

## تأثير إضافة الكرافين على الخصائص التركيبية والكهربائية لتيتانيت الليثيوم المحضر بطريقة تفاعل الحالة الصلبة

محمد نبيل أبراهيم

علي جبر عداي

وسام رحيم فليح

وزارة العلوم والتكنولوجيا | دائرة بحوث المواد

بغداد- العراق

### الخلاصة

حضر مركب تيتانيت الليثيوم مختبرياً من كاربونات الليثيوم وثنائي أكسيد التيتانيوم. حيث خلط هذين المركبين بواسطة طاحونة الكرات وتمت معاملتهما حرارياً بدرجة حرارة 800 °م لمدة 180 دقيقة للحصول على مسحوق حبيبي بلوري لتيتانيت الليثيوم وشخص المركب بواسطة حيود الأشعة السينية XRD. تم إضافة صفائح الكرافين النانوي بنسب وزنية مختلفة (0 و 2 و 4 و 6) %. أجريت الفحوصات التركيبية بواسطة جهاز المجهر الإلكتروني الماسح SEM والتي أوضحت انتشار هذه الصفائح على سطح حبيبات العينات المحضرة مختبرياً. أظهرت نتائج الدراسة انخفاضاً بالمقاومة الكهربائية بنسبة 98% عند أعلى نسبة إضافة لصفائح الكرافين النانوية. **الكلمات المفتاحية:** تيتانيت الليثيوم، صفائح الكرافين النانوي والتوصيلية الكهربائية.

## Effect of Graphene Addition on the Structural and Electrical Properties of Lithium Titanate Prepared by the Solid-state Reaction

Wesam Raheem Flaeh

Ali Jabr Addie

Mohammed Nabil Ibrahim

Ministry of Science and Technology / Directorate of Materials Research

Baghdad- Iraq

E\_mail: [wesamraheam@yahoo.com](mailto:wesamraheam@yahoo.com)

### Abstract

In the present work, lithium titanate prepared from mixing lithium carbonate and titanium dioxide, these compounds were mixed by ball mill and then heat treated at 800 ° C for 180 min. to obtain crystalline granule powder of lithium titanate. The lithium-titanate was characterized by X-ray diffraction (XRD). Graphene nanosheets were added with different weights percentages (0, 2, 4 and 6) %. Scanning electron microscope (SEM) showed the dispersion of graphene plates on the surface of lithium-titanate oxides. The results revealed that the electrical resistance was decrease 98% at the maximum graphene nanosheet.

**Keywords:** Lithium-Titanate, Graphene Nanosheet and Electrical Conductivity.

## المقدمة

انتقالية ممتازة لايونات الليثيوم مع توفر التركيب اللوري الثلاثي (Lu و Li، 2015) مع الثبات التركيبي لتيتانيت الليثيوم ومع ذلك فإن الموصلية الكهربائية ضعيفة جوهرياً وانخفاض معامل انتشار أيون الليثيوم يعوقان تطبيقات مركب تيتانيت الليثيوم كمادة تخزين متطورة للطاقة على الرغم من العديد من التقارير المقدمة حول تطبيق البطاريات الايونية (Behi وآخرون، 2020).

اعتمدت عمليات مختلفة لتحسين الاداء الكهروكيميائي لمركب أكسيد تيتانيت الليثيوم في البطاريات التي تقل فيها أيونات الفلزات الداخلة في البنية الداخلية ويتم طلاء سطحها بواسطة المواد الكربونية او إضافة مواد موصلية (Liu وآخرون، 2016) مثل صفائح الكرافين النانوي حيث يتميز الكرافين بخصائص فيزيائية وكهروكيميائية ممتازة بفضل هيكلته الهندسية ذات الابعاد الثنائية و الثلاثية الذي يسهل نقل الايونات بسرعة في البطاريات و تجعل منه مادة بديلة ناجحة للتوليف بين المواد الداخلة في بطاريات أيون الليثيوم (Zhang وآخرون، 2016) طورت تقنية تفاعل الحالة الصلبة لتركيبة مركبات تيتانيت الليثيوم/الكرافين (Yang وآخرون، 2020) باستخدام كربونات الليثيوم وثنائي اوكسيد التيتانيوم نوع الروتايل ذات الحجم الجزيئي المايكروي كمصادر اساسية لتخليق طور متجانس من اكسيد تيتانيت الليثيوم خلال التفاعل في الحالة الصلبة (Zhang وآخرون، 2015) (Feng وآخرون، 2018) للحصول على طور نقي خالٍ من الشوائب يتم استخدام تليبيد بحدود 800م، كما أن المسحوق المحضر يتكثف بسبب أحجام الجسيمات المايكروية وبالتالي يتم إجراء عملية سحق للجزيئات المايكروية عن طريق الطحن بواسطة طاحونة الكرات لتجانس المركب بصورة أكثر تجانساً مما يجعل تأثير صفائح الكرافين النانوي على تشكيل طور تيتانيت الليثيوم والاداء الكهروكيميائي بطريقة تفاعل الحالة الصلبة (Li وآخرون، 2020).

