

تاثیر دمای کلسیناسیون و نسبت سوخت به اکسیدکننده در سنتز پودر کاتدی LiNi_{0.5}Mn_{0.3}Co_{0.2}O₂ مورد استفاده در باتری لیتیم-یون به روش سنتز احتراقی محلول

میلاذ قربان زاده^۱، سید محمد مهدی هادوی^۱، رضا ریاحی فر^{۱*}، مسعود محمدی رهورد^۲، رامین بدرنژاد^۳

^۱پژوهشگاه مواد و انرژی، پژوهشکده فناوری نانو و مواد پیشرفته، کرج، ایران.

^۲دانشگاه علم و صنعت ایران، گروه مهندسی مواد، تهران، ایران.

^۳دانشگاه صنعتی مالک اشتر تهران، گروه مهندسی شیمی، تهران، ایران.

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۹۵/۱۰/۱۵، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۶/۰۲/۱۳، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۹۵/۰۴/۲۱

چکیده در این پژوهش، پودر کاتدی LiNi_{0.5}Mn_{0.3}Co_{0.2}O₂ به روش سنتز احتراقی محلول اسیدسیتریک/نیترات تولید گردید. اثر نسبت سوخت به اکسیدکننده (F/O=0.5, 0.75, 1 and 1.5) و همچنین اثر تغییرات دمای کلسیناسیون (۷۰۰، ۸۰۰، ۸۵۰ و ۹۰۰ درجه سانتیگراد) بر روی تغییرات ساختاری و عملکرد الکتروشیمیایی نمونه‌ها بررسی شد. تحولات ساختاری پودرهای سنتز شده توسط آنالیز حرارتی افتراقی (DTA)، آنالیز پراش اشعه ایکس (XRD)، طیف‌سنج نشری پلاسما جفت شده القایی (ICP-OES) و میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) مطالعه شد. علاوه بر این، تاثیر دمای کلسیناسیون بر عملکرد الکتروشیمیایی نمونه‌ها توسط آزمون شارژ/تخلیه و سیکل‌پذیری ارزیابی شد. نتایج نشان داد که بهترین عملکرد الکتروشیمیایی با ظرفیت تخلیه ۱۵۹ mAh/g در جریان ثابت ۰.۱ mA/cm² و سیکل‌پذیری ۹۵٪ بعد از ۲۰ سیکل مربوط به نمونه کلسینه شده در دمای ۸۵۰ °C و نسبت F/O=1 است. بهبود عملکرد الکتروشیمیایی در این نمونه با افزایش نظم کاتیونی لایه‌ها و همچنین کاهش مسیر نفوذ یونی ذرات یکنواخت نانومتری قابل توجیه است.

کلمات کلیدی: سنتز احتراقی محلول، دمای کلسیناسیون، نسبت سوخت به اکسیدکننده (F/O)، پودر کاتدی LiNi_{0.5}Mn_{0.3}Co_{0.2}O₂

Effect of Calcination Temperature and Fuel to Oxidant Ratio for Synthesis of LiNi_{0.5}Mn_{0.3}Co_{0.2} Cathode Powder for Li-ion Battery Via Solution Combustion Method

Milad Ghorbanzadeh¹, Seyed Mohammad Mehdi Hadavi¹, Reza Riahifar^{1*}, Masoud Mohammadi Rahvard², Ramin Badrnezhad³

¹Materials and Energy Research Center, Karaj, Iran.

²Iran University of Science and Technology, Tehran, Iran.

³Malek Ashtar University of Technology, Teheran, Iran.

Abstract Single phase LiNi_{0.5}Mn_{0.3}Co_{0.2}O₂ compound were prepared via acid citric-nitrate combustion method. The effect of F/O= (0.5, 0.75, 1 and 1.5) and calcination temperature (700, 800, 850 and 900°C) on the structural and electrochemical properties were investigated. The structural evolution was assessed by thermo gravimetric analysis/simultaneous differential thermal analysis (DTA), X-ray diffraction (XRD), inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES) and field emission scanning electron microscopy (FESEM) experiments. The electrochemical performance was evaluated by analyzing the charge/discharge profiles and cycling stability. The results show that the best electrochemical performance with 159 mAh/g discharge capacity in 0.1 mA/cm² current density and 95% cycling stability after 20 cycles for sample of calcination temperature of 850°C and F/O=1. The improved electrochemical behavior is closely connected to the reduction of the cation mixing after metal substitution and reduction of ion diffusion path for Nano particles size.

Keywords: Solution Combustion method, calcination temperature, F/O ratio, LiNi_{0.5}Mn_{0.3}Co_{0.2} cathode powder.

۱- مقدمه

غنی از کبالت قابلیت نرخ پذیری به مراتب بالاتری دارند [۹].
[۱۰].

بدین ترتیب با انتخاب استوکیومتری مناسب می‌شود هم‌پوشانی نقاط قوت هر یک از عناصر فلزات انتقالی به‌تنهایی را همراه داشت در حالی‌که نقاط ضعف هر یک از آنها نیز تا حدودی کم‌رنگ‌تر شود. پودر کاتدی با استوکیومتری $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ با میزان نیکل زیاد و کبالت بهینه و منگنز نسبی بالا در بین دیگر استوکیومتری‌های خانواده NMC از جایگاه ویژه‌ای برخوردار است و تحقیقات گسترده‌ای در حال حاضر بر روی این ماده در سرتاسر دنیا انجام می‌شود [۱۲].

پودر کاتدی $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ در گذشته توسط روش‌هایی مانند واکنش حالت جامد با ظرفیت تخلیه در حدود 180 mAh/g و اندازه ذرات با ابعاد $1-2$ میکرون سنتز شده است [۱۳، ۱۴].

روش‌های واکنش حالت جامد، آسیاکاری مکانیکی و روش‌های هم‌رسوبی نیز برای سنتز دیگر ترکیب‌های NMC به کار گرفته شده است. اما این روش‌ها نیازمند دما و زمان کلسیناسیون زیاد هستند، به علاوه این‌که روش‌های شیمیایی حالت مایع مانند هم‌رسوبی و سل ژل نیازمند تنظیم دقیق pH، زمان طولانی برای انجام واکنش علاوه بر دما و زمان بالای کلسیناسیون هستند. در روش‌های سنتز شیمیایی حالت جامد و آسیاکاری مکانیکی مشکل آگلومراسیون ذرات، درشت شدن ذرات به همراه ناهمگونی شکل ذرات نیز وجود دارد. به‌طور کلی در این روش‌های مرسوم علاوه بر صرف هزینه و زمان طولانی، دشوار بودن فرآیند ساخت، مشکل کنترل کردن اندازه و شکل پودر ذرات نیز وجود دارد که عملکرد الکتروشیمیایی از جمله کاهش نرخ‌پذیری و توان باتری را به‌همراه دارد.

