



Original Research Article - Extended Abstract

Synthesis of Hydroxide Precursor $\text{Ni}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}(\text{OH})_2$ and Modeling the Effect of pH on the Rate of Nucleation of Particles

Solmaz Amirshakari ¹, Reza Riahifar ^{2*}, Babak Raissi Dehkordi ³, Maziar Sahba Yaghmaee ²¹ Ph. D. Student, Department of Nanotechnology and Advanced Materials, Materials and Energy Research Center, Karaj, Iran² Assistant Professor, Department of Nanotechnology and Advanced Materials, Materials and Energy Research Center, Karaj, Iran³ Associate Professor, Department of Nanotechnology and Advanced Materials, Materials and Energy Research Center, Karaj, Iran*Corresponding Author's Email: reza_rfr@yahoo.com (R. Riahifar)**Paper History:**

Received: 2022-07-20

Revised in revised form: 2022-09-12

Scientific Accepted: 2022-09-13

Keywords:Co-Precipitation,
NCM,
Single Crystal Cathode,
Computational Model,
Lithium-Ion Battery

Abstract Nickel-rich layered oxide cathode materials with the chemical formula of $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ (NCM) are increasingly utilized in the electric vehicle industry owing to their high energy density and high capacity. Although increasing the nickel concentration would enhance the chemical reaction between the surface layer and $\text{Li}^+/\text{Ni}^{2+}$ cationic mixing, the structural and thermal stability of the cathode material would be degraded. The single crystallization strategy of the particles can improve the structural stability and electrochemical performance of the cathode materials; however, their mechanism is not well understood yet. In this research, a computational model was proposed to show that by reducing the pH and controlling the amount of supersaturation, the nucleation rate of hydroxide particles and consequently the number of formed nuclei would decrease. Based on the results of this model, the numbers of hydroxide nuclei formed at the end of co-precipitation synthesis at pH 11.5, 11, and 10.5 were, respectively, 5.73, 4.3, and 2.27 times the number of nuclei formed in co-precipitation synthesis at pH 10. According to the observations, by reducing the pH during the synthesis process from 11.5 to 10, the fine particles produced in the system will be completely transformed into larger crystals, thus tending to become single crystals. As a result, the problems of the cathode/electrolyte intermediate layer will be minimized. The results of this model can justify the experimental results obtained by other researchers who synthesized single-crystal cathode materials.

<https://doi.org/10.30501/jamt.2022.351905.1238>URL: https://www.jamt.ir/article_156840.html**1. INTRODUCTION**

Many parameters, such as pH, ammonia concentration, reaction temperature, inlet salt concentration, feed flow rate, stirring speed, reaction time, and reactor design, determine the morphology and chemical properties of the hydroxide precursors in the coprecipitation synthesis process [1-3]. Different morphology (shape, particle size, and tap density) as well as the structural stability of the hydroxide precursor cause differences in the electrochemical properties of $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ layered cathode material [4]. Ternary cathode materials $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ are usually synthesized as polycrystalline particles. First, the primary hydroxide particles nucleate and grow and then, as the primary particles aggregate together, the secondary particles become spherical. The secondary spherical particles of these polycrystalline materials create a new impedance during the charging process due to the formation of Cathode/Electrolyte Interface (CEI) and cation mixing in the cracks, which damages the capacity of this polycrystalline ternary cathode material. The single crystallization strategy of the particles can improve the structural stability and electrochemical performance of $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ ternary cathode materials. Single-crystal cathode materials have an anisotropy structure that can effectively reduce the

micro-strain created during crystal lattice changes. The better mechanical strength of single crystal particles can prevent the expansion of microcracks during cycling, reduce the side reactions that occur between the active material and electrolyte in the cathode material, and finally create a single crystal ternary cathode material with excellent and stable cyclability [5].

pH is one of the most influential parameters in coprecipitation synthesis. It is possible to create hydroxide particles of different sizes and cathode materials with other electrochemical properties by controlling the pH. Li et al. [6] synthesized $\text{Ni}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}(\text{OH})_2$ hydroxide precursor with suitable particle size to prepare single crystal oxide cathode material by adjusting the pH in the co-precipitation process. Zhang et al. [5] reported that by lowering the pH during the synthesis, nickel-rich $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}(\text{OH})_2$ single crystal cathode precursor would exhibit better cyclability and performance than its synthesized counterpart at constant pH.

In this research, a computational model was proposed to clarify the mechanism of the particle size variation upon decreasing pH during synthesis. According to the proposed computational model, reducing the pH and controlling the supersaturation ratio would decrease the nucleation rate of the hydroxide particles. Consequently,

Please cite this article as: Amirshakari, S., Riahifar, R., Raissi Dehkordi, B., Sahba Yaghmaee, M., "Synthesis of hydroxide precursor $\text{Ni}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}(\text{OH})_2$ and modeling the effect of pH on the rate of nucleation of particles", *Journal of Advanced Materials and Technologies (JAMT)*, Vol. 12, No. 2, (2023), 75-90. (<https://doi.org/10.30501/jamt.2022.351905.1238>).



number of nuclei formed contribute to a significant increase in the reactor.

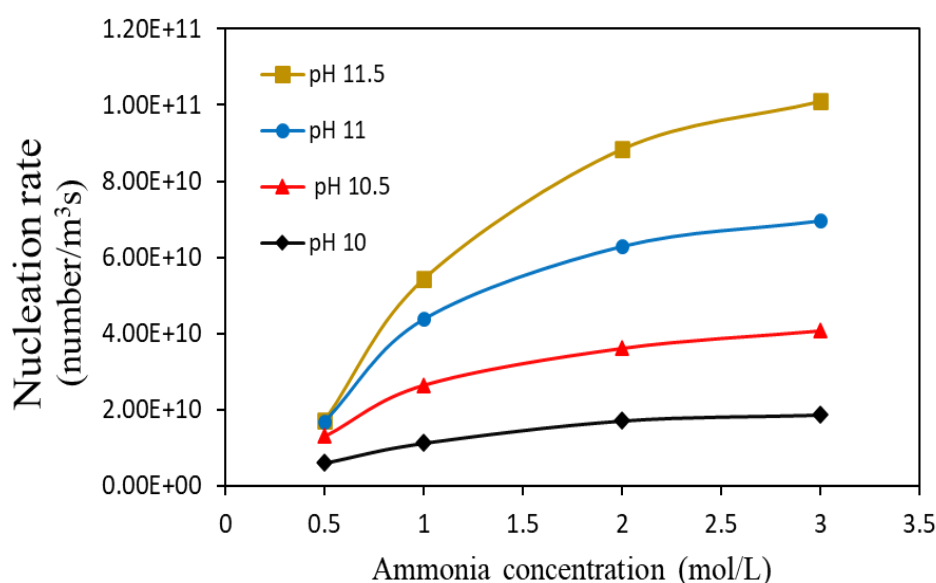


Figure 2. Nucleation rate of $\text{Ni}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}(\text{OH})_2$ hydroxide precursor at different pH values and ammonia concentration

Figure 3 shows the number of hydroxide nuclei (calculated by the model) in co-precipitation synthesis at different pH values. Based on the results of this model, the numbers of hydroxide nuclei formed at the end of co-precipitation synthesis at pH 11.5, 11, and 10.5 are, respectively, 5.73, 4.3, and 2.27 times the number of nuclei formed in co-precipitation synthesis at pH 10. Therefore, it can be concluded that by reducing the pH value during the synthesis process from 11.5 to 10, the microparticles produced in the system will be completely transformed into larger crystals, thus tending to become single crystals. As a result, the problems of the cathode/electrolyte interface are minimized which can justify the experimental results from the study conducted by Zhang et al. [5] on improving the electrochemical performance of the synthesized cathode material when the pH is reduced from 11.5 to 10.5

during the synthesis. Therefore, based on the calculation model and synthesis results, it is suggested to start co-precipitation synthesis at pH 11.5 mainly because at this pH, as shown in Figure 3, the highest number of primary hydroxide nuclei are obtained, which, due to the high surface energy, aggregate together to form secondary particles. When the first packages of the secondary particles are created by lowering the pH of the reactor, the formation of new nuclei can be controlled so that the formed microparticles have enough time to grow. As the pH gradually decreases from 11.5 to 10, the secondary particles are formed that are composed of larger primary particles than in the synthesis at the constant pH of 11.5. In contrast, the size of the secondary particles does not increase. As a result, the tap density of the particles will not decrease, and Cathode/Electrolyte Interface (CEI) problems will be less.

