

DOI: <https://doi.org/10.60797/IRJ.2024.149.29>**ВЛИЯНИЕ ОБЪЕМНОЙ ДОЛИ ЭЛЕКТРОЛИТА В ПОРИСТЫХ СТРУКТУРАХ ЭЛЕКТРОДОВ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ ЛИА**

Научная статья

**Липкин М.С.<sup>1,\*</sup>, Луковкин М.В.<sup>2</sup>, Липкина Т.В.<sup>3</sup>, Семенкова А.<sup>4</sup>, Мухина В.В.<sup>5</sup>, Филиппова А.А.<sup>6</sup>, Бондарев Н.Д.<sup>7</sup>, Вильбицкая Н.А.<sup>8</sup>, Харлабо Е.В.<sup>9</sup>, Сулковская К.В.<sup>10</sup>, Осталий И.Д.<sup>11</sup>, Мокриевич И.А.<sup>12</sup>**<sup>1</sup> ORCID : 0000-0003-2098-9795;<sup>4</sup> ORCID : 0000-0002-0796-5222;<sup>1, 2, 3, 8, 9, 10, 11, 12</sup> Южно-Российский государственный политехнический университет имени М.И. Платова, Новочеркасск, Российская Федерация<sup>2, 4, 5, 6, 7</sup> ПАО "Энергия", Елец, Российская Федерация

\* Корреспондирующий автор (lipkin[at]yandex.ru)

**Аннотация**

Целью работы являлось изучение влияния объемной доли электролита на удельную емкость катодного материала, литий-железофосфата, и анодного материала, графита, методами математического моделирования и экспериментальными методами. Проведенными исследованиями было установлено, что зависимость емкости графитового анода ЛИА от объемной доли электролита в его порах имеет вид кривой с максимумом, приходящимся на расчетную объемную долю около 0,4. Зависимость емкости катода от объемной доли электролита в его порах имеет убывающий характер. Полученные данные приводят к необходимости совмещения оптимальных макрокинетических режимов работы катода и анода, от которых может значительно зависеть емкость всей электрохимической системы. Достижение этих оптимальных значений возможно за счет варьирования пористости анода и катода за счет режимов их прокатки, а также абсорбционных свойств применяемого сепаратора.

**Ключевые слова:** моделирование, электролит, литий-ионные аккумуляторы.**INFLUENCE OF ELECTROLYTE VOLUME FRACTION IN POROUS ELECTRODE STRUCTURES ON LIB CHARACTERISTICS**

Research article

**Lipkin M.S.<sup>1,\*</sup>, Lukovkin M.V.<sup>2</sup>, Lipkina T.V.<sup>3</sup>, Semenkova A.<sup>4</sup>, Mukhina V.V.<sup>5</sup>, Filippova A.A.<sup>6</sup>, Bondarev N.D.<sup>7</sup>, Vilbitskaya N.A.<sup>8</sup>, Kharlabo Y.V.<sup>9</sup>, Sulkovskaya K.V.<sup>10</sup>, Ostalii I.D.<sup>11</sup>, Mokrievich I.A.<sup>12</sup>**<sup>1</sup> ORCID : 0000-0003-2098-9795;<sup>4</sup> ORCID : 0000-0002-0796-5222;<sup>1, 2, 3, 8, 9, 10, 11, 12</sup> Platov South-Russian State Polytechnic University, Novocherkassk, Russian Federation<sup>2, 4, 5, 6, 7</sup> JSK "Energiya", Elets, Russian Federation

\* Corresponding author (lipkin[at]yandex.ru)

**Abstract**

The aim of the work was to study the influence of the electrolyte volumetric fraction on the specific capacity of the cathode material, lithium-iron phosphate, and the anode material, graphite, by mathematical modelling and experimental methods. It has been established by the conducted research that the dependence of LIB graphite anode capacity on the volume fraction of electrolyte in its pores has the form of a curve, with the maximum falling on the calculated volume fraction of about 0.4. The dependence of the cathode capacitance on the volume fraction of electrolyte in its pores has a decreasing character. The obtained data lead to the necessity of combining the optimal macrokinetic modes of operation of the cathode and anode, on which the capacitance of the whole electrochemical system can significantly depend. Achievement of these optimal values is possible by varying the porosity of the anode and cathode due to the modes of their rolling, as well as the absorption properties of the applied separator.

