





دانشگاه تربیت مدرس
دانشکده فنی و مهندسی

پایان نامه دوره کارشناسی ارشد مهندسی نانو فناوری – نانومواد

اصلاح سطح کاتد LiMn_2O_4 باتری یون – لیتیومی با نانو پوشش LiFePO_4

نگارش:

بهزاد صادقی

استاد راهنما:

دکتر رسول صراف ماموری

استاد مشاور:

دکتر حمید رضا شاهوردی

زمستان 1390



بسمه تعالی

تاییدیه اعضای هیات داوران حاضر در جلسه دفاع از پایان نامه

آقای بهزاد صادقی پایان نامه ۶ واحدی خود را با عنوان اصلاح سطحی

کاتد LiMn_2O_4 باتری یون-لیتیمی با نانو پوشش LiFePO_4 در تاریخ

۱۳۹۰/۱۲/۱۳ ارائه کردند.

اعضای هیات داوران نسخه نهایی این پایان نامه را از نظر فرم و محتوا تایید کرده و پذیرش آنرا برای تکمیل درجه کارشناسی ارشد نانو فناوری - نانو فناوری پیشنهاد می کنند.

عضو هیات داوران	نام و نام خانوادگی	رتبه علمی	امضا
استاد راهنما	دکتر رسول صراف مأموری	دانشیار	
استاد مشاور	دکتر حمید رضا شاهرودی	دانشیار	
استاد ناظر	دکتر احسان طاهری نساج	دانشیار	
استاد ناظر	دکتر حمید رضا شاهرودی	دانشیار	
استاد ناظر	دکتر محمدرضا واعظی	دانشیار	
مدیر گروه (یا نماینده گروه تخصصی)	دکتر احسان طاهری نساج	دانشیار	

این پایان نامه را با عشق و اشنائی بی پایان به همسرم

فاطمه

مدیه می‌کنم که خود هم «آغاز»، و هم «طریق»، هم «پایان» عشق و شور

زندگی واقعی و حقیقی من می‌باشد.

تشکر و قدردانی

« آن که سپاس بندگان را به جا نیاورد، آفریدگار را سپاس گزار نبوده »

« و گویند سپاس خدای را که ما را بدین راه رهنمون شد و اگر خدا راهبر نبود، هرگز راه نمی یافتیم.»

(اعراف، 43)

خداوند مهربان را شاکرم که مرا نیرو بخشید تا نگارش پایان نامه پیش رو را به اتمام برسانم. اکنون که قریب به دو سال از پژوهشهایم در زمینه باتری در دانشگاه تربیت مدرس میگذرد، بر خود لازم میدانم کمال تقدیر و تشکر خود را نثار کسانی کنم که در این مسیر پر فراز و نشیب لحظه ای از راهنمایی، پشتیبانی و تشویق من دریغ نکردند. از استاد بردبارم، آقای دکتر رسول صراف ماموری، که تمام روزهایی که تحت نظارت ایشان مشغول به کار بودم سرشار از آموختن توأمان علم و اخلاق بود، نهایت تشکر را دارم. در پرتو روحیه پر از امید ایشان بود که تمام دلسردیها رنگ میبخت و در سایه وجود خستگی ناپذیرشان، پرسش های گاه و بی گاهم پاسخ مییافت. از آقای دکتر حمید رضا شاهرودی، استاد مشاور بزرگوام، که تداعی کننده الگویی بی نظیر از یک پژوهشگر و یک استاد فداکار در ذهن من می باشند، کمال قدردانی را دارم. آموختن نحوه انجام یک کار تحقیقاتی مؤثر در کنار لذت بردن از کار گروهی بدون شناخت این دو عزیز امکان پذیر نبود و بی شک این آموخته ها در زندگی نیز بسیار به کار خواهد آمد. از خانواده عزیزم که از کودکی، شور دانستن و لذت کشف و جستجو را در من بیدار کردند، استقامت در تلاش را به من آموختند و در تمام این سال ها با فراهم کردن آرامش فکری و آسایش روحی، بسیاری دشواریها را بر من آسان نمودند، با تمام وجود قدردانم. از دوست عزیز و ارجمندم جناب آقای مهندس نوید حسین آبادی برای پشتیبانی های علمی و معنویشان در تمامی مراحل انجام این پروژه، مخصولایاری بی دریغشان در زمینه ساخت دستگاه گلوباکس کمال تشکر و قدردانی را دارم. از تمامی افرادی که مرا در این تحقیق یاری نمودند سپاسگزار می کنم. از دوستانم بسیار خوب خود در آزمایشگاه متالورژی پودر گروه نانو مواد دانشکده فنی و مهندسی دانشگاه تربیت مدرس، جناب مهندس بهزاد کوزه گر کالچی، خانم مهندس هاجر قنبری همچنین مسئولین آزمایشگاه های عمومی مواد، میکروسکوپ الکترونی و آنالیز حرارتی دانشگاه تربیت مدرس، و مسئول آزمایشگاه پراش اشعه ایکس در دانشکده معدن دانشگاه تهران و مسئول SEM دانشکده برق دانشگاه تهران به دل ای همکاری ز طبع ایشان بس

بی شک بدون تلاش این عزیزان انجام این پروژه تحقیقاتی ممکن نبود.

