

LİTYUM İYON PİL TEKNOLOJİSİ

B. Deniz POLAT
Özgül KELEŞ

Istanbul Teknik Üniversitesi
Istanbul Teknik Üniversitesi

ÖZET

İkincil (tekrar şarj edilebilir) lityum iyon piller üzerine yapılan araştırma geliştirme faaliyetleri taşınabilir elektrik ve elektronik cihazlara artan talebin yanı sıra elektrikli arabaların taşıma sektöründeki öneminin artmasıyla da gün geçtikçe değer kazanmaktadır. Lityum iyon piller sergiledikleri yüksek enerji yoğunlukları ve toksik olmamaları nedeniyle cep telefonu, diz üstü bilgisayarlar ve küçük ev aletlerinde ve salgıladıkları düşük seviyedeki CO₂ gazı salınımı sebebiyle de çevre bilincine sahip tasarımcılar ve tüketiciler tarafından tercih edilmektedirler.

Geçmişte taşınabilir ev aletlerinde sıkça tercih edilen lityum iyon pillerin önemi azalan enerji kaynakları ile artan depolama sistemlerine olan ihtiyaç yakın gelecekte elektrikli arabaların üretiminin artmasıyla daha da arttıracaktır.

Bu yazıda lityum iyon pil teknolojisi kısaca tanıtılacak, tarihçesi ve gerçekleştirilen araştırma-geliştirme çalışmalarından bahsedilecektir.

Anahtar Kelimeler

Lityum iyon piller, elektrot malzemeleri, nano yapılar.

1. GİRİŞ

Devamlı artan ve hayal gücümüzün sınırlarını zorlayan müşteri istekleri nedeniyle ulaşımdan iletişime, sağlıktan savunmaya her alanda hızlı bir teknolojik tüketim yaşanmaktadır. Günümüzde hemen her bireyin hızlı, verimli ve kolay iletişim için taşınabilir elektronik aletlerden (bilgisayarlar, cep telefonları, kameralar, fotoğraf makinaları, MP3 çalarlar, CD çalarlar, DVD oynatıcılar, radyolar, televizyonlar) en az birisine sahip olduğu bilinmektedir [1]. Ayrıca gün geçtikçe evde kullandığımız elektrikli aletlerin çoğu kablosuz kullanılabilir hale gelmektedir. Taşınabilir tüm bu

elektronik ürünlerin geliştirilen fonksiyonlarını uzun süreli ve etkin olarak idame ettirebilmeleri için temel şart yüksek enerji yoğunluğuna sahip, güvenli, uzun ömürlü, bakımı kolay, kısa sürede şarj edilebilen ve çevreye zarar vermeyen bir enerji kaynağına sahip olmalarıdır. Tekrar şarj edilebilen/ ikincil (lityum-iyon (Li-iyon)) piller günümüzde taşınabilir elektronik ve elektrikli eşyalarda sahip olduğu üstün özellikler sayesinde yaygın olarak kullanılmaktadır [2]. Yapılan pek çok araştırma ise yakın gelecekte tükenmesi beklenen petrol kaynaklarından sağlanan enerjiyle çalışan birçok araca gerekli (araba, ısıtıcı, vd.) enerjinin depolanmasında lityum iyon pillerin kullanılacağını ortaya çıkarmıştır.

Bu yazıda lityum iyon pil sistemlerinin Türkiye ve Dünya üzerindeki önemini incelemek için öncelikle lityum iyon pil teknolojisi hakkında kısaca bilgi verilecek; ardından lityum iyon pil sistemlerinde özellikle anot malzemesinin verimini arttırmak için gerçekleştirilen çalışmalar özetlenecektir.

2. LİTYUM İYON PİL TEKNOLOJİSİ

2.1. LİTYUM İYON PİL NEDİR?

Tekrar şarj edilebilir piller ikincil piller olarak bilinirler. Deşarj olduktan sonra tekrar şarj edilerek kullanılabilen elektrokimyasal hücrelerdir. Tablo 1’de genel olarak Lityum iyon pillerin diğer ikincil pillerle (gümüş-çinko, nikel-çinko, nikel-hidrojen) karşılaştırıldıklarında sergiledikleri avantaj ve dezavantajlar sıralanmıştır [3].

