فصلنامه سرامیک ایران

رفتار الکتروشیمیایی ماده کاتدی $LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$ پوشش داده شده با لیتیم زیرکونات (Li_2ZrO_3)

مهدی رستمی*، علیرضا ذاکری

دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران، ایران

چکیده: خصوصیات الکتروشیمیایی ماده کاتدی $LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$ (NCM523) با ساختار لایه‌ای در ولتاژ قطع بالا کاهش قابل توجهی پیدا می‌کند. به منظور بهبود پایداری مواد کاتدی در طول فرآیندهای تغذیه و تخلیه بهبوددهی سطحی می‌تواند واکنش‌های جانبی در فصل مشترک بین ماده فعال و الکترولیت را کاهش دهد. در تحقیق حاضر ماده کاتدی تجاری $LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$ با استفاده از روش سل – ژل در محیط آبی با ماده لیتیم زیرکونات (Li_2ZrO_3) در مقادیر ۱، ۳ و ۵ درصد وزنی پوشش‌دهی شد و از لحاظ عملکرد الکتروشیمیایی مورد مشخصه‌یابی قرار گرفت. نمونه ماده کاتدی با ۱٪ وزنی ماده پوشش بر اساس آزمون‌های تغذیه و تخلیه در سرعت‌های تخلیه ۰/۰۵C، ۰/۱C و ۰/۲C به ترتیب ظرفیت‌های ۱۲۵، ۹۱/۳۴ و ۷۹/۳۲ میلی آمپر ساعت بر گرم را از خود نشان داد که نسبت به سایر نمونه‌های مورد آزمایش بالاترین بود. همچنین بر اساس نتایج آزمون سیکل‌پذیری، ظرفیت نمونه ماده کاتدی با ۱٪ وزنی ماده پوشش ۴۰ میلی آمپر ساعت بر گرم بعد از ۴۰ سیکل کاری در سرعت دشارژ 1C تعیین شد که این مقدار نیز نسبت به سایر نمونه‌های مورد آزمایش بالاتر بود. همچنین براساس نتایج آزمون طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی ضریب نفوذ یون لیتیم در ماده کاتدی NCM با ۱٪ وزنی از ماده پوشش به میزان زیادی افزایش پیدا کرد. در مجموع نتایج نشان داد که لایه پوشش لیتیم زیرکونات نقش مهمی را در جلوگیری از آسیب ساختاری به ماده کاتدی NCM بازی می‌کند و آن را در طی فرآیند تغذیه و تخلیه از تماس با الکترولیت محافظت می‌نماید.

کلمات کلیدی: باتری لیتیم-یون، ماده کاتدی لیتیم نیکل کبالت منگنز اکسید، پوشش‌دهی سطحی، عملکرد الکتروشیمیایی، فرآیند سل-ژل.

نویسنده مسئول:
مهندس مهدی رستمی
دانشگاه علم و صنعت ایران
mehdirostami1993@yahoo.com

نوع مقاله: پژوهشی
صفحه‌های: ۴۳ تا ۶۰
شاپا چاپی: ۳۳۵۱-۱۷۳۵
شاپا الکترونیکی: ۳۰۹۷-۲۷۸۳
زبان نشریه: فارسی
دسترس‌پذیر در نشانی: www.JICERS.ir
تاریخ دریافت: ۱۴۰۰/۰۳/۱۰
تاریخ پذیرش: ۱۴۰۰/۰۴/۰۷
DOR: 20.1001.1.17353351.1400.17.1.3.4

۱- مقدمه

مشخصه‌های مواد الکترودی به عنوان مولفه‌های مهمی برای ویژگی‌های ایمنی و الکتروشیمیایی باتری‌های لیتیم یون در نظر گرفته می‌شوند [۱]. در سال‌های اولیه توسعه باتری‌های لیتیم یون، ترکیب $LiCoO_2$ به شکل گسترده‌ای به عنوان ماده کاتدی در باتری های لیتیم یون تجاری مورد استفاده قرار گرفت اما با این وجود ترکیب $LiNi_{1-x-y}Co_xMn_yO_2$ (NCM) به دلیل هزینه پایین و چگالی انرژی نسبتا بالا جایگزین $LiCoO_2$ شد [۲]. در میان مواد کاتدی با این ترکیب، ماده کاتدی NCM523 یک انتخاب قابل اطمینان برای استفاده تحت ولتاژ کاری بالا است اما با این وجود تحت ولتاژ کاری بالا، واکنش‌های جانبی بین الکترود و الکترولیت افزایش پیدا می‌کند و منجر به کاهش قابل توجه ظرفیت می‌شود [۳]. همچنین موضوع کلیدی دیگر برای ماده کاتدی NCM523 ناپایداری حرارتی بالا به دلیل آزاد سازی اکسیژن در زمانی که تحت ولتاژ بالا (بالای ۴/۶ ولت) تغذیه می‌شود، است [۴].

بهبوددهی سطحی به عنوان یک روش موثر به منظور کاهش مشکلات ذکر شده در نظر گرفته می‌شود [۵]. به طور کلی حضور پوشش می‌تواند توده ماده را از الکترولیت جدا و در نتیجه سطح ماده کاتدی را از حمله الکترولیت در طی فرآیند تغذیه و تخلیه مصون نگه دارد [۶]. پوشش‌دهی ماده کاتدی همچنین تجزیه الکترولیت را کاهش می‌دهد و پایداری مواد الکترودی را در طی فرآیندهای تغذیه / تخلیه در دماهای نسبتاً بالا بهبود می‌بخشد. گزارش شده است که پوشش‌دهی مقدار اندکی از اکسیدهای فلزی

[Downloaded from jicers.ir on 2026-10-08]
[DOR: 20.1001.1.17353351.1400.17.1.3.4]

خنثی از قبیل Al_2O_3، ZnO، TiO_2، ZrO_2 و غیره بر روی سطح ماده کاتدی می‌تواند به طور قابل توجهی عملکرد چرخه کاری را از طریق جلوگیری از واکنش‌های ناخواسته در طی فرآیندهای تغذیه / تخلیه بهبود ببخشد [۷]. بعلاوه، مواد پوشش دهی با ترکیبات غیر آلی می‌توانند مانع انجام واکنش‌های جانبی شوند و همچنین باعث کاهش حل شدن یون‌های فلزات انتقالی از ماده فعال به الکترولیت شوند [۸]. ماده پوشش لیتیم زیرکونات (Li_2ZrO_3) یک هادی حالت جامد است که در آن یون‌های Li^+ در میان صفحات ZrO_3 قرار می‌گیرند و یک مسیر سه بعدی برای نفوذ یون لیتیم فراهم می‌کنند [۹]. همچنین ماده پوشش Li_2ZrO_3 در الکترولیت آلی پایدار می‌باشد زیرا می‌تواند گونه‌های محتوی فلوئور (F) را که از طریق تجزیه الکترولیت تولید می‌شوند، خنثی کند [۱۰].

در اکثر مطالعات تحقیقاتی انجام شده به منظور بهبود عملکرد مواد کاتدی NCM از طریق پوشش‌دهی با ماده لیتیم زیرکونات با روش‌های شیمیایی تَر، از اتانول به عنوان حلال و از نیترات زیرکونیم ۵ آبه ($Zr(NO_3)_4.5H_2O$) به عنوان پیش‌ماده برای سنتز ماده پوشش استفاده شده است. اما در مطالعه تحقیقاتی حاضر این حلال با آب جایگزین شده و فرآیند پوشش‌دهی به روش سل–ژل و در محیط آبی انجام گرفته است. همچنین از یک ماده اولیه ارزان‌تر و قابل انحلال در آب یعنی زیرکونیم اکسی کلراید ۸ آبه ($ZrOCl_2.8H_2O$) استفاده شده است. مقاله حاضر به بررسی عملکرد الکتروشیمیایی ماده کاتدی تجاری $LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$ در اثر پوشش‌دهی با ماده لیتیم زیرکونات به روش پیش‌گفته می‌پردازد.

۲– فعالیت‌های تجربی

در مطالعه تحقیقاتی حاضر به منظور سنتز ماده پوشش لیتیم زیرکونات از ماده اولیه لیتیم استات ۲ آبه ($CH_3COOLi.2H_2O$, Sisco Research Laboratories, India, min 99%) و زیرکونیم اکسی کلراید ۸ آبه ($ZrOCl_2.8H_2O$, Sisco Research Laboratories, India, min 99.5%) و همچنین نمونه ماده کاتدی تجاری NCM523 استفاده شد. همچنین به منظور بررسی مورفولوژی ذرات نمونه‌های مورد آزمایش از میکروسکوپ الکترونی عبوری Philips EM 208S با ولتاژ شتاب دهنده ۱۰۰ کیلو ولت استفاده شد.

به منظور پوشش‌دهی ماده کاتدی تجاری $LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$ با لیتیم زیرکونات، ابتدا با توجه به فرمول شیمیایی ماده پوشش یعنی Li_2ZrO_3 و همچنین با توجه به این که ماده پوشش از ۲ مول لیتیم و ۱ مول زیرکونیم تشکیل شده است، به مقدار استوکیومتری از ماده اولیه لیتیم استات ۲ آبه در آب مقطر به حجم ۱۰۰ میلی‌لیتر و همچنین به مقدار استوکیومتری از ماده اولیه اکسی کلراید زیرکونیم ۸ آبه در آب مقطر به حجم ۵۰ میلی‌لیتر در دمای محیط مورد انحلال قرار گرفتند. سپس ماده کاتدی به مدت زمان ۱ ساعت در محلول حاوی لیتیم استات در حمام فراصوت در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد قرار داده شد. سپس محلول حاوی ماده کاتدی بر روی همزن مغناطیسی قرار داده شد و محلول حاوی اکسی کلراید زیرکونیم به صورت قطره‌ای به محلول حاوی ماده کاتدی و لیتیم استات اضافه شد. پس از اتمام این عمل، محلول حاصل به مدت زمان ۳ ساعت در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد قرار گرفت و سپس دما افزایش داده شد. پس از تبخیر کامل حلال، ژل به دست آمده در دمای ۱۱۰ درجه سانتی‌گراد به مدت زمان ۲ ساعت به منظور خشک شدن کامل در آون قرار داده شد و سپس پودر به دست آمده با آب مقطر شست و شو داده شد. پس از شست و شوی کامل، مجدد پودر حاصل در آون به مدت زمان ۲ ساعت قرار داده شد و در نهایت به مدت زمان ۵ ساعت در دمای ۶۵۰ درجه سانتی‌گراد تحت فرآیند کلسیناسیون قرار گرفت. نمونه کلسینه شده پس از اینکه در کوره سرد شد، به منظور جلوگیری از جذب رطوبت در دسیکاتور قرار داده شد. ابتدا به منظور انجام آنالیز باتری بر روی نمونه ماده کاتدی تجاری $LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$ بدون پوشش و پوشش داده شده با مقادیر ۱ ٪، ۳ ٪ و ۵ ٪ وزنی از ماده پوشش لیتیم زیرکونات، یک دوغاب برای هر یک از نمونه‌ها آماده‌سازی شد. این دوغاب از ۸۰ ٪ وزنی ماده فعال (ماده کاتدی)، ۱۰ ٪ وزنی پلی وینیلیدن فلوراید[1] و ۱۰ ٪ وزنی کربن سیاه[2] در حلال N – متیل پیرولیدینون[3] تشکیل شده است. مقادیر مورد استفاده از مواد ذکر شده برای تشکیل دوغاب برای هر یک از نمونه‌های مورد آزمایش در جدول ۱ قرار داده شده است.

[1] Poly vinylidenefluoridev-PVDF
[2] Carbon Black – C65
[3] N-pyrrolidinone - NMP

[Downloaded from jicers.ir on 2026-10-08]

[DOR: 20.1001.1.17353351.1400.17.1.3.4]

جدول ۱- مقادیر مربوط به مواد مورد نیاز برای تشکیل دوغاب برای نمونه ماده کاتدی تجاری $LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$ بدون پوشش و پوشش داده شده با مقادیر ۱ ٪، ۳ ٪ و ۵ ٪ وزنی از ماده پوشش.

نمونه‌های آزمایش	ماده فعال Active material (g)	پلی وینیلیدن فلوراید PVDF (g)	کربن سیاه C65 (g)
$LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$ – Bare	۱	۰/۱۲۵	۰/۱۲۵
$LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$ – 1%wt Li_2ZrO_3	۱	۰/۱۲۵	۰/۱۲۵
$LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$ – 3%wt Li_2ZrO_3	۱	۰/۱۲۵	۰/۱۲۵
$LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$ – 5%wt Li_2ZrO_3	۱	۰/۱۲۵	۰/۱۲۵

ابتدا به منظور تشکیل دوغاب، به مقدار مورد نیاز از پلی وینیلیدن فلوراید وزن شده و سپس به همراه مقدار کافی از حلال N – متیل پیرولیدینون در یک بشر به صورت جداگانه عملیات حل‌سازی انجام گرفت. سپس مقادیر مورد نیاز از ماده کاتدی (ماده فعال) و کربن سیاه در یک بشر قرار داده شده و محلول حاوی پلی وینیلیدن فلوراید به آن اضافه شد. دوغاب حاصل به مدت زمان ۳ ساعت بر روی همزن مغناطیسی قرار داده شد و سپس با استفاده از فیلم‌کش دکتر بلید مجهز به پمپ خلأ و سیستم کنترل دما عملیات پوشش‌دهی دوغاب بر روی فویل آلومینیوم انجام گرفت.