چکیده

در این پژوهش، اصلاح سطح ماده‌ی کاتدی LiMn_2O_4 با نانو ساختار LiFePO_4 مطالعه شده است. ابتدا مواد کاتدی LiMn_2O_4 ابتدا به روش حالت جامد سنتز شد. برای سنتز دی اکسید منگنز (MnO_2) و هیدروکسید لیتیم (LiOH) به عنوان مواد اولیه استفاده گردید. جهت تهیه سل LiFePO_4 از سیترات آهن، اسید فسفریک و فسفات لیتیم به عنوان مواد اولیه به کار گرفته شد. روش پوششدهی غوطه وری سل ژل میباشد. بعد از لایه نشانی مطالعات آنالیز حرارتی و وزن سنجی، ساختاری، فازی و ریخت شناسی محصولات سنتز شده با استفاده از DTA/TG، پراش اشعه ایکس (XRD) و میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) انجام شد. عملکرد الکتروشیمیایی ماده‌ی کاتدی LiMn_2O_4 پوشش داده شده با نانو ساختار LiFePO_4 در قالب یک باتری یون- لیتیوم مورد بررسی قرار گرفت. از LiClO_4 در اتیلن کربنات/دی متیل کربنات و گرافیت به ترتیب به عنوان الکترولیت و ماده آندی استفاده شد. نمودار شارژ و دشارژ نمونه پوشش داده شده با نانو ساختار فسفاتی، افزایش مشخصی چه در میزان ظرفیت اولیه ماده‌ی کاتدی LiMn_2O_4 و چه در نرخهای بالاتر دشارژ از خود نشان میدهد. عملکرد سیکلی این ماده‌ی کاتدی به همراه پوشش فسفاتی مورد بررسی نیز قرار گرفت. نتایج حاکی از افزایش 38 درصدی میزان نگهداری ظرفیت باتری نسبت به نمونه‌ی بدون پوشش در نرخ دشارژ 0/5C را می باشد. تحلیل نتایج به دست آمده تایید میکند که وجود نانو ساختار فسفاتی LiFePO_4 میتواند به عنوان یک پوشش مانع از تماس مستقیم سطح مواد کاتدی LiMn_2O_4 با الکترولیت شده و از انجام واکنش تسهیم نامتناسب منگنز جلوگیری کند. علاوه بر آن چنین پوششی میتواند به دلیل ویژگیهای ساختاری که دارد محل مناسبی برای ورود و خروج یونهای لیتیم باشد و با پایداری ساختاری خود، مانع از ایجاد اعواج یوهان-تیلر شود.

کلید واژه: اصلاح سطح، نانو ساختار، غوطه وری سل زل، باتری یون- لیتیم.

فهرست مطالب

عنوان صفحه

د.....	فهرست شکلها
و.....	فهرست جدولها
1.....	فصل 1- مقدمه
8.....	فصل 2- مروری منابع تحقیق
8	1-2-1 تجهیزات مرتبط با انرژی و باتری ها
11	1-2-1-1 باتری های غیر قابل شارژ (اولیه، نوع اول):
11	1-2-1-2 باتری های قابل شارژ (ثانویه، نوع دوم):
12	1-2-1-3 شارژ و دشارژ باتری:
14	1-2-1-4 انرژی آزاد:
15	1-2-1-5 ولتاژ تئوری (پتانسیل استاندارد دپلی):
15	1-2-1-6 انرژی مخصوص و دانسیته (چگالی) انرژی:
17	1-2-1-7 ولتاژ مدار باز (OCP):
	1-2-1-8 ولتاژ مدار بسته: 17
17	1-2-1-9 ولتاژ اسمی:
	1-2-1-10 ولتاژ دشارژ باتری: 18
18	1-2-1-11 ولتاژ قطع:
18	1-2-1-12 ولتاژ کاری (مجاز):
18	1-2-1-13 ولتاژ نقطه هم‌گرایی (MPV):
	1-2-1-14 جریان اتصال کوتاه: 19
	1-2-1-15 ظرفیت باتری: 19
	1-2-1-16 سری کلیپ‌دی: 20
20	1-2-1-17 چرخه طول عمر:
21	1-2-1-18 نرخ دشارژ/ شارژ:
21	1-2-1-19 طول عمر یک باتری:
21	1-2-1-20 انواع منحنی های شارژ:
22	1-2-1-21 افت ولتاژ در طول فرایند شارژ:
23	1-2-2 باتری های یون-لیتمی:
25	1-2-2-1 اجزای الکتروشیمیایی باتری های یون-لیتمی:
25	1-2-2-2 آندها و مواد استفاده در باتری های یون-لیتمی:
29	1-2-2-3 الکتروالیتها و مواد استفاده در باتری های یون-لیتمی:
31	1-2-2-4 کاتدها و مواد استفاده در باتری های یون-لیتمی:
39	1-2-2-5 طبقه بندی و ساختارها:

