



۷ و ۷ آبان ۱۳۸۸
October 28 & 29, 2009

سومین سمینار پیل سوختی ایران

$H_2 + O_2$
3rd Fuel Cell Seminar of Iran



دانشگاه تربیت مدرس

نقش فناوری نانو در افزایش کارایی باتری های یون-لیتیم

نویسنده: محمد علی^۱

دانشگاه آزاد اسلامی تبریز، عضو باشگاه پژوهشگران جوان

Vox580@yahoo.com

چکیده

اهمیت استفاده از باتری های یون -لیتیم در تامین انرژی دستگاههای الکتریکی روبروز استفاده از این نوع باتری ها را متداول می نماید. در این مقاله ضمن بررسی مکانیسم این نوع باتری ها، دستاورد فناوری نانو با استفاده از نانو فلورهای فرسولیت ($FeSe_2$) با تشکیل نانو صفحاتی به ضخامت ۲۰ نانومتر و قطر ۱۰۰ نانومتر، لیتیم دار و بدون لیتیم بعنوان الکتروکاتد جایگزین این باتری که عمدتاً از اکسید فلزی کبالت می باشد مورد بررسی قرار گرفته و نتایج بدست آمده حاکی از آن است که زمان نگهداری ظرفیت از ۴۵٪ قبل از لیتیم دار شدن به ۶۳٪ بعد از لیتیم دار شدن افزایش یافته است که جایگزین مناسبی برای باتری های قابل شارژ یون-لیتیم است که در آن از اکسید فلزی کبالت بعنوان کاتد استفاده می شود.

واژه های کلیدی: نانو فلور فرسولیت، باتری یون-لیتیم، لیتیم دار کردن، واکنش هیدروترمال ثانوی، الکتروشیمی

۱- مقدمه

برای حل مشکلات جهان امروزه، نظیر گرمایش زمین و همچنین عواقب استفاده از سوختهای فسیلی، انرژی های نو پا به عرصه وجود گذارده اند. در این میان باتری های الکتروشیمیایی یا سلولهای تولید الکتریسیته نقش بسزایی داشته و روز بروز با پیشرفت مکانیسم آنها، جایگزین دیگر منابع انرژی شده و وظیفه تولید انرژی پاک را ایفا می نمایند.

از زمانی که عمل شارژ و دشارژ توسط انتقال یون با یک ساختار مولکولی شبه کریستالی در بین دو الکتروکاتد صورت پذیرفت تنها باتری های یون لیتیم بودند که با کارایی خود و تولید انرژی مفید در مقایسه با سایر باتری های موجود و به سبب شارژ و دشارژ آنها، سایر باتری های سربی و نیکل هیدروژنی روبه زوال گذاشتند.

سه قسمت عمده تشکیل دهنده ساختار الکتروشیمیایی یک باتری یون - لیتیم، آند کاتد و الکترولیت آن است. آند و کاتد مکانی برای مهاجرت لیتیم به شمار می آیند حرکت لیتیم به بیرون از آند یا کاتد، یک واکنش داخلی و همچنین یک واکنش خارجی را تشکیل می دهد. زمانی که سلول شیمیایی در حالت دشارژ قرار دارد لیتیم از آند خارج و به کاتد ملحق می شود و زمانی که سلول در حالت شارژ می باشد واکنشی بوقوع می پیوندد که در آن لیتیم از کاتد خارج و به آند ملحق می شود.

