

# STUDY OF THE ELECTRODE MATERIALS FOR LI-ION ACCUMULATORS BY ELECTRON MICROSCOPY

**Oleksii Kaplenko**

Master Degree, M-EVM (2), FEEC BUT

E-mail: xkaple00@stud.feec.vutbr.cz

Supervised by: Tomas Kazda

E-mail: kazda@feec.vutbr.cz

**Abstract:** One of the biggest problems with current Li-Ion batteries is thermal stability. Some active materials are more stable than others, but usually high-capacity materials suffer from lower thermal stability. During heating, not only the decomposition of the cathode material, but also the decomposition of other parts of the accumulator, such as anode material, binders and electrolytes, occurs. One of the important advantages of  $LiFePO_4$  over other cathode materials is its thermal and chemical stability, which improves battery safety. For this reason, high temperature effects were monitored on individual parts of the complete electrode, and the results are described in this work.

**Keywords:** Battery, secondary cells, lithium-ion cells, cathode material,  $LiFePO_4$ , thermal stability, scanning electron microscopy, energy-dispersive spectroscopy.

## 1 ÚVOD

$LiFePO_4$  je podstatně bezpečnější než současně nepoužívanější katodový materiál  $LiCoO_2$ .  $Fe-P-O$  vazba je silnější než  $Co-O$ . V případě zkratů a přehřátí je výrazně těžší odstranit atomy kyslíku ze struktury materiálu. Tato stabilizace redoxní reakce také napomáhá rychlému přemístování iontů. Při přemístování lithia z katody  $LiCoO_2$  článku,  $CoO_2$  prochází nelineární expanzí, která ovlivňuje strukturální integritu článku. Plně lithiovaný a nelithiovaný stav  $LiFePO_4$  jsou strukturálně podobné, z čehož vyplývá lepší strukturální stabilita  $LiFePO_4$  než má  $LiCoO_2$ .

U plně nabitého akumulátoru s  $LiFePO_4$  nezůstává žádné lithium v katodovém materiálu u akumulátoru s  $LiCoO_2$  zůstává okolo 50%.  $LiFePO_4$  je vysoce robustný při ztrátě kyslíku, která ústí v exotermickou reakci u jiných typů lithiových akumulátorů.

$LiCoO_2$  je strukturálně nestabilní a jeho rozklad začíná při teplotách okolo 220 °C. Ve srovnání s tímto typem materiálu je  $LiFePO_4$  podstatně stabilnější vzhledem k jeho olivinové struktuře. Rozklad tohoto materiálu nastává pouze tehdy, když teplota přesáhne 300 °C v důsledku oxidace  $LiFePO_4$  na  $Li_3Fe_2(PO_4)_3$  a  $Fe_2O_3$ . Při rozkladu  $LiFePO_4$  se také uvolňuje méně tepla, přibližně 240 J/g. V případě  $LiCoO_2$  je emitováno mnohem více tepla, přibližně 1700 J/g.

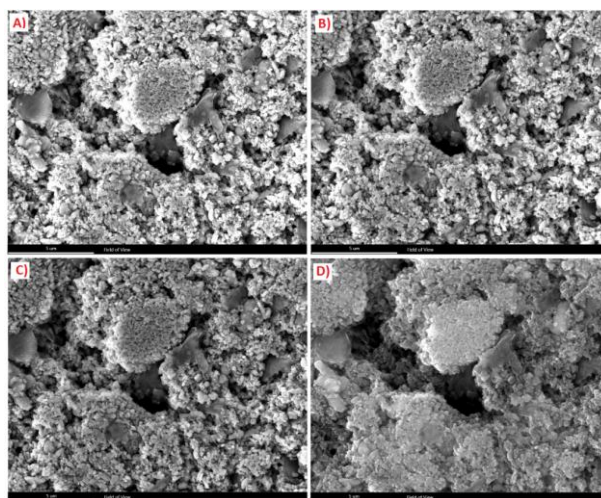
Nejběžněji používaným pojivem pro katodové materiály je polyvinylidenfluorid (PVDF). Když se polymer zahřeje, nejdříve se roztaví a poté při vyšších teplotách začíná jeho rozklad. Tyto teploty se liší podle typu polymeru v závislosti na jeho složení, struktuře a délce řetězu. Teplota tání PVDF je mezi 160 - 170 °C a teplota tepelného rozkladu je 355 °C. Jednotlivé teploty rozkladu použitých materiálů jsou proto velmi blízké a produkty vzniklé rozkladem každého materiálu mohou urychlit rozklad jiných materiálů a případně reagovat s dalšími produkty rozkladu, což opět zvyšuje teplotu. Tento proces, kdy se zvýšení teploty v podmínkách, které vedou k dalšímu zvýšení teploty, se nazývá „thermal runaway“.

Z tohoto důvodu bylo provedeno sledování účinků vysoké teploty na jednotlivé části kompletní elektrody a výsledky jsou popsány v této práci.