۴۱ جمع‌بندی : ۶-۲-۲

فصل ۳- فعالیت های آزمایشگاهی: ۴۵

- ۴۵-۱-۳ مواد مورد مصرف ۴۵
- ۴۵-۲-۳ توجه‌ناتفرآئید یا آنالیزی ۴۵
- ۴۹-۱-۲-۳ محفظه‌طراحی‌شده جهت انجام آزمایش‌های الکتروشیمیایی (Glove-box) ۴۹
- ۵۰-۲-۲-۳ پراش‌شعاع‌های‌کس (XRD) ۵۰
- ۵۲-۳-۲-۳ میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) ۵۲
- ۵۲-۴-۲-۳ آنالیز حرارتی (DTA) : ۵۲
- ۵۲-۵-۲-۳ آنالیز پراکندگی دینامیکی نور (DLS) : ۵۲
- ۵۲-۳-۳ روش‌کار روش‌کار ۵۲
- ۵۳-۱-۳-۳ سنتز دلی‌کسید لیتیوم منگنز ۵۳
- ۵۴-۲-۳-۳ تهیه سلپایتر LiFePO_4 ۵۴
- ۵۶-۴-۳ ساختباتری : ۵۶
- ۵۶-۱-۴-۳ آماده‌سازی پیکرکیاتکاتدی ۵۶
- ۵۷-۲-۴-۳ روش‌پوشش‌دهی پیکرکاتد را فته‌درا پیروژه : ۵۷
- ۶۰-۳-۴-۳ پوشش‌دهی سطح کاتد LiMn_2O_4 با سل LiFePO_4 به روش غوطه‌وری سل ژل : ۶۰
- ۶۱-۴-۴-۳ غشاء جداکننده کاتد و آنود : ۶۱
- ۶۱-۵-۴-۳ تهیه الکترولیت : ۶۱
- ۶۱-۶-۴-۳ آماده‌سازی پیل باتری : ۶۱
- ۶۱-۵-۳ بررسی شارژ و دشارژ باتری ۶۱

فصل ۴- یافته‌ها و سگالش ۶۵

- ۶۵-۱-۴ تاشی آسری‌جهاوارها می‌مدتسنتز LiMn_2O_4 ۶۵
- ۶۶-۲-۴ مطالعات XRD ۶۶
- ۶۸-۳-۴ مطالعات SEM ۶۸
- ۷۰-۴-۴ نتایج آنالیز حرارتی DTA - TG حاصل از ژل LiFePO_4 ۷۰
- ۷۳-۵-۴ مطالعات XRD ۷۳
- ۷۵-۶-۴ مطالعات SEM ۷۵
- ۷۷-۷-۴ مطالعات الکتروشیمیایی پیل‌کاتدی LiMn_2O_4 پوشش‌دهی‌شده با نانو ساختار LiFePO_4 بر اساس کارکرد باتری ۷۷
- ۷۷-۱-۷-۴ مطالعات شارژ و دشارژ ۷۷
- ۸۰-۲-۷-۴ مطالعات عمر چرخه‌های ۸۰

