



بررسی اثر منابع لیتیوم روی خواص ساختاری $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ به عنوان کاندید ماده کاتدی باتری‌های لیتیوم-یونی

محبوبی فرد^۱، سمیه^۱، عربی، هادی^{۱،۲}؛ قربانی، شعبان‌رضا^۲؛ آزاد، نسرین^۱

^۱ آزمایشگاه تحقیقاتی انرژی‌های تجدیدپذیر، مغناطیس و نانو تکنولوژی، دانشکده علوم دانشگاه فردوسی مشهد، مشهد.

^۲ 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 کاتد باتری می‌باشد. در بین مواد کاتد مختلف، مواد کاتدی غنی از نیکل به دلیل ظرفیت دشارژ و چگالی انرژی بالا بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند. در این پژوهش، پودرهای لایه‌ای $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ (NMC622) به روش هم‌رسوبی با استفاده از آمونیوم هیدروکسید به عنوان عامل کمپلکس‌ساز، سدیم هیدروکسید به عنوان عامل رسوب و پیش ماده‌های سولفات فلزی با دو منبع لیتیوم متفاوت کربنات لیتیوم و هیدروکسید لیتیوم به عنوان ماده کاتدی باتری‌های لیتیوم-یونی ساخته شدند. مشخصه‌یابی ساختاری با استفاده از آنالیزهای پراش اشعه ایکس (XRD)، طیف مادون قرمز تبدیل فوریه (FTIR) و میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) انجام گرفت. مقایسه طرح‌های پراش اشعه ایکس پودرهای تهیه شده با منابع لیتیوم متفاوت نشان می‌دهد که نسبت شدت پیک (۰۰۳) به (۱۰۴) برای نمونه با پیش ماده کربنات لیتیوم، بزرگتر می‌باشد. همچنین اندازه ذرات با استفاده از آنالیز SEM در نمونه با پیش ماده کربنات لیتیوم تقریباً ۳۳۸ نانومتر محاسبه شد. کلمات کلیدی: ماده کاتدی، NMC622، روش هم‌رسوبی، خواص ساختاری، اثر منبع لیتیوم

Investigating the effect of Li sources 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, Somayyeh¹; Arabi, Hadi^{1,2}; Ghorbani, Shaban Reza²; Azad, Nasrin¹

¹ Renewable energis, magnetism and nanotechnology research laboratory, Faculty of Science, Ferdowsi University of Mashhad, Mashhad

² Department of Physics Faculty of science, Ferdowsi university of Mashhad, Mashhad

Abstract

Nowadays, lithium-ion batteries play an important role for energy supply 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, the $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ cathode powders of layered structure were made by co-precipitation method via $\text{NH}_3\text{-H}_2\text{O}$ as a chelating agent and NaOH as a precipitation reagent and metal sulfate precursors with two different lithium sources, lithium carbonate and lithium hydroxide. Structural characterization was performed using X-ray diffraction (XRD), Fourier Transform Infrared Spectrometer (FTIR), and scanning electron microscopy (SEM) analysis. Comparison of X-ray diffraction patterns of produced powders with different lithium sources shows that peak intensity ratio of (003) to (104) is bigger for the sample with lithium carbonate precursor. Also, particle size of the sample with lithium carbonate precursor was measured from SEM analyses and was about 338nm.

Keywords: cathode materials, NMC 622, co-precipitation method, structural properties, effect of Li source

PACS 81.



مقدمه

پایدارتر ساخته شود، بنابراین اثر منبع لیتیوم برای پیدا کردن شرایط بهینه در تشکیل فاز مورد نظر مورد بررسی قرار گرفت.

