

تأثیر کاتد اصلاح شده با نانوکاتالیزور کربن/CuFe₂O₄ و الکترولیت ۱-هگزیل-۳-متیل ایمیدازولیوم کلراید ([Hmim][Cl]) بر عملکرد و طول عمر باتری لیتیم-هوا

مهدی حسینی *

گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه آیت الله بروجردی، بروجرد، لرستان، ایران

تاریخچه مقاله:

ثبت اولیه: ۱۳۹۸/۰۸/۱۰

دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۹/۰۴/۱۲

پذیرش قطعی: ۱۳۹۹/۱۰/۱۳

کلیدواژه‌ها:

باتری لیتیم-هوا،

نانوکاتالیزور کربن/CuFe₂O₄،

الکترولیت مایع یونی [Hmim][Cl]

چکیده هدف این کار، ساخت باتری لیتیم-هوا با کارایی بالا، طراحی ساده و ارزان قیمت است. در این طراحی، از نانوکاتالیزور بر پایه کربن/CuFe₂O₄ با اندازه ذرات حدود ۳۰ نانومتر، به منظور اصلاح کاتد باتری، استفاده شد. به منظور افزایش ایمنی، طول عمر و ظرفیت دشارژ باتری، از مایع یونی ۱-هگزیل-۳-متیل ایمیدازولیوم کلراید [Hmim][Cl]، به عنوان الکترولیت با رسانایی و پایداری حرارتی بالا، استفاده شد. ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی نانوکاتالیزور، به کمک طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوری (FTIR)، آنالیز وزن‌سنجی حرارتی (TGA)، پراش اشعه ایکس (XRD) و میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، تعیین شد. ظرفیت دشارژ باتری در دانسیته جریان ۰/۱ mA/cm²، برای باتری بدون و با کاتالیزور، به ترتیب، ۵۲۸ mAh/g و ۶۷۷ mAh/g، بدست آمد. تعداد چرخه‌های شارژ/دشارژ باتری دارای نانوکاتالیزور، نسبت به باتری بدون آن، به‌طور قابل ملاحظه‌ای (تا ۱۰۰۰ چرخه)، افزایش یافت. پایین بودن فشار بخار (نقطه جوش < ۳۵۰ °C) و بالا بودن میزان پایداری گرمایی (پایداری در برابر تجزیه شدن) الکترولیت، سبب افزایش طول عمر باتری می‌شود. پایین بودن میزان اضافه پتانسیل نیز از دیگر مزایای باتری طراحی شده است.

<https://doi.org/10.30501/jamt.2020.207196.1054>URL: http://www.jamt.ir/article_121859.html

JAMT: Vol. 9, No. 3, (Autumn 2020), 27-35

The Effect of Modified Cathode with Carbon/CuFe₂O₄ Nanocatalyst and Electrolyte of 1-Hexyl-3-Methylimidazolium Chloride ([Hmim][Cl]) on the Performance and Lifetime of Lithium-Air Battery

Mehdi Hosseini *

Department of Chemistry, Faculty of Basic Science, Ayatollah Boroujerdi University, Boroujerd, Lorestan, Iran

Paper History:

Received: 2019-11-01

Revised in revised form: 2020-07-02

Accepted: 2021-01-02

Keywords:

Li-Air Battery,

Carbon/CuFe₂O₄ Nanocatalyst,

[Hmim][Cl] Ionic Liquid Electrolyte

Abstract The purpose of this work is to make lithium-air battery with a high performance, simple design, and inexpensive. In this design, a carbon/CuFe₂O₄ based nanocatalyst with a particle size of ≈ 30 nm was used to modify the battery cathode. The ionic liquid of 1-hexyl-3-methylimidazolium chloride [Hmim][Cl] was used as an electrolyte with high conductivity and thermal stability to increase the safety, lifetime, and discharge capacity of the battery. Physicochemical properties of the nanocatalyst were determined by Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), Thermal Gravimetric Analysis (TGA), X-Ray Diffraction (XRD), and Scanning Electron Microscopy (SEM). The battery discharge capacity at a current density of 0.1 mA/cm² for a battery without and with nanocatalyst was obtained 528 mAh/g and 677 mAh/g, as respectively. The charge-discharge cycles of battery containing nanocatalyst were significantly increased (up to 1000 cycles) compared to the sole battery. Low vapor pressure (boiling point > 350 °C) and high thermal stability (stability against decomposition) of the electrolyte increase battery lifetime. One of the advantages of the designed battery is low overpotential amount.

<https://doi.org/10.30501/jamt.2020.207196.1054>URL: http://www.jamt.ir/article_121859.html

*عهد دار مکاتبات

نشانی: ایران، لرستان، بروجرد، دانشگاه آیت الله بروجردی، دانشکده علوم پایه، گروه شیمی، تلفن: ۹۸-۹۱۸۳۳۸۳۱۹۶، دورنگار:-

پیام نگار: Hosseini.mehdi@abru.ac.ir و Hosseini.mih@gmail.com

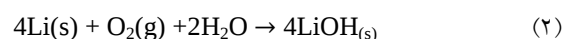
Please cite this article as: Hosseini, M., "The effect of modified cathode with carbon-CuFe₂O₄ nanocatalyst and electrolyte of 1-Hexyl-3-Methylimidazolium Chloride ([Hmim][Cl]) on the performance and lifetime of Lithium-air battery", *Journal of Advanced Materials and Technologies (JAMT)*, Vol. 9, No. 3, (2020), 27-35. (<https://doi.org/10.30501/jamt.2020.207196.1054>).



۱- مقدمه

طی سالهای اخیر، باتریهای فلز-هوا، به علت داشتن ظرفیت ذخیره بالای انرژی، بسیار مورد توجه محققان قرار گرفته است. این باتریها، معمولاً از فلزی یونش پذیر (تمایل زیاد به یونیده شدن)، در نقش آند، ماده‌ای با ساختار متخلخل و لایه‌دار (مانند کربن) که با جریانی از مولکولهای هوا احاطه شده، به عنوان کاتد و محلولی رسانا به منظور ایجاد ارتباط یونی بین آند و کاتد، در نقش الکترولیت، تشکیل شده است. از بین باتریهای فلز-هوا، باتریهای لیتیم-هوا، بیشتر مورد توجه قرار دارد. باتری لیتیم-هوا، گونه‌ای از باتریهای نسل جدید هستند که می‌توانند ولتاژ اسمی تا حدود ۲/۹۱ ولت را ایجاد کنند. همچنین، این باتریها، به دلیل داشتن چگالی انرژی بسیار بالا، به عنوان باتریهای نسل آینده، مطرح شده‌اند [۱].

