نشریه مباحث برگزیده در انرژی، دوره ۴، شماره ۲، سال ۱۴۰۲، صفحات ۱ تا ۱۰

مقاله مروری

ملزومات پدیده خوردگی در باتری‌های لیتیوم-یون

محمد سجادنژاد*

گروه مهندسی مواد، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه یاسوج، یاسوج، ایران
* نویسنده مسئول: m.sajjadnejad@yu.ac.ir ،m.sajjadnejad@yahoo.com

دریافت: ۱۴۰۳/۰۶/۰۹ پذیرش: ۱۴۰۳/۰۷/۱۵

چکیده

در عصر حاضر باتری‌های لیتیوم یون تجاری‌سازی شده‌اند و تحقیقات گسترده‌ای بر روی بهبود خواص آنها انجام می‌شود. مواردی که در حال حاضر بخش عمده‌ی تحقیقات را به خود اختصاص داده‌اند عبارت‌اند از: کاهش قیمت باتری، افزایش دانسیته‌ی انرژی باتری، افزایش طول عمر و بهبود ایمنی باتری. در کاربردهای نظامی و صنایع هوایی توجه ویژه‌ای به اعتبار و ایمنی باتری می‌شود. تخریب تدریجی مواد بکار رفته در باتری‌های لیتیوم یون در زمان‌های طولانی باعث تأثیر منفی بر عملکرد الکتریکی، طول عمر و ایمنی باتری می‌شود. این امر از طریق افزایش مقاومت الکتریکی باتری و حتی قطع اتصال داخلی باتری، تولید محصولات خوردگی و ایجاد فیلم‌های پسیو بر سطح مواد، ایجاد مواد آلاینده در داخل باتری که ممکن است با مواد فعال واکنش دهد و منجر به از دست رفتن یکنواختی در مواد داخل باتری شود و نهایتاً تخریب الکترولیت صورت می‌پذیرد. اکثر موادی که در باتری‌های لیتیوم یون به کار می‌روند پس از شناسایی این مشکلات در ساختار باتری اصلاح می‌شوند. این مقاله عمدتا به وقوع پدیده خوردگی در کالکتورهای مثبت و منفی جریان در باتری‌های لیتیوم یون می‌پردازد.

کلید واژگان: خوردگی، باتری، لیتیوم-یون، کالکتور جریان

Essentials of corrosion phenomena in lithium-ion batteries

Mohammad Sajjadnejad*

Department of Materials Engineering, School of Engineering, Yasouj University, Yasuj, Iran
*Corresponding author: m.sajjadnejad@yahoo.com, m.sajjadnejad@yu.ac.ir

Received: 30-08-2024 Accepted: 06-10-2024

Abstract

Nowadays, lithium-ion batteries have been commercialized and extensive research is done on improving their properties. The things that are currently the major part of the research are reducing the price of the battery, increasing the energy density of the battery, increasing the lifespan and improving the safety of the battery. In military applications and aviation industries, special attention is paid to battery reliability and safety. The gradual degradation of the materials used in lithium-ion batteries over a long period of time has a negative effect on the electrical performance, lifespan and safety of the battery. This is through increasing the electrical resistance of the battery and even cutting the internal connection of the battery, producing corrosion products and creating passive films on the surface of the material, creating pollutants inside the battery that may react with active materials and leading to loss of uniformity in the inside materials of the battery and finally the electrolyte is destroyed. Most of the materials used in lithium-ion batteries were modified after identifying these problems in the battery structure. This article mainly deals with the phenomenon of corrosion in positive and negative current collectors in lithium-ion batteries.

Keywords: Corrosion, battery, lithium-ion, current collector

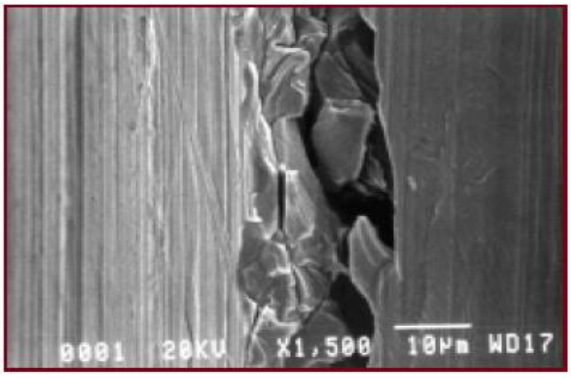
[Downloaded from yujs.yu.ac.ir on 2026-11-10]

[DOI: 10.61186/jste.4.2.1]

۱- مقدمه

پدیده خوردگی طبق تعریف، واکنش شیمیایی یا الکتروشیمیایی بین یک ماده، معمولا یک فلز، و محیط اطراف آن می‌باشد که به تغییر خواص ماده منجر خواهد شد. پدیده خوردگی در تمامی دسته‌های اصلی مواد، شامل فلزات، سرامیک‌ها، پلیمرها و کامپوزیت‌ها اتفاق می‌افتد، اما وقوع آن در فلزات آنقدر شایع و فراگیر بوده و اثرات مخربی بجای می‌گذارد که هرگاه صحبت از خوردگی به میان می‌آید، ناخودآگاه خوردگی یک فلز به ذهن متبادر می‌شود. خوردگی معمولا فرایندی زیان‌آور است، لیکن گاهی اوقات مفید واقع می‌شود. بطور مثال آلودگی محیط به محصولات خوردگی و آسیب دیدن عملکرد یک سیستم از جنبه‌های زیان‌آور خوردگی و تولید انرژی الکتریکی در یک باطری و حفاظت کاتدی سازه‌های مختلف از فواید آن هستند، اما تاثیرات مخرب و هزینه‌های به بار آمده به واسطه این فرایند به مراتب بیشتر است. با نگاهی به آمار منتشر شده از خسارات مستقیم و غیر مستقیم خوردگی به اقتصاد کشورها می‌توان به هزینه‌های سرسام‌آور این پدیده پی برد. یک مطالعه دو ساله از ۱۹۹۹ تا ۲۰۰۰ در آمریکا نشان داد که هزینه‌های مستقیم خوردگی ۲۷۶ میلیارد دلار در سال بوده است که این رقم تقریبا ۳/۱٪ از تولید ناخالص داخلی آمریکا را تشکیل می دهد. از این رقم هزینه‌ای بالغ بر ۱۳۷/۹ میلیارد دلار به بخش صنعت مربوط می‌باشد که خود دارای زیرشاخه‌های مختلفی است [۲-۱]. در ایران نیز پدیده خوردگی خسارات قابل توجهی را در صنایع گوناگون بوجود آورده است. بر اساس برخی بررسی‌های غیر رسمی، زیان اقتصادی مستقیم ناشی از خوردگی در ایران در سال ۱۳۷۳ حدود ۵۰۰۰ میلیارد ریال، در سال ۱۳۷۵ حدود ۹۰۰۰ میلیارد ریال و در سال ۱۳۷۹حدود ۲۷۵۰۰ میلیارد ریال برآورد شده است. از مشکلات خوردگی جدی که در باتری‌های حاوی لیتیم مشاهده شده‌اند، می‌توان به ترک خوردگی محیطی[1] در مناطق تحت تنش کالکتورهای نیکلی در باتری‌های $Li/SOCl_2$ اشاره نمود که به خوردگی فلزات در محیط‌های بازی مرتبط است. یک نمونه از این شبکه‌های کالکتور در شکل ۱ نمایش یافته است. در باتری‌های Li/SO_2 مشکل ترک خوردگی در جعبه باتری که از جنس استیل با پوشش نیکل است، باعث تخریب باتری می‌شود. مکانیزم‌های خوردگی مشابهی ممکن است در باتری‌های لیتیوم-یون مشاهده شود.

