



Utvärdering av elektroder i helceller: Si-Grafit / NMC

Matilda Klett, PhD

Temaforskare Energilagring

SHC

Svenskt El-och Hybridfordonscentrum



VOLVO



Utvärdering av elektroder i helceller: Si-Grafit / NMC

Acknowledgements:

Argonne National Lab

James Gilbert
Daniel Abraham
Dennis Dees
Steve Trask
Bryant Polzin
Andy Jansen
Javier Bareño



SHC

SHC är ett nationellt kompetenscentrum för forskning och utveckling av el- och hybridfordon. Det är en arena där Sveriges bilindustri, universitet och myndigheter möts och samarbetar för att generera ny teknologi, insikter och kompetens för framtiden.



**System studies
and tools**



**Electrical machines
and drives**



Energy storage



Vehicle analysis

STRATEGISK KOMPETENS

Fordonsperspektiv

- Fordonsteknologi
- Fordonens koppling till infrastrukturen
- Fordon-Infrastruktur-Transportuppdrag
- Olika fordonstyper och deras roll i samhället

Doktorandnätverk

- Doktorandnätverk med 60 medlemmar, öppet för alla Sveriges doktorander inom området.

Översikt och framtid

- Översikt av svenska, öppna, forskningsprojekt
- Identifiera nya forskningsutmaningar
- Road map för forskningsbehov och nyttjande av nyvunnen kunskap

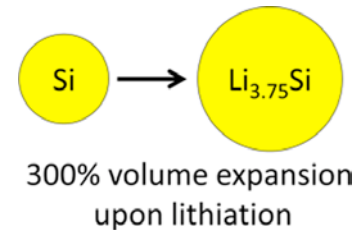
Nyhetsbrev

- Är värd för ett dagligt nyhetsbrev med omvärldsanalys av el- och hybridfordon (forskning samt marknad).

