

افزایش ولتاژ باتری‌های لیتیم یون آبی با استفاده از شیشه سرامیک هادی یون

 $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ لیتیممحمد ایل بیگی^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

چکیده:

در این پژوهش، شیشه سرامیک هادی یون لیتیم، لیتیم آلومینیم ژرمانیوم فسفات (LAGP) با فرمول $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ به روش کوئنچ مذاب و سپس کریستالیزاسیون در دمای 100°C به مدت ۱ ساعت سنتر شد. شیشه سرامیک تهیه شده با استفاده از آنالیز تفرق اشعه ایکس (XRD) و میکروسکوپ الکترونی رویشی گسیل میدانی (FESEM) مشخصه یابی شد. آنالیز XRD نشان دهنده وجود فاز غالب LiGeO_2 و فاز تاکالوصی اندک GeO_2 است. تصاویر FESEM نشان دهنده دانه‌های مکعبی درشت و همندازه 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 ۳/۶۴۷ و ظرفیت تخلیه ۱۱۷ mAh/gr را کرد که قابل مقایسه با باتری‌های لیتیم یون پایه آبی می‌باشد.

اطلاعات مقاله:

دریافت: ۱۴ آبان ۱۳۹۷

پذیرش: ۲۳ اردیبهشت ۱۳۹۸

کلید واژه:

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

الکتریکی بسیار حائز اهمیت می‌باشد. در بین انواع باتری‌های قابل شارژ مختلف، باتری‌های لیتیم یون به دلیل توان بالا، چگالی انرژی بالا و سیکل پذیری 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 [۴۰-۴۳]. بنابراین، برطرف کردن مشکلات موجود جهت تداوم استفاده از این نوع باتری‌های ثانویه حیاتی می‌باشد.

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 [۲۹]. موارد آخر یعنی قیمت تمام شده مناسب باتری و ایمنی جهت توسعه خودروهای



الکتروولیت آلی کاهش قابل توجهی خواهد داشت. تحقیقات بسیاری در زمینه استفاده از الکتروولیت‌های آبی در باتری‌های لیتیم یون صورت گرفته است که تقریباً همگی آن‌ها از مواد کاتدی و آندی در محدوده پایداری الکتروولیت‌های 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 غشاء‌ای 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 محافظه از شیشه سرامیک‌های هادی یون لیتیم پوشیده می‌شود [۹، ۱۰]. در مطالعه حاضر، ابتدا شیشه سرامیک هادی یون لیتیم₃(PO₄)₂ (LAGP) با شرایط بهینه سنتز شد [۵] و در ادامه به عنوان غشاء محافظ در باتری لیتیم یون با الکتروولیت 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 الکتروولیت 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 الکتروولیت آبی می‌باشد. باتری تهیه شده با استفاده از تکنیک‌های الکتروشیمیابی مختلف نظری و تامتری چرخه‌ای،

عمده مشکلات عنوان شده برای باتری‌های لیتیم یون در نتیجه استفاده از الکتروولیت‌های آلی به وجود می‌آید، چرا که این الکتروولیت‌ها علاوه بر قیمت نسبتاً بالا، فرار و قابل اشتعال می‌باشند که پیامدهای این‌می‌را منجر می‌شوند. ازاین‌رو، استفاده از الکتروولیت‌های آلی برای کاربردهای خودروهای الکتریکی و هیبریدی مناسب نیستند که آن به دلیل احتمال انفجار باتری‌هایی با الکتروولیت آلی در سیکل‌های شارژ و تخلیه سریع می‌باشد. چنین مشکلاتی کاربرد باتری‌های لیتیم یون با الکتروولیت آلی را در خودروهای الکتریکی دچار محدودیت‌های جدی ساخته است. جایگزین کردن الکتروولیت‌های آلی با الکتروولیت آبی یکی از راهکارها برای حل این مشکلات می‌باشد. از این نقطه نظر، الکتروولیت‌های آبی پاک همیشه به نوع آلی‌شان ترجیح داده می‌شوند [۱۱]. همچنین، الکتروولیت‌های آبی دارای هدایت یونی حدود دو برابر الکتروولیت‌های آلی دارند که این موضوع به بهبود نرخ جریان‌دهی باتری‌ها کمک شایانی می‌کند.