بعد از انجام فرآیند پوشش‌دهی، تیغه پوشش‌دهی از دستگاه خارج و سیستم تنظیم دما با دمای ۹۰ درجه سانتی‌گراد به منظور خشک‌کردن سطحی مواد پوشش داده شده بر روی فویل آلومینیوم روشن شد. سپس فویل حاوی مواد کاتدی به آون تحت خلأ منتقل و به مدت زمان ۱۲ ساعت در دمای ۱۱۰ درجه سانتی‌گراد نگهداری شد. بعد از گذشت مدت زمان ۱۲ ساعت فویل آلومینیوم حاوی ماده کاتدی از آون خارج و به منظور افزایش چسبندگی ماده کاتدی به فویل آلومینیوم تحت فرآیند نورد قرار داده شد. سپس با استفاده از دستگاه پانچ فویل آلومینیوم حاوی ماده کاتدی به قطر مورد نیاز سوراخکاری شد.

مقادیر مربوط به وزن فویل آلومینیوم حاوی ماده کاتدی، وزن فویل آلومینیوم بدون حضور ماده کاتدی، وزن ماده کاتدی و وزن ماده فعال برای نمونه ماده کاتدی تجاری $LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$ بدون پوشش و پوشش داده شده با مقادیر ۱ ٪، ۳ ٪ و ۵ ٪ وزنی از ماده پوشش لیتیم زیرکونات (Li_2ZrO_3) در جدول ۲ قرار داده شده است. به منظور ساخت سل سکه‌ای از فلز لیتیم به عنوان آند و لیتیم هگزا فلورو فسفات[۴] به عنوان الکترولیت استفاده شد. این دو ماده به دلیل واکنش‌پذیری بالا در داخل محیط گلاوباکس[۵] نگهداری شدند. به طور کلی ساخت سل سکه‌ای نیز به دلیل واکنش‌پذیری بالای لیتیم به عنوان آند و لیتیم هگزا فلورو فسفات به عنوان الکترولیت در داخل محیط گلاوباکس انجام گرفت. ساخت سل سکه‌ای ابتدا از کلاهک آند آغاز شد. ابتدا یک دیسک جدا کننده بر روی کلاهک آند دارای واشر عایق کننده قرار گرفت و سپس فلز لیتیم به عنوان آند بر روی دیسک جدا کننده قرار داده شد. ابتدا چند قطره الکترولیت بر روی فلز لیتیم به عنوان آند منتقل شد و سپس جداکننده آند و کاتد که آغشته به الکترولیت شده است بر روی آند قرار داده شد و مجدد چند قطره الکترولیت بر روی آن منتقل شد. سپس ماده کاتدی بر روی جداکننده قرار گرفت و مجدد دیسک جدا کننده بر روی ماده کاتدی قرار داده شد و پس از قرارگیری فنر و درپوش کاتد سل سکه‌ای ساخته شد. به منظور انجام آنالیز باتری در مطالعه تحقیقاتی حاضر دستگاه آنالیز باتری مدل Neware: A211-BTS-35-1U به کار گرفته شد. این دستگاه از ۸ ورودی با ۸ برنامه مختلف آنالیز باتری تشکیل شده است و حداکثر ولتاژ و جریان اعمالی توسط این دستگاه برای سل‌های سکه‌ای به ترتیب ۵ ولت و ۱۰ میلی آمپر می‌باشد. در مطالعه تحقیقاتی حاضر، محدوده ولتاژ اعمالی به سل‌های سکه‌ای محدوده ۴/۳ – ۲/۵ ولت بوده است. سرعت تغذیه / تخلیه نمونه‌های آزمایش براساس وزن ماده فعال تعریف شده است. در مطالعه تحقیقاتی حاضر با توجه به این که نمونه ماده کاتدی مورد آزمایش نمونه ماده کاتدی تجاری $LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$ است، ظرفیت مبنا برای این ماده ۱۵۰ میلی آمپر ساعت بر گرم تعریف شد (۱C= ۱۵۰mAh/g). با در نظر گرفتن مقدار ظرفیت

[4] Lithium hexafluorophosphate – $LiPF_6$
[5] Glove box

[Downloaded from jicers.ir on 2026-10-08]

[DOR: 20.1001.1.17353351.1400.17.1.3.4]

مبنا، سرعت تغذیه / تخلیه برای نمونه‌های مورد آزمایش تعیین گردید. آزمون تغذیه / تخلیه در سرعت‌های تغذیه / تخلیه ۰,۰۵C به تعداد ۱ سیکل کاری، ۰,۱ C به تعداد ۵ سیکل کاری و ۰,۲ C به تعداد ۵ سیکل کاری کامل تغذیه / تخلیه و همچنین آزمون سیکل‌پذیری با سرعت‌های تغذیه / تخلیه ۰,۱ C به تعداد ۱ سیکل کاری و ۱ C به تعداد ۴۰ سیکل کاری کامل تغذیه / تخلیه به انجام رسید.

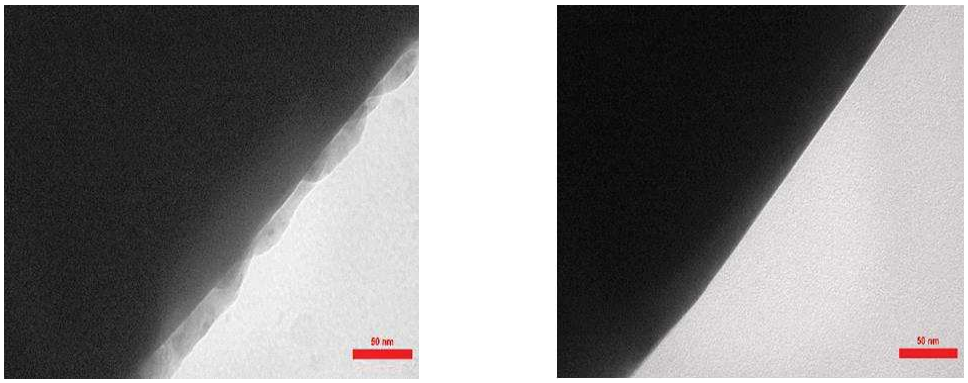
جدول ۲–مقادیر مربوط به وزن فویل آلومینیوم حاوی ماده کاتدی، وزن فویل آلومینیوم بدون حضور ماده کاتدی، وزن ماده کاتدی و وزن ماده فعال برای نمونه ماده کاتدی تجاری $LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$ بدون پوشش و پوشش داده شده با مقادیر ۱ ٪، ۳ ٪ و ۵ ٪ وزنی از ماده پوشش لیتیم زیرکونات (Li_2ZrO_3) به منظور انجام آنالیزهای تغذیه / تخلیه و آنالیز سیکل‌پذیری.

نمونه‌های آزمایش	وزن فویل آلومینیوم حاوی ماده کاتدی (گرم)	وزن فویل آلومینیوم بدون حضور ماده کاتدی (گرم)	وزن ماده کاتدی (گرم)	وزن ماده فعال (گرم)
نمونه ماده کاتدی بدون پوشش (تغذیه / تخلیه)	۰/۰۱۴۳	۰/۰۰۸۹	۰/۰۰۵۴	۰/۰۰۴۳۲
نمونه ماده کاتدی بدون پوشش (سیکل‌پذیری)	۰/۰۱۴۷	۰/۰۰۸۹	۰/۰۰۵۸	۰/۰۰۴۶۴
نمونه ماده کاتدی با ۱ ٪ وزنی ماده پوشش (تغذیه / تخلیه)	۰/۰۱۳۵	۰/۰۰۸۳	۰/۰۰۵۲	۰/۰۰۴۱۶
نمونه ماده کاتدی با ۱ ٪ وزنی ماده پوشش (سیکل پذیری)	۰/۰۱۳۳	۰/۰۰۸۳	۰/۰۰۵	۰/۰۰۴
نمونه ماده کاتدی با ۳ ٪ وزنی ماده پوشش (تغذیه / تخلیه)	۰/۰۱۳۲	۰/۰۰۶۴	۰/۰۰۶۸	۰/۰۰۵۴۴
نمونه ماده کاتدی با ۳ ٪ وزنی ماده پوشش (سیکل پذیری)	۰/۰۱۴۹	۰/۰۰۶۴	۰/۰۰۸۵	۰/۰۰۶۸
نمونه ماده کاتدی با ۵ ٪ وزنی ماده پوشش (تغذیه / تخلیه)	۰/۰۱۶۷	۰/۰۰۷۹	۰/۰۰۸۸	۰/۰۰۷۰۴
نمونه ماده کاتدی با ۵ ٪ وزنی ماده پوشش (سیکل‌پذیری)	۰/۰۱۷۵	۰/۰۰۷۹	۰/۰۰۹۶	۰/۰۰۷۶۸

۳–نتایج و بحث

۳–۱–بررسی تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری

به منظور بررسی دقیق نمونه پوشش داده شده، در شکل ۱ تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری مربوط به ماده کاتدی $LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$ بدون پوشش و پوشش داده شده با ۱٪ وزنی از ماده پوشش لیتیم زیرکونات نشان داده شده است. ذرات ماده کاتدی بدون پوشش (شکل ۱– الف) دارای لبه‌ای صاف و بدون حضور هیچ گونه ناهمگنی بر روی سطح می‌باشند. لایه پوشش ایجاد شده بر روی سطح ذره ماده کاتدی پوشش داده شده با ۱٪ وزنی از لیتیم زیرکونات (شکل ۱– ب) به صورت پیوسته و نسبتاً یکنواخت به ضخامت تقریبی ۱۵ تا ۲۰ نانومتر به خوبی قابل مشاهده است.



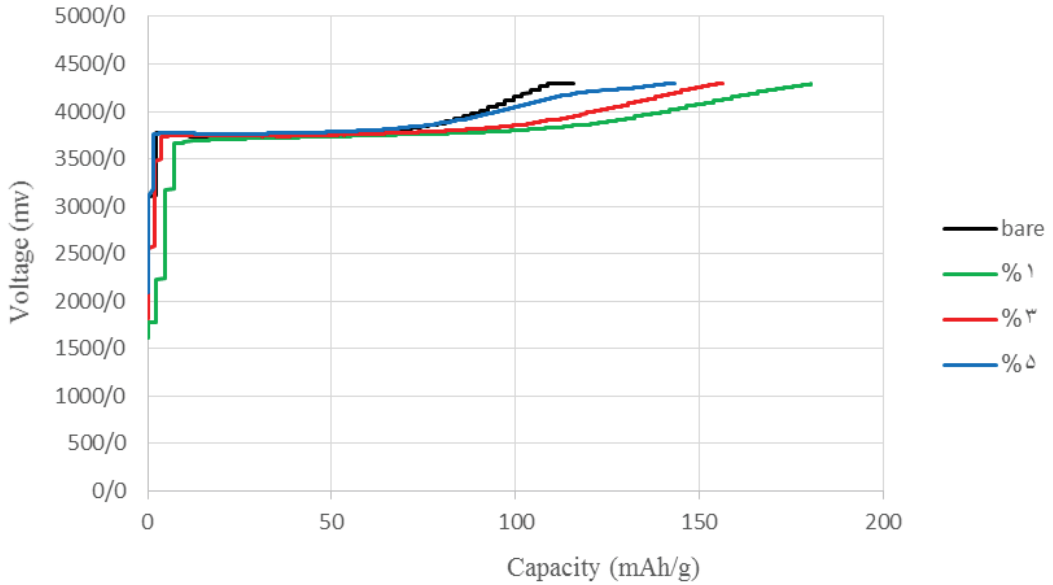
شکل ۱– تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری در مقیاس ۵۰ نانومتر (الف) نمونه ماده کاتدی بدون پوشش و (ب) نمونه ماده کاتدی پوشش داده شده با ۱٪ وزنی ماده پوشش.

[Downloaded from jicers.ir on 2026-10-08]
[DOR: 20.1001.1.17353351.1400.17.1.3.4]

۳-۲- بررسی نتایج حاصل از آزمون تغذیه / تخلیه

۳-۲-۱- بررسی عملکرد الکتروشیمیایی نمونه‌های مورد آزمایش با سرعت تغذیه/تخلیه ۰,۰۵ C

در شکل ۲ نمودار ولتاژ بر حسب ظرفیت برای نمونه ماده کاتدی تجاری $LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$ بدون پوشش و پوشش داده شده با ۱ ٪ وزنی، ۳ ٪ وزنی و ۵ ٪ وزنی از ماده پوشش لیتیم زیرکونات (Li_2ZrO_3) با سرعت تغذیهC ۰,۰۵ نشان داده شده است.