روش سنتز احتراقی حالت محلول روشی ساده و کم هزینه به منظور تولید پودر با ترکیب شیمیایی دقیق و شکل و ابعاد کنترل شده در اندازه‌های نانومتری و زیرمیکرونی است. در این روش از محلول اسید آمینه به عنوان سوخت و نیترات فلزات به عنوان اکسیدکننده استفاده می‌شود. فرآیند به‌گونه‌ای است که در مراحل اولیه و دماهای پایین، بلورها جوانه می‌زنند و توزیع می‌شوند درحالی‌که سرعت رشد زیادی ندارند. در مرحله پایانی نیز به محض این‌که احتراق صورت می‌پذیرد،

از ابتدای تولید باتری‌های لیتیومی، ماده‌ی LiCoO_2 به دلیل طول عمر بالا، چگالی جریان زیاد و سهولت تولید به‌طور گسترده و موفقیت‌آمیز به عنوان ماده‌ی اصلی درکاتد باتری‌های لیتیم-یون مورد استفاده قرار گرفته است. در عین حال، قیمت بالا، سمی بودن عنصر کبالت، ظرفیت شارژ پایین و ایمنی نسبی پایین LiCoO_2 تجاری موجب شده است تا استفاده از این محصول در وسایل الکتریکی یا وسایل نقلیه هیبریدی، محدودیت‌هایی را به همراه داشته باشد [۱-۳].

تحقیقات زیادی تاکنون به منظور جایگزینی ماده جدید به جای LiCoO_2 صورت گرفته است. در سال‌های اخیر پودر کاتدی اکسید فلزات انتقالی (NMC) $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-x-y}\text{O}_2$ با ساختار لایه‌ای شبیه به LiCoO_2 به عنوان جایگزین مناسبی مطرح شده است [۴-۶].

برخلاف LiCoO_2 ، پودر کاتدی NMC قابلیت تغییرات نسبت عناصر با استوکیومتری‌های مختلف را دارد؛ علاوه بر این، محدودیت‌هایی که ذکر شد نیز در این مواد جدید تا حدودی مرتفع می‌شود. در بین خانواده NMC، ماده $\text{Li}(\text{Ni}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33})\text{O}_2$ یکی از ترکیب‌های مهم و مناسبی است که به دلیل ایمنی بیشتر، قیمت پایین‌تر و عملکرد الکتروشیمیایی بهتر، جایگزین پودرهای LiCoO_2 شده است. ظرفیت شارژی که برای این گروه از خانواده NMC گزارش شده است حدود 150 mAh/g است [۶-۸]. اما وجود میزان زیاد کبالت با هزینه تولید بالا و قابلیت سمی بودن موجب شده است که استوکیومتری‌های دیگر با قابلیت‌های متفاوت نیز مورد مطالعه قرار بگیرند. به‌عنوان مثال، ترکیب‌های استوکیومتری غنی از نیکل همانند $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ و $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ با میزان کبالت کمتر و ظرفیت شارژ بیشتر حدود 200 mAh/g گزارش شده است. با این حال، ترکیبات غنی از نیکل علی‌رغم نکات مثبتی که ذکر شد متأسفانه مشکل پایداری حرارتی و نرخ‌پذیری پایینی دارند. به‌طور اساسی، ترکیبات NMC با نسبت‌های مختلف عناصر فلزات انتقالی قابلیت‌های مختلفی دارند. به‌عنوان مثال، ترکیبات غنی از نیکل دارای ظرفیت شارژ بالاتر هستند در حالی‌که ترکیبات غنی از منگنز دارای پایداری حرارتی بیشتر و عدم واکنش با الکترولیت است و ترکیبات

الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) دستگاه TE-SCAN مدل MIRA3 بررسی شد. آنالیز حرارتی افتراقی (DTA) دستگاه Setaram مدل-TG Labsys DSC برای شناسایی استحاله‌های فازی حین تغییرات دما و دمای تشکیل فازهای پایدار در محیط اکسیژن بر روی نمونه بهینه صورت گرفت. مقدار ۱۰ میلی‌گرم در حالت ژلی شکل پس از مرحله خشک شدن محلول و قبل از فرآیند احتراق برای آزمون DTA نمونه گیری شد.

عملکرد الکتروشیمیایی نمونه‌ها توسط آزمون شارژ و تخلیه باتری، به وسیله آزمون گالوانواستاتیک در محدوده ولتاژ ۳-۴٫۳ و جریان ثابت 0.1 mA/cm^2 انجام شد. بدین منظور سلول دست‌ساز تهیه گردید و در نهایت، کل فرآیند در داخل گلاوباکس انجام شد. ترکیب شیمیایی الکتروود شامل ۷۵ درصد پودر کاتدی، ۱۰ درصد کربن سیاه به عنوان هدایت گر و حدود ۱۵ درصد وزنی PVDF و NMP به عنوان چسب بود. مجموعه‌ی محلول این ترکیب شیمیایی به شکل دوغاب بر روی فویل آلومینیومی پخش شد و در دمای 50°C و پس از مدت زمان چهار ساعت خشک گردید و سپس، با توجه به استاندارد، اندازه مورد نظر از فویل برش داده شد. در الکتروولیت نیز از نمک LiPF_6 حل‌شده در مخلوط اتیلن‌کربنات با ثابت دی‌الکتریک و گرانیوی بالا و دی‌متیل‌کربنات با گرانیوی پایین استفاده گردید. ثابت دی‌الکتریک بالا و گرانیوی پایین به منظور جدایش یون بیشتر و نفوذ یون لیتیم حائز اهمیت است به همین دلیل از مخلوط هر دو آنها در این آزمایش استفاده گردید.

