 © Авторы статьи / Authors of the article

ЭЛЕКТРОХИМИЯ/ELECTROCHEMISTRY

DOI: https://doi.org/10.60797/IRJ.2025.154.80 EDN: IKVIRO

ВЛИЯНИЕ СТЕПЕНИ УПЛОТНЕНИЯ ЭЛЕКТРОДОВ НА УДЕЛЬНУЮ ЕМКОСТЬ УГЛЕРОДНЫХ АНОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ЛИА

Научная статья

Луковкин М.В.[1], Семенкова А.В.[2], Липкина Т.В.[3], Липкин М.С.[4,] *, Филиппова А.А.[5], Бондарев Н.Д.[6], Вильбицкая Н.А.[7], Харлабо Е.В.[8], Сулковская К.В.[9], Мокриевич И.А.[10], Останий И.Д.[11], Вильбицкая Е.А.[12], Денисова И.А.[13], Липкин В.М.[14]

[4] ORCID : 0000-0003-2098-9795;

[1, 2, 5, 6] ПАО «Энергия», Елец, Российская Федерация

[1, 3, 4, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13] Южно-Российский государственный политехнический университет имени М.И. Платова, Елец, Российская Федерация

[14] ООО «Рэнера», Москва, Российская Федерация

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

Предложена: 17.02.2025; Принята: 10.03.2025; Опубликована: 17.04.2025

Аннотация

В работе рассматривается влияние плотности укатки на удельную емкость электродов из природного и искусственного графита. Проведенными исследованиями было установлено, что емкость графитовых анодов ЛИА зависит от плотности активной массы, то есть общей пористости электрода. Эта зависимость имеет максимум, около 1,109 г/см^3 для искусственного и 1,09 г/см^3 для природного графита. Оптимальная плотность активной массы способствует формированию твердоэлектролитной пленки с повышенными барьерными свойствами по отношению к соинтеркаляции растворителей, чем способствует получению максимальной удельной емкости. Выбор оптимальной плотности активной массы можно рекомендовать для применения в задачах оптимизации технологии ЛИА.

Ключевые слова: литий-ионный аккумулятор, электрод, химический источник тока.

INFLUENCE OF ELECTRODE DENSITY DEGREE ON SPECIFIC CAPACITY OF CARBON ANODE LIB MATERIALS

Research article

Lukovkin M.V.[1], Semenkova A.V.[2], Lipkina T.V.[3], Lipkin M.S.[4,] *, Filippova A.A.[5], Bondarev N.D.[6], Vilbitskaya N.A.[7], Kharlabo Y.V.[8], Sulkovskaya K.V.[9], Mokrievich I.A.[10], Ostanii I.D.[11], Vilbitskaya Y.A.[12], Denisova I.A.[13], Lipkin V.M.[14]

[4] ORCID : 0000-0003-2098-9795;

[1, 2, 5, 6] JSK "Energiya", Elets, Russian Federation

[1, 3, 4, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13] Platov South-Russian State Polytechnic University, Elets, Russian Federation

[14] LLC "Renera", Moscow, Russian Federation

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

Suggested: 17.02.2025; Accepted: 10.03.2025; Published: 17.04.2025

Abstract

The work examines the influence of rolling density on the specific capacity of electrodes made of natural and artificial graphite. It was established by the conducted studies that the capacity of LIB graphite anodes depends on the density of the active mass, i.e. the total porosity of the electrode. This dependence has a maximum, about 1.109 g/cm3 for artificial and 1.09 g/cm^3 for natural graphite. The optimum density of the active mass contributes to the formation of a solid electrolyte film with enhanced barrier properties against solvent co-intercalation, which facilitates obtaining the maximum specific capacitance. The choice of optimal density of active mass can be recommended for application in the problems of optimisation of LIB technology.

Keywords: lithium-ion battery, electrode, chemical power source.

