



پژوهشکده توسعه صنایع شیمیایی ایران
گروه صنایع شیمیایی

گزارش پژوهشی

دستیابی به دانش فنی و ساخت باتری‌های شارژ سریع برای
اتومبیل‌های برقی

مسئول طرح

دکتر نورعلی محمدی

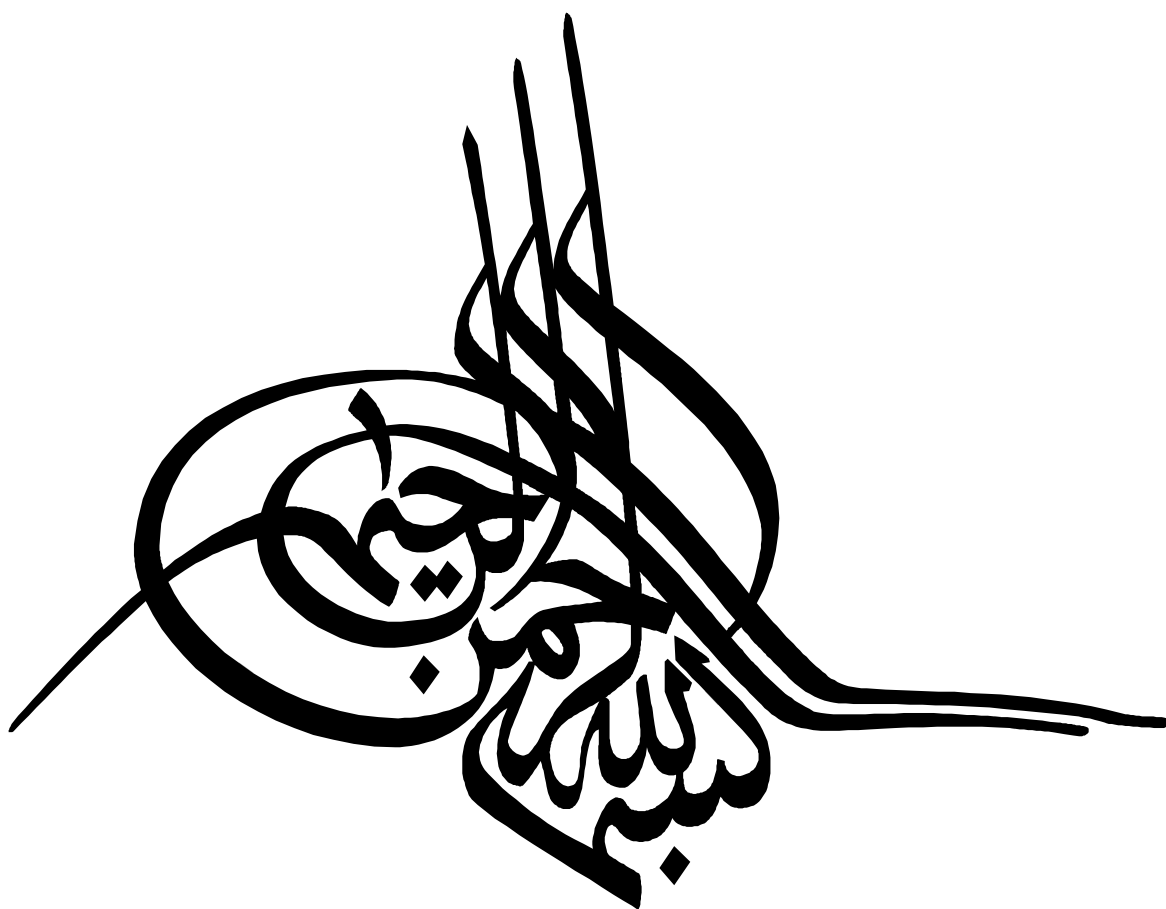
زمستان ۱۴۰۱



پژوهشکده
توسعه صنایع شیمیایی



جمهوری اسلامی ایران



فهرست مطالب

صفحه

عنوان

فصل اول:

آشنایی با باتری های لیتیوم یون به عنوان منبع انرژی کارآمد

۱-۱- مقدمه.....	۱
۲-۱- پیکربندی اولیه باتری لیتیوم یون.....	۳
۳-۱- توسعه باتری لیتیوم یونی کاربردی.....	۵
۴-۱- مکانیسم های باتری های لیتیوم یون.....	۹
۱-۴-۱- مکانیسم میان گذاری / میان زدایی بین لایه ای.....	۹
۱-۴-۲- مکانیسم آلیاژسازی.....	۹
۱-۴-۳- مکانیسم تبدیل.....	۱۰
۵-۱- اجزای باتری و ساخت آن.....	۱۱
۱-۵-۱- ساخت الکتروود.....	۱۲
۶-۱- محاسن و معایب باتری های لیتیوم یونی.....	۱۳
۷-۱- مشخصه های اصلی باتری.....	۱۳
۸-۱- چالش های موجود در باتری های لیتیوم یون.....	۱۶
۹-۱- توسعه مواد کاتدی.....	۱۸
۱-۹-۱- تاریخچه توسعه مواد کاتدی.....	۱۸
۲-۹-۱- روندهای تکنولوژیکی توسعه مواد کاتدی.....	۱۹
۱-۲-۹-۱- سه مورفولوژی مواد کاتدی.....	۱۹
۱-۱-۲-۹-۱- مواد، با ساختار سنگ نمک لایه ای (دو بعدی).....	۱۹
۲-۱-۲-۹-۱- مواد با ساختار اسپینل (سه بعدی).....	۲۰
۳-۱-۲-۹-۱- مواد با ساختار الیوین (یک بعدی).....	۲۰
۳-۹-۱- آخرین تحقیقات در مورد مواد کاتد.....	۲۰
۱-۳-۹-۱- وانادیوم پنتواکسید.....	۲۰
۲-۳-۹-۱- گروه لایه ای LCO (دو بعدی).....	۲۱
۳-۳-۹-۱- گروه های $LiNiO_2$ لایه ای (دو بعدی).....	۲۳
۴-۳-۹-۱- ترکیبات منگنز لایه ای (دو بعدی).....	۲۳
۵-۳-۹-۱- مواد کاتدی با ساختار اسپینل (سه بعدی).....	۲۵
۶-۳-۹-۱- مواد کاتدی با ساختار الیوین (یک بعدی).....	۲۶
۱۰-۱- توسعه مواد آندی.....	۲۸
۱-۱۰-۱- تاریخچه توسعه مواد آندی.....	۲۸
۲-۱۰-۱- تحقیقات اخیر در مورد مواد آندی.....	۳۰

فهرست مطالب

صفحه	عنوان
۳۱	۱-۱۰-۳- مواد آندی جدید.....
۳۱	۱-۱۰-۳-۱- آندهای مبتنی بر کربن.....
۳۳	۱-۱۰-۳-۲- آندهای آلیاژی لیتیوم.....
۳۳	۱-۱۰-۳-۳- آند مبتنی بر قلع.....
۳۶	۱-۱۰-۳-۴- آند مبتنی بر سیلیسیم.....
۳۷	۱-۱۰-۳-۵- آند مبتنی بر تیتانیوم.....
۳۸	۱-۱۰-۳-۶- آندهای اکسید فلزی واسطه.....
۴۲	۱-۱۱-۱- توسعه محلول‌های الکترولیت.....
۴۲	۱-۱۱-۱- تاریخچه توسعه محلول الکترولیت.....
۴۳	۱-۱۱-۲- تحقیقات جدید در مورد محلول‌های الکترولیت.....
۴۴	۱-۱۱-۲-۱- باتری لیتیوم یونی با الکترولیت پلیمر ژل شده.....
۵۰	۱-۱۲-۱- تکنولوژی جداکننده.....
۵۰	۱-۱۲-۱- مشخصات روش‌های تولید جداکننده.....
۵۱	۱-۱۲-۱-۱- سیستم یک جزئی با فرآیند خشک.....
۵۱	۱-۱۲-۱-۲- سیستم دو جزئی با فرآیند مرطوب.....
۵۲	۱-۱۲-۱-۳- سیستم سه جزئی با فرآیند مرطوب.....
۵۲	۱-۱۲-۲- عملیات خاموشی.....
۵۳	۱-۱۲-۳- پیشرفت‌های جدید جداکننده.....
۵۳	۱-۱۲-۳-۱- مواد جدید.....
۵۳	۱-۱۲-۳-۲- پوشش دهی با مواد معدنی.....
۵۴	۱-۱۲-۳-۳- جداکننده‌های حاوی مواد معدنی.....
۵۴	۱-۱۲-۳-۴- جداکننده‌های بافته نشده.....
۵۵	۱-۱۲-۳-۵- جداکننده‌های لایه‌ای.....
۵۵	۱-۱۲-۳-۶- جداکننده‌هایی با پوشش سرامیکی.....
۵۶	۱-۱۳- نتیجه گیری.....
۵۷	منابع.....

فصل دوم :

پیشرفت در باتری‌های لیتیوم یونی قابل شارژ و سیستم‌های آنها برای وسایل نقلیه الکتریکی و هیبریدی

۶۱	۱-۲- مقدمه.....
۶۱	۲-۲- مواد برای باتری‌های لیتیوم یونی پیشرفته.....
۶۲	۱-۲-۲- آند.....
۶۳	۱-۲-۲-۱- مواد آندی با مکانسیم میان گذاری بین لایه ای.....

فهرست مطالب

صفحه	عنوان
۶۶	۲-۱-۲-۲- مواد آند آلیاژی.....
۶۸	۲-۱-۳- مواد آند تبدیلی.....
۶۹	۲-۲-۲- کاتدها.....
۶۹	۲-۲-۱- مواد کاتدی میان گذاری بین لایه ای.....
۷۲	۲-۲-۲- مواد کاتد تبدیلی.....
۷۳	۲-۳- الکترولیت ها.....
۷۴	۲-۳- باتری های لیتیوم یونی خود گرم شونده.....
۷۶	۲-۴- باتری های لیتیوم یون یکپارچه با سایر فناوری های ذخیره انرژی.....
۸۱	۲-۵- باتری های لیتیوم یونی یکپارچه با مدیریت گرمایی.....
۸۲	۲-۶- کولرهای ترموالکتریک.....
۸۳	۲-۷- نتیجه گیری.....
۸۴	منابع.....

فصل سوم:

کاربرد نانو مواد در ساخت باتری های لیتیومی مورد استفاده در خودروهای برقی

۸۹	۳-۱- مقدمه.....
۹۱	۳-۲- آندها.....
۹۲	۳-۲-۱- آندهای میان گذاری بین لایه ای.....
۹۲	۳-۲-۱-۱- آندهای مبتنی بر کربن.....
۹۵	۳-۲-۲- لیتیوم تیتانیوم اکسید.....
۹۶	۳-۲-۳- تیتانیوم دی اکسید.....
۹۸	۳-۲-۴- سایر مواد میان گذاری بین لایه ای.....
۹۸	۳-۲-۲- آندهای آلیاژی.....
۹۹	۳-۲-۱- سیلیکون.....
۱۰۰	۳-۲-۲- ژرمانیوم.....
۱۰۱	۳-۲-۳- قلع.....
۱۰۲	۳-۲-۴- آلومینیوم.....
۱۰۲	۳-۲-۳- آندهای تبدیلی.....
۱۰۶	۳-۳- کاتدها.....
۱۰۷	۳-۱- اکسیدهای لایه ای.....
۱۱۰	۳-۲- اکسیدهای اسپینل.....
۱۱۲	۳-۳- فسفات های اولیوین.....
۱۱۳	۳-۴- کاتدهای میان گذاری بین لایه ای نسل بعدی.....

فهرست مطالب

عنوان	صفحه
۱-۴-۳-۳ مواد لایه ای غنی از لیتیوم.....	۱۱۳
۲-۴-۳-۳ مواد لایه ای غنی از نیکل $\text{Li}[\text{NixCoyMnz}]\text{O}_2$ ($x>0.5, x+y+z=1$).....	۱۱۷
۴-۳ - چالش ها.....	۱۱۷
۱-۴-۳ پایداری ساختاری.....	۱۱۸
۲-۴-۳ چالش های الکتروشیمیایی و نانوساختاری.....	۱۲۲
۵-۳ - نتیجه گیری.....	۱۲۵
منابع.....	۱۲۶

فصل چهارم:

شارژ سریع سل های لیتیوم یونی و مدول ها

۱-۴ - مقدمه.....	۱۴۲
۲-۴ - ملاحظات و ملزومات کلی.....	۱۴۳
۱-۲-۴ - منظور از شارژ سریع چیست؟.....	۱۴۳
۲-۲-۴ - ملزومات توان شارژ سریع.....	۱۴۴
۳-۲-۴ - روش کلی برای شارژ باتری برای همه ی مواد شیمیایی باتری.....	۱۴۴
۳-۴ - ویژگی های شارژ سریع مواد شیمیایی باتری لیتیومی مختلف.....	۱۴۵
۴-۴ - آزمایش های شارژ سریع سل ها و مدول های Ah LTO -50.....	۱۴۸
۱-۴-۴ - آزمایش سل.....	۱۴۸
۲-۴-۴ - آزمایش مدول.....	۱۵۲
۱-۲-۴-۴ - ویژگی های مدول.....	۱۵۲
۲-۲-۴-۴ - مشخصات شارژ سریع مدول ها.....	۱۵۳
۳-۲-۴-۴ - تست چرخه عمر مدول با شارژ سریع در 4°C	۱۵۵
منابع.....	۱۵۷

فصل پنجم:

استانداردهای ایمنی و عملکردی باتری های لیتیوم یون

۱-۵ - مقدمه.....	۱۵۸
۲-۵ - سازمان های استاندارد.....	۱۵۹
۳-۵ - فرآیند استاندارد سازی.....	۱۶۰
۴-۵ - کاربرد استانداردهای باتری.....	۱۶۲
۱-۴-۵ - استانداردهای حمل و نقل الکتریکی.....	۱۶۳
۲-۴-۵ - استانداردهای سیستم های ذخیره ایستگاهی.....	۱۶۳
۳-۴-۵ - استانداردهای مربوط به کاربردهای دیگر.....	۱۶۵
۶-۵ - فهرست استانداردها.....	۱۶۶
۷-۵ - چشم انداز.....	۱۶۶

فهرست جدول‌ها

عنوان	صفحه
جدول ۱-۱- ویژگی‌های مطلوب باتری های لیتیوم یون.....	۱۶
جدول ۲-۱- مقایسه پارامترهای فیزیکی مختلف مواد کاتدی منتخب.....	۱۹
جدول ۳-۱- ظرفیت های وزنی مواد کاتدی مختلف.....	۲۷
جدول ۴-۱- ظرفیت تئوری و فازهای لیتیوم دار شده ی آندهای مختلف اکسید فلزی.....	۳۴
جدول ۵-۱- نمای کلی گرافیت و آندهای آینده دار.....	۴۱
جدول ۶-۱- ویژگی های باتری لیتیوم پلیمری سونی در سال ۱۹۹۸.....	۴۷
جدول ۱-۲- مقایسه ظرفیت ویژه تئوری، دانسیته شارژ، تغییر حجم و پتانسیل شروع مواد آندی مختلف.....	۶۷
جدول ۱-۴- ملزومات توان شارژ سریع برای خودروهای برقی (EVs) و خودروهای هیبریدی برقی دوشاخه دار (PHEVs).....	۱۴۴
جدول ۲-۴- خلاصه ای از ویژگی های عملکرد و شارژ سریع باتری ها با مواد شیمیایی مختلف.....	۱۴۶
جدول ۳-۴- خلاصه ای از ویژگی های شارژ IC باتری ها با مواد شیمیایی مختلف.....	۱۴۶
جدول ۴-۴- داده های آزمایش برای شارژ سریع مواد شیمیایی لیتیوم یونی.....	۱۴۷
جدول ۵-۴- حداکثر ظرفیت شارژ بدون کاهش برای شارژ سریع باتری های لیتیوم یونی با انواع مواد شیمیایی.....	۱۴۸
جدول ۶-۴- مشخصات سل ۵۰-Ah Altairnano.....	۱۴۹
جدول ۷-۴- مشخصات مدول تیتانیوم لیتیوم اکسید ۲۴ ولتی.....	۱۵۲
جدول ۸-۴- تنوع مقاومت سل به سل در مدول ۲۴ ولت.....	۱۵۳
جدول ۹-۴- میانگین خنک سازی تخمینی مدول در طول سیکل C/2، ۶ C.....	۱۵۵
جدول ۱-۵- استانداردهای باتری.....	۱۶۴
جدول ۲-۵- پروژه های استاندارد سازی برای باتری های لیتیوم یون.....	۱۶۶

فهرست شکل‌ها

عنوان

صفحه

- شکل ۱-۱- مقایسه ی تقاضای جهانی برای باتری های لیتیوم یون..... ۴
 شکل ۲-۱- نمایش شماتیک مکانیسم میان گذاری و میان زدایی بین لایه ای در باتری های لیتیوم یون..... ۴
 شکل ۳-۱- افزایش ظرفیت باتری لیتیوم یونیدر طول زمان..... ۸
 شکل ۴-۱- روند قیمت سل خالی باتری لیتیوم یون..... ۸
 شکل ۵-۱- طبقه بندی مکانیسم عملیاتی باتری های لیتیوم یون..... ۱۰
 شکل ۶-۱- فلوجارت مراحل مختلف ساخت الکتروود و مونتاژ باتری های لیتیوم یونی..... ۱۲
 شکل ۷-۱- شماتیکی از پدیده های مختلف در طول چرخه ی باتری های لیتیوم یونی..... ۱۷
 شکل ۸-۱- مقایسه بازار مواد اصلی کاتدی طی سال های ۱۹۹۵ و ۲۰۱۰..... ۱۸
 شکل ۹-۱- ساختار کریستالی V_2O_5 لایه ای..... ۲۱
 شکل ۱۰-۱- شماتیک ساختار کریستالی مواد کاتد $LiMO_2$ لایه لایه $LiMn_2O_4$ ۲۳
 شکل ۱۱-۱- شماتیک نقاط شبکه کریستالی اسپینل..... ۲۶
 شکل ۱۲-۱- ساختارهای LFP اورتورومبیک و $FePO_4$ کوارتز مانند مثلثی..... ۲۶
 شکل ۱۳-۱- مواد اصلی در بازار آند باتری لیتیوم یون..... ۲۸
 شکل ۱۴-۱- منحنی دشارژ آند گرافیت..... ۲۹
 شکل ۱۵-۱- منحنی دشارژ آند کربن سخت..... ۲۹
 شکل ۱۶-۱- ظرفیت تئوریکی آندهای آلیاژ فلزی..... ۳۰
 شکل ۱۷-۱- انبساط - انقباض حجمی آندهای آلیاژ فلزی در شارژ و دشارژ..... ۳۰
 شکل ۱۸-۱- نانولوله های کربنی بدون نقص و معیوب (۵، ۵) (پانل بالایی) و (۸، ۰) (پانل پایینی)..... ۳۳
 شکل ۱۹-۱- منحنی های دشارژ نکزلیون..... ۳۵
 شکل ۲۰-۱- ویژگی های شارژ نکزلیون..... ۳۶
 شکل ۲۱-۱- مواد اصلی در بازار نمک الکترولیت باتری لیتیوم یون..... ۴۳
 شکل ۲۲-۱- مواد نمک الکترولیت جدید در حال توسعه..... ۴۴
 شکل ۲۳-۱- فشار بخار الکترولیت پلیمری ژل شده..... ۴۶
 شکل ۲۴-۱- نمودار آرنیوس هدایت یونی مواد مختلف الکترولیت..... ۴۷
 شکل ۲۶-۱- کارایی دشارژ باتری لیتیوم پلیمری..... ۴۹
 شکل ۲۷-۱- عملکرد چرخه ای باتری لیتیوم پلیمری..... ۴۹
 شکل ۲۸-۱- مقایسه اثر مواد کاتدی بر جداکننده در باتری لیتیوم یونی و باتری لیتیوم پلیمری معمولی..... ۵۰
 شکل ۲۹-۱- تست ذخیره برای باتری لیتیوم یونی و باتری لیتیوم پلیمری شارژ شده در ۴/۴ ولت..... ۵۰
 شکل ۳۰-۱- ویژگی های منافذ غشای جداکننده میکرو پور. (a) سیستم یک جزئی فرآیند خشک، (b) سیستم دو جزئی فرآیند مرطوب و (c) سیستم سه جزئی فرآیند مرطوب..... ۵۱
 شکل ۳۱-۱- 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..... ۵۳

فهرست شکل‌ها

صفحه

عنوان

- شکل ۱-۲- سه مکانیسم مختلف خرابی الکتروود سیلیکون: (a) پودر شدن الکتروود، (b) فروپاشی کل الکتروود، و (c) شکستن و رشد مجدد لایه SEI..... ۶۷
- شکل ۲-۲- محدوده ولتاژ ترکیبات حاوی یون‌های فلزات واسطه. این شماتیک رابطه بین پتانسیل الکتروود و تعداد الکترون‌ها در اوربیتال‌های الکترونیکی نوع d یون‌های فلزات واسطه را نشان می‌دهد. به طور کلی، پتانسیل با افزایش تعداد الکترون‌ها در اوربیتال‌های الکترونیکی نوع d افزایش می‌یابد ۷۰
- شکل ۳-۲- ساختار باتری خود گرم شونده ۷۵
- شکل ۴-۲- رابطه بین دمای باتری خود گرم شونده و مقاومت فویل - نیکل..... ۷۶
- شکل ۵-۲- پیکربندی موازی اولیه باتری و ابرخازن..... ۷۸
- شکل ۶-۲- تصویر (a) پیکربندی ابرخازن/باتری و (b) پیکربندی باتری/ ابرخازن..... ۷۹
- شکل ۷-۲- تصویر (a) پیکربندی آبشاری، (b) پیکربندی مبدل چندگانه و (c) پیکربندی ورودی چندگانه..... ۸۰
- شکل ۸-۲- تصویر یک مدل خنک کننده ترمو الکتریک ۸۲
- شکل ۱-۳- طرح راگون که محدوده سطوح انرژی و توان خاص را با فناوری سل باتری نسل فعلی نشان می‌دهد..... ۹۰
- شکل ۲-۳- انواع مختلف آند و واکنش‌های آند در باتری‌های لیتیوم..... ۹۲
- شکل ۳-۳- ساختارهای کربنی مختلف مطالعه شده به عنوان آند باتری‌های لیتیوم یون: (a) گرافیت (b) گرافن (c) نانولوله-ی کربنی (d) RGO (e) کربن سخت (f) کربن آمورف..... ۹۳
- شکل ۴-۳- (a) شماتیک گرافن، (b-c) تصاویر SEM از گرافن دوپ نشده و گرافن دوپ شده (d) عملکرد چرخه ای و راندمان کولمبی الکتروود گرافن در سرعت جریان ۵۰ mA/g بین ۳/۰ و ۰/۰۱ ولت، (e) سرعت عملکرد الکتروودهای گرافن..... ۹۴
- شکل ۵-۳- تبدیل فاز برگشت پذیر LTO در لیتیوم دار شدن..... ۹۶
- شکل ۶-۳- (a) (i) شماتیک تغییرات مورفولوژیکی کامپوزیت Si-C بر روی لیتیوم دار شدن، (ii) تصاویر SEM از کامپوزیت آماده شده (iii) تصاویر SEM از کامپوزیت سیلیکونی پس از ۱۰۰ چرخه، (IV) حذف SEI، (b) عملکرد چرخه ای گالوانوستاتیک سیلیکون به تنهایی و آندهای کامپوزیت..... ۱۰۰
- شکل ۷-۳- (b-a) تصاویر SEM، (c) تصویر HRTEM از Co_3O_4 مکعبی مزوپور، (d) سرعت عملکرد الکتروودهای Co_3O_4 در دانسیته‌های جریان مختلف (e) عملکرد چرخه ای الکتروودهای Co_3O_4 با سرعت‌های مختلف..... ۱۰۴
- شکل ۸-۳- (a) تصاویر TEM نانو غلاف‌های کربن / منگنز اکسید (b) عملکرد چرخه ای نانو غلاف‌های کربن / منگنز اکسید (c) پایداری چرخه ای و (d) عملکرد سرعت آندهای نانوغشایی Fe_2O_3 ۱۰۶
- شکل ۹-۳- (a) ساختار کریستالی لایه‌ای لوزی شکل LCO، (b) نمایش ساختار هشتوجهی CoO_6 ، (c) ترتیب چیدمان لایه‌ها..... ۱۰۷
- شکل ۱۰-۳- (b-a) تصاویر SEM از LiCoO_2 ، (c) ویژگی‌های الکتروشیمیایی LiCoO_2 در مقابل Li^+ چرخه شده در محدوده ولتاژ ۳/۰-۴/۸ ولت، (d) پایداری چرخه LiCoO_2 در فواصل ولتاژ مختلف مقایسه شده است..... ۱۰۸
- شکل ۱۱-۳- (a) ساختار کریستالی سه بعدی ترکیبات LiMn_2O_4 ، (b) داده‌های چرخه ای که منعکس کننده پایداری بالای $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ در دمای بالا هستند، که در آن (a) منحنی‌های معمولی SSCV از الکتروودهای اسپینل $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ خاص و قدیمی (70 C)، (b) پروفایل‌های ولتاژ و (c) تصاویر SEM ذرات $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ ۱۱۱

فهرست شکل‌ها

عنوان

صفحه

- شکل ۳-۱۲- (a) ساختار الیوین معمولی LiFePO_4 ، (b) عملکرد سرعت گالوانوستاتیک، (c) پروفایل های ولتاژ در سرعت های مختلف برای LiFePO_4 ۱۱۳
- شکل ۳-۱۳- نمایش ساختاری (a) اکسیدهای لایه ای نوع O_3 ، (b) سل کلی اکسیدهای لایه ای غنی از لیتیم که به عنوان مونوکلینیک توصیف می شود. و (c) ترتیب M/Li در لایه LiM_2 که منجر به الگوی لانه زنبوری می شود..... ۱۱۵
- شکل ۳-۱۴- (a) یک نمودار فاز مثلثی جدید سیستم $\text{Li}[\text{Ni}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}]\text{O}_2\text{--LiCoO}_2\text{--Li}_2\text{MnO}_3$ (b) الگوهای XRD برای نمونه ها (a-e)..... ۱۱۶
- شکل ۳-۱۵- (a) شماتیک فعالیت سطحی LTO پوشش داده شده و بدون پوشش، (c-b) عکس های سل های LTO پس از ۱۰۰۰ چرخه (d) HRTEM، LTO پوشش داده شده با کربن، (e) سرعت عملکرد LTO لخت و پیچیده شده با گرافن..... ۱۱۹
- شکل ۳-۱۶- (a) چالش های آندهای Si، (b) عملکرد چرخه آندهای Si حجیم..... ۱۲۰
- شکل ۴-۱- چرخه های شارژ سریع مکرر سل لیتیوم تیتانیوم اکسید Ah ۱۱ (شارژ C 6 و دشارژ 1C)..... ۱۴۸
- شکل ۴-۲- آزمایش سل لیتیوم تیتانیوم اکسید Ah-۵۰..... ۱۵۰
- شکل ۴-۳- پاسخ گرمایی سل Ah-۵۰ به شارژ مجدد در C ۳ (A ۱۵۰) با پتوی عایق..... ۱۵۰
- شکل ۴-۴- پاسخ گرمایی سل Ah-۵۰ به شارژ مجدد در C (150 A) ۳ باز در هوای آزاد..... ۱۵۱
- شکل ۴-۵- پاسخ حرارتی سلول Ah-۵۰ به شارژ مجدد در C ۶ (A ۳۰۰) باز در هوای آزاد..... ۱۵۱
- شکل ۴-۶- تست تنظیم برای شارژ سریع مدول ۲۴ ولتی..... ۱۵۳
- شکل ۴-۷- ردیابی ولتاژ و جریان برای سیکل های مکرر C ۶، C/2 مدول ۲۴ ولتی..... ۱۵۴
- شکل ۴-۸- توزیع دما برای مدول ۲۴ ولتی در طول چرخه های مکرر C ۶، C/2..... ۱۵۴
- شکل ۴-۹- داده های ولتاژ و حداکثر دمای داخلی برای تست چرخه عمر مدول ۲۴ ولت با شارژ سریع..... ۱۵۶
- شکل ۴-۱۰- داده های چرخه طول عمر (ظرفیت سلول Ah) برای مدول ۲۴ ولت برای ۱۰۰۰ چرخه با شارژ سریع..... ۱۵۶
- شکل ۵-۱- سازمان های استاندارد سازی..... ۱۶۰
- شکل ۵-۲- مراحل تکامل استاندارد در سطوح مختلف استاندارد سازی..... ۱۶۲
- شکل ۵-۳- طبقه بندی استانداردهای باتری..... ۱۶۳

فصل اول

آشنایی با باتری های لیتیوم یون به عنوان منبع انرژی کارآمد

۱-۱- مقدمه

در سال های اخیر افزایش اتکا به تکنولوژی پیشرفته منجر به افزایش ناگهانی تقاضا برای انرژی شده است. در حقیقت، در حال حاضر تقریباً کل اقتصاد جهان وابسته به فرآیندهای صنعتی اتوماسیون است که منجر به تخلیه شدید ذخایر سوخت فسیلی تجدیدنپذیر با سرعتی بسیار سریع تر از حد، انتظار می رود. در نتیجه این امر منجر به انتشار نامطلوب گازهای گلخانه ای سمی به محیط زیست شده است، که باعث ایجاد شرایط نامساعد آب و هوایی و در نتیجه خطرات قابل توجهی برای سلامتی عموم مردم می شود. 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 کرده اند. با اینکه انرژی تجدیدپذیر به وفور در دسترس است، اما استفاده موثر از آن توسط عوامل متعددی مانند نوسانات در خروجی های انرژی و در دسترس بودن متناوب آنها مانع می شود. به عنوان مثال، با افزایش اتکا به انرژی خورشیدی، نیاز به ذخیره آن برای دوره هایی که نور خورشید در دسترس نیست، از اهمیت بالایی برخوردار است. در چنین شرایطی، یک دستگاه ذخیره سازی انرژی الکتروشیمیایی مانند باتری به عنوان گزینه مناسبی برای ذخیره انرژی در یک دوره خاصی از زمان در نظر گرفته می شود. در حال حاضر تلاش هایی برای ادغام مستقیم دستگاه های ذخیره سازی انرژی با سیستم های شبکه منابع انرژی تجدیدپذیر در حال انجام است [۱-۳]. ظهور دستگاه های الکتروشیمیایی، منجر به مفهوم الکتریسته قابل حمل شده است و این امر مسیر را برای بسیاری از دستگاه های الکترونیکی هموار کرده است. کشف دستگاه های ذخیره انرژی با دانسیته انرژی و توان بالا، گزینه های جدیدی را در صنعت خودرو ایجاد کرده است و این منجر به توسعه چرخه های الکتریکی، اتومبیل ها و اتوبوس ها شده است. انتظار می رود استفاده از خودروهای الکتریکی 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 برگشت ناپذیر 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 لکلانچ^۳ در سال ۱۸۶۵ اختراع شد که شامل یک آند روی، یک کاتد منگنز دی اکسید و یک الکترولیت آبی اسیدی از آمونیوم کلرید / روی کلرید، با ولتاژ کاری ۱/۵ ولت بود [۹]. پس از آن، الکترولیت اسیدی با پتاسیم هیدروکسید قلیایی، برای خشک کردن سل‌های قلیایی با ظرفیت دشارژ افزایش یافته در همان محدوده ولتاژ، جایگزین شد. بعدها، یک سری از باتری‌های اولیه کارآمد مانند باتری‌های روی- هوا (۱/۴ ولت)، باتری‌های نقره اکسید (۱/۵ ولت) و باتری‌های اولیه لیتیوم ۳ ولتی 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 - اسید توسط پلنت^۴ در اوایل سال ۱۸۵۹ شروع شد که در آن کاتد، سرب پراکسید بود، سرب به عنوان آند عمل می‌کرد و سولفوریک اسید (۶ M) به عنوان الکترولیت با یک پنجره ولتاژ مناسب ۲ ولت مورد استفاده قرار گرفت. در اواخر سال ۱۸۹۹ جانگنر^۵ باتری‌های نیکل - 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 تجاری‌سازی باتری‌های لیتیوم یونی در اواخر سال ۱۹۹۱، منجر به یک موقعیت غیر قابل بحث در زمینه دستگاه‌های ذخیره سازی انرژی قابل حمل برای باتری‌های ثانویه مبتنی بر لیتیوم شد [۱۰-۲۱]. در باتری‌های ثانویه لیتیوم یونی، در مقایسه با دیگر باتری‌های موجود، رسیدن به ولتاژ دشارژ متوسط ۳/۷ ولت با دانسیته انرژی بیشتر و طول چرخه طولانی‌تر امکان‌پذیر است. همه این قابلیت‌های منحصر به فرد، باتری‌های لیتیوم یونی (LIB) را برای ذخیره انرژی ایده آل برای کالاهای الکترونیکی قابل حمل، مناسب می‌کنند. در حال حاضر، بازار باتری با ارزش بازار جهانی حدود ۳۰ میلیون دلار، به شدت تحت سلطه باتری لیتیوم یونی (LIB) است (شکل ۱-۱). در حال حاضر بسیاری از ابتکارات تحقیقاتی برای بهبود خواص الکتروشیمیایی باتری لیتیوم یونی با ابزارهای مختلف به منظور بهبود عملکرد برای استفاده در

¹ Galvani

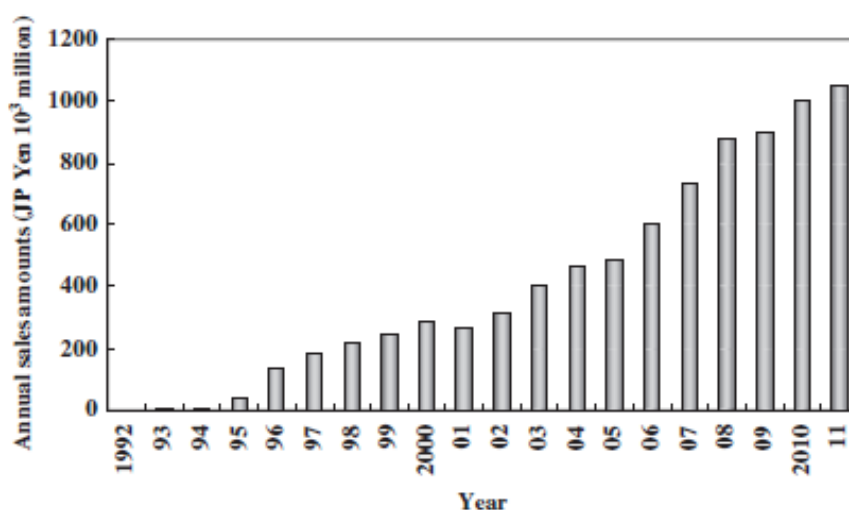
² Volta

³ Laclanche

⁴ Plante

⁵ Jungner

کاربردهای بالقوه در حال انجام هستند. در این فصل، پیکربندی اولیه باتری لیتیوم یون، جنبه‌های ترمودینامیکی آن، پارامترهای اصلی باتری مانند ولتاژ، ظرفیت، تقاضای انرژی، دانسیته توان، C-rate، راندمان کولمبی، طول چرخه و غیره و مسیرهای تکنولوژیکی اخیر برای باتری های لیتیوم یون به طور گسترده مورد بحث قرار گرفته است. الزامات ایده آل ویژگی‌های آند، کاتد، الکترولیت و جداکننده نیز به طور مفصل ارائه می‌شود. مزایا و معایب کلی آندها و کاتدهای معمولی نیز مورد بحث قرار گرفته اند.



شکل ۱-۱- مقایسه ی تقاضای جهانی برای باتری های لیتیوم یون

۲-۱- پیکربندی اولیه باتری لیتیوم یون

یک ماده الکتروکود ایدیه آل برای یک باتری ثانویه با عملکرد بالا باید دارای پتانسیل ردوکس پایین و ظرفیت الکتروشیمیایی بالایی باشد. لیتیوم دارای پایین‌ترین پتانسیل ردوکس ($-3/5V$) و بالاترین تعادل الکتروشیمیایی ($3/86 Ahg^{-1}$) در بین فلزات است. لیتیوم که یک فلز قلیایی است، در میان تمام عناصر فلزی با دانسیته شارژ وزنی تئوری برتر، با یک پنجره پتانسیل بسیار بزرگ، سبک‌ترین فلز می‌باشد. باتری‌های لیتیوم یونی اساساً براساس مکانیسم میان گذاری و میان زدایی بین لایه ای^۱ الکتروشیمیایی عمل می‌کنند (شکل ۲-۱) که در آن هم آند و هم کاتد اساساً در طی چندین چرخه به طور برگشت‌پذیر، یون‌های لیتیوم را وارد و خارج می‌کنند. یک باتری لیتیوم یون معمولی شامل یک آند گرافیت (الکتروکود منفی با ظرفیت تئوری $372 mAh/g$)، یک LCO لایه‌ای به عنوان کاتد (الکتروکود مثبت، با ظرفیت تئوری $271 mAh/g$) و الکترولیت معمولاً $LiPF_6$ حل شده در حلال غیرآلی است. در طی فرآیندهای شارژ، یون‌های لیتیوم از ماده کاتدی LCO خارج می‌شوند و از طریق الکترولیت حرکت می‌کنند و در لایه‌های گرافیت قرار می‌گیرند (شکل ۲-۱). از طرف دیگر در فرآیند دشارژ، فرایند

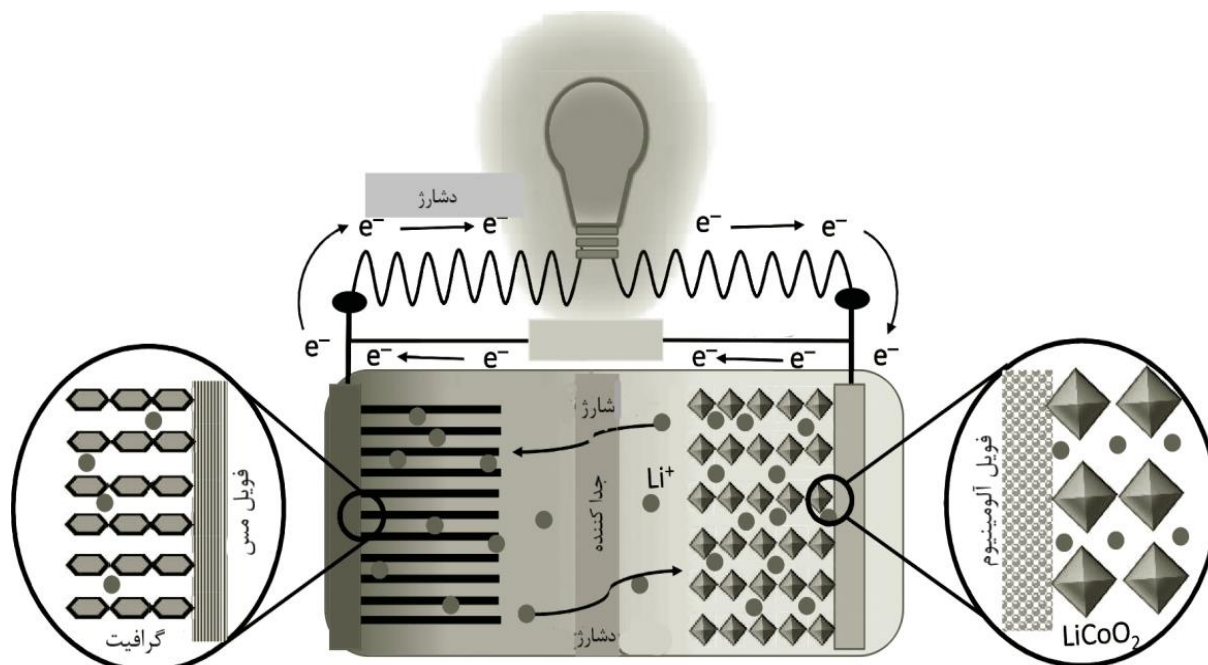
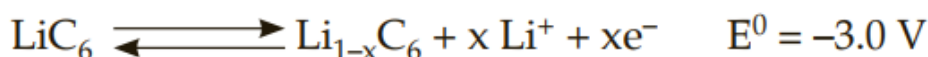
¹ Intercalation And De-Intercalation

معکوس رخ خواهد داد و منجر به حرکت مداوم یون‌های لیتیوم در الکترولیت می‌شود. باتری‌های لیتیوم یون به عنوان باتری-های صندلی گهواره‌ای نیز شناخته می‌شوند. در یک باتری لیتیوم یونی (LIB)، معمولاً در طول فرآیند چرخه، الکترولیت تحت یک واکنش محدود با لیتیوم قرار می‌گیرد تا یک فیلم چند لایه‌ای در سطح مشترک هر دو الکترود ایجاد کند که به عنوان فاز الکترولیت جامد (SEI) شناخته می‌شود. این فاز الکترولیت جامد (SEI) نقش حیاتی در جلوگیری از واکنش‌های جانبی الکترولیت با سطح الکترود ایفا می‌کند. بنابراین، همان طور که در واکنش‌های الکترود زیر نشان داده شده است، در فرآیند چرخه بعدی، حرکت یون‌های لیتیوم از طریق لایه‌های سطح، در یک واکنش الکتروشیمیایی برگشت پذیر رخ می‌دهد [۱۵].

در آند:

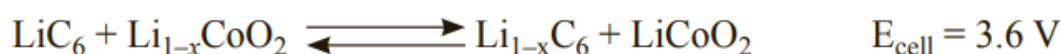


در کاتد:



شکل ۱-۲- نمایش شماتیک مکانیسم میان‌گذاری و میان‌زدایی بین لایه ای در باتری‌های لیتیوم یون

واکنش کامل سل:



۱-۳- توسعه باتری لیتیوم یونی کاربردی

در اینجا هدف، خلق یک باتری قابل شارژ الکترولیتی غیرآبی جدید کاربردی برای رفع نیازهای نوظهور به یک منبع انرژی سبک وزن و کوچک برای وسایل الکترونیکی قابل حمل می باشد. دستاوردهای اساسی در دهه ی ۱۹۸۰ به شرح ذیل بود:

(۱) پیشنهاد فناوری اساسی برای ترکیب باتری لیتیوم یونی، که در آن $(\text{LiCoO}_2)(\text{LCO})$ به عنوان کاتد استفاده می شود و یک ماده کربنی با یک ساختار کریستالی معین به عنوان آند استفاده می شود.

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

(۳) توسعه فناوری های جانبی مانند فناوری های دستگاه های ایمنی، فناوری های مدارهای محافظ و فناوری شارژ و دشارژ.

اولین مرحله برای توسعه باتری های لیتیوم یون کاربردی، پذیرش LCO برای کاتد بود. LCO اولین بار توسط گودناف^۱ و همکارانش کشف شد [۲۲ و ۲۳] و در حال حاضر به عنوان رایج ترین ماده کاتدی باقی مانده است. یکی از مواد آندی که توجه بسیاری را در آن زمان جلب کرده بود گرافیت بود [۲۴]، اما مشخص بود که پروپیلن کربنات که در آن زمان حلال الکترولیت آلی رایج بود، در هنگام شارژ شدن (زمان استفاده از گرافیت به عنوان آند)، تجزیه می شود. علاوه بر این، استفاده از الکترولیت جامد منجر به مقاومت الکتریکی شد که برای شارژ و دشارژ عملی بسیار مضر بود. یک مدل کاری برای باتری لیتیوم یونی با استفاده از LCO به عنوان کاتد و پلی استیلن به عنوان آند ایجاد شد، اما پلی استیلن، به علت دانسیته پایین آن (حجم زیاد) که از کاهش اندازه سل جلوگیری می کند رد شد. با مطالعه چندین ماده کربنی برای سازگاری آن به عنوان کاتد، مشخص شد 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 به طور موفقیت آمیزی براساس این ترکیب جدید از مواد سازنده ساخته شد، شارژ و دشارژ پایداری را در چرخه های زیادی برای یک مدت طولانی، فعال کرد [۲۵].

این ترکیب از مواد الکترو، 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 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 را در حالت دشارژ امکان پذیر کرد. چون LCO با وجود داشتن یون های لیتیوم، 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

¹ Goodenough

برای ساخت الکترودها و تکنولوژی برای مونتاژ باتری‌ها می‌باشد. در ساختار اصلی باتری لیتیوم یونی معمولی، یک مجموعه الکترودها چند لایه (کوئل الکترودها)، که از طریق سیم‌پیچی صفحات کاتد و آند با غشای جداکننده بین آنها تهیه شد که در قوطی باتری قرار داده می‌شود. سپس محلولی از الکترولیت غیر آبی متشکل از LiPF_6 یا LiBF_4 حل شده در مخلوطی از ترکیبات کربنات ریخته می‌شود و مهر و موم می‌شود. هم کاتد و هم آند با ماده الکترودی ساخته شده‌اند که روی هر دو سمت یک جمع کننده جریان پوشش داده شده‌اند. جمع کننده‌های جریان، الکتریسته را از مواد الکترودها فعال به زبانه‌های متصل به پایانه‌های الکترودها هدایت می‌کنند. فویل آلومینیومی برای جمع کننده جریان کاتد و فویل مسی برای جمع کننده جریان آندی استفاده می‌شود، ضخامت هر یک در حدود ۱۰ میکرومتر است. برخی باتری‌ها با این آرایش پیکربندی برای ارزیابی ایمنی تحت آزمایش «abuse test» قرار گرفتند و ثابت شد که طراحی پایه سل باتری لیتیوم یونی سطح ایمنی مورد نیاز را فراهم می‌کند و راه را برای تجاری سازی باتری های لیتیوم یون فراهم کرد.

هدایت یونی الکترولیت غیرآبی از الکترولیت آبی پایین‌تر است، بنابراین به منظور بدست آوردن توان دشارژ با استفاده از الکترولیت غیر آبی در مقایسه با الکترولیت آبی، دانسیته جریان کمتری برای یک مساحت معین از سطح الکترودها مورد نیاز است تا از تولید بیش از حد گرمای ژول جلوگیری کند. با اختراع الکترودهای ورقه‌ای مسطح که به شکل سیم پیچ پیچیده شده‌اند، دشارژ جریان بالایی با استفاده از الکترولیت غیر آبی به دست آمد. کاربرد عملی با فناوری برای ساخت الکترودهای لایه نازک (۲۵۰-۱۰۰ میکرومتر) بدست آمد که یک فویل فلزی به عنوان جمع کننده جریان استفاده می‌شود و هر دو سطح فویل با ماده فعال الکترودها 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، مشخص شد 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 باتری لیتیوم یون کاربردی، یک جداکننده غشایی بسیار کاربردی برای ایمنی است. استفاده از یک غشای پلی اتیلن میکروپور (ضخامت ۲۰-۳۰ میکرومتر) 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 [۲۶].

به طور خلاصه، این فناوری‌های اجزای اصلی، ویژگی‌های زیر را به باتری لیتیوم یونی می‌دهند:

¹ Shut Down

(۱) ولتاژ سل بالای ۴ ولت و یا بیشتر از طریق استفاده از LCO 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.

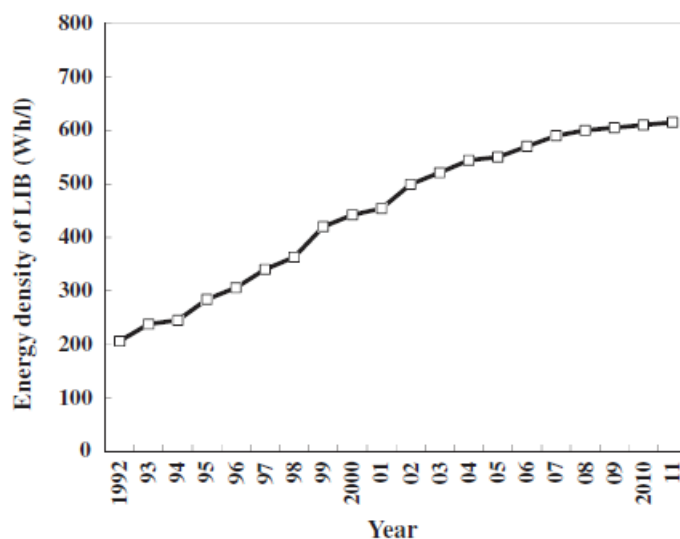
(۳) تولید الکتروود با سرعت بالا و کارآمد

(۴) بسته بندی دانسیته 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.

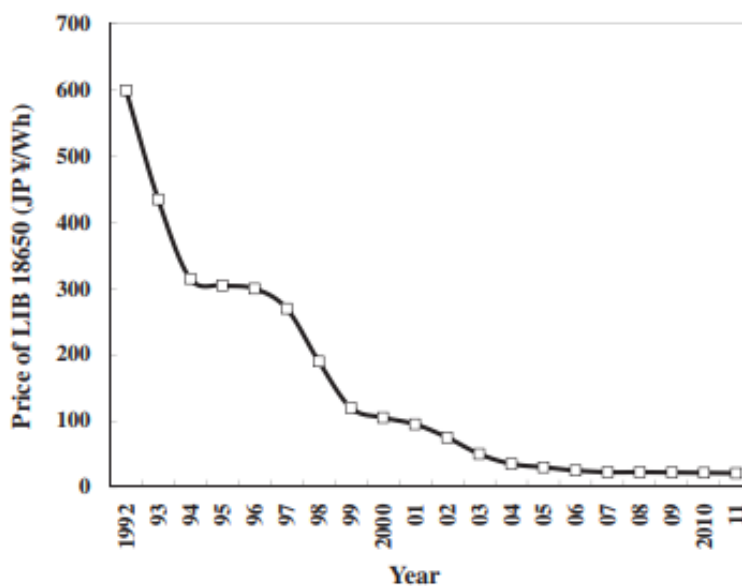
بخش پایانی توسعه، فناوری جانبی بود که در توسعه یک باتری لیتیوم یونی کاربردی، از جمله فناوری وسایل ایمنی، فناوری مدار محافظ و فناوری شارژ و دشارژ مفید بود. یک مثال کلیدی، یک وسیله ضریب دمایی مثبت است که هم به جریان الکتریکی و هم دما حساس است. الحاق این وسیله در باتری لیتیوم یون منجر به بهبود بیشتر ایمنی به ویژه از نظر محافظت در برابر شارژ بیش از حد می شود [۲۷].

توسعه فناوری، کلیدی است که باتری لیتیوم یونی کنونی را ممکن ساخت. 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 باتری لیتیوم یونی 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 ۱-۳ دیده می شود دانسیته باتری لیتیوم یونی در اوایل دهه ۱۹۹۰ از ۲۰۰ Wh/L به ۶۰۰ Wh/L کنونی افزایش یافته است. این افزایش دائمی در دانسیته 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 فزاینده ای در توسعه مواد جدید تمرکز کرده اند که قادر به اشتراک یون های لیتیم با ظرفیت بیشتر از کربن هستند. در اصل، سه برابر کردن دانسیته انرژی منجر به کاهش یک سوم قیمت سل خالی در هر وات ساعت می شود. کاهش بیشتر قیمت با بهبود مشخصات مواد و کاهش هزینه های تولید امکان پذیر است.



شکل ۱-۳- افزایش ظرفیت باتری لیتیوم یونیدر طول زمان

در واقع، باتری های لیتیوم یونی از نظر تاریخی به سطح شگفت انگیزی از کاهش قیمت دست یافته اند که فراتر از نرخ افزایش ظرفیت است. شکل ۱-۴ روند قیمت سل های ۱۸۶۵۰ استوانه ای خالی با آرایش باتری لیتیوم یونی همه منظوره را نشان می دهد. هنگامی که در حدود سال ۱۹۹۴ تولید با حجم بالا به طور جدی آغاز شد، قیمت سل ۳۰۰ ین بود، این قیمت در اوایل دهه ۲۰۰۰ به ۲۲/۵ ین افت پیدا کرد. دستیابی به چنین قیمت پایینی به ازای هر وات ساعت برای کاربردهای قابل حمل از این جهت مهم است که باتری لیتیوم یونی را برای کاربردهای مقیاس بزرگ و متوسط مانند وسایل نقلیه الکتریکی و باتری های ذخیره برای استفاده مسکونی، مقرون به صرفه می سازد.



شکل ۱-۴- روند قیمت سل خالی باتری لیتیوم یون

چنین کاهش قیمت چمشیگری همراه با پیشرفت‌های تکنولوژیکی بیشتر، منجر به پیشرفت سریع باتری لیتیوم یونی در کاربردهای مقیاس بزرگ و متوسط به ویژه در خودروهای الکتریکی هیبریدی (HEV)، خودروهای الکتریکی هیبریدی دوشاخه دار، 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 باتری لیتیوم یونی را توصیف می‌کند.

۱-۴- مکانیسم‌های باتری‌های لیتیوم یون

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 اساسی باتری‌های لیتیوم یون را می‌توان طبقه بندی کرد.

۱-۴-۱- مکانیسم میان‌گذاری / میان‌زدایی بین لایه ای

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 تعداد مکان‌های خالی در شبکه کریستالی مشخص می‌شوند و یون‌های لیتیوم (به روش سیستماتیک) به این مکان‌ها وارد می‌شوند. به عنوان مثال، واکنش‌های میان‌گذاری / میان‌زدایی بین لایه ای با وارد کردن یون‌های لیتیوم در ساختارهای یک بعدی (گرافیت‌ها یا اکسیدهای LiCoO_2)، دو بعدی ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ یا LiMn_2O_4) و سه بعدی (LiFePO_4) رخ می‌دهد.

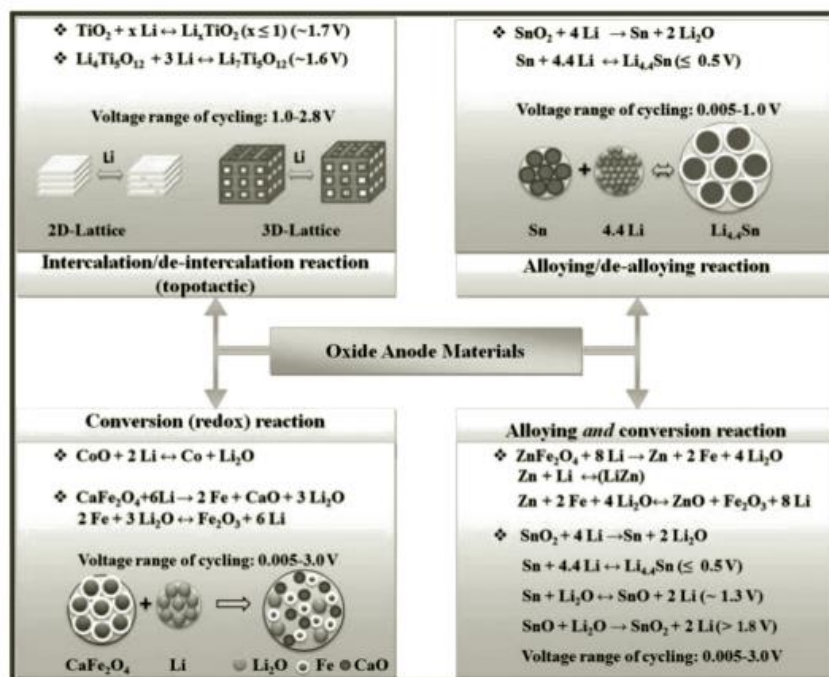
۱-۴-۲- مکانیسم آلیاژسازی

مواد الکتروود مانند فلزات خالص سیلیسیوم، قلع، بیسموت و کادمیوم که قادر به انجام واکنش‌های برگشت‌پذیر آلیاژسازی و آلیاژ زدایی با لیتیوم هستند، به طور گسترده به عنوان آندهای بالقوه در باتری‌های لیتیوم یون مورد استفاده قرار گرفته‌اند. به خوبی ثابت شده است که واکنش‌های آلیاژسازی و آلیاژ زدایی 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، مورد توجه قرار گرفته اند، زیرا این امر از ظرفیت تئوری بالاتر 4200 mAh/g برای $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ و 991 mAh/g برای $\text{Li}_{22}\text{Sn}_5$ که بسیار بالاتر از مواد آندی متداول (کربن: 372 mAh/g) است [۱۹-۱۲]. علی‌رغم دارا بودن این ویژگی‌های مطلوب، مواد آند مبتنی بر آلیاژ در معرض انبساط حجمی عظیمی هستند که منجر به تنش مکانیکی و ترک خوردگی مواد الکتروود می‌شود. ظرفیت اولیه بالاتری که توسط مواد

الکترودمبنتی بر آلیاژ ارائه می‌شود، در طول دوره باقی‌مانده از فرآیند چرخه از بین می‌رود. شایان ذکر است که در مورد مواد الکترودمبنتی بر مکانیسم بین لایه ای، تغییر حجم مشاهده شده بسیار کمتر است و در نتیجه آنها در چرخه های طولانی تر، عملکردی قوی نشان دادند. جدا از فلزات خالص، مواد الکترودمبنتی بر اکسید فلزی مانند تیتانیوم اکسید، قلع اکسید و بیسموت اکسید 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 فلزی پراکنده در واکنش‌های آلیاژی و آلیاژ زدایی برگشت پذیر شرکت می‌کنند.

۱-۴-۳- مکانیسم تبدیل

مکانیسم تبدیل باتری‌های لیتیوم یونی، شامل تشکیل و تجزیه Li_2O از اکسیدهای فلزات واسطه با کاهش / اکسیداسیون همزمان ذرات نانو فلز است. به طور کلی، ترکیبات فلزات واسطه مانند اکسیدهای فلزات واسطه، سولفیدها، فلوریدها، فسفیدها و نیتريد‌ها تحت واکنش‌های تبدیلی قرار می‌گیرند. برای مثال، واکنش اکسیدهای فلزات واسطه با فلز لیتیوم شامل آمورفی شدن شبکه کریستالی برای تشکیل ذرات نانو 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 ۱-۵ خلاصه شده است.



شکل ۱-۵- طبقه بندی مکانیسم عملیاتی باتری‌های لیتیوم یون

۱-۵- اجزای باتری و ساخت آن

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 پوشش خارجی، جمع کننده جریان^۱، بایندر^۲ و جداکننده^۳ است. در مورد سل‌های سکه ای و استوانه‌ای معمولی، معمولاً از روکش فولادی ضدزنگ 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 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 یونی، جمع کننده جریان است. یک جمع کننده جریان ایده آل نباید با لیتیوم حتی در پتانسیل الکتروود پایین واکنش نشان دهد و باید در برابر پتانسیل اکسیداسیون استاندارد باتری‌های لیتیوم یونی مقاوم باشد. بنابراین به طور کلی از فویل‌های آلومینیومی و مسی به عنوان جمع کننده جریان کاتد و آند استفاده می‌شود. بایندها نقش مهمی در فرآیند چسبندگی مواد فعال به جمع کننده جریان دارند. به عنوان مثال، در طول مکانیسم میان گذاری/ میان زدایی لایه میانی یون‌های لیتیوم، مواد الکتروود در فرآیندهای چرخه طولانی مدت، انبساط و انقباض حجمی را تجربه 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 الکتrolیت‌های آلی باشد. تاکنون، پلی وینیلیدن فلوراید (PVDF) پلیمری فلئوئودار، به طور گسترده‌ای برای اتصال در باتری لیتیوم یونی جدا از سایر چسب‌ها مانند لاستیک استایرن بوتادی ان (SBR) و سدیم کربوکسی متیل سلولز (CMC) استفاده می‌شود. جداکننده‌های مورد استفاده در باتری‌های لیتیوم یونی بین دو الکتروود 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. معمولاً موادی با ثبات شیمیایی، تخلخل، اندازه منافذ و نفوذپذیری خوب به عنوان جداکننده استفاده می‌شوند. به عنوان مثال، ساختارهای میکروپور چند لایه پلی اتیلن - پلی پروپیلن به طور گسترده در باتری‌های لیتیوم یونی استفاده شده است. در مورد باتری‌های لیتیوم یونی ژل پلیمری،

¹ Current Collector

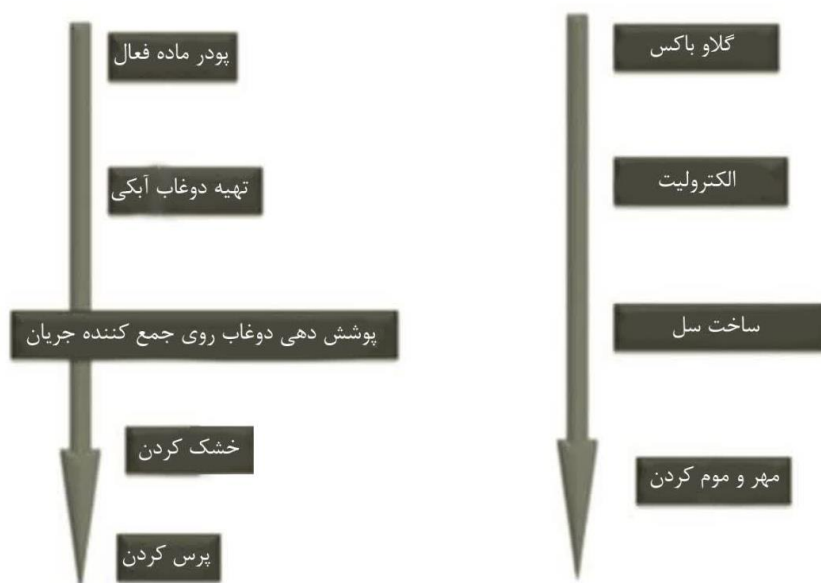
² Binder

³ Separator

جداکننده‌های میکروپور چند لایه معمولی، با لایه ی نازکی از PVDF-HFP یا پلیمر دیگر جایگزین می‌شوند. لازم به ذکر است که اجزای مورد استفاده در ساخت باتری لیتیوم یونی در واکنش الکتروشیمیایی شرکت نمی‌کنند. بنابراین، برای دستیابی به دانسیته انرژی و دانسیته توان بهتر، باید مراقب بود که با بارگذاری مواد فعال بیشتر "سنگینی وزن" اجزاء را تا حد امکان، به حداقل رسانند.

۱-۵-۱- ساخت الکتروود

ساخت الکتروود در باتری‌های لیتیوم یونی شامل یک سری از فرآیندها است. در مرحله اول، ماده فعال با افزودنی رسانا (استیلن سیاه) به همراه بایندها (PVDF) در حلال N-متیل-۲ پیرولیدون (NMP) مخلوط می‌شوند تا دوغاب آبکی ایجاد شود. اختلاط و آسیاب مکانیکی ماده فعال باید به طور جداگانه برای یک دوره زمانی مشخص انجام شود تا کاملاً همگن شود. سپس دوغاب به دست آمده روی جمع کننده های جریان پوشانده می‌شود و لایه‌های پوشش داده شده در معرض خشک شدن با خلاء و سپس رول پرس قرار می‌گیرند تا از یک پوشش محکم اطمینان حاصل شود. در مرحله بعد، بسترها با یک دستگاه برش الکتروود، به ابعاد دلخواه بریده می‌شوند و مواد الکتروود حاصل در یک گلاوباکس^۱ پر شده با آرگون که غلظت اکسیژن و آب در آن کمتر از ۰/۱ ppm است، مونتاژ می‌شوند. پس از چیدن الکتروودها، الکتروولیت‌ها به جداکننده تزریق می‌شوند و سپس سل ساخته شده با استفاده از دستگاه غلطک دار^۲ در داخل محفظه فلزی مهر و موم می‌شود. مراحل مختلف ساخت سل سکه ای لیتیوم یون معمولی در شکل ۱-۶ نشان داده شده است.



