

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

پایان نامه‌ی حاضر، حاصل پژوهش‌های نگارنده در دوره‌ی کارشناسی ارشد رشته‌ی شیمی گرایش شیمی فیزیک است که در مهر ماه سال ۱۳۹۳ در دانشکده‌ی علوم پایه دانشگاه یاسوج به راهنمایی جناب آقای دکتر مهدی خیرمند و مشاوره‌ی جناب آقای دکتر نادر ستوده از آن دفاع شده است و کلیه‌ی حقوق مادی و معنوی آن متعلق به دانشگاه یاسوج است.



دانشکده علوم پایه
گروه شیمی

پایان نامه کارشناسی ارشد در رشته شیمی
گرایش شیمی فیزیک

سنتز و مطالعه‌ی عملکرد نانوذرات لیتیوم منگنزاکسید به عنوان ماده
کاتدی باتری یون لیتیوم

استاد راهنما:

دکتر مهدی خیرمند

استاد مشاور:

دکتر نادر ستوده

پژوهشگر:

رزیتا نوشادی

مهر ۱۳۹۳



سنتر و مطالعه‌ی عملکرد نانوذرات لیتیوم منگنز اکسید به عنوان ماده کاتدی باتری یون لیتیوم

به وسیله‌ی:
رزیتا نوشادی

پایان نامه

ارائه شده به تحصیلات تکمیلی دانشگاه به عنوان بخشی از فعالیت‌های تحصیلی لازم برای اخذ درجه
کارشناسی ارشد

در رشته‌ی:
شیمی فیزیک

در تاریخ ۱۳۹۳/۰۷/۱۵ توسط هیأت داوران زیر بررسی و با درجه عالی به تصویب نهایی رسید.

- امضاء ۱- استاد راهنما: دکتر مهدی خیرمند با مرتبه‌ی علمی استادیار
- امضاء ۲- استاد مشاور: دکتر نادر ستوده با مرتبه‌ی علمی استادیار
- امضاء ۳- استاد داور داخل گروه: دکتر سید محمد اعظمی با مرتبه‌ی علمی استادیار
- امضاء ۴- استاد داور خارج گروه: دکتر قاسم رضایی با مرتبه‌ی علمی دانشیار
- امضاء ۵- نام و نام خانوادگی نماینده تحصیلات تکمیلی دانشگاه: دکتر محمد بازیار با مرتبه‌ی علمی استادیار

مهر ماه ۱۳۹۳

تقدیم به:

تقدیم به پدر و مادر گرامی، عزیز و بزرگوارم

تقدیم به همه آنان که مرا علم آموختند.

سپاسگذاری:

از پدر و مادر عزیزم و همسر مهربانم و کلیه اساتید بزرگوام برای زحمات فراوانی که متقبل شدند، دوستان خوبم و کلیه عزیزانی که مرا در انجام تحقیقات مربوط به پایان نامه یاری نمودند، کمال تشکر و سپاس خود را ابراز می دارم.

نام: رزیتا

نام خانوادگی: نوشادی

مقطع تحصیلی: کارشناسی ارشد

رشته و گرایش: شیمی فیزیک

استاد راهنما: دکتر مهدی خیرمند

تاریخ دفاع: ۱۳۹۳/۰۷/۱۵

سنتز و مطالعه‌ی عملکرد نانوذرات لیتیوم‌مگنزاکسید به عنوان ماده کاتدی باتری یون لیتیوم

چکیده:

در این پژوهش نانو ذرات لیتیوم‌مگنزاکسید به روش سل-ژل ساخته شد. با استفاده از تفرق اشعه ایکس، ماهیت ماده تأیید شد. اندازه ذرات و مورفولوژی به وسیله میکروسکوپ الکترونی روبشی تعیین شد. برای بررسی کارایی این نانوذرات در کاتد باتری یون لیتیوم چهار الکتروود به شکل زیر ساخته شد. الکتروود اول: مخلوط پودر ماده فعال ساخته شده و کربن ولکان XC-72R به عنوان افزودنی هدایتگر و تفلون (PTFE) به عنوان چسب، به ترتیب با نسبت ۵:۲۵:۷۰ در حلال اتانول و چسباندن خمیر حاصل روی الکتروود گلاسی کربن ساخته شد. الکتروود دوم: مخلوط پودر ماده فعال و کربن ولکان به عنوان افزودنی هدایتگر و PVDF (پلی و نیلیدین دی فلوراید) به عنوان چسب، با همان نسبت ۵:۲۵:۷۰ در حلال NMP (n-متیل-۲-پیرولیدون) و چسباندن خمیر حاصل روی الکتروود گلاسی کربن ساخته شد. الکتروود سوم: مخلوط پودر ماده فعال با پودر گرافیت به عنوان افزودنی هدایتگر و PVDF به عنوان چسب، با همان نسبت ۵:۲۵:۷۰ در حلال NMP و چسباندن خمیر حاصل روی الکتروود گلاسی کربن ساخته شد. الکتروود آخر: مخلوط پودر ماده فعال با میزان برابر از پودر گرافیت و کربن ولکان به عنوان ماده افزودنی هدایتگر و PVDF به عنوان چسب، با همان نسبت ۵:۲۵:۷۰ در حلال NMP و چسباندن خمیر حاصل روی الکتروود گلاسی کربن ساخته شد. برای ارزیابی عملکرد الکتروشیمیایی ماده کاتدی، از چهار الکتروود ساخته در سیستم سه الکتروودی در محلول آبی ۵ مولار نیترات لیتیوم و اتمسفر نیتروژن و در دمای محیط، به عنوان الکتروود کار، تست‌های ولتامتری چرخه ای در محدوده ۱،۷+ تا ۱،۲-، کرونو پتاسیومتری و اسکن الکتروشیمیایی امپدانس گرفته و مورد بررسی قرار گرفته است. نتایج نشانگر عملکرد بهتر الکتروود دوم و سوم است.

