

اللهم صلِّ على محمد

تمام حقوق مادی مترتب بر نتایج مطالعات،
ابتکارات و نوآوری‌های ناشی از تحقیق موضوع
این پایان‌نامه (رساله) متعلق به دانشگاه صنعتی
اصفهان است.



دانشگاه صنعتی اصفهان
دانشکده مواد

**بررسی رفتار الکتروشیمیایی کامپوزیت نانوالیاف کربن / اکسید منگنز به
عنوان یک ماده ذخیره کننده انرژی**

پایان نامه کارشناسی ارشد خوردگی و حفاظت از مواد

جعفر موذنی

اساتید راهنما
دکتر احمد ساعتچی
دکتر کیوان رئیسی

تقدیر به تمام دانشمندان

گمنام اسلام و ایران

مشکر و قدردانی

فرصت متعنی است تا مراتب سپاسگزاری قلبی ام را از همه کسانی که تاکنون یاری خویش را از من دریغ ننموده و مرام من لطف خود قرار داده اند، ابراز نمایم. بدون شک اولین کسانی که شایسته بی‌کرانه‌ترین تقدیر یابند پدر و مادرم، این دو اسطوره صبر و استقامت، هستند که وجودشان، همواره تجلی‌گر عشق و وزیدن بوده و خواهد بود. صمیمانه‌ترین سپاس‌ها را تقدیم می‌کنم به:

جناب آقای دکتر ساعچی که در طول دوران کارشناسی و کارشناسی ارشد، از محضرشان استفاده نموده‌ام و در تمام مراحل انجام پایان‌نامه، بازحالت بی‌دریغ، تلاش-های بی‌وقفه و راهنمایی‌های ارزنده‌شان را هکشتای من بوده‌اند.

جناب آقای دکتر رئیس، که بازحالت بی‌دریغشان مراد انجام این تحقیق یاری نمودند.

جناب آقای دکتر توانایی که در نهایت شکلیابی و صمیمیت مشاوره این پایان‌نامه را بر عهده داشتند. بی‌شک انجام این پایان‌نامه بدون حمایت و مشاوره ایشان میسر نمی‌بود.

جناب دکتر نیر و افضی که همواره مشمول محبت پدرانه ایشان بوده‌ام.

جناب آقای دکتر عنایتی و دکتر ثیابی که در نهایت بزرگواری و دقت، زحمت بازخوانی و داوری این پایان‌نامه را پذیرفتند.

از جناب مهندس میرزاخانلویی که بازحالت بی‌دریغ خود، نمونه‌های اولیه بنده را تهیه نموده‌اند.

در پایان از سایر دوستان و عزیزانی که به فراخور حال، در کلیه مراحل انجام این پایان‌نامه مرا یاری کرده‌اند، مشکر و قدردانی می‌کنم.

چکیده

باتری‌های یون لیتیم یکی از منابع مناسب تامین انرژی برای وسایل الکترونیکی قابل حمل و خودروهای الکتریکی هستند. در حال حاضر باتری‌های یون لیتیم تجاری از کربن به عنوان ماده آند استفاده می‌کنند که ظرفیت پایینی دارد و نیاز است که ظرفیت ماده آند به مرز 1000 mAh/g نزدیک شود. از طرف دیگر لازم است که استفاده از ماده مزبور از نظر اقتصادی نیز مقرون به صرفه باشد. اکسیدهای منگنز یکی از گزینه‌های مناسب هستند که هم به عنوان کاتد و هم به عنوان آند در باتری‌های یون لیتیم استفاده شده‌اند. اکسیدهای منگنز هم رفتار سیکنی و ظرفیت ذخیره لیتیم خوبی داشته و هم در دسترس و ارزان هستند. از طرفی اکسیدهای منگنز دارای هدایت پایین و افت ظرفیت زیاد در سیکل اول هستند. در این تحقیق، برای رفع این مشکل از کامپوزیت اکسید منگنز/نانوالیاف کربن فعال استفاده شد. نانوالیاف مورد استفاده به روش الکتروریسی از محلول پلی‌اکریلونیتریل/دی‌متیل فراماید توسط یک دستگاه دست‌ساز تولید شده و سپس در دمای 850 درجه سانتیگراد و در اتمسفر نیتروژن پیرولیز شدند. قطر نانوالیاف کربن طبق آنچه که میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) نشان داد، برابر با $250-150$ نانومتر بود. اکسید منگنز به روش الکترولس از یک محلول آبی پرمنگنات روی سطح نانوالیاف کربن فعال پوشش داده شد و اثر دو پارامتر pH محلول الکترولس و زمان پوشش‌دهی بر مورفولوژی، ضخامت و یکنواختی پوشش اکسید منگنز در داخل شبکه نانوالیاف کربن فعال بررسی شد. یکنواختی و رفتار سینتیکی رسوب اکسید منگنز به شدت به pH محلول پرمنگنات وابسته بود به طوری که در pH اسیدی یک لایه ضخیم از اکسید منگنز سطح خارجی نانوالیاف را می‌پوشاند ولی در pH خنثی، واکنش خود محدود کننده تجزیه پرمنگنات منجر به تشکیل یک پوشش یکنواخت و در ضخامت نانومتری از اکسید منگنز روی تمام سطح نانوالیاف کربن فعال تشکیل می‌شود. ضخامت اکسید منگنز رسوبی از 30 نانومتر در 1 دقیقه پوشش‌دهی تا 200 نانومتر در 20 ساعت پوشش‌دهی متغیر است و رفتار سینتیکی رسوب اکسید منگنز در زمان‌های مختلف پوشش‌دهی از تابع لگاریتمی پیروی کرد. آزمون کرونیوتانسیمتری نشان داد که پوشش اکسید منگنز منجر به ظرفیت بیشتر نانوالیاف کربن فعال می‌شود به طوری که ظرفیت ذخیره سازی لیتیم در نانوالیاف کربن بدون پوشش در سیکل اول 190 mAh/g بوده که با پوشش دادن نانوالیاف کربن فعال توسط اکسید منگنز ظرفیت آن به 850 mAh/g افزایش می‌یابد. یکی از دلایل افت ظرفیت در باتری‌های یون لیتیم خرد شدن و شکست ماده آند و کاتد در اثر تنش‌های ناشی از نفوذ لیتیم در ساختار آنها است. در این پروژه با استفاده از مدلسازی مشابه حرارتی تنش‌های ناشی از نفوذ، تنش‌های وارد شده به ساختار ماده در اثر ورود لیتیم و همچنین پروفیل غلظتی متاثر از این تنش‌ها محاسبه شدند. مدل تنش‌های ناشی از نفوذ روی دو هندسه کروی و استوانه‌ای و با فرض وجود یک شار نفوذی ثابت از یون‌های لیتیم روی سطح انجام شد و نشان داده شد که تنش‌های ناشی از نفوذ در هندسه استوانه‌ای کمتر از هندسه کروی است. نتایج شبیه‌سازی نشان داد که هر چه ابعاد ذره کوچکتر و نرخ شارژ/دشارژ کمتر باشند، تنش‌های ناشی از نفوذ نیز کمتر می‌شود.

