



pourya.motavallian@semanan.ac.ir

مهندس پوریا متولیان،
نویسنده 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 آشت^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 به عنوان منبع پودری برای گوشی‌های الکترونیک و تجهیزات ارتباطی دوربرد دارند. با این حال، نرخ توانایی کم کاربردهای آن را در وسائل الکترونیک، رسانه‌های الکترونیکی هیبریدی و سلول‌های خورشیدی قتوالتائیک محدود می‌کند. در باتری‌های یون لیتیوم قابل شارژ، در حین شارژ/دشارژ، یون‌های لیتیوم میان آند و کاتد به حرکت درمی‌آیند. اما با کوچک شدن باتری‌ها و نیاز به افزایش سرعت آن‌ها، باید اصلاحاتی در ساختار این باتری‌ها صورت پذیرد. نانوساختارهای تیتانات لیتیوم ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$) به دلیل توانایی انجام واکنش‌های چرخه‌ای و پایداری بالا از گزینه‌های مناسب برای ساخت آند در این باتری‌هاست. ازین‌رو 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

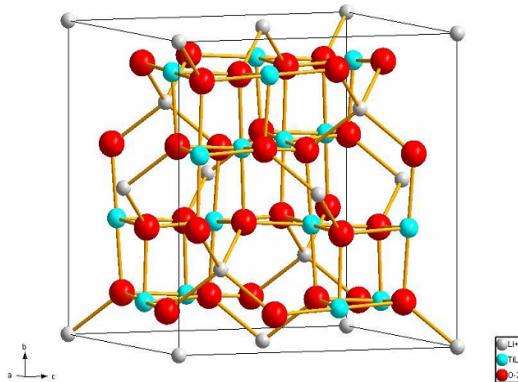
در پژوهش‌های اخیر نانوساختارهای تیتانات لیتیوم، $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO)، جایگزین پایدار گرافیت در آند باتری‌های یون لیتیوم^۱ با ویژگی‌های اینمی بالایی معرفی شده‌اند. یون‌های Li به داخل شبکه LTO نفوذ و جاهای خالی اکتاھدرال (۸ وجهی) را پر می‌کنند. این پر و خالی شدن به دلیل تغییرات حجمی، تحرکی به ماده میزان تحمیل نمی‌کند، این مزیت در آند بسیار قابل توجه می‌باشد. همچنین پتانسیل الکتروشیمیایی نسبتاً بالای LTO برای جایدهی Li (حدود ۱/۵۵۷ آن را نسبت به الکتروولیت آلی خنثی کرده است. LTO در مقایسه با گرافیت، اساساً آند این‌تری است که دارای کمترین افت ظرفیت غیرقابل برگشت در دوره مصرف است. علیرغم این مزايا، LTO به دلیل ساختار بلوری خاص و نوار منوعه الکترونیکی بزرگ (۲-۳eV) محدودیت‌هایی نیز دارد، از جمله این‌که 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 ($3 \times 10^{-8} \text{ S/cm}$ و 10^{-13} S/cm در $10^{-12} \text{ }^{\circ}\text{C}$) و برای گرافیت (10^{-4} S/cm و 10^{-6} S/cm در $10^{-4} \text{ }^{\circ}\text{C}$) است. با این حال در خودروهای الکتریکی، نانوساختار LTO توجهات فراوانی به خود معطوف نموده است. به‌منظور 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 الکترود در مجاورت الکتروولیت را افزایش می‌دهد. هر دو مورد جهت رسیدن به جریان کاری بالا مفید می‌باشند [۱]. به‌این‌ترتیب، چالش برای ایجاد یک روش مؤثر و منظم برای سنتز نانوساختارهای