کلمات کلیدی: باتری یون لیتیوم، سل-ژل، لیتیوم‌مگنزاکسید

فهرست مطالب

صفحه	عنوان
	فصل اول: مقدمه
۱-۱-۱	مقدمه‌ای بر باتری یون لیتیم
	فصل دوم: مبانی نظری و پژوهش‌های پیشین
۱-۲-۱	باتری یون لیتیم
۱-۲-۱-۱	مقدمه
۱-۲-۱-۲	مقایسه با سایر باتری‌ها
۱-۲-۱-۳	مزایا و کاربردها
۱-۲-۲	الحاق لیتیم
۱-۲-۲-۱	میزبان‌های ملحق‌شونده
۱-۲-۲-۳	اجزاء باتری لیتیومی
۱-۳-۲-۱	الکترولیت
۱-۳-۲-۱-۱	حلال
۱-۳-۲-۲	نمک‌های لیتیم حل‌شونده در الکترولیت
۱-۳-۲-۲-۲	مواد آندی به کار رفته در باتری‌های یون لیتیم
۱-۳-۲-۲-۱	مقدمه
۱-۳-۲-۲-۲	گرافیت
۱-۳-۲-۳	مواد کاتدی
۱-۳-۲-۳-۱	مقدمه
۱-۳-۲-۳-۲	لیتیم‌منگنزاکسید (LiMn_2O_4)
۱-۴-۲	فرایند شارژ و دشارژ در باتری

۱۲ فرایند شارژ و دشارژ در باتری یون لیتیوم
۱۳ روش‌های سنتز ماده کاتدی
۱۳ روش بالا به پایین
۱۴ روش پایین به بالا
۱۴ حالت جامد
۱۴ هیدروترمال
۱۴ پیرولیز
۱۵ روش سل-ژل
۱۵ مقدمه روش سل-ژل
۱۶ تاریخچه فرآیند سل-ژل
۱۷ مبانی و مراحل روش سل-ژل
۱۷ سل
۱۷ هیدرولیز
۱۷ کندانسیون
۱۸ الیشن
۱۸ اکسیلیشن
۱۸ مراحل تشکیل سل
۱۹ ژل
۱۹ مراحل تشکیل ژل
۱۹ خشک کردن
۲۰ انواع ژل بر اساس طرز خشک شدن
۲۰ آگزپروژل
۲۰ ابروژل
۲۲ تست‌های فیزیکی
۲۲ تفرق اشعه ایکس (XRD)
۲۳ میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)
۲۳ تکنیک‌های الکتروشیمیایی

- ۲-۸-۱- روش ولتامتری چرخه‌ای (CV) ۲۳
- ۲-۸-۲- کروئوپتانسیومتری (CP) ۲۵
- ۲-۸-۳- طیف بینی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) ۲۶
- ۲-۸-۳-۱- الگوی کلی طیف امپدانس الکتروشیمیایی ۲۹

فصل سوم: مواد و روش‌ها

- ۳-۱- روش آزمایش ۳۱
- ۳-۱-۱- مواد و دستگاه‌های مورد استفاده ۳۱
- ۳-۱-۲- سنتز پودر لیتیم منگنز اکسید ۳۱
- ۳-۱-۳- آماده سازی الکتروود کاتد ۳۲
- ۳-۱-۳-۱- الکتروود اول ۳۲
- ۳-۱-۳-۲- الکتروود دوم ۳۲
- ۳-۱-۳-۳- الکتروود سوم ۳۲
- ۳-۱-۳-۴- الکتروود چهارم ۳۲
- ۳-۱-۴- آزمایش‌های الکتروشیمیایی ۳۳
- ۳-۱-۴-۱- آزمایش ولتامتری چرخه‌ای ۳۳
- ۳-۱-۴-۲- آزمایش کروئوپتانسیومتری ۳۳
- ۳-۱-۴-۳- آزمایش طیف‌سنجی امپدانس ۳۳

