

УДК 541.136

ДЕНДУРА О. В., ЧЕРНИШ О. В., ХОМЕНКО В. Г., БАРСУКОВ В. З.

Київський національний університет технологій та дизайну

МОЖЛИВОСТІ ВИКОРИСТАННЯ ВІТЧИЗНЯНОГО ПРИРОДНОГО ГРАФІТУ ДЛЯ ВИГОТОВЛЕННЯ ЛІТІЙ-ІОННИХ АКУМУЛЯТОРІВ

Мета. Метою даної роботи було вивчення деяких фізичних характеристик і дослідження властивостей ряду графітів Завалівського комбінату (Україна).

Методика. Структура зразків вивчалася за допомогою оптичної та скануючої електронної мікроскопії з рентгенівським флуоресцентним аналізатором. Фракційний склад графітів визначався за допомогою фракційних сит, фотографічним та фотоседиментаційним методами. Електропровідність вимірювалася чотирьохелектродним методом. Електрохімічні характеристики визначалися імпедансним методом та методом циклічної вольтамперометрії.

Результати. Проведений порівняльний аналіз природних графітів спеціального призначення ряду комерційних фірм і графітів Завалівського комбінату. На основі даного аналізу із вітчизняних графітів для електрохімічних досліджень був вибраний графіт марки ЕУЗ-М.

Наукова новизна. Вперше, експериментально визначено властивості деяких марок вітчизняних графітів та науково обґрунтовано можливість їх використання в ЛІА.

Практична значимість. Запропоновано шляхи використання вітчизняного графіту, в першу чергу ЕУЗ-М, після додаткової очистки, у виробництві електродів ЛІА.

Ключові слова: графіт, дисперсність, електропровідність, поруватість, літій-іонні акумулятори.

Вступ. Минуло вже три десятиліття з моменту початку промислового виробництва літій-іонних акумуляторів (ЛІА), але пошук нових активних матеріалів для негативних електродів таких хімічних джерел струму та вдосконалення їх технології триває. Синтезуються нові активні матеріали, проте традиційно, в таких електродах, широко використовуються природні високочисті графіти.

На території України знаходиться одне з найбільших в Європі родовищ руди з високовпорядкованим лускатим графітом. Завалівський комбінат, переробляючи цю руду, виготовляє серію графітів спеціального призначення. Нажаль, серед цих графітів відсутній графіт призначений для виготовлення електродів ЛІА.

До основних характеристик електродів відносяться: електропровідність, пористість, від якої залежить питома ємність електроду, доступність електроліту до активного матеріалу та механічні властивості. На пористість впливає як природа графіту (розмір, форма, дисперсність частинок), так і технологія виготовлення електродів.

Структура зразків вивчалась методами оптичної та скануючої електронної мікроскопії. Дослідження на мікроскопі МБІ-15У42 проводились в прохідному, відбиваючому і змішаному світлі. Для визначення розмірів частинок використовувався об'єкт-мікрометр. Скануючий мікроскоп Ремма 102-02 дає можливість, окрім вивчення структури об'єкта, проводити його елементний мікроаналіз.

Для побудови кривих розподілу частинок за розмірами користувалися фотографічним, ситовим і фотоседиментаційним (для дрібнодисперсних графітів) [1] методами.

Ефективна густина зразків графітів визначалася шляхом їх заповнення рідиною після вакуумної обробки [2].

Здатність зразків до газопроникності оцінювалася за допомогою аргону. Електропровідність зразків вимірювалася чотирьохелектродним методом (джерело постійного струму Б5-49, високоомний ламповий вольтметр ВК7-15).

Зразки для дослідження виготовлялися шляхом пресування, а також у вигляді пасти та плівок.

В даний час ряд зарубіжних фірм (Superior Graphite Co., Energraph Co., Lonza) спеціалізуються на випуску графітів, які використовуються у якості активних матеріалів в електродах ЛІА. Основні фізичні характеристики деяких природних графітів цих фірм наведені в таблиці 1.