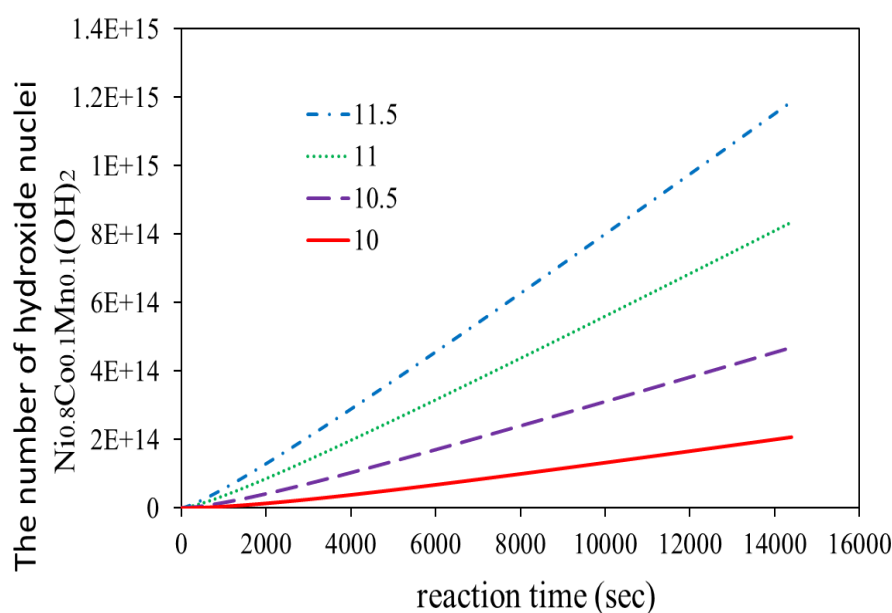


Figure 3. The number of $\text{Ni}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}(\text{OH})_2$ hydroxide precursor nuclei during the synthesis process

4. CONCLUSION

The computational model presented in this research calculates the nucleation rate and number of formed nuclei by measuring the supersaturation ratio in the co-precipitation synthesis process. This model provides a better understanding of the mechanism of hydroxide particle size change and its tendency to single crystallization when the pH value decreases during synthesis. Based on the computational model and performed syntheses, in co-precipitation synthesis at pH 11.5, the highest number of primary hydroxide nuclei are formed, which aggregate, join together due to the high surface energy, and create spherical packages of secondary particles. In the case of the formation of the first packages of the secondary particles, the formation of new nuclei is controlled by gradually reducing the reactor pH; therefore, the formed microparticles will have enough time to grow. Thus, changing the pH during synthesis from 11.5 to 10 makes it possible to synthesize the secondary particles in which there are larger primary particles than those when the pH takes the constant value of 11.5. The tendency to single crystal in these particles is more, and they will have fewer problems of Cathode/Electrolyte Interface (CEI).

5. ACKNOWLEDGEMENT

The authors would like to thank the Materials and Energy Research Institute, for their support throughout this research.

REFERENCES

1. Sun, H. H., Choi, W., Lee, J. K., Oh, I. H., Jung, H. G., "Control of electrochemical properties of nickel-rich layered cathode materials for lithium-ion batteries by variation of the manganese to cobalt ratio", *Journal of Power Sources*, Vol. 275, (2015), 877-883. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.11.075>
2. Feng, Z., Barai, P., Gim, J., Yuan, K., Wu, Y. A., Xie, Y., Liu, Y., Srinivasan, V., "In situ monitoring of the growth of nickel, manganese, and cobalt hydroxide precursors during co-precipitation synthesis of Li-ion cathode materials", *Journal of The Electrochemical Society*, Vol. 165, No. 13, (2018), A3077-A3083. <https://doi.org/10.1149/2.0511813jes>
3. Shin, Y. H., Feridun, O. K., Krumdick, G. "Scaling up high-energy cathode materials for electric vehicles", (2019). Available at: <http://www.sigmaaldrich.com/technical-documents/articles/materials-science/scaling-up-high-energy-cathode-materials.html> (Accessed: 03 Dec 2019).
4. Yang, Sh., Wang, X., Yang, X., Liu, Z., Bai, Y., Wang, Y., Shu, H., "Influence of preparation method on structure, morphology, and electrochemical performance of spherical $\text{Li}[\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}]\text{O}_2$ ", *Journal of Solid State Electrochemistry*, Vol. 16, (2012), 2823-2836. <https://doi.org/10.1007/s10008-012-1712-9>
5. Zhang, H., Cen, T., Tian, Y., Zhang, X., "Synthesis of high-performance single-crystal $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ cathode materials by controlling solution super-saturation", *Journal of Power Sources*, Vol. 532, (2022), 231037. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2022.231037>
6. Li, H., Li, J., Ma, X., Dahn, J. R., "Synthesis of single crystal $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ with enhanced electrochemical performance for lithium-ion batteries", *Journal of The Electrochemical Society*, Vol. 165, No. 5, (2018), A1038-A1045. <https://doi.org/10.1149/2.0951805jes>



مقاله کامل پژوهشی

سنتز پیش‌ماده هیدروکسیدی $\text{Ni}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}(\text{OH})_2$ و مدل‌سازی اثر pH بر سرعت جوانه‌زنی ذرات

سولماز امیرشکاری^۱، رضا ریاحی‌فر^{۲*}، بابک رئیسی^۳، مازیار صهبا یغمایی^۴

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

^۲ استادیار، پژوهشکده فناوری نانو و مواد پیشرفته، پژوهشگاه مواد و انرژی، کرج، ایران

^۳ دانشیار، پژوهشکده فناوری نانو و مواد پیشرفته، پژوهشگاه مواد و انرژی، کرج، ایران

تاریخچه مقاله:

ثبت اولیه: ۱۴۰۱/۰۴/۲۹

دریافت نسخه اصلاح‌شده: ۱۴۰۱/۰۶/۲۱

پذیرش قطعی: ۱۴۰۱/۰۶/۲۲

کلیدواژه‌ها:

هم‌رسوبی،

NCM

کاتد تک‌کریستال،

مدل محاسباتی،

باتری لیتیم-یون

چکیده مواد کاتدی اکسیدی لایه‌ای غنی از نیکل $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ (NCM) به دلیل چگالی انرژی و ظرفیت بالا به‌طور فزاینده‌ای در صنعت خودروهای الکتریکی مورد توجه قرار دارند. با وجود این، با افزایش مقدار نیکل، واکنش شیمیایی لایه سطحی و اختلاط کاتیونی $\text{Li}^+/\text{Ni}^{2+}$ افزایش و پایداری ساختاری و حرارتی ماده کاتدی کاهش می‌یابد. راهبرد تک‌کریستالیزاسیون ذرات می‌تواند پایداری ساختاری و عملکرد الکتروشیمیایی مواد کاتدی را بهبود بخشد، ولی سازوکار آن کاملاً شناخته‌شده نیست. در این پژوهش، با ارائه مدلی محاسباتی، نشان می‌دهیم که سرعت جوانه‌زنی ذرات هیدروکسیدی با کاهش pH و کنترل نسبت فوق‌اشباع کاهش می‌یابد و در نتیجه تعداد جوانه‌های تشکیل‌شده کم می‌شود. براساس نتایج این مدل، تعداد جوانه‌های هیدروکسیدی تشکیل‌شده در پایان سنتز هم‌رسوبی در pH برابر با ۱۱/۵، ۱۱ و ۱۰/۵ به ترتیب ۵/۷۳، ۴/۳ و ۲/۲۷ برابر تعداد جوانه‌های تشکیل‌شده در سنتز هم‌رسوبی در pH برابر با ۱۰ است. لذا، با کاهش مقدار pH در حین فرایند سنتز از ۱۱/۵ به ۱۰، به ریزذرات تولیدشده در سیستم اجازه داده می‌شود تا به‌طور کامل به کریستال‌های بزرگ‌تر تبدیل شوند و به سمت تک‌کریستال شدن تمایل یابند و مشکلات فصل مشترک کاتد/الکترولیت در آن‌ها کاهش یابد. نتایج حاصل از این مدل می‌تواند نتایج تجربی پژوهش‌هایی را که مواد کاتدی تک‌کریستال سنتز کرده‌اند توجیه کند.



<https://doi.org/10.30501/jamt.2022.351905.1238> URL: https://www.jamt.ir/article_156840.html

۱- مقدمه

گران است [۱، ۴ و ۵]. با بهینه‌سازی نسبت نیکل، کبالت و منگنز می‌توان چگالی انرژی بالا، پایداری عالی و سیکل‌پذیری خوب را به دست آورد [۶]. عملکرد ماده کاتدی NCM در سل باتری به ویژگی‌های پیش‌ماده $\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z(\text{OH})_2$ مانند ساختار بلوری، ریخت‌شناسی، اندازه ذرات اولیه و ثانویه و چگالی ذرات ثانویه بستگی دارد [۷]. بهینه‌سازی ساختار و ریخت‌شناسی ذرات پیش‌ماده هیدروکسیدی، با اصلاح شرایط سنتز، عاملی حیاتی در دستیابی به کاتدهای باتری لیتیم-یون با عملکرد

مواد کاتدی اکسید لایه‌ای $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ (NCM) به دلیل سیکل‌پذیری و ظرفیت برگشت‌پذیر بالاتر، با پایداری حرارتی بهتر، نرخ‌پذیری خوب، هزینه پایین‌تر و سمیت کمتر جایگزین کاتدهای LiCoO_2 شده‌اند [۳-۱]. در این مواد کاتدی، نیکل دارای ظرفیت بالا اما پایداری حرارتی ضعیف است، منگنز دارای ظرفیت کم اما سیکل‌پذیری و ایمنی عالی است و کبالت نرخ‌پذیری و هدایت الکترونیکی را افزایش می‌دهد، اما سمی و

*عهده دار مکاتبات: رضا ریاحی‌فر

نشانی: ایران، کرج، پژوهشگاه مواد و انرژی، پژوهشکده فناوری نانو و مواد پیشرفته، تلفن: ۰۲۶-۳۶۲۸۰۰۴۰، دورنگار: ۰۲۶-۳۶۲۰۱۸۸۸

