

تهیه و بررسی توانایی نانوکاتالیست بسپاری رسانا بر پایه کبالت-آهن (PPy/Co/Fe) به منظور افزایش و بهبود کارایی کاتد در باتری‌های لیتیم-هوا

مهدی حسینی^۱، نادره دولتشاهی^۲، موسی سلیمانی^{۳*}، قاسم اسکوئیان^۴

۱. استادیار شیمی تجزیه، گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه آیت الله بروجردی، بروجرد، ایران
۲. دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه آیت الله بروجردی، بروجرد، ایران
۳. استادیار شیمی آلی، گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه آیت الله بروجردی، بروجرد، ایران
۴. پژوهشگر دانشکده شیمی، مجتمع دانشگاهی شیمی و مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، تهران، ایران

دریافت: خرداد ۱۳۹۸، بازنگری: آذر ۱۳۹۸، پذیرش: دی ۱۳۹۸

چکیده: امروزه کاربرد باتری‌های قابل شارژ لیتیم-هوا در وسایل با توانایی ذخیره انرژی به طور گسترده‌ای مورد توجه قرار گرفته است. برای افزایش کارایی و طول عمر این نوع باتری‌ها، راه‌های متفاوتی وجود دارد که از آن میان می‌توان به کاتالیست و نیز الکترولیت مناسب اشاره کرد. در این پژوهش، نانوکاتالیست پلی‌پیرول/کبالت/آهن PPy/Co/Fe برای به‌کارگیری در باتری لیتیم-هوا به روش تر یا رسوب‌دهی شیمیایی تهیه و با روش‌های طیف‌سنجی فرسرخ تبدیل فوریه (FTIR)، رامان (Raman)، پراش پرتو ایکس (XRD) و میکروسکوپی الکترونی روبشی (SEM) شناسایی شد. نتیجه‌ها نشان داد که این نانوکاتالیست با اندازه ذرات حدود ۳۵ nm با موفقیت تهیه شده است. به منظور بررسی اثر نانوکاتالیستی، باتری مورد نظر ساخته و نتیجه‌ها نشان داد که توان باتری در حضور نانوکاتالیست بسیار بیشتر از باتری بدون کاتالیست است. همچنین، باتری حاوی نانوکاتالیست دارای ذخیره انرژی بیشتری نسبت به باتری بدون کاتالیست بود. نتیجه‌ها به‌دست آمده از ولتامتری چرخه‌ای CV حاکی از این است که نانوکاتالیست PPy/Co/Fe در کاتد رفتار برگشت‌پذیری باتری را به مقدار زیادی نسبت به باتری بدون کاتالیست افزایش می‌دهد. وجود کربن سیاه در ساختار نانوکاتالیست نیز سبب افزایش مقدار ظرفیت باتری می‌شود زیرا باعث بهبود رفتار کاتالیستی و در نهایت، منجر به افزایش ظرفیت و بازده باتری می‌شود. در یک دور معمول از فرایند شارژ-دشارژ، مشخص شد که فرایند دشارژ در مدت زمان بیشتری رخ می‌دهد که این نشان‌دهنده بالابودن مقدار طول عمر نگهداری انرژی است.

واژه‌های کلیدی: باتری‌های لیتیم-هوا، نانوکاتالیست بسپاری رسانا PPy/Co/Fe، افزایش کارایی باتری

مقدمه

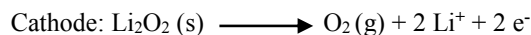
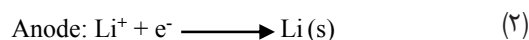
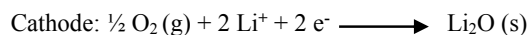
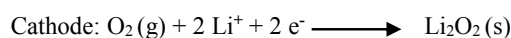
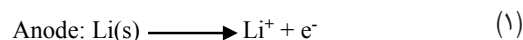
به‌دست آمده از واکنش‌های انجام شده در لیتیم (آند) و اکسیژن (کاتد) به انرژی الکتریکی تبدیل می‌شود (همانند یک سلول سوختی با این تفاوت که در اینجا لیتیم به جای هیدروژن استفاده

باتری‌های لیتیم-هوا زیرمجموعه نوعی فناوری برای ذخیره‌سازی و تبدیل انرژی است. در این فناوری، انرژی شیمیایی

پیل‌های سوختی و باتری‌های قابل شارژ لیتیومی را نشان می‌دهد با این تفاوت که چگالی انرژی و انرژی ویژه آن بسیار بیشتر از باتری‌های لیتیوم-یون است [۴ و ۵]. برپایه برآوردها، یک باتری لیتیوم-هوا به طور بالقوه می‌تواند به مقدار حدود ۸۰۰ وات بر کیلوگرم و چهار برابر مقدار باتری لیتیوم-یون، انرژی تولید کند [۱]. چگالی انرژی به مقدار دشارژ/ شارژ و البته نوع طراحی سلول بستگی دارد [۵ و ۶]. از سوی دیگر، این باتری‌ها چالش‌های پیل‌های سوختی در مورد ویژگی انفجاری و برگشت‌پذیری را نیز مرتفع کرده‌اند [۴، ۶ و ۷]. بنابراین، تلاش‌های زیادی برای بهبود چگالی قدرت آن‌ها (چگالی جریان)، قابلیت چرخه‌ای و بهره‌وری انرژی پیش از استفاده‌های کاربردی انجام شده است [۵ و ۶]. چالش‌های مهم و مطرح در این باتری‌ها مربوط به آند لیتیومی (تشکیل دندرت، ناسازگاری با الکترولیت و هوا و غیره) [۸]، الکترولیت‌ها (ناپایداری در شرایط الکتروشیمیایی غنی از اکسیژن، رسانایی، تبخیر و غیره)، تأمین اکسیژن از هوا، بالابودن تفاوت ولتاژ بین شارژ و دشارژ یا اورولتاژ، کاهش ظرفیت باتری پس از چند دوره محدود و کندبودن سرعت واکنش بین اکسیژن و لیتیوم هستند [۹ و ۱۰].

