

Názov projektu:	Materiály pre vylepšenie bezpečnosti Li-ion batérií
Akronym:	ENSAMAT
TRL:	1-3
Kód:	09I04-03-V02-00028
Začiatok projektu:	1.1.2025
Doba trvania	20 mesiacov

Deliverable number	Deliverable	Work package code	Entity responsible for deliverable	Type	Access and dissemination	Method of verification	Delivery (project implementation month)
D1.2	Structural and electrochemical properties of silicon/graphite anode with increasing silicon content binders	WP1	IIC SAS	Report	N	Experimental results	M12

D 1.2 Štruktúrálna a elektrochemická vlastnosť kremíkovo-grafitovej anódy so zvýšeným obsahom kremíka (správa, M12), ICh SAV.

Opis vlastností kremíkovo-grafitovej anódy (pokles kapacity, výkonové charakteristiky) počas nabíjania a vybíjania batérie. Vyhodnotenie vplyvu povlaku z ZnO.

Úvod

Napriek ultravyskej kapacite kremíka (približne 3000 mAh/g) je priemyselné využitie Si/grafitových anód obmedzené na 15 hmotnostných % Si kvôli značnej objemovej expanzii (300 %) Si počas lítiacie. Zvyšovanie obsahu kremíka v grafitovej matrici si preto vyžaduje zámerné úpravy morfológie kremíka, pretože vyššie zaťaženie kremíkom zosilňuje problémy spojené s objemovou expanziou, praskaním častíc a nestabilitou SEI. Aby sme tieto problémy riešili, systematicky sme menili podmienky mletia a postupy miešania kremíka s cieľom vyladiť veľkosť častíc, povrchovú plochu a štruktúrnú homogenitu.

Ciele

- Modifikácia kremíkových častíc s cieľom zmierniť kľúčové problémy, ako je praskanie častíc, nadmerná objemová expanzia a nestabilita SEI.
- Optimalizácia protokolu miešania a systematické zvyšovanie obsahu kremíka ($\square$ 50 %) s cieľom zlepšiť elektrochemický výkon pri zachovaní vyváženej štruktúrnej a medzifázovej stability.
- Komplexné štruktúrne vyhodnotenie kremíkových častíc a kompozitných anód Si/Gr s cieľom posúdiť vplyv rôznych parametrov mletia na morfológiu častíc, disperziu a integritu kompozitu.
- Elektrochemická charakterizácia polčlánkov Si/Gr||Na s cieľom kvantifikovať vplyv zníženej veľkosti kremíkových častíc a zvýšeného zaťaženia Si na kapacitu, rýchlostnú schopnosť a dlhodobú cyklickú stabilitu.

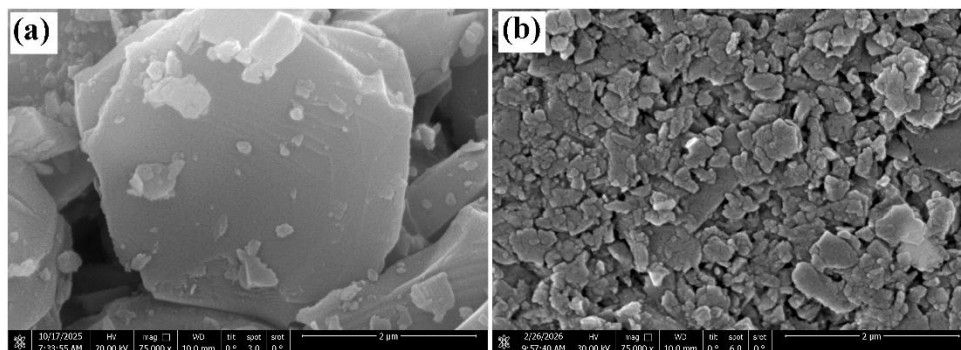
1) Vplyv podmienok mletia na častice kremíka:

- **Planetárne guľové mletie:** Planetárne guľové mletie sa uskutočnilo na kremíkovom prášku triedy 4D (SicoMill, Vesta Ceramics, Švédsko) pri otáčkach v rozmedzí 250 až 450 ot./min

a počas fixného času 12 hodín. Spomedzi testovaných podmienok prinieslo mletie pri 400 ot./min počas 12 hodín najpriaznivejšiu rovnováhu medzi zjemnením častíc a manipuláciou s práškom. Pri týchto podmienkach sa priemerná veľkosť častíc znížila približne zo 7 μm na 3 μm . Hoci to predstavuje merateľné zmenšenie, rozsah zníženia veľkosti zostáva nedostatočný pre aplikácie v batériách s rýchlym nabíjaním, ktoré vyžadujú rýchly transport lítia. Charakteristický čas prieniku lítia do častice kremíka závisí od druhej mocniny difúznej vzdialenosti, čo znamená, že aj častica s veľkosťou 3 μm si môže počas rýchleho nabíjania dlhší čas zachovať jadro s nízkym obsahom lítia. Okrem toho častica s veľkosťou 3 μm počas litiácie stále zväčšuje svoj objem o 300 %. Táto výrazná objemová zmena predstavuje značnú výzvu, keďže bežné spojivá často nedokážu účinne preklenúť medzery vznikajúce pohybom častíc takýchto rozmerov. V dôsledku toho bolo potrebné ďalšie zmenšenie veľkosti častíc alebo využitie alternatívnych stratégií spracovania, aby sa zabezpečila homogénna litiácia pri vysokých rýchlostiach nabíjania a zároveň zmiernila mechanická degradácia spôsobená opakovanými cyklami zväčšovania a zmenšovania objemu.

- **Vysokoenergetické mletie:** Na zníženie veľkosti častíc nad 3 μm bolo optimalizované vysokoenergetické planetárne guľové mletie kremíka v rozsahu otáčok od 500 do 1 500 ot./min. Tento prechod na vysokoúčinnú fragmentáciu dramaticky znížil veľkosť primárnych častíc zo 7 μm na 0,7 μm už v priebehu jednej hodiny pri 1 000 ot./min. Obrázok 1 znázorňuje zníženie veľkosti častíc pomocou SEM snímok dodaného a vysokoenergeticky mletého kremíkového prášku. Výsledné submikrónové zjemnenie výrazne zvýšilo špecifický povrch z 2 m^2/g na 30 m^2/g , čím sa zlepšil elektrochemický výkon anódy. Táto rovnováha umožňuje vyšší počet aktívnych miest pre tok lítium-iónov a zároveň minimalizuje riziká spojené s problémami s drvením aj manipuláciou, čím sa dosahuje optimálna kombinácia gravimetrickej kapacity a priemyselnej praktickosti. Strategický prínos zachovania týchto modifikovaných mikroskopických častíc spočíva v ich schopnosti bezproblémovo sa integrovať do kompozitnej architektúry kremíka a grafitu (Si/Gr). Pri veľkosti 0,7 μm sú kremíkové častice dostatočne malé na to, aby sa usadili v prirodzených štrbinách a medzivrstvových dutinách oveľa väčších grafitových vločiek. Táto blízkosť zaisťuje robustnú elektronickú perkolačnú sieť, kde grafit funguje ako vodivá „diaľnica“ aj ako mechanický tlmič. Na rozdiel od 3 μm častíc, ktoré fungujú ako izolované ostrovčeky s vysokým napätím, tieto submikrónové častice rozkladajú 300 % objemové napätie na oveľa väčšiu kontaktnú plochu so spojivom zo sulfónovaného alginátu (S-Alg). To zabraňuje tomu, aby reťazce

spojiva dosiahli bod zlomu, a tým sa zachováva štrukturálna integrita elektródy počas opakovaných cyklov „dýchania“ nabíjania a vybíjania.



Obrázok 1. Snímky z rastrovacieho elektrónového mikroskopu (SEM) kremíka (a) v dodanom stave a (b) po vysokoenergetickom mletí, ktoré znázorňujú prechod od veľkých častíc s ostrými hranami k jemnejšej, fragmentovanej morfológii (mierka 2 μm).