پیام‌نگار: reza_rfr@yahoo.com

بالاست. در فرایند سنتز هم رسوبی، پارامترهای بسیاری مانند pH، دمای واکنش، غلظت نمک ورودی، غلظت آمونیاک، نرخ ورودی واکنش دهنده ها، سرعت هم زدن و زمان فرایند وجود دارد که ریخت شناسی و خواص شیمیایی پیش ماده هیدروکسیدی را تعیین می کنند [۴، ۷ و ۸]. تفاوت در ریخت شناسی (شکل، اندازه ذرات و چگالی ضربه ای) و پایداری ساختاری ترکیب به تفاوت در خصوصیات الکتروشیمیایی ماده کاتدی اکسید لایه ای $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ (NCM) منجر می شود [۹]. مواد کاتد سه تایی $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ معمولاً به صورت ذرات پلی کریستالی سنتز می شوند [۱۰]. ابتدا ذرات هیدروکسیدی اولیه جوانه می زنند، رشد می کنند و سپس، با توده ای شدن ذرات اولیه در کنار یکدیگر، ذرات ثانویه کروی شکل می گیرند [۱۱]. ذرات کروی ثانویه این مواد پلی کریستالی، به دلیل ایجاد فصل مشترک کاتد/الکترولیت (CEI) ^۱ و اختلاط کاتیونی در ترک ها، در طول فرایند شارژ، امپدانس جدید ایجاد می کنند که به ظرفیت این ماده کاتد سه تایی پلی کریستالی آسیب می زند. راهبرد تک کریستالیزاسیون ذرات می تواند پایداری ساختاری و عملکرد الکتروشیمیایی مواد کاتد سه تایی $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ را بهبود بخشد. ذرات ماده کاتد تک کریستالی دارای ساختار ناهمسان گردی اند که می تواند به طور مؤثر ریز کرنش ایجاد شده در طول تغییرات شبکه کریستالی را کاهش دهد. استحکام مکانیکی بهتر ذرات تک کریستال می تواند به طور مؤثری از انبساط میکرو ترک ها در طول سیکل پذیری جلوگیری کند، واکنش های جانبی را که بین ماده فعال و الکترولیت در ماده کاتد رخ می دهد کاهش دهد و در نتیجه یک ماده کاتد سه تایی تک کریستال با سیکل پذیری عالی پایدار ایجاد کند [۱۰].

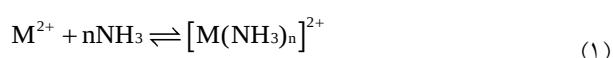
در سنتز هم رسوبی پیش ماده $\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z(\text{OH})_2$ ، بیشتر مطالعات در خصوص سازوکار رشد ذرات و مانیتورینگ آن انجام شده است [۱۱-۱۳] و تعداد اندکی از پژوهش های انجام شده در خصوص شبیه سازی و مدل سازی فرایند است [۱۴ و ۱۵] [۱۶]. در سال ۲۰۰۹، وان بومل ^۲ و دان [۱۲]، با حل واکنش های شیمیایی تعادلی در سنتز هم رسوبی، سازوکار رشد ذرات

$\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}(\text{OH})_2$ رسوب شده را بررسی کردند و به این نتیجه رسیدند که تجزیه و تحلیل تعادل های شیمیایی در حین واکنش هم رسوبی می تواند برای پیش بینی ویژگی های ماده هیدروکسیدی سنتز شده استفاده شود. در سال ۲۰۱۹، بارایی ^۳ و همکارانش [۱۴] اولین مدل محاسباتی برای پیش بینی اندازه و توزیع ذرات پیش ماده هیدروکسیدی $\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}(\text{OH})_2$ را ارائه کردند. آن ها، با در نظر گرفتن مراحل جوانه زنی، رشد و توده ای شدن ذرات، یک رویکرد محاسباتی چند مقیاسی پیچیده را اتخاذ کردند و مفروضات بسیاری را برای ساده کردن مدل پیشنهادی در راکتور در نظر گرفتند، ولی ارتباطی بین دینامیک سیالات و تکامل ذرات، در مدل آن ها، مطرح نشده است. در سال ۲۰۲۱، لیو ^۴ و همکارانش [۱۵]، با تکنیک دینامیک سیالات محاسباتی ^۵ (CFD)، فرایند هم رسوبی ذرات هیدروکسیدی $\text{Ni}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}(\text{OH})_2$ را در یک راکتور جریان تیلور - کوئت شبیه سازی کردند. آن ها هیدرو دینامیک ذرات و تأثیر نرخ برش آشفته موضعی بر تشکیل و رشد ذرات را بررسی کردند و مدل آن ها به واکنش های شیمیایی در حین سنتز و تأثیرشان بر تکامل ذرات نمی پردازد. در سال ۲۰۲۲، شی ^۶ و همکارانش [۱۶] دینامیک سیالات محاسباتی - معادله موازنه جمعیت ^۷ (CFD-PBE) را برای شبیه سازی رسوب هم زمان هیدروکسیدهای Ni-Mn-Co به منزله پیش ماده کاتدی باتری های لیتیم - یون پیشنهاد کردند که معادله تعادل جمعیت را با دینامیک سیالات محاسباتی ادغام می کند تا سیر تکاملی اندازه ذرات هیدروکسیدی را در فرایندهای هم رسوبی توصیف کند. با توجه به مدل پیشنهادی آن ها، اندازه ذرات خروجی با شرایط عملیاتی سنتز، مانند سرعت جریان و غلظت مواد ورودی، متفاوت است، ولی به نقش کلیدی pH در سنتز هم رسوبی در مدل آن ها پرداخته نشده است، در صورتی که pH یکی از مؤثرترین پارامترها در سنتز هم رسوبی است و با کنترل pH می توان ذرات هیدروکسیدی با اندازه های متفاوت و در نتیجه مواد کاتدی با خواص الکتروشیمیایی متفاوت ایجاد کرد [۱۷]. در برخی پژوهش های انجام شده، مدل محاسباتی ارائه نشده، اما نتایج تجربی پژوهش اثر کلیدی pH را در سنتز هم رسوبی ذرات

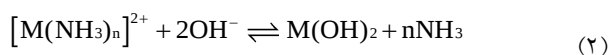
⁵ Computational Fluid Dynamics⁶ Shiea⁷ Population Balance Equation-Computational Fluid Dynamics¹ Cathode/Electrolyte Interface² Van Bommel & Dahn³ Barai⁴ Liu

ممکن است رسوب کنند و فازهای هیدروکسیدی Ni(OH)_2 ، Mn(OH)_2 یا Co(OH)_2 به صورت جداگانه به جای (NMC)(OH)_2 تشکیل شوند. به منظور جلوگیری از تشکیل رسوبات هیدروکسیدی جداگانه، آمونیاک به منزله عامل چلاتینگ به محلول اضافه می شود تا با تشکیل کمپلکس آمونیاک فلز، رسوب فازهای نامطلوب به حداقل برسد.

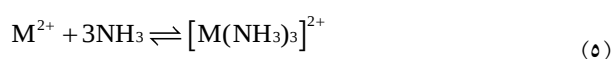
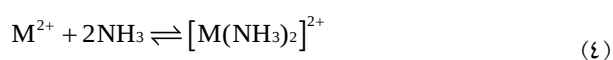
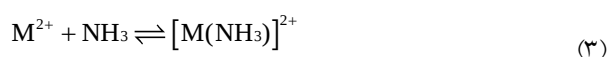
به دلیل حضور محلول آمونیاک در داخل راکتور، کاتیون های فلزی طبق واکنش زیر با آمونیاک تشکیل کمپلکس می دهند:



M^{2+} کاتیون های فلزی ($\text{M}=\text{Ni, Mn, Co}$) هستند که از محلول سولفاتی وارد راکتور می شوند و n می تواند از ۱ تا ۶ تغییر کند. از آنجاکه هم رسوبی در pH بالا اتفاق می افتد، همیشه مقدار آنیون های هیدروکسید اضافی در محلول وجود دارد که به آسانی با کمپلکس آمونیاک فلز واکنش می دهند و طبق واکنش ۲، هیدروکسید های فلزی تحت شرایط مطلوب رسوب می کنند.



در این موضوع که واکنش مذکور فرایندی آهسته است یا فرایندی سریع که در آن تعادلی بین رسوب و کمپلکس آمونیاک فلز حاصل می شود اختلاف نظر وجود دارد. با وجود این، به خوبی پذیرفته شده است که رسوب دهی هیدروکسید های فلزی از طریق واکنش بین کمپلکس آمونیاک فلز و آنیون های هیدروکسید اتفاق می افتد [۱۴]. واکنش های تعادلی احتمالی در راکتور سنتز هم رسوبی در زیر نمایش داده شده است. ثابت های تعادلی مرتبط نیز در جدول ۱ ارائه شده است.