Таблиця 1

Геометричні параметри комерційних марок графітів

Характеристика	Марка графіту. Розміри частинок, мкм							
	LBG-73	SLA-1025	ABG-1005	ABG-1010	KS6	SLP-30	SLP-50	LGN-1212
90% менше ніж	80	29.9	16.5	30.2	6.5	32	45	22
50% менше ніж	43	16.8	6.5	9.8	3.4	-	-	-
10% менше ніж	16	12	3	3.3	1.6	-	-	10
Питома поверхня (БЕТ, м ² /г)	2.85	1.50	16.50	24.00	20.00	7	6	7.22

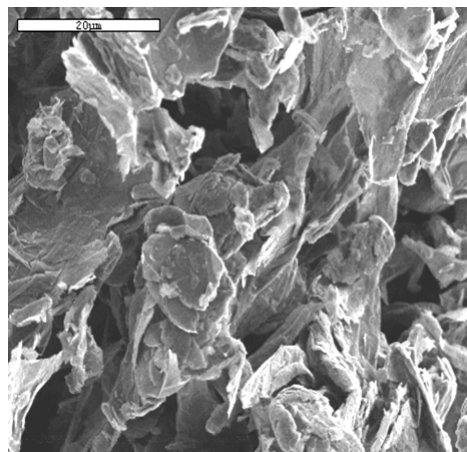
Вміст сторонніх домішок в зазначених графітах не перевищує 0,1%, а втрата ваги при випалюванні складає ~ 99,95%. Найбільша кількість домішок (0,5%) міститься в графіті KS6. Основним елементом у зольному залишку є залізо. У незначній кількості присутній хром, арсен, молибден. Із цих елементів молибден, який має найбільший атомний радіус, має найбільший негативний вплив на електрохімічні властивості ЛІА. Його вміст у графіті складає до $3 \cdot 10^{-3}$ %.

З таблиці 1 видно, що графіти відрізняються один від одного дисперсністю, середнім розміром часточок, питомою поверхнею. Максимальні розміри часточок не перевищують 100 мкм, а мінімальні можуть досягати мікронного розміру.

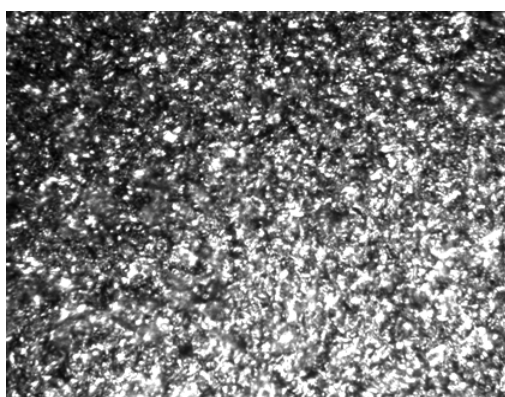
Мікроскопічні дослідження показують, що часточки графітів можуть відрізнятися своєю формою (рис.1).



а)



б)



в)



г)

Рис.1. Фотографії комерційних графітів: а) - SLA-1025; б) - ABG-1005; в) - KS6; г) – DBX-010

Очевидно, що час розряду-заряду ЛІА-аккумулятора (час інтеркаляції – деінтеркаляції літію у графіт) залежить від розміру часточок графіту. Отримання необхідної дисперсності графіту досягається, як правило, шляхом подрібнення вихідного графіту в кульових млинках. При цьому методі отримуємо частинки із заокругленими боковими гранями (рис.1а).

Існує методика диспергування попередньо терморозширеного графіту (“піскоструйна” методика). За цим методом одержання утворюються двомірні частинки (рис.1б). Очевидно, що навіть при одних і тих же розмірах часточок графіту, дисперговані різними методами, будуть відрізнятися питомою поверхнею, (мінімальна поверхня у сферичних) і питомою ємністю електрода (густиною електродного матеріалу).

Експеримент показав, що зразки електродів, які були виготовлені за однакових умов з графітом SLA-1025 мають густину $1,88 \text{ г/см}^3$, після вальцювання, а з графітом ABG-1005 – $1,56 \text{ г/см}^3$. Крім того, ці графіти відрізняються різним співвідношенням поверхонь на гранях (робочої) і бокової поверхні. Враховуючи анізотропію властивостей графіту стає зрозумілим більш висока електропровідність графіту з частинками, які мають сферичну форму.

Найбільш приблизний, до сферичної форми частинок, дрібнодисперсний графіт марки KS6 (рис. 1в).

Виявилося, що не лише форма, а й розмір часточок графіту впливає на густину електрода з однаковою кількістю зв'язуючого. Так, електроди до вальцювання з графітом KS6 мають густину 1,148 г/см³, а графітом SLA-1025 – 1,422 г/см³. Крім того адгезія електродної маси з KS6 (0,51 кгс/см²) у 3 рази гірша, ніж маси з SLA-1025 (1,62 кгс/см²). Вірогідно, що різні механічні властивості цих композитів обумовлюються питомою поверхнею цих графітів, оскільки чим вища дисперсність часточок, тим менша їх об'ємна і масова кількість здатна з'єднуватися із полімером.

Характерна одновимірна форма часточок штучного графіту DBX-010 (рис. 1г). Додавання цього графіту у кількості 5% по масі у графіт ABG-1005 збільшило електропровідність на 11% і покращило механічні властивості композиту (міцність, стійкість до розтріскування).

