

فهرست مطالب

صفحه	عنوان
۱	(۱-۱) مقدمه
۳	(۲-۱) باتری های لیتیوم - یون
۳	(۱-۲-۱) مقدمه
۵	(۲-۲-۱) کاربرد باتری های لیتیومی
۶	(۳-۲-۱) مزایای باتری های لیتیومی در مقایسه با سایر باتری های موجود
۷	(۳-۱) تاریخچه
۸	(۴-۱) اجزاء باتری لیتیومی
۹	(۱-۴-۱) الکترولیت
۱۰	(۱-۱-۴-۱) نمک های لیتیوم حل شونده در الکترولیت
۱۰	(۲-۱-۴-۱) حلال
۱۲	(۲-۴-۱) مواد آندی به کار رفته در باتری های لیتیوم - یون
۱۲	(۱-۲-۴-۱) مقدمه
۱۳	(۲-۲-۴-۱) مواد آندی پایه کربنی
۱۴	(۳-۴-۱) مواد کاتدی به کار رفته در باتری های یونی لیتیومی
۱۵	(۵-۱) تحقیقات نوین در زمینه باتری های لیتیومی
۱۶	(۶-۱) توسعه های صورت گرفته در باتری های لیتیوم - یون
۱۶	(۱-۶-۱) توسعه مواد آندی
۱۷	(۲-۶-۱) توسعه الکترولیت ها
۱۷	(۳-۶-۱) توسعه مواد کاتدی
۱۸	(۷-۱) پروسه شارژ و دشارژ
۱۹	(۱-۷-۱) نحوه شارژ و دشارژ باتری
۲۰	(۸-۱) ظرفیت باتری
۲۰	(۹-۱) روش های تولید مواد کاتدی
۲۱	(۱-۹-۱) حالت جامد
۲۱	(۲-۹-۱) سنتز پودر به روش شیمیایی تر
۲۲	(۱-۲-۹-۱) رسوب گیری
۲۲	(۲-۲-۹-۱) همرسوبی
۲۳	(۳-۲-۹-۱) خارج کردن حلال
۲۳	(۴-۲-۹-۱) خشک کردن انجمادی در محیط خلاء
۲۳	(۵-۲-۹-۱) سل - ژل

۲۵	۱۰-۱) روش سل - ژل
۲۵	۱-۱۰-۱) مقدمه
۲۵	۲-۱۰-۱) تاریخچه فرآیند سل - ژل
۲۶	۳-۱۰-۱) مبانی و اصول فرآیند سل - ژل
۳۰	۴-۱۰-۱) مزایا و محدودیت های فرآیند
۳۱	۵-۱۰-۱) پیوند ساز
۳۳	۱۱-۱) تجهیزات مورد استفاده
۳۳	۱-۱۱-۱) آنالیز حرارتی
۳۳	۲-۱۱-۱) میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)
۳۳	۳-۱۱-۱) تفرق اشعه ایکس
۳۴	۴-۱۱-۱) طیف مادون قرمز (FTIR)
۳۵	۱۲-۱) هدف از پژوهش

بخش تجربی

۳۶	۱-۲) سنتز پودر لیتیوم آهن فسفات
۳۶	۱-۱-۲) تهیه سل
۳۷	۲-۱-۲) تشکیل ژل
۳۷	۳-۱-۲) خشک کردن
۳۸	۴-۱-۲) کلسینه کردن
۳۸	۵-۱-۲) بررسی اثر دمای کلسیناسیون
۳۸	۶-۱-۲) بررسی اثر زمان کلسیناسیون
۳۸	۷-۱-۲) بررسی اثر نوع حلال
۳۹	۸-۱-۲) بررسی تأثیر اسید با نسبت مولی متفاوت به مجموع مولهای فلزی
۳۹	۲-۲) سنتز $\text{LiFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{PO}_4$ ($x = 0.02, 0.04, 0.06$)
۴۰	۳-۲) سنتز $\text{LiFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{PO}_4$ ($x = 0.02, 0.04, 0.08$)
۴۲	۴-۲) سنتز $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$ ($x = 0.05, 0.1, 0.15$)
۴۳	۵-۲) سنتز LiFePO_4/C

بخش بحث و نتایج

۴۸	۱-۳) تست پراش پرتو ایکس برای ترکیب LiFePO_4
۵۳	۲-۳) سنتز و شناسایی به روش سل - ژل با نسبت های مولی اسید به مجموع فلزات متفاوت
۵۵	۳-۳) بررسی دمای کلسینه ترکیب LiFePO_4
۵۷	۴-۳) تعیین بهترین زمان کلسینه ترکیب LiFePO_4 در دمای 700°C
۵۸	۵-۳) بررسی اثرات حلال روی ترکیب LiFePO_4
۶۰	۶-۳) تست آنالیز حرارتی

۶۱.....	۷-۳) تست FTIR برای ترکیب LiFePO_4
۶۲.....	۱-۷-۳) تست FTIR مربوط به نانو پودر های دوپه شده LiFePO_4
۶۶.....	۸-۳) مورفولوژی ذرات توسط میکروسکوپ الکترونی.....
۷۰.....	نتایج.....
۷۱.....	پیشنهادات.....
۷۲.....	منابع و مأخذ.....

