بررسی خواص ریزساختاری مادهی کاتدی $LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$ پوشش‌داده‌شده با لیتیم زیرکونات

مهدی رستمی*، علیرضا ذاکری

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

مهندس مهدی رستمی، نویسنده اول، مقاله دانشگاه علم و صنعت ایران

* mehdirostami1993@yahoo.com

چکیده: با اینکه ماده کاتدی لایه‌ای $LiNiCoMnO_2$ موسوم به NCM به دلیل دارا بودن ظرفیت نسبتاً بالا و برگشت‌پذیر و همچنین هزینه و سمیت پایین به عنوان ماده کاتدی اصلی برای باتری‌های لیتیم-یون قابل شارژ شناخته شده است، اما چرخه کاری این ماده در سرعت‌های شارژ-دشارژ بالا ناپایدار است و در دماهای بالا نیز عملکرد ضعیفی از خود نشان می‌دهد. روش پوشش‌دهی سطحی به عنوان یکی از روش‌های مؤثر در بهبود عملکرد ماده کاتدی NCM شناخته شده است. با توجه به این که خصوصیات ریزساختاری ماده کاتدی تأثیر مستقیمی بر عملکرد الکتروشیمیایی آن دارد، بررسی تغییرات ریزساختاری حاصل از فرآیند پوشش‌دهی از اهمیت خاصی برخوردار است. در تحقیق حاضر ماده کاتدی تجاری $LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$ با ماده لیتیم زیرکونات (Li_2ZrO_3) در مقادیر ۱، ۳ و ۵ درصد وزنی پوشش داده شد. برای این منظور برای اولین بار از پیش‌ماده نسبتاً ارزان زیرکونیم اکسی‌کلراید ۸ آبه ($ZrOCl_2.8H_2O$) و روش سل-ژل در محیط آبی استفاده شد. سپس از لحاظ ریزساختاری مورد مشخصه‌یابی قرار گرفت. مطابق با نتایج حاصل از تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی، نمونه با ۱٪ وزنی از ماده پوشش بالاترین میزان یکنواختی ماده پوشش روی ذرات ماده کاتدی را نشان داد. برای نمونه مذکور، بر اساس نتایج آنالیز پراش اشعه ایکس و استفاده از روش کوهن برای محاسبه ثوابت شبکه، برای نمونه با ۱٪ وزنی ماده پوشش، شاخص نسبت ثوابت شبکه c/a بالاتر از عدد ۴/۹ به‌دست آمد که دلالت بر منظم بودن ساختار ماده کاتدی است. همچنین، اختلاف ثوابت شبکه ماده کاتدی با ۱٪ وزنی ماده پوشش با میانگین ثوابت شبکه گزارش شده برای ماده کاتدی بدون پوشش برای ثوابت a و c به ترتیب ۰/۰۰۱۵ و ۰/۰۴۵۶ آنگستروم به‌دست آمد و مشخص شد که کمترین تغییر را نسبت به مقادیر ۳٪ و ۵٪ وزنی در ساختار ماده کاتدی ایجاد کرده است. همچنین مطابق با نتایج حاصل از تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری، در نمونه با ۱٪ وزنی ماده پوشش، حضور لایه پوشش به ضخامت حدود ۱۵ تا ۲۰ نانومتر با یک مرز قابل رؤیت بین هسته از جنس ماده کاتدی و پوسته از جنس ماده لیتیم زیرکونات اثبات شد. در مجموع نتایج تحقیق نشان داد که لایه پوشش لیتیم زیرکونات به مقدار ۱٪ وزنی کمترین تغییر در ساختار بلوری ماده کاتدی را ایجاد می‌کند و از این رو، این مقدار ماده پوشش را می‌توان به عنوان مقدار بهینه درنظرگرفت.

کلمات کلیدی: باتری لیتیم-یون، پوشش‌دهی سطحی، ماده کاتدی لیتیم نیکل کبالت منگنز اکسید، لیتیم زیرکونات

۱- مقدمه

باتری‌های قابل شارژ لیتیم-یون به طور گسترده‌ای به عنوان یک منبع انرژی کارآمد برای تجهیزات الکتریکی قابل حمل استفاده شده‌اند و این روزها کاربردهای بسیار گسترده‌تری در وسایل نقلیه الکتریکی، وسایل نقلیه الکتریکی هیبریدی و سیستم‌های ذخیره انرژی بزرگ مقیاس دارند [۱]. ماده کاتدی $LiCoO_2$ در حال حاضر به عنوان ماده کاتدی اصلی در باتری‌های لیتیم-یون تجاری به دلیل عملکرد چرخه کاری عالی و همچنین پایین بودن کاهش ظرفیت برگشت پذیر، در طی انجام چرخه کاری باتری استفاده شده است. با این وجود، این ماده کاتدی از سمیت، هزینه‌های تولید بالا و همچنین ناپایداری در ولتاژهای بالا (بیش از ۴/۳ ولت) رنج می‌برد که این محدودیت‌ها به عنوان محرکی برای مطالعه روی دیگر مواد کاتدی برای باتری‌های لیتیم-یون در نظر گرفته شده است [۲]. ماده کاتدی غنی از نیکل با ترکیب $LiNi_{1-x-y}Co_xMn_yO_2$ $(0<x+y<0.5)$ موسوم به NCM به دلیل ظرفیت بالاتر آن، هزینه کمتر و ولتاژ کاری بالاتر در مقایسه با ماده کاتدی $LiCoO_2$ به عنوان یکی از مهم‌ترین مواد کاتدی برای نسل جدید باتری‌های لیتیوم یون انتخاب شده است [۳]. اگرچه با استفاده از این ماده کاتدی ظرفیت دشارژ بیش از ۲۰۰ میلی‌آمپر ساعت بر گرم به دست آمده است،

[Downloaded from jicers.ir on 2025-12-03]

[DOR: 20.1001.1.17353351.1399.4.64.3.7]

