



Semnan University

## Applied Chemistry Today

Journal homepage: <https://chemistry.semnan.ac.ir/>

ISSN: 2981-2437



Research Article

## The Role of Dopamine Additive Toward Enhancing Performance of LFP-based Li-ion Battery

Farshad Boorboor Ajdari<sup>a,\*</sup>, Fereshteh Abbasi<sup>a</sup>, Abolfazl Fathollahi Zonouz<sup>b</sup>,  
Ali Heydari<sup>c</sup>, Hasan Shokohi Mehrabani<sup>d</sup>

<sup>a</sup>Department of Applied Chemistry, Faculty of Chemistry, University of Kashan, Kashan, Iran

<sup>b</sup>Department of Chemistry, University of Isfahan, Isfahan, Iran

<sup>c</sup>Department of Chemistry, University of Sistan and Baluchestan, Zahedan, Iran

<sup>d</sup>Faculty of Mechanical Engineering, Iran University of Science and Technology (IUST), Tehran, Iran

## PAPER INFO

**Article history:**

Received: 28/Mar/2024

Revised: 26/Jul/2024

Accepted: 04/Aug/2024

**Keywords:**

Lithium iron phosphate cathode, additive, dopamine, solid electrolyte interface, cycle life.

## ABSTRACT

Li-ion battery additives improve the performance, lifetime, and stability of Li-ion batteries by stabilizing electrode-electrolyte interfaces, improving electrolyte properties, facilitating efficient use of resources, and facilitating rapid lithium migration. However, fire safety, long service life, and capacity maintenance are all critical concerns for commercial Li-ion batteries. Several approaches have been explored to improve electrochemical performance, increase safety, and higher lifetime. Additives are one promising way to meet the above requirements. In this paper, we used dopamine as a cheap and safe additive (compared to organic compounds) at a concentration of 0.05 wt% to the electrolyte in a lithium-ion full-cell battery with a graphite anode and LFP cathode (cylindrical battery 38120). Our results showed increased thermal stability, accelerated solid electrolyte interphase formation in graphite, improved CEI on the LFP cathode surface, and maintained 100% capacity after 200 cycles. This additive plays a constructive role in the LFP cathode to increase the performance of the Li-ion battery without causing combustion or environmental hazards.

DOI: <https://doi.org/10.22075/chem.2024.33638.2262>

© 2024 Semnan University.

This is an open access article under the CC-BY-SA 4.0 license. (<https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/>)

\*.Corresponding author: Assistant Professor of Applied Chemistry. E-mail address: [f.boorboor@kashanu.ac.ir](mailto:f.boorboor@kashanu.ac.ir)

**How to cite this article:** Boorboor-Ajdari, F., Abbasi, F., Fathollahi Zonouz, A., Heydari, A., & Shokouei Mehrabani, H. (2024). The Role of Dopamine Additive Toward Enhancing Performance of LFP-based Li-ion Battery. *Applied Chemistry Today*, 19(72), 225-248. (in Persian)

## نقش افزودنی دوپامین در افزایش عملکرد باتری لیتیوم یون مبتنی بر LFP

فرشاد بوربور اژدری<sup>۱</sup>، فرشته عباسی<sup>۱</sup>، ابوالفضل فتح‌اللهی زنوز<sup>۲</sup>، علی حیدری<sup>۳</sup>، حسن شکوهی مهرابی<sup>۳</sup><sup>۱</sup> گروه شیمی کاربردی، دانشکده شیمی، دانشگاه کاشان، کاشان، ایران<sup>۲</sup> گروه شیمی، دانشگاه اصفهان، اصفهان، ایران<sup>۳</sup> گروه شیمی، دانشگاه سیستان و بلوچستان، زاهدان، ایران<sup>۴</sup> دانشکده مهندسی مکانیک، دانشگاه علم و صنعت ایران (IUST)، تهران، ایران

## چکیده

## اطلاعات مقاله

افزودنی‌های<sup>۱</sup> باتری لیتیوم-یون<sup>۲</sup> عملکرد، طول عمر و پایداری باتری‌های لیتیوم-یون را از طریق تثبیت رابط‌های الکترو-الکتروولیت، بهبود خواص الکتروولیت و تسهیل استفاده کارآمد از منابع و تسهیل مهاجرت سریع لیتیوم بهبود می‌بخشند. با این وجود، ایمنی آتش سوزی، عمر مفید طولانی مدت و نگهداری ظرفیت، همه نگرانی‌های حیاتی برای LIB‌های تجاری هستند. در این مقاله، ما از دوپامین<sup>۳</sup> به عنوان یک افزودنی ارزان و ایمن (در مقایسه با ترکیبات آلی) با غلظت ۰.۰۵ درصد وزنی به الکتروولیت در باتری سل کامل لیتیوم-یون با کاتد LFP آند گرافیت (باتری سیلندری ۳۸۱۲۰)، استفاده کردیم. نتایج ما افزایش پایداری حرارتی، تسریع تشکیل SEI<sup>۴</sup> در گرافیت، بهبود CEI<sup>۵</sup> در سطح کاتد LFP و حفظ ظرفیت ۱۰۰٪ پس از ۲۰۰ چرخه را نشان داد. این افزودنی نقش سازنده در قبال کاتد LFP برای افزایش عملکرد باتری لیتیوم-یون بدون ایجاد خطرات احتراق یا محیطی ایجاد می‌کند.

دریافت مقاله: ۱۴۰۳/۰۱/۰۹

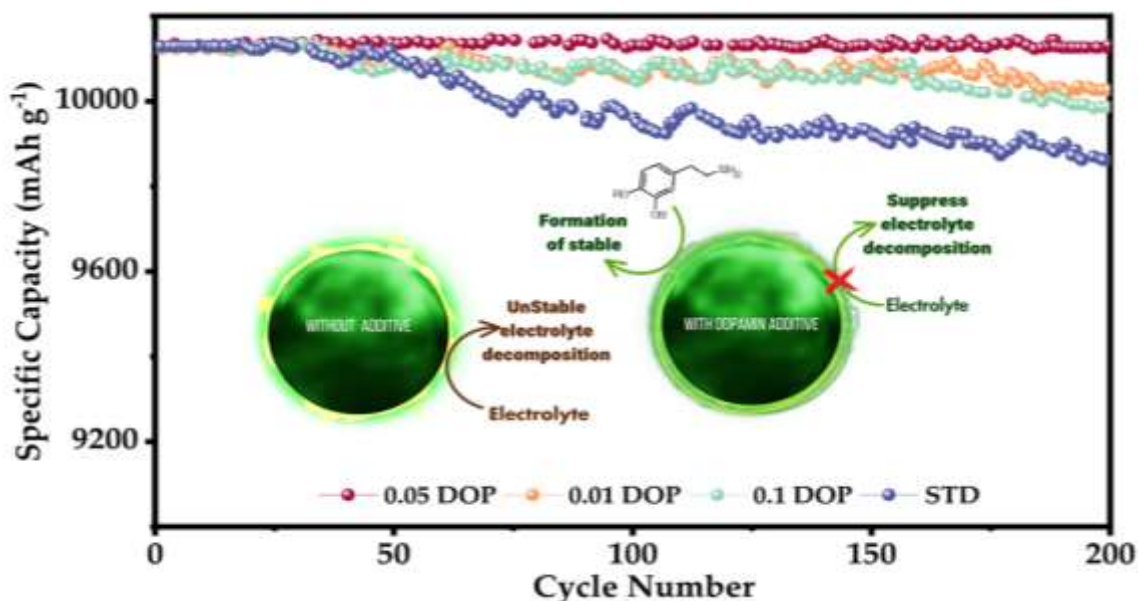
بازنگری مقاله: ۱۴۰۳/۰۵/۰۵

پذیرش مقاله: ۱۴۰۳/۰۵/۱۴

## کلمات کلیدی:

- کاتد لیتیوم فسفات آهن - ادتیو -
- دوپامین - رابط الکتروولیت جامد -
- طول عمر چرخه ای.

DOI: <https://doi.org/10.22075/chem.2024.33638.2262>This is an open access article under the CC-BY-SA 4.0 license. (<https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/>)<sup>1</sup> Additives<sup>2</sup> Li-ion<sup>3</sup> Dopamine (DOP)<sup>4</sup> Solid electrolyte interphase<sup>5</sup> Cathode electrolyte interphase



شکل ۱. نمودار شارژ و دشارژ در حضور درصدهای مختلف دوپامین و الکترولیت استاندارد و شماتیک پایداری الکتروود در حضور دوپامین به علت تجزیه ترجیحی افزودنی نسبت به الکترولیت استاندارد

#### ۱- مقدمه

استفاده از افزودنی‌های الکترولیت یکی از اقتصادی‌ترین و موثرترین روش‌ها برای بهبود عملکرد باتری لیتیوم-یون است. نمک‌ها و حلال‌ها اجزای اصلی الکترولیت‌های غیرآبی هستند. مواد افزودنی جزء اصلی نیستند، اما افزودن مقدار کم وزن یا حجم آن‌ها می‌تواند عملکرد الکتروشیمیایی و ایمنی سلول‌های لیتیوم-یون را به شدت بهبود بخشد. به طور کلی، مقدار الکترولیت از ۵٪ وزنی یا حجمی تجاوز نمی‌کند [۴-۱].

افزودنی‌ها به باتری‌های لیتیوم-یون کمک می‌کنند تا تشکیل سطح مشترک الکترولیت جامد روی آندهای کربنی را تسهیل کنند. آن‌ها پایداری حرارتی محلول الکترولیت را افزایش می‌دهند و واکنش‌های مزاحم و تولید گاز از لایه SEI را در طول چرخه طولانی مدت کاهش می‌دهند. علاوه بر این، افزودنی‌ها از مواد کاتدی در برابر انحلال و شارژ اضافی محافظت می‌کنند و ویژگی‌های فیزیکی از جمله ویسکوزیته، ترشوندگی روی جداکننده و رسانایی یونی محلول الکترولیت را بهبود می‌بخشند، مانند افزودنی‌ها می‌توانند با کاهش اشتعال پذیری از الکترولیت محافظت کنند و عملکرد باتری‌های لیتیوم-یون را در شرایط بحرانی شارژ بیش از حد متوقف کنند. عملکرد الکتروشیمیایی باتری‌های لیتیوم-یون تا حد زیادی تحت تأثیر الکترولیت است که یک جزء ضروری است. تطبیق پذیری الکترولیت‌های پیشرفته با افزودنی‌های مختلف بر عوامل مهمی از جمله ذخیره‌سازی، ظرفیت، عملکرد ایمنی و عمر چرخه تاثیر گذاشته است. این افزودنی‌ها عملکردهای مختلفی مانند تقویت پایداری حرارتی، کاهش ویژگی‌های فیزیکی، کاهش اشتعال پذیری و تثبیت لایه SEI را ارائه می‌دهند. لایه SEI در باتری‌های لیتیوم-یون کل سینتیک واکنش سلولی را

۶. Solid electrolyte interphase(SEI)

نشان می‌دهد و برگشت‌پذیری بینابینی لیتیوم را ایجاد می‌کند. تثبیت لایه SEI هدف اصلی تحقیقات افزایشی به منظور افزایش عملکرد باتری است [۵-۹].

باتری‌هایی که دارای کاتدهای LCA, NCM, LCO و LFP و آند گرافیت می‌باشند، در باتری‌های تجاری لیتیوم-یون عرضه شده و با توجه به تجربه کاربران در کاربری‌های مختلف، مشکلاتی مانند تعداد شارژ و دشارژ پایین، زمان شارژ کوتاه، حساسیت به دما و مشکلات ایمنی و غیره همواره مورد بحث و بررسی است [۱۰-۱۲]. کاتد  $\text{LiFePO}_4$  (LFP) در باتری‌های لیتیوم-یون، ایمنی بالا و پایداری حرارتی خوبی را ارائه می‌دهد. LFP دارای ساختار کریستالی ثابت و استحکام بالاست که باعث می‌شود در صورت اتصال کوتاه یا شارژ زیاد، حرارت ناشی از این عملیات به طور موثر تخلیه شود و احتمال انفجار یا آتش‌سوزی کاهش یابد. علاوه بر این، LFP دارای چرخه عمر طولانی است و توانایی شارژ و دشارژ سریع را دارد. این ویژگی‌ها آن را به گزینه ایده‌آلی برای برخی از کاربردهای اتومبیل‌های الکتریکی و سیستم‌های ذخیره‌سازی انرژی تبدیل کرده است [۱۳، ۱۴].

