

## مروری بر باتری‌های پلیمری یون لیتیومی و پوشش‌های پلیمری آند و کاتد آن

یاسین حسینی<sup>۱</sup>، بهزاد شیرکوند هداوند<sup>۲\*</sup>، امیر مسعود اعرابی<sup>۳</sup>، میکائیل ملازاده<sup>۴</sup>

- ۱- دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه پژوهشی رزین و افزودنی‌ها، موسسه پژوهشی علوم و فناوری رنگ و پوشش، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۶۷۶۵-۶۵۴
- ۲- استادیار، گروه پژوهشی رزین و افزودنی‌ها، موسسه پژوهشی علوم و فناوری رنگ و پوشش، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۶۷۶۵-۶۵۴
- ۳- استادیار، گروه پژوهشی نانو مواد و نانوفناوری، موسسه پژوهشی علوم و فناوری رنگ و پوشش، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۶۷۶۵-۶۵۴
- ۴- کارشناس ارشد، موسسه پژوهشی علوم و فناوری رنگ و پوشش، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۶۷۶۵-۶۵۴

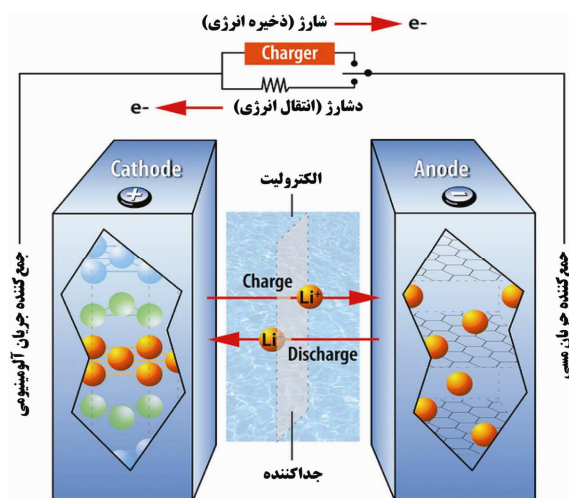
تاریخ دریافت: ۹۲/۵/۱۴ تاریخ بازبینی: ۹۲/۷/۷ تاریخ پذیرش: ۹۲/۷/۸ در دسترس بصورت الکترونیک: ۹۲/۷/۲۲

### چکیده

استفاده از وسایل الکترونیکی قابل حمل روز به روز در حال توسعه و افزایش است. یکی از بخش‌های اصلی این وسایل باتری می‌باشد که حجم و وزن پایین آن از اهمیت بالایی برخوردار است. مساله کاربرد پوشش‌های متنوع مورد استفاده در باتری‌های پلیمری یون لیتیومی از جمله آخرین فناوری‌های این بخش می‌باشد که از قسمت‌های مختلفی شامل پوشش‌های الکتروود مثبت، الکتروود منفی، لایه جداکننده در کنار یک الکتروولیت پلیمری تشکیل شده است. امروزه استفاده از مواد پلیمری در این باتری‌ها رشد چشمگیری داشته است که دلیل استفاده از این مواد ویژگی‌های منحصر به فردی مانند خاصیت کشسانی بالا، استحکام مکانیکی خوب، پایداری حرارتی و هدایت یونی قابل قبول است که آنها را به عنوان کاندیدی مناسب برای استفاده به عنوان یک پوشش مطرح کرده است. باتری‌های پلیمری یون لیتیومی به دلیل انرژی ویژه بالا، کارایی مناسب و طول عمر طولانی، بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند. این ویژگی‌های منحصر به فرد، باتری‌های لیتیومی را به منابع انرژی برای بازار مصرف وسایل الکترونیکی با تولید میلیاردها واحد از این باتری‌ها در سال تبدیل کرده است. این باتری‌ها نقش مهمی را به عنوان سیستم‌های ذخیره‌سازی انرژی الکتروشیمیایی در نیروگاه‌های انرژی‌های تجدیدپذیر و همچنین سیستم‌های قدرت برای خودروهای سازگار با محیط زیست مانند خودروهای هیبریدی و الکتریکی بر عهده دارند. با این حال فناوری باتری پلیمری یون لیتیومی برای این کاربردها به دلیل مسائلی از قبیل ایمنی، هزینه، دمای عملیاتی گسترده و در دسترس بودن مواد با مشکلاتی روبرو است که حل آن‌ها ضروری می‌باشد. این نوشته، مروری بر باتری‌های لیتیومی، شامل ساختار، اجزاء، انواع پوشش‌های پلیمری مورد استفاده در الکتروودها و سازوکار عملکردی هر یک از اجزا می‌باشد.

### واژه‌های کلیدی

باتری‌های یون لیتیومی، الکتروولیت، کاتد، آند، جداکننده.



\*Corresponding author: [shirkavand@icrc.ac.ir](mailto:shirkavand@icrc.ac.ir)

۱- مقدمه

سال ۱۸۰۰ اختراع شد انواع جدید سیستم‌های باتری توسعه یافتند. هدف از این مقاله معرفی انواع باتری‌ها به ویژه باتری‌های قابل شارژ جدید است [۱].

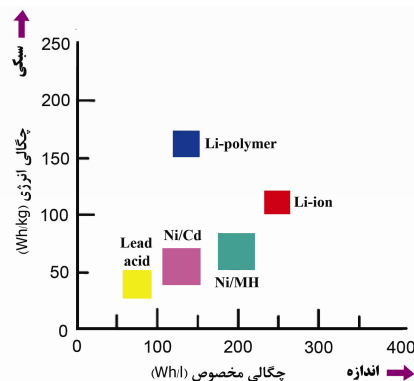
۲- تاریخچه ابداع و تحول در زمینه باتری‌ها

اولین گام کلیدی در تکامل باتری‌ها، اختراع باتری قابل شارژ سرب اسیدی توسط دانشمند فرانسوی، پلانته در سال ۱۸۵۹ بود. پس از آن در سال ۱۸۶۶ یک مهندس فرانسوی دیگر به نام گیورگس لینول لکلانچه یک باتری که بر پایه یک الکتروود منفی (آند) که شامل میله‌ای از جنس روی بود و مخلوط اکسید منگنز-کربن به عنوان الکتروود مثبت (کاتد) که در یک محلول آمونیوم کلرید آبی غوطه‌ور شده بود طراحی کرد [۲]. نکته قابل توجه این است که مفهوم باتری کلانچه هنوز هم در باتری‌های مصرفی اولیه شامل باتری‌های کربن-روی و باتری‌های قلیایی شناخته می‌شد. کشف بعدی اختراع باتری قابل شارژ نیکل-کادمیم توسط یک مهندس سوئدی بنام والدمر جانگو در سال ۱۹۰۱ بود. با اینکه باتری‌ها با نوآوری در طراحی ساخت و بسته‌بندی مواد اصلاح می‌شدند، همچنان این سیستم‌ها زمینه آغازین باتری‌های تجاری محبوب امروزی به‌شمار نمی‌رفتند که با ممانعت‌های کاربردی زیادی در صنایع خودرو و حمل و نقل روبرو بود. این وضعیت در اواخر سال ۱۹۶۰ به علت لزوم تغییر نحوه کاربرد انرژی در امور حمل و نقل دچار تحول اساسی شد. همچنین مواردی مانند رونق روز افزون بازار مصرف کنندگان وسایل الکترونیکی، درخواست برای منابع پراانرژی با قدرت بالا برای اهداف نظامی و پیشرفت وسایل پزشکی قابل کاشت در بدن با نیاز به چگالی انرژی بالا، نیاز به منابع انرژی قابل اطمینان در طولانی مدت، بر اهمیت معرفی سیستم‌های جدید ذخیره انرژی افزوده شد. باتری‌های معمولی همگام با پیشرفت‌های سریع دچار تحول نمی‌شد. مهم‌ترین ضعف در عدم تراکم انرژی در این سیستم‌ها، بیشتر وابسته به ایجاد شکل کوئل در یکی از الکتروودها می‌شد که تنها توانایی ذخیره‌سازی (A.hr/g) مقدار محدودی از ظرفیت ویژه را داشت که نشان دهنده تراکم پایین انرژی (W.hr/g) بود. رابطه بین چگالی انرژی وزنی و حجمی برای باتری‌های معمولی در شکل ۱ نشان داده شده است [۲].

باتری‌ها، سیستم‌های ذخیره‌سازی انرژی هستند که انرژی شیمیایی ذخیره شده را از طریق واکنش‌های الکتروشیمیایی اکسایشی-کاهشی<sup>۱</sup> به انرژی الکتریکی تبدیل می‌کنند. هر باتری برای ذخیره انرژی شامل یک جفت الکتروود (الکتروود مثبت و منفی) و یک الکتروولت رسانا (جامد یا مایع) است. عملکرد باتری‌های یون لیتیومی وابسته به مواد استفاده شده در آن‌ها است که یکی از ترکیبات مهم الکتروولت‌ها هستند. تجزیه و تحلیل علمی محصولات در سه دهه اخیر نشان داده است که جذابیت ساخت الکتروولت‌های پلیمری در طول زمان افزایش یافته است. به‌طور کلی پوشش‌های الکتروولتی جامد نقش جداسازی دو الکتروود، ارائه عایق‌بندی خوب الکترونیکی و انتقال سریع یون‌ها را بر عهده دارند. در پوشش‌های الکتروولتی جامد پلیمری مشکلاتی مانند فرارریت بالا، اشتعال‌پذیری، رسانایی پایین در دمای محیط، واکنش‌های جانبی بین الکتروولت و فلز لیتیوم، خطرات ایمنی ناشی از بلوری‌شدن در طول چرخه‌پذیری مربوط به سایر الکتروولت‌ها برطرف شده است. الکتروولت‌های پلیمری بر پایه پلی اتیلن اکساید به دلیل توانایی تشکیل کمپلکس با انواع مختلفی از نمک‌های لیتیومی بسیار مورد توجه قرار گرفته است. در این الکتروولت‌ها اتم‌های اکسیژن با کاتیون‌ها در تقابل بوده و باعث انحلال نمک لیتیومی می‌شوند که انتقال کاتیون به کمک حرکت بخش‌هایی از زنجیر پلیمری اتفاق می‌افتد. هنگامی که باتری شروع به تخلیه بار الکتریکی می‌کند، پتانسیل الکتروشیمیایی بین دو الکتروود، الکترون‌ها را از الکتروود منفی به الکتروود مثبت حرکت می‌دهد و واکنش‌های اکسیداسیون برای آزادسازی پیوسته الکترون‌ها در الکتروودها انجام می‌شود. باتری‌ها به دو دسته باتری‌های اولیه و باتری‌های ثانویه یا قابل شارژ تقسیم‌بندی می‌شوند. هنگامیکه منابع شیمیایی تخلیه می‌شوند باتری‌های اولیه را نمی‌توان شارژ مجدد کرد در حالیکه باتری‌های ثانویه واکنش‌های اکسیداسیون برگشت‌پذیر انجام می‌دهند و همچنین قادر به بازگرداندن ترکیب شیمیایی اصلی خود بعد از عملیات شارژ و تخلیه شارژ هستند. این فرآیند ممکن است به بیش از صد یا هزار چرخه انجام پذیرد [۱]. از زمانیکه اولین باتری توسط الساندرو ولتا<sup>۲</sup> در

<sup>1</sup> Redox

<sup>2</sup> Alessandro Volta



شکل ۱- نمودار چگالی انرژی در مقابل چگالی ویژه برای انواع مختلف باتری‌ها [۲].