اما به دلیل حضور یون‌های فعال و ناپایدار Ni^{4+} در حالتی که مقدار زیادی لیتیم از ساختار خارج شده است، این ماده با مشکل افت توانایی چرخه کاری رو به رو است [۴]. به منظور به دست آوردن ظرفیت‌های بالا از ماده کاتدی NCM انجام عملیات در ولتاژ قطع بالا (بیش از ۴/۳ ولت) روشی به طور معمول پذیرفته شده است، اما ولتاژ قطع بالا معمولا به دلیل پایداری ضعیف فصل مشترک بین الکترود و الکترولیت، منجر به عملکرد چرخه کاری ناپایدار می‌شود [۵]. به طور کلی دو عیب برای ماده کاتدی NCM وجود دارد که کاربرد آن را در باتری‌های لیتیم-یون توان بالا محدود کرده است. یکی از آنها واکنش جانبی در فصل مشترک بین الکترود NCM و الکترولیت است که باعث از بین رفتن ظرفیت و عملکرد ضعیف در سرعت شارژ و دشارژ بالا می‌شود. دیگری عملکرد ضعیف آن هنگامی است که در دمای بالا تحت عملیات شارژ و دشارژ قرار می‌گیرد. این پدیده به آسیب تشدید شده در سطح ماده کاتدی نسبت داده شده است که منجر به واکنش‌های جانبی شدید در طی فرآیند شارژ و دشارژ در دمای بالا شده است [۶].

به منظور غلبه بر موانع طبیعی ذکر شده در بالا، بهبوددهی سطحی به عنوان یک روش سریع و موثر برای بهبود عملکرد الکتروشیمیایی ماده کاتدی NCM معرفی شده است. برای مواد کاتدی با ساختارهای بلوری مختلف، سازوکارهای بسیار متفاوتی برای بهبود عملکرد الکتروشیمیایی وجود دارد و لذا انجام مطالعات موردی ضروری است. برای مثال، برای مواد کاتدی لایه‌ای از قبیل $LiCoO_2$ و $LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$، لایه پوشش می‌تواند واکنش نامطلوب بین ماده کاتدی و الکترولیت را کاهش دهد و از اعوجاج شبکه از طریق حل شدن یون‌های فلزی انتقالی در داخل الکترولیت در طی فرآیند شارژ ممانعت کند [۷]. 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 شارژ و دشارژ مصون نگه دارد [۸]. پوشش‌دهی ماده کاتدی همچنین تجزیه الکترولیت را کاهش می‌دهد و پایداری مواد الکترودی را در طی فرآیندهای شارژ و دشارژ در دماهای نسبتاً بالا بهبود می‌بخشد. گزارش شده است که پوشش‌دهی مقدار اندکی از اکسیدهای فلزی 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 شارژ/ دشارژ بهبود ببخشد [۹].

اکسیدهای فلزات انتقالی به عنوان مواد پوشش‌دهی به طور موثری از سایش مواد کاتدی توسط الکترولیت جلوگیری می‌کنند، اما اغلب هادی‌های یونی و الکترونیکی ضعیفی هستند که به کاهش ظرفیت برگشت ناپذیر و عملکرد ضعیف در سرعت‌های شارژ/دشارژ بالا منجر می‌شوند. اخیرا تعدادی از اکسیدهای حاوی لیتیم از قبیل $LiAlO_2$ و $Li_{3x}La_{2/3-x}TiO_3$ که هدایت خوبی دارند، عملکرد الکتروشیمیایی بهتری را نشان داده‌اند. این اکسیدهای حاوی لیتیم همچنین به عنوان تونلی برای انتقال یون لیتیم (Li^+) در طی فرآیندهای شارژ/دشارژ عمل می‌کنند. لیتیم زیرکونات (Li_2ZrO_3) به عنوان یک نمونه الکترولیت حالت جامد هدایت یونی بالایی دارد، زیرا یون‌های لیتیم در میان لایه‌های ZrO_3^{2-} قرار می‌گیرد و یک تونل سه بعدی برای نفوذ یون لیتیم (Li^+) فراهم می‌آورد. علاوه بر این، پایداری ساختاری ذاتی ماده پوشش لیتیم زیرکونات در الکترولیت آلی قادر به خنثی کردن و از بین بردن آنیون‌های فلوریدی است که از تجزیه الکترولیت نشأت گرفته‌اند [۱۰].

در اکثر مطالعات تحقیقاتی انجام شده به منظور بهبود عملکرد مواد کاتدی NCM به کمک پوشش‌دهی با لیتیم زیرکونات با روش های شیمیایی‌تَر، از اتانول به عنوان حلال و از نمک نیتراتی به عنوان پیش‌ماده زیرکونیم برای سنتز ماده پوشش استفاده شده است. 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 اکسی‌کلراید ۸ آبه ($ZrOCl_2.8H_2O$) استفاده شده است. هدف مقاله حاضر بررسی تأثیرات ریزساختاری پوشش لیتیم زیرکونات بر ماده کاتدی تجاری و تعیین مقدار بهینه ماده پوشش است.

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 اکسی‌کلراید ۸ آبه ($ZrOCl_2.8H_2O$, Sisco Research Laboratories, India, min 99.5%) و همچنین نمونه ماده کاتدی تجاری NCM523 استفاده

[Downloaded from jicers.ir on 2025-12-03]
[DOR: 20.1001.1.17353351.1399.4.64.3.7]

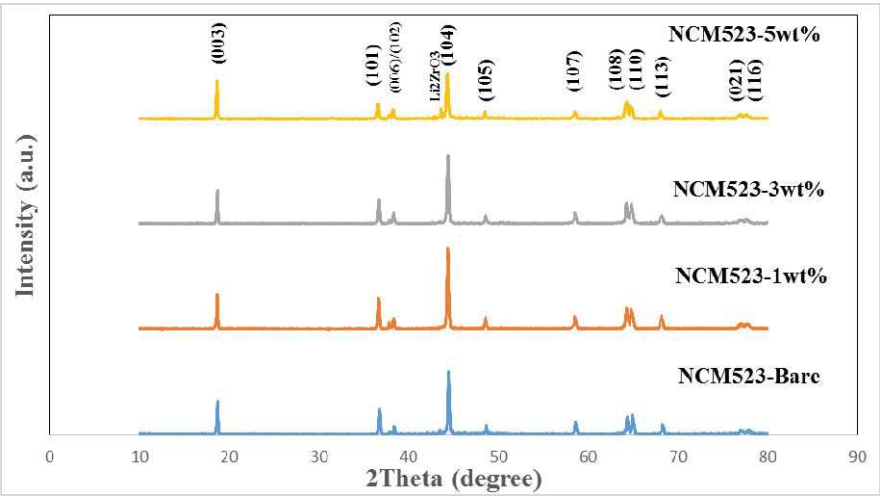
شد. همچنین برای بررسی ساختار بلوری نمونه‌های مورد آزمایش، از دستگاه آنالیز الگوی پراش اشعه ایکس DRON-8 ساخت کشور روسیه (با استفاده از اشعه Cu-Kα، طول موج ۱/۵۴ آنگستروم) مجهز به تک‌فام‌ساز گرافیتی و برای بررسی ریخت‌شناسی ذرات نمونه‌های مورد آزمایش از میکروسکوپ الکترونی روبشی VEGA-TESCAN با ولتاژ ۵ کیلوولت و نیز میکروسکوپ الکترونی عبوری Philips EM 208S با ولتاژ شتاب‌دهنده ۱۰۰ کیلوولت استفاده شد.

