حداقل رساندن تولید گرما. قابلیت هدایت یونی بالا برای اطمینان از پلاریزاسیون کم. تغییرات کم ساختار در حین ورود/ خروج یون لیتیوم به/ از ساختار برای اطمینان از پایداری سیکلی. فرآیند آماده‌سازی کم-هزینه و بی خطر برای محیط زیست.

از بارزترین مزایای LiFePO_4 می‌توان به عدم تغییر ساختار ماده در حین ورود و خروج یون لیتیوم و سطح ولتاژ وسیع آن اشاره نمود، اما از نقاط ضعف این ماده ضریب نفوذ یونی ضعیف ($10^{-10} \text{ cm}^2/\text{S}$) به دلیل حرکت تک-بعده یون‌های لیتیوم در ساختار و رسانایی الکتریکی پایین (10^{-9} S/cm) آن می‌باشد. با این حال با استفاده از روش‌هایی هم‌چون کاهش اندازه دانه و توزیع همگن اندازه ذرات، اعمال پوشش کربنی، به‌کارگیری پوشش کربن به همراه یک ماده هادی الکترونی، متناسب‌سازی مورفولوژی و شکل ذرات با استفاده از روش‌های سنتز دمایی پایین، دوپ کردن کاتیون‌های چند ظرفیتی، می‌توان هدایت الکترونی پایین و حرکت لیتیوم در ساختار LiFePO_4 را بهبود بخشید [8].

کاهش اندازه ذرات در بسیاری از مطالعات به-عنوان یک روش مؤثر برای بهبود ظرفیت در نرخ بالا و پایداری چرخه‌ای ماده LiFePO_4 مورد استفاده قرار گرفته است. به عقیده بسیاری کاهش ظرفیت ماده LiFePO_4 در نرخ‌های بالای شارژ/ دشارژ از ضعف هدایت یونی آن سرچشمه می‌گیرد. به طور منطقی با کاهش اندازه ذرات LiFePO_4 طول نفوذ لازم برای الکترون‌ها و یون‌های Li کاهش یافته و در نتیجه عملکرد الکتروشیمیایی باتری به ویژه در نرخ‌های بالای شارژ/ دشارژ بهبود می‌یابد [9-11].

علاوه بر این مطالعات نشان می‌دهد دوپ کردن عناصر به ترکیب LiFePO_4 موجب تأثیر مثبت بر ظرفیت، پایداری سیکلی، هدایت الکتریکی و افزایش ضریب نفوذ یون لیتیوم گردیده است. عناصر دوپ شده شامل کاتیون‌های چند ظرفیتی مثل Nb^{5+} , Zr^{4+} , Ti^{4+} , Mg^{2+} , Cr^{3+} , V^{5+} و Cu^{2+} و آنیون‌هایی مثل F^- و Cl^- است [12-17].

در حقیقت با دوپ کردن عناصر به ساختار LiFePO_4 به دلیل ایجاد نقص‌های شبکه‌ای، رها شدن یون لیتیوم افزایش پیدا می‌کند. از طرفی به دلیل تغییر ظرفیت Fe^{2+} به Fe^{3+} در هنگام شارژ/ دشارژ همواره ساختار LiFePO_4 از نیم-رسانای نوع P به نوع n و برعکس تغییر می‌کند که این موضوع نیز با افزودن عناصر دارای الکترون‌های ظرفیت متفاوت نسبت به Li و Fe می‌تواند به شدت افزایش یابد. در نتیجه افزودن عناصر به ترکیب LiFePO_4 می‌تواند موجب افزایش هدایت یونی و الکترونی LiFePO_4 شود.

اعمال پوشش کربنی بر روی سطح ذرات یکی از مهم‌ترین تکنیک‌های مورد استفاده در بهبود ظرفیت ویژه، نرخ عملکرد و چرخه‌ی طول عمر LiFePO_4 است [18-19]. نقش اصلی پوشش کربنی افزایش هدایت الکتریکی سطحی ذرات LiFePO_4 می‌باشد به طوری که مواد فعال را می‌توان به طور کامل در نرخ‌های جریان بالا استفاده کرد. پوشش کربنی هم‌چنین با مهار رشد ذرات در طول سنتز، اندازه ذرات LiFePO_4 را کاهش می‌دهد [20-22]. علاوه بر این، کربن می‌تواند به عنوان یک عامل احیاگر مانع اکسیداسیون Fe^{2+} به Fe^{3+} در حین سنتز شود. بنابراین نیاز به اتمسفر احیایی در حین سنتز را ساده‌تر می‌کند [8, 17, 18].

پوشش کربنی روی LiFePO_4 را می‌توان با پودرهای کربنی موجود یا با کربن‌سازی از مواد اولیه آلی تهیه کرد. اکنون اعتقاد بر این است که پوشش‌های کربنی ایجاد شده توسط مواد آلی بسیار بهتر از پودرهای کربنی موجود هستند. ساختار و هدایت الکتریکی پوشش کربنی تولید شده از مواد اولیه آلی، به شدت تحت تأثیر دمایی تجزیه حرارتی و نوع مواد اولیه است. پوشش‌های کربنی تهیه شده در دماهای بالا (بیشتر از 700°C) به دلیل افزایش مقدار گرفتیت موجود در پوشش، از رسانایی الکتریکی بسیار بالاتری نسبت به نمونه‌هایی که در دماهای پایین (کمتر از 650°C) تهیه شده‌اند برخوردار هستند [8, 17, 18].

عملکرد الکتروشیمیایی LiFePO_4 ، به طور مستقیم متأثر از میکروساختار ترکیب است که به شدت به روش سنتز LiFePO_4 وابسته است. در سال‌های اخیر، بسیاری از محققان تلاش‌های خود را بر روش‌های سنتز LiFePO_4 و بهبود عملکرد آن متمرکز کرده‌اند. سنتز این ماده تاکنون

مشاهده کردند که اندازه ذرات کاهش و مورفولوژی آنها نیز بهبود یافته است. در سال ۲۰۱۰ شیان ژائو و همکارانش [27] با افزودن صفر تا ۰,۰۸ درصد نئودیوم (Nd³⁺) با استفاده از روش حالت جامد به کامپوزیت LFP/C به این نتیجه رسیدند که ترکیب LiFe_{0.4}Nd_{0.6}PO₄/C دارای ظرفیت دشارژ ۱۶۵/۲ mAh/g با نرخ C ۰,۲ و ظرفیت باقی مانده ۹۲,۸ درصد بعد از ۱۰۰ سیکل شارژ و دشارژ است. هم‌چنین در سال ۲۰۱۷ هرا و همکارانش [28] با افزودن ۱ درصد ایتیریم به کامپوزیت LFP/C با استفاده از روش هیدروترمال توانستند باعث بهبود ورود/ خروج یون لیتیوم در زمان شارژ و دشارژ به ساختار شوند.

در پژوهش حاضر ابتدا با استفاده از روش حالت جامد ماده کاتدی LiFePO₄ دارای پوشش کربن (با بهینه سازی پارامترهای اثرگذار بر فرایند) سنتز شده است. سپس تاثیر افزودن هم‌زمان عناصر نئودیم و ایتیریم به ترکیب LiFePO₄/C مورد بررسی قرار گرفته است که با توجه به مطالعات انجام شده برای اولین بار صورت می‌پذیرد.

۲- روش انجام آزمایشات:

در پژوهش انجام شده از مواد اولیه با خلوص ذکر شده در جدول ۱ به همراه الکل مطلق با خلوص 99.9% به عنوان حلال همگن‌ساز در مرحله آسیاب‌کاری استفاده شد.

به روش هایی هم‌چون حالت جامد، فعال‌سازی مکانوشیمیایی، احیای کربوترمال، ماکروویو، هم رسوبی و سل - ژل انجام شده است [8,23-24].

از روش های فوق روش حالت جامد از روش‌های سنتز انواع ترکیبات سرامیکی است که شامل مراحل چون مخلوط-سازی مواد اولیه، آسیاب-کاری و کلسینه کردن می‌باشد. این روش نسبت به سایر روش‌ها ساده‌تر است، ولی دارای محدودیت در کنترل خلوص و اندازه و شکل ذرات می‌باشد. به طور کلی برای تولید LiFePO₄ از مواد اولیه‌ای هم‌چون نمک-های آهن (آهن (II) استات، اگزالات آهن (II))، ترکیبات لیتیومی (لیتیوم کربنات یا لیتیوم هیدروکساید) و ترکیبات فسفاتی (آمونیم فسفات یا فسفات هیدروژن) استفاده می‌شود.