چندان می‌کرد. باتری‌های لیتیومی اولیه با استفاده از مواد کاتدی غیرمعمول مانند معرف‌های محلول ( $SO_2$ ) و مایع ( $SOCl_2$ ,  $SO_2Cl_2$ ) گسترش پیدا کردند. نیاز بازار لوازم الکتریکی در سال ۱۹۷۰ به عرضه محصولات متنوع همچون ساعت‌های الکترونیکی، اسباب‌بازی‌ها، دوربین‌ها، یکی دیگر از عوامل کلیدی برای پیشرفت باتری‌های لیتیومی بود. این وسایل نیازمند باتری‌هایی با توانایی ارائه عملکرد تغذیه الکتریکی مطلوب با حجم کم و قیمت مناسب بودند. این نیاز با تجاری‌سازی باتری لیتیومی با استفاده از کاتد دی‌اکسید منگنز رشد مطلوبی داشت که در شکل سکه‌ای به کار گرفته و به‌خوبی در این دستگاه‌ها نصب شدند [۳]. همه باتری‌های ساخته شده در مرحله اول فناوری باتری لیتیومی از نوع باتری‌های نوع اول (غیر قابل شارژ) بودند. مزایای آشکار این باتری‌ها، زمینه را برای پیشرفت باتری‌های نوع دوم (قابل شارژ) فراهم کرد. در ابتدا توجهات به سمت کاتد متمرکز شد تا موادی که توانایی چرخه‌پذیری طولانی را دارند شناسایی شوند. این موفقیت با گسترش الکترودهایی که به اصطلاح الکترودهای پذیرنده یا آزادکننده یون لیتیم گفته می‌شدند، آغاز شد [۴]. عملکرد این الکترودها به گونه‌ای بود که قابلیت پذیرش و آزادسازی یون‌های لیتیم را درون ساختار خود داشتند و در طول فرآیند شارژ و تخلیه شارژ با حفظ پایداری ساختار خود شرایط انجام واکنش‌های الکتروشیمیایی پیوسته را فراهم می‌ساختند. با بهره‌برداری از این مواد کاتدی اولین باتری‌های لیتیومی قابل شارژ تجاری در اواخر سال ۱۹۷۰ توسط شرکت اکسون<sup>۱</sup> در ایالت متحده با استفاده از یک کاتد از جنس  $TiS_2$  ابداع گردید و در شرکت مولی انرژی در کانادا با استفاده از یک کاتد  $MoS_2$  که در هر دو باتری الکترولیت‌های حلال آلی به‌کار رفته شده بود، باتری دیگری طراحی کرد. با این حال وجود نقص‌های عملیاتی مانند خطر آتش‌سوزی منجر به ایجاد مشکلاتی در زمینه عملکرد ایمنی و طولانی مدت این باتری‌ها گردید. البته این قضیه به قسمت آند مربوط می‌شد که به دلیل واکنش‌پذیری بالای آن، فلز لیتیومی به راحتی با الکترولیت واکنش داده و یک لایه بی‌اثر را بر روی سطح تشکیل می‌داد. این لایه که به اصطلاح الکترولیت جامد سطح مشترک (SEI) نامیده می‌شود، در مقابل یون‌های لیتیم نفوذپذیر است و اجازه فرآیند تخلیه شارژ مداوم را می‌دهد [۵]. این بی‌نظمی‌ها در سطح SEI منجر به رسوب ناهموار لیتیم در طول فرآیند شارژ و تشکیل بلورهای شاخه‌ای در سطح می‌گردد. در بسیاری از موارد این اتفاق غیرقابل کنترل بوده و باعث گرم‌شدن بیش از حد، همراه با اتلاف گرما و انفجار می‌شد. راه حل‌های پیشنهادی برای اطمینان از طول عمر چرخه‌ای و ایمنی باتری شامل دو گزینه بود. گزینه اول انتخاب دقیق سیستم الکترولیتی به منظور اطمینان از بهینه‌سازی رسوب لیتیم و گزینه دوم جایگزینی فلز لیتیم با مواد آندی که واکنش‌پذیری کمتری را دارند بود. آرماند در سال ۱۹۷۸ امکان راه حل اول را بررسی کرد. او نشان داد که با استفاده از الکترولیت پلیمری بدون حلال که از مخلوط یک نمک لیتیومی و

برای مثال در مورد باتری‌های منگنز-قلیایی، نیکل-کادمیم یا سرب اسیدی واضح است که این باتری‌ها مقدار چگالی انرژی بسیار پایینی هم در واحد وزن و هم حجم ارائه می‌دهند. به عبارت ساده‌تر این باتری‌ها برای ارائه خدمت در پیشرفت‌های بالای فناوری مناسب نبودند. در مورد دستگاه‌های پزشکی کاشت در بدن و به‌طور خاص دستگاه تنظیم ضربان قلب این امر کاملاً واضح است. مجموعه‌ای از ابداعات اولیه و پیشرفت‌های امروزی منجر به ارائه انواع تجاری باتری‌های امروزی گردید که در شکل ۲ نشان داده شده است.



شکل ۲- دسته‌ای از باتری‌های امروزی [۱].

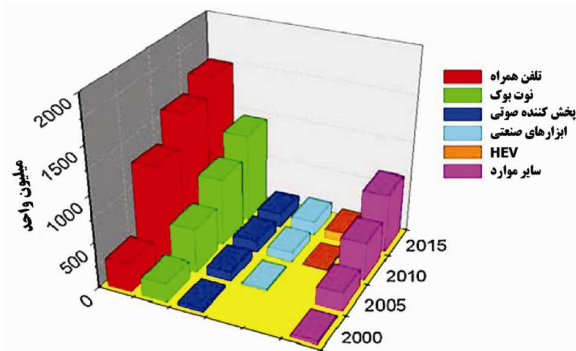
مطابق شکل ۱ مشخص است که عامل موثر در باتری‌های امروزی، اطمینان از نسبت بالاترین انرژی به وزن یا به حجم همراه با یک طول عمر عملیاتی مناسب است. در اینجا بود که پیشرفت‌ها معطوف به نسل جدید باتری‌ها تحت عنوان "باتری‌های لیتیومی" شد. با توجه به ظرفیت ویژه بالاتر ترکیبات فلزی لیتیم در مقایسه با خواص الکتروشیمیایی سایر فلزات، این فلز به عنوان مبنای ایجاد تحول در سیستم‌های جدید باتری‌ها مطرح می‌گردد. به عنوان مثال رشد ۳۸۶۰ واحدی ذخیره انرژی در مقایسه با ۸۲۰ واحدی باتری‌های امروزی، نشان از جایگاه مناسب ترکیبات لیتیومی در رشد باتری‌های نوین دارد. بدیهی است که فلز لیتیم با آب سازگاری ندارد و استفاده از آن نیازمند جایگزینی الکترولیت رایج آبی با الکترولیت‌های آلی الکتروشیمیایی پایدار است. به‌طور کلی در اثر انحلال نمک لیتیومی در یک حلال، کربنات‌های آلی یا مخلوطی از آن‌ها تشکیل می‌شود. به عنوان مثال می‌توان به پروپیلن کربنات و اتیلن کربنات اشاره کرد. در واقع باتری‌های لیتیم‌دار از ترکیب یک آند لیتیم فلزی با یک کاتد پایه ید تشکیل می‌شود که به اصطلاح به آن‌ها باتری‌های لیتیم-ید گفته می‌شود [۲]. تراکم انرژی در این باتری‌ها، حدود ۲۵۰ وات ساعت بر کیلوگرم و تقریباً ۵ برابر بیش‌تر از سیستم‌های اکسید روی - جیوه است [۲].

## ۱-۲- روند ابداع و مراحل تکمیل باتری‌های لیتیومی

موفقیت باتری لیتیم-ید، پتانسیل فلز لیتیم را برای گسترش یک سری از باتری‌های جدید آشکار کرد که قابلیت برآورده کردن نیازهای گوناگون در برنامه‌های کاربردی مختلف را نشان داد. البته انگیزه‌های نظامی به منظور استفاده از منابع انرژی مشخص با قدرت بالا اهمیت این تحول را دو

<sup>1</sup> Exxon

به طور یک عامل اصلی باقی مانده است. خواص ویژه آن‌ها که به طور عمده مربوط به چگالی بالای انرژی می‌شد، منجر به ایجاد سیستم‌های مرسوم نیکل - کادمیم و سیستم‌های جوان‌تر مانند باتری هیبریدی نیکل - فلز شد [۷]. روند این پیشرفت‌ها در شکل ۳ مشاهده می‌شود. باتری‌های یون لیتیومی به عنوان منبع انرژی برای گستره وسیعی در وسایل قابل حمل و بسیار رایج امروزی مانند تلفن‌های همراه، لب‌تاپ‌ها، دوربین‌ها، پخش‌کننده‌های موسیقی (MP3) و دیگر وسایل مورد استفاده قرار گرفته‌اند. مطابق شکل ۳ تولید این نوع باتری به میزان چندین میلیارد واحد در سال رسیده است.