مراحل فرآیند به این صورت بود که در ابتدا محلول شفافی محتوی نیترات فلزات، اسیدسیتریک و آب مقطر با مقادیر محاسبه‌شده از استوکیومتری واکنش تهیه گردید. نسبت ظرفیت اکسیدکننده‌ها به احیاکننده‌ها در ترکیب استوکیومتری یک بوده و اطمینان می‌دهد که حرارت آزادشده بیشینه مقدار باشد. محلول مذکور در یک ظرف آزمایشگاهی ریخته و بر روی هم‌زن مغناطیسی به مدت پنج ساعت با دمای 80°C قرار داده شد. محلول با گذشت زمان، آب خود را از دست می‌دهد به نحوی که محلول غلیظی با گرانیوی بالا شکل می‌گیرد. پس از این مرحله، دمای هم‌زن تا حدود 100°C افزوده می‌شود تا محلول حاوی مخلوط ردوکسی (اکسیداسیون - احیا) مذکور،

دما به سرعت افزایش می‌یابد و جوانه زنی شتاب می‌گیرد و در نهایت، ذرات با ابعاد نانومتری شکل می‌گیرند. بدین ترتیب، نرخ گرمایش سریع و زمان واکنش کوتاه از مزیت‌های این روش به حساب می‌آید. فرآیند تولید در این روش آسان است و نیازمند واکنش در اتمسفر خلاء یا ختشی، ریزکردن، کنترل شکل و اندازه ذرات اولیه و محصولات نیست. تمامی این ویژگی‌ها منجرشده است که این روش کم هزینه در مقایسه با روش‌های متداول سنتز مواد مورد توجه قرار گیرد. مطالعاتی بر روی سنتز پودرهای کاتدی مورد استفاده در باتری‌های لیتیم یونی با عملکرد الکتروشیمیایی خوب توسط این روش صورت پذیرفته است [۱۵-۱۷].

در این پژوهش، پودر کاتدی (5:3:2) NMC $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ به روش سنتز احتراقی محلول اسیدسیتریک/نیترات برای اولین بار تولید گردید. بررسی شرایط مناسب سنتز مانند نسبت سوخت به اکسیدکننده (اسیدسیتریک به نیترات) در مرحله اول و همچنین بررسی دقیق‌تر اثر تغییرات دمای کلسیناسیون بر روی تغییرات ساختاری و عملکرد الکتروشیمیایی انجام شد.

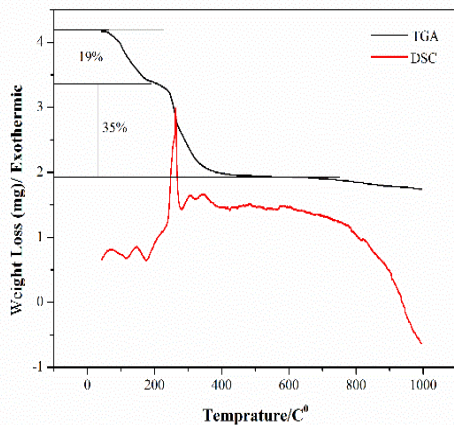
۲- روش تحقیق

نیترات لیتیم LiNO_3 ، نیترات کبالت $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ، نیترات نیکل $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ، نیترات منگنز $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ، اسید سیتریک $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ (محصول شرکت مرک) و آب مقطر به عنوان مواد اولیه آزمایشگاهی این پژوهش انتخاب شدند.

در مرحله اول، نسبت سوخت به اکسیدکننده F/O متغیر (۰/۵، ۰/۷۵، ۱، ۱/۵) بررسی شد. سپس، به منظور تشکیل کامل ذرات (5:3:2) NMC و بررسی اثر دمای کلسیناسیون، عملیات حرارتی نمونه‌ها در چهار دمای (۷۰۰، ۸۰۰، ۸۵۰ و ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد) و زمان ثابت پنج ساعت صورت گرفت.

تحولات ساختاری، شیمیایی و مورفولوژی پودر کاتدی NMC(5:3:2) سنتز شده توسط آزمون تفرق اشعه ایکس (XRD) دستگاه PANalytical مدل X'Pert PRO MPD، دستگاه طیف‌سنج نشری پلاسما جفت شده القایی-ICP (OES) دستگاه Varian مدل 730-ES و میکروسکوپ

مرحله دوم، کاهش وزن بین دماهای °C (۱۷۰-۵۰۰) صورت می‌گیرد.



شکل ۱. نتایج آنالیز حرارتی DSC و TGA برای نمونه NMC(5:3:2) بین دماهای (۱۰۰۰-۰) تحت اتمسفر هوا.

در این مرحله حدود ۳۵ درصد کاهش وزن که مربوط به آزاد شدن گاز CO_2 ، H_2O و N_2 و دیگر گازهای آزاد شده است. پیک گرمای ناشی از این پدیده در منحنی DSC مشاهده می‌شود که به صورت پیک گرمازا با شدت زیاد در دمای °C ۲۷۰ پدیدار شده است. پیک گرماگیر بلافاصله بعد از پیک گرمازا مشاهده می‌شود که نشان‌دهنده دمای شروع بلوری شدن است. بدین ترتیب دماهای مناسب فرآیند از جمله دمای احتراق نهایی از نتایج آنالیز حرارتی مشخص گردید.

۳-۲ اثر نسبت سوخت به اکسیدکننده (F/O)

شکل ۲ نتایج XRD مربوط به سنتز پودر کاتدی NMC(5:3:2) در نسبت‌های F/O متفاوت بعد از کلسیناسیون در دمای °C ۷۰۰ و مدت زمان پنج ساعت را نشان می‌دهد. الگوی پراش، وجود ساختار بلوری از نوع هگزاگونال لایه‌ای $\alpha\text{-NaFeO}_2$ R-3m و عدم وجود فاز ناخالصی ثانویه را تایید می‌کند. همچنین، پیک دوتایی (۱۰۲)/(۰۰۶) و (۱۰۸)/(۱۱۰) در الگوی پراش مشخص شده با فلش مشاهده می‌شود که دلیل دیگری بر سنتز ماده با ساختار لایه‌ای است [۱، ۱۸].

