

پیشرفت باتری لیتیوم یونی و مسیرهای تکنولوژیکی اخیر

۱. مقدمه

در اوایل دهه ۱۹۸۰، فناوری اطلاعات با توسعه محصولات الکترونیکی پرتابل مانند دوربین‌های فیلمبرداری، تلفن همراه و کامپیوترهای نوت بوک (لب تاب) به طور چشمگیری پیشرفت کرد. این انقلاب تکنولوژیکی از نیاز روزافزون به باتری‌های قابل شارژ با ظرفیت بیشتر یا اندازه‌ی کوچکتر و وزن کمتر با یک ظرفیت معین نشأت می‌گیرد. باتری‌های قابل شارژ متداول در دسترس یا در حال توسعه در آن زمان مانند سرب-اسید، نیکل-کادمیوم و باتری‌های هیدرید فلز-نیکل، از الکترولیت‌های آبی استفاده می‌کردند که محدودیت‌هایی را در افزایش دانسیته انرژی و کاهش اندازه و وزن ایجاد کرد. بنابراین، نیاز به یک باتری قابل شارژ سبک، کوچک و جدید برای استفاده عملی باقی ماند. تحقیقات روی باتری لیتیوم یونی (LIB) در اوایل دهه ۱۹۸۰ شروع شد و اولین تجاری‌سازی در سال ۱۹۹۱ به دست آمد. از آن پس، LIB ها رشد کرده‌اند تا به راه‌حلی برای ذخیره‌سازی توان برای وسایل فناوری اطلاعات پرتابل تبدیل شده‌اند. بازار LIB، بیش از ۱۵ سال است که به سرعت در حال رشد است و همان‌طور که در شکل ۱-۱ مشاهده می‌شود، اکنون در مقیاس جهانی آن از 10^6 میلیون ین ژاپن فراتر رفته است.

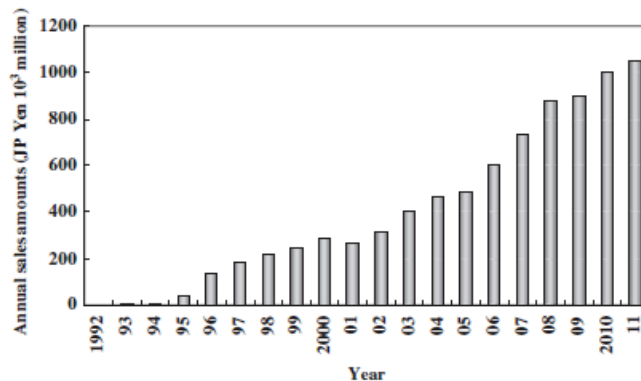


FIGURE 1.1 Expansion of worldwide LIB demand.

شکل ۱-۱- مقایسه ی تقاضای جهانی LIB

چهار جزء اصلی LIB عبارتند از: کاتد، آند، الکترولیت و جداکننده. LIBها به طور کلی ولتاژ سل میانگینی در حدود ۳/۷ ولت تولید می کنند و بر پایه اصل نسبتاً ساده تراکم بین لایه های^۱ برگشت پذیر یون های لیتیوم در کاتد و آند عمل می کنند. رایج ترین ماده ی مورد استفاده برای کاتد، لیتیوم کبالت اکسید (LiCoO_2) می باشد و به طور کلی نوعی کربن نیز به عنوان آند استفاده می شود. در حالت کاملاً دشارژ شده، اتم های لیتیوم فقط به عنوان بخشی از کاتد موجود هستند. در هنگام شارژ، یون های لیتیوم از کاتد آزاد می شوند و از طریق الکترولیت به کربن آند مهاجرت می کنند. در حین دشارژ، واکنش معکوس اتفاق می افتد و انرژی الکتریکی ذخیره می شود یا با تکرار این واکنش ها، به طور برگشت پذیر، آزاد می شود. رشد سریع بازار LIB همان طوری که در بالا توضیح داده شد، به علت این اصل ایمن و کارآمد می باشد.

این فصل به دو موضوع تمرکز دارد، توسعه اولین آرایش LIB عملی در دهه ۱۹۸۰ و مسیرهای تکنولوژیکی اخیر برای LIB ها. اصل LIB تجاری موجود، همان طور که در بالا توضیح داده شد، در سال ۱۹۹۵ با یک پتنت توسط نویسنده کامل شد [۱]. این اختراع و سایر پتنت های متوالی، منشا اجزای کلیدی و آرایش LIB و همچنین ملزومات تکنولوژیکی مرتبط با آنها را نشان می دهد. از آنجایی که بسیاری از ملزومات در آن زمان مشابه با اهداف

¹ Intercalation

تحقیق حاضر است، مروری بر مرحله ابتدایی توسعه LIB، زمینه غنی و چشم‌اندازی را در تکنولوژی کلی فراهم خواهد کرد. پس از مروری کوتاه در مورد توسعه اولیه، به هر جزء اصلی LIB بخشی اختصاص داده شد که با توضیحی از نوآوری‌های تکنولوژیکی اخیر شروع خواهد شد و سپس بحث در مورد فناوری و تحقیقات اخیر آغاز خواهد شد.

۲. توسعه LIB عملی

نویسنده و همکارانش بر خلق یک باتری قابل شارژ الکترولیتی غیرآبی جدید عملی برای رفع نیازهای نوظهور به یک منبع توان سبک وزن و کوچک برای وسایل الکترونیکی قابل حمل تمرکز کردند. دستاوردهای اساسی ما در دهه ی ۱۹۸۰ به شرح ذیل بود:

(۱) پیشنهاد فناوری اساسی برای ترکیب LIB، که در آن LiCoO_2 به عنوان کاتد استفاده می‌شود و یک ماده کربنی با یک ساختار کریستالی معین به عنوان آند استفاده می‌شود.

(۲) اختراع فناوری‌های ضروری برای الکترودها، الکترولیت و جداکننده.

(۳) توسعه فناوری‌های جانبی مانند فناوری‌های دستگاه‌های ایمنی، فناوری‌های مدارهای محافظ و فناوری شارژ و دشارژ.

اولین مرحله برای توسعه LIB‌های عملی، پذیرش LiCoO_2 برای کاتد بود. LiCoO_2 اولین بار توسط گودناف^۱ و همکارانش کشف شد [۳ و ۲] و در حال حاضر به عنوان رایج‌ترین ماده کاتدی باقی مانده است. یکی از مواد آندی که توجه بسیاری را در آن زمان جلب کرده بود گرافیت بود [۴]، اما مشخص بود که پروپیلن کربنات که در آن زمان حلال الکترولیت آلی رایج بود، در هنگام شارژ شدن به هنگام استفاده از گرافیت، تجزیه می‌شود. علاوه بر این، استفاده از الکترولیت جامد منجر به مقاومت الکتریکی شد که برای شارژ و دشارژ عملی بسیار بالا

¹ Goodenough

بود. ما یک مدل کاری را برای LIB با استفاده از LiCoO_2 به عنوان کاتد و پلی استیلن به عنوان آند ایجاد کردیم، اما پلی استیلن، به علت دانسیته پایین آن (توده زیاد) که از کاهش اندازه سل جلوگیری می کند رد شد. با مطالعه چندین ماده کربنی برای سازگاری آن به عنوان کاتد، ما متوجه شدیم که یک ماده کربنی با یک ساختار کریستالی معین، ظرفیت بزرگتری را فراهم کرد بدون اینکه باعث تجزیه حلال الکترولیت پروپیلن کربنات شود (همان طور که گرافیت انجام داد). باتری های نوع دوم که ما به طور موفقیت آمیزی براساس این ترکیب جدید از مواد سازنده ساختیم، شارژ و دشارژ پایداری را در سیکل های زیادی برای یک مدت طولانی، فعال کرد [۱].

این ترکیب از مواد الکترود، مفهوم جدیدی از باتری نوع دوم را براساس انتقال یون های لیتیوم نشان داد. واکنش سلولی بدون تبدیل شیمیایی ویژگی های یک باتری پایدار را در یک طول عمر طولانی شامل دوام چرخه عالی با تخریب کم در اثر واکنش های جانبی و ویژگی های ذخیره سازی عالی را فراهم کرد. علاوه بر این، همچنین این توسعه، نصب آسان و کارآمد در حالت دشارژ را امکان پذیر کرد. چون LiCoO_2 با وجود داشتن یون های Li بدون نیاز به اتمسفر خاصی در هوا بسیار پایدار است و آند که متشکل از یک ترکیب کربنی است نیز پایدار است. مرحله کلیدی دیگر، توسعه فناوری های اجزاء ضروری از جمله فناوری برای ساخت الکترودها و تکنولوژی برای مونتاژ باتری ها می باشد. در ساختار اصلی LIB معمولی، یک مجموعه الکترود چند لایه (کوئل الکترود)، که از طریق سیم پیچی صفحات کاتد و آند با غشای جداکننده بین آنها تهیه شد که در قوطی باتری قرار داده می شود. سپس محلولی از الکترولیت غیر آبی متشکل از LiPF_6 یا LiBF_4 حل شده در مخلوطی از ترکیبات کربنات ریخته می شود و مهر و موم می شود. هم کاتد و هم آند با ماده الکترودی ساخته شده اند که روی هر دو سمت یک جمع کننده جریان پوشش داده شده اند. جمع کننده های جریان، الکتریسته را از مواد الکترود فعال به زبانه های متصل به پایانه های الکترود هدایت می کنند. فویل آلومینیومی برای جمع کننده جریان کاتد و فویل مسی برای جمع کننده جریان آندی استفاده می شود، ضخامت هر یک در حدود ۱۰ میکرومتر است. برخی باتری ها با این آرایش پیکربندی برای ارزیابی ایمنی تحت آزمایش «abuse test» قرار گرفتند و ثابت شد که طراحی

پایه سل LIB سطح ایمنی مورد نیاز را فراهم می‌کند و این راه را برای تجاری سازی LIB همان طور که امروزه می‌شناسیم فراهم کرد.

هدایت یونی الکترولیت غیرآبی از الکترولیت آبی پایین‌تر است، بنابراین به منظور بدست آوردن توان دشارژ با استفاده از اولی در مقایسه با دومی، دانسیته جریان کمتری برای یک مساحت معین از سطح الکتروود مورد نیاز است تا از تولید بیش از حد گرمای ژل جلوگیری کند. ما با اختراع الکتروودهای ورقه‌ای مسطح که به شکل سیم پیچ پیچیده شده‌اند، دشارژ جریان بالایی را با استفاده از الکترولیت غیر آبی به دست آوردیم. کاربرد عملی با فناوری برای ساخت الکتروودهای لایه نازک ($100\text{-}250\mu\text{m}$) بدست آمد که یک فویل فلزی به عنوان جمع کننده جریان استفاده می‌شود و هر دو سطح فویل با ماده فعال الکتروود پوشش داده می‌شود. یکی از مهم‌ترین زمینه‌های این توسعه، انتخاب آلومینیوم به عنوان جمع کننده جریان کاتد بود. قبلاً فقط فلزات گرانبهایی نظیر طلا و پلاتین مورد توجه قرار می‌گرفتند تا بتوانند ولتاژ بالای ۴ ولت یا بیشتر از آن را تحمل کنند. با این حال، ما متوجه شدیم که فویل آلومینیومی به علت تشکیل یک لایه بی اثر روی سطح آلومینیوم، برای استفاده به عنوان جمع کننده جریان کاتد مناسب بود.

یکی دیگر از اختراعات قابل توجه مربوط به فناوری‌های اجزای اصلی سازنده برای رسیدن به یک LIB عملی، یک جداکننده غشایی بسیار کاربردی برای ایمنی است. استفاده از یک غشای پلی اتیلن میکروپور (ضخامت 20-30 میکرومتر) برای استفاده به عنوان جداکننده، یک عملکرد «خاموش»^۱ را فعال می‌کند که ماده جداکننده ذوب می‌شود تا حفرات ریز را ببندد و در صورت تولید گرمای غیرعادی، عملکرد باتری را قطع می‌کند [۶].

به طور خلاصه، این فناوری‌های اجزای اصلی، ویژگی‌های زیر را به LIB می‌دهند:

¹ shut down

۱) ولتاژ سل بالای ۴ ولت و یا بیشتر از طریق استفاده از LiCoO_2 به عنوان کاتد و فویل آلومینیومی به عنوان جمع کننده جریان کاتد فعال می شود.

۲) دشارژ بالای جریان با الکترودهای لایه نازک با مساحت زیاد، با استفاده از فویل فلزی به عنوان جمع کننده جریان با مواد الکترودی پوشش داده شده در هر دو سمت، فعال می شود.

۳) تولید الکتروود با سرعت بالا و کارآمد

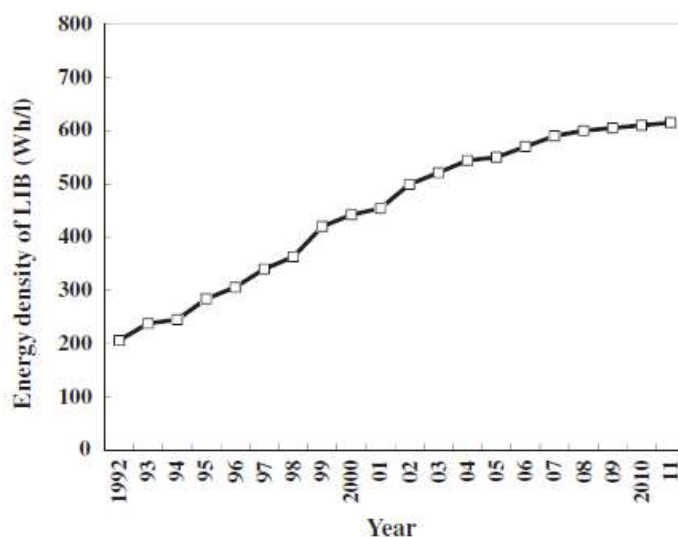
۴) بسته بندی چگالی بالا با ساخت الکتروود لایه نازک چند لایه سیم پیچی شکل که در یک قوطی باتری قرار داده شد.

۵) ایمنی باتری، بطور قابل توجهی با استفاده از یک غشای میکرو پوروس با داشتن یک مشخصه ی حرارتی معین که به عنوان جداکننده استفاده شد، بهبود یافت.

بخش پایانی توسعه ما، فناوری جانبی بود که در توسعه یک LIB عملی، از جمله فناوری وسایل ایمنی، فناوری مدار محافظ و فناوری شارژ و دشارژ مفید بود. یک مثال کلیدی، یک وسیله ضریب دمایی مثبت است که هم به جریان الکتریکی و هم دما حساس است. الحاق این وسیله در LIB منجر به بهبود بیشتر ایمنی به ویژه از نظر محافظت در برابر شارژ بیش از حد می شود [۷].

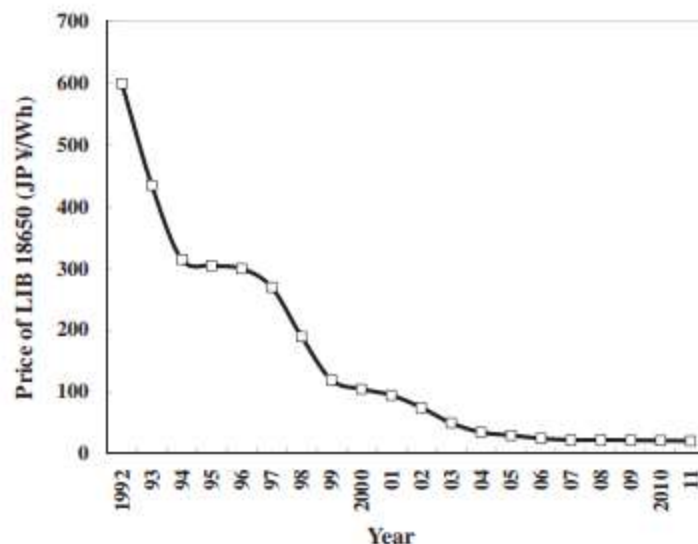
این ها توسعه های فناوری کلیدی هستند که LIB کنونی را ممکن می سازند. توسعه های بیشتر، با تجاری سازی در اوایل دهه ۱۹۹۰ به سرعت شتاب گرفت و با توجه به کاربردهای جدید غیر از وسایل الکترونیک قابل حمل، این سرعت حرکت دوباره در حال افزایش است. امروزه توسعه بیشتر فناوری ، بطور کلی بر ترکیبات اجزای تشکیل دهنده LIB یعنی کاتد، آند، الکترولیت و جداکننده تمرکز کرده اند و ویژگی های این اجزاء، به صورت جداگانه یا با هم بهبود می یابند تا عملکرد باتری را افزایش دهند. برای مثال، همانطور که در شکل ۱-۲ دیده می شود دانسیته LIB در اوایل دهه ۱۹۹۰ از 200 Wh/L به 600 Wh/L کنونی افزایش یافته است. این افزایش دائمی در

دانشیته انرژی، باعث شده است که ضریب توان وسایل فناوری اطلاعات قابل حل، به طور قابل توجهی در اندازه وزن کاهش یابد و سهم عمده این توسعه، پیشرفت مواد آندی ظرفیت بالا بوده است. با این حال، تصور بر این است که اخیراً بهبود وضعیت آندهای مبتنی بر کربن به سقف نزدیک شده است و بنابراین تحقیقات فزاینده‌ای در توسعه مواد جدید تمرکز کرده‌اند که قادر به اشتراک (الحاق) یون‌های لیتیم با ظرفیت بیشتر از کربن هستند. در اصل، سه برابر کردن دانشیته انرژی منجر به کاهش یک سوم قیمت سل ساده (خالی/ بدون روکش) در هر وات ساعت می‌شود. کاهش بیشتر قیمت با بهبود مشخصات مواد و کاهش هزینه‌های تولید امکان‌پذیر است.



شکل ۱-۲- افزایش ظرفیت LIB در طول زمان

در واقع، LIB ها از نظر تاریخی به سطح شگفت انگیزی از کاهش قیمت دست یافته‌اند که فراتر از نرخ افزایش ظرفیت است. شکل ۱-۳ روند قیمت سل‌های ۱۸۶۵۰ استوانه‌ای خالی با آرایش LIB همه منظوره نشان می‌دهد. هنگامی که در حدود سال ۱۹۹۴ تولید با حجم بالا به طور جدی آغاز شد، قیمت سل $\text{¥} 300$ بود، این قیمت در اوایل دهه ۲۰۰۰ به $\text{¥} 22/5$ افت پیدا کرد. دستیابی به چنین قیمت پایینی به ازای هر وات ساعت برای کاربردهای قابل حمل از این جهت مهم است که LIB را برای کاربردهای مقیاس بزرگ و متوسط مانند وسایل نقلیه الکتریکی و باتری‌های ذخیره برای استفاده مسکونی، مقرون به صرفه می‌سازد.



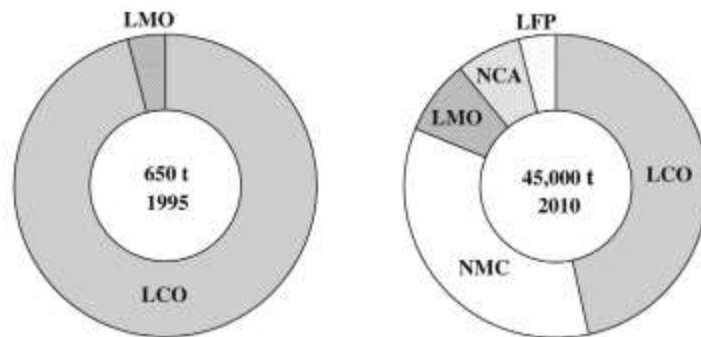
شکل ۱-۳- روند قیمت سلخالی LIB

چنین کاهش قیمت چشمگیری همراه با پیشرفت‌های تکنولوژیکی بیشتر، منجر به پیشرفت سریع LIB در کاربردهای مقیاس بزرگ و متوسط به ویژه در خودروهای الکتریکی هیبریدی (HEV)، خودروهای الکتریکی هیبریدی plug-in، خودروهای الکتریکی باتری دار (BEV) و سیستم ذخیره انرژی برای ساختمان‌ها می‌شود. بخش‌های بعدی این فصل به مرور پیشرفت‌های تکنولوژیکی که از آغاز تجاری‌سازی، تاکنون اتفاق افتاده است می‌پردازد و روندهای اخیر پیشرفت هر جزء سازنده اصلی LIB را توصیف می‌کند.

۳. توسعه مواد کاتد

۳.۱. تاریخچه توسعه مواد کاتد

در سال ۱۹۹۵، درست زمانی که تولید انبوه LIB شروع شده بود، LiCoO_2 (LCO) تا حدی زیادی ماده کاتدی رایجی بود در حالی که همان‌طور که در شکل ۱-۴ نشان داده می‌شود LiMn_2O_4 (LMO) اسینل تنها بخش کوچکی از ۶۵۰ تن از مجموعه بازار را اشغال می‌کرد.



شکل ۴-۱- مواد اصلی در بازار کاند. **LCO, LiCoO_2 ; LMO, LiMn_2O_4 ; LIB.**
NMC, $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$; NCA, $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$; LFP, LiFePO_4

اگرچه LCO به عنوان رایج‌ترین ماده کاتدی باقی ماند، سهم آن از بازار کل به علت ملاحظات قیمت و در دسترس پذیری منبع به تدریج با مواد دیگر جایگزین شد. تا سال ۲۰۱۰، سهم بازار LCO به ۴۰ درصد کاهش یافت، استفاده از $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ (NMC) (یک سیستم سه تایی با نیکل، منگنز و کبالت) به طور چشمگیری افزایش یافت. اگرچه سهم بازار آنها نسبتاً کوچک هستند، $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ (NCA) و LMO برای کاربردهای خاص ترجیح داده می‌شوند. اگرچه تاکنون استفاده محدودی از فسفات‌ها وجود دارد اما فسفات‌ها با ساختار الیوین^۱ گروه جدید امیدوار کننده ای از مواد کاتدی هستند که LiFePO_4 (LFP) رایج‌ترین آنهاست. همانطور که در شکل ۴-۱ مشاهده می‌شود، در سال ۲۰۱۰، مجموع محموله‌های مواد کاتدی LIB به ۴۵۰۰۰ تن می‌رسید و با توسعه بیشتر سایر مواد کاتدی جدید که به ویژه برای کاربردهای در مقیاس بزرگ و متوسط پیشرفت کرده‌اند، به ثبات می‌رسد.

۲،۳ روندهای تکنولوژیکی اخیر مواد کاتدی

۱،۲،۳ سه مورفولوژی مواد کاتدی

^۱ Olivine

مواد کاتدی LIB، اکسیدهای فلزی واسطه حاوی لیتیوم هستند و یک نوع سرامیک عامل دار محسوب می‌شوند. برای اینکه چنین ماده‌ای به عنوان کاتد LIB استفاده شود، یون‌های Li باید بتوانند به طور آزادانه در ساختار کریستالی نفوذ کنند. مورفولوژی ساختار کریستالی، یک بعدی، دو بعدی و سه بعدی هستند که تعداد ابعادی که یون‌های لیتیوم می‌توانند در آنها حرکت کنند را تعیین می‌کنند. مواد کاتدی که به طور رایج قابل استفاده یا در حال توسعه هستند، با سه مورفولوژی زیر توضیح داده شده است.

۲،۲،۳. مواد، با ساختار سنگ نمک لایه‌ای (دو بعدی)

این مواد، ترکیباتی با مورفولوژی کریستالی دوبعدی هستند. در حالی که رایج‌ترین مثال LCo است، LiMnO_2 و LiNiO_2 نیز شناخته شده هستند. اگرچه ثابت شده است که استفاده از دو ترکیب آخر به عنوان کاتد LIB در شکل ساده آنها نامناسب است، بهبود عملکرد آنها از طریق ترکیب آنها با عناصر دیگر برای تشکیل اکسیدهای پیچیده مثل NMC، $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}$ و $\text{LiNi}_{0.2}\text{O}_2$ بدست آمده است. برخی از این مواد جدید قبلاً تجاری شده‌اند. علاوه بر این، مواد محلول جامد که با فرمول کلی $\text{Li}_2\text{MnO}_3\text{-LiMO}_3$ (M یک فلز واسطه مثل نیکل یا آهن است) نشان داده شده‌اند، اخیراً در حال بررسی هستند به ویژه $\text{Li}_{1.2}\text{Fe}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$.

۳،۲،۳ مواد با ساختار اسپینل (سه بعدی)

LMO مهم‌ترین ترکیب در این دسته است که یون‌های لیتیوم می‌توانند به هر سه بعد نفوذ کنند. اگرچه اسپینل‌ها ظرفیت دشارژ پایین‌تری را نسبت به مواد سنگ نمک لایه‌ای فراهم می‌کنند، اما آنها از مزایایی از نظر قیمت پایین‌تر و پایداری بالا برخوردارند و بنابراین در کاربردهای LIB در مقیاس بزرگ و متوسط در حال ظهور مورد توجه قرار گرفته‌اند.

۴،۲،۳ مواد با ساختار الیوین (یک بعدی)

LFP شناخته شده ترین الیوین ها است که نفوذ یون لیتیوم به یک بعد خطی واحد محدود می کند. اگرچه تحرک کم یون، یک نقص عملکردی ذاتی ایجاد می کند، این امر از طریق توسعه نانوذرات و تکنیک های دیگر کاهش یافته است (بخش ۳,۳,۵ را ببینید). ولتاژ دشارژ برای الیوین ها در حدود 3.5v است که نسبتاً پایین است و حوزه کمی برای افزایش دانسیته انرژی وجود دارد. با این حال، مواردی از تجاری سازی مواد کاتد الیوین به علت پایداری فوق العاده ای که ارائه می دهند، وجود داشته است.

۳,۳ آخرین تحقیقات در مورد مواد کاتد

۳,۳,۱ گروه لایه ای LCO (دو بعدی)

اگرچه LCO سال ها مورد مطالعه قرار گرفته است، اما هنوز زمینه برای بهبود عملکرد آن به عنوان کاتد LIB با بکارگیری تکنیک های سنتز جدید وجود دارد. در یک مثال قابل توجه، یاماکی^۱ و همکارانش سنتز نانوذرات LCO بیش از حد لیتیوم دار شده را گزارش دادند که خواص الکتروشیمیایی بسیار بهبود یافته ای را فراهم می کند [۸]. آنها، فرایندی را به کار بردند که در آن، لیتیوم استات و کبات استات در محلول مخلوط شده، خشک شده و سپس در دمای ۶۰۰ °C به مدت ۶ ساعت کلسینه شدند، برخلاف روش معمول که در آن ذرات LCO حجیم (توده ای)، از طریق کلسینه کردن ترکیبی از Li_2Co_3 و Co_3O_4 در دمای حدود (۹۰۰ °C) بدست می آیند، که ماده ای با قطر ذرات اولیه چندین میکرومتر تولید می کند. روش جدید، نانوذرات کروی LCO با قطر ذرات اولیه ۵-۲۵nm تولید کرد و این ماده در مقایسه با ذرات LCO حجیم، ۹ تا ۲۱ برابر بیشتر حاوی لیتیوم می باشد. لازم به ذکر است، نانوذرات کروی با قطر ذره اولیه در حدود ۲۵nm، هنگامی که مقدار لیتیوم ۸ تا ۱۲ برابر افزایش یافت بدست آمدند، در حالی که ذرات میله ای شکل با قطر ۵nm و طول ۶۰nm، هنگامی که مقدار لیتیوم ۲۱

¹ Yamaki

برابر افزایش یافته بود، بدست آمدند. کاتد با استفاده از ذرات میله‌ای شکل بیشترین بهبود را در حفظ ظرفیت تخلیه تحت شرایط سرعت بالا ایجاد کرد و به ویژه برای کاربردهای HEV مورد توجه قرار گرفت.

۲,۳,۳ گروه‌های LiNiO_2 لایه‌ای (دو بعدی)

LiNiO_2 برای مدتی یک ماده کاتد کاندید بوده است. قیمت پایین آن و ظرفیت دشارژ بالای آن (200 mAh/g) (یا بیشتر) که ۴۰٪ بیشتر از LCO است، آن را جذاب کرده است. با این وجود، با کاستی‌هایی نظیر خروج گاز در حین ذخیره در دمای بالا و کاهش پایداری گرمایی در حالت شارژ همراه است. پیشرفت قابل توجهی توسط محققان در پاناسونیک گزارش شده است که یک ماده مبتنی بر LiNiO_2 توسعه یافت که به نظر می‌رسد برای استفاده به عنوان کاتد LIB عملی باشد [۹]. اگرچه جزئیات تکنیکی هنوز افشا نشده است، فرض بر این است که آنها ماده را از طریق افزودن کبالت یا آلومینیوم پایدار کرده‌اند. علاوه بر این، آنها پوشش دهی سطح کاتد را با یک لایه مقاوم در برابر حوادث را برای بهبود پایداری گرمایی، گزارش کرده‌اند. آنها با استفاده از ماده کاتدی مبتنی بر LiNiO_2 ، ظرفیت 301 Ah را در یک سل استوانه‌ای 18650 با دانسیته انرژی 600 wh/L و 600 wh/kg بدست آوردند. این دانسیته انرژی فوق العاده می‌تواند این ماده را برای کاربردهای BEV مناسب سازد.

۳,۳,۳ سری‌های ترکیب منگنز لایه‌ای (دو بعدی)

LiMnO_2 عملکرد دشارژ ضعیفی نشان می‌دهد و بنابراین یک ماده کاتد عملی نشده است. با این وجود، محققان زیادی دریافته‌اند که عملکرد می‌تواند از طریق افزودن عناصر دیگر برای تشکیل ترکیبات پیچیده تر بهبود یابد که $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}$ یک کاندید قابل توجه است. با این حال، این ماده، هنوز به علت هدایت پایین عملکرد دشارژ ضعیفی را دارد، بنابراین تحقیقات به طور گسترده به سمت سیستم سه تایی NMC پیش رفته است. تحقیق توسط اوزاکا^۱ و همکارانش [۱۰ و ۱۱]، نشان داد که NMC ظرفیت دشارژ نسبتاً بالایی به مقدار

^۱ Ohzuku

۱۵۰mAh/g با مشخصات باتری بسیار متعادل فراهم می‌کند که پتانسیل زیادی به عنوان یک ماده کاتدی مهم‌تر به آن می‌دهد. با این وجود، لازم به ذکر است که ویژگی‌های این ماده به روش سنتز بسیار وابسته است.

مواد کاتد معمولی با یک فلز واسطه مانند LCO، از طریق یک روش فاز جامد ساده تهیه می‌شوند که در آن کبالت استات و لیتیوم کربنات در دمای حدود 900°C کلسینه می‌شوند و محصول پایدار به آسانی به دست می‌آید. از طرف دیگر برای مواد کاتدی با چندین فلز واسطه مانند LMO، به دست آوردن ترکیب محصولی که از نظر استیوکیومتری دقیق باشد و ساختار کریستالی مورد نظر بدست آید، بسیار سخت است. حتی تغییرات جزئی می‌تواند منجر به ویژگی‌های بسیار مختلفی، در هنگام استفاده به عنوان ماده کاتد شود. بنابراین کنترل دقیق شرایط تهیه برای این دسته از مواد ضروری است.

ایدموتو^۱ و همکارانش [۱۲] اثر روش تهیه LMO را بر عملکرد کاتد بررسی کردند. آنها ماده را با استفاده از هر دو روش فاز جامد و روش محلول تهیه کردند. در روش محلول، نمک‌های نیکل، منگنز، کبالت و لیتیوم مخلوط و خشک شدند و سپس، مخلوط کلسینه شد. محققان دریافتند که ماده تهیه شده با روش محلول، مشخصات پایداری نشان داد، در حالی که ماده تهیه شده با روش فاز جامد، پس از کلسیناسیون تحت تأثیر شرایط سرد شدن قرار می‌گیرد. از آنجایی که روش فاز جامد، معمولاً برای تولید تجاری استفاده می‌شود، کنترل دقیق شرایط فرآیند برای تأمین پایدار LMO به عنوان ماده کاتدی، عملی ضروری است.

حوزه دیگر تحقیقات برای مواد کاتدی در گروه منگنز مواد محلول – جامد هستند که با فرمول کلی $\text{Li}(\text{Li}_{x/3}\text{Mn}_{2/3-2x/3})\text{O}_2$ توصیف می‌شوند (بخش ۳، ۲، ۲ را ببینید). چندین مورد از چنین موادی مانند $\text{Li}(\text{Li}_{x/3}\text{Mn}_{2/3-2x/3})\text{O}_2$ و $\text{Li}[\text{Cr}_x\text{Li}_{(1/3-x/3)}\text{Mn}_{(2/3-2x/3)}]\text{O}_2$ و $\text{Mn}_{2x/3}\text{Co}_{1-x}\text{O}_2$ ($0 < x < 1$) توسط نوماتا^۲ و همکارانش [۱۳]

¹ Idemoto

² Numata

($0 < x < 1$) توسط لو و دان^۱ [14, 15] گزارش شده‌اند. آنها با ظرفیت دشارژ بسیار بالا، پتانسیل زیادی برای استفاده در LIB‌های آینده دارند.

مکانیسمی که این مواد با چنین ظرفیت دشارژ بالایی بدست می‌آیند، هنوز کاملاً واضح نیست و زمینه‌های زیادی از این مواد موضوع تحقیقات فعال هستند. گزارش‌های قابل توجهی وجود دارند که بر رفتار الکتروشیمیایی اولین شارژ آنها، [۱۶]، مکانیسم‌های زوال [۱۷]، مکانیسم‌های دوام بالا [۱۸]، مکانیسم‌های ظرفیت بالا [۱۹]، مکانیسم‌های انتقال یون [۲۰] و ارتباط بین عملکرد و ساختار کریستالی آنها متمرکز شده‌اند [۲۱].

4.3.3 مواد کاتدی با ساختار اسپینل (سه بعدی)

LMO شناخته شده‌ترین ماده کاتدی این گروه است، ساختار اسپینل به صورت AB_2O_4 نمایش داده می‌شود، که $MgAl_2O_4$ یک مثال معمولی است. در مورد LMO، تونل‌های یون لیتیوم، به صورت سه بعدی از طریق اسکلت منگنز اکسید تقسیم می‌شوند (از وسط قطع می‌شوند). تحقیقات ابتدایی روی این ماده توسط تاکری^۲ و همکارانش [۲۲ و ۲۳] انجام شد. LMO نقایصی از جمله ظرفیت دشارژ نسبتاً پایین و شست شوی منگنز در حین شارژ و دشارژ و همچنین در حین ذخیره در دمای بالا دارد. با این وجود نشان داده شده است که شست و شوی منگنز می‌تواند از طریق دوپه شدن در محل منگنز با عناصری نظیر آلومینیوم، کروم، تیتانیوم و نیکل و یا از طریق افزایش نسبت لیتیوم به منگنز متوقف شود [۲۴]. اگرچه ظرفیت دشارژ آن، تا حدودی کمتر از کاتدهای سنگ نمکی لایه‌ای است، ویژگی‌هایی نظیر قیمت مناسب و ایمنی بالا، LMO را به یک ماده کاتدی جذاب برای کاربردهای LIB در مقیاس بزرگ و متوسط تبدیل می‌کند.

۵,۳,۳ مواد کاتدی با ساختار الیوین (یک بعدی)

¹ Lu, Dahn

² Thackeray

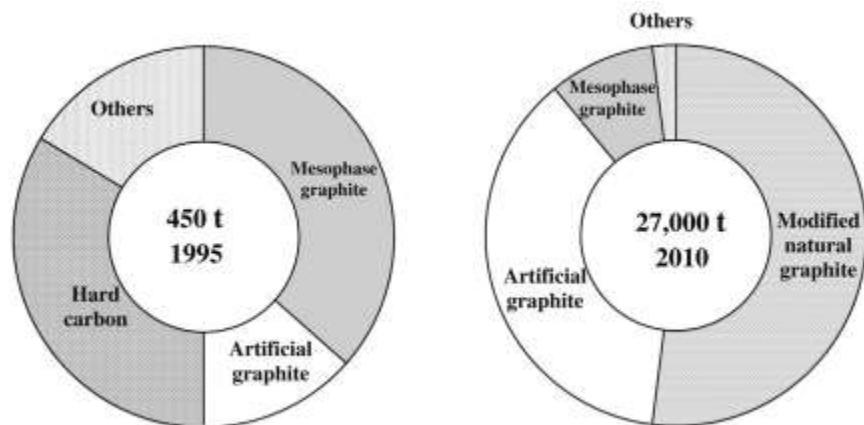
این مواد اولین بار توسط یک تیم به سرپرستی گودناف^۱ گزارش شدند، LFP معروفترین ماده کاتدی الیومین است. به علت مورفولوژی کریستالی یک بعدی، تحرک یونهای لیتیوم محدود است. در نتیجه سرعت نفوذ یون پایین و هدایت یونی پایین باعث می‌شود که تجاری سازی این ماده به عنوان کاتد دشوار شود. در اوایل دهه ۲۰۰۰، شرکت سیستم‌های A123، از طریق تولید ماده به شکل نانوذرات، پوشش دهی سطح کاتد با یک لایه کربنی و دوپه کردن ماده با یک عنصر متفاوت مثل نئوبیوم، موفق شد بر این موانع غلبه کند و ماده در LIBها برای ابزارهای برقی و وسایل نقلیه الکتریکی (EVs) مورد استفاده قرار گرفت. با این وجود، ولتاژ سل پایین با LFP از بهبود دانسیته انرژی جلوگیری می‌کند که این امر جذابیت آن را در کاربردهای مقیاس بزرگ و متوسط محدود می‌کند. بنابراین الیومین‌های دیگری نظیر LiMnPO_4 و LiCoPO_4 که به ترتیب ۴/۱۷ و ۴/۸۷ را فراهم می‌کنند مورد توجه قرار گرفته‌اند.

۴. توسعه مواد آندی

۱،۴ تاریخچه توسعه مواد آندی

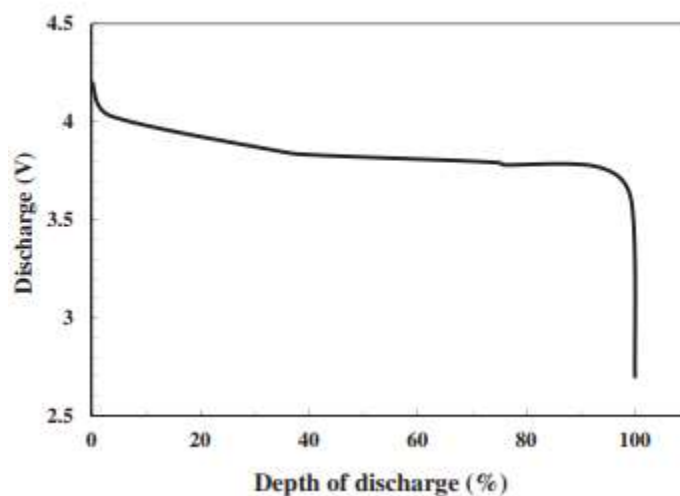
در سال ۱۹۹۵، مواد آندی اصلی گرافیت و کربن سخت بودند. در حدود نیمی از مواد آندی بارگیری شده در آن زمان گرافیت بود، گرافیت مزوفاز یا گرافیت سنتزی. گرافیت اولی، علی‌رغم قیمت بالا، محبوبیت بیشتری داشت چون به آسانی می‌توانست ویژگی‌های عملکردی باتری پایداری را بدست آورد. تا سال ۲۰۱۰، محموله‌های مواد آند تا ۲۷۰۰۰ تن رشد کرد که همان طور که در شکل ۱-۵ مشاهده می‌شود تقریباً شامل همه ی انواعی از گرافیت بودند. علت این که گرافیت چنین تسلط پرقدرتی را داشت، پروفایل دشارژ عالی گرافیت در مقایسه با کربن سخت است.

¹ Goodenough

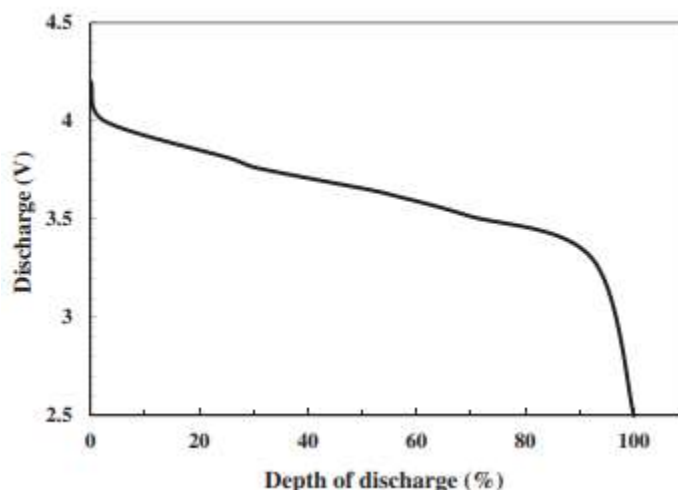


شکل ۱-۵- مواد اصلی در بازار آند LIB

شکل ۱-۶ پروفایل دشارژ آند LIB ساخته شده از گرافیت را نشان می‌دهد و منحنی با یک محدوده بسیار وسیع و مسطح مشخص می‌شود. از طرف دیگر، پروفایل دشارژ با یک منحنی نزولی پیوسته در بیشترین محدوده شارژ، برای کربن سخت در شکل ۱-۷ مشاهده می‌شود.



شکل ۱-۶- منحنی دشارژ آند گرافیت



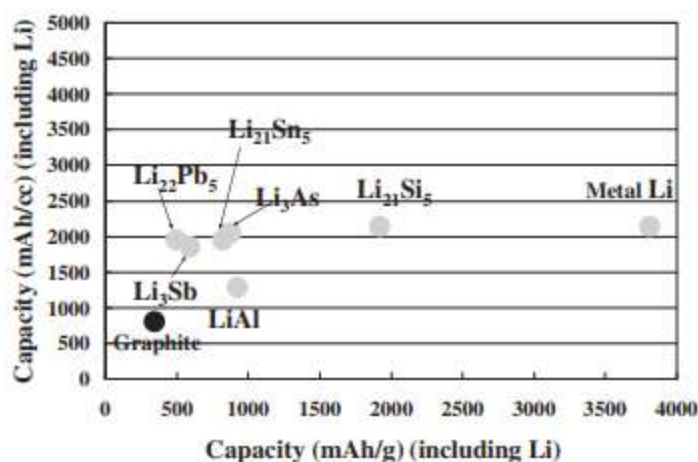
شکل ۱-۷- منحنی دشارژ آند کربن سخت

گسترش سریع تلفن‌های همراه محرک اصلی تقاضای LIB در این دوره بود و یک پروفایل دشارژ مسطح برای کاربردهای تلفن همراه ترجیح داده می‌شود. بنابراین گرافیت، ماده آندی غالب شد و تغییرات زیادی برای رسیدن به قیمت کمتر و ظرفیت بیشتر توسعه یافت. از میان انواع مختلف گرافیت، گرافیت طبیعی اصلاح شده رایج‌ترین آنها بوده است. گرافیت طبیعی ارزان‌ترین ماده گرافیتی در دسترس است، اما واکنش پذیری بالای آن با الکترولیت از کاربرد آن به عنوان آند، بدون اصلاح جلوگیری می‌کند. تکنولوژی برای پوشش دادن سطح گرافیت با لایه کربنی نازک به طور گسترده‌ای به کار رفته است که باعث می‌شود که گرافیت طبیعی با گرافیت مزوفاز به عنوان ماده آندی پیشرو، جایگزین شود. یک پیشرفت جدیدتر در بازار آند، تجدید حیات کربن سخت است که زمانی به عنوان یک ماده آندی کاملاً حذف شده بود، اما دوباره در حال بازگشت است چون پروفایل دشارژ آن برای کاربردهای HEV مناسب است.