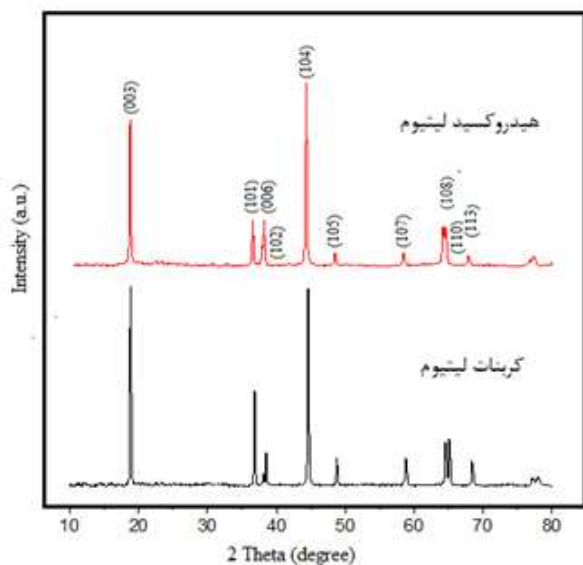
روش انجام آزمایش

پودرهای کاتد $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ به روش هم‌رسوبی ساخته شدند. در این روش، ابتدا هیدروکسید فلزی $\text{Ni}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}(\text{OH})_2$ ساخته شد و سپس با منبع لیتیوم مخلوط شد. جهت تهیه هیدروکسید فلزی، محلول ۲ مولار کاتیون فلزی (سولفات نیکل، سولفات کبالت، سولفات منگنز)، محلول ۲ مولار سدیم هیدروکسید و محلول هیدروکسید آمونیوم تهیه شد. دمای رکتور ۵۰۰ ml حاوی ۲۵۰ ml آب یون‌زدایی شده در 55°C و دور همزن مکانیکی روی ۸۰۰ rpm تنظیم شد. ابتدا مقداری سدیم هیدروکسید (عامل رسوب) به داخل راکتور اضافه گردید و سپس محلول کاتیون‌های فلزی و آمونیاک (عامل کی‌لیت‌ساز) به‌طور هم‌زمان و قطره قطره به داخل راکتور اضافه شدند. در ادامه سدیم هیدروکسید به اندازه‌ای به راکتور اضافه شد تا pH به ۱۱ رسید. سپس این محلول به مدت ۲۴ ساعت تحت جو نیتروژن هم‌زده شد. رسوب حاصل با استفاده از کاغذ صافی فیلتر شد و سه مرتبه با آب یون‌زدایی شده شسته شد. ماده حاصل به مدت ۱۲ ساعت درون آون در دمای 120°C قرار گرفت. پودر هیدروکسید فلزی حاصل پس از آسیا شدن به دو قسمت تقسیم شد و هر بخش به ترتیب با مقدار مناسب از کربنات و هیدروکسید لیتیوم (۵ درصد اضافه به دلیل تبخیر آن) با رعایت تناسب عنصری مخلوط شدند و دو ساعت با هاون آسیا شدند و به مدت ۵ ساعت در دمای 500°C با نرخ گرمایشی و سرمایشی $^\circ\text{C}/\text{min}$ ۲ برای فرآیند پیش تکلیس درون کوره جعبه‌ای قرار گرفتند. پودرها جهت فرآیند تکلیس به مدت ۱۵ ساعت در دمای 840°C با نرخ گرمایشی $^\circ\text{C}/\text{min}$ ۵ و نرخ سرمایشی $^\circ\text{C}/\text{min}$ ۳ درون کوره تیوبی تحت جو اکسیژن قرار گرفتند.

استفاده از منابع انرژی‌های تجدید پذیر و پاک مانند انرژی آبی، بادی و خورشیدی به دلایل کاهش منابع سوخت‌های فسیلی و دوره طولانی برای احیای مجدد آن‌ها، آلودگی هوا و گرمایش جهانی ناشی از انتشار گازهای گلخانه‌ای، حجم زیادی از تحقیقات علمی جهان را به خود اختصاص داده است. با اینکه این منابع انرژی فراوان هستند، اما به دلیل شرایط جوی نوسان دارند و در هر زمانی قابل استفاده نیستند. بنابراین در شرایط اضطراری نیاز به دستگاه‌های ذخیره انرژی مناسب داریم. در سال‌های اخیر باتری‌های قابل شارژ لیتیوم-یونی به عنوان یکی از وسایل ذخیره انرژی به دلیل ویژگی‌هایی مانند چگالی انرژی و توان بالا، ولتاژ بالا، عمر چرخه‌ای طولانی، ایمنی، انعطاف پذیری در طراحی و محدوده دمایی کاری قابل قبول در دامنه وسیعی از کاربردها مورد توجه قرار گرفته‌اند. اما برای کارایی بیشتر، نیازمند بهبود بیشتر در چگالی انرژی و توان می‌باشند [۱،۲]. عملکرد الکتروشیمیایی باتری لیتیوم-یونی به شدت تحت تاثیر مواد کاتدی است، بنابراین انتخاب کاتد مناسب، مهم‌ترین مبحث در ساخت باتری می‌باشد [۳].

