



## Study of the effect of calendaring parameters on physical and electrochemical properties in lithium-ion battery electrodes

Mustafa Akçil\*<sup>ID</sup>, Muhammet Barış Ekici<sup>ID</sup>

Department of Metallurgical and Materials Engineering, Faculty of Technology, Sakarya University of Applied Sciences, 54050, Serdivan, Sakarya, Türkiye

### Highlights:

- Electrode thicknesses, surface properties and porosity by calendaring process
- Lithium-ion battery desing with high energy density and high cycle life
- Pouch type battery production

### Keywords:

- Lithium-ion battery
- NMC cathode
- Calendaring
- Pouch type battery

### Article Info:

Research Article  
Received: 05.04.2023  
Accepted: 04.08.2023

### DOI:

10.17341/gazimmfd.1277652

### Acknowledgement:

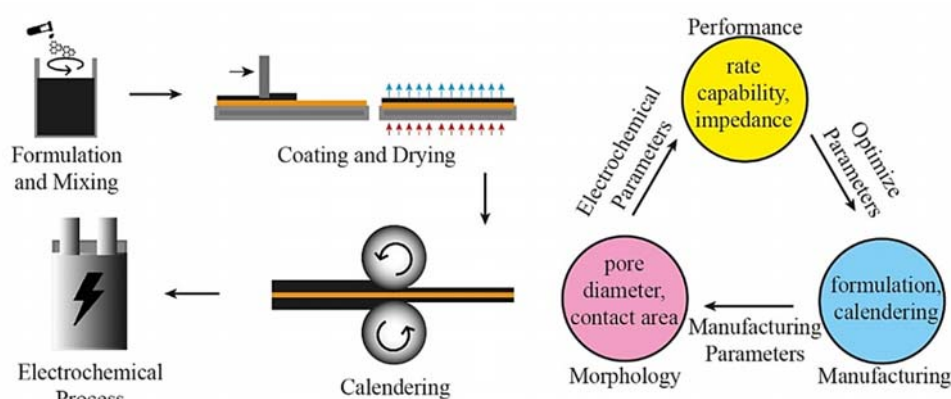
This work is supported by Research Fund of the Sakarya University of Applied Sciences under the project no: 2021-16

### Correspondence:

Author: Mustafa Akçil  
e-mail: makcil@subu.edu.tr  
phone: +90 533 658 3655

### Graphical/Tabular Abstract

The production steps of electrodes obtained in lithium-ion batteries are shown in Figure A. Electrode production started by mixing active substance, binder and conductive materials with solvent. The mixtures prepared on the current collectors are coated and dried. Calendaring was carried out in order to adjust the porosity of the electrode (Figure A). The effects of calendaring into the prepared bag batteries on surface morphology and electrochemical performance were analyzed.



**Figure A.** Effects of electrode production and calendaring on the performance of lithium-ion batteries

**Purpose:** Within the scope of this study, Lithium ion battery electrodes will be calendaring in 10%, 20%, 30% ratios and their surface properties will be brought to the optimum level. The capacity, energy density and cycle life values that will arise after the calendaring process will be developed.

**Theory and Methods:** Commercial NMC cathodes and graphite anodes will be prepared for pouch cell sizes and physical and electrochemical characterizations will be carried out before and after calendaring. The electrodes will be prepared in certain thicknesses and calendared at 10%, 20%, 30% rates. Thickness changes, surface tensions and porosity changes will be compared. The surface morphology of the produced electrodes was characterized using Scanning Electron Microscopy (SEM). The electrochemical performance of pouch-type cells was investigated by impedance, speed capacity and cycle life tests from 2.7V to 4.3V.

**Results:** Graphite anodes have been shown to be more sensitive to calendaring than NMC cathodes due to their particle structure. Calendaring has been shown to increase electrical conductivity in both anode and cathode electrodes. Although increasing the calendaring rate increases the volumetric energy density, it has been found to reduce the rate of electrolyte wetting.

**Conclusion:** The results show that proper calendaring is important for the production of high-performance graphite and NMC electrodes. It has been shown that as a result of increasing the calendaring rate, it can contribute to a smaller pore size, similar pore size distribution, and with it increase the electrochemically active area. It was determined that 30% calendared anode and 20% calendared cathode electrodes had the least charge transfer resistance compared to other electrodes. At a current speed of C/10, both a 20% calendared graphite anode electrode and a 15% calendared NMC cathode electrode were found to show the most stable discharge capacity. The effect of calendaring on wetting was higher in graphite anode electrodes than in NMC cathode electrodes.



## Lityum iyon pil elektrotlarında haddeleme parametrelerinin fiziksel ve elektrokimyasal özellikler üzerindeki etkisinin incelenmesi

Mustafa Akçil\*<sup>ID</sup>, Muhammet Barış Ekici<sup>ID</sup>

Sakarya Uygulamalı Bilimler Üniversitesi, Teknoloji Fakültesi, Metalürji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, 54050, Serdivan, Sakarya, Türkiye

### Ö N E Ç İ K A N L A R

- Haddeleme işlemi ile elektrot kalınlıkları, yüzey özellikleri ve porozite kontrolü
- Yüksek enerji yoğunluklu ve yüksek çevrim ömrüne sahip lityum iyon pil tasarımı
- Kese tipi batarya üretimi

### Makale Bilgileri

Araştırma Makalesi

Geliş: 05.04.2023

Kabul: 04.08.2023

### DOI:

10.17341/gazimmfd.1277652

### Anahtar Kelimeler:

lityum iyon batarya,

NMC katot,

haddeleme,

kese tipi batarya

### ÖZ

Lityum iyon pillerin elektrotlarının porozitesini, enerji yoğunluğunu ve elektrokimyasal performansını iyileştirmek için haddeleme işlemi kullanılmaktadır. Elektrotların gözenek yapısının optimize edilebilmesi için, haddeleme işlemi belirleyici bir öneme sahiptir. Bu nedenle, kese tipi hücreler için hazırlanmış NMC ve grafit elektrotlara haddeleme işlemi uygulanmıştır. Haddeleme sonrası, fiziksel ve elektrokimyasal karakterizasyonlar yapılmıştır. Üretilen elektrotlar 150µm kalınlıklarda hazırlanmış ve %10, %15, %20, %30 deformasyon oranlarında haddelenmiştir. Elektrotların yüzey morfolojisi, Taramalı Elektron Mikroskopisi (SEM) kullanılarak karakterize edilmiştir. 2.7V'dan 4.3V'a kadar olan empedans, hız kapasitesi ve çevrim ömrü testleri ile kese tipi hücrelerin elektrokimyasal performansı araştırılmıştır. Haddeleme sonrası, daha küçük gözenek boyutu ve dağılımıyla birlikte elektrokimyasal olarak aktif alanın arttığı gösterilmiştir. İslanma kabiliyetinin artan haddeleme oranıyla azaldığı tespit edilmiştir. Grafit elektrotlarda %20, NMC elektrotlarda %15 deformasyon oranında haddelenmiş elektrotlar, C/10 akım hızında dengeli deşarj kapasitesi gösterdiği tespit edilmiştir.

## Study of the effect of calendaring parameters on physical and electrochemical properties in lithium-ion battery electrodes

### H I G H L I G H T S

- Electrode thicknesses, surface properties and porosity control by calendaring process
- Lithium-ion battery design with high energy density and high cycle life
- Pouch type battery production

### Article Info

Research Article

Received: 05.04.2023

Accepted: 04.08.2023

### DOI:

10.17341/gazimmfd.1277652

### Keywords:

Lithium ion battery,

NMC cathode,

calendaring,

pouch type battery

### ABSTRACT

The calendaring process is used to improve the porosity, energy density and electrochemical performance of the electrodes of lithium-ion batteries. The calendaring process is crucial for optimizing the electrodes pore structure. For this reason, NMC and graphite electrodes prepared for pouch-type cells were calendared. After calendaring, physical and electrochemical characterizations were made. The electrodes produced were prepared in thicknesses of 150µm and calendared at 10%, 15%, 20%, 30% deformation rates. The electrodes produced were prepared in thicknesses of 150µm and calendared at 10%, 15%, 20%, 30% deformation rates. The surface morphology of the electrodes was characterized using Scanning Electron Microscopy (SEM). The electrochemical performance of pouch-type cells was investigated by impedance, speed capacity and cycle life tests from 2.7V to 4.3V. After calendaring, it has been shown that the electrochemically active area increases with smaller pore size and distribution. It has been found that the ability to wet decreases with the increased calendaring rate. Calendared electrodes at a rate of 20% deformation in graphite electrodes and 15% in NMC electrodes were found to show balanced discharge capacity at C/10 current speed.

## 1. Giriş (Introduction)

Lityum-iyon piller, ulaşımdan savunma sanayine, günlük kullanımdan uzay uygulamalarına kadar çeşitli kullanım alanına sahiptir. Tüketici elektronığının yaygınlaşması nedeniyle enerji depolama teknolojileri stratejik konulardır. Bu teknolojinin aşılması gereken birçok sınırlaması bulunuyor. Elektrot malzemelerinin zayıf elektrokimyasal verimliliği nedeniyle düşük çevrim ömrü ve sınırlanmış biridir. Aynı zamanda enerji yoğunluğu kısıtları da birçok teknolojik gelişmenin önünde engel teşkil etmektedir. Bu nedenle talepleri karşılamak için daha yüksek kapasiteye ve daha yüksek çevrim ömrüne sahip malzeme bulmak kaçınılmaz hale gelmiştir. Bu parametreleri geliştirmek için yüksek kapasiteli aktif malzemeler kullanmak ve enerji yoğunluğunu artıracak üretim teknikleri geliştirilmelidir [1-3].

