

CALANDERING OF LI-ION ELECTRODES AND ITS IMPACT ON THE FINAL CAPACITY OF LITHIUM-ION CELL

Lukáš Svoboda

Bachelor Degree Programme (3rd), FEEC BUT

E-mail: xsvobo0r@stud.feec.vutbr.cz

Supervised by: Ondřej Čech

E-mail: cechondrej@feec.vutbr.cz

Abstract: There is an effort to produce lithium-ion batteries with maximal density of energy, or higher capacity of cell with the same size. Calendaring of electrodes is important part of manufacturing of batteries. Its parameters, mainly the pressure of calendaring and with it related the final compression ratio of electrode layers, affect parameters of battery significantly. It is the process of pressing electrode material coated on current collector with certain pressure and it reduces its porosity and thickness. The aim of this article is determination of suitable level of calendaring that increases specific capacity, but does not reduce its cyclability.

Keywords: lithium-ion, LiFePO_4 , graphite, calendaring, capacity, galvanostatic cycling with potential limitation, electrochemical impedance spectroscopy

1 ÚVOD

V roce 1991 představila firma SONY první opětovně nabíjitelné lithno-iontové baterie. [1] V současné době se výzkumem a výrobou lithno-iontových baterií zabývají firmy a výzkumné ústavy po celém světě. Obsahem tohoto článku je studium vlivu různého stupně kalandrování elektrodového materiálu naneseného na kolektorové fólii. Kalandrování je důležitý proces, který by měl zlepšovat kontakt mezi částicemi materiálu elektrody a také přilnavost elektrody k proudovému kolektoru. Obvykle následuje po nanesení a vysušení elektrodového materiálu na kolektorovou fólii. [2] Stlačení elektrod vede také ke zvýšení energetické hustoty, protože se zmenší tloušťka elektrod při zachování stejného množství funkčního materiálu. Kalandrování má ale i svoje nevýhody, v průběhu procesu dochází ke snížení porozity materiálu a tím ke zmenšení aktivní plochy. Snížení porozity vede k horší pohyblivosti iontů lithia v elektrodě. Dochází také ke kroucení elektrody. Proto je důležité nalézt ideální parametry kalandrování za účelem co nejlepších vlastností elektrod. [3]

2 EXPERIMENT

2.1 POUŽITÉ MATERIÁLY

V experimentu jsou použity elektrody s různým stupněm kalandrování. Aktivní materiál kladné elektrody je LiFePO_4 a aktivní materiál záporné elektrody je syntetický grafit SFG6. Předpokládá se zastoupení 80 hm. % aktivního materiálu ve směsi nanesené na kovové fólii, která slouží jako proudový kolektor. V případě kladné elektrody je použit hliníkový kolektor a v případě záporné elektrody je kolektor měděný. Jako referenční a pomocná elektroda je použito kovové lithium. Elektrody jsou odděleny separátorem CELGARD, který je napuštěn elektrolytem ve formě 1M LiPF_6 v roztoku EC:DMC v hmotnostním poměru 1:1.

