



سنتر تعدادی از مواد کاتدی به کار رفته در باطری های لیتیم یون

محمد قاسم نژاد اسفهلان

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

m-ghasemnejad@iau-ahar.ac.ir

مهدی احمدی سابق

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

چکیده

در این تحقیق حذف گلوکز از محلول‌های آبی به وسیله فرایندهای مختلفی از جمله استفاده از نانو ذرات تیتانیم اکسید، آب اکسیژنه و فرایند $\text{nano-TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ مورد بررسی قرار گرفته و اثر پارامترهای مهم مثل pH (در محدوده ۱۰-۲)، مقدار نانو ذرات تیتانیم اکسید (۰/۰۱-۰/۰۵ گرم)، غلظت آب اکسیژنه (۱۰۰-۲۰ ppm)، غلظت گلوکز (۴۰۰۰-۱۰۰۰ ppm) و دما ($35-65^\circ\text{C}$) مورد مطالعه قرار گرفت. غلظت بهینه نانو ذرات تیتانیم اکسید و آب اکسیژنه با استفاده از مقادیر متفاوتی از آنها به تنهایی بدست آمد. شرایط بهینه حذف گلوکز با فرایند $\text{nano-TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ بصورت زیر بدست آمد:

$[\text{H}_2\text{O}_2] = 100 \text{ ppm}; [\text{nano-TiO}_2] = 0/03 \text{ g/L}; \text{initial pH} = 6; \text{Temperature} = 65^\circ\text{C}$

نتایج نشان داد که فرایند تخریب محلول آبی گلوکز در در سیستم $\text{nano-TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ از مرتبه شبه درجه اول پیروی می‌کند.

کلمات کلیدی: گلوکز، هیدروژن پراکسید، نانو ذرات تیتانیم اکسید

مقدمه

یک باطری یون - لیتیم حداقل از ۳ جزء اصلی تشکیل شده است:

الف) الکترولیت که یک عایق الکترونی ولی یک هادی یونی خوب است که مدار داخلی را با تحویل دادن یونها برای ارتباط کاتد و آند کامل می‌کند.

ب) الکتروود منفی که در طول دشارژ به آن آند می‌گویند زیرا طی فرایند دشارژ، الکترون‌ها را به مدار خارجی داده و اکسید می‌شود.

پ) الکتروود مثبت که در طول دشارژ به آن کاتد می‌گویند زیرا طی فرایند دشارژ، الکترون‌ها را از مدار خارجی گرفته و احیا می‌شود. در سل‌های لیتیمی قابل شارژ محدود به دمای اولیه، الکتروود منفی (آند) لیتیم فلز بود. لیتیم، سبکترین فلز، کمترین پتانسیل کاهش را داشته و بالاترین ظرفیت ویژه را ایجاد می‌کند. باطری‌های قابل شارژ که از آندهای فلز لیتیمی همراه با یک ماده الکتروود مثبت (کاتد) ، مثل یک اکسید فلز انتقالی یا کالکوگناید (نظیر TiS_2 ،

MnO_2 ، $NbSe_3$ یا MoS_2) استفاده می‌کنند، قادر به محقق نمودن هر دو منظور ولتاژ بالا و ظرفیت عالی هستند و در نتیجه موجب یک چگالی انرژی بالای فوق العاده می‌گردند. اگرچه، انحلال پریودیک و رسوب لیتیم فلزی حین چرخه گذاری الکتروود منفی، مهم‌ترین ریشه‌های مشکلاتی جدی نظیر قابلیت سیکل گذاری شارژ - دشارژ پایین و امنیت ضعیف هستند، که از تجاری شدن این سیستم‌ها جلوگیری می‌نماید. مهم‌ترین موضوع " رسوب دندریتی " از لیتیم حین پروسه شارژ - دشارژ متناوب می‌باشد. بعد از چندین هزار سیکل، رشد دندریتی در جهت کاتد رخ داده، در جدا کننده نفوذ کرده و به کاتد می‌رسد و منجر به ایجاد یک مدار کوتاه داخلی درون باطری همراه با یک افزایش دمای ناگهانی می‌شود. به دلیل نقطه ذوب پایین لیتیم فلزی (453 K) ، این گرمای اضافی موضعی می‌تواند یک واکنش شدید به نام " بیرون ریختن با شعله " را بوجود می‌آورد. در چندین مورد عملی این پروسه اثبات شد و کارخانجات تولید باطری

لیتیمی مجبور به توقف تولید سل‌های ثانویه یا آند لیتیمی شدند [۱].

