



سنتز و بررسی اثر تغییر دما بر خواص ساختاری پودرهای $\text{Li}_{1.25}\text{Mn}_{0.5}\text{Ni}_{0.125}\text{Co}_{0.125}\text{O}_2$ تهیه شده به روش سل-ژل با ژلاتین به عنوان عامل کی لیت ساز

ریاض طعمه حسین الحجاری^۱، هادی عربی^{۱،۲}، شعبان رضا قربانی^{۲،۳}، نسرين آزاد^۱

۱- آزمایشگاه انرژی های تجدیدپذیر، مغناطیس و نانوتکنولوژی، گروه فیزیک، دانشکده علوم، دانشگاه فردوسی مشهد، ایران.

rqvh535@gmail.com

n2010.azad@gmail.com

۲- هسته پژوهشی ذخیره سازی هیدروژن و باتری های یون لیتیوم، دانشگاه فردوسی مشهد، ایران.

arabi-h@um.ac.ir

۳- آزمایشگاه سرامیک، گروه فیزیک، دانشکده علوم، دانشگاه فردوسی مشهد، ایران.

sh.ghorbani@um.ac.ir

خلاصه

در این پژوهش پودرهای $\text{Li}_{1.25}\text{Mn}_{0.5}\text{Ni}_{0.125}\text{Co}_{0.125}\text{O}_2$ به روش سل ژل در دماهای مختلف سنتز شد و تاثیر دما بر خواص ساختاری نمونه مورد بررسی قرار گرفت. ما برای اولین بار از ژلاتین برای این هدف در ساخت نمونه ها استفاده کردیم. مشخصه یابی خواص ساختاری نمونه های تهیه شده توسط پراش پرتو ایکس (XRD)، میکروسکوپ روبشی گسیل میدانی (FESEM)، طیف سنجی مادون قرمز (FTIR) انجام و نتایج به دست آمده مورد ارزیابی قرار گرفتند. بررسی الگوهای پراش XRD حاکی از این است که در پودرها، ساختار ماده با افزایش دما منظم تر و کریستالی تر شدن نمونه ها که ناشی از افزایش شدت پیک ها است بیشتر می شود. با مشاهده تصاویر FESEM برای پودرهای به دست آمده در دمای 800°C و 900°C مورفولوژی ذرات به صورت چند ضلعی به دست آمده است و با افزایش دما اندازه ذرات بزرگتر می شود. نتایج FTIR نشان دادند که باندهای فلزی در ناحیه 500cm^{-1} با افزایش دما تا 900°C به شدت افزایش پیدا میکند که با نتایج XRD مطابقت دارد.



کلمات کلیدی: $\text{Li}_{1.25}\text{Mn}_{0.5}\text{Ni}_{0.125}\text{Co}_{0.125}\text{O}_2$ سل ژل، ژلاتین، خواص ساختاری

