

Li_xFePO₄ -ийн фазын салалтын кинетик болон соронзон шинж чанарын судалгаа

Н.Төвжаргал^{1*}, Б.Бат-Отгон¹, Ж.Даваасамбуу¹, Г.Еколд²

¹Монгол Улс, Улаанбаатар-210646, Монгол Улсын Их Сургууль, Физик Электроникийн Сургууль

²ХБНГУ, Гёттингений Их Сургууль, Физик Химийн Институт

*Э-уудан: tuvjargal@num.edu.mn

Time-resolved X-ray diffraction was used to investigate the kinetics of phase separation in polycrystalline Li_xFePO₄ samples which were quenched from the homogeneous phase to lower temperatures. On quenching from 380°C (homogeneous phase) to ageing various temperatures, we observed that the structural features of the formation of the two product phases LiFePO₄ and orthorhombic FePO₄, i.e. the splitting of selected Bragg reflections, appear on a time-scale of hours. The kinetic behaviour seems to vary strongly with the ageing temperatures. In the case of quenching to temperatures lower than 50°C, no significant splitting of Bragg reflections is observed. Hence, the homogeneous phase may be stabilised by quenching to sufficiently low temperatures. We have studied the magnetic properties of the samples by SQUID-magnetometry. The partially delithiated samples show the known temperature dependence of the magnetic susceptibility with ordering temperatures of about 122K (FePO₄) and 50K (LiFePO₄). In order to create a single phase, the samples were quenched from the homogeneous phase to room temperature. Obviously, Néel temperatures of these samples were observed in between the values of pure compounds and depend on the overall composition.

I.УДИРТГАЛ

Энергийн шинэ үүсгүүр, энергийг хувиргах, хадгалах нь дэлхий нийтийн нэгэн томоохон асуудал болж байгаатай холбоотойгоор сүүлийн жилүүдэд батарейны шинэ материалын судалгаа маш эрчимтэй явагдаж байна. Дахин цэнэглэгддэг Li-ион батарейны катодын шинэ материал болох LiFePO₄ нь судлаачид төдийгүй батарей, машин үйлдвэрлэгчдийн сонирхолыг ихээр татаж байгаа материал юм[1].

LiFePO₄ нь байгаль орчинд хор нөлөөгүй, гарган авах түүхий эд хямд, температурын хувьд тогтвортой, түүнд тулгуурласан батарей олон цикл хийдэг зэрэг давуу талуудтай боловч цахилгаан дамжуулал муутай, диффузийн коэффициент бага зэрэг дутагдалтай талуудтай. Үүнийг нунтаг дээжний ширхэгийн хэмжээг багасгах, өөр элементээр хольцлох болон нүүрстөрөгчөөр бүрэх замаар сайжруулах боломжтой нь сүүлийн үеийн судалгаагаар тогтоогдсон байдаг [2-5].

Тасалгааны температурт батарей цэнэглэгдэх, цэнэгээ алдах үед LiFePO₄ болон FePO₄ нэг нь нөгөөдөө шилжих бөгөөд Li_xFePO₄ холимог систем нь 380°C

температурын орчимд нэгдэж хатуу уусмал хэлбэртэй нэг шинэ фаз үүсдэг, өндөр температураас нам температурт хатаахад фазын салалт хийдэг болох нь тогтоогдоод байна[6]. Түүнчлэн Li_xFePO₄-ийн хувьд хоёр өөр фазын диаграмм байдаг [6-7] бөгөөд эдгээр нь Li_xFePO₄-ийн фазын салалтыг нэгэн утгатай тайлбарлаагүй зөрчилтэй байдаг.

Бид энэ ажлаар Li_xFePO₄ холимог системийн фазын салалтын механизм, түүний кинетик болон соронзон шинж чанарыг судлаллаа.