این موارد در کنار افزایش سریع مقاومت الکتریکی در برخی باتری‌های لیتیوم یون اهمیت مطالعه بر روی اعتبار و طول عمر باتری‌های لیتیوم یون را نشان می‌دهد [۱].



شکل ۱- تصویر میکروسکوپ SEM از سطح کالکتور جریان نیکلی در باتری $Li/SOCl_2$ [۱].

در بررسی خوردگی به عنوان یک فرایند اکسیداسیون، با توجه به اینکه از لحاظ ترمودینامیکی مواد اکسید شده نسبت به مواد در حالت معمولی، در سطح پایین‌تری از انرژی قرار دارند، بنابراین تمایل رسیدن به سطح انرژی پایین‌تر سبب اکسید (خورده) شدن فلز می‌گردد. با این توضیح می‌توان گفت که هیچگاه نمی‌توان به طور کامل از خوردگی جلوگیری نمود، بلکه باید به نحوی میزان خوردگی را به حد قابل قبول رسانید [۳]. به طور کلی برای بررسی یک آلیاژ از نظر مقاومت در برابر خوردگی باید پارامترهای گوناگونی را مورد بررسی قرار داد، اما شاید متداول‌ترین راه برای بررسی مسائل خوردگی و همچنین مقایسه فلزات مختلف با یکدیگر، بیان نمودن سرعت و یا نرخ انجام واکنش خوردگی باشد. برای انجام این کار راه‌ها و مقیاس‌های متفاوتی وجود دارد. برای بیان سرعت خوردگی می‌توان درصد کاهش وزن را بر حسب میلی‌گرم بر سانتی‌متر مربع بر روز[2] (mdd) بیان نمود. البته این معیار چندان مناسب نمی‌باشد، زیرا در اکثر موارد محصولات حاصل از واکنش خوردگی (اکسید و یا هیدروکسید فلز) بر روی سطح فلز می‌مانند و در حقیقت سبب افزایش وزن فلز بعد از انجام واکنش خوردگی می‌گردند. بنابراین معمولاً به دلیل اهمیت بیشتر ضخامت قطعه، از معیار هزارم اینچ در سال[3] (mpy) استفاده می‌گردد، یعنی در طول یک سال چه میزان از ضخامت جسم کاسته می‌شود.

[1] Environmentally assisted cracking

[2] Milligrams per square diameter per day

[3] Miles per year

[Downloaded from yujs.yu.ac.ir on 2026-11-10]

[DOI: 10.61186/jste.4.2.1]

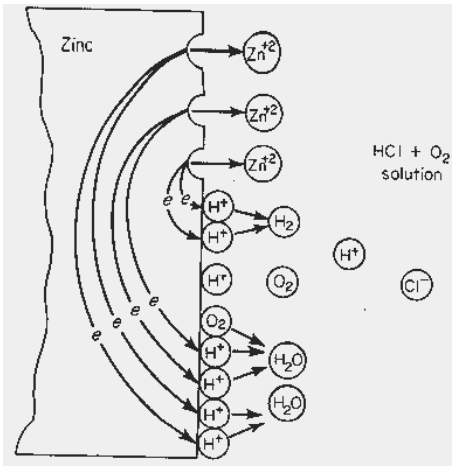
خوردگی را می‌توان از نظر الکتروشیمیایی نیز مورد بررسی قرار داد. به طور کلی هر واکنشی را که بتوان به دو واکنش جداگانه آندی و کاتدی قسمت نمود، واکنش الکتروشیمیایی می‌نامند. برای انجام واکنش خوردگی، سه عامل آند (قسمتی که الکترون تولید می‌نماید و یا به عبارت دیگر اکسید می‌گردد)، کاتد (قسمتی از فلز که الکترون می‌گیرد و یا واکنش احیا در آن صورت می‌گیرد) و در نهایت الکترولیت (مکانی برای برقراری اتصال یونی بین آند و کاتد) لازم می‌باشد. در حقیقت باید بین آند و کاتد هم اتصال الکتریکی (برای مبادله الکترون) و هم اتصال الکترولیتی (برای مبادله یون) برقرار باشد. با از بین بردن هر کدام از این اتصالات واکنش خوردگی نیز متوقف می‌گردد [۴]. به عنوان مثال در واکنش خورده شدن روی در محیط اسیدکلریدریک محصول نهایی واکنش کلرور روی و گاز هیدروژن می‌باشد که از طریق واکنش زیر انجام می‌گردد:

$$Zn + 2HCl \rightarrow ZnCl_2 + H_2$$

به طور خلاصه می‌توان واکنش‌های اکسیداسیون و احیا را برای این واکنش به صورت زیر بیان نمود:

$$Zn \rightarrow Zn^{+2} + 2e^-$$
$$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$$

در شکل ۲ نمایی از چگونگی انجام واکنش خوردگی فلز روی در محلول اسید کلریدریک حاوی اکسیژن نشان داده شده است. نکته مهم در واکنش‌های اکسیداسیون و احیا سرعت انجام واکنش‌ها می‌باشد. طبق اصول سینتیکی باید سرعت انجام واکنش اکسیداسیون با سرعت انجام واکنش احیا برابر باشد. بنابراین با تحت کنترل قرار دادن هر یک از این دو واکنش می‌توان سرعت انجام واکنش دیگر و در نتیجه سرعت انجام واکنش خوردگی را تحت کنترل درآورد. از طرف دیگر اگر در سیستم خوردگی به جای یک عامل احیا چندین عامل احیا وجود داشته باشد، به عنوان مثال در همان اسید کلریدریک اگر اکسیژن نیز وجود داشته باشد، آنگاه دو واکنش احیا هیدروژن و واکنش احیا آب همزمان انجام خواهند شد. به این ترتیب به دلیل افزایش در میزان مصرف کننده‌های الکترون، باید بر میزان سرعت تولید الکترون نیز افزوده گردد و به این دلیل سرعت خوردگی فلز روی افزایش خواهد یافت [۵]. علاوه بر فاکتورهای محیطی و محیط خورنده، بعضی فاکتورهای فلزی و متالورژیکی نیز در آغاز و نرخ پیشرفت واکنش‌های خوردگی تاثیرگذار می‌باشند. به عنوان مثال مرزهای دانه، مرزهای دوقلویی، ناخالصی‌ها و نابجائی‌ها می‌توانند به دلیل داشتن انرژی بالاتر نسبت به نقاط اطراف خود به صورت آند موضعی درآمده و سبب آغاز فرایند خوردگی گردند [۶].



