فصلنامه‌ی علمی پژوهشی

علم و مهندسی سرامیک

دوره‌ی ۷، شماره‌ی ۴، زمستان ۱۳۹۷

افزایش ولتاژ باتری‌های لیتیم یون آبی با استفاده از شیشه سرامیک هادی یون لیتیم $Li_{1.5}Al_{0.5}Ge_{1.5}(PO_4)_3$

محمد ایل‌بیگی[۱]، مهدی کزازی[۲*]، علیرضا فضلعلی[۱]

[۱] گروه مهندسی شیمی، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه اراک، اراک، ایران

[۲] گروه مهندسی مواد، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه ملایر، ملایر، ایران

* m_kazazi@malayeru.ac.ir

اطلاعات مقاله:

دریافت: ۱۴ آبان ۱۳۹۷

پذیرش: ۲۳ اردیبهشت ۱۳۹۸

کلید واژه:

شیشه سرامیک لیتیم آلومینیم ژرمانیم فسفات، باتری لیتیم یون آبی، گرافیت، الکترولیت نیترات لیتیم

چکیده:

در این پژوهش، شیشه سرامیک هادی یون لیتیم، لیتیم آلومینیم ژرمانیوم فسفات (LAGP) با فرمول $Li_{1.5}Al_{0.5}Ge_{1.5}(PO_4)_3$ به روش کوئنچ مذاب و سپس کریستالیزاسیون در دمای ۸۰۰ °C به مدت ۸ ساعت سنتز شد. شیشه سرامیک تهیه شده با استفاده از آنالیز تفرق اشعه ایکس (XRD) و میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) مشخصه‌یابی شد. آنالیز XRD نشان‌دهنده وجود فاز غالب $LiGe_2(PO_4)_3$ و فاز ناخالصی اندک GeO_2 است. تصاویر FESEM نشان‌دهنده دانه‌های مکعبی درشت و هم‌اندازه LAGP هستند. همچنین، شیشه سرامیک تهیه شده به عنوان غشاء محافظ در باتری‌های لیتیم یون آبی به منظور افزایش ولتاژ مورد استفاده قرار گرفت. باتری ساخته شده با آند گرافیت و کاتد $LiMn_2O_4$ و الکترولیت آبی نیترات لیتیم اشباع به کمک غشاء محافظ ولتاژ تخلیه ۳/۶۴ V و ظرفیت تخلیه ۱۱۷ mAh/gr ارائه کرد که قابل مقایسه با باتری‌های لیتیم یون پایه آلی می‌باشند.

۱- مقدمه

با رشد سریع دستگاه‌های قابل حمل الکترونیکی شامل خودروهای الکتریکی و هیبریدی، تلفن‌های همراه، لپ تاپ‌ها و ...، توسعه باتری‌های ثانویه با خواص بهینه از جمله چگالی انرژی بالا، توان بالا، قیمت مناسب، قابلیت اطمینان و ایمنی بسیار ضروری به نظر می‌رسد [۱و۲]. موارد آخر یعنی قیمت تمام شده مناسب باتری و ایمنی جهت توسعه خودروهای الکتریکی بسیار حائز اهمیت می‌باشند. در بین انواع باتری‌های قابل شارژ مختلف، باتری‌های لیتیم یون به دلیل توان بالا، چگالی انرژی بالا و سیکل‌پذیری بسیار خوبشان بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند. به هر حال باتری‌های لیتیم یون دارای مشکلات جدی نیز می‌باشند که از مهمترین آن‌ها می‌توان به قیمت بالا، سمیت و مخاطرات ایمنی اشاره کرد [۳و۴]. بنابراین، برطرف کردن مشکلات موجود جهت تداوم استفاده از این نوع باتری‌های ثانویه حیاتی می‌باشد.

[Downloaded from ijcse.ir on 2024-04-25]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1397.7.4.5.5]

عمده مشکلات عنوان شده برای باتری‌های لیتیم یون در نتیجه استفاده از الکترولیت‌های آلی به وجود می‌آید، چرا که این الکترولیت‌ها علاوه بر قیمت نسبتاً بالا، فرار و قابل اشتعال می‌باشند که پیامدهای ایمنی را منجر می‌شوند. ازاینرو، استفاده از الکترولیت‌های آلی برای کاربردهای خودروهای الکتریکی و هیبریدی مناسب نیستند که آن به دلیل احتمال انفجار باتری‌هایی با الکترولیت آلی در سیکل‌های شارژ و تخلیه سریع می‌باشد. چنین مشکلاتی کاربرد باتری‌های لیتیم یون با الکترولیت آلی را در خودروهای الکتریکی دچار محدودیت‌های جدی ساخته است. جایگزین کردن الکترولیت‌های آلی با الکترولیت آبی یکی از راهکارها برای حل این مشکلات می‌باشد. از این نقطه نظر، الکترولیت‌های آبی پاک همیشه به نوع آلی‌شان ترجیح داده می‌شوند [۵و۶]. همچنین، الکترولیت‌های آبی دارای هدایت یونی حدود دو برابر الکترولیت‌های آلی دارند که این موضوع به بهبود نرخ جریان‌دهی باتری‌ها کمک شایانی می‌کند.

