

کاهش بالانشینی لیتیوم در داربست‌های رسانای نانوساختار با بهبود رسانندگی یونی الکترولیت و افزایش میزان نفوذپذیری یون‌های لیتیوم در درون الکترولیت

سیدعلی حسینی^{*۱}

۱. دانشکده مهندسی برق و الکترونیک، دانشگاه علوم و فنون هوایی شهید ستاری، تهران.

چکیده

بررسی پارامترهای تاثیرگذار بر طول عمر و ظرفیت باتری های لیتیوم یون از اهمیت بسیار ویژه ای برخوردار است. یکی از عوامل و پارامترهای مهم در کارایی این باتری ها نشست یکنواخت و بدون دندریت لیتیوم درون ساختار الکتروود است. در این تحقیق برای اولین بار، یک همبستگی قوی بین رسانندگی یونی الکترولیت و میزان سیکل پذیری داربست‌های فلزی در حالت الکتروپلیت آشکار شد. پیچ و خم زیاد ساختار منجر به رسوب ترجیحی لیتیوم در سطوح بالایی داربست‌های فلزی می‌شود. این لیتیوم انباشته شده در سطوح بالایی، انتقال یون به سمت داخل را مسدود کرده و عملاً ظرفیت داخلی الکتروود را کاهش می‌دهد. علاوه بر آن سبب توزیع جریان ناهمگون و نشست و برخاست غیر یکنواخت لیتیوم در ساختار می‌گردد. افزایش رسانندگی الکترولیت و کاهش پیچ و خم ساختاری الکتروود می‌تواند به طور قابل توجهی، یکنواختی نشست و برخاست لیتیوم در داربست‌های فلزی را بهبود بخشد. که این مهم باعث افزایش طول عمر الکتروودها و باتری خواهد شد. **واژه‌های کلیدی:** باتری، لیتیوم یون، داربست، الکتروود، نانوساختار، سیکل پذیری.

Reducing lithium upper accumulation in nanostructured conductive scaffolds by improving the ionic conductivity of the electrolyte and increasing the lithium-ion diffusivity within the electrolyte

Seyed Ali Hosseini^{*1}

1. Department of Electrical Engineering,, Shahid Sattari Aeronautical University of Science and Technology,,Tehran, Iran

Abstract

It is of great importance to study the parameters affecting the lifespan and specific capacity of lithium-ion batteries. One of the key factors influencing the efficiency of these batteries is the uniform and dendrite-free deposition of lithium within the electrode structure. This study reveals, for the first time, a strong correlation between the ionic conductivity of the electrolyte and the cycling stability of metal scaffolds in the electroplated state. The high tortuosity of the structure leads to the preferential deposition of lithium on the upper surfaces of the metal scaffolds. This lithium accumulated on the upper surfaces blocks the ion transport inward and effectively reduces the internal capacity of the electrode. Additionally, it causes inhomogeneous current distribution and non-uniform lithium plating and stripping within the structure. Increasing the electrolyte conductivity and reducing the structural tortuosity of the electrode can significantly improve the uniformity of lithium plating and stripping in the metal scaffolds. It will increase the lifespan of the electrodes and the battery.

Keywords: Battery, Lithium-ion, Scaffold, Electrode, Nanostructure, Cyclability

داربست ناهمگن^۱ در نظر گرفته می‌شوند داربست در ظرفیت مشارکت نداشته، و لیتیوم به داخل ماده رسانا نفوذ نمی‌کند و صرفاً به عنوان میزبان برای لیتیوم استفاده می‌شود. به عبارت دیگر، نشست لیتیوم با پدیده الکتروپلیت^۲ اتفاق می‌افتد. پدیده الکتروپلیت گاهی اوقات در طول سیکل‌های شارژ و دشارژ داربست‌های همگن نیز، همراه با بین نشینی^۳، صورت می‌گیرد که ممکن است به دلیل نابرابری لیتیوم در کاتد و آند یا از دست دادن ظرفیت الکتروود در طول سیکل‌های شارژ و دشارژ باشد. در این حالت لیتیوم به داخل ساختار داربست وارد نمی‌شود و در روی آن قرار می‌گیرد.

۲- پارامترهای مدل سازی

برای بررسی این پارامترها شامل دیفیوژیونیته یونی لیتیوم درون الکتروپلیت و پیچش ساختاری داربست از مدل سازی المان محدود با استفاده از نرم افزار کامسول استفاده شده است. مدل سازی اولیه در حالت معمول و برای حالت دیفیوژیونیته پایین در دمای محیط انجام گرفته است. برای الکتروپلیت از محلول یک مولار نمک LiPF_6 که در حلال آلی EC/DMC (1:1 v/v) حل شده است استفاده شده است. چگالی جریان الکتروپلیت برابر با 3 mA/cm^2 فرض شده و ضرایب انتشار برای یون‌های Li^+ و PF_6^- مطابق مرجع [۷] و ضریب آلفا نیز مطابق مرجع [۸] در نظر گرفته شده است. در شبیه سازی از فیزیک توزیع جریان مرتبه سوم همراه با معادله نرنست- پلانک^۴ و فیزیک میدان‌های فاز^۵ به صورت کوپل شده استفاده شد. توزیع جریان مرتبه سوم همراه با معادله نرنست- پلانک در حقیقت برای مدل سازی توزیع جریان و پتانسیل درون سلول‌های الکتروشیمیایی بکار برده می‌شود، که جابجایی و انتقال هر دو گونه باردار و بدون بار درون الکتروپلیت را در نظر می‌گیرد. مدل سازی میدان‌های فاز نیز یک رویکرد ریاضی است که با در نظر گرفتن پهنای محدود برای فصل مشترک بین دو فاز (جامد و مایع) پیشروی و تکامل فصل مشترک دو فاز و ریزساختارهای آن را شبیه سازی می‌کند. شبیه سازی به صورت مولتی فیزیک و کاملاً کوپل شده و به صورت وابسته به زمان با شرایط اولیه انجام گرفت.