۱. مقدمه

امروزه باتری های لیتیومی به علت مزایای بسیاری مانند ولتاژ کار بالا، چگالی انرژی بالا، میزان عملکرد بالا، ایمنی، چرخه عمر طولانی، خوددشارژی پایین به طور گسترده ای استفاده شده اند. در استفاده از این باتری ها ایراداتی مانند از دست دادن بالا ظرفیت، غیر قابل بازگشتی ظرفیت در اولین شارژ و دشارژ، بی ثباتی در چرخه با ولتاژ بالا و قیمت بالای LiCoO_2 کاربردهای آن ها را محدود کرده است [۱]. در باتری های لیتیومی مواد غنی شده از لیتیوم به عنوان مواد کاتدی مانند مواد لایه لایه شده Li_2MnO_3 و مواد لایه ای شده LiMO_2 ($M=\text{Ni, Mn, Co}$) که از یک محلول متشکل از مواد فلزی و جامد تشکیل شده است در ابتدا به وسیله نوماتا در سال ۱۹۹۷ پیشنهاد شده است. مواد غنی شده از لیتیوم نگرانی های گسترده ای را در مورد ظرفیت بالا و مشخصه های چرخش ثابت به خود جذب کرده است. مواد کاتد لایه ای شده معمولی و مواد غنی شده از لیتیوم $(M=\text{Ni, Co, Mn})\text{LiMO}_2 \cdot x\text{LiMnO}_3 \cdot (1-x)$ که شامل یک مقدار مشخصی از لیتیوم در لایه های فلزات واسطه هستند، قابل مقایسه با یکدیگر هستند. اتصال با مقدار اضافی لیتیوم از جاهای خالی شکل گرفته به سبب عمل تبخیر Li و از ساخت لیتیوم اضافه در داخل شبکه بینابینی جلوگیری می کند [۲]. اخیرا مواد فعال میکروسکوپی میان تهی که می توانند توانایی باتری و عملکرد چرخش را بهبود بخشند، سنتز شده است که تعداد کره های توخالی را افزایش می دهند، ناحیه سطح و میسر حرکت Li^+ را کاهش می دهند و باعث ثابت بودن مواد میکروساختار می شوند [۳-۴]. برای سنتز مواد غنی از Li از روش هایی مانند روش واکنش حالت جامد، روش سل ژل، روش احتراقی، روش سل ژل، روش هیدروترمال و هم رسوبی استفاده می شود. در روش سل ژل از یک ترکیب فعال به عنوان پیش ماده به همراه مواد اولیه در تشکیل یک فاز مایع استفاده می شود، سپس هیدرولیز شده و یک سیستم سل شفاف و با ثبات ایجاد می شود. بعد از آن شبکه ژل تشکیل می شود و سپس برای تولید نانو مواد کلسینه می شوند. روش سل ژل مزایای زیادی دارد از جمله به یک مخلوط در سطح مولکولی مواد اولیه و پیش مواد دست پیدا می کند که نیاز به تکلیس در دمای نسبتا پایین دارد و با توزیع باریک تر و کوچک تولید می شوند [۵-۶]. همچنین در این روش از عامل های کی لیت ساز مختلفی برای تهیه این مواد مورد استفاده قرار گرفته است. ما برای اولین بار از ژلاتین برای این هدف در ساخت نمونه ها استفاده کردیم.



۲. روش آزمایش

پودرهای $\text{Li}_{1.25}\text{Mn}_{0.5}\text{Ni}_{0.125}\text{Co}_{0.125}\text{O}_2$ به روش سل-ژل با استفاده از مواد اولیه نیترات لیتیوم $[\text{LiNO}_3]$ و نیترات منگنز $[\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ ، نیترات کبالت $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ و نیترات نیکل $[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ تهیه شدند. در این روش از ژلاتین به عنوان عامل کی-لیت ساز استفاده شد. تمامی مواد از شرکت مرک خریداری شده اند. ابتدا محلول هر یک از نیترات های فلزی در آب یون زدایی شده تهیه و سپس با یکدیگر در دمای محیط مخلوط شدند. مخلوط حاصل به محلول ژلاتین تحت هم زدن پیوسته در دمای 60°C اضافه شد. مقدار وزنی ژلاتین استفاده شده در این کار، چهار برابر محصول نهایی در نظر گرفته شد. با افزایش دما و ثابت نگه داشتن آن در 80°C و تحت هم زدن پیوسته با تبخیر آب موجود در محلول، سل شفاف بدست آمد. با ادامه فرآیند هم زدن و گرمادهی، سل به ژل شفاف تبدیل شد. ژل حاصل در دمای 250°C به مدت ۵ ساعت و با شیب گرمادهی $2^\circ\text{C}/\text{min}$ در داخل آون سوزانده شد. پودرهای اسفنجی شکل حاصل آسیا و جهت پیش تکلیس در دمای 500°C به مدت ۴ ساعت قرار گرفتند. سپس پودرها در دماهای 600°C ، 700°C و 900°C به مدت ۸ ساعت تحت فرآیند تکلیس قرار گرفتند. مشخصه یابی ساختاری پودرهای حاصل از تکلیس توسط پراش اشعه ایکس (XRD) با استفاده از دیفرکتومتر اشعه ایکس (دانشگاه دامغان، مدل Bruker - Advance-D8) با لامپ $\text{CuK}\alpha_1$ انجام شد. از پودرهای حاصل از ژل حرارت داده در 250°C و تکلیس شده در دماهای مختلف، طیف های FTIR با استفاده از طیف سنج FTIR (مدل Thermo Nicolet) و تکلیس شدند. همچنین از میکروسکوپ الکترون روبشی گسیل میدانی (FESEM) (MIRA3 TESCAN) (AVATAR 370) تهیه شدند. جهت تعیین مورفولوژی و اندازه ذرات استفاده شد.