شکل ۱-۶- فلوچارت مراحل مختلف ساخت الکتروود و مونتاژ باتری‌های لیتیوم یونی

¹ Glove Box

² Crimping Machine

۱-۶- محاسن و معایب باتری‌های لیتیوم یونی

باتری‌های لیتیوم یونی به سرعت در لوازم الکترونیک مصرف کننده در حال رشد هستند و در بسیاری از زمینه‌های دیگر کاربرد پیدا می‌کنند. این افزایش عظیم باتری‌های لیتیوم یونی به وزن بسیار کم، پنجره ولتاژ کاری بزرگ تا ۳/۶ ولت، انرژی تئوری و دانسیته توان به ترتیب بالای ۱۵۰ Wh/kg و ۴۰۰ Wh/kg نسبت داده می‌شود. علاوه بر این، باتری‌های لیتیوم یونی با سرعت دشارژ بسیار پایین خود (۰.۲٪ تا ۰.۸٪)، عدم وجود اثر حافظه، راندمان کولمبیک^۱ بالا در طول چرخه طولانی‌تر بیش از ۱۰۰۰ تا ۳۰۰۰ چرخه مشخص می‌شوند و ظرفیت‌های کمتر از ۵۰۰ mAh تا ۱۰۰۰ Ah را می‌توانند به دست آورند. به غیر از این، باتری لیتیوم یون می‌تواند در اندازه‌ها و شکل‌های مختلف سفارش داد تا با کاربردهای گسترده در زمینه‌های مختلف مطابقت داشته باشد. علیرغم برخورداری از مزایای بسیار، باتری لیتیوم یونیه‌ها از مجموعه‌ای از معایب مانند عمر کوتاه ۲ تا ۳ سال از تاریخ تولید رنج می‌برند، خواه استفاده شوند یا نه. 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 نیکل کادمیوم یا نیکل فلز هیدرید (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 در آتش سوختن کم است، اگرچه احتمال آن به اندازه‌ی ۲ تا ۳ بسته در هر میلیون باتری تولید شده، پایین است.

۱-۷- مشخصه‌های اصلی باتری

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

ولتاژ: ولتاژ به اختلاف پتانسیل الکتریکی بین دو پایانه (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.

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

ولتاژ مدار باز: به عنوان اختلاف پتانسیل الکتریکی بین دو الکتروود 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:

^۱ Coulombic Efficiency

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

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: مقدار بار الکترون ذخیره شده در یک ماده معین است. این نشان دهنده ی سرعت جریان شارژ الکتریکی است و به سرعت واکنش های الکتروشیمیایی که در الکترودها انجام می شود بستگی دارد.

ظرفیت: از حاصلضرب کل مقدار شارژ، در حالت کاملاً دشارژ شده در شرایط و زمان مشخص داده می شود. ظرفیت به طور مستقیم با وزن اتمی ماده فعال و تعداد الکترون های درگیر در واکنش الکتروشیمیایی مرتبط است. ظرفیت تئوری (C_T) در هر گرم از مواد الکترودی با معادله زیر محاسبه می شود:

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

که در آن n تعداد مول های الکترون های مبادله شده در طی واکنش الکتروشیمیایی را نشان می دهد، 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 جریان¹ (C-rate): این پارامتر به سرعت فرآیند شارژ / دشارژ اشاره دارد و می توان آن را براساس رابطه بین ظرفیت باتری و جریان درگیر در فرآیند شارژ/ دشارژ به شرح زیر توضیح داد:

$$t = C_T / i$$

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

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 مشخص است که $C\text{-rate}$ در تقابل با t است و این واقعیت را توضیح می دهد 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 می یابد. $C\text{-rate}$ اندازه گیری سرعت شارژ و دشارژ شدن باتری در یک دوره معین را نشان می دهد.

دانسیته انرژی: به عنوان انرژی ذخیره شده در واحد جرم یا حجم ماده فعال تعریف می شود. بنابراین، دانسیته انرژی وزنی با نسبت انرژی قابل تحویل با یک جریان معین به جرم باتری داده می شود و با معادله زیر بر حسب Wh/kg بیان می شود:

¹ Current Rate

دانسیتة انرژی وزنی = ظرفیت ویژه (kg) × ولتاژ سل (V)

به روشی مشابه، دانسیته 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:

دانسیتة انرژی حجمی = ظرفیت ویژه (dm^3) × ولتاژ سل (V)

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

دانسیته توان = جریان (A/kg یا A/L) × ولتاژ (V) = دانسیته انرژی / زمان

عمق دشارژ (DOD): این مقدار به مقدار برق دشارژ شده از باتری نسبت به ظرفیت آن مربوط است و با عبارت زیر نشان داده می‌شود:

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

عمق دشارژ معمولاً بر حسب درصد نشان داده می‌شود و مقداری بدون بعد است.

وضعیت شارژ (SOC): معیاری از کل الکتریسیته موجود در باتری با توجه به ظرفیت آن تحت شرایط مشخص است و توسط این معادله آورده شده است:

$$\text{وضعیت شارژ} = \frac{\text{مقدار شارژ موجود}}{\text{ظرفیت}}$$

راندمان کولمبیک: به عنوان نسبت بین بارهای تحویل داده شده و تعداد بارهای تزریق شده به باتری تعریف می‌شود. طی واکنش‌های الکتروشیمیایی عوامل متعددی مانند مقاومت، واکنش‌های جانبی و ناپایداری الکتروود می‌تواند منجر به از دست دادن شارژ و کاهش راندمان کولمبیک شود. یک باتری ایده آل باید دارای راندمان کولمبی بیش از ۱۰۰ درصد باشد. طول عمر چرخه ای: طول عمر چرخه ای یا حفظ ظرفیت به تعداد چرخه‌هایی اشاره دارد که یک باتری می‌تواند قبل از افت ظرفیت آن زیر ۸۰ درصد، داشته باشد. به غیر از شیمی باتری، چرخه باتری‌های لیتیوم یونی تحت تأثیر عمق دشارژ (DOD) و وضعیت شارژ (SOC) و همچنین دمای عملکرد قرار می‌گیرد. ویژگی‌های مطلوب باتری های لیتیوم یون در جدول ۱-۱ آمده است.

جدول ۱-۱- ویژگی‌های مطلوب باتری‌های لیتیوم یون

ویژگی‌های مطلوب	پارامتر
بالا	دانشیته انرژی حجمی (Wh/L) و وزنی (Wh/kg)
بالا	دانشیته توان حجمی (W/L) و وزنی (W/kg)
خوب	پایداری مکانیکی، شیمیایی و ساختاری
صاف (مسطح)	منحنی دشارژ
شارژ سریع، بالا	قابلیت سرعت
طولانی	طول عمر چرخه
کم	دشارژ خود به خودی
وسیع	محدوده دمایی
کم	هزینه
بالا	ایمنی

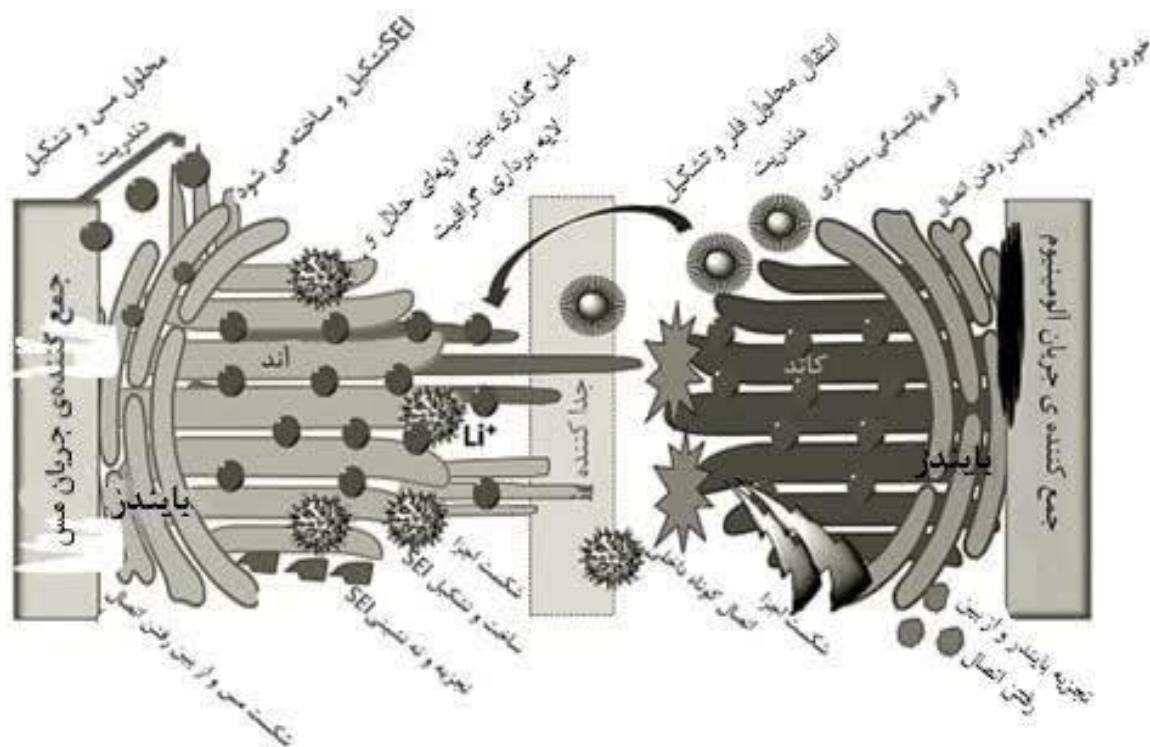
۸-۱- چالش‌های موجود در باتری‌های لیتیوم یون

باتری‌های لیتیوم یون 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 که منجر به واکنش‌های جانبی با الکترولیت‌های موجود در باتری‌های لیتیوم یونی می‌شود (شکل ۱-۷). در نتیجه، لیتیوم در سطح الکتروده‌های موجود شروع به رسوب می‌کند. چنین رسوبی از لیتیوم روی سطح الکتروده به عنوان تشکیل دندریت^۱ نامیده می‌شود. واژه دندریت به تجمع غیریکنواخت لیتیوم با ویژگی سوزنی مانند شاخه‌دار اشاره می‌کند. در طول فرایند دشارژ، دندریت‌های موجود در سطح مشترک الکتروده، فلز لیتیوم را آزاد می‌کنند که بیشتر به سمت بالای دندریت یعنی دور از الکتروده حرکت می‌کند تا لیتیوم به شدت واکنش پذیر تشکیل شود. در نتیجه، لیتیوم بسیار واکنش پذیر موجود در نوک دندریت، بیشتر تحت واکنش‌های پارازیتیک^۲ با الکترولیت‌ها قرار می‌گیرد و به بازده کولمبی کمتر می‌انجامد. دندریت‌ها با

¹ Dendrite

² Parasitic

ایجاد تماس مسقیم الکتریکی بین دو الکتروود، قادر به نفوذ از طریق جدا کننده و اتصال کوتاه مدار در باتری های لیتیوم یونی هستند. علاوه بر این، دندریته های تشکیل شده در سطح مشترک آند و الکترولیت جامد، به طور مداوم یون های لیتیوم ورودی را مصرف می کنند و چنین واکنش هایی بسیار گرمازا هستند و ممکن است باعث فرارهای گرمایی ناخواسته در باتری های لیتیوم یونی شوند.



شکل ۱-۷- شماتیکی از پدیده های مختلف در طول چرخه ی باتری های لیتیوم یونی

گرافیت به دلیل خواص عالی آن مانند پسماند^۱ ولتاژ پایین، قابلیت سرعت خوب، ظرفیت برگشت ناپذیر کم و پایداری حرارتی خوب یک ماده ایده آل برای آند باتری های لیتیوم یونی است. با این حال، به دلیل همپوشانی بین پتانسیل الکتروشیمیایی گرافیت و پایین ترین اوربیتال مولکولی اشغال نشده (LUMO) الکترولیت (LiPF_6) در اتیلن کربنات (EC) دی اتیل کربنات (DEC) به نسبت یک به یک، انتقال الکترون ها از آند گرافیت، الکترولیت ها را در سطح آند احیا می کند که منجر به تشکیل یک لایه نازک جامد-الکترولیت می شود. لایه SEI به عنوان یک مانع برای جلوگیری از افزایش بیشتر الکترون از LUMO الکترولیت عمل می کند، اما مشکل در نفوذ یون لیتیوم از طریق این لایه است که منجر به آبکاری لیتیوم فلزی روی گرافیت می شود. آبکاری لیتیوم بر روی گرافیت بیشتر به تشکیل دندریته کمک می کند و این در نهایت می تواند منجر به مسائل ایمنی شود. بنابراین، کمبودهای مرتبط با مواد الکتروود موجود، مسیر توسعه مواد آندی و کاتد را هموار کرده اند. در سال های

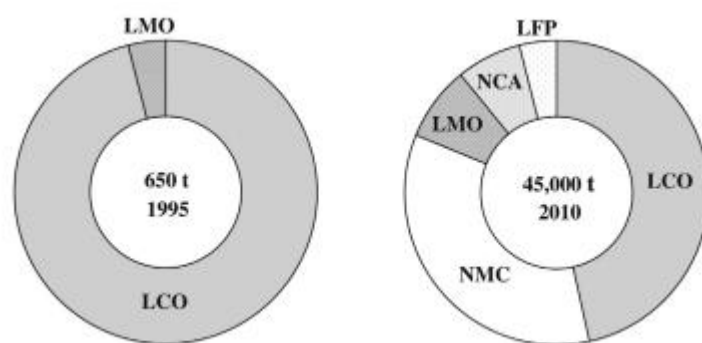
^۱ Hysteresis

اخیر، محققان چندین ماده الکتروود جایگزین با انرژی، قدرت، قوی و ایمن تر 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 یونی آینده را به طور خلاصه ارائه نموده است.

۹-۱- توسعه مواد کاتدی

۹-۱-۱- تاریخچه توسعه مواد کاتدی

در سال ۱۹۹۵، درست زمانی که تولید انبوه باتری لیتیوم یونی شروع شده بود، LiCoO_2 (LCO) تا حد زیادی ماده کاتدی رایجی بود در حالی که همان‌طور که در شکل ۸-۱ نشان داده می‌شود LiMn_2O_4 (LMO) اسپینل تنها بخش کوچکی از ۶۵۰ تن از مجموعه بازار را اشغال می‌کرد.



شکل ۸-۱- مقایسه بازار مواد اصلی کاتدی طی سال‌های ۱۹۹۵ و ۲۰۱۰

اگرچه LCO به عنوان رایج‌ترین ماده کاتدی باقی ماند، سهم آن از بازار کل به علت ملاحظاتمانند 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. با وجود سهم کوچکتتر، $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ (NCA) و LMO نیز برای کاربردهای خاص مورد استفاده قرار می‌گیرند. اگرچه تاکنون استفاده محدودی از فسفات‌ها وجود دارد اما فسفات‌ها با ساختار الیوین^۱ گروه جدید امیدوار کننده‌ای از مواد کاتدی هستند که LiFePO_4 (LFP) رایج‌ترین آنهاست. همان‌طور که در شکل ۸-۱ مشاهده می‌شود، در سال ۲۰۱۰، مجموع محموله‌های مواد کاتدی باتری لیتیوم یونی 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. جدول ۲-۱ پارامترهای فیزیکی مختلف مواد کاتدی منتخب را مقایسه می‌کند.

^۱ Olivine

جدول ۱-۲- مقایسه پارامترهای فیزیکی مختلف مواد کاتدی منتخب

باتری	LiFePO ₄	LiCoO ₂	LiMn ₂ O ₄	Li (NiCo)O ₂
پایداری	پایدار	ناپایدار	قابل قبول	ناپایدار
سازگاری با محیط زیست	حداکثر سازگاری	بسیار خطرناک	قابل قبول	بسیار خطرناک
طول عمر چرخه	عالی	قابل قبول	قابل قبول	قابل قبول
دانشیته توان / دانشیته وزن	قابل قبول	خوب	قابل قبول	بهتر
هزینه بلند مدت	اقتصادی ترین	بالا	قابل قبول	بالا
محدوده دمایی	(۲۰- تا ۷۰ درجه)	پوسیدگی فراتر از (۲۰- تا ۵۵ درجه)	پوسیدگی بسیار سریع بالای ۵۰ درجه	۲۰- تا ۵۰ درجه

۱-۹-۲- روندهای تکنولوژیکی توسعه مواد کاتدی

۱-۹-۲-۱- سه مورفولوژی مواد کاتدی

مواد کاتدی باتری های لیتیوم یون، اکسیدهای فلزی واسطه حاوی لیتیوم هستند و یک نوع سرامیک عامل دار محسوب می- شوند. برای اینکه چنین ماده ای به عنوان کاتد باتری لیتیوم یونی استفاده شود، یون های لیتیوم باید بتوانند به طور آزادانه در ساختار کریستالی نفوذ کنند. مورفولوژی ساختار کریستالی به تعداد ابعادی که یون های لیتیوم می-توانند در آنها ورود و حرکت کنند ارتباط دارد که از این منظر مواد، یک بعدی، دو بعدی و سه بعدی هستند. مواد کاتدی که به طور رایج قابل استفاده یا در حال توسعه هستند، با سه مورفولوژی زیر توضیح داده شده است.

۱-۹-۲-۱-۱- مواد، با ساختار سنگ نمک لایه ای (دو بعدی)

این مواد، ترکیباتی با مورفولوژی کریستالی دوبعدی هستند. در حالی که رایج ترین مثال LCo است، LiMnO₂ و LiNiO₂ نیز شناخته شده هستند. اگرچه ثابت شده است که استفاده از دو ترکیب آخر به عنوان کاتد باتری لیتیوم یونی در شکل ساده آنها نامناسب است، بهبود عملکرد آنها از طریق ترکیب آنها با عناصر دیگر برای تشکیل اکسیدهای پیچیده مثل NMC، LiNi_{0.2}O₂ و LiNi_{0.8}Co_{0.2} بدست آمده است. برخی از این مواد جدید قبلاً تجاری شده اند. 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 (یک مثال در این خصوص ترکیب $\text{Li}_{1.2}\text{Fe}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ می باشد).

۱-۹-۲-۲- مواد با ساختار اسپینل (سه بعدی)

LiMn_2O_4 (LMO) مهم ترین ترکیب در این دسته است که یون های لیتیوم را قادر می سازد در هر سه بعد نفوذ کنند. اگرچه اسپینل ها ظرفیت شارژ کمتری نسبت به مواد سنگ نمک لایه ای دارند، اما از مزایایی از نظر هزینه پایین تر و پایداری بالا برخوردارند و بنابراین در کاربردهای باتری لیتیوم یونی در مقیاس متوسط و بزرگ در حال ظهور هستند.

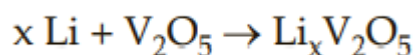
۱-۹-۲-۳- مواد با ساختار الیوین (یک بعدی)

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. ولتاژ دشارژ برای الیوین ها در حدود $\frac{3}{5}$ ولت 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.

۱-۹-۳- آخرین تحقیقات در مورد مواد کاتد

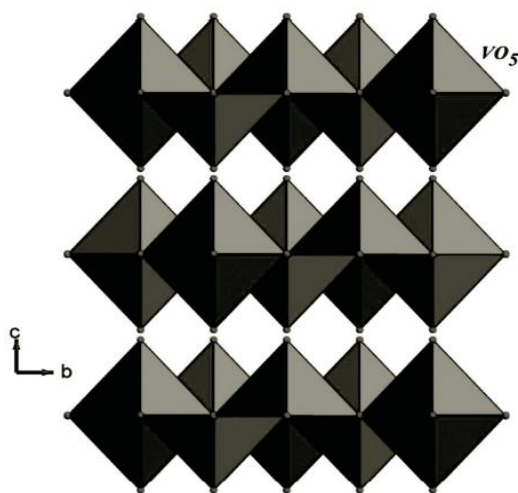
۱-۹-۳-۱- وانادیوم پنتواکسید

در میان اکسیدهای لایه ای، وانادیوم پنتواکسید، V_2O_5 ، مولیبدن تری اکسید، MoO_3 از اولین اکسیدهای مورد مطالعه برای کاربرد باتری لیتیوم یون هستند. در اکسیدهای مولیبدن $\frac{1}{5}$ یون لیتیم با هر یون مولیبدن واکنش می دهند اما به دلیل سینتیک واکنش کند آنها، در باتری های لیتیوم یونی به اندازه کافی مورد توجه قرار نگرفته است. وانادیوم پنتواکسید با ساختار لایه ای متشکل از لایه های V_2O_5 در امتداد محور C سل اورتورومبیک مشخص می شود و هر لایه از هرم های مربعی VO_5 تشکیل شده است که لبه ها و گوشه های مشترک با چهار فاصله V-O نزدیک به 2Å دارد (شکل ۱-۹). همان طور که در زیر آورده شده، V_2O_5 تحت مکانیسم بین لایه ای با لیتیوم است:



با این حال، نفوذ لیتیوم به شبکه کریستالی V_2O_5 باعث ایجاد یک سری تغییرات فاز می شود. به عنوان مثال در ابتدای ورود لیتیوم، فاز α ($X < 0.01$) و سپس فاز β ($0.35 < X < 0.7$) با لایه های چروکیده ای از V_2O_5 تشکیل می شود. با وارد کردن یک لیتیوم دیگر، تغییرات ساختاری قابل توجهی از فاز β به فاز γ ، V_2O_5 رخ می دهد. هنگامی که بیش از دو یون

لیتیوم درهم قرار می گیرند، یک ساختار چهارضلعی سنگ نمک به نام فاز ω - $\text{Li}_3\text{V}_2\text{O}_5$ تشکیل می شود، که فراتر از استخراج برگشت پذیر یون لیتیوم، پس از یک فرآیند چرخه ادامه دار، دیگر امکان پذیر نیست [۲۸-۳۱].



شکل ۹-۱- ساختار کریستالی V_2O_5 لایه ای

۹-۳-۲- گروه لایه ای LCO (دو بعدی)

در سال ۱۹۸۰ گودناف ورود برگشت پذیر لیتیوم در ساختار میزبان LiCoO_2 LCO را گزارش کرد. بعد از تجاری سازی باتری لیتیوم - یونی، LCO همچنان برای مدت زمان طولانی به تسلط بر بازار باتری لیتیوم یون ادامه می دهد. LCO اکسیدهایی با فرمول کلی LiMO_2 هستند که ساختار لوزی شکل $\alpha\text{-NaFeO}_2$ را با گروه فضایی $\text{Rm}3$ تطبیق می دهند که در آن اکسیژن ها به صورت مکعبی فشرده قرار گرفته اند (شکل ۱-۱۰). در طی فرآیند شارژ، میان زدایی برگشت پذیر یون های لیتیوم از شبکه کریستالی LCO همراه با اکسیداسیون همزمان Co^{3+} به Co^{4+} رخ می دهد. این فرآیند بیشتر با بازآرایی اکسیژن برای ایجاد ساختار نزدیک شش ضلعی از اکسیژن در CoO_2 همراه است. در جهت معکوس، یعنی در طول فرآیند دشارژ، Co^{4+} اکسید لایه ای $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ به Co^{3+} احیا می شود و یون های لیتیوم دوباره به محل شبکه وارد می شوند. ظرفیت عملی LCO (172 mAg^{-1}) به دلیل تبدیل فاز از مونوکلینیک به شش ضلعی در ولتاژ $4/2$ ولت و عوامل دیگری مانند انحلال Co^{4+} ، تغییر شکل اکسیژن در ولتاژهای بالاتر (که بیشتر به بدتر شدن واکنش الکتروشیمیایی می انجامد). تقریباً در نیمی از ظرفیت تئوری 274 mAg^{-1} محدود می شود. LCO به دلیل چرخه استثنایی و سهولت تولید عمده، بدون شک پرکاربردترین ماده آند برای باتری لیتیوم یون است. با این حال، عواملی از قبیل کمیاب بودن و سمیت مواد، استفاده از آن را

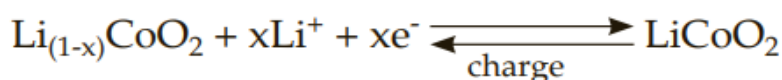
در کاربردهای خودروهای هیبریدی با انرژی بالا و دانسیته توان بالا محدود می‌کند. یاماکی^۱ و همکارانش سنتز نانوذرات LCO بیش از حد لیتیوم دار شده را گزارش دادند که خواص الکتروشیمیایی بسیار بهبود یافته‌ای را فراهم می‌کند [۳۲]. آنها، فرایندی را به کار بردند که در آن، لیتیوم استات و کبات استات در محلول مخلوط شده، خشک شده و سپس در دمای 600°C به مدت ۶ ساعت کلسینه شدند، برخلاف روش معمول که در آن ذرات LCO حجیم، از طریق کلسینه کردن ترکیبی از Li_2CO_3 و Co_3O_4 در دمای حدود (900°C) بدست می‌آیند، که ماده‌ای با قطر ذرات اولیه چندین میکرومتر تولید می‌کند. 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 می‌باشد. 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 هنگامی که مقدار لیتیوم تا ۲۱ برابر افزایش یافته بود، ذرات میله‌ای شکل با قطر ۵nm و طول ۶۰nm، بدست آمدند. کاتد با استفاده از ذرات میله‌ای شکل بیشترین بهبود را در حفظ ظرفیت دشارژ تحت شرایط سرعت بالا ایجاد کرد و به ویژه برای کاربردهای خودروهای هیبریدی الکتریکی مورد توجه قرار گرفت.

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 LCO گزارش شده است. به عنوان مثال، پوشش اکسیدهای وانادیوم با جلوگیری از اختلاط کاتیون ها در طول چرخه و کاهش سطح فعالی که با الکترولیت در تماس است، عملکرد چرخه ای بهتری را در ولتاژ قطع بار بالا ایجاد می‌کند. 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، بررسی شد. در نتیجه، کاتدها می‌توانند ظرفیت‌های عالی با حفظ ظرفیت بسیار خوب را حتی در سرعت های جریان بالا ارائه دهند. با سرعت ۵ C، LCO پوشش داده شده با CuO در مقایسه با LCO، بهبود قابل توجهی در عملکرد نشان داد. حتی در سرعت های بسیار بالاتر از ۵۰ C، ظرفیت متوسط 100 mAh g^{-1} به دست آمد.

¹ Yamaki



شکل ۱-۱- شماتیک ساختار کریستالی مواد کاتد LiMO_2 لایه لایه



۱-۹-۳- گروه‌های LiNiO_2 لایه‌ای (دو بعدی)

LiNiO_2 برای مدتی به عنوان یک ماده کاتدی 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 باتری لیتیوم یونی، عملی باشد [۳۳]. 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 برای بهبود پایداری گرمایی، گزارش کرده اند. 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 248 wh/kg بدست آوردند. این دانسیته انرژی فوق العاده می‌تواند این ماده را برای کاربرد در خودروهای الکتریکی باتری دار مناسب سازد.

۱-۹-۴- ترکیبات منگنز لایه‌ای (دو بعدی)

$(\text{LMO})\text{LiMnO}_2$ عملکرد دشارژ ضعیفی نشان می‌دهد و بنابراین به عنوان یک ماده کاتدی کاربردی نشده است. با این وجود، محققان زیادی دریافته‌اند که عملکرد آن 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 (نیکل-منگنز-کبالت) پیش رفته است.

تحقیق توسط اوزاکا^۱ و همکارانش، نشان دادند که NMC ظرفیت دشارژ نسبتاً بالایی (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 [۳۴ و ۳۵].

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 ۹۰۰°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^۲ و همکارانش 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 [۳۶]. 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 $\text{Li}_2\text{MnO}_3 - \text{LiMO}_2$ توصیف می‌شوند. چندین مورد از چنین موادی مانند $\text{Li}(\text{Li}_{X/3} \text{Mn}_{2X/3} \text{Co}_{1-X})\text{O}_2$ ($0 < X < 1$) توسط نوماتا^۳ و همکارانش [۳۷] و $\text{Li}[\text{Cr}_x \text{Li}_{(1/3-x/3)} \text{Mn}_{(2/3-2x/3)}]\text{O}_2$ ($0 < x < 1$) توسط لو و دان^۴، گزارش شده‌اند [۳۸ و ۳۹]. آنها با ظرفیت دشارژ بسیار بالا، پتانسیل زیادی برای استفاده در باتری‌های لیتیوم یونی آینده دارند.

مکانیسمی که موادی با چنین ظرفیت دشارژ بالایی با آن 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 [۴۰]، مکانیسم‌های زوال [۴۱]، مکانیسم‌های دوام بالا [۴۲]، مکانیسم‌های ظرفیت بالا [۴۳]، مکانیسم‌های انتقال یون [۴۴] و ارتباط بین عملکرد و ساختار کریستالی آنها متمرکز شده‌اند [۴۵].

¹ Ohzuku

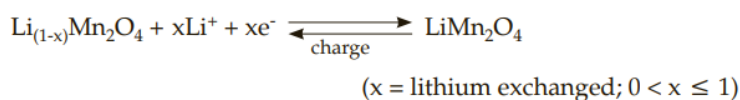
² Idemoto

³ Numata

⁴ Lu, Dahn

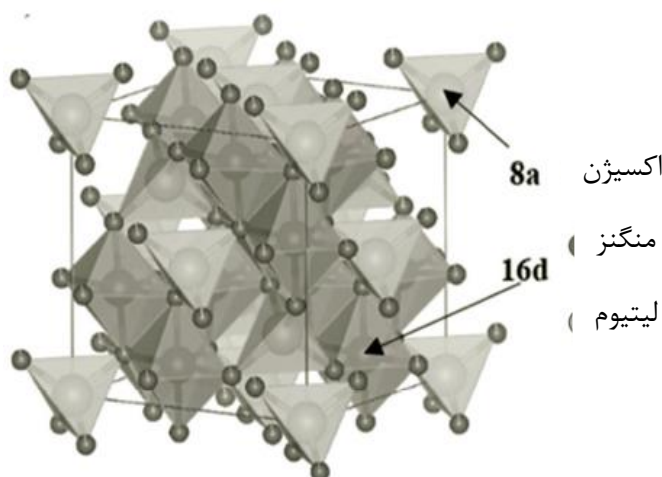
۹-۳-۵- مواد کاتدی با ساختار اسپینل (سه بعدی)

تحقیقات ابتدایی روی این ماده توسط تاکری^۱ و همکارانش انجام شد [۴۶ و ۴۷]. فرمول کلی برای ساختار اسپینل به صورت AB_2O_4 ارائه شده است. در میان اسپینل‌های مختلف، $(LiMn_2O_4)LMO$ شناخته شده‌ترین ماده کاتدی این گروه است و از نظر ترمودینامیکی پایدار است که با یک گروه فضایی $Fd3m$ ، یون‌های لیتیوم در محل چهاروجهی و کاتیون‌های منگنز در محل هشت وجهی جای می‌گیرند. هر دو مکان چهاروجهی و هشت وجهی با هم به عنوان مسیرهای سه بعدی برای فرآیند وارد کردن برگشت پذیر لیتیوم عمل می‌کنند (شکل ۱-۱۱). اسپینل‌های LMO می‌توانند یک یون لیتیوم را در هر واحد فرمول در دمای محیط در خود جا دهند و برآورد می‌شود که ظرفیت تئوری 148 mAhg^{-1} را ارائه دهد. با این حال، اسپینل-های LMO به دلیل عواملی مانند اثر جان تلر^۲ و تجزیه الکترولیت در پتانسیل بالاتر، در طی چرخه طولانی مدت، در ۴ ولت دچار محو شدن می‌شوند. علاوه بر این، در دماهای 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 بدتر می‌کند (در اصطلاح به آن شست و شوی منگنز گفته می‌شود). برای غلبه بر کمبودهای مرتبط با اسپینل‌های منگنز اکسید، گزینه‌های بالقوه زیادی توسط محققان ارائه شده است. به عنوان مثال، جایگزینی منگنز با سایر یون‌های فلزی، بهبود چشمگیری را در عملکرد چرخه ای مواد اسپینل نشان داده است. پوشش با آلومینیوم اکسید و دوپه شدن با یون‌های غیرفعال متعدد مانند آلومینیوم، منیزیم و روی، برای افزایش پایداری ساختاری اسپینل‌های LMO مورد استفاده قرار گرفت. اصلاح اسپینل‌ها با اولین ردیف از یون-های فلزات واسطه از قبیل نیکل، کبالت، آهن، کروم، تیتانیوم و مس، در ممانعت از اثر جان تلر توسط یون‌های Mn^{3+} موثر بود و یکپارچگی فاز بهتری 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 جایگزین فوق، می‌توانند به عنوان باتری‌های ثانویه لیتیومی پر قدرت ایده آل در صنعت خودرو عمل کنند.



¹ Thackeray

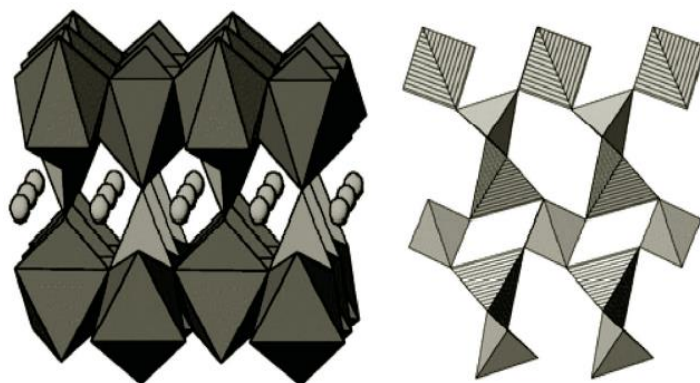
² Jahn-Teller effect



شکل ۱-۱۱- شماتیک نقاط شبکه کریستالی اسپینل LiMn_2O_4

۱-۹-۳-۶- مواد کاندی با ساختار الیوین (یک بعدی)

این مواد اولین بار توسط یک تیم به سرپرستی گودناف^۱ گزارش شدند، $\text{LFP}(\text{LiFePO}_4)$ معروفترین ماده کاندی الیوین است. شبکه کریستالی LFP متشکل از گوشه های مشترک FeO_6 هشت ضلعی و لبه های مشترک LiO_6 هشت ضلعی است که توسط چهار وجهی PO_4 به هم متصل شده اند (شکل ۱-۱۲). در طول فرآیند چرخه، نفوذ یون های لیتیوم در شبکه کریستالی LFP در دو مرحله، یعنی بین فاز غنی از لیتیوم و فاز فقیر انجام می شود. در فرآیند استخراج یون های لیتیوم، اکسیداسیون یون های Fe^{+2} به یون های Fe^{3+} ، FePO_4 تشکیل می دهد که ساختار کریستالی مشابهی با LFP دارد. این ساختارهای فازی مشابه، به برگشت پذیری عالی واردسازی (الحاق) لیتیوم کمک می کنند و در چرخه عمر طولانی تر کاند مشارکت می کنند.

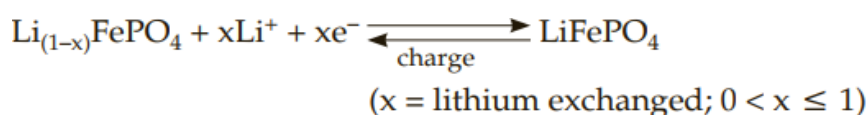


شکل ۱-۱۲- ساختارهای LFP اورتورومبیک و FePO_4 کوارتز مانند مثلثی

¹ Goodenough

نفوذ یون‌های لیتیوم در ساختارهای اولیوین، به دلیل مورفولوژی کریستال یک بعدی، از طریق یک تونل یک بعدی صورت می‌گیرد. بنابراین، حضور کاتیون‌های دیگر در طول مسیر یون لیتیوم مانع از حرکت یون‌های لیتیوم می‌شود و در نتیجه کانال لیتیوم، دیگر در واکنش‌های الکتروشیمیایی فعال باقی نمی‌ماند. بنابراین، برای جلوگیری از چنین رویداد نامطلوبی، باید به یک ساختار کریستالی با خلوص بالا از LFP دست یافت.

با وجود ارائه مزایای متعددی از قبیل هزینه بسیار کم، سازگاری با محیط زیست، پایداری در دمای بالا و عمر چرخه طولانی، LFP از هدایت الکترونیک ذاتی و یونی ضعیفی رنج می‌برد و ظرفیت بسیار پایین‌تری را ارائه می‌دهد. 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 باتری‌های لیتیوم یونی 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 الیوین‌های دیگری نظیر LiMnPO_4 و LiCoPO_4 که به ترتیب ۴/۱۷ و ۴/۸۷ را فراهم می‌کنند مورد توجه قرار گرفته‌اند. در جدول ۱-۳ ظرفیت‌های وزنی مواد کاتدی مختلف مشاهده می‌شود.



جدول ۱-۳- ظرفیت‌های وزنی مواد کاتدی مختلف

مواد	ظرفیت وزنی تئوری (mAh/g)	ظرفیت وزنی تئوری (mAh/g)	میانگین ظرفیت وزنی عملی (mAh/g)	هزینه
LiCoO_2	۲۷۴	۱۳۷	۱۲۰	بالا
LiNiO_2	۲۷۴	۲۷۵	۲۲۰	متوسط
LiMn_2O_4	۱۴۸	۱۴۸	۱۲۰	کم
$\text{LiCo}_{0.2}\text{Ni}_{0.8}\text{O}_2$	۲۷۴	۲۷۴	۱۸۰	متوسط
LiFePO_4	۱۷۰	۱۷۰	۱۵۰	کم

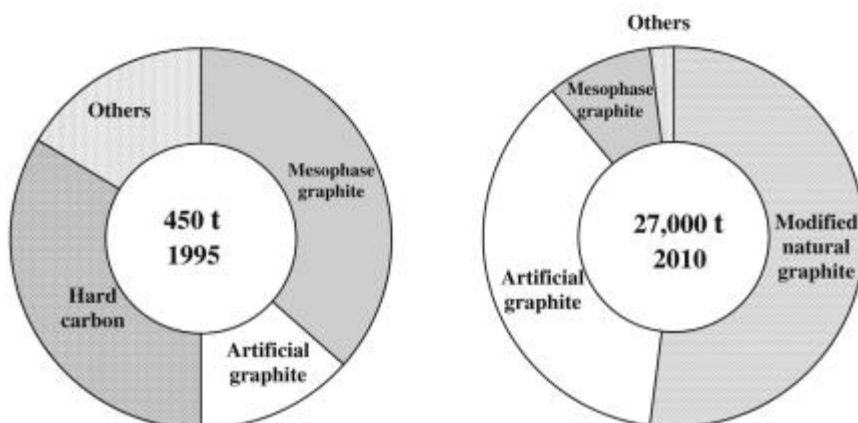
به طور کلی الزامات اساسی یک ماده کاتدی ایده آل شامل موارد ذیل می باشد:

- (۱) واکنش دشارژ باید انرژی آزاد گیبس منفی زیادی داشته باشد. (ولتاژ دشارژ بالا)
- (۲) ساختار میزبان باید وزن مولکولی کم و توانایی نفوذ مقدار زیادی لیتیوم را داشته باشد (ظرفیت انرژی بالا)
- (۳) ساختار میزبان باید دارای ضریب نفوذ شیمیایی لیتیوم بالا باشد. (دانسیته توان بالا)
- (۴) تغییرات ساختاری در طول فرایند میان گذاری بین لایه ای / میان زدایی بین لایه ای، باید تا حد ممکن کوچک باشد. (چرخه عمر طولانی)
- (۵) مواد باید از لحاظ شیمیایی پایدار، غیرسمی و ارزان باشند.
- (۶) دسترسی به مواد باید آسان باشد.

۱-۱۰- توسعه مواد آندی

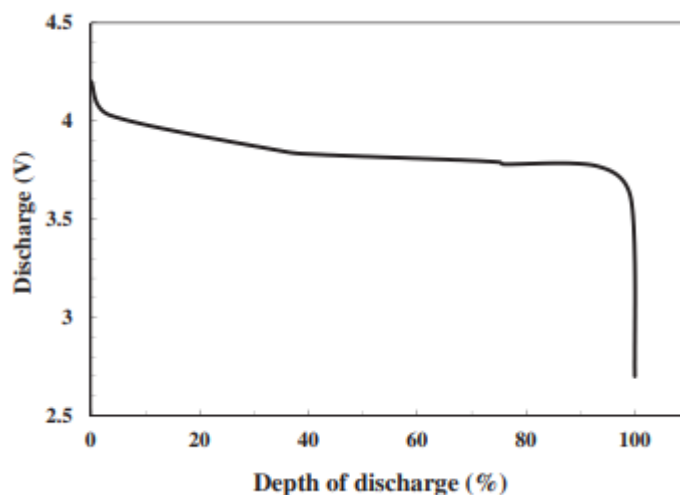
۱-۱۰-۱- تاریخچه توسعه مواد آندی

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، علی رغم قیمت بالا، محبوبیت بیشتری داشت چون به آسانی می توانست ویژگی های عملکردی باتری پایداری را بدست آورد. تا سال ۲۰۱۰، محموله های مواد آند تا ۲۷۰۰۰ تن رشد کرد که همان طور که در شکل ۱-۱۳ مشاهده می شود 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.

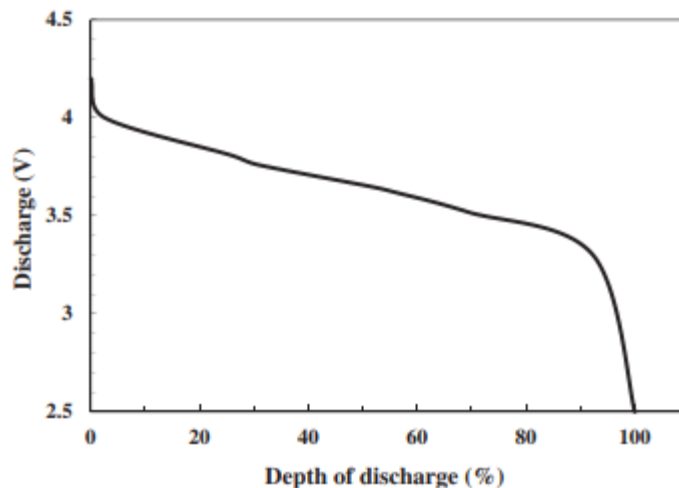


شکل ۱-۱۳- مواد اصلی در بازار آند باتری لیتیوم یون

شکل ۱-۱۴ پروفایل دشارژ آند باتری لیتیوم یونی 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 ۱-۱۵ مشاهده می‌شود.



شکل ۱-۱۴- منحنی دشارژ آند گرافیت



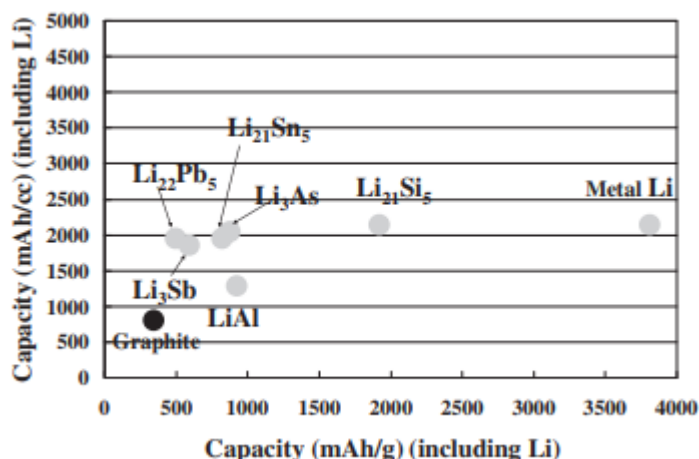
شکل ۱-۱۵- منحنی دشارژ آند کربن سخت

گسترش سریع تلفن‌های همراه محرک اصلی تقاضای باتری لیتیوم یونی 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

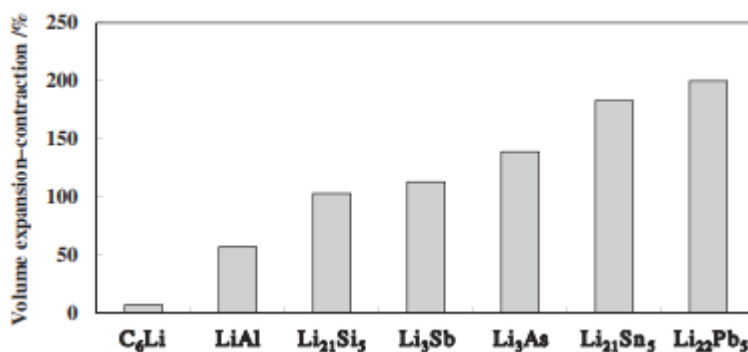
که باعث می‌شود که گرافیت طبیعی با گرافیت مزوفاز به عنوان ماده آندی پیشرو، جایگزین شود. یک پیشرفت جدیدتر در بازار آند، تجدید حیات کربن سخت است که زمانی به عنوان یک ماده آندی کاملاً حذف شده بود، اما دوباره در حال بازگشت است چون پروفایل دشارژ آن برای کاربردهای HEV مناسب است.

۱-۱۰-۲- 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-Sn-Li ، Cu-Sb-Li ، Si-Li و Si-C-Li روی آورده است. همان طور که در شکل ۱-۱۶ مشاهده می‌شود، آلیاژهای فلزی لیتیوم ظرفیت بالاتری را نسبت به گرافیت، فراهم می‌کنند، اما همان طور که در شکل ۱-۱۷ 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 تعدادی از چنین موادی شروع به پذیرش در باتری های لیتیوم یونی عملی کرده‌اند.



شکل ۱-۱۶- ظرفیت تئوریک آندهای آلیاژ فلزی



شکل ۱-۱۷- انقباض - انبساط - انقباض حجمی آندهای آلیاژ فلزی در شارژ و دشارژ

الزامات اساسی یک ماده برای واجد شرایط بودن به عنوان یک ماده آند ایده آل عبارتند از:

- (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 دارای پتانسیل الکتروودی تا حد امکان نزدیک به پتانسیل فلز لیتیوم باشد.
- (۳) مواد باید رسانایی الکترونیکی و لیتیومی خوبی 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.

۱-۱۰-۳- مواد آندی جدید

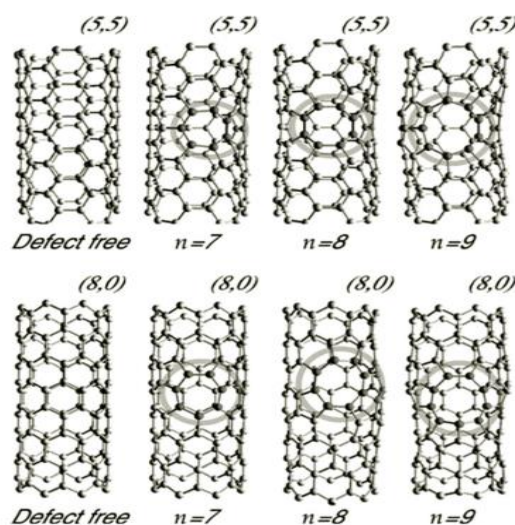
در سال‌های اخیر، جست‌وجوی مواد آند جایگزین به طور گسترده مورد بررسی قرار گرفته است و در مقایسه با مواد کاندی، انتخاب مواد آندی بیشتر است. با ظهور فن‌آوری‌های عصر جدید، نیاز فوری به بهبود عملکرد باتری با تنظیم دقیق خواص شیمیایی و مورفولوژی مواد بالقوه آند وجود دارد. بخش بعدی چالش‌ها و مشکلات مواد آند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

۱-۱۰-۳-۱- آندهای مبتنی بر کربن

در مرحله ظهور فن‌آوری‌های باتری لیتیوم یون، فلز لیتیوم به عنوان ماده آند در باتری‌های ثانویه استفاده شد. اگرچه فلز لیتیوم قادر به ارائه ظرفیت بالایی بود، تشکیل دندریت‌ها در سطح آند فلزی منجر به مسائل ایمنی مانند اتصال کوتاه می‌شود. در طی یک دوره زمانی مفهوم میان‌گذاری/میان‌زدایی از لایه یون‌های لیتیوم راه را برای مواد آند مبتنی بر کربن فراهم نمود. حتی در حال حاضر تقریباً در تمام کالاهای الکترونیکی قابل حمل از کربن گرافیتی به عنوان ماده آند استفاده می‌شود. کربن گرافیتی دارای ساختار لایه‌ای است که می‌تواند حرکت یون لیتیوم را به این طرف و آن طرف در فضای شبکه‌ای خود تقریباً بدون محدودیت انجام دهد. با وجود داشتن بسیاری از خواص مطلوب مانند هدایت الکتریکی بالا، پسماند ولتاژ کم، قابلیت سرعت خوب، ظرفیت برگشت ناپذیر، طول چرخه خوب، بازده کومبی بالا، ذخایر مواد خام ارزان و کافی، حداکثر ظرفیت تئوری (372 mAhg^{-1}) آندهای کربن گرافیتی به اندازه کافی نیست تا نیازهای توان و دانسیته انرژی بالای باتری‌های لیتیوم یونی آینده را در برنامه‌های کاربردی خود تأمین کند. مکانیسم ورود و خروج 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 A است. در طول فرآیند بین لایه ای یون لیتیوم، این فاصله بین لایه‌ای به حدود $3/5 A$ افزایش می‌یابد. این گسترش

کوچک ($< 5\%$) گرافیت را قادر می‌سازد تا یکپارچگی ساختاری خود را حفظ کند. در واقع، هنگامی که لیتیوم وارد می‌شود، هدایت مسطح گرافیت 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 آلی بر روی سطح کربن منجر به تشکیل فاز میانی (لایه بین فازی) الکترولیت جامد (SEI) می‌شود. شکل گیری ناقص SEI ها با افزایش فرآیندهای چرخه‌ای ادامه می‌یابد و در نتیجه به مقاومت داخلی و برگشت ناپذیری ورود یون لیتیوم کمک می‌کند. واکنش‌های جانبی الکترولیت‌های آلی و قراردادن یون‌های لیتیوم همراه با مولکول‌های حلال به گسترش لایه‌های گرافنی کمک می‌کند، در نتیجه باعث کاهش قابلیت ذخیره‌سازی شارژ می‌شود. به غیر از گرافیت و کربن بی نظم، سایر مواد مبتنی بر کربن مانند نانولوله‌های 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 واردسازی برگشت‌پذیر لیتیوم عمل کنند. مشخص شد که تشکیل نقص‌ها، مسئول نفوذ لیتیوم به CNT ها است. لیتیوم به ویژه در نانولوله‌های کربنی با نقص حلقه ۹ عضوی نفوذ می‌کند نه آنهایی که بدون نقص هستند یا ۸ یا ۱۰ عضوی هستند (شکل ۱-۱۸). وقتی اتم‌های کربن شروع به حذف می‌کنند، حفره‌ای در دیواره نانولوله 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 CNT ها انباشته شوند. اگرچه معرفی نقص‌ها به CNT ها به طور کلی ظرفیت برگشت پذیر را بهبود می‌بخشد، اما به ظرفیت برگشت ناپذیر نیز کمک می‌کند.

این بدان معناست که در حالی که یون‌های لیتیوم بیشتری ذخیره می‌شوند و بعداً بازیابی می‌شوند، افزایش تعداد نقص‌ها همچنین باعث می‌شود مقدار بیشتری از یون‌های لیتیوم ذخیره‌شده در چرخه شارژ اولیه، هدر برود. 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 از دست رفته، به ظرفیت برگشت ناپذیر منجر شود. در نتیجه، بیشتر تحقیقات امروزی در حال حاضر بر روی CNT، کربن و کامپوزیت‌های مبتنی بر گرافن به جای کربن طبیعی و دست نخورده و CNT ها یا گرافن برای دستیابی به ظرفیت بسیار بالاتر از کربن طبیعی و دست نخورده تمرکز دارد.



شکل ۱-۱۸- نانولوله های کربنی بدون نقص و معیوب (۵، ۵) (پانل بالایی) و (۸، ۰) (پانل پایینی)

۱-۱۰-۳-۲- آندهای آلیاژی لیتیوم

محققان توانستند ظرفیت برگشت پذیر را به اندازه 450 mAhg^{-1} برای مواد کربنی به دست آورند که با استفاده از واکنش های 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 Sn-Li-In و Si-C-Li و اکسیدهای فلزی مانند Co_3O_4 ، CoO ، CuO و FeO عملکرد الکتروشیمیایی بسیار خوبی از خود نشان داده است. به طور خاص سیلیسیوم (Si) و قلع (Sn) با لیتیوم واکنش می دهند و آلیاژهایی با ظرفیت بالاتر از آندهای گرافیت تشکیل می دهند. این فلزات در طول فرآیند شارژ با لیتیوم در یک ولتاژ خاص واکنش هایی را برای تشکیل آلیاژها انجام می دهند و در حین دشارژ به حالت واقعی خود باز می گردند که منجر به شارژ / دشارژ برگشت پذیر می شود. فلزات دیگر نظیر آلومینیوم، ژرمانیوم و سرب، بازده واکنش برگشت پذیر کمتری را نشان دادند که باعث می شود از آنها به عنوان مواد آند نامطلوب یاد شود. سیلیکون به عنوان یکی از جذاب ترین مواد آند مبتنی بر آلیاژ لیتیوم در نظر گرفته می شود.

۱-۱۰-۳-۳- آند مبتنی بر قلع

قلع (Sn) به دلیل خواص مطلوبی مانند ولتاژ عملیاتی و ظرفیت تئوری بالا (994 mAhg^{-1})، به عنوان آند آلیاژی آینده دار دیگری در نظر گرفته می شود. مرحله اول لیتیوم دار شدن، SnO_2 ابتدا تبدیل به Sn می شود، سپس فاز Sn تحت واکنش آلیاژی با لیتیوم به صورت زیر قرار می گیرد:



نفوذ یون‌های لیتیوم در قلع به طور قابل توجهی بالا است که به چرخه‌های واکنش آلیاژسازی/آلیاژزدایی^۱ سریع کمک می‌کند. با این حال، همچنین Sn به دلیل انبساط حجمی بسیار زیاد تا ۳۰۰٪ در طول واکنش‌های الکتروشیمیایی، از طول چرخه ضعیف رنج می‌برد. برای مقابله با این مشکل، اخیراً یک آند آلیاژی متخلخل سه بعدی قلع-مس (Sn - Cu) پیشنهاد شده و ظرفیت‌های پایدار و قابلیت‌های سرعت بالایی را نشان می‌دهد. مشخص شد که Cu به عنوان یک ماده غیرفعال در آند عمل می‌کند و به طور مستقیم در واکنش آلیاژی لیتیوم شرکت نمی‌کند. با این حال واکنش‌هایی که شامل Cu₆Sn₅ بین فلزی می‌شوند، یک ماتریس انعطاف پذیر را تشکیل می‌دهند که اجازه می‌دهد تا گسترش حجم زیاد مرتبط با واکنش‌های آلیاژی قلع- لیتیوم را جبران کند، در نتیجه عمر چرخه آن‌ها را بهبود می‌بخشد. به غیر از آندهای فلزی مبتنی بر Sn یا SnO₂، سایر مواد مبتنی بر Sn یعنی فسفات قلع، فسفات قلع مزوپور پر شده با SnO₂، SnP، AlPO₄ پوشش داده شده با SnO₂ و Zn₂SnO₄ مورد مطالعه قرار گرفتند و مشخص شد که عملکردهای الکتروشیمیایی مناسبی دارند. لازم به ذکر است جدول ۴-۱ ظرفیت تئوری و فازهای لیتیوم دار شده ی آندهای مختلف اکسید فلزی را نشان می‌دهد.

جدول ۴-۱- ظرفیت تئوری و فازهای لیتیوم دار شده ی آندهای مختلف اکسید فلزی

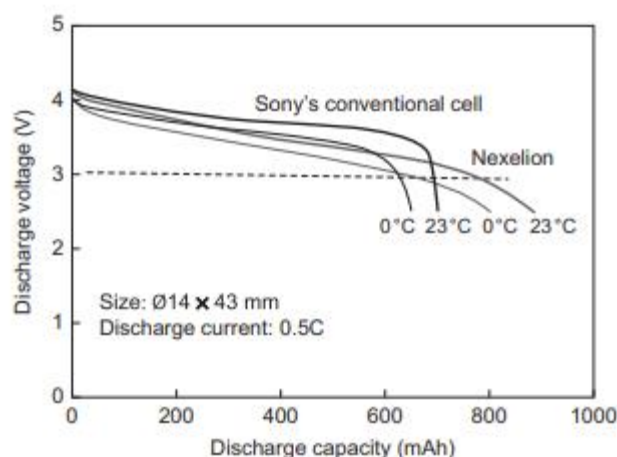
ظرفیت ویژه تئوری (mAh g ⁻¹)	فاز لیتیوم دار شده	اکسید فلز
۸۷۵	Li _{4.4} Sn/Li ₂ O	SnO
۷۸۲	Li _{4.4} Sn/Li ₂ O	SnO ₂
۱۷۵	Li ₄ Ti ₅ O ₁₂	TiO ₂
۲۸۹	Li ₃ In/Li ₂ O	In ₂ O ₃
۲۷۵	Li ₃ Sb/Li ₂ O	Sb ₂ O ₃
۵۲۸	Li _{4.4} Pb/Li ₂ O	PbO
۳۲۹	Li _{1.0} Zn/Li ₂ O	ZnO
۱۲۵	Li _{0.6} Cd/Li ₂ O	CdO
۷۴۶	Fe/Li ₂ O	FeO

^۱ Alloying / Dealloying

۷۱۵	Co/Li ₂ O	CoO
۷۱۸	Ni/Li ₂ O	NiO
۶۷۴	Cu/Li ₂ O	CuO
۵۲۹	Cr/Li ₂ O	Cr ₂ O ₃

سونی یک الکتروود منفی نوین را براساس آلیاژ نازکی که متشکل از قلع، کبالت و کربن بود، توسعه داد. سیستم سل جدید نکزلیون^۱ نامیده شد [۲۷].

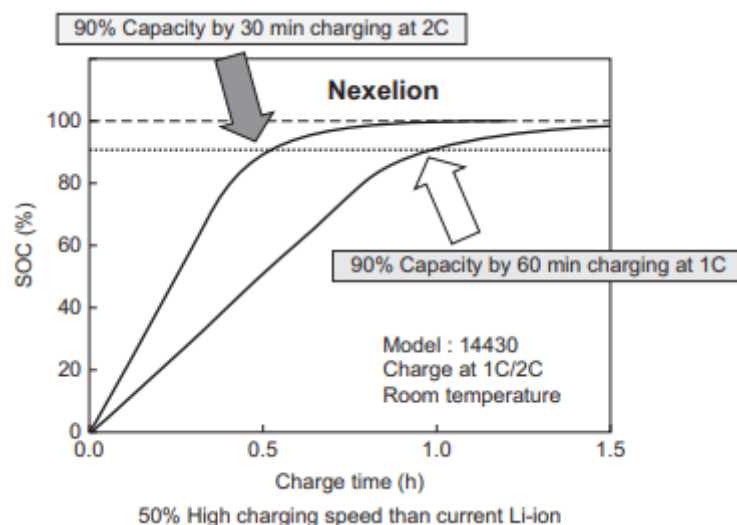
شکل ۱-۱۹ اثر دما را بر ظرفیت دشارژ نکزلیون نشان می‌دهد و مدعی است که نکزلیون، ۳۰٪ ظرفیت دشارژ بالاتری نسبت به آند گرافیتی دارد. با این وجود همان طور که در شکل ۲-۳ دیده می‌شود، وجود افزایش در ظرفیت دشارژ، در ولتاژ قطع ۳/۰ ولت، تقریباً ۱۵٪ بود.



شکل ۱-۱۹- منحنی های دشارژ نکزلیون

شکل ۱-۲۰ ویژگی‌های شارژ نکزلیون را نشان می‌دهد. در حدود ۹۰٪ ظرفیت می‌توان در ۳۰ دقیقه با سرعت 2C (کولون ۲) شارژ شود که معادل با ۵۰٪ سرعت شارژ بیشتر در مقایسه با باتری لیتیوم یونیهای فعلی است. اندازه اولین نسل نکزلیون (طراحی شده در سال ۲۰۰۵) بسیار کوچک بود (φ14×4 mm) و ظرفیت تنها ۸۰۰ mAh ~ (۳/۰-۴/۲ V) بود.

^۱ Nexelion

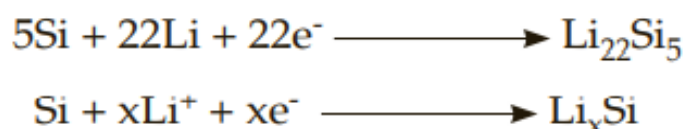


شکل ۱-۲۰- ویژگی های شارژ نکزلیون

سونی یک سل منشوری (۱۱×۳۰×۴۲mm) را در سال ۲۰۰۷ با ظرفیت بیشتر در حدود ۱۸۰۰ mAh (۳/۰-۴/۲۷) معرفی کرد و در سال ۲۰۱۱، موفق به توسعه سل های نکزلیون ۱۸۶۵۰ شد. آنها ۳۰۰ mAh ظرفیت (در محدوده ۳/۴-۰/۳۷) دارند که منجر به دانسیته های انرژی ۲۱۰ Wh/kg و ۶۷۰ Wh/dm³ می شود. هنگامی که ولتاژ قطع در ۲/۰V تنظیم می شود، ظرفیت دشارژ ۳۵۰۰ mAh است و دانسیته انرژی وزنی ۲۲۵ Wh/kg و دانسیته حجمی ۷۲۰ Wh/dm³ است.

۱-۱۰-۳- 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 نکزلیون یک مثال است، سیلیکون گزینه دیگری برای آندهای ظرفیت بالا است. بسته به دو فاز لیتیوم دار شده یعنی Li_{4.4}Si و Li_{3.75}Si، سیلیکون (Si) به ترتیب ظرفیت تئوری ۳۵۷۲ و ۴۰۰۰ mAhg⁻¹ را نشان می دهد که در نهایت از ظرفیت های گزارش شده برای آندهای گرافیت و اکسید فلزی موجود بالاتر است. در حین شارژ، فرآیند آلیاژسازی با دریافت الکترون ها ادامه می یابد و در واکنش آلیاژ معکوس، آزادسازی یون های لیتیوم به ماده آند انجام می شود و واکنش مربوط به سیلیکون (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 و Si می‌شکند و منجر به ترک خوردگی، پودر شدن و از هم پاشیدگی الکتروود همراه با عملکرد ضعیف می‌شود. سیلیسیوم اکسید (SiO) 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 آینده‌های مبتنی بر سیلیسیوم قبل از استفاده عملی، تحقیقات بیشتری لازم است.