کلمات کلیدی

باتری‌های یون لیتیم، نانوالیاف کربن، الکتروریسی، اکسید منگنز، الکترولس، تنش‌های ناشی از نفوذ

فهرست مطالب

صفحه	عنوان
هشت	فهرست مطالب
ده	فهرست شکل‌ها
دوازده	فهرست جداول
۱	چکیده
۲	فصل اول : مقدمه
۴	فصل دوم: مرور مطالعاتی
۴	۱-۲ اصول کلی باتری‌ها
۴	۱-۱-۲ معرفی و تاریخچه
۷	۲-۱-۲ باتری‌های یون لیتیم
۱۸	۲-۲ اکسیدهای منگنز
۱۸	۱-۲-۲ دی‌اکسید منگنز و ساختارهای متفاوت آن
۲۰	۲-۲-۲ مونواکسید منگنز
۲۰	۳-۲-۲ الکترولس اکسید منگنز
۲۵	۳-۲ الکترورسی
۲۶	۴-۲ مروری بر تعدادی کارهای صورت گرفته روی نانوالیاف کربن / اکسید منگنز در باتری یون لیتیم
۳۱	فصل سوم: مواد و روش‌ها
۳۱	۱-۳ سنتز مواد
۳۱	۱-۱-۳ فرایند الکترورسی
۳۲	۲-۱-۳ پوشش دهی الکترولس
۳۳	۲-۳ مشخصه یابی نانوالیاف کربن / اکسید منگنز
۳۳	۱-۲-۳ آنالیز آماری
۳۴	۳-۳ آزمون‌های الکتروشیمیایی
۳۴	۱-۳-۳ طراحی سل الکتروشیمیایی
۳۸	فصل چهارم: نتایج و تحلیل
۳۸	۱-۴ مشخصه یابی مواد
۳۸	۱-۱-۴ آنالیز XRD
۴۰	۲-۱-۴ آنالیز EDS
۴۰	۳-۱-۴ اثر pH بر مورفولوژی و توزیع پوشش
۴۳	۴-۱-۴ اثر زمان پوشش دهی
۴۵	۲-۴ تحلیل نتایج مدلسازی تنش‌های ناشی از نفوذ لیتیم

۳-۴	آنالیز الکتروشیمیایی	۵۱
۱-۳-۴	آزمون شارژ/دشارژ	۵۱
فصل پنجم: نتیجه گیری و پیشنهادات		
۶۸		
۶۹	پیشنهادات	
پیوست الف: مدلسازی تنش های ناشی از نفوذ لیتیوم در ساختار یک نانولیف کربن		
۶۵		
۶۶	۱-پ توصیف مدل	
۶۸	۱-۱-۴ روابط حاکم بر تعادل مکانیکی	
۷۰	۲-پ تنش های ناشی از نفوذ در یک نانولیف کربن با طول بینهایت	

فهرست شکل‌ها

- شکل ۱-۲. مثالی از یک پیل الکتریکی ۵
- شکل ۲-۲. باتری الکتریکی ولتا. ۵
- شکل ۳-۲. مقایسه قابلیت ذخیره انرژی سیستم‌های مرسوم ذخیره انرژی. ۷
- شکل ۴-۲. شمایی از یک باتری یون لیتیم. (چپ) در حال دشارژ و (راست) در حال شارژ. ۸
- شکل ۵-۲ ساختار روموهدرال و ارتباط آن با هگزاگونال ۱۰
- شکل ۶-۲ ساختار اولیوین LiFePO_4 ۱۰
- شکل ۷-۲ ساختار کریستالی هگزاگونال کربن. صفحات گرافن به صورت ... ABAB ترتیب یافته‌اند. ۱۱
- شکل ۸-۲ ساختار یک ترکیب Li-GIC ۱۲
- شکل ۹-۲ ساختار stage ترکیبات GIC ۱۲
- شکل ۱۰-۲ تغییرات پتانسیل برگشت پذیر ترکیبات GIC نسبت به تغییرات x در Li_xC_6 ۱۳
- شکل ۱۱-۲ دیاگرام فازی برای Li_xC_6 در دامنه دمایی ۰ تا ۷۰ درجه سانتیگراد ۱۴
- شکل ۱۲-۲ فلوجارت عنکبوتی تکنولوژی باتریهای یون لیتیم تجاری جهت استفاده در اتومبیل‌های الکتریکی. ۱۵
- شکل ۱۳-۲ نمودار تابع تغییرات ظرفیت یک باتری یون لیتیم بر حسب تغییرات ظرفیت آند. ۱۶
- شکل ۱۴-۲ پتانسیل تعادلی واکنش ۱-۱ برای برخی از اکسید نسبت به الکتروود مرجع لیتیم. ۱۸
- شکل ۱۵-۲ ساختار لایه‌ای بیرنسیت ۱۹
- شکل ۱۶-۲ ساختار $\beta\text{-MnO}_2$ ۱۹
- شکل ۱۷-۲ ساختار $\alpha\text{-MnO}_2$ ۱۹
- شکل ۱۸-۲ ساختار مونواکسید منگنز ۲۰
- شکل ۱۹-۲. میزان محصولات تشکیل شده ناشی از تجزیه محلول پرمنگنات در محیط بازی با گذشت زمان. ۲۳
- شکل ۲۰-۲ شماتیکی از نحوه کار یک دستگاه الکترووریسی ۲۶
- شکل ۲۱-۲ ارتباط بین دما و میزان گرافیت شده از نانوالیاف کربن که از یک رابطه آرنوسی تبعیت می‌کند ۲۷
- شکل ۲۲-۲ آزمون PITT روی سل Li/CoO ۲۸
- شکل ۲۳-۲ رفتار سیکلی نانوالیاف Mn_3O_4 ۲۹
- شکل ۱-۳. تجهیزات استفاده شده برای عملیات حرارتی نانوالیاف پلی‌اکریلونیتریل ۳۲
- شکل ۳-۳. شماتیک سل دست‌ساز ساخته شده با اتصالات نوع swagelok ۳۵
- شکل ۴-۳. سل دست‌ساز ساخته شده با اتصالات لوله به لوله معمولی ۳۵
- شکل ۵-۳. ابعاد کالکتور آلومینیمی برای کاتد و کالکتور مسی برای آند ۳۶
- شکل ۱-۴. الگوی پراش پرتو ایکس گرفته شده از نانوالیاف کربن پایدار شده. ۳۹
- شکل ۲-۴. شماتیک ساختار یک لیف کربن ۳۹
- شکل ۳-۴ آنالیز EDS از نمونه پوشش داده شده در محلول خنثی. ۴۰
- شکل ۴-۴. تصاویر SEM از نانوالیاف کربن پوشش داده شده و بدون پوشش ۴۲
- شکل ۵-۴. هیستوگرام توزیع قطر نانوالیاف کربن/پوشش اکسید منگنز استخراج شده از تصاویر SEM آنها ۴۴
- شکل ۶-۴. تصویر SEM از نانوالیاف کربن پوشش داده شده توسط اکسید منگنز در مدت زمان ۱۵۰ ساعت. ۴۶