II.ТУРШИЛТ

Дээж: Бид LiFePO₄-ийн нунтаг дээжийг Lee [8] нарын аргыг хэрэглэн гарган авав. Дээж нь эхлээд аморф хэлбэртэй байсан бөгөөд 920°C-д хайлуулсаны дараа кристаллжиж байна. Бидний гарган авсан дээжний кристаллографийн параметрууд нь: *Pnma* (62), *a*=10.334Å, *b*=6.008Å, *c*=4.693Å, *V*=291.392Å³ бөгөөд эдгээр нь бусад ажлуудын үр дүнтэй сайн тохирч байна[8]. Li_xFePO₄ холимог системийг химийн исэлдэлт буюу “delithiation” аргыг[7] ашиглан янз бүрийн концентрацитайгаар гарган авсан.

Рентген дифрактометр: Температурын удирдлагатай, *Mo-Kα* цацрагтай Рентген

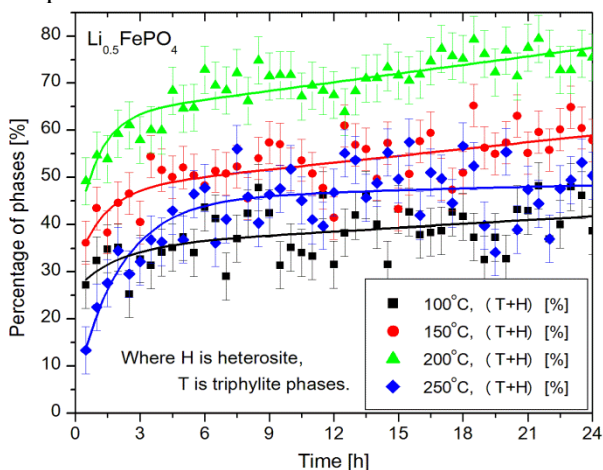
дифрактометр (Bragg-Soller system, Seifert XRD 3000) ашиглан материалын фазыг тодорхойлох болон дулаан боловсруулалтын анализуудыг хийсэн болно. Дээжийг исэлдэхээс сэргийлж өндөр вакуумын орчинд температур болон хугацаанаас хамааруулан судалсан юм.

Магнетометр: SQUID магнетометр ашиглан $H=10$ кЭ соронзон оронд Li_xFePO_4 холимог системийн соронзон мэдрэх чадварын урвууг 5К-300К температурын мужид хэмжлээ.

III. ҮР ДҮН

Li_xFePO_4 -ийн поликристалл дээжийн фазын салалтын кинетикийг тайлбарлахын тулд хугацаанаас хамаарсан рентген цацрагийн дифракцын арга ашиглан судласан. Үүний тулд янз бүрийн литийн концентрацитай Li_xFePO_4 -ийн холимог поликристаллыг $380^\circ C$ хүртэл халааж нэгэн төрлийн фаз үүсгээд түүнийгээ нам температурт хатаах замаар хэмжсэн.

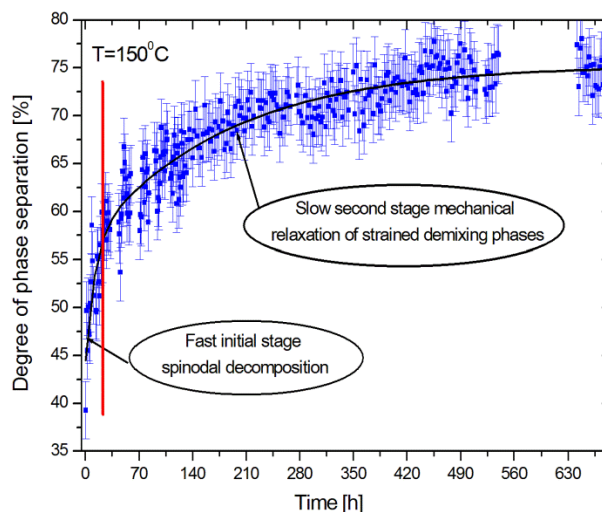
Нэгэн төрлийн фазаас $50^\circ C$ -ийн алхамтайгаар янз бүрийн температурт хатааж, хугацаанаас хамааруулан хэмжихэд $LiFePO_4$ болон $FePO_4$ гэсэн хоёр фаз янз бүрийн хугацаанд үүсэн хэлбэржиж байгаа нь ажиглагдаж байна. Өөрөөр хэлбэл тодорхой Бреггийн рефлексүүдийн салалтаас үүнийг харж болно.