شکل ۳- عصر پیشرفت باتری یون لیتیومی در بازار مصرف وسایل الکترونیکی [۲].

با تمام این موفقیت‌ها، پیشرفت این وسیله منحصر به فرد ذخیره‌کننده انرژی الکتروشیمیایی متوقف نشد. پس از کسب موفقیت در بازار مصرفی لوازم الکترونیکی یک چالش جدید برای باتری‌های لیتیومی بوجود آمد. کاهش مداوم منابع نفتی و نگرانی بیشتر در مورد تغییرات آب و هوایی، مستلزم استفاده گسترده‌تر از منابع انرژی مانند خورشید و باد است. به منظور جلوگیری آلودگی‌های ناشی از احتراق اتومبیل‌ها و کارایی بهتر، جایگزینی وسایل نقلیه‌ای مانند وسیله‌های هیبریدی<sup>۳</sup> یا بطور ایده‌آل تر وسیله‌های الکتریکی<sup>۴</sup> یکی دیگر از نیازهای ضروری در جامعه امروزی به شمار می‌رود. از سوی دیگر باد به‌طور مداوم نمی‌وزد و خورشید هم در تمام روز نمی‌درخشد. ناپیوستگی در عملکرد این منابع انرژی، نیازمند سیستم‌های ذخیره‌سازی مناسب به منظور کارایی بهتر در نیروگاه‌های انرژی تجدیدپذیر<sup>۵</sup> است. از طرفی وسایل نقلیه الکتریکی به یک منبع قدرتمند به عنوان نیروی محرکه موتور الکتریکی نیاز دارند. باتری‌های لیتیومی به دلیل کارایی بالای انرژی، انتخابی مناسب برای این هدف می‌باشند. با این حال اگر چه این باتری‌ها محصولات تجاری ثابت شده‌ای هستند به منظور بهبود عملکرد آن‌ها برای رسیدن به نیازهای REP، HEV، EV مستلزم تحقیق و توسعه بیشتری در زمینه افزایش ایمنی، کاهش هزینه و تراکم بیشتر انرژی هستند. هزینه باتری به شدت تحت تاثیر قیمت اجزای آن است که از

کمپلکس پلیمر کثوردیناسیونی (مانند لیتیم تریفلات<sup>۱</sup> و پلی اتیلن اکساید) تشکیل می‌شد و امکان ایجاد باتری‌های لیتیومی قابل شارژ وجود دارد [۲]. بعدها به منظور ساخت ابعاد بزرگ‌تر نمونه کوچک باتری چند لایه براساس یک آند لیتیم ورقه‌ای، الکترولیت پایه پلی اتیلن اکساید و یک کاتد از جنس وانادیم اکساید با همکاری شرکت هیدروکوبک کانادا و شرکت 3M ایالات متحده آمریکا طراحی شد. اما با وجود طراحی و فعالیت‌های موفقیت‌آمیز دیگر، نگرانی‌های مربوط به الکتروود فلز لیتیم پس از خطرات مربوط به عملکرد آن هرگز به طور کامل حل نگردید و باتری‌های لیتیم پلیمری به مرحله تولید تجاری در مقیاس بزرگ نرسیدند. در واقع توسعه باتری لیتیومی قابل شارژ مستلزم جایگزینی فلز لیتیم با الکتروود قابل اعتماد دیگری بود. روش موفق دیگری که بر مبنای یک مفهوم کاملاً جدید پایه‌ریزی شده بود ترکیبی از نصب دو الکتروود را در نظر می‌گرفت بطوریکه یکی از آن‌ها توانایی پذیرش یون لیتیم را به عنوان آند و دیگری توانایی آزادسازی یون لیتیم را به عنوان کاتد در برداشت. در طول فرآیند شارژ، الکتروود منفی با ساختار لایه‌ای به عنوان یک مخزن جمع‌کننده یون لیتیم و الکتروود مثبت به عنوان یک منبع انتشار یون لیتیم عمل می‌کرد و فرآیند الکتروشیمیایی سلول شامل انتقال x معادل یون‌های لیتیم در بین الکتروود لایه‌ای انجام می‌گرفت. سپس این فرآیند در هنگام تخلیه شارژ به‌طور معکوس اتفاق می‌افتاد و این روند چرخه‌ای در طول فرآیند شارژ و تخلیه شارژ تکرار می‌شد. این سیستم‌ها در واقع سلول‌های غلظتی هستند که در آن‌ها یون‌های لیتیم در سراسر الکتروودها نوسان دارند که یک نوع سیستم جدید بنام باتری لیتیومی گهواره‌ای<sup>۲</sup> را بوجود آورده است. اساس این نامگذاری به حرکت رفت و برگشتی یون لیتیم بازمی‌گردد. در واقع مفهوم باتری گهواره‌ای به اواخر سال ۱۹۷۰ و به ویژه اوایل ۱۹۸۰ بر می‌گردد. با این حال پس از ۱۰ سال توسط شرکت ژاپنی سونی تجاری شد [۲]. ویژگی برجسته باتری سونی در مواد مخصوص الکتروودها تعریف می‌شد که در آن‌ها از گرافیت به عنوان مخزن پذیرنده یون لیتیم (آند) و از لیتیم کبالت اکساید به عنوان منبع تولید یون لیتیم (کاتد) استفاده می‌شد. نکته بسیار مهم نقش الکتروود کاتد بود که باید قادر به تامین یون‌های لیتیم به منظور انجام فرآیند الکتروشیمیایی باشد. همچنین به منظور تامین طول عمر مناسب باتری در فرآیند برگشتی اطمینان از پذیرا بودن یون‌های لیتیم وجود داشته باشد. این خصوصیت به‌وسیله LiCoO<sub>2</sub> تامین می‌شد که در سال ۱۹۸۰ توسط گودنیاف شناسایی شد [۶]. بدون این کشف مهم باتری گهواره‌ای نمی‌توانست به موفقیت برسد. اگر چه مواد کاتدی دیگری گسترش پیدا کردند اما اکثر باتری‌ها گهواره‌ای تجاری تولید شده بر پایه لیتیم کبالت اکساید به عنوان کاتد ساخته می‌شدند. این کار شرکت سونی در سراسر جهان مورد استقبال قرار گرفت و در حال حاضر بسیاری از کارخانه‌های تولید باتری به‌طور عمده در آسیا قرار دارند و در حال تولید باتری‌های لیتیومی گهواره‌ای هستند. البته این نام بعداً به باتری‌های یون لیتیومی تغییر کرد. استفاده از لیتیم کبالت اکساید عامل موفقیت این باتری‌ها بود و هنوز هم

<sup>3</sup> Hybrid Electric Vehicles (HEVs)

<sup>4</sup> Electric vehicles (EVs)

<sup>5</sup> Renewable Energy Power Plants (REPs)

<sup>1</sup> Lithium triflate

<sup>2</sup> Rocking Chair

همچنین در این زمینه، احیا الکترولیت‌های پلیمری بدون حلال نیز بیشتر مورد مطالعه قرار گرفت [۲]. کاهش قیمت از طریق جایگزینی مواد ارزان قیمت همانند  $\text{LiMnO}_2$  [۱۰] و اخیراً  $\text{LiFePO}_4$  با  $\text{LiCoO}_2$  صورت گرفت [۷]. عمده تغییرات در باتری‌های لیتیومی، بر پایه ترکیبات الکترودی معطوف شد که اطمینان از یک افزایش کمیته در تراکم انرژی را نشان می‌داد. محصولات جدید، باتری‌های لیتیوم-سولفور (Li-S) و لیتیوم-هوا (Li-O<sub>2</sub>) هستند که به ترتیب حاوی تراکم انرژی تئوری به میزان ۲۶۰۰ و ۱۱۴۰۰ Wh/kg هستند [۱۱، ۱۲]. با این حال مسیر تکامل این سوپر باتری‌ها، راه طولانی را برای رسیدن به موفقیت در پیش‌رو دارد. جدول ۱ تاریخ خلاصه باتری‌های لیتیومی را از تولد تا کنون در اختیار می‌گذارد [۲].

آن جمله ترکیبات حاوی کبالت می‌باشد. هنوز هم چگالی انرژی به دلیل محدود کردن وزن بسته‌بندی در وسایل نقلیه بسیار پایین است. چالش بعدی چیره‌شدن بر مباحث شیمی میان لایه‌ای و ورود به مفاهیم جدیدی بود که امکان افزایش ایمنی، اطمینان از کاهش شدید قیمت و به ویژه جهش در تراکم انرژی را فراهم می‌ساخت. با این حال اهمیت هدف نهایی مانند سیاست بازآفرینی انرژی و بازار خودرو منجر شد که کشورهای پیشرفته در شمال آمریکا و اروپا و آسیا بودجه عظیمی را برای رسیدن به این هدف سرمایه‌گذاری کنند. تاریخچه باتری لیتیومی انگیزه بالایی را در زمینه توسعه مواد جدید به منظور بهبود ایمنی ایجاد کرد که بررسی اصلی بر الکترولیت‌هایی با پایداری حرارتی بیشتر و یا بی‌اثرتر نسبت به محلول‌های  $\text{LiPF}_6$  موجود در مخلوط حلال کربنات آلی تمرکز یافت [۸، ۹].

جدول ۱- خلاصه‌ای از تاریخچه باتری‌ها [۲].

