Presidency of I.R.IRAN
Center for Progress and Development (CPDI)
www.CPDI.ir

Future Energy Storage Technologies

Post-lithium-ion batteries

No.۱۰۰۲
Date of Release: ۲۰۱۸-۰۱- January

Abstract

Advances in energy storage technologies have affected many aspects of today's world. Among many available technologies in energy storage field, lithium-ion batteries could grow rapidly and widespread into many applications because of their sophisticated features.

However experts predict that this technology is approaching its limits and more improvements will be difficult or impossible to achieve in coming years.

On the other hand, today's batteries are not good enough in many applications, therefore alternative technologies are extremely desired.

In this report, some of the most promising alternative technologies which are known as post-lithium-ion batteries are introduced and their cons and pros as well as the main methods for overcoming their weakness are discussed. Finally, these technologies are compared and then categorized based on estimated time to widespread commercializing.

It is predicted that at least one of these technologies become widely available before ۲۰۳۰ and this could lead to an intensive transition in energy and transportation sector.

Keywords: energy, storage, battery, lithium, foresight.

ریاست جمهوری
مرکز بکارهای تحول و پیشرفت
www.CPDI.ir

آینده نگری فناوری‌های ذخیره‌سازی انرژی الکتریکی

بررسی باتری‌های پسا- لیتیوم-یون

شماره : ۱۰۰۲
تاریخ انتشار: ۱۳۹۶/۱۰/۱۱

چکیده

بهبود فناوری‌های ذخیره‌سازی انرژی تأثیر مستقیم و عمیقی بر روی جنبه‌های مختلف و متعددی از وضعیت دنیای امروز داشته است. دراین‌بین باتری‌های لیتیوم-یون به دلیل قابلیت‌های بالای خود توانسته‌اند با سرعت بالایی رشد پیدا کرده و در کاربردهای متعددی نقش ایفا کنند. بااین‌حال محققان پیش‌بینی می‌کنند که این فناوری در حال نزدیک شدن به مرزهای خود بوده و در سال‌های آینده امکان بهبود بیشتر برای آن میسر نیست. از دیگر سو باتری‌های فعلی در بسیاری از کاربردها جوابگوی تقاضای روزافزون مصرف‌کنندگان نبوده و ضعف دارند. از همین رو تلاش برای دست‌یابی به فناوری‌های جایگزین در سطح وسیعی در حال پیگیری است. در این گزارش برخی از اصلی‌ترین فناوری‌های جایگزین که با عنوان باتری‌های پسا-لیتیوم-یون شناخته می‌شوند، معرفی شده و نقاط ضعف و قوت و همچنین برخی از روش‌هایی که برای رفع مشکلات آن‌ها در حال پیگیری است، آورده شده است. درنهایت نیز این فناوری‌ها با یکدیگر مقایسه شده و بر اساس زمان احتمالی ورود به بازار دسته‌بندی شده‌اند. درمجموع پیش‌بینی می‌شود تا قبل سال ۲۰۳۰ حداقل یکی از این فناوری‌ها در سطح گسترده وارد بازار شود که در این صورت تحولات وسیعی در حوزه‌های انرژی و حمل‌ونقل به وجود خواهد آمد.

واژه‌های کلیدی: ذخیره سازی، انرژی، باتری، لیتیوم، رصد، آینده نگری.

به نام خدا

فهرست مطالب

عنوان **صفحه**

مقدمه ۱
اصول کارکرد باتری‌ها و انواع آن ۲
مقایسه بین فناوری‌ها ۱۶
برنامه‌های تحقیقاتی ۱۸
فاصله تا بازار ۱۹
جمع بندی ۲۱

مقدمه

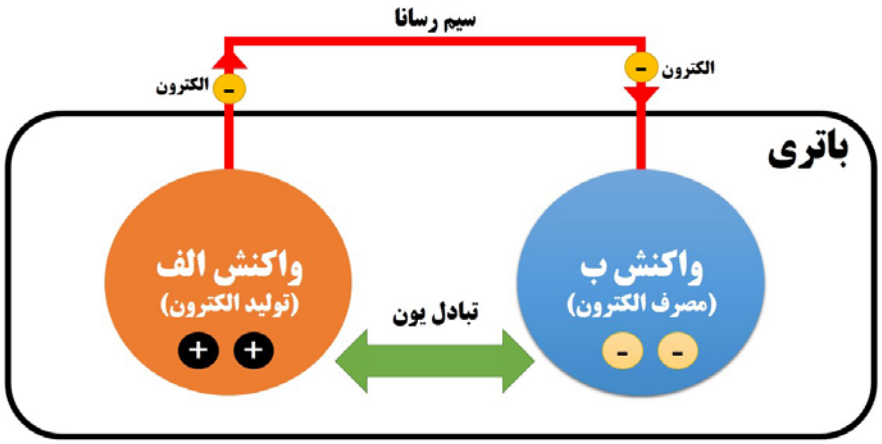
باتری‌های لیتیوم-یون به دلیل خواصی مثل چگالی انرژی و چگالی توان بالا، عمر مناسب، محدوده دمای کاری قابل‌قبول، نیاز کم به تعمیر و نگهداری، ولتاژ بالا، نرخ تخلیه خود به خودی اندک و دیگر ویژگی‌های مثبت خود توانسته‌اند در دامنه وسیعی از کاربردها مورد استفاده قرار گیرند. بهبود تدریجی عملکرد و کاهش قابل‌توجه قیمت این نوع باتری‌ها از زمان تجاری‌سازی آن‌ها (در سال ۱۹۹۱) تاکنون سبب گسترش روزافزون کاربردهای این نوع باتری‌ها (از وسایل الکترونیکی قابل‌حمل نظیر موبایل و تبلت گرفته تا خودروهای الکتریکی) شده است. بااین‌حال سرعت بالای رشد فناوری در حوزه‌های مختلف و وابستگی بسیاری از این فناوری‌ها به باتری (به‌عنوان اصلی‌ترین منبع تأمین انرژی) باعث شده تا نیاز به باتری‌هایی ارزان‌تر، بادوام‌تر، قدرتمندتر و با کارایی بهتر روزبه‌روز بیشتر احساس شود.

پیش‌بینی می‌شود فناوری‌های موجود امروزی (حتی در صورت بهبود عملکرد و انواع بهینه‌سازی‌ها) جوابگوی نیازهای فعلی و آینده در زمینه ذخیره‌سازی انرژی نبوده و باید نسل‌های جدیدی از ذخیره‌سازهای انرژی توسعه داده شوند. به‌طور مثال چگالی انرژی باتری‌های امروزی در حال نزدیک شدن به حد تئوریکال خود است و از همین رو بهبود بیشتر این ویژگی در این نوع باتری‌ها به‌سختی ممکن است. در این گزارش به معرفی مهم‌ترین فناوری‌هایی می‌پردازیم که پیش‌بینی می‌شود در آینده جایگزین باتری‌های لیتیوم-یون امروزی شوند. این فناوری‌ها که اصطلاحاً پسا-لیتیوم-یون[۱] نامیده می‌شوند به‌صورت بالقوه توانایی ایجاد بهبود قابل‌توجهی را در وضعیت باتری‌های امروزی دارند اما هر یک از آن‌ها با مشکلاتی مواجه هستند که امکان تجاری‌سازی در مقیاس وسیع را از آن‌ها گرفته است و تلاش برای رفع این مشکلات به‌طورجدی در مراکز تحقیقاتی مختلف دنیا در حال پیگیری است.

[۱] Post-Lithium-ion

اصول کارکرد باتری‌ها و انواع آن:

برای فهم بهتر فناوری‌های پسا-لیتیوم-یون لازم است تا ابتدا اصول کارکرد باتری‌ها و به‌طور خاص باتری‌های لیتیوم-یون درک شود. باتری وسیله‌ای است که انرژی الکتریکی را به‌صورت شیمیایی درون خود ذخیره می‌کند. به زبان ساده می‌توان نحوه عملکرد باتری را به‌صورت شکل ۱ نشان داد. در این شکل، در سمت الف واکنشی رخ می‌دهد که درنتیجه آن الکترون تولید شده و در سمت دیگر آن (ب) واکنش دیگری در حال وقوع است که الکترون جذب و مصرف می‌کند. با وصل کردن این دو واکنش به یکدیگر از طریق سیم رسانا می‌توان الکترون‌های تولید شده در سمت الف را به واکنش ب رساند که در آن این الکترون‌ها مصرف می‌شوند و به‌این‌ترتیب جریان الکتریکی به دست آورد. اما با ادامه پیدا کردن واکنش‌ها، محیط واکنش الف به‌تدریج دارای بار مثبت شده و محیط واکنش ب نیز به‌تدریج دارای بار منفی خواهد شد و نیروهای الکتریکی به وجود آمده امکان ادامه واکنش را صلب می‌کنند. برای جلوگیری از این امر، دو واکنش را درون محیطی قرار می‌دهند که در آن امکان تبادل یون وجود دارد. درنتیجه با ردوبدل شدن یون‌ها در این محیط، بارهای الکتریکی به وجود آمده خنثی شده و واکنش‌ها می‌توانند ادامه پیدا کنند. حال ممکن است یون‌ها داخل این محیط از قبل وجود داشته باشند و یا در اثر انجام واکنش‌های الف و ب تولید و مصرف شوند.