^۱ Lithium ion battery

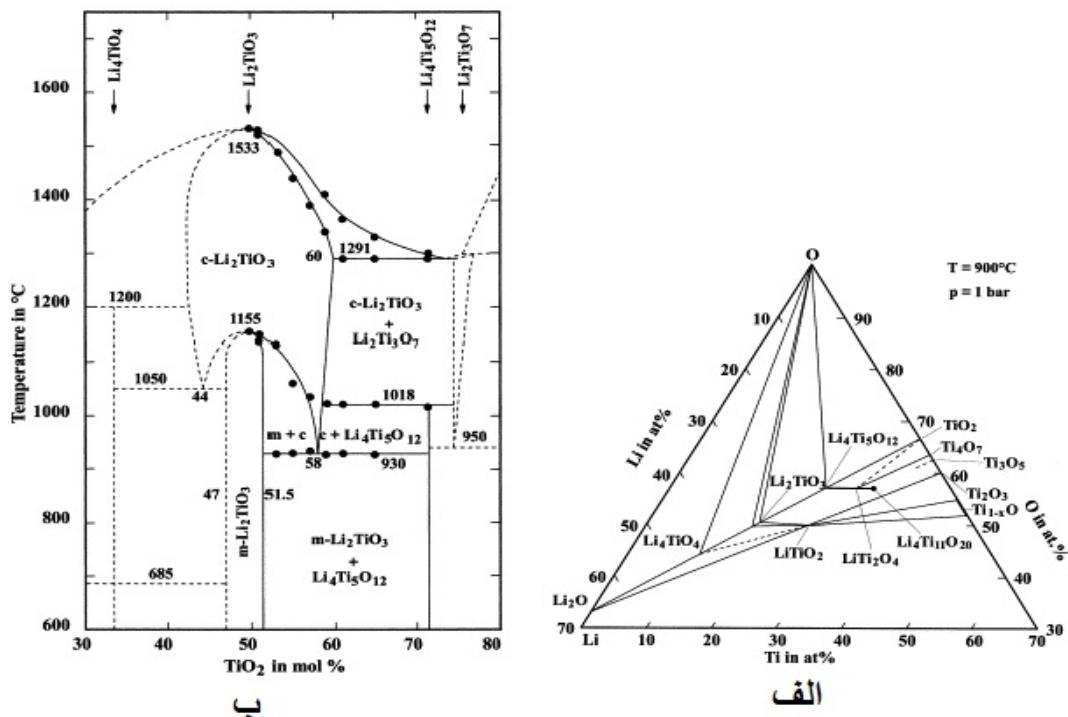
$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ با کریستالین بالا از اهمیت زیادی برخوردار است. در سال‌های اخیر تلاش‌های فراوانی برای طراحی نانوساختارهای کارا (نانوسيم‌ها، نانوگل‌ها) با ایجاد روش‌های جدید سنتز یا بهینه‌سازی روش‌های موجود (واکنش‌های حالت‌جامد، سنتز سولووترمال، سنتز نمک مذاب) صورت پذیرفته است. این 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 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$

16d مطابق شکل ۱ یک ساختار اسپینلی با گروه فضایی $\text{Fd}\bar{3}m$ دارد. در LTO تمام مکان‌های تراهدرال 16d توسط Li و Ti به نسبت اتمی ۱:۵ 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 تراهدرال (اشغال مکان‌های ۸a) و اکتاھدرال (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، $a=8/3595\text{Å}$ می‌باشد. در قیاس با حالت بالک نانوذره LTO ظرفیت برگشتی را بهبود داده است [۲].



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



کلیکامپ^۱ و همکاران [۳] موفق به طراحی دیاگرام فازی Li_2O و TiO_2 در دمای 1600°C شدند. این دیاگرام‌ها در شکل ۲ آورده شده‌اند. سیستم شبیه دوتایی $\text{Li}_2\text{O}-\text{TiO}_2$ شامل ۴ ترکیب اکسیدی سه‌تایی Li_4TiO_4 , $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, Li_2TiO_3 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 به عنوان 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 $(\text{LTO}) \text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$

روش‌های گوناگونی برای سنتز تیتانات لیتیوم، شامل روش حالت جامد^۶, روش هیدروترمال^۷ [۱۸], اسپری پیرولیز^۸ [۲۰], فرآیند امولسیون^۹ [۳۴], زینتر دومرحله‌ای^{۱۰} [۴], روش سونوژیمیایی^{۱۱} [۳۵], فرآیند اسپری داریگ^{۱۲} [۳۶] و... می‌باشد.

۳-۱- زینتر دومرحله‌ای

سنتز نانوذرات $(\text{LTO}) \text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ با کمک $\text{CH}_3\text{COOLi}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ به عنوان منبع Li و آناتاز TiO_2 نیز به عنوان 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. به علاوه، 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].

۲-۳- روش حالت جامد

لی^۹ و همکاران [۵] سیستم واکنشی میکروویو مورد استفاده را برای تهیه نانوذرات $(\text{LTO}) \text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 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 بوته دوگانه برای رسیدن به دمای بالای موردنیاز در واکنش حالت جامد به کار گرفته شد در حالی که زغال سنگ به عنوان حرارت دهنده میانی بین دو بوته چینی مورد استفاده قرار گرفت. سیستم واکنشی میکروویو در مرکز صفحه چرخان یک آون میکروویو با تابش $500-700\text{W}$ برای $10-15$ دقیقه قرار گرفت.