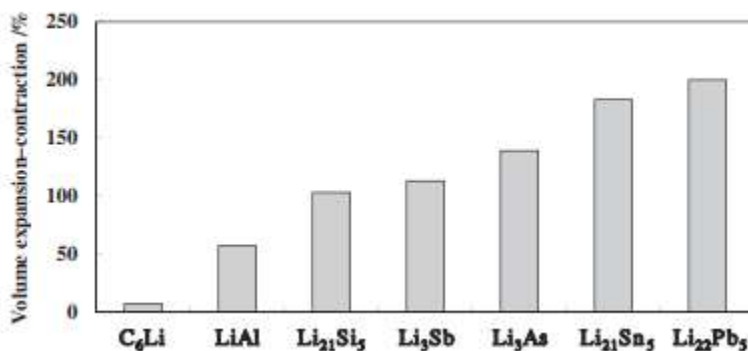
۲۴. تحقیقات اخیر در مورد مواد آندی

از آنجایی که زمینه کمی برای افزایش بیشتر ظرفیت آند گرافیت وجود دارد، تحقیقات به مواد جدید دیگری شامل اکسیدهای فلزی مانند Co_3O_4 ، CoO و FeO و آلیاژهای فلزی نظیر Cu-Sb-Li ، Cu-Sn-Li ، Si-Li و Si-

C-Li روی آورده است. همان طور که در شکل ۸-۱ مشاهده می‌شود، آلیاژهای فلزی لیتیوم ظرفیت بالاتری را نسبت به گرافیت، فراهم می‌کنند، اما همان طور که در شکل ۹-۱ دیده می‌شود، یک نقص جدی، انبساط و انقباض حجم است که در حین فرایند شارژ-دشارژ اتفاق می‌افتد. این مشکل را می‌توان با استفاده از مواد به شکل نانوذرات و یا با استفاده از آن به صورت کامپوزیت با کربن کاهش داد و مقداری از چنین موادی شروع به پذیرش در LIB‌های عملی کرده‌اند.



شکل ۸-۱- ظرفیت تئوریک آلیاژهای فلزی



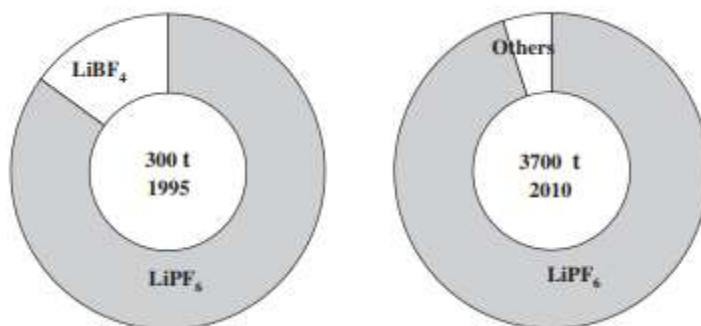
شکل ۹-۱- انبساط - انقباض حجمی آلیاژهای فلزی در شارژ و دشارژ

۵. توسعه محلول‌های الکترولیت

۵.۱ تاریخچه توسعه محلول الکترولیت

الکترولیت برای LIBها، مخلوطی از حلال‌های آلی و یک ترکیب نمکی الکترولیت است. حلال‌های رایج مخلوطی از استرهای کربنات حلقوی مثل اتیلن کربنات و پروپیلن کربنات و استرهای کربنات خطی مثل دی متیل کربنات و دی اتیل کربنات هستند. محلول با افزودن یک ترکیب نمک مثل LiPF_6 یا LiBF_4 کامل می‌شود. محلول‌های الکترولیت باید بتوانند یون‌های لیتیوم را آزادانه منتقل کنند که نیاز به ثابت دی الکتریک بالا و ویسکوزیته بالا دارند. استرهای کربنات حلقوی ثابت دی الکتریک بالا و ویسکوزیته بالا دارند، در حالی که استرهای کربنات خطی ویسکوزیته پایین ولی ثابت دی الکتریک پایین دارند. بنابراین محلول‌های الکترولیت مناسب از مخلوطی از هر دو بدست آمد.

برای نمک الکترولیت LiPF_6 و LiBF_4 هر دو به طور گسترده در سال ۱۹۹۵ استفاده شدند اما همان طور که در شکل ۱-۱۰ مشاهده می‌شود، مقدار مصرف LiPF_6 از ۳۰۰ تا ۳۷۰۰ تن افزایش یافت و بر بازار تسلط یافت.



شکل ۱-۱۰- مواد اصلی در بازار نمک الکترولیت LIB

۲.۵ تحقیقات جدید در مورد محلول‌های الکترولیت

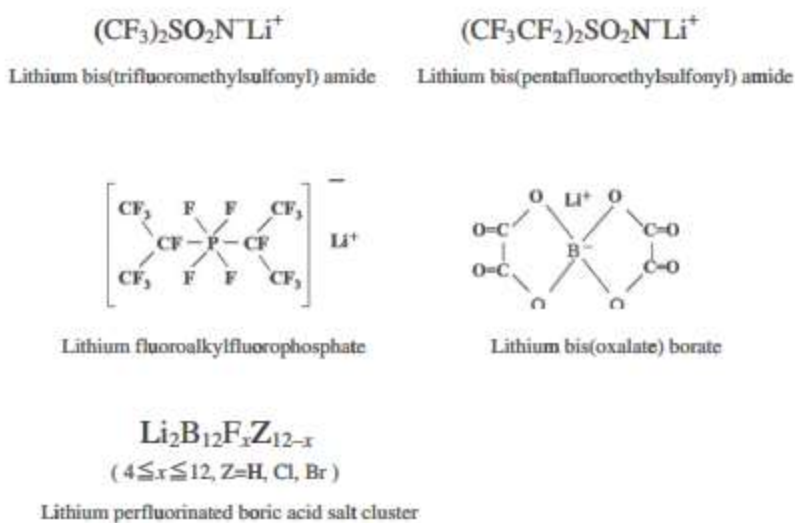
به طور کلی تحقیقات درباره محلول‌های الکترولیت در یکی از سه حوزه زیر متمرکز می‌شود: افزودنی‌های الکترولیت عملکردی، محلول‌های الکترولیت مقاوم در برابر اشتعال یا غیرقابل اشتعال و نمک‌های الکترولیت جدید.

افزودنی‌های الکترولیت عملکردی برای بهبود عملکرد باتری در محلول الکترولیت قرار داده می‌شوند. این مفهوم مدتی است که وجود داشته است و تکنولوژی پایه به خوبی شناخته شده است. یک مثال اولیه، افزودن پروپان سلطان^۱ (یک استر سولفونات حلقوی) به محلول الکترولیت غیرآلی یک باتری قابل شارژ با استفاده از یک آند لیتیوم فلزی است. اگرچه این فناوری در آغاز برای باتری‌های قابل شارژ با استفاده از یک آند لیتیوم فلزی توسعه یافته بود، استفاده از چنین افزودنی‌هایی برای LIBها در حدود سال ۱۹۹۴ آغاز شد. از آن زمان محدوده وسیعی از افزودنی‌ها توسعه یافته‌اند. ترکیبات مختلف زیادی به عنوان افزودنی‌ها استفاده شده‌اند که بسیاری از آنها خیلی مورد توجه هستند، اما، مثال‌های قابل توجه عبارتند از: وینیل کربنات، پروپان سلطان، فنیل سیکلوهگزان و فلورواتیلن کربنات. انتخاب افزودنی‌ها و تعیین فرمولاسیون مناسب آنها یک جنبه کلیدی از دانش اختصاصی هر سازنده باتری است و تحقیقات برای افزودنی‌های جدید به سرعت ادامه دارد.

حوزه دوم تحقیقات، محلول‌های الکترولیت مقاوم در برابر اشتعال یا غیرقابل اشتعال هستند. رویکرد اصلی استفاده از ترکیبات فسفات به هر نحوی که می‌باشد یا با استفاده از استر فسفریک اسید حلقوی به عنوان حلال و یا با افزودن یک ترکیب فسفازن به عنوان بازدارنده آتش. رایج‌ترین رویکرد بعدی، استفاده از ترکیبات هالوژن به ویژه ترکیبات فلورین مثل استر فلوروئوروکربن و اتر فلوروئوردار به عنوان حلال است. همچنین راهکاری با یک مکانیسم ایمنی جدید وجود دارد که به وسیله آن یک خاموش کننده آتش در میکروکپسول‌هایی قرار داده می‌شود که در صورت خرابی جعبه باتری آزاد شود.

¹ propane sultone

حوزه سوم تحقیق، نمک‌های الکترولیت جدید برای جایگزینی با LiPF_6 است، اما چالش‌های زیادی از نظر عملکرد و قیمت وجود دارد. شکل ۱-۱۱ برخی از نمک‌های توسعه یافته جدید را نشان می‌دهد که گزینه‌های قدرتمندی برای استفاده در باتری‌های LIB نسل بعدی هستند. مثال‌های قابل توجه عبارتند از: سولفونیل آمیدها مانند لیتیوم بیس (تری فلئوئور متیل اتیل سولفونیل) آمید (LiTFSa) و لیتیوم بیس (پنتا فلئوئور اتیل سولفونیل) آمید (LiBETA)، لیتیوم فلئوئور آلکیل فلئوئوروفسفات، لیتیوم بیس (اگزالات) بورات و خوشه نمک بوریک اسید پرفلورینه لیتیوم. این ترکیبات بطور رایج برای تجاری سازی تحت ارزیابی هستند. از آنجایی که لیتیوم بیس (اگزالات) بورات ماده‌ای ارزان قیمت است که فلئوئور ندارد و از اسید بوریک و اسید اگزالیک که به وفور در دسترس هستند، ساخته شده است، به طور ویژه، امیدوارکننده به نظر می‌آید.

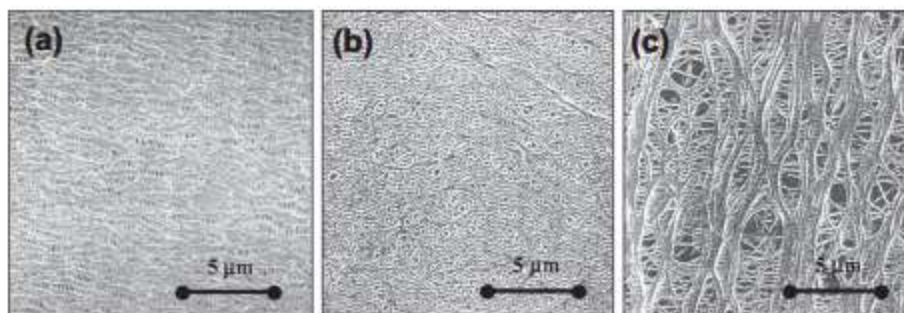


شکل ۱-۱۱- مواد نمک الکترولیت جدید در حال توسعه

۶. تکنولوژی جداکننده

۱،۶ مشخصات روش‌های تولید جداکننده

جداکننده LIB یک غشای نازک میکروپور ساخته شده از پلی اولفین است. این غشاء برای جلوگیری از تماس آند و کاتد بین آنها قرار می‌گیرد و در عین حال یون‌های لیتیوم را قادر می‌سازد که از آن عبور کنند. سه دسته اصلی جداکننده براساس روش‌های تولید آنها وجود دارد و هر یک مورفولوژی‌ها و مشخصات متفاوتی را نشان می‌دهند که برای کاربردهای مختلف باتری مناسب هستند. میکروگراف‌های الکترون روبشی جداکننده‌های معمولی تولید شده با هر سه روش، در شکل ۱-۱۲ نشان داده می‌شود.



شکل ۱-۱۲- ویژگی‌های منافذ غشای جداکننده میکرو پور. (a) سیستم یک جزئی فرآیند خشک، (b) سیستم دو جزئی فرآیند تر (مرطوب) و (c) سیستم سه جزئی فرآیند مرطوب.

۱,۱,۶ سیستم یک جزئی با فرآیند خشک

با این سیستم، جداکننده از طریق اکستروژن کردن پلیمر مذاب به صورت یک فیلم نازک تولید می‌شود و سپس حفرات در اطراف اسفرولیت‌ها^۱، از طریق کشش فیلم در حین سرد شدن، تشکیل می‌شوند. این فرآیند یک فرایند خشک است که در آن هیچ حلالی استفاده نمی‌شود و یک سیستم یک جزئی است که فقط از مواد پلیمری خود غشاء استفاده می‌شود. این سیستم به دلیل سادگی و عدم نیاز به پردازش اضافی، قادر به تولید جداکننده با هزینه کم می‌باشد. با این وجود، کنترل محدود اندازه ی حفرات و ساختار حفرات را مجاز می‌کند و بنابراین کنترل

¹ Spherulite

مشخصات فیزیکی جداکننده محدود است. لازم به ذکر است که هنگام استفاده از این سیستم تولید، به کار بردن عملیات خاموش کردن ایمنی با جداکننده دشوار است.

۲,۱,۶ سیستم دو جزئی با فرایند مرطوب

با این سیستم، نرم کننده^۱ قبل از اکستروژن مخلوط می‌شود. جدایی بین نرم کننده و پلیمر در مناطق میکروسکوپی درون توده ی مذاب، در هنگام سرد شدن پس از اکستروژن اتفاق می‌افتد و حفرات با حذف نرم کننده تشکیل می‌شوند. این فرایند «مرطوب» نامیده می‌شود چون برای حذف نرم کننده از حلال استفاده می‌شود و اصطلاح «دوجزئی» نشان می‌دهد که پلیمر و نرم کننده در ماده اکستروژده وجود دارند. این سیستم با انتخاب مواد نرم کننده و پلیمر مختلف، قادر به کنترل اندازه حفرات و ساختار حفره می‌باشد که به نوبه خود اجازه تولید جداکننده‌ها با محدوده‌ی وسیعی از ویژگی‌های فیزیکی را می‌دهد.

۳,۱,۶ سیستم سه جزئی با فرایند مرطوب

این سیستم مشابه با سیستم توصیف شده در بالا می‌باشد به استثنای اینکه ذرات پرکننده (فیلر) معمولی نیز قبل از اکستروژن در پلیمر مخلوط می‌شوند. ذرات فیلر همواره با نرم کننده حذف می‌شوند. مزیت این سیستم این است که قادر است حفرات بزرگتری را نسبت به دو سیستم دیگر شکل دهد و تحرک یون بیشتری را فراهم کند.

۴,۱,۶ عملیات خاموشی

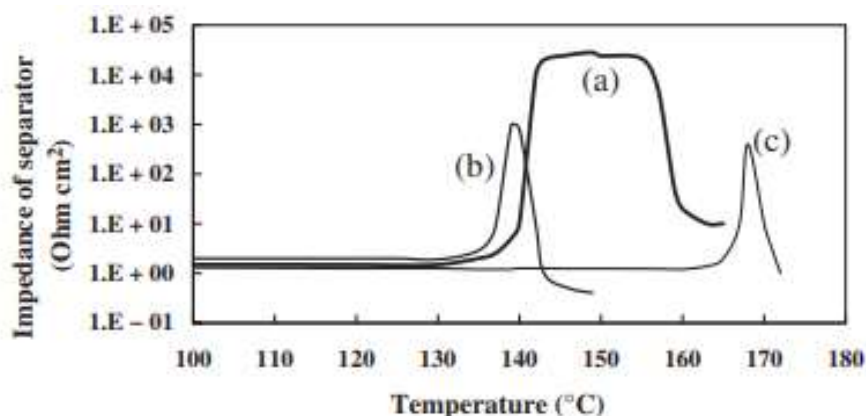
بسیاری از جداکننده‌ها طوری طراحی شده‌اند که ویژگی‌های فیزیکی داشته باشند که به آنها عملیات خاموشی را ارائه می‌دهد، یک ویژگی ایمنی در جایی است که پلیمر ذوب می‌شود تا میکرو حفرات را ببندد و از انتقال یون

^۱ plasticizer

بین الکترودها در صورت تولید گرمای غیرعادی به علت مدار کوتاه یا دلایل دیگر جلوگیری می‌کند. این عملیات از گرم شدن بیش از حد باتری جلوگیری می‌کند و بنابراین به شدت ایمنی باتری را بهبود می‌بخشد.

دمایی که عملیات خاموشی را به کار می‌گیرد از طریق نقطه ذوب پلیمری که جداکننده از آن تشکیل می‌شود تعیین می‌شود. شکل ۱-۱۳ درجه امپدانس را برای انتقال یون در دماهای مختلف برای جداکننده‌های پلی اتیلن و پلی پروپیلن نشان می‌دهد. یک افزایش در امپدانس در دمای بالا نشان می‌دهد که حفرات پس از ذوب شدن بسته می‌شوند و عملیات خاموشی درگیر می‌شود. دما در بالاترین دمایی که عملیات خاموشی درگیر شود به نقطه ذوب پلیمر بستگی دارد. برای جداکننده‌های پلی اتیلینی، امپدانس به شدت بین دمای 130°C و 140°C بالا می‌رود که به این معنی است که دمای باتری، حتی در صورت مدار کوتاه، از این محدوده تجاوز نمی‌کند. برای جداکننده پلی پروپیلن، دمای ذوب 170°C است، بنابراین عملیات خاموشی، تا زمانی که دمای باتری به این دما نزدیک نشود درگیر نمی‌شود.

لازم به ذکر است در این نمودار شما می‌توانید ببینید که یکی از جداکننده‌های پلی اتیلینی، حتی زمانی که دما به افزایش ادامه می‌دهد امپدانس بالا را حفظ می‌کند، درحالی که امپدانس دیگری پس از یک قله ابتدایی، به سرعت افت می‌کند که نشان دهنده‌ی پارگی غشاء است. اختلاف بین این دو ویژگی رفتاری مختلف به ترکیب پیچیده‌ای از عوامل مانند اندازه حفره، ساختار حفره و وزن مولکولی پلیمر بستگی دارد.



شکل ۱-۱۳- دمای خاموشی برای جداکننده های پلی اتیلن. تغییر امپدانس (۱ کیلوهرتز AC) جداکننده های نفوذ-الکترولیت در دمای بالا. (a, b) پلی اتیلن و (c) پلی پروپیلن

۲,۶. پیشرفت های جدید جداکننده

۱,۲,۶ مواد جدید

تاکنون همه جداکننده های تجاری از پلی اولفین ها ساخته شده اند، اما آنها تنها مقاومت گرمایی محدودی را فراهم می کنند. اکنون تحقیقات بر روی جداکننده های ساخته شده از مواد مختلفی که بتوانند مقاومت گرمایی بالاتری را ارائه دهند تمرکز کرده اند. این مواد شامل لاستیک مقاوم در برابر حرارت مانند لاستیک سیلیکون و لاستیک فلوئوری، رزین پلی آمید آروماتیک، رزین پلی استر کریستالی مایع، رزین مقاوم در برابر گرما شامل پلی اکسی آلکیلین و رزین با گروه های با اتصال عرضی^۱ می باشد. انتظار می رود که جداکننده های ساخته شده از چنین موادی نه تنها مقاومت دمایی و ایمنی بالایی را نشان دهند بلکه همچنین نقل و انتقال یون عالی را برای قابلیت سرعت^۲ بهتر در دشارژ جریان بالا نشان دهند.

۲,۲,۶ پوشش دهی معدنی

یکی از نقایص جداکننده های پلی اولفین احتمال پارگی غشاء هنگامی است که افزایش دمای باتری حتی پس از درگیر شدن عملیات خاموشی ادامه می یابد (بخش ۶,۱۴ را ببینید). یک روش برای جلوگیری از این اتفاق، پوشش دهی سطح غشاء با یک لایه معدنی مقاوم در برابر حرارت است. علاوه بر موارد معدنی نظیر آلومینا، سیلیکا، تیتانا و منگنز یا گزینه هایی شامل مواد شیشه ای، ذرات سرامیکی آنتی اکسیدان، مواد معدنی خاک رسی، ترکیبات نمک فلزی و پرکننده های جدولی وجود دارند. این تکنیک، یک رزین مقاوم در برابر حرارت را به عنوان چسب^۳ برای

¹ Crosslinked group

² rate capability

³ binder

نگهداشتن لایه روی سطح جداکننده استفاده می‌کند. رزین پلی آمید آروماتیک، رزین پلی آمید، پلی استر کریستالی مایع و پلی استر آروماتیک به عنوان چسب استفاده می‌شوند. علاوه بر ایجاد ایمنی بیشتر با جلوگیری از پارگی جداکننده در دمای بالا در حین شارژ بیش از حد، افزودن لایه معدنی با خواص آنتی اکسیدانی برای بهبود پایداری در سمتی که با کاتد در تماس است، یافت شده است. چنین جداکننده‌های پوششی در LIBهای پر قدرت با بکارگیری مواد کاتدی پیشرفته، استفاده تجاری محدودی پیدا کرده‌اند و انتظار می‌رود با ادامه توسعه، چنین LIBهایی برجسته تر شوند اما هزینه اضافه شده ی اجتناب ناپذیر ناشی از فرآیند پوشش دهی، چالش‌هایی را برای پذیرش گسترده ایجاد خواهد کرد.

۳,۲,۶ جداکننده‌های حاوی مواد معدنی

روش دیگر برای دستیابی به مقاومت گرمایی بیشتر، مخلوط کردن ماده معدنی در بخش عمده جداکننده است. این موضوع، مزیت دیگری دارد یعنی افزایش نفوذپذیری یون. مواد معدنی برای این منظور باید دارای خواص آنتی اکسیدانی باشند و مقاوم به محلول الکترولیت باشند. آلومینا، سیلیکا و تیتانیا گزینه‌های پیشرو هستند، اگرچه مواد معدنی که گرما را از طریق واکنش دهیدراسیون جذب می‌کنند نیز مورد توجه هستند. این تکنولوژی نه تنها برای جداکننده‌های پلی اولفین کاربرد دارند بلکه همچنین برای جداکننده‌هایی که از رزین مقاوم به حرارت ساخته شدند نیز قابل استفاده هستند (همان طور که در بخش ۶,۲,۱ توصیف شد)

۴,۲,۶ جداکننده‌های بافته نشده

الیاف بافته نشده به علت قیمت پایین و نفوذپذیری یون بالایشان، به عنوان نوع دیگری از جداکننده مورد توجه قرار گرفته‌اند. الیاف بافته نشده تحت بررسی شامل آنهایی هستند که از پلی استر کریستالی، پلی آمید آروماتیک و سلولز به علت ویژگی‌های مقاومت در برابر گرما، ساخته شده‌اند. با این وجود، هنوز ممکن است الیاف بافته نشده‌ای به دست آورد که نسبتاً نازک هستند و اندازه حفراتشان برای عایق الکتریکی مناسب خیلی بزرگ باشد.

یک روش برای کاهش اندازه حفرات، اضافه کردن یک لایه معدنی برای بستن شکاف‌های بزرگتر در الیاف است. مواد مورد مطالعه برای این منظور شامل آلومینا، سیلیکا و تیتانیا می‌باشد و با این روش ویژگی‌های عایق ممکن است بهبود یابد. اوونیک دگاسا^۱ پیشرو این تکنیک است. روش دیگر برای کاهش اندازه حفره و همچنین کاهش ضخامت، شکل دادن به منسوجات بافته نشده با الیاف بسیار ریز و تکنولوژی‌های ریسندگی ویژه مانند ریسندگی نوری^۲ و ریسندگی الکتریکی^۳ می‌باشد.

۵.۲.۶ جداکننده‌های لایه‌ای

با لایه لایه سازی غشاهای میکروپور پلی اتیلن و پلی پروپیلن با هم، می‌توان یک جداکننده با عملکرد خاموشی مطلوب همراه با محافظت از پارگی غشاء بدست آورد. در حال حاضر، غشای میکروپور پلی استر کریستالی مایع، اتر پلی فنیلن، پلی آمید آروماتیک، پلی آمید، رزین ایمید پلی آمید، رزین اکریلیکی و پلیمر دارای اتصال عرضی، به عنوان گزینه‌هایی برای لایه لایه‌ای شدن با پلی اتیلن به منظور دستیابی به مقاومت گرمایی بیشتر مورد مطالعه قرار گرفته‌اند.

۷. نتیجه گیری

LIB از زمان تجاری سازی آن، پیشرفت قابل توجهی را در وسایل الکترونیک قابل حمل تسهیل کرده است و در دسترس پذیری به فناوری اطلاعات (IT) را در سراسر جامعه گسترده‌تر کرده است. در حال حاضر، LIB تقریباً در همه زمینه‌های لوازم برقی مورد مصرف، استفاده می‌شود. بر طبق نیاز بازار بر توسعه هر چهار جزء اصلی LIB، از نظر تاریخی با توجه به ویژگی‌هایی که آنها را برای کاربرد در وسایل الکترونیکی قابل حمل مناسب می‌کنند، تأکید شده است. از آنجایی که کاربردهای LIB در مقیاس بزرگ و متوسط شروع به ظهور می‌کنند، هم برای وسایل نقلیه الکتریکی و هم برای ذخیره انرژی ثابت، ویژگی‌های مورد نیاز در حال تکامل هستند. در حال حاضر،

¹ Evonik Degussa

² flash spinning

³ electrospinning

جهت توسعه هر جزء LIB به سمت الزامات جدید پیش می‌رود. با ظهور آرایش جدید LIB، در حال حاضر انتظار می‌رود که انقلابی در کاربردهای مقیاس بزرگ و متوسط درست مانند لوازم برقی قابل تسهیل شود.

گذشته، حال و آینده باتری‌های لیتیوم یونی: آیا فناوری‌های جدید می‌توانند افق‌های جدیدی را باز کنند؟

۱. مقدمه

در دهه ۱۹۸۰، طراحی انواع زیادی از وسایل صوتی/ تصویری برای استفاده در فضای باز شروع شد و به طور گسترده در بازار عرضه شد. علاوه بر این، تجهیزاتی به نام فناوری اطلاعات شامل تلفن‌های همراه، کامپیوترهای نوت بوک، دوربین‌های دیجیتال و غیره، به طور ویژه از آن زمان از نظر محبوبیت رشد کردند. اگرچه باتری‌های نوع اول تا دهه ۱۹۷۰ غالب بودند، باتری‌های نوع دوم مثل سرب-اسید و نیکل - کادمیوم (Ni-Cd)، در نهایت جایگاه خود را بدست آوردند.

Ni-Cd یک باتری نوع دوم با اندازه کوچک معمولی است، با این حال، به عنوان منبع تغذیه^۱ برای وسایل قابل حمل دارای چندین نقص نظیر دانسیته انرژی پایین و مسائل زیست محیطی است. یک بهبود مهم در عملکرد Ni-Cd ایجاد شد اما دانسیته انرژی آن تا انتهای دهه ۱۹۸۰ محدودیت بود.

شرکت سونی تجارت باتری خود را در نیمه دهه ۱۹۷۰ شروع کرد. محصولات باتری اصلی، در آن روزها از نوع اول مانند نقره اکسید، کربن روی، منگنز قلیایی و سل‌های لیتیوم نوع اول بودند. برای سازگار کردن تجارت باتری سونی با روند ذکر شده در بالا، توسعه سل‌های قابل شارژ نوین یک ضرورت مبرم بود. سونی در سال ۱۹۸۵ شروع به توسعه باتری‌های نوع دوم کرد، زمانی که انتخاب سیستم Ni-cd، دیگر یک گزینه نبود. سونی شروع به بررسی

¹ power source

احتمالی سل‌هایی با آندهای مبتنی بر لیتیوم کرد و برای اولین بار، موفق به توسعه باتری‌های نوع دوم لیتیوم یونی (LIB) در سال ۱۹۹۱ شد [۱].

LIB خواص برجسته‌ای را در مقایسه با باتری‌های نوع دوم متداول نظیر Ni-Cd، نیکل - هیدرید فلزی و باتری-های سرب اسید دارد. ویژگی‌های LIBها عبارتند از:

۱. ولتاژ عملیاتی بالا (به طور متوسط ۳/۷۷)

۲. دانسیته‌های انرژی حجمی و وزنی بالا

۳. بدون اثر حافظه

۴. سرعت خودشارژی پایین (کمتر از ۲۰٪ به ازای هر سال)

۵. عملیات در محدوده وسیعی از دما

از اوایل دهه ۱۹۹۰، LIBها در دستگاه‌های تلفن همراه مختلف وارد شدند و ما به طور منطقی مطمئن بودیم که مشتریانمان از عملکرد آنها راضی خواهند بود. با این وجود، مدت کوتاهی پس از آن، ما متوجه شدیم که اختلافاتی بین عملکردی که ما ارائه دادیم و چیزی که مشتریان ما انتظار دارند وجود دارد. در واقع، ما هیچ آشنایی با روش استفاده آنها از باتری‌های نوع دوم نداشتیم.

من می‌خواهم، در بخش بعدی در مورد اینکه کاربران واقعاً از باتری‌های نوع دوم چه چیزی می‌خواهند بحث کنم.

۲. LIB چطور متولد شد؟

ابتدا، من می‌خواهم به تاریخچه کوتاهی از آغاز LIB بپردازیم. در LIBها، برخی مواد مشکل و پیچیده‌ای، مورد نیاز هستند که قبلاً هرگز الکتروشیمی‌دان‌ها به آن توجهی نکرده بودند. این به این معنی است که دانش گسترده‌ای

از علم مواد برای توسعه آنها ضروری است. از زمانی که من در سال ۱۹۹۶ به شرکت سونی پیوستم، تقریباً حدود ۴۰ سال، من در تحقیق و توسعه مواد نوین تجهیزات الکترونیکی استخدام شدم.

من حرفه علمی خود را به عنوان یک محقق در زمینه باتری‌های هوا-روی در سونی آغاز کردم. بعد از ۸ سال تحقیق و توسعه در زمینه الکتروشیمی، زمینه تحقیقات من برخلاف میل من به مواد الکترواکوستیک که این مواد به ویژه برای دیافراگم‌های مبدل‌های الکترواکوستیک از جمله بلندگوها، هدفون‌ها و میکروفون‌ها به کار می‌روند تغییر یافت.

این عقب گرد ما را آشفته کرد و مجبورم کرد تا خودم را وقف تحقیق در زمینه گروه‌های مختلف مواد که با آن ناآشنا بودم کنم، از جمله مواد کربنی، فیبرهای تقویت کننده برای رزین‌های تقویت شده با فیبر (فیبرهای پلی اتیلن بسیار کشیده شده و غیره)، پلیمرهای آلی و غیره. من همچنین سعی کردم بلندگوهای پیروالکتریک را با استفاده از پلی وینیدن فلوراید (PVDF) توسعه دهم.

یکی از نتایج موفقیت آمیز من، در آن روزها، توسعه بلورهای Whisker (کریستال منفرد کوچک عدسی شکلی که استحکام آن به بیشترین مقداری که به صورت تئوریک قابل دستیابی است بسیار نزدیک است) پلیمری آلی بود: ما اولین بلور سوزنی آلی را در جهان سنتز کردیم که مبتنی بر پلی اکسی متیلن بود. [۲ و ۳]. ما همچنین، موفق به تولید انبوه مقیاس کوچک بلورهای POM و کاربرد آنها برای دیافراگم‌های بلندگو از طریق توسعه مواد کامپوزیت با بلورها و پلی اتیلن شدیم. پس از یک کار تحقیقاتی ۱۲ ساله بر روی مواد الکترواکوستیک، من بررسی سل‌های الکتروشیمیایی نوین را ادامه دادم. تلاش‌های من روی سل‌هایی که از الکترولیت‌های غیر آلی استفاده می‌کردند، به ویژه آنهایی که دارای آندهایی با آلیاژ کربن/لیتیوم بودند، متمرکز بود. نتیجه یک سل کارآمد با کاتدهای LiCoO_2 (LCO) و آندهای کربن لیتیوم دار شده بود. ما نام این سیستم باتری را LIB گذاشتیم.

همان طور که در بالا ذکر شد، تجربیات جمع شده من در یک محدوده وسیعی از مواد پیشرفته، در فعالیت‌های تحقیق و توسعه‌ای جدید من روی LIB بسیار مفید بود، چون توسعه آنها به انواع مختلفی از مواد جدید از جمله

سرامیک‌ها (یعنی LCO)، مواد کربنی (یعنی آندها)، فیلم‌های پلیمری (یعنی جداکننده‌ها)، چسب‌ها (یعنی مواد چسبنده برای مواد آند و کاتد) و حلال‌های آلی (یعنی الکتrolیت‌ها) نیاز داشت. برای مثال برای سنتز POM (پلی اکسی متیلن)، کنترل مقدار رطوبت در محلول‌های مواد خام تا حد بسیار کم (چند قسمت در میلیون) لازم است [۳ و ۲] و زمانی که من الکتrolیت‌های غیر آبی را با مقدار آب خیلی کم ساختم، این تکنیک برای من مفید بود.

فیلم میکروپور پلی اتیلن در محوری کشیده به عنوان یک جداکننده پذیرفته شد، این ماده مشابه با فیبرهای پلی اتیلینی بسیار کشیده توضیح داده شده در بالا است. PVDF به عنوان یک چسب برای مواد الکتroدهای فعال استفاده شده که برای من به عنوان به یک ماده پیزوالکتریک آشنا بود.

پس از ۵ سال تلاش برای بررسی سل الکتروشیمیایی جدید، سونی در سال ۱۹۹۰ اعلام کرد که موفق به توسعه یک LIB شده است. در LIB‌های نسل اول، که در سال ۱۹۹۱ به بازار معرفی شدند، کربن قابل گرافیت شده (به اصطلاح کربن نرم) به عنوان یک ماده فعال برای الکتroدهای منفی استفاده شده این سل (۲۰×۵۰ میلی متر طول) دارای ولتاژ ۴٫۱V (ولت) و دانسیته انرژی ۸۰ Wh/kg بود که به طور قابل توجهی از هیدرید نیکل – فلز یا سل‌های Ni-CD بیشتر بود.

اولین LIB برای تلفن‌های همراه به کار گرفته شد و به دلیل خروجی توان ضعیف LIB‌ها در آن روزها، دو سل به صورت سری به هم وصل شدند. علاوه بر این، استفاده از LIB‌های نسل اول در دماهای پایین محیط مانند در طول مسابقات اسکی، بسیار مشکل بود.

برای بهبود عملکرد LIB از جمله دانسیته انرژی، قابلیت تخلیه، عملکرد چرخه‌ای و توانایی دشارژ در دماهای پایین تلاش زیادی لازم بود.

سه نوع ماده کربنی را می‌توان به عنوان مواد فعال آند استفاده کرد یعنی گرافیت، کربن قابل گرافیت‌شدن و کربن غیرقابل گرافیت‌شدن (در اصطلاح کربن سخت) (شکل ۱-۲)

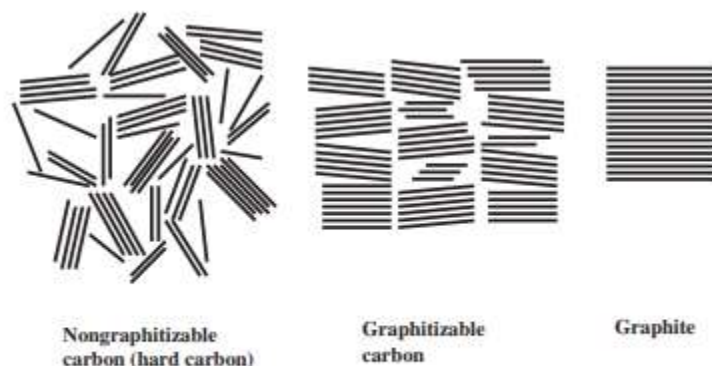


FIGURE 2.1 Carbonaceous materials for LIB anodes.

شکل ۱-۲- مواد کربنی برای آندهای LIB

معروف است که فاصله d_{002} کربن گرافیت 0.335 nm است. وقتی که یون‌های لیتیوم در لایه‌های گرافیت قرار می‌گیرند، فضای d_{002} کربن تا 0.372 nm افزایش می‌یابد.

اگرچه در کربن نرم فاصله d_{002} کمی وسیع‌تر از گرافیت است، اما همچنان به طور قابل توجهی از 0.372 nm نانومتر باریکتر است که به این معنی است که گسترش آن در کک به علت نفوذ بین لایه‌ای^۱ یون‌های لیتیوم اجتناب ناپذیر است. با در نظر گرفتن این رفتار کک، ما فرض کردیم که مواد کربن دار با فاصله d_{002} بیشتر از 0.372 nm ، می‌توانند بدون گسترش بیشتر به آرامی با یون‌های لیتیوم دوپه شوند و آنها نسبت به کربن نرم و گرافیت، می‌توانند با یون‌های لیتیوم بیشتری دوپه شوند.

مشخص شده است که کربن گرافیت‌نشده (کربن سخت) متشکل از کریستال‌های کوچک با چندین لایه است که به صورت تصادفی جهت دهی شده‌اند و کریستال‌های آن فاصله بیشتری از 0.372 nm دارند.

¹ Intercalation

از آنجایی که در آن روزها به سختی می‌توانست انتظار داشت که پیش ماده‌های مناسب برای کربن سخت به صورت تجاری در دسترس باشند، ما مسیر خود را برای کربن سخت با سنتز رزین پلی فورفوریل الکل (PFA) آغاز کردیم که یک پیش ماده شناخته شده برای کربن سخت است. رزین PFA با پلیمریزاسیون یک مونوفورفوریل الکل با استفاده از فسفریک اسید به عنوان کاتالیست تهیه شد و کربن سخت از طریق کربونیزاسیون رزین PFA حاصل و سپس با یک عملیات گرمایی در 1100°C - 1200°C بدست آمد. ماده کربن دار بدست آمده به این روش دارای فاصله d_{002} بیشتر از 0.372 نانومتر بود.

من تجربه کافی را برای سنتز یک پلیمر آلی با سنتز POM داشتم و تهیه PFA کار سختی برای من نبود. سنتز خود ما از مواد خام (PFA) مزایایی پیش بینی نشده‌ای را به همراه داشت. ما دریافتیم که افزودن فسفر (و در مقایسه با بور) به کربن در افزایش توانایی به دام اندازی لیتیوم بسیار موثر است. در سال ۱۹۹۲، آندهای کربنی سخت برای LIB نسل دوم ما به کار گرفته شد و پذیرش کربن سخت LIB را قادر می‌کند که در $4/27$ بدون محو شدن ظرفیت سریع در حین چرخه، شارژ شود. دانسیته انرژی 120 Wh/kg بود که تقریباً 50% در مقایسه با سل‌های کربن نرم افزایش داشت ($\phi 18 \times 65 \text{ mm}$ ، به نام اندازه ۱۸۶۵۰).

۳. عملکردی که کاربران از LIB انتظار دارند.

براساس نتایج حاصل از الکترودهای منفی کربن سخت، ما به دنبال بهبود عملکرد بودیم و سرانجام یک ظرفیت دشارژ عملی 550 Ah/g بدست آمد. ظرفیت دشارژ تئوریکی برای گرافیت 372 mAh/g است و عملی آن تقریباً 350 mAh/gr است. بنابراین ما تخمین زدیم که کربن سخت، ماده آندی بسیار جذابی باشد.

با این حال، طولی نکشید که ما متوجه شدیم که دانسیته انرژی وزنی در این جا مهم نبود. مشتریان به ما یاد دادند که دانسیته انرژی حجمی بسیار مهمتر است چون اندازه یک سل برای کاربردهای معمولی از قبل تعیین می‌شود.

دانسیتة گرافیت ۲/۲۵-۲/۱۵ و دانسیته کربن سخت $1.55\text{gr/cm}^3 - 1.45$ است. بنابراین، ظرفیت دشارژ حجمی گرافیت و کربن سخت را می‌توان به ترتیب تقریباً ۷۹۰-۷۵۰ mAh/cm^3 و ۸۵۰-۸۰۰ تخمین زد و اختلاف بین آنها از نظر دانسیته انرژی حجمی بسیار کوچک است. وقتی که LCO به عنوان ماده فعال برای الکتروود مثبت استفاده می‌شود، ولتاژ میانگین سل گرافیت ۳/۷۷ و ولتاژ میانگین سل کربن سخت ۳/۶۷ است که به این معنی است که دانسیته انرژی اولی ۲/۸-۲/۹ و دومی $2.3 - 9.1 \text{ Wh/cm}^3$ است. علاوه بر این بازده شارژ و دشارژ ابتدایی گرافیت ۹۵٪ است و مقدار آن برای کربن سخت تقریباً ۸۵٪ است. مزایای کربن سخت به دلیل دانسیته انرژی پایین، ولتاژ میانگین پایین و بازده ابتدایی پایین آن بسیار کاهش می‌یابد.

علاوه بر این، پروفایل منحنی دشارژ یک سل گرافیت تقریباً مسطح است و منحنی دشارژ یک سل کربن سخت نسبتاً شیبدار است (شکل ۲-۲). هنگامی که ولتاژ قطع روی ۳ ولت تنظیم می‌شود مانند مورد کاربردهای معمولی مثل کامپیوترهای شخصی و تلفن‌های همراه، ظرفیت دشارژ کاهش می‌یابد. در شکل ۲-۲، ظرفیت دشارژ ۲۷ به عنوان ۱۰۰٪ تعریف می‌شود و این نمودار نشان می‌دهد که در مورد آند کربن سخت، تقریباً ۱۲٪ ظرفیت دشارژ هنگامی که ولتاژ قطع روی ۳ ولت تنظیم می‌شود از دست می‌رود.

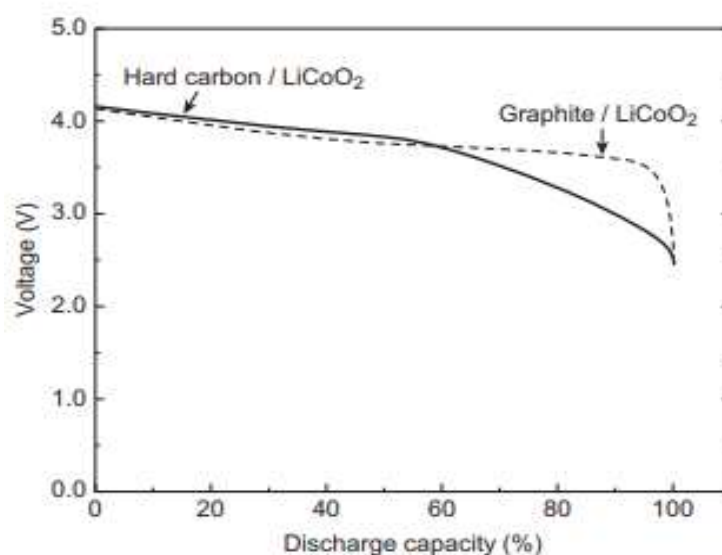
البته، می‌توان ولتاژ دشارژ را به طور الکترونیکی افزایش داد. اما وقتی که ولتاژ خروجی پایین است، جریان دشارژ باید افزایش یابد تا وات دشارژ مورد نیاز تأمین شود.

ما از تجربه خودمان از یک الکتروود منفی کربن سخت دریافتیم که هنگام انتخاب مواد سل الکتروشیمیایی به ویژه مواد فعال برای الکتروود مثبت و منفی، فاکتورهای زیر ضروری هستند:

۱. دانسیته انرژی حجمی و همچنین وزنی مهم است چون به طور کلی، اندازه سل از قبل تعیین می‌شود. ماده با دانسیته ویژه پایین‌تر از این نظر ارجحیت ندارد.

۲. ولتاژ قطع، ظرفیت دشارژ را تحت تأثیر قرار می‌دهد. یک سل با یک پروفایل دشارژ شیبدار نامطلوب است.

۳. بازده دشارژ ابتدایی باید تا حد ممکن بالا باشد.



شکل ۲-۲- پروفایل های منحنی دشارژ گرافیت و کربن سخت

۴. بهبود LIB

برای رسیدن به دانسیته انرژی حجمی مورد نیاز، ما یک الکترود منفی گرافیت را به LIB های نسل سوم خودمان وارد کردیم. آخرین سل ۱۸۶۵۰ دانسیته های انرژی ۲۳۰ Wh/kg و ۶۲۰ wh/dm³ دارد.

