



pourya.motavallian@semnan.ac.ir

مهندس پوریا متولیان،
نویسنده‌ی اول مقاله، دانشکده
مهندسی مواد و متالورژی،
دانشگاه سمنان

بررسی روش‌های سنتز و خواص نانوذرات $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO)

پوریا متولیان^{۱*}، بهزاد آبشت^۲

^۱ دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه سمنان، سمنان، ایران
^۲ پژوهشکده رانشگرهای فضایی، پژوهشگاه فضایی ایران، تبریز، ایران

چکیده: باتری‌های یون لیتیوم (LIB) از دستاوردهای موفق الکتروشیمی مواد نوین با مزایایی همچون نداشتن اثر حافظه، ولتاژ سلولی بالا و چگالی انرژی و توان بالاست. باتری‌های یون لیتیوم کاربردهای وسیعی به‌عنوان منبع پودری برای گوشی‌های الکترونیک و تجهیزات ارتباطی دوربرد دارند. با این حال، نرخ توانایی کم کاربردهای آن را در وسایل الکترونیک، رسانه‌های الکترونیکی هیبریدی و سلول‌های خورشیدی فتوولتائیک محدود می‌کند. در باتری‌های یون لیتیوم قابل شارژ، در حین شارژ/دشارژ، یون‌های لیتیوم میان آن‌د و کاتد به حرکت درمی‌آیند. اما با کوچک‌تر شدن باتری‌ها و نیاز به افزایش سرعت آن‌ها، باید اصلاحاتی در ساختار این باتری‌ها صورت پذیرد. نانو ساختارهای تیتانات لیتیوم ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$) (LTO) به دلیل توانایی انجام واکنش‌های چرخه‌ای و پایداری بالا از گزینه‌های مناسب برای ساخت آن‌د در این باتری‌هاست. از این‌رو اخیراً پژوهش‌های وسیعی در حوزه روش‌های تولید و سنتز این نانوذرات انجام شده است. در پژوهش حاضر نیز به بررسی آخرین روش‌های سنتز و ویژگی‌های نانوذرات $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO) برای تولید و شناسایی مطلوب‌تر این نوع از مواد مهم و پرکاربرد در صنعت پرداخته‌ایم.

کلمات کلیدی: نانوذرات، سنتز، $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$.

۱- مقدمه

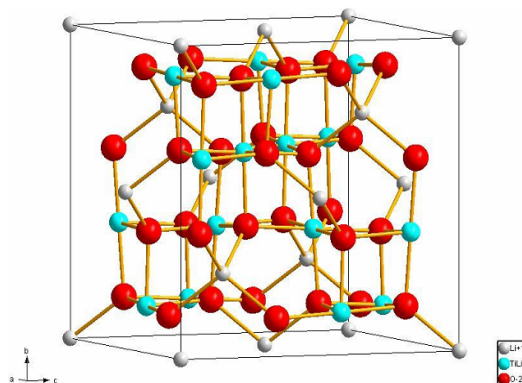
در پژوهش‌های اخیر نانوساختارهای تیتانات لیتیوم، $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO)، جایگزین پایدار گرافیت در آن‌د باتری‌های یون لیتیوم^۱ با ویژگی‌های ایمنی بالایی معرفی شده‌اند. یون‌های Li به داخل شبکه LTO نفوذ و جاهای خالی اکتاهدرال (۸ وجهی) را پر می‌کنند. این پر و خالی شدن به دلیل تغییرات حجمی، تحرکی به ماده میزبان تحمیل نمی‌کند، این مزیت در آن‌د بسیار قابل توجه می‌باشد. همچنین پتانسیل الکتروشیمیایی نسبتاً بالای LTO برای جایدی Li (حدود ۱/۵۵V) نسبت به Li^+/Li آن را نسبت به الکترولیت آلی خنثی کرده است. LTO در مقایسه با گرافیت، اساساً آن‌د ایمن‌تری است که دارای کمترین افت ظرفیت غیرقابل برگشت در دوره مصرف است. علیرغم این مزایا، LTO به دلیل ساختار بلوری خاص و نوار ممنوعه الکترونیکی بزرگ (۲-۳eV) محدودیت‌هایی نیز دارد، از جمله این که در قیاس با گرافیت ظرفیت تئوری کمتر (۱۷۵mAh/g) نسبت به ۳۷۲mAh/g و یون لیتیوم و هدایت الکتریکی پایین‌تری دارد. این مقادیر به ترتیب برای لیتیوم (3×10^{-8} S/cm و 10^{-13} تا 10^{-12} S/cm در ۲۷°C) و برای گرافیت (10^{-4} S/cm و 10^{-6} تا 10^{-4} S/cm در ۲۷°C) است. با این حال در خودروهای الکتریکی، نانوساختار LTO توجهات فراوانی به خود معطوف نموده است. به منظور افزایش خواص الکتروشیمیایی LTO فناوری نانو در سه بخش استفاده شده است: ۱- استفاده از نانوساختارهای LTO ۲- پوشش سطح ذرات LTO ۳- اختلاط نانوساختارهای LTO در ماتریسی از مواد رسانا. استفاده از نانوساختارهای LTO آن‌د مسیر نفوذ یون لیتیوم در ذرات را بسیار کوتاه می‌کند و همچنین مساحت فعال الکتروود در مجاورت الکترولیت را افزایش می‌دهد. هر دو مورد جهت رسیدن به جریان کاری بالا مفید می‌باشند [۱]. به این ترتیب، چالش برای ایجاد یک روش مؤثر و منظم برای سنتز نانوساختارهای

