



سمینار پایان نامه کارشناسی ارشد رشته مهندسی مواد گرایش خوردگی و حفاظت از فلزات

با عنوان

سنتز و اصلاح ساختار اکسید نیکل منگنز کبالت لیتیوم (NMC-532) با استفاده از دوپ همزمان یون های فلوئور و تیتانیوم جهت کاربرد در کاتد باتری های لیتیوم-یون

Synthesis and Structural Modification of Lithium Nickel Manganese Cobalt Oxide (NMC-532) by Co-doping with Fluorine and Titanium Ions for Application in Lithium-Ion Battery Cathodes

ارائه دهنده: امیر کریمی

مکان: دانشکده مهندسی مواد، سالن سمینار

زمان: ۱۴۰۴/۰۷/۱۶ ساعت ۱۵:۳۰

اساتید داور: دکتر مسعود عطاپور

اساتید راهنما: دکتر عبدالمجید اسلامی

دکتر محمدمحسن مومنی

دکتر عباس بهرامی

چکیده

در این پژوهش، به بررسی یکی از انواع مرسوم کاتدهای باتری های لیتیوم یونی و ایمن ترین نوع آن ها از نظر کارکرد در آزمایشگاه یعنی $(\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2)$ NMC532 پرداخته می شود. در اولین بخش از پژوهش، ابتدا فرایند ساخت نمونه پایه با استفاده از روش حالت جامد صورت گرفت. در این جهت پارامترهای زمان و دمای مربوط به ساخت کاتد با توجه به پژوهش های پیشین انتخاب شدند و آزمایش ها جهت بهینه سازی این پارامترها صورت پذیرفت. نتایج بهینه سازی دما و زمان نشان داد جهت ساخت کاتد NMC پایه، دمای ۹۵۰ درجه سانتی گراد و زمان ۲۴ ساعت باعث می شود هیچ گونه فاز آمورفی داخل نمونه وجود نداشته باشد و جدایش پیک های دوتایی که به منزله حضور ساختار لایه ای و بلنددامنه بودن آن است در الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) مشخص شود. در ادامه، نمونه های حاوی دوپانت تیتانیوم و فلوئور با سه درصد مولی ۱، ۳ و ۵ در حالت تکي و همزمان به نمونه پایه اضافه شدند و الگوهای پراش پرتو ایکس آن ها مورد ارزیابی قرار گرفت که نشان داد هیچ گونه فاز ناخالصی در داخل نمونه به وجود نیامده است. حضور ذرات فلوئور و تیتانیوم در داخل ساختار کاتد، موجب شد تا پیک های XRD مربوط به نمونه ها جابه جا شده و به همین منظور تحلیل کمی بر روی نمونه ها صورت پذیرفت تا پارامترهای شبکه برای هر نمونه مورد ارزیابی قرار گیرد. در بررسی های انجام شده مشخص شد افزودن تیتانیوم به صورت تکي موجب افزایش خطی حجم ساختار می گردد. افزودن فلوئور نیز به ساختار موجب افزایش حجم شده ولی با توجه به حد حلالیت فلوئور در ساختار، روند افزایش حجم در ۳ و ۵ درصد تقریباً به صورت ثابت مشاهده شد. در اثر افزودن همزمان فلوئور و تیتانیوم، در ۳ درصد تیتانیوم و ۳ و ۵ درصد فلوئور رفتار غیر خطی نشان داده شد که ممکن است یک بهینه سازی احتمالی در ساختار را نشان دهد. در بررسی میکرو کرنش های به وجود آمده در ساختار که با نرم افزار MAUD صورت گرفت، مشخص شد که با ۳/۳ تیتانیوم کمترین میزان میکرو کرنش در ساختار به وجود آمده و همچنین این مورد نیز در ۱٪ فلوئور رخ داد. در بررسی نمونه های دوپ همزمان نیز مشاهده شد که در اکثر نمونه ها میکرو کرنش از نمونه پایه کمتر بوده است. در بررسی های میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مشخص شد که در اثر انجام فرایند آسیاکاری ذرات مورد استفاده کوچک تر شده و مورفولوژی ذرات عمدتاً به کروی تغییر یافت. در ذرات آسیاکاری شده تجمع شدید ذرات مشاهده شد، به این معنا که اتصالات بین ذرات بسیار قوی تری نسبت به مواد اولیه ایجاد شده است. در بررسی نمونه های سنتز شده نیز مشاهده شد که توزیع عناصر در داخل نمونه ها به خوبی انجام شده و هیچ گونه ناخالصی در نمونه ها مشاهده نشد. آزمون طیف سنجی فوتوالکترن اشعه ایکس (XPS) بر روی نمونه ها صورت پذیرفت که در آن مشاهده شد نیکل در ساختار با دو ظرفیت Ni^{2+} و Ni^{3+} حضور داشته و تغییرات جزئی در شدت قله ها ناشی از پیوندهایی بوده است که در اثر افزودن تیتانیوم و فلوئور به وجود آمده است. منگنز و کبالت نیز بیشترین میزان پایداری را در اثر افزودن تیتانیوم و فلوئور از خود نشان دادند. همچنین در این آزمون حضور فلوئور و تیتانیوم در ساختار مورد تایید قرار گرفت. در بخش بعدی عملکرد الکتروشیمیایی شامل ظرفیت ویژه اولیه، میزان پایداری و قابلیت نرخ پذیری نمونه ها مورد ارزیابی قرار گرفت. ظرفیت ویژه اولیه برای نمونه پایه برابر با ۱۶۲ mAh/g اندازه گیری شد که پس از پنج چرخه به ۴۸ mAh/g کاهش یافت. با افزودن تیتانیوم و فلوئور به صورت جداگانه به ساختار، ظرفیت ویژه اولیه هر یک از نمونه ها کمتر از مقدار مربوط به نمونه پایه بود، هرچند میزان نگهداری ظرفیت در چرخه های بعدی مشابه نمونه پایه باقی ماند. در میان این نمونه ها، ترکیب های 3Ti و 3F رفتار بهینه تری نشان دادند و ظرفیت های اولیه آن ها به ترتیب ۹۹ mAh/g و ۱۰۶ mAh/g به دست آمد. در حالت دوپ همزمان، نمونه 3Ti3F به عنوان ترکیب بهینه شناخته شد؛ به طوری که ظرفیت ویژه اولیه آن ۱۴۴ mAh/g بود که نزدیک به مقدار نمونه پایه است، اما میزان نگهداری ظرفیت آن پس از پنج چرخه به ۸۰ mAh/g رسید که نسبت به سایر نمونه ها عملکرد بسیار مطلوب تری را نشان داد. بررسی رفتار امپدانس الکتروشیمیایی نمونه ها نیز نشان داد در اثر افزودن تیتانیوم و فلوئور در ساختار، اختلالی در عملکرد و نفوذ ذرات در ساختار کاتد رخ نداده و نفوذ در نمونه ها به خوبی انجام شد. با استفاده از نمودارهای امپدانس الکتروشیمیایی نمونه ها، ضریب نفوذ یون لیتیوم در داخل ساختار کاتد نیز مورد ارزیابی قرار گرفت که مشخص شد در نمونه 3Ti3F ضریب نفوذ نمونه نسبت به نمونه پایه ۴ برابر بهتر بوده است که این نمونه به عنوان نمونه بهینه انتخاب شد.

کلمات کلیدی: باتری های لیتیوم یون، ذخیره انرژی الکتروشیمیایی، آند باتری، اکسیدهای آنروپی بالا، پایداری فاز.