۱- دانشجوی کارشناسی رشته شیمی کاربردی



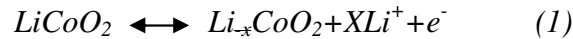
۷ و ۷ آبان ۱۳۸۸
October 28 & 29, 2009

سومین سمینار پیل سوختی ایران

$H_2 + O_2$
3rd Fuel Cell Seminar of Iran



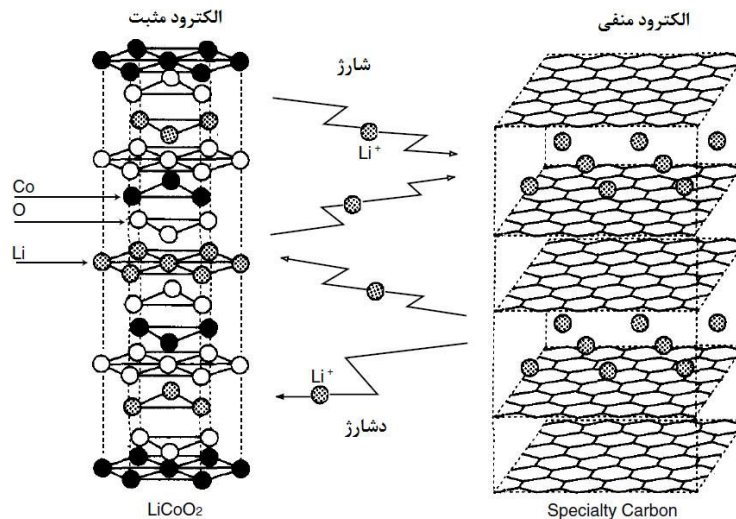
الکتروُد منفی (آند) در باتری های یون لیتیم از کربن تشکیل یافته و الکتروُد مثبت (کاتد) از اکسید فلزی تشکیل شده است و الکتروولیت آنها نیز یک نمک لیتیم در حلال آلی است. [1]



با توجه به اینکه نیم واکنش کاتد به صورت:



و نیم واکنش آند بصورت:



تصویر ۱: ساختار یک باتری یون-لیتیم

لذا زمانی که یک جریان جاری از مدار خارجی عبور می نماید الکتروولیت مایع یونهای لیتیم را بین آند و کاتد هدایت می کند. در ساختار کاتد باتری های تجاری یون- لیتیم، از فلز کبالت بصورت اکسید فلزی برای تولید ولتاژ ۳,۷ ولت و همچنین ظرفیت گراویمتری ۱۴۰ mAh/g استفاده می شود اما چون این فلز درجه سمیت بالایی دارد و با ظرفیت محدود به عنوان فلز گرانبها نیز محسوب می شود. [2]

با عنایت به این مطلب دانشمندان سعی در جایگزینی مواد دیگر در ساختار کاتد باتری یون- لیتیم دارند که در تحقیقات اخیر از نانو فلزهای فروسلیت برای ساختار کاتدی استفاده شده که نتایج حاکی از آن است که، نانو فلزهای $FeSe_2$ که بصورت متحد الشکل، نانوصفحه هایی با ضخامت ۲۰ نانومتر و قطر ۱۰۰ نانومتر را تشکیل می دهند و ظرفیت قابل ملاحظه دشارژ باتری را به حدود ۴۳۱ mAh/g افزایش می دهند.

۲- بحث

توجه قابل ذکری که به ترکیبات نانو ساختار با مورفولوژی گوناگون معطوف می شود ناشی از اندازه، شکل، خواص الکتریکی، اپتیکی، فتوالکتریک و فتوکاتالیتیکی می باشد.

نانو ساختارهای ZnSe (ورتز) با فعالیت فتوکاتالیتیکی بالای آن که با مورفولوژی شبیه گل (Flower) سنتز می شود برای واکنشهای فتوکاتالیتیک با اهمیت است. [3] ضمناً در توسعه دستگاههای ذخیره سازی انرژی نظیر مواد تشکیل دهنده الکترودهای نانو ساختار در زمینه ساخت باتری های یون - لیتیم مورد استفاده است. مزایای قابل توجه آنها نظیر مسیر کوتاه انتقال برای الکترونها و یونهای Li^+ و افزایش سطح تماس ما بین الکتروُد و الکتروولیت، انعطاف پذیری بیشتر و سختی برای تطبیق با کشش توسط جذب و دفع Li^+ ، تحقیق پیرامون مواد تشکیل دهنده کاتدهای باتری یون- لیتیم را ضرورت بخشیده تا



۷ و ۸ آبان ۱۳۸۸
October 28 & 29, 2009

سومین سمینار پیل سوختی ایران



تلاش برای یافتن یک آلترناتیو (جایگزین) برای اکسیدفلزی با پایه کبالت که در باتری های تجاری مورد استفاده قرار می گیرد را محقق نماید.

همچنین رقابت برای غلبه بر پیامد مربوط به کاهش ظرفیت و کاهش پایداری که شامل ساختار و حجم بزرگ است و در حین جذب و دفع Li^+ تعویض می شود که کاهش الکترون و رسانایی یون این امر را تشدید می کند.