- شکل ۴-۷. دیاگرام تغییرات ضخامت پوشش بر حسب زمان پوشش دهی ۴۶
- شکل ۴-۸. نمودار تغییرات الف) تنش شعاعی و ب) تنش مماسی بر حسب فاصله از مرکز نانولیف کربن ۴۸
- شکل ۴-۹. تغییرات ماکزیمم تنش شعاعی با افزایش I ۴۹
- شکل ۴-۱۰. تغییرات ماکزیمم تنش شعاعی بر حسب شعاع نانولیف در $i_n=10 \text{ A/m}^2$ ۴۹
- شکل ۴-۱۱. تغییرات ماکزیمم تنش شعاعی در زمانهای ابتدایی فرایند تزریق ($i_n=5 \text{ A/m}^2$) ۵۰
- شکل ۴-۱۲. تغییرات غلظت بر حسب شعاع در دو ساختار کروی و استوانه‌ای. ۵۰
- شکل ۴-۱۳. شماتیک سل دو الکترودی استفاده شده در پروژه ۵۲
- شکل ۴-۱۴. نتایج آزمون کروئیتانسیومتری نانوالیاف کربن بدون پوشش ۵۳
- شکل ۴-۱۵. نمودار نای کوئیت از نمونه نانوالیاف کربن به همراه مدار الکتریکی معادل آن قبل از آزمون شارژ و دشارژ. ۵۴
- شکل ۴-۱۶. نمودار نای کوئیت از نمونه نانوالیاف کربن به همراه مدار الکتریکی معادل آن پس از آزمون شارژ و دشارژ. ۵۵
- شکل ۴-۱۷. تصویر SEM از نانوالیاف کربن پس از آزمون الکتروشیمیایی شارژ - دشارژ. ۵۷
- شکل ۴-۱۸. تقسیم بندی نواحی مختلف در نمودار سیکل اول دشارژ نانوالیاف کربن بدون پوشش. ۵۸
- شکل ۴-۱۹. مکانیزم ذخیرهسازی لیتیم در کربن غیر گرافیتی (آمورف) بر اساس مدل دان. ۵۹
- شکل ۴-۲۰. نتایج آزمون کروئیتانسیومتری کامپوزیت نانوالیاف کربن/اکسید منگنز. ۶۱
- شکل ۴-۲۱. تقسیم بندی نواحی مختلف در نمودار سیکل اول دشارژ کامپوزیت نانوالیاف کربن/اکسید منگنز. ۶۱
- شکل ۱-۱. شماتیک تغییر شکل یک نانولیف کربن در اثر ورود یون‌های لیتیم به ساختار آن ۷۰
- شکل ۱-۲. معادلات حاکم بر غلظت یون‌های لیتیم در هندسه استوانه‌ای با استفاده مدل تنش‌های ناشی از نفوذ با در نظر ۷۲

فهرست جداول

- جدول ۱-۲ تاریخچه توسعه باتری‌ها..... ۶
- جدول ۱-۴. درصد عناصر مختلف در پوشش اکسید منگنز در محلول خنثی برگرفته از نتایج آنالیز EDS..... ۴۰
- جدول ۲-۴. ضریب چولگی برای تابع توزیع نمونه‌ها در زمانهای پوشش‌دهی مختلف..... ۴۵
- جدول ۳-۴. مقادیر پارامترهای موردنیاز برای مدلسازی..... ۴۷
- جدول ۴-۴. مقادیر مربوط به المان‌های مدارهای معادل..... ۵۶

فصل اول

مقدمه

نگرانی‌های شدید جامعه بشری در مورد افزایش آلودگی‌های زیست محیطی و به خصوص افزایش گازهای گلخانه‌ای، افزایش چشمگیر وسایل الکترونیکی، توسعه اتومبیل‌های برقی و هیبریدی و همچنین نیاز به تولید موثر انرژی از منابع انرژی باعث شده تا جهان به سمت توسعه منابع انرژی الکتروشیمیایی مانند باتری‌ها و پیل‌های سوختی و خازن‌ها حرکت کند. به عنوان مثال، وسایل الکترونیکی قابل حمل امروزی مثل گوشی‌های تلفن همراه و نوت بوک‌ها به باتری‌هایی با راندمان انرژی بالا و وزن کم احتیاج دارند. همچنین اتومبیل‌های برقی و هیبریدی در ۲۰ سال اخیر توجه زیادی را به خود جلب کرده‌اند که علت آن مصرف انرژی کمتر، بازده بالاتر و آلودگی کمتر این اتومبیل‌ها نسبت به اتومبیل‌های معمولی است. این اتومبیل‌ها نیز به باتری‌هایی با توان، انرژی و دوام زیاد نیاز دارند.