فهرست اشکال

صفحه	عنوان
۲.....	(۱-۱): شکل باطری های لیتیوم - یون
۳.....	(۲-۱): شکلی از سل الکتروشیمیایی
۵.....	(۳-۱): شکل باطری های نیکل کادمیومی
۶.....	(۴-۱): شکل باطری های نیکل - متال هایبرید
۸.....	(۵-۱): ساختار باطری یون - لیتیم
۱۴.....	(۶-۱): تغییرات حجم و ظرفیت ویژه ترکیبات لیتیم دار
۱۹.....	(۷-۱): دیگرام شماتیک از فرایند شارژ - دشارژ باتری های لیتیومی
۲۰.....	(۸-۱): انواع روشهای مختلف سنتز پودر
۲۴.....	(۹-۱): شمای کلی فرایند سل-ژل
۲۷.....	(۱۰-۱): شکل پلیمریزاسیون آلکوکسید سیلیکون
۲۸.....	(۱۱-۱): شکل زیروژل و ایروژل
۲۹.....	(۱۲-۱): شکلی از مراحل مختلف فرآیند سل - ژل برای سنتز مواد سرامیکی
۴۴.....	(۱-۳): گرافهای حاصل از نتایج سنتز LiFePO_4 (a), LiFePO_4/C (b) به روش سل - ژل
۴۵.....	(۲-۳): گرافهای حاصل از نتایج سنتز $\text{LiFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{PO}_4$, $(x=0.02, 0.04, 0.06)$ به روش سل - ژل
۴۶.....	(۳-۳): گرافهای حاصل از نتایج سنتز $\text{LiFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{PO}_4$, $(x=0.02, 0.04, 0.08)$ به روش سل - ژل
۴۷.....	(۴-۳): گرافهای حاصل از نتایج سنتز $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$, $(x=0.05, 0.1, 0.15)$ به روش سل - ژل
۴۸.....	(۵-۳): ساختار LiFePO_4
۴۹.....	(۶-۳): نمای شماتیکی LiO_6 اکتا هدر در ساختار الوین
۵۰.....	(۷-۳): کارت استاندارد پراش سنجی ترکیب لیتیوم آهن فسفات
۵۲.....	(۸-۳): منحنی پارامترهای شبکه بر حسب محتوای کبالت
۵۴.....	(۹-۳): گرافهای حاصل از نتایج سنتز ترکیب LiFePO_4 در سه سیستم مختلف به روش سل - ژل
۵۶.....	(۱۰-۳): الگوی تفرق اشعه x مربوط به LiFePO_4 سنتز شده به روش سل-ژل (الف) در دمای کلسیناسیون متفاوت (ب) در دمای کلسیناسیون 700°C
۵۷.....	(۱۱-۳): الگوی تفرق اشعه x مربوط به LiFePO_4 سنتز شده به روش سل-ژل در دمای 700°C در زمانهای متفاوت
۵۸.....	(۱۲-۳): گرافهای حاصل از نتایج سنتز ترکیب LiFePO_4 در دو سیستم مختلف به روش سل - ژل
۶۰.....	(۱۳-۳): منحنی TGA/DTG مربوط به پیش ماده نمونه (الف) LiFePO_4/C و (ب) LiFePO_4
۶۲.....	(۱۴-۳): منحنی FTIR مربوط به ترکیب LiFePO_4
	(۱۵-۳): منحنی FTIR مربوط به ترکیب (الف) $\text{LiFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{PO}_4$ ، (ب) $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$

- ج) $\text{LiFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{PO}_4$ ۶۵
- ۳-۱۶) : تصویر میکروسکوپ SEM از ترکیب LiFePO_4 به روش سل - ژل در دمای 700°C ۶۶
- ۳-۱۷) : تصویر میکروسکوپ SEM از ترکیب $\text{LiFe}_{0.96}\text{Ni}_{0.04}\text{PO}_4$ به روش سل - ژل در دمای 700°C ۶۷
- ۳-۱۸) : تصاویر میکروسکوپ SEM از ترکیب الف) $\text{LiFe}_{0.92}\text{Co}_{0.08}\text{PO}_4$ و ب) $\text{LiFe}_{0.85}\text{Mn}_{0.15}\text{PO}_4$ به روش سل - ژل در دمای 700°C ۶۸

فهرست جداول

عنوان	صفحه
(۱-۱): جدول انواع باتری‌های قابل شارژ و ویژگی‌های مربوط به آن‌ها	۷.....
(۲-۱): جدول ساختار و خصوصیات حلال‌های مورد استفاده در باتری‌های لیتیومی	۱۱.....
(۱-۲): جدول مشخصات مواد اولیه به کار رفته در آزمایش	۳۶.....
(۲-۲): جدول مشخصات مواد اولیه مورد استفاده در سنتز $\text{LiFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{PO}_4$ ($x=0.02, 0.04, 0.06$) به روش سل -	ژل.....
(۳-۲): جدول مشخصات مواد اولیه مورد استفاده در سنتز $\text{LiFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{PO}_4$ ($x=0.02, 0.04, 0.08$) به روش سل	ژل.....
(۴-۲): جدول مشخصات مواد اولیه مورد استفاده در سنتز $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$ ($x=0.05, 0.1, 0.15$) به روش سل -	ژل.....
(۵-۲): جدول مشخصات مواد اولیه مورد استفاده در سنتز LiFePO_4/C به روش سل -	ژل.....
(۱-۳): جدول مشخصات شبکه و داده‌های استخراج شده از نتایج XRD مربوط به نانوپودرهای دوپه شده
LiFePO_4	۵۱.....
(۲-۳): جدول اثر دمای تکلیس بر اندازه کریستالهای LiFePO_4 تولیدی به روش سل - ژل	۵۶.....
(۳-۳): جدول مشخصات شبکه و داده‌های استخراج شده از نتایج XRD مربوط به LiFePO_4 سنتز شده در دمای
700°C در زمانهای متفاوت	۵۷.....