Avantajlar

- Kapalı hücre, bakım gerektirmemesi
- Uzun ömürlü
- Geniş çalışma sıcaklık aralığı
- Uzun raf ömrü
- Çabuk şarj olabılme kabiliyeti
- Yüksek güçlü deşarj kapasitesi
- Yüksek enerji verimi
- Yüksek spesifik enerji ve enerji yoğunluğu
- Hafıza etkisinin olmayışı

Dezavantajlar

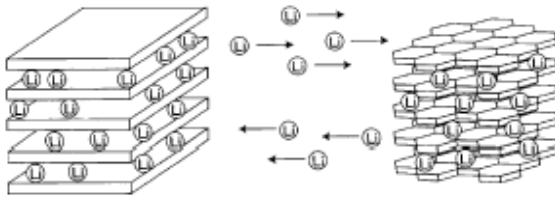
- Fiyatı
- Yüksek sıcaklıklarda bozunması
- Koruyucu devre ihtiyacının oluşu
- Aşırı şarj sonucunda kapasite kaybı veya termal bozunma

Tablo 1: Tekrar şarj edilebilir lityum iyon pillerin avantaj ve dezavantajları [3].

1970 yılında lityum metalinin enerji uygulamalarında kullanımına ait avantajlar farkedildikten sonra 1972'de Exxon ilk defa TiS_2 yapısında katot üreterek (lityum metali anot olarak kullanıldı) lityum pilini üretmiştir. 1980'de katmanlı yapıdaki sülfür içeren katot malzemelerinin uzun çevrimler boyunca kararlı kalmadığı keşfedilmiş, Goodenough ve arkadaşları alternatif malzeme olarak metal oksitlerin katot olarak kullanılmasını önermişlerdir. 1991 yılında ilk defa Sony bu görüşü geliştirerek ilk ticari Lityum iyon pili üretmiştir. $LiCoO_2$ 'in katot, karbonun anot olarak kullanıldığı bu hücrelerde 3,6 V üstünde potansiyel elde edilmiş, uzun çevrimler boyunca kararlılık gösteren lityum iyon pillerin üretilmesi başarmıştır. Daha sonraki yıllarda pil teknolojisinde rekabet hızla artmış ve özellikle pillerin çevrim ömürleri (şarj-deşarj çevrimi), spesifik enerjileri, hacimsel enerji yoğunlukları, güvenlikleri ve yüksek sıcaklıklarda kararlı yapıları üzerinde gerçekleştirilen geliştirme çabaları hız kazanmıştır [1-4].

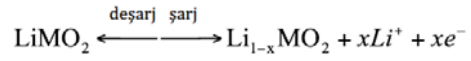
Lityum İyon PİL Çalışma Prensipleri:

Tekrar şarj edilebilen lityum iyon pillerde, hücreler diğer pil sistemlerinde olduğu gibi enerjiyi üretmek ve depolamaktan birincil derece sorumlu üç ana bileşenden oluşmaktadır. Bunlar anot, katot ve elektrolit olarak sıralanabilir [5]. Anot malzeme negatif elektrot, katot ise pozitif elektrot olarak görev alır. Pozitif elektrotlar genelde tünel veya tabakalı yapılara sahip metal oksitlerden ($LiMOx$) oluşurlar. Negatif elektrot malzemelerde tabakalı yapılara sahiplerdir. Bu yapılar sayesinde hücrenin/pilin şarjı vedeşarjı esnasında Li iyonları pozitif ve negatif elektrotları arasında karşılıklı olarak yer değiştirebilmektedir [4,5]. Bu yer değiştirme (topotaktik) reaksiyonu olarak tanımlanır. Bu reaksiyonda aktif malzemeler anot ve katot olup lityum için ev sahipliği görevini görürler lityum ise misafir olarak bir elektrottan diğerine yer değiştirir. Şekil 1'de şematik olarak lityum-iyon hücresi ve negatif ve pozitif elektrotlarda oluşan reaksiyonlar verilmiştir [1-5].

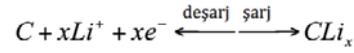


Şekil 1: İkincil lityum pillerin şarj-deşarj mekanizması [6].

Katot reaksiyonu (M: Ni, Co, Mn);



Anot reaksiyonu;



Hücrede bu reaksiyonların oluşması için elektrot malzemelerinin elektrik iletkenliği sağlanmalıdır. Bu amaçla, elektrot malzemeleri yüksek iletken metal folyolar üzerine lamine edilir veya folyo üzerine biriktirilir. Folyoların üzerindeki elektrotlar arasında gerçekleşmesi muhtemel kısa devreyi önlemek için mikro gözenekli seperatörler ve iletkenliği sağlamak için sıvı/jel/katı elektrolitler kullanılarak hücre içerisinde lityum iyonlarının yer değiştirmesi sağlanır [3-4].