همان‌طور که گفته شد افزودن عناصر به ترکیب LiFePO₄ از جمله راه-های بهبود عملکرد این ماده در باتری لیتیوم یون می‌باشد. بر اساس تحقیقات صورت گرفته در سال ۲۰۰۵ اسلام و همکارانش [25] با توجه به محاسبات و تحقیقات انجام شده دریافتند که در میان تمام عناصر افزودنی سه ظرفیتی، عنصر Nd³⁺ کمترین میزان انرژی را در زمان اشغال شبکه به آن وارد می‌کند. در سال ۲۰۰۷ تیان یانون و همکارانش [26] با اضافه کردن ۰,۰۱ درصد ایتیریم (Y³⁺) و جانشینی آن با لیتیوم در ساختار LFP/C

جدول ۱ مواد اولیه برای سنتز لیتیوم فسفات آهن

نام ماده	فرمول شیمیایی	وزن مولی (g/mol)	خلوص	شرکت سازنده
لیتیوم کربنات	Li ₂ CO ₃	73.891	99.9%	Merck
آمونیم دی فسفات هیدروژن	NH ₄ H ₂ PO ₄	115.03	99.9%	Merck
آهن (II) اگزالات	FeC ₂ O ₄ .2H ₂ O	143.91	99.9%	Alpha
اکسید نئودیوم	Nd ₂ O ₃	336.48	99%	Jahan tech rooyan pars
اکسید ایتیریم	Y ₂ O ₃	225.81	99%	Jahan tech rooyan pars
گلوکز	C ₆ H ₁₂ O ₆	180.156	98%	Arvin Shimi
کربن (super p)	C	12.01	99.9%	MTI Corporation

LI-COR	99%	146.06	$(C_2H_2F_2)_n$	پلی وینیلیدیل فلوراید
--------	-----	--------	-----------------	-----------------------

روش سوم: از دو منبع کربنی ذکر شده به صورت همزمان در ترکیب $LiFePO_4$ استفاده شد. بدین صورت که گلوکز به میزان ۲۵ درصد وزنی به مواد اولیه قبل از آسیاب کاری اولیه و کربن Super P به میزان ۲۵ درصد وزنی بعد از کلسیناسیون اولیه به ترکیب اضافه شد و پس از آن نمونه کلسینه گردید.

البته بررسی نتایج نشان داد که روش دوم نسبت به سایر روش‌ها مطلوب‌تر است. به همین دلیل سنتز نمونه‌های دارای پوشش کربن به روش دوم انجام شد.

سنتز کامپوزیت $LiFe_{(1-x-y)}Nd_xY_yPO_4/C$: در این مرحله با توجه به مطالعات انجام شده از دو نوع دوپنت اکسید نئودیم و اکسید ایتیریم به‌عنوان دوپنت استفاده شد. مقدار اکسید نئودیم ثابت (0.06%) در نظر گرفته شد، ولی مقدار اکسید ایتیریم در محدوده 0.2- 0.8 درصد انتخاب گردید. اکسیدهای دوپنت از ابتدا به مواد اولیه اضافه گردیده و فرآیند سنتز مطابق مراحل قبل انجام شد. در این مرحله با توجه به نتایج حاصل از آزمایشات عامل کربنی بعد از کلسیناسیون اول توسط آسیاب سایشی به پودر اضافه شد. پودر قبل از سنتز با دستگاه پرس دستی هیدرولیک به شکل قرص در آمده و سپس کلسینه گردید.

در این تحقیق برای بررسی خصوصیات نمونه‌های سنتز شده از آزمون‌های، آنالیز حرارتی (DTA/TGA/DSC)، تفرق اشعه ایکس (XRD)، ولتامتری چرخه‌ای (CV)، طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS)، اندازه‌گیری پتانسیل مدار باز (OCP)، و مشاهدات و آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) استفاده شد. در نهایت آزمون‌های اندازه‌گیری ظرفیت شارژ-دشارژ و ولتاژ طی سیکل‌های مختلف برای مشخص شدن طول عمر باتری انجام گردید.

۳- نتایج و بحث

۳-۱ تعیین دمای کلسیناسیون

شکل ۲ آنالیز TGA-DTA مخلوط پودری مواد اولیه را نشان می‌دهد. با توجه به این شکل می‌توان دید که

سنتز $LiFePO_4$ خام: به‌منظور سنتز پودر لیتیوم فسفات آهن ابتدا سه ماده لیتیوم کربنات (Li_2CO_3)، آمونیوم دی هیدروژن فسفات ($NH_4H_2PO_4$)، آهن (II) اگزالات ($FeC_2O_4 \cdot 2H_2O$) را با نسبت استوکیومتری ۱:۱:۱ به همراه ۷۰cc الکل اتیلیک ۹۹٪ توسط آسیاب گلوله‌ای سیاره‌ای با ۳ اندازه از گلوله‌های فولادی به مدت ۱۰ ساعت آسیاب کرده تا ضمن همگن‌سازی، اندازه پودرها نیز کاهش یابد. نسبت پودر به گلوله ۱ به ۲۰ انتخاب شد قطر گلوله‌ها ۴mm، ۸mm و ۹mm و به ترتیب با تعداد ۹، ۵ و ۳ بود.

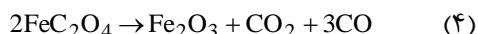
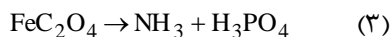
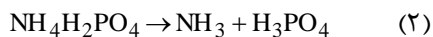
در ادامه دوغاب تشکیل شده در دمای $60^\circ C$ به مدت ۲۴ ساعت در آون خشک گردید. پس از آن پودر حاصل در دمای $400^\circ C$ به مدت ۸ ساعت در کوره تبوئی با اتمسفر گاز آرگون با خلوص ۹۹٪ پیش کلسینه گردید. بعد از آن پودر به‌دست آمده به مدت ۲ ساعت آسیاب شد تا به اندازه کافی ریز و یکنواخت شود. در این مرحله از گلوله‌های زیرکونیایی به قطر ۵ میلی‌متر برای آسیاب کاری استفاده شد. سپس برای سنتز نهایی $LiFePO_4$ و تعیین تاثیر دما بر فرایند سنتز، نمونه‌ها در دماهای مختلف ۶۵۰، ۷۰۰، ۷۵۰، ۸۰۰ و ۸۵۰ درجه سانتی‌گراد کلسینه گردیدند. سنتز نمونه‌ها به دو صورت پودری و قرصی شکل انجام شد.

سنتز کامپوزیت $LiFePO_4/C$: به منظور تولید کامپوزیت $LiFePO_4/C$ طبق مطالعات انجام شده به ۳ روش اقدام شد

روش اول: گلوکز ($C_6H_{12}O_6$) به میزان ۵۰ درصد وزنی $LiFePO_4$ به‌عنوان منبع تولید کربن به مواد اولیه اضافه شده، سپس تمامی مراحل سنتز مطابق روش گفته شده برای سنتز $LiFePO_4$ خام دنبال گردید.

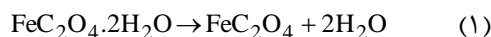
روش دوم: کربن Super P به میزان ۵۰ درصد وزنی $LiFePO_4$ به عنوان منبع تولید کربن بعد از مرحله اول کلسیناسیون به همراه مقداری الکل مطلق ۹۹/۹٪ به پودر خام توسط آسیاب سایشی اضافه شد و پس از خشک نمودن مخلوط پودری در دمای بهینه کلسینه گردید.

است زیرا اگر ترکیب FeC_2O_4 به-طور کامل تجزیه نگردد می‌تواند منجر به ایجاد فاز ناخواسته Fe_2O_3 طبق رابطه (۴) شود. هم‌چنین برای به-دست آوردن فاز LiFePO_4 با خلوص بالا نیاز به فاز FeO به مقدار استوکیومتری است.

