

# سنتز فیلم‌های نازک $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ روی گرافیت و مطالعه ساختار بلوری، شکل‌شناسی و ویژگی‌های الکتروشیمیایی آن به عنوان کاتد در باتری‌های قابل شارژ لیتیومی

روح‌اله جمشیدی‌راد

تهران، دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده علوم پایه، بخش شیمی

مه‌دی قائمی\*<sup>+</sup>

گرگان، دانشگاه گلستان، دانشکده علوم، بخش شیمی

حمیدرضا حقیقت پژوه

تهران، شرکت مهر پتروکیمیا، صنایع پستی ۱۹۳۹۵۶۴۵۹

**چکیده:** اسپینل اکسید منگنز لیتیومی ( $\text{Li}_x\text{MnO}_2$ ) با  $x=0/3$  و  $0/4$  به وسیله الکتروشیمیایی به صورت لایه نازکی روی گرافیت به عنوان سوپسترا سنتز شد. در این روش ابتدا  $\text{MnO}_2$  به وسیله برق کافت روی گرافیت سنتز شد و سپس داخل سازی  $\text{Li}$  به  $\text{MnO}_2$  به روش برق کافت معکوس صورت گرفت و سپس تا دمای  $650^\circ\text{C}$  در مدت زمان ۲۰ دقیقه در معرض عملیات حرارتی قرار گرفت. برای بررسی تبلور ذره‌های سنتز شده از XRD استفاده شد و برای درک بهتر ارتباط خواص الکتروشیمیایی و شکل‌شناسی آنها، تصویرهای SEM از نمونه‌های متفاوت تهیه شد. ویژگی‌های الکتروشیمیایی  $\text{Li}_x\text{MnO}_2$  سنتز شده و فرایند ورود و خروج لیتیم از ساختار آن، به وسیله کارایی کاتدی آن هنگام شارژ - دشارژ و همچنین به وسیله آزمایش‌های ولتامتری چرخه‌ای (CV) در محلول ۱ مولار  $\text{LiClO}_4$  در حلال EC:DMC به نسبت حجمی ۱:۱، مورد بررسی قرار گرفت. نتیجه‌ها نشان دادند که فیلم نازک کاتدی سنتز شده روی گرافیت به وسیله فوق، می‌تواند به صورت مستقیم در کاتد باتری و بدون استفاده از افزودنی‌های دوده و بایندر استفاده شود.

**واژه‌های کلیدی:** منگنز دی‌اکسید، باتری، کاتد، گرافیت، لیتیم، مورفولوژی، شارژ و دشارژ.

**KEY WORDS:** Manganese oxide, Battery, Cathode, Graphite, Lithium, Morphology, Charge and discharge.

## مقدمه

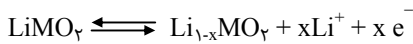
به دو دسته‌ی نوع اول و نوع دوم تقسیم‌بندی می‌شوند. باتری‌های نوع اول غیر قابل شارژ و باتری‌های نوع دوم قابل شارژ هستند.

عمل یک باتری، تبدیل انرژی شیمیایی به انرژی الکتریکی و برعکس بوده و شامل آند، کاتد و الکترولیت می‌شود. باتری‌ها در کل

\*E-mail: Ghaemi\_m@gau.ac.ir

\*عهده دار مکاتبات

ساختاری در طول ورود و خروج اتم‌ها در واکنش‌های الکتروشیمیایی سبب انتخاب این ماده به عنوان کاتد در باتری‌ها شد [۲].



در دهه‌های اخیر اکسیدهای منگنز لیتیومی ( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ) به علت قیمت کم‌تر نسبت به  $\text{LiNiO}_2$  و  $\text{LiCoO}_2$  به شدت در صنعت باتری‌های قابل شارژ به عنوان ماده فعال کاتدی مورد توجه واقع شده‌اند. در مقایسه با  $\text{LiCoO}_2$  و  $\text{LiCoO}_2$  لایه‌ای، اسپینل  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  به علت ساختار سه بعدی‌اش اجازه ورود و خروج الکتروشیمیایی یون‌های  $\text{Li}^+$  را در ولتاژ حدود ۴ ولت نسبت به  $\text{Li}^+/\text{Li}$  می‌دهد [۳].

افزون بر ساختار سه بعدی، ظرفیت نظری بالا (۱۴۸ mAh/g)، قیمت کم‌تر، پایداری بالاتر و سمیت کم‌تر، که یک عامل مهم در محیط زیست محسوب می‌شود، و همچنین تهیه آسان آنها [۴] از مزایای دیگر  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  است. به هر حال با وجود این مزایا، ظرفیت دشارژ پایین آن در مقایسه با اکسیدهای لایه‌ای، خاصیت چرخه‌ای ضعیف و دشارژ خودبه‌خود، به‌ویژه در دمای بالای  $60^\circ\text{C}$  کاربرد اسپینل‌های  $\text{Li-Mn-O}$  را در باتری‌های لیتیومی محدود ساخته است [۵]. در واقع عامل اصلی این رفتار، ناپایداری فاز فعال است و علت این ناپایداری می‌تواند عامل‌هایی مثل حل شدن آهسته ماده کاتدی در الکتrolیت، میزان بالای تغییرات حجم نسبی در طول سیکل‌های شارژ و دشارژ و اثر تغییر یانگ - تلر<sup>(۲)</sup> در الکترودهای به شدت دشارژ شده باشد [۶ و ۷].

کنترل سیستماتیک ریزساختار این فیلم‌ها نه تنها از نقطه نظر فنی، بلکه از نظر فهم رفتار الکترودها بسیار لازم است. زیرا این الکترودها نسبت به ترکیب، ساختار، استوکیومتری و شکل‌شناسی بسیار حساس هستند [۸ و ۹]. بنابراین یک راه حل برای بررسی و مطالعه این خواص الکترودها، استفاده از این مواد به شکل فیلم نازک<sup>(۳)</sup> است. زیرا فیلم نازک کاتدی، دارای افزودنی‌هایی مثل بایندر (اغلب PTFE) و مواد هادی (گرافیت) نیست [۱۰].

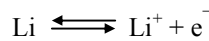
نقش الکتrolیت ایجاد محیطی برای انتقال یون بین یک جفت الکتروود است. در یک باتری، طبیعت شیمیایی الکترودهای مثبت و منفی، میزان انرژی خروجی و الکتrolیت در بیشتر مواقع با کنترل سرعت جریان مواد در باتری، میزان سرعت آزاد شدن انرژی را تعیین می‌کند. الکتrolیت از انحلال یک حل شونده در حلال به دست می‌آید و ویژگی هر کدام از این اجزاء در خاصیت

در دسته‌ای از باتری‌های نوع دوم، جابه‌جایی لیتیم بین آند و کاتد سبب شارژ و دشارژ باتری می‌شود که به این دسته از باتری‌ها، باتری‌های لیتیومی اطلاق می‌شود. سرعت رشد صنایع باتری‌های لیتیومی در حال حاضر رو به افزایش است و بزرگ‌ترین بخش صنایع باتری‌های سبک و قابل حمل را تشکیل می‌دهند و در واقع این باتری‌ها منبع انرژی در کامپیوترها، تلفن، دوربین عکاسی، موبایل و ... هستند.

