

اثر افزودنی های نانو کربن بر گرافیتاسیون آند باتری های لیتیومی ذخیره کننده سلول های خورشیدی

حسام فلاح آرانی-حسین کوهانی

سطر ۱: گروه غیرفلزی

سطر ۲: پژوهشگاه نیرو

سطر ۳: تهران-ایران

سطر ۴: hkoohani@nri.ac.ir

حسام فلاح آرانی-علیرضا میرحبیبی

سطر ۱: دانشکده مواد

سطر ۲: دانشگاه علم و صنعت

سطر ۳: تهران-ایران

سطر ۴: arani_hessam@yahoo.com

ریحانه داروغه گی

سطر ۱: دانشکده مهندسی

سطر ۲: دانشگاه کاشان

سطر ۳: کاشان-ایران

سطر ۴: r.darouhegi@gmail.com

چکیده

توسعه وسایل الکترونیکی تقاضا را برای باتری های قابل شارژ افزایش داده است که در این میان باتری های لیتیومی از دیگر انواع باتری ها عملکرد و بازده مناسب تری دارند. یکی از کاربردهای اصلی باتری های لیتیومی به عنوان انباره ذخیره ساز انرژی حاصل از پنل های خورشیدی می باشد. در باتری های قابل شارژ لیتیومی کاربرد گرافیت ها و مواد کربنی به عنوان آند تاکنون تقریباً بدون رقیب بوده اند. این مواد گرافیتی علاوه بر ویژگی هایی چون پتانسیل آندی نزدیک به لیتیم فلزی، واکنش اکسایش/کاهش برگشت پذیر و ظرفیت ویژه نسبتاً بالا، مشکلات ایمنی به کارگیری لیتیم فلزی را نیز در بر ندارند. در این پژوهش گرافیت مصنوعی جهت کاربرد به عنوان آند باتری لیتیومی از قیر قطران تولید شده است. پخت اولیه نمونه ها در ۱۰۰۰ درجه سانتی گراد انجام گرفت و سپس نمونه های حاوی افزودنی کربن نانو تیوب و کربن بلک جهت گرافیتاسیون تا دمای ۲۰۰۰ درجه سانتی گراد حرارت دیدند. بررسی تاثیر افزودنی ها، در دماهای مختلف کربونیزاسیون و گرافیتاسیون نظیر ۱۰۰۰ و ۲۰۰۰ درجه سانتی گراد با مطالعات ریز ساختاری توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) انجام شد. همچنین از آنالیز تفرق اشعه ایکس و

طیف رامان برای تعیین فازهای حاصل شده حین عملیات حرارتی و تغییرات ساختاری استفاده شد. نتایج نشان داد که افزودنی کربن نانو تیوب، بر گرافیتاسیون قطران مزوفاز تاثیر مناسبی دارد ولی کربن بلک اثر قابل توجهی، برای کاهش دمای گرافیتاسیون ندارد.

واژه های کلیدی — باتری لیتیم، گرافیت، قیر قطران

۱. مقدمه

ساختارهای کربنی گسترده وسیعی از تنوع و کاربرد را در شیمی به خود اختصاص داده اند. این گستردگی به دلیل شیمی خاص اتم های کربن است. در این میان گرافیت یکی از مهم ترین ساختارهای کربن در طبیعت است و از قرار گرفتن شش اتم کربن در کنار یکدیگر به وجود آمده است. این اتم های کربن به گونه ای با یکدیگر ترکیب شده اند که یک شش ضلعی منظم را پدید می آورند و از مجموع آنها، صفحه ای به دست می آید که به عنوان یک «لایه گرافیت» در نظر گرفته می شود. اتم های کربن با پیوندهای کووالانسی که