شکل ۲- نمودار ولتاژ بر حسب ظرفیت در فرآیند تغذیه نمونه ماده کاتدی $LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$ بدون پوشش و پوشش داده شده با ۱٪ وزنی، ۳ ٪ وزنی و ۵ ٪ وزنی از ماده پوشش لیتیم زیرکونات با سرعت شارژ C ۰,۰۵.

در طی اولین سیکل کاری باتری (تغذیه / تخلیه) دو فیلم غیرفعال چندجزئی (آلی و غیر آلی) چند لایه در هر الکترود که به عنوان فصل مشترک الکترولیت جامد (SEI)[6] یا فصل مشترک کاتد – الکترولیت (CEI)[7] شناخته شده است، تشکیل می‌شوند. این دو فیلم در جلوگیری کردن از الکترولیت برای واکنش‌های بیشتر با الکترودها دارای اهمیت می‌باشند. در طی سیکل کاری، یون های لیتیم از میان الکترولیت هادی یونی به صورت رفت و برگشت بین ساختارهای کریستالی لایه‌ای ماده کاتدی $LiCoO_2$ و گرافیت حرکت می‌کنند و از میان فیلم‌های سطحی غیرفعال عبور می‌کنند. سپس با یک واکنش الکتروشیمیایی معکوس که توسط انتقال الکترون در داخل و خارج از باتری همانطور که در واکنش‌های شیمیایی زیر نشان داده شده است، همراه می‌شوند [۱۱]:

$LiCo^{III}O_2 \rightleftarrows Li_{1-x}Co^{IV}O_2 + xLi^{+1} + xe^{-1}$	$0<X<0.5$	$E^0=3.9$ V	معادله ۳-۱
$6C + xLi^{+1} + xe^{-1} \rightleftarrows Li_xC_6$	$X=1$	$E^0=0.2$ V	معادله ۳-۲
$6C + LiCo^{III}O_2 \rightleftarrows Li_xC_6 + Li_{1-x}Co^{IV}O_2$		$E^0=3.7$ V	معادله ۳-۳

پتانسیل E به عنوان تابعی از اکتیویته یون‌های لیتیم a_{Li+} بر طبق معادله نرنست تغییر می‌کند [۱۲]:

$$E = E^0 - RT/nF \ln a_{Li+}$$ معادله ۳-۴

در معادله ۳-۴ منظور از E پتانسیل سل در شرایط غیر استاندارد، E^0 پتانسیل سل در شرایط استاندارد، R ثابت جهانی گازها ۸/۳۱۴ $Jmol^{-1}K^{-1}$، T دمای مطلق ، n تعداد الکترون‌های انتقالی در واکنش، F ثابت فارادی (۹۶۵۰۰C/mol) و a_{Li^+} اکتیویته یون لیتیم می‌باشد. با توجه به این که مقدار a_{Li^+} عددی بین ۰ و ۱ می‌باشد، در نتیجه هر چه به عدد ۱ نزدیک‌تر باشد مقدار پتانسیل E به مقدار پتانسیل استاندارد E^0 نزدیک می‌شود. با توجه به رابطه تغییر انرژی آزاد گیبس و پتانسیل E، هرچه مقدار E بیشتر

[6] Solid electrolyte interface
[7] Cathode-electrolyte interface

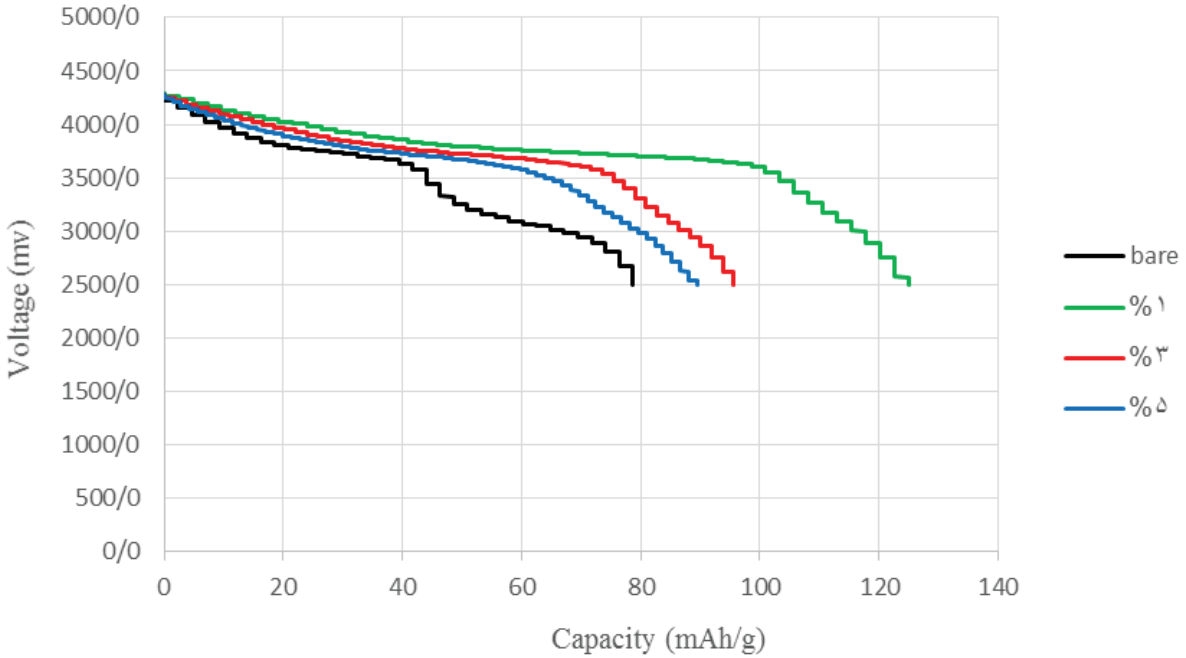
[Downloaded from jicers.ir on 2026-10-08]
[DOR: 20.1001.1.17353351.1400.17.1.3.4]

باشد، مقدار انرژی آزاد گیبس منفی‌تر شده و در نتیجه واکنش مربوط به فرآیند کار باتری با پایداری بیش‌تر و صرف انرژی کم تری انجام می‌گیرد. موانع موجود در مسیر عبور یون‌های لیتیم که با گذشت چندین سیکل کاری ایجاد می‌شوند عامل اصلی در کاهش مقدار پتانسیل E می‌باشند. همچنین هرچه این موانع در مسیر عبور یون‌های لیتیم بیش‌تر باشد، مقدار a_{Li^+} کاهش پیدا می‌کند و این باعث می‌شود تا به مرور زمان انجام سیکل کاری باتری با صرف انرژی بیش‌تری صورت گیرد. لازم به ذکر است روش پوشش‌دهی کاتد به عنوان یک روش کارآمد به منظور جلوگیری از کاهش مقدار a_{Li^+} و همینطور کاهش مقدار پتانسیل E در این مطالعه تحقیقاتی مورد بررسی قرار گرفته است.

نمونه‌ی ماده کاتدی تجاری $LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$ بدون پوشش و پوشش داده شده با ۱ ٪ وزنی، ۳ ٪ وزنی و ۵ ٪ وزنی از ماده پوشش لیتیم زیرکونات در شروع فرآیند سیکل کاری باتری با کمترین سرعت ممکن در شرایط آزمایشگاهی تحت عملیات تغذیه قرار گرفتند. مقادیر مربوط به ظرفیت تغذیه نمونه با سرعت شارژ ۰,۰۵ C در جدول ۳ قرار داده شده است. مقادیر مربوط به ظرفیت نمونه‌های مورد آزمایش با توجه به این که داده‌های دریافت شده از دستگاه آنالیز باتری به صورت اختلاف پتانسیل با واحد میلی ولت بر حسب ظرفیت با واحد میلی آمپر ساعت می‌باشد، از تقسیم حداکثر ظرفیت بر وزن ماده فعال محاسبه شده است. با توجه به شکل ۳ و جدول ۳، نمونه‌های پوشش داده شده با ۱ ٪ وزنی، ۳ ٪ وزنی و ۵ ٪ وزنی از ماده پوشش لیتیم زیرکونات دارای ظرفیت بیشتری نسبت به نمونه بدون پوشش می‌باشند و در بین تمامی نمونه‌ها، نمونه بدون پوشش ظرفیت کم تری را دریافت کرده است.

جدول ۳- مقادیر مربوط به ظرفیت تغذیه برای نمونه ماده کاتدی $LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$ بدون پوشش و پوشش داده شده با ۱٪ وزنی ، ۳ ٪ وزنی و ۵ ٪ وزنی از ماده پوشش لیتیم زیرکونات با سرعت تغذیه ۰,۰۵.C

نمونه آزمایش	ظرفیت تغذیه ($mAh.g^{-1}$)	سرعت تغذیه
$LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$ – Bare	۱۱۵/۷۴	0.05 C
$LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$ – 1%Wt	۱۸۰/۲۸	0.05 C
$LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$ – 3%Wt	۱۵۶/۲۵	0.05 C
$LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$ – 5 %Wt	۱۴۳/۴۶	0.05C



شکل ۳- نمودار ولتاژ بر حسب ظرفیت در فرآیند تخلیه نمونه ماده کاتدی $LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$ بدون پوشش و پوشش داده شده با ۱٪ وزنی ، ۳ ٪ وزنی و ۵ ٪ وزنی از ماده پوشش لیتیم زیرکونات با سرعت تخلیه C ۰,۰۵

[Downloaded from jicers.ir on 2026-10-08]

[DOR: 20.1001.1.17353351.1400.17.1.3.4]

علت این کاهش ظرفیت تشکیل لایه غیرفعال فصل مشترک الکترولیت جامد یا فصل مشترک کاتد – الکترولیت می‌باشد. به دلیل آن که این لایه در تماس مستقیم با نمونه بدون پوشش قرار می‌گیرد و از طرفی غیرفعال می‌باشد می‌تواند به عنوان یک مانع عبور یون‌های لیتیم را با صرف انرژی بیشتری همراه کند. اما در نمونه‌های پوشش داده شده با ۱ ٪ وزنی ، ۳ ٪ وزنی و ۵ ٪ وزنی از ماده پوشش لیتیم زیرکونات، ماده پوشش به عنوان یک واسط بین ماده کاتدی و الکترولیت قرار می‌گیرد و تشکیل این لایه‌های غیرفعال را با تاخیر مواجه می‌کند.

با توجه به شکل ۳، اگر ولتاژ مصرفی به عنوان انرژی مورد نیاز برای خروج یون لیتیم از ساختار کاتد و وارد شدن آن به ساختار آند در طی مرحله تغذیه در نظر گرفته شود، با توجه به این که منحنی مربوط به نمونه ماده کاتدی تجاری $LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$ بدون پوشش در بالای منحنی‌های مربوط به نمونه‌های پوشش داده شده با درصد وزنی‌های مختلف از ماده پوشش لیتیم زیرکونات قرار گرفته است و همچنین با توجه به این که لایه غیرفعال فصل مشترک الکترولیت جامد یا فصل مشترک کاتد – الکترولیت در تماس مستقیم با سطح نمونه ماده کاتدی تجاری $LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$ بدون پوشش قرار گرفته است می‌توان نتیجه گرفت بخشی از انرژی مصرفی که باید به منظور عبور یون‌های لیتیم از ساختار کاتد به ساختار آند مورد استفاده قرار گیرد صرف عبور یون‌های لیتیم از این لایه‌های غیرفعال شده است.

علاوه بر این، با توجه به این که لایه پوشش لیتیم زیرکونات خود هادی یونی می‌باشد و یک مسیر جدید را برای نفوذ یون لیتیم ایجاد کرده است در نتیجه برای خروج یون لیتیم از ساختار کاتد نیاز به انرژی کمتری می‌باشد و همچنین مطابق با شکل ۳ در یک مقدار ظرفیت ثابت ولتاژ مورد نیاز برای رسیدن به آن ظرفیت مشخص در نمونه ماده کاتدی تجاری $LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$ بدون پوشش نسبت به نمونه‌های پوشش داده شده بیشتر می‌باشد. این کاهش میزان ولتاژ مصرفی در تمامی نمونه‌های پوشش داده شده نسبت به نمونه بدون پوشش وجود دارد اما همانطور که طبق نمودار مشخص می‌باشد، با افزایش درصد وزنی ماده پوشش لیتیم زیرکونات این مقدار ولتاژ مصرفی مورد نیاز برای رسیدن به یک مقدار ظرفیت مشخص افزایش پیدا می‌کند به طوری که برای رسیدن به یک مقدار ظرفیت ثابت، نمونه ماده کاتدی تجاری $LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$ پوشش داده شده با ۱ ٪ وزنی از ماده پوشش ولتاژ کمتری را نسبت به نمونه با ۳ ٪ وزنی از ماده پوشش لیتیم زیرکونات نیاز دارد و همچنین در همان ظرفیت ثابت نمونه با ۳ ٪ وزنی از ماده پوشش لیتیم زیرکونات ولتاژ کمتری را نسبت به نمونه با ۵ ٪ وزنی از ماده پوشش لیتیم زیرکونات نیاز دارد و کلیه نمونه‌های پوشش داده شده برای رسیدن به یک ظرفیت ثابت ولتاژ کمتری را نسبت به نمونه بدون پوشش نیاز دارند.

