

عصر باتری لیتیم

محمد افتخاری، سمیه رجب زاده، محدثه حسین پورزریابی*

دانشکده شیمی، دانشگاه فردوسی مشهد، مشهد، ایران

تاریخ دریافت: ۱۵/۴/۱۹

تاریخ پذیرش: ۲۱/۷/۱۹

چکیده:

باتری وسیله ای الکتروشیمیایی برای ذخیره الکتریسیته می باشد. از آنجا که الکتریسیته را نمی توان به طور مستقیم ذخیره نمود (به جز در مواردی مانند خازن های الکترولیتی و کویل های ابررسانا)، نیازمند استفاده از روش های غیرمستقیم ذخیره الکتریسته می باشیم. روش های مختلفی برای تبدیل انرژی الکتریکی به فرم های دیگر انرژی وجود داشته که یکی از این موارد شامل تبدیل انرژی الکتریکی به پتانسیل، انرژی گرمایی و انرژی شیمیایی می باشد. در کتوگری باتریها دو روش کاربردی وجود دارد: ۱- باتری های اولیه، که قابل شارژ شدن نیستند و پس از استفاده دورانداخته می شوند و ۲- باتری های ثانویه، که پس از استفاده (دشارژ شدن)، قابل شارژ شدن بوده و می توانند بارها مورد استفاده قرار گیرند. بعد از گذشت یک دهه باتریهای لیتیم رشد چشمگیری کردند. از اوایل دهه ۱۹۹۰ که اولین باتری یونی لیتیم تجارتنی توسط شرکت سونی ساخته شد، تلاشهای زیادی برای کاربرد آسان باتریها انجام شد. در این مقاله خلاصه ای از موادی که در ساخت باتری یونی لیتیم به کار می رود و روشهایی که برای راحتی کار با باتریها انجام شده است معرفی می شود.

واژگان کلیدی: انرژی الکتریکی، باتری، باتری لیتیم، شیمی سبز

مقدمه:

یکی از مسائلی که امروزه مورد توجه بشر می باشد کاهش آلودگی مواد شیمیایی می باشد. دگرگونی در شیوهی ساختن مواد شیمیایی در راستای کاهش آسیب های آنها به آدمی و محیط زیست و یا جایگزین کردن مواد شیمیایی با مواد با سمیت کمتر از جمله راههای کاهش آلودگی است. در این راستا، با جایگزین نمودن باک سوخت خودروها با انواع باتریها می توان گام مهمی در جهت کاهش آلودگی برداشت.

باتری وسیله‌ای الکتروشیمیایی برای ذخیره الکتریسیته می‌باشد. اولین باتری در سال ۱۷۴۸ تا ۱۸۲۷، توسط الساندرو ولتا اختراع شد. پیل گالوانیکی که ولتا از آن استفاده نمود، شامل قرص‌های متناوبی از نقره و روی بود که هر جفت از قرصها توسط لایه‌ای از یکدیگر جدا، و این مجموعه قرص‌ها در تماس با محلول سیر شده نمک قرار داشتند. با اتصال دو انتهای باتری توسط سیم هادی، جریانی از الکتریسیته در سیم جاری شد. این باتری که اولین نوع باتری گالوانیکی ساخته شده در تاریخ پیدایش باتری‌ها بود به نام "پیل ولتایی" نیز مشهور است. به خاطر سهم ولتا در پیشرفت علم الکتریسیته، واحد اختلاف پتانسیل، ولت، به افتخار او نامیده شده است.

سل گرانی‌دانیل یکی از سل‌های گالوانی اولیه بود که در سال ۱۸۳۶ توسط جان‌دانیل به کار برده شد. در این سل، کاتد قطعه‌ای از مس می‌باشد که در محلول سیر شده‌ای از مس سولفات قرار دارد. یک محلول با چگالی به مراتب کمتری از روی سولفات رقیق، به صورت لایه‌ای در بالای مس سولفات قرار داده شده و یک الکتروود "روی" حجیم در این محلول قرار می‌گیرد. دو نیم سلول در این سل تنها توسط مرز بین دو محلول با چگالیهای مختلف از یکدیگر جدا شده بودند. طی فرایند دشارژ الکتروود، روی به تدریج حل شده و یون‌های مس بر روی سطح الکتروود رسوب می‌کنند. این سل ولتاژی در حد ۱/۱ ولت ایجاد می‌کند. سل گرانی‌دانیل در واقع اولین سل سودمند گالوانیکی بود که می‌توانست جریان قابل استفاده‌ای را تولید کند.

اولین نوع سل ثانویه (قابل شارژ شدن) در سال ۱۸۵۹ توسط شیمیدان فرانسوی "گستون پلانٹ" اختراع شد. این سل استوانه‌ای شکل متشکل از دو ورقه سرب بود که توسط روکش منفذدار از یکدیگر جدا شده و داخل محلول رقیقی از اسید سولفوریک رقیق قرار داده شده بودند. این سل به سرب - اسید باتری مشهور است و موارد استفاده زیادی دارد. امروزه از آن به عنوان باتری در بیشتر خودروها استفاده می‌شود. اما از مشکلات اولیه‌ای که با آن روبرو بودند، جریان ضعیف آغازی پیل به دلیل سطح مقطع کوچک صفحات آن بود. این مشکل با انجام شارژ مجدد پس از دشارژ شدن باتری و تکرار این مراحل و به دنبال آن افزایش سطح مقطع صفحات، و افزایش راند مان جریان خروجی رفع گردید.

در سال ۱۸۸۱ "کامیل فاور"، شیمیدانی فرانسوی، باعث پیشرفت قابل توجهی در تکنولوژی سرب - اسید باتری‌ها شد. او با پوشاندن سطح ورقه سربی با خمیر اکسید سرب مشاهده نمود که بار الکتریکی سیستم به طرز چشمگیری افزایش می‌یابد. در این سیستم سرب دی‌اکسید به عنوان کاتد و سرب به عنوان آند عمل نموده و هردو الکتروود در الکترولیت سولفوریک اسید قرار دارند.

با توجه به اینکه بسیاری از فلزات در محلول‌های اسیدی قابل استفاده نیستند، استفاده از باتری‌هایی با الکترولیت‌های خنثی یا بازی ضرورت پیدا می‌کرد. در اوایل قرن ۱۹ اولین نوع باتری قلبیایی توسط "والدمار جانگنر" مورد استفاده قرار گرفت. در

این سیستم نیکل هیدروکسید به عنوان کاتد و مخلوط پودر آهن و کادمیم به عنوان آند در الکترولیت پتاسیم هیدروکسید قرار داده شدند و پتانسیلی در حد ۱/۲ ولت ایجاد گردید.

باتری های لیتیم

یکی از باتریهایی که در اندازه های کوچک انرژی بسیار زیادی تولید می کند باتری لیتیم است. یکی از مهمترین مزیت های لیتیم برای استفاده در باتری ها، به سبک بودن آنها مربوط می شود. باتری های لیتیمی قادرند به اندازه باتریهای اسیدی و نیکلی انرژی تولید کنند. در نمونه های اولیه، از لیتیم به عنوان الکتروود منفی استفاده شد و همین مسئله بعدها به مشکل اصلی این نوع باتری ها تبدیل شد. امروزه از آلیاژهای حاوی لیتیم در باتری های لیتیمی استفاده می شود.

