

بررسی الکتروشیمیایی تشکیل لایه SEI در فرایند فرماسیون آند گرافیت طبیعی در باتری لیتیم-یون

محمد زارعی جلیانی^۱، شقایق بکتاشیان^۲، محسن بابایی^۳، عبدالمجید قاسمی^۴، رحیم اقره^۵

۱ کارشناسی ارشد مهندسی انرژی، پژوهشکده مکانیک، پژوهشگاه فضایی ایران، شیراز، ایران

۲ کارشناسی ارشد مهندسی مواد، پژوهشکده مکانیک، پژوهشگاه فضایی ایران، شیراز، ایران

۳ دکتری مهندسی مواد، پژوهشکده مکانیک، پژوهشگاه فضایی ایران، شیراز، ایران

۴ دکتری شیمی فیزیک، پژوهشکده مکانیک، پژوهشگاه فضایی ایران، شیراز، ایران

۵ استادیار، دکتری مهندسی مواد، پژوهشکده مکانیک، پژوهشگاه فضایی ایران، شیراز، ایران



تاریخ دریافت:

۹۷/۰۸/۰۷

تاریخ پذیرش:

۹۷/۰۹/۰۵

چکیده

لایه فصل مشترک الکترولیتی جامد (SEI) یک فیلم سطحی است که از طریق تجزیه الکترولیت در باتری لیتیم-یون روی سطح آند تشکیل می‌شود. درک صحیح از فرایند تشکیل لایه SEI در آندهای گرافیتی می‌تواند دید وسیع‌تری در خصوص غلبه بر چالش‌های مربوط به این آندها ایجاد کند که منجر به عملکرد شارژ/دشارژ بهتر خواهد شد. در این پژوهش آزمون‌های ولتامتری چرخه‌ای، طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی و آزمون شارژ/دشارژ متوالی برای سل سکه‌ای آند گرافیتی به‌کار گرفته شده است تا فهم دقیقی از فرایند تشکیل فیلم SEI روی سطح آند گرافیت به دست آید. نتایج آزمون ولتامتری چرخه‌ای نشان می‌دهد که بخش اعظم لایه SEI در چرخه اول تشکیل می‌گردد و با ادامه چرخه‌های ولتامتری لایه SEI به پایداری می‌رسد. بررسی‌های امپدانس الکتروشیمیایی نشان می‌دهد که مقاومت انتقال بار (R_{ct}) آند گرافیت پس از چرخه‌های الکتروشیمیایی از 122Ω به $28/5 \Omega$ کاهش یافته است که این موضوع نشان‌دهنده تسهیل فرایند انتقال بار پس از تشکیل لایه SEI می‌باشد. نتایج آزمون شارژ/دشارژ متوالی سل سکه‌ای آند گرافیت نیز نشان می‌دهد که مقدار ظرفیت غیربرگشت‌پذیر در چرخه اول (که صرف تشکیل لایه SEI شده) به مراتب بیشتر از مقدار ظرفیت غیربرگشت‌پذیر در چرخه‌های بعدی است. با توجه به آن که پس از چرخه دوم، لایه SEI تقریباً به پایداری رسیده است، می‌توان گفت روش فرماسیون یک سل لیتیم-یونی با آند گرافیت می‌تواند در دو چرخه شارژ/دشارژ انجام پذیرد.

گرافیت، آند، فصل مشترک الکترولیتی جامد، لایه SEI، باتری لیتیم-یون

واژگان کلیدی

۱) مقدمه

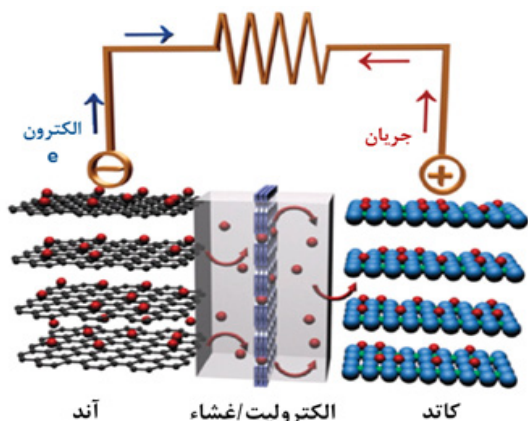
می‌تواند دید وسیع‌تری در خصوص غلبه بر چالش‌های مربوط به این آندها ایجاد کند که منجر به عملکرد چرخه‌ای بهتر خواهد شد. در همین راستا این پژوهش به بررسی و درک فرایند تشکیل لایه SEI و همچنین سینتیک درج/حذف یون لیتیم در آند گرافیت طبیعی خواهد پرداخت. پدیده‌های سطحی و تشکیل SEI در سل‌های لیتیم-یون با استفاده از طیف‌سنجی امپدانس [۱۵، ۱۶] آنالیز می‌شوند. علاوه بر این سینتیک درج/حذف لیتیم در یک ذره از الکتروود با استفاده از ولتامتری چرخه‌ای بررسی می‌گردد.