Tekrar şarj edilebilir lityum iyon pillerde verim, kapasite ile belirlenir. Hücrede aktif olan malzeme miktarı ile belirlenen kapasite, tam olarak şarj edilmiş bir pilden belirlideşarj koşulları altında elde edilen toplam amper saat (Ah) olarak tanımlanır. Aktif bir gram eş değer malzeme 96500 C yük veya 26,8Ah teorik kapasiteye sahiptir. Ticari anlamıllığa sahip bir lityum pilin yalnızca güvenli ve uzun ömürlü olması değil yüksek kapasitelerde hizmet vermesi de beklenmektedir.

2.2. LİTYUM İYON PİLLERDE KULLANILAN ANOT MALZEMELER VE YENİ NESİL ANOT MALZEMELERİN GELİŞİMİ

Li-iyon pillerin geliştirilmesine yönelik çalışmalar anot, katot ve elektrolit üzerinde ayrı ayrı yoğunlaştığı gibi tüm sistemi ele alan çalışmalar da mevcuttur [7-9]. Bu konu ile ilgili sayısız patent alınmış olup sadece US patent ofisinde yapılan araştırmada lityum iyon üzerine 10000'e yakın patent olduğu görülmüştür [10].

Anot malzemelerinin tarihsel gelişimine bakıldığında ilk olarak 1970'li yıllarda lityum metalinin kullanıldığı görülmektedir. Lityum metali enerji yoğunluğu yüksek olmasına karşın su ile ani ve yanıcı bir reaksiyon veren alkali bir metal olduğu ve pilin kullanımı sırasında oluşan ekzotermik reaksiyon sonucunda ani ısınması nedeniyle kullanıcı güvenilirliğini kaybetmiştir [5-7].

Daha sonra karbon anot malzemesi olarak kullanılmaya başlanmıştır [11]. Fakat, karbonun düşük kapasitesi bilim dünyasını alternatif anot malzemesi bulabilmek için araştırma yapmaya zorlamıştır. Araştırmalar sırasında göz önünde tutulan parametreler sırasıyla kapasitesi,

seçilecek olan malzemenin yeryüzünde bulunabilirliği, pilin ömrü süresince güvenilirliği, pilin çevreye olan etkisi (zehirli etkisinin olup olmadığı, geri dönüşüm prosesine uygunluğunu), hücre üretim maliyeti ve değişik yöntemlerle üretilebilirliği olarak sıralanabilir [12-14].

İlerleyen yıllarda yapılan incelemelerde lityum metalinin değişik metallere (Mg, Ca, Al, Si, Ge, Sn, Pb, As, Sb, Bi, Pt, Ag, Au, Zn, Cd, vd) alaşımları yaptığı gözlemlenmiş, lityum alaşımlı anotların üretimi gerçekleştirilmiştir. Anot olarak kullanılacak malzemelerin kapasiteleri incelendiğinde karbon esaslı anotların 372 mAhg⁻¹ kapasite değerine ulaştığını; Sn, Si, Pb, As, Sb, Al gibi metallere ise daha yüksek kapasite değerlerine sahip oldukları görülmüştür (bkz Tablo 2).

Bileşik	Gravimetrik kapasite (mAhg)	Hacimsel Kapasite (mAhI)
Li _{4,4} Si	4199	9784
Li _{4,4} Sn	994	7266
Li _{4,4} Pb	569	6458
Li ₃ As	1073	6148
Li ₃ Sb	660	4416
LiAl	993	2680
LiC ₆	372	818
Li	3861	2062

Tablo 2: Alternatif anot malzemeleri için alaşım reaksiyonlarına bağlı olarak gravimetrik ve hacimsel kapasite değerleri. Grafit elektrod kapasitesi referans alınarak hazırlanmıştır [15].

Lityum iyonunun malzemelerinin yapısına girdiği/çıktığı zaman yapıda gerçekleşen genişlemenin (lithiation) veya büzülmenin (delithiation) en az oranda olması beklenmektedir. Aksi takdirde hacimsel değişimin kontrol edilemediği durumda yapıda çatlaklar oluştuğu gözlemlenmiştir [16]. Bu çatlakların elektrotun elektriksel iletimini engellendiği gibi hücredeki korozif ajanlarla (HF, H₂O) elektrotun etkileşmesine neden olarak verimin hızla azalmasına sebep oldukları görülmüştür [16].

