



دانشکده مهندسی فناوریهای نوین

گروه نانوالکترونیک

پایان نامه برای دریافت درجه کارشناسی ارشد در رشته مهندسی نانوفناوری

عنوان

بهبود مشخصه‌های باتری لیتیوم- پلیمری به وسیله اضافه کردن نانوذرات به کاتود و

مدیریت الکتریکی سلول

استاد راهنما

دکتر غلامرضا کیانی

استاد مشاور

دکتر علی رستمی

پژوهشگر

روح اله خدابخشی

شهریور ۱۳۹۲



پاس و ستایش مرخدا می راجل و جلالة که آثار قدرت او بر چهره روز روشن، تابان است و انوار حکمت او
در دل شب تار، در فشان. آفریدگاری که خویشتن را به ما شناساند و درهای علم را بر ما گشود و عمری و فرصتی عطا
فرمود تا بدان، بنده ضعیف خویش را در طریق علم و معرفت بیازماید.

تقدیم به :

پدر چشمه‌ی جوشان محبت

مادر جلوه‌ی مهر و عطف الهی

و، همسر عزیزم بخند پر مهر زندگی

چکیده

نام خانوادگی دانشجو: خدابخشی	نام: روح اله
عنوان پایان نامه: بهبود مشخصه های باتری لیتیوم- پلیمری به وسیله اضافه کردن نانوذرات به کاتد و مدیریت الکتریکی سلول	
استاد راهنما: دکتر غلامرضا کیانی	استاد مشاور: دکتر علی رستمی
مقطع تحصیلی: کارشناسی ارشد	رشته: مهندسی نانوفناوری
دانشگاه: مهندسی فناوریهای نوین	گرایش: نانوالکترونیک
تعداد صفحات: ۹۱	تاریخ فارغ التحصیلی: شهریور ۱۳۹۲
کلیدواژه‌ها: باتریهای لیتیوم پلیمری، الکترولیت، الکتروود، جداکننده، اکسایش، کاهش، شارژ، دشارژ، لایه‌ی غیر فعال کننده، گرافیته کردن، نانوساختار، نانولوله‌های کربنی، پنجره الکترولیت، جای گزینی	
<p>چکیده:</p> <p>باتریهای لیتیوم یون مناسب ترین گزینه برای استفاده در خودروهای الکتریکی، خودروهای الکتریکی هیبریدی و ابزارهای توان بالا به دلیل چگالی انرژی و چگالی توان آنها می باشد. هرچند ساختار الیوین LiFePO_4 به دلیل هدایت الکتریکی کم و نفوذ آهسته یون لیتیوم، ظرفیت پایینی در نرخهای بالای جریان از خود نشان می دهد اما به دلیل مزایای چشمگیری همچون، هزینه پایین، طول عمر بالا، امنیت بالا و مواد سمی کمتر، یک الکتروود مناسب برای اینگونه باتریها است.</p> <p>در این پژوهش اساس باتریهای لیتیوم یون: کاتود، آنود و الکترولیت کاملاً مورد بررسی قرار گرفته و مزایا و معایب ترکیبات مختلفی که در دیگر گزارشها آورده شده نیز ارزیابی گردیده است.</p> <p>فاز خالص ساختار الیوین دوپ شده $\text{LiFe}_{1-x-y}\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{PO}_4/\text{C}$ با روش حالت جامد ساده و با موفقیت سنتز گردید. به عنوان مرجع از LiFePO_4/C برای مقایسه نتایج استفاده شده است.</p> <p>تحلیل پراش اشعه ایکس (XRD) و میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) نشان می دهد که ترکیب ماده کاتود اشاره شده، ساختار راست لوزی با درجه بلور بالا (در گروه فضایی Pnma) و نانوذرات همگن و یکنواخت و بدون فاز ناخالصی بدست آمده است.</p> <p>نتایج نشان می دهد که روکش کردن کربن، به اندازه کافی موثر نبوده و نارساییهای LiFePO_4 در نرخهای جریان بالا را به تنهایی نمی تواند جبران کند. در این راستا دوپ کردن در حین سنتز، با یونهای فلزات انتقالی جهت بهبود هدایت الکتریکی و تحرک یونی مواد کاتود مفید خواهد بود. نتیجتاً دوپ کردن با نیکل عملکرد الکتروشیمیایی بهتری از کاتود دوپ شده با کبالت و LFP خالص از خود نشان داد و بهترین نتیجه از دوپ کردن همزمان نیکل و کبالت حاصل گردید و به ظرفیت 156mAh/g بعد از ۴۰ سیکل شارژ و دشارژ در نرخ دشارژهای مختلف رسیدیم.</p>	