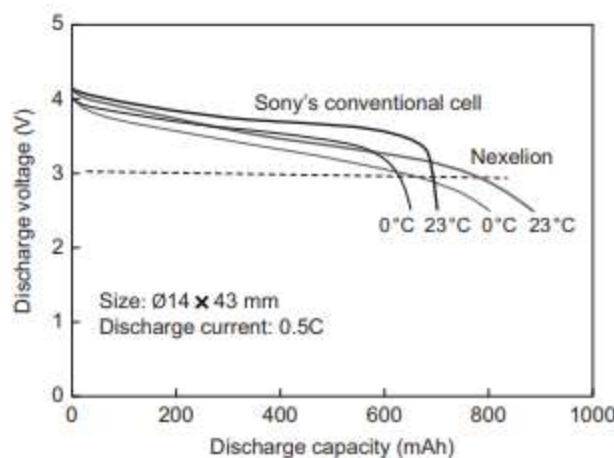
برای بهبود بیشتر دانسیته انرژی، باید برای هر دو الکترود مثبت و منفی، مواد فعال جدیدی بررسی شوند.

۱,۴ آند مبتنی بر قلع (Sn)

سونی یک الکترود منفی نوین را براساس آلیاژ نازکی که متشکل از قلع، کبالت و کربن بود، توسعه داد. سیستم سل جدید نکزلیون^۱ نامیده شد [۷].

^۱ Nexelion

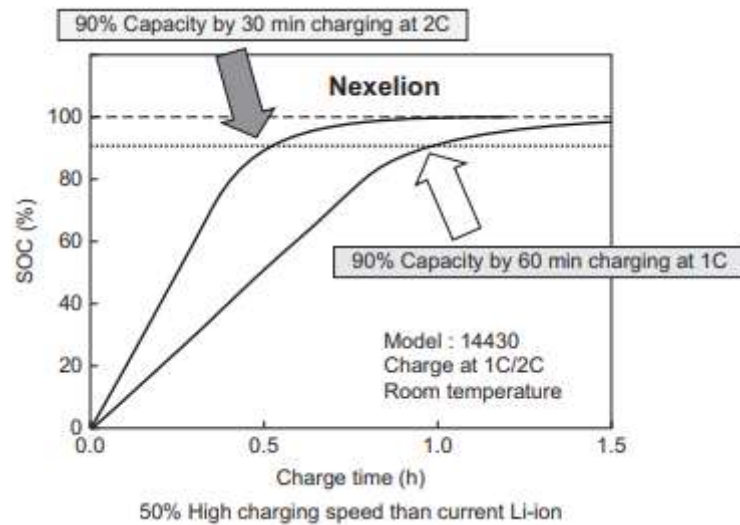
شکل ۳-۲ اثر دما را بر ظرفیت دشارژ نکزلیون نشان می‌دهد و مدعی است که نکزلیون، ۳۰٪ ظرفیت دشارژ بالاتری نسبت به آند گرافیتی دارد. با این همان طور که در شکل ۳-۲ دیده می‌شود، وجود افزایش در ظرفیت دشارژ، در ولتاژ قطع ۳/۰ ولت، تقریباً ۱۵٪ بود.



شکل ۳-۲- منحنی های دشارژ نکزلیون

شکل ۴-۲ ویژگی‌های شارژ نکزلیون را نشان می‌دهد. در حدود ۹۰٪ ظرفیت را می‌توان در ۳۰ دقیقه با سرعت (نرخ) 2C (کولون ۲) شارژ شود که معادل با ۵۰٪ سرعت شارژ بیشتر در مقایسه با LIB های فعلی است.

اندازه اولین نسل نکزلیون (طراحی شده در سال ۲۰۰۵) بسیار کوچک بود (ϕ14×4 mm) و ظرفیت تنها 3.0- 800 mAh ~ (4/2v) بود.



شکل ۲-۴- ویژگی های شارژر نکزیون

سونی یک سل منشوری (۱۱×۳۰×۴۲mm) را در سال ۲۰۰۷ با ظرفیت بیشتر در حدود ۱۸۰۰ mAh (۲۷/۰- (۳/۴ معرفی کرد و در سال ۲۰۱۱، موفق به توسعه سل های نکزیون ۱۸۶۵۰ شد. آنها ۳۰۰۰mAh ظرفیت (در محدوده ۴/۳۷- ۳/۰) دارند که منجر به دانسیته های انرژی ۲۱۰ Wh/kg و ۶۷۰Wh/dm³ می شود.

هنگامی که ولتاژ قطع در ۲/۰۷ تنظیم می شود، ظرفیت دشارژ ۳۵۰۰ mAh است و دانسیته انرژی وزنی Wh/kg ۲۲۵ و دانسیته حجمی Wh/dm³ ۷۲۰ است.

۲,۴ آند مبتنی بر سیلیسیم

ظرفیت شارژ/ دشارژ گرافیت عملاً به حد تئوری رسیده است و مواد فعال آند جدید به شدت برای بهبود ظرفیت سل در حال بررسی هستند. آند مبتنی بر قلع نکزیون یک مثال است، سیلیکون گزینه دیگری برای آندهای ظرفیت بالا است.

ظرفیت‌های دشارژ تئوریک Li_6C ، Li_4Si و $\text{Li}_{4.4}\text{Sn}$ به ترتیب ۳۳۹، ۱۹۰۸ و ۹۹۳ mAh/g است که به این معنی است که آند مبتنی بر سیلیسیوم بسیار جذاب است.

با این وجود، سیلیسیوم یک نقص اساسی دارد که ابتدا لازم است بر آن غلبه کرد. هنگامی که یون لیتیوم با Si دوپه می‌شود، سیلیسیوم به میزان زیادی تا حدود ۳۰٪ منبسط می‌شود. افزایش انبساط حجم در حین چرخه، سبب پودر شدن سیلیسیوم می‌شود و به علت افت تماس‌های الکتریکی بین ذرات ریز سیلیسیوم، کاهش شدید ظرفیت حاصل می‌شود. سیلیسیوم اکسید (SiO_2) به جای سیلیسیوم امتحان شده است چون نرخ انبساط آن کوچکتر از سیلیسیوم است و بنابراین عملکرد چرخه بهتری انتظار می‌رود. کاهش ظرفیت در حین چرخه به طور قابل توجهی کاهش می‌یابد. با این وجود، این ماده دارای یک مشکل متفاوت دیگری است. بازده شارژ / دشارژ در حین اولین چرخه بسیار پایین است (تقریباً ۷۵-۵۰٪). برای بهبود عملکرد آندهای مبتنی بر سیلیسیوم قبل از استفاده عملی، تحقیقات بیشتری لازم است.

۴،۳ آند مبتنی بر تیتانیوم

$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (از این پس LTO) نوع جدیدی از ماده آند LIB با مشخصات ویژه است. پتانسیل درج لیتیوم LTO بیشتر از گرافیت است یعنی در حدود ۱/۵۵ V (مقابل Li/Li^+) و این مانع از آبرکاری لیتیوم روی سطح آند می‌شود حتی وقتی که LTO در سرعت بالا شارژ می‌شود. علاوه بر این، تغییر حجم در حین دوپه شدن و از بین رفتن دوپه^۱، بسیار کوچک است. این ویژگی‌ها، LIB‌های حاصل را با کارایی دشارژ خوب، پذیرش شارژ سریع و عملکرد چرخه عالی فراهم می‌سازد.

عیب بزرگ LIB ها با یک آند LTO، ولتاژ پایانه‌ای پایین آنها یعنی ۲/۲-۲/۵ ولت با کاتدهایی مانند LCO، LiMn_2O_4 یا $\text{LiNi}_{1/3}\text{CO}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ می‌باشد که به این معنی است که دانسیته انرژی یک سل LTO به

¹ undoping

طور قابل توجهی کمتر از LIB های متداول است. برای تهیه یک سیستم باتری با ولتاژ یکسان، به حدود ۱/۵ برابر از سل های LTO نسبت به LIB های متداول مورد نیاز است. به عنوان مثال، هنگامی که یک سیستم ۳۰۰ ولتی طراحی می شود، ۱۲۰ سل LTO باید به طور سری وصل شوند اما در مورد سل های LIB های معمولی تنها به ۸۰ سل نیاز است. این به این معنی است که سیستم LTO، به یک واحد مدیریت باتری بسیار پیچیده تری نیازمند است.

۴,۴ LIB با الکترولیت پلیمر ژل شده

نشت الکترولیت، یکی از آزاردهنده ترین مشکلات در سل های باتری نوع اول و دوم است و تثبیت الکترولیت در برابر نشتی، موثر در نظر گرفته شده است.

الکترولیت های پلیمر خالص که متشکل از ماتریکس پلیمر و نمک های لیتیوم هستند، فقط هدایت یونی پایینی دارند و الکترولیت های پلیمری ژل شده (GPES) توسط محققان زیادی برای بهبود هدایت به شدت مورد بررسی قرار گرفته اند.

GPE ها از ماتریس های پلیمری و حلال ها یا نرم کننده ها^۱ تشکیل می شوند و آنچنان هدایت یونی بالایی دارند که می توان از آنها به عنوان الکترولیت های جامد LIB ها به جای الکترولیت های پلیمری خالص استفاده کرد.

سونی باتری های لیتیوم پلیمری (LPBS) یعنی LIB با GPE را توسعه داد و آنها را در سال ۱۹۸۸ به بازار معرفی کرد.

^۱ Plasticiter

به طور گسترده‌ای گفته شد که قابلیت دشارژ و عملکردهای دمای پایین LPB ها به علت هدایت یونی ضعیف GPE ها، به طور نامطلوبی با LIB ها مقایسه می‌شود و آنها نمی‌توانند عملکرد مناسبی به عنوان منابع انرژی برای تجهیزات الکترونیکی قابل حمل داشته باشند.

با در نظر گرفتن این نگرانی‌ها در ذهن، زمانی که برنامه توسعه LIB ها را شروع کردیم، مفاهیم اهداف خود را به شرح زیر تغییر دادیم :

۱. فشار بخار پایین حلال‌ها از الکتrolیت‌های ژل شده

۲. چسبندگی خوب الکتrolیت‌های ژل شده با مواد الکتrode فعال

۳. همه حلال‌ها در ماتریس‌های پلیمری محدود می‌شوند و هیچ حلال آلی آزادی وجود ندارد، بنابراین از نشت الکتrolیت جلوگیری می‌شود.

۴. GPE ها هدایت یونی بالایی در یک محدوده دمایی گسترده به ویژه در دماهای پایین دارند.

۵. فیلم پلاستیکی به عنوان یک پوشش برای عنصر الکتrode استفاده می‌شود که یک مانع شکست ناپذیر در برابر نفوذ بخار حلال و نفوذ رطوبت تشکیل می‌دهد.

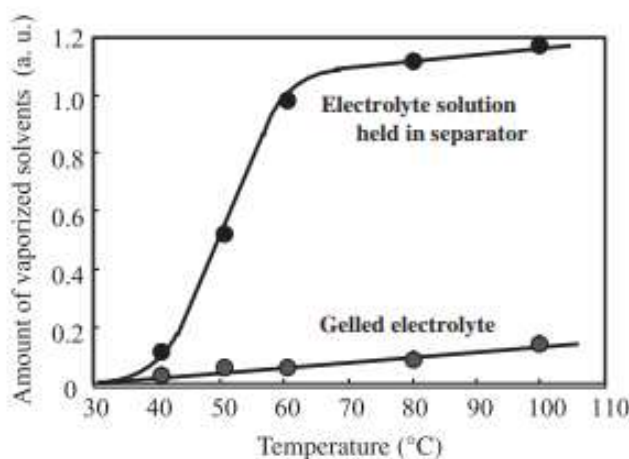
۶. عملکرد قابل مقایسه با LIB های متداول

6PE ها باید دو ویژگی ناسازگار داشته باشند. به منظور افزایش هدایت یونی، باید بتوانند تا حد ممکن حلال را در خود نگه دارند. از طرف دیگر، مقاومت مکانیکی بالا نیز ضروری است. حلال بیش از حد باعث شکننده شدن ژل می‌شود.

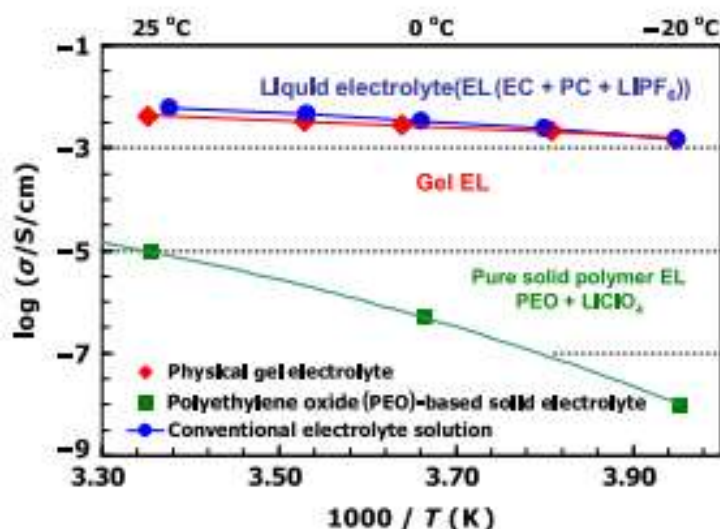
ما الکترولیت‌های ژله‌ای را توسعه داده‌ایم که از کوپلیمر توده‌ای وینیلیدن فلورید و هگزا فلئوروپروپیلن به عنوان رزین ماتریکس با اتیلن کربنات (EC)/ پروپیلن کربنات (PC)/ LiPF_6 به عنوان محلول الکترولیت تشکیل شد و ثابت شده است که آنها هدایت یونی بالا و مقاومت مکانیکی زیادی برای تحقق مفاهیم ذکر شده در بالا دارند.

GPE ها حاوی حلال‌های آلی به عنوان نرم کننده هستند و کاهش فشار بخار حیاتی است. مقدار حلال‌های بخار شده از GPE ما، در آزمایشی که در این جا توضیح داده می‌شود، اندازه‌گیری شد. جداکننده پلی اتیلن میکروپور و ماتریکس پلیمر در محلول الکترولیت غوطه‌ور شدند و در دماهای مختلف به مدت ۶۰ دقیقه حرارت داده شدند. مقادیر بخار از هر دو نمونه اندازه‌گیری و مقایسه شدند. شکل ۲-۵ به وضوح نشان می‌دهد که فشار بخار حلال‌ها در GPE به طور قابل توجهی، حتی در دمای 100°C پایین بود، در حالی که جداکننده میکروپور احتمالاً می‌تواند به دلیل کشش سطحی زیاد حفرات میکرو، محلول را حتی در دماهای پایین نگه دارد، اما تبخیر حلال‌ها با افزایش دما به شدت افزایش یافت.

شکل ۲-۶ هدایت یونی را بر حسب دمای GPE در مقایسه با هدایت یونی الکترولیت مایع با حلال‌ها و نمک یکسان نشان می‌دهد.



شکل ۲-۵- فشار بخار GPE



شکل ۲-۶- نمودار آرنیوس هدایت یونی مواد مختلف الکترولیت.

بطور گسترده‌ای مشخص است که PC به طور خودبخودی در حین ادغام لیتیوم در گرافیت، تجزیه می‌شود. در نتیجه به طور معمولی الکترولیت‌های مبتنی بر EC در LIB‌های با آند گرافیت استفاده می‌شوند. با این وجود، الکترولیت‌های مبتنی بر PC، هدایت یونی بالاتری را نسبت به الکترولیت‌های مبتنی بر EC نشان می‌دهند و بنابراین استفاده از PC به عنوان یک نرم کننده برای بهبود هدایت الکترولیت، مناسب است. در LIB‌های ما، برای جلوگیری از تجزیه PC، سطوح ذرات گرافیت با مواد کربن دار اصلاح شدند و GPE‌های ما هدایت یونی قابل مقایسه‌ای با الکترولیت‌های غیر آلی مایع داشتند و همچنین با گرافیت سازگاری نشان دادند.

شکل ۲-۷ مشخصات LIB‌های سونی را تا سال ۱۹۹۸ نشان می‌دهد، عملکرد آنها مشابه با عملکرد LIB‌های آن روزها بود. دانشیته انرژی وزنی LPB‌ها به دلیل استفاده از فیلم پلیمری سبک وزن آلومینیوم لایه لایه‌ای شده به عنوان ماده پوششی به جای قوطی فلزی سنگین، بسیار جذاب بود.

در جدول ۲-۱ ویژگی‌های یکی از مدل‌های LPB جدید برای مقایسه نشان داده می‌شود. دانشیته انرژی علی رغم اندازه کوچکتر در مقایسه با مدل ۱۹۹۸، به‌طور قابل توجهی بهبود یافته است.

	Size ($D \times W \times H$)	3.8 × 35 × 62 mm
	Weight	16 g
	Capacity	900 mAh
	Average voltage	3.75 V
	Charge voltage	4.2 V
	Charging time	150 min
	Volumetric energy density	410 Wh/dm ³
	Gravimetric energy density	210 Wh/kg
	Cyclability	85% @ 1000th cycle
	Temperature range of operation	-20 °C ~ 60 °C
	Cathode	LiCoO ₂
	Anode	Graphite

شکل ۲-۷- ویژگی های LPB سونی در سال ۱۹۹۸

جدول ۲-۱- ویژگی های جدیدترین LPB ساخته شده توسط سونی

Size ($D \times W \times H$)	3.8 × 34 × 50 mm
Weight	14.5 g
Capacity	830 mAh
Average voltage	3.75 V
Charge voltage	4.2 V
Charging time	150 min.
Volumetric energy density	475 Wh/dm ³
Gravimetric energy density	215 Wh/kg
Cyclability	85% @ 1000th cycle
Temperature range of operation	-20 °C ~ 60 °C
Cathode	LiCoO ₂
Anode	Graphite

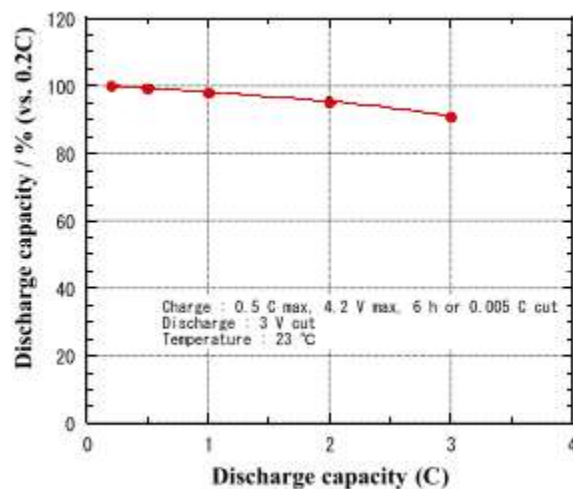
کارایی تخلیه در شکل ۲-۸ نشان داده می شود و حفظ ظرفیت دشارژ (ظرفیت در نرخ $C/2 = 0.5$ = ۱۰۰٪ است)

برحسب سرعت دشارژ رسم شده است، ۹۰٪ ظرفیت حتی در نرخ $C/3$ در مقایسه با LIB ها حفظ می شود.

شکل ۲-۹ عملکرد چرخه ای LPB ها را نشان می دهد. حفظ ظرفیت در سیکل ۱۰۰۰ ام در حدود ۸۵٪ است و

این مقدار خیلی بهتر از LIB های معمولی است.

جداکننده مورد استفاده در LIBها ممکن است از طریق تماس فیزیکی با مواد الکترود مثبت با ولتاژ بالا تجزیه شود. جداکننده پلی اولفین اکسید می شود و محصولات گازی تولید می شود که منجر به تورم سل های به اصطلاح جعبه می شود.



شکل ۲-۸- کارایی تخلیه LPB

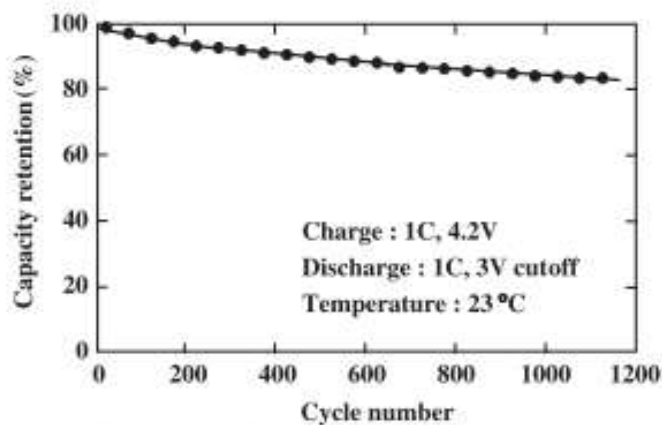
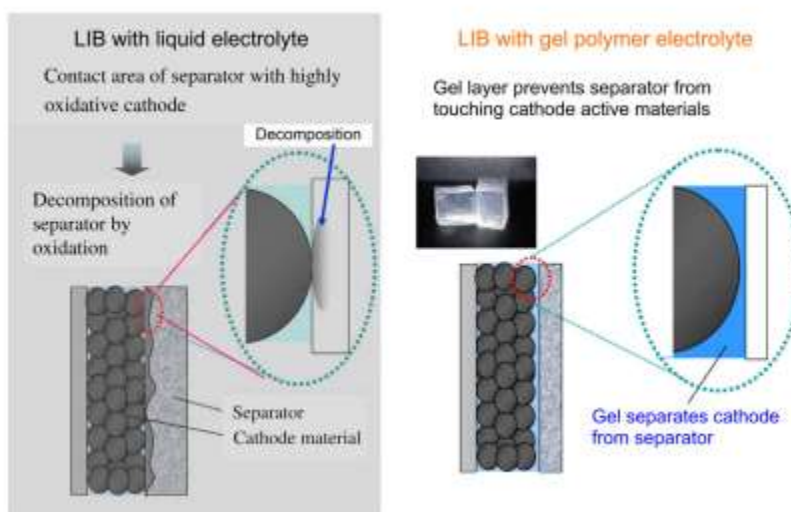


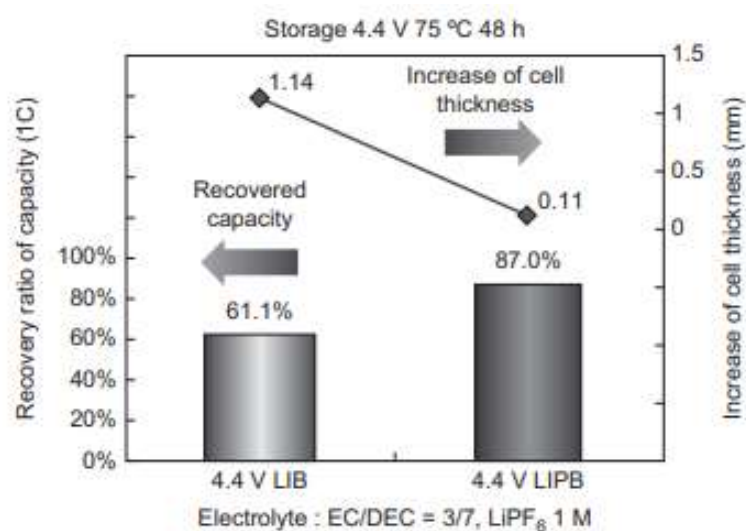
FIGURE 2.9 Cycle performance of LPB.

شکل ۲-۹- عملکرد چرخه LPB

با این وجود، در مورد LPB ها، الکتrolیت های ژل شده، بین مواد الکتروود مثبت و جداکننده وجود دارند و مانع از تماس مستقیم ذکر شده در بالا می شوند که در شکل ۲-۱۰ نشان داده شده در می شوند. بنابراین، هیچ ترمی نمی توان در حین ذخیره سازی در دما و ولتاژ بالا، در مقایسه با آنچه برای LIB ها اتفاق می افتد، مشاهده کرد (شکل ۲-۱۱)



شکل ۲-۱۰- مقایسه اثر مواد کاتدی بر جداکننده در LIB و LPB معمولی



شکل ۲-۱۱- تست ذخیره برای LIB و LPB شارژ شده در ۴/۴ ولت

LIB ۵,۴ با کاتد LiFePO_4

سونی با استفاده از LiFePO_4 به عنوان ماده فعال کاتد، LIBهایی با کارایی تخلیه بالا را توسعه داد [۱۰]. ولتاژ اسمی سل LiFePO_4 / گرافیت، ۳/۴ ولت است.

اگرچه دانسیته انرژی سل ۱۸۶۵۰ (۱۱۰۰ mAh) نسبتاً کوچک است و در حدود 95 Wh/dm^3 است، سرعت-های (نرخ) دشارژ تا 27°C امکان پذیر است و یک پروفایل منحنی دشارژ مسطح در طول دشارژ حفظ می شود. عملکرد چرخه ای نیز جذاب است. بیش از ۹۰٪ از ظرفیت ابتدایی را می توان حتی پس از ۱۰۰۰ چرخه در نرخ دشارژ 9°C حفظ شود.

عملکرد در دماهای پایین خوب است. حفظ ظرفیت در 10°C ، ۹۵٪ ظرفیت دمای اتاق در نرخ 9°C حفظ شود. یک سل بزرگتر، به نام سایز $(\phi 26 \times 65 \text{ mm})$ ۲۶۶۵۰ نیز توسعه یافته است. ظرفیت آن ۳۰۰ mAh و دانسیته انرژی آن 113 Wh/g است. حفظ ظرفیت آن بعد از ۵۰۰۰ چرخه در نرخ دشارژ 1°C بیشتر از ۸۰٪ است. اگرچه توانایی تخلیه در مقایسه با سل ۱۸۶۵۰ متوسط است، یک دشارژ با نرخ 10°C امکان پذیر است.

۵. آیا فناوری های جدید می توانند افق های جدیدی را برای LIB باز کنند؟

از زمان معرفی اولین باتری های لیتیوم یونی به بازار در سال ۱۹۹۱ توسط سونی، پیشرفت های زیادی انجام شده است.

اولین LIB تجاری شده دانسیته های انرژی 80 Wh/kg و 200 Wh/dm^3 داشتند. دانسیته های انرژی آخرین نسخه LIBها بیشتر از 230 Wh/kg و 620 Wh/dm^3 هستند.

با این وجود، مشخص است که تکنولوژی‌های جدید برای بهبود بیشتر عملکرد LIBها شامل دانسیته انرژی و مشخصات ایمنی ضروری هستند. بنابراین، تکنولوژی‌های جدید بسیاری ارائه شده‌اند که به طور قابل توجهی جذاب هستند. با این وجود، برخی از آنها، ملزومات بحث شده در بخش ۳ را برآورده نمی‌کنند. من می‌خواهم از این منظر به برخی از تکنولوژی‌های جدید نگاهی بیاندازم. در بخش‌های زیر، من در مورد تناقض بین آن ملزومات و برخی از پیشنهادات تکنولوژی جدید بحث خواهم کرد.

۵.۱ الکتروود مثبت با لیتیوم اضافی

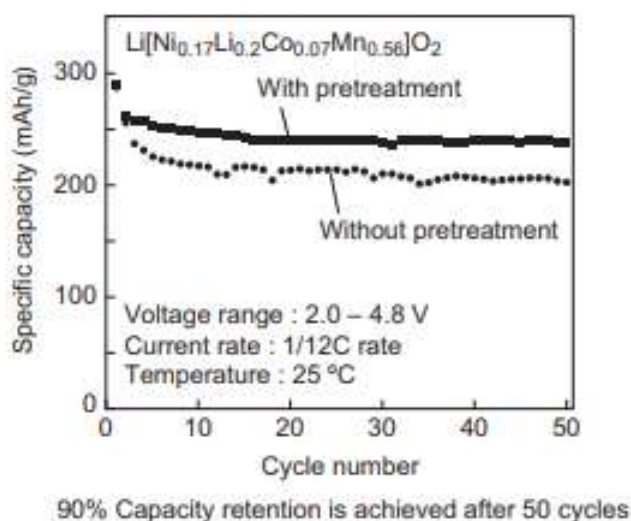
مواد فعال برای الکتروود مثبت با لیتیوم اضافی، اکنون موضوع مورد توجه ما است چون انتظار می‌رود که آنها ظرفیت دشارژ زیادی داشته باشند.

Li_2MnO_3 یکی از گزینه‌هاست و محلول جامد LiMO_2 ($\text{M} = \text{کبالت، نیکل، منیزیم}$) و Li_2MO_3 اخیراً بررسی شده‌اند. شرکت نیسان موتور، توسعه این نوع ماده فعال را برای الکترودهای مثبت برای LIBها اعلام کرد.

این شرکت مدعی شد که این ماده در حدود 30 Ah/g ظرفیت دشارژ دارد که تقریباً دو برابر LiCoO_2 است. با این وجود، این محلول جامد عملکرد چرخه‌ای ضعیفی را نشان داد. به منظور بهبود مشخصه‌های چرخه‌ای محلول جامد، محققان نیسان، پیش‌فراوری (آماده‌سازی قبلی)^۱ الکتروشیمیایی انجام دادند. بر این اساس، چرخه شارژ و دشارژ مرحله به مرحله انجام شد. ولتاژ شارژ به تدریج به $4/5$ ، $4/6$ ، $4/7$ و $4/8$ ولت افزایش یافت و در هر ولتاژ، چرخه شارژ/دشارژ دوبار تکرار شد، بنابراین در مجموع ۸ چرخه شارژ/دشارژ انجام شد. همان‌طور که در شکل ۲-۱۲ دیده می‌شود، این پیش‌فراوری الکتروشیمیایی، عملکرد چرخه کاتد محلول جامد

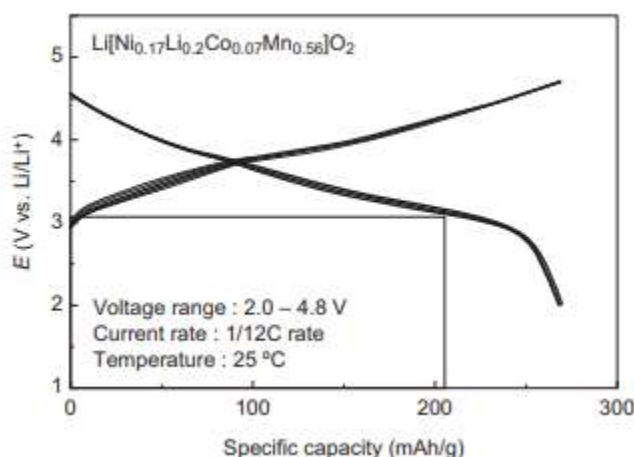
¹ Pretreatment

را بهبود داد. با این وجود، پیش فراوری از منظر تولید انبوه قابل قبول نیست چون بسیار پیچیده و زمان بر است.



شکل ۲-۱۲- ویژگی های چرخه کاتد $\text{LiMO}_2\text{-Li}_2\text{MnO}_3$ با و بدون پیش فراوری

شکل ۲-۱۳ پروفایل های شارژ/دشارژ کاتد محلول جامد را نشان می دهد. منحنی دشارژ نسبتاً شیب دار بود و وقتی ولتاژ قطع روی ۳/۰ ولت تنظیم شد، ظرفیت دشارژ در حدود ۲۰۰ mAh/g بود که خیلی کوچکتر از مقدار ادعا شده ی آنها (۳۰۰ mAh/g) تحت نرخ دشارژ ۱/۱۲ C بود.



۵,۲ الکترودهای مثبت آلی

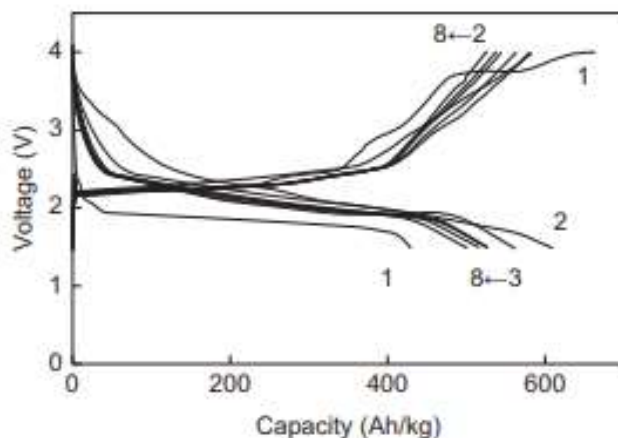
به طور کلی مواد برای الکترودهای مثبت، ترکیبات معدنی شامل فلزاتی مانند کبالت، نیکل یا منگنز هستند. ترکیبات آلی برای الکترودهای مثبت جذاب هستند چون هیچ فلز گران قیمتی استفاده نمی شود.

۱,۲,۵ دی تیواگزامید

یک ماده فعال جدید با استفاده از دی تیواگزامید (که معمولاً روبثانیک اسید با فرمول شیمیایی $H_2NCSCSNH_2$ نامیده می شود) توسعه یافت. این ماده با استفاده از یک آند لیتیوم [۱۳,۱۲] و یک آند گرافیتی از قبل دوپه شده با لیتیوم ارزیابی شد [۱۳]. گزارش شده است که فاقد فلزات نایاب بوده و دارای ظرفیت دشارژ چهار برابر LCO است یعنی تقریباً 600 Ah/g .

وزن مخصوص این ماده پایین است [۱/۶۶]. وزن ویژه تئوریک LCO $5/16$ است. ظرفیت دشارژ حجمی عملی روبثانیک اسید 1000 mAh/cm^3 محاسبه می شود که برای LCO با فرض اینکه دانسیته عملی آن $5/1$ باشد 710 Ah/cm^3 است.

پروفایل منحنی دشارژ شیبدار است (شکل ۲-۱۴) [۱۱] و ولتاژ میانگین سل لیتیوم/ روبثانیک اسید را می توان تقریباً $2/5$ ولت تخمین زد. دانسیته انرژی حجمی را می توان در $2/5 \text{ Wh/cm}^3$ تخمین زد که برای یک LIB با LCO در حدود $2/6 \text{ Wh/cm}^3$ (ولتاژ میانگین $3/77$) است، بنابراین با روبثانیک فاصله زیادی دارد.



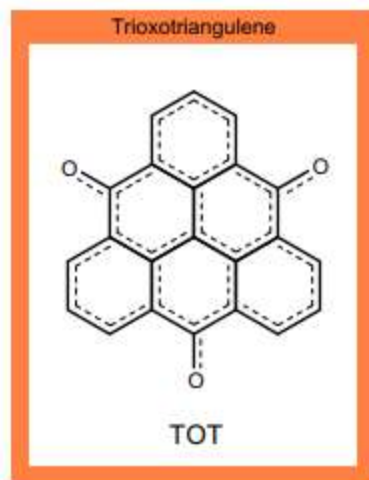
شکل ۲-۱۴- منحنی های شارژ-دشارژ یک سل روبنائیک اسید/لیتیوم (ولتاژ قطع: ۴/۲-۱/۵ ولت).

۲,۲,۵ تری اکسوتری انگولن^۱

یک ماده فعال آلی برای الکترودهای مثبت LIB به نام تری اکسوتری انگولن (TOT) (شکل ۲-۱۵) در مواد طبیعت [۱۴] گزارش شد. ظرفیت دشارژ مشتق تری برومین شده این ماده یعنی Br_3TOT 225 mAh/g بود که $1/6$ برابر بیشتر از LiCoO_2 محاسبه کرد.

از آنجایی که وزن مخصوص مشخص نیست، ما فرض می‌کنیم که $2,0$ باشد که برای یک ماده آلی نسبتاً بزرگ است. در این حالت، دانسیته انرژی حجمی می‌تواند $1/2 \text{ Wh/cm}^3$ باشد، که تنها حدود 45% دانسیته انرژی حجمی LCO به میزان $2/6 \text{ wh/cm}^3$ است. علاوه بر این، اگر ولتاژ قطع به $3/0$ ولت تنظیم شود، ظرفیت دشارژ کمتر از 50 mAh/g خواهد بود. بنابراین، این ماده را به سختی می‌توان به عنوان یک ماده فعال کاتدی، جذاب و کاربردی در نظر گرفت، حتی اگر فاقد فلزات کمیاب باشد.

¹ Trioxotriangulene



شکل ۲-۱۵- تری اکسوتری انگولن

۳,۵ جداکننده‌هایی با پوشش سرامیکی

ایمینی یکی از مهمترین مسائل LIBها است و چندین راه حل ارائه شده است. من دوست دارم در اینجا در مورد اثر جداکننده با پوشش سرامیکی برای بهبود مشخصات ایمینی LIBها بحث کنم. M.Alamgir یک جداکننده به نام جداکننده تقویت کننده ایمینی (SRS) تهیه کرد که سطح آن با ذرات سرامیکی نانو پوشش داده شده بود [۱۵]. هنگامی که این جداکننده به مدت یک ساعت تا 150°C گرم شد، افت حجمی آن بسیار کم بود در حالی که جداکننده پلی اتیلنی معمولی در شرایط مشابه به شدت کوچک شد. هنگامی که یک جسم نوک تیز داغ با دمای 450°C روی یک جداکننده پلی اتیلنی معمولی فشار داده شد، یک سوراخ تشکیل شد که با گذشت زمان بزرگ شد، در حالیکه سوراخ ایجاد شده روی SRS به کوچکی نوک یک قلم بود و بزرگ نشد، بنابراین نشان دهنده پایداری گرمایی عالی بود.

شرکت الکتریکی میتسوبیشی نیز، یک جداکننده مقاوم در برابر گرما را توسعه داد. ذرات آلومینای ریز، با حلال‌های n-متیل-۲-پیرولیدون (NMP) و PVDF مخلوط شدند و مخلوط روی سطح جداکننده را پوشش داد [۱۶]. میتسوبیشی گزارش داد که باتری‌های لیتیوم یونی با این جداکننده حتی زمانی که تا $4/3$ ولت شارژ می‌شوند و

در دمای 150°C نگه داری می‌شوند، هیچ اتصال کوتاه داخلی را نشان ندادند. از طرف دیگر، باتری‌های لیتیوم یونی با جداکننده معمولی دچار یک اتصال کوتاه داخلی شد.

شرکت ژاپنی ویلنس^۱ و موسسه‌های علوم و فناوری صنعتی پیشرفته (مرکز کانسای^۲) یک جداکننده کامپوزیت را با لایه گذاری پارچه نانوفیبر پلی اکریلونیتریل نبافته و پودر سرامیک به عنوان نگهدارنده پارچه نبافته پلی اولفین، توسعه داد. در یک آزمایش کوره داغ، جداکننده از نظر گرمایی در 150°C پایدار بود [۱۷].

در این سه مقاله [۱۵-۱۷]، جداکننده‌ها در دماهای $150-160^{\circ}\text{C}$ (نه بالاتر از 160°C) آزمایش شدند، می‌توان فرض کرد که آنها دوام گرمایی چسب مورد استفاده برای روکش سرامیکی [PVDF] را ارزیابی کردند، نه خود ماتریکس جداکننده را.

محققان سانئو^۳ فکر می‌کنند که اثر جداکننده مقاوم گرمایی با ذرات سرامیکی مشکوک بود و آزمایش زیر را طراحی کردند [۱۸]. آنها یک جداکننده پلی اتیلنی با پوشش ذرات سرامیکی را تهیه کردند. پوشش از تیتانیوم دی اکسید با چسب PVDF ساخته شد و سل‌های لیتیوم یونی با کاتد LCO و آند گرافیتی ساخته شدند. سل‌ها کاملاً شارژ شدند و در یک جعبه داغ تا 160°C گرم شدند. هر دو جداکننده معمولی و جداکننده با پوشش سرامیکی باعث شدند که سل‌ها زودتر یا دیرتر اتصال کوتاه داخلی نشان دهند. سانئو به این نتیجه رسید که جداکننده به اصطلاح مقاوم گرمایی یا SRS، هنگامی که سل‌ها تحت تأثیر گرمای غیرعادی قرار می‌گیرند، در جلوگیری از اتصال کوتاه داخلی موثر نیست.

بارنت^۴ نیز نشان داد که پوشش‌های سرامیکی نمی‌توانند اتصال کوتاه داخلی و فرار گرمایی را حذف کنند.

¹ Vिलence

² kansai

³ Sanyo

⁴ B.Barnett

در نتیجه، جداکننده با پوشش‌های سرامیکی در جلوگیری از اتصالات کوتاه هنگامی که یک سل بیش از دمای مقاوم گرمایی چسب مورد استفاده گرم می‌شود، موثر نیست. من هیچ اکراهی ندارم که بپذیرم این جداکننده‌ها به توزیع یکنواخت دما در الکترودها کمک می‌کنند، زیرا پوشش سرامیکی در توزیع یکنواخت گرما موثر هستند.

۶. نتیجه‌گیری

کاربردهای جدیدی از باتری‌های لیتیوم یونی پیشنهاد شده است مانند منابع انرژی برای خودروهای الکتریکی، خودروهای برقی هیبریدی، خودروهای برقی هیبریدی دو شاخه دار، منابع انرژی ثابت و غیره به منظور برآورده کردن ملزومات این کاربردها، تکنولوژی‌های جدیدی برای باتری‌های لیتیوم یونی گزارش شده‌اند.

با این حال برخی گزارش‌ها به نظر می‌رسد قابلیت عملی بودن تکنولوژی‌های جدید پیشنهاد شده، از جمله شرایط استفاده و امکان سنجی تولید انبوه را نادیده می‌گیرند.

شارژ سریع (بیش از ۶C) سل‌های لیتیوم یونی و مدول‌ها: پاسخ گرمایی و الکتریکی و آزمون‌های چرخه عمر

۱. مقدمه

بحث زیادی روی شارژ سریع باتری‌های لیتیوم یونی به عنوان یک ابزاری برای افزایش برد روزانه عملی خودروهای الکتریکی ساخته شده از آنها وجود دارد که آنها را از نظر برد و زمان سوختگیری با خودروهای معمولی موتوردار رقابتی‌تر می‌کند. مشخص شده است که شیمی لیتیوم تیتانیوم اکسید (LTO) بیشترین توانایی شارژ سریع را در بین مواد شیمیایی مختلف باتری لیتیومی دارد.

با این وجود، داده‌های آزمایشی بسیار محدودی وجود دارد که باتری‌ها در آن شارژ شده‌اند و ویژگی‌های پاسخ آنها به شارژ سریع تعیین شده است. در این فصل، جنبه‌های کلی شارژ سریع باتری‌ها به طور کلی بحث می‌شوند و داده‌های زیادی برای شارژ سریع سل‌ها و مدول‌های LTO ارائه می‌شوند. پاسخ‌های گرمایی و الکتریکی در حین شارژ سریع و همچنین اثر شارژ سریع روی عمر چرخه اندازه‌گیری شدند.

اولین بخش این فصل مربوط به ملاحظات و ملزومات کلی برای باتری‌های شارژ سریع بدون توجه به شیمی آنها می‌باشد. در بخش بعدی، روش برای تعیین اینکه آیا یک باتری خاص برای شارژ سریع مناسب است یا خیر و داده‌های آزمایشی برای شارژ سریع چندین ماده شیمیایی باتری لیتیومی ارائه می‌شود. در بخش‌های بعدی این فصل، آزمایش برای سل‌های 50-Ah LTO و مدول‌های 24-V از Altairnano بحث می‌شوند و داده‌های آزمایشی برای شارژ سریع تا نرخ ۶C ارائه می‌شوند. توجه ویژه‌ای به پاسخ گرمایی سل‌ها و مدول‌ها برای شارژ

سریع مکرر شده است. در پایان، داده‌های چرخه عمر برای شارژ 40°C و دشارژ $C/2$ مدول 24-V ارائه می‌شوند.

۲. ملاحظات و ملزومات کلی

۱,۲ منظور از شارژ سریع چیست؟

اصطلاح شارژ سریع چه از نظر زمان/نرخ (سرعت) شارژ یا کسری از انرژی یا Ah برگشتی به باتری در طول شارژ سریع، به خوبی تعریف نشده است. علاوه بر این، گفته شده است که آیا شارژ سریع یک رویداد اتفاقی است یا اینکه آیا شارژ سریع به طور مکرر و به طور منظم انجام می‌شود، همانطور که در مورد باتری‌های برقی اتوبوس ترانزیت با برد محدود وجود دارد [۷]. در مورد دوم، سرمایش/ گرمایش و تأثیر شارژ سریع روی طول عمر چرخه مهم است. نتایج ارائه شده در این فصل در درجه اول به مورد شارژ سریع مکرر مربوط می‌شود.

رایج‌ترین زمان شارژ سریع ده دقیقه (با نرخ $6C$) است چون این زمان برای شارژ سریع تابلو (برد) منابع هوایی کالیفرینا (CARB) در نیازهای ابتدایی آنها برای اعتبار خودروهای برقی تعیین شده بود.