اگرچه الکترولیت‌های آبی مشکلاتی نظیر سمیت، ایمنی و نرخ جریان‌دهی باتری را تا حد زیادی مرتفع می‌کنند، اما استفاده از این الکترولیت‌ها خود مشکلاتی را به سیستم افزوده خواهد کرد. از مهمترین مشکلات باتری‌های الکترولیت آبی می‌توان به محدودیت پنجره پتانسیل پایداری محلول‌های آبی اشاره کرد، به طوریکه صرفاً مواد آنی و کاتدی قابل استفاده در این باتری‌ها هستند که اکسایش و کاهش یون لیتیم در آن‌ها مابین پتانسیل‌های اکسایش کاهش آب یعنی آزادسازی اکسیژن و هیدروژن باشد. در نتیجه، پتانسیل خروجی این باتری‌ها نسبت به باتری‌هایی با الکترولیت آلی کاهش قابل توجهی خواهد داشت.

تحقیقات بسیاری در زمینه استفاده از الکترولیت‌های آبی در باتری‌های لیتیم یون صورت گرفته است که تقریباً همگی آن‌ها از مواد کاتدی و آندی در محدوده پایداری الکترولیت‌های آبی استفاده کرده‌اند که می‌توان به کاتد اسپینل $LiMn_2O_4$ (LMO) و آندهای اکسید وانادیوم اشاره کرد که هر دو ماده دارای این ویژگی می‌باشند و در نتیجه ولتاژ خروجی پایینی را ارائه می‌کنند [۷]. راهکار پیشنهادی برای افزایش ولتاژ در این باتری‌ها استفاده از آندهایی با ولتاژ پایین‌تر از اکسیدهای وانادیوم مانند گرافیت است که با غشائی از یک ماده هادی یون لیتیم پوشیده شده باشد. این ایده پیش از این در باتری‌های لیتیم- هوای آبی مورد استفاده قرار گرفته است که در آن‌ها لیتیم فلزی با لایه محافظی از شیشه سرامیک‌های هادی یون لیتیم پوشیده می‌شود [۸و۹]. در مطالعه حاضر، ابتدا شیشه سرامیک هادی یون لیتیم $Li_{1.5}Al_{0.5}Ge_{1.5}(PO_4)_3$ (LAGP) با شرایط بهینه سنتز شد [۵] و در ادامه به عنوان غشاء محافظ در باتری لیتیم یون با الکترولیت آبی شامل کاتد LMO و آند گرافیت مورد استفاده قرار گرفت. در مطالعه اخیر نشان داده شد که شیشه سرامیک LAGP دارای هدایت یونی بالا و پایداری بسیار مناسب در الکترولیت آبی نیترات لیتیم است [۱۰] که همین موضوع استفاده از این شیشه سرامیک را به عنوان غشاء و لایه محافظ آند گرافیتی در باتری‌های لیتیم یون آبی میسر می‌سازد. هدف کار حاضر افزایش ولتاژ باتری‌های لیتیم یون آبی در خارج از محدوده پایداری الکترولیت آبی می‌باشد. باتری تهیه شده با استفاده از تکنیک‌های الکتروشیمیایی مختلف نظیر ولتامتری چرخه‌ای،

[Downloaded from ijcse.ir on 2024-04-25]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1397.7.4.5.5]

شارژ و تخلیه جریان ثابت و سیکل‌پذیری مورد بررسی قرار گرفت.

۲- فعالیت‌های تجربی

۲-۱- سنتز و مشخصه‌یابی شیشه سرامیک LAGP

شیشه سرامیک هادی یون لیتیم LAGP مورد استفاده در این تحقیق با استفاده از روش کوئنچ شیشه مذاب و سپس عملیات حرارتی برای ایجاد کریستالیزاسیون بهینه تهیه شد [۱۰]. به طور خلاصه، مقادیر استوکیومتری از دی‌اکسید ژرمانیوم (GeO_2، ۹۹/۸٪، مرک)، کربنات لیتیم (Li_2CO_3، ۹۹/۹٪، مرک)، اکسید آلومینیم (Al_2O_3، ۹۹/۵٪، سیگما-آلدریچ) و آمونیوم دی‌هیدروژن فسفات ($NH_4H_2PO_4$، ۹۹/۵٪، مرک) با دقت ۰/۱ میلی‌گرم توزین شده و به مدت ۲۰ دقیقه در هاون عقیق کاملاً با یکدیگر مخلوط شدند. سپس مخلوط به دست آمده برای ۲ ساعت در ۷۰۰ °C حرارت داده شدند تا مواد تجزیه شده و بخارات دی‌اکسید کربن، آمونیاک و آب خارج شوند. در ادامه، مخلوط پفکی به دست آمده پس از خردایش در هاون عقیق به بوته پلاتینی منتقل شده و برای یک ساعت در دمای ۱۴۵۰ °C حرارت داده شدند. سپس مذاب همگن به دست آمده از کوره خارج و بین دو ورق فولاد زنگ نزن پیش گرم شده تا دمای ۳۰۰°C پرس شد تا ورق‌های شیشه‌ای به دست آیند. مجدداً، پولک‌های شیشه‌ای تهیه شده به سرعت در دمای ۵۰۰ °C بری ۲ ساعت تنش‌گیری شدند و در نهایت پولک‌های شیشه‌ای تنش‌گیری شده برای ۸ ساعت در دمای ۸۰۰ °C کریستاله شدند.

