



دانشگاه آزاد اسلامی واحد اهر
فصلنامه‌ی کاربرد شیمی در محیط زیست

سال سوم، شماره‌ی ۱۰
بهار ۱۳۹۱، صفحات ۲۱-۱۷

کریستالوگرافی اشعه ایکس نانو ذرات $\text{LiNi}_{0.3}\text{Co}_{0.7-0.11}\text{Mg}_{0.11}\text{O}_2$ مورد استفاده در باتری‌های لیتیومی

محمد قاسم نژاد اسفهلان

گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه آزاد اسلامی واحد اهر، اهر، ایران

m-ghasemnejad@iauh.ac.ir

سید امیر موسوی

گروه مهندسی شیمی، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد اهر، اهر، ایران

پریا پایدار

گروه زیست شناسی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه آزاد اسلامی واحد اهر، اهر، ایران

چکیده

تاکنون مواد مختلفی به عنوان الکترود مثبت برای باتری‌های لیتیومی قابل شارژ مورد تحقیق قرار گرفته است. ترکیبات اینترکلشن مانند اکسید فلزات انتقالی، به خصوص LiCoO_2 ، LiNiO_2 و LiMn_2O_4 به دلیل ولتاژ بالا و قابلیت شارژ مجدد خوب به طور وسیعی گسترش یافته‌اند، در حالی که LiCoO_2 ماده کاتدی معمول مورد استفاده است. بعضی از مشکلات این ترکیب مانند سمی بودن و قیمت بالا موجب شده است که محققان به دنبال مواد جایگزین باشند ترکیب LiMn_2O_4 به عنوان یک جایگزین برای LiCoO_2 در نظر گرفته می‌شود اما این ترکیب دارای ظرفیت پایین و واکنش پذیری بالا با الکترولیت در دمای بالاتر از 55°C است. جایگزین دیگر برای LiCoO_2 ، اکسید لیتیم-نیکل است اما سنتز LiNiO_2 با استوکیومتری لایه‌ای بسیار مشکل و مانع اصلی بر سر راه تجاری شدن این ماده بوده است. علاوه بر این، تشابه اندازه یون‌های Ni^{+2} و Li^+ کمک به تشکیل ساختار سه بعدی سنگ نمکی به جای ساختار دو بعدی لایه‌ای می‌کند. با توجه به مشکلات در ترکیبات LiCoO_2 و LiNiO_2 می‌توان وسیله بهینه سازی آن‌ها به ترکیبات بهتری دست یافت. یکی از روش‌های افزایشی پایداری سیکلی، پوشش دادن ذرات مواد کاتدی با مواد غیر فعال دیگری نظیر SnO_2 ، MgO ، ZrO_2 ، TiO_2 ، Al_2O_3 است که این اکسیدها بر روی کاتد تشکیل اکسیدهای جانیشینی می‌دهند، یعنی به صورت جزئی

کاتیون‌هایی نظیر: Al، Mg، Zn و... جانشین مکان‌های Ni و Co در شبکه می‌شوند و باعث پایداری ساختار و افزایش ظرفیت سیکل گذاری می‌شوند که این پایداری سیکلی به جلوگیری از انتقالات فازی یا جلوگیری از تغییرات طول شبکه در طی مدت سیکل گذاری نسبت داده می‌شود، علاوه بر این حضور پوشش‌های اکسیدی خنثی بر روی سطح ذرات کاتدی می‌تواند از تماس مستقیم مواد اکتیو با الکترولیت جلوگیری کند و انحلال یا تجزیه مواد کاتدی را محدود کند.