فصل ۵- نتیجه‌گیری نهایی ۸۴

- ۸۲-۱-۵ نتیجه‌گیری نهایی ۸۲
- ۸۳-۲-۵ پیشنهادها : ۸۳
- ۸۴ فهرست‌مراجع ۸۴

فهرست شکلها

عنوان صفحه

- شکل 2-1: طبقه بندی تجهیزات مرتبط با انرژی..... 9
- شکل 2-2: مقایسه دانسیته انرژی جرمی و حجمی باتری های قابل شارژ..... 10
- شکل 2-3: طرح شماتیک شارژ و دشارژ باتری یون - لیتیومی با کاتد A_zB_y 12
- شکل 2-4: طرح شماتیک طرح شماتیک شارژ و دشارژ سلول $A_zB_y - Li_xC_nD_m$ که هر دو الکتروود آند و کاتد آن میزبان ورود و خروج لیتیم می باشند..... 13
- شکل 2-5: مقایسه قابلیت ذخیره انرژی در سیستم های مختلف باتری (a) باتری اولیه (b) باتری ثانویه..... 15
- شکل 2-6: عوامل گوناگون محدود کننده ولتاژ تئورتیکی..... 16
- شکل 2-7: منحنی دشارژ یک باتری فرضی و نمایش ولتاژهای مختلف..... 19
- شکل 2-8: تاثیر دشارژ غیر پیوسته بر ظرفیت باتری..... 22
- شکل 2-9: منحنی های دشارژ مشخصه..... 23
- شکل 2-11: نمایش شماتیکی از یک باتری یون - لیتیوم. مواد مختلف یا ساختار های مختلف می توانند به عنوان آند و کاتد این باتری ها مورد استفاده قرار بگیرند..... 25
- شکل 2-12: ساختار گرافیت..... 27
- شکل 2-13: ساختار ترکیب اینتر کالیشنی گرافیت (a) شماتیک انباشت لایه گرافیت (b) توزیع صفحه ای لیتیم در LiC_6 27
- شکل 2-14: ساختار لایه ای اکسید $LiMO_2 (M=Ni, Co)$ 34
- شکل 2-15: ساختار کریستالی اسپینل $LiMn_2O_4$ 34
- شکل 2-16: (A) نمایش چند وجهی ساختار $LiFePO_4$ (B) مسیر حرکت یونهای لیتیم که در طول محور b حرکت می کنند..... 35
- شکل 2-17: انرژی خروجی نسبت به هزینه ساخت در باتری های یون - لیتیومی..... 38
- شکل (3-1): تصوی آسپری ماهواره ای با حداکثر سرعت چرخشی 600 دور بر دقیقه و کوره بظوبی..... 47
- شکل (3-2): نمایی از دستگاه تصفیع گاز..... 48
- شکل (3-3): نمایی از دستگاه اولتراسونیک..... 47
- شکل (3-4): دستگاه اندازه گیری توزیع اندازه ذرات لظوری (LPSA)..... 49
- شکل 3-5: تصوی محافظه طراحی شده جهت انجام آزمایشات الکتروشیمیایی (Glove-box)..... 50
- شکل 3-6: سل پایدار $LiFePO_4$ 55
- شکل 3-7: شماتیک زی لای و پوشش کاتد..... 56
- شکل 3-8: دستگاه غوطه وری..... 59
- شکل 3-9: پوشش دهی چرخشی..... 60
- شکل 3-10: سل تهیه شده جهت تست های الکتروشیمیایی..... 62
- شکل 3-11: شماتیکی از مراحل انجام آزمایش ها..... 63
- شکل 4-1: نمودار توزیع اندازه ذرات برای مخلوط پودر MnO_2 و $LiOH$ (A) قبل (B) بعد از آس پی ماهواره ای..... 66
- شکل 4-2: الگوی XRD نمونه های F1-F4..... 67

- شکل 4-3: الگوی پراش اشعه ایکس ترکیب LiMn_2O_4 68
- شکل 4-4: تصاویر میکروسکپ الکترونی روبشی LiMn_2O_4 سنتز شده 70
- شکل 4-5: آنالیز EDX نمونه LiMn_2O_4 سنتز شده 71
- شکل 4-6: منحنی TG -DTA ژل LiFePO_4 تواید شده 72
- شکل 4-7: نتیجه DLS سل LiFePO_4 73
- شکل 4-8: الگوی پراش ترکیب LiFePO_4 سنتز شده 74
- شکل 4-9: الگوی پراش اشعه ایکس کاتد LiMn_2O_4 پوشش داده شده و بدون پوشش 75
- شکل 4-10: شدت پیک های LiMn_2O_4 در 2θ های کسان 75
- شکل 4-11: تصویر FE-SEM نمونه LiFePO_4 سنتز شده الف و ب : نمای بالا ج: سطح مقطع 77
- شکل 4-12: آنالیز EDX مواد کاتدی LiMn_2O_4 پوشش داده شده با فیلم LiFePO_4 78
- شکل 4-13: منحنی دشارژ نمونه LiMn_2O_4 79
- شکل 4-14: منحنی دشارژ الف: نمونه کاتد LiMn_2O_4 بدون پوشش ب: نمونه LiMn_2O_4 کاتدی LiMn_2O_4 پوشش داده شده با نانو ساختار LiFePO_4 در سرعت های مختلف دشارژ 80
- شکل 4-15: عمر چرخه ای کاتد LiMn_2O_4 سنتز شده با سرعت شارژ و دشارژ 0/5C 81
- شکل 4-16: نمودار دشارژ کاتد LiMn_2O_4 با پوشش نانو ساختار LiFePO_4 در سرعت ها ی مختلف دشارژ 83