یک الکتروود هوا (کاتد کربنی دارای منبع ورودی هوا) مقدار قدرت، چگالی انرژی و کارایی انرژی یک باتری لیتیوم را تعیین می‌کند. مقدار جریان در باتری‌های لیتیوم-هوا فقط می‌تواند در چگالی ۰٫۱ تا ۰٫۵ میلی‌آمپر بر سانتی‌متر مربع باشد و تفاوت بین ولتاژ شارژ و دشارژ بیشتر از ۱ ولت بوده که موجب می‌شود بازده باتری کمتر از ۶۰٪ (در مقایسه با ۹۰٪ برای یک باتری یون-لیتیوم) باشد. این مشکلات به‌طور عمده به عملکرد ضعیف الکتروود کاتد هوا نسبت داده شده و بیشتر به خاطر سینتیک کند واکنش‌های کاهش/تکامل اکسیژن یعنی پدیده‌های ORR و OER، واکنش‌های جانبی $\text{Li}-\text{O}_2$ و طراحی ناکارآمد الکتروود هوا است [۱۱ تا ۱۳]. الکتروکاتالیست‌ها برای بهبود و تسریع واکنش‌های کاهش و تکامل اکسیژن موثر هستند که سبب افزایش چگالی انرژی [۱۴]، تعداد چرخه (افزایش تعداد چرخه‌های شارژ-دشارژ)

می‌شود. در این باتری‌ها که قابل شارژ هستند، در طی فرایند خودبه‌خوی دشارژ، فراورده‌های لیتیوم اکسید (Li_2O یا Li_2O_2) در اثر واکنش بین اکسیژن واردشده به باتری و یون لیتیوم آزاد شده در آند، تولید و در کاتد هوا بین صفحات کربنی ذخیره می‌شوند. در طی فرایند معکوس یعنی شارژ، فراورده‌های تخلیه (دشارژ) یعنی لیتیوم اکسیدها از کاتد به سمت آند حرکت کرده و به مواد اولیه و اصلی خود یعنی لیتیوم و اکسیژن تبدیل می‌شوند که در طی آن اکسیژن از کاتد باتری خارج و یون لیتیوم به فلز لیتیوم تبدیل می‌شود. واکنش غیر خودبه‌خوی دشارژ در این باتری‌ها در معادله ۱ نشان داده شده است [۱] و به واکنش کاهش اکسیژن (ORR)^۱ معروف است زیرا در طی واکنش کاتدی، اکسیژن کاهش یافته است. همچنین، واکنش غیر خودبه‌خوی شارژ که به کمک منبع خارجی الکتریسته قابل انجام است، برپایه معادله ۲ که به واکنش ابقاء اکسیژن (OER)^۲ معروف است، انجام می‌شود [۱]:



باتری‌های لیتیوم-هوا به دلیل داشتن چگالی انرژی بسیار بالا (به‌صورت نظری بیش از 10000 whkg^{-1}) نسبت به باتری‌های لیتیوم-یون بسیار مورد توجه پژوهشگران قرار گرفته‌اند. به‌طور کلی، دو نوع سامانه به‌عنوان الکترولیت باتری لیتیوم-هوا مورد بررسی قرار گرفته‌اند، سامانه غیرآبی [۲] و سامانه آبی [۳]، که هر دو قابلیت شارژ الکتریکی را دارند. باتری لیتیوم-هوا ترکیبی از مزایای

1. Oxygen reduction reaction 2. Oxygen evolution reaction

مدل ۱۲۶ Kimia state به کار گرفته شد.

تهیه بسیار رسانای پلی پیرول (PPy)

تکپار پیرول پس از سه بار تقطیر تحت خلأ مورد استفاده قرار گرفت. از آهن کلرید (III) به عنوان آغازگر و از متانول به عنوان حلال واکنش استفاده شد. نسبت مولی اکسیدان و تکپار به صورت ۱:۱ انتخاب شد. پیرول تقطیر شده به محلولی که شامل آهن کلرید (III) و متانول بود، افزوده و در حمام یخ به هم زده شد. به تدریج پودر سیاهی در محلول ایجاد شد که نشانه تشکیل PPy در محلول بود. پس از ۳۰ دقیقه هم زدن، این مخلوط با دستگاه گریزان صاف و پس از چند بار شستشو با متانول، درون آن خلأ در دمای ۴۰ درجه سلسیوس، به مدت ۱۲ ساعت خشک شد.

تهیه نانوذرات $CoFe_2O_4$

ابتدا، ۱ گرم از کبالت نیترات و ۲/۷۷ گرم آهن نیترات درون بشر ریخته و ۲۰ میلی لیتر آب مقطر به آن افزوده شد. سپس، محلول مورد نظر روی همزن مغناطیسی قرار داده شد تا پیش ماده‌ها به خوبی حل شوند. در ادامه، مقدار ۰/۲ گرم CTAB به آن افزوده و اجازه داده شد که به خوبی پراکنده شوند. پس از آن، ۵ میلی لیتر اتیلن دی آمین به عنوان کاهنده به محلول افزوده شد تا pH محلول به حدود ۱۱ برسد. سپس، بشر حاوی محلول به مدت ۵ ساعت روی همزن مغناطیسی قرار داده شد. فراورده به دست آمده با آب مقطر و اتانول شسته و در دمای ۶۰ درجه سلسیوس در درون آن خشک شد [۳۴].

تهیه نانو چندسازه $PPy/Co/Fe$ در حضور دوپانت آهن کلرید (III) برای تهیه این نانو چندسازه، به مقدار ۳۰ درصد وزنی از کبالت-آهن اکسید $CoFe_2O_4$ به محلول آهن کلرید (III) افزوده شد. پس از ۳۰ دقیقه اختلاط، پیرول به یکباره به محلول افزوده شد تا رسوب سیاه رنگ پلی پیرول تشکیل شود. پس از انجام جداسازی با گریزان، محلول رویی از طریق سرریز کردن خارج و رسوب

[۱۵] و بهره‌وری انرژی [۱۶ و ۱۷] در باتری‌های قابل شارژ لیتیوم-هوا می‌شوند. کاتالیست‌های متفاوتی برای این منظور مورد استفاده قرار گرفته‌اند که شامل کربن‌های متخلخل مانند کربن سیاه [۱۸]، کربن نانوساختار [۱۹ و ۲۰]، کربن عامل‌دار شده [۲۱ و ۲۲]، کربن الماس نانوساختار [۲۳]، گرافن [۲۴]، اکسیدهای فلزات واسطه بیشتر بر پایه منیزیم [۲۵ تا ۲۸]، چندسازه‌ها [۲۲ و ۲۹]، کبالت اکسیدها [۳۰]، فلزات ارزان قیمت [۱۴] و فلزات قیمتی دارای آلیاژهای پلاتین [۱۶]، طلا [۳۱]، نقره [۳۲] و پالادیم [۳۳] هستند.