برای 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، مقادیر استوکیومتری از پیش‌ماده لیتیم استات ۲ آبه و پیش‌ماده زیرکونیم اکسی‌کلراید ۸ آبه به ترتیب در ۱۰۰ و ۵۰ میلی‌لیتر آب مقطر در دمای اتاق حل شدند. سپس ماده کاتدی به مدت زمان ۱ ساعت در محلول حاوی لیتیم استات در حمام فراصوت در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد قرار داده‌شد. سپس محلول حاوی ماده کاتدی بر روی هم‌زن مغناطیسی قرار داده شد و محلول حاوی زیرکونیم اکسی‌کلراید 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 برای خشک شدن کامل در آون قرار داده شد و سپس پودر به دست آمده با آب مقطر شست‌وشو 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.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- بررسی فازی

در شکل ۱ الگوی پراش اشعه ایکس برای نمونه ماده کاتدی تجاری $LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$ پوشش داده نشده و پوشش داده شده با مقادیر ۱، ۳ و ۵ درصد وزنی از ماده پوشش لیتیم زیرکونات برای مقایسه نشان داده شده است.



شکل ۱- الگوی پراش اشعه ایکس مربوط به نمونه ماده کاتدی تجاری $LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$ بدون پوشش، و پوشش داده شده با ۱٪، ۳٪ و ۵٪ وزنی از ماده پوشش لیتیم زیرکونات.

پیک‌های مربوط به این نمونه‌ها به شکل منظمی بر پایه ساختار هگزاگونال α-$NaFeO_2$ با گروه فضایی R-3m قرار گرفته‌اند. حضور پیک‌های دوتایی جدا از هم مربوط به صفحات (۰۰۶)/(۱۰۲) و (۱۰۸)/(۱۱۰) در حدود زوایای ۳۸ درجه و ۶۵ درجه نشان دهنده یک ساختار لایه‌ای کاملاً بلورین است [۱۱]. پیک‌های مربوط به ماده پوشش لیتیم زیرکونات در الگوی پراش اشعه ایکس مربوط به نمونه‌های با ۱ و ۳ درصد وزنی شناسایی نشده‌اند و این احتمالاً می‌تواند به این دلیل باشد که مقدار ماده پوشش لیتیم

[Downloaded from jicers.ir on 2025-12-03]
[DOR: 20.1001.1.17353351.1399.4.64.3.7]

زیرکونات کمتر از حد تشخیص دستگاه بوده است [۱۲]. در الگوی پراش اشعه ایکس مربوط به نمونه ماده کاتدی با ۵ درصد وزنی از ماده پوشش، پیک واقع در زاویه ۴۳/۶ درجه مربوط به ماده لیتیم زیرکونات است [۱۳]. وجود این پیک دلالت بر این دارد که ماده حاوی زیرکونیم به صورت لیتیم زیرکونات روی سطح ماده کاتدی است. فرض بر این است که ماده کاتدی در جریان فرآیند پوشش‌دهی به صورت خنثی عمل می‌کند و با ماده پوشش لیتیم زیرکونات وارد واکنش نمی‌شود و تنها به عنوان سطح انجام واکنش عمل می‌کند، در نتیجه به دلیل دارا بودن اندازه ذرات با مقیاس میکرومتری، می‌تواند سرعت فرایند پوشش‌دهی را افزایش دهد.

۳-۲- محاسبه ثوابت شبکه

به منظور بررسی کمی نتایج حاصل از آنالیز الگوی پراش اشعه ایکس و به طور خاص، محاسبه ثوابت شبکه نمونه‌های مورد آزمایش از روش کوهن استفاده شده است. روش کوهن[1] به منظور تعیین ثوابت شبکه مواد با ساختار غیرمکعبی که بیش از یک ثابت شبکه دارند بسیار مفید است. اگرچه معادلات مورد استفاده برای تعیین ثوابت شبکه در مواد با ساختارهای غیر مکعبی پیچیده‌تر از معادلات مورد استفاده برای تعیین ثابت شبکه در مواد با ساختار مکعبی است، اما روش کوهن مسیر مستقیمی را برای تعیین ثوابت شبکه در این ساختارها فراهم می‌کند [۱۴]. لازم به ذکر است که به منظور تعیین موقعیت پیک در الگوی پراش اشعه ایکس برای نمونه‌های مورد آزمایش از شدت بیشینه (I_{max}) استفاده شده است. معادلات مورد استفاده جهت محاسبه ثوابت شبکه با استفاده از روش کوهن به شرح زیر می‌باشند:

$$\sum \alpha \sin^2\theta = C\sum \alpha^2 + B\sum \alpha\gamma + A\sum \alpha\delta$$

معادله ۳-۱- [۱۴]

$$\sum \gamma \sin^2\theta = C\sum \alpha\gamma + B\sum \gamma^2 + A\sum \gamma\delta$$

معادله ۳-۲- [۱۴]

$$\sum \delta \sin^2\theta = C\sum \alpha\delta + B\sum \delta\gamma + A\sum \delta^2$$

معادله ۳-۳- [۱۴]

متغیرهای موجود در معادلات بالا دارای مقادیر زیر می‌باشند:

$$C - \frac{\lambda^2}{3a_0^2} \quad \alpha - (h^2 + hk + k^2) \quad B - \frac{\lambda^2}{4c_0^2} \quad \gamma - l^2 \quad A - \frac{D}{10} \quad \delta - 10\sin^2 2\theta$$

در معادلات نوشته شده به منظور محاسبه ثوابت شبکه در مواد با ساختار هگزاگونال منظور از h، k و l اندیس میلر صفحات کریستالی، منظور از λ طول موج اشعه ایکس، منظور از D مقدار تغییر مکان نمونه مورد آنالیز و منظور از a_0 و c_0 ثوابت شبکه یک ماده با ساختار هگزاگونال می‌باشد [۱۴].