آند، در باتری‌های لیتیومی منبع یون‌های لیتیم و کاتد بستری برای پذیرش یون‌های لیتیم است. الکتrolیت هم، تأمین کننده یون و جداکننده الکترودهاست. پتانسیل سلول از اختلاف میان پتانسیل شیمیایی لیتیم در آند و کاتد حاصل می‌شود:

$$\Delta G = -\Delta E.F$$

یون‌های لیتیم در طول الکتrolیت حرکت می‌کنند، درحالی که الکترون‌های حاصل از واکنش برگشت‌پذیر زیر به وسیله‌ی یک مدار خارجی هدایت شده و این حرکت آنها در مدار سبب انجام کار می‌شود:



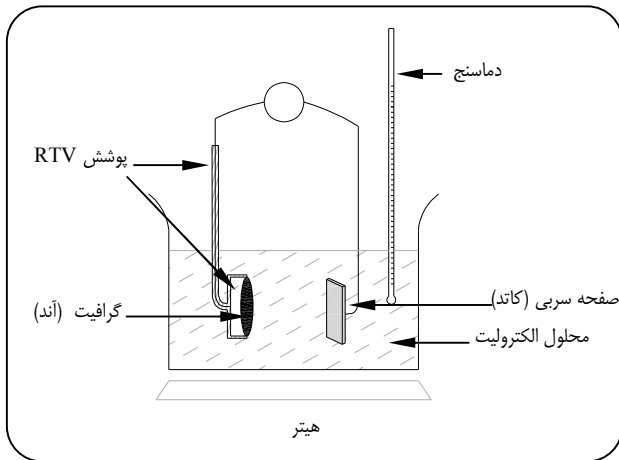
بنابراین، الکترودها باید توانایی جریان هم یون‌های لیتیم و هم الکترون‌ها را داشته باشند. به عبارت دیگر الکترودها باید هدایت یونی و الکترونی خوبی داشته باشند. چنان‌که مشخص شده است بسیاری از مواد که از نظر الکتروشیمیایی فعال هستند، رسانایی یونی خوبی ندارند و به آنها باید برخی از مواد هادی الکترونی از قبیل گرافیت و مواد حجم‌دهنده و متخلخل مانند دوده افزوده شده و برای ثبات فیزیکی مخلوط مواد فعال الکتروشیمیایی و دوده، از یک بایندر (به طور معمول PTFE<sup>(۱)</sup>) نیز استفاده شود. در این موردها واکنش الکتروشیمیایی تنها در نقاطی که ماده فعال، هادی الکترون و الکتrolیت به هم می‌رسند، انجام می‌گیرد. بنابراین، بیشتر الکترودها دارای ترکیب‌های متخلخل پیچیده‌ای می‌باشند.

اکسیدهای فلزهای واسطه لیتیومی ( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ) از قبیل  $\text{LiCoO}_2$ ،  $\text{LiNiO}_2$  و  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  به خاطر کاربردهای صنعتی آنها به ویژه در باتری‌های قابل شارژ لیتیومی، به طور خاص مورد توجه قرار گرفته‌اند [۱]. این مواد در باتری‌ها به عنوان کاتد به کار برده می‌شوند به طوری که  $\text{Li}$  در طول فرایند شارژ و دشارژ باتری به طور متناوب از ساختار کاتد خارج شده و بازگردانده می‌شوند. پارامترهایی چون پتانسیل مثبت بالا، جرم مولکولی پایین و پایداری

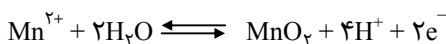
(۱) Poly tetra flour ethylene

(۲) Yang-Teller

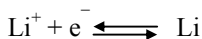
(۳) Thin film

شکل ۱- شمای سنتز  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  روی گرافیت.

$\text{LiOH.H}_2\text{O}$  ساخت شرکت Merck است. ابتدا روی سطح گرافیت که به عنوان سوبسترا<sup>(۳)</sup> است،  $\text{MnO}_2$  به وسیله‌ی برق کافت به‌طور آندی سنتز شد و سپس Li به وسیله‌ی برق کافت معکوس رسوب داده شد و در مرحله آخر برای تشکیل اسپینل، گرافیت به‌همراه مواد سنتز شده تا دمای  $650^\circ\text{C}$  حرارت داده شد. انتخاب این دما با توجه به منابع [۱۲] و [۱۳] است (شکل ۱). اکسایش  $\text{Mn}^{2+}$  به  $\text{MnO}_2$  به وسیله‌ی واکنش زیر صورت می‌گیرد:



کاهش در کاتد به وسیله‌ی فرمول زیر صورت می‌گیرد:



میزان لیتیم کاهش داده شده با توجه به مقدار  $\text{MnO}_2$  سنتز شده و نسبت Li/Mn مورد نظر متفاوت است. در این مقاله چون قصد براین است که نسبت‌های استوکیومتری Li/Mn برابر  $0/3$ ،  $0/4$  و  $0/5$  باشد و خواص الکتروشیمیایی آنها مورد بررسی قرار گیرد، در نتیجه سه نوع محاسبه برای آن انجام شده و زمان‌های مورد نظر برای سنتز با شدت جریان‌های ۱ mA محاسبه شده است. همچنین برای تعیین دقیق نسبت Li/Mn از فن ICP<sup>(۴)</sup> استفاده شد.

### ویژگی‌های XRD و SEM<sup>(۵)</sup> نمونه‌ها

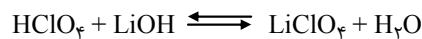
از روش X-Ray به خوبی برای تعیین ساختار مواد بلورین استفاده می‌شود. آزمایش پراش پرتو X با دستگاه Philips ۳۷۱۰

الکترولیت نهایی تاثیر مستقیم دارد. چنان‌که در پیش هم اشاره شد، الکترولیت یکی از اجزای اصلی در باتری‌ها بوده و نوع و خاصیت آن می‌تواند روی عملکرد یک باتری تاثیر بسیار مهمی داشته باشد [۱۱].