در مسیر پیشرفت تکنولوژی هرچه به سمت جلو حرکت می‌کنیم اهمیت ادوات ذخیره انرژی موثر و کارآمد بیشتر مشخص می‌گردد. از ربات‌های انسان نما گرفته تا خودروهای الکتریکی، پهبادها، گوشی‌های تلفن همراه، لپ‌تاپ‌ها و سایر وسایل قابل حمل [۱] همه به ادوات ذخیره انرژی موثر و کارآمد نیازمند هستند. یکی از ادوات ذخیره انرژی بسیار موثر باتری‌های لیتیوم یون هستند که به علت کارایی بسیار بالا، گسترش زیادی پیدا کرده اند. ماده آندی لیتیوم فلزی با ظرفیت ویژه بالای 3863 mAh/g [۲] یک کاندید مناسب برای توسعه نسل آینده باتری‌های لیتیوم یونی می‌باشد. استفاده از لیتیوم فلزی در سمت آند اگر چه دارای مزایای بالایی مثل ظرفیت بالا و ولتاژ ریداکس پایینی است [۳]، دارای چالش‌های بسیار زیادی نیز می‌باشد. از جمله چالش‌های استفاده از آن می‌توان به رشد دندریته‌های فلزی [۴] در جریان‌های بالای شارژ و دشارژ اشاره کرد، که باعث ایجاد اتصال کوتاه در درون باتری شده و منجر به انفجار آن خواهد شد. یکی از راه حل‌های بسیار موثر برای رفع این مشکلات استفاده از داربست‌های فلزی است [۵]. داربست‌های فلزی به علت توزیع یکنواخت جریان یونی و الکترونی داخل الکتروود باعث تقلیل موثر رشد دندریته‌های فلزی می‌شود [۶]. یکی از مشکلاتی که در استفاده از داربست‌های فلزی وجود دارد این است که یون‌های لیتیوم به جای ورود به درون ساختار در بالای داربست با تبادل الکترون به لیتیوم فلزی تبدیل شده و می‌نشینند. در حقیقت لیتیوم به جای اینکه وارد ساختار داربست فلزی گردد در روی آن می‌نشیند، که این امر باعث ایجاد لیتیوم‌های مرده می‌شود که در سیکل‌های بعدی شارژ و دشارژ در ظرفیت مشارکت نمی‌کنند. این عدم مشارکت به معنی کاهش موثر ظرفیت می‌باشد. بنابراین بررسی پارامترهای تاثیر گذار در پدیده بالا نشینی ترجیحی لیتیوم در داربست‌های رسانا از اهمیت بسیار ویژه‌ای برخوردار است. ما برای اولین بار در دنیا نشان دادیم که با افزایش نفوذ پذیری لیتیوم در درون الکتروپلیت اثر بالا نشینی کاهش می‌یابد. در حقیقت نشان دادیم اگر بتوان دیفیوژیونیته یون‌های لیتیوم در درون الکتروپلیت را بالا برد می‌توان انتظار داشت اثر بالا نشینی در حالت الکتروپلیت کاهش یابد. در داربست‌های مبتنی بر مواد فلزی (داربست‌های رسانا) که به عنوان

⁴ Tertiary Current Distribution, Nernst-Planck

⁵ Phase Field

¹ Inhomogeneous

² Electroplating

³ Intercalation

۳- نتایج مدل سازی

برای مقایسه پارامتر پیچش ساختاری و بررسی تاثیر این پارامتر بر بالانشینی لیتیوم در داربست‌های رسانا و فلزی در حالت الکتروپلیت، دو ساختار به وسیله صفحات فلزی شامل ساختار کاملاً منظم و ساختار در هم تنیده مورد مدل سازی قرار گرفت. در حقیقت ساختار کاملاً منظم دارای پارامتر پیچش پایین (نزدیک به یک) و ساختار نامنظم دارای پارامتر پیچش بالا (بیشتر از یک) بوده است. پارامتر پیچش پایین به معنای نظم ساختاری بالا و عبور تقریباً بلا مانع یون‌ها، درون الکتروود می‌باشد و پارامتر پیچش بالا به معنای نظم ساختاری کم و عبور پریچ و خم یون‌ها از درون الکتروود می‌باشد. برای صرفه‌جویی در زمان و هزینه مدل سازی به صورت دوعدی صورت گرفته است.

نتایج مدل سازی الکتروپلیت لیتیوم برای ساختار کاملاً منظم در شکل ۱ و برای ساختار نامنظم در شکل ۲ نشان داده شده است. برای بررسی اثر پارامتر دیفیوزیویته یونی Li^+ و PF_6^- در درون الکتروپلیت بر الکتروپلیت نیز مدل سازی برای هر کدام از ساختارها در دو حالت دیفیوزیویته پایین و دیفیوزیویته بالای یون‌ها انجام شده است.

شکل ۱ نتایج الکتروپلیت لیتیوم را برای ساختار کاملاً منظم نشان می‌دهد. شبیه سازی به صورت وابسته به زمان و در مدت ۷۰ ثانیه انجام گرفته است. ردیف بالای شکل ۱ نتایج شبیه سازی برای ساختار کاملاً منظم در حالت با دیفیوزیویته پایین را بعد از گذشت الف) ۱۰ ثانیه، ب) ۵۰ ثانیه و ج) ۷۰ ثانیه از شروع فرآیند الکتروپلیت نشان می‌دهد. در این تصاویر صفحات فلزی با رنگ قرمز نشان داده شده اند و چون شبیه سازی به صورت دوعدی انجام گرفته است این صفحات به صورت مستطیل‌های بلند و کشیده از نمای جانبی دیده می‌شوند. رنگ پس زمینه با توجه به نوار مقیاس سمت راست نشان دهنده غلظت یون‌های لیتیوم درون الکتروپلیت بر حسب مول بر لیتر می‌باشد. لیتیوم نشسته در ساختار نیز با رنگ خاکستری نشان داده شده است. غلظت یون‌های لیتیوم درون الکتروپلیت با توجه به مقادیر اولیه در نظر گرفته شده در شبیه سازی یک مولار بوده است. در زمان ۱۰ ثانیه بعد از شروع فرآیند (شکل ۱ الف) نیز رنگ الکتروپلیت آبی آسمانی است که نشان دهنده غلظت نزدیک به یک مولار است. در این تصویر (شکل ۱ الف) مقدار خیلی کمی لیتیوم در کف ساختار الکتروود الکتروپلیت شده است که با گذشت زمان و رسیدن زمان الکتروپلیت به ۵۰ و ۷۰ ثانیه در شکل‌های ۱ ب) و ج) میزان خیلی بیشتری از لیتیوم درون ساختار پلیت شده است. با پیشروی فرآیند الکتروپلیت و نشست لیتیوم در ساختار،

حجم الکتروپلیت کمتر شده است. چون میزان غلظت اولیه در نظر گرفته شده برای الکتروپلیت مقدار ثابت یک مولار بوده است با کم شدن حجم آن مولاریته بالا رفته است. این موضوع در شکل ۱ ردیف اول به خوبی مشخص است که با گذشت زمان و پیشروی الکتروپلیت رنگ الکتروپلیت از آبی آسمانی به زرد مایل به نارنجی تغییر یافته است. در حقیقت با نشست لیتیوم به صورت فلزی درون الکتروود حجم الکتروپلیت کمتر شده و با کمتر شدن حجم الکتروپلیت مولاریته آن بیشتر شده است. که این موضوع صحت نتایج شبیه سازی را تایید می‌کند.