2. Vplyv povrchovej plochy a morfológie častíc.

o Analýza veľkosti častíc sa uskutočnila pomocou analyzátora veľkosti častíc na princípe laserovej difrakcie s cieľom vyhodnotiť morfologické zmeny kremíkového prášku v dodanom stave a po vysokoenergetickom mletí. Veľkosť častíc sa výrazne znížila, a to z približne 7 μm pri materiáli v dodanom stave na približne 0,7 μm pri spracovaných vzorkách.

o Na posúdenie vplyvu vysokoenergetického mletia na častice kremíka sa vykonali merania adsorpcie a desorpcie dusíka. Špecifický povrch (metódou BET) kremíka v dodanom stave bol 2 m^2/g . Po vysokoenergetickom mletí sa povrchová plocha výrazne zvýšila na 30 m^2/g .

3. Porovnanie elektrochemických vlastností

o Príprava elektród a zostavenie článku:

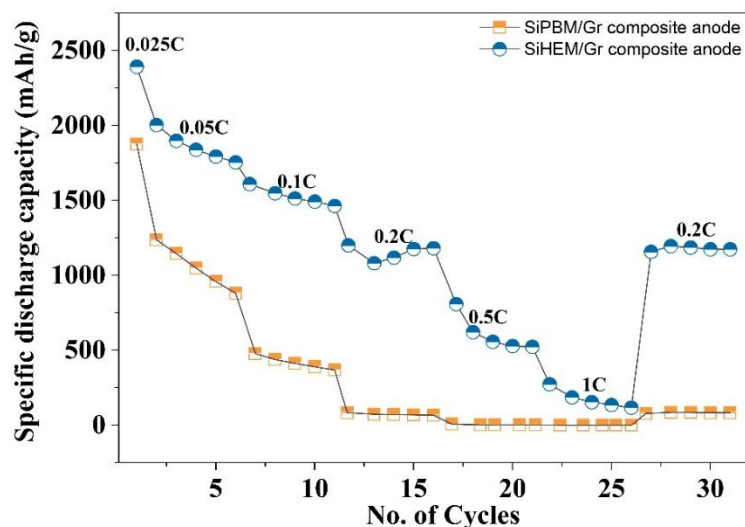
Prášky Si (mletý v planetárnom mlyne alebo SiHEM) a grafitu (v hmotnostnom pomere 20:80 a 50:50) sa mleli v etanole v guľovom mlyne (planetárny mlyn Retsch PM100) s mlecími telesami z karbidu volfrámu, aby sa dosiahla priemerná veľkosť častíc $\sim 3 \mu\text{m}$. Pripravila sa suspenzia pozostávajúca zo 75 hm. % aktívneho materiálu, 10 hm. % sadzí a 15 hm. % spojiva na báze alginátu sodného v deionizovanej vode. Táto suspenzia sa naniesla na medenú fóliu (rýchlosťou 10 mm s^{-1}), vysušila sa na vzduchu a následne vo vákuu pri teplote 70 $^{\circ}\text{C}$ počas 24 hodín. Nakoniec sa vysekli disky s priemerom 18 mm, pričom plošná hmotnosť aktívneho materiálu bola 1,0 – 1,3

mg cm⁻². Elektrochemické testovanie sa uskutočnilo pomocou dvojelektrodových testovacích článkov typu PAT (EL-CELL GmbH). Články sa zostavovali v rukavicovom boxe s argónovou atmosférou, pričom hladiny vlhkosti a kyslíka sa udržiavali pod úrovňou 1 ppm. Polčlánky boli skonštruované s využitím kompozitných elektród Si/Gr ako pracovných elektród a kovového lítia ako protielektrody/referenčnej elektródy.

