

## سنتر و مشخصه‌یابی ماده $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ به عنوان کاتد در باتری‌های لیتیم یون و بررسی اثر دمای کلسیناسیون بر رفتار الکتروشیمیایی کاتد

علی بیرزاده<sup>۱</sup>، رضا ریاحی‌فر<sup>۲\*</sup>، بابک ریسی<sup>۲</sup>، میلاد قربانزاده<sup>۲</sup>

<sup>۱</sup>دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران، ایران.

<sup>۲</sup> پژوهشکده نانوتکنولوژی و مواد پیشرفته، پژوهشگاه مواد و انرژی، مشکین‌دشت، البرز، ایران.

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۹۸/۰۶/۱۷، تاریخ دریافت نسخه اصلاح‌شده: ۱۳۹۸/۰۳/۱۸، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۹۸/۱۰/۲۲

**چکیده** ماده کاتدی  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$  به روش حالت جامد و با استفاده از کربنات لیتیم، اکسید نیکل، دی‌اکسید منگنز و اکسید کبالت به عنوان مواد اولیه سنتز شد. هم‌چنین از سه دمای عملیات حرارتی ۸۰۰، ۸۵۰ و ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد جهت بررسی تاثیر دما بر سنتر ماده کاتدی استفاده شد. نتایج تفرق اشعه ایکس نشان داد که ماده سنتر شده در دماهای ۸۰۰ و ۸۵۰ درجه سانتی‌گراد بدون ناخالصی بوده و در دمای ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد پیک ناخالصی مشاهده می‌شود. هم‌چنین نسبت شدت پیک صفحات (۰۰۳) به (۱۰۴) به عنوان معیاری مهم برای اختلاط کاتیونی، برای نمونه سنتر شده در دمای ۸۵۰ درجه سانتی‌گراد به عنوان نمونه بهینه ۱/۳۴ به دست آمد. نتایج میکروسکوپ الکترونی روبشی برای دماهای ۸۰۰ و ۸۵۰ درجه سانتی‌گراد مورفولوژی یکنواخت با میانگین اندازه ذرات ۰/۵ و ۰/۷ میکرومتر نشان داد. اما نمونه سنتر شده در دمای ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد مورفولوژی یکنواختی نداشته و میانگین اندازه ذرات این نمونه ۱/۵ میکرومتر به دست آمد. آزمون EDX تمامی نمونه‌ها را عاری از هر گونه ناخالصی نشان داده و هم‌چنین تنها نمونه سنتر شده در دمای ۸۵۰ درجه سانتی‌گراد را دارای نسبت مولی مورد انتظار نشان داد. آزمون شارژ و تخلیه در ولتاژ ۲/۵ تا ۴/۳ با نرخ جریان ۰/۱C برای نمونه سنتر شده در دمای ۸۵۰ درجه سانتی‌گراد، ظرفیت تخلیه ۱۴۷/۱۵ mAh/g را نشان داد. هم‌چنین بعد از ۳۰ سیکل ۸۸/۴٪ ظرفیت حفظ شد.

**کلمات کلیدی:** سنتر حالت جامد، ماده کاتدی، باتری لیتیم یون، ساختار لایه‌ای.

## 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

Ali Babrzade<sup>1</sup>, Reza Riahifar<sup>2\*</sup>, Babak Raissi<sup>2</sup>, Milad Ghorbanzade<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Iran University of Science and Technology, Department of Material Science and Engineering, Tehran, Iran.

<sup>2</sup>Nano-Technology and Advanced Materials Department, Materials and Energy Research Center, MeshkinDasht, Alborz, Iran.

**Abstract** In this study,  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$  cathode material was synthesized by solid-state reaction.  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , NiO,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , and  $\text{MnO}_2$  were used as starting materials. In order to study the influence of heat treatment temperature on synthesis of cathode, three heat treatment temperatures including 800, 850 and 900 °C were selected. X-ray diffraction and scanning electron microscope equipped with EDX were utilized for sample characterization. The efficiency of produced batteries was evaluated by charge-discharge tests. XRD results showed no impurity in the powders which synthesized in 800 °C and 850 °C, however in 900 °C the impurity was detected. The intensity ratio of  $I_{003}/I_{104}$  was used as a standard for degree of cation mixing. This parameter was 1.34 for the sample synthesized in 850 °C. SEM analyzes reveal that samples which synthesized in 800 °C and 850 °C have homogeneous morphology with the average particles size of 0.5 and 0.7 μm. However, the sample which synthesizes in 900 °C does not have homogeneous morphology and its average particle size was 1.5 μm. The charge-discharge test in a voltage range of 2.5-4.3 V and current rate 0.1C showed that the sample which synthesized in 850 °C had a discharge capacity of 147.15mAh/g. Also, this sample could save 88.4% of its capacity after 30 cycles.

**Keywords:** Solid State Synthesis, Cathode Material, Lithium Ion Battery, Layer Structure.

## ۱- مقدمه

ترکیبات  $\text{LiNiO}_2$ ،  $\text{LiCoO}_2$  با ساختار لایه‌ای و اسپینل  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  از مهم‌ترین مواد مورد استفاده به عنوان کاتد باتری‌های لیتیم-یون به‌شمار می‌رفتند.  $\text{LiCoO}_2$  ماده کاتدی خوب با ظرفیت و سیکل‌پذیری قابل قبول است که در صنعت به‌صورت گسترده‌ای مورد استفاده قرار می‌گیرد، اما هزینه‌ی بالا و مشکلات زیست‌محیطی استفاده از کبات از معایب این ماده کاتدی محسوب می‌شود [۱].  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  نسبت به دیگر مواد کاتدی ارزان‌تر بوده اما ظرفیت تخلیه آن پایین است.  $\text{LiNiO}_2$  دارای انرژی مشخصه بالا و خودتخلیه‌ای کم است [۲]. اما ساخت آن مشکل بوده و در حین سیکل‌های متعدد ساختار آن تخریب می‌شود. هر دو کاتد  $\text{LiNiO}_2$  و  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  به علت مشکلات در صنعت مورد استفاده قرار نگرفتند [۳]. ترکیبات  $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{O}_2$  (NCM) با ساختار لایه‌ای در سال ۲۰۰۱ توسط اوهزوکو<sup>۱</sup> معرفی شدند [۴]. این ترکیبات به علت داشتن ویژگی‌هایی هم‌چون ظرفیت بالاتر، سیکل‌پذیری بهتر، هزینه تولید پایین‌تر، پایداری حرارتی بهتر و ایمنی بالاتر نسبت به کاتد تجاری شده  $\text{LiCoO}_2$  به عنوان یکی از مهم‌ترین جایگزین‌های این ماده کاتدی به‌شمار می‌روند [۵-۸]. در بین ترکیبات مختلف  $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{O}_2$ ، ترکیب  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$  به علت داشتن ویژگی‌هایی هم‌چون ظرفیت بالا و هزینه تولید کم، توجهات بسیار زیادی را به خود جلب کرده است [۹-۱۱]. روش ساخت کاتد باتری لیتیم-یون به دوبخش سنتز حالت جامد و سنتز در فاز محلول تقسیم می‌شود. سنتز در فاز محلول محصولی با خلوص بالا، اندازه ذرات کوچک و توزیع یکنواخت را ارائه می‌دهد با این حال

