

## ساخت الکتروود باتری‌های شارژ پذیر لیتیم - یونی از نقره‌ی متخلخل نانومتری برای درج CNTs

بهرام خوشنویسان\*

دانشگاه آزاد اسلامی واحد قم

(دریافت مقاله: ۸۹/۴/۲۸، نسخه نهایی: ۸۹/۶/۲۸)

**چکیده:** بهبود ساخت الکتروود کار (Ag + CNTs) در باتری‌های Li-Ion به منظور تسهیل در انتقال بار و استحکام مکانیکی آن در اینجا آمده است. استفاده از فوم (ابر) نقره با تخلخل نانومتری و رسوب نانو لوله‌های کربنی به‌درون آن‌ها با روش الکتروفورز باعث افزایش سطح ویژه‌ی الکتروود و اتصال با دوام نانولوله‌ها به شبکه‌ی نقره‌ای در چرخه‌های متعدد عملکرد باتری می‌شود.

**واژه‌های کلیدی:** نانو لوله کربنی؛ باتری لیتیم؛ یونی؛ فوم (ابر) نقره.

### مقدمه

استفاده از نانو ساختارهای کربنی در ساختار الکتروود با تری‌های لیتیم - یونی به دلیل رسانش الکتریکی بالا و همچنین سطح ویژه آن‌ها یکی از حوزه‌های فعال پژوهشی در فناوری باتری است [۱-۴]. در این میان بهبود عملکرد الکتروود کار در انتقال بار از مهم‌ترین چالش‌ها بوده است زیرا آهنگ تجزیه‌ی شیمیایی الکتروود در مجاورت سطح الکتروود و باز ترکیب بعضی از مولفه‌های آن منجر به تشکیل لایه‌ی مزاحم (Solid Electrolyte Interface) SEI و رسوب بر سطح الکتروود می‌شود و این امر به کاهش پایداری عملکرد باتری می‌انجامد [۵]، اما سرعت تشکیل این لایه بستگی مستقیم به آهنگ تبادل بار در الکتروود دارد. در اینجا سعی شده است با (CNTs) تهیه‌ی فوم (ابر) نقره‌ای با تخلخل نانومتری و قرار دادن نانو لوله‌های کربنی (CNTs) با روش رسوب الکتروفورز (EPD) [۶] روی سطح و در درون حفره‌های فوم کیفیت عملکرد الکتروود بهبود داده شود. به دلیل سطح ویژه‌ی بسیار زیاد فوم و رسوب الکتروشیمیایی، می‌توان انتظار داشت که

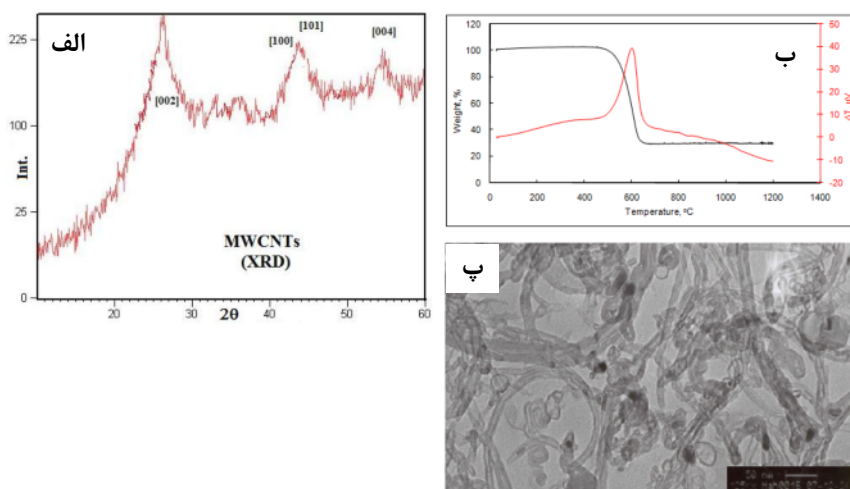
اتصال‌های میان نانو لوله‌ها و بستر فوم نقره‌ای بیشتر و مستحکم‌تر شد که به نوبه خود می‌تواند به تسهیل انتقال بار میان الکتروود و الکتروود بیانجامد.