Haddeme, Lityum iyon pillerde toplayıcı folyolar üzerine kaplanmış elektrotla bir dizi rulo kullanılarak yapılmaktadır [4]. Elektrot ve akım toplayıcı arasındaki teması iyileştirmesi beklenmektedir. Haddemede elektrot kalınlığı azaltır ve hacimsel enerji yoğunluğunu artırır [5]. Bununla birlikte, gözenekliliği azalttığı için yük transfer bölgelerini (elektrolit-elektrot-karbon katkı maddesi) azaltabilir [6]. Bu nedenle, elektrotun optimize edilmiş bir gözenekliliğe kadar haddelenmesi, Lityum iyon pillerin üretimi için ciddi öneme sahiptir [7]. Bu amaçla, haddeme işleminin LIB elektrotlarının elektrokimyasal özellikleri üzerindeki etkisini incelemek için bazı araştırma çalışmaları yapılmıştır. Shim ve Striebel[8], haddelenmiş grafit elektrotların geri döndürülemez kapasite kaybını azalttığını ve elektrokimyasal empedansı artırdığını göstermişlerdir. Marks vd. [9], haddelenmemiş düşük karbon içerikli elektrotların elektrik iletkenliğinin, zayıf olduğunu ve düşük karbon içerikli NMC elektrotlar üzerindeki haddemenin karbon zincirleri arasındaki boşluğu azalttığını ve iletkenliği artırdığını bildirmişlerdir. Primo vd. [10], aktif malzeme/karbon katkı maddesi/bağlayıcı bileşimi ve hazırlanması sırasında kullanılan çözücü miktarı açısından NMC bazlı elektrotlar üzerindeki haddeme koşullarının (uygulanan haddeme basıncı ve merdane sıcaklığı) etkisinin araştırmışlardır. Sonuçlar, haddemenin karbon siyahı CB/PVdF fazının, elektrot yapısının dağılımını ve katot işlenebilirliğini kontrol eden anahtar parametreler olduğu bildirmişlerdir. Karkar vd. [11], haddeme işleminin silisyum bazlı elektrotlar üzerindeki etkilerini araştırmışlardır. Sonuç olarak, çevrim ömründe kayda değer bir iyileşme olduğunu göstermişlerdir. Bununla birlikte, Si/NMC tam hücrelerinde çevrim yapıldığında, SEI kararsızlığı nedeniyle hızlı bir kapasite düşüşü gözlemlenmiştir. Wang vd. [12], anotta haddeme nedeniyle oluşan bileşen parçacıklarındaki mikro yapısal değişiklikler üzerine çalışmışlardır. Deneysel sonuçlar, farklı koşullarda haddelenmiş malzemeler için amorf karbon kaplamanın eklenmesiyle haddelenmemiş malzemeler için elektrik dirençlerinin azaldığını bildirmişlerdir. Ayrıca, 300 kg/cm<sup>2</sup>'lik yüksek basınca maruz kalan anotların parçacık kırılmasına neden olduğunu ve iletkenliği düşürdüğünü bildirmişlerdir. Meyer vd. [13], düşük haddeme kuvvetinin, kaplama ve alt tabaka arasındaki ara yüzeyde bir kesme gerilimine yol açarken, daha yüksek yüklerin, aktif malzeme parçacıkları ve toplayıcı folyo arasında gelişmiş bir mekanik kenetlenme sağladığını bulmuşlardır. Ayrıca merdanenin sıcaklığının artırılması, elde edilebilir kaplama gözenekliliğini ve hadde yükünü doğrusal olarak azaltabileceğini göstermişlerdir. Bockholt vd. [14], haddeme işleminin, elektrotlar için yüksek C-oranlarında deşarj kapasitesi üzerinde negatif bir etkiye sahip olduğu bulmuşlardır. Davoodabadi vd. [15], daha yüksek bir haddeme oranının daha düşük bir gözeneklilik, dolayısıyla daha düşük bir ıslanabilirlik sağladığını göstermişlerdir. Sheng vd. [16], haddemeyle parçacıkların hizalanması nedeniyle anot filmlerinin ıslanma oranını iyileştirdiği göstermişlerdir. İdeal bir seviyenin ötesinde haddeme,

gözeneklilik ve ortalama gözenek çapındaki azalmalar nedeniyle ıslatma oranlarını düşürdüğünü belirtmişlerdir. Kök vd., kese tipi bataryaların farklı deşarj hızlarındaki ısıl davranışlarını incelemişlerdir. Çalışma sonucunda sıvı ile soğutmanın hava ve faz değişim materyalleri (FDM) sistemiyle soğutmaya göre daha verimli performans verdiğini göstermişlerdir[17].

Bu çalışmada, kese tipi hücre boyutları için ticari NMC katotlar ve grafit anotlar hazırlanarak haddeme işlemi yapılmıştır. Elektrotlar, 150µm kalınlıklarda hazırlanmış ve %10, %15, %20, %30 deformasyon oranlarında haddelenmiştir. Haddeme sonrası, fiziksel ve elektrokimyasal karakterizasyonları yapılmıştır. Üretilen elektrotların yüzey morfolojisi, taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılarak karakterize edilmiştir. Hazırlanan elektrotların sıvı ile ıslanma davranışını belirlemek için ıslanabilirlik testi uygulanmıştır. Tam hücrenin elektrokimyasal performansı, kese tipi hücrelerde 2.7V'dan 4.3V'a kadar empedans, hız kapasitesi ve çevrim ömrü testleri ile elektrokimyasal performansı araştırılmıştır.

## 2. Materyal ve Metotlar (Materials and Methods)

Bu çalışmada, üretilen elektrotlar 150µm kalınlıklarda hazırlanarak %10, %15, %20 ve %30 oranlarında haddelenmiştir. Haddeme sonrası fiziksel ve elektrokimyasal karakterizasyonları gerçekleştirilmiştir. Haddeme öncesi ve sonrası yüzey görüntüleri alınmıştır. Elektrotların ıslanabilirlik kabiliyeti, elektrokimyasal empedans spektroskopisi analizi, hız kapasitesi, çevrim ömrü testleri ile fiziksel ve elektrokimyasal karakterizasyonları gerçekleştirilmiştir.

### 2.1. Elektrot Bileşimi (Electrode Composition)

Lityum iyon hücreler için elektrot üretimi, bir karıştırıcıda bağlayıcı, aktif malzeme, iletken katkı maddesi ve çözücü içeren anot veya katot çamuru hazırlayarak başlanmaktadır. Bu çamur daha sonra, genellikle folyo bir akım toplayıcı üzerine kaplanmaktadır [18, 19]. Bu çalışmada, katot bileşimi olarak Lityum Nikel Manganez Kobalt Oksit (NMC), iletken karbon (Super P), Polivinilidenflorür (PVdF) ve anot bileşimi olarak Mezeoporoz Karbon (grafit), iletken karbon (Super P), Karboksi Metil Selüloz (CMC) ve Stiren-Bütadien Kauçuk (SBR) kullanılmıştır. Kullanılan elektrotların bileşimleri Tablo 1'de gösterilmiştir.

**Tablo 1.** Kullanılan katot ve anot bileşimi oranları (Ratios of cathode and anode composition used)

Elektrot	Malzeme	Bileşim Oranı (%)
Katot	NMC	%92
	Süper P	%4
	PVDF	%4
Anot	Mezoporoz karbon (MCMB)	%94
	Süper P	%1
	CMC+SBR	%5

Katot çamuru üretimine, NMP (N-methyl-2-pyrrolidinone) çözücüsüne %4 oranında PVDF katılarak vakumlu karıştırıcıda başlanmıştır. Daha sonra %92 NMC(811) ve %4 iletken karbon karışıma eklenerek homojen bir katot çamuru hazırlanmıştır. Anot çamuru üretimi de, saf su çözücüsüne %5 oranında CMC+SBR katılarak vakumlu karıştırıcıda başlanmıştır. Daha sonra %94 mezoporoz karbon (MCMB) ve %1 iletken karbon karışıma eklenerek homojen bir anot çamuru hazırlanmıştır. Hazırlanan katot çamuru alüminyum ve anot çamuru bakır folyo üzerine Dr. Blade yardımıyla 150 µm kalınlığında kaplanmıştır. Elektrot kalınlıkları dijital mikrometre kullanılarak kontrol edilmiştir. Katot ve anot çamuru içerisindeki çözücü uzaklaştırmak için 60°C'de vakumlu etüvde kurutulmuştur.

## 2.2. Elektrot Haddeleme (Electrode Calendering)

Elektrot üretiminin son adımı olan haddeleme, metal bir folyo üzerine her iki tarafı anot veya katot ile kaplanmış elektrotu zıt yönde çalışan iki silindir arasında sıkıştırma işlemidir. Haddeleme işleminde amaç, aktif maddeyi akım toplatıcı üzerine sabitlemek ve elektrotun gözenekliliğini ayarlamaktır. Proses kontrolü için, boşluk boyutu elektrot kalınlığından daha küçük ayarlanır veya haddeleme kuvveti, elektrot kaplamasının istenen sıkıştırılmasını sağlayacak şekilde ayarlanmaktadır [18, 19]. Elektrotların haddelenmesi, silindir çapları  $d_r = 96$  mm olan iki silindire bir haddeleme cihazı (Gelcon GN-MR-100) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Haddeleme hızı 20 mm/sn olarak ayarlanmıştır. Spesifik sıkıştırma oranlarını ayarlamak için boşluk boyutu kontrol edilmiştir. Haddeleme adımından önceki ve sonraki kalınlık ölçümü yapılmıştır. Tablo 2’de elektrot kalınlıkları ve haddeleme oranları verilmiştir.