۲. مواد و روش کار

مواد بکار رفته در این پژوهش شامل قیر قطران، کربن بلک، کربن نانو تیوب و تولون می باشد که پودر قطران مورد استفاده تولید اصفهان بوده و کد آن AP63 است. دمای نرم شونندگی آن ۱۲۰ تا ۱۳۰ درجه سانتی گراد می باشد و بازدهی کربن ۵۲ درصدی دارد و درصد TI این قطران ۲۹ درصد می باشد. کربن نانو تیوب بکاررفته در این پژوهش از نوع (MWCNT) بوده که قطر میانگین آن در حدود ۲۰-۳۰ نانومتر بوده و طول آن ۱ تا ۱۰ میکرومتر می باشد و خلوص آن بیش از ۹۵ درصد می باشد و افزودنی دیگر کربن بلک است که ساخت شرکت ایران کربن بوده و از نوع N ۳۳۰ می باشد. تولون استفاده شده تولید شرکت دکتر مجلی بوده که وزن مولکولی آن ۹۲.۱۴ گرم بر مول و خلوص آن بالای ۹۹ درصد است که ۱ لیتر آن ۰/۸۷ کیلوگرم وزن دارد. برای اضافه نمودن افزودنی ها به پودر قطران ابتدا ۴ گرم پودر قطران مزوفاز به ۱۰۰ سی سی حلال تولون افزوده شد. که در این زمان محلول سبز رنگی بدست آمد. جهت هم زدن و مخلوط کردن همزمان از یک هم زن مغناطیسی استفاده شد. پس از حل شدن پودر قطران مزوفاز درحلال تولون افزودنی ها یعنی کربن بلک و کربن نانو تیوب به صورت جداگانه به این محلول اضافه شد. برای دیسپرس شدن بهتر از حمام اولتراسونیک استفاده شد که امواج اولتراسونیک به همگنی بهتر افزودنی ها در قطران مزوفاز کمک زیادی نمودند. در انتها نمونه ها در یک خشک کن در دمای ۵۰ درجه سانتی گراد قرار گرفته تا حلال خارج شود. برای بررسی بهتر تاثیر مقدار کربن نانو تیوب و کربن بلک سه نمونه با سه درصد مختلف ۱، ۲، ۳ درصد از هر افزودنی تهیه شد. کربونیزاسیون پودر قطران مزوفاز در کوره تیوبی تحت اتمسفر آرگون صورت گرفت. پودر قطران به آهستگی تا دمای ۱۰۰۰ درجه سانتی گراد با نرخ ۵ درجه بر دقیقه حرارت داده شد تا در انتها یک ماده کربنی متخلخل به جا ماند. در حین کربونیزاسیون پودر قطران، این پودر با افزایش حجم قابل توجهی همراه است و معمولا ۵۰ تا ۶۰ درصد ماده کربنی به جا می ماند. در ادامه برای انجام عملیات گرافیتاسیون در ۲۰۰۰ درجه سانتی گراد از کوره (VHT 2400) که دمای کاری این کوره ۲۳۰۰ درجه سانتی گراد است استفاده شد.