سال ساخت	نوع باتری	طراح باتری
۱۸۰۰	باتری گالوانیک	ولتا <sup>۱</sup>
۱۸۵۹	قابل شارژ سرب اسیدی، $\text{Pb}/\text{H}_2\text{SO}_4/\text{PbO}_2$	پلانته <sup>۲</sup>
۱۸۶۴	$\text{Zn}/\text{NH}_4\text{Cl}/\text{MnO}_2$	لکلانچه <sup>۳</sup>
۱۸۹۹	قابل شارژ نیکل کادمیم، $\text{Ni}/\text{KOH}/\text{NiOOH}$	جانگنر <sup>۴</sup>
۱۹۷۲	باتری لیتیومی اولیه، $\text{Li}/\text{org elect}/\text{CF}_x$	مالسوشیتا <sup>۵</sup>
۱۹۷۲	باتری ید لیتیومی جامد، $\text{Li}/\text{LiI}/\text{PVP}$	موزر <sup>۶</sup>
۱۹۷۷	باتری لیتیومی قابل شارژ، $\text{Li}/\text{elect org}/\text{TiS}_2$	وایتینگهام <sup>۷</sup>
۱۹۷۸	باتری الکترولیت پلیمری، $\text{Li}/\text{PEO}/\text{V}_2\text{O}_5$	آرماند <sup>۸</sup>
۱۹۸۰	اولین کاتد یون لیتیومی، $\text{LiCoO}_2$	گودنّف <sup>۹</sup>
۱۹۸۰	باتری گهواره‌ای، $\text{Li}_x\text{WO}_2/\text{org elect}/\text{TiS}_2$	اسکروساتی <sup>۱۰</sup>
۱۹۹۱	باتری یون لیتیومی، $\text{C}/\text{org electr}/\text{LiCoO}_2$	سونی <sup>۱۱</sup>
۱۹۹۷	کاتد نوع اولیون، $\text{LiFePO}_4$	گودنّف <sup>۱۲</sup>
۱۹۹۶	باتری لیتیوم-هوا، $\text{Li}/\text{org electr}/\text{O}_2/\text{C}$	آبراهام <sup>۱۳</sup>
۲۰۰۶	باتری لیتیوم-هوا، $\text{Li}/\text{film/acq elect}/\text{O}_2/\text{C}$	ویسکو <sup>۱۴</sup>
۲۰۰۶	باتری لیتیوم-هوا، $\text{Li}/\text{org electr}/\text{O}_2/\text{C}, \text{catalyst}$	بروئه <sup>۱۵</sup>
۲۰۰۹	باتری سولفور لیتیوم، $\text{Li}/\text{org electr}/\text{S}, \text{C}$	ناظار <sup>۱۶</sup>
۲۰۱۰	باتری سولفور یون لیتیومی، $\text{Sn-C}/\text{org elect}/\text{Li}_2\text{S}, \text{C}$	اسکروساتی <sup>۱۷</sup>

<sup>1</sup> Volta

<sup>2</sup> Plante

<sup>3</sup> Loclanche

<sup>4</sup> Jungner

<sup>5</sup> Malsushita

<sup>6</sup> Moser

<sup>7</sup> Whittingham

<sup>8</sup> Armand

<sup>9</sup> Goodenough

<sup>10</sup> Scrosati

<sup>11</sup> Sony

<sup>12</sup> Goodenough

<sup>13</sup> Abraham

<sup>14</sup> Visco

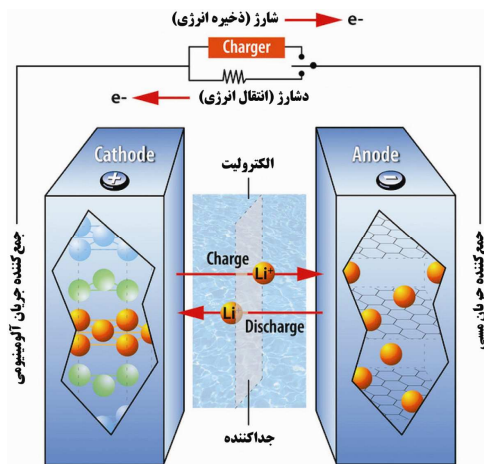
<sup>15</sup> Bruce

<sup>16</sup> Nazar

<sup>17</sup> Hassoun-Scrosati

### ۳- ساختار کلی یک باتری یون لیتیومی

ساختار کلی یک باتری یون لیتیومی در شکل ۴ نشان داده شده است. با توجه به این شکل، مرسوم‌ترین ساختار یک باتری یون لیتیومی از یک آند گرافیتی، یک کاتد حاوی یک اکسید فلز لیتیم (مانند  $\text{LiMO}_2$ ) و یک الکترولیت به صورت محلولی از یک نمک لیتیم (مانند  $\text{LiPF}_6$ ) در یک مخلوط حلال آلی (مانند اتیلن کربنات- دی متیل کربنات (EC-DMC)) تشکیل شده است که توسط یک صفحه جداکننده از هم تفکیک شده‌اند [۱]. این باتری‌ها به مدارهای الکترونی و فیوزهای محافظ جهت ممانعت از عکس شدن قطبیت، اعمال ولتاژ بیش از حد، گرم شدن زیاد و موارد ایمنی دیگر مجهز هستند.



شکل ۴- ساختار کلی یک باتری یون لیتیومی [۱].

### ۳-۱-۱- الکتروود منفی (آند)

رایج‌ترین مواد آندی مورد استفاده در باتری‌های یون لیتیومی کربن است. دلیل این انتخاب به قابلیت چرخه‌پذیری عالی و طول عمر طولانی کربن باز می‌گردد. با این حال در چند سال گذشته تحقیقاتی بر روی موادی دیگری که توانایی پذیرش برگشت‌پذیری یون لیتیم را دارند مانند سیلیکون، قلع، آلومینیم، ژرمانیم انجام گرفته است [۱۳]. ترکیبات کربنی ساختارهای متفاوت و به دنبال آن ویژگی‌های متفاوتی می‌توانند داشته باشند. گرافیت یکی از متداول‌ترین ساختارهای کربنی است که دارای هدایت الکتریکی بالا در درون لایه‌ها می‌باشد. در مقابل هدایت الکتریکی گرافیت در بین لایه‌ها کم است، این ساختار ویژه کربن در گرافیت باعث می‌شود که لیتیم بتواند به راحتی در بین لایه‌های آن قرار بگیرد و واکنش تبادل الکترونی را انجام دهد [۱۴].

### ۳-۱-۲- الکتروود مثبت (کاتد)

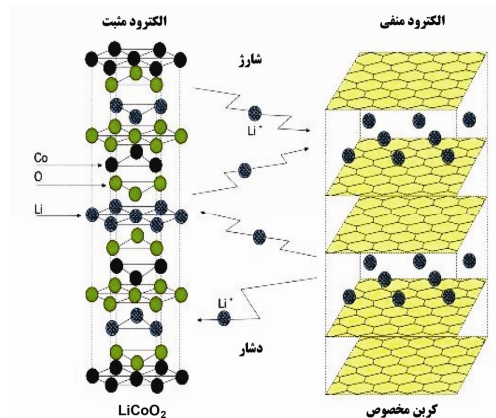
کاتدها معمولاً در سه دسته طبقه‌بندی می‌شوند: اکسیدهای فلزی پایه لیتیم مانند  $\text{LiCoO}_2$  [۱۵]، فسفات فلزات واسطه مانند  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ ،  $\text{LiFePO}_4$  [۱۶، ۱۷] و مخلوط اکسیدی تک فلز همراه با لیتیم مانند  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  [۱۸]. عملکرد یک ماده کاتدی به وسیله پایداری ساختاری و رسانایی کاتد کنترل می‌شود. علاوه بر این همانند آندها، یک کاتد باید قادر به پذیرش و آزادسازی برگشت‌پذیر لیتیم باشد بنابراین نفوذ یون لیتیم در کاتد نقش قابل توجهی را ایفا می‌کند [۱۳].

### ۳-۲- الکتروولیت

شکل ۶ الکتروولیت‌های رایج مایع و جامد را نشان می‌دهد که در سال‌های اخیر کاربرد گسترده‌ای در باتری‌های یون لیتیومی پیدا کرده‌اند. یک الکتروولیت مناسب برای باتری‌های یون لیتیومی، می‌بایست قادر به تفکیک شدن در سیستم حلال را داشته باشد تا یون‌های لیتیم بتوانند در این سیستم با توانمندی بالا نفوذ کنند. الکتروولیت‌های مرسوم معمولاً نمک‌های لیتیم محلول در حلال‌های آلی هستند [۱۹]. یکی از مواد مناسب در این زمینه پروپیلن کربنات است [۲۰] که به دلیل داشتن ثابت دی‌الکتریک بالا، محدوده وسیع دمایی در فاز مایع و سازگاری با فلز لیتیم اخیراً بسیار مورد توجه قرار گرفته است [۲۱]. مشکل الکتروولیت جامد سطح مشترک این است که نمی‌تواند به شکل فیلم بر پایه پروپیلن کربنات تشکیل شود، زیرا پروپیلن کربنات تمایل دارد با یون‌های لیتیم در بین لایه آند گرافیتی قرار گیرد که این عمل موجب تجزیه پیوسته و لایه لایه شدن گرافیت می‌شود و در اولین چرخه، سهم زیادی از ظرفیت برگشت‌ناپذیر باتری از دست می‌دهد [۲۲، ۲۳]. تلاش‌های بسیاری به منظور بهبود سازگاری پروپیلن کربنات با گرافیت همراه با معرفی افزودنی‌هایی، از قبیل وینیل کربنات [۲۴]، بوتیل متیل کربنات [۱۹] و تری اتیل ارتو فرمات به الکتروولیت‌ها انجام گرفته است [۲۵]. این افزودنی‌ها به صورت یک لایه الکتروولیت جامد سطح مشترک، در پتانسیلی بالاتر از یک ولت در برابر  $(\text{Li}/\text{Li}^+)$  قبل از

### ۳-۱-۲- الکتروولیت‌های باتری‌های یون لیتیومی

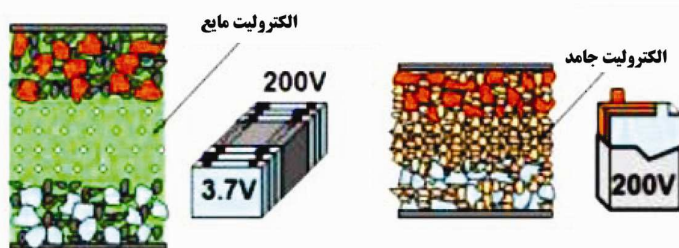
الکتروودی که می‌خواهد در یک باتری لیتیومی مورد استفاده قرار گیرد می‌بایست واکنش برگشت‌پذیری، هدایت الکتریکی بالا، داشتن واکنش‌های الکتروشیمیایی سریع و ساختار پایدار باشند به صورتیکه در چرخه‌های مختلف شارژ و تخلیه شارژ، دچار تغییر نشود. شکل ۵، نمایی ساده از دو الکتروود به کار رفته در باتری یون لیتیومی را ارائه می‌دهد [۱۳].