در این کار برای نخستین بار یک نانو چندسازه جدید بر پایه پلی پیرول کبالت/آهن (PPy/Co/Fe) به عنوان نانو کاتالیست در ساخت کاتد هوا باتری‌های لیتیوم-هوا مورد استفاده قرار گرفته و تاثیر آن بر رفتار شارژ-دشارژ، ظرفیت باتری و تعداد دفعات شارژ-دشارژ باتری بررسی شده است.

بخش تجربی

مواد شیمیایی و دستگاه‌ها

تکپار پیرول، آهن نیترات، کبالت نیترات، ستیل تری متیل آمونیم برمید (CTAB)، اتیلن دی آمین، گرانول لیتیوم، پلی تترافلوئورو اتیلن، اتیل متیل کربنات، دی متیل کربنات، کربن فعال، متانول و دیگر مواد شیمیایی و حلال‌ها از نمایندگی‌های شرکت‌های مرک و آلدیج خریداری شدند.

پس از تهیه پلی پیرول، فریت کبالت و نانو چندسازه پلی پیرول کبالت/آهن، روش‌های میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) (با میکروسکوپ مدل LEO۱۴۳۰VP)، طیف‌سنجی فروسرخ تبدیل فوریه (FTIR) (با دستگاه Thermo-Nicolet-is ۱۰) و پراش پرتو ایکس (XRD) (با دستگاه X'Pert PRO MPD PANalytical Company) برای شناسایی، بررسی شکل و اندازه‌گیری قطر ذرات به کار گرفته شد. به منظور بررسی رفتار الکتروشیمیایی باتری تولید شده، دستگاه الکتروشیمیایی Biologic sp۱۵۰ و برای آزمون باتری، دستگاه

آند لیتیومی در داخل محفظه پلاستیکی بر کاتد هوا و به منظور جلوگیری از اکسایش، پس از ساخت بلافاصله یک یا دو قطره از محلول الکترولیت آلی ساخته شده بر آن ریخته شد.

روش ساخت الکترولیت

محلول الکترولیت که سبب ایجاد اتصال الکتریکی بین آند و کاتد یعنی قطب‌های باتری می‌شد، شامل محلولی از لیتیم پرکلرات ۱ میلی‌مولار، حلال دی‌متیل کربنات و اتیل‌متیل کربنات به نسبت حجمی ۱:۲:۲ بود.

انجام آزمون‌های عملکرد باتری

صفحه کربنی با گردبر به قطر ۲٫۲ سانتی‌متر بریده شد. سپس، با یک کاغذ سمباده خیلی ریز مقداری از سطح کاتد کربنی به منظور چسبندگی بهتر کاتالیست با صفحه کربنی ساییده شد. در مرحله بعدی، برپایه نسبت‌های گزارش شده (۱۲:۲۱:۶۷)، مخلوطی از کربن سیاه، نانوکاتالیست و عامل چسباننده به صورت لجن بر سطح کاغذ کربنی نشانده شد. مقدار مساحت کاتد ساخته شده برپایه معادله ۳ حدود $3,7994 \text{ cm}^2$ به دست آمد.

(۳)

$$A = \pi r^2 = 3,14 \times (1,1)^2 = 3,7994 \text{ cm}^2$$

تمام آزمون‌های باتری با دستگاه تجزیه‌گر باتری انجام شد. بدین صورت که، کاتد هوای تهیه شده پس از خشک شدن درون توری سیمی قرار داده و سپس، آند لیتیومی دارای جداکننده بر صفحه آلومینیومی گذاشته شد. سپس، این دو محکم به هم فشرده شدند به صورتی که تا حد امکان درون محفظ پلاستیکی قرار بگیرند. باتری به دستگاه تجزیه‌گر متصل و مورد آزمون قرار گرفت. شرایط آزمون باتری، این‌گونه بود که در ابتدا برای باتری بدون نانوکاتالیست ۳ دور شارژ-دشارژ با جریان شارژ ۳٫۷۹۹۴ میلی‌آمپر و ولتاژ شارژ ۴۲۰۰ میلی‌ولت و ولتاژ دشارژ ۳۶۰۰ میلی‌ولت تعریف

چندین بار با آب مقطر و اتانول شسته شد. در نهایت، در آون در دمای بین ۳۰ تا ۴۰ درجه سلسیوس خشک شد تا رسوب سیاه رنگی به دست آید.

ساخت کاتد هوا

لجنی با مخلوط کردن کربن سیاه [۳۵]، نانوچندسازه پلی‌پیرول کبالت/آهن و پیونددهنده پلی‌تترافلوئوراتیلن (PTFE) با نسبت وزنی ۱۲:۲۱:۶۷ میلی‌گرم تهیه شد. این مخلوط لجن سه جزئی ابتدا به مدت ۵ دقیقه در ۲ میلی‌لیتر آب مقطر یون‌زدوده و به کمک همزن حل شد. سپس، ۶ میلی‌لیتر حلال ۲-پروپانول به آن افزوده و به مدت ۱ ساعت با سرعت ۵۰۰ دور بر دقیقه هم‌زده شد [۳۶]. سپس، ماده لجن‌مانند به دست آمده به کمک دستگاه مه‌پاش بادی، در فاصله حدود نیم‌متری، بر صفحه کربنی پاشیده شد. در دمای اتاق، حداقل ۴ ساعت اجازه داده شد تا این لجن بر صفحه کربنی خشک و حلال آن به‌طور کامل تبخیر شود تا این کاتد هوا برای قرارگرفتن در باتری آماده شود. استفاده از کربن در اصلاح کاتد بدین دلیل است که کربن به تنهایی به سبب داشتن مقدار مشخصی از ویژگی کاتالیستی، در بهبود رفتار کاتد موثر است. همچنین، کربن با داشتن رسانایی الکتریکی خوب و ایجاد بستری مناسب در تشکیل هر چه بهتر لیتیم اکسیدها به‌طور معمول همراه با کاتالیست اصلی (نانوچندسازه PPy/Co/Fe) سبب بهبود رفتار کاتد می‌شود.