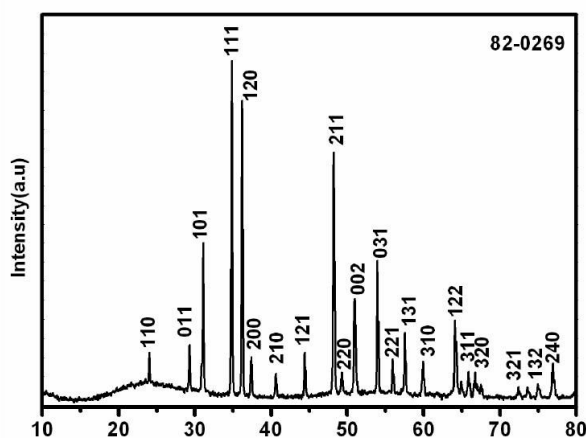
اخیرا فروسلیت ($FeSe_2$) به عنوان نیمه رسانای VIII-VI با شکاف پیوند ۱ev بطور مستقیم مورد بررسی قرار گرفته است [4] و بعنوان سیستم مدل برای یافتن مراحل و کاربرد شیمیایی در الکترونیک، اپتیک و اپتوالکترونیک و برای دستگاههای اسپینترونیک [5,6] استفاده شده است.

امروزه تلاش برای ساخت و آماده کردن نانوکریستالهای آهنی دی سلنید ها که توسط روش فلز محلول ساخته می شود آغاز شده و برای مثال MSe_2 ($M= Ni, Co, Fe$) که بوسیله واکنش Solvothermal یا توسط مسیر هیدروترمال انجام می شود. [7] علاوه بر آن ترکیبات بر پایه آهن برای الکتروود و و باتری های یون -لیتیم بسیار سودمند هستند زیرا آهن فراوان و ارزان بوده و دوستار محیط زیست است [8,9]

با این وجود گزارش های کمی پیرامون سنتز $FeSe_2$ و همچنین رفتار جذب و دفع یون Li^+ و خواص الکتروشیمیایی برای این نانو ماده جدید که با محدودیت کاربرد فراوان در زمینه انرژی وجود دارد .

در تحقیقات اخیر تدارک هیدروترمال و لیتیم دار شدن هیدروترمال ثانوی برای نانو فلاورهای $FeSe_2$ نشان می دهد نانوفلاورهای $FeSe_2$ یک جایگزین جالب برای ساختار باتری های Li -ion همراه با افزایش قابل توجه ظرفیت مخصوص و ویژگی چرخه ی آن و پتانسیل قابل توجه در یک نقطه محیطی است.

همانطور که تصویر ۲ نشان می دهد الگوی XRD نانو فلاورهای $FeSe_2$ همه پراش پیکها در این تصویر به آسانی نشان می دهد که بر پایه ساختار سلول اورتورومبیک با پارامتر کریستالوگراف $a=4.8002\text{\AA}$ $b=5.7823\text{\AA}$ $c=3.5834\text{\AA}$ مشابه حجم $FeSe_2$ است و در الگوی XRD در دیگر فازهای کریستال پیکی وجود ندارد که نشان دهد که فاز خالص $FeSe_2$ بدست آمده است.