در این مطالعه، آزمون‌های ولتامتری چرخه‌ای و طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی برای بررسی فصل مشترک آند/الکتروولیت، تشکیل لایه SEI و سینتیک انتقال یون لیتیم طی فرایندهای الکتروشیمیایی درج و حذف لیتیم برای آند گرافیت طبیعی مورد استفاده قرار گرفته است. ولتامتری چرخه‌ای نه تنها درک مناسبی در خصوص تشکیل SEI و سینتیک درج/حذف یون لیتیم ایجاد می‌کند، بلکه اطلاعات مفیدی در خصوص پایداری الکتروشیمیایی الکتروولیت و الکتروود ارائه می‌دهد. علاوه بر این آزمون شارژ/دشارژ متوالی سل آندی گرافیت طبیعی نیز به کار گرفته شده است تا برگشت‌پذیری ظرفیت آند گرافیت طی چرخه‌های شارژ/دشارژ مورد مطالعه قرار گیرد.

۲) بخش تجربی

۱) مواد

در پژوهش حاضر از گرافیت طبیعی (شرکت Targray) به‌عنوان ماده فعال آندی استفاده شده است. کربن سیاه (شرکت Tim-cal) نیز به‌عنوان ماده افزودنی به منظور بهبود رسانایی آند، مورد استفاده قرار گرفته است. علاوه بر این یکی از مشتقات سلولز یعنی کربوکسی‌متیل سلولز (CMC) از شرکت Gelon به‌عنوان ماده چسباننده به کار گرفته شده است. افزودنی ماده چسباننده نیز استایرن



شکل ۱) نمایش طرح‌وار یک باتری لیتیم-یون که در آن گرافیت و LiCoO_2 به ترتیب به‌عنوان آند و کاتد به کار رفته‌اند (به ازای هر ۶ اتم کربن ۱ اتم لیتیم ذخیره می‌شود) [۱۴].

باتری‌های لیتیم-یونی به دلیل چگالی انرژی بالا و عمر چرخه‌ای طولانی، جذاب‌ترین سیستم‌های ذخیره انرژی هستند [۲۰۱] که به‌منظور توسعه تجهیزات الکترونیکی قابل‌حمل، وسایل نقلیه الکتریکی و ذخیره انرژی‌های تجدیدپذیر به‌طور گسترده مورد بررسی و مطالعه قرار می‌گیرند [۳-۵]. گرافیت طبیعی با توجه به پتانسیل کم و پایدار، هزینه کم، ظرفیت برگشت‌پذیر نسبتاً بالا (حدود 370 mAh/g) و بازده کولمبیک بالا در الکتروولیت‌های مناسب (مانند الکتروولیت‌های پایه اتیلن کربنات) یک گزینه مطلوب برای مواد آندی در باتری‌های لیتیم یون می‌باشد [۶، ۷]. طی فرایند فرماسیون (اولین مراحل شارژ/دشارژ پس از مونتاژ) یک سل لیتیم-یونی، بخشی از لیتیمی که توسط الکتروولیت و الکتروود مثبت در دسترس قرار می‌گیرد صرف تشکیل لایه فصل مشترک الکتروولیتی جامد (SEI) روی سطح گرافیت می‌شود [۸]. لایه SEI یک فیلم سطحی است که از طریق تجزیه الکتروولیت در باتری لیتیم-یون روی سطح آند تشکیل می‌گردد. این فیلم از الکتروولیت در برابر تجزیه بیشتر محافظت می‌کند و همچنین روی ایمنی، ظرفیت، توان، عمر چرخه‌ای و عملکرد باتری لیتیم-یون مؤثر است [۹]. با این حال فیلم SEI با محدود کردن انتقال یون لیتیم و ایجاد مقاومت در سراسر فیلم، باعث محدود شدن جریان، ظرفیت و پاسخ دینامیکی باتری‌های لیتیم-یون می‌گردد. به منظور عملکرد مطلوب باتری لیتیم-یونی، لایه SEI بایستی نسبت به یون‌های لیتیم بسیار نفوذپذیر باشد تا قطبش غلظتی به حداقل برسد، و همچنین لایه SEI باید یک مقاومت الکترونیکی باشد تا از ضخیم شدن آن جلوگیری شود و منجر به ایجاد مقاومت داخلی بالا، دشارژ خودبه‌خودی و کاهش بازده باتری لیتیم-یون نگردد [۱۰-۱۲]. ترکیبات کربنی می‌توانند ساختارهای متفاوت و در نتیجه خصوصیات متفاوتی داشته باشند. گرافیت که یکی از متداول‌ترین ساختارهای کربن است، از اتم‌های کربن هیبریدی sp^2 ساخته شده که در یک شبکه‌ی لانه‌زنبوری سطحی چیده شده‌اند. نیروهای واندوالس یک چسبندگی ضعیف بین هر دو لایه‌ی مجاور ایجاد می‌کنند که منجر به ایجاد ساختار لایه‌ای گرافیت می‌شود. گرافیت دارای هدایت الکتریکی بالا در درون لایه‌های خود است که به دلیل تحرک الکترون‌های π (الکترون‌های غیر مستقر) 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 گیرد و واکنش تبادل الکترون را انجام دهد [۱۳].

با توجه به شکل ۱ در گرافیت به ازای هر ۶ اتم کربن حداکثر یک اتم لیتیم می‌تواند ذخیره شود. از آنجا که ظرفیت به‌طور مستقیم با مقدار لیتیم ذخیره شده مرتبط است، گرافیت در مقایسه با آند فلزی لیتیم، ظرفیت پایینی دارد، اما چون مشکل رشد دندردینی فلز لیتیم را ندارد به‌عنوان یک آند تجاری مورد استفاده قرار می‌گیرد [۱۴]. درک مناسب و صحیح از فرایند تشکیل لایه SEI در آندهای گرافیتی

آون خلاً و در دماى ۶۰ درجه سانتى گراد خشك گرديد. شكل ۲ تصوير الكترولود آند ساخته شده را پس از خشك شدن نشان مى دهد. به منظور يكنواختى مطلوب تر، الكترولود آند ساخته شده پس از ۱۲ ساعت خشك شدن، تحت پرس غلتكى قرار گرفته است. شكل ۳ نيز تصوير SEM الكترولود آند ساخته شده را با دو بزرگنمايى هزار و پنج هزار برابر نشان مى دهد كه داراى ذراتى با اندازه حدود ۱۵ ميكرومتر مى باشد.