در جدول ۱ ثوابت شبکه مربوط به 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 درصد وزنی از ماده پوشش لیتیم زیرکونات محاسبه شده به روش کوهن و همچنین نسبت c/a ارائه شده است. نسبت c/a شاخصی شناخته شده برای ساختار لایه‌ای منظم است. چنانچه این نسبت بالاتر از ۴/۹ باشد، نشان‌دهنده این است که ساختار اکسیدهای لایه‌ای به شکل خوبی نظم یافته‌اند [۱۵]. همچنین بالا بودن این نسبت تلویحاً نشان‌دهنده اختلاط کاتیونی[2] کم در ساختار لایه‌ای است. اختلاط کاتیونی اشاره به وضعیتی است که برخی از فلزات انتقالی (به‌ویژه Ni^{2+}) موقعیت ۳b لیتیوم را اشغال کرده باشند. حضور یون‌های Ni^{2+} در لایه Li نه تنها ظرفیت دشارژ را کاهش می‌دهد، بلکه مانع نفوذ یونی Li^+ می‌شود. چنین اختلالات ساختاری عامل اصلی برای عملکرد ضعیف الکتروشیمیایی است. هر چه نسبت c/a به عدد ۴/۹۶ نزدیک باشد، میزان اختلاط کاتیونی کمتر است [۱۱] و این یعنی غلظت یون‌های Ni^{2+} در موقعیت‌های بین لایه‌ای ۳b لیتیم بسیار پایین است و به

[1] Cohen method
[2] Cation mixing

[Downloaded from jicers.ir on 2025-12-03]
[DOR: 20.1001.1.17353351.1399.4.64.3.7]

توزیع یکنواخت کاتیون‌ها در میان ساختار دلالت دارد. بنابراین، با درنظر گرفتن مقادیر c/a در جدول ۱ برای نمونه‌های پوشش داده شده، معلوم می‌شود که پوشش‌دهی Li_2ZrO_3 بر روی ماده کاتدی به منظم‌تر شدن ساختار لایه‌ای کمک کرده است.

جدول ۱– مقادیر ثوابت شبکه مربوط به نمونه ماده کاتدی بدون پوشش و پوشش داده شده با مقادیر مختلف لیتیم زیرکونات در پژوهش حاضر

ماده کاتدی	a_0 (Å)	c_0 (Å)	c_0/a_0
بدون پوشش	۲/۸۷۶۱	۱۴/۲۷۴۵	۴/۹۶۳۱
با ۱ درصد وزنی ماده پوشش	۲/۸۶۳۲	۱۴/۱۹۰۰	۴/۹۵۶۰
با ۳ درصد وزنی ماده پوشش	۲/۸۹۰۱	۱۴/۳۵۶۵	۴/۹۶۷۵
با ۵ درصد وزنی ماده پوشش	۲/۸۵۳۴	۱۴/۱۴۴۰	۴/۹۵۶۹

به منظور مقایسه، مقادیر گزارش شده ثوابت شبکه برای ماده کاتدی $LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$ بدون پوشش در پژوهش‌های پیشین [۱۶–۲۰] به همراه میانگین و انحراف معیار این مقادیر در جدول ۲ ارائه شده است. همچنین در جدول ۳ اختلاف مقادیر ثوابت شبکه محاسبه شده با استفاده از روش کوهن برای نمونه ماده کاتدی بدون پوشش و پوشش داده شده با لیتیم زیرکونات مربوط به پژوهش حاضر، با مقادیر میانگین حاصل از پژوهش‌های پیشین ارائه شده است. چنانچه مقدار اختلاف محاسبه شده برای نمونه‌های پوشش داده شده از مقدار اختلاف به دست آمده برای نمونه ماده کاتدی بدون پوشش کمتر باشد، می‌توان نتیجه گرفت که ثوابت شبکه نمونه مورد نظر در اثر پوشش‌دهی تغییری نکرده و در نتیجه ساختار ماده کاتدی دچار بی‌نظمی نشده است. با توجه به داده‌های موجود در جدول ۳، مقدار اختلاف در ثابت شبکه a برای نمونه با ۱٪ وزنی ماده پوشش از مقدار اختلاف محاسبه شده برای نمونه ماده کاتدی تجاری بدون پوشش کمتر است. همچنین مقدار اختلاف ثابت شبکه c برای این نمونه کوچک‌تر از نمونه‌های پوشش داده شده با ۳ و ۵ درصد وزنی است. این مقایسه‌ها نشان می‌دهد که ساختار نمونه ماده کاتدی با حضور ۱٪ وزنی ماده پوشش دچار کمترین تغییر شده است. این در حالی است که برای نمونه‌های با ۳ و ۵ درصد وزنی ماده پوشش، اختلاف مقادیر ثوابت شبکه آن‌ها بیشتر از اختلاف محاسبه شده برای نمونه ماده کاتدی تجاری بدون پوشش است. لذا، می‌توان نتیجه گرفت که ساختار این دو نمونه در اثر پوشش‌دهی دچار تغییر زیادی شده است. با توجه به نتایج به دست آمده از این تحلیل، نمونه ماده کاتدی با ۱٪ وزنی ماده پوشش به عنوان نمونه بهینه در بین نمونه‌های مورد بررسی انتخاب می‌شود.

