



ارائه شده توسط :

سایت ترجمه فا

مرجع جدیدترین مقالات ترجمه شده

از نشریات معتربر

# کاتالیست نانو کامپوزت $\text{Co}_3\text{O}_4$ -کربن-کره برای الکترود موثر هوا در باتری های

## لیتیوم / هوا

### چکیده

به عنوان روش جدید برای توسعه‌ی باتری‌های لیتیوم/هوا ی پیشرفته، یک نانو کامپوزیت کربن-کره/ $\text{Co}_3\text{O}_4$  به عنوان یک کاتالیست برای الکترود هوا معرفی شد. نانوذرات  $\text{Co}_3\text{O}_4$  به طور یکنواخت روی سطح کره‌های کربن توزیع شد تا سطح تماس در طول واکنش‌های الکتروشیمیایی افزایش یابد. یک ظرفیت دشارژ بالا، برگشت پذیری  $\text{Co}_3\text{O}_4$  نسبتاً ثابت و اوورولتاژ پایین در تست‌های الکتروشیمیایی یک الکترود حاوی این نانو کامپوزیت کربن-کره/ $\text{Co}_3\text{O}_4$  مشاهده شد. این نشان میدهد که کامپوزیت کربن-کره/ $\text{Co}_3\text{O}_4$  یک کاتالیست امیدبخش برای الکترود هوا در باتری‌های لیتیوم/هوا میباشد.

### 1. مقدمه

باتری‌های لیتیوم/هوا امروزه امیدبخش‌ترین باتری‌های قابل شارژ جدید هستند. زیرا آن‌ها چگالی انرژی بیشتری از دیگر سیستم‌های ذخیره‌ی انرژی همچون باتری‌های یون/لیتیوم دارند [1-7]. دانسیته انرژی بالای پیل لیتیوم/هوا به این مساله نسبت داده میشود که ماده‌ی فعال کاتدی (اکسیژن) در باتری ذخیره نمی‌شود، اما در عوض از هوا تامین می‌شود. بویژه اینکه، اکسیژن در سطح الکترود هوا از لحاظ کاتالیستی افت می‌کند و با کاتیون‌های لیتیوم تامین شده از آند واکنش می‌دهد تا  $\text{Li}_2\text{O}_2$  روی الکترود هوا در طول فرآیند دشارژ تشکیل شود [8-10]. از لحاظ تئوریتیکی، اگر اکسیژن بدون محدودیت تامین شود، باتری لیتیوم/هوا میتواند تا زمانی که کل لیتیوم آند با اکسیژن واکنش داده، دشارژ شود. اگرچه در کاربردهای عملی که از الکتروولیت‌های آلی استفاده می‌شود، چگالی انرژی پیل لیتیوم/هوا از مقدار محاسبه شده کمتر می‌شود. مطالعات قبلی پیشنهاد کردند که محصولات واکنش غیر محلول همچون لیتیوم پراکسید می‌توانند مکان‌های فعال کاتالیستی را مسدود کنند و مانع از جای‌گیری  $\text{O}_2$  و ارسال یون لیتیوم به مکان‌های فعال برای واکنش و پایان فرآیند دشارژ شوند [11-13]. بنابراین عملاً، ظرفیت

در دسترس باتری لیتیوم/ هوا به شدن به خواص الکترود هوا بستگی دارد. به علاوه الکترود هوا تثیر مهمی روی توانایی شارژ و اورولتاز پیل لیتیوم. هوا دارد [8-13].

در کل، یک الکترود هوا از یک کاتالیست، کربن و یک بایندر تشکیل می شود. اگرچ کربن خود دارای خاصیت کاتالیستی سنت ولی این برای بدست آوردن محصولات واکنش کافی نیست. به این منظور، نیاز به اکسیدهایی همچون  $\text{Co}_3\text{O}_4$  برای تامین فعالیت کاتالیستی بیشتر الکترود و آشکار است. در حالیکه کاتالیست های اکسیدی باید با کربن تماس داشته باشند تا هدایت الکترونی ضعیف آن ها را جبران کنند. نظر به مدل واکنش الکترود هوا [12]، فعال ترین مکان ها می توانند نواحی تماس کربن/ کاتالیست در الکترود هوا باشد. از اینرو انتظار می رود که استفاده از یک الکترود هوا با یک منطقه وسیع تماس کربن/ کاتالیست، فعالیت کاتالیستی را افزایش دهد. تا به امروز بیشترین الکترود های هوا توسط اختلاط مکانیکی کربن با یک کاتالیست تهیی شده اند [8-10]. با این حال، چنین اختلاط مکانیکی ای ممکن است نتواند یک کاتالیست نانوسایز را به طور کامل روی سطح کربن دیسپرس کند. بنابراین به دست آوردن یک سطح تماس کافی کربن/ کاتالیست مشکل خواهد بود.

در تحقیق حاضر، کره های کربن به عنوان یک دگر شکل جدید کربن برای ترکیب با یک اکسید معرفی شدند. تحقیق ما با تصور اینکه یک کره ای کربن با سطح انرژی متناسب، دیسپرس یکنواخت و پوشش نانوکاتالیست روی سطح کربن را تسهیل می کند، مورد توجه قرار گرفت. بنابراین، نانوکامپوزیت کربن- کره/ کاتالیست می تواند سطح تماس وسیعی برای کربن و کاتالیست عرضه کند که می تواند به عنوان مکان فعال کاتالیستی عمل کند. به علاوه، کربن- کره می تواند هدایت الکترونی ضعیف اکسید را جبران کند.

در این کار، یک کاتالیست کربن- کره/ کاتالیست ساخته شد و خواص الکتروشیمیایی آن به عنوان یک الکترود هوا در پیل لیتیوم/ هوا بررسی شد.  $\text{Co}_3\text{O}_4$  بخاطر فعالیت کاتالیستی جذاب آن در زمینه های کاربردی مختلف، به عنوان کاتالیست اکسیدی به کار گرفته شد [14-16]. الکترود هوا شامل  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ، ظرفیت بالا همچنین عملکرد چرخه ای نسبتاً پایداری را از خود نشان می دهد. نانو کامپوزیت کربن- کره/  $\text{Co}_3\text{O}_4$  انتظار می رود که افزایش

فعالیت های کاتالیستی به عنوان مواد الکترودی در پیل های لیتیوم / هوا بخار مساحت فعال کاتالیستی وسیع آن ها و هدایت الکترونی بهبود یافته ای آن ها را نشان دهند.