2001'de Beaulieu ve arkadaşları Si (ilk çevrimde spesifik kapasitesi 4200 mAhg⁻¹) ve Sn (ilk çevrimde spesifik kapasitesi 996 mAhg⁻¹) esaslı anotların malzemenin yapısını bozmadan maksimum lityum girişini (Li_{4,4}Sn ve Li_{4,4}Si) sağladıklarını fakat lityumla reaksiyonları sırasında yapının %400'e kadar genişlemesi sonucunda oluşan çatlaklar yüzünden verimin hızla düştüğünü kanıtlamışlardır [17].

Bu yüzden günümüzde anot malzemesi olarak Si ve Sn'nin üstün özelliklerinden yararlanabilmek için bir çok çalışma grubu Si veya Sn içeren kompozit elektrotların üretimi üzerinde araştırmalarına devam ederken; büyük bir araştırmacı grubu da yükleme/boşaltma işlemi sırasında gerçekleşen hacimsel değişim miktarlarını en yüksek mertebede tolere edebilecek mekanik kararlılıkta, boşluklu anot malzemesi üretimi için çalışmaktadır [18-20].

Yapılan çalışmalar temel olarak iki grup altında incelenebilir:

1. Anot malzemesinin kimyasal bileşimini geliştirmek için yapılan araştırmalar;

1990'ların ortasından itibaren grafit anotların yerini, metal esaslı (Sn/Si/Bi) anotların üretimi almaya başlamıştır. Bu anotlar genellikle aktif metal/metal oksit tozları, iletkenlik sağlayıcı karbon ve bağlayıcı değişik polimerler ile beraber kullanılmıştır [21-23]. Aktif bir metalin lityumdan daha az aktif bir malzeme ile alaşımlandırılması veya metal matrisin içerisine homojen olarak aktif olmayan malzemenin dağıtılarak kompozit yapılar elde edilmesi de yine sıkça uygulanan üretim yöntemlerindedir [18-19].

2. Anot malzemesinin mekanik dayanım toleransını geliştirmek için yapılan araştırmalar;

Nano yapı malzemelerin kullanımı ile aktif yüzey alanının arttığı ve lityum iyonlarının nanoyapıların içerisine rahatça yayıldığı (difüz edebildiği) böylece hücrelerin elektrokimyasal özelliklerinin geliştiği geçmişte yapılan çalışmalarda gözlemlenmiştir [27].

Nanoyapılı anot malzemelerin geliştirilmesine yönelik çalışmalar iki veya daha fazla elementin nano yapıda yer alması nedeniyle pek çok çalışmada nanokompozit yapılar olarak isimlendirilmektedir. Bu nanokompozit yapılar anot veya katot uygulamalarında genel olarak ince film, nanofiber/nanotüp/nanotel ve toz esaslı nanokompozitler olarak üretilip karakterize edilmektedirler.

• İnce film anotlar:

İnce film teknolojisi, pil verimi arttırmak için nano yapılar sahip metalik/kompozit/alaşımlı anot malzemeleri üretmek için son yıllarda araştırma – geliştirme çalışmalarında sıkça kullanılan bir yöntemdir.

Yapılan çalışmalar incelendiğinde Fiziksel Buhar Biriktirme (FBB) ile 100nm kalınlıkta [24]; radyo frekanslı manyetik sıçratma ile 200 nm [25], 250nm [26] ve 500nm [27] kalınlıkta; vakum ortamında nano teller üzerine metal biriktirme yöntemi ile 500nm kalınlıkta [28] ve elektron demeti yöntemi ile 2µm [29] kalınlıkta silisyum ince filmlerin farklı çalışma grupları tarafından üretildiği görülmektedir. Kullanılan çeşitli ince film üretim yöntemleri sadece metalik silisyum elde etmek için değil SnO₂ [30], SnS [31], SnS/C [32], CuSn [33-35], CuSi [36, 37-38] ve Si_{1-x}N_x [39] gibi alaşım/kompozitlerin üretimi içinde kullanıldığı bilinmektedir.

- **Nanofiber/Nanotüp/Nanotel anotlar:**

Anotların yüzey alanlarını artırmak amacıyla son yıllarda araştırma konularında biri de nano yapıları fiber, tüp ve tellerin değişik yöntemler kullanılarak üretilmesidir. Platin yüzeyinde şablon kullanılarak üretilen 110nm çaplı SnO₂ nanofiberleri [30], Sn-%20Ag alaşımının oksijen ortamında ısı işleme tabi tutulması ile elde edilen 30-70nm çaplı SnO₂ nanotelleri [40] ve CH₄'ün yüksek sıcaklık reaksiyonları ile parçalanması sonucu elde edilen silisyum nanotelleri [39] yüksek verimlilik gösteren nanofiber/nanotüp/nanotel anot malzemeleri üretimi için yapılan çalışmalar arasındadırlar.