### تهیه‌ی الکتروود Ag + CNTs

در مرحله‌ی نخست به خالص‌سازی نانولوله‌ها با روش‌های اسیدی و گرمایی می‌پردازیم [۷] که نمایه‌های XRD و TGA و تصویر TEM پس از خالص‌سازی در شکل ۱ آورده شده‌اند. در نمایه‌ی XRD قله‌های وابسته به نانولوله معین شده و در نمایه‌ی TGA شیب تند نمودار در گستره‌ی دمایی ۵۰۰ تا ۶۰۰ درجه‌ی سانتیگراد و نیز تصویر TEM نشان دهنده‌ی خلوص بالای نمونه است، هرچند که حضور بعضی از ذرات کاتالیست هنوز در تصویر TEM مشهود است.

برای تهیه‌ی الکتروود، نوعی فوم (ابر) نقره که سطح آن خلل و فرج نانو متری دارد و در نتیجه بستری مناسب با سطح ویژه-ی تماس بسیار زیاد است، تهیه شد که مراحل ساخت آن به اختصار به صورت زیرند.

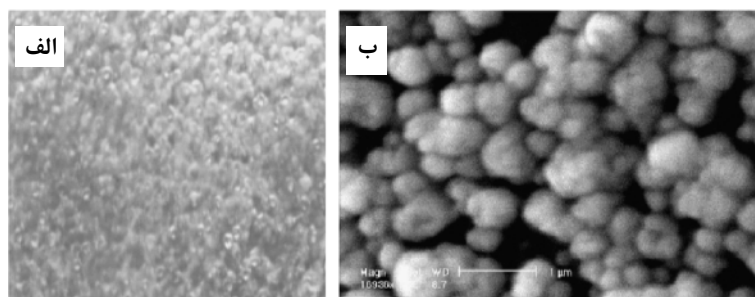
\* نویسنده مسئول، تلفن: ۵۹۱۲۵۸۵ (۰۳۶۱)، شماره: ۵۵۵۲۹۳۰ (۰۳۶۱)، پست الکترونیکی: b.khosh@kashanu.ac.ir



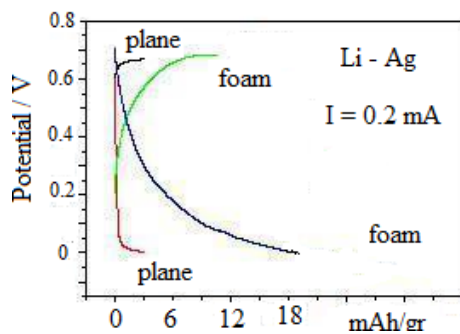
شکل ۱ نمایه‌ها از نانو لوله‌های کربنی پس از خالص‌سازی الف- XRD و ب و پ TGA - تصویر TEM از نانو لوله‌ها پس از خالص‌سازی.

شده قرار می‌دهیم. در اثر اعمال میدان الکتریکی (۸۰ ولت) ذرات باردار معلق آویزه (نانولوله‌ها) حرکت کرده و بر الکتروده فوم نقره می‌نشینند. مزایای EPD در مقایسه با روش‌های دیگر تهیه‌ی فیلم نازک از نانولوله، از قبیل زمان کوتاه نشست (۱۵ دقیقه)، نیاز به تجهیزات ساده و عدم استفاده از هرگونه چسب است و از طرف دیگر ضخامت فیلم نشست داده شده را از طریق تنظیم زمان نشست و پتانسیل اعمالی می‌توان کنترل کرد. در نهایت یک لایه‌ی کاملاً یکنواخت و چسبیده با استحکام مکانیکی قابل قبول از نانو لوله‌ها تشکیل می‌شود [۸]. البته خود این امر از مزایای روش به‌کاررفته در این طرح برای تولید الکتروده است زیرا از هیچ گونه چسب و یا خمیر ثانوی برای اتصال نانو لوله‌ها و چارچوب نقره‌ای [۳-۴] که به دلیل عدم همخوانی در رسانش الکتریکی با اجزای اصلی الکتروده می‌تواند منجر به افزایش مقاومت داخلی الکتروده و کاهش آهنگ تبادل بار شود، استفاده نشده است، هرچند که هنوز وجود مقاومت اهمی در اتصال‌های نانو لوله و نقره وجود دارد.