علاوه بر این، استراتژی‌های بهتری برای بهبود عملکرد سیستم‌های LIB شامل توسعه یک سیستم الکترولیت با عملکردی جدید است [۱۵-۱۷]. که با تنظیم اجزای الکترولیت، خواص و پایداری رابط الکتروکترولیت بهبود می‌یابد. افزودن افزودنی‌های الکترولیت به عنوان یکی از مقرون به صرفه و مقیاس پذیرترین روش‌ها برای افزایش عملکرد الکتروشیمیایی باتری در نظر گرفته می‌شود. آن‌ها همگام با پیشرفت مواد الکترودی برای غلبه بر مشکلات الکترولیت‌های معمولی که به عملکرد چرخه‌ای ضعیف و مشکل تولید گازهای نامطلوب کمک می‌کنند، پیشرفت‌های قابل توجهی انجام داده‌اند. ولتاژ عملیاتی و ظرفیت مواد کاتد و آند تأثیر قابل توجهی بر چگالی انرژی LIBها دارد. LIBهای با چگالی انرژی بالا را می‌توان با مواد الکتروکترولیت بالا و ولتاژ عملیاتی بالا ساخت، اما عملکرد باتری برگشت پذیر مستلزم پایداری طولانی مدت سطح بین الکتروکترولیت است [۱۸-۲۳]. از طرفی، رایج‌ترین حلال‌های مورد استفاده عبارتند از اتیلن کربنات (EC)، اتیل متیل کربنات (EMC)، دی متیل کربنات (DMC) و دی اتیل کربنات (DEC) است.  $\text{LiPF}_6$  نمک منتخب برای باتری‌های لیتیوم-یون است که به  $\text{PF}_5$  و  $\text{LiF}$  تجزیه می‌شود.  $\text{PF}_5$  با هر گونه آلودگی آب در داخل سلول هیدرولیز می‌شود و  $\text{HF}$  و  $\text{PF}_3\text{O}$  را تشکیل می‌دهد. این دو محصول هیدرولیز بر روی هر دو الکتروکترولیت منفی و مثبت بسیار واکنش‌پذیر هستند که به طور خاص،  $\text{HF}$  می‌تواند منجر به تجزیه بیشتر الکترولیت و تولید گاز شود.  $\text{PF}_5$  تولید شده از تجزیه  $\text{LiPF}_6$  نیز یک اسید لوئیس قوی است که می‌تواند منجر به باز شدن کربنات حلقوی حلال شود و ضمن تولید محصولات واکنش جانبی، به اتم‌های اکسیژن کربونیل کربنات‌های خطی حمله کند. تجزیه الکترولیت می‌تواند تعدادی از گونه‌های مختلف گاز از جمله  $\text{CO}_2$ ،  $\text{CH}_4$ ،  $\text{C}_2\text{H}_4$ ،  $\text{C}_2\text{H}_5\text{F}$  و سایر محصولات واکنش بعدی را تولید کند. تولید گاز در به دلیل تخلیه بخارات حلال قابل اشتعال به محیط اطراف، تأثیر مضر بر ایمنی سلول‌های لیتیوم-یون دارد. افزودنی‌ها به باتری‌های لیتیوم-یون کمک می‌کنند تا تشکیل SEI روی آندهای کربنی را تسهیل کنند. آن‌ها پایداری حرارتی محلول الکترولیت را افزایش می‌دهند و واکنش‌های مزاحم و تولید گاز از SEI را در طول چرخه طولانی مدت

کاهش می‌دهند. علاوه بر این، افزودنی‌ها از مواد کاتدی در برابر انحلال و شارژ اضافی محافظت می‌کنند و ویژگی‌های فیزیکی محلول الکترولیت مانند ویسکوزیته، ترشوندگی جداکننده و رسانایی یونی را بهبود می‌بخشند. هم‌چنین با کاهش اشتعال پذیری از الکترولیت محافظت کنند و عملکرد باتری‌های لیتیوم-یون را در شرایط بحرانی شارژ بیش از حد متوقف کنند [۲۴-۳۰]. مطالعات زیادی در این زمینه انجام شده است تا مشخص شود که افزودنی‌های خاصی مانند لیتیوم دی فلورو (اگزالاتو) بورات<sup>۷</sup> (LiFOB) [۳۱]، فلئورواتیلن کربنات<sup>۸</sup> (FEC) [۳۲]، مایع یونی مبتنی بر تیواوره [۳۳]، تری‌آزین‌های جایگزین شده با آلایل [۳۴]،  $N$ -متیل پیرولیدون<sup>۹</sup>،  $N,N$ -دی متیل استامید<sup>۱۰</sup> [۳۵]،  $N$ -آلیل- $N,N$ -بیس (تری متیل سیلیل) آمین<sup>۱۱</sup> [۳۶] با چه مکانیسمی در بهبود پارامترهای باتری لیتیوم-یون تأثیرگذار هستند. در کارهای اخیر، افزودن الکترولیت چند منظوره  $N,O$ -بیس تری متیل سیلیل استامید<sup>۱۲</sup> (BSA) [۳۷] معرفی شد و الکترولیت حاوی BSA به طور موثر عملکرد چرخه ای کاند NCM-811 را بهبود بخشید. با استفاده از BSA به عنوان افزودنی،  $Si-O$  پیوندهای  $Si-N$  در مولکول می‌توانند HF یا مقدار کمی آب را از بین ببرند و متعاقباً نمک  $LiPF_6$  را تثبیت کنند و اثرات منفی HF یا  $H_2O$  را کاهش دهند و در عین حال پایداری رابط کاند/الکترولیت را نیز بهبود بخشند. برای اکسید شدن در طی فرآیند شارژ، تشکیل یک پوشش روی کاند<sup>۱۳</sup> (CEI) قوی و همگن که می‌تواند شکست اکسیداتیو الکترولیت را کاهش دهد، پایداری رابط کاند را بهبود و انحلال یون‌های فلزی واسطه را کاهش دهد. علاوه بر این، اثر هم‌افزایی گروه‌های چند منظوره در ساختار مولکولی افزودنی BSA، عملکرد چرخه‌ای سلول‌های NCM811/Li را بهبود می‌بخشد. علاوه بر این،  $N$ -استیل کاپرولاکتام<sup>۱۴</sup> (NACA) به عنوان یک افزودنی برای بهبود پایداری رابط‌های الکترو سلیکونی استفاده شد. NACA (۲٪ وزنی) از پلیمریزاسیون حلقه باز برای تولید یک فیلم SEI بسیار انعطاف پذیر متشکل از بخش‌های امید روی سطح الکترو استفاده می‌کند. در نتیجه تغییر حجم الکترو  $SiO_x/C$ ، فیلم SEI ایجاد شده از طریق NACA لایه غیرفعال را دست نخورده نگه می‌دارد و از اتلاف بیش از حد لیتیوم فعال جلوگیری می‌کند. NACA هم‌چنین می‌تواند  $LiPF_6$  را تثبیت کند و تولید گونه‌های اسیدی HF و تخریب مواد الکترو سلیکونی را به حداقل برساند. برای افزایش پایداری سطحی مواد کاتدی غنی از نیکل، از یک افزودنی مبتنی بر سولفون و گروه آمین دوگانه،  $N,N,N,N$ -تترااتیل سولفامید<sup>۱۵</sup> (NTESA) استفاده شده است. در حدود ۴,۰ V (در مقابل  $Li/Li^+$ )، اکسیداسیون الکتروشیمیایی NTESA لایه‌های CEI هیبرید شده با سولفون و آمین را روی سطح کاند تشکیل می‌دهد، به طور موثری از تجزیه الکترولیت جلوگیری می‌کند و

<sup>7</sup> Lithium difluoro(oxalato)borate

<sup>8</sup> Fluoroethylene carbonate

<sup>9</sup> N-methylpyrrolidone,

<sup>10</sup> N,N - Dimethylacetamide

<sup>11</sup> N-allyl-N,N-bis(trimethylsilyl)amine

<sup>12</sup> N,O-bis(trimethyl silyl acetamide)

<sup>13</sup> cathode electrolyte interphase

<sup>14</sup> N-acetylcaprolactam

<sup>15</sup> N,N,N,N-tetraethylsulfamide

محتوای فلورید سلول را کاهش می‌دهد. NTESA به طور موثری پایداری سطحی کاتدها را افزایش می‌دهد و در نتیجه عملکرد الکتروشیمیایی را بهبود می‌بخشد [۳۸]. هم‌چنین، BDTD [۳۹]<sup>۱۶</sup> و BDTT [۴۰]<sup>۱۷</sup> به عنوان گزینه‌های افزودنی برای ولتاژ بالا گزارش شده‌اند. پیش از این در گزارشی دوپامین به عنوان یک افزودنی با ولتاژ بالا در حضور NCM070/گرافیت، که در آن ۰,۱٪ وزنی از دوپامین، بالاترین کارایی را در ۴,۵ V (۶۰ درجه سانتیگراد) نشان داد [۴۱]. در پژوهش حاضر، برای پرداختن به مسئله اکسید شدن و تجزیه سریع کاتد در طی شارژ اولیه، از نمک ۴-(۲-آمینو اتیل)بنزن-۱,۲-دیول (دوپامین) به الکترولیت به عنوان یک افزودنی الکترولیت مناسب برای بررسی عملکرد و طول عمر چرخه کاتد LFP در باتری لیتیوم-یون تجاری سیلندری ۳۸۱۲۰ استفاده کردیم. دوپامین (DOP) به عنوان یک افزودنی کارآمد توجه ما را به خود جلب کرد زیرا در طول فرآیند اکسیداسیون الکتروشیمیایی، لایه‌ای از پلی دوپامین را در الکترولیت تولید می‌کند که از اکسید شدن الکترولیت جلوگیری می‌کند. علاوه بر این، دوپامین در مقایسه با اتیلن کربنات<sup>۱۸</sup> (EC)، اتیل متیل کربنات<sup>۱۹</sup> (EMC) و دی متیل کربنات<sup>۲۰</sup> (DMC) بالاترین HOMO و کمترین مقادیر LUMO را دارد که نشان می‌دهد دوپامین می‌تواند قبل از تجزیه سایر اجزای حل شده در الکترولیت، تجزیه شود و یک لایه محافظ روی سطح کاتد، ایجاد کند و از تخریب زود هنگام کاتد حین شارژ و دشارژ به طور موثری جلوگیری می‌کند. البته با توجه به ساختار بررسی شده در SEM، این لایه محافظ روی سطح گرافیت نیز تشکیل می‌شود (اما با مقدار کمتر نسبت به کاتد) که از تخریب آند جلوگیری می‌کند. پس از تهیه سل کامل با نسبت‌های وزنی مختلف دوپامین، آزمایش‌های الکتروشیمیایی (شارژ/دشارژ، LSV و امپدانس) و آنالیز مورفولوژیکی (SEM، DSC، XRD) انجام شد. نتایج ما نشان داد که افزودن ۰,۰۵ درصد وزنی DOP دارای بالاترین عملکرد سیکلی (۱۰۰٪ در ۲۰۰ چرخه) و کمترین مقاومت شارژ است که عملکرد الکتروشیمیایی LIB را با مزایای مکانیکی و حرارتی پلی دوپامین تشکیل شده افزایش می‌دهد. مشخصات در جدول ۱ آورده شده است.