انرژی برگشته شده به باتری در شارژ سریع باید به اندازه ای باشد که برد اضافی خودرو پس از شارژ، حداقل ۹۵ مایل باشد. در بیشتر مواد، این بدان معنی است که شارژ بخش بزرگی (حداقل ۹۰-۸۰٪) از ظرفیت انرژی (kwh) باتری را بر می‌گرداند. در آن آزمایش، خنک کردن برای حفظ دمای باتری زیر سطح ایمن، برای یک بار شارژ سریع لازم است.

در یک کاربرد ویژه، زمان شارژ سریع و کسر انرژی برگشتی برای برآورده کردن نیازهای کاربر مشخص می‌شود. احتمالاً زمان شارژ توسط CARB بیشتر از ۱۰ دقیقه تنظیم شده باشد و در بیشتر موارد کسر کمتری از انرژی به باتری بر می‌گردد. زمان شارژ ۲۰-۱۵ دقیقه (نرخ $3C\text{-}4C$) و کسر انرژی ۷۵-۵۰٪، عملی به نظر می‌رسند. اگر

نیاز به شارژ مکرر باشد، بنابراین خنک کردن کافی برای حفظ دمای باتری // سل از دمای بیش از ۵۰ تا ۵۵°C برای عمر چرخه طولانی، ضروری است. در آن مورد، نیاز به خنک کردن به میزان دشارژ بستگی دارد، چون کاهش دما در حین دشارژ باید با افزایش دما در حین شارژ سریع متعادل شود، اگر دمای باتری برای چرخه‌های شارژ / دشارژ تثبیت شود.

۲,۲ ملزومات توان (برق) شارژ سریع

جریان و توان برای شارژ سریع به Ah سل و ولتاژ جعبه باتری بستگی دارد.

$$I_{DC} (A) = (Ah)_{Cell} \times nC$$

$$P_{DC} (kW) = I_{DC} \times (V_{max})_{pack} / 1000$$

همان طور که در جدول ۱-۳ نشان داده شده است، جریان و توان شارژ، در عمل می‌تواند برای زمان شارژ، ۲۰ دقیقه یا کمتر بالا باشد که نیاز به شارژرهای گران قیمت و پرقدرت سطح ۳ می باشد [۹].

جدول ۱-۳- ملزومات توان شارژ سریع برای خودروهای برقی (EVs) و خودروهای هیبریدی برقی دوشاخه دار (PHEVs)

nC	Charging Time	PHEV Battery ¹		EV Battery ¹	
		20 Ah	7.2 kWh	50 Ah	18 kWh
		$I_{DC} (A)$	$P_{DC} (kW)$	$I_{DC} (A)$	$P_{DC} (kW)$
1/3	3 h	6.7	2.4	16.6	6.0
1	1 h	20	7.2	50.0	18.0
2	0.5 h	40	14.4	100	36.0
3	20 min	60	21.6	150	54.0
4	15 min	80	28.8	200	72.0
5	12 min	100	36.0	250	90.0
6	10 min	120	43.2	300	108
7	8.6 min	140	50.4	350	126
8	7.5 min	160	57.6	400	144
12	5 min	240	86.4	600	216
20	3 min	400	144	1000	360

EV, electric vehicle; PHEV, plug-in hybrid electric vehicle.

¹ $V_{max} = 360 V$.

۳,۲ روش کلی برای شارژ باتری برای همه ی مواد شیمیایی باتری

رایج‌ترین الگوریتم شارژ، جریان ثابت به یک بست (گیره) یا ولتاژ باتری حداکثر و مخروط جریان در ولتاژ بست (گیره) است. برای شارژ سریع، معمولاً مخروط جریان استفاده نمی‌شود. چون به طور قابل توجهی به زمان شارژ می‌افزاید و فقط به مقدار اندکی به انرژی بازگشتی به باتری می‌افزاید. همان طور که قبلاً ذکر شد، جریان شارژ به درجه Ah سل‌ها و نرخ شارژ NC بستگی دارد. ولتاژ بست به شیمی باتری (مدار V_{Open}) و تعداد سل‌های سری در جعبه باتری بستگی دارد. محدودیت‌های دمایی برای پایان شارژ به شیمی باتری بستگی دارد. کنترل جریان تقریباً شارژ کامل، کلید دستیابی به طول عمر چرخه طولانی و عملکرد ایمن جعبه است.

افزایش دمای جعبه در درجه اول به علت مقاومت گرمایی در حین شارژ، سریع است. گرم شدن به علت مقاومت I^2R است. گرم شدن اضافی به دلیل واکنش‌های شیمیایی (Tds) در باتری است که به صورت زیر نشان داده می‌شود [۱۰]:

$$Q = I(IR - [Td(V_{\text{مدار باز}})/dT] - Q_{\text{افت}}/I), I > 0 \quad \text{برای شارژ}$$

برای شارژ سریع، Q برای همه مواد شیمیایی باتری (گرم شدن) مثبت است، اما برای دشارژ، Q می‌تواند با توجه به جریان و شیمی باتری (Dv_{oc}/dT) مثبت یا منفی باشد.

۳. ویژگی‌های شارژ سریع مواد شیمیایی باتری لیتیومی مختلف

مقاومت سل ($R_{\text{سل}}$) به Ah سل و طراحی باتری بستگی دارد، اما به طور کلی، منطقی است که برای یک تکنولوژی خاص فرض کنیم $C_R = R_{\text{سل}} \times Ah$ ثابت است. از این رو، گرمایش (گرم شدن) اصلی در حین شارژ سریع به صورت زیر است:

$$P = I_{DC}^2 C_R / Ah = C_R (Ah) (nC)^2 \quad \text{گرمایش سل /}$$

تعیین نسبت انرژی گرمایش در طول شارژ به انرژی ذخیره شده در سل یا جعبه، جالب است.

$$E_{\text{گرمایش}} / E_{\text{ذخیره شد}} = [P / (nC \times V_{\text{سل}})] \times Ah = C_R(nC) / V_{\text{سل}}$$

سپس بازده شارژ به صورت زیر است:

$$\text{بازده} = 1 - C_R(nC) / V_{\text{سل}}$$

سل‌ها و مواد شیمیایی باتری که برای شارژ سریع مناسب تر هستند، آنهایی هستند که بازده بالایی دارند. خلاصه‌ای از عملکرد و ویژگی‌های شارژ سریع سل‌های آزمایش شده در UC Davis در جدول ۳-۲ آمده است [۱۱ و ۱۲]. بازده‌های شارژ برای شارژ سریع در درجه اول با توجه به مقاومت سل در محدوده وسیعی تغییر می‌کند (متفاوت است). برخی از سل‌های لیتیوم یونی بازده‌های شارژ بالایی دارند و بنابراین گزینه‌های خوبی شارژ سریع خواهند بود.

جدول ۳-۲- خلاصه ای از ویژگی‌های عملکرد و شارژ سریع باتری‌ها با مواد شیمیایی مختلف

Battery Developer/Cell Type	Electrode Chemistry	Voltage Range	Capacity (Ah)	Resistance (mΩ)	$R \times Ah$	Wh/kg	$E_{\text{heating}}/E_{\text{store}} (nC = 4)$
EnerDel HEV	Graphite/NiMnO ₂	4.1–2.5	15	1.4	0.021	115	0.022
EnerDel EV/PHEV	Graphite/NiMnO ₂	4.1–2.5	15	2.7	0.041	127	0.047
Kokam prismatic	Graphite/NiCoMnO ₂	4.1–3.2	30	1.5	0.045	140	0.05
Saft cylindrical	Graphite/NiCoAl	4.0–2.5	6.5	3.2	0.021	63	0.025
GAIA cylindrical	Graphite/NiCoMnO ₂	4.1–2.5	40	0.48	0.019	96	0.022
			7	3.6	0.025	78	0.029
A123 cylindrical	Graphite/iron phosphate	3.6–2.0	2.2	12	0.026	90	0.032
Altairnano prismatic	LiTiO/NiMnO ₂	2.8–1.5	11	2.2	0.024	70	0.04
			3.8	1.15	0.0044	35	0.007
Altairnano prismatic	LiTiO/NiMnO ₂	2.8–1.5	50	0.7	0.035	70	0.058
Quallion cylindrical	Graphite/NiCo	4.2–2.7	1.8	60	0.108	144	0.12
EIG prismatic	Graphite/NiCoMnO ₂	4.2–3.0	20	3.1	0.062	165	0.071
EIG prismatic	Graphite/iron phosphate	3.65–2.0	15	2.5	0.0375	113	0.045
Panasonic EV prismatic	Ni-metal hydride	7.2–5.4	6.5	11.4	0.013	46	0.045
Hawker prismatic	Lead-acid	12–10.5	13	15	0.033	29	0.066

EV, electric vehicle; HEV, hybrid electric vehicles; PHEV, plug-in hybrid electric vehicle.

علاوه بر بازده شارژ بالا، ویژگی دیگری که برای شارژ سریع مهم است، کسری از ظرفیت Ah کل سل است که با رسیدن ولتاژ شارژ به ولتاژ گیره، برگشت داده شده است. این بدان معنی است که همان طور که در جدول ۳-۳ نشان داده شده است، لازم نیست جریان برای رسیدن به شارژ تقریباً کامل مخروطی شود.

جدول ۳-۳- خلاصه ای از ویژگی های شارژ 1C باتری های با مواد شیمیایی مختلف

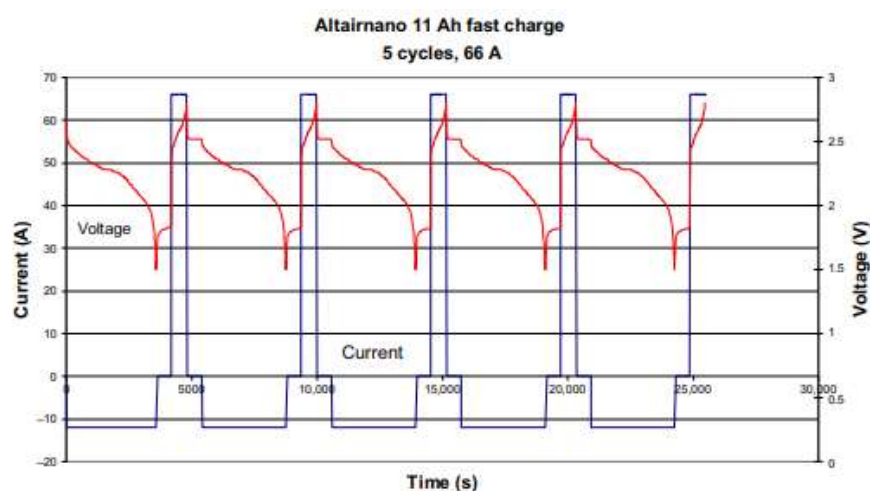
Battery Chemistry	Capacity (Ah)	Clamp Voltage (V)	Charge Current (A)	Time (min) to Clamp/Ah	Time (min) to Cutoff/Ah
NiCoMnO ₂	20	4.2	20	52/17.3	80/19.6
LiFePO ₄	15	3.65	15	60/15.2	64/15.4
Li ₄ Ti ₅ O ₁₂	11	2.8	11	65/11.9	66/11.9
Lead-acid (12 V)	38	14.7	25	81/33.9	
			45	45/34	
			65	26/29	

با توجه به این ویژگی مواد شیمیایی مختلف باتری، به طور قابل توجهی تغییر می کنند. لازم به ذکر است که برای مواد شیمیایی آهن فسفات و LTO، فقط کسر کوچکی از شارژ، پس از رسیدن به ولتاژ گیره، به سل برمی گردد. داده های آزمایش برای شارژ سل های LTO و آهن فسفات در جدول ۳-۴ آورده شده است. سل ها با نرخ های ۸C-۱C شارژ می شوند و در سرعت ۱C دشارژ می شوند. ولتاژ گیره برای سل آهن فسفات ۳/۶۵V و برای سل LTO، ۲/۸V بود. جریان در پایان شارژ در همه آزمایش ها کاهش یافت. همان طور که در جدول ۳-۴ نشان داده شده است، هر دو سل قابلیت شارژ سریع خوبی (تا ۸C) نشان دادند. همان طور که انتظار می رود، افزایش دما در طول شارژ با افزایش جریان (NE) افزایش یافت. برای سل ۱۱-AhLTO انتظار می رود، افزایش دما در طول شارژ با افزایش جریان (NE) افزایش یابد. برای سل 11-AhLTO بدون سرمایش فعال (بدون فن - فقط همرفت طبیعی در آزمایشگاه)، افزایش دما برای شارژ ۶C، ۴/۵ °C برای شارژ ۸C، ۶/۵ °C بود. افزایش دمای معادل برای سل آهن فسفات EIG به ترتیب ۷°C و ۹°C بود.

جدول ۳-۴- داده های آزمایش برای شارژ سریع مواد شیمیایی لیتیوم یونی

Charge Current (A)	Time to Cutoff (s)	Taper Time (s)	Charge to Cutoff (Ah)	Total Charge (Ah)	Discharge (Ah)	Temp Rise During Charge Initial Temp (°C)	Temp Change (°C)
EIG Iron Phosphate 15-Ah Cell							
15	3630	210	15.2	15.4	15.50	22.5	0
30	1770	210	14.7	15.4	15.45	22.5	1.5
45	1140	199	14.2	15.4	15.38	22.5	3
60	840	172	13.9	15.3	15.30	23.5	4.5
75	630	184	13.1	15.3	15.29	25.5	5.5
90	480	219	11.9	15.2	15.17	23	7
120	240	316	7.9	15.2	15.16	25	9
No Taper							
60	780.4		13.6		12.99		
90	464.8		11.6		11.60		
Altairnano Titanium Oxide 11-Ah Cell							
11	3920	81	11.9	12.0	12.00	22.5	0
22	1950	68.5	11.9	12.0	12.00	22	0.5
33	1300	57.7	11.9	12.0	12.00	22.5	1.5
44	970	59.2	11.8	12.0	12.01	23	2.5
55	760	74.8	11.6	12.0	11.97	21.5	4
66	620	83	11.3	12.0	11.97	22.5	4.5
88	440	103.1	10.7	12.0	11.97	24	6.5

همچنین سل LTO به چرخه های شارژ (6C) / دشارژ (1C) ارسال شد. همان طور که در شکل ۳۱ دیده می شود، دمای بدست آمده در انتهای هر شارژ پایدار بود.



شکل ۳-۱- چرخه های شارژ سریع مکرر سل اکسید تیتانیوم لیتیوم ۱۱ Ah (شارژ 6 C و دشارژ 1C)

آزمایش‌ها برای تعیین کسری از ظرفیت Ah که می‌تواند بدون مخروط جریان برگردانده شود، روی مواد شیمیایی سه باتری لیتیوم یونی انجام شدند. نتایج آزمایش در جدول ۳-۵ خلاصه شده است. مواد شیمیایی LTO، به ویژه در مقایسه با مواد شیمیایی نیکل، کبالت و منگنز اکسید برای شارژ سریع، دارای مزیت واضحی است.

جدول ۳-۵- حداکثر ظرفیت شارژ بدون مخروط برای شارژ سریع باتری های لیتیوم یونی با انواع مواد شیمیایی

Charge Rate	% Ah to Clamp Voltage		
	Nickel Cobalt Manganese Oxide	Iron Phosphate	Lithium Titanium Oxide
3C	81	92	99
4C	76	90	98
5C	72	85	96
6C	-	78	94

۴. آزمایش‌های شارژ سریع سل‌ها و مدول‌های 50-Ah LTO

۱,۴ آزمایش سل

ویژگی‌های سل 50-Ah LTO از Altairnano مورد استفاده در آزمایش‌های شارژ سریع در جدول ۳-۶ آمده است. سل دارای مقاومتی در حدود 0.9Ω بود که منجر به مقدار CR، 0.45 شد که برای سل‌های لیتیوم معمول است، اما برای سل LTD به طور ویژه پایین نیست (جدول ۳-۲ را ببینید). ظرفیت Ah سل با نرخ دشارژ تا 6C کلی تغییر کرد. براساس نتایج آزمایش در بخش ۳، منطقی است که انتظار داشته باشیم که سل 50-Ah ویژگی‌های شارژ سریع خوبی داشته باشد.

جدول ۳-۶- مشخصات سل 50-Ah Altairnano

Constant Current Discharge (2.8–1.5 V)					
Current (A)	nC	Time (sec)	Ah		
50	0.96	3773	52.4		
100	1.95	1847	51.3		
200	4.0	904	50.2		
300	6.1	588	49.0		
Constant Power Discharge (2.8–1.5 V)					
Power (W)	W/kg	Time (s)	nC	Wh	Wh/kg
100	62	3977	0.9	111	69
200	125	1943	1.85	108	67
300	188	1244	2.9	102	64
400	250	849	4.2	94	59
500	313	636	5.66	88	55
600	375	516	7.0	86	54
Summary of the Cell Power Characteristics ¹					
SOC	V _{oc}	R (mΩ)	(W/kg) _{90% eff.}	(W/kg) _{80% eff.}	
1.0	2.7	0.9	455	811	
0.9	2.45	0.8	422	751	
0.8	2.40	0.8	405	721	
0.7	2.36	0.8	392	698	
0.6	2.34	0.9	343	609	
0.5	2.33	0.9	339	604	
0.4	2.32	0.95	319	568	
0.3	2.27	1.15	252	448	
0.2	2.2	1.25	218	388	
0.1	2.14	1.35	191	339	

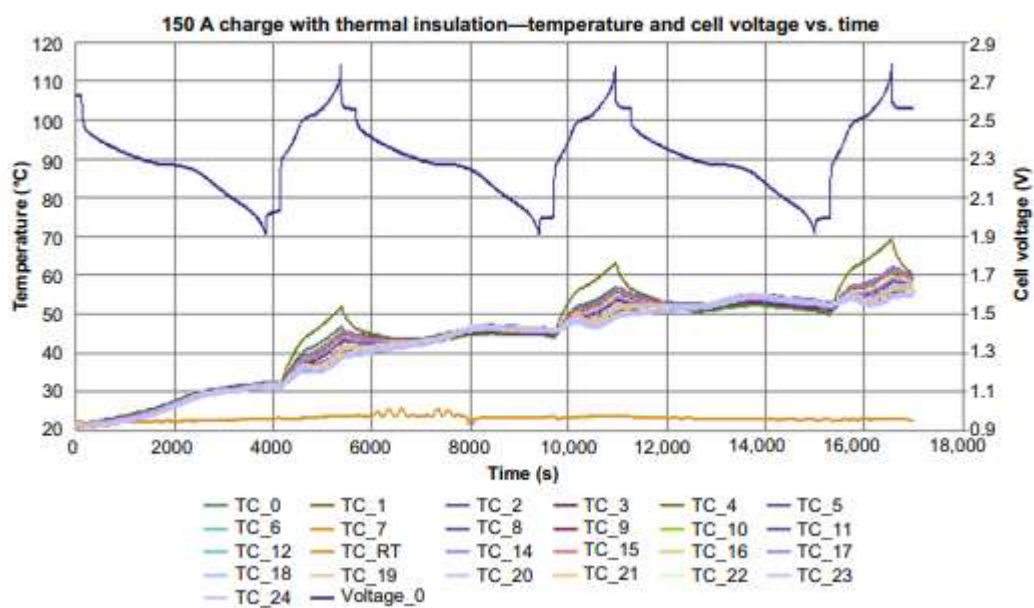
Weight: 1.6 kg.

$$^1 P_{\text{cell}} = EF(1 - EF) V_{\text{oc}}^2 / R \text{ at specified EF.}$$

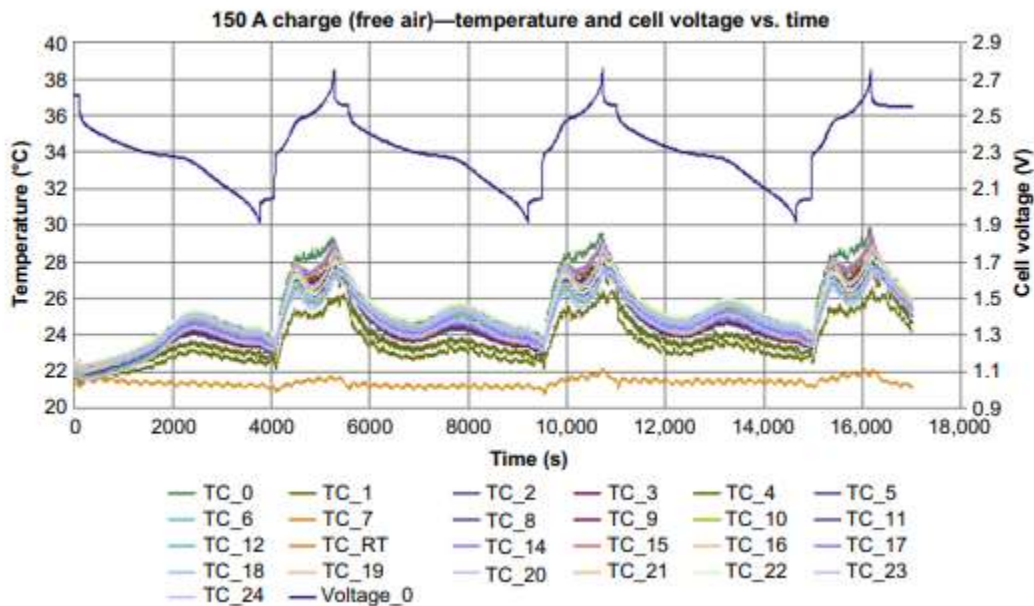
آزمایش‌های شارژ سریع سل Ah-۵۰ در نرخ‌های شارژ تا ۶C عملیاتی بودند. عکس‌های سل و راه‌اندازی آزمایشگاه در شکل ۳-۲ نشان داده می‌شود. آزمایش اولیه سل با سل عایق شده همان طور که در شکل نشان داده شده است (عکس راست-پایین) انجام شد. سطح بیرونی سل با آرایه‌ای از ترموکوپل‌ها برای ردیابی تغییرات دمایی در حین چرخه‌های شارژ/دشارژ تجهیز شد. چرخه‌ها شامل nc شارژ و C/2 دشارژ با دوره‌های استراحت (۵ دقیقه) در انتهای دوره‌های شارژ و دشارژ بود. هیچ مخروط جریانی برای تکمیل شارژ در 2.8V وجود نداشت. چرخه‌های شارژ/دشارژ برای تعیین اینکه آیا دما در کمتر از ۵۰°C تثبیت می‌شود یا خیر، تکرار شد. هنگامی که مشخص شد که دما برای شارژ در 3C، پس از چرخه شارژ/دشارژ از ۶۰°C بالاتر بود (شکل ۳-۳ را ببینید)، آزمایش‌های بعدی سل با سل باز در دمای آزمایشگاهی محیط انجام شد (۳-۴ را ببینید).



شکل ۳-۲- آزمایش سل اکسید تیتانیوم لیتیوم ۵۰-Ah

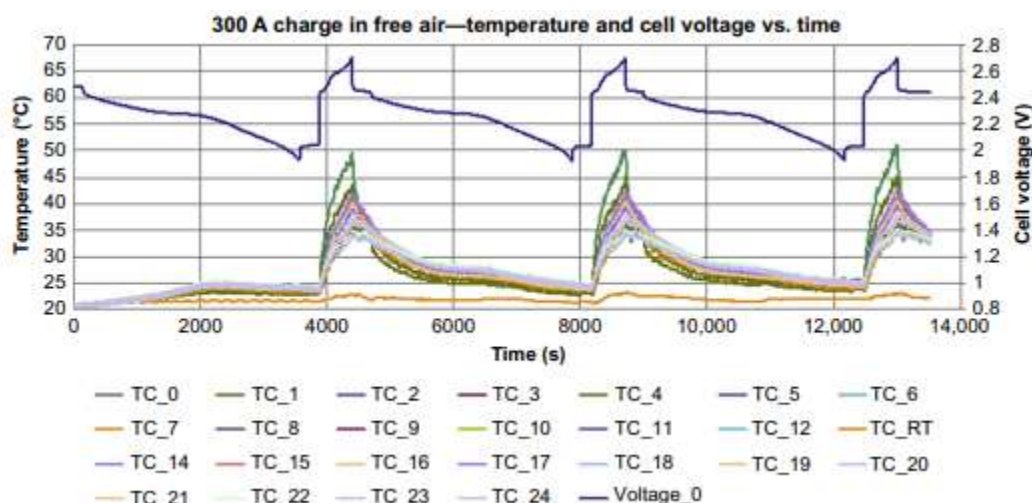


شکل ۳-۳- پاسخ گرمایی سلول ۵۰-Ah به شارژ مجدد در دمای ۳ درجه سانتیگراد (۱۵۰ A) با پتوی عایق



شکل ۳-۴- پاسخ گرمایی سل ۵۰-Ah به شارژ مجدد در ۳ C (150 A) باز در هوای آزاد

پاسخ گرمایی سل به شارژ در ۶C در هوای آزاد در شکل ۳-۵ نشان داده شده است. همان طور که در شکل‌های ۳-۳ تا ۳-۵ دیده می‌شود، تغییر دمایی بیشتر از ۱۰ °C در سطح سل در همه آزمایش‌ها با بالاترین دما در بالای سل نزدیک زبانه‌ها (اتصال دسما، tabs) وجود دارد. آزمایش نشان داد که شارژ سریع برای سل ۵۰-Ah، همان طوری که در برنامه اتوبوس حمل و نقل توسط Proterra [۷] انجام می‌شود، مقداری خنک کننده سل ضروری خواهد بود، اما سطح سرمایش مورد نیاز احتمالاً کوچک است چون در تست‌های آزمایشگاهی خنک کننده همرفت آزاد سل، برای حفظ دماهای پایدار برای شارژ سریع مکرر با دشارژ C/2 تا شارژ 6C، کافی بود. همانطور که توسط نمودارهای ولتاژ در شکل‌های ۳-۳ تا ۳-۵ نشان داده شده است، ظرفیت Ah سل برای سیکل‌های مکرر پایدار بود.



شکل ۳-۵- پاسخ حرارتی سلول ۵۰-Ah به شارژ مجدد در ۶ C (۳۰۰ A) باز در هوای آزاد

۴-۲ آزمایش مدول

۱،۲،۴ ویژگی‌های مدول

مدول‌ها از ۱۰ عدد سل ۵۰-Ah متصل شده به طور سری تشکیل شده‌اند. ولتاژ اسمی مدول ۲۴V با ولتاژ گیره حداکثر برای شارژ ۲۸ ولت است. مشخصات مدول در جدول ۳-۷ خلاصه شده است. دانسیته انرژی مدول برای یک دشارژ 1C، ۴۹ Wh/kg یا ۱ Wh/1 است. مقادیر سل مربوطه ۷۰ Wh/kg یا ۷۰ wH/L است. مدول‌های به گونه‌ای تنظیم شدند که ولتاژ سل‌های جداگانه را بتوان تثبیت کرد و مقاومت‌های سل را محاسبه کرد. مقاومت-های سل برای یک مدول معمولی برای هر دو جریان شارژ و دشارژ از ۱۰۰ تا ۳۰۰۰ A در جدول ۳-۸ ارائه شده است. انحراف استاندارد تغییرپذیری سل به مقاومت سل، مقاومت مدول به مجموع مقاومت‌های دو سل نزدیک است. ظرفیت Ah مدول‌ها برای نرخ‌های شارژ تا ۶C نیز در جدول ۳-۸ آورده شده است. همان طور که برای باتری LTO انتظار می‌رود، ظرفیت Ah مدول با نرخ شارژ حتی بدون کاهش جریان، فقط اندکی تغییر می‌کند.

جدول ۳-۷- مشخصات مدول تیتانیوم لیتیوم اکسید 24-V

Parameter	
Module configuration	Ten 50-Ah cells in series
Weight (kg)	23.2 module, 16 cells alone
Volume (l)	13.25 module, 8.9 cells alone
Ah capacity	50.5 at 50 A, 44.2 at 200 A
Energy density (Wh/kg)	70.6 at 1C, 66.4 at 2C
Resistance (m Ω)	7.0
Pulse power (W, W/kg)	6.7 kW, 420 W/kg cells alone, 90% efficiency
Fast charging capability	Up to 6C with 96% of rated Ah

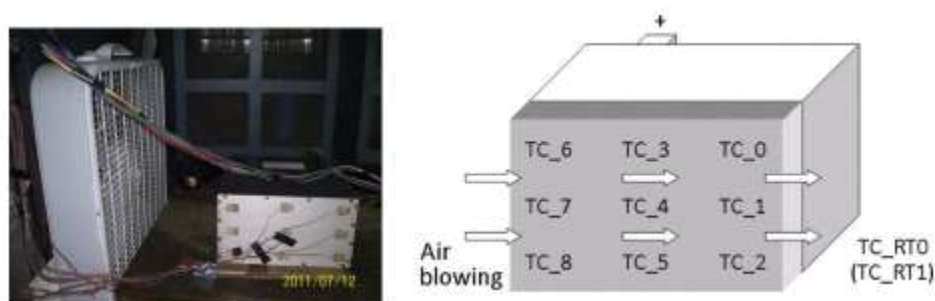
جدول ۳-۸- تنوع مقاومت سل به سل در مدول ۲۴ ولت

50-Ah Module		R (m Ω)					
Cell #		Pulse Current					Ave. R
		-300 A	-200 A	-100 A	100 A	200 A	300 A
0		0.5976	0.5893	0.5841	0.5832	0.5764	0.5712
1		0.675	0.6686	0.6609	0.6561	0.6512	0.6422
2		0.802	0.7957	0.7856	0.7778	0.7695	0.7575
3		0.7456	0.7368	0.7328	0.7257	0.7157	0.7039
4		0.7011	0.6944	0.6915	0.6859	0.6762	0.6667
5		0.7396	0.7315	0.727	0.7174	0.7112	0.6988
6		0.7126	0.7058	0.6989	0.695	0.6869	0.677
7		0.7129	0.7037	0.6997	0.695	0.6877	0.6776
8		0.7865	0.7769	0.7691	0.7704	0.7522	0.7366
9		0.6333	0.6228	0.6113	0.6064	0.6084	0.5979
Average		0.71062	0.70255	0.69609	0.69129	0.68354	0.67294
St. dev.		0.063501	0.063799	0.06382	0.063063	0.0597737	0.057575
Module R		7.109349	7.201439	6.840243	6.89108	7.016456	6.739212
(m Ω)							
Charge current		50 A	150 A	200 A	250 A	300 A	
Module Ah		50.5	50.4	50.1(49.9)	49.5(49.3)	48.7(48.3)	(fan cooling)

۲,۲,۴ مشخصات شارژ سریع مدول‌ها

همچنین، مشخصات شارژ سریع مدول‌ها با استفاده از سل‌های Ah-۵۰، مطالعه شدند. در شکل ۳-۶ نشان داده شده است، مدل‌ها تا سرعت (نرخ) 6C با ورزش هوا از روی آنها از یک فن شارژ شدند. همان‌طور که در شکل دیده می‌شود، صفحه خنک کننده با ترموکوپل مجهز شده است. همچنین سه ترمیستور در داخل مدول نصب

شده بود. مدول‌ها با نرخ‌های nc شارژ شدند و با نرخ $C/2$ دشارژ شدند. هر تست شامل چهار چرخه شارژ/دشارژ مکرر بود.



شکل ۳-۶- تست تنظیم برای شارژ سریع ماژول ۲۴ ولت.

دماهای روی صفحه خنک کننده و داخل مدول در حین چرخه‌های تست ثبت شدند. ردیابی‌های جریان / ولتاژ و توزیع دما برای چرخه‌های شارژ $6C$ در شکل‌های ۳-۷ و ۳-۸ دیده می‌شود.

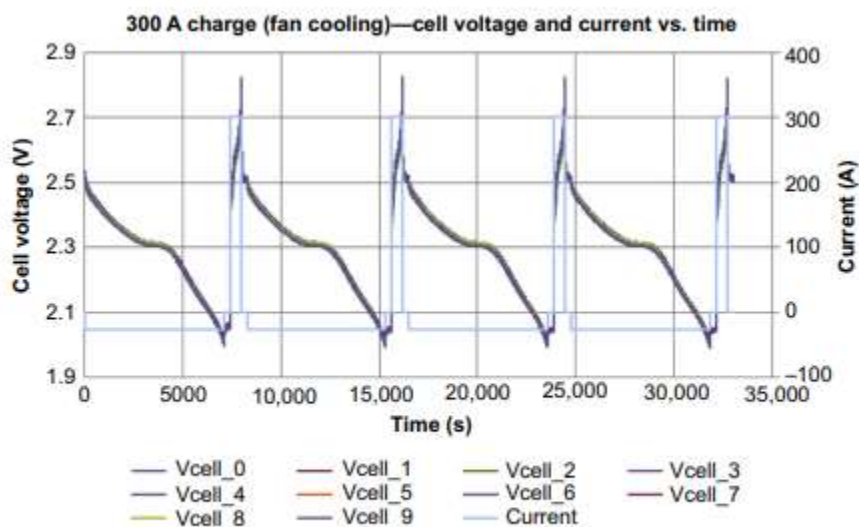
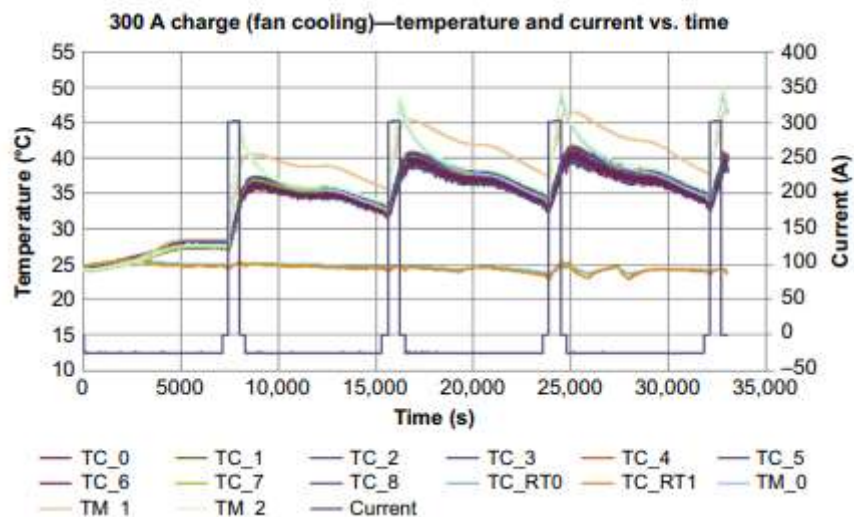


FIGURE 3.7 Voltage and current traces for repeated $6C$, $C/2$ cycles of the 24-V module. (For color version of this figure, the reader is referred to the online version of this book.)

شکل ۳-۷- ردیابی ولتاژ و جریان برای سیکل‌های مکرر $C/2$ ، $6C$ ، مدول ۲۴ ولت



شکل ۳-۸- توزیع دما برای ماژول ۲۴ ولت در طول چرخه های مکرر C/2، ۶C

داده های نشان داده شده در شکل های ۳-۷ و ۳-۸ نشان می دهد که در انتهای هر ۴ چرخه، توزیع دما و ولتاژ برای تست شارژ سریع ۶C تثبیت شده است. حداکثرهای داخلی به دست آمده ۵۰°C حداکثر دمای ۵۰°C مربوطه روی صفحه (خنک کننده) است. خلاصه ای از میانگین تخمین زده شده خنک کننده به مدول در طول چرخه شارژ / دشارژ در جدول ۳-۹ ارائه شده است.

جدول ۳-۹- میانگین خنک سازی تخمینی مدول در طول سیکل C/2، ۶C

Maximum temperature at the end of charge	50 °C
Minimum temperature at end of discharge	33 °C
Average cooling during charging	120 W/module
Average cooling during discharging	48 W/module
Cooling plate temperatures	33–40 °C

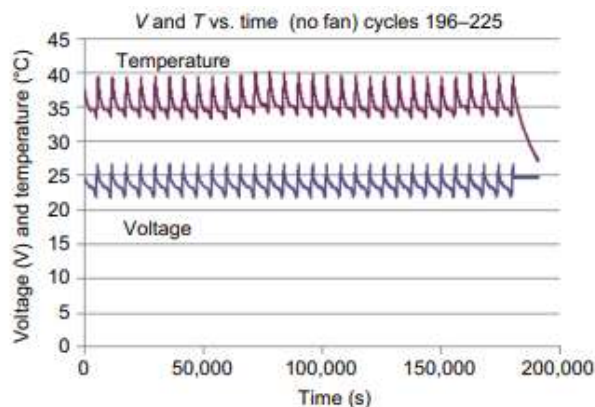
داده ها نشان می دهد که مدول ۲۴ ولتی را می توان بارها و بارها با نرخ های تا ۶C شارژ کرد، زمانی داده ها نشان می دهد که مدول ۲۴ ولتی را می توان بارها و بارها با نرخ های تا ۶C شارژ کرد، زمانی که نرخ دشارژ بین شارژهای

سریع حداقل $C/2$ است. نیاز به خنک کننده وجود دارد، اما خنک کننده مورد نیاز زیاد نیست و در محدوده W ۱۵۰-۱۰۰ در حین شارژ شدن بود. در نرخ‌های شارژ پایین‌تر مثل $4C$ ، خنک کننده مورد نیاز کمتر خواهد بود.

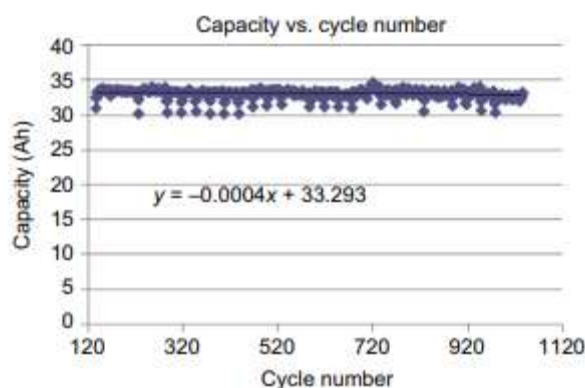
۳,۲,۴ تست چرخه عمر مدول با شارژ سریع در $4C$

تست چرخه عمر مدول 24 ولتی ادامه دارد. چرخه شامل شارژ سریع در نرخ $4C$ و دشارژ در $C/2$ است. ولتاژ در انتهای شارژ ($26/45V$) با حالت شارژ 90% و ولتاژ در انتهای دشارژ ($27/21V$) با حالت شارژ 24% مطابقت دارد که منجر به استفاده از $33,3 Ah$ (66%) از مدول می‌شود. شارژ در $200 A$ و دشارژ $25A$ انجام می‌شود. زمان شارژ ده دقیقه و زمان دشارژ 80 دقیقه است. این چرخه تست به منظور تقلید از استفاده از مدول در یک کاربرد اتوبوس حمل و نقل با شارژ سریع است.

تست چرخه عمر در بلوک‌های 30 چرخه‌ای انجام شد که هر بلوک در حدود 2 روز طول می‌کشد. تست‌ها بدون فن خنک کننده انجام شد. نمونه‌های از نتایج چرخه عمر در شکل‌های $3-9$ و $3-10$ ارائه شده است. شکل $3-9$ ولتاژ و حداکثر دمای داخل مدول را نشان می‌دهد. همان‌طور که نشان داده شد، حداکثر دما در حدود $40^{\circ}C$ بدون خنک کننده فن فعال تثبیت شد. نتایج تست تا امروز (1000 / چرخه) نشان می‌دهد که مدول، هیچ کاهشی در ظرفیت چرخه Ah نشان نمی‌دهد و ویژگی‌های ولتاژ و دمای چرخه تست، با درجه تکرارپذیری بالایی، بسیار پایدار هستند. تنها، تغییرات کوچکی در داده‌های آزمایش زمانی اتفاق می‌افتد که آزمایش چرخه عمر پس از توقف به دلیل نیاز به استفاده از تستر باتری برای تحقیقات دیگر مجدداً از سر گرفته شود.



شکل ۳-۹- داده های ولتاژ و حداکثر دمای داخلی برای تست چرخه عمر مدول ۲۴ ولت با شارژ سریع



شکل ۳-۱۰- داده های چرخه طول عمر (ظرفیت سلول Ah) برای مدول ۲۴ ولت برای ۱۰۰۰ چرخه با شارژ سریع

۴ مواد الکتروود نانو ساختار برای باتری های لیتیوم یونی

۱. مقدمه

مدت کوتاهی پس از تجاری سازی گسترده باتری های لیتیوم یونی به عنوان منابع انرژی در وسایل الکترونیکی قابل حمل، فناوری نانو در خط مقدم تحقیق و توسعه در علم مواد قرار گرفت. مواد نانوساختار که ابعادی در حدود ۱۰۰ نانومتر یا کمتر دارند، خواص منحصر به فردی دارند که اغلب به طور قابل توجهی با همپایان عمده (یا مقیاس میکرو) خود متفاوت هستند به علت این خواص منحصر به فرد، استفاده از نانو مواد در الکترودهای باتری

لیتیوم یونی، پتانسیلی را برای بهبود عملکرد از نظر ظرفیت شارژ - ذخیره، قابلیت سرعت و طول عمر چرخه ارائه می‌دهد. افزایش کارایی برای سنتز مواد الکتروود به صورت نانوذرات، نانو کریستال‌ها یا نانوکاتالیست‌ها، منحصر به انفجاری در فعالیت‌های تحقیقاتی در این زمینه و در موارد متعددی، تجاری‌سازی باتری‌های حاوی الکتروودهای نانوساختار شده است.

مواد نانوساختار دارای چندین مزیت هستند که باعث می‌شود آنها را برای الکتروودهای لیتیوم یونی مناسب می‌کند [۱]. نانو ذرات یا نانو کریستال‌ها از مواد حجیم کوچکتر هستند و بنابراین برای انتقال الکترون‌ها یا یون‌های لیتیوم به فواصل کوتاه‌تری نیاز دارند. این می‌تواند منجر به افزایش قابلیت سرعت (و بنابراین دانسیته توان) در مواد الکتروود معمولی یا توانایی استفاده از مواد عایق شود که در غیر این صورت عملکرد بسیار محدودی را از خود نشان می‌دهند. مزیت دیگر این است که ذرات یا کریستال‌های نانو مقیاس، راحت‌تر می‌توانند فشارهای مرتبط با جاسازی لیتیوم (از طریق نفوذ بین لایه‌ای یا تغییر شکل) را در خود جای دهد. برای مواد بین لایه‌ای (intercalation)، این بدان معناست که محدوده وسیع‌تری از ترکیب وجود دارد که در آن نفوذ بین لایه‌ای لیتیوم اتفاق می‌افتد که منجر به ظرفیت برگشت‌پذیر بیشتری می‌شود. انطباق کشش (strain accommodation) در نانو مواد، همچنین استفاده از مواد با ظرفیت بالا را ممکن می‌سازد که با جاسازی (وارد کردن) لیتیوم، دستخوش تبدیل فاز می‌شوند. همچنین نانو مواد معایب مهمی دارند که باید به هنگام استفاده از آنها در الکتروودهای لیتیوم یونی مورد توجه قرار گیرد. نانوذرات مساحت سطح بسیار زیاد و دانسیته پایین دارند. مساحت سطح زیاد منجر به احتمال بالاتر واکنش‌های سطحی می‌شود که اغلب شامل مصرف غیرقابل برگشت لیتیوم در شارژ یا دشارژ اولیه می‌شود. به علت دانسیته کم خوشه‌های نانوذرات، ظرفیت‌های وزنی بالاتر که اغلب توسط نانو مواد بدست می‌آیند می‌تواند با ظرفیت حجمی کمتر همراه باشد (ظرفیت) از این پس به ظرفیت وزنی ویژه اشاره می‌کند. یکی دیگر از معایب مهمی که باید در نظر گرفت این است که سنتز نانو مواد اغلب سخت است و ممکن است بسیار گران باشد.