۱-۱) مقدمه

همانطوری که می‌دانیم جستجو برای کشف منابع انرژی در جهت بهبود شرایط زندگی از آغاز تمدن همواره مطرح بوده و منابع انرژی نظیر سوخت فسیلی، انرژی هسته‌ای و انرژی خورشیدی از نتایج آن به شمار می‌روند. با گسترش صنعت، تحقیقات جهت دستیابی به منابع انرژی با بازدهی بالاتر، آلودگی کم‌تر و در عین حال ایمن‌تر آغاز گردید. در حال حاضر، از آنجا که موتورهای احتراق داخلی اصلی‌ترین مصرف‌کننده سوخت فسیلی (نفت) به شمار می‌روند، اختصاص تقریباً یک سوم کل تقاضای سالانه انرژی از این منبع نگرانی‌ها در مورد گرمایش زمین و آلودگی هوا را افزایش داده است. باتری در مقایسه با سوخت‌های فسیلی (نفت) دارای مزایای بی‌شماری است. هم‌اکنون باتری‌های یون - لیتیم^۱، تکنولوژی پیل‌های سوختی و باتری‌های نیکل - فلز - هیبرید به عنوان منابع جدید انرژی ارائه شده‌اند و به آهستگی در حال جایگزینی سیستم‌های مرسوم نظیر باتری‌های سرب - اسید و نیکل - کادمیوم می‌باشند. از میان همه سیستم‌های موجود، باتری‌های لیتیم - یون (شکل ۱-۱) دارای مزیت‌هایی مانند چگالی انرژی، ولتاژ و چگالی جریان بالا، تولید آسان، اجرا در دمای پایین و ... هستند. این باتری‌ها یک منبع قدرت قابل شارژ و فشرده با سیکل پذیری بالای ۱۰۰۰ سیکل می‌باشد. در سال‌های اخیر تولید باتری‌های یون - لیتیم از رشد قابل توجهی برخوردار بوده است و در موارد گسترده‌ای از قبیل تلفن همراه، وسایل و خودروهای الکتریکی استفاده‌های فراوانی یافته‌اند. بنابراین توسعه بیشتر در زمینه کارایی، وزن، ابعاد و کاهش قیمت این باتری‌ها متمرکز شده است. از طرفی پیشرفت در زمینه این باتری‌ها تنها از طریق طراحی مهندسی اجزاء اصلی باتری‌های یون - لیتیم یعنی کاتد، الکترولیت و آند صورت خواهد پذیرفت [۱]. تا کنون مواد مختلفی به عنوان الکترود مثبت برای باتری‌های لیتیومی قابل شارژ مورد

^۱ Lithium - Ion battery

فصل اول : مقدمه

تحقیق قرار گرفته است. ترکیبات اینترکلشن^۱ مانند اکسید فلزات انتقالی، به خصوص LiMn_2O_4 ، LiNiO_2 ، LiCoO_2 [۲] به دلیل ولتاژ بالا و قابلیت شارژ مجدد^۲ خوب به طور وسیعی گسترش یافته‌اند در حالی که LiCoO_2 ماده کاتدی معمول مورد استفاده است. بعضی از مشکلات این ترکیب مانند سمی بودن و قیمت بالا موجب شده است که محققان به دنبال مواد جایگزین باشند. در حال حاضر، گروه فسفو-الوین ها، LiMPO_4 (M=Ni,Co,Mn,Fe) مورد توجه محققان قرار گرفته است که در این میان LiFePO_4 بدلیل ارزان و غیر سمی بودن و دارا بودن ظرفیت ویژه (170mAh/g) و امنیت بالا به عنوان ماده کاتدی مناسب پیشنهاد میگردد. یکی از مشکلات اصلی این ماده کاتدی هدایت پایین آن می‌باشد [۱] که برای رفع این مشکل میتوان به روشهایی همچون کاهش اندازه ذرات، قراردادن پوششی بر روی ذرات (کربن) و دوپه کردن آهن با بعضی فلزات واسطه دیگر مانند Mn, Co, Ni, Ti اشاره کرد [۱].



شکل (۱-۱): باتری های لیتیوم - یون

خواص الکتروشیمیایی مواد کاتدی به شدت به روش سنتز وابسته است. در حالی که تاکنون روش‌های حالت جامد به صورت گسترده‌ای به کار گرفته شده‌اند، اما مشکلاتی از قبیل غیر همگنی، مورفولوژی غیر یکنواخت، اندازه ذرات بزرگ، کنترل کم بر روی استکیومتری و زمان طولانی کلسیناسیون موجب شده است تا محققان به دنبال روش‌های دیگر مانند سل-ژل برای سنتز باشند. این روش دارای برتری‌هایی مانند دمای کلسیناسیون پایین، زمان تولید کم‌تر و احتمال بیشتر تولید ذرات با اندازه زیر میکرون و اندازه ذرات یکنواخت نسبت به روش‌های حالت جامد است [۳].

¹ intercalation

² recharge

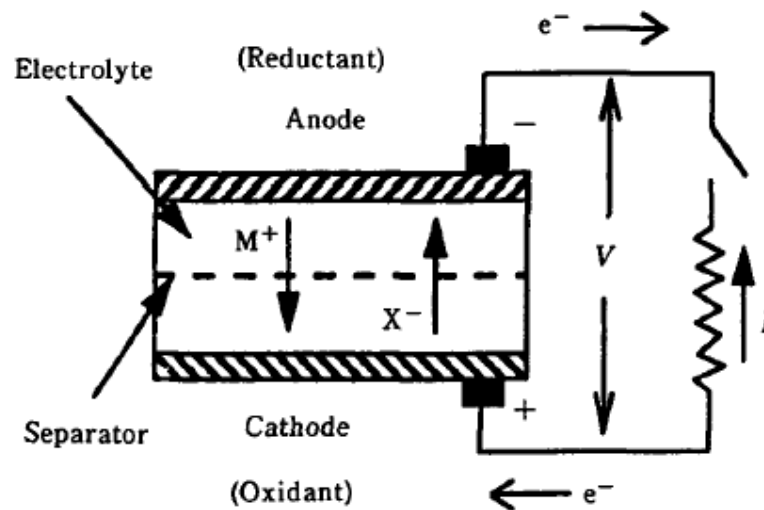
فصل اول : مقدمه

ذرات نانومتری مقاومت شارژ انتقالی پایین تر و توانایی انتقال جریان بهتری نسبت به ذرات میکرومتری به دلیل مساحت سطح بیشتر از خود نشان می دهند و به این دلیل دارای توان خروجی بالاتری هستند که برای وسایل الکتریکی بزرگ ضروری است [۵۴]. از طرف دیگر مساحت سطح بالاتر ذرات نانومتری در مقایسه با ذرات میکرومتری موجب افزایش پتانسیل دشارژ می شود.