شکل ۲- نمایی از چگونگی انجام واکنش خوردگی فلز روی در محیط اسید کلریدریک حاوی اکسیژن [۵].

با توجه به موارد گفته شده می‌توان موارد زیر را به عنوان اصلی‌ترین روش‌های کنترل خوردگی معرفی نمود [۷]:

- انتخاب صحیح آلیاژ
- بکارگیری پوشش‌های مقاوم
- بکارگیری بازدارنده‌های خوردگی[1]
- حفاظت کاتدی و آندی[2]

۲- عوامل وقوع خوردگی در باتری‌های لیتیوم یون

در این قسمت عوامل وقوع خوردگی در باتری‌های لیتیوم یون مورد بررسی قرار می‌گیرند:

۲-۱- وقوع خوردگی در اثر ایجاد عامل خورنده در حین عملکرد باتری

در حین عملکرد باتری‌های لیتیوم یون، وقوع واکنش‌های زیر محتمل می‌باشد:

الف) واکنش تشکیل کربنیک اسید (H_2CO_3)

$$\text{Alkyl carbonate} + O_2 \text{ (آزاد شده در کاتد)} \rightarrow CO_2 + H_2O \ (H_2CO_3)$$

ب) واکنش تشکیل فلوئوریک اسید (HF) و فسفریک اسید (H_3PO_4)

$$4H_2O + LiPF_6 \rightarrow LiF + 5HF + H_3PO_4$$
$$PF_5 + H_2O \rightarrow POF_3 + HF$$

[1] Corrosion inhibitors
[2] Cathodic & Anodic protection

[Downloaded from yujs.yu.ac.ir on 2026-11-10]
[DOI: 10.61186/jste.4.2.1]

لازم به ذکر است که $LiPF_6$ از مهمترین نمک‌های مورد استفاده در باتری‌های لیتیوم یون می‌باشد که دارای ویژگی-های زیر می‌باشد [۸]:

- رسانایی الکتریکی مناسب
- پایداری الکتروشیمیایی
- پایداری حرارتی ضعیف (تجزیه حرارتی به PF_5 و LiF در محدوده دمایی 100-200°C)

همچنین در صورت واکنش $LiPF_6$ و تشکیل HF رسانایی الکترولیت کاهش می‌یابد که موجب تضعیف عملکرد باتری می‌شود.

حال با توجه به احتمال تشکیل کربنیک اسید، فلوئوریک اسید و فسفریک اسید، یکی از بهترین ترکیباتی که می‌تواند در برابر این سه اسید مقاوم باشد، فولاد زنگ نزن ۳۱۶ است (جدول ۱). طبق منابع مختلف، کربنیک اسید تاثیری بر این فولاد ندارد. همچنین این فولاد تحت تماس با فلوئوریک اسید، نرخ خوردگی بیشتری دارد که برابر ۰/۱ میلی‌متر بر سال (mpy) می‌باشد. لذا می‌توان بر اساس عمر مورد نظر حداقل ضخامت مطمئن را انتخاب کرد.

جدول ۱- مشخصات خوردگی فولاد زنگ نزن در فسفریک اسید [۵]

نرخ خوردگی (mpy)	فاز	دما (F)	غلظت اسید (٪)	نوع فولاد
ناچیز	مایع	۶۸	۵	۳۰۲
ناچیز	مایع	۶۸	۷۵	۳۰۲
ناچیز	مایع	اتاق	۹۰/۴	۳۱۶
۰/۱	مایع	۲۰۰	۵	۳۱۶
۲/۰	مایع	۲۰۰	۲۰	۳۱۶
۵/۰	مایع	۲۰۰	۶۰	۳۱۶
۲۸	مایع	۲۰۸	۸۵	۳۱۶

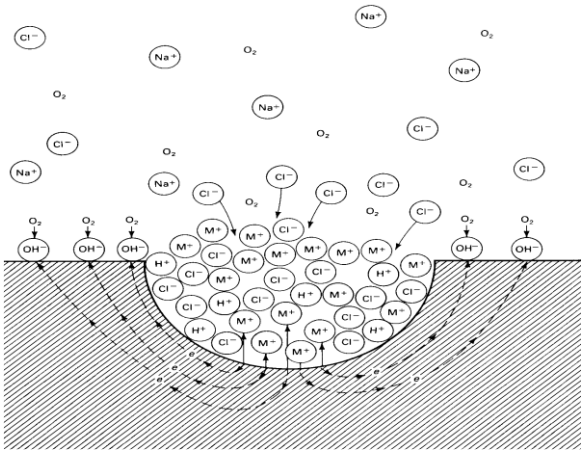
۲-۱- خوردگی آلومینیوم (کالکتور جریان در کاتد)

آلومینیوم مستعد خوردگی حفره‌ای[1] است. خوردگی حفره‌ای عموماً در پتانسیل‌های اکسیدکننده و بر روی الکترودهای با بار سطحی مثبت ایجاد می‌شود. با این وجود مکانیزم خوردگی آلومینیم در باتری‌های لیتیوم یون پیچیده‌تر از سایر موارد است. در این مورد حفره‌ها به برآمدگی‌هایی تبدیل می‌شوند که با ترکیبی از فلز اکسید فلز پر شده است. پوشش‌های پایه فلوروکربن به خوبی می‌تواند از خوردگی کالکتور در مقابل حمله‌ی خوردگی حفره‌ای محافظت کند. خوردگی آلومینیوم به عنوان کالتور جریان در کاتد زمانی رخ می‌دهد که پتانسیل بالای اکسیدی در حین شارژ اعمال شود [۹]. به عنوان مثال تحت شرایط زیر و پتانسیل حدود ۴/۲ ولت، آلومینیوم دچار خوردگی می‌شود:

1M LiPF6 in 1:1 (PC:DEC) or 1:1 (EC:DMC)

در حالت کلی در خوردگی حفره‌ای در محلول‌های آبی، ماده مطابق شکل ۳ و واکنش‌های زیر، دچار خوردگی می‌شود:

$$M \rightarrow M^+ + e^-$$
$$M^+ + Cl^- \rightarrow MCl$$
$$MCl + H_2O \rightarrow MOH + HCl$$



شکل ۳- شماتیک فزایند خوردگی حفره‌ای [۷].