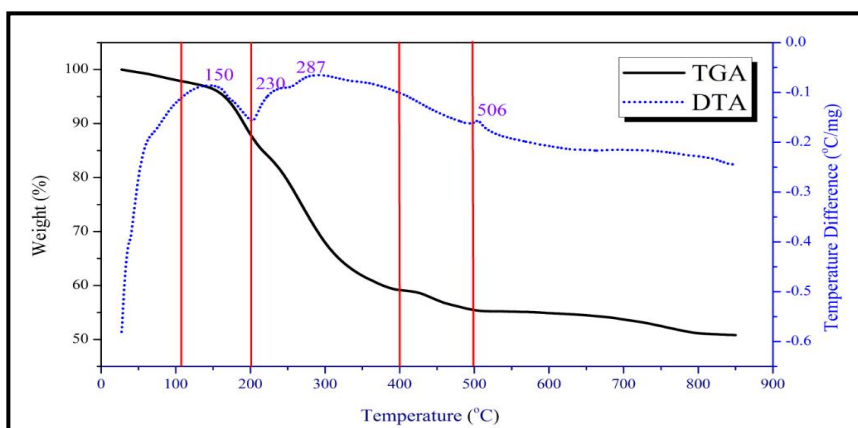


سومین منطقه کاهش وزن به تغییر وزن اندک در بازه دمایی $۴۰۰ - ۵۰۰^\circ\text{C}$ مربوط می‌شود که در واقع نشانگر آغاز سنتز فاز LiFePO_4 از دماهایی بالاتر از ۴۰۰°C است. هم‌چنین با توجه به نمودار DTA در دمای ۵۰۶°C واکنش حالت جامد و کریستاله شدن فاز LiFePO_4 اتفاق می‌افتد.

کاهش وزن اولیه تا دمای حدود ۱۱۰°C مربوط به تبخیر رطوبت جذب-شده محیط توسط نمونه است، اما بعد از آن سه منطقه کاهش وزن مشاهده می‌شود. اولین منطقه کاهش وزن بین دماهای $۲۰۰ - ۱۱۰^\circ\text{C}$ مربوط به از بین رفتن آب مولکولی موجود در ترکیب $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ طبق واکنش (۱) است که مطابق با واکنش گرمایزا در دمای ۱۵۰°C در منحنی DTA است.



دومین منطقه کاهش وزن بین دماهای $۲۰۰ - ۴۰۰^\circ\text{C}$ مربوط به تجزیه حرارتی FeC_2O_4 و $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ مطابق روابط (۲) تا (۳) است. همان‌طور که از پیک‌های نمودار DTA برآورد می‌شود این دو واکنش تجزیه در دماهای حدود ۲۳۰°C و ۲۸۷°C به صورت دو واکنش گرمایزا اتفاق افتاده‌اند. تجزیه در این مرحله بسیار حائز اهمیت



شکل ۲- نمودار TGA-DTA ترکیب LiFePO_4

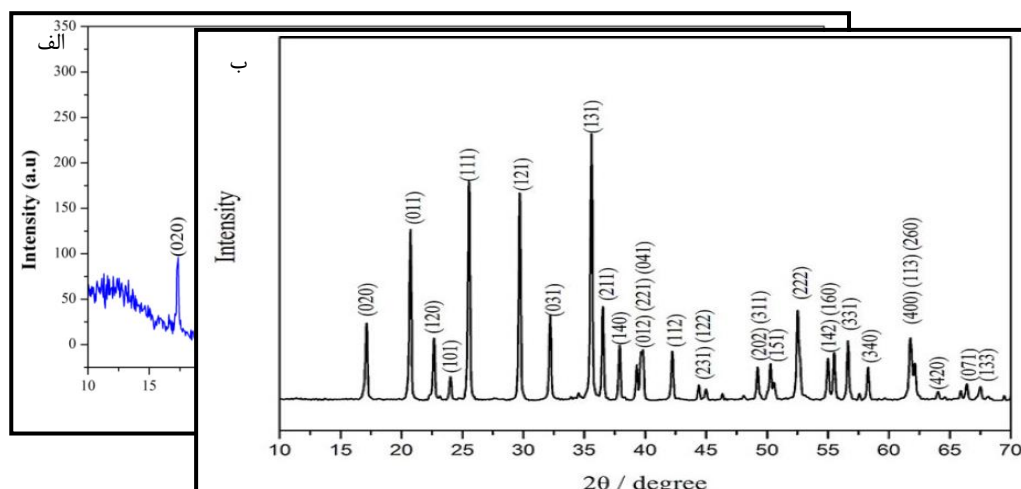
مختلف ۶۵۰ ، ۷۰۰ ، ۷۵۰ ، ۸۰۰ و ۸۵۰ درجه سانتی‌گراد و مدت زمان ۱۴ ساعت برای سنتز فاز LiFePO_4 تحت کلسیناسیون نهایی قرار گرفتند.

۲-۳- بررسی نمودارهای پراش اشعه ایکس

شکل ۳- الف نمودار XRD مربوط به LFP سنتز-شده در دمای ۶۵۰°C را نشان می‌دهد که در مقایسه با نمودار مرجع (شکل ۳- ب) کاملاً در پیک‌های اصلی تطابق دارد و هیچ‌گونه پیک اصلی اضافه‌ای در آن مشاهده نمی‌شود. این موضوع به معنی عدم حضور فازهای ناخالصی در ترکیب LiFePO_4 است.

با توجه به تحلیل نمودار

شکل و مطالعات انجام-شده دمای ۴۰۰°C به-منظور کلسیناسیون اولیه و تجزیه ترکیبات و حذف مواد فرار انتخاب گردید. اما پیش از مرحله کربن‌دهی به منظور یافتن دما و ریزساختار بهینه، نمونه‌ها تحت دماهای

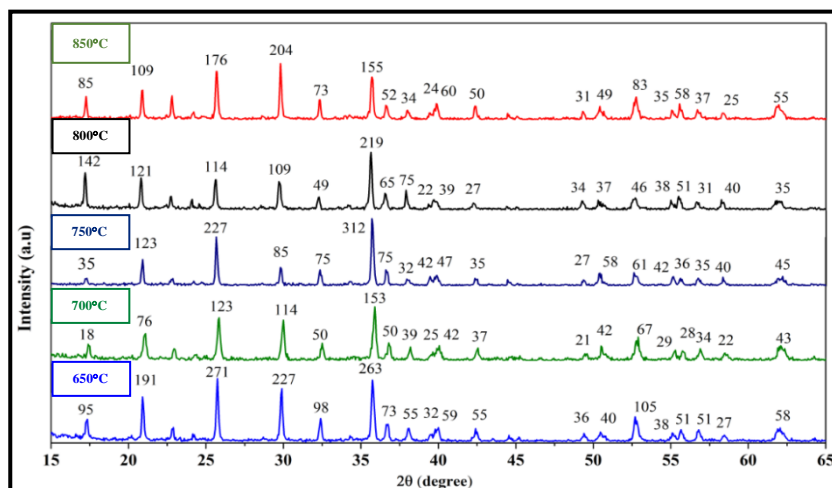


شکل ۳- مقایسه نمودار XRD

الف) نمونه LiFePO_4 سنتز شده در دمای 650°C ، ب) نمونه LFP مرجع

پیک‌های موجود در شکل می‌توان مشاهده کرد که در بازه دمایی 700°C – 850°C شدت پیک‌های نمونه‌های مختلف بر خلاف انتظار به طور مستقیم با افزایش دما افزایش نیافته است. این موضوع می‌تواند به واسطه خروج عناصر از ترکیب با افزایش دما باشد که نیاز به بررسی‌های بیشتر دارد. بنابراین با توجه به نتایج به‌دست‌آمده می‌توان نتیجه گرفت که دمای 650°C می‌تواند دمایی مناسب برای سنتز ترکیب LFP باشد.

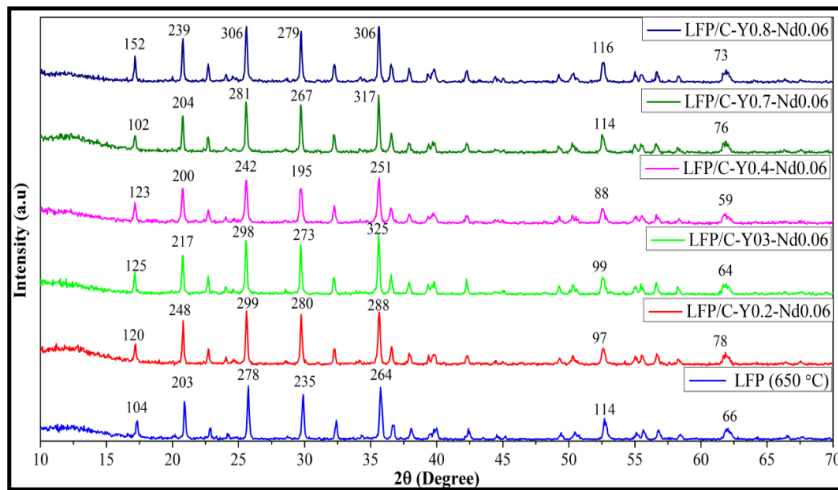
شکل نمودارهای XRD نمونه‌های LFP سنتز شده در دماهای 650°C – 850°C را نشان می‌دهد. با توجه به شدت



شکل ۴- مقایسه پراش ایکس نمونه‌های سنتز شده در دماهای مختلف 650°C تا 850°C درجه سانتی‌گراد

طور کامل در شبکه LFP قرار گرفته و جایگزین آهن شده‌اند. به‌طوریکه ساختار شبکه تغییری نکرده است. هم‌چنین دمای ۶۵۰°C و زمان ۱۴ ساعت که برای این سنتز در نظر گرفته شده است، دما و زمان مناسب برای انجام واکنش‌ها بوده است. علاوه‌براین با توجه به نمودارها مشاهده می‌شود که با افزودن اکسیدهای دوپنت به ترکیب مقداری جایجایی پیک داریم که به دلیل جایگزینی یون Y^{3+} و Nd^{3+} با شعاع یونی (۹۰ pm) و (۹۹٫۵ pm) در مکان شبکه‌ای Fe^{2+} با شعاع یونی (۷۸ pm) و ایجاد پارامتر شبکه بزرگتر می‌باشد.