لوحظ في الآونة الأخيرة استخدام موارد الطاقة المتجددة ومركبات السيراميك وخصوصاً بطاريات أيون الليثيوم لكونها واحدة من أكثر أنظمة تخزين الطاقة ذات الكفاءة العليا. تعد بطاريات أيون الليثيوم حلاً واعداً لزيادة وتوفر متطلبات الطاقة للأجهزة المحمولة مثل الهواتف الذكية وأجهزة الكمبيوتر المحمولة لما استخدمت في التطبيقات المركبات الكهربائية (السيارات) ذات الشحن الكهربائي (Al-Zareer وآخرون، 2019). يعد نظام تيتانيت الليثيوم/ كرافيت من أهم أنظمة تخزين الطاقة من حيث كثافة الطاقة العالية ودورة الحياة الطويلة والسلامة العالية (Wang وآخرون، 2018) أما بالنسبة لاستهلاك الطاقة فأنها تتطور بسرعة بسبب التلوث الناتج من احتراق الوقود بأنواعه و الاحتباس الحراري و التلوث البيئي، مما أدى إلى الاتجاه إلى مصادر الطاقة المتجددة نظراً للقضايا الملحة باستخدامه (Lakshmi و Nalini، 2016) دفع هذا الوضع في البلدان المتقدمة وخصوصاً العلماء والعاملين في مجال البحث العلمي بتطوير نظام تخزين الطاقة الكهروكيميائية والتي تمثلت في بطاريات أيون الليثيوم (Chen وآخرون، 2017) حيث تم تطوير بطاريات أيون الليثيوم بشكل ملحوظ بالطرق الكيميائية وطريقة السائل الهلامي لإنتاج البطاريات، اما في الوقت الحاضر فأعتمد على تحضير تفاعل الحالة الصلبة اي البطاريات الجافة (Wang وآخرون، 2018) كونها أكثر أماناً من ناحية السلامة وعدم قابليتها للاشتعال او تسريب السائل (المذيب الكتروليت) كما في البطاريات المحضرة كيميائياً وايضاً قابليتها للشحن الذي يدوم لعشرات المرات مقارنة بالبطاريات الكربونية (Chen وآخرون، 2019). درست المواد الانودية كمصادر أولية لمركب تيتانيت الليثيوم الذي يستعمل على نطاق واسع في مجال بطاريات الليثيوم ايون (Yang وآخرون، 2016) نظراً لمزاياه المتنوعة والمثيرة للاهتمام فان معدل الشحن والتفريغ يعتمد على

المجهر الالكتروني الماسح نوع ( VEGAIII )  
(TESCAN).

### النتائج والمناقشة

في هذا البحث طورت هيكلية البنية الداخلية لمركب تيتانيت الليثيوم وتدعيمها بواسطة اضافة صفائح الكرافين النانوي والتي تلعب دوراً أكثر اهمية في عملية الشحن والتفريغ لبطاريات أيون الليثيوم حيث لوحظ عند زيادة نسبة الكرافين ازدادت قيمة التوصيل الكهربائي وانخفاض المقاومة الكهربائية بنسبة 98% عند أعلى نسبه ويدل هذا ان المواد النانوية ساعدت في تحسين الخواص التركيبية والكهربائية لبطاريات أيون الليثيوم كما وضحت الدراسات السابقة في مجال تصنيع بطاريات الليثيوم أيون حسب البحوث المشار اليها في الفهرست (Zhang، 2015) والتي تتراوح بين 90-95 % كأفضل قيمة لانخفاض المقاومة الكهربائية.