ساخت آند باتری

ابتدا صفحه‌ای آلومینیومی با قطر حدود ۲ تا ۳ میلی‌متر که به‌طور کامل با آب و سپس، استن خشک شده بود، تهیه شد. یک ورقه یا قطعه فلز لیتیم بر آن قرار داده و قطعه‌ای کاغذ صافی به‌عنوان جداکننده بر آن گذاشته شد تا در زیر دستگاه پرس قرار داده شود. فشار دستگاه پرس روی این مجموعه نباید بیشتر از ۳۰ بار می‌شد، زیرا سبب پاره شدن کاغذ صافی و اکسایش لیتیم به علت در معرض قرارگرفتن هوا می‌شد. همچنین، تاپیش از قراردادن

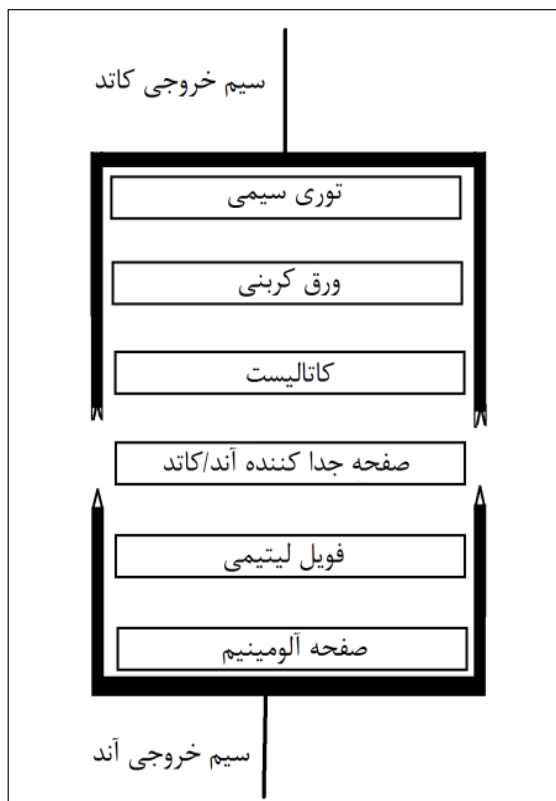
1. Polytetrafluoroethylene

نوار جذبی موجود در 1031 تا 1171 cm^{-1} مربوط به ارتعاش-های پیوند C-N موجود در پلی‌پیرول است. نوار جذبی موجود در 1268 cm^{-1} مربوط به ارتعاش‌های پیوند C-H موجود در حلقه-های پلی‌پیرول است. نوار جذبی موجود در 1424 cm^{-1} مربوط به ارتعاش‌های پیوند C-C موجود در درون حلقه‌های آروماتیک پلی‌پیرول است. نوار جذبی موجود در 1587 cm^{-1} مربوط به ارتعاش‌های خمشی پیوند N-H موجود در حلقه‌های پلی‌پیرول موجود و نوار جذبی موجود در 3451 cm^{-1} مربوط به ارتعاش‌های کششی پیوند N-H موجود در ساختار است. برپایه طیف‌سنجی فرسرخ تبدیل فوریه، نتایج تاییدکننده حضور گروه‌های عاملی مورد انتظار در ساختار کاتالیست است [۳۷].

شکل ۲-ب، طیف رامان پلی‌پیرول را نشان می‌دهد. بیشتر پلی‌پیرول در اعداد موجی $379,52$ ، $427,70$ ، $580,90$ و cm^{-1} $1272,56$ ظاهر شده‌اند که به ترتیب مربوط به ارتعاش‌های کششی پیوندهای C-C، C-H، بنزوئیدی (آروماتیکی)، C-H و N-H ساختار است. در شکل ۲-ج، طیف رامان نانوجندسازه (PPy/Co/Fe) نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود با وجود ذرات فلزی درون ساختار بسیاری پیرول، به علت تشکیل پیوند کوئوردینانسی بین فلز و اتم نیتروژن موجود در پیرول، بیشتر رامان به سمت مقادیر عدد موجی کمتر جابه‌جا شده است. افزون بر جابه‌جایی در اعداد طیفی، ظهور پیک موجود در ناحیه $1572,91$ cm^{-1} مربوط به پراکندگی ناشی از حضور فلزهای کبالت و آهن در ساختار است [۳۸].

تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) نانوجندسازه (PPy/Co/Fe) در شکل ۳ نشان داده شده است. مکعبی‌بودن بلورها و فضاهای آزاد بین آن‌ها در این تصویر مشخص است. این فضاها موجب می‌شود که در صورت به‌کارگیری این نانوجندسازه به‌عنوان کاتالیست در کاتد باتری، اجازه عبور هوا را داده و همچنین، از مسدودشدن حفره‌های صفحه متخلخل کربنی جلوگیری کند. از طرف دیگر، به دلیل تجمع غیریکنواخت بلورها در نواحی متفاوت کاتالیست و رشد بلورها به صورت غیرمتقارن، سطح نانوکاتالیست دارای پستی و بلندی‌های زیادی خواهد بود و

شد. سپس، به منظور مقایسه باتری بدون نانوکاتالیست با باتری دارای کاتالیست با اعمال همین جریان و ولتاژ شارژ و دشارژ آزمون مربوط به باتری انجام و نتایج یادداشت شد. طرح‌واره چیدمان باتری در شکل ۱ و نشان داده شده است.