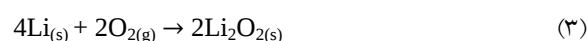
در این باتریها، طی فرایند دشارژ (واکنش ۱ در حضور الکترولیت‌های آلی و واکنش ۲ در حضور الکترولیت‌های آبی)، دی لیتیم اکسید، Li_2O و لیتیم هیدروکسید، LiOH ، به ترتیب، به عنوان محصولات دشارژ تولید می‌شود و از نظر تئوری، دارای ولتاژ ۳/۱۰ ولت، با انرژی ویژه 5200 WhKg است.



از نظر تئوری، انرژی ویژه این باتریها، بیشتر از 11140 WhKg بوده که این مقدار، بالاتر از ظرفیت هرگونه باتری پیشرفته و حتی پیل‌های سوختی است [۲].

از مشکلات جدی در باتریهای دارای الکترولیت‌های آبی، عدم تمایل یا تمایل کم به انجام واکنش برگشت (برگشت ناپذیری واکنش)، به دلیل تبدیل محصولات دشارژ، به یون لیتیم اولیه است؛ زیرا محصولات دشارژ، پایدار بوده و تمایلی به تفکیک ندارند.

علاوه بر واکنش (۱)، طی فرایند دشارژ در حضور الکترولیت‌های آلی، محصول دیگری به نام لیتیم اکسید، Li_2O_2 (واکنش ۳) نیز می‌تواند تشکیل شود.



آبراهام^۱ و همکار [۳]، در سال ۲۰۰۹، طی مطالعه‌ای، به امکان‌سنجی تهیه باتریهای لیتیم-هوا، در حضور الکترولیت‌های غیرآبی (آلی)، جهت برطرف ساختن مشکل برگشت‌ناپذیری واکنش‌ها در باتریهای لیتیم-هوا پرداختند. رید^۲ و همکارانش [۴] نیز در مطالعه جداگانه‌ای دریافتند که در اثر مصرف بیشتر اکسیژن در کاتد، Li_2O_2 می‌تواند به عنوان محصول دشارژ در کاتد، تشکیل شود. آنها همچنان دریافتند که الکترولیت‌های آلی، مشکلات الکترولیت-های آبی را ندارند؛ اما در این نوع حلال‌ها، مشکلات جدیدی، مانند پایین بودن حلالیت اکسیژن و محصولات دشارژ، باعث کاهش چگالی انرژی و توان، در باتریهای لیتیم-هوا می‌شود. استفاده از الکترولیت‌های آبی (غیر آلی)، به علت تبخیر حلال طی کارکرد زیاد باتری، گرم شدن محتوای الکترولیت و اکسایش لیتیم در آند به علت تماس با آب، محدود است. الکترولیت غیر آبی (آلی)، می‌تواند مشکل الکترولیت‌های آبی را برطرف کند؛ اما خود سبب ایجاد مشکلات جدیدی می‌شود. در سالهای اخیر، ترکیبات یونی، مانند مایعات یونی، در دمای اتاق^۳ (RTILs)، به علت کاربرد گسترده در زمینه‌های مختلف شیمی، از جمله باتریها، بسیار مورد توجه محققان قرار دارد. این ترکیبات، اغلب دارای چگالی و گرانیوی نزدیک به حلال‌های آلی بوده و در نقش الکترولیت، می‌توانند محصولات دشارژ و اکسیژن را به خوبی در خود، حل کنند. به علت بالا بودن دمای جوش اغلب آنها، میزان تبخیر، کم بوده و همچنین، تمایلی به انجام واکنش شیمیایی با فلز لیتیم را ندارند [۵]. مایعات یونی، به علت داشتن ویژگی‌های منحصر به فردی، مانند فراریت کم (فشار بخار)، نقطه جوش بالا، گرانیوی بالا، رسانایی بسیار زیاد، غیرآتش‌گیر بودن، مقاومت حرارتی بالا (بالا بودن دمای تجزیه شدن)، می‌توانند به عنوان الکترولیت در باتریهای قابل شارژ، مورد استفاده قرار گیرند [۶ و ۷]. از دیگر مزیت‌های این نوع الکترولیت‌ها این است که با کارکرد زیاد باتری (بالا بودن دفعات چرخه‌های شارژ-دشارژ)، الکترولیت، تبخیر و یا از دست نمی‌رود و این امر، منجر به کاهش کارایی باتری نمی‌شود. همچنین، مایعات یونی، با

¹ Abraham

² Read

³ Room Temperature Ionic Liquids

های شارژ-دشارژ، افزایش تعداد دفعات چرخه شارژ/دشارژ و افزایش طول عمر باتری می‌شود [۱۰]. تاکنون، سازوکار عملکرد کاتالیزورها، به‌خوبی، درک نشده است؛ اما یافته‌ها نشان می‌دهد که کاتالیزورها می‌توانند به تجزیه محصولات دشارژ، به‌کمک نیروی محرکه اعمال شده طی فرایند شارژ، کمک کنند و همچنین، با اعمال خاصیت کاتالیزوری خود، سبب تسریع در واکنش‌های رفت و برگشت در واکنش‌های آندی و کاتدی می‌شوند [۱۱].

طی ۲۰۰ سال اخیر، بیشترین کاتالیزورهایی که به‌منظور ارتقاء عملکرد باتری‌ها استفاده شدند، شامل کاتالیزورهای Pt, Fe₃O₄, NiO, Fe₂O₃/Carbon, Fe₂O₃, La_{0.8}Sr_{0.2}MnO₃, Co₃O₄, CuO و CoFe₂O₄ هستند [۱ و ۱۲].

در کار حاضر، برای اولین بار، از نانوکاتالیزور بر پایه کربن/CuFe₂O₄، در ساخت کاتد باتری لیتیم-هوا استفاده شده تا تاثیر آن بر کارایی باتری، بررسی گردد. ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی نانوکاتالیزور، با استفاده از روش‌های متداول ارزیابی مواد، نظیر FTIR, XRD, TGA/DTG و SEM، مورد بررسی قرار گرفت. همچنین، به‌منظور بررسی طول عمر و ایمنی باتری، از الکترولیت یونی با رسانایی و پایداری گرمایی بالا، از خانواده مایعات یونی، به‌نام ۱-هگزیل-۳-متیل ایمیدازولیوم کلراید، [Hmim][Cl]، استفاده شد. تعداد چرخه‌های شارژ-دشارژ و نیز ظرفیت و توان باتری ساخته شده، مورد بررسی و مقایسه، قرار گرفت.