حال باید توجه داشت که در باتری‌های لیتیوم یون، نحوه خوردگی حفره‌ای با خوردگی حفره‌ای در محیط‌های آبی متفاوت بوده و حفره‌های ایجاد شده در اثر پتانسیل‌های اکسیدی با محصول فلز/اکسید پر می‌شود. بنابراین نکته مهم این است که پارامتر تاثیرگذار بر میزان ولتاژ بحرانی، ترکیب نمک مورد استفاده می‌باشد. به مثال ارائه شده در جدول ۲ توجه کنید:

جدول ۲- مشخصات خوردگی فولاد زنگ نزن در فسفریک اسید

حلال	EC-PC-DMC (20:20:60)		
نمک	لیتیم متید[2]	لیتیم ایمید[3]	محلول لیتیم ایمید
توضیحات	پایدار	خوردگی حفره ای در ۳/۵ ولت	اضافه کردن $LiBF_4$ به الکترولیت

در حین سیکل‌دهی باتری، کالکتور جریان آلومینیومی دچار خوردگی حفره‌ای می‌شود. در ابتدا حملات خوردگی باعث پولیش شدن سطح آلومینیم می‌شود، ولی اولین نشانه-

[1] Pitting corrosion

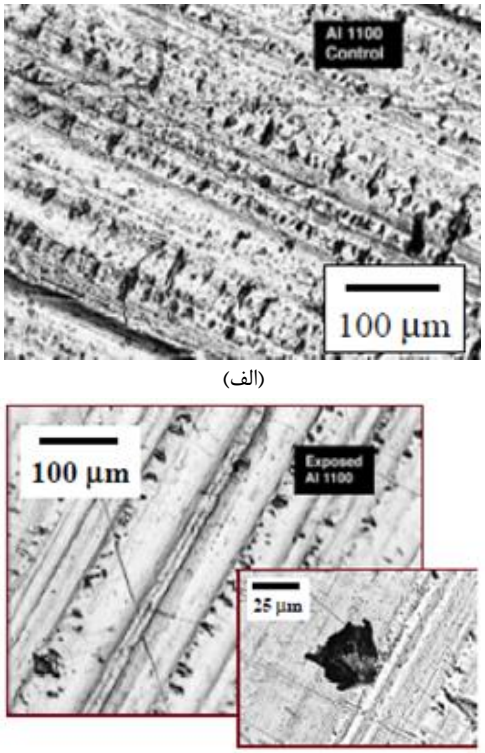
[2] Lithium methide

[3] Lithium imide

[Downloaded from yujs.yu.ac.ir on 2026-11-10]

[DOI: 10.61186/jste.4.2.1]

های خوردگی حفره‌ای بر سطح آلومینیوم را می‌توان بعد از ۴۰ سیکل شارژ و تخلیه به صورت تعدادی حفره‌ی پراکنده، مشاهده کرد (شکل ۴).

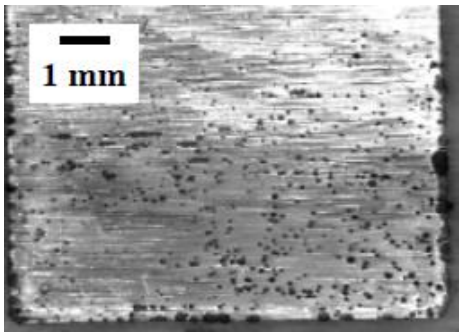


(الف)

(ب)

شکل ۴- (الف) سطح آلومینیوم با حفرات سطحی اما مترکم قبل از سیکل‌دهی **(ب)** سطح پولیش شده آلومینیوم با حفرات عمیق پراکنده بعد از ۴۰ سیکل [۱۰].

با افزایش تعداد سیکل‌های شارژ و دشارژ دانسیته‌ی حفره‌ها افزایش می‌یابد و بعد از ۶۹۰ سیکل وضعیتی مشابه آنچه در شکل ۵ دیده می‌شود، ایجاد می¬گردد [۱۰].

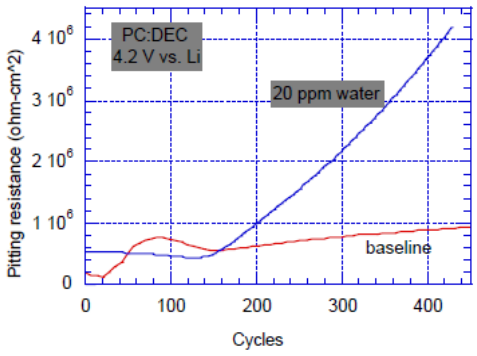


شکل ۵- سطح آلومینیوم بعد از ۶۹۰ سیکل شارژ و دشارژ [۱۰].

در بررسی‌های دقیق‌تر می‌توان دید آنچه که به صورت نقاط سیاه مشاهده می‌شود در واقع برآمدگی‌هایی بر سطح آلومینیوم است. این برآمدگی‌ها حفراتی هستند که با محصولات خوردگی پر شده‌اند. آنالیز XPS نشان داد که این حفرات با Al_2O_3 و آلومینیوم خالص پر شده‌اند. حضور آلومینیوم خالص در این حفرات را می‌توان به دو صورت توضیح داد. در فرضیه‌ی اول ممکن است حفره به بخش زیرین نفوذ کرده باشد که باعث جدا شدن بخشی از اتم‌های آلومینیوم از سطح آن می‌شود. دوم اینکه ممکن است در سیکل دشارژ مقدار فلز آلومینیم دوباره بر سطح محصولات خوردگی رسوب کرده باشد، مانند آنچه که در فرایند رسوب-دهی الکتریکی بر روی سطح کاتد اتفاق می‌افتد.

تحقیقات دیگری که بر روی آلومینیوم در محیط شبیه-سازی شده‌ی الکترولیت باتری انجام پذیرفته است نشان می-دهد در رفتار الکتروشیمیایی آلومینیوم با افزایش تعداد سیکل‌های شارژ و دشارژ تفاوتی ایجاد نمی‌شود [۱۱]. تست امپدانس الکتروشیمیایی هم موارد زیر را اشکار کرده است:

- هر چه ولتاژ آندی که آلومینیم در آن قرار می‌گیرد بالاتر باشد سرعت خوردگی بیشتر است.
- حضور ناخالصی‌ها در ترکیب کالکتور آلومینیمی تأثیر چندانی بر روی رفتار خوردگی حفره‌ای آن در محیط باتری نخواهد داشت.
- حضور رطوبت در مقادیر بسیار پایین (در حد ۲۰ ppm) باعث افزایش مقاومت آلومینیم در مقابل خوردگی حفره‌ای می‌شود (شکل ۶).

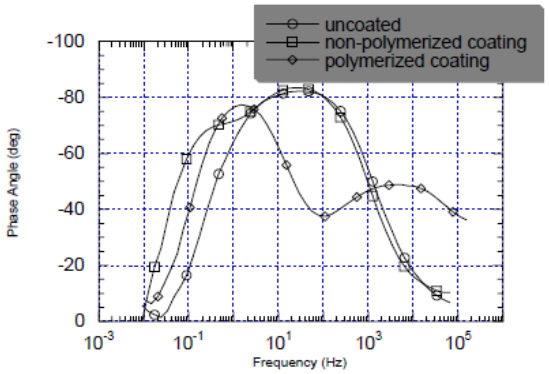


شکل ۶- تأثیر افزودن مقدار کمی آب به محلول الکترولیت بر روی مقاومت در مقابل ایجاد حفرات خوردگی [۱۲].

اثر مثبت رطوبت بر کاهش نرخ خوردگی در پژوهش دیگری هم مشاهده شده است [۱۲]. این اثر را به افزایش پایداری لایه پسیو بر روی آلومینیم نسبت داده‌اند. شکل ۷ تأثیر دو پوشش پایه کربن را بر روی رفتار الکتروشیمیایی زیر لایه‌ی آلومینیمی در تست امپدانس الکتروشیمیایی نشان می-دهد.

