

مروری بر روش‌های ساخت کاتد باتری لیتیم-یون

علی ببرزاده^{۱*}، مسعود گودرزی^{۲*}، شمس‌الدین میردامادی^۳

^۱ دانشجوی کارشناسی ارشد، مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران، ایران
^۲ دانشیار، مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران، ایران
^۳ استاد، مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران، ایران



مهندس علی ببرزاده، نویسنده‌ی اول مقاله، دانشگاه علم و صنعت ایران

ali.babrzade@gmail.com

چکیده: توسعه وسایل الکترونیکی و خودروهای الکتریکی تقاضا را برای باتری‌های قابل شارژ افزایش داده است که در این میان باتری‌های لیتیم-یون از دیگر انواع باتری‌ها عملکرد و بازده مناسب‌تری را از خود نشان داده و بیشترین تولید را در میان دیگر انواع باتری‌ها دارند. لذا توسعه و بهبود عملکرد باتری‌های لیتیم-یون امری ضروری محسوب می‌شود. یکی از اصلی‌ترین روش‌ها جهت بهبود عملکرد باتری‌های لیتیم-یون، توسعه و ارتقاء مواد کاتد است. ماده کاتدی خوب بایستی دارای ویژگی‌هایی همچون: ظرفیت بالا، عمر چرخه خوب، پایداری، سمی نبودن، خلوص بالا و سهولت ساخت را دارا باشد. جهت دستیابی به بهترین ساختار و بالاترین عملکرد الکتروشیمیایی، روش‌های ساخت کاتدها از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. در بررسی حاضر روش‌های ساخت کاتد باتری لیتیم-یون مورد بررسی قرار گرفته که شامل دو بخش کلی سنتز حالت جامد و سنتز در فاز مایع می‌شود. کلمات کلیدی: باتری قابل شارژ، باتری لیتیم-یون، کاتد، روش‌های سنتز کاتد.

۱- مقدمه

یکی از مهم‌ترین مشکلات بشر در عصر حاضر انتقال انرژی^۱ است. انتقال انرژی به معنی جایگزینی سوخت‌های فسیلی مثل زغال سنگ، بنزین، نفت و حتی انرژی هسته‌ای با منابع جایگزین تجدیدپذیری که کمتر آلوده‌کننده هستند، مثل انرژی خورشیدی، باد، دریا، زیست توده^۲، زمین گرمایی و برق آبی می‌باشد. با اینکه این انرژی‌های سبز بسیار فراوان هستند اما متناوب بوده و در شب و یا هنگامی که هوا ابری باشد یا هنگامی که بادی نمی‌وزد این منابع قابل استفاده نیستند. باتری توانایی ذخیره انرژی در تمامی زمان‌ها را دارا می‌باشد. باتری وسیله‌ای است که انرژی آزادشده توسط واکنش‌های شیمیایی را به انرژی الکتریکی تبدیل می‌کند. همچنین قابل حمل بوده و می‌توان از آن‌ها در صنایع مختلف استفاده کرد.[۱] در نتیجه تقاضای جهانی برای باتری بهتر، باتری‌های لیتیم-یون در ژاپن توسط شرکت آساهی کاسی^۳ ابداع شدند. اولین تولید صنعتی این باتری‌ها توسط شرکت سونی در سال ۱۹۹۱ انجام گرفت. این باتری‌ها به علت دانسیته انرژی بالا و عملکرد خوب مورد توجه قرار گرفتند[۲]. در باتری‌ها الکتروود مثبت، کاتد و الکتروود منفی، آند نامیده می‌شود. مکانیزم واکنش شارژ و تخلیه در باتری‌های لیتیم-یون در شکل ۱ نمایش داده شده است. در مجموع می‌توان گفت که در فرایند شارژ، لیتیم فلزی موجود در ساختار الکتروود مثبت به یون لیتیم تبدیل شده و یون‌های لیتیم موجود در الکتروولیت در بین لایه کربن (گرافیت) ذخیره می‌شود. چنین فرآیند‌هایی که در کل شارژ باتری را باعث می‌شوند، نیازمند صرف انرژی (الکتریکی) هستند. در فرایند تخلیه عکس واکنش‌های فوق صورت گرفته و انرژی الکتریکی ذخیره شده آزاد می‌شود.

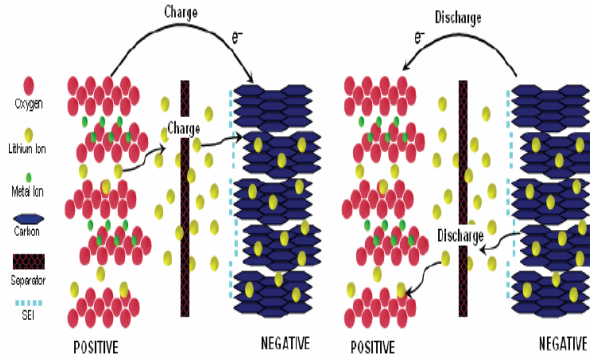
یک بخش مهم و البته گران قیمت که عملکرد این نوع باتری‌ها را محدود می‌سازد الکتروود مثبت آن می‌باشد[۳]. ماده کاتدی خوب بایستی دارای ویژگی‌هایی همچون: ظرفیت بالا، عمر چرخه

¹ energy transition

² biomass

³ Asahi Kasei Co

خوب، پایداری، سمی نبودن، خلوص بالا و سهولت ساخت را دارا باشد [۴]. جهت دستیابی به ویژگی‌های بالا ماده کاتدی تولیدشده از نظر عملی بایستی دارای ویژگی‌هایی همچون: اندازه ذرات کوچک، توزیع یکنواخت ذرات و مورفولوژی، بالاترین میزان کریستاله‌بودن، سطح ویژه بالا، کمترین میزان عیوب و کلوخه‌شدن را دارا باشد. جهت دستیابی به بهترین ساختار و بالاترین عملکرد الکتروشیمیایی، روش‌های ساخت کاتدها از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است [۵].



شکل ۱- مکانیزم واکنش‌های شارژ و تخلیه باتری‌های لیتیم-یون [۳]

در این تحقیق به بررسی روش‌های ساخت کاتد باتری‌های لیتیم-یون و مزایا و معایب آن‌ها پرداخته شده است. روش‌های ساخت کاتد به دو دسته سنتز حالت جامد و سنتز در فاز محلول تقسیم می‌شوند. سنتز در فاز محلول شامل روش‌های هیدروترمال، سل-ژل، اسپری پیرولیز، هم-رسوبی، میکروامولسیون و سنتز حالت جامد شامل: فاز جامد، حرارت‌دهی مایکروویو، فعال‌سازی مکانیکی و احیا کربوترمال می‌باشد.

۲- روش سنتز از فاز محلول

سنتز از فاز محلول در برگرفته روش‌های ترسیب محصول از محلولی حاوی پیش ماده هاست. این روش‌ها در مقابل روش‌های حالت جامد قرار می‌گیرند. می‌توان گفت که در این حالت گونه‌های محلول به شکل نامحلول یا کم محلول تبدیل می‌شوند. روش‌های سنتز در فاز محلول در مقایسه با روش‌های حالت جامد اساساً به امکانات ساده‌تر و ارزان‌تری نیازمندند [۶].