Введение

Литий-ионные аккумуляторы являются важной составляющей современной электрохимической энергетики. В связи с этим совершенствованию технологий ЛИА уделяется в настоящее время значительное внимание. Практически все существующие производственные технологии включают стадии приготовления, нанесения и уплотнения электродной пасты, за счет которых формируется пористая структура электродов. Технологические операции изготовления электродов направлены на создание оптимальной пористой структуры, обеспечивающей высокую активную поверхность, механическую прочность, эластичность по отношению к неизбежным деформациям в процессе работы. Так, в процессе сушки после операции нанесения формируется пористая структура электрода, происходит перераспределение связующего и испарение растворителя [1], [2]. Последующая прокатка снижает общую пористость, но увеличивает электропроводность, что приводит к росту объемной удельной энергии электрода [3]. Увеличение давления при прокатке способствует повышению адгезии активной массы к коллекторной фольге [4], [5]. Известно, что условия прокатки для различных материалов существенно отличаются как для катодных, LCO [6], NMC

 © Авторы статьи / Authors of the article

[3], [7], LFP [8], NMA [9], так и для анодных материалов, графита [6], [10]. В имеющихся литературных данных недостаточно анализируется макрокинетика электродных процессов ЛИА, определяемая пористой структурой, формируемой технологией изготовления. Ранее сообщалось [11] о влиянии объемной доли электролита в порах электродов на их удельную емкость. Для анода зависимость удельной емкости от объемной доли электролита имеет характер зависимости с максимумом. Заполнение пор электрода электролитом зависит от размера пор и их смачиваемости. Учитывая, что пористая структура электрода формируется, в частности, при его прокатке, можно предположить, что плотность активной массы, обратно пропорциональная общей пористости, будет одним из ключевых факторов, определяющих распределение электролита в порах электрода. В настоящей работе рассматривается влияние плотности укатки на удельную емкость электродов из природного и искусственного графита.

Методика исследований

В работе использовали природный графит, прошедший кислотную очистку и сфероидизацию и искусственный графит после хлорной очистки и сфероидизации. Электродную массу готовили сухим смешиванием предварительно просушенных и просеянных графита (97,5%), сажи марки SP (1%), карбоксиметилцеллюлозы, CMC (1,5%), после чего к смеси добавляли воду и продолжали перемешивание, добавляли этанол из расчета 0,5 г на 50 г графита, метилпирролидон, NMP, из расчета 1 г на 50 г графита, эмульсию синтетического бутилстирольного каучука, SBR, из расчета 2,946 г на 50 г графита. После окончания перемешивания полученную массу наносили на предварительно обезжиренную спиртом медную фольгу в лабораторной машине нанесения фирмы ТОВ и, установив зазор аппликатора 30 мкм проводили нанесение массы с последующей сушкой в течение 30 минут при температуре 99^{o}C. Толщину электродов контролировали микрометром. В работе использовали электролит состава (масс.%): этиленкарбонат 5, диметилкарбонат 36, этилметилкарбонат 44,5, виниленкарбонат 1,3, гексафторфосфат лития 13,2. Исследования проводили в дисковых элементах типоразмера CR2025 методами электрохимической импедансной спектроскопии, циклической вольтамперометрии и гальваностатическим циклированием. Циклические вольтамперограммы электродов (рис. 1) имеют максимум на анодной ветви, соответствующий деинтеркаляции лития (соответствующий разряду), величина тока максимума характеризует общую скорость процесса. Годографы электрохимического импеданса обрабатывали по участкам, границами которых были экстремумы диаграммы Бодэ фазовый угол-частота. Используемые для участков схемы замещения имели вид: Rs-(CPE/Rp). Сопротивление Rs выражает сопротивление твердоэлектролитной пленки, сформированной на электроде. В работе использовали искусственный графит до сфероидизации (WSM исх), прошедший сфероидизацию искусственный графит (WSM 1), природный графит (NG исх).

