

## بهینه‌سازی میزان لیتیوم مازاد در ماده فعال کاتدی با ترکیب NMC در حالت غیراستوکیومتری

### بر روی عملکرد باتری یون لیتیومی

احد طلوعی<sup>۱</sup>، علی کفلو<sup>\*۱</sup>، سید خطیب الاسلام صدرنژاد<sup>۲</sup>

<sup>۱</sup>پژوهشکده مواد و انرژی های نو، سازمان پژوهش‌های علمی و صنعتی ایران، تهران، ایران.

<sup>۲</sup>گروه علوم و مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی شریف، تهران، ایران.

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

**چکیده** در این تحقیق، تاثیر میزان لیتیوم مازاد در مرحله لیتیوم‌دهی کاتد به صورت غیراستوکیومتری در باتری یون لیتیومی بررسی شده است. به همین منظور پیش‌ماده کاتدی با ترکیب  $\text{Ni}_{0.3}\text{Mn}_{0.5}\text{Co}_{0.2}$  با استفاده از فرآیند هم‌رسوبی به صورت هیدروکسیدی سنتز شده و پس از آن با مقادیر مختلفی از لیتیوم هیدروکسید (LiOH)، لیتیوم‌دهی شد تا تاثیر میزان لیتیوم مازاد در ترکیب  $\text{Li}_x(\text{Ni}_{0.3}\text{Mn}_{0.5}\text{Co}_{0.2})\text{O}_2$  روی خواص الکتروشیمیایی کاتد بررسی شود. نتایج آنالیز ICP، XRD و SEM نشان داد که نمونه‌ها به‌خوبی سنتز شده‌اند و ترکیبات با ساختار لایه‌ای تشکیل شده و اندازه ذرات در نمونه‌ها کم‌تر از ۱۰ میکرون است. نتایج آزمون‌های شارژ-تخلیه باتری برای هر سه نمونه سنتز شده با نرخ‌های 0.5-5C بیانگر آن است که نمونه  $\text{Li}_{1.5}(\text{Ni}_{0.3}\text{Mn}_{0.5}\text{Co}_{0.2})\text{O}_2$  دارای بهترین عملکرد الکتروشیمیایی بود به طوری که در نرخ تخلیه 1C ظرفیت آن 200mAh/g بوده و پس از 30 چرخه، ظرفیت آن با نرخ تخلیه 5C به 138mAh/g رسید. آنالیز امپدانس (EIS) مشخص نمود که نمونه  $\text{Li}_{1.5}(\text{Ni}_{0.3}\text{Mn}_{0.5}\text{Co}_{0.2})\text{O}_2$  دارای کم‌ترین مقاومت داخلی می‌باشد. با توجه به نتایج حاصل می‌توان گفت که افزایش میزان لیتیوم مازاد برای بهبود عملکرد باتری میزان بهینه‌ای دارد؛ به طوری که در حالت غیراستوکیومتری با افزایش میزان لیتیوم تا  $\text{Li}_{1.5}$  با بهبود عملکرد همراه بوده است و بالاتر از این مقدار منجر به کاهش عملکرد باتری می‌گردد.

**کلمات کلیدی:** باتری یون لیتیومی، ماده فعال کاتدی، نیکل - منگنز - کبالت، هم‌رسوبی، لیتیوم مازاد.

## Optimization of Li-Excess Content on the Performance of $\text{Li}_x(\text{Ni}_{0.3}\text{Mn}_{0.5}\text{Co}_{0.2})\text{O}_2$ Cathode Materials in Li-ion Battery

A. Tolouei<sup>1</sup>, A. Kafloo<sup>\*1</sup>, S.K. Sadrnezaad<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Department of advanced materials and new energy, Iranian Research Organization for Science and Technology, Tehran, Iran.

<sup>2</sup>Department of Materials Science and Engineering, Sharif University of Technology, Tehran, Iran.

**Abstract** In this study, the effect of excess lithium content on lithiated cathode in lithium ion battery and non-stoichiometric state has been investigated. For this purpose, the precursor was compounded with co-precipitation synthesized  $\text{Ni}_{0.3}\text{Mn}_{0.5}\text{Co}_{0.2}$  and subsequently lithiated with different amounts of LiOH to investigate the effect of excess lithium content on the  $\text{Li}_x(\text{Ni}_{0.3}\text{Mn}_{0.5}\text{Co}_{0.2})\text{O}_2$  cathode. The results of ICP, XRD and SEM analysis showed that the samples were well synthesized and the compositions were layered and the particle size in the samples was less than 10 microns. The results of battery charge-discharge tests for all three samples at 0.5-5C showed that the sample of  $\text{Li}_{1.5}(\text{Ni}_{0.3}\text{Mn}_{0.5}\text{Co}_{0.2})\text{O}_2$  had the best electrochemical performance; such that at 1C discharge rate its capacity 200mAh/g and after 30 cycles, its capacity reached 138mAh/g at 5C discharge rate. The impedance analysis (EIS) revealed that the sample of  $\text{Li}_{1.5}(\text{Ni}_{0.3}\text{Mn}_{0.5}\text{Co}_{0.2})\text{O}_2$  had the lowest internal resistance. Finally, it can be concluded that increasing the amount of excess lithium has the optimum value for improving the battery performance, so that in non-stoichiometric mode, the increase of lithium up to  $\text{Li}_{1.5}$  is associated with improved performance and above this level will result in reduced battery performance.

**Keywords:** Lithium ion battery, Cathode active material, NMC, Co-precipitation process, Li-Excess.

## ۱- مقدمه

با وجود معرفی فناوریهای نوین و گوناگون تولید انرژی از چندین دهه گذشته، عواملی مانند عدم امکان ذخیره سازی مناسب مانع از به کارگیری این فناوریها به صورت تجاری شده اند. باتریها از جمله منابع تامین و ذخیره سازی انرژی هستند که سرعت تحول و تنوع آنها، بهترین مثال برای نیاز رو به رشد بشر در استفاده از انرژی پاک می باشد. امروزه باتریهایی با چگالی انرژی بسیار بالا که می تواند جوابگوی مصارف متعدد صنعتی نیز باشد، ساخته شده اند اما هم چنان یکی از بزرگترین چالش های پیش رو، محدودیت در میزان استفاده از انرژی ذخیره شده در این باتریها است. باتریهای یون لیتیومی<sup>۱</sup> اکنون به عنوان سرآمد باتریها از منظر چگالی انرژی شناخته شده و از منظر تعداد واحدهای تولید، بیشترین را در جهان به خود اختصاص داده اند [۱-۳].

با توجه به شیمی باتری یون لیتیومی، ماده کاتدی بیشترین تاثیر را در چرخه عملکردی باتری دارد. عمومی ترین ماده ای که به صورت تجاری به عنوان کاتد در اولین نسل باتریهای یون لیتیوم مورد استفاده قرار گرفته،  $\text{LiCoO}_2$  بوده است. مهم ترین مزایای این ترکیب عملکرد الکتریکی مناسب، آماده سازی آسان، ایمنی مطلوب و همچنین عدم حساسیت به عوامل فرآیندی تولید و رطوبت است. اما در عین حال قیمت بالای این ترکیب به دلیل وجود کبالت در آن و همچنین برخی مشخصه های شیمیایی که مانع به کارگیری باتری در کاربردهایی که ظرفیت و یا سرعت تخلیه و یا شارژ انرژی بالا مدنظر است باعث شده تا این ماده نتواند انتظارات و نیازهای ایجاد شده را برآورده کند [۴].