نتایج ردیف اول شکل ۱ (شکل‌های الف و ب و ج) مربوط به شبیه سازی در حالت معمول و برای حالت دیفیوزیویته پایین در دمای محیط بوده است. که در این حالت برای الکتروپلیت از محلول یک مولار نمک $LiPF_6$ که در حلال آلی (EC/DMC (1:1 v/v) استفاده شده است. که این ترکیب از الکتروپلیت جزء مرسوم ترین الکتروپلیت‌های مورد استفاده در باتری‌های لیتیوم یون می‌باشد [۹]-[۱۲].

در ردیف پایین شکل ۱ (شکل‌های د، ه، و) شبیه سازی برای همین ساختار اما برای حالتی انجام گرفته است که میزان دیفیوزیویته یون‌های Li^+ و PF_6^- مقدار بسیار بیشتری داشته است. بدین منظور برای الکتروپلیت از محلول الکتروپلیت نمک $LiPF_6$ در حلال آلی (EC/DMC (2:8 v/v) در دمای ۳۵۳ کلوین استفاده شده است [۷]. با توجه به نسبت حلال ارگانیک و دمای بالای الکتروپلیت دیفیوزیویته یون‌های لیتیوم در این حالت درون الکتروپلیت مقدار بسیار بیشتری است. مطابق نتایج تحقیق [۷] در این حالت مقدار ضریب انتشار برای Li^+ و PF_6^- به ترتیب برابر $5 \times 10^{-10} \frac{m^2}{s}$ و $6.85 \times 10^{-10} \frac{m^2}{s}$ گزارش شده است که در شبیه سازی برای حالت دیفیوزیویته بالا این مقادیر در نظر گرفته شده اند.

نتایج شبیه سازی الکتروپلیت برای برای ساختار کاملاً منظم در حالت دیفیوزیویته بالا در شکل ۱ ردیف پایین (شکل‌های د، ه، و) نشان داده شده است. ساختار الکتروود بعد از گذشت ۵۰، ۱۰ و ۷۰ ثانیه از شروع فرآیند الکتروپلیت به ترتیب در شکل‌های ۱ د، ه و و) نشان داده شده است.

با مقایسه تصاویر ردیف اول و دوم شکل ۱ که نتایج شبیه سازی برای حالت با دیفیوزیویته بالا و پایین را نشان می‌دهد می‌توان مشاهده کرد که الکتروپلیت دارای اختلافاتی است. و با گذشت زمان و رسیدن به انتهای زمان الکتروپلیت این اختلافات بیشتر نیز می‌شود. در

شکل ۱ ج) که نتایج برای حالت دیفیوزیوییتی پایین را بعد از گذشت زمان ۷۰ ثانیه از شروع الکتروپلیت نشان می‌دهد، لیتیوم‌های قرار گرفته در بالای الکتروود تقریباً به هم متصل شده‌اند و حفره‌های خالی درون ساختار ایجاد شده است. این پدیده همان بالا نشینی لیتیوم در ساختار است و در حقیقت لیتیوم به جای نفوذ در درون ساختار در بالای آن رسوب می‌کند. این پدیده در شکل ۱ و) خیلی کاهش یافته است و به عبارتی مشاهده نمی‌شود و هنوز ساختار قابلیت نفوذ لیتیوم به درون خود را دارد و می‌توان نتیجه‌گیری کرد که با افزایش دیفیوزیوییتی یون‌های لیتیوم در درون الکتروولیت یا به عبارتی افزایش رسانندگی یونی الکتروولیت پدیده بالا نشینی کاهش پیدا کرده است.

۴- بحث و بررسی

برای بررسی موثر اثر پیچش ساختاری بر بالا نشینی لیتیوم در ساختارهای فلزی، یک ساختار نامنظم و با پیچش ساختاری بیشتر ایجاد گردید و فرآیند الکتروپلیت لیتیوم مشابه حالت قبل (ساختار کاملاً منظم) برای آن شبیه سازی شد. نتایج این شبیه سازی در شکل ۲ آورده شده است. شرایط شبیه سازی برای هر دو حالت کاملاً منظم و نامنظم دقیقاً مشابه هم در نظر گرفته شد. شکل ۲ ردیف اول (شکل‌های الف)، (ب و ج) نتایج شبیه سازی برای ساختار نامنظم را در حالت با دیفیوزیوییتی پایین نشان می‌دهد. شکل ۲ ردیف دوم (شکل‌های د، ه) و و) نیز نتایج شبیه سازی برای حالت با دیفیوزیوییتی بالا را نشان می‌دهد. اگر به تصویر شکل ۲ ب، ج، ه، و) دقت کنیم می‌بینیم که در انتهای فرایند الکتروپلیت در زمان ۷۰ ثانیه بعد از شروع مشابه حالت قبل، ساختاری که در آن دیفیوزیوییتی یون‌های لیتیوم بیشتر بوده است (شکل ۲ ه، و) دارای حفره‌های کمتری است و به عبارتی بالا نشینی کمتری را تجربه کرده است. تاکنون به این نتیجه رسیدیم که چه در ساختارهای منظم (با پیچش ساختاری پایین) و چه در ساختارهای نامنظم (با پیچش ساختاری بالا) افزایش دیفیوزیوییتی یون‌های لیتیوم درون الکتروولیت و یا به عبارتی افزایش رسانندگی الکتروولیت سبب کاهش پدیده بالا نشینی می‌شود. ما این پدیده را برای اولین بار بر روی نانولوله‌های کربنی گزارش کرده ایم [13]. که در این تحقیق این پدیده به تفصیل و با ارائه روابط حاکم بر آن با شبیه سازی بر روی داربست‌های فلزی نیز مورد بررسی قرار گرفت که موبد نتایج تحقیقات گذشته ما است [13].