فصل چهارم: بحث و نتیجه گیری

- ۴-۱- تفرق اشعه ایکس (XRD) ۳۴
- ۴-۲- میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) ۳۵
- ۴-۳- بررسی ویژگی الکترودهای ساخته شده با استفاده از روش ولتامتری چرخه‌ای (CV) ۳۷
- ۴-۴- بررسی ویژگی الکترودهای ساخته شده با استفاده از روش کروئوپتانسیومتری ۴۰
- ۴-۵- بررسی ویژگی الکترودهای ساخته شده با استفاده از طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی ۴۳
- نتیجه‌گیری ۴۶

فهرست جداول

عنوان و شماره	صفحه
جدول (۱-۲) انواع باتری‌های قابل شارژ و ویژگی‌های مربوط به آنها.....	۵
جدول (۲-۲) خصوصیت‌های مواد کاتدی در باتری‌های یون لیتیم تجاری	۱۱
جدول (۱-۴) نتایج ولتامتری چرخه‌ای برای الکترودهای مختلف	۳۹
جدول (۲-۴) نتایج کروئوپتانسیومتری برای الکترودهای مختلف	۴۲

فهرست شکل‌ها

عنوان و شماره	صفحه
شکل (۱-۱) باتری یون لیتیوم	۲
شکل (۱-۲) مقایسه بین باتری لیتیم - یون و دیگر باتری‌های قابل شارژ تجاری موجود	۴
شکل (۲-۲) ساختار یک باتری یون لیتیم استوانه ای	۶
شکل (۳-۲) ساختار گرافیت به شکل صفحات متناوب از صفحات ABABAB	۹
شکل (۴-۲) ساختار LiC_6	۹
شکل (۵-۲) نمایش شماتیکی از ساختار شبکه اسپینلی AB_2O_4 (۱ کوچکترین سل واحد مکعبی (گروه فضای $FD3m$) (۲) مسیر نشر لیتیم.	۱۲
شکل (۶-۲) نمایی از پروسه شارژ و دشارژ در باتری یون لیتیم	۱۳
شکل (۷-۲) نمای کلی مراحل مختلف واکنش سل - ژل	۱۶
شکل (۸-۲) نمای کلی از واکنش هیدرولیز	۱۷
شکل (۹-۲) تصویر مدل سه بعدی مربوط به واکنش تراکم	۱۸
شکل (۱۰-۲) ژل خیس، ژل خشک، آنروژل	۲۱
شکل (۱۱-۲) نمای کلی از تمامی مراحل سل - ژل	۲۱
شکل (۱۲-۲) برهمکنش پرتوی الکترونی و نمونه	۲۳
شکل (۱۳-۲) نحوه تحریک پتانسیل - زمان در ولتامتری چرخه‌ای	۲۵
شکل (۱۴-۲) نمونه‌ای از ولتاموگرام چرخه‌ای برای یک فرایند ردوکس برگشت پذیر	۲۵
شکل (۱۵-۲) منحنی کروئوپتانسیومتری	۲۶
شکل (۱۶-۲) نمودار آرگاند	۲۷
شکل (۱۷-۲) نمودار نایکوئیست	۲۸
شکل (۱۸-۲) نمودار باد	۲۸
شکل (۱۹-۲) نمودار نایکوئیست مربوط به باتری یون لیتیم	۳۰
شکل (۱-۴) تفرق اشعه ایکس از پودر نمونه $LiMn_2O_4$ سنتز شده.	۳۴
شکل (۲-۴) الگوی تفرق اشعه ایکس از ماده فعال $LiMn_2O_4$	۳۵
شکل (۳-۴) میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) از نمونه $LiMn_2O_4$ در سه درجه بزرگنمایی	۳۶
شکل (۴-۴) منحنی ولتامتری چرخه‌ای الکتروود با چسب تفلون و ماده هادی ولکان در محلول ۵ مولار نیترات لیتیم و با اتمسفر نیتروژن با سرعت روبش ۰/۵ میلی ولت بر ثانیه در دمای محیط.	۳۷
شکل (۵-۴) منحنی ولتامتری چرخه‌ای مربوط به الکتروود با چسب PVDF و ماده هادی گرافیت در محلول ۵ مولار نیترات - لیتیم و با اتمسفر نیتروژن و سرعت روبش ۰/۵ میلی ولت بر ثانیه در دمای محیط.	۳۷
شکل (۶-۴) منحنی ولتامتری چرخه‌ای مربوط به الکتروود با چسب PVDF و ماده هادی ولکان در محلول ۵ مولار نیترات - لیتیم و با اتمسفر نیتروژن سرعت روبش ۰/۵ میلی ولت بر ثانیه در دمای محیط.	۳۸