نتایج نشان می‌دهد که در نسبت $F/O = 0.5$ میزان شدت پیک‌ها کمتر است که نشان‌دهنده درجه بلورینگی پایین است. علاوه بر این مشاهده چشمی احتراق نیز تاییدکننده این موضوع بود که شدت احتراق نسبت به حالت‌های دیگر کمتر و احتراق همراه با شعله نبوده است. نتیجه برای آزمایش ۱/۵

به‌جوش آمده و آب موجود در خود به اضافه آب تبلور موجود در نیترات فلزات خارج شود. در این مرحله، اسید سیتریک ذوب شده و مذاب کدری شکل می‌گیرد. مذاب شروع به کف کردن نموده، به‌طور کامل خشک شده و سپس، مرحله احتراق شروع می‌شود. در مرحله احتراق دمای گرم‌کننده تا حدود ۳۰۰ °C افزوده می‌شود. چند ثانیه پس از شروع احتراق، با تشکیل شعله‌ای نورانی در مرکز ژل خشک‌شده، فرآیند به پایان می‌رسد. با ایجاد فرآیند احتراق مقادیر نسبی زیادی گاز تشکیل و از محیط واکنش خارج می‌شود. زمان فرآیند پس از دمای جوش تا احتراق حدود ۱۰ دقیقه به طول می‌انجامد.

به منظور تایید خلوص ماده سنتز شده آنالیز شیمیایی (ICP-OES) انجام شد که نتایج آن در جدول ۱ آورده شده است.

جدول ۱. آنالیز شیمیایی طیف‌سنج نشری پلاسما جفت‌شده القایی (ICP-OES) نمونه سنتز شده $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ برحسب درصد اتمی.

	Li	Ni	Mn	Co
$\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$	۱/۰۳	۰/۵۲	۰/۲۹	۰/۲۱

۳- نتایج و بحث

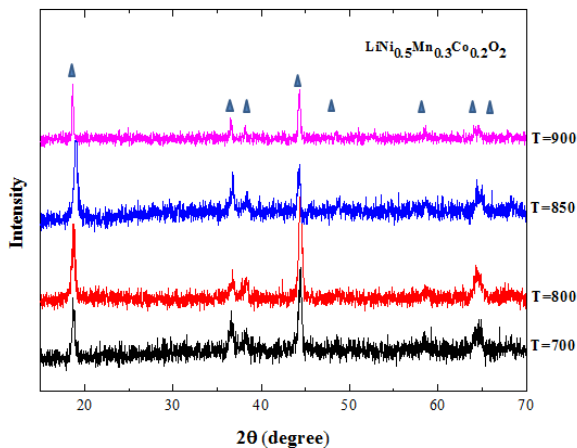
۳-۱ آنالیز حرارتی

از آنالیز حرارتی DSC/TG به منظور ارزیابی پایداری حرارتی مواد و محدوده دمایی استحاله فازی استفاده شد. در این آزمون، آب و دیگر مواد جذب شده در ساختار و همچنین میزان گرمای آزاد شده از این فرآیند مشخص می‌شود. شکل ۱ منحنی DSC/TG پودر کاتدی NMC(5:3:2) را بین دماهای °C (۱۰۰۰-۰) تحت اتمسفر هوا نشان می‌دهد.

منحنی TGA دو مرحله کاهش وزن را نشان می‌دهد. مرحله اول، کاهش وزن بین دماهای °C (۱۷۰-۴۰) صورت می‌گیرد. در این مرحله حدود ۱۹ درصد کاهش وزن ناشی از آزاد شدن پیوندهای هیدروژنی و خشک شدن آب داخل ماده اتفاق می‌افتد که پیک گرمای ناشی از این پدیده در منحنی DSC مشاهده می‌شود و به صورت پیک گرمازا با شدت کم در دمای °C ۷۵ پدیدار شده است و نشان‌دهنده شروع ذوب شدن نیترات‌ها و شروع تجزیه بین دماهای °C (۱۷۰-۵۰۰) است. در

مراتب قوی‌تر و نشان‌دهنده میزان بلوری شدن بیشتر در این دماها است.

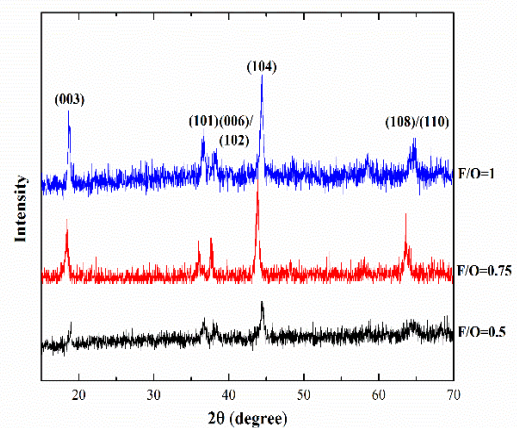
نکته‌ی مهمی که در الگوی XRD ساختار لایه‌ای ماده NMC(5:3:2) وجود دارد، نسبت شدت پیک (۰۰۳)/(۱۰۴) است. نسبت شدت پیک (۰۰۳)/(۱۰۴)، درجه اختلاط کاتیونها را در ساختار لایه‌ای نشان می‌دهد. با توجه به شعاع یونی Li^+ ($r = 0.74 \text{ \AA}$) نزدیک به شعاع یونی Ni^{2+} ($r = 0.69 \text{ \AA}$)، یون فلز انتقالی Ni^{2+} در جایگاه 3a به راحتی می‌تواند در جایگاه 3b یون‌های Li^+ قرار گیرد. این اختلاط کاتیونی یون‌ها در جایگاه هشت‌وجهی یون Li^+ در نهایت منجر به شکل‌گیری فاز اکسید فلزات انتقالی و در نهایت موجب ضعیف شدن شدت پیک (۰۰۳) می‌شود. زمانی که این نسبت بیشتر از ۱/۲ باشد، اثر مخلوط شدن کاتیونی ناچیز است و آرایش لیتیوم و نیکل می‌تواند نادیده گرفته شود اما در صورت کمتر بودن از این مقدار، فاز غیر فعال $LiNiO_2$ شکل می‌گیرد. بنابراین، در اثر افزایش این نسبت شدت اختلاط کاتیون‌ها در لایه‌های لیتیم کاهش و نظم کاتیونی افزایش می‌یابد و به تبع آن نفوذ لیتیم راحت‌تر صورت می‌گیرد و هم چنین سیکل‌پذیری نمونه افزایش می‌یابد [۵].



شکل ۳. آنالیز پراش XRD در دماهای کلسیناسیون متفاوت.

