

# Лити төмрийн фосфат (LiFePO<sub>4</sub>) –ын поликристалл дээж гарган авах

Т.Очирхуяг<sup>1\*</sup>, Ж.Отгонтуул<sup>1</sup>, Г.Сэвжидсүрэн<sup>1</sup>, Н.Төвжаргал<sup>2</sup>, П.Алтанцог<sup>1</sup>

<sup>1</sup>ШУА, Физик, технологийн хүрээлэн, Материал судлалын салбар

<sup>2</sup>МУИС, Шинжлэх ухааны сургууль, Физикийн тэнхим

Бид энэхүү судалгааны ажлаар лити-ион батареин катодын материал болох LiFePO<sub>4</sub>-г хатуу төлөвийн урвалын аргаар гарган авч, кристаллжуулах дулааны боловсруулалтын оптимал горимыг тогтоох ажлыг хийж гүйцэтгэлээ. Судалгааны үр дүнд LiFePO<sub>4</sub> –н аморф дээжийг 0.1мПа вакуум орчин бүхий OTF-1200x шатаах зууханд 100°C/30мин хурдтайгаар халааж 1000°C температурт 1 цаг шатааж, аажим хөргөх замаар кристаллжуулах нь хамгийн тохиромжтой горим болохыг үзүүлэв.

PACS numbers: 82.47.Aa, 61.05.cp, 61.43.G

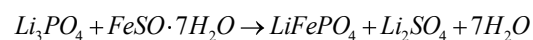
## ОРШИЛ

Энергийн шинэ үүсгүүр, энергийг хувиргах, хадгалах нь дэлхий нийтийн нэгэн томоохон асуудал болж байгаатай холбоотойгоор сүүлийн жилүүдэд батареин шинэ материалын судалгаа маш эрчимтэй явагдаж байна. Дахин цэнэглэгддэг Li-ион батареин катодын шинэ материал болох LiFePO<sub>4</sub> нь судлаачид төдийгүй батарей, машин үйлдвэрлэгчдийн сонирхлыг ихээр татаж байгаа материал юм[1,2]. LiFePO<sub>4</sub> нь байгаль орчинд хор нөлөөгүй, гарган авах түүхий эд хямд, температурын хувьд тогтвортой, түүнд тулгуурласан батареин ажиллах цикл урт зэрэг давуу талуудтай боловч цахилгаан дамжуулалт муутай, диффузийн коэффициент бага зэрэг дутагдалтай талуудтай. Үүнийг нунтаг дээжний ширхгийн хэмжээг багасгах, өөр элементээр хольцлох болон нүүрстөрөгчөөр бүрэх замаар сайжруулах боломжтой нь сүүлийн үеийн судалгаагаар тогтоогдсон байдаг [3-6]. Түүнчлэн graphite nanofiber (GNF)–аар LiFePO<sub>4</sub>–ийг хольцлох замаар дээрх сул талуудыг сайжруулах боломжтой болох нь зарим судалгаагаар тогтоогдсон байдаг[7]. Бидний судалгааны хэтийн зорилго нь нүүрстөрөгчит материалд суурилсан болон эдгээрээр хольцлон сайжруулсан шинэ материал гарган авахад чиглэж байгаа юм. Үүний нэг нь лити-ионы батареин катодын материал LiFePO<sub>4</sub>–ыг графены нано-утсаар хольцлон сайжруулах юм. Ингэхийн тулд LiFePO<sub>4</sub> –н кристалл дээжийг урьдчилан гарган авах шаардлагатай. Энэхүү судалгааны ажил нь LiFePO<sub>4</sub> –г хатуу төлөвийн урвалын аргаар гарган авах, гарган авсан аморф

дээжийг кристаллжуулах, дулааны боловсруулалтын оптимал горимыг тогтоох зорилготой. Өмнөх судалгаанд ашиглагдаж байсан LiFePO<sub>4</sub> –н кристалл дээжүүдийг гадаадын өндөр хөгжил бүхий орны судалгааны лабораториудад гарган авч байсан. Бидний ажлын нэг онцлог нь LiFePO<sub>4</sub> –н кристалл дээжийг өөрийн судалгааны лабораторид гарган авахад оршино.

## ТУРШИЛТ

Бид эхлээд LiFePO<sub>4</sub>–ыг хатуу төлөвийн урвалын аргаар Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (SigmaAldrich, 99.99%) болон FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O (SigmaAldrich, 99.99%) урвалжуудыг ашиглан дараах урвалын тэгшитгэлийн дагуу гарган авна[2,8].



