

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 ببرزاده^۱، رضا ریاحی‌فر*^۲، بابک ریسی^۲، میلاد قربانزاده^۲

^۱دانشگاه علم و صنعت ایران، دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، تهران، ایران.

^۲پژوهشگاه مواد و انرژی، کرج، 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 سنتز ماده کاتدی استفاده شد. نتایج تفرق اشعه ایکس نشان داد که ماده سنتز 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 سنتز شده در دمای ۸۵۰ درجه سانتی‌گراد به عنوان نمونه بهینه ۱۳۴ 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 سنتز 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 سنتز 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 سنتز 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: سنتز 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 Babrzade¹, Reza RiahiFar^{2*}, Babak Raissi², Milad Ghorbanzade²

¹Iran University of Science and Technology, Department of Material Science and Engineering, Tehran, Iran.

² Materials and Energy Research Center, Karaj, 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. Li_2CO_3 , NiO, Co_3O_4 , and 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 LiNiO_2 ، LiCoO_2 با ساختار لایه‌ای و اسپینل LiMn_2O_4 از مهم‌ترین مواد مورد استفاده به عنوان کاتد باتری‌های لیتیم-یون به‌شمار می‌رفتند. 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 کبالت از معایب این ماده کاتدی محسوب می‌شود [۱]. LiMn_2O_4 نسبت به دیگر مواد کاتدی ارزان‌تر بوده اما ظرفیت تخلیه آن پایین است. 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 LiNiO_2 و LiMn_2O_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 اوهوژوکو^۱ 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 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 دو بخش 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].

ها^۲ و 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 کبالت 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^۳ 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 کبالت، 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 به خوبی مخلوط شوند. سپس مخلوط آماده‌شده در دمای ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۱۲ ساعت خشک شد. در نهایت جهت

³ Shifei Kang¹ Ohzuku² Hao

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. LiPF_6 یک مولار به عنوان الکترولیت 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 $c=150 \text{mAh/g}$ 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 لایه‌نشانی شد.

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 دی‌اکسید 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.

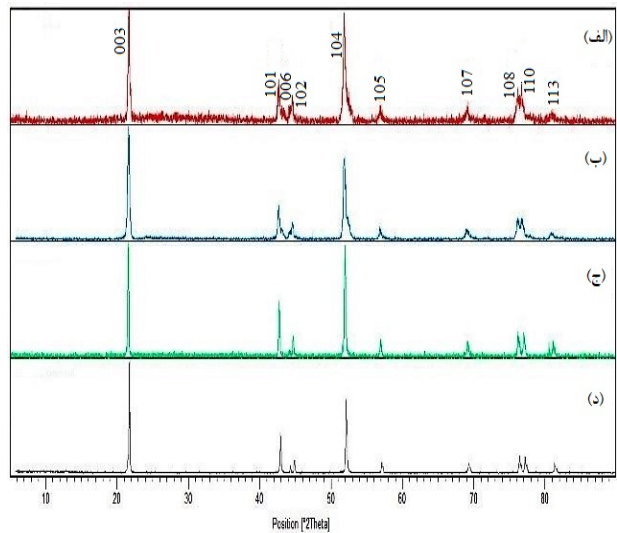
۲- روش تحقیق

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 دی‌اکسید منگنز با نسبت مولی لیتیم، نیکل، منگنز، کبالت: ۱/۱، ۰/۵، ۳/۳ و ۰/۲ به عنوان مواد اولیه استفاده شد. مقدار اضافه کربنات لیتیم به‌منظور 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

۳- نتایج و بحث

در ساختار کاند 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) در 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) در 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^۴ 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.

اوهروکو^۵ 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 (۴-۱) نسبت شدت پیک صفحات (۰۰۳) به (۱۰۴) را برای نمونه‌های سنتز شده در دماهای ۸۰۰، ۸۵۰ و ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد نشان می‌دهد.

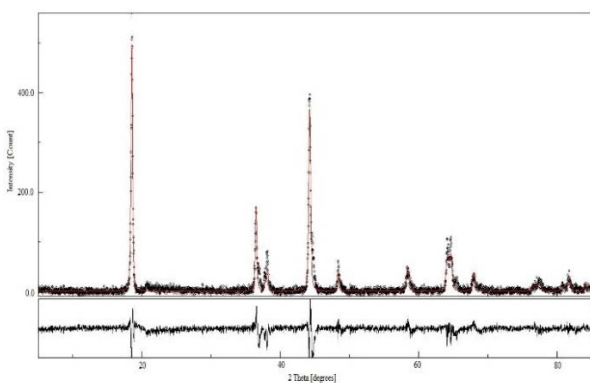
⁵Ohzuku

⁴Rougier

مشاهده می‌شود با افزایش دما ساختار بلوری تر شده و عرض پیک در نصف شدت بیشینه کاهش می‌یابد. در نمونه سنتز شده در دمای ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد محصول تولیدی بسیار بلوری بوده و مقدار عرض پیک در نصف شدت بیشینه از نمونه‌های دیگر بسیار کمتر می‌باشد.