(۲-۱) باتری های لیتیم- یون

(۱-۲-۱) مقدمه

یک سل الکتروشیمیایی وسیله ای است که انرژی الکتریکی را با تبدیل مستقیم از انرژی شیمیایی تولید می کند. در شکل (۲-۱) اساس یک سل الکتروشیمیایی و فلوی جریان در طول فرایند دشارژ نشان داده شده است .



شکل (۲-۱) : شکلی از سل الکتروشیمیایی

فصل اول : مقدمه

یک باطری مجموعه‌ای از سل‌هایی است که یا به صورت موازی به هم وصل شده‌اند یا به صورت متوالی. اگر سل‌ها به صورت متوالی به هم متصل شده باشند ولتاژ باطری مجموع ولتاژ هر یک از سل‌ها است اگر سل‌ها به صورت موازی به هم وصل شده باشند ولتاژ باطری برابر ولتاژ سل منفرد است و عمر دشارژ طولانی‌تری دارد. منظور از عمر دشارژ طول زمانی است که یک سل یا باطری می‌تواند در یک ولتاژ موثر کار کند [۶].

دو نوع باطری برای ذخیره انرژی الکتریکی به صورت شیمیایی وجود دارد: باطری‌های اولیه^۱ و باطری‌های ثانویه^۲ یا به عبارت دیگر باطری‌های یکبار مصرف و باطری‌های قابل شارژ. در مورد اول انرژی شیمیایی زمانی که به انرژی الکتریکی تبدیل شود قابل بازیابی نخواهد بود، در حالی که در مورد دوم پروسه الکتروشیمیایی بازگشت پذیر است که برای شارژ دوباره آن یک منبع انرژی الکتریکی خارجی با یک ولتاژ بالاتر از سل ثانویه مورد نیاز می‌باشد [۷ و ۸]. وقتی باطری ثانویه و باطری اولیه برای اولین بار استفاده شوند دوام و پایداری باطری اولیه نسبت به باطری ثانویه بیشتر است ولی باطری ثانویه اقتصادی‌تر می‌باشد.

باطری‌های لیتیم - یون در الکترونیک‌های مصرفی متداول‌اند، که بهترین نسبت انرژی به وزن را دارا می‌باشند. خیلی کم اتلاف انرژی دارند و در ترکیب با دیگر منابع قدرتمند دیگری نظیر باطری‌های روی - هوا یا پیل‌های سوختی مفید واقع می‌شوند. باطری لیتیم - یون ۳ یا ۴ برابر انرژی باطری اسید - سرب^۳ و نیکل - کادمیم^۴ و ۲ برابر انرژی باطری نیکل - منال - هیبرید را دارد. و در محدوده گسترده‌ای از دما از 20°C تا 50°C می‌تواند کار کند و می‌تواند برای چند صد یا حتی چندین هزار چرخه شارژ / دشارژ دوام و پایداری داشته باشد.

باطری‌های قابل شارژ لیتیم - یون، از زمانی که در ۱۹۹۰ باطری‌های لیتیم - یون کمپانی سونی^۵ حالت تجاری به خود گرفتند، به عنوان باطری‌های قابل شارژ در دمای اتاق، توجه زیادی را به خود جلب نموده‌اند. پس از اینکه مشخص شد فلز لیتیم و آلیاژهای آن می‌توانند توسط کربن گرافیتی جایگزین گردند و در نتیجه مشکلات ایمنی مربوط با چرخه به طور کامل حل شد تولید باطری‌های لیتیم - یون بسیار مورد توجه قرار گرفت. در واقع دلیل اصلی برای علاقه‌مندی به این نوع باطری‌ها، توانایی حذف کاربرد فلز لیتیم به عنوان آند و معرفی مواد الکترودی است که قادرند یون‌های لیتیم را مابین لایه‌های یک شبکه کریستالی وارد کنند [۹ و ۱۰].

¹ Primary batteries

² Secondary batteries

³ Lead - acid battery

⁴ Nickel - Metal - Hydride (Ni-MH)

⁵ Sony

۲-۲-۱) کاربرد باتری های لیتیومی [۲۲ و ۲۳].

باتری های لیتیوم یونی ، امروزه به طرز شگفت آوری محبوبیت پیدا کرده‌اند. این باتری‌ها علاوه بر لپ‌تاپ‌ها^۱ در پی‌دی‌ای‌ها^۲ ، تلفن‌های همراه و پخش‌کننده‌های ام‌پی‌تری^۳ مورد استفاده قرار می‌گیرند .

دلیل محبوبیت این باتری‌ها ، توانایی بالای آنها در ارائه توان بیش از سایر انواع باتری‌هاست. الکترودهای باتری های لیتیومی از مواد سبک وزنی چون لیتیوم و کربن ساخته می‌شوند . از آنجایی که فلز لیتیوم یک فلز بسیار واکنش پذیر است پس قادر می‌باشد انرژی زیادی را در ساختار اتمی خود ذخیره کند.