فهرست مطالب

د	چکیده
۱۰	فصل ۱: مقدمه
۱۱	۱-۱- مقدمه
۱۲	۲-۱- اصول و تعاریف اولیه
۱۵	۳-۱- تعیین کننده ولتاژ در سیستمهای الکتروشیمیایی
۱۷	فصل ۲: مروری بر مقالات
۱۸	۱-۲- الکترولیت
۱۹	۲-۲- الکتروود منفی
۳۵	۳-۲- الکتروود مثبت
۳۶	۲-۳-۱- کاتود لیتیوم کبالت
۳۷	۲-۳-۲- کاتود لیتیوم نیکل
۳۷	۲-۳-۳- کاتود لیتیوم منگنز
۳۹	۲-۳-۴- کاتود اکسید وانادیوم
۳۹	۲-۳-۵- کاتود فسفات آهن
۴۱	۲-۳-۶- روشهای بهبود هدایت در کاتود لیتیوم فسفات آهن
۴۱	۲-۳-۶-۱- روکش کردن
۴۳	۲-۳-۶-۲- مهندسی شبکه کریستال
۵۴	فصل ۳: مواد و روشها
۵۵	۱-۳- مقدمه
۵۶	۲-۳- مواد مورد نیاز جهت سنتز ماده کاتود
۵۷	۳-۳- روش کار
۵۸	۴-۳- مشخصه شناسی ظاهری
۵۸	۵-۳- آماده سازی الکتروود مثبت و منفی
۶۰	۶-۳- آماده سازی الکتروولیت و بسته بندی
۶۱	۷-۳- آزمونهای الکتروشیمیایی
۶۲	فصل ۴: نتایج و بحث
۶۳	۱-۴- ساختار
۶۵	۲-۴- ریخت شناسی
۷۰	۳-۴- رفتار سیکلی و مشخصه های الکتروشیمیایی
۷۳	فصل ۵: نتیجه گیری و پیشنهادها
۷۴	۱-۵- نتیجه گیری
۷۵	۲-۵- پیشنهادها

فهرست اشکال

- شکل (۱-۱) شماتیک دیاگرام اصول کار باتری لیتیومی [2] ۱۳
- شکل (۲-۱) شمای کلی انرژی مدار باز سلول و یا همان پنجره الکترولیت و مقایسه آن با انرژیهای پتانسیل الکتروشیمیایی کاتود و آنود [3] ۱۵
- شکل (۱-۲) پشته های گرافن در کربن گرافیتی و غیر گرافیتی [10] ۲۰
- شکل (۲-۲) تصویر SEM گرافیت کیش [15] ۲۱
- شکل (۳-۲) تغییرات ولتاژ نسبت به ظرفیت برای هر دو نوع کربن گرافیتی و غیر گرافیتی [25] ۲۲
- شکل (۴-۲) پروفایل دشارژ ذغالسنگ بین فازی: فیبر کربن بین فازی گرافیت شده (۳۰۰۰ درجه)، کربن سخت آماده شده از ذغالسنگ ایزوتوپیک نفتالین اکسید شده (۱۰۰۰ درجه)، کربن نرم آماده شده از ذغالسنگ بین فازی نفتالین (۷۰۰ درجه) [46] ۲۴
- شکل (۵-۲) مقایسه کربن متخلخل و غیر متخلخل کربنیزه شده در دماهای مختلف [52] ۲۵
- شکل (۶-۲) ساختار دو بعدی و سه بعدی کربنولن [57] ۲۶
- شکل (۷-۲) جای گزینی و بازگشت لیتیوم از نانوالیافهای کربن. نقطه های سبز و قرمز یونهای لیتیوم بازگشت پذیر و غیر بازگشت پذیر را نشان می دهد. [105] ۳۰
- شکل (۸-۲) عملکرد سیکلی نانوالیافهای کربنی بامبو شکل، در نرخ دشارژهای مختلف. [105] ۳۱
- شکل (۹-۲) منحنی سیکل دوم دشارژ برای گرافیت دوپ نشده (B-0)، دوپ شده با ۳٫۸ درصد بور (B-5) و دوپ شده با ۱۰٫۳ درصد بور (B-10) در ولتاژهای بین ۰ تا ۳ ولت. [114] ۳۲
- شکل (۱۰-۲) رفتار سیکلی نانوترکیبی از نانولوله های کربنی و آنتیموان قلع (b) بازده کولمبی الکتروود نانوترکیب از نانولوله های کربنی و آنتیموان قلع نسبت به تعداد سیکلها. [132] ۳۴
- شکل (۱۱-۲) رفتار سیکلی نانوترکیب کربن-اکسید فلز (آلومینیوم، تیتانیوم، مولیبدوم) (a) در نرخ C/5 و در دمای ۲۵ درجه سانتیگراد (b) نرخ C/5 و دمای ۵۵ درجه سانتیگراد (c) در نرخ C/5 و در دمای ۲۵ درجه سانتیگراد و در حضور ۳۰۰ قسمت در میلیون از یون Mn^{2+} در الکترولیت (d) در نرخهای متفاوت و در دمای ۲۵ درجه. [133] ۳۵
- شکل (۱۲-۲) ساختار بیوین برای کاتود فسفات فلز، هشت وجهی های آبی رنگ نماینده فلز M، چهار وجهی های سبز رنگ نمایانگر فسفر، زنجیره یونهای لیتیوم به شکل کره های آبی رنگ در شکل آمده است. [228] ۴۰
- شکل (۱۳-۲) نمودار شارژ و دشارژ برای کاتود لیتیوم فسفات آهن که مسطح بودن نمودار در ولتاژ حدود ۳٫۵ مشهود است. ۴۱
- شکل (۱۴-۲) تصویر کردن عنصری با میکروسکوپ الکترونی روبشی از لیتیوم فسفات آهن دوپه شده با لانتانوم به میزان ۲ درصد [248] ۴۴
- شکل (۱۵-۲) عملکرد سیکلی لیتیوم فسفات آهن دوپه شده با لانتانوم به میزان ۲ درصد در نرخ دشارژهای متفاوت [248] ۴۴
- شکل (۱۶-۲) منحنی های دشارژ اولیه در نرخ دشارژهای متفاوت برای $LiFe(PO_4)_{1-x}Cl_{3x}/C$. [249] ۴۵
- شکل (۱۷-۲) تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (a) $FePO_4$ (b) $LiFePO_4/C$ (c) $LiFe_{0.9}Mg_{0.1}PO_4$. [250] ۴۶
- شکل (۱۸-۲) عملکرد سیکلی برای لیتیوم فسفات آهن ذاتی و دوپ شده با منیزیم در نرخ دشارژ 1C. [250] ۴۶
- شکل (۱۹-۲) تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (a) برای نمونه ذاتی (b) برای نمونه دوپ شده با ۵ درصد منیزیم [251] ۴۷