**Tablo 2.** Elektrotların kalınlıkları ve haddeleme oranları (Thicknesses of electrodes and calendering rates)

Elektrot	Toplam Kalınlık ( $\mu\text{m}$ )	Akım Toplayıcı Kalınlığı ( $\mu\text{m}$ )	Elektrot Malzemesi Kalınlığı ( $\mu\text{m}$ )	Haddeleme Oranı (%)
Katot	165	15	150	10
			150	15
			150	20
Anot	158	8	150	10
			150	20
			150	30

## 2.3. Kese Batarya üretimi (Pouch battery production)

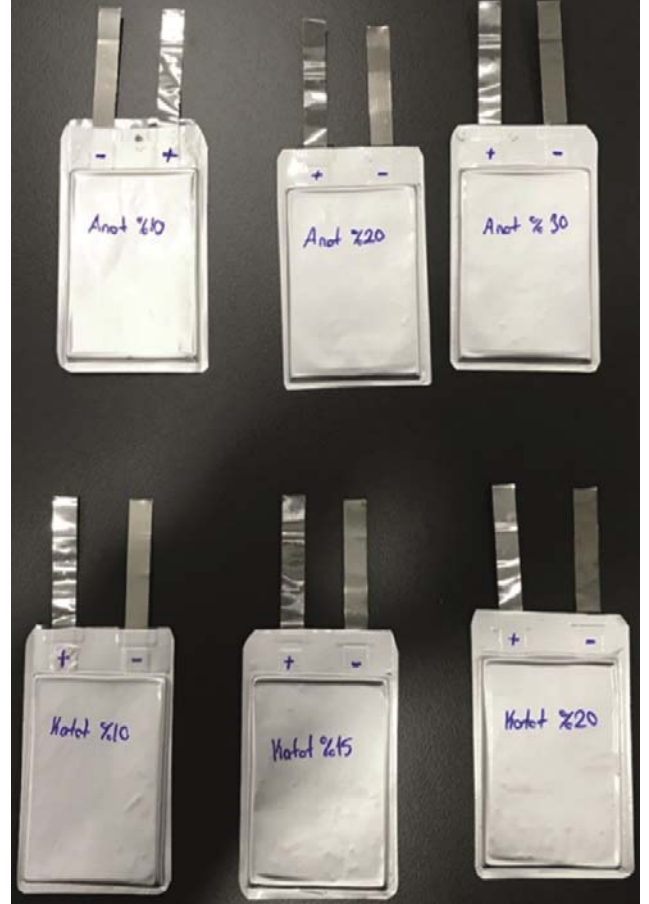
Elektrot üretimi aşamaları, hücre tipiden bağımsız olarak birbirleri ile aynıdır. Hücre montajında ise kese hücreler, silindirik ve prizmatik hücreler arasında farklılıklar göstermektedir. Şekil 1’de üretilen kese hücreler gösterilmektedir. İlk olarak hazırlanan katot ve anot elektrotlar, elektrot kalıp kesme makinesinde istenilen boyutlarda kesilmiştir. Hazırlanan elektrotlar, hücre birleştirme makinesinde anot, separator ve katot olacak şekilde üst üste dizilerek sarılmıştır. Bu hücrelerde anot ve katot kutup başlarında nikel terminaller kullanılmıştır. Kese hücreler için alüminyum/polimer lamine filmler kılıf olarak kullanılmıştır. Hazırlanan kese hücreler bu alüminyum/polimer lamine filmlere yerleştirilmiş ve elektrolit doldurma işlemine hücreyi hazırlamak için sızdırmazlık kaynağı yapılmıştır. Hücre içerisinde çok az miktarda nem bile yan reaksiyonlara neden olarak hücrenin performansını ve ömrünü olumsuz etkileyecek gazlar oluşturduğu için elektrolit vakumlu ortam olan Glovebox içerisinde hücrelere doldurulmuştur. Hazırlanan kese hücrelerde, en iletken tuz olan lityum hekzaflorofosfat  $\text{LiPF}_6$  (EC:DMC:DEC 4:3:3) tuzu kullanılmıştır. Elektroliti doldurulan kese hücreler, vakumlu kaynak makinesinde hücrelerde elektrolit doldurmak için açık bırakılan kenarına da sızdırmazlık kaynağı yapılmıştır. Bu aşamadan sonra hazırlanan hücreler, elektrolitin elektrotları tamamen ıslatabilmesi için doğal yaşlandırmaya bırakılmıştır.

## 2.4. Islanabilirlik Testi (Wettability Test)

Sıvıların katı yüzey üzerinde oluşturduğu temas açısı, katının kullanılan sıvı ile ıslanma davranışını göstermektedir [20]. Bu çalışmada farklı oranlarda haddelenmiş anot ve katot elektrotların ıslanabilirliğinin nasıl değiştiğini araştırmak için optik temas ölçümü yapan OCA 15EC gonyometre cihazında oda sıcaklığında saf su kullanılarak deney yapılmıştır.

## 2.5. Taramalı Elektron Mikroskobu (Scanning Electron Microscope)

Taramalı Elektron Mikroskobu, SEM (Jeol JSM-6060 LV), haddeleme işleminin elektrotların yüzey morfolojisi üzerindeki etkisini incelemek ve yüzey görüntüleri elde etmek için kullanılmıştır. Elektron kaynağının çalışma mesafesi 10 mm’ye ayarlandı ve 15 kW yoğunluğunda bir elektron ışını uygulanmıştır.



**Şekil 1.** Hazırlanan lityum iyon kese hücreler (Prepared lithium-ion pouch cells)

## 2.6. Elektrokimyasal Karakterizasyon (Electrochemical Characterization)

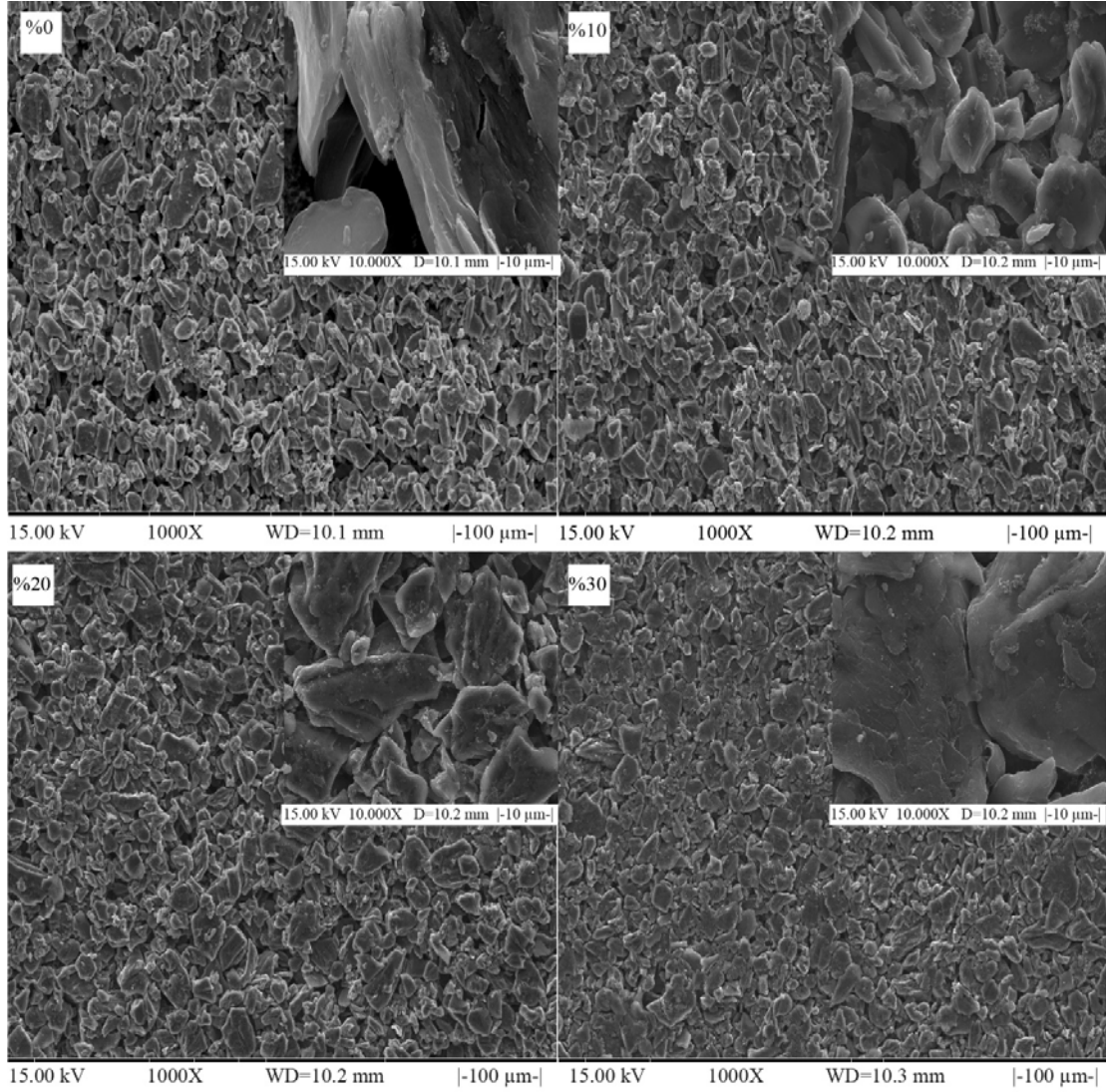
Elektrokimyasal karakterizasyonlar, kese hücrede MTI-BST8 pil test cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Hücrelerin çevrim ömrü ve hız kapasitesinde değişimlerini ölçmek için 2,8-4,2 V gerilim aralığında ve C/20, C/10, C/5, C/2, 1C ve 2C oranlarında elektrokimyasal testler yapılmıştır. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi dağılımları, 1000 kHz ile 0,1 Hz frekans aralığında gerçekleştirilmiştir.