یکی از مسائل فناورانه پیش روی این باتریها برای به کارگیری در صنایع حمل و نقل و همچنین صنایع نیروگاهی، عدم امکان بهره گیری از توان باتری در زمان دلخواه یا پایین بودن سرعت دشارژ<sup>۲</sup> است. لذا به کارگیری آنها منوط به افزایش انرژی در دسترس در مقاطع زمانی کوتاه می باشد. برای مثال باتری باید بتواند در زمان راه اندازی اولیه، مقدار قابل توجهی از توان خود را در مدت زمان کم در اختیار دستگاه مصرف کننده قرار دهد [۵]. این ویژگی باتری، تحت کنترل دو عامل ظرفیت

جابجایی کم و سینتیک کند دریافت یون لیتیوم می باشد. این مساله باعث شده تا این نوع از باتریها اغلب برای مصارفی که توان مقطعی بالایی در آنها مورد نیاز است، گزینه ی مناسبی نباشند. لذا بهبود این قابلیت توسط افزایش قابلیت جابجایی سریع یونهای لیتیوم از نظر بهبود عملکرد ماده کاتدی، مورد توجه قرار گرفته است [۶].

فرآیندهای اکسایش - کاهش در باتریهای یون لیتیومی به ویژگیهای اجزای باتری از قبیل آند، کاتد، الکترولیت و انتقال یون در فرآیند جابجایی یون لیتیوم بین این اجزاء وابسته می باشد. از آنجایی که در واکنش های شیمیایی، عاملی که کم ترین سرعت را در واکنش داشته باشد محدودکننده کل واکنش می باشد و با توجه به ویژگی های ذاتی کاتد نسبت به دیگر اجزای باتری یون لیتیومی، محدودکننده عملکرد باتری یون لیتیومی تا حدود زیادی وابسته به عملکرد کاتد می باشد [۷-۹].

اساس کار مواد فعال کاتدی، ورود مهمان یا همان یون لیتیوم به داخل ساختار آنها می باشد<sup>۳</sup>. در واقع یک کاتد با این خاصیت یک شبکه میزبان جامد است که می تواند یونها را در خود ذخیره کند. یونها مهمان هم می توانند با ورود و خروج به این شبکه به صورت برگشت پذیر عامل انتقال بار الکتریکی را فراهم سازند [۱۰ و ۱۱].

با توجه به اینکه مشخصه های گوناگون فیزیکی، شیمیایی و الکتروشیمیایی مواد تشکیل دهنده باتری بر کاربرد آن موثر هستند؛ شناخت ارتباط میان تاثیر هر مشخصه بر رفتار باتری امری ضروری است [۱۱]. تنوع مشخصه ها و ویژگی های تاثیرگذار بر ماده ی کاتدی باعث شده تا راهبردهای متفاوتی نیز به منظور ارتقای خواص مورد استفاده قرار گیرند. از این منظر راهکارهای تحقیقات صورت گرفته در این حوزه را می توان به شش دسته زیر تقسیم بندی کرد:

کاهش اندازه ذرات [۱۲ و ۱۳]، تشکیل ساختار کامپوزیتی [۱۴ و ۱۵]، دوپ کردن<sup>۴</sup> و اصلاح ساختاری [۱۵]، کنترل مورفولوژی [۱۶]، پوشش دهی و کپسوله کردن [۱۶ و ۱۷] و اصلاح الکترولیت [۱۰، ۱۱ و ۱۶].

با توجه به اینکه تنها عامل انتقال بار، یونهای لیتیوم هستند، افزایش جمعیت این یونها در ساختار از منظر تئوری

<sup>3</sup> Intercalation<sup>4</sup> Dopping<sup>1</sup> Lithium Ion Battery-LIB<sup>2</sup> Discharge rate

افزایش میزان لیتیوم مازاد در کاتد NMC با ترکیب غیر- استوکیومتری  $\text{Li}_x(\text{Ni}_{0.3}\text{Mn}_{0.5}\text{Co}_{0.2})\text{O}_2$  ( $x=1/8, 1/5, 1/2$ ) بررسی شده است.

## ۲- روش تحقیق

### ۱-۲ مواد و روش سنتز

برای بررسی تاثیر لیتیوم مازاد بر خواص کاتد باتری با ترکیب غیراستوکیومتری، ترکیب  $\text{Li}_x(\text{Ni}_{0.3}\text{Mn}_{0.5}\text{Co}_{0.2})\text{O}_2$  ( $x=1/8, 1/5, 1/2$ ) به روش هم‌رسوبی از پیش‌ماده سولفاتی سنتز شد. برای این منظور از محلول سولفات نیکل، سولفات منگنز و سولفات کبالت دو مولار به عنوان محلول نمک‌های فلزی و از هیدروکسید سدیم دو مولار و هیدروکسید آمونیوم ۰٫۳۵ مولار به عنوان عامل رسوب‌دهنده و کمپلکس‌ساز استفاده شد. مشخصات مواد اولیه مصرفی در جدول ۱ آمده است.

جدول ۱. ترکیب و مشخصات نمک‌های مورد استفاده در ساخت محلول و لیتیوم‌دهی کاتد NMC.

ترکیب	خلوص	برند	جرم مولی (g/mol)	رنگ
$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	۹۹٪	Merck	۲۶۲٫۸۵	سبز
$\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	۹۸٪	Merck	۱۶۹٫۰۲	سفید
$\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	۹۸٪	Merck	۲۸۱٫۱	قرمز
LiOH	۹۸٪	Merck	۲۳٫۹۵	سفید

نحوه تزریق مواد اولیه به صورت شماتیک در شکل ۱ مشاهده می شود. محتویات محفظه ۱ (شامل سولفات‌های فلزی) و محفظه ۲ (شامل محلول هیدروکسید سدیم و هیدروکسید آمونیوم در یک محفظه به حجم ۳۰۰ میلی‌لیتر) که با نرخ تزریق ۵۰ سی‌سی بر ساعت به درون محفظه واکنشی وارد شده و با تنظیم pH در ۱۰ و دمای  $60^\circ\text{C}$  با سرعت ۸۰۰ دور بر دقیقه فرآیند هم‌رسوبی انجام شد.

راه مناسبی برای افزایش ظرفیت است؛ با این حال محدودیت شبکه میزبان یعنی مواد فعال کاتدی در پذیرش این یون‌ها همواره مهم‌ترین عامل محدودکننده جمعیت یون‌های فعال است [۱۷ و ۱۸].