کلید واژه‌ها: باتری‌های لیتیومی، سل ژل، XRD، پارامتر شبکه

مقدمه

یک باتری مجموعه‌ای از سل‌هایی است که به صورت موازی و یا به صورت متوالی به هم وصل شده‌اند. اگر سل‌ها به صورت متوالی به هم متصل شده باشند ولتاژ باتری، مجموع ولتاژ هر یک از سل‌ها است و اگر سل‌ها به صورت موازی به هم وصل شده باشند ولتاژ باتری برابر ولتاژ سل منفرد است و عمر دشارژ طولانی‌تری دارد. منظور از عمر دشارژ طول زمانی است که یک سل یا باتری می‌تواند در یک ولتاژ موثر کار کند. باتری‌های قابل شارژ لیتیم-یون، از زمانی که در ۱۹۹۰ کمپانی سونی حالت تجاری به خود گرفتند، به عنوان باتری‌های قابل شارژ در دمای اتاق، توجه زیادی را به خود جلب نموده‌اند [۱]. با پوشش دهی LiCoO_2 بر روی ذرات LiMn_2O_4 ، توانستند به توانایی انتقال جریان بالاتر و دانسیته انرژی حجمی و دانسیته انرژی ویژه بالاتر دست یابند که علت آن را پایین بودن هدایت الکتریکی LiMn_2O_4 ذکر کردند و به وسیله پوشش LiCoO_2 توانستند آن را بهبود بخشند. مطالعات جریان شارژ و دشارژ هم نشان می‌دهد ماکزیمم پایداری سیکلی با مواد پوشش که کم‌ترین مقدار فاکتور R (هر چه مقدار این فاکتور کمتر باشد) را دارند بدست می‌آید. بررسی خواص الکتروشیمیایی O_2 $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x$ نشان می‌دهد که در مرحله اول نیکل به یون سه ظرفیتی اکسید می‌شود در حالی که یون کبالت در مرحله دوم اکسید می‌شود. وقتی یون‌های کبالت اکسید می‌شوند حضور حفره‌هایی در باند الکترونی منجر به خواص فلزی می‌گردد. در حالی که وقتی فقط یون‌های نیکل اکسید می‌شوند، هدایت الکتریکی به دلیل پدیده‌هایی بین Ni^{+3} و Ni^{+4} و از

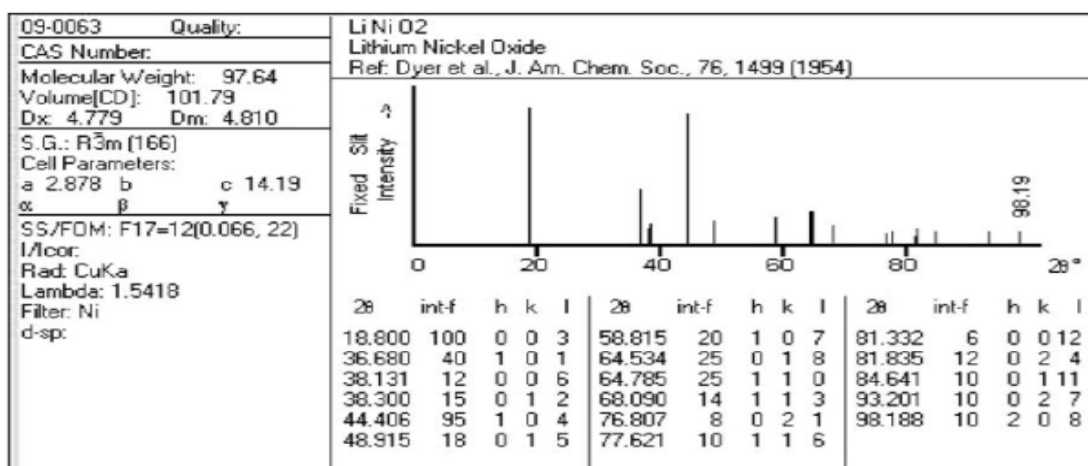
طریق قطبیت‌های کوچک اتفاق می‌افتد [۲]. وقتی کبالت جایگزین نیکل در ترکیب LiNiO_2 می‌شود، اندازه کوچک یون کبالت سه ظرفیتی در مقایسه با نیکل منجر به کاهش فاصله متوسط $(\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{O})$ می‌شود. چنان که در ترکیب این اکسید مخلوط یون نیکل سه ظرفیتی در شبکه اکسیژن به صورت فشرده و یون کبالت منبسط شده در نظر گرفته می‌شوند. در مورد جانشین سازی آهن در ترکیب لایه‌ای اکسید نیکل نتایج معکوس مشاهده می‌شود [۳]. اندازه بزرگ یون آهن در مقایسه با یون نیکل منجر به انبساط حفره اکتاهدرال NiO_6 می‌شود در حالی که FeO_6 فشرده می‌گردد. این باعث ولتاژ بالاتر باتری برای فاز جانشین سازی شده با آهن در مقایسه با کبالت می‌شود [۴-۷].