هزینه حلال و هم‌چنین مشکلات زیست‌محیطی از مهم‌ترین معایب این روش می‌باشند. اما روش حالت جامد به علت سهولت استفاده و هم‌چنین دستیابی به ساختار بلوری موردنظر از اهمیت ویژه‌ای برخوردار بوده و در صنعت به صورت گسترده‌ای مورد استفاده قرار می‌گیرد [۱۲].

هاو<sup>۲</sup> جهت سنتز کاتد با فرمول  $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.56}\text{Ni}_{0.16}\text{Co}_{0.08}]\text{O}_2$  با استفاده از روش حالت جامد از هیدروکسید لیتیم، اکسید منگنز، اکسید نیکل و اکسید کبات استفاده کرد. در ابتدا وزن مشخصی از مواد اولیه را به همراه ده میلی‌لیتر اتانول به مدت دو ساعت با استفاده از دستگاه آسیاب مخلوط کرد. سپس بعد از خشک‌کردن در دمای ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد به مدت شش ساعت، مخلوط پودرهای خشک‌شده را در دمای ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت هشت ساعت کلسینه کرد. محصول به‌دست آمده را خرد کرده و در دماهای ۷۵۰، ۸۰۰، ۸۵۰ و ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۱۲ ساعت برای بار دوم کلسینه کرد. نتایج نشان دادند که نمونه کلسینه شده در دمای ۸۰۰ درجه به مدت ۱۲ ساعت بالاترین ساختار بلوری را داشته و ذرات یکنواختی با اندازه کمتر از ۲۰۰ نانومتر ایجاد شده است. این نمونه بهترین عملکرد الکتروشیمیایی را از خود نشان داد [۱۳]. کانگ<sup>۳</sup> برای تولید کاتد  $\text{Li}[\text{Li}_{0.20}\text{Mn}_{0.534}\text{Ni}_{0.133}\text{Co}_{0.133}]\text{O}_2$  مقادیر استوکیومتری استات نیکل، استات کبات، استات منگنز و استات لیتیم به همراه ۵٪ وزنی استون درون ظرف تفلونی قرار داد و در سرعت چرخش ۶۰۰ دور بر دقیقه به مدت شش ساعت آسیاب کرد تا به‌خوبی مخلوط شوند. سپس مخلوط آماده‌شده در دمای ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۱۲ ساعت خشک شد. در نهایت جهت

<sup>3</sup> Shifei Kang<sup>1</sup> Ohzuku<sup>2</sup> Hao

دست‌یابی به ماده کاتد موردنظر در دمای ۹۵۰ درجه به مدت ۱۲ ساعت کلسینه شدند. جهت جبران تبخیر لیتیم در حین کلسینه کردن ۱۰٪ لیتیم اضافی افزوده شد [۱۴].

برای کاربردهای صنعتی، کاهش هزینه‌های تولید و بهینه‌سازی تمامی پارامترهای تولید، از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است [۱۵]. در پژوهش حاضر، از کربنات لیتیم، اکسید کبالت، اکسید نیکل و دی اکسید منگنز به عنوان مواد اولیه استفاده شد. تمامی این مواد در محیط پایدار بوده و تهیه آن‌ها بسیار آسان است. ماده کاتدی  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$  با استفاده از روش حالت جامد سنتز شد. مخلوط مواد اولیه در سه دمای ۸۰۰، ۸۵۰ و ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد جهت یافتن دمای بهینه عملیات حرارتی شدند. کل فرآیند بسیار ساده بوده و قابلیت استفاده در صنعت را دارا می‌باشد.

## ۲- روش تحقیق

ترکیب  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$  با استفاده از روش حالت جامد سنتز شد. از کربنات لیتیم، اکسید نیکل، اکسید کبالت و دی اکسید منگنز با نسبت مولی لیتیم، نیکل، منگنز، کبالت: ۱/۱، ۰/۵، ۰/۳ و ۰/۲ به عنوان مواد اولیه استفاده شد. مقدار اضافه کربنات لیتیم به منظور جبران تبخیر لیتیم در حین حرارت‌دهی است. مواد اولیه در دستگاه آسیاب سیاره‌ای به مدت چهار ساعت با سرعت ۱۸۰ دور بر دقیقه در کاپ زیرکونیایی مخلوط شدند. سپس سه گروه از مواد اولیه مخلوط شده ابتدا در دمای ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت چهار ساعت حرارت دیده و بعد از آن، یکی در دماهای ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد، یکی در دمای ۸۵۰ درجه سانتی‌گراد و یکی در دمای ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۱۰ ساعت حرارت دیدند. سپس، در کوره تا دمای اتاق سرد شدند. هر سه ماده سنتز شده در دستگاه آسیاب سیاره‌ای به مدت چهار ساعت با سرعت ۱۸۰ دور بر دقیقه آسیاب شده و