این نیازها باعث شده تا تحقیقات و تلاش‌های زیادی در راستای توسعه باتری‌های پیشرفته صورت گیرد. از جمله باتری‌هایی که در ۲۰ سال گذشته، تحقیقات روی آن‌ها صورت گرفت؛ عبارتند از: باتری‌های سرب اسید، نیکل-کادمیم، Ni-MH و باتری‌های یون لیتیم که از میان آن‌ها، باتری‌های یون لیتیم بیشترین انرژی را هم بر واحد وزن و هم بر واحد حجم دارند. یکی از زمینه‌های تحقیق، توسعه مواد سازنده باتری است؛ به طوری که بتوان تا انرژی بر واحد وزن یا حجم باتری را بر اساس شیمی اجزای آن افزایش داد.

اکسیدهای منگنز یکی از مواد مهم برای استفاده به عنوان ماده الکتروود باتری‌ها و خازن‌ها هستند و نسبت به مواد فعلی که در حال استفاده‌اند مانند کربن در باتری یون لیتیم و Ru_2O در ابرخازن‌ها، ارزان تر بوده و پیش بینی می‌شود که

می‌توانند جایگزین مناسبی برای آن‌ها باشند. به علاوه اکسید منگنز هم به عنوان آند و هم به عنوان کاتد باتری‌های یون لیتیم استفاده شده است ولی در مورد استفاده از این ماده به عنوان آند کمتر کار شده است. تاکنون محققان رفتار الکتروشیمیایی شکل‌های مختلف اکسید منگنز را مثل نانو الیاف، نانوپودر و فیلم‌های نازک مورد بررسی قرار داده‌اند. در این بین فیلم‌های نازک به خصوص در مورد خازن‌ها توجه بیشتری را به خود جلب کرده‌اند. از آنجایی که کربن رفتار الکتروشیمیایی بسیار خوبی به عنوان الکتروود، هم در خازن‌ها و هم در مورد باتری‌های یون لیتیم دارد، اکسید منگنز عمدتاً روی کربن پوشش داده شده است تا رفتار کامپوزیتی کربن و اکسید منگنز مورد مطالعه قرار گیرد. روش‌های پوشش‌دهی مختلفی مورد استفاده قرار گرفته است که اغلب روش‌های رسوب الکتریکی هستند ولی در مورد پوشش اکسید منگنز روی کربن به روش الکتروولس جهت استفاده در باتری‌های یون لیتیم توجهی نشده است که علت آن سخت بودن کنترل فرایند پوشش‌دهی است. روش‌های الکتروولس از نظر هزینه و قابلیت صنعتی شدن نسبت به روش‌های رسوب الکتریکی ترجیح دارند.

در این پایان نامه در فصل بعد در مورد اهمیت باتری‌های یون لیتیم مطالبی ارائه شده و همچنین مروری بر پیشرفت‌های صورت گرفته در زمینه مواد مورد استفاده در زمینه باتری‌های یون لیتیم صورت گرفته است. در ادامه این فصل مباحث پایه‌ای مکانیزم ذخیره‌سازی لیتیم در گرافیت مورد بحث قرار گرفته شده است. در انتهای فصل نیز به اصول کلی فرایند الکتروورسی و پوشش‌دهی اکسید منگنز و پیشرفت‌های اخیر آن پرداخته شده است.

فصل سوم تجهیزات و تکنیک‌های مورد استفاده برای انجام پروژه را معرفی می‌کند. همچنین در این فصل اصول کلی روش‌های استفاده شده برای آنالیز نمونه‌ها بحث شده است.

فصل چهارم به بررسی نتایج آزمایشگاهی ناشی از پوشش‌دهی و آزمون‌های الکتروشیمیایی و تحلیل آن‌ها همچنین نتایج حاصل از مدل‌سازی تنش‌های ناشی از نفوذ می‌پردازد و در نهایت در فصل پنجم خلاصه و نتیجه‌گیری‌های کلی از کارهای انجام شده و همچنین پیشنهادات برای توسعه پروژه ارائه شده است.