- شکل (۲-۲۰) رفتار سیکلی ماده کاتود ذاتی و دوپ شده با ۵ درصد منیزیم [251]..... ۴۷
- شکل (۲-۲۱) تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از لیتیوم فسفات آهن دوپ شده با منگنز. [252]..... ۴۸
- شکل (۲-۲۲) رفتار سیکلی لیتیوم فسفات آهن دوپ شده با یک درصد منگنز در ۵۰ سیکل و در نرخ دشارژهای مختلف. [252]..... ۴۸
- شکل (۲-۲۳) تصویر میکروسکوپ الکترونی از لیتیوم فسفات آهن دوپ شده با ۳ درصد تیتانیوم. [253]..... ۴۹
- شکل (۲-۲۴) عملکرد سیکلی و پروفایل دشارژ برای لیتیوم فسفات آهن دوپ شده با درصدهای مختلفی از تیتانیوم [253].. ۴۹
- شکل (۲-۲۵) رفتار سیکلی برای نمونه های ذاتی و دوپ شده با نیکل، کبالت و منگنز [254]..... ۵۰
- شکل (۲-۲۶) تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از (a) لیتیوم فسفات آهن ذاتی (b) لیتیوم فسفات آهن دوپ شده با ۲ درصد مس [255]..... ۵۰
- شکل (۲-۲۷) منحنی دشارژ برای نمونه دوپ شده با ۲ درصد مس در نرخ دشارژهای متفاوت [255]..... ۵۱
- شکل (۲-۲۸) تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری برای نمونه دوپ شده با کلر و سدیم به صورت همزمان. [256]..... ۵۱
- شکل (۲-۲۹) عملکرد سیکلی برای کاتد لیتیوم فسفات آهن دوپ شده با کلر و سدیم به صورت همزمان در نرخ دشارژهای متفاوت. [256]..... ۵۲
- شکل (۲-۳۰) تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از نمونه ذاتی و دوپ شده با ۱,۵, ۲,۵ و ۵ درصد روی. [257]..... ۵۲
- شکل (۲-۳۱) عملکرد سیکلی برای لیتیوم فسفات آهن ذاتی و دوپ شده با روی در شدت جریان 20 mA/cm^2 . [257]..... ۵۳
- شکل (۳-۱) محصول نهایی بعد از خارج شدن از کوره..... ۵۸
- شکل (۴-۱) الگوی پراش اشعه ایکس لیتیوم فسفات آهن برگرفته شده از مرکز بین المللی داده های پراش، به شماره ثبت [258] JCPDS #83-2092..... ۶۳
- شکل (۴-۲) پراش اشعه ایکس کامپوزیت LiFePO_4/C دوپ نشده همراه با اصلاحات ریتولد [259]..... ۶۴
- شکل (۴-۳) نمودار پراش اشعه ایکس برای $\text{LiFe}_{1-x-y}\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{PO}_4/\text{C}$ (الف) $x=0.02, y=0$ (ب) $x=0, y=0.02$ (ج) $x=0.02, y=0.02$ ۶۴
- شکل (۴-۴) تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی برای لیتیوم فسفات آهن دوپ نشده [259]..... ۶۶
- شکل (۴-۵) تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی برای $\text{LiFe}_{0.98}\text{Ni}_{0.02}\text{PO}_4/\text{C}$ ۶۷
- شکل (۴-۶) تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی برای $\text{LiFe}_{0.98}\text{Co}_{0.02}\text{PO}_4/\text{C}$ ۶۸
- شکل (۴-۷) تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی برای $\text{LiFe}_{0.96}\text{Ni}_{0.02}\text{Co}_{0.02}\text{PO}_4/\text{C}$ ۶۹
- شکل (۴-۸) رفتار سیکلی لیتیوم فسفات آهن پس از یکصد سیکل در نرخ جریان 1C [259]..... ۷۰
- شکل (۴-۹) رفتار سیکلی در نرخ جریانهای مختلف برای الف) لیتیوم فسفات آهن دوپ شده با نیکل (ب) دوپ شده با کبالت (ج) دوپ شده همزمان با نیکل و کبالت..... ۷۱
- شکل (۴-۱۰) سلول ساخته شده در حال تست اولیه..... ۷۲