۱-۲ روش هیدروترمال

طیف گسترده‌ای از فرایندهای ساخت جهت بهبود عملکرد الکتروشیمیایی و کاهش قیمت باتری‌های لیتیم-یون ایجاد شده‌اند. در مقایسه با روش‌های حالت جامد که نیازمند دمای بالا و بالطبع هزینه‌ی بالای انرژی می‌باشند. این فرایند و دیگر فرایندهای سنتز در دمای پایین مزیت هزینه و مصرف انرژی کمتر را ارائه می‌دهند. روش هیدروترمال، روشی موثر، ارزان و منعطف بوده که خواص مواد تولید شده (مثل ساختار کریستالی، اندازه ذرات، مورفولوژی) در این روش با طراحی شرایط سنتز قابل کنترل است. این فرایند به راحتی قابلیت تولید مواد با اندازه دلخواه، از نانومتر تا میلی‌متر را دارا می‌باشد. در فرایند هیدروترمال، مواد اولیه درون آب یا حلال‌های عالی حل می‌شوند. استفاده از حلال‌های آلی به دلیل تولید مواد سمی و پسماندهای خطرناک توصیه نمی‌شود. در این فرایند آب مزیت‌های فراوانی همچون قیمت کم، در دسترس بودن، غیر سمی بودن و اشتعال‌زا نبودن را داراست. فرایند به صورت گسترده‌ای برای تولید مواد غیرآلی استفاده می‌شود و اخیراً برای تولید مواد کاتدی نیز مورد استفاده قرار گرفته است [۷]. در سال ۱۹۹۰ گروه وایتینگ‌هام^۱ تحقیقات بسیار گسترده‌ای برای تولید مواد کاتدی از روش هیدروترمال انجام داد [۸]. در سال ۱۹۹۵، گروه وایتینگ‌هام ماده $TMAV_4O_{10}$ را بعنوان اولین اکسید وانادیوم لایه‌ای گزارش کردند [۹]. در سال‌های گذشته روش‌های مختلفی جهت تولید ترکیب فسفات آهن-لیتیم با ساختار اولیون انجام شده است. از بین روش‌های مختلف ساخت برای این ماده، روش هیدروترمال مزیت‌های منحصر به فردی همچون قیمت کمتر، سهولت در تولید مقیاس بالا و کنترل

¹ Whittingham

خوب بر روی خلوص و ساختار کریستالی محصول نهایی ارائه می‌دهد^۱]. اخیراً کوموتو^۲ و همکارانش در شرکت جی اس یوآسا^۳ سنتز LiMnPO_4 را به روش هیدروترمال انجام داده‌اند^{۱۱}]. در سال ۲۰۱۱ تولید صنعتی مواد مورد استفاده در باتری از روش هیدروترمال انجام شد. اولین تولید صنعتی ماده LiFePO_4 با روش هیدروترمال توسط شرکت هانوا کیمیکال^۳ انجام گرفت. کاتدهایی از جنس لیتیم به همراه اکسید فلزات منتقل شونده را نیز می‌توان با استفاده از این روش تولید کرد^{۱۲}]. در حین فرایند هیدروترمال استفاده از آب گرم نفوذ ذرات را سرعت بخشیده و رشد کریستال‌ها با سرعت بیشتری انجام می‌گیرد. گاهی اوقات این فرایند در اتوکلاو نیز انجام می‌گیرد که در این صورت مشکلات ناشی از محیط به حداقل می‌رسد. فرایند هیدروترمال با ترکیب مواد اولیه در نسبت استوکیومتری معین در یک محلول آبی شروع می‌شود. بعد از همگن کردن ترکیبات اولیه محلول تحت دمای ۱۰۰ تا ۲۰۰ درجه سانتیگراد قرار می‌گیرد. در اکثر مواقع یک مرحله کلسیناسیون در دمای بالا نیز نیاز است^{۱۳}].

فانگ^۴ و همکارانش جهت تولید کاتد NMC به روش هیدروترمال به صورت زیر عمل کردند: مقادیر استوکیومتری از لیتیم استات، نیکل استات، و منگنز استات و کبالت استات را درون آب مقطر حل کردند. سپس ترکیب را درون اتوکلاو قرار داده و در دمای ۱۸۰ درجه سانتیگراد به مدت ۲۴ ساعت تا رسیدن به محصولی صورتی رنگ حرارت دادند. محصول را خشک کرده و دوبار تحت کلسیناسیون یک بار در دمای ۴۵۰ درجه سانتیگراد به مدت ۶ ساعت و بار دوم در دمای ۹۰۰ درجه سانتیگراد به مدت ۱۲ ساعت قرار دادند. نتایج نشان داد که آن‌ها توانستند کاتد $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.56}\text{Ni}_{0.12}\text{Co}_{0.12}\text{O}_2$ را استفاده از روش هیدروترمال با شکل و اندازه‌های مختلف سنتز کنند. همچنین متوجه شدند که روش سنتز بر روی رشد کریستال‌ها و مورفولوژی تأثیر می‌گذارد^{۱۴}]. چنگ^۵ و همکارانش جهت تولید $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ به روش هیدروترمال، در ابتدا هگزا هیدرید کلرید نیکل و مونوهیدرات سولفات منگنز را با نسبت استوکیومتری ۱:۳ درون ۲۰ میلی‌لیتر آب دیونیزه حل کردند. سوسپانسیون نهایی درون اتوکلاو با دمای ۱۸۰ درجه سانتیگراد به مدت ۱۲ ساعت قرار گرفت. محصول تولیدی دارای فرمول $\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{CO}_3$ بود. سپس این ترکیب با هیدروکسید لیتیم مخلوط شده و بعد از دو مرحله حرارت دیدن یکی در دمای ۳۵۰ درجه سانتیگراد به مدت ۲ ساعت و دیگری در دمای ۸۰۰ درجه سانتیگراد به مدت ۱۰، محصول مورد انتظار تولید شد. دمای بهینه برای سنتز به روش هیدروترمال ۱۴۰ درجه سانتیگراد تعیین شد. محصول تولیدی خواص الکتروشیمیایی قابل قبولی را عرضه کرد^{۱۵}].

۲-۲- روش سل-ژل

روش دیگر ساخت کاتد باتری لیتیم-یون، سل-ژل می‌باشد. این روش دارای مزیت‌هایی همچون اختلاط همگن در مقیاس اتمی و مولکولی، قابلیت کنترل استوکیومتری، دمای کم سنتز، زمان کوتاه حرارت دادن، ساختار کریستالی خوب، اندازه ذرات یکنواخت و با ابعاد کم حتی در اندازه‌های نانو می‌باشد. شروع فرایند سل-ژل به اوایل سال ۱۸۴۶ توسط ابلن^۶ بر می‌گردد. در دهه ۱۹۳۰ تحقیقات گسترده‌ای بر روی این فرایند انجام شد^{۱۶}].

به طور کلی یک فرایند سل-ژل استاندارد شامل تشکیل یک سل و انعقاد سل برای تشکیل ژل می‌باشد. سپس ژل برای تشکیل زروژل بایستی خشک شود. برای تولید پودر نهایی تمامی مایعات بایستی حذف شوند که برای این منظور از حرارت‌دهی استفاده می‌شود. پارامترهای واکنش همچون دما، زمان، pH، پیش‌ماده، حلال، غلظت، ویسکوزیته و... بر روی مورفولوژی (اندازه ذرات، شکل، تخلخل) محصول نهایی تأثیر گذارند. محصول تولید شده با این فرایند قیمت پایین‌تر، خلوص بالاتر، ساختار یکنواخت‌تر و اندازه ذرات کوچک‌تری خواهد داشت^{۱۷}].