### الخصائص الفيزيائية والتركيبية

تمت دراسة الخصائص التركيبية لتيتانيت الليثيوم بواسطة منظومة حيود الاشعة السينية والتي تم بواسطتها التعرف على طبيعة المركب من خلال المقارنة مع البطاقات القياسية ICDD كما يلي  $2\theta$  الاشعة السينية وبمعدل  $10^\circ - 80^\circ$  والهدف CU و  $\lambda=1.5406$  وفولتية 40 KV وتيار 30 أمبير حيث ظهر النظام البلوري للمركب بشكل نظام مكعب ذي صيغة كيميائية  $Li_4Ti_5O_{12}$  ولم تظهر لنا اي أطوار اخرى مع المركب وهذا يدل على التقاء الطوري العالي للمركب المحضر وكما موضح في الشكل (1). أما الجدول (1) فيبين زوايا الحيود والمسافات البينية بين المستويات والانماء وعرض قيم الحيود وحجم البلورات المستحصل من معادلة شير:

$$\beta(2\theta) = \frac{k\lambda}{L \cos \theta}$$

وبالاعتماد على المعطيات القياسية في فحوصات حيود الاشعة السينية للمركب حسب ثابت الشبكة a للمادة

أن الهدف من البحث الحالي هو دراسة تأثير الكرافين على الخصائص الكهربائية والتركيبية لتيتانيت الليثيوم المحضر مختبرياً بطريقة تفاعل الحالة الصلبة.

### المواد وطرائق العمل

حضرت المواد الأولية من كربونات الليثيوم الذي يكون على شكل  $Li_2CO_3$  وهو مسحوق أبيض اللون وبنقاوة 99.99% ذات منشأ انكليزي. أكسيد ثنائي التيتانيوم  $TiO_2$  نوع الروتايل ذات نقاوة بحدود 99.99% ذات منشأ صيني. بعد التأكد من نتائج فحص حيود الاشعة السينية وتطابق تشخيص المواد من خلال البطاقات القياسية. تضاف هاتين المادتين على بعضها وبنسبة مولارية تكون 5:4 لتحضير مركب تيتانيت الليثيوم تحت ظروف مختبرية وبعدها تخلط بواسطة طاحونة الكرات ويضاف كحول الايثانول كمادة مساعدة. تجانس المسحوق أثناء عملية الخلط والذي يستمر لمدة 3 ساعات وبعدها جفف المسحوق بواسطة مجفف وبدرجة حرارة  $100^\circ$  م ومن ثم يعاد ويطنح المسحوق لمدة 150 دقيقة للحصول على تجانس أكثر وبعد عملية الطحن وضع داخل الفرن ذات درجة حرارية تصل إلى  $800^\circ$  م لإجراء عملية التليد سحق المسحوق بواسطة السحن بواسطة هاون عقيق. وبعدها فخص النموذج بواسطة جهاز حيود الشعبة السينية ذات المنشأ الياباني (SHIMADZU XRD 6000 Japan) لمعرفة التركيب الطوري للمادة المتكونة. بعدها أضيفت صفائح الكرافين النانوية بنسب مئوية وزنية مختلفة من (0 و 2 و 4 و 6) % لتكوين مركب من تيتانيت الليثيوم/كرافين وبعدها كبس العينات بمكبس هيدروليكي وبقطر 1 سم وبسمك 2 ملم لتهيئة النماذج فحص الخصائص الكهربائية للعينات لقياس المقاومة بجهاز أمريكي المنشأ نوع الفحص

Precision Impedance Analyzer (Agilent) وحسب النسب المئوية المختلفة للعينات، فضلا عن إجراء الفحوصات التركيبية للنماذج بواسطة جهاز

تيتانيت الليثيوم وتوزيع حجم الحبيبات البلورية يتراوح بين (250-450) نانومتر. حيث تظهر شكل الحبيبات على شكل كروي منتظم. ظهور صفائح الكرافين المتداخلة بين حبيبات أكسيد تيتانيت الليثيوم وتكوين الطور المتداخل بين الحبيبات و صفائح الكرافين والتي تؤثر في توصيلية المركب الجديد حيث تعد كمادة موصلة وناقلة جيدة لألكترونات الليثيوم مقارنة مع تيتانيت الليثيوم.

