

بررسی اثر دمای تکلیس روی خواص ساختاری  $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$  به عنوان کاندید ماده

## کاتدی باتری‌های لیتیوم-یونی

محبوبی فرد<sup>۱</sup>؛ سمیه<sup>۱</sup>؛ عربی<sup>۱</sup>؛ هادی<sup>۲</sup>؛ قربانی<sup>۲</sup>؛ شعبان‌رضا<sup>۲</sup>؛ آزاد<sup>۱</sup>، نسرین<sup>۱</sup><sup>۱</sup> آزمایشگاه تحقیقاتی انرژی‌های تجدید پذیر، مغناطیس و نانو تکنولوژی، دانشکده علوم دانشگاه فردوسی مشهد، مشهد<sup>۲</sup> گروه فیزیک دانشکده علوم، دانشگاه فردوسی مشهد، مشهد

## چکیده

امروزه باتری‌های لیتیوم-یونی به عنوان یکی از مهم‌ترین وسایل ذخیره انرژی الکتریکی، نقش مهمی را در تامین انرژی ایفا می‌کنند. عملکرد این باتری‌ها بیشتر تحت تاثیر مواد فعال کاتدی باتری می‌باشد. در بین مواد کاتدی مختلف، مواد کاتدی غنی از نیکل به دلیل ظرفیت دشوار و چگالی انرژی بالا بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند. در این پژوهش، پودرهای لایه‌ای  $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$  (NMC622) به روش سل-ژل با استفاده از اسید سیتریک به عنوان عامل کمپلکس‌ساز و پیش ماده‌های استات فلزی، به عنوان ماده کاتدی باتری‌های لیتیوم-یونی ساخته شدند. مشخصه‌یابی ساختاری با استفاده از آنالیزهای پراش اشعه ایکس (XRD) و میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدان (FESEM) انجام گرفت. مقایسه طرح‌های پراش اشعه ایکس پودرهای تهیه شده در دماهای تکلیس مختلف نشان می‌دهد که نسبت شدت پیک (۰۰۳) به (۱۰۴) در دمای تکلیس  $860^\circ\text{C}$  نسبت به دیگر دماهای تکلیس بیشتر است. همچنین اندازه ذرات با استفاده از آنالیز FESEM در نمونه با دمای  $860^\circ\text{C}$  تقریباً  $170$  نانومتر به دست آمد.

کلمات کلیدی: ماده کاتدی، NMC622، روش سل ژل، خواص ساختاری، اثر دمای تکلیس، باتری‌های لیتیوم یون

**Investigation the effect of calcination temperature on structural properties of  $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$  as a candidate for cathode material of lithium-ion batteries**Mahbobifard, Somayyeh<sup>۱</sup>; Arabi, Hadi<sup>۲</sup>; Ghorbani, Shaban Reza<sup>۱</sup>; Azad, Nasrin<sup>۱</sup><sup>۱</sup> Renewable energis, magnetism and nanotechnology research laboratory, Faculty of Science, Ferdowsi University of Mashhad, Mashhad<sup>۲</sup> Department of Physics Faculty of science, Ferdowsi university of Mashhad, Mashhad**Abstract**

Nowadays, lithium-ion batteries play an important role for energy production as one of the most important devices of electric energy storage. The performance of these batteries is mostly influenced by the cathode active materials. Among the various cathode materials, the nickel-rich one have received more pay attention due to their high discharge capacity and high energy density. In this research, cathode powders  $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$  of layered structure were made by sol-gel method via metal acetate precursors and citric acid as a chelating agent. Structural characterization was performed using X-ray diffraction (XRD) and field emission scanning electron microscopy (FESEM) analysis. Comparison of X-ray diffraction patterns of produced powders with different temperatures shows that peak intensity ratio of (003) to (104) is high for that of calcinated at  $860^\circ\text{C}$ . Also, particle size of the sample calcined at  $860^\circ\text{C}$  was measured from FESEM analyses and was about  $170$  nm.