در جدول ۲ نتایج مربوط به پارامترهای بلوری به همراه نسبت شدت پیک‌های (۰۰۳)/(۱۰۴) خلاصه شده است. نسبت شدت پیک (۰۰۳)/(۱۰۴) برای نمونه‌های سنتز شده در دمای ۷۰۰ و ۸۰۰ کمتر از ۱/۲ است که نشان‌دهنده مخلوط شدن کاتیونی در این دماها است. این نسبت برای نمونه‌های سنتز شده در دمای ۸۵۰ بزرگترین است که نشان‌دهنده مخلوط

$F/O=$ به دلیل سنتز نشدن پودر در اینجا نیامده است. مشاهده چشمی آزمایش نشان داد، رنگ ماده‌ی ژلی شکل حاصل از خشک شدن آب محلول برخلاف نمونه‌های دیگر که رنگ نسبی قهوه‌ای داشتند به صورت سیاه‌رنگ درآمده بود و در مرحله احتراق نیز فرآیند احتراق صورت نپذیرفت. الگوی XRD در نمونه $F/O=1$ و $F/O=0.75$ نتایج یکسان را نشان می‌دهد. با این حال مشاهده چشمی احتراق هر دو نمونه نشان داد که در نمونه $F/O=1$ احتراق همراه با شعله بود و مشاهده پودرهای سنتز شده پس از احتراق گویای این مطلب بود که تمام ژل خشک شده و تبدیل به ذرات پودری با ابعاد ریز گردیده است. در حالی که برای نمونه $F/O=0.75$ احتراق همراه با شعله ضعیف‌تر بوده است و تمام ماده خشک‌شده تبدیل به پودر ریز نشده بود.



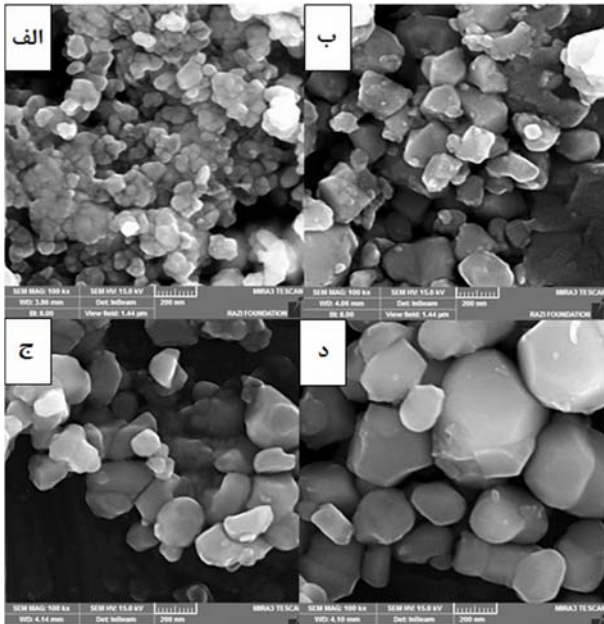
شکل ۲. آنالیز پراش XRD برای نمونه‌های با F/O متفاوت.

بدین ترتیب نسبت $F/O=1$ به عنوان حالت بهینه نسبت سوخت به اکسیدکننده برای سنتز پودر کاتدی NMC(5:3:2) انتخاب گردید.

۳-۳ اثر دمای کلسیناسیون

شکل ۳ نتایج XRD مربوط به سنتز پودر NMC(5:3:2) در نسبت $F/O=1$ و دمای کلسیناسیون متفاوت ۷۰۰، ۸۰۰، ۸۵۰ و ۹۰۰ و مدت زمان ثابت پنج ساعت را نمایش می‌دهد. نتایج نشان می‌دهد که شدت پیک‌ها و میزان بلوری شدن در نمونه کلسینه‌شده در دمای ۷۰۰ کمتر است. در حالی که مشاهده می‌شود در دماهای بالاتر از ۸۰۰ شدت پیک‌ها به

دمای کلسیناسیون رشد می‌کنند و مورفولوژی متفاوتی به نسبت دمای 700°C با مورفولوژی چندوجهی لبه تیز نشان می‌دهند که مبین درجه بالایی از بلورینگی است. علاوه بر این، آگلومراسیون ذرات در اثر افزایش بیش از حد دما در این محدوده دمایی رخ نداده است.



شکل ۴. تصویر FESEM برای نمونه های با دمای کلسیناسیون الف) 700°C ، ب) 800°C ، ج) 850°C ، د) 900°C درجه سانتی گراد.

شکل ۵ الف و ب ظرفیت شارژ و تخلیه با تغییرات پتانسیل و ظرفیت تخلیه با افزایش تعداد سیکل برای نمونه $\text{NMC}(5:3:2)$ را در دماهای کلسیناسیون متفاوت نشان می‌دهد. مشاهده می‌شود که بیشترین مقدار ظرفیت تخلیه برای نمونه کلسینه شده در دمای 850°C و کمترین مقدار در دمای 700°C است. در بین تمام نمونه‌ها، ظرفیت تخلیه و پایداری الکتروشیمیایی نمونه کلسینه شده در دمای 850°C از همه بالاتر است.

عملکرد سیکلی عالی با ثبات ظرفیت بالا برای نمونه کلسینه شده در دمای 850°C بعد از ۲۰ سیکل مشاهده می‌گردد. بدین ترتیب پودر کاتدی $\text{NMC}(5:3:2)$ با ظرفیت تخلیه اولیه 159 mAh/g با عملکرد سیکلی ۹۵ درصد بعد از ۲۰ سیکل در سرعت 0.1 mA/cm^2 و محدوده $3-4.3\text{ V}$ تولید گردید.

شدن کاتیونی کمتر است. نسبت $c/3a$ پارامتر دیگری است که درجه نظم کاتیونی و لایه‌ای بودن ساختار را مشخص می‌کند. در یک ساختار نامنظم با ساختار مکعبی فشرده همانند نمک طعام این نسبت برابر $1/633$ است، در حالی که این نسبت در یک ساختار لایه‌ای کامل همانند LiTiS_2 و بدون اختلاط کاتیونی برابر $1/672$ و حتی در حالتی که یون لیتیم خارج شود برابر با $1/793$ است [۱۵]. بنابراین، با افزایش این نسبت میزان نظم کاتیونی و لایه‌ای بودن ساختار افزایش می‌یابد.

