

## Research Paper

# Investigating the Effect of Co-Precipitation Synthesis Time of $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ Cathode and Its Structural and Electrochemical Evaluation in Lithium-ion Battery

Sahar Ziraki<sup>1\*</sup>, Babak Hashemi<sup>2</sup>, Kamal Janghorban<sup>3</sup>, Mohsen Babaiee<sup>4</sup>, Rahim Eqra<sup>5</sup>

1. PhD student of Materials Engineering, Department of Material Science and Engineering, School of Engineering, Shiraz University, Shiraz, Iran. s.ziraki@shirazu.ac.ir

2. Prof. of Materials Engineering, Department of Material Science and Engineering, School of Engineering, Shiraz University, Shiraz, Iran. hashemib@shirazu.ac.ir

3. Prof. of Materials Engineering, Department of Material Science and Engineering, School of Engineering, Shiraz University, Shiraz, Iran. janghor@shirazu.ac.ir

4. Researcher, Department of Energy Storage, Institute of Mechanics, Shiraz, Iran. babaiee.mohsen@gmail.com

5. Researcher, Department of Energy Storage, Institute of Mechanics, Shiraz, Iran. r.eqra@isrc.ac.ir

Received: 2022/07/30

Revised: 2022/10/05

Accepted: 2022/10/08

Use your device to scan and read the article online



DOI:

[10.30495/jnm.2022.29085.1968](https://doi.org/10.30495/jnm.2022.29085.1968)

### Keywords:

Lithium Ion  
 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ ,  
Electrochemical,  
precipitation

Battery,  
Co-

### Abstract

**Introduction:** Cathode is an important component in the performance of Li-ion batteries. Various compounds have been used as cathodes in Li-ion batteries, among which NCA ( $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ ) has attracted a lot of attention due to its high specific capacity and capacity retention. However, the applied reversible capacity is lower than the theoretical value, which is because of the migration of Ni cation to the Li layer (cation mixing). Therefore, proper synthesis of this structure can help to increase the capacity and battery lifetime

**Methods:** In this research, the precursor of  $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}(\text{OH})_2$  were synthesized by co-precipitation method using ammonia as complexing agent at the temperature and pH of 60°C and 12 and then NCA cathode powder was obtained by solid state method and calcination and sintering at 550 and 800°C respectively, under oxygen atmosphere. For comparison, the synthesis of  $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}(\text{OH})_2$  and then addition of aluminum hydroxide by solid state method was done. The effects of synthesis method and time were studied.

**Findings:** Results showed that in the sample with a synthesis time of 4 days and then 2 sintering stages, anodic and cathodic peaks in cyclic voltammetry can be seen clearly. Besides, better capacity and capacity retention, lower charge resistance, and higher Li diffusion were achieved.

**Conclusion:** Results indicate that ammonia as a complexing agent in co-precipitation synthesis is suitable for the Al ion. Moreover, increasing the synthesis time helps to have complete layered structures, which is followed by better capacity. Two times sintering is also effective in reducing the cation mixing.

**Citation:** Sahar Ziraki, Babak Hashemi, Kamal Janghorban, Mohsen Mabaiee, Rahim eqra, Investigating the Effect of Co-Precipitation Synthesis Time of  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$  Cathode and Its Structural and Electrochemical Evaluation in Lithium-ion Battery, Quarterly Journal of New Materials. 2022; 13 (47): 1-20.

**\*Corresponding author:** Sahar Ziraki

**Address:** Department of Material Science and Engineering, School of Engineering, Shiraz University, Shiraz, Iran.

**Tell:** +989033067314

**Email:** [s.ziraki@shirazu.ac.ir](mailto:s.ziraki@shirazu.ac.ir)

## Extended Abstract

### Introduction

Batteries have attracted a lot of attention in the past decades. In particular, the lithium-ion battery (LIB) has a high power density and energy along with excellent cycling ability, which was discovered in 1991. Most of the studies are done on the cathode electrode because of its effective role in determining the overall efficiency of lithium-ion batteries. One type of cathode is intercalation compounds and  $\text{Li}[\text{M}]\text{O}_2$  is one of the first intercalation compounds with layered structure used in lithium-ion battery cathode materials. NCA is one of the most widely used cathode materials in LIB, which is widely used due to its high energy, power density, and high discharge capacity. However, the applied reversible capacity is much lower than the theoretical value, and one of the factors in reducing the capacity is the migration of the nickel cation to the lithium layer (cation mixing) and the destruction of the layered structure of NCA. In order to address this problem, the proper synthesis of the structure can help to increase the capacity and lifespan of the battery.

There are various methods for the synthesis of NCA. Among them, co-precipitation is a conventional method that is widely used to produce NCA and has advantages such as uniform elemental distribution and controllable spherical morphology. Different precipitation characteristics of Ni, Co, and Al components make it difficult to obtain Ni-Co-Al-O precursor powder with a homogeneous composition. Especially,  $\text{Al}^{3+}$  cannot easily form a complex with any ligand because the  $K_{\text{sp}}$  of  $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{s})$  is equal to  $10^{-33}$ . Nevertheless, co-precipitation is acceptable for obtaining NCA on a large industrial scale, and according to our studies, this method was used in this research.

### Materials and Methods

1 M aqueous solution of  $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , and  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$  with a molar ratio of Ni:Co:Al:80:15:5 was prepared and stirred by a magnetic stirrer at  $60^\circ\text{C}$ . 2 M ammonia ( $\text{NH}_3(\text{aq})$ ) solution was added as a complexing agent to control aluminum reactivity and reaction speed, and then 1 M sodium hydroxide solution was added to the salt solution drop by drop to reach  $\text{pH}=12$ . Stirring of the solution was continued at that temperature and pH for a certain period of time. In order to determine the best synthesis time, the synthesis of the NCA precursor was performed at different times of 24 h, 48 h, 96 h, and 168 h, which were named NCA1, NCA2, NCA3, and NCA4, respectively. To prepare NCA, precursor powder with a molar ratio of 1:1.1 was mechanically mixed with LiOH and then calcined for 5 h at  $550^\circ\text{C}$  and then sintered for 15 h at  $800^\circ\text{C}$  under oxygen atmosphere. Ammonia is supposed to control the reactivity of aluminum by forming a complex with Al. However, a portion of the ammonia solution may be in the form of  $\text{NH}_4\text{OH}$ , which can result in the rapid formation of  $\text{Al}(\text{OH})_3$  precipitates. Furthermore, the formation constant of aluminum with ammonia was not found in any reference. For this reason, another method was performed in addition to the mentioned synthesis method for comparison. First, cobalt and nickel hydroxide were prepared by the co-precipitation method, and then  $\text{Al}(\text{OH})_3$  powder was added simultaneously with LiOH to obtain NCA after heat treatment. The NCA powder obtained by this method is denoted as NC+A5.

XRD and EDX were carried out for the NCA samples' characterization. Coin cells were used to evaluate the electrochemical performance such as electrochemical impedance spectroscopy (EIS), cyclic voltammetry (CV), the formation process of the cells at 0.1C, and cyclability at 0.5C.

### Findings and Discussion

The XRD results show a hexagonal single-phase material with a layered  $\alpha$ -NaFeO<sub>2</sub> structure. EDX analysis also showed the ratio of nickel, cobalt, and aluminum cations is close to the original composition.

As the synthesis time increases (up to 96 h), which is followed by the increase in particle size, the reaction of the particle surface with the electrolyte decreases, and thus the SEI layer is formed with a smaller thickness. Therefore, the specific capacity and capacity retention of NCA3 are better than those of other samples. NCA1 does not show the linear region of the Nyquist diagram, which is related to lithium diffusion at low frequencies. The incompleteness of the layered structure can be one of the reasons for this, which does not allow the diffusion of lithium ions. This problem has been solved by increasing the co-precipitation synthesis time. Using the slope of the linear region, lithium's diffusion coefficient can be calculated, which is  $0.862 \times 10^{-12}$ ,  $3.93 \times 10^{-12}$ , and  $1.056 \times 10^{-12}$  for NCA2, NCA3, and NCA4, respectively. The synthesis time of 7 days does not show a good result. It may be due to the excessive coarsening of the particles, and as the calculation of the diffusion coefficient showed, it can lead to the difficult diffusion of lithium ions. Therefore, the synthesis time of 4 days was considered more appropriate. The EDS result of NC+A5 shows that the chemical composition is acceptable, although the distribution of the elements in NCA3 is a little better. The diffusion coefficient of lithium in the NC+A5 structure was found to be  $2.94 \times 10^{-12}$ . By comparing the results of NCA3 and NC+A5 samples, it can be concluded that both methods of synthesis are appropriate, but the capacity, capacity retention, and diffusion coefficient of lithium in the NCA3 sample are slightly higher. It seems that Al does not form a complex with ammonia. In the initial stage of the reaction, aluminum hydroxide precipitates, while nickel and cobalt ions form a complex with ammonia. As the pH of the solution increases,  $Al(OH)_{3(s)}$  dissolves (it is said that  $Al(OH)_3$  dissolves at a pH higher than 11,  $(Al(OH)_3(s) + OH^- \rightarrow Al(OH)_4^-(aq))$ ).

Meanwhile, the nickel and cobalt complexes release from  $NH_3$  to form hydroxides. The

presence of nickel and cobalt ions can help to precipitate  $Al(OH)_{3(s)}$  again. Therefore, it is believed that the formation of the hydroxide of all three ions of nickel, cobalt, and aluminum occurs at the same time, and it is possible to synthesize a homogeneous cathode material with a suitable particle size.

The results showed that carrying out 2 stages of sintering led to an increase in capacity from 113.79 to 130.79 mAh/g. Besides, the diffusion coefficient of lithium increased to  $5.88 \times 10^{-12}$ .

## Conclusion

In this study,  $Ni_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}(OH)_2$  and  $Ni_{0.8}Co_{0.15}(OH)_2$  cathode precursors were synthesized by co-precipitation method and using ammonia as a complexing agent. The best result was obtained for the synthesis time of 4 days. The EDS results showed that in both precursors, a homogeneous chemical composition was obtained, and the electrochemical evaluation of both synthesized cathodes showed relatively similar results. Two sintering operations increased the capacity by reducing the amount of  $Ni^{2+}$  and cation mixing.

## Ethical Considerations compliance with ethical guidelines

The cooperation of the participants in the present study was voluntary and accompanied by their consent.

## Funding

The research was supported by authors and a grant from the Institute of Mechanics.

## Authors' contributions

Design experiments and perform: Sahar Ziraki, Mohsen Babaiee

Results and Data analysis: Sahar Ziraki, Babak Hashemi, Kamal Janghorban, Mohsen Babaiee

Supervision and final writin: Sahar Ziraki, Babak Hashemi, Kamal Janghorban, Rahim eqra

## Conflicts of interest

The authors declared no conflict of interest.

## مقاله پژوهشی

## بررسی اثر زمان سنتز هم‌رسوبی ماده کاتدی $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ و ارزیابی ساختاری و الکتروشیمیایی آن در باتری لیتیوم-یون

سحر زیرکی<sup>۱\*</sup>، بابک هاشمی<sup>۲</sup>، کمال جانقربان<sup>۳</sup>، محسن بابایی<sup>۴</sup>، رحیم اقراء<sup>۵</sup>

۱. دانشجوی دکتری رشته مهندسی مواد، بخش مهندسی مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه شیراز، شیراز، ایران

۲. استاد، بخش مهندسی مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه شیراز، شیراز، ایران

۳. استاد، بخش مهندسی مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه شیراز، شیراز، ایران

۴. دکتر، رئیس گروه ذخیره‌سازهای انرژی، پژوهشکده مکانیک- پژوهشگاه فضایی ایران

۵. دانشیار، رئیس پژوهشکده مکانیک- پژوهشگاه فضایی ایران

## چکیده

**مقدمه:** باتری لیتیوم-یون شامل اجزای مختلفی می‌باشد که در این میان کاتد جزء مهم و مؤثری در کارایی آن می‌باشد. تاکنون ترکیبات مختلفی به‌عنوان کاتد در باتری‌های لیتیوم-یون مورد استفاده قرار گرفته‌اند که از میان آن‌ها ترکیب NCA ( $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ ) توجه زیادی را به دلیل ظرفیت ویژه بالا و حفظ آن به خود جلب کرده است. البته ظرفیت برگشت‌پذیر کاربردی خیلی کمتر از مقدار تئوری می‌باشد که از عوامل آن در کاهش ظرفیت می‌توان به مهاجرت کاتیون نیکل به لایه لیتیومی (ترکیب کاتیونی) و تخریب ساختار لایه‌ای NCA اشاره کرد. با توجه به این مسئله سنتز مناسب این ساختار می‌تواند به افزایش ظرفیت و طول عمر باتری کمک کند.