ژانگ^۷ جهت تولید کاتد $\text{LiNi}_{0.7-x}\text{Mg}_x\text{Co}_{0.3}\text{O}_2$ به روش سل-ژل ابتدا نیترات لیتیم را درون محلول سیتریک اسید حل کرد. سپس کبالت استات، نیترات نیکل و نیترات منگنز را به ترکیب اضافه کرد. کل ترکیب در حمام آب ۸۰ درجه سانتیگراد حرارت دید. در

¹ Kohmoto et al

² GS YUASA

³ Hanwha Chemical

⁴ Fang Fu

⁵ Cheng

⁶ Ebelenen

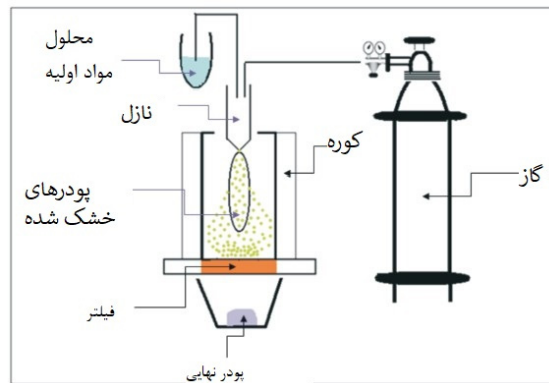
⁷ zhang

حین حرارت دادن، محلول شفاف صورتی رنگ، بدون هیچگونه رسوبی تشکیل شد. در نهایت این محلول شفاف خشک شده و به ژل تبدیل شد. ژل خشک شده، خرد و در نهایت در دمای ۱۲۰ درجه سانتیگراد به مدت ۱۲ ساعت خشک شد. سپس ژل خرد شده در دمای ۵۰۰ درجه سانتیگراد به مدت ۶ ساعت کلسینه شد. در نهایت محصول تولید شده جهت تولید پودر خرد شد. پودرها در دمای ۸۰۰ درجه سانتیگراد به مدت ۱۲ ساعت حرارت دیدند [۱۸].

لو^۱ جهت تولید کاتد $\text{Li}[\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}]\text{O}_2$ به روش سل-ژل مخلوط نیترات لیتیم، نیترات نیکل، نیترات کبالت و نیترات منگنز را درون آب مقطر حل کرد. در مخزن دیگری سیتریک اسید درون آب مقطر حل شد. هر دو محلول با یکدیگر مخلوط شده و pH توسط افزودن آمونیاک تنظیم شد. محلول نهایی در دمای ۸۰ درجه سانتیگراد قرار گرفت تا ژل ویسکوزی حاصل شود. ژل، خشک شده و در دمای ۴۸۰ درجه سانتیگراد به مدت ۵ ساعت در هوا آنبیل شد تا ترکیبات آلی آن تجزیه شود. در نهایت ترکیب مورد نظر با حرارت دادن مخلوط در دمای ۷۵۰ درجه سانتیگراد به مدت ۱۵ ساعت به دست آمد. نمونه ساخته شده با این روش خواص لایه‌ای و ساختار کریستالی خوبی را ارائه داد. همچنین نتایج نشان داد که نمونه سنتز شده با روش سل-ژل خواص الکتروشیمیایی بهتر و ظرفیت تخلیه بالاتری را نسبت به روش هم‌رسوبی دارا می‌باشد [۱۹].

۲-۳- روش اسپری پیرولیز

روش اسپری پیرولیز فرایندی موثر برای تولید ذرات سرامیکی با خلوص و کریستالیت بالا در زمان‌های کوتاه می‌باشد. ذرات تولید شده به وسیله‌ی این خلوص بالایی داشته بوده و فرایند به آسانی قابل کنترل است [۱۷]. با ادغام فرایندهای سل-ژل و اسپری پیرولیز تولید موادی با کیفیت خوب، رطوبت کم و ذرات کوچک ممکن است. این فرایند برای انواع سنتزهای شیمیایی استفاده شده و به صورت تک مرحله و پیوسته انجام می‌گیرد. در کنار مزایای فراوانی که این روش ارائه می‌دهد، دارای معایبی نیز می‌باشد. این فرایند برای تولید ذرات با ابعاد میکرو و حتی نانو مناسب است. با این حال، روش جداسازی کارآمدی برای تولید این پودرهای ریز نیاز است تا از هدر رفت محصول و همچنین آلودگی محیط زیست جلوگیری کند. روش اسپری برای موادی که به آسانی کلوخه می‌شوند استفاده نمی‌شود. پودر مواد مورد انتظار از پمپ کردن یک مایع یا مخلوط دوغاب مانند از درون نازل‌هایی تولید می‌شود. مواد عبور کرده از نازل به سرعت با عبور گازهای گرم خشک می‌شوند. هوا مناسب‌ترین گاز برای خشک کردن محسوب می‌شود. این روش از نازل‌های اسپری کننده یا اتم‌سازهایی استفاده می‌کند که توانایی تبدیل مایع به قطرات بسیار ریزی با قابلیت کنترل اندازه را دارد. گاز استفاده شده در حین فرایند، به عنوان حمل کننده عمل کرده و ذرات را قادر می‌سازد تا تحت واکنش‌های حرارتی یکنواخت و سریع قرار بگیرد تصویر شماتیک فرایند اسپری پیرولیز در شکل ۲ نشان داده شده است [۲۰].



شکل ۲- تصویر شماتیک فرایند اسپری پیرولیز [۲۰]

لی^۲ جهت تولید کاتد $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ مقادیر استوکیومتری از کلریدهای نیکل، منگنز و کبالت را درون آب مقطر حل کرد. سپس محلول تولید شده با استفاده از امواج اولتراسونیک به آئروسول تبدیل شد. اکسیژن به عنوان گاز حمل کننده مورد استفاده قرار گرفت. جریان گاز آئروسول به درون کوره‌ای با دمای ۸۵۰ درجه سانتیگراد پمپ شد. پودر آماده شده با هیدروکسید لیتیم

¹ Lu

² Xinhai li

مخلوط شده و در دمای ۸۵۰ درجه سانتیگراد به مدت ۱۵ حرارت دید. مواد تولید شده خالص بوده و خواص الکتروشیمیایی آن‌ها قابل قبول است [۲۱].

اولجاکا^۱ از نیترات‌های نیکل، منگنز، کبالت و لیتیم برای تولید کاتد $\text{Li}(\text{Ni}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33})\text{O}_2$ به روش اسپری پیرولیز استفاده کرد. بدین منظور محلول ترکیبات مواد اولیه را تولید کرده و از دستگاه اسپری پیرولیز استفاده کرد. قطرات تولید شده توسط گاز به درون رآکتوری هدایت شد. دمای رآکتور از ۵۰۰ تا ۱۵۰۰ درجه متغیر بود. پودرهای تولید شده سپس در دمای ۹۰۰ درجه به مدت ۴ ساعت در کوره کلسینه شدند. نتایج نشان داد که شرایط بهینه جهت داشتن بهترین خواص الکتروشیمیایی حرارت‌دهی در دمای ۸۰۰ تا ۹۰۰ درجه سانتیگراد به مدت ۲ تا ۴ ساعت می‌باشد [۲۲].