در مقایسه با همتایان خود، سیلیسیوم نانو شده، عملکرد الکتروشیمیایی بهتری را نشان داد. سیو^۱ و همکارانش، نانو سیم‌های Si را تهیه کردند و نشان دادند که نانو سیم‌های Si دارای توانایی ذخیره‌سازی لیتیوم بسیار بهتری نسبت به فیلم‌های نازک Si و ذرات Si بودند. ثابت شد که استفاده از نانوسیم‌های Si منجر به پایداری ساختار بسیار بهتری می‌شود که ظرفیت دشارژ ۱۰ برابر آند گرافیت را ارائه می‌دهد. با این حال، آماده‌سازی نانوساختار Si در مقیاس وسیع با رویکردهای ارزان قیمت بسیار دشوار است. چندین روش دیگر برای سرکوب گسترش حجم Si اتخاذ شده است مانند ایجاد یک ساختار ترکیبی متشکل از یک ماتریس میزبان غیرفعال که در آن Si به خوبی پراکنده شده است. فلزات بسیار رسانا با یکپارچگی ساختاری خوب مانند نیکل، کبالت، آهن، کلسیم، بور و تیتانیوم و غیره به عنوان تکیه‌گاه غیرفعال استفاده می‌شوند، اما چنین کامپوزیت‌هایی از محو شدن سریع ظرفیت رنج می‌برند. با وجود این معایب، انتظار می‌رود نانو کامپوزیت‌های مبتنی بر Si به زودی جایگزین آندهای کربن تجاری شوند.

۱-۳-۵- آند مبتنی بر تیتانیوم

$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (از این پس LTO) نوع جدیدی از ماده آند باتری لیتیوم یونی با مشخصات ویژه است. پتانسیل واردسازی لیتیوم LTO بیشتر از گرافیت است یعنی در حدود ۱/۵۵ V (در 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 شکستن دوپه^۲، بسیار

¹ Cui

² Undoping

کوچک است. این ویژگی‌ها، باتری‌های لیتیوم یونی حاصل را با کارایی دشارژ خوب، پذیرش شارژ سریع و عملکرد چرخه عالی فراهم می‌سازد.

عیب بزرگ باتری لیتیوم یونیه با یک آند LTO، ولتاژ پایانه‌ای پایین آنها یعنی $V_{2/5-2/2}$ با کاتدهایی مانند LCO، $LiMn_2O_4$ یا $LiNi_{1/3}CO_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ می‌باشد که به این معنی است که دانسیته انرژی یک سل LTO به طور قابل توجهی کمتر از باتری‌های لیتیوم یونی متداول است. برای تهیه یک سیستم باتری با ولتاژ یکسان، به حدود $1/5$ برابر از سل‌های LTO نسبت به باتری‌های لیتیوم یونی متداول مورد نیاز است. به عنوان مثال، هنگامی که یک سیستم ۳۰۰ ولتی طراحی می‌شود، ۱۲۰ سل LTO باید به طور سری وصل شوند اما در مورد سل‌های باتری‌های لیتیوم یونی 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.

۱-۱۰-۳-۶- آندهای اکسید فلزی واسطه

به طور کلی، اکسیدهای فلزات واسطه با ساختار نمک سنگ (FeO , NiO , CuO , CoO) بدون هیچ گونه فضای آزاد خالی برای میزبانی لیتیوم و عناصر فلزی، تحت واکنش آلیاژی با لیتیوم قرار نمی‌گیرند. در مقابل، مواد آند مبتنی بر اکسید فلزی تحت واکنش‌های ذخیره سازی لیتیوم توسط دو مسیر مختلف یعنی واکنش‌های میان گذاری/میان زدایی بین لایه ای و تبدیل قرار می‌گیرند. اکسید TiO_2 در انواع مختلف فازهای آناتاز^۱، روتیل^۲، رامسدلیت^۳ و TiO_2-B وجود دارد. در میان فازهای مختلف TiO_2 ، آناتاز به دلیل توانایی آن در قرار دادن برگشت پذیر لیتیوم براساس واکنش‌های الکتروشیمیایی ورود / خروج لیتیوم، توجه بیشتری را به خود جلب کرده است:



مشخص شد که TiO_2 آناتاز قادر به شرکت در واکنش الکتروشیمیایی بدون تجزیه الکترولیت و تشکیل SEI است که ظرفیت ویژه قابل توجه 168 mAh/g را ارائه می‌دهد. با این حال، TiO_2 آناتاز به دلیل ظرفیت غیرقابل برگشت زیاد در نتیجه واکنش‌های بین TiO_2 و لیتیوم در سطح ذرات، کاربرد محدودی در باتری لیتیوم یونی پیدا می‌کند. استفاده از TiO_2 آناتاز به عنوان ماده آند می‌تواند خطر بالقوه ناشی از رسوب لیتیوم، یعنی تشکیل دندریت، اتصال کوتاه باتری و فرار گرمایی را همان

¹ Anatase

² Rutile

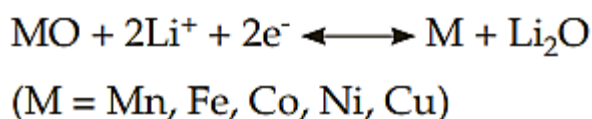
³ Ramsdellite

طور که در باتری‌های مبتنی بر کربن مشاهده می‌شود، کاهش دهد. بنابراین، آندهای مبتنی بر TiO_2 را می‌توان در کاربردهای هوانوردی و هوا فضا که به حداکثر ایمنی نیاز دارند، استفاده کرد.

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 تیتانیوم در موقعیت 16d قرار دارد. ثابت شده که $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ با ۳ لیتیوم درهم آمیخته می‌شود تا $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ را تهیه کند و در نتیجه ظرفیت 175 mAh g^{-1} را بدست آورد. در طول فرآیند چرخه ای، شبکه کریستالی اصلی $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ به دلیل شباهت ساختار کریستالی با فاز $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ترکیب شده با لیتیوم، بدون هیچ گونه فشاری دست نخورده باقی می‌ماند. 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 ذاتی پایین $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ استراتژی‌هایی مانند پوشش با کربن و سایر روش‌های دوپه شدن اتخاذ شد.



در سال‌های اخیر، مواد آند اکسید فلزات واسطه مبتنی بر واکنش تبدیل، توجه زیادی را به خود جلب کردند و نوید بزرگی برای تحقق نسل بعدی باتری‌های لیتیوم یون انرژی بالا دادند. استفاده از اکسیدهای فلزات واسطه در کاربردهای باتری به سال ۱۹۸۰ بر می‌گردد که طی آن CuO به عنوان کاتد در باتری‌های اولیه Li-CuO استفاده شد. اخیراً اکسیدهای فلزات واسطه نانو ساختار به طور فزاینده‌ای برای واکنش نوع تبدیل خودشان به عنوان مواد آند، در باتری‌های لیتیوم یون مورد بهره‌برداری قرار گرفته‌اند. برخلاف مواد آلیاژی و ترکیبی، آندهای اکسید فلز نوع تبدیلی (مانند CoO ، NiO ، Fe_3O_3 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:



تاراسکون^۱ ابتدا مطالعات سیستماتیک روی اکسیدهای فلزی (با فلزات مس، نیکل، کبالت و آهن) را به عنوان مواد آندی در باتری لیتیوم یون گزارش داد. گزارش شده است که هنگام چرخه در 0.2 C ، CoO ظرفیت برگشت پذیر 700 mAhg^{-1} را ارائه می‌دهد و حفظ ظرفیت خوبی را در چندین چرخه در پنجره ولتاژ $0.1 \text{ V} - 3.0 \text{ V}$ نشان داد. استفاده از CoO بسیار ریز

¹ Traascon

در مورفولوژی‌های مختلف مانند ذرات با اندازه میکرومتر، ذرات با اندازه نانو، نانو صفحه‌ها، نانو سیم‌های متخلخل و کامپوزیت‌های کربن/گرافن، خواص الکتروشیمیایی خوبی از خود نشان می‌دهند. پویزوت^۱ و همکارانش 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 تا 200 mAhg^{-1} کاهش می‌یابد. از آن زمان چندین گروه، مطالعاتی را بر روی نانو ذرات و لایه‌های نازک NiO و کامپوزیت‌ها با کربن در محدوده ولتاژ $0/1 - 3/0$ ولت گزارش کرده اند.

با توجه به در دسترس بودن فراوان و ظرفیت‌های قابل برگشت تئوری معقول، هر دو اکسید مس، Cu_2O (375 mA.h g^{-1}) و CuO (674 mA.h g^{-1})، به طور گسترده برای ذخیره لیتیوم مورد مطالعه قرار گرفته‌اند. به عنوان مثال، تاراسکون این دو اکسید را مطالعه کرد و دریافت که اندازه ذرات نقش مهمی در ایجاد ظرفیت‌های پایدار 400 mAhg^{-1} تا ۷۰ چرخه با سرعت $0/2 \text{ C}$ برای CuO و Cu_2O دارای اندازه ذره 1 m ، ایفا می‌کند. مطالعات متعددی روی CuO در اندازه‌ها و مورفولوژی‌های مختلف از جمله لایه‌های نازک، فیلم‌های CuO/C ، پودرهای پلی کریستالی، نانو سیم‌ها، آرایه‌های نانونوار، نانو صفحات برگ مانند و نانو ساختارهای سلسله مراتبی نیز بررسی شده‌اند.

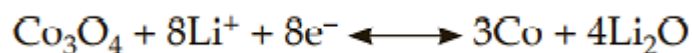
گزارش اولیه در مورد آند مبتنی بر منگنز اکسید (MnO) دلگرم کننده نبود. با این حال، در مطالعات بعدی توسط تیرادو^۲ مشخص شد که MnO زیر میکرومتر، ظرفیت برگشت پذیر 650 mAhg^{-1} را نشان می‌دهد که به آرامی در پایان ۲۵ سیکل به 390 mA.hg^{-1} کاهش می‌یابد. گزارش شده است که نانو ذرات MnO_x محدود به نانو الیاف کربن متخلخل، ظرفیت برگشت پذیر اولیه 785 mA.hg^{-1} را ارائه می‌دهند که در پایان ۱۰ سیکل در 600 mA.g^{-1} تثبیت می‌شود. چندین گزارش در مورد مواد آند مبتنی بر MnO مانند نانومیله‌های پوسته- هسته MnO/C ، میکرومتخلخل‌های MnO ، نانو دانه ها، نانولوله های هم محور MnD/C ، کامپوزیت‌های MnO/C ، کامپوزیت‌های MnO / گرافن و MnO ، کامپوزیت‌های MnO/CoO و کامپوزیت‌های MnO/Co کردند.

Co_3O_4 یک ماده آند با ساختار معکوس اسپنیل است که ظرفیت تئوری آن 890 mA.hg^{-1} است. تاراسکون و همکارانش، ابتدا خواص چرخه لیتیوم CO_3O_4 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 Co_3O_4 به روشی بسیار ساده‌تر از CoO یا Co_2O_3 ، این ماده را انتخابی ایده آل برای کاربرد ذخیره سازی لیتیوم تبدیل می‌کند. پویزوت و همکارانش نشان دادند که Co_3O_4 می‌تواند

¹ Poizot

² Tirado

ظرفیت برگشت پذیر $800-900 \text{ mA.hg}^{-1}$ را با سرعت‌های فعلی از $50-200 \text{ mA.g}^{-1}$ ارائه دهد. به خوبی ثابت شده است که Co_3O_4 به راحتی می‌تواند تحت واکنش‌های تبدیل قرار گیرد و قادر است ۸ مول لیتیوم در هر مول Co_3O_4 مصرف کند.



در واکنش اولیه دشارژ لیتیوم میان گذاری بین لایه ای، در یک فرآیند تک فازی انجام می‌شود تا $\text{Li}_x [\text{Co}_3\text{O}_4]$ ($x \sim 0.2-0.5$) که پس از آن به دنبال تخریب ساختار کریستال و تشکیل نانوذرات فلز کبالت پراکنده در ماتریس Li_2O است، انجام می‌شود. مورفولوژی بسیار ظریف و غیرمعمول متمایز ذرات Co_3O_4 به ظرفیت‌های تئوری پایدار و نزدیک در چرخه طولانی مدت مشخص شد. کامپوزیت‌هایی با مقادیر متفاوت کربن یا فلز نیکل یا مس نیز در مقایسه با CO O_4 خالی عملکرد خوبی دارند. اکسیدهای آهن دارای چندین مزیت از جمله فراوانی و هزینه بسیار کمتر نسبت به سایر اکسیدهای فلزی سه بعدی مانند کبالت و نیکل 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 کامپوزیت‌های آن‌ها، مشکلات مربوط به افزایش حجم را کاهش می‌دهد. بنابراین، بسیاری از اکسیدهای آهن با مواد و مورفولوژی‌های مناسب، از جمله نانوذرات، نانو سیم‌ها، نانوتسمه ها ، نانومیله‌ها، نانولوله‌ها، نانودانه ها ، نانودیسک‌ها، نانودوک ها ، نانوسنگ ها ، نانوکوی ها ، نانومکعب ها، نانوحلقه ها و نانو گل‌ها تهیه شده‌اند. اکسیدهای آهن با ساختار تو خالی بسیار مورد توجه هستند، زیرا فضا در حالت ایده آل، انبساط حجمی را در طول واردسازی 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، جستجو برای مواد آند جایگزین که با تمام خواص استثنایی آند کربن مطابقت داشته باشد، گریزان و دلهره آور باقی مانده است. جدول ۱-۵ نمای کلی از گرافیت و آندهای آینده دار را نشان می‌دهد.

جدول ۱-۵- نمای کلی گرافیت و آندهای آینده دار

مواد	گرافیت	قلع	سیلیکون	اکسیدهای فلز واسطه (Cu,Co,Ni,Fe)	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$
ظرفیت تئوری (mAh/g)	۳۷۲	۹۹۰	۴۲۰۰	۴۰۰-۷۰۰	۱۷۵

مکانیسم واکنش	میان گذاری بین لایه ای	آلیاژی	آلیاژی	تبدیلی	میان گذاری بین لایه ای
مزایا	قیمت کم- فراوانی	ظرفیت بزرگ	ظرفیت بزرگ- فراوانی	ظرفیت بزرگ	دانسیته توان بالا- ایمنی
معایب	ظرفیت کم- ایمنی محدود	چرخه پذیری ضعیف	چرخه پذیری ضعیف	بیش از پتانسیل بزرگ	ظرفیت کم - پتانسیل خیلی بالا
نظرات	تجاری سازی شده		آند با کارایی بالا در آینده		ایده آل برای باتری ایمن

۱۱- توسعه محلول‌های الکترولیت

۱-۱۱-۱- تاریخچه توسعه محلول الکترولیت

الکترولیت برای باتری های لیتیوم یونی، 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 پایین 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 ۱-۲۱ مشاهده می‌شود، مقدار مصرف LiPF_6 از ۳۰۰ تا ۳۷۰۰ تن افزایش یافت و بر بازار تسلط یافت.



شکل ۱-۲۱- مواد اصلی در بازار نمک الکترولیت باتری لیتیوم یون

۱-۱۱-۲- تحقیقات جدید در مورد محلول‌های الکترولیت

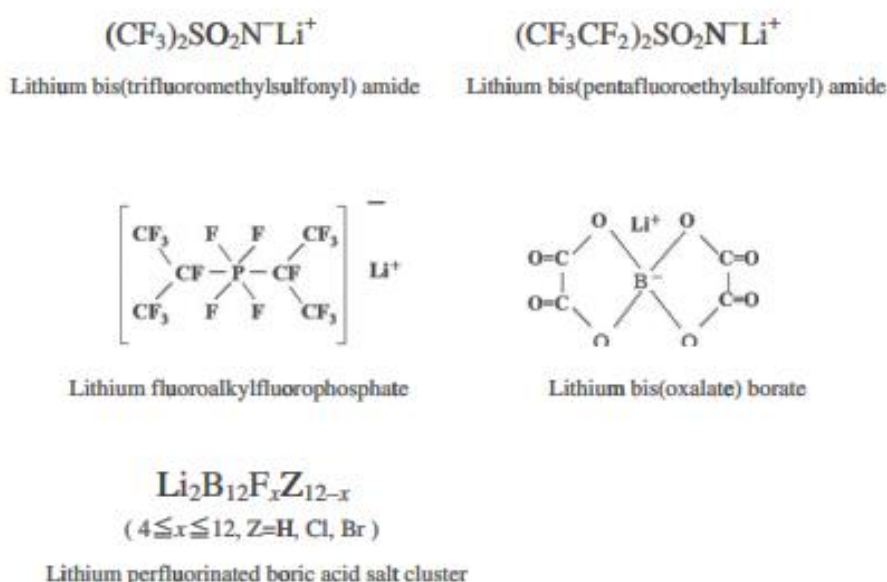
به طور کلی تحقیقات درباره محلول‌های الکترولیت در یکی از سه حوزه زیر متمرکز می‌شود: افزودنی‌های عملکردی الکترولیت، محلول‌های الکترولیت مقاوم در برابر اشتعال یا غیرقابل اشتعال و نمک‌های جدید الکترولیت.

افزودنی‌های عملکردی الکترولیت 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 باتری‌های لیتیوم یونی 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 سیکلوهاگزان 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 فلئوئوروکربن و اتر فلئوئوردار 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 ۱-۲۲ برخی از نمک‌های توسعه یافته جدید را نشان می‌دهد که گزینه‌های قدرتمندی برای استفاده در باتری‌های باتری لیتیوم یونینسل بعدی هستند. مثال‌های قابل توجه عبارتند از: سولفونیل آمیدها مانند لیتیوم بیس (تری فلوئور متیل اتیل سولفونیل) آمید (LiTFSA) و لیتیوم بیس (پنتافلوئورو اتیل سولفونیل) آمید (LiBETA)، لیتیوم فلوئور آلکیل فلوئوروفسفات، 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 فلوئور 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 ۱-۲۲- مواد نمک الکترولیت جدید در حال توسعه

۱-۲-۱۱- باتری لیتیوم یونی با الکترولیت پلیمر ژل شده

نشت الکترولیت، یکی از آزاردهنده‌ترین مشکلات در سل‌های باتری نوع اول و دوم است و تثبیت الکترولیت در برابر نشتی، موثر در نظر گرفته شده است.

الکترولیت‌های پلیمر خالص که متشکل از ماتریکس پلیمر و نمک‌های لیتیوم هستند، فقط هدایت یونی پایینی دارند و الکترولیت‌های پلیمری ژل شده (GPES) برای بهبود هدایت توسط محققان زیادی مورد بررسی قرار گرفته‌اند.

الکترولیت‌های پلیمری ژل شده از ماتریس‌های پلیمری و حلال‌ها یا نرم‌کننده‌ها تشکیل می‌شوند و آنچنان هدایت یونی بالایی دارند که می‌توان از آنها به عنوان الکترولیت‌های جامد باتری‌های لیتیوم یونی به جای الکترولیت‌های پلیمری خالص استفاده کرد. سونی باتری‌های لیتیوم پلیمری (LPBs) یعنی باتری لیتیوم یونی با الکترولیت‌های پلیمری ژل شده را توسعه داد و آنها را در سال ۱۹۸۸ به بازار معرفی کرد.

به طور گسترده‌ای گفته شد که قابلیت دشارژ و عملکردهای دمای پایین باتری‌های لیتیوم پلیمری به علت هدایت یونی ضعیف الکترولیت‌های پلیمری ژل شده، به طور نامطلوبی با باتری‌های لیتیوم یونی مقایسه می‌شود و آنها نمی‌توانند عملکرد مناسبی به عنوان منابع انرژی برای تجهیزات الکترونیکی قابل حمل داشته باشند.

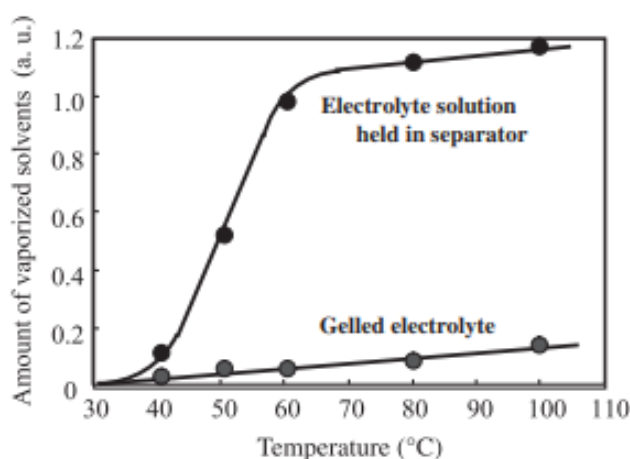
با در نظر گرفتن این نگرانی‌ها، زمانی که برنامه توسعه باتری‌های لیتیوم یونی شروع شد، مفاهیم اهداف به شرح زیر تغییر کرد:

۱. فشار بخار پایین حلال‌ها از الکترولیت‌های ژل شده
 ۲. چسبندگی خوب الکترولیت‌های ژل شده با مواد الکتروود فعال
 ۳. همه حلال‌ها در ماتریس‌های پلیمری محدود می‌شوند و هیچ حلال آلی آزادی وجود ندارد، بنابراین از نشت الکترولیت جلوگیری می‌شود.
 ۴. الکترولیت‌های پلیمری ژل شده هدایت یونی بالایی در یک محدوده دمایی گسترده به ویژه در دماهای پایین دارند.
 ۵. فیلم پلاستیکی به عنوان یک پوشش برای عنصر الکتروود استفاده می‌شود که یک مانع شکست ناپذیر در برابر نفوذ بخار حلال و نفوذ رطوبت تشکیل می‌دهد.
 ۶. عملکرد قابل مقایسه با باتری‌های لیتیوم یونی متداول
- الکترولیت‌های پلیمری ژل شده باید دو ویژگی متناقض 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.

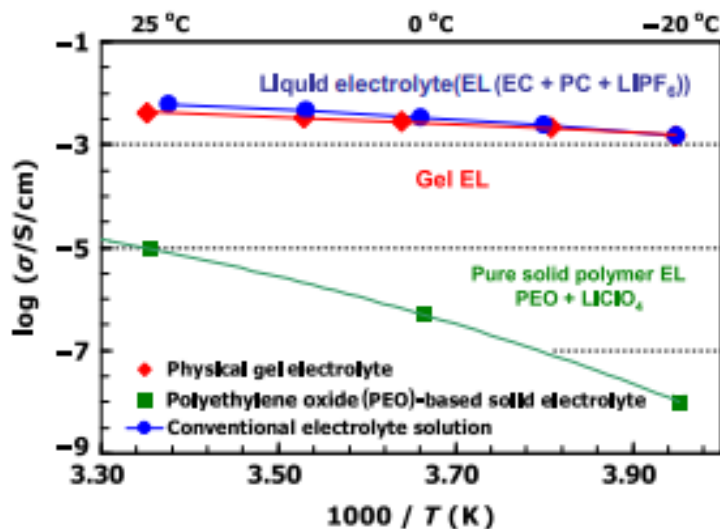
محققان الکترولیت‌های ژله‌ای را توسعه دادند که از کopolymer توده‌ای وینیلیدن فلورید و هگزا فلوئوروپروپیلن به عنوان رزین ماتریکس با اتیلن کربنات (EC)/ پروپیلن کربنات (PC) LiPF_6 به عنوان محلول الکترولیت تشکیل شد و ثابت شد که هدایت یونی بالا و مقاومت مکانیکی زیادی برای تحقق مفاهیم ذکر شده در بالا دارند.

الکترولیت‌های پلیمری ژل شده حاوی حلال‌های آلی به عنوان نرم کننده هستند و کاهش فشار بخار، حیاتی است. مقدار حلال بخار شده از الکترولیت‌های پلیمری ژل شده، 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 ۱-۲۳ به وضوح نشان می‌دهد که فشار بخار حلال‌ها در الکترولیت پلیمری ژل شده 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 ۱-۲۴ هدایت یونی را بر حسب دمای الکترولیت پلیمری ژل شده در مقایسه با هدایت یونی الکترولیت مایع با حلال‌ها و نمک یکسان نشان می‌دهد.



شکل ۱-۲۳- فشار بخار الکترولیت پلیمری ژل شده



شکل ۱-۲۴- نمودار آرنیوس هدایت یونی مواد مختلف الکتrolیت

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

جدول ۱-۶ مشخصات باتری‌های لیتیوم یونی سونی را تا سال ۱۹۹۸ نشان می‌دهد، عملکرد آنها مشابه با عملکرد باتری‌های لیتیوم یونی آن روزها بود. دانسیته انرژی وزنی باتری‌های لیتیوم یونی به دلیل استفاده از فیلم پلیمری سبک وزن آلومینیوم لایه لایه‌ای شده به عنوان ماده پوششی به جای قوطی فلزی سنگین، بسیار جذاب بود.

جدول ۱-۶- ویژگی‌های باتری لیتیوم پلیمری سونی در سال ۱۹۹۸

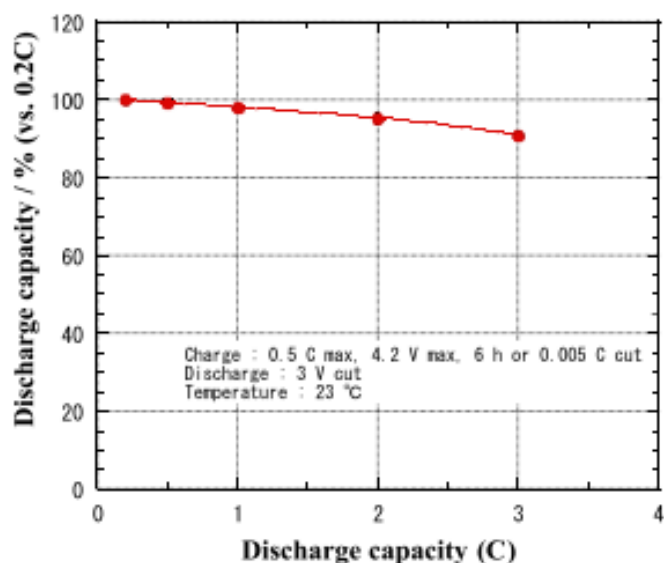
اندازه (عرض، طول و ارتفاع)	۳/۸ × ۳۵ × ۶۲ میلی متر
وزن	۱۶ گرم

ظرفیت	۹۰۰ میلی آمپر ساعت
ولتاژ میانگین	۳/۷۵ ولت
ولتاژ شارژ	۴/۲ ولت
زمان شارژ شدن	۱۵۰ دقیقه
دانسیته انرژی حجمی	۴۱۰ Wh/dm ³
دانسیته انرژی وزنی	۲۱۰ Wh/kg
چرخه پذیری	۸۵٪ در چرخه هزارم
محدوده ی دمایی عملکرد	۲۰ °C - تا ۶۰ °C
کاتد	LCO
آند	گرافیت

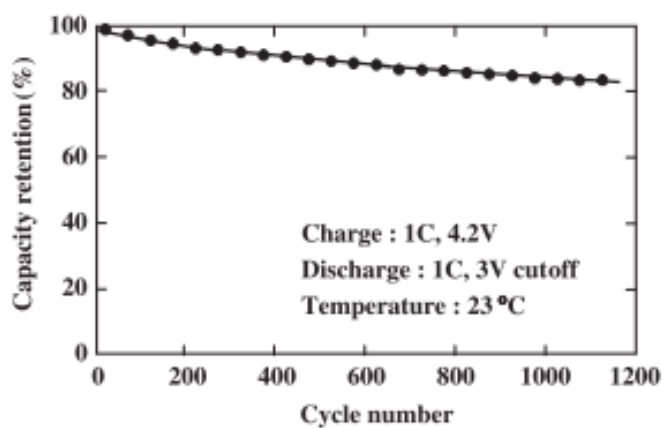
کارایی دشارژ در شکل ۱-۲۶ نشان داده می شود و حفظ ظرفیت دشارژ (ظرفیت در نرخ C ۰/۲ = ۱۰۰٪ است) برحسب سرعت دشارژ رسم شده است، ۹۰٪ ظرفیت حتی در سرعت ۳C در مقایسه با باتری های لیتیوم یونی حفظ می شود.

شکل ۱-۲۷ عملکرد چرخه ای باتری های لیتیوم پلیمری را نشان می دهد. حفظ ظرفیت در سیکل ۱۰۰۰ ام در حدود ۸۵٪ است و این مقدار خیلی بهتر از باتری های لیتیوم یونی معمولی است.

جداکننده مورد استفاده در باتری های لیتیوم یونی ممکن است از طریق تماس فیزیکی با مواد الکتروود 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.

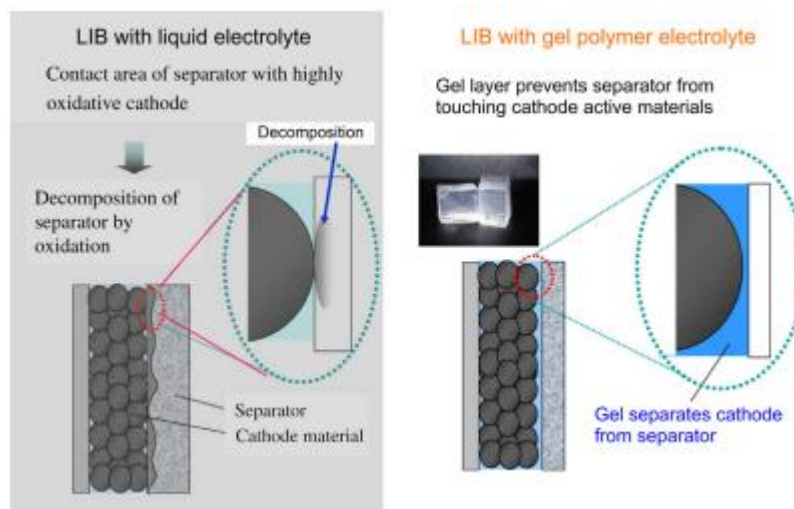


شکل ۱-۲۶- کارایی دشارژ باتری لیتیوم پلیمری

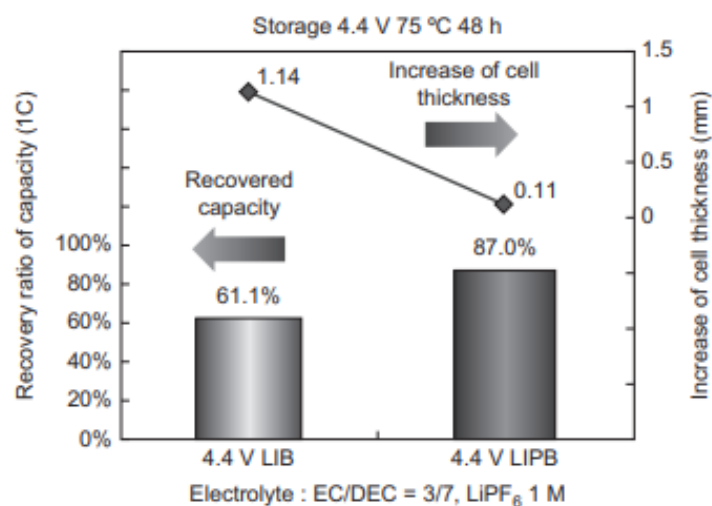


شکل ۱-۲۷- عملکرد چرخه ای باتری لیتیوم پلیمری

با این وجود، در مورد باتری‌های لیتیوم پلیمری، الکترولیت‌های ژل شده، بین مواد الکتروود مثبت و جداکننده وجود دارند و مانع از تماس مستقیم ذکر شده در بالا می‌شوند که در شکل ۱-۲۸ نشان داده می‌شود. بنابراین، هیچ تورمی نمی‌توان در حین ذخیره‌سازی در دما و ولتاژ بالا، در مقایسه با آنچه برای باتری‌های لیتیوم یونی اتفاق می‌افتد، مشاهده کرد (شکل ۱-۲۹).



شکل ۱-۲۸- مقایسه اثر مواد کاتدی بر جداکننده در باتری لیتیوم یونی و باتری لیتیوم پلیمری معمولی



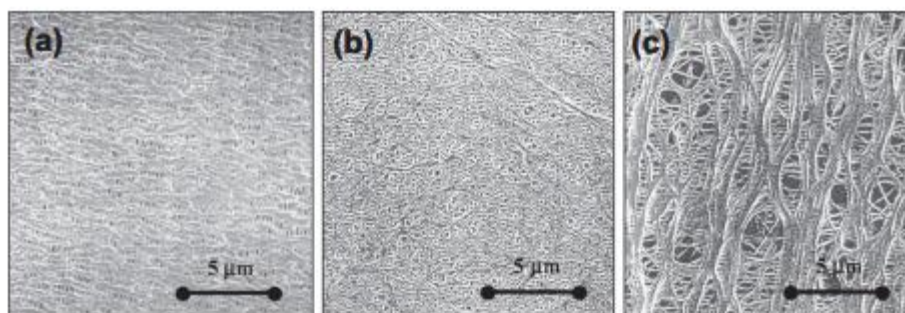
شکل ۱-۲۹- تست ذخیره برای باتری لیتیوم یونی و باتری لیتیوم پلیمری شارژ شده در ۴/۴ ولت

۱۲-۱- تکنولوژی جداکننده

۱-۱۲-۱- مشخصات روش‌های تولید جداکننده

جداکننده باتری لیتیوم یونی 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 معمول تولید شده با هر سه روش، در شکل ۱-۳۰ نشان داده شده است.



شکل ۱-۳۰- ویژگی‌های منافذ غشای جداکننده میکرو پور. (a) سیستم یک جزئی فرآیند خشک، (b) سیستم دو جزئی فرآیند مرطوب و (c) سیستم سه جزئی فرآیند مرطوب.

۱-۱۲-۱- سیستم یک جزئی با فرآیند خشک

در 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 حفرات و ساختار حفرات را مجاز می‌کند و بنابراین کنترل 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.

۱-۱۲-۲- سیستم دو جزئی با فرآیند مرطوب

در این سیستم، نرم کننده^۲ 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 اکستروژن شده 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.

¹ Spherulite

² Plasticizer

۱-۱۲-۳- سیستم سه جزئی با فرآیند مرطوب

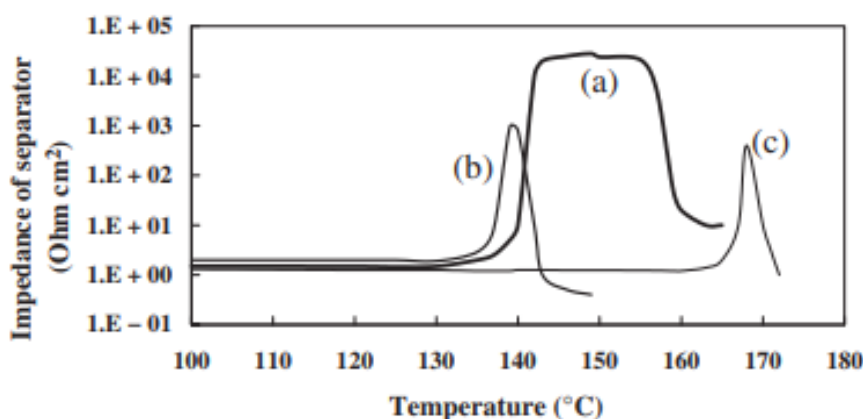
این سیستم مشابه با سیستم توصیف شده در بالا می باشد به استثنای اینکه ذرات فیلر معمولی نیز قبل از اکستروژن در پلیمر مخلوط می شوند. ذرات فیلر همواره با نرم کننده حذف می شوند. مزیت این سیستم این است که قادر است حفرات بزرگتری را نسبت به دو سیستم دیگر تشکیل دهد و تحرک یون بیشتری را فراهم کند.

۱-۱۲-۲- عملیات خاموشی

بسیاری از جداکننده ها طوری طراحی شده اند که ویژگی های فیزیکی داشته باشند که به آنها عملیات خاموشی را ارائه می دهد، یک ویژگی ایمنی در جایی است که پلیمر ذوب می شود تا میکرو حفرات را ببندد و از انتقال یون بین الکترودها در صورت تولید گرمای غیرعادی به علت مدار کوتاه یا دلایل دیگر جلوگیری می کند. این عملیات از گرم شدن بیش از حد باتری جلوگیری می کند و بنابراین به شدت ایمنی باتری را بهبود می بخشد.

دمایی که عملیات خاموشی را به کار می گیرد از طریق نقطه ذوب پلیمری که جداکننده از آن تشکیل می شود تعیین می شود. شکل ۱-۳۱ درجه امپدانس را برای انتقال یون در دماهای مختلف برای جداکننده های پلی اتیلن و پلی پروپیلن نشان می دهد. یک افزایش در امپدانس در دمای بالا نشان می دهد که حفرات پس از ذوب شدن بسته می شوند و عملیات خاموشی درگیر می شود. دما در بالاترین دمایی که عملیات خاموشی درگیر شود به نقطه ذوب پلیمر بستگی دارد. برای جداکننده های پلی اتیلینی، امپدانس به شدت بین دمای 130°C و 140°C بالا می رود که به این معنی است که دمای باتری، حتی در صورت مدار کوتاه، از این محدوده تجاوز نمی کند. برای جداکننده پلی پروپیلن، دمای ذوب 170°C است، بنابراین عملیات خاموشی، تا زمانی که دمای باتری به این دما نزدیک نشود درگیر نمی شود.

لازم به ذکر است در این نمودار می توان مشاهده کرد که یکی از جداکننده های پلی اتیلینی، حتی زمانی که دما به افزایش ادامه می دهد امپدانس بالا را حفظ می کند، درحالی که امپدانس دیگری پس از یک قله ابتدایی، به سرعت افت می کند که نشان دهنده ی پارگی غشاء است. اختلاف بین این دو ویژگی رفتاری مختلف به ترکیب پیچیده ای از عوامل مانند اندازه حفره، ساختار حفره و وزن مولکولی پلیمر بستگی دارد.



شکل ۱-۳-۱- 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

۱-۱۲-۳- پیشرفت های جدید جداکننده

۱-۱۲-۳-۱- 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 آلکیلن و رزین با گروه هایی با اتصال عرضی می باشد. انتظار می رود که جداکننده های ساخته شده از چنین موادی نه تنها مقاومت دمایی و ایمنی بالایی را نشان می دهند بلکه همچنین نقل و انتقال یون عالی را برای قابلیت سرعت^۱ بهتر در دشارژ جریان بالا نشان می دهند.

۱-۱۲-۳-۲- پوشش دهی با مواد 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. یک روش برای جلوگیری از این اتفاق، پوشش دهی سطح غشاء با یک لایه معدنی مقاوم در برابر حرارت است. علاوه بر مواد معدنی نظیر آلومینا، سیلیکا، تیتانا و منگنزا، 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^۲ برای نگهداشتن لایه روی سطح جداکننده استفاده می کند. رزین پلی آمید آروماتیک، رزین پلی آمید، پلی استر کریستالی مایع و پلی استر آروماتیک به عنوان چسب استفاده می شوند. علاوه بر ایجاد ایمنی بیشتر با

^۱ Rate Capability

^۲ Binder

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، نیز حاصل می شود. چنین جداکننده های پوششی در باتری های لیتیوم یونی پر قدرت با بکارگیری مواد کاتدی پیشرفته، استفاده تجاری محدودی پیدا کرده اند و انتظار می رود با ادامه توسعه، چنین باتری های لیتیوم یونی برجسته تر شوند اما هزینه اضافه شده ی اجتناب ناپذیر ناشی از فرآیند پوشش دهی، چالش هایی را برای پذیرش گسترده ایجاد خواهد کرد.

۱-۱۲-۳-۳- جداکننده های 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 گزینه های پیشرو هستند، اگرچه مواد معدنی که گرما را از طریق واکنش دهیدراسیون جذب می کنند نیز مورد توجه هستند. این تکنولوژی نه تنها برای جداکننده های پلی اولفین کاربرد دارند بلکه همچنین برای جداکننده هایی که از رزین مقاوم به حرارت ساخته شدند نیز قابل استفاده هستند.

۱-۱۲-۳-۴- جداکننده های بافته نشده

الیاف بافته نشده به علت قیمت پایین و نفوذپذیری یون بالایشان، به عنوان نوع دیگری از جداکننده مورد توجه قرار گرفته اند. الیاف بافته نشده تحت بررسی، شامل آنهایی هستند که از پلی استر کریستالی، پلی آمید آروماتیک و سلولز به علت ویژگی های مقاومت در برابر گرما، ساخته شده اند. با این وجود، هنوز ممکن است الیاف بافته نشده ای 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 شکاف های بزرگتر در الیاف است. مواد مورد مطالعه برای این منظور شامل آلومینا، سیلیکا و تیتانیا می باشد و با این روش ویژگی های 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 تکنولوژی های ریسندگی ویژه مانند ریسندگی نوری^۲ و ریسندگی الکتریکی^۳ می باشد.

^۱ Evonik Degussa

^۲ Flash Spinning

^۳ Electrospinning

۱-۱۲-۳-۵- 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.

۱-۱۲-۳-۶- جداکننده‌هایی با پوشش سرامیکی

ایمنی یکی از مهمترین مسائل باتری های لیتیوم یونی است و چندین راه حل ارائه شده است. آلامگیر^۱ یک جداکننده به نام جداکننده تقویت کننده ایمنی (SRS) تهیه کرد که سطح آن با ذرات سرامیکی نانو پوشش داده شده بود [۴۸]. 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 حلال های n-متیل-۲-پیرولیدون (NMP) و PVDF مخلوط شدند و مخلوط روی سطح جداکننده را پوشش داد [۴۹]. میتسوبیشی گزارش داد که باتری های 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، باتری های لیتیوم یونی با جداکننده معمولی دچار یک اتصال کوتاه داخلی شد.

شرکت ژاپنی ویلنس^۲ و موسسه های علوم و فناوری صنعتی پیشرفته (مرکز کانسای^۳) یک جداکننده کامپوزیت را با لایه گذاری پارچه نانوفیبر پلی اکریلونیتریل نفاخته و پودر سرامیک به عنوان نگهدارنده پارچه نفاخته پلی اولفین، توسعه داد. در یک آزمایش کوره داغ، جداکننده از نظر گرمایی در 150°C پایدار بود [۵۰]. در این سه مطالعه، جداکننده ها در دماهای

¹ Alamgir

² Vilence

³ Kansai

۱۶۰-۱۵۰ °C (نه بالاتر از ۱۶۰ °C) آزمایش شدند، می توان فرض کرد که آنها دوام گرمایی چسب مورد استفاده برای روکش سرامیکی [PVDF] را ارزیابی کردند، نه خود ماتریکس جداکننده را [۴۸-۵۰].

محققان سانپو^۱ فکر می کردند 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 سل های لیتیوم یونی با کاتد LCO و آند گرافیتی ساخته شدند. سل ها کاملاً شارژ شدند و در یک جعبه داغ تا ۱۶۰ °C گرم شدند. هر دو جداکننده معمولی و جداکننده با پوشش سرامیکی باعث شدند که سل ها زودتر یا دیرتر اتصال کوتاه داخلی نشان دهند. سانپو به این نتیجه رسید که جداکننده به اصطلاح مقاوم گرمایی یا SRS، هنگامی که سل ها تحت تأثیر گرمای غیرعادی قرار می گیرند، در جلوگیری از اتصال کوتاه داخلی موثر نیست.

بارنت^۲ نیز نشان داد که پوشش های سرامیکی نمی توانند اتصال کوتاه داخلی و فرار گرمایی را حذف کنند. در نتیجه، جداکننده با پوشش های سرامیکی در جلوگیری از اتصالات کوتاه هنگامی که یک سل بیش از دمای مقاوم گرمایی چسب مورد استفاده گرم می شود، موثر نیست.

۱-۱۳- نتیجه گیری

باتری لیتیوم یونی 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 گسترده تر کرده است. در حال حاضر، باتری لیتیوم یونی تقریباً در همه زمینه های لوازم برقی مورد مصرف، استفاده می شود. بر طبق نیاز بازار بر توسعه هر چهار جزء اصلی باتری لیتیوم یونی، از نظر تاریخی با توجه به ویژگی هایی که آنها را برای کاربرد در وسایل الکترونیکی قابل حمل مناسب می کنند، تأکید شده است. از آنجایی که کاربردهای باتری لیتیوم یونی در مقیاس بزرگ و متوسط شروع به ظهور می کنند، هم برای وسایل نقلیه الکتریکی و هم برای ذخیره انرژی ثابت، ویژگی های مورد نیاز در حال تکامل هستند. در حال حاضر، جهت توسعه، هر جزء باتری لیتیوم یونی به سمت الزامات جدید پیش می رود. با ظهور آرایش جدید باتری لیتیوم یونی، در حال حاضر انتظار می رود که انقلابی در کاربردهای مقیاس بزرگ و متوسط درست مانند لوازم برقی قابل تسهیل شود.

¹ Sanyo

² B.Barnett

منابع

1. Deng, D., Kim, M.G., Lee, J.Y. and Cho, J. 2009. Green energy storage materials: Nanostructured TiO₂ and Sn-based anodes for lithium-ion batteries. *Energy & Environmental Science* 2(8), 818-837.
2. LeVine, S. 2010. The Great Battery Race. *Foreign Policy* 182, 88.
3. Yoshino, A. 2012. The Birth of the Lithium-Ion Battery. *Angewandte Chemie International Edition* 51(24), 5798-5800.
4. New York Times 2013, 162, B5 B5. 5.
5. Deng, D. 2015. Li-ion batteries: basics, progress, and challenges. *Energy Science & Engineering* 3(5), 385-418.
6. TARASCON, J.M. AND ARMAND, M. 2011. ISSUES AND CHALLENGES FACING RECHARGEABLE LITHIUM BATTERIES. *NATURE* 171-179. 7.
7. WHITTINGHAM, M.S. 1976. ELECTRICAL ENERGY STORAGE AND INTERCALATION CHEMISTRY. *SCIENCE* 192(4244), 1126-1127. 8.
8. BESENHARD, J.O. AND EICHINGER, G. 1976. HIGH ENERGY DENSITY LITHIUM CELLS: PART I. ELECTROLYTES AND ANODES. *JOURNAL OF ELECTROANALYTICAL CHEMISTRY AND INTERFACIAL ELECTROCHEMISTRY* 68(1), 1-18. 9.
9. EICHINGER, G. AND BESENHARD, J.O. 1976. HIGH ENERGY DENSITY LITHIUM CELLS: PART II. CATHODES AND COMPLETE CELLS. *JOURNAL OF ELECTROANALYTICAL CHEMISTRY AND INTERFACIAL ELECTROCHEMISTRY* 72(1), 1-31. 10.
10. MIZUSHIMA, K., JONES, P.C., WISEMAN, P.J. AND GOODENOUGH, J.B. 1981. Li_xCoO₂ (0 < x ≤ 1): A NEW CATHODE MATERIAL FOR BATTERIES OF HIGH ENERGY DENSITY. *SOLID STATE IONICS* 3, 171-174.
11. THACKERAY, M.M., DAVID, W.I.F., BRUCE, P.G. AND GOODENOUGH, J.B. 1983. LITHIUM INSERTION INTO MANGANESE SPINELS. *MATERIALS RESEARCH BULLETIN* 18(4), 461-472. 12.
12. YAZAMI, R. AND TOUZAIN, P. 1983. A REVERSIBLE GRAPHITE-LITHIUM NEGATIVE ELECTRODE FOR ELECTROCHEMICAL GENERATORS. *JOURNAL OF POWER SOURCES* 9(3), 365-371. 13.
13. BASU, S., ZELLER, C., FLANDERS, P.J., FUERST, C.D., JOHNSON, W.D. AND FISCHER, J.E. 1979. SYNTHESIS AND PROPERTIES OF LITHIUM-GRAPHITE INTERCALATION COMPOUNDS. *MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING* 38(3), 275-283. 14.
14. YOSHINO, A., SANECHIKA, K. AND NAKAJIMA, T. 1987. ART. NAME. USP4, 668, 595. 15.

15. CHAN, C.K., PENG, H., LIU, G., McILWRATH, K., ZHANG, X.F., HUGGINS, R.A. AND CUI, Y. 2008. HIGH-PERFORMANCE LITHIUM BATTERY ANODES USING SILICON NANOWIRES. NATURE NANOTECHNOLOGY 3(1), 31. 16.
16. BATES, J.B., DUDNEY, N.J., NEUDECKER, B., UEDA, A. AND EVANS, C.D. 2000. THIN-FILM LITHIUM AND LITHIUM-ION BATTERIES. SOLID STATE IONICS 135, 33-45. 17.
17. LI, H., HUANG, X., CHEN, L., WU, Z. AND LIANG, Y. 1999. A HIGH CAPACITY NANO-SI COMPOSITE ANODE MATERIAL FOR LITHIUM RECHARGEABLE BATTERIES. ELECTROCHEMICAL AND SOLID-STATE LETTERS 2(11), 547-549. 18.
18. REDDY, M.V., SUBBA RAO, G.V. AND CHOWDARI, B.V.R. 2013. METAL OXIDES AND OXYSALTS AS ANODE MATERIALS FOR LI ION BATTERIES. CHEM. REV. 113, 5364-5457. 19.
19. XING, W., WILSON, A.M., EGUCHI, K., ZANK, G. AND DAHN, J.R. 1997. PYROLYZED POLYSILOXANES FOR USE AS ANODE MATERIALS IN LITHIUM-ION BATTERIES. JOURNAL OF THE ELECTROCHEMICAL SOCIETY 144(7), 2410-2416. 20.
20. WILSON, A.M., ZANK, G., EGUCHI, K., XING, W. AND DAHN, J.R. 1997. PYROLYSED SILICON-CONTAINING POLYMERS AS HIGH CAPACITY ANODES FOR LITHIUM-ION BATTERIES. JOURNAL OF POWER SOURCES 68(2), 195-200. 21.
21. XUE, J.S., MYRTLE, K. AND DAHN, J.R. 1995. AN EPOXY-SILANE APPROACH TO PREPARE ANODE MATERIALS FOR RECHARGEABLE LITHIUM ION BATTERIES. JOURNAL OF THE ELECTROCHEMICAL SOCIETY 142(9), 2927-2935. 22.
22. Larcher, D. and Tarascon, J.M. 2015. Towards Greener and More Sustainable Batteries for Electrical Energy Storage. Nature. Chem. 7, 19-29.
23. Winter, M. and Brodd, R.J. 2004. What Are Batteries, Fuel Cells, and Supercapacitors? Chem. Rev. 104, 4245-4270.
24. Abraham, K.M., Amine, K. and Arbizzani, C. 2013. Lithium Batteries: Advanced Technologies and Applications. John Wiley & Sons, Inc. Hoboken, New Jersey.
25. Palacin, M.R. 2009. Recent Advances in Rechargeable Battery Materials: A Chemist's Perspective. Chem. Soc. Rev. 38, 2565-2575.
26. Reynaud, M. 2013. Design of New Sulfate-based Positive Electrode Materials for Li- and Na-ion Batteries. University of Picardie Jules Verne, Amiens, France.
27. Armand, M. and Tarascon, J.M. 2008. Building Better Batteries. Nature 652657.
28. WHITTINGHAM, M.S. 1976. ROLE OF TERNARY PHASES IN CATHODE REACTIONS. JOURNAL OF THE ELECTROCHEMICAL SOCIETY 123(3), 315-320. 37.

29. WALK, C.R. AND MARGALIT, N. 1997. Δ - LiV_2O_5 AS A POSITIVE ELECTRODE MATERIAL FOR LITHIUM ION CELLS. JOURNAL OF POWER SOURCES 68(2), 723-725. 38.
30. DELMAS, C., COGNAC-AURADOU, H., COCCIANTELLI, J.M., MENETRIER, M. AND DOUMERC. 1994. THE $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ SYSTEM: AN OVERVIEW OF THE STRUCTURE MODIFICATIONS INDUCED BY THE LITHIUM INTERCALATION. SOLID STATE IONICS 69(3-4), 257-264. 39.
31. CROY, J.R., BALASUBRAMANIAN, M., GALLAGHER, K.G., AND BURRELL, A.K. 2015. REVIEW OF THE U.S. DEPARTMENT OF ENERGY'S "DEEP DIVE" EFFORT TO UNDERSTAND VOLTAGE FADE IN LI- AND MN-RICH CATHODES. ACCOUNTS OF CHEMICAL RESEARCH 48(11), 2813-2821. 40.
32. Tarascon, J.M. and Armand, M. 2001. Issues and Challenges Facing Rechargeable Lithium Batteries. Nature 414, 359-367.
33. Planté, G. 1860. Nouvelle Pile Secondaire D'une Grande Puissance. C. r. hebd. Séances Acad. Sci. 50, 640-642.
34. Winter, M., Besenhard, J.O., Spahr, M.E. and Novák, P. 1998. Insertion Electrode Materials for Rechargeable Lithium Ion Batteries. Adv. Mater. 10, 725-763.
35. Bergstrom, S. 1952. Nickel-Cadmium Batteries – Pocket Type. J. Electrochem. Soc. 99, 248C-250C.
36. Jungner, E.W. 1903. Method of Producing Electrodes for Electric Accumulators. US Patent 731308 A.
37. Holleck, G.L., Driscoll, J.R. and Paul, B.E. 1980. The Use of LaNi_5H_x -Type Hydrides in Ni-H_2 batteries: Benefits and Problems. J. Less-Common Met. 74, 379-384.
38. Bullis, K. 2015. Old Battery Type Gets an Energy Boost. Technology Review.
39. Ikeda, H., Saito, T. and Tamura, H. 1975. Proc. Manganese Dioxide Symp. IC Sample Office, Cleveland: OH, Vol. 1.
40. Whittingham, M.S. 1977. Chalcogenide Battery. US Patent 4009052A.
41. Broadhead, J., Disalvo, F.J. and Trumbore, F.A. 1975. Non-Aqueous Battery Using Chalcogenide Electrode. US Patent 3864167.
42. Broadhead, J. and Butherus, A.D. 1974. Rechargeable Non-aqueous Battery. US Patent 3791867, 134.
43. Murphy, D.W. and Christian, P.A. 1979. Solid State Electrodes for High Energy Batteries. Science 205, 651-656.

44. Mizushima, K., Jones, P.C., Wiseman, P.J. and Goodenough, J.B. 1980. Li_xCoO_2 ($0 < x \leq 1$): A New Cathode Material for Batteries of High Energy Density. *Mater. Res. Bull.* 15, 783-789.
45. Thackeray, M.M., David, W.I.F., Bruce, P.G. and Goodenough, J.B. 1983. Lithium Insertion into Manganese Spinels. *Mater. Res. Bull.* 18, 461-472.
46. Murphy, D.W., Di Salvo, F.J., Carides, J.N. and Waszczak, J.V. 1978. Topochemical Reactions of Rutile Related Structures with Lithium. *Mater. Res. Bull.* 13, 1395-1402.
47. Lazzari, M. and Scrosati, B. 1980. A Cyclable Lithium Organic Electrolyte Cell Based on Two Intercalation Electrodes. *J. Electrochem. Soc.* 127, 773774.
48. M. Alamgir, 26th International Battery Seminar and Exhibit, Ft. Lauderdale, Florida, USA 2009.
49. M. Furukawa, 22nd Switching Power Sources and Battery System Symposium, Tokyo, Japan, 2007(in Japanese).
50. T. H. Cho, H. Ohnishi, Y. Kondo, Y. Miyata, T. Nakamura, M. Tanaka, H. Yamazaki, T. Sakai, 49th Battery Symposium, Sakai, Japan, 2008 (in Japanese)

فصل دوم :

پیشرفت در باتری‌های لیتیوم یونی قابل شارژ و سیستم‌های آنها برای وسایل نقلیه

الکتریکی و هیبریدی

۲-۱- مقدمه

افزایش تقاضا برای وسایل نقلیه الکتریکی دور برد (EVs) با سیستم‌های الکتریکی هوشمند، تلاش‌ها را برای توسعه نسل جدید سیستم‌های ذخیره‌سازی انرژی مبتنی بر باتری‌های لیتیوم یونی را ایجاد کرده است. باتری‌های لیتیوم یون در شکل و پیکربندی فعلی، ظرفیت‌های ذخیره سازی انرژی در حدود ۱۱۰ تا 180 Wh kg^{-1} ارائه می‌دهند [۱-۲]. دانسیته انرژی حجمی در سطح بسته نیز دو برابر کمتر از دانسیته انرژی موجود در سطح سلی است، که تأثیر قابل توجه اجزای غیرفعال مانند جمع کننده های جریان ، بایندها و عوامل رسانا، سیم کشی الکتریکی و تجهیزات الکترونیک توان، سیستم سرمایش/ گرمایش و بسته‌بندی را بر روی وزن باتری نشان می‌دهد [۳-۴].

نسل جدید سیستم‌های ذخیره‌سازی انرژی باید بسیار فشرده و سبک وزن باشند، به عنوان مثال، دارای دانسیته انرژی و توان بالایی برای به حداکثر رساندن فضای قابل استفاده در نسل بعدی خودروهای الکتریکی، HEV و خانه‌های هوشمند باشند [۵-۷]. از آنجایی که انرژی الکتریکی ذخیره شده در یک سل الکتروشیمیایی یا یک باتری لیتیوم یونی، تابع ظرفیت اسمی و

ولتاژ عملیاتی آن است، تمرکز بر روی توسعه سیستم های باتری لیتیوم یونی با ولتاژ ترمینال بالا است. یکی از روش های دستیابی به این هدف، از طریق جایگزینی کاتدهای رایج مانند اسپینل لیتیوم منگنز اکسید و لیتیوم اکسید کبالت لایه ای با مواد فعالی است که پتانسیل ردوکس بالاتری را نسبت به الکترودهای مرجع لیتیوم نشان می دهند (Li^+/Li) [۸]. در خصوص آندها، ظرفیت تجاری برای گرافیت (رایج ترین مواد آند مبتنی بر کربن) تقریباً به حداکثر مقدار تئوری خود رسیده است. سیلیکون، یک ماده معدنی طبیعی فراوان است که با پتانسیل عملیاتی کم ($< 0.5 \text{ V vs. Li/Li}^+$) و بالاترین ظرفیت تئوری (4200 mAhg^{-1}) شناخته شد و جایگزینی امیدوارکننده برای آندهای مبتنی بر کربن در باتری های لیتیوم یونی با انرژی بالا در نظر گرفته می شود. با این حال، آندهای سیلیکون، ۱۰۰-۳۲۰٪ تغییر حجمی را در طول چرخه لیتیوم دار شدن/لیتیوم زدایی تجربه می کنند [۸]. علاوه بر این، باتری های لیتیوم یونی به عنوان سیستم های حساس به دما طبقه بندی می شوند. سینتیک کند انتقال بار و کاهش رسانایی، شارژ و استفاده از ترمز احیا کننده را در دماهای زیر صفر مشکل می کند. از سوی دیگر، تجمع گرما درون بسته های باتری در طول عملیات در دماهای بالا، یک نگرانی جدی برای ایمنی است.

این فصل مروری مختصر بر تحقیقات مختلف انجام شده برای بهبود دانسیته انرژی و دانسیته توان و همچنین عملکرد باتری-های لیتیوم یونی را در شرایط عملیاتی مختلف ارائه می کند و در نتیجه راه حل ها را مشکلات گفته شده بررسی می کند. بخش دوم از فصل، پیشرفت های ایجاد شده در حوزه مواد را ارائه نموده است. بخش های بعدی استراتژی هایی را برای بهبود عملکرد باتری با ترکیب باتری ها با سایر فن آوری های ذخیره سازی انرژی برای دستیابی به تعادل بین دانسیته انرژی و دانسیته توان یا با ادغام باتری ها با مدیریت گرمایی برای دستیابی به کنترل دقیق بر دمای باتری توصیف می کنند.

۲-۲- مواد برای باتری های لیتیوم یونی پیشرفته

۲-۲-۱- آند

واکنش های آندی را می توان به سه دسته تقسیم کرد:

(۱) واکنش های میان گذاری بین لایه ای

(۲) واکنش های تبدیلی

(۳) واکنش های آلیاژسازی

۲-۱-۱- مواد آندی با مکانسیم میان گذاری بین لایه ای

گرافیت و لیتیوم تیتانیم اکسید (LTO) نمونه‌های رایجی از مواد آندی هستند. باتری‌های امروزی لیتیوم یونی به طور عمده با استفاده از آند کربن به دلیل هزینه کم، خواص الکتروشیمیایی مطلوب و دسترسی آسان طراحی شده‌اند. با این حال، آندهای گرافیتی میان گذاری بین لایه ای لیتیوم، ظرفیت نسبتاً پایین 372 mAhg^{-1} و مقدار کم ضریب نفوذ یون لیتیوم در حد $10^{-9} \text{ cm}^2 \text{ S}^{-1}$ را ارائه می‌دهند که دامنه کاربرد آن‌ها را در باتری‌های لیتیوم یونی نسل بعدی محدود می‌کند. از سوی دیگر، کربن آمورف دارای ریزساختار شکل‌پذیر است و می‌تواند جذب لیتیوم بسیار بالاتری نسبت به آندهای گرافیتی داشته باشد. از طریق پیرولیز (تجزیه در اثر گرما) پیش سازهای آلی، کربن‌های آمورف را می‌توان به یک قاب شش ضلعی مسطح از کربن، بدون هیچ ترتیب کریستالوگرافی تبدیل کرد. این اختلال با ظرفیت‌های واردسازی برگشت پذیر بالای لیتیوم آنها ارتباط دارد. همچنین تلاش‌هایی در سنتز انواع مصنوعی گرافیت نیز صورت گرفته است، اما این فرآیند شامل عملیات گرمایی در بیش از 3000°C و مدیریت گازهای داغ می‌باشد. بنابراین، اصلاح ساختار گرافیت طبیعی با ترکیب آن با شکل‌های دیگر مانند گرافیت کیش^۱ ترجیح داده می‌شود. چنین تغییرات سطحی و ساختاری منجر به افزایش متوسط ۱۰٪ در دانسیته انرژی باتری‌های لیتیوم یونی در مقایسه با آندهای کربن برای سال‌های متوالی شده است [۱۰]. با این وجود، برای رقابت با انتخاب‌های روزافزون مواد جایگزین، به بهبودهای بیشتری نیاز است.

گرافن با هدایت الکتریکی بالا، قدرت مکانیکی فوق العاده و نسبت سطح به میزان جرم بیشتر از $2600 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ به عنوان یک جایگزین احتمالی برای آندهای گرافیت آزمایش شده است. در عمل، یک لایه گرافن با روش‌هایی مانند رسوب شیمیایی بخار بر روی یک فویل جمع‌کننده جریان، رسوب می‌کند. این باعث ایجاد نیروهای دافعه بین یون‌های لیتیوم می‌شود که در دو طرف لایه نازک گرافن رسوب کرده‌اند و باعث می‌شود که آنها در ساختار مسلط شوند و قابلیت جذب لیتیوم یون را محدود کنند. به همین دلیل، گرافن اصلاح شده شیمیایی، به عنوان مثال، اکسید گرافن به گرافن تک لایه ترجیح داده می‌شود. [۱۱].