Аналізуючи досліджені комерційні марки спеціалізованих графітів можна зробити висновок, що всі вони високочисті, дрібнодисперсні, але відрізняються між собою за розміром, формою часточок і гранулометричним складом.

В Україні на Завалівському графітовому комбінаті переробляють руду у спеціальні марки графітів, у тому числі і для лужних акумуляторів. Нажаль, графітів для електродів ЛІА комбінат ще не випускає.

Виник інтерес, виходячи з аналізу спеціалізованих графітів зарубіжних фірм, оцінити можливість використання вітчизняних графітів у якості активних матеріалів у електродах ЛІА. Для досліджень були відібрані графіти марок:

ГAK-1 і ГAK00 - графіти для виготовлення активних мас лужних акумуляторів (~ 0,5% домішок);

ЕУЗ-М - дрібнодисперсний графіт для виготовлення електровуглецевих виробів (~ 0,5 % домішок);

ГСМ - графіт спеціальний малозольний (~ 0,1% домішок) для синтезу алмазів;

ГЛ-1 - графіт ливарний (~ 13% домішок);

ГПТ - графіт переробний;

С-1 - колоїдно-графітовий препарат (~ 1,3% домішок).

Визначена насипна густина і середній розмір часток зазначених графітів (табл.2).

Таблиця 2

Характеристика Завалівських графітів

Марка графіту	ГAK-1	ГAK00	ЕУЗ-М	ГСМ-1	ГЛ-1	ГПТ	С-1
Насипна густина, г/см ³	0,417	0,419	0,278	0,413	0,443	0,430	0,141
Середній розмір частинок, мкм	132	128	28	260	123	380	8,5

Графіти Завалівського родовища відносяться до високоупорядкованих, лускатих графітів (рис.2).

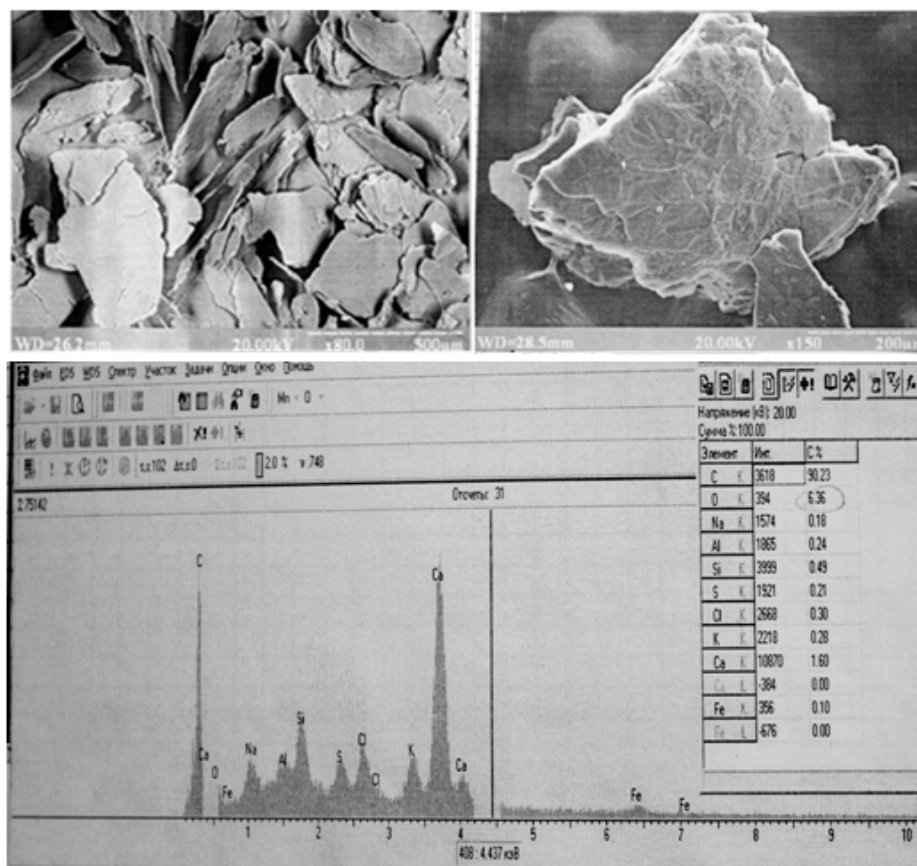


Рис.2. Структура Заваллівського графіта ГПТ і приблизний елементний склад мінеральних домішок

Вміст молібдену у Заваллівських графітах ($7 \cdot 10^{-4} \%$) менше, ніж у досліджуваних комерційних зразках.