مقالات مروری مفصل در مورد استفاده از نانو مواد برای باتری لیتیوم یونی [۱-۳] یا به طور کلی برای ذخیره انرژی [۴ و ۵] در سال‌های اخیر منتشر شده‌اند. مقالات بیشتر روی بررسی استفاده از نانو مواد در الکترودهای لیتیوم یونی [۶ و ۷] و به ویژه الکترودهای مثبت یا منفی [۹ و ۸] متمرکز شده‌اند. مقاله مروری ارائه شده در اینجا جامع نیست و به منظور ارائه یک نمای کلی از استفاده از مواد نانوساختار در الکترودها برای باتری‌های لیتیوم یونی می‌باشد. منابع بیان شده در اینجا جدید، گویا یا نمونه‌های بسیار مورد استفاده هستند. سنتز مواد الکتروود در اینجا بحث نمی‌شود، خواننده باید برای جزئیات سنتز به ذکر یک مثال ویژه مراجعه کند. برجسته‌ترین نمونه‌های کاربرد یا تجاری‌سازی در اینجا آورده شده‌اند اما تشریح مفصل‌تر تجاری‌سازی از جمله آنالیز تثبیت در گزارش که توسط kuyate و patel ارائه شده است [۱۰].

۲. اثرات نانو مقیاس در مواد الکتروود مبتنی بر لایه میانی

مواد فعال معمولی در الکترودهای مثبت باتری‌های لیتیوم یونی اکسیدهای فلزی هستند که لیتیوم را از طریق مکانیسم لایه میانی (نفوذ intercalation) در خود جای می‌دهد Intercalation شامل وارد کردن (جاسازی) لیتیوم در مکان‌های اشغال نشده در شبکه کریستالی است، بنابراین منجر به تغییر کوچکی در حجم سل واحد و برگشت‌پذیری صدها یا هزاران چرخه می‌شود. رایج‌ترین مواد (Intercalation) برای الکترودهای مثبت LiCoO_2 هستند که یک ساختار لایه‌ای دو بعدی دارد و LiMn_2O_4 که یک ساختار اسپینسل سه بعدی دارد، نسخه‌های نانو ذره یا نانو کریستال این مواد با امید دستیابی به ظرفیت بیشتر، قابلیت سرعت یا عملکرد چرخه‌ای بررسی شده‌اند.

یک مثال اولیه نشان داد که LiMn_2O_4 را می‌توان به شکل نانو ذره با استفاده از محلول سیترات با دهیراسیون (آبگیری) اتانول تهیه کرد [۱۱]. این برخلاف روش سنتز جالب جامد معمولی است که ذرات زیر میکرون تا میکرون را تولید می‌کند. ذرات LiMn_2O_4 با اندازه تقریباً ۱۰۰ نانومتر ظرفیت‌های لیتیوم دار کردن و لیتیوم گیری (delitiation) بیشتری را (برای ترکیب‌های با کمبود الکترون $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$) در اولین چرخه در

مقایسه با ذرات میکرون تولید شده با روش سنتز حالت جامد، نشان دادند [۱۱]. ذرات با اندازه میانگین کوچکتر، در حدود ۵ نانومتر، ظرفیت‌های پایین‌تر و چرخه بدتری را نشان می‌دهند. این ذرات کوچکتر، مورفولوژی معیوب و عدم نظم ساختاری در حین از دست دادن لیتیوم داشتند که منجر به مکانیسم جاسازی (ورود) متفاوت و پروفایل‌های ولتاژ شیب‌دار (عدم وجود سطح قابل تشخیص) شد. کانگ و همکارانش منطقه $\text{Li}_1\text{-}3\text{-V}$ ($\text{Li}_1\text{-}3\text{-V}$) xMn_2O_4 منگز اسید را بررسی کردند که از چرخه ضعیف به شکل کریستالی حجیم رنج می‌برد [۱۲]. در این مورد، آسیاب گلوله‌ای نمونه حجیم (توده‌ای) منجر به ساختار نانو دانه‌ای با حالت اکسایش منگز بالاتر و ظرفیت چرخه‌ای پایدار در ناحیه 3-V می‌شود. نویسندگان به این نتیجه رسیدند که اندازه دانه بحرانی (حیاتی) در محدوده نانومتری، امکان چرخه پایدار را در حدود 3V در مقابل Li/Li^+ فراهم می‌کند اما به قیمت ظرفیت پایین‌تر در منطقه 4-V .

همچنین ثابت شده است که نانو ساختار کردن، در بهبود قابلیت سرعت الکترودهای مثبت در باتری‌های لیتیوم یونی موثر است. این موضوع، عمدتاً به علت کاهش فواصل نفوذ مورد نیاز برای الکترون‌ها و یون‌های لیتیوم در کریستال‌ها یا ذرات نانو می‌باشد. سنتز LiCoO_2 با اندازه کنترل شده از طریق واکنش هیدروترمال حاصل شد و نمونه‌هایی با اندازه کریستال میانگین بین ۶ و ۱۷ نانومتر تولید شدند [۱۳]. نمونه‌ها با اندازه‌های کریستال کمتر، ظرفیت برگشت‌ناپذیری بالاتری (در حین از دست دادن لیتیوم ابتدایی) و ظرفیت برگشت‌پذیر کمتری را به ویژه به هنگام مقایسه با LiCoO_2 کریستالی توده‌ای (حجیم) نشان داد. با این حال، همان طوری که در شکل ۴-۱ (a) نشان داده شده است، نمونه 17nm در مقایسه با LiCoO_2 حجیم زمانی که با سرعت بسیار بالا می‌چرخد (چرخه می‌دهد) (100°C ، یا ۱۰۰ شارژ تئوریک در هر ساعت)، مزیتی از نظر ظرفیت نشان داد.

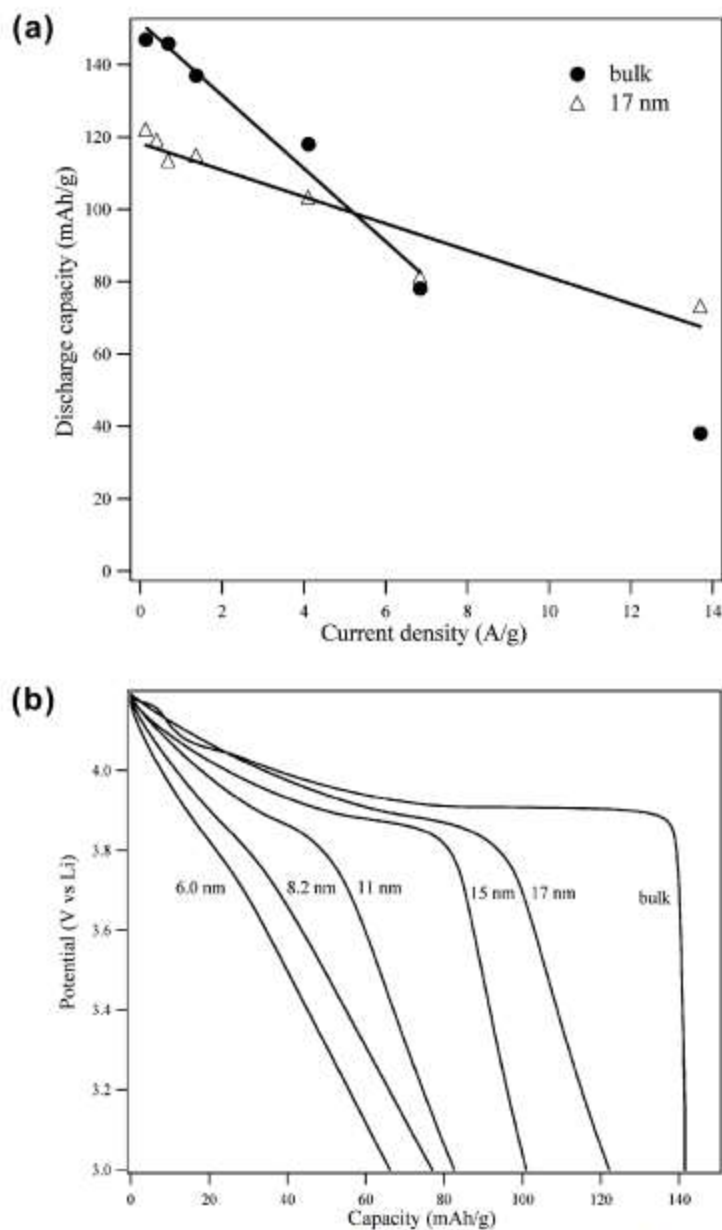


FIGURE 4.1 (a) Rate capability of nanocrystalline and bulk LiCoO₂ at various discharge rates (1C–100C rate). Solid lines are fitted results. (b) Crystallite size dependence of the second lithiation potential curves for LiCoO₂. Adapted with permission from Ref. [13]. Copyright 2007 American Chemical Society.

با این سرعت، نمونه کریستال به بیش از ۷۰ mAh/g رسید. نمونه‌های نانوکریستالی در سرعت‌های ۵۰°C و پایین‌تر هیچ مزیتی نشان ندادند. همچنین لازم به ذکر است همان‌طور که در شکل ۴-۱ (b) نشان داده شده است، نمونه‌های نانوکریستالی پروفایل ولتاژ شیب دار تری و عدم وجود ملات (برآمدگی) در حین لیتیوم دار شدن

را نشان دادند. این به افزایش اهمیت واکنش سطحی، ساختار نامنظم و توزیع انرژی محل (منطقه) برای واکنش با لیتیوم نسبت داده شد [۱۳]. در مورد LiMn_2O_4 اسبیل، هوسونو (HOSONO) و همکارانش، نشان دادند که نانو سیم‌های تک کریستالی مزیت مشخصی در قابلیت سرعت نسبت به چندین نمونه حجیم و در طیف وسیعی از سرعت‌ها (نرخ‌ها) ($0/8\text{C}-170\text{C}$) دارد [۱۴].

نانو سیم‌ها، با قطر ۵۰-۱۰۰ نانومتر، ظرفیتی بیش از mAh/g را در سرعت (نرخ) بسیار بالایی 170C بدست آوردند. این ظرفیت ۶۷٪ مقدار تئوریک است و با C مقایسه شد. mAh/g در مواد LiMn_2O_4 تجاری تحت شرایط یکسان بدست آمد [۱۴]. با وجود تأثیر نشان داده شده در بهبود قابلیت سرعت، هر تمیمی برای بکارگیری چنین استراتژی‌های نانو ساختاری در یک سیستم تجاری مستلزم در نظر گرفتن هزینه اضافه شده برای سنتز نانو مواد است.

استفاده از نانو مواد، همچنین برای افزایش میزان درهم آمیزی (intercalation) اکسیدهای فلزی که شکل‌های (فرم) کریستالی حجیم آن ظرفیت محدودی دارند، استفاده شده است. فرم‌های نانوذراتی $\beta\text{-MnO}_2$ [۱۵]، α و $\gamma\text{-MnO}_2$ [۱۶] و $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [۱۷] و $\alpha\text{-LiFe}_2\text{O}_3$ [۱۸ و ۱۹] ظرفیت (intercalation) را در محدوده ولتاژ بالاتر از ۱۵v در مقابل Li/Li^+ یا نشان دادند که مطالعات قبلی در مورد فرم‌های حجیم این مواد، ظرفیت در هم آمیزی کم یا بدون ظرفیت را نشان دادند یک مثال از آن در شکل ۴-۲ برای $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ نشان داده شده است که مقایسه نانو ذرات (تقریباً 20nm) با ذرات کریستالی حجیم ($50-100\text{nm}$) می‌باشد [۱۷]. پروفایل ولتاژ لیتیوم دار شدن از نانوذرات یک برآمدگی در مقابل Li/Li^+ نشان داد که در پروفایل ساده حجیم وجود ندارد. برآمدگی پایین‌تر، زیر ۱V برای هر دو ماده وجود دارد و مربوط به تبدیل به لیتیوم اکسید و آهن فلزی است (بخش ۵ را ببینید) نتایج پراش پرتو ایکس درجا (XRD) تأیید کرد که برآمدگی بالاتر در نانو ماده مربوط به مکانیسم intercalation است. نویسندگان همچنین تعیین کردند که این اثر اندازه مستقل از نرخ جاسازی (درج) لیتیوم است. آنها نتیجه گرفتند که ذرات نانو سایز، بیش از اینکه مجبور شدند به طور کامل به لیتیوم

اکسید و آهن تبدیل شدند، به آسانی کشش (انبساط حجمی) ناشی از interaction را در خود جای می‌دهند. با وجود این مشاهدات جالب و اثرات چشمگیر در ابعاد نانو، محدوده ولتاژ این مواد ($2.5 - 3.5V$) برای MnO_2 و $1.5 - 2.5V$ در مقابل Li/Li^+ برای اکسیدهای آهن برای رقابت با مواد معمولی برای الکترودهای مثبت، بسیار کم هستند.

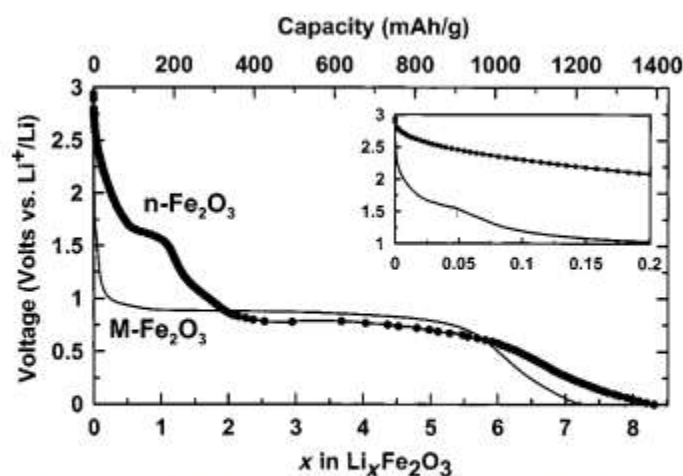


FIGURE 4.2 Voltage-composition curves for lithiation of nano- Fe_2O_3 (n- Fe_2O_3) and bulk Fe_2O_3 ("M- Fe_2O_3 ") hematite samples. The zoom in the inset shows a small 1.6-V plateau for bulk Fe_2O_3 . Rate: one Li per formula unit in 5 h at 25 °C. Reproduced by permission of The Electrochemical Society from Ref. [17]. Copyright 2003.

۳. فسفات‌های فلز لیتیوم نانو ساختار برای الکترودهای مثبت

استفاده از $LiFePO_4$ و سایر فسفات‌های فلزی به عنوان الکترود مثبت در باتری‌های لیتیوم یونی از طریق نانو تکنولوژی امکان‌پذیر است. از آنجایی که این مواد، ذاتاً هدایت یونی و الکترونیکی پایینی دارند، استفاده از نانوذرات یا ذرات پوشش داده شده یا فیلم‌های رسانا در نانو ذره، برای رسیدن به ظرفیت شارژ- ذخیره کامل ضروری است. مواد الکترود بر پایه آهن یا فلزات با فراوانی بالا، به دلیل قیمت پایین و در دسترس پذیری طولانی مدت جذاب هستند، بنابراین $LiFePO_4$ یک جایگزین امیدوارکننده برای $LiCoO_2$ برای الکترودهای مثبت است. ظرفیت تئوریکی برای جداسازی کامل لیتیوم از $LiFePO_4$ ، 170 mAh/g است که مزیت دیگری در مقایسه با $LiCoO_2$ (140 mAh/g) است. واکنش لیتیوم دار شدن جداسازی لیتیوم $LiFePO_4$ در حدود $3.45V$ در مقابل

Li/Li^+ متمرکز است که کمتر از LiCoO_2 است و منجر به دانسیته انرژی پایین‌تری می‌شود. با این حال، پتانسیل پایین‌تر، از نظر ایمنی یک مزیت در نظر گرفته می‌شود، زیرا محدوده پایداری ترمودینامیکی برای الکترولیت‌های باتری لیتیوم یونی معمولی (کربنات آلکیل حلقوی و خطی با نمک LiPF_6)، $4.5\text{V} - 1/5$ در مقابل Li/Li^+ است [۲۰ و ۲۱].

الکترودهایی که به خوبی در این محدوده قرار دارند از واکنش‌های جانبی خطرناک و آزادسازی گاز جلوگیری می‌کنند و سل‌هایی که دارای چنین الکترودهایی هستند، می‌توانند در سرعت‌های بالاتر بدون نزدیک شدن به محدودیت‌های پایداری، شارژ شوند. استفاده از LiFePO_4 به عنوان یک ماده الکتروود مثبت، مواد به طور گسترده مورد بررسی قرار گرفته‌اند. [۲۲-۲۶]. از جمله بررسی‌هایی با تمرکز بر فرآیندهای سنتز [۲۷] و پوشش دهی کربن [۲۸].

جداسازی الکتروشیمیایی لیتیوم LiFePO_4 و لیتیوم دار کردن FePO_4 ، اولین بار در سال ۱۹۹۷ توسط کودناف (Goodenough) و همکارانش گزارش شد [۲۹]. مکانیسم چرخه‌ای مبتنی بر intercalation (نفوذ بین لایه‌ای) نیست و نیاز به تبدیل (انتقال) فاز بین LiFePO_4 و FePO_4 را کمتر به هوا حساس می‌کند و از اکسید شدن Fe^+ به Fe^{+3} جلوگیری می‌کند. [۲۴] پایداری مواد الکتروود در هوا برای سهولت جابجایی و تولید انبوه ضروری است.

بررسی سایر فسفات‌های فلزی مانند LiVoPO_4 ، LiMnPO_4 [۳۸-۴۰] و LiCoPO_4 با توسعه مواد الکتروود لیتیوم آهن فسفات (LEP) همراه بود [۳۸-۴۰]. بالاترین وجود، هزینه کم، عملکرد مالی و مزایای ایمنی LFP نانوساختار، آن را به ماده فسفات انتخابی و تمرکز تحقیق و توسعه شدید در بخش صنعتی تبدیل کرده است. LFP به طور گسترده به تجاری‌ترین نانو ماده برای الکترودهای لیتیوم یونی تبدیل کرده است. LFP به طور گسترده به تجاری‌ترین نانو ماده برای الکترودهای لیتیوم یونی تبدیل شده است و عمدتاً برای استفاده در باتری‌های خودروهای الکتریکی در نظر گرفته شده است. اهمیت تجاری جهانی LFP در تعداد شرکت‌هایی که در توسعه و

تولید آن دخیل هستند مشهود است. هیدرو کویک (Hydro-Quebec) در ابتدا مجوز انحصاری را در حق ثبت اختراع Goodenough برای این خانواده از مواد دریافت کرد. هیدرو کویک بعداً با دانشگاه مونترال و مرکز ملی دلار چرشه (de la recherche) شریک شد تا شرکت Phostech Lithium. Inc مستقر در کانادا را منشعب کند [۴۳]. Phostech بعداً به یک شرکت تابعه کاملاً متعلق به Sud-Chemie AG (آلمان) تبدیل شد و این تیم برنامه‌ریزی کرد تا تولید را به ۲۵۰۰ تن LFP در سال ۲۰۱۲ با وسایل نقلیه الکتریکی به عنوان برنامه (کاربرد) هدف افزایش دهد [۴۴]. شرکت BASF [۴۵] و LGChem [۴۶]، نیز به ترتیب قراردادهایی هیدروکوبک و Sud-chemic برای تولید انبوه LFP منعقد کردند [۴۶]. همزمان با این توسعه، سیستم‌های Al23 [۴۷]، Valence technology [۴۸] و Saft [۴۹]. فرآیندهای خود را برای سنتز LFP و ادغام در سیستم‌های باتری توسعه دادند. اختلاف مختلف ثبت اختراع بین برخی از این طرفین در حال حل و فصل بوده یا در درمان حل و فصل است [۵۱ و ۵۰] که همچنین بر اهمیت تجاری این ماده را تأکید می‌کند. جدای از کاربرد در خودروهای الکتریکی، LFP برای ذخیره انرژی در مقیاس شبکه [۵۲ و ۴۶ و ۴۵] و کاربردهای نظامی [۵۳] و [۴۹] در نظر گرفته شده است.

۴. نانو مواد مبتنی بر تیتانیوم برای الکترودهای منفی

ترکیبات مبتنی بر تیتانیوم مختلف به عنوان الکترودهای منفی در باتری‌های لیتیوم یون به عنوان جایگزین با الکترودهای intercalation مبتنی بر کربن استفاده شده‌اند. برای این ترکیبات، عمدتاً $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ و اشکال مختلف TiO_2 ، استخراج و وارد کردن لیتیوم بین $1/5$ و $2/0$ ولت در مقابل Li/Li^+ انجام می‌شود. این محدوده پتانسیل بالاتر منجر به ولتاژ سل پایین‌تر (و دانسیته انرژی پایین‌تر) در مقایسه با سل‌ها با الکترودهای منفی مبتنی بر کربن می‌شود که در محدوده‌ی 100 mV در مقابل Li/Li^+ کار می‌کنند. با این وجود، پتانسیل بالاتر به خوبی در محدوده‌ی پایداری ترمودینامیکی محلول‌های الکترولیت معمولی است، بنابراین الکترودهای منفی مبتنی بر تیتانیوم تا حد زیادی از تجربه الکترولیت و واکنش‌های جانبی متضرر جلوگیری می‌کند. آنها، همچنین

در سرعت‌های بالا بدون خطر آבקاری لیتیوم چرخاند که مزیت ایمنی زیادی به آنها در مقایسه با الکترودهای کربن رایج می‌دهد. به علت محدودیت‌های انتقال ذاتی، مواد الکتروود تیتانیوم اکسید باید برای رسیدن به ظرفیت کامل و عملکرد چرخه‌ای رقابتی ساختار نانو داشته باشند. استفاده از ترکیبات مبتنی بر الکترودهای لیتیوم یونی توسط یانگ (Yang) و همکارانش [۵۴] و زو [Zhu] و همکارانش [۵۵] بررسی شد.

لیتیوم تیتانات اسپینل با ساختار $\text{LiF}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ شبیه LFP است که بین دو فاز با ساختار کریستالی مشابه چرخه می‌کند. وارد کردن لیتیوم به $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ، $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ را در $1/55\text{ V}$ در مقابل Li/Li^+ تشکیل می‌دهد (ظرفیت تئوریک 175 mAh/g) و باعث تغییر حجم ناچیزی می‌شود که منجر به درجه بالایی از برگشت‌پذیری می‌شود [۵۶]. به دنبال گزارش‌های اولیه از سنتز و فعالیت الکتروشیمیایی [۵۷]، گراتزل (Gratzel) و همکارانش نشان دادند که نسخه‌های نانو کریستالی و نانو ذره‌ای ماده، از نظر قابلیت سرعت بسیار برتر از نسخه‌های ابعاد میکروبی بودند [۵۸، ۵۹]. به دنبال این پیشرفت، ماده توسط شرکت Altair technologies (معروف به Altair nano) برای استفاده در سل‌ها و بسته‌های باتری با مزایای اصلی چرخه طولانی مدت و ایمنی در نرخ شارژ بالا تجاری شد. سل‌ها و باتری‌های Altairnano حاوی LiCoO_2 یا Mn_2O_4 به عنوان مواد الکتروود مثبت هستند و کاربردهای مورد نظر وسایل نقلیه الکتریکی و یکپارچه‌سازی (ادغام) شبکه الکتریکی است [۶۰]. گزارشات شرکت نشان می‌دهد که سل‌ها می‌توانند ۹۰۰۰ چرخه را در عمق کامل دشارژ و نرخ 20°C (۲۰ شارژ و دشارژ تئوریک در ساعت) قبل از افت تا ۸۰٪ ظرفیت ابتدایی انجام دهند. همچنین علاقه تجاری دیگری به مواد لیتیوم تیتانات برای باتری وجود دارد. هیدروکوبک و تکنیفیم (Technifin) اخیراً برای توسعه باتری‌های مبتنی بر تیتانات لیتیوم وارد همکاری شدند. [۶۱] و شرکت (موسسه) NEI نسخه‌های نانو میکرون لیتیوم تیتانات را با نام تجاری Nanatnyte® تولید و به فروش می‌رساند [۶۲].

پلی مورف‌های (چند شکلی) مختلف تیتانیوم دی اکسید نیز، توانایی چرخه الکتروشیمیایی با لیتیوم را از خود نشان داده‌اند [۵۴]. قول (وعده) این مواد از نظر تئوریک ظرفیت بالاتر آنها 336 mAh/g برای LiTo_2 در

مقایسه با لیتیوم تیتانات است، اما عملکرد رقابتی ثابت نشده است. عملیات تجربی اولیه نشان داد که ۰/۵ یون لیتیوم در هر اتم تیتانیوم می‌تواند در حدود ۱/۸ ولت در مقابل Li/Li^+ در نوع آناز نانو کریستال TiO_2 چرخه کند [۶۳]. به طور کلی، اندازه ذره کوچکتر و اندازه کریستالیت، تا مقیاس نانو، منجر به مقادیر بالاتری از واردسازی لیتیوم شدن [۶۴ و ۶۵]. استفاده از نانو تیوب‌های آناز نیز بررسی شد اما هیچ نتیجه چشمگیری از نظر بهبود ظرفیت با قابلیت سرعت ایجاد نکرد [۶۶، ۶۷]. نانو سیم‌ها [۶۸ و ۶۹] و نانو لوله‌های [۷۰] ساخته شده از TiO_2 -B (پلی مورف نوع برنز) ظرفیت‌های یکی بالاتر از خود نشان دادند، اما مشخص نیست که آیا چرخه طولانی مدت این مواد می‌تواند با لیتیوم تیتانات رقابت کند. علاوه بر این، واردسازی (درج) لیتیوم برای بیشتر مواد Ti_2O به محدوده وسیعی (به ترتیب از ۱ ولت) برای ظرفیت کامل نیاز دارد که در تضاد شدیدی با مواد تیتانات است که همه پروفایل‌های ولتاژ مسطح و پسماند پایین را نشان می‌دهند [۵۴].

۵. الکترودهای تبدیلی

چرخه برگشت‌پذیر از الکترودهای به اصطلاح تبدیلی با لیتیوم با استفاده از مواد نانو ساختار فعال شد. الکترودهای تبدیلی آنهایی هستند که نیاز به شکستن و اصلاح پیوندها (و بازسازی همزمان ساختار بلوری) در حین چرخه با لیتیوم دارند. این در تضاد با الکترودهای معمولی intercalation است (LiCoO_2 ، LiMn_2O_4 ، گرافیت و غیره) که لیتیوم را به فضاهای بنیابین بین اتم‌ها وارد می‌کند و باعث هیچ تغییری در ساختار کریستالی نمی‌شود و فقط افزایش کوچکی در حجم سل واحد ایجاد می‌کند. یک مقایسه شماتیک بین واکنش الکتروود نوع تبدیلی و الکتروود نوع intercalation در شکل ۴،۳ نشان داده شده است [۷۱]. در حالی که الکترودهای intercalation فقط می‌توانند به یک یون لیتیوم در هر اتم فلزی متصل شدند و ظرفیتشان به کمتر از ۲۵۰ mAh/g محدود می‌شود، الکترودهای تبدیلی می‌توانند با بیش از سه یون لیتیوم در هر اتم فلزی واکنش دهند به طوری که ظرفیت آنها بزرگتر از ۷۰۰ mAh/g می‌شود. مواد تبدیلی معمولاً اکسیدها، فلوریدها، نیتريدها، فسفیدها یا سولفیدهای فلزی واسعه هستند. به استثنای فلوریدها، این مواد با لیتیوم در

پتانسیل‌های پایین ($2-0$ ولت در مقابل Li/Li^+) واکنش می‌دهند و بنابراین برای الکترودهای منفی در باتری-های لیتیوم یونی در نظر گرفته می‌شوند. تظاهرات (نمایش) چرخه ابتدایی (اولیه) نانو ذرات اکسید فلزی مختلف، توسعه پوزوت و همکارانش (Poizot) [۷۲] تلاش‌های تحقیقاتی گسترده‌ای را در مواد تبدیلی ایجاد کرد. استفاده از مواد تبدیلی در الکترودها برای باتری‌های لیتیوم یونی در ابتدا توسط مالین و همکارانش (Malini) بررسی شد و جزئیات بیشتر توسط کابانا (Caban) و همکارانش بدست آمد [۷۳ و ۷۴]. تا مدت‌ها مرسوم بود که اکسیدهای فلزی می‌توانند با لیتیوم در پتانسیل پایین برای تشکیل مخلوطی از لیتیوم اکسید و ذرات فلزی، بطور الکتروشیمیایی واکنش دهند [۷۵] با این وجود، برگشت‌پذیری این واکنش مشخص نبود. اینک پویزت (Poizot) و همکارانش نانو ساختارهای NiO ، CoO و FeO را به عنوان مواد فعال الکترو در نیم سل‌های لیتیوم نشان دادند [۷۲]. منحنی‌های پتانسیل ترکیبات این سل‌ها همراه با عملکرد چرخه‌ای در شکل ۴،۴ دیده می‌شود. برای لیتیوم دار شدن ابتدایی (اولیه)، هر یک از مواد ظرفیت نزدیک به تئوریکی را برای کاهش کامل دو الکترون از فلز را بدست آورد. همان طوری که در شکل ۴،۴ دیده می‌شود، چرخه این مواد اکسید، عمدتاً در محدوده پتانسیل ۱-۳ ولت در مقابل Li/Li^+ اتفاق می‌افتد. بنابراین، مزیت چرخه بالاتر، در مقایسه با مواد الکتروود منفی مبتنی بر کربن معمولی، تا حدی با پتانسیل واکنش بالاتر مواد تبدیلی جبران می‌شود (که می‌تواند منجر به ولتاژ نسل پایین‌تر و احتمالاً دانسیته انرژی پایین‌تر شود). لیتیوم دار شدن و چرخه‌ی Co_3O_4 در همان مطالعه (شکل ۴-۴ را ببینید) نیز ثابت کرد که کاهش سه ظرفیتی و دو ظرفیتی فلز می‌تواند حتی ظرفیت بالاتری بدست آورد (تقریباً Ah/g در چرخه‌ی ۲۵ ام [۷۲] بررسی بیشتر Co_3O_4 نشان داد که مساحت سطح و اندازه کریستالیت (در محدوده‌ی ۱۰۰-۱۵۰ نانومتر)، اثر زیادی روی مسیر واکنش برای تشکیل Li_2O و فلز Co دارد [۷۶]. تصاویر میکروسکوپ الکترونی انتقالی (TEM) نشان داد که لیتیوم دار کردن الکتروشیمیایی میکرو ذرات Cu_2O نانو دانه‌هایی از فلز مس تولید کرد که در یک ماتریس Li_2O قرار می‌گرفت (جا داده می‌شد) و ساختار نانو دانه در زمان جداسازی لیتیوم حفظ شد [۷۷]. این نوع ساختارهای نانو (Nanodomain) برای دستیابی به چرخه کارآمد در مواد تبدیلی ضروری هستند. این ناشی از تبدیلات فاز

رادیکالی است که در حین لیتیوم دار شدن و جداسازی لیتیوم اتفاق می‌افتد، نانو ساختار اجازه می‌دهد که فشار کم (تخفیف یابد) و فاصله‌های کوتاه‌تری را برای انتقال یون و الکترون ایجاد می‌کند.

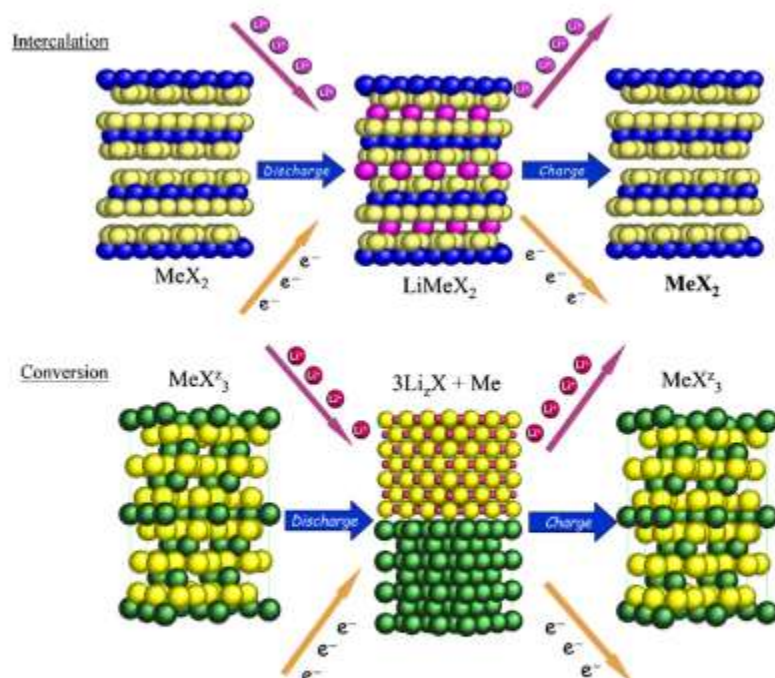


FIGURE 4.3 Differing crystallographic reaction mechanisms (intercalation and conversion) occurring in the active materials of electrodes during battery charge or discharge. The intercalation reaction typically involves at most one electron transfer per metal atom (typically <250 mAh/g), whereas the conversion reaction can involve as many as three electrons transferred per metal atom (typically >700 mAh/g). (For color version of this figure, the reader is referred to the online version of this book.) Reprinted from Ref. [71]. Copyright 2007, with permission from Elsevier.

پس از این تظاهرات اولیه مواد تبدیلی، یک طوفانی از تحقیقات در نانو ساختارهای مختلف اتفاق افتاد. یوان (yuan) و همکارانش نشان دادند که نانوذرات Co_3O_4 (همان طور که برای میکرو ذرات با ساختار نانو کریستالی پیشنهاد شد) می‌توانند به طور موثر چرخه بدهند، اما عملکرد، هنگامی که اندازه ذره به زیر ۳۷ نانومتر کاهش یافت، تخریب شد. جامعه پژوهش همچنین به نانو سیم‌های Co_3O_4 سنتز شده توسط روش‌های مختلف علاقه نشان داد [۷۹-۸۱]، اما این مواد هیچ بهبودی در عملکرد در مقایسه با تظاهرات اصلی نشان داده شده در شکل ۴-۴ ارائه ندادند [۷۲]. الکترودهای Mn_3O_4 به عنوان جایگزین‌های کم هزینه مورد مطالعه قرار گرفتند و با چالش‌های مشابهی مانند سایر مواد اکسید تبدیلی مواجه شدند. نانواسپیندل‌ها [۸۲]، نانو کریستال‌ها [۸۳]. نانو سیم‌ها [۸۴] و نانو کامپوزیت‌های [۸۵] ساخته شده از Fe_3O_4 چرخه‌ی نسبتاً پایداری را در 800 mAh/g -

۱۰۰۰ و قابلیت سرعت مقولی را نشان دادند. نانو برگ‌های Fe_2O_3 [۸۶]، نانو لوله‌های Fe_2O_3 [۸۷] و کامپوزیت-های گرافن – نانو ذره Mn_3O_4 [۸۸] نیز بررسی شدند و همگی عملکرد قابل مقایسه‌ای با ساختارهای Fe_3O_4 نشان دادند. نانو ساختارهای فسفیدها، سولفیدها و نیتريد‌های فلز واسطه در مقایسه با اکسیدها، کمتر مطالعه شده‌اند و در مقایسه مروری توسط کابانا (Cabana) و همکارانش [۷۴] بررسی شده‌اند. در غیاب مقایسه مستقیم بین این نانوساختارهای متنوع، دشوار است که بگوییم که کدام یک برای تجاری‌سازی مناسب‌ترین است و می‌تواند در فرایندهای ساخت باتری‌های معمولی به آن متصل شود.

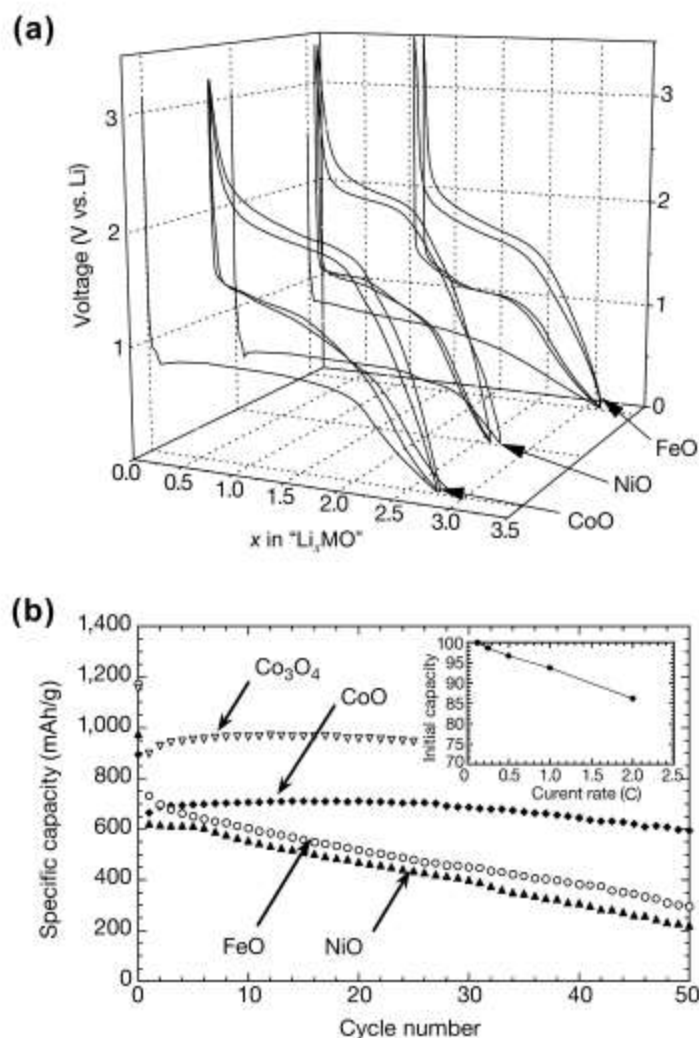


FIGURE 4.4 Properties of lithium cells with metal oxide conversion electrodes. (a) The voltage vs. composition profile for various cells cycled between 0.01 V and 3 V (vs. Li/Li⁺) at a rate of C/5 (1 lithium ion per metal atom in 5 h). (b) Cycling capacity for the same cells (including a Co₃O₄/Li cell) under similar conditions. Inset: the rate capability of a CoO electrode. Reprinted by permission from Macmillan Publishers Ltd [72]. Copyright 2000.

فلوراید‌های فلز واسطه نیز به عنوان نوعی از مواد تبدیلی برتری دارند که می‌توانند در الکترودهای مثبت باتری‌های لیتیوم یونی استفاده شوند. واکنش الکتروشیمیایی فلوراید فلزی با لیتیوم در پتانسیل بالاتری در حدود ۳ ولت در مقابل Li/Li^+ اتفاق می‌افتد که ناشی از خاصیت بی‌نهایت یونی پیوند فلز - فلوراید است [۷۱]. مانند سایر مواد تبدیلی، نانوساختار کردن فلوراید‌های فلزی برای چرخه‌ای شدن در باتری‌های لیتیوم ضروری است. بادوی (Badway) و همکارانش، در ابتدا نشان دادند که آهن فلوراید (FeFe_3) می‌تواند به طور برگشت‌پذیر در

ظرفیت تقریباً تئوریکی از طریق کاهش اندازه کریستالیت به ۲۵ نانومتر و ترکیب با کربن در یک نانوکامپوزیت چرخه بدهد [۸۹]. این مفهوم در شکل ۴-۵ نشان داده می‌شود که پروفایل ولتاژ چرخه‌ای الکترودهای FeF_3 با اندازه‌های ۱۰۲ و ۲۵ نانومتر را نشان می‌دهد. همچنین در اینجا نشان داده شده است که محدوده‌ای پتانسیل بالاتر الکترودهای فلوراید، با منحنی‌های اکسایش و کاهش در حدود ۳,۵ ولت برحسب Li/Li^+ قرار دارد. افزایش بیشتر در ظرفیت چرخه (تا 500 mAh/g) از طریق تغییر روش سنتز حالت جامد بدست آمد و ظرفیت چرخه‌ای 680 mAh/g با استفاده از نانوکامپوزیت CrF_3 و کربن حاصل شد [۹۰]. ورود اکسیژن به ساختار برای تولید اکسی فلوراید آهن (FeOF) منجر به افزایش پایداری چرخه به قیمت ظرفیت برگشت پذیر شد [۹۱]. در حالی که فلورایدها یکی از بالاترین مواد الکتروود مثبت که تاکنون دیده شده، موانع اصلی برای تجاری سازی آنها عبارتند از محدودیت‌های سرعت بی‌نهایت (شدید نرخ) و پسماند ولتاژ در حین چرخه بنابراین آنها می‌توانند به طور مناسب در کاربردهای دانسیته انرژی ویژه بالایی نیاز دارند اما به دانسیته توان بالا یا بازده انرژی بالا نیازی ندارند، مورد استفاده قرار گیرند.

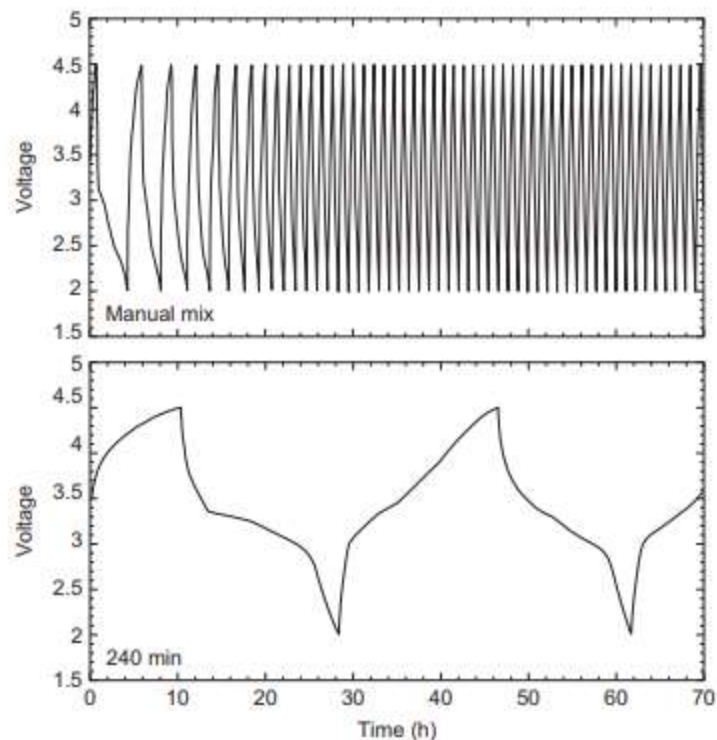


FIGURE 4.5 Voltage vs. time plots for Li | LiPF₆ in EC:DMC | FeF₃:C cells cycled at 7.58 mA/g_{composite} as a function of mixing procedure (manual mixing or high-energy milling for 240 minutes). "Manual mix" sample had a crystallite size of 102 nm, and "240-min" sample had a crystallite size of 25 nm. Reproduced by permission of The Electrochemical Society from Ref. [89]. Copyright 2003.

۶. آلیاژهای لیتیوم برای الکترودهای منفی

مواد نانوساختار، امکان استفاده آلیاژهای لیتیوم را به عنوان الکترودهای منفی در سل‌های لیتیوم یونی فراهم می‌سازند. آلیاژ کردن (سازی) الکتروشیمیایی فلزات مشخص با لیتیوم در دمای اتاق در محلول‌های الکترولیت اولین بار توسط دی (Dey) نشان داده شد [۹۲]. در پتانسیل‌های پایین، این فلزات به طور الکتروشیمیایی برای تشکیل آلیاژهای با ترکیب استیوکیومتری مجدداً واکنش می‌دهند. مشابه با واکنش‌های الکترود نوع تبدیلی که در بخش قبلی بحث شد، واکنش‌های آلیاژسازی الکتروشیمیایی به تبدیل فاز، بازآرایی قابل توجه اتم‌ها و تغییرات بزرگ در حجم (فشار، کرنش) نیاز دارد. آلیاژ زدایی و چرخه مداوم این الکترودها منجر به تجزیه یا خردشدگی (پودر سازی) ذرات فعال می‌شود. به عبارت دیگر، یک ذره آلیاژ لیتیوم قادر به تطبیق با کرنش (فشار) نیست و با

حذف مقدار زیادی لیتیوم همراه است و ذره با جدا شدن به ذرات کوچکتر و جدا شدن به ذرات ریزتر فرعی پاسخ می‌دهد. ذرات فرعی که از بقیه الکتروود جدا می‌شوند دیگر فعال نیستند و منجر به افت در ظرفیت چرخه می‌شوند. در بسیاری از موارد، نانوذرات و فیلم‌های نازک با ضخامت نانومتر می‌توانند بهتر فشار آلیاژزدایی و چرخه را تحمل کنند. الکتروودهای آلیاژ لیتیوم نانوساختار، بهترین توانایی را برای بدست آوردن ظرفیت تئوریکی و ظرفیت با چرخه مداوم دارند. الکتروودهای آلیاژ لیتیوم، موضوع تحقیقات بسیاری در دهه‌ی گذشته بودند و آنها به طور جزئی توسط لارچر (Larcher) بررسی شدند. مکانیسم آلیاژسازی و آلیاژزدایی با لیتیوم نیز توسط زانگ بررسی شد [۹۶].

