

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

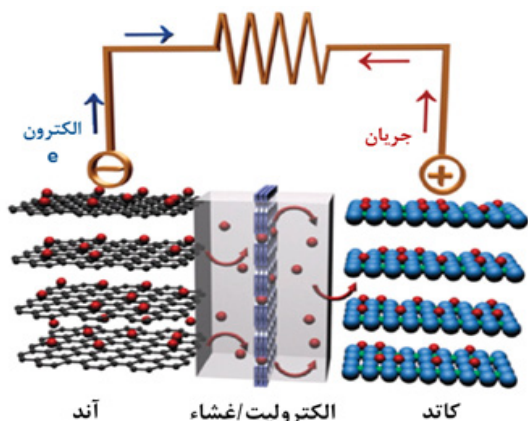
می‌تواند دید وسیع‌تری در خصوص غلبه بر چالش‌های مربوط به این آندها ایجاد کند که منجر به عملکرد چرخه‌ای بهتر خواهد شد. در همین راستا این پژوهش به بررسی و درک فرایند تشکیل لایه SEI و همچنین سینتیک درج/حذف یون لیتیم در آند گرافیت طبیعی خواهد پرداخت. پدیده‌های سطحی و تشکیل SEI در سل‌های لیتیم-یون با استفاده 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 LiCoO_2 به‌ترتیب به‌عنوان آند و کاتد به‌کار 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 ایمیونی، 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].

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)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.

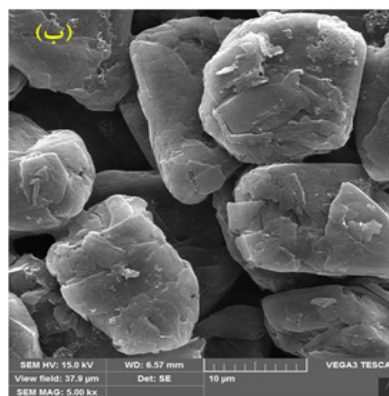
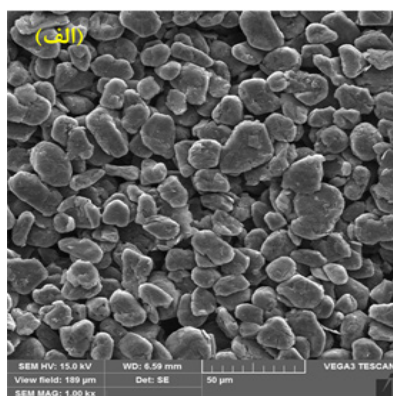
براى حذف آلودگى‌هاى آلئ و رطوبت، ماده فعال گرافيت و ماده افزودنى كربن سياه به مدت ۲ ساعت در دماى ۲۲۰ درجه سانتى گراد در آون خلاً قرار داده شد. سپس به منظور آسياب كارى و اختلاط مواد از آسياب سياره‌اى به مدت ۳۰ دقيقه با سرعت ۲۰۰ rpm استفاده گرديد. طبق درصدهاى ذكر شده در جدول ۱ مقدار مورد نياز از چسب CMC 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



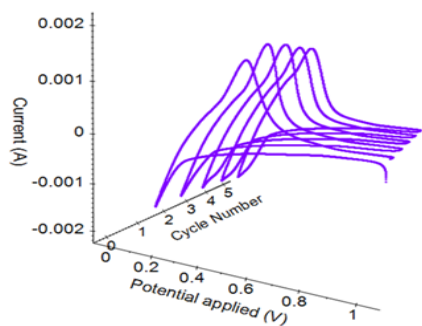
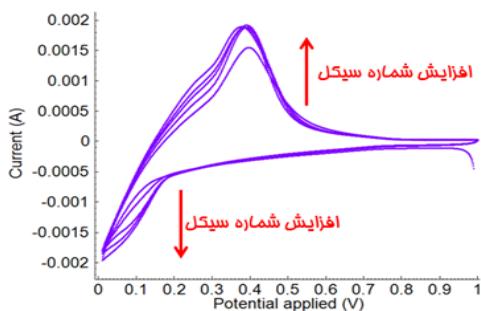
شكل ۲) الكترولود آند ساخته شده پس از خشك شدن



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.