¹ Lithium ion battery

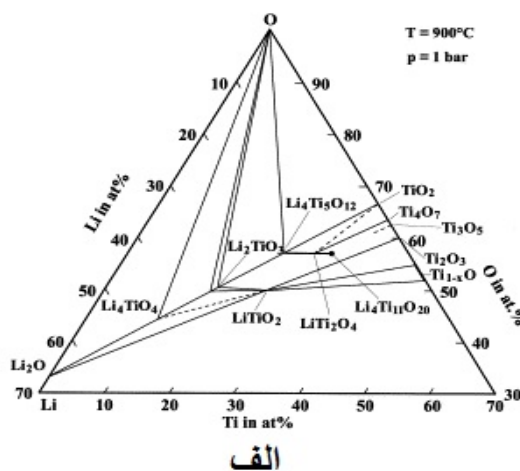
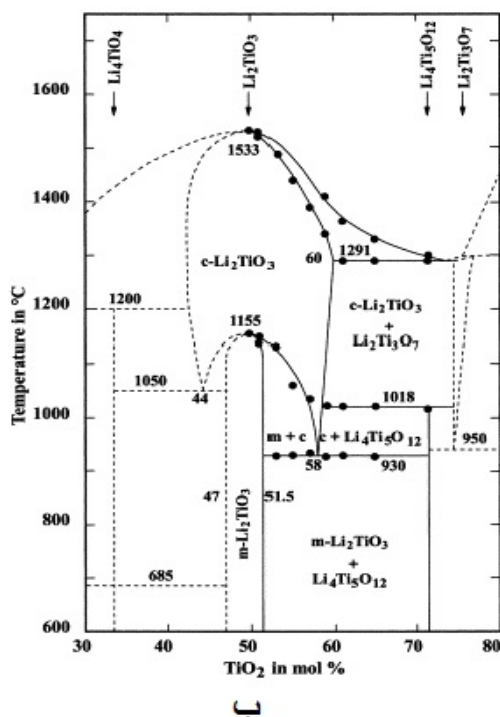
$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ با کریستالین بالا از اهمیت زیادی برخوردار است. در سال‌های اخیر تلاش‌های فراوانی برای طراحی نانوساختارهای کارا (نانوسیم‌ها، نانوگل‌ها) با ایجاد روش‌های جدید سنتز یا بهینه‌سازی روش‌های موجود (واکنش‌های حالت جامد، سنتز سولواترمل، سنتز نمک مذاب) صورت پذیرفته است. این رویکردهای سنتز معمولاً با دوپه کردن یون‌های چند ظرفیتی برای افزایش رسانایی الکترونیکی LTO همراه شده‌اند. در ادامه به معرفی اسپینل LTO می‌پردازیم.

۲- معرفی اسپینل $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO)

$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO) مطابق شکل ۱ یک ساختار اسپینلی با گروه فضایی $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$ دارد. در LTO تمام مکان‌های تتراهدرال 16d توسط Li و Ti به نسبت اتمی ۵:۴ در آرایش مکعبی اکسیژن به اشتراک گذاشته است. LTO را می‌توان به صورت $[\text{Li}_3]_{8a}[\text{Ti}_5\text{Li}]_{16d}[\text{O}_{12}]_{32e}$ مشخص نمود که نشان می‌دهد یون‌های Li هر دو مکان تتراهدرال (اشغال مکان‌های 8a) و اکتاهدرال (اشغال مکان‌های 16d) اکسیژن را در برگرفته‌اند. یکی دیگر از مشاهدات جالب این است که چرخش Li با تغییرات بسیار کمی در پارامتر شبکه‌ای مکعب انجام می‌شود، به عبارتی پارامتر شبکه برای LTO، $a = 0.3595 \text{ nm}$ می‌باشد. در قیاس با حالت بالک LTO، نانوذره LTO ظرفیت برگشتی را بهبود داده است [۲].



