



## سنتز و شناسایی $\text{LiNi}_{0.3}\text{Co}_{0.7}\text{MgO}_2$ به روش سل - ژل با نسبت‌های مولی اسید به مجموع فلزات متفاوت

محمد قاسم نژاد اسفهلان

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

*Email: m-ghasemnejad@iau-ahar.ac.ir*

مهدی احمدی سابق

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

### چکیده:

خواص الکتروشیمیایی مواد کاتدی به شدت به روش سنتز وابسته است. در حالی که تاکنون روش‌های حالت جامد به صورت گسترده‌ای به کار گرفته شده‌اند، اما مشکلاتی از قبیل غیر همگنی، مورفولوژی غیر یکنواخت، اندازه ذرات بزرگ، کنترل کم بر روی استکیومتری و زمان طولانی کلسیناسیون موجب شده است تا محققان به دنبال روش‌های دیگر مانند سل - ژل برای سنتز باشند. این روش دارای برتری‌هایی مانند دمای کلسیناسیون پایین، زمان تولید کم‌تر و احتمال بیشتر تولید ذرات با اندازه زیر میکرون و اندازه ذرات یکنواخت نسبت به روش‌های حالت جامد است. ذرات نانومتری مقاومت شارژ انتقالی پایین‌تر و توانایی انتقال جریان بهتری نسبت به ذرات میکرومتری به دلیل مساحت سطح بیشتر از خود نشان می‌دهند و به این دلیل دارای توان خروجی بالاتری هستند که برای وسایل الکتریکی بزرگ ضروری است. از طرف دیگر مساحت سطح بالاتر ذرات نانومتری در مقایسه با ذرات میکرومتری موجب افزایش پتانسیل دشارژ می‌شود. در این مقاله به بررسی سنتز و شناسایی ماده کاتدی به کار رفته در کاتد باتری‌های لیتیومی می‌پردازیم.

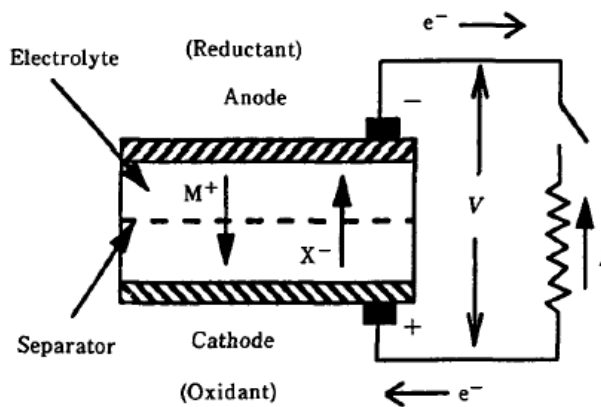
**کلید واژه‌ها:** باتری‌های لیتیومی، سل ژل، XRD، نسبت مولی اسید

ولتاژ بالاتر از سل ثانویه مورد نیاز می‌باشد [۲ و ۱]. وقتی باتری ثانویه و باتری اولیه برای اولین بار استفاده شوند دوام و پایداری باتری اولیه نسبت به باتری ثانویه بیشتر است ولی باتری ثانویه اقتصادی تر می‌باشد. باتری‌های لیتیم-یون در الکترونیک‌های مصرفی متداول‌اند، که بهترین نسبت انرژی به وزن را دارا می‌باشند. خیلی کم اتلاف انرژی دارند و در ترکیب با دیگر منابع قدرتمند دیگری نظیر باتری‌های روی - هوا یا پیل‌های سوختی مفید واقع می‌شوند. باتری لیتیم-یون ۳ یا ۴ برابر انرژی باتری اسید - سرب<sup>۳</sup> و نیکل - کادمیم<sup>۴</sup> و ۲ برابر انرژی باتری نیکل - متال - هیدرید را دارد و در محدوده گسترده‌ای از دما از  $20^{\circ}\text{C}$  تا  $50^{\circ}\text{C}$  می‌تواند کار کند و می‌تواند برای چند صد یا حتی چندین هزار چرخه شارژ / دشارژ دوام و پایداری داشته باشد. باتری‌های قابل شارژ لیتیم - یون، از زمانی که در ۱۹۹۰ باتری‌های لیتیم - یون کمپانی سونی<sup>۵</sup> حالت تجاری به خود گرفتند، به عنوان باتری‌های قابل شارژ در دمای اتاق، توجه زیادی را به خود جلب نموده‌اند. پس از اینکه مشخص شد فلز لیتیم و آلیاژهای آن می‌توانند توسط کربن گرافیتی جایگزین گردند و در نتیجه مشکلات ایمنی مربوط با چرخه به طور کامل حل شد تولید باتری‌های لیتیم - یون بسیار مورد توجه قرار گرفت. در واقع دلیل اصلی برای علاقه‌مندی به این نوع باتری‌ها، توانایی حذف کاربرد فلز لیتیم به عنوان آنود و معرفی مواد الکترودی است که قادرند یون‌های لیتیم را مابین لایه‌های یک شبکه کریستالی وارد کنند [۳ و ۴].