Bu çalışmaların bazılarında nanofiberden üretilen anot malzemelerinin ince filmlerden üretilen anot malzemelerine göre kapasitelerinin daha yüksek olduğu ve bir diğer çalışmada da nanotellerin mekanik kararlılıklarının ince filme nazaran daha iyi olduğu belirtilmektedir [30, 39-40].

- **Toz esaslı nanokompozitler anotlar:**

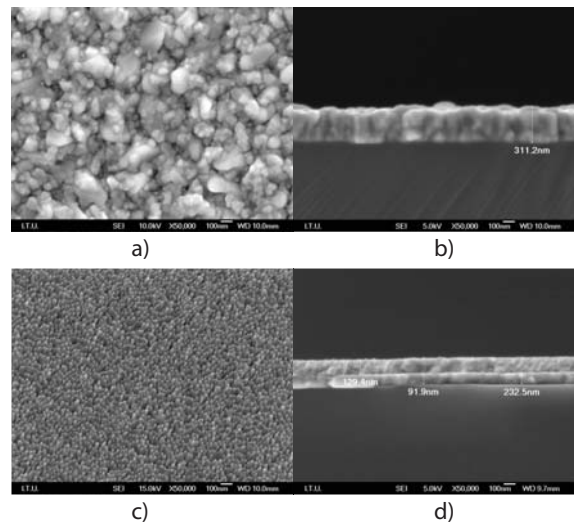
Aktif elementin başka bir element eklenmesi ile oluşan bileşiğinin hem düşük hacimsel genleşmeye sahip olması, hem de yüksek kapasitede uzun süre performans göstermesi hedeflenmiştir.

Yapılan incelemelerde Sn (Sn-Sb [41-44]), Si (Si-SiO₂-C[45], Si-C [46]) ve Sb (Cu₂Sb [47])'nin bazı alaşımlarının bu başlık altında sıkça incelendiği görülmüştür.

Son olarak alüminyum içerisinde lityum iyonunun difüzyon hızının yüksek olmasından dolayı alüminyum bazlı nanokompozit anot malzemeleri de deneysel olarak incelenen yeni dönem alternatif anot malzemeleri arasında sayılmaktadır [48-49].

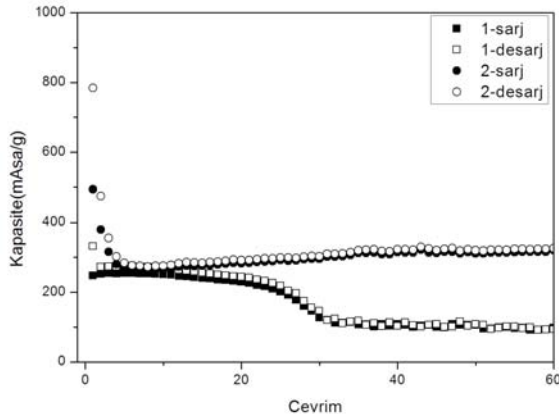
Üniversitelerimiz ve araştırma merkezlerimizde yürütülen değişik projeler ile bu amaca hizmet eden destekleyici araştırma faaliyetleri başlatılmıştır. TÜBİTAK desteği ile İTÜ Metalurji ve Malzeme Mühendisliği bölümü tarafından yürütülen proje kapsamında yüksek kapasitede uzun süre hizmet verecek yeni nesil lityum iyon pil sistemlerinde kullanılacak anot malzemeleri üzerine araştırma çalışmaları gerçekleştirilmektedir.

Proje kapsamında Şekil 2'de Elektron Demetli Kaplama (Electron Beam Deposition, EBD) üretim yöntemi kullanarak üretilen Cu-Sn düz (a, b) ve Cu-Sn kolonsal yapıları (c,d) Cu-Sn ince filmlerine ait SEM (Taramalı Elektron Mikroskopu) görüntüleri verilmiştir.



Şekil 2: a) Boşluksuz Cu-Sn ince film yüzey görüntüsü, b) Boşluksuz Cu-Sn ince film kesit görüntüsü, c) Nano boşluklu Cu-Sn ince film yüzey görüntüsü, d) Nano boşluklu Cu-Sn ince film yüzey görüntüsü.