جدول ۱. مشخصات باتری سیلندری ۳۸۱۲۰

مدل و نوع باتری (وزن و ابعاد)	ظرفیت باتری (۵C, ۰)	ولتاژ نامی	مقاومت داخلی	حداکثر ولتاژ شارژ/دشارژ	حداکثر جریان شارژ	دمای شارژ/دشارژ
HP ۳۸۱۲۰ LiFePO <sub>4</sub> (۳۳۰ گرم، ۳۸*۱۲۰ میلی متر)	۸ آمپر ساعت	۳,۲ ولت	≥ ۳ میلی اهم	۳,۶۵±۰,۰۵ ولت / ۲	۸۰ آمپر	۰ تا +۴۵ درجه / -۲۰ تا +۶۰ درجه

## ۲- بخش تجربی

مواد مورد استفاده شامل EC، DEC، DMC از شرکت Merck و LiPF<sub>6</sub> و دوپامین از شرکت Sigma Aldrich تهیه و خریداری شد و بدون خالص‌سازی بیشتر مورد استفاده قرار گرفتند. حلالی متشکل از مخلوط اتیل کربنات، اتیل متیل کربنات

<sup>16</sup> [4,4'-bi(1,3,2-dioxathiolane)] 2,2'-dioxide

<sup>17</sup> [4,4'-bi(1,3,2-dioxathiolane)] 2,2,2,2-tetraoxide

<sup>18</sup> Ethylene carbonate

<sup>19</sup> Ethyl methyl carbonate

<sup>20</sup> Dimethyl carbonate

و دی متیل کربنات با نسبت وزنی ۱:۱:۱ (EMC: EC: DMC) همراه با ۱ مولار نمک  $\text{LiPF}_6$  تهیه شد. این محلول به عنوان الکترولیت بدون افزودنی (Witness electrolyte) در تمامی مراحل استفاده شد. هیدروکلراید دوپامین به عنوان افزودنی از سیگما آلدریج خریداری شد و در درصدهای وزنی افزودنی ۰,۰۵٪، ۰,۱٪ و ۱٪ درصد وزنی به الکترولیت اصلی اضافه شد و سپس عملیات مونتاژ انجام شد.

برای بررسی شارژ و دشارژ باتری، باتری تعبیه شده در داخل یک تستر قرار داده شد. تستر حاوی سل از طریق سیم‌های مربوطه به دستگاه Autolab متصل شد و سپس تست شارژ و دشارژ مورد بررسی قرار گرفت. هم‌چنین بررسی پنجره پتانسیل الکتروشیمیایی با استفاده از تکنیک ولتامتری روبشی خطی (LSV) انجام شد در این اندازه‌گیری، همانند اندازه‌گیری‌های پتانسیل، از محدوده ولتاژ ثابت استفاده می‌شود با این تفاوت که در LSV جابجایی پتانسیل از ولتاژ پایین به ولتاژ بالا انجام می‌شود. در LSV، پاسخ جریان به عنوان تابعی از ولتاژ رسم می‌شود. از این روش می‌توان برای اندازه‌گیری دامنه پتانسیل الکتروشیمیایی سل استفاده کرد. هنگامی که سل تحت اکسیداسیون یا کاهش در محدوده پتانسیل اعمال شده قرار می‌گیرد، تغییرات قابل توجهی در پاسخ مشاهده می‌شود، در نتیجه آنالیز LSV برای تعیین پایداری الکتروشیمیایی الکترولیت‌ها استفاده می‌شود.

به منظور بررسی مقاومت باتری طیف امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) انجام شد. در واقع مطالعه رسانایی یونی برای الکترولیت‌های پلیمری در محدوده فرکانسی ۰,۰۱ هرتز تا ۱۰۰ کیلوهرتز انجام می‌گیرد. ضخامت الکترولیت‌های پلیمری با استفاده از میکرومتر دیجیتال اندازه‌گیری شد. از آنجایی که رسانایی یونی بسته به ضخامت نمونه متفاوت است، ضخامت در نمونه الکترولیت پلیمری اندازه‌گیری شد تا ضخامت متوسط به دست آید. نمونه‌های الکترولیت تهیه شده بین دو صفحه پلاتین به مساحت  $28,1 \text{ cm}^2$  قرار گرفتند و ولتاژ متناوب ۱۰ mV نیز اعمال شد. هم‌چنین برای اندازه‌گیری مقاومت سطح اتصال الکترولیت/الکتروادامپدانس الکتروشیمیایی استفاده شد. محدوده فرکانس در این آزمایش ۰,۰۱ تا ۱۰۰ هرتز و ولتاژ سیگنال ۰,۵ ولت بود. به دلیل اکسیداسیون الکتروادامپدانس لیتیوم در مجاورت هوا، از جعبه دستکش (glove box) در فضای گاز آرگون با خلوص ۹۹,۹۹۹ درصد استفاده شد و آزمایش را در این شرایط انجام شد. این آزمایش نیز با استفاده از دستگاه مترواهم مدل PGSTAT302N انجام شد. علاوه بر این، میکروسکوپ الکترونی روبشی برای بررسی مورفولوژی سطح (SEM, Tescan Mira 3-LMU, ۱۵ کیلو ولت) استفاده شد. روش کالری سنج اسکن تفاضلی (DSC) برای در نظر گرفتن پایداری حرارتی الکترولیت‌ها بین  $20^\circ\text{C}$ – $250^\circ\text{C}$  (با نرخ  $5^\circ\text{C min}^{-1}$ ) با استفاده از دستگاه DSC6200 انجام شد.

طبق نظریه اوربیتال مولکولی، مولکولی با سطح انرژی LUMO پایین‌تر باید واکنش‌پذیرتر باشد و در هنگام تعامل با سطح آند، ظرفیت پذیرش الکترون بیشتری داشته باشد. شکاف HOMO-LUMO نشان دهنده اختلاف بین سطوح انرژی سطوح HOMO

<sup>۲۱</sup> و <sup>۲۲</sup> LUMO است. می‌تواند میزان تاثیر پایداری بر فاصله بین HOMO و LUMO را پیش‌بینی کند. می‌توان گفت که هر چه شکاف HOMO-LUMO یک ترکیب بیشتر باشد، ترکیب دیرتر واکنش ردوکس را انجام می‌دهد. این به خوبی در مطالعات مشابه در مورد افزودنی‌های دیگر ثابت شده است [۴۶-۴۲].

انرژی‌های HOMO و LUMO برای ساختارهای EC, DMC, DEC و DOP با استفاده از نرم افزار Gaussian09 تعیین شد. برای محاسبات، روش محاسباتی ++G(d,p) B3LYP/6-311 استفاده شد. جدول ۲ یافته‌ها را نشان می‌دهد. یافته‌های این مطالعه نشان می‌دهد که افزودنی‌ها در هر دو شرایط کاتدی و آندی پایدار است. تئوری اوربیتال مولکولی با تجزیه و تحلیل سطوح انرژی HOMO و LUMO، افزایش یا از دست دادن الکترون را روشن می‌کند. طبق این یافته‌ها، اکسیداسیون افزودنی قبل از اکسیداسیون کربنات اتفاق می‌افتد، که محلول‌های الکترولیت را از اکسید شدن شدید باز می‌دارد. این یافته‌ها نشان می‌دهد که افزودنی در هر سه مورد برای بهبود پایداری الکتروود پیش‌بینی می‌شود (شکل ۲).

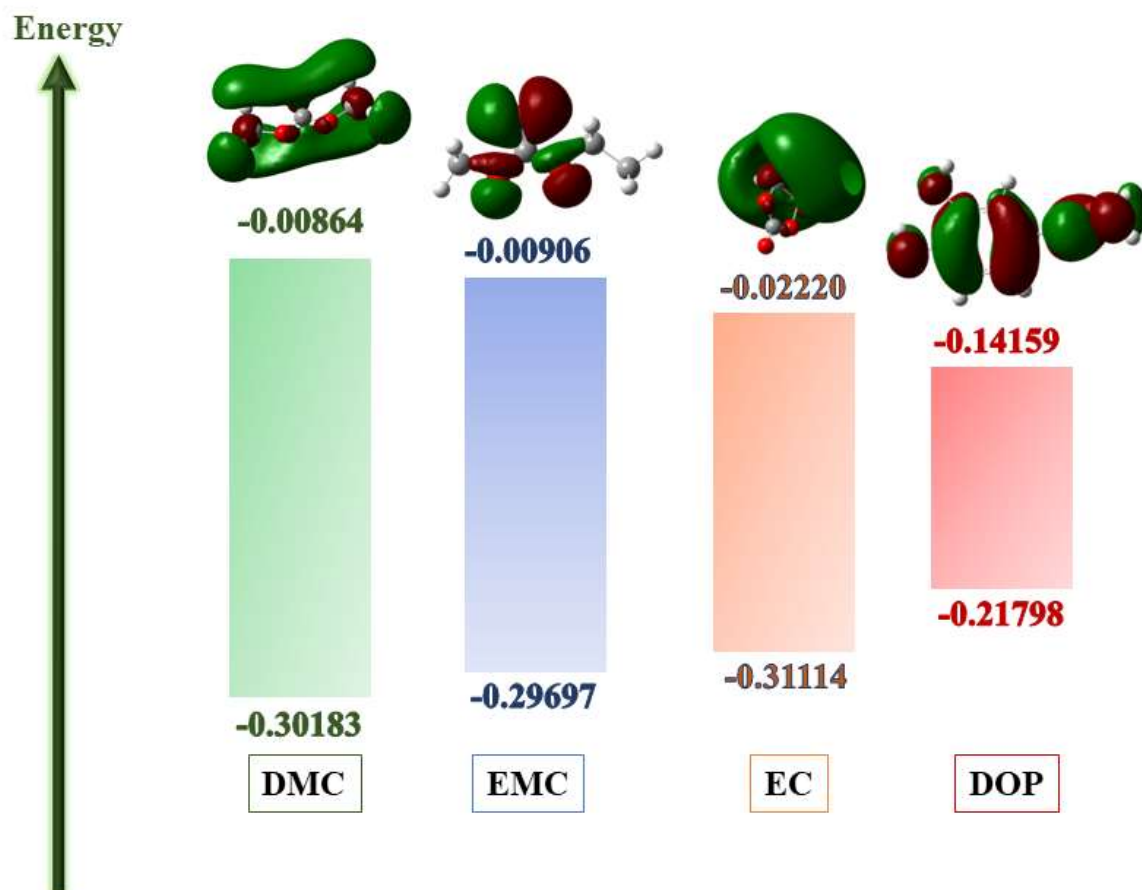
جدول ۲. مقایسه مقادیر HOMO و LUMO دوپامین با اتیلن کربنات (EC)، اتیل متیل کربنات (EMC) و دی متیل کربنات (DMC)

	HOMO (eV)	LUMO (eV)	E(gap)
DOP	-0.21798	-0.14159	-0.01639
DEC	-0.29697	-0.00906	-0.28791
DMC	-0.30183	-0.00864	-0.29319
EC	-0.31114	-0.02220	-0.28894