**بخش تجربی:** در این قسمت به بررسی تأثیر اسید با نسبت مولی متفاوت به مجموع مول‌های فلزی می‌پردازیم. در این بررسی ۳ سیستم را انتخاب کرده در سیستم اول نسبت مولی اسید به مجموع مول‌های فلزی (R) را برابر ۱، در سیستم دوم  $R=2$  و در سیستم سوم  $R=3$  را در نظر

## مقدمه

یک سل الکتروشیمیایی وسیله‌ای است که انرژی الکتریکی را با تبدیل مستقیم از انرژی شیمیایی تولید می‌کند. در شکل (۱) اساس یک سل الکتروشیمیایی و فلوی جریان در طول فرایند دشارژ نشان داده شده است.



شکل ۱. شکلی از سل الکتروشیمیایی

یک باتری مجموعه‌ای از سل‌هایی است که یا به صورت موازی به هم وصل شده‌اند یا به صورت متوالی. اگر سل‌ها به صورت متوالی به هم متصل شده باشند ولتاژ باتری مجموع ولتاژ هر یک از سل‌ها است 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. دو نوع باتری برای ذخیره انرژی الکتریکی به صورت شیمیایی وجود دارد: باتری‌های اولیه<sup>۱</sup> و باتری‌های ثانویه<sup>۲</sup> یا به عبارت دیگر باتری‌های یک‌بار مصرف و باتری‌های قابل شارژ. در مورد اول انرژی شیمیایی زمانی که به انرژی الکتریکی تبدیل شود قابل بازیابی نخواهد بود، در حالی که در مورد دوم پروسه الکتروشیمیایی بازگشت پذیر است که برای شارژ دوباره آن یک منبع انرژی الکتریکی خارجی با یک

<sup>3</sup> Lead - acid battery

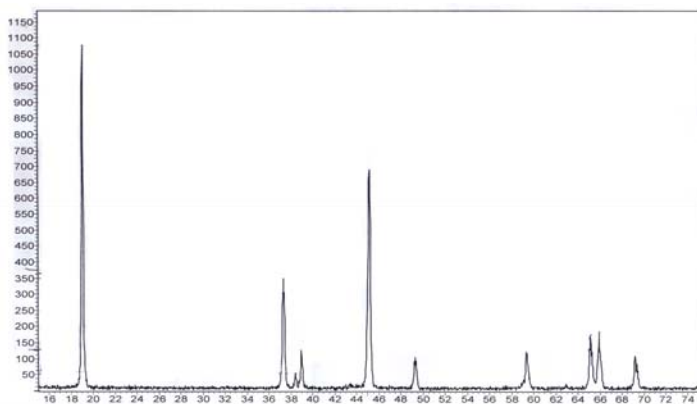
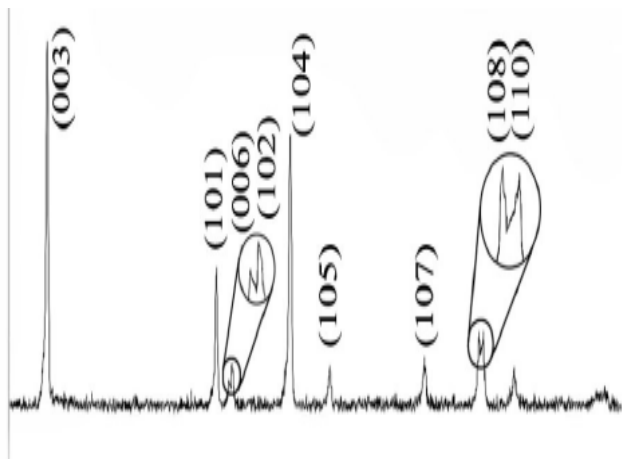
<sup>4</sup> Nickel - Metal - Hydride ( Ni-MH)

<sup>5</sup> Sony

<sup>1</sup> Primary batteries

<sup>2</sup> Secondary batteries

M را کاهش داده و موجب تشکیل اکسیدهای ناخواسته می‌شود. بنابراین نسبت بهینه غلظت عامل پیوند ساز به یون‌های فلزی برابر ۱ پیشنهاد می‌شود، در این تحقیق این نسبت برای همه کاتیون‌های فلزی برابر ۱ انتخاب شده است.