جدول ۲–مقادیر ثوابت شبکه مربوط به ماده کاتدی بدون پوشش در پژوهش‌های پیشین

a_0 (Å)	c_0 (Å)	مرجع
۲/۸۶۸۷	۱۴/۲۶۰۰	He et al. [16]
۲/۸۶۹۸	۱۴/۲۳۹۱	Cao et al. [17]
۲/۸۶۸۹	۱۴/۲۴۰۶	Shi et al. [18]
۲/۸۴۹۷	۱۴/۲۰۷۹	Tao et al. [19]
۲/۸۶۶۴	۱۴/۲۳۰۶	Jia et al. [20]
۲/۸۶۴۷	۱۴/۲۳۵۶	میانگین
۰/۰۰۸۵	۰/۰۱۸۹	انحراف معیار

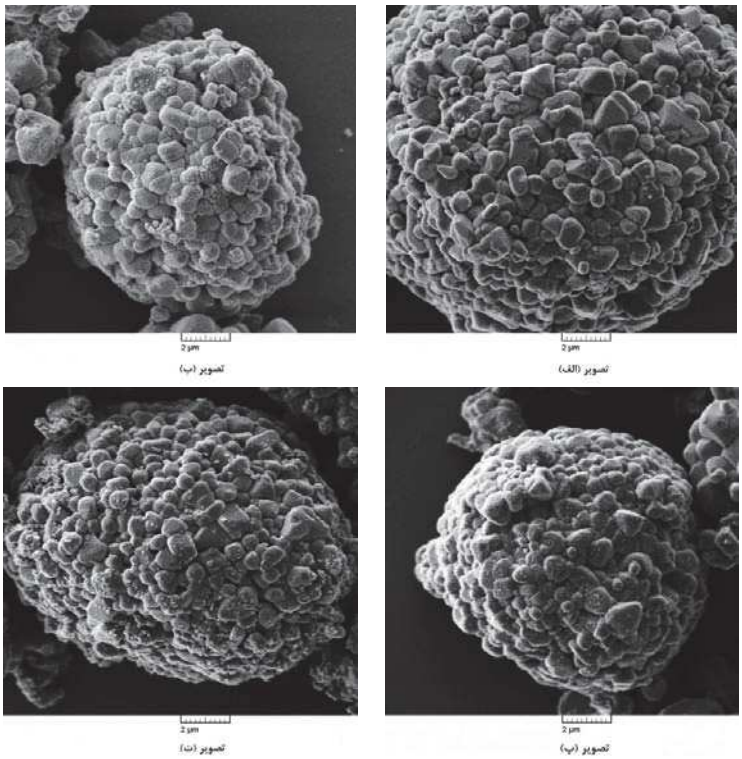
جدول ۳– اختلاف مقادیر ثوابت شبکه مربوط به نمونه‌های بدون پوشش و پوشش داده شده در پژوهش حاضر با میانگین مقادیر ثوابت شبکه ماده کاتدی بدون پوشش مستخرج از پژوهش‌های پیشین

ماده کاتدی	Δa_0 (Å)	Δc_0 (Å)
بدون پوشش	۰/۰۱۱۴	۰/۰۳۸۹
با ۱٪ وزنی پوشش	۰/۰۰۱۵	۰/۰۴۵۶
با ۳٪ وزنی پوشش	۰/۰۲۵۴	۰/۱۲۰۹
با ۵٪ وزنی پوشش	۰/۰۱۱۳	۰/۰۹۱۶

[Downloaded from jicers.ir on 2025-12-03]
[DOR: 20.1001.1.17353351.1399.4.64.3.7]

۳-۳- بررسی تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی

به منظور بررسی ریخت‌شناسی ذرات مربوط به نمونه ماده کاتدی تجاری $LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$ بدون پوشش و پوشش داده شده با لیتیم زیرکونات، از تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی استفاده شد. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی با بزرگ‌نمایی ۱۵۰۰۰ برابر مربوط به نمونه ماده کاتدی بدون پوشش و پوشش داده شده با ۱، ۳ و ۵ درصد وزنی از ماده پوشش لیتیم زیرکونات در شکل ۲ نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می‌شود، ریخت‌شناسی سطح نمونه ماده کاتدی بدون پوشش با نمونه‌های پوشش‌داده شده کاملاً متفاوت است.



شکل ۲- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی مربوط به (الف) ماده کاتدی تجاری $LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$ بدون پوشش، (ب) ماده کاتدی با ۱٪ وزنی ماده پوشش، (پ) ماده کاتدی با ۳٪ وزنی ماده پوشش، (ت) ماده کاتدی با ۵٪ وزنی ماده پوشش.

مطابق با شکل ۲-الف، ذرات ماده کاتدی بدون پوشش از ذرات اولیه چند سطحی تشکیل شده‌اند و این ذرات دارای سطوح صاف و بدون هیچ‌گونه ناخالصی بر روی سطح هستند. همچنین این ذرات اولیه هر کدام از تعداد زیادی ذرات ثانویه با اندازه‌ای در مقیاس کمتر از میکرومتر تشکیل شده‌اند و مرزهای مجزایی بین آنها به راحتی قابل مشاهده است. مطابق شکل ۲-ب، بر روی سطح ذره نمونه ماده کاتدی پوشش داده شده با ۱٪ وزنی از ماده پوشش لیتیم زیرکونات، ذرات ماده پوشش تقریباً به صورت یکنواختی بر روی سطح ذره ماده کاتدی قرار گرفته‌اند و در مناطق محدودی تراکم ماده پوشش مشاهده می‌شود. البته میزان زبری در سطح ماده کاتدی پوشش داده شده با ۱٪ وزنی از ماده پوشش نسبت به ماده کاتدی بدون پوشش به میزان بیشتری مشاهده می‌شود که این میزان زبری افزوده به حضور ماده پوشش لیتیم زیرکونات نسبت داده می‌شود. همچنین در نمونه ماده کاتدی تجاری پوشش داده شده با ۱٪ وزنی از ماده پوشش شکاف‌های بین ذرات ثانویه در هر ذره اصلی به شکل واضحی قابل مشاهده هستند. در شکل ۲-پ، ذره مربوط به نمونه ماده کاتدی پوشش داده شده با ۳٪ وزنی از ماده پوشش لیتیم زیرکونات نشان داده شده است. مطابق با شکل ۲-پ، با توجه به افزایش درصد وزنی ماده پوشش و همچنین ضخیم‌تر شدن لایه پوشش لیتیم زیرکونات میزان زبری سطح نمونه ماده کاتدی پوشش داده شده با ۳٪ وزنی ماده پوشش نسبت به نمونه ماده کاتدی پوشش داده شده با ۱٪ وزنی ماده پوشش بیشتر است و همچنین شکاف‌های بین ذرات ثانویه در نمونه پوشش داده شده با ۳٪ وزنی ماده پوشش نسبت به نمونه پوشش داده شده با ۱٪ وزنی ماده پوشش به میزان بیشتری توسط ماده پوشش پُر شده است.