<sup>21</sup> Highest occupied molecular orbital

<sup>22</sup> Lowest unoccupied molecular orbital



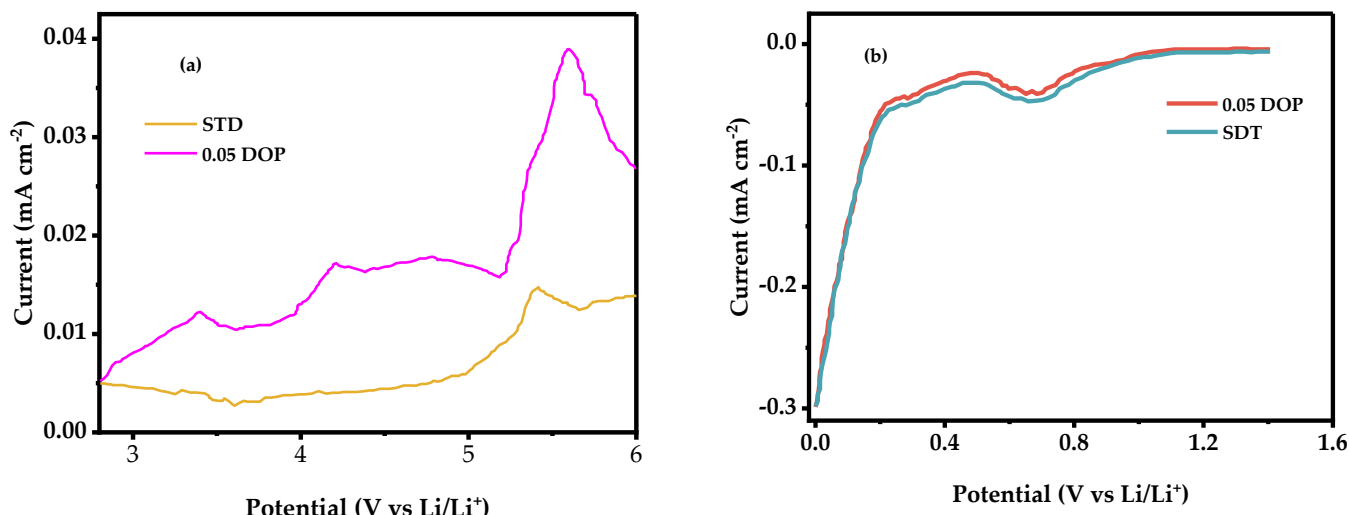


شکل ۲. سطوح انرژی محاسبه شده در روش محاسباتی B3LYP/6-311++G(d,p) از ترکیبات دی متیل کربنات، اتیلن کربنات، اتیل متیل کربنات و دوپامین به همراه ساختار HOMO-LUMO

### ۳- بحث و نتیجه گیری

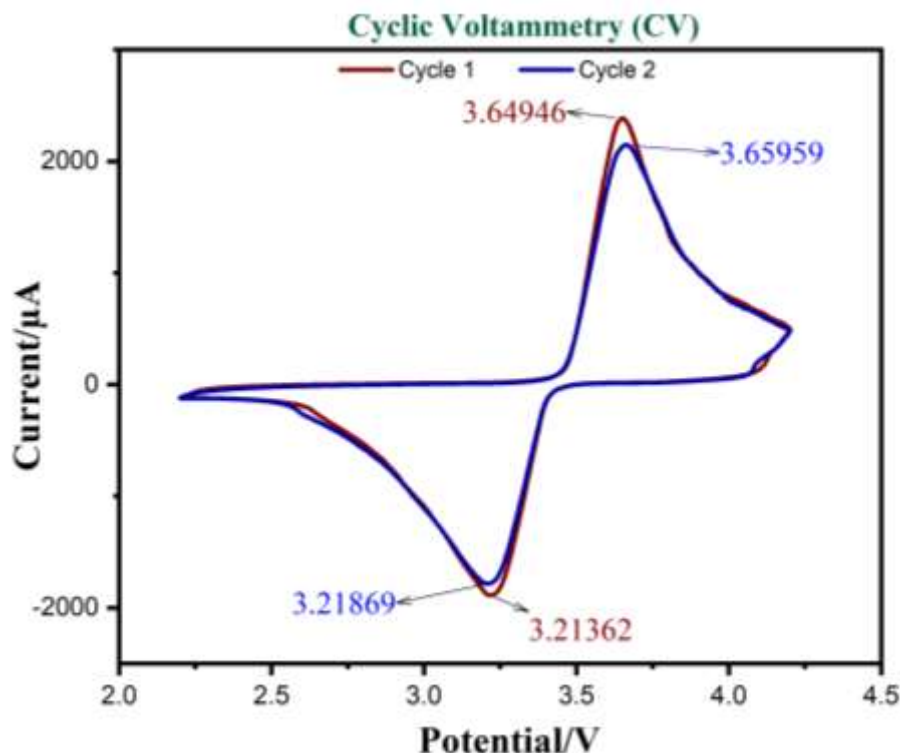
#### ۳-۱- ارزیابی های الکتروشیمیایی

در مرحله اول، طیف LSV دوپامین برای توصیف رفتار اکسیداسیون و کاهش آن مورد بررسی قرار گرفت. همان طور که در شکل ۳ نشان داده شده است، نمونه حاوی دوپامین به طور موثرتری نسبت به نمونه استاندارد بدون دوپامین (نمونه شاهد، به اختصار STD) اکسید می شود. این رفتار، به دلیل سطح بیشتر HOMO دوپامین در الکترولیت نسبت به سایر اجزا است که اکسیداسیون آن را تسهیل می کند. اگر نمونه حاوی دوپامین باشد، نمودار کاهش تفاوت معناداری با نمونه ای که فاقد آن است ندارد. با این حال، دلیل منطقی برای بهبود نسبی نمونه حاوی دوپامین در مقایسه با نمونه استاندارد (عاری از دوپامین) به احتمال زیاد به دلیل سطح پایین تر LUMO دوپامین است که کاهش آن را آسان تر می کند. از طرفی دیگر، دوپامین می تواند از طریق ایجاد پلی دوپامین در الکترولیت به تجزیه الکترولیت کمک کند و در نتیجه عملکرد باتری را بهبود بخشد.



شکل ۳. الف) نمودار اکسیداسیون و ب) نمودار کاهش برای نمونه استاندارد عاری از دوپامین (STD) و نمونه دارای ۰,۰۵ درصد دوپامین (0.05 DOP)

ولتامتری چرخه ای  $\text{Li/Li}^+$  برای نمونه LFP در محدوده پتانسیل ۲,۲-۴,۱۷ با نرخ اسکن ۰,۱ میلی ولت بر ثانیه در الکترولیت با افزودنی تجزیه و تحلیل شد، منحنی‌های ولتامتری چرخه ای در شکل ۴ آورده شده است. پیک‌های ردوکس را می‌توان مشاهده کرد که به وضوح نشان می‌دهند که برگشت‌پذیری پیک‌های آندی و کاتدی متمایز است. به طور کلی در فرآیند شارژ و دشارژ، حرکت یون‌ها و الکترون‌های لیتیوم منجر به ایجاد یک پیک کاتدی (واکنش کاهش) و یک پیک آندی (واکنش اکسیداسیون) می‌شود. در ولتامتری حلقوی الکترولیت با افزودنی، این پیک برای پیک کاهش (پیک کاتد) در چرخه دوم حدود ۳,۶۵۹ ولت و برای پیک اکسیداسیون (پیک آند) ۳,۲۱ ولت است. در نتیجه می‌توان نتیجه گرفت که افزودنی با جلوگیری از تجزیه الکترولیت و تشکیل یک لایه غیرفعال بر روی الکتروود، تأثیر مثبتی بر الکتروود دارد. با توجه به بررسی این داده‌ها، دوپامین می‌تواند به عنوان یک افزودنی مناسب بیشتر مورد بررسی قرار گیرد. هم‌چنین در جدول ۳ مقایسه ای از مواد افزودنی مختلف با محتویات آن‌ها در باتری‌های لیتیوم-یون با این کار آورده شده است که نشان دهنده برتری این افزودنی است.



شکل ۴. ولتامتری چرخه‌ای برای نمونه با غلظت دوپامین ۰,۰۵ درصد وزنی

مطابق شکل ۵، سل‌های حاوی هیدروکلراید دوپامین نه تنها بهتر از نمونه عاری از دوپامین (STD)، بلکه بهتر از سایر موادی که یافته‌های آن‌ها در مقالات [۴۸،۴۷] منتشر شده است، عمل کردند. شکل ۵ ظرفیت ذخیره سازی باتری سیلندری ۳۸۱۲۰ را به ترتیب برای الکترولیت عاری از دوپامین (STD) و با غلظت دوپامین ۰,۰۱، ۰,۰۵ و ۰,۱ درصد وزنی با نرخ ۱C در محدوده ۲,۵ تا ۳,۶۵ ولت در دمای محیط نشان می‌دهد. ظرفیت باقیمانده در ۲۰۰ چرخه متوالی شارژ-دشارژ به ترتیب ۹۷,۹۶٪، ۹۸,۶٪، ۱۰۰٪ و ۹۸,۹۶٪ برای STD و نمونه‌های دارای دوپامین با نسبت‌های wt٪ ۰,۰۱، ۰,۰۵ و ۰,۱ به دست آمد. در مقایسه با نمونه STD، نمونه‌های دارای دوپامین، چرخه‌های بهبود یافته را نشان دادند. علاوه بر این، افزودن ۰,۰۵٪ دوپامین به باتری سیلندری ۳۸۱۲۰ با کاتد LFP، منجر به بالاترین ظرفیت چرخه‌ای شد و ۰,۰۵٪ دوپامین مقدار ایده آلی است که برای بررسی‌های بیشتر مورد ارزیابی قرار می‌گیرد.

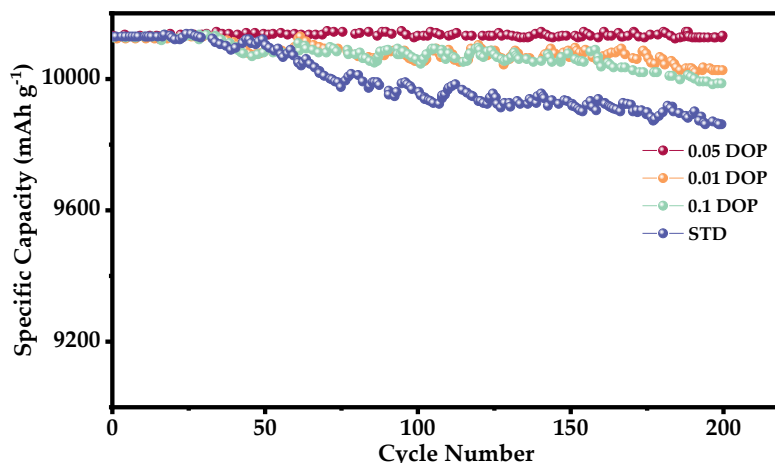
همان‌طور که قبلاً گفته شد، لایه SEI و CEI در نتیجه مصرف یون لیتیوم در الکترولیت و قطبش آن در سطح الکتروود تشکیل می‌شود و نرخ شارژ و دشارژ سریع ظرفیت سل را کاهش می‌دهد. همچنین SEI از ترکیب یون‌های  $Li^+$  ناپایدار و فراوان نیز تولید می‌شود. شایان ذکر است که این امر منجر به افزایش تشکیل محصولات گازی می‌شود، به ویژه هنگامی که از الکترولیت‌های حاوی کربنات پروپیلن استفاده می‌شود. در نتیجه، تولید SEI روی سطح گرافیت را می‌توان با رسوب دادن ترکیبات آلی بر روی سطح گرافیت و کاهش مواد افزودنی به صورت الکتروشیمیایی افزایش داد. این مکانیسم، به این دلیل است که این افزودنی‌ها

اغلب توانایی کاهش بیشتری نسبت به الکترولیت‌ها دارند. در واقع، قبل از کاهش الکتروشیمیایی الکترولیت، مواد افزودنی کاهش می‌یابند و یک محصول جامد نامحلول تشکیل می‌دهند که به سطح کاتد LFP و گرافیت می‌چسبد و در فعالیت کاتالیزوری آن اختلال ایجاد می‌کند. همان‌طور که قبلاً اشاره شد، دوپامین نقش بیشتری در حفاظت از کاتد و تشکیل لایه CEI از خود نشان می‌دهد و از طرفی چون کاتد LFP، معمولاً در ساختارهای باتری، ویژگی پایداری ساختاری بسیار مناسبی از خود نشان می‌دهند، تشکیل CEI، به سیکل پذیری بیشتر کمک می‌کند. با این وجود برای حفظ ظرفیت و تداوم سیکل پذیری، بهتر است نگاه ویژه‌ای به اثر دوپامین در تشکیل لایه SEI روی گرافیت هم داشته باشیم، زیرا تخریب گرافیت با لایه SEI ضعیف و شکننده، حتی با وجود کاتد منسجم و پایدار، چرخه پذیری خوبی را نشان نمی‌دهد. بنابراین، با توجه به نتایج به دست آمده که در تفسیر تصاویر SEM نیز بیان خواهد شد، لایه SEI تشکیل شده روی سطح آند بسیار تأثیرگذار خواهد بود. در نتیجه، استفاده از مواد افزودنی نه تنها تولید گاز در باتری را به حداقل می‌رساند، بلکه پایداری SEI را نیز بهبود می‌بخشد.