هیدروکسیدی تک کریستال به خوبی نمایش می دهد. برای مثال، لی^۱ و همکارانش در سال ۲۰۱۸ [۱۷]، با تنظیم pH در فرایند هم رسوبی، پیش ماده هیدروکسیدی $\text{Ni}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}(\text{OH})_2$ را با اندازه ذرات مناسب به منظور تهیه ماده کاتدی اکسیدی تک کریستال سنتز کردند. ژانگ^۲ و همکارانش در سال ۲۰۲۲ [۱۰] نشان دادند کاهش pH، در حین سنتز پیش ماده کاتدی تک کریستالی غنی از نیکل $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}(\text{OH})_2$ ، سیکل پذیری و عملکرد بهتری از پیش ماده سنتز شده در pH ثابت دارد. در این پژوهش، با ارائه مدلی محاسباتی، سازوکار تغییرات اندازه ذرات را با کاهش pH در حین سنتز نشان می دهیم. مدل محاسباتی پیشنهادی ما نشان می دهد که، با کاهش pH و کنترل نسبت فوق اشباع^۳ S، سرعت جوانه زنی ذرات هیدروکسیدی کاهش می یابد. در نتیجه، تعداد جوانه های تشکیل شده کم و به ریز ذرات تولید شده در سیستم اجازه داده می شود تا به طور کامل به کریستال های بزرگ تر تبدیل شوند و به سمت تک کریستال شدن تمایل یابند. این مدل محاسباتی برای ۱۶ سنتز متفاوت در غلظت های آمونیاک (۰/۵، ۱، ۲ و ۳ مول بر لیتر) و pH های (۱۰، ۱۰/۵، ۱۱ و ۱۱/۵) اجرا شد. برای تأیید نتایج مدل سازی، دو پیش ماده هیدروکسیدی $\text{Ni}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}(\text{OH})_2$ در شرایط عملیاتی یکسان با دو pH متفاوت ۱۰ و ۱۱/۵ سنتز شدند. از یک سو، با تلفیق آزمایش های انجام شده و نتایج مدل محاسباتی می توان الگوی برای کاهش pH در حین سنتز به دست آورد که با کنترل نسبت فوق اشباع و تعداد جوانه های تشکیل شده، پیش ماده هیدروکسیدی با اندازه ذرات و چگالی ضربه ای دلخواه تولید شود و از سوی دیگر نتایج این مدل می تواند نتایج پژوهش های اخیر در خصوص سنتز مواد کاتدی تک کریستال را توجیه کند.

۲- روش تحقیق

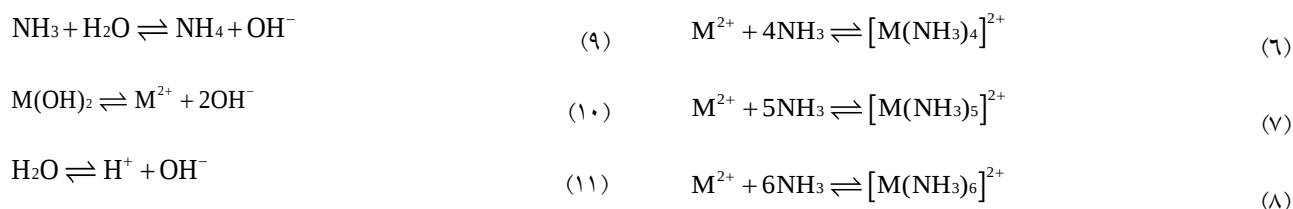
۲-۱- واکنش های شیمیایی و غلظت گونه ها

تشکیل هیدروکسید فلزی از محلول سولفات فلز شامل پدیده های فیزیکی - شیمیایی متعددی است. سولفات های فلزی به واسطه حلالیت بالا به راحتی در آب حل می شوند. اگر pH محلول با افزودن NaOH افزایش یابد، هیدروکسید های فلزی

³ Super-Saturation Ratio

¹ Li

² Zhang



جدول ۱. ثابت‌های تعادلی واکنش‌های احتمالی [۱۲]

Equilibrium reaction	K	log K		
		Ni	Mn	Co
$\text{M}^{2+} + \text{NH}_3 \rightleftharpoons [\text{M}(\text{NH}_3)]^{2+}$	K_1	2.81	1.00	2.10
$\text{M}^{2+} + 2\text{NH}_3 \rightleftharpoons [\text{M}(\text{NH}_3)_2]^{2+}$	K_2	5.08	1.54	3.67
$\text{M}^{2+} + 3\text{NH}_3 \rightleftharpoons [\text{M}(\text{NH}_3)_3]^{2+}$	K_3	6.85	1.70	4.78
$\text{M}^{2+} + 4\text{NH}_3 \rightleftharpoons [\text{M}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	K_4	8.12	1.30	5.53
$\text{M}^{2+} + 5\text{NH}_3 \rightleftharpoons [\text{M}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$	K_5	8.93	-	5.75
$\text{M}^{2+} + 6\text{NH}_3 \rightleftharpoons [\text{M}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	K_6	9.08	-	5.14
$\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$	K_b	-4.8	-4.8	-4.8
$\text{M}(\text{OH})_2 \rightleftharpoons \text{M}^{2+} + 2\text{OH}^-$	K_{sp}	-15.22	-12.70	-14.89
$\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$	K_w	-14	-14	-14

$$S = \frac{C_{\text{MNH}_3} \cdot C_{\text{OH}}^2}{K_{sp}} \quad (۱۴)$$

علاوه بر واکنش‌های تعادلی، معادلات موازنه جرم نیز به شرح زیر است:

با ساده‌سازی ۱۱ معادله تعادلی و موازنه جرم (معادلات ۳ تا ۱۳) به شرح زیر می‌توان غلظت گونه‌های کمپلکس آمونیاک فلز در داخل راکتور را محاسبه کرد:

$$C_{\text{M}^{2+}} = [\text{M}^{2+}] + [\text{M}(\text{OH})_2] + [\text{M}(\text{NH}_3)^{2+}] + [\text{M}(\text{NH}_3)_2^{2+}] + [\text{M}(\text{NH}_3)_3^{2+}] + [\text{M}(\text{NH}_3)_4^{2+}] + [\text{M}(\text{NH}_3)_5^{2+}] + [\text{M}(\text{NH}_3)_6^{2+}] \quad (۱۲)$$

$$[\text{M}(\text{NH}_3)]^{2+} = k_1 [\text{M}^{2+}] [\text{NH}_3] \quad (۱۵)$$

$$[\text{M}(\text{NH}_3)_2]^{2+} = k_2 [\text{M}^{2+}] [\text{NH}_3]^2 \quad (۱۶)$$

$$[\text{M}(\text{NH}_3)_3]^{2+} = k_3 [\text{M}^{2+}] [\text{NH}_3]^3 \quad (۱۷)$$

$$[\text{M}(\text{NH}_3)_4]^{2+} = k_4 [\text{M}^{2+}] [\text{NH}_3]^4 \quad (۱۸)$$

$$[\text{M}(\text{NH}_3)_5]^{2+} = k_5 [\text{M}^{2+}] [\text{NH}_3]^5 \quad (۱۹)$$

$$[\text{M}(\text{NH}_3)_6]^{2+} = k_6 [\text{M}^{2+}] [\text{NH}_3]^6 \quad (۲۰)$$

$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3][\text{H}_2\text{O}]} \quad (۲۱)$$

$$K_{sp} = \frac{[\text{M}^{2+}][\text{OH}^-]^2}{[\text{M}(\text{OH})_2]} \quad (۲۲)$$

$$C_{\text{NH}_3} = [\text{NH}_3] + [\text{NH}_4\text{OH}] + [\text{M}(\text{NH}_3)^{2+}] + 2[\text{M}(\text{NH}_3)_2^{2+}] + 3[\text{M}(\text{NH}_3)_3^{2+}] + 4[\text{M}(\text{NH}_3)_4^{2+}] + 5[\text{M}(\text{NH}_3)_5^{2+}] + 6[\text{M}(\text{NH}_3)_6^{2+}] \quad (۱۳)$$

نسبت فوق‌اشباع S نقشی کلیدی در رسوب‌دهی هیدروکسیدهای فلزی در فرایند هم‌رسوبی دارند. مقدار دقیق این نسبت براساس معادله ۱۴ به غلظت کمپلکس آمونیاک فلز و غلظت یون هیدروکسیل وابسته است. در این رابطه، C_{MNH_3} غلظت کمپلکس آمونیاک فلز، C_{OH} غلظت آنیون‌های هیدروکسیل و K_{sp} حلالیت محصول^۱ اکسید فلزی است. در pH ثابت، غلظت یون هیدروکسیل ثابت فرض می‌شود، بااین‌حال، غلظت کمپلکس آمونیاک فلز (C_{MNH_3}) با pH محلول و غلظت آمونیاک تغییر می‌کند [۱۴].

^۱ Solubility Product

جوانه‌زنی هیدروکسیدهای فلزی در زمان t و $\Delta C_M^G(t)$ مقدار کاتیون‌های فلزی مصرف‌شده در فرایند رشد ذرات هیدروکسید فلزی در زمان t باشند، غلظت فلز در محلول داخل راکتور در زمان t از رابطه زیر به دست می‌آید:

$$C_M(t) = \frac{\left(c_m \cdot \dot{F}_m \cdot t \right) - \Delta C_M^N(t) - \Delta C_M^G(t)}{V(t)} \quad (28)$$

اگر غلظت اولیه آمونیاک در داخل راکتور $C_{NH3,i}$ و در محلول ورودی c_a باشد، غلظت آمونیاک در محلول داخل راکتور در زمان t از رابطه زیر حاصل می‌شود:

$$C_{NH3}(t) = \frac{(C_{NH3,i} \cdot V_i) + (c_a \cdot \dot{F}_a \cdot t)}{V(t)} \quad (29)$$

همچنین، حجم کلی محلول نیز در داخل راکتور با زمان تغییر می‌یابد. اگر نرخ ورودی آمونیاک، نمک فلزی و سود به داخل راکتور به ترتیب $\dot{F}_a$ ، $\dot{F}_m$ و $\dot{F}_n$ فرض شود و حجم اولیه داخل راکتور نیز V_i باشد، حجم کلی محلول داخل راکتور براساس زمان از رابطه زیر به دست می‌آید:

$$V(t) = V_i + (\dot{F}_a + \dot{F}_m + \dot{F}_n) \cdot t \quad (30)$$

به کمک زبان برنامه‌نویسی فرترن^۱، کدی در نرم‌افزار متلب نوشته شد که، در زمان معین t ، مقدار C_M^{2+} و C_{NH3} را محاسبه کرده، در معادلات ۲۶ و ۲۷ جای‌گذاری کرده و به روش حل معادلات غیرخطی نیوتن-رافسون^۲، دو معادله دو مجهولی درجه شش را حل می‌کند. با حل معادلات، مقادیر x و y و در نتیجه غلظت گونه‌های مختلف کمپلکس آمونیاک فلز مشخص می‌شود.