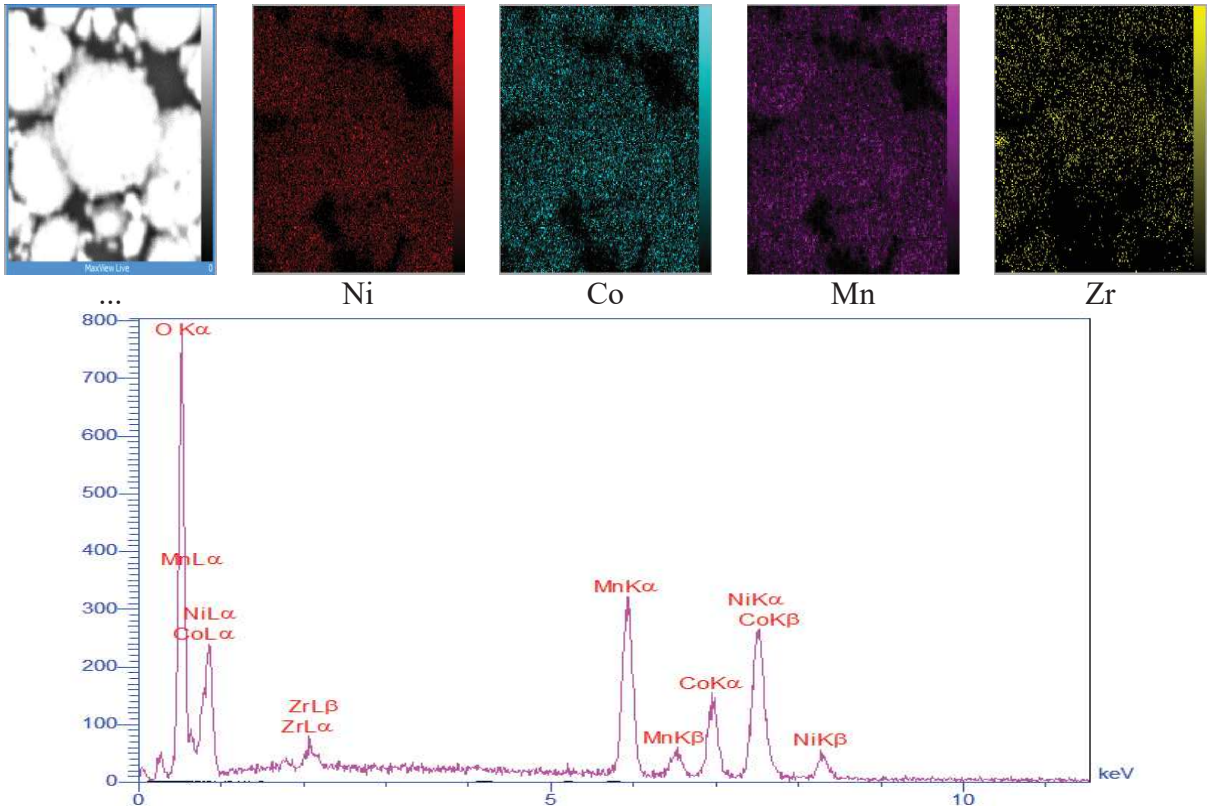
[Downloaded from jicers.ir on 2025-12-03]
[DOR: 20.1001.1.17353351.1399.4.64.3.7]

در شکل ۲-ت، ذره مربوط به نمونه ماده کاتدی پوشش داده شده با ۵٪ وزنی از ماده پوشش لیتیم زیرکونات نشان داده شده است. مطابق شکل، با توجه به افزایش درصد وزنی ماده پوشش و همچنین ضخیم‌تر شدن لایه پوشش لیتیم زیرکونات، میزان زبری سطح نمونه ماده کاتدی پوشش داده شده با ۵ درصد وزنی ماده پوشش نسبت به نمونه‌های پوشش داده شده با ۱ و ۳ درصد وزنی ماده پوشش بیشتر است.

همچنین شکاف‌های بین ذرات ثانویه در نمونه پوشش داده شده با ۵٪ وزنی ماده پوشش نسبت به نمونه‌های پوشش داده شده با ۳٪ وزنی ماده پوشش و ۱٪ وزنی ماده پوشش به میزان بیشتری توسط ماده پوشش پُر شده است. با توجه به این که وجود مقدار اضافی از ماده پوشش لیتیم زیرکونات به علت عدم نفوذ الکترولیت به داخل فضاهای بین ذره‌ای اصلی، مانع نفوذ یون لیتیم از درون ذرات ثانویه خواهد شد [۲۱]، انتظار می‌رود که در بین نمونه‌های مورد آزمایش نمونه ماده کاتدی پوشش داده شده با ۱٪ وزنی از لیتیم زیرکونات عملکرد الکتروشیمیایی بهتری نسبت به سایر نمونه‌ها از خود نشان دهد.

۳-۴- آنالیز عنصری پوشش

به منظور بررسی یکنواختی توزیع عناصر در نمونه ماده کاتدی تجاری $LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$ پوشش داده شده با ۱٪ وزنی لیتیم زیرکونات، آنالیز طیف‌سنجی اشعه ایکس انرژی متفرق بر روی این نمونه انجام گرفت. مطابق با شکل ۳، اتم‌های نیکل، کبالت، منگنز و زیرکونیم به صورت یکنواخت روی سطح ماده کاتدی توزیع شده‌اند. همچنین عنصر زیرکونیم به شکل واضحی در نقشه مربوط به نمونه با ۱٪ وزنی ماده پوشش قابل مشاهده است و این موضوع نشان می‌دهد که لایه پوشش لیتیم زیرکونات به شکل یکنواختی بر روی سطح ماده کاتدی قرار گرفته است. این توزیع یکنواخت به عنوان یک لایه محافظ عمل می‌کند، و نقش مهمی را در ارتقای عملکرد چرخه کاری و همچنین عملکرد باتری در سرعت‌های شارژ/دشارژ مختلف برای ماده کاتدی بازی خواهد کرد [۲۲].