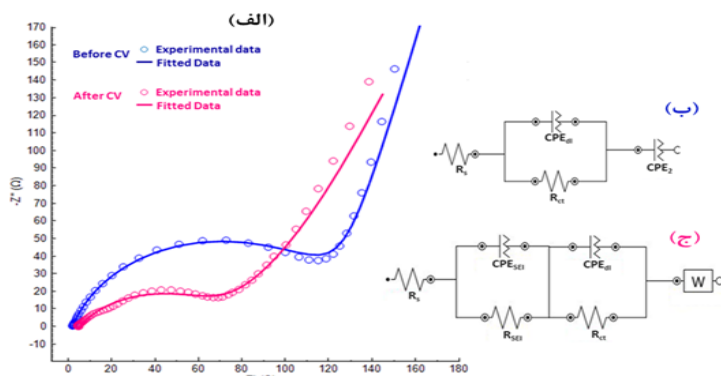
اندازه‌گیری‌های طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) نیز توسط دستگاه Autolab PGSTAT204 قبل و بعد از تست ولتامتری چرخه‌ای و در گستره فرکانسی ۱۰۰ kHz تا ۱۰ mHz با موج سینوسی با دامنه ۵ mV صورت گرفته است. برازش داده‌های تجربی با استفاده از نرم‌افزار NOVA صورت گرفته و مدارهای الکتریکی معادل برای طیف‌های 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 ۰/۱ 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) پارامترهای به دست آمده از مدار معادل طیف‌های امپدانس قبل و بعد از ولتاژمتری چرخه‌ای

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 می‌باشد. از همین رو بررسی امپدانس الکتروشیمیایی برای آند گرافیتی ساخته شده صورت پذیرفته است. شکل ۶ (الف) طیف امپدانس آند گرافیت طبیعی را قبل و بعد از ولتاژمتری چرخه‌ای نشان می‌دهد. مدارهای الکتريکی معادل برای طیف‌های امپدانس سل آندی گرافیت قبل از ولتاژمتری چرخه‌ای (شکل ۶ (ب)) و بعد از ولتاژمتری چرخه‌ای (شکل ۶ (ج)) به دست آمده‌اند. طیف امپدانس قبل از ولتاژمتری چرخه‌ای دارای یک نیم‌دایره در فرکانس‌های بالا و متوسط می‌باشد که این نیم‌دایره متناظر با حلقه به دست آمده در مدار معادل است. پس از چرخه‌های ولتاژمتری، طیف امپدانس سل آندی گرافیت شامل دو نیم‌دایره در گستره فرکانسی بالا و متوسط، و یک خط دنباله در فرکانس‌های پایین می‌باشد که عناصر مدار معادل مربوط به آن نیز این موضوع را تأیید می‌کند. در طیف امپدانس پس از ولتاژمتری چرخه‌ای، تشکیل یک نیم‌دایره کوچک در فرکانس‌های بالا نشان‌دهنده تشکیل فیلم SEI است. در این مدار معادل R_s نشان‌دهنده مقاومت‌های کلی الکترولیت، الکتروود و غشا می‌باشد. عناصر R_{SEI} و CPE_{SEI} به ترتیب مقاومت مربوط به مهاجرت یون‌های لیتیم از میان لایه SEI و ظرفیت خازنی فیلم SEI را نشان می‌دهند، و R_{ct} و CPE_{dl} مقاومت انتقال بار و ظرفیت لایه دوگانه هستند. مقاومت واربرگ (W) نیز بیانگر مقاومت امپدانس ناشی از نفوذ نیمه‌بی‌نهایت یون‌های لیتیم در الکتروود گرافیت است. گفتنی است قبل از تشکیل لایه SEI به دلیل عدم وجود عنصر واربرگ بحث نفوذ یون‌های لیتیم در الکتروود گرافیت مطرح نمی‌باشد و به جای آن خاصیت خازنی (متناظر با عنصر CPE_2) وجود دارد. اما پس از ولتاژمتری چرخه‌ای و با تشکیل لایه SEI، خاصیت خازنی الکتروود تبدیل به مقاومت واربرگ شده و پدیده نفوذ یون‌های لیتیم در الکتروود گرافیت رخ می‌دهد. پارامترهای به دست آمده از مدار معادل طیف‌های امپدانس قبل و بعد از ولتاژمتری چرخه‌ای در جدول ۲ گزارش شده است. علاوه بر این نتایج نشان می‌دهد که مقاومت داخلی سل آند گرافیت طبیعی (R_s) پس از چرخه‌های ولتاژمتری افزایش یافته است که این موضوع ناشی از پیشرفت تجزیه الکترولیت و مصرف یون لیتیم آن در تشکیل لایه SEI می‌باشد. با توجه به نتایج برازش طیف‌های امپدانس، مقاومت داخلی سل قبل از ولتاژمتری چرخه‌ای $1/85 \Omega$