گرافن همچنین می‌تواند به صورت نانودانه‌ها برای تولید آندهای لیتیوم یونی پیشرفته مورد استفاده قرار گیرد. نانودانه‌های گرافن دارای بلورینگی بالایی هستند و می‌توان آن‌ها را از طریق روش لایه برداری مایع از گرافیت پیشین به صورت انبوه تولید کرد. با توجه به صفحه پایه گرافن، لبه‌های نانودانه‌های گرافن به عنوان مکان‌های بین لایه ای لیتیوم یون بسیار فعال در نظر گرفته می‌شوند. آنها تا ۵۰٪ انرژی اتصال بیشتر ($1/70 \text{ eV}$ - $2/27 \text{ eV}$ در مقایسه با $1/55 \text{ eV}$) و یک مانع انرژی کوچکتر تا

^۱ Kish graphite

0.15 eV برای نفوذ یون لیتیوم ارائه می‌دهند. علاوه بر این، اندازه جانبی نانودانه‌های مورد استفاده در تولید آند، یک پارامتر حیاتی است که بر عملکرد باتری تأثیر می‌گذارد. نانو دانه‌های گرافن با اندازه جانبی کوچک‌تر از 100 نانومتر، نسبت لبه به توده بزرگ‌تری از اتم‌های کربن را فراهم می‌کنند. از نظر تئوری، آندهای نانوساختار می‌توانند دانسیته وزنی به طور قابل توجهی بالاتری را در مقایسه با یک آند گرافیتی معمولی داشته باشند [۱۰].

اخیراً در میان مواد آند پیشرفته، $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO) بیشترین توجه را به خود جلب کرده است که پتانسیل آن 1.55 V است و از تشکیل دندریت در دمای پایین و همچنین عملیات دشارژ جلوگیری می‌کند. LTO در ساختار کریستالی اسپنیل شکل با گروه فضایی $\text{Fd } 3\text{ m}$ وجود دارد. این به این معنی است که ساختار سه بعدی در طول واکنش‌های الکتروشیمیایی بدون تغییر باقی می‌ماند و تغییرات حجم آن کمتر از 0.1% است. ساختار کریستالی اجازه می‌دهد تا تغییرات بیشتری برای افزایش سینتیک انتقال شارژ با دوپه کردن کردن آن با مواد رسانا انجام شود. کاهش اندازه ذرات نیز یک گزینه مناسب است. همچنین ساختار شیمیایی آن ذاتاً با پایداری چرخه ای خوب و امن را ارائه می‌دهد. پایداری آندهای LTO به حضور یک فیلم سطحی غیرفعال بستگی ندارد. پتانسیل عملیاتی 1.55 V ولت به طور قابل توجهی بالاتر از ولتاژ ردوکس اکثر الکترولیت‌های رایج است. در نتیجه، آنها عملکرد قابل توجهی در دمای پایین از خود نشان می‌دهند. LTO همچنین می‌تواند به صورت نانوپودر مورد استفاده قرار گیرد. که تا حدودی مسئولیت سینتیک انتقال شارژ عالی خود را دارد و شارژ سریع الکترودها را امکان‌پذیر می‌کند. با این وجود ظرفیت تئوری کوچک (175 mAhg^{-1})، استفاده از آن‌ها را در مقیاس بزرگ توسط صنایع خودروهای الکتریکی محدود می‌کند. بنابراین جستجو برای مواد آند بهتر، یعنی موادی که مزایای قابل مقایسه با LTO را همراه با ظرفیت ویژه بزرگتر ارائه می‌دهند، ادامه دارد.

هان^۱ و همکارانش، یک ترکیب از نوع بین لایه ای $(\text{TiNb}_2\text{O}_7)$ را گزارش کردند که دارای ساختار مونوکلینیک لایه‌ای است. ساختار کریستالی آن در رده فضایی C2/m قرار دارد. لبه‌ها و گوشه‌های کریستالی مونوکلینیک TiNb_2O_7 توسط سه بلوک ReO_3 حاوی مکان‌های هشت وجهی که توسط یون‌های Ti^{4+} و Nb^{5+} به صورت تصادفی اشغال شده‌اند، به اشتراک گذاشته می‌شوند. در نتیجه TiNb_2O_7 چارچوب کریستالی بازتری نسبت به مواد LTO نشان می‌دهد. همچنین به دلیل پتانسیل عملیاتی نسبتاً بالاتر، عملکرد ایمن‌تری را نسبت به آندهای LTO تسهیل می‌کند (1.60 V ولت در مقایسه با 1.55 V ولت). مهم‌تر از همه، ظرفیت انرژی بیش از دو برابر ظرفیت LTO معمولی را می‌توان با جایگزینی آن‌ها با آندهای ساخته‌شده از مواد

¹ Han

TiNb_2O_7 (175 mAhg^{-1}) در مقایسه با (388 mAhg^{-1}) اساساً به دلیل در دسترس بودن پنج الکترون آزاد در واحد فرمول، درک کرد. با این حال، قابلیت انتقال بار محدود مواد TiNb_2O_7 یک مشکل است. اوربیتال‌های خالی $3d/4d$ ویژگی‌های عایق ماندگی را به کریستال TiNb_2O_7 ارائه می‌کنند و به شکل هدایت الکترونیکی ضعیف و هدایت یونی آن قابل توجه است [۱۲]. این مشکل با روش دوپه کردن قابل حل است. ون^۱ و همکارانش وانادیوم را به عنوان عامل دوپه کننده برای بهبود نفوذ یون لیتیوم در مواد میزبان استفاده کردند. آنها ظرفیت قابل مقایسه 172 mAhg^{-1} را در $\text{TiV}_{0.02}\text{Nb}_{1.98}\text{O}_7$ با سرعت 10°C نشان دادند [۱۳]. لین^۲ و همکارانش توانستند با استفاده از $\text{Ru}_{0.01}\text{Ti}_{0.99}\text{Nb}_2\text{O}_7$ به ظرفیت 181 mAhg^{-1} در سرعت 5°C دست یابد [۱۴]. از سوی دیگر، سونگ^۳ و کیم^۴ مولیبدن را به عنوان یک ماده دوپه کننده ترجیح دادند و ظرفیت ذخیره انرژی قابل توجهی (190 mAhg^{-1}) از $\text{Mo}_{0.05}\text{Ti}_{0.01}\text{O}_7$ در سرعت 10°C را نشان دادند [۱۵]. اگرچه این تحقیق امیدوارکننده است، اما مسائل مربوط به سمیت، هزینه بالا و وزن مولکولی زیاد سه عامل دوپه کننده فوق به ترتیب، کاربرد انواع مختلف دوپه کننده را محدود می‌کند. بنابراین مواد و روش‌های دوپه کننده جدیدی مورد نیاز است.

نانولوله‌های کربنی (CNTs) نیز به علت سطح ویژه بزرگ، هدایت بالا و میکروساختار تک بعدی منحصر به فرد، توجه زیادی را به خود جلب کرده‌اند. نانو لوله‌های کربنی چند جداره، به طور خاص، تعداد زیادی از سایت‌های بین لایه ای لیتیوم را به دلیل اختلال توربواستاتیک مکانی و یک هسته مرکزی فراهم می‌کنند. در حقیقت ظرفیت جذب لیتیوم بیش از 1400 mAhg^{-1} به طور منظم در مقالات منتشر شده گزارش شده است. علاوه بر این نانو لوله‌های کربنی از لحاظ شیمیایی پایدار هستند و هدایت الکتریکی و هدایت گرمایی بالایی، به ترتیب 10^{-4} scm^{-1} و $2000-4000 \text{ Wm}^{-1}\text{k}^{-1}$ دارند. آنها همچنین دارای مقاومت برشی بالا (50 MPa) علاوه بر قدرت کششی عالی (50 Gpa) هستند. مسیرهای کوتاه نفوذ یون لیتیوم ایجاد شده به واسطه میکرو ساختار نانو لوله کربنی، دینامیک انتقال شارژ را برای سیستم افزایش می‌دهد و شارژ/دشارژ را با سرعت‌های بالا امکان‌پذیر می‌سازد. پیش بینی می‌شود که دوام، قدرت بالا و دانسیته توان و دانسیته انرژی به طور قابل توجهی بهبود یافته، از ویژگی‌های کلیدی آینده‌های مبتنی بر نانو لوله کربنی باشد. با این حال، همانند سایر مود دیگر آند جدید، پایداری چرخه‌ای ضعیف و از دست دادن ظرفیت‌های برگشت ناپذیر در طول زمان نیز بر روی آینده‌های مبتنی بر نانو لوله کربنی تأثیر می‌گذارد. ترکیب نانو لوله‌های کربن با فلزات آلیاژ لیتیوم به عنوان یک راه‌حل احتمالی برای مشکل پیشنهاد شده

¹ Wen

² Lin

³ Song

⁴ Kim

است. به عنوان مثال، کومار^۱ و همکاران، آندهای با ظرفیت بالای مبتنی بر نانو لوله کربنی چند جداره پر شده با قلع را نشان دادند. ظرفیت خروج لیتیم 889 mAhg^{-1} برای چرخه اول محقق شد [۱۶]. چن^۲ و همکارانش از آرایه‌های نانو کربنی تراز شده برای طراحی آند برای باتری لیتیوم یونی استفاده کردند. ظرفیت دشارژ باتری (بیش از 265 mAhg^{-1}) برای بیش از ۵۰ چرخه ثابت باقی ماند. مزایای اضافی آندهای مبتنی بر نانو لوله کربنی تراز شده این بود که آنها جمع کننده جریان مسی را اضافه می کردند. این باعث صرفه جویی بیش از ۸۵٪ در وزن شد [۱۷]. خطر خرابی احتمالی باتری به دلیل حفره مسی و انحلال در الکترولیت نیز با استفاده از آند مس کمتر از بین رفت.

۲-۱-۲-۲- مواد آند آلیاژی

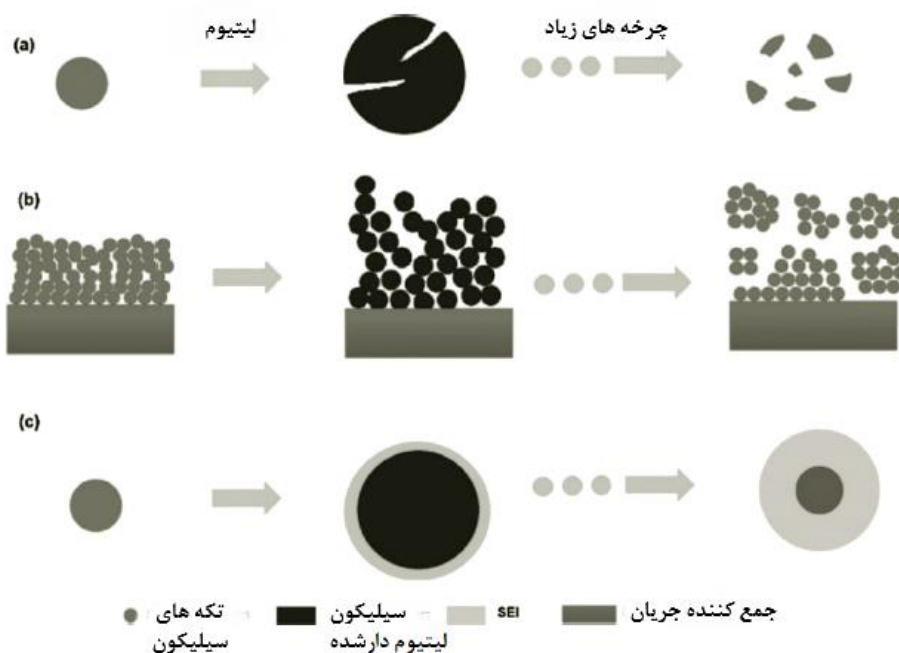
آندهای آلیاژی یا از فلزات خالص یا از آلیاژها یا از ترکیبات بین فلزی ساخته می شوند. هر دو حالت‌های آمورف و کریستالی در قالب پودرهای ریز و به عنوان فیلم‌های نازک قابل قبول هستند. مزیت اصلی آندهای آلیاژی این است که به ترتیب ۱۰ تا ۲ برابر و ۲۰ تا ۲ برابر ظرفیت‌های ویژه تئوری بالاتری نسبت به آندهای گرافیتی و آندهای LTO دارند [۱۸]. شروع پتانسیل متوسط از 0.3 V - 0.6 V ، بالاتر از Li/Li^+ است که خطر رسوب لیتیوم را کاهش می دهد و مزیت مهم دیگری را نسبت به آندهای گرافیتی ارائه می دهد. کاهش انرژی نیز به اندازه ی آندهای LTO (Li/Li^+ بالاتر از 0.5 V) نیست.

عناصر کلیدی سیلیکون (Si) و قلع (Sn)، در چند سال گذشته به شدت مورد تحقیق قرار گرفته اند. هستند. لیتیوم دار شدن تا نسبت استوکیومتری ۴/۴ را می توان به راحتی با Si و Sn انجام داد که به ترتیب ظرفیت‌های ویژه تئوری 4200 mAhg^{-1} و 994 mAhg^{-1} را ارائه می دهند. علیرغم نشان دادن قابلیت نگهداری بهتر نسبت به الکترودهای معمولی Sn/Si، آندهای بین فلزی، به عنوان مثال Ni_3Sn_4 برای چرخه طولانی مدت مناسب نیستند. عمر چرخه این آندها به دلیل تغییرات حجم زیاد همراه با فرآیند آلیاژسازی (می تواند تا ۳۲۰٪ در آندهای Si باشد) به خطر می افتد. تنش مکانیکی ایجاد شده در اثر گسترش حجمی آند، منجر به از بین رفتن یکپارچگی جرم فعال می شود که باعث محو شدن ظرفیت باتری ها می شود. علاوه بر این، تشکیل آلیاژهای لیتیوم در یک سل الکتروشیمیایی با آند Si با پودر شدن الکتروود و متعاقباً از دست دادن تماس الکتریکی بین لایه Si و جمع کننده جریان مجاور همراه است [۱۹]. شکل ۱-۲ مکانیسم های مختلف خرابی الکتروود Si را نشان می دهد.

¹ Kumar

² Chen

دانسیتته شارژ حجمی آندهای آلیاژی (در حالت کاملاً گسترش یافته) نیز ۲ تا ۵ برابر بیشتر از آندهای LTO و گرافیت است. بنابراین، اصلاح فضای بین فلزی و بهینه سازی مورفولوژی برای کاهش ظرفیت مشاهده شده پیشنهاد می شود. روش های اتخاذ شده شامل استفاده از: (a) لایه های نازک و آلیاژهای آمورف (b) پودرهای نانو و ماکرو ، نانوسیم ها در مورفولوژی لیفی شکل، بیشترین تاثیر را در سازگاری با کرنش حجمی دارند (c) بایندها و فرمول های الکترولیت مختلف- کربوکسی متیل سلولز باینده انتخابی برای آندهای کامپوزیت Si است و (d) پراکندگی در ماتریس های فعال و غیرفعال. مقایسه مواد آند آلیاژی مختلف در جدول ۱-۲ ارائه شده است.



شکل ۱-۲- سه مکانیسم مختلف خرابی الکتروود سیلیکون: (a) پودر شدن الکتروود، (b) فروپاشی کل الکتروود، و (c) شکستن و رشد مجدد لایه SEI [۱۹].

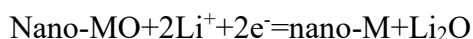
جدول ۱-۲- مقایسه ظرفیت ویژه تئوری، دانسیته شارژ، تغییر حجم و پتانسیل شروع مواد آندی مختلف [۱۹]

مواد	Li	C	LTO	Si	Sn	Sb	Al	Mg	Bi
دانسیته (gcm^{-3})	۰/۵۳	۲/۲۵	۳/۵	۲/۳۳	۷/۲۹	۶/۷	۲/۷	۱/۳	۹/۷۸

فاز لیتیوم دار شده	Li	LiC ₆	Li ₇ Ti ₅ O ₁₂	Li _{4.4} Si	Li ₃ Sn	Li ₃ Sb	LiAl	Li ₃ Mg	Li ₃ Bi
ظرفیت ویژه تئوری (mAhg ⁻¹)	۳۶۸۲	۳۷۲	۱۷۵	۴۲۰۰	۹۹۴	۶۶۰	۹۹۳	۳۳۵۰	۳۸۵
دانسیته شارژ تئوری (mAhcm ⁻³)	۲۰۴۷	۸۳۷	۶۱۳	۹۷۸۶	۷۲۴۶	۴۴۲۲	۲۶۸۱	۴۳۵۵	۳۷۶۵
تغییر حجم %	۱۰۰	۱۲	۱	۳۲۰	۲۶۰	۲۰۰	۹۶	۱۰۰	۲۱۵
پتانسیل vs. L (~ v)	۰	۰/۰۵	۱/۶	۰/۴	۰/۶	۰/۹	۰/۳	۰/۱	۰/۸

۲-۱-۳- مواد آند تبدیلی

پویزت^۱ و همکارانش کشف کردند که حضور یون‌های لیتیوم می‌تواند باعث ایجاد اکسیدهای مختلف فلزات واسطه آزاد بینابینی مانند CoO، CuO، Fe₂O₃ شود که برای واکنش‌های بین لایه ای برای انجام واکنش‌های احیای برگشت پذیر طبقه بندی شده‌اند. برخی از این اکسیدهای فلزی ظرفیت‌های برگشت‌پذیر تا ۱۰۰ mAhg⁻¹ را نشان می‌دهند. با این حال، واکنش دهنده‌های نانوساختار باید به عنوان بخشی از این واکنش که با معادله زیر نشان داده می‌شود، تحت تبدیل شیمیایی و ساختاری کل قرار گیرند.



واکنش‌های تبدیل برگشت‌پذیر با ظرفیت بالا شامل چهار الکترون در هر اوربیتال سه بعدی برای نیتريدیهای انتقال یافته، فلوریدها، فسفیدها، بوریدها و سولفیدها نیز گزارش شده‌اند: آندهای تبدیلی عمدتاً عملی در نظر گرفته نمی‌شوند زیرا:

¹ Poizot

(۱) توسعه فیلم غیرفعال سازی پایدار به ویژه در دماهای بالا بعید است زیرا واکنش‌های تبدیل در پتانسیل‌های زیر پتانسیل احیای آستانه الکترولیت‌های استاندارد لیتیوم یون رخ می‌دهد.

(۲) انرژی واکنش تبدیل الکتروشیمیایی تحت تأثیر تلفات پسماند زیاد در فرآیند دشارژ چرخه قرار می‌گیرد.

۲-۲-۲- کاتدها

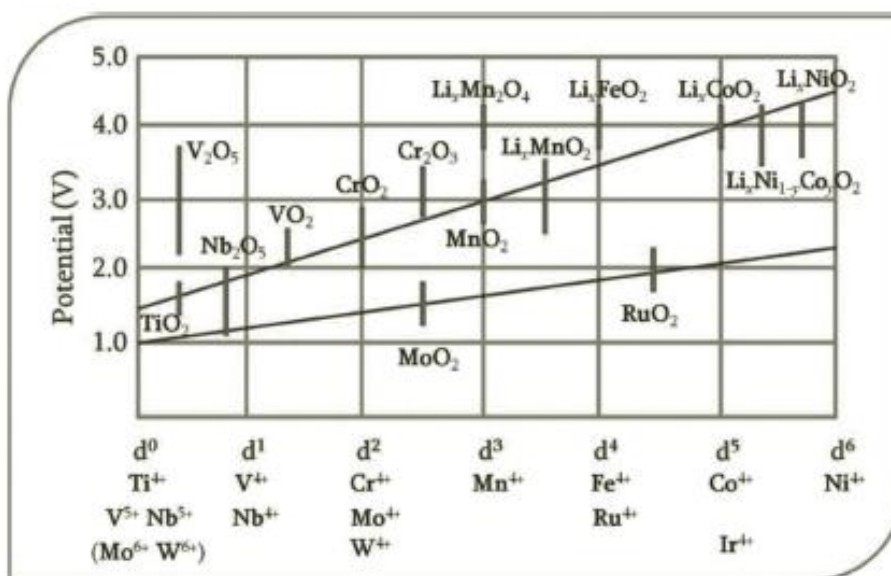
دانشیته انرژی، ولتاژ کار و قابلیت سرعت باتری لیتیوم یونی همگی به ترمودینامیک و ظرفیت تئوری مواد کاند بستگی دارد. بنابراین یک ماده کاندی، کلید توسعه باتری‌های لیتیوم یونی پیشرفته در نظر گرفته می‌شود. به همین دلیل قیمت مواد کاند در باتری لیتیوم یون دو برابر مواد آندی است. مواد کاند همچنین می‌تواند واکنش‌های نفوذ بین لایه ای یا تبدیل را تسهیل کند.

۲-۲-۲-۱- مواد کاندی میان گذاری بین لایه ای

میان گذاری بین لایه ای شامل یک شبکه جامد از مواد میزبان است که در آن یون‌های مهمان به صورت چرخه‌ای وارد شده و حذف می‌شوند به طور معمول، ترکیبات فلزات واسطه یا اکسیدهای پیچیده با یک ساختار اسپینل، لایه‌ای یا الیون به عنوان مواد کاند استفاده می‌شوند. کاتدهای باطری گروه خودرو، عمدتاً توسط خانواده اکسید نشان داده می‌شوند که تنها LiFePO_4 استثنا است. برای باتری‌های لیتیوم یونی پیشرفته، مواد کاندی با ولتاژ بالای قطع بیش از 4.2 V ، به عنوان مثال اکسیدهای لایه‌ای غنی از نیکل ($\text{LiNi}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ Where $\text{M}=\text{metal} \sim 4.5\text{v}$)، اکسیدهای لایه‌ای غنی از لیتیوم ($\text{Li}_{1-x}\text{M}_{1-x}$ with $\sim 4.7 \text{ v}$)، اکسیدهای اسپینل ولتاژ بالا ($\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ with $\sim 4.8\text{v}$) و ترکیبات پلی آنیونی با ولتاژ بالا (سولفات ها و فسفات ها بیش از $5/2$ ولت) توصیه می‌شوند [۲۲]. با کمک این مواد، سهم کلی اجزای غیرفعال در دانشیته انرژی باتری تقریباً ۲۰٪ کاهش می‌یابد. با این حال، مواد کاندی با دانشیته‌های انرژی عملی نزدیک به 800 Whkg^{-1} برای طراحی یک باتری، که می‌توانند 250 Whkg^{-1} را ارائه دهند مورد نیاز است [۳].

در طی واکنش الکتروشیمیایی، یون‌های لیتیوم یا مکان‌های خالی چهاروجهی/هشت وجهی را می‌گیرند یا در فضای بین لایه‌های مجاور کریستال میزبان نفوذ می‌کنند. برای پایداری بار، تعداد الکترون‌ها با تعداد یون‌های لیتیوم مهاجرت کننده که باید اوربیتال‌های خالی d را در ساختار کریستال فلز واسطه میزبان اشغال کنند یکسان باشد. پتانسیل الکتروود دشارژ انرژی

آزاد گیبس توسط الکترونگاتیوی، شعاع یونی، وضعیت ظرفیت شیمیایی^۱ و موقعیت مکانی کاتیون‌ها تعیین می‌شود. شکل ۲-۲، رابطه بین ولتاژ و تعداد الکترون‌ها در اوربیتال d یون‌های فلزات واسطه را نشان می‌دهد.



شکل ۲-۲- محدوده ولتاژ ترکیبات حاوی یون‌های فلزات واسطه. این شماتیک رابطه بین پتانسیل الکتروود و تعداد الکترون‌ها در اوربیتال‌های الکترونیکی نوع d یون‌های فلزات واسطه را نشان می‌دهد. به طور کلی، پتانسیل با افزایش تعداد الکترون‌ها در اوربیتال‌های الکترونیکی نوع d افزایش می‌یابد [۲۳].

اکثر کاتدهای نسل بعدی به دسته اکسید تعلق دارند. زیرا تعادل مناسبی بین دانسیته انرژی، پتانسیل کار، ظرفیت تئوری و قابلیت‌های سرعت ارائه می‌دهد. اکسیدهای NMC غنی از نیکل با ترکیب کلی $\text{Li}[\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_y\text{Mn}_z]\text{O}_2$ که در آن $x \leq 0.4$ به سایر بخش‌های EV ترجیح داده می‌شود، زیرا قابلیت این دسته از مواد جدید با افزایش مقدار Ni افزایش می‌یابد. به عنوان مثال، وقتی ترکیب از NMC 111 به NMC 811 تغییر می‌کند ظرفیت برگشت پذیر اکسید از 165 mAhg^{-1} به بیش از 200 mAhg^{-1} افزایش می‌یابد. به طور مشابه، کاتدهایی که از NMC-811 به جای NMC-111 استفاده می‌کنند، از نفوذ یون لیتیوم بالاتری بهره می‌برند (10^{-8} - $10^{-9} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ vs. 10^{-10} - $10^{-11} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$). واکنش پذیری با الکتروولیت و ناپایداری ساختاری، مسائلی هستند که باید قبل از اجرای واقعی حل شوند. ظرفیت‌های ویژه مواد کامپوزیتی لایه‌ای NMCs با انرژی بالا، فرمول کلی: $x\text{Li}_x\text{MnO}_3(1-x)\text{LiMO}_2$ که در آن $M=\text{Ni, Co or Mn}$ ، برای صنایع EV نیز جذاب است. Li_2MnO_3 در ساختار کامپوزیت دارای اهداف دوگانه است. در مرحله اول، Li^+ را برای جزء LiMO_2 فراهم می‌کند و به عنوان عضو تثبیت کننده ساختاری در کامپوزیت عمل می‌کند. ثانیاً، درجه لیتیوم دار شدن بالاتری نسبت به آنچه که معمولاً با اکسید

¹ Valence

لایه‌ای خالص قابل دستیابی است را ممکن می‌سازد. بین ۲/۰ و ۴/۴V، LiMO_2 تنها مسئول فعالیت الکتروشیمیایی است. Li_2MnO_3 با شکستن سد پتانسیل ۴/۴V فعال می‌شود که منجر به ظرفیت شارژ بیش از 250 mAhg^{-1} می‌شود. این فرآیند شامل تفکیک Li_2MnO_3 به Li_2O و MnO_2 است. در سرعت‌های C بالا، تجزیه الکتروشیمیایی Li_2MnO_3 منجر به آسیب دیدگی سطح الکتروود می‌شود. این باعث افزایش امپدانس و سیکل پذیری ضعیف می‌شود. علاوه بر این، از دست دادن اکسیژن و لیتیوم از کریستال میزبان، منجر به از دست دادن ظرفیت برگشت ناپذیر بزرگ، در اکسیدهای لایه‌ای غنی از لیتیوم می‌شود. پوشش ذرات الکتروود با مواد عایق مانند RuO_2 ، Al_2O_3 ، MgO می‌تواند به کاهش افت ظرفیت برگشت ناپذیر کمک کند [۲۴]. به طور کلی، ذرات مواد فعال نانوساختار، سطح تماس زیادی با الکترولیت ایجاد می‌کنند که احتمال واکنش‌های جانبی و در نتیجه ناپایداری الکتروود را افزایش می‌دهد [۲۵].

از نظر تعداد مزایای بالقوه، ترکیبات پلی آنیونی بالاتر از اکسیدهای فلزات واسطه رتبه بندی می‌شوند. اکثر عناصر تشکیل دهنده ترکیبات پلی آنیونی در طبیعت به وفور یافت می‌شوند. در نتیجه، ترکیبات پلی آنیونی نسبت به سایر گزینه‌ها ارزان‌تر و سازگارتر با محیط زیست هستند. همچنین به دلیل وجود پیوند کووالانسی قوی می‌توان خواص ایمنی برتری را انتظار داشت. مهمتر از آن، پتانسیل تئوری و ویژگی یونی پیوند M-O را می‌توان به راحتی با انتخاب فلز غیرواسطه مناسب تنظیم کرد، به عنوان مثال بور، گوگرد، فسفر و سیلیسیوم (B, S, P, Si) [۲۳]. ترکیبات پلی آنیونیک امکان طراحی مواد کاتدی سفارشی یا “بر حسب تقاضا” را ممکن می‌سازد. این بدان معنی است که مجموعه بزرگی از ترکیبات پلی آنیونیک موجود با ساختارهای کریستالوگرافی متنوع، طراحی یک سیستم متراکم انرژی و همچنین کاهش پتانسیل کار را در صورت افزایش خطر تجزیه الکترولیت را امکان پذیر می‌کند. میزان انتخاب به دلیل ناسازگاری یک گروه با پتانسیل بالا (۴/۷-۵/۵ ولت) از سولفات‌ها و ترکیبات فسفات شامل نیکل، کبالت و منگنز (Ni, Co و Mn) با تولید فعلی الکترولیت‌ها تا حدی محدود است. در برخی از ترکیبات دیگر، مقادیر کافی کربن رسانا باید برای مقابله با شکاف‌های انرژی الکترونیکی بالا و ضرایب انتشار ضعیف Li^+ ، اضافه شود. در نهایت وزن مولکولی بالای ترکیباتی مانند پیروفسفات‌ها در مقایسه با اکسیدها، رسیدن آنها را به اهداف دانسیته انرژی حجمی ۲۰۲۵ برای باتری‌ها دشوار می‌کند [۳]. در نتیجه، آنها نیز ممکن است در آینده از فهرست انتخاب حذف شوند.

برخی از اعضای تکنولوژیکی کامل از این خانواده، LiFeO_3 ، LiVPO_4F و LiMnPO_4 هستند. ولتاژ نفوذ به لایه LiFeBO_3 نزدیک به ۳ ولت است. دانسیته انرژی تئوری 660 Whkg^{-1} است. همچنین سرعت انتشار سریع یون لیتیوم و قابلیت نگهداری طولانی مدت ظرفیت برگشت‌پذیر خوب را نشان می‌دهد. LiMnPO_4 نیز ظرفیت ذخیره سازی انرژی بالاتر از 600 Whkg^{-1}

را فراهم می‌کند. چند ترکیب دیگر بر پایه منگنز، به عنوان مثال $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ و LiMnPO_4 (OH) در $4/5\text{V}$ کار می‌کنند. آنها ظرفیت‌های حجمی و وزنی را به ترتیب نزدیک به 1300 Whkg^{-1} و 4000 WhL^{-1} ارائه می‌دهند. فرآیند انتقال الکترون واکنش‌های الکتروودی چند مرحله‌ای را آغاز می‌کند. در بیشتر موارد، تنها انتقال یک الکترون شناسایی می‌شود، زیرا در پتانسیلی رخ می‌دهد که کاملاً نزدیک به پتانسیل شکست محلول الکترولیت استاندارد است. با این حال، دو مرحله انتقال الکترون متمایز در مولکول‌های خاص، عمدتاً با دو گروه الکترواکتیو یکسان مواجه می‌شوند. فرآیند انتقال دو الکترون مسئول عملکرد چشمگیر آنها است. عملکرد را می‌توان با اصلاح خواص حمل و نقل که در آن ضرایب نفوذ یون لیتیوم پایین و رسانایی الکترونیکی پایین برای سیلیکات‌ها گزارش شده است، بهبود بخشید. ($5 \times 10^{-16}\text{ Scm}^{-1}$ at 25°C)

۲-۲-۲-۲- مواد کاتد تبدیلی

واکنش‌های بین لایه ای معمولاً شامل انتقال یک الکترون برای هر اتم فلز است. در مقابل، دسته دیگری از مواد کاتدی، معروف به مواد تبدیلی، که از واکنش‌های چند الکترونی پشتیبانی می‌کنند و دانسیته‌های وزنی تئوری تا 700 mAhg^{-1} را ارائه می‌دهند، نیز وجود دارند. مکانیسم واکنش کاملاً شبیه واکنش‌های تبدیلی آندیک است که در آن اتم‌های فلز به حالت‌های فلزی خود احیا می‌شوند. محصول واکنش یک ماتریس Li_nX حاوی نانو ذرات فلزی در حالت پراکنده است، که در آن X آنیونی مانند گورد، فسفر، نیتروژن و فلوئور و غیره (F, N, P, S) و n حالت اکسیداسیون X در ترکیب تبدیلی M_aX_b است.

ترکیبات تبدیلی به دلیل وزن مولکولی کم، هزینه کم و پایداری گرمایی ذاتی بالا، شناخته می‌شوند. البته باید توجه داشت که پتانسیل عملیاتی اکثر ترکیبات تبدیلی کمتر از پتانسیل عملیاتی اکسیدها و ترکیبات پلی آنیونیک است. علاوه بر این به شدت به پتانسیل واکنش یون منفی تشکیل دهنده ترکیب بستگی دارد. آنها همچنین با هدایت یونی کم، پسماند زیاد و پایداری چرخه ضعیف ناشی از لایه لایه شدن ذرات به دلیل تغییرات حجم زیاد در طول فرآیندهای لیتیوم دار شدن و لیتیوم زدایی مشخص می‌شوند. برخی از ترکیبات، به عنوان مثال CuCl_2 در حلال‌های آلی محلول هستند یا انحلال پلی سولفید را نشان می‌دهند. آرمسترونک^۱ و همکارانش اشاره کردند که مورفولوژی ذرات سازگار و آماده سازی مواد سیستماتیک کلید عملکرد قابل اعتماد کاتدهای تبدیلی است زیرا مواد تبدیلی که از طریق روش‌های مصنوعی مختلف تهیه می‌شوند رفتارهای متفاوتی را نشان می‌دهند [۲۶].

¹ Armstrong

بارگذاری مواد در باتری‌های نسل فعلی بین $25-15 \text{ mgcm}^{-2}$ است [۳]. با این حال، بیشتر مواد کاندی جدید با بارگذاری کمتر از 1 mg cm^{-2} آزمایش می‌شوند. بنابراین، قبل از استفاده از هر یک از مواد جدید در باتری‌ها آزمایش دقیق لازم است.

۲-۳- الکترولیت‌ها

یک نمک لیتیوم آپروتیک قطبی، معمولاً هگزاfluorofosfates (LiPF_6) در یک مخلوط دوتایی غیرآبی شامل اتیل کربنات (EC) یا اتیل متیل کربنات (EMC)، دی اتیل کربنات (DEC) یا دی متیل کربنات (DMC) به عنوان الکترولیت استاندارد در باتری‌های لیتیوم یونی تجاری استفاده می‌شوند. پایداری آندی بالا، هدایت یونی بالا حتی در دمای کمتر از -15°C و حلالیت بالای LiPF_6 در همه آلکیل کربنات‌ها دلایل اصلی انتخاب هستند. معمولاً با افزایش غلظت اتم‌ها در حالت‌های اکسیداسیون بالا، پایداری آندی و پتانسیل اکسیداسیون الکترولیت‌ها افزایش می‌یابد. با این حال، حضور یون‌های لیتیوم، ترمودینامیک واکنش را به طور کامل تغییر می‌دهد. آنیون‌های نمک از نوع MX_y و محلول‌های آپروتیک قطبی به ترکیبات لیتیوم یونی نامحلول احیا می‌شوند. ترکیبات احیاکننده روی الکترودهای کربن و الکترودهای فلزی غیرفعال رسوب می‌کنند تا یک لایه سطحی نازک در فاز الکتروود و الکترولیت تشکیل دهند. این لایه سطحی نازک، امکان انتقال یون لیتیوم را فراهم می‌کند اما پس از رسیدن به ضخامت معین، جریان الکترون را مسدود می‌کند. اثر غیرفعال کننده مشاهده شده، مربوط به پایداری ظاهری الکترودهای تجاری است. محلول‌های DMC و EC پس از احیاء، لایه‌های سطحی غیرفعال شونده بسیار پایداری را بر روی آندهای گرافیت تشکیل می‌دهند.

ویسکوزیته این محلول‌ها نسبتاً زیاد است. در نتیجه، فرآیند مرطوب کردن الکترودهای کامپوزیتی و جداکننده‌ها مشکل می‌شود. علاوه بر این، محلول‌های الکترولیت جایگزین برای کاربردهای دمای پایین مورد نیاز است زیرا هدایت یونی محلول‌های EC/DMC به طور قابل توجهی، زیر -15°C کاهش می‌یابد. تجزیه LiPF_6 به PF_5 و LiF در دماهای بالا نیز یک مسئله است. مهم تر از آن، حلال‌های الکترولیت استاندارد به دلیل اشتعال‌پذیری و سمیت بالا، چالش‌های ایمنی قابل توجهی را در هنگام جابجایی، استفاده و رویدادهای مانند فرار گرمایی ایجاد می‌کنند. الکترولیت‌های سازگار برای افزایش عملکرد، عمر چرخه و ایمنی باتری‌های لیتیوم یونی پیشرفته، بسیار مهم هستند.

حلال‌های آلی مانند فسفات‌های چرخه‌ای و کربنات‌های چرخه‌ای هالوژن دار شده، نسبت به محلول EC/DMC مقاومت بهتری در برابر آتش نشان می‌دهند. حساسیت به آب، ویسکوزیته بالا و پایداری ضعیف برخی از مسائل هستند که باید مورد

توجه قرار گیرند [۲۷-۲۹]. استفاده از الکترولیت‌های آبی توسعه یافته که با حل کردن نمک‌هایی مانند LiNO_3 ، Li_2SO_4 و LiTFSI در آب ایجاد شده‌اند، به طوری که مولالیت به بیش از ۲۰M باشد، یک رویکرد امیدوارکننده برای افزایش مقاومت در برابر آتش باتری‌های لیتیوم یونی است [۳۰]. الکترولیت‌های غیرفرار مبتنی بر مایعات یونی نیز برای باتری‌های نسل بعدی در حال بررسی هستند. مایعات یونی غیر قابل اشتعال هستند. با این وجود، کاربردهای عملی آنها به دلیل هزینه‌های بالا و ناسازگاری با آندهای کربنی محدود شده است. تشکیل فیلم بین فازی الکترولیت جامد بر روی فسفات حلقوی در باتری‌های لیتیوم یونی با استفاده از مایعات یونی دشوار است. مهاجرت یون لیتیوم نیز کاهش می‌یابد زیرا کاتیون‌های مایعات یونی با یون‌های لیتیوم رقابت می‌کنند و مکان‌های بین لایه ای لایه‌های گرافیت را اشغال می‌کنند [۳۱-۳۳]. لازم به ذکر است که متوسط ولتاژ کار حلال‌های الکترولیت آلی بین ۱/۵V و ۴/۵V قرار دارد. مقادیر دانسیته انرژی مربوطه در محدوده 150 Whkg^{-1} تا 300 Whkg^{-1} است. در مقابل، الکترولیت‌های حالت جامد پایدارتر، ایمن‌تر و سازگارتر با مواد کاندی ولتاژ بالا هستند. آنها می‌توانند به دانسیته انرژی بالاتر از 500 Whkg^{-1} دست یابند [۳۴].

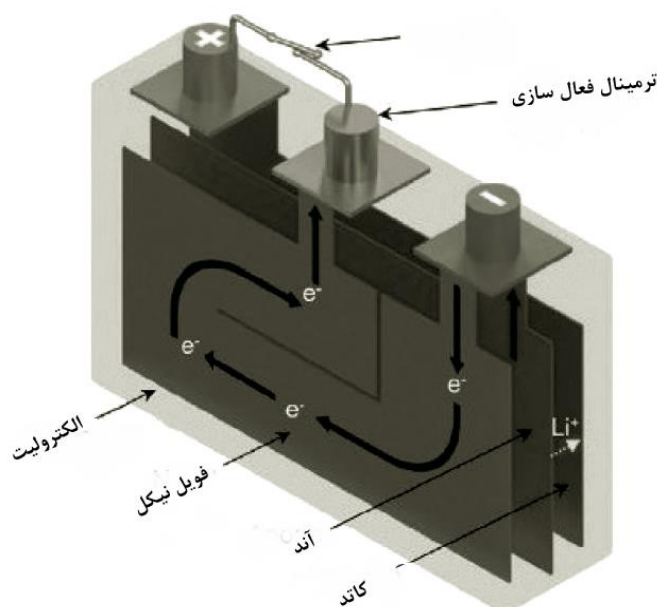
۲-۳- باتری‌های لیتیوم یونی خود گرم شونده^۱

عملکرد ضعیف در دماهای پایین مسئله عمده‌ای است که بر پذیرش گسترده باتری‌های لیتیوم یونی فعلی و نسل بعدی تأثیر می‌گذارد. سینتیک انتقال بار کند و کاهش رسانایی یونی و الکترونیکی در دماهای محیطی زیر صفر منجر به افت توان قابل توجهی در باتری‌های لیتیوم یونی می‌شود [۳۵]. در چنین شرایطی، شارژ سریع دشوار می‌شود و ترمز احیا شونده نیز آسان نیست. بنابراین، تحقیقات اصلی بر توسعه مواد جدید الکتروکود و فرمولاسیون الکترولیت برای استفاده در کاربردهای دمای پایین متمرکز شده است. با این حال، انتظار می‌رود باتری‌های خودرو اهداف عملکردی را در شرایط مختلف عملیاتی ارائه دهند [۳۶]. الکترولیت‌ها و الکترودهایی که به طور خاص در دماهای پایین مورد هدف قرار می‌گیرند ممکن است عملکردهای حاشیه ای را در دماهای بالا ارائه دهند. استراتژی‌های مختلف گرمایش خارجی و داخلی مختلف از جمله گرمایش پالسی و گرمایش جریان متناوب تاکنون به عنوان راه‌حل‌های عملی ایجاد شده‌اند. بحث مفصلی در مورد روش‌های پیش گرمایش همراه با بررسی جامع از سیستم‌های مدیریت حرارتی باتری موجود و همچنین در حال ظهور در دسترس است [۳۷]. با این وجود، اکثر روش‌های پیش گرمایش چند دقیقه و تقریباً ۱۰ درصد از ظرفیت باتری برای گرم کردن بسته‌های باتری به طول می‌انجامد. علاوه بر این مدارهای گرمایش/الکتریکی پیچیده با تکنیک‌های خاصی مورد نیاز است. یک گروه تحقیقاتی به

¹ Self-heating Lithium-Ion Batteries

سرپرستی پروفیسور چاو-یانگ وانگ^۱ از دانشگاه ایالتی پنسیلوانیا ایالات متحده، یک سبک جدیدی از باتری خود گرم شونده را برای کاهش نگرانی‌های ذکر شده پیشنهاد کرد [۳۸].

ساختار افشا شده باتری که در شکل ۲-۳ نشان داده شده، دارای یک فویل نیکل تعبیه شده است که باتری را از 20°C تا 0°C در کمتر از ۲۰ ثانیه با استفاده از تنها ۳/۸٪ از ظرفیت باتری گرم می‌کند. باتری‌ها با قرار دادن یک مجموعه ۳ لایه از یک فویل نیکل به ضخامت ۲۸ میکرومتر که بین دو آند پوشش داده شده در وسط پشت الکتروود قرار گرفته است، ساخته می‌شوند. پلی اتیلن تترافتالات روی فویل نیکل پوشانده می‌شود تا یک عایق الکتریکی ایجاد کند. سپس یک انتهای فویل نیکل به طور موازی به آند متصل می‌شود، در حالی که انتهای مخالف، به عنوان ترمینال فعال‌سازی نامیده می‌شود، خارج از باتری به عنوان ترمینال سوم، خارج می‌شود.

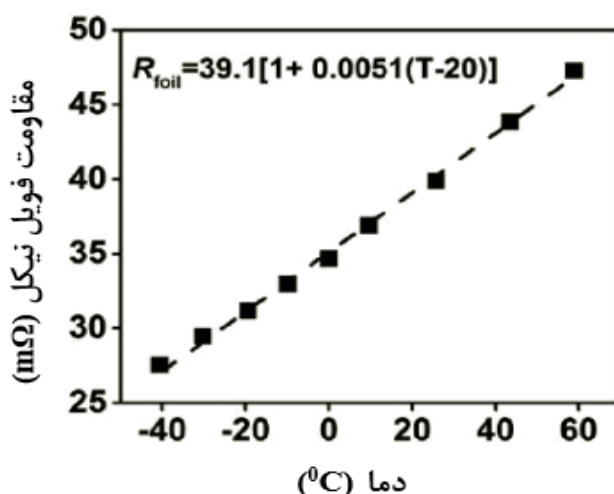


شکل ۲-۳- ساختار باتری خود گرم شونده [۳۸].

یک کلید برق بین کاتد و ترمینال فعال‌سازی متصل است. کلید به دما حساس است و در دمای پایین به طور خودکار روشن می‌شود. فویل نیکل به دلیل جریان الکتریکی حاصل به سرعت گرم می‌شود، که هدف گرمایش داخلی باتری است. هنگامی که دمای باتری با مقدار از پیش تنظیم شده مطابقت داشته باشد، جریان فعلی از طریق فویل نیکل خاموش می‌شود. از این لحظه به بعد، باتری مانند یک باتری معمولی با دو پایانه خارجی عمل می‌کند.

¹ Chao-Yang Wang

یک نسخه بهبود یافته از این طراحی شامل دو فویل نیکل به جای یک ورق واحد است. فویل اول در ۱/۴ و فویل دوم در ۳/۴ ضخامت باتری قرار می‌گیرد. دما و مقاومت فویل از یک رابطه خطی پیروی می‌کنند، همان طور که در شکل ۲-۴ نشان داده شده است. فویل نیکل با توجه به ظرفیت اسمی باتری به دقت انتخاب شده است. این دو فویل با هم به طور موازی جوش داده می‌شوند. در نتیجه طرح دو ورقی از نظر ظاهری تفاوت چندانی با طرح تک ورقی اصلی ندارد. با این وجود، افزودن یک فویل اضافی نیکل منجر به توزیع گرمای یکنواخت سه برابر در طول باتری می‌شود و این امکان را فراهم می‌کند که باتری را از ۲۰- به ۰ °C در ۱۲.۵ ثانیه با تنها ۲/۹ ظرفیت باتری را گرم کند [۳۹].



شکل ۲-۴- رابطه بین دمای باتری خود گرم شونده و مقاومت فویل - نیکل [۳۹].

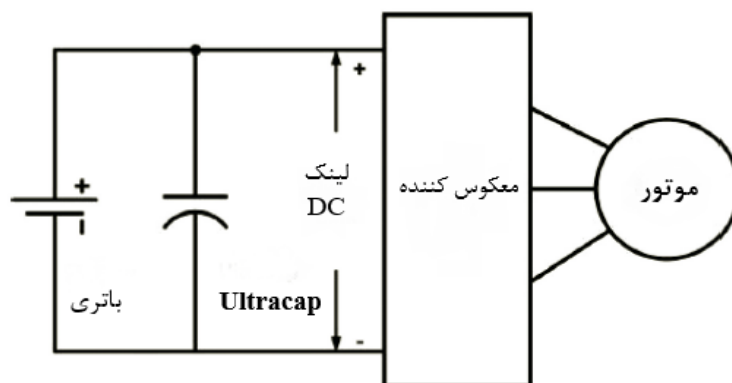
۴-۲- باتری های لیتیوم یون یکپارچه با سایر فناوری های ذخیره انرژی

ظرفیت نامی بسته‌های باتری باید به اندازه کافی بزرگ باشد تا نیازهای توان چرخه خودرو الکتریکی را برآورده کند. از نظر هزینه، تقاضای حداکثر توان، یک متغیر طراحی مهم در طراحی بسته باتری است، زیرا باتری‌های با توان بالا، بسیار بیشتر از انواع دیگر هزینه دارند. هنگام استفاده از باتری‌های کم توان، نیازهای برق و انرژی یک سیستم باتری با افزایش تعداد رشته‌های موازی، که هر کدام از تعداد سل‌های سری تشکیل شده‌اند، برآورده می‌شود. این رویکرد نیز تأثیر منفی بر هزینه سیستم باتری دارد. علاوه بر این، با افزایش تعداد کل سل‌های سیستم، مدیریت گرمایی و تعادل سلی به طور فزاینده‌ای دشوار می‌شود. کمبود سیستم مدیریت گرمایی کارآمد و سیستم متعادل کننده سلی مناسب باعث می‌شود ظرفیت سیستم باتری سریع‌تر کاهش یابد. میزان تخریب بیشتر در سرعت های شارژ/ دشارژ بالا و برنامه‌های کاربردی آب و هوایی شدید تشدید می‌شود [۵].

نوسانات جریان ناشی از ترمزهای احیاکننده غیرمنتظره ممکن است فرسودگی و پیری باتری را نیز افزایش دهد. به عنوان یک راه حل مناسب برای مشکلات ذکر شده، باتری‌های لیتیوم یونی یکپارچه با سایر فناوری‌های ذخیره انرژی از طریق هیبریداسیون پیشنهاد شده‌اند.

سیستم‌های هیبریدی ذخیره سازی انرژی (HESSs) سیستم‌های فیزیکی هستند که دو یا چند فناوری ذخیره سازی انرژی مختلف مانند باتری‌ها، سل‌های سوختی و ابرخازن‌ها (UCs) را از طریق مدارهای الکترونیکی ترکیب می‌کنند تا یک واحد منفرد را تشکیل دهند و از مزایای ترکیبی آنها سود ببرند. واحد پیکربندی شده شامل ترکیب مناسبی از عناصر ذخیره سازی پر انرژی (HE) و عناصر ذخیره سازی پرتوان (HP) است. نسبت پیکربندی از قبل توسط برنامه‌نمایی تعیین شده است. عناصر HE تأمین انرژی در حالت پایدار را در طول چرخه‌های حرکتی تضمین می‌کند. به طور خلاصه، عناصر HP نیروی گذرا را برای شتاب خودروی الکتریکی تأمین می‌کنند یا نیروی گذرا را در هنگام کاهش سرعت EV یا ترمز احیا کننده جذب می‌کنند.

در ادامه، ابرخازن (UC) به عنوان مثال برای توضیح راه‌های طراحی سیستم‌های هیبریدی ذخیره سازی انرژی آورده شده است. براساس الکترونیک توان استفاده شده، پیکربندی را می‌توان به عنوان سیستم‌های هیبریدی ذخیره سازی انرژی فعال یا سیستم‌های هیبریدی ذخیره سازی انرژی غیرفعال طبقه بندی کرد. در سیستم‌های هیبریدی ذخیره سازی انرژی غیرفعال، دو سیستم ذخیره سازی انرژی بدون کمک مبدل برق dc/dc با هم ترکیب می‌شوند. شکل ۲-۵ یک پیکربندی موازی اساسی را نشان می‌دهد. به دلیل توپولوژی ساده و سهولت اجرا و سیم کشی ساده، سیستم‌های هیبریدی ذخیره سازی انرژی غیرفعال ترجیح داده می‌شود. این نیز مقرون به صرفه و سبک وزن است و به فضای زیادی نیاز ندارد، زیرا هیچ توان الکترونیک اضافی مورد نیاز نیست. با این حال، آنها اجازه استفاده کامل از دانسیته توان بالای UCها را نمی‌دهند زیرا ولتاژ در شاخه های موازی توسط ضعیف ترین، در این مورد ولتاژ باتری کنترل می شود. در نتیجه، بارگذاری یا ولتاژ پیوند dc باید با ویژگی‌های ولتاژ انرژی تشکیل دهنده مطابقت داشته باشد.



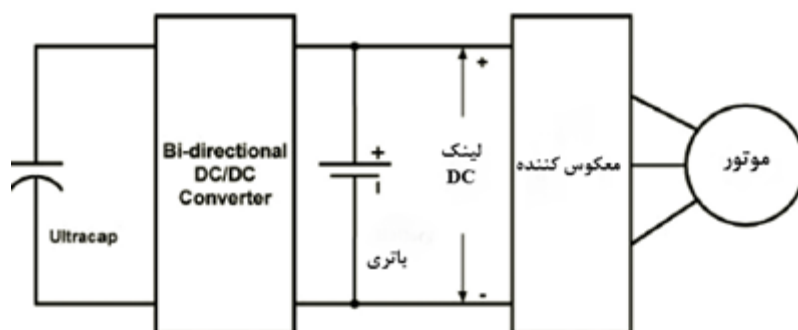
شکل ۲-۵- پیکربندی موازی اولیه باتری و ابرخازن

دواگال^۱ و همکارانش کاهش تلفات داخلی باتری‌ها را در سیستم‌های هیبریدی ذخیره سازی انرژی نشان دادند. در این سیستم هیبریدی، باتری‌ها نسبتاً ثابت و تنها یک دهم پیک نیاز جریان را تأمین می‌کنند که باعث کاهش تولید گرمای داخلی در باتری‌ها می‌شود، زیرا اکثر جریان از ابرخازن‌ها می‌آید. درجه مزیت البته به ظرفیت ابرخازن و نسبت عرض پالس و دامنه پالس جریان‌های مورد نیاز بستگی دارد [۴۰].

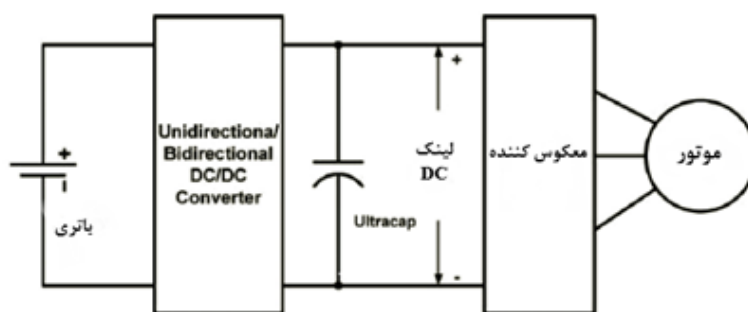
از سوی دیگر، سیستم‌های هیبریدی ذخیره سازی انرژی فعال از یک یا چند مبدل dc/dc به عنوان رابط بین دو منبع انرژی و اتصال dc استفاده می‌کنند. جداسازی بین دو منبع انرژی، کنترل این سیستم هیبریدی را دقیق‌تر و آسان‌تر می‌کند. اتصال ابرخازن‌ها از طریق مبدل dc/dc دو جهته، همان طور که در شکل ۲-۶ (a)، نشان داده شده است، عملکرد ابرخازن را در محدوده ولتاژ بسیار وسیعی (از ۴۰٪ تا ۱۰۰٪) تسهیل می‌کند و امکان استفاده تا ۷۵٪ از ظرفیت ابرخازن را فراهم می‌کند. نوسانات زیاد و مکرر در ولتاژ اتصال dc بر عمر چرخه باتری تأثیر منفی می‌گذارد. مصرف انرژی را می‌توان با تعویض موقعیت ابرخازن و باتری و اتصال مستقیم ابرخازن به محل اتصال dc تا ۷ درصد کاهش داد. نمونه‌ای از توپولوژی باتری/ ابرخازن در شکل ۲-۶ (b)، نشان داده شده است [۴۱]. ابرخازن به عنوان یک فیلتر عبور پایین در این توپولوژی عمل می‌کند که به علت نوسانات توان (power)، جریان‌های فرکانس بالا را جذب می‌کند. ابرخازن‌های بزرگتر جلوه‌های فیلترینگ بهتری را ارائه می‌دهند [۴۲]. بهبود کارایی سیستم یکی از ویژگی‌های قابل توجه این آرایش است. علاوه بر این، ولتاژ باتری می‌تواند با ولتاژ ابرخازن در هر دو پیکربندی فوق متفاوت باشد.

¹ Dougal

محدوده کاری و مصرف انرژی برای بانک ابرخازن را می‌توان با افزودن یک مبدل دوم dc/dc دو جهته بین ابرخازن و اتصال dc بیشتر بهبود بخشید. این توپولوژی به عنوان شبکه آبشاری^۱ نامیده می‌شود و به صورت شماتیک با شکل ۷-۲ (a) نشان داده شده است. تثبیت ولتاژ در سراسر محل اتصال dc و باتری‌ها نیز در سیستم‌های آبشاری آسان است. با این حال، از آنجایی که تبدیل انرژی دوبار اتفاق می‌افتد، منجر به کاهش راندمان کلی سیستم می‌شود.

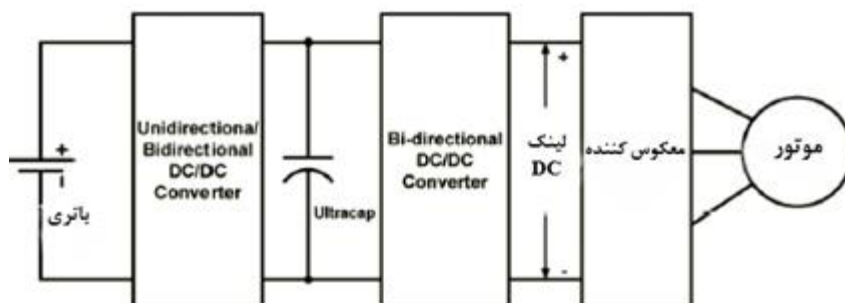


a



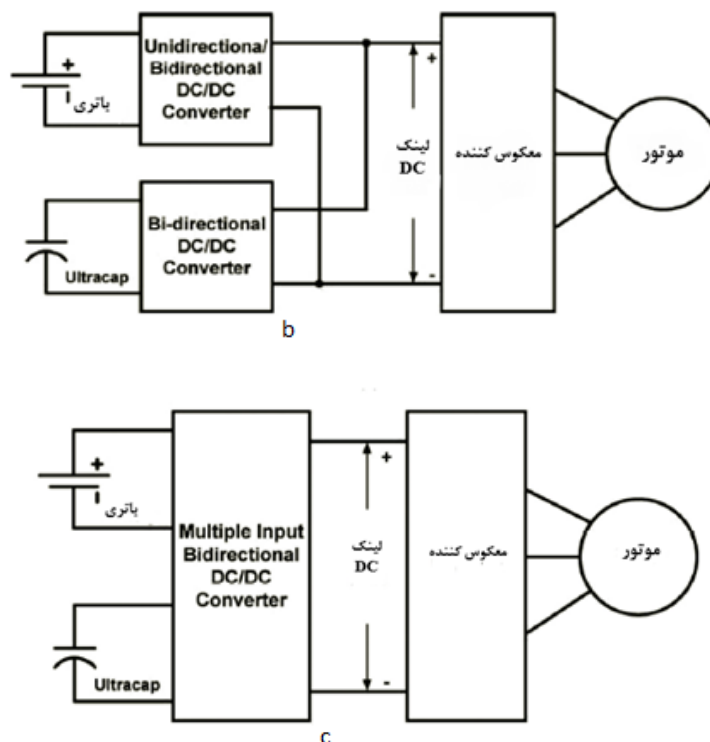
b

شکل ۷-۲- تصویر (a) پیکربندی ابرخازن/باتری و (b) پیکربندی باتری/ابرخازن [۴۳]



a

¹ cascaded network



شکل ۷-۲- تصویر (a) پیکربندی آبشاری، (b) پیکربندی مبدل چندگانه و (c) پیکربندی ورودی چندگانه

به جای دو مبدل dc/dc آبشاری، خروجی‌های آنها را می‌توان به صورت موازی همان‌طور که در شکل ۷-۲ (b) نشان داده شده است متصل کرد. ولتاژ اتصال DC در این پیکربندی همانند خروجی دو مبدل است. تعادل شبکه در مقایسه با پیکربندی آبشاری، بدون تأثیر بر استفاده از خازن ساده‌تر می‌شود. با این حال، قیمت این سیستم کمی بالاتر است زیرا دو مبدل کامل برای پیاده‌سازی مورد نیاز است. برای جبران این هزینه بالا، پیکربندی ورودی چندگانه که در شکل ۷-۲ (c) ، نشان داده شده، پیشنهاد شده است. علاوه بر این، اندازه و وزن مبدل‌های انرژی را می‌توان کاهش داد، بنابراین اجرای آن را ساده می‌کند [۴۴]. لازم به ذکر است که با افزایش تعداد مبدل‌های توان، بازده انرژی کاهش می‌یابد. به طور خاص، تلفات برای مبدل‌های dc/dc که به صورت سری به ابرخازن متصل می‌شوند، به طور قابل توجهی بیشتر است [۴۳].

هیبریداسیون همچنین می‌تواند در سطح الکتروود علاوه بر هیبریداسیون خارجی در سطح سیستم رخ دهد. خازن‌های نامتقارن و ساختار الکتروود دو ماده‌ای، نمونه‌های معمول هستند. خازن‌های نامتقارن که به عنوان هیبریدهای سری (ترتیبی) داخلی نیز شناخته می‌شوند، با اتصال دو الکتروود به صورت سری طراحی می‌شوند. ظرفیت مطلق یک الکتروود بزرگتر از دیگری است و یک الکتروولیت فضای بین آن را پر می‌کند. این دو الکتروود از مواد مختلفی طراحی شده‌اند. الکتروودهای خازنی بزرگتر معمولاً از موادی با ظرفیت خازن ویژه بزرگتر ساخته می‌شوند، جایی که آند از مواد خازن الکتروشیمیایی ساخته شده، در حالی که کاتد از مواد باتری ساخته شده است.

چنین رویکردی امکان حفظ اندازه فیزیکی هر دو الکترود تقریباً مشابه را فراهم می‌کند. مواد باتری در واکنش‌های فارادیک بار ذخیره می‌کنند که شامل کبالت، منگنز، وانادیوم، پالادیوم، آهن، پلاتین، روتنیوم، رودیوم، تنگستن، سرب، تانتالیوم، نیکل هیدروکسید، منگنز اکسید و سرب سولفات علاوه بر آلیاژهای هدایت الکتریکی و پلیمرهای دوپه شده هستند. از سوی دیگر مواد خازن الکتروشیمیایی انرژی را در لایه‌های دوگانه الکتروشیمیایی مانند کربن‌های با مساحت سطح بالا ذخیره می‌کنند [۴۵،۴۶]. در مقابل، ساختارهای الکترود دو ماده‌ای، ساختار هیبریدی موازی داخلی را می‌پذیرد، یعنی این دستگاه با اتصال دو الکترود موازی محقق می‌شود. همان طور که از نام آن پیداست، هر دو الکترود حاوی مواد باتری و مواد خازن الکتروشیمیایی هستند [۴۷].