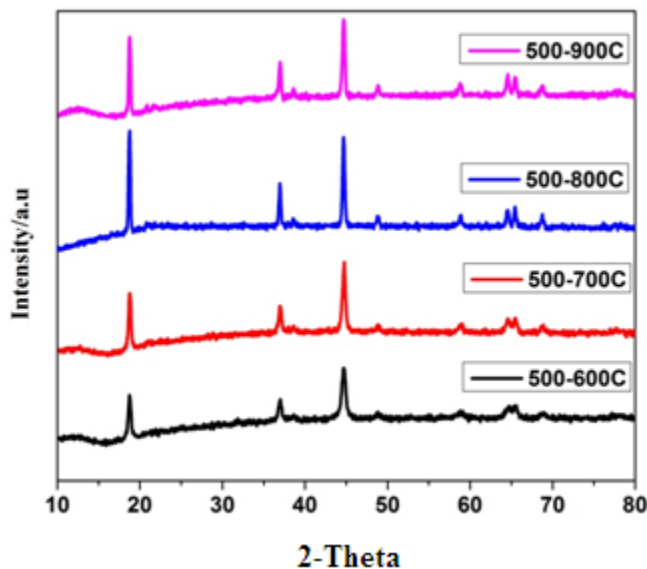
۳. نتیجه گیری و بحث

طرح پراش پرتو ایکس نمونه ها در دماهای مختلف در شکل ۱ نشان داده شده است. بیشتر خطوط طیفی اصلی را می توان مطابق با ساختار هگزاگونال با گروه فضایی $R\bar{3}m$ دانست که نشان دهنده وجود فاز LiMO_2 است [۷]. حضور قله های ضعیف در ناحیه 20° تا 25° درجه حضور فاز مونوکلینیک Li_2MnO_3 با گروه فضایی $C2/m$ را نشان می دهد که ناشی از حرکت یون های لیتیوم به لایه فلزات واسطه مولفه Li_2MnO_3 و تشکیل یک ابرشبکه در آن است [۸]. چندین ویژگی نشان دهنده بلورینگی بالای نمونه ها می باشند: (۱) خطوط باریک براگ (۲) جداسدگی خطوط بازتابی دوتایی $(102)/(106)$ و $(110)/(108)$. (۳) نسبت بالاتر $1/2$

شدت دو قله اصلی نمودار XRD، $I(003)/I(004)$.