- شکل (۷-۴) منحنی ولتامتری چرخه‌ای مربوط به الکتروود با چسب PVDF و مخلوط مواد هادی گرافیت + ولکان به نسبت برابر در محلول ۵ مولار نیترات‌لیتیم با اتمسفر نیتروژن و با سرعت روبش ۰/۵ میلی ولت بر ثانیه در دمای محیط. ۳۸.....
- شکل (۸-۴) مقایسه منحنی‌های ولتامتری چرخه‌ای الکتروودهای مختلف در محلول نیترات‌لیتیم ۵ مولار با اتمسفر نیتروژن و با سرعت روبش ۰/۵ میلی ولت بر ثانیه در دمای محیط. ۳۹.....
- شکل (۹-۴) منحنی شارژ و دشارژ مربوط به الکتروود با چسب تفلون و ماده هادی ولکان در محلول نیترات‌لیتیم ۵ مولار با اتمسفر نیتروژن با شدت جریان ۰/۰۰۰۱A و در دمای محیط. ۴۰.....
- شکل (۱۰-۴) منحنی شارژ و دشارژ مربوط به الکتروود با چسب PVDF و ماده هادی گرافیت در محلول نیترات‌لیتیم ۵ مولار و با اتمسفر نیتروژن با شدت جریان ۰/۰۰۰۱A و در دمای محیط. ۴۱.....
- شکل (۱۱-۴) منحنی شارژ و دشارژ مربوط به الکتروود با چسب PVDF و ماده هادی ولکان در محلول نیترات‌لیتیم ۵ مولار و با اتمسفر نیتروژن و با شدت جریان ۰/۰۰۰۱A در دمای محیط. ۴۱.....
- شکل (۱۲-۴) منحنی شارژ و دشارژ مربوط به الکتروود با چسب PVDF و ماده هادی ولکان + گرافیت در محلول نیترات‌لیتیم ۵ مولار و با اتمسفر نیتروژن و با شدت جریان ۰/۰۰۰۱A در دمای محیط. ۴۲.....
- شکل (۱۳-۴) منحنی ناپکوئیست مربوط به الکتروود با چسب تفلون و ماده هادی ولکان در پتانسیل ۰/۰۴V- در محلول نیترات‌لیتیم ۵ مولار با اتمسفر نیتروژن. ۴۳.....
- شکل (۱۴-۴) منحنی ناپکوئیست مربوط به الکتروود با چسب PVDF و ماده هادی گرافیت در پتانسیل ۰/۰۴V- در محلول نیترات‌لیتیم ۵ مولار با اتمسفر نیتروژن. ۴۳.....
- شکل (۱۵-۴) منحنی ناپکوئیست مربوط به الکتروود با چسب PVDF و ماده هادی ولکان در پتانسیل ۰/۰۴V- در محلول نیترات‌لیتیم ۵ مولار با اتمسفر نیتروژن. ۴۴.....
- شکل (۱۶-۴) منحنی ناپکوئیست مربوط به الکتروود با چسب PVDF و ماده هادی ولکان + گرافیت در پتانسیل ۰/۰۴V- در محلول نیترات‌لیتیم ۵ مولار با اتمسفر نیتروژن. ۴۴.....
- شکل (۱۷-۴) مقایسه منحنی‌های ناپکوئیست مربوط به الکتروودهای مختلف در پتانسیل ۰/۰۴- در محلول نیترات‌لیتیم ۵ مولار با اتمسفر نیتروژن. ۴۵.....

فصل اول

مقدمه

۱-۱- مقدمه‌ای بر باتری یون لیتیم

امروزه، انرژی، محیط زیست و تکنولوژی اطلاعات که ارتباط مستقیم به توسعه تکنولوژی دارند، به مسائل محوری قرن بیست و یک تبدیل شده اند. جستجو برای کشف منابع انرژی در جهت بهبود شرایط زندگی از آغاز تمدن همواره مطرح بوده و منابع انرژی نظیر سوخت فسیلی، انرژی هسته ای و انرژی خورشیدی از نتایج آن به شمار می‌روند. با گسترش صنعت، تحقیق‌هایی در جهت دستیابی به منابع انرژی با بازدهی بالاتر، آلودگی کمتر و در عین حال ایمنی بیشتر آغاز گردید. در حال حاضر، از آنجا که موتورهای احتراق داخلی اصلی ترین مصرف کننده 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، به عنوان یک منبع جایگزین، دارای مزایای بی‌شماری است. هم اکنون باتری‌های یون لیتیم^۱، تکنولوژی پیل‌های سوختی و باتری‌های نیکل - فلز - هیبرید، به عنوان منابع جدید انرژی ارائه شده اند و به آهستگی در حال جایگزینی سیستم‌های مرسوم نظیر باتری‌های سرب - اسید و نیکل - کادمیوم می‌باشند [۱]. از میان همه سیستم‌های موجود، باتری‌های یون لیتیم (شکل ۱-۱) دارای مزیت‌هایی مانند چگالی انرژی، ولتاژ و چگالی جریان بالا، تولید آسان، کاربرد در دمای پایین و... هستند. این باتری‌ها یک منبع قدرت قابل شارژ و فشرده با سیکل پذیری بالای ۱۰۰۰ سیکل می‌باشند. در سال‌های اخیر تولید باتری‌های یون لیتیم از رشد قابل توجهی برخوردار بوده و در موارد گسترده ای از قبیل تلفن همراه، وسایل و خودروهای الکتریکی کاربردهای فراوانی یافته اند. بنابراین توسعه ی 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 [۲].