در میان مواد کاتدی لایه‌ای $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-x-y}\text{O}_2$ (NMC) که دارای ویژگی‌های مثبتی مثل ظرفیت برگشت‌پذیر بالا، پایداری، ایمنی، نفوذپذیری نسبتاً زیاد یون لیتیوم هستند، مواد کاتدی NMC غنی از نیکل، به دلیل افزایش ظرفیت شارژ و دشارژ، سازگاری محیطی بیشتر و هزینه ساخت کمتر به دلیل محتوای کم کبالت، توجه بسیاری از پژوهشگران را به سمت خود جلب کرده‌اند [۴،۵]. یکی از مشکلات فرایند ساخت مواد کاتدی غنی از نیکل، اختلاط کاتیون‌های نیکل و لیتیوم به دلیل شعاع یونی نزدیک به هم می‌باشد، به این معنا که یون‌های نیکل در مکان یون‌های لیتیوم قرار گرفته و با کاهش انتشار یون‌های لیتیوم، باعث تضعیف عملکرد الکتروشیمیایی ترکیبات لایه‌ای مانند کاهش ظرفیت می‌شود [۵،۶]. یکی از روش‌های ساخت ماده کاتدی، روش هم‌رسوبی است که دارای مزیت‌هایی از جمله هزینه پایین ساخت، فرآیند ساخت ساده، انتخاب محدوده وسیع مواد اولیه و اندازه ذرات یکنواخت می‌باشد. [۷]. در این پژوهش، سعی بر این بوده است که کاتدی با ساختار

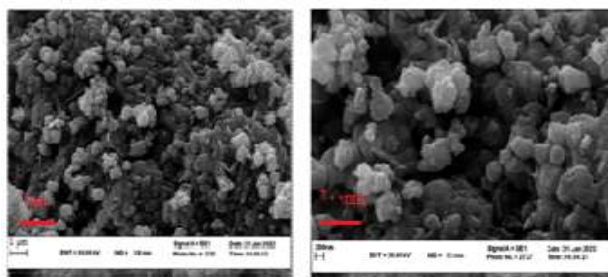
تحلیل نتایج و بحث



شکل ۱: الگوهای XRD نمونه‌ها با منبع کربنات لیتیوم و هیدروکسید لیتیوم

جدول ۱: نسبت شدت پیک I (003) / I (004) با منبع کربنات لیتیوم و هیدروکسید لیتیوم

I (003)/I (004)	منبع لیتیوم
۰/۸۰۰۱	هیدروکسید لیتیوم
۱/۰۱	کربنات لیتیوم



شکل ۲: تصاویر FESEM در دو بزرگنمایی ۲۰۰ nm و ۱ μm

الگوهای پراش پرتو ایکس نمونه‌های $\text{Li}(\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2})\text{O}_2$ تهیه شده با دو منبع متفاوت کربنات لیتیوم و هیدروکسید لیتیوم در شکل ۱ نشان داده شده است. همه پیک‌ها، تشکیل ساختار هگزائگونال لایه‌ای $\alpha\text{-NaFeO}_2$ با گروه فضایی $R\bar{3}m$ را تایید می‌کنند و هیچ‌گونه 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 نیکل و لیتیوم در ساختار استفاده کرد [۸]. هرچه مقدار این نسبت بالاتر باشد، میزان اختلاط کاتیون‌ها کمتر شده و همین امر منجر به بهبود عملکرد الکتروشیمیایی ماده کاتدی می‌شود. هم‌چنین قله‌های (۰۰۶) و (۱۰۲) در زاویه حدود 38° و قله‌های (۱۰۸) و (۱۱۰) در زاویه حدود 64°C در نمونه با منبع کربنات لیتیوم به صورت واضح از هم جدا شده‌اند که تشکیل ساختار لایه‌ای و بلوری شدن بهتر را برای این نمونه به خوبی نشان می‌دهد [۹]. هم‌چنین فرآیند کلسینه در اتمسفر اکسیژن در کاهش اختلاط کاتیونی در ساختار موثر می‌باشد [۶]. برای تعیین اندازه ذرات پودری تهیه شده از تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی استفاده شد. تصاویر نمونه با منبع کربنات لیتیوم در دو بزرگنمایی 200nm و $1\mu\text{m}$ و نمودار هیستوگرام مربوط به توزیع اندازه ذرات به ترتیب در شکل‌های ۲ و ۳ آورده شده است. تقریباً همه ذرات به خوبی بلوری شده‌اند و توزیع اندازه نسبتاً یکنواختی دارند. مطابق با این نمودار، میانگین اندازه ذرات نمونه حدود 338nm نانومتر به دست آمد. طیف مادون قرمز (FTIR) نمونه با منبع کربنات لیتیوم در شکل ۴ مشاهده می‌شود. حضور دو دره در گستره عدد موج بین 500 و 600 بر سانتی‌متر، نشان دهنده تشکیل پیوندهای فلز-اکسیژن و تشکیل ساختار در نمونه می‌باشد و نتایج حاصل از پراش پرتو ایکس را تایید می‌کند.

لیتیوم (۷۲۳°C) است و تکلیس در دمای بالا موجب تبخیر لیتیوم از کامپوزیت هیدروکسید فلزی و لیتیوم هیدروکسید می شود [۱۰].

مرجع ها

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

[2] Islam, M.S. and Nazar; "Advanced materials for lithium batteries." *Journal of Materials Chemistry* **21**, no. **27** (2011): 9810-9810.