اولین تظاهرات (نشانه‌های) آلیاژسازی لیتیوم در دمای اتاق نشان داد که این فرآیند با قلع، سرب، آلومینیوم، طلا، پلاتین، روی، کادمیوم، نقره، منیزیوم، بیسموت و آنتیمون آن رخ می‌دهد و هیچ اتفاقی برای هر مقدار قابل اندازه‌گیری از تیتانیوم، مس، نیکل یا استیل ضد زنگ نیفتاد [۹۷ و ۹۲]. سیلیکون نیز به طور الکتروشیمیایی با لیتیوم الیاژ می‌دهد و بالاترین ظرفیت‌های وزنی (تئوریکی و مشاهده شده) را در بین این گروه نشان داد [۹۵-۹۳]. مشهورترین آلیاژ سیلیکون - لیتیوم لیتیوم دار شده موجود در دمای اتاق، $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ است که ظرفیت ذخیره تئوریکی الکتروودهای مبتنی بر کربن که به طور معمول به عنوان الکتروود منفی در باتری‌های لیتیوم یونی تجاری استفاده می‌شوند، بالاتر است. بنابراین، سیلیکون به عنوان گسترده‌ترین الکتروودهای آلیاژ لیتیوم مورد مطالعه قرار گرفته است و اغلب برای تجاری‌سازی، الکتروود الیاژ لیتیوم در نظر گرفته می‌شود. الکتروودهای لیتیوم - سیلیکون برای باتری‌های لیتیوم یونی با تأکید ویژه الکتروودهای نانو ساختار به تفضیل بررسی شده‌اند [۹۸، ۹۹]. استفاده از نانو کامپوزیت‌ها و نانو مواد چرخه‌ی گسترده الکتروودهای لیتیوم- سیلیکون را امکان‌پذیر کرد. یکی از جدیدترین این نمایش‌ها، کامپوزیت نانو ذرات سیلیکون و کربن بلک به عنوان ماده‌ی فعال در نیم سل‌های لیتیوم استفاده شد [۱۰۰]. این نانو مواد به طور قابل توجهی یک کامپوزیت در مقیاس میکرون از سیلیکون و کربن را برحسب ظرفیت چرخه عملکرد بهتری داشتند. در حالی که ماده مقیاس میکرون از 2900 mAh/g تا 500 mAh/g

فقط در ۵ چرخه کاهش یافت، نانو ماده 1300 mAh/g را در چرخه‌ی ۲۲ ام نشان داد. با این وجود، ظرفیت کاهش قابل توجهی را در این مرحله از عمر چرخه نشان می‌دهد و تحقیقات بعدی در الکترودهای لیتیوم-سیلیکون، راه‌های نانوساختارسازی چنین الکترودهایی را برای بدست آوردن هم ظرفیت بالا و هم چرخه پایداری مورد توجه قرار داده است. فیلم‌های سیلیکون با ضخامت نانو برای نشان دادن توانایی حفظ ظرفیت بالا بعد از ده‌ها، صدها یا هزاران چرخه استفاده شده‌اند [۱۰۴-۱۰۱]. فیلم‌های سیلیکون ترسیب شده با خلأ با ضخامت ۵۰ نانومتر 3600 mAh/g ظرفیت را بعد از ۲۰۰ چرخه در نرخ $2C$ حفظ کردند (دو شارژ یا دشارژ در ساعت) بنابراین، سیلیکون یک توانایی ذاتی برای چرخه برگشت‌پذیر نزدیک ظرفیت تئوریکی دارد، اما این توانایی به ساختار الکتrod بسیار وابسته است. هنوز، امکان بررسی (ترجمه) عملکرد چرخه‌ی فیلم‌های نانو سایز را به یک الکتrod متخلخل سه بعدی با ظرفیت بالا در واحد سطح وجود ندارد. مسائل حمل و نقل به ناچار در طراحی الکترودهای آلیاژ لیتیوم وارد می‌شوند و ظرفیت و برگشت پذیری، اغلب با هدایت یونی یا الکترونیکی الکتrod کامپوزیت در مقایسه با اجزای تک تک الکتrod محدود می‌شود.

نانو سیم‌های سیلیکون، به عنوان راهی برای افزایش تماس بین ذره‌ای (و بنابراین انتقال) معرفی شدند در حالی که مزایای تخفیف (آسایش یا کاهش) کرنش (فشار) در اندازه نانو را در جهت شعاعی حفظ می‌کند [۱۰۶، ۱۰۵]. در حالی که این گزارش‌های اولیه دارای مقدار محدودی ظرفیت و دانه‌های چرخه بودند، سویی (Cui) و همکارانش با ساخت و آزمایش نانوسیم‌های سیلیکونی رسوب داده شده با بخار روی مسیرهای استیل ضد زنگ علاقه‌مند شدند [۱۰۷]. سیم‌ها، با قطر متوسط 89 nm ، تماس خوبی با بستر در حین چرخه و ظرفیت ثابت بالایی 3000 mAh/g بر ۱۰ چرخه اول با نرخ $C/20$ حفظ کردند (۲۰ ساعت در هر شارژ یا دشارژ تئوریکی) با این وجود، ادامه چرخه در $C/5$ کاهش ثابتی را در ظرفیت تا 2000 mAh/g بعد از ۸۰ چرخه نشان داد [۱۰۸]. برای اینکه الکترودهای سیلیکون بتوانند به طور تجاری با الکترودهای منفی مبتنی بر کربن در باتری‌های لیتیوم یونی رقابت کنند، به بهبودهای مداوم در پایداری چرخه نیاز است. تحقیقات در بسیاری از زمینه‌های مرتبط

از جمله بهینه‌سازی اندازه نانوذره [۱۰۹] و بررسی در جای فرآیند لیتیوم دار شدن و جداسازی لیتیوم [۱۱۰] ادامه دارد. چندین شرکت محصولات آتی مبتنی بر باتری‌های لیتیوم یون با الکترودهای سیلیکونی را تبلیغ می‌کنند. اینها عبارتند از Neneon (بریتانیا)، که باتری‌های نانو سیم سیلیکونی را بر طبق کارهای قبلی با گرین (Green) و همکارانش تبلیغ می‌کند [۱۲]. 3M که وب وب سایتش، داده‌های چرخه در سرعت را برای باتری-هایی با الکترودهای منفی بر سیلیکون منتشر می‌کند [۱۱۳] و امپریوس (Ampricus) که از تحقیقات وای یویی YiCui و همکارانش در دانشگاه استنفورد منتبج می‌شود [۱۱۴].

سایر الکترودهای آلیاژ لیتیوم به غیر از الکترودهای مبتنی بر سیلیکون بسیار کمتر مطالعه شدند، اما توجه ویژه‌ای به قلع، قلع اکسید (SnO_2) و آلومینیوم شده است. قلع آلیاژ $\text{Li}_{22}\text{Sn}_3$ را تشکیل می‌دهد که ظرفیت تئوریکی 990 mAh/g را دارد. مشابه با آلیاژ سیلیکون، لیتیوم-قلع عمدتاً یک پروفایل ولتاژ شیب‌دار در محدوده‌ی ۱-۰ ولت در مقایسه با Li/Li^+ دارد وینتر و بسنهارد (Besenhard, Winter) کار جدیدی روی قلع و ترکیبات مرتبط با قلع به صورت آلیاژهای لیتیوم بررسی کردند [۱۱۵]. همان طور که انتظار می‌رفت، کاهش اندازه ذرات قلع به محدوده زیر میکرون و نانو مقیاس منجر به افزایش قابل توجهی در پایداری چرخه می‌شود [۱۱۶، ۱۱۷]. قلع اکسید (SnO_2) همچنین به عنوان گزینه‌ای با قیمت (هزینه) کم مطالعه شده است که لیتیوم اکسید به طور برگشت‌ناپذیری در لیتیوم دار کردن اولیه تشکیل می‌شود. سپس قلع فلزی حاصل به صورت برگشت‌پذیر با لیتیوم در ماتریکس اکسید پایدار چرخه می‌دهد. نانو فیبرها و نانوذرات، عملکرد خوب (آراسته) و چرخه بهتری برای ساختارهای کوچکتر نشان دادند [۱۱۸، ۱۱۹]. با این وجود، با توجه به هزینه بالاتر و ظرفیت کمتر قلع، مشخص نیست که آیا الکترودهای مبتنی بر قلع نسبت به سیلیکون مزیتی دارد یا خیر. آلومینیوم، که فاز تک آلیاژی LiAl را تشکیل می‌دهد، ظرفیت تئوریکی 990 mAh/g دارد و قیمت با سیلیکون قابل رقابت است. این یکی از محدود مواد آلیاژی لیتیوم است که عملکرد بدتری را در محدوده‌ی اندازه ریز میکرون و نانو از خود نشان می‌دهد. این

برای ذرات و فیلم‌های آلومینیوم [۱۲] و [۱۲۱] مشاهده شد و به تشکیل لایه اکسید سخت روی سطح نسبت داده شد [۱۲۲].

همچنین آلیاژهای بین فلزی نانوساختار می‌توانند به عنوان مواد الکتروود در باتری‌های لیتیوم یونی استفاده شوند. مزیت در این مورد، افزایش یک فلز غیرفعال به فلز میزبان است که به محافظت کردن (جلوگیری) فشارهای زیاد روی آلیاژ لیتیوم و بنابراین بهبود برگشت‌پذیری کمک می‌کند. بهبود در عملکرد چرخه با قربانی کردن (کاهش) ظرفیت ذخیره لیتیوم همراه است. ویژگی‌ها یا تعداد زیادی از فلزات میانجی برای آلیاژ شدن با لیتیوم به طور الکتروشیمیایی توسط زانگ Zang گردآوری و بررسی شده‌اند [۹۶ و ۹۵]. این استراتژی برای بهبود عملکرد چرخه‌ی نانو ساختارهای آلومینوم با لیتوم از طریق افزودن درصد کمی مس [۱۲۳] یا ایتونیوم [۱۲۴] به ماده میزبان انجام شده است. حتی، افزودن فلزات واسطه به نانو ساختارهای قلع برای بهبود عملکرد چرخه‌ای در مقالات برجسته‌تر است [۱۲۷-۱۲۵] بیشترین مواد مطالعه شده از این گروه، نانو ذرات قلع- کبالت بوده‌اند که افزایش ظرفیت را در مقایسه با همتایان کریستالی و توده‌ای از خود نشان داده‌اند [۱۲۵] و افزودن کربن، افزایش بیشتری داشتند [۱۲۶]. نسخه‌های این ماده توسط سونی برای الکتروود منفی در باتری Nexelion تجاری سازی شد که نسبت به باتری‌های لیتیوم یون معمولی ۳۰٪ ظرفیت بالاتری داشت [۱۲۸].

نسخه اولیه این محصول برای دوربین‌های ویدئویی [۱۲۸] در نظر گرفته شده بود، در حالی که نسخه جدیدتر و بزرگتر در کامپیوترهای شخصی را هدف قرار داده بود [۱۲۹].

۷. نانو ساختارهای کربن به عنوان مواد فعال در الکتروودهای منفی

مواد فعال در الکتروودهای منفی باتری‌های لیتیوم یونی معمولاً گرافیت یا شکل‌های مربوط به کربن هستند، بنابراین جای تعجب نیست که اشکال نانو مقیاس کربن خالص به امید دستیابی به ظرفیت برگشت پذیر بالاتر یا افزایش قابلیت سرعت بررسی شده‌اند. در گرافیت حجیم، لیتیوم بین لایه‌ها در مجموعه‌ای از ترکیبات مرتب شد. جدا هم (پدیده مرحله بندی) با حداکثر ترکیب LiC_6 قرار می‌گیرد (معادل با 372 mAh/g). پروفایل پتانسیل حاصل

با یک شیب در مقدار پایین لیتیوم، دو فلات مسطح زیر 100 mV در مقابل Li/Li^+ و پسماند خیلی پایین به دلیل مقاومت پایین و پتانسیل بیش از حد واکنش مشخص می‌شود. مزیت پتانسیل کم، دانسیته انرژی بالا (از ولتاژ سل بالا) و ضرر مشکلات ایمنی ناشی از احتمال آبکاری لیتیوم است. استفاده از اشکال نانو مقیاس کربن، عمدتاً منجر به افزایش ظرفیت چرخه در بهای پروفایل پتانسیل نامطلوب می‌شود (محدود پتانسیل وسیع و پسماند بالا). این تلاش‌ها به طور مفصل توسط کاشدیکار / میر (Kashhedikar / Maier) [۱۳۰] و سو/کوگل (Su/schlogl) [۱۳۱] بررسی شدند.

نانو لوله‌های کربن، نانو مواد اصلی هستند و برای طیف وسیعی از کاربردها به علت خواص الکترونیکی و مکانیکی استثنائی‌شان در نظر گرفته می‌شوند. استفاده از نانو لوله‌های کربن در باتری‌های لیتیوم یونی توسط لندی (Landi) [۱۳۲] و همکارانش بررسی شد. نانو لوله‌های کربن تک دیواره (SWNT) لوله‌های؟؟؟ منفردی با قطرهای چندین نانومتر و طول در محدوده زیر میکرون تا میکرون هستند. گائو (Gao) و همکارانش، اولین بار، به طور الکتروشیمیایی وارد سازی لیتیوم را به داخل SWNT بررسی کردند [۱۳۳، ۱۳۴].

آنها مشاهده کردند که ظرفیت برگشت‌پذیر 1000 mAh/g افزایش می‌یابد. پیشنهاد شد که آسیاب کردن باعث اختلال (بی نظمی) در SWNT می‌شود که منجر به افزایش مکان‌هایی برای واکنش و دسترسی به درون لوله‌ها می‌شود [۱۳۳]. همان طور که در شکل ۴،۶ دیده می‌شود، پروفایل چرخه SWNT-Li در محدوده ولتاژ وسیع ($3-0.7\text{ V}$ در مقابل Li/Li^+)، پسماند و ظرفیت برگشت‌ناپذیر بزرگ در لیتیوم دار شدن ابتدایی مشخص می‌شود.

احتمالاً به دلیل تجزیه الکترولیت و تشکیل فاز بین فاز جامد – الکترولیت در مساحت سطح بالا). از نظر کیفی، اسمالی و همکارانش (smalley) مشاهدات مشابهی با SWNT و لیتیوم ارائه دادند، اما در مورد آنها، ظرفیت برگشت پذیر 460 mAh/g [۱۳۵] بود. عدم وجود پیک‌های مشخص (متمایز) در ولتاموگرام چرخه‌ای به آنها اجازه دارد که مکانیسم مرحله‌ای را برای وارد سازی لیتیوم رد کنند. با استفاده از XRD در جا به عنوان پشتیبان، آنها پیشنهاد دادند که یونهای لیتیوم را بین نانو لوله‌ها در یک دسته قرار گیرند و پیوند بین لوله‌ها را مختل کنند.

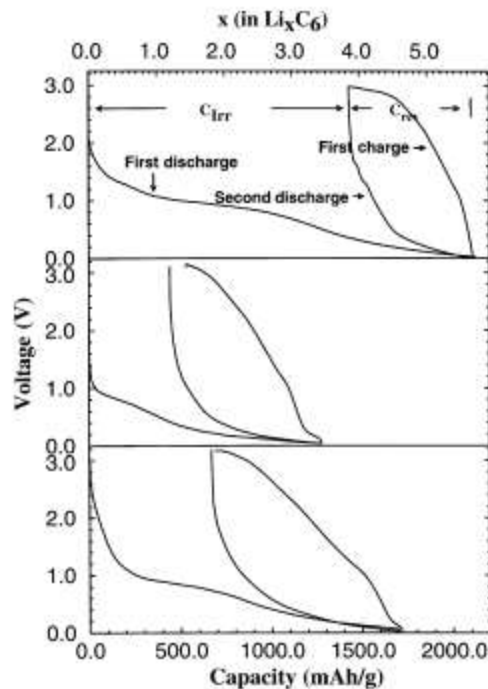


FIGURE 4.6 Electrochemical lithiation/delithiation of SWNT electrodes: effect of sample treatment on potential profile. Top: purified SWNT. Middle: SWNT ball milled for 1 min. Bottom: SWNT ball milled for 10 min. The data were collected at a constant current of 50 mA/g. Reprinted from Ref. [133]. Copyright 2000, with permission from Elsevier.

نانو لوله‌های کربن چند دیواره (MWNT) متشکل از صفحات گرافیتی هستند که در استوانه‌های متحدالمرکز؟؟؟ شده‌اند (غلتانده شده‌اند، رول Roll) و همچنین برای ورود الکتروشیمیایی لیتیوم بررسی شده‌اند [۱۳۲]. پروفایل‌های پتانسیل لیتیوم دار شدن MWNT و چرخه به مطالعات SWNT بسیار مشابه بود. ظرفیت برگشت-ناپذیر بالا (عمدتاً نزدیک به ۳-۰ ولت در مقابل Li/Li^+) و پسماند بالا (تقریباً ۱ ولت یا اختلاف بالاتر بین لیتیوم دار شدن و جداسازی لیتیوم) [۱۳۶-۱۳۸]. ظرفیت‌های برگشت‌پذیر بین ۱۰۰ تا ۴۰۰ mAh/g قرار می‌گیرد که پایین‌تر از SWNT است و به طور قابل توجهی بالاتر از الکترودهای کربن معمول نبود. عملیات گرمایی MWNT نشان داده شد که اثر قابل توجهی روی رفتار الکتروشیمیایی داد، نمونه‌هایی که تا دمای بالاتر تحت عملیات گرمایی قرار گرفته بودند یا به شدت گرافیت شده بودند، ظرفیت‌های برگشت‌پذیر و برگشت‌ناپذیر کمتر و پایداری چرخه بهتری را نشان می‌دهند [۱۳۶-۱۳۸] این به مساحت سطح پایین‌تر و مقدار کمتر بی‌نظمی‌ها در نمونه‌های تحت عملیات حرارت نسبت داده می‌شود [۱۳۶]. علیرغم سال‌ها تحقیق روی نانو لوله‌های کربن،

مطالعات جدیدتر در مورد واردسازی لیتیم و چرخه، هنوز هیچ وقت مزیت مهمی را در مقایسه با استفاده از گرافیت در مقیاس میکرون یا ذرات کربن معمول، برحسب ظرفیت یا قابلیت سرعت نشان نداده‌اند. الکترودهای ساخته شده از این مواد، هنوز با مشکلاتی ظرفیت برگشت ناپذیر بزرگ (که باعث مصرف زیاد لیتیوم در حین شارژ اولیه باتری می‌شود) محدود ولتاژ وسیع، و پسماند ولتاژ بالا درگیر هستند [۱۳۹]. یک کاربرد مناسب‌تر از نانو لوله‌های کربنی در باتری‌های لیتیوم یونی در مطالعات تحقیقاتی بنیادی خود واکنش‌های الکترودی است. به عنوان مثال، لیو و همکاران (Liu) یک مطالعه TEM در جای لیتیوم‌دار کردن الکتروشیمیایی لایه‌های گرافیتی در MWNT انجام دادند و توانستند اثرات آن را روی فاصله لایه‌ها و مکانیک مشاهده کنند [۱۴۰]. چنین تصویربرداری با وضوح بالا از فرآیند لیتوم دار شدن، فقط با نانو مواد امکان پذیر است و نمی‌تواند با مواد الکتروود کربنی متداول اجرا شود.

نانو فیبرهای کربنی (CNF) نوع دیگری از نانو ساختار در نظر گرفته شده برای الکترودهای لیتیوم یونی هستند. یون (Yoon) و همکارانش استدلال کردند که CNF به طور بالقوه می‌تواند با قیمت پایین‌تر نسبت به کربن‌های معمولی تولید شود. چون آنها می‌توانند در دمای پایین‌تری گرافیت شوند [۱۴۱]. CNF‌هایی که به شدت گرافیت شده بوند، شواهدی از پدیده‌های مرحله‌بندی، پروفایل‌های ولتاژ مشابه با آن چیزی بود که در مواد الکتروود کربن تجاری دیده می‌شود و ظرفیت‌های برگشت پذیر $300\text{--}400\text{ mAh/g}$ را نشان دادند. با این وجود، ظرفیت برگشت‌پذیر در اولین چرخه بزرگ (تقریباً 300 mAh/g) و چرخه مداوم مشاهده نشد. CNF‌های الکترو رسی (نخ رسی شده) نیز بررسی شدند اما پروفایل‌های ولتاژ وسیع‌تر و ظرفیت برگشت‌ناپذیر مشابهی را نشان دادند [۱۴۲ و ۱۴۳]. ظرفیت برگشت‌پذیر در 50 mA/g مشاهده شد (بزرگتر از 400 mAh/g برای ۵۰ چرخه) اما به محدوده‌ی ولتاژ ۰-۳ ولت در مقابل Li/Li^+ برای دستیابی به ظرفیت کامل نیاز داشت.

گرافن اند همان معایب عملکردی که سایر نانوساختارها و الکتروود منفی باتری‌های لیتیوم یونی رنج می‌برد در حالی که در مقالات به عنوان جایگزین احتمالی برای کربن‌های معمولی مورد استفاده در نظر گرفته می‌شود.

گرافن یک تک ورقه کربن با هیبراسیون Sp^2 است و می‌تواند به صورت یک لایه گرافیت ورقه رقه یا یک نانو لوله کربنی باز شده (unzipped) پیش بینی شود. استفاده از گرافن در باتری‌های لیتیوم یونی توسط لیانگ (Linng) و ژی (Zhi) [۱۴۴]، پومرا (pumera) [۱۴۵] و برانسون (Brownson) و همکارانش [۱۴۶] بررسی شد. گرافن مانند سایر نانوساختارهای کربنی، دارای ضعف ظرفیت حجمی پایین به دلیل مساحت سطح بالا آن و دانسیته پایین است. برای چرخه لیتیوم، گرافن محدوده پتانسیل وسیعی را با پسماند بالا و ظرفیت برگشت‌ناپذیر قابل توجهی را در اولین چرخه نشان داد [۱۴۷-۱۴۹] (دوباره به علت تجزیه الکترولیت بر روی سطح در حدود ۱ ولت در مقابل Li/Li^+) و کاهش ظرفیت را با چرخه مداوم نشان داد [۱۵۱ و ۱۴۹]. پروفایل ولتاژ شارژ - دشارژ و رفتار چرخه‌ای گرافن در شکل ۴-۷ در مقایسه با گرافیت نشان داده می‌شود. این منحنی‌ها نمونه‌ای از همه‌ی نانوساختارهای بالا هستند و نشان می‌هند که محدوده ولتاژ وسیعی برای دستیابی به ظرفیت کامل باید استفاده شود (در مقایسه با گرافیت که فقط به یک محدوده‌ی ۰/۵ ولتی برای دستیابی به اکثریت قریب به اتفاق ظرفیت دارد).

کاربرد نانوساختارهای کربن به عنوان مواد فعال ذخیره لیتیوم در باتری‌ها با عملکرد ضعیفشان همان طور که تا این لحظه نشان داده شد، مورد سوال است.

ظرفیت برگشت‌ناپذیر بزرگی در لیتیوم دار شدن آغازین، نیاز به استفاده از یک الکتروود مثبت به طور قابل توجه بزرگتری را به عنوان منبع لیتیوم دارد که منجر به دانسیته انرژی کلی پایین‌تر و محدودیت‌های انتقالی احتمالی می‌شود. محدوده‌ی پتانسیل گسترده (که نیاز به ۳ ولت در مقابل Li/Li^+ برای جداسازی کامل لیتیوم دارد) نیز می‌تواند منجر به دانسیته انرژی پایین شود و پسماند ولتاژ زیاد سبب بازده پایین انرژی می‌شود. احتمال، نانو ساختارهای کربنی به عنوان افزودنی‌های رسانا یا به صورت بخشی از نانوکامپوزیت‌ها در الکتروودها در الکتروودها در مقایسه با اینکه خودشان مواد فعال باشند، مفیدتر هستند.

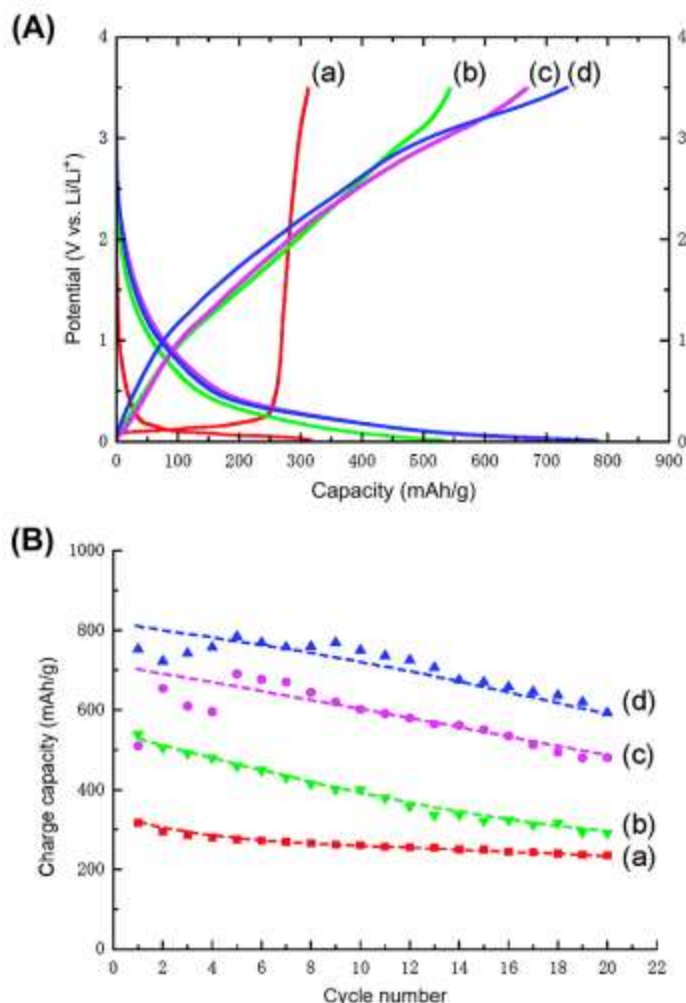


FIGURE 4.7 Lithium insertion/extraction properties of graphene and related materials. (A) Charge/discharge profiles and (B) cycling performance of (a) graphite, (b) graphene, (c) graphene + carbon nanotube, and (d) graphene + fullerene C₆₀. Specific current is 50 mA/g. (For color version of this figure, the reader is referred to the online version of this book.) Reprinted with permission from Ref. [151]. Copyright 2008 American Chemical Society.

۸. نانوکامپوزیت‌های مبتنی بر کربن

گذشته از (غیر از) مواد فعال لیتیوم در نظر گرفته شده، نانوساختارهای کربن می‌توانند با سایر مواد فعال برای تشکیل یک کامپوزیت با هدایت بالاتر یا چرخه‌ی بهتر ماده فعال به تنهایی ترکیب شوند. این استراتژی به طور مفصل توسط سو (Su) و گوگل (Shohl) [۱۳۱] بررسی شد. معروف‌ترین مثال، پوشش دهی یک لایه نانو مقیاس کربن روی ذرات LiFePO₄ برای بهبود هدایت همان طور که در بالا بحث شد، می‌باشد. در یک مثال

مرتبط، نانو ذرات LiFePO_4 ، همچنین با گرافن از طریق مخلوط در سوسپانسیون ترکیب شدند و کامپوزیت ظرفیت و قابلیت سرعت بهبود یافته‌ای را در مقایسه با ذرات LiFePO_4 پوشش داده شده با کربن نشان داد [۱۵۱]. استراتژی‌های مختلف دیگری برای ترکیب فسفات‌های فلزی لیتیوم با نانو ساختارها برای افزایش هدایت نیز بررسی شده‌اند [۱۵۳].

ماده فعال دیگری که معمولاً با کربن نانو مقیاس ترکیب می‌شوند، سیلیکونی است که همان طور که در بالا بحث شد آلیاژی با لیتیوم برای الکترودهای منفی تشکیل می‌دهد. در این مورد، کربن ممکن است نه تنها هدایت را بهبود دهد بلکه همچنین تغییرات حجم را در لیتیوم دار شدن و جدا شدن لیتیوم برای رسیدن به چرخه بهبود یافته، کاهش دهد (buffer) یا محدود کند. کامپوزیت‌های سیلیکونی – کربن برای الکترودهای لیتیوم یونی توسط کاراواجولا (kasavajjula) و همکارانش بررسی شدند، [۹۰]، اما تلاش‌های مرتبط‌تر بیشتری از آن زمان صورت گرفته است. هرتربرگ (Hertzberg) و همکارانش، یک مدل کامپیوتری را برای پیش بینی چرخه‌ی پایدار سیلیکون استفاده کردند که چرخه پایدار سیلیکون می‌تواند از طریق محدود کردن (محبوس کردن) آن در یک پوسته‌ی سخت حاصل شود. در نتیجه مانع از پودر شدن طولانی مدت می‌شود [۱۵۴]. نویسندگان مدل را با ساخت و تست یک ساختار نانوکامپوزیت با عملکرد چرخه‌ای و قابلیت سرعت افزایش یافته ترکیب شده‌اند ژي (Zhi) و همکارانش نانوکامپوزیت‌های کربن – کبالت را با انواع ساختارهای اکسید شده آنها برای تشکیل نانو کامپوزیت‌های کربن Co_3O_4 سنتز کردند [۱۶۶].

کامپوزیت پایداری چرخه‌ای برتری را در نرخ 0.2C در مقایسه با ذرات Co_3O_4 با قطر ۳۰-۲۰ نانومتر نشان دادند. در مطالعه دیگری، کامپوزیتی از ذرات Co_3O_4 مستقل به روی ورقه‌های گرافن، هم چرخه عالی و هم قابلیت سرعت عالی را نسبت به ذرات Co_3O_4 به تنهایی نشان دادند. به طور مشابهی، چرخه‌ی برگشت‌پذیر Fe_2O_3 به عنوان یک ماده‌ی تبدیلی از طریق سنتز کردن آن در حضور گرافن اکسید برای تشکیل یک نانوکامپوزیت فعال شد [۱۶۷] ظرفیت‌های بیش از 1000 mAh/g برای ۵۰ چرخه مشاهده شدند. نویسندگان به این نتیجه رسیدند

که سنتز ترکیب شده، نسبت به اختلاط ساده نانو ذرات Fe_2O_3 با گرافن اکسید، برای دستیابی به چرخهای با ظرفیت بالا ضروری است. علیرغم پیشرفت‌های چشمگیر بدست آمده با این نانوکامپوزیت‌ها، مشارکت کربن در مواد الکتروود از نوع تبدیلی، مسئله پسماند ولتاژ را حل نکرده است که به طور قابل توجهی با الکترودهای نانوکامپوزیت مشاهده شد همان طوری که با الکترودهای تبدیل، غیرقابل تغییر بود. این، همراه با فرآیندهای سنتز پیچیده (احتمالاً گران)، مورد نیاز، به سوال مفید بودن نانوکامپوزیت‌ها در آوردن الکترودهای تبدیلی به حوزه‌های تجاری مربوطه، منجر می‌شود.

۹. نتیجه‌گیری

نانو مواد تأثیر قابل توجهی در علم باتری‌های لیتیوم یونی، به ویژه هنگام استفاده در الکترودهای برای دستیابی به ظرفیت قابلیت سرعت با طول عمر چرخه‌ی بالاتر ایجاد کرده است. سرمایه‌گذاری در این زمینه به توسعه سریع و تجاری سازی باتری‌های حاوی LFP یا لیتیوم تیتانیات به عنوان مواد الکتروود شده است. هدایت ذاتاً پایین این مواد لازم است که آنها به شکل نانو ساختار در آیند تا عملکرد رقابتی را بر حسب ظرفیت و قابلیت سرعت نشان دهند. سیلیکون یک جایگزین ظرفیت بالاتر برای کربن برای الکترودهای منفی است و استفاده از آن در باتری‌های لیتیوم یونی نیز از طریق نانوساختار کردن فراهم شد. نانو ذرات سیلیکون و نانوکامپوزیت‌ها به نظر می‌رسد که نانو مواد بعدی در نظر گرفته شده برای تجاری سازی باشند. مواد تبدیلی نانوساختار و نانوساختارهای کربن نیز به عنوان جایگزین مواد الکتروود بررسی شده‌اند، اما مزایای که آنها ارائه می‌دهند، هنوز با محدودیت‌های عملکرد مهمتری همراه هستند.

باتری‌های لیتیوم یون قابل شارژ: روند پیشرفت در خودروهای الکتریکی

اصول اساسی باتری‌های لیتیوم یونی

(۱) معرفی

در سال‌های اخیر، افزایش اتکا به تکنولوژی پیشرفته منجر به افزایش ناگهانی تقاضا برای انرژی شده‌است. در حقیقت، در حال حاضر تقریباً کل اقتصاد جهان وابسته به فرآیندهای صنعتی اتوماسیون است که منجر به تخلیه شدید ذخایر سوخت فسیلی غیرقابل تجدید (تجدیدناپذیر) با سرعتی بسیار سریع‌تر از حد، انتظار می‌رود. در نتیجه این امر منجر به انتشار نامطلوب گازهای گلخانه‌ای سمی به محیط زیست شده‌است، که باعث ایجاد شرایط نامساعد آب و هوایی و در نتیجه خطرات قابل توجهی برای سلامتی عموم مردم می‌شود. تاکنون، برای کاهش تهدید قریب الوقوع ناشی از گرم شدن جهانی هوای کره زمین، چندین کشور شروع به استقرار منابع انرژی تجدیدپذیر از قبیل خورشید، باد و آب کرده‌اند. بااینکه انرژی تجدیدپذیر به وفور در دسترس است، اما استفاده موثر از آن توسط عوامل متعددی مانند نوسانات در خروجی‌های انرژی و در دسترس بودن متناوب آنها مانع می‌شود. به‌عنوان مثال، با افزایش اتکا به انرژی خورشیدی، نیاز به ذخیره آن برای دوره‌هایی که نور خورشید در دسترس نیست، از اهمیت بالایی برخوردار است. در چنین شرایطی، یک دستگاه ذخیره‌سازی انرژی الکتروشیمیایی مانند باتری به عنوان یک گزینه مناسب برای ذخیره انرژی در یک دوره خاص از زمان برای استفاده در صورت نیاز در نظر گرفته می‌شود. در حال حاضر تلاش‌هایی برای ادغام مستقیم دستگاه‌های ذخیره‌سازی انرژی با سیستم‌های شبکه منابع انرژی تجدیدپذیر در حال انجام است [۳-۱]. ظهور دستگاه‌های الکتروشیمیایی منجر به مفهوم الکتریسته قابل حمل شده‌است و این امر مسیر را برای بسیاری از دستگاه‌های الکترونیکی هموار کرده است. کشف دستگاه‌های ذخیره انرژی با چگالی انرژی و توان بالا، گزینه‌های جدیدی را در صنعت خودرو ایجاد کرده‌است و این منجر به

توسعه دوچرخه‌های برقی، اتومبیل‌ها و اتوبوس‌ها شده است. انتظار می‌رود استفاده از خودروهای برقی باعث کاهش انتشار گازهای سمی شود و در نتیجه به یک اقتصاد سبز پایدار کمک کند [۳-۶].

طبق تعریف، باتری‌ها وسایلی هستند که مستقیماً انرژی شیمیایی ذخیره شده در مواد تشکیل دهنده الکتروود را با واکنش‌های ردوکس الکتروشیمیایی به انرژی الکتریکی تبدیل می‌کنند. در مورد باتری‌های قابل شارژ یا ثانویه، واکنش‌های الکتروشیمیایی مسئول تولید الکتریسیته قابل برگشت هستند. در حالی که، در مورد باتری‌های اولیه، واکنش‌ها یک طرفه یا غیرقابل برگشت هستند. از زمان پیشرفت‌های گالوانی^۱ و ولتا^۲، اکتشافات روی باتری‌ها تا حد زیادی تکامل یافته است [۷-۸]. در حقیقت، اولین باتری اولیه تجاری، اولین بار توسط Laclanche در سال ۱۸۶۵ اختراع شد که شامل یک آند روی^۳، یک کاتد دی اکسید منگنز^۴ و یک الکترولیت آبی اسیدی از کلرید آمونیوم^۵ / کلرید روی^۶، با ولتاژ کاری ۱/۵ ولت بود [۹]. پس از آن، الکترولیت اسیدی با هیدروکسید پتاسیم قلیایی، برای خشک کردن سلول‌های قلیایی با ظرفیت دشارژ^۷ افزایش یافته در همان محدوده ولتاژ، جایگزین شد. بعدها، یک سری از باتری‌های اولیه کارآمد مانند باتری‌های روی هوا^۸ (۱/۴ ولت)، باتری‌های اکسید نقره (۱/۵ ولت) و باتری‌های اولیه لیتیوم ۳ ولت با لیتیوم به عنوان آند توسعه یافته و در اواخر دهه ۱۹۸۰ تجاری شدند [۱-۱۰].

ظهور باتری‌های ثانویه قابل شارژ با کشف باتری سرب^۹ - اسید توسط plante در اوایل سال ۱۸۵۹ شروع شد که در آن کاتد پراکسید سرب بود، سرب به عنوان آند عمل می‌کرد و اسید سولفوریک (6 M) به عنوان الکترولیت با یک پنجره ولتاژ مناسب ۲ ولت مورد استفاده قرار گرفت. در اواخر، در سال ۱۸۹۹ W.jungner باتری‌های نیکل

¹ Galvan

² Volta

³ Zinc anode

⁴ Manganese dioxide

⁵ Ammonium chloride

⁶ Zinc chloride

⁷ Discharge

⁸ Zinc air

⁹ Lead

کادمیوم را معرفی کرد، با این وجود به دلیل اثرات مضر زیست محیطی آنها، استفاده عملی از آنها خیلی زود کاهش یافت. استفاده از باتری‌های هیدرید فلز نیکل به عنوان یک جایگزین موثر برای باتری‌های نیکل کادمیوم محسوب می‌شد. با این حال، ورود فن‌آوری‌های باتری‌های لیتیوم یونی در اوایل دهه ۱۹۸۰ و متعاقب آن تجاری-سازی باتری‌های لیتیوم یونی در اواخر سال ۱۹۹۱، به باتری‌های ثانویه مبتنی بر لیتیوم یک موقعیت غیر قابل نفوذ^۱ در زمینه دستگاه‌های ذخیره سازی انرژی قابل حمل بود [۲۱-۱۰]. در باتری‌های ثانویه لیتیوم یون، رسیدن به ولتاژ دشارژ متوسط ۳/۷ ولت با چگالی انرژی بیشتر و عمر چرخه طولانی‌تر در مقایسه با دیگر باتری‌های موجود، امکان‌پذیر است. همه این قابلیت‌های منحصر به فرد، باتری‌های لیتیوم یونی (L1B) را برای ذخیره انرژی ایده آل برای کالاهای الکترونیکی قابل حمل استفاده می‌کنند. در حال حاضر، بازار باتری با ارزش بازار جهانی حدود ۳۰ میلیون دلار به شدت تحت سلطه باتری لیتیوم (L1B) است. در حال حاضر بسیاری از ابتکارات تحقیقاتی برای بهبود خواص الکتروشیمیایی باتری لیتیوم یون با ابزارهای مختلف به منظور بهبود عملکرد برای استفاده در کاربردهای بالقوه در حال انجام هستند. در این فصل، پیکربندی اولیه باتری لیتیوم یونی، جنبه‌های ترمودینامیکی آن، پارامترهای بحرانی باتری مانند ولتاژ، ظرفیت، تقاضای انرژی، چگالی توان، C-rate، راندمان کلمبی^۲، عمر چرخه و غیره به طور گسترده مورد بحث قرار گرفته است. الزامات ایده آل ویژگی‌های آند، کاتد و الکترولیت نیز به طور مفصل ارائه می‌شود. مزایا و معایب کلی آندها و کاتدهای معمولی نیز مورد بحث قرار گرفته اند.

۲) باتری‌های لیتیوم یون

یک ماده الکترود ایده آل برای یک باتری ثانویه با عملکرد بالا باید دارای پتانسیل الکترود پایین و تعادل^۳ الکتروشیمیایی بالایی باشد. از جدول ۱ مشخص است که لیتیوم دارای پایین‌ترین پتانسیل ردوکس (3.5 V-) و بالاترین تعادل الکتروشیمیایی (3.86 Ahg^{-1}) در بین فلزات است. لیتیوم که یک فلز قلیایی است، در میان تمام

¹ Unassailable

² Columbic efficiency

³ Equivalence

عناصر فلزی با چگالی شارژ وزن سنجی^۱ تئوری (علمی) برتر، با یک پنجره پتانسیل بسیار بزرگ، سبک‌ترین فلز می‌باشد. باتری‌های لیتیوم یون (LIBs) اساساً براساس درون سازی و جداسازی (intercalation and de-intercalation) الکتروشیمیایی عمل می‌کنند (شکل ۱) که در آن هر دو آند و کاتد اساساً در طی چندین چرخه به طور برگشت‌پذیر بودن یون‌های لیتیوم را وارد و خارج می‌کنند. یک باتری لیتیوم یون معمولی شامل یک آند گرافیت (الکتروود منفی با ظرفیت تئوری ۳۷۲ mAh/g) یک لایه‌ای به عنوان کاتد (الکتروود مثبت، با ظرفیت تئوری ۲۷۱ mAh/g) و معمولاً الکترولیت LiPF₆ حل شده در حلال غیرآلی آبی است. در طی فرآیندهای شارژ^۲، یون‌های لیتیوم از ماده آند میزبان LiCoO₂ خارج می‌شوند و از طریق الکترولیت حرکت می‌کنند و در لایه‌های گرافیت قرار می‌گیرند (شکل ۱). از طرف دیگر در طول مرحله دشارژ^۳ معکوس رخ خواهد داد و منجر به حرکت مداوم یون‌های لیتیوم در طول فرآیندهای شارژ و دشارژ خواهد شد. باتری‌های لیتیوم یون به عنوان باتری‌های صندلی گهواره‌ای^۴ نیز شناخته می‌شوند. در یک باتری لیتیوم یون (LIB)، معمولاً مشاهده شده که در طول فرآیند چرخه، الکترولیت تحت یک واکنش محدود با لیتیوم قرار می‌گیرد تا یک فیلم چند لایه‌ای در سطح مشترک هر دو الکتروود ایجاد کند که به عنوان فاز الکترولیت جامد^۵ (SEI) شناخته می‌شود. این فاز الکترولیت جامد (SEI) نقش حیاتی در جلوگیری از واکنش‌های جانبی الکترولیت با سطح الکتروود ایفا می‌کند. بنابراین، در فرآیند چرخه بعدی، حرکت یون‌های لیتیوم از طریق لایه‌های سطح، در یک واکنش الکتروشیمیایی قابل بازگشت همان طور که در واکنش‌های الکتروود زیر نشان داده شده است، رخ می‌دهد [۱۵-۱۰]:

در آند:



¹ Gravimetric

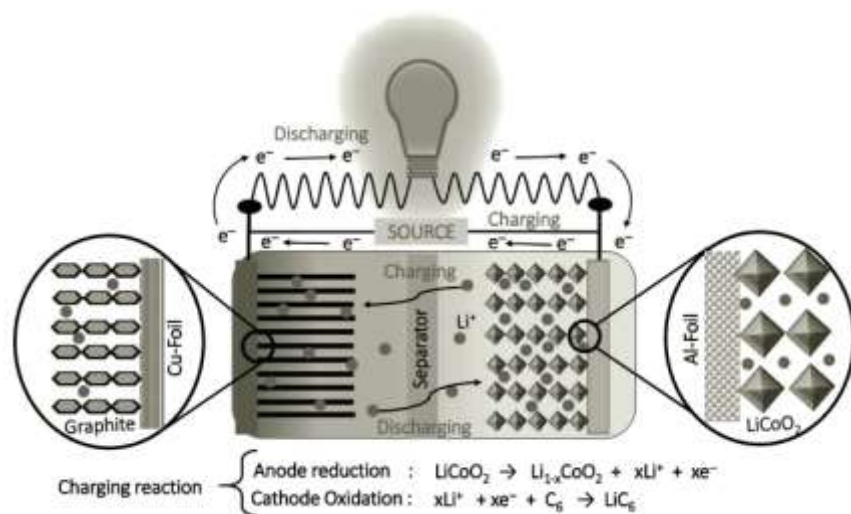
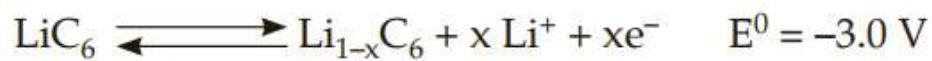
² Charge

³ Discharge

⁴ Rocking chair

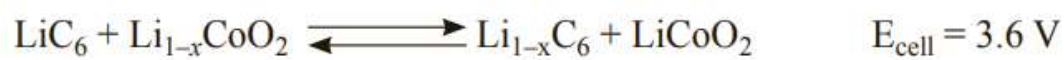
⁵ Solid electrolyte interphase

در کاتد :



شکل ۱. نمایش شماتیک مکانیسم intercalation/de-intercalation در LIB

واکنش سل^۱ خالص :



۱،۲ مکانیسم‌های باتری‌های لیتیوم یون

¹ Cell

واکنش‌های الکتروشیمیایی مربوط به باتری‌های لیتیوم یون به ماهیت مواد الکتروود بستگی دارد. براساس ماهیت واکنش‌های ردوکس الکتروشیمیایی مواد فعال در ذخیره سازی لیتیوم، مکانیسم‌های عملیاتی زیربنایی^۱ باتری‌های لیتیوم یون را می‌توان طبقه بندی کرد.

