سنتز نانو پودر Li1.25Mn0.125Ni0.125Co0. 5O2، به‌عنوان ماده کاتد ی باتری‌های یون لیتیوم، به روش سل-ژل و بررسی اثر مقدار ژلاتین بر خواص فیزیکی و ساختاری آن.

عوض برومند 1، هادی عربی2، شعبان رضا قربانی3.

1. آزمایشگاه انرژی­های تجدیدپذیر، مغناطیس ونانوتکنولوژی، گروه فيزيك، دانشکده علوم، دانشگاه فردوسی مشهد، ایران.
2. مرکز پژوهشی ذخیره سازی هیدروژن و باتری های یون لیتیوم، دانشگاه فردوسی مشهد، ایران.
3. آزمایشگاه سرامیک، گروه فيزيك، دانشکده علوم، دانشگاه فردوسی مشهد، ایران.

Abromand22@gmail.com

*چکیده*

*دراین پژوهش، نانو ذرات Li1.25Mn0.125Ni0.125Co0. 5O****2*** *با استفاده از روش سل-ژل در دمای مختلف سنتز، از نیترات لیتیوم، نیترات منگنیز، نیترات نیکل، نیترات کبالت به عنوان مواد اولیه استفاده شد. وزن سنجی حرارتی و گرمایی TGA/DTA، مشخصه یابی خواص ساختار نمونه های تهیه شده توسط پراش پرتو ایکس (XRD)، طیف سنجی فروسرخ تبدیل فوریه (FTIR) انجام گردید. همچنین با طرح پراش پرتو ایکس، در دماهای مختلف، نتیجه گرفته شد که دمای  دمای کلسینه مناسب برای سنتز می باشد. اندازه نانو بلورک ها با استفاده از روش شرر و ویلیامسون هال تعیین گردید. نتایج FTIR نشان دادند که باندهای فلزی در ناحیه 500 با افزایش دما تا 850 به شدت افزایش پیدا میکند که با نتایج XRD مطابقت دارد.*