پودرهای $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ با واکنش حالت جامد نمک‌های Li و Ti در $700-1000^\circ\text{C}$ سنتز شده‌اند [۶]. به طور کلی، TiO_2 به عنوان منبع Ti و LiOH یا Li_2CO_3 برای نمک تیتانیوم استفاده شده است. گاهی اوقات، حلال (مانند اتانول) به عنوان پاشنده برای ایجاد محیطی بهتر برای همگنی 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]. کاتاآکا^{۱۰} و همکاران [۸] LiCO_3 و TiO_2 را به عنوان مواد شروع کننده 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 به عنوان 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 3000 rpm با گلوله‌های 4 mm ZrO₂ قرار گرفتند. پودر خشک شده در نهایت در دماهای 800°C برای مدت ۳ ساعت در اتمسفر هوا جهت تولید نانوذرات LTO کلسینیه شدند.

روش نمک مذاب یک روش حالت‌جامد اصلاح‌شده توسط نمک‌های احیاگر همانند LiCl، NaCl و KCl در سیستم روش حالت‌جامد مرسوم است. نسبت مولی از مواد اولیه LiOH·H₂O·TiO₂·LiCl-KCl به صورت ۴:۵:۱۰ ثبت شدند. پودر مخلوط شده در دمای 800°C برای مدت ۸ ساعت کلسینیه و پودرهای حاصله کاملاً با آب مقطمر برای حذف نمک‌های مذاب رسوبی شسته شدند. به طوری که برای نمک مذاب تکفار همانند LiCl یا KCl، نقطه ذوب در محدوده $612-789^\circ\text{C}$ 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 روشهای مطلوب برای تولید نانوذرات LTO می‌باشد. این روش مزایایی همچون موفولوژی و همگنی مناسب و معایی مثل دشوار بودن کنترل شرایط سنتز در مقدار بالای حلال‌ها و مواد آلی (ممانعت از استفاده در ذخیره انرژی) و نیز دمای کلسیناسیون بالا، $800-900^\circ\text{C}$ ، 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 $1/2$ می‌باشد، LTO ظرفیت دشارژ اولیه 177 mAh/g در $33/5\text{ mA/g}$ و ثانیه 162 mAh/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 200°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) پیش‌ماده‌های مدنظر گزارش کردند. آسیاکاری LTO ظرفیت 182 mAh/g و چرخه‌پذیری مطلوب را ارائه می‌دهد.

الیاس^۳ و همکاران [۱۶] از لیتیوم باتوکسید^۴ و تیتانیم ایزوپروتوکسید^۵ به عنوان مواد شروع‌کننده استفاده و در اتانول با هم مخلوط کردند، باقی‌مانده (تهنشین) حاصله در نهایت در محدوده دمایی $700-1000^\circ\text{C}$ برای مدت ۴-۵ ساعت برای رسیدن به نانوذرات LTO زینتر شدند. خومان^۶ و همکاران [۱۷] از سورفاکtant کاتیونی هگزادیدیل تریمتیل آمونیوم برومید (CTAB^۷) برای کنترل رشد بلور LTO استفاده کردند. در یک فرآیند معمولی، CTAB در 100 ml اتانول تحت همزن مغناطیسی حل می‌شود. ۴ گرم از لیتیوم استات‌دی‌هیدرات^۸ در محلول بالا با همزن مغناطیسی مداوم حل شد. تیتانیوم (IV) ایزوپروپکساید به محلول مدنظر به صورت قطره‌ای با حفظ نسبت مولی $\text{Li:Ti}=1:1/25$ افزوده شد. دمای محلول تا 90°C افزایش یافت و به طور پیوسته برای تشکیل ژل هم زده شد. ژل حاصله در دمای 100°C به مدت ۲۴ ساعت در اتمسفر هوا قرار داده و پیش‌ماده در دمای 400°C برای ۴ ساعت تجزیه شد و به دنبال آن در دمای 800°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