**روش:** در این پژوهش پیش ماده  $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}(\text{OH})_2$  با روش هم‌رسوبی با استفاده از آمونیاک به عنوان کمپلکس‌دهنده برای کنترل واکنش در شرایط دمایی  $60^\circ\text{C}$  و  $\text{pH}=12$  تولید شد و سپس به روش حالت جامد و عملیات حرارتی کلسینه و تف‌جوشی به ترتیب در دمای  $550^\circ\text{C}$  و  $800^\circ\text{C}$  تحت اتمسفر اکسیژن ماده کاتدی NCA سنتز گردید. برای مقایسه، سنتز پیش‌ماده  $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}(\text{OH})_2$  و سپس افزودن هیدروکسید آلومینیوم به روش حالت جامد نیز انجام شد. اثر نحوه سنتز و زمان سنتز بر نتایج الکتروشیمیایی مورد بررسی قرار گرفت.

**یافته‌ها:** در نمونه با مدت زمان سنتز هم‌رسوبی ۴ روز و سپس دو مرحله تف‌جوشی، پیک‌های آندی و کاتدی در نمودار ولتامتری سیکلی به‌خوبی تشکیل شدند. ظرفیت و برگشت‌پذیری ظرفیت بهتر و همچنین مقاومت کمتر و ضریب نفوذ لیتیوم بیشتری به دست آمد.

**نتیجه‌گیری:** نتایج نشان دادند که استفاده از آمونیاک به‌عنوان عامل کمپلکس در سنتز هم‌رسوبی برای یون آلومینیوم مناسب است. همچنین افزایش زمان سنتز هم‌رسوبی به کامل شدن ساختار لایه‌ای و در نتیجه افزایش ظرفیت کمک می‌کند. انجام دو مرحله عملیات حرارتی تف‌جوشی نیز در کاهش ترکیب کاتیونی و افزایش ظرفیت اثرگذار است.

تاریخ دریافت: ۱۴۰۱/۰۵/۰۸

تاریخ داوری: ۱۴۰۱/۰۷/۱۳

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۱/۰۷/۱۶

از دستگاه خود برای اسکن و خواندن مقاله به صورت آنلاین استفاده کنید



DOI:

[10.30495/jnm.2022.29085.1968](https://doi.org/10.30495/jnm.2022.29085.1968)

واژه‌های کلیدی:

باتری لیتیوم یون،  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ .

الکتروشیمیایی، هم‌رسوبی.

\* نویسنده مسئول: سحر زیرکی

نشانی: بخش مهندسی مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه شیراز، شیراز، ایران

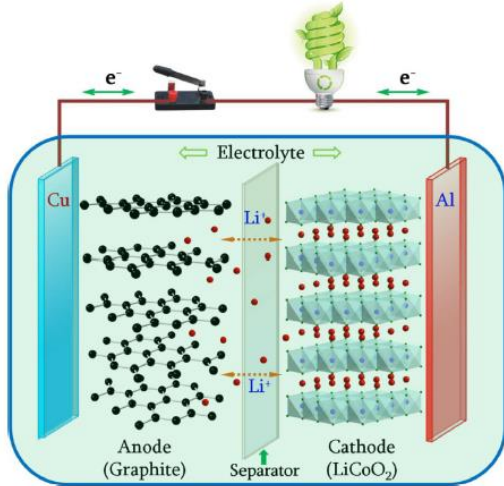
تلفن: ۰۹۰۳۳۰۶۷۳۱۴

پست الکترونیکی: [s.ziraki@shirazu.ac.ir](mailto:s.ziraki@shirazu.ac.ir)

## مقدمه

سخت فسیلی که به‌عنوان منبع اصلی انرژی قرن‌ها استفاده می‌شود، دارای محدودیت تجدیدناپذیری و همچنین عامل آلودگی محیط‌زیست و تغییرات آب و هوایی در جهان است. به همین دلیل نیاز به جایگزینی این منبع انرژی با انرژی‌های تجدیدپذیر می‌باشد. سیستم‌های ذخیره انرژی الکتروشیمیایی می‌توانند انرژی شیمیایی را به انرژی الکتریکی تبدیل کنند (و بالعکس) و این انرژی را می‌توان بر اساس تقاضا، ذخیره و آزاد کرد که می‌تواند منبع انرژی ایده‌آلی برای وسایل الکترونیکی مصرفی و وسایل نقلیه الکتریکی باشد. سیستم‌های ذخیره انرژی الکتروشیمیایی، به‌ویژه باتری‌ها، در دهه‌های گذشته توجه زیادی را به خود جلب کرده‌اند. بازدهی بالا همراه با قابلیت حمل و نقل، موجب رشد سریع باتری‌ها شده است. باتری‌ها سیستم‌های بسته‌ای هستند که در آن‌ها انرژی الکتریکی از تبدیل انرژی شیمیایی به‌وسیله واکنش‌های اکسایش-کاهش<sup>۱</sup> در الکترودهای منفی و مثبت تولید می‌شود [۱، ۲، ۳].

باتری از دو الکترودهای ماده فعال ساخته شده است که توسط محیط الکترولیت که رسانای یونی و عایق الکترونی می‌باشد با هم ارتباط دارند. در حال حاضر باتری‌ها به دو دسته باتری‌های اولیه و ثانویه<sup>۲</sup> طبقه‌بندی می‌شوند که باتری‌های اولیه قابلیت شارژ مجدد را ندارند و تنها می‌توانند دشارژ شوند اما باتری‌های ثانویه که قابلیت شارژ مجدد دارند می‌توانند چندین چرخه شارژ و دشارژ را انجام دهند [۴]. کشف باتری لیتیوم-یون (LIB) در سال ۱۹۹۱ اتفاق افتاد. باتری‌های لیتیوم-یون با توجه به چگالی توان و انرژی فوق‌العاده بالا همراه با توانایی چرخه‌پذیری<sup>۳</sup> عالی، توجه زیادی را به خود جلب کرده است. این باتری‌ها غالباً از لیتیوم به همراه یک اکسید فلز واسطه به‌عنوان ماده مورد استفاده در کاتد و کربن به‌عنوان ماده به کارگرفته شده در آند تشکیل می‌شوند. لیتیوم سبک‌ترین وزن، بالاترین ولتاژ و بزرگ‌ترین چگالی انرژی را نسبت به تمام فلزات دارد. باتری‌های لیتیوم-یون نقش مهمی در ذخیره‌سازی در مقیاس شبکه‌ای ایفا می‌کنند که امکان استفاده مؤثر از انرژی‌های تجدیدپذیر را فراهم می‌آورد [۵، ۶، ۷]. باتری لیتیوم-یون مشابه دیگر باتری‌ها شامل الکترودهای منفی (آند)، الکترودهای مثبت (کاتد)، الکترولیت (شامل نمک لیتیوم حل‌شده در حلال آلی) و جداکننده‌ای است که اجزای اصلی باتری را تشکیل می‌دهند. شکل ۱ شماتیک کلی باتری را نشان می‌دهد. دو الکترودها توسط واسطه الکترولیت از نظر یونی به هم متصل می‌شوند. الکترون‌ها نیز از مسیر جریان خارجی عبور می‌کنند [۸].



شکل ۱- اساس کار باتری لیتیوم-یون [۹]

در میان سه جزء اصلی یک باتری لیتیوم یون، یعنی کاتد، آند و الکترولیت، ماده فعال کاتد، عامل اصلی هزینه باتری است. علاوه بر این، ظرفیت باتری معمولاً توسط کاتد محدود می‌شود. بنابراین بیشتر مطالعات روی الکترودهای مثبت که به کاتد معروف است انجام می‌شود که علت آن نقش مهم و دقیق آن در تعیین کارایی کلی باتری‌های لیتیوم یونی است [۱۰]. یکی از انواع کاتدها، کاتد اینترکلشن<sup>۴</sup> می‌باشد که یک شبکه میزبان جامد است که می‌تواند یون‌های مهمان را نگه دارد. یون‌های مهمان می‌توانند درون آن قرار گرفته و به‌صورت برگشت‌پذیر از آن خارج شوند. در باتری لیتیوم-یون  $\text{Li}^+$  یون مهمان است و ترکیبات شبکه میزبان فلزات کالکوزنیدها، اکسید فلزات انتقالی و ترکیبات پلی آنیون هستند. این ترکیبات اینترکلشن می‌توانند بر اساس مسیر نفوذ یون و انرژی فعال‌سازی که انتقال یون لیتیوم در کاتد را کنترل می‌کنند، به چندین ساختار کریستالی تقسیم شوند که شامل لایه‌ای<sup>۵</sup>، اسپینل<sup>۶</sup>، اولوین<sup>۷</sup> و تورایت<sup>۸</sup> می‌باشند. ساختار لایه‌ای با مسیر نفوذ دو بعدی از اولین ترکیبات اینترکلشن بکار رفته در ماده کاتد باتری لیتیوم-یون می‌باشد.

در ساختار لایه‌ای اکسید فلزات انتقالی مطابق شکل ۲، فلزات انتقالی (TM) در مکان 3b، اکسیژن در مکان 6c و لیتیوم در مکان 3a به‌صورت لایه‌های متناوب قرار می‌گیرند. در واقع اکسیژن شبکه فشرده را ایجاد کرده و یون‌های فلزات انتقالی و لیتیوم مکان‌های اکتاهدرال لایه‌های متناوب را با ایجاد آرایش ABCABC پر می‌کنند. حضور سه لایه فلزات انتقالی در هر سلول واحد گروه فضایی  $R\bar{3}m$  را ایجاد می‌کند. ساختار لایه‌ای امکان تحرک بهتر

5. Layered

6. Spinel

7. Olivine

8. Tavorite

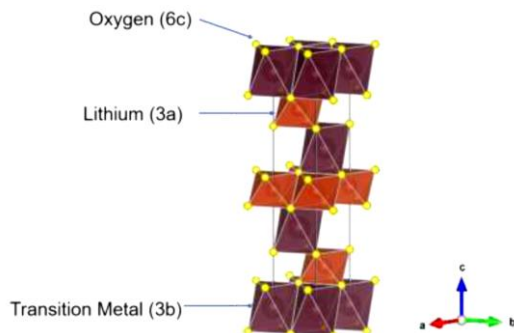
1. Redox

2. Primary and secondary batteries

3. Cycling

4. Intercalation

فلزی مثل Al به شبکه  $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$  به بهبود رفتار سیکلی و ناپایداری حرارتی و کارایی الکتروشیمیایی کمک می‌کند. گفته می‌شود بهبود پایداری حرارتی ناشی از محدود کردن میزان خروج لیتیوم و همچنین مکان‌های تتراهدرال  $\text{Al}^{3+}$  در ساختار است که از مهاجرت یون‌های نیکل که عامل استحاله از ساختار لایه‌ای به اسپینل است، جلوگیری می‌کند [۲۱، ۲۲، ۲۳، ۲۴، ۲۵، ۲۶]. در نتیجه ترکیب بهینه‌شده  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$  (NCA) استفاده تجاری گسترده‌ای پیدا کرده است. NCA از پرکاربردترین مواد کاتد در LIB می‌باشد که به‌طور گسترده به‌عنوان منبع توان در وسایل نقلیه الکتریکی قابل شارژ استفاده می‌شود که ناشی از انرژی بالا، چگالی توان، ظرفیت دشارژ قابل استفاده<sup>۸</sup> بالا، قیمت کم، بالاترین ظرفیت ویژه نسبت به دیگر مواد کاتدی تجاری و عمر ذخیره طولانی نسبت به کاتدهای اکسید پایه کبالت می‌باشد.