شکل ۵- نمودارهای XRD نمونه‌های دارای ۰٫۲، ۰٫۳، ۰٫۴، ۰٫۷ و ۰٫۸ درصد ایتیریم و ۰٫۰۶٪ اکسید نئودیم را که در دمای ۶۵۰ °C سنتز شده‌اند در مقایسه با XRD نمونه خام LFP نشان می‌دهد. با توجه به نتایج این شکل می‌توان به این نتیجه رسید که تمامی نمونه‌ها فاقد پیک اضافی مربوط به فاز ناخالصی می‌باشند. به عبارت دیگر اکسید نئودیوم و ایتیریم اضافه‌شده به ترکیب در حد مجاز بوده و اکسیدهای اضافه شده در واکنش با مواد اولیه به

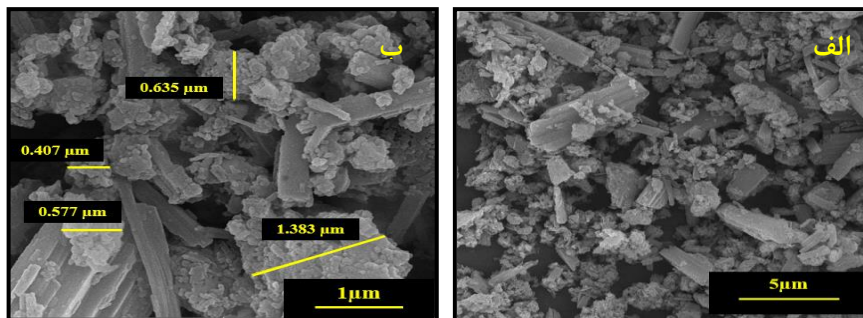


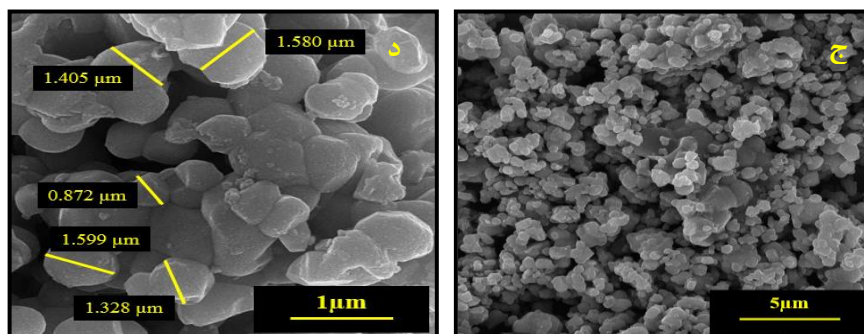
شکل ۵- مقایسه پراش ایکس نمونه‌های سنتز شده با درصدهای متفاوت نئودیوم و ایتیریم در دمای ۶۵۰°C

شکل نامنظم و کشیده هستند. ولی پس از کلسیناسیون در دمای ۶۵۰°C ذرات از حالت کشیده تبدیل به ذراتی با حالت نیمه کروی شده‌اند.

۳-۳ بررسی تصاویر میکروسکوپ الکترونی

شکل ۶ تصویر SEM پودرهای آسیاب‌کاری شده قبل و بعد از سنتز LFP در دمای ۶۵۰°C را نشان می‌دهد. همان‌طور که در این شکل مشاهده می‌شود ذرات قبل از سنتز دارای



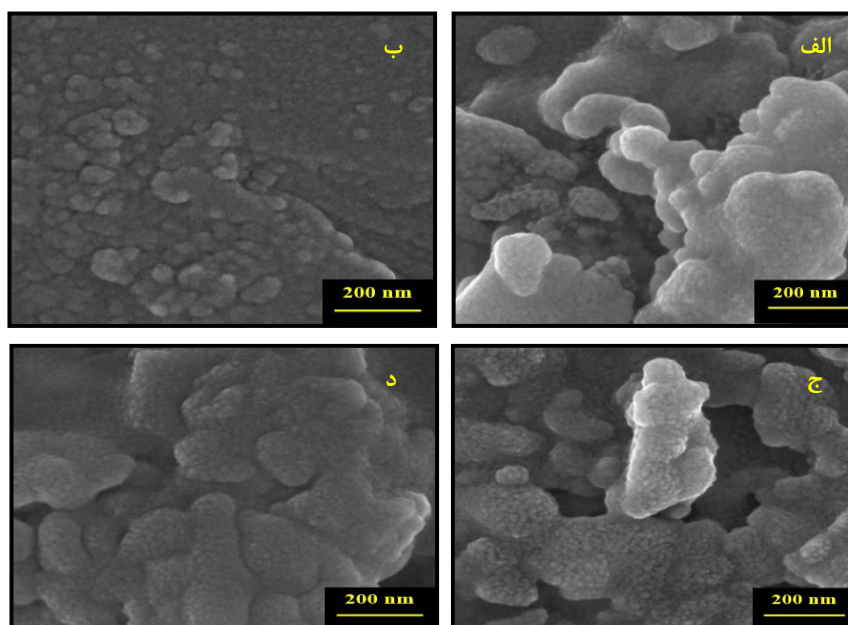


شکل ۶- تصاویر SEM

الف و ب) نمونه آسیاب شده به مدت ۱۰ ساعت قبل از سنتز، ج و د) نمونه سنتز شده در دمای 650°C

افزایش یافته و مورفولوژی ذرات نیز دچار تغییر می‌شود. رشد ذرات سبب کاهش مساحت سطح ذرات خواهد شد که بر خواص باتری اثرگذار می‌باشد.

در شکل ۷ تصاویر میکروسکوپ الکترونی نمونه‌های سنتز شده در دماهای مختلف نشان داده شده است. تصاویر نشان می‌دهند با افزایش دمای سنتز، رشد ذرات به شدت

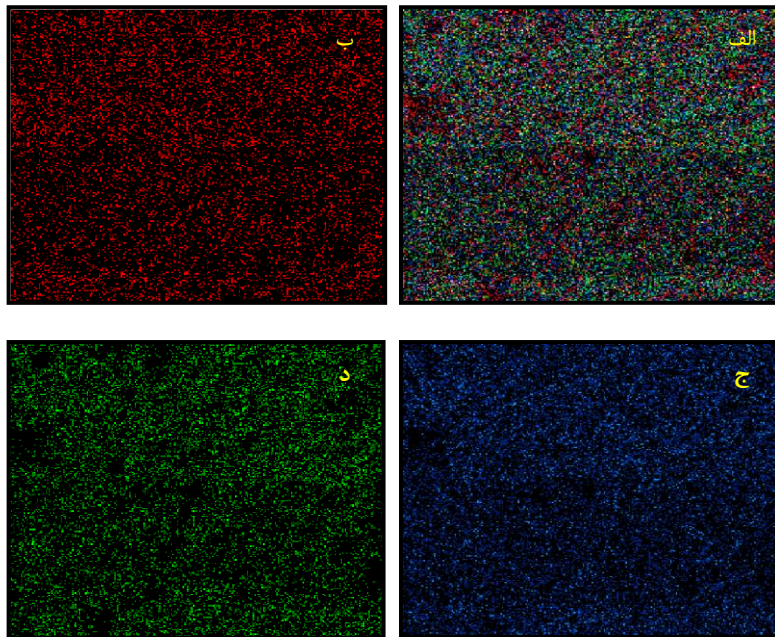


شکل ۷- تصاویر SEM نمونه‌های سنتز شده

در دماهای الف) 700°C ، ب) 750°C ، ج) 800°C ، د) 850°C

اکسیژن به طور یکنواخت در ترکیب LiFePO_4 سنتز-شده در دمای 650°C درجه سانتی‌گراد صورت گرفته است.