اگرچه الکتروولیت‌های آبی مشکلاتی نظیر سمتی، این‌می و نرخ جریان‌دهی باتری را تا حد زیادی مرتفع می‌کنند، اما استفاده از این الکتروولیت‌ها خود مشکلات باتری‌های افزوده خواهد کرد. از مهمترین مشکلات باتری‌های الکتروولیت 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



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

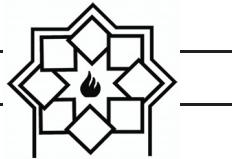
۲-۲- ساخت باتری لیتیم یون به کمک غشای تهیه شده

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 الکتروولیت 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 PVDF استیلنی به عنوان ماده هادی و ۱۰ درصد (Polyvinylidene difluoride) در حلال NMP (N-methyl-2-Pyrolidone) پراکنده شدند. دوغاب کاتدی به روش فرچهزنی بر روی الکترودهای

شارژ و تخلیه جریان ثابت و سیکل پذیری مورد بررسی قرار گرفت.

۲-۱- سنتز و مشخصه‌یابی شیشه LAGP سرامیک

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 الومینیم (Al_2O_3 ، ۹۹/۵٪، سیگما-آلدریچ) و آمونیوم دی‌هیدروژن فسفات ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ، ۹۹/۵٪، مرک) با دقت ۰/۰ 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 پfkی 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 آید. مجدداً پولک‌های شیشه‌ای تهیه شده به سرعت در دمای ۵۰۰ °C برای ۲ ساعت تنش‌گیری شدند و در نهایت پولک‌های شیشه‌ای تنش‌گیری شده برای ۸ ساعت در دمای ۸۰۰ °C کریستاله شدند.



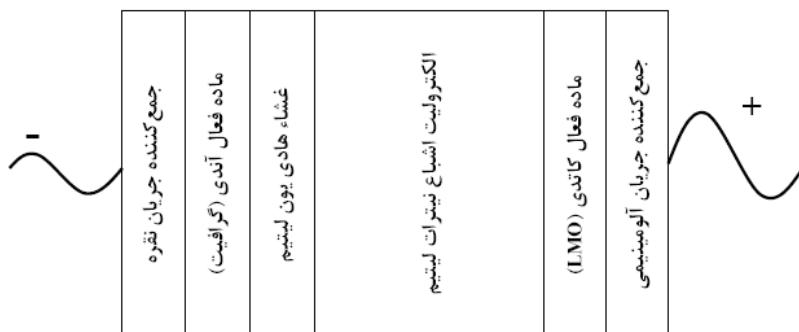
گرفت و هم‌مان سطوح آند و کاتد به منظور بررسی احتمالی آزادسازی گازهای اکسیژن و هیدروژن مورد بررسی چشمی قرار گرفت.

۳- نتایج و بحث

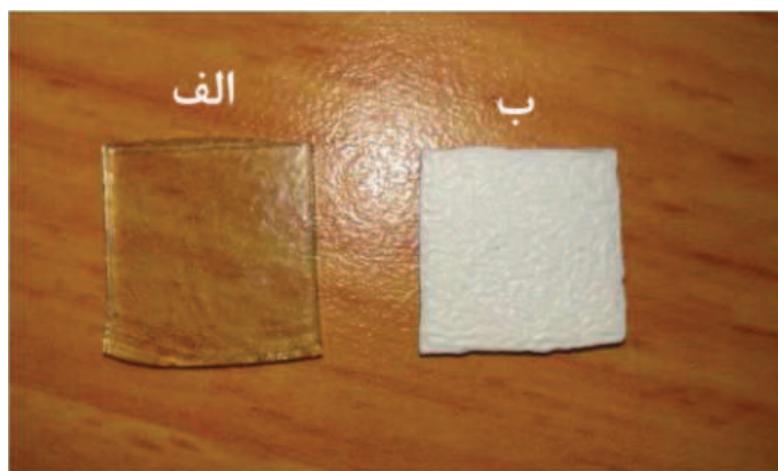
۱-۳- مشخصه‌یابی شیشه سرامیک LAGP

شکل ۲ تصاویر نمونه‌های LAGP تهیه شده قبل و پس از عملیات کریستالیزاسیون در دمای 800°C برای ۸ ساعت را نشان می‌دهد.