پیوندی قوی و محکم است به یکدیگر متصل شده اند. لازم به ذکر است که اتم های کربن به کار رفته در یک لایه گرافیت نمی توانند با کربنی خارج از این لایه پیوند کووالانسی بدهند. بنابراین یک لایه گرافیت از طریق پیوندهای واندروالس که پیوندهایی ضعیف هستند به لایه زیرین متصل می شود. این مساله باعث می شود که صفحه های گرافیت به راحتی روی یکدیگر بلغزند. به همین دلیل از این ترکیب در «روغن کاری» و «روان کاری» در دمای بالا از آن استفاده می شود. علت نرمی سطوحی که با مداد روی آنها نوشته شده است نیز همین نکته می باشد. از گرافیت به عنوان الکترود منفی در باتری لیتیومی، الکترودهای کوره، ماده نسوز، قطعات الکتریکی، رنگ ها، فولادهای پرکربن، چدن ها، مداد گرافیتی و ... استفاده می شود [۱ و ۲]. ساخت انواع گرافیت در فناوری های جدید با توجه به تنوع کاربردهای آن روبه افزایش است. در کشور ما با وجود وفور مواد اولیه مورد نیاز، از جمله قیر قطران، به تولید این ماده توجه چندانی نشده است. قطران یک ماده بجا مانده از تفکافتی مواد آلی است و به عنوان منبع ارزشمند برای ترکیبات کربنی به شمار می آید چون طی مراحل می تواند به کربن های گرافیت تبدیل شود. قطران ها که یک پرکننده مناسب برای مزوفازها در ساخت مواد کربنی هستند، در دمای اتاق جامد و شامل مخلوطی از هیدروکربن های حلقوی می باشند. عملیات حرارتی قیر قطران در دمایی بین ۳۰۰ تا ۵۰۰ درجه سانتی گراد، مزوفاز کربنی بصورت کره هایی از زمینه قطران که از نوع کریستال مایع است، ایجاد خواهد شد. همچنین تفاوت در نوع و دمای عملیات حرارتی، فرایندهای پیش گرم و تفاوت در ماده اولیه موجب تغییر در خواص فیزیکی نهایی پودر مزوفاز ایجاد شده دارد. استفاده از حلال به عنوان استخراج کننده مزوفاز، می تواند در بهبود خواص نهایی قرص های ایجاد شده از مزوفاز داشته باشد [۳]. به طور کلی گرافیت شدن می تواند استحاله ماده ی کربنی با ساختار غیر منظمی از صفحات گرافیت به ساختار منظم از گرافیت معرفی شود. این پروسه وقتی حرارت دهی تا حدود ۲۸۰۰ درجه سانتی گراد باشد، که دمای نسبتا بالایی است، صورت می گیرد. که در طی این فرایند ساختار بلوری تشکیل شده و صفحات گرافیتی شکل می گیرند. گرافیت شدن به شدت روی بهبود (افزایش) هدایت الکتریکی و هدایت حرارتی و دانسیته و کاهش سختی محصول نهایی تاثیر دارد. ولی دمای گرافیت دمای بالایی است و در این پژوهش هدف بکار بردن افزودنی های مناسب جهت کاهش دمای گرافیتاسیون می باشد. از جمله این افزودنی ها کربن بلک و کربن نانو تیوب می باشد [۴ و ۵].

۳. نتایج و تحلیل نتایج:

درجه گرافیتاسیون شده است ولی افزودنی های کربن بلک تاثیر مطلوبی بر این افزایش نداشته اند. به طوریکه با افزایش درصد کربن بلک درجه گرافیتاسیون از حدود ۷۱ به ۴۵ درصد کاهش یافته است. علت را می توان اینگونه بیان کرد که ذرات کروی شکل کربن بلک از انبساط قطران مزوفاز جلوگیری کرده و به نوعی آرایش منظم لایه های گرافیتی را به تاخیر می اندازد ولی افزایش کربن نانو تیوب موجب افزایش درجه گرافیتاسیون از حدود ۷۱ تا ۷۹ درصد گردیده است زیرا کربن نانو تیوب به دلیل داشتن ساختار های هگزاگونال شکل مشابه با ساختار پلی آروماتیک قطران برای تشکیل ساختار های گرافیتی جوانه زای مناسبی می باشند. [۸-۶].

به منظور بررسی اشعه ایکس نمونه های قطران مزوفاز و مقایسه بهتر تاثیر افزودنی ها، پارامترهای مربوط به آنالیز اشعه ایکس نمونه ها پس از عملیات حرارتی در دماهای ۱۰۰۰ و ۲۰۰۰ درجه سانتی گراد در «جدول ۱» آورده شده است. در دمای ۱۰۰۰ درجه سانتی گراد نمونه های قطران مزوفاز بدون افزودنی و نمونه های همراه با کربن بلک بر خلاف نمونه قطران مزوفاز با کربن نانو تیوب هیچ درجه گرافیتاسیونی قابل محاسبه ای ندارند که این خود نشان دهنده تاثیر اولیه نا مطلوب افزودنی های کربن بلک در این دما می باشد. جدول ۱ همچنین نشان می دهد افزایش دما تا ۲۰۰۰ درجه سانتی گراد با تغییر ساختار توریواستراتیک به گرافیت، موجب افزایش