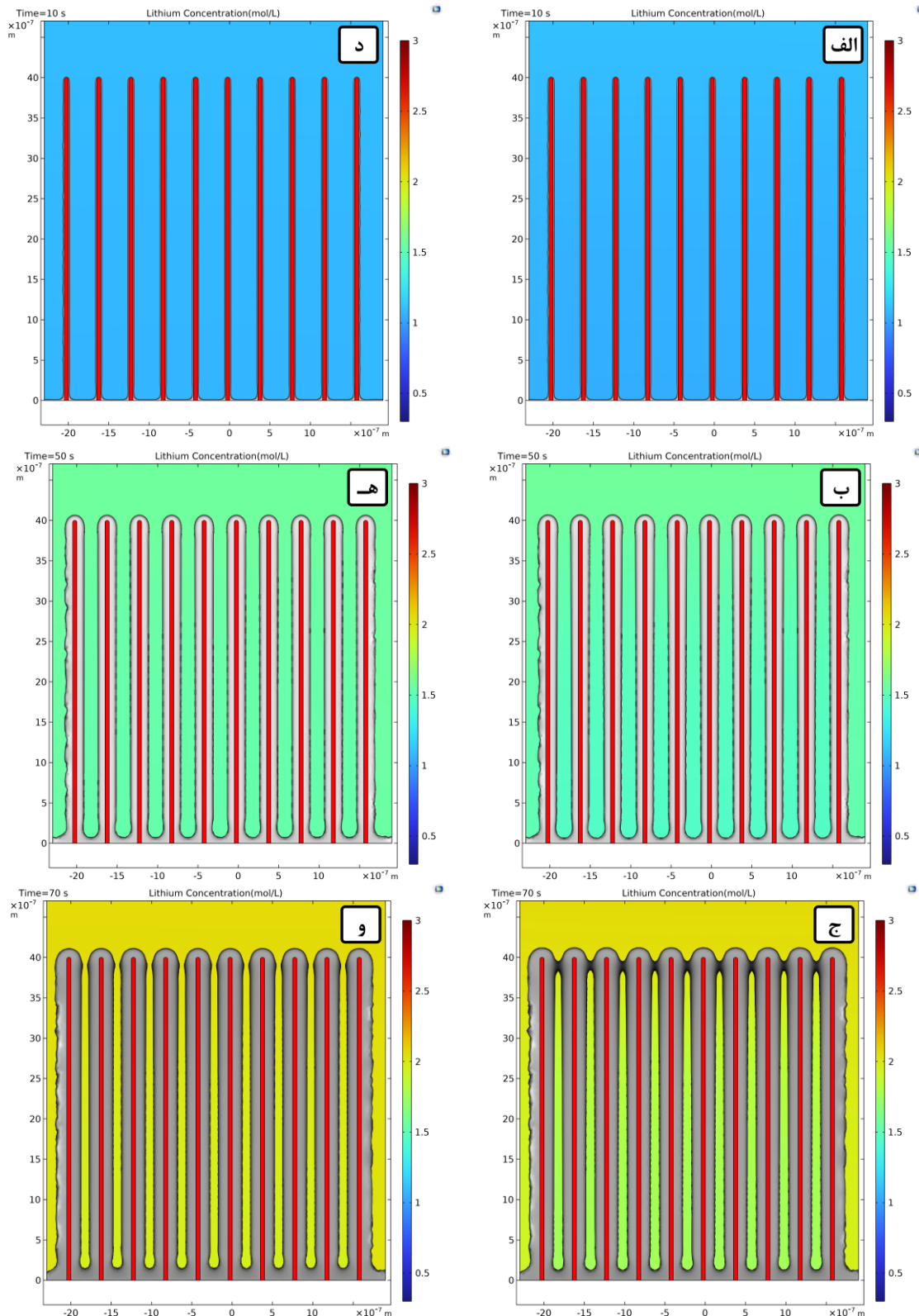
علاوه بر این با مقایسه نتایج شبیه سازی مربوط به ساختار کاملاً منظم، با ساختار نامنظم (شکل ۱ و ۲) می‌توان نتیجه گرفت که با

افزایش پیچش ساختاری میزان حفره‌های موجود در نشست لیتیوم بیشتر می‌شود و به عبارتی بالا نشینی لیتیوم افزایش می‌یابد. قبلاً رابطه مستقیم افزایش بالا نشینی لیتیوم با افزایش پیچش ساختاری به وسیله داربست‌های گرافنی در تحقیق [14] در حالت شارژ و دشارژ مورد تایید قرار گرفته بود، که ما در این تحقیق علاوه بر تایید نتایج مرجع [14] رابطه مستقیم بین بالا نشینی لیتیوم و افزایش پیچش ساختاری در داربست‌های فلزی را در حالت الکتروپلیت با شبیه سازی نشان دادیم. علاوه بر آن معادلات حاکم بر شبیه سازی به صورت کامل شرح داده شد.