فهرست جدولها

عنوان صفحه

جدول 1-2: خواص فیزیکی لیتیم.....	24
جدول 2-2: ویژه گیهای الکترولیت‌های مورد استفاده در باتریهای یون- لیتیمی.....	30
جدول 3-2: فاکتورهای انتخاب مواد کاتدی باتریهای یون- لیتیم.....	33
جدول 4-2: برخی از مواد کاتدی مهم و خواص آنها.....	37
جدول 5-2: هزینه مورد استفاده در ساخت باتری های یون- لیتیمی.....	38
جدول 6-2: هزینه مواد اصلی مورد استفاده نسبت به هزینه کل ساخت باتری برای کاتدهای مختلف.....	39
جدول 7-2: طبقه بندی مواد نانو ساختار از نظر ابعاد کاهش یافته.....	40
جدول 8-2: روش‌های سنتز نانو مواد.....	41
جدول 1-3: مواد اولیه مورد استفاده.....	45
جدول 2-3: شرایط تجربی برای سنتز دی اکسید آهن منگنز.....	55
جدول 3-3: مواد اولیه مصرفی در تهیه LiFePO_4 به روش سل-ژل.....	55
جدول 4-3: ترکیب درصد مواد به کار رفته در ترکیب مواد کاتدی و آندی.....	58
جدول 1-4: ظرفیت الکتروشیمیایی و درصد نگهداری ظرفیت برای کاتد LiMn_2O_4 بدون پوشش و پوشش داده شده با نانو ساختار LiFePO_4	82
جدول 2-4: عملکرد الکتروشیمیایی LiMn_2O_4 پوشش داده شده با نانو ساختار LiFePO_4	82

فصل اول:

مقدمه

فصل 1 - مقدمه

انرژی یکی از مهمترین مقوله‌های زندگی بشری در روی کره زمین می‌باشد. نیاز به انرژی برای تمامی موجودات زنده منجر به تولید و مصرف مواد غذایی شده است. این تولید انرژی گاه به شکل انرژی شیمیایی توسط خود طبیعت و گاه به صورت مصنوعی توسط بشر صورت گرفته است. در گذشته‌های بسیار دور، انسان مانند حیوانات از انرژیهای طبیعی برای رفع نیازهای خود استفاده میکرد. خورشید، چوب، روغن حیوانات و انرژی جنبشی رودخانهها و حتی انرژی جنبشی باد، از منابع اصلی تأمین انرژی انسان در زمانهای قدیم و تاکنون بوده است. با اکتشاف و استخراج نفت خام، توجه کمتری به منابع قبلی معطوف گردید به طوریکه انقلاب صنعتی در فرانسه، استفاده‌ی بیش از پیش نفت خام را منجر شد. اما این توسعه صنعتی با مشکلات متعددی همراه بود. کمبود منابع فسیلی، افزایش قیمت جهانی این منابع و عدم زیست سازگاری این منابع، منجر به رویکرد جدید، در جهت تولید انرژی از منابع تجدید شونده گردید. اما در اینجا یک سوال مهم مطرح است، که آیا میتوان از این منابع در همه جا استفاده کرد؟ جواب این سؤال نیاز به وسایل ذخیره انرژی را بیش از پیش مطرح میکند. منابع تجدید شونده مثل انرژی خورشیدی، انرژی آبی، انرژی جذر و مد، انرژی آب و اتمی همه جا در دسترس نمیباشند و نمیتوان اتومبیلی ساخت که از این انرژیها استفاده کند. حتی تلاش برای ساخت اتومبیلهای خورشیدی با استفاده از باتریهای خورشیدی نیز پیشرفت چندانی نداشته و فعلاً از لحاظ تجاری و بازده قابل صرفه اقتصادی نمیباشد. پس نیاز است تا با تولید انرژی در سایتهای مشخصی، این انرژی را ذخیره کرده و بصورت بسته بندی توزیع کرد. دو دسته از تجهیزات دارای چنین خصوصیتی میباشند: باتریها و پیلهای سوختی.

- در مورد باتریها میتوان اینگونه بیان کرد که انرژی الکتریکی بصورت انرژی شیمیایی در باتری ذخیره شود. این باتری میتواند مجدداً بکار رود یا بعد از یک بار مصرف از چرخه کاری خارج شود. پیل - های سوختی در واقع ذخیره کننده انرژی نمیباشند و نوعی مولد انرژی در ابعاد بسیار کوچکتر میباشند.