ساختار کریستالی شیشه سرامیک تهیه شده با استفاده از آنالیز پراش اشعه ایکس (XRD، Xmd300 Unisantis، آلمان) مورد بررسی قرار گرفت. همچنین، ریزساختار نمونه به دست آمده با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM، Σigma-vp Zeiss، آلمان) از سطح مقطع نمونه‌های شکسته شده ارزیابی شد.

۲-۲- ساخت باتری لیتیم یون به کمک غشای تهیه شده

باتری‌های مورد استفاده در این تحقیق از آند گرافیت، کاتد LMO و محلول آبی نیترات لیتیم اشباع ساخته شدند. نکته مهم در این باتری‌ها این است که لایه محافظی از شیشه سرامیک تهیه شده بر روی آند گرافیتی قرار داده شد تا ارتباط فیزیکی آند با الکترولیت آبی قطع شود و درنتیجه از احیای یون‌های هیدروژن و در نتیجه آزادسازی گاز هیدروژن جلوگیری به عمل آید. شکل ۱ به صورت شماتیک نحوه ساخت باتری‌های مورد بررسی را نشان می‌دهد. غشای مورد استفاده در باتری‌ها از شیشه سرامیک تهیه شده ، ساخته شدند. برای این منظور، پولک‌های شیشه سرامیک برای رسیدن به ضخامت پایین حدود ۱۰۰ میکرومتر پولیش شدند تا به این ضخامت حداقلی برسند. جهت تهیه الکترودهای مثبت و منفی، ۷۵ درصد وزنی از پودرهای گرافیت (۹۹/۹٪، مرک) جهت آند و LMO (۹۹/۵٪، MTI، آمریکا) جهت کاتد، ۱۵ درصد کربن استیلنی به عنوان ماده هادی و ۱۰ درصد PVDF (Polyvinylidene difluoride) به عنوان بایندر مخلوط و در حلال NMP (N-methyl-2-Pyrolidone) پراکنده شدند. دوغاب کاتدی به روش فرچه‌زنی بر روی الکترودهای

[Downloaded from ijcse.ir on 2024-04-25]

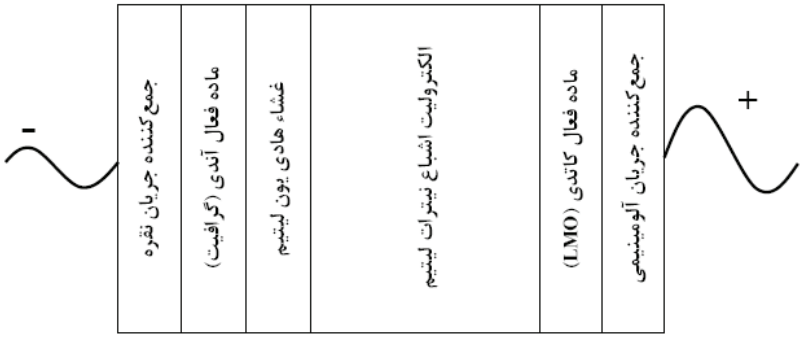
[DOR: 20.1001.1.23222352.1397.7.4.5.5]

فویل آلومینیم پوشش داده شد. پس از تبخیر حلال آلی، الکترودهای حاصل درآون خلأ در دمای ۶۰ °C برای ۱۲ ساعت خشک شدند. همچنین، دوغاب آندی بر روی غشای شیشه سرامیک تهیه شده پوشش داده شد و از طرف دیگر جمع‌کننده جریان نقره بر روی گرافیت پوشش داده شد. به منظور تعیین میزان ماده فعال در هر الکترود، وزن هر الکترود قبل و پس از فرآیند پوشش‌دهی با دقت ۰/۱ میلی‌گرم اندازه‌گیری شدند. پس از تهیه سل، محلول اشباع نیترات لیتیم (۹۸٪، مرک) در آب دوبار تقطیر تهیه و درون سل ریخته شد. آزمون‌های ولتامتری چرخه‌ای و شارژ-تخلیه جریان ثابت بر روی سل کامل تهیه شده صورت گرفت و همزمان سطوح آند و کاتد به منظور بررسی احتمالی آزادسازی گازهای اکسیژن و هیدروژن مورد بررسی چشمی قرار گرفت.

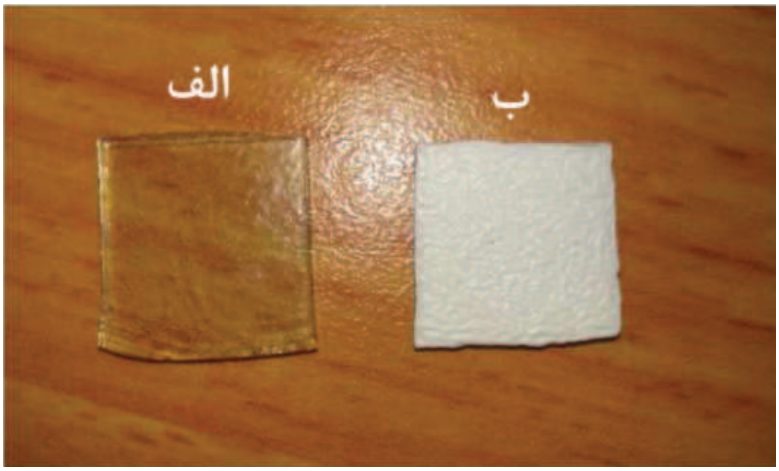
۳- نتایج و بحث

۳-۱- مشخصه‌یابی شیشه سرامیک LAGP

شکل ۲ تصاویر نمونه‌های LAGP تهیه شده قبل و پس از عملیات کریستالیزاسیون در دمای ۸۰۰ °C برای ۸ ساعت را نشان می‌دهد.