جدول ۱: پارامترهای آنالیز اشعه ایکس قطران مزوفاز

نمونه	T (°C)	۲	درجه گرافیتاسیون (%)
قطران	۱۰۰۰	۲۵.۱۶	ندارد
	۲۰۰۰	۲۶.۳۸	۷۱.۳۷
قطران + ۱ درصد کربن بلک	۱۰۰۰	۲۵.۸۰	ندارد
	۲۰۰۰	۲۶.۲۸	۵۷.۱۱
قطران + ۳ درصد کربن بلک	۱۰۰۰	۲۵.۸۵	ندارد
	۲۰۰۰	۲۶.۲۱	۴۵.۲۸
قطران + ۱ درصد کربن نانو تیوب	۱۰۰۰	۲۶.۰۰	۱۵.۵۱
	۲۰۰۰	۲۶.۴۰	۷۵.۵۰
قطران + ۳ درصد کربن نانو تیوب	۱۰۰۰	۲۶.۱۱	۳۰.۷۵
	۲۰۰۰	۲۶.۴۳	۷۸.۶۷

محیط شامل دو پیک پهن می باشد. یک پیک در حوالی ۱- ۱۳۲۰ cm⁻¹ (D-band) ناشی از القا شدن عیوب در ساختار و دیگری در حوالی ۱- ۱۵۹۰ cm⁻¹ (G-band) ارتعاشات در صفحه (in-plane vibrational) است. افزایش دما تا ۲۰۰۰ درجه سانتی گراد شکل پیک ها را تغییر داده و پیک های جدیدی را به طیف رامان اضافه کرده است. همان طور که در « شکل ۲ » مشاهده می

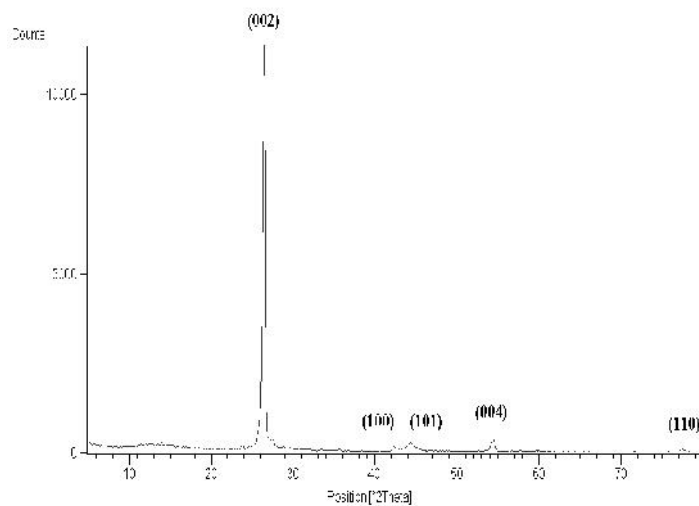
برای اثبات تشکیل ساختار های گرافیتی در نمونه های قطران مزوفاز در دمای ۲۰۰۰ درجه سانتی گراد و مقایسه بهتر با نمونه اولیه، از نمونه های قطران مزوفاز بدون افزودنی، قطران مزوفاز همراه ۳ درصد کربن بلک و قطران مزوفاز همراه با ۳ درصد کربن نانو تیوب رامان گرفته شد که نتایج آن در شکل ۲ آمده است. همان طور که مشاهده می شود طیف رامان در دمای

اثر افزودنی های نانو کربن بر گرافیتاسیون آند باتری های لیتیومی ذخیره کننده سلول های خورشیدی

دومین کنفرانس تخصصی فناوری نانو در صنعت برق و انرژی - ۱۳۹۳ تهران، ایران

از عملیات حرارتی شدت G-band معمولاً بیشتر شده و در مقابل D-band همچنان شدت بالایی دارد که مفهوم آن وجود ساختارهای نامنظم در کنار ساختارهای منظم گرافیتی می باشد. البته در نمونه قطران مزوفاز همراه ۳ درصد کربن بلک شدت D-band بیشتر بوده و پیک ها نسبتاً پهن می باشد [۹ و ۱۰].