افزایش مقدار ولتاژ مصرفی مورد نیاز برای رسیدن به یک ظرفیت ثابت با افزایش درصد وزنی ماده پوشش لیتیم زیرکونات به این علت می‌باشد که حضور مقدار بیش از اندازه از ماده پوشش لیتیم زیرکونات مقاومت انتقال بار را به دلیل اثر ممانعت کننده آن برای انتقال الکترون بین ذرات افزایش خواهد داد. این افزایش مقاومت انتقال بار برای عملکرد الکتروشیمیایی سل‌ها مناسب نمی باشد [۱۳]. بنابراین مطابق با نمودار شکل ۳ می‌توان گفت مقدار بهینه از ماده پوشش لیتیم زیرکونات مقدار ۱ ٪ وزنی می‌باشد که یک نقش مهم در کاهش مقاومت انتقال بار و تسریع مهاجرت یون لیتیم بازی می‌کند [۱۴].

در شکل ۳ نمودار ولتاژ بر حسب ظرفیت در فرآیند تخلیه برای نمونه ماده کاتدی تجاری $LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$ بدون پوشش و پوشش داده شده با ۱ ٪ وزنی ، ۳ ٪ وزنی و ۵ ٪ وزنی از ماده پوشش لیتیم زیرکونات با سرعت تخلیه C ۰,۰۵ نشان داده شده است.

به طور کلی نمونه‌ی ماده کاتدی تجاری $LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$ پوشش داده شده با مقادیر مختلف از ماده پوشش لیتیم زیرکونات یک منحنی با وضعیت ثابت طولانی‌تر و با سطح ولتاژ تغذیه پایین‌تر و همچنین یک منحنی با وضعیت ثابت طولانی‌تر و با سطح ولتاژ تخلیه بالاتر را در مقایسه با نمونه ماده کاتدی تجاری $LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$ بدون پوشش نشان می‌دهد[۸] و این یعنی ماده پوشش لیتیم زیرکونات می‌تواند به طور موثری میزان دوقطبی شدن و مقاومت داخلی را تا حد قابل توجهی کاهش دهد [۱۳].

با توجه به شکل ۳، نمونه ماده کاتدی تجاری $LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$ پوشش داده شده با مقادیر ۱ ٪ وزنی، ۳ ٪ وزنی و ۵ ٪ وزنی

[۸] منظور از وضعیت ثابت در منحنی‌های تغذیه موقعیتی در منحنی ولتاژ بر حسب ظرفیت می‌باشد که باتری بیشترین ظرفیت را دریافت می‌کند. همچنین منظور از وضعیت ثابت در منحنی‌های تخلیه موقعیتی در منحنی ولتاژ بر حسب ظرفیت می‌باشد که باتری بیشترین ظرفیت را تحویل می‌دهد.

[Downloaded from jicers.ir on 2026-10-08]

[DOR: 20.1001.1.17353351.1400.17.1.3.4]

از ماده پوشش لیتیم زیرکونات ظرفیت بیشتری را نسبت به نمونه ماده کاتدی تجاری $LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$ بدون پوشش تحویل داده‌اند و نمونه ماده کاتدی تجاری $LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$ با ۱ ٪ وزنی از ماده پوشش لیتیم زیرکونات بیشترین ظرفیت را در مقایسه با دیگر نمونه‌ها تحویل داده است. همچنین مطابق با جدول ۴، نمونه ماده کاتدی $LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$ پوشش داده شده با ۱ ٪ وزنی از ماده پوشش لیتیم زیرکونات دارای بالاترین مقدار بازدهی جریان در بین نمونه‌های مورد آزمایش می‌باشد. علاوه بر این، به این دلیل که افزایش درصد وزنی ماده پوشش لیتیم زیرکونات موجب افزایش مقاومت انتقال بار به دلیل اثر ممانعت کننده آن برای انتقال الکترون می‌شود، بازدهی جریان برای نمونه ماده کاتدی تجاری $LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$ پوشش داده شده با مقادیر ۳ ٪ وزنی و ۵ ٪ وزنی از ماده پوشش لیتیم زیرکونات به دلیل اثر ممانعت کننده ماده پوشش دارای مقادیر کمتری نسبت به نمونه بدون پوشش می‌باشد.

به عنوان یک نتیجه کلی می‌توان گفت، به دلیل افزایش مقاومت انتقال بار در اثر افزایش درصد وزنی ماده پوشش لیتیم زیرکونات، ماده کاتدی تجاری $LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$ با ۱ ٪ وزنی از ماده پوشش لیتیم زیرکونات دارای ظرفیت و بازدهی جریان بیشتری نسبت به نمونه ماده کاتدی با ۳ ٪ وزنی و ۵ ٪ وزنی ماده پوشش می‌باشد و همچنین نمونه با ۳ ٪ وزنی از ماده پوشش لیتیم زیرکونات نیز دارای ظرفیت بیشتر اما بازدهی جریان کمتر در مقایسه با نمونه با ۵ ٪ وزنی ماده پوشش لیتیم زیرکونات می‌باشد. علت به دست آمدن سطح پایینی از بازدهی جریان در نمونه ماده کاتدی با ۳ ٪ وزنی از ماده پوشش لیتیم زیرکونات نسبت به نمونه ماده کاتدی با ۵ ٪ وزنی از ماده پوشش لیتیم زیرکونات را می‌توان اینگونه بیان کرد:

افزایش درصد وزنی ماده پوشش لیتیم زیرکونات باعث افزایش مقاومت انتقال بار می‌گردد چرا که وقتی لایه پوشش ضخیم‌تر می‌شود علاوه بر این که احتمال تماس مستقیم بین سطح ماده کاتدی و الکترولیت کاهش بیشتری پیدا می‌کند، ماده پوشش نیز خود به عنوان یک مانع در برابر یون لیتیم عمل می‌کند و ظرفیت برگشت‌پذیر را کاهش می‌دهد. اما چون ماده پوشش لیتیم زیرکونات خود یک هادی یونی می‌باشد و از طرفی در نمونه ماده کاتدی با ۵ ٪ وزنی ماده پوشش احتمال تماس مستقیم بین ماده کاتدی و الکترولیت کاهش بیشتری نسبت به نمونه با ۳ ٪ وزنی ماده پوشش پیدا کرده است، ظرفیت به میزان بیشتری در نمونه با ۵ ٪ وزنی ماده پوشش نسبت به نمونه با ۳ ٪ وزنی ماده پوشش حفظ شده است.

جدول ۴- مقادیر مربوط به ظرفیت تخلیه و بازدهی جریان برای نمونه ماده کاتدی $LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$ بدون پوشش و پوشش داده شده با ۱ ٪ وزنی ، ۳ ٪ وزنی و ۵ ٪ وزنی از ماده پوشش لیتیم زیرکونات با سرعت تخلیه ۰,۰۵.C

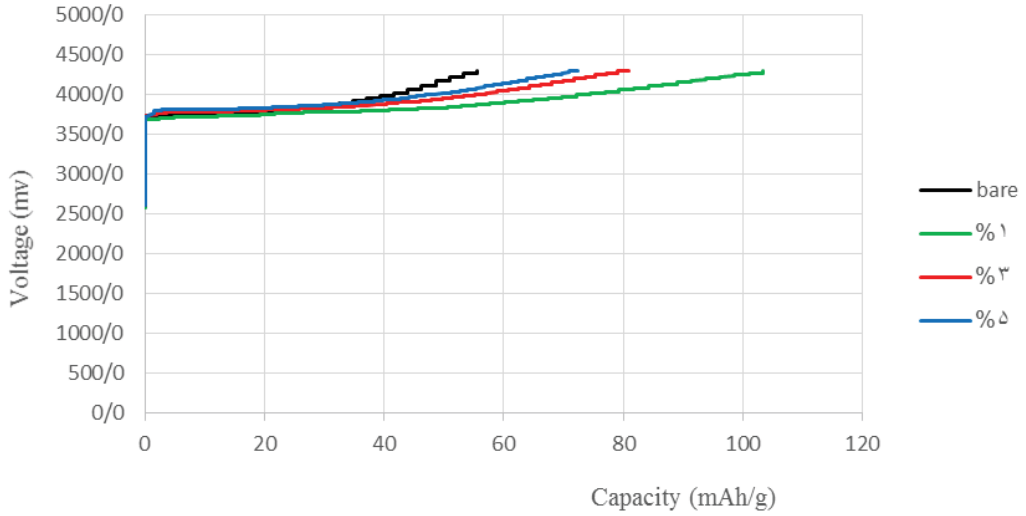
نمونه آزمایش	ظرفیت تخلیه ($mAh.g^{-1}$)	سرعت تخلیه	بازده جریان $\%CE = \frac{C_{Disharge}}{C_{Charge}} \times 100$
$LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$ – Bare	۷۸/۷	0.05 C	٪ ۶۷/۹۹
$LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$ – 1%Wt	۱۲۵	0.05 C	٪ ۶۹/۳۳
$LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$ – 3%Wt	۹۵/۵۸	0.05 C	٪ ۶۱/۱۷
$LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$ – 5 %Wt	۸۹/۴۸	0.05 C	٪ ۶۲/۳۷

۳-۲-۲- بررسی عملکرد الکتروشیمیایی نمونه‌های مورد آزمایش با سرعت تغذیه/تخلیه ۰,۱ C

در شکل ۴ نمودار ولتاژ بر حسب ظرفیت در فرآیند تغذیه برای نمونه ماده کاتدی تجاری $LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$ بدون پوشش و پوشش داده شده با ۱ ٪ وزنی ، ۳ ٪ وزنی و ۵ ٪ وزنی از ماده پوشش لیتیم زیرکونات با سرعت تغذیه ۰,۱ C نشان داده شده است.

[Downloaded from jicers.ir on 2026-10-08]

[DOR: 20.1001.1.17353351.1400.17.1.3.4]



شکل ۴- نمودار ولتاژ بر حسب ظرفیت در فرآیند تغذیه نمونه ماده کاتدی $LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$ بدون پوشش و پوشش داده شده با ۱ ٪ وزنی ، ۳ ٪ وزنی و ۵ ٪ وزنی از ماده پوشش لیتیم زیرکونات با سرعت تغذیه C ۰,۱.

مقادیر مربوط به ظرفیت تغذیه با سرعت تغذیه C ۰,۱ برای نمونه ماده کاتدی تجاری $LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$ بدون پوشش و پوشش داده شده با ۱ ٪ وزنی ، ۳ ٪ وزنی و ۵ ٪ وزنی از ماده پوشش لیتیم زیرکونات در جدول ۵ قرار داده شده است.

به طور کلی با افزایش سرعت شارژ / دشارژ مقدار ظرفیت کاهش پیدا می‌کند [۱۴]. مطابق با شکل ۴ و جدول ۵، به طور کلی مقادیر ظرفیت به دست آمده برای نمونه‌های مورد آزمایش کاهش پیدا کرده است و این میزان کاهش ظرفیت برای نمونه ماده کاتدی تجاری $LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$ بدون پوشش نسبت به سایر نمونه‌ها بیشتر بوده است. با توجه به این که در این مرحله از بررسی عملکرد الکتروشیمیایی نمونه‌های مورد آزمایش سرعت فرآیند تغذیه نسبت به مرحله قبل دو برابر شده است و همچنین با توجه به این که لایه‌های غیرفعال فصل مشترک الکترولیت جامد یا فصل مشترک کاتد – الکترولیت در تمامی نمونه‌های مورد آزمایش تشکیل شده‌اند، در نمونه ماده کاتدی تجاری $LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$ بدون پوشش با توجه به تماس مستقیم این لایه‌های غیرفعال با الکترودها، یون‌های لیتیم در طی فرآیند تغذیه باید از این لایه‌های غیر فعال عبور کنند. با توجه به این که میزان جریان تغذیه نسبت به مرحله قبل دو برابر شده است در نتیجه میزان زمان لازم برای انجام فرآیند تغذیه در بازه ولتاژ ۴/۳-۲/۵ ولت نصف شده است. با توجه به کاهش زمان تغذیه در این مرحله و همچنین تماس مستقیم لایه‌های غیرفعال فصل مشترک الکترولیت جامد یا کاتد – الکترولیت با الکترودها، یون‌های لیتیم فرصت لازم برای عبور از میان الکترودها و همچنین الکترولیت را پیدا نمی‌کنند و به همین علت میزان ظرفیت در نمونه ماده کاتدی تجاری $LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$ بدون پوشش کاهش بیشتری نسبت به دیگر نمونه‌های مورد آزمایش پیدا کرده است.