باتری‌های نیکل کادمیومی (NiCAD) اولین نوع از باتری‌های قابل شارژ بودند که به صورت عمده در لپ‌تاپها مورد استفاده قرار گرفتند . برخی از لپ‌تاپ‌های قدیمی‌تر هنوز از چنین باتری‌هایی استفاده میکنند آنها قادر به تأمین توان به مدت حداکثر دو ساعت هستند اما میزان توانایی آنها در نگهداری توان پس از هر بار شارژ کاهش می‌یابد . از دیگر اشکالات باتری‌های نیکل کادمیومی مربوط به مدت زمان طولانی شارژ آنهاست .



شکل (۱-۳) : باتری های نیکل کادمیومی

¹ Lap top
² PDA
³ MP3

باتری‌های نیکل - متال هایبرید (NiMH) پی بین باتری‌های نیکل کادمیومی و باتری‌های جدیدتر لیتیوم یونی (LiIon) هستند. این باتری ها قادر هستند توان بالاتری را برای مدت بیشتری نگهداری کنند اما باتری های نیکل - متال هایبرید دارای طول عمر کمتری نسبت به باتری‌های نیکل کادمیومی هستند.



شکل (۱-۴) : باتری های نیکل - متال هایبرید

۱-۲-۳) مزایای باتری‌های لیتیومی در مقایسه با سایر باتری‌های موجود

- ۱- ولتاژ بالا
- ۲- چگالی انرژی ولتا متری و گراویمتری بالا
- ۳- سرعت خود شارژ پایین^۱
- ۴- گستردگی محدوده دمایی جهت استفاده از آنها
- ۵- سبک بودن آنها در مقایسه انواع باتری های قابل شارژ دیگر با اندازه مشابه
- ۶- طول عمر بالا
- ۷- تأثیر بسیار کم روی محیط زیست

^۱ Low self – discharge rate

جدول(۱-۱): انواع باطری های قابل شارژ و ویژگی های مربوط به آن ها [۱۱].

نوع ترکیب	نیکل - کادمیم	نیکل - متال - هیبرید	سرب - اسید	لیتیم - یون استوانه ای	لیتیم - یون مستطیلی	لیتیم - پلیمری
انرژی ویژه (Wh/kg)	۵۰	۷۰	۳۰	۸۰	۱۰۰-۱۶۰	۱۴۰
عمر سیکلی (زمان)	۵۰۰	۵۶۰	-	۱۰۰۰	۱۰۰۰	-
مشکلات زیست محیطی	کم	متوسط	متوسط	کم	کم	کم
امنیت	بالا	بالا	متوسط	کم	کم	کم
هزینه	پایین	متوسط	پایین	بالا	بالا	بالا
نرخ دشارژ خودبه خودی (% در ماه)	۲۵-۳۰	۲۵-۳۰	-	۶-۹	۶-۹	-

۱-۳) تاریخچه

باطری های لیتیوم - یون اولین بار توسط ویتینگ^۱ در سال ۱۹۷۰ پیشنهاد شد [۵]. ویتینگ سولفید تیتانیم (II) را به عنوان کاتد و فلز لیتیم را به عنوان آند استفاده کرد. خاصیت الکتروشیمیایی الحاق^۲ لیتیم در گرافیت در سال ۱۹۸۰ به وسیله راجید یازامی^۳ و فرنچ^۴ کشف شد آن ها در یک نیم سلول لیتیم / پلیمر الکترولیت / گرافیت نشان دادند که الحاق لیتیم به درون گرافیت برگشت پذیر است این کار آن ها در سال ۱۹۸۲ و ۱۹۸۳ منتشر شد [۷ و ۸]. در باطری اولیه لیتیومی آند به شکل لیتیم فلزی بود بعدا توسعه هایی در باطری لیتیومی شد و آند هم مانند کاتدی از موادی ساخته شد که شامل یون های لیتیم باشد. در سال ۱۹۸۱ بل لابس^۵ از آند گرافیتی استفاده کرد [۹]. در سال ۱۹۸۳،