۲- روش تحقیق

۲-۱- مواد شیمیایی مورد استفاده

مایع یونی ۱-هگزیل-۳-متیل ایمیدازولیوم کلراید [Hmim][Cl]، به‌عنوان الکترولیت، بر اساس روش استفاده شده در مطالعات قبلی، سنتز شد [۱۳]. همچنین، اغلب مایعات یونی، از شرکت اطلس شیمی سبز (زنجان، ایران)، خریداری شد. فلز لیتیم، به‌صورت گرانول (دانه‌ای)، برای تهیه فیلم آندی، حلال ۲-پروپانول، به‌منظور انحلال کاتالیزور کربنی، نمک لیتیم کلراید، به‌عنوان یون رسانا در الکترولیت و پلی تترافلوئورواتیلن (PTFE)، به‌عنوان چسب (Binder)، از نمایندگی‌های فروش محصولات شرکت‌های مرک (آلمان) و سگیم-آلد ریچ (آمریکا)، خریداری شدند. کربن Super P، به-

داشتن ساختار کاملاً یونی (از دو جزء آنیونی و کاتیونی تشکیل شده‌اند)، دارای هدایت الکتریکی بالایی بوده و رسانایی مطلوبی بین آند و کاتد، ایجاد می‌کنند [۸]. به علت بالا بودن نقطه جوش اغلب مایعات یونی (نقطه جوش یا دمای تجزیه-ایی شدن < ۳۵۰ °C)، اگر بعد از استفاده وارد محیط زیست شوند، در دمای محیط تبخیر نشده آلودگی را گسترش نمی‌دهند.

از دیگر مشکلات جدی در این نوع باتری‌های دارای الکترولیت‌های آلی یا یونی، این است که با کارکرد مداوم باتری، محصولات دشارژ (اکسیدهای لیتیم، مانند Li₂O یا Li₂O₂)، روی بستر کاتدی، جمع شده (رسوب پیدا کرده) و این امر، سبب مسدود شدن حفرات کاتد و در نتیجه، عدم ورود هوای کافی به داخل باتری جهت تأمین اکسیژن مورد نیاز می‌شود. همچنین، قابلیت برگشت‌پذیری فرایندهای شارژ (واکنش‌های ۴ و ۵) نیز، به‌علت پایدار بودن محصولات دشارژ، کاهش می‌یابد [۹]. محصولات دشارژ، ترکیبات پایداری هستند؛ زیرا طی واکنش لیتیم با اکسیژن، گرمای زیادی، آزاد شده و طبق رابطه انرژی آزاد گیبس، این واکنش خودبخودی، سبب تولید محصولی با سطح انرژی کم (محصول پایدار) می‌شود.



طی فرایند شارژ، اکسیژن آزاد شده از طریق محفظه خروجی در کاتد، خارج می‌شود و یون لیتیم، با دریافت الکترون از منبع شارژ کننده، به فلز لیتیم تبدیل شده و به آند (محل اولیه خود)، بر می‌گردد. اگر طی فرایند شارژ، تمامی محصولات دشارژ، یعنی اکسیدهای لیتیم، با راندمان ۱۰۰٪، به لیتیم فلزی و اکسیژن تبدیل نشود، طی گذشت زمان، به‌علت تجمع آنها (اکسیدهای لیتیم) روی حفرات کاتد، مسیر ورود اکسیژن به داخل یا خارج باتری، مسدود شده و عمر باتری، پایان می‌یابد. یکی از راهکارهای افزایش طول عمر و کارایی چنین باتری‌هایی، استفاده از کاتالیزورها است. تحقیقات زیادی نشان داده است که کاربرد کاتالیزور، به‌منظور اصلاح کاتد در این نوع باتری‌های قابل شارژ، سبب افزایش سرعت واکنش-

FeCl_3 (۰/۷۵ مولار)، اضافه شد و محلول حاصل، هم زده شد. در ادامه، ۲۵۰ میلی لیتر محلول سدیم هیدروکسید (۲ مولار)، به صورت قطره ای، به محلول حاوی آهن و مس، اضافه شد تا pH، به ۹ برسد [۱۴]. سوسپانسیون ایجاد شده، در آون، در دمای ۹۰ تا ۹۵ درجه سلسیوس، به مدت ۲ ساعت، حرارت داده شد. پس از سرد شدن سوسپانسیون، رسوب سیاه رنگ $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{C}$ در ته ظرف، با استفاده از آهنربای معمولی، از محلول، جدا و چندین بار، با آب مقطر، شستشو داده شد تا سود اضافی، خنثی و مواد اولیه واکنش نکرده، خارج شوند. رسوب حاصله، به عنوان کاتالیزور مدنظر در این پژوهش، در دمای ۱۰۵ درجه سلسیوس، به مدت ۶ ساعت، خشک و به-کمک هاون چینی، همگن و پودر شد.

۲-۴- ساخت کاتد هوا

در این باتری، بستر کاتد هوا، از جنس صفحات کربنی بوده و مخلوطی سه جزئی، شامل کربن Super P، نانوکاتالیزور، PTFE، با نسبت وزنی ۱۲:۲۱:۶۷، روی آن قرار می گیرد. بعد از تمیز کاری و صاف کردن جزئی سطح کاغذ کربنی، ۲ میلی لیتر آب مقطر دیونیزه و ۶ میلی لیتر حلال ۲-پروپانول، به مخلوط سه جزئی، اضافه شد و به مدت ۱ ساعت، اجازه داده شد تا در محلول آبی-الکلی، اختلاط کامل انجام شود. لجن حاصله، به کمک دستگاه مه پاش، در فاصله حدود نیم متری، روی صفحات کربنی، پاشیده شد. سپس، صفحات کربنی، به مدت حداقل ۴ ساعت، در دمای آزمایشگاه، خشک شدند و برای قرار گرفتن در کاتد باتری، مدنظر قرار گرفت.

۲-۵- ساخت آند باتری

از آلومینیوم که کاملاً با آب و استون شسته و خشک شده، صفحه ای به قطر ۲ تا ۳ میلی متر، تهیه شد و سپس، چند دانه از گرانول های لیتیم، روی آن قرار داده شد. سپس، یک کاغذ صافی (واتمن) آغشته به الکترولیت، روی گرانول ها قرار داده شد و به کمک دستگاه پرس، در فشار ۱۰ بار، پرس شد. فشار دستگاه پرس، نباید بیشتر از ۲۰ بار شود؛ زیرا سبب پاره شدن کاغذ صافی، خارج شدن الکترولیت محتوی، نازک شدن یا پاره شدن فیلم لیتیمی و اکسید شدن لیتیم به علت قرار گرفتن در معرض هوا می شود.