جدول ۲. پارامترهای کریستالی و نسبت شدت پیک (۱۰۴)/(۰۰۳) برای ماده $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}$ در دماهای کلسیناسیون متفاوت.

نمونه	A(Å)	C(Å)	C/3A	V(Å ³)	I(003)/I(104)
۷۰۰	۲,۸۵۸۳	۱۴,۱۷۲۴	۱,۶۵۲۷	۱۰۳,۱۰۰۴	۰,۷۷
۸۰۰	۲,۸۵۹۵	۱۴,۲۲۱۵	۱,۶۵۷۸	۱۰۳,۵۴۳۳	۰,۸۲
۸۵۰	۲,۸۶۱۲	۱۴,۲۶۳۵	۱,۶۶۱۷	۱۰۳,۹۶۲۹	۱,۲۵
۹۰۰	۲,۸۶۳۱	۱۴,۲۶۱۸	۱,۶۶۰۴	۱۰۴,۰۹۴۷	۱,۰۸

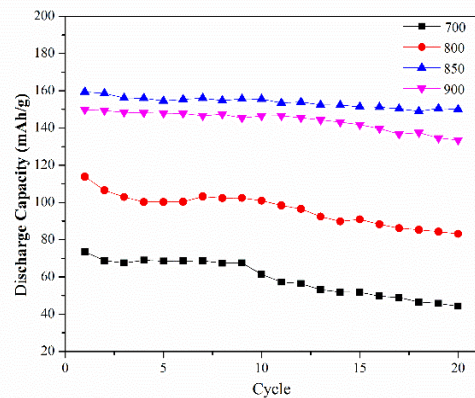
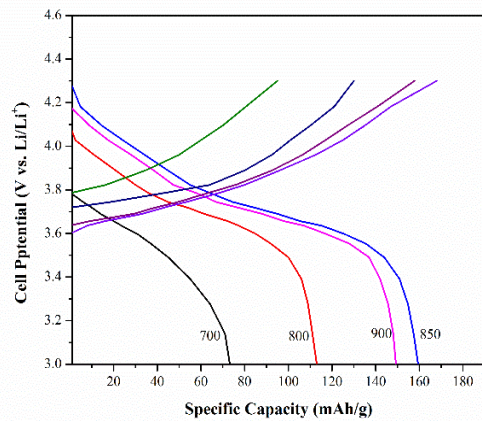
در تمامی نمونه‌ها مشاهده می‌شود که این نسبت بزرگتر از $1/633$ است که نشان‌دهنده وجود ساختار لایه‌ای است. علاوه بر این، این نسبت برای نمونه‌های کلسینه شده در دمای 850°C بیشترین مقدار است که نشان‌دهنده تعیین‌کننده وجود بیشترین نظم کاتیونی و خواص لایه‌ای به نسبت نمونه‌های دیگر است. بدین ترتیب ملاحظه می‌شود که دمای کلسیناسیون به شدت بر روی شکل‌گیری ساختار لایه‌ای منظم و نظم کاتیونی بیشتر تاثیرگذار است.

تصاویر میکروسکوپ FESEM از مورفولوژی پودرهای تولید شده در دماهای کلسیناسیون متفاوت در شکل ۴ نشان داده شده است. مشاهده می‌شود که اندازه ذرات در تمامی نمونه‌ها بین $50-200$ نانومتر است و هم‌چنین با افزایش دمای کلسیناسیون دما اندازه ذرات بزرگتر شده است. اندازه ذرات در مقایسه با نمونه‌های مشابه سنتز شده توسط روش‌های دیگر به مراتب کوچکتر و در محدوده نانو قرار گرفته است و هم‌چنین یکنواختی شکل و اندازه ذرات نیز بیشتر است که نشان‌دهنده اهمیت این روش سنتز است [۱۴].

مورفولوژی ذرات در نمونه به‌دست آمده در دمای 700°C لایه‌ای شکل بوده و به‌گونه‌ای است که گویا ذرات رشد کامل نداشته و به‌طور کامل بلوری نشده‌اند. دانه‌ها با افزایش

افزایش نسبت شدت پیک (۱۰۴)/(۰۰۳) نشان‌دهنده افزایش نظم کاتیونی در این نمونه است که دلیل دیگری برای پایداری ساختار طی سیکل‌های متوالی و افزایش سیکل‌پذیری ماده است. در مقایسه عملکرد الکتروشیمیایی دو نمونه 850°C و 900°C علاوه بر پارامترهای ساختاری با توجه به اینکه از لحاظ پارامترهای بلوری و نسبت شدت پیک‌ها تا حدودی به هم نزدیک هستند، مساله اندازه ذرات نیز می‌تواند قابل توجه باشد. حضور ذرات کوچکتر نیز فاکتور مهمی است به دلیل اینکه مسیر طولانی نفوذ یون لیتیوم کاهش می‌یابد و به ماده کاتدی اجازه می‌دهد که یون لیتیوم بیشتری برای نفوذ ارائه دهد که منجر به بیشتر شدن ظرفیت تخلیه و بهتر شدن عملکرد سیکل‌پذیری می‌شود.

به‌طور کلی چون ماده کاتدی NMC توانایی انتقال مناسب یون لیتیوم را ندارد گرادیان غلظت و در نتیجه پلاریزاسیون غلظتی حین انتقال یون شکل می‌گیرد. این پلاریزاسیون موجب می‌شود که ولتاژ لازم برای شارژ بیشتر از ولتاژ نشان داده شده باشد. بنابراین، حتی قبل از اینکه کاتد به ظرفیت مورد نظر شارژ شود ولتاژ شارژ لازم به ولتاژ قطع می‌رسد و ممکن است مشکلات کاتد مثل واکنش با الکترولیت و اکسایش الکترولیت رخ دهد. نانواعاد کردن پودر کاتدی چون مسافت نفوذ را کاهش می‌دهد پلاریزاسیون غلظتی را کم می‌کند بنابراین، بهتر به ظرفیت مورد نظر می‌رسد. این موضوع به‌خصوص برای جریان‌های بالا که نفوذ سخت‌تر و پلاریزاسیون بیشتر است اهمیت بیشتری پیدا می‌کند. بنابراین، سنتز ماده کاتدی با ابعاد نانو توسط روش سنتز احتراقی محلول می‌تواند از این نظر مورد توجه قرار بگیرد. بدین ترتیب علت بیشتر بودن ظرفیت تخلیه و بهتر بودن سیکل‌پذیری در نمونه 850°C به نسبت نمونه 900°C علاوه بر بیشتر بودن نظم کاتیونی می‌تواند عامل کاهش اندازه ذرات باشد. همانند خاصیت ظرفیت تخلیه در نمونه کلسیناسیون 850°C در تخلیه اولیه، در عملکرد سیکل‌پذیری نیز بهترین عملکرد را نشان می‌دهد که ثابت می‌کند که خاصیت سیکل‌پذیری به وضوح می‌تواند توسط دمای کلسیناسیون مناسب بهبود یابد. نقطه تعادل برای اثر اندازه ذرات و نظم کاتیونی در دمای کلسیناسیون 850°C مشخص شد که بیشترین ظرفیت تخلیه و توانایی سیکل‌پذیری برقرار می‌شود. نتایج نشان داد انتخاب