باتریها تنها وسایل ذخیره انرژی بصورت صنعتی میباشند. میتوان حجم قابل توجهی از انرژی را در یک باتری جمع کرد و به هر نحوی مورد استفاده قرار دهیم. همچنین هزینه ساخت پایین و سهولت استفاده از آنها در هر مکانی، از جمله مزایای این وسایل میباشد.

امروزه رشد سریع پیشرفتهای چشمگیر بازار الکترونیک بی سیم کاملاً قابل مشهود است. سیستم - هایی که تنها منبع مولد انرژی آنها همین باتریها میباشند. به طور کلی نه تنها جهان رفته به رفته وابسته تر به نیرویهای تجدید پذیر میشود، بلکه به سوی استفاده از باتریهایی که توجیه اقتصادی دارند، در حال پیشرفت است. در صنایع الکترونیکی امروزی، باتری های یون - لیتیومی قابل شارژ نقش بسزایی در گسترش تجهیزات الکترونیکی قابل حمل ایفا میکنند، بطوریکه با استفاده از این باتریها، مسافران میتوانند همزمان با مسافرت های قاره پیمای خود، با کامپیوترهای لپ تاب خود کار کنند و سپس باتری آنها را در مدت چند ساعت و با صرف هزینه اندکی دوباره شارژ کنند [1].

از لحاظ تاریخی، اولین باتریها بر مبنای کار الساندر ولتا¹ [2] و لوئیجی گالوانی² [2] ساخته شد. آنها متشکل از دو الکتروود روی و مس در محلول سولفات مس و سولفات روی بودند. در ادامه اینکار، توسعه باتریهای غیرقابل شارژ سرعت بیشتری گرفت و اکنون بیشترین فروش باتریهای غیر قابل شارژ مربوط به سلولهای آلکلین است. آند و کاتد در این باتریها به ترتیب روی و MnO_2 میباشند. ولتاژ این باتریها در حدود $1/5$ ولت میباشد. باتری های سرب - اسیدی در ادامه با ولتاژی در حدود 2 ولت تولید شدند. آند و کاتد این باتریها به ترتیب سرب و اکسید سرب میباشد. اما آخرین باتری قابل شارژ بر مبنای الکتروولیت آبی، باتری های نیکل - کادمیم است که ولتاژی در حدود $1/4$ ولت دارند.

طی یک پروژه کارشناسی در سال 1950 در دانشگاه MIT برای اولین بار رسوب الکتروشیمیایی لیتیم و استخراج آن با استفاده از محلولهای آلی صورت گرفت. و این سرآغاز یک انفلاب بی سیم در دهه آخر هزاره دوم میلادی در دنیا شد. محققان شیمیچالت جامد به این فکر افتادند تا از یون لیتیم به عنوان یک یون کاری استفاده کنند. لیتیمبا دارا بودن بالاترین پتانسیل در جدول احیا و یکی از سبک

¹-Alessandro Volta

²- Luigi Galvani

وزن ترین فلزات به عنوان یکی از بهترین کشفیات بشر در زمینه باتریها بود. در سال 1976 ویتینگهام¹، برای اولین بار از تیتانیوم دی سولفید TiS_2 به عنوان کاتد و از لیتیم به عنوان آند استفاده کرد و به پتانسیل 2/2 ولت رسید. از زمان کشف تیتانیوم دی سولفید (TiS_2)، مطالعات زیادی بر روی ترکیبات اینتر کالیشن² یون لیتیمو کاربرد آنها در باتریهای قابل شارژ لیتیم صورت گرفته است. نخستین باتری تجاری لیتیم قابل شارژ در اواخر دهه 1980 میلادی توسط شرکت Moil Energy در کانادا عرضه شد. این باتری از فویل مارپیچی لیتیم به عنوان آند، یک جداکننده³ و مولیبدن دی سولفید MoS_2 به عنوان کاتد تشکیل شده بود [4]. این باتری ولتاژ اسمی 1/8 ولت و انرژی ویژه مناسب به اندازه 2 تا 3 برابر بیشتر از باتریهای سرب-اسید یا نیکل - کادمیم داشت. اما به علت مسائل ایمنی تولید این نوع باتری ادامه پیدا نکرد. تحقیقات بیشتر بر روی ترکیبات اینتر کالیشن بر پایه فلزات واسطه منجر به ساخت کاندیهایی چون $LiCoO_2$ و $LiNiO_2$ شد [5,6]. در سال 1980، گودنوف⁴ [4]، با استفاده از به کار گیری کاتد $LiNiO_2$ به پتانسیل 4 ولت رسید و تنها شرکت پذیرنده این تکنولوژی شونی ژاپن بود. این کشف منجر به فناوری جدیدی در عرصه باتریها شد. به طوریکه در کوتاهترین ممکن دیگر شرکتهای ژاپنی و به دنبال آنها شرکتهای آمریکایی و ارو پایی، بلافاصله وارد بازار شدند.