Ингэхдээ дараах дарааллын дагуу синтезийн хийж гүйцэтгэнэ. Үүнд:

3.75г FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O - г 100 мл ионгүйжүүлсэн нэрмэл усанд соронзон хутгуур ашиглан сайтар найруулж бэлдэнэ. 1.56г Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-г 200мл ионгүйжүүлсэн нэрмэл усанд найруулж 100°C температурт халааж сайтар уустал 2 цаг соронзон хутгагчаар холино. Үүний дараа Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-ийн уусмал дээрээ FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O-ийн уусмалыг 15мг-аар 10 минутын зайтай нэмнэ. Ингэхэд уусмал цайвар саарал өнгөтэй болж ээдэж эхэлнэ. Дээрх холимог уусмалаа тасалгааны температурт бүрэн урвалд ортол 24 цагийн турш соронзон хутгагч дээр байрлуулан найруулах бөгөөд уусмал гүн ногоон өнгөтэй болсон байна. Дараа нь уусмалыг зориулалтын шүүгч цаас ашиглан шүүж авна. Ингэхдээ нэмэлт илүүдэл материалуудаас салгахын тулд

\* Electronic address: jupl0104@gmail.com

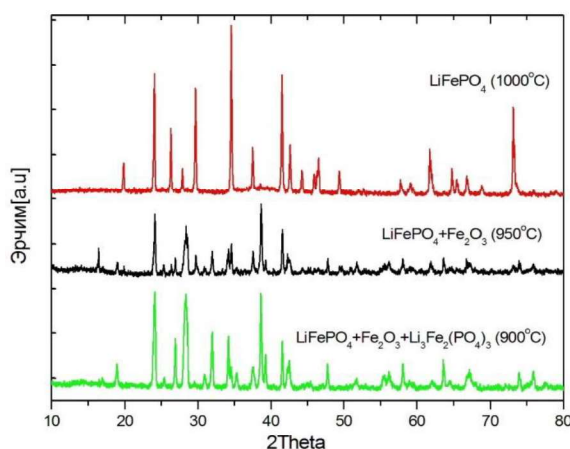
ионгүйжүүлсэн нэрмэл усаар 5-7 удаа зайлж угаана. Ингээд шүүгч цаасан дээрээ ус бүрэн шүүгдэж хатгал 0.08МПа вакуум орчинтой хатаах зууханд 24 цаг тасалгааны температурт байлгана. Эцэст нь шүүж, угаасан нунтаг дээжээ хатаах зуухандаа 50°C-д 4 цаг хатаана. Вакуум орчинд хатаахгүй бол LiFePO<sub>4</sub> дэх Fe нь агаартай исэлдэх эрсдэлтэй. Эцэст нь LiFePO<sub>4</sub>-ийн аморф дээж бэлэн болно.

LiFePO<sub>4</sub>-ийн аморф дээжийг кристаллжуулахын тулд исэлдлээс сэргийлж вакуум орчин бүхий өндөр температурын шатаах зуух ашиглах хэрэгтэй. Аморф дээжийг өндөр температурт хайлуулаад хөргөхөд урвалын дүнд дагаж үүссэн нэмэлт хольцууд шатаж устахаас гадна дээж кристаллждаг. Өмнө LiFePO<sub>4</sub>-ийн аморф дээжийг кварцан хоолойд битүүмжилж шатаадаг байсан бол энэ удаа ШУА-ийн Физик технологийн хүрээлэнгийн Лити-ион батареин лабораторийн 0.1МПа вакуум орчин бүхий OTF-1200х шатаах зуух ашигласан болно. Шатаалтын дүнд гарч ирсэн дээжийн цэвэршилтийг ШУА-ийн ФТХ-ийн Байгалийн шинжлэлийн нэгдсэн лабораторийн CuK<sub>α</sub> (λ=1.5406Å) анод, Ni фильтр бүхий Maxima\_X XRD 7000 рентген дифрактометр дээр 2θ = 5 - 90° мужид, 0.02° өнцөг алхамтайгаар тасалгааны температурт хэмжиж, рентген дифракцын хэмжилтийн үр дүнг Jana2006 программ ашиглан боловсруулав.