Зураг.1: $Li_{0.5}FePO_4$ -дээжийн хувьд температур, фазын салалт, хугацааны хамаарал

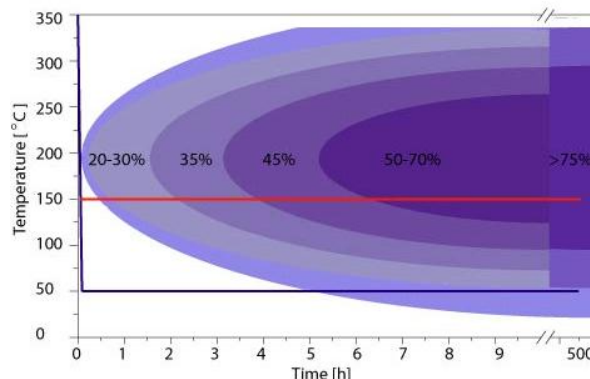
Зураг.1-т фазын салалтын кинетик хатаах температураас хэрхэн хамаарч байгааг үзүүлэв. $50^\circ C$ -аас бага болон $250^\circ C$ -ээс их температурт оруулан хатаасан тохиодолд Бреггийн рефлексийн салалт мэдэгдэхүйц ажиглагдахгүй байна. Иймээс нэгэн төрлийн фаз нь хангалттай бага температурт хатаахад тэр хэвээрээ тогтворжиж байна. Мөн фазын салалтын кинетик нь хатаах температураас

маш хүчтэй хамаардаг болох нь харагдаж байна. Энэ нь литийн диффузын коэффициентийн температурын хамааралтай холбоотой байж болох юм.



Зураг.2: $Li_{0.5}FePO_4$ -ийг $380^\circ C$ -аас $150^\circ C$ -т хатаасны дараахи фазын салалт, хугацааны хамаарал

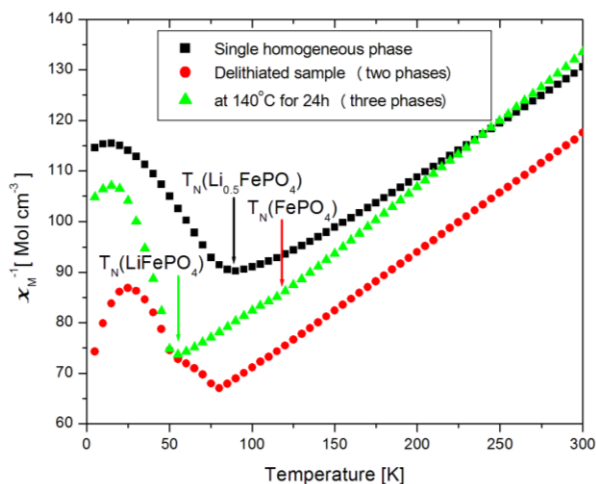
Зураг.2-т $Li_{0.5}FePO_4$ -ийг $380^\circ C$ -аас $150^\circ C$ -т хатаасны дараахи фазын салалтын хугацааны хамаарлыг үзүүлэв. Эндээс харахад фазын салалтын механизм нь хоёр алхамтайгаар явагдаж байгаа шинж тэмдэг ажиглагдаж байна. Үүнд эхний алхам нь спинодал салалт (spinodal decomposition) хийж жижиг $LiFePO_4$ болон $FePO_4$ -ийн арлууд үүсэх, дараагийн алхам нь өмнө үүссэн арлууд аажмаар томрох байдлаар салалт явагдаж байгаа болох нь ажиглагдаж байна. Дээрхи үр дүнгүүдэд үндэслэн бид Li_xFePO_4 -ийн фазын салалтын температур, хугацаа, фазын салалтын зэргийн хамаарлыг илэрхийлсэн диаграммыг (TTT-diagram) зураг.3-т үзүүлэв.



