ساخت و بررسی خواص فیزیکی نانو پودرهای Li[Li0.250 Mn0.500 Co0.125 Ni0.125]O2 آلائیده با منیزیم به عنوان ماده اولیه باتری های لیتیوم یون به روش سل-ژل

**میثم کاربخش راوری,[[1]](#footnote-1) 1، هادی عربی2،شعبان رضا قربانی3**

**1- گروه فیزیک(آزمایشگاه انرژی­های تجدیدپذیر،مغناطیس و نانو تکنولوژی)،دانشکده علوم، دانشگاه فردوسی مشهد**

**2- هسته پژوهشی ذخیره سازی هیدروژن و باتری­های یون-لیتیوم، دانشکده علوم، دانشگاه فردوسی مشهد**

**چکیده**

 در این پژوهش نانو پودرهای Li[Li0.250Mn0.500-xMgxCo0.125Ni0.125]O2 با(x=0, 0.01, 0.05, 0.1) به روش سل ژل تهیه شد. تاثیر مقادیر مختلف Mg بر خواص ساختاری و فیزیکی نمونه­ها مورد بررسی قرار گرفت. مشخصه یابی خواص ساختاری و فیزیکی نمونه­های تهیه شده توسط پراش پرتو ایکس (XRD)، طیف­سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه (FTIR)، میکروسکوپ الکترون روبشی گسیل میدانی (FESEM) و طیف سنجی تحلیل انرژی پرتو ایکس (EDS) انجام شده و نتایج به­دست آمده مورد ارزیابی قرار گرفتند. نتایج بدست آمده از طیف­سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه (FTIR) پیوندها مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفتند. طیف سنجی (XRD) حاکی از آن است که Mg به صورت خوبی در ساختار جای گرفته است. طیف سنجی (EDS) نیز وجود منیزیم در ساختار را تایید می­کند. اندازه نانو بلورک­ها با رابطه شرر و ویلیامسون-هال تعیین شدند. تصاویر FESEM بین 80 تا200 نانومتر بودند. نشان دهنده تشکیل ذراتی با ساختار یکنواخت است.با افزایش ناخالصی اندازه ذرات نیز بزرگتر می­شوند.

**کلمات کليدي:** کاتد، باتری لیتیوم یون،سل- ژل ،خواص فیزیکی،ساختار لایه ای

**1. مقدمه**

 انرژی، یک ابزار لازم برای توسعه اقتصادی هر جامعه‌ای می­باشد.تقاضای برای انرژی برای مصارفی از جمله خانگی،

، صنعتی و کشاورزی روز به روز در حال افزایش می­باشد. استفاده از سوخت های فصیلی علاوه بر محدود بودن ذخایر آنها ، دارای معایبی از جمله آلودگی محیط زیست وگسیل گاز CO2 می­باشد. جایگزینی این سوخت ها با انرژی­های تجدیدپذیر و تمیز گام بلندی در مرتفع کردن این مشکل می­باشد.از این انرژی­ها می­توان به انرژی خورشید، باد، زمین گرمایی وآبی اشاره نمود[1].

علی رغم تمام برتری­هایی که این انرژها دارند، دارای مشکل نیز می­باشند. یکی از مشکلات اصلی چنین انرژی­هایی، عدم پیوستگی در تولید می­باشند. زیرا به شرایط آب و هوایی وابسته­اند. دلیل آن را هم می­توان عدم تعادل بین عرضه و تقاضا بیان کرد. استفاده از منابع انرژی تجدیدپذیر در همه زمان­ها امکان پذیر نیست و نیاز به سیستم­های ذخیره انرژی با بازده بالا می­باشد، تا در مواقع نیاز مورد استفاده قرار گیرند[2].