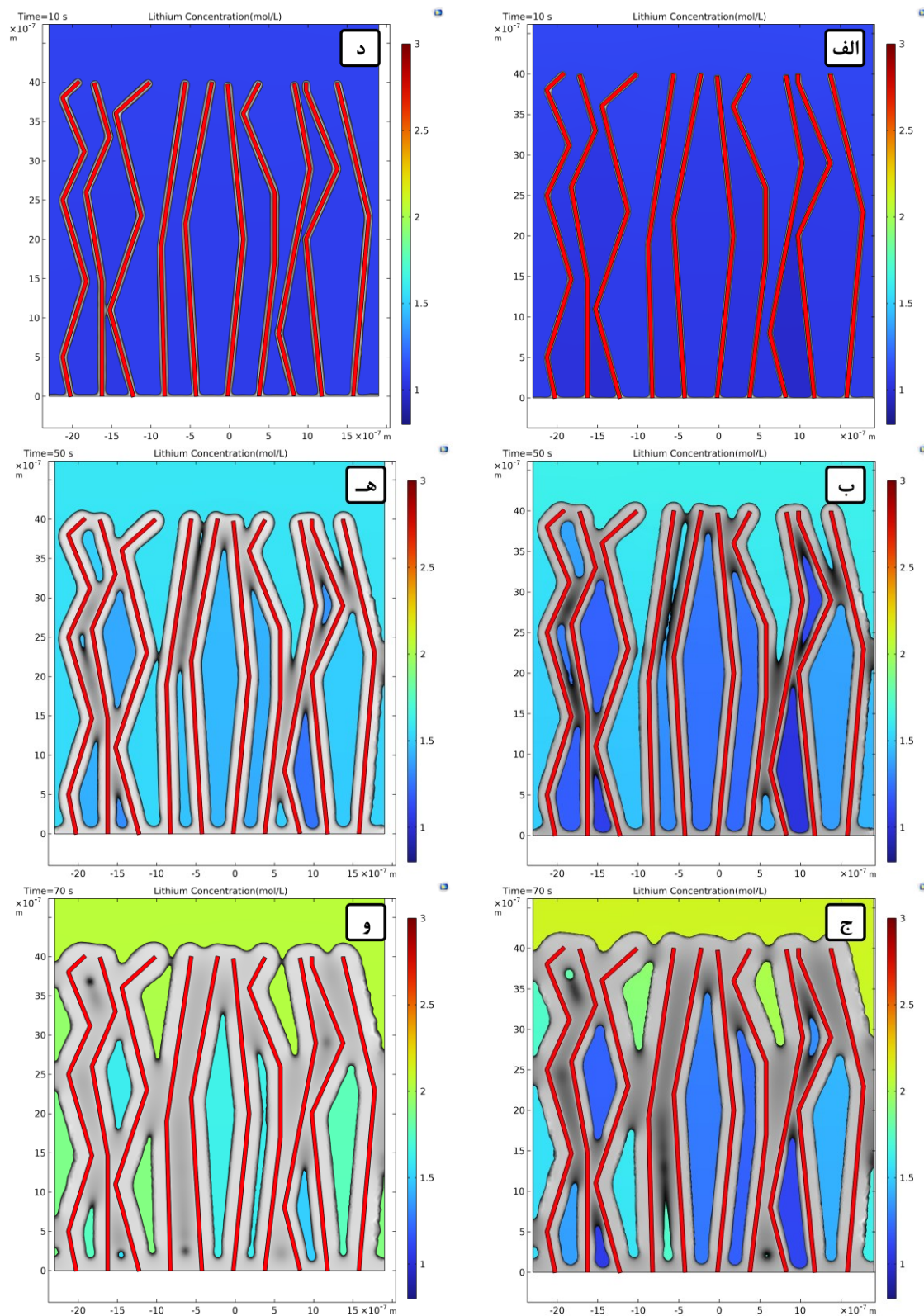
در تحقیق آقای چن و همکاران [15] با استفاده از نانوصفحات گرافنی و روش یخ زدن و خشک کردن^۱ سه نوع داربست گرافنی با پارامتر پیچش متفاوت سنتز شده و اثر بالا نشینی در آن مورد بررسی قرار گرفت. که با توجه به نتایج این تحقیق افزایش پیچش ساختاری در داربست‌های رسانا باعث افزایش بالا نشینی ترجیحی لیتیوم خواهد شد. که این بالا نشینی سبب ایجاد لیتیوم‌های مرده و خز ای^۲ شکل خواهد شد که در فرآیند شارژ و دشارژ‌های بعدی در ظرفیت شرکت نخواهند کرد. و باعث کاهش ظرفیت در سیکل‌های بعدی خواهد شد که بسیار نامطلوب خواهد بود. در آن تحقیق علاوه بر نتایج تجربی از شبیه سازی به صورت بسیار مختصر نیز برای نشان دادن این پدیده استفاده شده بود. تمام نوآوری آن تحقیق در این بود که برای اولین بار نشان داد با افزایش پیچش ساختاری، بالا نشینی ترجیحی لیتیوم در داربست‌های رسانا افزایش می‌یابد. در تحقیق گذشته ما [16] نیز بوسیله روش ابداعی سه نوع نانولوله کربنی سنتز شده بودند و نشان داده شد هر چند افزایش پیچش ساختاری باعث افزایش بالا نشینی لیتیوم می‌گردد که یک پدیده مضر است و این موضوع مؤید و تایید کننده نتایج تحقیق [15] بوده است، اما افزایش پیچش ساختاری داربست باعث افزایش لیتیوم خواهی داربست نیز می‌گردد که پدیده ای مفید است. به عبارتی اگرچه لیتوم به درون ساختارهای پیچیده نفوذ کمتری دارد اما میل و اشتیاق آن به محیط‌های بی نظم و با پیچش ساختاری بالا بیشتر است. چون در بی نظمی بیشتر آنتروپی بیشتری وجود دارد. در حقیقت در آن تحقیق نشان داده شد که یک بده بستان بین بالا نشینی و لیتیوم خواهی داربست وجود دارد بدین صورت که هر چه میزان پیچش

² Dead and mossy lithiums

¹ Freeze drying



شکل ۱ - ستون اول، داربست فلزی با پیچش کم و با دیفیوزیوییتی پایین را در طی زمان‌های الف) ۱۰ ثانیه، ب) ۵۰ ثانیه و ج) ۷۰ ثانیه پس از شروع فرآیند الکترو پلیت نشان می‌دهد. ستون دوم همین داربست فلزی را در حالت با دیفیوزیوییتی بالا و در طی زمان‌های د) ۱۰ ثانیه، هـ) ۵۰ ثانیه و و) ۷۰ ثانیه از شروع فرآیند الکترو پلیت را نشان می‌دهد.



شکل ۲- ستون اول داربست فلزی با پیچش بالا و دیفیوژیوییتی پایین را در طی زمان‌های الف) ۱۰ ثانیه، ب) ۵۰ ثانیه و ج) ۷۰ ثانیه پس از شروع فرآیند الکتروپلیت نشان می‌دهد. ستون دوم همین داربست فلزی را در حالت با دیفیوژیوییتی بالا و در طی زمان‌های د) ۱۰ ثانیه، ه) ۵۰ ثانیه و و) ۷۰ ثانیه از شروع فرآیند الکتروپلیت را نشان می‌دهد.

ساختاری را کم کنیم و بالانشینی کاهش یابد لیتیوم دوستی داربست نیز کاهش می یابد و برعکس. حال در این تحقیق برای اولین بار با استفاده از صفحات فلزی و داربست هایی متشکل از صفحات نیکل که تقریباً با لیتیوم هیچ تعاملی ندارند و لیتیوم به ساختار اتمی آنها ورود نمی کند، نشان دادیم که افزایش رسانندگی الکترولیت می تواند اثر بالانشینی لیتیوم در داربست های رسانا را کاهش دهد. که کاهش بالا نشینی لیتیوم باعث کاهش لیتیوم های خزه ای و مرده می گردد و این امر منجر به افزایش طول عمر الکتروود و باتری خواهد گردید. و بوسیله شبیه سازی نشان دادیم که یکی از دلایل افت ظرفیت و کارایی باتری های لیتیوم یون در دماهای پایین می تواند مربوط به این پدیده باشد. و افزایش ظرفیت و کارایی باتری در دماهای بالاتر نیز می تواند به همین دلیل باشد.

برای افزایش رسانندگی یونی الکترولیت الزامی نیست حتما دما را افزایش دهیم که ممکن است مخاطرات ایمنی به همراه داشته باشد، بلکه می توان از الکترولیت هایی با رسانایی بالاتر بهره برد که بتوانند این مزایا را برای باتری به همراه داشته باشند. از طرفی کلیه روابط حاکم بر شبیه سازی به صورت جامع و دقیق ارائه گردید که در اکثر تحقیقات مشابه ارائه نمی گردد و نشان دهنده صحت، دقت و شفافیت شبیه سازی است که برای پژوهش های آتی در این حوزه می تواند مفید فایده واقع گردد.