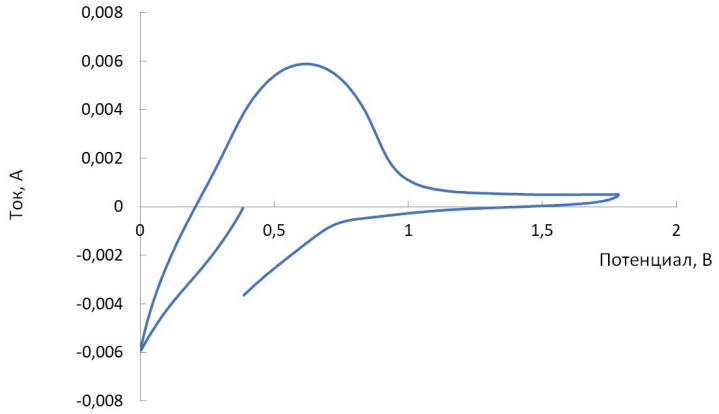

Рисунок 1 - Циклическая вольтамперомперограмма графита NG
DOI: https://doi.org/10.60797/IRJ.2025.154.80.1

Результаты и обсуждение

Как следует из данных рис. 2 удельная емкость графита существенно меняется при изменении плотности электрода. Эта зависимость является сложной, но из сравнения приведенных на рис. 2 зависимостей можно предположить, что на этой зависимости для обоих видов исследованных графитов имеется максимум в области плотностей 1,05-1,1 г/см^3. Зависимости удельной емкости от плотности электрода вне этих пределов являются убывающими, но с разной скоростью. Причиной этого является изменение общей пористости и относительной доли пор различного размера, определяемое условиями уплотнения активной массы при прокатке. Характерной особенностью двух исследованных графитов является разная зависимость плотности нанесения от толщины электрода (рис. 3). Если для искусственного графита (рис.3а) это практически линейно возрастающая зависимость, то для природного (рис. 3б) эта зависимость является убывающей. Это может быть следствием разного распределения связующего и самого материала в электроде, а также некоторыми отличиями исследованных графитов по гранулометрическому составу (рис. 4) В искусственном графите присутствуют фракции размером около 12 нм, тогда как в природном графите такие фракции отсутствуют. Увеличение плотности искусственного графита с увеличением

 © Авторы статьи / Authors of the article

толщины свидетельствует о большой толщине нанесения после сушки и необходимости уплотнения, при котором частицы графита сближаются друг с другом. Снижение плотности с увеличением толщины природного графита может быть следствием возрастания пористости электрода после прокатки вследствие разрушения агломератов частиц природного графита, обладающих меньшей прочностью.

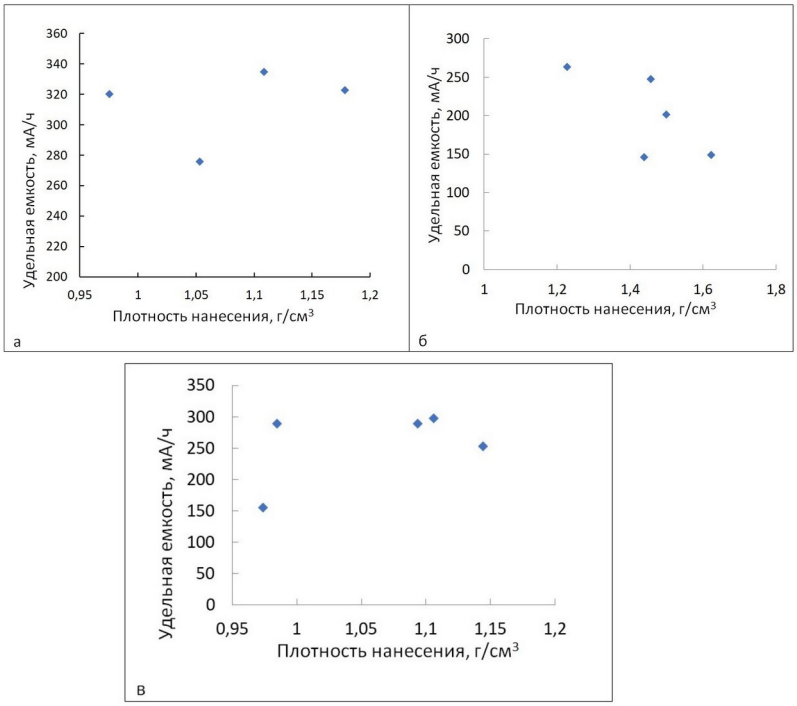

Рисунок 2 - Зависимость удельной емкости от плотности нанесения
DOI: https://doi.org/10.60797/IRJ.2025.154.80.2