¹ Lithium-ion battery



شکل (۱-۱) باتری یون لیتیوم

تاکنون مواد مختلفی به عنوان الکترود مثبت برای باتری‌های لیتیومی قابل شارژ مورد تحقیق قرار گرفته است. ترکیب‌های ملحق‌شونده^۱ مانند اکسید فلزهای انتقالی، به خصوص LiMn_2O_4 و LiNiO_2 و LiCoO_2 به دلیل ولتاژ بالا (حدوداً ۴ V) و قابلیت خوب شارژ مجدد^۲ به طور وسیعی گسترش یافته‌اند. در حالی که LiCoO_2 ماده کاتدی معمول مورد استفاده است، بعضی از مشکل‌های این ترکیب مانند سمی بودن و قیمت بالا موجب شده است که محققان به دنبال مواد جایگزین باشند. ترکیب LiMn_2O_4 به عنوان یک جایگزین برای LiCoO_2 در نظر گرفته می‌شود[۳].

خواص الکتروشیمیایی مواد کاتدی به شدت به روش سنتز وابسته است. در حالی که تاکنون روش‌های حالت جامد به صورت گسترده ای بکار گرفته شده اند، اما مشکل‌هایی از قبیل غیر همگنی، مورفولوژی غیر یکنواخت، اندازه ذره‌های بزرگ، کنترل کم بر روی استکیومتری ترکیب و زمان طولانی کلسیناسیون موجب شده است تا محققان به دنبال روش‌های دیگر مانند سل-ژل برای سنتز باشند. این روش دارای برتری‌هایی مانند کلسیناسیون در دمای پایین، کاهش زمان تولید و احتمال بیشتر تولید ذره‌ها با اندازه زیر میکرون و اندازه ذره‌های یکنواخت نسبت به روش‌های حالت جامد است. ذره‌های نانومتری مقاومت شارژ انتقالی پایین تر و توانایی انتقال جریان بهتری نسبت به ذره‌های میکرومتری به دلیل مساحت سطح بیشتر از خود نشان می‌دهند و به این دلیل دارای توان خروجی بالاتری هستند که برای وسایل الکتریکی بزرگ ضروری است. از طرف دیگر مساحت سطحی بالاتر ذره‌های نانومتری در مقایسه با ذره‌های میکرومتری موجب افزایش پتانسیل دشارژ می‌شود[۴].

¹ Intercalation compounds

² Rechargeability

فصل دوم

مبانی نظری و پژوهش‌های پیشین

۲-۱- باتری یون لیتیم

۲-۱-۱- مقدمه

دو نوع باتری برای ذخیره انرژی الکتریکی به صورت شیمیایی وجود دارد: باتری‌های اولیه^۱ و باتری‌های ثانویه^۲ یا به عبارت دیگر، باتری‌های یکبار مصرف و باتری‌های قابل شارژ. در مورد اول انرژی شیمیایی زمانی که به انرژی الکتریکی تبدیل شد، قابل بازیابی نخواهد بود. به عبارت دیگر واکنش الکتروشیمیایی برگشت‌پذیر نیست. در حین دشارژ ترکیب‌های شیمیایی به طور دائم تغییر می‌کند و انرژی الکتریکی تا زمانی که ترکیب‌های اصلی به طور کامل تمام شوند آزاد می‌شود. در نتیجه این باتری‌ها فقط یک بار قابل استفاده هستند. در حالی که در مورد دوم پروسه ی الکتروشیمیایی بازگشت پذیر است که برای شارژ دوباره آن یک منبع انرژی الکتریکی خارجی با یک ولتاژ بالاتر از سل ثانویه مورد نیاز می‌باشد. باتری‌های قابل شارژ یون لیتیم، از زمانی که در سال ۱۹۹۰ باتری‌های یون لیتیم کمپانی سونی^۳ حالت تجاری به خود گرفته، به عنوان باتری‌های قابل شارژ در دمای اتاق، توجه زیادی را به خود جلب نموده اند [۵]. عوامل بسیاری تولید باتری‌های ثانویه لیتیم تجاری را (باتری‌های یون لیتیم) در اوایل ۱۹۹۰ تحریک کرد، نظیر اولین بحران نفت در میانه ۱۹۷۰، نیاز به منابع نیرو با انرژی بالا برای وسایل الکترونیکی سبک، محافظت محیط زیست در محدود کردن کاربرد سرب و کادمیم سمی و بهبود کاربرد منابع طبیعی. پس از اینکه مشخص شد فلز لیتیم و آلیاژهای آن می‌توانند جایگزین کربن گرافیتی گردند و در نتیجه مشکل‌های ایمنی مربوط به چرخه الکتروشیمیایی به طور کامل حل شد تولید باتری‌های یون لیتیم بسیار مورد توجه قرار گرفت. در واقع دلیل اصلی برای

