

INFLUENCE OF GRAPHITE PURITY ON THE CHARACTERISTICS OF LITHIUM-ION BATTERIES

Zhonnyk Ya. O., Khomenko V. G., Makyeyeva I. S.

*Kyiv National University of Technology and Design, Mala Shyianovska (Nemyrovycha-Danchenka) Street, 2 Kyiv 01011, Ukraine
e-mail: makyeyeva.is@knutd.com.ua*

The most common material for the negative electrodes of lithium-ion batteries is natural flake graphite. The aim of the work was to study the influence of graphite properties on the parameters of the electrodes of such batteries. Untreated graphite has significantly higher irreversible capacity values compared to purified graphite. The presence of impurities in graphite reduces the operation of the battery anode during cycling and its destruction. The developed methods of chemical purification of natural graphite ensure stability of characteristics and increased electrical parameters of the lithium-ion batteries.

Keywords: lithium-ion battery, electrode, graphite, chemical purification

ВПЛИВ ЧИСТОТИ ГРАФІТУ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ ЛІТІЙ-ІОННИХ АКУМУЛЯТОРІВ

Згонник Я. О., Хоменко В. Г., Макєєва І. С.

Київський Національний Університет Технологій та Дизайну, вул. Мала Шияновська (Немировича-Данченко), 2, Київ, 01011, Україна

Літій-іонний акумулятор (ЛІА) — тип електричного акумулятора, який широко використовується у сучасній побутовій електронній техніці та знаходить своє застосування у якості джерела енергії у електромобілях та накопичувачах енергії особливого призначення (радіотехнічна та космічна галузі) [1]. Це поширений тип акумуляторів який використовується у таких пристроях як мобільні телефони, ноутбуки, цифрові фотоапарати та відеокамери [2].

Найбільш поширеним матеріалом для негативних електродів в промислово випущених ЛІА є природний лускатий графіт [3]. Природний лускатий графіт в порівнянні з синтетичним, має більш впорядковану

кристалічну структуру, вищі показники електро- та теплопровідності, що сприяє зниженню вартості літій-іонних акумуляторів.

В Україні є найбільші в Європі родовища природного лускатого графіту: Заваллівське в Кіровоградській області (близько 100 млн. т. при середньому вмісті графіту 5-7 %) і порівняно недавно розвідане Бурштинське родовище в Хмельницькій області (близько 70 млн. т. при ще більш високому середньому вмісті графіту 8 %). При наявності такої потужної сировинної бази розвиток виробництва ЛІА в Україні є досить актуальним і доцільним.

Метою роботи було дослідити вплив властивостей графіту на параметри електродів ЛІА.

Методика експерименту

Для приготування електроду ЛІА використовували промислові зразки графіту з Заваллівського родовища. Активні матеріали змішували з полівініліденфторидом (ПВДФ) в розчині N-метилпіролідон (НМП). Отриману суспензію рівномірно наносили на металеву фольгу за допомогою пристрою «doctor blade», сушили до випаровування НМП, після чого електроди ущільнювали каландруванням. З таких електродів за допомогою висічки виготовляли дискові електроди діаметром 16 мм. Макети ЛІА стандартного типорозміру 2016 збиралися в заповненому аргонем боксі типу Unilab виробництва компанії MBraun, USA. Електрохімічні вимірювання виконувалися на багатоканальному автоматичному потенціостаті-гальваностаті VMP3 виробництва Princeton Applied Research, UK.

Результати експерименту та їх обговорення

Графіт, будучи фактично ідеальною «матрицею» для стійкої інтеркаляції-деінтеркаляції іонів літію при розряді-заряді ЛІА протягом 1000 і більше циклів, має в той же час дуже обмежені можливості для подальшого збільшення питомої ємності. Теоретична питома ємність графіту в розрахунку на оборотне утворення сполук LiC_6 становить

372 мА•год/г. У той же час, існують й інші матеріали, здатні до оборотної інтеркаляції-деінтеркаляції іонів літію (табл. 1).