شکل ۱- تصویر شماتیک نحوه ساخت باتری‌های مورد استفاده.



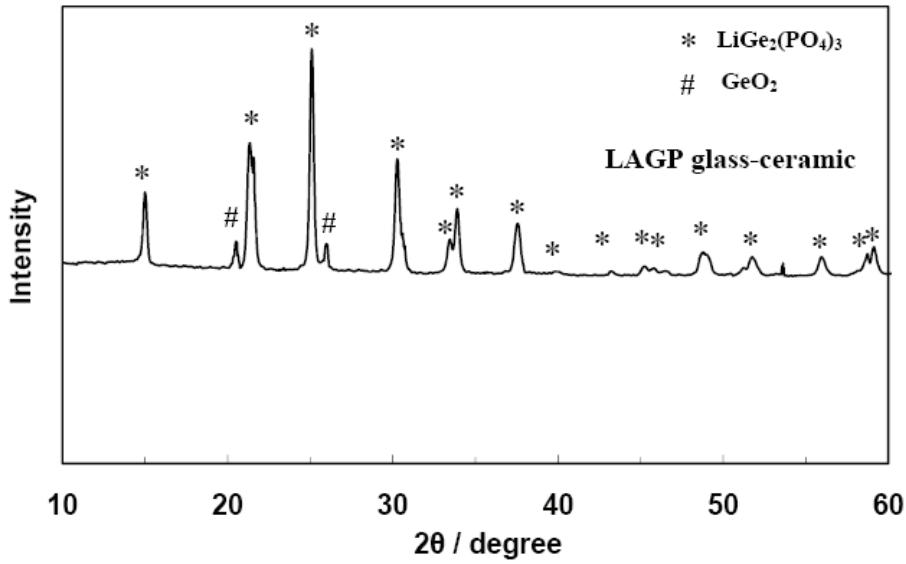
شکل ۲- تصاویر نمونه (الف) آمورف و (ب) کریستال شده LAGP در دمای ۸۰۰ °C برای ۸ ساعت.

[Downloaded from ijcse.ir on 2024-04-25]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1397.7.4.5.5]

الگوهای XRD نمونه شیشه سرامیک تهیه شده پس از ۸ ساعت عملیات کریستالیزاسیون در دمای ۸۰۰ °C در شکل ۳ نشان داده شده است. پیک‌های تفرق اصلی به فاز نوع ناسیکون $LiGe_2(PO_4)_3$ (LGP) (۱۹۲۴-۸۰ JCPDS) مربوط می‌شوند. علی‌رغم جایگزین کردن مقادیر زیادی از آلومینیم سه ظرفیتی در محل‌های ژرمانیوم چهار ظرفیتی، الگوی XRD همخوانی بسیار خوبی با ساختار LGP دارد و هیچ پیک تفرقی مربوط به اکسید آلومینیوم مشاهده نمی‌شود که نشان‌دهنده دوپ شدن کاملاً موفق یون‌های آلومینیم در ساختار LGP است. جایگزین شدن Al^{3+} به جای Ge^{4+} به شعاع یونی مشابه Al^{3+} (۰/۵۴ Å) و Ge^{4+} (۰/۵۳ Å) مربوط می‌شود [۱۱و۱۲]. مطابق الگوی XRD، فاز LAGP فاز قالب می‌باشد و پیک‌هایی نیز مربوط به فاز GeO_2 مشاهده می‌شود. مهمتر از همه اینکه فاز ناخالصی $AlPO_4$ که فازی عایق و مضر است، در ساختار شیشه سرامیک تهیه شده وجود ندارد [۱۲].

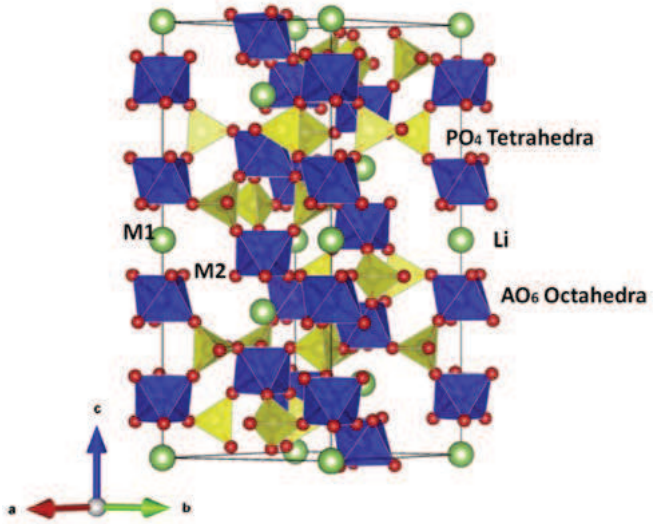
فرآیند تبلور به منظور ایجاد کانال‌هایی برای حرکت و نفوذ یون Li^+ صورت می‌پذیرد. نمونه‌های شیشه‌ای تقریباً هدایت یونی در حد صفر از خود نشان می‌دهند. کریستال رومبوهدرال LGP متشکل از یک اسکلت کوالانسی $[Ge_2P_3O_{12}]^-$ می‌باشد که از دو نوع ساختار اکتاهدرال GeO_6 و تتراهدرال PO_4 تشکیل شده است. در این ساختار کریستالی تمام شش گوشه مربوط به هشت وجهی‌ها با تمام چهار گوشه مربوط به چهار وجهی‌ها با هم به اشتراک گذاشته شده‌اند از تلاقی این دو ساختار کانال‌هایی ایجاد می‌گردد که مسیر حرکت یون Li^+ را فراهم می‌کند [۱۳و۱۴]. شکل ۴ مکعب واحد مربوط به کریستال LGP را به همراه چند وجهی‌های تشکیل دهنده و نحوه اتصال آن‌ها به یکدیگر را نشان می‌دهد.