شود با افزایش دما پیک های D-band و G-band تیز تر شده اند. که نشان دهنده آرایش منظم بلورها نسبت به حالت اولیه می باشد. همچنین پیک D'-band در نزدیکی پیک G-band در حوالی 1620 cm^{-1} تشکیل می گردد که مفهوم باند D را دارد و بالاخره در قسمت دوم طیف رامان در حوالی $2500-2600 \text{ cm}^{-1}$ پیک ضعیف G'-band شکل می گیرد. اهمیت این باند در تشخیص بلورهای گرافیتی ۳ بعدی نظم یافته می باشد. قبل از عملیات حرارتی شدت G-band ضعیف است ولی D-band شدت بالاتری دارد که نشان دهنده فقدان یا مقدار کم بلور ها می باشد که این مورد با آنالیز تفرق اشعه ایکس و میکروسکوپ الکترونی روبشی نیز قابل بررسی است ولی بعد



شکل ۱: الگوی پراش اشعه ایکس قطران مزوفاز همراه ۳ درصد کربن نانو تیوب در دمای 2000°C

برای بررسی مطالعات ریزساختاری قطران مزوفاز از میکروسکوپ الکترونی روبشی استفاده شد و برای مقایسه بهتر، تصاویر میکروسکوپ در دو دمای عملیات