¹ Chen² Lai³ Ju⁴ Prakash⁵ Raja⁶ Amino acid alanine

۴-۳- روش هیدروترمال

چن^۱ و همکاران [۱۸] روش هیدروترمال را برای تهیه نانوذرات LTO با استفاده از تترا ایزوپروپکساید تیتانیم و LiOH به عنوان مواد شروع کننده واکنش گزارش کرده‌اند. از آب اکسیژنه نیز برای کنترل مورفولوژی LTO استفاده شد. معمولاً ۱ml از آب اکسیژنه ۳۰٪ در ۲۰ml LiOH ۰/۴M پخش، به دنبال آن ۲mmol تترا ایزوپروپکساید تیتانیم نیز افزوده می‌شود. محلول به اتوکلاو منتقل و در دمای ۱۳۰°C به مدت ۱۲ ساعت قرار داده شد. رسوب سفیدرنگ حاصله با سانتریفیوژ احیا و بهبود یافت، با آب دیونیزه کاملاً شسته و پس از در آون (خشک کن) ۸۰°C خشک شد. درنهایت، نمونه‌های تهیه شده در دمای ۵۵°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 برده‌اند. آن‌ها از TiOSO₄ و LiOH·H₂O به عنوان مواد اولیه آزمایش و آب نیز به عنوان حلال با مقدار مخصوصی 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 جمع‌آوری آوریا و سپس به منظور تشکیل نانوذرات LTO در دمای ۵۵°C برای ۲ ساعت در اتمسفر آرگون کلسینه شدند.

۴-۴- فرآیند اسپری پیرولیز

این روش برای تولید مستقیم پودرهای سرامیکی از محلول‌ها مورد توجه قرار گرفته است. جو^۳ و همکاران [۲۰] برای تهیه نانوذرات LTO، محلول پیش‌ماده با انحلال مقدار استوکیومتری از نیترات لیتیوم و تترا ایزوپروپکساید تیتانیم در آب مقطر آماده شد. پودرهای تهیه شده با اسپری پیرولیز در دمای ۵۵°C به مدت ۱۲ ساعت در کوره با اتمسفر هوا پیش‌گرم شدند. در مرحله پایانی نیز پودر مدنظر برای ایجاد ساختار نانو در ۷۵°C به مدت ۵ ساعت قرار داده شد.

۴-۵- روش احتراق محلولی

پراکاش^۴ و همکاران [۲۱] سنتز احتراق محلولی نانوپودرهای LTO را با استفاده از نیترات تیتانیل (TiO(NO₃)₂) و LiNO₃ به عنوان پیش‌ماده‌های اکسیدی و گلیسین به عنوان سوخت را گزارش کرده‌اند. یک محلوط که حاوی مقدار استوکیومتری نیترات تیتانیل (۰/۰۳۸۲mol LiNO₃)، ۰/۰۰۴۱۶mol (۰/۰۲۵۶mol) و ۰/۰۰۷۱mol (۰/۰۱۱۰ml) ۲ گرم از گلیسین (۰/۰۰۷۱mol) در ۸۵°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 کرده‌اند. نانوذرات LTO سنتز شده برقکی و با تخلخل بالا و ناحیه سطحی $12\text{m}^2\text{g}^{-1}$ بودند. تصاویر TEM ذرات اولیه را به صورت کریستالی آگلومره شده با اندازه ذرات مختلف بین ۲۰-۵۰nm 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 می‌تواند مربوط به کریستالیته بالا و اندازه ذرات نانوی LTO باشد [۲۱].

راجا^۵ و همکاران [۲۲] فرآیند احتراقی آبی را با کمک آنالین آمینواسید^۶ به عنوان سوخت برای سنتز نانوذرات Li₄Ti₅O₁₂ گزارش کردند، که یک مورفولوژی یکنواخت با متوسط اندازه ذرات در محدوده ۴۰-۸۰nm و باند گپ نوری در حدود ۱/۸۰eV را نشان داد. یوآن و همکاران [۲۳] فرآیند احتراقی گلیسین-نیترات را برای آماده‌سازی اسپینل Li₄Ti₅O₁₂ ارائه کردند. LTO کلسینه شده در دمای ۷۰۰°C بهترین عملکرد الکتروشیمیایی را نشان داد، که به ظرفیت ۱۲۵mAh/g با کارایی چرخه‌ای پایدار حتی در ۴۰°C رسید. سینتیک واکنش سطحی LTO به طور قابل توجیهی با افزایش رسانای الکترونیکی آن توسط این روش بهبود یافت. در جدول ۱ خواصی مثل اندازه ذرات LTO با روش‌های سنتزی مختلف بیان شده است.

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

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

۷-۳- سایر روش‌های سنتز LTO

لی و همکاران [۲۴] از روش سونوشیمیایی برای سنتز ذرات LTO بهره بردنند. آن‌ها از پیش‌ماده‌های LiOH و TiO_2 مخلوط شده در الكل برای انجام واکنش سونوشیمیایی به مدت ۲۰ دقیقه در دمای اتاق استفاده کردند. ذرات LiOH پوشش داده شده بر روی نانوذرات TiO_2 را در دمای 50°C برای ۱ ساعت جهت تشکیل نانوذرات LTO کلسینه کردند.