### الفحوصات الكهربائية

أشارت الفحوصات الكهربائية إلى تأثير إضافة صفائح الكرافين الى مركب تيتانيت الليثيوم وكما مبين في الشكل (5) إذ فحصت العينات بجهاز المقاومة الكهربائية بتردد من 10 هيرتز - 1 ميكا هرتز وعند فولتيات مختلفة وتبين انه كلما زادت نسبة اضافة صفائح الكرافين النانوي قلت قيمة المقاومة الكهربائية مع وجود استقرار في قيمة التوصيلة الكهربائية مع زيادة التردد المستخدم كما مبين في الشكل (6).

(Callister و William، 2008)  $Li_4Ti_5O_{12}$  المحضرة والتي يمتلك تركيبة مكعبة حسب المعادلة التالية:

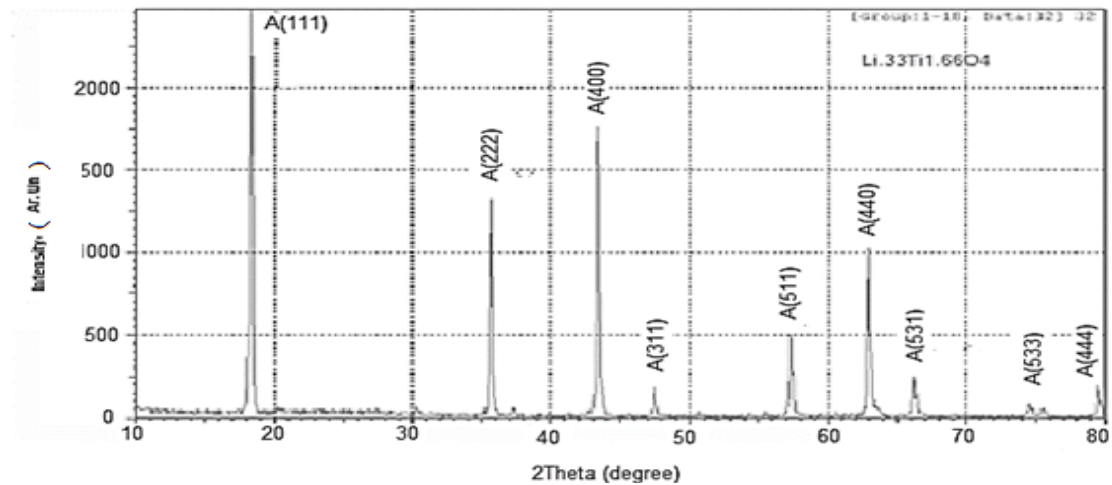
$$D = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

$D$  = يمثل بلورة المركب;  $a$  = يمثل توزيع الشبكي. أما  $(I, k, h)$  عبارة عن قيمة المستوي البلوري للشبكة بما ان المكعب متساوي فان  $a=b=c$  وقيمة ثابت الشبكة  $a=8.3554$  مقارنة مع البطاقات القياسية للمادة  $(S.g(fd-3m), Card No. (00-049-0207), V=584.030029 \text{ \AA}, a=8.358800 \text{ \AA})$

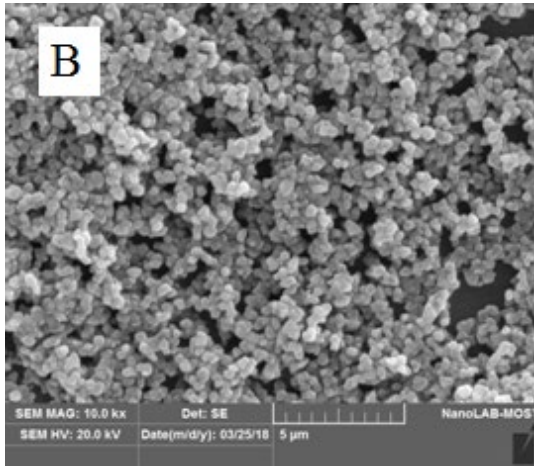
فضلا عن ذلك تبين صور المجهر الالكتروني المساح صفائح الكرافين النانوي متعدد الطبقات وذات سمك من 6-8 نانومتر في شكل (2) ومركب تيتانيت الليثيوم قبل اضافة الكرافين كما مبين في الشكل (3) وتوزيع ما بين تيتانيت الليثيوم و صفائح الكرافين النانوية كما موضح في الشكل (4). بلورة وتجانس مسحوق

جدول (1) تحليل حيود الاشعة السينية لمركب تيتانيت الليثيوم.