در دسته‌ای از پژوهش‌ها تلاش شده تا با انتخاب ماده‌ی کاتدی مستعد به گستره‌ی بالای تغییر حجم (مستعد برای پذیرش میهمان) و یا ماده‌ای با شبکه‌ای مشتعل بر فضاهای خالی مناسب، روش تولید به‌گونه‌ای بهینه شود تا حداکثر یون‌های ممکن در ساختار قرار گیرند [۲، ۱۹ و ۲۰]. در روشی دیگر از مقادیر مازاد یون لیتیوم در شبکه استفاده می‌شود تا آمار یون‌های فعال افزایش یابند؛ در واقع در فرآیند تولید مقادیر بیشتر لیتیوم در مقایسه با استوکیومتری مورد نیاز استفاده می‌شود تا به‌گونه‌ای از حضور یون‌های لیتیوم در تمامی مناطق فعال اطمینان حاصل شود [۲۱ و ۲۲].

اشکالات ذاتی و محدودیت‌های عملی در کاتدهای غنی از لیتیوم مانع از استفاده مستقیم آن‌ها به عنوان ماده فعال کاتدی در باتری‌های یون لیتیومی پراورژی شده است. به عنوان مثال مواد غنی از لیتیوم در طی سیکل‌های شارژ- دشارژ دچار اعوجاج ساختاری- فازی شده و واکنش‌های جانبی آن با الکترولیت در سطح (فصل مشترک الکتروود/ الکترولیت) یکی دیگر از اشکالات این نوع مواد می‌باشد. در طول دهه گذشته، روش‌های پوشش‌دهی سطح کاتد و دوپینگ برای حل مشکلات مواد کاتدی غنی از لیتیوم به‌کار گرفته شده است، با وجود موفقیت‌هایی که با این اصلاحات به‌دست آمده است ولی با این حال، مشکلات این مواد به‌طور کامل حل نشده و مانع از تجاری شدن این مواد به عنوان کاتد باتری‌های یون لیتیومی شده است [۲۳].

براساس نتایج به‌دست آمده از تحقیقات گذشته [۲۴] با افزایش میزان لیتیوم مازاد در ساختار NMC در حالت استوکیومتری، ظرفیت باتری یون لیتیومی افزایش می‌یابد که این افزایش ظرفیت و سیکل‌پذیری بهتر، به نفوذ شبکه‌ای لیتیوم در اثر افزایش لیتیوم مازاد در ساختار لایه‌ای نسبت داده شده است [۲۵].

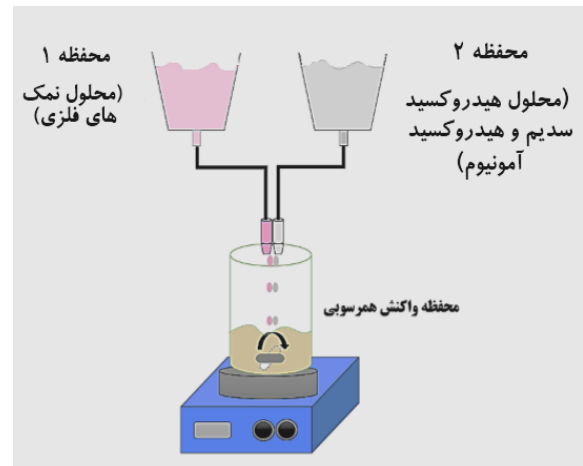
با توجه به امکانات موجود و استعداد آزمایشگاهی، در این تحقیق اصلاح ترکیب ساختارهای لایه‌ای از میان راهکارهای تحقیقاتی پیشنهادی در دستور کار قرار گرفته و اثر

آنچه در منابع ذکر شده الگوی نسبتا یکسانی است [۲۶-۲۸]، آنالیز فازی نمونه‌ها توسط پراش اشعه ایکس<sup>۱</sup> انجام شده است تا از حصول یک ترکیب لایه‌ای در نمونه‌ها اطمینان حاصل شود. برای این منظور نمونه‌های کاتد نهایی غنی از لیتیوم (کلسینه شده)، تحت آزمون XRD با دستگاه Jeol GDE80C با لامپ مس ( $\text{Cu K}\alpha = 1.5406\text{\AA}$ ) قرار گرفتند.

برای بررسی ریزساختار ذرات تولید شده، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مدل TESCAN WEGA به کار گرفته شد. به منظور تصویربرداری نمونه‌های سنتز شده، ابتدا نمونه‌ها به خوبی در هاون پودر شده و سپس با اتانول مخلوط شدند. این مخلوط به مدت ۲۰ دقیقه در حمام اولتراسونیک قرار گرفت تا یک سوسپانسیون نیمه پایدار به دست آید. سپس بلافاصله یک قطره از این سوسپانسیون بر روی نگه‌دارنده ریخته و پوشش طلا داده شده و تصویربرداری از آنها صورت گرفت.

### ۳-۲ آزمون الکتروشیمیایی

برای ساخت الکتروکاتدی، نمونه‌های سنتز شده با ضخامت ۲۰ میکرون به روش دکتر بلید<sup>۲</sup> روی فویل آلومینیومی لایه‌نشانی شد. از فویل لیتیومی به عنوان الکتروکاتدی استفاده شد. از محلول نمک  $\text{LiPF}_6$  یک مولار در حلال ED:DMC با نسبت حجمی یک به یک به عنوان الکترولیت استفاده شد. برای انجام آزمون‌های الکتروشیمیایی، سل سکه‌ای از نوع R2032 (قطر الکتروکاتد ۱۰mm) با استفاده از اجزای ساخته شده به درون گلاباکس با مشخصات نرخ نشستی کم‌تر از ۰/۰۰۱ درصد حجمی در ساعت، میزان رطوبت کم‌تر از ۱ppm و میزان اکسیژن کم‌تر از ۱ppm، منتقل شده‌اند و پس از دمیدن گاز خنثی (آرگون) مونتاژ سل سکه‌ای انجام شده است. اندازه‌گیری ظرفیت و آزمون‌های شارژ-دشارژ باتری در محدوده ولتاژ ۲/۵-۴/۲ ولت (در نمونه‌های تهیه شده، حد فاصل ۴/۲-۴/۵ ولت افت شدید ولتاژ دیده شد) با نرخ C/5، C/2، 1C، 2C و 5C انجام شد. هم‌چنین عمر چرخه‌ای و سیکل‌پذیری کاتد برای نرخ 0.5-5C و ۳۰ سیکل مورد آزمایش قرار گرفت. برای اندازه‌گیری مقاومت داخلی باتری، نمونه‌های



شکل ۱. شماتیک فرآیند هم‌رسوبی تولید نمونه NMC با ترکیب غیر-استوکیومتری.

نمونه‌های هیدروکسیدی به دست آمده از فرآیند هم-رسوبی پس از اختلاط با LiOH به مدت شش ساعت در دمای  $480^\circ\text{C}$  تحت عملیات آنیل و سپس به‌طور پیوسته به مدت ۱۲ ساعت در  $900^\circ\text{C}$  تحت عملیات کلسیناسیون قرار گرفتند. اتمسفر هر دو عملیات حرارتی، هوا بوده است. پس از اتمام عملیات کلسیناسیون نمونه‌ها در کوره سرد شدند. ترکیب شیمیایی نمونه‌های سنتز شده پس از عملیات کلسیناسیون در جدول ۲ آمده است.