شکل ۱ طرح‌واره اجزاء باتری ساخته شده

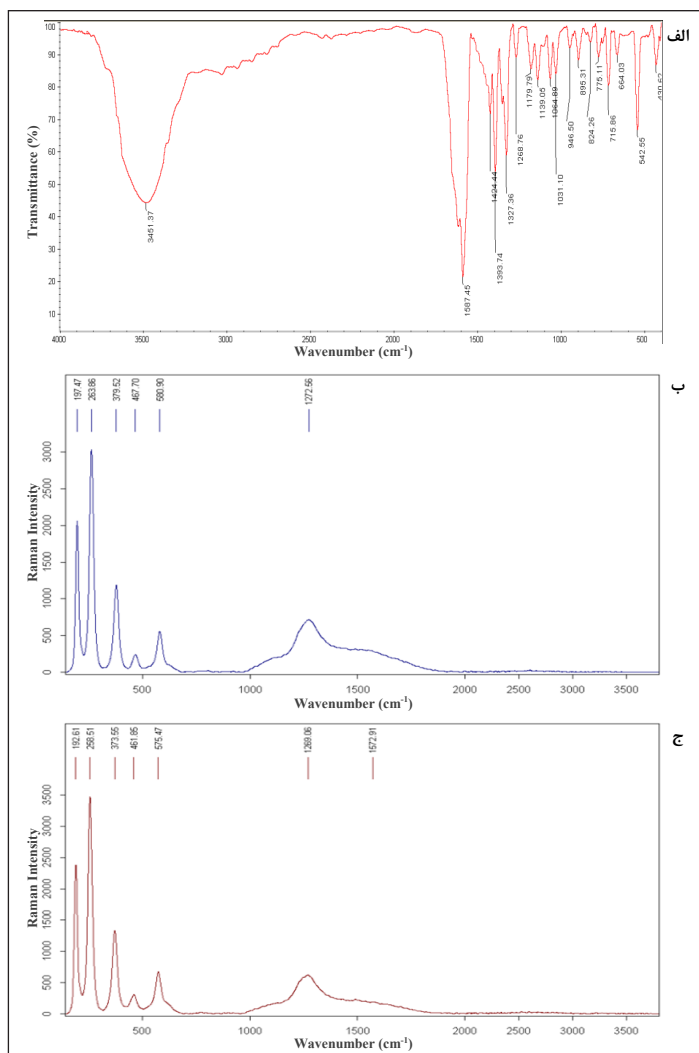
نتیجه‌ها و بحث

برای شناسایی پلی‌پیرول و نانوجندسازه تهیه شده روش‌های طیف‌سنجی فرسرخ تبدیل فوریه و رامان به‌کارگرفته شد. شکل ۲-الف، طیف FTIR نانوجندسازه (PPy/Co/Fe) را نشان می‌دهد. با توجه به این شکل مشخص است که نوارهای جذبی موجود در ناحیه 542 تا 946 cm^{-1} مربوط به ناحیه اثر انگشتی نانوکاتالیست است که به دلیل حضور پیوندهای فلز-نیتروژن به صورت Fe-N، Co-N و یا فلز-فلز به صورت Co-Fe، در نمونه است.

شده و بدین سبب از مسدود شدن حفرات جلوگیری کرده و باعث افزایش عملکرد و طول عمر باتری می‌شود. ساختار فریت اسپینل (دارای خاصیت مغناطیسی) با کارت مرجع JCPDS به شماره ۲۳۵۵-۸۹ همخوانی دارد. صفحه‌های بلوری (۲۲۰)، (۳۱۱)، (۲۲۲)، (۴۰۰)، (۴۲۲)، (۵۱۱)، (۴۴۰) و (۸۴۴) به ترتیب متعلق به زوایای پراش (2θ) ۱۳٫۶، ۱۶٫۵، ۲۳٫۶، ۳۱٫۵، ۳۲٫۴، ۴۱٫۷، ۴۲٫۴ و ۵۲٫۵ است. برپایه معادله دبای-شرر میانگین اندازه هسته‌های مغناطیسی نانوکاتالیست تهیه شده (CoFe_2O_4) در حدود ۳۵ nm است [۴۰ و ۴۱].

در نتیجه این امر نیز به جلوگیری از مسدود شدن حفره‌ها، کمک شایانی خواهد کرد [۳۹].

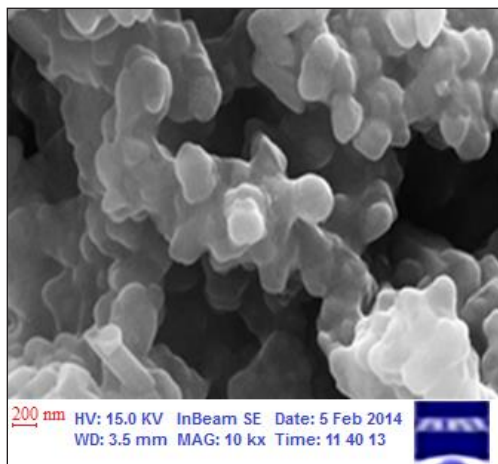
الگوی پراش پرتو ایکس چندسازه PPy/Co/Fe در شکل ۴ نشان داده شده است. همانند چندسازه پلی‌آنیلین/کبالت/آهن (Fe/PAni/Co)، این نانوکاتالیست نیز دارای فاز اسپینل معکوس با ساختار مکعبی دارای نقص از نوع fcc است. وجود این نقص برای کاتالیست در کاربری‌های باتریایی یک حسن محسوب می‌شود زیرا وجود این نقص سبب جلوگیری از عدم تشکیل لیتیم اکسید به‌عنوان یکی از فرآورده‌های شارژ بر حفرات کاتد متخلخل



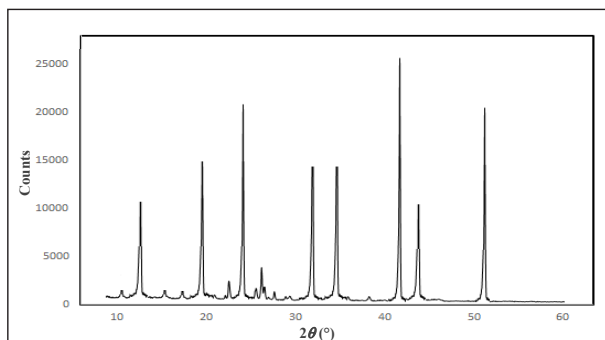
شکل ۲ طیف FTIR نانوجندسازه (الف)، طیف رامان پلی‌پیرول (ب) و طیف رامان نانوجندسازه (PPy/Co/Fe) (ج)

در شکل ۵ نمودارهای شارژ-دشارژ به دست آمده برای باتری ساخته شده با کاتد کربنی بدون نانوکاتالیست نشان داده شده است. در حین انجام آزمایش، نمودارهای شارژ-دشارژ قابل مشاهده نبود و به صورت خطی راست به دست آمد. همچنین، پتانسیل شارژ به یکباره افت کرد و پتانسیل دشارژ منفی شد. این مسئله به دلیل نبود کاتالیست در کاتد باتری است.