Часточки графітів мають пласку форму, але відрізняються розміром і полідисперсністю (рис.3).



а)



б)

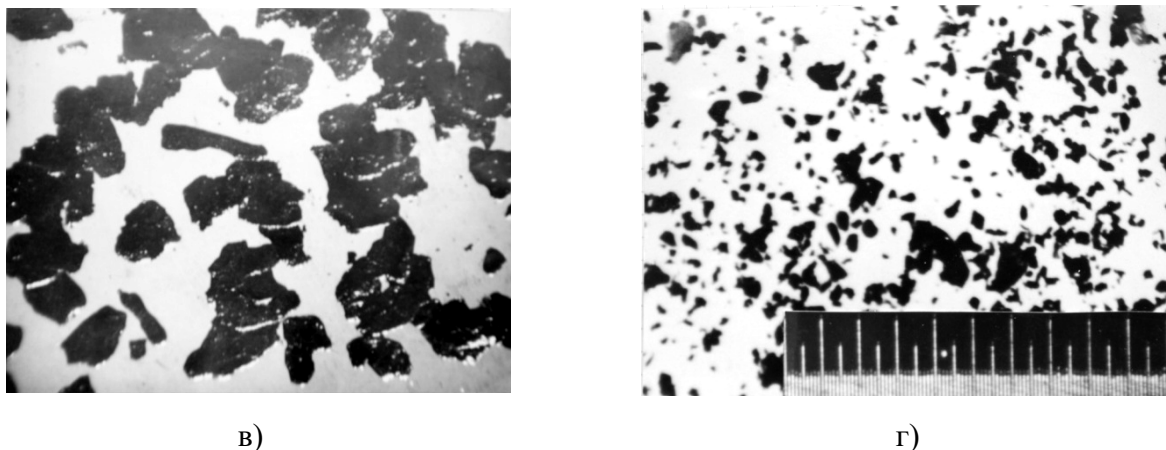


Рис.3. Графіти з різною дисперсністю: а) – ГАК-1; б) – ГАК-00; в) – ГП-Т; г) ЕУЗ-М

Очевидно, що властивості графітів залежать не лише від середнього розміру частинок, але і від їх розподілу за розмірами (рис.4).

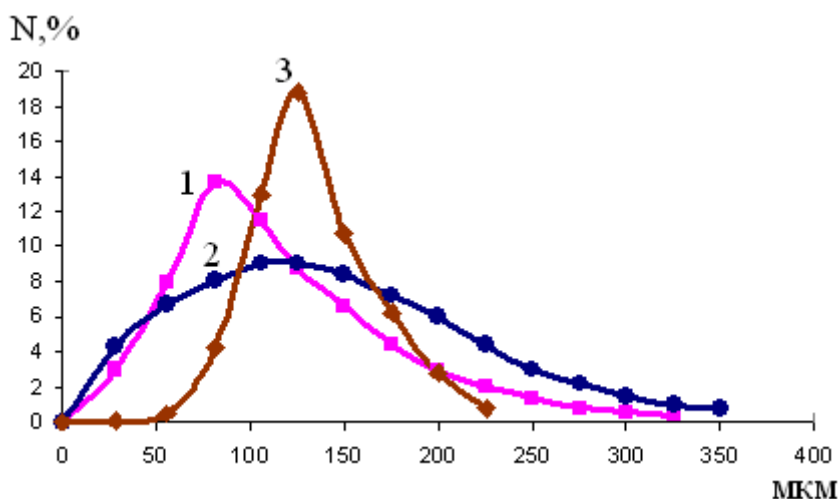


Рис.4. Криві розподілу за розмірами частинок графітів з близькими значеннями їх середніх розмірів (1– ГЛ-1; 2 – ГАК-00; 3 - ГАК-1)

Процес виготовлення електродів ЛПА включає в себе наступні операції: нанесення на металевий струмовідвід тонкого шару в'язкої електродної маси, вирівнювання товщини цього шару і вальцювання після видалення розчинника. Очевидно, що при здійсненні таких операцій у матеріалі виникає велике напруження, під дією якого виникає орієнтація плоских часточок графіту та їх ущільнення.

Ступінь ущільнення залежить не лише від величини навантаження, але і від дисперсності частинок графіту.

Так при тиску $0,5 \text{ кгс/см}^2$ пористість графіту ЕУЗ-М, в порівнянні з насипною, зменшується приблизно на 17%, а графіту ГПТ лише на 8%. Але при тиску $5,5 \text{ кгс/см}^2$ пористість дрібнодисперсного графіту зменшилась з 87,7% до 68%, у той час, коли у крупнодисперсного з 81% до 45%. Таку різну здатність до ущільнення можна пояснити

шорсткістю дрібних частинок, та малим тертям при переміщенні великих плоских часточок графіту.