اولین نوع باتری یونی از جنس لیتیم را شرکت سونی در سال ۱۹۹۱ به بازار جهانی عرضه کرد. که در آن از اکسید کبالت به عنوان الکتروود مثبت و گرافیت به عنوان الکتروود منفی استفاده شده بود. این باتری ها دارای ویژگی هایی همچون توان ذخیره بالای الکتروسیسته، ایمنی بالا، عمر طولانی و هزینه پایین را دارا بوده و به همین دلیل پژوهشگران را بر آن داشته تا در جهت بهینه سازی ساختار و عملکرد این نوع باتری ها، با هدف استفاده از آنها در صنعت خودروسازی، بکوشند. امروزه دانشمندان به جای اکسید کبالت از منگنز به عنوان الکتروود مثبت استفاده می کنند که به مراتب ارزانتر و در مقابل داغ شدن، مقاوم تر است. با این همه، مشخص شده است که منگنز خالص به تنهایی قادر به جایگزینی اکسید کبالت نیست چرا که منگنز از قدرت کمتری برای ذخیره سازی الکتروسیسته برخوردار است و از سویی دیگر عمر مفید کوتاهی دارد. به همین دلیل محققان می کوشند با مخلوط کردن منگنز با سایر عناصر از جمله نیکل و کبالت به ترکیبی مناسب و قوی دست یابند. در سال ۱۹۹۷ جان گودن آف و همکارانش در دانشگاه تگزاس طرحی را به مرحله اجرا گذاشتند که بر اساس آن از یک ماده جدید به عنوان الکتروود مثبت در باتری ها استفاده می شد و این ماده جدید فسفات آهن بود که هم ارزانتر و ایمن تر از اکسید کبالت بود و هم سازگاری بیشتری با محیط زیست داشت. در سال ۲۰۰۲ دکتر مینگ شیانگ از محققان موسسه فناوری ماساچوست (MIT) مدعی بود که با اضافه کردن عناصری چون آلومینیم و نیوبیوم و زیرکونیوم به فسفات آهن می توان به ترکیبی بهتر دست یافت. دکتر مینگ شیانگ در سال ۲۰۰۴ در تحقیقی دیگر با به کار گیری ذرات فسفات آهن به ضخامت ۱۰۰ نانومتر بر حساسیت و قدرت جذب کنندگی سطح الکتروودهای مثبت و منفی باتری ها افزود و به این ترتیب توانایی ذخیره سازی باتری ها را بهبود بخشید.

باتری ها در یک تقسیم بندی کلی به دو دسته: باتری های اولیه و باتری های ثانویه تقسیم بندی می گردند. باتری های اولیه پس از دشارژ شدن، قابلیت شارژ مجدد را دارا نبوده و پس از دشارژ شدن کامل دور انداخته می شوند و باتریهای ثانویه که قابلیت شارژ مجدد را دارند و می توانند بارها مورد استفاده قرار گیرند. منظور از شارژ شدن در باتری های ثانویه،

برگرداندن انرژی شیمیایی به فرم اولیه‌ی آن می‌باشد. بر این اساس انرژی الکتریکی بار دیگر در باتری ذخیره و قابل استفاده خواهد شد. هنگامی که باتری شارژ می‌شود یونهای مثبت لیتیم به وسیله یک صفحه جدا کننده از سمت کاتد به سوی آندهای منفذ دار گرافیتی می‌روند و گرافیت مملو از اتمهای لیتیم می‌شود. هنگامی که اتمهای لیتیم الکترون را به وسیله الکترودهای گرافیتی در مدار خارجی تغذیه می‌کنند، باتری برق را منتقل می‌کند. طی فرایند دشارژ، اتمهای لیتیم آند را به فرم یونی ترک می‌کنند و به سمت کاتد، یعنی جایی که جذب می‌شوند منتقل می‌شوند. به دست آوردن و از دست دادن متناوب یونهای لیتیم در سطح کاتد، موجب بروز یک انقباض و انقباض مداوم می‌شود و در نهایت سطوح کاتد را تحلیل می‌دهد. همچنین این مسئله سبب ایجاد نوعی ناخالصی می‌شود که قابلیت کاتد را در حفظ یونهای لیتیم کاهش می‌دهد. در نتیجه کاتد یک تا دو سال پس از استفاده مداوم تحلیل می‌رود. در این شرایط در صورتیکه باتری تحت فشار قرار گیرد، بیش از حد گرم شده و مواد شیمیایی فراری تولید و جریانهای کوچکی برقرار می‌کند که می‌تواند آتش‌سوزی‌های قابل توجهی به راه اندازد. گروهی از متخصصان به رهبری یی یینگ وو (Yiyang Wu) در دانشگاه کلمپ در ایالت اهایو با استفاده از نانو رشته سیم‌های اکسید کبالت اندودهای بسیار خالصی به وجود آورده‌اند که جایگزین مناسبی در بین ترکیبات متداول به کار گرفته شده به عنوان کاتد می‌باشد. از آنجایی که نانو رشته سیم‌ها در مقایسه با یک لایه مسطح دارای سطح تماس بیشتری هستند یونهای لیتیم می‌توانند به راحتی در آن جریان داشته باشند. این ویژگی می‌تواند هم ظرفیت باتری و هم اوج توان آن را افزایش دهد. استفاده از این ویژگی در مورد خودروهایی ترکیبی مناسب است. نکته اصلی در مورد خودروهایی ترکیبی عملکرد بالا و جریان الکتریکی بالا است. یی کویی (Yi Cui) از دانشگاه استنفورد کالیفرنیا نیز با استفاده از نانو رشته سیم‌های سیلیکون به جای گرافیت آندی تولید کرده است که می‌تواند ۱۰ برابر بیشتر از گرافیت یون های لیتیم را در خود نگه دارد.

با وجود این، انتشار یونهای لیتیم در درون و بیرون ساختار کریستالی سیلیکون موجب گسترش آن و برقراری تماس میان یون‌ها می‌شود و این مشکلی است که در رابطه با آندهای مسطح سیلیکون به وجود می‌آید. نانو رشته سیم‌های سیلیکون مانند علف در سطح آندها رشد می‌کنند و با جذب لیتیم ضخیم‌تر و با از دست دادن آن باریک می‌شوند. اما از آنجایی که سیم‌ها بسیار کوچک هستند فشار وارد شده به اندازه‌ای نیست که به آنها صدمه بزند. متخصصان به این نکته اشاره می‌کنند که یک کاتد با ظرفیت یکسان هم چنان نیازمند ذخیره‌سازی یونهای لیتیم است. به دنبال تحقیقات انجام شده، ایده نانو سیم‌های مشابه در مورد کاتد ادامه دارد.

باتری لیتیم از نوع اولیه

در ده‌های گذشته توجه خاصی به استفاده از باتری‌های لیتیم از نوع اولیه شده است. هر چند این باتری‌ها قابل شارژ شدن نیستند اما کارایی بالایی دارند. این دسته از باتری‌های لیتیم به صورت دکمه‌ای (button) در تجهیزات الکترونیکی مورد استفاده قرار می‌گیرند.

دو خاصیت منحصر به فرد لیتیم^۱ سبب استفاده گسترده از آن به عنوان الکتروود منفی شده است:

۱- لیتیم سبکترین فلز در جدول تناوبی می‌باشد که امکان فراهم آوردن باتری‌های سبک را ایجاد می‌کند و از طرفی ظرفیت ویژه بالایی برای ذخیره انرژی دارد. به عنوان مثال ظرفیت ویژه فلز لیتیم $3/86 \text{ Ah/g}$ بوده در صورتیکه فلز روی ظرفیت ویژه‌ای معادل $0/82 \text{ Ah/g}$ دارد. (ظرفیت انرژی عبارتست از انرژی خروجی در واحد وزن و واحد آن W.Kg^{-1} می‌باشد).