یکی از فناوری­های ذخیره سازی انرژی ذخیره شیمیایی یا همان باتری می­باشد. باتری انرژی شیمیایی به وجود آمده از واکنش­های الکتروشیمیایی را به الکتریکی تبدیل می­کنند[3]. اساس کار هر باتری واکنش­های اکسایش و کاهش می­باشد. در بین باتری­هایی که به مرحله تجاری رسیده­اند باتری­های لیتیوم یون به­دلیل چگالی انرژی بالا و انعطاف پذیری بیشتر مورد توجه قرار گرفته­اند. در باتری­های لیتیوم یون کاتد از جایگاه ویژه ای برخوردار می­باشد زیرا عملکرد الکتروشیمیایی باتری وابستگی زیادی به آن دارد. یکی از ساختارهای مورد استفاده در کاتد باتری های لیتیوم یون ساختارهای لایه ای هستند. اکسیدهای لایه­ای LiCoO2 مورد استفاده در باتریهای تجاری امروزه دارای مشکلاتی از جمله سمیت فلز لیتیوم، گران قیمت بودن و ظرفیت می­باشد. با جایگزین کردن منگنز و نیکل به جای کبالت تا حدی این معایب را می­توان برطرف نمود. به غیر از این عناصر با افزایش لیتیوم ساختار غنی از لیتیوم (LMNC) با بازده بالاتر را می­توان بدست آورد. اما مشکلی که وجود دارد از دست دادن سریع ظرفیت در چرخه­های ابتدایی می­باشد[4]. برای حل این مشکل عناصر مختلفی به عنوان آلاینده یا روکش مورد استفاده قرار می­گیرند[5].

روش سنتز نمونه

جهت تهیهLi[Li0.250Mn0.500Co0.125Ni0.125]O2 ، نیترات لیتیوم (LiNO3) (5 %لیتیوم اضافه به دلیل

تبخیر در طول فرایند)، استات منگنز ((CH3COO)2 Mn·4H2O)، استات کبالت(4H2O . Co(CH3COO)2)، استات نیکل(Ni(CH3COO)2 · 4H2O) در آب یون زدایی شده حل شد. اسید سیتریک(C₆H₈O₇) هم به صورت جداگانه در آب یون زدایی شده حل شد، و به صورت قطره وار به محلول اول اضافه گردید. در حین اضافه شدن محلول اسید سیتریک، محلول اول در دمای 80 درجه سانتی گراد بر روی همزن مغناطیسی هم خورد.pH ماده با اضافه کردن آمونیاک(NH4OH) به حدود 9 رسانده شد. پس از تبدیل شدن ماده به ژل، ژل مورد نظر در اون به مدت 12 ساعت در دمای °C200 خشک گردید. سپس نمونه در دمای °C500 درجه سانتی گراد به مدت 4 ساعت پیش تکلیس گردید. بعد ازآن ماده در دماهای °C900 تکلیس گردید. سپس، Mg(NO3)2.6H2O به عنوان ناخالصی اضافه گردید. درصدهای وزنی به صورت Li[Li0.250 Mn(0.500-x)MgxCo0.125 Ni0.125]O2 که x (0.01، 0.05 و 0.1) بود.

نتایج و بحث

طرح پراش پرتو ایکس در بازه °80-10=2Ө در شکل1 نشان داده شده است. قله های الگوی پراش ایکس ساختار

لایه ای استاندارد هگزاگونال α-NaFeO2 را با گروه های فضایی R3mو C2/m(مطابق مقادیر استانداردLiMO2 با JCPDS# 01-087- 1564 )را نشان می‌دهند. تمام قله های قوی تحت فاز رمبوهدرال هستند که همان طور که گفته شد، مربوط به فاز LiMO2 می‌باشند. از طرف دیگر قله ضعیف(بین25-20=2Ө ) مربوط به فاز منوکلینیک Li2MnO3 می­باشد. طرح پراش پرتو ایکس مشخص بودن (تفکیک شده) قله های (006)، (102) و (108)، (110) را نشان می دهد که کامل ساختار هگزاگونال با بلورینگی خوب می باشد[6]. هیچ قله از ناخالصی منیزیم در طرح پراش پرتو ایکس مشاهده نمی‌شود، که این نشان از جایگزینی خوب منیزیم به جای منگنز می‌باشد. اندازه نانو ذرات به روش­های شرر و ویلیامسون-هال تعیین گردید.

در روش شرر با استفاده از رابطه(1) اندازه بلورک­ها تعیین گردید.

1. *(*$D=\frac{κλ}{βcosӨ}$

که در آن D اندازه بلورک ها برحسب nm ، 𝜆 طول موج اشعه ایکس مورد استفاده که در اینجا تیوپ مس𝜆 CuKα = /15406 nm می باشد، κ ثابتی است که به مورفولوژی ذرات بستگی دارد که 89/ . می باشد، β پهنا در نیم ارتفاع قله پراش (FWHM) می­باشد و همچنین Ө زاویه براگ[[2]](#footnote-2) می باشد.



