

Influence of amorphous carbon on the electrochemical characteristics of battery graphite

Suslov M. M., Muhin V. V.

Kiev National University of Technology and Design

A flake natural graphite is most widely used today as an anode material for lithium-ion battery (LIA).

For these purposes a high-ordered graphite used that has a high purity, determined by the shape, structure and size of the particles. Such graphite is an ideal matrix for reversible intercalation of lithium ion. One of the largest sources of graphite raw materials in Europe is the Zavalivsky deposit of Kirovograd region (Ukraine), where the content of graphite in the original ore reaches 5-7%. Some manufacturers prefer a synthetic graphite due to its excellent consistency and a high degree of purity compared with a natural one. In this work, the study of the amount of amorphous carbon on the electrochemical characteristics of GAK graphite grade from the Zavlivsky deposit was carried out. Amorphous carbon was formed by pyrolysis of a mixture with glucose in a microwave oven. The ratio of graphite and glucose was 1: 1 and 1: 0.5 (by mass).

Adding an amorphous carbon and a carbon black in a small amounts makes it possible to stabilize the capacity, especially when working at higher densities of current. Nevertheless, a significant increase in these components leads to increasing in irreversible capacity and deterioration of graphite stability.

Key words: graphite, microwave irradiation, glucose, irreversible capacity, electrochemical characteristics.

Вплив аморфного вуглецю на електрохімічні характеристики акумуляторного графіту

Суслов М.М., Мухін В.В.

Київський національний університет технологій та дизайну

На сьогоднішній день лусковий природний графіт найбільш широко використовується як анодний матеріал для літій-іонного акумулятора (ЛІА). Для цих цілей використовуються високо-впорядковані графіти, що володіють високою чистотою, визначеною формою, структурою і розмірами частинок.

Такі графіти є ідеальною матрицею для оборотної інтеркаляції літію. Одним з найбільших джерел графітової сировини в Європі є Заваллівське родовище Кіровоградської області (Україна), де вміст графіту в вихідній руді сягає 5-7%. Деякі виробники віддають перевагу синтетичному графіту через його чудову консистенцію і високий ступень чистоти в порівнянні з природним. Але вже існують сучасні методи очищення, які дозволяють домогтися чистоти природного графіту на рівні 99,9% [1], тоді як синтетичний графіт має значно більш високу собівартість.

1. Експериментальна частина

1.1. Методи виготовлення та аналіз

У даній роботі було скомбіновано та використано різні методики підготовки та очистки для досягнення кращого результату досліджень:

1. Механічна підготовка;
2. Механічна, хімічна підготовка;
3. Механічна, хімічна підготовка, СВЧ-опромінення.

«Механічна» підготовка полягала у розподілі фракцій по їх розмірах, ця операція проводилася за допомогою сит з різними діаметрами отворів (25, 35, 45 мкм).

Хімічна підготовка включала в себе очищення графіту від домішок (металів, органічних частин, мінералів). Спосіб включав кислотну обробку графіту з наступною промивкою водою та сушінням, причому кислотну обробку графіту проводили в суміші двох концентрованих кислот - азотної, соляної [2]. Азотнута соляну брали у співвідношенні 1:3 (так звана "царська водка"), обробку здійснювали протягом 3-5 годин (в реакторі та нутч-фільтрі, виконаних з кислотостійких матеріалів). Після промивки водою продукти реакції фільтрували за допомогою водоструйного насосу та колби Бюхнера до рН 7, далі - за допомогою дистильованої води - до досягнення промивною водою електропровідності вихідної дистильованої води, а перед сушінням обезводнювали, переважно за допомогою центрифуги.

Вихідна зольність Заваллівського графіту після якісної флотаційної обробки становить 5-6 %, а обробка в суміші двох кислот при середньому співвідношенні $\text{HNO}_3:\text{HCl}=1:3$ дозволяє навіть за одну стадію отримати кінцеву зольність $\sim 0,02$ % [2].

Відомі принципи підвищення питомої ємності графітових електродів за рахунок використання в якості модифікаторів поверхні графіту таких високо енергоємних матеріалів, як аморфний вуглець [3]. Для цього використовують вуглецевмісні речовини, які змішують з графітом і піддають піролізу з виділенням аморфного вуглецю. Вуглецевмісної речовини не повинно бути

дуже багато (до 10%). Аморфний вуглець повинен бути розподілений по поверхні графітових частинок якнайбільш рівномірно і в дрібнодисперсному стані.