مواد آندی پایه کربنی

در مقایسه با بسیاری از الکترودهای آلیاژی پایه لیتیمی، مواد کربنی نظیر گرافیت، تغییرات حجم کمتری ($\sim 10\%$) را حین آلیاژی و غیر آلیاژی شدن توسط یون‌های لیتیم تجربه می‌کنند و به دلیل پایداری ساختارشان، قابلیت سیکل گذاری عالی را نشان می‌دهند. یون‌های لیتیم می‌توانند به طور بازگشت‌پذیر با اکثریت مواد کربن دار آلیاژ گردند، و در نتیجه کربن‌های لیتیم دار شده پتانسیل منفی بزرگی نزدیک به همان لیتیم فلزی را از خود نشان می‌دهند که برای باطری‌های ولتاژ بالا بسیار مفید است. در حال حاضر، گرافیت به دلیل ظرفیت ویژه بالا، پتانسیل الکتروودی پایین، اتلاف غیر قابل بازگشت کم، قابلیت چرخه پذیری بالا و نیز درجه امنیت بالا بیش‌ترین کاربرد را به عنوان الکتروود منفی باطری‌های قابل شارژ لیتیم - یون دارد [۲ و ۳].

مواد کاتدی به کار رفته در باطری‌های یون - لیتیم

تا اواسط ۱۹۷۰ تنها ماده کاتدی که توانایی داخل کردن یون‌های لیتیم درون شبکه کریستالی را داشت، TiS_2 بود. در اواخر ۱۹۷۰ موادی نظیر اکسید لیتیم - نیکل و اکسید لیتیم - کبالت، اولین بار در حالت دشارژ شده به عنوان کاتد به کار رفتند. پارامترهای زیر از عوامل اصلی تعیین کننده در انتخاب ماده کاتدی برای باطری‌های لیتیمی قابل شارژ هستند:

- ماده انتخابی دارای یونی باشد که به آسانی قابل اکسایش / کاهش باشد مثلاً یک فلز واسطه.
- ماده انتخابی با لیتیم در یک حالت برگشت‌پذیر واکنش دهد.

بخش تجربی: نیترات لیتیم، نیکل، کبالت، منیزیم طبق

استوکیومتری مشخص با ترازوی دیجیتال تا دو رقم اعشار توزین گردیدند و با آب مقطر به حجم 250 CC رسانده شد. در محلول پس از قرار دادن هم زن مغناطیسی، روی هیتر قرار داده

دارد. گروه فضایی این شبکه، $R3m$ می باشد [۴]. از طرف دیگر، اکسید لیتیم - منگنز دارای یک ساختار اسپینل، با یک آرایش مکعبی به هم فشرده از اتم های اکسیژن، می باشد که اتم های منگنز در مکان های B اکتاندرال شبکه اسپینل و نیم در مکان های A تترااندرال قرار دارند. این شبکه از نوع $MgAl_2O_4$ می باشد و گروه فضایی $Fd3m$ است. شکل ۱-۱.

ی باشند که یک نوع ساختار لایه ای است. یون های لیتیم یک لایه در فضاهای اکتاندرال مابین اتم های اکسیژن، اشغال می کند و فلز انتقالی، لایه تناوبی بعدی را در مکان های اکتاندرال بین اتم های اکسیژن، اشغال می کند. اکسیژن در یک شبکه مکعبی به هم فشرده قرار گرفته است. هر کاتیون دارای شش همسایه اکسیژن و هر اکسیژن سه همسایه لیتیم و سه همسایه نیکل / کبالت دارد. گروه فضایی این شبکه، $R3m$ می باشد [۴]. از طرف دیگر، اکسید لیتیم - منگنز دارای یک ساختار اسپینل، با یک آرایش مکعبی به هم فشرده از اتم های اکسیژن، می باشد که اتم های منگنز در مکان های B اکتاندرال شبکه اسپینل و نیم در مکان های A تترااندرال قرار دارند. این شبکه از نوع $MgAl_2O_4$ می باشد و گروه فضایی $Fd3m$ است. شکل ۱-۱.