شکل ۲- شماتیک ساختار لایه‌ای اکسید [۱۰]

برای سنتز NCA روش‌های مختلفی از جمله سل-زل، هیدروترمال، اسپری پیرولیز، احتراق محلول<sup>۹</sup>، هم‌رسوبی و ... وجود دارد. هم‌رسوبی روشی مرسوم است که به‌طور گسترده برای تولید NCA استفاده می‌شود و مزایایی چون توزیع عنصری یکنواخت در مواد و مورفولوژی کروی قابل کنترل دارد [۲۷]. در این روش تمام مواد اولیه محلول توسط یک عامل رسوب‌دهنده به‌طور هم‌زمان رسوب می‌کنند. هم‌رسوبی هیدروکسید یا کربنات که عموماً از NaOH به‌عنوان منبع هیدروکسید و  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  به‌عنوان منبع کربنات استفاده می‌شود، از روش‌های رایج مورد استفاده می‌باشد زیرا می‌تواند پیش ماده کاتدی شامل بیش از یک ترکیب را با سطح همگنی بالا در مقیاس اتمی و ذرات کروی با توزیع اندازه باریک، چگالی بالا، سیالیت خوب و چگالی انباشتگی<sup>۱۰</sup> بالاتری فراهم کند. ویژگی‌های رسوبی مختلف اجزای Ni، Co و Al، به دست آوردن پودر پیش ماده Ni-Co-Al-O با ترکیب همگن را سخت می‌کند. به‌ویژه  $\text{Al}^{3+}$  نمی‌تواند به‌آسانی با هر لیگاندی کمپلکس تشکیل

یون لیتیوم را حین مهاجرت از فضاها بین نشین دوبعدی فراهم می‌سازد [۱۱، ۱۲، ۱۳، ۱۴].

$\text{LiCoO}_2$  (LCO) که توسط گودیناف<sup>۱</sup> معرفی شد، از سال ۱۹۹۰ اولین، موفق‌ترین و پر استفاده‌ترین ماده کاتد تجاری اکسید فلزات انتقالی لایه‌ای در باتری‌های یون لیتیوم است. LCO به دلیل کارایی سیکلی<sup>۲</sup> خوب و سنتز راحت یکی از کاتدهای مورد توجه است [۱۵]. از جمله محدودیت‌های آن قیمت بالای LCO (به دلیل قیمت بالای کبالت)، ایمنی، پایداری حرارتی کم و از دست رفتن سریع ظرفیت<sup>۳</sup> در نرخ جریان‌های بالا می‌باشد [۱۶].  $\text{LiNiO}_2$  (LNO) ساختار بلوری یکسان با  $\text{LiCoO}_2$  دارد. این ترکیب دارای چگالی انرژی نسبتاً بالا ناشی از پتانسیل اکسایش کاهش آن و ظرفیت کاربردی بیشتر و قیمت پایین‌تر نسبت به مواد پایه کبالت، می‌باشد. با این وجود مشکلاتی چون سنتز سخت، انحراف یان-تلر<sup>۴</sup>  $\text{Ni}^{3+}:d^7$  کم‌اسپین<sup>۵</sup>، عمر سیکلی ضعیف و پایداری حرارتی کم در حالت شارژ (ناشی از تجزیه در دمای بالا) باعث شده که به‌صورت تجاری مورد مصرف قرار نگیرد. ضمن اینکه LNO خالص به‌عنوان کاتد چندان مقبول نیست و LNO ترکیبی غیراستوکیومتری است زیرا احیای جزئی  $\text{Ni}^{3+}$  به  $\text{Ni}^{2+}$  به دلیل پایداری بیشتر  $\text{Ni}^{2+}$  اتفاق می‌افتد و یون‌های  $\text{Ni}^{2+}$  به دلیل شعاع یونی ( $0.69 \text{ \AA}$ ) مشابه با یون لیتیوم ( $0.76 \text{ \AA}$ )، تمایل به جانشینی در مکان‌های  $\text{Li}^+$  حین سنتز و خارج شدن لیتیوم دارند و مسیرهای نفوذ  $\text{Li}$  را مسدود می‌کنند. مهاجرت نیکل به مکان لیتیوم، که به آن بی‌نظمی کاتیونی یا ترکیب کاتیونی<sup>۶</sup> می‌گویند، حین خارج شدن مقدار زیاد لیتیوم باعث می‌شود ساختار لایه‌ای پایداری خود را از دست بدهد و ساختار اسپینل ( $Fd\bar{3}m$ ) یا سنگ نمک<sup>۷</sup> ( $Fm\bar{3}m$ ) ایجاد شود که نفوذ لیتیوم را محدود و عمر چرخه را کم می‌کند [۱۷، ۱۸، ۱۹، ۲۰].

جانشینی جزئی نیکل با کبالت با کاهش  $\text{Ni}^{2+}$  راهی مؤثر در کاهش بی‌نظمی کاتیونی است و سبب بهبود پایداری ساختاری و کارایی الکتروشیمیایی می‌شود.  $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$  یک انتخاب جذاب به‌عنوان ماده کاتدی است که ناشی از قیمت مناسب و افزایش ظرفیت نسبت به  $\text{LiCoO}_2$  می‌باشد. در مقایسه با  $\text{LiNiO}_2$  نیز  $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$  امنیت بهتری به دلیل بهبود پایداری ساختاری در دما و ولتاژهای بالاتر دارد. روش‌های مختلفی برای پایدار ساختن این مواد بررسی شدند که از میان آن‌ها دوپ کردن با یون‌های غیرفعال الکتروشیمیایی (مثل یون فلزات غیر انتقالی) پایداری شیمیایی را بهبود داده است. در واقع اضافه کردن مقدار کمی دوپانت

6. Cationic disorder or cation mixing  
7. Rock salt  
8. Usable discharge capacity  
9. Solution combustion  
10. Tap density

1. Goodenough  
2. Cycling performance  
3. Rapid capacity fading  
4. Jahn-Teller  
5. Low spin

برای تهیه NCA، پودر پیش‌ماده با نسبت مولی 1 با هیدروکسید لیتیوم با نسبت مولی 1.1 به‌طور مکانیکی در هاون ترکیب شد و سپس 5 h در کوره در دمای  $550^\circ\text{C}$  کلسینه و پس از آن 15 h در  $800^\circ\text{C}$  تحت اتمسفر اکسیژن تفجوشی گردید تا ماده کاتد نهایی به دست آید.

همان‌طور که گفته شد، محلول آمونیاک به‌عنوان کمپلکس‌ساز برای کنترل واکنش‌پذیری آلومینیوم و سرعت واکنش اضافه می‌شود. آمونیاک از جمله لیگاندهای ساده می‌باشد که در تراز انرژی بیرونی خود جفت الکترون دارد که با یون‌های فلزی پیوند کوئوردینانسی برقرار می‌کند و کمپلکس  $\text{M-NH}_3$  را تشکیل می‌دهد (منظور از M یون فلزات نیکل، کبالت و آلومینیوم در این پژوهش می‌باشد). پس از افزودن محلول NaOH، کمپلکس  $\text{NH}_3^+$  از یون‌های فلزی جدا شده و یون‌های فلزی با  $\text{OH}^-$  واکنش می‌دهند تا رسوبات هیدروکسید فلزی  $\text{M(OH)}_2$  یا  $\text{M(OH)}_3$  ساخته شود. اگر یون‌های فلزی به‌طور مستقیم با محلول NaOH واکنش دهند، هسته‌های زیاد و در نتیجه ذرات کوچک با چگالی تراکمی<sup>۱</sup> کم به دلیل سرعت بالای واکنش به دست می‌آیند. به همین دلیل محلول آمونیاک اضافه می‌شود تا با تشکیل کمپلکس باعث کند شدن واکنش شود [۳۲، ۳۳، ۳۴، ۳۵].

ثابت تعادل واکنش‌های موجود که با  $K_{sp}$  یا ثابت حاصل‌ضرب انحلال‌پذیری<sup>۲</sup> نشان داده می‌شود در جدول ۲ آمده است.  $K_{sp}$  ثابت تعادل برای یک ماده جامد است که در محلول آبی حل می‌شود. هر چه مقدار  $K_{sp}$  بیشتر باشد، ترکیب بیشتر در محلول حل می‌شود. همان‌طور که از جدول ۲ مشاهده می‌شود رفتار هم‌رسوبی نیکل و کبالت به هم نزدیک‌تر است و کوچک‌تر بودن  $K_{sp}$  هیدروکسید آلومینیوم نسبت به هیدروکسید کبالت و نیکل نشان می‌دهد که این ترکیب تمایل بیشتری به تشکیل رسوب دارد. بنابراین  $\text{Al(OH)}_3$  بسیار سریع‌تر از هیدروکسید نیکل و کبالت تشکیل می‌شود. در منابع نقش آمونیاک بدین‌صورت بیان شده است که با تشکیل کمپلکس با Al موجب کنترل واکنش‌پذیری آلومینیوم می‌شود [۳۶].

#### جدول ۲- واکنش‌ها و ثابت‌های حاصل‌ضرب

انحلال‌پذیری در فرایند هم‌رسوبی PNCA [۳۷].

واکنش	$K_{sp}$
$\text{Ni(OH)}_2 (s)$ $\leftrightarrow \text{Ni}^{2+} + 2\text{OH}^-$	$5.48 \times 10^{-16}$
$\text{Co(OH)}_2 (s)$ $\leftrightarrow \text{Co}^{2+} + 2\text{OH}^-$	$5.92 \times 10^{-15}$
$\text{Al(OH)}_3 (s)$ $\leftrightarrow \text{Al}^{3+} + 3\text{OH}^-$	$1.3 \times 10^{-33}$

2. Solubility product constant

دهد. زیرا  $K_{sp}$  ترکیب  $\text{Al(OH)}_3(s)$  برابر  $10^{-33}$  می‌باشد. با این وجود هم‌رسوبی برای به دست آوردن NCA در مقیاس بزرگ صنعتی قابل قبول است و برتری مطلق نسبت به دیگر روش‌های سنتز دارد [۲۸، ۲۹، ۳۰، ۳۱]. با توجه به مطالعات صورت گرفته روش هم‌رسوبی روش رایج‌تری برای سنتز ماده کاتدی نسبت به دیگر روش‌ها می‌باشد و ویژگی‌های الکتروشیمیایی مناسبی با این روش به دست آمده است [۲۹]. به همین دلیل در این پژوهش از این روش استفاده شده است. برای سنتز NCA اولین مرحله، هم‌رسوبی پیش‌ماده هیدروکسید  $\text{Ni}_0.8\text{Co}_0.15\text{Al}_0.05(\text{OH})_2$  یا اکسی هیدروکسید  $\text{Ni}_0.8\text{Co}_0.15\text{Al}_0.05\text{OOH}$  و مرحله بعد، فرایند لیتیوم دار شدن با افزودن لیتیوم از منبع لیتیوم ( $\text{LiOH}$ ) یا  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  به پیش‌ماده و سپس عملیات حرارتی شامل کلسینه کردن و تفجوشی می‌باشد.

#### مواد و روش‌ها

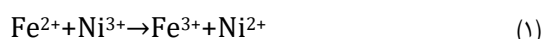
محلول آبی یک مولار شامل نمک‌های  $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ،  $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  و  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$  (مرک) با نسبت مولی  $5:15:80:\text{Ni}^{3+}:\text{Co}^{3+}:\text{Al}^{3+}$  در حجم 50cc تهیه شده و توسط همزن مغناطیسی با کنترل دما در  $60^\circ\text{C}$  هم زده شد. محلول آمونیاک به‌عنوان کمپلکس‌ساز برای کنترل واکنش‌پذیری آلومینیوم و سرعت واکنش و سپس محلول هیدروکسید سدیم برای تنظیم pH آهسته و قطره قطره با سرعت مناسب به محلول نمک‌ها اضافه شد تا به  $\text{pH}=12$  برسد. پس از رسیدن به pH مناسب هم زدن محلول در آن دما و pH برای مدت مشخص ادامه یافت. سپس با استفاده از سانتریفیوژ، رسوب به دست‌آمده جداسازی و چندین مرتبه با آب مقطر شستشو داده شد و در نهایت در آن خشک گردید تا پودر پیش‌ماده تهیه شود. در این فرایند غلظت هیدروکسید سدیم 1 M و غلظت محلول آمونیاک 2 M در نظر گرفته شد. برای انتخاب بهترین مدت‌زمان، سنتز پیش‌ماده NCA در زمان‌های مختلف 24 h، 48 h، 96 h و 168 h انجام شد که نام اختصاری و شرایط سنتز نمونه‌ها در جدول ۱ آورده شده است.