Keywords: cathode materials, NMC 622, sol gel method, structural properties, effect of calcination temperature

## مقدمه

که این امر باعث تضعیف عملکرد الکتروشیمیایی ترکیبات لایه‌ای می‌گردد [۴،۵]. مراحل سنتز مواد کاتدی NMC تاثیر قابل توجهی در کارکرد، خواص الکتروشیمیایی و مورفولوژیکی آنها دارد. با استفاده از آزمایش‌های مکرر مشخص گردید که استفاده از آون خلا باعث می‌شود که خشک شدن در دمای کمتر صورت بگیرد و در بهبود مورفولوژی سطح نمونه‌های نهایی تاثیر دارد، لذا بهتر است از آون خلا برای خشک کردن استفاده شود [۲]. یکی از روش‌های ساخت ماده کاتدی، روش سل-ژل است که دارای مزیت‌هایی از جمله تشکیل مخلوط همگن در مقیاس اتمی و ملکولی، قابلیت کنترل تناسب عنصری، دمای کم برای ساخت، زمان حرارت‌دهی پایین، قیمت پایین، خلوص بالا و ساختار یکنواخت می‌باشد [۶،۷]. در این پژوهش، سعی بر این بوده است که کاتدی با ساختار پایدارتر ساخته شود، بنابراین علاوه بر ساخت ماده کاتدی، اثر دمای تکلیس برای پیدا کردن شرایط بهینه در تشکیل فاز مورد نظر نیز بررسی گردید.

## روش انجام آزمایش

در این پژوهش، پودرهای کاتد  $\text{LiNi}_{0.7}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$  به روش سل-ژل ساخته شدند. ابتدا با رعایت تناسب عنصری مقادیر لازم از مواد اولیه با خلوص بالای ۹۹٪ شامل استات نیکل ۴ آبه  $(\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O})$ ، استات منگنز ۴ آبه  $(\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O})$ ، استات کوبالت ۴ آبه  $(\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O})$ ، استات لیتیوم ۲ آبه  $(\text{Li}(\text{CH}_3\text{COO}))$ ، انتخاب شدند که با نسبت مولی ۰/۲ : ۰/۲ : ۰/۲ : ۱/۰۵ : ۰/۶ هر کدام به طور جداگانه در مقداری آب دیونیزه توسط همزن مغناطیسی در دمای محیط حل شدند، سپس این محلول‌ها به یکدیگر تحت هم زدن آهسته اضافه گردیدند. در این روش از اسید سیتریک به عنوان عامل کمپلکس

کمبود انرژی در سرتاسر جهان یکی از مهم‌ترین چالش‌های بشر در قرن بیست و یکم می‌باشد. کاهش گسترده منابع سوخت‌های فسیلی، دوره طولانی برای احیای مجدد آن و گرم شدن کره زمین ناشی از انتشار گازهای گلخانه‌ای توجه محققان را به سمت جایگزینی این منابع با منابع انرژی پاک و تجدیدپذیر مانند انرژی آبی، بادی و خورشیدی معطوف کرده است. این منابع انرژی در طول روز به خاطر شرایط جوی نوسان دارند و همیشه در دسترس نیستند، از این رو در شرایط اضطراری نیاز به دستگاه‌های ذخیره انرژی مناسب داریم.

باتری‌ها یکی از مهم‌ترین وسایل ذخیره انرژی محسوب می‌شوند. در سال‌های اخیر باتری‌های قابل شارژ لیتیوم-یونی به دلیل چگالی انرژی بالا، وزن سبک، ولتاژ بالا، عمر چرخه‌ای طولانی، ایمنی، انعطاف پذیری در طراحی و محدوده دمایی کاری قابل قبول به طور گسترده مورد توجه قرار گرفته‌اند، اما نیازمند بهبود پارامتر-هایی نظیر چگالی انرژی و توان می‌باشند [۱]. یکی از روش‌های موثر برای بهبود چگالی انرژی در این باتری‌ها، افزایش ظرفیت مواد کاتدی می‌باشد، لذا انتخاب کاتد مناسب مهم‌ترین بخش در ساخت باتری می‌باشد [۲].