کیم و همکاران [۲۵] روش ریفلакс را برای تهیه نانوذرات LTO ($6-8\text{ nm}$) را گزارش کردند، که از محلول اسپینل گلیکول از تترا ایزوپروپکساید تیتانیوم و Li_2O_2 با ریفلакс در دمای 197°C برای ۱۲ ساعت تهیه شده است. ذرات حاصله صاف شده و در دمای 100°C برای ۱۲ ساعت خشک شدند، به عنوان یک مرحله بعد از واکنش، نمونه‌های پودری خشک شده حرارت بیشتری دیدند. حرارت دهی در دمای 50°C برای ۳ ساعت، نانوذرات حاصله LTO ظرفیت اولیه 320 mAh/g با دانسیته 0.5 mA.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 زمرة مواد بدون کرنش طبقه‌بندی می‌کنند. فیلم رابط الکتروولیت جامد (SEI) اغلب در پتانسیل زیر -87 mV در برابر Li^{+}/Li تشکیل می‌شود، پتانسیل LTO بسیار بالاتر از پتانسیل احیایی بیشتر الکتروولیت‌های 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، به ویژه 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 به عنوان آند برای باتری‌های یون لیتیوم تبدیل نموده است [۳۲]. جزئیات بیشتری در مورد خواص و محلول برای بهبود رسانایی الکتریکی LTO در جدول ۲ آورده شده است.

به دلیل وجود مکان‌های خالی اکتاهدراال در شبکه LTO، یک رسانای یون لیتیوم خوب می‌باشد. به کارگیری به عنوان آند، اسپینل LTO می‌تواند زوجی را با کاتد‌های ولتاژ بالا همانند LiCoO_2 ، LiMn_2O_4 و LiNiO_2 برای تولید باتری یون لیتیوم تشکیل دهد. در مقایسه با همتایان خود به عنوان 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].

مزايا	معايب	خواص ديگر
• ارزان، ايمن و آماده‌سازی آسان، ظرفیت‌پذیری بالا	• رسانایی الکترونیکی پایین • عملکرد ضعیف در نرخ بالا	• يك آرایش مکعبی بسته از اکسیژن. ضریب نفوذ یون Li در حدود $cm^2.s^{-1}$ ۰.۹ را داراست
• موبایلیتی یون لیتیوم خوب، دوستار محیط • موبایلیتی بالاتر از گرافیت	• دستیابی دشوار به پوشش سطحی کامل و اختلاط مطلوب	• ظرفیت ویژه تئوری $175mAh/g$ ظرفیت ویژه ذرهای $150-160mAh/g$
• تنوع ساختاری جزئی، پارامتر شبکه بین در مقایسه با دیگر مواد آنده مثل گرافیت	• تحمل ظرفیت برگشت‌پذیری نسبتاً کم	• دانسیته انرژی $Whkg^{-1}$ ۲۷۰ در يك سلول فلزی Li
• مکمل یون لیتیوم خوب و برگشت‌پذیری استخراج، پایداری ساختاری مطلوب • عملکرد دمابالای پایدار حتی در $60^{\circ}C$ و میزان دشارژ بالا در $10^{\circ}C$	• رسانایی الکتریکی زیر Scm^{-1} ۱۰ ^{-۱۳} در دماي اتاق	• بازده کولمبیک بالا (بیشتر از ۹۵٪ در $10^{\circ}C$)
• تجزیه الکتروولیت 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... به عنوان یکی از پرکاربردترین انواع روش‌های تولید نانوذرات به شمار می‌آید. گرافیت به طور گستردگی در باتری یون لیتیوم به عنوان مواد آند استفاده می‌شود. با این حال، به دلیل مسائل زیستمحیطی و ایمنی، $Li_4Ti_5O_{12}$ (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. درنتیجه روش سنتزی برای تولید نانوذرات LTO موردنیاز است که ساختاری تکفار، توزیع اندازه ذرات ریز و کریستالیته بالا به منظور افزایش عملکرد در باتری‌ها را ارائه نماید. دو په کردن با کاتیون‌ها و آنیون‌های مناسب می‌تواند رسانایی مواد را بهبود بخشد و به موجب 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 به طور گستردگی 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, Laubisrutiistr.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. e. 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).