**Keywords:** modelling, electrolyte, lithium-ion batteries.**Введение**

Макрокинетика процессов в литий-ионных аккумуляторах (ЛИА) во многом определяет их характеристики, в особенности в средний и конечный периоды жизненного цикла. Макрокинетика ЛИА определяется особенностями пористых структур анода, катода и сепаратора, а также физико-химическими свойствами используемых электролитов. Соответствие электродов ЛИА влияет на баланс активных веществ и появлению таких нежелательных процессов, как электроосаждение лития на аноде в процессах заряд-разрядного циклирования [1]. Авторы [2] отмечают важную роль количества электролита в ЛИА для получения его оптимальных характеристик, в частности, при недостаточном или избыточном количестве электролита наблюдается рост омической составляющей схем замещения импеданса аккумуляторов и рост сопротивления переноса заряда соответственно, изменения емкости достигают 30-40%. Сепараторы, для которых часто используется термин «резервуар электролита» [3], выполняют несколько важных функций, предотвращают короткое замыкание электродов, обеспечивают ионную проводимость электролита, во многом определяют состав и свойства твердоэлектролитной пленки на аноде [4]. Пористость и ионная проводимость сепаратора вносит значительный вклад в перенапряжение катодного и анодного электродных процессов [5]. Многие

авторы отмечают значимость смачиваемости материала сепаратора и большие недостатки в этом отношении полиолефиновых сепараторов [6], [7], в связи с чем ведутся интенсивные поиски композиционных и неорганических сепараторов [8], [9], [10], [11]. Вместе с тем в литературных данных практически отсутствуют сведения о распределении электролита между тремя контактирующими пористыми структурами, а также о роли объемной доли электролита в пористых структурах катода и анода. Поскольку экспериментальное исследование тонкослойных пористых электродов представляет значительные трудности, для решения этой проблемы целесообразно использование математических моделей. Широкие возможности в этом предоставляет программа мультифизического моделирования COMSOL. Целью настоящей работы являлось изучение влияния объемной доли электролита на удельную емкость катодного материала, литий-железофосфата и анодного материала, графита методами математического моделирования и экспериментальными методами.

#### Методы и принципы исследования

В работе использовали математическую модель процессов в литий-ионном аккумуляторе, основанную на модели ДФН [11], в которую входят уравнения переноса в электролите, твердой фазе, пористых электродах и сепарационном материале и моделируют процессы переноса диффузионного и миграционного типа. Данная модель реализована в блоке li-ion\_1d программы COMSOL. Для расчетов использовали следующие исходные данные, приведенные в таблице 1.

Таблица 1 - Исходные данные модели

DOI: <https://doi.org/10.60797/IRJ.2024.149.29.1>

Обозначение	Числовое значение	Размерность	Расшифровка
i_1C	15	A/m <sup>2</sup>	Ток часового разряда
Ds_neg	3,9·10 <sup>-14</sup>	м <sup>2</sup> /с	Коэффициент диффузии лития в твердой фазе отрицательного электрода
Ds_pos	10 <sup>-13</sup>	м <sup>2</sup> /с	Коэффициент диффузии лития в твердой фазе положительного электрода
rp_neg	12,5·10 <sup>-6</sup>	м	Размер частиц материала отрицательного электрода
rp_pos	8·10 <sup>-6</sup>	м	Размер частиц материала положительного электрода
T	298	К	Температура
eps1_pos	0,2-0,8	-	Объемная доля электролита в порах положительного электрода
epss_pos	1-eps1_pos-epss_filler_pos	-	Объемная доля материала электрода в порах положительного электрода
epss_filler_pos	0.073	-	Объемная доля проводящего наполнителя в положительном электроде
cl_0	2000	mol/m <sup>3</sup>	Начальная концентрация соли в электролите
eps1_neg	0,2-0,8	-	Объемная доля электролита в отрицательном электроде