۲- لیتیم پتانسیل احیای الکتروشیمیایی بالایی دارد و از این رو می‌تواند به عنوان آند مورد استفاده قرار گیرد. از مشکلات اولیه‌ای که با به کار گرفتن لیتیم به عنوان آند وجود دارد، تمایل شدید آن برای واکنش با آب می‌باشد. بنابراین بایستی از محیط غیر مائی برای ساخت باتری‌های لیتیم استفاده شود.

به طور کلی ۵ دسته از الکتروولیت‌های غیر مائی که می‌توان در باتری‌های لیتیم از آنها استفاده کرد عبارتند از:

۱- محلول‌های نمک لیتیم در حلال‌های قطبی آلی

۲- محلول‌های نمک لیتیم در حلال‌های قطبی معدنی

۳- نمک‌های لیتیم مذاب

۴- پلیمرهای هادی یونی

۵- سرامیک‌های هادی یونی

در بسیاری از باتری‌های لیتیم از الکتروولیت‌های دسته اول و در تعداد محدودی از این باتری‌ها از الکتروولیت‌های دسته دوم نیز استفاده می‌گردد.

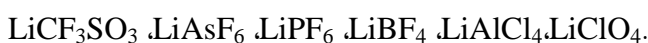
یکی از پارامترهای مهمی که در انتخاب الکتروولیت آلی دخالت دارد میزان هدایت یونی آن است که به طور مستقیم بر مقاومت درونی سل اثر می‌گذارد. با توجه به اینکه در اکثر باتری‌های لیتیم از حلال‌های آلی استفاده می‌شود و این حلال‌ها توانایی لازم جهت حل کردن الکتروولیت‌ها را ندارند بنابراین افزایش هدایت محلول امری بسیار الزامیست. برای افزایش هدایت یونی، می‌توان از حلال‌های آلی قطبی استفاده نمود. این حلال‌ها با حل کردن نمک‌های لیتیم و تبدیل آنها به گونه‌های یونی سبب افزایش هدایت محلول می‌شوند.

تعدادی از این حلال‌ها عبارتند از:

استرهای خطی (متیل فرمات، متیل استات، دی اتیل کربنات)، استرهای حلقوی (اتیلن کربنات، پروپیلن کربنات)، اترهای خطی (دی متوکسی اتان)، اترهای حلقوی. انتخاب بهترین حلال مورد نظر براساس میزان انحلال پذیری نمک لیتیم مورد استفاده در آنها و افزایش میزان هدایت محلول صورت می‌گیرد.

پارامتر مهم دیگر انتخاب حلال، نقطه ذوب و جوش آن می‌باشد. نقطه ذوب و جوش حلال از این نظر اهمیت پیدا می‌کند که می‌تواند دامنه دمایی عملکرد باتری را محدود نماید. ویسکوزیته و دانسیته حلال نیز از جمله پارامترهای مهم دیگری هستند که با تأثیری که بر هدایت محلول می‌گذارند بر مقاومت درونی سل اثر می‌گذارند.

تعدادی از نمک‌های لیتیم که در باتری‌های لیتیم کاربرد دارند عبارتند از:



محلول این نمک‌ها در حلال‌های ذکر شده در بالا هدایت قابل قبولی ایجاد می‌کنند (10^{-2} S/cm).

بررسی‌های مختلف نشان داده است که در بسیاری از موارد به کار گرفتن نمک‌های LiAsF_6 و LiPF_6 حلال‌های دی-متوکسی اتان و دی اتیل کربنات نسبت به بقیه نمک‌ها و حلال‌ها ارجحیت بیشتری دارد.

ترکیبات زیادی را میتوان به عنوان کاتد در این باتری‌ها استفاده نمود، که تعدادی از آنها عبارتند از:



از بین این ترکیبات که در باتری‌های اولیه لیتیم به عنوان کاتد استفاده می‌شوند دو ترکیب MnO_2 ، CF_x کاربرد بسیار بیشتری دارند.

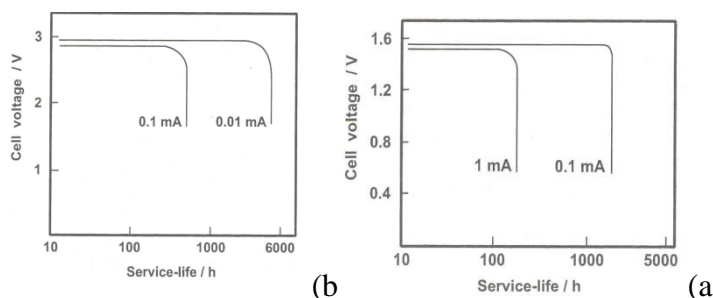
باتری‌های اولیه لیتیم خصوصیات منحصر به فردی دارند که امکان استفاده از آنها را در تجهیزات الکترونیکی مانند ساعت، دوربین فیلم برداری، ماشین حساب و... فراهم می‌آورد. از خصوصیات بارز آنها می‌توان به موارد ذیل اشاره نمود:

۱- ولتاژ بالای پیل: ولتاژ ایجاد شده در حدود ۳ ولت یا بیشتر تولید می‌باشد که با تغییر نوع کاتد مقدار آن تغییر می‌کند.

۲- دامنه دمایی گسترده باتری: باتری‌های لیتیم در دامنه دمایی 30°C تا 60°C قابل استفاده‌اند.

۳- زمان ماندگاری طولانی الکتریسیته در باتری (long shelf time): این عامل به پارامتری به نام "دشارژ خودبخودی" (self discharge) در باتری بستگی دارد. در این فرایند باتری طی واکنش‌های داخلی و بدون هیچ اتصالی بین الکترودها مقداری از بار الکتریکی ذخیره شده خود را از دست می‌دهد. دشارژ خودبخودی باعث کاهش مدت زمان ماندگاری الکتریسیته در باتری می‌شود. در باتری‌های لیتیم فرایند دشارژ خودبخودی بسیار کمتر از باتری‌های نیکل - کادمیم (که بعد از باتری‌های سرب - اسید بیشترین موارد استفاده را دارند) رخ می‌دهد.

منگنز دی‌اکسید یکی از متداولترین کاتدهای مورد استفاده در باتری‌های اولیه لیتیم می‌باشد. منحنی‌های دشارژ لیتیم-منگنز دی‌اکسید و روی - اکسید نقره در (شکل ۱) نشان داده شده است. با مقایسه داده‌های منحنی روی - اکسید نقره می‌توان به این نتیجه رسید که جریان در باتری لیتیم به مراتب کمتر از باتری روی- اکسید نقره بوده ولی از طرفی این ضعف با دو برابر بودن ولتاژ خروجی باتری لیتیم جبران می‌شود. بنابراین دو نمونه باتری از نظر دانسیته انرژی (mWhCm^{-3}) قابل مقایسه هستند. بر این اساس باتری‌های لیتیم برای سیستم‌هایی که نیاز به ولتاژی در حدود 3 V و جریان خروجی کمی دارند مانند حافظه کامپیوترها، تلویزیون، دوربین‌ها و... بسیار مناسب می‌باشند.