[Downloaded from yujs.yu.ac.ir on 2026-11-10]

[DOI: 10.61186/jste.4.2.1]

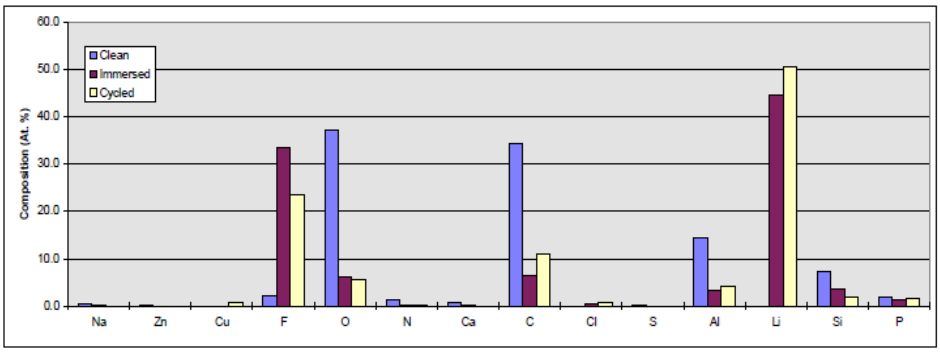


شکل ۷- نمودار بد-فاز تست امپدانس الکتروشیمیایی آلومینیم پوشش داده شده و بدون پوشش [۱۳].

برای منحنی مربوط به نمونه پوشش داده شده دو ثابت زمانی و نمونه فاقد پوشش یک ثابت زمانی وجود دارد. داده‌های حاصل از تست امپدانس الکتروشیمیایی و عکسی‌های سطحی نشان داد که مقاومت به خوردگی آلومینیم با پوشش، بیش از آلومینیم بدون پوشش است. علت اصلی که پوشش باعث افزایش مقاومت به خوردگی می‌شود این است که بخش بزرگی از سطح حفرات را می-پوشاند [۱۳]. با این وجود هنوز نمی‌توان در مورد مقاومت به خوردگی کالکتور آلومینیمی دارای پوشش در زمان‌های طولانی و در الکترولیت باتری قضاوت نمود.

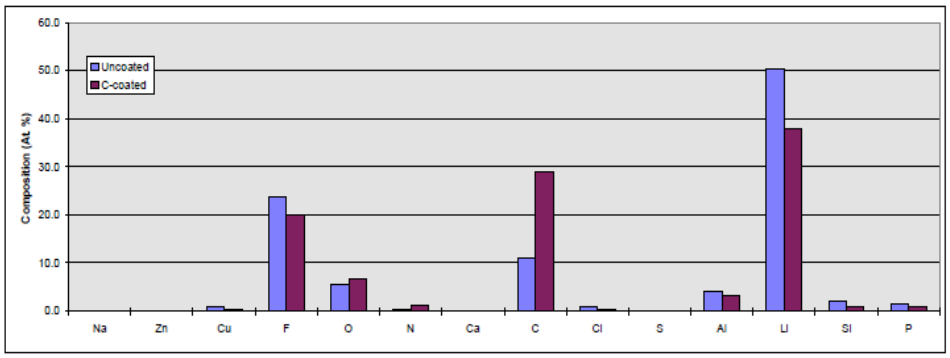
تست XPS برای تشخیص محصولات خوردگی و لایه‌ی پسیو تشکیل شده بر روی آلومینیم انجام شده است (شکل ۸). عنصری که بیش از همه بر روی سطح مشاهده شد، Li است. با این وجود لایه سطحی فقط از جنس الکترولیت نیست. مقدار F مشاهده شده بر روی سطح، دو برابر مقداری است که در $LiPF_6$ موجود است. این موضوع نشان دهنده تجزیه $LiPF_6$ در درون باتری است. همچنین می‌توان گفت که حضور یون خورنده کلر که به مقدار کم در الکترولیت بوده است خوردگی را شدیداً افزایش داده است. ضخامت لایه سطحی که بر روی آلومینیم تشکیل می‌شود مشخص نیست. مقدار اکسید بر روی آلومینیم در معرض هوا بیش از نمونه آلومینیمی است که در محیط الکترولیت قرار گرفته است. نتایج تست XPS بر روی نمونه آلومینیمی پوشش داده شده با کربن، در شکل ۹ آمده است [۱۴].

Al	Na	Zn	Cu	F	O	N	Ca	C	Cl	S	Al	Li	Si	P
Clean	0.4	0.3	0.0	2.1	37.1	1.2	0.7	34.4	0.0	0.3	14.3	0.0	7.3	2.0
Immersed	0.1	0.0	0.0	33.4	6.2	0.2	0.1	6.6	0.6	0.0	3.3	44.5	3.7	1.3
Cycled	0.0	0.0	0.9	23.6	5.6	0.2	0.0	10.9	0.8	0.0	4.2	50.4	2.0	1.5



شکل ۸- نتایج تست آنالیز XPS بر روی آلومینیم پوشش داده نشده بعد از ۲۱۲ سیکل شارژ و دشارژ در الکترولیت باتری [۱۴].

Al	Na	Zn	Cu	F	O	N	Ca	C	Cl	S	Al	Li	Si	P
Uncoated	0.0	0.0	0.9	23.6	5.6	0.2	0.0	10.9	0.8	0.0	4.2	50.4	2.0	1.5
C-coated	0.0	0.0	0.4	20.0	6.6	1.2	0.0	28.9	0.3	0.0	3.1	37.8	0.9	0.9



شکل ۹- مقایسه نتایج تست آنالیز XPS بر روی آلومینیم پوشش داده شده بعد از ۲۱۲ سیکل شارژ و دشارژ در الکترولیت باتری [۱۴].

[Downloaded from yujs.yu.ac.ir on 2026-11-10]

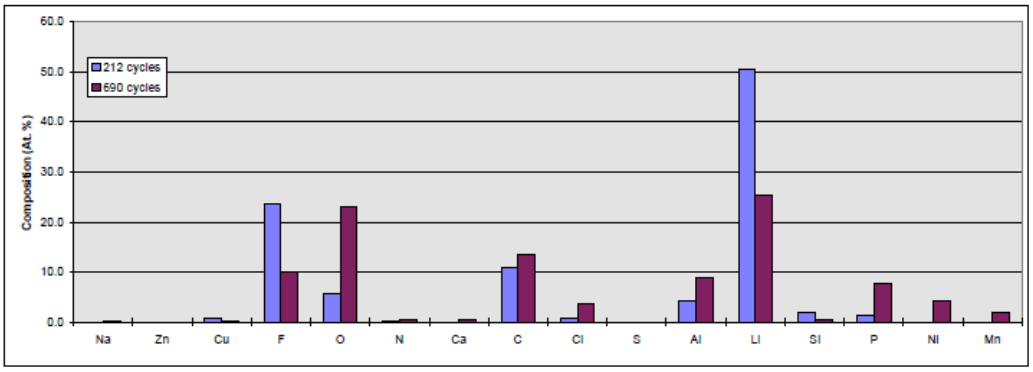
[DOI: 10.61186/jste.4.2.1]

پوشش کربنی بر روی سطح آلومینیم باعث افزایش C و کاهش مقدا ر F و Li می‌شود. همچنین مقدار آلودگی‌ها همچون Cu و Cl هم بر روی سطح کمتر است. نتایج نشان می‌دهد که پیک‌های مربوط به اکثر ترکیبات سطحی بر روی پوشش کربنی پهن‌تر هستند یا اینکه در چند پیک ظاهر می‌شوند. این موضوع ثابت می‌کند که هر کدام از این عناصر در چندین ترکیب شیمیایی حضور دارند.