Примечание: а – WPM-CRM;

б – WSM исх:

в – NG исх

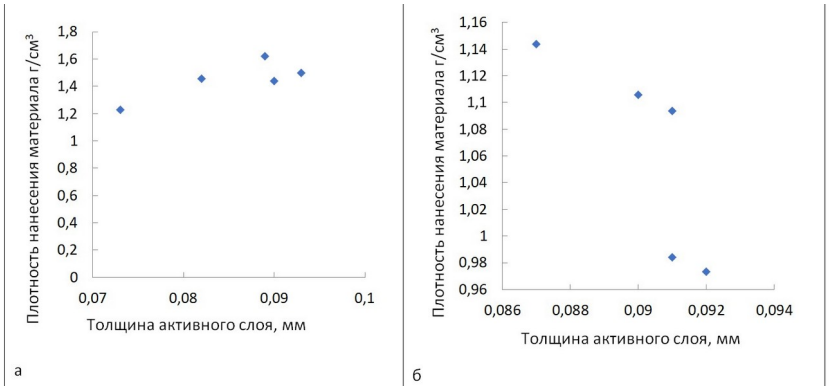

Рисунок 3 - Зависимость плотности нанесения от толщины активного материала
DOI: https://doi.org/10.60797/IRJ.2025.154.80.3

Примечание: а – WSM исх; б – NG исх

 © Авторы статьи / Authors of the article

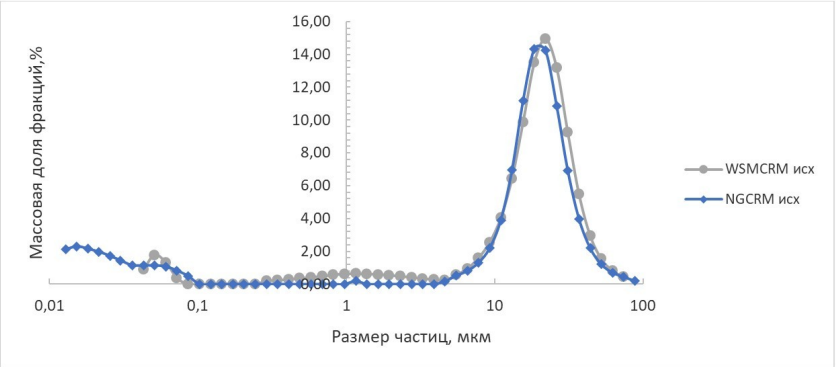

Рисунок 4 - Дифференциальное распределение частиц по размерам
DOI: https://doi.org/10.60797/IRJ.2025.154.80.4

Различия между электродами из исследуемых графитов отражается в величинах омических составляющих сопротивления электродов, Rs (табл. 1). В эти составляющие входят истинная площадь электрода и сопротивление твердоэлектролитной пленки, сформированной на них в процессах циклирования. Как следует из данных табл. 1, электроды из искусственного графита имеют меньшую поверхность, что согласуется с зависимостями плотности электрода от толщины (рис. 3). Величина сопротивления переноса заряда, Rp, для этих электродов меньше, что свидетельствует об образовании твердоэлектролитной пленки с большей ионной проводимостью, чем для природного графита. Однако, для плотностей, соответствующих оптимальным значениям, 1,109 для искусственного и 1,09 для природного графита соотношение сопротивлений переноса заряда меняется на противоположное, для искусственного графита оно оказывается существенно больше, чем для природного. Соответственно и удельная емкость искусственного графита превышает таковую для природного. Такое поведение связано с пористостью твердоэлектролитной пленки, от которой зависит эффективность ее барьерных свойств по отношению к соинтеркаляции растворителей. Твердоэлектролитные пленки, формирующиеся на поверхности искусственного графита, обладают, по-видимому, лучшими барьерными свойствами.