فهرست جداول

جدول (۱-۱) مصرف سالیانه انرژی بعضی از کشورهای جهان بر اساس سایت مدیریت اطلاعات انرژی آمریکا در واحد PWh	
[1] .	۱۱
جدول (۱-۲) انواع الکترولیت‌های جامد استفاده شده در باتریهای لیتیومی [4]	۱۹
جدول (۲-۲) اثر روکش کردن کربن بر روی عملکرد کامپوزیت LiFePO_4/C [242]	۴۲
جدول (۱-۳) پیش ماده‌های به کار برده شده در روش حالت جامد	۵۶
جدول (۲-۳) مواد مورد نیاز برای آماده سازی کاتود و آنود	۵۹
جدول (۳-۳) مواد مورد نیاز برای آماده سازی الکترولیت	۶۰

فصل ١:

مقدمه

۱-۱- مقدمه

انرژی به دلیل کاربردهای مختلفی که دارد، برای انسان امروزی حائز اهمیت بسیار است. در حالت کلی انرژی به دو دسته‌ی پتانسیل و جنبشی تقسیم می‌شود. انرژی ذخیره شده در سوخت‌های فسیلی از نوع پتانسیل و انرژی گرمایی و انرژی مکانیکی از انواع انرژیهای جنبشی هستند. اساسی‌ترین مشکل در به کارگیری انرژی این است که امکان دسترسی به آن، به همان صورتی که مورد نیاز است وجود ندارد، لذا به مکانیزمهای تبدیل انرژی احتیاج پیدا می‌کنیم. گاهی اوقات نیز انرژی در مکان و زمانی متفاوت نسبت به آنچه که ما به آن نیاز داریم در دسترس است، به همین دلیل باید از ادوات ذخیره کننده و انتقال انرژی از محل تولید تا مصرف استفاده کنیم. افزایش استفاده از ادوات مصرف کننده انرژی و نیاز روزافزون بشر برای تامین منابع آن یکی دیگر از مشکلات جهان امروز است که منجر به گران شدن انرژی و بالا رفتن هزینه زندگی شده است. جدول (۱-۱) میزان مصرف انرژی در جهان و بعضی از کشورهای پیشرفته را در مقایسه با ایران در واحد پتا وات ساعت نشان می‌دهد. [1]

	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010
United States	98.815	96.168	97.645	97.978	100.16	100.28	99.629	101.3	99.275	94.559	98.041
Brazil	8.5333	8.4487	8.5539	8.6641	8.9964	9.356	9.6997	10.129	10.338	10.427	11.299
Germany	14.41	14.76	14.449	14.703	14.819	14.422	14.682	14.226	14.396	13.524	13.937
United Kingdom	9.7291	9.8808	9.9332	9.9783	10.028	9.8446	9.7288	9.5611	9.2866	8.7848	8.914
Iran	5.0208	5.3861	5.8885	6.1875	6.4068	7.3353	7.6798	7.897	8.0986	9.0427	9.1078
Australia	4.8334	5.0035	5.0729	5.1165	5.4169	5.6496	5.7215	5.9419	5.7874	5.7664	5.8115
China	40.936	42.58	47.294	52.961	59.474	67.915	74.281	79.371	84.946	94.371	100.88
Japan	22.415	22.203	22.118	22.605	23.242	23.135	22.87	23.05	21.893	20.695	21.773
World	400.07	402.27	412.21	425.87	444.69	459.29	470.15	482.86	490.69	487.58	510.55

جدول (۱-۱) مصرف سالیانه انرژی بعضی از کشورهای جهان بر اساس سایت مدیریت اطلاعات انرژی آمریکا در واحد PWh، [1]

در بین انواع انرژیها، انرژی الکتریکی به دلیل تبدیل آسان به انواع دیگر انرژی و هزینه کمتر برای تولید و ذخیره سازی از شانس بیشتری برای سرمایه گذاری و توسعه برخوردار است. انرژی الکتریکی را می‌توان در میدانهای مغناطیسی نیز ذخیره نمود اما این روش به صرفه نیست و همچنین حجم ادوات ذخیره کننده انرژی بسیار بزرگ می‌شود به طوری که چگالی انرژی که رابطه مستقیم با حجم ادوات

ذخیره کننده انرژی دارد، کاهش می‌یابد. بهترین روش برای ذخیره سازی و هدایت انرژی الکتریکی، ادوات الکتروشیمیایی است زیرا تبدیل انرژی شیمیایی به صورتهای دیگر انرژی مانند انرژی مکانیکی، حرارتی، نور و الکتریکی، ساده و کم هزینه است و از نقطه نظر میزان انرژی ذخیره شده در واحد حجم نیز کارآمد می‌باشد.

باتری ابزاری برای تبدیل انرژی شیمیایی به الکتریکی است که به صورت کلی به آن سلولهای گالوانیک می‌گویند. این سلولها در بعضی از موارد می‌توانند انرژی الکتریکی را نیز به انرژی شیمیایی تبدیل کنند که در این حالت به آنها باتریهای ثانویه اطلاق می‌شود.