#### جدول ۱- نام اختصاری نمونه‌های NCA سنتز شده در

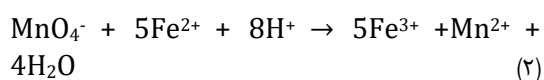
شرایط $\text{pH}=12$ و $T=60^\circ\text{C}$	
NCA1	24 h
NCA2	48 h
NCA3	96 h
NCA4	168 h

1. Packing density

ولتاژ سینوسی 5mV در محدوده فرکانسی 10 mHz تا kHz انجام شد. جهت ارزیابی ماده سنتز شده نیز از آنالیز پراش پرتو ایکس (XRD)، طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDS) و تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی استفاده شده است. در این پژوهش حالت اکسایش نیکل (تعیین میزان یون  $Ni^{2+}$ ) با روش تیتراسیون اکسایش و کاهش تعیین شد. برای این کار از محلول  $0.02M KMnO_4$  به عنوان تیترانت و محلول  $0.02M FeSO_4$  در محلول  $5M H_2SO_4$  به عنوان محلول تیترا شونده استفاده شد. رنگ محلول پتاسیم پرمنگنات بنفش است که بر اثر احیا بی‌رنگ می‌شود. به همین دلیل اتمام واکنش از روی تغییر رنگ تشخیص داده می‌شود. ابتدا 0.1g NCA در 100 cc محلول تیترا شونده حل شد [39]. با این کار یون  $Fe^{2+}$  حل شده با یون  $Ni^{3+}$  موجود در NCA به صورت زیر واکنش می‌دهد:



لازم به ذکر است که با توجه به غلظت سولفات آهن استفاده شده، میزان یون  $Fe^{2+}$  در محلول از مقدار یون  $Ni^{3+}$  موجود در NCA بیشتر است. بنابراین مقداری از  $Fe^{2+}$  بدون واکنش با  $Ni^{3+}$  در محلول باقی می‌ماند. در مرحله بعد محلول تیترا شونده با محلول  $KMnO_4$  تیترا شد. حین افزودن آهسته تیترانت، محلول تیترا شونده هم زده می‌شود. با این کار یون  $Fe^{2+}$  باقی‌مانده در محلول که با  $Ni^{3+}$  واکنش نداده بود توسط پرمنگنات که عامل اکسنده است به  $Fe^{3+}$  اکسید می‌شود که اکسید شدن تا زمانی که یون  $Fe^{2+}$  وجود داشته باشد مطابق واکنش زیر ادامه دارد:



در این واکنش که پرمنگنات احیا می‌شود تا آهن اکسید شود، رنگ محلول بی‌رنگ است. پس از اتمام  $Fe^{2+}$  چون واکنشگری برای واکنش با پتاسیم پرمنگنات باقی نمانده است، رنگ محلول با رنگ پرمنگنات که بنفش است غالب می‌شود به رنگ صورتی کم‌رنگ در می‌آید که نشان‌دهنده نقطه پایان تیتراسیون می‌باشد. با محاسبه حجم مصرف‌شده تیترانت و داشتن نسبت استوکیومتری آن با آهن طبق واکنش (2) که 1 به 5 است، مقدار مول آهن اکسایش یافته به دست می‌آید. مقدار مول کل آهن موجود نیز که با توجه به غلظت  $FeSO_4$  اضافه‌شده مشخص است، بنابراین می‌توان با کم کردن این دو مقدار از هم، مقدار مول آهن واکنش داده با نیکل را پیدا کرد.

از طرفی به نظر می‌رسد که Al کامل با آمونیاک تشکیل کمپلکس نمی‌دهد، زیرا بخشی از محلول آمونیاک ناشی از واکنش تعادلی  $NH_3 + H_2O \leftrightarrow NH_4OH$  می‌تواند به صورت  $NH_4OH$  باشد که می‌تواند باعث تشکیل سریع رسوب  $Al(OH)_3$  شود [38]. علاوه بر این، ثابت تشکیل آلومینیوم با آمونیاک در هیچ مرجعی پیدا نشد. به همین دلیل برای مقایسه، روش دیگری علاوه بر روش سنتز ذکر شده، انجام شد. ابتدا هیدروکسید کبالت و نیکل با روش هم‌رسوبی تهیه شد و سپس پودر  $Al(OH)_3$  هم‌زمان با LiOH افزوده شد تا پس از عملیات حرارتی، NCA به دست آید. پودر NCA به دست آمده با این روش در این پژوهش با اختصار NC+A5 نشان داده شده است.

الکتروکاتد از پودر NCA تولیدی، کربن سیاه و چسب که شامل محلول PVDF در حلال NMP می‌باشد تشکیل شده که نسبت وزنی NCA، کربن سیاه و PVDF به ترتیب برابر ۹۰، ۴ و ۶ قرار داده شد. ترکیب خمیری تهیه شده پس از هم زدن با روش دکتر بلید<sup>۱</sup> با ضخامت  $100 \mu m$  روی فویل آلومینیومی پلاسمای شده پوشش داده شد و سپس در آون خلاء  $60^\circ C$  درجه برای 15 h قرار داده شد تا خشک شود و NMP از آن خارج شود. در نهایت با پانچ کردن ورق الکتروکود، دیسکی به قطر 14 mm به دست آمد. در این پژوهش از تراشه لیتیوم به عنوان آند استفاده گردید. برای مونتاژ نیم‌سل سکه‌ای، روکش منفی، الکتروکود کاتد، چند قطره الکترولیت، غشا، چند قطره الکترولیت، الکتروکود آند، جداکننده، فنر و روکش مثبت به ترتیب روی هم سوار شده و سپس با نیروی 0.8 ton با هم پرس و آب‌بندی شدند.

ارزیابی کارایی الکتروشیمیایی تمام نمونه‌ها با استفاده از نیم سل سکه‌ای CR2032 و دستگاه BTS<sup>۲</sup> پس از گذشت ۲۴ ساعت از بسته شدن سل انجام شد. ابتدا سه سیکل اولیه<sup>۳</sup> یا فرماسیون<sup>۴</sup> با نرخ 0.1 C انجام شد تا اثرات مربوط به تشکیل لایه SEI<sup>۵</sup> در ادامه کار حذف شود. در واقع در فرماسیون، علاوه بر خروج یون‌های لیتیوم از ساختار NCA، نمک‌های لیتیوم تولیدشده ناشی از تجزیه الکترولیت سطح ذرات مواد فعال را می‌پوشاند. لایه‌ای که از این نمک‌ها ایجاد می‌شود به عنوان فصل مشترک جامد-الکترولیت (SEI) شناخته می‌شود [2]. پس از فرماسیون شارژ و دشارژ با نرخ 0.5 C تا 35 سیکل انجام شد. ولتامتری سیکلی<sup>۶</sup> (CV) با نرخ 0.05 mV/s در محدوده ولتاژی 2.8-4.3 V انجام شد و جریان در طی این تغییرات ولتاژ اندازه‌گیری شد. طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی<sup>۷</sup> (EIS) توسط دستگاه NOVA با اعمال

5. Solid electrolyte interface

6. Cyclic voltammetry

7. Electrochemical impedance spectroscopy

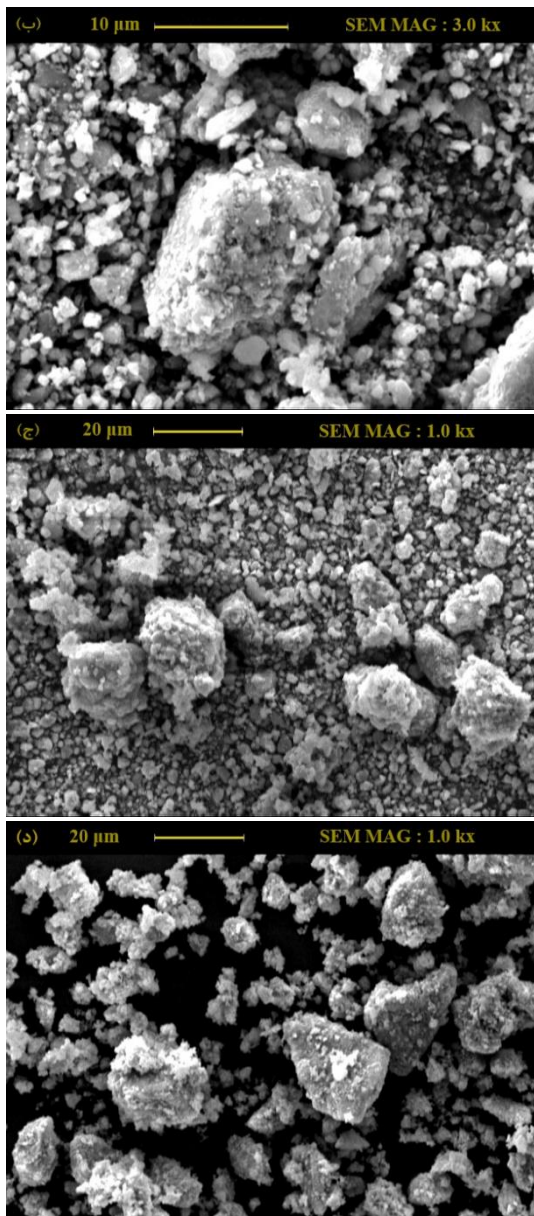
1. Doctor blade

2. Battery tester system

3. Pre cycling

4. Formation





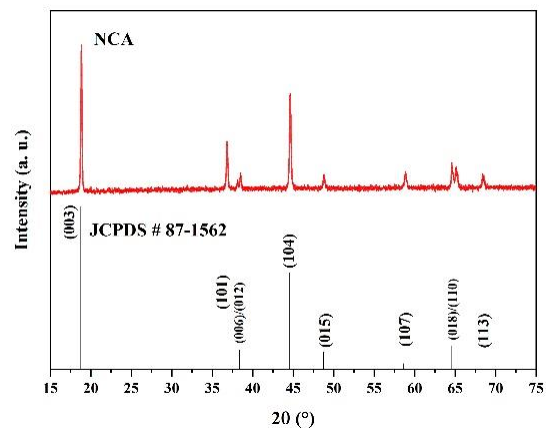
شکل ۴- تصاویر SEM نمونه‌های (الف) NCA1، (ب) NCA4، (ج) NCA3 و (د) NCA2

آنالیز EDX نمونه‌ها نیز نسبت سه کاتیون نیکل، کبالت و آلومینیوم را  $0.774: 0.151: 0.075$  نشان داد که نزدیک به ترکیب اصلی می‌باشد. بنابراین به نظر می‌رسد که ساختار به‌خوبی سنتز شده است. تصاویر SEM نمونه‌ها در شکل ۴ نشان داده شده است. NCA شامل ذرات اولیه<sup>۱</sup> در حدود  $500 \text{ nm}$  است که در طول پروسه هم‌رسوبی به وجود آمده و از اتصال و کنار هم قرار گرفتن این ذرات، ذرات ثانویه<sup>۲</sup> کروی حدود  $5\text{-}20 \mu\text{m}$  تشکیل شده است. برای بررسی اثر زمان فرایند هم‌رسوبی در نتایج

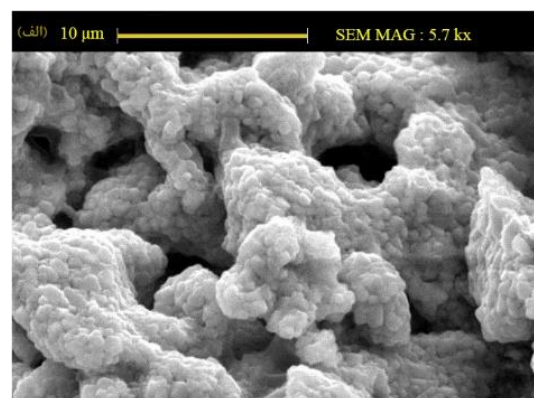
با توجه به نسبت مولی آن‌ها که ۱ به ۱ است مقدار یون  $\text{Ni}^{3+}$  موجود در NCA به دست می‌آید. مقدار نیکل کل موجود در  $0.1 \text{ g}$  به صورت تئوری برابر  $0.00083 \text{ mol}$  می‌باشد. با کم کردن مقدار یون  $\text{Ni}^{3+}$  به دست آمده از  $0.00083 \text{ mol}$ ، میزان یون نیکل با حالت اکسایش  $2+$  مشخص می‌شود. روش تیتراسیون روشی دقیق در تعیین مقدار نیکل  $2+$  است.