۴-۱- معادلات حاکم بر شبیه سازی الکترولیت لیتیوم

فرآیند الکترولیت ذاتاً وابسته به زمان است زیرا مرز کاتد با پیشروی فرآیند الکترولیت حرکت می کند. به صورت کلی برای انجام این شبیه سازی می توان از چند مدل پایداری بار که شامل موارد زیر است استفاده کرد: الف) مدل الکترونیوترالیته^۱ ب) مدل مبتنی بر آب الکترونیوترالیته^۲ ج) مدل الکترولیت حمایت شده^۳ د) مدل الکتروآنالیز^۴ ه) مدل پواسون^۵

که در این شبیه سازی از مدل پایداری بار الکترونیوترالیته استفاده شد. این مدل با توازن بین یون های درگیر (لیتیوم Li^+ و هگزا فلوروفسفات PF_6^-) تعریف می شود. برای مدل سازی الکترولیت نیز چند روش وجود دارد که در این تحقیق از روش میدان فاز استفاده شد که در آن الکتروود و الکترولیت هر دو در یک حوزه یکسان تعریف

می شوند. میدان فاز به این دلیل مورد استفاده قرار گرفت که بتوان توالی تغییر شکل در سطح کاتد در طول الکترولیت را پیگیری کرد. دینامیک دو جریان فاز در فصل مشترک میدان فاز توسط رابطه کان-هیلاارد بدست می آید. این رابطه، فصل مشترک جدا کننده فازهای غیر قابل ترکیب را مشخص می کند. فصل مشترک نفوذ کننده به عنوان ناحیه ای تعریف می شود که در آن پارامتر بدون بعد میدان فاز ϕ از مقدار ۱- در ناحیه الکترولیت تا مقدار ۱ در ناحیه الکتروپلیت شده متغیر است. زمانی که معادله کان-هیلاارد به وسیله کامسول حل می شود به دو رابطه (۱) و (۲) شکسته می شود.

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} + u \cdot \nabla \phi = \nabla \cdot \frac{\gamma \lambda}{\varepsilon^2} \nabla \Psi \quad (1)$$

$$\Psi = -\nabla \cdot \varepsilon^2 \nabla \phi + (\phi^2 - 1)\phi \quad (2)$$

در رابطه (۱) u میدان سرعت بر حسب (m/s) ، γ موبیلیتی بر حسب $(m^3 \cdot s/kg)$ ، λ چگالی انرژی مخلوط شده^۶ (N) ، و ε ضخامت فصل مشترک بر حسب (m) خواهد بود. متغیر Ψ در حقیقت متغیر کمکی برای میدان فاز است. رابطه (۳) چگالی انرژی مخلوط شده λ و ضخامت فصل مشترک ε را به ضریب کشش سطحی σ مرتبط می کند.

$$\sigma = \frac{2\sqrt{2}\lambda}{3\varepsilon} \quad (3)$$

در مدل به کار رفته در این تحقیق ضخامت فصل مشترک برابر $\varepsilon = \frac{h_{max}}{16}$ قرار گرفت که h_{max} بالاترین اندازه مش در حوزه الکترولیت است. مقدار مناسب برای موبیلیتی γ بیشترین مقدار سرعتی است که در مدل اتفاق می افتد. در فصل مشترک میدان فاز، نسبت حجمی برای هر مایع برابر رابطه (۴) است. در این رابطه مقدار نسبت حجمی از ۱ برای ناحیه الکترولیت تا ۰ برای ناحیه الکتروپلیت شده تغییر می یابد.

$$V_{f1} = \frac{1-\phi}{2} \quad V_{f2} = \frac{1+\phi}{2} \quad (4)$$

تابع دلتا میدان فاز نیز تقریباً برابر رابطه (۵) است.

$$\delta = \frac{3}{4}(1 - \phi^2)\nabla \phi \quad (5)$$

سرعت میدانی که در رابطه انتقال برای متغیرهای میدان فاز استفاده می شود از چگالی جریان واکنش رسوبی لیتیوم محاسبه می گردد (رابطه ۶).

$$u = n \cdot \left(-\frac{i_{loc} M_{Li}}{2F \rho_{Li}} \right) \quad (6)$$

⁴ Electroanalysis

⁵ Poisson

⁶ Mixing energy

¹ Electroneutrality condition

² Water based electroneutrality condition

³ Supporting electrolyte

ثابت F ($m^2/(s \cdot mole)$)، $u_{i,eff}$ موبیلیتی گونه‌های باردار (۹) ثابت فرادی ($As/mole$)، و ϕ_l پتانسیل درون الکترولیت (V) است. ضریب انتشار موثر نیز با استفاده از نسبت حجمی الکترولیت از رابطه (۹) مشخص می‌گردد.

$$D_{i,eff} = \varepsilon_l D_i \quad (۹)$$

پارامتر ε_l همان نسبت حجمی الکترولیت است. ε_l بر اساس ترم‌هایی از نسبت حجمی میدان فاز V_{F1} تعیین می‌گردد که برای الکترولیت مقدار آن ۱ و برای ناحیه الکترولیت شده صفر خواهد بود. علاوه بر آن تعادل جرم و ماده بر اساس رابطه (۱۰) بیان می‌شود.

$$\frac{\partial \varepsilon_l c_i}{\partial t} = \nabla \cdot N_i = R_i \quad (۱۰)$$

در این رابطه \dot{I} معرف هر گونه باردار موجود است. نرخ واکنش الکتروشیمیایی نیز از رابطه (۱۱) محاسبه می‌گردد.

$$R_i = -\frac{v_i i_v}{nF} \quad (۱۱)$$

شرایط الکترونوترالیتی نیز با رابطه (۱۲) بیان می‌شود.

$$\sum_i z_i c_i = 0 \quad (۱۲)$$

فرآیند الکترولیت از طریق مکانیسم ساده شده زیر (رابطه ۱۳) انجام می‌شود:



رابطه باتلر-والمر^۹ (رابطه ۱۴) چگالی جریان محلی را به عنوان تابعی از پتانسیل و غلظت لیتیوم خواهد داد.

$$i_{loc} = i_0 \left(\exp\left(\frac{\alpha_a F \eta}{RT}\right) - \frac{c_{Li^+}}{c_{Li^+,ref}} \exp\left(-\frac{\alpha_c F \eta}{RT}\right) \right) \quad (۱۴)$$

در این رابطه η نشان دهنده اورپتنتشیال است (رابطه ۱۵):

$$\eta = \phi_s - \phi_l - E_{eq} \quad (۱۵)$$

در این رابطه ϕ_s نشان دهنده پتانسیل الکتریکی الکترود است. چگالی جریان واکنش رسوب لیتیوم در سطح کاتد به عنوان یک منبع به حوزه شبیه سازی اضافه شده است. تابع دلتای میدان فاز، واکنش رسوب لیتیوم در طول مرز متغییر^{۱۰} را نشان می‌دهد (۱۶).