شکل ۱- ساختار بلوری $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ {Li (خاکستری)، Ti/Li (سبز)، O (قرمز)} [۲]



شکل ۲- (الف) دیاگرام سه‌تایی Li-Ti-O (ب) نمودار فازي سیستم $\text{Li}_2\text{O}-\text{TiO}_2$ [۳]

کلیکامپ^۱ و همکاران [۳] موفق به طراحی دیاگرام فاز Li_2O و TiO_2 در دمای 1600°C شدند. این دیاگرام‌ها در شکل ۲ آورده شده‌اند. سیستم شبه دوتایی $\text{Li}_2\text{O}-\text{TiO}_2$ شامل ۴ ترکیب اکسیدی سه‌تایی Li_4TiO_4 ، Li_2TiO_3 ، $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ و فاز دما بالای $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ می‌باشد. فاز $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ در زیر دمای 930°C به‌عنوان فاز ثانویه تشکیل می‌شود. مشخص شد که اسپینل $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ بین فازهای TiO_2 و Li_2TiO_3 قرار گرفته و تا دمای 1018°C پایدار است. این دو فاز ناخالصی‌های بارزی هستند که پس از آنیل اولیه پیش‌ماده‌ها به شکل اسپینل یافت می‌شوند. اختلاط و آنیل مرحله بعد این ناخالصی‌ها را کاهش می‌دهد.

۳- روش‌های سنتز $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO)

روش‌های گوناگونی برای سنتز تیتانات لیتیوم، شامل روش حالت جامد^[۶]، روش هیدروترمال^[۱۸]، اسپری پیرولیز^[۲۰]، فرآیند امولسیون^[۳۴]، زینتر دومرحله‌ای^[۴]، روش سونوشیمیایی^[۳۵]، فرآیند اسپری دارینگ^[۳۶] و... می‌باشد.

۳-۱- زینتر دومرحله‌ای

سنتز نانوذرات $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO) با کمک $\text{CH}_3\text{COOLi} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ به‌عنوان منبع Li و آناتاز TiO_2 نیز به‌عنوان منبع Ti انجام شد. در مرحله اول سنتز $\text{CH}_3\text{COOLi} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ و TiO_2 با نسبت $\text{Li}:\text{Ti} = 4:5$ توسط بالمیل مخلوط شدند. پودر مخلوط شده در دماهای 450°C و 550°C با $10^\circ\text{C}/\text{min}$ به مدت ۱ ساعت جهت تشکیل پیش‌ماده زینتر اولیه شدند. به‌علاوه، پیش‌ماده توسط بالمیل برای ۱ ساعت مخلوط شد و در دماهای 700°C و 750°C با $10^\circ\text{C}/\text{min}$ به مدت ۱ ساعت جهت تشکیل نانوذرات LTO تحت زینتر مرحله دوم قرار گرفت [۴].

۳-۲- روش حالت جامد

لی^۹ و همکاران [۵] سیستم واکنشی میکروویو مورد استفاده را برای تهیه نانوذرات $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO) ارائه دادند. مواد اولیه از Li_2CO_3 و آناتاز TiO_2 کاملاً با کمک هاون عقیق مطابق با نسبت‌های استوکیومتری مشخص باهم مخلوط شدند. از آنجایی که Li_2CO_3 و TiO_2 به مقدار کمی از میکروویو را جذب می‌کنند در دمای نسبتاً پایین، سیستم بوتله دوگانه برای رسیدن به دمای بالای مورد نیاز در واکنش حالت جامد به کار گرفته شد درحالی که زغال سنگ به‌عنوان حرارت دهنده میانی بین دو بوتله چینی مورد استفاده قرار گرفت. سیستم واکنشی میکروویو در مرکز صفحه چرخان یک آون میکروویو با تابش $500-700\text{W}$ برای $15-10$ دقیقه قرار گرفت.

پودرهای $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ با واکنش حالت جامد نمک‌های Li و Ti در $1000-700^\circ\text{C}$ سنتز شده‌اند [۶]. به‌طور کلی، TiO_2 به‌عنوان منبع Ti و Li_2CO_3 یا LiOH برای نمک تیتانیوم استفاده شده است. گاهی اوقات، حلال (مانند اتانول) به‌عنوان پاشنده برای ایجاد محیطی بهتر برای همگی ترکیب مواد اولیه استفاده می‌گردد. برای مثال، مقدار استوکیومتری از TiO_2 و $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ در ابتدا برای همگنی بیشتر در یکدیگر پخش و هم زده شده است. سپس، بعد از حذف حلال، در دمای 800°C برای مدت ۲۴ ساعت در اتمسفر اکسیژن حرارت داده شدند [۷]. کاتاوکا^{۱۰} و همکاران [۸] Li_2CO_3 و TiO_2 را به‌عنوان مواد شروع‌کننده به کار گرفتند، که در اتمسفر هوا در دمای 600°C برای ۱۲ ساعت حرارت داده شدند و پس از آن در دمای 850°C به مدت ۲۴ ساعت تحت آنیل قرار گرفتند. هونگ^{۱۱} و همکاران [۹] نیز Li_2CO_3 و TiO_2 را با آب دیونیزه شده پس از افزودن ۲٪ وزنی نمک آمونیوم به‌عنوان پاشنده باهم مخلوط کردند. پودرهای مخلوطی تحت

¹ Kleykamp

² Solidstate method

³ Hydrothermal

⁴ Spray pyrolysis

⁵ Emulsion process

⁶ Two steps sintering

⁷ Sonochemical method

⁸ Spray drying process

⁹ Li

¹⁰ Kataoka

¹¹ Hong

آسیاکاری انرژی بالا برای ۳ ساعت با سرعت چرخش ۳۰۰۰rpm با گلوله‌های ۴mm از ZrO_2 قرار گرفتند. پودر خشک شده در نهایت در دماهای ۸۰۰ و ۹۰۰°C برای مدت ۳ ساعت در اتمسفر هوا جهت تولید نانوذرات LTO کلسینه شدند.