Зураг.3: Li_xFePO_4 -ийн фазын салалтын температур, хугацаа, фазын салалтын зэргийн хамаарлын диаграмм (TTT-diagram)

$Li_{0.5}FePO_4$ холимог системийн фазын салалт нь хатаах температур, хугацаа, литийн концентраци зэргээс маш хүчтэй хамаардаг

болох нь харагдаж байна. Нам температурт хатаахад пикийн салалт бараг ажиглагдахгүй байгааг холимог нэгэн төрлийн фаз метастабил төлөвт шилжсэнээр тайлбарлаж болох юм. Өмнө дурдсан Dodd нар[7] болон Delacourt нарын [6] тодорхойлсон фазын диаграммууд зөрүүтэй байгаа нь Li_xFePO_4 холимог системийн фазын салалтыг хэмжсэн хэмжилтийн горимоос хамааран өөр өөр гарсан байна.



Зураг.4: $H=10$ кЭ соронзон орон дахь $\text{Li}_{0.5}\text{FePO}_4$ -ийн соронзон мэдрэх чадварын урвуу, температурын хамаарал

$\text{Li}_{0.5}\text{FePO}_4$ дээжийн хувьд SQUID магнетометр ашиглан соронзон шинж чанарыг судласан. $\text{Li}_{0.5}\text{FePO}_4$ холимог системийг гарган авсаны дараа тухайн дээж антиферросоронзон фазын шилжилт нь 52К болон 125К температурт явагддаг LiFePO_4 , FePO_4 [5] гэсэн хоёр фазаас тогтож байна. Холимог системийг 400°C хүртэл халаахад нэг фазтай шинэ систем үүсдэг. Уг дээжийг тасалгааны температурт шууд хатаахад систем буцаж фазын салалт хийхгүй анхны төлвөө хадгалан үлдэж байна. Энэ холимог системийн соронзон мэдрэх чадварыг хэмжихэд соронзон фазын шилжилт хийх Неелийн температур нь 90К орчимд шилжиж байна (Зураг.4). Эндээс бид 52К-125К хооронд Li_xFePO_4 дахь литийн концентрациас хамааран янз бүрийн температурт соронзон фазын шилжилт хийх шинэ материалыг гарган авах, түүнийг удирдах боломжтой болох нь харагдаж байна. Дээрхи системд агуулагдаж байгаа LiFePO_4 болон FePO_4 системүүдийн хувьд соронзон шинж чанар нь бүрэн судлагдсан бөгөөд энэ

ажлаар түүнийг холимог нэгдсэн системийн хувьд анх удаа судлаллаа.

IV. ДҮГНЭЛТ

$\text{Li}_{0.5}\text{FePO}_4$ фазын салалтын кинетикийн судалгаанаас фазын салалтын механизм хоёр алхамтайгаар явагдаж байгааг тогтоов. Хатаах температураас хамааран завсарын “метастабил” төлөвүүд үүсэх, мөн түүнчлэн диффузын коэффициентийн температурын хамаарлын улмаас $\text{Li}_{0.5}\text{FePO}_4$ -ийн фазын салалтын кинетик янз бүр байна. Li_xFePO_4 -ийн янз бүрийн соронзон шинж чанартай дээжийг литийн концентрацаас хамааруулан гарган авах, дулааны горимоор удирдаж болохыг үзүүлэв.

Талархал

Энэхүү ажлыг хийж гүйцэтгэхэд санхүүгийн тусламж үзүүлж байгаа KFAS, Азийн Судалгааны Төв, Германы эрдэм солилцооны байгууллага (DAAD)-д талархаснаа илэрхийлье.

ИШЛЭЛ

- [1]. Padhi et al., *J. Electrochem. Soc.*, 1997, 144, 1188.
- [2]. A. Yamada, S.-C. Chung, and K. Hinokuma, *J. Electrochem. Soc.*, **148**, A224, 2001.
- [3]. H. Huang, S.-C. Yin, and L. F. Nazar, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **4**, A170, 2001.
- [4]. Z. Chen and J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.*, **149**, A1184, 2002.
- [5]. S. Y. Chung, J. T. Bloking, and Y. M. Chiang, *Nat. Mater.*, **2**, 123, 2002.
- [6]. Delacourt et al., *Nature Materials*, 2005, 4, 254.
- [7]. Dodd et al., *Electrochemical & Solid-State Letters*, 2006, 9, A151
- [8]. Lee et al., *Materials Letters*, 2006, 60, 2105.
- [9]. G. Rousse et al., *Chem. Mater.* **2003**, 15, 4082-4090