دوباره در دماهای ۸۰۰، ۸۵۰ و ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۱۰ ساعت حرارت دیدند. سپس، در کوره تا دمای اتاق سرد شدند. در نهایت با آسیاب‌کاری به مدت چهار ساعت با سرعت ۱۸۰ دور بر دقیقه در دستگاه آسیاب سیاره‌ای پودرهای کاتد موردنظر تولید شدند. جهت بررسی خواص الکتروشیمیایی مواد سنتز شده از سل سکه‌ای CR2032 و دستگاه شارژ و تخلیه NEWARE BTS استفاده شد. ترکیب کاتد شامل ۸۰٪ وزنی پودر سنتز شده، ۱۰٪ وزنی کربن بلک به عنوان عامل هدایت-کننده و ۱۰٪ وزنی PVDF به عنوان چسب بوده که بر روی فویل آلومینیومی با استفاده از دستگاه Gelon Dr blade Coater پوشش داده شدند. از لیتیم فلزی به عنوان آند استفاده شد.  $\text{LiPF}_6$  یک مولار به عنوان الکتrolیت و پلی‌پروپیلن به عنوان جداکننده مورد استفاده قرار گرفت. باتری‌ها درون گلاوباکس با اتمسفر آرگون (universal purified glove box) بسته شدند. آزمون شارژ و تخلیه در ولتاژ ۲/۵ تا ۴/۳ و جریان  $C/10$  ( $c=150\text{mAh/g}$ ) انجام گرفت.

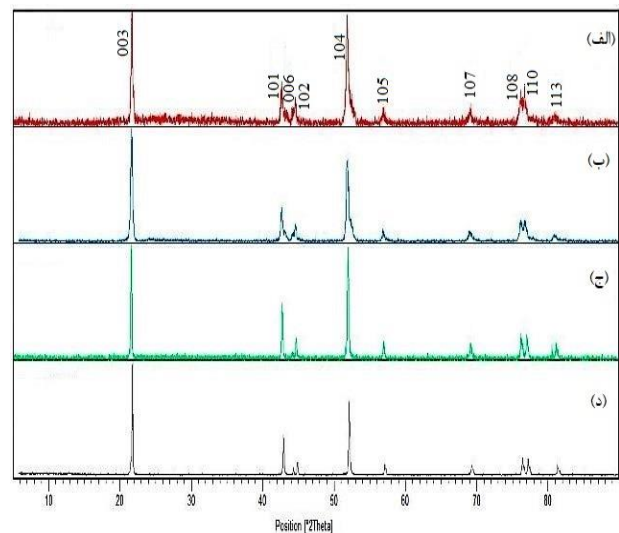
برای بررسی فازی و تایید پودر سنتز شده و محاسبه پارامترهای شبکه از دستگاه تفرق اشعه ایکس با استفاده از پرتو  $\text{Cu-K}\alpha$  با طول موج ۱/۵۴ آنگستروم استفاده شد. توزیع اندازه ذرات با استفاده از نرم‌افزار Digimizer محاسبه شد.

برای مشاهده و بررسی مورفولوژی و هم‌چنین بررسی عنصری پودرهای تشکیل‌شده، از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی، مدل MIRA3 TESCAN-XMU مرکز پژوهش‌های رازی استفاده شد. برای ایجاد رسانایی الکتریکی و کیفیت بهتر تصاویر، لایه‌ای از طلا بر روی سطح نمونه‌ها لایه-نشانی شد.

## ۳- نتایج و بحث

در ساختار کاتد لایه‌ای  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ ، مهم‌ترین آنالیز جهت شناسایی و تایید سنتز فازهای مورد نظر، آنالیز الگوی پراش پرتو ایکس است. مطابق بودن پیک‌های به‌دست‌آمده با نمونه تجاری مورد استفاده در صنعت می‌تواند تاییدکننده سنتز موفق ترکیب فوق باشد.

شکل ۱ الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌های سنتز شده در دماهای (الف) ۸۰۰، (ب) ۸۵۰ و (ج) ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد (د) نمونه تجاری را نشان می‌دهد.



شکل ۱. الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌های سنتز شده در دماهای (الف) ۸۰۰، (ب) ۸۵۰ و (ج) ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد (د) نمونه تجاری.

همان‌طور که مشاهده می‌شود نمونه‌های سنتز شده در دماهای ۸۰۰ و ۸۵۰ درجه سانتی‌گراد کاملاً منطبق با نمونه صنعت بوده و ناخالصی مشاهده نمی‌شود. اما نمونه سنتز شده در دمای ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد در زاویه  $2\theta = 80.06^\circ$  دارای پیک ناخالصی بوده که به علت افزایش دما واکنش اضافی انجام شده و ماده دیگری سنتز شده است. همچنین مشاهده می‌شود با

افزایش دما پیک‌ها تیزتر شده‌اند که نشان‌دهنده بلوری‌تر شدن ماده با افزایش دما است.

طبق بررسی انجام‌شده توسط روگیر<sup>۴</sup> و همکاران، جدایش پیک صفحات (۱۰۲)/(۰۰۶) و همچنین جدایش پیک صفحات (۱۰۸)/(۱۱۰) نشان‌دهنده ساختار لایه‌ای منظم است که منجر به خواص الکتروشیمیایی مطلوبی نیز خواهد شد [۱۶]. در تمامی نمونه‌های سنتز شده جدایش این صفحات موجود است. مشاهده می‌شود با افزایش دما جدایش بهتری حاصل می‌شود. اوهزوکو<sup>۵</sup> و همکاران نشان دادند که نسبت شدت پیک صفحات (۰۰۳) به (۱۰۴) پارامتری مهم جهت تعیین اختلاط کاتیونی است. اختلاط کاتیونی به این معنا است که یون‌های نیکل در مکان‌های 3b و یون‌های لیتیم در مکان‌های 3a در شبکه بلوری مکان‌های یکدیگر را در حین شارژ و تخلیه به علت نزدیک بودن شعاع یونی آن‌ها (یون لیتیم: ۰٫۷۶ آنگستروم و یون دو بار مثبت نیکل: ۰٫۶۹ آنگستروم) اشغال کنند که منجر به تأثیر منفی بر خواص الکتروشیمیایی می‌شود [۱۷]. هرچه این نسبت بیشتر باشد، اختلاط کاتیونی کمتر خواهد بود. اگر این نسبت کمتر از ۱/۲ باشد اختلاط کاتیونی نامطلوب بوده و تعداد زیادی از یون‌های نیکل دوبار مثبت مکان‌های یون لیتیم را اشغال خواهند کرد [۱۸-۲۰].