[۳] Daniel, C., Mohanty, D., Li, J. and Wood, D.L; "Cathode materials review." In *AIP Conference Proceedings*, vol. 1597, no. **1**, pp. 26-43. American Institute of Physics, 2014.

[۴] Lu, H., Zhou, H., Svensson, A.M., Fossdal, A., Sheridan, E., Lu, S. and Vullum-Bruer, F; " High capacity Li [Ni_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}] O₂ synthesized by sol-gel and co-precipitation methods as cathode materials for lithium-ion batteries"; *Solid State Ionics* **249** (2013): 105-111.

[۵] Zheng, J., Yan, P., Estevez, L., Wang, C. and Zhang, J.G; "Effect of calcination temperature on the electrochemical properties of nickel-rich LiNi_{0.76}Mn_{0.14}Co_{0.10}O₂ cathodes for lithium-ion batteries"; *Nano Energy* **49** (2018): 538-548.

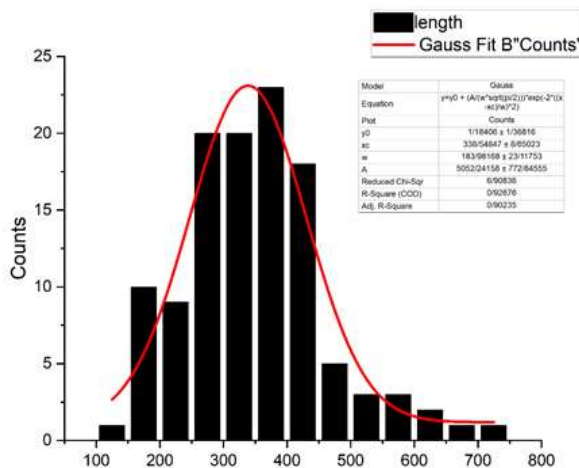
[۶] Zheng, J., Xiao, J. and Zhang, J.G; "The roles of oxygen non-stoichiometry on the electrochemical properties of oxide-based cathode materials." *Nano Today* **11**, no. **5** (2016): 678-694.

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

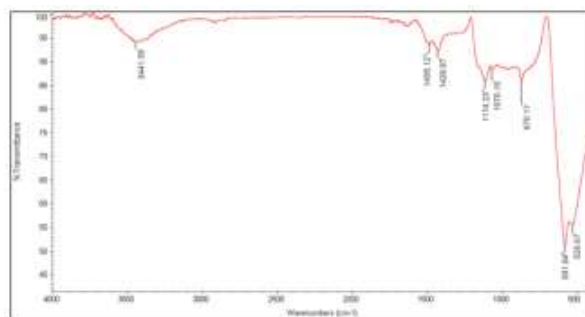
[۸] Liang, L., Du, K., Peng, Z., Cao, Y., Duan, J., Jiang, J. and Hu, G; "Co-precipitation synthesis of Ni_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}(OH)₂ precursor and characterization of LiNi_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}O₂ cathode material for secondary lithium batteries"; *Electrochimica Acta* **130** (2014): 82-89.

[۹] Pişkin B, Development and characterization of new layered cathode materials for lithium ion batteries, Doctoral dissertation, Middle East Technical University, 2018.

[۱۰] Kong J.Z, Zhou F, Wang C.B, Yang X.Y, Zhai H.F, Li H, Li J.X, Tang Z, and Zhang S.Q, " Effects of Li source and calcination temperature on the electrochemical properties of LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O₂ lithium-ion cathode materials. *Journal of Alloys and Compounds*", vol. 554, pp.221-226. 2013.



شکل ۳: نمودار هیستوگرام توزیع اندازه ذرات



شکل ۴: طیف مادون قرمز (FTIR) نمونه با منبع کربنات لیتیوم

نتیجه گیری

با مقایسه الگوهای طرح پراش اشعه ایکس نمونه‌ها با منابع لیتیوم مختلف در شکل ۱ و مقادیری که در جدول ۱ آورده شده است، مشاهده می‌شود که مقدار نسبت شدت پیک‌های (۰۰۳) به (۱۰۴) در نمونه با منبع کربنات لیتیوم بیشتر از نمونه با منبع هیدروکسید لیتیوم است، لذا میزان اختلاط کاتیونی در نمونه با پیش ماده کربنات لیتیوم کمتر می‌باشد. بنابراین کربنات لیتیوم به عنوان منبع لیتیوم مناسب در تشکیل فاز مورد نظر و رسیدن به کاتدی با ساختار پایدار در نظر گرفته شد. دلیل تفاوت نسبت شدت پیک‌ها در دو نمونه را می‌توان به نقطه ذوب منابع لیتیوم نسبت داد، زیرا نقطه ذوب هیدروکسید لیتیوم (۴۶۲°C) بسیار پایین‌تر از نقطه ذوب کربنات