## 3. Sonuçlar ve Tartışma (Results and Discussion)

### 3.1. Haddelemenin Yüzey Morfolojisi Üzerindeki Etkisi (The Effect of Calendering on Surface Morphology)

Bu çalışmada yüzey morfolojisi, daha sonra tartışılacak olan pilin elektrokimyasal özellikleri arasındaki bağlantıyı açıklamak amacıyla incelenmiştir. Şekil 2’de grafit anotların %, %10 %20 ve %30 deformasyon oranlarında SEM yüzey görüntüleri verilmiştir. SEM görüntülerinde, elektrot yüzeyinde homojen olarak dağılmış aktif madde parçacıkları ve mikro boyutlu gözenekleri görülmektedir. %10





**Şekil 2.** Grafit elektrotların %0, %10, %20 ve %30 haddeleme oranlarında SEM yüzey görüntüleri  
(SEM surface images of graphite electrodes at 0%, 10%, 20% and 30% calendaring rates)

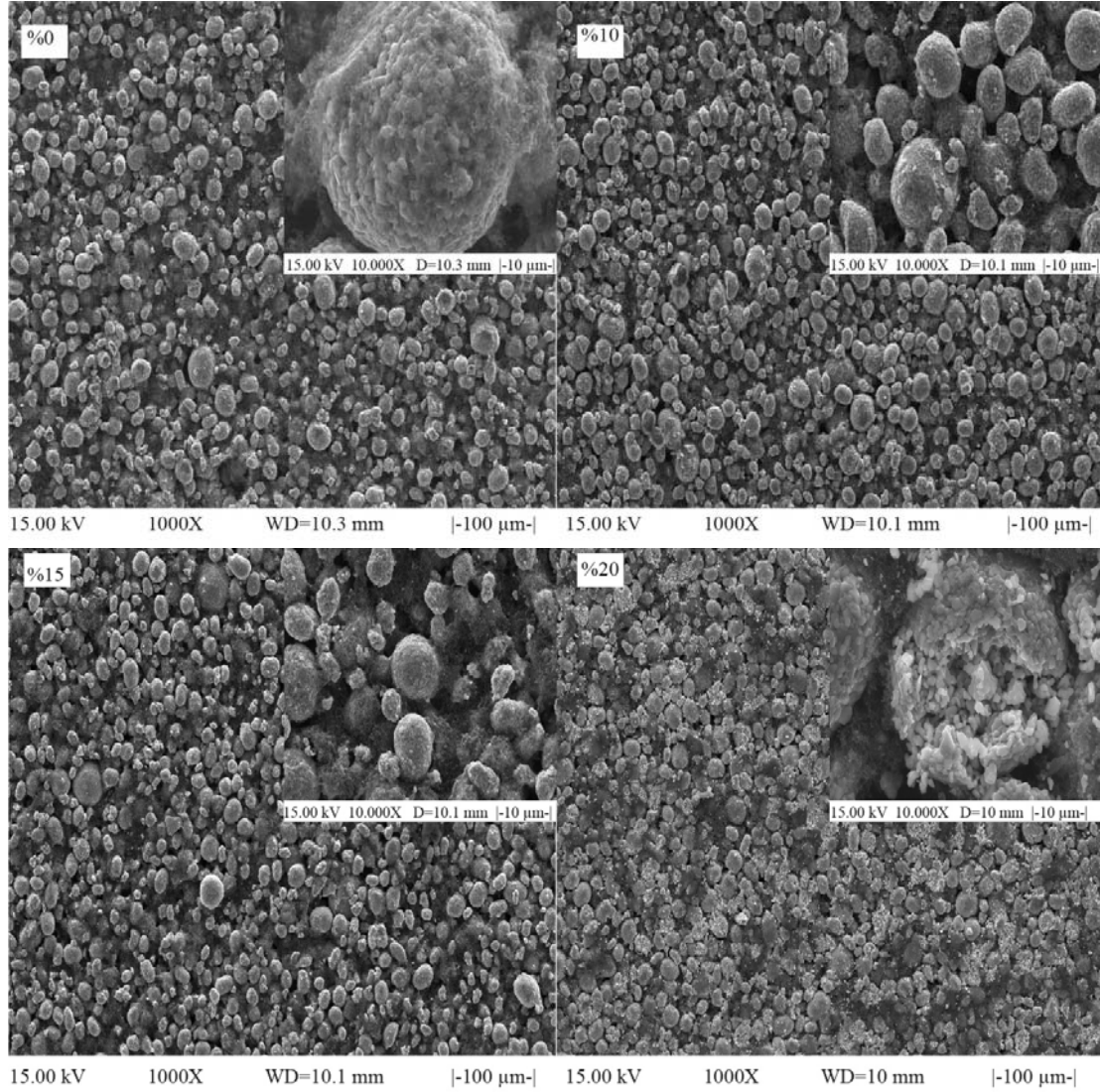
ve %20 oranlarında haddelenmiş grafit anotlarda benzer parçacık deformasyonu göstermiştir. %30 oranında haddelenmiş grafit anotların yüzey gözenekliliğinin azaldığı ve parçacık deformasyonunun arttığı görülmektedir. Haddeleme oranlarının artmasıyla birlikte grafit parçacıklarının yüksek sünekliliği nedeniyle yassı hale geldiği ve elektrot yüzeyi boyunca kararlı bir kaplama oluşturduğu görülmektedir. Aynı zamanda haddelemeyle birlikte yüzey pürüzlülüğü ve yüzey gözeneklerinin azaldığı SEM görüntüleriyle ayırt edilebilmektedir.

Şekil 3'de grafit anotların %0, %10, %15 ve %20 deformasyon oranlarında SEM yüzey görüntüleri verilmiştir. %0, %10 ve %15 deformasyon oranlarında haddelenmiş NMC katotlar, aktif olmayan malzeme kompozitinin büzülmesi sonucunda benzer yüzey morfolojileri göstermiştir [21]. %20 oranında haddelenen NMC katotların parçacıklarında kırılmalar meydana geldiği görülmüştür. Katot elektrotun yoğun bir şekilde paketlenmiş parçacıklarında oluşan kırılmalar, NMC yüzey alanını artmasına sebep olmuştur. Ancak haddeleme oranının artmasıyla NMC parçacıklarında gerçekleşen kırılmalar, parçacıklar arasında geri dönüşümü olmayan temas kaybına sebep olduğu görülmüştür.

Haddeleme elektrotun hacmini azalttığından, enerji yoğunluğu üzerinde olumlu bir etkiye neden olabilmektedir [22]. Ancak elektrolit ıslatma davranışını azaltarak elektrot yüzeyindeki lityum iyon hareketliliğini de olumsuz etkileyebilmektedir [23]. Bu nedenle hem anot hem de katot elektrotlar için haddeleme parametreleri sadece yüzey görüntüsüyle değil aynı zamanda elektrokimyasal özelliklere etkisini düşünülerek seçilmelidir.

### 3.2. Haddelemenin Islanabilme Kabiliyeti üzerindeki Etkisi (The Effect of Calendaring on Wetting Ability)

Islanabilme kabiliyeti, elektrot tasarımında farklı haddeleme oranlarına sahip anot ve katot elektrotların elektrolit ile ıslanma oranını tahmin etmemizi sağlamaktadır. Şekil 4'de farklı haddeleme oranlarına sahip anot (a) ve katot (b) elektrotların ıslanma bilirliginde oluşan değişimler gösterilmektedir. Hazırlanan elektrotlara ıslanabilirlik testi saf su kullanılarak ve 20°C'de uygulanmıştır. Anot elektrotlarda haddeleme oranının %0'dan %30'a artmasıyla birlikte ıslanabilirlik yeteneğinin azaldığı görülmektedir. Anot elektrotlarda ıslanma açısının %10'da 36° ile %0'a göre iki katı olduğu tespit edilmiştir. Bu, haddeleme ile ıslanma bilirliginin birbirine oldukça bağlı



**Şekil 3.** NMC elektrotların %0, %10, %15 ve %20 haddeleme oranlarında SEM yüzey görüntüleri (SEM surface images of NMC electrodes at 0%, 10%, 15% and 20% calendaring rates)

olduğunu göstermiştir. %20'de  $44^\circ$  ve %30'da  $47^\circ$  ile anotlarda haddelemenin ıslana bilirlğe etkisi birbirlerine oldukça benzerdir. Bu, anotlar için %20 ve daha üstü haddeleme oranları için parçacık deformasyonun maksimuma ulaştığını göstermektedir. Haddelemenin katot elektrotlarda ıslana bilirlğe etkisinin %0'da  $114^\circ$ , %10'da  $115^\circ$  ve %15'de  $116^\circ$ lik açılarla oldukça az olduğu görülmektedir. Ancak haddeleme oranı %20 olan katot elektrotlarda  $101^\circ$  ıslanma açısına sahip olduğu ve ıslana bilirlğin diğer katot elektrotlara göre iyileştiği görülmüştür.

Şekil 5'de ıslana bilirlğin haddeleme oranları ile nasıl etkilendiği grafik üzerinde gösterilmiştir. Haddelemenin ıslana bilirlğe etkisi anot elektrotlarda katot elektrotlara göre daha fazla olduğu tespit edilmiştir. Haddeleme oranının artmasıyla birlikte, anodun elips parçacık şeklinin düzlem boyunca genişlemesi, anodun ıslanabilirlik kabiliyetini katoda göre daha fazla etkilemektedir. %20 oranında haddelemiş katot elektrotların ıslana bilirlğinin diğer katot elektrotlara göre arttığı görülmüştür. Bunun sebebi, %20 oranında haddelemiş katot elektrotların NMC parçacıklarında oluşan kırılmalar ve parçalanmalar sonucunda ıslatma sıvısının yüzeye daha fazla nüfuz etmesi olduğu tespit edilmiştir. Haddelemenin elektrotlardaki