نتیجه گیری

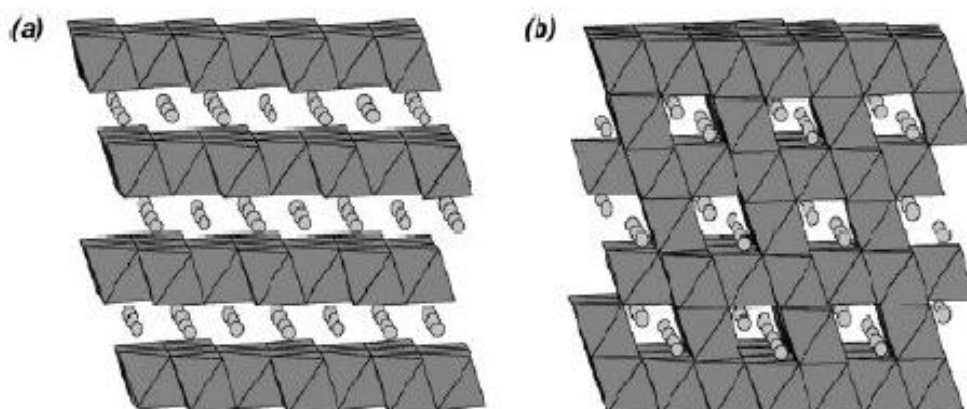
XRD برای نمونه ها کریستالیت به بالایی را نشان می دهد. فرایند ورود و خروج یون های لیتیم به نظم محل های اشغال یون های لیتیم و محل های یون های فلز واسطه بستگی دارند. برای نمونه هایی که در دمای $800^\circ C$ به مدت ۳ ساعت کلسینه شده اند فاکتور R بالا است که نشان دهنده این است که یون های لیتیم و یون فلز واسطه به صورت کامل نظم نیافته اند و بنابراین مناسب واکنش های topotic نیست. بالا بردن زمان کلسینه به ۱۲ ساعت، فاکتور R پایین می آید و در نتیجه نظم شبکه هگزاگونال بالا می رود. افزایش دما به ۲۴ ساعت، به علت بالا رفتن

شد. نسبت اسید به مولهای فلزی $R=1$ است است به منظور کنترل اندازه ذرات، پیوند ساز مورد نظر مورد نظر پس از توزین و حل شدن در آب مقطر به محلول اضافه گردید سپس به منظور تهیه سل، دمای محلول تا $80^\circ C$ درجه افزایش داده شد و برای مدت زمان تقریباً ۳ ساعت در این دما قرار گرفت در این مدت سعی گردید تا سرعت چرخش هم زن و دمای محلول ثابت بماند. پودر حاصله در این مرحله آمورف بوده و برای تهیه پودر کریستالی می بایست پودر حاصله از مرحله خشک کردن، در دمای مناسب کلسینه شده تا پودر با ساختار کریستالی مناسب حاصل گردد. پودرهای آمورف حاصله به مدت 0.5 ساعت در دمای $350^\circ C$ و ۳ ساعت در دمای $800^\circ C$ درون کوره Lenton تحت اتمسفر هوا قرار داده شد. پس از تهیه سل، دمای محلول در حال گردش تا حدود $100^\circ C$ افزایش داده شد و پس از گذشت مدت زمان تقریباً ۴ ساعت در اثر واکنش تراکم، ژل که شبکه ای متخلخل با اتصالات داخلی و حاوی فاز مایع است، تشکیل گردید. در حال حاضر سه ماده ملحق شونده به عنوان مواد الکتروود مثبت برای باطری های قابل شارژ لیتیم - یون به صورت تجاری وجود دارد: $LiMn_2O_4$ ، $LiNiO_2$ ، $LiCoO_2$. چگالی بالای کبالت مزیت اندکی در چگالی ظرفیت این ماده ایجاد می کند و در واقع برخلاف قیمت ذاتی بالای آن، در اولین کاربرد به دلیل همین عامل و نیز آماده سازی نسبتاً ساده آن در یک فرم سیکل پذیر، به کار گرفته شد. فازهای اکسید لیتیم - نیکل و اکسید لیتیم - کبالت دارای ساختار یکسان کریستالی در یک شبکه رموئندرال از نوع $\alpha-NaFeO_2$ می باشند که یک نوع ساختار لایه ای است. یون های لیتیم یک لایه در فضاهای اکتاندرال مابین اتم های اکسیژن، اشغال می کند و فلز انتقالی، لایه تناوبی بعدی را در مکان های اکتاندرال بین اتم های اکسیژن، اشغال می کند. اکسیژن در یک شبکه مکعبی به هم فشرده قرار گرفته است. هر کاتیون دارای شش همسایه اکسیژن و هر اکسیژن سه همسایه لیتیم و سه همسایه نیکل / کبالت