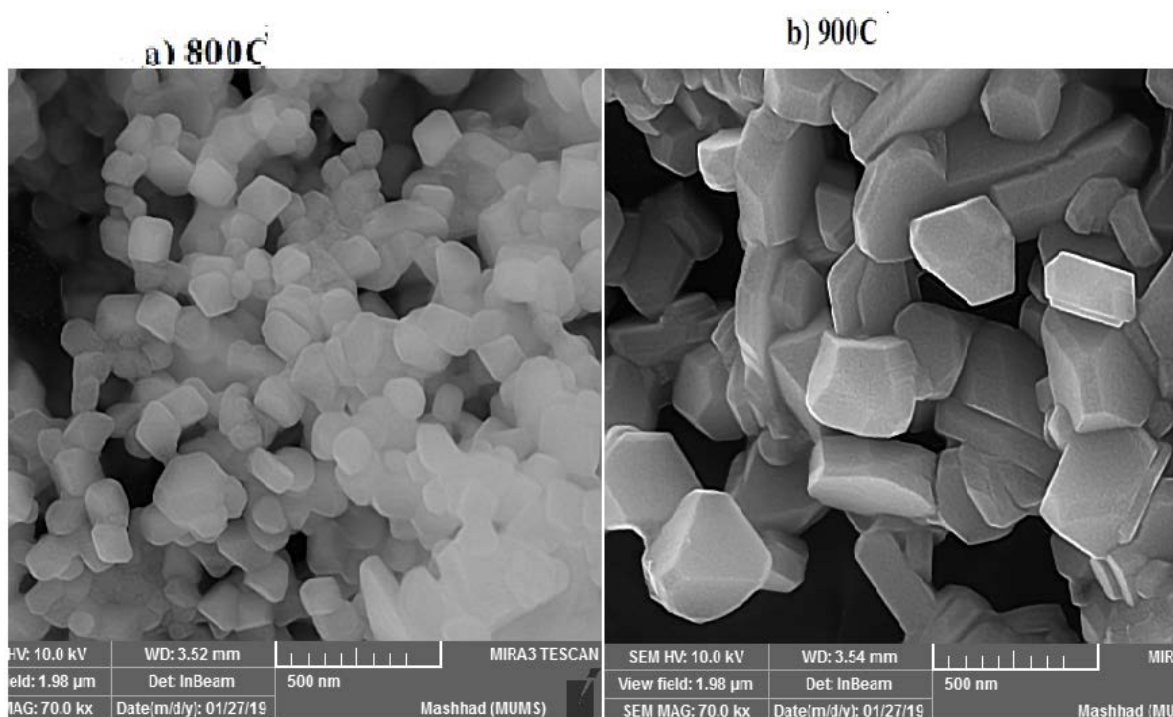
پیک های به دست آمده در دماهای پایین شدت کمتری دارند با افزایش دما تا 800°C شدت پیک ها افزایش یافته و جفت پیک های (102), (006), (110) و (108) به صورت واضح از هم جدا می شوند که ساختار لایه ای و کریستالی شدن بهتر را در این دما به خوبی نشان می دهد. اما با افزایش دما در 900°C شدت پیک ها کاهش یافته یافته است.



شکل ۱- پراش اشعه X پودرهای $\text{Li}_{1.25}\text{Mn}_{0.5}\text{Ni}_{0.125}\text{Co}_{0.125}\text{O}_2$ در الف) دمای 600°C ، ب) دمای 700°C (ج) دمای 800°C (د) 900°C

شکل (۲) تصاویر FESEM برای پودرهای $\text{Li}_{1.25}\text{Mn}_{0.5}\text{Ni}_{0.125}\text{Co}_{0.125}\text{O}_2$ در دماهای 800°C و 900°C را نشان می دهد. هر دو شکل ساختار یکسان و مورفولوژی چند ضلعی را نشان می دهند. اندازه ذرات در نمونه با دمای 800°C تقریباً $150-200$

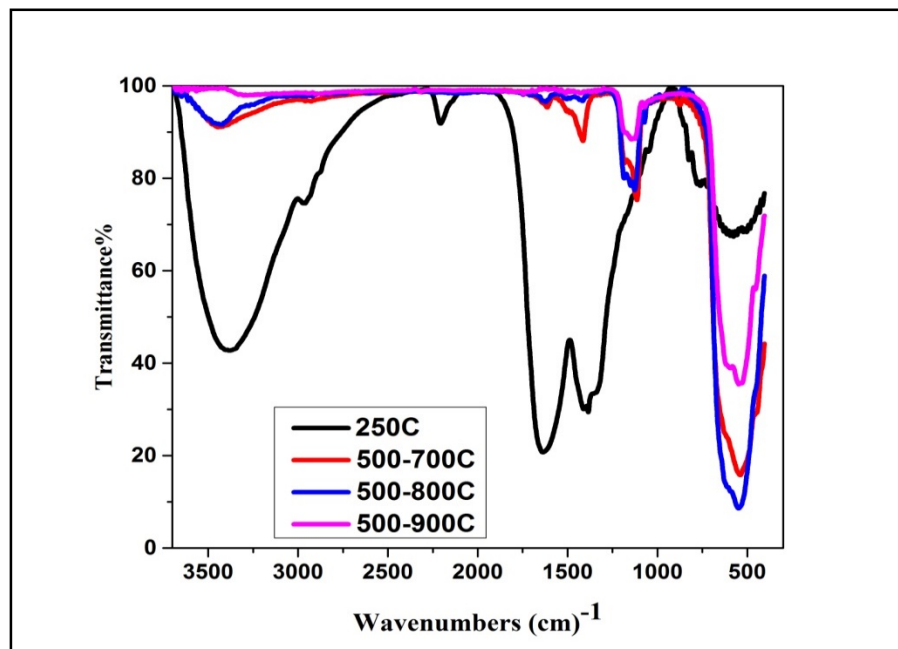
نانومتر و ذرات یکنواخت می باشند. با افزایش دما تا 900°C اندازه ذرات همانطور که در شکل نشان داده شده است افزایش می یابد.