## 2.بخش تجربی

الگوهای کربن- کره از پیش ماده ی D-گلوکز با استفاده از فرآیند سنتز هیدروترمال اصلاح شده آماده شدند [17و18]. به طور مثال، 3 گرم گلوکز در آب دیونیزه رقيق شد و با همزن مغناطیسی مخلوط شد. مخلوط سپس به طور پیوسته تحت التراسونیک به مدت 10 دقیقه قرار گرفت تا یک محلول شفاف تشکیل شود. سپس محلول به یک اتوکلاو منتقل شد و در یک آون الکتریکی در دمای 180 درجه به مدت 14 ساعت بازپخت شد. پس از آن ماده ی سیاه رنگ سنتریفیوژ شده و آب و الكل شستشو داده شد. سرانجام، نمونه های تهیه شده یک شب در آون خلاء با دمای 90 درجه خشک شد. برای کنترل میزان نقص کره های کربن تهیه شده، طیف رامان با استفاده از طیف سنجی رامان بدست آمد.

نانوکامپوزیت کربن- کره /  $\text{CO}_3\text{O}_4$  توسط اشباع کره های کربن با یک محلول نیترات کبالت تهیه میشود که طی آن 2/5 گرم کربن داخل 100 میلی لیتر محلول نیترات کبالت 0/05 مولار تحت التراسوند حل می شود. مخلوط سونیکیت شده در دمای اتاق، به طور مغناطیسی به مدت 24 ساعت هم زده میشود و سپس یک بار با آب شستشو میشود. پس از آن پودر به مدت یک شب در آون 80 درجه خشک شده و بعد از آن در دمای 400 درجه تحت اتمسفر نیتروژن سوزانده میشود. فرآیند ساخت کامپوزیت در شکل 1 نشان داده شده است.

الگوی پراش اشعه ایکس ترکیب با استفاده از پراش سنج پرتو ایکس Rigaku با تابش تک فام ساز cu- $\text{k}\alpha$  بدست آمد.

میکروساختار ترکیب با استفاده از میکروسکوپ الکترونی عبوری و روبشی مطالعه شد. نسبت عنصری کامپوزیت مذکور با استفاده از گرماؤزن سنجی در سرعت اسکن 10 درجه بر دقیقه از 25 تا 800 درجه درز امسفر هوا آنالیز شد.

عملکرد الکتروشیمیایی یک الکترود هوا شامل نانوکامپوزیت کربن- کره/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> به عنوان یک کاتالیست تست شد. با استفاده از پیل اصلاح شده ی Swagelok حاوی یک الکترود هوا، یک آند لیتیوم فلزی، یک جداکننده شیشه ای و یک الکترولیت حاوی یک مولار LiTFSI در تترا اتیلن گلیکول در متیل اتر. الکترود هوا شامل کربن ( با حجم متخلخل 3/21 سانتی مترمکعب بر گرم)، کاتالیست (نانوکامپوزیت کربن- کره/با حجم تخلخل 0/038 سانتی مترمکعب بر گرم Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) و یک بایندر. نسبت وزنی کاتالیست/کربن / بایندر به 72:18:10 تنظیم شد. چون نسبت وزنی کره های کربن به Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> در کامپوزیت 79:29 بود، نسبت الکترود حاوی کامپوزیت 21٪ وزنی بود.

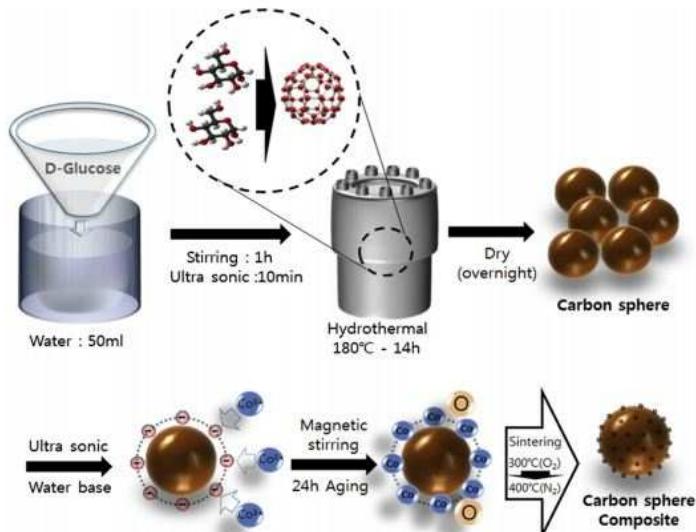


Fig. 1. Schematic of the synthetic procedure used to obtain carbon-sphere/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanocomposite.

یک الکترود هوا حاوی پودر نانوسایز تجاری Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> بود که با همان نسبت مشابه به عنوان الکترود هوا حاوی کامپوزیت کربن- کره/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> برای مقایسه ی خواص الکتروشیمیایی الکترود ها تهیه شد. اجزاء سپس برای همگن شدن بیشتر مخلوط شد و سپس آن ها روی پارچه ی کربنی متخلخل پوشش داده شدند و در 90 درجه به مدت 2 ساعت خشک شدند. چندین حفره روی یم طرف پیل تشکیل شد تا اجزا ی ورود اکسیژن را به الکترود هوا بددهد. پیل سپس در یک جعبه پر از گاز آرگون سوار شد و در معرض چرخه ی گالوانواستاتیک با استفاده از سیستم شارژ- دشارژ wonAtech قرار گرفت. آزمایشات تحت فشار اکسیژن 1 اتمسفر در یک محفظه ی هوا انجام شدند.