حرارتی 1000°C و 2000°C درجه سانتی گراد تهیه شد که این تصاویر در شکل ۳ آمده است. در شکل (۳-۳) توزیع کربن بلک در زمینه قطران مزوفاز مشاهده می شود که اگرچه توزیع کربن بلک در زمینه قطران مزوفاز بسیار مناسب است ولی در تصویر آگلومره هایی از کربن بلک در زمینه قطران نیز دیده می شود. همان طور که در شکل (۳-۳) مشاهده می شود

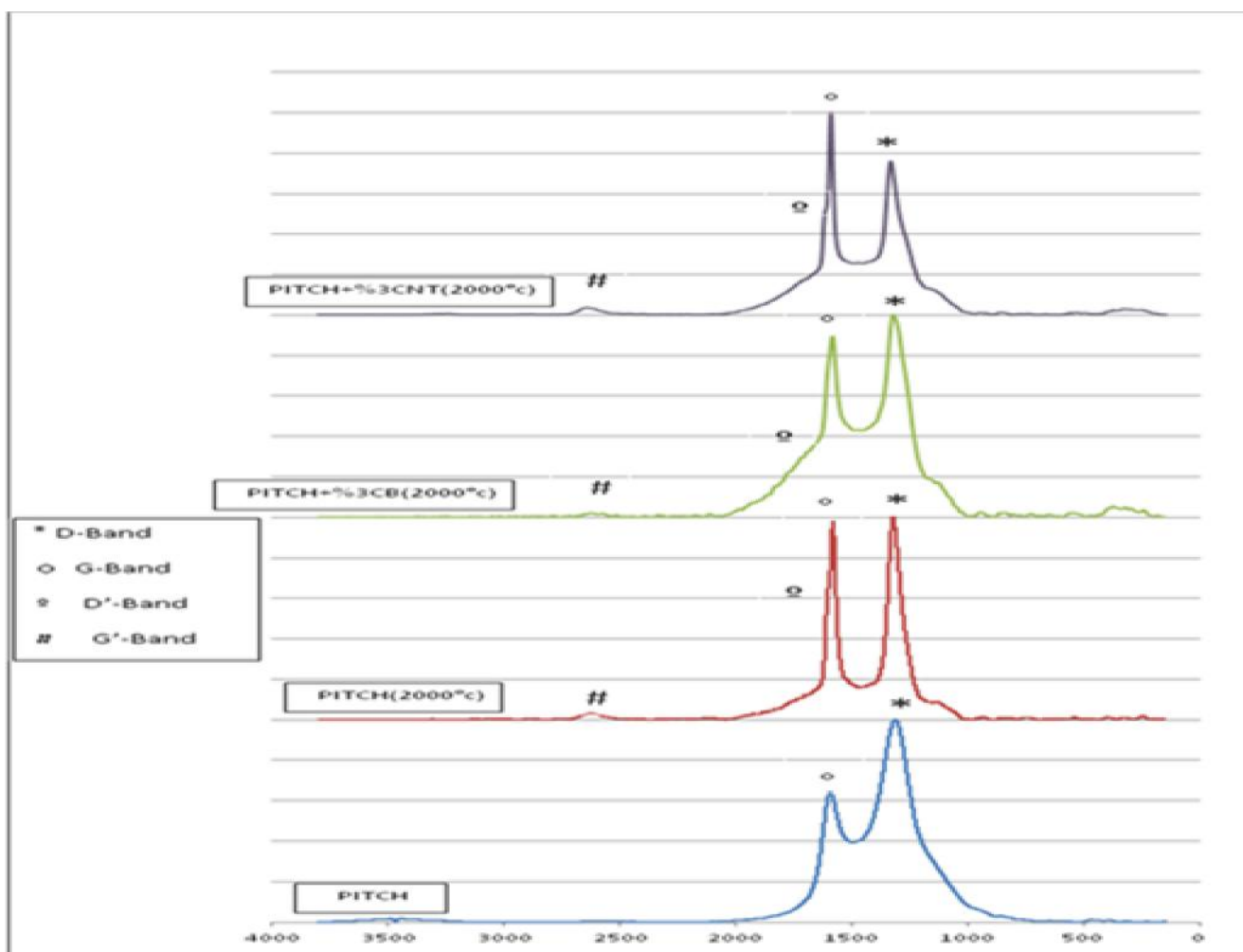
سطح اولیه در دمای 1000°C درجه سانتی گراد سطحی صاف می باشد ولی با افزایش دما، بافت زمینه می تواند ۲ حالت اصلی داشته باشد حالت اول حضور لایه های کربنی موازی هم می باشد و حالت دوم حضور لایه های خم شده است که می توان در شکل های (۳-۳) و (۳-۳) این حالات را دید. با افزایش دما و افزایش درجه گرافیتاسیون معمولاً بافت زمینه تمایل به نازک شدن داشته و تعداد لایه ها زیاد می گردد که این مورد در شکل های (۳-۳) که مربوط به نمونه قطران مزوفاز با ۳ درصد کربن نانو تیوب است و