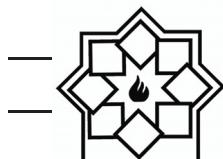
فویل آلومینیم پوشش داده شد. پس از تبخیر حلال آلی، الکترودهای حاصل درآون خلاً در دمای 60°C برای ۱۲ ساعت خشک شدند. همچنین، دوغاب آندی بر روی غشاء شیشه سرامیک تهیه شده پوشش داده شد و از طرف دیگر جمع‌کننده جریان نقره بر روی گرافیت پوشش داده شد. به منظور تعیین میزان ماده فعال در هر الکترود، وزن هر الکترود 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 ولتاومتری چرخه‌ای و شارژ-تخالیه جریان ثابت بر روی سل کامل تهیه شده صورت



شکل ۱- تصویر شماتیک نحوه ساخت باتری‌های مورد استفاده.



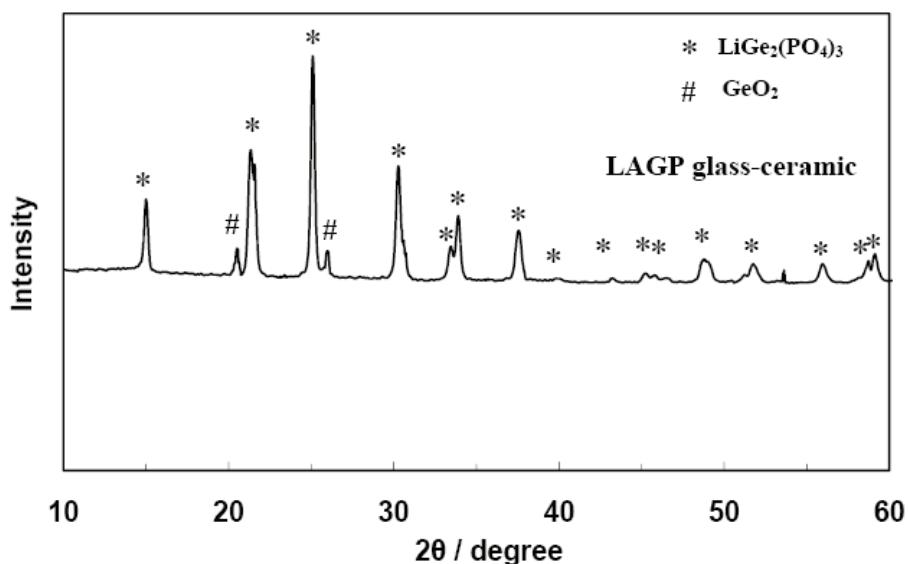
شکل ۲- تصاویر نمونه (الف) آمورف و (ب) کریستال شده LAGP در دمای 800°C برای ۸ ساعت.



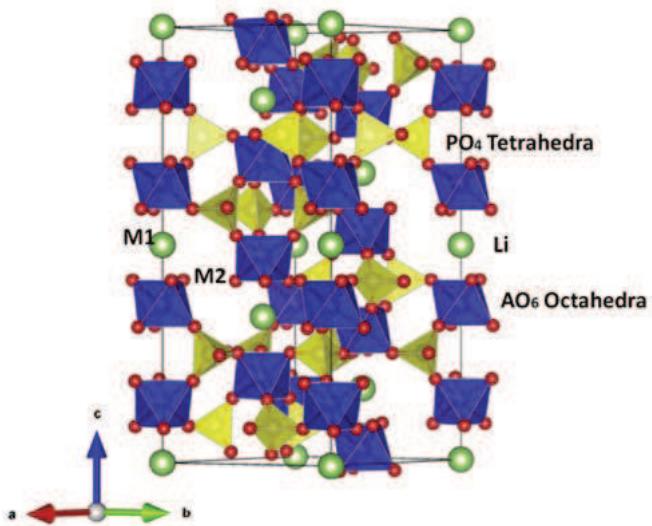
فازی عایق و مضر است، در ساختار شیشه سرامیک تهیه شده وجود ندارد [۱۲].

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 $[\text{Ge}_2\text{P}_3\text{O}_{12}]^-$ می‌باشد که از دو نوع ساختار اکتاھدرال GeO_6 و تراھدرال 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 [۱۳ و ۱۴]. شکل ۴ مکعب واحد مربوط به کریستال LGP را به همراه چند وجهی‌های تشکیل دهنده و نحوه اتصال آن‌ها به یکدیگر را نشان می‌دهد.