۲-۵- باتری‌های لیتیوم یونی یکپارچه با مدیریت گرمایی

اگر انتقال گرما از باتری‌های لیتیوم یونی به محیط خارجی کافی نباشد، ممکن است گرمای اضافی در داخل باتری‌ها جمع شود، به‌ویژه زمانی که باتری‌ها در آب و هوای گرم یا در محیط عایق کار می‌کنند. نقاط داغ نیز می‌توانند ایجاد شوند که منجر به توزیع نامناسب دما در بین باتری‌ها می‌شود که می‌تواند ویژگی‌های شارژ و دشارژ باتری‌ها را تغییر دهد. مهم‌تر از آن دمای باتری ممکن است فراتر از محدودیت‌های ایمنی 60°C برای باتری‌های لیتیوم یونی که LiBF_4 به عنوان الکترولیت استفاده می‌کنند، افزایش یابد و خطر خرابی باتری را به همراه داشته باشد. مطالعات نشان می‌دهد که دمای باتری باید در محدوده عملیاتی از پیش تعریف شده تنظیم شود تا سرعت واکنشی که برای عملکرد کارآمد باتری‌ها در نظر گرفته می‌شود، حفظ شود. محدوده عملیاتی توصیه شده برای باتری‌های لیتیوم یونی معمولاً بین 25°C تا 45°C است. بنابراین، مدیریت نوسانات دما و گرادیان‌های حرارتی غیریکنواخت در بسته‌های باتری لیتیوم یونی یک نگرانی عمده در طراحی بسته‌های باتری لیتیوم یونی بزرگ برای پیش‌بینی از خط پیش‌رانه خودروهای الکتریکی است. به این دلایل، یک سیستم مدیریت حرارتی باتری (TMS) باید با بسته باتری خودروهای الکتریکی (EV) یکپارچه شود.

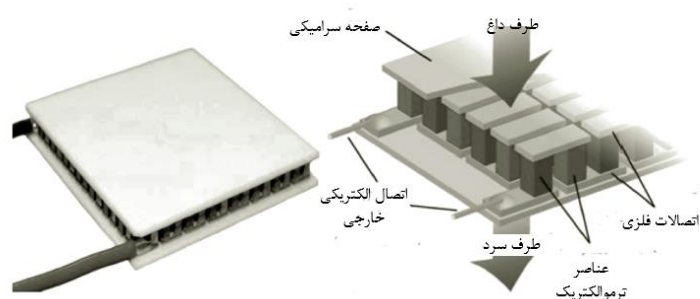
در سال‌های اخیر، گروه‌های تحقیقاتی مختلف تعدادی تکنیک از جمله سیستم‌های جریان هوای رفت و برگشتی، صفحات سرد، لوله‌های حرارتی و مواد تغییر فاز و غیره برای حذف آسان گرمای اضافی از بسته‌های باتری آزمایش کرده‌اند. یک بررسی جامع از آخرین پیشرفت‌های انجام شده در این زمینه در دسترس است، که در آن برخی از جایگزین‌های در حال ظهور، مانند سیستم‌های ترموآکوستیک، روش تبرید مغناطیسی و تکنیک‌های خنک کننده رایج نیز مورد بحث قرار می‌گیرند. قابل درک است که توان مصرف شده توسط دستگاه‌های کمکی در سیستم‌های خنک کننده فعال می‌تواند به طور قابل توجهی براساس دمای محیط متفاوت باشد؛ بار پارازیتی^۱ می‌تواند در برخی موارد تا ۴۰ درصد نیز برسد. بنابراین، خنک کننده غیرفعال شامل

¹ parasitic load

مواد تغییر فاز برای بسته‌های باتری EV توصیه می‌شود. علاوه بر این، لوله کشی و سیستم‌های کمکی مورد استفاده در دستگاه‌های خنک کننده مایع، مقیاس پذیری آنها را محدود می‌کند، که برای حفظ مدولاریته^۱ باتری ضروری است. از طریق یک تجزیه و تحلیل کیفی دقیق براساس وضعیت فناوری فعلی و خطرات مرتبط، مواد تغییر فاز و دستگاه‌های ترموالکترولیک به عنوان مناسب‌ترین نامزدها برای یک TMS مدولار برای بسته‌های باتری EV شناسایی شدند. این دو روش در بخش بعدی با جزئیات بیشتر مورد بحث قرار خواهند گرفت.

۲-۶- کولرهای ترموالکتریک

خنک کننده‌های ترمودینامیک (TECs) پمپ‌های حرارتی حالت جامد بدون نیاز به تعمیر و نگهداری و بدون قطعات متحرک هستند. آنها از عناصر نیمه هادی دوپه شده ی متشکل از یک سری عناصر حرارتی نوع p و نوع n استفاده می‌کنند که در بسترهای هدایت حرارتی اما عایق الکتریکی برای انتقال گرما از طریق اثر پلته^۲ در سراسر اتصال دو ماده متفاوت قرار گرفته‌اند. مواد نوع p دارای حامل‌های بار مثبت بیش از حد به نام حفره هستند، در حالی که مواد نوع n حامل بار منفی بیشتری به نام الکترون می‌باشند. جهت انتقال حرارت به قطبیت ولتاژ اعمال شده به مدول های TE بستگی دارد. تصویری از یک مدول خنک کننده‌های ترمودینامیک در شکل ۲-۸ ارائه شده است. همان طور که ولتاژ خنک کننده ترمودینامیک اعمال می‌شود، الکترون‌ها با جذب انرژی حرارتی از یک طرف مدول، از یک سطح انرژی پایین‌تر عنصر حرارتی نوع P به حالت انرژی بالا در عنصر حرارتی نوع n، در اثر خنک سازی آن، پرش می‌کنند. الکترون‌ها با دفع این گرما در طرف دیگر مدول خنک کننده ترمودینامیک به سطح انرژی پایدار می‌رسند. براین اساس، همان مدول خنک کننده ترمودینامیک می‌تواند با معکوس کردن جهت جریان در سراسر محل اتصال، هم به عنوان خنک کننده و هم به عنوان گرم کننده عمل کند.



شکل ۲-۸- تصویر یک مدل خنک کننده ترموالکتریک [۴]

¹ Modularity

² Peltier Effect

سایر مزایای خنک کننده‌های ترمودینامیک عبارتند از:

- آنها جمع وجور و سبک وزن هستند.
 - آنها از نظر صوتی بی صدا هستند و بدون هیچ گونه لرزشی کار می‌کنند.
 - آنها کنترل دقیق دما را تا $\pm 1^\circ\text{C}$ تسهیل می‌کنند.
 - آنها هزینه‌های ساخت پایین و محدوده دمای عملیاتی وسیعی دارند.
 - آنها می‌توانند زیر دمای محیط خنک شوند.
 - آنها مستقل از مکان هستند و می‌توانند در هر جهت مکانی، در سطوح G بالا یا در گرانش صفر عمل کنند.
- مهم‌تر از آن، عناصر خنک کننده یک مدول خنک کننده ترمودینامیک به راحتی مقیاس پذیر هستند [۵۴-۵۶]. به این دلایل، خنک کننده‌های ترمودینامیک برای کنترل آب و هوا در خودروهای الکتریکی استفاده شده است [۵۷-۶۰]. با این حال، رقم شایستگی (ZT) برای خنک کننده‌های ترمودینامیک مبتنی بر برلیوم تلورید موجود، در حال حاضر تقریباً یک است. در نتیجه، حداکثر ضریب عملکرد قابل حصول با این دستگاه‌ها به ۱۰ درصد محدود می‌شود. پیشنهاد شده است که یک ZT نزدیک به ۴ برای دستیابی به عملکرد خنک کننده قابل مقایسه با سایر تکنیک‌های مدیریت حرارتی مورد نیاز است [۶۱].

۲-۷- نتیجه گیری

انتظارات مشتری مربوط به ظرفیت انرژی موجود و سطح عملکرد قابل تحویل سیستم‌های ذخیره انرژی مبتنی بر باتری لیتیوم یونی بالاتر از ظرفیت سیستم‌های پیشرفته فعلی است. در این زمینه، پیشرفت‌ها در باتری‌های لیتیوم یونی برای تکثیر مداوم آنها در خودروهای الکتریکی و خودروهای هیبریدی حیاتی است. چنین پیشرفت‌هایی را می‌توان با توسعه مواد فعال جدید برای آندها، کاتدها و الکترولیت‌های باتری‌های لیتیوم یون با ترکیب باتری‌ها با سایر فناوری‌های ذخیره سازی انرژی یا ادغام باتری‌ها با مدیریت حرارتی انجام داد.

در این فصل مروری کوتاه بر تلاش‌ها برای توسعه سیستم‌های باتری لیتیوم یونی پیشرفته ارائه می‌شود. ابتدا، جایگزین‌های جدید برای مواد آندی رایج، مواد کاتدی و محلول‌های الکترولیت را مورد بحث قرار می‌دهد. دوم، ساختار و اصل کار باتری‌های خود گرم شونده مشخص شده است. سوم، استراتژی‌های ترکیبی ممکن از باتری‌ها با سایر فناوری‌های ذخیره انرژی برای بهبود عملکرد باتری خلاصه می‌شوند، در آخر، برخی از بینش‌ها در مورد ادغام باتری‌ها با مدیریت حرارتی براساس مواد تغییر فاز و دستگاه‌های ترموالکترولیت ارائه شده است. این فصل تأیید می‌کند که هنوز در هر جنبه‌ی فن‌آوری، فضای زیادی برای بهبود وجود دارد.

منابع

1. Grimm, M., Lenz, L., Peters, J. and Sievert, M. 2017. Demand for off-grid solar electricity – Experimental evidence from Rwanda. Discussion Paper Series, Environment for Development. EfD DP 17-15.
2. Solar PEG. 2016. Off-Grid Homes in High Demand. PEG ALTERNATIVE ENERGY Inc.
3. Andre, D., Kim, S.-J., Lamp, P., Lux, S.F., Maglia, F. and Paschos, O. 2015. Future generations of cathode materials: An automotive industry perspective. *Journal of Materials Chemistry A* 3, 6709-6732.
4. Arora, S. 2017. Design of a modular battery pack for electric vehicles. (Doctoral Thesis). Australia: Swinburne University of Technology, Melbourne.
5. Arora, S., Kapoor, A. and Shen, W.X. 2018. Application of robust design methodology to battery packs for electric vehicles: Identification of critical technical requirements for modular architecture. *Batteries* 4, 30.
6. Arora, S., Shen, W.X. and Kapoor, A. 2015. Designing a Robust Battery Pack for Electric Vehicles Using a Modified Parameter Diagram. SAE Technical Paper 2015-01-0041. <https://doi.org/10.4271/2015-01-0041>.
7. Arora, S. and Kapoor, A. 2018. Mechanical design and packaging of battery packs for electric vehicles. pp. 175-200. In: Pistoia, G., Liaw, B. (eds). *Behaviour of Lithium-Ion Batteries in Electric Vehicles: Battery Health, Performance, Safety, and Cost*. Cham: Springer International Publishing
8. Arora, S., Shen, W.X. and Kapoor, A. 2017. Critical analysis of open circuit voltage and its effect on estimation of irreversible heat for Li-ion pouch cells. *Journal of Power Sources* 350, 117-126.
9. Xing, Y., Shen, T., Guo, T., Wang, X., Xia, X. and Gu, C. 2018. A novel durable double-conductive core-shell structure applying to the synthesis of silicon anode for lithium ion batteries. *Journal of Power Sources* 384, 207-213.
10. Shukla, A. and Kumar, T.P. 2008. Materials for next-generation lithium batteries. *Current Science* 94, 314-331.
11. Hassoun, J., Bonaccorso, F., Agostini, M., Angelucci, M., Betti, M.G. and Cingolani, R. 2014. An advanced lithium-ion battery based on a graphene anode and a lithium iron phosphate cathode. *Nano Letters* 14, 4901-4906.
12. Han, J.-T. and Goodenough, J.B. 2011. 3-V full cell performance of anode framework $\text{TiNb}_2\text{O}_7/\text{Spinel LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$. *Chemistry of Materials* 23, 3404-3407.

13. Wen, X., Ma, C., Du, C., Liu, J., Zhang, X. and Qu, D. 2015. Enhanced electrochemical properties of vanadium-doped titanium niobate as a new anode material for lithium-ion batteries. *Electrochimica Acta* 186, 58-63.
14. Lin, C., Yu, S., Wu, S., Lin, S., Zhu, Z.-Z. and Li, J. 2015. $\text{Ru}_{0.01}\text{Ti}_{0.99}\text{Nb}_2\text{O}_7$ as an intercalation-type anode material with a large capacity and high rate performance for lithium-ion batteries. *Journal of Materials Chemistry A* 3, 8627-8635.
15. Song, H. and Kim, Y.-T. 2015. A Mo-doped TiNb_2O_7 anode for lithium-ion batteries with high rate capability due to charge redistribution. *Chemical Communications* 51, 9849-9852.
16. Kumar, T.P., Ramesh, R., Lin, Y. and Fey, G.T.-K. 2004. Tin-filled carbon nanotubes as insertion anode materials for lithium-ion batteries. *Electrochemistry Communications* 6, 520-525.
17. Chen, J., Liu, Y., Minett, A.I., Lynam, C., Wang, J. and Wallace, G.G. 2007. Flexible, aligned carbon nanotube/conducting polymer electrodes for a lithium-ion battery. *Chemistry of Materials* 19, 3595-3597.
18. Zhang, W.-J. 2011. A review of the electrochemical performance of alloy anodes for lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources* 196, 13-24.
19. Wu, H. and Cui, Y. 2012. Designing nanostructured Si anodes for high energy lithium ion batteries. *Nano Today* 7, 414-429.
20. Poizot, P., Laruelle, S., Grugeon, S., Dupont, L. and Tarascon, J. 2000. Nanosized transition-metal oxides as negative-electrode materials for lithium-ion batteries. *Nature* 407, 496.
21. Etacheri, V., Marom, R., Elazari, R., Salitra, G. and Aurbach, D. 2011. Challenges in the development of advanced Li-ion batteries: A review. *Energy & Environmental Science* 4, 3243-3262.
22. Li, W., Dolocan, A., Oh, P., Celio, H., Park, S. and Cho, J. 2017. Dynamic behaviour of interphases and its implication on high-energy-density cathode materials in lithium-ion batteries. *Nature Communications* 8, 14589.
23. Liu, C., Neale, Z.G. and Cao, G. 2016. Understanding electrochemical potentials of cathode materials in rechargeable batteries. *Materials Today* 19, 109-123.
24. Manthiram, A. 2011. Materials challenges and opportunities of lithium ion batteries. *The Journal of Physical Chemistry Letters* 2, 176-184.
25. Xu, J., Dou, S., Liu, H. and Dai, L. 2013. Cathode materials for next generation lithium ion batteries. *Nano Energy* 2, 439-442.

26. Armstrong, M.J., Panneerselvam, A., O'Regan, C., Morris, M.A. and Holmes, J.D. 2013. Supercritical-fluid synthesis of FeF₂ and CoF₂ Li-ion conversion materials. *Journal of Materials Chemistry A* 1, 10667-10676.
27. Tsujikawa, T., Yabuta, K., Matsushita, T., Matsushima, T., Hayashi, K. and Arakawa, M. 2009. Characteristics of lithium-ion battery with nonflammable electrolyte. *Journal of Power Sources* 189, 429-434.
28. Ota, H., Kominato, A., Chun, W.-J., Yasukawa, E. and Kasuya, S. 2003. Effect of cyclic phosphate additive in non-flammable electrolyte. *Journal of Power Sources* 119, 393-398.
29. Nakagawa, H., Shibata, Y., Fujino, Y., Tabuchi, T., Inamasu, T. and Murata, T. 2010. Application of nonflammable electrolytes to high performance lithium-ion cells. *Electrochemistry* 78, 406-408.
30. Li, Q., Chen, J., Fan, L., Kong, X. and Lu, Y. 2016. Progress in electrolytes for rechargeable Li-based batteries and beyond. *Green Energy & Environment* 1, 18-42.
31. Ishaq, M., Jabeen, M., Song, W., Xu, L. and Deng, Q. 2017. 3D hierarchical Ni²⁺/Mn²⁺/Al³⁺ layered triple hydroxide@ nitrogen-doped graphene wrapped hybrids on nickel foam for supercapacitor applications. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 804, 220-231.
32. Nakagawa, H., Fujino, Y., Kozono, S., Katayama, Y., Nukuda, T. and Sakaebe, H. 2007. Application of nonflammable electrolyte with room temperature ionic liquids (RTILs) for lithium-ion cells. *Journal of Power Sources* 174, 1021-1026.
33. Xing, W. 2018. High energy/power density, safe lithium battery with nonflammable electrolyte. *ECS Transactions* 85, 109-114.
34. Xu, G.L., Amine, R., Abouimrane, A., Che, H., Dahbi, M. and Ma, Z.F. 2018. Challenges in developing electrodes, electrolytes, and diagnostics tools to understand and advance sodium-ion batteries. *Advanced Energy Materials* 8, 1702403.
35. Arora, S., Kapoor, A. and Shen, W.X. 2018. A novel thermal management system for improving discharge/charge performance of Li-ion battery packs under abuse. *Journal of Power Sources* 378, 759-775.
36. Arora, S., Shen, W.X. and Kapoor, A. 2017. Neural network based computational model for estimation of heat generation in LiFePO₄ pouch cells of different nominal capacities. *Computers & Chemical Engineering* 101, 81-94.
37. Arora, S. 2018. Selection of thermal management system for modular battery packs of electric vehicles: A review of existing and emerging technologies. *Journal of Power Sources* 400, 621-640.
38. Wang, C.-Y., Zhang, G., Ge, S., Xu, T., Ji, Y., Yang, X.-G. 2016. Lithium-ion battery structure that self-heats at low temperatures. *Nature* 529, 515.

39. Zhang, G., Ge, S., Xu, T., Yang, X.-G., Tian, H. and Wang, C.-Y. 2016. Rapid self-heating and internal temperature sensing of lithium-ion batteries at low temperatures. *Electrochimica Acta* 218, 149-155.
40. Dougal, R.A., Liu, S. and White, R.E. 2002. Power and life extension of battery-ultracapacitor hybrids. *IEEE Transactions on Components and Packaging Technologies* 25, 120-131.
41. Min, H., Lai, C., Yu, Y., Zhu, T. and Zhang, C. 2017. Comparison study of two semi-active hybrid energy storage systems for hybrid electric vehicle applications and their experimental validation. *Energies* 10, 279.
42. Shin, D., Kim, Y., Wang, Y., Chang, N. and Pedram, M. 2012. Constant-current regulator-based battery-supercapacitor hybrid architecture for high-rate pulsed load applications. *Journal of Power Sources* 205, 516-524.
43. Cao, J. and Emadi, A. 2012. A new battery/ultracapacitor hybrid energy storage system for electric, hybrid, and plug-in hybrid electric vehicles. *IEEE Transactions on Power Electronics* 27, 122-132.
44. Li, Z., Onar, O., Khaligh, A. and Schaltz, E. 2009. Design and control of a multiple input DC/DC converter for battery/ultra-capacitor based electric vehicle power system. *Applied Power Electronics Conference and Exposition, 2009. APEC 2009 Twenty-Fourth Annual IEEE: IEEE* p. 591-596.
45. Zhu, W.H. and Tatarchuk, B.J. 2016. Characterization of asymmetric ultracapacitors as hybrid pulse power devices for efficient energy storage and power delivery applications. *Applied Energy* 169, 460-468.
46. Razoumov, S., Klementov, A., Litvinenko, S. and Beliaikov, A. 2001. Asymmetric electrochemical capacitor and method of making. *Google Patents*.
47. Cericola, D. and Kötz, R. 2012. Hybridization of rechargeable batteries and electrochemical capacitors: Principles and limits. *Electrochimica Acta* 72, 1-17.
48. Khateeb, S.A., Farid, M.M., Selman, J.R. and Al-Hallaj, S. 2004. Design and simulation of a lithium-ion battery with a phase change material thermal management system for an electric scooter. *Journal of Power Sources* 128, 292-307.
49. Mills, A. and Al-Hallaj, S. 2005. Simulation of passive thermal management system for lithium-ion battery packs. *Journal of Power Sources* 141, 307315.
50. Sabbah, R., Kizilel, R., Selman, J.R. and Al-Hallaj, S. 2008. Active (air-cooled) vs. passive (phase change material) thermal management of high power lithium-ion packs: Limitation of temperature rise and uniformity of temperature distribution. *Journal of Power Sources* 182, 630-638.

51. Kizilel, R., Lateef, A., Sabbah, R., Farid, M.M., Selman, J.R. and Al-Hallaj, S. 2008. Passive control of temperature excursion and uniformity in high-energy Li-ion battery packs at high current and ambient temperature. *Journal of Power Sources* 183, 370-375.
52. Rao, Z., Wang, S. and Zhang, G. 2011. Simulation and experiment of thermal energy management with phase change material for ageing LiFePO₄ power battery. *Energy Conversion and Management* 52, 3408-3414.
53. Li, W., Qu, Z., He, Y. and Tao, Y. 2014. Experimental study of a passive thermal management system for high-powered lithium ion batteries using porous metal foam saturated with phase change materials. *Journal of Power Sources* 255, 9-15.
54. Thielmann, J. 2013. Thermoelectric Cooling Technology. Will Peltier Modules Supersede the Compressor. *SelectScience*
55. Corporation, T. 2017. Thermoelectric Cooling America Corporation. Accessed from: <https://www.thermoelectric.com/technology/>
56. Corporation, F.-N. 2015. Peltier Device: A Single Device Used for Cooling and Heating. *WordPress.com*.
57. Alaoui, C. and Salameh, Z.M. 2005. A novel thermal management for electric and hybrid vehicles. *IEEE Transactions on Vehicular Technology* 54, 468-476.
58. Cosnier, M., Fraisse, G. and Luo, L. 2008. An experimental and numerical study of a thermoelectric air-cooling and air-heating system. *International Journal of Refrigeration* 31, 1051-1062.
59. Miranda, A., Chen, T. and Hong, C. 2013. Feasibility study of a green energy powered thermoelectric chip based air conditioner for electric vehicles. *Energy* 59, 633-641.
60. Suh, I.-S., Cho, H. and Lee, M. 2014. Feasibility study on thermoelectric device to energy storage system of an electric vehicle. *Energy* 76, 436-444.
61. Rowe, D. and Goldsmid, H. 2005. A new upper limit to the thermoelectric figure-of-merit. *Thermoelectrics Handbook: Macro to Nano*. CRC Press.

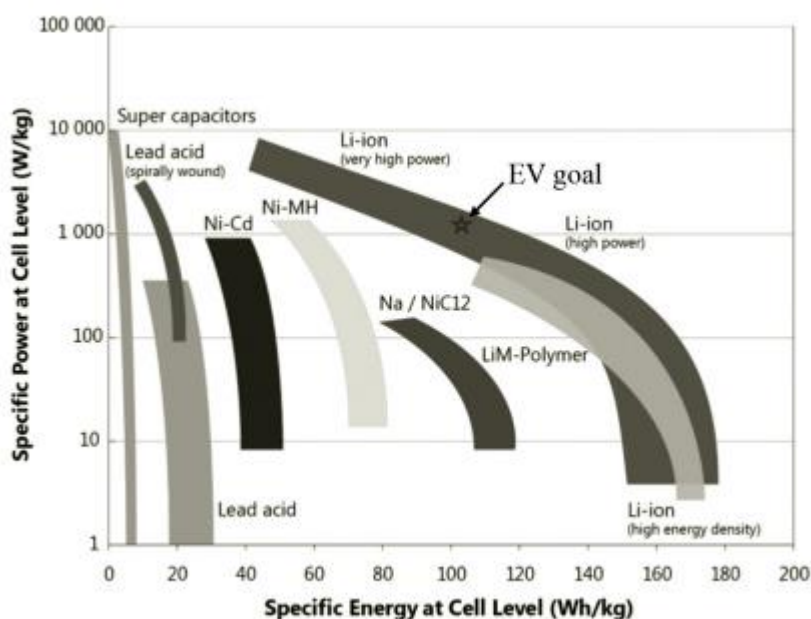
فصل سوم

کاربرد نانو مواد در ساخت باتری های لیتیومی مورد استفاده در خودروهای برقی

۳-۱- مقدمه

در سال های اخیر، مصرف انرژی و کاهش منابع سوخت فسیلی همراه با انتشار CO_2 ، به طور تصاعدی افزایش یافته است، نگرانی بزرگی در مورد اثرات مضر گرمایش جهانی ناشی از گازهای گلخانه ای از منابع اولیه مانند سوخت های فسیلی، وسایل نقلیه حمل و نقل و غیره وجود دارد [۱]. افزایش مصرف سوخت که بر محیط زیست تأثیر می گذارد، توسعه وسایل نقلیه الکتریکی (EVs)، خودروهای الکتریکی هیبریدی (HEVs) و / یا وسایل نقلیه الکتریکی هیبریدی دوشاخه دار (PHEVs) را که جایگزین خودروهای سوخت فسیلی با انتشار گازهای گلخانه ای کم هستند ضروری کرده است [۱-۶]. بنابراین، توسعه سیستم های ذخیره سازی انرژی تجدیدپذیر و پاک و پیشرفته با فناوری صرفه جویی انرژی کارآمد مانند باتری ها اهمیت بیشتری پیدا کرده است.

باتری های هیدرید فلز نیکل (Ni-MH) و باتری های لیتیوم یون دو فناوری اصلی باتری هستند که در سیستم های بازاریابی فعلی استفاده می شوند [۱]. شکل ۳-۱، مقایسه فن آوری های مختلف باتری را از نظر دانسیته انرژی حجمی و وزنی نشان می دهد، که در آن باتری لیتیوم یونی پتانسیل زیادی برای توسعه EV/HEVs ارائه می دهد. با توجه به



شکل ۳-۱- طرح راگون که محدوده سطوح انرژی و توان خاص را با فناوری سل باتری نسل فعلی نشان می دهد.

محدود بودن انرژی ویژه و سرعت خوددشارژی بالا برای باتری های Ni-MH، با پذیرش باتری های لیتیوم یونی به ویژه در خودروهای الکتریکی، سریعتر در حال رشد است [۷۸]. باتری های لیتیوم یونی قابل شارژ از اولین معرفی آن به بازار از سال ۱۹۹۱، به عنوان یک دستگاه انرژی قابل اعتماد برای وسایل الکترونیکی قابل حمل به خوبی تثبیت شده اند و همچنین پتانسیل برق رسانی به خودروهای برقی را دارند. دانسیته انرژی بالا، وزن سبک، سرعت خوددشارژی بسیار کم و عمر طولانی با راندمان کولمبیک بالا برای باتری های لیتیوم یونی، آنها را برای وسایل نقلیه حمل و نقل الکتریکی بی رقیب می کند [۲-۶]. نفوذ سریع یون لیتیوم، باتری های لیتیوم یونی را قادر می سازد تا سریعتر از باتری های تجاری سرب اسید^۱ و NiMH شارژ و دشارژ شوند. برای تقویت بیشتر برق رسانی در سیستم های حمل و نقل، تحقیقات اصلی بر بهبود عملکرد باتری لیتیوم یونی با کاهش هزینه با حداکثر ایمنی و عمر تقویمی متمرکز شده است. طبق کنسرسیوم باتری پیشرفته ایالات متحده (USABC)، الزامات تعریف شده برای باتری های لیتیوم یون عبارتند از: دانسیته انرژی ۴۰۰ Wh/kg با راندمان ۹۰٪، عمر تقویمی ۵ سال و دمای عملیاتی بین ۵۵ °C تا ۲۰- [۹].

برای برآوردن الزامات سیستم های باتری پیشرفته برای خودروهای الکتریکی، تحقیق و توسعه اخیر بر روی مواد الکتروود با کارایی بالا متمرکز شده است. توسعه الکتروودهایی با ظرفیت شارژ بالا و ولتاژ بالا (برای کاتدها) می تواند انرژی دانسیته و دانسیته توان سیستم های باتری در خودروهای الکتریکی را برآورده کند. با ظهور فناوری نانو از قرن بیستم، محققان تمرکز خود را بیشتر بر روی جنبه های مورفولوژیکی مواد الکتروود آغاز کردند [۱۰-۱۲]. ادغام مواد مهندسی شده نانو در چارچوب الکتروودهای باتری می تواند سینتیک واکنش

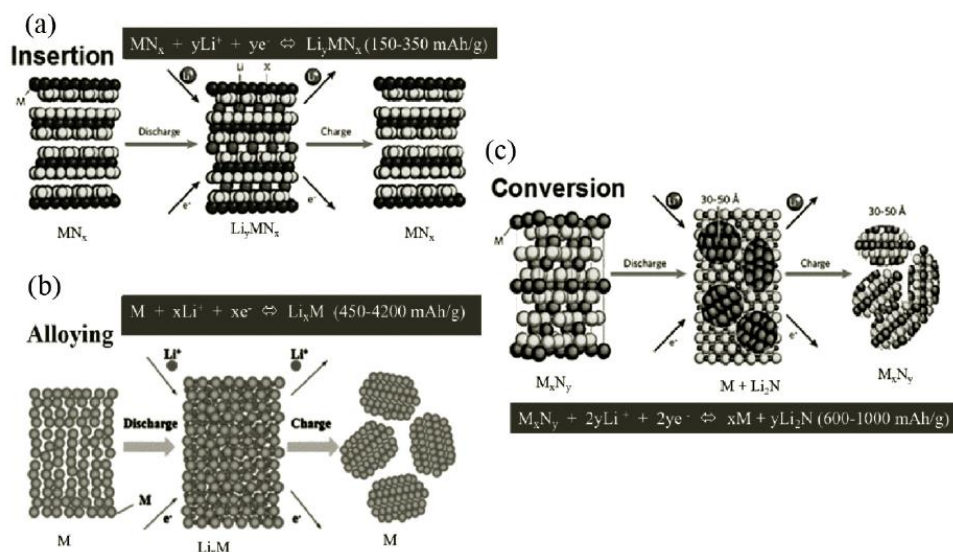
^۱ lead-acid

را برای دستیابی به دانسیته انرژی و توان مورد نظر بهبود بخشید. مواد نانو ساختار می‌توانند به مکانیسم‌های ذخیره سازی لیتیوم جدید منجر شوند که ظرفیت‌های بالاتری را نسبت به مکانیسم‌های نفوذ بین لایه ای رایج، ممکن می‌سازد. تلاش‌های مختلف برای ترکیب کردن مواد نانوساختار، چالش‌های آن‌ها و آینده‌ها و کاتدهای پیشرفته به طور خلاصه بیان می‌شوند.

۳-۲- آینده‌ها

انتخاب ماده آند برای باتری‌های لیتیومی برای حفظ و بهبود عملکرد الکتروشیمیایی آن‌ها بسیار مهم است. در تاریخچه ی باتری‌های لیتیوم یونی، گرافیت به دلیل رفتار عالی آن نسبت به لیتیوم کاربردی به عنوان میزبان، گسترده‌ترین آند مورد مطالعه است. با این حال، تنگناها در عملکرد الکتروشیمیایی گرافیت، کاربرد آن را برای EV محدود می‌کند [۱۰]. در حال حاضر اکثر باتری‌های EV از آندهای مبتنی بر گرافیت با پیشرفت‌های مداوم برای دستیابی به ظرفیت‌های عملی بالاتر و دانسیته انرژی بالا استفاده می‌کنند. در این لحظه، توسعه مواد مبتنی بر کربن برای عملکرد با ظرفیت بالا و همچنین آندهای ایمن برای باتری‌های لیتیومی اهمیت اقتصادی و تجاری زیادی دارد. با توجه به تقاضای زیاد برای خودروهای الکتریکی، تحقیقات گسترده‌ای در گذشته نزدیک با تمرکز بر خواص مواد برای افزایش ظرفیت خاص، راندمان کولمبیک و پتانسیل ردوکس انجام شد. این تحقیق منجر به اختراع مواد آند امیدوارکننده متعددی شد که عملکرد استثنایی باتری‌های لیتیوم یونی را نشان می‌دادند. علاوه بر این، مشخص شد که مواد با اندازه ماکرو با سرعت انتشار ضعیف Li^+ ، سطح کوچکتر، تغییرات مورفولوژیکی شدید بین حالت‌های شارژ/دشارژ و مقاومت الکتریکی بالاتر برای کاربردهای انرژی بالا مناسب نیستند. از این رو، تنظیم اندازه و شکل در مواد با مقیاس نانو، می‌تواند پایداری ساختاری بهتری داشته باشد و رفتار الکتروشیمیایی را تقویت کند [۱۱].

به طور کلی، با توجه به مکانیسم لیتیوم دار شدن/لیتیوم زدایی، مواد آند را می‌توان به سه دسته اصلی، یعنی آندهای میان گذاری بین لایه ای، آلیاژی و تبدیلی طبقه بندی کرد. شکل ۳-۲، شماتیک این واکنش‌ها را نشان می‌دهد.

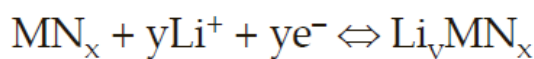


شکل ۳-۲- انواع مختلف آند و واکنش های آند در باتری های لیتیوم یون (a) ورود بین لایه ای (b) آلیاژی و (c) واکنش های تبدیلی.

۳-۲-۱- آندهای میان گذاری بین لایه ای

آندهای میان گذاری بین لایه ای یکی از مواد مورد استفاده برای فناوری باتری لیتیوم یونی هستند. برگشت پذیری بالا و همچنین سهولت مکانیسم ذخیره / استخراج یونی باعث پایداری بیشتر آندهای بین لایه ای می شود [۱۳، ۱۴]. مکانیسم بین لایه ای یک واکنش ردوکس الکتروشیمیایی بین مواد میزبان (آند) و یون میهمان (Li^+) است که در آن انتقال بار شیمیایی با حرکت Li^+ متحرک از یک الکترولیت همراه است [۱۲، ۱۵].

یک واکنش لیتیوم دار شدن لایه ای / لیتیوم زدایی لایه ای به صورت زیر نشان داده می شود:

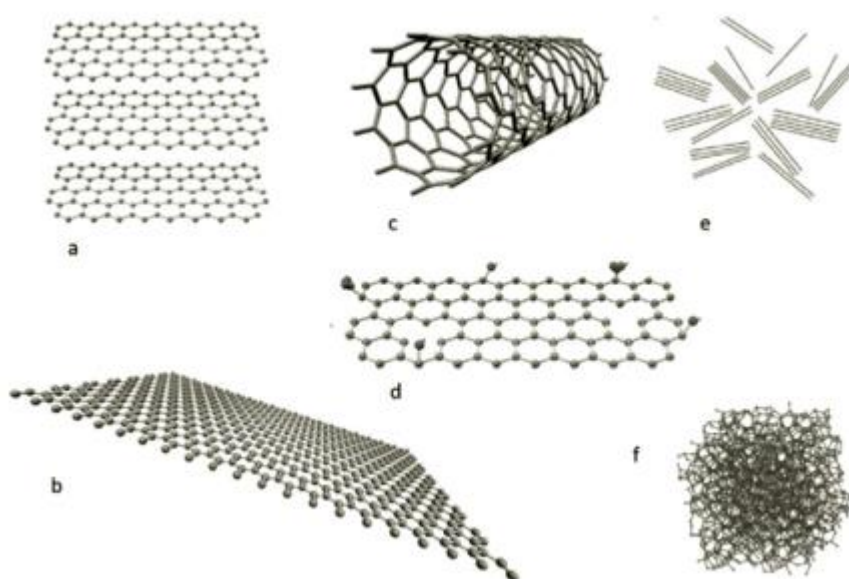


که در آن MN نشان دهنده میزبان لیتیوم بین لایه ای است [۱۴]. برخی از مواد بین لایه ای آند x کربن، گرافیت، TiO_2 ، LTO و Nv_2O_5 و غیره هستند.

۳-۲-۱-۱- آندهای مبتنی بر کربن

تحقیقات در مورد آندهای کربن به دلیل برگشت پذیری آن ها ظرفیت بالا (372 Ah/kg) و لیتیوم دار شدن در پتانسیل کم، برای باتری های قابل شارژ بسیار امیدوارکننده در نظر گرفته شد. با این حال، گرافیت با اندازه میکرومتر یک آند پایدار بود، اما در سیستم نانو ثابت شده است که اثرات نامطلوبی را به دلیل محدودیت های روی پتانسیل های نفوذ بین لایه ای ایجاد می کند [۱۶]. از این رو، آلوتروپ های کربن با مورفورولوژی های متخلخل، یک بعدی (1-D) و دو بعدی (2D) برای بهبود عملکرد باتری مورد بررسی قرار گرفت (شکل ۳-۳) [۱۷-۲۰]. مهم ترین ماده یک بعدی مورد استفاده به عنوان آند نانو لوله های کربنی

(CNT) بودند. آندهای CNT اخیراً گزارش شده ظرفیت برگشت پذیر 11160 mAh/g را در دانسیته جریان 50 mAh/g نشان می‌دهند [۲۱-۲۲]. در حوزه دو بعدی (2D)، گرافن، کربن تک لایه جدید، به دلیل ظرفیت ذخیره سازی لیتیوم بالا در سایت‌های اضافی مانند نقص‌ها، لبه‌ها، بی نظمی‌ها و غیره، به عنوان آند توجه زیادی را به خود جلب کرد [۱۳-۱۸]. به دلیل ساختار ۲ بعدی بسیار نازک خود، ویژگی‌های منحصر به فردی از جمله هدایت الکتریکی بالا، سطح بزرگ و پایداری مکانیکی بالا را نشان می‌دهد [۱۳، ۲۳-۲۵]. این ویژگی‌ها گرافن را قادر می‌سازد تا ظرفیت‌های خاص بهتر (700 mAh/g) و پایداری چرخه ای خوبی را نشان دهد.

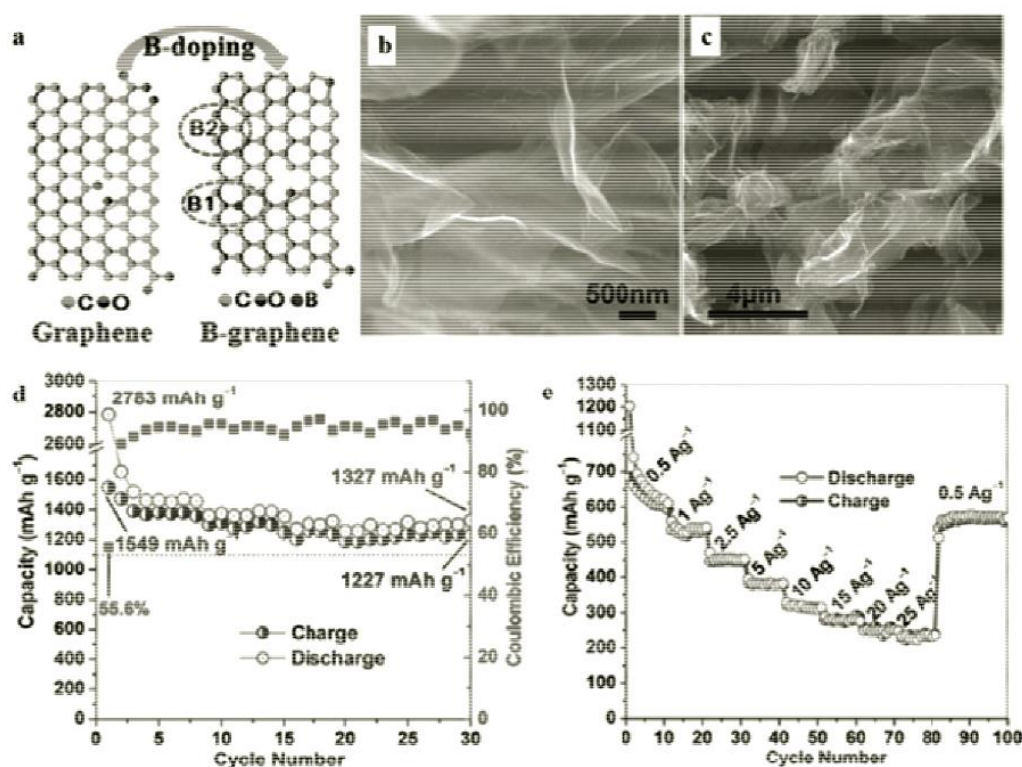


شکل ۳-۳- ساختارهای کربنی مختلف مطالعه شده به عنوان آند باتری های لیتیوم یون: (a) گرافیت (b) گرافن (c) نانولوله ی کربنی (d) RGO (e) کربن سخت (f) کربن آمورف

گرافن در ترکیب با فلز، اکسید فلز یا سایر مواد ناخالص مانند نیتروژن ساختارهای بسیار پایداری را با عملکرد بهتر تشکیل می‌دهند. به عنوان مثال، ورق گرافن دوپه شده با بور به عنوان یک آند توسط ویو^۱ و همکارانش توسعه یافته است (شکل ۳-۴). ظرفیت برگشت پذیر بسیار بالا نزدیک به 1400 mAh/g در دانسیته جریان 50 mAh/g را نشان داد [۲۶]. علاوه بر این، این آند با سرعت شارژ و دشارژ سریع سازگار بود، ظرفیت 235 mAh/g با سرعت جریان بالای 20 A/g با طول شارژ بسیار کوتاه ۳۰ ثانیه به دست آمد. همچنین غیر از ظرفیت‌های دائماً بالاتر، آندهای گرافن دارای هدایت الکترونیکی برتر، تحمل مواد شیمیایی و پنجره الکتروشیمیایی گسترده به عنوان ویژگی‌های ذاتی هستند. چارچوب عملاً تراز شده دو بعدی گرافن با ماهیت نیمه فلزی، هر دو مزیت نیمه هادی و همچنین ماهیت فلزی را با هم ترکیب می‌کند که تحرک بسیار بزرگ الکترونیکی را به شما القا می‌کند. تحقیقات اخیر نشان می‌دهد که تحرک الکترونیکی گرافن می‌تواند تا $20000 \text{ cm}^2/\text{V}$

¹ Wu

برسد [۲۷،۲۸]. گرافن همچنین به دلیل قابلیت انتقال بار بسیار بالا، به عنوان کامپوزیت، پوشش روی TMO یا ماتریس ساختاری برای بهبود عملکرد مواد آند یا بالعکس استفاده می‌شود [۲۹،۳۱]. ترکیبات مختلف مشتق گرافن که براساس عملکرد فوق العاده جذاب به نظر می‌رسند نیز مورد مطالعه قرار گرفتند که در میان آن‌ها اکسید گرافن کاهش یافته (RGO) یکی از گزینه‌های خوب است [۳۲]. سطح ناهمگن RGO با گروه‌های عاملی مانند گروه‌های کربوکسیل یا هیدروکسیل، فاصله بین لایه‌ای نسبتاً بالایی ایجاد کرده است که این ماده را برای ذخیره سازی موثر مناسب تر کرده است. همچنین بسیاری از تحقیقات نشان دادند که سطح RGO به دلیل مساحت سطح بالا و تخلخل، مکان‌های موثری را برای واکنش‌های الکتروشیمیایی فراهم می‌کند [۳۳]. فو^۱ و همکارانش RGO را به عنوان یک ماده آند با ساختار نامنظم لایه‌ای گزارش کردند. این ساختار ذاتی، ظرفیت لیتیوم بهتر و پایداری چرخه ای خوبی ارائه می‌دهد [۳۴].



شکل ۳-۴- (a) شماتیک گرافن، (b-c) تصاویر SEM از گرافن دوپ نشده و گرافن دوپ شده (d) عملکرد چرخه ای و راندمان کولمبی الکتروود گرافن در سرعت جریان ۵۰ mA/g بین ۳/۰ و ۰/۰۱ ولت، (e) سرعت عملکرد الکتروودهای گرافن.

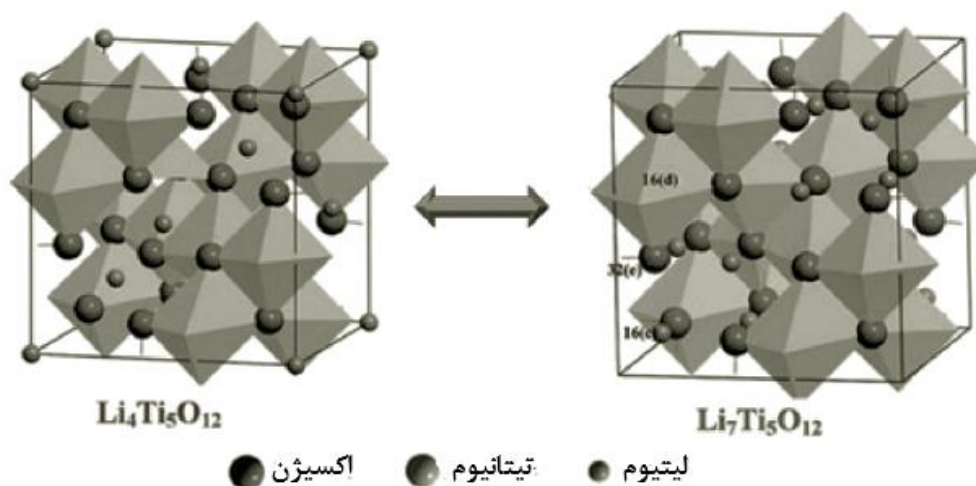
شکل دیگری از کربن که تا حد زیادی مورد بررسی قرار گرفته است، کربن آمورف است. کربن آمورف برای سنتز خود در دماهای پایین‌تر، با ظرفیت ذخیره سازی برتر لیتیوم، توجه بیشتری را به خود جلب کرد. جاذبه اصلی کربن آمورف مساحت

^۱ Fu

سطح بالای آن است که تقریباً $8/6$ برابر بیشتر از گرافیت است که عمدتاً به مورفولوژی مخلوطی از ماهیت گرافیتی و ساختارهای ریز متخلخل نسبت داده می‌شود. کریستال‌های گرافیکی تعبیه شده در ماتریس، هدایت عالی مواد را تضمین می‌کنند [۳۵]. از طرف دیگر، فاز آمورف، عملکرد ذخیره سازی لیتیوم را هدایت می‌کند. سطوح معیوب و حفره های بسته ناحیه آمورف، ارتباط مستقیمی با مکانیسم ذخیره سازی دارند. معمولاً ترکیبی بهینه شده از نقص‌ها و مکان‌های خالی (اولویت با اولی) برای انتقال بهتر یون و حفظ ظرفیت مطلوب‌تر است. با توجه به مزایای مورفولوژیکی و الکتروشیمیایی، کربن آمورف به طور گسترده برای پوشش دهی سایر مواد آند مانند TiO_2 ، گرافیت، Si ، Sn و غیره به منظور افزایش هدایت و همچنین جلوگیری از تغییر حجم در طول چرخه استفاده می‌شود [۳۶-۳۹]. آلوتروپ کربن که در سال‌های اخیر مورد توجه بیشتری قرار گرفته است، کربن سخت یا کربن بی نظم است [۴۰]. مزیت اصلی کربن سخت به عنوان یک آند، عدم وجود لایه برداری ناشی لایه میانی به دلیل مکان‌های فعال موجود بر روی ساختارهای گرافیتی است. این اثر منجر به حساسیت کمتر نسبت به ترکیبات الکترولیت می‌شود. از این رو، می‌توان آن را با هر الکترولیت حتی بدون افزودن ماده تشکیل دهنده فیلم استفاده کرد [۴۱، ۴۲]. علاوه بر این، این کربن‌های سخت می‌توانند با استفاده از الکترولیت‌های $LiTFSI$ ، ظرفیت‌های ویژه و چرخه پایداری را از خود نشان دهند [۴۱].

۳-۲-۱-۲- لیتیوم تیتانیوم اکسید

در میان مواد آند موجود، تنها LTO با موفقیت در خودروهای برقی مانند هوندا فیت تجاری شده است. LTO به دلیل مکانیسم ورود و خروج لیتیوم با کرنش صفر شناخته شده بود. به دلیل خواص ترکیبی مانند پایداری حرارتی برتر، سرعت بالا، ظرفیت حجمی نسبتاً بالا و عمر چرخه بالا در کاربردهای مختلف تجاری شده است. لیتیوم دار شدن/لیتیم زدایی در LTO با جهت گیری مجدد ساختاری LTO (شکل ۳-۵) بین $Li_4Ti_5O_{12}$ و $Li_7Ti_5O_{12}$ مرتبط است [۴۳-۴۴]. با این حال، علی رغم این جهت گیری مجدد ساختاری، هر دو به گروه فاز کریستالوگرافی $Fd 3m$ با تغییرات حجمی تقریباً ناچیز ($\sim 2\%$) از شبکه اسپنیل پس از تبادل سه یون Li^+ در هر مرحله از عملیات تعلق دارند [۴۵-۴۶].



شکل ۳-۵- تبدیل فاز برگشت پذیر LTO در لیتیوم دار شدن

به طور کلی، ویژگی‌های فنی قابل توجهی که باتری‌های LTO-Li را برای کاربردهای تجاری قابل دوام‌تر و شایسته‌تر می‌کند، ایمنی، عمر طولانی، شارژ سریع و بهبود عملکرد دمای پایین بود. LTOها دارای محدودیت‌های ظرفیت کمتر و پتانسیل بین لایه ای بالاتر هستند. با این حال، آنها هیچ لایه SEI را در طول چرخه به دلیل کاهش ظرفیت برگشت ناپذیر بسیار کم تشکیل نمی‌دهند. علاوه بر این، افزایش حجم LTOs در حین لیتیوم دار شدن نیز بسیار نا چیز است. تغییر حجم نزدیک به صفر و عدم وجود لایه SEI با هم باعث می‌شود آندها در برابر تخریب الکتروود که در هر چرخه شارژ/دشارژ اتفاق می‌افتد پایدار باشند. عملاً، LTOها عمر چرخه سلی، ۲۰.۰۰۰ چرخه دارند در حالی که باتری‌های تجاری موجود مانند تسلا حداکثر تا ۵۰۰۰ چرخه دارند. در همین حال، سطح بسیار بالای (۱۰۰ m^2/g) LTO با اندازه نانو در عمل، زمان نفوذ و زمان شارژ را به شدت از چند ساعت به چند دقیقه کاهش می‌دهد. مجدداً، پتانسیل بین لایه ای بالاتر آندهای LTO، شانس آبکاری لیتیوم و در نتیجه چالش‌های ایمنی مرتبط با رشد دندریت را کاهش می‌دهد. علاوه بر این، آندهای LTO در برابر فرار گرمایی یا گرمای بیش از حد مقاوم هستند که باتری را در برابر انفجار آتش بسیار مقاوم می‌کند. تحقیقات اخیر نشان داد که آندهای LTO می‌توانند ۸۲٪ ظرفیت اولیه را حتی در دمای -47°C حفظ کنند. این ویژگی‌ها آندهای LTO را در اولویت اول برای کاربردهای هوافضا یا هواپیماهای هوایی که در آن اقدامات ایمنی غیرقابل مذاکره هستند، تبدیل کرده است.

۳-۱-۲-۳- تیتانیوم دی اکسید

موفق‌ترین دسته مواد در کنار کربن، مواد مبتنی بر تیتانیوم دی اکسید (TiO_2) است. ویژگی‌هایی مانند هزینه کم، عدم سمیت و پایداری در برابر رسوب لیتیوم از جذابیت‌های اصلی TiO_2 هستند [۴۷]. تمامی پلی مورف‌های TiO_2 ، یعنی آناتاز^۱،

^۱ anatase

روتیل^۱، برنز و طرح‌های دارای کمبود آنیونی یا کاتیونی، ساختارهای معیوب و غیره به عنوان آندهای احتمالی مورد بررسی قرار گرفتند [۴۷]. صرف نظر از فاز، مواد TiO_2 ظرفیت تئوری 335 mAh/g را نشان می‌دهند [۴۸]. علاوه بر این‌ها، فازهای TiO_2 معمولاً تمام ویژگی‌های مشخصه آندهای LTO مانند پتانسیل بین لایه ای بالاتر، لایه SEI نزدیک به صفر، پایداری حرارتی و عمر چرخه طولانی را به اشتراک می‌گذارند [۴۹].

در میان پلی مورف‌های مختلف TiO_2 ، فاز آناتاز به عنوان فعال‌ترین فاز در برابر ورود لیتیوم در نظر گرفته می‌شود. این فاز به دلیل سینتیک نسبتاً سریع‌تر ورود / استخراج لیتیوم، فاز ارجح‌تری در گروه است. [۴۹]. با توجه به مزایا، آندهای TiO_2 در بررسی‌های بیشتر نشان دادند که می‌توانند ظرفیت‌های خود را از ظرفیت‌های تئوری با استفاده از مزایای نانو ساختار افزایش دهند. الگوهای سلسله مراتبی فاز آناتاز مزوپور همراه با شبکه ۳ بعدی، ظرفیت را به بیش از 240 mAh/g افزایش داد. بافت به نانو لوله‌هایی با دیواره‌های مزوپور، ظرفیت آندها را تا 303 mAh/g در برابر Li^+/Li با دانسیته جریان 1 A/g افزایش داد [۱۰، ۵۰]. اخیراً نانو لوله‌ها و نانو سیم‌های $\text{TiO}_2\text{-B}$ نیز به دلیل ویژگی‌های نزدیک LTO مورد توجه قرار گرفته‌اند. ساختار کریستالی $\text{TiO}_2\text{-B}$ دارای پنجره‌های پیروسکایت^۲ مانند که از هشت وجهی TiO_6 مشترک لبه و گوشه تشکیل شده‌اند، امکان تلاقی سریع لیتیوم یون را فراهم می‌کند. مطالعات تجربی آندهای $\text{TiO}_2\text{-B}$ درصد بالایی از برگشت‌پذیری و چرخه بسیار پایدار تا ۱۰۰ چرخه با تقریباً بدون تأخیر ظرفیت را نشان داد [۱۰].

برخی از آندهای میان گذاری بین لایه ای مانند TiO_2 وقتی به اندازه نانو اندازه‌گیری می‌شوند، یک مکانیسم ذخیره‌سازی لیتیوم اضافی به نام شبه خازن، یک پدیده ذخیره‌سازی بار سطحی، به‌علاوه ادغام معمول لیتیوم در بخش عمده نشان می‌دهند. معمولاً، ظرفیت شبه خازن در سرعت‌های اسکن پایین‌تر نسبتاً کمتر است، اما سهم آن به صورت خطی با سرعت اسکن افزایش می‌یابد و نسبت به سهم ذخیره‌سازی، حجم برتری می‌یابد. مکانیسم ذخیره‌سازی سطح اضافی کمک می‌کند تا ظرفیت‌های عملی تقریباً نزدیک به پیش بینی‌های تئوری را به دست آورید [۵۱]. از آنجایی که این پدیده سطحی است، سریعتر از شارژ/دشارژ مبتنی بر نفوذ بین لایه ای خالص است. مطالعات فشرده نشان می‌دهد که، این تجمع ذخیره‌سازی سطحی می‌تواند تشکیل یک فاز کریستالی بسیار برگشت پذیر در مجاورت $3\text{--}4 \text{ nm}$ از سطوح آند باشد. افزایش سهم از ظرفیت شبه خازنی با افزایش تخلخل، این مشاهدات را توجیه می‌کند.

^۱ rutile

^۲ یک ماده معدنی زرد، قهوه ای یا سیاه که عمدتاً از تیتانات کلسیم تشکیل شده است.

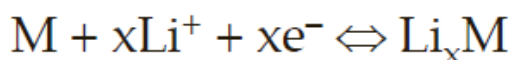
۳-۲-۱-۴- سایر مواد میان گذاری بین لایه ای

فسفر سیاه یکی دیگر از مواد آند با عملکرد الکتروشیمیایی بالا و همچنین پایداری حلال است. از نظر تئوری می‌تواند ۳ یون لیتیوم را در هر اتم فسفر با ظرفیت بسیار بالای ۲۵۶۹ mAh/g ذخیره کند. از نظر ساختار دو لایه‌ای آن در امتداد صفحه (OKO) به مورفولوژی گرافیت بسیار نزدیک است [۵۲]. با توجه به تقاضای زیاد برای آندهای با ظرفیت بالا، اخیراً علاقه فزاینده‌ای برای تحقق آندهای مبتنی بر فسفر وجود دارد. فسفر سیاه تهیه شده با روش دمای بالا و فشار بالا، چرخه الکتروشیمیایی نسبتاً پایداری را بیش از ۶۰ چرخه با ظرفیت ۶۰۰ mAh/g ~ نشان داد [۵۲]. فسفر به عنوان یک نانو کامپوزیت همراه با کربن باعث شد که آندها، پایداری چرخه ای بهتری را تا ۱۰۰ چرخه نشان دهند. به طور قابل توجهی، کاهش ظرفیت ویژه نسبت به چرخه‌های اولیه بسیار ناچیز بود [۵۳]. با توجه به مزایای به دست آمده از گرافیت به گرافن مطالعات در حال حاضر به روی گرافن دو بعدی مانند آندهای فسفری متمرکز شده است.

در کنار مواد آند جدید برای باتری لیتیوم یونی Nb_2O_5 ، یکی از بهترین مواد آند موجود است. اگرچه ظرفیت‌های تئوری آن به حدود ۲۰۰ mAh/g محدود است، پتانسیل کار نزدیک به ۲V و دوام طولانی مدت چرخه، آن را به انتخاب مورد علاقه‌ای از مواد، در جایی که نگرانی‌های ایمنی مهم هستند، تبدیل کرده است [۵۴]. علیرغم رسانایی الکتریکی ذاتی ضعیف شکل توده‌ای، نانو ساختارها، ذخیره سازی لیتیوم شبه خازنی عالی را نشان می‌دهند. به عنوان مثال، ساختارهای متخلخل دوپه شده با نیتروژن، کره توخالی، پوسته- هسته، و غیره، عملکردهای نرخ پایداری را نزدیک به پیش بینی‌های تئوری نشان دادند [۵۵،۵۶].

۳-۲-۲- آندهای آلیاژی

با توجه به مقادیر بسیار زیاد ظرفیت خاص، آندهای آلیاژی قرار است آندهایی برای فناوری باتری خوردهای برقی در آینده باشند. صنعت علاقه زیادی به ساخت آندهای آلیاژی نشان می‌دهد. باتری‌های لیتیوم یون‌هایی که بر روی آندهای آلیاژی جزئی کار می‌کنند قبلاً برای وسایل الکتریکی قابل حمل تجاری شده‌اند. از اولین گزارش امکان آلیاژ لیتیوم الکتروشیمیایی در دمای اتاق، بسیاری از مواد فلزی و نیمه فلزی به عنوان آند برای باتری لیتیوم مورد بررسی قرار گرفتند. مکانیسم آلیاژ لیتیوم را می‌توان به عنوان زیر نشان داد:



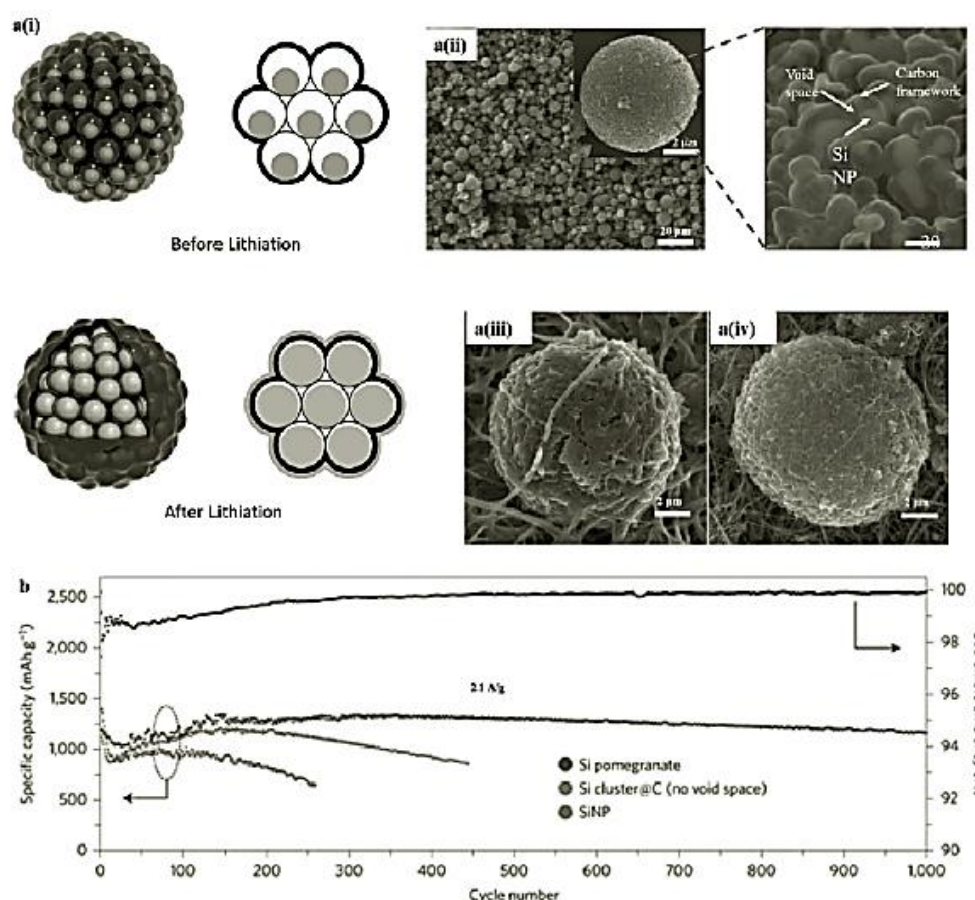
که در آن M نشان دهنده مواد آلیاژی است. در برخی از مواد اکسید آلیاژی ممکن است امکان تبدیل فاز اکسید به فاز فلزی وجود داشته باشد که سپس به صورت چرخه‌ای به عنوان واکنش آلیاژی عمل می‌کند. به عنوان مثال، در آندهای SnO_2 معمولاً مشاهده می‌شود که یک تبدیل برگشت ناپذیر اولیه اکسید به فاز فلزی بیشتر تحت یک واکنش آلیاژ حلقوی با لیتیوم قرار می‌گیرد که در بخش‌های بعدی بیشتر توضیح داده می‌شود.

۳-۲-۱- سیلیکون

طبق ارزیابی‌های تئوری، دومین ماده فراوان و غیر سمی، سیلیکون است که از نظر بالاترین ظرفیت تئوری 4200 mAh/g ، مناسب ترین ماده برای باتری‌های لیتیوم یونی است [۵۷]. مطالعات مکانیکی شکستگی، پایداری مکانیکی سیلیکون با اندازه نانو را در برابر محدودیت‌های کرنش نشان داد که امکان نانو ساختار کردن در تحقق آندهای سیلیکونی عملی را تأیید می‌کند. در دمای معمولی، عملکرد آند سیلیکون آلیاژی به شدت به اندازه و مورفولوژی نانوذرات و همچنین به سرعت عملکرد وابسته است.