۲(۲)۲) ساخت سل سكه‌اى آندى

به منظور ساخت سل سكه‌اى آندى ابتدا الكترولود آند ساخته شده و هم‌چنين غشاء پليميرى به ترتيب به صورت قرص‌هاى به قطر ۱۴ و ۱۸ ميلى متر پانچ شده و براى رفع آلودگى‌هاى آلئ و رطوبت به مدت يك ساعت در آون خلاً (دماى ۶۰ درجه سانتى گراد) قرار گرفتند. سپس اجزاء بدنه سل سكه‌اى شامل سرپوش مثبت و منفى، فنر و فضاپُر كُن به منظور رفع آلودگى‌هاى احتمالى به مدت ۱۰ دقيقه در استون درون حمام آلتراسونيك قرار داده شد و پس از آن خشك گرديد. از آن جابى كه الكتروليت مورد استفاده در باترى ليثيم- يون و در پى آن فرايند مونتاژ بسيار به رطوبت حساس مى باشد، لذا سل سكه‌اى در گلاوباكس مونتاژ شده است. بدين منظور ابتدا تمام اجزاء مورد نياز براى ساخت سل سكه‌اى طبق دستورالعمل خاص خود وارد گلاوباكس شدند. سپس اجزائى

بوتادين رابر (SBR) مى باشد تا انعطاف پذيرى مناسب الكترولود آند حاصل گردد. براى ساخت الكترولودهاى آندى از فويل مسى به عنوان جمع كننده جريان استفاده شده و دوغاب مواد فعال روى آن پوشش داده شده است.

۲(۲) روش‌هاى آزمائشگاهى ۱(۲)۲) ساخت الكترولود آند

براى ساخت الكترولود آند ماده فعال گرافيت طبيعى، ماده افزودنى كربن سياه و چسب CMC/SBR با نسبت‌هاى ارائه شده در جدول ۱ مورد استفاده قرار گرفتند.

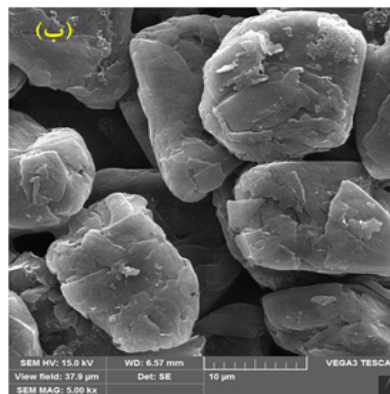
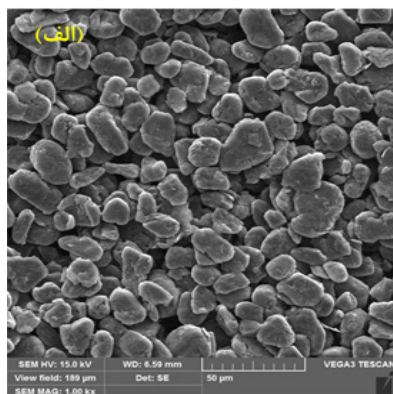
براى حذف آلودگى‌هاى آلئ و رطوبت، ماده فعال گرافيت و ماده افزودنى كربن سياه به مدت ۲ ساعت در دماى ۲۲۰ درجه سانتى گراد در آون خلاً قرار داده شد. سپس به منظور آسياب كارى و اختلاط مواد از آسياب سياره‌اى به مدت ۳۰ دقيقه با سرعت ۲۰۰ rpm استفاده گرديد. طبق درصدهاى ذكر شده در جدول ۱ مقدار مورد نياز از چسب CMC و SBR به همراه آب مقطر درون يك بشر مخلوط شدند. سپس ماده فعال گرافيت و ماده افزودنى كربن سياه به چسب اضافه گرديد و مخلوط حاصل به مدت ۱/۵ ساعت با سرعت ۲۰۰ rpm توسط همزن خلاء مخلوط شد. سپس دوغاب آندى به دست آمده با ضخامت ۱۶۰ ميكرومتر توسط دستگاه پوشش دهنده فيلم روى فويل مسى پوشش دهى شد. پس از آن الكترولود به مدت ۱۲ ساعت درون

جدول ۱) نسبت وزنى مواد مورد استفاده در ساخت الكترولود آند

ماده فعال گرافيتى	ماده افزودنى كربن سياه	ماده چسباننده (CMC)	افزودنى چسب (SBR)
۹۴/۱۵	۱٪	۲/۲۵	۳/۲۵