بخش تجربی

انتخاب نوع مواد اولیه در روش سل - ژل از اهمیت ویژه‌ای برخوردار می‌باشد. در این بخش به بررسی چگونگی انجام آزمایشات، شامل مواد اولیه، تهیه پودر اکسید لیتیم نیکل کبالت منیزیم اکسید و تکنیک‌های آزمایشی پرداخته خواهد شد. جدول زیر مواد اولیه به کار رفته در آزمایش همراه با اطلاعات مورد نیاز را نشان می‌دهد. در این روش از مواد اولیه معدنی و اسید سیتریک به عنوان ماده پیوند ساز استفاده شده است. لازم به ذکر است که نسبت مول‌های فلزی به مول اسید سیتریک با R نشان داده شده است. نیترات لیتیم، نیکل، کبالت، منیزیم طبق جدول فوق با ترازوی دیجیتال تا دو رقم اعشار توزین گردیدند و با آب مقطر به حجم 250 CC رسانده شد. در محلول پس از قرار دادن هم زن مغناطیسی، روی هیتر

داده و آب محلول توسط فرایند تبخیر تا حدی خارج و سل تشکیل گردید. سل یک سوسپانسیون کلوئیدی از ذرات جامد در مایع است در واقع سل محلولی شامل اجزای مختلف ترکیب مورد نظر است که به صورت ذرات معلق در محلول بوده و از نظر ابعادی در شرایطی هستند که نه رسوب می کنند و نه در محلول حل می شوند. پس از تهیه سل، دمای محلول در حال گردش تا حدود 100°C افزایش داده شد و مدت ۰/۵ ساعت در دمای 350°C و ۳ ساعت در دمای 800°C درون کوره Lenton تحت اتمسفر هوا قرار داده شد.

قرار داده شد. نسبت اسید به مولهای فلزی $R=1$ است به منظور کنترل اندازه ذرات، پیوند ساز مورد نظر مورد نظر پس از توزین و حل شدن در آب مقطر به محلول اضافه گردید سپس به منظور تهیه سل، دمای محلول تا 80°C افزایش داده شد و برای مدت زمان تقریباً ۳ ساعت در این دما قرار گرفت در این مدت سعی گردید تا سرعت چرخش همزن و دمای محلول ثابت بماند. در این مرحله واکنش هیدرولیز رخ پس از گذشت مدت زمان تقریباً ۴ ساعت در اثر واکنش تراکم، ژل که شبکه‌ای متخلخل با اتصالات داخلی و حاوی فاز مایع است، تشکیل گردید. پودرهای آمورف حاصله به



شکل (۱): کارت JCPDS مربوط به LiNiO_2

شعاع یونی 0.56 \AA و Co^{+3} : 0.54 \AA Li^{+1} : 0.76 \AA شعاع یونی Ni^{+3} می باشد و شعاع یونی منیزیم (0.72 \AA) نزدیک به شعاع Li^{+1} و بزرگتر از شعاع یونی Co^{+3} و Ni^{+3} است از آن جایی که با افزایش محتوای منیزیم پارامترهای شبکه هگزا گو نال از پودرهای سنتز، a و c افزایش می یابد می توان نتیجه گرفت که منیزیم در محل کاتیون Ni/Co قرار می گیرند. پارامتر شبکه a نمایانگر فاصله بین اتمهای فلزی در یک لایه و پارامتر شبکه c به ضخامت لایه مربوط می شود. این دو پارامتر با استفاده از نتایج XRD و فرمول $[1/(d_2)] = 1.333[(h^2+k^2+hk)/(a^2)] + 12/c^2$ محاسبه می شوند. در این جدول، V معرف حجم سلول واحد شبکه هگزا گو نال است که از فرمول $\sqrt{3}/2 a_2c = 0.866a_2c$

بحث و نتیجه گیری

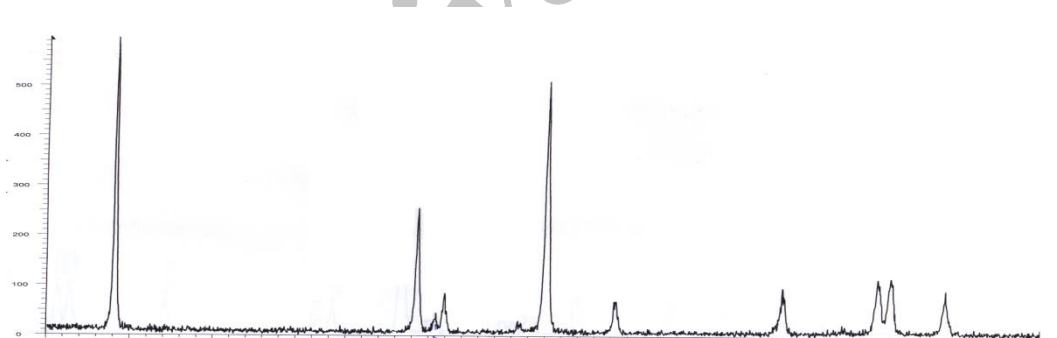
در XRD نمونه‌های سنتز شده مشاهده می شود که پیک‌های قابل شناسایی اند و می توان نتیجه گرفت که فاز کریستالی از نوع $\alpha\text{-NaFeO}_2$ و گروه فضایی از نوع R3m با ساختار رومبوهدرال و تقارن تریگونال است. شکافتگی پیک‌های 006، 102، 108 و 110 همان طوری که از الگوی XRD مشاهده می شود نشان دهنده این است که لیتیم، نیکل و کبالت به خوبی در ساختار لایه‌ای نظم یافته‌اند. به عبارت دیگر یک بی نظمی تقریبی کاتیون می تواند از نسبت c/a تشخیص داده شود (c/a معیاری از فاصله لایه فلز-فلز است).