۲-۴- روش هم‌رسوبی

روش هم‌رسوبی یکی دیگر از روش‌های سنتز از فاز محلول می‌باشد که در این فرایند کنترل شرایط بسیار آسان بوده که منجر به تولید محصولی با خلوص بالا و ساختار کریستالی خوب می‌شود. در این فرایند، محصول مورد نظر، در محلول توسط تنظیم pH رسوب می‌دهد. سپس دوغاب رسوب داده شده صاف، شسته و در نهایت خشک می‌شود. در این روش می‌توان از مواد اولیه ارزان قیمت استفاده کرد [۱۷].

کیم^۲ جهت تولید کاتد $\text{Li}_{1.5}\text{Ni}_{0.17}\text{Mn}_{0.66}\text{Co}_{0.17}\text{O}_2$ از نیترات‌های نیکل و منگنز و کبالت به عنوان مواد اولیه استفاده کرد. در ابتدا مواد اولیه را در مقدار مشخصی آب در دمای ۵۵ درجه سانتیگراد حل کرد. با افزودن آمونیوم هیدروکسید و سدیم هیدروکسید pH محلول را به ۱۱ رسانده و ترکیب $\text{Ni}_{0.17}\text{Mn}_{0.66}\text{Co}_{0.17}(\text{OH})_2$ رسوب داده شد. پودرهای تولید شده در دمای ۱۱۰ درجه سانتیگراد خشک شدند. سپس پودرهای خشک شده با هیدروکسید لیتیم با نسبت مشخص مخلوط شده و برای بار اول در دمای ۵۰۰ درجه به مدت ۱۰ ساعت و در نهایت برای بار دوم در بازه دمایی ۸۰۰ تا ۱۰۰۰ درجه سانتیگراد کلسینه شدند. نتایج به دست آمده نشان داد که نمونه کلسینه شده در دمای ۸۵۰ درجه سانتیگراد، حالت بهینه را از نظر ظرفیت و چرخه عمر نشان می‌دهد [۲۳].

جهت تولید کاتد $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ ، لیانگ^۳ سولفات‌های نیکل، منگنز و کبالت را با نسبت استوکیومتری مشخص درون آب مقطر حل کرد. محلول ۱٫۵ مولار سولفات فلزات به درون رآکتوری با هم‌زدن پیوسته پمپ شد. هم‌زمان، سدیم هیدروکسید و هیدروکسید آمونیوم به محلول درون رآکتور اضافه شدند. بعد از انجام واکنش، مواد رسوب یافته چندین بار صاف و شسته شدند. سپس مواد رسوب یافته در دمای ۸۰ درجه خشک شدند. محصول تولید شده دارای فرمول $\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}(\text{OH})_2$ می‌باشد. این ماده با هیدروکسید لیتیم مخلوط شده و به مدت ۴ ساعت در دمای ۵۵۰ درجه کلسینه شد. سپس برای بار دوم در بازه دمایی ۷۸۰ تا ۸۶۰ درجه سانتیگراد کلسینه شد تا پودر $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ به دست آمد. نتایج نشان داد که پودر کلسینه شده در دمای ۸۲۰ درجه سانتیگراد به مدت ۱۲ ساعت بهترین خواص الکتروشیمیایی را نشان می‌دهد [۲۴].

۲-۵- روش خشک کردن میکروامولسیون

در این فرایند از آب و روغن به عنوان عامل امولسیون کننده استفاده می‌شود. در حین فرایند خشک کردن میکروامولسیون، برای تولید محصول، میکروامولسیون همانند رآکتور عمل می‌کند. نوع و ویژگی میکروامولسیون به مقدار روغن و آب، نوع و مقدار عامل امولسیون کننده و دمای فرایند بستگی دارد. این فرایند با ایجاد محلول مواد اولیه آغاز می‌شود. فاز مایع با یک فاز روغنی مخلوط می‌شود. میکروامولسیون تولید شده در دمای ۳۰۰ تا ۴۰۰ درجه سانتیگراد خشک شده و به علت تبخیر آب و پیرولیز شدن هیدروکربن‌ها کاهش وزن شدیدی مشاهده می‌شود. با اینکه در حین خشک کردن مقداری محصول با ساختار کریستالی تولید می‌شود اما میکروامولسیون خشک شده بایستی در دمای ۶۵۰ تا ۸۵۰ درجه سانتیگراد به مدت ۱۲ ساعت کلسینه کرد. دمای کلسیناسیون بیشتر منجر به افزایش اندازه ذرات می‌شود. محصول تولید شده با این روش خلوص بسیار بالایی خواهد داشت [۱۷].

¹ oljaca

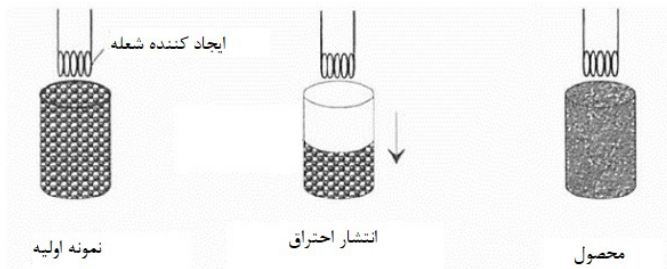
² Ho-Sung Kim

³ Liang

چانگ^۱ برای تولید کاتد LiMn_2O_4 به روش خشک کردن میکرومولسیون به صورت زیر عمل کرد: یک محلول مایع به وسیله انحلال هیدروکسید لیتیم به همراه نیتريت‌های منگنز و لیتیم درون آب مقطر با نسبت معین و هم زدن به مدت ۱۲ ساعت، ایجاد کرد. عامل امولسیون کننده با روغن مخلوط شد. سپس محلول با نرخ ۴ یا ۵ قطره در ثانیه به روغن اضافه شده و تا تولید امولسیون با سرعت ۱۰۰۰ دور بر دقیقه هم‌زده شد. با افزودن امولسیون به صورت قطره قطره به درون روغن با دمای ۱۷۰ درجه پودر پیش ماده‌ها تشکیل شد. آب و روغن باقیمانده در امولسیون بوسیله کاندنسور جدا شده و پودر قهوه‌ای در ته ظرف باقی ماند. پودر تولید شده به منظور حذف روغن باقی‌مانده در دمای ۳۰۰ درجه سانتیگراد به مدت ۱۵ دقیقه حرارت دید. نتایج نشان داد که پودر LiMn_2O_4 با اندازه کمتر از ۱ میکرومتر تشکیل شده‌است. همچنین پودر تولید شده دارای خواص الکتروشیمیایی خوبی می‌باشد [۲۵].

۲-۶- روش سنتز احتراقی

فرایند سنتز احتراقی به فرایندی اطلاق می‌شود که در آن مواد اولیه با شعله‌ور شدن و در اثر حرارت ناشی از واکنش، سریعاً به محصولات واکنش تبدیل می‌شوند. در این فرایند با احتراق مخلوط پودری فشرده شده (شامل پودر مواد اولیه به همراه عامل احتراق) در مجاورت هوا یا اتمسفر خنثی و یا گاهی در خلأ، واکنش شیمیایی رخ می‌دهد که حرارت کافی برای ادامه واکنش و پایدار ماندن آن تولید می‌شود. شکل ۳ مراحل این فرایند را نشان می‌دهد [۲۶].



