



دانشگاه آزاد اسلامی واحد اهر
فصلنامه‌ی کاربرد شیمی در محیط زیست

سال سوم، شماره‌ی ۱۰
بهار ۱۳۹۱، صفحات ۴-۱

بررسی مکانیسم هدایتی پلی تیوفن به منظور افزایش هدایت الکترونی نانوذرات LiFePO_4 در باتری‌های لیتیومی

مهدی احمدی سابق

گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه آزاد اسلامی واحد اهر، اهر، ایران
m-ahmadi@iaau-ahar.ac.ir

محمد قاسم نژاد اسفهلان

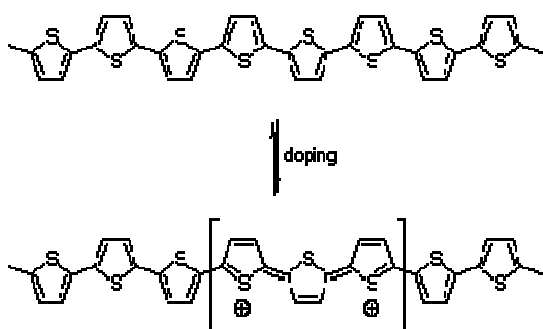
گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه آزاد اسلامی واحد اهر، اهر، ایران

چکیده

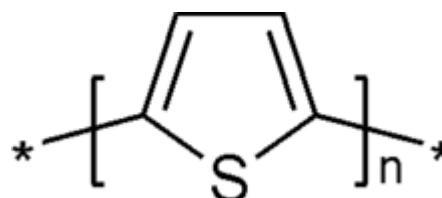
در چند دهه‌ی گذشته تلاش‌های زیادی برای بهبود هدایت الکترونیکی و خصوصیات الکتروشیمیایی این ماده کاتدی صورت گرفته است که از آن جمله می‌توان به کاهش اندازه ذرات، دوپه کردن با یون‌های فلزی، قرار دادن پوششی که هدایت الکترونی را افزایش دهد (اغلب کربن) اشاره کرد. پوشش کربنی اگر چه موجب افزایش هدایت الکترونی می‌شود ولی منجر به دانسیته انرژی پایین نیز می‌گردد زیرا خود کربن از لحاظ الکتروشیمیایی غیرفعال است. پلی تیوفن (PTh) یک پلیمر هادی بوده و قرار دادن پوششی از آن بر روی ماده کاتدی تا حدود زیادی خصوصیات الکتروشیمیایی آن را بهبود می‌بخشد طوری که مقاومت انتقال شارژ الکتروود کاند را کاهش داده و موجب افزایش ظرفیت قابل بازگشت می‌شود همچنین نوع کامپوزیت ($\text{LiFePO}_4/\text{PTh}$) چرخه بارگذاری بهتری را نسبت به نوع خالص LiFePO_4 داراست.

کلید واژه‌ها: باتری‌های لیتیومی، پلی تیوفن، خصوصیات الکتروشیمیایی، کاتد.

مقدمه

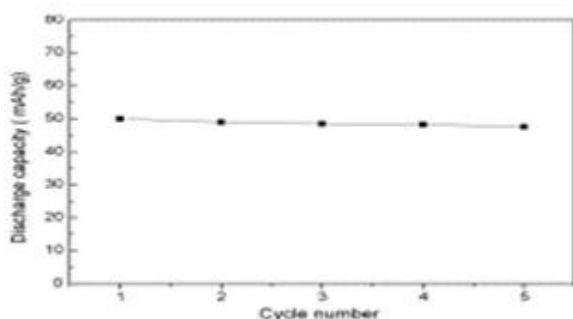


پلی تیوفن



شکل ۱: مونومر تکرارشونده در پلی تیوفن

شکل ۲: تشکیل واحد بی پلارن با برداشتن دو الکترون از پلی تیوفن



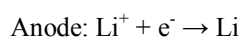
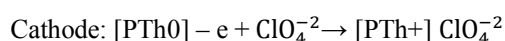
شکل ۳: نمودار ظرفیت دشارژ PTh بر حسب تعداد چرخه

همان‌گونه که در شکل (۳) دیده می‌شود ظرفیت دشارژ با افزایش تعداد چرخه فقط مقدار اندکی کاهش یافته و پس از ۵ چرخه پایداری الکتروود ثابت مانده است.