¹ Whitting ham

² Intercalation

³ Rachid Yazami

⁴ French

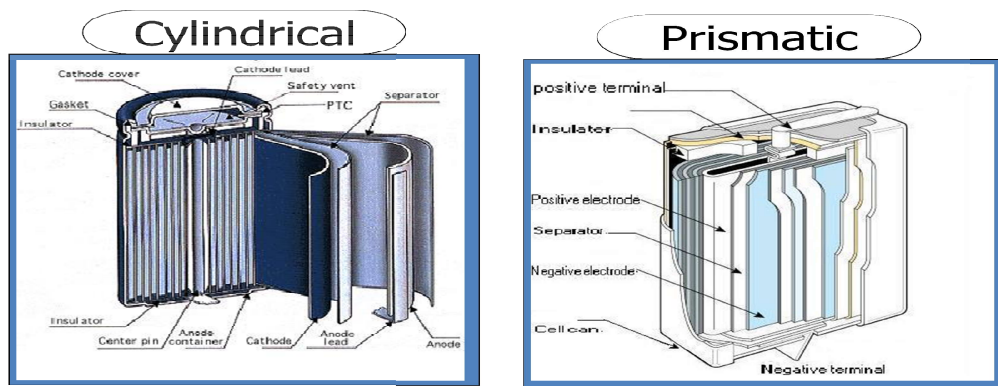
⁵ Bell Labs

فصل اول : مقدمه

میکائیل^۱، جان^۲ و کوورکرس^۳ اسپینل منگنز را که ارزان قیمت، رسانندگی خوب و ساختار ۳ بعدی که پایداری ساختاری به آن می‌بخشید را به عنوان مواد کاتدی تشخیص دادند [۱۲و۱۱]. در سال ۱۹۸۹، آروموگام^۴ و جان نشان دادند کاتدهایی که شامل پلی آنیون ها هستند مثل سولفات ها، به واسطه اثر القایی پلی آنیون نسبت به اکسیدها ولتاژ بیشتری را تولید می‌کنند [۱۳]. در سال ۱۹۹۶، آکشایا^۵، جان و کوورکرس لیتیم آهن فسفات را به عنوان ماده کاتدی باطری های لیتیم - یون تشخیص دادند [۱۴] این کاتد نسبت به مواد کاتدی دیگر ارزان قیمت، ایمن تر، پایدارتر و عملکرد خوبی را دارد و برای اتومبیل های الکتریکی و ذخیره بار که ایمنی مساله مهمی است مناسب می‌باشد. در سال ۲۰۰۲، یت - مینگ چیانگ^۶ و گروهش عملکرد باطری های لیتیمی را با افزایش رسانندگی مواد به وسیله دوپه شدن با آلومینیوم، نیوبیم و زیرکونیم بهبود بخشیدند [۱۵]. در سال ۲۰۰۴، چیانگ دوباره عملکرد باطری ها را به وسیله استفاده از ذرات فسفات آهن که قطرشان کمتر از ۱۰۰ نانومتر بود افزایش داد کاهش چگالی ذرات تقریبا چند صد برابر، سطح الکتروود را افزایش می‌دهد و ظرفیت و عملکرد باطری ها را بهبود می‌بخشد.

۴-۱) اجزاء باطری لیتیمی

یک باطری یون - لیتیم حداقل از ۳ جزء اصلی تشکیل شده است (شکل ۱-۵):



شکل (۱-۵): ساختار باطری یون - لیتیم

- ¹ Michael
- ² John
- ³ Coworkers
- ⁴ Arumugam
- ⁵ Akshaya
- ⁶ Yet-Ming Chiang

فصل اول : مقدمه

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 می کند.

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

پ) الکتروود مثبت که در طول دشارژ به آن کاتد می گویند زیرا طی فرایند دشارژ، الکترونها را از مدار خارجی گرفته و احیا می شود.

۱-۴-۱) الکترولیت

الکترولیت یکی از اجزاء اصلی در باطریها است که نوع و خاصیت آن می تواند روی عملکرد یک باطری تاثیر بسیار مهمی داشته باشد. الکترولیت از حلال و نمک تشکیل شده است نقش الکترولیت ایجاد محیطی برای انتقال بارها به شکل یون بین یک جفت الکتروود است. الکترولیت باطری های اسید - سرب و نیکل کادمیم یا نیکل - متال - هیدرید مبنی بر آب است ولی الکترولیت باطری های یون - لیتیم مبنی بر حلال آلی است زیرا لیتیم بسیار واکنش پذیر است و به شدت با آب واکنش می دهد و لیتیم هیدروکسید و گاز هیدروژن تشکیل می دهد بنابراین الکترولیت غیر آبی استفاده می شود. متاسفانه حلالهای آلی در طول فرایند شارژ در آند به راحتی تجزیه می شوند، اما زمانی که حلالهای آلی مناسبی در الکترولیت استفاده شود حلال در شارژ اولیه تجزیه می شود و یک لایه جامدی تشکیل می دهد که الکترولیت جامد میان فازی^۱ نامیده می شود که عایق الکتریکی است با این حال به حد کافی هدایت کننده یون های لیتیم است میان فازی از تجزیه الکترولیت بعد شارژ ثانویه جلوگیری می کند به عنوان مثال اتیلن کربنات در ولتاژ نسبتا بالایی تجزیه می شود و میان فازی پایدار و متراکمی را تشکیل می دهد [۱۵]. اگر از الکترولیت مایع استفاده شود یک جداساز^۲ برای این که فضای مساوی میان الکتروودها برقرار شود مورد نیاز است.

الکترولیت نباید در طول عملیات انتقال یون ها، دچار تغییرات شیمیایی شود. به عبارت دیگر، الکترولیت در باطری به عنوان یک ترکیب بی اثر در باطری است که می تواند در مقابل سطح آندی و کاتدی، پایداری قابل توجهی از خود نشان دهد. در واقع پایداری الکتروشیمیایی تنها یکی از

^۱ Solid electrolyte interphase

^۲ Separator

فصل اول : مقدمه

شرایط مورد نیاز برای الکترولیت ها می باشد و الکترولیت مورد نیاز برای استفاده در باتری باید دارای شرایط زیر باشد:

- پایداری الکتروشیمیایی
- یک هادی یونی و یک عایق الکترونی خوبی باشد به طوری که یون ها در آن به آسانی حرکت کنند و دشارژ خودبه خودی ، به کمترین مقدار ممکن برسد.
- دامنه پتانسیل الکتروشیمیایی آن وسیع باشد ، به طوری که الکترولیت در دامنه پتانسیل های کار آند و کاتد ، دچار تخریب نشود.
- باید نسبت به ترکیب های دیگر باتری از قبیل جداکننده ، بستر الکترودها و بدنه مورد استفاده بی اثر باشد [۱۴].

۱-۴-۱-۱) نمک های لیتیم حل شونده در الکترولیت

در الکترولیت های مورد استفاده در باتری های لیتیومی ماده حل شونده باید یک نمک لیتیم باشد . پر کلرات لیتیم (LiClO_4) به حلالیت رضایت بخش آن در دی متیل کربنات / اتیلن کربنات و هدایت بالای آن و همچنین پایداری آندی قابل توجه (بالای ۵V در برابر سطح کاتد اسپینل در دی متیل کربنات / اتیلن کربنات) به عنوان یک حل شونده عمومی در الکترولیت ها مطرح است. همچنین LiClO_4 در مقایسه با دیگر نمک های لیتیم از قبیل LiPF_6 ، LiF ، LiBF_4 و ... خاصیت جذب رطوبت کمتری دارد در نتیجه ، در برابر رطوبت محیط پایدار است.