Använda batterier på bästa sätt: Elektroder, celler och säkert användningsområde

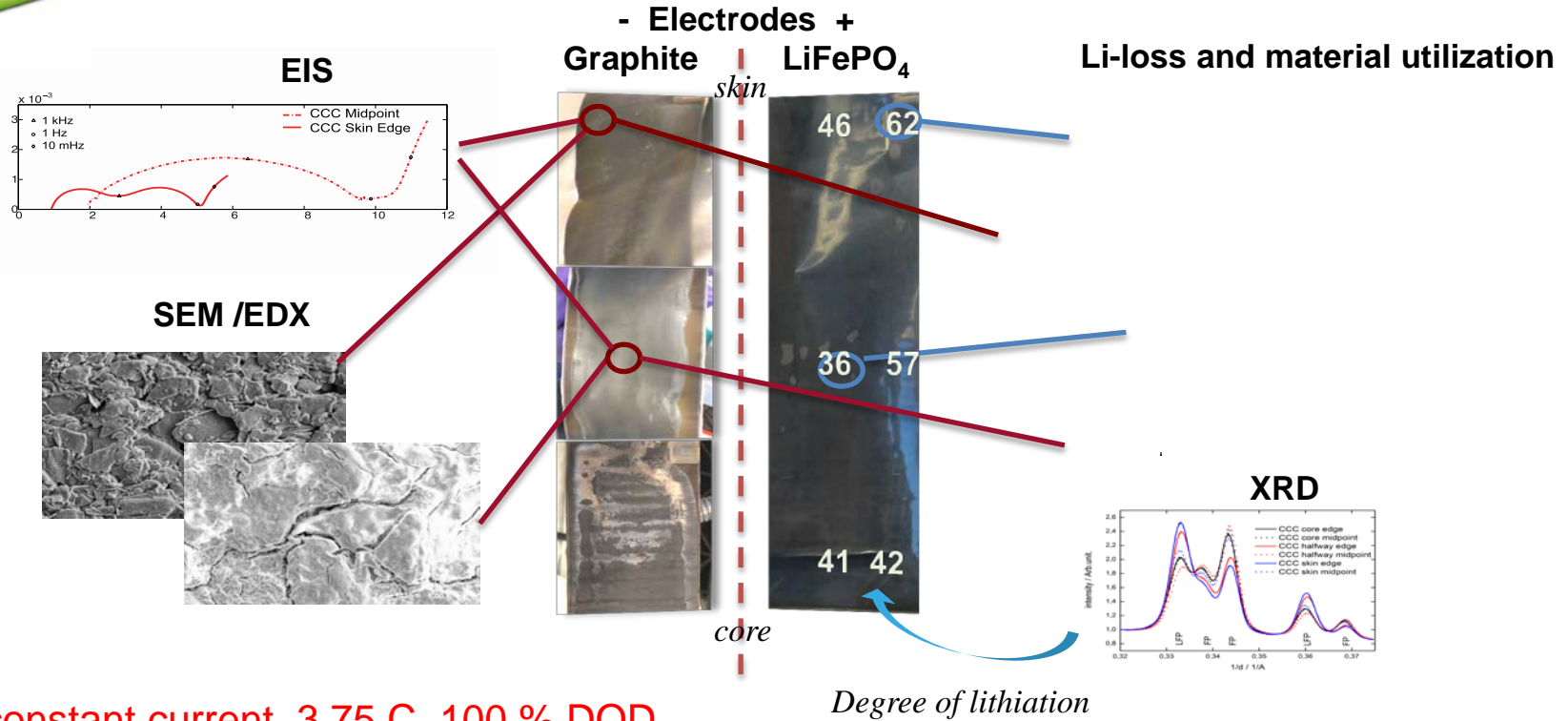
- Säkert användningsområde (I_{cell} , E_{cell} , T_{cell}) beror i realiteten på de *inre lokala förhållandena*
 - Celler vs. Elektroder
 - Elektroder vs. Lokala förhållanden
- Elektrokemisk modellering ↔ experimentellt
→ Viktigt att veta elektrodpotentialer
- **Idag:** Si/grafit och NCM – exempelstudie med referenselektrod (RE):
 - Helceller och elektroder samtidigt
 - 1) cyklingsbart litium 2) materialförlust 3) impedans