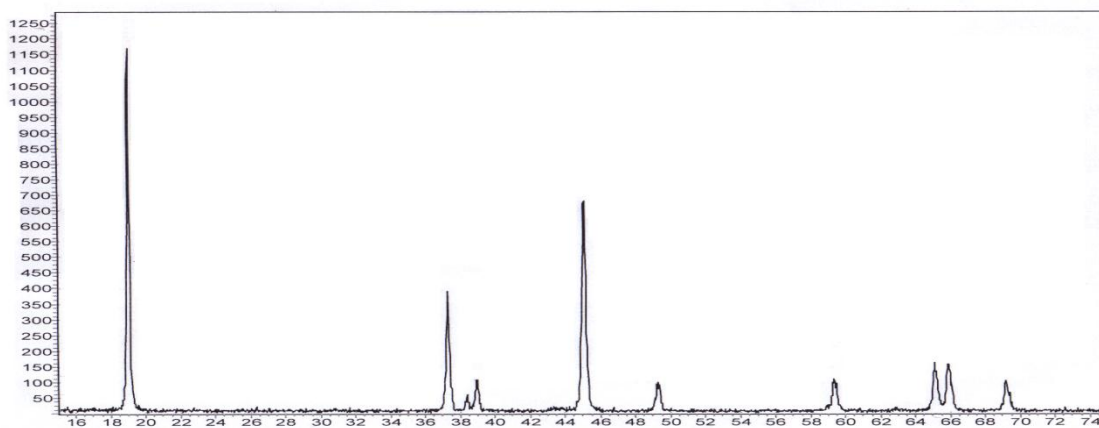
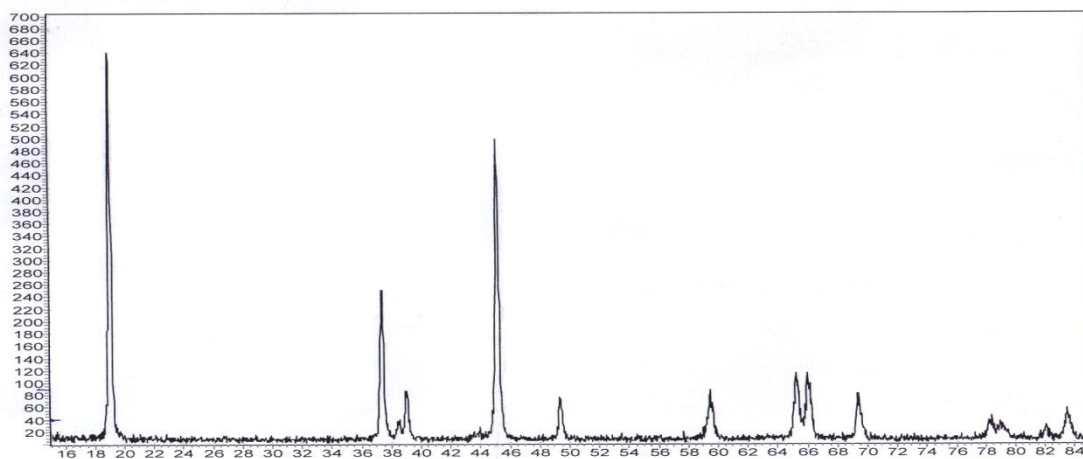
۱۲ ساعت می‌باشد. برای پودرهای کلسینه شده در 600°C به مدت ۱۲ ساعت پیک‌های مربوط وقتی دمای کلسیناسیون به حدود 600°C افزایش می‌یابد نفوذ یون‌های Li^+ و جانشینی آن‌ها به جای Ni^{2+} و Co^{2+} در اکسیدهای NiO و CoO اتفاق می‌افتد با افزایش دما فرایند لیتیم دار شدن این اکسیدها ادامه پیدا می‌کند. شکل ۱-۱