شکل ۵- الکتروولیت‌های به کار رفته در یک باتری یون لیتیومی [۱۳].

الکترولیت پلیمری به‌طور کلی به عنوان یک غشا مطرح است که دارای خواص انتقالی قابل مقایسه با محلول‌های یونی مایع رایج باشد. پیشرفت الکترولیت‌های پلیمری در سه دهه اخیر پس از اینکه محققان دریافتند که این الکترولیت‌ها علاوه بر باتری‌های لیتیومی در سایر وسایل الکتروشیمیایی (مانند سوپر خازن‌ها) و الکترونیک نیز کاربرد فراوانی دارند گسترش زیادی پیدا کرده است. این الکترولیت‌های پلیمری مزایای بیشتر نسبت به الکترولیت‌های مایع دارند. نبود اتصال کوتاه، جلوگیری از نشت الکترولیت‌ها و فقدان محصولات واکنشی قابل اشتعال موجود در سطح الکتروود در الکترولیت‌های مایع از جمله مزایای این الکترولیت‌ها به شمار می‌روند [۳۲]. شرایط لازم برای یک الکترولیت پلیمری جهت استفاده در باتری‌های لیتیومی شامل هدایت یونی بالا در دمای محیط و زیر دمای محیط، استحکام مکانیکی خوب، عدد انتقال قابل قبول، پایداری الکتروشیمیایی و حرارتی و سازگاری بهتر با الکتروودها [۳۳] می‌باشد. الکترولیت پلیمری باید عملکرد چرخه‌ای خوب را فراهم سازد و در برابر فشار داخلی ایجاد شده در طول عملکرد باتری مقاومت کند [۳۴]. الکترولیت پلیمری در سال ۱۹۷۱ توسط فنتون و همکارانش کشف شد، این فناوری در اوایل سال ۱۹۸۰ گسترش پیدا کرد. پیشرفت الکترولیت‌های پلیمری در سه دسته پلیمر حالت جامد، سیستم‌های الکترولیت پلیمری ژل نرم شده و کامپوزیت پلیمری مورد مطالعه قرار می‌گیرند. اولین مثال از الکترولیت پلیمری جامد خشک، پلی اتیلن اکساید (PEO) بر پایه سیستم‌هایی هستند که در دمای محیط رسانایی پایینی ( $10^{-8}$ ) از خود نشان می‌دهند [۳۵]. از آنجاییکه در درون این سیستم هیچ مایع آلی وجود ندارد، این گروه پلیمری به عنوان حلال جامد مورد استفاده قرار می‌گیرد. با این حال عملکرد چرخه‌ای این الکترولیت پلیمری جامد خشک با الکتروودهای فلز لیتیم رضایت‌بخش نبوده و معمولاً در تعداد چرخه‌های کمتر از ۳۰۰-۲۰۰ مورد استفاده قرار می‌گیرند. عملکرد چرخه‌ای پایین سلول‌ها به دلیل هدایت یونی ضعیف الکترولیت‌ها می‌باشد. دومین دسته از الکترولیت‌های پلیمری که به آن‌ها الکترولیت پلیمری ژل مانند یا الکترولیت پلیمری نرم شده گفته می‌شود، حالتی بین جامد و مایع دارند. این ژل‌ها هم خواص چسبندگی جامدات و هم خواص نفوذکنندگی مایعات را دارند. این خواص کاربردهای منحصر به فردی را برای الکترولیت‌های پلیمری ژل مانند فراهم می‌سازد [۳۶].

شروع تجزیه پروپیلن کربنات اضافه می‌شوند [۱۹]. در مقابل اتیلن کربنات باعث تشکیل یک فیلم الکترولیت جامد سطح مشترک پایدار بر روی سطح گرافیت می‌شود که کاربرد گسترده‌ای در حلال‌های تجاری پیدا کرده است. این کاربرد گسترده به دلیل پایداری الکتروشیمیایی خوب، قیمت پایین و ثابت دی‌الکتریک بالای آن است. در نتیجه این ویژگی‌ها هدایت یونی را بهبود بخشیده و باعث تفکیک بهتر یونی نمک می‌شود [۲۶]. اتیلن کربنات (EC) به دلیل نقطه ذوب  $36^{\circ}\text{C}$  در دمای محیط به عنوان حلال الکترولیت مورد استفاده قرار نمی‌گیرد. بنابراین تلاش‌های گسترده‌ای با استفاده از حلال‌های مزدوج مختلف شامل پروپیلن کربنات (PC) و دی اتوکسی اتان تترا هیدروفروران (2-Me-THF) [۱۹] و دی متوکسی اتان (2-Me) [۲۷] به منظور بهبود ترکیب الکترولیت انجام گرفته است. با این حال این اترها می‌توانند توسط کاند باردار شده اکسید شده شوند [۲۴] در نتیجه نمی‌توانند شرایط ایمنی الکترولیت را فراهم کنند. کربنات‌های خطی از قبیل دی‌متیل کربنات (DMC) [۲۸] یا اتیل متیل کربنات (EMC) [۲۰]، معمولاً به عنوان حلال‌های رقیق‌کننده شناخته شده‌اند که اغلب با EC به منظور کاهش گرانیوی استفاده می‌شوند. این مخلوط‌ها محدوده پایداری الکتروشیمیایی گسترده‌ای دارند و این پایداری تا بالاتر از ۵۰ ولت بر سطح کاند باقی می‌ماند [۱۹]. هر یک از اجزای مخلوط EC و DMC و EMC ویژگی‌هایی دارد که در مخلوط نهایی ادغام شده است (به عنوان مثال پایداری آندی بالای EC در سطح کاند، حلال‌پوشی بالای EC نسبت به نمک‌های لیتیم، گرانیوی پایین DMC/EMC به منظور انتقال راحت‌تر یون). این نحوه فرمولاسیون یک جنبه هنری اختلاط در باتری‌های یون لیتیومی دارد که به تصویب محققان و تولیدکنندگان نیز رسیده است [۲۹]. کربنات‌های خطی دیگر نیز مورد بررسی قرار گرفته‌اند [۳۰، ۳۱] اما بهبود عملکرد الکتروشیمیایی قابل قبولی در مقایسه با DMC/EMC از خود نشان نداده‌اند. بیشتر الکترولیت‌های مایع تشکیل شده از EC و DMC یا EMC و  $\text{LiPF}_6$  برای استفاده در سلول‌های کاربردی مناسب هستند زیرا هدایت یونی بالایی ( $10^{-3} \text{ sem}^{-1}$ ) را در دمای اتاق از خود نشان داده‌اند [۱۹]. با این حال اشتعال‌پذیری این محلول‌ها و بخارهای آن‌ها می‌تواند یک مسئله مهم در ایمنی باتری‌های یون لیتیومی باشد. با این وجود نگرانی‌ها در زمینه ایمنی باتری‌های یون لیتیومی، عامل ممانعت‌کننده از پیشرفت آنها شده است. تلاش‌های گسترده‌ای به منظور تهیه و تدوین یک الکترولیت صورت گرفته که در عین داشتن ویژگی‌های کاربردی مناسب اشتعال‌ناپذیر باشد. یکی از راهبردهای پیش‌رو به‌کارگیری الکترولیت پلیمری ژلاتینی است که در حال حاضر در الکترولیت‌های کربنات آلی مورد استفاده قرار می‌گیرد.



شکل ۶- نمونه‌ای از الکترولیت‌های مایع و جامد در باتری یون لیتیومی [۱].

باتری‌های پلیمری یون لیتیومی را فراهم آورد از اهمیت بسیار بالایی برخوردار است. این ویژگی‌ها شامل: انعطاف‌پذیری بالا، استحکام مکانیکی خوب، پایداری حرارتی بالا و هدایت یونی قابل قبول است. گربالدی و همکارانشان (۲۰۰۹)، ویلگرد (۲۰۱۱)، نایر (۲۰۱۳) هدایت یونی بالای الکترولیت‌های پلیمری ژل مانند بر پایه متاکریلات توسط روش پخت با پرتو فرابنفش را بررسی کردند و دریافتند که غشاهای تهیه شده توسط روش پلیمریزاسیون نوری رادیکال آزاد (تابش‌پز) روش مناسبی برای سنتز پوشش‌های الکترولیتی پلیمری تابش‌پز هستند [۴۱-۳۹].

### ۳-۳-۳- جداکننده

از دیگر اجزا مهم باتری‌های لیتیومی جداکننده‌ها هستند که شکل ۷ نمایی از آنها نشان می‌دهد. این لایه جداکننده بین آند و کاتد و به منظور جلوگیری از تماس آنها قرار داده می‌شود. یک جداکننده خوب باید دارای ویژگی‌هایی مانند جریان یونی بالا، هدایت الکترونیکی پایین، خاصیت ترشوندگی خوب، پایداری شیمیایی بالا در برابر الکترولیت‌ها، پایداری مکانیکی و ابعادی مناسب و استحکام مکانیکی کافی در فرآیند سوارکردن باشد. اگر یک باتری یون لیتیومی دارای اتصال کوتاه باشد، جداکننده نیز باید برای توقف جریان یونی و ممانعت از تخریب حرارتی طراحی شود. که این اتفاق اغلب از طریق ذوب همه یا بخش‌هایی از جداکننده، پرشدن منافذ جداکننده و ممانعت کامل جریان یون‌ها از یک الکتروود به الکتروود دیگر انجام می‌پذیرد. در نتیجه واکنش‌های باتری متوقف می‌شود.