امروزه به دلایل زیست محیطی و اقتصادی متعدد، میل به توسعه‌ی سامانه‌های الکتروشیمیایی و باتریهای بهتر افزایش یافته است. دلیل این تمایل مشکلات زیست محیطی بسیاری است که در اثر استفاده از سوخته‌های فسیلی به وجود آمده است. مصرف این سوخته‌ها باعث تولید گازهای گلخانه‌ای و در نتیجه، افزایش گرمای کره زمین شده است. همچنین میزان آلودگی و بخارات شیمیایی سمی را در مناطق شهری و صنعتی به صورت نگران کننده‌ای بالا برده است. بهبود و پیشرفت صنعت خودرو و موتورهای درون سوز احتراقی نیز کمکی به حل این مشکل نکرده است زیرا طبیعت گازهای تولید شده در این موتورها سمی بوده و امکان ایجاد تغییر در آنها وجود ندارد. بالا رفتن تقاضا برای خرید و فروش خودرو نگرانیهایی را برای جامعه جهانی در پی داشته است. یکی از راه‌حلهای ارایه شده در رفع این مشکلات استفاده از انرژیهای سبز و منابع تجدیدپذیر انرژی می‌باشد ولی همانگونه که قبلا هم به آن اشاره شد همیشه انرژی به شکلی که به آن نیاز داریم و یا در مکان و زمان مورد نیاز ما در دسترس نیست. در این شرایط استفاده از سیستمهای الکتروشیمیایی و باتریها اهمیت برجسته‌ای یافته است. در این پایان‌نامه نیز برآنیم تا بر پایه‌ی آموخته‌هایمان از نانوفناوری و با استفاده از فیزیک سامانه‌های الکتروشیمیایی، آنها را بهبود داده و قدمی هر چند کوچک در جهت پیشرفت این علم و صنعت برداریم.

۱-۲- اصول و تعاریف اولیه

باتریها از سه بخش اصلی تشکیل شده است: کاتود^۲، آنود^۳ و الکترولیت^۴. در شکل (۱-۱) تصویر اجزای مختلف یک باتری لیتیومی و مسیر حرکت الکترون و یون لیتیوم در هنگام شارژ^۵ و دشارژ^۶ آورده

۲ Cathode

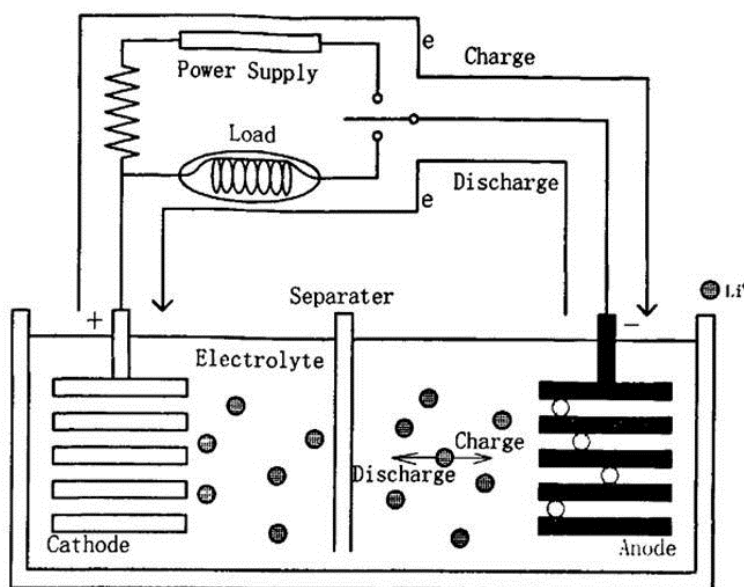
۳ Anode

۴ Electrolyte

۵ Charge

۶ Discharge

شده است. در هنگام دشارژ الکترون از آنود به سمت کاتود می‌رود و در این مسیر از بار نیز می‌گذرد و یونهای عامل^۷ نیز که در این نوع باتریها یون لیتیوم می‌باشند از آنود به کاتود در حال حرکتند با این تفاوت که الکترون از مدار خارجی می‌گذرد و یون عامل از درون الکترولیت، و با رد شدن از منافذ جداساز^۸ به کاتود می‌رسد. در هنگام دشارژ این پروسه به صورت معکوس انجام می‌شود.



شکل (۱-۱) شماتیک دیگرام اصول کار باتری لیتیومی [2].

همانگونه که در مقدمه نیز اشاره شد ادوات ذخیره کننده انرژی الکتروشیمیایی در واقع مبدلهای انرژی هستند که انرژی ذخیره شده شیمیایی درون خود را به صورت جریان الکتریکی دشارژ $I = I_{dis}$ در ولتاژ $V = V_{dis}$ برای مدت زمان $\Delta t = \Delta t_{dis}$ در دو الکتروود خود تبدیل می‌کنند (آنود یک کاهنده^۹ و کاتود یک اکساینده^{۱۰} است) و یک سلول قابل شارژ انرژی شیمیایی را در جریان I_{ch} و در ولتاژ V_{ch} و در زمان Δt_{ch} باز می‌گرداند. ظرفیت باتری که جریان I_{dis} را به مصرف کننده تحویل می‌دهد برابر است با کل بار الکتریکی $Q(I)$ انتقالی از کاتود در زمان Δt_{dis} تا زمانی که کل انرژی شیمیایی قابل دسترس در سلول تمام شود. مقاومت R_b در برابر یون انتقالی (H^+, Li^+, Na^+) در مرز الکتروود- الکترولیت و درون الکترولیت و در محل نفوذ یون به الکتروود، افت ولتاژی به بزرگی