جدول ۲. ترکیب شیمیایی نمونه‌های سنتز شده به روش هم‌رسوبی پس از لیتیوم‌دهی.

شماره نمونه	ترکیب شیمیایی
۱	$\text{Li}_{1.2}[\text{Ni}_{0.3}\text{Mn}_{0.5}\text{Co}_{0.2}]\text{O}_2$
۲	$\text{Li}_{1.5}[\text{Ni}_{0.3}\text{Mn}_{0.5}\text{Co}_{0.2}]\text{O}_2$
۳	$\text{Li}_{1.8}[\text{Ni}_{0.3}\text{Mn}_{0.5}\text{Co}_{0.2}]\text{O}_2$

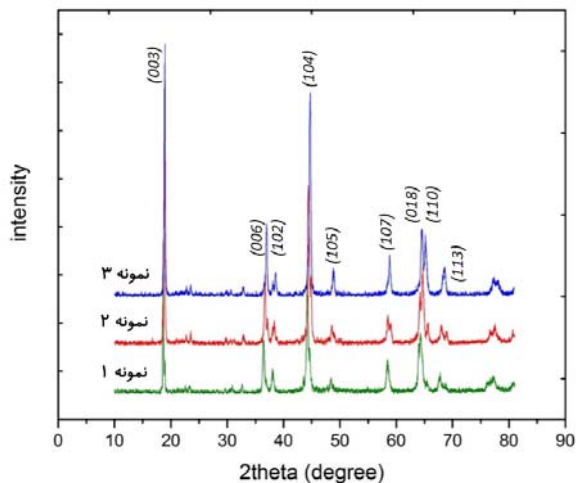
### ۲-۲ آنالیز ساختاری

اولین مرحله از شناسایی نمونه‌های سنتز شده، تعیین ترکیب شیمیایی آن‌ها می‌باشد. به همین منظور از نمونه‌ها آنالیز ICP گرفته و با توجه به عناصر اصلی و مهم مقادیر Ni, Mn, Co و Li بررسی و گزارش شده است. با توجه به اینکه الگوی فازی ترکیبات NMC مطابق

<sup>1</sup> X-Ray Diffraction (XRD)

<sup>2</sup> Doctor's blade method

نشان‌دهنده اختلاط یونی میان یون‌های لیتیوم و نیکل برای قرارگیری در ساختار کاتدی درحین دشارژ می‌باشد. به عبارت دیگر یون‌های نیکل در مکان‌های لیتیومی قرار گرفته و مانع احیای لیتیوم شده و در نهایت منجر به کاهش ظرفیت کاتدی می‌گردد [۳۲]. هرچه این نسبت بزرگتر از ۱/۲ باشد بیانگر آن است که اختلاط یونی کمتری در نمونه اتفاق می‌افتد و یون لیتیومی در شرایط مناسب‌تری احیا شده و ظرفیت بالاتری خواهد داشت [۳۳]. با توجه به نتایج حاصل از XRD این نسبت در هر سه نمونه در حدود ۱/۲۳ به دست آمد که نشان از روش سنتزی مناسب و اختلاط یونی کنترل‌شده و حداقلی است.



شکل ۲. الگوی پراش اشعه ایکس برای نمونه‌های سنتز شده.

نسبت  $c/a$  در یک بلور هگزاگونال در حالت ایده‌آل ۱/۶۳۳ می‌باشد که این نسبت برای نمونه شماره ۲ دارای کم‌ترین انحراف از حالت ایده‌آل بوده و معادل ۱/۶ است که انتظار می‌رود ویژگی‌های عملکردی بهتری نسبت به نمونه‌های دیگر داشته باشد.

تصاویر SEM نمونه‌های اکسیدی سنتز شده در شکل ۳ و شکل ۴ آورده شده است. همان‌طور که ملاحظه می‌شود میانگین اندازه ذرات اولیه در نمونه‌های ۱، ۲ و ۳ به ترتیب در حدود  $7\ \mu\text{m}$ ،  $9\ \mu\text{m}$  و  $14\ \mu\text{m}$  به دست آمده است (شکل ۳ الف-ج) و ذرات اولیه در نمونه‌های ۱ و ۲ کروی بوده ولی نمونه ۳ به علت تجمع زیاد ذرات ثانویه در سطح آن در مدت زمان کوتاه از حالت کروی خارج شده است که همین مطلب می‌تواند

موتناژ شده تحت آزمون امپدانس<sup>۱</sup> در محدوده 0.1-100kHz و ولتاژ ۳/۸ قرار گرفتند.

### ۳- نتایج و بحث

نتایج حاصل از آنالیز ICP برای نمونه‌های سنتز شده به روش هم‌رسوبی در جدول ۳ آمده است. از آنجایی که هر سه نمونه از یک پیش‌ماده مشترک سنتز شده‌اند، تفاوت میان نمونه‌ها در مقدار لیتیوم مازاد در ترکیب شیمیایی پس از فرآیند لیتیوم‌دهی قابل پیش‌بینی بوده است که نتایج ICP نیز این مطلب را تایید می‌کند.

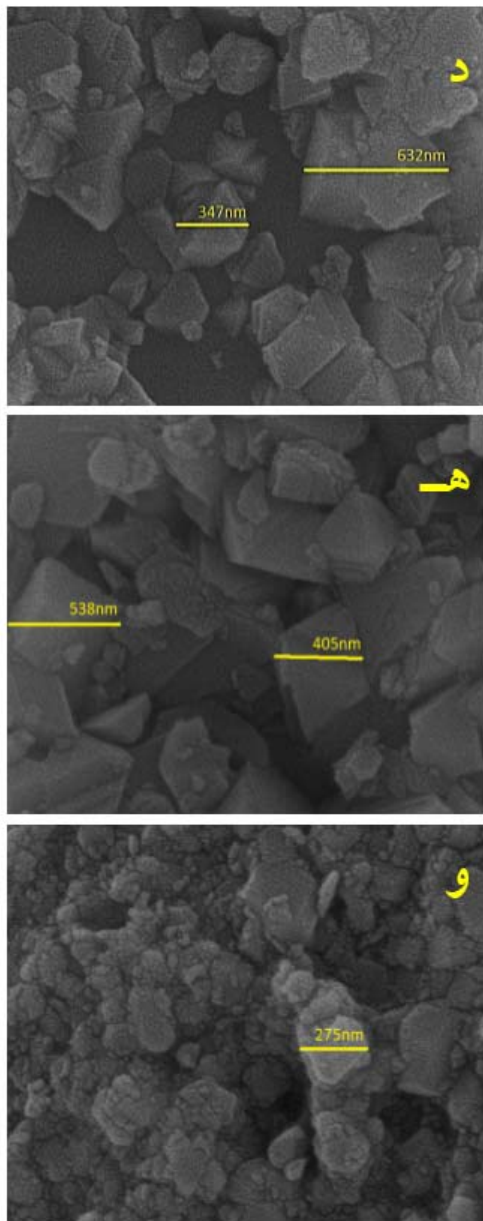
جدول ۳. نتایج حاصل از ICP برای سه نمونه سنتز شده پس از مرحله لیتیوم‌دهی.