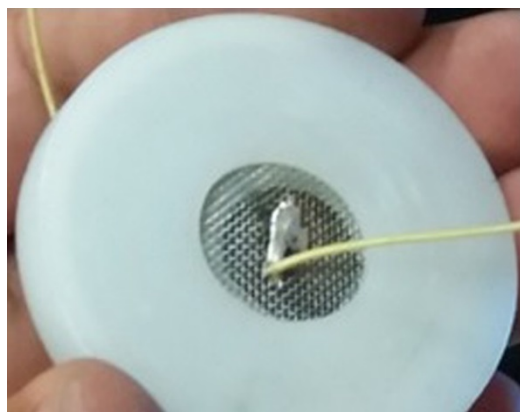
علت داشتن خاصیت کاتالیزوری و به منظور چسبندگی بیشتر و بهتر به کاتالیزور-بستر کربنی (کاغذ کربنی)، استفاده شد.

۲-۲- تجهیزات و دستگاه های مورد استفاده

کاغذ کربنی متخلخل (Wet proofed, 090-Toray، ژاپن) به عنوان بستر اصلی کاتد باتری، به کمک گِردِر، در ابعاد مشخص (مساحت ۷/۱ سانتی مترمربع)، بریده و آماده شد. کاغذ صافی واتمن (125 mesh) به عنوان جداکننده آند و کاتد، استفاده شد. برای شناسایی کیفی گروه های عاملی نانوکاتالیزور، از دستگاه طیف سنج مادون قرمز تبدیل فوریه (FTIR مدل Thermo-Nicolet-is10)، استفاده شد. از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM مدل LEO 1430VP)، به منظور تصویربرداری از سطح و تعیین مورفولوژی نانوکاتالیزور، استفاده شد. برای آند باتری، به صورت لایه یکنواختی از فیلم لیتیم روی صفحه آلومینیومی (بستر آندی)، گرانول های لیتیمی، در فشار ۱۰ بار، به کمک دستگاه پرس (شرکت سنچس بسیار نوین اصفهان)، روی صفحه آلومینیومی، پرس شدند. تست های شارژ-دشارژ باتری و سنچس توان باتری، با استفاده از دستگاه آزمون باتری ۴ کاناله (مدل Kimia State 126)، انجام شد. شناسایی فازها و تعیین اندازه ذرات کاتالیزور، با استفاده از دستگاه پراش اشعه ایکس (مدل PRO MPD PANalytical Company)، انجام شد.

۲-۳- تهیه نانوکاتالیزور CuFe_2O_4

ابتدا برگ درختان توت محلی، جمع آوری شد و سه بار، با آب مقطر، شستشو داده شد تا گرد و خاک و سایر ناخالصی های موجود روی سطح آن، حذف شوند. سپس، برگ ها، در آون، در دمای ۶۰ درجه سلسیوس، به مدت ۱۲ ساعت، قرار داده شدند تا کاملاً خشک شوند. سپس، برگ ها، درون کوره الکتریکی، در دمای ۳۵۰ درجه سلسیوس، به مدت ۴ دقیقه، قرار گرفتند تا فرایند کربنی شدن آنها، انجام شود؛ بعد از سرد شدن تا دمای آزمایشگاه، کاملاً پودر شده و به کمک الک شماره ۱۰۰، دانه بندی شدند تا پودر سیاه رنگ همگنی، حاصل شود. سپس، ۱۰ گرم پودر کربنی، به ۵۰۰ میلی لیتر محلول حاوی مس کلراید دو آبه $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (۰/۲۵ مولار) و آهن کلراید

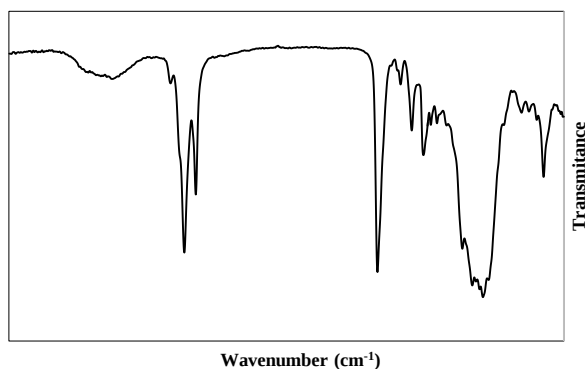


شکل ۲. تصویر واقعی باتری از طرف قطب کاتدی

۳- نتایج و بحث

۳-۱- مشخصه یابی فیزیکی و شیمیایی نانوکاتالیزور

در شکل ۳، طیف مادون قرمز تبدیل فوریه FTIR نانوکاتالیزور CuFe_2O_4 نشان داده شده است.



شکل ۳. طیف FTIR نانوکاتالیزور کربن/ CuFe_2O_4

با توجه به شکل ۳، مشاهده می‌شود که نوارهای جذبی موجود در محدوده ۴۲۶ تا 666 cm^{-1} (ناحیه اثر انگشت نانوکاتالیزور)، نشان دهنده پیوندهای Cu-Fe ، Fe-Fe و یا Cu-Fe-Cu است. نوارهای جذبی موجود در محدوده ۶۱۲ تا 1026 cm^{-1} ، نشان دهنده ارتعاش‌های پیوند فلز-اکسیژن (M-O) (اتم M می‌تواند مس و یا آهن باشد) [۱۵] و همچنین نشان‌دهنده ساختار اسپینل فریت است. نوار جذبی پهن موجود در محدوده ۳۳۵۹ تا 3743 cm^{-1} ، مربوط به ارتعاش‌های گروه عاملی هیدروکسیل OH (رطوبت جذب شده) نانو کاتالیزور است.

آنالیز وزن‌سنجی حرارتی TGA/DTG نانوکاتالیزور (شکل ۴)، به منظور بررسی رفتار گرمایی نانوکاتالیزور، انجام شده است.