### بخش تجربی

#### سنتز $\text{LiClO}_4$ و تهیه الکترولیت

نمک لیتیم پرکلرات، مطابق واکنش زیر، از خنثی سازی پرکلریک اسید و لیتیم هیدروکسید تهیه شد:



از آنجایی که این واکنش به شدت گرمازا است، واکنش درون ظرف یخ انجام شده و اسید به صورت قطره قطره به  $\text{LiOH}$  اضافه می‌شود. پس از اتمام واکنش، ظرف واکنش به مدت ۲۴ ساعت در دمای محیط قرار داده شده تا آب آن تبخیر شود و بلورهای نمک شش آبه ( $\text{LiClO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) شکل گیرند. برای به دست آوردن نمک لیتیم پرکلرات بدون آب، تبخیر این بلورها تحت شرایط خلاء ( $\sim 20 \text{ mbar}$ ) و به‌صورت پلکانی در زمان و دماهای ۲ ساعت  $100^\circ\text{C}$ ، ۲ ساعت  $120^\circ\text{C}$ ، ۲ ساعت  $140^\circ\text{C}$ ، ۲ ساعت  $160^\circ\text{C}$  و ۳ ساعت  $180^\circ\text{C}$  انجام شده تا آب از ساختار بلورها به طور کامل خارج شود. در مسیر حرکت خروج آب نیز از دی فسفر پنتا اکسید ( $\text{P}_2\text{O}_5$ ) که یک جاذب الرطوبه بسیار قوی است استفاده شد. با توجه به حلال‌ها و ماده حل‌شونده سه نوع الکترولیت تهیه شد:

- محلول ۱ مولار  $\text{LiClO}_4$  در PC<sup>(۱)</sup> (E۱).

- محلول ۱ مولار  $\text{LiClO}_4$  در EC:DMC<sup>(۲)</sup> به نسبت حجمی ۱:۱ (E۲).

- محلول ۱ مولار  $\text{LiClO}_4$  در EC:DMC:PC به نسبت حجمی ۱:۱:۱ (E۳).

#### سنتز $\text{Li}_x\text{MnO}_2$ روی گرافیت

اسپینل  $\text{Li}_x\text{MnO}_2$  ( $x=0/3$  و  $0/4$ ،  $0/5$ ) به صورت یک فیلم نازک بر روی گرافیت به وسیله‌ی رسوب الکتروشیمیایی سنتز می‌شود. مواد مورد نیاز برای سنتز،  $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  صنعتی و

(۱) Propylene carbonate

(۲) Ethylene carbonate: Di Methyl Carbonate

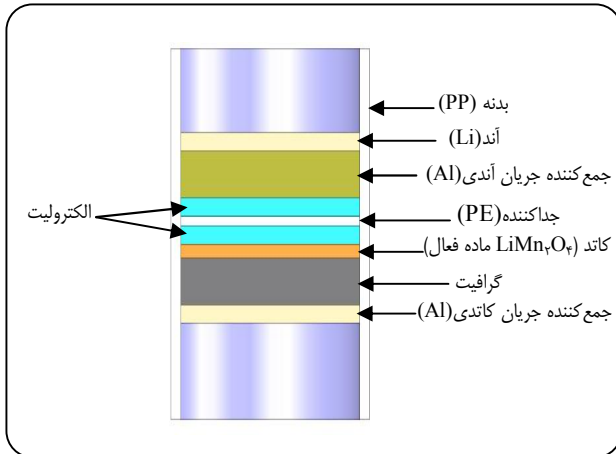
(۳) Substrate

(۴) Inductively coupled plasma

(۵) Scanning electron microscopy

جدول ۱- نتیجه‌های ICP برای سه نمونه.

مقدار نظری	Li/Mn		
	۰/۳	۰/۴	۰/۵
مقدار واقعی	۰/۲۷	۰/۳۵	۰/۴۶



شکل ۲- نمایی از نمونه باتری همراه با محتویات درون آن.

به هر حال خطاهای انسانی و دستگاهی سبب شده مقدارهای حاصل از آزمایش با آنچه که محاسب‌ها نشان می‌دهد، متفاوت باشد. از این پس نمونه‌ها با مقادیر واقعی‌شان ذکر می‌شوند.

### تعیین زمان بهینه انجام عملیات حرارتی

نتیجه‌های حاصل از آزمایش‌های اولیه باتری‌ها، نشان دهنده رفتار بهتر ترکیب  $\text{Li}_{1.46}\text{MnO}_4$  بود. دلیل آن می‌تواند مربوط به مقدار لیتیم بیشتر این ترکیب نسبت به ترکیب‌های دیگر باشد. بنابراین برای تعیین زمان بهینه حرارت دهی از این ترکیب  $(\text{Li}/\text{Mn}=0.46)$  استفاده شد. شکل‌های ۳-الف، ۳-ب و ۳-ج مربوط به نمونه‌هایی است که در آن فیلم کاتدی برای سنتز در زمان‌های متفاوت ۵، ۸، ۱۰، ۱۵، ۲۰ و ۳۰ دقیقه در معرض عملیات حرارتی ( $650^\circ\text{C}$ ) قرار گرفته و نمودارهای ولتاژ - زمان، ظرفیت نمونه‌ها در سیکل‌های متوالی و مقایسه ظرفیت تجمعی آنها نشان داده شده است. با توجه به داده‌ها و شکل نمودارها، مشخص است که نمونه  $0.46-20$  بهترین نتیجه‌ها را در باتری داشته است و در نتیجه زمان بهینه حرارت دهی برای سنتز ۲۰ دقیقه است.

تحت ولتاژ ۴۰ KV و جریان ۳۰ mA انجام شد. در تمام آزمایش‌ها از پرتو  $\text{CuK}\alpha$  X با طول موج  $\lambda=1.54056 \text{ \AA}$  استفاده شد. نرخ روبش ۱، اندازه گام  $0.05^\circ$  و محدوده روبش بین  $10^\circ$  تا  $80^\circ$  درجه انتخاب شد.

برای درک بهتر ارتباط ویژگی‌های الکتروشیمیایی و ساختار بلوری نمونه‌های سنتز شده، تصویرهای SEM از نمونه‌های متفاوت تهیه شد. برای تصویربرداری SEM، نمونه‌های سنتز شده روی گرافیت به طور مستقیم به وسیله چسب نقره روی پایه‌های ویژه قرار گرفته و به دلیل نارسا بودن  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  فیلم نازکی از طلا در شرایط خلأ روی نمونه‌ها نشانداده شد. ضخامت این فیلم حدود ۱۰ نانومتر است. تصویرها به وسیله دستگاه Philips XL ۳۰ تهیه شده است.

### رفتار الکتروشیمیایی

برای بررسی ویژگی‌های الکتروشیمیایی اسپینل‌های  $\text{Li}_x\text{MnO}_4$  سنتز شده روی گرافیت، از آنها باتری‌هایی ساخته و ظرفیت دشارژ آنها با هم مقایسه شد (شکل ۲). این مواد در باتری‌ها به عنوان کاتد به کار برده می‌شوند. آند باتری‌ها فلز لیتیم و از محلول ۱ مولار  $\text{LiClO}_4$  در EC:DMC به نسبت حجمی ۱:۱ به عنوان الکترولیت استفاده گردید. جداکننده الکترودها نیز در این باتری‌ها یک لایه پلی اتیلنی بود.

باتری‌ها در گستره‌ی ولتاژی  $4.3-2.5 \text{ V}$  و با شدت جریان  $0.1 \text{ mA}$  به ازای  $1 \text{ cm}^2$  از سطح کاتد، شارژ و دشارژ شدند. رفتار جای‌گیری و خروج لیتیم از شبکه اسپینل فیلم کاتدی به وسیله‌ی آزمایش‌های ولتامتری چرخه‌ای<sup>(۱)</sup> (CV) مطالعه شد. برای آزمایش CV، یک پیل الکتروشیمیایی سه الکترودی ساخته و اندازه‌گیری در گستره‌ی ۴V انجام شد.