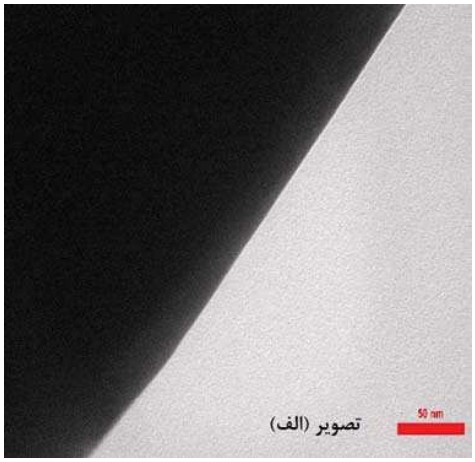


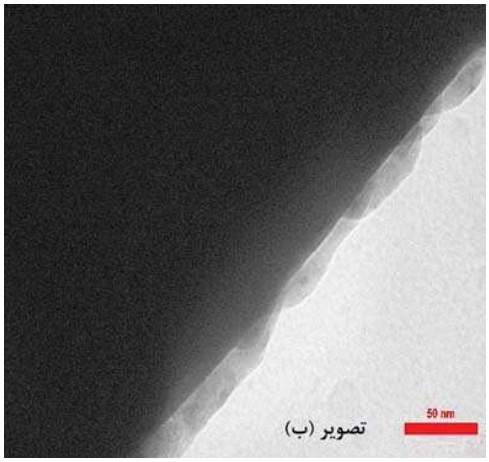
شکل ۳- نتایج مربوط به نقشه عنصری حاصل از آنالیز طیف‌سنجی اشعه ایکس انرژی متفرق مربوط به عناصر نیکل، کبالت، منگنز و زیرکونیم برای نمونه ماده کاتدی تجاری $LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$ پوشش داده شده با ۱ درصد وزنی از ماده پوشش لیتیم زیرکونات.

[Downloaded from jicers.ir on 2025-12-03]
[DOR: 20.1001.1.17353351.1399.4.64.3.7]

۳-۵- بررسی تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری

برای بررسی دقیق‌تر ریخت‌شناسی نمونه پوشش داده شده، در شکل ۴ 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 ۴-الف) لبه‌ای صاف و بدون حضور هیچ گونه ناهمگنی بر روی سطح دارند. لایه پوشش ایجاد شده بر روی سطح ذره ماده کاتدی پوشش داده شده با ۱٪ وزنی از لیتیم زیرکونات (شکل ۴-ب) به صورت پیوسته و نسبتاً یکنواخت به ضخامت تقریبی ۱۵ تا ۲۰ نانومتر به خوبی قابل مشاهده است.





شکل ۴- تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (الف) نمونه ماده کاتدی بدون پوشش، و (ب) نمونه ماده کاتدی پوشش داده شده با ۱٪ وزنی ماده پوشش.

۴- نتیجه‌گیری

در پژوهش حاضر بررسی ساختاری ماده کاتدی تجاری LiNi0.5Co0.2Mn0.3O2 در اثر پوشش‌دهی با ماده پوشش لیتیم زیرکونات مورد بررسی قرار گرفت. در مرحله اول نمونه‌های ماده کاتدی تجاری LiNi0.5Co0.2Mn0.3O2 با حضور ۱٪ ، ۳٪ و ۵٪ وزنی از ماده پوشش لیتیم زیرکونات با استفاده از روش سل-ژل و در محیط آبی آماده‌سازی شدند و سپس به منظور بررسی ساختاری تحت آنالیز قرار داده شدند. بررسی‌های ساختاری با استفاده از آنالیز الگوی پراش اشعه ایکس و تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی و عبوری انجام شد.

۱-در بررسی کیفی نتایج به دست آمده از آنالیز الگوی پراش اشعه ایکس مربوط به نمونه‌های ماده کاتدی بدون پوشش و پوشش داده شده، پیک‌های مربوط به نمونه‌های مورد آزمایش به شکل منظمی بر پایه ساختار هگزاگونال α-$NaFeO_2$ با گروه فضایی R-3m قرار گرفته بودند. همچنین حضور پیک‌های جدا از هم و مربوط به صفحات (۰۰۶)/(۱۰۲) و (۱۰۸)/(۱۱۰) نشان‌دهنده یک ساختار لایه‌ای منظم بوده است.

۲-در بررسی کمی نتایج به دست آمده از از آنالیز الگوی پراش اشعه ایکس این نتیجه به دست آمد که در اثر انجام فرآیند پوشش‌دهی ماده پوشش به جای ایجاد یک فصل مشترک بر روی ماده کاتدی، به داخل ماده نفوذ کرده است و ساختار ماده کاتدی را دچار تغییر نموده است اما این تغییر برای مقدار ۱٪ وزنی از ماده پوشش در مقایسه با سایر نمونه‌ها کمتر بوده است.

۳-در بررسی ریخت‌شناسی ذرات نمونه‌های مورد آزمایش با استفاده از تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی، ذرات ماده کاتدی تجاری $LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$ بدون پوشش به صورت ذرات اولیه چند سطحی و با سطوح صاف و بدون حضور هیچگونه ناخالصی بر روی سطح نشان داده شدند. همچنین بر روی سطح ذره 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، ذرات ماده پوشش تقریبا به

[Downloaded from jicers.ir on 2025-12-03]
[DOR: 20.1001.1.17353351.1399.4.64.3.7]

صورت یکنواختی بر روی سطح ذره ماده کاتدی قرار گرفته بودند و در مناطق محدودی تراکم ماده پوشش مشاهده شد. همچنین در نمونه ماده کاتدی تجاری پوشش داده شده با ۱٪ وزنی از ماده پوشش شکاف های بین ذرات ثانویه در هر ذره اصلی به شکل واضحی قابل مشاهده بود. در نمونه ماده کاتدی پوشش داده شده با ۳٪ وزنی و ۵٪ وزنی ماده پوشش، میزان زبری سطح نمونه نسبت به نمونه ماده کاتدی پوشش داده شده با ۱٪ وزنی ماده پوشش بیشتر شد و همچنین شکاف های بین ذرات ثانویه در نمونه‌های پوشش داده شده با ۳٪ وزنی و ۵٪ وزنی ماده پوشش به میزان بیشتری توسط ماده پوشش اشغال شد.

۴-در بررسی دقیق ریخت شناسی ذرات 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 با استفاده از تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری، لایه پوشش ایجاد شده بر روی سطح ذره ماده کاتدی پوشش داده شده با ۱٪ وزنی از ماده پوشش لیتیم زیرکونات به صورت همگن و با ضخامتی در حدود ۱۵ تا ۲۰ نانومتر و همچنین به وضوح قابل مشاهده بود.