روش نمک مذاب یک روش حالت جامد اصلاح شده توسط نمک‌های احیاگر همانند $LiCl$ ، $NaCl$ و KCl در سیستم روش حالت جامد مرسوم است. نسبت مولی از مواد اولیه $LiOH.H_2O:TiO_2:LiCl-KCl$ به صورت ۴:۵:۱۰ ثبت شدند. پودر مخلوط شده در دمای ۸۰۰°C برای مدت ۸ ساعت کلسینه و پودرهای حاصله کاملاً با آب مقطر برای حذف نمک‌های مذاب رسوبی شسته شدند. به طوری که برای نمک مذاب تکفاز همانند $LiCl$ یا KCl ، نقطه ذوب در محدوده ۶۱۲-۷۸۹°C می‌باشد. درحالی که کامپوزیت $LiCl-KCl$ توانایی کاهش نقطه ذوب را دارد پس، محیط واکنش مایع به آسانی بهبود می‌یابد که می‌تواند به نفوذ مواد اولیه و بهبود تشکیل کریستال منجر شود [۱۰].

۳-۳- فرآیند سل-ژل

فرآیند سل-ژل روشی مطلوب برای تولید نانوذرات LTO می‌باشد. این روش مزایایی همچون موفولوژی و همگنی مناسب و معایبی مثل دشوار بودن کنترل شرایط سنتز در مقدار بالای حلال‌ها و مواد آلی (ممانعت از استفاده در ذخیره انرژی) و نیز دمای کلسیناسیون بالا، ۸۰۰-۹۰۰°C، به دنبال آن رشد ذرات را دارد [۱۱ و ۱۲].

برای ایجاد به نانوذرات LTO با کارایی الکتریکی و ذخیره انرژی خوب، پژوهش‌های زیادی جهت بازدهی بهتر این فرآیند انجام گرفته است. طبق گزارشی یک روش جدید سل-ژل، که ظرفیت دشارژ مناسب را نشان می‌دهد [۱۳]. طبق گزارش آن‌ها، در این روش زمانی که نسبت مولی از سیتریک اسید به کل یون‌های فلزی ۱/۲ می‌باشد، LTO ظرفیت دشارژ اولیه ۱۷۷mAh/g و ۳۳/۵mA/g و ثانویه ۱۶۲mAh/g را نشان می‌دهد [۱۴]. اکسالیک اسید^۱ کمک به پیش‌روی فرآیند سل-ژل برای سنتز نانوذرات LTO می‌کند، که کم شدن مقدار ظرفیت دشارژ تحت شرایط سنتزی ایده‌آل در دمای ۷۰۰°C برای مدت ۲۴ ساعت را نشان داد درحالی که نسبت اکسالیک اسید به تیتانیوم یک می‌باشد. کیم^۲ و همکاران [۱۵] سنتز LTO را با روش سل-ژلی با آسیاکاری انرژی بالای (HEBM^۳) پیش‌ماده‌های مدنظر گزارش کرده‌اند. آسیاکاری LTO ظرفیت ۱۸۲mAh/g و چرخه‌پذیری مطلوب را ارائه می‌دهد.

الیاس^۴ و همکاران [۱۶] از لیتیوم باتوکسید^۵ و تیتانیوم ایزوپروپوتوکسید^۶ به عنوان مواد شروع کننده استفاده و در اتانول باهم مخلوط کردند، باقی مانده (ته نشین) حاصله در نهایت در محدوده دمایی ۷۰۰-۱۰۰۰°C برای مدت ۴-۵ ساعت برای رسیدن به نانوذرات LTO زینتر شدند. خومان^۷ و همکاران [۱۷] از سورفاکتانت کاتیونی هگزادیدیل تریمتیل آمونیوم برومید (CTAB^۸) برای کنترل رشد بلور LTO استفاده کردند. در یک فرآیند معمولی، CTAB در ۱۰۰ml اتانول تحت همزن مغناطیسی حل می‌شود. ۴ گرم از لیتیوم استات دی‌هیدرات^۹ در محلول بالا با همزن مغناطیسی مداوم حل شد. تیتانیوم (IV) ایزوپروپوکساید به محلول مدنظر به صورت قطره‌ای با حفظ نسبت مولی $Li:Ti=1:1/25$ افزوده شد. دمای محلول تا ۹۰°C افزایش یافت و به طور پیوسته برای تشکیل ژل هم زده شد. ژل حاصله در دمای ۱۰۰°C به مدت ۲۴ ساعت در اتمسفر هوا قرار داده و پیش ماده در دمای ۴۰۰°C برای ۴ ساعت تجزیه شد و به دنبال آن در دمای ۸۰۰°C برای ۱۲ ساعت تحت کلسیناسیون جهت دستیابی به نانوذرات LTO قرار گرفت.