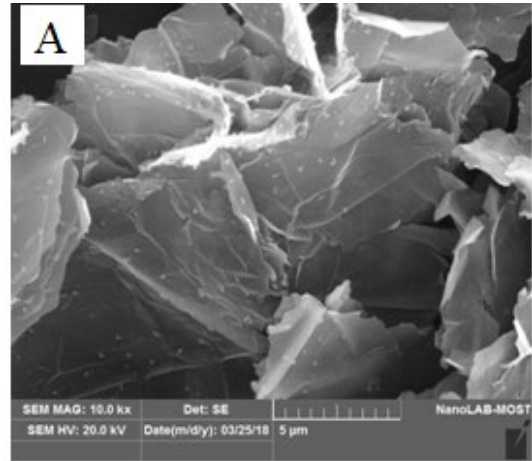
2theta (deg)	FWHM	hkl	D (nm)	$\text{\AA}$	$\text{\AA}$
18	0.18500	111	43.95	8.3658	8.3658
43	0.17220	400	49.64	8.3578	8.3578
35	0.16020	311	49.57	8.3554	8.3554
62	0.15660	440	59.16	8.36	8.36



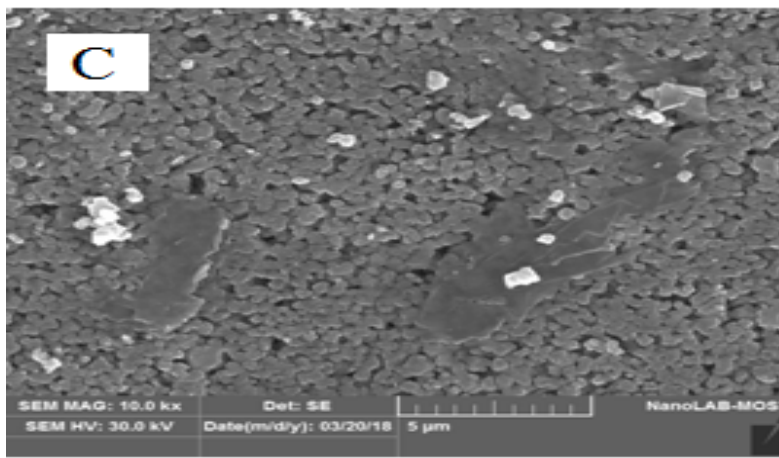
شكل (1) حيود الأشعة السينية للمركب تيتانيت الليثيوم.



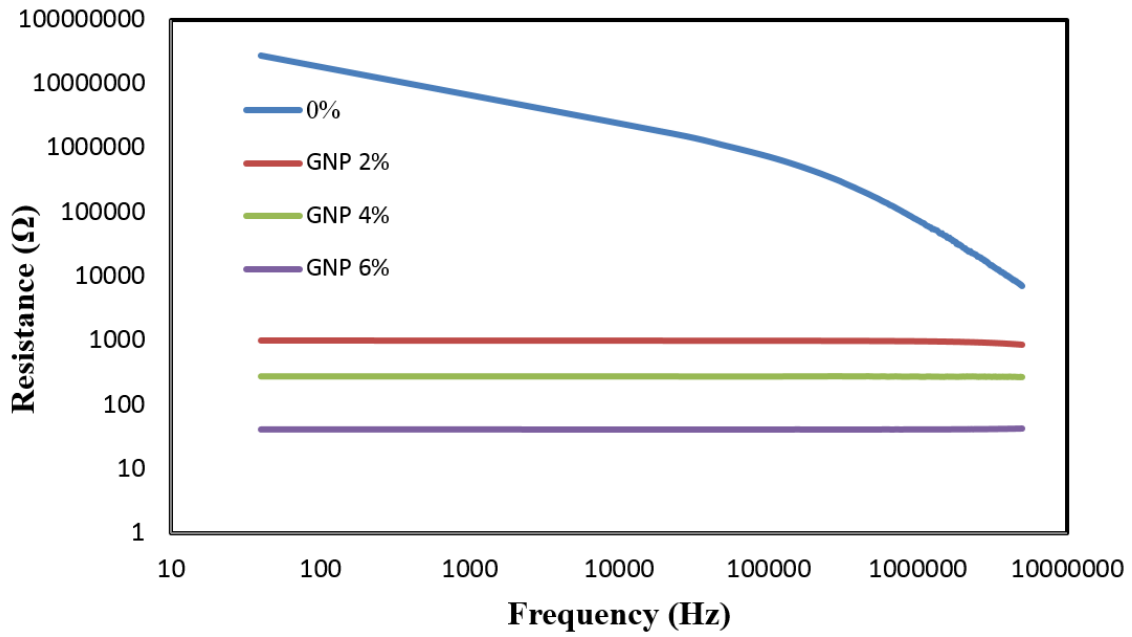
شكل (3) تيتانيت الليثيوم المحضر بدرجة حرارة 800 °م.