### نتایج

شکل ۳ نمودار XRD نمونه‌های NCA سنتز شده را نشان می‌دهد. از آنجا که نمودار XRD تمام نمونه‌های سنتز شده یکسان بودند، تنها به آوردن یک طیف بسنده شد. با استفاده از نرم‌افزار اکسپرت ماده شناسایی و با الگوی مرجع JCPDS 087-1562 با فرمول  $\text{Li}_{0.99}\text{Ni}_{0.808}\text{Co}_{0.202}\text{O}_2$  مقایسه شد. پیک‌های تیز نشان‌دهنده درجه بالایی از بلورینگی نمونه‌ها می‌باشد. الگوی XRD نشان‌دهنده یک ماده تک فاز هگزاگونال با ساختار  $\alpha\text{-NaFeO}_2$  می‌باشد [۴۰].

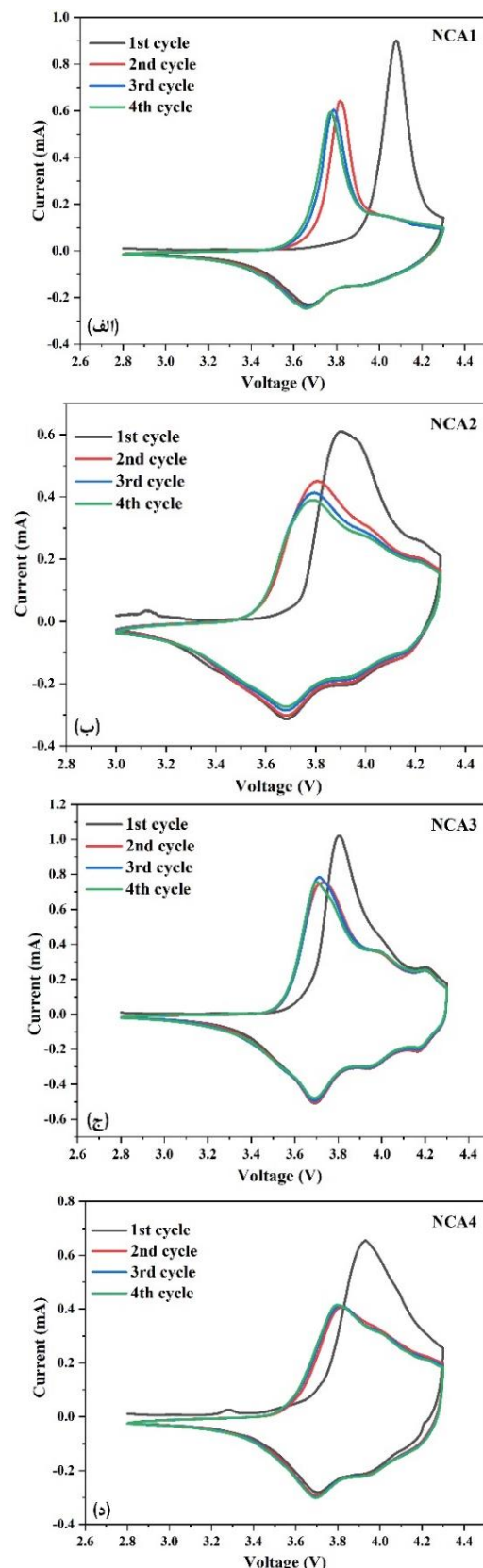


شکل ۳- طیف XRD نمونه‌های NCA



<sup>2</sup>. Secondary particles

<sup>1</sup>. Primary particles



شکل ۵- نمودارهای CV نمونه‌های NCA سنتز شده

الکتروشیمیایی، نمونه‌هایی از ماده NCA در زمان‌های مختلف ۱ روز، ۲ روز، ۴ روز و ۷ روز سنتز شد و مورد بررسی قرار گرفت که نتایج آن در شکل ۵ و ۶ و جدول ۳ مشاهده می‌شود. نمودار ولتامتری سیکنلی باید در هر سیکل آندی و کاتدی سه پیک را نشان دهد که به ترتیب نشان‌دهنده خروج و ورود سه مرحله‌ای لیتیوم و همراه با استحالته فازی است [۴۱]. در سیکل اول، اولین پیک آندی در ولتاژی بالاتر نسبت به سیکل‌های دوم تا چهارم ایجاد شده که به دلیل فعال‌سازی ناشی از موانع سر راه نفوذ لیتیوم به‌ویژه تشکیل لایه SEI و غلبه بر آن است. همان‌طور که در شکل ۵ مشاهده می‌شود، با افزایش زمان سنتز اولین پیک آندی به سمت پتانسیل‌های کمتر جابجا شده است که احتمالاً این امر به این دلیل است که با افزایش زمان سنتز و افزایش اندازه ذرات، واکنش سطح ذره با الکترولیت کمتر می‌شود و بنابراین لایه SEI با ضخامت کمتری تشکیل می‌شود. در نمونه NCA3 به وضوح مشخص است که این پیک در پتانسیل کمتری نسبت به دیگر پیک‌ها اتفاق افتاده است. تشکیل لایه در سیکل‌های بعد باعث کاهش ظرفیت و در نتیجه کاهش جریان (محور عمودی) به دلیل مصرف لیتیوم و عدم برگشت‌پذیری آن به کاتد شده است. در سیکل‌های کاتدی و سیکل‌های دوم به بعد آندی که این لایه تشکیل شده، ناشی از اثر حفاظتی لایه در برابر واکنش‌های بیشتر با الکترولیت و رسیدن لایه به پایداری، برهم‌نهی پیک‌ها مشاهده می‌شود. بنابراین هرچه برهم‌نهی پیک‌ها در سیکل دوم تا چهارم بیشتر باشد، کیفیت الکتروشیمیایی ماده سنتز شده بیشتر است (نمونه‌های NCA3 و NCA4). نسبت ارتفاع پیک اصلی (اول) در سیکل چهارم آندی به ارتفاع پیک اصلی در سیکل اول آندی می‌تواند نشان‌دهنده مقدار لیتیوم از دست‌رفته باشد. هر چه این نسبت کمتر، مقدار لیتیوم از دست‌رفته بیشتر است [۴۲]. این مقدار برای نمونه‌های NCA1 تا NCA4 به ترتیب برابر 0.66، 0.64، 0.73 و 0.64 می‌باشد. بنابراین نمونه NCA3 رفتار بهتری نشان می‌دهد. سه پیک در هر سیکل دیده می‌شود که به ترتیب مربوط به استحالته فازی از هگزآگونال اولیه به مونوکلینیک، مونوکلینیک به هگزآگونال دوم و هگزآگونال دوم به هگزآگونال سوم می‌باشد [۴۳]. این استحالته‌ها در سیکل کاتدی نیز به‌صورت معکوس اتفاق می‌افتد. هر چه اختلاف ولتاژ در پیک‌های متناظر کاتدی و آندی کمتر باشد برگشت‌پذیری بهتری برای ماده کاتدی انتظار می‌رود (NCA3) [۴۴]. در نمودار فرماسیون شکل ۶ (الف) نیز افزایش پتانسیل برای شروع نفوذ و خارج شدن لیتیوم از ساختار که منطبق با پیک اولین سیکل در CV است دیده می‌شود.

در شارژ و دشارژ طی ۳۵ سیکل در شکل ۶ (ج) دیده می‌شود که نمونه NCA3 ظرفیت ویژه و نگهداری ظرفیت بهتری نسبت به نمونه‌های دیگر دارد. این مساله می‌تواند ناشی از تشکیل ساختار کامل و سایز ذرات مناسب نسبت به دیگر نمونه‌ها باشد. لازم به ذکر است که نگهداری ظرفیت با توجه به مقدار ظرفیت ویژه مقایسه می‌شود زیرا بدیهی است که هرچه ظرفیت ویژه کمتر باشد، نگهداری ظرفیت می‌تواند مقدار بالاتری به دست آید. در شکل ۶ (د) نمودار نایکوئست کاتد پس از فراماسیون، شامل دو نیم‌دایره و یک قسمت خطی شیب‌دار می‌باشد. نیم‌دایره کوچکی که در فرکانس‌های بالا دیده می‌شود مربوط به نفوذ یون لیتیوم از لایه SEI در فصل مشترک کاتد/ الکترولیت است. نیم‌دایره دوم در فرکانس کمتر مربوط به فرایند انتقال بار می‌باشد. شیب ناحیه خطی در فرکانس‌های پایین نیز نفوذ لیتیوم در کاتد را مشخص می‌کند که به نفوذ واربرگ معروف است [۴۵]. با محاسبه قطر دو نیم‌دایره در واقع به ترتیب مقاومت ناشی از ایجاد لایه SEI و مقاومت انتقال بار و همچنین با پیدا کردن شیب قسمت خطی و روابط موجود می‌توان ضریب نفوذ لیتیوم را یافت.

همان‌طور که در شکل ۵ (الف) دیده می‌شود، نمونه NCA1 تنها یک پیک در CV نشان داده است ضمن اینکه این نمونه قسمت خطی نمودار نایکوئست که در فرکانس‌های پایین و مربوط به نفوذ لیتیوم است را ندارد. کامل نشدن ساختار می‌تواند از دلایل این اتفاق باشد که اجازه ورود و خروج لیتیوم را نمی‌دهد و به همین دلیل این مشکل با افزایش زمان سنتز هم‌رسوبی رفع می‌شود. با استفاده از شیب ناحیه خطی می‌توان ضریب نفوذ لیتیوم را با رابطه (۳) محاسبه کرد که به ترتیب برای نمونه‌های NCA2 تا NCA4 برابر  $0.862 \times 10^{-12}$ ،  $3.93 \times 10^{-12}$  و  $1.056 \times 10^{-12}$  با واحد  $\text{cm}^2/\text{s}$  می‌باشد.

$$D = \frac{R^2 T^2}{2A^2 n^4 F^4 C^2 \sigma^2} \quad (3)$$

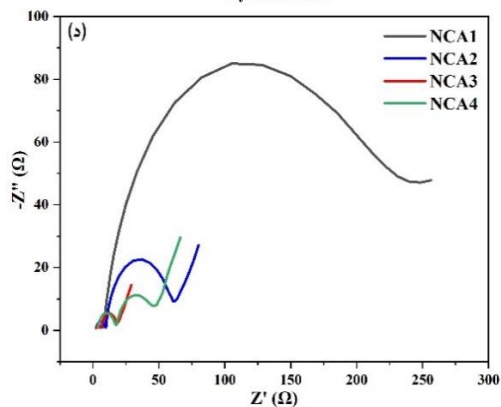
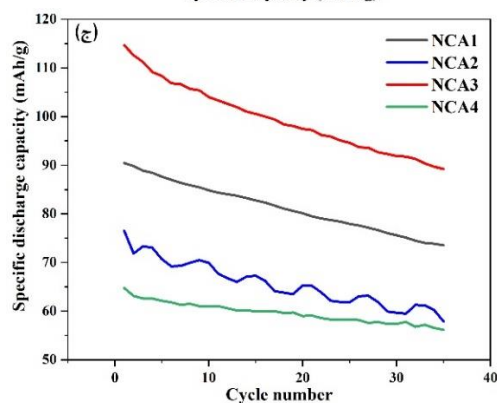
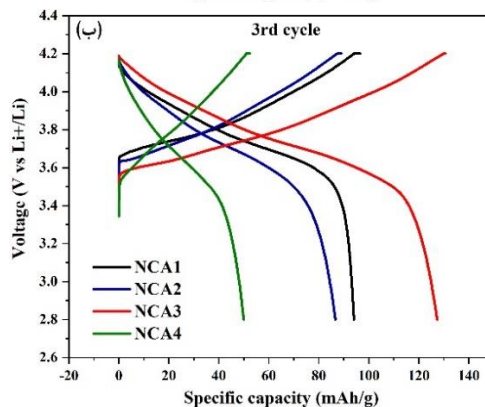
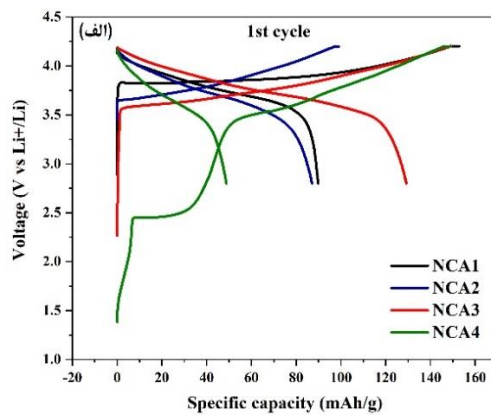
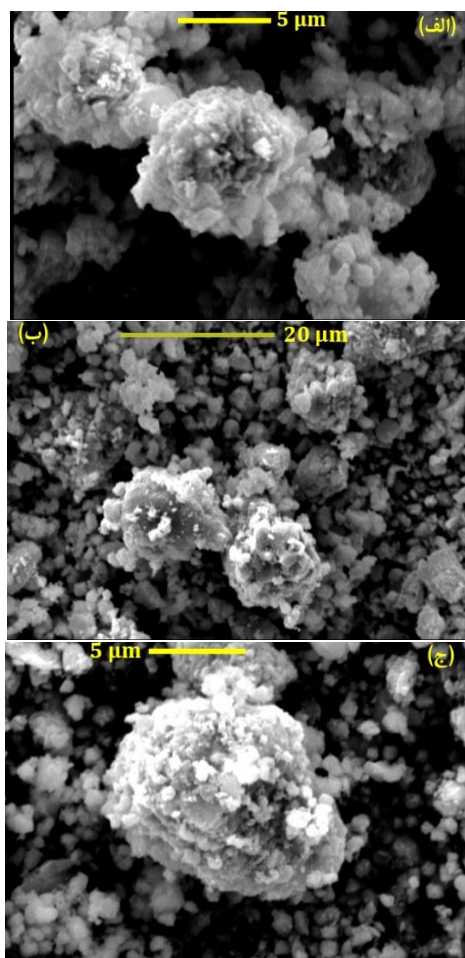
که R ثابت جهانی گازها و برابر  $8.314 \text{ J/mol.K}$ ، T دمای مطلق و برابر  $298 \text{ K}$ ، A مساحت سطح کاتد بر حسب  $\text{cm}^2$ ، n تعداد الکترون منتقل شده حین فرایند اکسایش کاهش (بدون واحد)، F ثابت فارادی برابر  $96485.332 \text{ C/mol}$ ، C غلظت یون لیتیوم در الکتروود بر حسب  $\text{mol/cm}^3$  و  $\sigma$  ضریب واربرگ و برابر شیب نمودار  $Z'$  بر حسب  $\omega^{-0.5}$  می‌باشد. برای رسم نمودار  $Z'$  بر حسب  $\omega^{-0.5}$  (فرکانس زاویه‌ای است) از داده‌های قسمت خطی نمودار EIS استفاده می‌شود.