Зі збільшенням навантаження електропровідність графітів природно збільшується. Характер такої залежності для всіх досліджуваних графітів практично однаковий (рис.5).

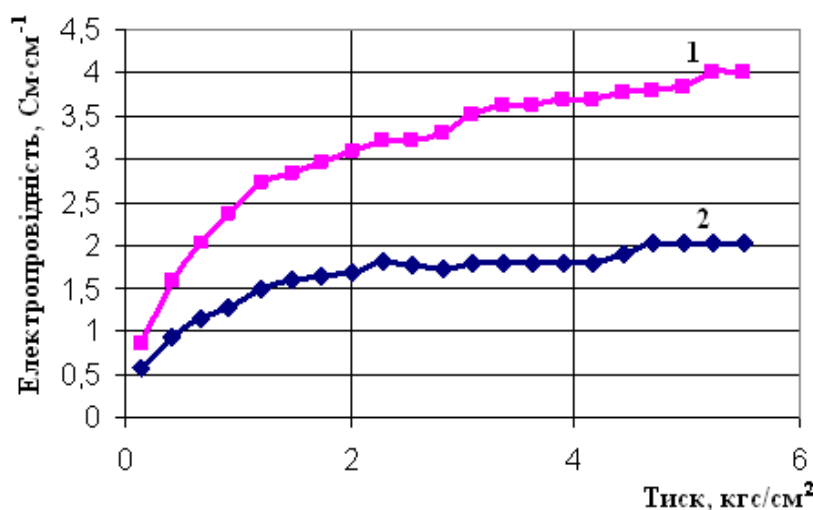


Рис.5. Графік залежності електропровідності графіту ГАК-1 від тиску
(1 – перпендикулярно дії сили; 2 – у напрямку дії сили)

Уже при мінімальному навантаженні (0,15 кгс/см²) фіксується різна електропровідність в напрямках, ця різниця збільшується з підвищенням тиску. До тиску ~ 1 кгс/см² відбувається ущільнення зразка в основному за рахунок переміщення частинок графіту. Після зняття навантаження релаксаційних процесів в зразках не зафіксовано. З підвищенням тиску частинки все більше нахиляються, а деякі з них руйнуються. Поряд з пластичною деформацією починає з'являється пружна, що виражається в стрибкоподібному підвищенні електричного опору до $\sim 10\%$ після зняття навантаження. Електропровідність досліджених графітів в напрямку дії сили 5,5 кгс/см² і в перпендикулярному їй напрямку приведена в Табл. 3.

Таблиця 3

Електропровідність графітів під тиском 5,5 кгс/см²

Марка графіту	Електропровідність, См·см ⁻¹	
	Уздовж дії сили	Перпендикулярно дії сили
ГАК-1	2,03	4,02
ГАК00	2,20	3,84
ЭУЗМ	2,21	4,35
ГСМ	2,27	4,18
ГЛ-1	1,95	3,55
ГП-Т	2,34	4,06

Згідно з результатами експерименту електропровідність для всіх графітів у перпендикулярних напрямках відрізняється приблизно у два рази, що пов'язано з різною

довжиною шляху руху електронів. Характерно, що навіть дрібні часточки графіту ЕУЗ-М піддаються орієнтації під дією сили.

Залежність електропровідності графітів від їх пористості практично має лінійний характер (рис.6).