Таблица 1 - Характеристики электродов из исследуемых графитов

DOI: https://doi.org/10.60797/IRJ.2025.154.80.5

Материал	Плотность активной массы, г/см^3	Удельная емкость мА/ч	Ток, А	Импеданс	
				Rs	Rp
WSM 1 (прошедший сфероидизацию)	1,05	276	0,0069	20,58	53,48
	1,109	335	0,00059	108,3	396,2
	0,975	320,5	0,006	39,62	71,25
	1,178	323	0,0039	60,06	89,25
WSM исх 1	1,22	263	0,0049	7,563	15,39
WSM исх 2	1,45	247	0,0042	33,36	8,038
WSM исх 3	1,62	148	0,0036	26,43	14,82
WSM исх 4	1,43	146	0,0036	29,92	17,15
WSM исх 5	1,49	202	0,0086	32,22	20,92
NG исх 1	1,14	253	0,0025	3,458	63,96
NG исх 2	1,09	297	0,0038	19,29	36,79
NG исх 3	1,105	155	0,0278	14,24	6,859
NG исх 4	0,98	210	0,0035	16,43	29,78
NG исх 5	0,97	278	0,0059	11,22	13,5

 © Авторы статьи / Authors of the article

Высказанные предположения о свойствах твердоэлектролитной пленки и ее влиянии на емкость подтверждают результаты циклической вольтамперометрии (рис. 5). Как видно, между максимумом тока анодной ветви ЦВА и емкостью имеется отрицательная корреляция. То есть меньшим токам на анодной ветви ЦВА соответствует большая емкость.

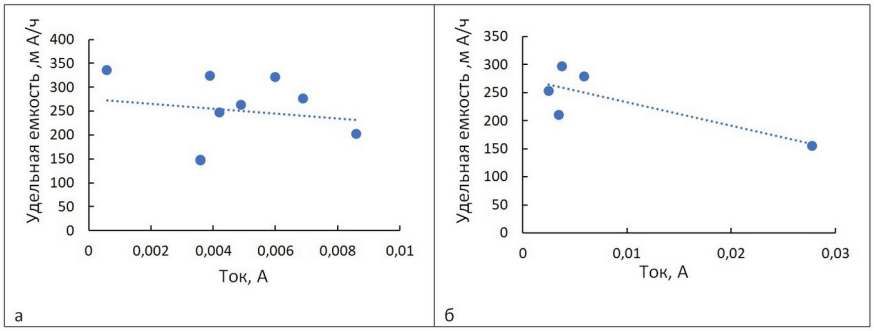

Рисунок 5 - Зависимость удельной емкости от тока
DOI: https://doi.org/10.60797/IRJ.2025.154.80.6

Примечание: а – WSM; б – NG

Поскольку прослеживается влияние сопротивления твердоэлектролитной пленки на емкостные характеристики материала представляет интерес установить, каким образом на эту величину влияют условия изготовления электрода. Как следует из данных рис. 6, с увеличением плотности электрода сопротивление убывает, но по-разному в разных диапазонах плотности, то есть объемной пористости. Из этого следует, что формирование пленки с оптимальными свойствами истинная плотность тока должна быть не слишком велика, поэтому электроды с плотностью около 1,109 для искусственного и 1,09 для природного графита соответствуют оптимальной плотности тока для формирования твердоэлектролитной пленки с необходимыми свойствами.