epss_filler_neg	0,026	-	Объемная доля проводящего наполнителя в отрицательном электроде
epss_neg	1-eps1_neg-epss_filler_neg	-	Объемная доля электролита в отрицательном электроде
csmax_neg	26390	mol/m <sup>3</sup>	Максимальная концентрация лития в материале отрицательного электрода
csmax_pos	22860	mol/m <sup>3</sup>	Максимальная концентрация лития в материале положительного электрода
cs0_neg	14870	mol/m <sup>3</sup>	Начальная концентрация лития в материале отрицательного электрода
cs0_pos	3900	mol/m <sup>3</sup>	Начальная концентрация лития в материале положительного электрода
Ks_neg	100	S/m	Удельная электропроводность отрицательного электрода
Ks_pos	100	S/m	Удельная электропроводность положительного электрода
i0_neg_ref	0.11	mA/cm <sup>2</sup>	Плотность тока обмена на отрицательном электроде
i0_pos_ref	0,08	mA/cm <sup>2</sup>	Плотность тока обмена на положительном электроде
cl_ref	2000	mol/m <sup>3</sup>	Концентрация электролита в электроде сравнения положительного электрода
cs_neg_ref	14870	mol/m <sup>3</sup>	Концентрация электролита в электроде сравнения отрицательного электрода
k_neg i0_neg_ref	$F\_const*(cs\_neg\_ref[m^3/mol])^{0.5}*((csmax\_neg-cs\_neg\_ref)[m^3/mol])^{0.5}[mol/m^3]$		Константа скорости реакции на отрицательном электроде
k_pos i0_pos_ref	$(F\_const*(cs\_pos\_ref[m^3/$		Константа скорости реакции на

	$\text{mol})^{0.5} \cdot ((\text{csmax\_pos} - \text{cs\_pos\_ref})[\text{m}^3/\text{mol}])^{0.5} [\text{mol}/\text{m}^3]$		положительном электроде
brugg	3.3		Коэффициент Брюггемана
t_disch_stop	2000	с	Продолжительность разряда
t_ocp	300	с	Время бестоковой выдержки
t_charge_stop	2000	с	Продолжительность заряда
L_neg	$100 \cdot 10^{-6}$	м	Толщина отрицательного электрода
L_sep	$52 \cdot 10^{-6}$	м	Толщина сепаратора
L_pos	$174 \cdot 10^{-6}$	м	Толщина положительного электрода

Для экспериментального определения объемной доли электролита образцы сепаратора и электрода, вырезанные из лент сепаратора и лент электродов, помещали в электролит и выдерживали в течение 60 минут. После выдержки, образцы извлекали из электролита и после удаления его остатков с поверхности образцов, методом взвешивания определяли массу электролита, насыщающего образец сепаратора и образец электрода, по полученному значению массы электролита, находящегося в порах образца, рассчитывали объемную долю электролита в порах электрода:

$$\epsilon_{V_3}^c = \frac{m_3^c - m_0^3}{\rho \cdot \delta \cdot S_c},$$

где:

$\epsilon_{V_3}^c$  – объемная доля электролита в электроде в условиях контакта с сепаратором;

$m_0^3$  – масса образца электрода до контакта с электролитом;

$m_3^c$  – масса электрода после выдерживания в электролите в условиях контакта с сепаратором;

$\rho$  – плотность электролита;

$\delta$  – толщина образца сепаратора;

$S_c$  – площадь образца сепаратора,

Удельную емкость электродов определяли по результатам гальваностатического циклирования током 0,1С в дисковых элементах типоразмера 2016 с литиевым электродом сравнения. В качестве катодного материала исследовался литий-железофосфат, в качестве анодного – графит.