فصل دوم

مرور مطالعاتی

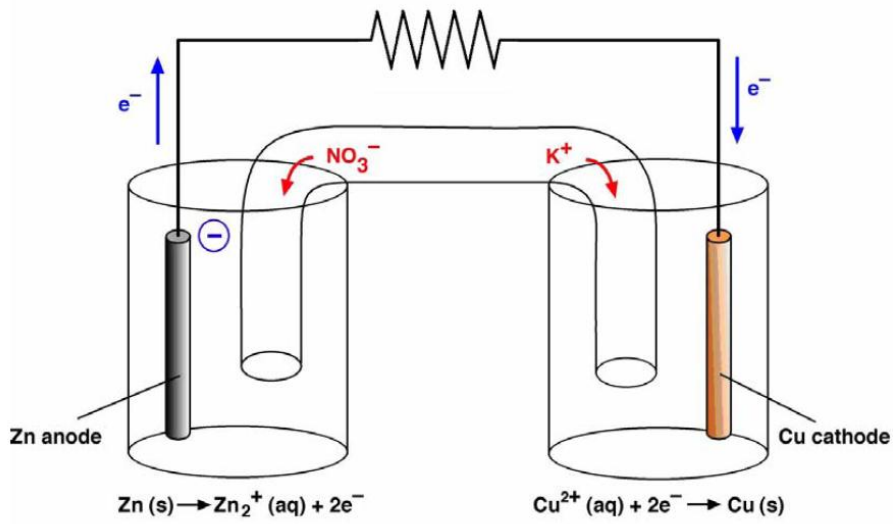
۱-۲ اصول کلی باتری‌ها

۱-۱-۲ معرفی و تاریخچه

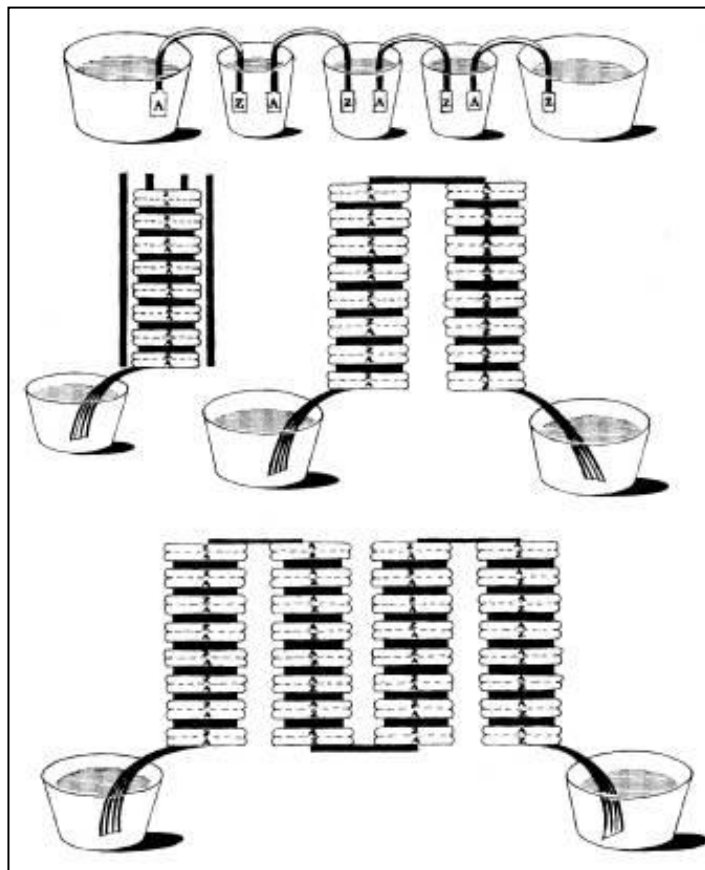
باتری، سیستمی است که انرژی شیمیایی را در خود ذخیره کرده و آن را به یک شکل قابل استفاده یعنی انرژی الکتریکی تحویل می‌دهد. در واقع باتری، توسط واکنش‌های اکسیداسیون و احیا (ردوکس)، انرژی شیمیایی را به انرژی الکتریکی تبدیل می‌کند. اساساً یک پیل الکتروشیمیایی شامل یک الکتروود مثبت (کاتد) و یک الکتروود منفی (آند) است که در یک محیط واسطه به نام الکتروولیت قرار داده شده‌اند و این الکتروودها در خارج به یک مقاومت (بار) متصل هستند (شکل ۱-۲). واکنش‌های شیمیایی در داخل باتری الکترون آزاد کرده و این الکترون‌ها باعث اعمال انرژی و نیرو به مقاومت خارجی می‌شوند. یک باتری می‌تواند شامل چندین پیل الکتروشیمیایی باشد که به طور سری یا موازی در کنار هم قرار گرفته تا ولتاژ و ظرفیت مناسب را فراهم آورند [۱].

تاریخچه‌ی باتری به سال ۱۷۹۶ برمی‌گردد وقتی که الساندرو ولتا از واکنش بین روی و نقره در آب نمک یک جریان الکتریکی تولید کرد. در سال ۱۸۶۰ جورج لکلانچ فرانسوی اولین باتری کربن - روی را توسعه داد. باتری او از یک پیل تشکیل شده بود که الکترودهای آن در یک الکتروولیت آبی از آلومینیم کلرید و روی کلرید قرار داده شده بود [۱]. این باتری در شکل ۲-۲ نشان داده شده است. این طرح اولیه بعدها ارتقا یافت و تحت عنوان باتری‌های خشک توسعه یافت. با پیشرفت بیشتر علم و تکنولوژی باتری‌ها، باتری‌های قلیایی روی/اکسید منگنز جایگزین

باتری‌های خشک شدند. در این باتری از محلول غلیظ هیدروکسید پتاسیم (حدود ۳۰٪) به عنوان الکترولیت استفاده می‌شود.



شکل ۱-۲. مثالی از یک پیل الکتریکی (روی به عنوان آند، مس به عنوان کاتد و نیترات پتاسیم به عنوان الکترولیت) [۲].



شکل ۲-۲. باتری الکتریکی ولتا [۱].

باتری‌های فوق به یک دسته از باتری‌ها به نام باتری‌های اولیه اختصاص دارند. به طور کلی باتری‌ها به دو دسته تقسیم می‌شوند: باتری‌های اولیه^۱ و باتری‌های ثانویه^۲. باتری‌های اولیه قابلیت شارژ شدن مجدد را نداشته در حالی که باتری‌های ثانویه می‌توانند توسط یک جریان الکتریکی خارجی شارژ شده و دوباره مورد استفاده قرار گیرند، این باتری‌ها به باتری‌های قابل شارژ مجدد^۳ نیز معروفند [۳]. اولین باتری قابل شارژ توسط فردی به نام ریموند گاستون پلانته^۴ در سال ۱۸۶۰ ساخته شد و به باتری سرب-اسید معروف است. این باتری هنوز هم در ابعاد گسترده در خودروها استفاده می‌شود. باتری‌های قابل شارژ الکترولیت قلیایی^۵ در اواخر قرن نوزدهم اختراع شدند که از اکسید نیکل به عنوان کاتد و فلز آهن یا کادمیم به عنوان آند استفاده شده بود. باتری‌های نیکل-کادمیم، که در سال ۱۹۴۰ معرفی شدند، اولین منبع انرژی قابل شارژ برای وسایل الکترونیکی قابل حمل بود. به خاطر اثر حافظه‌ای^۶ و مشکلات زیست محیطی مواد تشکیل دهنده این باتری، باتری‌های Ni-MH و در ادامه باتری‌های لیتیم در سال ۱۹۹۰ توسعه یافتند. در کنار توسعه این باتری‌ها، انواع دیگری از باتری‌ها برای مقاصد خاص از جمله باتری‌های روی/هوا^۷ برای وسایل کمک شنوایی گسترش یافتند. تاریخچه توسعه باتری‌ها در جدول ۱-۲ آورده شده است [۴].