۲-۶- تهیه محلول الکترولیت

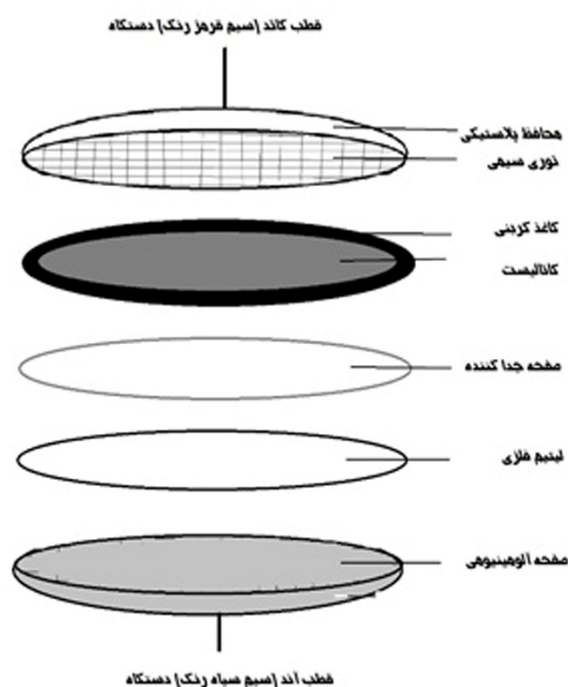
مقدار ۱ گرم نمک لیتیم کلراید، به ۱۰ میلی‌لیتر مایع یونی $[\text{Hmim}][\text{Cl}]$ ، اضافه شد و سپس، مخلوط، در دمای ۵۰-۶۰ درجه سلسیوس، به مدت ۱ ساعت، به منظور انحلال کامل نمک در مایع یونی، هم‌زده شد. الکترولیت حاصله، بعد از شفاف شدن محلول به رنگ زرد کمرنگ، در دمای آزمایشگاه، سرد شد و درون ظرف مناسبی تا زمان استفاده، نگهداری شد.

۲-۷- آماده‌سازی جداکننده

به منظور طراحی ساده و کم‌هزینه باتری، از کاغذ صافی واتمن، به عنوان جدا کننده آند-کاتد، استفاده شد. انجام این کار، به تهیه آند لیتیمی و جلوگیری از اکسیدشدن لیتیم (تا هنگام قرار گیری در محفظه باتری) در هوای آزاد، کمک می‌کند؛ زیرا از همان ابتدا، کاغذ صافی آغشته به الکترولیت، روی گراندول لیتیمی، قرار داده می‌شود.

۲-۸- چیدمان اجزاء باتری

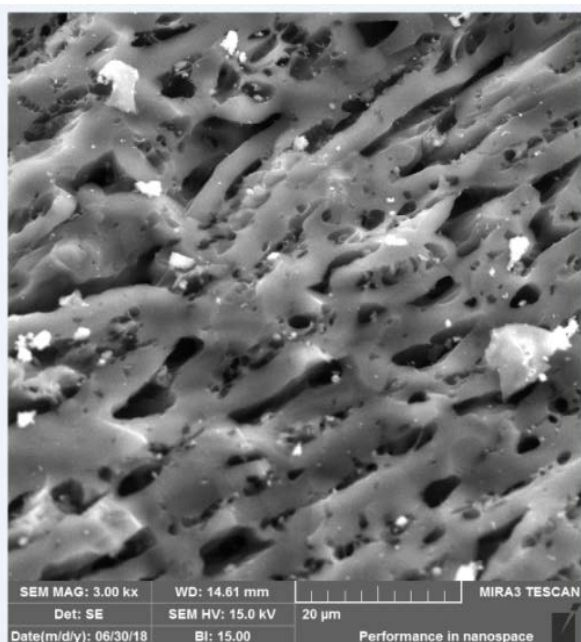
در شکل ۱، نحوه چیدمان اجزاء باتری و در شکل ۲، تصویر واقعی از باتری ساخته شده (از طرف قطب کاتدی)، نشان داده شده است.



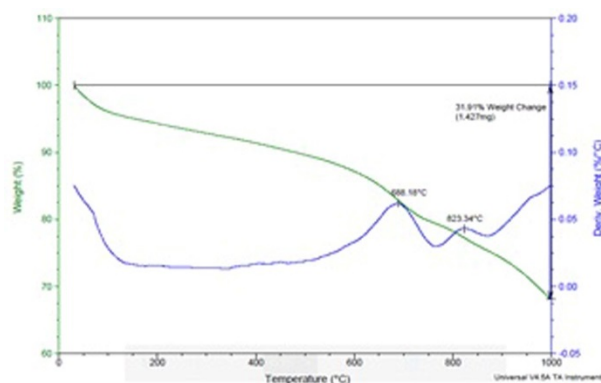
شکل ۱. چیدمان اجزاء باتری لیتیم-هوا

در الگوی XRD نانوکاتالیزور، قله‌های موجود در زوایای 2θ $^{\circ}$ ۲۰/۹، ۳۰/۲، ۳۱/۲، ۳۴/۹، ۳۶/۱، ۳۷/۵، ۴۲/۲، ۴۳/۹، ۵۵/۴، ۵۵/۹، ۵۸/۳، ۵۹/۰، ۶۲/۳، ۶۳/۴، ۷۲/۶، ۷۴/۵ و $^{\circ}$ ۷۶/۴، به ترتیب، به صفحات کریستالی (۱۰۱)، (۱۱۲)، (۲۰۰)، (۱۰۳)، (۲۱۱)، (۲۰۲)، (۰۰۴)، (۲۲۰)، (۳۱۲)، (۱۰۵)، (۳۰۳)، (۳۲۱)، (۲۲۴)، (۴۰۰)، (۴۲۰)، (۴۱۳) و (۴۲۲)، مربوط می‌شوند. الگوی پراش اشعه X نانوکاتالیزور، با کارت استاندارد (JCPDS.No.34-0425)، مطابقت داشته و حضور فاز CuFe_2O_4 را تأیید می‌کند [۱۶]. همچنین، اندازه ذرات تشکیل دهنده کاتالیزور، به کمک رابطه براگ، کمتر از ۳۰ نانومتر بدست آمد.

در شکل ۶ تا ۸ تصاویر SEM نانوکاتالیزور، در مقیاس‌های مختلف ۲ و ۱۰ میکرومتر و ۲۰۰ نانومتر، نشان داده شده است. مشاهده می‌شود که نانوکاتالیزور، دارای خلل و فرج (تخلخل) فراوان بوده و توزیع این حفرات، به صورت منظم و همگن است. حفرات، از نظر ریخت‌شناسی، دارای اشکال نامنظم بوده و توزیع آنها نیز، تقریباً یکنواخت است. همچنین، تصاویر SEM نشان می‌دهد که اندازه ذرات، کمتر از ۳۰ نانومتر است و با نتایج محاسبات حاصل از رابطه براگ، مطابقت دارد. حجم و میزان تخلخل‌ها، در نواحی مختلف نانوکاتالیزور، یکنواخت بوده و می‌توان ادعا کرد که فعالیت کاتالیزوری آن در هر نقطه، یکسان خواهد بود [۱۷].