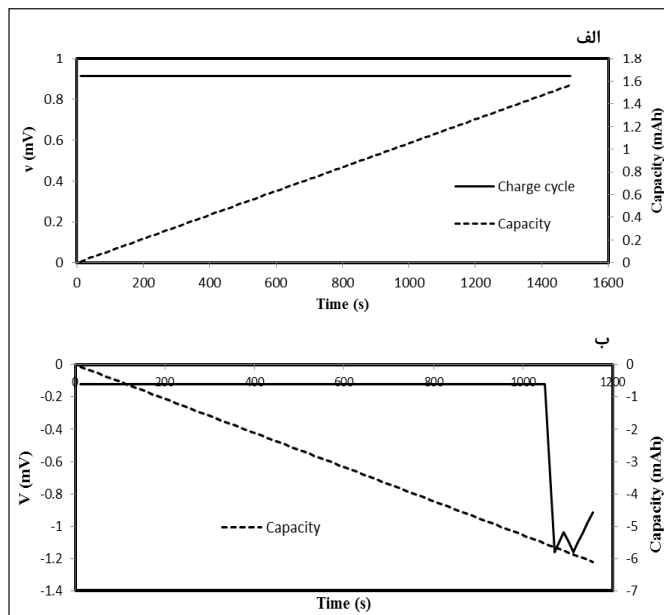
در شکل ۶ نمودار شارژ-دشارژ برای باتری ساخته شده با کاتد کربنی دارای کاتالیست PPy/Co/Fe نشان داده شده است. در حین آزمون حدود ۲ دقیقه طول کشید تا تعداد ۱۰۰ چرخه شارژ-دشارژ پشت سر هم و با سرعت انجام شود. این امر نشان دهنده سینتیک سریع عملکرد باتری است. یعنی اینکه واکنش‌های انجام شده در کاتد و آند باتری با سرعت خوب و با تکرارپذیری و به صورت برگشت‌پذیر انجام شده است. پایداری باتری در حضور این کاتالیست روشن و مشخص است، زیرا با تعداد ۱۰۰ بار شارژ-دشارژ، کاهشی در ولتاژ شارژ و یا دشارژ رخ نداد. با توجه به نمودارهای دور شارژ-دشارژ مشاهده می‌شود که ولتاژ دشارژ در گستره ۳٫۶ تا ۳٫۷ ولت به دست آمده و از طرفی، به راحتی در ولتاژهای حدود ۴٫۶ قابل شارژ است. به عبارتی، با شارژ چنین باتری با مشخصات مطرح شده و در ولتاژ حدود ۴٫۶ ولت،



شکل ۳ تصویر SEM نانوجندسازه تهیه شده PPy/Co/Fe



شکل ۴ الگوی XRD نانوجندسازه تهیه شده PPy/Co/Fe

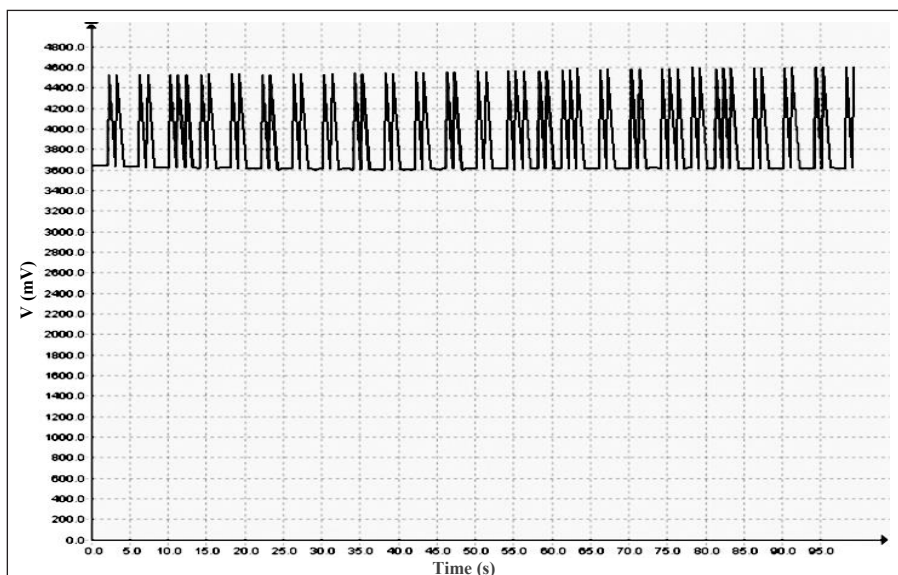


شکل ۵ نمودار شارژ و ظرفیت باتری (الف) و نمودار دشارژ باتری بدون نانوکاتالیست در کاتد (ب)

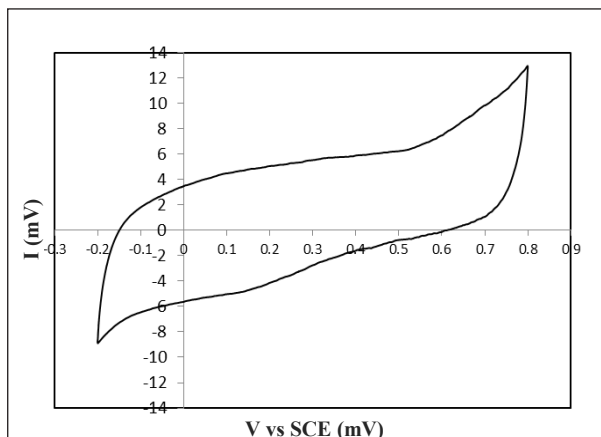
ساختار کاتالیست بیشتر در ظرفیت باتری افزایش یابد. با توجه به نمودار ولتامتری چرخه‌ایی CV در شکل ۷ می‌توان نتیجه گرفت که کاتالیست PPy/Co/Fe دارای ویژگی الکتروشیمیایی مناسب و برگشت‌پذیر در باتری لیتیم-هوا ساخته شده است، زیرا مقدار جریان پیک آندی با کاتدی دارای مقادیر مشابه ولی با علامت مخالف هستند.

در جدول ۱ مشخصات باتری ساخته شده لیتیم-هوا در حضور کاتالیست PPy/Co/Fe و در جدول ۲ مقایسه باتری با و بدون نانوکاتالیست از نظر عملکرد و ظرفیت آورده شده است.