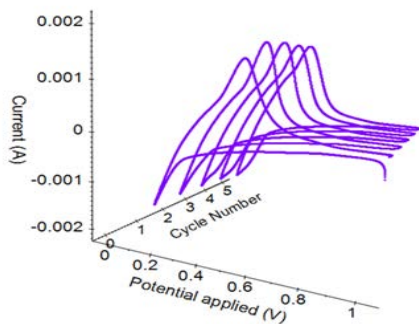
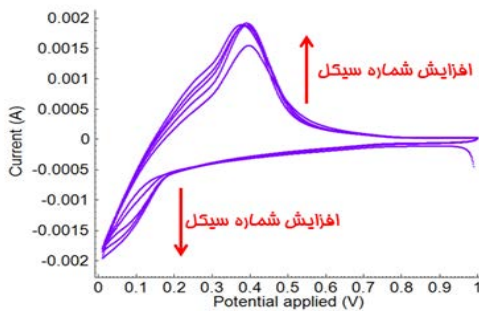
شكل ۲) الكترولود آند ساخته شده پس از خشك شدن



شكل ۳) تصوير SEM الكترولود آند ساخته شده با دو بزرگنمايى هزار (الف) و پنج هزار برابر (ب)



شکل ۴) چیدمان اجزای سل سکه‌ای آندی



شکل ۵) ولتامتری چرخه‌ای سل سکه‌ای آند گرافیت طبیعی در محدوده ولتاژ ۱-۰/۱ V برای ۵ چرخه متوالی با نرخ روبش ۰/۲ mV/s

سل سکه‌ای مطابق چیدمان نشان داده شده در شکل ۴ روی هم قرار گرفتند. فرایند تزریق الکترولیت نیز به نحوی انجام شد که با قرارگیری هر یک از اجزای سل سکه‌ای مقدار مشخصی الکترولیت تزریق گردید تا اجزای فعال سل سکه‌ای کاملاً آغشته به الکترولیت باشند. در پایان پس از قرار دادن سربوش منفی، سل آندی توسط دستگاه مونتاژکننده سل سکه‌ای فشرده و آب‌بندی شد.

۳(۲) اندازه‌گیری‌های الکتروشیمیایی آند

اندازه‌گیری‌های ولتامتری چرخه‌ای به وسیله دستگاه پتانسیواستات-گالوانواستات Autolab PGSTAT204 انجام شده است. برای سل سکه‌ای آند گرافیت، پتانسیل ابتدا از ولتاژ مدار باز (OCV) تا ۱ V روبش شده است، سپس پتانسیل به ۱ V بازگشته است. برای چرخه‌های متوالی، روبش پتانسیل بین ۱ V و ۰/۱ V با سرعت روبش ۰/۲ mV/s انجام شده است.

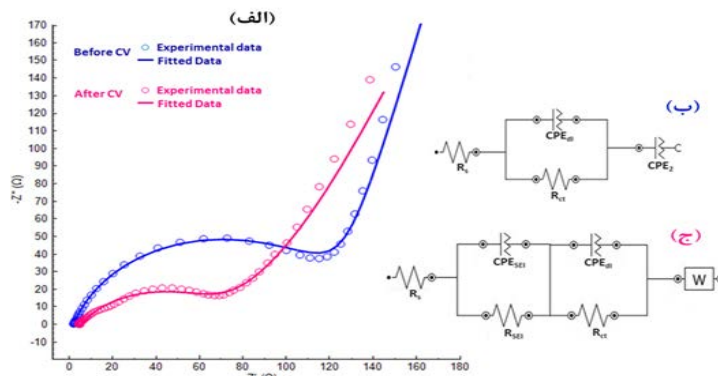
اندازه‌گیری‌های طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) نیز توسط دستگاه Autolab PGSTAT204 قبل و بعد از تست ولتامتری چرخه‌ای و در گستره فرکانسی ۱۰۰ kHz تا ۱۰ mHz با موج سینوسی با دامنه ۵ mV صورت گرفته است. برازش داده‌های تجربی با استفاده از نرم‌افزار NOVA صورت گرفته و مدارهای الکتریکی معادل برای طیف‌های امپدانس سل آندی گرافیت به دست آمده‌اند.

آزمون شارژ/دشارژ سل سکه‌ای آند گرافیت نیز در محدوده ولتاژ ۱-۰/۱ V توسط دستگاه تست باتری BTS8000 انجام شده است.

۳ نتایج و بحث

۱(۳) مطالعه ولتامتری چرخه‌ای

شکل ۵ منحنی ولتامتری چرخه‌ای سل سکه‌ای آند گرافیت طبیعی را در محدوده ولتاژ ۱-۰/۱ V برای ۵ چرخه متوالی با نرخ روبش ۰/۲ mV/s نشان می‌دهد. هنگامی که پتانسیل در چرخه اول از ولتاژ مدار باز تا ۱ V روبش می‌شود، تشکیل لایه SEI به علت



شکل ۶) طیف امپدانس مربوط به سل سکه‌ای آند گرافیت طبیعی قبل و بعد از ولتامتری چرخه‌ای (الف) در محدوده فرکانسی ۱۰۰ kHz تا ۱۰ mHz همراه با مدار معادل طیف امپدانس قبل از تشکیل (ب) و بعد از تشکیل لایه SEI (ج).