در واقع با توجه به شکل‌های ۵ و ۶ بهبود نتایج الکتروشیمیایی با افزایش زمان و کامل شدن ساختار اتفاق افتاده است. از طرفی به

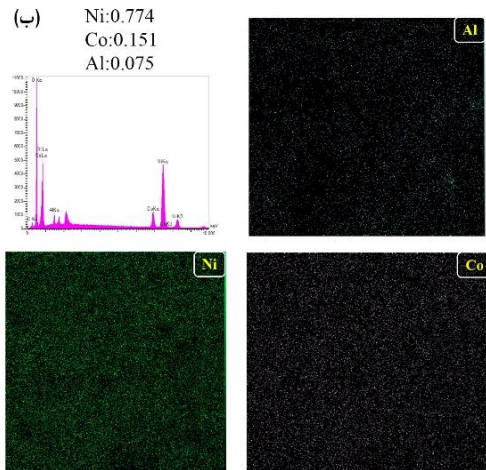
نظر می‌رسد افزایش ۷ روز سنتز نیز نتیجه مناسبی ندارد. علت این مسئله می‌تواند درشت شدن پیش از اندازه ذرات با افزایش زمان سنتز باشد (که در شکل ۴ مشخص است) و همان‌طور که محاسبه ضریب نفوذ نشان داد، می‌تواند منجر به سخت شدن نفوذ یون لیتیوم گردد. در نمونه NCA3 پیک‌های موجود در CV به‌خوبی تشکیل شدند. ظرفیت و برگشت‌پذیری ظرفیت در این نمونه از نمونه‌های دیگر بیشتر است و همچنین مقاومت (قطر نیم‌دایره) کمتر و ضریب نفوذ لیتیوم بیشتری را در نمودار نایکوئست نشان داده است. بنابراین مدت زمان سنتز ۴ روز از بقیه نمونه‌ها مناسب‌تر تشخیص داده شد. از طرفی برای بررسی اثر سنتز هم‌رسوبی کبالت و نیکل و سپس افزودن  $\text{Al(OH)}_3$  همراه با LiOH به آن، نمونه NC+A5 با شرایط بهینه فوق (مدت‌زمان ۴ روز) سنتز شد. در شکل ۷ تصاویر SEM نمونه‌ها دیده می‌شود. برای بررسی همگنی نمونه در هر دو روش سنتز، نقشه EDS و نسبت مولی سه کاتیون نیکل، کبالت و آلومینیوم در این دو نمونه در شکل ۸ آورده شده است. ترکیب شیمیایی ساختار در هر دو روش مناسب و قابل قبول است، البته پراکندگی در نمونه NCA3 کمی بهتر است که به دلیل رسوب هم‌زمان هر سه نوع یون در روش هم‌رسوبی می‌باشد. اما در شرایطی که آلومینیوم جدا از روش هم‌رسوبی اضافه می‌شود، رسیدن به ساختار همگن به دلیل مقاومت زیاد نفوذ آلومینیوم در فاز جامد کمی دشوار است. با توجه به اینکه ثابت تشکیل آلومینیوم با آمونیاک در هیچ مرجعی پیدا نشد، به نظر می‌رسد که Al با آمونیاک تشکیل کمپلکس نمی‌دهد. اما می‌توان فرایند انجام شده را این‌گونه توصیف کرد که ابتدا هیدروکسید آلومینیوم رسوب می‌کند درحالی‌که نیکل و کبالت با آمونیاک کمپلکس تشکیل می‌دهند. با افزایش pH ماده  $\text{Al(OH)}_3 (s)$  حل می‌شود (گفته می‌شود  $\text{Al(OH)}_3$  در pH بالاتر از ۱۱ حل می‌شود)  $\text{Al(OH)}_3 (s) + \text{OH}^- \rightarrow [\text{Al(OH)}_4]^- (aq)$  [۴۶]، ضمن اینکه کمپلکس نیکل و کبالت از  $\text{NH}_3$  جدا شده تا هیدروکسید ایجاد شود.  $[\text{Al(OH)}_4]^-$  در صورتی که با اسید یا یون‌های فلزی مثل  $\text{Ni}^{2+}$  یا  $\text{Co}^{2+}$  واکنش دهد می‌تواند دوباره  $\text{Al(OH)}_3 (s)$  تشکیل دهد [۴۷]. بنابراین گمان می‌رود تشکیل هیدروکسید هر سه یون نیکل، کبالت و آلومینیوم هم‌زمان رخ می‌دهد و می‌توان ماده کاتد همگن و با اندازه ذرات مناسب را سنتز کرد. در این پژوهش همان‌طور که آنالیز EDS نشان می‌دهد مقدار آلومینیوم مطابق مقدار سنتز شده است و با این آنالیز اطمینان حاصل می‌شود که اگر آلومینیوم با افزایش pH، تبدیل به آلومینات و حل شده باشد، در نهایت به دلیل حضور یون نیکل و کبالت  $\text{Al(OH)}_3 (s)$  مجدداً تشکیل شده و آلومینیوم با فرایند شستشو از ماده خارج نشده است.

جدول ۳- ظرفیت شارژ و دشارژ (mAh/g) و نگهداری ظرفیت نمونه‌های سنتز شده در سیکل اول و سی و پنجم

نمونه	ظرفی ت دشارژ در سیکل اول	ظرفیت شارژ در سیکل اول	ظرفی ت دشارژ در سیکل ۳۵	ظرفی ت دشارژ در سیکل ۳۵	نگهداری ظرفیت (%)
NCA 1	90.45	73.55	110.60	74.02	81
NCA 2	76.5	57.88	72.27	60	75.6
NCA 3	114.9	89.2	116.49	91.06	77.6
NCA 4	64.74	56.16	63.35	56.76	86.7



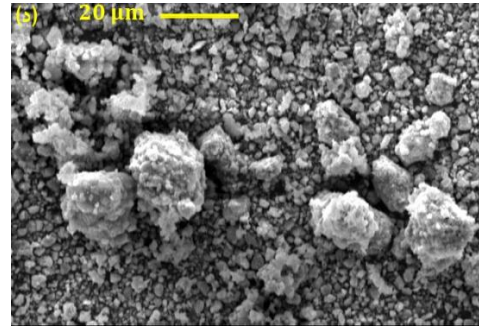
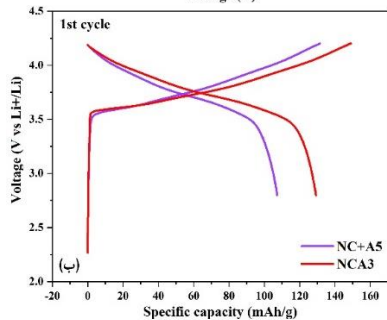
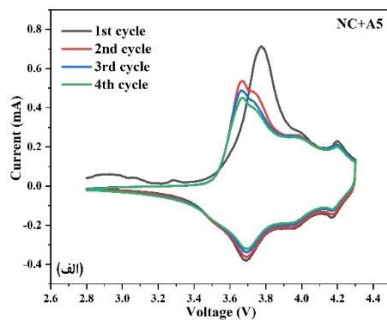
شکل ۶- (الف، ب) نمودارهای شارژ و دشارژ فرماسیون با نرخ 0.1 C در سیکل اول و سیکل سوم، (ج) نمودار سیکل‌زنی تا ۳۵ سیکل در 0.5C، (د) EIS نمونه‌های NCA سنتز شده پس از فرماسیون



شکل ۸- نتایج EDS نمونه: (الف) NC+A5 و (ب) NCA3

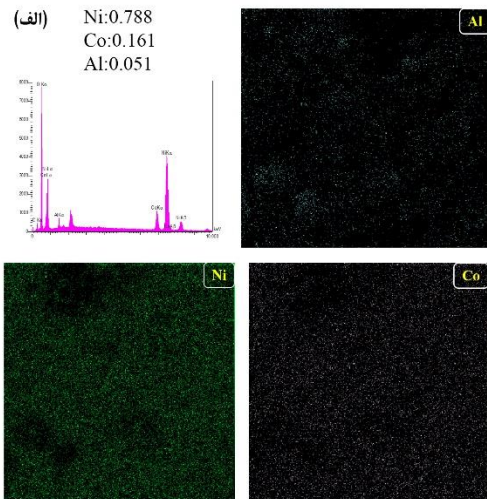
جدول ۴- ظرفیت ویژه شارژ و دشارژ (mAh/g) در سیکل اول و سی و پنجم و میزان نگهداری ظرفیت نمونه NC+A5

نمونه	ظرفیت شارژ		ظرفیت دشارژ		نگهداری ظرفیت (%)
	سیکل اول	سیکل ۳۵	سیکل اول	سیکل ۳۵	
NC+A5	106.5	76.69	102.3	77.64	71



شکل ۷- تصویر SEM نمونه: (الف، ب) NC+A5 و (ج، د) NCA3

شکل ۹ نمودار CV، نایکوئیست، شارژ و دشارژ نمونه NC+A5 و NCA3 و جدول ۴ ظرفیت ویژه شارژ و دشارژ در سیکل اول و سی و پنجم و میزان نگهداری ظرفیت را نشان می‌دهد. نسبت ارتفاع پیک اصلی (اول) در سیکل چهارم آندی به ارتفاع پیک اصلی در سیکل اول آندی 0.63 و ضریب نفوذ لیتیوم در ساختار NC+A5 برابر  $2.94 \times 10^{-12}$  به دست آمد. با مقایسه نتایج نمونه‌ها هر دو روش سنتز ماده مناسب را ایجاد می‌کند اما ظرفیت، برگشت‌پذیری ظرفیت و ضریب نفوذ لیتیوم در نمونه NCA3 کمی بیشتر و پراکندگی یون‌ها در این نمونه مناسب‌تر است و بنابراین با همین روش سنتز بقیه نمونه‌سازی‌ها ادامه یافت.