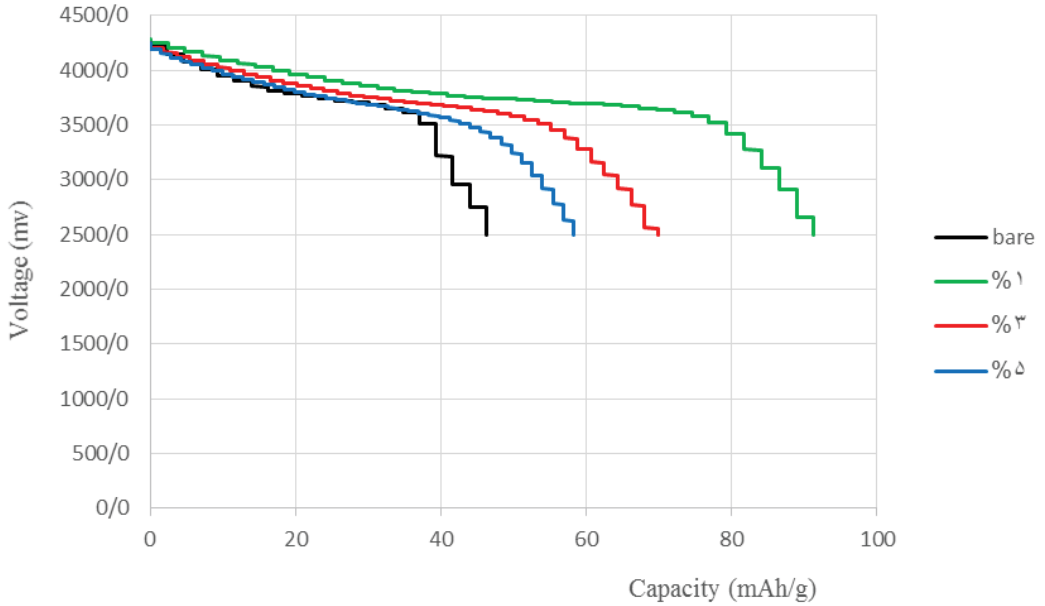
جدول ۵- مقادیر مربوط به ظرفیت تغذیه برای نمونه ماده کاتدی $LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$ بدون پوشش و پوشش داده شده با ۱ ٪ وزنی ، ۳ ٪ وزنی و ۵ ٪ وزنی از ماده پوشش لیتیم زیرکونات با سرعت تغذیه ۰,۱C

نمونه آزمایش	ظرفیت تغذیه ($mAh.g^{-1}$)	سرعت تغذیه
$LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$ – Bare	۵۵/۵۵	0.1C
$LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$ – 1%Wt	۱۰۳/۳۶	0.1C
$LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$ – 3%Wt	۸۰/۸۸	0.1C
$LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$ – 5 %Wt	۷۲/۴۴	0.1C

در شکل ۵ نمودار ولتاژ بر حسب ظرفیت در فرآیند تخلیه برای نمونه ماده کاتدی تجاری $LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$ بدون پوشش و پوشش داده شده با ۱ ٪ وزنی ، ۳ ٪ وزنی و ۵ ٪ وزنی از ماده پوشش لیتیم زیرکونات با سرعت تخلیه C ۰,۱ نشان داده شده است.

[Downloaded from jicers.ir on 2026-10-08]

[DOR: 20.1001.1.17353351.1400.17.1.3.4]



شکل ۵- نمودار ولتاژ بر حسب ظرفیت در فرآیند تخلیه نمونه ماده کاتدی $LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$ بدون پوشش و پوشش داده شده با ۱ ٪ وزنی ، ۳ ٪ وزنی و ۵ ٪ وزنی از ماده پوشش لیتیم زیرکونات با سرعت تخلیهC ۰,۱.

مقادیر مربوط به ظرفیت تخلیه با سرعت تخلیه C ۰,۱ برای نمونه ماده کاتدی تجاری $LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$ بدون پوشش و پوشش داده شده با ۱ ٪ وزنی، ۳ ٪ وزنی و ۵ ٪ وزنی از ماده پوشش لیتیم زیرکونات در جدول ۶ قرار داده شده است.

جدول ۶- مقادیر مربوط به ظرفیت تخلیه و بازدهی جریان برای نمونه ماده کاتدی $LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$ بدون پوشش و پوشش داده شده با ۱ ٪ وزنی، ۳ ٪ وزنی و ۵ ٪ وزنی از ماده پوشش لیتیم زیرکونات با سرعت تخلیه ۰,۱.C

نمونه آزمایش	ظرفیت تخلیه($mAh.g^{-1}$)	سرعت تخلیه	بازده جریان $\%CE = \frac{C_{Disharge}}{C_{Charge}} \times 100$
$LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$ – Bare	۴۶/۲۹	0.1C	٪ ۸۳/۳۳
$LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$ – 1%Wt	۹۱/۳۴	0.1C	٪ ۸۸/۳۷
$LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$ – 3%Wt	۶۹/۸۵	0.1C	٪ ۸۶/۳۶
$LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$ – 5 %Wt	۵۸/۲۳	0.1C	٪ ۸۰/۳۸

با توجه به این که سرعت فرآیند تخلیه در این مرحله دو برابر شده است و زمان لازم برای فرآیند تخلیه نصف شده است و یون های لیتیم در مقادیر درصد وزنی بالا از پوشش لیتیم زیرکونات فرصت لازم برای عبور از میان الکترودها و الکترولیت پیدا نمی‌کنند، بازدهی جریان برای نمونه ماده کاتدی تجاری $LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$ پوشش داده شده با ۵ ٪ وزنی از ماده پوشش لیتیم زیرکونات به دلیل اثر ممانعت کننده ماده پوشش دارای مقدار کمتری نسبت به نمونه بدون پوشش می‌باشد. زیرا در نمونه پوشش داده شده با ۵ ٪ وزنی از ماده پوشش لیتیم زیرکونات در مقایسه با نمونه ماده کاتدی بدون پوشش، موانع علاوه بر فیلم‌های غیرفعال فصل مشترک الکترولیت جامد و فصل مشترک کاتد – الکترولیت، حضور درصد وزنی بالاتر از مقدار بهینه از ماده پوشش می‌باشد و این حضور درصد وزنی بالاتر از مقدار بهینه از ماده پوشش به عنوان یک مانع می‌تواند عبور یون های لیتیم را با تاخیر مواجه کند.

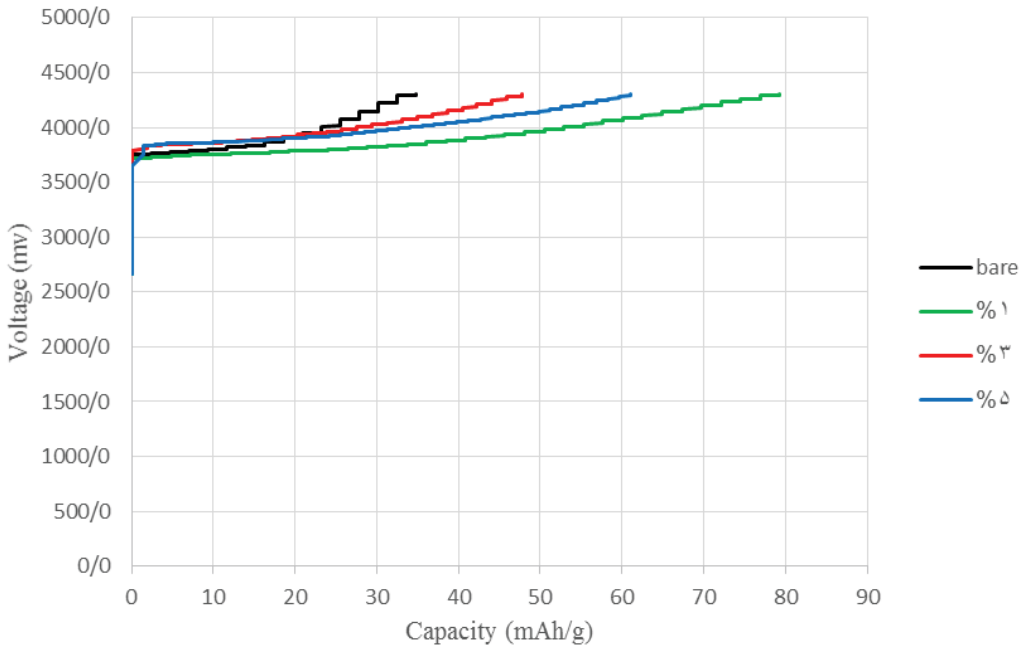
چنانچه سرعت تغذیه / تخلیه در کل فرآیند تغذیه / تخلیه مقدار ثابتی باشد، افزایش درصد وزنی ماده پوشش لیتیم زیرکونات باعث افزایش مقاومت انتقال بار می‌گردد حال چنانچه سرعت تغذیه / تخلیه تغییر پیدا کند، حضور موانع در مسیر عبور یون‌های لیتیم اهمیت بیشتری پیدا می‌کنند. چرا که این موانع عبور یون‌های لیتیم را با تاخیر مواجه می‌کنند و به همین علت بازدهی

[Downloaded from jicers.ir on 2026-10-08]
[DOR: 20.1001.1.17353351.1400.17.1.3.4]

جریان کاهش پیدا می‌کند. با توجه به این که در نمونه ماده کاتدی تجاری $LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$ با ۵ ٪ وزنی از ماده پوشش لیتیم زیرکونات ضخامت پوشش نسبت به سایر نمونه‌ها بیش‌تر می‌باشد، در نتیجه عبور یون‌های لیتیم با تاخیر بیشتری صورت می‌گیرد و با توجه به کاهش زمان تخلیه، بازدهی جریان در نمونه با ۵ ٪ وزنی از ماده پوشش نسبت به سایر نمونه‌ها در سطح پایین‌تری قرار می‌گیرد. لازم به ذکر است نمونه‌های مورد آزمایش به جز در سرعت تغذیه / تخلیه ۰,۰۵ C، در هر سرعت تغذیه / تخلیه تعداد ۵ سیکل کاری را انجام داده‌اند و سپس سرعت تغذیه / تخلیه آن‌ها افزایش پیدا کرده است. درنتیجه این نمونه‌ها بخشی از ظرفیت خود را در سیکل‌های انجام شده در یک سرعت تغذیه / تخلیه ثابت از دست داده‌اند. با توجه به شکل ۳-۵، میزان افت ظرفیت برای نمونه ماده کاتدی تجاری $LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$ بدون پوشش نسبت به دیگر نمونه‌ها بیشتر می‌باشد و تمامی نمونه‌های پوشش داده شده با لیتیم زیرکونات افت ظرفیت کم‌تری را نسبت به نمونه پوشش داده شده نشان داده‌اند و کمترین افت ظرفیت نیز مربوط به نمونه ماده کاتدی تجاری $LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$ با ۱ ٪ وزنی از ماده پوشش لیتیم زیرکونات است.

۳-۲-۳- بررسی عملکرد الکتروشیمیایی نمونه‌های مورد آزمایش با سرعت تغذیه/تخلیه ۰,۲ C

در شکل ۶ نمودار ولتاژ بر حسب ظرفیت در فرآیند تغذیه برای نمونه ماده کاتدی تجاری $LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$ بدون پوشش و پوشش داده شده با ۱ ٪ وزنی، ۳ ٪ وزنی و ۵ ٪ وزنی از ماده پوشش لیتیم زیرکونات با سرعت تغذیه ۰,۲ C نشان داده شده است.



شکل ۶- نمودار ولتاژ بر حسب ظرفیت در فرآیند تغذیه نمونه ماده کاتدی $LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$ بدون پوشش و پوشش داده شده با ۱ ٪ وزنی، ۳ ٪ وزنی و ۵ ٪ وزنی از ماده پوشش لیتیم زیرکونات با سرعت تغذیه ۰,۲ C.

مقادیر مربوط به ظرفیت تغذیه با سرعت تغذیه ۰,۲ C برای نمونه ماده کاتدی تجاری $LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$ بدون پوشش و پوشش داده شده با ۱ ٪ وزنی، ۳ ٪ وزنی و ۵ ٪ وزنی از ماده پوشش لیتیم زیرکونات در جدول ۷ قرار داده شده است.
مطابق با شکل ۶ و جدول ۷، به طور کلی مقادیر ظرفیت به دست آمده به دلیل دو برابر شدن سرعت تغذیه/ تخلیه برای نمونه های مورد آزمایش کاهش پیدا کرده است و این میزان کاهش ظرفیت برای نمونه ماده کاتدی تجاری $LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$ بدون پوشش نسبت به سایر نمونه‌ها بیش‌تر بوده است.