جدول ۲) پارامترهاى به دست آمده از مدار معادل طيف‌هاى امپدانس قبل و بعد از ولتاژمترى چرخه‌اى

Before CV						
R_s (Ω)	R_{ct} (Ω)	CPE_{dl}		CPE_2		
1.85	122	Y_o (μMho)	n	Y_o (mMho)	n	
		47	0.80	1.03	0.85	
After CV						
R_s (Ω)	R_{SEI} (Ω)	R_{ct} (Ω)	CPE_{SEI}		CPE_{dl}	W (mMho)
3.97	24.10	28.50	Y_o (μMho)	n	Y_o (μMho)	n
			966	0.61	955	0.95

لايه SEI مى‌باشد. از همين رو بررسى امپدانس الكتروشيميايى براى آند گرافيتى ساخته شده صورت پذيرفته است. شكل ۶ (الف) طيف امپدانس آند گرافيت طبيعى را قبل و بعد از ولتاژمترى چرخه‌اى نشان مى‌دهد. مدارهاى الكتريكي معادل براى طيف‌هاى امپدانس سل آندى گرافيت قبل از ولتاژمترى چرخه‌اى (شكل ۶ (ب)) و بعد از ولتاژمترى چرخه‌اى (شكل ۶ (ج)) به دست آمده‌اند. طيف امپدانس قبل از ولتاژمترى چرخه‌اى داراى يك نيم‌دايره در فرکانس‌هاى بالا و متوسط مى‌باشد كه اين نيم‌دايره متناظر با حلقه به دست آمده در مدار معادل است. پس از چرخه‌هاى ولتاژمترى، طيف امپدانس سل آندى گرافيت شامل دو نيم‌دايره در گستره فرکانسى بالا و متوسط، و يك خط دنباله در فرکانس‌هاى پايين مى‌باشد كه عناصر مدار معادل مربوط به آن نيز اين موضوع را تأييد مى‌كند. در طيف امپدانس پس از ولتاژمترى چرخه‌اى، تشكيل يك نيم‌دايره كوچك در فرکانس‌هاى بالا نشان دهنده تشكيل فيلم SEI است. در اين مدار معادل R_s نشان دهنده مقاومت‌هاى كلي الكتروليت، الكتروء و غشا مى‌باشد. عناصر R_{SEI} و CPE_{SEI} به ترتيب مقاومت مربوط به مهاجرت يون‌هاى ليتيم از ميان لايه SEI و ظرفيت خازنى فيلم SEI را نشان مى‌دهند، و R_{ct} و CPE_{dl} مقاومت انتقال بار و ظرفيت لايه دوگانه هستند. مقاومت واربرگ (W) نيز بيانگر مقاومت امپدانس ناشى از نفوذ نيمه‌بى‌نهایت يون‌هاى ليتيم در الكتروء گرافيت است. گفتنى است قبل از تشكيل لايه SEI به دليل عدم وجود عنصر واربرگ بحث نفوذ يون‌هاى ليتيم در الكتروء گرافيت مطرح نمى‌باشد و به جاى آن خاصيت خازنى (متناظر با عنصر CPE_2) وجود دارد. اما پس از ولتاژمترى چرخه‌اى و با تشكيل لايه SEI، خاصيت خازنى الكتروء تبديل به مقاومت واربرگ شده و پديده نفوذ يون‌هاى ليتيم در الكتروء گرافيت رخ مى‌دهد. پارامترهاى به دست آمده از مدار معادل طيف‌هاى امپدانس قبل و بعد از ولتاژمترى چرخه‌اى در جدول ۲ گزارش شده است. علاوه بر اين نتايج نشان مى‌دهد كه مقاومت داخلى سل آند گرافيت طبيعى (R_s) پس از چرخه‌هاى ولتاژمترى افزايش يافته است كه اين موضوع ناشى از پيشرفت تجزيه الكتروليت و مصرف يون ليتيم آن در تشكيل لايه SEI مى‌باشد. با توجه به نتايج برازش طيف‌هاى امپدانس، مقاومت داخلى سل قبل از ولتاژمترى چرخه‌اى $1/85 \Omega$

تجزيه الكتروليت آغاز مى‌گردد. در حالت ايده‌آل لايه SEI مسير حلال‌هاى الكتروليت را مسدود كرده و تنها يون ليتيم مى‌تواند از فيلم SEI عبور كند و درون گرافيت قرار گيرد (در حوالى $0/1 V$). هنگامى كه پتانسيل به صورت عكس تا $1/0 V$ روبش مى‌شود، يون‌هاى درج شده ليتيم از آند گرافيت خارج مى‌شوند. همان طور كه در شكل ۵ نشان داده شده است به نظر نمى‌رسد كه فيلم SEI در چرخه ابتدايى به طور كامل روى آند گرافيت تشكيل شده باشد، چرا كه با پيشرفت چرخه‌هاى شارژ/ دشارژ افزايش جريان كاتدى (قله جريان در حوالى $0/1 V$) ادامه مى‌يابد كه نشان دهنده تجزيه بيشتر الكتروليت است. با توجه به شكل ۵ به نظر مى‌رسد كه با افزايش چرخه‌هاى الكتروشيميايى، فيلم SEI طى روبش‌هاى متوالى به كندى تشكيل مى‌گردد، چرا كه قله‌هاى جريان كاتدى و آندى به سمت پايدار شدن پيش مى‌روند. بنا بر اين با شروع چرخه سوم، لايه SEI تشكيل شده به پايدارى نزديك مى‌شود. روش فرماسيون كه يك مرحله اساسى و زمان بر در توليد باترى ليتيم- يون مى‌باشد بر اساس ولتاژ قله‌هاى اكسايش- كاهش در نيم‌سل‌هاى آند و كاتد، و هم‌چنين بررسى پايدارى SEI تشكيل شده روى آند قابل دست يابى است. چرخه‌هاى شارژ/ دشارژ در مرحله فرماسيون يك سل ليتيم- يونى مى‌تواند به صورت جريان ثابت، ولتاژ ثابت و يا تركيب‌هاى از اين دو انجام شود. بنا بر اين با توجه به نتايج ولتاژمترى چرخه‌اى مى‌توان گفت براى يك سل ليتيم- يونى كامل كه از آند گرافيت طبيعى استفاده مى‌كند ولتاژ $0/1 V$ يك نقطه بحرانى براى تشكيل لايه SEI روى آند مى‌باشد كه بايستى براى تعيين ولتاژ ثابت در مرحله فرماسيون سل ليتيم- يونى (با توجه به ولتاژ اكسايش كاتد) مدنظر قرار گيرد. از طرفى با توجه به آن كه پس از چرخه دوم، لايه SEI تقريباً به پايدارى رسيده است، مى‌توان گفت روش فرماسيون يك سل ليتيم- يونى با آند گرافيت مى‌تواند در دو چرخه شارژ/ دشارژ انجام پذيرد.