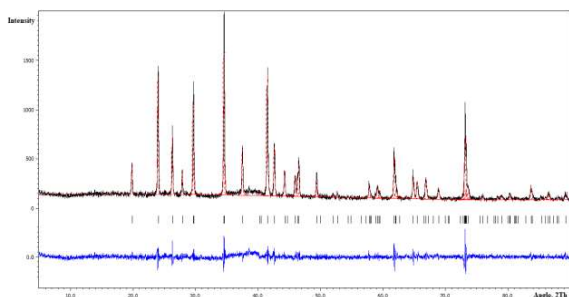
## ҮР ДҮН

Аморф хэлбэрээр гарган авсан нунтаг дээжээ OTF-1200х зууханд шатаахын тулд тусгай дээжийг тиглд байрлуулах хэрэгтэй. Бид бэлэн байсан шаазан болон кварцан тигл ашигласан бөгөөд шатаалтын дараа дээж шаазан тиглтэй наалдан кристаллжсан боловч тиглийг эвдэхгүйгээр ялгаж авах ямарч боломжгүй болсон байсан. Кварцан тиглийн хувьд тодорхой хэмжээгээр шатаасан дээж наалдаж байгаа боловч тиглээс цэвэрхэн салган авч болж байсан. Иймээс кварцан тиглийг дээж шатаахад ашигласан. OTF-1200х зуух ашиглан цэвэр LiFePO<sub>4</sub> –ийн кристаллжсан дээж гарган авах оптимал горимыг тогтоохын тулд хэд хэдэн температур хугацааны горимд шатаалт хийсэн туршилтын рентген дифракцын хэмжилтийн үр дүнг зураг.1-д үзүүлэв. Бусад судалгааны ажлуудаас үзэхэд LiFePO<sub>4</sub>-г ихэвчлэн 900°C орчимд шатааж гарган авсан байдаг. Иймээс бид эхлээд 100°C/30мин хурдтайгаар халааж 900°C – т 30 мин шатаасан(зураг.1а). Ингэхэд LiFePO<sub>4</sub>

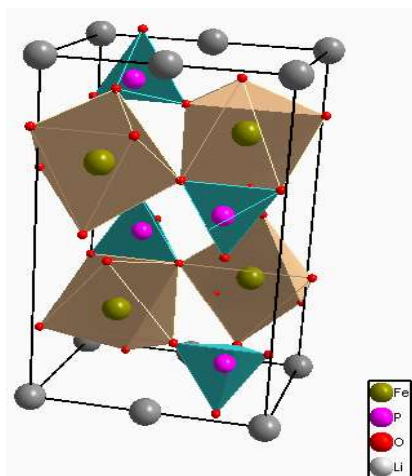
аас гадна Li<sub>3</sub>Fe<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> болон Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> нэгдлүүд үүссэн байна. Мөн 100°C/30мин хурдтайгаар халааж 950°C –т 1 цаг шатаахад LiFePO<sub>4</sub> болон Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> нэгдлүүд үүсэж байна(зураг.1б). Эдгээр дагалдан үүсэж байгаа нэгдлүүд нь шатаалтын явцад Fe<sup>2+</sup> атом хүчилтөрөгчтэй исэлдэж Fe<sup>3+</sup> ионууд үүсэж байгаатай холбоотой. Шатаалтын температурыг нэмэгдүүлэн 100°C/30мин хурдтайгаар халааж 1000°C –т 1 цаг шатаахад цэвэр LiFePO<sub>4</sub> үүсэж байгаа нь рентген дифракцын үр дүнгээс харагдаж байна(зураг.1в). Түүнчлэн 1000°C шатаасан дээжийн рентген дифракцын пикийн эрчим их, ялгарал сайтай байгаа нь бидний гарган авсан кристалл LiFePO<sub>4</sub> дээжийн кристаллжилт сайн байгааг илтгэж байна. Гарган авсан цэвэр кристалл LiFePO<sub>4</sub> –ын рентген дифракцын хэмжилтийн үр дүнг Jana2006 программ ашиглан Ритвельдийн аргаар LiFePO<sub>4</sub>-н ICDD-PDF2/4 өгөгдлийн сангийн мэдээлэлтэй харьцуулан боловсруулалт хийсэн үр дүнг зураг.2 –т үзүүлэв. Эндээс тухайн дээжийн кристаллографийн параметруудийг олж кристалл бүтцийг байгуулсныг хүснэгт.1 болон зураг.3-т үзүүлэв. Гарган авсан дээжийн кристалл систем нь: Орто-ромбо, огторгуйн групп: Pnma (62), торын параметрууд нь: a=10.253Å, b= 5.963Å, c=4.667Å, α=β=γ=90°, эзлэхүүн : V=285.39Å<sup>3</sup>, эгэл тор дахь молекулын тоо: Z=4 байна, энэ нь бусад ажлын үр дүнтэй сайн тохирч байна.