### Основные результаты

Результаты расчетов показывают, что зависимость ёмкости анода от объемной доли электролита в его порах имеет вид кривой с максимумом (рис. 1), который приходится на объемную долю 0.4. Расчетная зависимость емкости катода от объемной доли электролита (рис. 2) выглядит иначе и является убывающей.

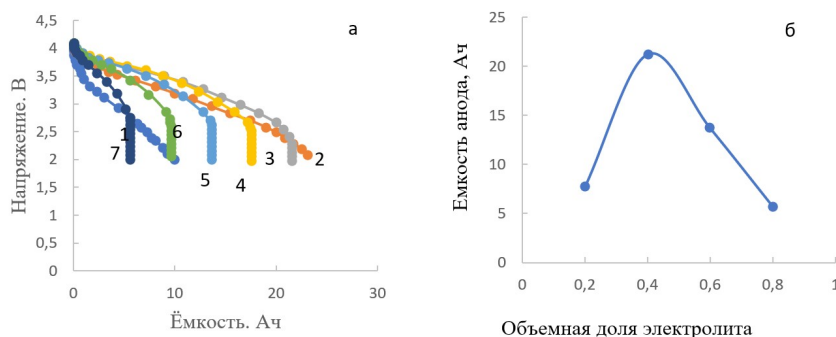


Рисунок 1 - Расчетные характеристики анода: разрядные характеристики (а) – при объемных долях электролита в его порах: 0,2 (1), 0,3 (2), 0,4 (3), 0,5 (4), 0,6 (5), 0,7 (6), 0,8 (7); (б) – зависимость емкости от объемной доли электролита  
DOI: <https://doi.org/10.60797/IRJ.2024.149.29.2>

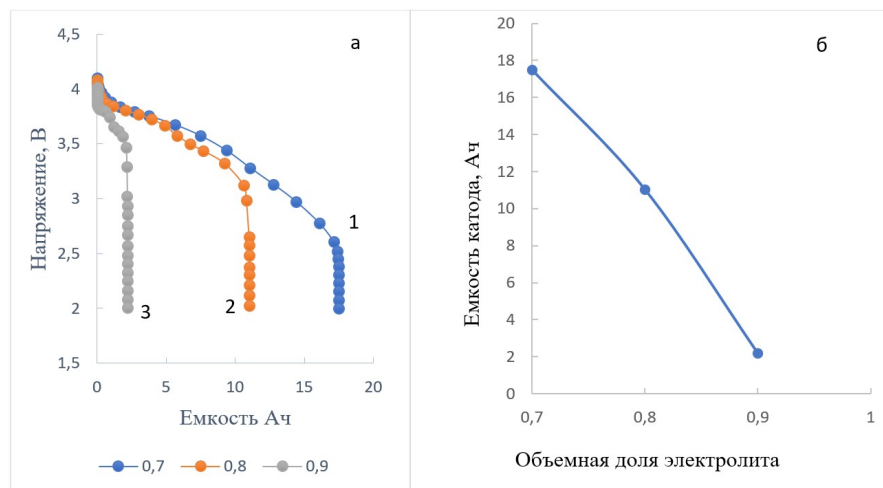


Рисунок 2 - Расчетные характеристики катода: разрядные кривые  
 (а) – при объемной доле электролита: 0,7 (1), 0,8 (2), 0,9 (3); (б) – зависимость емкости катода от объемной доли электролита  
 DOI: <https://doi.org/10.60797/IRJ.2024.149.29.3>

Для объяснения причин этого явления в случае анода были рассчитаны зависимости плотности тока от координаты в глубину пор анода рис 3а. Как видно из полученных зависимостей с ростом объемной доли электролита в порах распределение тока по поре становится более равномерным. При малых объемных долях электролита в порах (до 0,4) прорабатывается лишь малый поверхностный слой электрода, соответствующий уровню заполнения пор. Более глубокие слои при этом не прорабатываются совсем. При объемных долях от 0,5 и выше распределение плотности тока становится практически равномерным. Аналогичная картина наблюдается для катода, рис. 3б. С учетом полученных результатов расчетная зависимость емкости от объемной доли электролита объяснима для анода до объемной доли 0,4 и выглядит аномальной для больших объемных долей, как и для катода.