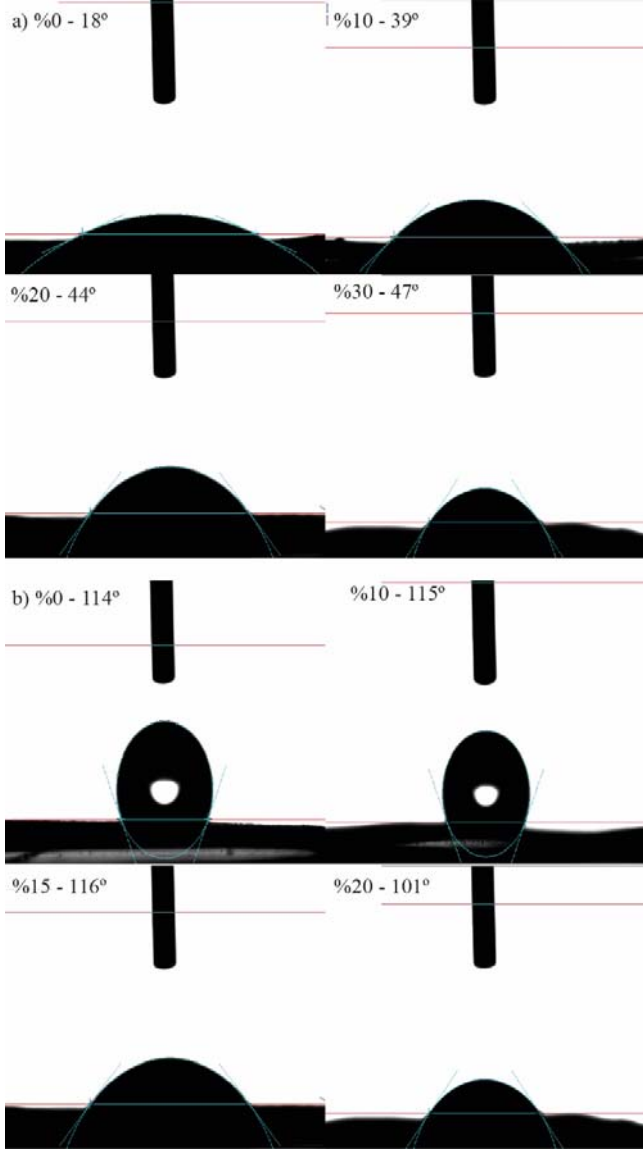
gözenekliliği azaltmasıyla birlikte, ıslanabilirlik kabiliyetini de azalttığı gösterilmiştir.

Haddeleme sonrası elektrotlarda elektrolit alanı, haddelememiş elektrotlara göre azalmıştır. Bu nedenle haddeleme oranı arttıkça ıslatma kabiliyeti de azalmıştır. Haddeleme oranının anot elektrotlar için katot elektrotlara göre ıslanabilirlik üzerinde etkisinin daha önemli olduğunu göstermektedir. Haddeleme oranı arttıkça, anot parçacıkları düzlem boyunca genişler ve bu da elektrolit yayılımını azaltarak ıslatma kabiliyetinde önemli düşüşlere neden olmaktadır. Katot parçacıkları ise haddeleme oranı arttıkça küresel şekillerini korumaktadır. Bu, parçacık şeklinin ve elektrot kalınlığının ıslanabilirlik kabiliyeti üzerinde önemli olduğunu göstermektedir.

### 3.3. Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS) Analizi (Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) Analysis)

Haddelemenin yük transfer direnci ve lityum iyonunun difüzyon hızı gibi özellikleri üzerine olan etkisini belirlemek için elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EIS) testleri yapılmıştır. Şekil 6'da haddelememiş, %10, %20 ve %30 oranında haddelemiş anot

elektrotlardan üretilen hücrelerin Nyquist grafiği verilmiştir. Haddelenmemiş ve %10 oranında haddelenmiş anot elektrotlardan oluşan hücrelerin yük transfer dirençleri nispeten birbirlerine benzemektedir. %30 oranında haddelenmiş anot elektrotlarla üretilmiş hücrelerin, diğer elektrotlara göre yük transfer direncinin daha düşük olduğu tespit edilmiştir. Bu da iyi bir elektrik iletken ağının oluştuğunu göstermektedir.



**Şekil 4.** (a) anot, (b) katot elektrotların ıslatma açıları görüntüleri (Images of wetting angles of (a) anode, (b) cathode electrodes)

Şekil 7'de haddelenmemiş, %10, %15 ve %20 oranında haddelenmiş anot elektrotlardan üretilen hücrelerin Nyquist grafiği verilmiştir. Haddelenmemiş %10 ve %15 oranında haddelenmiş elektrotlardan oluşan hücrelerin yük transfer dirençleri nispeten birbirlerine benzemektedir. %20 oranında haddelenmiş katot elektrotlarla yapılmış hücrelerin yük transfer direnci, haddelenmemiş, %10 ve %15 oranında haddelenmiş katot elektrotlardan yapılmış hücrelerden daha düşüktür. Bu da %20 oranında haddelenmiş elektrotlarla hazırlanan hücrelerin daha iyi elektrik iletken ağının oluştuğunu göstermektedir.

Yük transfer dirençlerinin azalması ile elektrotların haddelenmesi arasında, gözenekliliğin azaltılmasıyla aktif madde parçacıkları

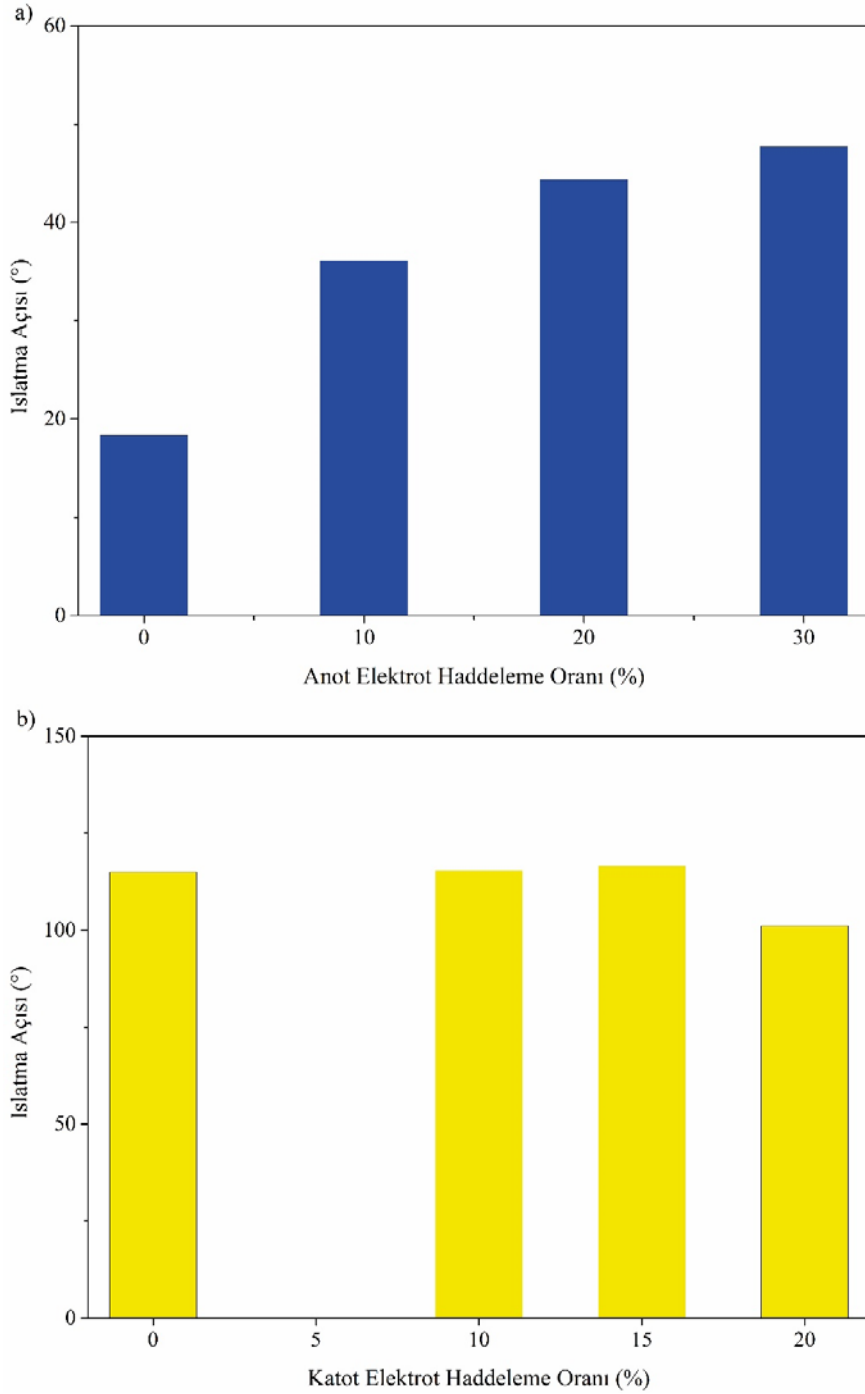
arasındaki parçacık/parçacık temasından kaynaklandığı gösterilmektedir [24]. Haddeme oranı arttıkça elektrotlardaki tabaka istiflenmesiyle gözenek sayılarının azalması ve gözeneklerin aktif olmayan malzemelerle dolması sonucunda elektrotun kıvrımlılığı artar, bunun da lityum iyonunun elektrot içine olan difüzyonunu kısıtladığı düşünülmektedir [25]. %30 oranında haddelenmiş anot elektrot ve %20 oranında haddelenmiş katot elektrotlarla üretilen hücrelerin, diğerlerine göre yük transfer direnci yaklaşık iki katı kadar azaldığı tespit edilmiştir. Yük transfer dirençlerinde azalmanın haddeme oranının artmasıyla bağlantılı olduğu ve elektrotları haddemenin şarj transfer direncini azalttığı görülmüştür.