شکل ۱: منحنی‌های دشارژ (a) لیتیم- منگنز دی‌اکسید و (b) روی - اکسید نقره

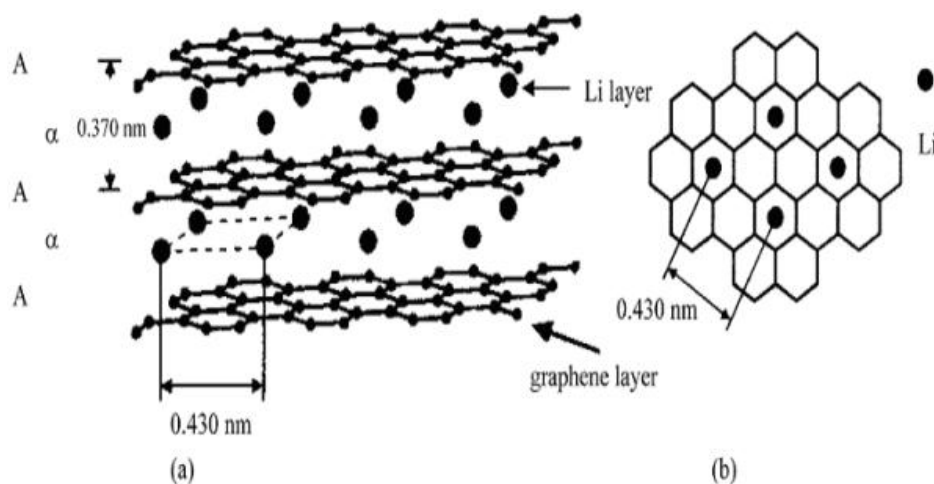
قرن ۲۰، عرصه ظهور باتری‌های ثانویه جدید می‌باشد. نمونه‌ای از این باتری‌های جدید "لیتیم باتری" می‌باشد که در ادامه به توضیح مفصل آن خواهیم پرداخت.

باتری‌های ثانویه (قابل شارژ شدن) یونی لیتیم

ابتدا در باتری‌های قابل شارژ لیتیم از خود لیتیم به عنوان آند استفاده شد، هر چند لیتیم خصوصیات منحصر به فردی دارد که می‌توان از آن به عنوان آند استفاده نمود، اما مشخص شد که با به کار گرفتن آن در باتری‌های قابل شارژ پس از چندین بار فرایند شارژ و دشارژ مشکلاتی جدی برای باتری ایجاد می‌شود به گونه‌ای که حتی در مواردی باتری منفجر می‌شود. این مورد مربوط به ایجاد دندریتهایی در سطح فلز لیتیم می‌باشد که با انجام سیکل‌های شارژ و دشارژ روی سطح فلز رشد کرده و با عبور از جدا کننده کاتد و آند باعث تماس مستقیم این دو قسمت شده و مقدار زیادی گرما و گاز آزاد می‌شود که باعث انفجار باتری می‌گردد.^۲ از این رو نیاز به تحقیقات بیشتر در این زمینه وجود داشت. پیدایش باتری‌های یونی لیتیم مدیون تحقیقات محققان دانشگاه آکسفورد می‌باشد که نشان دادند لیتیم می‌تواند در ساختار شبکه کریستالهای کبالت و نیکل اکسید جذب شود و ایجاد ترکیباتی با فرمول LiCoO_2 و LiNiO_2 کند. این پدیده که در آن لیتیم وارد ساختار شبکه کریستال می‌شود به *intercalate process* مشهور است. زمانی که از اکسید نیکل و کبالت به عنوان کاتد در مقابل الکتروود لیتیم استفاده شد پتانسیل خروجی در حد 4 V و ولت ایجاد گردید. این کشف ارزشمند توسط شرکت سونی مورد استقبال قرار گرفت و آنها پیشنهاد کردند که از دو *intercalate* الکتروود به عنوان قطب مثبت و منفی استفاده شود.

این سل که به سل یونی لیتیم نیز مشهور است از لیتیم فلزی استفاده نمی‌کند. بنابراین مشکلات ناشی از به کار گرفتن لیتیم فلزی به عنوان آند رفع گردید. در این باتری‌ها نیز نمی‌توان از محیط آبی استفاده نمود و بایستی از الکترولیت‌های ذکر شده در مورد باتری‌های اولیه لیتیم در اینجا استفاده شود.

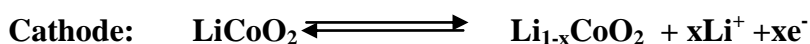
به سرعت مشخص شد بهترین میزبان برای یون‌های لیتیم در قطب منفی، کربن می‌باشد که در فرم‌هایی مانند گرافیت و یا کک که دارای سطح مقطع زیادی است می‌تواند مورد استفاده قرار گیرد. با انجام تحقیقات بیشتر مشخص شد کربن موجود در گرافیت با یون‌های جذب شده لیتیم Li^{+} می‌تواند ترکیبی به فرم LiC_6 ایجاد نمایند که با به کار گرفتن اکسید فلزات واسطه به عنوان کاتد پتانسیلی در حدود ۴ ولت ایجاد می‌شود [شکل ۲]. از مزیت‌های به استفاده از کربن می‌توان به ارزانی، غیر سمی بودن، فراوانی زیاد و همچنین جرم کم آن اشاره نمود.



شکل ۲: (a) ساختار ترکیب LiC_6 لایه‌های گرافیت به صورت AAA... (b) ساختار در صفحه Li در شبکه LiC_6 .

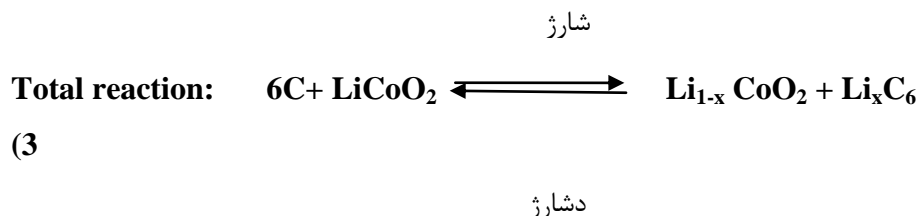
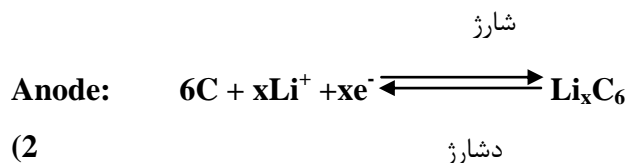
همانطور که گفته شد کربن به فرم‌های مختلف در طبیعت موجود است، از این رو به جای گرافیت می‌توان از منابع مختلفی مانند کک، کربن سیاه نیز استفاده نمود. اختلاف فرم‌های دیگر کربن در میزان جذب لیتیم آن‌ها می‌باشد. برای مثال مشخص شده است که با جایگزین نمودن گرافیت با کک میزان لیتیم جذب شده نصف شده و فرمول شیمیایی ترکیب حاصله $Li_{0.5}C_6$ خواهد شد. همانطور که گفته شد با به کار بردن اکسید فلزات واسطه به عنوان کاتد و گرافیت به عنوان آند می‌توان پتانسیل مناسبی را فراهم نمود. واکنش الکترودها در طی سیکل شارژ و دشارژ به صورت زیر است:

شارژ

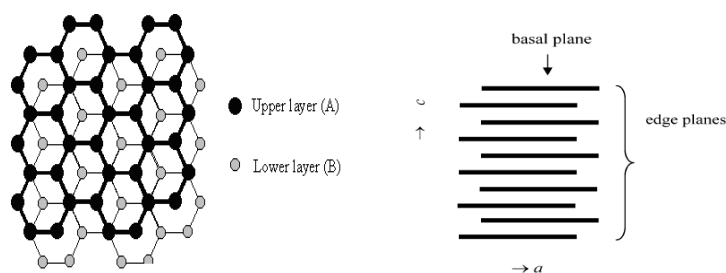


(1)