Концентрационные профили лития в твердой фазе анода в устье пор и в центре поры (рис. 4) объясняют такое поведение разрядной емкости. При больших объемных долях электролита на поверхности анода в устье пор состояние полной разреженности достигается быстрее (профиль 1 на рис. 4а), чем в середине поры (профиль 1 на рис. 4б), в связи с чем внутренние слои пористого электрода не успевают обрабатываться. При объемной доле электролита 0,2 фактически работает только тот слой, где имеется электролит (рис. 4а, профиль 4, рис. 4б, профиль 4), поэтому снижение емкости происходит вследствие неравномерного распределения тока по длине поры.

Для катода при объемной доле 0,8 концентрационные профили близки к равномерным (профиль 2 рис. 5а, профиль 1 рис. 5б), при этом перенос интеркалированного лития происходит только из объема материала к поверхности по направлению нормали к ней. При объемной доле электролита 0,4 концентрационные профили лития в устье и середине поры (профиль 1 рис. 5а и профиль 3 рис. 5б) отличаются друг от друга, что приводит к тангенциальному по отношению к поверхности диффузионному потоку. Это приводит к возрастанию скорости диффузии, что может служить объяснением спада емкости с увеличением объемной доли электролита. Аналогично можно объяснить и спад емкости после оптимальной объемной доли электролита для анода.