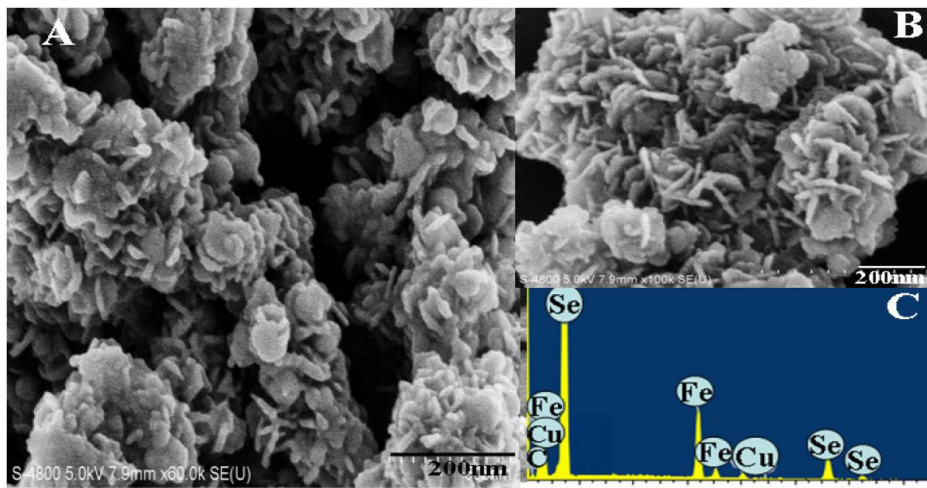


تصویر ۲ الگوی XRD از نمونه آماده شده محصول

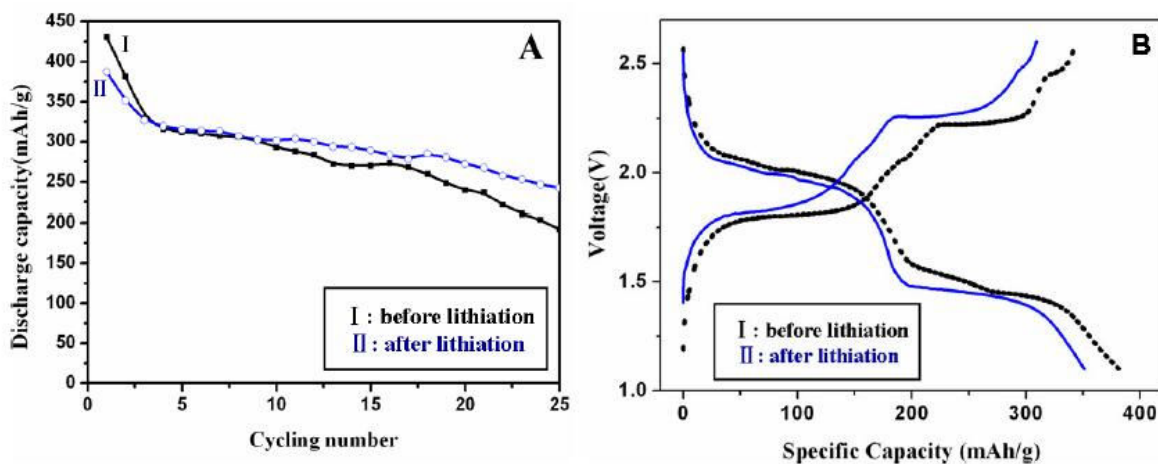
تصویر ۳ نمایش تصویر گرفته شده توسط FE-SEM و اسپکتروم EDS از نانو فلاورهای $FeSe_2$ با رویکرد یک مرحله ای محلول تصویر FE-SEM از نانو فلاورها در نواحی مختلف است که بزرگنمایی آشکار نانو فلاورهای $FeSe_2$ که بصورت متحد الشكل نانو صفحه ای با ضخامت ۲۰ نانو متر و قطر ۱۰۰ نانومتر نمایش میدهد.

تصویر EDS نشان می دهد حضور عناصر Fe, Se و پیکهای C و Cu که در شبکه نمونه ناشی شده است.

تصویر ۴ نیز منحنی ظرفیت دشارژ در مقابل تعداد سیکل، برای نانو فلاورهای $FeSe_2$ قبل و بعد از لیتیم دار شدن در یک چگالی جریان در 40 mA/g در دمای ۲۵ درجه سانتی گراد برای نانو فلاورهای بدون لیتیم $FeSe_2$ که ظرفیت دشارژ اول و دوم آن بترتیب ۴۳۱ و ۳۸۲ است به همراه یک ظرفیت برگشت ناپذیر در نتیجه واکنش لیتیم با الکترولیت برای تشکیل لایه فیلم پوشاننده در سطح الکتروود است که ناشی از اثر سطحی نانو ساختار $FeSe_2$ و اینترفاز الکترولیت جامد می باشد (SEI) که بر روی سطح الکتروود $FeSe_2$ تشکیل می شود. [10,11]



تصویر ۳: تصویر (A,B) FE-SEM و اسپکتروم EDS (C) از نانو فلاورهای $FeSe_2$



تصویر ۴: ظرفیت دشارژ قبل و بعد از لیتیم دار شدن نانو فلاورهای $FeSe_2$ و (B) منحنی ظرفیت