### 3.4. Galvonastatik Çevrim Testleri (Galvanostatic Cycle Tests)

Lityum iyon hücreler için C oranı, pilin hangi akım seviyelerinde ne kadar kapasite verdiği belirtmektedir. Şekil 8'de %10, %20, %30 oranında haddelenmiş anot elektrotların deşarj kapasiteleri 2,8V-4,2V arasında ve C/20, C/10, C/5, C/2, 1C, 2C oranlarında gösterilmektedir. C/10, C/5 ve C/2 akım hızlarında %10, %20 ve %30 oranında haddelenmiş anot elektrotlar birbirlerine yakın deşarj kapasiteleri göstermişlerdir. 2C akım hızında %30 oranında haddelenmiş anot elektrot belirgin olarak deşarj kapasitesinde düşüş yaşamıştır. 2C akım hızında %30 oranında haddelenmiş anot elektrotların diğer iki elektrotlara göre yaklaşık %32 oranında deşarj kapasitesinin azaldığı görülmüştür. Bu da %30 oranında haddelenmiş anot elektrotların yüksek akım hızı gerektiren uygulamalar için kullanışlı olmadığını göstermektedir. %20 oranında haddelenmiş anot elektrotlarla üretilmiş hücrelerin deşarj kapasitesi, %30 oranında haddelenmiş elektrotlardan daha kararlı olduğu görülmüştür. Bunun sebebi, haddeme oranının artmasıyla elektrotun gözenek hacminin azalması ve düşük miktarda elektrolit/parçacık ara yüzeyine yol açmasıdır. %10, %20 ve %30 oranında haddelenmiş anot elektrotların arasından hız kapasitesi ortalama 393 mAh deşarj kapasitesi ile %20 oranında haddelenmiş anot elektrotlar için kararlı bir deşarj kapasitesi göstermiştir. Grafitin yüksek iletkenliği ve düşük parçacık/parçacık temas direnci nedeniyle [8], haddemenin grafit elektrotlar üzerinde düşük C oranı performansının çok fazla etkisinin olmadığı gösterilmiştir.

Şekil 9'da %10, %15 ve %20 oranında haddelenmiş katot elektrotların deşarj kapasiteleri C/20, C/10, C/5, C/2 ve 1C oranlarında gösterilmektedir. C/10 ve C/5 akım hızlarında %10, %15 ve %20 oranında haddelenmiş katot elektrotlar birbirlerine yakın deşarj kapasiteleri göstermişlerdir. 1C akım hızında, %15 oranında haddelenmiş katot elektrotta göre %10 ve %30 oranında haddelenmiş katot elektrotlarda belirgin olarak deşarj kapasitesinde düşüş yaşanmıştır. 1C akım hızında %10 ve %30 oranında haddelenmiş katot elektrotların, %15 oranında haddelenmiş katot elektrotlara göre yaklaşık %34 oranında deşarj kapasitesinin azaldığı görülmüştür. Bu da %15 oranında haddelenmiş katot elektrotların yüksek akım hızı gerektiren uygulamalar için kullanışlı olduğunu göstermektedir. %15 oranında haddelenmiş katot elektrotlarla üretilmiş hücrelerin deşarj kapasitesi, %20 oranında haddelenmiş elektrotlardan daha kararlı olduğu görülmüştür. Bunun sebebi, haddeme oranının artmasıyla katot elektrotlarda oluşan parçacık kırılmaları ve gözenek hacminin azalmasıdır. %10, %15 ve %20 oranında haddelenmiş katot elektrotların arasından hız kapasitesi ortalama 371 mAh deşarj kapasitesi ile %15 oranında haddelenmiş anot elektrotlar için kararlı bir deşarj kapasitesi göstermiştir. NMC katot elektrotlar düşük iletkenliği nedeniyle daha yüksek parçacık/parçacık temas direncine sahiptir [7, 26]. Bu nedenle NMC katot elektrotlar haddemenin C oranlarına etkisi çok daha belirgin olarak gözlemlenmiştir.

Elektrotların haddeme oranlarının, çevrim ömrü performansına olan etkisini ölçmek amacıyla şarj-deşarj testleri yapılmıştır. Çevrim ömrü testleri hız kapasitesi testlerinden elde edilen veriler referans alınarak



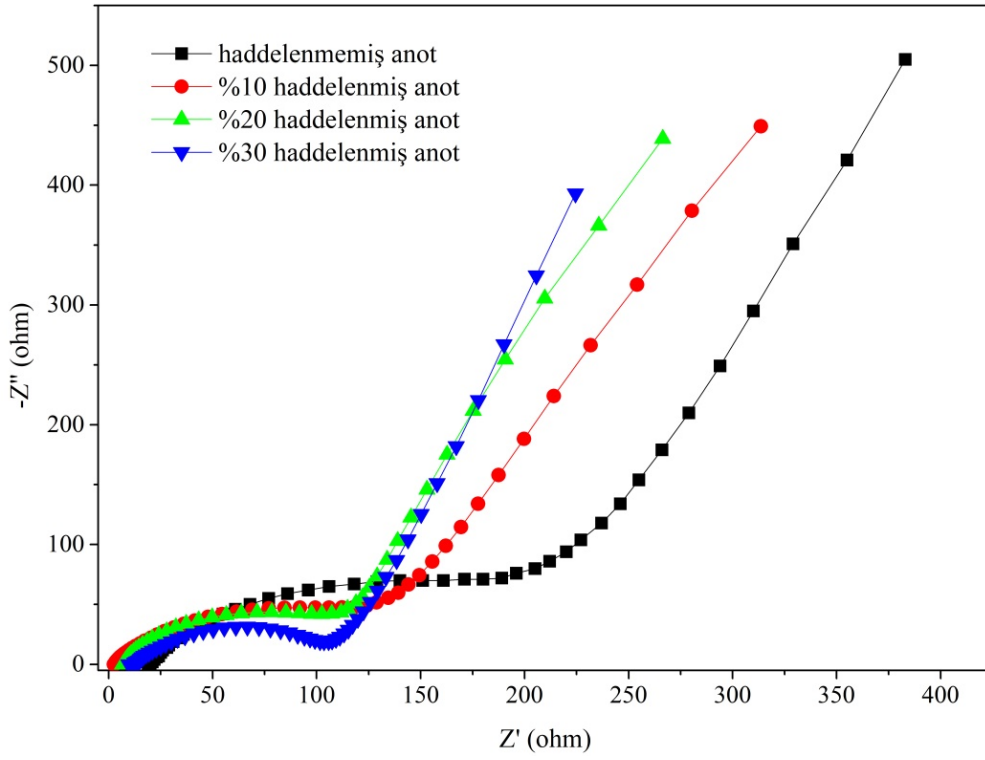
**Şekil 5.** Haddelenmiş elektrotların ıslatma açıları ve deforme olmuş parçacıkların SEM görüntüleri  
(Wetting angles of calendered electrodes and SEM images of deformed particles)

C/10 oranında yapılmıştır. Şekil 10'da %10, %20 ve %30 oranında haddelenmiş anot elektrotların C/10 oranında gerçekleştirilen çevrim ömrü testi sonuçları verilmiştir. Elektrotların ilk çevrim deşarj kapasiteleri sırasıyla 395 mAh, 395 mAh ve 391 mAh ile birbirlerine oldukça yakın oldukları gözlenmiştir. %20 oranında haddelenmiş anot elektrotlardan üretilmiş hücrelerin diğer elektrotlara göre 100 çevrim boyunca daha kararlı olduğu gözlemlenmiştir. %30 oranında haddelenmiş anot elektrotların, gözenekliliğin azalması lityum iyonunun taşınmasını zorlaştırması kapasite kayıplarına sebep olmuştur.

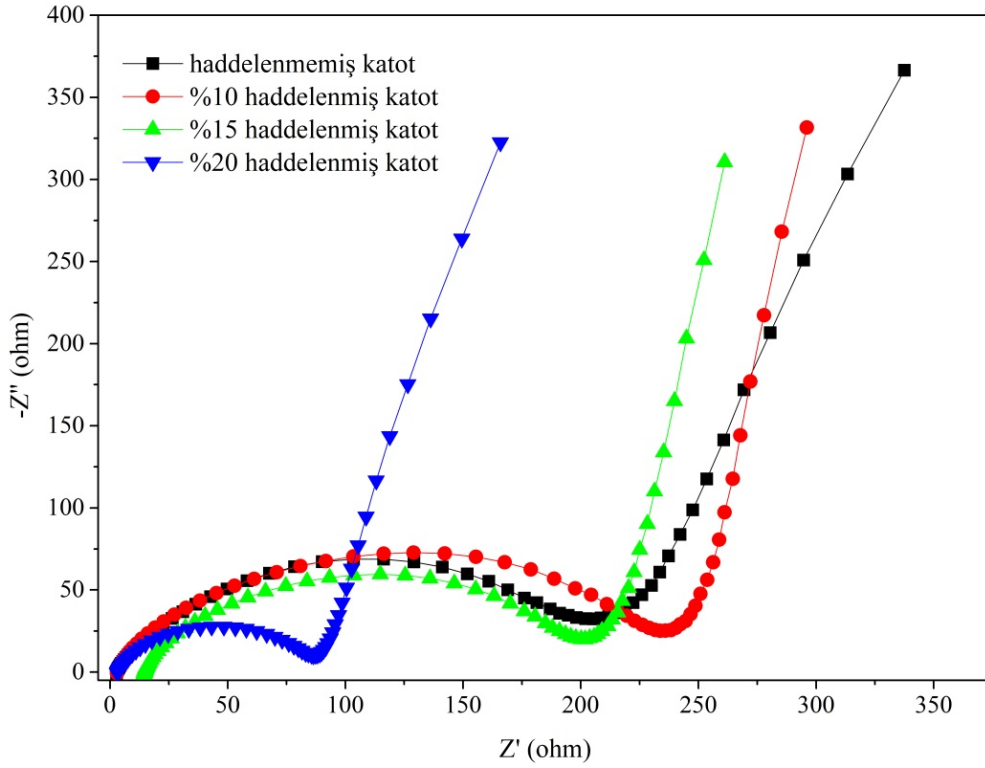
1434

Şekil 11'de %10, %15 ve %20 oranında haddelenmiş katot elektrotların C/10 oranında gerçekleştirilen çevrim ömrü testi sonuçları verilmiştir. Elektrotların ilk çevrim deşarj kapasiteleri sırasıyla 359 mAh, 360 mAh ve 359 mAh ile birbirlerine oldukça yakın oldukları gözlenmiştir. %15 oranında haddelenmiş katot elektrotlardan üretilmiş hücrelerin diğer elektrotlara göre 100 çevrim boyunca daha kararlı olduğu gözlemlenmiştir. %20 oranında haddelenmiş katot elektrotlarda ise NMC parçacıklarının parçalanması lityum iyonlarını tutma yeteneğinin [25] ve kapasitesinin azalmasına sebep olmuştur.