الگوهای XRD نمونه شیشه سرامیک تهیه شده پس از ۸ ساعت عملیات کریستالیزاسیون در دمای 800°C در شکل ۳ نشان داده شده است. پیک‌های تفرق اصلی به فاز ناسیکون $(\text{LGP}) \text{LiGe}_2(\text{PO}_4)_3$ (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 نشان دهنده دوپ شدن کاملاً موفق یون‌های آلومینیم در ساختار LGP است. جایگزین شدن Al^{3+} به جای Ge^{4+} به شعاع یونی مشابه $\text{Al}^{3+} (0.053\text{\AA})$ و $\text{Ge}^{4+} (0.054\text{\AA})$ مربوط می‌شود [۱۱ و ۱۲]. 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



شکل ۳- الگوی XRD شیشه سرامیک LAGP تهیه شده پس از عملیات حرارتی کریستالیزاسیون در دمای 800°C برای ۸ ساعت.

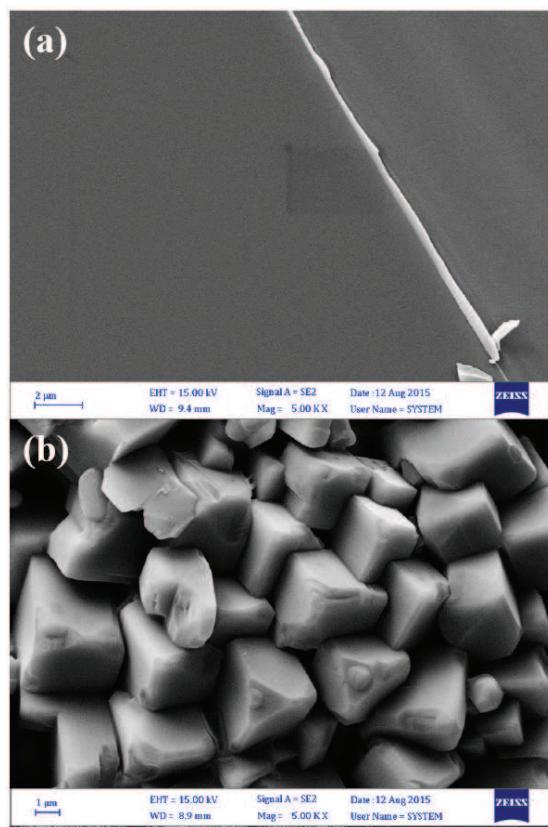
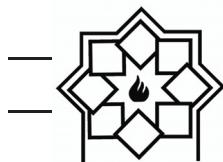


شکل ۴- مکعب واحد مربوط به کریستال LGP و چند وجهی‌های تشکیل دهنده [۱۵]. مکعب واحد مربوط به کریستال LGP و چند وجهی‌های تشکیل دهنده [۱۵].

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 مجدداً 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.

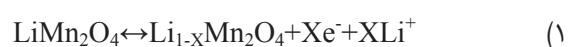
تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی سطوح شکست شیشه سرامیک تهیه شده قبل و بعد از عملیات حرارتی کریستالیزاسیون در شکل ۵ نشان داده شده است. همان‌طور که در شکل ۵ (الف) نشان داده شده است، هیچ کریستال یا دانه‌ای در تصویر وجود ندارد که آن به علت سریع سرد شدن مذاب شیشه است و نشان می‌دهد که با استفاده 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



شکل ۵- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی شیشه سرامیک LAGP قبل و بعد از عملیات حرارتی کریستالیزاسیون در دمای 800°C برای ۸ ساعت.

در منحنی شارژ (روبش آندی) نخستین پیک که در پتانسیل $0.95\text{ V}_{\text{SCE}}$ ظاهر می‌شود، خروج یون لیتیوم از نصف مکان‌های تراهدرال کریستال LMO با برهمنکش لیتیم-لیتیوم را نشان می‌دهد. و پیک دوم در $1.08\text{ V}_{\text{SCE}}$ خروج یون لیتیوم از نصف باقیمانده مکان‌های تراهدرال بدون برهمنکش لیتیوم-لیتیوم را نشان می‌دهد. افت پتانسیل بین دو مرحله خروج ناشی از دافعه بین یون‌های لیتیوم است [۱۶]. در منحنی تخلیه (روبش برگشت) ورود لیتیوم نیز به صورت دو مرحله ای صورت می‌گیرد و به ازای هر مرحله دو پیک مجزا به ترتیب در پتانسیل $0.94\text{ V}_{\text{SCE}}$ و $0.84\text{ V}_{\text{SCE}}$ ظاهر می‌شود. مطابق منحنی به دست آمده دیواره