Для покращення електрохімічних характеристик графіту нами було застосовано СВЧ-опромінення. До графіту додавали лимонну кислоту або глюкозу. Приготування суміші відбувалося наступним чином: графіт після механічної та кислотної очистки змішується з глюкозою та піддається ультразвуковій диспергації (УЗД) у дистильованій воді по 20 хвилин. Після УЗД матеріал ставиться на сушку на 6-9 годин з утриманням температурного режиму 100-110 °С. Наступна операція – опромінення в СВЧ - пічці, режим 800 Вт, час опромінення – 15 хвилин, перерва 5-10 хвилин. Обробка в СВЧ – пічці повторювалася 4 цикли. При першому циклі опромінення у печі відбувається процес випаровування залишків води. У табл. 1 можна бачити зниження температури при СВЧ-опроміненні графіту від циклу до циклу.

Таблиця 1. Різниця температур при СВЧ-опромінюванні природного графіту Заваллівського родовища

№ циклу	Температура, t°С	Час, хв.
1	820	15
2	610	15
3	540	15
4	520	15

Головним недоліком графіту є відносно низька питома ємність, оскільки навіть теоретичне значення $Q_C = 372 \text{ мА} \cdot \text{год} / \text{г}$.

Si, Sn, Al, тверде вугілля та деякі інші матеріали активно досліджуються як альтернативні матеріали для літій-іонних батарей.

У даній роботі було проведено дослідження впливу кількості аморфного вуглецю на електрохімічні характеристики графіту (ГАК) Заваллівського родовища. Аморфний вуглець утворювався при піролізі суміші ГАК і глюкози в СВЧ печі. Співвідношення графіту і глюкози становило 1:1 та 1:0,5 (по масі). У таблиці 2 перелічені графіти з аморфним вуглецем, які були виготовлені за допомогою СВЧ-опромінення та піддавалися електрохімічним дослідженням.

Таблиця 2. Перелік вуглецевих матеріалів, досліджених у роботі

№	Марка графіту/маркування	Співвідношення графіт/аморфний вуглець (по масі)
1	ГАК «вихідний»	–
2	ГАК «1»	1:1
3	ГАК «2»	1:0.5
4	ГАК «3»	1:0.5 +10% сажі

1.2. Приготування електродної маси і макету

Суспензії різного складу (табл. 3) на основі активної речовини – графіту виробництва Заваллівського графітового комбінату ГАК, було приготовлено у високообертовій мішалці (ІКА RW 20). Перемішування компонентів тривало 20 хвилин при швидкості обертання мішалки 2000 об/хв. Потім було проведено обробку сумішей ультразвуковим диспергатором (УЗД) для дезагрегації і рівномірного розподілення складових суспензій. Отримані таким методом суміші було нанесено на задалегідь підготовлену мідну фольгу за допомогою аплікатора з певним визначеним зазором. Фольгу з нанесеною катодною масою було висушено під інфрачервоною лампою.

Таблиця 3. Склад досліджених композитних матеріалів

Марка графіту/ маркування	Активна речовина, %	PVDFв NMP, %	СВ (carbon black), %	графіт/аморфний вуглець (по масі)
ГАК «1»	92	8		1:1
ГАК «2»	92	8		1:0.5
ГАК «3»	82	8	10	1:0.5

При збиранні елементів у аргоновому боксі за допомогою шприца в кожен робочий напівелемент було введено електроліт. Для дослідження була застосована електролітна система розчин 1 М LiClO₄ в суміші розчинників етиленкарбонат: диметилкарбонат =1:1 по масі. Напівелемент було витримано 5 хвилин перед збиранням для просочення електродної маси. На електрод було накладено сепаратор та кільце-ущільнювач. Зверху було вкладено кришку елемента з літєвим анодом, що служив у дослідженні електродом порівняння.

Макети з укладеною кришкою було завальцьовано для герметизації за допомогою пневматичного пресу в іншому сухому аргоновому боксі, який сполучався форкамерою з боксом для заливки електроліту.

2. Основні результати і їх обговорення

2.1. Структурні дослідження графітів

Було проведено дослідження структурних характеристик досліджених типів графітів за допомогою сканувальної електронної мікроскопії (прилад JSM-6700F, JEOL, Японія). З отриманих мікрофотографій розраховували розподіл часток за розмірами та визначали середній розмір часток для кожного типу графіту(рис. 1).