۲-۲- جوانه‌زنی

براساس تئوری جوانه‌زنی کلاسیک، رابطه زیر تخمین خوبی از نرخ جوانه‌زنی J ارائه می‌دهد:

$$K_w = \frac{[H^+][OH^-]}{[H_2O]} \quad (23)$$

در معادله ۲۲، اگر مقدار $K_{sp} / [OH^-]^2$ را a فرض کنیم می‌توان نوشت:

$$[M(OH)_2] = a \cdot [M^{2+}] \quad (24)$$

از سوی دیگر، با تلفیق معادلات ۲۱ و ۲۳ و با فرض a' برابر با $K_b [H^+][OH^-]/K_w$ خواهیم داشت:

$$[NH_4^+][OH^-] = a' \cdot [NH_3] \quad (25)$$

اگر مقدار $[M^{2+}]$ را x و مقدار $[NH_3]$ را y در نظر بگیریم، با جایگذاری در معادلات موازنه جرم ۱۲ و ۱۳، دو معادله دو مجهول درجه ۶ به شرح زیر خواهیم داشت:

$$C_M^{2+} = x + a \cdot x + K_1 \cdot x \cdot y + K_2 \cdot x \cdot y^2 + K_3 \cdot x \cdot y^3 + K_4 \cdot x \cdot y^4 + K_5 \cdot x \cdot y^5 + K_6 \cdot x \cdot y^6 \quad (26)$$

$$C_{NH3} = y + a' \cdot y + K_1 \cdot x \cdot y + 2K_2 \cdot x \cdot y^2 + 3K_3 \cdot x \cdot y^3 + 4K_4 \cdot x \cdot y^4 + 5K_5 \cdot x \cdot y^5 + 6K_6 \cdot x \cdot y^6 \quad (27)$$

در معادلات مذکور، مقدار C_M^{2+} و C_{NH3} به‌وسیله نرخ ورودی محلول سولفات فلزی و محلول آمونیاک به راکتور تعیین می‌شود. در حین فرایند، سولفات فلزی و محلول آمونیاک به‌طور پیوسته داخل راکتور وارد می‌شوند و در نتیجه غلظت فلز $C_M^{2+}(t)$ و آمونیاک $C_{NH3}(t)$ در داخل راکتور با زمان t تغییر می‌کند. علی‌رغم ثابت‌بودن جریان ورودی محلول سولفات فلزی به راکتور، غلظت کاتیون‌های فلزی داخل راکتور با نرخ ثابت افزایش نمی‌یابد؛ زیرا بخشی از کاتیون‌های فلزی به‌دلیل جوانه‌زنی و رشد ذرات اولیه هیدروکسید فلزی مصرف می‌شود. اگر c_m غلظت نمک فلزی باشد که به داخل راکتور تزریق می‌شود، مقدار کاتیون‌های فلزی مصرف‌شده در فرایند

² Newton-Raphson Nonlinear Equations

¹ Fortran

۳-۲- سنتز هم‌رسوبی در داخل راکتور بسته

مدل محاسباتی شرح داده شده به منظور تعیین تعداد

جوانه‌های هیدروکسیدی داخل راکتور سنتز هم‌رسوبی استفاده شد. شکل ۱ شماتیک سنتز هم‌رسوبی در راکتوری بسته^۱ را نشان می‌دهد. محلول سولفات فلزی (MSO_4) با غلظت ۲ mol/l به آرامی به داخل راکتور پمپ شد و M نماد فلز واسطه با نسبت‌های استوکیومتری مشخص، Co (۰/۱)، Mn (۰/۱) و Ni (۰/۸) است. در این پژوهش، از نمک‌های سولفاتی تجاری $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ با خلوص ۹۹ درصد، مقدار pH ۹۸ درصد و $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ با ۹۸ درصد استفاده شد. مقدار pH داخل راکتور با تزریق مقدار مورد نیاز محلول هیدروکسید سدیم (NaOH) ثابت نگه داشته شد. هم‌زمان محلول NH_4OH (aq) نیز به‌طور جداگانه با سرعت ثابت به راکتور پمپ شد. آمونیاک به‌منزله عاملی کمپلکس‌ساز عمل می‌کند و از تشکیل فازهای ناخالصی جلوگیری می‌کند. برای جلوگیری از اکسیداسیون ناخواسته هیدروکسیدها و تشکیل اکسیدهای فلزی یا اکسی‌هیدروکسیدها در طول فرایند هم‌رسوبی، گاز نیتروژن خنثی دائماً به داخل راکتور دمیده شد تا اکسیژن محلول حذف شود. برای اطمینان از اختلاط خوب واکنش‌دهنده‌ها و محصولات، راکتور در طول فرایند به‌طور مداوم با سرعت ۱۰۰۰ دور در دقیقه هم زده می‌شد. پس از سنتز، رسوب فیلتر شد و چندین بار با آب مقطر شسته شد تا یون‌های باقی‌مانده (Na^+ ، SO_4^{2-} یا یون‌های دیگر) حذف شوند. سپس، رسوب ۱۲ ساعت در دمای ۱۰۰ درجه سلسیوس خشک شد تا پیش‌ماده هیدروکسید فلزی $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}(\text{OH})_2$ به دست آید.

ریزساختار پیش‌ماده هیدروکسید فلزی سنتز شده با میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM, TESCAN Mira3-XMU) مورد مطالعه قرار گرفت. از نرم‌افزار دیجی‌مایزر^۲ برای اندازه‌گیری ذرات اولیه و ثانویه (میانگین ۱۰۰ ذره) استفاده شد. برای شناسایی ساختار کریستالی و فازی پیش‌ماده هیدروکسیدی، از آزمون پراش پرتو ایکس (Panalytical X' Pert Pro, XRD) با تابش $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda=1.54\text{\AA}$) استفاده شد.

$$J = J_0 \exp\left(\frac{-16\pi\gamma^3 \bar{V}^2}{3k_B R_g^2 T^3 (\ln S)^2}\right) \quad (31)$$

J_0 ثابت جوانه‌زنی، k_B ثابت بولتزمن، γ انرژی سطحی هیدروکسید فلزی رسوب شده، $\bar{V}$ کسر مولی جزئی رسوب، R_g ثابت جهانی گازها، T دما و S نسبت فوق اشباع است.

ثابت جوانه‌زنی J_0 در رابطه ۳۱، نقش کلیدی در تعیین نرخ جوانه‌زنی کل (J) دارد و معمولاً بیانگر بالاترین نرخ تشکیل جوانه جدید است. بنابراین، باید به‌نوعی با تعداد مکان‌های مناسب جوانه‌زنی مرتبط باشد. در اینجا فرض شده است مقدار J_0 مستقیماً با $\ln(S)$ متناسب است و ضریب این تناسب (A) از رابطه زیر به دست می‌آید:

$$J_0 = A \cdot \ln(S) \quad (32)$$

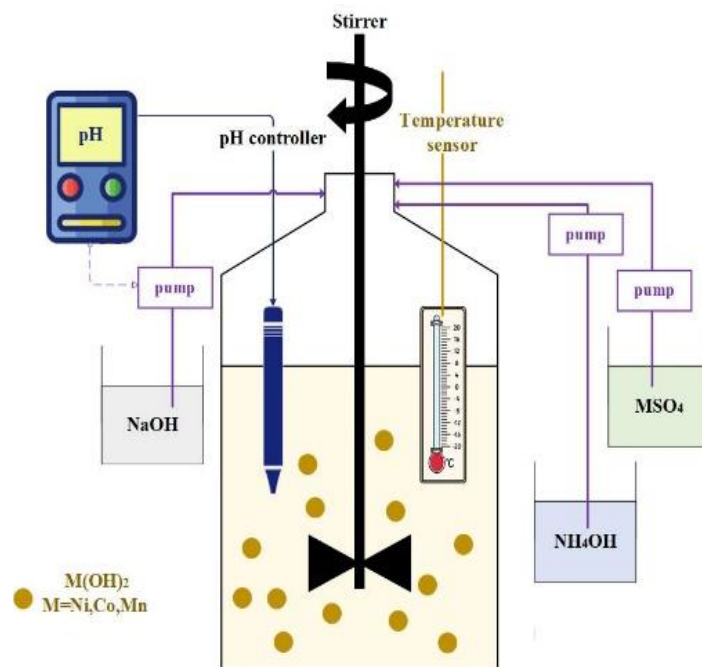
$$A = \frac{1}{\bar{V}} \cdot \left(\frac{N_A R_g T}{\gamma}\right)^{0.5} \cdot D_{\text{MNH}_3} \cdot (K_{\text{sp}})^{1/3} \quad (33)$$

که در آن $\bar{V}$ حجم مولی جزئی گونه‌های در حال جوانه‌زنی، N_A عدد آووگادرو و D_{MNH_3} ضریب نفوذ کمپلکس آمونیاک فلز است که با جایگذاری پارامترها، مقدار ضریب تناسب A تقریبی $10^{10} \times 2$ است.