¹ Primary battery

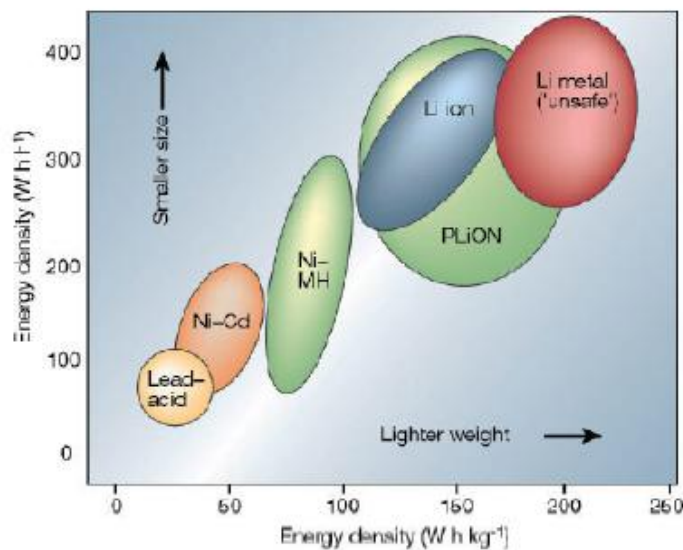
² Secondary battery

³ Sony company

علاقه مندی به این نوع باتری‌ها، توانایی حذف کاربرد فلز لیتیم به عنوان آند و معرفی مواد الکترودی است که قادرند یون‌های لیتیم را بین لایه‌ها ی یک شبکه کریستالی وارد کنند [۶]

۲-۱-۲- مقایسه با سایر باتری‌ها

شکل (۱-۲) مقایسه بین این باتری و دیگر باتری‌های قابل شارژ تجاری موجود را نشان می‌دهد. باتری‌های سرب-اسید^۱ به دلیل توان انتقال جریان بالای آن‌ها، به منظور راه اندازی موتور تقریباً در همه خودروها کاربرد یافته‌اند. اما طبیعتاً به دلیل وزن و حجم بالا، چگالی انرژی آنها نسبتاً پایین است. برای ابزارهای الکتریکی که توان کمتری نیاز دارند، اثبات شده است که باتری‌های نیکل-کادمیم مناسب‌ترند. اما آنها نیز اکثراً توسط باتری‌های دوستدار محیط زیست نیکل-متال-هیبرید^۲ جایگزین شده‌اند. هر دو نوع این باتری‌ها ولتاژ ۱/۲ ولت را در برابر باتری‌های لیتیومی با ولتاژ ۳/۵ تا ۴ ولت نشان می‌دهند. این بدین معنی است که ولتاژ خروجی یک باتری لیتیومی برای جایگزینی سه باتری از نوع نیکل-کادمیم و نیکل-متال-هیبرید کافی است. به دلیل ولتاژ و انرژی بالا و چگالی پایین لیتیم (0.5 g.Cm^2) مقدار انرژی که در این باتری‌ها می‌توان ذخیره کرد، در قیاس با جرم و حجم آنها از همه انواع باتری‌های قابل شارژ دیگر بالاتر است. به همین دلیل باتری‌های لیتیومی از سال ۱۹۹۶ پر فروشترین نوع باتری بوده است [۷].



شکل (۱-۲) مقایسه بین باتری یون لیتیم و دیگر باتری‌های قابل شارژ تجاری موجود [۷]

¹ Lead-acid battery

² Nickle-metal-hybrid

۲-۱-۳- مزایا و کاربردها

از جنبه‌های مختلف، این نوع باتری‌های ثانویه لیتیومی مزایای بسیاری در قیاس با سیستم‌های قابل شارژ مرسوم مانند سرب - اسید و باتری‌های پایه نیکل دارند. چگالی انرژی و توان این باتری‌ها بالاتر بوده و نیز عمر طولانی‌تری دارند. از طرفی به دلیل اینکه لیتیم سبک‌ترین فلز شناخته شده است، این باتری‌ها تا اندازه‌ای سبک هستند. باتری‌های یون لیتیم پلیمری بر خلاف باتری‌های نیکل - کادمیم که برای عمر بالاتر باید به طور کامل تخلیه و سپس شارژ شوند، هیچ‌گونه محدودیتی در شارژ و دشارژ ندارند. بنابراین ویژگی‌ها نا مطلوب حافظه داری وجود ندارد به همین دلیل قبل از تخلیه کامل می‌توان آنها را دوباره شارژ کرد. از دیگر ویژگی‌های خوب باتری‌های یون لیتیم به ولتاژ متوسط خروجی بالا (۳/۶ یا ۳/۷ ولت)، تخلیه شارژ خود به خودی پایین، رفتار سیکلی خوب، محدوده بالای دمای کار (از ۲۵ تا ۴۵ °C) و محاسبه ساده ظرفیت باقی‌مانده است. جدول (۲-۱) به طور خلاصه خصوصیت‌های انواع باتری‌های قابل شارژ را برای مقایسه بهتر آورده است [۸].