۱. لایه نشانی نقره روی زیر لایه‌ای که نوعی فوم پلیمری با درجه‌ی تخلخل مورد نظر است طی فرایند تبخیر گرمایی.  
 ۲. لایه‌ی نقره طی فرایند آبکاری لایه ضخیم می‌شود تا به استحکام فیزیکی مناسب برای تشکیل بسترالکتروده برسد.  
 ۳. حل شدن زیر لایه‌ی پلیمری در حلال.  
 در شکل ۲ تصویر SEM، که از سطح این فوم گرفته شد دیده می‌شود (مشروح روش ابتکاری تهیه‌ی فوم از جمله نوع پلیمر و حلال در آینده گزارش خواهد شد).  
 پس از تهیه‌ی فوم نقره، رسوبی از نانولوله‌های کربنی بر سطح (و درون حفره‌ها) فوم را به روش EPD تشکیل می‌دهیم. در این مرحله برای تهیه آویزه‌ی ۰/۱۵ mg نانولوله خالص شده و ۵ mg نیترات منیزیم به‌عنوان ماده‌ی باردارکننده و محلولی از استون و اتانول خالص (با نسبت برابر) لازم است که با استفاده از عامل فراصوتی به مدت ۴۵ دقیقه نانو لوله‌ها را در محلول به خوبی پراکنده می‌کنیم تا رسوب یکنواختی تشکیل شود. الکتروده پلاتین مسطح به‌عنوان آند و فوم نقره به‌عنوان کاتد با مساحت  $2 \text{ cm}^2$ ، با فاصله ۵ mm تا  $2 \text{ cm}^2$  در آویزه‌ی یاد



شکل ۲ چپ: تصویر بزرگ‌نمایی شده از سطح فوم نقره که با دوربین دیجیتال ۶M پیکسلی از نزدیک گرفته شده، راست: تصویر SEM از سطح فوم نقره.



شکل ۴ نمودار پتانسیل- ظرفیت برای فوم و صفحه ساده نقره‌ای.

#### اندازه‌گیری‌های الکتروشیمیایی

به‌طور کلی ظرفیت ذخیره‌ی Li در فوم تنها در مقایسه با الکترودهای Ag + CNTs بسیار ناچیز بود، لذا ظرفیت‌های قابل توجه این الکترودها را می‌توان با اطمینان به بالای ذخیره‌سازی نانو لوله‌ها نسبت داد. از طرف دیگر وجود خلل فرج نانومتری فوم به‌عنوان بستر نانولوله‌ها باعث می‌شود که الکترودهای تهیه شده توان تحمل انبساط‌ها و انقباض‌های متوالی را که ناشی از درج و رهایی لیتیم در درون نانولوله هاست، داشته باشد [۱۰]. لذا الکترودهای تهیه شده حین چرخه‌های متوالی از استحکام مکانیکی برخوردار بوده و نانو لوله‌ها از بستر نقره‌ای جدا نمی‌شوند.

پس از این مرحله به‌منظور بررسی جذب لیتیم در الکترودها کار سلول الکتروشیمیایی با جریان کنترل شده‌ی ۰/۲ میلی آمپر قرار می‌گیرد که در شکل ۵ به ازای جریان ثابت نمایه‌ی پتانسیل- ظرفیت نشان داده شده است و چنانکه دیده می‌شود میزان تغییرات پتانسیل هنگام شارژ و دشارژ و نیز ظرفیت‌های شارژ و دشارژ با یکدیگر کاملاً قابل مقایسه بود که نشان از بازگشت پذیری جذب لیتیم در الکترودها دارد. از سوی دیگر در مقایسه با میزان جذب فوم نقره‌ی خالص (شکل ۴) ظرفیت جذب و تغییرات پتانسیل بسیار افزایش یافت که می‌توان آن را به حضور نانو لوله‌های کربنی نسبت داد.

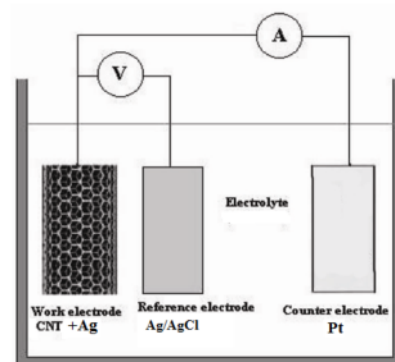
شکل ۶ بیانگر نمایه‌ی XRD از الکترودها کار پیش و پس از سه چرخه شارژ و دشارژ است و حضور قله‌های اضافی که با نشانه روی آن‌ها مشخص شده‌اند تشکیل لایه‌ی SEI را تأیید می‌کند. از آنجا که CNTs اصولاً ساختارهای بلوری بلند برد نیستند از بررسی نمایه‌ی مربوط به آن‌ها دیده می‌شود که نسبت به نمایه‌ی فوم نقره‌ی خالص، دارای قله‌هایی بسیار ضعیف و پهن بود به‌طوری که در نمایه‌های پس از لیتیم نشانی اثرهای حضور آن‌ها باعث ناهمواری و ارتفاع نسبی در نوفه‌ی زمینه (back ground) در ناحیه ۲۰-۳۰ درجه می‌شود (قله- های دیگر CNTs کاملاً در قله‌های نقره محو می‌شوند).