افزودنی‌ها بر اساس واکنش‌های شناخته شده‌شان به دو دسته افزودنی‌های قابل پلیمریزاسیون و عوامل کاهنده طبقه بندی می‌شوند. مکانیسم افزودنی دوپامین، تشکیل SEI را بر اساس کارایی پلیمریزاسیون الکتروشیمیایی تسهیل می‌کند. ممکن است رادیکال آنیون تولید شده در این روش توسط مولکول‌های حلال غیرفعال شود و در نتیجه یک محصول نامحلول پایدار تشکیل شود که به عنوان هسته اولیه SEI عمل می‌کند. از نظر الکتروشیمیایی، این ترکیبات کاملاً مؤثر و مفید هستند زیرا روش انتقال الکترون آن‌ها یک مرحله‌ای است. علاوه بر این، این نوع پلیمریزاسیون روی الکتروود مثبت انجام می‌شود و امپدانس کاتد را افزایش می‌دهد. مزیت این نوع افزودنی به جنبه‌های مختلفی از جمله کارایی پلیمریزاسیون الکتروشیمیایی، حلالیت پلیمر تولید شده و میزان چسبندگی پلیمر به سطح گرافیت بستگی دارد. ممکن است این پلیمر تحت محیطی که قرار دارد و تحت تأثیر دما یا سایر اجزای الکترولیت، تحت تأثیر قرار گیرد. تحت شرایط نشست پلیمر پلی دوپامین حاصل روی سطح الکتروود (هم کاتد و هم آند) باید طوری باشد که بهترین محافظت را ایجاد کند.

علاوه بر این، از آنجایی که این نوع پلیمریزاسیون پتانسیل کاهش بالاتری نسبت به حلال دارد، افزودن دوپامین منجر به کاهش تولید گاز، کاهش ظرفیت برگشت ناپذیر و افزایش پایداری SEI در تعداد بیشتری از چرخه‌ها می‌شود. با توجه به موارد فوق، استنباط می‌شود که دوپامین، با ایجاد پلی دوپامین روی کاتد و تشکیل CEI، چرخه پذیری باتری را نیز بهبود می‌بخشد [۵۰، ۴۹]. علاوه بر این، در هنگام شارژ باتری لیتیوم-یون، کاهش یون لیتیوم در قطب منفی آند گرافیت رخ می‌دهد. با توجه به این که کاهش الکترولیت تمایل ترمودینامیکی بیشتری نسبت به کاهش  $Li^+$  دارد، به جای کاهش لیتیوم-یون از کاهش الکترولیت استفاده می‌شود. این منجر به تشکیل یک لایه SEI روی سطح گرافیت می‌شود که معمولاً حاوی لیتیوم و کربن است. در نتیجه ایجاد این لایه با کاهش لیتیوم همراه است و ظرفیت شارژ اولیه را کاهش می‌دهد. به نظر می‌رسد که افزودن نمک دوپامین، با

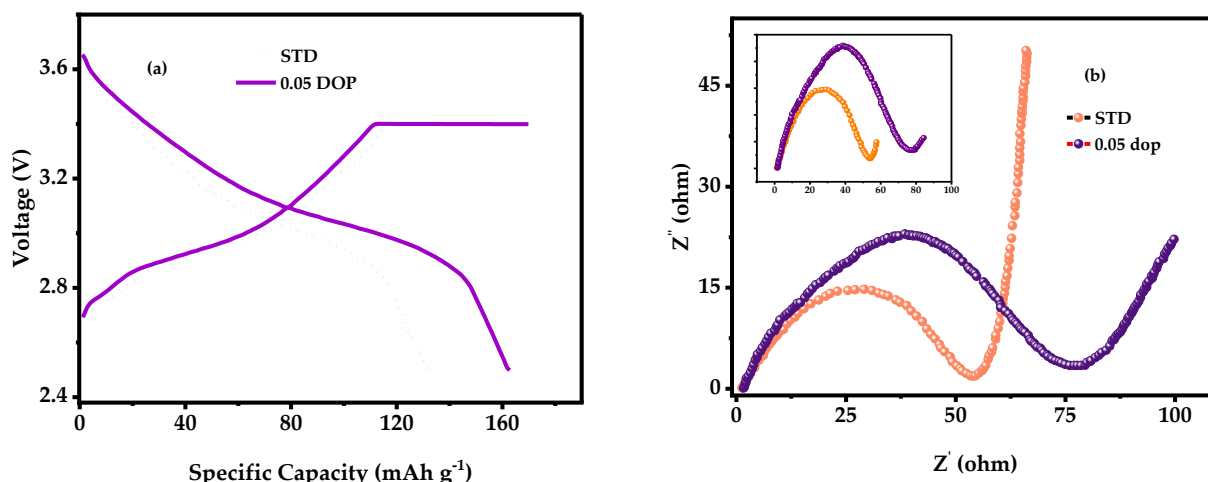
ایجاد تسهیل یک لایه SEI مناسب بر روی آند گرافیتی (کمتر نسبت به کاتد) و محافظت از سطوح الکتروود در برابر خوردگی، ظرفیت و چرخه پذیری باتری لیتیوم-یون LFP/گرافیت را افزایش می‌دهد.



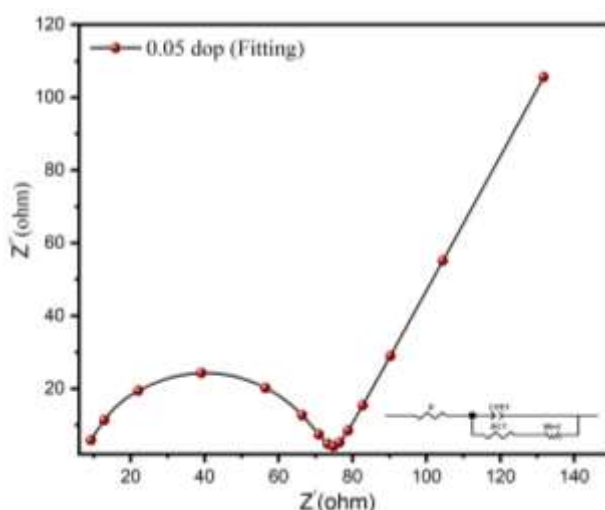
شکل ۵. ظرفیت ویژه بر حسب میلی آمپر ساعت بر گرم در طول چرخه‌های متفاوت برای نمونه‌های عاری از دوپامین (STD) و با غلظت دوپامین ۰,۰۱، ۰,۰۵ و ۰,۱ درصد وزنی

آزمایش‌های شارژ/دشارژ بر روی باتری لیتیوم-یون تجاری سیلندری LFP/گرافیت ۳۸۱۲۰ بین ۲,۵ تا ۳,۶۵ ولت، با دوپامین و هم بدون دوپامین انجام شد تا چگونگی تأثیر دوپامین بر عملکرد باتری بررسی شود. همان‌طور که در شکل ۶-الف نشان داده شده است، یک نمونه حاوی دوپامین و نمونه عاری از دوپامین مورد بررسی قرار گرفت. سلول‌هایی که حاوی دوپامین هستند پس از ۲۰۰ چرخه نمودار شارژ/تخلیه بهتری نسبت به سلول STD دارند که ناشی از تشکیل پلی دوپامین در طی فرآیند اکسیداسیون الکتروشیمیایی روی کاتد است. در واقع، از آنجایی که دوپامین دارای سطح انرژی HOMO بیشتر و سطح انرژی LUMO کمتری نسبت به سایر اجزای الکترولیت است، با تولید یک لایه CEI روی کاتد و یک لایه SEI روی آند، شارژ/دشارژ سلول‌ها را افزایش می‌دهد.

علاوه بر این، برای درک بهتر ساختار الکتروود/الکترولیت و رفتار سطحی، طیف امپدانس نمونه حاوی ۰,۰۵ درصد وزنی دوپامین و نمونه شاهد در محدوده فرکانس ۰,۰۱-۱۰۰ مگاهرتز اندازه‌گیری شد. همان‌طور که در شکل ۶-ب نشان داده شده است، هر نمونه دارای یک نیم‌کره با فرکانس در محدوده پایین تا متوسط و یک شیب خط با فرکانس بالا است. شایان ذکر است که نیم‌کره نشان دهنده مقاومت سطحی سلول است که شامل SEI و مقاومت انتقال بار است. نمونه حاوی ۰,۰۵ درصد وزنی دوپامین در مقایسه با نمونه STD دارای مقاومت انتقال بار ( $R_{ct}$ ) به ترتیب ۷۸ و ۵۷ است. مقدار  $R_{ct}$  پایین برای نمونه دوپامین نشان می‌دهد که الکترون‌ها و  $Li^+$  به طور قابل توجهی سریع‌تر در کانال مواد شیمیایی فعال و الکترولیت‌ها حرکت می‌کنند. علاوه بر این، امپدانس نمونه حاوی دوپامین بیشتر از نمونه STD در ناحیه فرکانس پایین است. تطبیق نمودار مقاومت باتری به کمک نرم‌افزار ZView رسم شد و به همراه مدار معادل در شکل ۷ آورده شده است هم‌چنین داده‌ها در جدول ۳ آورده شده است.



شکل ۶. الف) نمودار شارژ و دشارژ در باتری عاری و حاوی دوپامین (۰,۰۵ درصد وزنی) و ب) مقایسه مقاومت باتری با بهبود الکترولیت در دوپامین بهینه (۰,۰۵ درصد وزنی) بعد از ۲۰۰ چرخه



شکل ۷. الف) نمودار تطبیق (فیت کردن) مقاومت باتری با بهبود الکترولیت در دوپامین بهینه (۰,۰۵ درصد وزنی)