Bu kaplamaların anot malzemesi olarak kullanarak tamamlandığı yarı hücrelerin elektrokimyasal testlerinin sonuçları Şekil 3.1 ve 2'de düz ve eğik filmler için sırasıyla verilmiştir. Eğik filmin performansının düz filme nazaran daha yüksek ve kararlı olması yapısal özelliklerin yanı sıra ince filmin morfolojik özelliklerinin de elektrot performansı üzerinde önemli bir role sahip olduğunu göstermektedir.



Şekil 3: (1) Boşluksuz Cu-Sn ince film kapasite - çevrim eğrisi
(2) Boşluklu Cu-Sn ince film kapasite-çevrim eğrisi

3. SON SÖZ

Geleceğin teknolojisi olarak tanımlanan lityum iyon pillerin özelliklerini geliştirmek, ve dezavantajlarını gidermek için çok kapsamlı farklı araştırmalar gerçekleştirilmektedir. Ülkemiz teknolojisi ve kalkınması açısından Li-iyon pil teknolojisini geliştirmek için yapılacak araştırma-geliştirme faaliyetleri oldukça önemlidir. Ülkemizde üniversitelerimiz ve araştırma merkezlerimizde yürütülen değişik projeler ile bu alanı destekleyici faaliyetler başlatılmıştır. Bu kapsamda ülkemizde ilk defa Lityum iyon pillerin otomotivde kullanımları üzerine bir konferans düzenlenecektir. ABA5 (International Conference on Advanced Lithium Batteries for Automotive Applications) isimli konferans 17-20 Eylül 2012 tarihinde İTÜ Süleyman Demirel Kültür Merkezi'nde gerçekleşecek olup, Türkiye'de konu ile ilgilenen tüm araştırmacıların katılımına açıktır.

TEŞEKKÜR

Bu çalışmada yayınlanan sonuçlar Tübitak tarafından desteklenen 110 M148 numaralı projenin çıktılarını olup desteklerinden dolayı Tübitak MAG'a teşekkür ederiz.

Prof. Dr. Gültekin Göller ve Doç. Dr. Kürşat Kazmanlı'ya projemize verdikleri destekleri, Hüseyin Sezer ve Talat Alpak'a elektron mikroskobu çalışmalarındaki yardımları bölümümüz doktora öğrencilerinden Nagihan Sezgin ve yüksek lisans öğrencilerinden Yahya Toprak ve Hüseyin Çoban'a yardımları için teşekkür ederiz.

KAYNAKLAR

1. Yoshio, M., Brodd, R.J. and Kozawa, A., 2009. Lithium-Ion Batteries: Science and Technologies, Springer Science and Business Media, Newyork, USA, pp. 1-7.
2. Hackney, S.A. and Kumar, R.V., 2010. High Energy Density Lithium Batteries, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, pp. 70-73.
3. Linden, D. and Reddy, T.B., 2002. Handbook of Batteries, Third Eddition, McGraw-Hill, Bölüm 22 ve 35.
4. Ozawa, K., 2009. Lithium Ion Rechargeable Batteries, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, pp. 5-8.
5. Nazri, G.A. and Pistoia, G., 2009. Lithium Batteries: Science and Technology, Springer Science and Business Media, Newyork, pp. 8-11.
6. Uysal, M., Karslıoğlu, R., Guler M.O., Alp, A. and Akbulut, H., 2009. Rod and wire like morphologies of thin oxide developed with plasma oxidation after electro deposition, Materials Letters, 63, 422-424.
7. Walter, A., Schalkwijk, V. and Scrosati, B., 2002. Advances in Lithium-Ion Batteries, Kluwer Academic/ Plenum Publishers, New York, pp. 30-42.
8. Besenhard, J.O., 2008. Handbook of Battery Materials, John Wiley & Sons, pp. 50-72.
9. Dahlin, G.R. and Strom, K.E., 2010. Lithium Batteries: Research, Technology and Applications, Nova Science Pub Incorporated, pp. 32-51
10. <http://search.uspto.gov/search?utf8=&affiliate=web-sdmg-uspto.gov&query=lithium+ion+battery&go=Go>, ziyaret tarihi: 6.5.2012.
11. Noh, M., Kwon, Y., Lee, H., Cho, J., Kim, Y. and Kim, M.G., 2005. Amorphous Carbon-Coated Tin Anode Material for Lithium Secondary Battery, Chem. Mater., 17, 8, 926-1929
12. Ward, I.M., Hubbard, H.V.St.A., Wellings, S.C., Thompson, G.P., Kaschmitter, J. and Wang, H.P., 2006. Separator-free rechargeable lithium ion cells produced by the extrusion lamination of polymer gel electrolytes, Journal of Power Sources, 162, 818-822.