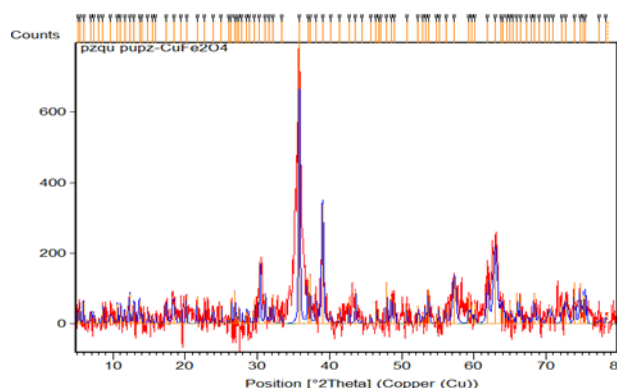
شکل ۶. تصویر SEM نانوکاتالیزور در مقیاس ۲۰ میکرومتر



شکل ۴. طیف آنالیز وزن‌سنجی حرارتی TGA/DTG نانوکاتالیزور

با توجه به شکل ۴، مشاهده می‌شود که نمونه، در محدوده دمایی کمتر از $^{\circ}\text{C}$ ۱۰۰، حدود ۷٪ از وزن خود را به دلیل خارج شدن رطوبت موجود در ساختار، از دست داده است. نمونه، در محدوده دمایی $^{\circ}\text{C}$ ۱۰۰ تا $^{\circ}\text{C}$ ۶۰۰، ۹٪ از وزن خود را به دلیل خروج رطوبت باقیمانده (درون مولکولی) و برخی مواد معدنی، مانند کلریدها (آنیون‌های موجود در نمک‌های فلزی مورد استفاده)، از دست داده است. در محدوده دمایی $^{\circ}\text{C}$ ۶۰۰ تا $^{\circ}\text{C}$ ۷۵۰، مقدار ۱۱٪ از وزن نمونه، به دلیل خروج حداکثری مواد معدنی باقیمانده (کلریدها)، کاهش یافته است و همچنین، نانوکاتالیزور، در این دما، به دلیل خروج حداکثری رطوبت و ناخالصی‌های کلریدی، خالص‌ترین شکل خود را دارد. نانوکاتالیزور، از نظر گرمایی، تا این محدوده دمایی، پایدار بوده و شکل و ساختار خود را حفظ کرده است. نمونه، در محدوده دمایی بیشتر از $^{\circ}\text{C}$ ۷۵۰، ۹٪ از وزن خود را به دلیل شکسته شدن پیوندهای اکسیژن-فلز، از دست داده و شروع به تجزیه شدن کرده است.

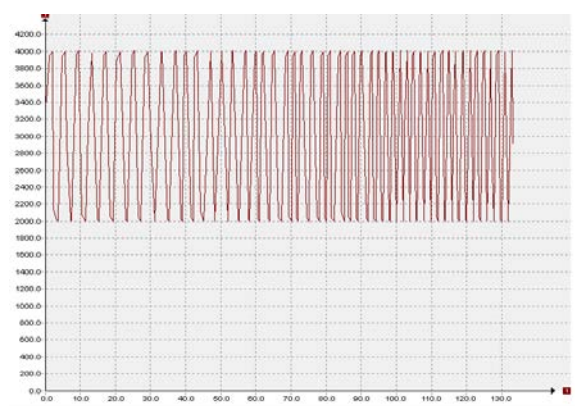
در شکل ۵، الگوی پراش اشعه ایکس XRD نانوکاتالیزور CuFe_2O_4 نشان داده شده است.



شکل ۵. الگوی XRD نانوکاتالیزور CuFe_2O_4



شکل ۹. نمودار شارژ-دشارژ باتری در چرخه اولیه در حضور نانوکاتالیزور

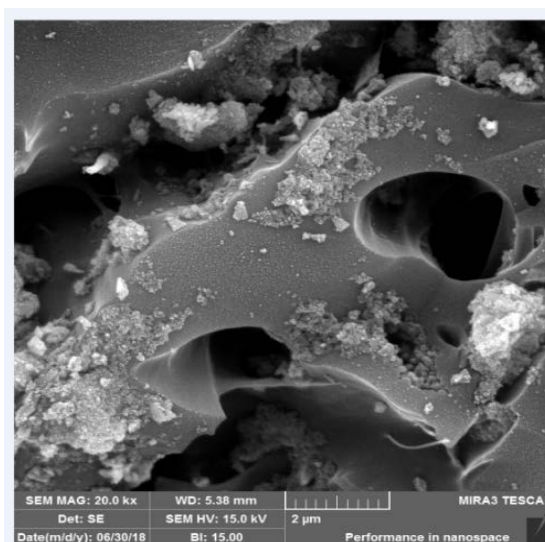


شکل ۱۰. نمودار شارژ-دشارژ باتری در ۵۰ چرخه در حضور نانوکاتالیزور

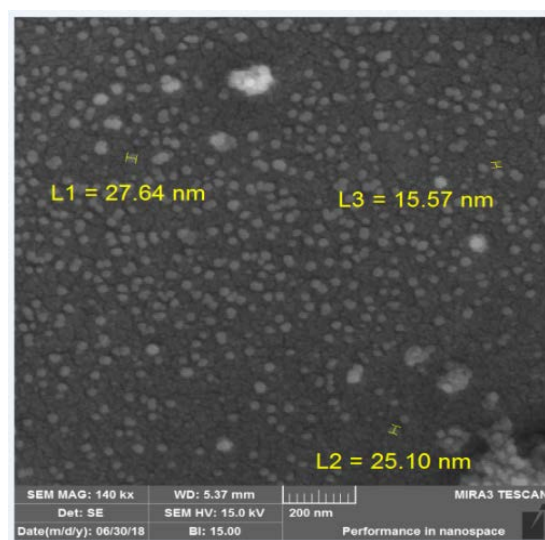


شکل ۱۱. نمودار شارژ-دشارژ در ۱۰۰۰ چرخه در حضور نانوکاتالیزور

با توجه به نمودارهای شارژ/دشارژ باتری، می توان گفت که باتری دارای نانوکاتالیزور، با گذشت زمان، به علت برگشت-پذیری بالای واکنش های شارژ-دشارژ در آند و کاتد، از نظر ارتفاع، چرخه های منظمی دارد. پایداری و ثبات عملکرد باتری