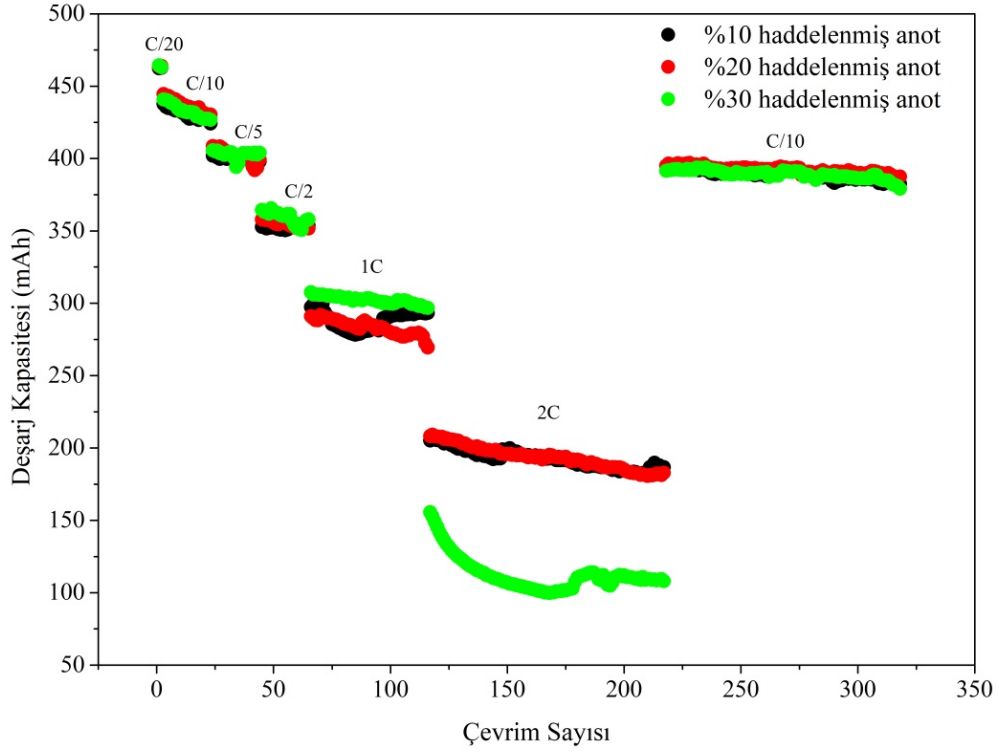




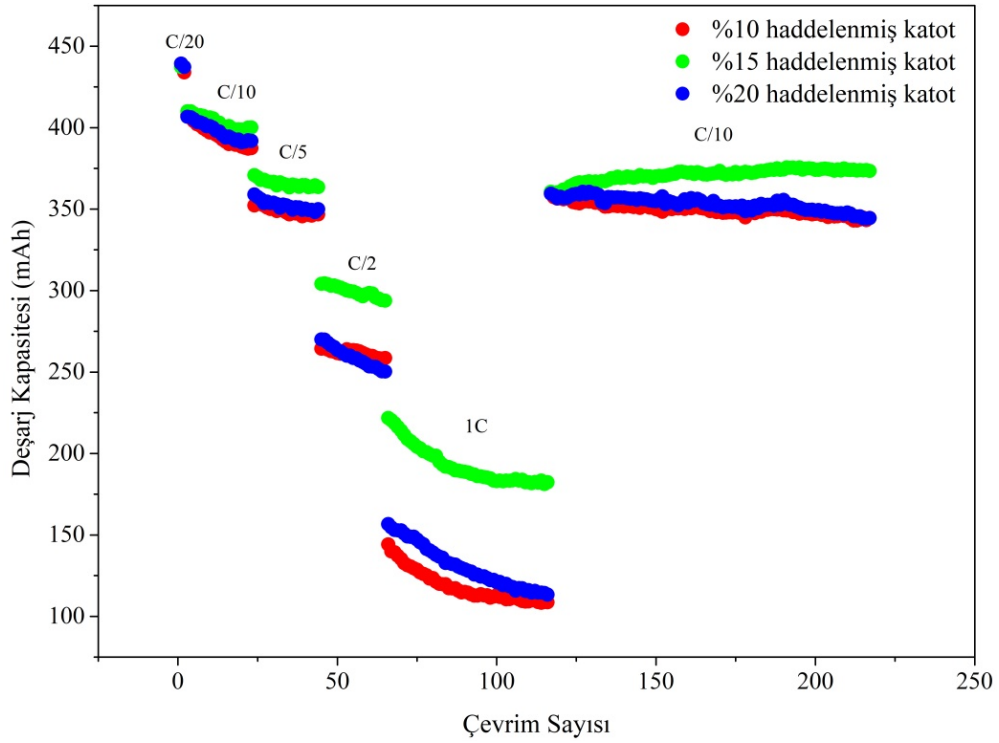
Şekil 6. Haddelenmemiş, %10, %20 ve %30 oranlarında haddelenmiş anot elektrotların Nyquist grafiği (Nyquist graph of uncalendered, 10%, 20% and 30% calendered anode electrodes)



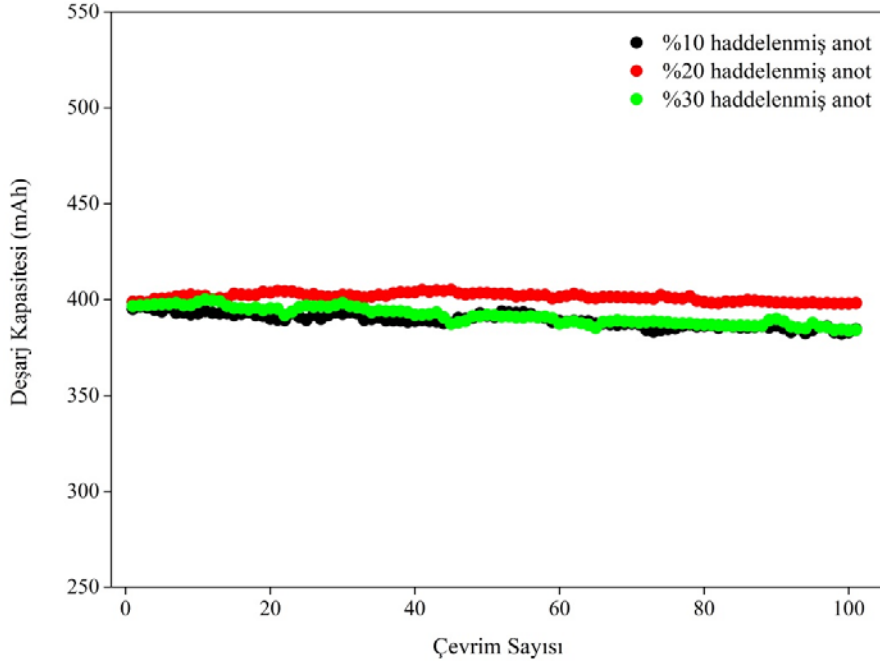
Şekil 7. Haddelenmemiş, %10, %20 ve %30 oranlarında haddelenmiş katot elektrotların Nyquist grafiği (Nyquist graph of uncalendered, 10%, 20% and 30% calendered cathode electrodes)



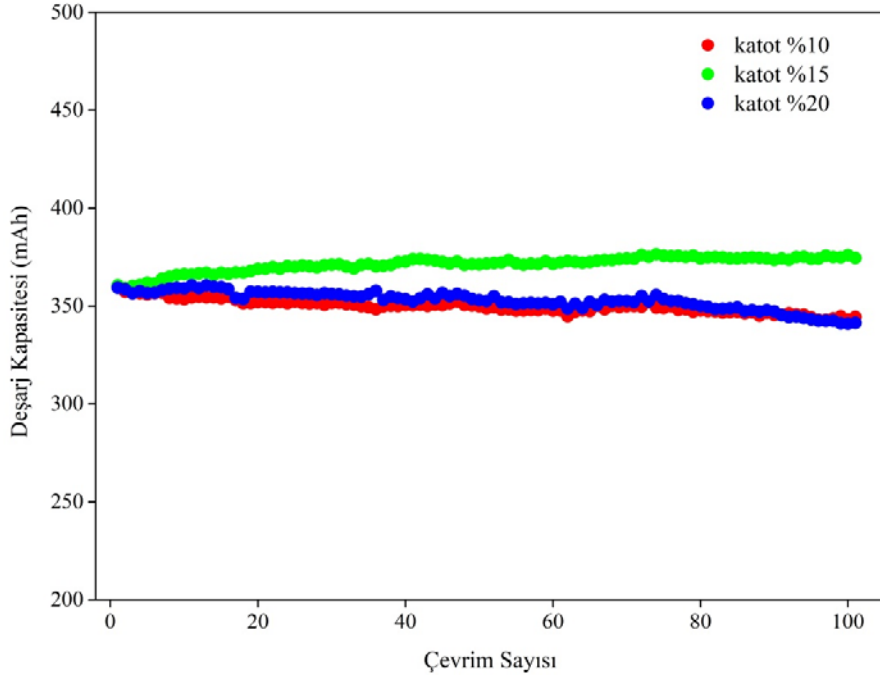
Şekil 8. %10, %20 ve %30 haddelenme oranlarında anot elektrotların farklı C oranlarında deşarj kapasiteleri (Discharge capacities of anode electrodes at different C ratios at calendaring rates of 10%, 20% and 30%)



Şekil 9. %10, %15 ve %20 haddelenme oranlarında katot elektrotların farklı C oranlarında deşarj kapasiteleri (Discharge capacities of cathode electrodes at different C ratios at 10%, 15% and 20% calendaring rates)



Şekil 10. %10, %20 ve %30 haddelenme oranlarında anot elektrotların çevrim ömrü grafikleri (Cycle life graphs of anode electrodes at 10%, 20% and 30% calendaring rates)



Şekil 11. %10, %15 ve %20 haddelenme oranlarında katot elektrotların çevrim ömrü grafikleri (Cycle life graphs of cathode electrodes at 10%, 15% and 20% calendaring rates)

Haddelenin elektrotlar üzerinde sağladığı mekanik dayanıklılık hem anot hem de katot elektrotlar için uzun çevrim sürelerinde elektrotların yapısal bütünlüğünü korumasını sağlamaktadır [13]. Bu da elektrotların kapasite kayıplarına olumlu bir katkıda bulunmaktadır.