به‌منظور بررسی عناصر موجود در ترکیب و بررسی یکنواختی پراکندگی آن‌ها در نمونه‌های سنتز-شده از آنالیز EDS استفاده شده است. همان‌طور که در تصاویر شکل ۸ مشخص است پراکندگی عناصر آهن، فسفر و



شکل ۸ - تصاویر آنالیز EDS، پراکندگی ذرات و توزیع عناصر در ترکیب LiFePO_4

(الف) ترکیب LiFePO_4 و توزیع عناصر، (ب) آهن، (ج) فسفر، (د) اکسیژن

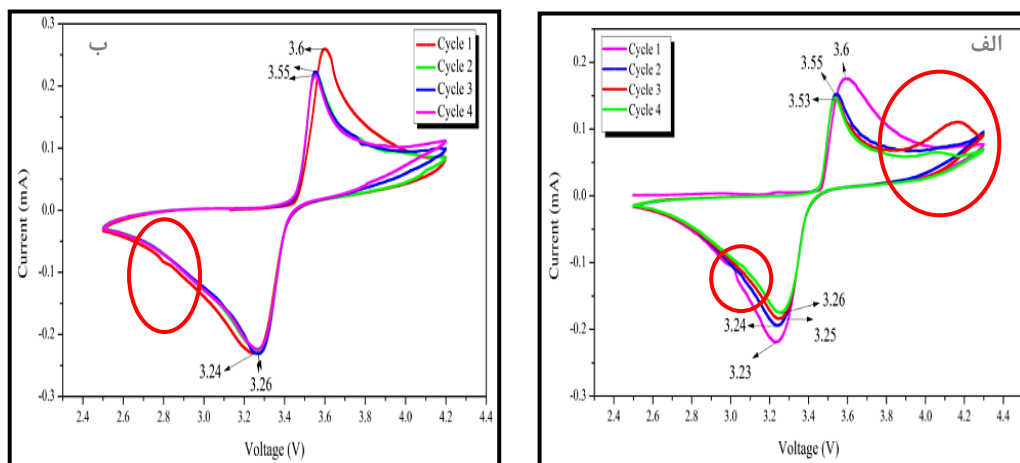
شده است. این پایداری هم از نقطه نظر شدت جریان پیک و هم از نظر ولتاژ رخ دادن پیک قابل بررسی است. همچنین دامنه جریان از سیکل اول به چهارم کاهش یافته که نشانگر کاهش ظرفیت کاتد در فرآیندهای شارژ/دشارژ متعدد است. بالاتر بودن شدت جریان پیک در سیکل اول را می‌توان به صرف انرژی به منظور تشکیل لایه CEI مرتبط دانست. بنابراین در سیکل اول مقداری از ظرفیت به صورت غیربرگشت پذیر برای تشکیل این لایه مصرف می‌گردد. مقدار این ظرفیت غیربرگشت پذیر به منظور رشد لایه CEI در سیکل‌های بعد به مراتب کمتر است. پس کاهش نسبی شدت جریان پیک از سیکل دوم تا چهارم را می‌توان متناظر با کاهش ظرفیت شارژ و دشارژ کاتد در نظر گرفت.

علاوه بر این پیک اول در ولتاژهایی حدود ۲٫۵ ولت پیوستگی ندارد. در سیکل سوم هنگام دشارژ پیک دیگری در حال شکل گرفتن مشاهده می‌شود که هنگام شارژ در سیکل‌های اول تا چهارم مقدار ضعیف‌تری دارد و مقدار سطح ولتاژ برای پیک‌های آندی و کاتدی، بازه‌ی گسترده‌ای است که نشان از پلاریزاسیون داخلی قوی دارد.

۳-۴ بررسی منحنی ولتامتری چرخه‌ای

معمولاً از نمودار ولتامتری چرخه‌ای به منظور بررسی عملکرد الکتروشیمیایی مواد الکترودی استفاده می‌شود. این منحنی برای ماده LiFePO_4 دارای یک پیک آندی مربوط به واکنش اکسیداسیون Fe^{2+} به Fe^{3+} در ترکیب (FePO_4) و یک پیک کاتدی مربوط به واکنش احیای Fe^{3+} به Fe^{2+} در ترکیب LiFePO_4 است. علاوه بر آن واکنش اکسیداسیون/احیا بین یک زوج اکسایشی-کاهش ($\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$) نشانگر یک واکنش الکترونی موفق است که نقش مهمی در برگشت پذیری یون لیتیم در فرآیند شارژ/دشارژ دارد.

شکل ۹-الف، منحنی ولتامتری نمونه LFP سنتز شده به صورت پودری را نشان می‌دهد. این شکل دارای پیک‌های آندی ۳٫۶ و ۳٫۵۳ ولت و همچنین پیک‌های کاتدی ۳٫۲۳ و ۳٫۲۶ ولت به ترتیب برای سیکل اول و چهارم است که اختلاف ولتاژ بین پیک‌های آندی و کاتدی از ۰٫۳۷ ولت در سیکل اول به ۰٫۲۷ ولت در سیکل چهارم کاهش یافته است. این موضوع می‌تواند مرتبط با تشکیل لایه CEI رو سطح کاتد باشد که باعث نزدیک شدن به پایداری نسبی در فرآیندهای درج و حذف یون لیتیم پس از سیکل دوم



شکل ۹ - بررسی منحنی ولتامتری چرخه‌ای
الف) LFP پودری. ب) LFP قرص شده

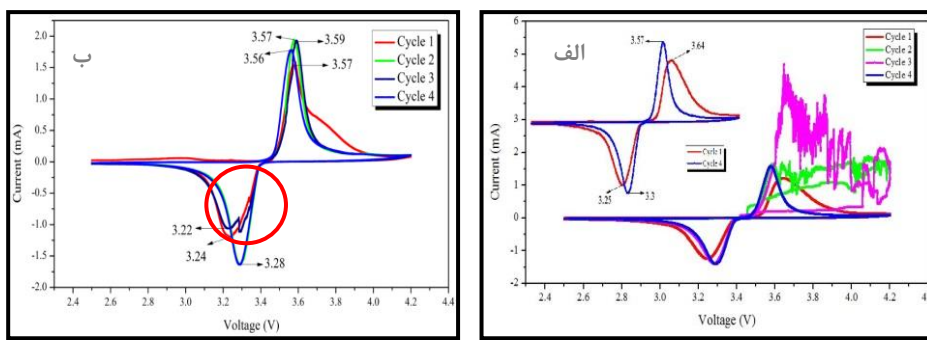
شکل ۹ ب، مربوط به منحنی ولتامتری نمونه LFP قرص شده است همان‌طور که در شکل مشاهده می‌شود در این نمونه یک پیک اضافه در زمان شارژ نیز شکل گرفته است. محققین بیان می‌کنند نمونه‌های دارای نمودار ولتامتری با مساحت سطح بزرگ به همراه چند پیک کاتدی، دارای رفتار اکسیداسیون/احیای بهتر نسبت به سایر نمونه‌ها هستند [29]. این نمودار از چند منظر عملکرد بهتری را نسبت به شکل ۹-الف نشان می‌دهد.

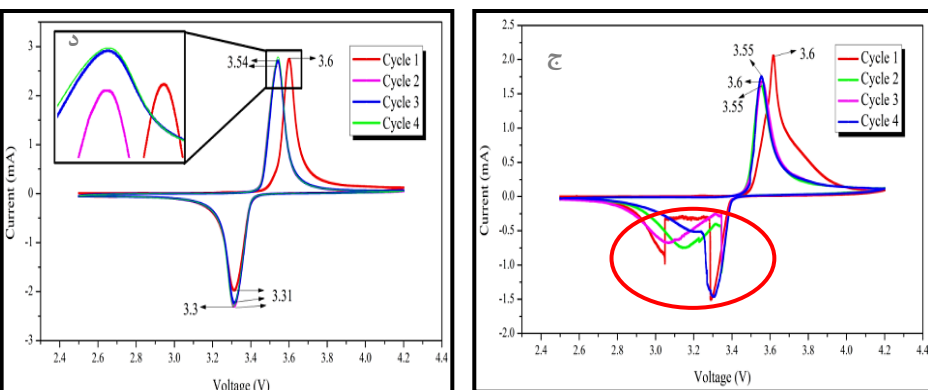
شدت جریان هر دو پیک آندی و کاتدی در نمونه قرص شده بیشتر است که موضوع می‌تواند بیانگر ظرفیت بیشتر و سرعت نفوذ بیشتر طی فرآیندهای درج و حذف یون لیتیوم برای این نمونه نسبت به نمونه پودری باشد. پایداری پیک‌ها به ویژه در فرآیند دشارژ کاتد یک نکته مثبت این نمونه می‌باشد که متناظر با ایجاد یک لایه CEI مطلوب‌تر است و بر پایداری ظرفیت طی سیکل‌های متوالی مؤثر خواهد بود.