کلیدواژه ها:کاتد، باتری یون لیتیوم، روش سل-ژل

**1-مقدمه:**

وابستگی بشر به انرژی در زندگی روزمره حتی با پیشرفت فناوری مختلف همواره در حال افزایش است که این امر لزوم بهره برداری از منابع انرژی و مصرف بهینه آن بیش از پیش نمایان می‌سازد. اصولاً یکی از نشانه‌های رشد اقتصادی، افزایش مصرف انرژی است. محاسبات اقتصادی انجام‌شده در سالهای اخیر نشان داده‌اند که میزان افزایش انرژی مصرفی جهان همواره رو به افزایش است و پیش‌بینی می‌شود بازهم افزایش یابد [1]. در سال 1990، مهم‌ترین پیشرفت درتکنالوژی محیط‌زیست بوده است. تا آن زمان، وسایل قابل حمل به طور سنتی توسط بنزین تغذیه می شدند. مشکلات اقتصادی و زیست‌محیطی مربوط به استفاده از سوخت های فسیلی بهبود می یابد. در این راستا کوشش‌های قابل ملاحظه‌ی در صنعت انرژی برای جایگزین کردن منابع سوخت های فسیلی با قطعات تبدیل انرژی الکتروشیمیایی مثل سلول های سوختی و قطعات ذخیره انرژی الکتروشیمیایی مثل ابر خازن‌ها و باتری‌ها صورت گرفته است[2]. با به‌کارگیری ترکیبی از ابر خازن‌ها، سلول های سوختی و باتری‌ها می‌توان جایگزینی برای موتورهای احتراقی پیدا کرد که در آن نیازی به سوخت های فسیلی نیست، سوخت‌هایی که سبب تولید گلخانه ای می شوند،که این سبب نگرانی در جامعه امروزی گردیده است [3]. از سوی دیگر با محدودیت موجود در سوخت‌های فسیلی و دوره زمان‌بر برای احیای مجدد آن، انسان‌ها به دنبال استفاده گونه‌های جدید و تجدید پذیر منابع مانند انرژی خورشیدی، باد، امواج، آب‌های جاری و غیره هست. اما ازآنجاکه این نوع انرژی برای همیشه در دسترس نیستند، لازم است که در بیشتر آن‌ها در بازه از زمان انرژی ذخیره‌شده و در وقت ضرورت مصرف گردد. باتری یک منبع تولید انرژی الکتروشیمیانی هست که انرژی آزادشده از یک واکنش شیمیایی را به‌صورت مستقیم به جریان الکتریسیته تبدیل می‌کند [4]. نیاز شدید به دستگاه‌های الکترونیک قابل‌حمل که هم سبک باشند و هم ازلحاظ ابعاد مناسب باشند، سبب تلاش گسترده بین‌المللی برای توسعه باتری‌های قابل شارژ شده است. از این لحاظ تجاری‌سازی باتری های لیتیوم یون توجه بازار جهان را به خود معطوف کرده است[5, 6]. باتری های لیتیوم یون در حال حاضر دارای بالاترین چگالی انرژی در بین صنعت باتری‌های قابل شارژ هست و در دهه‌های گذشته استفاده از این باتری‌ها در دستگاه های الکترونیکی رو به انکشاف بوده است. به هر صورت استفاده از باتری‌ها لیتیوم یون در وسایل قابل حمل ضروت بهبود فاکتور های متفاوت مانند چگالی انرژی، دوام، ایمنی و هزینه بر هستند[7, 8]. باتری‌ها به‌صورت های مختلف با سطوح ولتاژ، جریان، توان و مدت‌زمان دشارژ متفاوتی طراحی و ساخته می‌شود. برای استفاده صحیح از باتری‌ها به ارائه یک مدل الکتریکی نیاز هست که به‌خوبی شبیه‌ساز رفتارهای الکتروشیمیایی آن‌ها باشد. باتری‌ها به‌صورت مستقیم سبب پیشرفت و گسترش دامنه فناوری الکترونیک قابل‌حمل جهت انرژی لازم و مناسب برای وسایل نقلیه می‌شوند[9]. عملکرد الکتروشیمیایی باتری وابسته به کاتد آن می باشد. مواد کاتدی زیادی در باتری های یون لیتیومی مورد استفاده قرار می گیرند که از جمله آنها می توان اکسید های وابسته فلزی مانندLiCoO2، LiMn2O4،LiNiO2، LiMnO2 را نام برد[10]. ساختار LiCoO2، دارای مشکلاتی از جمله قیمت بالا و سمیت کبالت می باشد. برای حل این مشکل ساختار ها LiMO2(M=Co, Ni, Mn) باتوجه به ظرفیت بالا در محدوده (mAh/g250) و هزینه های پایین و همچنین کاهش سمیت در مقایسه با باتری های تجاری امروزی LiCoO2 مورد توجه قرار گرفته اند[11].

**2- روش آزمایش**

پورد های Li1.25Mn0.125Ni0.125Co0. 5O2، به روش سل-ژل با استفاده از مواد اولیه نیترات لیتیوم LiNO3، نیترات منگنز، نیترات کبالت و نیترات نیکل تهیه شده از شرکت مرک. در این روش از ژلاتین به عنوان عامل کلیت ساز استفاده شد. اولا هر یک از نیترات های فلزی همرا با آب یون زدایی شده در دمای محیط باهم مخلوط شدند. سپس مخلوط های محلول همرا با ژلاتین تحت هم زن مغناطیسی پیوسته در دمای  به صورت قطره قطره اضافه شد ( مقدار ژلاتین در این فرایند چهار برابر محصول نهای) بودند. برای اینکه محلول به سل تبدیل گردد، با ثابت نگهداشتن دما در  تحت هم زن پیوسته با تبخیر آب، ژل شفافی بدست آمد. ژل حاصل شده بعد از پهن کردن روی بشر به دمای  در یک مدت زمانی با شیب گرمادهی در داخل آون سوزانده شد. پودر اسفنجی شکل حاصل آسیاب و جهت پیش کلسینه در دمای  به مدت 4 ساعت قرار گرفتند. سپس پودرها دردماهای 700، 800،  ، 900 و  به مدت 8 ساعت تحت فرآیند کلسینه قرار گرفتند. مشخصه یابی ساختاری پودرهای حاصل از کلسینه توسط پراش اشعه ایکس (XRD) با استفاده از دیفرکتومتر اشعه ایکس (دانشگاه دامغان، مدل Bruker - Advance-D8) با لامپ Cukα1 انجام شد. از پودرهای حاصل در نسبت های مختلف در کلسینه شده، برای طیف های FTIR با استفاده از طیف سنج FTIR (مدل Thermo Nicolet AVATAR 370) تهیه شدند.