شکل ۳- الگوی XRD شیشه سرامیک LAGP تهیه شده پس از عملیات حرارتی کریستالیزاسیون در دمای ۸۰۰ °C برای ۸ ساعت.

[Downloaded from ijcse.ir on 2024-04-25]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1397.7.4.5.5]

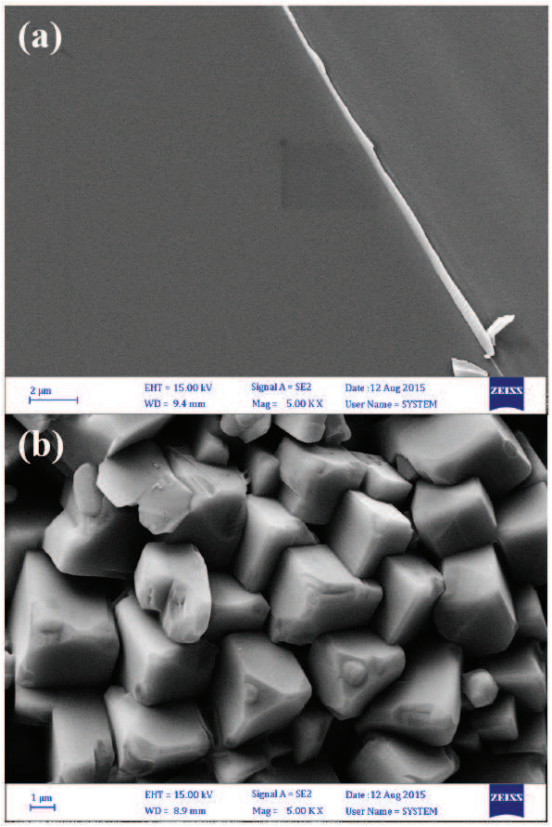


شکل ۴- مکعب واحد مربوط به کریستال LGP و چند وجهی‌های تشکیل دهنده [۱۵]. مکعب واحد مربوط به کریستال LGP و چند وجهی‌های تشکیل دهنده [۱۵].

تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی سطوح شکست شیشه سرامیک تهیه شده قبل و بعد از عملیات حرارتی کریستالیزاسیون در شکل ۵ نشان داده شده است. همان‌طور که در شکل ۵ (الف) نشان داده شده است، هیچ کریستال یا دانه‌ای در تصویر وجود ندارد که آن به علت سریع سرد شدن مذاب شیشه است و نشان می‌دهد که با استفاده از روش ریخته‌گری استفاده شده در بین صفحات فولادی، ساختار کاملاً آمورفی به دست آمده است. همچنین، شیشه به دست آمده کاملاً متراکم و عاری از هر گونه حفره و تخلخلی است. این مورد جهت ساخت غشاء ضروری می‌باشد، به خاطر اینکه در صورت تخلخل‌های راه به در امکان عبور الکترولیت به آن سوی غشاء وجود دارد. در صورت چنین عملی، آد گرافیتی در تماس با الکترولیت آبی قرار خواهد گرفت و در نتیجه آزاد سازی گاز هیدروژن در پتانسیل‌های اکسایش- کاهش لیتیم در آند گرافیتی حتمی خواهد بود. همچنین، وجود حفرات و تخلخل‌ها هدایت یونی شیشه سرامیک را تا حد زیادی کاهش خواهد داد. ریزساختار شیشه سرامیک LAGP تهیه شده در شکل ۵ (ب) نشان دهنده کریستال‌های درشت و تقریباً هم اندازه است که دانه و مرز دانه در آن به خوبی مشخص می‌باشد. دانه‌ها تقریباً مکعبی بوده و توزیع اندازه دانه‌ها حدوداً یکنواخت است.

در واقع طی فرآیند انتقال، یون لیتیوم از کریستال‌ها یا دانه‌ها نفوذ کرده و پس از عبور از کریستال وارد قسمت مرزدانه می‌گردد و سپس مجددا وارد کریستال بعدی می‌گردد و به این طریق یون لیتیوم از غشا عبور می‌کند. هر مقدار اندازه‌ی دانه‌های کریستالی بزرگ‌تر گردد فضای مرزدانه کاهش یافته و هدایت یون Li^+ بهتر صورت می‌پذیرد. این فرآیند با انجام عملیات تبلور در دمای بالاتر و زمان طولانی‌تر صورت می‌پذیرد ولی در عمل اگر دما از یک حد معین بیشتر گردد فازهای غیرهادی در مرزدانه‌ها تشکیل می‌گردد و این منجر به کاهش هدایت می‌شود.