#### روش کار

الکترودها تهیه شده‌ی Ag + CNTs به‌عنوان الکترودها کار همراه با الکترودهای پلاتین (Pt) و AgCl/Ag به‌عنوان شمارنده و مرجع در درون الکترولیت که شامل 1M LiClO<sub>4</sub> مخلوط شده با ۵۰٪ اتیلن کربنات و ۵۰٪ دی اتیل کربنات است قرار گرفته و این مجموعه تشکیل سلول الکتروشیمیایی را در اندازه‌گیری‌های کرونیوپتانسیومتری می‌دهد (شکل ۳).

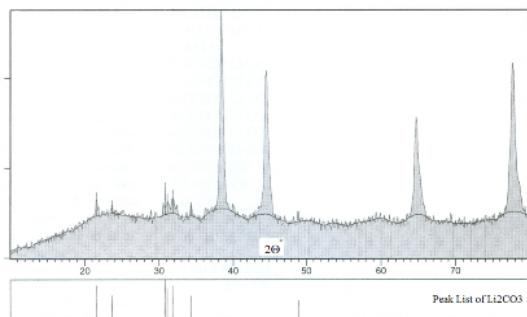
اندازه‌گیری‌ها با دستگاه Autolab انجام شد، و به‌منظور مطابقت با گزارش‌های دیگر گستره‌ی اندازه‌گیری‌های پتانسیل میان صفر تا حوالی ۳ ولت تنظیم شده و همچنین اختلاف پتانسیل میان الکترودها مرجع و لیتیم فلزی نیز در پردازش نتایج نهایی در نظر گرفته شد. اندازه‌گیری‌ها به‌صورت چرخه‌های متوالی شارژ و دشارژ در گستره‌ی پتانسیل انجام گرفت به- صورتی که در مرحله‌ی باردار کردن لیتیم و در مرحله‌ی رهاش آن از نانو لوله صورت می‌پذیرد.

در مرحله‌ی نخست اندازه‌گیری ذخیره‌سازی لیتیم، مقایسه‌ای میان جذب آن در فوم نقره و یک صفحه ساده‌ی نقره به ابعاد ۱ x ۲ سانتیمتر در محیط سلول الکتروشیمیایی انجام گرفت که نتایج آن در شکل ۴ نشان داده شد. چنانکه دیده می‌شود در مورد فوم، ظرفیت‌های شارژ و دشارژ (که روی محور افقی و بر حسب mAh /gr تا زمانیکه نمودارهای شارژ و دشارژ کاملاً مسطح شوند اندازه‌گیری می‌شود) نسبت به صفحه‌ی نقره‌ای بسیار افزایش یافت که آن را می‌توان به افزایش شدید در سطح ویژه‌ی فوم نسبت داد. لازم به یادآوری است که این نتایج نسبت به گزارش دیگران [۹] جدید بوده و دلیل آنرا می‌توان در روش کاملاً بدیع تهیه‌ی فوم نانومتری در این طرح دانست.



شکل ۳ سلول الکتروشیمیایی استفاده شده در اندازه‌گیری کرونیوپتانسیومتری.

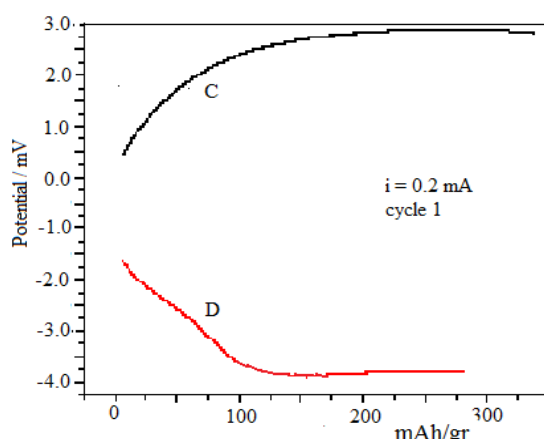
باتری‌های لیتیم-یونی است [۵]. لازم به یادآوری است که نمایه‌ی آنالیز شده (شکل ۷) وابسته به الکتروود کار پس از دوازده بار شارژ است و اصولاً چگونگی وابستگی میزان رشد این لایه با تعداد چرخه‌ها و جریان اعمالی که از حساسترین و پرهزینه‌ترین بخش‌های این پژوهش است در آینده پیگیری می‌شود.