تمامی پیک‌ها در ساختار $\alpha\text{-NaFeO}_2$ هگزاگونال با شبکه فضایی R-3m فهرست شده‌اند [۲۲]. روش اصلاح رایتولد^۷ جهت بررسی دقیق ساختار شبکه نمونه‌های سنتز شده مورد استفاده قرار گرفت. شکل ۲ الگوی اصلاح رایتولد برای نمونه عملیات حرارتی شده در دمای ۸۵۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۱۰ ساعت را نشان می‌دهد. نقاط موجود در عکس الگوی پراش پرتو ایکس به دست آمده برای نمونه را نمایش می‌دهد. 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 می‌دهد.

پارامترهای شبکه با استفاده از روش اصلاح رایتولد و به کمک نرم افزار Maud محاسبه شده و در جدول ۳ نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود با افزایش دما، پارامتر c افزایش می‌یابد.



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

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

دمای عملیات حرارتی (سانتی‌گراد)	$I_{(003)}/I_{(104)}$
۸۰۰	۱٫۲۶
۸۵۰	۱٫۳۴
۹۰۰	۰٫۷۵

در هر دو نمونه سنتز شده در دمای ۸۰۰ و ۸۵۰ درجه سانتی‌گراد این نسبت بالاتر از ۱٫۲ بوده که نشان می‌دهد در هر دو نمونه، اختلاط کاتیونی موجود نخواهد بود. با توجه به این نسبت اختلاط کاتیونی در نمونه سنتز شده در دمای ۸۵۰ درجه سانتی‌گراد کمتر از نمونه سنتز شده در دمای ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد است. با افزایش دما تا ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد این نسبت کمتر از ۱٫۲ بوده که منجر به حرکت یون‌های نیکل به مکان‌های یون‌های لیتیم شده و اختلاط کاتیونی اتفاق خواهد افتاد.

عرض پیک در نصف شدت بیشینه^۶ نشان‌دهنده ساختار بلوری است. هر چه دما افزایش یابد ماده بلوری‌تر حاصل خواهد شد. برای نمونه‌های سنتز شده، مقدار عرض پیک در نصف شدت بیشینه برای صفحه (۰۰۳) به‌عنوان معیاری از ساختار بلوری محاسبه شد [۲۱]. جدول ۲ عرض پیک در نصف شدت بیشینه را برای نمونه‌های سنتز شده در دمای ۸۰۰، ۸۵۰ و ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد را نشان می‌دهد.

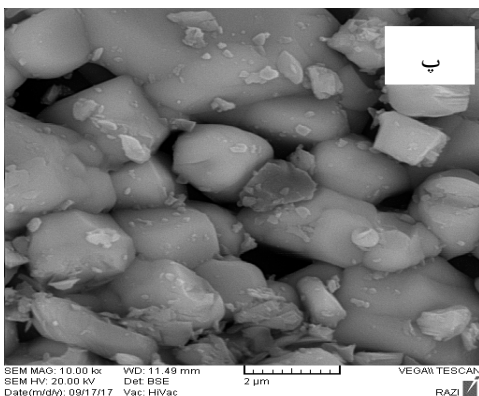
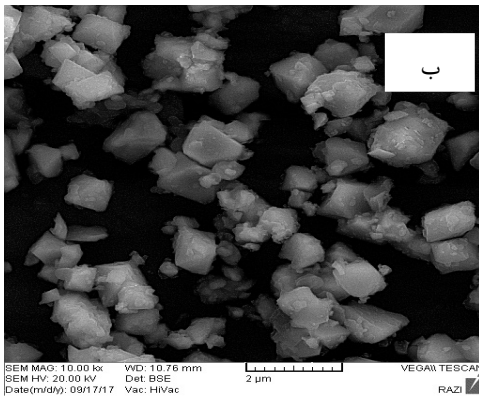
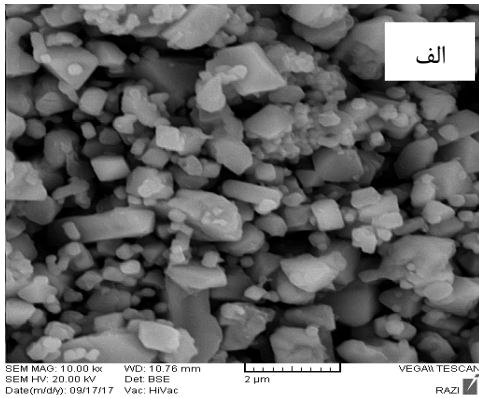
جدول ۲. عرض پیک در نصف شدت بیشینه.