[Downloaded from ijcse.ir on 2024-04-25]
[DOR: 20.1001.1.23222352.1397.7.4.5.5]



شکل ۵- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی شیشه سرامیک LAGP قبل و بعد از عملیات حرارتی کریستالیزاسیون در دمای ۸۰۰ °C برای ۸ ساعت.

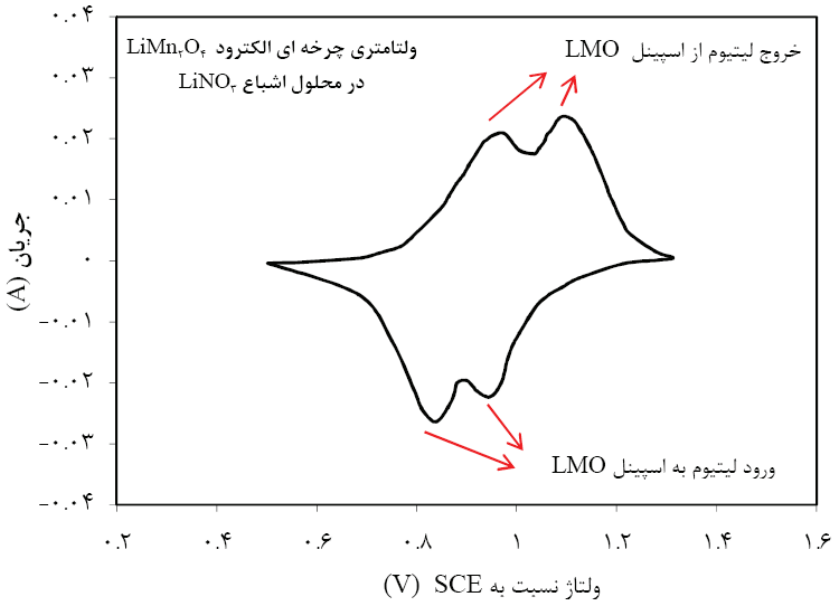
تصویر ولتاموگرام چرخه‌ای مربوط به کاتد $LiMn_2O_4$ در محلول اشباع نیترات لیتیوم در شکل ۶ نشان داده شده است. این آزمون در محدوده ولتاژی ۱/۳ V-۰/۵ و با نرخ روبش ۱ mV/s در یک سیستم سه الکترودی انجام شده است، که در آن LMO به عنوان الکترود کار، الکترود کالومل به عنوان الکترود مرجع و مش نیکل به عنوان الکترود کمکی مورد استفاده قرار گرفته‌اند. همان گونه که مشاهده می‌شود دو پیک کاملاً مشخص در هر کدام از روبش‌های آندی و کاتدی دیده می شود. ورود و خروج یون لیتیوم می‌تواند مطابق واکنش زیر نشان داده شود:

$$LiMn_2O_4 \leftrightarrow Li_{1-X}Mn_2O_4 + Xe^- + XLi^+ \quad (۱)$$

در منحنی شارژ (روبش آندی) نخستین پیک که در پتانسیل ۰/۹۵ V_{SCE} ظاهر می‌شود، خروج یون لیتیوم از نصف مکان‌های تتراهدرال کریستال LMO با برهم‌کنش لیتیم-لیتیم را نشان می‌دهد. و پیک دوم در ۱/۰۸ V_{SCE} خروج یون لیتیوم از نصف باقیمانده مکان‌های تتراهدرال بدون برهم‌کنش لیتیوم-لیتیوم را نشان می‌دهد. افت پتانسیل بین دو مرحله خروج ناشی از دافعه بین یون‌های لیتیم است [۱۶]. در منحنی تخلیه (روبش برگشت) ورود لیتیم نیز به صورت دو مرحله ای صورت می گیرد و به ازای هر مرحله دو پیک مجزا به ترتیب در پتانسیل ۰/۹۴ V_{SCE} و ۰/۸۴ V_{SCE} ظاهر می‌شود. مطابق منحنی به دست آمده دیواره

[Downloaded from ijcse.ir on 2024-04-25]
[DOR: 20.1001.1.23222352.1397.7.4.5.5]

حلال مشاهده نمی‌شود که نشان می‌دهد اکسایش- کاهش لیتیم در کاتد LMO در بـازه پایـداری الکترولیـت آبـی رخ می‌دهد و به همین دلیل نیازی به استفاده از غـشاء محـافظ بر روی کاتد LMO نمی‌باشد.