شکل ۷. تصویر SEM نانوکاتالیزور در مقیاس ۲ میکرومتر

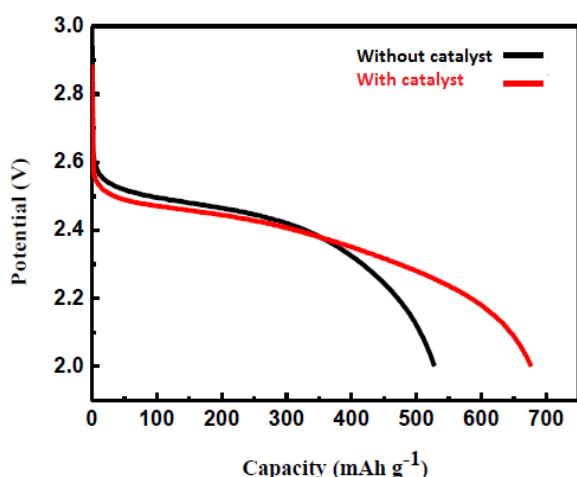


شکل ۸. تصویر SEM نانوکاتالیزور در مقیاس ۲۰۰ نانومتر

۳-۲- آزمون های شارژ-دشارژ باتری

در شکل ۹ تا ۱۱، نمودارهای شارژ-دشارژ باتری، در چرخه های مختلف، نشان داده شده است. اولین چرخه شارژ، حدود ۱۰۰ دقیقه، طول کشید. این رفتار، برای هر باتری، در دفعه اول شارژ، مشاهده می شود (همانند باتری گواشی های همراه که دفعه اول، باید ۸ ساعت، شارژ شوند). چرخه های بعدی شارژ-دشارژ، پشت سر هم و به سرعت، انجام شد؛ به عنوان مثال، چرخه ۵۰ تا ی شارژ-دشارژ، حدود ۲/۲ دقیقه، طول کشید. در نمودارهای شارژ/دشارژ، محور عمودی، نشان-دهنده ولتاژ شارژ یا دشارژ بوده (بر حسب میلی ولت) و محور افقی، زمان (بر حسب ثانیه) است.

ذخیره انرژی باتری، در حضور و عدم حضور نانوکاتالیزور، مقایسه شده است. میزان ظرفیت دشارژ باتری در دانسیته جریان 0.1 mA/cm^2 ، برای باتری حاوی نانوکاتالیزور، برابر با 677 mAh/g و برای باتری بدون کاتالیزور، برابر 528 mAh/g بدست آمد. افزایش میزان ظرفیت دشارژ باتری دارای کاتالیزور، به میزان ۲۲٪، کاملاً مشهود است و به حضور نانوکاتالیزور، ارتباط دارد.



شکل ۱۲. ظرفیت دشارژ باتری در حضور و عدم حضور نانوکاتالیزور

۴- نتیجه گیری

برای اولین بار، نانوکاتالیزور پایه کربن/ CuFe_2O_4 ، به عنوان افزودنی به کاتد، در باتری‌های لیتیم-هوا، مورد استفاده قرار گرفت. این نانوکاتالیزور، دارای مزایایی، از قبیل سستز آسان، در دسترس بودن مواد اولیه و کارایی مناسب در ارتقاء عملکرد باتری است. باتری ساخته شده، دارای جریان دشارژ بالا و یکسان با جریان شارژ، ولتاژ دشارژ خروجی و ولتاژ شارژ ورودی مناسب است. میزان اضافه‌ولتاژ باتری، در حدود $1/9$ تا 2 ولت و تقریباً کم است. میزان خاصیت انفجاری باتری، به علت استفاده از مایع یونی با نقطه جوش بالا ($p < 350^\circ \text{C}$) به عنوان الکترولیت، به طرز چشمگیری، کاهش خواهد یافت و به عبارتی، میزان ایمنی باتری، افزایش خواهد داشت. با پایان یافتن عمر باتری و ورود مواد سازنده آن به محیط زیست، به علت سبز بودن الکترولیت (کم بودن فشار بخار)، ضرری برای محیط زیست ندارد. بالا بودن ظرفیت دشارژ باتری در حضور نانوکاتالیزور، در مقایسه با بدون

دارای نانوکاتالیزور نیز، مشهود است؛ زیرا با افزایش تعداد چرخه شارژ-دشارژ، هیچ‌گونه تغییری در ولتاژ شارژ و دشارژ، رخ نداده است. باتری، تا ۱۰۰۰ چرخه شارژ-دشارژ، آزمایش شد و رفتار تکرارپذیر باتری، حاکی از برگشت‌پذیری واکنش-های رخ داده در آند و کاتد داشت. همچنین، چرخه‌های شارژ/دشارژ، حاکی از سینتیک سریع واکنش‌های رخ داده در باتری است که می‌توان به تاثیر حضور نانوکاتالیزور، ارتباط داد.

با توجه به منحنی‌های شارژ-دشارژ، می‌توان گفت که ولتاژ دشارژ، در محدوده ۱۹۰۰ تا ۲۰۰۰ میلی‌ولت بوده و همچنین، چرخه‌ها، از نظر ارتفاع و فاصله، دارای نظم خاصی بوده که حاکی از رفتار تکرارپذیر باتری در حضور نانوکاتالیزور است.

باتری، با ولتاژ ورودی ۴۰۰۰ میلی‌ولت و جریان ۷ میلی‌آمپر، شارژ شده و حداکثر توان باتری در جریان خروجی ۷ میلی‌آمپر، ۲۸ میلی‌وات است.

یکنواخت بودن ارتفاع پیک‌های شارژ/دشارژ، می‌تواند مفهوم دیگری، یعنی پایداری عملکرد باتری را داشته باشد. با افزایش تعداد دفعات شارژ/دشارژ، دمای الکترولیت، به علت رفت و آمد زیاد یون‌های لیتیم موجود در الکترولیت بین آند و کاتد، افزایش یافته و این امر، سبب افزایش دمای داخلی باتری می‌شود. افزایش دما، پدیده‌ای مخرب است؛ زیرا می‌تواند سبب تبخیر حلال الکترولیت و کاهش توان و عملکرد باتری شود و تأثیر این فرایند مخرب، در کاهش ارتفاع پیک و روند تغییرات ولتاژهای شارژ/دشارژ، نمایان می‌گردد. با توجه به نمودارهای شارژ/دشارژ و عدم تغییر در میزان ولتاژها و ارتفاع پیک‌ها تا ۱۰۰۰ چرخه، می‌توان ادعا کرد که باتری، به دلیل استفاده از الکترولیت پایدار و مقاوم، عملکرد، کارایی و طول عمر چشمگیری دارد. همچنین، تبخیرناپذیری الکترولیت، می‌تواند سبب کاهش میزان اشتعال‌پذیری و افزایش ایمنی باتری شود. با توجه به میزان ولتاژهای شارژ/دشارژ، میزان اضافه-ولتاژ باتری، بین ۲۰۰۰ تا ۲۱۰۰ میلی‌ولت است.