امروزه تکنولوژی باتریها به شکلهای مختلفی برای وسایل نقلیه الکتریکی هیبریدی و الکتریکی مورد استفاده تجاری قرار گرفته است. با بهبود در تکنولوژی باتریها، امروزه استفادههای مهم و جدیدتری برای این ابزار به وجود آمده و منجر به پیشرفت بسیار سریع بازارو کاربرد الکترونیک بی سیم و قابل حمل شده است. امروزه باتریهای مدرنی چون باتریهای یون - لیتیمی، باتری های پلیمر - لیتیم و... نقش کلیدی به عنوان منابع نیرو دارند [5]. از بدو تولد باتریهای یون - لیتیمیدر اوایل سال 1990میلادی، تحقیقات بسیار سریع و گسترده ای بر روی این نوع باتریها، به عنوان منابع نیرو برای بسیاری از ابزارهای سبک و سنگین، کوچک و بزرگ الکترونیکی انجام شده است [7]. در باتریهای یون -

¹-Wittingham

²- Intercalation

³-Separator

⁴-Goodenough

لیتیومی، هم آند و هم کاتد از مواد اینتر کالیشنی تشکیل شده اند که ساختار لایه‌های دارند که گونه‌های میهمان بدون اینکه تغییری در ساختار میزبان بوجود آورند، وارد و خارج میشوند. آند از یک صفحه منفی کاملاً شارژ، از کربن لیتیم دار (که 15 درصد وزنی لیتیم دارد) و پتانسیل الکتروشیمیایی نزدیک به فلز لیتیم دارد، تشکیل شده است و کاتد از یک صفحه مثبت دشارژ شده از ترکیبات اینتر کالیشنی همانند LiCoO_2 تشکیل شده است. به هر حال در دهه‌های اخیر اکسیدهای منگنز لیتیم (LiM_2O_4)، بعلاوه قیمت کمترشان نسبت به اکسیدهای لایه ای نیکل لیتیم و کبالت لیتیم شدیداً در باتریهای یون لیتیمیبه عنوان ماده فعال کاتدی به کار گرفته شده اند. در مقایسه با دو اکسید لایه ای دیگر، اسپینل LiMn_2O_4 به علت ساختار سه بعدی اجازه ورود و خروج الکتروشیمیایی یونهای لیتیم را در ولتاژ حدود 4 ولت نسبت به Li^+/Li میدهد [8]. علاوه بر ساختار سه بعدی، ظرفیت تئوری بالا (148mAh/g)، قیمت کمتر، پایداری بهتر و سمیت کمتر که یکی از عوامل مهم در محیط زیست میباشد و همچنین تهیه آسان آن‌ها از مزایای دیگر LiM_2O_4 میباشد [9]. اگرچه که، عملکرد سیکلی ضعیف این نوع کاتد مخصوصاً در دماهای بالا، به عنوان مهمترین چالش در روند تجاری شدن این نوع کاتد تاثیر گذار بود. از طرف دیگر، با توجه به افزایش مطالبات جهانی برای استفاده از چنین باتریهایی، باعث شد تا تحقیقات بسیار وسیعی در جهت شناخت و رفع این محدودیت انجام شد. که بنابر مطالعات انجام شده، عواملی چون انحلال منگنز، اعوجاج یوهان-تیلر¹ و تغییرات کریستالی از جمله مهمترین این عوامل ذکر شد [8]. در گذشته نه چندان دور، مطالعات گسترده ای بر روی اجزای تشکیل دهنده باتریهای یون لیتیمیو اخیراً بر روی اصلاح سطح مواد الکترودی آنها نیز انجام شده است [8]. اصلاح سطحی میتواند با جلوگیری از تماس مستقیم مواد الکترودی با الکترولیت، مانع از انتقالات فازی، بهبود پایداری ساختاری و کاهش بی نظمی کاتیونها را در سایتهای کریستال شده و در ادامه باعث بهبود اساسی در عملکرد الکتروشیمیایی مواد کاتدی میشود. گزارشات فراوانی در سالهای اخیر در مورد اصلاح سطح مواد کاتدی LiM_2O_4 با اکسیدها (ZnO [10]، CeO_2 [11]، ...)، هیدروکسیدها (Al(OH)_3 [12] و ...)، نمک‌ها (AlPO_4 [13] و ...) دیگر ترکیبات گزارش شده است [14]. ترکیب اولیونی LiMPO_4

¹-Jahn Teller

(M=Mn,Ni,Co,Fe) ممکن است بتواند به عنوان پوششبر روی کاتد LiMn_2O_4 باعث بهبود عملکرد الکتروشیمیایی آن شود. اما تا به حال، تحقیقات بسیار کمیبر روی اصلاح سطح کاتد LiMn_2O_4 با این نوع فسفاتها گزارش شده است [15]. در حقیقت این تحقیق، یکی از جدیدترین تحقیقات در زمینه اصلاح سطح کاتد LiMn_2O_4 با ترکیبات فسفاتی نانو ساختار میباشد.