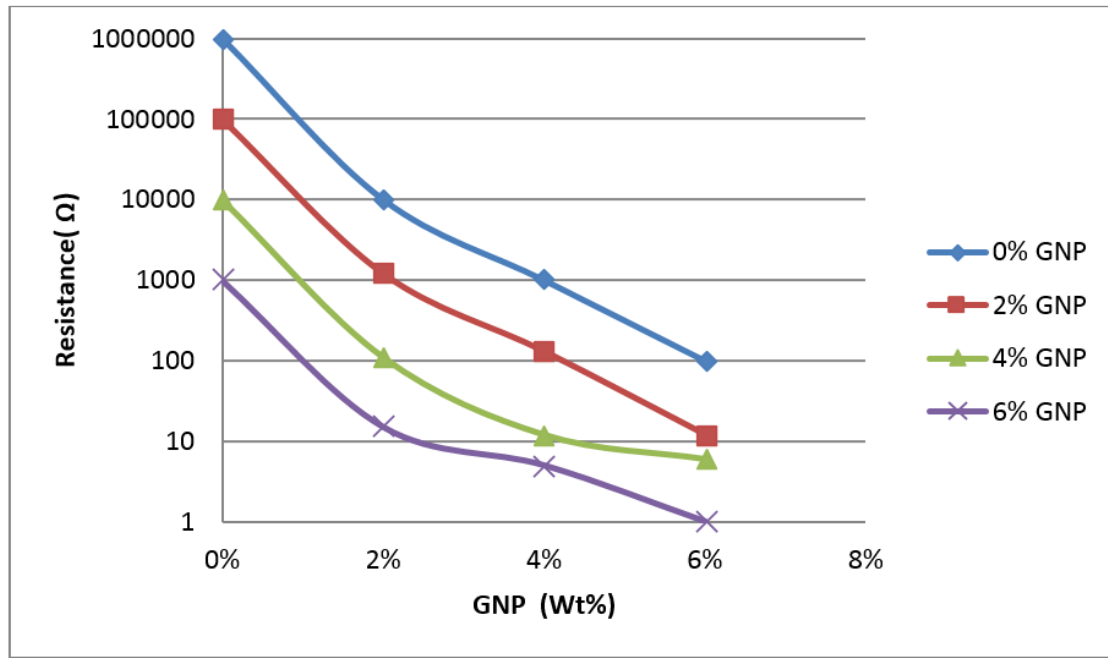
شكل (2) صفائح الكرافين النانوي ذات سمك 6-8 نانومتر.



شكل (4) صفائح الكرافين النانوي ومركب تيتانيت الليثيوم.



شكل (5) العلاقة بين التردد والمقاومة لمادة تيتانيت الليثيوم/ كرافين.



شكل (6) العلاقة بين انخفاض المقاومة مع زيادة نسبة الوزنية لصفائح الكرافين.

in Li-ion Battery Using Air Cooling and Heat Pipe for Electric Vehicles. Appl Therm. Eng 174,115280.

**Callister**, William D., and David G. (2008). Rethwisch. Fundamentals of Materials Science and Engineering: An Integrated Approach. Hoboken, NJ: John Wiley & Sons, Print.