جدول (۱-۴) نسبت شدت پیک صفحات (۰۰۳) به (۱۰۴) را برای نمونه‌های سنتز شده در دماهای ۸۰۰، ۸۵۰ و ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد نشان می‌دهد.

<sup>۵</sup>Ohzuku

<sup>۴</sup>Rougier

جدول ۱. نسبت شدت پیک صفحات (۰۰۳) به (۱۰۴).

| دمای عملیات حرارتی<br>(سانتی گراد) | $I_{(003)}/I_{(104)}$ |
|------------------------------------|-----------------------|
| ۸۰۰                                | ۱/۲۶                  |
| ۸۵۰                                | ۱/۳۴                  |
| ۹۰۰                                | ۰/۷۵                  |

در هر دو نمونه سنتز شده در دمای ۸۰۰ و ۸۵۰ درجه سانتی گراد این نسبت بالاتر از ۱/۲ بوده که نشان می دهد در هر دو نمونه، اختلاط کاتیونی موجود نخواهد بود. با توجه به این نسبت اختلاط کاتیونی در نمونه سنتز شده در دمای ۸۵۰ درجه سانتی گراد کمتر از نمونه سنتز شده در دمای ۸۰۰ درجه سانتی گراد است. با افزایش دما تا ۹۰۰ درجه سانتی گراد این نسبت کمتر از ۱/۲ بوده که منجر به حرکت یون های نیکل به مکان های یون های لیتیم شده و اختلاط کاتیونی اتفاق خواهد افتاد.

عرض پیک در نصف شدت بیشینه<sup>۶</sup> نشان دهنده ساختار بلوری است. هر چه دما افزایش یابد ماده بلوری تر حاصل خواهد شد. برای نمونه های سنتز شده، مقدار عرض پیک در نصف شدت بیشینه برای صفحه (۰۰۳) به عنوان معیاری از ساختار بلوری محاسبه شد [۲۱]. جدول ۲ عرض پیک در نصف شدت بیشینه را برای نمونه های سنتز شده در دمای ۸۰۰، ۸۵۰ و ۹۰۰ درجه سانتی گراد را نشان می دهد.

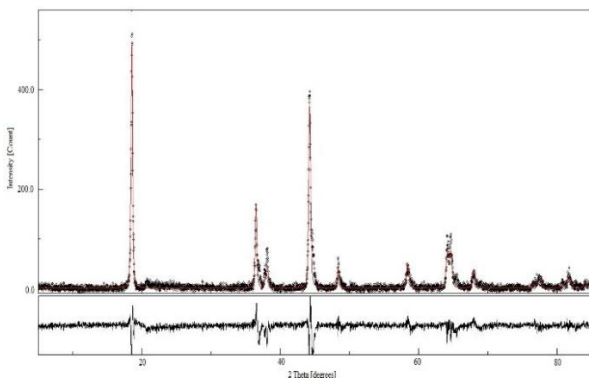
جدول ۲. عرض پیک در نصف شدت بیشینه.

| عرض پیک در نصف شدت<br>بیشینه | دمای عملیات حرارتی<br>(سانتی گراد) |
|------------------------------|------------------------------------|
| ۰/۲۴                         | ۸۰۰                                |
| ۰/۲۳                         | ۸۵۰                                |
| ۰/۱۵                         | ۹۵۰                                |

مشاهده می شود با افزایش دما ساختار بلوری تر شده و عرض پیک در نصف شدت بیشینه کاهش می یابد. در نمونه سنتز شده در دمای ۹۰۰ درجه سانتی گراد محصول تولیدی بسیار بلوری بوده و مقدار عرض پیک در نصف شدت بیشینه از نمونه های دیگر بسیار کمتر می باشد.

تمامی پیک ها در ساختار  $\alpha\text{-NaFeO}_2$  هگزاگونال با شبکه فضایی R-3m فهرست شده اند [۲۲]. روش اصلاح رایتولد<sup>۷</sup> جهت بررسی دقیق ساختار شبکه نمونه های سنتز شده مورد استفاده قرار گرفت. شکل ۲ الگوی اصلاح رایتولد برای نمونه عملیات حرارتی شده در دمای ۸۵۰ درجه سانتی گراد به مدت ۱۰ ساعت را نشان می دهد. نقاط موجود در عکس الگوی پراش پرتو ایکس به دست آمده برای نمونه را نمایش می دهد. خط قرمز الگوی محاسبه شده توسط روش اصلاح رایتولد و خط سیاه در زیر الگو، تفاوت بین الگوی پراش پرتو ایکس و الگوی محاسبه شده توسط اصلاح رایتولد را نشان می دهد.

پارامترهای شبکه با استفاده از روش اصلاح رایتولد و به کمک نرم افزار Maud محاسبه شده و در جدول ۳ نشان داده شده است. همان طور که مشاهده می شود با افزایش دما، پارامتر c افزایش می یابد.



شکل ۲. الگوی اصلاح رایتولد نمونه عملیات حرارتی شده در دمای ۸۵۰ درجه سانتی گراد به مدت ۱۰ ساعت.

<sup>۷</sup> The rietveld refinement<sup>۶</sup> FWHM

شده در دمای ۸۰۰ درجه سانتی گراد میانگین اندازه ذرات ۰/۵ میکرومتر، در نمونه سنتز شده در دمای ۸۵۰ درجه سانتی گراد میانگین اندازه ذرات ۰/۷ میکرومتر و در نمونه سنتز شده در دمای ۹۰۰ درجه سانتی گراد میانگین اندازه ذرات ۱/۵ میکرومتر می باشد. در نمونه سنتز شده در دمای ۹۰۰ درجه سانتی گراد توزیع اندازه ذرات یکنواخت مشاهده نمی شود.



شکل ۳. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نمونه های سنتز شده در دمای (الف) ۸۰۰ (ب) ۸۵۰ (پ) ۹۰۰ درجه سانتی گراد.

جدول ۳. پارامترهای شبکه برای نمونه های سنتز شده.