¹ Oxalic acid

² Kim

³ High energy ball milling

⁴ Alias

⁵ Lithium tert-butoxide

⁶ Titanium isopropoxide

⁷ Khomane

⁸ Hexadecyl trimethyl ammonium bromide

⁹ Lithium acetate dihydrate

۳-۴- روش هیدروترمال

چن^۱ و همکاران [۱۸] روش هیدروترمال را برای تهیه نانوذرات LTO با استفاده از تترا ایزوپروپوکساید تیتانیم و LiOH به عنوان مواد شروع کننده واکنش گزارش کرده اند. از آب اکسیژنه نیز برای کنترل مورفولوژی LTO استفاده شد. معمولاً ۱ ml از آب اکسیژنه ۳۰٪ در ۲۰ ml از محلول ۰/۴M LiOH پخش، به دنبال آن ۲ mmol تترا ایزوپروپوکساید تیتانیم نیز افزوده می شود. محلول به اتوکلاو منتقل و در دمای ۱۳۰°C به مدت ۱۲ ساعت قرار داده شد. رسوب سفید رنگ حاصله با سانتریفیوژ احیا و بهبود یافت، با آب دیونیزه کاملاً شسته و پس از در آون (خشک کن) ۸۰°C خشک شد. در نهایت، نمونه های تهیه شده در دمای ۵۵۰°C به مدت ۶ ساعت در اتمسفر هوا به منظور ایجاد نانوساختارهای LTO کلسینه شدند.

لای^۲ و همکاران [۱۹] از روش هیدروترمال به منظور سنتز نانوذرات LTO بهره برده اند. آن ها از TiOSO_4 و $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ به عنوان مواد اولیه آزمایش و آب نیز به عنوان حلال با مقدار مشخصی از اوره برای انجام واکنش استفاده کردند. پس از اختلاط کامل مواد شروع کننده واکنش در آب حاوی اوره، محلول حاصل به اتوکلاو منتقل و در دمای ۱۹۰°C برای ۲۴ ساعت حرارت داده شد. رسوب مدنظر جمع آوری آوریاً و سپس به منظور تشکیل نانوذرات LTO در دمای ۵۵۰°C برای ۲ ساعت در اتمسفر آرگون کلسینه شدند.

۳-۵- فرآیند اسپری پیرولیز

این روش برای تولید مستقیم پودرهای سرامیکی از محلول ها مورد توجه قرار گرفته است. جو^۳ و همکاران [۲۰] برای تهیه نانوذرات LTO، محلول پیش ماده با انحلال مقدار استوکیومتری از نیترات لیتیم و تترا ایزوپروپوکساید تیتانیم در آب مقطر آماده شد. پودرهای تهیه شده با اسپری پیرولیز در دمای ۵۵۰°C به مدت ۱۲ ساعت در کوره با اتمسفر هوا پیش گرم شدند. در مرحله پایانی نیز پودر مدنظر برای ایجاد ساختار نانو در کوره ۷۵۰°C به مدت ۵ ساعت قرار داده شد.

۳-۶- روش احتراق محلولی

پراکاش^۴ و همکاران [۲۱] سنتز احتراق محلولی نانوپودرهای LTO را با استفاده از نیترات تیتانیل ($\text{TiO}(\text{NO}_3)_2$) و LiNO_3 به عنوان پیش ماده های اکسیدی و گلیسین به عنوان سوخت را گزارش کرده اند. یک مخلوط که حاوی مقدار استوکیومتری نیترات تیتانیل ($0/0382 \text{ mol}$)، 2 g LiNO_3 ($0/0256 \text{ mol}$) و $4/16 \text{ g}$ از گلیسین ($0/0571 \text{ mol}$) در 110 ml آلومینای مایع می باشد را در کوره با دمای پیش گرم ۸۵۰°C قرار داده شد. این واکنش در چند ثانیه انجام شد و نانوپودرهای LTO حاصل گردید.

پراکاش و همکاران همچنین سنتز نانوذرات LTO تکفاز مکعبی را توسط روش احتراق محلولی گزارش کرده اند. نانوذرات LTO سنتز شده برفکی و با تخلخل بالا و ناحیه سطحی $12 \text{ m}^2/\text{g}$ بودند. تصاویر TEM ذرات اولیه را به صورت کریستالی آگلومره شده با اندازه ذرات مختلف بین ۲۰-۵۰ nm را نشان دادند. LTO تهیه شده توسط روش احتراقی در مواردی همانند حافظه ظرفیتی در مقایسه با روش حالت جامد برتر است، که این نیز می تواند مربوط به کریستالیت بالا و اندازه ذرات نانو LTO باشد [۲۱].