الکترولیت‌های کامپوزیتی دسته دیگری هستند که با ایده مخلوط‌کردن پرکننده‌های داخلی الکتروشیمیایی در زمینه پلیمری جایگزین الکترولیت‌های پلیمری شده‌اند [۳۷]. به‌طور کلی پرکننده‌های ذره‌ای با مساحت سطحی بالا مانند  $\text{TiO}_2$ ،  $\text{ZrO}_2$ ،  $\text{Al}_2\text{O}_3$  و فوم آب‌گریز سیلیکاتی مخلوط شده در بستر پلیمری، همان الکترولیت‌های پلیمری کامپوزیتی یا الکترولیت‌های سرامیکی کامپوزیتی هستند [۳۲]. افزایش هدایت یونی در دمای پایین و بهبود سازگاری سطح با الکتروودها دو مورد از مزایای مخلوط‌کردن پرکننده‌ها هستند. برخی از میزبان‌های پلیمری که امروزه مورد استفاده قرار می‌گیرند شامل پلی اتیلن اکساید (PEO)، پلی پروپیلن اکساید (PPO)، پلی اکریلونیتریل (PAN)، پلی متیل متاکریلات (PMMA)، پلی وینیل کلراید (PVC)، پلی وینیل دی‌ان فلوراید (PVdF) و پلی وینیل دی‌ان فلوراید-هگزا فلورورو پروپیلن (PVdF-HFP) می‌باشند که در جدول‌های ۴ و ۵ برخی از خواص فیزیکی میزبان‌های پلیمری و حلال‌های رایج آلی مورد استفاده در باتری‌های لیتیومی قابل شارژ آورده شده است [۳۸].

### ۳-۲-۱- مروری بر الکترولیت‌های پلیمری تابش‌پز

امروزه با توجه به مدت زمان ساخت باتری و سهولت این فرآیند، استفاده از پوشش‌های الکترولیتی پلیمری تابش‌پز، در جهت افزایش کیفیت محصول و بهبود عملکرد، می‌تواند ایده مناسبی باشد. این پلیمرها به دلیل قابلیت پخت با پرتو فرابنفش دارای ویژگی‌هایی از قبیل یکنواختی خواص مورد نیاز در تولید محصول، صرفه‌جویی در زمان و هزینه فرآیند می‌باشند. بنابراین انتخاب یک رزین مناسب که قابلیت پخت با پرتو فرابنفش را داشته باشد و ویژگی‌های لازم برای الکترولیت‌های مورد استفاده در

جدول ۴- میزبان‌های پلیمری مطالعه شده در باتری یون لیتیومی [۳۸].

میزبان پلیمری	واحد تکرار شونده	دمای انتقال شیشه‌ای، $T_g$ (°C)	دمای ذوب، $T_m$ (°C)
پلی اتیلن اکساید	$-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n-$	-۶۴	۶۵
پلی پروپیلن اکساید	$-(\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O})_n-$	-۶۰	- <sup>a</sup>
پلی اکریلونیتریل	$-(\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CN}))_n-$	۱۲۵	۳۱۷
پلی متیل متاکریلات	$-(\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)(-\text{COOCH}_3))_n-$	۱۰۵	-
پلی وینیل کلراید	$-(\text{CH}_2-\text{CHCl})_n-$	۸۵	-
پلی وینیل دی‌ان فلوراید	$-(\text{CH}_2-\text{CF}_2)_n-$	-۴۰	۱۷۱
پلی وینیل دی‌ان فلوراید-هگزا فلورورو پروپان	$-(\text{CH}_2-\text{CF}_2)_n-(\text{CHF}_2\text{CF}_3\text{CF})_m-$	-۹۰	۱۳۵

<sup>a</sup>آمورف

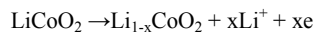
جدول ۵- خواص فیزیکی برخی از حلال‌های رایج مورد استفاده در باتری یون لیتیومی [۳۸].

نوع پلیمر	دمای ذوب (°C)	دمای جوش (°C)	چگالی (g/cm <sup>3</sup> )	ثابت دی‌الکتریک (ε)	وزن مولکولی (g/mol)	پارامتر پایداری (J <sup>2</sup> /cm <sup>3</sup> )
دی متیل کربنات (DMC)	۲/۴	۹۰	۱/۰۶	۳/۱۲	۹۰/۰۸	۲۰/۳
دی اتیل کربنات (DEC)	-۴۳/۰	۱۲۶	۰/۹۷۵۲	۲/۸۲	۱۱۸/۱۳	۱۸/۰
گاما- بوتیرول استن (BL)	-۴۳/۳	۲۰۴	۱/۱۲۸۴	۳۹/۰	۸۶/۰۹	۲۵/۸
پروپیلن کربنات (PC)	-۴۸/۸	۲۴۲	۱/۲۰۴۷	۶۶/۱۴	۱۰۲/۰۹	۲۷/۲
اتیلن کربنات (EC)	۳۶/۴	۲۴۸	۱/۳۲۱۴	۸۹/۷۸	۸۸/۰۶	۳۰/۱

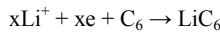


## ۴- سازوکار عملکرد باتری‌های یون لیتیومی

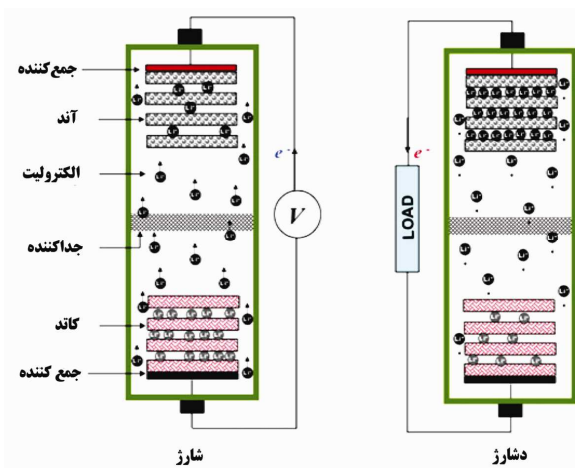
با فرض اینکه یک نمونه از باتری لیتیومی دارای الکتروود مثبت لیتیوم - کبالت اکساید و الکتروود منفی گرافیتی باشد در فرآیند شارژ در الکتروود مثبت نیم واکنش:



و در الکتروود منفی نیم واکنش:



اتفاق می‌افتد. همانطور که در شکل ۸ مشاهده می‌شود در هنگام شارژ، لیتیوم موجود در ساختار الکتروود مثبت به یون لیتیوم تبدیل شده و یون‌های لیتیوم موجود در الکتروود منفی در بین لایه‌های کربن (گرافیت) ذخیره می‌شود. این فرآیند که باعث شارژ باتری می‌شود مستلزم صرف انرژی الکتریکی است. در فرآیند تخلیه شارژ عکس واکنش‌های فوق صورت می‌گیرد و انرژی الکتریکی ذخیره شده آزاد می‌شود [۳۲].



شکل ۸- فرآیند شارژ و تخلیه شارژ در باتری لیتیومی [۱۳].

در نگاه اول فرآیند الکتروشیمیایی رخ داده در باتری یون لیتیومی که شامل تبادل برگشت پذیر یون‌های لیتیوم بین دو الکتروود است ساده به نظر می‌رسد با این حال عملکرد این باتری نیازمند فرآیندهای کلیدی جانبی پیوسته است. در شکل ۹-الف پیشرفت واکنش‌های اکسیداسیون در آند تا حدود ۰/۰۵ ولت و در کاتد تا حدود ۴ ولت در مقابل لیتیوم دیده می‌شود. آغاز جریان در الکتروود نشان می‌دهد فرآیند تجزیه اکسایشی-کاهشی اتفاق افتاده است که محدوده پایداری آن را مشخص می‌کند. همچنین این شکل نشان می‌دهد که دامنه پایداری الکتروود از حدود ۰/۸ تا ۴/۵ ولت در برابر لیتیوم پیشرفت داشته است که عملکرد آند خارج از پایداری الکتروود بوده اما عملکرد کاتد در این منطقه محدود شده است. در شکل ۹-ب نیز دیده می‌شود که محدوده ولتاژ آند و کاتد  $\text{LiCoO}_2$  قابل مقایسه با رایج‌ترین الکتروودهای مایع