در

شکل ۱۰ الف، منحنی ولتامتری نمونه LFP/C مشاهده می‌شود که طی فرآیند شارژ/دشارژ در سیکل ۲ و ۳، ماده هدایت یونی پایدار نداشته و در سیکل‌های مختلف به دلیل عدم انتقال یون‌های لیتیوم و آزاد شدن آنها نتوانسته فرآیند شارژ / دشارژ را به درستی انجام دهد اما در سیکل چهارم ماده خود را بازیابی کرده و سیکل چهارم را تکمیل نموده است.

از مقایسه سیکل ۱ و ۴ می‌توان مشاهده کرد که دامنه جریان از سیکل ۱ به ۴ افزایش یافته است این موضوع نشانگر نفوذ سریع‌تر یون لیتیوم است. همچنین مقدار سطح ولتاژ پیک‌ها از سیکل ۱ به ۴ کاهش یافته به عبارتی ولتاژ پیک آندی کاهش و ولتاژ پیک کاتدی افزایش یافته است. در واقع کاهش اختلاف ولتاژ دو پیک را می‌توان با کاهش پلاریزاسیون مرتبط دانست.





شکل ۱۰ - بررسی منحنی ولتامتری چرخه‌ای

الف) LFP/C (ب) LFP/C-Y0.3-Nd0.06 (ج) LFP/C-Y0.7-Nd0.06 (د) LFP/C-Y0.4-Nd0.06

در

شکل ۱۰ - د، منحنی ولتامتری نمونه‌ای دارای ۰,۴ درصد ایتیریم و ۰,۰۶ درصد نئودیوم را نشان می‌دهد. همان‌طور که در این شکل مشاهده می‌شود از سیکل ۱ به ۴ دامنه جریان افزایش یافته که به معنی نفوذ بهتر و سریعتر یون لیتیوم ناشی از افزودن ایتیریم به مقدار بهینه و باز شدن فضای شبکه برای عبور یون لیتیوم در ساختار است. هم‌چنین پیک‌های شارژ/دشارژ نسبت به نمونه‌های پیشین تیزتر است یا به عبارت دیگر مقدار سطح ولتاژ پیک‌های آند و کاتد نسبت به نمونه‌های قبلی کمتر بوده که به معنی کاهش پلاریزاسیون داخلی نسبت به سایر نمونه‌ها است. نکته دیگر آن‌که اختلاف ولتاژ پیک‌های آندی و کاتدی در سیکل اول و چهارم در این نمونه برابر با ۰,۲۹ و ۰,۲۴ ولت می‌باشد که در مقایسه با مقادیر متناظر در نمونه خام اولیه (۰,۳۷) ولت در سیکل اول و ۰,۲۷ ولت در سیکل چهارم) کاهش یافته است. این موضوع نشان‌دهنده برگشت‌پذیری بهتر واکنش اکسایش/کاهش

شکل ۱۰ - ب و ج منحنی ولتامتری نمونه‌های دارای مقادیر ۰,۳ و ۰,۷ درصد ایتیریم و ۰,۰۶ درصد نئودیوم آمده است. در هر دو نمونه ساختار طی فرآیند شارژ/دشارژ مکرر پایداری سینتیکی کامل را نداشته و افت ظرفیت پیدا کرده‌اند، اما در نمونه دارای ۰,۳ درصد ایتیریم با ادامه فرآیند شارژ/دشارژ دامنه جریان از سیکل ۱ به ۴ افزایش یافته که نمایان‌گر بهبود نفوذ یون لیتیوم است. ولی در نمونه دارای ۰,۷ درصد ایتیریم با افزایش روند شارژ دامنه جریان کاهش یافته که نشان از نفوذ کند لیتیوم با گذشت زمان است.

از طرفی برگشت پذیری واکنش در باتری را می توان از طریق
(۵) محاسبه نمود. در جدول ۲ - درصد برگشت پذیری نمونه های مختلف در سیکل ۱ و ۴ با هم مقایسه شده است. با توجه به نتایج این جدول مشاهده می شود با افزودن کربن و دوپنت به ترکیب LFP برگشت پذیری بهبود یافته و با بهینه سازی مقدار ماده افزودنی برگشت پذیری در سیکل ۱ و ۴ به بیشترین مقدار خود رسیده است.

$$\text{بازگشت پذیری} = \frac{\text{ولت (ولت) ولتاژ کاتد}}{\text{ولت (ولت) ولتاژ آند}} \times 100$$

(۵)

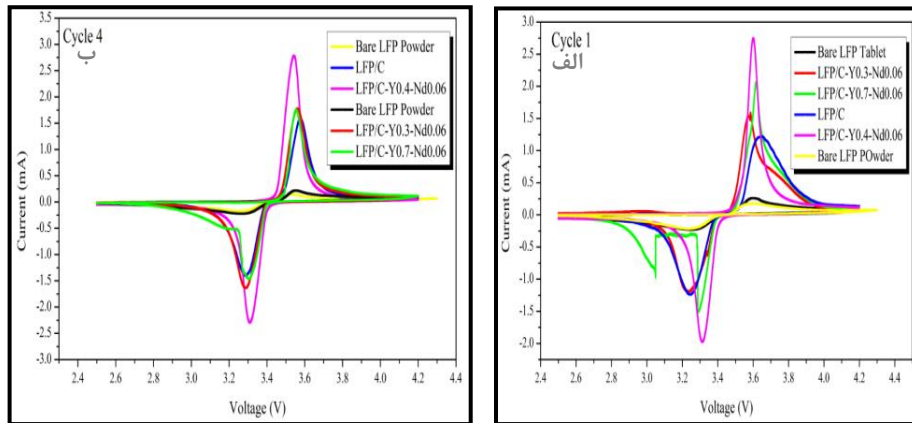
جدول ۲ - مقایسه درصد برگشت پذیری در سیکل های ۱ و ۴ هر نمونه

درصد برگشت پذیری (%)	ولتاژ آند (V)	ولتاژ کاتد (V)	
89	C ₁ =3.6	C ₁ =3.23	LFP خام پودری
92	C ₄ =3.53	C ₄ =3.26	
90	C ₁ =3.6	C ₁ =3.24	LFP خام قرص شده
91	C ₄ =3.55	C ₄ =3.26	
89	C ₁ =3.64	C ₁ =3.25	LFP/C
92	C ₄ =3.57	C ₄ =3.3	
90	C ₁ =3.57	C ₁ =3.24	LFP/C-Y _{0.3} -Nd _{0.06}
92	C ₄ =3.56	C ₄ =3.28	
---	---	---	LFP/C-Y _{0.7} -Nd _{0.06}
92	C ₄ =3.55	C ₄ =3.3	
91	C ₁ =3.6	C ₁ =3.24	LFP/C-Y _{0.4} -Nd _{0.06}
93	C ₄ =3.54	C ₄ =3.3	

را نشان می دهد. درحقیقت با اضافه شدن عناصر دوپنت به ساختار با مقدار بهینه، با باز شدن شبکه هدایت یونی و با ایجاد عیوب الکترونی در ساختار، هدایت الکتریکی نیز بهبود می یابد. در نتیجه سینتیک انجام واکنش در ساختار بهبود می یابد و ماده می تواند به سرعت به فرآیند شارژ/دشارژ پاسخ داده و با افت ظرفیت حین شارژ/دشارژ مقابله کند که این رفتار موجب بهبود برگشت پذیری می شود.

در ماده LFP/C-Y_{0.4}-Nd_{0.06} است. در حقیقت با انجام آزمایشات متعدد بر روی نمونه های مختلف این نتیجه حاصل شد که ماده LFP از لحاظ سینتیک انجام واکنش بسیار ضعیف است. ولی اضافه کردن کربن و عناصر دوپنت می تواند این ضعف را بهبود بخشد. در مقادیر ایتیریم کمتر از ۰.۴ درصد باز شدن شبکه برای عبور یون لیتیم کافی نبوده است و در مقادیر بیشتر از این مقدار نیز می تواند به دلیل باز شدگی بیش از اندازه شبکه و تغییرات ساختاری زیاد ماده رفتار ولتامتری مناسبی را از خود نشان ندهد. بنابراین بهترین رفتار به ازای افزودن اکسید ایتیریم به میزان ۰.۴ درصد به ترکیب حاصل شده است.