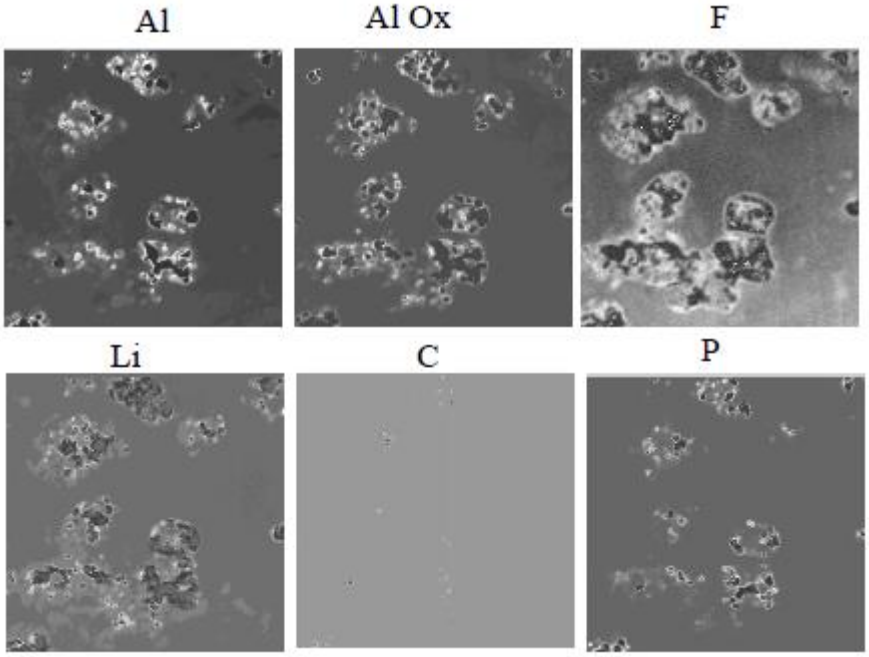
شکل ۱۰ تاثیر تعداد سیکل‌ها را بر نوع و مقدار محصولات نشان می‌دهد. نمونه‌ای که به شدت حفره‌دار شده است (۶۹۰ سیکل) مقدار F و Li بسیار کمتر و O، Cl، P و آلاینده‌های (Mn و Ni) بیشتری دارد. منبع این آلودگی‌ها ناشناخته است.

نمک الکترولیت بکار رفته در اکثر باتری‌های لیتیوم-یون، $LiFP_6$ مستعد تجزیه در دماهای بالاست که منجر به تشکیل HF می‌شود. نمک‌های لیتیوم ایمید جایگزینی نسبتا مناسبی برای $LiFP_6$ هستند و پایداری شیمیایی و حرارتی بالایی دارند. با این وجود در میان نمک‌های لیتیوم ایمید، نمک لیتیوم (تری فلولورو متان سولفونیل) $Li(CF_3SO_2)_2N$ که بیش از همه مورد مطالعه قرار گرفته است باعث ایجاد خوردگی در کالکتور جریان آلمینیومی می‌شود. این نمک باعث ایجاد خوردگی در کالکتور حتی در ولتاژهای پایین در حد ۳/۷ ولت (Vs. Li/Li^+) می‌شود. بنابرین کاربرد آن در کنار کاتدهای ولتاژ پایین مانند $LiFePO_4$ امکان پذیر نیست [۱۵].

Al	Na	Zn	Cu	F	O	N	Ca	C	Cl	S	Al	Li	Si	P	Ni	Mn
212 cycles	0.0	0.0	0.9	23.6	5.6	0.2	0.0	10.9	0.8	0.0	4.2	50.4	2.0	1.5	0.0	0.0
690 cycles	0.1	0.0	0.1	10.0	23.1	0.5	0.4	13.5	3.6	0.0	8.9	25.4	0.5	7.8	4.3	1.9



شکل ۱۰- مقایسه نتایج تست آنالیز XPS بر روی آلومینیم پوشش داده شده بعد از ۲۱۲ و ۶۹۰ سیکل شارژ و دشارژ در الکترولیت باتری [۱۴].



شکل ۱۱- نقشه‌های سطحی تهیه شده از آلومینیم خورده شده با استفاده از تست طیف‌نمایی اوژه [۱۶].

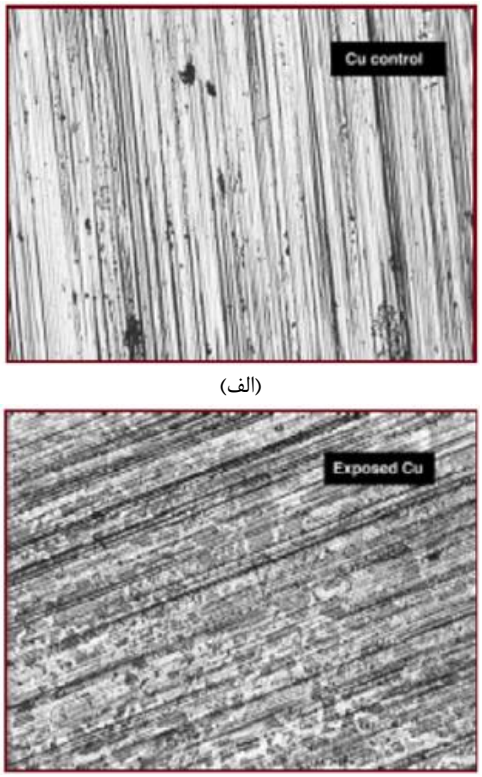
[Downloaded from yujs.yu.ac.ir on 2026-11-10]

[DOI: 10.61186/jste.4.2.1]

تست طیف‌نمایی اوژه[1] نشان داد که برآمدگی‌هایی که بر روی سطح آلومینیم شکل می‌گیرند دارای ترکیبات شیمیایی متنوعی هستند [۱۶]. نتایج نشان می‌دهد که سطح آلومینیم بسیار ناهمگون شده است، اما ترکیبات مشاهده شده همخوانی خوبی با نتایج تست XPS دارند. بطور کلی این برآمدگی-ها دارای غلظت بالایی از Al، F، Li و Al_2O_3 هستند. برخی از این برآمدگی‌ها دارای غلظت بالایی از Cu و P هستند. شکل ۱۱ نقشه‌های سطحی تهیه شده با این تست را نشان می‌دهد.