### نتیجه‌ها و بحث

#### نتیجه‌های آزمایش ICP (اسپکتروسکوپی پلاسمای جفت شده القایی)

آزمایش به وسیله‌ی دستگاه ICP-OES مدل Varian Vista-PRO با نیولایز V-groove و دتکتور CCD انجام و مقدار عنصرهای Li و Mn در نمونه مشخص شد که جدول ۱ نتیجه‌ها برای سه نمونه مورد نظر را نشان می‌دهد.

(۱) Cyclic voltammetry

### تعیین الکترولیت مناسب

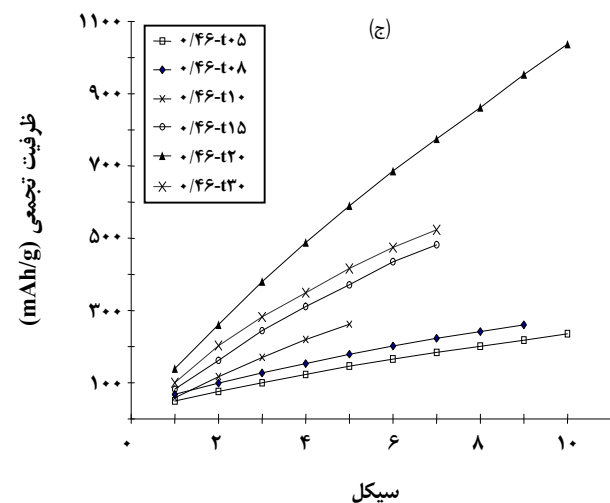
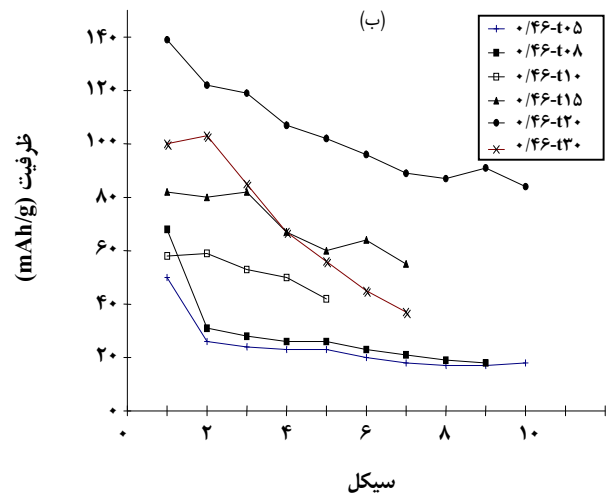
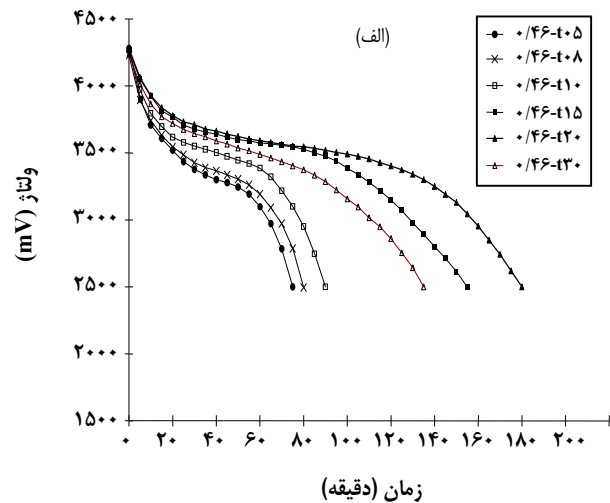
از هر سه نوع الکترولیت تهیه شده به همراه ترکیب  $\text{Li}_{1-x}\text{MnO}_4$  به عنوان کاتد، باتری ساخته شد و ظرفیت‌های حاصل از آنها با هم مقایسه شد. شکل‌های ۴-الف و ۴-ب به ترتیب ظرفیت و ظرفیت تجمعی باتری‌های ساخته شده از این سه نوع الکترولیت را نشان می‌دهد.

به هر حال به نظر می‌رسد در مخلوط EC با DMC (یا کربنات خطی دیگر مثل PC) ویژگی‌های منحصر به فرد هر یک از حلال‌ها، سهم مهمی در خاصیت مخلوط نهایی دارد. برای مثال در مخلوط EC با DMC، پایداری آندی بالای EC روی سطح کاتد، قدرت حلالیت بالای EC برای نمک‌های لیتیومی و ویسکوزیته‌ی پایین DMC برای افزایش رسانایی یونی، همگی به چشم می‌خورند [۱۴]. چنانکه داده‌ها نشان می‌دهد، ظرفیت‌های حاصل از باتری ساخته شده با الکترولیت PC، نسبت به دو الکترولیت دیگر کم‌تر است.

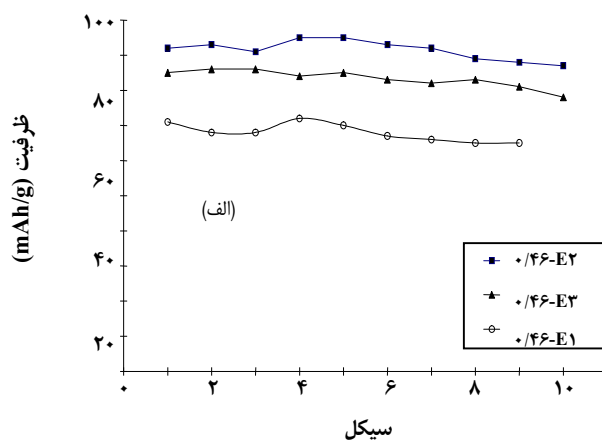
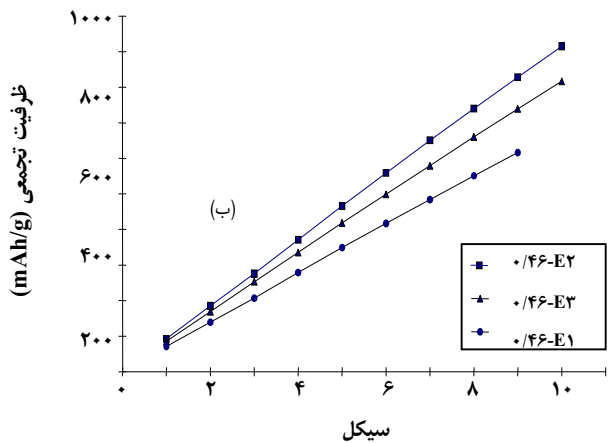
با توجه به نتیجه‌های حاصل، برای ساخت باتری برای بررسی ویژگی‌های الکتروشیمیایی فیلم کاتدی سنتز شده  $\text{Li}_x\text{MnO}_4$  روی گرافیت از الکترولیت شماره ۲ (محلول ۱ مولار  $\text{LiClO}_4$  در EC:DMC به نسبت حجمی ۱:۱) استفاده شد.