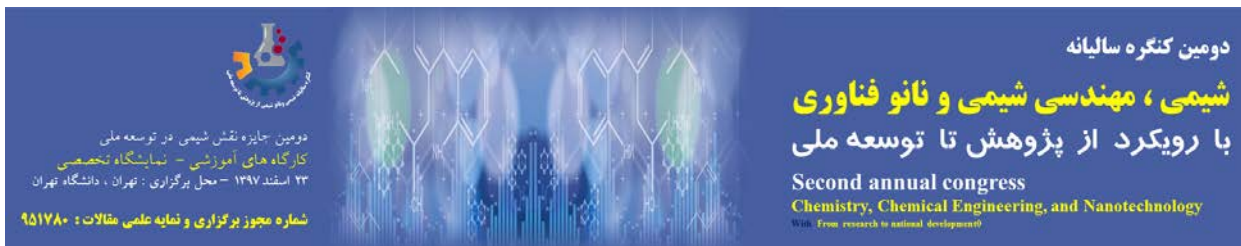
شکل ۲ - تصاویر، FESEM، الف: پودرها در دمای 800°C ، ب: پودرها در دمای 900°C

به منظور بررسی جهش های ارتعاشی مولکول ها و یون های چند اتمی از طیف سنجی مادون قرمز براساس جذب تابش استفاده شده است. نتایج طیف سنجی FTIR برای نانو پودرهای $\text{Li}_{1.25}\text{Mn}_{0.5}\text{Ni}_{0.125}\text{Co}_{0.125}\text{O}_2$ بین 400 تا 4000 cm^{-1} در شکل (۳) رسم شده است. همان طور که در شکل دیده می شود در دمای 250°C پیک ها شدت بسیار زیاد دارند و مواد آلی از داخل

ساختار حذف نشده است. با اضافه کردن دما همانطور که در نتایج XRD مشاهده شد مواد آلی حذف شده و پیک های فلزی در زیر ۱۵۰۰ قوی تر میشود و ساختار کریستالی تر میشود. پیک های ابتدایی در حدود 3400 cm^{-1} اغلب نشان دهنده باقی مانده CO_2 در اتمسفر است. که با اضافه کردن دما تا 900°C این پیک ها به شدت کوچک می شود و در نهایت از بین می رود. دو پیک در باندهای 1480 و 1507 cm^{-1} ایجاد شده است که پیک ها در این نواحی نشان از کشیدگی های متقارن و نامتقارن در گروه COO^- می دهد و با افزایش دما تا 900°C همانطور که در شکل نشان داده می شود به شدت کاهش می یابد. پیک های مشخص شده در ناحیه 500 cm^{-1} حضور اکسیژن فلزی فرکانس های ارتعاشی را تایید می کند که با افزایش دما به شدت قوی شده و شدت این پیک ها افزایش پیدا میکند [۹-۱۰]



شکل ۳ - طیف FTIR پودرهای $\text{Li}_{1.25}\text{Mn}_{0.5}\text{Ni}_{0.125}\text{Co}_{0.125}\text{O}_2$ در دماهای مختلف.