**3-نتیجه گیری و بحث**

به منظور بررسی دقیق تر فعل و انفعالات ناشی از گرمادهی نمونه و تعیین دمای لازم برای کلسینه در روشی سل-ژل، منحنی های TGA، DTA برای نمونه ژل خشک شده Li1.25Mn0.125Ni0.125Co0. 5O2 در شکل 1 مشاهده می شود. یک کمینه گرمازا در حدود  در نمودار DTA دیده می شود، منتاظر آن کاهش وزنی هم در نمودار TGA دیده می شود، که مربوط به از دست دادن آب باقی مانده در نمونه و آب ساختاری پیش ماده های اولیه می باشد. در حدود تا قله گرما زا در نمودار DTA دیده می شود، که متناظر با آن یک کاهش جرمی شدید در نمودار TGA مشاهده می شود، می توان مربوط به تجزیه و احتراق ملکولی باشد. شدت آن در  می باشد که مربوط به تجزیه پیش ماده ها و بعد از آن تشکیل مواد اولیه دانیست. از آن به بعد تا دمای  تا  هم می توان فرایند بلورسازی ساختار لایه غنی از لیتیوم اشاره کرد.



TGA

DTA

شکل 1 منحنی DTA/TGA برای ژل خشک شده در پودرهای Li1.25Mn0.125Ni0.125Co0. 5O2.

طرح پراش پرتو ایکس نمونه در دماهای مختلف در شکل 2 نشان داده شده است. بیشتر خطوط طیفی اصلی را می توان مطابق با ساختار هگزاگونال با گروه فضایی R3mدانیست که نشان دهنده وجود فاز LiMO2 است[7]. حضور قله هاي ضعیف در ناحیه 20-25 نشانی از وجود فاز مونوکلینیک Li2MnO3 با گروه فضایی (C2/m) می باشد که ناشی از حرکت یون هاي لیتیوم به لایه فلزات واسطه مولفه Li2MnO3 و تشکیل یک ابرشبکه در آن است[8]. چندین ویژگی نشان دهنده بلورینگی بالاي نمونه هاست: (1) خطوط باریک براگ، (2) جداشدگی خطوط بازتابی دوتایی ( 206 )/( 060) و (133)/( 200 ). (3) نسبت بالاتر 2/1 شدت دو قله اصلی نمودار XRD، I(002)/I(202) [12].

پیک های به دست آمده در دماهای پایین شدت کمتری دارند با افزایش دما تا  شدت پیک ها افزایش یافته و جفت پیک های (060), (206) و (200), (133) 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.

اندازه نانو بلورک ها به روش شرر و ویلیامسون-هال تعیین شدند. در روش دبای شرر با استفاده از رابطه زیر:

D=κλ/βcosӨ (1)

اندازه بلورک ها تخمین زده شده. که در آن D اندازه بلورک ها برحسب nm،  طول موج اشعه ایک مورد استفاده، تیوب مس  می باشد، k ثابت می باشد، که به مورفولوژی ذرات بستگی دارد و تقریبا برابر 0.89 می باشد.  همان پهنای در نیم ارتفاع (FWHM) می باشد و  زاویه براگ است. اندازه نانو بلورکها به روش شرر حدود  تعیین گردید.

از طری میدانیم که پهن شدگی قله های براگ به عواملی از جمله سهم پهن شدگی دستگاهای (به دلیل خطاهای دستگاه)، کرنش و اندازه بلورک ها می باشد. از طریق روش ویلیامسون-هال می توان هر دو اثر کرنش و اندازه را مورد بررسی قرارداد.



شکل 2- پراش اشعه X نانو ذرات Li1.25Mn0.125Ni0.125Co0. 5O2 در الف) دمای ، ب) دمای ، ج) دمای  و د) دمای .