شکل ۳- مراحل فرایند سنتز احتراقی [۲۶]

محمد دهبی^۲ برای سنتز کاتد $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ به روش احتراقی از نیتريت لیتیم و نیتريت آهن به عنوان مواد اولیه، ساکارز به عنوان سوخت و دی‌اکسیدسیلیسیم به عنوان منبع سیلیسیم استفاده کرد. مقادیر استوکیومتری از این مواد را درون آب مقطر حل کرده و سپس سوخت را به این محلول اضافه کرد. مخلوط را به مدت ۲ ساعت در دمای ۱۲۰ درجه سانتیگراد قرار داد تا آب اضافی تبخیر شود. سپس با ادامه تبخیر محلول به فوم تبدیل شد. با ادامه حرارت‌دهی، فوم شروع به سوختن کرده و به پودر سیاهی ایجاد شد. پودرها سپس در دمای ۸۰۰ درجه سانتیگراد به مدت ۱۰ ساعت حرارت دیدند. نتایج نشان داد که مقدار سوخت مصرفی بر روی خلوص محلول تاثیر خواهد گذاشت [۲۷].

در تحقیق دیگری که توسط مونیچاندریا^۳ برای سنتز کاتد LiCoO_2 به روش احتراقی انجام گرفت از کربنات لیتیم و کربنات کبالت به عنوان مواد اولیه استفاده شد. مواد اولیه درون آب حل شدند. کربنات لیتیم ۱۰-۲۵٪ بیشتر از مقدار استوکیومتری افزوده شد. سوخت DFH به مقدار ۲۰ درصد وزنی به محلول افزوده شده و سپس تا تشکیل محلول همگن هم‌زده شد. سپس مواد درون کوره تا دمای ۳۵۰ درجه سانتیگراد حرارت دیدند. بعد از چندثانیه سوخت محترق شد. پودر تشکیل شده تا دمای اتاق سرد شده، با اتانول شسته شد. نتایج نشان داد که کاتد LiCoO_2 به خوبی سنتز شده‌است [۲۸].

۳- روش حالت جامد

روش حالت جامد شامل سنتز در فاز جامد، فعال‌سازی مکانیکی، احیا کربوترمال، حرارت‌دهی میکروویو می‌باشد. این فرایند به علت سهولت انجام و ایجاد ساختار کریستالی منظم از اهمیت زیادی برخوردار است.

¹ Chung

² Mohammed Dahbi

³ N. Munichandraiah

۳-۱- سنتز در فاز جامد

سنتز در فاز جامد روشی رایج برای تولید کاتد باتری‌های لیتیوم-یون می‌باشد. این فرایند برای تولید ساختارهای شیمیایی در دما و فشار بالا مورد استفاده قرار می‌گیرد. این روش عموماً برای تولید انبوه با ساختارهای منحصر به فرد استفاده می‌شود. با این حال، محصولات تولید شده با این روش دارای ذرات غیریکنواخت و غیر کریستالی بوده و زمان سنتز طولانی می‌باشد. این روش نیازمند مراحل متعدد خردایش و کلسینه می‌باشد. مهم‌ترین عامل در این فرایند انتخاب پیش ماده است. سنتز حالت جامد کاتد، معمولاً با مخلوط کردن پیش‌ماده‌ها توسط دستگاه آسیا و یا دیگر روش‌های مخلوط کردن شروع می‌شود. پیش‌ماده‌های مخلوط شده می‌توانند تبدیل به قرص شده و سپس کلسینه شوند. مخلوط آماده شده اغلب در دو مرحله حرارت می‌بیند. مرحله اول در دمای پایین انجام شده، که برای تجزیه پیش‌ماده‌ها و خارج کردن گازها انجام می‌گیرد. مرحله دوم، آخرین مرحله کلسیناسیون پودرها بوده که تقریباً در دمای بالا انجام می‌گیرد. دمای کلسیناسیون تاثیر مهمی بر روی ساختار، اندازه ذرات و ظرفیت تخلیه محصولات خواهد داشت.

مهم‌ترین مزیت این روش نسبت به روش‌های در حالت محلول تولید محصول با هزینه کمتر می‌باشد [۱، ۱۷]. فابینگ سو^۱ جهت سنتز کاتد با فرمول $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.56}\text{Ni}_{0.16}\text{Co}_{0.08}]\text{O}_2$ از هیدروکسید لیتیوم، اکسید منگنز، اکسید نیکل و اکسید کبالت استفاده کرد. در ابتدا وزن مشخصی از مواد اولیه را به همراه ۱۰ میلی‌لیتر اتانول به مدت دو ساعت با استفاده از دستگاه آسیا مخلوط کرد. بعد از خشک کردن در دمای ۱۲۰ درجه سانتیگراد، مخلوط پودرهای خشک شده را در دمای ۶۰۰ درجه سانتیگراد به مدت ۸ ساعت کلسینه کرد. محصول به دست آمده را خرد کرده و در دماهای ۷۵۰، ۸۰۰، ۸۵۰ و ۹۰۰ درجه سانتیگراد به مدت ۱۲ ساعت برای بار دوم کلسینه کرد. نتایج نشان دادند که نمونه کلسینه شده در دمای ۸۰۰ درجه سانتیگراد بالاترین ساختار کریستالی را داشته و ذرات یکنواختی با اندازه کمتر از ۲۰۰ نانومتر ایجاد شده است. که این نمونه بهترین عملکرد الکتروشیمیایی را از خود نشان داده است [۲۹].

تاکاهیرو کزوا^۲ برای سنتز $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ بدین صورت عمل کرد. مقادیر استوکیومتری از کربنات لیتیوم، اکسید نیکل و کربنات منگنز را به همراه اتانول به مدت ۱۶ ساعت به وسیله دستگاه آسیا، مخلوط کرد. بعد از خشک کردن در دمای ۱۲۰ درجه سانتیگراد، مخلوط پودرها در دمای ۷۵۰ درجه سانتیگراد به مدت ۱۲ ساعت کلسینه شدند. محصولات تولید شده از کلسیناسیون مرحله اول، توسط دستگاه آسیا خرد و مخلوط شده و در ۲۵۰ میکرومتر الک شدند. کلسیناسیون دوباره تکرار شد. بعد از کلسیناسیون مرحله دوم پودرها در دمای ۶۰۰ درجه سانتیگراد به مدت ۷۲ ساعت آیل شدند [۳۰].

کانگ^۳ برای تولید کاتد $\text{Li}[\text{Li}_{0.20}\text{Mn}_{0.534}\text{Ni}_{0.133}\text{Co}_{0.133}]\text{O}_2$ مقادیر استوکیومتری استات نیکل، استات کبالت و استات لیتیوم به همراه ۵٪ وزنی استون درون ظرف تفلنی قرار داد و با استفاده از دستگاه آسیا مخلوط کرد. سپس مخلوط آماده شده در دمای ۱۲۰ درجه سانتیگراد به مدت ۱۲ ساعت خشک شد. در نهایت جهت دستیابی به ماده کاتد مورد نظر در دمای ۹۵۰ درجه سانتیگراد کلسینه شدند. جهت جبران تبخیر لیتیوم در حین کلسینه کردن ۱۰٪ لیتیوم اضافی افزوده شد [۳۱].