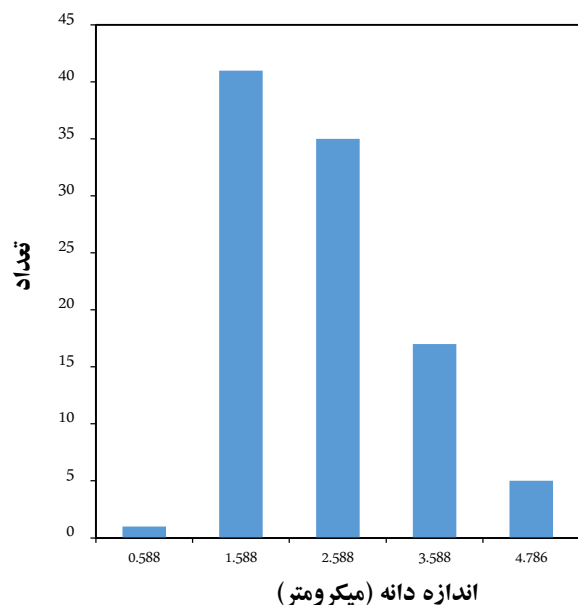
| دمای عملیات حرارتی<br>(سانتی گراد) | a (Å)  | c (Å)   | c/a    |
|------------------------------------|--------|---------|--------|
| ۸۰۰                                | ۲,۸۹۲۲ | ۱۴,۲۵۴۱ | ۴,۹۲۸۴ |
| ۸۵۰                                | ۲,۸۸۱۰ | ۱۴,۲۶۱۹ | ۴,۹۵۰۳ |
| ۹۰۰                                | ۲,۸۹۱۰ | ۱۴,۲۸۵۲ | ۴,۹۴۱۱ |

مقدار c/a نشان دهنده درجه اعوجاج تریگونال<sup>۸</sup> بوده که این اعوجاج بر نظم کاتیونی تأثیر می گذارد. مقدار c/a برای ساختارهای لایه ای دوبعدی جهت داشتن نظم کاتیونی بالا، بایستی در بازه ۴/۹۵-۴/۹۶ باشد [۲۲]. تنها نمونه عملیات حرارتی شده در دمای ۸۵۰ درجه سانتی گراد دارای مقدار c/a در بازه ۴/۹۵-۴/۹۶ بوده و نظم کاتیونی بالایی دارد.

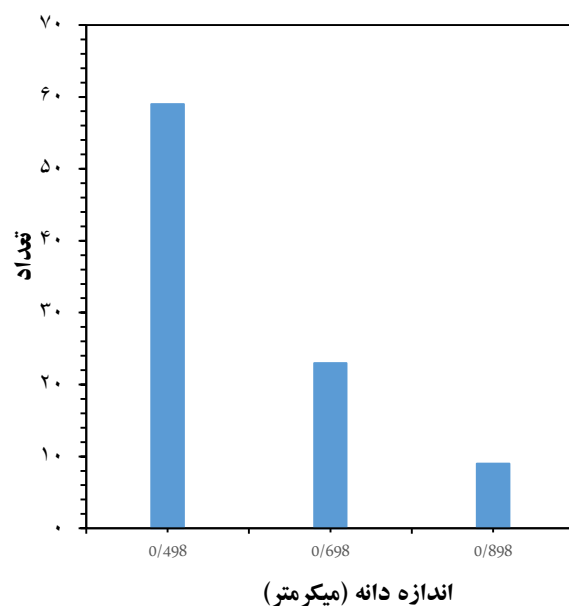
شکل ۳ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی مربوط به نمونه های سنتز شده به روش حالت جامد را نشان می دهد. این تصاویر ذرات ثانویه بزرگ به همراه تعداد زیادی ذرات اولیه کوچک را نشان می دهد. مشاهده می شود با افزایش دما اندازه ذرات افزایش می یابد. نمونه های سنتز شده در دمای ۸۰۰ و ۸۵۰ درجه سانتی گراد دارای مورفولوژی یکنواختی بوده و توزیع یکنواختی را از نظر اندازه ذرات نشان می دهند. در نمونه با دمای ۹۰۰ درجه سانتی گراد ذرات بسیار رشد کرده اند و توزیع یکنواختی را نداشته و مطلوب نمی باشند.

شکل ۴ نمودار توزیع اندازه ذرات برای نمونه ی سنتز شده در دمای ۸۰۰ درجه سانتی گراد، شکل ۵ نمودار توزیع اندازه ذرات برای نمونه ی سنتز شده در دمای ۸۵۰ سانتی گراد و شکل ۶ نمودار توزیع اندازه ذرات برای نمونه ی سنتز شده در دمای ۹۰۰ درجه سانتی گراد را نشان می دهد. در نمونه سنتز

<sup>8</sup>Trigonal distortion



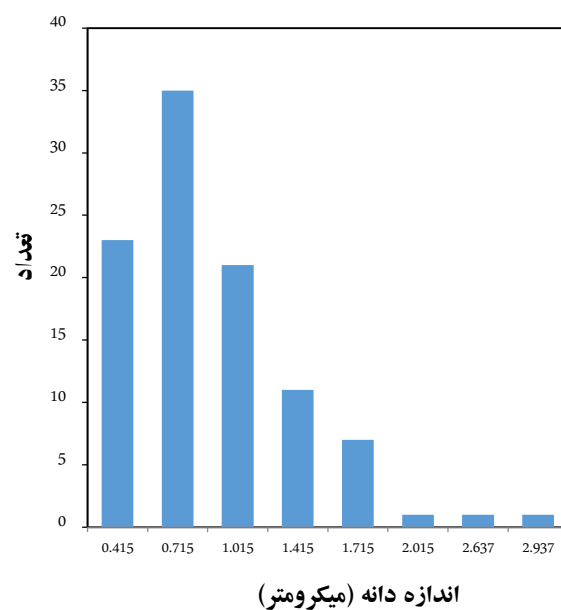
شکل ۶. نمودار توزیع اندازه ذرات نمونه سنتز شده در دمای ۹۰۰ درجه سانتی گراد.



شکل ۴. نمودار توزیع اندازه ذرات نمونه سنتز شده در دمای ۸۰۰ درجه سانتی گراد.