$$IR_b = V_{oc} - V(q, t) \quad (1-1)$$

^۷ Working Ions

^۸ Separator

^۹ Reductant

^{۱۰} Oxidant

خواهد داشت که V_{oc} در اینجا ولتاژ مدار باز

$$V_{oc} = (\mu_A - \mu_B)/e \quad (۲-۱)$$

که همان اختلاف پتانسیل الکتروشیمیایی مابین کاتود و آنود بوده و e^{11} بار الکترون می باشد. در $I=0$ انتقال یون درون سلول از آنود به کاتود با انتقال بار الکتریکی در مدار خارجی جبران نمی شود؛ بنابراین یک پتانسیل مثبت در کاتود و پتانسیل منفی در آنود به وجود می آید تا میدان الکتریکی از انتقال بیشتر یون جلوگیری کند. پارامترهای یک باتری که در نگاه اول توجه ما را به خود جلب می کنند شامل موارد زیر می باشند. [3]

بیشینه توان خروجی ($W \text{ kg}^{-1}$)

$$(I_m V_m)/wt \quad (۳-۱)$$

ظرفیت ویژه ($Ah \text{ kg}^{-1}$)

$$Q(I)/wt \quad (۴-۱)$$

وقتی

$$Q = \int_0^{\Delta t} I dt = \int_0^Q dq \quad (۵-۱)$$

چگالی انرژی حجمی ($W L^{-1}$) و ویژه ($W \text{ kg}^{-1}$)

$$\int_0^Q V(q) dq / vol \quad (۶-۱)$$

$$\int_0^Q V(q) dq / wt \quad (۷-۱)$$

سیکل پذیری^{۱۲} (تعداد سیکل‌های شارژ و دشارژ که $Q(I)$ به ۸۰ درصد میزان اولیه خود برسد) و

طول عمر^{۱۳}

پلاریزاسیون^{۱۴}

درصد بازدهی ذخیره کننده انرژی الکتریکی^{۱۵} در جریان I

۱۱ Electron Charge

۱۲ Cycle Life

۱۳ Calendar Life

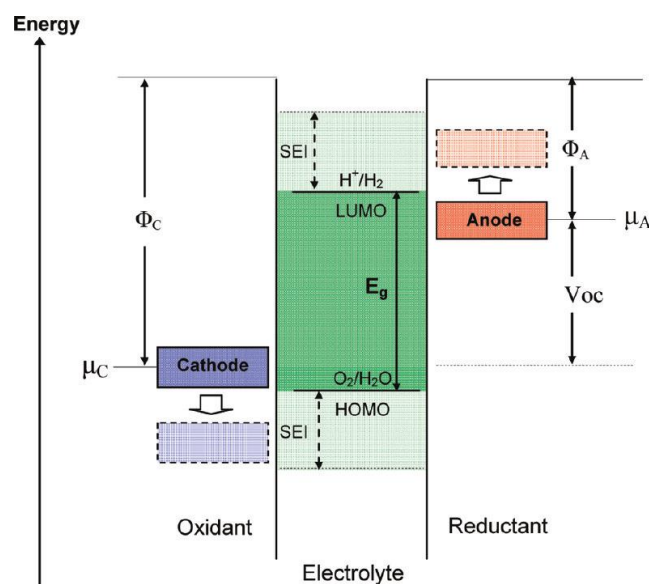
۱۴ Polarization

۱۵ EES: Electrical Energy Storage

$$100 \times \int_0^Q V_{dis} dq / \int_0^Q V_{ch} dq \quad (A-1)$$

۳-۱- تعیین کننده ولتاژ در سیستمهای الکتروشیمیایی

شکل زیر طرح کلی از انرژیهای الکترون در الکتروود و الکترولیت که از نظر ترمودینامیکی به پایداری رسیده است را نشان می‌دهد. آنود کاهنده و کاتود اکساینده است و انرژی E_g - که فاصله مابین پایین‌ترین اربیتال ملکولی اشغال نشده^{۱۶} و بالاترین اربیتال ملکولی اشغال شده^{۱۷} الکترولیت می‌باشد - به پنجره^{۱۸} الکترولیت معروف است.



شکل (۳-۱) شمای کلی انرژی مدار باز سلول و یا همان پنجره الکترولیت و مقایسه آن با انرژیهای پتانسیل الکتروشیمیایی کاتود و آنود [3].

یک آنود با پتانسیل الکتروشیمیایی (μ_A) بالاتر از LUMO باعث کاهش الکترولیت خواهد شد تا آنجا که لایه غیرفعال کننده^{۱۹}، سدی در برابر انتقال الکترون از آنود به LUMO الکترولیت ایجاد کند. به همین صورت یک کاتود با پتانسیل الکتروشیمیایی (μ_C) پایین‌تر از HOMO الکترولیت باعث اکسایش الکترولیت خواهد شد تا آنجا که لایه غیرفعال کننده، مسیر انتقال الکترون از کاتود به الکترولیت را مسدود کند. برای پایداری ترمودینامیکی، قرار گرفتن پتانسیل الکتروشیمیایی الکتروودها درون پنجره الکترولیت الزامی است؛ چیزی که ولتاژ مدار باز باتری را تعیین می‌کند. در نتیجه V_{oc} از رابطه زیر تبعیت خواهد