### نتیجه‌های آزمایش XRD (پراش X-Ray)

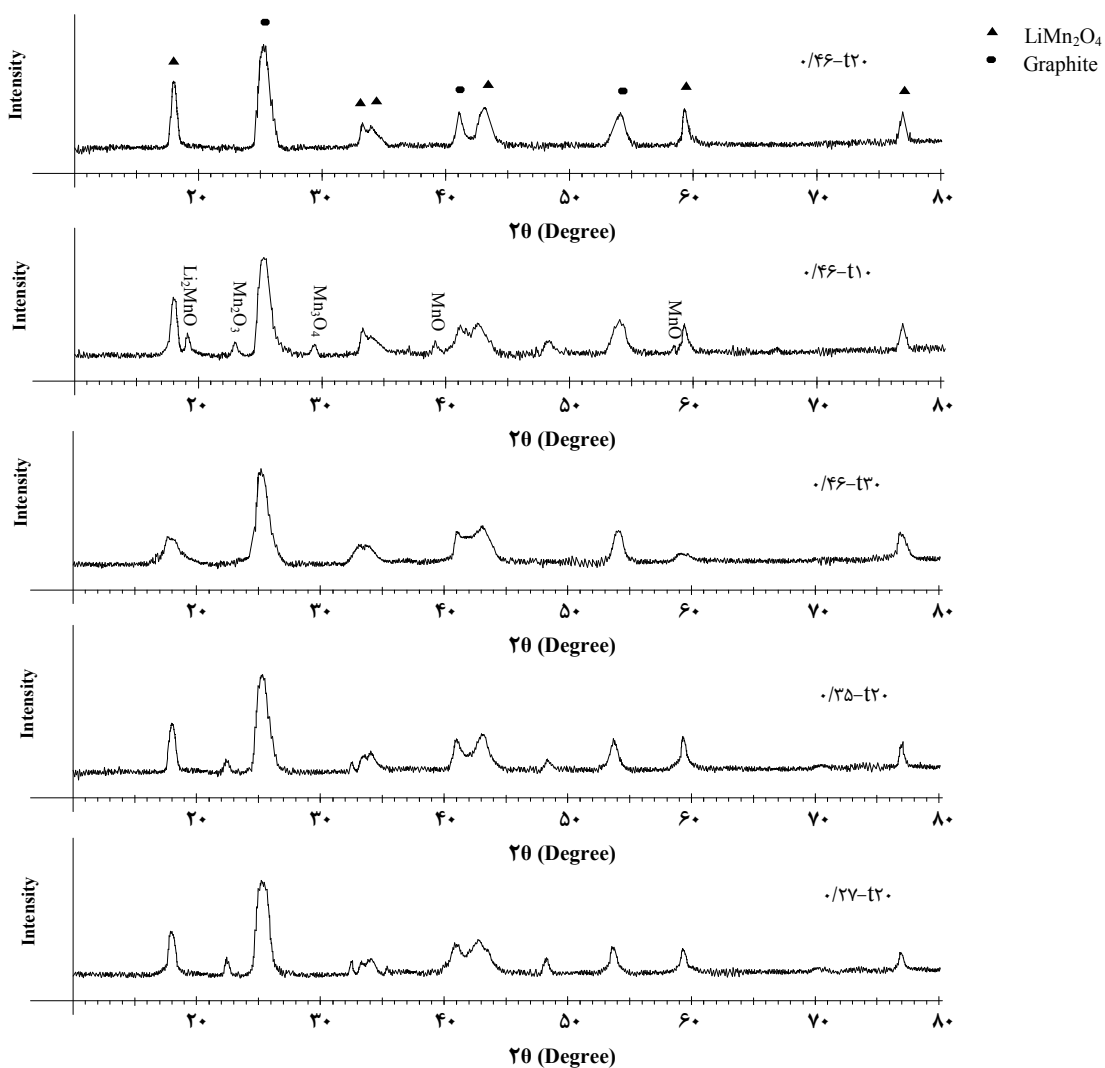
برای بررسی مورفولوژی و تبلور ذره‌ها سنتز شده طیف‌های پنج نمونه ۰/۴۶-۱۰، ۰/۴۶-۱۲۰، ۰/۴۶-۱۳۰، ۰/۳۵-۱۲۰ و ۰/۲۷-۱۲۰ مورد بررسی قرار گرفت (شکل ۵). چون نمونه‌ها روی گرافیت سنتز شده‌اند، با توجه به مقاله‌های [۱۷-۱۵] پیک‌های مربوط به گرافیت تمیز داده شده و پیک‌های مربوط به ماده اصلی  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  و یا ناخالصی‌ها مشخص شد [۲۲-۱۸]. شکل ۵ نتیجه‌های XRD این پنج نمونه را نشان می‌دهد. به نظر می‌رسد در دو نمونه با نسبت‌های Li/Mn ۰/۲۷ و ۰/۳۵ به دلیل کمبود لیتیم، ناخالصی  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  مشاهده شده و در نمونه ۰/۴۶-۱۰ که زمان حرارت‌دهی کم‌تر از حد بهینه بوده، ناخالصی‌های دیگری نیز مشاهده می‌شود که می‌تواند مربوط به نمونه‌های  $\text{Li}_x\text{MnO}_4$  و یا ترکیب‌های دیگر منگنز و لیتیم باشد که به دلیل زمان کم حرارت‌دهی، هنوز فرصت تشکیل اسپینل را پیدا نکرده‌اند. همچنین در نمونه‌ی ۰/۴۶-۱۳۰ با این که ناخالصی‌ها آنچنان مشهود نیستند، اما پیک‌های مشاهده شده دارای پهنای بیشتری هستند که این مورد می‌تواند به دلیل افزایش نقص بلوری و کاهش درجه بلوری



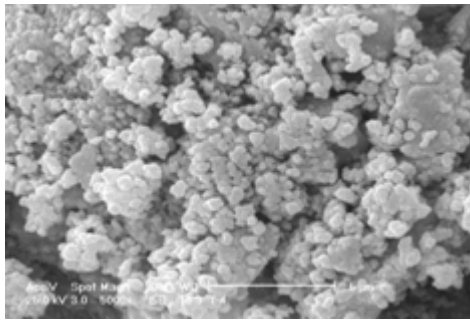
شکل ۳- نمودار ولتاژ - زمان (الف)، ظرفیت نمونه‌ها (ب) و ظرفیت تجمعی آنها (ج).