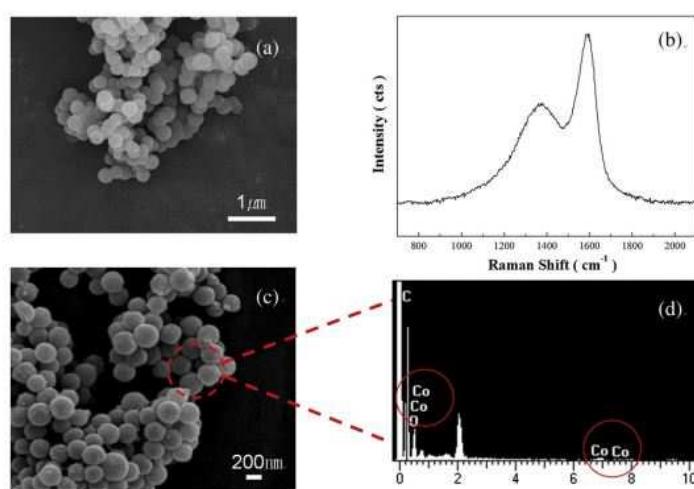
### 3. نتایج و بحث

شکل 2a تصویر SEM یک کره ای کربن را نشان میدهد. کره های کربنی یک شکل کروی دارند و سایز ذرات نسبتاً یکنواخت است (در حدود 100-300 نانومتر). سایز کره های کربن میتواند توسط زمان و دمای واکنش کنترل شود و مورفولوژی سطح آن ها نرم و تمیز بدون هیچ گونه ذره ای با فاز متفاوت بود. کره های کربن در دمای پایین 400 درجه تحت اتمسفر نیتروژن پخته شدند بنابراین ممکن اسن آن ها دچار نقص شوند. اسپکتروسکوپی رaman تکنیکی است که به طور گستردگی برتری چک کردن درجه ای نقص استفاده می شود. از الگوی رامان در شکل 2b میتوان فهمید که دو پیک پهن در 1585 بر سانتی متر (Gباند) و 1370 بر سانتی متر (Dباند) مربوط به کربن بی شکل هستند [18]. نسبت شدت Dباند به Gباند حدود 0.58 است. این مقدار نسبت به مقادیر قبلی گزارش شده کمتر است [18]، که نشان دهنده ای این است که درجه ای نقص کره های کربن تهیه شده در مقایسه با دیگر کره های کربن نسبتاً کمتر است.

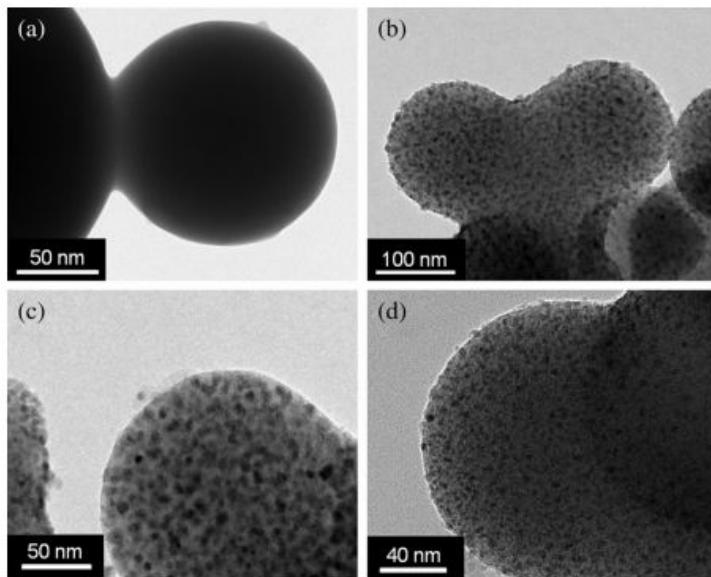
همانطور که در شکل 2c نشان داده شده است اندازه و شکل کامپوزیت کربن- کره /  $\text{Co}_3\text{O}_4$  شبیه به کره های کربن ساده بود. در حالیکه سطح کامپوزیت زبر بود و توسط نانوذرات پوشیده شده بود. حضور نانوذرات  $\text{Co}_3\text{O}_4$  روی سطح کره های کربن توسط آنالیز SEM و EDS تایید شد. همانطور که در شکل 2d نشان داده شده است، نه تنها پیک های کربن بلکه پیک های  $\text{Co}_3\text{O}_4$  در طول آنالیز شناسایی شدند، که دلالت بر این دارد که سطح کامپوزیت شامل کربن و  $\text{Co}_3\text{O}_4$  می باشد. آنالیز TEM برای بررسی جزئیات مورفولوژی سطح نمونه های اولیه و پوشش داده شده انجام شد. کره های کربن مسطح یک سطح همواری را نشان دادند (شکل 3a). در حالیکه همانطور که در شکل b- 3d نشان داده شده است سطح کامپوزیت به طور یکنواخت توسط نانوذرات با ابعاد کمتر از 10 نانومتر نقطه دار شده است. نانوذرات به طور یکنواخت دیسپرس شده ای  $\text{Co}_3\text{O}_4$  توانستند بازده کاتالیستی خوبی بخاطر سطح فعال زیادشان ارائه دهند.

حضور نانوذرات  $\text{Co}_3\text{O}_4$  همچنین توسط آنالیز پراش اشعه ایکس (XRD) تایید شد. الگوی پراش کره های کربن در زیر شکل 4a نشان داده شده است. پیک پهن مرکزی در 23/5 درجه میتواند شاخص پیک پراش (002) مربوط

به کربن پلی آروماتیک باشد. پیک های پهنه گرافیت نشان دهنده ای بی نظمی بالای ساختار کره های کربن می باشد [19]. بخش بالایی شکل 4a پیک های پراش نانوکامپوزیت را نشان می دهد. مخصوصاً یک پیک پهنه مربوط به کره های کربن در 23/5 درجه مشاهده شد و پیک های کریستالی تیز هم مشاهده شدند. پیک های بلوری میتوانند دقیقاً مربوط به فاز کریستالی با ساختار اسپینل باشند که نشان میدهند که یک فاز بلوری  $\text{Co}_3\text{O}_4$  به خوبی روی سطح کره های کربن از طریق روش هیدروترمال تشکیل شدند. شکل 4b طیف XPS کره های کربن، پودر  $\text{Co}_3\text{O}_4$  تجاری و نانوکامپوزیت کربن- کره /  $\text{Co}_3\text{O}_4$  را نشان می دهد. برای پودر  $\text{Co}_3\text{O}_4$  تجاری، پیک های مربوط به  $\text{Co} 2\text{P}_{1/2}$  و  $\text{Co} 2\text{P}_{3/2}$  به ترتیب در انرژی های پیوندی 780 و 795/1 الکترون ولت مشاهده شدند. این مقادیر در توافق خوبی با داده های گزارش شده برای  $\text{Co}_3\text{O}_4$  بودند [20 و 21]. طیف نانوکامپوزیت کربن- کره /  $\text{Co}_3\text{O}_4$  دو پیک اصلی با انرژی پیوندی 781/4 و 797/2 الکترون ولت مربوط به  $\text{Co} 2\text{P}_{3/2}$  و  $\text{Co} 2\text{P}_{1/2}$  نشان داد. اگرچه پیک ها اندکی به سطح انرژی بالا شیفت کردند، جدایی پیک  $\text{Co} 2\text{P}_{1/2} - \text{Co} 2\text{P}_{3/2}$  به طور تقریبی 15/8 الکترون ولت است که با مقدار گزارش شده برای  $\text{Co}_3\text{O}_4$  قابل مقایسه است که نشان دهنده ای حضور گونه های  $\text{Co}^{2+}$  و  $\text{Co}^{3+}$  در نمونه می باشد. در حالیکه چندین پیک هم مشاهده شدند، که احتمالاً به خاطر پیوند با کربن است. آنالیز گرمـوزن سنجی نشان داد که نسبت وزن کره های کربن به فاز بلوری  $\text{Co}_3\text{O}_4$  تقریباً 71:29 است که در شکل 5 نشان داده شده است.