به طور کلی، پودرهایی با توزیع اندازه ذرات یکنواخت چگالی توده<sup>۹</sup> بالاتری را نسبت به پودرهایی با توزیع اندازه غیریکنواخت دارا می باشند. هم چنین در حین پوشش دهی پودرها بر روی فویل آلومینیوم جهت ساخت الکتروود، ذرات غیریکنواخت منجر به کلوخه شدن خواهند شد. ذرات دارای حفرات زیاد سیالیت دوغاب را کاهش می دهند. به عبارت دیگر، پودرهایی با ذرات یکنواخت، کلوخه شدن کمتر و چگالی توده بالاتری خواهند داشت [۲۳].

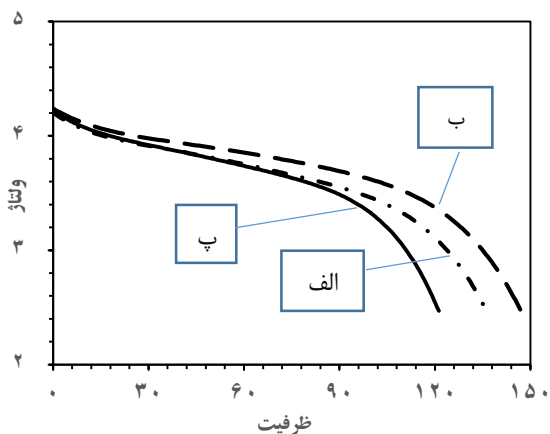
به منظور تایید نتایج تفرق اشعه ایکس و هم چنین تایید عدم وجود ناخالصی و تایید انجام کامل واکنش، آزمون EDX بر روی نمونه های سنتز شده انجام شد. جدول های ۴، ۵ و ۶ درصد اتمی و درصد وزنی و مول عناصر نیکل، منگنز و کبالت برای نمونه های سنتز شده را نشان می دهند.



شکل ۵. نمودار توزیع اندازه ذرات نمونه سنتز شده در دمای ۸۵۰ درجه سانتی گراد.

به منظور ارزیابی تاثیر دمای کلسیناسیون، بر خواص الکتروشیمیایی ترکیب  $\text{Li}(\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3})\text{O}_2$ ، از آزمون شارژ و تخلیه برای همه نمونه‌ها در محدوده ولتاژ ۲/۵ تا ۴/۳ ولت، نرخ تخلیه C/۱ و دمای اتاق استفاده شد که در شکل ۷ نشان داده شده است. در تمامی نمودارها منحنی کاملاً صاف بوده و هیچ‌گونه برآمدگی مشاهده نمی‌شود.

نمونه سنتز شده در دمای ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد ظرفیت تخلیه ۱۳۵/۱۹ mAh/g، نمونه سنتز شده در دمای ۸۵۰ درجه سانتی‌گراد ظرفیت تخلیه ۱۴۷/۱۵ mAh/g و نمونه سنتز شده در دمای ۹۰۰ سانتی‌گراد نیز ظرفیت تخلیه ۱۲۱/۲ mAh/g را ارائه دادند. نمونه سنتز شده در دمای ۸۵۰ درجه سانتی‌گراد بالاترین ظرفیت تخلیه را نشان داده است که با توجه به نتایج آزمون‌های قبل نیز سازگار است.



شکل ۷. منحنی‌های تخلیه نمونه‌های سنتز شده در دمای الف) ۸۰۰ (ب) ۸۵۰ (پ) ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد در محدوده ولتاژ ۲/۵ تا ۴/۳ با نرخ تخلیه C/۱.

شکل ۸ عملکرد سیکل‌پذیری و درصد حفظ ظرفیت نمونه‌های سنتز شده را در ۳۰ سیکل و محدوده ولتاژ ۲/۵ تا ۴/۳ با نرخ تخلیه C/۱ نشان می‌دهد. نمونه‌ی سنتز شده در دمای ۸۵۰ درجه سانتی‌گراد عملکرد سیکل‌پذیری و پایداری الکتروشیمیایی بهتری را نسبت به نمونه‌های دیگر دارد. ظرفیت

جدول ۴. درصد وزنی، درصد اتمی و مول محصول تولید شده در دمای ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد.

| نمونه     | کبالت | منگنز | نیکل  |
|-----------|-------|-------|-------|
| درصد وزنی | ۱۱/۷۹ | ۱۷/۱۸ | ۳۶/۰۹ |
| درصد اتمی | ۸/۸۳  | ۱۳/۸۰ | ۲۷/۱۳ |
| مول       | ۰/۱۷۸ | ۰/۲۷  | ۰/۵۴  |

جدول ۵. درصد وزنی، درصد اتمی و مول محصول تولید شده در دمای ۸۵۰ درجه سانتی‌گراد.

| نمونه     | کبالت | منگنز | نیکل  |
|-----------|-------|-------|-------|
| درصد وزنی | ۱۱/۶۰ | ۱۶/۳۹ | ۲۸/۲۰ |
| درصد اتمی | ۵/۱۷  | ۷/۸۴  | ۱۲/۶۳ |
| مول       | ۰/۲۰۱ | ۰/۳۰۵ | ۰/۴۹۲ |

جدول ۶. درصد وزنی، درصد اتمی و مول محصول تولید شده در دمای ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد.

| نمونه     | کبالت | منگنز | نیکل  |
|-----------|-------|-------|-------|
| درصد وزنی | ۱۳/۲۴ | ۲۰/۱۵ | ۳۷/۲۹ |
| درصد اتمی | ۹/۸۷  | ۱۶/۱۱ | ۲۷/۹۰ |
| مول       | ۰/۱۸۲ | ۰/۲۹۹ | ۰/۵۱۷ |

مشاهده می‌شود که در دمای ۸۰۰ و ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد واکنش به‌طور کامل انجام نشده است و مول محصول تولید شده با مول ماده موردنظر متفاوت است. در دمای ۸۵۰ درجه سانتی‌گراد واکنش به‌صورت کامل انجام گرفته و میزان مول عناصر در محصول نهایی با میزان مول به‌کار گرفته شده از مواد اولیه برابر است. همچنین از این آزمون مشخص می‌شود که هیچ‌گونه ناخالصی در محصول نهایی وجود ندارد. لذا انتظار می‌رود ماده سنتز شده در دمای ۸۵۰ درجه سانتی‌گراد بهترین خواص الکتروشیمیایی را نشان دهد.