پس از محاسبه نرخ جوانه‌زنی از رابطه ۳۱، می‌توان تعداد جوانه‌ها را در زمان t از رابطه زیر به دست آورد [۱۹-۱۸]:

$$N_D(t + \Delta t) = N_D(t) + J \cdot \Delta t \quad (34)$$

در معادله فوق، Δt فاصله زمانی افزایش یافته را نشان می‌دهد. پس از تعیین تعداد جوانه‌های شکل گرفته در زمان مشخص t ، جوانه‌ها به‌صورت تصادفی داخل فضای حجمی محاسباتی توزیع می‌شوند، به‌نحوی که، اگر در یک مکان خاص جوانه‌ای وجود داشته باشد، هیچ جوانه دیگری در آن مکان نمی‌تواند قرار بگیرد و مکان دیگری به‌صورت تصادفی برای جوانه‌های جدید شکل گرفته انتخاب می‌شود.



شکل ۱. شماتیک فرایند سنتز هم‌رسوبی

۳- نتایج و بحث

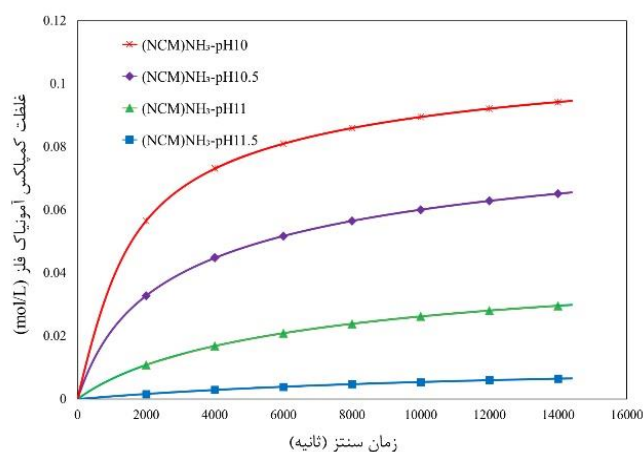
۳-۱- محاسبه غلظت کمپلکس آمونیاک فلز (C_{MNH3}) با مدل

محاسباتی

شکل ۲ تغییرات غلظت کمپلکس آمونیاک فلز (C_{MNH3})

را برحسب زمان در pH های متفاوت سنتز هم‌رسوبی نشان می‌دهد که با مدل محاسباتی پیشنهادی به دست آمده است. این شکل نشان می‌دهد نرخ تشکیل کمپلکس آمونیاک فلز در شروع فرایند سنتز بالا بوده (معادله ۱) و به تدریج، با گذشت زمان و مصرف کمپلکس، ذرات هیدروکسیدی تشکیل شده (معادله ۲) است. لذا، غلظت کمپلکس کاهش می‌یابد و تقریباً به مقدار ثابتی

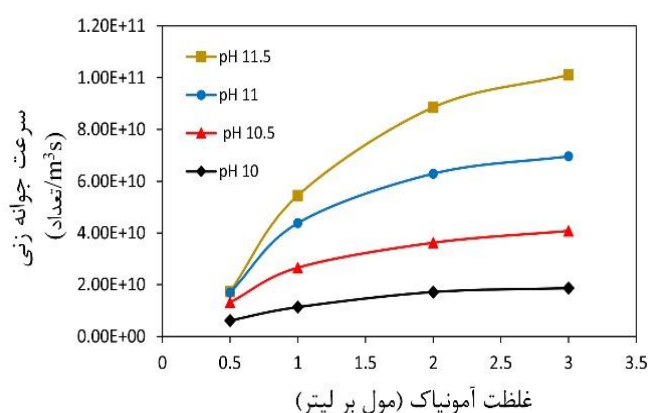
می‌رسد. در پژوهش هوا^۱ و همکارانش در سال ۲۰۱۷ [۲۰] اشاره شده است که واکنش تشکیل کمپلکس به سرعت اتفاق می‌افتد، اما واکنش تشکیل رسوب از کمپلکس به آهستگی در طی زمان سنتز انجام می‌شود. شکل ۲، علاوه بر تغییرات غلظت کمپلکس آمونیاک فلز با زمان، نشان می‌دهد غلظت کمپلکس آمونیاک فلز با افزایش pH راکتور کاهش می‌یابد. این کاهش در پژوهش وان بومل در سال ۲۰۰۹ [۱۲] در محدوده pH سنتز هم‌رسوبی (pH = 9-12) نیز نشان داده شده است. به نظر می‌رسد با افزایش pH و در نتیجه افزایش OH^- ، معادله ۲ به سمت راست پیشروی دارد و در نتیجه، با مصرف کمپلکس آمونیاک فلز، مقدار رسوب بیشتری تشکیل می‌شود.



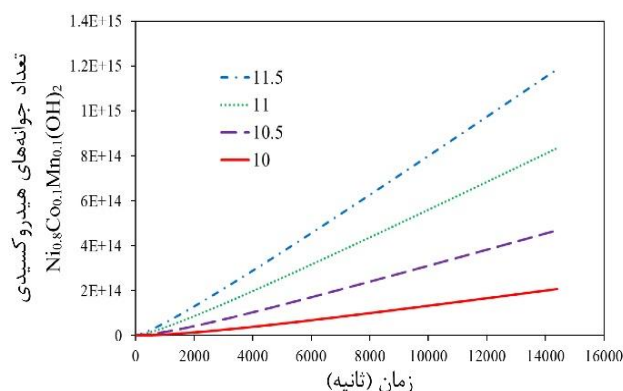
شکل ۲. تغییرات غلظت کمپلکس آمونیاک فلز در طی زمان سنتز در pH های متفاوت و غلظت آمونیاک یک مول بر لیتر (به کمک مدل محاسباتی) محاسبه تعداد جوانه های هیدروکسیدی در سنتز

هم‌رسوبی با مدل محاسباتی

شکل ۴ تعداد جوانه های هیدروکسیدی (محاسبه شده با مدل) را در سنتز هم‌رسوبی در pH های متفاوت نشان می‌دهد. براساس نتایج این مدل، تعداد جوانه های هیدروکسیدی تشکیل شده در پایان سنتز هم‌رسوبی در pH های ۱۱، ۱۱/۵ و ۱۰/۵ به ترتیب ۵/۷۳، ۴/۳ و ۲/۲۷ برابر تعداد جوانه های تشکیل شده در سنتز هم‌رسوبی با pH ۱۰ است. لذا، با کاهش مقدار pH در حین فرایند سنتز از ۱۱/۵ به ۱۰ به ریزذرات تولید شده در سیستم اجازه داده می‌شود تا به طور کامل به کریستال های بزرگ تر تبدیل شوند و به سمت تک کریستال شدن تمایل یابند و در نتیجه مشکلات فصل مشترک کاتد/الکترولیت در آن‌ها کاهش یابد. این موضوع می‌تواند نتایج تجربی پژوهش ژانگ و همکارانش در سال ۲۰۲۲ [۱۰] را درخصوص بهبود عملکرد الکتروشیمیایی ماده کاتدی سنتز شده، در شرایطی که در حین سنتز از ۱۱/۵ به ۱۰/۵ تقلیل یابد، توجیه کند.



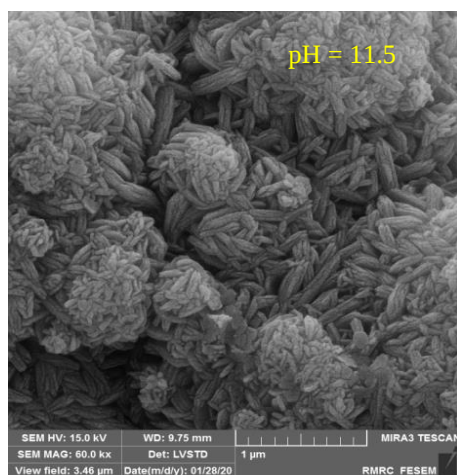
شکل ۳. سرعت جوانه زنی پیش ماده هیدروکسیدی $\text{Ni}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}(\text{OH})_2$ در غلظت آمونیاک و pH های متفاوت (به کمک مدل محاسباتی)



شکل ۴. تعداد جوانه های پیش ماده هیدروکسیدی $\text{Ni}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}(\text{OH})_2$ در طی زمان سنتز به کمک مدل محاسباتی (زمان سنتز ۴ ساعت، غلظت

آمونیاک راکتور یک مولار

ضربه‌ای پیش‌ماده‌های هیدروکسیدی را نشان می‌دهد. چگالی ضربه‌ای پیش‌ماده سنتز شده در pH ۱۱/۵ از چگالی ضربه‌ای پیش‌ماده سنتز شده در pH ۱۰ بالاتر است که دلیل آن می‌تواند ریزش ذرات و فشردگی ذرات اولیه در داخل بسته‌های ذرات ثانویه باشد.