شکل 2



شکل 3

خواص الکتروشیمیایی الکترود هوا شامل نانوکامپوزیت کربن- کره/  $\text{Co}_3\text{O}_4$  تست شد تا فعالیت کاتالیستی کامپوزیت در پیل لیتیوم/هوا بررسی شود. افزایش یک الکترولیت مناسب فاکتور کلیدی است برای بدست آوردن رفتار الکتروشیمیایی قابل اطمینان مناسب است. در مطالعات اولیه‌ی لیتیوم/هوا، الکترولیت‌های بر پایه‌ی کربنات‌ها برای تست‌های الکتروشیمیایی انتخاب شدند زیرا آنها به طور موفقیت آمیزی در باتری‌های یون-لیتیوم استفاده شده‌اند [12-18]. در حالیکه اخیراً الکترولیت‌های بر پایه‌ی اتر همچون TEGDME برای تخریب آسان الکترولیت و تشکیل کربنات لیتیوم معرفی شدند [22-24]. تحقیق برای یک الکترولیت مناسب برای پیل لیتیوم/هوا هنوز در جریان است، اما LiTFSI یک مولار در TEGDME به عنوان الکترولیت برای تست الکترود هوایمان انتخاب شد. ظرفیت نشان داده شده در این مقاله بر اساس جرم کل الکترود است که میتواند برای نمایش توانایی ذخیره انرژی در یک باتری قابل شارژ معقول باشد.

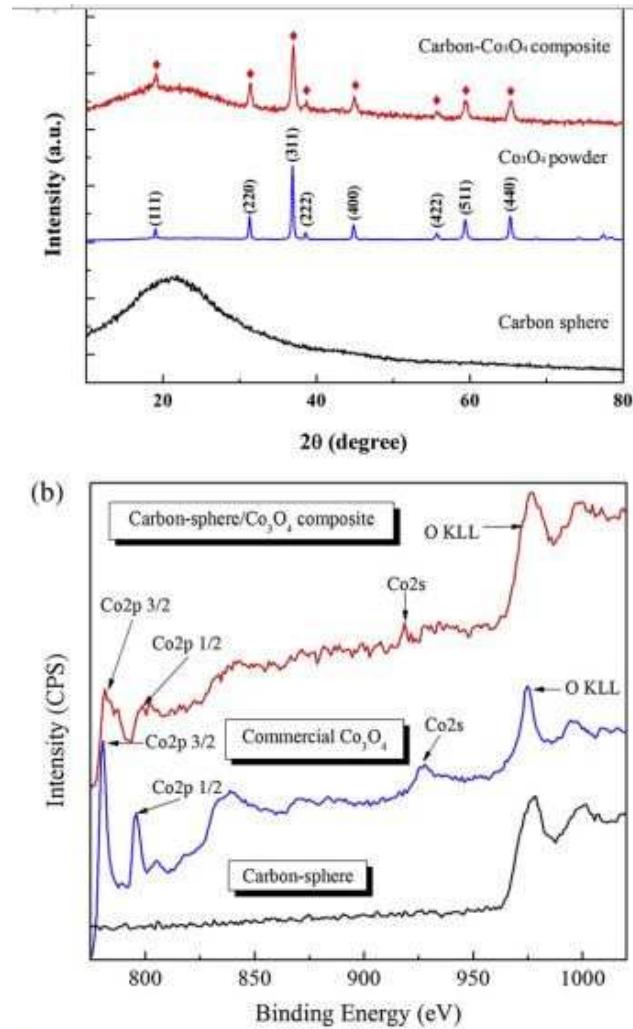
شکل 6a نمایی از شارژ- دشارژ اولیه‌ی الکترود هوا حاوی نانوکامپوزیت کربن- کره/  $\text{Co}_3\text{O}_4$  به عنوان یک تابعی از مقدار وزن مواد الکترودی را نشان میدهد (کاتالیت+ کربن+ بایندر). جالب است که ظرفیت ویژه‌ی الکترود هوا به شدت بستگی به مقدار ماده نشسته در سطح دارد. الکترود با مقدار ماده نشسته ۱/۱ میلی گرم بر سانتی متر مربع، ۴500 میلی آمپرساعت بر گرم را در یک دانسیته جریان ثابت 200 میلی آمپربر گرم در محدوده ولتاژ 2/35- 4/35

ولت نشان میدهد. در حالیکه همزمان با افزایش لودینگ به  $1/3$  و  $1/9$  میلی گرم بر سانتی مترمربع، ظرفیت دشارژ الکترودها به 2900 کاهش میابد. این بدان معنی است که مقدار زیاد ماده الکترودی به ازای واحد سطح برای داشتن فعالیت کاتالیستی زیاد نامساعد است. همچنین مقایسه ظرفیت ویژه الکترودها با لودینگ های مختلف عاقلانه نیست. بنابراین در این کار مقدار ماده نشسته بر سطح در مقدار  $3\pm1/3$  میلی گرم بر سانتی متر مربع ثابت شد تا از واقعی بودن نتایج الکتروشیمیایی بدست آمده اطمینان حاصل کنیم.