2.2 SESTAVENÍ CEL

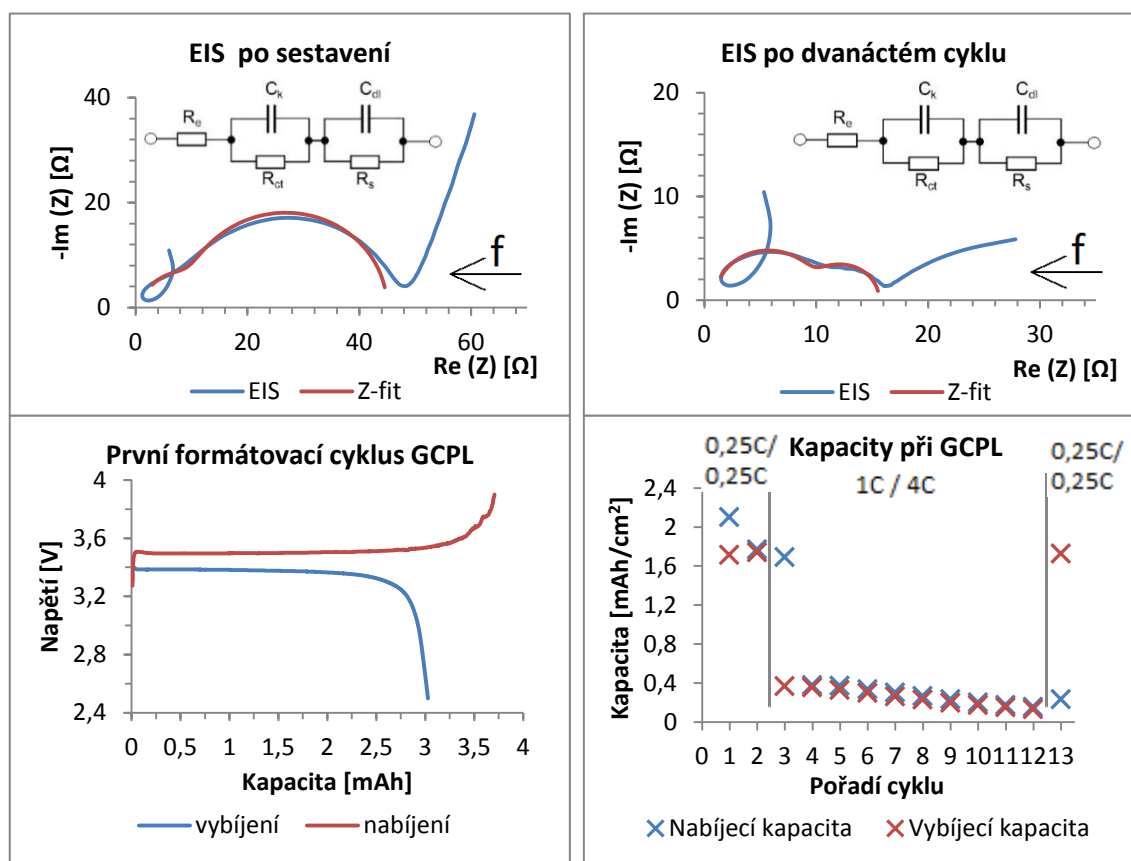
Sestavení poločlánků probíhá v rukavicovém boxu s Ar atmosférou, která obsahuje méně než 1 ppm O_2 a H_2O . Elektrochemický poločlánek je sestaven do přípravku EL-CELL® ECC-Ref® pro tříelektrodové zapojení a je hermeticky uzavřen.

3 VÝSLEDKY MĚŘENÍ

Bylo provedeno úvodní měření vzorku kladné elektrody s tloušťkou 185 μm a plochou 1,767 cm^2 . Vzorek byl sestaven do přípravku ECC-Ref. Hmotnost aktivní hmoty elektrody byla 22,7 mg a bylo použito 80 μl elektrolytu LiPF_6 . Pomocí teoretické měrné kapacity materiálu LiFePO_4 , která je 160 mAh/g , se určila teoretická kapacita poločlánku jako 3,6 mAh a hodnota se použila pro určení hodnoty C v 1. formátovacím cyklu. První byla na vzorku provedena EIS v rozsahu od 200 kHz do 100 mHz zobrazená na obrázku 1 společně s nafitovaným průběhem náhradního modelu

$$R_e + \frac{C_k}{R_{ct}} + \frac{C_{dl}}{R_s} \quad (1)$$

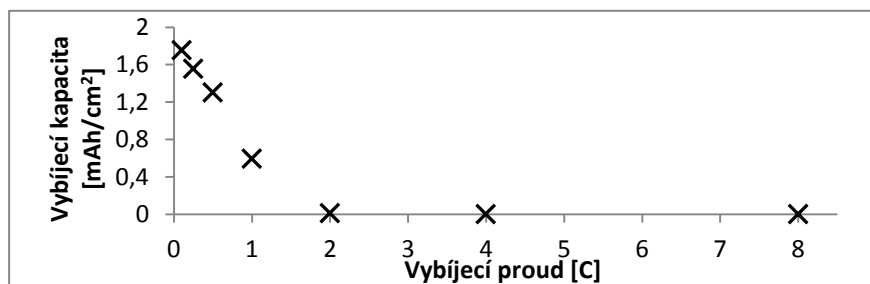
Po EIS byl proveden formátovací cyklus na obrázku 1, kdy byl poločlánek nabit proudem o hodnotě 0,25 C do napětí 3,9 V a poté byl vybit opět proudem 0,25 C do napětí 2,5 V. Po tomto cyklu byla určena jeho reálná kapacita 3,03 mAh a byl proveden 2. formátovací cyklus s C stanoveným z této kapacity. Následovalo 10 cyklů s nabíjecím proudem 1 C působícím do napětí 3,8 V, a vybíjecím proudem 4 C do napětí 3,1 V. Následovala EIS, zobrazená společně s nafitovaným náhradním modelem podle rovnice 1 na obrázku 1. Parametry obou provedených EIS jsou v tabulce 1. Po 2. EIS se provedl 13. cyklus s nabíjecím a vybíjecím proudem 0,25 C. Kapacity provedených cyklů jsou vyneseny v grafu na obrázku 1. Změna při zvětšení nabíjecího a vybíjecího proudu na 1C respektive 4 C byla tak významná, že do měření byl zařazen zátěžový test zobrazený na obrázku 2.