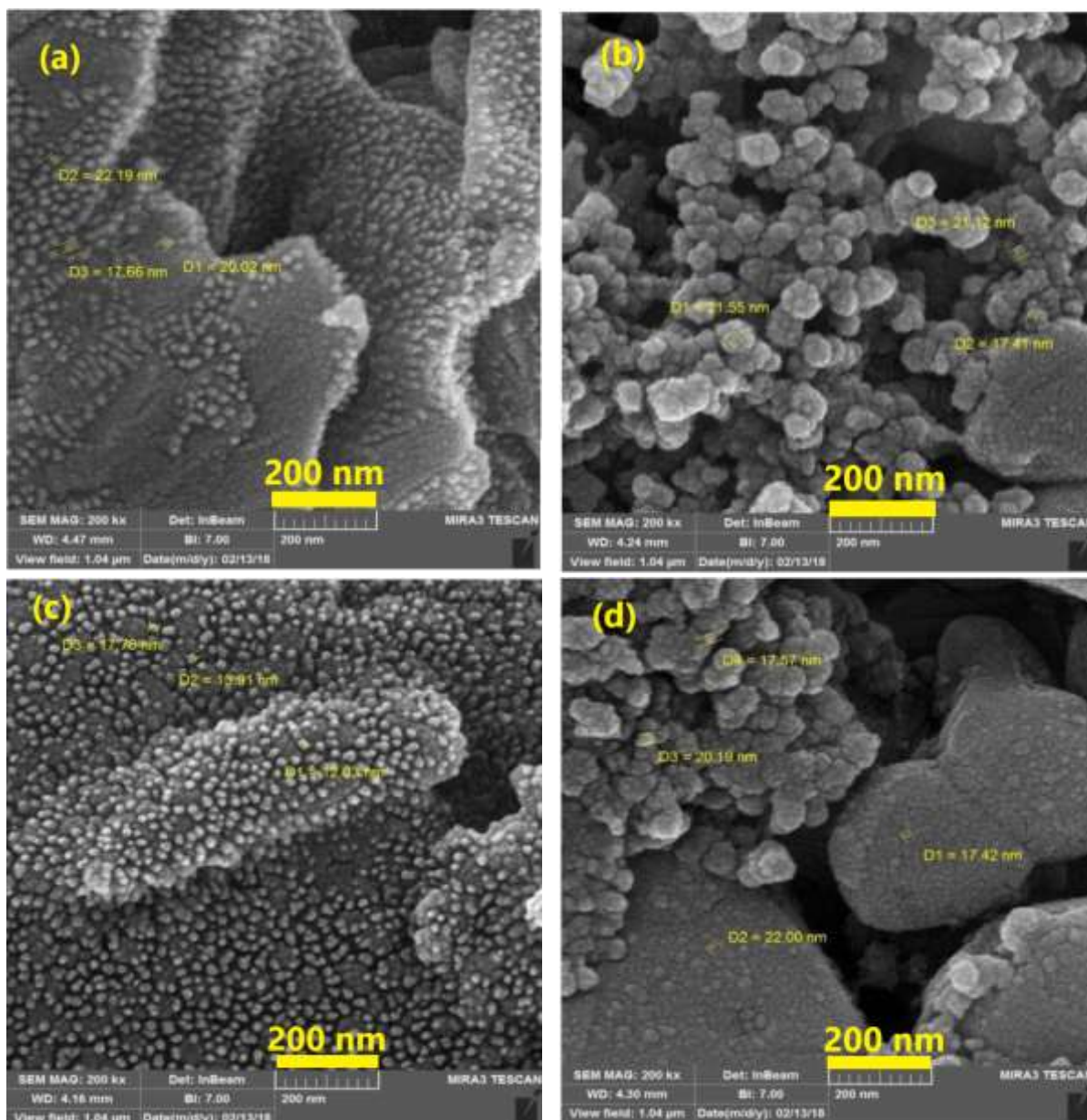
جدول ۳. داده‌های تطبیق (فیت کردن) مقاومت باتری با بهبود الکترولیت در دوپامین بهینه (۰,۰۵ درصد وزنی)

Element	Rs	CPE <sub>T</sub>	CPE <sub>P</sub>	R <sub>CT</sub>	W <sub>R</sub>	W <sub>T</sub>	W <sub>P</sub>
value	6.858	8.9044 × 10 <sup>-6</sup>	0.81101	64.64	9.964	0.0875	0.342

### ۳-۲- بررسی‌های ساختاری

آنالیز SEM برای تجزیه و تحلیل اندازه ذرات و مورفولوژی محتویات باتری‌ها در حضور و عدم حضور هیدروکلراید دوپامین استفاده شد. پس از انجام فرآیند الکتروشیمیایی، باتری‌ها باز شده (این کار برای باتری‌های تجاری، بسیار خطرناک است و ممکن است در اثر حضور گاز تجمعی بعد از چرخه‌های متوالی، منفجر شده و یا آتش بگیرد و یا حتی با پرت شدن به اطراف به اپراتور آسیب بزند، بنابراین این کار باید در حضور افراد آگاه و با دقت بسیار بالا انجام پذیرد.) و با استون شسته شدند تا الکترولیت‌های باقی‌مانده روی آند یا کاتد حذف شوند و سپس ۱۲ ساعت در یک محفظه خلاء قرار گرفتند. تصاویر SEM از آند و کاتد باتری در غیاب دوپامین در شکل ۸ نشان داده شده است. این تصاویر نشان می‌دهند که اندازه ذرات تقریباً ۸ نانومتر در آند و تقریباً ۵

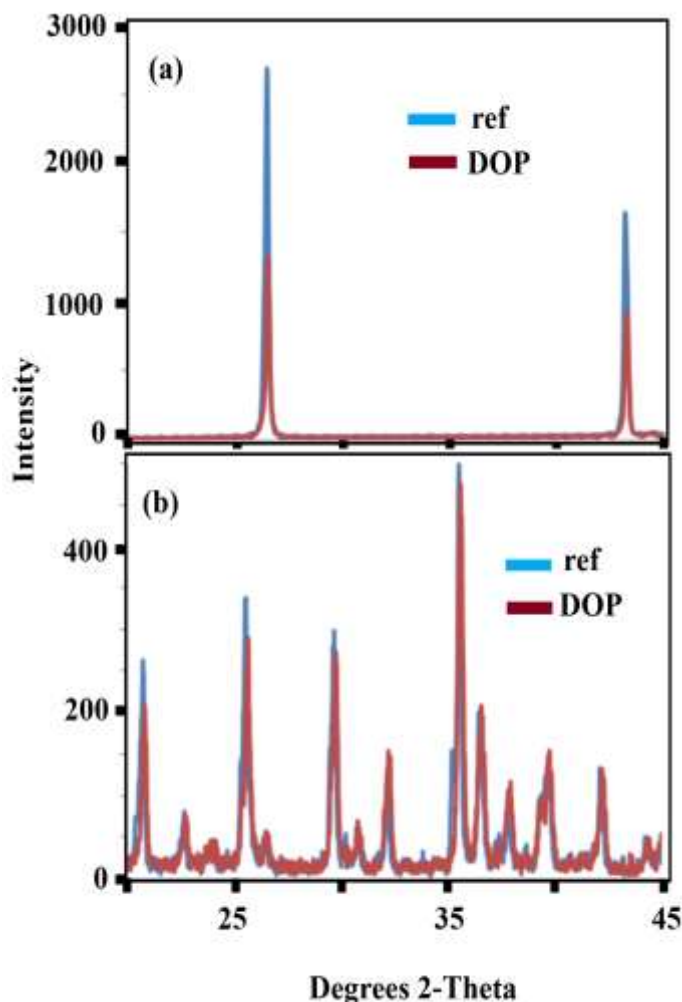
نانومتر در کاتد در حضور دوپامین کاهش یافته است. این کاهش ذرات باعث افزایش عملکرد باتری می‌شود که عملکرد الکتروشیمیایی سلول را افزایش می‌دهد. لازم به تاکید است که وجود دوپامین بر ساختار سلول‌ها تاثیری ندارد و این نشان می‌دهد که تاثیر مخربی بر سایر اجزای باتری ندارد.



شکل ۸. تصاویر SEM بعد از ۲۰۰ چرخه شارژ و دشارژ برای (الف) آند گرافیتی عاری از دوپامین (STD)، (ب) کاتد LFP عاری از دوپامین (STD)، (ج) آند حاوی دوپامین (۰,۰۵ درصد وزنی)، (د) کاتد LFP حاوی دوپامین (۰,۰۵ درصد وزنی).

تکنیک پراش اشعه ایکس (XRD) برای ارزیابی تغییرات در ساختار کریستالی آند و کاتد در حضور و عدم حضور دوپامین هیدروکلراید استفاده شد. شکل ۹ بررسی XRD نمونه‌های آند و کاتد را قبل و بعد از تزریق دوپامین نشان می‌دهد. به طور کلی، بررسی XRD کاهش شدت پیک را در آند و کاتد به دنبال تزریق دوپامین نشان داد. با این حال، کاهش شدت مشاهده شده در

تجزیه و تحلیل XRD، به احتمال زیاد به دلیل تجزیه دوپامین یا آمورفیزاسیون در داخل الکترولیت است. لازم به ذکر است که حداکثر شدت‌های ۲۵۹۱۳ و ۱۶۴۰۷ در قسمت آند به ترتیب با دو مقدار در ناحیه ۲۶،۴۹ و ۴۳،۲۵ درجه مطابقت دارد، در حالی که در بخش کاتد، بیشترین شدت‌های ۳۳۸ و ۴۹۹ مربوط به دو مقدار در ۲۵،۵۷ و ۳۵،۵۲ درجه است.

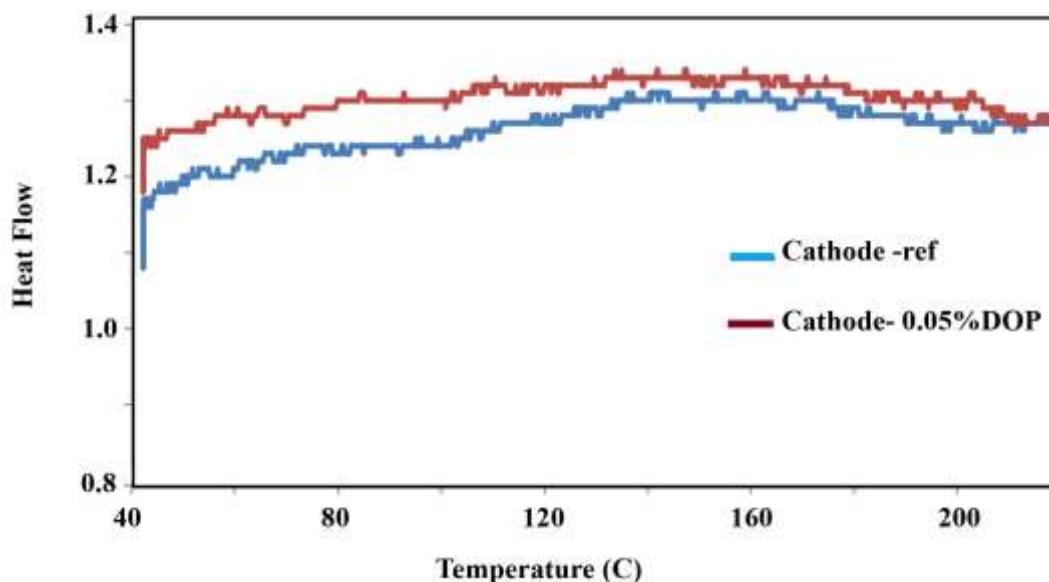


شکل ۹. نمودار XRD برای (الف) آند گرافیت و (ب) کاتد LFP، به ترتیب برای نمونه عاری از دوپامین (STD) و نمونه حاوی دوپامین بهینه (۰،۰۵ درصد وزنی)

برای ارزیابی مقاومت حرارتی هیدروکلراید دوپامین در باتری‌های لیتیوم-یون از آنالیز DSC استفاده شد. الکترولیت‌های کلاسیک در طول زمان به دلیل تبخیر حلال در دماهای بالا وزن کم می‌کنند. دلیل اصلی ناپایداری حرارتی باتری‌های لیتیومی، یک واکنش گرمازا بین الکترولیت و کاتد استفاده شده است. آزمایش‌ها نشان داده‌اند که افزودن ۳ درصد مواد افزودنی به کاتد در طول ساخت آن، مانند پلیمرها (پلی‌وینیلیدین فلوراید) یا مایعات یونی (بوتیل متیل ایمیدازولیوم)، پایداری حرارتی آن را افزایش می‌دهد [۵۱، ۵۲]. از تکنیک کالریمتری دیفرانسیل (DSC) برای تعیین گرمای تبلور باتری‌ها در حضور و عدم حضور هیدروکلراید دوپامین استفاده شد. پس از باز کردن باتری‌ها و انجام آنالیز DSC، نتایج نشان می‌دهد که افزودن دوپامین باعث افزایش پایداری



حرارتی نمونه‌ها می‌شود (شکل ۱۰). همانطور که قبلاً گفته شد، اوربیتال‌های HOMO و LUMO دوپامین مسئول این رفتار هستند که در آن دوپامین قبل از سایر اجزای الکترولیت تجزیه می‌شود و شاید تشکیل SEI را به تاخیر بیندازد.