جدول (۲-۱) انواع باتری‌های قابل شارژ و ویژگی‌های مربوط به آنها [۸]

Battery system	NiCd	NiMH	Li-ion
Average operating voltage (V)	1.2	1.2	3.6
Energy density (Wh/l)	90 - 150	160 - 310	200 - 280
Specific energy (Wh/Kg)	30 - 60	50 - 90	90 - 115
Self-discharge rate (%/month) at 20°C	10 - 20	20 - 30	1 - 10
Cycle life	300 - 700	300 - 600	500 - 1000
Temperature range (°C)	-20 - 50	-20 - 50	-20 - 50

۲-۲- الحاق^۱ لیتیم

انرژی که با واکنش الحاق لیتیم در Li_2MO_2 در برابر لیتیم فلزی بدست می‌آید، سه برابر واکنش (انفجاری) بین گازهای اکسیژن و هیدروژن است، انرژی بیشتری برای ایجاد واکنش برگشت حین دوباره شارژ کردن باتری نیاز است که با کمک کشف مواد ملحق شونده این امر بدون اتلاف‌های عظیم انرژی قابل اجرا است. این میزبان‌ها به طور موقتی لیتیم را بدون متحمل شدن تغییرهای ساختاری مهم در خود جای می‌دهند، بعلاوه واژه "الحاق" در فرهنگ لغت اینگونه ترجمه شده است: "وارد کردن یا ایجاد کردن چیزی در بین اشیاء اصلی یا موجود دیگر"

به طور کلی لیتیم حین دشارژ سل اکسید می‌شود و انرژی الکتریکی آزاد شده در یک مدار خارجی مصرف می‌شود، اما اکسید لیتیم پایه^۲ ایجاد شده، نمی‌تواند بدون تخریب باتری به صورت الکتروشیمیایی باز گردد. به جای اکسید شدن مستقیم، لیتیم در میزبان ملحق شونده^۳ (اکسید فلز-های انتقالی که در مقدمه شرح داده شد، به عنوان مثال اکسید منگنز) به عنوان الکتروود مثبت، داخل می‌شود. مزیت این پروسه برگشت پذیری آن است، بدین معنی که حین شارژ سل در حالی که

¹ Intercalation

² Li_2O

³ Intercalation hosts

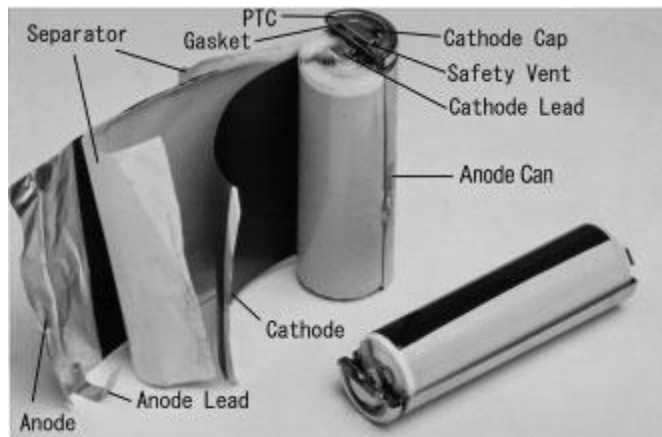
ساختار اولیه شبکه اکسید منگنز دست نخورده باقی می‌ماند، لیتیم از میزبان خارج می‌گردد و در دشارژ بعدی سل، لیتیم دوباره ملحق می‌گردد [۹].