۲-۲- خوردگی مس (کالکتور جریان در آند)

دو پدیده شایع برای مس به عنوان کالکتور در باتری‌های لیتیوم یون عبارتند از: اکسید شدن در پتانسیل‌های دشارژ نزدیک به صفر (دشارژ عمیق) و امکان وقوع تغییر شکل پلاستیک در حین شارژ. همانطور که در شکل ۱۲ ملاحظه می‌شود، مس در پتانسیل‌های مثبتی که در الکترولیت باتری-های لیتیوم یون با آن مواجه است، خورده نمی‌شود.



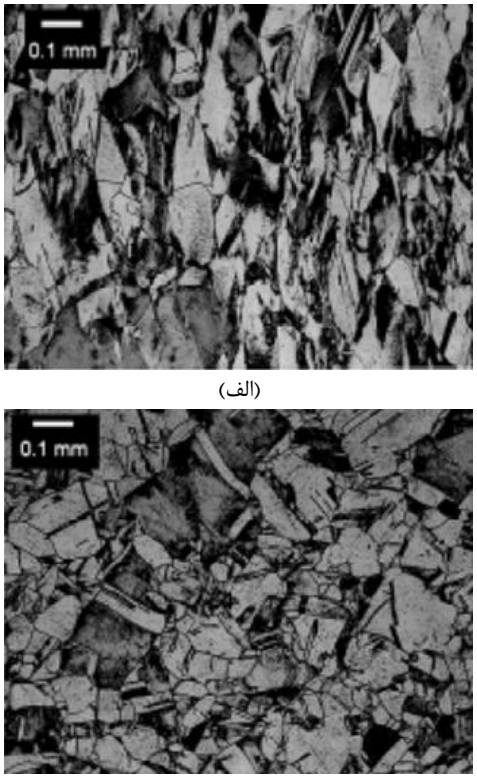
(الف)

(ب)

شکل ۱۲- (الف) الکترود مسی قبل از سیکل‌دهی **(ب)** پس از ۱۰۰ سیکل شارژ و دشارژ سیکل‌دهی [۱۷].

دلیل خورده نشدن مس این است که پتانسیل مدار باز مس در الکترولیت‌های معمول باتری‌های لیتیوم یون بالاتر از ۳ ولت (Vs Li) است اما پتانسیل اعمالی بر الکترود بین ۰ تا ۱/۵ ولت است. افزایش دما باعث تجزیه الکترولیت می‌شود. با این وجود هیچ گونه اثری از خوردگی در ۱۰۰ سیکل اول مشاهده نمی‌شود [۱۷].

همچنین بر روی ترک خوردگی محیطی مس در باتری-های لیتیم یون هم تحقیق شده است. فاکتورهای موثر در ایجاد این گونه ترک خوردگی عبارتند از: کار سرد (فرم دهی فلز در دمای پایین که باعث انباشته شدن تنش در آن می-شود)، اندازه دانه‌ی بزرگ (بزرگ بودن اندازه‌ی کریستال‌های فلزی که در حین انجماد تشکیل می‌شوند) و اعمال ولتاژهای نزدیک به ۰ (Vs. Li) عدم وجود هر کدام از این شرایط باعث حذف این نوع خوردگی می‌شود. شکل‌های زیر اهمیت اندازه دانه‌ی بزرگ را در ایجاد ترک‌ها نشان می‌دهند [۱۸]. همانطور که ملاحظه می‌شود، در شکل ۱۳ نسبت به شکل ۱۴ اندازه دانه‌های مس بزرگتر است و شمش مستعد ترک خوردگی محیطی است.



(الف)

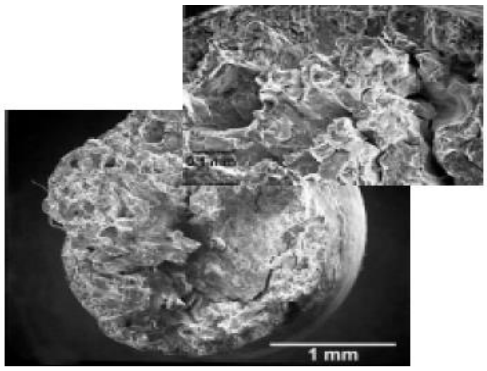
(ب)

شکل ۱۳- تصاویر میکروسکوپ نوری از یک شمش مسی که مستعد ترک خوردگی در محیط باتری لیتیوم یون است. **(الف)** مقطع طولی شمش **(ب)** مقطع عرضی شمش [۱۸].

[1] Auger Spectroscopy

[Downloaded from yujs.yu.ac.ir on 2026-11-10]

[DOI: 10.61186/jste.4.2.1]



شکل ۱۴- تصاویر میکروسکوپ الکترونی از سطح ترک ایجاد شده در مس با دانه‌های درشت و کار سرد شده [۱۸].

نتایج تست XPS نشان داد که اکثر عناصر حاضر بر سطح مس و آلومینیم بعد از سیکل‌دهی، حالت شیمیایی یکسانی دارند (شکل ۱۵). در نمونه‌های مسی لایه‌های سطحی، نازک و دارای ضخامتی کمتر از ۱۵۰ میکرومتر هستند [۱۹]. ترکیب شیمیایی لایه‌ی سطحی تشکیل شده در فرایند غوطه‌وری و سیکل‌دهی تقریبا یکسان است. لذا با توجه به این دو پدیده، باید به موارد ذیل توجه کرد:

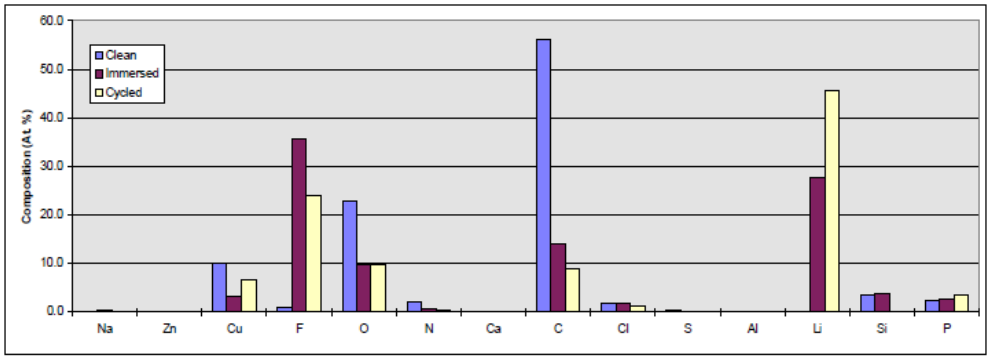
- انتخاب مس برای کاکتور جریان در آند بایستی بر اساس ضخامت و تنش تسلیم باشد [۲۰].
- اگر استحکام تسلیم مس مورد استفاده پایین باشد، مس در ابتدای شارژ، دچار تغییر شکل پلاستیک می‌شود و به دلیل اینکه دیگر از تغییرات حجمی ماده فعال پیروی نمی‌کند، موجب حذف بخشی از ماده فعال می‌شود [۲۱].
- انتخاب یک مقدار حداقل ضخامت و تنش تسلیم برای مس موجب جلوگیری از ایجاد تغییر شکل پلاستیک می‌شود (محدوده تنش‌های وارده در ناحیه الاستیک قرار می‌گیرد) [۲۲].