راجا^۵ و همکاران [۲۲] فرآیند احتراقی آبی را با کمک آنالین آمینواسید^۶ به عنوان سوخت برای سنتز نانوذرات $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ گزارش کردند، که یک مورفولوژی یکنواخت با متوسط اندازه ذرات در محدوده ۸۰-۴۰ nm و باند گپ نوری در حدود $1/8 \text{ eV}$ را نشان داد. یوان و همکاران [۲۳] فرآیند احتراقی گلیسین-نیترات را برای آماده سازی اسپینل $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ارائه کردند. LTO کلسینه شده در دمای ۷۰۰°C بهترین عملکرد الکتروشیمیایی را نشان داد، که به ظرفیت 125 mAh/g با کارایی چرخه ای پایدار حتی در ۴۰°C رسید. سینتیک واکنش سطحی LTO به طور قابل توجهی با افزایش رسانای الکترونیکی آن توسط این روش بهبود یافت. در جدول ۱ خواصی مثل اندازه ذرات LTO با روش های سنتزی مختلف بیان شده است.

¹ Chen² Lai³ Ju⁴ Prakash⁵ Raja⁶ Amino acid alanine

جدول ۱- خواص ظاهری نانوذرات $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ سنتز شده با روش‌های مختلف

روش‌ها	اندازه ذرات (nm)	شکل ظاهری	مرجع
حالت جامد	۷۰	کروی	[۲۶]
سل-ژل	۹۰-۱۳۶	نانوذره	[۲۷]
ریفلاکس	۵-۴۰۰	کروی	[۲۵]
عملیات حرارتی	۶-۱۱	نانوتیوب	[۲۸]
هیدروترمال	۲۰	کروی	[۲۹]
الکترواسپینینگ	۲۳۰-۲۷۰	نانوفیبر	[۳۰]
احتراقی	۴۰-۸۰	ذرات کروی	[۲۲]
اسپری پیرولیز	۹۸۰	کروی	[۳۱]

۳-۷- سایر روش‌های سنتز LTO

لی و همکاران [۲۴] از روش سونوشیمیایی برای سنتز ذرات LTO بهره بردند. آن‌ها از پیش‌ماده‌های LiOH و TiO_2 مخلوط شده در الکل برای انجام واکنش سونوشیمیایی به مدت ۲۰ دقیقه در دمای اتاق استفاده کردند. ذرات LiOH پوشش داده‌شده بر روی نانوذرات TiO_2 را در دمای 50°C برای ۱ ساعت جهت تشکیل نانوذرات LTO کلسینه کردند. کیم و همکاران [۲۵] روش ریفلاکس را برای تهیه نانوذرات LTO ($8\text{-}6\text{ nm}$) را گزارش کرده‌اند، که از محلول اتیلن گلیکول از تترا ایزوپروپوکساید تیتانیوم و Li_2O_2 با ریفلاکس در دمای 197°C برای ۱۲ ساعت تهیه شده است. ذرات حاصله صاف شده و در دمای 100°C برای ۱۲ ساعت خشک شدند، به‌عنوان یک مرحله بعد از واکنش، نمونه‌های پودری خشک‌شده حرارت بیشتری دیدند. حرارت دهی در 50°C برای ۳ ساعت، نانوذرات حاصله LTO ظرفیت اولیه 320 mAh/g با دانسیته $0.05\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ را نشان دادند.

۴- خواص فیزیکی و شیمیایی نانوذرات LTO

اسپینل $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ مزایایی همانند مکمل عالی یون لیتیوم و برگشت‌پذیری استخراج، تغییر حجمی و ساختاری ناچیز در طی فرآیند شارژ و دشارژ دارد که این نوع اسپینل را در زمره مواد بدون کرنش طبقه‌بندی می‌کنند. فیلم رابط الکترولیت جامد (SEI) اغلب در پتانسیل زیر 0.8 V در برابر Li^+/Li تشکیل می‌شود، پتانسیل LTO بسیار بالاتر از پتانسیل احیایی بیشتر الکترولیت‌های آلی می‌باشد، که لیتیوم فعال را مصرف می‌کند و منجر به کاهش ظرفیت ویژه می‌شود. همچنین $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ دارای عملکرد پایدار حرارتی نسبت به گرافیت طبیعی، به‌ویژه در حدود 230°C است. یکی از جنبه‌هایی که باید اشاره کرد، LTO رسانایی الکتریکی کمی دارد، که منجر به ظرفیت ویژه پایین و قابلیت ضعیف در نرخ بالا می‌شود. سیکل پذیری و سرعت چرخش بالا، پایداری حرارتی، ارزان بودن، ایمنی و روش تهیه ساده LTO آن را به ماده‌ای ایده‌آل به‌عنوان آند برای باتری‌های یون لیتیوم تبدیل نموده است [۳۲]. جزییات بیشتری در مورد خواص و محلول برای بهبود رسانایی الکتریکی LTO در جدول ۲ آورده شده است. به دلیل وجود مکان‌های خالی اکتاهدرال در شبکه LTO، یک رسانای یون لیتیوم خوب می‌باشد. به‌کارگیری به‌عنوان آند، اسپینل LTO می‌تواند زوجی را با کاتدهای ولتاژ بالا همانند LiCoO_2 ، LiNiO_2 و LiMn_2O_4 برای تولید باتری یون لیتیوم تشکیل دهد. در مقایسه با همتایان خود به‌عنوان آند، اسپینل LTO ارزان‌تر و ساده‌تر از سایر موادی است که بر پایه آلیاژ ساخته شده‌اند و خواص الکتروشیمیایی بهتر و ایمنی بالاتر نسبت به آند کربن‌دار در باتری‌های یون لیتیوم دارد [۳۳].