پتانسیل برای دومین چرخه شارژ- دشارژ در نانو فلاور در قبل و بعد از لیتیم دار شدن



۷ و ۸ آبان ۱۳۸۸
October 28 & 29, 2009

سومین سمینار پیل سوختی ایران



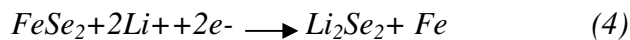
با لیتیم دار کردن نانوفلور $FeSe_2$ یک ظرفیت تغییر ناپذیر کوچک در حدود 36 mAh/g در چرخه اول مشاهده شد. بعد از ۲۵ چرخه ظرفیت دشارژ در نانوفلور $FeSe_2$ بدون لیتیم به 192 mAh/g تقلیل یافت که متناظر ظرفیت نگهداری (ابقا) ۴۵٪ است.

با این وجود برای نانوفلور $FeSe_2$ لیتیم دار ظرفیت دشارژ به 242 mAh/g کاهش یافت که بعد از ۲۵ چرخه که متناظر با ظرفیت نگهداری ۶۳٪ است و نشان از افزایش عملکرد چرخه ای در نانوفلورهای لیتیم دار می دهد.

تصویر A و B ولتاموگرام های بدون لیتیم و لیتیم دار نانو فلورهای $FeSe_2$ را نشان می دهد و بترتیب چرخه اول دوم پنجم و دهم رسم شده است. دو دسته از پیکهای جریان (کاتیونی و آنیونی) پیرامون پتانسیل (۲,۰۱,۱,۵۶) و (۲,۵۰,۱,۲۲) ولت در چرخه اول منحنی در نانو فلورهای $FeSe_2$ بدون لیتیم (تصویر A) و مجموعه اول پیکهایی که پتانسیل (۲,۰۹,۱,۶۹) در چرخه بعدی را دارند که تغییر جهت داده اند ظاهر شده است.

تعداد لایه اکسیدی در سطح نانو فلورهای $FeSe_2$ وجود دارد که می تواند جریان پیکهای مختلفی را در طول چرخه اول و چرخه های بعدی تحریک نماید.

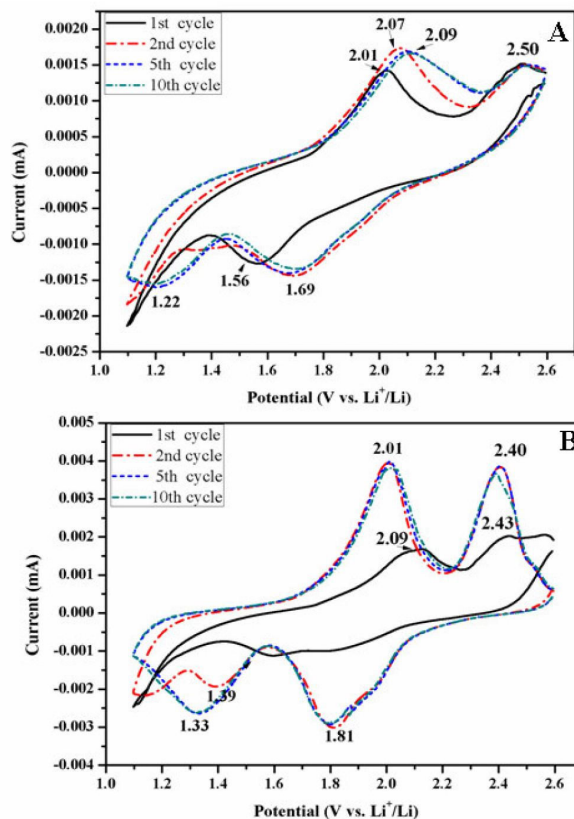
این دو مجموعه از پیکها می تواند به جذب و دفع یونهای Li^+ اختصاص یابند و ما بین نانو فلورهای $FeSe_2$ اوتورومبیک بترتیب برای جذب و دفع Li^+ بصورت زیر شرح داده شده:



همانطور که در تصویر 5B نشان داده شده دو دسته جریانهای پیک (آنیونی و کاتیونی) پیرامون پتانسیل (۲,۰۱,۱,۸۱) و (۲,۴۰,۱,۳۳) در منحنی جریان پنجم و دهم نانو فلورهای $FeSe_2$ لیتیم دار پدیدار شده است.