#### 4. Simgeler (Symbols)

C : Kapasite

CB : Karbon siyahı  
 CMC : Karboksimetilselüloz  
 EIS : Elektrokimyasal empedans spektroskopisi  
 FDM : Faz değişim materyalleri  
 Hz : Hertz  
 kHz : Kilohertz  
 kW : Kilowatt  
 LiPF<sub>6</sub> : Lityum hekzaflorofosfat  
 mAh : Mili amper saat

NMC	: Lityum nikel kobalt mangan oksit
PVDF	: Polyvinylidene flüoride
SEM	: Taramalı elektron mikroskopu
SEI	: Katı elektrolit ara yüzeyi
SBR	: Stiren bütadien
V	: Volt
µm	: Mikrometre

## 5. Sonuçlar (Conclusions-7-)

Bu çalışmada farklı oranlarda haddelenmiş grafit ve NMC elektrotların fiziksel özellikleri ile elektrokimyasal performansı arasındaki ilişki incelenmiştir. Sonuçlar, yüksek performanslı grafit ve NMC elektrot üretimi için uygun haddelenmenin önemli olduğunu göstermektedir. Grafit anotların parçacık yapılarından dolayı NMC katotlara göre haddelenmeye daha duyarlı olduğu gösterilmiştir. Haddelenme oranının artması sonucunda, daha küçük gözenek boyutuna ve benzer gözenek boyutu dağılımına katkıda bulunabileceğini ve bununla birlikte elektrokimyasal olarak aktif alanı arttırabileceğini göstermiştir. Haddelenmenin hem anot hem de katot elektrotlarda elektriksel iletkenliği artırdığını gösterilmiştir. %30 oranında haddelenmiş anot ve %20 oranında haddelenmiş katot elektrotların diğer elektrotlara göre en az yük transfer direncine sahip oldukları tespit edilmiştir. Haddelenme oranının artması, grafit anot ve NMC katot elektrotların yüksek akım hızlarındaki verimini olumsuz etkilediği tespit edilmiştir. C/10 akım hızında hem %20 oranında haddelenmiş grafit anot elektrot hem de %15 oranında haddelenmiş NMC katot elektrot en dengeli deşarj kapasitesi gösterdiği tespit edilmiştir. Haddelenmenin elektrotlarda uzun çevrim sürelerinde deşarj kapasiteleri üzerinde etkisinin olduğu görülmüştür. C/10'luk bir hız kapasitesinde 100 çevrimden sonra %10 ve %30 oranında haddelenmiş grafit anot elektrotlar, %10 ve %20 oranında haddelenmiş NMC katot elektrotlar kapasitelerini kademeli olarak kaybetmişlerdir. Haddelenme oranının artmasıyla hacimsel enerji yoğunluğunu arttırmasına rağmen, elektrolit iletme oranını azalttığı tespit edilmiştir. Haddelenme oranının artmasıyla parçacıklarda çatlama ve kırılmalar meydana gelmiştir. Bu da ıslanma kabiliyetini arttırmıştı ancak hücrenin enerji yoğunluğu ve çevrim ömrü kapasitesini olumsuz yönde etkilediği tespit edilmiştir. Haddelenmenin ıslanma bilirlirliğe etkisinin grafit anot elektrotlarda, NMC katot elektrotlara göre daha fazla olduğu görülmüştür. Tüm faktörler göz önünde bulundurularak, grafit elektrot için %20 oranında ve NMC elektrotlar için ise %15 oranında haddelenmiş elektrotların optimize edilmiş haddelenme oranları olarak belirlenmiştir. Lityum iyon hücreler için elektrotların haddelenme oranlarının optimizasyonu mevcut elektrot kimyasında ve elektrot hazırlama işleminde değişiklik gerektirmeden, doğrudan uygulanabilir ve uygun maliyetli bir yöntem olarak yüksek performanslı elektrot üretimine yardımcı olmuştur.

## Teşekkür (Acknowledgement)

Bu çalışma Sakarya Uygulamalı Bilimler Üniversitesi, Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü (BAP) tarafından 2021-16 no'lu proje kapsamında desteklenmiştir.

## Kaynaklar (References)

- Deng D., Li-Ion Batteries: Basics, Progress, and Challenges, Department of Chemical Engineering and Materials Science, Energy Science and Engineering, 3 (5), 385-387, 2015.
- Linden D., Reddy T., Handbook of Batteries, Third Ed., McGraw-Hill, USA, 2001.
- Dominko R., Edström K., Fichtner M., Perraud S., Punctk C., Inventing the Sustainable Batteries of the Future, Research Needs and Future Actions, Battery 2030. Sweden, 8 March. 2020.
- Meyer C., Bockholt H., Haselrieder W., Kwade A., Characterization of The Calendering Process for Compaction of Electrodes for Lithium-Ion Batteries, Journal of Materials Processing Tech. 173, 172-178, 2017.
- Warner T. J., Lithium-ion Battery Operation, Lithium-Ion Battery Chemistries A Primer, Elsevier, United Kingdom, 44-74, 2019.
- Acharya T., Chaupatnaik A., Pathak A., Roy A., Pati S., Effect of Calendering on Rate Performance of  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  Anodes for Lithium-Ion Batteries, Journal of Electroceramics. 85-92, 2020.
- Honghe Zheng H., Li Tan L., Gao Liu G., Xiangyun Song X., Battaglia V., Calendering Effects on The Physical and Electrochemical Properties of  $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}] \text{O}_2$  Cathode, Journal of Power Sources. 52-57, 2012.
- Shim J., Striebel A. K., Effect of Electrode Density on Cycle Performance and Irreversible Capacity Loss for Natural Graphite Anode in Lithium-Ion Batteries, Journal of Power Sources. 119-221, 2003.
- Marks T., Trussler S., Smith A. J., Xiong D., Dahn J. R., A Guide to Li-Ion Coin-Cell Electrode Making for Academic Researchers, Journal of The Electrochemical Society. A51-A57, 2011.
- Primo E., Chouchane M., Touzin M., Franco A., Understanding the Calendering Process Ability of  $\text{Li}(\text{Ni}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}) \text{O}_2$ -Based Cathodes, Journal of Power Sources. 2-11, 2011.
- Karkar Z., Jaouhari T., Tranchot A., Mazouzi D., Guyomar D., Lestriez B., Roué L., How Silicon Electrodes Can Be Calendered Without Altering Their Mechanical Strength and Cycle Life, Journal of Power Sources. 136-147, 2017.
- Wang C.-W., Yi Y.-B., Sastry A. M., Shim J., Striebel K. A., Particle Compression and Conductivity in Li-Ion Anodes With Graphite Additives, Journal of The Electrochemical Society. A1489-A1498, 2004.
- Meyer C., Weyhe M., Haselrieder W., Kwade A., Heated Calendering of Cathodes for Lithium-Ion Batteries with Varied Carbon Black and Binder Contents, Energy Technology. 1-2, 2019.
- Bockholt H., Indrikova M., Netz A., Golks F., Kwade A., The Interaction of Consecutive Process Steps in The Manufacturing of Lithium-Ion Battery Electrodes with Regard to Structural and Electrochemical Properties, Journal of Power Sources. 140-151, 2016.
- Davoodabadi A., Li J., Zhou H., Woo III D., Singler J. T., Jin C., Effect of Calendering and Temperature on Electrolyte Wetting in Lithium-Ion Battery Electrodes, Journal of Energy Storage. 1-10, 2019.
- Sheng Y., Fell R. C., Son K. Y., Metz M. B., Jiang J., Church C. B., Effect of Calendering on Electrode Wettability in Lithium-Ion Batteries, Frontiers in Energy Research, Energy Storage, 1-7, 2014.
- Kök C., Alkaya A., Numerical Investigation of Different Cooling Applications for Pouch Type Lithium Ion Battery Cells, Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University 38 (1), 381-397, 2023.
- Lu X., Daemi R. S., Bertei A., Kok M., O'Regan K., Rasha L., Park J., Hinds G., Kendrick E., Brett D., Shearing R. P., Microstructural Evolution of Battery Electrodes During Calendering, Joule. 1-23, 2020.
- Schreiner D., Oguntke M., Günther T., Reinhart G., Modelling of the Calendering Process of NMC-622 Cathodes in Battery Production Analyzing Machine/Material-Process-Structure Correlations, Energy Technology. 1-11, 2019.
- Bhagyaraj M., Oluwafemi O., Kalarikkal N., Thomas S., Characterization of Nanomaterials Advances and Key Technologies, Elsevier, Woodhead Publishing, USA. 122-123, 2018.
- H. Zheng, L. Gao, X. Song, P. Ridgway, S. Xun, V.S. Battaglia, J. Electrochem. Soc. 157 (10), A1060-A1066, 2010.
- Jeon H. D., Wettability in Electrodes and Its Impact on The Performance of Lithium-Ion Batteries, Energy Storage Material, 4, 2019.
- Huixiao K., Cheolwoong L., Tianyi L., Yongzhu F., Bo Y., Nicole H., Vincent De A., Francesco De C., Likun Z., Geometric and Electrochemical Characteristics of  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$  Electrode with Different Calendering Conditions, Electrochimica Acta 232, 431-438, 2017.
- Meyer C., Kosfeld M., Haselrieder W., Kwade A., Process Modeling of The Electrode Calendering of Lithium-ion Batteries Regarding Variation of Cathode Active Materials and Mass Loadings, Journal of Energy Storage, 371-379, 2018.
- Xu M., Wang X., Electrode Thickness Correlated Parameters Estimation for a Li-ion NMC Battery Electrochemical Model, ECS Transactions, 491-507, 2017.