شکل ۵. الف): منحنی شارژ و تخلیه با تغییرات پتانسیل (ب) منحنی تغییرات ظرفیت تخلیه با افزایش تعداد سیکل برای نمونه‌هایی با دمای کلسیناسیون متفاوت.

نمونه کلسیناسیون 700°C کاهش چشم‌گیری در ظرفیت تخلیه اولیه و هم‌چنین انزوای ظرفیت بیشتری را نشان داد تا جایی‌که پس از ۲۰ سیکل ظرفیت تخلیه اولیه 73 mAh/g به 44 mAh/g رسید. با توجه به این‌که در دمای 700°C بلورینه شدن ماده کاتدی کامل صورت نگرفته است می‌توان دلیل کاهش ظرفیت تخلیه برای این نمونه را با این مساله توجیه کرد. در مقابل، در دمای 800°C ظرفیت تخلیه و حفظ ظرفیت به نسبت نمونه 700°C افزایش و به نسبت نمونه 850°C کاهش داشته است به‌گونه‌ای که پس از ۲۰ سیکل ظرفیت تخلیه اولیه 113 mAh/g به 83 mAh/g رسید. علت آن مربوط به بالاتر بودن نسبت پارامترهای شبکه $c/3a$ با نظم کاتیونی بیشتر برای نمونه 850°C است که به راحتی اجازه نفوذ و جدا شدن رها سازی/جای‌دهی یون Li^+ را می‌دهد و در نهایت، منجر به افزایش ظرفیت تخلیه می‌شود. علاوه بر این،

نسبت پارامتر کریستالی $c/3a$ و نسبت شدت پیک $(104)/(003)$ برقرار است. بهترین عملکرد الکتروشیمیایی مربوط به دمای کلسیناسیون 850°C با ظرفیت تخلیه اولیه 159 mAh/g و حفظ ظرفیت ۹۵ درصد پس از ۲۰ سیکل در جریان ثابت 0.1 mA/cm^2 و محدوده ولتاژ $3\text{ V}-4.3\text{ V}$ است. علت افزایش ظرفیت تخلیه اولیه و سیکل پذیری نمونه مربوط به افزایش نظم کاتیونی و ساختار لایه‌ای ماده سنتز شده است.

مراجع

- Bentaleb, Y., Saadoun, I., Maher, K., Saadi, L., Fujimoto, K. and Ito, S., On the $\text{LiNi}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.6}\text{O}_2$ positive electrode material, *Journal of Power Sources*, 195 (2010) 1510–1515.
- Labrini, M., Saadoun, I., Scheiba, F., Almaggoussi, A., Elhaskouri, J., Amoros, P., Ehrenberg, H. and Brötz, J., Magnetic and structural approach for understanding the electrochemical behavior of $\text{LiNi}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$ positive electrode material, *Electrochim. Acta*, 111 (2013) 567–574.
- Xu, B., Qian, D., Wang, Z. and Meng, Y.S., Recent progress in cathode materials research for advanced lithium ion batteries, *Materials Science and Engineering*, 73 (2012) 51–65.
- Wilcox, M.M.D.J.D., Characterization and Electrochemical Performance of Substituted $\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.2-y}\text{Al}_y\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ ($0 < y < 0.2$) Cathode Materials, *ECSTransactions*, 11 (2008) 27–33.
- Conry, T., Mehta, A., Cabana, J. and Doeff, M., Structural Underpinnings of the Enhanced Cycling Stability upon Al-Substitution in $\text{LiNi}_{0.45}\text{Mn}_{0.45}\text{Co}_{0.1-y}\text{Al}_y\text{O}_2$ Positive Electrode Materials for Li-ion Batteries, *Chemistry of Materials*, 24 (2012) 3307–3317.
- Ren, H., Li, X. and Peng, Z., Electrochemical properties of $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Al}_{1/3-x}\text{Co}_x]\text{O}_2$ as a cathode material for lithium ion battery, *Electrochimica Acta*, 56 (2011) 7088–7091.
- Wilcox, J., Patoux, S. and Doeff, M., Structure and Electrochemistry of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3-y}\text{MyMn}_{1/3}\text{O}_2$ ($\text{M} = \text{Ti}, \text{Al}, \text{Fe}$) Positive Electrode Materials, *Journal of The Electrochemical Society*, 156 (2009) A192–A198.
- Samarasingha, P.B., Wijayasinghe, A., Behm, M., Dissanayake, L. and Lindbergh, G., Development of cathode materials for lithium ion rechargeable batteries based on the system $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3-x}\text{M}_x)\text{O}_2$, ($\text{M}=\text{Mg}, \text{Fe}, \text{Al}$ and $x=0.00$ to 0.33), *Solid State Ionics*, 268 (2014) 226–230.
- Kim, S.H., Li, Y.B., Lee, S.W., Microstructure and Electrochemical Properties of Post Heat-Treated $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ Cathode Materials for Lithium Ion Battery, *Materials Science Forum*, 511 (2006) 1102–1105.
- Ahn, W., Lim, S.N., Jung, K.-N., Yeon, S.-H., Kim, K.-B., Song, H.S. and Shin, K.-H., Combustion-synthesized $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ as cathode material for lithium ion batteries, *Journal of Alloys and Compounds*, 609 (2014) 143–149.
- Noh, H.J., Youn, S., Yoon, C.S. and Sun, Y.K.,

یک دمای کلسیناسیون مناسب بیشترین ظرفیت تخلیه و توانایی سیکل پذیری عالی را بدون فدا کردن ظرفیت برگشت پذیر فراهم می‌کند.