در شکل ۱۱- سیکل اول و چهارم ولتامتری نمونه های مختلف با هم مقایسه شده است. همان طور که در شکل دیده می شود با افزودن کربن و اکسیدهای دوپنت به ترکیب و بهینه شدن مقدار آن ها پیک های آندی و کاتدی به هم نزدیک تر شده که خود تأییدی بر برگشت پذیری بهتر واکنش اکسایش/کاهش در نمونه ها است. و نمونه با درصد بهینه افزودنی (LFP/C-Y_{0.4}-Nd_{0.06}) بهترین رفتار



شکل ۱۱- مقایسه سیکل ولتامتری نمونه‌ها

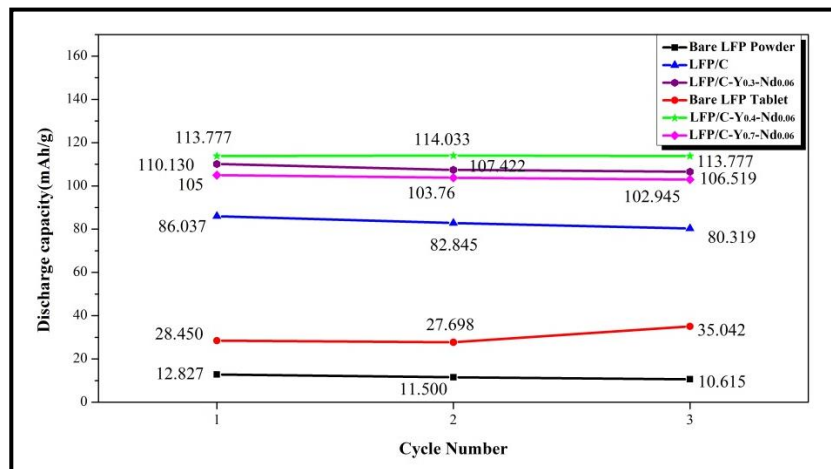
(الف) سیکل اول هر نمونه. (ب) سیکل چهارم هر نمونه

در حین شارژ شدن، الکترولیت تجزیه شده و از طریق واکنش‌های احیایی در پتانسیل‌های پایین روی سطح آند

۳-۵ بررسی نمودار شارژ/دشارژ

و در پتانسیل‌های بالا توسط واکنش‌های اکسیداسیون رو سطح کاتد رسوب می‌کند. بیشترین مقدار لایه‌های بین فازی معمولاً در سیکل اول شارژ/دشارژ تشکیل می‌شوند. چرا که هنوز روی سطح آند و کاتد لایه‌های بین فازی تشکیل نشده است که به صورت عایق الکتریکی الکتروود را از الکترولیت جدا کند. در نتیجه بیشترین مقدار کاهش ظرفیت برگشت‌ناپذیر در سیکل اول شارژ/دشارژ اتفاق می‌افتد و این کاهش ظرفیت از چرخه‌های دوم و سوم به بعد بسیار کاهش می‌یابد.

شکل ۱۲- نمودارهای دشارژ در مرحله فرماسیون نمونه‌های مختلف LiFePO_4 را نشان می‌دهد. در واقع در این مرحله الکترولیت به صورت هم‌زمان در معرض الکترون‌های موجود روی سطح الکتروودها و تحت یک دامنه ولتاژ ناپایدار است که در نهایت باعث ایجاد یک لایه بین فازی روی سطح آند و کاتد می‌شود.



شکل ۱۲- مقایسه سیکل‌های دشارژ در مرحله فرماسیون

اگر در چرخه اول به طور قابل توجهی این لایه بین فازی تشکیل نشده باشد، چرخه‌های بعدی منجر به تشکیل لایه‌های بسیار کم بین فازی می‌شود چرا که لایه نه چندان قوی اولیه مانع رسیدن الکترولیت به سطح الکتروود و انتقال الکترون‌ها بین این دو می‌شود. در حقیقت افت ظرفیت برگشت‌ناپذیر تحت عواملی چون مساحت سطح ذرات، شرایط کاری و... تغییر می‌کند.
همان‌طور که در

لیتیوم با شعاع اتمی (۱۴۵ pm) و آهن با شعاع اتمی (pm) ۱۴۰) شوند که باعث باز شدن فضای شبکه می‌شوند. هم‌چنین یون‌های Y^{3+} و Nd^{3+} با جانشینی در مکان شبکه‌ای Fe^{2+} در شبکه $LiFePO_4$ عیوب الکترونی با ظرفیت (+۱) ایجاد می‌کنند که باعث نفوذ بیشتر یون لیتیوم و هدایت الکتریکی بیشتر در ساختار ماده می‌شوند. با توجه به

شکل ۱۲- مشاهده می‌شود در ابتدا ظرفیت دشارژ برای نمونه LFP خام سنتز شده به صورت پودر بسیار کم و در چرخه اول حدود (mAh/g) ۱۲ می‌باشد که نشان از هدایت الکتریکی و یونی بسیار ضعیف این ترکیب است. این مشکل تا حدودی با روش قرص کردن پودر قبل از سنتز شدن (در نمونه Bare LFP Tablet) برطرف شده و حتی موجب بهبود ظرفیت تا (mAh/g) ۳۵,۰۴ در چرخه سوم دشارژ شده است. در نمونه LFP/C با افزودن کربن Super P به عنوان پوشش ذرات، موجب عملکرد بهتر کاتد و ارتقاء ظرفیت دشارژ تا (mAh/g) ۸۶,۰۳ و ۸۰,۳۱ به ترتیب برای چرخه‌های اول و سوم شده است، در واقع این افزایش ظرفیت به دلیل هدایت الکتریکی بیشتر و افزایش مساحت سطح ذرات ناشی از اضافه شدن کربن بر روی سطح ذرات ماده $LiFePO_4$ است. کربن مانع چسبیدن ذرات به یکدیگر می‌شود، هم‌چنین روی یک ذره LFP چند ذره کوچکتر کربن قرار می‌گیرد که در واقع سطح بار قرار گرفته روی ذرات را افزایش می‌دهد.

شکل ۱۲- با تغییر میزان دوپنت ظرفیت نیز تغییر کرده است. نمونه‌های دوپ شده با مقادیر ۰,۲ و ۰,۸ در مرحله فرماسیون هیچ‌گونه ظرفیتی مبنی بر شارژ/دشارژ شدن از خود نشان نداده‌اند که احتمالاً به دلیل عدم نفوذ لیتیوم به دلیل بسته بودن فضای شبکه‌ای یا تغییرات بیش از اندازه ساختاری بوده است. در نمونه دارای ۰,۳ درصد ایتیریم (Y.۳) ساختار شبکه نسبت به نمونه‌های قبلی بازتر شده و هنگام شارژ/دشارژ مهاجرت یون لیتیوم در ساختار شبکه با سهولت بیشتری صورت گرفته است. نمونه دوپ شده با ۰,۷ درصد ایتیریم (Y.۷) هدایت الکتریکی و یونی بهتری نسبت به نمونه (Y.۳)، از خود نشان داده و ظرفیت شارژ/دشارژ آن تا حدی بهبود یافته است، اما به دلیل اعوجاج و بسته شدن راه‌های عبور یون لیتیوم ناشی از وجود بیش از حد مجاز ایتیریم در ساختار شبکه، هدایت یونی نسبت به نمونه دارای ۰,۴ درصد ایتیریم (Y.۴) کاهش یافته و در نتیجه هنگام شارژ/دشارژ اتم‌های لیتیوم کمتری در ساختار مهاجرت کرده و از این رو یون‌ها و الکترون‌های آزاد کمتری روی سطح الکتروود قرار گرفته است. در نتیجه نمونه (Y.۷) نسبت به نمونه (Y.۳) دارای ظرفیت دشارژ بیشتر و نسبت به نمونه (Y.۴) ظرفیت دشارژ ضعیف‌تری دارد.

اضافه کردن عناصر ایتیریم و نئودیوم به عنوان دوپنت به ساختار همان‌طور که قبلاً بیان شد با شعاع اتمی (pm) ۱۸۰ و (pm) ۱۸۵ می‌توانند به صورت جزئی جایگزین جدول ۳ ظرفیت دشارژ نمونه‌های مختلف را نشان می‌دهد و همان‌طور که بیان شد نمونه (Y.۴) دارای بیشترین ظرفیت دشارژ با نرخ دشارژ (C/۱۰)، است.