دشارژ



سطح گرافیت که در تماس مستقیم با حلال آلی و نمک یون لیتیم قرار دارد، نقش بسیار مهمی در عملکرد باتری ایفا می کند. یکی از فرایندهایی که در سطح الکتروود رخ می دهد ایجاد لایه ای روی سطح الکتروود کربنی می باشد. این لایه متخلخل سطح الکتروولیت جامد (SEI) نام دارد. آزمایشات مختلف نشان داده است این لایه که از اجزای تجزیه شده الکتروولیت تشکیل شده است، باعث افزایش سرعت تبادل یون های لیتیم از محلول به گرافیت و بالعکس می شود.^{۵،۶} از طرفی نقش مهمتر این لایه جلوگیری از ورود یون های لیتیم حلالپوشی شده به داخل شبکه کربنی به دلیل سایز بزرگ آنها می باشد، در صورت ورود یون های حلالپوشی شده ی حجیم به داخل شبکه گرافیت لایه لایه شده و ساختار آن از هم می پاشد.^۶ بنابراین تشکیل این لایه در سطح الکتروود از عوامل بسیار مهم عملکرد این باتری ها می باشد. ساختار گرافیت در شکل ۳ نشان داده شده است. همانطور که از ساختار نشان داده شده بر می آید لایه های ABABAB.... تکرار می شوند.



شکل ۳: ساختار گرافیت به شکل صفحات متناوب از صفحات ABABAB....

دو نوع صفحه را می توان در گرافیت مشاهده نمود که در شکل نشان داده شده است: صفحات لبه ای (edge plane) و صفحه اصلی (basal plane). صفحات لبه ای می تواند در جهت محور a که در شکل نشان داده شده است حرکت کنند و با توجه به اینکه اتم های کربن سیر نشده در صفحات لبه ای وجود دارد، می توانند به آسانی سبب تجزیه شدن الکتروولیت در طی

مرحله شارژ شدن باتری در سیکل اول گردند. با تجزیه شدن الکترولیت در اثر کربن‌های گرافیت، بازده کولنی coulombic (efficiency) ^۵ کاهش می‌یابد.

$$\eta = \frac{\text{مقدار لیتیوم خارج شده طی فرایند دشارژ}}{\text{مقدار الکترون مصرف شده طی فرایند شارژ}} \times 100\%$$

مخرج کسر فوق میزان الکترون مصرفی را در طی فرایند شارژی نشان می‌دهد. زمانی که کربن‌های لبه‌ای فعال باشند با تجزیه نمودن الکترولیت سبب مصرف الکترون می‌شود، بنابراین با زیاد شدن الکترون‌های مصرفی در طی مرحله شارژی طبق رابطه فوق بازده کولنی کاهش می‌یابد.

برای افزایش بازده کولنی روش‌های مختلفی را می‌توان به کار برد :

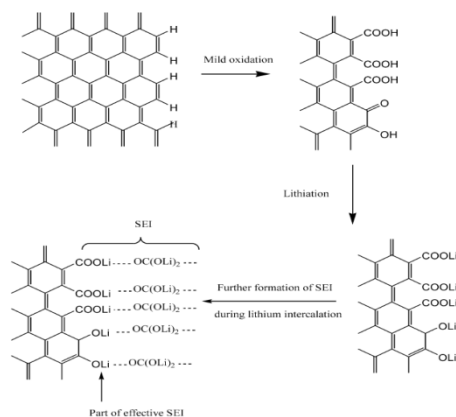
۱- اکسیداسیون ملایم گرافیت

۲- ترسیب فلز یا اکسید فلز

۳- پوشاندن با پلیمری

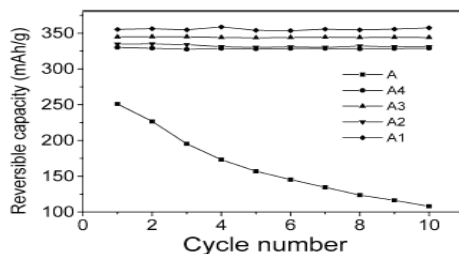
اکسیداسیون ملایم

برای افزایش میزان بازده کولنی بایستی فعالیت کربن‌های لبه‌ای در گرافیت کاهش پیدا کند. یکی از این روش‌ها اکسیداسیون ملایم با هوا می‌باشد. البته می‌توان از سایر اکسندرها نیز نظیر H_2O_2 ، HNO_3 ، $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ و $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ در این روش استفاده نمود^{۱۱-۷} در طی فرایند اکسیداسیون لایه‌ای از اکسیدها مانند کربونیل، کربوکسیل در محل کربن‌های لبه‌ای تشکیل می‌شود که به طور شماتیکی در شکل ۴ نشان داده شده است. فرایند اکسیداسیون همراه با ایجاد نانوکanalها و میکرو حفره‌هایی می‌باشد که می‌توانند مانند میزبان عمل نمایند و سبب افزایش ظرفیت جریان باتری شوند. پس از لیتیوم‌دار شدن سطح گرافیت، لایه اکسید شده قسمتی از SEI خواهد شد و از تجزیه الکترولیت توسط کربن‌های فعال لبه‌ای جلوگیری می‌کند.



شکل ۴: اکسیداسیون ملایم گرافیت

بازده کولنی سیکل اول بدون اکسیداسیون کربن‌های فعال لبه ای ۶۴٪ گزارش شد که این مقدار به ۸۸٪ با اکسید کردن ملایم کربن‌های لبه‌ای بهبود یافت. همچنین با استفاده از این روش ظرفیت جریان و تعداد سیکل‌های شارژ و دشارژی که بدون افت ظرفیت جریان رخ می‌دهد افزایش می‌یابد. برای مثال ظرفیت جریان باتری که از گرافیت معمولی به عنوان آند استفاده می‌کند در ۱۰ سیکل نخست از ۲۵۱ mAh/g به ۱۰۵ mAh/g می‌رسد این در حالیست که با اصلاح گرافیت به روش اکسیداسیون ملایم علاوه بر افزایش ظرفیت جریان به ۳۵۵ mAh/g در ۱۰ سیکل ابتدایی هیچ روند کاهشی در ظرفیت جریان مشاهده نمی‌شود. شکل ۵ این رویداد را نشان داده است.^{۱۲}

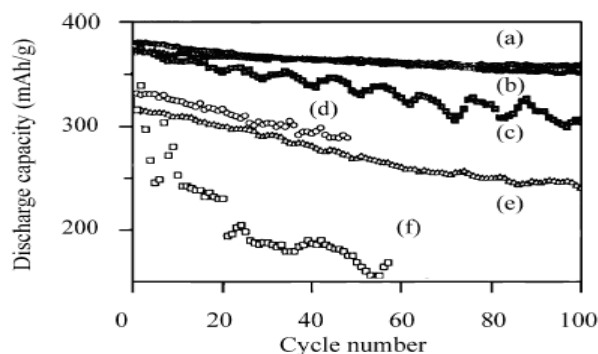
شکل ۵: بررسی رفتار گرافیت (A) قبل از اکسیداسیون و بعد از اکسیداسیون ملایم با محلول‌هایی مثل (A₁) (NH₄)₂ S₂O₃ (A₂) ، HNO₃ ،