13. Boudin, F., Andrieu, X., Jehoulet, C. and Olsen, I.I., 1999. Microporous PVdF gel for lithium-ion batteries, *Journal of Power Sources*, 81–82, 804–807
14. Arora, P., Doyle, M., Gozdz, A.S. and Newman, R.E.W.J., 2000. Comparison between computer simulations and experimental data for high-rate discharges of plastic lithium-ion batteries, *Journal of Power Sources*, 88, 2, 219–231.
15. Courtney, I.A., 1992. The Physics and Chemistry of Metal Oxide Composites as Anode Materials for Lithium Ion Batteries, Dissertation, pp. 11-14.
16. Lee, K.-H., 2007. Synthesis of Si nanowires for anode material of Li batteries, PhD Thesis, Pohang University of Science and Technology, South Korea.
17. Beaulieu, L.Y., Eberman, K.W., Tumer, R.L., Krause, L.J. and Dahn, J.R., 2001. Colossal Reversible Volume Changes in Lithium Alloys, *Electrochem. Solid State Lett.*, 4, 9, A137-A140.
18. Bourdeaux, S., Brousse, T. and Schleich, D.M., 1999. Amorphous silicon as a possible anode material for Li-ion batteries, *J. Power Sources*, 81-82, 233-236.
19. Zhang, T., Fu, L.J., Takeuchi, H., Suzuki, J., Sekine, K., Takamura, T. and Wu, Y.P., 2006. Studies of the structure of vacuum deposited silicon films on metal substrates as anode materials for lithium ion batteries, *Journal of Power Sources*, 159, 349-352.
20. Song, T., Xia, J., Lee, J., Lee, D., Kwon, M., Choi, J., Wu, J., Doo, S.K., Chang, H., Park, W.I.I., Zang, D.S., Kim, H., Huang, Y., Hwang, K., Rogers J.A., and Paik, U., 2010. Array of Sealed Silicon Nanotubes as Anodes for Lithium Ion Batteries, *Nano Letters*, 10, 5, 1710-1716.
21. Idota, Y., Mishima, M., Miyaki, Y., Kubota, T. and Miyasaka T., 1997. Bipolar battery construction, US Patent, No: 5618641.
22. Idota, Y., Kubota, T., Matsufuji, A., Maekawa, Y. and Miyasaka, T., 1997. Tin-Based Amorphous Oxide: A High-Capacity Lithium-Ion-Storage Material, *Science*, 276, 1395-1397.
23. Crosnier, O., Brousse, T., Devaux, X., Fragnaud, P. and Schleich, D. M., 2001. New anode systems for lithium ion cells, *J. Power Sources*, 94, 169-174.
24. Moon, T., Kim, C., and Park, B., 2006. Electrochemical performance of amorphous-silicon thin films for lithium rechargeable batteries, *J. Power Sources*, 155, 391-394.
25. Maranchi, J.P., Hepp, A.F. and Kumta, P.N., 2003. High Capacity, Reversible Silicon Thin-Film Anodes for Lithium-Ion Batteries, *Electrochem. Solid State Lett.*, 6, 9, A198-A201.
26. Lee, K., Jung, J., Lee, S., Moo, H. and Park, J., 2004. Electrochemical characteristics of a-Si thin film anode for Li-ion rechargeable batteries. *J. Power Sources*, 129, 270-274.
27. Takamura, T., Ohara, S., Uehara, M., Suzuki, J. and Sekine, K., 2004. A vacuum deposited Si film having a Li extraction capacity over 2000 mAh/g with a long cycle life, *J. Power Sources*, 129, 96-100.
28. Yin, J., Wada, M., Yamamoto, K., Kitano, Y., Tanase, S. and Sakai, T., 2006. Micrometer-Scale Amorphous Si Thin-Film Electrodes Fabricated by Electron-Beam Deposition for Li-Ion Batteries, *Journal of The Electrochemical Society*, 153, 3, A472-A477.
29. Hu, R.Z., Zeng, M.Q. and Zhu, M., 2009. Cyclic durable high-capacity Sn/Cu₆Sn₅ composite thin film anodes for lithium ion batteries prepared by electron-beam evaporation deposition, *Electrochimica Acta*, 54, 2843–2850.
30. Li, N., Martin, C.R. and Scrosati, B., 2001. Nanomaterial-based Li-ion battery electrodes, *J. Power Sources*, 97, 240-243.
31. Li, Y., Tu, J.P., Huang, X.H., Wu, H.M. and Yuan, Y.F., 2007. Net-like SnS/carbon nanocomposite film anode material for lithium ion batteries, *Electrochemistry Communications*, 9, 49-53.
32. Nam, S.C., Yoon, Y.S., Cho, W.I., Cho, B.W., Chun, H.S. and Yun, K.S., 2001. Enhancement of thin film tin oxide negative electrodes for lithium batteries, *Electrochemistry Communications*, 3, 6-10.
33. Beaulieu, L.Y., Beattie, S.D., Hatchard, T.D. and Dahn, J.R., 2003. The Electrochemical Reaction of Lithium with Tin Studied By In Situ AFM , *Journal of The Electrochemical Society*, 150, 4, A419-A424.