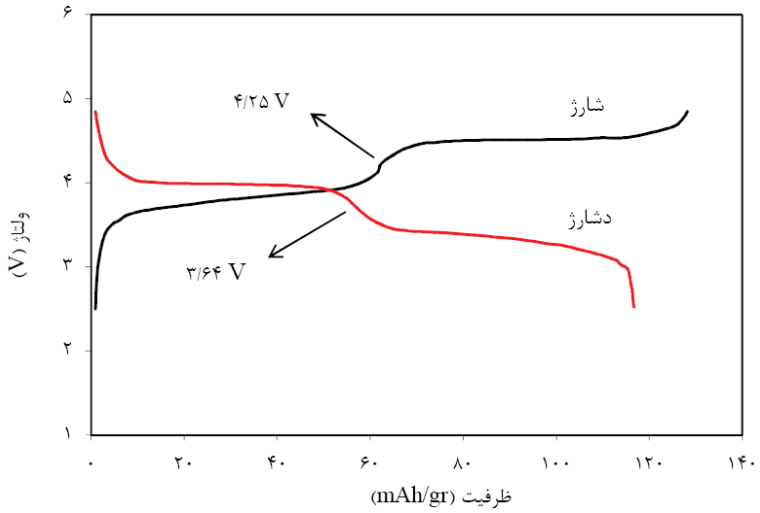
شکل ۶- تصویر ولتاموگرام چرخه‌ای مربوط به کاتد $LiMn_2O_4$ در محلول اشباع نیترات لیتیوم با نرخ روبش 1 mV/s

آزمون شارژ و تخلیـه بـرای بـاتری کامـل متـشکل از کاتـد LMO و آند گرافیت در الکترولیت محلول اشباع نیترات لیتیم درحالی انجام گرفت که آند گرافیتی توسط غشاء محـافظی از جنس شیشه سرامیک LAGP تهیه شده به ضـخامت حـدود ۱۰۰ میکرومتر محافظت می‌شد. شکل ۷ منحنی‌های شـارژ و تخلیه این باتری کامل را در جریان ثابـت ۰/۵ C (C=۱۴۸ mAh/gr) نشان می‌دهد. همان‌طـور کـه مـشاهده مـی‌شـود، منحنی‌های شارژ و تخلیـه دارای دو ناحیـه پایـا هـستند کـه کاملاً مطابق با منحنی ولتامتری چرخه‌ای به دسـت آمـده در شکل ۶ و در نتیجه خروج و ورود دو مرحله‌ای لیتیم از ساختار LMO ایجاد می‌شود. مطابق منحنی تخلیه، این باتری ولتـاژ متوسط تخلیه در حدود ۳/۶۴ V ارائه می‌کند که بـه صـورت واضح نشان می‌دهد که با استفاده از تکنیک لایه محـافظ بـه صورت کاملاً موافق خروج از ناحیه پایداری الکترولیت آبی به وقوع پیوسته اسـت و در نتیجـه ایـن بـاتری ولتـاژی در حـد ولتاژهای خروجی باتری‌های لیتیمی با الکترولیت آلـی ایجـاد کرده است. دلیل چنین اتفاقی این است کـه لایـه محـافظ از عبور مولکول‌های آب و یون‌های هیدروژن جلوگیری کـرده و صرفاً یون‌های لیتیم قابلیـت عبـور دارنـد و در نتیجـه صـرفاً یون‌های لیتیم می‌توانند خود را بـه انـد گرافیتـی برسـانند. در نتیجه چنین اتفاقی،هیچ گونه حباب اکسیژن یـا هیـدروژن در نتیجه احیای این یون‌ها در سطح آند و کاتـد مـشاهده نـشد. ظرفیـت ایـن بـاتری در مرحلـه تخلیـه ۱۱۷ mAh/gr و در مرحله شارژ این ظرفیت حدود ۱۲۸ mAh/gr مـی‌باشـد کـه نشان‌دهنده بازده کولنی ۹۱/۵٪ است.

با توجه به نتایج بـه دسـت آمـده، تکنیـک اسـتفاده از لایـه محافظ هادی یون لیتیم به خوبی توانست مشکلات کوچک بودن پنجره پایداری الکترولیت‌های آبـی را بـا جلـوگیری از

[Downloaded from ijcse.ir on 2024-04-25]
[DOR: 20.1001.1.23222352.1397.7.4.5.5]

عبور مولکول‌های آب و یون‌های هیدروژن و اکسیژن را حل کند و بنابراین با این روش می‌توان باتری‌هایی با پتانسیل خروجی بالا و در عین حال ارزان، ایمن و دوست‌دار محیط‌زیست تولید کرد.



شکل ۷- منحنی‌های شارژ و تخلیه باتری کامل با کاتد LMO و آند گرافیت با لایه محافظ LAGP در نرخ جریان C ۰/۵.

۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش، شیشه سرامیک هادی یون لیتیم $Li_{1.5}Al_{0.5}Ge_{1.5}(PO_4)_3$ به روش ذوب و ریخته‌گری بین صفحات فولادی و سپس کریستالیزاسیون در دمای ۸۰۰°C برای ۸ ساعت تولید شدند. آنالیز XRD نشان‌دهنده سنتز موفق این شیشه سرامیک و تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نشان‌دهنده دانه‌های مکعبی هم‌اندازه و درشت برای هدایت مناسب یون‌های لیتیم می‌باشند. شیشه سرامیک تهیه شده با هدایت مناسب به عنوان غشاء محافظ آند گرافیت در باتری‌های لیتیم یون پایه آبی مورد استفاده قرار گرفت تا با جلوگیری از عبور مولکول‌های آب و یون‌های هیدروژن امکان افزایش ولتاژ این نوع باتری‌ها را به خارج از محدوده پایداری الکترویت آبی ممکن سازد. باتری تهیه شده با این روش ولتاژ متوسط تخلیه حدود ۳/۶۴ V و ظرفیت معادل ۱۱۷ mAh/gr نسبت به وزن ماده فعال کاتدی LMO را نشان داد که این ولتاژ بسیار فراتر از پنجره پایداری الکترولیت آبی است. بدین روش با استفاده از الکترولیت پایه آب ارزان، ایمن و دوست‌دار محیط زیست یک باتری با ولتاژ و ظرفیت بالا تولید شد.