شکل ۱: اصول کارکرد باتری

هر یک از واکنش‌های الف و ب در محیطی به نام الکترود انجام می‌شوند. واکنش تولیدکننده الکترون (الف) در الکترود منفی یا آند انجام شده و واکنش مصرف‌کننده الکترون (ب) نیز در الکترود مثبت یا کاتد رخ می‌دهد. همچنین به محیطی که در آن امکان تبادل یون فراهم شده است و بین الکترود مثبت و منفی قرار دارد الکترولیت گفته می‌شود. آند، کاتد و الکترولیت سه جزء اصلی باتری‌ها هستند. در باتری‌های قابل

شارژ با اتصال باتری به ولتاژی بالاتر از پتانسیل الکتریکی خود، واکنش‌های الف و ب در جهت عکس انجام شده و انرژی الکتریکی دوباره به‌صورت شیمیایی در باتری ذخیره می‌شود.

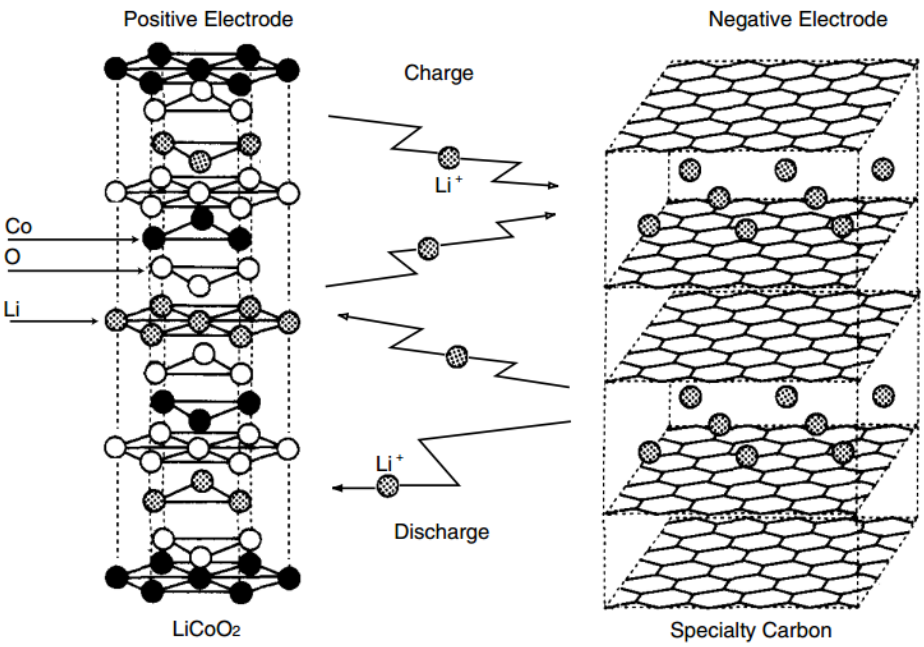
۱. باتری‌های لیتیوم-یون:

در باتری‌های لیتیوم-یون، از اشکال مختلفی از کربن و مخصوصاً از گرافیت به‌عنوان آند، از انواع مختلف ساختارهای کریستالی از جنس اکسید یا فسفات فلزهای واسطه[۲] به‌عنوان کاتد و از محلولی آلی حاوی نمک لیتیوم (غالباً $LiPF_6$) به‌عنوان الکترولیت استفاده می‌شود. گرافیت ساختاری لایه‌ای دارد و در حالت شارژ کامل باتری، اتم‌های لیتیوم در میان این لایه‌ها جای دارند. در این حالت سطح انرژی اتم لیتیوم بالا بوده و طبیعتاً تمایل به از دست دادن انرژی دارد. حال اگر بین آند و کاتد اتصال الکتریکی برقرار شود، این اتم‌ها با از دست دادن الکترون به یون لیتیوم یک بار مثبت (Li^+) تبدیل شده و می‌توانند در الکترولیت حل شوند و خود را به کاتد برسانند. از دیگر سو جریان الکترون‌ها (که از اتم‌های لیتیوم جدا شده‌اند) با عبور از مدارا الکتریکی خارجی، از آند به سمت کاتد به راه می‌افتد. در باتری‌های لیتیوم-یون، کاتد ساختاری کریستالی دارد که درون آن مکان‌هایی خالی موجود است که توانایی جذب و جا دهی لیتیوم در آن‌ها وجود دارد لذا یون‌های لیتیوم وارد این مکان‌های خالی شده و الکترون‌ها نیز پس از عبور از مدار الکتریکی خارجی به کاتد وارد می‌شوند و درنتیجه یون لیتیوم دوباره به‌صورت اتم لیتیوم در ساختار بلوری کاتد جای می‌گیرد. در این نوع باتری‌ها باآنکه ماده اصلی بکار رفته، لیتیوم می‌باشد، به‌طور مستقیم از لیتیوم فلزی استفاده نشده و تنها یون لیتیوم بین کاتد و آند رفت و برگشت می‌کند از همین رو این نوع باتری را لیتیوم-یون نامیده‌اند. فرآیند جاگیری یون‌ها درون ساختارهای آند و کاتد باتری‌های لیتیوم-یون، میان گذاری (Intercalation) گفته می‌شود که اساس این باتری‌ها را تشکیل داده است. در شکل زیر فرآیند شارژ و دشارژ باتری‌های لیتیوم-یون برای کاتد اکسید کبالت که یکی از پراستفاده‌ترین انواع کاتدها می‌باشد، نشان داده شده است.

---

[۲] مهم‌ترین آن‌ها عبارت‌اند از:

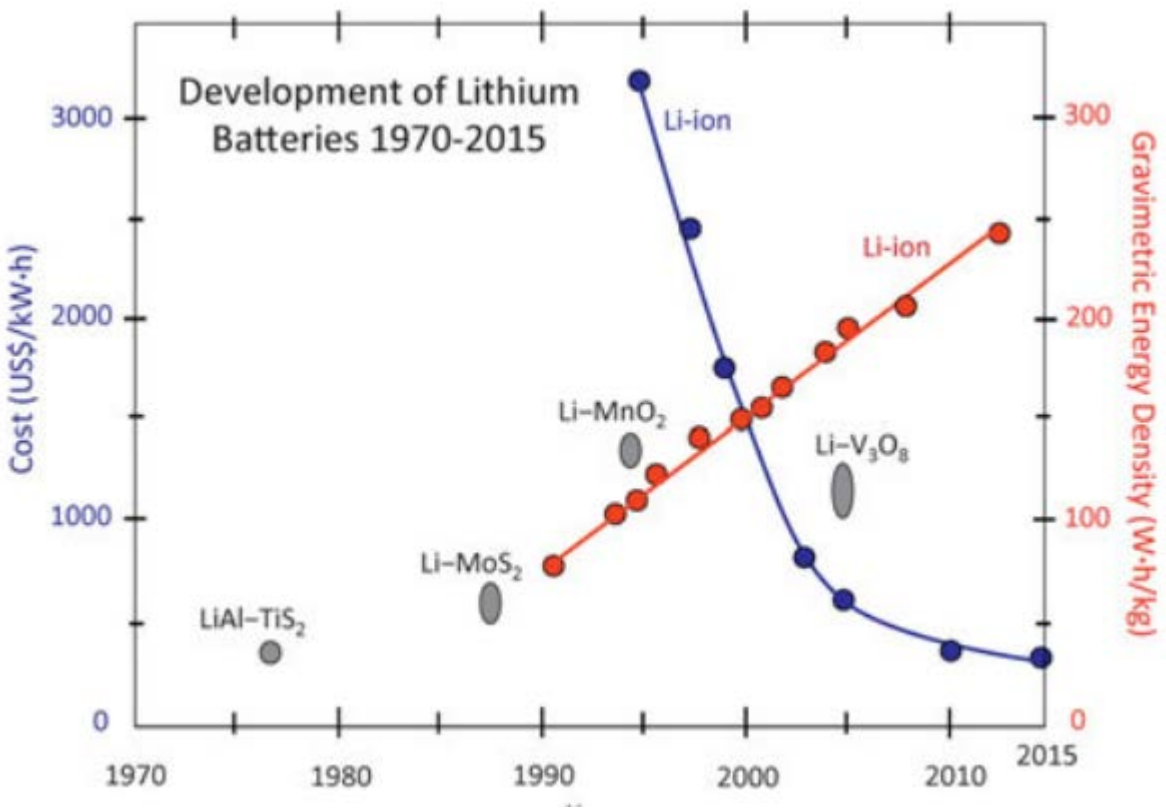
NMC (Lithium Nickel Manganese Cobalt Oxide), LFP (Lithium Iron Phosphate), LCO (Lithium Cobalt Oxide), NCA (Lithium Nickel Cobalt Aluminum Oxide) and LMO (Lithium Manganese Oxide)