دمای عملیات حرارتی (سانتی‌گراد)	عرض پیک در نصف شدت بیشینه
۸۰۰	۰٫۲۴
۸۵۰	۰٫۲۳
۹۵۰	۰٫۱۵

⁷ The rietveld refinement

⁶ FWHM

شده در دمای ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد میانگین اندازه ذرات ۰/۵ میکرومتر، در نمونه سنتز شده در دمای ۸۵۰ درجه سانتی‌گراد میانگین اندازه ذرات ۰/۷ میکرومتر و در نمونه سنتز شده در دمای ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد میانگین اندازه ذرات ۱/۵ میکرومتر می‌باشد. در نمونه سنتز شده در دمای ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد توزیع اندازه ذرات یکنواخت مشاهده نمی‌شود.



شکل ۳. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نمونه‌های سنتز شده در دمای الف) ۸۰۰ (ب) ۸۵۰ (پ) ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد.

جدول ۳. پارامترهای شبکه برای نمونه‌های سنتز شده.

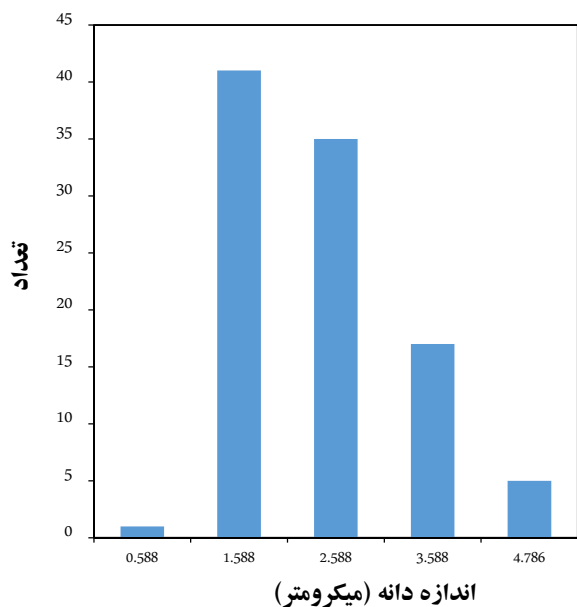
دمای عملیات حرارتی (سانتی‌گراد)	a (Å)	c (Å)	c/a
۸۰۰	۲,۸۹۲۲	۱۴,۲۵۴۱	۴,۹۲۸۴
۸۵۰	۲,۸۸۱۰	۱۴,۲۶۱۹	۴,۹۵۰۳
۹۰۰	۲,۸۹۱۰	۱۴,۲۸۵۲	۴,۹۴۱۱

مقدار c/a نشان‌دهنده درجه اعوجاج تریگونال^۸ بوده که این اعوجاج بر نظم کاتیونی تأثیر می‌گذارد. مقدار c/a برای ساختارهای لایه‌ای دوبعدی جهت داشتن نظم کاتیونی بالا، بایستی در بازه ۴/۹۵-۴/۹۶ باشد [۲۲]. تنها نمونه عملیات حرارتی شده در دمای ۸۵۰ درجه سانتی‌گراد دارای مقدار c/a در بازه ۴/۹۵-۴/۹۶ بوده و نظم کاتیونی بالایی دارد.