شکل ۱۰. تصویر DSC حاصل از بررسی کاتد نمونه شاهد (STD) و نمونه حاوی دوپامین بهینه (۰.۰۵ درصد وزنی)

هیدروکلراید دوپامین به عنوان یک افزودنی جدید برای باتری‌های صنعتی سیلندری LFP/گرافیت ۳۸۱۲۰ در نظر گرفته شد. هدف از این تلاش افزایش عملکرد باتری، پایداری دما، حفظ ظرفیت و تسهیل تشکیل لایه محافظ CEI و SEI برای بهبود چرخه پذیری بود. خوشبختانه، نتایج حاصل از بررسی‌ها اهداف مورد نظر را تایید کرد. علت این رفتار را می‌توان در سطوح دوپامین HOMO و LUMO جستجو کرد. همان‌طور که قبلاً گفته شد، این سطوح پتانسیل اکسیداسیون و کاهش بیشتری نسبت به سایر ترکیبات آلی موجود در الکترولیت‌های باتری از خود نشان می‌دهند، که قبل از مواد دیگر تجزیه می‌شود و در نتیجه پایداری سطح SEI در باتری بهبود می‌یابد. این کار به دلیل واکنش برتر آند به کاتد قابل توجه است. شاید توضیح این موضوع به دلیل شباهت‌های ساختاری بین دوپامین و گرافیت باشد. این امر به این دلیل است که پیوند آبگریز و اندروالسیل یا حتی بین لایه‌های هیدروکلراید دوپامین و گرافیت امکان‌پذیر است و در نتیجه عملکرد آند بهتری را نشان می‌دهد. هیدروکلراید دوپامین نسبت به سایر افزودنی‌های آلی که معمولاً در الکترولیت‌ها یافت می‌شود، به علت ایمنی بالاتر و مقرون به صرفه بودن به شدت مورد توجه است و می‌توان از آن به عنوان یک افزودنی امیدوار کننده استفاده کرد.

جدول ۴. مقایسه افزودنی‌های مختلف در باتری با کاتد LFP

	Additive	Anode/Cathode	Cycles	Capacity (mAh/g)	Performance	Ref.
1	Ethoxy(pentafluoro)cyclotriphosphazene (PFPN)	LFP/Li	500	127.9	Flame-retardant lithium-ion batteries Balancing Ionic and Electronic Conduction	[53]
2	VC + PS + TMSBTA electrolytes	LFP/Li	500	120	Suppressing aluminum corrosion	[54]
3	1-ethyl-3-methyl-imidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl) imide (EMITFSI) %11 +(LiTFSI)	LFP/Li	350	~108	Improve the safety and high-temperature performance	[55]
4	1-(2-ethoxyethyl)-1- methylpyrrolidinium bis(trifluoromethylsulfonyl) imide (PYR1(2o2) TFSI) + dimethyl carbonate (DMC) + LiTFSI	LFP/Li	200	200	High-Rate Capability	[56]
5	Phosphonate functionalized imidazolium ionic liquid (PFIL)	LFP/Li	100	260	Improves the capacity retention and Coulombic efficiency	[57]
6	Lithium difluoro(oxalato) borate (LiDFOB)	LFP/Li	100	125	Improves the capacity retention and Coulombic efficiency	[58]
7	Lithium difluoro(oxalato) borate (LiDFOB) + LiNO <sub>3</sub> + triethyl phosphate (TEP)	LFP/Li	100	140	Redox active shuttles in lithium-ion batteries	[58]
8	Bis-annulated 9,10-bis(2-methoxyethoxy)-1,2,3,4,5,6,7,8-octahydro-1,4:5,8-dimethano-anthracene	LFP/Graphite	120	2.25 mAh	Overcharge protection of lithium-ion batteries	[59]
9	N-phenylmaleimide (NPM)	LFP/Li	12	80	Suppressing capacity loss increasing life-time	[60]
10	1,3-propane sultone (PS)	LFP/ Graphite	100	1.25 mAh	Suppressing capacity loss increasing life-time	[61]
11	1,3,2-dioxathiolane-2,2-dioxide (DTD)	LFP/ Graphite	160	1.75 mAh	Suppressing capacity loss increasing life-time	[61]
12	Sulfopropionic acid anhydride (SPA)	LFP/ Graphite	100	1.9 mAh	Suppressing capacity loss increasing life-time	[61]
13	Prop-1-ene-1,3-sultone (PES)	LFP/ Graphite	100	1.4 mAh	Suppressing capacity loss increasing life-time	[61]
14	1-diphenylphosphoryloxy-4-methylbenzene (DPMB)	LFP/Li	100	150	safety performance flame-retardant and overcharge	[62]
15	Dopamine	Commercial LFP/Graphite (Cylindrical 38120)	200	10131	Suppressing capacity loss increasing life-time	This work

## ۴- نتیجه گیری

این مطالعه نشان داد که دوپامین می‌تواند به عنوان یک افزودنی تشکیل دهنده فیلم برای افزایش عملکرد الکتروشیمیایی و ایمنی سلول‌ها استفاده شود. پس از انجام تحقیقات، مشخص شد که باتری با افزودنی نسبت به باتری بدون پس از ۲۰۰ چرخه شارژ/دشارژ، ظرفیت نگهداری و CE اولیه بهتری را نشان می‌دهد. این افزودنی منجر به تشکیل یک لایه CEI پایدار شد که به افزایش پایداری چرخه‌ای و حفظ ظرفیت باتری کمک کرد. انرژی HOMO و LUMO برای ساختارهای EC، DMC، DEC و DOP با استفاده از نرم‌افزار Gaussian09 محاسبه شد. یافته‌های این مطالعه نشان می‌دهد که افزودنی‌ها در هر دو شرایط

کاتدی و آندی پایداری نشان می‌دهند. نتایج FE-SEM و XRD نشان داد که افزودنی می‌تواند تشکیل یک فیلم SEI قوی‌تر و پایدارتر را ترویج کند. به طور کلی، نتایج ما افزایش پایداری حرارتی، تسریع تشکیل SEI در گرافیت، بهبود CEI در سطح کاتد LFP و حفظ ظرفیت ۱۰۰٪ پس از ۲۰۰ چرخه را نشان داد. این افزودنی نقش سازنده در قبال کاتد LFP، برای افزایش عملکرد باتری لیتیوم-یون بدون ایجاد خطرات احتراق یا محیطی ایجاد می‌کند. این مطالعه یک رویکرد عملی برای توسعه باتری‌های ایمن و با چگالی انرژی بالا با ترکیب دوپامین به عنوان یک افزودنی مؤثر ارائه می‌کند.

## ۵- تقدیر و تشکر

نویسندگان این مقاله، از حمایت‌های مالی و علمی دانشگاه کاشان تحت اهدای گرنت با شماره ۱/۱۳۱۱۴۴۳ تشکر و قدردانی می‌نمایند.

## ۶- منابع و مآخذ

- [1] Etacheri, V., Marom, R., Elazari, R., Salitra, G., & Aurbach, D. (2011). Challenges in the development of advanced Li-ion batteries: a review. *Energy & Environmental Science*, 4(9), 3243-3262.
- [2] Goodenough, J. B., & Kim, Y. (2010). Challenges for rechargeable Li batteries. *Chemistry of materials*, 22(3), 587-603. .
- [3] Zaryabi, H. (2010). Age of lithium batteries. *Applied Chemistry Today*, 5(16), 13-30.
- [4] Heidari, , Saadatjoo, , & Dostmohamadi, (2010). Thcnological Development Batteries in Medical Instrment. *Applied Chemistry Today*, 5(15), 13-18. doi: 10.22075/chem.2017.572
- [5] Rupp, H., Bhandary, R., Kulkarni, A., & Binder, W. (2022). Printable Electrolytes: Tuning 3D-Printing by Multiple Hydrogen Bonds and Added Inorganic Lithium-Salts. *Advanced Materials Technologies*, 7(8), 2200088.
- [6] Zhu, Y., Li, Y., Bettge, M., & Abraham, D. P. (2012). Positive electrode passivation by LiDFOB electrolyte additive in high-capacity lithium-ion cells. *Journal of the Electrochemical Society*, 159(12), A2109.
- [7] Daryanavard, M., & Shahrokhi, P. (2024). Preparation, Characterization, and Application of Zinc Borate as a Fire Retardant Agent for Poly (acrylonitrile). *Applied Chemistry Today*, 19(70), 215-230.
- [8] TAHERPUR, H., POURHERAVI, M., & ASHOURI, M. F. (2016). Exploring the PES of the Staudinger Reaction between (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHCH<sub>2</sub>N<sub>3</sub> and (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>P by DFT Method.
- [9] Fouladvand, M., Naji, L., & Javanbakht, M. (2020). Investigating effect of Graphene Oxide on the morphology and electrochemical properties of Polymer Electrolyte based on Poly (vinylidene fluoride) for lithium-ion batteries. *Applied Chemistry Today*, 15(54), 257-272.
- [10] Liang, B., Liu, Y., & Xu, Y. (2014). Silicon-based materials as high capacity anodes for next generation lithium ion batteries. *Journal of Power sources*, 267, 469-490.
- [11] Zhang, S., He, M., Su, C. C., & Zhang, Z. (2016). Advanced electrolyte/additive for lithium-ion

- batteries with silicon anode. *Current opinion in chemical engineering*, 13, 24-35.
- [12] Zhou, X., Yin, Y. X., Wan, L. J., & Guo, Y. G. (2012). Self-assembled nanocomposite of silicon nanoparticles encapsulated in graphene through electrostatic attraction for lithium-ion batteries. *Advanced Energy Materials*, 2.
- [13] Luo, W., Chen, X., Xia, Y., Chen, M., Wang, L., Wang, Q., ... & Yang, J. (2017). Surface and interface engineering of silicon-based anode materials for lithium-ion batteries. *Advanced Energy Materials*, 7(24), 1701083.
- [14] Ramasubramanian, B., Sundarrajan, S., Chellappan, V., Reddy, M. V., Ramakrishna, S., & Zaghbi, K. (2022). Recent development in carbon-LiFePO<sub>4</sub> cathodes for lithium-ion batteries: a mini review. *Batteries*, 8(10), 133.
- [15] Mao, B., Liu, C., Yang, K., Li, S., Liu, P., Zhang, M., ... & Sun, J. (2021). Thermal runaway and fire behaviors of a 300 Ah lithium ion battery with LiFePO<sub>4</sub> as cathode. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 139, 110717.
- [16] Lei, W., Jiao, X., Yang, S., Ajdari, F. B., Salavati-Niasari, M., Feng, Y., ... & Song, J. (2022). Temperature and stress-resistant solid state electrolyte for stable lithium-metal batteries. *Energy Storage Materials*, 49, 502-508.
- [17] Lei, W., Zhang, C., Qiao, R., Ravivarma, M., Chen, H., Ajdari, F. B., ... & Song, J. (2023). Stable Li|LAGP interface enabled by confining solvate ionic liquid in a hyperbranched polyanionic copolymer for NASICON-based solid-state batteries. *ACS Applied Energy Materials*, 6(8), 4363-4371.
- [18] Boorboor Ajdari, F., Asghari, P., Molaei Aghdam, A., Abbasi, F., Rao, R. P., Abbasi, A., ... & Mikaeili Chahartagh, N. (2024). Silicon Solid State Battery: The Solid-State Compatibility, Particle Size, and Carbon Compositing for High Energy Density. *Advanced Functional Materials*, 2314822.
- [19] Kim, K., Ma, H., Park, S., & Choi, N. S. (2020). Electrolyte-additive-driven interfacial engineering for high-capacity electrodes in lithium-ion batteries: promise and challenges. *ACS Energy Letters*, 5(5), 1537-1553.
- [20] Li, L., Wang, D., Xu, G., Zhou, Q., Ma, J., Zhang, J., ... & Cui, G. (2022). Recent progress on electrolyte functional additives for protection of nickel-rich layered oxide cathode materials. *Journal of Energy Chemistry*, 65, 280-292.
- [21] Qian, Y., Kang, Y., Hu, S., Shi, Q., Chen, Q., Tang, X., ... & Deng, Y. (2020). Mechanism study of unsaturated tripropargyl phosphate as an efficient electrolyte additive forming multifunctional interphases in lithium ion and lithium metal batteries. *ACS applied materials & interfaces*, 12(9), 10443-10451.
- [22] Che, Y., Lin, X., Xing, L., Guan, X., Guo, R., Lan, G., ... & Li, W. (2021). Protective electrode/electrolyte interphases for high energy lithium-ion batteries with p-toluenesulfonyl fluoride electrolyte additive. *Journal of Energy Chemistry*, 52, 361-371.
- [23] Li, J., Liao, Y., Fan, W., Li, Z., Li, G., Zhang, Q., ... & Li, W. (2020). Significance of electrolyte