ظرفیت دشارژ اولیه ئ الکترود حاوی کامپوزیت، در دانسیته جریان های مختلف برای شناسایی ظرفیت نسبی پیل مورد آزمایش اندازه گیری شد. همانطور که در شکل 6b نشان داده است ظرفیت دشارژ اولیه ئ الکترود در دانسیته جریان 200 میلی آمپر بر گرم، 3400 میلی آمپر ساعت بر گرم بود. در حالیکه وقتی دانسیته جریان به 100 کاهش یافت، ظرفیت دشارژ اولیه به طور هیجان انگیزی به مقدار 7000 میلی آمپر ساعت بر گرم افزایش یافت. در مقابل، ظرفیت دشارژ اولیه در یک دانسیته جریان اندازه گیری شده ی 400 میلی آمپر بر گرم تنها 2100 بود. این نتایج نشان میدهد که ظرفیت الکترود هوا بیشتر حساس است به دانسیته جریان استفاده شده برای اندازه گیری. واکنش الکترود هوا در پیل لیتیوم/ هوا بر اساس الکترولیت آلی طی دشارژ، میتواند وقف تشکیل محصولات جامد واکنش شود. محصولات واکنش که سطح الکترود را می پوشانند میتوانند مقاومت درونی و حد سینتیک واکنش پیل را بخاره هدایت پایین آن ها افزایش دهند که میتواند مربوط به ظرفیت نسبی پایین پیل لیتیوم/ هوا باشد.

بر اساس پیش تست بالا، ظرفیت کاتالیستی الکترود هوا شامل نانوکامپوزیت کربن- کره/  $\text{Co}_3\text{O}_4$  با دیگر الکترودهای هوا مقایسه شد. دو الکترود استاندارد برای تست های الکتروشیمیایی آمده شد. یکی با استفاده از کره های کربن با مقدار وزن 72٪ به عنوان کاتالیت و 18٪ کربن و 10٪ بایندر افزوده شده در مقادیر یکسان به عنوان نانوکامپوزیت. و دیگری با استفاده از اختلاط ساده ی پودر  $\text{Co}_3\text{O}_4$  تجاری با ابعاد نانو، کربن و بایندر ساخته شد. نسبت بایندر/کربن/ $\text{Co}_3\text{O}_4$  21:69:10 انتخاب شد. دانسیته ریان در 200 میلی آمپر بر گرم در این تست ثابت شد.

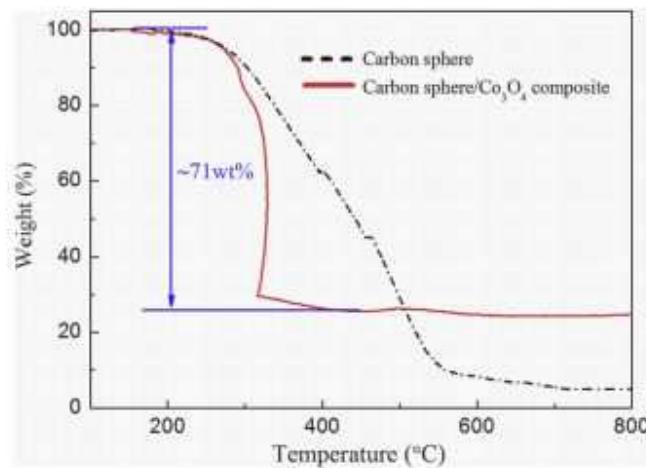
باتوجه به اینکه 200 میلی آمپربر گرم تقریباً  $1/6$ - $1/5$  از کاتد حاوی  $\text{LiCoO}_2$  در پیل های یون لیتیوم است، آن یک مقدار منطقی برای استفاده برای بررسی ظرفیت در دسترس تجاری الکترود هوا میباشد.



شکل 4

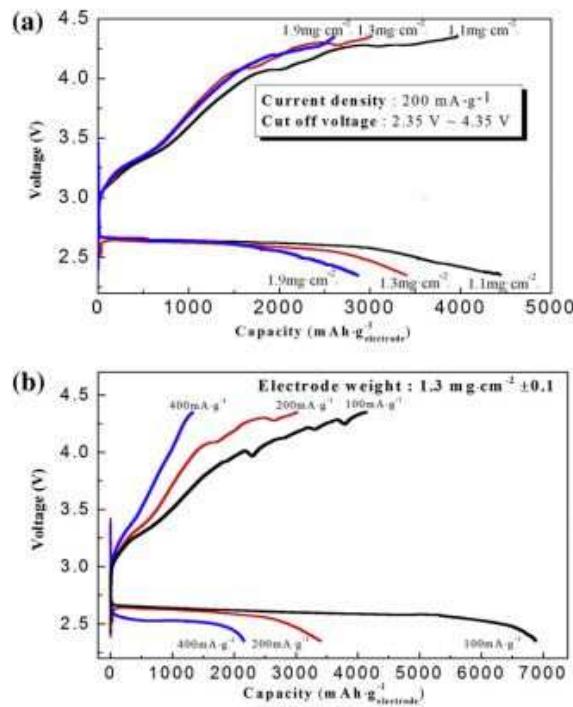
شکل 7 طرح شارژ-دشارژ اولیه‌ی سه الکترود مختلف را مقایسه میکند، که در محدوده ولتاژ 4/35-2/35 ولت اندازه گیری شده است. قابل توجه است که الکترود حاوی نانوکامپوزیت ولتاژ دشارژ بالاتری از دیگر الکتروودها دارد. به علاوه ولتاژ شارژ الکترود حاوی کلمپوزیت به اندازه کافی کمتر از دیگر الکتروودهاست. این نشان میدهد که نانو کامپوزیت کربن-کربن-کربن/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> به طور موثری اوورولتاژ پیل مورد اندازه گیری را کاهش میدهد. پتانسیل استاندارد

پیل لیتیوم/ هوا میتواند از انرژی آزاد هر نیم پیل واکنش محاسبه شود. اگرچه در عمل سینتیک واکنش توسط چندین فاکتور محدود کننده محدود میشود [25].