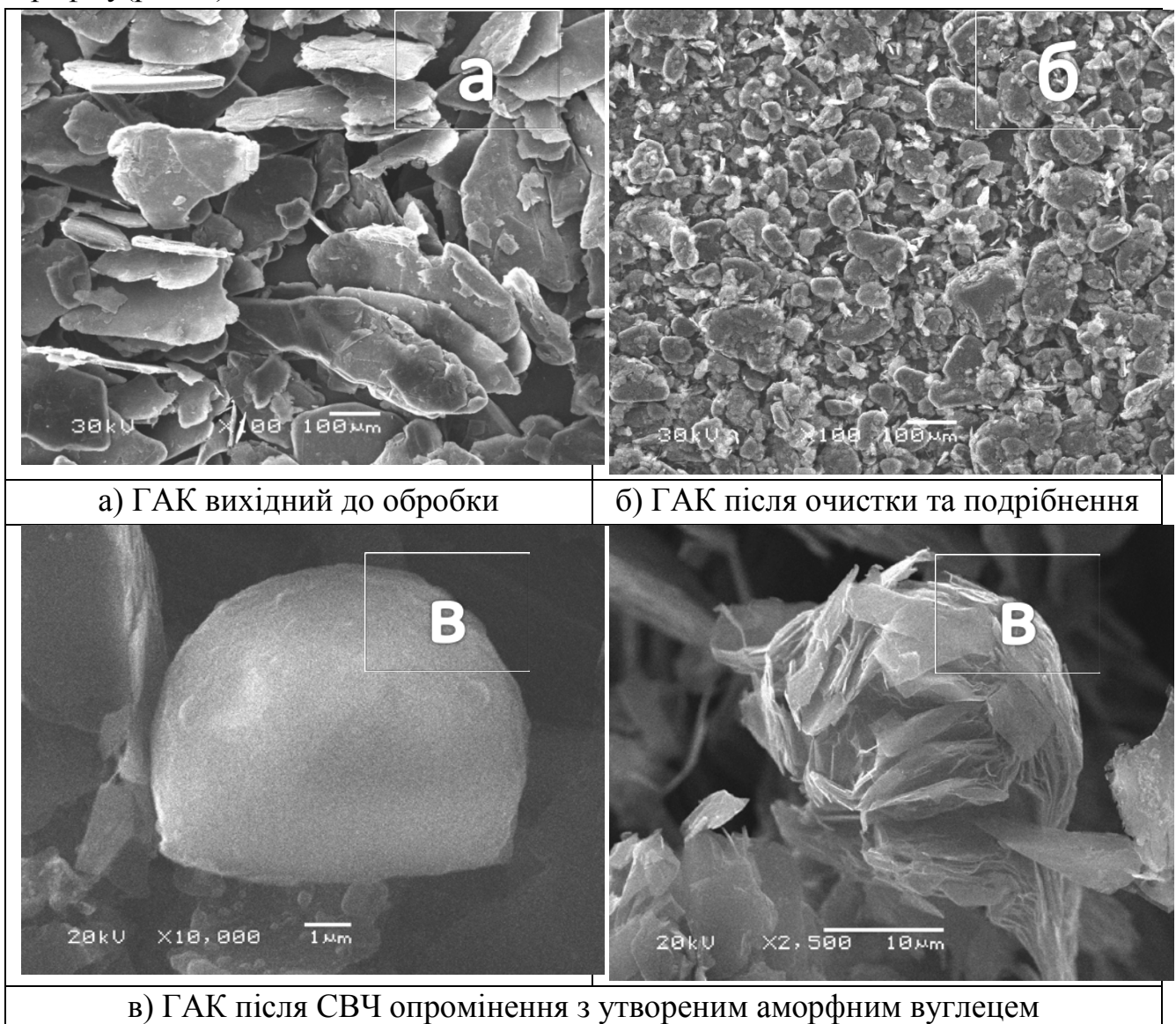


Рис.1. Результати сканувальної електронної мікроскопії графітів

Аналіз мікрофотографій вказує, що середні повздовжні розміри просіяних частинок графіту становлять відповідно від 40 до 200 мкм, в той же час оброблений графіт стає більш однорідний за розмірами частинок. СВЧ-опромінений матеріал відрізняється від двох вище наведених своєю структурою за рахунок утвореного аморфного вуглецю (за допомогою піролізу у СВЧ – печі) та розірваних лусок (за рахунок термоудару внаслідок випаровування залишків H₂O).

2.2. Електрохімічні дослідження та їх обговорення

Результати електрохімічних досліджень ємності на першому циклі (Табл. 4, Рис. 2а) показують зменшення величини незворотної ємності зі зменшенням кількості аморфного вуглецю в складі електродного матеріалу.

Таблиця 4. Ємність на першому циклі

Модифікація графіту	Відношення ГАК до глюкози	Ємність на першому циклі, мА·год/г	Незворотна ємність, мА·год/г	Остаточна ємність, мА·год/г
ГАК «1»	1:1	376	83	290
ГАК «2»	1:0,5	352	75	277
ГАК «3»	1:0,5+10% СВ	311	49	262

В той же час, остаточна розрядна ємність після першого циклу спостерігається для варіанту ГАК «1» з урахуванням збільшення сумарної ємності за рахунок введення аморфного вуглецю, що також чітко видно з Рис. 2а.

Вже після 10 циклу графіт ГАК «1» дещо втрачає свою ємність, а навпаки ГАК «3» з домішками аморфного вуглецю і 10% сажі розформовується і виходить в лідери. Цей варіант зберігає найбільшу ємність і стабільність також при збільшенні струму розряду до 1С, на що вказують результати циклювання композитів, наведені на рис. 3.