جدول ۱-۲ تاریخچه توسعه باتری‌ها [۱]

تاریخچه توسعه باتری		
1600	Gilbert	(England) Establishment electrochemistry study
1791	Galvani (Italy)	Discovery of 'animal electricity'
1800	Volta (Italy)	Invention of the voltaic cell
1802	Cruikshank (England)	First electric battery capable of mass production
1820	Ampère (France)	Electricity through magnetism
1833	Faraday (England)	Announcement of Faraday's Law
1836	Daniell (England)	Invention of the Daniell cell
1859	Planté (France)	Invention of the lead acid battery
1868	Leclanché (France)	Invention of the Leclanché cell
1888	Gassner (USA)	Completion of the dry cell
1899	Jungner (Sweden)	Invention of the nickel-cadmium battery
1901	Edison (USA)	Invention of the nickel-iron battery
1932	Shlecht& Ackermann (Germany)	Invention of the sintered pole plate
1947	Neumann (France)	Successfully sealing the nickel-cadmium battery
Mid 1960	Union Carbide (USA)	Development of primary alkaline battery
Mid 1970		Development of valve regulated lead acid battery
1990		Commercialization nickel-metal hydride battery
1992	Kordesch (Canada)	Commercialization reusable alkaline battery
1999		Commercialization lithium-ion polymer
2001		Anticipated volume production of proton exchange membrane fuel cell

انرژی بر واحد وزن (Wh/g) و واحد حجم (Wh/L) باتری‌های تجاری معروف در شکل ۲-۳ آورده شده است. در بین باتری‌ها، باتری قابل شارژ یون لیتیم، بیشترین انرژی را بر واحد وزن و حجم خود دارد. در حال حاضر، باتری یون لیتیم، تکنولوژی پیل سوختی و باتری نیکل-هیبرید فلزی به عنوان منابع انرژی پیشرفته انرژی معرفی شده‌اند که

¹Primary Batteries

²Secondary Batteries

³Rechargeable Batteries

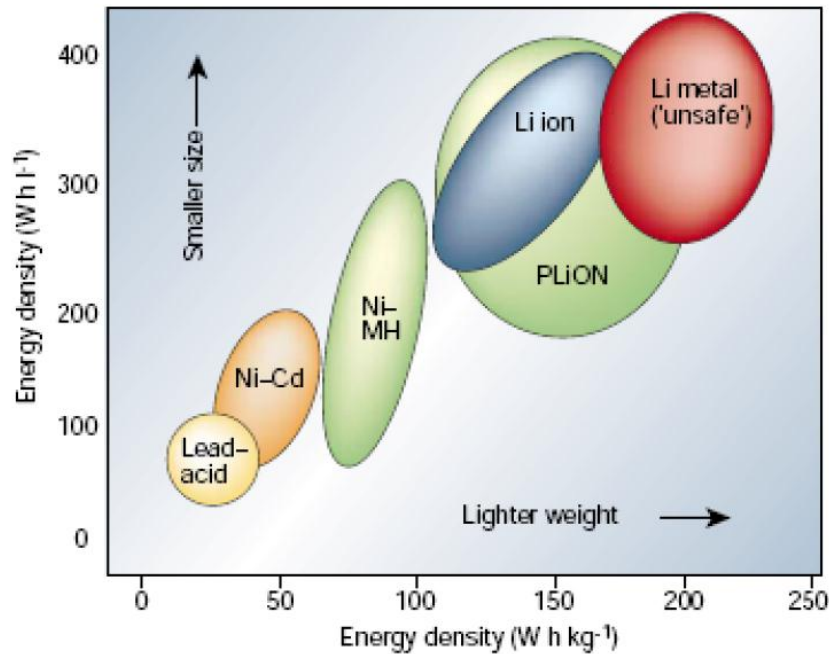
⁴Raymond Gaston Planté

⁵Rechargeable alkaline electrolyte batteries

⁶Memory Effect

⁷Zn/air Batteries

رفته رفته جایگزین سیستم‌های قدیمی باتری نظیر باتری اسید-سرب و نیکل-کادمیم می‌شوند.



شکل ۲-۳. مقایسه قابلیت ذخیره انرژی سیستم‌های مرسوم ذخیره انرژی [۵].

۲-۱-۲ باتری‌های یون لیتیم

در بین فلزات، لیتیم سبک‌ترین وزن، بیشترین ظرفیت (3860 mAh/g) و بالاترین ولتاژ ($3/04$) نسبت به الکترومد مرجع هیدروژن) را داراست [۵]. این خواص باعث شده که لیتیم یک انتخاب ایده‌آل برای الکترومد منفی (آند) در باتری‌ها باشد.

تحقیقات بر روی باتری‌های لیتیم از سال ۱۹۵۰ شروع شد، از زمانی که پی بردند لیتیم در بعضی الکترومدت‌های غیرآبی مانند نمک مذاب، SO_2 مایع یا نمک لیتیم که در بعضی حلال‌های آلی حل شده‌اند، پایدار است [۵]. علت پایدار بودن لیتیم، تشکیل یک لایه پسیو روی لیتیم فلزی است که از انتقال الکترون بین لیتیم و الکترومدت جلوگیری می‌کند. این فیلم اساس تشکیل باتری‌های لیتیم اولیه است زیرا این فیلم اگرچه عایق الکترومدی است ولی قابلیت هدایت یون‌های لیتیم را دارا بوده و این امر، لیتیم فلزی را قادر می‌سازد تا در این الکترومدت بتواند نقش خود را به عنوان آند ایفا کند [۵]. از طرف دیگر، ایده‌ی باتری‌های قابل شارژ لیتیم به شدت ذهن مهندسین و شیمیدان‌ها را به خود مشغول کرده بود تا اینکه چیلون^۱ و کوک^۲ یک «باتری غیر آبی قابل شارژ لیتیم»^۳ را برای استفاده در ماهواره پیشنهاد دادند تا عمر مأموریت ماهواره‌ها را افزایش دهد [۲].