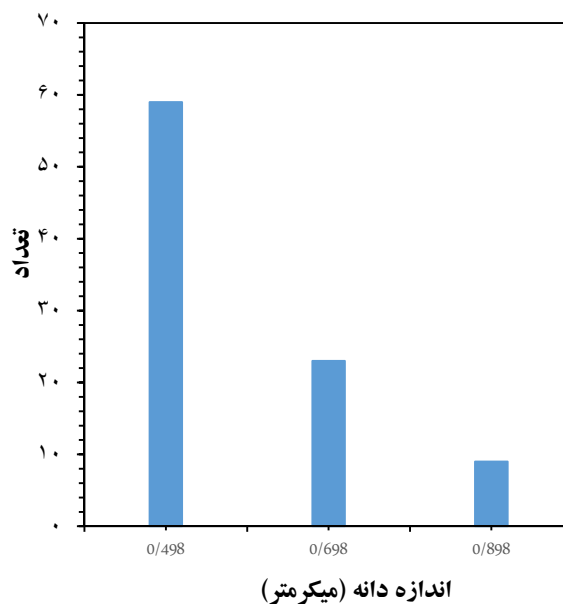
شکل ۳ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی مربوط به نمونه‌های سنتز شده به روش حالت جامد را نشان می‌دهد. این تصاویر ذرات ثانویه بزرگ به همراه تعداد زیادی ذرات اولیه کوچک را نشان می‌دهد. مشاهده می‌شود با افزایش دما اندازه ذرات افزایش می‌یابد. نمونه‌های سنتز شده در دمای ۸۰۰ و ۸۵۰ درجه سانتی‌گراد دارای مورفولوژی یکنواختی بوده و توزیع یکنواختی را از نظر اندازه ذرات نشان می‌دهند. در نمونه با دمای ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد ذرات بسیار رشد کرده‌اند و توزیع یکنواختی را نداشته و مطلوب نمی‌باشند.

شکل ۴ نمودار توزیع اندازه ذرات برای نمونه‌ی سنتز شده در دمای ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد، شکل ۵ نمودار توزیع اندازه ذرات برای نمونه‌ی سنتز شده در دمای ۸۵۰ سانتی‌گراد و شکل ۶ نمودار توزیع اندازه ذرات برای نمونه‌ی سنتز شده در دمای ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد را نشان می‌دهد. در نمونه سنتز

⁸Trigonal distortion



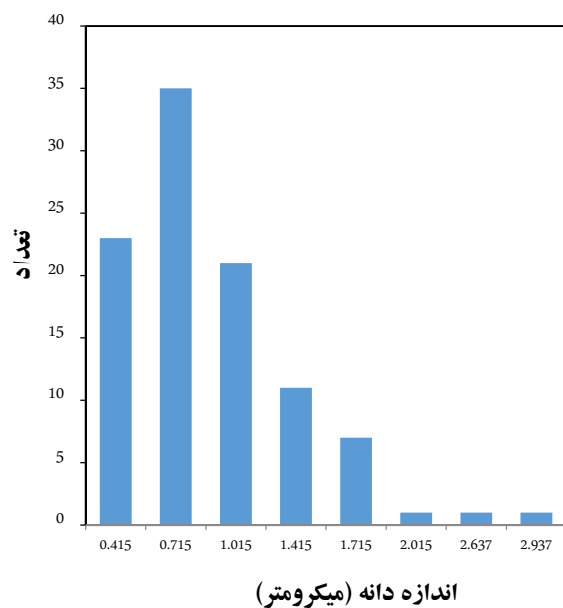
شکل ۶. نمودار توزیع اندازه ذرات نمونه سنتز شده در دمای ۹۰۰ درجه سانتی گراد.



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^۹ بالاتری را نسبت به پودرهایی با توزیع اندازه غیریکنواخت دارا می‌باشند. هم‌چنین در حین پوشش‌دهی پودرها بر روی فویل آلومینیوم جهت ساخت الکتروود، ذرات غیریکنواخت منجر به کلوخه شدن خواهند شد. ذرات دارای حفرات زیاد سیالیت دوغاب را کاهش می‌دهند. 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 هم‌چنین تایید عدم وجود ناخالصی و تایید انجام کامل واکنش، آزمون EDX بر روی نمونه‌های سنتز شده انجام شد. جدول‌های ۴، ۵ و ۶ درصد اتمی و درصد وزنی و مول عناصر نیکل، منگنز و کبالت برای نمونه‌های سنتز شده را نشان می‌دهند.

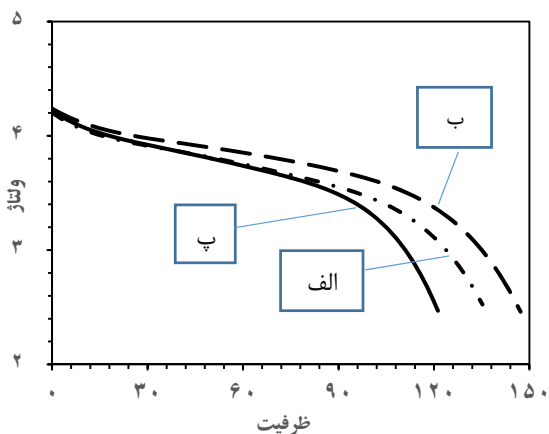


شکل ۵. نمودار توزیع اندازه ذرات نمونه سنتز شده در دمای ۸۵۰ درجه سانتی گراد.