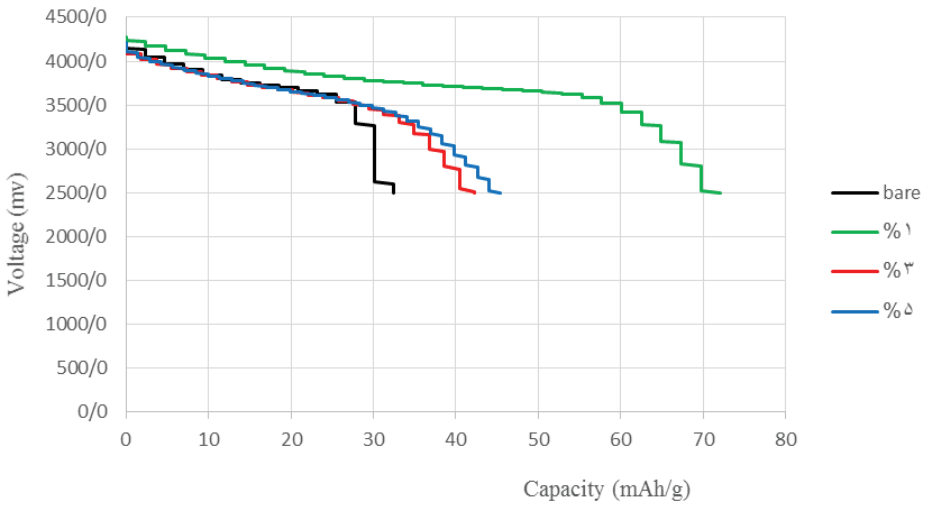
[Downloaded from jicers.ir on 2026-10-08]
[DOR: 20.1001.1.17353351.1400.17.1.3.4]

جدول ۷- مقادیر مربوط به ظرفیت تخلیه برای نمونه ماده کاتدی $LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$ بدون پوشش و پوشش داده شده با ۱ ٪ وزنی، ۳ ٪ وزنی و ۵ ٪ وزنی از ماده پوشش لیتیم زیرکونات با سرعت تخلیه ۰,۲C

نمونه آزمایش	ظرفیت تخلیه ($mAh.g^{-1}$)	سرعت تخلیه
$LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$ – Bare	۳۴/۷۲	0.2C
$LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$ – 1%Wt	۷۹/۳۲	0.2C
$LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$ – 3%Wt	۴۷/۷۹	0.2C
$LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$ – 5 %Wt	۶۱/۰۷	0.2C

با توجه به این که در این مرحله از بررسی عملکرد الکتروشیمیایی نمونه‌های مورد آزمایش سرعت فرآیند شارژ نسبت به مرحله قبل دو برابر شده است و همچنین با توجه به این که لایه‌های غیرفعال فصل مشترک الکترولیت جامد یا فصل مشترک کاتد – الکترولیت در تمامی نمونه‌های مورد آزمایش ضخیم‌تر شده‌اند، در نمونه ماده کاتدی تجاری $LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$ بدون پوشش با توجه به تماس مستقیم این لایه‌های غیرفعال با الکترودها، یون‌های لیتیم در طی فرآیند تغذیه باید از این لایه‌های غیر فعال عبور کنند. با توجه به این که میزان جریان تغذیه نسبت به مرحله قبل دو برابر شده است در نتیجه میزان زمان لازم برای انجام فرآیند شارژ در بازه ولتاژ ۴/۳-۲/۵ ولت نصف شده است. در این مرحله از بررسی عملکرد الکتروشیمیایی نمونه‌های مورد آزمایش، با توجه به این که لایه‌های غیرفعال فصل مشترک الکترولیت جامد یا فصل مشترک کاتد – الکترولیت ضخیم‌تر شده‌اند و همچنین زمان لازم برای انجام فرآیند شارژ نسبت به مرحله قبل یک دوم و نسبت به مرحله اول یک چهارم شده است، در نتیجه ظرفیت به میزان بیشتری کاهش پیدا کرده است.

علاوه بر این با توجه به شکل ۶، شیب نمودار ولتاژ بر حسب ظرفیت برای نمونه ماده کاتدی تجاری $LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$ بدون پوشش نسبت به نمونه‌های پوشش داده شده بیشتر می‌باشد و این یعنی میزان انرژی مصرفی برای انجام فرآیند تغذیه در این نمونه بر روی عبور یون‌های لیتیم از موانعی چون لایه‌های غیرفعال فصل مشترک الکترولیت جامد یا فصل مشترک کاتد – الکترولیت متمرکز شده است. لازم به ذکر است، موانع ذکر شده در تمامی نمونه‌های مورد آزمایش وجود دارند اما در نمونه‌های پوشش داده شده چون این موانع تماس مستقیم با ماده کاتدی ندارند و همچنین به دلیل این که ماده پوشش لیتیم زیرکونات هادی یونی می‌باشد، نسبت به نمونه ماده کاتدی تجاری $LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$ بدون پوشش میزان انرژی کم‌تری بر روی عبور یون‌های لیتیم از موانع موجود در مسیر متمرکز می‌گردد. در شکل ۷ نمودار ولتاژ بر حسب ظرفیت در فرآیند تخلیه برای نمونه ماده کاتدی تجاری $LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$ بدون پوشش و پوشش داده شده با ۱ ٪ وزنی، ۳ ٪ وزنی و ۵ ٪ وزنی از ماده پوشش لیتیم زیرکونات با سرعت تخلیه ۰,۲ C نشان داده شده است.



شکل ۷- نمودار ولتاژ بر حسب ظرفیت در فرآیند تخلیه نمونه ماده کاتدی $LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$ بدون پوشش و پوشش داده شده با ۱ ٪ وزنی، ۳ ٪ وزنی و ۵ ٪ وزنی از ماده پوشش لیتیم زیرکونات با سرعت تخلیه ۰,۲ C

[Downloaded from jicers.ir on 2026-10-08]

[DOR: 20.1001.1.17353351.1400.17.1.3.4]

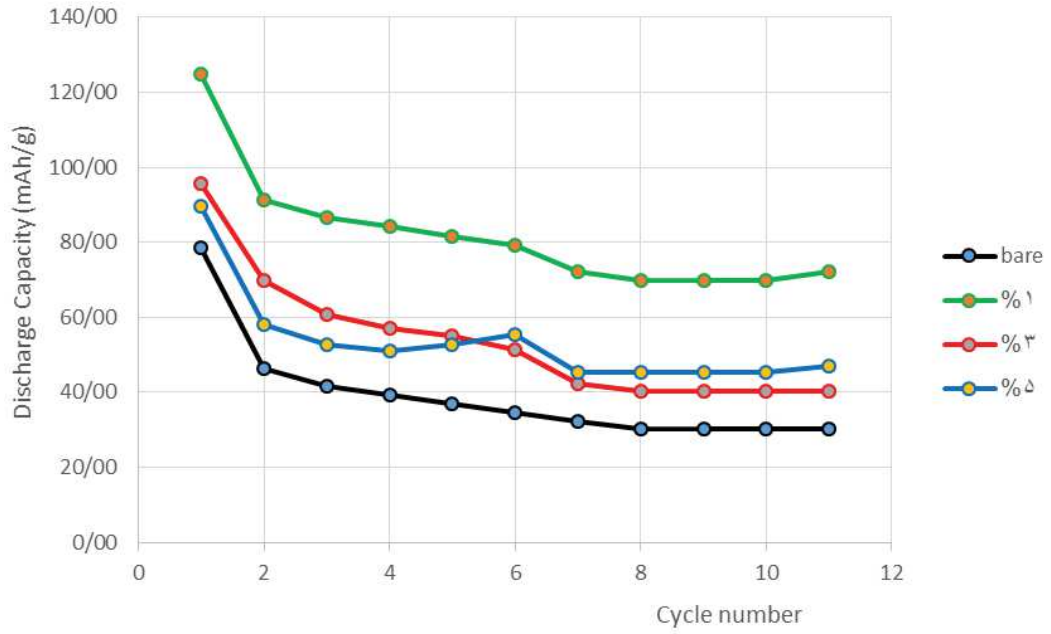
مقادیر مربوط به ظرفیت تخلیه با سرعت تخلیه ۰,۲ C برای نمونه ماده کاتدی تجاری $LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$ بدون پوشش و پوشش داده شده با ۱ ٪ وزنی، ۳ ٪ وزنی و ۵ ٪ وزنی از ماده پوشش لیتیم زیرکونات در جدول ۸ قرار داده شده است.

جدول ۸- مقادیر مربوط به ظرفیت تخلیه برای نمونه ماده کاتدی $LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$ بدون پوشش و پوشش داده شده با ۱ ٪ وزنی، ۳ ٪ وزنی و ۵ ٪ وزنی از ماده پوشش لیتیم زیرکونات با سرعت تخلیه ۰,۲.C

نمونه آزمایش	ظرفیت تخلیه ($mAhg^{-1}$)	سرعت تخلیه	بازده جریان $\%CE = \frac{C_{Dishарge}}{C_{Charge}} \times 100$
$LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$ – Bare	۳۲/۴	0.2 C	٪ ۹۳/۳۱
$LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$ – 1%Wt	۷۲/۱۱	0.2 C	٪ ۹۰/۹۱
$LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$ – 3%Wt	۴۲/۲۷	0.2 C	٪ ۸۸/۴۴
$LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$ – 5 %Wt	۴۵/۴۵	0.2 C	٪ ۷۴/۴۲

با توجه به مقادیر به دست آمده در جدول ۸ و نمودار ولتاژ بر حسب ظرفیت در شکل ۷، نمونه ماده کاتدی تجاری $LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$ بدون پوشش کمترین میزان ظرفیت را تحویل داده است و نمونه‌های پوشش داده شده با مقادیر ۱ ٪ وزنی، ۳ ٪ وزنی و ۵ ٪ وزنی از ماده پوشش لیتیم زیرکونات ظرفیت‌های بیشتری را تحویل داده‌اند. ظرفیت تخلیه نمونه ماده کاتدی بدون پوشش در مقایسه با نمونه‌های پوشش داده شده بسیار پایین می‌باشد و همچنین مطابق با نمودار ولتاژ بر حسب ظرفیت در شکل ۷، نمونه بدون پوشش دارای شیب بیشتری نسبت به نمونه‌های پوشش داده شده می‌باشد و وضعیت ثابت یعنی موقعیتی در منحنی ولتاژ بر حسب ظرفیت که باتری بیشترین ظرفیت را تحویل می‌دهد، در نمونه بدون پوشش نسبت به نمونه‌های پوشش داده شده کمتر می‌باشد. به همین علت، نمونه بدون پوشش کمترین میزان ظرفیت را تحویل داده است و ساختار ماده کاتدی در این مرحله از بررسی عملکرد الکتروشیمیایی به میزان زیادی دچار تغییر شده است و ضخامت لایه‌های غیرفعال فصل مشترک الکترولیت جامد یا فصل مشترک کاتد – الکترولیت به میزان زیادی افزایش پیدا کرده است.

در شکل ۸ نمودار ظرفیت تخلیه بر حسب تعداد سیکل کاری باتری برای نمونه ماده کاتدی تجاری $LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$ بدون پوشش و پوشش داده شده با ۱ ٪ وزنی، ۳ ٪ وزنی و ۵ ٪ وزنی از ماده پوشش لیتیم زیرکونات نشان داده شده است.



شکل ۸- نمودار ظرفیت تخلیه بر حسب تعداد سیکل کاری باتری برای نمونه ماده کاتدی $LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$ بدون پوشش و پوشش داده شده با ۱ ٪ وزنی، ۳ ٪ وزنی و ۵ ٪ وزنی از ماده پوشش.