شکل 1 طیف XRD به روش سل ژل با درصدهای ناخالصی منیزیم

پهن شدگی قله­های براگ به عواملی از جمله سهم پهن شدگی دستگاهی (به دلیل خطاهای دستگاه)، کرنش و اندازه بلورک ها بستگی دارد. از طریق روش ویلیامسون – هال می توان هر دو اثر کرنش و اندازه را مورد بررسی قرار داد. اثر دیگر که مربوط به خطای دستگاه می باشد، معمولا توسط کمپانی­های سازنده دستگاه به حداقل میرسد. چون در این روش هر دو عامل کرنش و اندازه بطور همزمان مورد بررسی قرار می­گیرند، لذا از دقت بالاتری برخوردار می­باشد. بنابراین برتری روش ویلیامسون– هال، نسبت به روش شرر بررسی اثر کرنش می­باشد. در صورتی که اندازه به دست آمده از روش ویلیامسون – هال بزرگتر از روش شرر باشد، نشان دهنده کرنشی مثبت و اگر کوچکتر باشند، نشان دهنده کرنشی منفی می باشد. . مقادير مثبت و منفي کرنش به ترتيب مربوط به تنش کششي و تنش تراکمي است که مي­تواند در اثر تفاوت شعاع یونی، چگالی اتم­ها آلاينده ونيز دما ايجاد شده باشد. با افزایش ناخالصی کرنش نیز افزایش می­یابد. در این روش اندازه نانو بلورک ها با استفاده از رابطه زیر تخمین زده می­شود:

1. $βcosӨ=4εsinӨ +\frac{κλ}{D}$

در این رابطه D اندازه بلورک‌ها برحسب( 𝜆(nmطول موج اشعه ایکس مورد استفاده که در اینجا تیوپ مس𝜆CuKα=/15406 می­باشد.$κ $ثابتی است که به مورفولوژی ذرات بستگی دارد، تقریبا برابر 89/ . می باشد. $β$، پهنا در نیم ارتفاع قله پراش (FWHM) می­باشد، همچنین $Ө$ زاویه براگ و𝜀 کرنش می باشد. با رسم نمودار $βcosӨ$ برحسب $sinӨ$4 می­توان، عرض از مبدا این نمودار کرنش (𝜀) و شیب نمودار $\frac{κλ}{D}$ را تعیین کرد. نتایج به دست آمده براساس روش­های شرر و ویلیامسون- هال در جدول 1 آورده شده­اند.

جدول 1 اندازه بلورک­های نانو پودرهای سنتز شده به روش سل ژل

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| رابطه | اندازه گیری بلورک‌ها(نانو متر) | روش |
| mg0.10 | mg0.07 | mg0.05 | mg0.03 | mg0.01 | mg0.00 |
| $$D=\frac{κλ}{βcosӨ}$$ | 80/25 | 73/25 | 45/26 | 20/26 | 14/24 | 58/28 | شرر |
| 𝛽𝑐𝑜𝑠Ө=4𝜀𝑠𝑖𝑛Ө +$\frac{κλ}{D}$ | 26/41 | 09/38 | 40/34 | 01/33 | 40/34 | 65/33 | ویلیامسون – هال |

نتایج نشان می­دهد که اندازه بلورک­های به­دست آمده از روش ویلیامسون-هال بزرگتر از روش شرر می­باشد؛ لذا مقدار کرنش مثبت است که مربوط به تنش کششی است که در اثر تفاوت شعاع یونی Mg با Mn است.

در شکل2 تصاویر مورفولوژی برای نمونه‌یLi[Li0.250Mn0.500Co0.125Ni0.125]O2 وLi[Li0.250Mn0.500-xMgxCo0.125Ni0.125]O2 با(x=0.01,0.05,0.1) نشان داده شده­اند.

مورفولوژی نمونه‌ها تقریبا مشابه هم می‌باشد، و اندازه ذرات در بازه بین 80 تا 350 نانو متر می‌باشد. شکل 3 اندازه ذرات نمونه­های ساخته شده را نشان می­دهد. میانگین ذرات بین 100 تا 200 نانومتر برای نمونه بدون ناخالصی و آلایش 0.01 و 0.05 درصد منیزیم دیده می شود. برای نمونه آلائیده شده با 0.1 درصد منیزیم این میانگین نزدیک 250 نانومتر می­باشد. منتایج نشان می­دهد که با افزایش منیزیم اندازه ذرات بزرگتر بوده و همچنین ذرات به صورت همگن مشاهده می‌باشند.