۱-۴-۱-۲) حلال



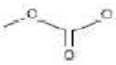
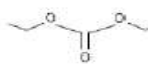

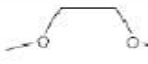

کربنات ها ، اترها و استرها انواع مختلف حلال هایی هستند که در این زمینه کاربرد دارند. در جدول ۱-۲ حلال های مورد استفاده آورده شده است. از میان این ترکیبات ، کربنات ها به علت این که تحت شرایط محیط ، رفتار چرخه ای ویژه ای دارند ، به مراتب بیشتر انتخاب می شوند. در سال ۱۹۹۴ فرمولاسیونی توسط تاراسن^۱ و گوئیومارد^۱ توصیف شد که در آن یک کربنات خطی مانند دی متیل کربنات (DMC) ، به عنوان کمک حلال با اتیلن کربنات (EC) ، استفاده شده

^۱ Tarason

فصل اول : مقدمه

بود. بدیهی است کربنات های خطی نسبت به ترکیب های حلقوی شان دارای نقاط جوش کمتر، ویسکوزیته پایین تر و ثابت دی الکتریک کوچکتری هستند. آن ها نشان دادند همه مخلوط های همگن دی متیل کربنات و اتیلن کربنات با نسبت های مختلف، وقتی به عنوان الکترولیت به کار می روند، هم از نقطه نظر کاهش دمای ذوب اتیلن کربنات و هم از نقطه نظر کاهش ویسکوزیته دی متیل کربنات بسیار مفید هستند. کاهش ویسکوزیته الکترولیت سبب افزایش هدایت یونی آن می شود. همچنین این مخلوط ها، پایداری الکتروشیمیایی بالایی در برابر بسیاری از مواد دارند. از طرف دیگر، اتیلن کربنات در مقایسه با پروپیلن کربنات دارای موقعیت و خصوصیات بی نظیری می باشد که آن را به عنوان الکترولیت در باطری های لیتیومی مناسب می سازد.

جدول (۱-۲): ساختار و خصوصیات حلال های مورد استفاده در باطری های لیتیومی

Solvent name & abbrev.	Structural formula	Melting Point(°C)	Boiling Point(°C)	Dielectric constant, ϵ
Ethylene Carbonate, EC		۳۹-۴۰	۲۸۴	۸۹/۶(۴۰°C)
Propylene Carbonate, PC		-۴۹	۲۴۰	۶۴/۴
Dimethyl Carbonate, DMC		۴/۶	۹۱	۳/۱۲
Diethyl Carbonate, DEC		-۴۳	۱۲۶	۲/۸۲
γ -Methyl-Tetra Hydro furan, γMe-THF		-۱۳۷	۷۹	۶/۲۹
Dimethoxy Ethane, DME		-۵۸	۸۵	۷/۳۰
γ -Butyro Lactone, γ-BL		-۴۳	۲۰۴	۳۹/۱

علاوه بر پایداری اتیلن کربنات که در سال ۱۹۹۰ توسط دان^۱ و همکارانش گزارش شد، یک تفاوت اساسی بین اتیلن کربنات و پروپیلن کربنات، تاثیر آن ها روی برگشت پذیری یون های لیتیم در فرایند الحاق و خروج آن است. علیرغم تفاوت ظاهری بین ساختار مولکولی آن ها، اتیلن کربنات یک فیلم محافظ موثری را روی آند تشکیل می دهد که آن را از هر نوع تخریبی توسط الکترولیت محافظت می کند، در حالی که این لایه محافظ نمی تواند در حضور پروپیلن کربنات ایجاد شود و در واقع ساختار آندی در حضور پروپیلن کربنات از هم پاشیده می شود که سبب افت ظرفیت باطری و خصلت چرخه ای ضعیف آن می شود.

به هر حال به نظر می رسد در مخلوط دی متیل کربنات با اتیلن کربنات، خصوصیات ویژه هر یک از حلال ها، سهم مهمی در خاصیت مخلوط نهایی دارد. مثلاً در مخلوط دی متیل کربنات با اتیلن کربنات، پایداری آندی بالای اتیلن کربنات روی سطح کاتد، قدرت حلالیت بالای اتیلن کربنات برای نمک های لیتیومی و ویسکوزیته پایین دی متیل کربنات برای افزایش هدایت یونی، همگی به چشم می خورند [۱۴].

۱-۴-۲) مواد آندی به کار رفته در باطری های لیتیم - یونی

۱-۴-۲-۱) مقدمه

در سل های لیتیومی 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 می کند. باطری های قابل شارژ که از آندهای فلز لیتیومی همراه با یک ماده الکتروود مثبت (کاتد)، مثل یک اکسید فلز انتقالی یا کالکوگناید^۲ (نظیر TiS_2 ، MnO_2 ، $NbSe_3$ یا MoS_2) استفاده می کنند، قادر به محقق نمودن هر دو منظور ولتاژ بالا و ظرفیت عالی هستند و در نتیجه موجب یک چگالی انرژی بالای فوق العاده می گردند. اگر چه، انحلال پرئودیک و رسوب لیتیم فلزی حین چرخه گذاری الکتروود منفی، مهمترین ریشه های مشکلاتی جدی نظیر قابلیت سیکل گذاری شارژ - دشارژ پایین و امنیت ضعیف هستند،