در این مقاله، ما برای اولین بار از ژلاتین به عنوان عامل کللیت ساز، در روش سل-ژل برای ساخت نانو پودرهای $\text{Li}_{1.25}\text{Mn}_{0.5}\text{Ni}_{0.125}\text{Co}_{0.125}\text{O}_2$ استفاده کردیم تاثیر دما بر خواص ساختاری پودرهای $\text{Li}_{1.25}\text{Mn}_{0.5}\text{Ni}_{0.125}\text{Co}_{0.125}\text{O}_2$ سنتز شده به روش سل ژل مورد بررسی قرار گرفت. مشخصه یابی نمونه های سنتز شده توسط پراش پرتو ایکس (XRD) میکروسکوپ روبشی گسیل میدانی (FESEM)، طیف سنجی مادون قرمز (FTIR) انجام شد. بررسی نتایج XRD نشان می دهد که با افزایش دما ساختار ماده منظم تر و کریستالی تر و شدت پیکها بیشتر می شود. با بررسی تصاویر FESEM پودرها در دمای 800°C و 900°C مشخص شد که مورفولوژی ذرات به صورت چند ضلعی است و با افزایش دما اندازه ذرات بزرگتر می شود. دمای مناسب برای سنتز این ترکیب 800°C درجه سانتی گراد می باشد. تحلیل طیف FTIR نشان دادند که با افزایش دما تا 900°C باندهای فلزی در ناحیه 500cm^{-1} به شدت افزایش پیدا می کند که با نتایج طیف پراش پرتو ایکس مطابقت دارد.

۵. مراجع

- 1 Goodenough JB (2012) Rechargeable batteries: challenges old and new. J Solid State Electrochem 16:2019–2029.
- 2 Sivakumar P, Nayak PK, Grinblat J (2016) Effect of sonochemistry: Li-and Mn rich layered high specific capacity cathode materials for Li-ion batteries. J Solid State Electrochem 20:1683–1695.
- 3 Kang S, Li B, Qin H, Fang Y, Li X (2015) Simple solid-state method for synthesis of $\text{Li}[\text{Li}_{0.20}\text{Mn}_{0.534}\text{Ni}_{0.133}\text{Co}_{0.133}]\text{O}_2$ cathode material with improved electrochemical performance in lithium-ion batteries. J Solid State Electrochem 19:525–531.
- 4 Numata K, Sakaki C, Yamanaka S (1997) Synthesis of solid solutions in a system of LiCoO_2 - Li_2MnO_3 for cathode materials of secondary lithium batteries. Chem Lett 1997:725–726.
- 5 Thackeray MM, Kang SH, Johnson CS, Vaughey JT (2007) Li_2MnO_3 -stabilized LiMO_2 (M=Mn, Ni, Co) electrodes for lithium-ion batteries. J Mater Chem 17:3112–3125.
- 6 R. Marom, S.F. Amalraj, N. (2011) 9938 Leifer, D. Jacob, D. Aurbach, A review of advanced and practical lithium battery materials, Journal of Materials Chemistry, 21 (2011) 9938-9954.
- 7 M.M. Thackeray, S.-H. Kang, C.S. Johnson, J.T. Vaughey, R. Benedek, S. Hackney,(2007) Li_2MnO_3 -stabilized LiMO_2 (M= Mn, Ni, Co) electrodes for lithium-ion batteries, Journal of Materials chemistry, 17 , 3112-3125.
- 8 J. Du, Z. Shan, K. Zhu, X. Liu, J. Tian, H. Du, (2015) Improved electrochemical performance of $\text{Li} [\text{Li}_{0.2} \text{Mn}_{0.54} \text{Ni}_{0.13} \text{Co}_{0.13}] \text{O}_2$ by doping with molybdenum for Lithium battery, Journal of Solid State Electrochemistry, 19, 1037-1044.

دومین کنگره سالیانه
شیمی، مهندسی شیمی و نانو فناوری
با رویکرد از پژوهش تا توسعه ملی
Second annual congress
Chemistry, Chemical Engineering, and Nanotechnology
With: From research to national development

دومین جایزه نقش شیمی در توسعه ملی
کارگاه های آموزشی - نمایشگاه تخصصی
۲۳ اسفند ۱۳۹۷ - محل برگزاری: تهران، دانشگاه تهران
شماره مجوز برگزاری و نمایه علمی مقالات: ۹۵۱۷۸۰

9. X. Zhang, Y. Yang, S. Sun, Q. Wu, N. Wan, D. Pan, Y. Bai, (2016), Multifunctional ZrF₄ nanocoating for improving lithium storage performances in layered Li [Li_{0.2}Ni_{0.17}Co_{0.07}Mn_{0.56}] O₂, Solid State Ionics, 284 , 7-13.
- 10 E. Ajami, K.-F. Aguey-Zinsou, (2012), Calcium phosphate growth at electropolished titanium surfaces, Journal of functional biomaterials, 3, 327-348.