تلاش برای توسعه یک آند Si قابل اعتماد بررسی شده است و تعدادی از نانو ساختارها کاندیدهای مناسبی برای سیستم‌های باتری قابل شارژ هستند. ساختارهای مختلفی مانند نانوذرات، نانو لوله‌ها، نانو سیم‌ها، نانو الیاف مستقیماً روی جمع کننده جریان، نانو کره‌های توخالی و کامپوزیت‌هایی با آلترپ‌های کربنی رشد داده شدند تا خواص ساختاری را افزایش دهند [۵۸-۶۱]. بسیاری از این طرح‌ها آندهای پایدار با ظرفیت قابل اعتماد، چرخه پایدار و سایر خواص مکانیکی را ارائه می‌دهند. ساختار آندها با گوی‌های توخالی کروی یک رویکرد قابل اعتماد است. ساختارهای توخالی به طور موثر از کرنش حجمی ناشی از ۲۴۰٪ انبساط حجمی جلوگیری می‌کنند و تشکیل لایه SEI را کاهش می‌دهند [۵۲]. آند های مبتنی بر گوی‌های توخالی کروی به هم پیوسته ظرفیت های برگشت پذیر اولیه نزدیک به 2500 mAh/g را نشان دادند و ظرفیت های پایدار را تا بیش از ۷۰۰ چرخه حفظ کردند. یک هیبرید سیلیکون کربنی الهام گرفته از انار^۱، پایداری چرخه ای بیش از ۱۰۰۰ چرخه با ظرفیت حجمی 1270 mAh/Cm^3 و حفظ ظرفیت بیش از ۹۷٪ را نشان داد [۶۲]. علاوه بر این، پوشش کربن روی ماتریس، وضعیت لیتیوم دار شدن / لیتیوم زدایی باتری را بهبود بخشید که به دانسیته انرژی بالا کمک می‌کند. مورفولوژی و عملکرد نرخ گالوانوستاتیک آند در شکل ۳-۶ نشان داده شده است.

^۱ pomegranate-inspired



شکل ۳-۶- (i) شماتیک تغییرات مورفولوژیکی کامپوزیت Si-C بر روی لیتیوم دار شدن، (ii) تصاویر SEM از کامپوزیت آماده شده (iii) تصاویر SEM از کامپوزیت سیلیکونی پس از ۱۰۰ چرخه، (iv) حذف SEI، (b) عملکرد چرخه ای گالوانوستاتیک سیلیکون به تنهایی و آندهای کامپوزیت.

با وجود تحقیقات گسترده ی در حال انجام، در حال حاضر، تاکنون آندهای Si برای جایگزینی آند تجاری در آینده بسیار نزدیک در دسترس هستند. صنایع خودروهای الکتریکی مانند تسلا غول پیکر، قبلاً پروژه خود را با آند های مبتنی بر Si با دانسیته انرژی بالا اعلام کرده بودند. تعداد کمی از استارت آپ ها مانند مواد آنگسترون^۱ و نانوتکنولوژی های سیلا^۲ ادعا می کنند که باتری های لیتیوم یونی مبتنی بر سیلیکون را در یک بازه زمانی نزدیک به ۲ سال با ۴۰-۲۰٪ افزایش ظرفیت نسبت به باتری های لیتیوم یونی مبتنی بر گرافیت رایج، تجاری می کنند.

۳-۲-۲-۲- ژرمانیوم

ژرمانیوم یکی از رقابتی ترین مواد آلیاژی با ویژگی های امیدوارکننده برای عملکرد خوب آند باتری لیتیم یونی است. با توجه به نمودار فاز Li-Ge، یک اتم ژرمانیوم می تواند با ۱ تا ۴/۴ لیتیوم آلیاژ کند. در بالاترین حالت لیتیوم دار شده، از لحاظ

^۱ Angstrom Materials

^۲ Sila

تئوری ، ژرمانیوم می تواند ظرفیت 1620 mAh/g و متوسط انبساط حجمی 370% داشته باشد . جالب است که تحقیقات عملی تایید کردند که ظرفیت ذخیره سازی لیتیوم ژرمانیوم، می تواند حتی بیش از 85% از پیش بینی های تئوری را در دمای اتاق انجام دهد. همه موارد فوق ، تمایل ناچیزی نسبت به لایه اکسیدی را نشان می دهند که ژرمانیوم را به یک ماده مرجع برای آندهای آلیاژی تبدیل می کند. علاوه بر این، نفوذ بسیار زیاد لیتیوم و هدایت الکتریکی ذاتی (به ترتیب نزدیک 15 و 10^4 برابر بیشتر از Si در دمای اتاق) را نشان می دهد که آن را به یک کاندید مناسب برای کاربرد های شارژ/دشارژ سریع تبدیل می کند. آندهای مبتنی بر نانو لوله های ژرمانیوم مخصوص توسط پارک^۱ و همکارانش طراحی شدند که قابلیت سرعت بسیار عالی تا دمای 40°C را با حفظ بیش از 70% ظرفیت با نرخ 1 C نشان دادند [۶۳]. ظرفیت برگشت پذیر باتری ها حتی در چرخه 400 ام، بیش از 1000 mAh/g (با کاهش ناچیزی در ظرفیت در سرعت 1 C) بود. ویژگی های برتر این آند را در عملکرد الکتروشیمیایی عالی می کند. حتی تبدیل ساختاری در محل آرایه های نانوسیم به شبکه های متخلخل در چرخه های اولیه ، کاهش ظرفیت را به 0.1% از هر چرخه در طول چرخه های بعدی محدود می کند [۶۴].

۳-۲-۲-۳- قلع

مواد مبتنی بر Sn مورد بعدی در تجاری سازی آند های آلیاژ سیلیکون برای فناوری باتری های لیتیومی است . تلاش برای توسعه آند های Sn از چند دهه قبل آغاز شده است . در سال 2005 ، سونی با موفقیت باتری نگرلیون^۲ خود را با استفاده از کامپوزیت فلز واسطه -قلع-کربن معرفی کرد . جاذبه های اصلی Sn به عنوان آند ظرفیت های حجمی تئوری بسیار بالای آن (به ترتیب 993 mAh/g و 730 mAh/L) است.

با این حال ایجاد یک آند Sn برای باتری لیتیوم با ظرفیت های عملی نزدیک به مقادیر تئوری چالش برانگیز است. معمولاً Sn در فرم اکسید خود برای کاربرد های الکتروود استفاده می شود که به صورت تبدیل درجا به فلز Sn و به دنبال آن واکنش آلیاژی با Li انجام می شود . این کاهش در محل SnO_2 همراه با تشکیل LiO_2 ، باعث از دست دادن ظرفیت برگشت ناپذیر بزرگ (711 mAh/g) می شود . با این حال ، ماتریس LiO_2 به طور مؤثر به ممانعت از کرنش حجم بالای (260%) تشکیل آلیاژ Sn - Li کمک می کند.

تاکنون فرمول های مختلفی از آند Sn گزارش شده است، اما کامپوزیت نانوفیبر کربنی توخالی-قلع، حاوی نزدیک به 70% قلع، یک طراحی پایدار است. حجم خالی بزرگ نانوفیبر برای تغییرات حجمی واکنش آلیاژی طراحی شده است. ظرفیت

¹ park

² Nexelion

برگشت ناپذیر 810 mAh/g و بیش از 80% حفظ ظرفیت آن پس از 200 چرخه، مناسب بودن آن را برای کاربرد های تجاری تأیید می کند [۶۶،۶۵].

۳-۲-۴- آلومینیوم

با توجه به هزینه کم و توزیع نسبتاً یکنواخت بر روی زمین، آلومینیوم توجه زیادی را به عنوان یک ماده آند به خود جلب کرده است. همانند سایر آندهای آلیاژی، آلومینیوم نیز می تواند حالت های مختلفی را بر اثر لیتیوم دار شدن تشکیل دهد. از این میان $\text{AlLi}_{2.5}$ دارای بالاترین ظرفیت 2234 mAh/g است. اما جالب تر از آن، حالت AlLi دارای ظرفیت تئوری 993 mAh/g با افزایش حجم کمتر از 100% است. تحقیقات عملی همچنین با مناسب بودن آلومینیوم به عنوان یک ماده آند با عملکرد خوب موافق است. یک مطالعه مرحله اولیه که توسط مینگ^۱ و همکارانش گزارش شد، از نانومیل های آلومینیوم ایستاده آزاد استفاده کردند که مستقیماً روی جمع کننده جریان به عنوان آند نیم سل لیتیومی رشد کرده بودند. ابعاد متوسط میله ها به 80 در 200 نانومتر (قطر*طول) محدود شد [۶۷]. این ساختارها قادر به ارائه ظرفیت عملی 1243 mAh/g در دانسیته جریان 350 mA/g بودند. لاتر پارک^۲ و همکارانش آندهای هیبریدی نانوخوشه C60 - آلومینیوم را که الکترودهای بسیار پایداری هستند و پایداری چرخه ای را تا 100 چرخه بدون تأخیر در ظرفیت نشان می دهند [۶۸]. زمانی که دانسیته جریان چرخه ای از 6 A/g به 20 A/g افزایش یافت، تقریباً 50% از ظرفیت اولیه حفظ شد (افتی از نزدیک به 600 تا 300 mAh/g). اخیراً، طراحی نانوذرات پوسته زرده که به طور معمول پذیرفته شده است، رفتار امیدوارکننده ای را نشان داده است. نانوذرات آلومینیوم پوشیده شده با پوسته TiO_2 عملکرد بسیار پایداری 500 چرخه با حفظ $99/2\%$ ظرفیت ارائه می دهند. ظرفیت های به دست آمده به ترتیب 661 mAh/g و 1200 با نرخ های جریان 1C (1410 mA/g) و 10C بود [۶۹].

۳-۲-۳- آندهای تبدیلی

دسته ی سوم مواد مناسب برای آندهای باتری های لیتیوم یونی، مواد تبدیلی هستند که توسط تاراسکون^۳ و همکارانش ارائه شده است. نزدیک به دو دهه قبل در این مکانیسم ها، مواد فعال تحت احیای مداوم قرار می گیرند تا فاز فلزی را به صورت برگشت پذیر تشکیل دهند. آنها ظرفیت های برگشت پذیر و دانسیته انرژی بسیار بالایی را نشان می دهند که به دلیل استفاده کارآمد از حالت های اکسیداسیون مواد است. علاوه بر این، پتانسیل لیتیوم دار شدن بالا ($\geq 0.5 \text{ V}$) این آندها را

¹ Ming

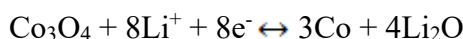
² Later park

³ Tarascon

در برابر رشد دندریت لیتیوم تا حد زیادی مقاوم می‌کند. نانو ساختار های متخلخل یا نانو کامپوزیت ها با کربن یا مواد مشابه در کاهش ویژگی های نا مطلوب تا حد اسمی بسیار مؤثر هستند. معمولاً اکسید ها یا سولفید ها به عنوان مواد تبدیل مؤثری یافت می شوند. به طور کلی، مکانیسم تبدیل را می توان به صورت زیر نمایش داد :



تاکنون مواد تبدیلی گزارش شده متعلق به اکسید های فلزات واسطه ، نیتrideها ، فلوریدها و سولفیدها هستند. علاوه بر این‌ها، برخی از سیستم های پلی آنیونیک و ترکیبات مخلوط فلزات واسطه نیز به عنوان مواد تبدیلی احتمالی شناسایی می شوند . Co_3O_4 یکی از امیدوار کننده ترین مواد تبدیلی است که توسط محققان در سراسر جهان مورد بررسی قرار گرفته و به زودی تجاری سازی می شود. این ماده، آند بسیار پایداری است که می تواند ۸ الکترون در هر مول را در واکنش با لیتیوم ارسال کند و به ظرفیت های عملی نزدیک به ظرفیت تئوری ۸۹۰ mAh/g برسد. تاکنون آندهای Co_3O_4 با مورفولوژی های مختلف مانند نانو صفحات ، نانوسوزن ها، ساختارهای مزوپور ، نانو سیم ها ، نانو میله ها و غیره گزارش شده اند. همه این مورفولوژی های خاص، عملکرد الکتروشیمیایی متمایزی را نشان دادند. یک بررسی عمیق میکروسکوپی در طی فرآیند لیتیوم گیری/ لیتیوم زدایی آندهای Co_3O_4 ، مکانیسم تبدیل به Co فلزی را بر اساس لیتیوم گیری همراه با تشکیل Li_2O نشان داد. به عبارت ساده ، واکنش های کامل را می توان به صورت زیر نشان داد :



طراحی ساختار مکعبی Co_3O_4 مزوپور توسط گوگان^۱ و همکارانش ، یک روش مؤثر است که می تواند عملکرد آندی بسیار پایداری را ارائه دهد. مکعب های مجزا متشکل از نانوذرات نامنظم با اندازه های ۲۰ nm تا ۲۰۰ و سطح متوسط $5-10 \text{ m}^2/\text{g}$ در هر مکعب شناسایی شدند [۷۰]. آندهای مکعبی مزومتخلخل پلی کریستالی (شکل ۳-۷) ظرفیت دشارژ عالی mAh/g ۱۰۴۱ و بازده کولمبیک بهتری را نشان دادند. ویژگی های خاص ساختاری به آسانی قابل اجرای آن، از تجمع مواد فعال جلوگیری می کند. نانوذرات منظم، سطح را افزایش داده و باعث نفوذ بهتر الکترولیت می شود که برهمکنش الکترو-الکترولیت را افزایش می دهد. میکروگویی های توخالی چند پوسته ای Co_3O_4 با طراحی ویژه نیز عملکرد بسیار متمایزی با ظرفیت های برگشت پذیر بیش از ۱۵۰۰ mAh/g در ۳۰ چرخه با دانسیته جریان ۵۰ mA/g نشان دادند [۷۱].

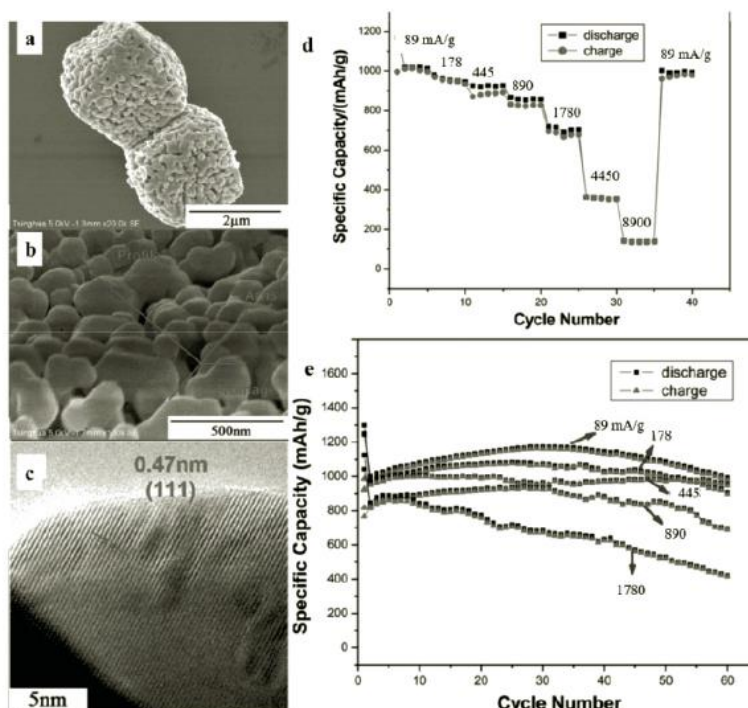
عملکرد نانو آندهای Co_3O_4 وابستگی زیادی به روش ها و پارامترهای آماده سازی دارد. جی^۲ و همکارانش Co_3O_4 سنتز شده از پیش ساز $\alpha-Co(OH)_2$ را به روش هیدروترمال تهیه کردند، مورفولوژی و بنابراین ظرفیت ذخیره سازی لیتیوم آندها به طور

^۱ Guogon

^۲ Ge

قابل توجهی با دمای سنتز هیدروترمال متفاوت است [۷۲]. مخلوط های واکنشی که در دمای 150°C تهیه شده اند ، ساختار های دو بعدی ناقصی متشکل از نانوذرات فروریخته را ایجاد می کنند در حالی که وقتی دمای واکنش به 210°C افزایش یافت ، ماتریس Co_3O_4 یک صفحه دو بعدی مزوپور را تشکیل داد که عملکرد الکتروشیمیایی و پایداری ساختار بهتری را نشان داد . علاوه بر این، ساختارها به طور مؤثر تغییرات حجمی مربوط به اثرات کرنش را تطبیق دادند .

علیرغم ویژگی های امیدوارکننده، محدودیت های انبساط حجمی و رسانایی مانع از شناخت آندهای Co_3O_4 به عنوان آندهای خوب می شود. نانو ساختار کردن با کامپوزیت های کربنی مناسب ترین و مؤثرترین راه حل برای غلبه بر این معایب است . در یک رویکرد سنتز منحصر به فرد ، یائو^۱ و همکارانش یک هیبرید گرافن - Co_3O_4 با ادغام گرافن سه بعدی و نانو سیم های مزوپور Co_3O_4 به عنوان آند تهیه کردند [۷۳]. مواد هیبریدی با خواص الکتریکی و الکتروشیمیایی بسیار قابل تشخیص هستند . طراحی ویژه ی آند به حفظ ظرفیت های برگشت پذیر اولیه (812 mAh/g) پس از ۲۰۰ چرخه با نزدیک به ۱۰۰٪ راندمان کولمبیک کمک کرد. این عملکردها به چهار حالت در هم تنیده ساختار هیبریدی یعنی دوخته شدن^۲، پل زدن، حلقه زدن^۳ و دسته بندی کردن نسبت داده می شوند که ساختارها با میکروسکوپ با وضوح بالا آشکار شدند.



شکل ۳-۷- (a-b) تصاویر SEM، (c) تصویر HRTEM از Co_3O_4 مکعبی مزوپور، (d) سرعت عملکرد الکترودهای Co_3O_4 در دانسیته های جریان مختلف (e) عملکرد چرخه ای الکترودهای Co_3O_4 با سرعت های مختلف.

¹ yao
² seaming
³ hooping

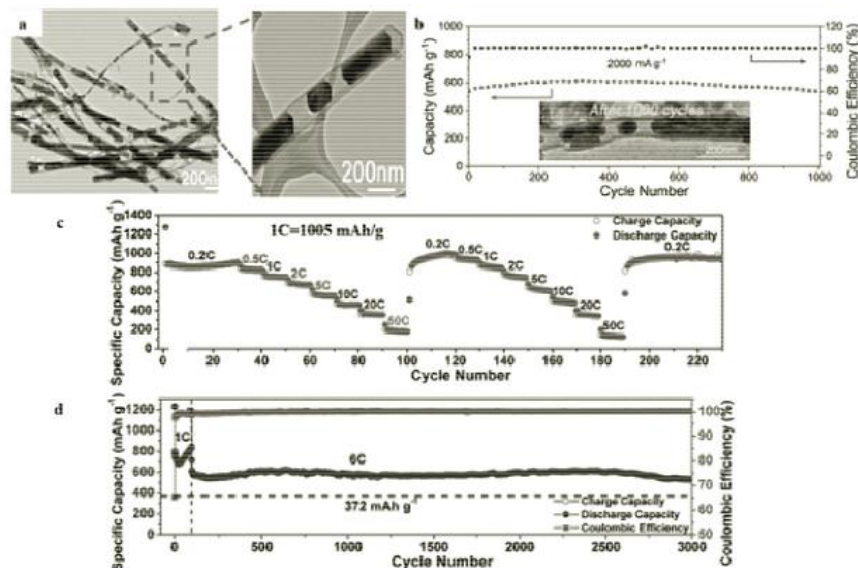
Fe_2O_3 با ظرفیت تئوری 1007 mAh/g یک آند تبدیلی ثابت است. قبلاً مشخص شده است که ظرفیت عملی و حفظ ظرفیت آندهای Fe_2O_3 به شدت به مورفولوژی طراحی نانوذرات وابسته است. به عنوان مثال، آندهای نانوذرات گوی های توخالی که با دانسیته جریان 200 mA/g چرخه می شوند، تنها 710 mAh/g را حفظ کردند. با این حال، ساختار متخلخل دوکی مانند می تواند ظرفیت 911 mAh/g را پس از 50 چرخه در دانسیته جریان 1 A/g حفظ کند [74 و 75]. به طور مشابه، یک آند Fe_2O_3 مبتنی بر غشای ایستاده، ظرفیت چرخه ای بسیار پایدار 600 mAh/g را برای بیش از 3000 چرخه با حفظ بیش از 92% ظرفیت حتی در سرعت جریان 6 C ارائه می کند [76].

اگرچه مورفولوژی پوشش کربنی، افزایش ظرفیت نشان نداد، عملکرد چرخه ای و سرعت عالی را نشان داد. آند های CNT پر شده با Fe_2O_3 پایداری چرخه ای بالایی را در سرعت جریان بسیار بالای 3 A/g با ظرفیت ویژه 400 mAh/g نشان دادند [77]. علاوه بر این، پوشش کربنی عملکردهای الکتروشیمیایی ثابتی را حتی بدون افزودنی های کربن اضافی به الکترواد ارائه می دهد که کانال جدیدی را برای مکان های فعال تر باز می کند. علاوه بر Fe_2O_3 ، Fe_3O_4 نیز یک ماده آند با عملکرد خوب برای باتری لیتیوم یون با ظرفیت 926 mAh/g است. مشابه Fe_2O_3 ، تلاش های زیادی برای تثبیت آندهای Fe_3O_4 گزارش شده است که بیشتر با فرم های اصلاح شده افزودنی کربن استفاده می شود. این تلاش ها منجر به آند های Fe_3O_4 با ظرفیت های برگشت پذیر تا 750 mAh/g با پایداری چرخه ای کافی شد [78].

دسته دیگری از مواد با محدوده ظرفیت مشابه و ویژگی غیرسمی بودن اکسید آهن، اکسید های منگنز هستند. پلی مورف های مختلف اکسیدهای منگنز دارای ظرفیت های تئوری بین 700 تا 1200 mAh/g هستند که در آن MnO_2 حداقل mAh/g 200 بر سایر مواد غالب است [79]. مشابه سایر مواد تبدیلی، برای رفع مشکلات هدایتی و ممانعت از کرنش حجمی، هیبرید های مبتنی بر کربن مؤثرترین ساختار را برای آند های MnO_x دارند. بسیاری از این ساختار ها عملکرد فوق العاده ای از نظر ظرفیت برگشت پذیر و پایداری از چرخه خود نشان دادند. یکی از برجسته ترین طرح های هیبریدی MnO_x ، ساختار نانو غلاف شده است که در آن MnO توخالی با یک لایه کربن پوشانده شده است (شکل 3-8). ساختار های طراحی شده ویژه، ظرفیت غیر تخریبی نزدیک به 850 mAh/g را برای بیش از 1000 چرخه در دانسیته جریان 2 A/g نشان دادند [80]. اخیراً یوان¹ و همکارانش نوع دیگری از آند را پیشنهاد کردند که در آن MnO بین لایه های RGO گنجانده شده است [81]. این طرح ها عملکرد فوق العاده ای را با ظرفیت برگشت پذیر 379 mAh/g پس از 4000 چرخه، زمانی که با سرعت 15 A/g چرخه می دهند، نشان دادند. با افزایش سرعت جریان به 40 A/g ، ظرفیت های حفظ شده 331 mAh/g بود.

¹ Yuan

علاوه بر این بسیاری از ساختارهای جایگزین مانند چند وجهی Mn_2O_3 دیوار توخالی کوچک، نانو بلورهای MnO ، نانو فیبرهای Mn_3O_4 ، نانوسیمهای $MnOx$ و غیره نیز مورد بررسی قرار گرفته‌اند [۸۲-۸۴].



شکل ۳-۸- (a) تصاویر TEM نانو غلاف های کربن / منگنز اکسید (b) عملکرد چرخه ای نانو غلاف های کربن / منگنز اکسید (c) پایداری چرخه ای و (d) عملکرد سرعت آندهای نانوغشایی Fe_2O_3 .

۳-۳- کاتدها

در دهه های گذشته، تلاش های زیادی برای توسعه مواد کاتدی پایدار با ظرفیت بالا برای باتری های وسایل نقلیه الکتریکی انجام شده است. مواد کاتد به طور کلی باید دارای یک مانع نفوذ کم، هدایت الکتریکی خوب، ظرفیت ویژه بالا و پایداری ساختاری عالی در پتانسیل های بالاتر در طول لیتوم گیری / لیتیم زدایی باشند [۸۵-۸۷]. گودینافو همکارانش با معرفی $LiCoO_2$ (LCO)، یکی از کاتد های اکسید فلزی واسطه لایه ای موفق تجاری، تحقیقات باتری های لیتیم یونی را متحول کردند. به طور کلی، مواد کاتدی برای باتری های قابل شارژ تجاری عمدتاً شامل اکسید های فلزی واسطه یا مواد فعال مبتنی بر فسفات است. با این حال، ناپایداری شیمیایی و ساختاری در حالت باردار همراه با هزینه بالا، سمیت و ظرفیت های محدود، مسائلی هستند که باید برای کاربرد تجاری LCO ها در خودرو های الکتریکی مورد توجه قرار گیرند.

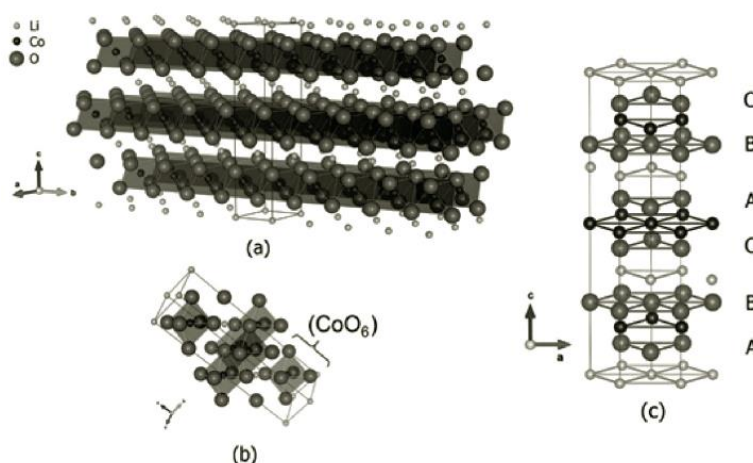
$LiMn_{1.5}Ni_{0.5}O_4$ با ظرفیت قابل مقایسه با LCO به دلیل پتانسیل کاری بالای ۴/۷۷V، گزینه امیدوارکننده ای برای تجاری سازی است (برای LCO تقریباً ۴/۱۷V).

$LiMnO_2$ و $LiNi_{0.3}Mn_{0.3}Co_{0.3}O_2$ و $LiMn_2O_4$ نیز به دلیل خواص عالی ورود و خروج لیتیم، توجه جدی را به خود جلب کرده است [۸۸، ۸۷، ۸۶]. همان طور که قبلاً بحث شد برای تقویت باتری های لیتیم یونی برای خودرو های الکتریکی، ظرفیت ویژه کاتد ها باید بیشتر بهبود یابد تا توان و دانسیته انرژی افزایش یابد. استراتژی های مختلفی مانند مواد ساختاری لایه ای،

اسپینل و الیون برای غلبه بر این محدودیت های مواد کاتدی معمولی به کار گرفته شده اند [۹۱-۸۸]. در این بخش به وضعیت کاتدهای مورد استفاده در باتری های لیتیوم یونی فعلی، مواد کاتد ولتاژ بالا در آینده و مدل های ذخیره انرژی فراتر از باتری لیتیوم یونی پرداخته می شود.

۳-۱-۳- اکسیدهای لایه ای

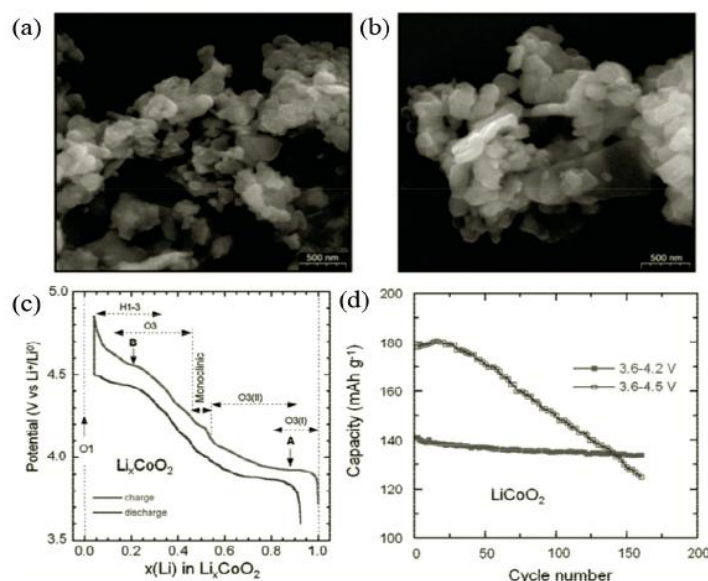
اکسید های لایه ای با فرمول LiMO_2 ($M=\text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}$) پرکاربرد ترین مواد کاتدی برای باتری های لیتیوم یون تجاری بوده اند. همان طور که بحث شد، LCO ترکیب اصلی این خانواده است که توسط گودیناف و همکارانش به عنوان ماده بین لایه ای برای باتری های لیتیوم یون قابل شارژ در سال ۱۹۷۶ گزارش شد [۹۲]. LCO یک ساختار سنگ نمکی کج و معوج (در هم پیچیده) را تشکیل می دهد که در آن کاتیون ها خود را در صفحات جایگزین تراز می کنند که منجر به یک ساختار مثلثی می شود [۱۱۱]. ساختار کریستالی LCO لایه ای، گروه فضایی $R-3m$ را با یون لیتیوم و کبالت همراه با یون های اکسیژن بسته بندی شده مکعبی تشکیل می دهد. در این ساختار، طبق شکل ۳-۹، لایه های بینابینی برای اشتراک لبه با هشت وجهی CoO_6 به سه صفحه جدا می شوند [۸]. در طول حالت دشارژ، LCO در ساختار های لایه ای با سل های واحد شش وجهی باقی می ماند. در حالی که در حالت شارژ، Li^+ از شبکه کریستال لایه ای یک لایه غیر استوکیومتری $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ با Co^{3+} برای جبران شارژ تشکیل می دهند.



شکل ۳-۹- (a) ساختار کریستالی لایه ای لوزی شکل LCO ، (b) نمایش ساختار هشت وجهی CoO_6 ، (c) ترتیب چیدمان لایه ها یک LCO با ظرفیت تئوری 280 mAh/g نیز می تواند در پنجره های با پتانسیل بالا تا ۴ ولت کار کند که ظرفیت عملی آن را به 140 mAh/g محدود می کند (شکل ۳-۱۰). بنابر این، ساختار های لایه ای LiNiO_2 ، LiMnO_2 و LiMn_2O_4 به دلیل خواص ورود و خروج لیتیوم، جایگزین کاتدهای قبلی به عنوان جایگزین های مؤثر شده اند [۸ و ۹۳]. LiNiO_2

(LNO)، هم‌ساختار با LCO با گروه‌های فضایی ایده‌آل R-3m و ساختار لایه‌ای ثابت کرد که در هنگام شارژ در بارگیری‌های کم لیتیوم با ظرفیت‌های برگشت‌پذیر بالا، پایدارتر است. رفتار جفت شدن $Ni^{3+/4+}$ با پتانسیل شیمیایی بالا نسبت به لیتیوم، پتانسیل سلی فوق‌العاده‌ای در حدود ۴ V را ممکن می‌سازد [۹۴].

اکسیدهای لیتیوم منگنز ($LiMnO_2$) با هزینه کمتر، سمیت کمتر، ایمن‌تر در هنگام شارژ بیش از حد و مواد بی‌خطر برای محیط زیست، مزایای MnO_2 را با اکسیدهای لایه‌ای ترکیب کردند [۹۵-۱۰۱]. اکسیدهای لایه‌ای $LiMnO_2$ در ساختارهای کریستالی اورتورومبیک و مونوکلینیک زیگزاگی به ترتیب با گروه‌های فضایی تقارن $C2/m$ و $Pmmm$ وجود داشت [۱۰۲]. $LiMnO_2$ با ارائه ظرفیت تئوری بسیار بالا ۲۸۵ mAh/g، ثابت کرد که ماده فعال الکتروشیمیایی است. اخیراً گزارش‌های کمی، ترکیب لایه‌ای $LiMnO_2$ را با روش‌های مختلف سنتز نشان می‌دهند. تاکرای^۱ و همکارانش $LiMnO_2$ را از $LiMnO_3$ با شستشوی Li_2O از ساختار سنگ نمک ($Li_2O \cdot MnO_2$) با اسید تهیه کردند و سپس برای دستیابی به پایداری بیشتر، MnO_2 را با لیتیوم، مجدداً لیتیوم دار کردند [۱۰۳ و ۱۰۴]. این روش‌ها منجر به افزایش مقداری کمی لیتیوم (۹٪) در لایه‌های منگنز می‌شود که منجر به $Li_{1.09}Mn_{0.91}O_2$ می‌شود، بنابراین شبیه ساختار LCO و LNO است. $LiMnO_2$ مونوکلینیک در چرخه بین ۳-۴ V در مقابل $Li^{0/+}$ به فاز اسپینل پایدارتر از نقطه ترمودینامیکی تبدیل می‌شود. دوپه کردن کاتیونی (Ni^{2+}) برای تثبیت فاز لایه‌ای استفاده شد که رفتار امیدوارکننده‌ای را برای کاربرد‌های انرژی بالا نشان داد.



شکل ۳-۱۰- (a-b) تصاویر SEM از $LiCoO_2$ ، (c) ویژگی‌های الکتروشیمیایی $LiCoO_2$ در مقابل Li^+ چرخه شده در محدوده ولتاژ ۳/۰-۴/۸ ولت، (d) پایداری چرخه $LiCoO_2$ در فواصل ولتاژ مختلف مقایسه شده است.

¹ Thackeray

اوزوکو^۱ و همکارانش یک ترکیب دوتایی $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ ، یک ترکیب میانی بین LiNiO_2 و LiMnO_2 با خواص مشابه و ظرفیت عملی تقریباً 140 mAh/g سنتز کردند [۹۳، ۱۰۵]. اعتقاد بر این است که ساختار $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ به شکل LiMO_2 لایه ای با یون های لیتیوم در بین لایه های فلزی است. $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ لایه لایه، یک سلول واحد شش ضلعی با فاز O_3 یکسان با LCO اتخاذ می کند. در طی لیتیوم گیری و لیتیوم زدایی، منگنز حالت اکسیداسیون $+4$ خود را حفظ می کند و نیکل در حالت $+2$ با یونهای فعال الکتروشیمیایی باقی می ماند. طیفسنجی جذب اشعه ایکس تأیید کرد که Mn^{+4} ساختار را حتی در پتانسیل های کاری حدود $4/3 - 3/6 \text{ V}$ ثابت نگه می دارد [۱۰۲].

اخیراً دسته ی جدیدی از مواد اکسیدی با ترکیبی از $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{O}_2(\text{NCM})$ ، به دلیل ادغام LiNiO_2 (ظرفیت بالا)، LiMnO_2 (قیمت پایین) و LiCoO_2 (پایداری چرخه) مورد توجه زیادی قرار گرفته است. لیو^۲ و همکارانش ترکیب لایه ای جدید $\text{Li}(\text{Ni}, \text{Mn}, \text{Co})\text{O}_2(\text{NMC})$ با پایداری حرارتی و ساختاری بالا با ظرفیت های افزایش یافته را سنتز کردند. $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$ شبیه ساختار $\alpha - \text{NaFeO}_2$ با گروه فضایی $R 3 m$ است [۹۳، ۱۰۲، ۱۰۶]. دان^۳ و همکارانش عملکرد الکتروشیمیایی بالای این ترکیب را با عمر عالی تقویمی مورد نیاز برای باتری های خودروهای برقی گزارش دادند.

در سال ۲۰۰۱، اوزوکو و همکارانش یک ماده اکسیدی شامل سیستم سه تایی منگنز، نیکل و کبالت متشکل از $\text{LiNi}_x\text{Co}_x\text{Mn}_x\text{O}_2$ با ساختار شش وجهی گزارش دادند [۱۰۷]. ساختار لایه ای $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ ، عملکرد عالی با ظرفیت برگشت پذیر بالا (160 mAh/g) و پتانسیل عملیاتی بالا (تقریباً $4/6$ ولت) را نشان داد [۱۰۸]. به طور خاص، $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ یک ساختار سنگ نمک لوزی شکل با لایه های Li^+ و $[\text{MO}_2]$ ($\text{M}=\text{Co}, \text{Mn}, \text{Ni}$) متناوب را اتخاذ می کند. در ابتدا هر یک از فلزات واسطه ترکیب به ترتیب در حالت های Mn^{4+} , Co^{3+} , Ni^{2+} قرار دارند. لیتیوم زدایی با تغییر حالت اکسیداسیون نیکل از $+4$ به $+2$ ، کبالت از $+4$ به $+3$ تا $+3$ و منگنز با $+4$ (بدون تغییر) صورت می گیرد [۸، ۱۰۹]. بنابراین Mn^{4+} غیرفعال الکتروشیمیایی، دلیل ساختار بلوری پایدار است. ظرفیت ویژه این کاتد عمدتاً به گونه های ردوکس فعال مانند محتوای نیکل بستگی دارد که می تواند برای دستیابی به دانسیته انرژی بالا بهبود یابد. با در نظر گرفتن این حقایق یک ماده کاتدی با فاز غنی از نیکل با $\text{LiNi}_{0.68}\text{Co}_{0.18}\text{Mn}_{0.18}\text{O}_2$ ساخته شده که برای باتری های خودروهای برقی و هیبریدی مناسب است [۱۱۰، ۱۱۱].

¹ ohzuku

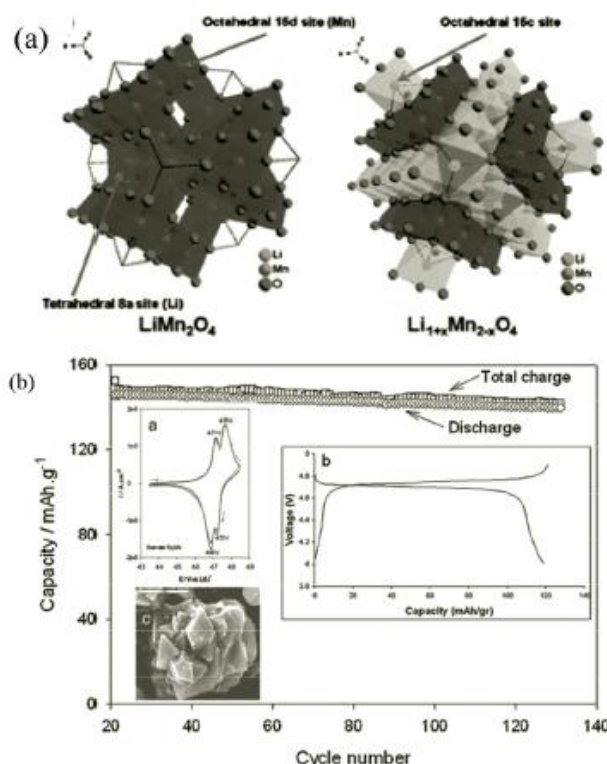
² Liu

³ Dahn

۳-۲-۳- اکسیدهای اسپینل

در اوایل دهه ۱۹۸۰، میشل تاکرای^۱ اکسیدهای اسپینل با فرمول شیمیایی LiM_2O_4 را به عنوان یک کاتد مؤثر برای باتری لیتیوم یونی پیشنهاد کرد. ساختار $[\text{M}_2]\text{O}_4$ از اسپینل LiM_2O_4 یک شبکه میزبان جذاب برای حرکت لیتیوم در طی واکنش های الکتروشیمیایی است. این ساختار اسپینل، یک چهارچوب سه بعدی چهار وجهی و هشت وجهی با تقارن مکعبی $\text{Fd}3m$ برای یک فرآیند نفوذ مؤثر پیشنهاد می دهد [۱۰۵]. در اسپینل $(\text{M}_2)\text{O}_2$ ، ۷۵٪ کاتیون های فلزی لایه های متناوب بین صفحات اکسیژن ccp را اشغال می کنند در حالی که ۲۵٪ باقی مانده در لایه های مجاور قرار دارند. بنابر این، در هر لایه، کاتیون های M کافی برای حفظ یک آرایه اکسیژن ccp ایده آل در طول لیتیوم زدایی برای ارائه انرژی های ویژه بالا وجود دارد. عمده ساختارهای کریستالی شبکه سه بعدی در طول ورود و استخراج لیتیوم به صورت همسانگرد منبسط و منقبض می شوند که منجر به چرخه الکتروشیمیایی پایدار می شود. همچنین ترکیبات اسپینل با ترکیب $\text{Li}_4\text{M}_5\text{O}_{12}$ یا $\text{Li}(\text{M}_{1.67}\text{Li}_{0.33})\text{O}_4$ می توانند در برابر چرخه ای شدن برای انبساط و انقباض سل واحد مکعبی، کمتر از ۱٪ از محدودیت های ترکیبی کنترل شده را تحمل کنند. اسپینل LiMn_2O_4 جذاب ترین ترکیب اسپینل لیتیومی به دلیل در دسترس بودن فراوان، هزینه کم، قابلیت سرعت عالی و همچنین سازگاری با محیط زیست است. LiMn_2O_4 معمولاً در دماهای بالاتر (بالای 700°C) سنتز می شود تا محصولی بسیار کریستالی به دست آید. همان طور که گزارش شد، LiMn_2O_4 ساختار اسپینل مکعبی (شکل ۳-۱۱) را با گروه فضایی $\text{Fd}3m$ اشغال می کنند [۸]. شبکه آنیونی شامل آرایه ای از یون های اکسیژن است که نزدیک به ساختار لایه سنگ نمک است و دارای موقعیت های مختلف با توزیع کاتیون ها می باشد [۱۱۲]. در اکسید LiMn_2O_4 ، یک چهارم از محل های هشت وجهی در لایه لیتیوم توسط کاتیون منگنز اشغال شده است که خالی می ماند. این مکان های هشت وجهی توسط یون های لیتیوم در لایه TM مشترک هستند زیرا مکان های چهار وجهی را اشغال می کنند. این ماده کاتدی ذاتاً بسیار پایدار است و فرآیند نفوذ سه بعدی آن برای یون های لیتیوم، چهارچوب اسپینل منحصر به فرد MnO_2 را فراهم می کند [۸ و ۱۲]. این مسیر نفوذ سه بعدی در LiMn_2O_4 ، عملکرد سرعت برتر و پایداری چرخه و پتانسیل بالای ۴ V در مقابل لیتیوم را فراهم می کند. علاوه بر این یک شبکه مکعبی پایدار $[\text{Mn}_2]\text{O}_4$ در کل محدوده ترکیبی ۴ ولت $0 \leq x \leq 1$ در $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ ارائه می دهد.

¹ Michael Thackeray



شکل ۳-۱۱- (a) ساختار کریستالی سه بعدی ترکیبات LiMn_2O_4 ، (b) داده های چرخه ای که منعکس کننده پایداری بالای $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ در دمای بالا هستند، که در آن (a) منحنی های معمولی SSCV از الکترودهای اسپینل $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ خاص و قدیمی (70 C)، (b) پروفایل های ولتاژ و (c) تصاویر SEM ذرات $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$.

برخی از اکسید های فلزی واسطه مانند آهن ، کبالت و نیکل به عنوان ناخالصی با LiMn_2O_4 استفاده شده اند. با این حال، افزودن نیکل به ساختار کریستالی منجر به مواد کاتدی امیدوارکننده برای کاربرد های با توان بالا شده است . ظرفیت ها به محتوای منگنز وابسته بود و ظرفیت ها با افزایش نسبت منگنز: نیکل افزایش یافت و نسبت منگنز به نیکل ۳ به ۱ (یعنی $\text{Mn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$) پرکاربرد ترین ترکیب بود [۱۱۳-۱۱۵]. ساختار های اسپینلی نظم نیز ظرفیت های بالاتری را با کاتیون های منگنز و نیکل که در زیر شبکه هشت وجهی مرتب شده اند نشان داده اند . بنابر این نیکل به عنوان ناخالصی بر روی سطح ساختار کریستالی اسپینل به شکل یک پوشش در اندازه نانو به جای ناخالصی حجیم، راه مؤثری برای بهبود ظرفیت در طول چرخه است .

با توجه به آرایش یون های Mn^{4+} و Ni^{2+} در شبکه ، $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ (LMNO) می تواند در دو ساختار کریستالی مختلف وجود داشته باشد . ساختار غیر استوکیومتری $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ بی نظم، ساختار اسپینل خالص LiMn_2O_4 را با اسپینل مکعبی می گیرد . در این حالت، یون های منگنز و نیکل به طور تصادفی در مکان های d ۱۶ هشت وجهی توزیع می شوند و یون های لیتیوم توسط مکان های d ۸ چهاروجهی اشغال می شوند [۱۱۲]. در مقابل ، $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ استوکیومتری

منظم، ساختار اسپینل مکعبی ابتدایی را با گروه فضایی $P4_32$ می گیرد. اگرچه هر دو ساختار اسپینل دارای کانال های نفوذ لیتیوم سه بعدی هستند، آرایش ساختار کریستالی در مسیرها متفاوت است. حالت اکسیداسیون $Mn^{3+/4+}$ و $Ni^{2+/4+}$ ولتاژ عملیاتی را به 4.7 ولت افزایش می دهد و در نتیجه توان و دانسیته انرژی را افزایش می دهد که آن را به یک گزینه مناسب برای باتری های قابل شارژ خودروهای برقی تبدیل می کند [۳،۸].

هر دو ساختار منظم و بی نظم قابلیت سرعت و عملکرد چرخه ای خوبی را در آزمایشات الکتروشیمیایی نشان دادند. یون Mn^{3+} در ساختار منظم، هدایت الکترونیکی را بهبود بخشیده و نقش کلیدی در جبران بار ناشی از دست دادن اکسیژن دارد [۱۱۴-۱۱۶]. اما مقادیر کمی از یون های Mn^{3+} در ساختار بی نظم، به دلیل نفوذ بالای یون های لیتیوم، عملکرد عالی نسبت به ورود و خروج لیتیوم نشان دادند. همچنین مشاهده شد که دوپه شدن با Cr ، Cu و Co با ابعاد نانو، می تواند هدایت الکترونیکی ساختار $LiMn_{1.5}Ni_{0.5}O_4$ منظم را افزایش دهد. همچنین، $LiMn_{1.5}Ni_{0.5}O_4$ دوپه شده با Ru عملکرد الکتروشیمیایی عالی ساده ای در سرعت های بالاتر با عمر طولانی تر نشان داد [۱۱۷]. با این وجود، ترکیب استوکیومتری $LiNi_{0.45}Mn_{1.45}Cr_{0.1}O_4$ با دوپه کردن کروم بی نظمی ساختار کریستالی را بهبود بخشید [۱۱۶].

۳-۳-۳- فسفات های اولیوین

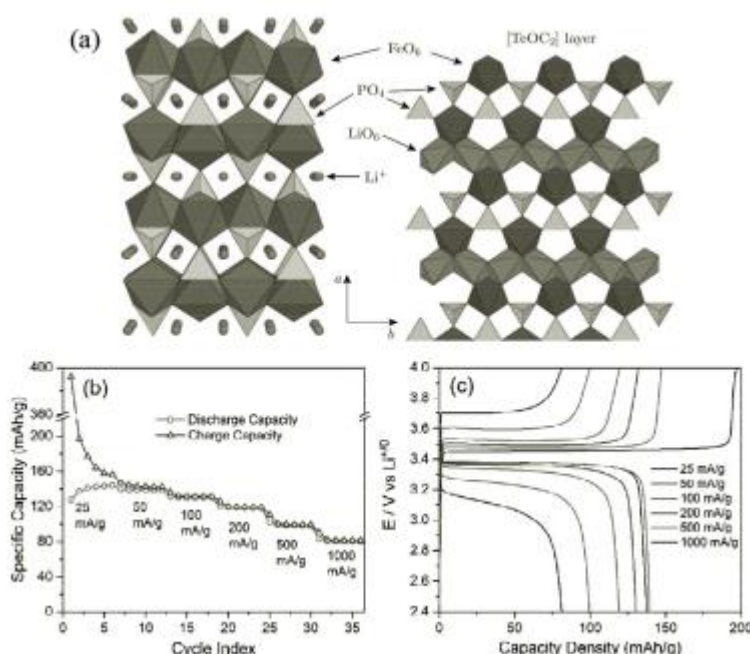
دسته امیدوار کننده دیگری از ترکیبات کاتدی با گروه های پلی آنیونیک مانند $(SO_4)^{2-}$ ، $(PO_4)^{3-}$ ، $(MoO_4)^{2-}$ یا $(WO_4)^{2-}$ ساخته شده اند که الکتروده های بالقوه برای باتری لیتیوم یونی تجاری در نظر گرفته می شوند [۱۱۸]. فسفات ها به دلیل پایداری آن ها در برابر شارژ بیش از حد و اتصال کوتاه و توانایی مقاومت در برابر دمای بالا، منحصر به فرد شده اند. آرایش پلی آنیون ها $(XO_4)^{n-}$ انرژی ردوکس فلزات سه بعدی را کاهش می دهد تا با سطح فرمی^۱ آند لیتیوم مطابقت داشته باشد. ساختار فسفات های الیوین با ترکیب $LiMPO_4$ دارای فسفر و فلز (M) است که به ترتیب مکان های چهار وجهی و هشت وجهی را اشغال می کنند. تا کنون در این خانواده، شبکه های فسفات الیوین موضوع تحقیق هستند. در میان فسفات های الیوین، لیتیوم آهن فسفات ($LiFePO_4$) پرکاربردترین کاتد است که توسط جی.بی.گودیناف^۲ و همکارانش در سال ۱۹۹۷ پیشنهاد شد [۸].

به طور خاص، LFP به دلیل ظرفیت ویژه بالا (تقریباً ۱۷۰ mAh/g) در دانسیته جریان متوسط، توجه بسیار بیشتری را به خود جلب کرده است. علاوه بر این، LFP انبساط حجمی کم، راندمان کولمبی بهبود یافته، شارژ - دشارژ مسطح، محو شدن

^۱Fermi level

^۲ J.B.Goodenough

ظرفیت کم و سازگاری با محیط را ارائه می دهند [۹۰، ۱۱۸]. شکل ۳-۱۲، ساختار LFP را نشان می دهد که به گروه فضایی Pnma تعلق دارد، با Li^+ و Fe^{2+} که به ترتیب مکان های هشت وجهی 4a و 4c را اشغال می کنند. با این حال اتم p در سایت های چهار وجهی 4c در یک آرایه اکسیژن تنگچین شش وجهی^۱ (HCP) کمی واپیچیده (کج و معوج) قرار دارد. در اینجا، هشت وجهی LiO_6 یک زنجیره خطی لبه مشترک تشکیل می دهد، در حالی که هشت وجهی FeO_6 با دو هشت وجهی LiO_6 و یک چهار وجهی PO_4 لبه های مشترک دارد. بنابر این حذف اکسیژن به دلیل پیوند کووالانسی قوی بین اتم های اکسیژن و فسفر در فسفات، محافظت می شود [۹۰].



شکل ۳-۱۲- (a) ساختار الیوین معمولی LiFePO_4 ، (b) عملکرد سرعت گالوانوستاتیک، (c) پروفایل های ولتاژ در سرعت های مختلف برای LiFePO_4

با توجه به اثر القایی Fe-O-P، ماده الیوین با کاهش سطح فرمی زوج ردوکس $\text{Fe}^{2+/3+}$ ، پتانسیل بالاتری را به دست می آورد. ساختار منحصر به فرد پلی آنیون PO_4^{3-} ، ترکیب الیوین LFP را تثبیت می کند که ظرفیت عملی آن نزدیک به مقدار تئوری آن 170 mAh/g است [۴، ۳۰]. همچنین، پس از لیتیوم گیری / لیتیوم زدایی، تغییر حجم به 6.8% محدود می شود که منجر به پایداری کاند برتر در هنگام شارژ و دشارژ باتری ها می شود. این خاصیت شدید الیوین LFP آن را به یک گزینه مناسب برای خودروهای برقی و هیبریدی تبدیل می کند [۱۱۹].

¹ hexagonal close-packed

در سال ۱۹۹۷، گودیناف و همکارانش، دسته جدیدی از مواد کاتدی مبتنی بر نازیکون^۱ (هادی سوپر یونی سدیم) را برای اولین بار گزارش کردند [۱۲۰]. مواد نازیکون یک ترکیب خانواده با ساختار $M_2(XO_4)_3$ هستند که از گوشه های مشترک چهار وجهی XO_4 با هشت وجهی MO_6 تشکیل شده است. این شبکه میزبان $M_2(XO_4)$ از نظر شیمیایی همه کاره است که می تواند با یک کاتیون فلز واسطه M و پلی آنیون های مختلف تثبیت شود. پلی آنیون های $(XO_4)^{n-}$ نه تنها یک شبکه پایدار را تشکیل می دهند، بلکه ساختار آنها می تواند از هدایت یون لیتیوم سریع نیز پشتیبانی کند که برای افزایش دانسیته توان ضروری است [۳، ۱۲۱]. علاوه بر این، آن ها همچنین موقعیت زوج های ردوکس فلزات واسطه را به دلیل پلاریزاسیون اکسیژن در کمپلکس پلی آنیونیک پایین می آورند. کاتد های مبتنی بر $Li_2NaV_2(PO_4)_3$ ، $Li_2FeTi(PO_4)_3$ ، $LiNa_2FeV(PO_4)_3$ ، $LiFeNb(PO_4)_3$ ، اعضای اصلی ساختار NASICON هستند. با این حال نظر و همکارانش مونوکلینیک $Li_3V_2(PO_4)_3$ ، مشتقی از $Li_2NaV_2(PO_4)_3$ ، گزارش کردند که به دلیل ظرفیت ویژه بالا ۱۹۷ mAh/g، به عنوان یک ماده امیدوار کننده برای کاتدهای باتری تجاری در نظر گرفته می شود. این ماده با خواص ذاتی، به دلیل استخراج سه یون لیتیوم از ساختار و شبکه سه بعدی منحصر به فرد، امکان مهاجرت سریع یون لیتیوم را فراهم می کند که منجر به دانسیته توان بالا و عمر چرخه طولانی با سهولت سنتز و افزایش مقیاس می شود. تریفیلیت^۲ با فرمول $Li(Mn,Fe)PO_4$ ، یک ترکیب اورتوفسفات غنی از آهن با مقداری یون منگنز در سایت های M_2 است. این ساختار های الیوین با توجه به محل های اشغال شده توسط یون های مغناطیسی به سه دسته تقسیم می شوند. یون مغناطیسی منگنز و آهن در سایت های M_1 و M_2 برای Mn_2SiS_4 و Fe_2SiS_4 قرار دارند، در حالی که برای $NaCoPO_4$ و $NaFePO_4$ ، یون مغناطیسی فقط در سایت M_1 قرار دارد. دسته سوم فسفو الیوین $LiMPO_4$ سایت M_2 را با یون های مغناطیسی اشغال می کند در حالی که سایت M_1 توسط یون غیر مغناطیسی (Li^+) اشغال شده است. $LiMnPO_4$ یک ماده کاتد الیوین جذاب در باتری های لیتیوم است که به دلیل هزینه کم، ولتاژ بالاتر ۴/۱ ولت ناشی از $Mn^{2+/3+}$ و پایداری آن برای محلول الکترولیت است [۱۲۱]. $LiMnPO_4$ به یک ساختار الیوین منظم که توسط گروه فضایی اورتورومبیک $Pnmb$ متبلور می شود، دوپه کردن آهن در ماتریس $LiMnPO_4$ برای به دست آوردن $LiMn_yFe_{1-y}PO_4$ (LMFP)، عملکرد بالایی (۱۶۵-۱۶۰ mAh/g) به دلیل پتانسیل گسترده آن از ۳/۴-۴/۱ V که برای تجزیه الکترولیت آلی به اندازه کافی بالا نیست، نشان داد. نانو $LiMnPO_4$ پوشش داده شده با کربن نیز یک ماده بسیار پایدار با پتانسیل ردوکس سطح ۴/۱ V ثابت شد. کبالت با لیتیوم کبالت فسفات (LCP) در

^۱ NASICON

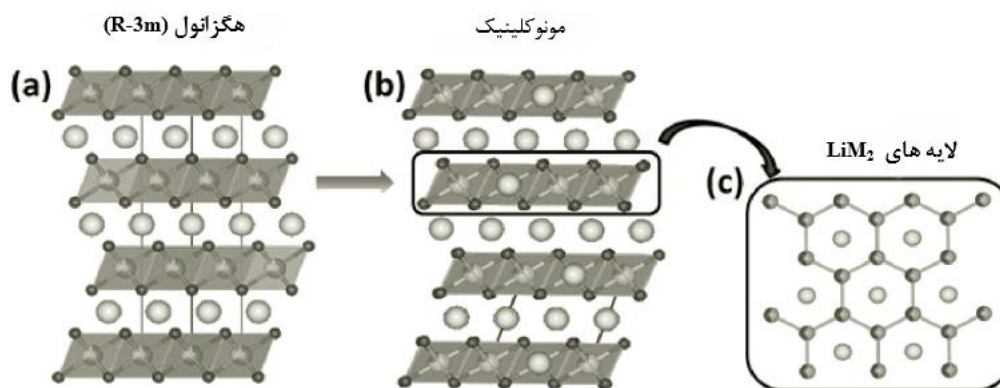
^۲ Triphylite

LCP با پایداری تا $4/8 \text{ V}$ ، ظرفیت تئوری خوبی، (167 mAh/g) با حداقل تغییرات حجم ساختاری نشان داد [۱۲۲].

۳-۳-۴- کاتدهای میان گذاری بین لایه ای نسل بعدی

۳-۳-۴-۱- مواد لایه ای غنی از لیتیوم

در سال های اخیر ، اکسید های لایه ای غنی از لیتیوم ، ظرفیت های ویژه بالایی را در پنجره هایی با پتانسیل عملیاتی بالا در مقایسه با اکسید های LiMO_2 لایه ای استوکیومتری ارائه می کنند که برای کاربردهای توان بالا مانند خودرو های الکتریکی بسیار مناسب تر هستند. از نظر ساختاری ترکیب غنی از لیتیوم (LiMO_2 (LR-NMC). LiMO_2 (1-x). xLi_2MnO_3 از ساختار لایه ای اصلی LiMO_2 با جایگزینی ساده Li^+ اضافی به جای M^{3+} در لایه های $[\text{MO}_2]$ ایجاد شد (شکل ۳-۱۳) [۱۰۲، ۱۲۳]. کامپوزیت های ترکیبات لایه ای Li_2MnO_3 و LiMO_2 برای طراحی الکترودهایی که در آنها لیتیوم در داخل و خارج جزء لایه ای LiMO_2 چرخه می دهند، مناسب هستند. به دلیل تقارن Li_2MnO_3 و LiMO_2 در چارچوب ، کامپوزیت حاصل، لایه ی یون Li^+ را به طور متناوب در لایه های یون های Li^+ ، Mn^{4+} و M^{3+} در یک آرایه اکسیژن تنگچین مکعبی نگه می دارد. وجود Li^+ و Mn^{4+} در لایه های فلزی گذار، ساختار Li_2MnO_3 را از گروه B 3 m به C2/m تعدیل می کند.



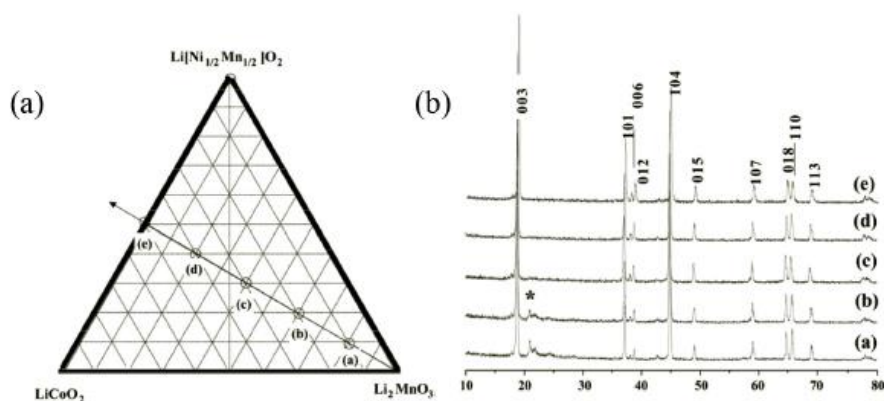
شکل ۳-۱۳- نمایش ساختاری (a) اکسیدهای لایه ای نوع O_3 . (b) سل کلی اکسیدهای لایه ای غنی از لیتیم که به عنوان مونوکلینیک توصیف می شود. و (c) ترتیب M/Li در لایه LiM_2 که منجر به الگوی لانه زنبوری می شود.

سازگاری ساختاری و حفظ ظرفیت پایدار توسط Li_2MnO_3 بی اثر الکتروشیمیایی و حفظ پایداری الکتروود در ولتاژ بالا ارائه شد [۱۲۴، ۱۲۵]. ساختاری مشابه آرایش Li_2MnO_3 به عنوان جایگزین جزئی در اکسیدهای فلزات واسطه لیتیوم دار شده، عملکرد را بیشتر بهبود می بخشد. علاوه بر این، نانو Li_2MnO_3 تثبیت شده با الکتروود $\text{Li}[\text{Mn}_x\text{Ni}_y\text{Co}_z]\text{O}_2$ رفتار

الکتروشیمیایی عالی (بالای ۴/۵ ولت) را نشان داد. استفاده از یون های اضافی لیتیوم فراتر از محدودیت یک یون لیتیوم در فرمول MO_2 در این ماده، منجر به ظرفیت های برگشت پذیر و دانسیته انرژی فوق العاده بالایی (به ترتیب، ۳۰۰ mAh/g و ۹۰۰ wh/kg) زمانی که بین ۲-۴/۸ V چرخه می دهد، می شود.

اکسیدهای لایه ای غنی از لیتیوم (LR-NMC) با فرمول کلی LiMO_2 ، $\text{LiLi}_2\text{MnO}_3$ ، $\text{LiMO}_2 \cdot (1-x)$ برای سنتز چندین ترکیب مورد بهره برداری قرار گرفته و ظرفیت بالایی برای $x > 0.3$ به دست آمد. جین^۱ و همکارانش نمودار فازی متشکل از Li_2MnO_3 و LiCoO_2 و $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$ را همان طور که در شکل ۳-۱۴ نشان داده شده، طراحی کردند. با استفاده از موقعیت آن ها در نمودار فاز، ترکیب اکسید لایه ای را می توان به صورت $\text{Li}[\text{Co}_x(\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3})_y(\text{Ni}_{1/2}\text{Mn}_{1/2})_{1-x-y}]\text{O}_2$ با حالت اکسیداسیون +۴ از منگنز، بیان کرد.

از پراش پرتو ایکس (XRD) نشان داده شده در شکل ۳-۱۴ (b)، الگوها در مکان های مختلفی در فاز مثلی را می توان به یک فاز منفرد از نوع $\alpha\text{-NaFeO}_2$ با گروه فضایی R 3 M نمایه کرد. بنابر این با محاسبه پارامتر های شبکه موجود در این ساختار ها، می توان خواص ساختاری را متناسب با ترکیب تغییر داد [۱۲۴، ۱۲۷]. طرح های ساختاری معمولی، پایداری گرمایی و ظرفیت های چرخه ای را حتی در دماهای بالا و پتانسیل های بالاتر ممکن می سازند و این ماده را به یک گزینه امیدوار کننده برای خودرو های الکتریکی تبدیل می کنند.