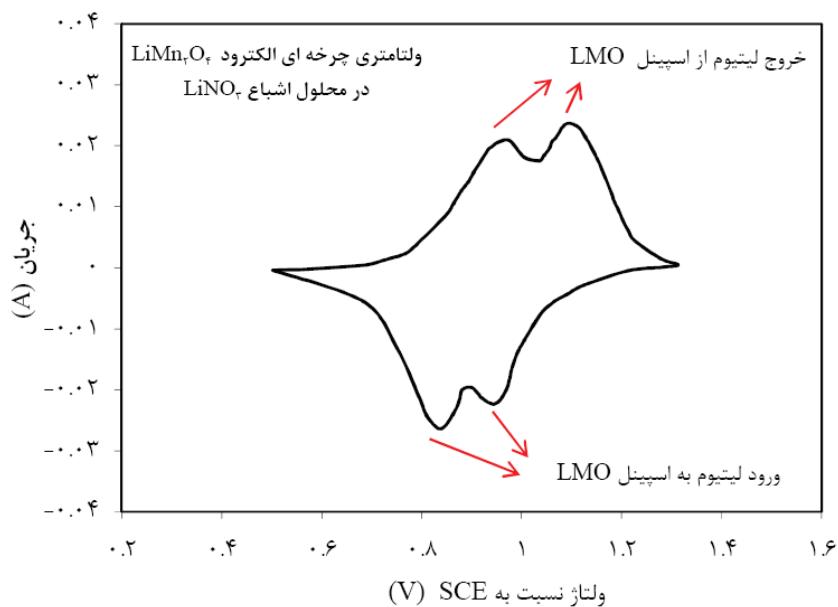
تصویر ولتاژگرام چرخه‌ای مربوط به کاتد LiMn_2O_4 در محلول اشباع نیترات لیتیوم در شکل ۶ نشان داده شده است. این آزمون در محدوده ولتاژی $5/3-1/3\text{ V}$ و با نرخ روبش 1 mV/s در یک سیستم سه الکترودی انجام شده است، که در آن LMO به عنوان الکترود کار، الکترود کالومل به عنوان الکترود مرجع و مش نیکل به عنوان الکترود کمکی مورد استفاده قرار گرفته‌اند. همان‌گونه که مشاهده می‌شود دو پیک کاملاً مشخص در هر کدام از روبش‌های آندی و کاتدی دیده می‌شود. ورود و خروج یون لیتیوم می‌تواند مطابق واکنش زیر نشان داده شود:





می دهد و به همین دلیل نیازی به استفاده از غشاء محافظاً بر روی کاتد LMO نمی باشد.

حال مشاهده نمی شود که نشان می دهد اکسایش - کاهش لیتیم در کاتد LMO در بازه پایداری الکتروولیت آبی رخ

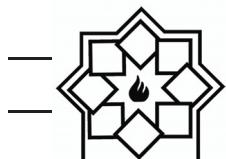


شکل ۶- تصویر ولتاوموگرام چرخه‌ای مربوط به کاتد LiMn_2O_4 در محلول اشباع نیترات لیتیوم با نرخ روشن 1 mV/s

وقوع پیوسته است و در نتیجه این باتری ولتاژی در حد ولتاژهای خروجی باتری‌های لیتیمی با الکتروولیت آلی ایجاد کرده است. دلیل چنین اتفاقی این است که لایه محافظ از عبور مولکول‌های آب و یون‌های هیدروژن جلوگیری کرده و صرفاً یون‌های لیتیم قابلیت عبور دارند و در نتیجه صرفاً یون‌های لیتیم می‌توانند خود را به آند گرافیتی برسانند. در نتیجه چنین اتفاقی، هیچ گونه حباب اکسیژن یا هیدروژن در نتیجه احیای این یون‌ها در سطح آند و کاتد مشاهده نشد. ظرفیت این باتری در مرحله تخلیه 117 mAh/gr و در مرحله شارژ این ظرفیت حدود 128 mAh/gr می‌باشد که نشان‌دهنده بازده کولنی $91/5\%$ است.