اثر افزودنی های نانو کربن بر گرافیتاسیون آند باتری های لیتیومی ذخیره کننده سلول های خورشیدی

دومین کنفرانس تخصصی فناوری نانو در صنعت برق و انرژی - ۱۳۹۳ تهران، ایران

چند درجه خم شدگی در بافت زمینه وجود دارد زیرا افزایش درجه گرافیتاسیون زیادی در این نمونه رخ نداده و با افزایش بیشتر دما می توان لایه های موازی در این نمونه را مشاهده کرد. در شکل (۳-d) نیز تصویری از نانو لوله ها در دمای ۲۰۰۰ درجه سانتی گراد نشان داده شده که تغییر شکل و اندازه نانو لوله ها به وضوح در شکل دیده می شود. تصویر (۳-e) نیز شکل گیری گرافیت را به خوبی نشان می دهد [۱۱].

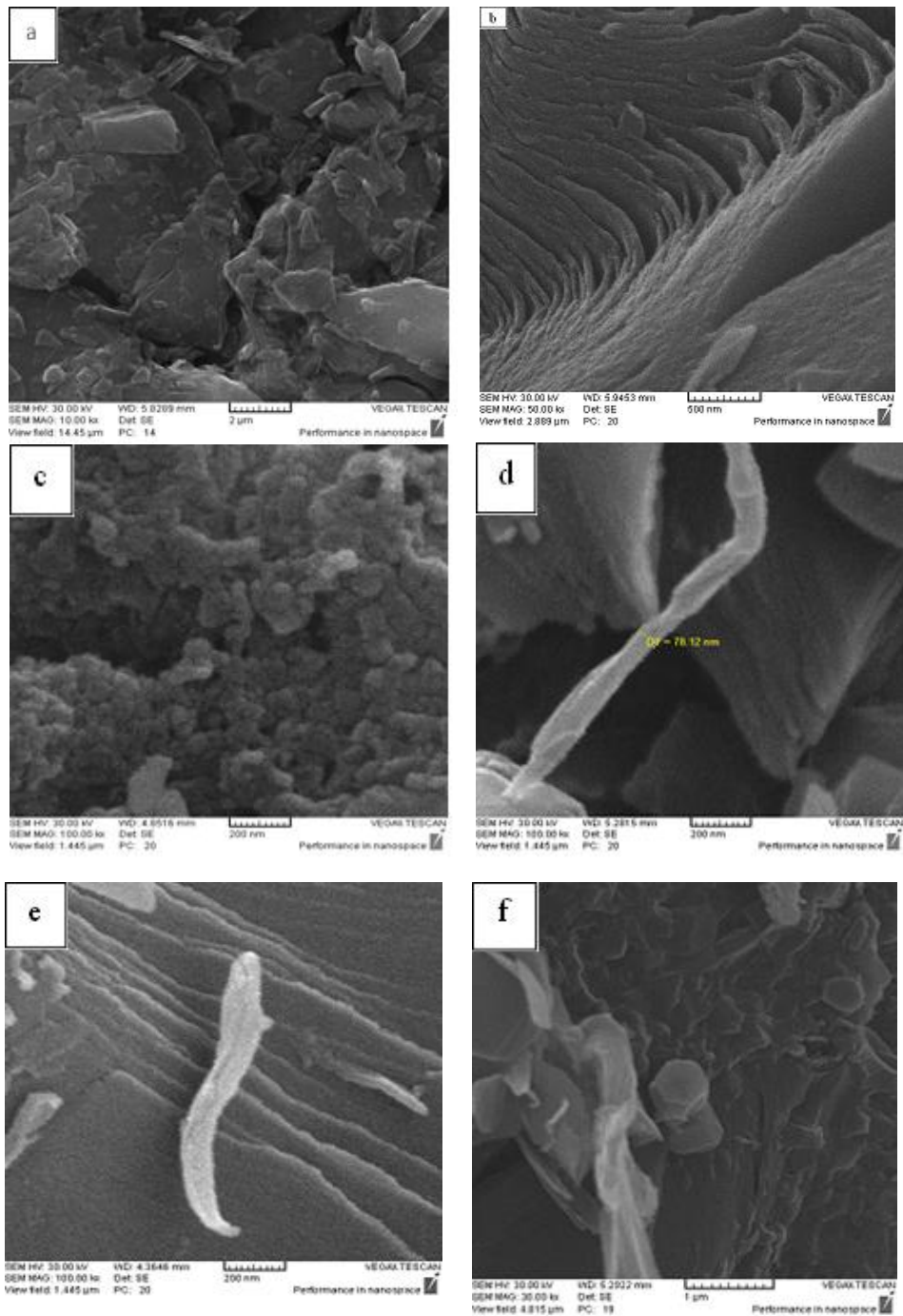
در دمای ۲۰۰۰ درجه سانتی گراد حرارت داده شده به وضوح دیده می شود و نشان دهنده حضور لایه های گرافیتی در ساختار می باشد و تاییدی بر تاثیر مناسب کربن نانو تیوب در پایین آوردن دمای گرافیتاسیون قطران مزوفاز است. در مقابل لایه های خم شده ای با اندازه های نسبتا بزرگ در شکل (۳-b) مربوط به نمونه قطران مزوفاز با ۳ درصد کربن بلک مشاهده می شود. که نشان می دهد با افزایش دما تا ۲۰۰۰ درجه سانتی گراد همچنان



شکل ۲: طیف رامان نمونه های قطران مزوفاز در دماهای مختلف

اثر افزودنی های نانو کربن بر گرافیتاسیون آند باتری های لیتیومی ذخیره کننده سلول های خورشیدی

دومین کنفرانس تخصصی فناوری نانو در صنعت برق و انرژی - ۱۳۹۳ تهران، ایران



شکل ۳: a- قطران در 1000°C ، b- قطران با ۳ درصد کربن بلک در دمای 2000°C ، c

- قطران با ۳ درصد کربن بلک در 1000°C ، d- کربن نانو تیوب در 2000°C

e- قطران با ۳ درصد کربن نانو تیوب در 2000°C ، f- شکل گیری گرافیت در قطران با ۳ درصد کربن نانو تیوب در 2000°C