سپاسگزاری

کار تحقیقاتی حاضر به لحاظ مالی توسط دانشگاه ملایر حمایت شده است. نویسندگان مقاله از دکتر علیرضا فضلعلی و امیر حسین محمدی کمال تشکر و قدردانی را دارد.

مراجع

[1] Xu X., Wen Z., Gu Z., Xu X., Lin Z., Preparation and characterization of lithium ion-conducting glass-ceramics in the $Li_{1+x}Cr_xGe_{2-x}(PO_4)_3$ system, Electrochemistry Communications, 2004, 6 (12), 1233–1237.

[2] Xu X.X., Wen Z.Y., Gu Z.H., Lin Z.X.,

[Downloaded from ijcse.ir on 2024-04-25]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1397.7.4.5.5]

High lithium conductivity in $Li_{1.3}Cr_{0.3}Ge_{1.7}(PO_4)_3$ glass-ceramics, Materials Letters, 2004, 58 (27), 3428–3431.

[3] Kazazi M., Abdollahi P., Mirzaei-Moghadam M., High surface area TiO_2 nanospheres as a high-rate anode material for aqueous aluminium-ion batteries, Solid State Ionics, 2017, 300 (2) 32–37.

[4] Slater M.D., Kim D., Lee E., Johnson C.S., Sodium-ion batteries, Advanced Functional Materials, 2013, 23 (8), 947–958.

[5] Illbeigi M., Fazlali A., Kazazi M., Mohammadi A.M., Effect of simultaneous addition of aluminum and chromium on the lithium ionic conductivity of $LiGe_2(PO_4)_3$ NASICON-type glass–ceramics, Solid State Ionics, 2016, 289 (6) 180–187.

[6] He Y.J., Peng J.F., Chu W., Li Y.Z., Tong D.G., Black mesoporous anatase TiO_2 nanoleaves: a high capacity and high rate anode for aqueous Al-ion batteries, Journal of Materials Chemistry A, 2014, 2 (6), 1721–1731.

[7] Zhao M., Zheng Q., Wang F., Dai W., Song X., "Electrochemical performance of high specific capacity of lithium-ion cell LiV_3O_8//$LiMn_2O_4$ with LiNO3 aqueous solution electrolyte", Journal of Electrochimica Acta, 2011, 56 (11), pp. 3781–3784.

[8] Zhang M., Takahashi K., Uechi I., Takeda Y., Yamamoto O., Im D., Lee D.J., Chi B., Pu J., Li J., Imanishi N., Water-stable lithium anode with $Li_{1.4}Al_{0.4}Ge_{1.6}(PO_4)_3$-$TiO_2$ sheet prepared by tape casting method for lithium-air batteries, Journal of Power Sources, 2013, 235 (15), 117-121.

[9] He K., Zu C., Wang Y., Han B., Yin X., Zhao H., Liu Y., Chen J., Stability of lithium ion conductor NASICON structure glass ceramic in acid and alkaline aqueous solution, Solid State Ionics, 2014, 254 (1), 78-81.

[10] Kazazi M., Illbeigi M., Fazlali A., Mohammadi A.M., Preparation, characterization and stability of Li-ion conducting $Li_{1.5}Al_{0.5}Ge_{1.5}(PO_4)_3$ glass-ceramic with NASICON-type structure, Advanced Ceramics Progress, 2016, 2 (1), 38-43.

[11] Thokchom J.S., Kumar B., The effects of crystallization parameters on the ionic conductivity of a lithium aluminum germanium phosphate glass–ceramic, Journal of Power Sources, 2010, 195 (9), 2870–2876.

[12] Kumar B., Thomas D., Kumar J., Space-charge-mediated superionic transport in lithium ion conducting glass-ceramics, Journal of The Electrochemical Society, 2009, 156 (7), A506-A513.

13. Goodenough J.B., Hong H.Y.P., Kafalas J.A., Fast Na-ion transport in skeleton structures, Materials Research Bulletin, 1976, 11 (2), 203-220.

[13] Xia H., Thin film Li electrolytes for all-solid-state micro-batteries, International Journal of Surface Science and Engineering, 2009, 3 (1), 23-43.

[14] Zhu Y., Zhang Y., Lu L., Influence of crystallization temperature on ionic conductivity of lithium aluminum germanium phosphate glass-ceramic, Journal of Power Sources, 2015, 290 (18), 123-129.

[15] Hosono E., Kudo T, Honma I., Matsuda H., Zhou H., Synthesis of single crystalline spinel $LiMn_2O_4$ nanowires for a lithium ion battery with high power density, Nano Letters, 2009, 9 (3), 1045-1051.

[Downloaded from ijcse.ir on 2024-04-25]

[DOR: 20.1001.1.23222352.1397.7.4.5.5]