می‌توان به راحتی و بدون افت قابل توجه در توان، ولتاژ دشارژی در حدود ۳٫۶ ولت را دریافت کرد. به اصطلاح می‌توان گفت که مقدار اضافه‌ولتاژ برای چنین باتری چندان زیاد نبوده و مصرف انرژی پایینی دارد (مقدار اورولتاژ حدود ۱ ولت است). همچنین، پیک‌های منظمی از نظر ارتفاع و فواصل افقی که حاکی از رفتار تکرارپذیری باتری در حضور کاتالیست مورد استفاده است نیز، مشاهده شده است. علت سرعت بالای دوره‌های شارژ-دشارژ را می‌توان به بسپاری بودن ساختار کاتالیست نسبت داد. همچنین، می‌توان بررسی کرد که با حضور مقدار بیشتر کبالت و آهن در



شکل ۶ نمودار شارژ-دشارژ برای ۱۰۰ سیکل ابتدایی از باتری لیتیم-هوا در حضور PPy/Co/Fe



شکل ۷ نمودار ولتامتری چرخه‌ای کاتالیست PPy/Co/Fe به‌عنوان افزودنی بر کاتد

جدول ۱ مشخصات باتری ساخته شده لیتیم-هوا در حضور کاتالیست PPy/Co/Fe

ولتاژ شارژ (mV)	ولتاژ دشارژ به دست آمده (mV)	جریان ورودی حین شارژ (mA)	جریان خروجی حین دشارژ (mA)	توان باتری (mW)	تعداد دفعات شارژ-دشارژ
۴۵۰۰	۳۶۰۰	۳,۷۹۹۴	-۳,۷۹۹۴	۱۸-۱۴	۱۰۰

جدول ۲ مقایسه عملکرد باتری با و بدون نانوکاتالیست از نظر عملکرد و ظرفیت

نوع باتری	توان باتری ساخته شده (mW)	ظرفیت باتری ساخته شده (mAh)
باتری بدون نانوکاتالیست	۰	۰/۰۱-۱/۵۰
باتری با نانوکاتالیست PPy/Co/Fe	۱۸-۱۴	۱,۵-۲,۰

نتیجه گیری

نسبت به باتری بدون کاتالیست داشت. برپایه نمودار ولتامتری چرخه‌ای CV، کاتالیست PPy/Co/Fe در کاتد باتری سبب بهبود عملکرد باتری از نظر رفتار برگشت پذیری شد که این امر در باتری بدون نانوکاتالیست رفتار مشخصی نداشت. وجود کربن سیاه در ساختار نانوکاتالیست حین سنتز سبب افزایش مقدار ظرفیت باتری شد. در یک دور معمول از فرایند شارژ-دشارژ، فرایند دشارژ در مدت زمان بیشتری رخ داد که نشان دهنده بالابودن مقدار طول عمر نگهداری انرژی بود. نوع و ریخت نانوکاتالیست تاثیر مستقیمی در عملکرد باتری داشت.

نانوکاتالیست PPy/Co/Fe به روش تر یا رسوب‌دهی شیمیایی به منظور استفاده در باتری لیتیم-هوا مورد بررسی تهیه شده و شناسایی آن با روش‌های قدرتمند طیف‌سنجی فروسرخ تبدیل فوریه FTIR، رامان، تصویربرداری میکروسکوپی الکترونی و پراش پرتو ایکس XRD انجام شد. نتیجه‌های حاکی از تهیه موفقیت آمیز نانوکاتالیست با میانگین اندازه ذرات در حدود ۳۵ nm بود. باتری ساخته شده در حضور این نانوکاتالیست توان بسیار بیشتری در مقایسه با باتری بدون کاتالیست از خود نشان داد. همچنین، باتری با نانوکاتالیست ظرفیت ذخیره انرژی بیشتری

مراجع

- [1] Hosseini, M.; Soleymani, M.; Dashti-Khavidaki, H.; Iran. J. Anal. Chem. 6, 54-62, 2019.
- [2] Abraham, K.; Jiang, Z; J. Electrochem. Soc. 143, 1-5, 1996.
- [3] Shen, P.K.; Wang, C.Y.; Jiang, S.P.; Zhang, J.; Sun, X., Electrochemical Energy: Advanced Materials and Technologies, CRC Press, 2016.
- [4] Bruce, P.G.; Freunberger, S.A.; Hardwick, L.J.; Tarascon, J.M.; Nat. Mater. 11, 19-29, 2012.
- [5] Christensen, J.; Albertus, P.; Sanchez-Carre-

- ra, R.S.; Lohmann, T.; Kozinsky, B.; Liedtke, R.; Ahmed, J.; Kojic, A.; J. Electrochem. Soc. 159, R1-R30, 2011.
- [6] Girishkumar, G.; McCloskey, B.; Luntz, A.C.; Swanson, S.; Wilcke, W.; J. Phys. Chem. Lett. 1, 2193-2203, 2010.
- [7] Kraysberg, A.; Ein-Eli, Y.; J. Power Sources. 196, 886-893, 2011.
- [8] Brandt, K.; Solid State Ion. 69, 173-183, 1994.
- [9] Freunberger, S.A.; Chen, Y.; Drewett, N.E.; Hardwick, L.J.; Bardé, F.; Bruce, P.G.; Angew. Chem. Int. Edit. 50, 8609-8613, 2011.
- [10] Freunberger, S.A.; Chen, Y.; Peng, Z.; Griffin, J.M.; Hardwick, L.J.; Bardé, F.; Novak, P.; Bruce, P.G.; J. Am. Chem. Soc. 133, 8040-8047, 2011.
- [11] Tran, C.; Yang, X.Q.; Qu, D.; J. Power Sources. 195, 2057-2063, 2010.
- [12] Williford, R.E.; Zhang, J.G.; J. Power Sources. 194, 1164-1170, 2009.
- [13] Beattie, S.; Manolescu, D.; Blair, S.; J. Electrochem. Soc. 156, A44-A47, 2009.
- [14] Ren, X.; Zhang, S.S.; Tran, D.T.; Read, J.; J. Mater. Chem. 21, 10118-10125, 2011.
- [15] Débart, A.; Paterson, A.J.; Bao, J.; Bruce, P.G.; Angew. Chem. Int. Edit. 47, 4521-4524, 2008.
- [16] Lu, Y. C.; Gasteiger, H.A.; Parent, M.C.; Chiloyan, V.; Shao-Horn, Y.; Electrochem. Solid S.T. 13 A69-A72, 2010.
- [17] Débart, A.; Bao, J.; Armstrong, G.; Bruce, P.G.; J. Power Sources 174, 1177-1182, 2007.
- [18] Xiao, J.; Wang, D.; Xu, W.; Wang, D.; Williford, R.E.; Liu, J.; Zhang, J.-G.; J. Electrochem. Soc. 157, A487-A492, 2010.
- [19] Zhang, G.; Zheng, J.; Liang, R.; Zhang, C.; Wang, B.; Hendrickson, M.A.; Plichta, E.; J. Electrochem. Soc. 157, A953-A956, 2010.
- [20] Yang, X.-h.; He, P.; Xia, Y.-Y.; Electrochem. Commun. 11, 1127-1130, 2009.
- [21] Mitchell, R.R.; Gallant, B.M.; Thompson, C.V.; Shao-Horn, Y.; Energy Environ. Sci. 4, 2952-2958, 2011.
- [22] Li, Y.; Wang, J.; Li, X.; Liu, J.; Geng, D.; Yang, J.; Li, R.; Sun, X.; Electrochem. Commun. 13, 668-672, 2011.
- [23] Yang, Y.; Sun, Q.; Li, Y.-S.; Li, H.; Fu, Z. W.; J. Electrochem. Soc. 158, B1211-B1216, 2011.
- [24] Xiao, J.; Mei, D.; Li, X.; Xu, W.; Wang, D.; Graff, G.L.; Bennett, W.D.; Nie, Z.; Saraf, L.V.; Aksay, I.A.; Nano Lett. 11, 5071-5078, 2011.
- [25] Crisostomo, V.M.B.; Ngala, J.K.; Alia, S.; Doble, A.; Morein, C.; Chen, C.H.; Shen, X.; Suib, S.L.; Chem. Mater. 19, 1832-1839, 2007.
- [26] Ogasawara, T.; Débart, A.; Holzapfel, M.; Novák, P.; Bruce, P.G.; J. Am. Chem. Soc. 128, 1390-1393, 2006.
- [27] Zhang, D.; Fu, Z.; Wei, Z.; Huang, T.; Yu, A.; J. Electrochem. Soc. 157, A362-A365, 2010.
- [28] Wang, L.; Zhao, X.; Lu, Y.; Xu, M.; Zhang, D.; Ruoff, R.S.; Stevenson, K.J.; Goodenough, J.B.; J. Electrochem. Soc. 158, A1379-A1382, 2011.
- [29] Ngala, J.K.; Alia, S.; Doble, A.; Crisostomo, V.M.B.; Suib, S.L.; Chem. Mater. 19, 229-234, 2007.
- [30] Cui, Y.; Wen, Z.; Liu, Y.; Energy Environ. Sci. 4, 4727-4734, 2011.
- [31] Lu, Y.C.; Xu, Z.; Gasteiger, H.A.; Chen, S.; Hamad-Schifferli, K.; Shao-Horn, Y.; J. Am. Chem. Soc. 132, 12170-12171, 2010.
- [32] Lee, S.; Zhu, S.; Milleville, C.C.; Lee, C.-