۳-۲- روش حرارت‌دهی مایکروویو

در بین روش‌های مختلف برای تولید مواد کاتد، روش حرارت‌دهی مایکروویو به دلیل داشتن مزیت‌هایی همچون نرخ تولید بالا، توانایی داشتن مرحله احیا در حین تولید، توانایی گرم کردن مواد از درون، حرارت‌دهی قابل کنترل، زمان کوتاه واکنش، کاهش مصرف انرژی و هزینه کمتر توجهات بسیار زیادی را به خود جلب کرده است. در فرایند حرارت‌دهی معمولی، انرژی به صورت هم رفتی، انتقال و تشعشع از طریق سطح اجسام به درون آن‌ها منتقل می‌شود. اما، انرژی مایکروویو به صورت مستقیم از طریق واکنش مولکولی با میدان الکترومغناطیسی به جسم منتقل می‌شود. مواد تولید شده به‌سیلهی این روش دارای ذرات با ابعاد کوچک‌تر، توزیع یکنواخت‌تر، مورفولوژی سطحی بهتر و ظرفیت تخلیه بالاتری می‌باشند. معمولاً، زمان زیاد حرارت‌دهی مایکروویو منجر به تولید ذراتی با ابعاد بزرگ شده و ضریب نفوذ لیتیوم را کاهش داده و در نهایت منجر به کاهش ظرفیت می‌شود. همچنین هنگامی که زمان حرارت‌دهی بسیار کوتاه باشد ساختار غیر کریستالی تولید خواهد شد [۳۲].

¹ Fabing Su

² Kozawa

³ Kang

یان^۱ برای اولین بار از روش حرارت‌دهی میکروویو برای تولید ماده کاتدی LiCoO_2 استفاده کرد. بدین منظور از لیتیم اتانات و کبالت اتانات به عنوان مواد اولیه استفاده کرد. مواد اولیه درون آب دیونیزه حل شده و در دمای ۶۰ درجه سانتیگراد به مدت ۲۴ ساعت آسیاب شدند. بعد از خشک شدن در دمای ۱۲۰ درجه سانتیگراد، پودرهای تولید شده ۵ ساعت در دمای ۴۰۰ درجه سانتیگراد به منظور حذف مواد آلی کلسینه شدند. سپس پودرها به شکل قرص پرس شده و تحت کلسیناسیون امواج میکروویو قرار گرفتند. قرص‌ها درون نسوزهای مولایتی قرار گرفته و در بازه دمایی ۶۰۰ تا ۹۰۰ درجه سانتیگراد به مدت ۱۰ دقیقه حرارت دیدند. ریزساختار محصولات تولید شده یکنواخت، ریز و چگال می‌باشند. اندازه دانه‌ها ۰/۵ تا ۱ میکرومتر بوده که حدود یک دهم اندازه دانه ماده تولید شده به روش فاز جامد است. مزیت دیگر کاهش از دست رفتن لیتیم در حین کلسیناسیون است. خواص الکتروشیمیایی و چرخه عمر کاتدهای ساخته‌شده با استفاده از این روش نسبت به روش سنتز فاز جامد بهتر است [۳۳].

یان همچنین برای تولید ماده کاتدی LiMn_2O_4 با استفاده از روش حرارت‌دهی میکروویو از هیدروکسید لیتیم و اکسید منگنز به عنوان مواد اولیه استفاده کرد و این مواد را با نسبت معین با استفاده از دستگاه آسیاب با هم مخلوط کرد. سپس مواد در دمای ۴۵۰ درجه سانتیگراد به مدت ۱۰ دقیقه پیش گرم شدند. پودرها به شکل قرص پرس شده و تحت کلسیناسیون میکروویو در بازه دمایی ۶۰۰ تا ۸۵۰ درجه سانتیگراد به مدت ۱۰ دقیقه قرار گرفتند. نتایج نشان داد که اسپینل تک‌فاز LiMn_2O_4 با استفاده از این روش سنتز شده و ظرفیت الکتروشیمیایی عالی به همراه چرخه عمر خوب را دارا می‌باشد [۳۴].

۳-۳- احیاء کربوترمال

احیاء کربوترمال واکنشی احیایی در دمای بالا بوده که از منبع کربنی به عنوان عامل احیا کننده استفاده می‌کند. کربن سیاه، گرافیت و مواد شیمیایی آلی پیرولیزشده مهم‌ترین مواد مورد استفاده به عنوان عامل احیا کننده می‌باشند. این فرایند بسیار گرماگیر بوده ازین رو گرمایی که به محیط سنتز داده می‌شود بایستی به اندازه‌ای باشد که برای شروع واکنش کافی باشد. به علاوه، به علت استفاده از کربن جامد به عنوان عامل احیاء کننده تماس خوب و کافی مواد احیاء کننده و واکنش دهنده با یکدیگر از اهمیت بالایی برخوردار است. خواص محصول تولیدی به شرایط واکنش همچون دما، فشار، پیش‌ماده‌ها و عامل احیاء کننده وابسته است. مطالعات نشان می‌دهد که در مقایسه با دیگر روش‌های حالت جامد، از نظر مصرف انرژی کارآمدتر بوده و محصولی با خواص الکتروشیمیایی خوب و موفق‌تری و اندازه ذرات یکنواخت تولید می‌کند. روش انجام واکنش عمدتاً شامل دو مرحله اصلی است: ۱- اختلاط مقادیر استوکیومتری مواد اولیه و عامل احیاء کننده توسط دستگاه آسیاب ۲- کلسینه کردن مخلوط آماده شده به مدت زمان مشخص [۳۵]

لی^۲ جهت سنتز ماده کاتدی $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ مواد اولیه $(\text{LiH}_2\text{PO}_4$ و $\text{V}_2\text{O}_5)$ را با نسبت مولی مشخص به همراه ساکارز درون دستگاه آسیا مخلوط کرده و سپس در دمای ۶۰ درجه سانتیگراد مخلوط پودرها را خشک کرد. مخلوط مواد اولیه به درون کوره تیوبی با جریان گاز نیتروژن برده شده در دماهای مختلف زینتر شد. ساختار و اندازه ذرات محصولات توسط مقدار کربن، دمای زینتر کردن و زمان زینتر کردن قابل کنترل است [۳۶].

در تحقیق دیگری که توسط سانگ^۳ انجام شد، برای سنتز ماده کاتدی $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ به روش کربوترمال مقادیر استوکیومتری از مواد اولیه را با یکدیگر مخلوط کرد. مخلوط پودرها در دمای ۳۵۰ درجه سانتیگراد به مدت ۸ ساعت تحت جریان آرگون پیش گرم شدند. بعد از سرد کردن تا دمای اتاق مواد تولید شده دوباره خرد شده و تا دمای ۷۵۰-۷۵۰ درجه سانتیگراد تحت جریان آرگون به مدت ۸ ساعت حرارت دیدند. سپس مواد به دست آمده سه مرتبه به وسیله‌ی آب دیونیزه شده شسته شده و صاف شدند. نتایج به دست آمده نشان داد که دمای ۷۰۰ درجه سانتیگراد حالت بهینه سنتز بوده و ماده کاتدی تولید شده در این شرایط دارای ظرفیت مشخصه ۱۸۸ میلی‌آمپر ساعت بر گرم می‌باشد [۳۷].