$$i_v = i_{loc} \cdot \delta \quad (۱۶)$$

شرایط مرزی در سطح آند به صورت رابطه (۱۷) است:

$$N_{Li^+} \cdot n = -\frac{i_{loc}}{F} \quad (۱۷)$$

در این رابطه n بردار نرمالیزه سطحی است. که برای سادگی، سطح آند را بدون تغییر فرض کردیم. به جز آند بقیه مرزها را عایق فرض کردیم (کاتد به صورت متخلخل در درون خود الکترولیت فرض شد که با

در این رابطه i_{loc} چگالی جریان محلی، M_{Li} وزن مولی لیتیوم، و ρ_{Li} چگالی لیتیوم است. بردار نرمال n از رابطه (۷) محاسبه می‌گردد.

$$n = \frac{\nabla \phi}{|\nabla \phi|} \quad (۷)$$

متغیر میدان فاز با مقدار ۱ از مرز پایین وارد محیط می‌شود که به عنوان شرط مرزی ورودی^۱ در نظر گرفته می‌شود. مابقی مرزها به عنوان شرایط مرزی خروجی^۲ فرض می‌شوند.

در حقیقت مدل میدان فاز یک مدل ریاضی برای حل مسائل فصل مشترک^۳ است و عمدتاً برای دینامیک انجماد استفاده می‌شود. این روش شرایط مرزی را در فصل مشترک با یک معادله دیفرانسیل جزئی برای تکامل یک میدان کمکی (میدان فاز) که نقش یک پارامتر نظم دهنده^۴ را به عهده دارد جایگزین می‌کند. این میدان فاز، دو مقدار متمایز (مثلاً +۱ و -۱) را در هر یک از فازها می‌گیرد، که در ناحیه فصل مشترک، یک تغییر نرم بین هر دو مقدار وجود دارد و این ناحیه فصل مشترک دارای یک عرض مشخص است که در طول انجماد حرکت می‌کند. مکان فصل مشترک ممکن است به عنوان مجموعه ای از تمام نقاطی تعریف شود که در آن میدان فاز مقدار مشخصی را می‌گیرد (به عنوان مثال مقدار صفر) [۱۷]، [۱۸].

برای محاسبه شار یونی در داخل الکترولیت از معادله نرنست-پلانک^۵ استفاده می‌شود. در حقیقت معادله نرنست-پلانک معادله بقای جرم است که برای توصیف حرکت یک گونه شیمیایی باردار در یک محیط سیال استفاده می‌شود. این معادله قانون انتشار فیک^۶ را برای مواردی بسط می‌دهد که ذرات در حال انتشار در داخل سیال توسط نیروهای الکترواستاتیکی حرکت می‌کنند. در این شبیه سازی نیز برای محاسبه شار یونی در داخل الکترولیت از معادله نرنست پلانک استفاده شده است. معادله نرنست پلانک (رابطه ۸) شار هر کدام از یون‌های درون الکترولیت را بر اساس ضریب انتشار موثر^۷ و موبیلیتی^۸ آنها به ما خواهد داد.

$$N_i = -D_{i,eff} \nabla c_i - z_i u_{i,eff} F c_i \nabla \phi_l \quad (۸)$$

در این رابطه N_i بردار انتقال هر گونه ($mol/m^2 \cdot s$)، غلظت گونه‌ها درون الکترولیت (mol/m^3)، Z_i بار الکتریکی گونه‌های یونی،

⁷ Effective diffusion coefficients

⁸ Mobilities

⁹ Butler-Volmer equation

¹⁰ Deforming boundary

¹ Inlet boundary condition

² Outlet boundary condition

³ Interfacial problems

⁴ Order parameter

⁵ Nernst-Planck equation

⁶ Fick's law of diffusion

۵- نتیجه گیری

برابر نتایج بدست آمده در این تحقیق در گام اول مشخص گردید که افزایش پیچش ساختاری الکتروود، سبب افزایش بالانشینی ترجیحی لیتیوم در داربست های فلزی و رسانا خواهد شد، که اثر مخربی بر پایداری ظرفیت در طول شارژ و دشارژهای متوالی و طول عمر باتری دارد. در گام دوم اثر دیفیوژیونی یونی لیتیوم درون الکتروولیت (به عبارتی افزایش رسانندگی یونی الکتروولیت) بر نشست لیتیوم در ساختار مورد بررسی قرار گرفت، که مشخص شد بالا بردن رسانندگی یونی الکتروولیت سبب دسترسی بهتر لیتیوم به عمق الکتروولیت شده و باعث کاهش اثر بالانشینی ترجیحی لیتیوم در داربست های فلزی و رسانا می گردد. کاهش اثر بالانشینی و دسترسی بهتر به عمق الکتروولیت سبب افزایش ظرفیت و طول عمر الکتروود و باتری خواهد شد. در گام نهایی کلیه روابط حاکم بر این مدل سازی به تفکیک شرح داده شد تا دید کامل و جامعی در خصوص انجام شبیه سازی و صحت نتایج حاصله ایجاد گردد.

۶- منابع

- [۱] حسینی و شاهرخ آبادی، "طراحی و شبیه سازی زیست حسگر تشخیص باکتری ایشرشیا کولی با استفاده از ترانزیستور اثر میدان ارگانیک بر روی نیم رسانای پنتاسین"، مجله مهندسی برق دانشگاه تبریز، vol. 50, no. 2, pp. 669-678, 2020.
- [2] S. A. Hoseini, S. Mohajrzadeh, and Z. Sanace, "Flaky sputtered silicon MWCNTs core-shell structure as a freestanding binder-free electrode for lithium-ion battery," *Sci. Rep.*, vol. 15, no. 1, p. 3733, Jan. 2025, doi: 10.1038/s41598-025-88019-y.
- [3] J. Di et al., "Dendrites-Free Lithium Metal Anode Enabled by Synergistic Surface Structural Engineering," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 32, no. 23, pp. 1-9, 2022, doi: 10.1002/adfm.202200474.
- [4] W. Liu et al., "Boron-doping induced lithophilic transition of graphene for dendrite-free lithium growth," *J. Energy Chem.*, vol. 56, pp. 463-469, May 2021, doi: 10.1016/j.jechem.2020.08.019.
- [5] W. Guo, S. Liu, X. Guan, X. Zhang, X. Liu, and J. Luo, "Mixed Ion and Electron-Conducting Scaffolds for High-Rate Lithium Metal Anodes," *Adv. Energy Mater.*, vol. 9, no. 20, p. 1900193, 2019.
- [6] Z. Qiu et al., "Plasma Enhanced Lithium Coupled with Cobalt Fibers Arrays for Advanced Energy Storage," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 33, no. 16, pp. 1-11, 2023, doi: 10.1002/adfm.202214987.
- [7] K. Hayamizu, "Temperature dependence of self-diffusion coefficients of ions and solvents in ethylene carbonate, propylene carbonate, and diethyl carbonate single solutions and ethylene carbonate + diethyl carbonate binary solutions of LiPF₆ studied by NMR," *J. Chem. Eng. Data*, vol. 57, no. 7, pp. 2012-2017, Jul. 2012.
- [8] S. Hein, T. Danner, and A. Latz, "An Electrochemical Model of Lithium Plating and