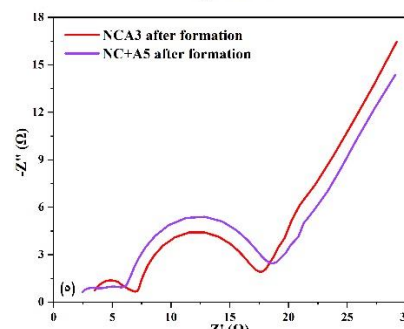
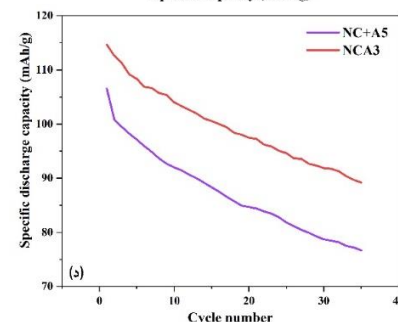
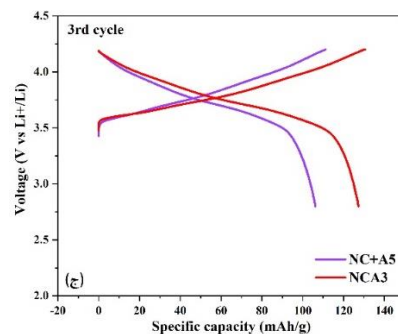
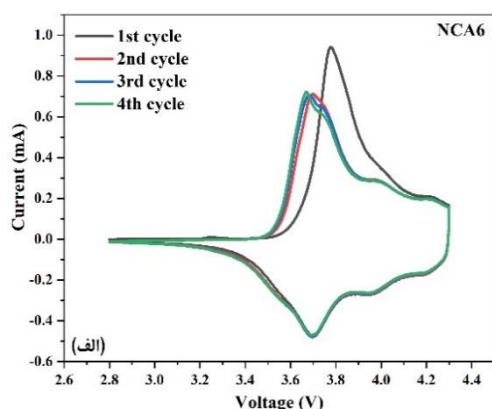


شکل ۱۰ و جدول ۵ مشاهده می‌شود تأثیر این تغییر روش در بهبود نتایج روشن است. علاوه بر این برای مقایسه بهتر می‌توان مقاومت لایه SEI ( $R_{SEI}$ ) و مقاومت انتقال بار ( $R_{ch}$ ) را نیز محاسبه کرد. برای بدست آوردن این مقادیر از مدار معادل مطابق شکل ۱۱ می‌توان استفاده کرد. هر نیم‌دایره معادل یک مقاومت و یک عنصر فازی ثابت<sup>۱</sup> (CPE) می‌باشد. جدول ۶ نیز نتایج بدست آمده از EIS را نشان می‌دهد. محل تلاقی امتداد نمودار با محور افقی مقاومت داخلی سل مربوط به الکترولیت و جداکننده یا  $R_s$  را نشان می‌دهد و  $X^2$  نشان‌دهنده تطابق نمودار واقعی با نمودار فیت شده با استفاده از مدار معادل می‌باشد که هر چه کمتر باشد، تطابق بیشتر است. نمونه NCA6 مقاومت کمتری نسبت به دو نمونه دیگر را نشان می‌دهد که ناشی از کاهش ترکیب کاتیونی با کم شدن مقدار  $Ni^{2+}$  و در نتیجه کاهش احتمال تشکیل فازهای عایق NiO می‌باشد.

**جدول ۵- ظرفیت ویژه شارژ و دشارژ (mAh/g) در سیکل اول و سی و پنجم و میزان نگهداری ظرفیت**

**نمونه NCA6**

نمونه	ظرفیت ت دشارژ در سیکل اول		ظرفیت ت شارژ در سیکل اول		ظرفی نگهداری (%)
	ظرفیت ت دشارژ در سیکل اول	ظرفیت ت شارژ در سیکل اول	ظرفیت ت دشارژ در سیکل اول	ظرفیت ت شارژ در سیکل اول	ظرفی نگهداری (%)
NCA6	130.7 9	106.5 35	129.2 5	107.4 35	81.5



**شکل ۹- نمودار CV نمونه NC+A5، مقایسه (ب، ج) شارژ و دشارژ در فرمسیون در 0.1 C، (د) سیکل‌زنی تا ۳۵ سیکل در 0.5C، (ه) EIS نمونه‌های NCA3 و NC+A5 پس از فرمسیون**

نتایج تیتراسیون وجود حدوداً ۱۰٪ از  $Ni^{2+}$  در کاتد سنتز شده را نشان می‌دهد که به نظر می‌رسد که عامل ظرفیت نسبتاً پایین نمونه‌های سنتز شده وجود  $Ni^{2+}$  می‌باشد زیرا  $Ni^{2+}$  با فرارگیری در مکان لیتیم باعث ترکیب کاتیونی می‌گردد [۳۹] که برای رفع این مشکل مرحله عملیات حرارتی تفجوشی دوبار تکرار شد تا با هاون کردن و تفجوشی دوباره پودر تولیدشده، اطمینان حاصل شود که پودر به صورت یکنواخت در معرض اکسیژن قرار گرفته باشد تا واکنش تبدیل یون  $Ni^{2+}$  به  $Ni^{3+}$  کامل انجام شود (نمونه NCA6). نسبت ارتفاع پیک اصلی (اول) در سیکل چهارم آندی به ارتفاع پیک اصلی در سیکل اول آندی 0.77 و ضریب نفوذ لیتیم در ساختار NCA6 برابر  $5.88 \times 10^{-12}$  به دست آمد. با توجه به این پارامترها و نتایج تست‌های الکتروشیمیایی این نمونه که در

<sup>1</sup> Constant phase element

جدول ۶- نتایج بدست آمده از EIS نمونه‌ها

	$R_s$ ( $\Omega$ )	$R_{SEI}$ ( $\Omega$ )	$R_{ch}$ ( $\Omega$ )	$\chi^2$
NCA6	2.14	3.47	3.8	0.015
NCA3	2.9	4.17	8.58	0.033
NC+A5	1.7	4.84	10.23	0.026

### نتیجه‌گیری

در این تحقیق پیش‌ماده‌های کاتدی  $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}(\text{OH})_2$  و  $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}(\text{OH})_2$  با روش هم‌رسوبی و با استفاده از آمونیاک به‌عنوان کمپلکس‌ساز سنتز شدند و سپس به ترتیب با هیدروکسید لیتیوم و هیدروکسید لیتیوم و آلومینیوم با روش حالت جامد ترکیب شد و تحت عملیات حرارتی قرار گرفتند. نتایج EDS نشان داد که در هر دو روش، ترکیب شیمیایی همگنی به دست می‌آید و ارزیابی الکتروشیمیایی کاتد سنتز شده از هر دو روش نتایج نسبتاً مشابهی نشان دادند البته شرایط سنتز  $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}(\text{OH})_2$  با اختلاف کمی نتایج بهتری را نشان داد. زمان سنتز هم‌رسوبی به مدت ۴ روز بهترین نتیجه را در تشکیل ساختار لایه‌ای کامل‌تر و ظرفیت بیشتر به همراه دارد. همچنین انجام دو مرتبه عملیات تفجوشی به افزایش ظرفیت و کاهش میزان یون نیکل  $2+$  کمک می‌کند.

### ملاحظات اخلاقی پیروی از اصول اخلاق پژوهش

همکاری مشارکت‌کنندگان در تحقیق حاضر به صورت داوطلبانه و با رضایت آنان بوده است.

### حامی مالی

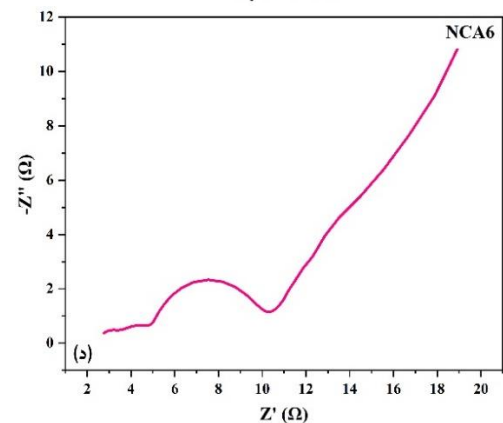
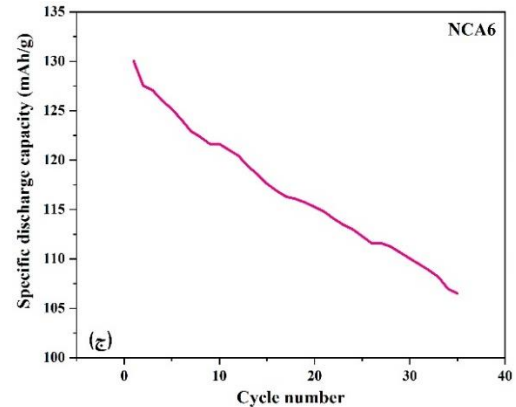
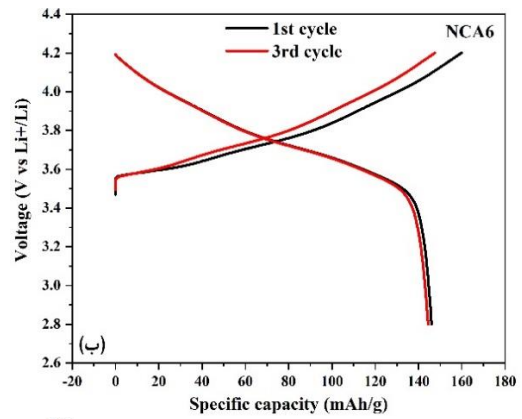
هزینه تحقیق حاضر توسط نویسندگان و با حمایت پژوهشکده مکانیک تامین شده است.

### مشارکت نویسندگان

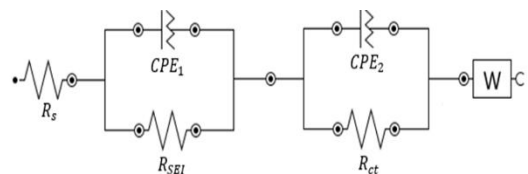
انجام آزمایشها: سحر زیرکی، محسن بابایی؛  
تحلیل داده‌ها و نتایج: سحر زیرکی، بابک هاشمی، کمال جانقربان، محسن بابایی؛  
نگارش نهایی: سحر زیرکی، بابک هاشمی، کمال جانقربان، رحیم اقراء.

### تعارض منافع

بنابر اظهار نویسندگان، مقاله حاضر فاقد هرگونه تعارض منافع بوده است.



شکل ۱۰- نمودار الف (CV، ب) شارژ و دشارژ در فرماسیون در  $0.1\text{C}$ ، ج) سیکل‌زنی تا ۳۵ سیکل در  $0.5\text{C}$ ، د) EIS نمونه NCA6



شکل ۱۱- مدار معادل برای تفسیر نمودارهای نایکوئیست نمونه‌ها

## References

- [1] Q. Sa, "Synthesis and impurity study of high performance  $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$  cathode materials from lithium ion battery recovery stream," Worcester Polytechnic Institute, Massachusetts, 2015.
- [2] D. Li, "Aging mechanisms of Li-ion batteries : seen from an experimental and simulation point of view," Technische Universiteit Eindhoven, Eindhoven, 2017.
- [3] M. Lengyel, "Optimization of layered battery cathode materials synthesized via spray pyrolysis," Washington University in St. Louis, 2014.
- [4] I. Hadjipaschalis, A. Poullikkas, and V. Efthimiou, "Overview of current and future energy storage technologies for electric power applications," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 13, pp. 1513–1522, 2009, doi: 10.1016/j.rser.2008.09.028.
- [5] W. A. van Schalkwijk and B. Scrosati, *Advances in lithium-ion batteries*. New York: Kluwer Academic Publishers, 2002.
- [6] M. Yoshio, R. J. Brodd, and A. Kozawa, *Lithium-ion batteries: science and technologies*. New York: Springer Science & Business Media, 2010.
- [7] M. Nurullah, "High energy density cathode active materials for lithium-ion batteries," Northeastern University, 2015.
- [8] C. Liu, Z. G. Neale, and G. Cao, "Understanding electrochemical potentials of cathode materials in rechargeable batteries," *Mater. Today*, vol. 19, no. 2, pp. 109–123, 2016, doi: 10.1016/j.mattod.2015.10.009.
- [9] J. D. Steiner, F. Lin, and A. Morris, "Understanding and controlling the degradation of nickel-rich lithium-ion layered cathodes," Virginia Polytechnic Institute and State University, 2018.
- [10] T. Q. Duong, "Progress report for energy storage research and development," Washington, D.C., 2003.
- [11] E. Flores, P. Novák, and E. J. Berg, "In situ and operando raman spectroscopy of layered transition metal oxides for Li-ion battery cathodes," *Front. Energy Res.*, vol. 6, 2018, doi: 10.3389/fenrg.2018.00082.
- [12] C. M. Julien, A. Mauger, K. Zaghib, and H. Groult, "Comparative issues of cathode materials for Li-ion batteries," *Inorganics*, vol. 2, pp. 132–154, 2014, doi: 10.3390/inorganics2020132.
- [13] N. Nitta, F. Wu, J. T. Lee, and G. Yushin, "Li-ion battery materials : present and future," *Mater. Today*, vol. 18, no. 5, pp. 252–264, 2015, doi: 10.1016/j.mattod.2014.10.040.
- [14] H. Koga, "Study of Li-rich lamellar oxides as positive electrode materials for lithium-ion batteries," University of Bordeaux, 2014.
- [15] A. Yerramilli, "Synthesis and characterization of lithium-ion cathode materials in the system  $(1-x-y)\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2 \cdot x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot y\text{LiCoO}_2$ ," Colorado State University, 2013.
- [16] J. Xu, S. Dou, H. Liu, and L. Dai, "Cathode materials for next generation lithium ion batteries," *Nano Energy*, vol. 2,



no. 4, pp. 439-442, 2013, doi: 10.1016/j.nanoen.2013.05.013.