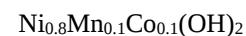


شکل ۶. تصاویر FESEM ذرات (اولیه) هیدروکسیدی

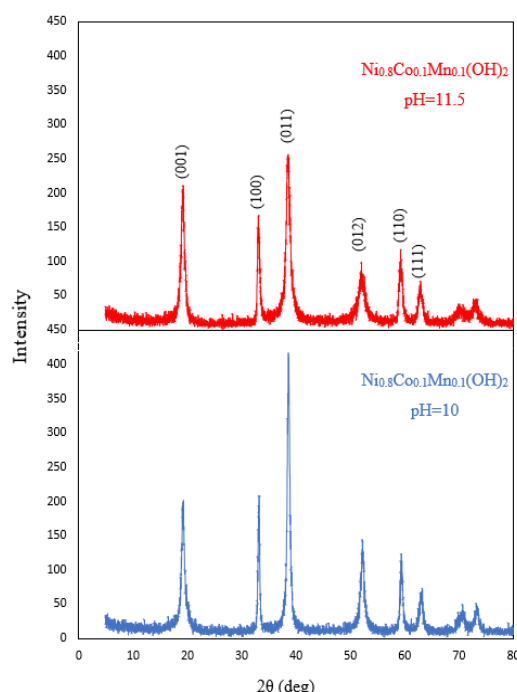
$\text{Ni}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}(\text{OH})_2$ سنتز شده در غلظت یک مولار آمونیاک و

pH ۱۰ و ۱۱/۵

۳-۳- سنتز هم‌رسوبی پیش‌ماده هیدروکسیدی



به‌منظور تأیید نتایج مدل محاسباتی پیشنهادی، دو پیش‌ماده هیدروکسیدی $\text{Ni}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}(\text{OH})_2$ در دو pH متفاوت ۱۱/۵ و ۱۰ سنتز شدند. شکل ۵ الگوی پراش پرتو ایکس پیش‌ماده‌های هیدروکسیدی سنتز شده در دو pH ۱۱/۵ و ۱۰ را نشان می‌دهد. در هر دو نمونه، پیک‌های مربوط به $\text{NCM}(\text{OH})_2$ دیده می‌شود و دو نمونه فقط در شدت نسبی برخی از پیک‌ها با هم اختلاف دارند.



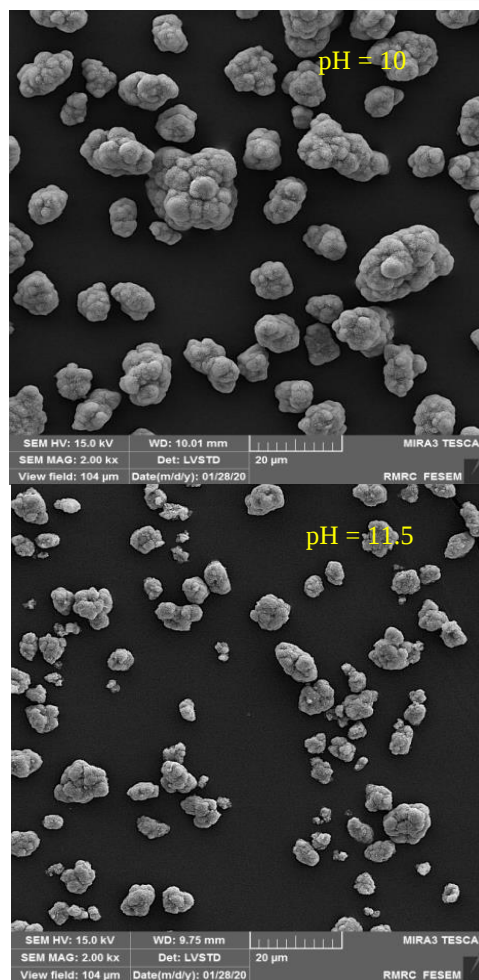
شکل ۵. الگوی پراش پرتو ایکس $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}(\text{OH})_2$ سنتز شده

در غلظت آمونیاک یک مولار و pH ۱۰ و ۱۱/۵

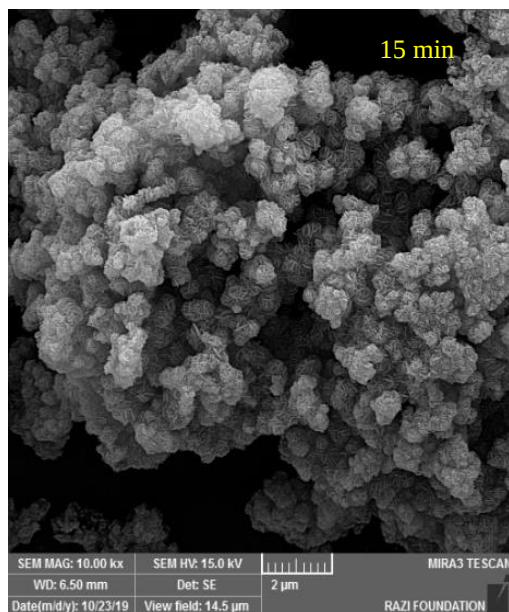
شکل‌های ۶ و ۷ تصاویر FESEM پیش‌ماده‌های

هیدروکسیدی سنتز شده را نشان می‌دهند. در این تصاویر با افزایش pH، هم اندازه ذرات اولیه (شکل ۶) و هم اندازه ذرات ثانویه (شکل ۷) کاهش می‌یابد. در هر دو نمونه، ذرات اولیه توده‌ای می‌شوند و بسته ذرات ثانویه را به وجود می‌آورند. ولی در نمونه سنتز شده در pH بالاتر، ذرات اولیه تشکیل شده زمان کافی برای رشد ندارند و به‌طور پیوسته ریزذرات جوانه می‌زنند و روی یکدیگر قرار می‌گیرند. فشردگی ذرات اولیه در داخل بسته ذرات ثانویه، که در شکل ۶ نشان داده شده است، مؤید این مطلب است. جدول ۲ اندازه ذرات اولیه و ثانویه و چگالی

فضاهای خالی بین ذرات اولیه سنتز شده در pH ۱۰ بیشتر است و موجب کاهش چگالی ضربه‌ای پودر هیدروکسیدی و در نتیجه کاهش ظرفیت ماده کاتدی در سل باتری می‌شود. بنابراین، براساس مدل محاسباتی و سنتزهای انجام شده، پیشنهاد می‌شود سنتز هم‌رسوبی در pH ۱۱/۵ آغاز شود؛ زیرا در این pH، مطابق شکل ۴، بالاترین تعداد جوانه‌های هیدروکسیدی اولیه شکل می‌گیرد که به دلیل انرژی سطحی بالا، تمایل به توده‌ای شدن و پیوستن به یکدیگر را دارند. نتایج میکروسکوپی ذرات سنتز شده در pH ۱۱/۵ در شکل ۸ نشان می‌دهد، پس از گذشت یک ساعت از شروع سنتز، بسته‌های ذرات ثانویه کروی، جدا از هم، شکل می‌گیرند. با این استدلال، زمانی که اولین بسته‌های ذرات ثانویه شکل گرفت، با کاهش pH راکتور، می‌توان تشکیل جوانه‌های جدید را کنترل کرد تا ریز ذرات شکل گرفته، فرصت کافی برای رشد پیدا کنند. تعداد جوانه‌های هیدروکسیدی، پس از گذشت یک ساعت از زمان شروع سنتز، در pH برابر با ۱۱/۵ حدود $10^{14} \times 2/56$ جوانه است. با کاهش تدریجی pH از ۱۱/۵ به ۱۰، می‌توان ذرات ثانویه‌ای سنتز کرد که در داخل آن‌ها ذرات اولیه‌ای بزرگ‌تر از حالتی به وجود آید که pH مقدار ثابت ۱۱/۵ است، بدون آن‌که اندازه ذرات ثانویه افزایش یابد. در نتیجه، هم چگالی ضربه‌ای ذرات افت نمی‌کند و هم مشکلات فصل مشترک کاتد/الکترولیت (CEI) کمتری خواهند داشت.



شکل ۷. تصاویر FESEM ذرات (ثانویه) هیدروکسیدی $\text{Ni}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}(\text{OH})_2$ سنتز شده در غلظت یک مولار آمونیاک و pHهای ۱۰ و ۱۱/۵



جدول ۲. مشخصات پیش‌ماده‌های هیدروکسیدی سنتز شده

پیش‌ماده هیدروکسیدی $\text{Ni}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}(\text{OH})_2$		
pH سنتز	۱۰	۱۱/۵
چگالی ضربه‌ای (gr/cm^3)	۱/۳۲	۱/۵۸
اندازه ذرات ثانویه (μm)	۱۲/۶۵	۷/۱۶
اندازه ذرات اولیه (nm)	۳۲/۱	۲۶/۳

به منظور رسیدن به ماده کاتدی تک‌کریستال، سنتز پیش‌ماده هیدروکسیدی با اندازه ذرات اولیه بزرگ‌تر منطقی به نظر می‌رسد. با سنتز هم‌رسوبی پیش‌ماده هیدروکسیدی در pH ۱۰ می‌توان ذرات اولیه بزرگ‌تری ایجاد کرد. باین حال، نتایج جدول ۲ نشان می‌دهد اندازه ذرات اولیه سنتز شده در دو pH ۱۰ و ۱۱/۵ تنها چند نانومتر تفاوت دارند که قابل اغماض است، اما