Pred zostavením článkov sa elektródy Si/Gr, separátory zo sklenených vlákien a komponenty zo sústavy PAT-cell vyrobené z PEEK (polyéteréterketónu) sušili pri teplote 120 °C počas 24 hodín. Separátory boli následne navlhčené 100 µl elektrolytu, ktorý tvoril 1,0 M LiPF₆ rozpustený v zmesi etylénkarbonátu a dimetylkarbonátu (EC/DMC) v pomere 50/50 (objemovo). Elektrochemické merania sa uskutočňovali pomocou 8-kanálového systému 8X-PAT riadeného softvérom EL-CELL alebo pomocou zariadenia Biologic BCS 905 (2 × 8 kanálov) v napäťovom rozsahu 0,01 – 1,5 V oproti Li/Li⁺.

o Vplyv počiatočných podmienok mletia na elektrochemický výkon

Obrázok 2 porovnáva výkon vysokoenergeticky mletého kompozitného anódového materiálu Si (SiHEM)/Gr s planetárne mletým kompozitným materiálom Si (SiPBM)/Gr s pomerom 50:50 pri rôznych rýchlostiach nabíjania C. Anódový materiál SiHEM/Gr poskytuje viac ako dvojnásobnú špecifickú vybíjajúcu kapacitu pri nízkych rýchlostiach nabíjania a udržiava si vynikajúcu retenciu kapacity pri zvyšujúcom sa prúde, čo naznačuje výrazne zlepšenú kinetiku nabíjania. Silné zotavenie po znížení rýchlosti späť na 0,2 C zdôrazňuje robustnosť modifikovanej kremíkovej štruktúry a jej zlepšenú kompatibilitu s grafitom. Tieto výsledky ukazujú, že vysokoenergetické