- additive molecule structure in constructing robust interphases on high-voltage cathodes. *ACS Applied Energy Materials*, 3(3), 3049-3058.
- [24] Hu, Z., Wang, K., Che, Y., Liu, M., Zhang, W., Xing, L., ... & Li, W. (2021). A Novel electrolyte additive enables high-voltage operation of nickel-rich oxide/graphite cells. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 12(18), 4327-4338.
- [25] Lei, S., Zeng, Z., Cheng, S., & Xie, J. (2023). Fast-charging of lithium-ion batteries: A review of electrolyte design aspects. *Battery Energy*, 2(5), 20230018.
- [26] Kim, T., Choi, W., Shin, H. C., Choi, J. Y., Kim, J. M., Park, M. S., & Yoon, W. S. (2020). Applications of voltammetry in lithium ion battery research. *Journal of Electrochemical Science and Technology*, 11(1), 14-25.
- [27] Liu, L., Gao, W., Cui, Y., & Chen, S. (2020). A bifunctional additive bi (4-fluorophenyl) sulfone for enhancing the stability and safety of nickel-rich cathode based cells. *Journal of Alloys and Compounds*, 820, 153069.
- [28] Sungjemmenla, SK, V., Soni, C. B., Kumar, V., & Seh, Z. W. (2022). Understanding the cathode–electrolyte interphase in lithium-ion batteries. *Energy Technology*, 10(9), 2200421.
- [29] Liao, X. Q., Li, F., Zhang, C. M., Yin, Z. L., Liu, G. C., & Yu, J. G. (2021). Improving the stability of high-voltage lithium cobalt oxide with a multifunctional electrolyte additive: *Interfacial analyses. Nanomaterials*, 11(3), 609..
- [30] Xu, J. (2022). Critical review on cathode–electrolyte interphase toward high-voltage cathodes for Li-ion batteries. *Nano-micro letters*, 14(1), 166.
- [31] Lee, S. J., Han, J. G., Lee, Y., Jeong, M. H., Shin, W. C., Ue, M., & Choi, N. S. (2014). A bi-functional lithium difluoro (oxalato) borate additive for lithium cobalt oxide/lithium nickel manganese cobalt oxide cathodes and silicon/graphite anodes in lithium-ion batteries at elevated temperatures. *Electrochimica Acta*, 137, 1-8.
- [32] Wang, W., & Yang, S. (2017). Enhanced overall electrochemical performance of silicon/carbon anode for lithium-ion batteries using fluoroethylene carbonate as an electrolyte additive. *Journal of Alloys and Compounds*, 695, 3249-3255.
- [33] Chatterjee, K., Pathak, A. D., Sahu, K. K., & Singh, A. K. (2020). New Thiourea-based ionic liquid as an electrolyte additive to improve cell safety and enhance electrochemical performance in lithium-ion batteries. *ACS omega*, 5(27), 16681-16689.
- [34] Cho, Y. H., Kim, K., Ahn, S., & Liu, H. K. (2011). Allyl-substituted triazines as additives for enhancing the thermal stability of Li-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 196(3), 1483-1487.
- [35] Kanamura, K. (1999). Anodic oxidation of nonaqueous electrolytes on cathode materials and current collectors for rechargeable lithium batteries. *Journal of power sources*, 81, 123-129.
- [36] Zheng, Q., Xing, L., Yang, X., Li, X., Ye, C., Wang, K., ... & Li, W. (2018). N-Allyl-N, N-Bis (trimethylsilyl) amine as a novel electrolyte additive to enhance the interfacial stability of a Ni-rich

- electrode for Lithium-ion batteries. *ACS applied materials & interfaces*, 10(19), 16843-16851.
- [37] Zheng, Y., Xu, N., Chen, S., Liao, Y., Zhong, G., Zhang, Z., & Yang, Y. (2020). Construction of a stable LiNi<sub>0.8</sub>Co<sub>0.1</sub>Mn<sub>0.1</sub>O<sub>2</sub> (NCM811) cathode interface by a multifunctional organosilicon electrolyte additive. *ACS Applied Energy Materials*, 3(3), 2837-2845.
- [38] Liu, G., Jiao, T., Cheng, Y., Zhou, K., Zou, Y., Wang, M., ... & Zheng, J. (2021). Interfacial enhancement of silicon-based anode by a lactam-type electrolyte additive. *Acs Applied Energy Materials*, 4(9), 10323-10332.
- [39] Lee, S. H., Yoon, S., Hwang, E. H., Kwon, Y. G., Lee, Y. G., & Cho, K. Y. (2018). [4, 4'-bi (1, 3, 2-dioxathiolane)] 2, 2'-dioxide: A novel cathode additive for high-voltage performance in lithium ion batteries. *Journal of Power Sources*, 378, 112-118.
- [40] Park, E. J., Kwon, Y. G., Yoon, S., & Cho, K. Y. (2019). Synergistic high-voltage lithium ion battery performance by dual anode and cathode stabilizer additives. *Journal of Power Sources*, 441, 126668.
- [41] Lee, H., Han, T., Cho, K. Y., Ryou, M. H., & Lee, Y. M. (2016). Dopamine as a novel electrolyte additive for high-voltage lithium-ion batteries. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 8(33), 21366-21372.
- [42] Peljo, P., & Girault, H. H. (2018). Electrochemical potential window of battery electrolytes: the HOMO–LUMO misconception. *Energy & Environmental Science*, 11(9), 2306-2309.
- [43] Peljo, P., & Girault, H. H. (2018). Electrochemical potential window of battery electrolytes: the HOMO–LUMO misconception. *Energy & Environmental Science*, 11(9), 2306-2309.
- [44] Borodin, O. (2019). Challenges with prediction of battery electrolyte electrochemical stability window and guiding the electrode–electrolyte stabilization. *Current Opinion in Electrochemistry*, 13, 86-93.
- [45] Park, S., Choi, G., Lim, H. Y., Jung, K. M., Kwak, S. K., & Choi, N. S. (2023). A Phosphorofluoridate-Based Multifunctional Electrolyte Additive Enables Long Cycling of High-Energy Lithium-Ion Batteries. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 15(28), 33693-33702.
- [46] Liu, M. C., Liu, Q. S., Quan, Y. Z., Yu, J. L., Wu, G., Wang, X. L., & Wang, Y. Z. (2024). Phosphorus-silicon-integrated electrolyte additive boosts cycling performance and safety of high-voltage lithium-ion batteries. *Chinese Chemical Letters*, 35(8), 109123.
- [47] Kim, K. J., Kim, J. H., Park, M. S., Kwon, H. K., Kim, H., & Kim, Y. J. (2012). Enhancement of electrochemical and thermal properties of polyethylene separators coated with polyvinylidene fluoride–hexafluoropropylene co-polymer for Li-ion batteries. *Journal of power Sources*, 198, 298-302.
- [48] Jeong, Y. B., & Kim, D. W. (2004). Cycling performances of Li/LiCoO<sub>2</sub> cell with polymer-coated separator. *Electrochimica acta*, 50(2-3), 323-326.
- [49] Lee, J. R., Won, J. H., Kim, J. H., Kim, K. J., & Lee, S. Y. (2012). Evaporation-induced self-assembled silica colloidal particle-assisted nanoporous structural evolution of poly (ethylene

- terephthalate) nonwoven composite separators for high-safety/high-rate lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 216, 42-47.
- [50] Park, J. H., Kim, J. S., Shim, E. G., Park, K. W., Hong, Y. T., Lee, Y. S., & Lee, S. Y. (2010). Polyimide gel polymer electrolyte-nanoencapsulated LiCoO<sub>2</sub> cathode materials for high-voltage Li-ion batteries. *Electrochemistry Communications*, 12(8), 1099-1102.
- [51] Duh, Y. S., Sun, Y., Lin, X., Zheng, J., Wang, M., Wang, Y., ... & Yu, G. (2021). Characterization on thermal runaway of commercial 18650 lithium-ion batteries used in electric vehicles: *A review*. *Journal of Energy Storage*, 41, 102888.
- [52] Wu, Y., Wang, S., Li, H., Chen, L., & Wu, F. (2021). Progress in thermal stability of all-solid-state-Li-ion-batteries. *InfoMat*, 3(8), 827-853.
- [53] Long, J., Huang, J., Miao, Y., Huang, H., Chen, X., Wu, J., ... & Chen, Y. (2024). A multi-functional electrolyte additive for fast-charging and flame-retardant lithium-ion batteries. *Journal of Materials Chemistry A*.
- [54] Moon, H., Kim, D., Park, G., Shin, K., Cho, Y., Gong, C., ... & Choi, N. S. Balancing Ionic and Electronic Conduction at the LiFePO<sub>4</sub> Cathode–Electrolyte Interface and Regulating Solid Electrolyte Interphase in Lithium-Ion Batteries. *Advanced Functional Materials*, 2403261.
- [55] Shangguan, X., Jia, G., Li, F., Liu, S., Yang, G., Wu, K., & Wu, Z. (2018). 1-Ethyl-3-Methyl-Imidazolium Bis (Trifluoromethane-sulfonyl) Imide as an Electrolyte Additive in LiFePO<sub>4</sub>-Based Batteries for Suppressing Aluminum Corrosion. *Energy Technology*, 6(9), 1667-1674.
- [56] Zhang, S., Li, J., Jiang, N., Li, X., Pasupath, S., Fang, Y., ... & Dang, D. (2019). Rational Design of an Ionic Liquid-Based Electrolyte with High Ionic Conductivity Towards Safe Lithium/Lithium-Ion Batteries. *Chemistry–An Asian Journal*, 14(16), 2810-2814.
- [57] Zhao, K., Liang, H., Zhou, M., Zhang, G., Zhao, C., Ge, J., ... & Gao, Z. (2018). Enhancing High-Rate Capability by Introducing Phosphonate Functionalized Imidazolium Ionic Liquid into Organic Carbonate Electrolyte. *ChemistrySelect*, 3(16), 4421-4424.
- [58] Brown, Z. L., Heiskanen, S., & Lucht, B. L. (2019). Using triethyl phosphate to increase the solubility of LiNO<sub>3</sub> in carbonate electrolytes for improving the performance of the lithium metal anode. *Journal of The Electrochemical Society*, 166(12), A2523-A2527.
- [59] Zhang, J., Shkrob, I. A., Assary, R. S., Zhang, S., Hu, B., Liao, C., ... & Zhang, L. (2018). Dual overcharge protection and solid electrolyte interphase-improving action in Li-ion cells containing a bis-annulated dialkoxyarene electrolyte additive. *Journal of Power Sources*, 378, 264-267.
- [60] Wang, B., Xia, Q., Zhang, P., Li, G. C., Wu, Y. P., Luo, H. J., ... & van Ree, T. (2008). N-Phenylmaleimide as a new polymerizable additive for overcharge protection of lithium-ion batteries. *Electrochemistry communications*, 10(5), 727-730.
- [61] Jankowski, P., Lindahl, N., Weidow, J., Wiczorek, W., & Johansson, P. (2018). Impact of sulfur-containing additives on lithium-ion battery performance: from computational predictions to full-cell

assessments. *ACS Applied Energy Materials*, 1(6), 2582-2591.

[62] Yan, P., Zhu, Y., Pan, X., & Ji, H. (2021). A novel flame-retardant electrolyte additive for safer lithium-ion batteries. *International Journal of Energy Research*, 45(2), 2776-2784.