^{۱۶} LUMO: Lowest Unoccupied Molecular Orbital

^{۱۷} HOMO: Highest Occupied Molecular Orbital

^{۱۸} Window

^{۱۹} Passivation Layer

کرد:

$$eV_{oc} = \mu_A - \mu_B \leq E_g \quad (9-1)$$

لایه‌ی غیرفعال کننده واسط الکترولیت- جامد^{۲۰} (SEI) که در مرز الکترود و الکترولیت ایجاد می‌شود، می‌تواند پایداری جنبشی برای ولتاژهای بالاتری که $eV_{oc} - E_g$ آنها خیلی بزرگ نیست، ایجاد کند. [4]

فصل ۲:

مروری بر مقالات

۲-۱- الکترولیت

در بیشتر باتریهای لیتیومی از محلولهای آلی به عنوان الکترولیت استفاده می‌کنند که در آن از یک نمک لیتیوم جهت بهتر شدن هدایت یونی الکترولیت استفاده شده است. الکترولیت‌های جامد شامل پلیمر [5] و ترکیبات غیرآلی [6], [7] هستند و در سلولهای حالت جامد، برای کوچکتر کردن باتری و افزایش طول عمر استفاده می‌شوند.

بعضی از المانهایی که یک الکترولیت خوب باید داشته باشد از این قرار است:

داشتن پنجره بزرگ (E_g)، حفظ ارتباط میان الکترودها و الکترولیت در هنگام شارژ و دشارژ (یعنی زمانی که ذرات الکتروود در حال تغییر حجم هستند)، رسانایی یونی بالا در دمای کار باتری، رسانایی الکترونیکی اندک، عدد انتقال $\sigma_{Li}/\sigma_{total} \approx 1$ (که σ_{total} رسانایی تمام یونهای موجود در الکترولیت است که این یعنی رسانایی یونهای دیگر غیر از لیتیوم تا حد امکان کم باشد)، بالا بودن پایداری شیمیایی در دمای محیط و دماهایی که باتری در توانهای بالا به آن می‌رسد، پایداری بالای شیمیایی در محل برخورد الکتروود و الکترولیت، و همچنین امکان تشکیل سریع لایه‌ی غیر فعال در این مناطق، ایمن بودن مواد استفاده شده تا حد امکان (تا در برابر اتصال کوتاه شدن ناخواسته حادثه‌ای پیش نیاید)، سمی نبودن و هزینه ساخت پایین [4].

جدول (۲-۱) انواع الکترولیت‌های جامد به کار رفته شده در باتریهای لیتیومی را به طور خلاصه و با ذکر مثال آورده است.

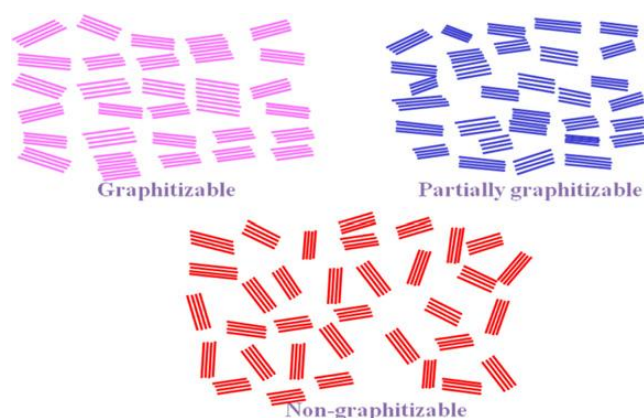
Electrolytes	Example of classical electrolytes	Ionic conductivity ($\times 10^{-3}$ s/cm) at room temp	Electrochemical window (V) vs Li^+/Li^0		Remark
			Reduction	Oxidation	
Liquid organic	1M LiPF_6 in EC:DEC (1:1)	7^3	1.3^7	4.5^6	Flammable
	1M LiPF_6 in EC:DMC (1:1)	10^3	1.3^7	$> 5.0^3$	
Ionic liquids	1M LiTFSI in EMI-TFSI	2.0^{15}	1.0^{15}	5.3^{15}	Non-flammable
	1M LiBF_4 in EMI- BF_4	8.0^{15}	0.9^{16}	5.3^{16}	
Polymer	$\text{LiTFSI-P(EO/MEEGE)}$	0.1^{24}	$< 0.0^{24}$	4.7^{24}	Flammable
	$\text{LiClO}_4\text{-PEO}_8 + 10 \text{ wt } \% \text{ TiO}_2$	0.02^{26}	$< 0.0^{26}$	5.0^{26}	
Inorganic solid	$\text{Li}_{4-x}\text{Ge}_{1-x}\text{P}_x\text{S}_4$ ($x = 0.75$)	2.2^{28}	$< 0.0^{28}$	$> 5.0^{28}$	Non-flammable
	$0.05\text{Li}_4\text{SiO}_4 + 0.57\text{Li}_2\text{S} + 0.38\text{SiS}_2$	1.0^{30}	$< 0.0^{30}$	$> 8.0^{30}$	
Inorganic liquid	$\text{LiAlCl}_4 + \text{SO}_2$	70^{20}	-	4.4^{20}	Non-flammable
Liquid organic + Polymer	$0.04\text{LiPF}_6 + 0.2\text{EC} + 0.62\text{DMC} + 0.14\text{PAN}$	4.2^{38}	-	4.4^{38}	Flammable
	$\text{LiClO}_4 + \text{EC} + \text{PC} + \text{PVdF}$	3.0^{39}	-	5.0^{39}	
Ionic liquid + Polymer	1M $\text{LiTFSI} + \text{P}_{13}\text{TFSI} + \text{PVdF-HFP}$	0.18^{43}	$< 0.0^{43}$	5.8^{43}	Less flammable
Ionic liquid + Polymer + Liquid organic	56 wt % $\text{LiTFSI-Py}_{24}\text{TFSI} + 30 \text{ wt } \% \text{ PVdF-HFP} + 14 \text{ wt } \% \text{ EC/PC}$	0.81^{44}	1.5^{44}	4.2^{44}	Less flammable
Polymer + Inorganic solid	2 vol % $\text{LiClO}_4\text{-TEC-19} + 98 \text{ vol } \% 95 (0.6\text{Li}_2\text{S} + 0.4\text{Li}_2\text{S}) + 5\text{Li}_4\text{SiO}_4$	0.03^{46}	$< 0.0^{46}$	$> 4.5^{46}$	Non-flammable
Ionic liquid + Liquid organic ¹⁹		-	-	-	Non-flammable