عنصر	نمونه شماره ۱	نمونه شماره ۲	نمونه شماره ۳
% Mn	۴۹٫۱۲	۴۹٫۸۷	۵۰٫۲۷
% Ni	۲۹٫۶۴	۳۰٫۲۲	۳۰٫۳۱
% Co	۲۱٫۲۴	۱۹٫۹۱	۱۹٫۴۲
ضریب Li در فرآیند لیتیوم‌دهی	۱٫۲۲	۱٫۵۱	۱٫۸۳

نتایج XRD برای نمونه‌ها در شکل ۲ آمده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود پیک‌های اختصاصی ترکیب NMC در زوایای  $2\theta = 19^\circ$ ،  $45^\circ$ ،  $65^\circ$  در هر سه نمونه دیده می‌شود که نشان‌دهنده صحت فرآیند سنتز هم‌رسوبی بوده است. پیک‌های با شدت کم که در فاصله میان  $20^\circ$ – $35^\circ$  مشاهده می‌شود عموماً مربوط به ترکیبات  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  بوده که به صورت فوق‌اشباع در آنالیز فازی دیده می‌شود. یکی از نکات مهمی که از الگوی پراش اشعه ایکس در نمونه‌های با ترکیب NMC انتظار می‌رود حضور پیک‌های دوگانه  $(006/102)$  در  $2\theta = 36^\circ$ – $39^\circ$  و  $(018/110)$  در  $2\theta = 64^\circ$ – $66^\circ$  به صورت تفکیک شده است. در واقع حضور پیک‌های تفکیک شده نشان‌دهنده قرارگیری اتم‌ها و یون‌های لیتیوم در محل مناسب خود در پودر کاتد و تشکیل ساختار لایه‌ای هگزاگونال می‌باشد [۲۹–۳۱]. از دیگر نکات مهمی که از نتایج XRD می‌توان استفاده کرد نسبت شدت پیک‌های  $(003)$  به  $(104)$  می‌باشد. در واقع این نسبت

<sup>1</sup> Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) [www.SID.ir](http://www.SID.ir)

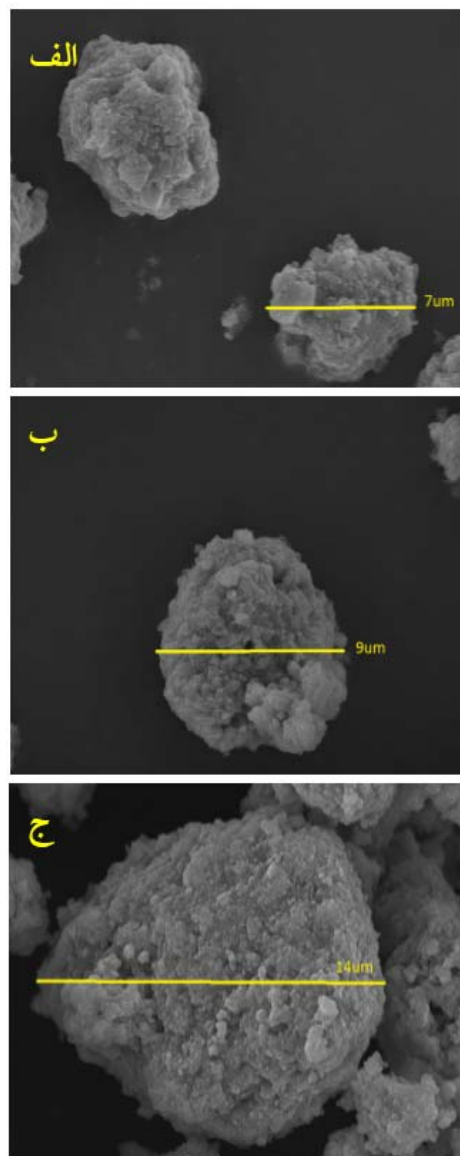
باشد ولی به علت توزیع نامناسب (که می‌تواند به مقدار لیتیوم مازاد بیش از حد نسبت داده شود) ساختار مطلوبی برای واکنش های الکتروشیمیایی نیست [۳۴]. هم‌چنین ذرات اولیه در این نمونه بیش از  $10\mu\text{m}$  بوده است که پیش‌بینی می‌شود عملکرد باتری را کاهش دهد (شکل ۳-ج).



شکل ۴. تصاویر SEM از نمونه های اکسید شده به روش هم‌رسوبی - رسوبی (د) نمونه ۱، (ه) نمونه ۲ و (و) نمونه ۳ در بزرگنمایی ۵۰۰۰۰.

برای بررسی خواص الکتروشیمیایی، آزمون‌های شارژ-دشارژ با نرخ 0.5-5C برای هر سه نمونه انجام شد. نتایج حاصل از آزمون دشارژ در شکل ۵ آمده است.

عملکرد الکتروشیمیایی آن را با مشکل مواجه سازد. با وجود اینکه هر سه نمونه از پیش‌ماده یکسانی تهیه شده‌اند ولی به علت نفوذ مقادیر لیتیوم متفاوت در ساختار اکسیدی در حین فرآیند عملیات حرارتی دارای اندازه ذرات متفاوتی هستند.



شکل ۳. تصاویر SEM از نمونه های اکسیدی سنتز شده به روش هم‌رسوبی (الف) نمونه ۱، (ب) نمونه ۲ و (ج) نمونه ۳ در بزرگنمایی ۱۰۰۰۰.

نسبت توزیع ذرات در نمونه ۲ بهتر از نمونه ۳ و مشابه با نمونه ۱ می‌باشد و اندازه جوانه‌های ثانویه‌ای که روی ذرات اولیه رشد کرده‌اند در پایان فرآیند رسوب‌گیری و کلسیناسیون برای نمونه های ۱، ۲ و ۳ به ترتیب در حدود ۴۵۰nm، ۵۰۰ و ۳۰۰ به دست آمده است (شکل ۴-د-و). با وجود اینکه ابعاد جوانه‌های ثانویه در نمونه ۳ کوچک‌تر از دو نمونه دیگر می-

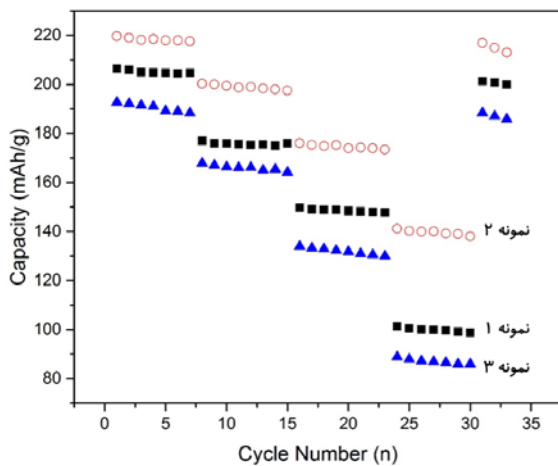
های متفاوت در جدول ۴ آمده است.