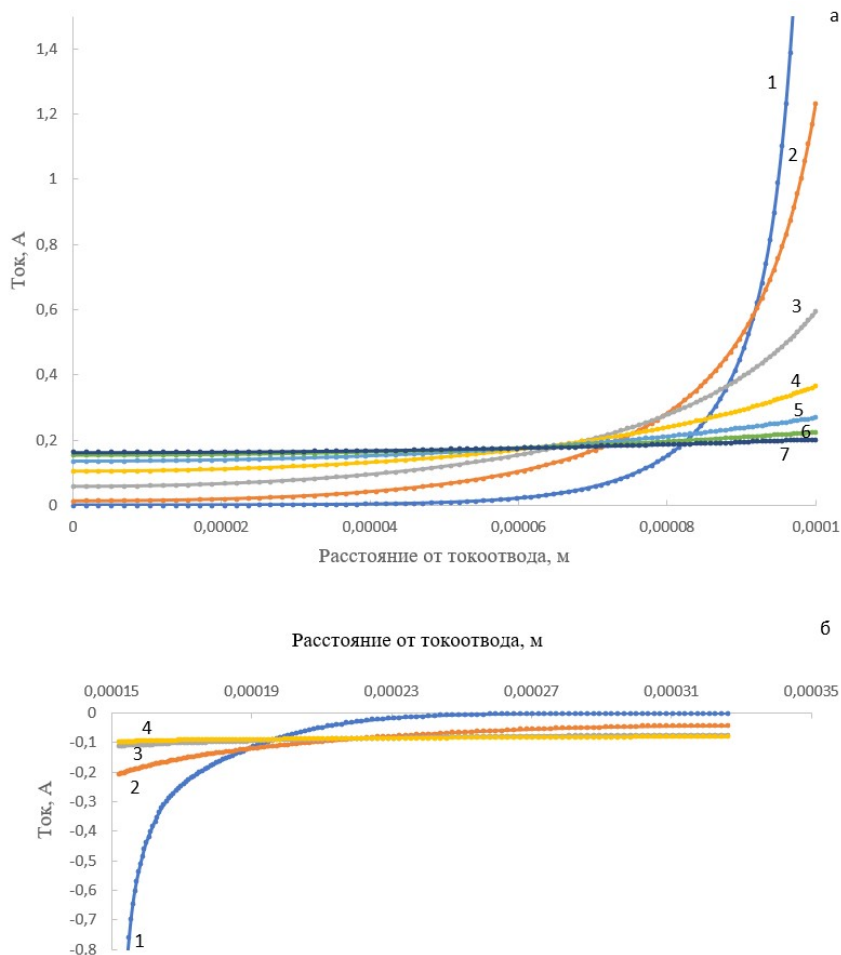


Рисунок 3 - Расчетная зависимость плотности тока от расстояния то токоотвода:  
 (а) – на аноде при объемной доле электролита: 0,2 (1), 0,3 (2), 0,4 (3), 0,5 (4), 0,6 (5), 0,7 (6), 0,8 (7); (б) – на катоде при  
 объемной доле электролита: 0,2 (1), 0,4 (2), 0,6 (3), 0,8 (4)  
 DOI: <https://doi.org/10.60797/IRJ.2024.149.29.4>

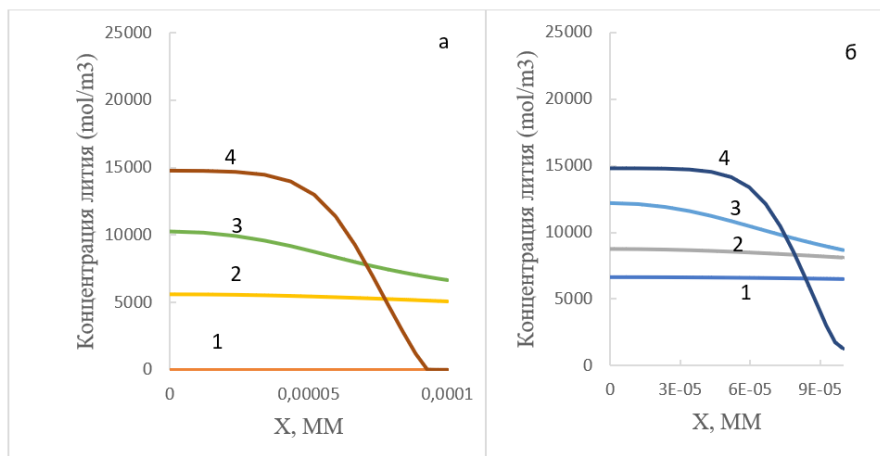


Рисунок 4 - Расчетные концентрационные профили лития в твердой фазе анода:

(а) – в устье поры при объемной доле электролита: 0,8 (1), 0,6 (2), 0,4 (3), 0,2 (4); (б) – в середине поры при объемной доле электролита: 0,8 (1), 0,6 (2), 0,4 (3), 0,2 (4)  
DOI: <https://doi.org/10.60797/IRJ.2024.149.29.5>

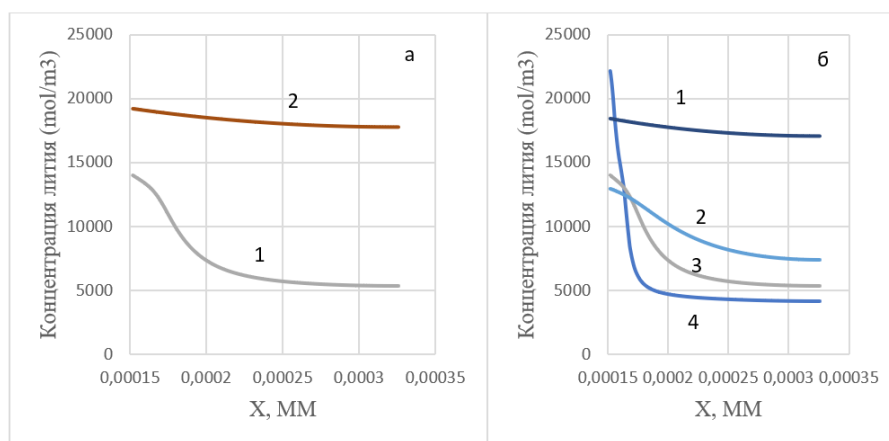


Рисунок 5 - Расчетные концентрационные профили лития в твердой фазе катода:

(а) – в устье поры при объемной доле электролита: 0,8 (1), 0,4 (2); (б) – в середине поры при объемной доле электролита: 0,8 (1), 0,6 (2), 0,4 (3), 0,2 (4)  
DOI: <https://doi.org/10.60797/IRJ.2024.149.29.6>

Экспериментальная проверка результатов, полученных на модели, проводилась на примерах влияния сепарационных материалов на удельные характеристики катодного материала. При контакте сепаратора с пористым электродным материалом электролит распределяется между пористыми структурами электрода и сепаратора, за счет чего меняется объемная доля электролита в порах электродного материала. Сопоставление экспериментальных данных по зависимостям удельной емкости от объемной доли электролита с расчетными значениями сталкивается с проблемой набухания пористой структуры электрода, в связи с чем объемная доля электролита по отношению к первоначальному объему электрода оказывается больше 100%, что не заложено в рассматриваемой модели. В связи с этим сопоставление экспериментальных и расчетных данных может быть проведено только по характеру зависимостей. Для удобства сравнения экспериментальные данные были преобразованы в относительную форму. Как следует из приведенных данных (рис. 6) наблюдается качественное соответствие экспериментальных и расчетных значений, убывание удельной емкости катода с ростом объемной доли электролита (рис. 6а) и максимум удельной емкости анода.

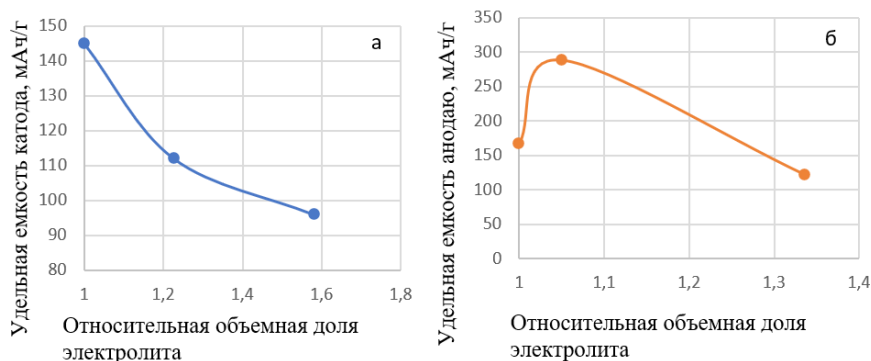


Рисунок 6 - Зависимость удельной емкости катода, LFP (а) и анода, графит (б)  
DOI: <https://doi.org/10.60797/IRJ.2024.149.29.7>

Полученные данные приводят к необходимости совмещения оптимальных макрокинетических режимов работы катода и анода, от которых может значительно зависеть емкость всей электрохимической системы. Достижение этих оптимальных значений возможно за счет варьирования пористости анода и катода за счет режимов их прокатки, а также абсорбционных свойств применяемого сепаратора.

### Заключение

1. Зависимость емкости графитового анода ЛИА от объемной доли электролита в его порах имеет вид кривой с максимумом, приходящимся на расчетную объемную долю около 0,4. Причинами такой зависимости является малая доля материала, участвующего в процессе при малых объемных долях и быстрое уменьшение концентрации лития на поверхности твердой фазы при больших объемных долях. В точке максимума убыль концентрации лития на поверхности в процессе разряда компенсируется не только нормальной, но и тангенциальной составляющей потока диффузии.

2. Зависимость емкости катода от объемной доли электролита в его порах имеет убывающий характер, что, как и для анода, связано с быстрым возрастанием концентрации лития на поверхности при разряде по всей глубине поры при увеличении объемной доли электролита.