در حال حاضر مواد کاتدی هنوز مشکلات زیادی دارند که باید حل شوند، از جمله مخلوط شدن کاتیونی، انزوال بسیار سریع ظرفیت در جریان زیاد و انحلال یون‌های فلز واسطه در الکترولیت، لذا عملکرد بهینه مواد کاتدی تحت تاثیر این عوامل است. به عنوان مثال، در مساله مخلوط شدن کاتیونی و انزوال ظرفیت همان‌طورکه در این مقاله آمده است، در ماده کاتدی NMC(5:3:2) با ساختار لایه‌ای به دلیل مشابه بودن شعاع یون Li^+ و Ni^{2+} مخلوط شدن کاتیونی رخ می‌دهد که مکان Li^+ تولید شده توسط بخشی از Ni^{2+} اشغال می‌شود و منجر به بدتر شدن عملکرد الکتروشیمیایی باتری‌های یون لیتیوم می‌شود. بنابراین، مطالعات زیادی برای حل این مشکل انجام داده‌اند که می‌توان به آرایش عنصری و پوشش دادن سطح مواد اشاره کرد [۱۵، ۱۹]. به عنوان مثال ریلی و همکارانش [۲۰] توانستند ثبات ظرفیت ماده کاتدی $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$ را با پوشش لایه اکسیدی Al_2O_3 با ضخامت 8 \AA از 65% به 91% طی ۱۰۰ سیکل افزایش دهند. در این مقاله نشان داده شد که پارامترهای سنتز نیز می‌تواند اختلاط کاتیونی و به تبع آن عملکرد الکتروشیمیایی ماده را تحت تاثیر قرار دهد. به طوری که عملکرد سیکلی عالی با ثبات ظرفیت 95% برای نمونه کلسینه شده در دمای 850°C بعد از ۲۰ سیکل مشاهده شد.

۴- نتیجه‌گیری

در این مقاله، ماده کاتدی $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}$ با روش احتراقی حالت محلول در شرایط نسبت سوخت به اکسیدکننده F/O و دمای کلسیناسیون متفاوت سنتز شد. آنالیز XRD ساختار هگزاگونال $\alpha\text{-NaFeO}_2$ با گروه فضایی $R\bar{3}m$ را برای NMC سنتز شده تأیید کرد. نتایج XRD و مشاهدات چشمی نشان داد که بهترین حالت شرایط سنتز، در نسبت $F/O=1$ است. اما در نسبت F/O ثابت و تغییرات دمای کلسیناسیون نتایج XRD و SEM نشان داد که ذرات با افزایش دمای کلسیناسیون از 700°C تا 900°C رشد کرده، درصد بلورینه شدن افزایش پیدا کرده و در دمای کلسیناسیون 850°C بیشترین

- Comparison of the structural and electrochemical properties of layered $\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z]\text{O}_2$ ($x = 1/3, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8$ and 0.85) cathode material for lithium-ion batteries, *Journal of Power Sources*, 233 (2013) 121–130.
12. Aurbach, D., Srur-Lavi, O., Ghanty, C., Dixit, M., Haik, O., Talianker, M., Grinblat, Y., Leifer, N., Lavi, R., Major, D. T., Goobes, G., Zinigrad, E., Erickson, E.M., Kosa, M., Markovsky, B., Lampert, J., Volkov, A., Shin, J.-Y. and Garsuch, A., Studies of Aluminum-Doped $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$: Electrochemical Behavior, Aging, Structural Transformations, and Thermal Characteristics, *Journal of The Electrochemical Society*, 162 (2015) A1014–A1027.
 13. Zhang, Y., Wang, Z.-B., Lei, J., Li, F.-F., Wu, J., Zhang, X.-G., Yu, F.-D. and Ke, K., Investigation on performance of $\text{Li}(\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3})_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_2$ cathode materials for lithium-ion battery, *Ceramics International*, 41 (2015) 9069–9077.
 14. Wu, K., Wang, F., Gao, L., Li, M., Xiao, L., Zhao, L., Hu, S., Wang, X., Xu, Z. and Wu, Q., Effect of precursor and synthesis temperature on the structural and electrochemical properties of $\text{Li}(\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3})\text{O}_2$, *Electrochimica Acta*, 75 (2012) 393–398.
 15. Wilcox, J.D., Rodriguez, E.E. and Doeff, M.M., The Impact of Aluminum and Iron Substitution on the Structure and Electrochemistry of $\text{Li}(\text{Ni}_{0.4}\text{Co}_{0.2-y}\text{Mn}_{0.4})\text{O}_2$ Materials, *Journal of The Electrochemical Society*, 156 (2009) A1011–A1018.
 16. Rumble, C., Conry, T.E., Doeff, M., Cairns, E.J., Penner-Hahn, J.E. and Deb, A., Structural and Electrochemical Investigation of $\text{Li}(\text{Ni}_{0.4}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{Mn}_{0.4})\text{O}_2$ Cathode Material, *Journal of The Electrochemical Society*, 157, (2010) A1317.
 17. Kam, K.C., Mehta, A., Heron, J.T. and Doeff, M.M., Electrochemical and Physical Properties of Ti-Substituted Layered Nickel Manganese Cobalt Oxide (NMC) Cathode Materials, *Journal of The Electrochemical Society*, 159 (2012) A1383–A1392.
 18. El Mofid, W., Ivanov, S., Konkin, A. and Bund, A., A high performance layered transition metal oxide cathode material obtained by simultaneous aluminum and iron cationic substitution, *Journal of Power Sources*, 268 (2014) 414–422.
 19. Yang, X., Wang, X., Hu, L., Zou, G., Su, S., Bai, Y., Shu, H., Wei, Q., Hu, B., Ge, L., Wang, D. and Liu, L., Layered $\text{Li}[\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}]\text{O}_2\text{-Li}_2\text{MnO}_3$ core-shell structured cathode material with excellent stability,” *Journal of Power Sources*, 242 (2013) 589–596.
 20. Riley, L.A., Atta, S.V., Cavanagh, A.S., Yan, Y., George, S.M., Liu, P., Dillon, A.C., Lee, S.-H., Electrochemical effects of ALD surface modification on combustion synthesized $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ as a layered-cathode material, *Journal of Power Sources*, 196 (2011) 3317–3324.