۲-۲-۱- میزبان‌های ملحق‌شونده

این الکترودها به طور کلی دو خصوصیت کلیدی را دارا می‌باشند. اول اینکه دارای ساختمان کریستالی باز هستند، که به یون‌های لیتیم اجازه ورود و خروج می‌دهد، و دوم توانایی پذیرش الکترون‌های جبران شده به صورت همزمان است. این الکترودها میزبان‌های ملحق‌شونده نامیده می‌شوند. دستیابی به باتری‌های ثانویه لیتیومی با چگالی توان بالا، بر پایه تکنولوژی ملحق کردن، اولین بار در ۱۹۷۶ با کاتد Li_2TiS_2 صورت گرفت، لیتیم می‌تواند به صورت بازگشت پذیر، در محدوده ترکیبی $0 \leq x < 1$ در ولتاژ سل افزون بر ۲۷ در چگالی جریان‌های ۱-۱۰ mA/cm^2 ، از الکتروود مثبت TiS_2 جدا گردد. مشکل‌های حین رسوب بازگشتی در الکتروود منفی لیتیم، استفاده عملی از سل $\text{Li/Li}_2\text{TiS}_2$ را محدود نمود. در این مورد جایگزینی آند لیتیومی با یک میزبان ملحق‌شونده منجر به ایجاد پتانسیل پایین غیر مطلوبی می‌گردد. این امر موجب تحریک بیشتر برای ایجاد یک کاتد که قابلیت تولید ولتاژ سل بالاتری از Li_2TiS_2 را داشته و در عین حال رنج بیشتری از الحاق را حفظ می‌کند، گردید [۱۰].

۲-۳- اجزاء باتری لیتیومی

یک باتری یون لیتیم حداقل از سه جزء اصلی تشکیل شده است (شکل ۲-۲).



شکل (۲-۲) ساختار یک باتری یون - لیتیم استوانه‌ای [۹]

الف) الکتروولیت 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 الکترون 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 احیاء می‌شود.

۲-۳-۱- الکترولیت

نقش الکترولیت ایجاد محیطی برای انتقال بارها به شکل یون بین یک جفت الکتروود است. طبیعت هدایت الکترولیت از نوع یونی است. در یک باتری طبیعت شیمیایی الکتروودهای مثبت و منفی، میزان انرژی خروجی را تعیین می‌کند. این در حالی است که الکترولیت در اغلب مواقع با کنترل سرعت جریان مواد در باتری، میزان سرعت آزاد شدن انرژی را تعیین می‌کند. به طور مفهومی، الکترولیت نباید در طول پروسه انتقال یون‌ها دچار تغییرهای شیمیایی شود. به عبارت دیگر، الکترولیت در باتری به عنوان یک ترکیب بی اثر در باتری است که می‌تواند در مقابل سطوح آندی و کاتدی، پایداری قابل توجهی از خود نشان دهد. در واقع پایداری الکتروشیمیایی تنها یکی از شرایط مورد نیاز برای الکترولیت‌ها می‌باشد و الکترولیت مورد نیاز برای استفاده در باتری باید دارای شرایط زیر باشد:

- پایداری الکتروشیمیایی
 - یک هادی یونی و یک عایق الکترونی خوب باشد، به طوری که یون‌ها در آن به آسانی حرکت کنند و دشارژ خود به خودی به حداقل میزان ممکن برسد.
 - دامنه پتانسیل الکتروشیمیایی آن وسیع باشد، به طوری که الکترولیت در دامنه پتانسیل‌های کار آند و کاتد، دچار تخریب نشود.
 - باید نسبت به ترکیب‌های دیگر باتری از قبیل جداکننده^۱، بستر الکتروودها و بدنه مورد استفاده بی اثر باشد.
- الکترولیت از حل شدن یک حل‌شونده در یک حلال به دست می‌آید و ویژگی هرکدام از این اجزاء در خاصیت الکترولیت نهایی تأثیر مستقیم دارد. چنانچه قبلاً هم اشاره شد الکترولیت یکی از اجزاء اصلی در باتری‌ها است که نوع و خاصیت آن می‌تواند روی عملکرد باتری تأثیر بسیار مهمی داشته باشد [۱۱]. از این رو در ادامه این اجزاء را مورد بررسی قرار می‌دهیم.

۲-۳-۱-۱- حلال

باتری‌های قابل شارژ یون لیتیوم از نظر نوع الکترولیت به دو دسته باتری‌های آبی و غیر آبی تقسیم می‌شوند. باتری‌های آبی حاوی محلول‌های الکترولیتی هستند که حلال آن، آب می‌باشد. محلول الکترولیتی می‌تواند اسیدی، قلیایی و یا خنثی باشد. باتری‌ها با الکترولیت قلیایی معمول‌ترین نوع باتری آبی مورد استفاده می‌باشد. آب، ارزان قیمت بوده و حلالی عالی برای انواع مختلف یون‌های الکترولیتی است. این به دلیل هدایت یونی بالای آب است که با انتخاب درست دیگر مواد فعال و طراحی باتری، باتری قادر به تولید میزان بالایی از جریان خواهد بود. در این نوع باتری باید در انتخاب نوع مواد فعال دقت شود، چراکه بعضی مواد به دلیل دارا بودن پتانسیل الکتروشیمیایی بالا به شدت با آب واکنش داده و موجب بروز واکنش‌های ناخواسته اکسایش-کاهش می‌شوند. معادلات (۲-۱) و (۲-۲) واکنش اکسایش در کاتد و واکنش کاهش در آند را نشان می‌دهند.