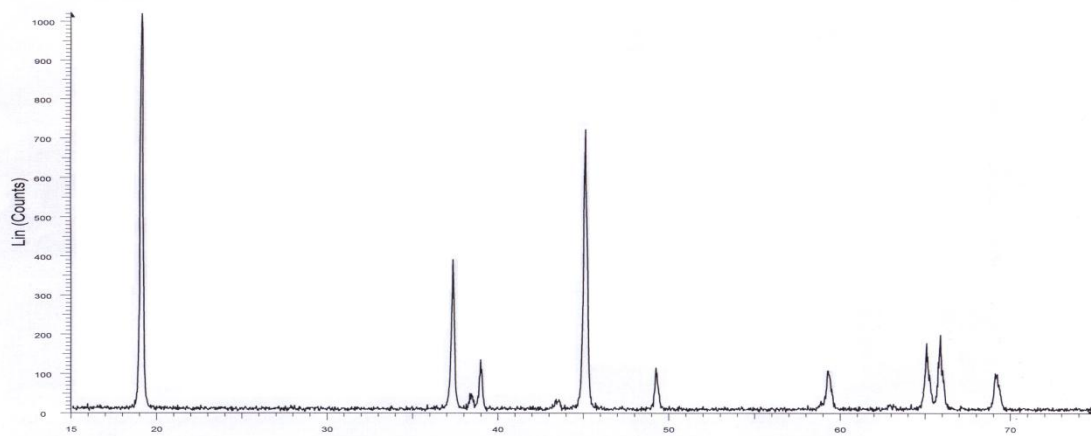
فاکتور R، نظم شبکه پایین می‌آید. با توجه به پایین بودن مقدار فاکتور R، بهینه‌ترین زمان کلسینه برای سیستم کنونی به NiO ، CoO و Li_2CO_3 دیده می‌شود با افزایش دمای کلسیناسیون پیک‌های NiO ، CoO و Li_2CO_3 کاهش می‌یابد و مقدار LiNiCoMgO افزایش می‌یابد تا این که در 800°C کامل می‌شود NiO ، CoO و Li_2CO_3 اجزای فعال اولیه برای تشکیل ترکیب نهایی در دماهای بالاتر است.

شکل ۱-۱. ساختارهای مواد کاتدی متفاوت مورد استفاده در باتری‌های لیتیومی - یونی، (a) ساختار LiCoO_2 و LiNiO_2 ، (b) ساختار اسپینلی LiMn_2O_4



شکل ۱-۲: طیف XRD مربوط به ساختار LiCoO_2 و LiNiO_2 و ساختار اسپینلی LiMn_2O_4 به ترتیب





منابع:

- [1] M. Winter, J.O. Besenhard, M.E. Spahr, P. Novák, "Insertion Electrode Materials for Rechargeable Lithium Batteries", *Advanced Materials*, 10 (1998) 725.
- [2] A. K. Padhi, K. S. Nanjundaswamy, J. B. Goodenough, "Phospho-olivines as Positive-Electrode Materials for Rechargeable Lithium Batteries", *J. Electrochem. Soc.*, 144 (1997) 1188.
- [3] W. Abdelwahed, G. Degobert, S. Stainmesse, H. Fessi, "Freeze-drying of nanoparticles: Formulation, process and storage considerations", *Advanced Drug Delivery Reviews*, 58 (2006) 1688.
- [4] P.S. Herle, B. Ellis, N. Coombs, L.F. Nazar, "Nano-network electronic conduction in iron and nickel olivine phosphates", *Nat Mater*, 3 (2004) 147.