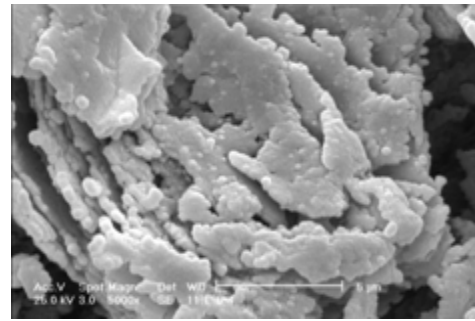
شکل ۴- مقایسه ظرفیت (الف) و ظرفیت تجمعی (ب) باتری‌های ساخته شده از سه نوع الکترولیت.



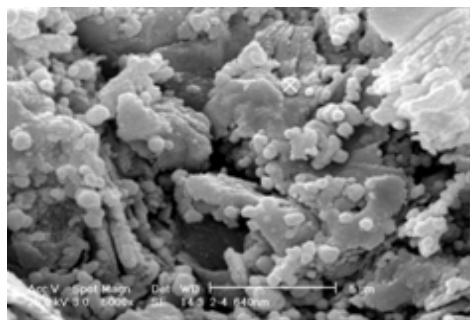
شکل ۵ - نتیجه‌های XRD نمونه‌های سنتز شده روی گرافیت در دمای ۶۵۰ °C و در زمان‌های متفاوت.



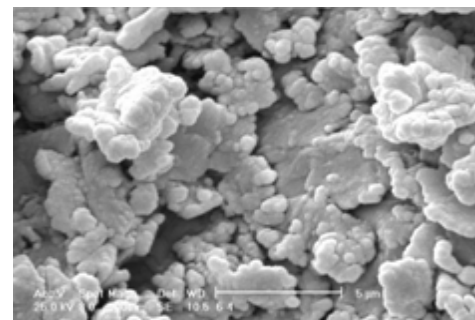
۰/۴۶-۲۰



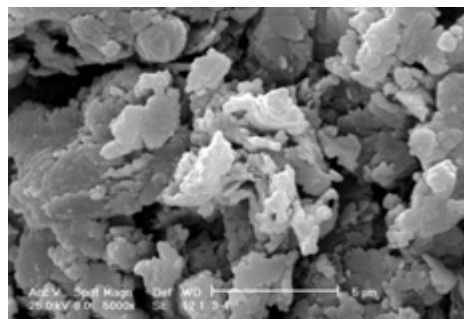
۰/۴۶-۱۰



۰/۴۶-۳۰



۰/۳۵-۲۰



۰/۲۷-۲۰

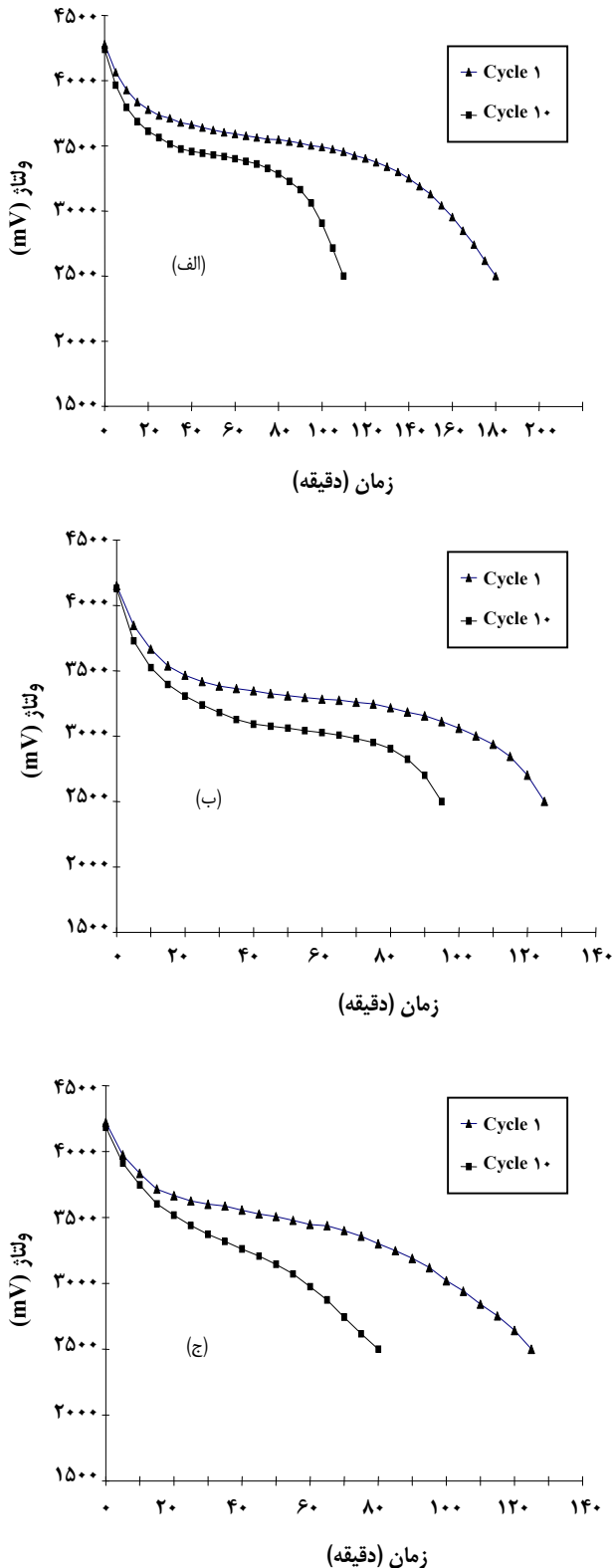
شکل ۶- تصویرهای SEM نمونه‌های سنتز شده روی گرافیت در دمای  $65 \pm 0^\circ\text{C}$  و در زمان‌های متفاوت با بزرگ‌نمایی  $5000\times$ .

نمونه  $0/46-20$  که نمونه بهینه می‌باشد، ذره‌های به نسبت کوچک (قطر ذره‌ها  $\sim 1 \mu\text{m}$ ) و توزیع آن به صورت یکنواخت است و همچنین ساختار آن به طور کامل کروی و غیر متراکم است [۲۳]. اما در نمونه‌های دیگر، از نسبت  $0/35 \text{ Li/Mn}$  به  $0/27$  اندازه و تراکم ذره‌ها در حال افزایش است و همچنین توزیع ذره‌ها از نظر اندازه ناهمگن و غیریکنواخت است که تمام این موارد بر کارکرد الکتروشیمیایی این ذره‌ها به عنوان کاتد در باتری‌های لیتیومی، تاثیر منفی خواهد گذاشت. نمونه‌هایی که دارای ناخالصی‌هایی مثل  $\text{Mn}_2\text{O}_4$ ،  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  و یا  $\text{MnO}$  هستند،

بلورها باشد. در نمونه  $0/46-20$  که بهترین نمونه است، پیک‌ها به تقریب تیز و خط زمینه عاری از ناخالصی است.