## 2 EXPERIMENT

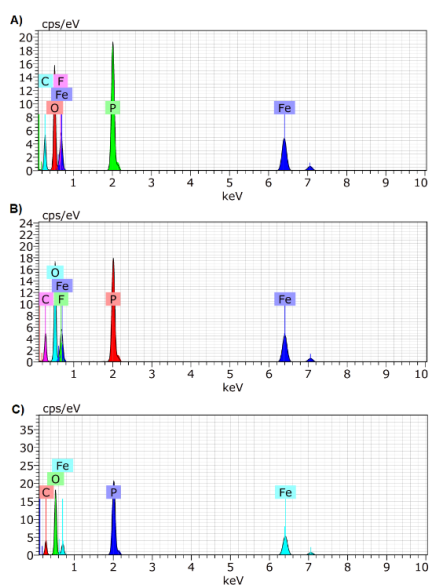
Katodový materiál  $LiFePO_4$  byl smíchán do směsi se skládající z NMP (N-methyl-2-pyrrolidon) (rozpuštědlo), PVDF (polyvinylidenfluorid) (pojiva) a uhlíku Super P. Hmotnostní poměr materiálů byl následující: 80% aktivního materiálu, 10% Super P a 10% PVDF. Výsledná směs byla následně nanášena na hliníkovou fólii, sušena a lisována tlakem  $400 \text{ kg/cm}^2$ . Disk s průměrem 18 mm byl vyříznut z potažené hliníkové fólie. Tato elektroda byla zahřátá uvnitř komory SEM (Scanning electron microscope) až do  $400 \text{ }^\circ\text{C}$ . Výsledné materiály byly zkoumány po jejich vytvoření pomocí SEM. Na tyto analýzy byl použit Versa 3D skenovací elektronový mikroskop v režimu ESEM (Environmental scanning electron microscope) s GSED (Gaseous secondary electron detector) detektorem a hot stage HS1000.

Na Obrázku 1 jsou SEM fotky katody z  $LiFePO_4$  za pokojové teploty a zahřívání až do teploty  $400 \text{ }^\circ\text{C}$ .



**Obrázek 1:** In-situ SEM analýza katodového materiálu  $LiFePO_4$  při A)  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ ; B)  $200 \text{ }^\circ\text{C}$ ; C)  $300 \text{ }^\circ\text{C}$ ; D)  $400 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Na povrchu elektrody nedochází k významným změnám až do teploty  $400 \text{ }^\circ\text{C}$ . Při této teplotě došlo k roztavení jednotlivých klusterů uhlíku a aktivního materiálu.



**Obrázek 2:** Výsledky EDS analýzy katodového materiálu  $LiFePO_4$  při A)  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ ; B)  $350 \text{ }^\circ\text{C}$ ; C)  $400 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Na Obrázku 2 zobrazeny EDS (Energy dispersive spectroscopy) spektra katody z  $LiFePO_4$  elektrody při pokojové teplotě, 350 °C a 400 °C. Na spektrech při pokojové teplotě vidíme, že elektroda obsahuje kyslík, železo, fosfor, uhlík a fluor. Výsledky EDS analýzy teplotě při 400 °C se liší, tím že zmizela spektrální čára odpovídající fluoru. Což odpovídá teplotě rozkladu PVDF 380 °C.

Přesné zastoupení jednotlivých prvků v atomových procentech je uvedeno v Tabulce 1. S rostoucí teplotou postupně stoupá procentuální zastoupení kyslíku, což souvisí s oxidací železa obsaženého v  $LiFePO_4$ . Při pokojové teplotě byl obsah kyslíku 35,9% a konečný obsah kyslíku při 400 °C byl 43,1%. S rostoucí teplotou došlo také k poklesu množství uhlíku, který je pravděpodobně způsoben reakcí uhlíku s kyslíkem, což vede k tvorbě oxidů uhlíčitých. Tyto oxidy uhlíku následně opouštějí elektrodu a uvolňují se do okolního prostoru. Vidíme také vysoký pokles množství fluoru, který je obsažen v PVDF pojivu. Teplota rozkladu tohoto pojivka je 350 °C, což je v korelaci s naším měřením, při teplotě 400 °C fluor prakticky zmizel. Fluor zřejmě při vysokých teplotách reaguje s uhlíkem. Což opět vede k poklesu množství uhlíku v elektrodovém materiálu.

Teplota	kyslík [at. %]	železo [at. %]	fosfor [at. %]	uhlík [at. %]	fluor [at. %]
20 [ °C]	35.89	11.00	9.38	36.87	6.86
350 [ °C]	38.29	10.28	9.72	34.24	7.47
400 [ °C]	43.14	12.52	11.91	32.42	-

**Tabulka 1:** Zastoupení jednotlivých prvků při různých teplotách v atomových procentech.

### 3 ZÁVĚR

S pomocí SEM a EDS byly následně studovány struktura a složení  $LiFePO_4$  elektrody při vyšších tepelných zatíženích. Pozorované údaje přesně koresponduje s účinky pozorovanými při ohřevu  $LiFePO_4$  a PVDF zvláště, ale v tomto případě jsme schopni pozorovat vliv teploty na materiál elektrody v celém jejím objemu, včetně reakcí s uhlíkem obsaženým v elektrodě. Dalším krokem výzkumu by mělo být testování jiných typů elektrod s jinými katodovými materiály, jako jsou  $LiCoO_2$ ,  $LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$  a kombinace těchto metod s termogravimetrickou analýzou.

### PODĚKOVÁNÍ

This research has been carried out in the Centre for Research and Utilization of Renewable Energy (CVVOZE). Authors gratefully acknowledge the financial support from the Ministry of Education, Youth and Sports of the Czech Republic under NPU I programme (project No. LO1210) and from Thermo Fisher Scientific.

### REFERENCE

- [1] Park, J. et al.: Journal of Power Sources 256, 2014, s. 479-484
- [2] Beyler, C., Hirschler, M.: Thermal decomposition of polymers, SFPE handbook of fire protection engineering 2, 2002, s. 111-131.