Co-O را در فرایند شارژ کردن (خروج یون‌های لیتیم و اکسید شدن Co^{+3} به Co^{+4}) محدود می‌کند [۸ و ۱۲].

محاسبه می‌شود و به علت این که شعاع منیزیم از شعاع کبالت و نیکل بزرگ‌تر است با افزایش محتوای منیزیم، حجم سلول واحد افزایش می‌یابد و اثرات پایدارسازی منیزیم به واسطه همین افزایش حجم سلول واحد است که انقباض پیوند

جدول ۱. مشخصات شبکه و داده‌های استخراج شده از نتایج XRD مربوط به $\text{LiNi}_{0.3}\text{Co}_{0.7-0.11}\text{Mg}_{0.11}\text{O}_2$

	c (Å)	a (Å)	c/a	I_{003}/I_{104}	$V(\text{Å}^3)$
$\text{LiNi}_{0.3}\text{Co}_{0.7-0.11}\text{Mg}_{0.11}\text{O}_2$	14.1009	2.8225	4.99	1.5	97.2820



شکل (۲): XRD مربوط به $\text{LiNi}_{0.3}\text{Co}_{0.7-0.11}\text{Mg}_{0.11}\text{O}_2$ سنتز شده

جدول ۲. مشخصات شبکه و داده‌های استخراج شده از نتایج XRD مربوط به $\text{LiNi}_{0.3}\text{Co}_{0.7-0.11}\text{Mg}_{0.11}\text{O}_2$ سنتز شده

a (Å)	c (Å)	R – factor
2.8225	14.1009	0.46
2.8225	14.1047	0.53
2.8241	14.1046	0.49

[6]. Waghay, A.; Kumta, P.N.; Blomgren, G.E.; Setter, M: Positive Electrode for Nonaqueous Secondary Batteries Role of Ceramics in Advanced Electrochemical System, 1995, 65, 177-193.

[7]. Lu, C. H.; Chang, H.H.; Lin, Y.K: Preparation and Characterization of Nanosized Lithium Cobalt oxide, Ceramics International, 2004, 30, 1641-1645.

[8]. Park, K. S.; Cho, M.H.; Jin, S. J.; Nahm, K. S.; Hong, Y. S, Solid State Ionics, 2004, 171, 141-146.

[9]. Fu, L.J.; Liu, H: Electrode Material for Lithium Secondary Batteries Prepared by Sol-Gel Method, Progress in Materials Science, 2005, 50, 881-928.

[10]. <http://www.electronics-lab.com/articles/Li-Ion-reconstruct>.

[11]. www.wikipedia.com/Lithium-Ion-battery, August 2009.

[12]. Abraham, K.M: Direction in Secondary Lithium Battery and Development, Electrochimica Acta, 1993, 38, 1233.

منابع

[1]. Wakihara, M: Recent Developments in Lithium Ion Batteries, Materials Science and Engineering R, 2001, 33, 109-134.

[2]. Fonseca, C.P.; Poula, R.; Pallone, E. M. J. A: A new approach to obtain lithium nickel cobalt oxide porous films, Electrochimica Acta, 2006, 51, 6419-6425.

[3]. Wakihara, M.; Yamamoto, O: Hand book of Lithium Ion Batteries, Fundamentals and Performance, 1998.

[4]. Homann, C.H.; Hamnett, A: ELECTROCHEMISTRY, Wiley-Vch, 1998.

[5]. Bouwman, P.J: Lithium Intercalation in Preferentially Oriented Submicron. LiCoO_2 Films, 2002, 1-25.