شکل ۲: ساختار باتری لیتیوم-یون با کاتد اکسید کبالت

عنصر لیتیوم کوچک‌ترین اتم فلزی است و این قابلیت باعث می‌شود تا بتواند با سهولت بیشتری در الکترولیت حل شود یا درون ساختار آند و کاتد نفوذ پیدا کند. علاوه بر این، به دلیل تمایل بالای لیتیوم به انجام واکنش و از دست دادن الکترون، باتری‌های ساخته شده بر مبنای این فلز دارای پتانسیل الکتریکی بالایی هستند و همین امر باعث می‌شود چگالی انرژی باتری‌های لیتیوم-یون بیشتر باشد. به دلیل بالا بودن ولتاژ این باتری‌ها و الکترولیز آب در ولتاژ کاری این باتری‌ها، امکان استفاده از الکترولیت‌های آبی در باتری‌های لیتومی-یون وجود ندارد.

باتری‌های لیتیوم-یون نسبت به سایر انواع باتری‌های قابل شارژ در بسیاری از ویژگی‌ها عملکرد بسیار بهتری دارند. به‌طور مثال این باتری‌ها نسبت به سایر انواع باتری‌های قابل شارژ دارای چگالی انرژی چند برابری، عمر بالاتر، سرعت شارژ و تخلیه بیشتر، نرخ تخلیه خود به خودی کمتر و ولتاژ کاری بالاتر می‌باشند. بااین‌حال قیمت بالا و مشکلات ایمنی دو عیب بزرگ باتری‌های لیتیوم-یون در مقایسه با سایر انواع باتری‌های قابل شارژ می‌باشد. همچنین باتری‌های لیتیوم-یون توانسته‌اند با گذشت زمان بهبود قابل‌توجهی نیز پیدا کنند. به‌طور مثال روند افزایش چگالی انرژی و کاهش قیمت این باتری‌ها نسبت به سایر انواع باتری‌های قابل شارژ در طول زمان در نمودارهای زیر نشان داده شده است.



شکل ۳: روند بهبود باتری‌های لیتیوم-یون در طول زمان

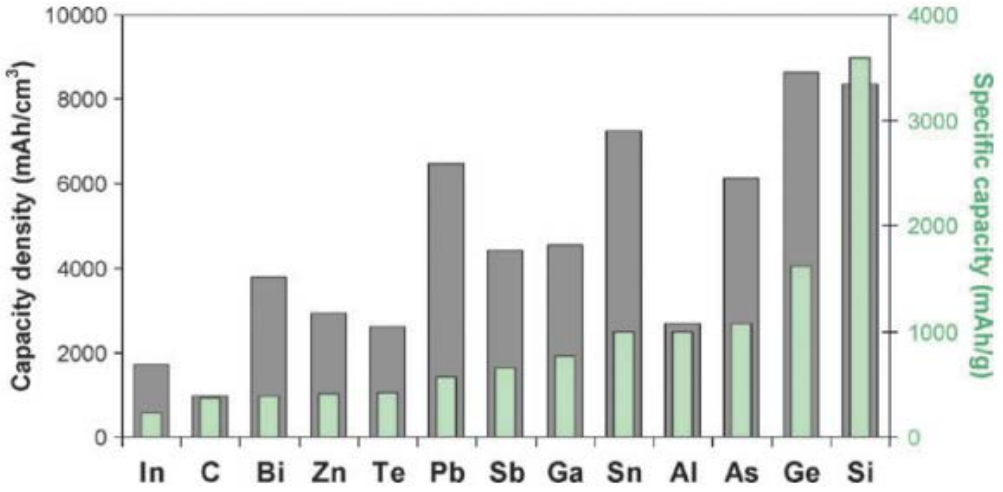
۲. فناوری‌های پسا-لیتیوم-یون:

با آنکه باتری‌های لیتیوم-یون توانسته‌اند پیشرفت قابل‌توجهی را در زمینه ذخیره‌سازی انرژی الکتریکی به وجود آورند، سرعت پیشرفت فناوری در بسیاری از حوزه‌هایی که به باتری نیاز دارند به حدی است که باتری‌های موجود جوابگوی نیازهای آن‌ها نیستند. به‌طور مثال گوشی‌های تلفن همراه امروزی به دلیل قابلیت‌های فراوانشان مصرف انرژی الکتریکی بالایی دارند. از دیگر سو سبک و نازک بودن گوشی یکی از اصلی‌ترین پارامترهای مورد توجه خریداران است لذا باتری‌ها که حجم بزرگی از تلفن‌های همراه امروزی را به خود اختصاص داده‌اند معمولاً تنها جوابگوی یک روز کاری بوده و باید هر روز شارژ شوند. بخش بزرگی از وزن خودروهای الکتریکی نیز به باتری این خودروها اختصاص داده شده و این امر بر عملکرد این خودروها تأثیر منفی دارد. قیمت بالای باتری در خودروهای الکتریکی نیز پارامتر بسیار مهمی دیگری است که اصلی‌ترین مانع بر سر راه گسترش خودروهای الکتریکی به شمار می‌رود. در بسیاری حوزه‌های دیگر ازجمله ربات‌های متحرک یا پوشیدنی، وسایل پزشکی قابل‌حمل، ادوات نظامی، پرنده‌های بدون سرنشین سبک و غیره نیز باتری‌ها یکی از مهم‌ترین چالش‌های توسعه هستند. از همین رو محققان سال‌هاست در حال تحقیق بر روی گزینه‌های جایگزین برای باتری‌های لیتیوم-یون هستند و به آن‌ها لقب باتری‌های پسا-

لیتیوم-یون داده‌اند. در ادامه به معرفی اصلی‌ترین این فناوری‌ها که در مراجع مختلف از آن‌ها به‌عنوان مهم‌ترین گزینه‌های پیش رو یاد می‌شود، خواهیم پرداخت.

۱. باتری‌های لیتیوم-سیلیکون[۳]:

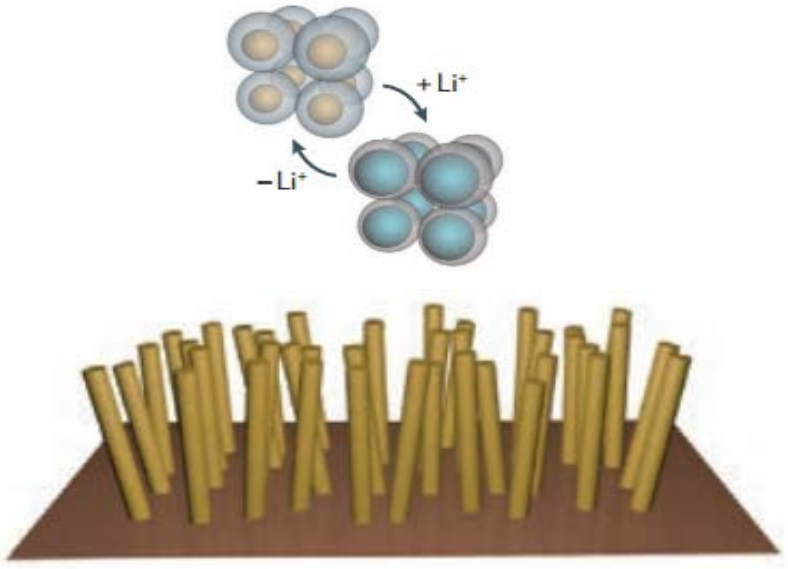
در باتری‌های امروزی معمولاً از گرافیت به‌عنوان آند استفاده می‌شود که تا حد زیادی به چگالی انرژی نظری خود نزدیک شده است و امکان بهبود بیشتر برای آن به‌سختی میسر است. در باتری‌های لیتیوم-سیلیکون بجای گرافیت از سیلیکون استفاده می‌شود که توانایی جذب لیتیوم آن حدود ۱۰ برابر گرافیت است. در این نوع آندها، در حالت ایدئال به ازای هر اتم سیلیسیوم می‌توان ۴/۴ اتم لیتیوم را جذب نمود و به فرمول کلی $Li_{۲۲}Si_{۵}$ رسید. این در حالی است که در گرافیت به ازای هر ۶ اتم کربن حداکثر یک اتم لیتیوم جذب می‌شود ($LiC_{۶}$). علاوه بر این، ولتاژ کاری سیلیکون نیز برای استفاده به‌عنوان آند در باتری‌های لیتیومی مناسب است. درنتیجه استفاده از این نوع آند می‌تواند تأثیر بسزایی در بالا رفتن چگالی انرژی باتری‌های لیتیومی داشته باشد. در نمودار زیر گزینه‌های بالقوه برای جایگزینی آندهای فعلی نشان داده‌شده‌اند. همان‌طور که مشاهده می‌شود، از منظر چگالی انرژی بهترین گزینه سیلیکون است.