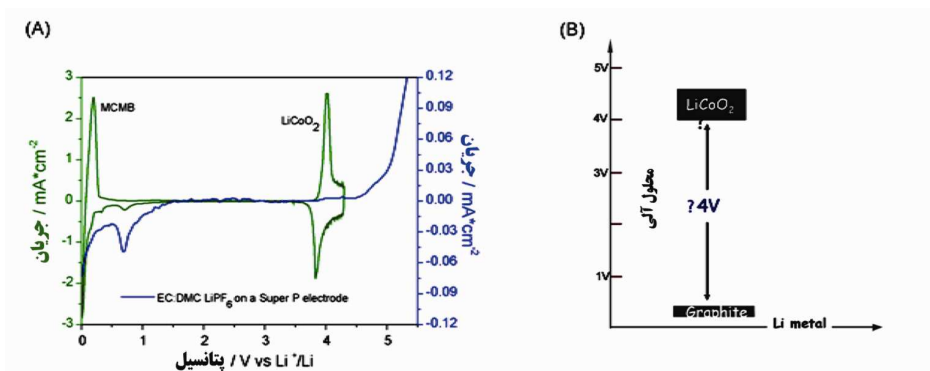
جداکننده‌ها در بسیاری از باتری‌ها از فیلم‌های پلیمری متخلخل با ابعاد میکرو و پارچه‌های نفاخته ساخته می‌شوند. پارچه‌های نفاخته شامل یک یا ترکیبی از چند پلی الفین است که معمولاً از پیوستن یا پارچه‌های جوش خورده حرارتی ساخته می‌شوند [۱۹]. اما با این حال ساخت یک پارچه‌های نفاخته نازک به ضخامت ۲۵ میکرومتر با خواص فیزیکی مطلوب بسیار مشکل است. در نتیجه فیلم‌های پلیمری ساخته شده از پلی پروپیلن و پلی اتیلن در باتری‌های پلیمری یون لیتیومی ترجیح داده می‌شود. اخیراً فیلم‌های کامپوزیتی حاوی ترکیباتی با درجه حرارت‌های ذوب متفاوت توسعه پیدا کرده‌اند [۴۴-۴۲]. اجزا با دمای ذوب پایین به عنوان یک فیوز حرارتی عمل می‌کنند در حالیکه اجزای با دمای ذوب بالا ایمنی فیزیکی را تامین می‌کنند [۱۹]. جداکننده‌ها در باتری‌های یون لیتیومی از طریق فرآیندهای خشک و مرطوب ساخته می‌شوند و در یک یا چند مرحله به منظور ایجاد تخلخل و یا افزایش مقاومت کششی اعمال می‌شوند. مراحل فرآیندهای خشک به ترتیب شامل: ذوب یک رزین پلی الفین، اکستروود آن به صورت یک فیلم، تنش‌زدایی و تشکیل آغازگرهای ریزساختارها از طریق جهت‌گیری آن‌ها در دمای پایین و بالا می‌باشد [۴۵]. مراحل فرآیند مرطوب شامل: اختلاط یک ماده با وزن مولکولی پایین مانند یک هیدروکربن مایع با یک رزین پلی الفین، حرارت‌دهی و ذوب مخلوط، اکستروود مذاب در قالب یک فیلم و سپس جهت‌گیری آن در دو حالت تک جهته یا دو جهته است که در آخر به منظور استخراج مایع از یک حلال فرار استفاده می‌شود. فیلم‌های پلیمری ذاتاً آب‌گریز بوده و در نتیجه ترشوندگی پایین و جذب الکتروولیت بسیار کمی دارند [۴۶، ۴۷]. بنابراین روش‌های مختلفی مانند پلیمریزاسیون پیوندی القاشده تابشی، اعمال پلاسما، پوشش سطح پلیمر، عملیات شیمیایی، و اشباع شدن یک الکتروود زل پلیمری، برای بهبود آب‌دوستی آن‌ها مورد استفاده قرار گرفته است [۴۸، ۴۹]. از میان این روش‌ها پلیمریزاسیون پیوندی القاشده تابشی مناسب‌تر بوده و نیازی به شروع‌کننده ندارد. پرتوهای الکترونی با انرژی بالا به سرعت مقدار زیادی از رادیکال‌ها را به شکل مکان‌های فعال یکنواخت برای شروع پیوند از طریق بستر پلیمری ایجاد می‌کنند و واکنش به طور متعادل انجام می‌شود [۴۵]. این روش به صورت تجاری برای تولید غشاهای تبادل یونی که در جداکننده‌های باتری‌ها کاربرد دارند مورد استفاده قرار می‌گیرد [۱۹].



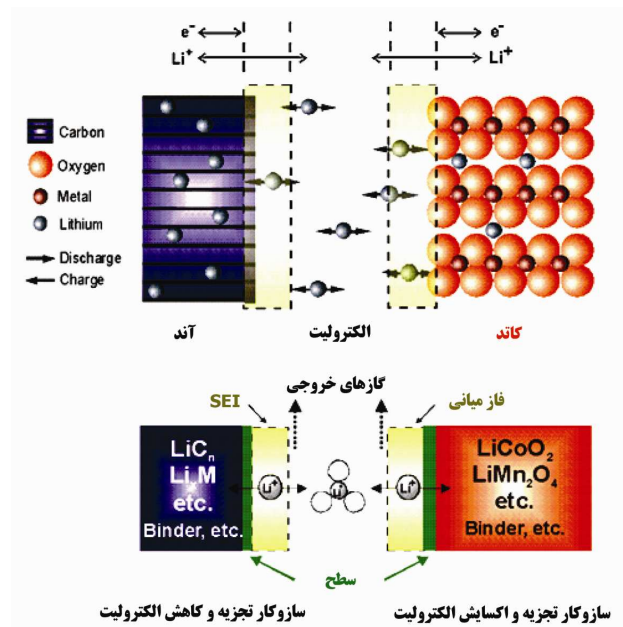
شکل ۷- لایه جداکننده از جنس پلی اتیلن/پلی پروپیلن در باتری یون لیتیومی [۱۳].

مانند شارژ بیش از حد تصادفی سبب می‌شود که هیچ فیلم محافظی بر روی کاتد تشکیل نشود و الکترولیت به‌طور پیوسته اکسیده شود که این امر موجب تخریب سریع‌تر باتری می‌شود. به‌طور کلی فرآیندهای تجزیه کاتد و آند بیانگر مصرف مواد فعال و الکترولیت همراه با آزاد شدن گاز هستند که در شکل ۱۰ نشان داده شده است و نتیجه آن کاهش ظرفیت باتری (ظرفیت غیرقابل برگشت اولیه) و افزایش ایمنی آن است. کاهش ظرفیت و تولید گاز پدیده‌های نامطلوبی هستند که برای اطمینان از عملکرد مناسب باتری باید به دقت کنترل شوند [۱۵۰].

آلی است و چنین می‌توان نتیجه‌گیری کرد که باتری C/LiCoO<sub>2</sub> از لحاظ ترمودینامیکی در این الکترولیت‌ها ناپایدار است. با این حال عملکرد باتری تحت یک پایداری سینتیکی قرار دارد، تجزیه اولیه الکترولیت منجر به تشکیل یک فیلم محافظ بر روی سطح آند می‌شود که این فرآیند اطمینان لازم جهت تداوم فرآیندهای شارژ و تخلیه شارژ را فراهم می‌کند. همچنین باید توجه داشت که واکنش‌های اکسیداسیون خطرناکی در اطراف کاتد رخ می‌دهند. بنابراین تحت شرایط مناسب، عملکرد باتری باید پایین‌تر از محدوده اکسیداسیون الکترولیت باشد. با این حال یکی از وقایع غیرمنتظره



شکل ۹- (A) مشخصات چرخه‌ای ولتامتری (پتانسیل در برابر  $Li/Li^+$ ) ترکیبات باتری یون لیتیومی: آند و کاتد (سبز) الکترولیت (آبی). جریان الکترودها:  $LiPF_6$ -EC-DMC (B) محدوده ولتاژ عملکردی ترکیب الکترودی C/LiCoO<sub>2</sub> در مقایسه با دامنه پایداری رایج‌ترین الکترولیت‌های مایع [۱].



شکل ۱۰- عملکرد تشکیل لایه الکترولیت جامد سطح مشترک در یک باتری یون لیتیومی C/LiCoO<sub>2</sub> [۱].

## ۵- نتیجه‌گیری

تحقیقات گسترده منجر به ساخت الکترولیت‌های پلیمری گردید که به نوبه خود دارای ویژگی‌های بهتری از جمله بازده بالاتر و تعداد چرخه بیشتر نسبت به الکترولیت‌های مایع بودند. از مهم‌ترین برتری‌های باتری‌های پلیمری می‌توان به کاهش احتمال تراوش الکترولیت به بیرون، افزایش مقاومت در برابر اشتعال و در نتیجه افزایش ایمنی آن نام برد. همچنین طراحی و ساخت باتری‌های پلیمری بسیار ساده‌تر از باتری‌های با الکترولیت مایع می‌باشد. از دیگر برتری‌های باتری‌های پلیمری کاهش تراوش مواد الکترودها به درون الکترولیت به دلیل ضربه یا لرزش می‌باشد. در مجموع برتری‌های ذکر شده موجب گردیده نسل جدید باتری‌های لیتیومی تجاری تماماً از نوع پلیمری باشند.

باتری‌های لیتیومی نقش اساسی در توسعه وسایل الکترونیکی قابل حمل دارند، بنابراین تحقیقات وسیعی برای توسعه آن‌ها صورت گرفته است. این نوع از باتری‌های قابل شارژ مانند دیگر انواع باتری‌ها از پیل‌های الکتروشیمیایی تشکیل شده‌اند. هر پیل نیز به نوبه خود از دو الکتروده مثبت و منفی تشکیل شده که به وسیله الکترولیت با یکدیگر در ارتباط هستند. از مهم‌ترین بخش‌های باتری‌های یون لیتیوم الکترولیت آن می‌باشد و تحقیقات زیادی جهت بهبود عملکرد آن انجام شده است. نسل اول باتری‌های یون لیتیوم دارای الکترولیت‌های مایع بودند. الکترولیت‌های مایع علاوه بر نمک لیتیوم و حلال شامل مجموعه‌ای مواد مختلف دیگر نیز بودند که هر کدام وظیفه خاص خود را به عهده دارند. با وجود اینکه الکترولیت‌های مایع عملکرد نسبتاً مناسبی داشتند اما روند