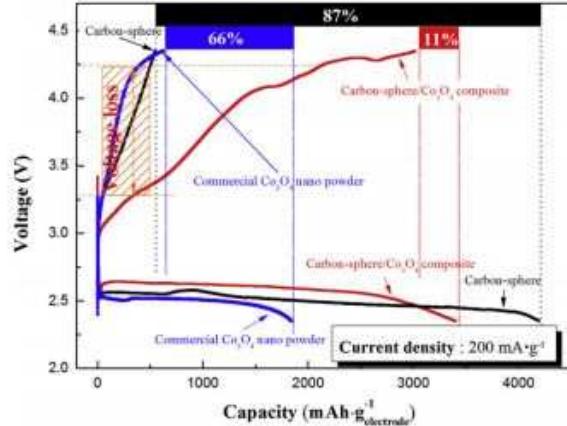


شکل 5

طی دشارژ تشکیل محصولات واکنش همچون  $\text{Li}_2\text{O}_2$  میتوانند مقاومت درونی را افزایش دهند، سینتیک واکنش را کاهش دهند و مستلزم انرژی مازاد خواهند بود. بنابراین پتانسیل دشارژ از پتانسیل استاندارد به مسیر منفی منحرف میشود (یعنی پتانسیل های منفی). طی شارژ، انرژی مازاد برای تجزیه محصولات واکنش به اکسیژن و یون های لیتیوم نیاز است که باعث انحراف مثبت پتانسیل واقعی از پتانسیل استاندارد میشود (اوورولتاژ مثبت).



شکل 6



شکل 7

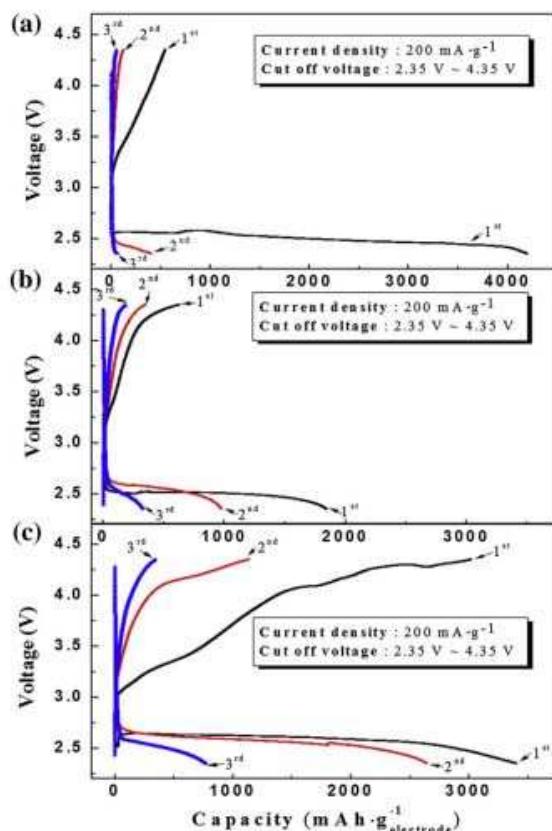
در عمل اوورولتاژ در شارژ شدن بزرگتر از دشارژ شدن است زیرا اندکی انرژی مازاد برای تجزیه‌ی محصولات جامد واکنش نیاز است. اوورولتاژ کاهش یافته‌ی الکترود حاوی نانوکامپوزیت کربن-کره/ $\text{Co}_3\text{O}_4$  در شکل 7 نشان داده شده است که نشان دهنده‌ی فعالیت کاتالیستی بالای کامپوزیت فرایند شارژ و دشارژ میباشد. به عبارت دیگر، نانوکامپوزیت کربن-کره/ $\text{Co}_3\text{O}_4$  یک کاتالیست موثر برای افزایش مقاومت درونی بخاطر تشکیل محصولات واکنش

طی دشارژ و برای تسهیل تجزیه محصولات واکنش به اکسیژن و یون های لیتیوم طی شارژ میباشد. در عمل کاهش اوورولتاژ برای فرایند شارژ بسیار رضایت بخش میباشد، طبیعی است که انرژی مازاد مورد نیاز برای تجزیه محصولات واکنش توسط نانو کامپوزیت کربن- کره<sup>Co3O4</sup> کاهش میابد.

در عمل الکترودهای حاوی کره های کربن و نانوپودر <sup>Co3O4</sup> تجاری اوورولتاژ بالاتری از الکترود کامپوزیت نشان داد. ظرفیت دشارژ اولیه ای الکترود حاوی کره های کربن تقریباً 4200 میلی آمپرساعت بر گرم میباشد. این ظرفیت دشارژ بالا به این حقیقت مربوط میشود که کره های کربن سبک تر از کاتالیست <sup>Co3O4</sup> میباشند. در حالیکه اوورولتاژ این الکترود خیلی بالاتر از کامپوزیت آن بود. به علاوه 87٪ از ظرفیت دشارژ اولیه طی شارژ از بین میروند، بنابراین ظرفیت شارژ اولیه تنها 13٪ از ظرفیت شارژ اولیه بود که در بالای شکل 7 نشان داده شده است. بادر نظر گرفتن اینکه اختلاف ظرفیت بین شارژ و دشارژ اولیه تنها 11٪ برای الکترود کامپوزیت است، که نشان دهنده ای این است که کره های کربن خودشان فعالیت کاتالیستی خوبی برای تجزیه محصولات واکنش نشان نمیدهند. الکترود حاوی نانوپودرهای <sup>Co3O4</sup> تجاری هم یک مقدار ظرفیت دشارژ کمتر و اوورولتاژ بیشتر از الکترود کامپوزیت در چرخه ای اولیه نشان دادند. این الکترود توسط اختلاط ساده ای نانوپودر <sup>Co3O4</sup> و کربن ساخته شدند. کاتالیست های نانوسایز ممکن است به طور کامل دیسپرس نشوند و ممکن است به طور قابل توجهی در الکترود متراکم شوند که میتواند ارائه ای فعالیت کاتالیستی کامل آنها را محدود کند. به عبارت دیگر، با نانو کامپوزیتکربن- کره<sup>Co3O4</sup> نانوذرات به طور یکنواخت دیسپرس شده روی سطح کره های کربن میتواند مکان های فعال کاتالیستی کافی برای تشکیل و تجزیه ای محصولات واکنش پیشنهاد کند. به علاوه هدایت الکترونی پایین کاتالیست <sup>Co3O4</sup> میتواند توسط کامپوزیت کربن بهبود یابد که طبیعت کاتالیستی کامل نانوذرات <sup>Co3O4</sup> را آشکار میکند.