⁹ Tap density

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

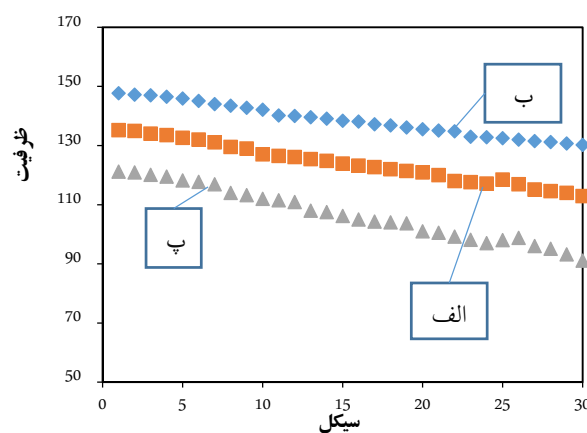
مشاهده می‌شود که در دمای ۸۰۰ و ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد واکنش به‌طور کامل انجام نشده است و مول محصول تولید شده با مول ماده موردنظر متفاوت است. در دمای ۸۵۰ درجه سانتی‌گراد واکنش به‌صورت کامل انجام گرفته و میزان مول عناصر در محصول نهایی با میزان مول به‌کار گرفته شده از مواد اولیه برابر است. هم‌چنین از این آزمون 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 سانتی‌گراد بیشترین مقدار می‌باشد. نتایج آزمون EDX نیز تنها برای نمونه سنتز شده در دمای ۸۵۰ درجه سانتی‌گراد نسبت مولی مورد انتظار را نشان داد. نتایج تفرق اشعه ایکس نیز یکنواخت‌ترین نمونه از نظر توزیع اندازه ذرات و کم‌ترین میزان کلوخه شدن را نمونه سنتز شده در دمای ۸۵۰ درجه سانتی‌گراد نشان داده و میانگین اندازه ذرات برای این نمونه ۰٫۷ به دست آمد. آزمون شارژ و تخلیه نیز نتایج آزمون‌های قبلی را اثبات کرده و نمونه سنتز شده در دمای ۸۵۰ درجه سانتی‌گراد ظرفیت ۴۷/۱۵ mAh/g را نشان داد که از نمونه‌های دیگر بیشتر است. همچنین این نمونه با داشتن ۸۸/۴٪ حفظ ظرفیت بعد از ۳۰ سیکل، بیشترین میزان حفظ ظرفیت را در بین نمونه‌های سنتز شده نشان داد.

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), 634-638.
- 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=Al, Ga) compounds. *Journal of Power Sources*, 2003. 115(1), 101-109.
- Kang, S.H., et al., Layered $\text{Li}(\text{Ni}_{0.5-x}\text{Mn}_{0.5-x}\text{M}_{2x})\text{O}_2$ (M'=Co, Al, Ti; x=0, 0.025) cathode materials for Li-ion rechargeable batteries. *Journal of Power Sources*, 2002. 112(1), 41-48.
- 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), 642-643.
- Kim, D., et al., Design of Nickel-rich Layered Oxides Using d Electronic Donor for Redox Reactions. *Chemistry of Materials*, 2015. 27(18), 6450-6456.
- Mei, T., et al., Synchronously synthesized core-shell $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ /carbon nanocomposites as cathode materials for high performance lithium ion batteries. *RSC Advances*, 2012. 2(33), 12886-12891.
- Yabuuchi, N. and T. Ohzuku, Novel lithium insertion material of $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ for advanced lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 2003. 119-121(Supplement C), 171-174.
- Zhao, X., et al., Impedance Studies on the Capacity Fading Mechanism of $\text{Li}(\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3})\text{O}_2$ Cathode

تخلیه تمامی نمونه‌ها از سیکل اول تا سیکل ۳۰ کاهش پیدا می‌کند که به دلیل ناپایداری در ساختار شبکه و مخلوط شدن کاتیونی است [۲۴]. ظرفیت تخلیه نمونه‌های سنتز شده در دمای ۸۰۰، ۸۵۰ و ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد 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 می‌دهد که دمای ۸۵۰ درجه سانتی‌گراد دمای بهینه بوده و دمای بالاتر یا پایین‌تر از این دما سیکل‌پذیری و حفظ ظرفیت کمتری را ارائه می‌دهد.