۳-۴- فعال سازی مکانیکی

روش فعال سازی مکانیکی یکی از رایج‌ترین روش‌ها برای تولید آلیاژها می‌باشد. این فرایند بر اساس افزایش فعالیت شیمیایی

¹ Yan

² Li

³ Song

مخلوط پودرها توسط فرایند آسیاب کاری پرانرژی است. مهم‌ترین دلیل برای بهبود واکنش به تشکیل والانس بر روی لایه خارجی مواد و افزایش سطح ویژه در قسمتی که واکنش انجام می‌گیرد، نسبت داده می‌شود. فعال‌سازی مکانیکی تولید پودرهایی با اندازه کوچک و سطح ویژه بالا را فراهم می‌کند. اما این فرایند مشکلاتی همچون وجود ناخالصی و افزایش دما را دارا می‌باشد [۳۸].

جهت بهبود عملکرد باتری‌های لیتیم-یون کاتد با ساختار نانو بسیار مورد توجه است. فعال‌سازی مکانیکی یکی از جدیدترین روش‌های تولید مواد نانو ساختار با کاربردهای گوناگون می‌باشد. از مزیت‌های این روش می‌توان به دستدار محیط‌زیست بودن و صرفه جویی در هزینه‌ها نسبت به دیگر روش‌ها اشاره کرد. فعال‌سازی مکانیکی تماس بهتری را بین مواد اولیه برقرار کرده، اندازه ذرات را کاهش داده و سطوح تماس جدیدی ایجاد می‌کند. فعال‌سازی مکانیکی با بهبود نفوذ، ایجاد کرنش و عیوب یونی و الکترونی و ساختاری، منجر به تغییر شرایط واکنش می‌شود [۳۹].

در تحقیقی که توسط فریر^۱ برای سنتز ماده کاتدی به روش فعال‌سازی مکانیکی صورت گرفت، توانست ماده‌ای را سنتز کند که بالاترین ظرفیت تخلیه را بین مواد کشف شده تا به امروز از خود نشان داده است. روند انجام آزمایش بدین صورت بود که برای فعال‌سازی مکانیکی از دستگاه آسیاب با سرعت ۷۰۰ دور بر دقیقه استفاده کرد. حجم ظرف آسیاب ۲۰ میلی‌لیتر بوده و جنس آن از کاربرد تنگستن سخت انتخاب کرد. در ابتدا LiMnO_2 با استفاده از سنتز فاز جامد تولید شد. مقداری لیتیم اضافی جهت جبران از دست رفتن لیتیم در حین حرارت‌دهی اضافه شد. سپس مخلوط مواد اولیه در دمای ۱۰۰۰ درجه سانتیگراد به مدت ۸ ساعت حرارت دید. در نهایت LiMnO_2 به همراه اکسید لیتیم و ۵٪ وزنی کربن به مدت ۲۰ ساعت آسیاب شد [۴۰].

کلمنس وال^۲ جهت تولید نانوکریستال‌های فلورید لیتیم به روش آسیاب کاری به صورت زیر عمل کرد: قبل از آسیاب کاری فلورید لیتیم در دمای ۱۵۰ درجه سانتیگراد تحت خلاء به مدت ۲۰ ساعت خشک شد. سپس ۳ گرم فلورید لیتیم در سرعت ۶۰۰ دور بر دقیقه آسیاب شد. فرایند آسیاب کاری تحت اتمسفر آرگون انجام گرفت. جنس ظرف آسیاب از کاربرد تنگستن انتخاب شد. نمونه‌های آسیاب کاری شده سپس در زمان‌های ۲ تا ۸۰ ساعت در دمای اتاق تحت اتمسفر آرگون خشک شدند. نتایج نشان داد که ماده کاتدی مورد نظر با استفاده از فرایند آسیاب کاری تولید شده است [۴۱].

۴- نتیجه گیری

ماده کاتدی خوب بایستی دارای ویژگی‌هایی همچون: ظرفیت بالا، عمر چرخه خوب، پایداری، سمی نبودن، خلوص بالا و سهولت ساخت را دارا باشد. جهت دستیابی به ویژگی‌های بالا ماده کاتدی تولید شده از نظر عملی بایستی دارای ویژگی‌هایی همچون: اندازه ذرات کوچک، توزیع یکنواخت ذرات و مورفولوژی، بالاترین میزان کریستاله بودن، سطح ویژه بالا، کمترین میزان عیوب و کلوخه شدن باشد. جهت دستیابی به بهترین ساختار و بالاترین عملکرد الکتروشیمیایی، روش‌های ساخت کاتدها از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. روش ساخت کاتد باتری لیتیم-یون به دو بخش سنتز حالت جامد و سنتز در فاز محلول تقسیم می‌شود. روش حالت جامد به علت سهولت استفاده و همچنین دستیابی به ساختار کریستالی مورد نظر از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است اما این روش نیازمند عملیات حرارتی در دمای بالا و زمان طولانی فرایند است. سنتز در فاز محلول محصولی با خلوص بالا، اندازه ذرات کوچک، توزیع یکنواخت را ارائه می‌دهد اما هزینه حلال و همچنین مشکلات زیست‌محیطی از مهم‌ترین معایب این روش می‌باشند.

مراجع

- [1] Lithium Batteries: Science and Technology Christian Julien, Alain Mauger, Ashok Vijh, and Karim Zaghib -: Springer, 2016 619 pages, \$17900 (e-book \$139.00) ISBN 978-3-319-19107-2. MRS Bulletin, 2016. 41(9): p. 707.
- [2] Yoshio, M., R.J. Brodd, and A. Kozawa, Lithium batteries : science and technologies. 2010, New York, N.Y.: Springer.
- [3] McDowall, J., Understanding lithium-ion technology.