تجزیه الکترولیت آغاز می‌گردد. در حالت ایده‌آل لایه SEI مسیر حلال‌های الکترولیت را مسدود کرده و تنها یون لیتیم می‌تواند از فیلم SEI عبور کند و درون گرافیت قرار گیرد (در حوالی $0/1 V$). هنگامی که پتانسیل به صورت عکس تا $1/0 V$ روبش می‌شود، یون‌های درج شده لیتیم از آند گرافیت خارج می‌شوند. همان‌طور که در شکل ۵ نشان داده شده است به نظر نمی‌رسد که فیلم SEI در چرخه ابتدایی به‌طور کامل روی آند گرافیت تشکیل شده باشد، چرا که با پیشرفت چرخه‌های شارژ/دشارژ افزایش جریان کاتدی (قله جریان در حوالی $0/1 V$) ادامه می‌یابد که نشان‌دهنده تجزیه بیشتر الکترولیت است. با توجه به شکل ۵ به نظر می‌رسد که با افزایش چرخه‌های الکتروشیمیایی، فیلم SEI طی روبش‌های متوالی به کندی تشکیل می‌گردد، چرا که قله‌های جریان کاتدی و آندی به سمت پایدار شدن پیش می‌روند. بنابراین با شروع چرخه سوم، لایه SEI تشکیل شده به پایداری نزدیک می‌شود. روش فرماسیون که یک مرحله اساسی و زمان‌بر در تولید باتری لیتیم-یون می‌باشد بر اساس ولتاژ قله‌های اکسایش-کاهش در نیم‌سل‌های آند و کاتد، و همچنین بررسی پایداری SEI تشکیل شده روی آند قابل دست‌یابی است. چرخه‌های شارژ/دشارژ در مرحله فرماسیون یک سل لیتیم-یونی می‌تواند به صورت جریان ثابت، ولتاژ ثابت و یا ترکیب‌هایی از این دو انجام شود. بنابراین با توجه به نتایج ولتاژمتری چرخه‌ای می‌توان گفت برای یک سل لیتیم-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 (با توجه به ولتاژ اکسایش کاتد) مدنظر قرار گیرد. از طرفی با توجه به آن‌که 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.

۲(۳) مطالعه امپدانس الکتروشیمیایی

طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی یک روش غیرمخرب و ابزاری مفید برای مطالعه رفتار الکتروشیمیایی مواد الکتروودی و خواص سطحی آن‌ها از جمله مقاومت و ظرفیت خازنی تشکیل

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 ۳/۹۷ Ω رسیده است. با این حال پس از ولتامتری چرخه‌ای، مقاومت انتقال بار (R_{ct}) از ۱۲۲ Ω به ۲۸/۵ Ω 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

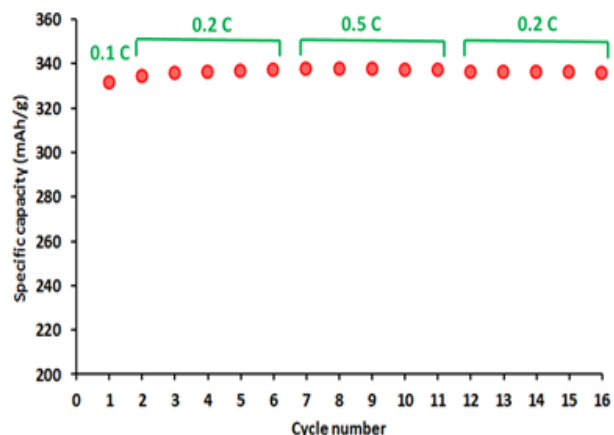
جدول ۳) مشخصات شارژ/دشارژ آند گرافیت طبیعی در چرخه‌های اول و دوم

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

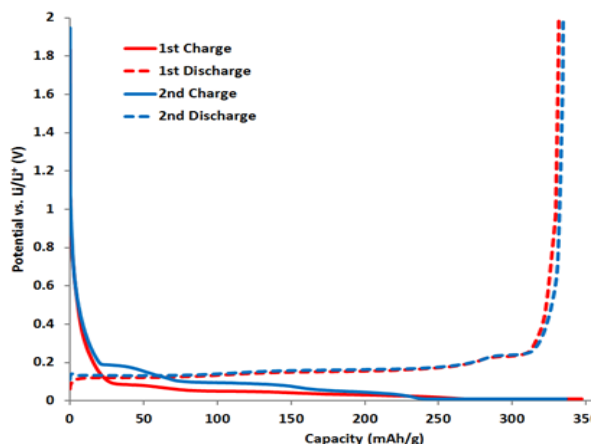
جدول ۴) ظرفیت آند گرافیت طبیعی در نرخ‌های مختلف شارژ/دشارژ

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 mAh/g است و این مقدار در دشارژ اول برابر با 331.54 mAh/g می‌باشد. بنابراین مقدار ظرفیت غیر برگشت پذیر در چرخه اول (15.49 mAh/g) صرف تشکیل لایه SEI روی آند گرافیت شده است. در چرخه دوم اما آند گرافیت طبیعی دارای 336.34 mAh/g ظرفیت شارژ و 334.48 mAh/g ظرفیت دشارژ می‌باشد. بنابراین با توجه به کاهش ظرفیت غیر برگشت پذیر و رسیدن آن به مقدار 1.86 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.