[DOR: 20.1001.1.17353351.1400.17.1.3.4]
[Downloaded from jicers.ir on 2026-10-08]

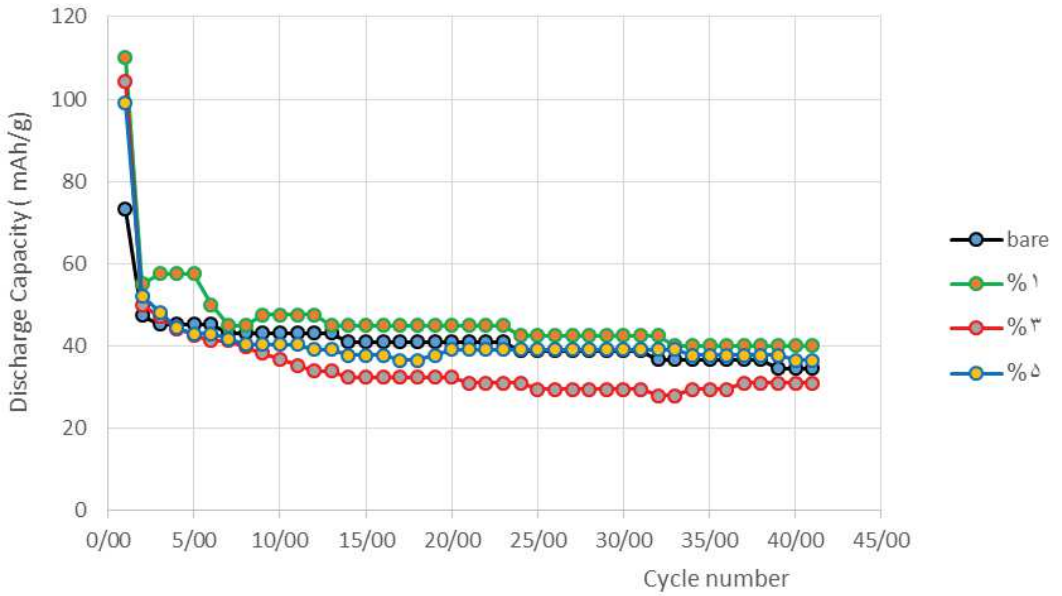
مطابق با نمودار ظرفیت تخلیه بر حسب تعداد سیکل کاری باتری در شکل ۸، بعد از انجام پنجمین سیکل کاری باتری با سرعت تغذیه / تخلیه ۰,۱ C، نمونه ماده کاتدی تجاری $LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$ پوشش داده شده با ۵ ٪ وزنی از ماده پوشش لیتیم زیرکونات ظرفیت تخلیه بالاتری را نسبت به نمونه با ۳ ٪ وزنی ماده پوشش نشان می‌دهد.

همچنین نمونه ماده کاتدی تجاری $LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$ با ۱ ٪ وزنی از ماده پوشش لیتیم زیرکونات بالاترین میزان ظرفیت تخلیه را در بین تمامی نمونه‌ها نشان می‌دهد و در نتیجه مقدار ۱ ٪ وزنی از ماده پوشش به عنوان درصد وزنی بهینه از ماده پوشش لیتیم زیرکونات انتخاب می‌گردد.

۳-۳- بررسی عملکرد الکتروشیمیایی نمونه‌های مورد آزمایش در آزمون سیکل‌پذیری

به منظور بررسی عملکرد سیکل پذیری نمونه ماده کاتدی تجاری $LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$ بدون پوشش و پوشش داده شده با ۱ ٪ وزنی، ۳ ٪ وزنی و ۵ ٪ وزنی از ماده پوشش لیتیم زیرکونات، نمونه‌های آزمایش ابتدا در سرعت تغذیه/ تخلیه ۰,۱ C به تعداد ۱ سیکل کاری و سپس در سرعت تغذیه/ تخلیه ۱ C به تعداد ۴۰ سیکل کاری تحت فرآیند تغذیه/ تخلیه قرار گرفتند.

در شکل ۹ نمودار ظرفیت تخلیه بر حسب تعداد سیکل کاری باتری برای نمونه ماده کاتدی تجاری $LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$ بدون پوشش و پوشش داده شده با ۱ ٪ وزنی، ۳ ٪ وزنی و ۵ ٪ وزنی از ماده پوشش لیتیم زیرکونات نشان داده شده است.



شکل ۹- نمودار ظرفیت تخلیه برحسب تعداد سیکل کاری برای نمونه ماده کاتدی $LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$ بدون پوشش و پوشش داده شده با ۱ ٪ وزنی، ۳ ٪ وزنی و ۵ ٪ وزنی از ماده پوشش لیتیم زیرکونات با سرعت تخلیه ۱ C.

کلیه نمونه‌های مورد آزمایش در سیکل کاری اول، با سرعت ۰,۱ C تحت عملیات تغذیه/ تخلیه قرار گرفتند و سپس سرعت تغذیه/ تخلیه به میزان ۱۰ برابر افزایش پیدا کرد و کلیه نمونه‌های مورد آزمایش به تعداد ۴۰ سیکل کاری در سرعت ۱ C تحت عملیات تغذیه/ تخلیه قرار گرفتند. مطابق با نمودار ظرفیت تخلیه بر حسب تعداد سیکل کاری در شکل ۹، نمونه ماده کاتدی تجاری $LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$ با ۱ ٪ وزنی از ماده پوشش لیتیم زیرکونات در مقایسه با نمونه ماده کاتدی بدون پوشش و نمونه های پوشش داده شده با مقادیر ۳ ٪ وزنی و ۵ ٪ وزنی از ماده پوشش لیتیم زیرکونات، ظرفیت بالایی را هم در سیکل کاری اول و هم در سیکل کاری چهلم تحویل داده است.

مقادیر مربوط به ظرفیت به دست آمده برای نمونه ماده کاتدی تجاری $LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$ بدون پوشش و پوشش داده شده با مقادیر ۱ ٪ وزنی، ۳ ٪ وزنی و ۵ ٪ وزنی از ماده پوشش لیتیم زیرکونات در سیکل کاری اول و سیکل کاری چهلم در جدول ۹ قرار داده شده است.

[Downloaded from jicers.ir on 2026-10-08]
[DOR: 20.1001.1.17353351.1400.17.1.3.4]

جدول ۹-مقادیر مربوط به ظرفیت تخلیه در سه سیکل اول، دوم و چهلم در آزمون سیکل پذیری برای نمونه ماده کاتدی $LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$ بدون پوشش و پوشش داده شده با ۱ ٪ وزنی ، ۳ ٪ وزنی و ۵ ٪ وزنی از ماده پوشش.

نمونه آزمایش	ظرفیت تغذیه ($mAh.g^{-1}$) سیکل کاری اول	ظرفیت تخلیه ($mAh.g^{-1}$) سیکل کاری دوم	ظرفیت تخلیه ($mAh.g^{-1}$) سیکل کاری چهلم	حفظ ظرفیت $\%CR = \frac{C_{40}}{C_2} \times 100$
$LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$ – Bare	۷۳/۲۷	۴۷/۴۱	۳۴/۴۸	٪ ۷۲/۷۲
$LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$ – 1%Wt	۱۱۰	۵۵	۴۰	٪ ۷۲/۷۲
$LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$ – 3%Wt	۱۰۴/۴۱	۵۰	۳۰/۸۸	٪ ۶۱/۷۶
$LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$ – 5 %Wt	۹۸/۹۵	۵۲/۰۸	۳۶/۴۵	٪ ۶۹/۹۸

مطابق با جدول ۹، میزان حفظ ظرفیت در نمونه ماده کاتدی پوشش داده شده با ۱ ٪ وزنی از ماده پوشش لیتیم زیرکونات و همچنین نمونه ماده کاتدی بدون پوشش یکسان می‌باشد اما مقدار ظرفیت در سیکل کاری اول در نمونه پوشش داده شده با ۱ ٪ وزنی ماده پوشش به میزان ۵۰/۱۲ ٪ بیشتر از نمونه ماده کاتدی بدون پوشش می‌باشد. با توجه به این که سرعت تغذیه/ تخلیه به میزان ۱۰ برابر افزایش پیدا کرده است و زمان تغذیه/ تخلیه به میزان یک دهم شده است و همچنین با توجه به این که در نمونه‌های ماده کاتدی پوشش داده شده موانع در مسیر عبور یون لیتیم علاوه بر موانع موجود در نمونه ماده کاتدی بدون پوشش حضور ماده پوشش می‌باشد، میزان حفظ ظرفیت در نمونه‌های پوشش داده شده کمتر از نمونه بدون پوشش می‌باشد. البته در رابطه با نمونه ماده کاتدی پوشش داده شده با ۱ ٪ وزنی از ماده پوشش می‌توان گفت، چون مقدار درصد وزنی ماده پوشش در این نمونه یک مقدار بهینه می‌باشد و اثر افزایش مقاومت انتقال بار در این مقدار درصد وزنی ماده پوشش قابل مشاهده نمی‌باشد، این نمونه علاوه بر تحویل ظرفیت بالا در سیکل کاری اول باتری نسبت به دیگر نمونه‌های دارای پوشش مورد آزمایش به علت دارا بودن هدایت یونی ماده پوشش حفظ ظرفیت مشابهی با نمونه ماده کاتدی بدون پوشش داشته است. نمودار ظرفیت تخلیه بر حسب تعداد سیکل کاری در شکل ۹ نشان می‌دهد اعمال ماده پوشش به مقدار ۱ ٪ وزنی بر روی ماده کاتدی با توجه به هادی بودن ماده پوشش اولا باعث افزایش ظرفیت می‌شود و ثانیا به علت قطع تماس مستقیم بین ماده کاتدی و الکترولیت باعث حفظ ظرفیت می‌شود که البته در تعداد ۴۰ سیکل کاری تنها می‌توان به نبود افزایش مقاومت انتقال بار در اثر اعمال این مقدار پوشش اشاره کرد.

۳-۴- بررسی نتایج حاصل از آنالیز طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی

در شکل ۱۰ نمودار مقدار امپدانس واقعی بر حسب معکوس ریشه دوم فرکانس در محدوده فرکانس ۱۰۰ میلی هرتز تا ۱۰۰ کیلو هرتز برای نمونه ماده کاتدی تجاری $LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$ بدون پوشش و پوشش داده شده با ۱٪ وزنی ماده پوشش لیتیم زیرکونات رسم شده است.

مطابق با شکل ۱۰، در یک فرکانس ثابت، مقدار امپدانس واقعی برای نمونه ماده کاتدی تجاری $LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$ بدون پوشش بیش از نمونه ماده کاتدی پوشش داده شده با ۱٪ وزنی ماده پوشش لیتیم زیرکونات می‌باشد و در نتیجه می‌توان گفت حضور ماده پوشش لیتیم زیرکونات به مقدار ۱٪ وزنی به طور قابل توجهی از افزایش مقاومت الکتروشیمیایی در طی فرآیند تغذیه/ تخلیه ممانعت به عمل آورده است. به منظور بررسی کمی و با استفاده از داده‌های نمودار ۱۰ ضریب نفوذ یون لیتیم با استفاده از معادلات زیر محاسبه می‌گردد.

با برازش یک نمودار خطی بر داده‌های مربوط به نمونه ماده کاتدی بدون پوشش، معادله خط برازش شده به شکل زیر به دست می‌آید:

$y=791.43x+1175$ $R^2=0.9857$ معادله ۳-۵

همچنین با برازش یک نمودار خطی بر داده‌های مربوط به نمونه ماده کاتدی پوشش داده شده با ۱٪ وزنی ماده پوشش، معادله

[Downloaded from jicers.ir on 2026-10-08]

[DOR: 20.1001.1.17353351.1400.17.1.3.4]

خط برازش شده به شکل زیر به دست می‌آید:

معادله ۳-۶ $y=428.58x+191.36$ $R^2=0.9955$

حال با استفاده از معادله زیر ضریب نفوذ یون لیتیم برای دو نمونه بدون پوشش و پوشش داده شده با ۱٪ وزنی از ماده پوشش لیتیم زیرکونات قابل محاسبه می‌باشد. لازم به ذکر است این معادله در محدوده با فرکانس پایین قابل استفاده می‌باشد.