*Sidoreaktioner,
materialanvändning,
kinetik
→ åldring*



A123 LiFePO₄/Grafit-cell

- Ojämn åldring från cykling i cylindrisk cell

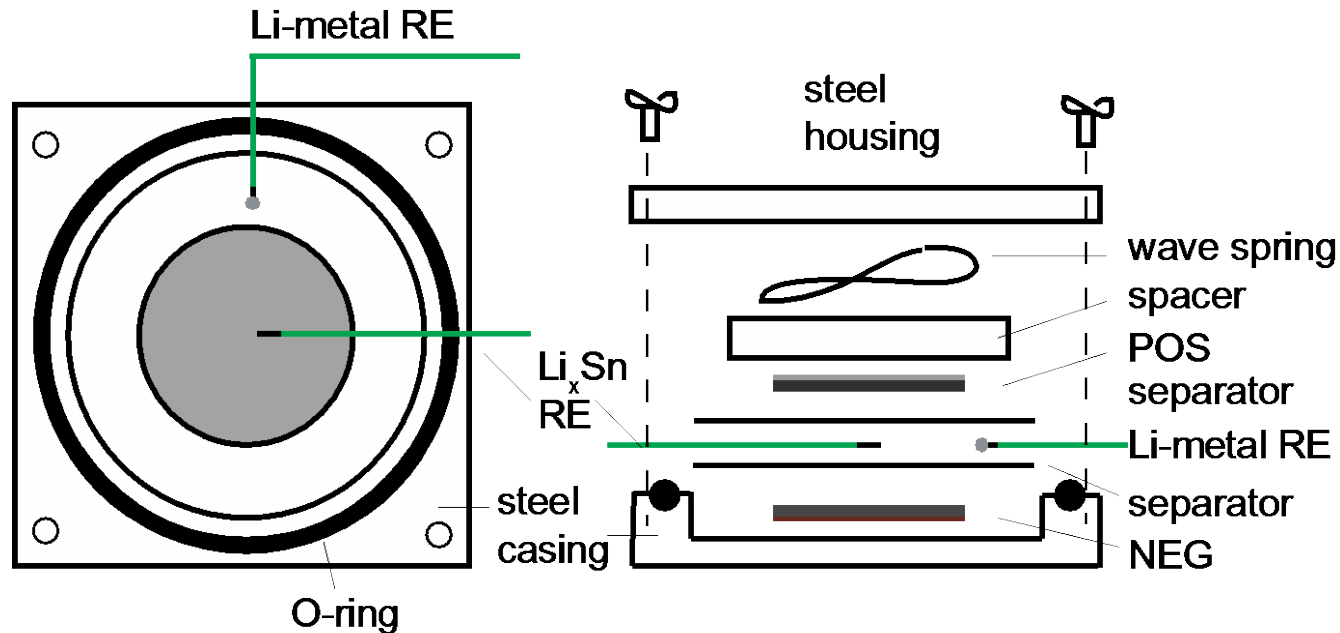


constant current, 3.75 C, 100 % DOD

*Thickest film and
Highest lithium loss in center*

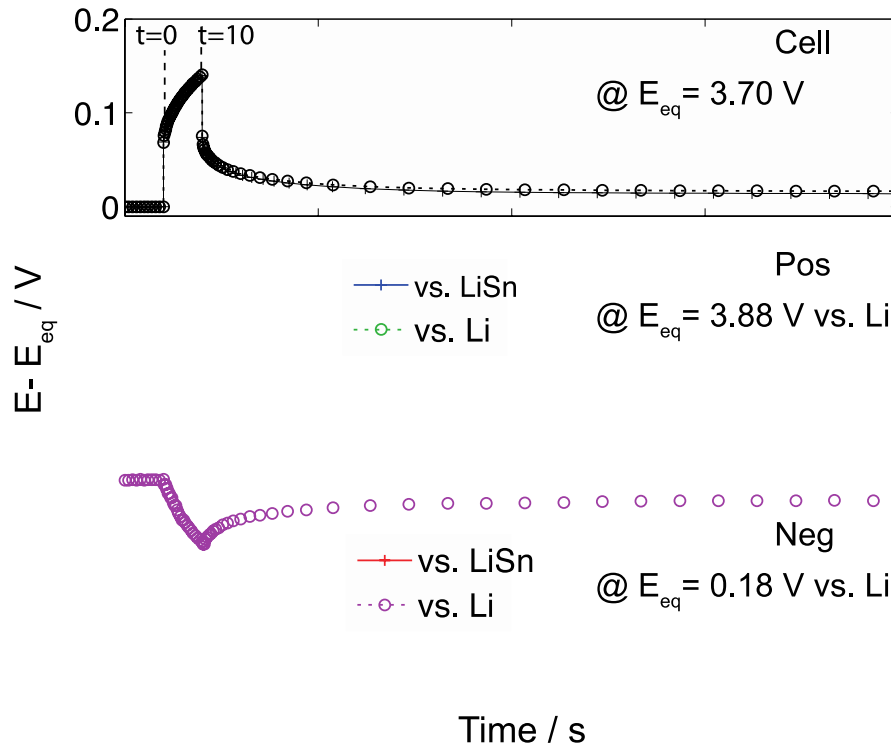
- Temperature/pressure/current distributions...
- Graphite most damaged
- LiFePO₄ variation in SOC

Studie av Si-Gr/NMC celler med referenselektrod (RE)



- Li_xSn micro-RE: litierad *in situ*, placering mellan elektroder undviker kanteffekter från geometrin. *MEN* potentialen driver över tid
- Li-metall RE: placerad vid sidan i elektrolyten – stabil potential över tid

Studie av Si-Gr/NMC celler med referenselektrod



10 s 3C pulse, e.g. HPPC

- Li-metall RE över/underestimerar elektropotentialer vid pålaggd ström
- Tillräcklig justering utom experimentell kontroll
 - Liten effekt på kapacitet
 - Men: Påverkar RE, elektrodmatning
 - OCP-mätning korrekt
 - Absoluta potentialfelet ökar med ökad ström