شکل ۴: مقایسه گزینه‌های جایگزین گرافیت برای آند باتری‌های لیتیوم-یون (گرافیت نیز با نماد C آورده شده است.)

[۳] در برخی منابع باتری‌های لیتیوم-سیلیکون را در دسته باتری‌های لیتیوم-یون بهبودیافته (یا پیشرفته) قرار داده‌اند و نه باتری‌های پسا-لیتیوم-یون. در این گزارش این باتری‌ها به دلیل اهمیتشان ذیل عنوان باتری‌های پسا-لیتیوم-یون معرفی‌شده‌اند.

بااینکه آندهای سیلیکونی ظرفیت‌های بالقوه بالایی برای ارتقای باتری‌های لیتیوم-یون امروزی دارند، مشکلاتی مانع از تجاری‌سازی آن‌ها در سطح گسترده شده و دانشمندان مختلفی در حال تلاش برای رفع این مشکلات هستند. مهم‌ترین مشکل سیلیکون، افزایش حجم این ماده در اثر جذب لیتیوم می‌باشد که تا ۴۰۰ درصد نیز می‌رسد. درنتیجه این تغییر حجم، با هر بار شارژ و تخلیه باتری، ماده آندی دچار یک انقباض و انبساط شدید شده و پس از چند بار تکرار این چرخه ساختار ماده تخریب‌شده و ظرفیت باتری بشدت کاهش می‌یابد. از همین رو عمر چرخه‌ای این نوع باتری‌ها اندک است. دانشمندان برای حل این مشکل راه‌حل‌های گوناگونی ارائه کرده‌اند که در بسیاری از آن‌ها از تکنیک‌های نانو فناوری استفاده شده است. در این تکنیک‌ها با ایجاد ساختارهایی نانویی، مانع از آسیب دیدن سیلیکون در اثر انقباض و انبساط مکرر می‌شوند. به‌طور مثال استفاده از نانوسیم‌های سیلیکونی یا قرار دادن ذرات سیلیکون درون کپسول‌های محافظ دو روش پیشنهاد شده در این زمینه هستند.



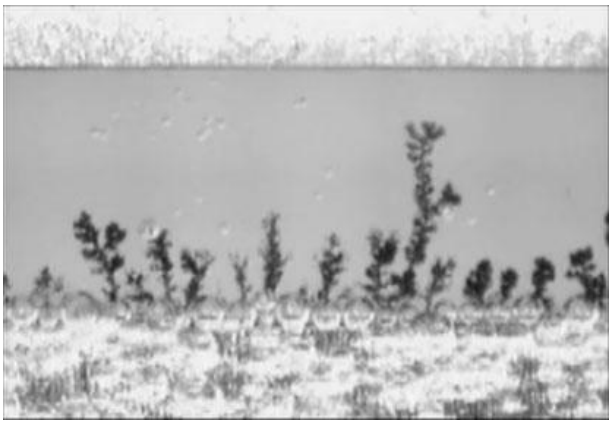
شکل ۵: بهبود آندهای سیلیکونی با استفاده از نانوسیم‌های سیلیکونی (سمت راست) و قرار دادن نانو ذرات سیلیکون درون محفظه‌های محافظ (سمت چپ)

۲. باتری‌های لیتیوم-فلز:

در باتری‌های لیتیوم-فلز از یک لایه نازک از فلز لیتیوم به‌عنوان آند استفاده می‌شود و ازآنجایی‌که هیچ ماده غیرفعالی (نظیر گرافیت در آندهای معمولی) در آند حضور ندارد، بهترین نوع ممکن آند برای باتری‌های لیتیومی قابل شارژ همین نوع آند می‌باشد که ظرفیت را تا بیش از ۱۰ برابر آندهای فعلی افزایش می‌دهد. همچنین در آندهای گرافیتی، به دلیل کند بودن

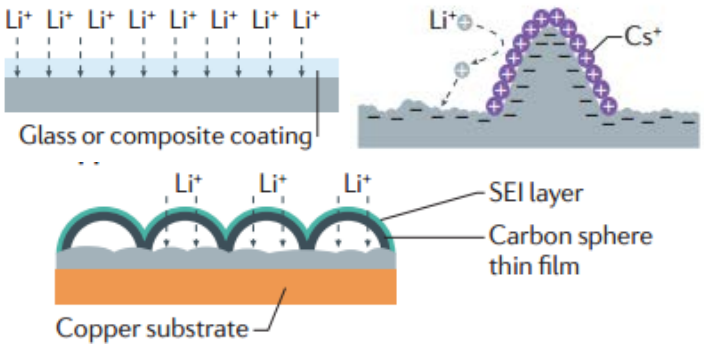
فرآیند نفوذ یون‌ها درون ساختار لایه‌ای این آندها، امکان شارژ باتری سریع‌تر از حدی مشخص وجود ندارد لذا با حذف این ساختار می‌توان باتری را با سرعت‌های بیشتری شارژ نمود.

استفاده از آندهای فلزی در باتری‌های لیتیومی غیرقابل شارژ از ده‌ها سال قبل متداول بوده اما در باتری‌های لیتیومی قابل شارژ استفاده از لیتیوم فلزی با مشکل رشد دندریت همراه است به این صورت که در زمان شارژ باتری که یون‌های لیتیوم از کاتد به سمت آند کوچ می‌کنند، به‌طور یکنواخت روی سطح آند فلزی قرار نمی‌گیرند و تشکیل رگه‌هایی از فلز لیتیوم می‌دهند که به آن‌ها دندریت گفته می‌شود. این رگه‌ها از روی سطح فلز لیتیوم شروع به رشد کرده و درون الکترولیت پیشروی می‌کنند. ادامه یافتن رشد این دندریت‌ها و رسیدن آن‌ها به سطح کاتد سبب اتصال کوتاه باتری از درون شده و موجب تولید حرارت و آتش گرفتن باتری می‌شود.



شکل ۶: تشکیل دندریت بر روی سطح آند باتری‌های لیتیوم-فلزی

برای جلوگیری از رشد دندریت در این نوع باتری‌ها روش‌های مختلفی معرفی‌شده است. به‌طور مثال پوشش دادن یک لایه نازک شیشه یا کامپوزیت بر روی آند لیتیومی، قرار دادن یک لایه نازک از کربن بر روی آند که به‌صورت نیم‌کره‌هایی به‌هم‌پیوسته است و یا اضافه کردن کاتیون‌هایی به‌غیراز لیتیوم درون الکترولیت که قبل از لیتیوم بر روی برآمدگی‌های سطح آند قرار گرفته و مانع از اضافه شدن لیتیوم به آن‌ها می‌شود از مهم‌ترین ابتکاراتی است که برای حل این مشکل ارائه شده است.