شکل4 طیفFTIR نمونه های ساخته شده در دمای °C900 را نشان می­دهد. همان طور که مشاهده می­شود با افزایش ناخالصی به خوبی مشاهده می­شود در حالی که پیوندهای فلزی M-O می‌باشیم. پیوندهای دیگر شدت بسیار ناچیزی دارند. نتایج نشان دهنده آن است که دمای °C900 دمای مناسبی جهت انجام فرایند تکلیس می‌باشد زیرا پیوندها به خوبی تشکیل می­گردد.



شکل 2 تصاویر FESEMنمونه های سنتز شده الف)بدون ناخالصی ب) 0.01Mg ج) 0.05Mg د)0.1MG



شکل 3 اندازه ذرات برای نمونه ها به روش سل ژل الف)0.0Mg ب)0.01Mg ج)0.05 Mg د)0.1



شکل 4 نمودارFTIR در دمای °C900 درجه برای نمونه خالص ، 0.05 و 0.1 درصد منیزیم

شکل5 و 6 طیف سنجی (EDS) را جهت بررسی عناصر موجود در نمونه ها را نشان می­دهد.همان طور که طیف EDS نشان می­دهد در طیف عناصر Mn,Ni,Co در نمونه مشاهده می­شوند؛ اما لیتیوم به دلیل شعاع یونی کم قابل شناسایی نیست.با اضافه نمودن منیزیم به پودرهای خالص قله مربوط به وجود منیزیم هم به خوبی نمایان می­گردد که وجود منیزیم در ساختار را تایید می­نمائید.



شکل 5 تصویر EDS برای نانو پودر خالص



شکل 6 تصویر EDS برای نانو پودر آلایش شده با 0.05% منیزیم

نتیجه گیری

نانو پودر Li[Li0.250 Mn0.500 Co0.125 Ni0.125]O2 با روش سل-ژل سنتز شد و در دمای °C900 تکلیس انجام گردید. سپس درصدهای مختلف منیزیم به آن اضافه گردید.مشخص شد منیزیم به خوبی در ساختار جای گرفته است. اندازه بلورک­ها بدست آمده نشان داد که نمونه دارای یک کرنش مثبت می­باشد. با افزایش ناخالصی مقدار کرنش افزایش می­یابد. نتایج ساختاری با استفاده از آنالیز FESEM میانگین اندازه ذرات تقریبا 136 نانومتر با شکل چندضلعی را نشان می­دهد. با افزایش میزان منیزیم اندازه نانو ذرات نیز افزایش می­یابد.براساس طیف سنجی FTIR در دمای °C900 تشکیل پیوندهای فلزی و تشکیل بلور به خوبی انجام گرفته است.

1.Ren21, R., *Global status report.* Renewable energy policy network for the 21st century. <http://www>. ren21. net. Accessed, 2016. **19**.

2.Scrosati, B. and J. Garche, *Lithium batteries: Status, prospects and future.* Journal of Power Sources, 2010. **195**(9): p. 2419-2430.

3.Hadjipaschalis, I., A. Poullikkas, and V. Efthimiou, *Overview of current and future energy storage technologies for electric power applications.* Renewable and sustainable energy reviews, 2009. **13**(6): p. 1513-1522.

4.Rozier, P. and J.M. Tarascon, *Li-rich layered oxide cathodes for next-generation Li-ion batteries: chances and challenges.* Journal of The Electrochemical Society, 2015. **162**(14): p. A2490-A2499.

5.Wang, Y.X., et al., *Magnesium-doped Li1. 2 [Co0. 13Ni0. 13Mn0. 54] O2 for lithium-ion battery cathode with enhanced cycling stability and rate capability.* ACS applied materials & interfaces, 2015. **7**(23): p. 13014-13021.

6.Manikandan, P., P. Periasamy, and R. Jagannathan, *Microstructure–twinning and hexad multiplet (s) in lithium-rich layered cathode materials for lithium-ion batteries.* Rsc Advances, 2014. **4**(76): p. 40359-40367.

1. [↑](#footnote-ref-1)
2. Bragg [↑](#footnote-ref-2)