Calculated electrolyte potential with small electrode misalignment (Dees et al. *J. Power Sources* 174(2007)1001)

Elektroder från Argonne's Cell Analysis, Modeling, and Prototyping (CAMP) anläggning



Mekaniskt robust
Kommersiella material

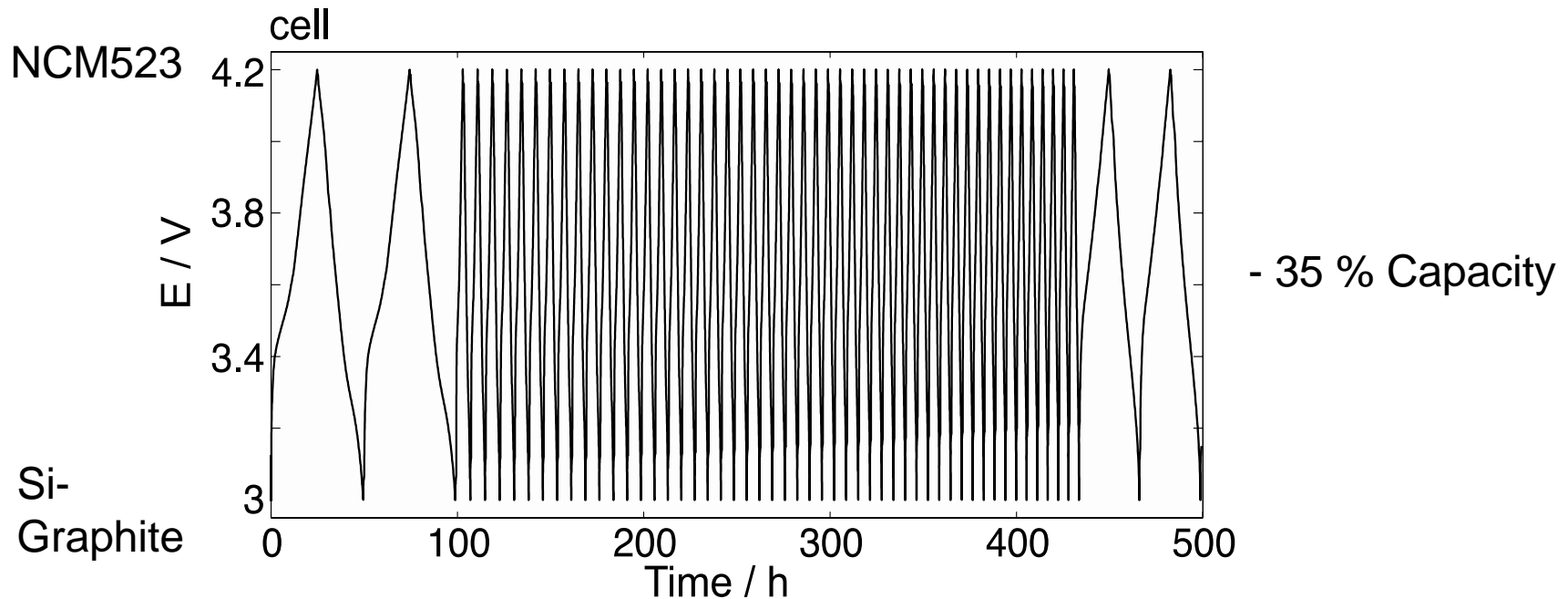


73 wt% Graphite
15 wt% amorphous Si, 50-70 nm
2 wt% C-45
10 wt% Li-PAA



→ Högre spänning och hysteres
→ Si och grafit överlagrat
→ Långsam dynamik

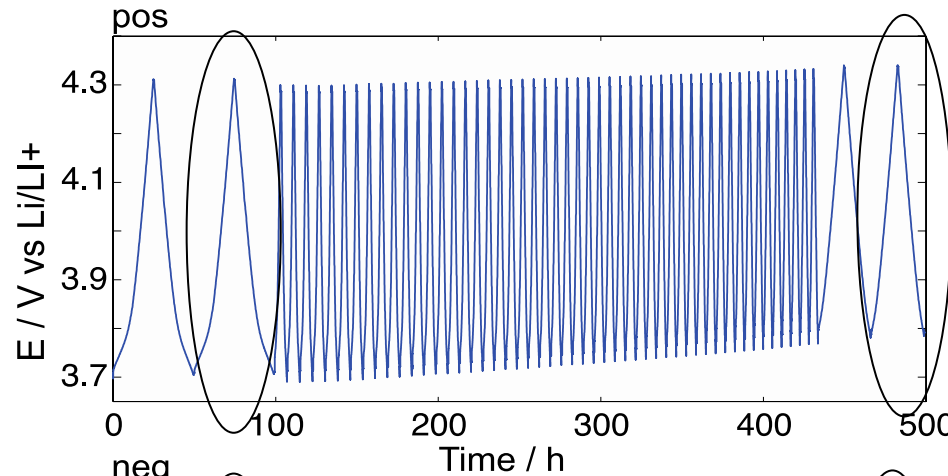
Förändring av elektrodpotentialer under cykling i en litium-begränsad cell