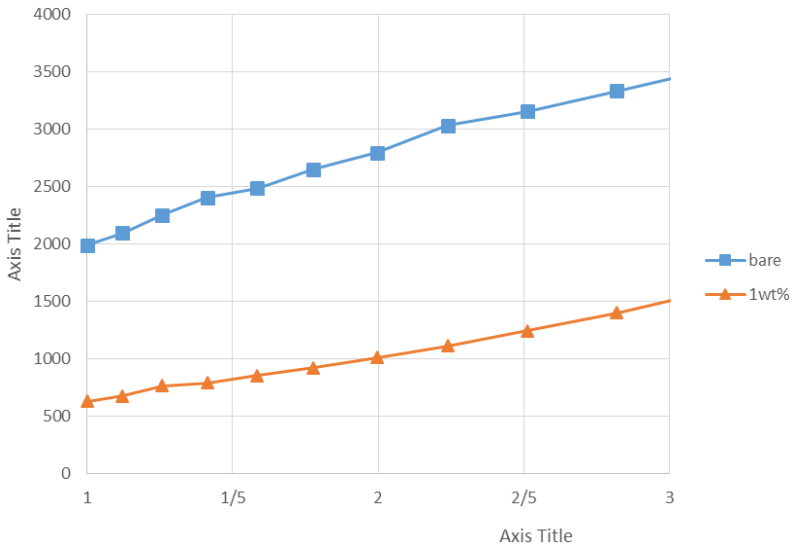
معادله ۳-۷

$$D=\frac{R^2T^2}{2A^2n^4F^4C^2{\sigma_W}^2}$$

در این معادله منظور از R ثابت جهانی گازها $۸,۳۱۴ Jmol^{-1}K^{-1}$، منظور از T دمای مطلق (۲۹۸ کلوین)، منظور از n تعداد الکترون ها به ازای هر مولکول در طی فرآیند اکسایش و کاهش (در موضوع تحقیقاتی حاضر این عدد ۱ در نظر گرفته شده است)، منظور از A سطح مقطع الکترود $۱cm^2$، منظور از C غلظت یون لیتیمی که در طی فرآیند تغذیه/ تخلیه جا به جا می‌شود $۷,۶۹\times۱۰^{-۳} mol.cm^{-3}$، منظور از F ثابت فارادی $۹۶۴۸۶\ C.mol^{-1}$ و منظور از σ_w فاکتور واربرگ[9] می‌باشد که طبق معادله زیر رابطه مستقیم با امپدانس واقعی دارد [۱۵] و [۱۶]:

معادله ۳-۸ $Z'=R^e+R^{ct}+\sigma_w\omega^{-1/2}$

با توجه به معادله خطوط به دست آمده از شکل ۳-۱۰، می‌توان از شیب خط نمودار امپدانس واقعی بر حسب معکوس ریشه دوم فرکانس مقدار فاکتور واربرگ را محاسبه نمود. مقادیر مربوط به ضرایب نفوذ نمونه ماده کاتدی بدون پوشش و پوشش داده شده با ۱٪ وزنی ماده پوشش لیتیم زیرکونات به ترتیب $۹,۵۶\times۱۰^{-۱۶} cm^2/s$ و $۳,۲۶\times۱۰^{-۱۵} cm^2/s$ محاسبه شد. با مقایسه مقادیر به دست آمده برای ضرایب نفوذ ماده کاتدی تجاری $LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$ بدون پوشش و پوشش داده شده با ۱٪ وزنی ماده پوشش لیتیم زیرکونات مشخص می‌باشد که حضور ماده پوشش لیتیم زیرکونات با قابلیت رسانایی یونی مقدار انرژی اکتیواسیون (سد انرژی نفوذ) را کاهش داده است و در نتیجه موجب تسهیل حرکت یون لیتیم شده است.



شکل ۱۰-نمودار امپدانس واقعی بر حسب معکوس ریشه دوم فرکانس برای نمونه ماده کاتدی تجاری $LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$ و پوشش داده شده با ۱ ٪ وزنی از ماده پوشش لیتیم زیرکونات

۴- نتیجه‌گیری

در بررسی نتایج حاصل از آزمون‌های تغذیه/ تخلیه برای نمونه ماده کاتدی تجاری $LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$ بدون پوشش و پوشش داده شده با ۱ ٪ وزنی، ۳ ٪ وزنی و ۵ ٪ وزنی از ماده پوشش لیتیم زیرکونات، نمونه ماده کاتدی تجاری $LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$ پوشش داده شده با ۱ ٪ وزنی از ماده پوشش لیتیم زیرکونات بالاترین میزان ظرفیت تخلیه را در بین تمامی نمونه‌ها نشان داده

[9] Warburg Factor

[Downloaded from jicers.ir on 2026-10-08]

[DOR: 20.1001.1.17353351.1400.17.1.3.4]

است یعنی در سرعت‌های تخلیه C ۰,۰۵، C ۰,۱ و C ۰,۲ به ترتیب مقادیر ۱۲۵، ۹۱/۳۴ و ۷۹/۳۲ میلی آمپر ساعت بر گرم را تحویل داده است که نسبت به نمونه ماده کاتدی تجاری $LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$ بدون پوشش با مقادیر ظرفیت ۷۸/۷۱، ۴۶/۲۹ و ۳۴/۷۲ میلی آمپر ساعت بر گرم در سرعت‌های تخلیه مشابه به مقدار قابل توجهی بالا می‌باشد. به همین علت مقدار ۱ ٪ وزنی از ماده پوشش به عنوان درصد وزنی بهینه از ماده پوشش لیتیم زیرکونات انتخاب شده است.

در بررسی نتایج حاصل از آزمون سیکل پذیری، میزان حفظ ظرفیت در نمونه ماده کاتدی پوشش داده شده با ۱ ٪ وزنی از ماده پوشش لیتیم زیرکونات و همچنین نمونه ماده کاتدی بدون پوشش یکسان بوده است اما مقدار ظرفیت در سیکل کاری اول در نمونه پوشش داده شده با ۱ ٪ وزنی ماده پوشش به میزان ۵۰/۱۲ ٪ بیشتر از نمونه ماده کاتدی بدون پوشش بوده است. با توجه به این که سرعت تغذیه/ تخلیه به میزان ۱۰ برابر افزایش پیدا کرده است و زمان تغذیه/ تخلیه به میزان یک دهم برابر شده است و همچنین با توجه به این که در نمونه‌های ماده کاتدی پوشش داده شده موانع در مسیر عبور یون لیتیم علاوه بر موانع موجود در نمونه ماده کاتدی بدون پوشش حضور ماده پوشش می‌باشد، میزان حفظ ظرفیت در نمونه‌های پوشش داده شده کم‌تر از نمونه بدون پوشش بوده است. البته در رابطه با نمونه ماده کاتدی پوشش داده شده با ۱ ٪ وزنی از ماده پوشش می‌توان گفت، چون مقدار درصد وزنی ماده پوشش در این نمونه یک مقدار بهینه می‌باشد و اثر افزایش مقاومت انتقال بار در این مقدار درصد وزنی ماده پوشش قابل مشاهده نمی‌باشد، این نمونه علاوه بر تحویل ظرفیت بالا در سیکل کاری اول باتری نسبت به دیگر نمونه‌های دارای پوشش مورد آزمایش به علت دارا بودن هدایت یونی ماده پوشش حفظ ظرفیت مشابهی با نمونه ماده کاتدی بدون پوشش داشته است.

در بررسی نتایج حاصل از آنالیز طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی بر روی نمونه ماده کاتدی بدون پوشش و پوشش داده شده با ۱٪ وزنی از ماده پوشش لیتیم زیرکونات، در یک فرکانس ثابت، مقدار امپدانس واقعی برای نمونه ماده کاتدی بدون پوشش بیش از نمونه ماده کاتدی پوشش داده شده با ۱٪ وزنی ماده پوشش لیتیم زیرکونات به دست آمد که می‌توان نتیجه گرفت حضور ماده پوشش لیتیم زیرکونات به مقدار ۱٪ وزنی به طور قابل توجهی از افزایش مقاومت الکتروشیمیایی در طی فرآیند تغذیه/ تخلیه ممانعت به عمل آورده است. همچنین با مقایسه دو مقدار cm^2/s ۱۰$^{-۱۵}$×۳,۲۶ و cm^2/s ۱۰$^{-۱۶}$×۹,۵۶ که به ترتیب مربوط به ضریب نفوذ یون لیتیم در نمونه ماده کاتدی بدون پوشش و پوشش داده شده با ۱٪ وزنی از ماده پوشش لیتیم زیرکونات می باشد، مشخص است که حضور ماده پوشش لیتیم زیرکونات با قابلیت رسانایی یونی مقدار انرژی اکتیواسیون (سد انرژی نفوذ) را کاهش داده است و در نتیجه موجب تسهیل حرکت یون لیتیم شده است.

به طور کلی می‌توان گفت، اعمال ماده پوشش به مقدار ۱ ٪ وزنی بر روی ماده کاتدی با توجه به هادی بودن ماده پوشش اولا باعث افزایش ظرفیت می‌شود و ثانیا به علت قطع تماس مستقیم بین ماده کاتدی و الکترولیت باعث حفظ ظرفیت می‌شود که البته در تعداد ۴۰ سیکل کاری تنها می‌توان به نبود افزایش مقاومت انتقال بار در اثر اعمال این مقدار پوشش اشاره کرد.

مراجع

[1] Ehsan Allahyari, Milad Ghorbanzadeh, Reza Riahifar and S M M Hadavi, Electrochemical performance of NCM/LFP/Al composite cathode materials for lithium-ion batteries. Materials Research Express, 2018. 5(5): p. 055503.

[2] Yong-Hun Cho, Donghyuk Jang, Jeongbae Yoon, Hyunchul Kim, Tae Kyu Ahn, Kyung-Wan Nam, Yung-Eun Sung, Woo-Seong Kim, Yun-Sung Lee, Xiao-Qing Yang and Won-Sub Yoon, Thermal stability of charged $LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$ cathode for Li-ion batteries investigated by synchrotron based in situ X-ray diffraction. Journal of alloys and compounds, 2013. 562: p. 219-223.

[3] Ding Wang, Xinhai Li, Zhixing Wang, Huajun Guo, Yan Xu and Yulei Fan, Co-modification of $LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$ cathode materials with zirconium substitution and surface polypyrrole coating: towards superior high voltage electrochemical performances for lithium ion batteries. Electrochimica Acta, 2016. 196: p. 101-109.

[4] Ding Wang, Xinhai Li, Zhixing Wang, Huajun Guo, Yan Xu, Yulei Fan and Juanjian Ru, Role of zirconium dopant on the structure and high voltage electrochemical performances of $LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$ cathode materials for lithium ion batteries. Electrochimica Acta, 2016. 188: p. 48-56.

[5] Yulin He, Ying Li, Chaoxiang Xu, Mingyuan Zhu and Wenxian Li, Improvement in the cycling stability and rate capability of $LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$ cathode material via the use of a Ta_2O_5 coating. Ceramics International, 2020. 46(10): p. 14931-14939.

[Downloaded from jicers.ir on 2026-10-08]

[DOR: 20.1001.1.17353351.1400.17.1.3.4]

[6] Ding Wang, Xinhai Li, Wanlin Wang, Zhixing Wang, Huajun Guo and Juanjian Ru, Improvement of high voltage electrochemical performance of $LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$ cathode materials via Li_2ZrO_3 coating. Ceramics International, 2015. 41(5): p. 6663-6667.

[7] Huixian Xie, Ziyang Liang, Dong Luo, Yaping Zhang, Xiaokai Ding, Jiaxiang Cui, Zuhao Zhang and Zhan Lin, A general route of fluoride coating on the cyclability regularity of high-voltage NCM cathodes. Chemical Communications, 2020. 56(80): p. 12009-12012.

[8] Lei Wang and Yung Hang Hu, Surface modification of $LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$ cathode materials with Li_2O-B_2O_3-LiBr for lithium-ion batteries. International Journal of Energy Research, 2019. 43(9): p. 4644-4651.

[9] Zhaoxin Guo, Tengfei Ma, Ting Ting Xu, Yan Chen, Gang Yang and Yuhong Li, Amorphous Li_2ZrO_3 nanoparticles coating $Li[Li_{0.17}Mn_{0.58}Ni_{0.25}]$ O_2 cathode material for enhanced rate and cyclic performance in lithium ion storage. Materials Chemistry and Physics, 2020. 255: p. 123593.

[10] Xiaowei Miao, Huan Ni, Han Zhang, Chunguang Wang, Jianhui Fang and Gang Yang, Li_2ZrO_3-coated 0.4 Li_2MnO_3 0.6 $LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ for high performance cathode material in lithium-ion battery. Journal of Power Sources, 2014. 264: p. 147-154.

[11] Timothy R.Cook, Dilek K.Dogutan, Steven Y.Reece, Yogesh Surendranath, Thomas S.Teets and Daniel G.Nocera, Solar Energy Supply and Storage for the Legacy and Nonlegacy Worlds. Chemical Reviews, 2010. 110(11): p. 6474-6502.

[12] Yaser Abu-Lebdeh and Isobel Davidson, Nanotechnology for lithium-ion batteries. 2012: Springer Science & Business Media.

[13] Ding Wang, Xinhai Li, Zhixing Wang, Huajun Guo, Zhenjun Huang, Lingkun Kong and Juanjian Ru, Improved high voltage electrochemical performance of Li_2ZrO_3-coated $LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$ cathode material. Journal of Alloys and Compounds, 2015. 647: p. 612-619.

[14] Yue Xu,Yang Liu, Zhongpei Lu, Haiying Wang, Deqin Sun and Gang Yang, The preparation and role of Li_2ZrO_3 surface coating $LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$ as cathode for lithium-ion batteries. Applied Surface Science, 2016. 361: p. 150-156.

[15] Ali Reza Madram, Reza Daneshtalab and Mohammad Reza Sovizi, Effect of Na^+ and K^+ co-doping on the structure and electrochemical behaviors of $LiFePO_4$/C cathode material for lithium-ion batteries. RSC advances, 2016. 6(103): p. 101477-101484.

[16] S.J.Shi, Y.J.Mai, Y.Y.Tang, C.D.Gu, X.L.Wang and J.P.Tu, Preparation and electrochemical performance of ball-like $LiMn_{0.4}Ni_{0.4}Co_{0.2}O_2$ cathode materials. Electrochimica acta, 2012. 77: p. 39-46.

[Downloaded from jicers.ir on 2026-10-08]

[DOR: 20.1001.1.17353351.1400.17.1.3.4]