### بررسی مورفولوژی و ویژگی‌های سطحی نمونه‌های $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ سنتز شده به وسیله SEM

شکل ۶ تصویرهای نمونه‌های متفاوت را با بزرگ‌نمایی  $5000\times$  نشان می‌دهد. با دقت در تصاویر مشاهده می‌شود که نوع و اندازه ذره‌ها با هم متفاوت است. همچنین توزیع ذره‌ها از لحاظ اندازه و تراکم آنها نیز با هم فرق می‌کند. آنچه مشهود است برای



شکل ۷- نمودار ولتاژ - زمان نمونه‌های سنتز شده با نسبت Li/Mn متفاوت (الف - ج) با شدت جریان کاتدی ۰/۱ mA/cm.

در تصویرهای SEM به صورت ذره‌های غیریکنواخت قابل تشخیص هستند [۲۴]. برای دستیابی به ظرفیت بیشتر از باتری، داشتن سطح ویژه بالا بسیار مهم است. به طوری که هرچه ذره‌های تشکیل شده ریزتر و یکنواخت‌تر باشد، سطح ویژه بزرگ‌تر بوده و نفوذ و انتقال راحت‌تر انجام می‌شود. برای عملکرد بهتر باتری‌ها مورفولوژی نمونه ۰/۴۶-۲۰ (نمونه بهینه) با ذره‌های ریز و غیرمتراکم، سبب افزایش سطح ویژه و امکان انتقال الکترولیت شده و به عبارت دیگر سطح قابل دسترس از نظر الکتروشیمیایی بهتر است.

### بررسی ویژگی‌های الکتروشیمیایی

شکل ۷ مربوط به نمودار ولتاژ - زمان سه نمونه ۰/۲۷-۲۰، ۰/۳۵-۲۰ و ۰/۴۶-۲۰ است. شکل ۸ منحنی تغییر ظرفیت الکتریکی باتری‌ها را در سیکل‌های متوالی و شکل ۹ ظرفیت تجمعی آنها را نشان می‌دهد. با بررسی داده‌های حاصله، نمونه ۰/۴۶-۲۰ دارای بهترین نتیجه‌هاست. شکل ۱۰ ولتامتری چرخه‌ای فیلم‌های ۰/۲۷-۲۰، ۰/۳۵-۲۰ و ۰/۴۶-۲۰ را نشان می‌دهد. در هر سه نمونه، پیک‌های شارژ و دشارژ مطابق با فرایند اکسایش و کاهش مشخص است. ظاهر متقارن پیک‌های CV حکایت از برگشت‌پذیری فرایند ورود و خروج لیتیم دارد. در طول فرایند شارژ و دشارژ، در ولتامتری چرخه‌ای، ظاهر پیک‌های دوتایی از مشخصه‌های این ماده است و نشان می‌دهد که در پیک اولی (از هر کدام فرایند شارژ/ دشارژ) خروج و انتقال نیمی از یون‌های لیتیم رخ داده و در پیک دومی (از هر کدام فرایند شارژ/ دشارژ) خروج و انتقال نیم دیگر یون‌های لیتیم اتفاق می‌افتد [۱۲]. از این رو پیک‌های اکسایش-کاهش همه نمونه‌ها به تقریب در ولتاژهای مشابه وجود دارند، اما آنچه حایز اهمیت است شدت این پیک‌هاست. نمونه ۰/۴۶-۲۰ ماکسیمم شدت پیک را در CV داراست و این به دلیل بهبود در فرایند ورود و خروج یون لیتیم در کاتد بوده که ناشی از پایداری بالای ساختار کاتد است. نکته قابل توجه دیگری که از شکل ۱۰ می‌توان دریافت، افزایش خصلت برگشت‌پذیری یا بهبود رفتار چرخه‌ای از نمونه ۰/۲۷-۲۰ به ۰/۴۶-۲۰ است. در واقع هنگامی که سطح زیر نمودار  $i/v$  برای قسمت آندی و کاتدی به هم نزدیک باشند، ضریب کلمبیک  $Q_c/Q_a$ <sup>(۱)</sup> به عدد واحد نزدیک‌تر می‌شود و این شاهد خوبی برای بررسی ویژگی برگشت‌پذیری فرایند ورود و خروج یون لیتیم است [۲۵].

(1) Coulombic efficiency



جدول ۲- ضریب کلمبیک سه نمونه سنتز شده.

نمونه	۰/۲۷-۱۲۰	۰/۳۵-۱۲۰	۰/۴۶-۱۲۰
ضریب کلمبیک $Q_c/Q_a$	%۶۰	%۷۳	%۹۱

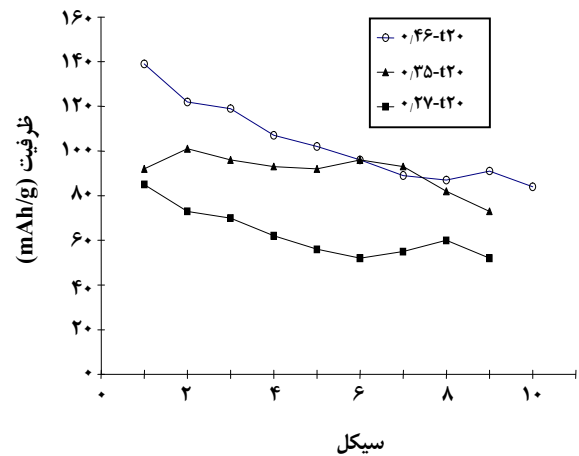
جدول ۲ ضریب کلمبیک را برای هر سه نمونه نشان می‌دهد. درحالی که سطح زیر نمودار  $i/v$  قسمت کاتدی نمونه ۰/۲۷-۱۲۰ کم‌تر از آن برای قسمت آندی است، این تفاوت به ترتیب برای نمونه‌های ۰/۳۵-۱۲۰ و ۰/۴۶-۱۲۰ کم‌تر می‌شود که این نمایان‌گر بهبود رفتار چرخه‌ای است.

### نتیجه‌گیری نهایی

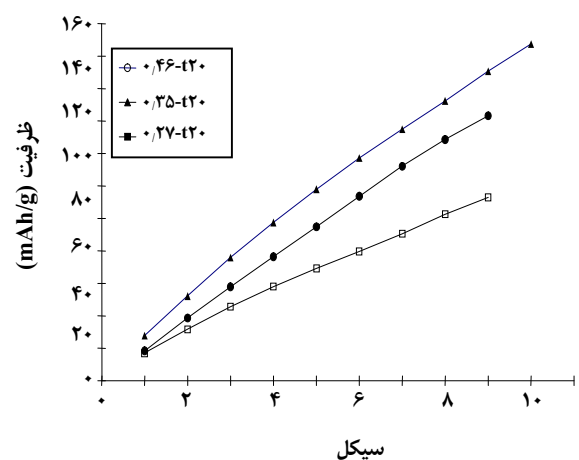
استوکیومتری، ساختار بلوری و شکل‌شناسی مواد فعال، اهمیت اساسی در خواص الکتروشیمیایی آنها دارند. در واقع این فاکتورها به طور کامل به روش سنتز این مواد وابسته است.  $\text{Li}_x\text{MnO}_y$  به شکل فیلم نازک روی گرافیت سنتز شد. زمان بهینه برای انجام عملیات حرارتی در دمای  $50^\circ\text{C}$ ،  $20$  دقیقه و  $\text{Li/Mn}=0/46$  دارای بهترین نتیجه‌ها در آزمایش‌های شارژ - دشارژ و ولتامتری چرخه‌ای بوده است. همچنین نوع حلال مورد استفاده در الکترولیت نیز روی کارایی باتری‌های ساخته شده از مواد فعال سنتز شده، موثر است. EC از نقطه نظر کاهش دمای ذوب و DMC از نقطه نظر کاهش ویسکوزیته که سبب افزایش رسانایی یونی می‌شود، به عنوان حلال، بسیار مفید هستند و باتری‌های ساخته شده از آنها بهترین نتیجه‌ها را نشان دادند.