¹ Friere

² Clemens Wall

- [4] Gulbinska, M.K., "{Lithium-ion battery materials and engineering": current topics and problems from the manufacturing perspective}". "2014": "Springer".
- [5] Yoshino, A., 1 - Development of the Lithium-Ion Battery and Recent Technological Trends A2 - Pistoia, Gianfranco, in *Lithium-Ion Batteries*. 2014, Elsevier: Amsterdam. p. 1-20.
- [6] Pan, H.C.Y.F.W.R.T.Z.H.L.Y., Strategies of Large Scale Synthesis of Monodisperse Nanoparticles. *Recent Patents on Nanotechnology* 2009, January 2009. v: p. 32-41.
- [7] Chen, J., A Review of Nanostructured Lithium Ion Battery Materials via Low Temperature Synthesis. *Recent Patents on Nanotechnology*, 2012. 7: p. 2-12.
- [8] Guo J, Reis KP, Whittingham MS. Open structure tungstates: Synthesis, reactivity and ionic mobility. *Solid State Ionics* 1992;53-56, Part 1:305-14.
- [9] Whittingham MS, Guo J-D, Chen R, Chirayil T, Janauer G, Zavalij P. The hydrothermal synthesis of new oxide materials. *Solid State Ionics* 1995;75:257-68.
- [10] Yang, S., Zavalij, P. Y. and Whittingham, M. S., (2001): Hydrothermal synthesis of lithium iron phosphate cathodes, *Electrochemistry Communications*, No.3, pp.505508.
- [11] Kohmoto M, Tabuchi T, Inamasu T, Murata T. Cathode material, manufacturing method of cathode material, and nonaqueous electrolyte secondary batteries provided with the cathode material. US20100086855, 2010
- [12] Song K, Myeong W, Han S, Han K. Electrode-active aniondeficient non-stoichiometric lithium iron-phosphate, method for preparing the same, and electrochemical device using the same. US7858233, 2010
- [13] Chen R, Chirayil T, Zavalij P, Whittingham MS. The hydrothermal synthesis of sodium manganese oxide and a lithium vanadium oxide. *Solid State Ionics* 1996;86-88, Part 1:1-7.
- [14] Fu, F., et al., Controlled synthesis of lithium-rich layered $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.56}\text{Ni}_{0.12}\text{Co}_{0.12}\text{O}_2$ oxide with tunable morphology and structure as cathode material for lithium-ion batteries by solvo/hydrothermal methods. *Journal of Alloys and Compounds*, 2015. 618: p. 673-678.
- [15] Cheng, J., et al., Hydrothermal synthesis of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ sphere and its performance as high-voltage cathode material for lithium ion batteries. *Ceramics International*, 2016. 42(2, Part B): p. 3715-3719.
- [16] Liu, H., et al., Cathode materials for lithium ion batteries prepared by sol-gel methods. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2004. 8(7): p. 450-466.
- [17] Satyavani, T.V.S.L., A. Srinivas Kumar, and P.S.V. Subba Rao, Methods of synthesis and performance improvement of lithium iron phosphate for high rate Li-ion batteries: A review. *Engineering Science and Technology, an International Journal*, 2016. 19(1): p. 178-188.
- [18] Zhang, H., Synthesis and Characterization of $\text{LiNi}_{0.7-x}\text{Mg}_x\text{Co}_{0.3}\text{O}_2$ Cathode Materials for Lithium-Ion Batteries Prepared by a Sol-Gel Method. Hindawi Publishing Corporation, 2014. Volume 2014.
- [19] Lu, H., et al., High capacity $\text{Li}[\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}]\text{O}_2$ synthesized by sol-gel and co-precipitation methods as cathode materials for lithium-ion batteries. *Solid State Ionics*, 2013. 249-250: p. 105-111.
- [20] Snyders, C.D.F., Ernst E.; Schülein, Julian; Löwe, Holger, A review of using spray pyrolysis through sol-gel materials in the synthesis of cathode materials for lithium-ion batteries. Review article. *South African journal of chemistry*, 2016. 69: p. 88-97.
- [21] Li, T., et al., Electrochemical properties of $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ as cathode material for Li-ion batteries prepared by ultrasonic spray pyrolysis. *Materials Letters*, 2015. 159: p. 39-42.
- [22] Oljaca, M., et al., Novel $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ cathode morphologies for high power Li-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 2014. 248: p. 729-738.
- [23] Yang SW, K.M., Oh H, Lee MS, Park SI, Kim HS., Synthesis and Electrochemical Evaluation of Li, Mn-Rich Cathode Materials for Advanced Lithium Batteries. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2016. 16: p. 1549-1552.
- [24] Liang, L., et al., Co-precipitation synthesis of $\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}(\text{OH})_2$ precursor and characterization of $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ cathode material for secondary lithium batteries. *Electrochimica Acta*, 2014. 130: p. 82-89.
- [25] Myung, S.-T. and H.-T. Chung, Preparation and characterization of LiMn_2O_4 powders by the emulsion drying method. *Journal of Power Sources*, 1999. 84(1): p. 32-38
- [26] Varma, A., et al., Combustion Synthesis of Advanced Materials: Principles and Applications, in *Advances in Chemical Engineering*, W. James, Editor. 1998, Academic Press. p. 79-226.
- [27] Dahbi, M., S. Urbonaitė, and T. Gustafsson, Combustion synthesis and electrochemical performance of $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{C}$ cathode material for lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 2012. 205: p. 456-462.
- [28] Rodrigues, S., N. Munichandraiah, and A.K. Shukla, Novel solution-combustion synthesis of LiCoO_2 and its characterization as cathode material for lithium-ion cells. *Journal of Power Sources*, 2001. 102(1-2): p. 322-325.
- [29] Hao, W., et al., Solid-state synthesis of $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.56}\text{Ni}_{0.16}\text{Co}_{0.08}]\text{O}_2$ cathode materials for lithium-ion batteries. *Particuology*, 2014. 15: p. 18-26.
- [30] Kozawa, T., T. Murakami, and M. Naito, Insertion of lattice strains into ordered $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ spinel by mechanical stress: A comparison of perfect versus imperfect structures as a cathode for Li-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 2016. 320: p. 120-126.
- [31] Kang, S., et al., Simple solid-state method for synthesis of $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.534}\text{Ni}_{0.133}\text{Co}_{0.133}]\text{O}_2$ cathode material with improved electrochemical performance in lithium-ion batteries. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2015. 19(2): p. 525-531.
- [32] Balaji, S., et al., A review on microwave synthesis of electrode materials for lithium-ion batteries. *Ionics*, 2009. 15(6): p. 765.

- [33] Yan, H., et al., Microwave synthesis of LiCoO₂ cathode materials. *Journal of Power Sources*, 1997. 68(2): p. 530-532.
- [34] Yan, H., X. Huang, and L. Chen, Microwave synthesis of LiMn₂O₄ cathode material. *Journal of Power Sources*, 1999. 81-82: p. 647-650.
- [35] Ozan Toprakci, H.A.K.T., Liwen Ji, and Xiangwu Zhang, Fabrication and Electrochemical Characteristics of LiFePO₄ Powders for Lithium-Ion Batteries. *KONA Powder and Particle Journal*, 2010. 28.
- [36] Mei Lin Li, L.L.M., Fan Wang, Hai Feng Su, Yun Fei Long, Yan Xuan Wen, Ke Di Yang, One-step Carbothermal Reduction Synthesis of Li₃V₂(PO₄)₃ /C as Cathode Material for Lithium Ion Batteries. *Advanced Materials Research*, May 2011. 233-235: p. 123-1131.
- [37] Song, W. and S. Liu, A sodium vanadium three-fluorophosphate cathode for rechargeable batteries synthesized by carbothermal reduction. *Solid State Sciences*, 2013. 15: p. 1-6.
- [38] Ozan Toprakci, H.A.K.T., Liwen Ji, and Xiangwu Zhang, Fabrication and Electrochemical Characteristics of LiFePO₄ Powders for Lithium-Ion Batteries. *KONA Powder and Particle Journal*, 2010. 28.
- [39] Kosova, N.V., Mechanochemical Reactions and Processing of Nanostructured Electrode Materials for Lithium-ion Batteries. *Materials Today: Proceedings*, 2016. 3(2): p. 391-395.
- [40] Freire, M., et al., A new active Li-Mn-O compound for high energy density Li-ion batteries. *Nat Mater*, 2016. 15(2): p. 173-177.
- [41] Wall, C., et al., Production of nanocrystalline lithium fluoride by planetary ball-milling. *Powder Technology*, 2014. 264: p. 409-417.