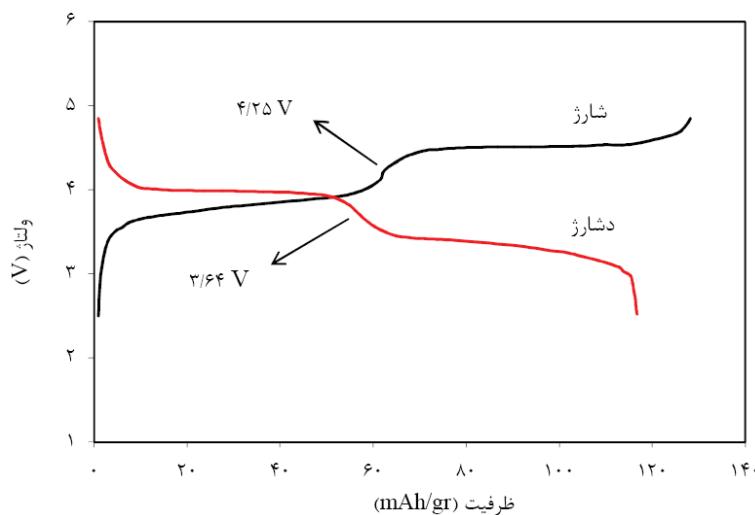
با توجه به نتایج به دست آمده، تکنیک استفاده از لایه محافظهایی یون لیتیم به خوبی توانست مشکلات کوچک بودن پنجره پایداری الکتروولیت‌های آبی را با جلوگیری از

آزمون شارژ و تخلیه برای باتری کامل متشکل از کاتد LMO و آند گرافیت در الکتروولیت محلول اشباع نیترات لیتیم در حالی انجام گرفت که آند گرافیتی توسط غشاء محافظی از جنس شیشه سرامیک LAGP تهیه شده به ضخامت حدود $100 \mu\text{m}$ محافظت می‌شد. شکل ۷ منحنی‌های شارژ و تخلیه این باتری کامل را در جریان ثابت $C/5 = 148 \text{ mA} \cdot \text{h}/\text{gr}$ نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، منحنی‌های شارژ و تخلیه دارای دو ناحیه پایا هستند که کاملاً مطابق با منحنی ولتاژمتری چرخه‌ای به دست آمده در شکل ۶ و در نتیجه خروج و ورود دو مرحله‌ای لیتیم از ساختار LMO ایجاد می‌شود. مطابق منحنی تخلیه، این باتری ولتاژ متوسط تخلیه در حدود 3.64 V می‌گردد که به صورت واضح نشان می‌دهد که با استفاده از تکنیک لایه محافظ به صورت کاملاً موافق خروج از ناحیه پایداری الکتروولیت آبی به



خروجی بالا و در عین حال ارزان، ایمن و دوستدار
محیط‌زیست تولید کرد.

عبور مولکول‌های آب و یون‌های هیدروژن و اکسیژن را حل
کند و بنابراین با این روش می‌توان باتری‌هایی با پتانسیل



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

کاتدی LMO را نشان داد که این ولتاژ بسیار فراتر از پنجره
پایداری الکتروولیت آبی است. بدین روش با استفاده از
الکتروولیت پایه آب ارزان، ایمن و دوستدار محیط‌زیست
یک باتری با ولتاژ و ظرفیت بالا تولید شد.

سیاستگزاری

کار تحقیقاتی حاضر به لحاظ مالی توسط دانشگاه ملایر
حمایت شده است. نویسنده‌گان 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 $\text{Li}_{1+x}\text{Cr}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ system, *Electrochemistry Communications*, 2004, 6 (12), 1233–1237.
- [2] Xu X.X., Wen Z.Y., Gu Z.H., Lin Z.X.,

۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش، شیشه سرامیک هادی یون لیتیم $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}(\text{PO}_4)_3$ 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 می‌باشد. شیشه سرامیک تهیی 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 الکتروولیت آبی ممکن سازد. باتری تهیی شده با این روش ولتاژ متوسط تخلیه حدود ۳/۶۴ V و ظرفیت معادل ۱۱۷ mAh/gr نسبت به وزن ماده فعال



- Mohammadi A.M., Preparation, characterization and stability of Li-ion conducting $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ 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.
- High lithium conductivity in $\text{Li}_{1.3}\text{Cr}_{0.3}\text{Ge}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ 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 $\text{LiGe}_2(\text{PO}_4)_3$ 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 $\text{LiV}_3\text{O}_8/\text{LiMn}_2\text{O}_4$ with LiNO_3 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 $\text{Li}_{1.4}\text{Al}_{0.4}\text{Ge}_{1.6}(\text{PO}_4)_3\text{-TiO}_2$ 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.,