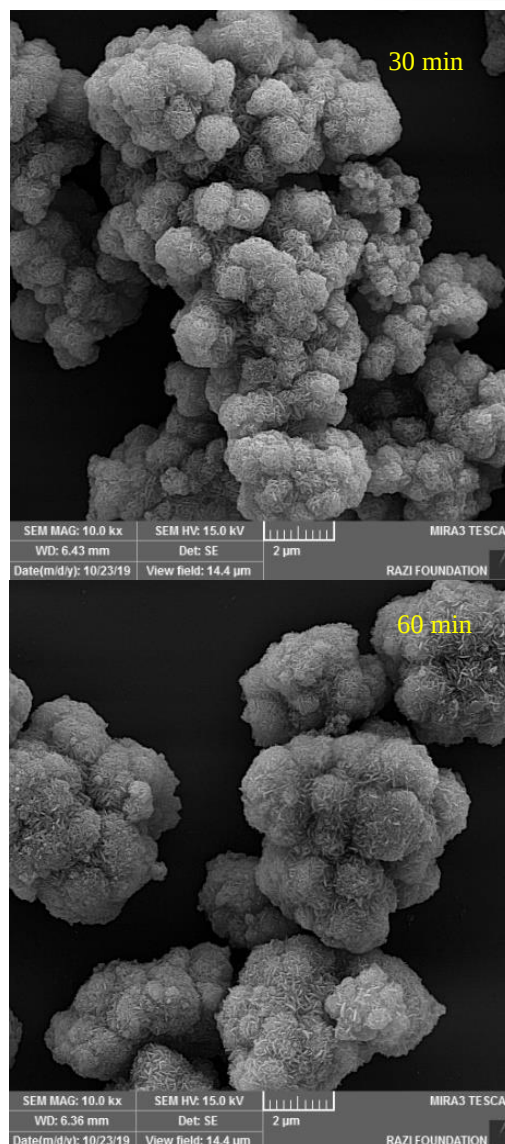
می‌گیرد، با کاهش تدریجی pH راکتور، تشکیل جوانه‌های جدید کنترل می‌شوند و ریزذرات شکل گرفته فرصت کافی برای رشد پیدا می‌کنند. بدین ترتیب، با تغییر pH در حین سنتز از ۱۱/۵ به ۱۰ می‌توان ذرات ثانویه‌ای سنتز کرد که در داخل آن‌ها ذرات اولیه‌ای بزرگ‌تر از حالتی وجود دارد که pH مقدار ثابت ۱۱/۵ است. تمایل به تک‌کریستال شدن در این ذرات بیشتر است و مشکلات فصل مشترک کاتد/الکترولیت (CEI) کمتری خواهند داشت.

۵- سپاسگزاری

نویسندگان این مقاله از پژوهشگاه مواد و انرژی سپاس-گزاری می‌کنند.

مراجع

- Wu, K., Wang, F., Gao, L., Li, M., -R., Xiao, L., Zhao, L., Hu, S., Wang, X., Xu, Z., 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*, Vol. 75, (2012), 393-398. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.05.035>
- Babrzade, A., Riahifar, R., Raissi, B., Ghorbanzade, M., "Synthesis and characterization of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ as a cathode material for lithium-ion batteries and investigating the effect of calcination temperature on electrochemical performance of cathode", *Journal of Advanced Materials and Technologies (JAMT)*, Vol. 9, No. 1, (2020), 67-76. <https://doi.org/10.30501/jamt.2020.105770>
- Ghorbanzadeh, M., Hadavi, M., Riahifar, R., Mohammadi Rahvard, M., Badmehzad, R., "Effect of calcination temperature and fuel to oxidant ratio for synthesis of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}$ cathode powder for Li-ion battery via solution combustion method", *Journal of Advanced Materials and Technologies (JAMT)*, Vol. 6, No. 2, (2017), 25-33. <https://doi.org/10.30501/jamt.2017.70360>
- Sun, H. H., Choi, W., Lee, J. K., Oh, I. H., Jung, H. G., "Control of electrochemical properties of nickel-rich layered cathode materials for lithium-ion batteries by variation of the manganese to cobalt ratio", *Journal of Power Sources*, Vol. 275, (2015), 877-883. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.11.075>
- He, K., Ruan, Z., Teng, X., Zhu, Y., "Facile synthesis and electrochemical properties of spherical $\text{LiNi}_{0.85-x}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_x\text{O}_2$ with sodium aluminate via co-precipitation", *Materials Research Bulletin*, Vol. 90, (2017), 131-137. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2017.01.039>
- Batteries News, (2021). Available at: <https://batteriesnews.com/global-lithium-ion-battery-market-size-94-billion-2025>
- Feng, Z., Barai, P., Gim, J., Yuan, K., Wu, Y. A., Xie, Y., Liu, Y., Srinivasan, V., "In situ monitoring of the growth of nickel, manganese, and cobalt hydroxide precursors during co-precipitation synthesis of Li-ion cathode materials", *Journal of The Electrochemical Society*, Vol. 165, No. 13, (2018), A3077-A3083. <https://doi.org/10.1149/2.0511813jes>
- Shin, Y. H., Feridun, O. K., Krundick, G., "Scaling up high-energy cathode materials for electric vehicles", (2019). <http://www.sigmaaldrich.com/technical-documents/articles/materials-science/scaling-up-high-energy-cathode-materials.html> (Accessed 03/12/2019)
- Yang, Sh., Wang, X., Yang, X., Liu, Z., Bai, Y., Wang, Y., Shu, H., "Influence of preparation method on structure, morphology, and electrochemical performance of spherical $\text{Li}[\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}]\text{O}_2$ ", *Journal of Solid State Electrochemistry*,



شکل ۸ تصاویر FESEM ذرات هیدروکسیدی

$\text{Ni}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}(\text{OH})_2$ سنتز شده در زمان‌های متفاوت سنتز در غلظت آمونیاک یک مولار و pH ۱۱/۵

۴- نتیجه‌گیری

مدل محاسباتی ارائه شده در این پژوهش، با اندازه‌گیری نسبت فوق‌اشباع در فرایند سنتز هم‌رسوبی، سرعت جوانه‌زنی و تعداد جوانه‌های تشکیل شده را محاسبه و سازوکار تغییر اندازه ذرات هیدروکسیدی و تمایل به سمت تک‌کریستال شدن را با کاهش مقدار pH در حین سنتز توجیه می‌کند. براساس مدل محاسباتی و سنتزهای انجام شده، در سنتز هم‌رسوبی در pH ۱۱/۵ بالاترین تعداد جوانه‌های هیدروکسیدی اولیه شکل می‌گیرد که به دلیل انرژی سطحی بالا، توده‌ای می‌شوند و به یکدیگر می‌پیوندند و بسته‌های کروی شکل ذرات ثانویه را به وجود می‌آورند. زمانی که اولین بسته‌های ذرات ثانویه شکل

- lithium-ion battery cathode precursor micro-particles in a taylor-couette flow reactor with variable configurations of inner cylinder", *Chemical Engineering Journal*, Vol. 411, (2021). <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.128571>
16. Shiea, M., Querio, A., Buffo, A., Boccardo, G., Marchisio, D., "CFD-PBE modeling of continuous Ni-Mn-Co hydroxide co-precipitation for Li-ion batteries", *Chemical Engineering Research and Design*, Vol. 177, (2022), 461-472. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2021.11.008>
 17. Li, H., Li, J., Ma, X., Dahn, J. R., "Synthesis of single crystal $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ with enhanced electrochemical performance for lithium-ion batteries", *Journal of The Electrochemical Society*, Vol. 165, No. 5, (2018), A1038-A1045. <https://doi.org/10.1149/2.0951805jes>
 18. Mullin, J. W., *Crystallization*, 4th Ed., edited by: Butterworth-Heinemann, Oxford, (2001). <https://doi.org/10.1021/op0101005>
 19. Dubrovskii, V. G., *Nucleation Theory and Growth of Nanostructures*, Springer, Berlin, (2014). <https://doi.org/10.1007/978-3-642-39660-1>
 20. Hua, W., Liu, W., Chen, M., Indris, S., Zheng, Z., Guo, X., Bruns, M., Wu, T. H., Chen, Y., Zhong, B., Chou, S., Kang, Y. M., Ehrenberg, H., "Unravelling the growth mechanism of hierarchically structured $\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}(\text{OH})_2$ and their application as precursors for high-power cathode materials", *Electrochimica Acta*, Vol. 232, (2017), 123-131. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.02.105>
 - Vol. 16, (2012), 2823-2836. <https://doi.org/10.1007/s10008-012-1712-9>
 10. Zhang, H., Cen, T., Tian, Y., Zhang, X., "Synthesis of high-performance single-crystal $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ cathode materials by controlling solution super-saturation", *Journal of Power Sources*, Vol. 532, (2022), 231037. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2022.231037>
 11. Zhang, S., Deng, C., Fu, B. L., Yang, S. Y., Ma, L., "Synthetic optimization of spherical $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}]\text{O}_2$ prepared by a carbonate co-precipitation method", *Powder Technology*, Vol. 198, No. 3, (2010), 373-380. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2009.12.002>
 12. Van Bommel, A., Dahn, J. R., "Analysis of the growth mechanism of coprecipitated spherical and dense nickel, manganese, and cobalt-containing hydroxides in the presence of aqueous ammonia", *Chemistry of Materials*, Vol. 21, No. 8, (2009), 1500-1503. <https://doi.org/10.1021/cm803144d>
 13. Han, Y., Shan, X., Zhu, G., Wang, Y., Qu, Q., Zheng, H., "Hierarchically assembled $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ secondary particles with high exposure of {010} plane synthesized via co-precipitation method", *Electrochimica Acta*, Vol. 329, (2020). <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.135057>
 14. Barai, P., Feng, Z., Kondo, H., Srinivasan, V., "Multiscale computational model for particle size evolution during co-precipitation of Li-ion battery cathode precursors", *The Journal of Physical Chemistry B*, Vol. 123, No. 15, (2019), 3291-3303. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b12004>
 15. Liu, L., Yang, X., Yang, J., Li, G., Guo, Y., Xue, C., "Modelling of turbulent shear controllable co-precipitation synthesis of