جدول ۲- مزایا و معایب منتج شده از نانوذرات $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$

مزایا	معایب	خواص دیگر
• ارزان، ایمن و آماده‌سازی آسان، ظرفیت‌پذیری بالا	• رسانایی الکترونیکی پایین	• یک آرایش مکعبی بسته از اکسیژن، ضریب نفوذ یون Li در حدود $10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ را داراست
• موبیلیتی یون لیتیوم خوب، دوستار محیط	• عملکرد ضعیف در نرخ بالا	• ظرفیت ویژه تئوری 175 mAh/g
• موبیلیتی بالاتر از گرافیت	• دستیابی دشوار به پوشش سطحی کامل و اختلاط مطلوب	• ظرفیت ویژه ذره‌ای $150-160 \text{ mAh/g}$
• تنوع ساختاری جزئی، پارامتر شبکه بین 0.1% و 0.3%	• تحمل ظرفیت برگشت‌پذیری نسبتاً کم در مقایسه با دیگر مواد آندی مثل گرافیت	• دانسیته انرژی 270 Whkg^{-1} در یک سلول فلزی Li
• مکمل یون لیتیوم خوب و برگشت‌پذیری استخراج، پایداری ساختاری مطلوب	• رسانایی الکتریکی زیر $10^{-13} \text{ Scm}^{-1}$ در دمای اتاق	• بازده کولمبیک بالا (بیشتر از 95% در 1°C)
• عملکرد دمابالای پایداری حتی در 60°C و میزان دشارژ بالا در 10°C		
• تجزیه الکترولیت کم، مواد اولیه ارزان		

۵- نتیجه‌گیری

با توجه به نیاز اساسی و اهمیت کاربرد نانوذرات در بیشتر صنایع، مطالعات و پژوهش‌های وسیعی برای بهبود عملکرد، بازدهی و ساخت آن‌ها صورت گرفته است. نتایج حاصل شده در این رابطه حاکی از آن است که نانو ذرات سنتزی به دلیل ویژگی‌هایی همچون راحت و سریع بودن پروسه ساخت، هزینه پایین، پایداری مطلوب در شرایط مدنظر و... به‌عنوان یکی از پرکاربردترین انواع روش‌های تولید نانوذرات به شمار می‌آید. گرافیت به‌طور گسترده در باتری یون لیتیوم به‌عنوان مواد آند استفاده می‌شود. با این حال، به دلیل مسائل زیست‌محیطی و ایمنی، $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO) بهترین گزینه برای جانشینی مواد گرافیتی به خاطر پایداری و ثبات شیمیایی است. روش‌های مختلف سنتز نانوذرات برای آماده‌سازی LTO وجود دارد اما روش سل-ژل تکنیکی تطبیق‌پذیر و بهتری برای رسیدن به ذراتی ریزتر و همگنی بیشتر می‌باشد. در نتیجه روش سنتزی برای تولید نانوذرات LTO مورد نیاز است که ساختاری تکفاز، توزیع اندازه ذرات ریز و کریستالینیت بالا به‌منظور افزایش عملکرد در باتری‌ها را ارائه نماید. دوپه کردن با کاتیون‌ها و آنیون‌های مناسب می‌تواند رسانایی مواد را بهبود بخشد و به‌موجب آن قابلیت و توانایی نانوذرات LTO ارتقا می‌یابد. سلول‌های یون لیتیوم با آند LTO ویژگی‌های مطلوبی برای کاربردهایی در فناوری وسایل نقلیه موتوری دارد که به‌طور گسترده در حال کشف هستند.