۵-در بررسی نتایج حاصل از آنالیز طیف‌سنجی اشعه ایکس انرژی متفرق به منظور بررسی یکنواختی توزیع عناصر در 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 (Li_2ZrO_3) نشان داده شد که اتم های نیکل، کبالت، منگنز بعلاوه زیرکونیم به طور همگنی روی سطح 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 توزیع شده‌اند.

در مجموع با توجه به نتایج به دست آمده برای ماده کاتدی، مقدار ۱٪ وزنی ماده پوشش به دلیل تغییرات ساختاری اندک در حین فرآیند پوشش‌دهی و توزیع یکنواخت بر روی ماده کاتدی می‌تواند به عنوان مقدار بهینه انتخاب شود.

مراجع

[1] Florian Strauss, Jun Hao Teo, Julia Maibach, A-Young Kim, Andrey Mazilkin, Jürgen Janek and Torsten Brezesinski, Li_2ZrO_3-Coated NCM622 for Application in Inorganic Solid-State Batteries: Role of Surface Carbonates in the Cycling Performance. ACS Applied Materials & Interfaces, 2020, 12, 51, 57146 - 57154

[2] Chao Chen, Tao Tao, Wen Qi, Hong Zeng, Ying Wu, Bo Liang, Yingbang Yao, Shengguo Lu and Ying Chen, High-performance lithium ion batteries using SiO_2-coated $LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$ microspheres as cathodes. 2017. 709: p. 708-716.

[3] Yongcong Huang, Qian Liu, Lan Chen, Jianming Tao, Guiying Zhao, Yue Chen, Jiaxin Li, Yingbin Lin and Zhigao Huang, Pathways toward Improved Performance of NCM523 Pouch Cell via Incorporating Low-Cost Al_2O_3 and Graphene. ACS Applied Energy Materials, 2020. 3(11): p. 10920-10930.

[4] Sven Klein, Peer Bärmann, Thomas Beuse, Kristina Borzutzki, Joop Enno Frerichs, Johannes Kasnatscheew, Martin Winter, and Tobias Placke, Exploiting the Degradation Mechanism of NCM523‖ Graphite Lithium-Ion Full Cells Operated at High Voltage. ChemSusChem, 2021. 14(2): p. 595-613.

[5] Renheng Wang, Xiangyu Dai, Zhengfang Qian, Yiling Sun, Shuting Fan, Keyu Xiong, Han Zhang and Feixiang Wu, In situ surface protection for enhancing stability and performance of $LiNi_{0.5}Mn_{0.3}Co_{0.2}O_2$ at 4.8 V: the working mechanisms. ACS Materials Letters, 2020. 2(4): p. 280-290.

[6] Youming Zhang, Zilin Wang, Yunhui Zhong, Hao Wu, Shouding Li, Qi Cheng, Pingmei Guo, Coating for improving electrochemical performance of NCM523 cathode for lithium-ion batteries. Ionics, 2021. 27(1):p. 13-20.

[7] Daxian Zuo, Guanglei Tian, Xiang Li, Da Chen and Kangying Shu, Recent progress in surface coating of cathode materials for lithium ion secondary batteries. Journal of Alloys and Compounds, 2017. 706:p.24-40

[8] 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.

[9] 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.

[10] Yue Xu, Yang Liu, Zhongpei Lu, Haiying Wang, Deqin Sun and Gang Yang, The preparation and role of

[Downloaded from jicers.ir on 2025-12-03]

[DOR: 20.1001.1.17353351.1399.4.64.3.7]

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.

[11] Yong Liu, Shiliang Shi, Geoff G.X.Wang, Yi Lu and Wangxin Gu, Improved electrochemical properties and thermal stability of $Li_{1.20}Mn_{0.54}Ni_{0.13}Co_{0.13}O_2$ cathode material by Li_2ZrO_3 coating for Lithium-ion batteries. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2019. 30(20): p. 18471-18483.

[12] 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.

[13] Young-Jin Kim, Rajesh Rajagopal, Sung Kang and Kwang-Sun Ryu, Novel dry deposition of $LiNbO_3$ or Li_2ZrO_3 on $LiNi_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}O_2$ for high performance all-solid-state lithium batteries. Chemical Engineering Journal, 2020. 386: p. 123975.

[14] B.D Cullity and S.R. Stock, Elements of X-ray Diffraction. 2014: Pearson Education.

[15] Jiwen Li, Yong Liu, Wenli Yao, Xianfa Rao, Shengwen Zhong and Liwu Qian, Li_2TiO_3 and Li_2ZrO_3 co-modification $LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O_2$ cathode material with improved high-voltage cycling performance for lithium-ion batteries. Solid State Ionics, 2020. 349: p. 115292.

[16] 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.

[17] Guolin Cao, Zhuomin Jin, Jie Zhu, Yunjiao Li, Bin Xu, Yike Xiong and JiachaoYang, A green Al_2O_3 metal oxide coating method for $LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$ cathode material to improve the high voltage performance. Journal of Alloys and Compounds, 2020. 832:p. 153788.

[18] Yang Shi, Minghao Zhang, Ying Shirley Meng and Zheng Chen, Ambient-pressure relithiation of degraded $Li_xNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$ ($0<x<1$) via eutectic solutions for direct regeneration of lithium-ion battery cathodes. Advanced Energy Materials, 2019. 9(20): p. 1900454.

[19] Tao Tao, Chao Chen, Wen Qi, Bo Liang, Yingbang Yao and Sheng-GuoLu, Antimony doped tin oxide-coated $LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$ cathode materials with enhanced electrochemical performance for lithium-ion batteries. Journal of Alloys and Compounds, 2018. 765: p. 601-607.

[20] Xiaobo Jia, Mo Yan, Ziyou Zhou, Xianglei Chen, Chao Yao, De Li, Daming Chen and Yong Chen, Nd-doped $LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$ as a cathode material for better rate capability in high voltage cycling of Li-ion batteries. Electrochimica Acta, 2017. 254: p. 50-58.

[21] 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.

[22] 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.

[Downloaded from jicers.ir on 2025-12-03]

[DOR: 20.1001.1.17353351.1399.4.64.3.7]