جدول ۳ - مقایسه مقدار ظرفیت ویژه دشارژ ترکیبات مختلف LiFePO_4

ترکیب شیمیایی کاتد	Bare LFP (Powder)	Bare LFP (Tablet)	LFP/C	$\text{LiFe}_{99.64}\text{Y}_{0.3}\text{Nd}_{0.06}\text{PO}_4/\text{C}$	$\text{LiFe}_{99.54}\text{Y}_{0.4}\text{Nd}_{0.06}\text{PO}_4/\text{C}$	$\text{LiFe}_{99.24}\text{Y}_{0.7}\text{Nd}_{0.06}\text{PO}_4/\text{C}$
ظرفیت ویژه دشارژ (mAh/g)	۱۰/۶۱	۳۵/۰۴	۸۰/۹۱	۱۰۳/۹۴	۱۱۳/۷۷	۱۰۶/۵۱

۴- نتیجه گیری

عیوب شبکه ای باعث بهبود رسانایی الکترونی ترکیب گردید. نمونه با ترکیب $\text{LiFe}_{99.54}\text{Y}_{0.4}\text{Nd}_{0.06}\text{PO}_4/\text{C}$ بیشترین ظرفیت دشارژ (mAh/g) را ۱۱۳ را نسب به سایر نمونه‌ها به نمایش گذاشت. این نمونه دارای قابلیت نرخ‌پذیری با نرخ شارژ/دشارژ ۰/۱C تا ۵C بوده و با انجام آزمون‌های ولتامتری چرخه‌ای، سیکل زنی و امیدانس بهترین عملکرد شارژ/دشارژ و عملکرد الکتروشیمیایی را از خود نشان داد.

در این پژوهش نتایج نشان دادند بهترین دمای سنتز ترکیب LiFePO_4 به روش حالت جامد دو مرحله ای دمای 650°C می‌باشد. ظرفیت دشارژ نمونه LFP سنتز شده به صورت پودری حدود (mAh/g) ۱۰ بود که با فشرده‌سازی پودر قبل از سنتز ظرفیت دشارژ تا (mAh/g) ۳۵ افزایش یافت. اضافه کردن کربن به ذرات LFP تأثیر خود را با افزایش ظرفیت دشارژ تا (mAh/g) ۸۱ نشان داد. افزودن اکسید نئودیوم و ایتیریم به ترکیب LFP و جایگزینی آنها با آهن در ساختار موجب باز شدن فضای شبکه‌ای برای عبور یون لیتیوم و هم‌چنین با ایجاد

References:

Arico, A. S., Bruce, P., Scrosati, B., Tarascon, J.-M., & Van Schalkwijk, W. (2011). Nanostructured materials for advanced energy conversion and storage devices. In *Materials for sustainable energy: a collection of peer-reviewed research and review articles from Nature Publishing Group* (pp. 148-159): World Scientific.

Palacin, M. R. J. C. S. R. (2009). Recent advances in rechargeable battery materials: a chemist's perspective. 38(9), 2565-2575.

Zhang, G. Q., Wu, H. B., Hoster, H. E., Chan-Park, M. B., Lou, X. W. D. J. E., & Science, E. (2012). Single-crystalline NiCo_2O_4 nanoneedle arrays grown on conductive substrates as binder-free electrodes for high-performance supercapacitors. 5(11), 9453-9456.

Scrosati, B., & Garche, J. J. J. o. p. s. (2010). Lithium batteries: Status, prospects and future. 195(9), 2419-2430

Wakihara, M. J. M. S., & Reports, E. R. (2001). Recent developments in lithium ion batteries. 33(4), 109-134

Fu, L., Liu, H., Li, C., Wu, Y., Rahm, E., Holze, R., & Wu, H. J. P. i. M. S. (2005). Electrode materials for lithium secondary batteries prepared by sol-gel methods. 50(7), 881-928.

Bruce, P. G., Freunberger, S. A., Hardwick, L. J., & Tarascon, J.-M. J. N. m. (2012). Li-O₂ and Li-S batteries with high energy storage. 11(1), 19.

Wang, L., Liang, G., Ou, X., Zhi, X., Zhang, J., & Cui, J. (2009). Effect of synthesis temperature on the properties of LiFePO_4/C composites prepared by carbothermal reduction. *Journal of Power Sources*, 189(1), 423-428.

Delacourt, C., Poizot, P., Levasseur, S., Masquelier, C. J. E., & Letters, S. S. (2006). Size

- effects on carbon-free LiFePO₄ powders: The key to superior energy density. 9(7), A352 .
- Fey, G. T.-K., Chen, Y. G., & Kao, H.-M. J. J. o. P. S. (2009). Electrochemical properties of LiFePO₄ prepared via ball-milling. 189(1), 169-178.
- Kang, B., & Ceder, G. J. N. (2009). Battery materials for ultrafast charging and discharging. 458(7235), 190-193.
- Chung, S.-Y., Bloking, J. T., & Chiang, Y.-M. (2002). Electronically conductive phospho-olivines as lithium storage electrodes. Nature materials, 1(2), 123-128.
- Wen, Y., Zeng, L., Tong, Z., Nong, L., & Wei, W. (2006). Structure and properties of LiFe_{0.9}V_{0.1}PO₄. Journal of alloys and compounds, 416(1-2), 206-208
- Roberts, M. R., Vitins, G., & Owen, J. R. J. J. o. P. S. (2008). High-throughput studies of Li_{1-x}Mg_x/2FePO₄ and LiFe_{1-y}Mg_yPO₄ and the effect of carbon coating. 179(2), 754-762.
- Teng, T.-H., Yang, M.-R., Wu, S.-h., & Chiang, Y.-P. J. S. S. C. (2007). Electrochemical properties of LiFe_{0.9}Mg_{0.1}PO₄/carbon cathode materials prepared by ultrasonic spray pyrolysis. 142(7), 389-392.
- Yang, R., Song, X., Zhao, M., Wang, F. J. J. o. A., & Compounds. (2009). Characteristics of Li_{0.98}Cu_{0.01}FePO₄ prepared from improved coprecipitation. 468(1-2), 365-369.
- Zhang, W.-J. (2011). Structure and performance of LiFePO₄ cathode materials: A review. Journal of Power Sources, 196(6), 2962-2970.
- Doeff, M. M., Wilcox, J. D., Kostecki, R., & Lau, G. J. J. o. p. s. (2006). Optimization of carbon coatings on LiFePO₄. 163(1), 180-184
- Kadoma, Y., Kim, J.-M., Abiko, K., Ohtsuki, K., Ui, K., & Kumagai, N. J. E. A. (2010). Optimization of electrochemical properties of LiFePO₄/C prepared by an aqueous solution method using sucrose. 55(3), 1034-1041.
- Lin, Y., Gao, M., Zhu, D., Liu, Y., & Pan, H. J. J. o. P. S. (2008). Effects of carbon coating and iron phosphides on the electrochemical properties of LiFePO₄/C. 184(2), 444-448.
- Needham, S., Calka, A., Wang, G., Mosbah, A., & Liu, H. J. E. c. (2006). A new rapid synthesis technique for electrochemically active materials used in energy storage applications. 8(3), 434-438.
- Sanchez, M., Brito, G., Fantini, M., Goya, G., & Matos, J. J. S. S. I. (2006). Synthesis and characterization of LiFePO₄ prepared by sol-gel technique. 177(5-6), 497-500.
- Jugović, D., & Uskoković, D. J. J. o. P. S. (2009). A review of recent developments in the synthesis procedures of lithium iron phosphate powders. 190(2), 538-544.
- Wu, B., Ren, Y., & Li, N. (2011). LiFePO₄ cathode material. Electric Vehicles-The Benefits and Barriers, 199-216.
- Islam, M. S., Driscoll, D. J., Fisher, C. A., & Slater, P. R. J. C. o. M. (2005). Atomic-scale investigation of defects, dopants, and lithium transport in the LiFePO₄ olivine-type battery material. 17(20), 5085-5092.
- Yanwen, T., Xiaoxue, K., Liying, L., Chaqing, X., & Tao, Q. J. J. o. R. E. (2008). Research on cathode material of Li-ion battery by yttrium doping. 26(2), 279-283.
- Zhao, X., Tang, X., Zhang, L., Zhao, M., & Zhai, J. J. E. a. (2010). Effects of neodymium aliovalent substitution on the structure and electrochemical performance of LiFePO₄. 55(20), 5899-5904.
- Herrera, F., Fuenzalida, F., Marquez, P., & Gautier, J. J. M. C. (2017). Improvement of the electrochemical performance of LiFePO₄ cathode by Y-doping. 7(3), 515-522.
- Krishnan, S. G., Ab Rahim, M. H., Jose, R. J. J. o. A., & Compounds. (2016). Synthesis and characterization of MnCo₂O₄ cuboidal microcrystals as a high performance pseudo capacitor electrode. 656, 707-713