آنچه از نتیجه‌های XRD حاصل شد، نمونه ۰/۴۶-۱۲۰ دارای ذراتی با کریستالیت بالا و عاری از ناخالصی بوده است و تصویر SEM این نمونه، ذره‌های ریز و یکنواخت اسپینل  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  با خلل و فرج بیشتری را نشان داد که این مورفولوژی سبب افزایش سطح ویژه ماده سنتزی شده و در نتیجه نفوذ و انتقال لیتیم راحت‌تر انجام می‌گیرد.

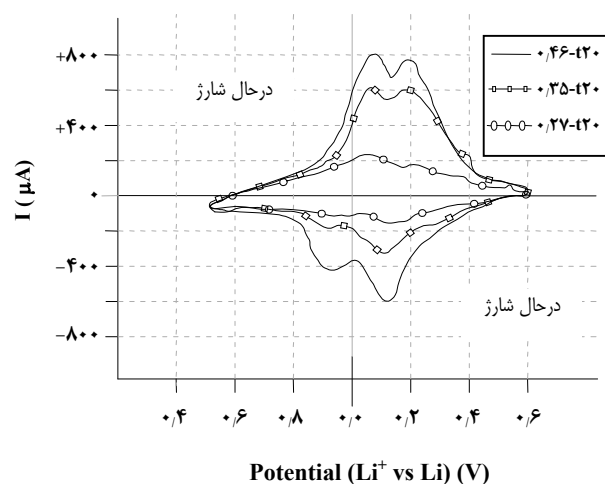
از جمله مزایای سنتز فیلم نازک کاتدی به این روش، استفاده مستقیم از آن به عنوان کاتد باتری بدون استفاده از دوده و بایندر به عنوان افزودنی است. زیرا این مواد افزودنی می‌تواند در نتیجه‌های آزمایش‌ها موثر باشد. همچنین مزیت دیگر آن است که گرافیت (سوبسترا) می‌تواند به عنوان یک منبع الکترولیت در طول فرایند شارژ - دشارژ عمل کند.



شکل ۸ - تغییر ظرفیت الکتریکی باتری‌ها در سیکل‌های متوالی.



شکل ۹- تغییر ظرفیت تجمعی باتری‌ها.

شکل ۱۰- ولتامتری چرخه‌ای (CV) نمونه‌های سنتز شده با نسبت  $\text{Li/Mn}$  متفاوت.

تاریخ دریافت: ۱۵/۱۰/۱۱ ؛ تاریخ پذیرش: ۱۶/۷/۳۰

## مراجع

- [1] Ohzuku, T., "Lithium Batteries, New Materials, Developments and Perspectives", Amsterdam Pistoia, G. (Ed.), p. 239 (1993).
- [2] Hewston, T. A., Chamberland, L., *J. Phys. Chem. Solids*, **48**, 97 (1987).
- [3] Thackerary, M.M., Johnson, P.J., Picciotto, L. A., Bruce, P.G., *Mater. Res. Bull.*, **19**, 179 (1984).
- [4] Tarascon, J., Mckinnon, W., Coowar, F., *J. Electrochem. Soc.*, **141**, 1421 (1994).
- [5] Makhonina, E. V., Dubasova, V.S., Pervov, V. S., *Inorganic Materials*, **37** (10), 1073 (2001).
- [6] Rodreguez-Carvajal, J., Rouse, G., Masquelier, C., Hervieu, M., *Phys. Rev. Lett.*, **81**, 4660 (1998).
- [7] Gummow, R.J., de Kock, A., Thackerary, M.M., *Solid State Ionics*, **69**, 59 (1994).
- [8] Gao, Y., Dahn, J.R., *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 100 (1996).
- [9] Rougier, A., Striebel, K.A., Wen, S.J., Richardson, T.J., Reade, R.P., Cairns, E.J., *Appl. Surf. Sci.*, **135**, 107 (1998).
- [10] Singh, D., Kim, W.S., Craciun, V., Hofmann, H., Singh, R.K., *Applied Surface Science*, **197-198**, 516 (2002).
- [11] Linden, D., Ed. "Handbook of Batteries", 2<sup>nd</sup> Ed., McGraw-Hill: New York, (1995), 3<sup>rd</sup> Ed., McGraw-Hill: NewYork, (2001).
- [12] Das, S.R., Fachini, I.R., Majumder, S.B., Katiyar, R.S., *Journal of Power Sources*, **158**, 518 (2006).
- [13] Gadjov, H., Gorova, M., Kotzeva, V., Avdeev, G., Uzunova, S., Kovacheva, D., *Journal of Power Sources*, **134**, 110 (2004).
- [14] Xu, K., "*Chem. Rev.*", **104**, 4303 (2004).
- [15] Minamisawa, H., Kuroki, H., Arai, N., Okutani, T., *Analytica Chimica Acta*, **398**, 289 (1999).
- [16] Zhang, J., Yang, C., Chang, G., Zhu, H., Oyama, M., *Materials Chemistry and Physics*, **88**, 398 (2004).
- [17] Qiu, W., Zhang, G., Lu, S., Liu, Q., *Solid State Ionics*, **121**, 73 (1999).
- [18] Kim, J.U., Jo, Y.J., Park, G.C., Jeong, W.J., Gu, H.B., *Journal of Power Sources*, **119-121**, 686 (2003).
- [19] Uchimoto, Y., Amezawa, K., Furushita, T., Wakihara, M., Taniguchi, I., *Solid State Ionics*, **176**, 2377 (2005).
- [20] Wu, M., Chen, A., Xu, R., Li, Y., *Microelectronic Engineering*, **66**, 180 (2003).
- [21] Lu, C.H., Wang, H.C., *Journal of the European Ceramic Society*, **24**, 717 (2004).
- [22] Berbenni, V., Marini, A., *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **70**, 437 (2003).
- [23] Yang, S. T., Jia, J. H., Ding, L. and Zhang, M. C., *Electrochimica Acta*, **48**, 569 (2003).
- [24] Lu, C. H., Lin, S. W., *J. Power Sources*, **93**, 14 (2001).
- [25] Huang, B., Jang, Y.I., Sadoway, D. R., *Journal of Applied Electro-Chemistry*, **28**, 1365 (1998).