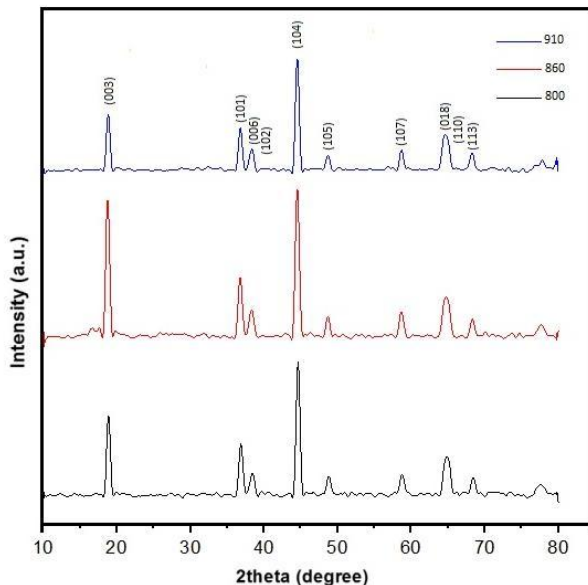
مواد کاتدی لایه‌ای  $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-x-y}\text{O}_2$  (NMC) به دلیل ظرفیت برگشت‌پذیر بالا، سازگاری محیطی خوب، پایداری، ایمنی و نفوذپذیری نسبتاً زیاد یون لیتیوم به طور گسترده مورد بررسی قرار گرفته‌اند [۳]. در میان مجموعه مواد کاتدی  $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-x-y}\text{O}_2$ ، مواد کاتدی NMC غنی از نیکل، به دلیل افزایش ظرفیت شارژ و دشارژ و محتوای کم کبالت به عنوان یک گزینه مناسب برای کاتد باتری لیتیوم-یونی در نظر گرفته می‌شوند [۲،۴]. یکی از مشکلات فرایند ساخت مواد کاتدی غنی از نیکل اختلاط کاتیون‌های نیکل و لیتیوم به دلیل شعاع یونی نزدیک به هم می‌باشد

نیکل و لیتیوم در ساختار استفاده کرد [۸]. در جدول ۱ مقدار نسبت شدت پیک‌های (۰۰۳) به (۱۰۴) برای نمونه در دماهای  $910^{\circ}\text{C}$ ،  $860^{\circ}\text{C}$ ،  $800^{\circ}\text{C}$  آورده شده است. هرچه مقدار این نسبت بالاتر باشد، میزان اختلاط کاتیون‌ها کمتر شده و همین امر منجر به بهبود عملکرد الکتروشیمیایی ماده کاتدی می‌شود [۹]. هم‌چنین فرآیند کلسینه در اتمسفر اکسیژن، اختلاط کاتیونی در ساختار را کاهش می‌دهد [۵]. برای تعیین اندازه دانه‌های پودری تهیه شده از تصاویر میکروسکوپ الکترونی گسیل میدانی استفاده شد که تصاویر نمونه با دمای  $860^{\circ}\text{C}$  در بزرگنمایی‌های  $500\text{ nm}$  و  $1000\text{ nm}$  در شکل ۲ نشان داده شده است. در شکل ۳ نمودار هیستوگرام توزیع اندازه ذرات نشان داده شده است که مطابق با این شکل، میانگین اندازه ذرات  $170\text{ nm}$  می‌باشد.