(۱۰۴) که به عنوان معیاری برای اختلاط کاتیونی است، برای نمونه سنتز شده در دمای ۸۵۰ درجه سانتی گراد بیشترین مقدار می باشد. نتایج آزمون EDX نیز تنها برای نمونه سنتز شده در دمای ۸۵۰ درجه سانتی گراد نسبت مولی مورد انتظار را نشان داد. نتایج تفرق اشعه ایکس نیز یکنواخت ترین نمونه از نظر توزیع اندازه ذرات و کم ترین میزان کلوخه شدن را نمونه سنتز شده در دمای ۸۵۰ درجه سانتی گراد نشان داده و میانگین اندازه ذرات برای این نمونه ۰/۷ به دست آمد. آزمون شارژ و تخلیه نیز نتایج آزمون های قبلی را اثبات کرده و نمونه سنتز شده در دمای ۸۵۰ درجه سانتی گراد ظرفیت ۱۴۷/۱۵ mAh/g را نشان داد که از نمونه های دیگر بیشتر است. همچنین این نمونه با داشتن ۸۸/۴٪ حفظ ظرفیت بعد از ۳۰ سیکل، بیشترین میزان حفظ ظرفیت را در بین نمونه های سنتز شده نشان داد.

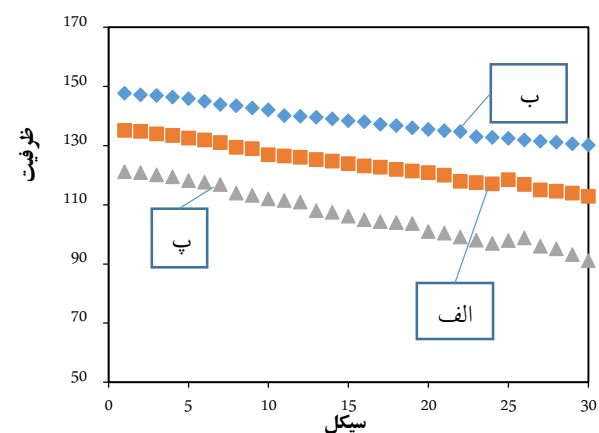
### سپاسگزاری

از پژوهشگاه مواد و انرژی سپاسگزاری می شود.

### مراجع

- Shin, S.S., Y.K. Sun, and K. Amine, *Synthesis and electrochemical properties of  $\text{Li}[\text{Li}(1-2x)/3\text{Ni}x\text{Mn}(2-x)/3]\text{O}_2$  as cathode materials for lithium secondary batteries*. Journal of Power Sources, 2002. **112**(2): p. 634-638. [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(02\)00439-1](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(02)00439-1).
- Kim, W.-S., et al., *Synthesis and charge-discharge properties of  $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$  ( $M=\text{Al, Ga}$ ) compounds*. Journal of Power Sources, 2003. **115**(1): p. 101-109. [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(02\)00614-6](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(02)00614-6).
- Kang, S.H., et al., *Layered  $\text{Li}(\text{Ni}_{0.5-x}\text{Mn}_{0.5-x}\text{M}_2\text{x})\text{O}_2$  ( $M'=\text{Co, Al, Ti}$ ;  $x=0, 0.025$ ) cathode materials for Li-ion rechargeable batteries*. Journal of Power Sources, 2002. **112**(1): p. 41-48. [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(02\)00360-9](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(02)00360-9).
- Ohzuku, T. and Y. Makimura, *Layered Lithium Insertion Material of  $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  for Lithium-Ion Batteries*. Chemistry Letters, 2001. **30**(7): p. 642-643. <https://doi.org/10.1246/cl.2001.642>.
- Kim, D., et al., *Design of Nickel-rich Layered Oxides Using d Electronic Donor for Redox Reactions*.

تخلیه تمامی نمونه ها از سیکل اول تا سیکل ۳۰ کاهش پیدا می کند که به دلیل ناپایداری در ساختار شبکه و مخلوط شدن کاتیونی است [۲۴]. ظرفیت تخلیه نمونه های سنتز شده در دمای ۸۰۰، ۸۵۰ و ۹۰۰ درجه سانتی گراد پس از ۳۰ سیکل به ترتیب ۱۱۲/۹، ۱۳۰/۲ و ۹۱/۱ با میزان درصد حفظ ظرفیت ۸۳/۵٪، ۸۸/۴٪ و ۷۵/۱٪ است. نتایج نشان می دهد که دمای ۸۵۰ درجه سانتی گراد دمای بهینه بوده و دمای بالاتر یا پایین تر از این دما سیکل پذیری و حفظ ظرفیت کمتری را ارائه می دهد.



شکل ۸. سیکل پذیری و پایداری الکتروشیمیایی نمونه های سنتز شده در دمای (الف) ۸۰۰، (ب) ۸۵۰ و (پ) ۹۰۰ درجه سانتی گراد در ۳۰ سیکل و محدوده ولتاژ ۲/۵ تا ۴/۳ با نرخ تخلیه ۰/۱C.

### ۴- نتیجه

در پژوهش حاضر با توجه به اهمیت موضوع ذخیره انرژی و مزیت های فراوان باتری های لیتیم یون، کاتد لایه ای  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$  با استفاده روش حالت جامد سنتز شد. به منظور یافتن دمای بهینه عملیات حرارتی، مواد اولیه در سه دمای ۸۰۰، ۸۵۰ و ۹۰۰ درجه سانتی گراد حرارت دیدند. نتایج تفرق اشعه ایکس نشان داد که در نمونه های سنتز شده در دمای ۸۰۰ و ۸۵۰ درجه سانتی گراد ناخالصی مشاهده نشده اما در نمونه سنتز شده در دمای ۹۰۰ درجه سانتی گراد ناخالصی مشاهده می شود. همچنین مشخص شد که نسبت پیک صفحات (۰۰۳) به