*Ex: Si-Graphite//NCM523, Gen2 + FEC
2x C/20, 50x C/3, 2x C/20 3.0 – 4.2 V*

Förändring av elektrodpotentialer under cykling i en litium-begränsad cell

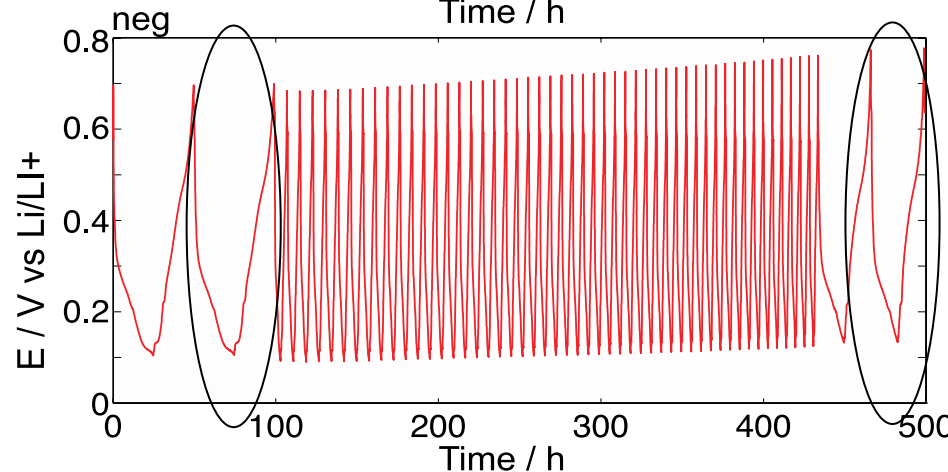
NCM523



4.3 → 4.34 V

3.71 → 3.79 V

Si-
Graphite

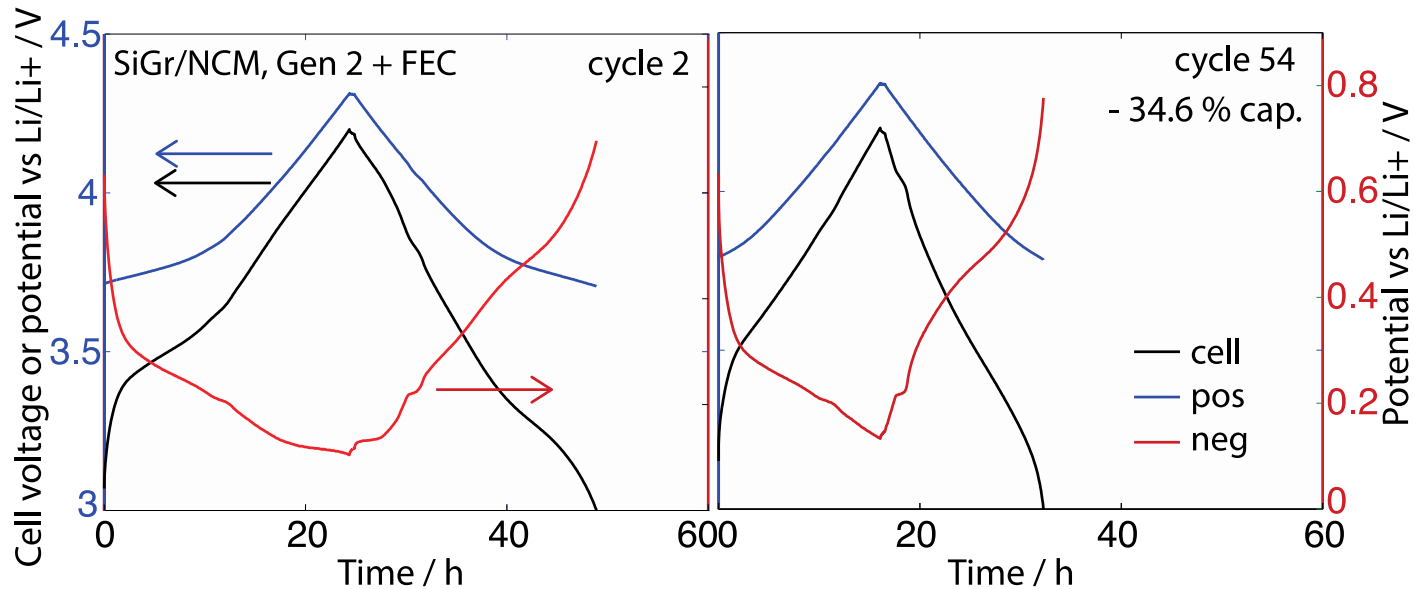


0.71 → 0.79 V

0.10 → 0.14 V

Ex: Si-Graphite//NCM523, Gen2 + FEC
2x C/20, 50x C/3, 2x C/20 3.0 – 4.2 V

Förändring av elektrodpotentialer under cykling i en litium-begränsad cell

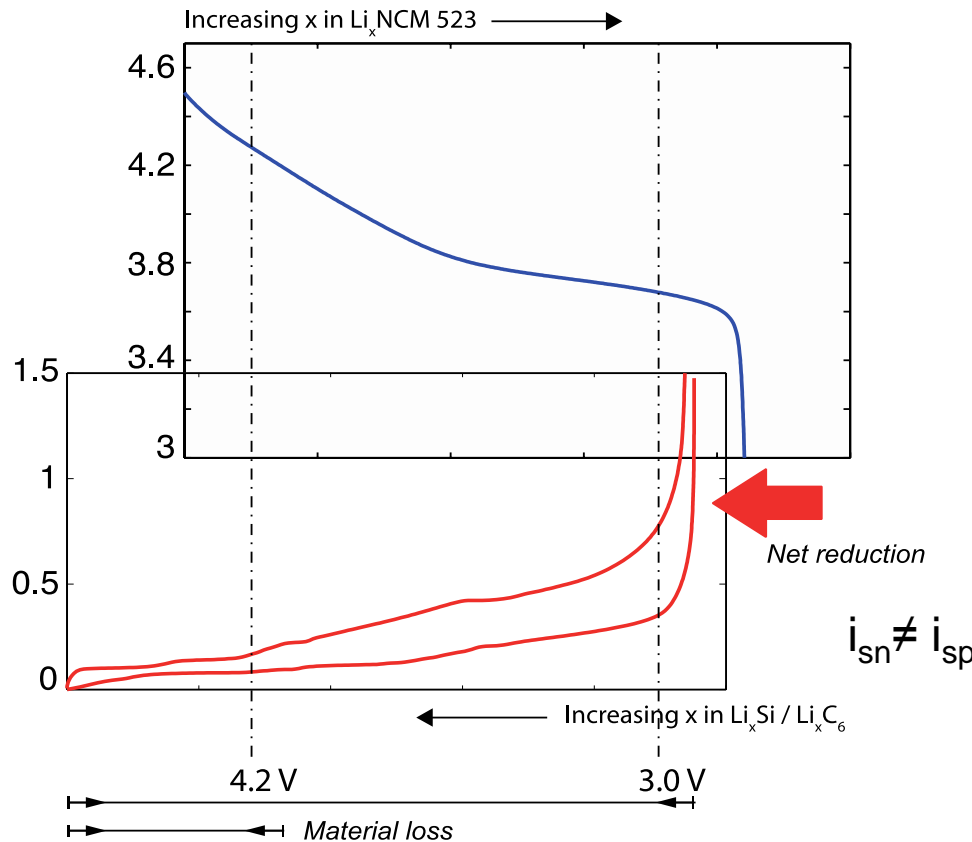


Elektroders SOC-skifte: Då cyklingsbart litium förloras matchas NCM med låg litieringsgrad mot Si/grafit med låg litieringsgrad

*Ex: Si-Graphite//NCM523, Gen2 + FEC
2x C/20, 50x C/3, 2x C/20 3.0 – 4.2 V*

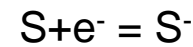
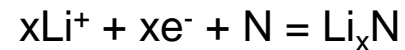
Förändring av elektrodpotentialer under cykling i en litium-begränsad cell

Schematic illustration of full cell's voltage window



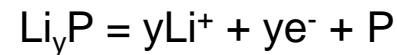