جدول (۱-۲) انواع الکترولیت‌های جامد استفاده شده در باتری‌های لیتیومی [4].

۲-۲- الکتروود منفی

تنوع کربن خود نشان از شگفت آور بودن این ماده و خواص بی بدیل آن دارد. مواد کربن دار به صورت کلی به دو دسته گرافیتی و غیر گرافیتی تقسیم می‌شوند. کربن به عنوان آنود از سال ۱۹۷۳ مورد توجه قرار گرفت [8] و سالیانه ۱۰ درصد به ظرفیت باتری‌های گرافیتی افزوده شد [9]. از آن زمان تا کنون از این ماده در شکل‌های مختلفی برای ذخیره سازی انرژی استفاده می‌شود. کربن قابلیت‌های مورد توجهی نیز در مورد ذخیره سازی یون لیتیوم دارد که باعث کاربرد وسیع آن در باتری‌های لیتیومی شده است. کربن‌های گرافیتی که به صورت منظم و بی نقصی لایه لایه هستند می‌توانند لیتیوم را در بین صفحه های گرافن شش ضلعی خود ذخیره کنند. اگر به ازای هر شش کربن یک لیتیوم (LiC_6) درون ساختار قرار گیرد، ظرفیت ویژه‌ی تئوری کربن 372 (mAh/g) خواهد بود. علاقه زیاد به استفاده از مواد گرافیتی به عنوان آنود در باتری‌های لیتیومی به ظرفیت مناسب و حرکت سریع لیتیوم درون ساختار این مواد باز می‌گردد. کربن غیر گرافیتی یا نامنظم نیز بر اساس اینکه آیا در دمای بین ۱۵۰۰ تا ۳۰۰۰ درجه گرافیت^{۲۱} شده است یا نه، به دو دسته کربن سخت و نرم تقسیم می‌شود. در شکل (۱-۲) تفاوت این دو

نوع کربن از نظر ساختار مشهود است.



شکل (۱-۲) پشته های گرافن در کربن گرافیتی و غیرگرافیتی [10].

کربنهای سختی که نرخ اتمی هیدروژن به کربن^{۲۲} آنها کمتر از ۰,۱ باشد مقدار بیشتری لیتیوم می توانند ذخیره کنند [11]. از نظر رابطه شیمیایی، جای گزیدن^{۲۳} یون لیتیوم درون صفحات گرافن با رابطه زیر قابل تعریف است:



گرافیت مصنوعی نیز در بعضی از منابع به عنوان آنود استفاده شده است [12] ولی گرافیت طبیعی هم ارزانتر بوده و هم ۱۵ درصد ظرفیت بیشتری نسبت به گرافیت مصنوعی دارد [13]. از زمان کشف و سنتز نانوساختارهای^{۲۴} کربن گرافیتی ساخته شده با روش گرافیت کردن کاتالیتی^{۲۵} با استفاده از آهن گداخته ی فوق اشباع شده با کربن، گرافیت های کیش^{۲۶} به عنوان مواد آنود مورد توجه قرار گرفتند. گرافیت هایی که با درجه در حدود ۹۲ درصد گرافیت شده اند را گرافیت کیش می نامند [14]. این ماده به دلیل ساختار گرافیتی منحصر به فرد خود از ظرفیتی بالاتر از ظرفیت تئوریک گرافیت برخوردار است [15], [16]. این ظرفیت اضافه همچنین به وجود نانوساختارهای متفاوت در این ماده نسبت داده شده است. در بعضی از منابع به نمونه ای از این ماده اشاره شده است که ظرفیت بازگشت ناپذیری^{۲۷} به اندازه ۱۴ درصد در سیکل اول از خود نشان داده است [16]. تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی^{۲۸} در شکل (۲-۲)، فلسهای به هم فشرده گرافن در گرافیت کیش را نشان می دهد.

^{۲۲} H/C atomic ratio

^{۲۳} Intercalation

^{۲۴} Nanostructure

^{۲۵} Catalytic graphitization

^{۲۶} Kish

^{۲۷} Irreversible

^{۲۸} SEM: Scanning Electron Microscopy