شکل ۷: روش‌های جلوگیری از تشکیل دندریت بر روی سطح آند فلزی: استفاده از لایه نازک کربنی (سمت راست)، اضافه کردن کاتیون‌های غیر لیتیومی به الکترولیت (شکل وسط) و استفاده از یک لایه پوشش نازک شیشه یا کامپوزیت (سمت چپ)

۳. باتری‌های حالت‌جامد:

برخی از اصلی‌ترین مشکلاتی که باتری‌های لیتیوم-یون امروزی با آن‌ها مواجه هستند ناشی از الکترولیت مایعی می‌شود که در آن‌ها بکار رفته است. به‌طور مثال این الکترولیت‌ها شدیداً اشتعال‌پذیر هستند و تاکنون مشکلاتی ایمنی فراوانی ایجاد کرده‌اند که به ممنوع شدن حمل‌ونقل هوایی باتری‌های لینیوم-یون منجر شده است. همچنین بین الکترولیت و الکترودها (بخصوص آند) واکنش‌های جانبی شکل می‌گیرد که در بلندمدت موجب کاهش عمر باتری می‌شود. الکترولیت‌های امروزی توانایی تحمل ولتاژهای بالا را نیز ندارند و همین امر امکان استفاده از مواد ولتاژ بالا را که به افزایش چگالی انرژی می‌انجامد، محدود می‌کند. همچنین مایع بودن الکترولیت موجب می‌شود با کاهش یا افزایش بیش‌ازحد دما این الکترولیت از فاز مایع خارج شده و باتری آسیب ببیند که این امر بازه دمای کاری باتری‌ها را محدود می‌کند. البته تلاش برای رفع این مشکلات در الکترولیت‌های مایع در جریان است اما برخی از محققین در تلاش‌اند تا با استفاده از الکترولیت‌های حالت‌جامد این مشکلات را مرتفع نمایند. یکی دیگر از علت‌های جذاب بودن الکترولیت‌های حالت‌جامد، مقاومت بیشتر این الکترولیت‌ها در برابر رشد دندریت است که می‌تواند امکان استفاده از لیتیوم فلزی را به‌عنوان آند فراهم کند.

یکی از نمونه‌های مشهور الکترولیت‌های حالت‌جامد ماده‌ای به نام LIPON[۴] است که از آن در باتری‌های لیتیوم-یون بکار رفته در برخی سنسورها، پردازنده‌ها، چیپ‌های RFID و ابزارهای پزشکی استفاده می‌شود. در این باتری‌ها که معمولاً در ابعاد کوچک ساخته می‌شوند از تکنیک‌هایی نظیر کندوپاش مغناطیسی[۵] برای تولید لایه‌ای بسیار نازک (در حد ۲ میکرومتر) از

---

[۴] *Lithium phosphorous oxy-nitride*

[۵] *Magnetron sputtering*

LIPON استفاده می‌کنند و در آن از آندهای لیتیوم فلزی نیز استفاده می‌شود که به بالا رفتن چگالی انرژی این باتری‌ها منجر شده است. این نوع الکترولیت همچنین از ایمنی بسیار خوب، قابلیت تحمل ولتاژ بالا، مقاومت در برابر آتش‌سوزی، تخلیه خود به خودی بسیار اندک، سازگاری بالا با الکترودها، عمر بسیار بالا و کارایی دمایی خوب نیز برخوردارند. بااین‌حال به دلیل روش ساخت بسیار هزینه‌بردار این نوع باتری‌ها و محدودیت‌هایی نظیر شکنندگی الکترولیت، تولید آن‌ها در ابعاد بزرگ و برای کاربردهایی نظیر موبایل و غیره هنوز میسر نشده است. یک الکترولیت ایده ال باید دارای ویژگی‌هایی نظیر هدایت یونی بالا، هدایت الکتریکی اندک(برای جلوگیری از تخلیه خود به خودی)، پایداری، سازگاری با کاتدها، مقاومت مکانیکی قابل‌قبول، انعطاف‌پذیری و غیره باشد. تاکنون مواد مختلفی برای به‌کارگیری به‌عنوان الکترولیت حالت‌جامد مورد بررسی قرارگرفته‌اند که هر یک از آن‌ها دارای مزایا و معایبی هستند. در جدول زیر این ویژگی‌ها برای گروه‌های مختلف از این الکترولیت‌ها آورده شده است.

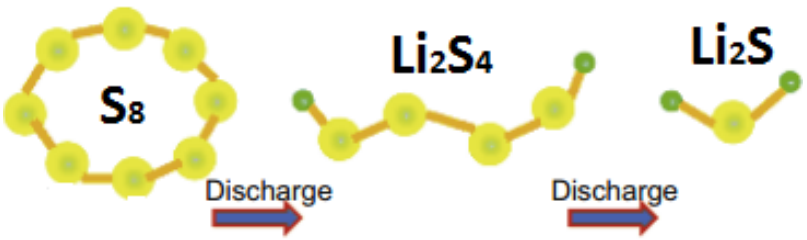
دسته‌بندی ماده	نمونه	مزایا	معایب
اکسیدها	LISICON	پایداری شیمیایی بالا مقاومت مکانیکی بالا دامنه ولتاژ کاری بالا	غیر انعطاف‌پذیر هزینه بالای تولید
سولفید	$Li_2S–P_2S_5$	هدایت یونی بالا مقاومت مکانیکی بالا انعطاف‌پذیری خوب	پایداری اکسیداسیون اندک حساس به رطوبت ناسازگاری با کاتد
هیدرید	$LiBH_4$	پایدار با لیتیوم فلزی مقاومت مکانیکی بالا انعطاف‌پذیری خوب	حساس به رطوبت ناسازگاری با کاتد
هالید	LiI	پایدار با لیتیوم فلزی مقاومت مکانیکی بالا انعطاف‌پذیری خوب	حساس به رطوبت ولتاژ اکسیداسیون کم هدایت یونی کم
بورات یا فسفات	$Li_2B_4O_7$	روش تولید آسان ماندگاری خوب	هدایت یونی نسبتاً کم
لایه نازک	LIPON	پایدار با لیتیوم فلزی پایدار با کاتد	هزینه بالای تولید
پلیمر	PEO	پایدار با لیتیوم فلزی انعطاف‌پذیر تولید آسان	پایداری دمایی اندک ولتاژ اکسیداسیون کم

تلاش برای دستیابی به الکترولیت جامدی که همزمان بتواند همه ویژگی‌های مطلوب را داشته باشد در حال پیگیری است. یک ابتکار دیگر که مورد توجه محققان قرار گرفته، استفاده همزمان از الکترولیت جامد و مایع در کنار هم برای بهره‌مندی از مزایای هر دو می‌باشد.

۴. باتری‌های لیتیوم-سولفور:

در این باتری‌ها از سولفور به‌عنوان کاتد استفاده می‌شود که ظرفیتی حدود ۱۰ برابر ظرفیت کاتدهای امروزی دارد. این ماده همچنین به‌وفور در طبیعت یافت می‌شود و قیمت ناچیزی دارد. ازآنجایی‌که ظرفیت این نوع کاتد بالا می‌باشد، آندهای استفاده شده برای باتری‌های لیتیوم-سولفور نیز باید ظرفیت بالایی داشته باشند از همین رو در بسیاری از تحقیقات این نوع باتری‌ها معمولاً با آندهای لیتیوم فلزی یا و بعضاً سیلیکونی مورد بررسی قرارگرفته‌اند.

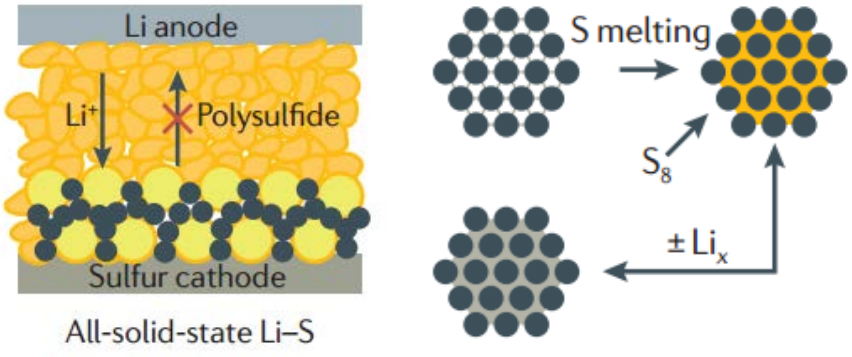
در این نوع کاتدها با ورود یون لیتیوم به داخل کاتد، سولفور که در ابتدا به‌صورت حلقه‌ای ۸ اتمی از اتم‌های گوگرد می‌باشد، باز شده و به‌صورت رشته‌ای درمی‌آید که در دو سمت آن اتم‌های لیتیوم متصل شده‌اند. با ادامه پیدا کردن این روند به‌تدریج تعداد اتم‌های گوگرد رشته کم می‌شود تا حدی که در حالت شارژ کامل، فرمول Li_2S به دست می‌آید. به ساختاری رشته‌ای از اتم‌های گوگرد که در دو سمت آن اتم لیتیوم قرار گرفته باشد پلی سولفید لیتیوم گفته می‌شود. رشته‌های بلند پلی سولفید لیتیوم دارای قابلیت انحلال بالایی هستند و درون الکترولیت حل می‌شوند. این رشته‌ها در ادامه می‌توانند خود را به آند برسانند و با آن واکنش‌های ناخواسته‌ای بدهند که درمجموع موجب آسیب دیدن باتری و کاهش ظرفیت آن می‌شود. پایین بودن هدایت الکتریکی سولفور، انبساط حجمی سولفور (تا ۸۰ درصد)، ولتاژ پایین سلول (حدوداً ۲ ولت) و مشکلات تشکیل دندریت (که در بخش باتری‌های لیتیوم-فلز به آن‌ها اشاره شد) از دیگر مشکلات این نوع باتری‌ها هستند.