(A₃) Ce(SO₄)₂ (A₄) H₂O₂ در دمای ۶۰ °C

اصلاحات سطح با استفاده از ترسیب فلزی یا اکسید فلز

همانطور که در قسمت‌های قبل اشاره شد، در باتری‌های قابل شارژ لیتیوم بیشتر از حلال‌هایی دی‌متوکسی‌اتان و دی‌اتیل‌کربنات استفاده می‌شود. در مورد الکترولیت‌هایی که از حلال پروپیلن کربنات استفاده می‌شود لایه SEI در سطح الکتروود به خوبی تشکیل نمی‌شود بنابراین جذب لیتیوم در گرافیت انجام نشده و ملکولهای حلال به راحتی وارد ساختار

گرافیت می‌شوند و با لایه لایه نمودن آن ساختار آند را از هم می‌پاشند^{۵،۶} از طرفی کربن‌های لبه‌ای نیز فعال‌اند و باعث کاهش بازده کولنی می‌شوند. بنابراین عملکرد گرافیت در الکترولیت‌های بر پایه پروپیلن کربنات مساعد نمی‌باشد. زمانی که سطح آند گرافیتی توسط نانو ذرات نیکل پوشانده می‌شود، این ذرات با پوشاندن سطح آند گرافیتی از تماس مستقیم گرافیت با الکترولیت جلوگیری می‌کنند و از ورود ملکول‌های حلال و یون‌های لیتیم حلالپوشی شده که باعث از هم پاشیدن ساختار گرافیت می‌شوند جلوگیری می‌کند. علاوه بر آن ترکیبی که برای پوشاندن گرافیت استفاده می‌شود (نانو ذرات نیکل) هادی الکتروسیسته می‌باشد که سبب افزایش جریان مبادله‌ای و نفوذ یون‌های لیتیم می‌شود. علاوه بر نانو ذرات نیکل بقیه فلزات مانند روی،^{۱۳} نقره^{۱۴} و آلومینیوم^{۱۵} نیز می‌توانند روی سطح الکتروود کوت شوند. بنابراین در این کامپوزیت‌ها علاوه بر اینکه بازده کولنی افزایش می‌یابد، ظرفیت دشارژ شدن بعد از چندین سیکل ابتدایی (هر سیکل شامل فرایند دشارژ و شارژ مجدد می‌باشد) تقریباً ثابت باقی می‌ماند که نشان‌دهنده توانایی این روش در بهبود عملکرد باتری می‌باشد. شکل ۶ این اثر را نشان می‌دهد.^{۱۶}



شکل ۶: بررسی عملکرد گرافیت عادی (منحنی d, e و f) و رفتار نمونه‌های ترسیب شده با آلومینیوم (a, b, c): حلقوی، مثلثی و مستطیلی.

اکسیدهایی نظیر SnO ، SnO_2 [۱۷، ۱۸] و M_xO (M= Cu, Ni, Fe, Pb) [۱۹] را نیز می‌توان روی سطح آند گرافیتی کوت نمود. و در این موارد نیز مانند قبل، عملکرد باتری به طرز چشمگیری بهبود می‌یابد.

کوت نمودن آند گرافیتی با پلیمرها

پلیمرها نیز می‌توانند مانند موارد قبل برای کوت نمودن گرافیت مورد استفاده قرار گیرند.^{۱۹} پلیمرهایی که غالباً مورد استفاده قرار می‌گیرند عبارتند از پلی‌تیوفن، پلی‌پیرول و پلی‌آنیلین که هادی الکتروسیسته نیز می‌باشند. در این مورد نیز پلیمرها مکان‌های فعال روی سطح الکتروود را پوشانده و با غیرفعال نمودن آنها از تجزیه الکترولیت جلوگیری نموده و باعث افزایش بازده کولنی روش می‌شوند.

کوت نمودن گرافیت با فرم‌های دیگر کربن

همانطور که در قسمت‌های قبل به آن اشاره شد الکترولیت‌هایی که در آن حلال پلی‌کربنات وجود داشته باشد برای آند گرافیتی مناسب نمی‌باشد^{۱،۵،۶} و از این رو برای ارتقا عملکرد باتری در سطح الکتروود اصلاحاتی انجام شد.

به دلیل وجود مشکلات اولیه‌ای که در استفاده از این حلال وجود دارد، در بعضی از موارد حلال اتیلن کربنات جایگزین این حلال می‌شود. از خصوصیات منحصر به فرد پلی‌کربنات می‌توان به نقطه ذوب پایین آن اشاره نمود که 49°C است این در حالیست که نقطه ذوب اتیلن کربنات 38°C می‌باشد و در نتیجه عملکرد باتری در دماهای پایین به شدت محدود می‌شود. از این رو به آسانی نمی‌توان جایگزین مناسبی برای این الکترولیت پیدا نمود. بنابراین بایستی به دنبال اصلاحاتی در جهت بهبود عملکرد آند باشیم. علاوه بر روش ترسیب فلز روی سطح آند (که سبب بهبود عملکرد آند می‌شود) روش دیگری نیز وجود دارد. در این روش نیز سطح گرافیت توسط لایه‌ای از فرم‌های دیگر کربن پوشیده می‌شود به گونه‌ای که امکان تجزیه الکترولیت توسط کربن‌های فعال لبه‌ای از بین رفته و بازده کولنی، افزایش می‌یابد. همچنین با توجه به اینکه SEI در سطح الکتروود ایجاد می‌شود بنابراین از ورود ملکولهای حلال و از هم پاشیده شدن آند گرافیتی جلوگیری می‌شود.

علاوه بر گرافیت که کاربرد گسترده‌ای به عنوان آند در باتری‌های یونی لیتیم دارد می‌توان از ترکیبات دیگری نیز به عنوان آند استفاده نمود. آلیاژها، نیتریدها، اکسید تیتانیوم، فلئوریدها و فسفیدها از جمله از ترکیباتی هستند که می‌توان آنها را با گرافیت جایگزین نمود.^{۲۱-۲۵} البته استفاده از ترکیبات فوق محدودیت‌های زیادی دارد که همین عامل سبب محدود بودن استفاده آنها می‌باشد. برای مثال جدی‌ترین مشکلی که حین کار کردن با آلیاژها به عنوان آند ایجاد می‌شود تغییر مساحت سطح زیاد آنها طی سیکل‌های شارژ و دشارژ می‌باشد.

مواد سازنده کاتد

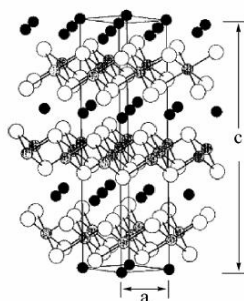
متداولترین ترکیباتی که به عنوان کاتد مورد استفاده قرار می‌گیرند عبارتند از: LiCoO_2 , LiNiO_2 , LiMn_2O_4

که در ادامه به توضیح تعدادی از آنها می‌پردازیم:

۱- لیتیم کبالت اکسید (LiCoO_2): این ترکیب یکی از متداولترین ترکیباتی است که به دلیل پایداری ساختار آن در سیکل شارژ و دشارژ به عنوان کاتد در باتری‌های لیتیم مورد استفاده قرار می‌گیرد. البته این پایداری به دو دلیل می‌تواند محدود شود:

الف) در پتانسیل $4/2 - 4/15$ ولت، سرعت خروج یونهای لیتیم طی مرحله شارژ کاتد افزایش یافته و این مورد سبب تغییر فاز لیتیم کبالت اکسید از مونوکلینیک به شش ضلعی می‌شود. این تغییر فاز سبب انقباض کاتد در جهت محور C شده، تغییری در حدود ۹٪ و بی‌نظمی در محل کاتیونها ایجاد می‌گردد بطوریکه تعدادی از یونهای لیتیم موضع خود را رها

کرده و در محل یونهای کبالت قرار می گیرند (شکل ۷). این عمل که با به هم ریختن ساختار کاتد همراه است تا حد زیادی استفاده از لیتیم کبالت اکسید را در این دامنه پتانسیل محدود می کند.