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 اسپکتروسکپی FTIR برای نانو پودرهای Li1.25Mn0.125Ni0.125Co0. 5O2، بین  در شکل (3) رسم شده است. با اضافه کردن دما همانطور که در نتایج XRD مشاهده شد مواد آلی حذف شده و پیک های فلزی در زیر  قوی تر میشود و ساختار کریستالی تر می شود. در ایننمونه دره‌ها در عدد موج، کمتر از عدد موج ، مربوط به نوسانات  در اکتاهدرال  می‌باشند[9]. دره‌های در محدوده عدد موجی  و  مربوط به پیوندهای مختلف و نوسانات خمشی گروه  آب و پیوندهای متقارن و نامتقارن گروه‌های  ، می‌باشند. [9،10].



شکل 3- طیف FTIR پودرهایLi1.25Mn0.125Ni0.125Co0. 5O2در دما**.**

4**- نتیجه گیری**

در این مقاله، تاثیر دما بر خواص ساختاری پودرهای Li1.25Mn0.125Ni0.125Co0. 5O2، سنتز شده به روش سل ژل مورد بررسی قرار گرفت. *وزن سنجی حرارتی و گرمایی TGA/DTA*، مشخصه یابی نمونه‌های سنتز شده توسط پراش پرتو ایکس (XRD)، طیف سنجی مادون قرمز (FTIR) انجام شد. بررسی نتایج XRD نشان می‌دهد که با افزایش دما ساختار ماده منظم‌تر و کریستالی تر و شدت پیک‌ها بیشتر می‌شود. تحلیل طیف FTIR نشان دادند که با افزایش دما تا  باندهای فلزی در ناحیه  به‌شدت افزایش پیدا می‌کند که با نتایج طیف پراش پرتو ایکس مطابقت دارد.

5-منابع

]1[-Akbostanc E., Türüt-Ak S. and Tunç G. (2009). "The Relationship between Income and Environment in Turkey: Is There an Environmental Kuznets Curve?", Energy Policy, Vol. 37, No. 3, pp. 861-867.

[2] .Al Mamun M., Sohag K., Mia M.A.H., Uddin G.S. and Ozturk I. (2014). "Regional Differences in the Dynamic Linkage between CO2 Emissions, Sectoral Output and Economic Growth", Renewable and Sustainable Energy Reviews, Vol. 38, pp. 1-11.

[3][M.Perrin](https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378775304010973#!)[Y.M.Saint-Drenan](https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378775304010973%22%20%5Cl%20%22%21)[F.Mattera](https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378775304010973%22%20%5Cl%20%22%21)[P.Malbranche](https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378775304010973%22%20%5Cl%20%22%21), *Lead–acid batteries in stationary applications: competitors and new markets for large penetration of renewable energies.* Journal of Power Sources, 2005. 144(2): p. 402-410.

[4] 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.

[5].Goodenough JB (2012) Rechargeable batteries: challenges old and new. J Solid State Electrochem 16:2019–2029.

[6]. 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.

[7]Yoo, K.S., et al., Surface Modification of Li (Ni0. 6Co0. 2Mn0. 2) O2 Cathode Materials by Nano-Al2O3 to Improve Electrochemical Performance in Lithium-Ion Batteries. Materials, 2017. 10(11): p. 1273.

[8] Chen, J., Recent progress in advanced materials for lithium ion batteries. Materials, 2013. 6(1): p. 156-183.

[9]. B. Kennedy, D. Patterson and S. Camilleri., Use of lithium-ion batteries in electric vehicles., Journal of Power Sources, vol. 90, pp. 156–162, 2000.

[10] Palacin, M.R., Recent advances in rechargeable battery materials: a chemist’s perspective. Chemical Society Reviews, 2009. 38(9): p. 2565-2575.

[11].Yoo, K.S., N.W. Cho, and Y.-J. Oh, Structural and electrical characterization of Li (Mn 1− δ Ti δ) 2 O 4 electrode materials. Solid State Ionics, 1998. 113: p. 43-49.

[12].G. Wang, X. Wang, L. Yi, R. Yu, M. Liu, X. Yang, Preparation and Performance of 0.5Li2MnO3·0.5LiNi1/3Co1/3Mn1/3O2 with a Fusiform Porous Micro-Nano Structure, J. Mater. Chem. A 4 (2016) 15929-15939.