شکل ۸: واکنش سولفور با لیتیوم در فرآیند تخلیه (دشارژ) باتری‌های لیتیوم-سولفور

استفاده از نانو ساختارهای کربنی برای بالا بردن هدایت الکتریکی و جلوگیری از حل شدن پلی سولفیدها درون الکترولیت یکی از اصلی‌ترین روندها برای بهبود این نوع باتری‌هاست. همچنین اضافه کردن الکترولیت‌هایی که با تشکیل لایه‌ای بر روی آند از آن محافظت می‌کنند و یا بکار

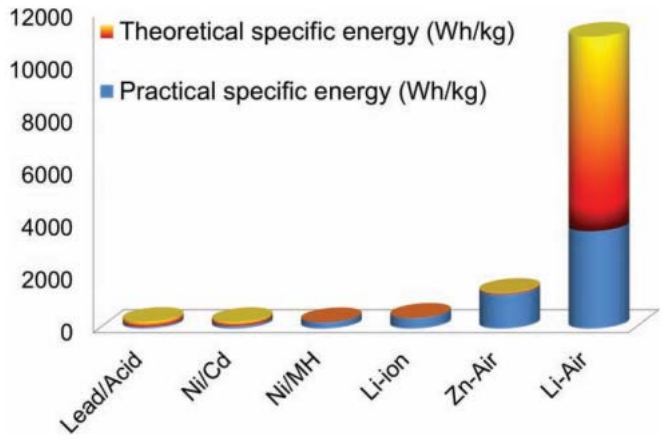
بردن برخی افزودنی‌ها (نظیر اکسیدهای فلزی) به کربن بکار رفته در کاتد برای بهبود جلوگیری از حل شدن در الکترولیت از دیگر روش‌های بکار رفته می‌باشد. استفاده از الکترولیت حالت‌جامد نیز یکی از روش‌هایی است که از حل شدن پلی سولفیدها جلوگیری کرده و امکان استفاده هم‌زمان از آند لیتیوم و کاتد سولفور را فراهم می‌کند و از همین رو بسیار مورد توجه است. علاوه بر این محبوس کردن سولفور درون محفظه‌هایی متخلخل (معمولاً از جنس کربن) برای قرارگیری سولفور درون آن‌ها به‌نحوی‌که پلی سولفیدهای حل‌شده نتوانند از آن خارج شده و خود را به آند برسانند یکی دیگر از روش‌های مورد توجه می‌باشد.



شکل ۹: استفاده از نانو ساختارهای کربنی (سمت راست) و الکترولیت‌های حالت‌جامد (سمت چپ) برای بهبود باتری‌های لیتیوم-سولفور

۵. باتری‌های لیتیوم-هوا:

باتری‌های لیتیوم-هوا در میان همه گزینه‌های مطرح شده بیشترین چگالی انرژی ممکن را به دست می‌دهند. در این باتری‌ها از اکسیژن به‌عنوان ماده فعال کاتدی استفاده می‌شود که معمولاً بر روی بستری از کربن متخلخل در واکنش شرکت می‌کند. ازآنجایی‌که ظرفیت کاتد در این باتری‌ها بسیار بالاست اصلی‌ترین گزینه مطرح برای آند این باتری‌ها، استفاده از لیتیوم فلزی است. چگالی انرژی عملی این باتری‌ها تا حدود ۴ تا ۵ هزار وات‌ساعت بر کیلوگرم نیز اعلام شده است که حدود ۲۰ برابر باتری‌های لیتیوم-یون امروزی است.



شکل ۹: مقایسه بین چگالی انرژی نظری و عملی باتری‌های قابل شارژ مختلف

باتری‌های الکترولیت آبی و الکترولیت غیرآبی دو نوع اصلی از باتری‌های لیتیوم-هوا می‌باشند. در باتری‌های الکترولیت آبی در حالت تخلیه باتری، اتم لیتیوم پس از وارد شدن به کاتد در واکنش کلی زیر شرکت می‌کند:

$$۲Li^{+} + ۲e^{-} + H_۲O + \frac{۱}{۲}O_۲ \rightarrow ۲LiOH \qquad ۳.۴۵V$$

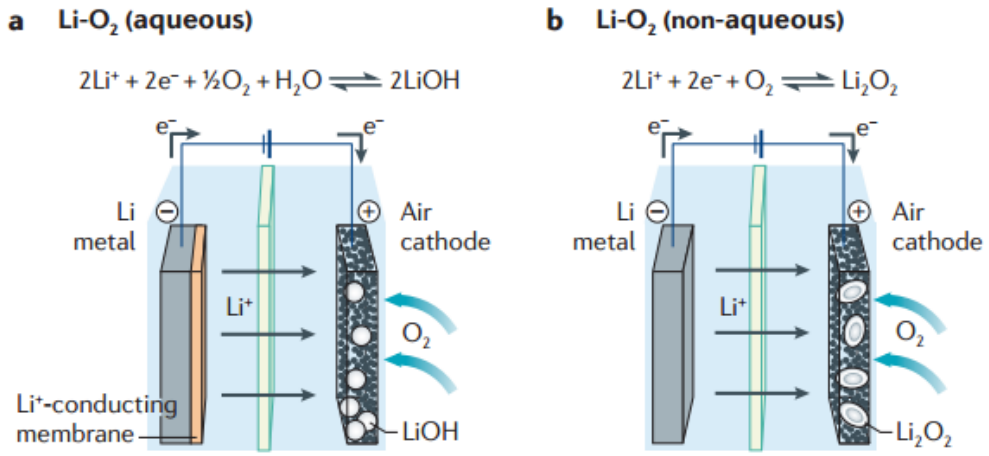
محصول این واکنش لیتیوم هیدروکسید می‌باشد که در آب انحلال‌پذیر است اما این ماده در حالت شارژ (عکس واکنش بالا) به‌راحتی تجزیه نمی‌شود و علاوه بر این در غلظت‌های بالا رسوب می‌کند که مشکلاتی را ایجاد می‌نماید. مشکل بزرگ‌تر این باتری‌ها واکنش‌پذیری بالای آند لیتیومی با آب است که برای جلوگیری از آن و همچنین جلوگیری از تشکیل دندریت باید لایه‌ای محافظ بر روی آند قرار داد که با چالش‌هایی همراه است.

به دلیل مشکلات ذکر شده، در سال‌های اخیر توجهات بیشتر به سمت باتری‌های الکترولیت غیرآبی لیتیوم-هوا معطوف شده است. در این نوع باتری‌ها در حالت تخلیه (دشارژ) در کاتد واکنش کلی زیر رخ می‌دهد:

$$۲Li^{+} + ۲e^{-} + O_۲ \rightarrow Li_۲O_۲ \qquad ۲.۹۶V$$

بزرگ‌ترین چالش این نوع باتری‌ها بهبود بازگشت‌پذیری واکنش فوق است. بهبود بازدهی تجزیه $Li_۲O_۲$ و همچنین جلوگیری از به وجود آمدن واکنش‌های جانبی ناخواسته که منجر به کاهش بازگشت‌پذیری و درنتیجه کاهش عمر باتری می‌شود از مهم‌ترین رویکردها در این زمینه می‌باشد. به‌منظور بهبود بازدهی تجزیه $Li_۲O_۲$ استفاده از کاتالیست‌های نانوساختار

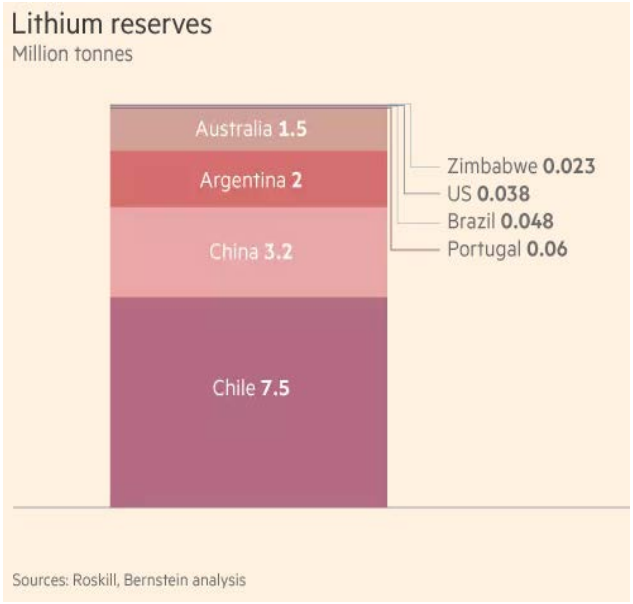
مورد توجه بوده است اما پیدا کردن کاتالیست مناسبی که دستخوش تجزیه نیز نشود چالشی حل نشده باقی مانده است. همچنین یافتن الکترولیتی که در برابر تجزیه مقاوم باشد نیز از دیگر چالش‌های موجود است.