ساز استفاده شد. نسبت مولی اسید سیتریک به یون‌های فلزی استفاده شده در این کار ۲:۱ در نظر گرفته شد. مقدار لازم از اسید سیتریک نیز به صورت مجزا در مقداری آب دیونیزه توسط همزن مغناطیسی حل شد. سپس محلول کاتیون‌های حاصل به اسید سیتریک تحت هم زدن پیوسته اضافه شد. pH اندازه گیری شده  $2/5$  بود. با افزایش دما و ثابت نگه داشتن آن در  $80^{\circ}\text{C}$  و هم زدن پیوسته محلول با دور  $250\text{ rpm}$ ، آب موجود در محلول تبخیر گردید و سل شفاف به دست آمد. با ادامه فرآیند هم زدن و گرمادهی با دمای  $80^{\circ}\text{C}$  سل به ژل شفاف، که تقریباً بنفش رنگ بود تبدیل شد. ژل به دست آمده به منظور خشک شدن به مدت ۱۲ ساعت در دمای  $140^{\circ}\text{C}$  درون آون خلا قرار داده شد. این آون خلا به پمپ روتاری  $4\text{ Kw}$  متصل بود که حداکثر فشار در حد میلی بار را می‌تواند ایجاد کند. اما چون حجم آون خلا نسبتاً بزرگ است و توسط یک گیج فشار نسبی میزان خلا مشخص می‌شود، خلا ایجاد شده در هنگام خشک کردن  $0/8$  - می‌باشد. سپس پودر خشک شده آسیا گردید. به منظور حذف استات‌ها و اسید سیتریک پودر حاصل به مدت ۶ ساعت در دمای  $450^{\circ}\text{C}$  درون کوره تحت جریان اکسیژن برای فرآیند پیش کلسینه قرار گرفت. سپس پودر به دست آمده در دماهای  $910^{\circ}\text{C}$ ،  $860^{\circ}\text{C}$ ،  $800^{\circ}\text{C}$  به مدت ۱۲ ساعت تحت جریان اکسیژن کلسینه گردیدند.

## تحلیل نتایج و بحث

الگوهای طرح پراش اشعه ایکس (XRD) مربوط به نمونه‌ها در شکل ۱ نشان داده شده است. بیشتر قله‌های موجود در این طرح تشکیل ساختار هگزاگونال لایه‌ای  $\alpha\text{-NaFeO}_2$  با گروه فضایی  $R\bar{3}m$  را تایید می‌کند و فاز ناخالصی مشاهده نمی‌شود. در این آنالیز از مقدار نسبت شدت پیک‌های مورد نظر (۰۰۳) به (۱۰۴) می‌توان به عنوان پارامتری برای ارزیابی میزان اختلاط کاتیون‌های



شکل ۱: الگوهای XRD دماهای  $910^{\circ}\text{C}$ ،  $860^{\circ}\text{C}$ ،  $800^{\circ}\text{C}$

جدول ۱: نسبت شدت پیک  $I(003)/I(004)$  برای نمونه‌ها در دما-

های  $800, 860, 910^\circ\text{C}$

$I(003)/I(004)$	دمای تکلیس نمونه‌ها
۰/۶۰۰۵	دمای ۸۰۰
۰/۹۲۴۸	دمای ۸۶۰
۰/۴۹۸۹	دمای ۹۱۰

## نتیجه گیری

با مقایسه الگوهای طرح پراش اشعه ایکس نمونه‌ها با دماهای مختلف تکلیس در شکل ۱ و مقادیری که در جدول ۱ آورده شده است، مشاهده می‌شود که مقدار نسبت شدت پیک‌های  $(003)$  به  $(104)$  در دمای  $860^\circ\text{C}$  نسبت به بقیه دماها بیشتر است. بنابراین دمای  $860^\circ\text{C}$  به عنوان دمای بهینه برای تشکیل فاز مورد نظر در نظر گرفته شد.

## مرجع ها

[1] E. Kamali Heidari. A. Kamyabi Gol. M. Heydarzadeh Sohi. A. Ataie; "Electrode materials for Lithium Ion Batterise: A Review"; *Journal of Ultrafine Grained and Nanostructured Materials* 51, no. 1 (2018): 1-12.