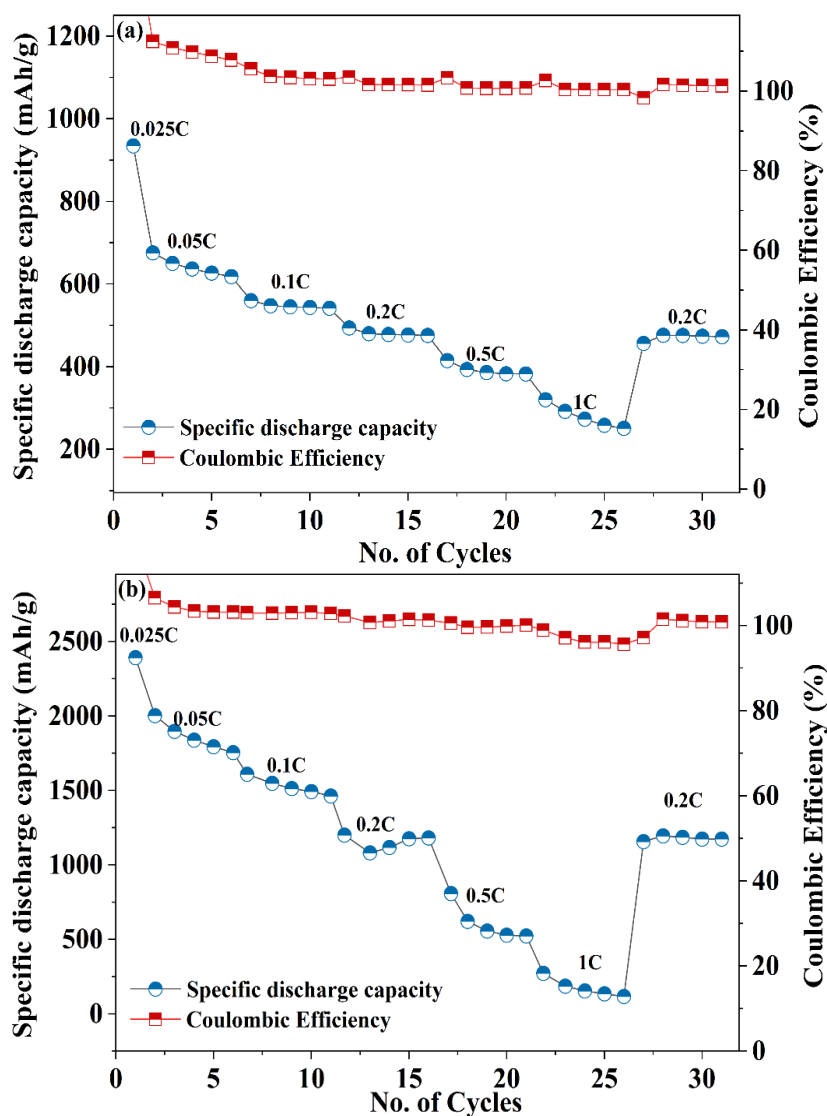


Obrázok 2. Výkonnosť kompozitných anód SiHEM/Gr (mletých metódou vysokoenergetického mletia) a SiPBM/Gr (mletých v planetárnom mlyne) z hľadiska zaťažiteľnosti, meraná pri postupných C-rýchlostiach.

mletie kremíka výrazne zvyšuje vnútornú kapacitu aj výkon kompozitných anódových materiálov na báze Si.

o Účinky zvýšeného obsahu Si

Elektrochemické merania na kompozitných anódach SiHEM/Gr so zvýšeným obsahom Si boli vykonané pri rôznych rýchlostiach vybíjania (C-rates) s cieľom vyhodnotiť zmeny v špecifickej vybíjacej kapacite, rýchlostnom výkone, coulombickej účinnosti a obnove kapacity (Obrázok 3). Ako sa očakávalo, zvýšenie obsahu Si z 20 % na 50 % v kompozitných anódach viedlo k drastickému zvýšeniu počiatkovej vybíjacej kapacity z ~950 mAh/g na ~2400 mAh/g v dôsledku ultravysokej teoretickej kapacity Si.

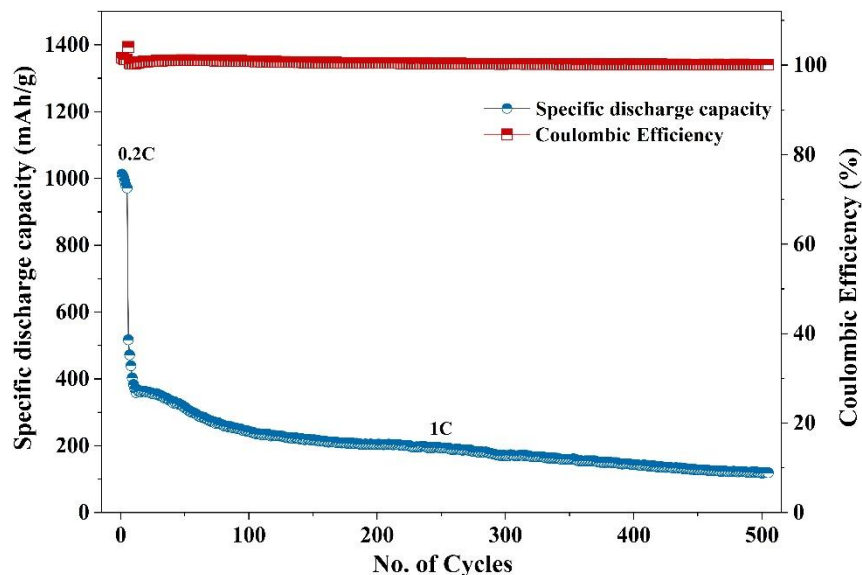


Obrázok 3. Cyklovacia charakteristika a coulombovská účinnosť kompozitnej anódy Si/Gr s obsahom 20 % Si (a) a 50 % Si (b), merané pri rôznych rýchlostiach C.

Analýza rýchlosti nabíjania však naznačuje, že anóda s 20 % Si má v porovnaní s anódou s vysokým obsahom Si robustnú štrukturálnu stabilitu. Pri 1 °C si elektróda s 20 % Si udržala ~300 mAh g⁻¹, čím mierne prekonala elektródu s 50 % Si (~250 mAh g⁻¹), čo naznačuje, že vyšší obsah grafitu poskytuje stabilnejšiu, vodivejšiu štruktúru a zmierňuje účinky expanzie objemu Si počas rýchleho nabíjania/vybíjania.