۲،۲ مکانیسم Intercalation/deintercalation

در این نوع مکانیسم، مواد الکتروود به عنوان میزبان عمل می‌کنند تا یون‌های لیتیوم را در یک ساختار بسیار منظم یک / دو یا سه بعدی بدون هیچ گونه تلفات جدی در ساختار کریستالی جای دهند. به طور کلی، مواد میزبان با تعدادی از محل‌های^۲ میزبان خالی در شبکه کریستالی مشخص می‌شوند و یون‌های لیتیوم در این محل‌ها وارد یک روش سیستماتیک می‌شوند. به عنوان مثال، واکنش‌های Intercalation / de-interaction با وارد کردن یون-های لیتیوم در ساختارهای یک بعدی (گرافیت‌ها یا اکسیدهای LiCoO_2) دو بعدی (Li_4Ti_5 یا LiMn_2O_4) و سه بعدی (LiFePO_4) رخ می‌دهد.

۳،۲ (مکانیسم آلیاژسازی^۳

مواد الکتروود مانند فلزات خالص Si ، Sn ، Bi و Cd که قادر به انجام واکنش‌های برگشت‌پذیر alloying / de-alloying با لیتیوم هستند، به طور گسترده به عنوان آندهای پتانسیل در باتری‌های لیتیوم یون مورد استفاده قرار گرفته‌اند. به خوبی ثابت شده است که واکنش‌های alloying-dealloying لیتیوم در پتانسیل‌های پایین‌تری ($\leq 1.0 \text{ V}$) انجام می‌شوند و این به نوبه خود به ظرفیت قابل بازگشت در طول فرآیند چرخه لیتیوم کمک کرده است. مواد آند مبتنی بر آلیاژ در سال‌های اخیر به دلیل خاصیت استثنایی خود در حل کردن مقدار زیادی لیتیوم، کشش پیدا کرده‌اند، زیرا این امر از ظرفیت تئوری بالاتر 4200 mAh/g برای $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ و 991 mAh/g برای $\text{Li}_{22}\text{Sn}_5$

¹ Underlying

² Sites

³ Alloying Mechanism

که بسیار بالاتر از مواد آند ($C : 372 \text{ mAh g}^{-1}$) مشهود است [۱۹-۱۲]. علی‌رغم دارا بودن این ویژگی‌های مطلوب، مواد آند مبتنی بر آلیاژی در معرض انبساط حجم عظیمی هستند که منجر به تنش مکانیکی و ترک خوردگی مواد الکتروود می‌شود. ظرفیت اولیه بالاتری که توسط مواد الکتروود مبتنی بر آلیاژ ارائه می‌شود، در طول دوره باقی‌مانده از فرآیند چرخه از بین می‌رود. شایان ذکر است که در مورد مواد الکتروود مبتنی بر intercalation، تغییر حجم مشاهده شده بسیار کمتر است و در نتیجه آنها عملکرد قوی در چرخه های طولانی تر نشان دادند. جدا از فلزات خالص، مواد الکتروودی مبتنی بر اکسید فلزی مانند TiO_2 ، SnO و Bi_2O_3 و غیره تحت واکنش‌های آلیاژی در یک سری مراحل شناخته شده‌اند. در مرحله اولیه، اکسید فلزی به طور غیرقابل برگشت در داخل ماتریس Li_2O به نانوذرات فلزی تبدیل می‌شود و در مرحله نهایی، گونه‌های^۱ فلزی پراکنده در واکنش‌های alloying-dealloying برگشت‌پذیر شرکت می‌کنند.

۴،۲) مکانیسم تبدیل^۲

مکانیسم تبدیل / جابه جایی باتری‌های لیتیوم یون شامل تشکیل و تجزیه Li_2O از اکسیدهای فلزات واسطه با کاهش / اکسیداسیون همزمان ذرات فلز نانو است. به طور کلی، ترکیبات فلزات واسطه مانند اکسیدهای فلزات واسطه، سولفیدها، فلوریدها، فسفیدها و نیتريد‌ها تحت واکنش‌های تبدیلی شناخته شده‌اند. برای مثال، واکنش اکسیدهای فلزات واسطه با فلز لیتیوم شامل آمورفیزاسیون^۳ شبکه کریستالی برای تشکیل نانو ذرات فلزی و Li_2O است. در طول فرآیند شارژ، اکسیدهای فلزی با تجزیه بعدی Li_2O اصلاح می‌شوند. مکانیسم‌های مختلف عملیات باتری لیتیوم یون در شکل ۲ خلاصه شده است.

۳) اجزای باتری و ساخت آن

¹ Species

² Conversion

³ Amorphization

۱,۳) الکترودها

در دهه‌های اخیر، باتری‌های لیتیوم یون به طور فزاینده‌ای مورد مطالعه قرار گرفته و در صنایع خودرو به کار گرفته شده‌اند. در حال حاضر خودروهای برقی آماده جایگزین کردن موتورهای احتراق داخلی^۱ (IC) و وسایل نقلیه الکتریکی هستند که به سه نوع الکتریکی^۲ (EV)، خودروی هیبریدی پلاگ^۳ (PHEV) و خودروهای الکتریکی هیبریدی طبقه بندی می‌شوند. خودروهای الکتریکی و خودروی هیبریدی پلاگ (PHEV) از موتورهای الکتریکی برای نیروی محرکه استفاده می‌کنند که در آنها موتورهای الکتریکی به دو موتور الکتریکی و احتراق داخلی (IC) مجهز هستند. در PHEV ها، موتورهای IC زمانی که قدرت باتری به طور کامل مورد استفاده قرار می‌گیرد، حرکت می‌کنند و این به هدف ژنراتور برای راه‌اندازی موتور الکتریکی عمل می‌کند. در مورد خودروی الکتریکی هیبریدی، موتور الکتریکی برای حرکت با سرعت کم استفاده می‌شود، در حالی که موتور احتراق (سوخت) داخلی برای رانش با سرعت بالا و مسافت طولانی فعال می‌شود. برای رسیدن به نتایج نهایی، به باتری لیتیوم یون (LIB) با توان بالا و چگالی انرژی بالا مورد نیاز است. یک خودروی الکتریکی (EV) معمولی به باتری نیاز دارد که توانایی ارائه ۲۵ تا ۴۵ کیلووات ساعت را داشته باشد تا با عملکرد خودروی موتور احتراق داخلی مطابقت داشته باشد. علاوه بر این، باتری‌های لیتیوم یون به عنوان یک دستگاه ذخیره انرژی ایده آل برای ابزارهای برق، واحدهای منبع تغذیه پشتیبان^۴ و ذخیره انرژی خارج از پیک از شبکه برق در نظر گرفته می‌شوند. تاکنون خودروهای الکتریکی هیبریدی تجاری به دلیل ویژگی‌های ایمنی برتر و عوامل دیگر از باتری Ni-MH استفاده می‌کنند. بزرگترین مشکلی که مانع استفاده از فناوری‌های باتری لیتیوم یون در کاربردهای توان بالا می‌شود، هزینه، نگرانی‌های ایمنی و ظرفیت-های پایین‌تر مرتبط با مواد الکتروود است. به عنوان مثال، استفاده از کاتدهای مبتنی بر کبالت و آند گرافیت خالص شده میکروکریستالی همراه با الکتrolیت مبتنی بر لیتیوم، به هزینه‌های عملیاتی بالاتر باتری‌های لیتیوم یونی

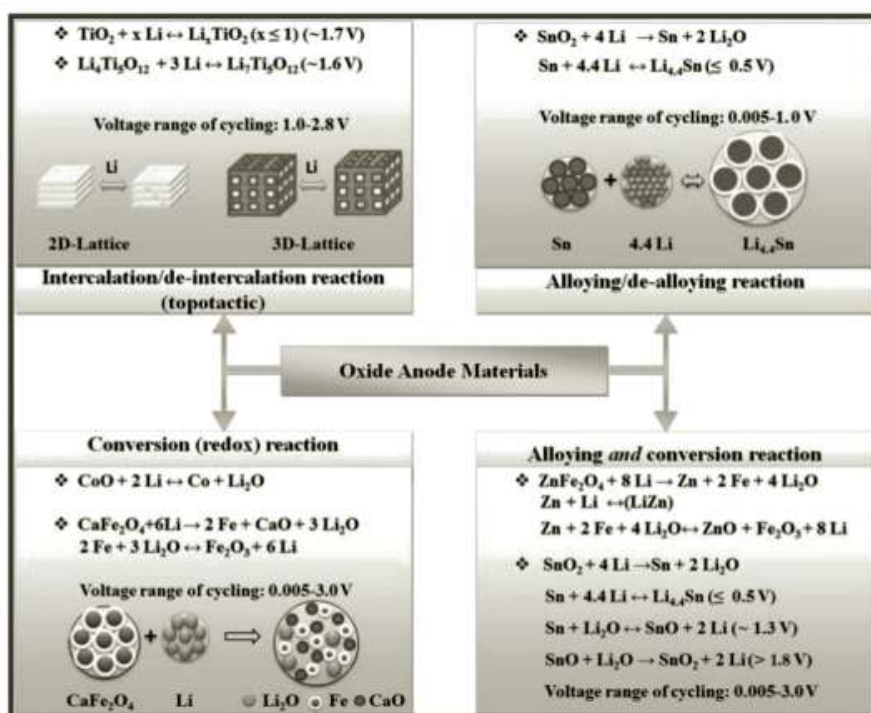
¹ Internal combustion

² Electric vehicle

³ Plug-in hybrid vehicle

⁴ black-up power supply units

کمک می‌کند. با این حال برای تحقق کاربردهای بالقوه چگالی انرژی باتری‌های لیتیوم به بهبود شدیدی در حد $120 \sim 250 \text{ Wh.kg}^{-1}$ نیاز دارد. ظرفیت‌های ذاتی و پتانسیل عملیاتی مواد الکتروود کلید دستیابی به چگالی انرژی مطلوب برای باتری‌های لیتیوم یون هستند. تاکنون کمتر از نصف ظرفیت تئوری در کاربردهای عملی تحقق یافته است. در نتیجه، نیاز به جایگزین کشف مواد الکتروود ارزان‌تر برای دستیابی به پتانسیل کامل باتری‌های لیتیوم یون در طیف وسیعی از کاربردهای بسیار مهم است [۲۴-۱۷].



شکل ۲. طبقه بندی مکانیسم عملیاتی LIB ها بر اساس فرآیند insertion و extraction لیتیوم برگشت پذیر [۱۸].

اندازه باتری لیتیوم یون بسته به نوع کاربرد و مشخصات توان آن متفاوت است. باتری‌های لیتیوم یون در اشکال مختلفی مانند سکه‌ای، استوانه‌ای، منشوری و کیسه‌ای وجود دارند. با این حال، اجزای اصلی مورد استفاده در همه باتری‌های لیتیوم یون یکسان هستند. اجزای اصلی باتری دارای یک محفظه خارجی^۱، جمع کننده جریان^۲، بایندر^۳ و جداکننده^۴ است. در مورد سکه و سل‌های استوانه‌ای معمولی، از روکش فولادی ضدزنگ معمولاً به عنوان مواد بسته‌بندی خارجی با دریچه‌ای قابل آب بندی برای آزاد کردن فشار تحت شارژ بیش از حد استفاده می‌شود. در حالی که در سل‌های استوانه‌ای و منشوری از روکش‌های فلزی گران قیمت استفاده می‌شود. در مورد سل کیسه‌ای از یک فویل چند لایه نسبتاً ارزان‌تر استفاده می‌شود. یکی دیگر از مهم‌ترین مولفه‌های باتری لیتیوم یون جمع کننده جریان است. یک کلکتور^۵ جریان ایده آل نباید با لیتیوم حتی در پتانسیل الکتروود پایین واکنش نشان دهد و باید در برابر پتانسیل اکسیداسیون استاندارد باتری‌های لیتیوم یون مقاوم باشد. بنابراین به طور کلی از فویل‌های آلومینیومی و مسی به عنوان جمع کننده جریان کاتد و آنود استفاده می‌شود. بایندها نقش مهمی در فرایند چسبندگی مواد فعال به جمع کننده جریان دارند. به عنوان مثال، در طول intercalation/de-intercalation یون‌های لیتیوم، مواد الکتروود انبساط و انقباض حجمی را در فرآیندهای چرخه طولانی مدت تجزیه می‌کنند. در چنین فرآیند فیزیکی، تماس با سطح ماده فعال و جمع کننده جریان ضعیف شده و این منجر به مقاومت تماس می‌شود و در نتیجه باعث عملکرد ضعیف باتری می‌شود. چنین عوارض نامطلوب ناشی از تغییرات مکانیکی مواد فعال را می‌توان با استفاده از مواد بایندر ایده آل کاهش داد. یک بایندر عالی باید دارای خواص اتصال عالی، پایداری حرارتی عالی و مقاومت در برابر اکسیداسیون بدون انحلال در الکترولیت‌های آلی غیرآبی باشد. تاکنون، پلی وینیلیدین فلوراید پلیمری فلئوردار به طور گسترده‌ای برای اتصال در باتری لیتیوم یون جدا از سایر چسبها مانند لاستیک استایرن بوتادین و سدیم کربوکسی متیل سلولز استفاده می‌شود. جداکننده‌های مورد استفاده در

¹ External casing

² Current collector

³ Binder

⁴ Separator

⁵ Collector

باتری‌های لیتیوم یون بین دو الکترود قرار می‌گیرند تا از تماس مستقیم جلوگیری کنند و در عین حال امکان هدایت یونی و جداسازی جریان الکترون را فراهم کنند. انتخاب جداکننده مهم است زیرا بر عملکرد و ایمنی باتری تأثیر می‌گذارد. مواد با ثبات شیمیایی خوب، تخلخل، اندازه منافذ و نفوذپذیری معمولاً به عنوان جداکننده استفاده می‌شوند. به عنوان مثال، ساختارهای ریز متخلخل چند لایه پلی اتیلن - پلی پروپیلن به طور گسترده در باتری‌های لیتیوم یون استفاده شده است. در مورد باتری‌های لیتیوم یونی ژل پلیمری، جداکننده‌های ریز متخلخل چند لایه معمولی با یک لایه نازک از PVDF-HFP یا پلیمر دیگر جایگزین می‌شوند. لازم به ذکر است که اجزای مورد استفاده در ساخت باتری لیتیوم یون در واکنش الکتروشیمیایی شرکت نمی‌کنند. بنابراین، برای دستیابی به چگالی انرژی و چگالی توان بهتر، باید مراقب بود که «وزن مرده»^۱ اجزاء حداقل ممکن یا بارگذاری مواد فعال بیشتر کاهش یابد.

۳,۳ ساخت الکترود

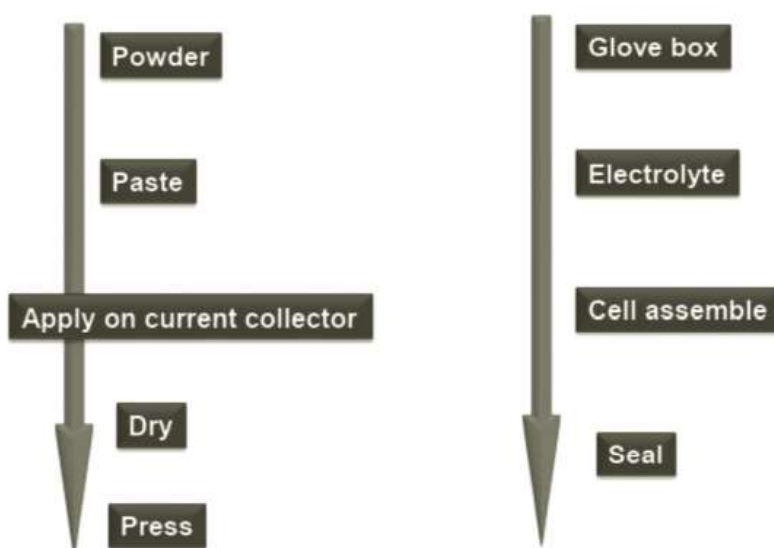
ساخت الکترود در باتری‌های لیتیوم یونی شامل یک سری از فرآیندها است. در مرحله اولیه، ماده فعال با افزودنی رسانا (استیلن سیاه) به همراه بایندرهای (PVDF) در حلال N-متیل - ۲ پیرولیدینون (NMP) مخلوط می‌شود تا دوغاب (ماده آبکی) ایجاد شود. اختلاط و آسیاب مکانیکی ماده فعال باید به طور جداگانه برای یک دوره زمانی مشخص انجام شود تا از همگنی خوب اطمینان حاصل شود. سپس دوغاب (ماده آبکی) به دست آمده روی کلکتورهای جریان پوشانده می‌شود و لایه‌های پوشش داده شده در معرض خشک شدن با خلاء و سپس پرس رول قرار می‌گیرند تا از یک پوشش محکم اطمینان حاصل شود. در مرحله بعد، بسترها در یک دستگاه برش الکترود به ابعاد دلخواه بریده می‌شوند و مواد الکترود حاصل در یک جعبه دستکش^۲ پر شده با Ar که غلظت O₂ و H₂O کمتر از 0.1 ppm دارد، مونتاژ^۳ می‌شوند. پس از انباشته شدن الکترودها، الکترولیت‌ها به جداکننده تزریق

¹ Dead weight

² Glove box

³ Assemble

می‌شوند و سپس سل ساخته شده با استفاده از دستگاه چین دار^۱ در داخل محفظه فلزی مهر و موم می‌شود. مراحل مختلف درگیر در ساخت سل سکه یون لیتیوم معمولی در شکل ۳ نشان داده شده است.



شکل ۳. نمودار جریان که مراحل مختلف درگیر در ساخت الکترود و مونتاژ LIB ها را نشان می دهد.

۴،۳ محاسن و معایب LIBs

باتری‌های لیتیوم یون به سرعت در الکترونیک مصرف کننده رشد می‌کنند و در بسیاری از زمینه‌های دیگر کاربرد پیدا می‌کنند. این افزایش عظیم باتری‌های لیتیوم یون به وزن بسیار کم، پنجره ولتاژ کاری بزرگ تا ۳/۶ ولت، انرژی تئوری بالا و چگالی توان 150 Wh/kg و 400 Wh/kg به ترتیب نسبت داده می‌شود. علاوه بر این، باتری‌های لیتیوم یون با سرعت دشارژ بسیار پایین خود ۲٪ تا ۸٪، عدم وجود اثر حافظه، راندمان کولمبیک^۲ بالا

¹ Crimping machine

² Coulombic efficiency

در طول عمر چرخه طولانی‌تر بیش از ۱۰۰۰ تا ۳۰۰۰ چرخه، ظرفیت‌های کمتر از 500 mAh تا 1000 Ah مشخص می‌شوند را می‌توان به دست آورد. به غیر از این، باتری‌های لیتیوم یون را می‌توان در اندازه‌ها و شکل‌های برای کاربردهای آرایه گسترده در زمینه‌های مختلف سفارش نمود. علیرغم دارا بودن مزایای بسیاری، باتری‌های لیتیوم یون از معایبی مانند عمر کوتاه ۲ تا ۳ سال از تاریخ تولید اینکه آیا مورد استفاده قرار می‌گیرند یا خیر رنج می‌برند. اگر باتری‌های لیتیوم یون در مقایسه با دمای معمولی در معرض گرما قرار گیرند، بسیار سریعتر در معرض تخریب قرار می‌گیرند زیرا به دماهای بالا بسیار حساس هستند. به عنوان مثال، باتری‌های لیتیوم یون در دماهای بالاتر مستعد از دست دادن ظرفیت برای همیشه در مقایسه با باتری‌های NiCd یا NiMH هستند. هزینه باتری لیتیوم یون بالاست و در صورت دشارژ کامل خراب می‌شوند. علاوه بر این، اگر باتری‌های لیتیوم یون به درستی ساخته نشوند، خطر کمی در آتش سوختن وجود دارد، اگرچه احتمال آن به ۲ تا ۳ بسته در هر میلیون باتری تولید می‌شود.

(۴) ویژگی‌های باتری

ویژگی‌های مختلفی که برای اعتبار سنجی عملکرد باتری به کار می‌روند در زیر لیست شده‌اند:

ولتاژ: ولتاژ به اختلاف پتانسیل الکتریکی بین دو ترمینال^۱ (الکترودها) در یک مدار الکتریکی گفته می‌شود. اساساً نیروی محرک الکتریکی است و بر حسب ولت (V) اندازه‌گیری می‌شود. به علت پلاریزاسیون الکتروود، مقاومت الکتروود / الکتروولت و سینتیک نسبتاً کند، ولتاژ تئوری یا ترمودینامیکی را نمی‌توان عملاً به دست آورد.

$$E^0 = E_a^0 - E_c^0; E = E^0 - 0.054 / n \log Q$$

¹ Terminal

ولتاژ مدار باز: به عنوان اختلاف پتانسیل الکتریکی بین دو الکترود در جریان صفر تعریف می‌شود. ولتاژ مدار

باز V_{oc} را می‌توان از مقادیر پتانسیل شیمیایی مربوطه آند/ کاتد تخمین زد و با رابطه زیر به دست می‌آید:

$$V_{oc} = \mu^A - \mu^C / F$$

که در آن μ^A و μ^C به ترتیب نشان دهنده پتانسیل شیمیایی آند و کاتد هستند و F ثابت فارادی است. (96485 JK⁻¹)

جریان^۱: مقدار شارژ الکترود ذخیره شده در یک ماده معین است. این نشان دهنده سرعت جریان شارژ الکتریکی است و به سرعت واکنش‌های الکتروشیمیایی که در الکترودها انجام می‌شود بستگی دارد.

ظرفیت^۲: از حاصلضرب کل مقدار شارژ، در حالت کاملاً دشارژ شده در شرایط و زمان مشخص داده می‌شود. ظرفیت به طور مستقیم با وزن اتمی ماده فعال و تعداد الکترون‌های درگیر در واکنش الکتروشیمیایی مرتبط است. ظرفیت تئوری (C_T) در هر گرم از مواد الکترود با معادله داده می‌شود:

$$C_T = n F / M; C / g = n \times 26.8 / m \text{ Ah g}^{-1}$$

که در آن n تعداد مول‌های الکترون‌های مبادله شده در طی واکنش الکتروشیمیایی را نشان می‌دهد، F ثابت فارادی (96485 C/mol) و M جرم مولکولی ماده فعال (g/mol) است. ظرفیت تئوری یا ظرفیت دشارژ $I \times t / m$ است، که در آن I جریان است، t دشارژ زمان و m جرم ماده فعال است.

سرعت جریان^۳ (C-rate): این به سرعت فرآیند شارژ / دشارژ اشاره دارد و می‌توان آن را براساس رابطه

بین ظرفیت باتری و جریان درگیر در فرآیند شارژ/ دشارژ به شرح زیر توضیح داد:

¹ Current

² Capacity

³ Current rate

$$t = C_T / i$$

$$nC = (1/n) h$$

که در آن t زمان صرف شده برای تکمیل شارژ یا دشارژ بر حسب ساعت است، سرعت جریان (C_T) مطابق با ظرفیت باتری در آمپر ساعت (Ah) و i جریان کشیده شده بر حسب آمپر (A) است. بنابراین $C\text{-rate}$ توسط متقابل t داده می‌شود و این واقعیت را توضیح می‌دهد که با افزایش $C\text{-rate}$ باتری به زمان کمتری برای شارژ یا دشارژ نیاز دارد یا با افزایش $C\text{-rate}$ ظرفیت باتری کاهش می‌یابد. $C\text{-rate}$ اندازه‌گیری سرعت شارژ و دشارژ شدن باتری در یک دوره معین را نشان می‌دهد.

چگالی انرژی^۱: به عنوان انرژی ذخیره شده در واحد جرم یا حجم ماده فعال تعریف می‌شود. بنابراین، چگالی انرژی گرانشی با نسبت انرژی قابل تحویل با یک جریان معین به جرم باتری داده می‌شود و با معادله زیر بر حسب wh/kg بیان می‌شود:

$$\text{Gravimetric energy density} = \text{Specific capacity (kg)} \times \text{cell voltage (V)}$$

به روشی مشابه، چگالی انرژی حجمی را می‌توان به عنوان نسبت انرژی قابل تحویل تحت یک جریان مشخص به حجم باتری تعریف کرد و با معادله زیر بر حسب wh/m^3 یا wh/dm^3 بیان شد:

$$\text{Volumetric energy density} = \text{Specific capacity (dm}^3\text{)} \times \text{cell voltage (V)}$$

چگالی توان^۲: به عنوان توان در واحد جرم که می‌تواند توسط باتری در شرایط مشخص شده تحویل داده شود، تعریف می‌شود: در حالی که، چگالی توان حجمی بر حسب w/h یا w/m^3 بیان می‌شود و با عبارت:

¹ Energy density

² Power density

$$\text{Power density} = \text{Current (A/kg or A/L)} \times \text{Voltage (V)} \\ = \text{Energy density/Time}$$

عمق دشارژ^۱: این مقدار به مقدار برق دشارژ از یک باتری نسبت به ظرفیت آن است و با عبارت:

$$\text{Depth of discharge} = \frac{\int_0^t i(t) dt}{\text{Capacity}}$$

عمق دبی معمولاً بر حسب درصد نشان داده می شود و مقداری بدون بعد است.

وضعیت شارژ^۲: اندازه کل برق موجود در باتری با توجه به ظرفیت آن تحت شرایط مشخص شده وجود دارد و توسط این معادله آورده شده است :

$$\text{State of charge} = \frac{\text{Amount of charge available}}{\text{Capacity}}$$

راندمان کولمبیک^۳: به عنوان نسبت بین شارژهای تحویل داده شده و تعداد شارژهای تزریق شده به باتری تعریف می شود. طی واکنش های الکتروشیمیایی عوامل متعددی مانند مقاومت، واکنش های جانبی و ناپایداری الکتروود دهی می تواند منجر به از دست دادن شارژ و کاهش راندمان کولمبیک شود. یک باتری ایده آل باید دارای راندمان کولمبی بیش از ۱۰۰ درصد باشد.

جدول ۱. ویژگی های باتری Desirable برای LIBs

¹ Depth of discharge

² State of charge

³ Coulombic efficiency

Parameter	Desirable characteristics
Energy density (Volumetric - Wh/L and Gravimetric - Wh/kg)	High
Power density (Volumetric - W/L and Gravimetric - W/kg)	High
Mechanical, Chemical and Structural stability	Good
Discharge curve	Flat
Rate capability	High, fast recharge
Cycle-life	Long
Self-discharge	Low
Temperature range	Wide
Cost	Low
Safety	High

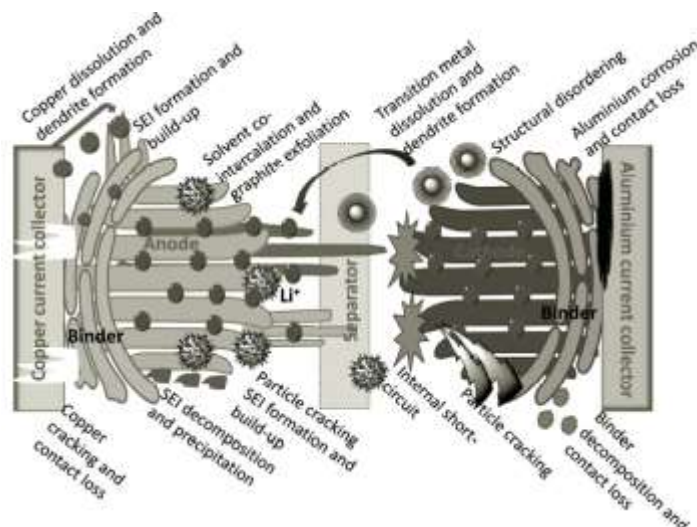
طول چرخه^۱: طول چرخه با حفظ ظرفیت به تعداد چرخه‌هایی اشاره دارد که یک باتری می‌تواند قبل از افت، ظرفیت آن زیر ۸۰ درصد قرار بگیرد. به غیر از شیمی باتری، چرخه باتری‌های لیتیوم یونی تحت تأثیر عمق دشارژ و وضعیت شارژ و همچنین دمای کار قرار می‌گیرد.

(۵) چالش‌های موجود در LIBs

باتری‌های لیتیوم یونی موجود اگرچه با موفقیت در بسیاری از وسایل الکترونیکی قابل حمل مورد استفاده قرار گرفتند، اما از مشکلات خاصی رنج می‌برند. به عنوان مثال، پتانسیل الکتروشیمیایی بسیار کم و واکنش پذیری بیشتر فلز لیتیوم منجر به واکنش‌های جانبی با الکترولیت‌های موجود در باتری‌های لیتیوم یونی شد (شکل ۴). در نتیجه، رسوب لیتیوم در سطح الکترودهای موجود شروع خواهد شد. چنین رسوبی از لیتیوم روی سطح الکترود

¹ Cycle life

به عنوان تشکیل دندريت^۱ ناميده مى‌شود. واژه دندريت به تجمع غيريكنواخت ليتيوم با ويژگى سوزنى مانند شاخه‌دار اشاره مى‌کند. در طول فرايند دشارژ، دندريت‌هاى موجود در سطح مشترک الکتروُد، فلز ليتيوم را آزاد مى‌کند که بيشتر به سمت بالاي دندريت يعنى دور از الکتروُد حرکت مى‌کند، تا ليتيوم به‌شدت واکنش پذير و از نظر الکتروشيميايى خنثى شود. در نتيجه، ليتيوم بسيار واکنش پذير موجود در نوک دندريت بيشتر تحت واکنش هاى پاراسيتيک^۲ با الکتروليت ها قرار مى‌گيرد و به راندمان (بازده) کولمبيک کمتر کمک مى‌کند. دندريت‌ها قادر به نفوذ از طريق جدا کننده و اتصال کوتاه مدار در باترى هاى ليتيوم يونى با ايجاد تماس مسقيم الکتريکى بين دو الکتروُد هستند. علاوه بر اين، دندريت‌هاى تشکيل شده در سطح رابط آند/ الکترونیک جامد به طور مداوم يون‌هاى ليتيوم ورودى را مصرف مى‌کنند و چنين واکنش‌هاى بسيار گرمازا هستند و ممکن است باعث فرارهاى حرارتى^۳ ناخواسته در باترى‌هاى ليتيوم يونى شوند.



شکل ۴. شماتیکى که پديده‌هاى مختلفى را در طول چرخه LIB ها به تصوير مى‌کشد.

¹ Dendrite

² Parasitic

³ Thermal runaways

گرافیت یک ماده آند ایده آل برای باتری‌های لیتیوم یون به دلیل خواص عالی آن مانند پسماند^۱ ولتاژ پایین، قابلیت سرعت خوب، ظرفیت برگشت ناپذیر کم و پایداری حرارتی خوب است. با این حال، به دلیل همپوشانی بین پتانسیل الکتروشیمیایی گرافیت و پایین‌ترین اوربیتال مولکولی اشغال نشده (LUMO) الکترولیت (LiPF_6) در کربنات اتیلن ۱:۱ (EC)/دی اتیل کربنات (DEC)، انتقال الکترون‌ها از گرافیت آند، الکترولیت‌ها را در سطح آند کاهش می‌دهد که منجر به تشکیل یک لایه نازک جامد-الکترولیت می‌شود. لایه SEI به عنوان یک مانع برای جلوگیری از افزایش بیشتر الکترون از LUMO الکترولیت عمل می‌کند، اما مشکل در انتشار یون لیتیوم از طریق این لایه منجر به آبکاری^۲ لیتیوم فلزی روی گرافیت می‌شود. آبکاری لیتیوم بر روی گرافیت بیشتر به تشکیل دندریت کمک می‌کند و این در نهایت می‌تواند منجر به مسائل ایمنی شود. بنابراین، کمبودهای مرتبط با مواد الکتروود موجود، مسیر توسعه مواد آندی و کاتد را هموار کرده‌اند. در سال‌های اخیر، محققان چندین ماده الکتروود جایگزین با انرژی، قدرت، قوی و ایمن‌تر را رونمایی کرده‌اند. با این حال، هیچ یک از این مواد برای کاربردهای عملی تجاری نشده‌اند. بخش بعدی مواد الکتروود جدید و موجود و مجموعه گسترده‌ای از چالش‌ها در تحقق کاربردهای بالقوه باتری‌های لیتیوم یون آینده را مورد بحث قرار خواهد داد.

۶) مواد کاتدی برای باتری‌های لیتیوم یون (LIBs)

در اوایل سال ۱۹۷۲، اکسون^۳ شروع به کار بر روی باتری‌های اصلی با استفاده از لیتیوم فلز به عنوان آند، پرکلرات لیتیوم در دی‌اکسولان^۴ به عنوان الکترولیت و TiS_2 به عنوان کاتد که خواص intercalation بالایی را نشان می‌داد، آغاز کرد. علی‌رغم عملکرد عالی کاتد، سیستم با چندین رسانایی مانند واکنش parasitic فلز لیتیوم با

¹ Hysteresis

² Plating

³ Exxon

⁴ Dioxolane

الکترولیت‌ها مواجه شد که منجر به تشکیل دندریت شد و نگرانی‌های ایمنی نامطلوبی مانند انبساط حجم، گسست‌های^۱ حرارتی و انفجار ایجاد کرد. در همین حال، برای کاهش نگرانی‌های ایمنی مربوط به استفاده از فلز لیتیوم، محققان از استراتژی‌های مختلفی با اتخاذ الکترولیت یا مواد کاتدی جایگزین استفاده کرده‌اند. مفهوم مکانیسم‌های امروزی intercalation /de intercation براساس مواد کاتدی به اوایل دهه ۱۹۷۰ بر می‌گردد، زمانی که ماتسوشیتا^۲ برای اولین بار از شبکه مونوفلوراید کربن را برای intercalate لیتیوم در باتری‌های اولیه $\text{Li}/(\text{CF})_n$ نشان داد. گزارش شده است که لیتیوم در شبکه مونوفلوراید کربن به هم می‌پیوندد و لیتیوم فلوراید را تشکیل می‌دهد. با این حال، چالش‌های مرتبط با استفاده از فلئوئور با وجود تحقیقات مفصل در مورد فلوراید کربن مورد توجه قرار نگرفت و در نهایت، مفهوم فناوری rocking chair LIB در شرایط آزمایشگاهی توسط مورفی^۳ و همکارانش مورد تحقیق قرار گرفت و سپس با استفاده از فلئوئور با وجود تحقیقات مفصل در مورد فلوراید کربن مورد توجه قرار نگرفت. در نهایت، مفهوم فناوری rocking chair LIB در شرایط آزمایشگاهی توسط مورفی و همکارانش مورد تحقیق قرار گرفت و سپس توسط Scrosti و همکاران که شامل استفاده از یون‌های لیتیوم به جای فلز لیتیوم است. نقش اصلی insertion/de-insertion یون‌های لیتیوم باعث کاهش رشد دندریت‌ها می‌شود و این امر از سلول‌های فلز لیتیوم در بخش ایمنی بهتر عمل می‌کند. با این وجود، برای محاسبه افزایش پتانسیل کاتد، یک ماده آند با پتانسیل نسبتاً بالاتر مورد نیاز است. در نتیجه استفاده از اکسیدهای فلزات واسطه لایه لایه یا سه بعدی در مقایسه با دی سولفیدهای فلزات واسطه لایه لایه اهمیت بیشتری پیدا کرد. جستجو برای الکترودهای قوی LIB منجر به تحقیقات گسترده‌ای شد و باتری لیتیوم یونی را براساس مفهوم intercalation-de-intercalation با ترکیب یک ماده کربنی به عنوان آند و LiCoO_2 به عنوان کاتد در یک الکترولیت آلی تجاری کرد. این باتری لیتیوم یون دارای پتانسیل بسیار بالای ۳/۶ ولت و چگالی انرژی سه برابر باتری قلیایی و باتری‌های Ni-Cd است. مواد کاتد معمولی در باتری‌های لیتیوم یون عمدتاً از اکسیدهای فلزات واسطه استفاده می‌کنند و قادر

¹ Breakaways

² Matsuchita

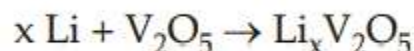
³ Murphy

هستند استخراج یون لیتیوم برگشت پذیر را انجام دهند. براساس مورفولوژی و پدیده‌های intercalation، مواد کاتد رایج در باتری‌های لیتیوم یون در زیر مورد بحث قرار می‌گیرند.

۱.۶) اکسیدهای لایه‌ای^۱

۱.۱،۶) وانادیوم پنتواکسید^۲

در میان اکسیدهای لایه‌ای وانادیوم پنتواکسید، V_2O_5 ، تری اکسید مولیبدن^۳، MoO_3 از اولین اکسیدهای مورد مطالعه برای کاربرد باتری لیتیوم یون هستند. اکسیدهای مولیبدن با $1/5$ یون لیتیوم در هریون مولیبدن واکنش می‌دهند اما به دلیل سینتیک واکنش کند آنها، در باتری‌های لیتیوم یون به اندازه کافی مورد توجه قرار نگرفته است. پنتواکسید وانادیوم با ساختار لایه‌ای متشکل از لایه‌های V_2O_5 در امتداد محور C سل Orthorhombic مشخص می‌شود و هر لایه از هرم‌های مربعی VO_5 تشکیل شده است که لبه‌ها و گوشه‌های مشترک با چهار فاصله V-O نزدیک به $2A$ دارد (شکل ۵). V_2O_5 همان طور که در زیر آورده شده، نشان داده شده که تحت مکانیسم intercalation با لیتیوم است:



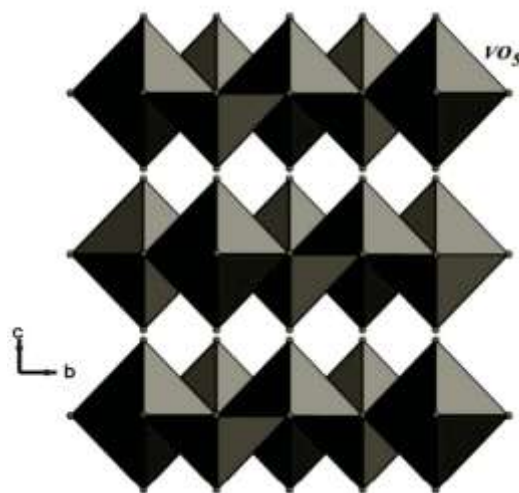
با این حال، ادغام لیتیوم به شبکه کریستالی V_2O_5 باعث ایجاد یک سری تغییرات فاز می‌شود. به عنوان مثال در ابتدای ورود لیتیوم، فاز- α ($X < 0.01$) و سپس فاز- ϵ ($0.35 < X < 0.7$) با لایه‌های چروکیده از V_2O_5 تشکیل می‌شود با وارد کردن یک لیتیوم دیگر، تغییرات ساختاری قابل توجهی از فاز ϵ به فاز γ رخ می‌دهد. در مقایسه با فازهای α ، δ که در آن اهرم مربعی VO_5 که ساختار VO_5 در V_2O_5 در ردیف‌های مرتب تشکیل شده‌اند، فاز γ به شدت درهم کشیده شده است. هنگامی که بیش از دو یون لیتیوم درهم قرار می‌گیرند،

¹ Layered Oxides

² Vanadium Pentoxide

³ Molybdenum trioxide

یک ساختار چهارضلعی سنگ نمک به نام فاز ω - $\text{Li}_3\text{V}_2\text{O}_5$ تشکیل می‌شود، که فراتر از استخراج برگشت پذیر یون لیتیوم پس از یک فرآیند چرخه ادامه دار، دیگر امکان پذیر نیست.



شکل ۵. ساختار کریستالی V_2O_5 لایه ای که اهرام مربعی از VO_5 را به اشتراک گذاشته

لبه ها و گوشه ها را نشان می دهد.