جدول ۴: ظرفیت با نرخ 0.5-5C برای نمونه‌های سنتز شده (mAh/g)

	نمونه شماره ۱	نمونه شماره ۲	نمونه شماره ۳
0.5C	۲۰۶,۳	۲۱۹,۶	۱۹۲,۶۳
1C	۱۷۶,۹	۲۰۰,۳	۱۶۷,۸
2C	۱۴۹,۷	۱۷۶	۱۳۴
5C	۱۰۱,۴	۱۴۱,۲	۸۸,۹

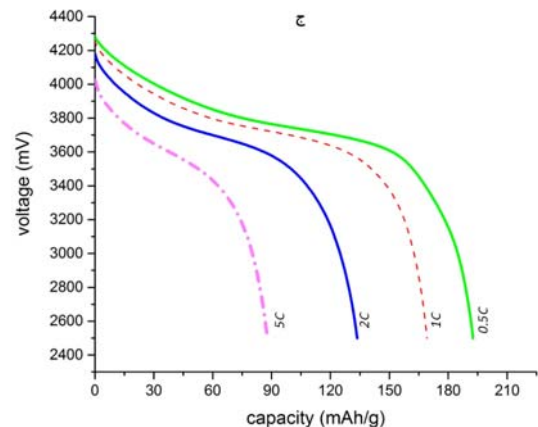
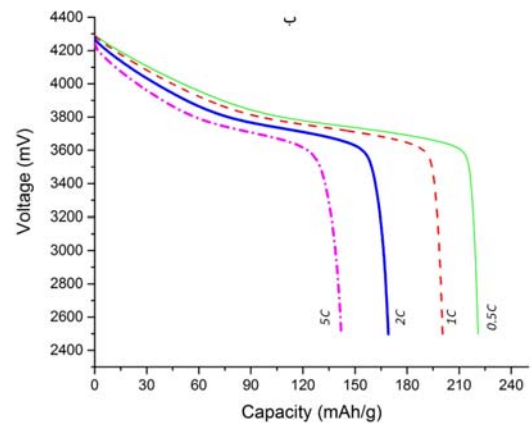
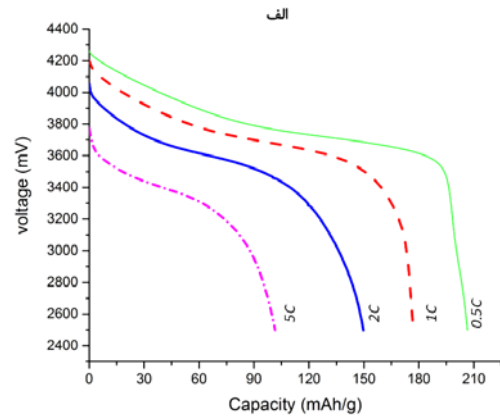
همان‌طور که ملاحظه می‌گردد با وجود اینکه ذرات ثانویه تشکیل شده روی ذرات اولیه پس از کلسیناسیون در نمونه ۳ کوچکترین ابعاد را دارد ولی به علت آگلومراسیون شدید، فضاها مناسبی برای قرارگیری یون لیتیوم در واکنش احیا قرار نمی‌دهد.

برای بررسی رفتار چرخه‌ای و عمر سیکلی نمونه‌های سنتز شده، هر سه نمونه تحت آزمون شارژ-دشارژ چرخه‌ای با نرخ 0.5-5C و به تعداد ۳۰ سیکل قرار گرفت. نتایج آزمون شارژ-دشارژ چرخه‌ای در شکل ۶ آمده است.



شکل ۶. نتایج آزمون شارژ-دشارژ چرخه‌ای نمونه‌های سنتز شده.

پس از انجام آزمون دشارژ چرخه‌ای، نمونه‌ها با نرخ 0.5C تخلیه شده‌اند تا افت ظرفیت آن‌ها پس از انجام آزمون چرخه‌ای با جریان‌های مختلف بررسی شود. نتایج نشان می‌دهد که افت ظرفیت نمونه ۲ پس از ۳۰ سیکل در حدود ۱,۳- درصد بوده است (در نمونه ۱ و ۳ افت ظرفیت به ترتیب برابر با ۲,۴ و ۲,۲ بود) که بسیار مطلوب می‌باشد. به عبارت دیگر با



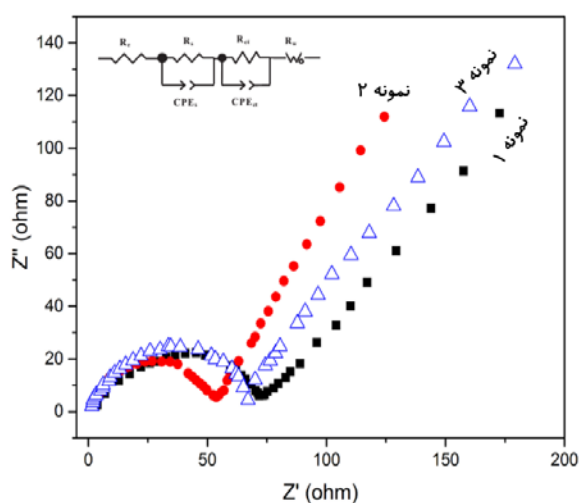
شکل ۵. نمودار آزمون دشارژ با نرخ 0.5-5C برای نمونه‌های سنتز شده (الف) نمونه ۱، (ب) نمونه ۲ و (ج) نمونه ۳.

همان‌طور که ملاحظه می‌شود ظرفیت دشارژ نمونه ۲ در تمامی نرخ جریان‌کشی‌ها بهتر از دیگر نمونه‌ها می‌باشد که علت آن می‌تواند به توزیع مناسب ذرات اولیه و جوانه‌های ثانویه تشکیل شده روی ذرات اولیه نسبت داده شود. هم‌چنین ایجاد نفوذ شبکه‌ای در ساختار کاتد درحین دشارژ از دیگر دلایلی است که در کاتدهای غنی از لیتیوم<sup>۱</sup> گزارش شده است [۲۵]. ظرفیت به‌دست آمده از نمونه‌های ساخته شده با نرخ-

<sup>1</sup> Li-rich cathode



مشترک سریع تر بوده و مانع کمتری در مقابل انتقال بار وجود خواهد داشت. به طور کلی ضریب نفوذ یون لیتیوم خاصیت سینتیکی بوده و ذاتی مواد است که فقط با تغییرات ساختاری مواد می توان به افزایش حرکت آن کمک کرد. ایجاد فضاهای مناسب برای قرارگیری یون لیتیوم و توسعه این فضاها به همراه کاهش اختلاط کاتیونی در حین دشارژ، شرایطی را فراهم می کند که به طور موثری سد انرژی مورد نیاز برای مهاجرت یون لیتیوم کاهش یافته و قرارگیری آن درون ساختار بلوری تسهیل شود [۳۷].



شکل ۷. منحنی امپدانس نمونه های کاتدی سنتز شده به همراه مدار معادل.