Таблиця 1 – Теоретичні характеристики можливих матеріалів для негативних електродів ЛІА

Анодний матеріал	Середня густина, г/см ³	Питома ємність на од. маси, мА•год/г	Питома ємність на од. об'єму, мА•ч/см ³
<i>Стабільні до тривалого циклювання матеріали</i>			
Графіт	1,2-1,6	372	440-600
«Твердий» вуглець	0,9	300-600	270-540
<i>нестабільні до тривалого циклювання матеріали</i>			
Олово	8,0	994	7952
Кремній	2,3	4200	9786

Як видно з наведеної розрахункової таблиці, різні види «твердого» вуглецю можуть мати питому ємність до 600 мА•год/г. В той же час, загальним недоліком «твердого» вуглецю є занадто висока питома внутрішня поверхня і як наслідок - висока необоротна ємність. Крім того, середня щільність вуглецю значно нижче, ніж у графіті. В результаті, питома ємність на одиницю об'єму вуглецю помітно нижче, ніж у графіті навіть на першому циклі.

Теоретична питома ємність олова і особливо - кремнію в кілька разів перевершує ємність графіту як на одиницю маси, так і об'єму (табл. 1). Однак, при інтеркаляції-деінтеркаляції іонів літію в такі матеріали, їх об'єм збільшується приблизно на 300 %. Зрозуміло, що при таких великих об'ємних змінах анодний матеріал з олова або кремнію повністю руйнується вже за кілька перших циклів, тому для використання таких матеріалів в негативних електродах ЛІА потрібні спеціальні умови.

Таким чином, на сьогодні найбільш розповсюдженим електродним матеріалом для ЛПА залишається графіт.

Для застосування в електродах ЛПА графіт повинен бути з високим ступенем очищення (99,95 - 99,99 % C). Такий графіт може бути отриманий очищенням природної сировини термічним або хімічним способами. Безумовною перевагою термічних способів, які здійснюються при розігріві потоку частинок збагаченого графіту приблизно до 2500 °C, є досить швидке видалення з графіту більшості мінеральних включень. Таке очищення, стартуючи зазвичай від попередньо збагаченого графіту після флотаційної обробки з вмістом вуглецю близько 95%, дозволяє досягти необхідну чистоту кінцевого продукту не менше 99,95% карбону у вертикальних високотемпературних печах з висхідним потоком інертного газу [4]. До недоліків термічних способів відноситься висока собівартість за рахунок використання високих температур, інертного газу, досить складного обладнання. Крім того, цей спосіб досить чутливий до фракційного складу збагаченого графіту, від якого залежать гідродинамічні параметри часток. Нарешті, деякі дуже шкідливі для батарейного застосування, але тугоплавкі домішки, такі як Мо, взагалі не вдається вилучити з природного графіту при даній температурі.

Для усунення зазначених недоліків були розроблені хімічні способи, які дозволяють досягти чистоту кінцевого продукту 99,95 - 99,99 % карбону [5]. Було розроблено та апробовано методики хімічного доочищення природних графітів, які були попередньо збагачені та очищені на Заваллівському графітовому комбінаті. Експериментальне визначення зольності та аналіз вмісту критично важливих домішок за допомогою рентгено-флуоресцентного методу (РФА) в зразках дозволили оцінити ефективність різних методів хімічної очистки. Особлива увага приділялася використанню мінеральних кислот у поєднанні з амоній фторидом для досягнення вищих показників чистоти графіту. Аналіз результатів показав,

що оптимальні результати були досягнуті застосуванням суміші сульфатної кислоти з амонію фторидом.

Наявність різноманітних шкідливих домішок є одним з основних негативних факторів, який погіршує електричні характеристики графітових анодів (незворотна втрата ємності, ресурс циклування, руйнування аноду). Металеві забруднення (залізо, нікель, силікати, алюмінати, сірка) в комерційних зразках графіту сприяють проходженню вторинних реакцій, знижуючи енергоємність ЛІА. Для таких природних графітів додаткові методи хімічної очистки є ефективними [5]. Хімічна очистка дозволяє виключити взаємодію літію з домішками під час інтеркалювання аноду. Так необорна втрата ємності, яка пов'язана безпосередньо з такою взаємодією, в анодах на основі очищеного графіту становить не більше 30 мА·год/г. Проведені електрохімічні дослідження анодів ЛІА показують, що домішки в графіті також, впливають на стабільність характеристик анодів під час їх циклування. Наприклад, домішки заліза руйнують пасиваційну плівку на графіті, що захищає його від хімічної взаємодії з розчинником електроліту.

На рисунку 1 представлені результати тривалого циклування анодів ЛІА на основі графіту до і після його хімічної очистки.