- 335-344. [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(93\)90401-N](https://doi.org/10.1016/0167-2738(93)90401-N).
19. Yang, S., et al., *Influence of preparation method on structure, morphology, and electrochemical performance of spherical Li[Ni<sub>0.5</sub>Mn<sub>0.3</sub>Co<sub>0.2</sub>]O<sub>2</sub>*. Journal of Solid State Electrochemistry, 2012. **16**(8): p. 2823-2836. DOI: 10.1007/s10008-012-1712-9.
20. Kong Ji-Zhou, F.Z., Wang Chuan-Bao, Xiao-YanYang, Hai- Fa Zhai, HuiLi, Jun-XiuLi, ZhouTang, Shi-Qin Zhang, *Effect of Li source and calcination temperature on the electrochemical properties of LiNi<sub>0.5</sub>Co<sub>0.2</sub>Mn<sub>0.3</sub>O<sub>2</sub> lithium-ion cathode materials*. alloys compound, 2013. **554**: p. 221-226. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.11.090>.
21. Cuixia Cheng, L.T., Haowen Liu, Xintang Huang, *High rate performances of the cathode material LiNi<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub> synthesized using low temperature hydroxide precipitation*. Materials Research Bulletin. **46**: p. 2032-2035. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2011.07.004>.
22. Ji-Zhou Kong, H.-F.Z., Chong Ren, Guo-An Tai, Xiao-Yan Yang, Fei Zhou, Hui Li, Jun-Xiu Li, Zhou Tang, *High-capacity Li(Ni<sub>0.5</sub>Co<sub>0.2</sub>Mn<sub>0.3</sub>)O<sub>2</sub> lithium-ion battery cathode synthesized using a green chelating agent*. Solid State Electrochem, 2014. **18**: p. 181-188. DOI: 10.1007/s10008-013-2240-y.
23. PARK Sook Hee , K.C.H., *Preparation of Li [Ni<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>] O<sub>2</sub> powders for cathode material in seondsrg battery by solid-state method*. RARE METALS, 2006. **25**: p. 184-188. [https://doi.org/10.1016/S1001-0521\(08\)60078-9](https://doi.org/10.1016/S1001-0521(08)60078-9).
24. Huang, Z., et al., *Investigation on the effect of Na doping on structure and Li-ion kinetics of layered LiNi<sub>0.6</sub>Co<sub>0.2</sub>Mn<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub> cathode material*. Electrochimica Acta, 2016. **192**: p. 120-126. DOI: 10.1016/j.electacta.2016.01.139.
- Chemistry of Materials, 2015. **27**(18): p. 6450-6456. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.5b02697>.
6. Mei, T., et al., *Synchronously synthesized core-shell LiNi<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub>/carbon nanocomposites as cathode materials for high performance lithium ion batteries*. RSC Advances, 2012. **2**(33): p. 12886-12891. <https://doi.org/10.1039/C2RA21392C>.
7. Yabuuchi, N. and T. Ohzuku, *Novel lithium insertion material of LiCo<sub>1/3</sub>Ni<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub> for advanced lithium-ion batteries*. Journal of Power Sources, 2003. **119-121**(Supplement C): p. 171-174. [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(03\)00173-3](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(03)00173-3).
8. Zhao, X., et al., *Impedance Studies on the Capacity Fading Mechanism of Li (Ni<sub>0.5</sub>Co<sub>0.2</sub>Mn<sub>0.3</sub>) O<sub>2</sub> Cathode with High-Voltage and High-Temperature*. Journal of The Electrochemical Society, 2015. **162**(14): p. A2770-A2779. <https://doi.org/10.1149/2.0851514jes>.
9. Liu, T., et al., *CuO-coated Li [Ni<sub>0.5</sub>Co<sub>0.2</sub>Mn<sub>0.3</sub>] O<sub>2</sub> cathode material with improved cycling performance at high rates*. Electrochimica Acta, 2012. **85**: p. 605-611. DOI: 10.1016/j.electacta.2012.08.101.
10. Shu, J., et al., *In-situ X-ray diffraction study on the structural evolutions of LiNi<sub>0.5</sub>Co<sub>0.3</sub>Mn<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub> in different working potential windows*. Journal of Power Sources, 2014. **245**: p. 7-18. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.06.049>.
11. Song, D., et al., *Understanding the Origin of Enhanced Performances in Core-Shell and Concentration-Gradient Layered Oxide Cathode Materials*. ACS applied materials & interfaces, 2015. **7**(23): p. 12864-12872. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b02373>.
12. Toprakci, O., et al., *Fabrication and electrochemical characteristics of LiFePO<sub>4</sub> powders for lithium-ion batteries*. KONA Powder and Particle Journal, 2010. **28**: p. 50-73. doi.org/10.14356/KONA.2010008.
13. Hao, W., et al., *Solid-state synthesis of Li[Li<sub>0.2</sub>Mn<sub>0.56</sub>Ni<sub>0.16</sub>Co<sub>0.08</sub>]O<sub>2</sub> cathode materials for lithium-ion batteries*. Particuology, 2014. **15**: p. 18-26. DOI: 10.1016/j.partic.2013.01.004.
14. Kang, S., et al., *Simple solid-state method for synthesis of Li[Li<sub>0.20</sub>Mn<sub>0.534</sub>Ni<sub>0.133</sub>Co<sub>0.133</sub>]O<sub>2</sub> cathode material with improved electrochemical performance in lithium-ion batteries*. Journal of Solid State Electrochemistry, 2015. **19**(2): p. 525-531. DOI: 10.1007/s10008-014-2585-x.
15. Gan, C., et al., *Synthesis and characterization of Li<sub>1.2</sub>Ni<sub>0.6</sub>Co<sub>0.2</sub>Mn<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub>+δ as a cathode material for secondary lithium batteries*. Solid State Ionics, 2005. **176**(7): p. 687-692. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2004.10.021>.
16. Rougier, A., P. Gravereau, and C. Delmas, *Optimization of the Composition of the Li<sub>1-z</sub>Ni<sub>1+z</sub>O<sub>2</sub> Electrode Materials: Structural, Magnetic, and Electrochemical Studies*. Journal of The Electrochemical Society, 1996. **143**(4): p. 1168-1175.
17. Tsutomu Ohzuku, A.U., Masatashi Nagayama, *Electrochemistry and Structural Chemistry of LiNiO<sub>2</sub> (R3m) for 4 Volt Secondary Lithium Cells*. The Electrochemical Society, 1993. **140**: p. 1862-1870. <https://doi.org/10.1149/1.2220730>
18. Reimers, J.N., et al., *Structure and electrochemistry of Li<sub>x</sub>FeyNi<sub>1-y</sub>O<sub>2</sub>*. Solid State Ionics, 1993. **61**(4): p.