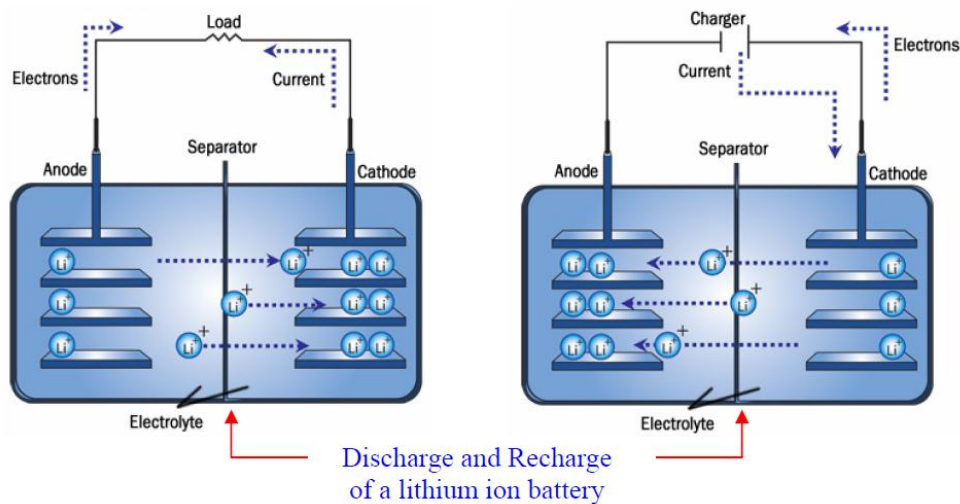
در ابتدا باتری‌های قابل شارژ از لیتیم فلزی به عنوان آند استفاده می‌کردند ولی به دلیل مشکلات ناشی از واکنش-پذیری لیتیم (خوردگی لیتیم)، رسوب دندریتی لیتیم و ... که باعث رفتار سیکلی نامناسب آن می‌شد و همچنین عدم

¹Chillon Jr.

²Cook

³Rechargeable Non-aqueous Battery

ایمنی توفیق چندانی نیافت. تلاش‌های فراوانی برای رفع مشکلات فوق صورت گرفت و این تلاش‌ها عمدتاً در جهت رفع مشکل واکنش‌پذیری لیتیم از طریق اصلاح خواص و رفتار فصل مشترک الکترولیت/لیتیم صورت گرفت [۲]. دیری نگذشت که واژه «باتری یون لیتیم» جایگزین واژه «باتری لیتیم» شد. مشاهده شد که واکنش‌پذیری مواد کربنی بسیار کمتر از لیتیم بوده و در مقایسه با لیتیم یک لایه پسیو پایدارتری تشکیل می‌دهند. از طرف دیگر کربن پتانسیل کمی نسبت به لیتیم دارد، لذا کربن جایگزین لیتیم شده و در سال ۱۹۹۱ اولین باتری یون لیتیم تجاری توسط شرکت سونی ژاپن ساخته شد [۱۰-۶]. این باتری‌ها به «باتری‌های صندلی گهواره‌ای»^۱ نیز معروف شدند [۶]. در این سناریو، یون‌های لیتیم نقش صندلی گهواره‌ای را ایفا می‌کنند زیرا یون‌های لیتیم طی فرایند شارژ-دشارژ دائماً از یک الکتروود به الکتروود دیگر جابه‌جا می‌شوند. شکل ۲-۴ شمایی از یک باتری یون لیتیم را نشان می‌دهد.



شکل ۲-۴. شمایی از یک باتری یون لیتیم. (چپ) در حال دشارژ و (راست) در حال شارژ [۲].

أ) مواد کاند باتری یون لیتیم

مطالعات در زمینه هدایت یونی در جامدات نشان داد که یون‌های فلز قلیایی می‌توانند به سرعت در یک شبکه کریستالی هادی الکتریکی که حاوی اتم‌های یک فلز واسطه باشند، حرکت کنند. دلیل وجود اتم‌های فلز واسطه بدین خاطر است که فلزات واسطه چند ظرفیتی‌اند. وقتی که ساختار میزبان کاملاً توسط فلز قلیایی اشغال شده باشد، اتم‌های فلز واسطه در حالت احیایی قرار می‌گیرند و وقتی که اتم‌های فلز قلیایی ساختار را ترک کنند، فلزات واسطه اکسید می‌شوند. ساختار میزبان که به عنوان یک واسطه بین اتم‌های فلز قلیایی و فلز واسطه عمل می‌کند، باید ویژگی‌هایی داشته باشد از جمله: (۱) از آنجایی که در این ساختار قرار است هم یون‌ها و هم الکترون‌ها جابه‌جا شوند، لذا این ساختار باید هم هادی یونی و هم هادی الکترونی باشد. (۲) ترک لیتیم نباید تاثیر چندانی بر ساختار میزبان بگذارد، به عبارت دیگر ماده میزبان باید ساختار خود را در مقابل حذف لیتیم حفظ کند. (۳) پتانسیل این ساختار نسبت به لیتیم باید مناسب باشد. (۴) تغییر ابعاد ساختار میزبان در مقابل رفت و آمد لیتیم حداقل باشد. (۵) دامنه ولتاژ

^۱"Rocking-Chair" Batteries

موثر ساختار (اختلاف پتانسیل بین حالت لیتیئید کامل و لیتیئید جزئی) با دامنه ولتاژ ردوکس پایداری الکترولیت (اختلاف پتانسیل بین واکنش احیا و اکسیداسیون اجزای الکترولیت) سازگار باشد. به عبارت دیگر در دامنه ولتاژ کاری ساختار، الکترولیت دچار واکنش‌های اکسیداسیون و احیا نگردد [۵].