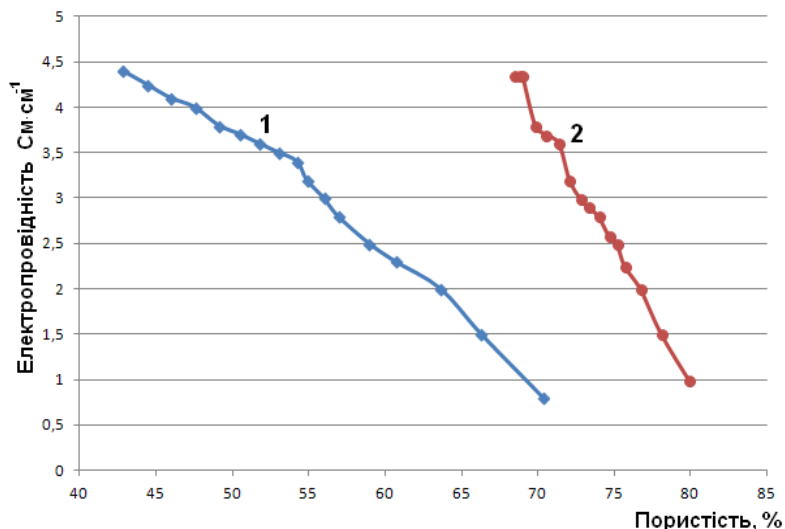
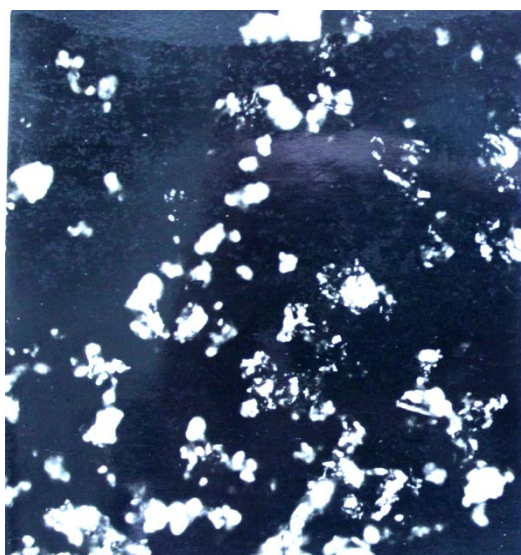


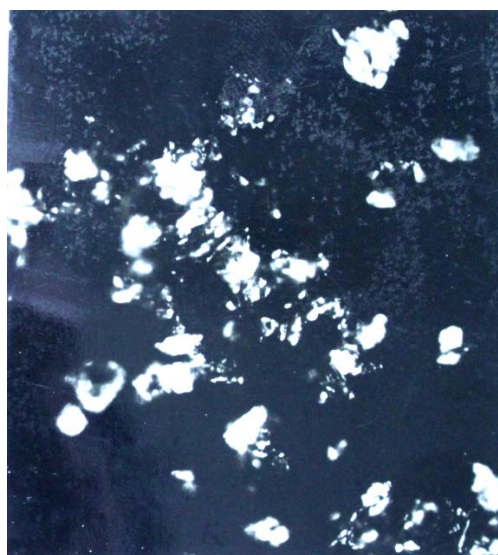
Рис.6. Залежність електропровідності графітів з різним розміром частинок від їх пористості (1 – НСМ-1; 2 – ЕУЗ-М)

Проте при одній і тій же пористості електропровідність дрібнодисперсного графіту вища, ніж у графіту з більшими частинками.

Після проведених досліджень був зроблений висновок, що за розміром та формою часточок вітчизняного графіту ЕУЗ-М найбільш близький до графіту LBG-73 (рис.7).



а)



б)

Рис. 7. Часточки графітів: а) – ЕУЗ-М; б) – LBG-73

З'явилася задача порівняти їх електрохімічні характеристики. Оскільки у графіті ЕУЗ-М у великій кількості присутня низькомолекулярна фракція, його попередньо розділили за допомогою сита 0,0025 на дві фракції. Із цих фракцій, а також із графітів LBG-73 були виготовлені зразки та досліджені у гальваностатичному режимі [3]. Для перших (формуючих) циклів величини струмів склали С/20, для наступних циклів С/15. Результати досліджень наведені в таблиці 4.

Таблиця 4

Втрата розрядної ємності графітів при циклюванні

Марка графіту	Втрата ємності	
	Після першого циклу, %	Після 10-го циклу, %
ЕУЗ-М	6-7	6-8
LBG-73	7-8	3-5
SLA-1025	4-8	12-17

Отримані результати вказують на близькість електрохімічних властивостей цих графітів. Деяка відмінність властивостей графітів SLA-1025 пов'язана, ймовірно з більшим розміром його частинок. При подальшому циклюванні електрохімічні властивості графіту ЕУЗ-М наближаються до властивостей графіту LBG-73 (рис.8).