مراجع

- [1] Lu, Jun, Nature Nanotechnology, 12, 1031-1038, (2016).
- [2] Yi, T. F., Yang, S. Y., & Xie, Y. Journal of Materials Chemistry A, 3(11), 5750-5777, (2015).
- [3] Kleykamp, H, Fusion engineering and design, 61, 361-366, (2002).
- [4] Ohtake, T, Journal of Materials Science and Chemical Engineering, 3(02), 5, (2015).
- [5] Li, J., Jin, Y. L., Zhang, X. G., & Yang, H, Solid State Ionics, 178(29-30), 1590-1594, (2007).
- [6] Yao, X. L., Xie, S., Chen, C. H., Wang, Q. S., Sun, J. H., Li, Y. L., & Lu, S. X. Electrochimica acta, 50(20), 4076-4081, (2005).
- [7] Panero, S., Reale, P., Ronci, F., Albertini, V. R., & Scrosati, B. Ionics, 6(5-6), 461-465, (2000).
- [8] Kataoka, K., Takahashi, Y., Kijima, N., Hayakawa, H., Akimoto, J., & Ohshima, K. I. A, Solid State Ionics, 180(6-8), 631-635, (2009).
- [9] Hong, C. H., Noviyanto, A., Ryu, J. H., Kim, J., & Yoon, D. H. Ceramics International, 38(1), 301-310, (2012).
- [10] Bai, Y., Wang, F., Wu, F., Wu, C., & Bao, L. Y. Electrochimica acta, 54(2), 322-327, (2008).
- [11] J. R. Li, Z. L. Tang, Laubisrutistr.24, Stafa-Zuerich, CH-8712, (2007).
- [12] Tang, Y. F., Yang, L., Qiu, Z., & Huang, J. S. Electrochemistry Communications, 10(10), 1513-1516, (2008).

- [13] Hao, Y. J., Lai, Q. Y., Liu, D. Q., Xu, Z. U., & Ji, X. Y. *Materials Chemistry and Physics*, 94(2-3), 382-387, (2005).
- [14] Hao, Y. J., Lai, Q. Y., Lu, J. Z., Wang, H. L., Chen, Y. D., & Ji, X. Y. *Journal of Power Sources*, 158(2), 1358-1364, (2006).
- [15] H.-J. Kim, M.-H. Oh, W.-K. Son, presented at Properties and applications of Dielectric Materials, 8th International Conference on, (2006).
- [16] Alias, N. A., Kufian, M. Z., Teo, L. P., Majid, S. R., & Arof, A. K. *Journal of Alloys and Compounds*, 486(1-2), 645-648, (2009).
- [17] Khomane, R. B., Prakash, A. S., Ramesha, K., & Sathiya, M. *Materials Research Bulletin*, 46(7), 1139-1142, (2011).
- [18] Yuan, T., Cai, R., Wang, K., Ran, R., Liu, S., & Shao, Z. *Ceramics International*, 35(5), 1757-1768, (2009).
- [19] Lai, C., Dou, Y. Y., Li, X., & Gao, X. P. *Journal of Power Sources*, 195(11), 3676-3679, (2010).
- [20] Ju, S. H., & Kang, Y. C. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 70(1), 40-44, (2009).
- [21] Prakash, A. S., Manikandan, P., Ramesha, K., Sathiya, M., Tarascon, J. M., & Shukla, A. K. *Chemistry of Materials*, 22(9), 2857-2863, (2010).
- [22] Raja, M. W., Mahanty, S., Kundu, M., & Basu, R. N. *Journal of Alloys and Compounds*, 468(1-2), 258-262, (2009).
- [23] Chen, J., Yang, L., Fang, S., & Tang, Y. *Electrochimica Acta*, 55(22), 6596-6600, (2010).
- [24] Lee, S. S., Byun, K. T., Park, J. P., Kim, S. K., Kwak, H. Y., & Shim, I. W. *Dalton Transactions*, (37), 4182-4184, (2007).
- [25] Kim, D. H., Ahn, Y. S., & Kim, J. *Electrochemistry communications*, 7(12), 1340-1344, (2005).
- [26] Hsieh, C. T., & Lin, J. Y. *Journal of Alloys and Compounds*, 506(1), 231-236, (2010).
- [27] Shen, C. M., Zhang, X. G., Zhou, Y. K., & Li, H. L. *Materials chemistry and physics*, 78(2), 437-441, (2003).
- [28] Lee, S. C., Lee, S. M., Lee, J. W., Lee, J. B., Lee, S. M., Han, S. S., ... & Kim, H. J. *The Journal of Physical Chemistry C*, 113(42), 18420-18423, (2009).
- [29] Tang, Y., Yang, L., Qiu, Z., & Huang, J. *Journal of Materials Chemistry*, 19(33), 5980-5984, (2009).
- [30] Lu, H. W., Zeng, W., Li, Y. S., & Fu, Z. W. *Journal of power sources*, 164(2), 874-879, (2007).
- [31] Ju, S. H., & Kang, Y. C. *Journal of Power Sources*, 189(1), 185-190, (2009).
- [32] Tang, Y., Yang, L., Fang, S., & Qiu, Z. *Electrochimica Acta*, 54(26), 6244-6249, (2009).
- [33] Gao, J., Jiang, C., Ying, J., & Wan, C. *Journal of Power Sources*, 155(2), 364-367, (2006).
- [34] Kanamura, K., Chiba, T., & Dokko, K. *Journal of the European Ceramic Society*, 26(4-5), 577-581, (2006).
- [35] I. U. Sim, H. Y. Kwak, G. T. Byun, J. P. Park, (2008).
- [36] Z. Wen, Z. Gu, S. Huang, J. Yang, *Journal of Power Sources*, 146,670, (2005).