شکل ۱۰: انواع مختلف باتری‌های لیتیوم-هوا: الکترولیت آبی (سمت چپ) و غیرآبی (سمت راست)

۶. باتری‌های غیر لیتیومی:

ذخایر فلز لیتیوم در دنیا محدود بوده و بخش بزرگی از آن تنها در چند کشور متمرکز است. طبق گزارش منتشر شده توسط وزارت کشور ایالات‌متحده آمریکا، ذخایر اثبات‌شده لیتیوم دنیا ۱۴/۵ میلیون تن برآورد شده که حدوداً ۹۹ درصد آن در کشورهای شیلی، چین، آرژانتین و استرالیا قرار دارد.

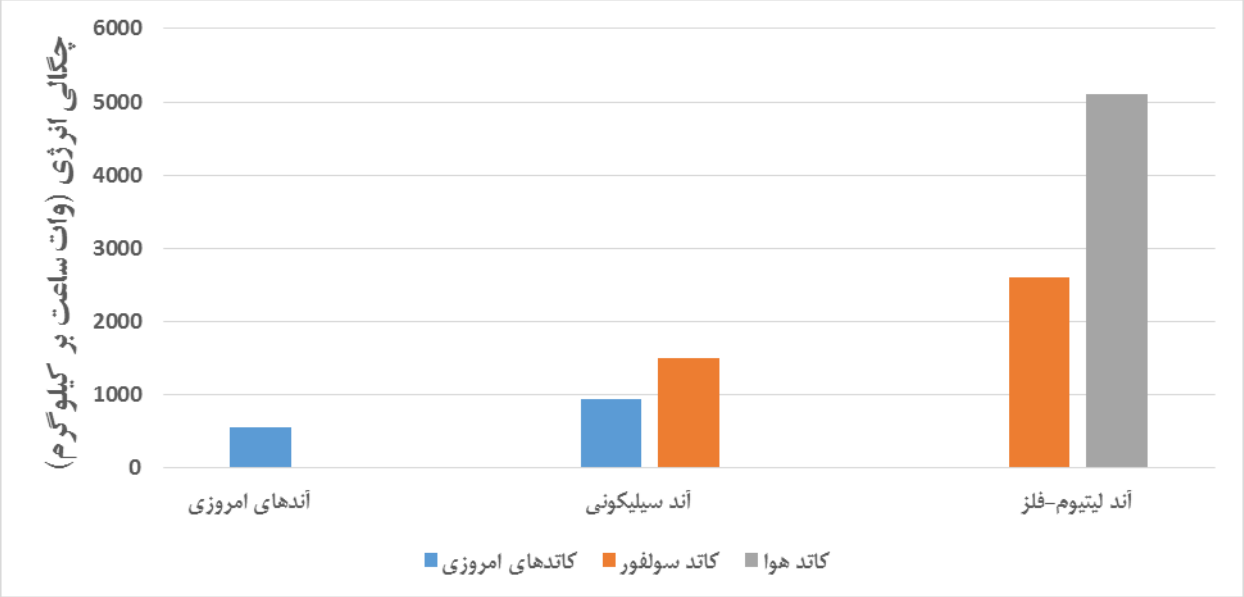


شکل ۱۱: میزان ذخایر لیتیوم دنیا در کشورهای مختلف برحسب میلیون تن

البته پیش‌بینی می‌شود کل منابع لیتیوم دنیا که هنوز به‌طور دقیق ارزیابی نشده‌اند بیش از این مقدار و مجموعاً حدوداً ۴۰ میلیون تن باشد. به‌طور مثال تخمین زده می‌شود تنها در کشور بولیوی حدود ۹ میلیون تن لیتیوم موجود باشد. با توجه به منابع محدود و متمرکز لیتیوم، احتمال به مخاطره افتادن تأمین امن این ماده استراتژیک برای صنایعی مثل باتری‌سازی وجود دارد. البته باید توجه داشت با توجه به میزان فعلی برداشت از منابع لیتیوم (۳۵ هزار تن در سال ۲۰۱۶) دنیا تا سال‌ها با کمبود این ماده مواجه نخواهد شد اما روند روزافزون رشد تقاضا در سال‌های اخیر نگران‌کننده است. این امر در کنار قیمت بالای این ماده محرکی است در جهت تلاش برای جایگزین کردن این فلز با عناصری مانند سدیم، منیزیم، آلومینیوم و روی که در زمینه ذخیره‌سازی انرژی قابلیت‌های خوبی دارند. همچنین گزینه‌های آلومینیوم، روی و منیزیم به دلیل توانایی جابجا کردن هم‌زمان چند بار الکتریکی به‌صورت بالقوه این قابلیت را دارند که مبنای ساخت باتری‌هایی با چگالی انرژی بیش از باتری‌های لیتیوم-یون امروزی باشند. تلاش‌ها در این زمینه در حال پیگیری است اما مانند سایر موارد مطرح شده، موانع و مشکلات در این حوزه نیز بسیار است.

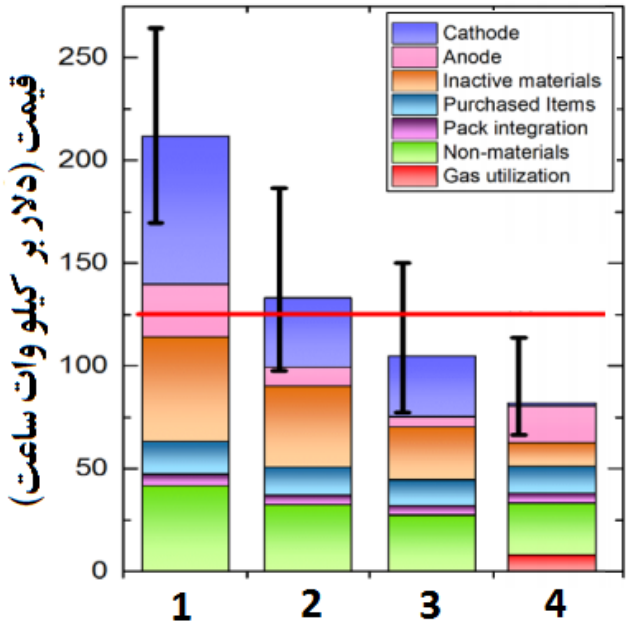
مقایسه بین فناوری‌ها:

ازآنجایی‌که فناوری‌های فوق در سطح وسیع تجاری نشده‌اند و تنها برخی از آن‌ها به‌صورت محدود و برای کاربردهای خاص تولید می‌شوند، ارائه مقایسه‌ای دقیق و قابل‌اتکا بین آن‌ها دشوار است. بااین‌حال در برخی منابع به‌صورت تخمینی مقایسه‌هایی بین آن‌ها انجام شده است. در شکل زیر تأثیر بالقوه استفاده از فناوری‌های پسا-لیتیوم-یون بر روی چگالی انرژی آورده شده است.



شکل ۱۲: چگالی انرژی بالقوه برحسب فناوری‌های مختلف

با توجه به عدم قطعیت‌های موجود، ارائه تخمینی دقیق از قیمت تمام شده باتری برای فناوری‌های مطرح شده تقریباً غیرممکن است. بااین‌حال در اسناد منتشر شده توسط وزارت انرژی آمریکا و ذیل برنامه تحقیق و توسعه باتری‌های پیشرفته، تخمین زیر با کمک مدل‌سازی‌هایی صورت گرفته که شامل همه فناوری‌های مطرح شده نیز نمی‌باشد. همچنین لازم به ذکر است که این تخمین قیمت در سطح پک باتری خودروهای الکتریکی انجام شده و نه در سطح سلول باتری.