34. Hu, R.Z., Zhang, Y. and Zhu, M., 2008. Microstructure and electrochemical properties of electron-beam deposited Sn-Cu thin film anodes for thin film lithium ion batteries, *Electrochimica Acta*, 53, 3377-3385.
35. Maranchi, J.P., Hepp, A.F. and Kumta, P.N., 2003. High Capacity, Reversible Silicon Thin-Film Anodes for Lithium-Ion Batteries, *Electrochemical and Solid-State Letters*, 6, 9, A198-A201.
36. Yin, J., Wada, M., Yamamoto, K., Kitano, Y., Tanase, S. and Sakai, T., 2006. Micrometer-Scale Amorphous Si Thin-Film Electrodes Fabricated by Electron-Beam Deposition for Li-Ion Batteries, *Journal of The Electrochemical Society*, 153, 3, A472-A477.
37. Beaulieu, L.Y., Hewitt, K.C., Turner, R.L., Bonakdarpour, A., Abdo, A.A., Christensen, L., Eberman, K.W., Krause, L.J. and Dahn, J.R., 2003. The Electrochemical Reaction of Li with Amorphous Si-Sn Alloys, *Journal of The Electrochemical Society*, 150, 2, A149-A156.
38. Istihara, T., Nakasu, M., Yoshio, M., Nishiguchii, H. and Takita, Y., 2005. Carbon nanotube coating silicon doped with Cr as a high capacity anode, *J. Power Sources*, 146, 161-165.
39. Ahn, J.H., Kim, Y.J. and Wang, G., 2009. Electrochemical properties of SnO₂ nanowires prepared by a simple heat treatment of Sn-Ag alloys, *Journal of Alloys and Compounds*, 483, 422-424.
40. Cui, L.F., Ruffo, R., Chan, C.K., Peng, H. and Cui, Y., 2009. Crystalline-Amorphous Core-Shell Silicon Nanowires for High Capacity and High Current Battery Electrodes, *Nano Lett.*, 9, 491-495.
41. Wang, K., He, X., Ren, J., Wang, L., Jiang, C. and Wan, C., 2006. Preparation of Sn₂Sb alloy encapsulated carbon microsphere anode materials for Li-ion batteries by carbothermal reduction of the oxides, *Electrochim. Acta*, 52, 1221-1225.
42. Wang, Z., Tian, W. and Li, X., 2007. Synthesis and electrochemistry properties of Sn-Sb ultrafine particles as anode of lithium-ion batteries, *Journal of Alloys and Compounds*, 439, 350-354.
43. Lee, J.Y., Zhang, R. and Liu, Z., 2000. Dispersion of Sn and SnO on carbon anodes, *J. Power Sources*, 90, 70-75.
44. Morita, T. and Takami, N., 2006. Nano Si Cluster-SiO_x-C Composite Material as High-Capacity Anode Material for Rechargeable Lithium Batteries, *J. Electrochem. Soc.*, 153, 2, A425-A430.
45. Niu, J. and Lee, J.Y., 2002. Improvement of Usable Capacity and Cyclability of Silicon-Based Anode Materials for Lithium Batteries by Sol-Gel Graphite Matrix, *Electrochem. Solid-State Lett.*, 5, 6, A107-A110.
46. Thackeray, M.M., Vaughey, J.T. and Johnson, C.S., 2003. Structural considerations of intermetallic electrodes for lithium batteries, *J. Power Sources*, 113, 124-130.
47. Hamon, Y., Brousse, T., Jousse, F., Topart, P., Buvat, P. and Schliech, D. M., 2001. Aluminum negative electrode in lithium ion batteries, *J. Power Sources*, 97-98, 185-187.
48. Huggins, R.A., 1999. Lithium alloy negative electrodes, *J. Power Sources*, 81-82, 13-19.
49. Zhang, W.J., 2011. A review of the electrochemical performance of alloy anodes for lithium-ion batteries, *J. Power Sources*, 196, 13-24.