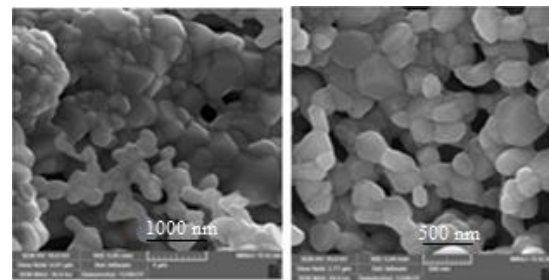
[2] H. Lu. H. Zhou. A. M. Svensson. A. Fossdal. E. Sheridan; *High capacity Li [Ni0. 8Co0. 1Mn0. 1] O2 synthesized by sol-gel and co-precipitation methods as cathode materials for lithium-ion batteries"; Solid State Ionics* 249 (2013): 105-111. *Solid State Ionics* 249 (2013): 105-111.

[3] S. Cue. Y. Wei. T. Liu. W. Deng. Z. Hu. Y. Su. H. Li. M. Li. H. Guo. Y. Duan. W. Wang. M. Rao. J. Zheng. F. Pan; "Optimized temperature effect of li-ion diffusion with layer distance in Li (NixMnyCoz) O2 cathode materials for high performance Li-ion battery"; *Advanced Energy Materials* 6, no. 4 (2016): 1501309.

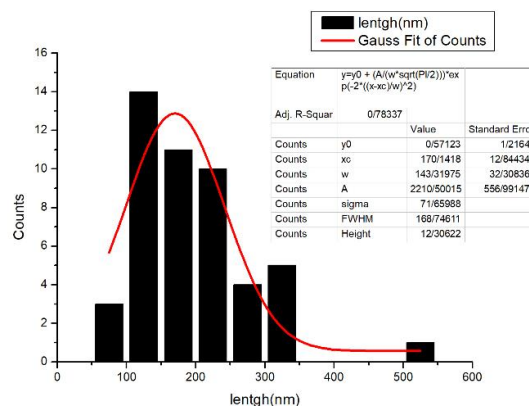
[4] J. Zheng. P. Yan. L. Esteves. C. Wang. J. G. Zhang; "Effect of calcination temperature on the electrochemical properties of nickel-rich LiNi0. 76Mn0. 14Co0. 10O2 cathodes for lithium-ion batteries"; *Nano Energy* 49 (2018): 538-548.

[5] J. Zheng. J. Xiao. J. G. Zhang; "The roles of oxygen non-stoichiometry on the electrochemical properties of oxide-based cathode materials"; *Nano Today* 11, no. 5 (2016): 678-694.

[6] A. V. Rane. K. Kanny. V. K. Abitha; "Methods for synthesis of nanoparticles and fabrication of nanocomposites"; *In Synthesis of inorganic nanomaterials* (2018): 121-139.



شکل ۲: تصاویر FESEM در دو بزرگنمایی ۵۰۰ nm و ۱۰۰۰ nm



شکل ۳: نمودار هیستوگرام توزیع اندازه ذرات



[9] S. W. Lee. H. Kim. M. S. Kim. H. C. Youn. K. Kang. B. W. Cho. K. C. Roh. K. B. Kim; "Improved electrochemical performance of  $\text{LiNi}_0.6\text{Co}_0.2\text{Mn}_0.2\text{O}_2$  cathode material synthesized by citric acid assisted sol-gel method for lithium ion batteries"; *Journal of Power Sources* ۳۱۵ (۲۰۱۶): ۲۶۱-۲۶۸.

[7] H. Liu. Y. P. Wu. E. Rahm. R. Holze. H. Q. Wu; "Cathode materials for lithium ion batteries prepared by sol-gel methods"; *Journal of Solid State Electrochemistry* ۸, no. ۷ (۲۰۰۴): ۴۵۰-۴۶۶.

[8] L. Liang. K. Du. Z. Peng. Y. Cao. J. Duan. J. Jiang. G. Hu; "Co-precipitation synthesis of  $\text{Ni}_0.6\text{Co}_0.2\text{Mn}_0.2(\text{OH})_2$  precursor and characterization of  $\text{LiNi}_0.6\text{Co}_0.2\text{Mn}_0.2\text{O}_2$  cathode material for secondary lithium batteries"; *Electrochimica Acta* 130 (2014): 82-89.