۴. نتیجه گیری

در این پژوهش تاثیر دو افزودنی نانو کربن نظیر کربن بلک و کربن نانو تیوب برای کاهش احتمالی دمای گرافیتاسیون قیر قطران جهت کاربرد به عنوان آند باتری لیتیومی بررسی شد. نتایج نشان داد که افزودنی کربن بلک تاثیر مناسبی بر کاهش دمای گرافیتاسیون ندارد ولی کربن نانو تیوب به دلیل مشابهت های ساختاری، تاثیر مناسبی بر دمای گرافیتاسیون قطران مزوفاز دارد. تاثیر افزودنی ها بوسیله الگوی پراش اشعه ایکس بر مبنای تیزتر شدن پیک های ۰۰۲، زاویه شدت ماکزیمم این پیک و همچنین فاصله صفحات ۰۰۲ مورد بررسی قرار گرفته که نتایج با $d=3.35$ انگستروم که معادل فاصله صفحات گرافیت است انطباق خوبی داشت. همچنین در ادامه

برای بررسی بیشتر، طیف رامان نیز از پودر های اولیه و پودر های حاصل در دمای ۲۰۰۰ درجه سانتی گراد گرفته شد که پودر های اولیه شامل پیک های پهنی بودند و نتیجه عملیات حرارتی تیز تر شدن پیک های D-band و G-band در قطران مزوفاز بوده و افزایش شدت G-band نویددهنده تشکیل ساختار های گرافیتی می باشد. برای مطالعات ریز ساختاری نیز از محصولات ۳ درصد کربن بلک و ۳ درصد کربن نانو تیوب در زمینه قطران، تصاویر میکروسکوپ روبشی تهیه شد که مورفولوژی زمینه و ایجاد اشکال هگزاگونالی نیز تایید کننده تشکیل گرافیت در دمای ۲۰۰۰ درجه سانتی گراد بودند.

۵. منابع

- the carbonization of mesophase pitch.. Carbon. Vol. 32. No. 5. DD. 801-807. 1994
8. Yong-Gang Wang, Young-Chul Chang, Sumihito Ishida, Yozo Korai, Isao Mochida, "Stabilization and carbonization properties of mesocarbon microbeads (MCMB) prepared from a synthetic naphthalene isotropic pitch". Carbon (1999); 37: 969-976
 9. Jean-Noël Rouzaud, Damien Deldicque, Emeline Charon², Justin Pageot, Maria-Fernanda Romero-Sarmiento. Raman microspectrometry study of carbonization processes a new relevant tool for earth and universe sciences. Carbon (2013)
 10. M. A. Pimenta, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, L. G. Cancado, A. Jorio and R. Saito "Studying disorder in graphite-based systems by Raman spectroscopy" Phys. Chem. Chem. Phys., 2007, 9, 1276-1291
 11. Li Tongqi, Liu Xiujun, Wang Chengyang, and Wang Hui. "SEM analysis of change of carbon layer structure" .science bulletin vol 49.2004
 1. G. Savage, Chapman and Hall, "Carbon -Carbon Composites," (1993).
 2. Y. K. Kazanov, "Formation of Pitch-Coke Mixtures in the Production of Large Graphitized Electrodes", published in Koks i Khimiya, 2008, No. 7, pp. 30-34.
 3. H. Marsh and R. Menendez, "carbons from pyrolysis of pitches, coals and their blends". fuel processing technology 20 (1988) 269-296
 4. B.T. Kelly, "Physics of Graphite," 17-19 (1981).
 5. Hugh O. Pierson, "handbook of carbon, graphite, diamond and fullerenes. properties, processing and applications". 1993, pp:43-47
 6. Hongyan Xia, Jiping Wang, Bin Huang, Zhongqi Shi, Guiwu liu, Guanjun Qiao, "the influence of ball-milling on improving the performance of mesocarbon microbeads based carbon blocks". journal of materials science (2011); 529:282- 288
 7. Koichi Kanno, Kwang Eui Yoon, Juan J. Fernandez, Isao Mochida, Francois Fortin, and Yozo Korai. "Effects of carbon black addition on