شکل ۳-۱۴ (a) یک نمودار فاز مثلی جدید سیستم $\text{Li}[\text{Ni}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}]\text{O}_2$ - LiCoO_2 - Li_2MnO_3 (b) الگوهای XRD برای نمونه ها (a-e).

¹ Jin

۳-۴-۲- مواد لایه‌ای غنی از نیکل $\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z]\text{O}_2$ ($x>0.5, x+y+z=1$)

کاتدهای لایه ای به دلیل جنبه های مختلف مانند ایمنی، هزینه و پایداری برای استفاده در باتری خودروهای الکتریکی ترجیح داده نمی شوند. مواد لایه بندی شده NMC بسته به محتوای Ni به عنوان گونه اصلی ردوکس فعال، ظرفیت خاص بالایی را در مقایسه با سایر کاتد ها نشان دادند. بنابر این TMOهای لیتیوم لایه ای غنی از نیکل، به عنوان کاتدهای پر انرژی برای وسایل نقلیه الکتریکی به دلیل ظرفیت ویژه بالا و هزینه نسبتاً کم، تحت بررسی زیادی قرار گرفته اند. اگر چه مواد غنی از نیکل ($\text{Li}[\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}]\text{O}_2$ (NCM) دارای مشکلات ایمنی هستند، ظرفیت عملی بالای ۱۸۴ mAh/g با حفظ ظرفیت عالی، آنها را برای استفاده در باتری های پرانرژی جذاب می کند [۱۰۲، ۱۲۳].

پایداری و عملکرد الکتروشیمیایی ماده NCM با محتوای کم نیکل را می توان از طریق روش سل-ژل، احتراق محلول، رسوب همزمان و روش های پیرولیز پاششی به دست آورد، اما سنتز مواد غنی از Ni به دلیل اکسیداسیون ناقص Ni^{2+} به Ni^{3+} دشوار است. اخیراً یک ماده نانو ساختار $\text{Li}[(\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1})_{0.8}(\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5})_{0.2}]\text{O}_2$ پوسته - هسته توسط یانگ-کوک^۱ و همکارانش، از طریق یک روش هم رسوبی برای بهبود ایمنی و عمر چرخه باتری گزارش شده است. در این مواد پوسته - هسته با $\text{Li}[\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}]\text{O}_2$ ، ظرفیت دشارژ بالایی را ارائه می دهد در حالی که پوسته بیرونی تر با $\text{Li}[(\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5})_{0.2}]\text{O}_2$ پایداری ساختاری و گرمایی را در حالت های کاملاً بدون لیتیوم فراهم می کند. در اینجا سطح بی نظمی $\text{Li}^+/\text{Ni}^{2+}$ با افزایش محتوای Ni^{2+} کاهش می یابد، در نتیجه پایداری ساختاری و عملکرد الکتروشیمیایی به خوبی حفظ می شود. مواد NCM غنی از نیکل $\text{Li}[\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}]\text{O}_2$ ، یک کاتد مناسب برای باتری های خودروهای برقی و هیبریدی است [۱۲۶، ۱۲۸].

۳-۴- چالش ها

اگر چه مواد الکتروود مورد بحث در بالا توجه بیشتری را در زمینه باتری های لیتیوم یونی به خود جلب کرده اند، برخی از چالش های اصلی مرتبط با این مواد پرکاربرد آن ها را در خودرو های برقی محدود می کند. دستیابی به یک طول عمر چرخه سل خوب به ترکیبات میزبان الکتروود نیاز دارد تا پایداری ساختاری نسبتاً خوبی و حداقل تغییر حجم را در کل محدوده ولتاژ عملیاتی ورود و خروج لیتیوم نشان دهند [۱۲۹]. احتمال استفاده آتی از ظرفیت ها و ویژگی های بالای مواد نانو ساختار با

^۱ Yang-kook

تغییرات بیشتر برای مناسب ساختن آنها برای خودروهای الکتریکی وجود دارد [۷-۳، ۱۲-۱۰]. چالش های اصلی برای توسعه باتری های وسایل نقلیه الکتریکی عبارتند از : هزینه، ایمنی ، دانسیته توان، سرعت شارژ/دشارژ ، پایداری و عمر مفید.

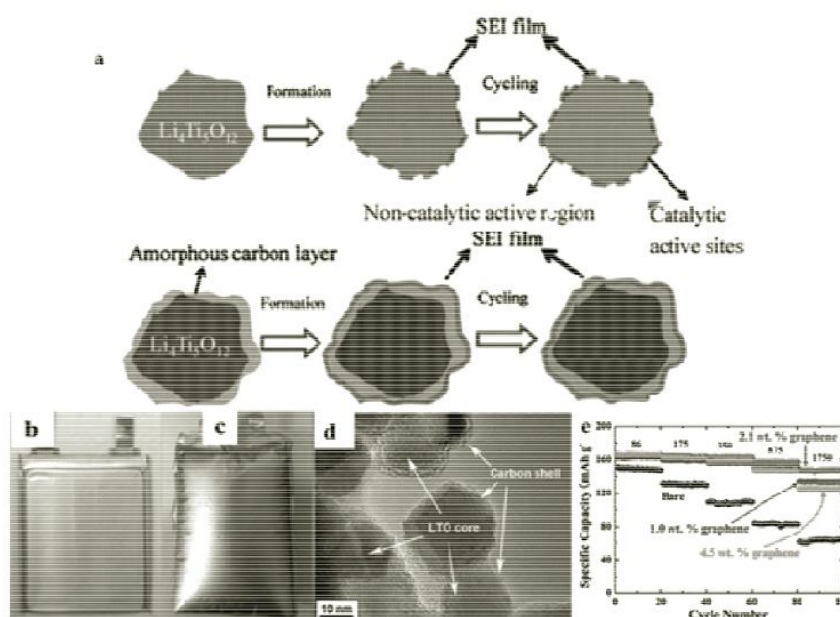
۳-۴-۱- پایداری ساختاری

اگر چه کارایی تبدیل انرژی برای باتری های لیتیوم یونی به عوامل مختلفی بستگی دارد ، اما عملکرد کلی آن ها به شدت به خصوصیات ساختاری مواد الکترود متکی است . توسعه باتری های لیتیوم یونی پیشرفته برای برآورده کردن تقاضای بازار در حال ظهور EV عمدتاً به پایداری شبکه در پتانسیل های بالاتر بستگی داشت [۱۲۹]. در دو دهه گذشته ، گرافیت و LTO به عنوان آند با LiCoO_2 لایه بندی شده و الیوین LiFePO_4 به عنوان کاتد به طور گسترده در بازار باتری های لیتیومی استفاده شده اند . با این حال ، علی رغم همه پیشرفت ها ، باتری لیتیوم یونی با چالش هایی مواجه است که مانع از استفاده آن ها به عنوان یک منبع انرژی در بازار می شود .

استفاده از گرافیت به عنوان آند در باتری های لیتیوم یون به یک گلوگاه فناوری تبدیل شده است . با توجه به محدودیت ساختاری، ۶ اتم کربن برای نگهداری یک اتم لیتیوم مورد نیاز است که در نهایت، ظرفیت ذخیره سازی لیتیوم را به کمتر از 372 mAh/g کاهش می دهد . در حال حاضر ساختار نانو نیز برای بهبود محدودیت های ظرفیت مفید نیست، زیرا در حالت نانو، ولتاژ میان گذاری بین لایه ای لیتیوم کاهش می یابد و از این رو منجر به کنترل محدود لیتیوم گیری می شود . این در نهایت باعث افزایش آבקاری نامطلوب لیتیوم در مقایسه با ذخیره اتم های مهمان در لایه های میانی می شود [۱۵]. به عنوان ماده ای که به خوبی مورد بهره برداری قرار گرفته است، تلاش های زیادی در این زمینه در حال انجام است ، اما هنوز به خروجی های ثابتی نرسیده اند. سایر مواد کربنی که معمولاً ذخیره لیتیوم بهتری را نشان می دهند ، به عنوان مثال، گرافن، RGO و ساختار های مزوپور که می توان به چند مورد اشاره کرد، معمولاً دارای مزیت مکان های ذخیره سازی لیتیوم بسیار بزرگ به شکل نقص سطحی یا فضای خالی هستند. با این حال ، این مکان های نقص نیز به عنوان منبع واکنش های جانبی الکتروشیمیایی که می تواند باعث ایجاد فیلم های ضخیم تر SEI شود، عمل می کند و در واقع، ظرفیت برگشت ناپذیر بزرگتری را از دست می دهند [۱۳۰، ۱۳]. اخیراً، کامپوزیت ها با سایر مواد کربنی یا مواد فعال مانند فلز یا نانوذرات فلزی در رویکردی برای کاهش اتلاف ظرفیت برگشت ناپذیر و بهبود عملکرد کلی، بسیار پایدار هستند [۱۳۱، ۳۰].

دومین آند امیدوار کننده یعنی LTO، علیرغم تمام ویژگی های سودمندش ، با یک اشکال جدی ناشی از واکنش های در حال تکامل گاز مواجه است (شکل ۳-۱۵) . تجزیه و تحلیل دقیق آند های LTO نشان داد که سطح خالی (لخت) LTO به عنوان

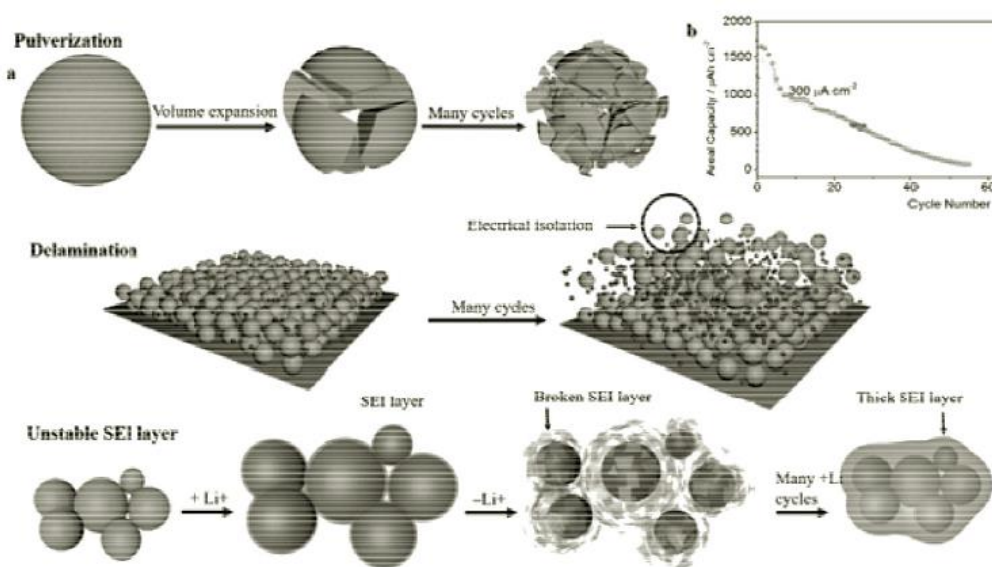
منبعی برای احیای الکترولیت عمل می کند و باعث نفوذ گاز (عمدتاً H_2 و مقادیر قابل توجهی CO و CO_2) به عنوان محصولات جانبی می شود [۱۳۲]. معمولاً، پوشش های اضافی با ضخامت بهینه توسط نانوذرات کربن یا ZnO می تواند به طور مؤثری از سطح LTO در برابر واکنش های تکامل گاز محافظت کنند [۱۳۳]. استفاده از افزودنی های الکترولیت مناسب نیز برای جلوگیری از پدیده گاز گرفتگی اتخاذ شد.



شکل ۳-۱۵- (a) شماتیک فعالیت سطحی LTO پوشش داده شده و بدون پوشش، (b-c) عکس های سل های LTO پس از ۱۰۰۰ چرخه (d) HRTEM، LTO پوشش داده شده با کربن، (e) سرعت عملکرد LTO لخت و پیچیده شده با گرافن.

مواد آلیاژی و تبدیلی برخی از اشکالات معمولی آندهای باتری لیتیوم یونی احتمالی را دارند. قابل توجه ترین تأثیر، تغییر حجم شدید مربوط به واکنش لیتیوم دار شدن است. به عنوان مثال سیلیکون تقریباً ۴۰۰٪ تغییر حجم را در لیتیوم دار شدن کامل تجربه می کند. به طور مشابه آلومینیوم ۱۰۰٪، قلع ۳۶۰٪ و سایر اعضای دیگر گروه نیز انبساط حجمی قابل توجه بالاتری از خود نشان می دهند. فشار زیاد بر روی تغییر حجمی منجر به پودر شدن آندها و لایه لایه شدن منجر به جداسازی الکتریکی می شود. این پودر شدن مکرر، SEI را مختل می کند و از این رو منجر به تشکیل لایه SEI ناپایدار می شود [۱۳۴-۱۳۵]. همه این عوامل با هم باعث کاهش بسیار سریع ظرفیت در چند چرخه عملیات می شوند (شکل ۳-۱۶). دومین چالش قابل توجه، اثر تجمع است. نانوذرات فلزی در مقیاس نانو معمولاً تمایل به حرکت به سمت هم و تجمع در طی چرخه الکتروشیمیایی دارند. این تا حد زیادی به شکل پذیری فاز فلزی بستگی دارد. تجمع نامطلوب معمولاً ماتریس آند را مختل می کند و باعث محو شدن تدریجی ظرفیت می شود [۱۳۶]. علاوه بر این، مواد تبدیلی، به طور کلی به دلیل

پیکربندی های الکترونیکی پایدار، رسانایی ضعیفی را نشان می دهند که می تواند بر عملکرد سرعت باتری لیتیومی تأثیر بگذارد [۱۳۷]. معمولاً مواد فعال این گروه، بیش از یکی از ایرادات ذکر شده در بالا را تحریک می کند، بنابراین، به طور کلی بهتر است راه حل ها بررسی شوند. محتمل ترین رویکرد می تواند یک ماده فعال با طراحی خاص (هیبرید کربن) باشد. بیش از یک مخلوط ساده از هر دو فاز، ترکیبی با سلسله مراتب مناسب، تنها می تواند نتایج مورد نظر را ارائه دهد. به عنوان مثال در مورد آندهای Si، هنگامی که سیلیکون به یک کامپوزیت تبدیل می شود، کربن به عنوان یک مانع، برای سازگاری با اثرات انبساط حجمی عمل می کند. همه آلتروپ های کربن از این نظر مورد مطالعه قرار می گیرند، مانند گرافن، RGO، CNF، CNT، ساختار های مزوپور و غیره [۱۳۸-۱۷]. اگر یک ماده تبدیلی مبتنی بر اکسید فلزی باشد، کربن، با عملکرد مانع کننده، هدایت را افزایش می دهد و ترکیب آند خروجی خوبی را تشکیل می دهد. به غیر از کربن، بایندهای پلیمری بسیار شاخه دار یا طرح های پوسته هسته روی مواد دیگری مانند TiO_2 نیز به عنوان راه حل های ممکن برای مقابله با تغییر شکل آند به کمک کرنش حجمی بررسی می شوند [۱۳۹ و ۱۴۰]. جاسازی با کربن یا ماتریس پلیمری بسیار پایدار نیز نتایج رضایت بخشی را در مقاومت در برابر اثرات تجمعی نیز ارائه می دهند. راه حل های ممکن برای تمام سیستم های آند نسل جدید تنها با تکنیک ساختار نانو قابل دستیابی است. این امر به این دلیل است که در مقیاس های کلان، حل مؤثر چالش ها هنوز دشوار است.



شکل ۳-۱۶- (a) چالش های آندهای Si، (b) عملکرد چرخه آندهای Si حجمی.

به طور مشابه، چندین عامل بر ماتریس مواد کاتدی مانند بی نظمی در کاتیون، اثر جان-تلا، انحلال آهسته منگنز در الکترولیت آلی، ناپایداری شبکه و افزایش اندازه ذرات مواد فعال، تأثیر می‌گذارد. LiCoO_2 اولین و یکی از امیدوارکننده‌ترین مواد کاتدی با هدایت الکتریکی مناسب و تحرک Li^+ بود. پیوند قوی زوج $\text{Co}^{3+/4+}$ با اسپین پایین برای مکان‌های هشت وجهی، پایداری ساختاری و هدایت الکترونیکی بالایی را برای Li_xCoO_2 فراهم می‌کند. با این حال، تنها یون Li^+ ۰/۵ در هر فرمول LCO می‌تواند در طول چرخه به طور برگشت پذیر حذف شود که منجر به ظرفیت ویژه عملی ۱۴۰ mAh/g می‌شود که تنها ۵۰٪ ظرفیت تئوری آن ۲۸۰ mAh/g است. محو شدن ظرفیت و محدودیت ظرفیت عملی به ترتیب یون‌های لیتیوم و اعوجاج ساختاری متعاقب آن از تبدیل شش ضلعی به تک کلینیک در حدود $x \leq 0.5$ نسبت داده می‌شود [۱۴۱]. ایزوساختار Li_xNiO_2 با LCO، دارای ظرفیت برگشت پذیر بالاتر از دومی است. زیرا مقدار لیتیوم خارج شده در طول لیتیوم دار شدن ۰/۵۵ ($x > 0.55$) است. پس از لیتیوم زدایی، LiNiO_2 تحت چندین تبدیل فاز x همراه با تغییرات حجم قابل توجهی قرار می‌گیرد که یکپارچگی مواد را کاهش می‌دهد و پایداری چرخه را فشرده می‌کند.

علاوه بر این، در طول سنتز، کنترل مهاجرت یون‌های لیتیوم به لایه‌های TM دشوار بود که به دلیل بی‌نظمی کاتیونی رخ داد. به منظور جبران پایداری ساختاری، Mn^{4+} برای LiNiO_2 به صورت $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ جایگزین شد. اعتقاد بر این بود که این ساختار نسبت به LiMO_2 لایه‌ای هم ساختار است، اما پس از آن، وجود ۸-۱۰٪ بی‌نظمی Li/Ni در طول سنتز اولیه، ساختار کریستالی را به شبه اسپینل ناپایدار تغییر می‌دهد. از آنجایی که مهم‌ترین مسئله مربوط به بی‌نظمی Li/Ni در ترکیبات $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ است، اوزوگو^۱ در سال ۲۰۰۱ ترکیب جدیدی از $\text{LiCo}_x\text{Ni}_x\text{Mn}_{1-x-y}\text{O}_2$ را سنتز کرد و اعتقاد بر این است که وجود یون‌های Co در ساختار باعث کاهش بی‌نظمی به ۶٪ برای $x=y=1/3$ می‌شود.

با این حال، استفاده از اسپینل LiMn_2O_4 به عنوان کاتد نیز با مشکلاتی در انحلال منگنز از الکتروده‌های اسپینل از طریق یک واکنش تسهیم نامتناسب ($2\text{Mn}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{2+} + \text{Mn}^{4+}$) در پتانسیل بالاتر و اثر واپیچیدگی جان-تلا در طول دشارژ عمیق مواجه است. وجود یون‌های فعال جان-تلا در اکسیدهای اسپینل - منگنز منجر به واپیچیدگی‌های ساختاری شد. از این رو تبدیل‌های کریستالوگرافی برگشت پذیر از اسپینل مکعبی به چهار وجهی واپیچیده با افزایش ۶/۵ درصدی حجم سل واحد توسط یون‌های جان-تلا Mn^{3+} ایجاد شد [۱۴۲-۸]. تکنیک‌های متعددی برای بهبود پایداری شبکه با سرکوب واپیچیدگی جان-تلا و انحلال منگنز ارائه شده است. برای اینها، دوپه‌کننده‌های مختلف دو ظرفیتی، سه ظرفیتی و چهار

^۱ Ohzuku

ظرفیتی مانند Fe , Al , Ti , Ni و غیره نقش مهمی در سرکوب یون های فعال جان - تله Mn^{3+} ایفا کردند [۱۴۳]. در مورد LiMn_2O_4 ، پایداری بهتری را می توان با پوشش دادن مواد الکتروود با لایه سطحی تثبیت کننده نانو به دست آورد که این مشکلات را کاهش می دهد.

هدایت الکترونیکی پایین برای ترکیبات لایه بندی شده و الیوین محدودیت اصلی دیگر است. مهاجرت یک بعدی آهسته یون های لیتیوم توسط اتم های اکسیژن شش ضلعی تنگچین محدود شد که منجر به هدایت کم شد. تکنیک های مختلفی برای هدایت کم این مواد به کار گرفته شده است: کاهش اندازه ذرات تا مقیاس نانو، اعمال یک لایه رسانا مانند کربن و دوپه کردن کاتیون / آنیون. سنتز LFP از طریق روش های حالت جامد معمول منجر به اندازه ذرات بزرگ تر می شود، اما با تکنیک های جدید مانند هیدروترمال و سل-ژل، می توان نانوذرات LFP را سنتز کرد. آیوانگ^۱ و همکارانش افزایش در هدایت الکتریکی را از طریق پوشش نانو ذرات کربن، گزارش کرده اند. کاهش اندازه ذرات به نانوذرات و پوشش کربن روی سطح ذرات، دانسیته انباشتگی LFP را کاهش می دهد که دانسیته انرژی حجمی را کاهش می دهد. علاوه بر این برآمدگی دشارژ مسطح در $3/4\text{ V}$ ، نسبتاً کمتر از مواد کاتد ولتاژ بالا است که دانسیته توان آن را از 800 W/kg که به طور ایده آل برای خودروهای برقی مورد نیاز است، محدود می کند.

۳-۴-۲- چالش های الکتروشیمیایی و نانوساختاری

باتری های لیتیوم یون به طور فشرده برای استفاده به عنوان منبع تغذیه وسایل نقلیه الکتریکی که به انرژی و دانسیته توان بالایی نیاز دارند مورد مطالعه قرار گرفته اند. به دلیل دانسیته انرژی بالا، قابلیت ذخیره سازی انرژی جالبی دارند. با این حال، دانسیته توان آنها به دلیل پلاریزاسیون زیاد در سرعت های جریان بالا نسبتاً کم است. این پلاریزاسیون به دلیل انتشار آهسته لیتیوم در ماده فعال و افزایش مقاومت الکتروولیت در هنگام افزایش سرعت شارژ و دشارژ ایجاد می شود. با این حال، ناپایداری ساختاری فوق در مورد مواد، این الکتروود ها را از برآوردن انرژی و دانسیته توان بالا برای باتری های قابل شارژ خودروهای برقی محدود می کند. به جز تعداد محدودی از مواد، تقریباً همه آند ها مشکل جدی از دست دادن ظرفیت برگشت ناپذیر را نشان می دهند. این به طور کلی به دلیل تجزیه الکتروولیت و متعاقب آن تشکیل لایه SEI در نظر گرفته می شود. اگر چه این یک فرآیند مداوم است که در هر چرخه تکرار می شود، اما در چرخه های اولیه بسیار برجسته است که معمولاً به عنوان کاهش ظرفیت برگشت ناپذیر اولیه نامیده می شود [۱۴۴]. از دست دادن ظرفیت برگشت ناپذیر در تشکیل لایه SEI از

¹ luang

نظر ضخامت آن منعکس می شود. تحقیقات نشان می دهد که در مواد ورودی کمتر تأثیر می گذارد. با این حال ، ۴۰ تا ۷۰ درصد کاهش ظرفیت در آلیاژسازی و همچنین مواد تبدیلی مشاهده می شود [۱۴۵]. علاوه بر این ، هنگام حالت نانو ، به دلیل افزایش سطح آندها ، برهمکنش الکترولیت - الکتروود افزایش می یابد که در نهایت اتلاف ظرفیت را به محدوده های بالاتری سوق می دهد که در آن مواد وارد شده نیز افزایش بسیار شدیدی در واکنش های نامطلوب نشان می دهند. برطبق گزارش های اخیر، اگر چه ظرفیت های برگشت پذیر زیاد است ، اما افت ظرفیت برگشت ناپذیر تقریباً ۵۰ درصد مقدار اولیه برای گرافن و ساختار های بسیار معیوب مشابه بود . برای غلبه بر افت ظرفیت برگشت ناپذیر ، روش های زیادی به کار گرفته شده اند که یکی از ساده ترین روش ها ترکیب فیزیکی است که در آن آند ها با لایه نازک Li پوشانده می شوند [۱۴۶، ۱۴۷]. این روش، پیشرفت های بسیار چشمگیری در Si ، آند های مبتنی بر کربن سخت را نشان داد . روش دیگر استفاده از نمک فدا شونده است. یک نمک اضافی مانند Li_3N به عنوان مخزن یون های لیتیوم برای جبران خسارات اولیه عمل می کند [۱۴۸، ۱۴۹]. فلزات واسطه دوپه شده با Li_3N در بسیاری از آندهای معمولی مانند MGMB و LTO و Co_3O_4 و غیره مؤثرتر بودند [۱۵۰، ۱۵۲]. روش مشابه، تشکیل لایه مصنوعی SEI است. در اینجا SEI از طریق برخی از افزودنی های الکترولیت یا حتی با چسب تشکیل می شود [۱۵۳، ۱۵۴]. این در نهایت مصرف نمک اولیه را برای تشکیل لایه SEI کاهش می دهد. علاوه بر اینها تعدادی از رویکرد های دیگر مانند لیتیوم دار شدن شیمیایی ، مکانیسم لیتیوم دار شدن خود به خود و لیتیوم دار شدن الکتروشیمیایی نیز مؤثر هستند .

پرکاربرد ترین کاتد لایه ای $LiCoO_2$ به دلیل محدودیت یون های لیتیوم ساختار ، تنها از ۱۴۰ mAh/g از ظرفیت کامل ۲۸۰ mAh/g استفاده می کند. این ماده صدها چرخه را در این حد نشان می دهد، اما میان زدایی بین لایه ای لیتیوم منجر به فروپاشی عظیم ظرفیت می شود. ماهیت ناپایدار آن باعث فروپاشی فیزیکی ذرات LCO از طریق انقباض بین لایه های CoO_2 از ۱/۴۲۲ تا ۱/۲۸۸ نانومتر، تکامل اکسیژن، انحلال کبالت، ترسیب روی آند و تجزیه الکترولیت می شود. اسپینل $LiMn_{1.5}Ni_{0.5}O_4$ ، که دارای ولتاژ عملیاتی نسبتاً بالایی است (Li/Li^+ , 4.7 V vs ~) با ظرفیت های مشابه LCO و کانال های نفوذ ذرات سه بعدی، یک ماده کاتدی با انرژی بالا و توان بالا برای برنامه های کاربردی خودرو های آینده است . با این حال ، تجاری سازی $LiMn_{1.5}Ni_{0.5}O_4$ به دلیل پایداری چرخه ای ضعیف آن ، به ویژه در دما های عملیاتی بالا و قابلیت سرعت پایین ، همچنان چالش برانگیز است. مسیر نفوذ سه بعدی در ترکیب اسپینل ، عملکرد سرعت و پایداری چرخه عالی را ارائه می کند، اما از محو شدن شدید ظرفیت رنج می برد. اکسیدهای لایه بندی شده غنی از لیتیوم ، $Li[Li,Mn,Ni,Co]O_2$

پتانسیل کاری 4 V با مقادیر ظرفیت بسیار بالاتر از 250 mAh/g نسبت به کاتد ها LCO و LMNO را ارائه می دهند . با این حال، اغلب در ابتدا، در طول لیتیوم دار شدن، یک افت ظرفیت غیر قابل بازگشت بزرگی وجود دارد که با از دست دادن اکسیژن و لیتیوم از ساختار میزبان همراه است. برای غلبه بر این مشکل ، دسته جدیدی از مواد اکسیدی با $\text{LiCo}_x\text{Ni}_x\text{Mn}_{1-x-y}\text{O}_2$ عملکرد الکتروشیمیایی بهتر با ولتاژ های عملیاتی بالا در حدود $4/7\text{ V}$ ولت نشان داد . ظرفیت برگشت پذیر بالا 200 mAh/g در $4/6\text{ V}$ - $2/8\text{ V}$ نشان داد در حالی که 160 mAh/g در $4/4\text{ V}$ - $2/5\text{ V}$ است که این امر آن را به یک کاتد امیدوار کننده برای انرژی بالا و توان بالا تبدیل می کند. اگر چه اکسید های غنی از لیتیوم می توانند ظرفیت بسیار بالایی، بیش از 250 mAh/g ارائه دهند، اما با معایب افت ظرفیت برگشت ناپذیر بزرگ و قابلیت سرعت ضعیف که مانع از کاربرد آنها می شود، مواجه می شوند [۱۱۰].

برای بهبود کارایی برخی از یون های فلزی برای دوپه کردن در شبکه استفاده شد و سطوح توسط Al و Cr اصلاح شد . یک روش جایگزین برای تمرکز بر طراحی مواد کاتدی نانو ساختار با مواد مورفولوژی های خوب تعریف شده مانند ساختار های متخلخل و کره های تو خالی است. انتخاب مواد در اندازه نانو به طور بالقوه انتقال جرم کاتد را با افزایش مساحت سطح برای ارائه سرعت های میان گذاری بین لایه ای / میان زدایی بین لایه ای بالاتر افزایش می دهد [۱۵۶]. علاوه بر مزیت داشتن مساحت سطح بالا ، نانوذرات همچنان با چالش هایی با برخی مسائل مربوط به پایداری ترمودینامیکی کمتر و واکنش های جانبی در مرز مشترک محلول الکتروود / الکترولیت مواجه هستند . یکی از راه های ممکن برای کاهش این نگرانی ، ساخت نانو ذرات با ساختار پوسته- هسته و انتخاب مناسبی از ترکیبات است که پایداری بهتری را با توجه به برخی ظرفیت های خاص فراهم می کند . مسائل عمده ای مانند از دست دادن ظرفیت برگشت ناپذیر، پایداری چرخه و قابلیت سرعت پایین را می توان با پوشش مواد عایق به میزان قابل توجهی کاهش داد. از آنجایی که سطح بالای مرتبط با اکسیدهای لایه ای نانو ساختار با مقدار اضافی لیتیوم ، می توانند واکنش پذیری سطح بالایی برای القای واکنش جانبی بین الکتروود و الکترولیت داشته باشند، روش عایق سازی مطلوب است. به همین ترتیب، عمر چرخه و قابلیت سرعت $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ دوپ شده (ساختار اسپینل) می تواند به طور قابل توجهی با جایگزینی کاتیونی (Co, Cr, Fe, Ga یا Zn) و اصلاح سطح و/یا پوشش کاتیونی قوی افزایش یابد. همچنین برای ترکیبات الیوین، دستکاری مواد فعال با افزودن افزودنی های کربن و پوشش دهی سطحی نانوذرات با لایه های نازک کربن یا کاهش اندازه ذرات یک روش معمول بود [۱۲۱]. ظرفیت برگشت پذیر 160 mAh/g توسط ذرات کاتد نانو ساختار پوشیده شده با کربن ارائه می شود.

منابع انرژی الکتریکی قابل حمل دارای دانسیته انرژی و توان کمتری هستند که عمدتاً ناشی از خواص شارژ و انتقال جرم ضعیف است. مواد جدیدی که از نظر شیمیایی از طریق مهندسی مولکولی یا اتمی اصلاح می شوند و یا دارای ریزساختارهای منحصر به فرد هستند، خواص قابل توجهی را برای دستگاه های تبدیل انرژی کارآمدتر و ذخیره سازی انرژی / انرژی با دانسیته بالا ارائه می کنند. پلاریزاسیون با سرعت های بالاتر ناشی از انتشار آهسته لیتیوم در مواد الکتروود را می توان از طریق طراحی و ساخت مواد نانوساختار حل کرد.

۳-۵- نتیجه گیری

فناوری فعلی باتری از محدودیت های تئوری دانسیته انرژی دور نیست. با این حال، برای تحقق کاربردهای صنعتی مانند خودروهای برقی، پیشرفت سریع در کوچک سازی باتری ها با قابلیت های توان و انرژی افزایش یافته مورد نیاز است. درک بیشتر مکانیسم های ذخیره سازی یون لیتیوم در مواد اندازه نانو، خواص انتقال جنبشی در سطح مشترک بین الکتروود و الکترولیت باید مورد بررسی قرار گیرد. به منظور توسعه دستگاه های ذخیره انرژی سبز و پایدار، نانو مواد و فناوری نانو باید با روش های سنتز جدید با هزینه کم و سازگاری با محیط زیست ترکیب شوند. در سال ۲۰۱۶، ۴۳٪ از کل باتری های لیتیوم یونی تولید شده در بخش خودروهای الکتریکی استفاده شد و پیش بینی می شود تا سال ۲۰۲۵ حدود ۵۰٪ باشد. آنها تخمین زدند که بیش از دو برابر دانسیته انرژی بسته باتری از ۱۰۰ Wh/kg به ۲۵۰ Wh/kg را با استفاده از مواد الکتروود با ظرفیت بالا، داشته باشند. الکتروود های بین لایه ای مختلف قبلاً در بازار رواج داشته اند و مواد تبدیلی به آرامی ظرفیت های خود را برای تجاری سازی گسترده نشان می دهند.

منابع

1. Armand, M. and Tarascon, J. 2008. Building better batteries. *Nature* 451, 652-657.
2. Kurzweil, P. 2015. Advances in battery technologies for electric vehicles: Post-lithium-ion battery chemistries for hybrid electric vehicles and battery electric vehicles. Elsevier BV, 127-172.
3. Etacheri, V., Marom, R., Elazari, R., Salitra, G. and Aurbach, D. 2011. Challenges in the development of advanced Li-ion batteries: A review. *Energy Environ. Sci.* 4, 3243-3262.
4. Goodenough, J.B. and Kim, Y. 2010. Challenges for rechargeable Li batteries. *Chem. Mater.* 22, 587-603.
5. Young, K., Wang, C., Wang, L.Y. and Strunz, K. 2012. *Electric Vehicle Integration into Modern Power Networks: Electric Vehicle Battery Technologies*, Springer, New York, NY, 15-56.
6. Nitta, N., Wu, F., Lee, J.T. and Yushin, G. 2015. Li-ion battery materials: Present and future. *Mater. Today* 18, 252-264.
7. Symons, P.C. and Butler, P.C. 2004. *Handbook of batteries: Advanced batteries for electric vehicles and emerging applications*, 3rd edition. McGraw-Hill, NY.
8. Daniel, C., Mohanty, D., Li, J. and Wood, D.L. 2014. Cathode materials review. *AIP Conf. Proc.* 1597, 26-43.
9. Drive, U.S. 2013. *Electrochemical Energy Storage Technical Team Roadmap*. https://www1.eere.energy.gov/vehiclesandfuels/pdfs/program/eestt_roadmap_june2013.pdf
10. Wang, K., Wei, M., Morris, M.A., Zhou, H. and Holmes, J.D. 2007. Mesoporous titania nanotubes: Their preparation and application as electrode materials for rechargeable lithium batteries. *Adv. Mater.* 19, 30163020.
11. Ji, L., Lin, Z., Alcoutlabi, M. and Zhang, X. 2011. Recent developments in nanostructured anode materials for rechargeable lithium-ion batteries. *Energy Environ. Sci.* 4, 2682.
12. Deng, D. 2015. Li-ion batteries: Basics, progress, and challenges. *Energy Sci. Eng.* 3, 385-418.
13. Chen, D., Tang, L. and Li, J. 2010. Graphene-based materials in electrochemistry. *Chem. Soc. Rev.* 39, 3157-3180.
14. Poinson, C. and Armand, M.B. 1993. Insertion materials for batteries. *Europhys. News* 24, 10-12.
15. Aurbach, D., Zaban, A., Ein-Eli, Y., Weissman, I., Chusid, O., Markovsky, B., Levi, M., Levi, E., Schechter, A. and Granot, E. 1997. Recent studies on the correlation between surface chemistry, morphology, three-dimensional structures and performance of Li and Li-C intercalation anodes in several important electrolyte systems. *J. Power Sources* 68, 91-98.

16. Deng, D. and Lee, J.Y. 2014. Meso-oblate spheroids of thermal-stabile linker-free aggregates with size-tunable subunits for reversible lithium storage. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 6, 1173-1179.
17. De Las Casas, C. and Li, W. 2012. A review of application of carbon nanotubes for lithium ion battery anode material. *J. Power Sources* 208, 7485.
18. Wang, G., Shen, X., Yao, J. and Park, J. 2009. Graphene nanosheets for enhanced lithium storage in lithium ion batteries. *Carbon N. Y.* 47, 20492053.
19. Shukla, A.K. and Prem Kumar, T. 2008. Materials for next-generation lithium batteries. *Curr. Sci.* 94, 314-331.
20. Buiel, E. and Dahn, J.R. 1999. Li-insertion in hard carbon anode materials for Li-ion batteries. *Electrochim. Acta* 45, 121-130.
21. Gao, B., Bower, C., Lorentzen, J.D., Fleming, L., Kleinhammes, A., Tang, X.P., McNeil, L.E., Wu, Y. and Zhou, O. 2000. Enhanced saturation lithium composition in ball-milled single-walled carbon nanotubes. *Chem. Phys. Lett.* 327, 69-75.
22. Mi, C.H., Cao, G.S. and Zhao, X.B. 2004. A non-GIC mechanism of lithium storage in chemical etched MWNTs. *J. Electroanal. Chem.* 562, 217-221.
23. Yoo, E.J., Kim, J., Hosono, E., Zhou, H.S., Kudo, T. and Honma, I. 2008. Large reversible Li storage of graphene nanosheet families for use in rechargeable lithium ion batteries. *Nano Lett.* 8, 2277-2282.
24. Ji, F., Li, Y.L., Feng, J.M., Su, D., Wen, Y.Y., Feng, Y. and Hou, F. 2009. Electrochemical performance of graphene nanosheets and ceramic composites as anodes for lithium batteries. *J. Mater. Chem.* 19, 9063.
25. Liang, M. and Zhi, L. 2009. Graphene-based electrode materials for rechargeable lithium batteries. *J. Mater. Chem.* 19, 5871-5878.
26. Wu, Z.S., Ren, W., Xu, L., Li, F. and Cheng, H.M. 2011. Doped graphene sheets as anode materials with superhigh rate and large capacity for lithium ion batteries. *ACS Nano* 5, 5643-5471.
27. Bolotin, K.I., Sikes, K.J., Jiang, Z., Klima, M., Fudenberg, G., Hone, J., Kim, P. and Stormer, H.L. 2008. Ultrahigh electron mobility in suspended graphene. *Solid State Commun.* 146, 351-355.
28. Du, X., Skachko, I., Barker, A. and Andrei, E.Y. 2008. Approaching ballistic transport in suspended graphene. *Nat. Nanotechnol.* 3, 491-495.
29. Wang, H., Yang, Y., Liang, Y., Robinson, J.T., Li, Y., Jackson, A., Cui, Y. and Dai, H. 2011. Graphene-wrapped sulfur particles as a rechargeable lithium-sulfur battery cathode material with high capacity and cycling stability. *Nano Lett.* 11, 2644-2647.

30. Zhu, X., Zhu, Y., Murali, S., Stoller, M.D. and Ruoff, R.S. 2011. Nanostructured reduced graphene oxide/Fe₂O₃ composite as a high-performance anode material for lithium ion batteries. *ACS Nano* 5, 3333-3338.
31. Wang, H., Cui, L.F., Yang, Y., Casalongue, H.S., Robinson, J.T., Liang, Y., Cui, Y. and Dai, H. 2010. Mn₃O₄ - Graphene hybrid as a high-capacity anode material for lithium ion. *J. Am. Chem. Soc.* 132, 13978-13980.
32. Rowley-Neale, S.J., Randviir, E.P., Abo Dena, A.S. and Banks, C.E. 2018. An overview of recent applications of reduced graphene oxide as a basis of electroanalytical sensing platforms. *Appl. Mater. Today* 10, 218-226.
33. Ali, G., Mehmood, A., Ha, H.Y., Kim, J. and Chung, K.Y. 2017. Reduced graphene oxide as a stable and high-capacity cathode material for Na-ion batteries. *Sci. Rep.* 7, 1-8.
34. Fu, C., Zhao, G., Zhang, H. and Li, S. 2013. Evaluation and characterization of reduced graphene oxide nanosheets as anode materials for lithium-ion batteries. *Int. J. Electrochem. Sci.* 8, 6269-6280.
35. Li, Y., Hu, Y.S., Li, H., Chen, L. and Huang, X. 2015. A superior low-cost amorphous carbon anode made from pitch and lignin for sodium-ion batteries. *J. Mater. Chem. A* 4, 96-104.
36. Chang, K., Chen, W., Ma, L., Li, H., Li, H., Huang, F., Xu, Z., Zhang, Q. and Lee, J.Y. 2011. Graphene-like MoS₂/amorphous carbon composites with high capacity and excellent stability as anode materials for lithium ion batteries. *J. Mater. Chem.* 21, 6251-6257.
37. Ng, S.H., Wang, J., Wexler, D., Chew, S.Y. and Liu, H.K. 2007. Amorphous carbon-coated silicon nanocomposites: A low-temperature synthesis via spray pyrolysis and their application as high-capacity anodes for lithium-ion batteries. *J. Phys. Chem. C* 111, 11131-11138.
38. Xia, T., Zhang, W., Wang, Z., Zhang, Y., Song, X., Murowchick, J., Battaglia, V., Liu, G. and Chen, X. 2014. Amorphous carbon-coated TiO₂ nanocrystals for improved lithium-ion battery and photocatalytic performance. *Nano Energy* 6, 109-118.
39. Loeffler, B.N., Bresser, D., Passerini, S. and Copley, M. 2015. Secondary lithium-ion battery anodes: From first commercial batteries to recent research activities. *Johnson Matthey Technol. Rev.* 59, 34-44.
40. Wang, Q., Li, H., Chen, L. and Huang, X. 2001. Monodispersed hard carbon spherules with uniform nanopores. *Carbon N. Y.* 39, 2211-2214.
41. Zheng, H., Qu, Q., Zhang, L., Liu, G. and Battaglia, V.S. 2012. Hard carbon: A promising lithium-ion battery anode for high temperature applications with ionic electrolyte. *RSC Adv.* 2, 4904-4912.

42. Zheng, P., Liu, T. and Guo, S. 2016. Micro-nanostructure hard carbon as a high performance anode material for sodium-ion batteries. *Sci. Rep.* 6, 1-7.
43. Tang, Y., Yang, L., Qiu, Z. and Huang, J. 2009. Template-free synthesis of mesoporous spinel lithium titanate microspheres and their application in high-rate lithium ion batteries. *J. Mater. Chem.* 19, 5980-5984.
44. Lv, W., Gu, J., Niu, Y., Wen, K. and He, W. 2017. Review -Gassing mechanism and suppressing solutions in $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -based lithium-ion batteries. *J. Electrochem. Soc.* 164, A2213-A2224.
45. Jansen, A.N., Kahaian, A.J., Kepler, K.D., Nelson, P.A., Amine, K., Dees, D.W., Vissers, D.R. and Thackeray, M.M. 1999. Development of a high-power lithium-ion battery. *J. Power Sources* 81-82, 902-905.
46. Verde, M.G., Baggetto, L., Balke, N., Veith, G.M., Seo, J.K., Wang, Z. and Meng, Y.S. 2016. Elucidating the phase transformation of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ lithiation at the nanoscale. *ACS Nano* 10, 4312-4321.
47. Charette, K., Zhu, J., Salley, S.O., Ng, K.Y.S. and Deng, D. 2014. Gram-scale synthesis of high-temperature (900 °C) stable anatase TiO_2 nanostructures assembled by tunable building subunits for safer lithium ion batteries. *RSC Adv.* 4, 2557-2562.
48. Aravindan, V., Lee, Y.S. and Madhavi, S. 2015. Research progress on negative electrodes for practical Li-ion batteries: Beyond carbonaceous anodes. *Adv. Energy Mater.* 5, 13.
49. Saravanan, K., Ananthanarayanan, K. and Balaya, P. 2010. Mesoporous TiO_2 with high packing density for superior lithium storage. *Energy Environ. Sci.* 3, 939.
50. Guo, Y.G., Hu, Y.S., Sigle, W. and Maier, J. 2007. Superior electrode performance of nanostructured mesoporous TiO_2 (Anatase) through efficient hierarchical mixed conducting networks. *Adv. Mater.* 19, 2087-2091.

51. Zhu, K., Wang, Q., Kim, J.-H., Pesaran, A.A. and Frank, A.J. 2012. Pseudocapacitive lithium-ion storage in oriented anatase TiO₂ nanotube arrays. *J. Phys. Chem. C* 116.
52. Sun, L.-Q., Li, M.-J., Sun, K., Yu, S.-H., Wang, R.-S. and Xie, H.-M. 2012. Electrochemical activity of black phosphorus as an anode material for lithium-ion batteries. *J. Phys. Chem. C* 116 14772-14779.
53. Park, C.-M. and Sohn, H.-J. 2007. Black phosphorus and its composite for lithium rechargeable batteries. *Adv. Mater.* 19, 2465-2468.
54. Li, G., Wang, X. and Ma, X. 2013. Nb₂O₅-carbon core-shell nanocomposite as anode material for lithium ion battery. *J. Energy Chem.* 22, 357-362.
55. Chen, Z., Li, H., Lu, X., Wu, L., Jiang, J., Jiang, S., Wang, J., Dou, H. and Zhang, X. 2018. Nitrogenated urchin-like Nb₂O₅ microspheres with extraordinary pseudocapacitive properties for lithium-ion capacitors. *ChemElectroChem* 5, 1516-1524.
56. Sasidharan, M., Gunawardhana, N., Yoshio, M. and Nakashima, K. 2012. Nb₂O₅ hollow nanospheres as anode material for enhanced performance in lithium ion batteries. *Mater. Res. Bull.* 47, 2161-2164.
57. Chan, C.K., Peng, H., Liu, G., Mcllwraith, K., Zhang, X.F., Huggins, R.A. and Cui, Y. 2008. High-performance lithium battery anodes using silicon nanowires. *Nat. Nanotechnol.* 3, 31-35.
58. Wu, H., Chan, G., Choi, J.W., Ryu, I., Yao, Y., McDowell, M.T., Lee, S.W., Jackson, A., Yang, Y., Hu, L. and Cui, Y. 2012. Stable cycling of double-walled silicon nanotube battery anodes through solid-electrolyte interphase control. *Nat. Nanotechnol.* 7, 310-315.

59. Yao, Y., McDowel, M.T., Ryu, I., Wu, H., Liu, N., Hu, L., Nix, W.D. and Cui, Y. 2011. Supporting information interconnected silicon hollow nanospheres for lithium-ion battery anodes with long cycle life. *Nano Lett.* 11, 2949-2954.
60. Lu, Z., Liu, N., Lee, H.W., Zhao, J., Li, W., Li, Y. and Cui, Y. 2015. Nonfilling carbon coating of porous silicon micrometer-sized particles for high-performance lithium battery anodes. *ACS Nano* 9, 2540-2547.
61. Chou, S.L., Wang, J.Z., Choucair, M., Liu, H.K., Stride, J.A. and Dou, S.X. 2010. Enhanced reversible lithium storage in a nanosize silicon/graphene composite. *Electrochem. Commun.* 12, 303-306.
62. Liu, N., Lu, Z., Zhao, J., McDowell, M.T., Lee, H.W., Zhao, W. and Cui, Y. 2014. A pomegranate-inspired nanoscale design for large-volume-change lithium battery anodes. *Nat. Nanotechnol.* 9, 187-192.
63. Park, M.H., Cho, Y., Kim, K., Kim, J., Liu, M. and Cho, J. 2011. Germanium nanotubes prepared by using the Kirkendall effect as anodes for high-rate lithium batteries. *Angew. Chemie - Int. Ed.* 50, 9647-9650.
64. Kennedy, T., Mullane, E., Geaney, H., Osiak, M., O'Dwyer, C. and Ryan, K.M. 2014. High-performance germanium nanowire-based lithium-ion battery anodes extending over 1000 cycles through in situ formation of a continuous porous network. *Nano Lett.* 14, 716-723.
65. Yu, Y., Gu, L., Wang, C., Dhanabalan, A., Van Aken, P.A. and Maier, J. 2009. Encapsulation of Sn@carbon nanoparticles in bamboo-like hollow carbon nanofibers as an anode material in lithium-based batteries. *Angew. Chemie -Int. Ed.* 48, 6485-6489.
66. Wang, Z., Tian, W. and Li, X. 2007. Synthesis and electrochemistry properties of Sn-Sb ultrafine particles as anode of lithium-ion batteries. *J. Alloys Compd.* 439, 350-354.

67. Au, M., McWhorter, S., Ajo, H., Adams, T., Zhao, Y. and Gibbs, J. 2010. Free standing aluminum nanostructures as anodes for Li-ion rechargeable batteries. *J. Power Sources* 195, 3333-3337.
68. Park, J.H., Hudaya, C., Kim, A.Y., Rhee, D.K., Yeo, S.J., Choi, W., Yoo, P.J. and Lee, J.K. 2014. Al-C hybrid nanoclustered anodes for lithium ion batteries with high electrical capacity and cyclic stability. *Chem. Commun.* 50, 2837-2840.
69. Li, S., Niu, J., Zhao Y.C., So, K.P., Wang, C., Wang, C.A. and Li, J. 2015. High-rate aluminium yolk-shell nanoparticle anode for Li-ion battery with long cycle life and ultrahigh capacity. *Nat. Commun.* 6, 1-7.
70. Huang, G., Xu, S., Lu, S., Li, L. and Sun, H. 2014. Micro-/Nanostructured Co₃O₄ anode with enhanced rate capability for lithium-ion batteries. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 6, 7236-7243.
71. Wang, J., Wang, J., Yang, N., Tang, H., Dong, Z., Jin, Q., Yang, M., Kisailus, D., Zhao, H., Tang, Z. and Wang, D. 2013. Accurate control of multishelled Co₃O₄ hollow microspheres as high-performance anode materials in lithium-ion batteries. *Angew. Chemie* 125, 6545-6548.
72. Ge, X., Gu, C.D., Wang, X.L. and Tu, J.P. 2014. Correlation between microstructure and electrochemical behavior of the mesoporous Co₃O₄ Sheet and its ionothermal synthesized hydrotalcite-like α -Co(OH)₂ precursor. *J. Phys. Chem. C* 118, 911-923.
73. Yao, X., Guo, G., Zhao, Y., Zhang, Y., Tan, S.Y., Zeng, Y., Zou, R., Yan, Q. and Zhao, Y. 2016. Synergistic effect of mesoporous Co₃O₄ nanowires confined by N-doped graphene aerogel for enhanced lithium storage. *Small* 12, 3849-3860.

74. Wang, B., Chen, J.S., Wu, H.B., Wang, Z. and Lou, X.W. 2011. Quasiemulsion-templated formation of α -Fe₂O₃ hollow spheres with enhanced lithium storage properties. *J. Am. Chem. Soc.* 133, 17146-17148.
75. Xu, X., Cao, R., Jeong, S. and Cho, J. 2012. Spindle-like mesoporous α -Fe₂O₃ anode material prepared from MOF template for high-rate lithium batteries. *Nano Lett.* 12, 4988-4991.
76. Liu, X., Si, W., Zhang, J., Sun, X., Deng, J., Baunack, S., Oswald, S., Liu, L., Yan, C. and Schmidt, O.G. 2015. Free-standing Fe₂O₃ nanomembranes enabling ultra-long cycling life and high rate capability for Li-ion batteries. *Sci. Rep.* 4, 7452.
77. Wang, Z., Luan, D., Madhavi, S., Hu, Y. and Lou, X.W. 2012. Assembling carbon-coated-Fe₂O₃ hollow nanohorns on the CNT backbone for superior lithium storage capability. *Energy Environ. Sci.* 5, 5252-5256.
78. Zhang, W.-M., Wu, X.-L., Hu, J.-S., Guo, Y.-G. and Wan, L.-J. 2008. Carbon coated Fe₃O₄ nanospindles as a superior anode material for lithium-ion batteries. *Adv. Funct. Mater.* 18, 3941-3946.
79. Jiang, H., Hu, Y., Guo, S., Yan, C., Lee, P.S. and Li, C. 2014. Rational design of MnO/carbon nanopeapods with internal void space for high-rate and long-life li-ion batteries. *ACS Nano* 8, 6038-6046.
80. Yuan, T., Jiang, Y., Sun, W., Xiang, B., Li, Y., Yan, M., Xu, B. and Dou, S. 2016. Ever-increasing pseudocapacitance in RGO-MnO-RGO sandwich nanostructures for ultrahigh-rate lithium storage. *Adv. Funct. Mater.* 26, 2198-2206.
81. Cao, K.Z., Jiao, L., Xu, H., Liu, H., Kang, H., Zhao, Y., Liu, Y., Wang, Y. and Yuan, H. 2015. Reconstruction of mini-hollow polyhedron Mn₂O₃-derived from MOFs as a high-performance lithium anode material. *Adv. Sci.* 3, 1-7.

82. Huang, S.Z., Cai, Y., Jin, J., Liu, J., Li, Y., Yu, Y., Wang, H.E., Chen, L.H., Su, B.L. 2015. Hierarchical mesoporous urchin-like Mn_3O_4 /carbon microspheres with highly enhanced lithium battery performance by in-situ carbonization of new lamellar manganese alkoxide (Mn-DEG). *Nano Energy* 12, 833-844.
83. Liu, B., Hu, X., Xu, H., Luo, W., Sun, Y. and Huang, Y. 2014. Encapsulation of MnO nanocrystals in electrospun carbon nanofibers as high-performance anode materials for lithium-ion batteries. *Sci. Rep.* 4, 1-6.
84. Liu, J., Chen, N. and Pan, Q. 2015. Embedding MnO nanoparticles in robust carbon microsheets for excellent lithium storage properties. *J. Power Sources* 299, 265-272.
85. Whittingham, M.S. 1976. Showed that lithium self-diffusion is. *Science* (80) 192, 1126-1127.
86. Whittingham, M.S. 1976. The role of ternary phases in cathode reactions. *J. Electrochem. Soc.* 123, 315.
87. Liu, C., Neale, Z.G. and Cao, G. 2016. Understanding electrochemical potentials of cathode materials in rechargeable batteries. *Biochem. Pharmacol.* 19, 109-123.
88. Mekonnen, Y., Sundararajan, A. and Sarwat, A.I. 2016. A review of cathode and anode materials for lithium-ion batteries. *SoutheastCon* 2016, 1-6.
89. Yuan, L.X., Wang, Z.H., Zhang, W.X., Hu, X.L., Chen, J.T., Huang, Y.H. and Goodenough, J.B. 2011. Development and challenges of LiFePO_4 cathode material for lithium-ion batteries. *Energy Environ. Sci.* 4, 269-284.
90. Whittingham, M.S. 2004. Lithium batteries and cathode materials. *Chem. Rev.* 104, 4271-4301.

91. Pitchai, R., Thavasi, V., Mhaisalkar, S.G. and Ramakrishna, S. 2011. Nanostructured cathode materials: A key for better performance in Li-ion batteries. *J. Mater. Chem.* 21, 11040-11051.
92. Mizushima, K. 1980. Li_xCoO_2 ($0 < x < 1$): A new cathode material for batteries of high energy density. *Mater. Res. Bull.* 15.
93. Ohzuku, T. and Makimura, Y. 2001. Layered lithium insertion material of $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$: A possible alternative to LiCoO_2 for advanced lithium-ion batteries. *Chem. Lett.* 2, 744-745.
94. Yoon, W.-S., Grey, C.P., Balasubramanian, M., Yang, X.-Q. and McBreen, J. 2003. In situ X-ray absorption spectroscopic study on $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ cathode material during electrochemical cycling. *Chem. Mater.* 15, 3161-3169.
95. Ammundsen, B., Desilvestro, J., Groutso, T., Hassell, D., Metson, J.B., Regan, E., Steiner, R. and Pickering, P.J. 2000. Formation and structural properties of layered LiMnO_2 cathode materials. *J. Electrochem. Soc.* 147, 4078.
96. Shao-Horn, Y. 1999. Structural characterization of layered LiMnO_2 electrodes by electron diffraction and lattice imaging. *J. Electrochem. Soc.* 146, 2404.
97. Armstrong, A., Robertson, A. and Bruce, P. 1999. Structural transformation on cycling layered $\text{Li}(\text{Mn}_{1-y}\text{Co}_y)\text{O}_2$ cathode materials. *Electrochim. Acta* 45, 285-294.
98. Bruce, P.G., Armstrong, A.R. and Gitzendanner, R.L. 1999. New intercalation compounds for lithium batteries: Layered LiMnO_2 . *J. Mater. Chem.* 9, 1931-1938.
99. Obrovac, M. 1998. Structure and electrochemistry of LiMO_2 ($\text{M}=\text{Ti}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$) prepared by mechanochemical synthesis. *Solid State Ionics* 112, 9-19.
100. Kim, J.K. and Manthiram, A. 1997. A manganese oxyiodide cathode for rechargeable lithium batteries. *Nature* 390, 265-267.

101. Gummow, R.J. 1994. An investigation of spinel-related and orthorhombic LiMnO_2 cathodes for rechargeable lithium batteries. *J. Electrochem. Soc.* 141, 1178.
102. He, P., Yu, H., Li, D. and Zhou, H. 2012. Layered lithium transition metal oxide cathodes towards high energy. *J. Mater. Chem.* 22, 3680-3695.
103. Rossouw, M.H. and Thackeray, M.M. 1991. Lithium manganese oxides from Li_2MnO_3 for rechargeable lithium battery applications. *Mater. Res. Bull.* 26, 463-473.
104. Thackeray, M.M., Rossouw, M.H., Kock, A.D., Harpe, A.P., Gummow, R.J., Pearce, K. and Liles, D.C. 1993. The versatility of MnO_2 for lithium battery applications. *J. Power Sources* 43, 289-300.
105. Koyama, Y., Makimura, Y., Tanaka, I., Adachi, H. and Ohzuku, T. 2004. Systematic research on insertion materials based on superlattice models in a phase triangle of LiCoO_2 - LiNiO_2 - LiMnO_2 . *J. Electrochem. Soc.* 151, A1499.
106. Liu, Z., Yu, A. and Lee, J.Y. 1999. Synthesis and characterization of $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$ as the cathode materials of secondary lithium batteries. *J. Power Sources* 81-82, 416-419.
107. Ohzuku, T. and Makimura, Y. 2001. Layered lithium insertion material of $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ for lithium-ion batteries. *Chem. Lett.* 30, 642-643.
108. Belharouak, I., Sun, Y.K., Liu, J. and Amine, K. 2003. $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ as a suitable cathode for high power applications. *J. Power Sources* 123, 247-252.
109. Whitfield, P.S., Davidson, I.J., Cranswick, L.M.D., Swainson, I.P. and Stephens, P.W. 2005. Investigation of possible superstructure and cation disorder in the lithium battery cathode material $\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ using neutron and anomalous dispersion powder diffraction. *Solid State Ionics* 176, 463-471.
110. Yoon, W.-S., Grey, C.P., Balasubramanian, M., Yang, X.-Q., Fischer, D.A. and McBreen, J. 2004. Combined NMR and XAS study on local environments and electronic structures of electrochemically Li-ion deintercalated $\text{Li}_{1-x}\text{Co}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ electrode system. *Electrochem. Solid-State Lett.* 7, A53.
111. Koyama, Y., Tanaka, I., Adachi, H., Makimura, Y. and Ohzuku, T. 2003. Crystal and electronic structures of superstructural $\text{Li}_{1-x}[\text{Co}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 1$). *J. Power Sources* 119-121, 644-648.
112. Lu, J. and Lee, K.S. 2016. Spinel cathodes for advanced lithium ion batteries: A review of challenges and recent progress. *Materials Technology* 31, 628641.

113. Ohzuku, T., Takeda, S. and Iwanaga, M. 1999. Solid-state redox potentials for $\text{Li}[\text{Me}_{1/2}\text{Mn}_{3/2}]\text{O}_4$ (Me: 3d-transition metal) having spinel-framework structures: A series of 5 volt materials for advanced lithium-ion batteries. *J. Power Sources* 81-82, 90-94.
114. Takahashi, K., Saitoh, M., Sano, M., Fujita, M. and Kifune, K. 2004. Electrochemical and structural properties of a 4.7 V-Class $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ positive electrode material prepared with a self-reaction method. *J. Electrochem. Soc.* 151, A173.
115. Myung, S.-T., Komaba, S., Kumagai, N., Yashiro, H., Chung, H.-T. and Cho, T.-H. 2002. Nano-crystalline $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ synthesized by emulsion drying method. *Electrochim. Acta* 47, 2543-2549.
116. Kiziltas-Yavuz, N., Bhaskar, A., Dixon, D., Yavuz, M., Nikolowski, K., Lu, L., Eichel, R. and Ehrenberg, H. 2014. Improving the rate capability of high voltage lithium-ion battery cathode material $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ by ruthenium doping. *J. Power Sources* 267, 533-541.
117. Zhu, W., Liu, D., Trottier, J., Gagnon, C., Mauger, A., Julien, C.M. and Zaghib, K. 2013. In-situ X-ray diffraction study of the phase evolution in undoped and Cr-doped $\text{Li}_x\text{Mn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ ($0.1 \leq x \leq 1.0$) 5-V cathode materials. *J. Power Sources* 242, 236-243.
118. Padhi, A.K., Nanjundaswamy, K.S., Goodenough, J.B. 1997. Phosphoolivines as positive-electrode materials for rechargeable lithium batteries. *Journal of the Electrochemical Society* 144, 1188-1194.
119. Chung, S.Y., Bloking, J.T. and Chiang, Y.M. 2002. Electronically conductive phospho-olivines as lithium storage electrodes. *Nat. Mater.* 1, 123-128.
120. Padhi, A.K., Nanjundaswamy, K.S., Masquelier, C. and Goodenough, J.B. 1997. Mapping of transition metal redox energies in phosphates with NASICON structure by lithium intercalation. *J. Electrochem. Soc.* 144, 2581-2586.
121. Zaghib, K., Mauger, A. and Julien, C.M. 2015. Olivine-Based Cathode Materials. *Rechargeable Batteries. Green Energy and Technology.* Springer, Cham.