بخش تجربی

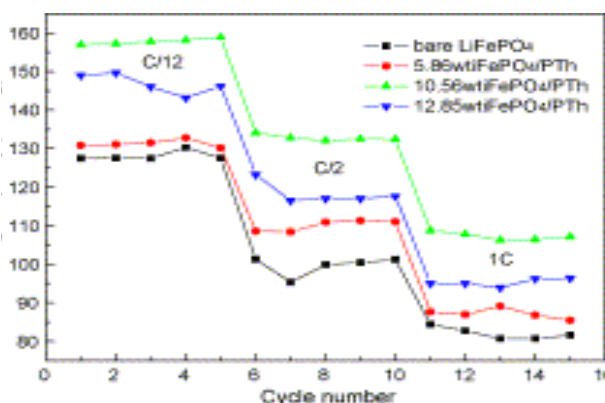
مکانیسم واکنش الکتروود PTh در فرآیند شارژ و دشارژ

در طی فرآیند شارژ، الکتروود PTh الکترون از دست می‌دهد و جهت حفظ خنثی بودن الکتریکی آنیون ClO_4^- در بین زنجیره‌های PTh قرار داده می‌شود در فرآیند دشارژ، آنیون ClO_4^- از میان زنجیره‌های PTh خارج شده و داخل الکتروولیت می‌گردد. واکنش‌های صورت گرفته به صورت زیر است:



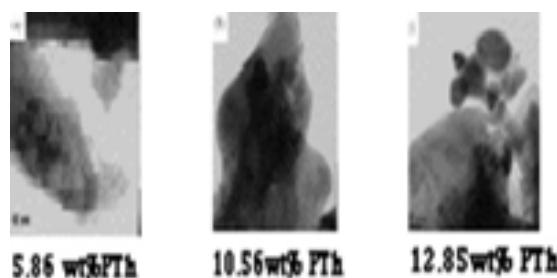
پلی تیوفن از پلیمریزه شدن تیوفن (هتروسیکل سولفور) به دست می‌آید که هرگاه الکترون به آن اضافه شود (نوع n) و یا الکترون از اربیتال‌های جفت شده π آن برداشته شود (نوع p) خصوصیات هدایتی خوبی را نشان می‌دهد، طوری که یکی از مهم‌ترین خصوصیات پلی تیوفن‌ها هدایت الکتریکی آن‌ها است که از عدم تمرکز الکترون‌ها، معمولاً در لپ‌های بالایی پلیمر، ناشی می‌شود. پیچیده شدن قسمت پشتی پلیمر و گسیختگی جفت شدگی ترکیب، این پلیمرها را به عنوان سنسوری که می‌تواند پاسخ‌های الکتریکی خوبی فراهم کند تبدیل می‌کند [۱]. همان‌گونه که گفته شد این پلیمرها با گرفتن الکترون (نوع n) یا از دست دادن الکترون خصوصیات هدایتی خوبی را نشان می‌دهند. مثلاً در تصویر شماره (۲) مشاهده می‌شود که زنجیره پلی تیوفن با از دست دادن دو الکترون واحدی به نام بی‌پلارن را تشکیل داده است، واحد بی‌پلارن به سمت بالا و پایین زنجیره حرکت می‌کند که می‌توان هدایت خوب پلی تیوفن‌ها را به این موضوع نسبت داد. معمولاً هدایت پلی تیوفن‌ها حدود 3.1 S cm^{-1} می‌باشد و همین مقدار هدایت برای کاربرد الکتریکی آن‌ها کافی است [۳ و ۵].

همان طور که در نمودار دیده می شود ظرفیت دشارژ داخلی الکترونی LiFePO_4 حدود $127/44 \text{ mAh/g}$ می باشد، به دلیل هدایت الکترونی کم LiFePO_4 ($10^{-9} - 10^{-10} \text{ s.cm}^{-1}$)، ظرفیت دشارژ آن پایین است. ظرفیت قابل شارژ پلی تیوفن $49/98 \text{ mAh/g}$ است که این مقدار کمتر از ظرفیت قابل شارژ لیتیم آهن فسفات (170 mAh/g) می باشد بنابراین افزایش مقدار زیاد PTh در نوع کامپوزیت باعث کاهش ظرفیت ویژه الکترونی کامپوزیت می گردد یعنی ظرفیت ویژه نوع کامپوزیت بستگی مستقیم به مقدار پلی تیوفن دارد و باید میزان مشخصی از پلی تیوفن بر روی این ماده کاتدی پوشش داده شود تا بهترین خصوصیت الکتروشیمیایی حاصل گردد [۶ و ۱۰].