Obrázek 1: Grafy EIS a GCPL

EIS	R_e (Ω)	C_k (μF)	R_{ct} (Ω)	C_{dl} (μF)	R_s (Ω)
po sestavení	1,303	10,08	35,17	2,368	8,481
po cyklování	0,896	1,859	8,915	52,02	5,817

Tabulka 1: Parametry náhradního modelu EIS vzorku



Obrázek 2: Zátěžový test

4 ZÁVĚR

Z naměřených dat je patrné, že v průběhu 1. cyklu dochází k tvorbě SEI vrstvy spojené s nevratnou kapacitou, která v tomto případě činila $0,385 \text{ mAh/cm}^2$, to je přibližně 18,35 % z nabíjecí kapacity v 1. cyklu. V průběhu 2. cyklu už došlo k poklesu pouze o $0,029 \text{ mAh/cm}^2$, což je 1,64 % z nabíjecí kapacity. Ve 3. cyklu kapacita poločlánku výrazně poklesla. Poločlánek se nepoškozuje, ale mezi částicemi je pravděpodobně špatný kontakt. Je to patrné ze změny v kapacitě, pokud je poločlánek cyklován opět proudy 0,25 C jako ve 13. cyklu, vybíjecí kapacita je větší než nabíjecí, protože v předchozím cyklu nebyl článek díky většímu vybíjecímu proudu zcela vybit. Rozdíl mezi vybíjecími kapacitami 2. a 13. cyklu je pouze $0,016 \text{ mAh/cm}^2$, to je 0,92 %. Ze zátěžového testu je vidět, jak se zvyšujícím se vybíjecím proudem klesá vybíjecí kapacita. Pokles je poměrně rychlý, to je pravděpodobně způsobeno nedostatečným kontaktem částic elektrodové vrstvy. Změna je patrná i na EIS. Před cyklováním odpovídal změřený průběh očekávanému průběhu. Po cyklování ale došlo k výrazné změně EIS. Vnitřní odpor poločlánku se zmenšil ze $44,95 \Omega$ na $15,63 \Omega$, a změnila se struktura odezvy EIS. To je způsobeno neúplným vybitím článku díky změně vybíjecího proudu, lithné ionty tak byly v baterii uspořádány jinak než při první EIS a článek se nacházel v jiném stavu nabití. Vysokofrekvenční smyčka u EIS je způsobena indukčností přírodních kabelů. Pro stanovení optimálního přitlaku při procesu kalandrování je nutné provést měření dalších vzorků. Nicméně z úvodního měření je možné stanovit, že zvolený přitlak by měl být větší za účelem dosažení lepšího elektrického kontaktu mezi částicemi elektrodové vrstvy. Další možností by bylo například přidání většího množství uhlíkových sazí.

PODĚKOVÁNÍ

Tento příspěvek vznikl za finanční podpory projektu specifického výzkumu na VUT (projekt č. FEKT-S-17-4595, Materiály a technologie pro elektrotechniku III).

REFERENCE

- [1] MEGAHED, S. a W. EBNER. Lithium-ion battery for electronic applications. *Journal of Power Sources* [online]. 1995, 54(1), 155-162 [cit. 2016-12-04]. DOI: 10.1016/0378-7753(94)02059-C. ISSN 03787753. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/037877539402059C>
- [2] ZHENG, Honghe, Gao LIU, Xiangyun SONG, Paul RIDGWAY, Shidi XUN a Vincent S. BATTAGLIA. Cathode Performance as a Function of Inactive Material and Void Fractions. *Journal of The Electrochemical Society* [online]. 2010, 157(10), A1060- [cit. 2016-12-10]. DOI: 10.1149/1.3459878. ISSN 00134651. Dostupné z: <http://jes.ecsdl.org/cgi/doi/10.1149/1.3459878>
- [3] ZHENG, Honghe, Li TAN, Gao LIU, Xiangyun SONG a Vincent S. BATTAGLIA. C calendaring effects on the physical and electrochemical properties of $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}]\text{O}_2$ cathode. *Journal of Power Sources* [online]. 2012, 208, 52-57 [cit. 2016-12-04]. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2012.02.001. ISSN 03787753. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0378775312003023>