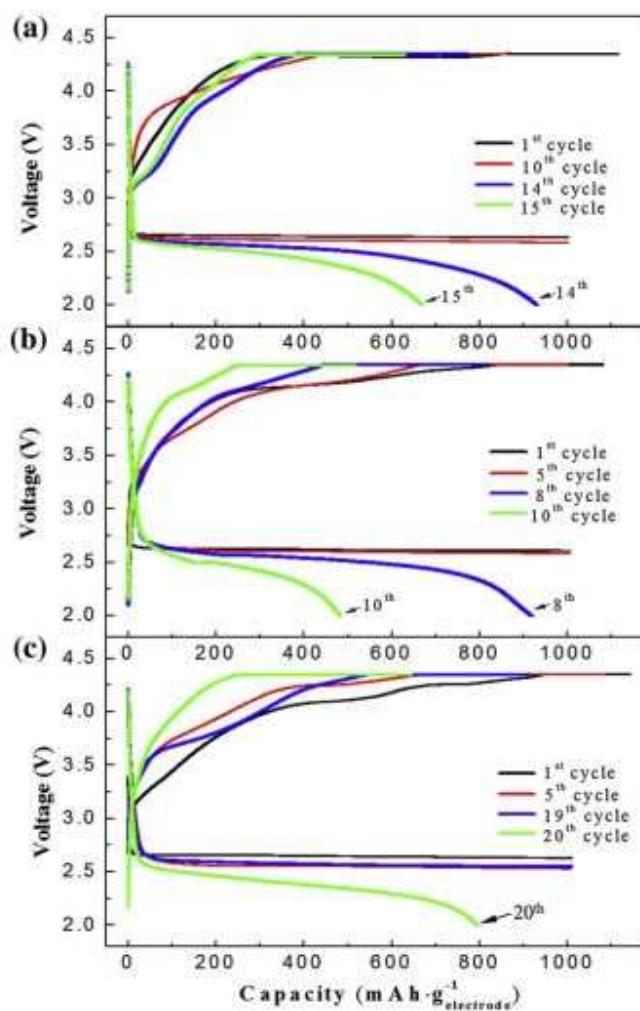
شکل 8 نمایش شارژ دشارژ سه الکترود مختلف در سه سیکل آغازی را نشان میدهد. همانطور که در شکل 8a نشان داده شده است، الکترود حاوی کره های کربن برگشت پذیری بسیار کمی نشان دادند برخلاف ظرفیت اولیه ای بالای آن. ظرفیت بعد از فرآیند شارژ دوم تقریباً به صفر میرسد. الکترود حاوی نانوپودر <sup>Co3O4</sup> اندکی افزایش نسبی در <sup>Co3O4</sup> برگشت پذیری نشان میدهد (شکل 8b). برگشت پذیری الکترود با استفاده از نانوکامپوزیت کربن- کره /

به عنوان کاتالیست در الکترود هوا به طور مشخص هبود میابد (شکل 8c). در حالیکه تنها 25٪ از ظرفیت دشارژ اولیه بعد از سه سیکل باقی میماند. این محوشدن سریع ظرفیت نشان دهنده این است که محصولات واکنش همچون  $\text{Li}_2\text{O}_2$  به طور کامل طی شارژ تجزیه نمیشوند و روی سطح الکترود باقی میمانند. طبق بخش های قبلی، ولتاژ شارژ که عموماً برای تست های پیل استفاده شد برای تجزیه ای محصولات واکنش تشکیل شده بعد از یک دشارژ عمیق، کافی نیستند [26, 25, 13]. تست های چرخه ای نشان داده شده در شکل 8 با یک ولتاژ بالایی 4/35 ولت انجام شدند تا مانع از واکنش های ناخواسته همچون تجزیه الکترولیت در محدوده ولتاژ های بالا شود. در حالیکه این ولتاژ بالایی برای تجزیه کامل محصولات واکنش تشکیل شده طی دشارژ کافی نیست. به علاوه عمق عمق دشارژ یکی از تهدیدها برای تخریب الکترود هواست و تراکم کاتالیست در طول سیکل میتواند یکی از احتمالات کاهش فعالیت کاتالیستی سه الکترود باشد.



شکل 8

به عنوان یک روش برای ممانعت از ژرف عمیق دشارژ و به دست آوردن یک عملکرد چرخه‌ای بهبود یافته‌ی پیل هوا، ظرفیت دشارژ الکترودها به 1000 میلی‌آمپرساعت بر گرم محدود شد. به علاوه، طی شارژ بعد از اینکه ولتاژ به ولتاژ بالایی 4/35 رسید، ولتاژ در این مقدار نگه داشته شد تا دانسیته جریان به 2 میلی‌آمپر بر گرم برسد که یک صدم دانسیته جریان است، به منظور تامین انرژی کافی برای تجزیه‌ی محصولات واکنش. شکل 9 نمایش شارژ-دشارژ الکترودهای اندازه گیری شده تحت شرایط چرخه‌ای جدید را نشان میدهد. به نظر میرسد که عملکرد چرخه‌ای الکترودها توسط محدودسازی ظرفیت دشارژ بیشتر بهبود یابد و جریان بزرگتر در ولتاژ ثابت را فراهم کند. الکترود حاوی نانوکامپوزیت کربن-کره/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> یک نمایش دشارژ ثابتی را نشان میدهد تا سیکل 19م (شکل 9c).