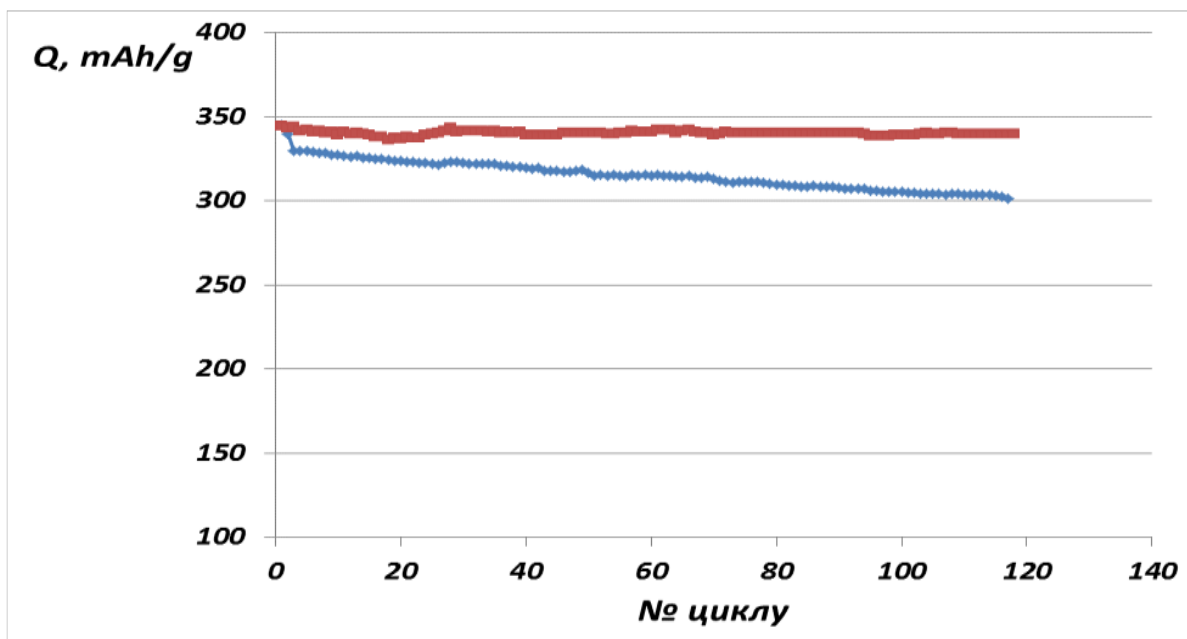


Рисунок 1 — Циклування електрода на основі очищеного (червона крива) та неочищеного (синя крива) графіту

Тривале циклування (~120 циклів) анодів показало, що електрод на основі очищеного графіту має більш високу стабільність, ніж його неочищений аналог. Відповідно до рисунку 1, для анода на основі неочищеного графіту спостерігається монотонне зменшення ємності під час циклування.

Висновки

На основі проведених досліджень, встановлено, що неочищений графіт має значно вищі значення незворотної ємності у порівнянні з очищеним.

Наявність домішок, що містяться в графіті, призводить до різкого зменшення терміну роботи анода ЛПА при циклуванні та його руйнації.

Розроблені методи хімічного очищення природного графіту забезпечують стабільність характеристик і підвищені електричні параметри ЛПА.

Література

[1] Moran Balaish, Alexander Kraysberg and Yair Ein – Eli. A critical review on Lithium – air battery electrolytes / *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2014. 16. P. 2801-2822.

[2] Linden D. Handbook of batteries / D. Linden, T. Reddy. – New York: McGraw-Hill, 2002. – 1453 p.

[3] S. Chelgani C., Rudolph M., Kratzsch R., Sandmann D., Gutzmer J. A Review of Graphite Beneficiation Techniques. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy*. 2016. P. 58-68.

[4] Jara A., Betemariam A., Woldetinsae G., Kim J. Purification, application and current market trend of natural graphite: A review. *International Journal of Mining Science and Technology*. 2019. Vol.29, P. 671–689.

[5] І. Макеєва, О. Кислова, Д. Патлун, В. Хоменко, Д. Нікулін. "Розробка методів підвищення ефективності хімічного очищення природного графіту". Ж. "Технології та інжиніринг", №2(19), 2024, с. 117-124.