شکل ۵: نمودار ظرفیت دشارژ برحسب تعداد چرخه

همان طوری که در نمودار هم مشخص است $\text{LiFePO}_4/\text{PTh} 10.56\text{wt}\%$ بالاترین ظرفیت (156.86 mAh/g) در C/12 را داراست و چرخه بارگذاری بهتری در مقایسه با LiFePO_4 را دارد [۱۰]. با توجه به کاربرد وسیع باتری های یون لیتیم در تجهیزات پزشکی، وسایل الکترونیکی قابل حمل، خودروها، ادوات جنگی و ... انتخاب کاتد و آند مناسب برای آنها از اهمیت ویژه ای برخوردار است که در این میان کامپوزیت ($\text{LiFePO}_4/\text{PTh}$) می تواند به عنوان یکی از بهترین مواد کاتدی مورد استفاده قرار بگیرد.



شکل ۴: مورفولوژی کامپوزیت های $\text{LiFePO}_4/\text{PTh}$

لایه پوششی PTh مقاومت تماسی بین ذرات LiFePO_4 را کاهش داده و موجب افزایش هدایت الکترونی می شود. باید توجه داشت که مقدار مشخصی از PTh می تواند پوشش مناسبی به وجود آورد، مقدار بسیار کم و یا بسیار زیاد PTh منجر به خالی ماندن سطح ماده و یا قطور شدن لایه پوششی می شود که مؤثر نخواهند بود. مقاومت انتقال شارژ (Rct) کامپوزیت $\text{LiFePO}_4/\text{PTh}$ کمتر از LiFePO_4 می باشد، این مطلب نشانگر این است که لایه افزوده شده پلی تیوفن موجب افزایش تماس های الکترونی بین ذرات لیتیم آهن فسفات می شود. در بین سه نمونه، $\text{LiFePO}_4/\text{PTh}$ با درصد وزنی 10.56 کمترین مقاومت و بیشترین دانسیته تبدیلی جریان را داراست پس می توان به این نتیجه رسید که پلی تیوفن پوشش داده شده بر روی ماده کاتدی تا حدود زیادی خصوصیات الکتروشیمیایی را بهبود بخشیده است.

نتیجه گیری:

جدول ۱: مقایسه ظرفیت دشارژ و هدایت الکترونی LiFePO_4 و $\text{LiFePO}_4/\text{PTh}$

Sample	Electronic conductivity (S cm^{-1})
Bare LiFePO_4	$10^{-9} - 10^{-10}$
5.86 wt.% $\text{LiFePO}_4/\text{PTh}$	6.76×10^{-5}
10.56 wt.% $\text{LiFePO}_4/\text{PTh}$	2.31×10^{-2}
12.85 wt.% $\text{LiFePO}_4/\text{PTh}$	2.89×10^{-2}

منابع

- [1]. Nyten, A.; Thomas, J: A Neutron Powder Diffraction Study of $\text{LiCo}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$, *Solid State Ionics*, 2006, 177, 1327-1330.
- [2]. Fonseca C.P.; Poula, R.; Pallone, E. M: a new approach to obtain lithium nickel cobalt oxide porous films, *Electrochimica Acta*, 2006, 51, 6419-6425
- [3]. Wakihara, M.; Yamamoto, O: Hand book of Lithium Ion Batteries, Fundamentals and Performance, 1998.
- [4]. Homann, C.H.; Hamnett, A: *Electrochemistry*, 1998
- [5]. Bouwman, P. J: Lithium Intercalation in Preferentially Oriented Submicron. LiCoO_2 Films, 2002, 1-25.
- [6]. Jugovic, D.; Uskokovic, D: A review of recent developments in the synthesis of lithium iron phosphate powders, *Journal of Power Sources*, 2009, 190, 538-544.
- [7]. Waghay, A.; Kumta, P.N.; Blomgren, G.E.; Setter, M: Positive Electrode for Nonaqueous Secondary Batteries Role of Ceramics in Advanced Electrochemical System, 1995, 65, 177-193.
- [8]. Lu, C.H.; Chang, H. H.; Lin, Y. K: Preparation and Characterization of Nanosized Lithium Cobalt oxide, *Ceramics International*, 2004, 30, 1641-1645.
- [9]. Park, K. S.; Cho, M. H.; Jin, S. J.; Nahm, K. S.; Hong, Y. S.; Fu, L.J.; Liu, H: Electrode Material for Lithium Secondary Batteries Prepared by Sol-Gel Method, *Progress in Materials Science*, 2005, 50, 881-928.

Archive