شکل ۷- ساختار LiCoO_2 (دایره های خاکستری Co^{3+} , دایره های سیاه Li^+ ، دایره های سفید O^{2-})

ب- در ساختار $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ که x به لیتیم مربوط می باشد باید کمتر از ۰/۵ باشد. در مواردی که x بیشتر از ۰/۵ باشد یون های کبالت با خروج از ساختار کاتد سبب به هم ریختن ساختار آن می شوند. برای افزایش پایداری کاتد بایستی سطح آنرا توسط مواد مناسب کوت نمود. موادی که برای کوت نمودن سطح کاتد مورد استفاده قرار می گیرند عبارتند از:



استفاده از اکسید منیزیم برای کوت نمودن سطح کاتد دو اثر در جهت بهبودی عملکرد کاتد ایفا می کند:

۱- لایه کوت شده به عنوان لایه محافظ عمل کرده و اجازه خروج یونهای کبالت را که سبب از هم پاشیدن ساختار کاتد می شود را نمی دهند.

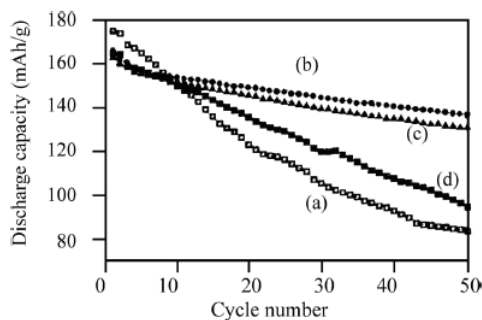
۲- یون های منیزیم حاصل از اکسید منیزیم می توانند به داخل شبکه کاتد نفوذ کرده و با جایگزین شدن به جای یونها لیتیم از تغییر فاز لیتیم کبالت اکسید جلوگیری می نماید.

بنابراین با این اصلاحاتی که در سطح انجام می شود پایداری ساختاری زیادی برای لیتیم کبالت اکسید به عنوان کاتد در ولتاژهای ۴/۲ و حتی بیشتر از آن حاصل می شود.

SnO_2 ترکیب دیگری است که برای کوت نمودن کاتد از آن استفاده می شود. کوت نمودن با استفاده از روش سل- ژل انجام می شود.^{۲۷}

خصوصیات کاتد کوت شده به دمایی که برای کوت نمودن استفاده می شود بستگی دارد. زمانی که دمای کوتینگ کمتر از 600°C باشد، قلع به میزان زیادی روی سطح پراکنده می شود و باعث پایداری قابل ملاحظه ای در ساختار کاتد شده به طوریکه انتقال فاز از مونوکلینیک به هگزاگونال در پتانسیل ۴/۲ - ۴/۱۵ به طور کلی از بین می رود. این عمل سبب افزایش ظرفیت دشارژ باتری شده و ظرفیت باتری بعد از ۴۷ سیکل تا بیش از ۸۰٪ در پتانسیل های ۴/۲ - ۲/۷ حفظ می شود. از

طرفی در دمای 60°C این اثر تا حد زیادی از بین می‌رود به طوری که بعد از ۴۷ سیکل شارژ و دشارژ، ظرفیت دشارژ باتری به ۵۱٪ مقدار اولیه خود می‌رسد که نشان دهنده این است که در این دما اکسید قلع نمی‌تواند از سطح کاتد محافظت نماید (شکل ۸). ۲۷،۲۸



شکل ۸: بررسی رفتار LiCoO_2 بدون کوت کردن. کوت کردن با SnO_2 به روش سل-ژل تهیه شده در دمای (b) 40°C ، (c) 0°C ، (d) 50°C ، (e) 60°C با سرعت 0.5C بین $4/4$ و $2/75\text{V}$

لیتیم نیکل اکسید (LiNiO_2)

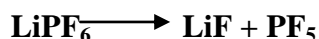
ساختار لیتیم نیکل اکسید مشابه با لیتیم اکسید کبالت می‌باشد. این ترکیب در مقایسه با لیتیم اکسید کبالت ارزاتر و دارای ظرفیت ویژه (mAh/g) باتری می‌باشد. فرایند اکسایش نیکل دو ظرفیتی به سه ظرفیتی دشوار است این یکی از مهمترین مشکلاتی است که استفاده از این ترکیب به عنوان کاتد را محدود می‌کند. در این مورد نیز اگر در فرمول $\text{Li}_{1-x}\text{NiO}_2$ ، $X > 0.5$ باشد انتقال فاز از "هگزگونال" به "مونوکلینیک" ایجاد شده و این انتقال فاز سبب تغییر ظرفیت کاتد در طی سیکل‌های شارژ و دشارژ می‌شود. در این مورد نیز برای جلوگیری از انتقال فاز، کوت نمودن کاتد بهترین روش می‌باشد. ترکیباتی که برای کوت نمودن سطح کاتد از آنها استفاده می‌شود عبارتند از:



در این موارد نیز لایه کوت شده از تغییر فاز کاتد جلوگیری کرده و سبب بهبود ظرفیت ویژه کاتد می‌شود.

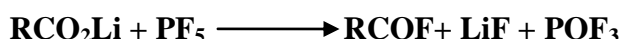
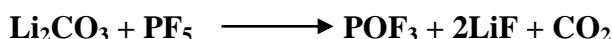
پایداری نمک LiPF_6

نمک LiPF_6 یکی از مهمترین و پرکاربردترین نمک‌های لیتیم می‌باشد که به منظور افزایش هدایت محلول از آن استفاده می‌شود. در دماهای بالا استفاده از این نمک به عنوان باتری با محدودیت مواجه می‌شود. ۱- ثابت تعادل بزرگ واکنش تجزیه آن در دماهای بالا.



۲- فعالیت بالای PF_5 در حلال آلی.

PF_5 آزاد شده طی واکنش فوق تمایل شدیدی به انجام واکنش با اجزای فیلم SEI ایجاد شده بر روی سطح گرافیت را دارد که به موجب آن اولاً ساختار SEI و در نتیجه گرافیت دچار مشکل می‌شود و ثانیاً محصولات ایجاد شده از واکنش PF_5 با اجزای SEI عمدتاً گازی هستند (واکنش‌های زیر) و پایداری بالاتری را به شدت محدود می‌کنند. بنابراین بایستی از پایدارکننده‌ها در الکترولیت استفاده نماییم.



هیرویی^{۲۹} و همکارانش از LiF , wt.% ۰/۰۵ به منظور کاهش تولید اجزای گازی استفاده کردند. در این روش LiF موجود در محلول تا حد زیادی تولید فرآورده‌های گازی واکنش‌های فوق را محدود می‌نماید. از طرفی برای کاهش فعالیت PF_5 نیز از خاصیت اسید لوویس بودن این ترکیب و واکنش آن با یک باز لوویس استفاده شد. باز لوویس مورد استفاده تریس (۲, ۲, ۲) تری فلئوئورو اتیل) فسفیت (TTFP) می‌باشد.^{۳۰,۳۱} با به کار بردن دو پایدارکننده فوق عملکرد باتری در دماهای بالاتر نیز محدود نخواهد شد. بنابراین با اصلاحاتی که در باتری‌های لیتیم می‌توان انجام داد می‌توان آنها را با باتری‌های سرب-اسید و نیکل - کادمیم مقایسه نمود.