- Y.; Chen, P.; Takeuchi, K.J.; Takeuchi, E.S.; Marschilok, A.C.; *Electrochemical and Solid State Letters* 13 (11), A162-A164, 2010.
- [33] Thapa, A.K.; Saimen, K.; Ishihara, T.; *Electrochem. Solid ST.* 13, A165-A167, 2010.
- [34] Resta, I.M.; Selles, J.M.; Lanus-Mendez-Elizalde, M.; Antonel, P.S.; Molina, F.V.; *Polym. Compos.* 39 (12), 4617-4627, 2018.
- [35] Peng, B.; Xu, Y.; Wang, X.; Shi, X.; Mulder, F.M.; *Sci. China-Phys. Mech. Astron.* 60, 64611-64618, 2017.
- [36] *
حسینی، م، جلیلی-جهانی، ن، پژوهش‌های کاربردی در شیمی،
شماره ۳، ۸۹-۱۰۳، ۱۳۹۸
- [37] Chitte, H.K.; Bhat, N.V.; Walunj, V.E.; Shinde, G.N.; *J. Sens. Technol.* 1, 47-56, 2011.
- [38] Liu, Q.; Zhu, J.; Tan, L.; Jing, X.; Liu, J.; Song, D.; Zhang, H.; Li, R.; Emelchenko, G.A.; Wang, J.; *Dalton Trans.* 45, 9166-9173, 2016.
- [39] Resta, I.M.; Selles, J. M.; Lanus-Mendez-Elizalde, M.; Antonel, P.S.; Molina, F.V.; *Polym. Compos.* 39, 4617-4627, 2017.
- [40] Gill, N.; Sharma, A.L.; Gupta, V.; Tomar, M.; Sing, D.P.; *J. Alloys Compd.* 797, 1190-1197, 2019.
- [41] Ma, Z.; Yuan, X.; Li, L.; Ma, Z.F.; Wilkinson, D.P.; Zhang, L.; Zhang, J.; *Energy Environ. Sci.* 8, 2144-2198, 2015.

Synthesis and evaluation the ability of conductive polymeric nanocatalyst based on Co-Fe (PPy/Co/Fe) to increase and to improve the performance of cathode in lithium-air batteries

Mehdi Hosseini¹, Nadereh Dolatshahi², Mousa Soleymani^{3,*}, Ghasem Oskoeian⁴

1. Assistance Professor of Analytical Chemistry, Department of Chemistry, Faculty of Science, Ayatollah Boroujerdi University, Boroujerd, Iran.
2. M.Sc. student in Department of Chemistry, Faculty of Science, Ayatollah Boroujerdi University, Boroujerd, Iran.
3. Assistance Prof. of Organic Chemistry, Department of Chemistry, Faculty of Science, Ayatollah Boroujerdi University, Boroujerd, Iran.
4. Researcher in Department of Chemistry and Chemical Engineering, Maleke Ashtar University of Technology, Tehran, Iran.

Recieved: May 2019, Revised: November 2019, Accepted: December 2019

Abstract: The application of rechargeable lithium-air batteries in devices with capability of energy storage has been taken into consideration extensively. There are many methods to increase the performances of these batteries, such as using an appropriate catalyst and electrolyte. In the present research, Ppy/Co/Fe nanocatalyst was synthesized by using chemical precipitation and it was characterized using FT-IR, Raman, SEM, and XRD. The results indicated that the nanocatalyst with particle sizes of 35 nm has been synthesized successfully. To evaluate the effect of nanocatalyst, the battery was constructed and the experiments revealed that its power is very greater compared to the battery without nanocatalyst. Also, the battery containing nanocatalyst has more energy storage. The results of cyclic voltammetry indicated that due to the presence of PPy/Co/Fe nanocatalyst, the reversibility of cathode is increased significantly in comparison to the battery without nanocatalyst. The carbon black in the structure of nanocatalyst leads to increase the capacity of the battery because it improved the catalytic behavior of nanocatalyst. In was found that, in a usual cycle of charge/discharge process, the discharge process takes place longer time which is indication of long lifetime of the battery.

Keywords: Lithium-air batteries, Conductive polymeric nanocatalyst, Transitional metal, Increasing of battery performance