امپدانس نمونه ۲ کم تر از دیگر نمونه ها می باشد که ناشی از اختلاط کاتیونی کم، اندازه ذرات کوچک و نفوذ شبکه ای لیتیوم در ساختار کاتد است. اندازه ذرات کوچک در پیش ماده سنتز شده مسیر کوتاه تری را برای نفوذ یون لیتیوم فراهم خواهد کرد. به علاوه کرنش ساختاری به هنگام ورود و خروج مکرر یون لیتیوم به دورن ساختار کاتد با تشکیل کانال هایی در کاتد، خاصیت بافری ایجاد می کند. تشکیل کانال در کاتد می تواند الکترولیت را ذخیره نموده که به علت مشابهت با بالک الکترولیت دارای مقاومت پایینی می باشد. در این کانال ها ذخیره بافری تشکیل می شود که باعث کاهش فاصله نفوذ سطح داخلی شده و در نتیجه به وسیله بهبود هدایت و به حداقل رسیدن مقاومت انتقال یون [۳۸]، بهترین مقادیر امپدانس برای نمونه ۲ به دست آمده است. کم ترین مقاومت در فصل مشترک و بالاترین ضریب نفوذ برای نمونه ۲ حاصل شد که کم ترین

انجام آزمون های سیکلی تخریب ساختار در این نمونه ها مقدار ناچیزی بوده است.

استفاده از لیتیوم مازاد بیش از حد مجاز (بیش از ۱/۵ در ترکیب مورد مطالعه) باعث ایجاد یک ساختار اسپینل ناقص در سطح ذرات و در واقع تبدیل شبکه ی لایه ای به اسپینل معیوب می شود که هر چند فضای خالی بیشتری را برای حضور یون ها فراهم می آورد اما پایداری ساختار را به شدت کاهش می دهد [۳۴].

اندازه گیری امپدانس یک ابزار مهم و مفید برای اندازه گیری سینتیک نفوذ و احیای یون درون کاتد در باتری است. به منظور فهمیدن اثر میزان لیتیوم مازاد روی خواص الکتروشیمیایی، آزمون امپدانس از نمونه ها با سل سکه ای دو الکترودی در حالت دشارژ گرفته شد و مدار معادل آن نیز توسط نرم افزار Zview 2.0 تطبیق داده شده است. در شکل ۷ منحنی نایکوئیست به همراه مدار معادل آن برای نمونه های سنتز شده آورده شده است.

در هر سه نمونه، منحنی نایکوئیست دارای یک نیم دایره در محدوده فرکانس های بالا و یک خط مایل در محدوده فرکانس های پایین است. به طور کلی نیم دایره موجود در منحنی نایکوئیست مربوط به انتقال یون توسط الکترولیت و مقاومت در مقابل نفوذ آن به درون فصل مشترک الکترود/ الکترولیت بوده و خط مایل در این منحنی مربوط به نفوذ یون لیتیوم و قرارگیری آن درون ساختار جامد کاتدی است [۲۵، ۲۹ و ۳۵].

در مدار معادل  $R_e$  بیانگر مقاومت میان الکترود آند و کاتد،  $R_s$  مقاومت عبور یون لیتیوم از میان فصل مشترک،  $R_{ct}$  مقاومت انتقال بار<sup>۱</sup>،  $CPE_1$  ظرفیت خازنی غیر ایده آل لایه دوگانه روی الکترود را بیان می کند.  $R_w$  نیز ضریب واربرگ مربوط به نفوذ یون لیتیوم به درون بالک ماده کاتدی است [۳۶]. همان طور که در منحنی های نایکوئیست مشخص است مقاومت اهمی مربوط به الکترولیت مذاب در بخش کوچکی از منحنی، اطراف چهار اهم دیده می شود که برای هر سه نمونه مقدار تقریباً یکسانی دارد. بنابراین برای بررسی و اندازه گیری امپدانس ماده فعال کاتدی این پارامتر قابل صرف نظر می باشد. هر چه  $R_s$  و  $R_{ct}$  کوچکتر باشد انتقال یون لیتیوم در فصل -

<sup>۱</sup> Charge transfer



2. Ammundsen, B. and J. Paulsen, Novel Lithium-Ion Cathode Materials Based on Layered Manganese Oxides. *Advanced Materials*, 2001. 13(12-13) 943-956.
3. Whittingham, M.S., Electrical energy storage and intercalation chemistry. *Science*, 1976. 192(4244) 1126-1127.
4. Needham, S.A., et al., Synthesis and electrochemical performance of doped LiCoO<sub>2</sub> materials. *Journal of Power Sources*, 2007. 174(2) 828-831.
5. Yan, S., et al., Charge and discharge curves: a unique reliable evidence for the electrochemical properties of LiCoO<sub>2</sub>. *Journal of University of Science and Technology Beijing, Mineral, Metallurgy, Material*, 2007. 14(5) 473-476.
6. Li, A., et al., Cathode interfacial engineering to enhance cycling stability of rechargeable lithium-ion batteries. *Journal of Solid State Chemistry*, 2019. 277, 531-537.
7. Ko, Y., et al., Redox Mediators: A Solution for Advanced Lithium-Oxygen Batteries. *Trends in Chemistry*, 2019. 1(3) 349-360.
8. Zhou, L., et al., Much improved capacity and cycling performance of LiVMoO<sub>6</sub> cathode for lithium ion batteries. *Journal of Alloys and Compounds*, 2008. 457(1) 389-3.
9. Zhu, X.J., et al., Synthesis and performance of lithium vanadium phosphate as cathode materials for lithium ion batteries by a sol-gel method. *Journal of Power Sources*, 2008. 184(2) 578-582.
10. Cho, J., Y.J. Kim, and B. Park, Novel LiCoO<sub>2</sub> cathode material with Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> coating for a Li ion cell. *Chemistry of Materials*, 2000. 12(12) 3788-3791.
11. Nitta, N., et al., Li-ion battery materials: present and future. *Materials Today*, 2015. 18(5) 252-264.
12. Tu, J., et al., Enhanced cycling stability of LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> by surface modification with melting impregnation method. *Electrochimica Acta*, 2006. 51(28) 6456-6462.
13. Sobkowiak, A., et al., Understanding and controlling the surface chemistry of LiFeSO<sub>4</sub>F for an enhanced cathode functionality. *Chemistry of Materials*, 2013. 25(15) 3020-3029.
14. Yoncheva, M., et al., Carbon-coated nano-sized LiFe<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>PO<sub>4</sub> solid solutions (0 ≤ x ≤ 1) obtained from phosphate-formate precursors. *Journal of materials science*, 2011. 46(22) 7082-7089.
15. Liu, N., et al., A pomegranate-inspired nanoscale design for large-volume-change lithium battery anodes. *Nature nanotechnology*, 2014. 9(3) 187-192.
16. Lee, W.J., et al., Nitrogen-doped carbon nanotubes and graphene composite structures for energy and catalytic applications. *Chemical Communications*, 2014. 50(52) 6818-6830.
17. Fergus, J.W., Recent developments in cathode materials for lithium ion batteries. *Journal of Power Sources*, 2010. 195(4) 939-954.
18. Xu, B., et al., Recent progress in cathode materials research for advanced lithium ion batteries. *Materials Science and Engineering, R: Reports*, 2012. 73(5) 51-65.
19. Ohzuku, T. and Y. Makimura, Layered Lithium Insertion Material of LiCo<sub>1/3</sub>Ni<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub> for Lithium-Ion Batteries. *Chemistry Letters*, 2001(7) 642-643.
20. Ohzuku, T. and Y. Makimura, Layered Lithium Insertion Material of LiNi<sub>1/2</sub>Mn<sub>1/2</sub>O<sub>2</sub>: A Possible Alternative to LiCoO<sub>2</sub> for Advanced Lithium-Ion Batteries. *Chemistry Letters*, 2001(8) 744-745.
21. Gu, Y.-J., et al., Reduction of the lithium and nickel site substitution in Li<sub>1+x</sub>Ni<sub>0.5</sub>Co<sub>0.2</sub>Mn<sub>0.3</sub>O<sub>2</sub> with Li excess as a cathode electrode material for Li-ion batteries. *Journal of Alloys and Compounds*, 2015. 630, 316-322.