باتری‌های لیتیمی عمر کوتاهی دارند، زیرا کاتدهایی که معمولاً از لایه‌های دی‌اکسید کبالت لیتیم ساخته شده‌اند به سرعت فرسوده می‌شوند و از میان می‌روند.

مزایای استفاده از باتری‌های لیتیم

۱- دانسیته انرژی بالا: در این مورد دانسیته انرژی حجمی معادل $300-370 \text{ Wh/cm}^3$ و دانسیته انرژی وزنی معادل 130 Wh/kg می‌باشد.

۲- ولتاژ خروجی بالا: $3/6$ یا $3/7$ ولت می‌باشد که ۳ برابر باتری‌های سرب-اسید و نیکل-کادمیم است.

۳- دشارژ خودبخودی پایین: کمتر از ۱۰٪ در ماه، که مقدار آن نصف باتری‌های سرب-اسید و نیکل-کادمیم است.

۴- وجود نداشتن اثر حافظه قبلی (memory effect)

۵- رفتار سیکل شارژ و دشارژ بسیار مناسب: تعداد سیکل‌های شارژ و دشارژ بیشتر از ۱۲۰۰ می‌باشد.

۶- بازده کولنی بالا

۷- دامنه‌ی دمایی وسیع باتری: دامنه‌ی دمایی که این باتری‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرد از ۲۵- تا ۴۵ °C + می‌باشد.

۸- این باتری‌ها به باتری‌های «سبز» نیز مشهورند (green battery). چون اثرات مضر و جانبی بسیار کمی بر روی محیط زیست دارند.

در جستجوی یک باتری کامل

کارشناسان شرکت جانسون کنترل که در زمینه تولید باتری‌های مخصوص خودرو فعالیت می‌کنند، به فرمول جدیدی برای الکتروود مثبت به کار رفته در باتری دست یافته‌اند. در این فرمول جدید از اکسید نیکل، اکسید کبالت و اکسید آلومینیم استفاده شده است و بنا به ادعای رئیس شرکت مذکور عمر مفید این باتری بیش از ۱۵ سال است. در سال ۲۰۰۷ شرکت دایمر اعلام کرد که از این باتری‌ها در جدیدترین مدل مرسدس هیبریدی (دو گانه سوز) که در سال ۲۰۰۹ به بازار خواهد آمد استفاده خواهد شد. در راستای اهداف شیمی سبز جدیدترین محصول شرکت جنرال موتورز یک باتری پیشرفته و قدرتمند به عنوان منبع تامین انرژی استفاده می‌کند. این باتری به گونه‌ای طراحی شده است که میزان شارژ آن همیشه بین ۳۰ تا ۸۰ درصد کل ظرفیت باتری در نوسان است و همین مسئله بر عمر مفید باتری می‌افزاید.

مراجع:

- 1- Y. P. Wu, C. Wan, C. Jiang and S. B. Fang, Chemical Industry Press, Beijing, 2002, and references therein.
- 2- M.S. Whittingham, Science. 1976, **192**, 1126.
- 3- T. Nagaura and K. Tozawa, Prog. Batteries Sol. 1990, **9**, 209.
- 4- R. Fong, U. von Stacken and J. Dhan, *J. Electrochem.* 1990, **137**, 2009
- 5-E. Peled, D. Golodnitsky, J. Penciner, The anode/electrolyte interface, in: J. O. Besenhard Handbook of Battery Materials, Wiley-VCH, Weinheim, 1999, pp. 419-456, and references therein.
- 6- D. Aurbach, B. Markovsky, I. Weissman, E. Levi, Y. Ein-Eli, *Electrochim.* 1999, **45**, 67.
- 7-Y. Ein-Eli, V.R. Koch, *J. Electrochem. Soc.* 1997, **144**, 2968.
- 8-Y. P. Wu, C. Jiang, C. Wan and R. Holze, *J. Appl. Electrochem.* 2002, **32**, 1011.
- 9- Y. P. Wu, C. Jiang, C. Wan and R. Holze, *J. Power Sources.* 2002, **111**, 329.
- 10- Y.P.Wu, C. Jiang, C.Wan and E. Tsuchida, *J. Mater. Chem.* 2001, **11**, 1233.
- 11-Y.P. Wu, C. Jiang, C. Wan and R. Holze, *Electrochem. Commun.* 2002, **4**, 483.
- 12-Y. P. Wu, R. Holze, in: 53rd International Meeting of Electrochemical Society, Düsseldorf, Germany, Sep. 15-20, 2002, p. 278.
- 13-J. Lee, R. Zhang and Z. Liu, *J. Power Sources.* 2000, **90**, 70.

- 14- H. Momose, H. Honbo, S. Takeuchi, K. Nishimura, T. Horiba, Y. Muranaka, Y. Kozono, *J. Power Sources*. 1997, **68**, 208.
- 15- K. Nishimura, H. Honbo, S. Takeuchi, T. Horiba, M. Oda, M. Koseki, Y. Muranaka, Y. Kozono, H. Miyadaera, *J. Power Sources*. 1997, **68**, 436.
- 16- S. Kim, Y. Kadoma, H. Ikuta, Y. Uchimoto, M. Wakihara, *Electrochem. Solid-State Lett.* 4 (2001) A109.
- 17- T. Takamura, K. Sumiya, J. Suzuki, C. Yamada and K. Sekine, *J. Power Sources*. 1999, **81**, 368.
- 18- J.K. Lee, D.H. Ryu, J.B. Ju, Y.G. Shul, B.W. Cho and D. Park, *J. Power Sources*. 2002, **107**, 90.
- 19- H. Huang, E. M. Kelder and J. Schoonman, *J. Power Sources*. 2001, **97**, 114.
- 20- P. Wu, E. Rahm and R. Holze, *J. Power Sources*. 2003, **114**, 228.
- 21- P. Poizot, S. Laruelle, S. Grugeon and L. Dupont, *J.M. Tarascon, Nature*. 2003, **407**, 496.
- 22- H. Li and G. Richer, J. Maier, *Adv. Mater.* 2003, **15**, 736.
- 23- Balaya, H. Li, L. Kienle and J. Maier, *Adv. Func. Mater.* 2003, **13**, 621.
- 24- D.C.S. Souza, V. Pralong, A.J. Jacobson, L.F. Nazar, *Science*. 2003, **296**, 2012.
- 25- Y. P. Wu, X. B. Dai, J. Q. Ma, Y. J. Chen, *Lithium Ion Batteries: Applications and Practice*, Chemical Industry Press, Beijing, 2004.
- 26- G. Fey and T. Kumar, *J. Ind. Eng. Chem.* 2004, **10**, 1090.
- 27- J. Cho, C.S. Kim, S. Yoo, *Electrochem. Solid-State Lett.* 2000, **3**, 362.
- 28- Z. X. Wang, L. J. Liu, L. Q. Chen and X. J. Huang, *Solid State Ionics* . 2002, **148**, 335.
- 29- O. Hiroi, K. Hamano, Y. Yoshida, S. Yoshioka, H. Shiota, J. Aragane, S. Aihara, D. Takemura, T. Nishimura, M. Kise, H. Urushibata and H. Adachi, *U.S. Patent*. 2001, **6,305**.
- 30- S. S. Zhang, K. Xu and T.R. Jow, *Electrochem. Solid-State Lett.* 2002, **5**, 206.
- 31- S. S. Zhang, K. Xu and T.R. Jow, *J. Power Sources*. 2003, **113**, 66.