Obe elektródy preukázali vynikajúce obnovenie kapacity, keď sa prúd po testovaní vysokou rýchlosťou vrátil na 0,2 °C, a po počiatočných cykloch tvorby si udržali vysokú Coulombovu účinnosť (CE) takmer 100 %, čo naznačuje stabilnú tvorbu vrstvy rozhrania tuhého elektrolytu

(SEI). To naznačuje, že napriek veľkej objemovej expanzii Si pri vysokých rýchlostiach nabíjania C nedošlo k žiadnej nezvratnej štrukturálnej degradácii.



Obrázok 4. Dlhodobá cyklická stabilita a coulombická účinnosť kompozitnej anódy SiHEM/Gr 50:50 pri vybijacej rýchlosti 1C počas 500 cyklov.

Obr. 4 znázorňuje dlhodobú cyklickú stabilitu anódy SiHEM/Gr pri rýchlosti 1C počas 500 cyklov. Kompozit vykazuje robustnú štrukturálnu integritu, ktorá vykazuje skôr kontrolovaný, postupný pokles kapacity než katastrofické zlyhanie pri dlhšom cyklovaní. Coulombická účinnosť zostáva ~100 % aj počas dlhodobého cyklovania, čo naznačuje tvorbu stabilného SEI a naznačuje, že vysokoenergetické mletie účinne zmierňuje praskanie a drvenie častíc. V komerčných systémoch Si/Gr je obsah kremíka typicky obmedzený na <10 – 15 % hmotn. v dôsledku výraznej objemovej expanzie. Dosiahnutie 500 cyklov so zmesou Si/Gr 50:50 bez náhleho kolapsu kapacity preto predstavuje významný pokrok. Hoci zachovanie kapacity ~70 % nie je ideálne pre požiadavky triedy EV, poskytuje silný základ pre vysoko zaťažiteľnú kompozitnú anódu v laboratórnom meradle a zdôrazňuje potenciál vysokoenergeticky mletého kremíka pre ďalšiu optimalizáciu.

Zhrnutie

Tento dokument predkladá podrobnú správu o skúmaní vplyvu zvyšujúceho sa obsahu kremíka na štrukturálne a elektrochemické vlastnosti kompozitných anód na báze kremíka a grafitu. Zdôrazňuje kľúčovú potrebu úpravy kremíkových častíc s cieľom zmierniť praskanie, rozpad na

jemný prášok (pulverizáciu) a nestabilitu na fázovom rozhraní. Planetárne guľové mletie pri rýchlosti 400 ot./min počas 12 hodín znížilo veľkosť častíc zo 7 μm na 3 μm , avšak výsledná morfológia zostala pre aplikácie vyžadujúce rýchle nabíjanie nedostatočná; dôvodom bol relatívne malý špecifický povrch, ktorý poskytoval menej aktívnych miest pre interakcie s lítiom, a výrazná objemová expanzia kremíka počas litiácie. Naproti tomu vysokoenergetické mletie pri rýchlosti 1000 ot./min znížilo veľkosť častíc na 0,7 μm už v priebehu jednej hodiny, pričom špecifický povrch vzrástol z 2 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ na 30 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$. Tieto jemnejšie častice poskytujú viac aktívnych miest pre transport lítiových iónov, zlepšujú elektronickú vodivosť v rámci kompozitu Si/Gr a efektívnejšie rozkladajú objemové napätie, čím minimalizujú mechanickú degradáciu. Optimalizovaná morfológia kremíka tak prináša vyššiu kapacitu, lepšiu výkonnosť pri rôznych rýchlostiach nabíjania a vybíjania a vyššiu stabilitu pri dlhodobom cyklovaní. Tieto výsledky podčiarkujú zásadný význam riadenia veľkosti častíc pri vývoji vysokovýkonných anód na báze kremíka a grafitu s vysokým obsahom kremíka pre budúce batériové aplikácie.