۳-۳- بررسی کارایی نانوکاتالیزور

در شکل ۱۲، تأثیر کاتالیزوری CuFe_2O_4 ، روی کارایی دشارژ باتری، نشان داده شده است. ولتاژ دشارژ و ظرفیت

- formation microextraction technique and determination by GC/FID", *Separation Science and Technology*, Vol. 49, (2014), 1889-1894. <https://doi.org/10.1080/01496395.2014.894524>
8. Kuboki, T., Okuyama, T., Ohsaki, T., Takami, N., "Lithium-air batteries using hydrophobic room temperature ionic liquid electrolyte", *Journal of Power Sources*, Vol. 146, (2005), 766-769. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2005.03.082>
 9. Yang, W., Salim, J., Ma, C., Ma, Z., Sun, C., Li, J., Chen, L., Kim, Y., "Flowerlike Co_3O_4 microspheres loaded with copper nanoparticle as an efficient bifunctional catalyst for lithium-air batteries", *Electrochemistry Communications*, Vol. 28, (2013), 13-16. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2012.12.007>
 10. Hosseini, M., Dolatshahi, N., Soleymani, M., Oskoeian, Gh., "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", *Journal of Applied Research in Chemistry*, Vol. 14 (2020), 15-25. http://jacr.iau-tmb.ac.ir/article_673263.html
 11. Hosseini, M., Jalili-Jahani, N., "Increasing in the capacity and lifetime of lithium-air batteries using nano-composite of $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{C}$ as catalyst and ionic liquid of $[\text{C}_2\text{mim}][\text{BF}_4]$ as electrolyte", *Journal of Applied Research in Chemistry*, Vol. 13 (2019), 89-103. (In Farsi). http://jacr.iau-tmb.ac.ir/article_669019.html
 12. Zhang, J., Chen, G., An, M., Wang, P., "Preparation of Pt/Au catalytic particles on positive electrode of Li/air battery using pulse electroplating", *International Journal of Electrochemical Science*, Vol. 7, (2012), 11957-11965. <https://www.semanticscholar.org/paper/Preparation-of-PtAu-Catalytic-Particles-on-Positive-Zhang-Chen/e21de293c3f8085ac430a08599c77b61883c6ba4>
 13. Hosseini, M., Dalali, N., Mohammad Nejad, S., "A new mode of homogeneous liquid-liquid microextraction (HLLME) based on ionic liquids: In situ solvent formation microextraction (ISFME) for determination of lead", *Journal of the Chinese Chemical Society*, Vol. 59, (2012), 872-878. <https://doi.org/10.1002/jccs.201100526>
 14. Kazeminezhad, I., Farajianpour, F., Ramezani, Z., "Synthesis of CuFe_2O_4 nanoparticles by co-precipitation method and their application in ethanol gas sensor", *Journal of Research on Many-Body Systems*, Vol. 1, (2011), 32-38. <http://ecc.isc.gov.ir/showJournal/25116/27026/508703>
 15. Altincekic, T. G., Boza, I., Baykal, A., Kazan, S., Topkaya, R., Toprak, M. S., "Synthesis and characterization of CuFe_2O_4 nanorods synthesized by polyol route", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 493, (2010), 493-498. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.12.140>
 16. Taska, J. E., Quincoces, C. E., Lavat, A., Alvarez, A. M., Gonzalez, M. G., "Preparation and characterization of CuFe_2O_4 bulk catalyst", *Ceramics International*, Vol. 37, No. 3, (2011), 903-912. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2010.10.023>
 17. Agouriane, E., Rabi, B., Essoumhi, A., Razouk, A., Sahlaoui, M., Costa, B. F. O., Sajjeddine, M., "Structural and magnetic properties of CuFe_2O_4 ferrite nanoparticles synthesized by co-precipitation", *Journal of Materials Environment Science*, Vol. 7, No. 11, (2016), 4116-4120. https://www.jmaterenvironsci.com/Document/vol7/vol7_N11/440-JMES-2641-Agouriane.pdf

کاتالیزور، حاکی از مؤثر بودن کارایی کاتالیزور مورد استفاده است. بالا بودن تعداد دفعات چرخه شارژ/دشارژ، بدون افت ولتاژ و جریان نیز، نشان‌دهنده تکرارپذیر بودن واکنش‌های رخ داده در آند و کاتد باتری است. سادگی در طراحی نیز، یکی دیگر از مزیت‌های باتری است.

۵- سپاسگزاری

از حمایت‌های دانشگاه آیت ... بروجردی به منظور تجهیز آزمایشگاه تحقیقاتی شیمی از نظر دستگاهی که کمک شایانی به انجام آزمایش‌های مختلف در زمینه باتری کرده‌اند، تشکر می‌کنم.

مراجع

1. Hosseini, M., Soleymani, M., Dashti-Khavidaki, H., "Evaluation of NP- MnFe_2O_4 as an efficient nanocatalyst for air cathode and 1-octyl-3-methyl imidazolium hexafluorophosphate $[\text{Omim}][\text{PF}_6]$ as a green electrolyte in rechargeable lithium-air battery", *Iranian Journal of Analytical Chemistry*, Vol. 6, (2019), 54-62. <https://doi.org/10.30473/IJAC.2019.46621.1148>
2. Kumar-Thapa, A., Ishihara, T., "Mesoporous alpha- MnO_2/Pd catalyst air electrode for rechargeable lithium-air battery", *Journal of Power Sources*, Vol. 196 (16), (2011), 7016-7020. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.09.112>
3. Abraham, K. M., Jiang, Z., "A polymer electrolyte-based rechargeable lithium/oxygen battery", *Journal of Electrochemical Society*, Vol. 143, No. 1, (1996), 7016-7020. <https://doi.org/10.1149/1.1836378>
4. Read, J., Mutolo, K., Ervin, M., Behl, W., Wolfenstine, J., Driedger, A., Foster, D., "Oxygen transport properties of organic electrolytes and performance of lithium/oxygen battery", *Journal of Electrochemical Society*, Vol. 150, (2003), A1351-A1356. <https://doi.org/10.1149/1.1606454>
5. Elia, G. A., Hassoun, J., Kwak, W. J., Sun, Y. K., Scrosati, B., Mueller, F., Bresser, D., Passerini, S., Oberhumer, P., Tsiouvaras, N., Reiter, J., "An advanced lithium-air battery exploiting an ionic liquid-based electrolyte", *Nano Letter*, Vol. 14, No. 11, (2014), 6572-6577. <https://doi.org/10.1021/nl5031985>
6. Hosseini, M., Dalali, N., Moghaddasifar, S., "Ionic liquid for homogeneous liquid-liquid microextraction separation/preconcentration and determination of cobalt in saline samples", *Journal of Analytical Chemistry*, Vol. 69, No. 12, (2014), 1141-1146. <https://doi.org/10.1134/S1061934814120090>
7. Hosseini, M., Dalali, D., "Use of ionic liquids for trace analysis of methyl tert-butyl ether in water samples using in situ solvent