122. Ravet, N., Chouinard, Y., Magnan, J.F., Besner, S., Gauthier, M. and Armand, M. 2001. Electroactivity of natural and synthetic triphylite. *J. Power Sources* 97-98, 503-507.
123. Rozier, P. and Tarascon, J.M. 2015. Review-Li-rich layered oxide cathodes for next-generation Li-ion batteries: Chances and challenges. *J. Electrochem. Soc.* 162, A2490-A2499.
124. Kim, J.S., Johnson, C.S., Vaughey, J.T., Thackeray, M.M., Hackney, S.A., Yoon, W. and Grey, C.P. 2004. Electrochemical and structural properties of $x\text{Li}_2\text{MO}_3(1-x)\text{LiMn}_0.5\text{Ni}_0.5\text{O}_2$ electrodes for lithium batteries ($M = \text{Ti, Mn, Zr}$; $0 \leq x \leq 0.3$). *Chem. Mater.* 16, 1996-2006.
125. Yu, S.H., Yu, S.H., Yoon, T., Mun, J., Park, S., Kang, Y.S., Park, J.H., Oh, S.M. and Sung, Y.E. 2013. Continuous activation of Li_2MnO_3 component upon cycling in $\text{Li}_{1.167}\text{Ni}_{0.233}\text{Co}_{0.100}\text{Mn}_{0.467}\text{Mo}_{0.033}\text{O}_2$ cathode material for lithium ion batteries. *J. Mater. Chem. A* 1, 2833-2839.
126. Nazri, G.A. and Pistoia, G. 2003. *Science and Technology: Lithium Batteries*. Springer US.
127. Zhonghua Lu, J.R.D., Zhaohui Chen. 2003. Lack of cation clustering in $\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Li}_{1/3-2x/3}\text{Mn}_{2/3-x/3}]\text{O}_2$ ($0 < x \leq 1/2$) and $\text{Li}[\text{Cr}_x\text{Li}_{(1-x)/3}\text{Mn}_{(2-2x)/3}]\text{O}_2$ ($0 < x < 1$). *Chem. Mater.* 15, 3214-3220.
128. Li, M., Lu, J., Chen, Z. and Amine, K. 2018. 30 Years of lithium-ion batteries. *Adv. Mater.* 30, 1-24.
129. Xu, J., Dou, S., Liu, H. and Dai, L. 2013. Cathode materials for next generation lithium ion batteries. *Nano Energy* 1-4.
130. Raccichini, R., Varzi, A., Passerini, S. and Scrosati, B. 2015. The role of graphene for electrochemical energy storage. *Nat. Mater.* 14, 271-279.

131. Wu, Z., Ren, W., Wen, L., Gao, L., Zhao, J., Chen, Z., Zhou, G., Li, F. and Cheng, H.M. 2010. Graphene anchored with Co_3O_4 nanoparticles as anode of lithium ion capacity and cyclic performance. *ACS Nano* 4, 3187-3194.
132. He, Y.B., Li, B., Liu, M., Zhang, C., Lv, W., Yang, C., Li, J., Du, H., Zhang, B., Yang, Q.H., Kim, J.K. and Kang, F. 2012. Gassing in $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -based batteries and its remedy. *Sci. Rep.* 2, 33-35.
133. Han, C., He, Y.B., Li, H., Li, B., Du, H., Qin, X. and Kang, F. 2015. Suppression of interfacial reactions between $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ electrode and electrolyte solution via zinc oxide coating. *Electrochim. Acta* 157, 266-273.
134. Choi, J.W. and Aurbach, D. 2016. Promise and reality of post-lithium-ion batteries with high energy densities. *Nat. Rev. Mater.* 1, 16013.
135. Han, Y., Qi, P., Zhou, J., Feng, X., Li, S., Fu, X., Zhao, J., Yu, D., Wang, B. 2015. Metal-organic frameworks (MOFs) as sandwich coating cushion for silicon anode in lithium ion batteries. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 7, 26608-26613.
136. Tarascon, J., Poizot, P., Laruelle, S., Grugeon, S. and Dupont, L. 2000. Nanosized transition-metal oxides as negative-electrode materials for lithium-ion batteries. *Nature* 407, 496-499.
137. Wu, H. Bin, Chen, J.S., Hng, H.H. and Lou, X.W. 2012. Nanostructured metal oxide-based materials as advanced anodes for lithium-ion batteries. *Nanoscale* 4, 2526-2542.
138. Cui, L., Yang, Y., Hsu, C. and Cui, Y. 2009. Carbon-silicon core-shell nanowires as high capacity electrode for lithium ion batteries 2009. *Nano Lett.* 9, 1-5.

139. Koo, B., Kim, H., Cho, Y., Lee, K.T., Choi, N.S. and Cho, J. 2012. A highly cross-linked polymeric binder for high-performance silicon negative electrodes in lithium ion batteries. *Angew. Chemie - Int. Ed.* 51, 8762-8767.
140. Jeong, G., Kim, J.G., Park, M.S., Seo, M., Hwang, S.M., Kim, Y.U., Kim, Y.J., Kim, J.H. and Dou, S.X. 2014. Core-shell structured silicon nanoparticles@ TiO₂-x/Carbon mesoporous microfiber composite as a safe and high-performance lithium-ion battery anode. *ACS Nano* 8, 2977-2985.
141. Reimers, J.N. 1992. Electrochemical and in situ X-Ray diffraction studies of lithium intercalation in Li_xCoO₂. *J. Electrochem. Soc.* 139, 2091.
142. Wang, Y. and Cao, G. 2008. Developments in nanostructured cathode materials for high-performance lithium-ion batteries. *Adv. Mater.* 20, 2251-2269.
143. Etacheri, V. 2017. Sol-Gel Materials for Energy, Environment and Electronic Applications: Sol-gel processed cathode materials for lithium-ion batteries. *Adv. Sol-Gel Deriv. Materials Technol.* Springer, Cham, 155-195.
144. Matsumura, Y. 1995. Mechanism leading to irreversible capacity loss in Li ion rechargeable batteries. *J. Electrochem. Soc.* 142, 2914.
145. Aravindan, V., Lee, Y.S. and Madhavi, S. 2017. Best practices for mitigating irreversible capacity loss of negative electrodes in Li-ion batteries. *Adv. Energy Mater.* 7, 1-17.
146. Kulova, T.L., Skundin, A.M., Pleskov, Y.V., Terukov, E.I. and Kon'kov, O.I. 2007. Lithium insertion into amorphous silicon thin-film electrodes. *J. Electroanal. Chem.* 600, 217-225.
147. Kulova, T.L. 2011. Minimal irreversible capacity caused by the lithium insertion into materials of negative electrodes in lithium-ion batteries. *Russ. J. Electrochem.* 47, 965-967.

148. Wen, Z., Wang, K., Chen, L. and Xie, J. 2006. A new ternary composite lithium silicon nitride as anode material for lithium ion batteries. *Electrochem. Commun.* 8, 1349-1352.
149. Yersak, T.A., Trevey, J.E. and Lee, S.H. 2011. In situ lithiation of TiS_2 enabled by spontaneous decomposition of Li_3N . *J. Power Sources* 196, 9830-9834.
150. Liu, Y., Horikawa, K., Fujiyoshi, M., Imanishi, N., Hirano, A. and Takeda, Y. 2004. Layered lithium transition metal nitrides as novel anodes for lithium secondary batteries. *Electrochim. Acta* 49, 3487-3496.
151. Liu, Y., Horikawa, K., Fujiyoshi, M., Matsumura, T., Imanishi, N. and Takeda, Y. 2004. Novel composite anodes based on layered lithium transition metal nitrides for lithium secondary batteries. *Solid State Ionics* 172, 69-72.
152. Liu, Y., Takeda, Y., Matsumura, T., Yang, J., Imanishi, N., Hirano, A. and Yamamoto, O. 2006. Novel composite anodes consisting of lithium transition-metal nitrides and transition metal oxides for rechargeable Li-ion batteries. *J. Electrochem. Soc.* 153, 437.
153. Zhang, S.S. 2006. A review on electrolyte additives for lithium-ion batteries. *J. Power Sources* 162, 1379-1394.
154. Menkin, S., Golodnitsky, D. and Peled, E. 2009. Artificial solid-electrolyte interphase (SEI) for improved cycleability and safety of lithium-ion cells for EV applications. *Electrochem. Commun.* 11, 1789-1791.
155. Kraytsberg, A. and Ein-Eli, Y. 2012. Higher, stronger, better – A review of 5 volt cathode materials for advanced lithium-ion batteries. *Adv. Energy Mater.* 2, 922-939.
156. Ding, Y.L., Xie, J., Cao, G.S., Zhu, T.J., Yu, H.M. and Zhao, X.B. 2011. Single-crystalline LiMn_2O_4 nanotubes synthesized via template-engaged reaction as cathodes for high-power lithium ion batteries. *Adv. Funct. Mater.* 21, 348-355.

فصل چهارم:

شارژ سریع سل‌های لیتیوم یونی و مدول‌ها

۴-۱- مقدمه

بحث زیادی روی شارژ سریع باتری‌های لیتیوم یونی به عنوان 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، روشی 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 ۲۴ ولتی از ALtairnano بحث می‌شوند و داده‌های آزمایشی برای شارژ سریع تا سرعت ۶C ارائه می‌شوند. توجه

ویژه‌ای به پاسخ گرمایی سل‌ها و مدول‌ها برای شارژ سریع مکرر شده است. در پایان، داده‌های چرخه عمر برای شارژ $4C$ و دشارژ $C/2$ مدول $24-V$ ارائه می‌شوند.

۴-۲- ملاحظات و ملزومات کلی

۴-۲-۱- منظور از شارژ سریع چیست؟

اصطلاح شارژ سریع چه از نظر زمان/ 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 الکتریکی اتوبوس ترانزیت با برد محدود وجود دارد [۷]. در مورد دوم، سرمایش/ گرمایش و تأثیر شارژ سریع روی طول عمر چرخه ای 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 سرعت $C/6$) است چون این زمان برای شارژ سریع تابلو منابع هوایی کالیفرنیا (CARB) در نیازهای ابتدایی آنها برای اعتبار خودروهای الکتریکی تعیین شده بود.

انرژی برگشته به باتری در شارژ سریع باید به اندازه ای باشد که برد اضافی خودرو پس از شارژ، حداقل 95 مایل باشد. در بیشتر مواد، این بدان معنی است که شارژ بخش بزرگی (حداقل $90-80\%$) 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 هیئت منابع هوایی کالیفرنیا (CARB) بیشتر از 10 دقیقه تنظیم شده باشد و در بیشتر موارد کسر کمتری از انرژی به باتری بر می‌گردد. زمان شارژ $20-15$ دقیقه (نرخ $C/3 - C/4$) و کسر انرژی $75-50\%$ ، عملی به نظر می‌رسند. اگر نیاز به شارژ مکرر باشد، بنابراین خنک کردن کافی برای حفظ دمای باتری // سل از دمای بیش از 50 تا $55^{\circ}C$ 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.

۴-۲-۲- ملزومات توان 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 ۴-۱ نشان داده شده است، جریان و توان شارژ، در عمل می‌تواند برای زمان شارژ، ۲۰ دقیقه یا کمتر بالا باشد که نیاز به شارژهای گران قیمت و پر قدرت سطح ۳ می‌باشد [۹].

جدول ۴-۱- 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 $V_{max} = 360 V$.

۴-۲-۳- روش کلی برای شارژ باتری برای همه ی مواد شیمیایی باتری

رایج ترین الگوریتم شارژ، جریان ثابت به یک حداکثر ولتاژ باتری و کاهش جریان در حدکثر ولتاژ عبوری^۱ 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 سل ها و سرعت شارژ NC بستگی دارد. ولتاژ بست به شیمی باتری (مدار V_{Open}) و تعداد سل های سری در جعبه باتری بستگی دارد. محدودیت های دمایی برای

¹ Clamp Voltage

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.

۳-۴- 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 اصلی در حین شارژ سریع به صورت زیر است:

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

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

$$E_{\text{گرمایش}} / E_{\text{ذخیره شد}} = [P_{\text{گرمایش سل}} \times 1/nC] / (V_{\text{سل}} Ah) = C_R(nC)/V_{\text{سل}}$$

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 ۲-۴ آمده است [۱۲ و ۱۱]. بازده‌های شارژ برای شارژ سریع در درجه اول با توجه به مقاومت سل در محدوده وسیعی تغییر می‌کند. برخی از سل‌های لیتیوم یونی، بازده‌های شارژ بالایی دارند و بنابراین گزینه‌های خوبی برای شارژ سریع خواهند بود.

جدول ۴-۲- خلاصه ای از ویژگی های عملکرد و شارژ سریع باتری ها با مواد شیمیایی مختلف

Battery Developer/Cell Type	Electrode Chemistry	Voltage Range	Capacity (Ah)	Resistance (mΩ)	$R \times Ah$	Wh/kg	$E_{heating}/E_{store}$ (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 حداکثر ولتاژ عبوری، برگشت داده شده است. این بدان معنی است که برای رسیدن به شارژ تقریباً کامل، نیازی به کاهش جریان نیست.

همان طور که در جدول ۴-۳ نشان داده شده است، مواد شیمیایی مختلف باتری، با توجه به این ویژگی، 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 حداکثر ولتاژ عبوری، به سل برمی گردد.

جدول ۴-۳- خلاصه ای از ویژگی های شارژ 1C باتری ها با مواد شیمیایی مختلف

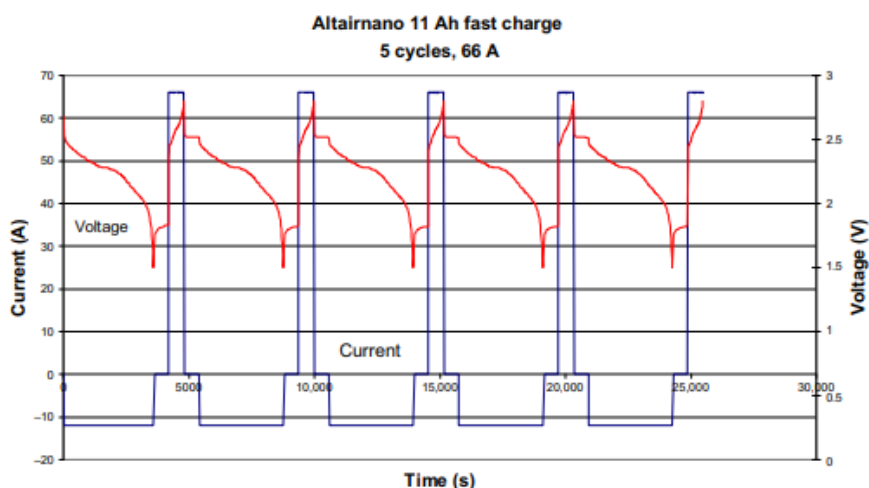
Battery Chemistry	Capacity (Ah)	Clamp Voltage (V)	Charge Current (A)	Time (min) to Clamp/Ah	Time (min) to Cutoff/Ah
NiCoMnO ₂	20	4.2	20	52/17.3	80/19.6
LiFePO ₄	15	3.65	15	60/15.2	64/15.4
Li ₄ Ti ₅ O ₁₂	11	2.8	11	65/11.9	66/11.9
Lead-acid (12 V)	38	14.7	25	81/33.9	
			45	45/34	
			65	26/29	

داده‌های آزمایش برای شارژ سل‌های LTO و آهن فسفات در جدول ۴-۴ آورده شده است. سل‌ها با سرعت های ۱C-۸C شارژ می‌شوند و در سرعت ۱C دشارژ می‌شوند. حداکثر ولتاژ عبوری برای سل آهن فسفات ۳/۶۵V و برای سل LTO، ۲/۸V بود. جریان در پایان شارژ در همه آزمایش‌ها کاهش یافت. همان طور که در جدول ۴-۴ نشان داده شده است، هر دو سل قابلیت شارژ سریع خوبی (۸C تا ۱C) نشان دادند. همان طور که انتظار می‌رود، افزایش دما در طول شارژ با افزایش جریان (NE) افزایش یافت. برای سل ۱۱-Ah LTO انتظار می‌رود، افزایش دما در طول شارژ با افزایش جریان (NE) افزایش یابد. برای سل ۱۱-Ah LTO 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 ۴-۴ - 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		
Altairmano 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 چرخه‌های شارژ (۶C) / دشارژ (۱C) مکرر ارسال شد. همان طور که در شکل ۴-۱ دیده می‌شود، دمای بدست آمده در انتهای هر شارژ پایدار بود.



شکل ۴-۱- چرخه های شارژ سریع مکرر سل لیتیوم تیتانیوم اکسید ۱۱ Ah (شارژ 6 C و دشارژ 1C)

آزمایش‌ها برای تعیین کسری از ظرفیت Ah که می‌تواند بدون کاهش جریان برگردانده شود، روی مواد شیمیایی سه باتری لیتیوم یونی انجام شدند. نتایج آزمایش در جدول ۴-۵ 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 ۴-۵- حداکثر ظرفیت شارژ بدون کاهش 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

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

۴-۴-۱- آزمایش سل

ویژگی‌های سل LTO -Ah ۵۰ از Altairnano مورد استفاده در آزمایش‌های شارژ سریع در جدول ۴-۶ 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 LTO به طور ویژه پایین نیست (جدول ۴-۲ را ببینید). ظرفیت Ah سل با نرخ دشارژ تا ۶C کلی تغییر کرد.

جدول ۴-۶- مشخصات سل ۵۰-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

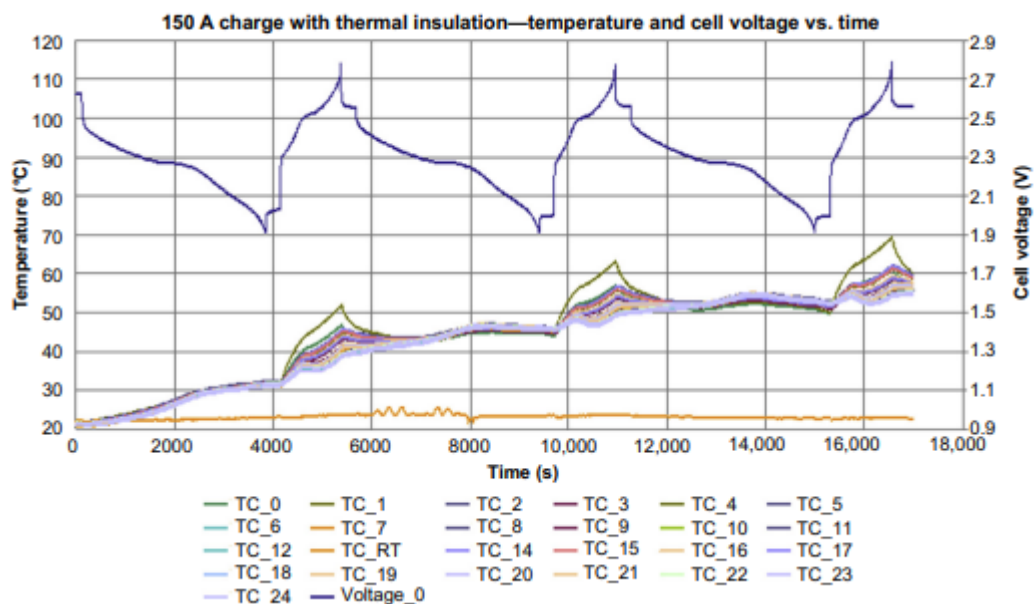
Weight: 1.6 kg.

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

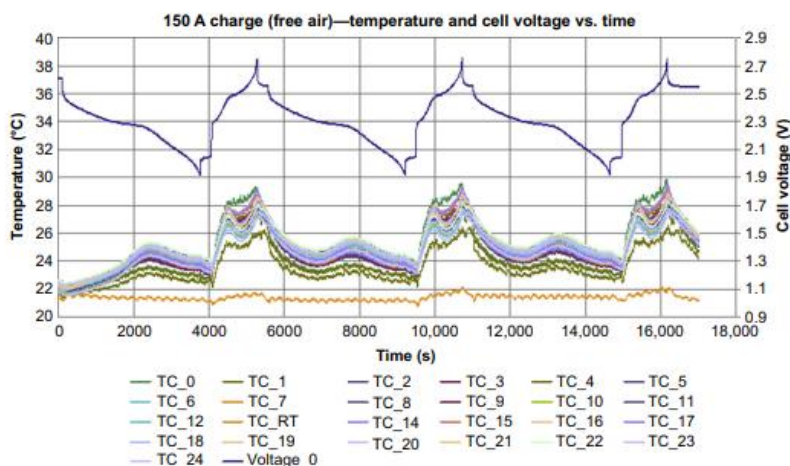
آزمایش‌های شارژ سریع سل ۵۰-Ah در سرعت‌های شارژ تا ۶C عملیاتی بودند. عکس‌های سل و راه‌اندازی آزمایشگاه در شکل ۴-۲ نشان داده می‌شود. همان‌طور که در شکل نشان داده شده است (عکس راست-پایین)، آزمایش اولیه سل با سل عایق شده انجام شد. سطح بیرونی سل با آرایه‌ای از ترموکوپل‌ها برای ردیابی تغییرات دمایی در حین 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 کاهش جریانی برای تکمیل شارژ در $V = 2/8$ وجود نداشت. چرخه‌های شارژ/دشارژ برای تعیین اینکه آیا دما در کمتر از 50°C تثبیت می‌شود یا خیر، تکرار شد. هنگامی که مشخص شد که دما برای شارژ در 3°C ، پس از چرخه شارژ/دشارژ از 60°C بالاتر بود (شکل ۴-۳ را ببینید)، آزمایش‌های بعدی سل با سل باز در دمای آزمایشگاهی محیط انجام شد (شکل ۴-۴ را ببینید).



شکل ۴-۲- آزمایش سل لیتیوم تیتانیوم اکسید ۵۰-Ah

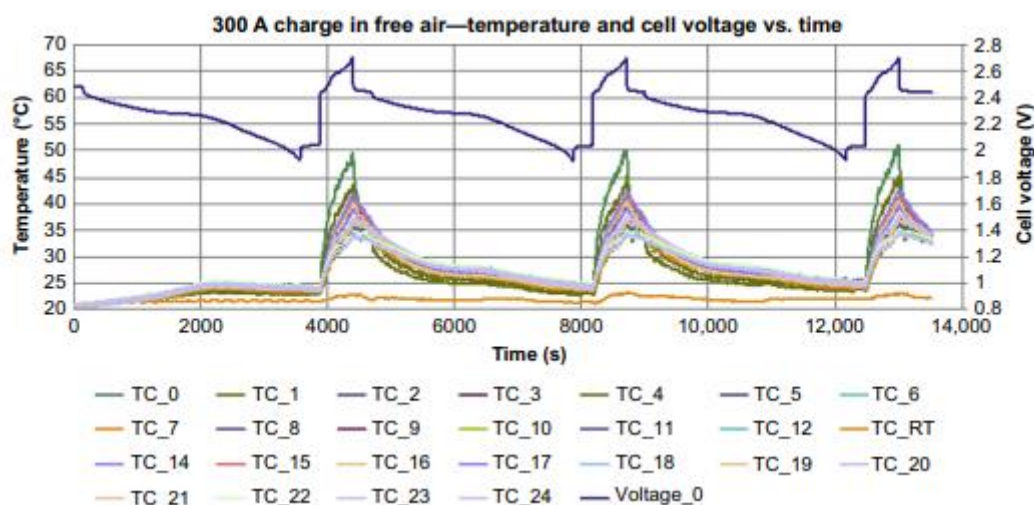


شکل ۴-۳- پاسخ گرمایی سل ۵۰-Ah به شارژ مجدد در ۳ C (۱۵۰ A) با پتوی عایق



شکل ۴-۴- 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 ۵-۴ نشان داده شده است. همان طور که در شکل‌های ۳-۴ تا ۴-۵ دیده می‌شود، تغییر دمایی بیشتر از ۱۰ °C در سطح سل در همه آزمایش‌ها با بالاترین دما در بالای سل نزدیک زبانه‌ها (اتصال وسط، tabs) وجود دارد. آزمایش نشان داد که شارژ سریع برای سل ۵۰-Ah، همان طوری که در برنامه اتوبوس حمل و نقل توسط Proterra 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 ۶ C، کافی بود [۷]. همانطور که توسط نمودارهای ولتاژ در شکل‌های ۳-۴ تا ۵-۴ نشان داده شده است، ظرفیت Ah سل برای چرخه‌های مکرر پایدار بود.



شکل ۵-۴- پاسخ حرارتی سلول ۵۰-Ah به شارژ مجدد در ۶C (۳۰۰A) باز در هوای آزاد

۴-۲- آزمایش مدول

۴-۲-۱- ویژگی های مدول

مدول ها از ۱۰ عدد سل ۵۰-Ah متصل شده به طور سری تشکیل شده اند. ولتاژ اسمی مدول ۲۴۷ با حداکثر ولتاژ عبوری برای شارژ ۲۸ ولت است. مشخصات مدول در جدول ۴-۷ خلاصه شده است. دانسیته انرژی مدول برای یک دشارژ ۱ C، ۴۹ Wh/kg یا ۸۵ Wh/l است. مقادیر سل مربوطه ۷۰ Wh/kg یا ۱۲۸ Wh/l است. مدول ها به گونه ای تنظیم شدند که ولتاژ سل های جداگانه را بتوان تثبیت کرد و مقاومت های 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 ۴-۸ ارائه شده است. انحراف استاندارد تنوع سل به سل مقاومت حدود ۹ درصد است. مقاومت سل و مدول با جریان تغییر قابل توجهی ندارد و در همه موارد، مقاومت های مدول به مجموع مقاومت های ۱۰ سل نزدیک است. ظرفیت Ah مدول ها برای نرخ های شارژ تا ۶C نیز در جدول ۴-۸ آورده شده است. همان طور که برای باتری LTO انتظار می رود، ظرفیت Ah مدول با نرخ شارژ حتی بدون کاهش جریان، فقط اندکی تغییر می کند.

جدول ۴-۷- مشخصات مدول تیتانیوم لیتیوم اکسید ۲۴ ولتی

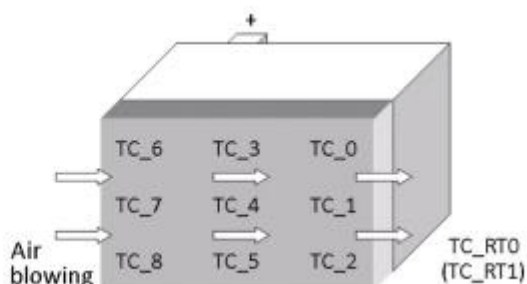
Parameter	
Module configuration	Ten 50-Ah cells in series
Weight (kg)	23.2 module, 16 cells alone
Volume (l)	13.25 module, 8.9 cells alone
Ah capacity	50.5 at 50 A, 44.2 at 200 A
Energy density (Wh/kg)	70.6 at 1C, 66.4 at 2C
Resistance (mΩ)	7.0
Pulse power (W, W/kg)	6.7 kW, 420 W/kg cells alone, 90%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

جدول ۴-۸- تنوع مقاومت سل به سل در مدول ۲۴ ولت

50-Ah Module		R (mΩ)					
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
		(mΩ)					
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)

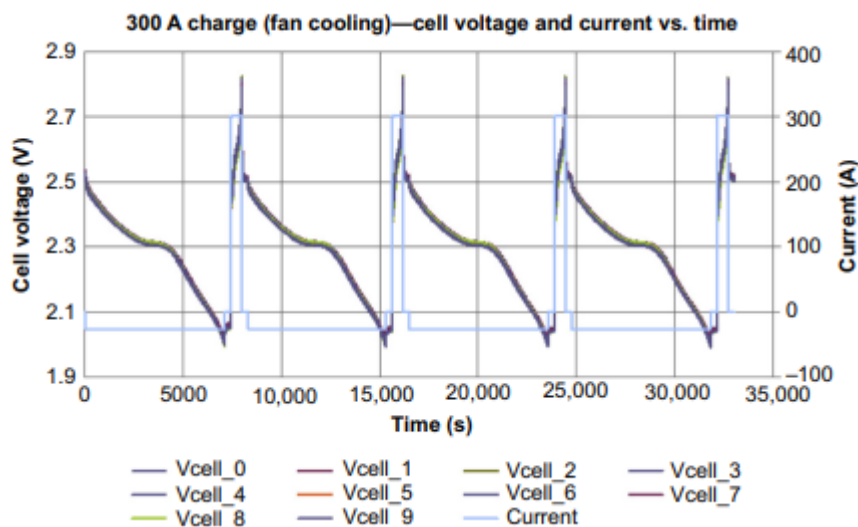
۴-۲-۲- مشخصات شارژ سریع مدول‌ها

همچنین، مشخصات شارژ سریع مدول‌ها با استفاده از سل‌های ۵۰-Ah، مطالعه شدند. در شکل ۴-۶ نشان داده شده است، مدول‌ها تا سرعت 6C با وزش 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.

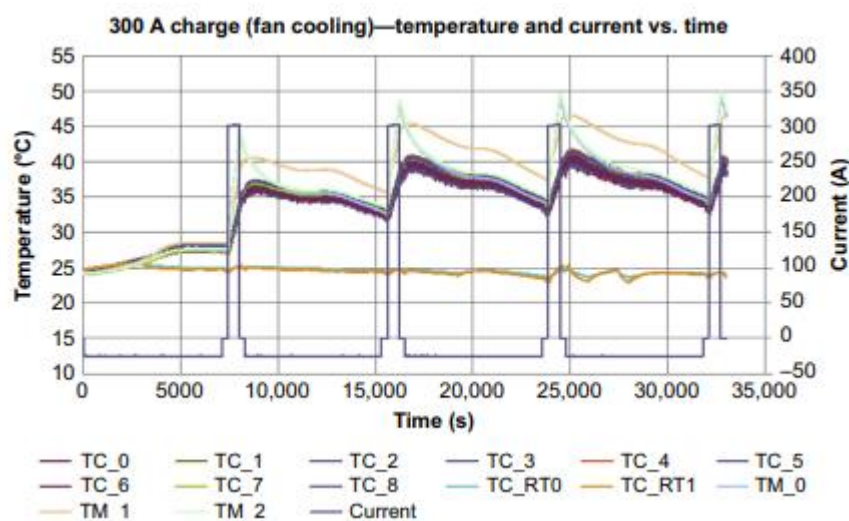


شکل ۴-۶- تست تنظیم برای شارژ سریع مدول ۲۴ ولتی

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 ۴-۷ و ۴-۸ دیده می‌شود.



شکل ۴-۷- ردیابی ولتاژ و جریان برای سیکل های مکرر $6C$ ، $C/2$ مدول ۲۴ ولتی



شکل ۴-۸- توزیع دما برای مدول ۲۴ ولتی در طول چرخه های مکرر $6C$ ، $C/2$

داده های نشان داده شده در شکل های ۴-۷ و ۴-۸ نشان می دهد که در انتهای هر ۴ چرخه، توزیع دما و ولتاژ برای تست شارژ سریع $6C$ تثبیت شده است. حداکثر دمای داخلی به دست آمده $50^{\circ}C$ با حداکثر دمای $40^{\circ}C$ مربوطه روی صفحه (خنک کننده) است. خلاصه ای از میانگین تخمین زده شده خنک کننده به مدول در طول چرخه شارژ / دشارژ در جدول ۴-۹ ارائه شده است.

جدول ۴-۹- میانگین خنک سازی تخمینی مدول در طول سیکل C/2، ۶ C

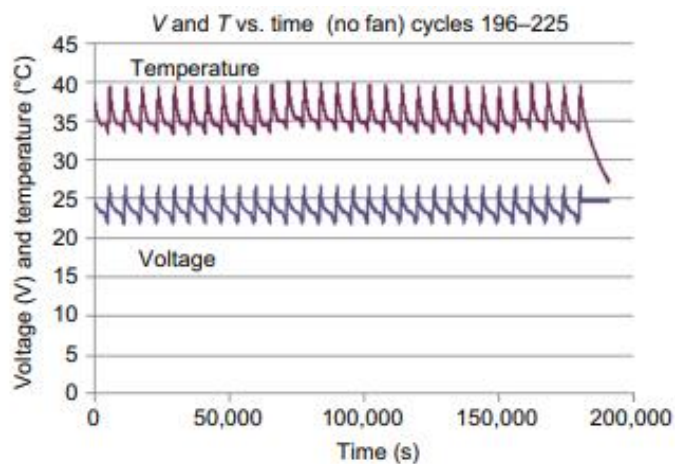
Maximum temperature at the end of charge	50 °C
Minimum temperature at end of discharge	33 °C
Average cooling during charging	120 W/module
Average cooling during discharging	48 W/module
Cooling plate temperatures	33-40 °C

داده‌ها نشان می‌دهد که مدول ۲۴ ولتی را می‌توان بارها و بارها با سرعت‌های 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 مانند ۴C، خنک کننده مورد نیاز کمتر خواهد بود.

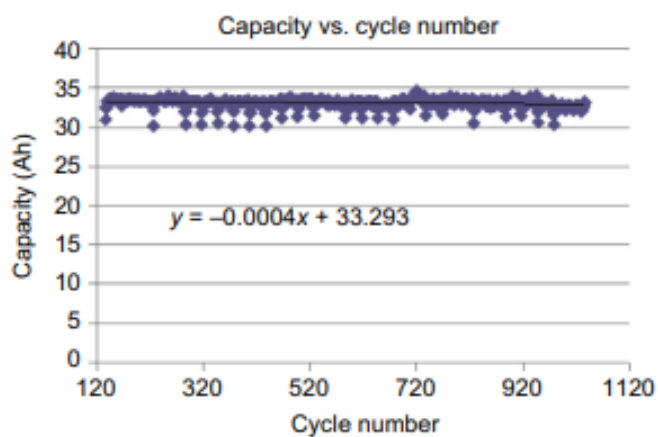
۴-۴-۲-۳- تست چرخه عمر مدول با شارژ سریع در ۴C

تست چرخه عمر روی مدول ۲۴ ولتی انجام گرفت که در آن چرخه شامل شارژ سریع در سرعت 4C و دشارژ در C/2 تنظیم شده بود. ولتاژ در انتهای شارژ (۲۶/۴۵V) با حالت شارژ ۹۰٪ و ولتاژ در انتهای دشارژ (21/72 V) با حالت شارژ ۲۴٪ مطابقت دارد که منجر به استفاده از ۳۳/۳ Ah (۶۶٪) از مدول می‌شود. شارژ در ۲۰۰ A و دشارژ در ۲۵A انجام می‌شود. زمان شارژ ده دقیقه و زمان دشارژ ۸۰ 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 ۳۰ چرخه‌ای انجام شد که هر بلوک در حدود ۲ روز طول می‌کشد. تست‌ها بدون فن خنک کننده انجام شد. نمونه‌هایی از نتایج چرخه عمر در شکل‌های ۹-۴ و ۱۰-۴ ارائه شده است. شکل ۹-۴ ولتاژ و حداکثر دمای داخل مدول را نشان می‌دهد. همان طور که نشان داده شد، حداکثر دما در حدود ۴۰ °C بدون خنک کننده فن فعال تثبیت شد. نتایج تست ۱۰۰۰ چرخه ای 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 ۴-۹- داده های ولتاژ و حداکثر دمای داخلی برای تست چرخه عمر مدول ۲۴ ولت با شارژ سریع



شکل ۴-۱۰- داده های چرخه طول عمر (ظرفیت سلول Ah) برای مدول ۲۴ ولت برای ۱۰۰۰ چرخه با شارژ سریع

منابع

1. C. Botsford, A. Szczepanek, Fast Charging vs. Slow Charging: Pros and Cons for the New Age of Electric Vehicles, EVS 24, Stavanger, Norway, 13–16 May, 2009.
2. S. Shrank, A New, Fast-Charge Battery Could Jumpstart the Electric Vehicle Market, news release on the Nissan Leaf by Worldwatch.org, 4 November, 2011.
3. A. Schroeder, Energy Policy 43 (2012) 144.
4. J. Shelburne, V. Manev, B. Hanauer, Large Format Li-ion Batteries for Automotive and Stationary Applications, 26th International Battery Seminar, Fort Lauderdale, Florida, March 2009 (paper on CD of the meeting).
5. K. Zaghib, M. Dontigny, A. Guerfi, P. Charest, I. Rodrigues, A. Mauger, C.M. Julie, J Power Sources 196 (2010) 3949.
6. Toshiba's SCiB Rechargeable Battery to Power Honda's New Electric Car, the Fit EV, news release from Toshiba, 17 November, 2011.
7. Proterra Startup Will Make Electric Buses that Charge in 10 Minutes, Treehugger.com, 22 June, 2011.
8. California Air Resources Board, Staff Report: 2008 Proposed Amendments to the California Zero Emission Vehicle Program Regulations (Fast Refueling for EVs), 8 February, 2008.
9. Charging Stations, Wikipedia Free Encyclopedia, updated November 2010.
10. R. Benger, H. Wenzl, H.P. Beck, M. Jiang, D. Ohms, G. Schaedlich, Electrochemical and Thermal Modeling of Lithium-Ion Cells for Use in HEV or EV Applications, EVS-24, Stavanger, Norway, 13–16 May, 2009.
11. A.F. Burke, M. Miller, Performance Characteristics of Lithium-ion Batteries of Various Chemistries for Plug-in Hybrid Vehicles, EVS-24, Stavanger, Norway, May 2009 (paper on the CD of the meeting).
12. A.F. Burke, M. Miller, J. Power Sources 196 (2011) 514.

فصل پنجم

استانداردهای ایمنی و عملکردی باتری‌های لیتیوم یون

۵-۱- مقدمه

امروزه استانداردها پایه و اساس تقریباً تمام توسعه‌های فنی به حساب می‌آیند. استانداردها پایه‌ای برای شرکت‌هایی هستند که می‌خواهند به بازارهای داخلی و بین‌المللی نفوذ کنند. استانداردها همچنین اطمینان قانونی را فراهم می‌کنند. در جامعه ما، استانداردها اطمینان و ایمنی را تأمین می‌کنند و نوعی اطمینان قانونی و منابع توسعه دهندگان را به شیوه‌ای هدفمند برای ایجاد محصولات ایمن و قابل مدیریت ارائه می‌دهند.

به عنوان نتیجه؛ سیاست دور شدن از سوخت‌های فسیلی و هسته‌ای و توسعه فنی سریع باتری‌های لیتیوم یونی، استانداردهای کاربرد خود را در زمینه‌های مختلف کاربردی الزام‌آور می‌کنند، تا اعتماد در میان مصرف کنندگان و اطمینان قانونی برای تولیدکنندگان را تأمین نمایند.

توسعه سریع فناوری لیتیوم از باتری‌های تلفن همراه تا سیستم های ذخیره سازی انرژی در مقیاس بزرگ منجر به تلاش‌هایی برای استاندارد سازی این صنعت در سراسر جهان شده است. استفاده گسترده از این باتری‌ها، توسعه استانداردهای ایمنی مربوطه را اجتناب ناپذیر کرده است. در مقایسه با سل های مبتنی بر سرب که قبلاً به طور گسترده استفاده می‌شدند، دانسیته انرژی باتری‌های لیتیومی بسیار بالاتر می‌باشد و بنابراین باتری‌ها می‌توانند ابعاد کوچکتری داشته و در کاربردهای کاملاً جدید استفاده شوند. این ویژگی به علت پایداری سینتیکی منحصر به فرد الکترولیت باتری لیتیومی و استفاده از مواد با قابلیت میان‌گذاری/ میان‌زدایی بین لایه ای است.

باتری‌ها یکی از قدیمی‌ترین محصولات در مهندسی برق هستند و به همین علت تحت تأثیر یک فرآیند استانداردسازی طولانی مدت بوده‌اند. به احتمال زیاد، باتری‌های لیتیوم-یون نیز تحت یک فرایند استانداردسازی مشابه با باتری‌های سرب-اسید قرار خواهند گرفت. بسیاری از استانداردها برای کاربردهای مختلف در دسترس هستند. مهمترین استانداردها عبارتند از: استانداردهای ابعاد و مواد، استانداردهای عملکردی و استانداردهای ایمنی.

۵-۲- سازمان‌های استاندارد

کمیته‌های استاندارد DIN و DKE¹ کمیسیون برق آلمان و الکترونیک و فناوری اطلاعات، در سه سطح همکاری می‌کنند: سطح ملی (استانداردهای DIN SPEC, DIN VDE AR)، سطح بین‌المللی (در نتیجه بین‌المللی ISO و استانداردها و مشخصات IEC) و سطح اروپایی (که منجر به CEN اروپا، CENELEC (CLC) و استانداردها و مشخصات ETSI گردید (شکل ۵-۱)). برای تسهیل صادرات و واردات، حذف محدودیت‌های تجاری و تضمین تقسیم کار بین‌المللی، منافع یک کشور صنعتی مانند آلمان مشارکت در تدوین استانداردها است. ادغام اقتصادی در حال افزایش کشورهای همسایه و گروه‌های دیگر کشورها، باعث گردیده است تا استانداردهای سازگار و قابل تعامل با همدیگر، با عمق بیشتر استانداردسازی، دارای اهمیت روزافزون گردند.

اعضای ایزو و IEC (سطح بین‌المللی) و CEN و CLC (سطح اروپایی) کمیته‌های ملی هستند که اغلب‌شان سازمان‌های استانداردسازی ملی هستند. آنها کارشناسان و نمایندگان صنعت، سازمان‌های دولتی، انجمن‌ها و دانشگاه‌ها را برای شرکت در فعالیت فنی انتخاب می‌کنند.

با این حال ETSI یک سازمان عضویت‌پذیر است، به این معنی که هر شرکت یا سازمانی که به ایجاد ارتباطات راه دور و استانداردهای مرتبط علاقمند است، می‌تواند عضو ETSI شود.

DIN سازمان آلمانی عضو ISO و CEN است، در حالی که DKE سازمان آلمانی عضو در سازمان استاندارد الکترونیکی IEC و CENELEC است.

هیئت مدیره شورای عالی، بالاترین سطح سیاسی است. در لایه سلسه مراتبی بعدی، کمیته‌های راهبری بر این سازمان نظارت داشته و تمام فعالیت‌های آن را مدیریت می‌کنند. دبیرخانه مرکزی، همه کمیته‌های عمومی را سازماندهی می‌کند.

¹ Deutsche Kommission Fur Elektronik Informationstechnik

	عمومی	الکتروشیمیایی	ارتباطات راه دور
بین المللی	ISO	IEC	ITU
اروپایی	CEN	CENELEC	ETSI
ملی (آلمانی)	DIN	DKE VDE DIN	DKE VDE DIN

شکل ۵-۱- سازمان های استاندارد سازی

وظیفه توسعه استانداردهای بین المللی و اروپایی توسط کمیته های فنی (TC) به صورت غیرمتمرکز انجام می شود. محدوده های این کمیته ها توسط هیئت هماهنگی مربوطه بررسی و مجوز داده می شوند. حوزه های فرعی عملیاتی به کمیته های فرعی (SC)، به ویژه در ISO و IEC، تقسیم می شود. همه اعضا می توانند از طریق کارشناسان خود در TC ها و SC ها مشارکت کنند. هیئت عضو رسمی به جلسات کمیته های فنی و کمیته های فرعی فرستاده می شوند.

سازمان های ملی به اصطلاح کمیته های آینه ای^۱ به منظور هماهنگ کردن تلاش های خود در سطح ملی کار می کنند. نمایندگان در نهادهای ملی منصوب می شوند تا منافع ملی را در سطوح بین المللی و اروپایی دنبال کنند. اصل اساسی تضمین کننده مشارکت در بدنه DIN یا DKE، درگیرکردن همه سازمان هایی است که علاقمند به مشارکت شرکت ها، موسسات بازرگانی و داد و ستد، آزمایشگاه ها و مسئولین در توسعه استانداردها هستند. آنها اجازه دارند کارشناسان فنی را برای همکاری در سازمان های ملی مشارکت دهند. گروه های متخصص باید به طور مناسبی در سازمان های استاندارد نمایندگی کنند. این موضوع به ویژه برای توسعه استانداردهای ایمنی مهم است. علاوه بر این، نتایج باید به عموم ارائه شود. بازخورد عمومی، بخشی از استانداردسازی است و باید مورد توجه شایسته قرار گیرد.

۵-۳- فرآیند استانداردسازی

تاریخچه توسعه استانداردسازی فنی با مراحل مختلفی که در طول زمان دارای اهمیت متفاوتی بوده اند، مشخص می شود. این موضوع شامل استانداردسازی در سطح کارخانه، استانداردسازی ملی و استانداردسازی بین المللی (بین المللی و منطقه ای) است. با افزایش تجارت جهانی، استانداردسازی بین المللی مهم تر شده است. برای یک بازار کار جهانی، محدودیت های تجاری

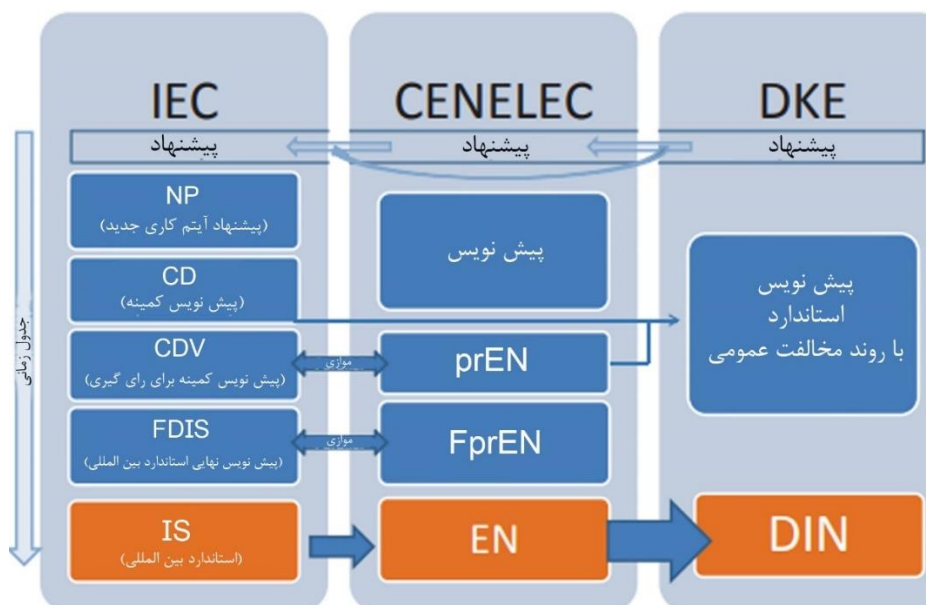
¹ Mirror Committees

باید حذف شده یا از آنها اجتناب شود. محتوای استانداردها باید مطابق با الزامات عمومی متداول باشد. استانداردها باید علوم و فناوری‌های روز و شرایط اقتصادی مرتبط را مد نظر داشته باشند. استانداردها حاوی قوانین مربوط به کاربردهای عمومی هستند. آنها باید توسعه یافته و مردمی سازی فناوری را ارتقاء داده و به حفاظت از محیط زیست کمک کنند.

کار واقعی در همه سازمان‌ها به شیوه‌ای مشابه انجام می‌شود (شکل ۵-۲). اولین قدم به سمت یک استاندارد بین‌المللی یا اروپایی که یک عضو، کمیته فنی یا سازمان ارائه می‌کند، یک پیشنهاد جدید کار است (NWIP). هر کسی می‌تواند به سازمان‌های استاندارد ملی وارد شود تا تلاش برای پیشنهاد مربوط به استاندارد سازی را شروع نماید. اگر یک پیشنهاد پذیرفته شود، قدم بعدی شامل گسترش برنامه کار یک کمیته فنی موجود یا تشکیل یک کمیته فنی جدید است. اغلب گروه‌های کاری بر روی اولین پیش نویس کار می‌کنند و نتیجه کار در اختیار کمیته پیش نویس (CD) در سطح کمیته بالاتر قرار می‌گیرد. CDV سپس توسط دبیرخانه مرکزی به اعضای بین‌المللی یا اروپایی برای رأی گیری توزیع می‌شود. اگر تعداد کافی از اعضا پیش نویس را قبول داشته باشند، پیش نویس نهایی (FDIS) تهیه شده و به منظور به رسمیت شناختن به عنوان استاندارد بین‌المللی یا اروپایی مورد تصویب قرار می‌گیرد. نسخه استاندارد مورد نظر باید به عنوان پیش نویس عمومی در سطح ملی ارائه شود.

متن استاندارد با جزئیات معمولاً قبل از انتقال به سطح TC یا SC برای دریافت نظر رسمی، توسط گروه‌های کاری (WG) نهایی می‌شود. تعدادی از کشورها کارشناسانی را به این گروه‌های کاری اختصاص می‌دهند. سازمان‌های استانداردسازی اطمینان حاصل می‌کنند که استانداردها نتیجه یک توافق داوطلبانه براساس مشارکت عمومی و شامل شخصیت‌های دارای منافع قانونی مانند شرکت‌ها، تاجران، دانشگاه‌ها، مصرف کنندگان، بازرگانان، موسسات آزمایش و مسئولین هستند.

متن استاندارد با جزئیات معمولاً توسط گروه‌های کاری (WG) قبل از انتقال به TC یا SC به منظور دریافت رسمی، نهایی می‌گردد. کشورهای عضو، کارشناسان را به گروه‌های کاری اختصاص می‌دهند. سازمان‌های استانداردسازی اطمینان حاصل می‌کنند که استانداردها نتیجه یک توافق داوطلبانه براساس مشارکت عمومی و شامل افراد با منافع قانونی مانند شرکت‌ها، تجارت، دانشگاه‌ها، مصرف کنندگان، تجارت، موسسات آزمایش و مسئولین هستند.



شکل ۵-۲- مراحل تکامل استاندارد در سطوح مختلف استانداردسازی

همه استانداردها تحت یک چرخه به اصطلاح نگهداری قرار می گیرند. آنها به طور مرتب برای به روزرسانی هایی که ممکن است مورد نیاز باشند مورد بازبینی قرار می گیرند. علاوه بر این، اگر نوآوری فنی ایجاب کند، در استانداردها تجدیدنظر می شود.

۵-۴- کاربرد استانداردهای باتری

استانداردهای باتری اساساً بین باتری های اولیه و ثانویه تفاوت قائل می شوند. اطلاعات ارائه شده در اینجا محدود به باتری های ثانویه است چرا که شارژ مجدد باتری یک ویژگی کلیدی برای زمینه های کاربردی جدید است. علاوه بر این، استانداردهای باتری به کاربرد آن بستگی دارند. که شامل باتری های قابل حمل، ثابت و کاربردهای صنعتی و همچنین خودروهای جاده ای می باشند.

مرحله بعدی طبقه بندی بر اساس مواد شیمیایی باتری است. باتری هایی با الکترولیت اسیدی در مقایسه با الکترولیت غیر اسیدی و سیستم های باتری مبتنی بر سرب-اسید در مقابل نیکل-کادمیوم و لیتیوم یون وجود دارد. سرب - اسید و نیکل - کادمیوم معمولاً از لحاظ الزامات ایمنی در یک گروه قرار می گیرند و از باتری های لیتیومی که دارای جنبه های ایمنی دیگری می باشند، جدا می گردند.

الزامات قانونی دیگری که برای باتری ها مهم تر از استانداردها هستند نیز وجود دارد. مطابقت با استانداردها اختیاری است. الزامات قانونی عبارتند از:

تمام باتری‌های لیتیوم یون تحت نظر UN، در گروه حمل و نقل کالاهای خطرناک قرار دارند. این الزامات اطمینان ایجاد می‌کنند که باتری‌ها به طور ایمن حمل می‌شوند. مقررات آلمانی باتری که ترجمه دستورالعمل اتحادیه اروپا 2006/66/EC به قانون ملی است نیز، اعمال می‌شود.

۵-۴-۱- استانداردهای حمل و نقل الکتریکی

دولت فدرال آلمان در نظر دارد تا سال ۲۰۲۰ یک میلیون خودروی الکتریکی در جاده‌ها داشته باشد. در سال‌های اخیر این امر موجب توسعه باتری‌های پایه لیتیوم شده است. با این حال، استانداردهای لازم به کندی در حال توسعه بوده و بسیاری از استانداردهای موجود نیز تنها اخیراً به تحولات جاری توجه کرده‌اند. این وضعیت پیچیده‌تر نیز می‌شود، به این دلیل که مفاهیم متفاوتی برای زیرساخت‌های حمل و نقل الکتریکی وجود دارد (شکل ۵-۳).

باتری‌های وسایل نقلیه دارای یک مزیت عمده هستند؛ تولیدکنندگان خودرو (که به طور طبیعی علاقه مند به فروش محصولات ایمن هستند) قبلاً الزامات ایمنی زیادی را در قالب استانداردهای ایمنی برآورده کرده‌اند. استانداردسازی به علت پیچیدگی‌های فنی، بسیار دشوار است، به خصوص زمانی که یک سیستم باتری کامل در نظر گرفته می‌شود، از جمله سیستم‌های مدیریت حرارتی و الکتریکی آن. جدول ۵-۱ چند استاندارد SAE را نشان می‌دهد، برخی از آنها کاملاً جدید هستند.

۵-۴-۲- استانداردهای سیستم‌های ذخیره ایستگاهی

باتری‌های لیتیوم یون به طور فزاینده‌ای برای سیستم‌های ایستگاهی اهمیت پیدا کرده‌اند. این موضوع نه تنها برای ساماندهی ذخیره سازی خانگی که در ترکیب با سیستم‌های فتوولتائیک نصب می‌شوند، بلکه برای سیستم‌های در مقیاس بزرگ که ذخیره سازی متوسط را انجام می‌دهند هم مهم است. ایمنی عملیاتی مخصوصاً برای کاربردهای محلی حیاتی است و باید حتماً استاندارد و پایش گردد.



شکل ۵-۳- طبقه بندی استانداردهای باتری

چالش استاندارد سازی در واقع تعریف الزامات اولیه‌ای است تا اطمینان حاصل شود که باتری‌ها حتی اگر به صورت نادرست استفاده شوند و یا دارای نقص باشند، آسیبی به کسی وارد نمی‌کنند. VDE قوانین کاربردی را ترسیم کرده است تا الزامات ایمنی عملکردی و کاربری‌های اشتباه قابل پیش بینی شامل آزمایش سقوط، استفاده در شرایط نادرست گرمایی و شارژ بیش از حد کنترل شوند.

جدول ۵-۱- استانداردهای باتری

استانداردهای SAE باتری خودرو	
SAE J240	آزمایش طول عمر برای باتری‌های ذخیره‌ساز خودرو
SAE J537	باتری‌های ذخیره
SAE J1551	سطوح عملکردی و روش‌های اندازه‌گیری تابش الکترومغناطیس برای خودروها و وسایل (۳۰ تا ۱۰۰ MHz)
SAE J1127	کابل باتری
SAE J1455	اقدامات عملی زیست محیطی توصیه‌ای برای کامیون‌های سنگین
SAE J1718	اندازه‌گیری هیدروژن گاز آزاد شده از خودروهای سواری و کامیون‌های سبک دارای نیروی محرکه باتری در حین شارژ باتری
SAE J1742	اتصالات ولتاژ بالای دسته سیم خودروهای برقی جاده‌ای- الزامات عملکردی عمومی و روش آزمایش
SAE J1766	اقدامات عملی توصیه شده برای یکپارچه کردن آزمایش تصادف سیستم های باتری خودروهای برقی و هیبریدی (در حال کامل شدن)
SAE J1772	جفت ساز هدایتی شارژ خودروهای برقی
SAE J1773	جفت‌ساز القایی شارژ خودروهای برقی

اقدامات عملی توصیه شده برای بسته‌بندی مدول‌های باتری خودروی برقی	SAE J1797
اقدامات توصیه‌ای برای درجه بندی عملکردی ماژول‌های باتری خودروی برقی	SAE J1798
پایانه‌های کابل برق	SAE J1811
مشخصات SAE برای اتوبوس‌ها	SAE J1939
آزمایش طول عمر برای باتری‌های ذخیره قوی	SAE J2185
آزمایش چرخه عمر مدول‌های باتری خودرو	SAE J2288
خطوط راهنمای عملکردی سیستم‌های مجموعه باتری خودروهای با نیروی محرکه باتری	SAE J2289
سامانه انتقال انرژی برای خودروهای برقی	SAE J2293
خطوط راهنما برای ایمنی خودروی برقی	SAE J2343
آزمون ارتعاش باتری خودروی برقی	SAE J2380
آزمون استفاده نادرست باتری خودروی برقی	SAE J2464

۳-۴-۵ - استانداردهای مربوط به کاربردهای دیگر

همانطور که در بالا ذکر شد، باتری‌های لیتیوم یون در بسیاری از حوزه‌ها مانند وسایل کاربردی قابل حمل مانند منبع شارژ همراه (پاوربانک)، کاربردهای صنعتی و همچنین در کاربردهای حمل و نقل ریلی و هوایی استفاده می‌شوند.

۵-۵- پروژه‌های استانداردسازی جاری و پیشنهادهایی برای باتری‌های لیتیوم یون

در حال حاضر استانداردها در رابطه با موارد زیر توسعه می‌یابند:

۱) استانداردهای ایمنی برای کاربردهای ایستگاهی مانند سیستم های ذخیره سازی خانگی (در آینده:

سیستم های شبکه‌ای برق هوشمند در مقیاس بزرگ (در حد مگاوات ساعت))

۲) استانداردهای ایمنی برای کاربرد در سیستم های کششی

۳) استاندارد برچسب گذاری برای بازیافت

۴) مجموعه ای از استانداردها برای سیستم های جریان باتری

۵) استانداردهای ایمنی برای باتری های با دمای بالا

۵-۶- فهرست استانداردها

جدول ۵-۲ شامل پروژه های استانداردسازی برای باتری های لیتیوم یون و پروژه های در حال توسعه می باشد.

۵-۷- چشم انداز

فرایند استاندارد سازی یک جزء مهم در توسعه موفقیت آمیز صنعت باتری است. استانداردهای قابل اطمینان بین المللی برای ایجاد برنامه های کاربردی جدید و ایمن تر با قابلیت کنترل و بهینه سازی در بازار، بسیار ضروری است.

به غیر از موضوعات جاری مانند حمل و نقل الکتریکی و کاربردهای ایستگاهی، دیگر زمینه های کاربردی در آینده ظهور خواهند کرد، مانند کشتی رانی و هوا فضا.

تمام زمینه های تخصصی نیاز به کارشناسانی دارند که مایلند بدون چشم داشت بر روی استانداردها کار کنند تا یک کتابچه کاملی از استانداردها به دست آید.

غالباً استانداردها به لحاظ زمانی از توسعه های فنی عقب تر هستند. شرکت های خصوصی باید فرصت بیشتری برای حضور کارشناسان در سازمان های استاندارد فراهم آورند، تا فرصت کافی برای تدوین فراهم شود. مراکز قضایی هنگام مواجهه با اختلافات حقوقی و مصالحه، اغلب در رابطه با استانداردهای موجود مشورت می کنند، زیرا این استانداردها منعکس کننده وضعیت فنی موجود می باشند. به شرطی که انطباق با استاندارد، منابع اقتصادی در بر داشته باشد.

جدول ۵-۲- پروژه های استانداردسازی برای باتری های لیتیوم یون

عنوان	استاندارد
سل های ثانویه و باتری های ذخیره انرژی برگشت پذیر	DIN EN 6127-1
الزامات عمومی و روش های آزمایش	Ed.1
قسمت ۱: کاربردهای فتوولتائیک خارج از شبکه	

سل‌های ثانویه و باتری‌های ذخیره انرژی برگشت پذیر الزامات عمومی و روش‌های آزمایش قسمت ۲: کاربردهای داخل شبکه	DIN EN 61427-2Ed.1
الزامات ایمنی برای باتری‌های ثانویه و نصب باتری قسمت ۵: باتری‌های لیتیومی برای کاربردهای ایستگاهی	E DIN EN 62485-5 Ed.1
سیستم‌های جریان باتری برای کاربردهای ایستگاهی قسمت ۱: جنبه‌های عمومی، واژگان و تعاریف	E DIN EN 62932-1 Ed.1
سیستم‌های جریان باتری برای کاربردهای ایستگاهی قسمت ۲-۱: الزامات ایمنی	E DIN EN 62932-2-1 Ed.1
	VDE-AR-E 2510-2
	E VDE-AR-E 2510-50
سل‌های لیتیوم یون ثانویه برای خودروهای جاده‌ای برقی قسمت ۱: آزمایش عملکردی	DIN EN 62660-1 Ed.1
سل‌های لیتیوم یون برای خودروهای برقی جاده‌ای قسمت ۲: آزمایش قابلیت اعتماد و استفاده نادرست	DIN EN 62660-2 Ed.1
سل‌های لیتیوم یون ثانویه برای خودروهای برقی جاده‌ای قسمت ۳: الزامات ایمنی برای سلول‌ها و ماژول‌ها	DIN EN 62660-3

خودروهای جاده‌ای برقی مشخصات آزمایش برای مجموعه باتری‌ها و سامانه‌های کششی لیتیوم یون قسمت ۱: کاربردهای با قدرت بالا	ISO 12405-1
خودروهای جاده برقی مشخصات آزمایش برای مجموعه باتری‌ها و سیستم‌های کششی لیتیوم یون قسمت ۲: کاربردهای با انرژی بالا	ISO 12405-2
خودروهای جاده‌ای برقی مشخصات آزمایش برای مجموعه باتری‌ها و سیستم‌های کششی لیتیوم یون قسمت ۳: الزامات ایمنی عملکردی	ISO 12405-3
خودروهای جاده‌ای برقی ابعاد و طرح سل‌های لیتیوم یون ثانویه	ISO/IEC PAS 16989
خودروهای جاده‌ای برقی ابعاد و طرح سل‌های لیتیوم یون ثانویه	ISO 6469-1
خودروهای جاده‌ای برقی مشخصات ایمنی قسمت ۲: آیتم‌های ایمنی عملیاتی و حفاظت در برابر زوال	ISO 6469-2

خودروهای جاده‌ای برقی مشخصات ایمنی قسمت ۳: حفاظت از افراد در برابر برق گرفتگی	ISO 6469-3
خودروهای جاده‌ای برقی مشخصات ایمنی قسمت ۴: ایمنی برقی بعد از تصادف	ISO 6469-4
باتری‌های ثانویه برای خودروهای برقی سبک (LEV) قسمت ۱: الزامات ایمنی عمومی و روش آزمایش	E DIN EN 50604-1
سل‌ها و باتری‌های ثانویه حاوی آلکالین یا دیگر الکترولیت‌های غیراسیدی سل‌ها و باتری‌های لیتیومی ثانویه برای کاربردهای قابل حمل	DIN EN 61960 Ed.2
سل‌ها و باتری‌های ثانویه حاوی آلکالین یا دیگر الکترولیت‌های غیر اسیدی سل‌ها و باتری‌های لیتیومی ثانویه برای کاربردهای قابل حمل قسمت ۳: باتری‌ها و سلول‌های ثانویه استوانه‌ای و منشوری	DIN EN 61960-3 Ed.1
سل‌ها و باتری‌های ثانویه حاوی آلکالین یا دیگر الکترولیت‌های غیراسیدی سل‌ها و باتری‌های لیتیومی ثانویه برای کاربردهای قابل حمل قسمت ۴: باتری‌ها و سل‌های ثانویه لیتیومی سکه‌ای	DIN EN 61960-4 Ed.1

سلها و باتری‌های ثانویه حاوی آلکالین یا دیگر الکترولیت‌های غیراسیدی سل ها و باتری‌های لیتیومی ثانویه برای کاربردهای قابل حمل قسمت ۲: الزامات ایمنی برای سل‌های ثانویه درزبندی شده و باتری - های ساخته شده از آنها برای کاربردهای قابل حمل	DIN EN 26133-2 Ed.1
--	-----------------------------------