واضح است که پیکهای آنیونی نانو فلورهای $FeSe_2$ لیتیم دار که در ۲,۱ و ۲,۴ ولت تعیین شده اند نسبت به نانو فلورهای $FeSe_2$ بدون لیتیم بسیار شدید هستند که این موضوع بر دفع زیاد یونهای Li^+ از شبکه $FeSe_2$ لیتیم دار اشاره دارد.

همه این نتایج نوید جایگزینی نانو فلاورهای $FeSe_2$ بعنوان ماده جدید کاتونهای باتری یون-لیتیم را می دهد.



تصویر ۵: ولتاموگرام های چرخه ای (A) قبل از لیتیم دار شدن (B) پس از لیتیم دار شدن و در چرخه های اول، دوم، پنجم و دهم

۳- نتیجه گیری

نانو فلاورهای $FeSe_2$ نانو صفحاتی یکنواخت با ضخامت ۲۰ نانومتر و قطر ۱۰۰ نانومتر را تشکیل می دهند که توسط روش هیدروترمال با موفقیت سنتز شده است.

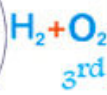
نانو فلاورهای $FeSe_2$ توسط لیتیم و بروش هیدروترمال ثانوی اصلاح شده است که تست این باتری ظرفیت برگشت پذیر $FeSe_2$ در اولین دوره شارژ 431 mAh/g را نشان داده و سرعت نگهداری ظرفیت پس از ۲۵ چرخه ۴۵٪ است در حالی که ظرفیت دشارژ نانو فلاورهای $FeSe_2$ لیتیم دار 242 mAh/g است که بعد از ۲۵ چرخه سرعت نگهداری ظرفیت ۶۲٫۶٪ را دارد

ولتاموگرام های چرخه ای از نانوفلاورهای $FeSe_2$ طبیعی و لیتیم دار نشان می دهد که نانوفلاورهای $FeSe_2$ لیتیم دار ظرفیت چرخه ای خوبی داشته و برای استفاده بعنوان ماده الکترود در باتری های قابل شارژ یون-لیتیم با کارایی بالا، مناسب است.



۱۳۸۸ آبان ۲۸ و ۲۹
October 28 & 29, 2009

سومین سمینار پیل سوختی ایران



3rd Fuel Cell Seminar of Iran



دانشگاه آزاد اسلامی
تبریز

مراجع:

- 1- H.C. Choi et al., *J Phys. Chem. B* 107 p5806(2006)
- 2-G.G.Amatucci, J.M. Tarascom, L.C .Kein *J. Electrochemical Society* 143 p 1114 1996
3. F. Cao, W. D. Shi, L. J. Zhao, S. Y. Song, J.H. Yang, Y. Q. Lei, H. J. Zhang, *J. Phys. Chem. C*, 112 (2008) 17095.
4. T. Harada, *J. Phys. Soc. Jpn.*, 67 (1998) 1352.
5. M. Bruchez, M. Moronne, P. Gin, S. Weiss, A. P. Alivisatos, *Science*, 281 (1998) 2013.
6. Z. W. Wang, L. L. Daemen, Y. S. Zhao, C. S. Zha, R. T. Downs, X. Wang, Z. L. Wang, R. J. Hemley, *Nat. Mater.*, 126 (2004) 708.
7. Y. Xie, L.Y. Zhu, X. C. Jiang, J. Lu, X. W. Zheng, W. He, Y. Z. Li, *Chem. Mater.*, 13 (2001) 3927.
8. J. M. Yan, H. Z. Huang, J. Zhang, Z. J. Liu, Y. Yang, *J. Power sources*, 146 (2005) 264.
9. R. Z. Yang, Z. X. Wang, J. Y. Liu, L. Q. Chen, *Electrochem. Solid-Satate Lett.*, (2004) 7, A496.
10. D. Aurbach, M. D. Levi, E. Levi, A. Schechter, *J. Phys. Chem., B* 101 (1997) 2195.
11. J. Xie, X. B. Zhao, G. S. Cao, M. J. Zhao, Y. D. Zhong, L. Z. Deng, *Mater. Lett.* 57 (2003) 4673.