شکل ۸. سیکل‌پذیری و پایداری الکتروشیمیایی نمونه‌های سنتز شده در دمای (الف) ۸۰۰، (ب) ۸۵۰ و (پ) ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد 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 مزیت‌های فراوان باتری‌های لیتیم یون، کاتد لایه‌ای $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ با استفاده روش حالت جامد سنتز شد. به منظور یافتن دمای بهینه عملیات حرارتی، مواد اولیه در سه دمای ۸۰۰، ۸۵۰ و ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد حرارت دیدند. نتایج تفرق اشعه ایکس نشان داد که در نمونه‌های سنتز شده در دمای ۸۰۰ و ۸۵۰ درجه سانتی‌گراد ناخالصی مشاهده نشده اما در نمونه سنتز شده در دمای ۹۰۰ درجه سانتی‌گراد ناخالصی مشاهده می‌شود. همچنین مشخص شد که نسبت پیک صفحات (۰۰۳) به

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 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3})\text{O}_2$ lithium-ion battery cathode synthesized using a green chelating agent. *Solid State Electrochem*, 2014. 18, 181-188.
23. PARK Sook Hee, K.C.H., Preparation of $\text{Li}[\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{Mn}_y]\text{O}_2$ powders for cathode material in secondary battery by solid-state method. *Rare Metals*, 2006. 25: p. 184-188.
24. Huang, Z., et al., Investigation on the effect of Na doping on structure and Li-ion kinetics of layered $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ cathode material. *Electrochimica Acta*, 2016. 192, 120-126.
9. Liu, T., et al., CuO-coated $\text{Li}[\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}]\text{O}_2$ cathode material with improved cycling performance at high rates. *Electrochimica Acta*, 2012. 85, 605-611.
10. Shu, J., et al., In-situ X-ray diffraction study on the structural evolutions of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ in different working potential windows. *Journal of Power Sources*, 2014. 245, 7-18.
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), 12864-12872.
12. Toprakci, O., et al., Fabrication and electrochemical characteristics of LiFePO_4 powders for lithium-ion batteries. *KONA Powder and Particle Journal*, 2010. 28, 50-73.
13. Hao, W., et al., Solid-state synthesis of $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.56}\text{Ni}_{0.16}\text{Co}_{0.08}]\text{O}_2$ cathode materials for lithium-ion batteries. *Particuology*, 2014. 15, 18-26.
14. Kang, S., et al., Simple solid-state method for synthesis of $\text{Li}[\text{Li}_{0.20}\text{Mn}_{0.534}\text{Ni}_{0.133}\text{Co}_{0.133}]\text{O}_2$ cathode material with improved electrochemical performance in lithium-ion batteries. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2015. 19(2), 525-531.
15. Gan, C., et al., Synthesis and characterization of $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_{2+\delta}$ as a cathode material for secondary lithium batteries. *Solid State Ionics*, 2005. 176(7), 687-692.
16. Rougier, A., P. Gravereau, and C. Delmas, Optimization of the Composition of the $\text{Li}_{1-z}\text{Ni}_{1+z}\text{O}_2$ Electrode Materials: Structural, Magnetic, and Electrochemical Studies. *Journal of The Electrochemical Society*, 1996. 143(4), 1168-1175.
17. Tsutomu Ohzuku, A.U., Masatashi Nagayama, Electrochemistry and Structural Chemistry of LiNiO_2 (R3m) for 4 Volt Secondary Lithium Cells. *The Electrochemical Society*, 1993. 140, 1862-1870.
18. Reimers, J.N., et al., Structure and electrochemistry of $\text{Li}_x\text{Fe}_y\text{Ni}_{1-y}\text{O}_2$. *Solid State Ionics*, 1993. 61(4), 335-344.
19. Yang, S., et al., 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*, 2012. 16(8), 2823-2836.
20. Kong Ji-Zhou, F.Z., Wang Chuan-Bao, Xiao-YanYang, Hai-Fa Zhai, HuiLi, Jun-XiuLi, ZhouTang, Shi-QinZhang, effect 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. *alloys compound*, 2013. 554, 221-226.
21. Cuixia Cheng, L.T., Haowen Liu, Xintang Huang, High rate performances of the cathode material $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ synthesized using low temperature hydroxide precipitation. *Materials Research Bulletin*. 46, 2032-2035.