## ۶- مراجع

1. B. Scrosati, J. Garche, "Lithium batteries: Status, prospects and future", *J. Power Sources*. 195, 2419-2430, **2010**.
2. B. Scrosati, "History of lithium batteries", *J Solid State Electrochem*. 15, 1623-1630, **2011**.
3. H. Ikeda, S. Narukawa, S. Nakaido, Proc. 29th Power Sources Con, Electrochemical Society: Pennington, NJ, USA, **1987**.
4. M. S. Whittingham, *Prog Solid State Chem*. 12:41, **1978**.
5. E. Peled, D. Golodnitsky, G. Ardel, V. Eshkenazy, "The Role of SEI in Lithium and Lithium Ion Batteries", *Electrochim Acta*. 14, 2197, **1995**.
6. Mizushima K, Jones PC, Wiseman PJ, Goodenough JB, " $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  ( $0 < x \leq 1$ ): A new cathode material for batteries of high energy density", *Mat Res Bull*. 15, 783-789, **1980**.
7. A. K. Padhi, K. S. Nanjundaswamy, J. B. Goodenough, "Phospho-olivines as positive-electrode materials for rechargeable lithium batteries", *J Electrochem. Soc*. 144, 1188-1194, **1997**.
8. E. Peled, D. Golodnitsky, G. Ardel, V. Eshkenazy, "The SEI model application to lithium-polymer electrolyte batteries", *Electrochim Acta*. 14, 2197, **1995**.
9. M. B. Armand, J. M. Chabagno, M. Duclot, "Polymer solid electrolytes - An overview", *Solid State Ionics*. 9, 745-754, **1983**.
10. M. M. Thackeray, "Improved capacity retention in rechargeable 4 V lithium/lithium-manganese oxide (spinel) cells", *J. Electrochem. Soc*. 142, 2568, **1995**.
11. H. J. Ahn, W. W. Kim, J. H. A, G. Cheruvally, "Encyclopedia of electrochemical power sources", 5, 155-161, **2009**.
12. S. J. Visco, E. Nimon, E. L. C. De Jonghe, "Encyclopedia of electrochemical power sources", 4, 376-383, **2009**.
13. R. Mukherjee, R. Krishnan, T. M. Lu, N. Koratkar, "Nanostructured electrodes for high-power lithium ion batteries", *Nano Energy*. 1, 518-533, **2012**.
14. E. Buiel, J. R. Dahn, "Li-insertion in hard carbon anode materials for Li-ion batteries", *Electrochimica Acta*. 45, 121, **1999**.
15. B. Wang, J. B. Bates, F. X. Hart, B. C. Sales, R. A. Zuhr, J. D. Robertson, "Characterization of Thin - Film Rechargeable Lithium Batteries with Lithium Cobalt Oxide Cathodes", *J. Electrochem. Soci*. 143, 3203-3213, **1996**.
16. M. Y. Saidi, J. Barker, H. Huang, J. L. Swoyer, G. Adamson, "Performance characteristics of lithium vanadium phosphate as a cathode material for lithium-ion batteries", *J. Power Sources*. 119, 266-272, **2003**.
17. M. Takahashi, S. Tobishima, K. Takei, Y. Sakurai, "Reaction behavior of  $\text{LiFePO}_4$  as a cathode material for rechargeable lithium batteries", *Solid State Ionics*. 148, 283, **2002**.
18. Li. Guohua, H. Ikuta, T. Uchida, M. Wakihara, "The spinel phases  $\text{LiM}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$  ( $M = \text{Co}, \text{Cr}, \text{Ni}$ ) as the cathode for rechargeable lithium batteries", *J. Electrochem. Soc*. 143, 178, **1996**.
19. J. Li, C. Daniel, D. Wood, Materials processing for lithium-ion batteries", *J. Power Sources*. 196, 2452-2460, **2011**.
20. T. F. Yi, R. S. Zhu, X. D. Zhu, J. Shu, C. B. Yue, A. N. Zhou, "High-performance  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{-xV}_x\text{O}_{12}$  ( $0 \leq x \leq 0.3$ ) as an anode material for secondary lithium-ion battery", *Electrochimica Acta*. 15, 779-784, **2009**.
21. J. G. Thevenin, R. H. Muller, "Impedance of lithium electrodes in a propylene carbonate electrolyte", *J. Electrochem*. 134, 273-280, **1987**.
22. S. Zhang, Q. Liu, L. Yang, "Preparation and characterization of platinum-based electrocatalysts on multiwalled carbon nanotubes for proton exchange membrane fuel cells", *J. Electrochem*. 140, 107-121, **2002**.
23. J. Yamaura, Y. Ozaki, A. Morita, A. Ohta, "High voltage, rechargeable lithium batteries using newly-developed carbon for negative electrode material", *J. Power Sources*. 43, 233-239, **1993**.
24. H. Buqa, A. Wursig, J. Vetter, M. E. Spahr, F. Krumeich, P. Novak, "SEI film formation on highly crystalline graphitic materials in lithium-ion batteries", *J. Power Sources*. 153, 385-390, **2006**.
25. L. Wang, Y. Huang, D. Jia, "Triethyl orthoformate as a new film-forming electrolytes solvent for lithium-ion batteries with graphite anodes", *Electrochim Acta*. 51, 4950-4955, **2006**.
26. A. Abouimrane, I. Belharouak, K. Amine, "Structural and electrochemical characterization of  $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$  cathode material", *Electrochem. Commun*. 11, 1073-1076, **2009**.

27. S. Y. Huang, L. Kavan, I. Exnar Gratzel, "Rocking chair lithium battery based on nanocrystalline TiO<sub>2</sub> (Anatase)", *J. Electrochem.* 142, 142-144, **1995**.
28. S. T. Myung, M. H. Lee, S. Komaba, N. Kumagai, Y. K. Sun, "Hydrothermal synthesis of layered Li [Ni<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>]O<sub>2</sub> as positive electrode material for lithium secondary battery", *Electrochim. Acta.* 50, 4800-4806, **2005**.
29. T. Zheng, Y. Liu, E. W. Fuller, S. Tseng, U. V. Sacken, J. R. Dahn, "Orthorhombic LiMnO<sub>2</sub> as a high capacity cathode for Li-ion cells", *J. Electrochem. Soc.* 142, 2581-2590, **1995**.
30. J. H. Lee, J. S. Kim, C. Kim, D. S. Zang, Y. M. Choi, W. I. Park, U. Paik, "Effect of carboxymethyl cellulose on aqueous processing of LiFePO<sub>4</sub> cathodes and their electrochemical performance", *Electrochem. Solid State Lett.* 11, 175-178, **2008**.
31. J. Guo, L. F. Jiao, H. Yuan, L. Q. Wang, H. X. Li, M. Zhang, Y. M. Wang, "Factors affecting the electrochemical performance of vanadium oxide nanotube cathode materials", *Electrochim. Acta.* 51, 6275-6280, **2006**.
32. J. L. Schaefer, Y. Lu Surya, S. Moganty, P. Agarwal, N. Jayaprakash, L. A. Archer, "Electrolytes for high-energy lithium batteries", *Appl. Nanosci.* 2, 91-109, **2012**.
33. V. Di Noto, S. Lavina, G. A. Giffin, E. Negro, "Polymer electrolytes: Present, past and future", *Electrochim. Acta.* 57, 4-13, **2011**.
34. D. Sequeira, D. Santos, C. Sequeira, D. Santos, "Polymer electrolytes- Fundamentals and applications", *Electrochim. Acta.* 57, 4-13, **2010**.
35. J. W. Fergus, "Ceramic and polymeric solid electrolytes for lithium-ion batteries", *J. Power Sources.* 195, 4554-4569, **2010**.
36. A. Hofmanna, M. Schulza, T. Hanemanna, "Gel electrolytes based on ionic liquids for advanced lithium polymer batteries", *Electrochim. Acta.* 89, 823- 831, **2013**.
37. D. Zhang, R. Li, T. Huang, A. Yu, "Novel composite polymer electrolyte for lithium air batteries", *J. Power Sources.* 195, 1202-1206, **2010**.
38. A. Manuel Stephan, "Review on gel polymer electrolytes for lithium batteries", *Euro. Polym. J.*, 42, 21-42, **2006**.
39. C. Gerbaldi, J. R. Nair, G. Meligran, "Highly ionic conducting methacrylic-based gel-polymer electrolytes by UV-curing technique", *J. Appl. Electrochem.* 39, 2199-2207, **2009**.
40. M. Willgert, Maria H. Kjell, Eric Jacques, Mårten Behm, Göran Lindbergh, Mats Johansson, "Photoinduced free radical polymerization of thermoset lithium battery electrolytes", *Euro. Polym. J.* 47, 2372-2378, **2011**.
41. Jijeesh, R. Nair, M. Destro, C. Gerbaldi, "Novel multiphase electrode/electrolyte composites for next generation of flexible polymeric Li-ion cells", *J. Appl. Electrochem.* 43, 137-145, **2013**.
42. S. J. Gwon, J. H. Choi, J. Y. Sohn, Y. E. Ihm, Y. C. Nho, "Preparation of a new micro-porous poly (methyl methacrylate)-grafted polyethylene separator for high performance Li secondary battery", *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms.* 267, 3309-3313, **2009**.
43. J. Y. Sohn, J. S. Im, S. J. Gwon, J. H. Choi, J. Shin, Y. C. Nho, "Preparation and characterization of a PVDF-HFP/PEGDMA-coated PE separator for lithium-ion polymer battery by electron beam irradiation", *Radiation Phys. Chem.* 78, 505-508, **2009**.
44. A. Subramania, N. T. K. Sundaram, A. R. S. Priya, G. V. Kumar, "Preparation of a novel composite micro-porous polymer electrolyte membrane for high performance Li-ion battery", *J. Membrane.* 294, 8-15, **2007**.
45. X. Huang, J. Hitt, "Lithium ion battery separators: Development and performance characterization of a composite membrane", *J. Membrane Sci.* 425, 163-168, **2013**.
46. W. H. Seol, Y. M. Lee, J. K. Park, "Preparation and characterization of new microporous stretched membrane for lithium rechargeable battery", *J. Power Sources.* 163, 247-251, **2006**.
47. J. M. Ko, B. G. Min, D. W. Kim, K. S. Ryu, K. M. Kim, Y. G. Lee, S. H. Chang, "Thin-film type Li-ion battery, using a polyethylene separator grafted with glycidyl methacrylate", *Electrochim. Acta.* 50, 367-370, **2004**.
48. M. Kim, J. Y. Shon, Y. C. Nho, T. W. Lee, J. H. Park, "Positive effects of EB Irradiation in inorganic particle based separators for lithium ion battery", *J. Electrochem. Soc.* 157, 31-34, **2010**.
49. J. Y. Lee, Y. M. Lee, B. Bhattacharya, Y. C. Nho, J. K. Park, "Separator grafted with siloxane by electron beam irradiation for lithium secondary batteries", *Electrochim. Acta.* 54, 4312-4315, **2009**.
50. M. D. Stoller, S. Park, Y. Zhu, J. An, R. S. Ruoff, "Report of the basic energy sciences workshop on electrical energy storage", *Nano Lett.* 10, 3498-3502, **2008**.