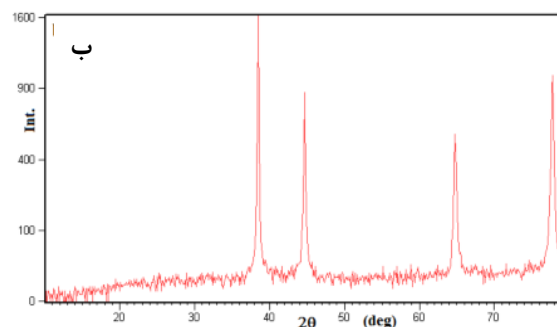
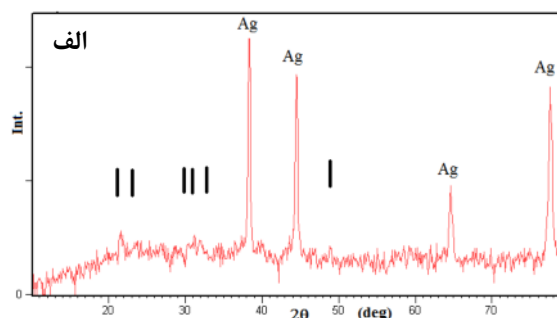
شکل ۷ آنالیز نمایه XRD که نشان دهنده‌ی تشکیل فاز ناخالصی  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  پس از جذب لیتیم است (۱۲ چرخه شارژ).

#### مراجع

- [1] W. Gouping, Z. Qingtang, Y. Zuolong, Q. Meizheng; *Solid State Ionics* 179 (2008) 263–268
- [2] J. Shirakawa, M. Nakayama, H. Ikuta, Y. Uchimoto; A. Wakihara; *Electrochemical and Solid-State Letters* 7 (2004) A27.
- [3] G.X. Wang, L. Yang, Y. Chen, J.Z. Wang, S. Bewlay, H.K. Liu, *Electrochimica Acta* 43 (2005) 4649-4654
- [4] T. Takamura, K. Sumiya, J. Suzuki, Ch. Yamada, K. Sekine; *Journal of Power Sources* 368 (1999) 81–88
- [5] P.B. Balbuena, Y. Wang; *"Lithium-Ion Batteries"*, Chapter 1, Imperial College Press (2004)
- [6] Y. Wang, I. Zhitomirsky; *Langmuir* 2009, 25(17), 9684–9689
- [7] Jm. Moon, K.H. An, Y.H. Lee, Y.S. Park, D.J. Bae, G. Park ; *J. Phys. Chem. B* 105(2005) 5677-5685
- [8] A.R. Boccaccini, J. Cho, J. A. Roether, B. J. Thomas, E. J. Minay, M. S. P. Shaffer; *Carbon* 44(2006) 3149-3160
- [9] O. Mao, R.A. Dunlap, I.A. Courtney, J.R. Dahn; *J. Electrochem Soc* 145 (1998) 4195-4201
- [10] J. Yan, H. Song, Sh. Yang, J. Yan, X. Chen; *Electrochimica Acta* 53 (2008) 6351–6355.



شکل ۵ نمودار پتانسیل-ظرفیت برای فوم و نانو لوله، C و D بیانگر نمودارهای شارژ و دشارژ است.



شکل ۶ نمایه‌های XRD راست: فوم نقره خالص، چپ: فوم به همراه CNTs پس از لیتیم نشانی (پس از ۳ چرخه شارژ) که قله‌های علامت دار ناشی از تشکیل لایه‌ی SEI به دلیل جذب Li است [۵].

از طرف دیگر آنالیز نمایه‌ی پراش XRD پس از جذب لیتیم (شکل ۷) در الکتروود کار، وجود فاز بلند برد ناخالصی  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  را با خطوط طیفی سرشتی اثبات می‌کند (طیف سرشتی آن در پایین شکل دیده می‌شود). وجود فاز ناخالصی به دلیل تجزیه الکترولیت و ترکیب اجزاء آن با کربن موجود در نانو لوله‌ها بوده و عامل تشکیل لایه‌ی SEI در اثر شارژ و دشارژ مداوم الکتروود است که از عوامل کاهش دهنده‌ی در میزان برگشت‌پذیری