Зураг. 1 Янз бүрийн температурт шатааж кристаллжуулсан LiFePO<sub>4</sub>-ын рентген дифракцын спектр: а) 900°C, б) 950°C, в) 1000°C.



Зураг. 2 Jana2006 программ ашиглан ICDD-PDF2/4 өгөгдлийн сангийн мэдээлэлтэй харьцуулан боловсруулалт хийсэн  $\text{LiFePO}_4$ -н рентген дифрактограмм.



Зураг. 3  $\text{LiFePO}_4$ -н кристалл бүтэц.

Хүснэгт. 1  $\text{LiFePO}_4$ -ийн кристалл тор дахь атомуудын координат  $x$ ,  $y$ ,  $z$ , атом хоорондын зай.

Атом	x	y	z
Li	0	0	0
Fe	0.282(2)	0.250	0.974(4)
P	0.094(3)	0.250	0.418(7)
O1	0.097(8)	0.250	0.743(2)
O2	0.457(8)	0.250	0.205(2)
O3	0.165(6)	0.046(11)	0.285(15)
Холбоосын урт, Å			
Li1-O1	2.171(7)	P1-O3	1.554(7)
Li1-O2	2.087(7)	Fe1-O1	2.201(9)
Li1-O3	2.191(7)	Fe1-O2	2.109(9)
P1-O1	1.524(11)	Fe1-O3	2.249(7)
P1-O2	1.535(9)		

## ДҮГНЭЛТ

Бид энэхүү судалгааны ажлаар лити-ион батарейн катодын материал болох  $\text{LiFePO}_4$  –н аморф нунтаг дээжийг хатуу төлөвийн урвалын аргаар гарган авч, түүнийг

кристаллжуулах дулааны боловсруулалтын оптимал горимыг тогтоох ажлыг хийж гүйцэтгэлээ. Судалгааны үр дүнд  $\text{LiFePO}_4$  –н аморф дээжийг 0.1мПа вакуум орчин бүхий OTF-1200x шатаах зууханд  $100^\circ\text{C}/30$ мин хурдтайгаар халааж  $1000^\circ\text{C}$  температурт 1 цаг шатааж, аажим хөргөх замаар кристаллжуулах нь хамгийн тохиромжтой горим болохыг тогтоолоо. Гарган авсан дээж  $\text{LiFePO}_4$ -г ICDD-PDF2/4 өгөгдлийн сан, (JSPDS card) стандарт өгөгдлийн сантай ижил буюу цэвэршилттэй дээж болохыг үзүүлэв. Энэхүү судалгааны ажлын дараагийн зорилт нь гарган авсан өндөр цэвэршилттэй  $\text{LiFePO}_4$ -ыг графенаар баяжуулж цахилгаан химийн шинж чанарыг сайжруулах явдал юм.

## ТАЛАРХАЛ

Энэхүү ажлыг гүйцэтгэхэд урвалж, бодис авахад дэмжлэг үзүүлсэн суурь судалгааны SST\_014/2016 төслийг санхүүжүүлэгч ШУТС-д гүн талархал илэрхийлье.

## НОМЗҮЙ

- [1] Padhi et al., J. Electrochem. Soc., 1997, 144, 1188.
- [2] Н.Төвжаргал., Докторын диссертаци, 2012 он
- [3] Yamada, S.-C. Chung, and K. Hinokuma, J. Electrochem. Soc., 148, A224, 2001.
- [4] H. Huang, S.-C. Yin, and L. F. Nazar, Electrochem. Solid-State Lett., 4, A170, 2001.
- [5] Z. Chen and J. R. Dahn, J. Electrochem. Soc., 149, A1184, 2002.
- [6] S. Y. Chung, J. T. Bloking, and Y. M. Chiang, Nat. Mater., 2, 123, 2002.
- [7] Wan Lin Wang, En Mei Jin, Hal Bon Gu., Transactions on electrical and electronic materials, Vol.13, No. 3, pp. 121-124, June 25, 2012
- [8] Lee et al., Materials Letters, 2006, 60, 2105
- [9] Jaewon Lee, Aryn S.Teja., Materials Letters, 2006, 60, 2105
- [10] Jungbay Lee., Dissertation for the degree of doctor of science, 2012.