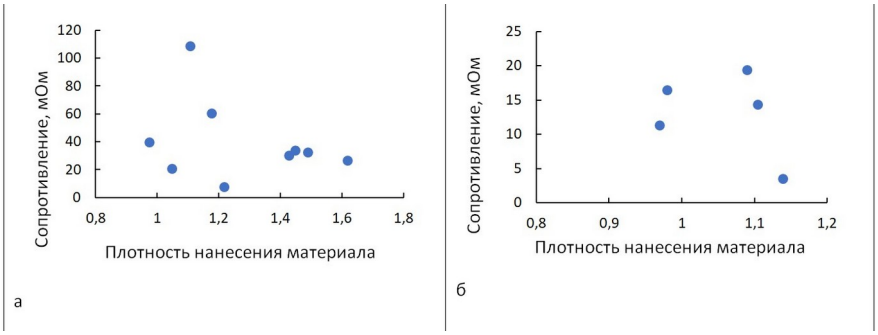

Рисунок 6 - Зависимость сопротивления Rs от плотности нанесения материала
DOI: https://doi.org/10.60797/IRJ.2025.154.80.7

Примечание: а – WSM; б – NG

Заключение

1. Емкость графитовых анодов ЛИА зависит от плотности активной массы, то есть общей пористости электрода. Эта зависимость имеет максимум, около 1,109 г/см^3 для искусственного и 1,09 г/см^3 для природного графита.
2. Оптимальная плотность активной массы способствует формированию твердоэлектролитной пленки с повышенными барьерными свойствами по отношению к соинтеркаляции растворителей, чем способствует получению максимальной удельной емкости.
3. Выбор оптимальной плотности активной массы можно рекомендовать для применения в задачах оптимизации технологии ЛИА.

 © Авторы статьи / Authors of the article

Конфликт интересов

Не указан.

Рецензия

Шкиндеров М.С., Казанский национальный исследовательский технический университет им. А.Н. Туполева – КАИ, Казань Российская Федерация

DOI: https://doi.org/10.60797/IRJ.2025.154.80.8

Conflict of Interest

None declared.

Review

Shkinderov M.S., Kazan National Research Technical University named after A.N. Tupolev – KAI, Kazan Russian Federation

DOI: https://doi.org/10.60797/IRJ.2025.154.80.8

Список литературы / References

1. Zhang Y.S. A review of lithium-ion battery electrode drying: mechanisms and metrology / Y.S. Zhang, N.E. Courtier, Z. Zhang [et al.] // Advanced Energy Materials. — 2021. — Vol. 12. — Art. 2102233.

2. Font F. Binder migration during drying of lithium-ion battery electrodes: Modelling and comparison to experiment / F. Font, B. Protas, G. Richardson [et al.] // Journal of Power Sources. — 2018. — Vol. 393. — P. 177–185.

3. Primo E.N. Understanding the calendering processability of Li(Ni0.33Mn0.33Co0.33)O2-based cathodes / E.N. Primo, M. Chouchane, M. Touzin [et al.] // Journal of Power Sources. — 2021. — Vol. 488. — Art. 229361.

4. Li J. From materials to cell: state-of-the-art and prospective technologies for lithium-ion battery electrode processing / J. Li, J. Fleetwood, W.B. Hawley // Chemical Reviews. — 2022. — Vol. 122. — P. 903–956.

5. Meyer C. Heated calendering of cathodes for lithium-ion batteries with varied carbon black and binder contents / C. Meyer, M. Weyhe, W. Haselrieder [et al.] // Energy Technology. — 2020. — Vol. 8. — Art. 1900175.

6. Gnanaraj J.S. The effect of pressure on the electroanalytical response of graphite anodes and LiCoO2 cathodes for Li-ion batteries / J.S. Gnanaraj, Y.S. Cohen, M.D. Levi [et al.] // Journal of Electroanalytical Chemistry. — 2001. — Vol. 516. — P. 89–102.

7. Diener A. Evaluation of deformation behavior and fast elastic recovery of lithium-ion battery cathodes via direct roll gap detection during calendering / A. Diener, S. Ivanov, W. Haselrieder [et al.] // Energy Technology. — 2022. — Vol. 10. — Art. 2101033.

8. van Bommel A. Effect of calendering LiFePO4 electrodes / A. van Bommel, R. Divigalpitiya // Journal of the Electrochemical Society. — 2012. — Vol. 159. — P. A1791–A1795.