Generic description:

Negative



$$i = -C_-L_-\epsilon_-\rho_-\frac{dx}{dt} + i_{sn}$$

Positive



$$i = C_+L_+\epsilon_+\rho_+\frac{dy}{dt} - i_{sp}$$

Total

$$n_{\text{Li}} = (C_-L_-\epsilon_-\rho_-\frac{dx}{dt} + C_+L_+\epsilon_+\rho_+\frac{dy}{dt})/F$$

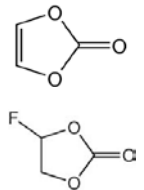
$$\frac{dn_{\text{Li}}}{dt} = (i_{sn} + i_{sp})/F$$

S: solvent, additive, binder, anion...

Highlights:

Si/grafit och NCM celler med RE

- Observerat SOC skifte visar på netto- reductiva sidoreaktioner i cellen → överensstämmer med omfattande litiumkonsumtion vid Si/grafitelektroden.
- Mer cyklingsbart litium introduceras kontinuerligt från den positiva elektroden när cyklingen går mot högre elektropotentialer → åldring NCM?
- Efter 50 cykler (3.0-4.2 V), når den negativa elektroden inga potentialer under ~0.13-0.15 V (OCP); därmed används bara en liten del av grafiten i den blandade elektroden, som ändå utgör 73 wt% av elektroden.
- Förlust av elektrokemiskt aktivt Si material kan fås direkt från RE-cellens mätdata, utan att öppna cellen, och visar exempelvis att både VC or FEC i elektrolyten avsevärt minskar materialförlust.
- Uppmätt ökning av cellimpedans härstammar från 1) kapacitetsförlust 2) ökning av NCM523 electrodimpedans
 - → filmresistans från omfattande sido-reduktionsreaktioner på Si/grafit kan ackommoderas i den negativa elektroden



Frågeställningar och koppling till batterier i fordon

- **Materialanvändning** under dynamisk cykling för blandad Si/grafit
 - Kommersiella celler (e.g. LMO-NCM) för fordon
- **Expansion** av kisel i en porös struktur / elektrokemi
 - Observerad expansion av kommersiella celler (grafitbaserade)
 - Tryck och åldring
 - Elektrokemisk modellering / experimentellt

SHC-projekt: Pre-study “ Efficient and safe battery operation – Aspects of pressure and utilization



mklett@kth.se

Tillämpad elektrokemi, KTH



VOLVO