شکل ۱۳: قیمت تخمینی برای فناوری‌های مختلف: ۱- باتری‌های امروزی -۲- آند سیلیکون و کاتد بهبودیافته امروزی -۳- آند لیتیوم-فلزی و کاتد بهبودیافته امروزی-۴-باتری لیتیوم-هوا غیرآبی با آند لیتیوم-فلزی

برنامه‌های تحقیقاتی:

با توجه به پیش‌بینی‌هایی که در زمینه رشد نیاز جهان به باتری‌های پیشرفته در سال‌های آینده می‌شود، کشورها و شرکت‌های بزرگ و پیشرو جهان به‌منظور دستیابی به رشد اقتصادی و مزیت‌های رقابتی و همچنین با توجه به جنبه‌های استراتژیک این محصول، در تلاش‌اند تا با توسعه تحقیقات در زمینه باتری‌های پیشرفته از رقبای خود پیشی بگیرند. از همین رو در اخبار منتشر شده و یا برنامه‌ها و نقشه راه‌های خود از توسعه نسل‌های آینده باتری‌های پیشرفته نام‌برده‌اند که در جدول زیر به تعدادی از آن‌ها و فناوری ذکر شده در آن‌ها اشاره شده است. البته باید توجه داشت با توجه به رقابت شدیدی که در این زمینه در میان بازیگران اصلی در دنیا شکل گرفته، امکان دروغ بودن برخی از این اطلاعات نیز وجود دارد. علاوه بر برنامه شرکت‌ها و دولت‌ها پیش‌بینی برخی از مؤسسات رصدگر نیز در این جدول آورده شده است.

منبع	فناوری پسا-لیتیوم-یون
نقشه راه وزارت انرژی آمریکا	لیتیوم-فلز، لیتیوم-سولفور، لیتیوم-هوا
نقشه راه ژاپن (NEDO)	سدیم-یون، فلز-هوا، لیتیوم-سولفور، آند فلزی (کلسیم، آلومینیوم، منیزیم و ...)
نقشه راه موسسه فرانهوفر آلمان	لیتیوم-سولفور، لیتیوم-هوا، لیتیوم-فلز با کاتد ولتاژ بالا
Toyota	حالت‌جامد، لیتیوم-هوا
BMW	لیتیوم-سیلیکون، حالت‌جامد، لیتیوم-سولفور
Nissan	حالت‌جامد
Honda	حالت‌جامد
Sony	لیتیوم-سولفور
Samsung	حالت‌جامد، لیتیوم-هوا
Panasonic	حالت‌جامد
Bosch	لیتیوم-سولفور، لیتیوم-هوا
Dyson	حالت‌جامد
NASA	لیتیوم-سیلیکون، لیتیوم-سولفور
Volkswagon	حالت‌جامد
BASF	لیتیوم-سولفور
گزارش موسسه Idtechex	لیتیوم-سیلیکون، لیتیوم-سولفور، حالت‌جامد، سدیم-یون، لیتیوم-هوا، منیزیم-یون
گزارش موسسه Lux Research	لیتیوم-سولفور، حالت‌جامد
گزارش موسسه Avicenne	لیتیوم-سولفور، لیتیوم-سیلیکون
رصد فناوری مجله Nature	لیتیوم-فلز، لیتیوم-هوا، لیتیوم-سولفور، حالت‌جامد

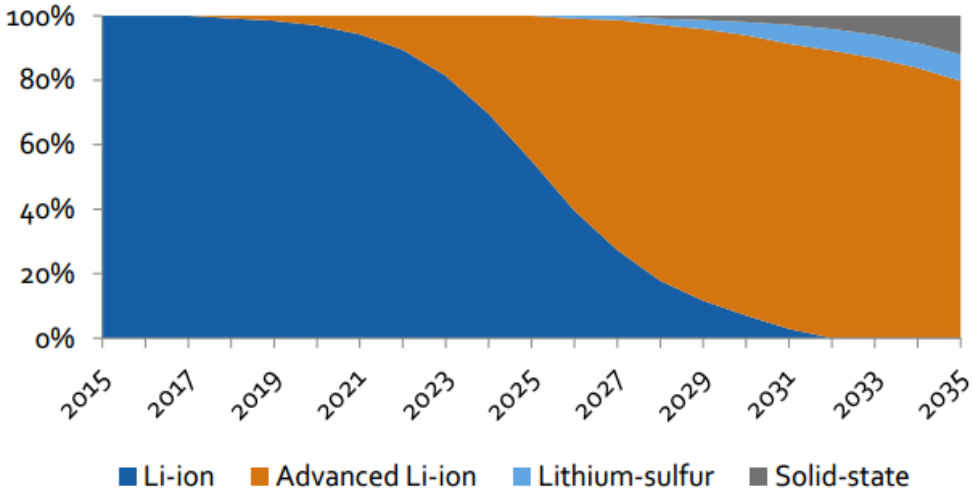
فاصله تا بازار:

شاید مهم‌ترین و دشوارترین پارامتری که برای تصمیم‌گیری در مورد استراتژی توسعه فناوری باید مورد ارزیابی قرار گیرد، پیش‌بینی زمان ورود فناوری‌های بالقوه به بازار است. به این منظور بایستی مطالعه جامع و دقیقی بر روی فناوری‌های مطرح صورت گرفته و با در نظر گرفتن نظرات نخبگان این حوزه تصمیم‌گیری نمود. در این گزارش چنین اقداماتی انجام نشده اما با در نظر گرفتن اطلاعات به‌دست‌آمده از منابع مختلف ازجمله مقالات مجلات برتر ازجمله نیچر، برنامه‌های اعلامی از سوی کشورهای پیشرو، سخنرانی‌های برترین دانشمندان حوزه باتری‌های لیتیومی و پیش‌بینی مؤسسات رصدگر فناوری، فاصله فناوری‌های مختلف تا بازار در سه سطح کوتاه‌مدت، میان‌مدت و بلندمدت به‌صورت زیر تقسیم‌بندی می‌شود:

شکل ۱۴: دسته‌بندی فناوری‌های مختلف از منظر زمان ورود به بازار

بر اساس این دسته‌بندی تخمین زده می‌شود فناوری‌های میان‌مدت تا ۵ سال آینده، فناوری‌های میان‌مدت تا ۱۰ سال آینده و فناوری‌های بلندمدت بعد از این زمان به‌تدریج وارد بازار خواهند شد. باتری‌های لیتیوم-یون پیشرفته، بهبودیافته باتری‌های لیتیوم-یون فعلی هستند که در آن‌ها چگالی انرژی، قیمت، عمر یا پارامترهای دیگری بهبودیافته است. مهم‌ترین گزینه‌های مطرح در این زمینه استفاده از کاتدها و الکترولیت‌های ولتاژ بالا (۵ ولت) و همچنین استفاده از ماده کاتدی نیکل-منگنز-کبالت (NMC) غنی‌شده با نیکل یا منگنز می‌باشد که دارای ظرفیت بیشتری نسبت به کاتدهای NMC امروزی هستند اما فعلاً با مشکل ناپایداری مواجه‌اند. به‌عنوان نمونه در شکل زیر پیش‌بینی موسسه تحقیقاتی لوکس آورده شده است.

البته به نظر می‌رسد در این پیش‌بینی باتری‌های لیتیوم-سیلیکونی نیز تحت عنوان باتری‌های لیتیوم-یون پیشرفته در نظر گرفته‌شده باشند.



شکل ۱۵: پیش‌بینی موسسه تحقیقاتی لوکس از سهم بازار فناوری‌های مختلف در آینده

جمع بندی:

فناوری باتری‌های قابل شارژ پیشرفته در چند دهه اخیر بهبود مستمر و قابل‌توجهی را تجربه کرده است. در اثر همین بهبود مستمر بوده است که امکان توسعه ابزارهای الکترونیکی قابل‌حمل نظیر موبایل‌ها، تبلت‌ها، دوربین‌های عکاسی، کامپیوترهای قابل‌حمل و غیره به وجود آمده است. شواهد حاکی از آن است که این روند همچنان ادامه پیدا خواهد کرد و با نزدیک شدن فناوری غالب موجود (باتری‌های لیتیوم-یون) به مرزهای خود، فناوری‌های جدید و برتر به‌تدریج جایگزین آن خواهند شد.

مسلماً با فراگیر شدن هر یک از این فناوری‌ها، جهشی در زمینه ذخیره‌سازی انرژی الکتریکی به وجود خواهد آمد که تأثیرات عمیقی بر آینده انرژی و حمل‌ونقل جهان خواهد گذاشت.

در این گزارش ضمن معرفی محتمل‌ترین گزینه‌ها در این حوزه سعی شد تا دورنمایی کلی از وضعیت این فناوری‌ها ارائه شود. البته دورنمای ترسیم‌شده با عدم قطعیت‌ها و نقص‌هایی روبروست که رفع آن‌ها بررسی‌های مفصل‌تری را می‌طلبد.