۲(۳) مطالعه امپدانس الكتروشيميايى

طيف سنجى امپدانس الكتروشيميايى يك روش غيرمخرب و ابزارى مفيد براى مطالعه رفتار الكتروشيميايى مواد الكتروءى و خواص سطحى آن‌ها از جمله مقاومت و ظرفيت خازنى تشكيل

است که این موضوع در تطابق با نتایج ولتامتری چرخه‌ای می‌باشد. علاوه بر این بازده شارژ/دشارژ آند گرافیت طبیعی پس از فرایند فرماسیون حدود ۹۹/۵٪ می‌باشد که نشان‌دهنده عملکرد مناسب و فرایند فرماسیون مطلوب آند مورد استفاده می‌باشد و حاکی از تشکیل تقریباً کامل لایه SEI است.

اندازه‌گیری ظرفیت آند گرافیت طبیعی به صورت چرخه‌های شارژ/دشارژ متوالی در نرخ‌های مختلف نیز انجام شده که نتایج آن در جدول ۴ و شکل ۸ ارائه گردیده است. در این بررسی ابتدا فرایند فرماسیون اولیه برای سل سکه‌ای آند گرافیت با نرخ ۰/۱ C انجام شده است. سپس سل آندی ۵ چرخه شارژ/دشارژ با نرخ ۰/۲ C، ۵ چرخه با نرخ ۰/۵ C و مجدداً ۵ چرخه با نرخ ۰/۲ C را طی کرده

بوده که پس از چرخه‌های الکتروشیمیایی و تشکیل لایه SEI این مقدار به $3/97 \Omega$ رسیده است. با این حال پس از ولتامتری چرخه‌ای، مقاومت انتقال بار (R_{ct}) از 122Ω به $28/5 \Omega$ کاهش یافته است که این موضوع نشان‌دهنده تسهیل فرایند انتقال بار پس از تشکیل لایه SEI می‌باشد.

۳(۳) آزمون شارژ/دشارژ متوالی آند گرافیت طبیعی

پروفایل شارژ/دشارژ آند گرافیت طبیعی برای چرخه‌های اول و دوم در شکل ۷ نشان داده شده و نتایج مربوط به آن در جدول ۳ گزارش شده است. سل سکه‌ای آندی ساخته شده در چرخه اول از ولتاژ $OCV=1/84 V$ تا $0/1 V$ با نرخ $C/10$ شارژ شده است. رژیم

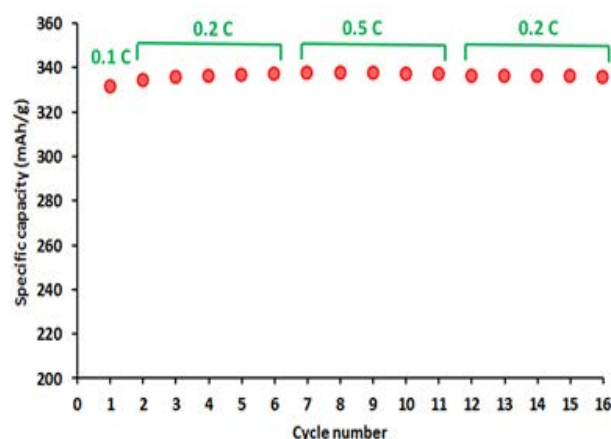
جدول ۳) مشخصات شارژ/دشارژ آند گرافیت طبیعی در چرخه‌های اول و دوم

شماره چرخه	ظرفیت شارژ (mAh/g)	ظرفیت دشارژ (mAh/g)	ظرفیت غیر برگشت پذیر (mAh/g)	یازدهی شارژ / دشارژ (%)
اول	۳۴۷/۰۳	۳۳۱/۵۴	۱۵/۴۹	۹۵/۵۴
دوم	۳۳۶/۳۴	۳۳۴/۴۸	۱/۸۶	۹۹/۴۵