پلاریزاسیون (افت ولتاژ) و بهترین عملکرد الکتروشیمی را در بین نمونه‌ها داشته است.

#### ۴- نتیجه‌گیری

در این تحقیق ماده فعال کاتدی پایه NMC با ترکیب غیراستوکیومتری به روش فرآیند هم‌رسوبی سنتز شد و نتایج زیر به دست آمد:

۱) یکی از راهکارهای مناسب برای ارتقای عملکرد الکتروشیمیایی در باتری یون لیتیومی، استفاده از لیتیوم مازاد در ترکیب NMC می‌باشد که در این پژوهش مقدار بهینه آن (Li1.5) در حالت غیراستوکیومتری برای نمونه ۲ به دست آمده است؛ نتایج نشان داد که مقدار بیش‌تر از مقدار بهینه، نه تنها به عملکرد باتری کمکی نشده است بلکه باعث افت ظرفیت و عملکرد سیکلی ضعیف‌تری خواهد شد.

۲) بیشترین ظرفیت باتری برای نمونه ۲ (Li1.5) به دست آمده است که با نرخ جریان‌کشی 1C برابر با ۲۰۰mAh/g بوده و پس از ۳۰ چرخه ظرفیت آن با نرخ دشارژ 5C به ۱۳۸mAh/g رسیده است.

۳) در نمونه ۲ (Li<sub>1.5</sub>[Ni<sub>0.3</sub>Mn<sub>0.5</sub>Co<sub>0.2</sub>]O<sub>2</sub>) با تشکیل بیشتر ذرات ثانویه به صورت چندوجهی (در مقیاس میکرو) روی ذرات اولیه کرومی (در مقیاس ماکرو) نسبت به دو نمونه دیگر، مکان‌های مناسب بیشتری برای احیای لیتیوم فراهم می‌شود و در نتیجه ظرفیت نمونه ۲ بیشتر از دو نمونه دیگر می‌باشد که با نتایج به دست آمده از آزمون شارژ-دشارژ باتری نیز سازگار است.

۴) با کاهش اندازه ذرات در نمونه ۲، فاصله طی شده توسط یون لیتیوم در ساختار جامد کاتدی کاهش یافته و سینتیک واکنش‌های اکسایش-کاهش افزایش می‌یابد. نتایج EIS نیز این مطلب را تأیید نمود به طوری که کم‌ترین امپدانس در نمونه ۲ دیده شد.

#### مراجع

1. Delmas, C., et al., Lithium batteries: a new tool in solid state chemistry. *International Journal of Inorganic Materials*, 1999. 1(1) 11-19.

38. Lin, C., et al., Hydrogen peroxide assisted synthesis of  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  as high-performance cathode for lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 2015. 280, 263-271.
22. Zhao, W., et al., Synthesis of Li-excess layered cathode material with enhanced reversible capacity for Lithium ion batteries through the optimization of precursor synthesis method. *Electrochimica Acta*, 2014. 143, 347-356.
23. Ko, M., et al., Considering Critical Factors of Li-rich Cathode and Si Anode Materials for Practical Li-ion Cell Applications. *Small* (Weinheim an der Bergstrasse, Germany), 2015. 11.
24. Tolouei, A., A. Kafrou, and S. K Sadrnezhad, Effects of lithium excess and Ni content on the electrochemical performance of  $\text{Li}_{1+x}(\text{Ni}_{0.45-x}\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{0.15})\text{O}_2$  lithium-ion cathode materials in stoichiometric state. *Materials Research Express*, 2019. 6.
25. Jiang, M., et al., Electrochemical and Structural Study of the Layered, "Li-Excess" Lithium-Ion Battery Electrode Material  $\text{Li}[\text{Li}_{1/9}\text{Ni}_{1/3}\text{MnO}_2]$ . *Chemistry of Materials*, 2009. 21, 2733-2745.
26. Dolotko, O., et al., Understanding structural changes in NMC Li-ion cells by in situ neutron diffraction. *Journal of Power Sources*, 2014. 255, 197-203.
27. Samarasingha, P.B., et al., Development of cathode materials for lithium ion rechargeable batteries based on the system  $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{(1/3-x)\text{Mx}})\text{O}_2$ , (M=Mg, Fe, Al and  $x=0.00$  to  $0.33$ ). *Solid State Ionics*, 2014. 268, 226-230.
28. Kim, J.W., et al., Unexpected high power performance of atomic layer deposition coated  $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}]\text{O}_2$  cathodes. *Journal of Power Sources*, 2014. 254, 190-197.
29. Yin, K., et al., The effects of precipitant agent on structure and performance of  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  cathode material via a carbonate co-precipitation method. *Electrochimica Acta*, 2012. 85, 99-103.
30. Kong, J.-Z., et al., Effects of Li source and calcination temperature on the electrochemical properties of  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$  lithium-ion cathode materials. *Journal of Alloys and Compounds*, 2013, 554, 221-226.
31. Xu, Z., et al., Effects of precursor, synthesis time and synthesis temperature on the physical and electrochemical properties of  $\text{Li}(\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y)\text{O}_2$  cathode materials. *Journal of Power Sources*, 2014. 248, 180-189.
32. Shaju, K.M., G.V. Subba Rao, and B.V.R. Chowdari, Performance of layered  $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$  as cathode for Li-ion batteries. *Electrochimica Acta*, 2002. 48(2), 145-151.
33. Mohanty, D., et al., Structural transformation of a lithium-rich  $\text{Li}_{1.2}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.55}\text{Ni}_{0.15}\text{O}_2$  cathode during high voltage cycling resolved by in situ X-ray diffraction. *Journal of Power Sources*, 2013. 229, 239-248.
34. Xu, B., et al., Identifying surface structural changes in layered Li-excess nickel manganese oxides in high voltage lithium ion batteries: A joint experimental and theoretical study. *Energy & Environmental Science*, 2011. 4(6), 2223-2233.
35. Li, J., et al., Uniform  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  hollow microspheres: Designed synthesis, topotactical structural transformation and their enhanced electrochemical performance. *Nano Energy*, 2013. 2(6), 1249-1260.
36. Xiang, X. and W. Li, Self-directed chemical synthesis of lithium-rich layered oxide  $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}]\text{O}_2$  with tightly interconnected particles as cathode of lithium ion batteries with improved rate capability. *Electrochimica Acta*, 2014. 127, 259-265.
37. Yang, Z., et al., K-doped layered  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$  cathode material: Towards the superior rate capability and cycling performance. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, 699, 358-365.