[17] A. Rougier, I. Saadoune, P. Gravereau, F. Willmannb, and C. Delmas, "Effect of cobalt substitution on cationic distribution in  $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$  electrode materials," *Solid State Ionics*, vol. 90, pp. 83-90, 1996, <https://www.semanticscholar.org/paper/Effect-of-cobalt-substitution-on-cationic-in-LiNi1-Rougier-Saadoune/3b125b7a58cab5716c2e11134f274e00de4aa7eb>

[18] T. Ohzuku, A. Ueda, and M. Kouguchi, "Synthesis and characterization of  $\text{LiAl}_{1/4}\text{Ni}_{3/4}\text{O}_2$  (R3m) for lithium-ion (shuttlecock) batteries," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 142, no. 12, pp. 4033-4039, 1995.

[19] A. Abdellahi, A. Urban, S. Dacek, and G. Ceder, "The effect of cation disorder on the average Li intercalation voltage of transition-metal oxides," *Chem. Mater.*, vol. 28, p. 3659-3665, 2016, doi: 10.1021/acs.chemmater.6b00205.

[20] D. Qian, B. Xu, and K. Carroll, "Performance improvement of lithium lanthanum titanate (LLT) coated  $\text{LiNi}_0.8\text{Co}_0.15\text{Al}_0.05\text{O}_2$  A combination of first-principles calculations and experimental studies," *Electrochem. Soc.*, no. 12, pp. 627-627, 2011.

[21] J. S. Weaving et al., "Development of high energy density Li-ion batteries based on," *J. Power Sources*, vol. 98, pp. 733-735, 2001, doi: [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(01\)00700-5](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(01)00700-5), <https://arxiv.org/pdf/1804.08451>

[22] N. M. Trease et al., "Identifying the distribution of Al in  $\text{LiNiCoAlO}$ ," *Chem.*

*Mater.*, vol. 28, no. 22, pp. 8170-8180, 2016, doi: 10.1021/acs.chemmater.6b02797.

[23] J. S. Weaving et al., "Development of high energy density Li-ion batteries based on," *J. Power Sources*, vol. 98, pp. 733-735, 2001, doi: [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(01\)00700-5](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(01)00700-5).

[24] W. Min, G. Rong, Z. Dong, K. Du, Y. Bing, and Q. Liu, "Synthesis of spherical  $\text{LiNi}_0.8\text{Co}_0.15\text{Al}_0.05\text{O}_2$  cathode materials for lithium-ion batteries by a co-oxidation-controlled crystallization method," *Chinese Chem. Lett.*, vol. 22, pp. 1099-1102, 2011, doi: 10.1016/j.ccl.2011.01.041.

[25] M. W.-M. S. Albrecht, J. Ku'mpersb, M. Krufta, S. Malcusa, C. Voglerc, M. Wahlb and AH.C., "Electrochemical and thermal behavior of aluminum- and magnesium-doped spherical lithium nickel cobalt mixed oxides  $\text{Li}_{1-x}(\text{Ni}_y\text{Z}_z\text{Co}_y\text{M}_z)\text{O}_2$  (M = Al, Mg)," *J. Power Sources*, vol. 121, pp. 178-183, 2003, doi: 10.1016/S0378-7753(03)00175-7.

[26] S. Madhavi, G. V. S. Rao, B. V. R. Chowdari, and S. F. Y. Li, "Effect of aluminium doping on cathodic behaviour of  $\text{LiNi}_0.7\text{Co}_0.3\text{O}_2$ ," *J. Power Sources*, vol. 93, pp. 156-162, 2001, doi: [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(00\)00559-0](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(00)00559-0).

[27] Y. Chen et al., "Influence of integrated microstructure on the performance of  $\text{LiNi}_0.8\text{Co}_0.15\text{Al}_0.05\text{O}_2$  as a cathodic material for lithium ion

batteries," *RSC Adv.*, vol. 3, pp. 29233–29239, 2017, doi: 10.1039/C7RA04206J.

[28] Z. Qiu, Y. Zhang, P. Dong, S. Xia, and Y. Yao, "A facile method for synthesis of  $\text{LiNi}_0.8\text{Co}_0.15\text{Al}_0.05\text{O}_2$  cathode material," *Solid State Ionics*, vol. 307, pp. 73–78, 2017, doi: 10.1016/j.ssi.2017.04.011.

[29] M. T. Tung and V. D. Luong, "Electrochemical properties of  $\text{LiNi}_0.8\text{Co}_0.1\text{Mn}_0.1\text{O}_2$  synthesized by sol-gel and co-precipitation methods," *Vietnam J. Chem.*, vol. 54, no. 6, pp. 724–729, 2016, doi: 10.15625/0866-7144.2016-00394.

[30] M. Lee, Y. Kang, S. Myung, and Y. Sun, "Synthetic optimization of  $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$  via co-precipitation," *Electrochim. Acta*, vol. 50, pp. 939–948, 2004, doi: 10.1016/j.electacta.2004.07.038.

[31] A. Purwanto, C. S. Yudha, U. Ubaidillah, H. Widiyandari, and T. Ogi, "NCA cathode material : synthesis methods and performance enhancement efforts," *Mater. Res. Express*, vol. 5, no. 12, pp. 122001–122023, 2018, doi: 10.1088/2053-1591/aae167.

[32] Y. Kim and D. Kim, "Synthesis of high-density nickel cobalt aluminum hydroxide by continuous coprecipitation method," *Appl. Mater. Interfaces*, vol. 4, p. 586–589, 2012, doi: <https://doi.org/10.1021/am201585z>, <https://www.semanticscholar.org/paper/Synthesis-of-high-density-nickel-cobalt-aluminum-by-Kim-Kim/3a83040c477017bc965c77f8cbff950004c789b7>

[33] H. Z. Zhang, C. Liu, D. W. Song, L. Q. Zhang, L. J. Bie, and To, "A new synthesis strategy towards enhancing the structure

and cycle stabilities of  $\text{LiNi}_0.8\text{Co}_0.15\text{Al}_0.05\text{O}_2$  cathode material," *J. Mater. Chem. A*, vol. 5, no. 2, pp. 835–841, 2017, doi: 10.1039/C6TA08084G.

[34] K.-M. Nam, H.-J. Kim, D.-H. Kang, Y.-S. Kim, and S.-W. Song, "Ammonia-free coprecipitation synthesis of Ni-Co-Mn hydroxides precursor for high-performance battery cathode materials," *Green Chem.*, vol. 17, no. 2, pp. 1127–1135, 2015, doi: 10.1039/C4GC01898B.

[35] A. Van Bommel and J. R. Dahn, "Analysis of the growth mechanism of coprecipitated spherical and dense nickel, manganese, and cobalt-containing hydroxides in the presence of aqueous ammonia," *Chem. Mater.*, vol. 21, no. 8, pp. 1500–1503, 2009, doi: <https://doi.org/10.1021/cm803144d>, <https://www.semanticscholar.org/paper/Analysis-of-the-Growth-Mechanism-of-Coprecipitated-Bommel-Dahn/df00753bab912b2bf0bd39b04f66b386af50d181>

[36] H. Xie et al., "Synthesis of  $\text{LiNi}_0.8\text{Co}_0.15\text{Al}_0.05\text{O}_2$  with 5-sulfosalicylic acid as a chelating agent and its electrochemical properties," *J. Mater. Chem. A*, vol. 3, no. 2015, pp. 20236–20243, 2015, doi: 10.1039/C5TA05266A.

[37] J. A. Dean, *Lange's handbook of chemistry*, Fifteenth. New York: McGRAW-HILL, 1999.

[38] A. D. Fortes, J. P. Brodholt, I. G. Wood, L. Vočadlo, and H. D. B. Jenkins, "Ab initio simulation of ammonia monohydrate ( $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ ) and ammonium hydroxide ( $\text{NH}_4\text{OH}$ )," *J. Chem. Phys.*, vol.

[115, no. 15, pp. 7006–7014, 2001, doi: 10.1063/1.1398104.](#)

[39] V. Bianchi et al., “Electrochemical investigation of the Li insertion – extraction reaction as a function of lithium deficiency in  $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1+x}\text{O}_2$ ,” *Electrochim. Acta*, vol. 46, pp. 999–1011, 2001, doi: [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(00\)00681-2](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(00)00681-2).

[40] S. Sivaprakash, S. B. Majumder, S. Nieto, and R. S. Katiyar, “Crystal chemistry modification of lithium nickel cobalt oxide cathodes for lithium ion rechargeable batteries,” *J. Power Sources*, vol. 170, pp. 433–440, 2007, doi: [10.1016/j.jpowsour.2007.04.029](https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.04.029).

[41] M. M. Loghavi, H. Mohammadi-Manesh, and R. Egra, “ $\text{Y}_2\text{O}_3$ -decorated  $\text{LiNi}_0.8\text{Co}_0.15\text{Al}_0.05\text{O}_2$  cathode material with improved electrochemical performance for lithium-ion batteries,” *J. Electroanal. Chem.*, vol. 848, p. 113326, 2019, doi: [10.1016/j.jelechem.2019.113326](https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2019.113326).

[42] M. A. Omodifard, B. Hashemi, and M. Babaiee, “Effect of neodymium and yttrium oxides on the structural and electrochemical properties of  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  composite as cathode of lithium ion batteries synthesized by solid state method,” *J. New Mater.*, vol. 11, no. 42, pp. 107–122, 2021.

[43] D. Y. Wan et al., “Effect of Metal (Mn, Ti) Doping on NCA cathode materials for lithium ion batteries,” *J. Nanomater.*, 2018, doi: [10.1155/2018/8082502](https://doi.org/10.1155/2018/8082502).

[44] M. M. Loghavi, R. Egra, and H. Mohammadi-manesh, “Preparation and characteristics of graphene/ $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{LiNi}_0.8\text{Co}_0.15\text{Al}_0.05\text{O}_2$

composite for the cathode of lithium-ion battery,” *J. Electroanal. Chem.*, vol. 862, p. 113971, 2020, doi: [10.1016/j.jelechem.2020.113971](https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2020.113971).

[45] C. Xu et al., “A comparative study of crystalline and amorphous  $\text{Li}_0.5\text{La}_0.5\text{TiO}_3$  as surface coating layers to enhance the electrochemical performance of  $\text{LiNi}_0.815\text{Co}_0.15\text{Al}_0.035\text{O}_2$  cathode,” *J. Alloy. Compd.*, no. 2018, pp. 428–435, 2018, doi: [10.1016/j.jallcom.2017.12.193](https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.12.193).

[46] C. S. Yudha, S. U. Muzayanha, H. Widiyandari, F. Iskandar, W. Sutopo, and A. Purwanto, “Synthesis of  $\text{LiNi}_0.85\text{Co}_0.14\text{Al}_0.01\text{O}_2$  cathode material and its performance in an NCA/graphite full-battery,” *Energies*, vol. 12, p. 1886, 2019, doi: [doi:10.3390/en12101886](https://doi.org/10.3390/en12101886).

[47] K. He, Z. Ruan, X. Teng, and Y. Zhu, “Facile synthesis and electrochemical properties of spherical  $\text{LiNi}_0.85\text{-xCo}_0.15\text{Al}_x\text{O}_2$  with sodium aluminate via co-precipitation,” *Mater. Res. Bull.*, vol. 90, pp. 131–137, 2017, doi: [10.1016/j.materresbull.2017.01.039](https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2017.01.039).