3. Полученные данные приводят к необходимости совмещения оптимальных макрокинетических режимов работы катода и анода, от которых может значительно зависеть емкость всей электрохимической системы. Достижение этих оптимальных значений возможно за счет варьирования пористости анода и катода за счет режимов их прокатки, а также абсорбционных свойств применяемого сепаратора.

### Конфликт интересов

Не указан.

### Рецензия

Все статьи проходят рецензирование. Но рецензент или автор статьи предпочли не публиковать рецензию к этой статье в открытом доступе. Рецензия может быть предоставлена компетентным органам по запросу.

### Conflict of Interest

None declared.

### Review

All articles are peer-reviewed. But the reviewer or the author of the article chose not to publish a review of this article in the public domain. The review can be provided to the competent authorities upon request.

### Список литературы на английском языке / References in English

- Sommer A. Determination of Electrode Balancing in Multilayer Pouch Cells Through Tracking and Tracing in Lithium-Ion Battery Production / A. Sommer, J. Wachter, S. Grabmann [et al.] // *Batteries & Supercaps*. — 2024. — e202400127. — P. 12.
- Bonakdarpour A. Impact of Electrolyte Volume on the Cycling Performance and Impedance Growth of 18650 Li-Ion Cells / A. Bonakdarpour, I. Stosevski, S. Smith [et al.] // *ECS Meeting Abstracts*. — 2022. — MA2022-01. — P. 198–198. — DOI: 10.1149/MA2022-012198mtgabs.
- Francis C.F.J. Lithium-ion battery separators for ionic-liquid electrolytes: a review / C.F.J. Francis, I.L. Kyratzis, A.S. Best // *Adv. Mater.* — 2020. — № 32. — P. 1904205. — DOI: 10.1002/adma.201904205.
- Xiang Y.Y. Advanced separators for lithium-ion and lithium-sulfur batteries: a review of recent progress / Y.Y. Xiang, J.S. Li, J.H. Lei [et al.] // *Chemsuschem*. — 2016. — № 9. — P. 3023–3039. — DOI: 10.1002/cssc.201600943.
- Lagadec M.F. Characterization and performance evaluation of lithium-ion battery separators / M.F. Lagadec, R. Zahn, V. Wood // *Nat. Energy*. — 2019. — № 4. — P. 16–25. — DOI: 10.1038/s41560-018-0295-9.
- Zhang S. Safety and cycling stability enhancement of cellulose paper-based lithium-ion battery separator by aramid nanofibers / S. Zhang [et al.] // *Eur Polymer*. — 2022. — J 171. — P. 111222.
- Huang X. Fabricating a high performance composite separator with a small thickness for lithium ion batteries / X. Huang, N. Ellison // *Compos Sci Technol*. — 2018. — № 168. — P. 346–352.
- Gu J.P. Construction of safety and non-flammable polyimide separator containing carboxyl groups for advanced fast charging lithium-ion batteries / J.P. Gu, K.Y. Zhang, X.T. Li [et al.] // *Chinese J. Polym. Sci.* — 2022. — № 40. — P. 345–354.



9. Shi J. Lithium ion conductive  $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$  based inorganic–organic composite separator with enhanced thermal stability and excellent electrochemical performances in 5 V lithium ion batteries / J. Shi, Y. Xia, S. Han [et al.] // *Journal of Power Sources*. — 2015. — № 273. — P. 389–395.
10. Zhu X.  $\text{TiO}_2$  ceramic grafted polyethylene separators for enhanced thermostability and electrochemical performance of lithium-ion batteries / X. Zhu, X. Jiang, X. Ai [et al.] // *Journal of Membrane Science*. — 2016. — № 504. — P. 97–103.
11. Doyle M. Modeling of Galvanostatic Charge and Discharge of the Lithium/Polymer/Insertion Cell / M. Doyle, T.F. Fuller, J. Newman // *J. Electrochem. Soc.* — 1993. — Vol. 140. — № 6.