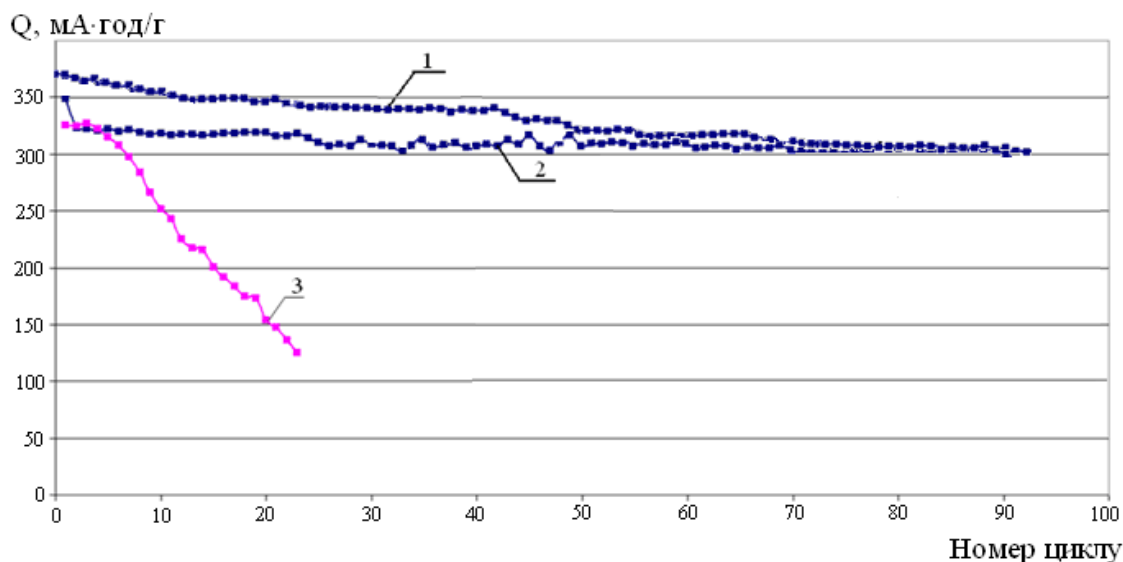


Рис.8. Залежність ємності від номера циклу для графітів: 1 – LBG-73; 2 – ЕУЗ-М (>25 мкм); 3 – ЕУЗ-М (<25 мкм)

Різне падіння ємності в процесі циклювання, на наш погляд, можна пояснити двома факторами. По-перше, марку графіту ЕУЗ-М отримують шляхом подрібнення попередньо очищеного графіту ГАК-1. В процесі подрібнення частково звільняються дрібні домішки заблоковані між графеновими шарами. Мікроскопічні дослідження показують, що концентрація таких мінеральних частинок в дрібнодисперсній фракції графіту ЕУЗ-М

підвищена. Дрібні частинки, маючи велику питому поверхню, поступово розчиняються, а утворені катіони починають взаємодіяти з кисневмісними групами на торцях графенових шарів, що ускладнює інтеркаляцію іонів літію в графіт. По-друге, частинки графіту розміром менше мікрметра здатні поступово розщеплюватися в процесі інтеркаляції-деінтеркаляції в них іонів літію. При цьому зменшується корисний об'єм активного матеріалу, а утворені графенові наночасточки сприяють блокуванню торців часточок [4].

Висновки. Аналізуючи досліджені комерційні марки спеціалізованих графітів можна зробити висновок, що всі вони високочисті, дрібнодисперсні, але відрізняються між собою за розміром, формою часточок і гранулометричним складом. Після проведених досліджень був зроблений висновок, що за розміром та формою часточок вітчизняного графіту саме ЕУЗ-М найбільш близький до комерційного графіту LBG-73. Втрата ємності на першому та десятому циклі вітчизняного графіту ЕУЗ-М та комерційного LBG-73 близькі за значенням. При подальшому циклюванні електрохімічні властивості графіту ЕУЗ-М наближаються до властивостей графіту LBG-73.

Результати електрохімічних досліджень показують перспективність використання вітчизняного графіту ЕУЗ-М в ЛІА після додаткового очищення від мінеральних домішок і видалення фракції графіту з розміром частинок менше $\sim 0,5$ мкм. Методика такого очищення природних графітів запатентована співробітниками КНУТД [5].

Література

1. Паничкина В. В., Уварова И. В. Методы контроля дисперсности и удельной поверхности металлических порошков. Киев, "Наукова думка", 1973, 188 с.
2. Плаченев Т. Г., Колосенцев С. Д. Порометрия, Л., "Химия", 1988, 176 с.
3. Barsukov V. Z., Il'in E. A., Likhmitskii K. V., Zayats O. V. Graphites from the Zavalie deposit as active materials for lithium-ion batteries/ V. Z. Barsukov, E. A. Il'in, K. V. Likhmitskii, O. V. Zayats, V. S. Tverdokhleba, V. V. Kryukov, E. A. Kryukova, V. I. Lysin // Russian Journal of Electrochemistry. – 2008. – V.44. – №5. – P. 579-584.
4. Морохов И. Д., Трусов Л. И., Чижик С. П. Ультрадисперсные металлические среды. – М.: Атомиздат, 1977, 264 с.
5. Пат. №96846 Спосіб хімічної очистки графіту / Барсуков В. З., Лисін В. І., Хоменко В. Г., Скрипник Ю. О., Волков О. І., Твердохліб В. С. 12.12.2011 р.