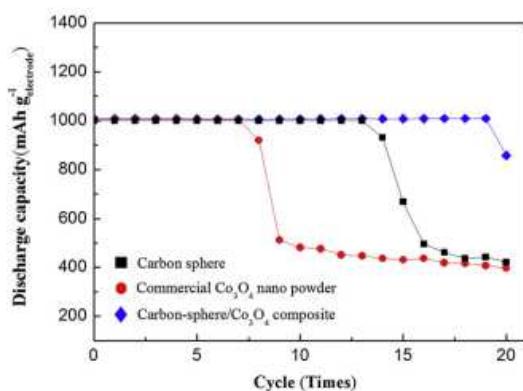


شکل 9

در حالیکه ولتاژ شارژ متوسط به تدریج در طول چرخه افزایش میابد که دلالت بر یک افزایش در مقاومت درونی دارد. نمایش دشارژ الکترود به طور قابل توجهی به ولتاژهای پایین تر شیفت کرد که نشان دهنده‌ی یک افزایش در اوورولتاژ است. افزایش تدریجی اوورولتاژ و عملکرد چرخه‌ای محدود، نشان میدهد که محصولات واکنش تحت شرایط تست‌های جدید هنوز به طور کامل تجزیه نشده‌اند. تشکیل یکنواخت  $\text{Li}_2\text{O}_2$  طی دشارژ و تخریب کامل آن طی شارژ برای پیل لیتیوم/هوا با یک عملکرد خوب شناخته شده است. برخی مطالعات پیش‌بینی کرده‌اند که چندین محصول واکنش مثل  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Li}$ ,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{C}_3\text{h}_6(\text{OCO}_2\text{Li})_2$  میتوانند از تجزیه‌ی الکترولیت‌های بر پایه‌ی کربنات تشکیل شوند [27,23,22,13]. این محصولات طی شارژ به طور کامل تفکیک نمی‌شوند. که منجر به یک کاهش در ظرفیت در چرخه‌هی متوالی هنگام استفاده از الکترولیت‌های بر پایه‌ی کربنات می‌شود. به عبارت دیگر، با الکترولیت برپایه‌ی TEGDME استفاده شده در این کار، تایید شد که  $\text{Li}_2\text{O}_2$  با موفقیت در سیکل اول تشکیل و تجزیه می‌شود [24-22]. در حالیکه اخیراً نیز گزارش شده است که واکنش‌های جانبی ناخواسته همچنان طی سیکل‌ها اتفاق می‌افتد. در عمل،  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  میتواند از طریق یک واکنش جانبی در سطح مشترک کربن/ $\text{Li}_2\text{O}_2$  بعد از چندین سیکل تشکیل شود [28]. افت آهسته‌ی الکترود هوا حاوی کامپوزیت میتواند با این نوع از واکنش‌های جانبی همراه باشد. گزارشات قبلی همچنین عملکرد چرخه‌ای محدود تا 20سیکل نشان دادند دقیقاً شبیه به آنچه که در کار ما نشان داده شده است [29,30].

الکترود‌های حاوی کربن و نانوپودرهای تجاری  $\text{Co}_3\text{O}_4$  عملکرد چرخه‌ای نامطلوبی را در مقایسه با الکترود حاوی کامپوزیت نشان دادند که در شکل 9a,b نشان داده شده است. در حالیکه جالب است که الکترود حاوی کربن مسطح طول عمر چرخه‌ای نسبتاً پایداری را نشان دادند. اوورولتاژ الکترود در شارژ به نظر میرسد که بالاتر از دیگر الکترودهای حاوی  $\text{Co}_3\text{O}_4$  باشد. هرچند تامین جریان بیشتر در یک ولتاژ ثابت میتواند برای واکنش تجزیه و بهبود عملکرد چرخه‌ای الکترود کربن-کربه موثر باشد. شکل 10 عملکرد چرخه‌ای الکترودها تحت ظرفیت ثابت و با تامین جریان بیشتر در یک ولتاژ شارژ ثابت را نشان میدهد. الکترودها ظرفیت دشارژ تنظیم شده را به مدت 19سیکل (الکترود کامپوزیت)، 13سیکل (الکترود کربن-کربه) و 7سیکل (الکترود تجاری) نگه

داشتند. عملکرد چرخه ای بالاتر الکترود کامپوزیت نشان داد که فعالیت کاتالیستی بهبود یافته‌ی کامپوزیت عملکرد چرخه ای الکترود هوا برای پیل لیتیوم/هوا را افزایش میدهد. بعد از فرایند دشارژ ممکن است محصولات واکنش در الکترو هوا با هم برهم کنند داشته باشند. به آسانی انتظار می‌رود که فصل مشترک محصولات واکنش با کربن و  $\text{Co}_3\text{O}_4$  برای تفکیک محصولات واکنش همچون  $\text{Li}_2\text{O}_2$  از فصل مشترک کربن/محصولات موثرتر است. نانو کامپوزیت کربن-کره/ $\text{Co}_3\text{O}_4$  میتواند به طور گستردۀ تری با فصل مشترک محصولات/ $\text{Co}_3\text{O}_4$  / کربن واکنش دهد که ممکن است تفکیک محصولات واکنش را تسهیل کند و باعث افزایش عملکرد چرخه ای شود.



شكل 10

#### 4. نتیجه گیری

یک نانوکامپوزیت کربن-کره/ $\text{Co}_3\text{O}_4$  برای استفاده در الکترود هوای باتری لیتیوم/هوا با موفقیت ساخته شد. کره های کربن(200-300نانومتر) به طور یکنواخت با نانوذرات با ابعاد 10نانومتر نقطه دار شدند. الگوهای XRD و SEM EDX تشکیل فاز بلوری نانوذرات  $\text{Co}_3\text{O}_4$  با ساختار اسپینل را تایید کردند. الکترود هوا حاوی نانوکامپوزیت کربن-کره/ $\text{Co}_3\text{O}_4$  ظرفیت بیشتر و اوورولتاژ بالاتری در طول فرایند شارژ-دشارژ نسبت به کره های کربن مسطح یا نانوپودر تجاری  $\text{Co}_3\text{O}_4$  نشان دادند. این یافته ها نشان داد که نانوکامپوزیت کربن-کره/ $\text{Co}_3\text{O}_4$  یک کاتالیست خوب برای الکترود هوا با سطح فعال کاتالیستی بزرگ میباشد. به علاوه تماس ثابت بین  $\text{Co}_3\text{O}_4$  و کره های کربن میتواند هدایت الکترونی پایین  $\text{Co}_3\text{O}_4$  را جبران کند که میتواند دستیابی به غعالیت کاتالیستی کاتالیت اکسیدی را تسهیل کند.



این مقاله، از سری مقالات ترجمه شده رایگان سایت ترجمه فا میباشد که با فرمت PDF در اختیار شما عزیزان قرار گرفته است. در صورت تمایل میتوانید با کلیک بر روی دکمه های زیر از سایر مقالات نیز استفاده نمایید:

✓ لیست مقالات ترجمه شده

✓ لیست مقالات ترجمه شده رایگان

✓ لیست جدیدترین مقالات انگلیسی ISI

سایت ترجمه فا؛ مرجع جدیدترین مقالات ترجمه شده از نشریات معترض خارجی