این تحقیق با ایجاد نانو ساختار LiFePO_4 بر روی سطح مواد کاتدی LiMn_2O_4 سعی دارد راهکارهای جدیدی علاوه بر بهبود عملکرد الکتروشیمیایی، در زمینه توسعه و تولید صنعتی آنها ارائه دهد. از طرفی نانو تکنولوژی انقلابی بزرگ در علوم مختلف پدید آورده است و استفاده از آن در زمینه باتریها میتواند همراه با بهبود خواص باتریها و نیل به نیاز بازار برای تولید باتریهای با انرژی بالاتر باشند. استفاده از نانو ذرات همراه با افزایش سطح در دسترس و کاهش اندازه ذرات میباشد. در مورد ذرات کاتدهای مورد استفاده در باتریها، با کاهش اندازه ذرات، قابلیت نفوذ یون لیتیم در ذرات بیشتر شده و در واقع حجم ماده بیشتری از مواد کاتدی مورد استفاده قرار میگیرد. افزایش سطح تماس نیز با افزایش تماس بین ذرات و جمع کننده جریان همراه است و بنابراین میتوان جریان بیشتری را از کل ذرات استخراج کرد. در فصل دوم علاوه بر بررسی کارهای قبلی محققین به بررسی معایب و مزایا، کاربردها پرداخته شده است تا جهتگیریهای لازم برای قسمتهای بعدی کار مشخص شود. در فصل سوم روش انجام آزمایشات انجام شده نیز ارائه میشود. در فصل چهارم به بررسی نتایج به دست آمده از تست های مختلف در این پروژه پرداخته خواهد شد. در نهایت در فصل پنجم در یک جمع بندی کلی و یکسری از پیشنهادات برای بررسی های بیشتر و انجام تحقیقات آتی ذکر شده است.

فصل دوم:

مروری بر منابع تحقیق

فصل 2 - مروری بر منابع تحقیق

مروری بر منابع تحقیق به چهار بخش تقسیم شده است. بخش اول، به بررسی کلی باتری یون-لیتیومی همراه با ویژه گیهایش می پردازد. در بخش دوم به اجزای اساسی، مزایا و معایب باتریهای یون-لیتیوم پرداخته شده است. به طور خیلی مختصر به نانوساختارها و روش های کلی سنتز آنها در بخش انتهایی اشاره شده است.

2 1 - تجهیزات مرتبط با انرژی و باتریها

به طور کلی تجهیزات مرتبط با انرژی به دو دسته کلی تقسیم می شوند؛ تولید کننده های انرژی، ذخیره کننده های انرژی که در شکل 1-2 نشان داده شده است [6]. دسته اول، عموماً عمر بالایی دارند و غالباً برای سال های متمادی می توان از آنها استفاده کرد [6]. اما دسته دوم از این تجهیزات، وسایل و ادوات ذخیره کننده ی انرژی می باشند که خود به دو دسته ی، اولیه (غیر قابل شارژ) و ثانویه (قابل شارژ) تقسیم بندی می شوند. امروزه به دلیل مسائل اقتصادی، توجه بسیار زیادی به نوع قابل شارژ باتریها شده است به طوری که سه نوع پر کاربرد آنها یعنی باتری های سرب-اسیدی، باتریها نیکل-کادمیوم و باتریهای لیتیومی در صنعت الکترونیک بسیار مورد توجه میباشند [6]. عواملی چون محدود بودن دانسیته انرژی اجزاء فعال الکتروود در سلولهای آبی سرب اسیدی و حتی نیکل کادمیوم، باعث شده است که با پیشرفت صنعت الکترونیک، رفته رفته مصارف این نوع باتریها رو به کاهش باشد اگرچه که پیشرفتهای اخیر، مانند توسعه سیستم های نیکل-هیبریدی فلزی منجر به افزایش عملکرد این نوع باتریها شده است، اما دانشمندان و محققان این حوزه با تکیه بر فناوریهای نوین، به فکر استفاده از باتریهایی جدید بر پایه آند های فلزات قلیایی افتادند [5]. عواملی چون ذخیره انرژی و عمر چرخهای بیشتر، استفاده از مواد با سمیت و وزن کمتر باعث شده است که روند استفاده از باتریهای لیتیومی رو به افزایش باشد.