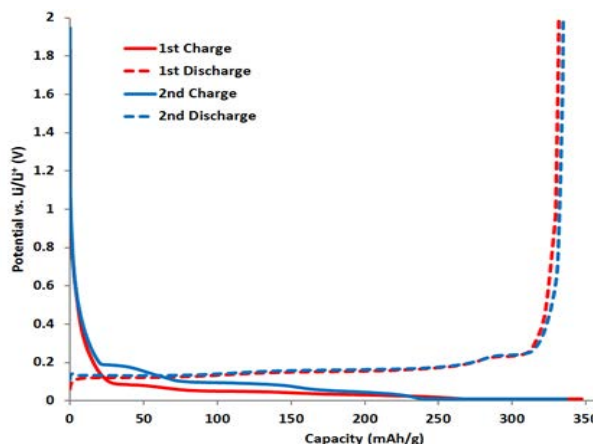
جدول ۴) ظرفیت آند گرافیت طبیعی در نرخ‌های مختلف شارژ/دشارژ

شماره چرخه	نرخ شارژ/دشارژ	ظرفیت ویژه دشارژ (mAh/g)
۱	۰/۱ C	۳۳۱/۵۴
۲	۰/۲ C	۳۳۴/۴۸
۳	۰/۲ C	۳۳۵/۵۶
۴	۰/۲ C	۳۳۶/۲۴
۵	۰/۲ C	۳۳۶/۷۳
۶	۰/۲ C	۳۳۶/۹۳
۷	۰/۵ C	۳۳۷/۴۲
۸	۰/۵ C	۳۳۷/۶۲
۹	۰/۵ C	۳۳۷/۵۲
۱۰	۰/۵ C	۳۳۷/۲۲
۱۱	۰/۵ C	۳۳۶/۹۳
۱۲	۰/۲ C	۳۳۶/۰۵
۱۳	۰/۲ C	۳۳۶/۲۴
۱۴	۰/۲ C	۳۳۶/۱۴
۱۵	۰/۲ C	۳۳۵/۹۵
۱۶	۰/۲ C	۳۳۵/۷۵

شارژ آند به صورت جریان ثابت-ولتاژ ثابت می‌باشد که در مرحله ولتاژ ثابت، جریان تا مقداری معادل $C/100$ کاهش می‌یابد. سپس سل سکه‌ای آندی از ولتاژ $0/1 V$ با جریان ثابت معادل $C/10$ تا ولتاژ $2/0 V$ دشارژ شده است. ظرفیت ویژه شارژ در چرخه اول برابر با $347/03 \text{ mAh/g}$ است و این مقدار در دشارژ اول برابر با $331/54 \text{ mAh/g}$ می‌باشد. بنابراین مقدار ظرفیت غیر برگشت پذیر در چرخه اول ($15/49 \text{ mAh/g}$) صرف تشکیل لایه SEI روی آند گرافیت شده است. در چرخه دوم اما آند گرافیت طبیعی دارای $336/34 \text{ mAh/g}$ ظرفیت شارژ و $334/48 \text{ mAh/g}$ ظرفیت دشارژ می‌باشد. بنابراین با توجه به کاهش ظرفیت غیر برگشت پذیر و رسیدن آن به مقدار $1/86 \text{ mAh/g}$ در چرخه دوم می‌توان نتیجه گرفت که بخش زیادی از لایه SEI در چرخه اول تشکیل شده



شکل ۸) ظرفیت ویژه آند گرافیت طبیعی در چرخه‌های متوالی با نرخ‌های مختلف شارژ/دشارژ



شکل ۷) پروفایل شارژ/دشارژ آند گرافیت طبیعی در چرخه‌های اول و دوم

٥ مراجع

- [1] V. Etacheri, R. Marom, R. Elazari, G. Salitra, and D. Aurbach, "Challenges in the development of advanced Li-ion batteries: a review," *Energy & Environmental Science*, vol. 4, no. 9, pp. 3243-3262, 2011.
- [2] M. Sarshar, M. Zarei-Jelyani, and M. Babaiee, "Application of semi empirical and Multiphysics models in simulating lithium ion battery operation," presented at the 10th International Chemical Engineering Congress and Exhibition (IChEC 2018), Isfahan, Iran, 2018.
- [3] R. Zhang et al., "Water soluble styrene butadiene rubber and sodium carboxyl methyl cellulose binder for ZnFe₂O₄ anode electrodes in lithium ion batteries," *Journal of Power Sources*, vol. 285, pp. 227-234, 2015.
- [4] B. L. Ellis, K. Town, and L. F. Nazar, "New composite materials for lithium-ion batteries," *Electrochimica Acta*, vol. 84, pp. 145-154, 2012.
- [5] M. M. Loghavi, M. Mohammadi-Manesh, R. Eqra, A. Ghaseemi, and M. Babaiee, "DFT Study of Adsorption of Lithium on Si, Ge-doped Divacancy Defected Graphene as Anode Material of Li-ion Battery," *Physical Chemistry Research*, vol. 6, no. 4, pp. 871-878, 2018.
- [6] I. Stenina, T. Kulova, A. Skundin, and A. Yaroslavtsev, "CARBON COMPOSITES AS ANODE MATERIALS FOR LITHIUM-ION BATTERIES," *Reviews on Advanced Materials Science*, vol. 49, no. 2, 2017.
- [7] M. Yoshio, H. Wang, K. Fukuda, T. Umeno, T. Abe, and Z. Ogumi, "Improvement of natural graphite as a lithium-ion battery anode material, from raw flake to carbon-coated sphere," *Journal of Materials Chemistry*, vol. 14, no. 11, pp. 1754-1758, 2004.
- [8] V. Sharova, A. Moretti, G. A. Giffin, D. V. Carvalho, and S. Passerini, "Evaluation of Carbon-Coated Graphite as a Negative Electrode Material for Li-Ion Batteries," *C*, vol. 3, no. 3, p. 22, 2017.
- [9] J. J. Wu and W. R. Bennett, "Fundamental investigation of Si anode in Li-ion cells," in *Energytech*, 2012 IEEE, 2012, pp. 1-5: IEEE.
- [10] K. Edström, M. Herstedt, and D. P. Abraham, "A new look at the solid electrolyte interphase on graphite anodes in Li-ion batteries," *Journal of Power Sources*, vol. 153, no. 2, pp. 380-384, 2006.
- [11] A. Smith, J. C. Burns, X. Zhao, D. Xiong, and J. Dahn, "A high precision coulometry study of the SEI growth in Li/graphite cells," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 158, no. 5, pp. A447-A452, 2011.
- [12] M. D. Bhatt and C. O'Dwyer, "Recent progress in theoretical and computational investigations of Li-ion battery materials and electrolytes," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 17, no. 7, pp. 4799-4844, 2015.
- [13] E. Kamali-Heidari, A. Kamyabi-Gol, and A. Ataie, "Electrode Materials for Lithium Ion Batteries: A Review," *Journal of Ultra-*