۳- نتیجه‌گیری

با توجه به مطالب ارائه شده، نتایج مهم این پژوهش به شرح زیر خلاصه می‌شود:

- انتخاب بدنه باتری از جنس فولاد زنگ نزن ۳۱۶: با توجه به احتمال تشکیل کربنیک اسید، فلوئوریک اسید و فسفریک اسید، یکی از بهترین ترکیباتی که می‌تواند در برابر این سه اسید مقاوم باشد، فولاد زنگ نزن ۳۱۶ است.
- انتخاب یک مقدار حداقل ضخامت و تنش تسلیم برای مس: این کار موجب جلوگیری از ایجاد تغییر شکل پلاستیک می‌شود (محدوده تنش‌های وارده در ناحیه الاستیک قرار می‌گیرد).
- ایجاد رنگ رسانای کربن بر روی مس و آلومینیوم: پوشش‌های پایه فلوروکربن به خوبی می‌تواند از خوردگی کالکتور در مقابل حمله خوردگی حفره‌ای محافظت کند.
- کنترل محدوده ولتاژ شارژ و دشارژ برای جلوگیری از خوردگی مس و آلومینیوم: در محدوده خاصی از ولتاژ، خوردگی تشدید می‌شود به عنوان مثال در مورد مس در نزدیکی ولتاژ صفر این اتفاق می‌افتد.
- انتخاب نمک، حلال و افزودنی‌های مناسب: ترکیبات نامناسب در حین کارکرد باتری موجب ایجاد اسیدها و دیگر مواد خورنده می‌شوند که خوردگی در بخش‌های مختلف را تشدید می‌کنند.

Cu	Na	Zn	Cu	F	O	N	Ca	C	Cl	S	Al	Li	Si	P
Clean	0.1	0.1	10.0	0.9	22.9	2.1	0.0	56.0	1.8	0.5	0.0	0.0	3.4	2.3
Immersed	0.3	0.1	3.3	35.7	9.7	0.8	0.0	14.0	1.9	0.0	0.0	27.7	3.9	2.7
Cycled	0.0	0.0	6.5	24.1	9.8	0.3	0.0	8.8	1.4	0.0	0.0	45.5	0.0	3.6



شکل ۱۵- مقایسه نتایج تست آنالیز XPS بر روی مس بعد از ۱۰۰ سیکل شارژ و دشارژ در الکترولیت باتری [۱۹].

[Downloaded from yujs.yu.ac.ir on 2026-11-10]

[DOI: 10.61186/jste.4.2.1]

منابع

[1] Linden D. Batteries and fuel cells. Standard Handbook of Electronic Engineering. McGraw-Hill, 2005.

[2] Hansson CM. The impact of corrosion on society. Metallurgical and Materials Transactions A. 2011; 42:2952-2962.

[3] Revie RW. Uhlig's corrosion handbook. John Wiley & Sons. Inc., New York, USA. 2000.

[4] Postlethwaite J. and Nesic S. Erosion–Corrosion: Recognition and Control. Uhlig's Corrosion Handbook. 2011: 907-913.

[5] Marcus P and Oudar J. Corrosion mechanisms in theory and practice. New York: Marcel Dekker. 2002.

[6] Peabody AW and Bianchetti RL. Peabody's control of pipeline corrosion. NACE International. The Corrosion Society. 2001.

[7] Uhlig HH and Revie RW. Corrosion and corrosion control. 1985.

[8] Sun X, Sun K, Chen C, Sun H, Cui B. Controlled preparation and surface structure characterization of carbon-coated lithium iron phosphate and electrochemical studies as cathode materials for lithium ion battery. International Journal of Materials and Chemistry. 2012; 2(5):218-24.

[9] Braithwaite JW, Gonzales A, Lucero SJ. Degradation of the materials of construction in Li-ion batteries. Sandia National Lab.(SNL-NM), Albuquerque, NM (United States); 1997.

[10] Ghali E. Aluminum and aluminum alloys. Uhlig's Corrosion Handbook. 2011; 28:715-45.

[11] Buchheit RG, Zavadil KR, Scully JR, Knight TO. The electrochemical behavior of the Al_3Ta intermetallic compound and pitting in two-phase Al-Ta alloys. Journal of the Electrochemical Society. 1995;142(1):51.

[12] Buchheit RG, Cunningham M, Jensen H, Kendig MW, Martinez MA. A correlation between salt spray and electrochemical impedance spectroscopy test results for conversion-coated aluminum alloys. Corrosion. 1998; 54(1):61-72.

[13] Zhao M, Dewald HD, Lemke FR, Staniewicz RJ. Electrochemical Stability of Graphite-Coated Copper in Lithium-Ion Battery Electrolytes. Journal of the Electrochemical Society. 2000; 147(11):3983.

[14] Abouimrane A, Ding J, Davidson IJ. Liquid electrolyte based on lithium bis-fluorosulfonyl imide salt: Aluminum corrosion studies and lithium ion battery investigations. Journal of Power Sources. 2009; 189(1):693-6.

[15] Krause LJ, Lamanna W, Summerfield J, Engle M, Korba G, Loch R, Atanasoski R. Corrosion of aluminum at high voltages in non-aqueous electrolytes containing perfluoroalkylsulfonyl imides; new lithium salts for lithium-ion cells. Journal of power sources. 1997; 68(2):320-5.

[16] Prabakar SR, Hwang YH, Bae EG, Lee DK, Pyo M. Graphene oxide as a corrosion inhibitor for the aluminum current collector in lithium ion batteries. Carbon. 2013; 52:128-36.

[17] Braithwaite JW, Gonzales A, Nagasubramanian G, Lucero SJ, Peebles DE, Ohlhausen JA, Cieslak WR. Corrosion of lithium-ion battery current collectors. Journal of the electrochemical society. 1999; 146(2):448.

[18] Arora P, White RE, Doyle M. Capacity fade mechanisms and side reactions in lithium-ion batteries. Journal of the Electrochemical Society. 1998; 145(10):3647.

[19] Leidheiser H. The corrosion of copper, tin, and their alloys. 1971.

[20] Sieradzki K, Sabatini RL, Newman RC. Stress-corrosion cracking of copper single crystals. Metallurgical Transactions A. 1984; 15:1941-6.

[21] Yang L, Takahashi M, Wang B. A study on capacity fading of lithium-ion battery with manganese spinel positive electrode during cycling. Electrochimica Acta. 2006; 51(16):3228-34.

[22] Pugh EN, Montague WG, Westwood AR. Stress-corrosion cracking of copper. Corrosion Science. 1966; 6(7):345-IN17.

.

[Downloaded from yujs.yu.ac.ir on 2026-11-10]

[DOI: 10.61186/jste.4.2.1]