۲،۱،۶) اکسید کبالت لیتیوم^۱

در سال ۱۹۸۰ گوداینف^۲ ورود لیتیوم برگشت پذیر در ساختار میزبان LiCoO_2 را گزارش کرد و تشابه ساختاری قابل توجه آن را با دی کالکوژنیدهای لایه ای^۳ تشخیص داد. بعد از تجاری سازی باتری لیتیوم - یونی ، LiCoO_2 همچنان برای مدت زمان طولانی به تسلط بر بازار LIB ادامه می دهد . LiCoO_2 اکسیدهایی با فرمول کلی LiMO_2 هستند که ساختار لوزی شکل $\alpha\text{-NaFeO}_2$ را با گروه فضایی $R\bar{3}m$ تطبیق می دهند که در آن اکسیژن ها به صورت

¹ Lithium Cobalt Oxide

² Goodenough

³ Layered dichalcogenides

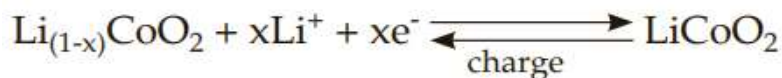
مکعبی فشرده قرار گرفته‌اند (شکل ۶). در طی فرآیند شارژ، استخراج برگشت پذیر یون‌های لیتیوم از شبکه کریستالی LiCoO_2 همراه با اکسیداسیون همزمان Co^{3+} به Co^{4+} رخ می‌دهد. این فرآیند بیشتر با بازسازی اکسیژن همراه است تا بسته بندی دقیق شش ضلعی اکسیژن را در CoO_2 قرار دهد. در جهت معکوس، یعنی در طول فرآیند دشارژ، $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ به Co^{4+} به Co^{3+} کاهش می‌یابد و یون‌های Li دوباره به محل شبکه وارد می‌شوند. ظرفیت عملی LiCoO_2 (172 mAh g^{-1}) به دلیل تبدیل فاز از مونوکلینیک به شش ضلعی در ولتاژ 4.2 ولت و عوامل دیگری مانند انحلال Co^{4+} ^۱، تکامل اکسیژن تقریباً در نیمی از ظرفیت نظری 274 mAh g^{-1} محدود است. ولتاژهای بالاتر بیشتر به بدتر شدن واکنش الکتروشیمیایی کمک می‌کند. LiCoO_2 به دلیل چرخه استثنایی و سهولت تولید عمده، بدون شک پرکاربردترین ماده آند برای LIB است. با این حال، عواملی از قبیل در دسترس بودن کمیاب^۲، سمیت و سمیت مواد، استفاده از آن را در کاربردهای خودروهای هیبریدی با انرژی بالا و چگالی توان بالا محدود می‌کند. پوشش اکسیدهای فلزی مختلف (MgO , Al_2O_3 , ZnO) و فسفات‌های فلزی (به عنوان مثال AlPO_4 , FePO_4) به عنوان یک جایگزین موثر برای جلوگیری از ناپایداری فاز و بهبود چرخه پذیری LiCoO_2 گزارش شده است. به عنوان مثال، پوشش اکسیدهای وانادیوم، عملکرد چرخه‌ای بهتر را با فشار بالا بر روی ولتاژ خاموش می‌کند، با جلوگیری از مخلوط کردن کاتیون در طول چرخه و کاهش سطح فعال که الکترولیت را کاهش می‌دهد، کاهش می‌یابد. در مطالعه دیگری، پوشش CuO برای جلوگیری از انحلال CO در الکترولیت هنگامی که تا ولتاژ بالاتر از حد معمولی ۴.۲ ولت شارژ می‌شود، جلوگیری می‌کند. در نتیجه، کاتدها می‌توانند ظرفیت‌های عالی با حفظ ظرفیت بسیار خوب راحتی در سرعت‌های C بالا ارائه دهند. با سرعت 5C، CuO پوشش داده شده در مقایسه با LiCoO_2 بهبود قابل توجهی در عملکرد نشان داد. حتی در سرعت‌های بسیار بالاتر 50C، ظرفیت متوسط 100 mAh g^{-1} به دست آمد.

¹ dissolution

² scarce



شکل ۶. شماتیک ساختار کریستالی مواد کاند LiMO_2 لایه لایه



۳,۱,۶ لیتیوم نیکل اکسید^۱

از اواخر، هزینه‌های ورودی بالاتر در ارتباط با استفاده از LiCoO_2 توسط جایگزینی CO با سایر فلزات، یعنی Mn، Ni یا Al در ساختار شبکه LiMO_2 جبران شد. LiNiO_2 دارای الگوی شبکه کریستال یکسان با LiCoO_2 است. ظهور LiNiO_2 به دلیل هدایت الکتریکی عالی، هزینه کم و ظرفیت دشارژ بهتر 200 mAhg^{-1} ، که تقریباً ۴۰ درصد بیشتر از LiCoO_2 است، جایگزینی ایده آل برای آیندهای LiCoO_2 بود. با این حال بعداً مشخص شد که بدون کاتیون بسیار دشوار بود و گزارش شد که حتی مقدار کمی از کاتیون در داخل شبکه کریستالی عملکرد الکتروود را به شدت کاهش می‌دهد. قرار دادن یون‌های اضافی لیتیوم منجر به تغییر فاز از فاز ۶ وجهی به فاز مونوکلینیک^۲ می‌شود همان طور که در مورد LiCoO_2 مشاهده شد. موادی که محتوای لیتیوم کمتری دارند بسیار ناپایدار هستند و به طور گرمادهای^۳ با الکتروولیت آلی واکنش نشان می‌دهند. ظرفیت تئوری برتر 285 mAh LiMnO_2

¹ Lithium Nickel Oxide

² monoclinic

³ exothermically

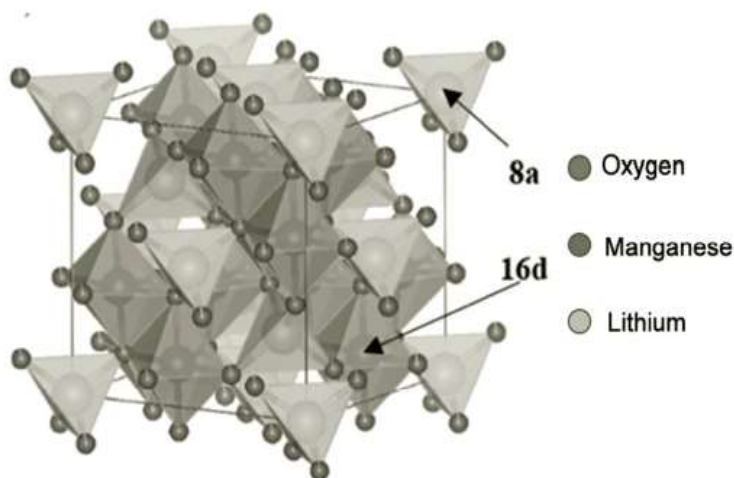
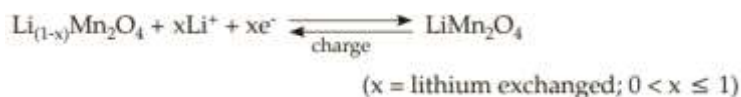
(g^1) و ویژگی سازگار با محیط زیست، آنها را یک کاندیدای جالب در میان مواد کاتد لایه $LiMO_2$ قرار می‌دهد. با این حال، پایداری منگنز درون شبکه $LiMnO_2$ خیلی زیاد نیست. علاوه بر این، با توجه به شعاع‌های یونی یکسان Li^+ و $LiMnO_2$ ، ظرفیت تخلیه‌ای، حدود 160 mAhg^{-1} را با تغییرات فاز غیرقابل برگشت را در فرآیندهای چرخه‌ای بعدی نشان داد. در نتیجه $LiMnO_2$ یک ماده کاتدی مناسب در نظر گرفته نشد.

۴،۱،۶) اکسیدهای اسپینل^۱

فرمول کلی برای ساختار اسپینل به صورت AB_2O_4 ارائه شده و ارتباط نزدیکی با ساختار فاز $ay\text{-}NaFeO_2$ با تفاوت جزئی در توزیع کاتیون‌ها در سایت‌های هشت وجهی و چهاروجهی دارد. در میان اسپینل‌های مختلف، $LiMn_2O_4$ از نظر ترمودینامیکی پایدار است با یک گروه فضایی از $Fd3m$ که شامل یون‌های لیتیوم در محل چهاروجهی و در محل هشت وجهی کاتیون‌های منگنز جای می‌گیرند. هر دو مکان چهاروجهی و هشت وجهی با هم به عنوان مسیرهای سه بعدی برای فرآیند درج لیتیوم برگشت پذیر عمل می‌کنند (شکل ۷). اسپینل‌های $LiMn_2O_4$ می‌توانند یک یون لیتیوم را در هر واحد فرمول در دمای محیط بیندازند و برآورد می‌شود که ظرفیت تئوری 148 mAhg^{-1} را ارائه دهد. با این حال، اسپینل‌های $LiMn_2O_4$ به دلیل عواملی مانند Jahn-Teller distortion و تجزیه الکترولیت در پتانسیل بالاتر، در طی چرخه طولانی مدت در ۴ ولت دچار محو شدن می‌شوند. علاوه بر این، در کاهش دمای بالا، انحلال Mn^{3+} به عنوان یک نتیجه واکنش نامطلوب رخ می‌دهد و Mn^{3+} تشکیل شده به آسانی در الکترولیت‌ها حل می‌شود و این به نوبه خود حفظ ظرفیت را تشدید می‌کند. برای غلبه بر کمبودهای مرتبط با اسپینل‌های Mn_2O_4 بسیاری از گزینه‌های بالقوه محققان ارائه شده است. به عنوان مثال، جایگزینی منگنز با سایر یون‌های فلزی بهبود چشمگیری را در عملکرد چرخشی مواد اسپینل نشان داده است. پوشش با Al_2O_3 و دوپینگ با یون‌های غیرفعال متعدد مانند Zn , Mg , Al برای افزایش پایداری ساختاری اسپینل - های LiM_2O_4 مورد استفاده قرار گرفت. اصلاح اسپینل‌ها با اولین یون‌های انتقال ردیف اول از قبیل Fe , Co , Ni .

¹ Spinel Oxides

Cr، Ti و Cu در محدود کردن John-Teller distortion توسط یون‌های Mn^{3+} موثر بود و یکپارچگی فاز بهتر را نشان داد. در میان آنها، $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ بهترین عملکرد کلی الکتروشیمیایی را نشان داد. اکسیدهای اسپینل اصلاح شده با روش‌های جایگزینی فوق می‌توانند به عنوان باتری‌های ثانویه لیتیومی پر قدرت ایده آل در صنعت خودرو عمل کنند.



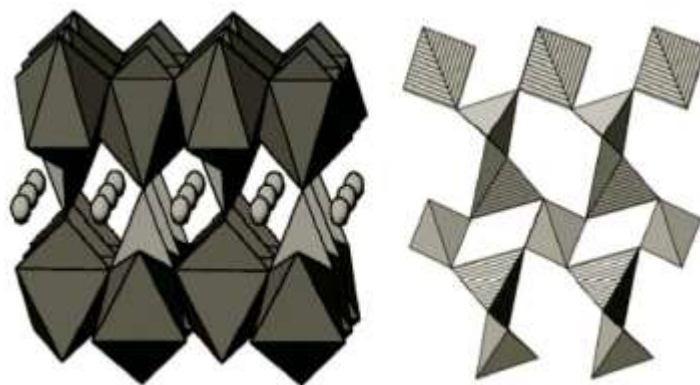
شکل ۷. شماتیک نقاط شبکه کریستالی اسپینل $LiMn_2O_4$

۵,۱,۶ موادهای اولیوین^۱

در سال‌های اخیر، ترکیب نوع Olivine $LiFePO_4$ که معمولاً به عنوان triphylite شناخته می‌شود، به دلیل هزینه بسیار کم، سازگاری با محیط زیست و پایداری ساختاری در شرایط سخت، به عنوان یک ماده کاتدی در LIB

¹ Olivine Materials

مورد توجه قرار گرفته است. شبکه کریستالی LiFePO_4 از گوشه‌های مشترک FeO_6 هشت ضلعی و به LiO_6 هشت ضلعی مشترک تشکیل شده که توسط چهار وجهی PO_4 به هم مرتبط شده‌اند (شکل ۸). در طول فرآیند چرخه، افزایش یون‌های لیتیوم در شبکه کریستالی LiFePO_4 در دو مرحله، بین فاز غنی فاز فقیر از لیتیوم انجام می‌شود. در فرآیند استخراج یون‌های لیتیوم لیتیوم، اکسیداسیون یون‌های Fe^{+2} به یون‌های Fe^{+3} ، FePO_4 که ساختار کریستالی مشابه LiFePO_4 دارد، تشکیل می‌دهد.



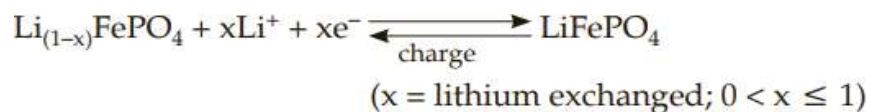
شکل ۸. ساختارهای LiFePO_4 ارتورومبیک^۱ و FePO_4 کوارتز مانند تریگونال^۲

انتشار یون‌های لیتیوم در ساختارهای Olivine از طریق یک تونل یک بعدی به دلیل مورفولوژی کریستال یک بعدی صورت می‌گیرد. بنابراین، حضور کاتیون‌های دیگر در طول مسیر یون لیتیوم مانع از حرکت یون‌های لیتیوم می‌شود و در نتیجه کانال Li دیگر در واکنش‌های الکتروشیمیایی فعال نمی‌ماند. بنابراین، برای جلوگیری از چنین رویدادی نامطلوب، باید برای دستیابی به یک ساختار کریستالی با خلوص بالا از LiFePO_4 انجام شود. با وجود ارائه مزایای متعددی از قبیل پایداری در دمای بالا و عمر چرخه طولانی LiFePO_4 از هدایت الکترونیک ذاتی و یونی ضعیف رنج می‌برد و ظرفیت بسیار پایین‌تر را ارائه می‌دهد. گزارش شده است که یک پوشش کربن

¹ orthorhombic

² trigonal

بر روی LiFePO_4 برای بهبود عملکرد الکتروشیمیایی مواد پیدا شده و به روشی مشابه، بسیاری از استراتژی‌های دیگر برای بهبود هدایت الکتریکی ذرات LiFePO_4 استفاده شده‌اند.



جدول ۲. ظرفیت های گرانشی مواد کاتدی مختلف

Materials	Theoretical gravimetric capacity (mAh/g)	Theoretical gravimetric capacity (mAh/g) with account taken of the degree of insertion	Average practical gravimetric capacity (mAh/g)	Cost
LiCoO_2	274	137	120	High
LiNiO_2	275	275	220	Medium
LiMn_2O_4	148	148	120	Low
$\text{LiCo}_{0.2}\text{Ni}_{0.8}\text{O}_2$	274	247	180	Medium
LiFePO_4	170	170	150	Low

۷) الزامات اساسی یک ماده کاتدی ایده آل

مواد کاتد باید دارای ویژگی‌های لازم زیر باشند:

۱) واکنش دشارژ باید انرژی آزاد گیبس منفی زیادی داشته باشد. (ولتاژ دشارژ بالا)

۲) ساختار میزبان باید وزن مولکولی کم و توانایی افزایش مقدار زیادی لیتیوم را داشته باشد (ظرفیت انرژی بالا)

۳) ساختار میزبان باید دارای ضریب انتشار شیمیایی لیتیوم بالا باشد. (چگالی توانا بالا)

۴) تغییرات ساختاری در طول تا حد ممکن کوچک باشد. (چرخه عمر طولانی)

۵) مواد باید از لحاظ شیمیایی پایدار، غیرسمی و ارزان باشد.

۶) بررسی مواد باید آسان باشد.

جدول ۳. مقایسه پارامترهای فیزیکی مختلف مواد کاتدی منتخب

Battery	LiFePO ₄	LiCoO ₂	LiMn ₂ O ₄	Li(NiCo)O ₂
Stability	Stable	Not stable	Acceptable	Not stable
Environmental concern	Most environ-friendly	Very dangerous	Acceptable	Very dangerous
Cycle life	Best/Excellent	Acceptable	Acceptable	Acceptable
Power/Weight density	Acceptable	Good	Acceptable	Best
Long term cost	Most economic/Excellent	High	Acceptable	High
Temperature range	Excellent (-20 to 70° C)	Decay beyond (-20 to 55° C)	Decay extremely fast over 50° C	-20 to 55° C)

۸) مواد آند

در سال‌های اخیر، جست‌وجوی مواد آند جایگزین به طور گسترده مورد بررسی قرار گرفته است و در مقایسه با مواد کاتدی، انتخاب مواد آندی بیشتر است. با ظهور فن‌آوری‌های عصر جدید، نیاز فوری به بهبود عملکرد باتری با تنظیم دقیق خواص شیمیایی و مورفولوژی مواد بالقوه آند وجود دارد. بخش بعدی چالش‌ها و مشکلات مواد آند موجود و آینده را مورد بحث قرار خواهد داد.

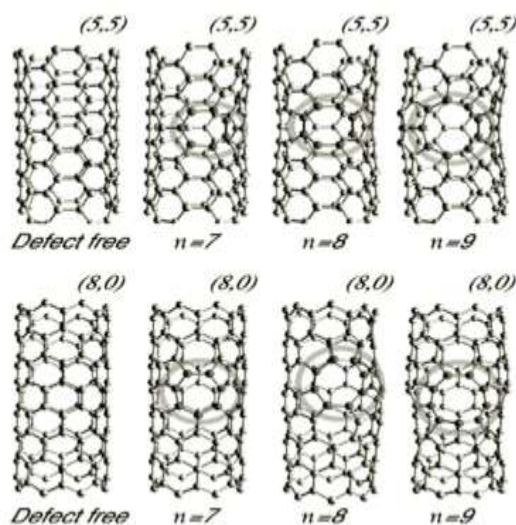
۱,۸) آندهای مبتنی بر کربن

در مرحله نوظهور از فن‌آوری‌های LIB، فلز لیتیوم به عنوان ماده آند در باتری‌های ثانویه استفاده شد. اگرچه فلز لیتیوم قادر به ارائه ظرفیت بالایی بود، تشکیل دندریت‌ها در سطح آنود فلزی منجر به مسائل ایمنی مانند اتصال کوتاه باشد. در طی یک دوره زمانی مفهوم intercalation/de-intercalation یون‌های لیتیوم راه را برای مواد آند مبتنی بر کربن قرار داد. حتی در حال حاضر تقریباً در تمام کالاهای الکترونیکی قابل حمل از کربن گرافیتی به

عنوان ماده آند استفاده می‌شود. کربن گرافیتی دارای یک ساختار لایه‌ای است که می‌تواند حرکت (جنبش) یون لیتیوم را به داخل فضای شبکه خود و تقریباً بدون هیچ محدودیتی جایگزین کند. با وجود داشتن بسیاری از خواص مطلوب مانند هدایت الکتریکی بالا، hysteresis ولتاژ کم، قابلیت سرعت خوب، ظرفیت برگشت ناپذیر، عمر چرخه خوب، high coulombic efficiency ذخایر مواد خام ارزان و کافی، آندهای کربن گرافیتی با حداکثر ظرفیت تئوری 372 mAhg^{-1} به اندازه کافی نیست تا نیازهای توان و چگالی انرژی بالا باتری‌های لیتیوم یونی آینده را در برنامه‌های کاربردی خود تأمین کند. مکانیسم درج و استخراج لیتیوم در ماتریس کربن به شدت به سطح فعال، ساختار و مورفولوژی مواد کربنی بستگی دارد. به عنوان مثال، در مورد کربن گرافیتی، فاصله جداسازی بین لایه‌ها حدود $3.35 \text{ \AA}$ است. در طول فرآیند intercalation یون لیتیوم، این فاصله بین لایه‌ای به حدود $3.5 \text{ \AA}$ می‌افزایش می‌یابد. این گسترش کوچک ($< 5\%$) گرافیت را قادر می‌سازد تا یکپارچگی ساختاری خود را حفظ کند. در حقیقت، هنگامی که لیتیوم وارد می‌شود، هدایت مسطح گرافیت در واقع افزایش می‌یابد که بیشتر توانایی آن را به عنوان یک آند ایده آل افزایش می‌دهد. در مورد کربن نامنظم، ظرفیت اولیه بالا با مسائل مربوط به کاهش عظیم ظرفیت غیرقابل برگشت در چرخه اول و محو شدن ظرفیت مشاهده می‌شود. علاوه بر این، تجزیه الکترولیت‌های ارگانیک بر روی سطح کربن منجر به تشکیل interphase الکترولیت جامد می‌شود (SEI) شکل گیری ناقص SEI ها با افزایش فرآیندهای چرخه‌ای ادامه می‌یابد و در نتیجه به مقاومت داخلی و برگشت ناپذیری درج یون لیتیوم کمک می‌کند. واکنش‌های جانبی الکترولیت‌های ارگانیک و قراردادن یون‌های لیتیوم همراه با مولکول‌های حلال به گسترش لایه‌های گرافن کمک می‌کند، در نتیجه باعث کاهش قابلیت ذخیره‌سازی شارژ می‌شود. به غیر از گرافیت و کربن ناسازگار، سایر مواد مبتنی بر کربن مانند Buckminster fullerene و نانو لوله‌های کربنی (CNTs) به طور گسترده مورد مطالعه قرار می‌گیرند. به طور خاص، CNT ها به دلیل هدایت استثنایی و ابعاد خطی آنها می‌توانند به عنوان یک ماده ایده آل برای درج لیتیوم برگشت‌پذیر عمل کنند. مشخص شد که تشکیل نقص‌ها مسئول انتشار لیتیوم به CNT ها است. لیتیوم به ویژه در نانو لوله‌های کربنی با نقص حلقه ۹ عضوی منتشر می‌شود نه آنهایی که بدون نقص، ۸ تا ۱۰ عضو هستند (شکل ۹) وقتی اتم‌های کربن شروع به

برداشتن می‌کنند، حفره‌ای در دیواره نانو لوله کربنی ایجاد می‌شود، زیرا هر یک از اتم‌های کربن سعی می‌کنند با همسایگان خود پیوند داشته باشند. لیتیوم قادر به حرکت در داخل CNT است و می‌تواند با موفقیت جذب شود، که نشان می‌دهد یون‌های لیتیوم می‌توانند علاوه بر قسمت بیرونی در داخل CNT‌ها انباشته شوند. اگرچه معرفی نقص‌ها به CNT‌ها به طور کلی ظرفیت برگشت پذیر را بهبود می‌بخشد، اما به ظرفیت برگشت ناپذیر نیز کمک می‌کند.

این بدان معناست در حالی که یون‌های لیتیوم بیشتری ذخیره و بعداً بازیابی می‌شوند، افزایش تعداد نقص‌ها نیز باعث می‌شود مقدار بیشتری از یون‌های لیتیوم ذخیره شده در چرخه شارژ ذخیره شود. ظرفیت برگشت ناپذیر بالا به این معنی است که یون‌های لیتیوم اساساً در اولین چرخه مصرف می‌شوند و هرگز به کاتد باز نمی‌گردند، بنابراین هیچ شبکه‌ای نمی‌تواند با یون‌های لیتیوم به ظرفیت برگشت ناپذیر انجام شود. در نتیجه، بیشتر تحقیقات امروزی در حال حاضر بر روی CNT، کربن و کامپوزیت‌های مبتنی بر گرافن به جای کربن pristine و CNT‌ها یا گرافن برای دستیابی به ظرفیت بسیار بالاتر از کربن pristine تمرکز دارد.



شکل ۹. نانولوله‌های کربنی بدون نقص و معیوب (۵، ۵) (پانل بالایی) و (۸، ۰) (پانل پایینی)

۲,۸) آندهای آلیاژ لیتیوم^۱

محققان توانستند ظرفیت برگشت پذیر را به اندازه 450 mAhg^{-1} برای مواد کربنی به دست آورند که با استفاده از درمان‌های^۲ شیمیایی و فیزیکی بهبود یافته است. با این حال امکان دستیابی به ظرفیت بالاتر برای آندهای کربن کم است و در نتیجه تحقیقات فشرده در حال حاضر برای یافتن مواد آند مناسب با خواص الکتروشیمیایی برتر در حال انجام است. به عنوان مثال، مواد مبتنی بر آلیاژهای فلز لیتیوم شامل Cu-Sn-Li و Cu-Sb-Li و In-Sn-Li و اکسیدهای فلزی مانند Co_3O_4 ، CoO ، CuO و FeO عملکرد الکتروشیمیایی بسیار خوبی از خود نشان داده است. به طور خاص Si و Sn با لیتیوم واکنش می‌دهند و آلیاژهایی با ظرفیت بالاتر از آندهای گرافیت تشکیل می‌دهند. این فلزات در طول فرآیند شارژ با لیتیوم در یک ولتاژ خاص واکنش‌هایی را برای تشکیل آلیاژها انجام می‌دهند و در حین تخلیه به حالت واقعی خود باز می‌گردند که منجر به شارژ / دشارژ برگشت پذیر می‌شود. فلزات دیگر Al و Ge و Pb نشان دهنده کارایی واکنش برگشت پذیر کمتر هستند و آنها را به عنوان مواد آند ناکافی می‌دانند. سیلیکون به عنوان یکی از جذاب‌ترین مواد آند مبتنی بر آلیاژ لیتیوم در نظر گرفته می‌شود.

جدول ۴. مشخصات فیزیکی گرافیت و آندهای آلیاژی

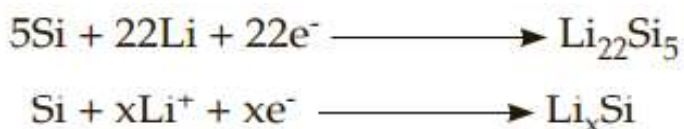
¹ Li Alloying Anodes

² treatments

Materials	Li	C	Li ₄ Ti ₆ O ₁₂	Si	Sn	Sb	Al	Mg	Bi
Density (g cm ⁻³)	0.53	2.25	3.5	2.33	7.29	6.7	2.7	1.3	9.78
Lithiated phase	Li	LiC ₆	Li ₇ Ti ₆ O ₂	Li _{4.4} Si	Li _{4.4} Sn	Li ₃ Sb	LiAl	Li ₃ Mg	Li ₃ Bi
Theoretical specific capacity (mAh g ⁻¹)	3862	372	175	4200	994	660	993	3350	385
Theoretical charge density (mAh cm ⁻³)	2047	837	613	9786	7246	4422	2681	4355	3765
Volume change (%)	100	12	1	320	260	200	96	100	215
Potential vs. Li (V)	0	0.05	1.6	0.4	0.6	0.9	0.3	0.1	0.8

۱,۲,۸) آندهای سیلیکون^۱

بسته به دو فاز لیتیوم شده یعنی Li_{4.4}Si و Li_{3.75}Si سیلیکون (Si) به ترتیب ظرفیت تئوری ۳۵۷۲ و ۴۰۰۰ mAhg⁻¹ را نشان می‌دهد که در نهایت از ظرفیت‌های گزارش شده برای آندهای گرافیت و اکسید فلز موجود بالاتر است. در حین شارژ، فرآیند آلیاژسازی با دریافت الکترون‌ها ادامه می‌یابد و در واکنش آلیاژ معکوس، آزادسازی یون‌های لیتیوم به ماده آند انجام می‌شود و واکنش مربوط به Si به شرح زیر است:



در شارژ اولیه، مکان‌های خالی در شبکه Si با یون‌های لیتیوم پر می‌شوند و این امر به گسترش حجم زیادی کمک می‌کند. از آنجایی که اتم Si منفرد قادر به واکنش با حداکثر ۴,۴ یون لیتیوم است، گسترش حجم می‌تواند تا ۴۰۰٪ در Si افزایش یابد. اعتقاد بر این است که افزایش حجم شبکه به راحتی پیوندهای یونی ضعیف را بین Li

¹ Silicon Anodes

و Si می‌شکند و منجر به ترک خوردگی، پودر شدن و از هم پاشیدگی الکتروود همراه با عملکرد ضعیف می‌شود. در مقایسه با همتایان خود، nanosized Si عملکرد الکتروشیمیایی بهتری را نشان داد. Cui و همکارانش، نانو سیم‌های SI را تهیه کردند و نشان دادند که نانو سیم‌های SI دارای توانایی ذخیره‌سازی LI بسیار بهتری را نسبت به فیلم‌های نازک SI و ذرات Si بودند. استنباط شد که استفاده از نانوسیم‌های Si منجر به پایداری ساختار بسیار بهتری می‌شود که ظرفیت تخلیه ۱۰ برابر آند گرافیت را ارائه می‌دهد. با این حال، آماده‌سازی نانو ساختار SI در مقیاس وسیع با رویکردهای ارزان قیمت بسیار دشوار است. چندین روش دیگر برای سرکوب گسترش حجم Si اتخاذ شده مانند ایجاد یک ساختار ترکیبی متشکل از یک ماتریس میزبان غیرفعال که در آن Si به خوبی پراکنده شده است. فلزات بسیار سانا با یکپارچگی ساختاری خوب مانند Co, Ni, Fe, Ca, B, Ti و غیره به عنوان تکیه‌گاه غیرفعال استفاده می‌شوند، اما چنین کامپوزیت‌هایی از محو شدن سریع ظرفیت رنج می‌برند. با وجود کمبود، انتظار می‌رسد نانو کامپوزیت‌های مبتنی بر Si به زودی جایگزین آندهای کربن تجاری شوند.

۲,۲,۸ آندهای Tin

قلع (Sn) به عنوان یکی دیگر از آندهای آلیاژی آینده نگر به عنوان خواص مطلوب آن مانند ولتاژ بالا و ظرفیت تئوری 994 mAhg^{-1} در نظر گرفته می‌شود. در مرحله اول Lithiation، SnO_2 ابتدا تحت تبدیل به Sn قرار می‌گیرد، سپس فاز Sn تحت واکنش آلیاژ با Li به عنوان زیر ارائه می‌شود:



نفوذ یون‌های لیتیوم در قلع به طور قابل توجهی بالا است که به چرخه‌های واکنش alloying / de alloying سریع کمک می‌کند. با این حال، Sn نیز از عمر چرخه ضعیف رنج می‌برد و به دلیل گسترش حجم فوق العاده میزان ۳۰٪ در طول واکنش‌های الکتروشیمیایی افزایش می‌یابد. برای مقابله با این، اخیراً یک آند آلیاژی متخلخل سه بعدی SnCu پیشنهاد شده و ظرفیت‌های پایدار و قابلیت‌های سرعت بالا را نشان می‌دهد. مشخص شد که Cu به

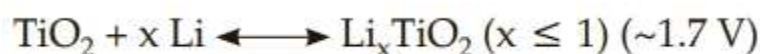
عنوان یک ماده غیرفعال در آند عمل می‌کند و به طور مستقیم در واکنش آلیاژ Li شرکت نمی‌کند. با این حال واکنش‌هایی که شامل Cu_6Sn_5 بین فلزی می‌شوند، یک ماتریس انعطاف پذیر را تشکیل می‌دهند که اجازه می‌دهد تا گسترش حجم زیادی را با واکنش‌های آلیاژی SnLi جبران کند، در نتیجه عمر چرخه آندها را بهبود می‌بخشد. به غیر از آندهای فلزی مبتنی بر Sn یا SnO_2 ، سایر مواد مبتنی بر Sn یعنی فسفات قلع، فسفات قلع مزوپور پرشده با SnO_2 ، SnP، SnO_2 پوشش داده شده با $\text{Zn}_2\text{SnO}_4\text{AlPO}_4$ مورد مطالعه قرار گرفتند و مشخص شده‌اند که عملکردهای الکتروشیمیایی مناسبی دارند.

جدول ۵. ظرفیت تئوری و فازهای لیتیت آندهای مختلف اکسید فلزی

Metal Oxide	Lithiated phase	Theoretical specific capacity (mAh g^{-1})
SnO	$\text{Li}_{4.4}\text{Sn}/\text{Li}_2\text{O}$	875
SnO_2	$\text{Li}_{4.4}\text{Sn}/\text{Li}_2\text{O}$	782
TiO_2	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	175
In_2O_3	$\text{Li}_3\text{In}/\text{Li}_2\text{O}$	289
Sb_2O_3	$\text{Li}_3\text{Sb}/\text{Li}_2\text{O}$	275
PbO	$\text{Li}_{4.4}\text{Pb}/\text{Li}_2\text{O}$	528
ZnO	$\text{Li}_{1.0}\text{Zn}/\text{Li}_2\text{O}$	329
CdO	$\text{Li}_{0.6}\text{Cd}/\text{Li}_2\text{O}$	125
FeO	$\text{Fe}/\text{Li}_2\text{O}$	746
CoO	$\text{Co}/\text{Li}_2\text{O}$	715
NiO	$\text{Ni}/\text{Li}_2\text{O}$	718
CuO	$\text{Cu}/\text{Li}_2\text{O}$	674
Cr_2O_3	$\text{Cr}/\text{Li}_2\text{O}$	529

۳،۸) آندهای اکسید فلزی انتقالی^۱

به طور کلی، اکسیدهای فلزات واسطه با ساختار نمک سنگ (FeO, NiO, CuO, CoO) بدون هیچ گونه فضای خالی آزاد برای میزبان لیتیوم و عناصر فلزی، تحت واکنش آلیاژی با لیتیوم قرار نمی گیرند. در مقابل، مواد آند مبتنی بر اکسید فلزی تحت واکنش های ذخیره سازی لیتیوم توسط دو مسیر مختلف یعنی واکنش های intercalation (deintercalation) و تبدیل قرار می گیرند. به خوبی شناخته شده است که اکسید TiO_2 در انواع مختلف فازهای آناتاز^۲، روتیل^۳، رامسدلیت^۴ TiO_2 و $\text{TiO}_2\text{-B}$ وجود دارد. در میان فازهای مختلف TiO_2 ، anatase به دلیل توانایی آن در قرار دادن لیتیوم برگشت پذیر براساس واکنش های الکتروشیمیایی درج استخراج لیتیوم توجه بیشتری را به خود جلب کرده است:



مشخص شد که anatase TiO_2 قادر به شرکت در واکنش الکتروشیمیایی بدون تجزیه الکترولیت و تشکیل SEI است که ظرفیت ویژه قابل توجهی از ۱۶۸ mAh/g را ارائه می دهد. با این حال، anatase TiO_2 به دلیل ظرفیت غیرقابل برگشت زیاد در نتیجه واکنش های بین Li و TiO_2 در سطح ذرات، کاربرد محدودی در باتری لیتیوم یون پیدا می کند. استفاده از anatase TiO_2 به عنوان ماده آند می تواند خطر بالقوه ناشی از رسوب لیتیوم، یعنی تشکیل دندریت، اتصال کوتاه باتری و فرار حرارتی را همان طور که در باتری های مبتنی بر کربن مشاهده می شود، کاهش دهد. بنابراین، آندهای مبتنی بر TiO_2 را می توان در کاربردهای هوانوردی و هوا فضا که به حداکثر ایمنی نیاز دارند، استفاده کرد.

¹ Transition Metal Oxide Anodes

² anatase

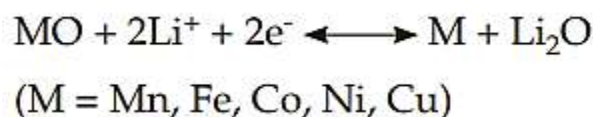
³ rutile

⁴ Ramsdellite

دسته مهم دیگر از مواد آند مبتنی بر TiO_2 ، $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ که در فاز اسپنیل وجود دارد که در آن لیتیوم موقعیت 8a را اشغال می‌کند و در حالی که تیتانیوم در موقعیت 16d قرار دارد. شناخته شده است که $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ با ۳ لیتیوم درهم آمیخته می‌شود تا $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ به دلیل شباهت ساختار بلوری با فاز $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ درون آمیخته لیتیوم، بدون هیچ فشاری به دست می‌آید. در نتیجه، $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ توانایی سرعت عالی را در ۱۰۰۰ چرخه بدون محو شدن ظرفیت نشان می‌دهد. با این حال، برای مقابله با هدایت الکترونیکی پایین $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ inherent استراتژی‌هایی مانند پوشش با کربن و سایر روش‌های adopted اتخاذ شد.



در سال‌های اخیر، مواد آند اکسید فلزی واسطه مبتنی بر واکنش تبدیل، توجه زیادی را به خود جلب کردند و نوید بزرگی برای تحقق نسل بعدی باتری‌های لیتیوم یون انرژی بالا نشان دادند. استفاده از اکسیدهای فلزات واسطه در کاربردهای باتری به سال ۱۹۸۰ بر می‌گردد که طی آن CuO به عنوان کاتد در باتری‌های اولیه CuO-Li استفاده شد. اخیراً اکسیدهای فلزات واسطه نانو ساختار به طور فزاینده‌ای برای واکنش نوع تبدیل خود به عنوان مواد آند در باتری‌های لیتیوم یون مورد بهره‌برداری قرار گرفته‌اند. برخلاف مواد آلیاژی و ترکیبی، آندهای اکسید فلز نوع تبدیلی (مانند Fe_3O_4 ، NiO ، CoO و غیره) تحت احیاء الکتروشیمیایی اکسیدهای فلزی به ذرات فلزی بسیار ریز و Li_2O قرار می‌گیرند. نانوذرات فلزی تعبیه شده در ماتریس Li_2O بسیار واکنش پذیر هستند و از این رو به راحتی به لیتیوم و اکسید فلزی مربوطه تجزیه می‌شوند. واکنش کلی را می‌توان به صورت زیر بیان کرد:



Traascon ابتدا مطالعات سیستماتیک روی اکسیدهای فلزی با Cu ، Ni ، Co و M=Fe را به عنوان مواد آندی در باتری لیتیوم یون گزارش داد. گزارش شده است که هنگام چرخش در دمای 0.2°C ، CoO ظرفیت برگشت پذیر

700 mAhg^{-1} را ارائه می‌دهد و حفظ ظرفیت خوبی را در چندین سیکل در پنجره ولتاژ $0.1 \text{ V} - 0.3 \text{ V}$ نشان داد. استفاده از CoO بسیار ریز در مورفولوژی‌های مختلف مانند ذرات با اندازه میکرومتر، ذرات با اندازه نانو، نانو پلاتلت‌ها^۱، نانو سیم‌های متخلخل و کامپوزیت‌های کربن / گرافن خواص الکتروشیمیایی خوبی از خود نشان می‌دهند. Poizot و همکاران ابتدا خواص ذخیره سازی لیتیوم NiO را از طریق واکنش تبدیل با ظرفیت برگشت پذیر اولیه 400 mAhg^{-1} گزارش کردند و پس از آن در پایان ۵۰ چرخه به آرامی 200 mAhg^{-1} کاهش می‌یابد. از آن زمان چندین گروه مطالعاتی را بر روی نانو ذرات و لایه‌های نازک NiO و کامپوزیت‌های کربن در محدوده ولتاژ $0.1 \text{ V} - 0.3 \text{ V}$ وlt گزارش کردند.

با توجه به در دسترس بودن فراوان و ظرفیت‌های قابل برگشت تئوری معقول، هر دو اکسید مس، (375 mA.h) Cu_2O و CuO (674 mA.h g^{-1}) به طور گسترده برای ذخیره لیتیوم مورد مطالعه قرار گرفته‌اند. به عنوان مثال، Tarascon این دو اکسید را مطالعه کرد و دریافت که اندازه ذرات نقش مهمی در ایجاد ظرفیت‌های پایدار $400 \text{ mAhg}^{-1} \sim$ تا ۷۰ سیکل با سرعت 0.2 C برای CuO و Cu_2O دارای اندازه ۱ m ایفا می‌کند. مطالعات متعددی روی CuO در اندازه‌ها و مورفولوژی‌های مختلف از جمله لایه‌های نازک، فیلم‌های CuO/C شبیه SiSal، پودرهای پلی کریستالین، نانو سیم‌ها، آرایه‌های نانوریبون^۲، نانو صفحات برگ مانند و نانو ساختارهای سلسله مراتبی نیز بررسی شده‌اند.

گزارش اولیه در مورد آند مبتنی بر MnO دلگرم کننده نبود. با این حال، در مطالعات بعدی توسط Tirado مشخص شد که MnO Sub-micrometer ظرفیت برگشت پذیر 650 mAhg^{-1} را نشان می‌دهد، که سپس به آرامی در پایان ۲۵ سیکل به 390 mA.hg^{-1} کاهش می‌یابد. گزارش شده است که نانو ذرات MnO_x محدود به نانو الیاف کربن متخلخل ظرفیت برگشت پذیر اولیه 785 mA.hg^{-1} را ارائه می‌دهند که در پایان ۱۰ سیکل 600 mAg^{-1} تثبیت می‌شود. چندین گزارش در مورد مواد آند مبتنی بر MnO مانند MnO/C core shell

¹ nanoplatelets

² nanoribbon

nanorods ، میکرومتخلخل های MnO ، nanoflakes ، Coaxial MnD/C nanotubes ، کامپوزیت های MnO/C.

کامپوزیت های MnO / گرافن و MnO و کامپوزیت های MnO/Co کردند.

Co₃O₄ یک ماده آند با ساختار معکوس اسپنیل است که ظرفیت تئوری آن ۸۹۰ mA.hg⁻¹ است. Tarascon و همکاران ابتدا خواص چرخه لیتیوم Co₃O₄ را مورد مطالعه قرار دادند و از آن زمان، این اکسید ظرفیتی مخلوط شده به طور گسترده به عنوان ماده آند مورد بررسی قرار گرفته است. سهولت آماده سازی Co₃O₄ به روشی بسیار ساده تر از CoO یا Co₂O₃ این ماده را انتخابی ایده آل برای کاربرد ذخیره سازی لیتیوم تبدیل می کند. Poizot و همکاران نشان داد که Co₃O₄ می تواند ظرفیت برگشت پذیر 800-900 mA.hg⁻¹ را با سرعت های فعلی از ۵۰ تا ۲۰۰ mA.hg⁻¹ ارائه دهد. به خوبی ثابت شده است که Co₃O₄ به راحتی می تواند تحت واکنش های تبدیل قرار گیرد و قادر است ۸ مول لیتیوم در هر مدل Co₃O₄ مصرف کند.



در واکنش اولیه دشارژ لیتیوم intercalation در یک فرآیند تک فازی انجام می شود تا Li_x [CO₃O₄] که پس از آن به دنبال تخریب ساختار کریستال و تشکیل نانوذرات فلز CO پراکنده در ماتریس Li₂O است، انجام می شود. مورفولوژی بسیار ظریف و غیرمعمول متمایز ذرات Co₃O₄ به ظرفیت های تئوری پایدار و نزدیک در چرخه طولانی مدت مشخص شد. کامپوزیت هایی با مقادیر متفاوت کربن یا فلز نیکل یا مس نیز در مقایسه با Co₃O₄ خالی عملکرد خوبی دارند. اکسیدهای آهن دارای چندین مزیت از جمله فراوانی و هزینه بسیار کمتر نسبت به سایر اکسیدهای فلزی سه بعدی مانند Co و Ni هستند. با این حال، استفاده از اکسیدهای آهن در کاربردهای عملی به دلیل رسانایی ضعیف و فرآیندهای چرخه تغییر حجم زیاد آنها محدود است. تهیه اکسیدهای آهن به اندازه نانو و کامپوزیت های آنها و مشکلات مربوط به افزایش حجم را کاهش می دهد. بنابراین، بسیاری از اکسیدهای آهن با مواد مورفولوژی های مناسب، از جمله نانوذرات، نانو سیم ها، nanobelts، نانومیل ها، نانولوله ها، nanoflakes ، نانودیسک ها، nanospindles ، nanourchins ،

nanospheres ، nanocubes ، nanorings و نانو گل‌ها تهیه شده‌اند. اکسیدهای آهن با ساختار تو خالی بسیار مورد توجه هستند، زیرا فضا، در حالت ایده آلف انبساط حجمی را در طول درج لیتیوم در خود جای می‌دهد. علیرغم داشتن بسیاری از خواص مطلوب، استفاده از آندهای تبدیلی مبتنی بر اکسید فلزی به آزمایش‌های سطح آزمایشگاهی محدود می‌شود و هنوز تجاری‌سازی نشده است. بنابراین، تلاش برای جایگزین مواد آند با تمام خواص استثنایی آند کربن مطابقت دارد، باقی مانده و دلهره آور است.

جدول ۶. نمای کلی گرافیت و آندهای آینده‌نگر

Materials	Graphite	Sn	Si	Transition metal (Cu, Co, Ni, Fe) oxides	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$
Theoretical capacity (mAh/g)	372	990	4200	400-700	175
Reaction mechanism	Intercalation	Alloying	Alloying	Conversion (replacement)	Intercalation
Advantages	Low cost, abundance	Large capacity	Large capacity, abundance	Large capacity	High power density, safety
Disadvantages	Low capacity, limited safety	Poor cycleability	Poor cycleability	Large over-potential	Low capacity, potential too high
Comments	Most commonly used and commercialised		Future high performance anode		Ideal for safe battery

۹) الزامات اساسی مواد آند ایده آل

الزامات اساسی یک ماده برای واجد شرایط بودن به عنوان یک ماده آند ایده آل در زیر آورده شده است:

- ۱) یک ماده آند معمولی باید دارای توانایی ذاتی برای تطبیق بخش بزرگی از لیتیوم در واحد فرمول (انرژی گیبس بالا با لیتیوم) با پایداری عالی باشد.
- ۲) باید یک پتانسیل الکتروود را به عنوان نزدیک به فلز لیتیوم داشته باشد.
- ۳) مواد با هدایت الکترونیکی و لیتیوم خوب داشته باشند.
- ۴) مواد نباید تحت هیچ واکنش جانبی با الکترولیت قرار گیرند و باید در حلال‌های الکترولیت باقی بمانند.
- ۵) باید ارزان و سازگار با محیط زیست باشد.