¹ Dahn

² Chalcogenide

که از تجاری شدن این سیستم ها 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^۱ 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 (K_{۴۵۳}~)، این گرمای اضافی موضعی می‌تواند یک واکنش شدید به نام " بیرون ریختن با شعله^۲ " را بوجود می‌آورد. در چندین مورد عملی این پروسه اثبات شد و کارخانجات تولید باطری لیتیومی مجبور به توقف تولید سل های ثانویه یا آند لیتیومی شدند [۱۵]. محققان بسیاری ، مطالعات زیادی را به منظور جلوگیری از رسوب دندریتی در تلاش برای بهبود قابلیت سیکل گذاری و افزایش اطمینان دادند. به دلیل ناپایداری ذاتی فلز لیتیم، به خصوص حین شارژ کردن تحقیقات به سمت یک باطری لیتیومی غیر فلزی که از یک الکتروود آلیاژی پایه لیتیومی استفاده می‌کند (باطری لیتیم - یون) ، تغییر جهت داد [۳]. بنابراین کاربرد لیتیم فلزی به عنوان یک الکتروود منفی در باطری های تجاری خطرناک است و به همین خاطر، آند با یک ماده ملحق شونده دیگر که مرتبه انرژی نزدیک به فلز لیتیم دارد مثل LiC₆ جایگزین شده است . حین چرخه گذاری سل لیتیم از میزبان ملحق شونده به میزبان مثبت و بر عکس انتقال می‌یابد. این نوع سل به عنوان باطری های لیتیم - یون شناخته می‌شوند [۳]. اگر چه اندکی کاهش در چگالی انرژی نسبت به باطری هایی که از فلز لیتیم استفاده می‌کنند وجود دارد ، اما باطری لیتیم - یون بر مشکلات مربوط به تشکیل دندریت و امنیت فائق آمده‌اند.

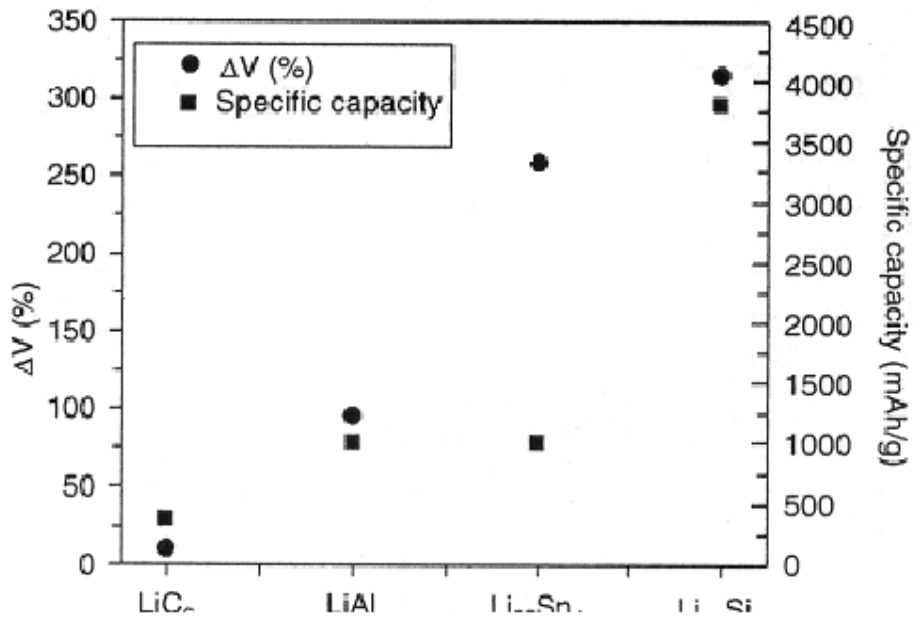
۱-۲-۲-۴-۲) مواد آندی پایه کربنی

در مقایسه با بسیاری از الکتروود های آلیاژی پایه لیتیومی ، مواد کربنی نظیر گرافیت ، تغییرات حجم کمتری (۱۰٪~) را حین آلیاژی و غیر آلیاژی شدن توسط یون های لیتیم تجربه می‌کنند و به دلیل پایداری ساختارشان ، قابلیت سیکل گذاری عالی را نشان می‌دهند. یون های لیتیم می‌توانند به طور بازگشت پذیر با اکثریت مواد کربن دار آلیاژ گردند ، و در نتیجه کربن‌های لیتیم‌دار شده پتانسیل منفی بزرگی نزدیک به همان لیتیم فلزی را از خود نشان می‌دهند که برای باطری های ولتاژ بالا بسیار مفید است. در حال حاضر ، گرافیت به دلیل ظرفیت ویژه بالا ، پتانسیل الکتروودی پایین ، اتلاف غیر

¹ Separator

² Renting with flame

قابل بازگشت کم ، قابلیت چرخه پذیری بالا و نیز درجه امنیت بالا بیشترین کاربرد را به عنوان الکتروود منفی باطری های قابل شارژ لیتیم - یون دارد [۱۵و۱۶].



شکل (۱-۶): تغییرات حجم و ظرفیت ویژه ترکیبات لیتیم دار [۱۵].

۱-۴-۳) مواد کاتدی به کار رفته در باطری های یون - لیتیم

تا اواسط ۱۹۷۰ تنها ماده کاتدی که توانایی داخل کردن یون های لیتیم درون شبکه کریستالی را داشت ، TiS₂ 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 [۹].

پارامترهای زیر از عوامل اصلی تعیین کننده در انتخاب ماده کاتدی برای باطری های لیتیومی قابل شارژ هستند :

- ماده انتخابی دارای یونی باشد که به آسانی قابل اکسایش / کاهش باشد مثلا یک فلز واسطه .
- ماده انتخابی با لیتیم در یک حالت برگشت پذیر واکنش دهد.
- ماده انتخابی با یک انرژی آزاد واکنش بالا با لیتیم واکنش دهد.