این تحقیقات منجر به توسعه باتری‌های یون لیتیم در راستای استفاده از ترکیبات الحاقی^۱ لیتیم به عنوان الکتروود مثبت در خلال سال‌های ۱۹۷۰ تا ۱۹۸۰ شد [۷]. البته تحقیقات بر روی مواد کاتد جدید و ارزان هرگز متوقف نشد. به هر حال یک ترکیب یا یک ماده باید ویژگی‌هایی داشته باشد تا بتواند به عنوان ماده کاتد ایفای نقش کند. این ویژگی‌ها عبارتند از [۷]:

- حداقل پتانسیل نسبت به Li/Li^+
- هدایت یونی و الکترونی مناسب
- ظرفیت انرژی بالا
- عدم ورود مولکولهای حلال در ساختار ماده
- دانسیته توان بالا
- عمر سیکلی بالا
- ارزان
- غیر سمی
- از نظر شیمیایی پایدار

اکثراً مواد کاتد باتری یون لیتیم یا ساختار لایه‌ای دارند که امکان نفوذ دوبعدی یون‌های لیتیم را فراهم آورده یا ساختار اسپینل دارند که نفوذ سه بعدی یون لیتیم را حاصل می‌سازند [۷].

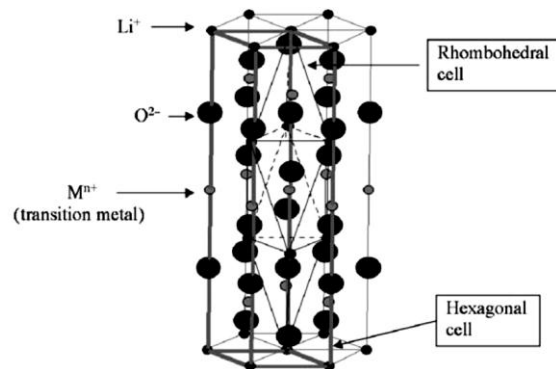
از جمله ترکیباتی که اساساً ساختار لایه‌ای دارند عبارتند از: LiCoO_2 ، LiNiO_2 ، LiCrO_2 ، LiMoO_3 ، $\text{Li}_{0.7}\text{MnO}_2$. سه ترکیب اولی، دارای ساختار رمبوهدرال هستند. در شکل ۲-۵ ساختار رمبوهدرال نشان داده شده است. در این ساختار، لیتیم‌ها و فلز واسطه به طور یک‌درمیان مکان‌های اکتاهدرال شبکه را که توسط صفحه‌های O^{2-} ایجاد شده‌اند را اشغال کرده و در نتیجه یک ساختار لایه‌ای با لایه‌های متناوب لیتیم فلزی تشکیل می‌شود [۲].

ساختار اسپینل‌ها نظیر LiMn_2O_4 کمی از شکل ۲-۵ انحراف دارد. در این ساختار یون‌های فلز توسط $\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}$ جایگزین می‌شوند و در واقع اتم‌های لیتیم و منگنز در تمام لایه‌ها توزیع می‌شوند. از جمله موادی که دارای این ساختار هستند می‌توان به Li_2RuO_3 ، LiIrO_3 ، LiPtO_3 و $\text{Li}_{1.3}\text{Ru}_{0.6}\text{Fe}_{0.6}\text{O}_3$ اشاره کرد [۷] ولی این مواد به دلیل اینکه شامل یک فلز نجیب و گران قیمت هستند برای کارهای عملی مناسب نیست [۲].

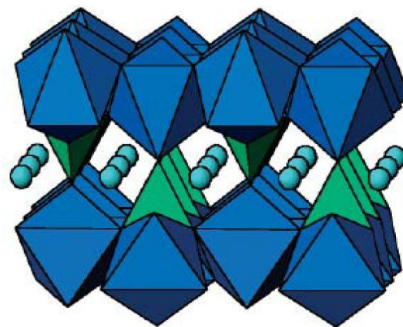
گروه دیگری از مواد نیز وجود دارند که دارای ساختار بازتری هستند، مانند بسیاری از ترکیبات تونلی دی‌اکسید منگنز، اکسیدهای وانادیم و فسفات‌ها و اخیراً فسفات‌های فلزات واسطه مثل ساختار اولیوین LiFePO_4 که در شکل ۲-۶ نشان داده شده است. این ترکیبات به طور متوسط دارای ظرفیت 170 mAh/g بوده که حدود 80% از ظرفیت کل آن طی فرایند دشارژ و در یک ولتاژ ثابت 3.4V قابل دسترس است. وقتی که کربن با این مواد ترکیب شود به

¹Intercalation Compounds

۱۰۰٪ ظرفیت تئوری در نرخ‌های دشارژ بالا (۵C) می‌توان رسید. قیمت کم، غیر سمی بودن و خواص الکتروشیمیایی عالی، این مواد را به عنوان کاندیداهای مناسبی برای ماده کاتد باتری‌های جدید معرفی می‌کند [۲, ۷].



شکل ۲-۵ ساختار رومبوهدرال و ارتباط آن با هگزاگونال [۷].



شکل ۲-۶ ساختار اولیوین LiFePO_4 [۲].

ب) مواد آند باتری یون لیتیم

باتری‌های یون لیتیم تجاری از کربن به عنوان ماده آند استفاده می‌کنند. این ماده دارای ظرفیت نسبتاً پایین mAh/g ۳۷۲ است [۱۰-۶]. به طور کلی یک ماده آند باید دارای خواص زیر باشد [۸]:

- حداقل پتانسیل نسبت به Li/Li^+
- هدایت یونی و الکترونی مناسب
- ظرفیت انرژی بالا (توانایی ذخیره کردن مقدار لیتیم بیشتر)
- عدم ورود مولکولهای حلال در ساختار ماده
- دانسیته توان بالا (دارای ضریب نفوذ شیمیایی بالای لیتیم)
- عمر سیکلی بالا (فرایند ورود/خروج لیتیم به ساختار آن برگشت پذیر باشد)
- ارزان
- غیر سمی