است تا پایداری ظرفیت آند در نرخ‌های مختلف شارژ/دشارژ مورد بررسی قرار گیرد. نتایج به‌دست‌آمده نشان‌دهنده پایداری ظرفیت سل سکه‌ای آند گرافیت در نرخ‌های 0/2 C و 0/5 C می‌باشد. علاوه‌براین سل سکه‌ای مورد بررسی پس از طی کردن شانزده چرخه متوالی شارژ/دشارژ با نرخ‌های مختلف، 99/45% از حداکثر ظرفیت به‌دست‌آمده (337/62 mAh/g) را حفظ نموده است که نشان‌دهنده پایداری ظرفیت آند گرافیت پس از تشکیل لایه SEI می‌باشد.

٤ نتیجه گیری

نتایج آزمون ولتامتری چرخه‌ای برای سل سکه‌ای آند گرافیت طبیعی نشان می‌دهد که بخش اعظم لایه SEI در چرخه اول تشکیل می‌گردد و با ادامه چرخه‌های ولتامتری لایه SEI به پایداری می‌رسد، چرا که از چرخه دوم به بعد قله‌های جریان کاتدی و آندی به سمت پایدار شدن پیش می‌روند. علاوه‌براین اندازه‌گیری‌های امپدانس الکتروشیمیایی نشان می‌دهد که پس از چرخه‌های ولتامتری، طیف امپدانس تغییر کرده و یک نیم‌دایره کوچک در فرکانس‌های بالا اضافه شده است که بیان‌گر تشکیل فیلم SEI می‌باشد و با افزایش مقاومت داخلی سل آند گرافیت (R_s) پس از ولتامتری چرخه‌ای، این موضوع تأیید می‌گردد. با توجه به نتایج ولتامتری چرخه‌ای می‌توان گفت برای یک سل لیتیم-یونی کامل که از آند گرافیت طبیعی استفاده می‌کند ولتاژ 0/1 V یونی کامل که از آند گرافیت طبیعی استفاده می‌کند ولتاژ 0/1 V یک نقطه بحرانی برای تشکیل لایه SEI روی آند می‌باشد که بایستی برای تعیین ولتاژ ثابت در مرحله فرماسیون سل لیتیم-یونی (در کنار ولتاژ اکسایش کاتد) مدنظر قرار گیرد. همچنین مقاومت انتقال بار (R_{ct}) پس از چرخه‌های الکتروشیمیایی از 122 Ω به 28/5 Ω کاهش یافته است که این موضوع نشان‌دهنده تسهیل فرایند انتقال بار پس از تشکیل لایه SEI می‌باشد. نتایج آزمون شارژ/دشارژ متوالی سل سکه‌ای آند گرافیت نیز نشان می‌دهد که مقدار ظرفیت غیربرگشت‌پذیر در چرخه اول (که صرف تشکیل لایه SEI شده) به مراتب بیشتر از مقدار ظرفیت غیربرگشت‌پذیر در چرخه‌های بعدی است که این موضوع نشان‌دهنده تشکیل بخش زیادی از لایه SEI در چرخه اول است. با توجه به آن که پس از چرخه دوم، لایه SEI تقریباً به پایداری رسیده است، می‌توان گفت روش فرماسیون یک سل لیتیم-یونی با آند گرافیت می‌تواند در دو چرخه شارژ/دشارژ انجام پذیرد.

fine Grained and Nanostructured Materials, vol. 51, no. 1, pp. 1-12, 2018.

[14] M.-K. Song, S. Park, F. M. Alamgir, J. Cho, and M. Liu, "Nanostructured electrodes for lithium-ion and lithium-air batteries: the latest developments, challenges, and perspectives," Materials Science and Engineering: R: Reports, vol. 72, no. 11, pp. 203-252, 2011.

[15] Y. M. Lee, J. Y. Lee, H.-T. Shim, J. K. Lee, and J.-K. Park, "SEI layer formation on amorphous Si thin electrode during pre-cycling," Journal of The Electrochemical Society, vol. 154, no. 6, pp. A515-A519, 2007.

[16] W. Chen, Z. Ou, H. Tang, H. Wang, and Y. Yang, "Study of the formation of a solid electrolyte interphase (SEI) in ionically crosslinked polyampholytic gel electrolytes," Electrochimica Acta, vol. 53, no. 13, pp. 4414-4419, 2008.