شکل ۳-۵. XRD مربوط به  $\text{LiNiO}_2$  و نتایج XRD مربوط به  $\text{LiNi}_{0.3}\text{Co}_{0.7}\text{MgO}_2$  سنتز شده با  $R=1$ ،  $R=2$  و  $R=3$

می‌گیریم و هر ۳ محلول را در دمای  $350^\circ\text{C}$  به مدت ۰/۵ ساعت و دمای  $800^\circ\text{C}$  به مدت ۳ ساعت کلسینه می‌کنیم. کریستالیت‌ها خوب نمونه‌های سنتز شده از الگوی XRD نمایان است. شکافتگی پیک‌های 006/102 و 108/110 کامل مشخص است، که نظم همگراگونال را برای همه نمونه‌های سنتز شده نشان می‌دهد. پارامتر R که بوسیله ریمیرس<sup>۶</sup> و همکارانش تعریف شد برابر نسبت  $(I_{006}+I_{102})/I_{101}$  است مقدار این پارامتر در ساختارهایی با نظم همگراگونالی مناسب، کمترین مقدار ممکن را دارد. فاکتور R برای سیستمی با  $R=2$  بیشترین مقدار است و سپس برای  $R=3$  دوباره کاهش می‌یابد و نشان می‌دهد که نظم همگراگونال ترکیبات سنتز شده به نسبت اسید به یون‌های فلزی (R) بستگی دارد. بنابراین برای  $R=2$  کمبودی در نظم همگراگونال دیده می‌شود و بهبود عملکرد الکتروشیمیایی برای ترکیبات سنتز شده با  $R=1$  به واسطه بهبود نظم شبکه همگراگونال است. افزایش نسبت اسید به یون‌های فلزی تأثیر مستقیم روی pH دارد. متدهای سنتزی که به pH حساس‌اند تشکیل ترکیبات بعلاوه عملکرد الکتروشیمیایی آن‌ها را تعیین می‌کند. [۶۵]

**نتیجه‌گیری:** عامل پیوند ساز به تشکیل زنجیره لیگاندهای فلزی بین گروه‌های  $\text{M}(\text{Ni}, \text{Co}, \text{Mg})-\text{O}$  و  $\text{NO}_3^-$  کمک می‌کند و در نتیجه ذرات در دماهای پایین و با ویژگی‌های مورفولوژیکی بهتری شکل می‌گیرند که برای خواص مناسب الکتروشیمیایی ضروری است. از طرفی عامل پیوند ساز گرمای لازم برای احتراق را فراهم می‌کند بنابراین اگر مقدار آن خیلی کم باشد موجب جدایش کاتیون‌ها می‌شود و گرمای لازم برای سنتز پودر نیز کافی نخواهد بود. از طرف دیگر، مقدار زیاد عامل پیوند ساز باعث افزایش بیش از حد دما در یک محدوده زمانی کوتاه شده، همچنین فشار جزئی اکسیژن را در اطراف پودر به علت تشکیل CO و  $\text{CO}_2$  کاهش می‌دهد. تشکیل بیش از حد CO یون‌های

<sup>6</sup> Reimers

## منابع:

- [1] M. Winter, J.O. Besenhard, M.E. Spahr, P. Novák, "Insertion Electrode Materials for Rechargeable Lithium Batteries", *Advanced Materials*, 10 (1998) 725.
- [2] A. K. Padhi, K. S. Nanjundaswamy, J. B. Goodenough, "Phospho-olivines as Positive-Electrode Materials for Rechargeable Lithium Batteries", *J. Electrochem. Soc.*, 144 (1997) 1188.
- [3] W. Abdelwahed, G. Degobert, S. Stainmesse, H. Fessi, "Freeze-drying of nanoparticles: Formulation, process and storage considerations", *Advanced Drug Delivery Reviews*, 58 (2006) 1688.
- [4] P.S. Herle, B. Ellis, N. Coombs, L.F. Nazar, "Nano-network electronic conduction in iron and nickel olivine phosphates", *Nat Mater*, 3 (2004) 147.
- [5] K. Zaghbi, K. Striebel, A. Guerfi, J. Shim, M. Armand, M. Gauthier, "LiFePO<sub>4</sub>/polymer/natural graphite: low cost Li-ion batteries", *Electrochimica Acta*, 50 (2004) 263.
- [6] M.R. Roberts, G. Vitins, J.R. Owen, "High-throughput studies of Li<sub>1-x</sub>Mg<sub>x/2</sub>FePO<sub>4</sub> and LiFe<sub>1-y</sub>MgyPO<sub>4</sub> and the effect of carbon coating", *Journal of Power Sources*, 179 (2008) 754.