**Chen**, K. Wu, W.; Yuan, F.; Chen, L. and Wang, S., (2019). Cooling Efficiency Improvement of Air-cooled Battery Thermal Management System Through Designing the Flow Pattern. Energy 167,781e90.

**Chen**, X.; Huang, Y.; Zhang, K.; Feng, X. and Wei, C., (2017). Novel Hierarchical Flowers-like Sn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Firstly Used as Anode Materials for Lithium-Ion Batteries, J. Alloy. Compd. 690, 765–770.

**Feng**, X.; Ouyang, M.; Liu, X.; Lu, L.; Xia, Y. and He, X., (2018). Thermal Runaway Mechanism of Lithium Ion Battery for Electric Vehicles: A Review, Energ. Storage Matter. 10, 267.

#### الاستنتاجات والتوصيات

- 1- الحصول على مركب تيتانيت الليثيوم بحجم حبيبي يصل الى (250–450) نانومتر ويتجانس عالي ضمن الظروف المخبرية المحضّر بها.
- 2- إضافة صفائح الكرافين النانوية بنسبة (4–6) % حسنت من الخصائص الكهربائية من خلال زيادة التوصيلية الكهربائية والتصاقية الصفائح بالحبيبات البلورية لتيتانيت الليثيوم.
- 3- النتائج المستحصلة من تحليلات منظومة حيود الأشعة السينية والمجهر الإلكتروني الماسح تشير إلى أن المركب ذو تكوين ونقاوة عالية.
- 4- وفي ضوء ذلك نوصي بإجراء المزيد من الدراسات بهذا الصدد لأهمية هذا المركب في الأفق المستقبلية.

#### Reference

- Al-Zareer** M.; Dincer I. and Rosen MA., (2019). A Novel Approach for Performance Improvement of Liquid to Vapor Based Battery Cooling Systems. Energy Convers Manag; 187,191e204 .
- Behi**, H.; Karimi, D. and Behi, R., (2020). Ghanbarpour M, Mierlo JV. A New Concept of Thermal Management System

- Lakshmi**, D. and Nalini, B., (2016) Performance of SnSb:ce, Co Alloy as Anode for Lithium- Ion Batteries, *J. Solid State Electrochem.* 1–8.
- Li**, H. and Lu, C.X., (2015) Preparation and Lithium Storage Performance of a Carbon-coated Si/ Graphene Nanocomposite, *Carbon* 81, 851–857.
- Li**, M.; Wang, J.; Guo, Q.; Li, Y. and Qin, G., (2020). Numerical analysis of Cooling Plates with Different Structures for Electric Vehicle Battery Thermal management systems. *J. Energy Eng.* 146, (4). 04020037.
- Liu**, L.; Zhang, P.; Li, Y.; Ren, X. and Deng, L., (2016) Three-Dimensional an Architecture SnSbZn–C Composite Nanofibers as Anode Materials for Lithium-Ion Batteries, *RSC Adv.* 6,52746–52753.
- Wang**, Z.; Pan, R.; Xu, C.; Ruan,C.; .Edström,k.: Strømme, M.and Nyholm, L. ,(2018). Conducting Polymer Paper-derived Separators for Lithium Metal Batteries, *Energy Storage Materials*,13, 283-292.
- Yang**, T.; Wang, H.; Xu, J.; Wang, L.; Song, W.C.; Mao, Y.; Ma, J.; (2016). Preparation of A Sb/Cu<sub>2</sub>Sb/C Composite as An Anode Material for Lithium-Ion Batteries. *RSC Adv.* 6, 78959–78962.
- Yang**, W.; Zhou, F.; Zhou, H. and Liu, Y., (2020). Thermal Performance of Axial Air Cooling System with Bionic Surface Structure for Cylindrical Lithium-ion Battery Module. *Int. J. Heat Mass Tran.* 161,120307.
- Zhang**, H.X.; Jing, S.L.; Hu, Y.J.; Jiang, H. and Li, C.Z., (2016). A Flexible Freestanding Si/rGO Hybrid Film Anode for Stable Li-Ion Batteries, *J. Power Sour.* 307, 214–219 .
- Zhang**, J.; Cai, Y.; Wu, J. and Yao, J., (2015). Graphene Oxide-Confined Synthesis of Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> Microspheres as High-Performance Anodes for Lithium Ion Batteries, *Electrochemical. Acta* 165, 422–429.