References

1. Panichkina V. V., Uvarova I. V. (1973). Metody kontrolya dispersnosti i udel'noy poverkhnosti metallicheskih poroshkov. [Methods for controlling the dispersity and specific surface area of metallic powders]. Kiev. "Naukova dumka". [in Russian].
2. Plachenov T. G., Kolosentsev S. D. (1988). Porometriya. [Porometry] L. "Khimiya". [in Russian].
3. Barsukov V. Z., Il'in E. A., Likhmitskii K. V., Zayats O. V., Tverdokhleba V. S., Kryukov V. V., Kryukova E. A., Lysin V. I. (2008). Graphites from the Zavalie deposit as active materials for lithium-ion batteries. Russian Journal of Electrochemistry. No.5 (44). 579-584. [in English].
4. Morokhov I. D., Trusov L. I., Chizhik S. P. Ul'tradispersnye metallicheskie sredy. [Ultradisperse metal environment] – M.: Atomizdat. [in Russian].
5. Barsukov V. Z., Lysin V. I., Khomenko V. H., Skrypnyk Yu. O., Volkov O. V., Tverdohlib V. S. (2011). Sposib khimichnoi ochystky hrafitu [Method of chemical purification of graphite]. Ukrainian patent, no. 96846. [in Ukrainian].

BARSUKOV VIACHESLAV

barsukov.vz@knutd.com.ua

ResearcherID: O-6308-2017

ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-3041-2474>

Kiev National University of Technologies & Design

KHOMENKO VOLODYMYR

Scopus Author ID: 7004402598

ORCID: <http://orcid.org/0000-0003-0013-8010>

Kiev National University of Technologies & Design

CHERNYSH OKSANA
chernish.ov@knutd.edu.ua
ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-9402-1595>
Scopus Author ID: 56818919300
Kiev National University of Technologies & Design

ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ОТЕЧЕСТВЕННОГО ПРИРОДНОГО ГРАФИТА ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ ДЭНДУРА А. В., ЧЕРНЫШ А. В., ХОМЕНКО В. Г., БАРСУКОВ В. З.

Киевский национальный университет технологий и дизайна

Цель. Целью данной работы было ознакомление с некоторыми физическими характеристиками специальных коммерческих графитов и исследование свойств ряда графитов Завалевського комбината.

Методика. Структура образцов изучалась с помощью оптической и сканирующей электронной микроскопии с рентгеновским флуоресцентным анализатором. Фракционный состав графита определялся с помощью фракционных сит, фотографическим и фотоседиментационным методами. Электропроводность измерялась четырехэлектродным методом. Электрохимические характеристики определялись импедансным методом и методом циклической вольтамперометрии.

Результаты. Проведенный сравнительный анализ природных графитов специального назначения ряда коммерческих фирм и графита Завалевського комбината. На основе данного анализа из отечественных графитов для электрохимических исследований был выбран графит марки ЭУЗ-М.

Научная новизна. Электрохимические свойства электродов с этим графитом близкие к электродам с коммерческими графитами.

Практическая значимость. Отечественные графиты, в первую очередь графит марки ЭУЗ-М, после дополнительной очистки имеет перспективу успешного использования в производстве электродов ЛИА.

Ключевые слова: графит, дисперсность, электропроводность, пористость, литий-ионные аккумуляторы.

OPPORTUNITIES FOR THE USING OF DOMESTIC NATURAL GRAPHITE FOR MANUFACTURING OF LIQUID-ION BATTERIES

DENDURA O. V., CHERNYSH O. V., KHOMENKO V. G., BARSUKOV V. Z.

Kyiv National University of Technologies and Design

Purpose. The purpose of this work was to introduce some physical characteristics of special commercial graphites and to study the properties of a number graphites of the Zavallevsky plant.

Methodology. The structure of the samples was studied using optical and scanning electron microscopy with an X-ray fluorescence analyzer. The fractional composition of graphite was determined using fractional sieves, photographic and photo-sedimentation methods. The electrical conductivity was measured by a four-electrode method. Electrochemical characteristics were determined by the impedance method and the cyclic voltamperometry method.

Results. A comparative analysis of special graphite natural graphites of a number of commercial firms and graphite of the Zavallievsky plant. Based on this analysis, graphite from the EUZ-M brand was chosen from domestic graphites for electrochemical studies.

Originality. Electrochemical properties of electrodes with this graphite are similar to electrodes with commercial graphites.

Practical value. Domestic graphite, first of all graphite EUZ-M, after additional purification has the prospect of successful use in the production of electrodes LIA.

Key words: graphite, dispersity, electrical conductivity, porosity, lithium-ion batteries.