9. Sim R. Influence of calendering on the electrochemical performance of LiNi0.9Mn0.05Al0.05O2 cathodes in lithium-ion cells / R. Sim, S. Lee, W. Li // ACS Applied Materials & Interfaces. — 2021. — Vol. 13. — P. 42898–42908.

10. Wang C.-W. Particle compression and conductivity in Li-ion anodes with graphite additives / C.-W. Wang, Y.-B. Yi, A. M. Sastry [et al.] // Journal of the Electrochemical Society. — 2004. — Vol. 151. — P. A1489–A1498.

11. Липкин М.С. Влияние объемной доли электролита в пористых структурах электродов на характеристики Лиа / М.С. Липкин, М.В. Луковкин, Т.В. Липкина [и др.] // Международный научно-исследовательский журнал. 2024. — № 11(149). DOI: 10.60797

Список литературы на английском языке / References in English

1. Zhang Y.S. A review of lithium-ion battery electrode drying: mechanisms and metrology / Y.S. Zhang, N.E. Courtier, Z. Zhang [et al.] // Advanced Energy Materials. — 2021. — Vol. 12. — Art. 2102233.

2. Font F. Binder migration during drying of lithium-ion battery electrodes: Modelling and comparison to experiment / F. Font, B. Protas, G. Richardson [et al.] // Journal of Power Sources. — 2018. — Vol. 393. — P. 177–185.

3. Primo E.N. Understanding the calendering processability of Li(Ni0.33Mn0.33Co0.33)O2-based cathodes / E.N. Primo, M. Chouchane, M. Touzin [et al.] // Journal of Power Sources. — 2021. — Vol. 488. — Art. 229361.

4. Li J. From materials to cell: state-of-the-art and prospective technologies for lithium-ion battery electrode processing / J. Li, J. Fleetwood, W.B. Hawley // Chemical Reviews. — 2022. — Vol. 122. — P. 903–956.

5. Meyer C. Heated calendering of cathodes for lithium-ion batteries with varied carbon black and binder contents / C. Meyer, M. Weyhe, W. Haselrieder [et al.] // Energy Technology. — 2020. — Vol. 8. — Art. 1900175.

6. Gnanaraj J.S. The effect of pressure on the electroanalytical response of graphite anodes and LiCoO2 cathodes for Li-ion batteries / J.S. Gnanaraj, Y.S. Cohen, M.D. Levi [et al.] // Journal of Electroanalytical Chemistry. — 2001. — Vol. 516. — P. 89–102.

7. Diener A. Evaluation of deformation behavior and fast elastic recovery of lithium-ion battery cathodes via direct roll gap detection during calendering / A. Diener, S. Ivanov, W. Haselrieder [et al.] // Energy Technology. — 2022. — Vol. 10. — Art. 2101033.

8. van Bommel A. Effect of calendering LiFePO4 electrodes / A. van Bommel, R. Divigalpitiya // Journal of the Electrochemical Society. — 2012. — Vol. 159. — P. A1791–A1795.

9. Sim R. Influence of calendering on the electrochemical performance of LiNi0.9Mn0.05Al0.05O2 cathodes in lithium-ion cells / R. Sim, S. Lee, W. Li // ACS Applied Materials & Interfaces. — 2021. — Vol. 13. — P. 42898–42908.

10. Wang C.-W. Particle compression and conductivity in Li-ion anodes with graphite additives / C.-W. Wang, Y.-B. Yi, A. M. Sastry [et al.] // Journal of the Electrochemical Society. — 2004. — Vol. 151. — P. A1489–A1498.

11. Lipkin M.S. Vlijanie ob"emnoj doli jelektrolita v poristyh strukturah jelektrodov na harakteristiki LIA [Effect of electrolyte volume fraction in porous electrode structures on lithium-ion battery characteristics] / M.S. Lipkin, M.V. Lukovkin, T.V. Lipkina [et al.] // Mezhdunarodnyj nauchno-issledovatel'skij zhurnal [International Research Journal]. — 2024. — № 11(149). DOI: 10.60797. [in Russian]