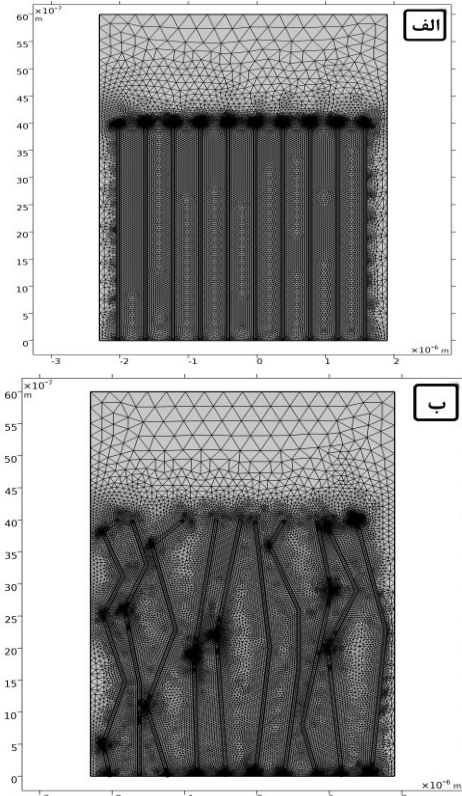
پیشرفت الکتروولیت در درون الکتروولیت به صورت جامد شده شکل می گیرد). شرایط مرزی برای سطوح عایق به صورت زیر (رابطه ۱۸) تعیین شدند:

$$N_{Li^+} \cdot n = 0, \quad N_{PF_6^-} \cdot n = 0 \quad (18)$$

شرایط اولیه برای ترکیب یون های الکتروولیت نیز برابر رابطه (۱۹) تعیین شد:

$$C_{Li^+} = c_0, \quad C_{PF_6^-} = c_0 \quad (19)$$

مدل الکتروشیمیایی که در بالا توضیح داده شد و معادلات مربوطه در نرم افزار کامسول و توسط رابط توزیع جریان سوم، معادلات نرنست پلانک^۱ مورد مدل سازی قرار گرفت که نتایج آن قبل تر ارائه شدند. مش بندی مورد استفاده برای هر دو ساختار در شکل ۳ نشان داده شده است. این ساختار یک سلول الکتروشیمیایی را مدل سازی می کند که در بالا یک فویل لیتیوم وجود دارد و در پایین، ساختار الکتروود میزبان وجود دارد. با اتصال پایانه مثبت به فویل لیتیوم بالا و پایانه منفی به الکتروود میزبان پایین و برقراری جریان در این سلول الکتروولیت آغاز می شود. از فویل لیتیوم در بالا الکترون گرفته شده و لیتیوم های فلزی آن تبدیل به یون شده و وارد الکتروولیت می شوند. به صورت هم زمان در پایین سلول در الکتروود میزبان یون های لیتیوم موجود در الکتروولیت از الکتروود میزبان الکترون جذب کرده و در ساختار آن به صورت فلزی پلیت می شوند.



شکل ۳- مش بندی هر دو ساختار شامل الف) ساختار کاملاً منظم و ب) ساختار نامنظم برای حل معادلات مربوط به شبیه سازی به صورت دو بعدی در نرم افزار کامسول

¹ Tertiary Current Distribution, Nernst-Planck Equations

- Stripping in Lithium Ion Batteries,” ACS Appl. Energy Mater., vol. 3, no. 9, pp. 8519–8531, Sep. 2020.
- [9] M. H. Tahmasebi et al., “In situ formation of aluminum–silicon–lithium active materials in aluminum matrices for lithium-ion batteries,” J. Mater. Chem. A, vol. 8, no. 9, pp. 4877–4888, 2020, doi: 10.1039/C9TA13745A.
- [10] D. Feng, H. Yang, and X. Guo, “3-Dimensional hierarchically porous ZnFe₂O₄/C composites with stable performance as anode materials for Li-ion batteries,” Chem. Eng. J., vol. 355, pp. 687–696, 2019, doi: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.08.202>.
- [11] Z. Liang et al., “3D-Integrated, Multi-Functional Carbon Fibers for Stable, High-Areal-Capacity Batteries,” Adv. Energy Mater., vol. 13, no. 37, p. 2301295, 2023.
- [12] G. Huang et al., “Lithiophilic V₂O₅ nanobelt arrays decorated 3D framework hosts for highly stable composite lithium metal anodes,” Chem. Eng. J., vol. 384, p. 123313, 2020, doi: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.123313>.
- [13] S. Ali Hoseini, S. Mohajerzadeh, and Z. Sanaee, “Lithium Demand and Cyclability Trade-Off in Conductive Nanostructure Scaffolds in Terms of Different Tortuosity Parameters,” ChemElectroChem, vol. 11, no. 21, pp. 1–14, Nov. 2024, doi: 10.1002/celec.202400428.
- [14] H. Chen et al., “Tortuosity Effects in Lithium-Metal Host Anodes,” Joule, vol. 4, no. 4, pp. 938–952, 2020, doi: 10.1016/j.joule.2020.03.008.
- [15] H. Chen et al., “Tortuosity effects in lithium-metal host anodes,” Joule, vol. 4, no. 4, pp. 938–952, 2020.
- [16] S. Ali Hoseini, S. Mohajerzadeh, and Z. Sanaee, “Lithium Demand and Cyclability Trade-Off in Conductive Nanostructure Scaffolds in Terms of Different Tortuosity Parameters,” ChemElectroChem, p. e202400428, 2024, doi: 10.1002/CELC.202400428.
- [17] T. Biben, K. Kassner, and C. Misbah, “Phase-field approach to three-dimensional vesicle dynamics,” Phys. Rev. E - Stat. Nonlinear, Soft Matter Phys., vol. 72, no. 4, Oct. 2005.
- [18] M. Ashour, N. Valizadeh, and T. Rabczuk, “Isogeometric analysis for a phase-field constrained optimization problem of morphological evolution of vesicles in electrical fields,” Comput. Methods Appl. Mech. Eng., vol. 377, p. 113669, Apr. 2021, doi: 10.1016/J.CMA.2021.113669.