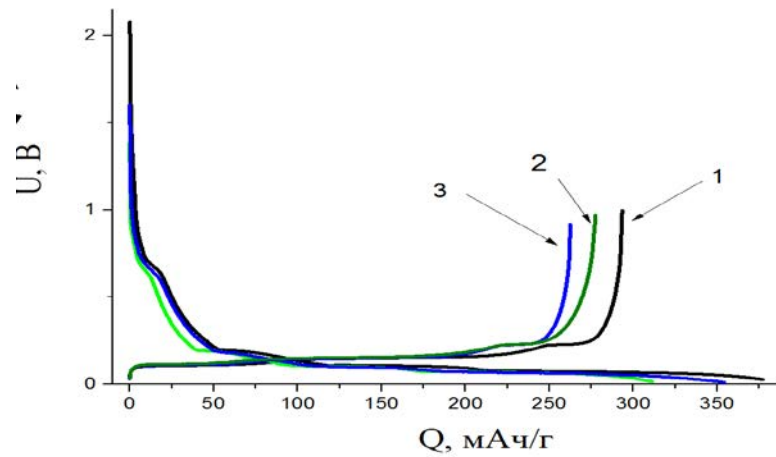


Рис. 2 (а). Зарядно-розрядні характеристики графітів на 1 циклі (1 – ГАК «1»; 2 – ГАК «2»; 3 – ГАК «3»)

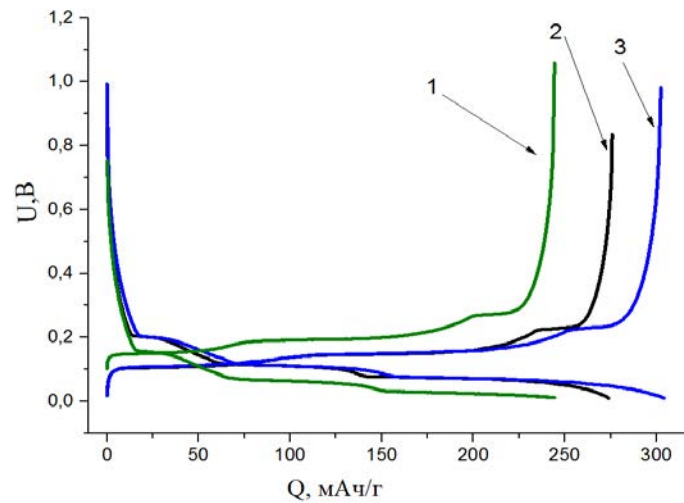


Рис. 2(б). Зарядно-розрядні характеристики графітів на 10 циклі (1 – ГАК «1»; 2 – ГАК «2»; 3 – ГАК «3»)

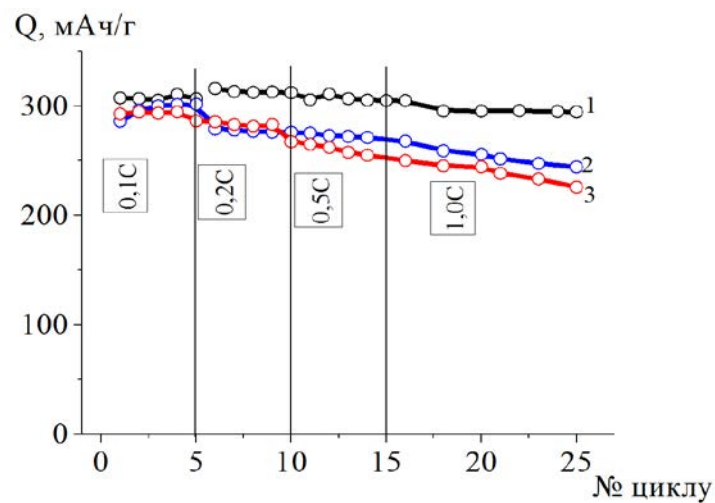


Рис. 3. Залежність питомої розрядної ємності від режиму розряду і кількості зарядно-розрядних циклів для різних графітів: 1- ГАК «3»; 2 – ГАК «1»; 3 – ГАК «2».

З наведених даних можна зробити наступні висновки щодо впливу досліджених факторів на стабільність електрохімічних властивостей графіту при тривалому циклуванні. Основним механізмом поступової деградації характеристик навіть умовно «ідеально-чистого» графітового електрода в процесі циклювання є поступове «розхитування» його структури в результаті інтеркаляції-деінтеркаляції літію в графіт і пов'язаних з цим об'ємних змін системи "частинки графіту - полімерне сполучення"[1]. Звичайно, інтеркаляція літію в графіт не призводить до настільки великих змін об'єму, як при його інтеркаляції в кремній або олово (понад 300%). Однак, навіть значно менші зміни об'єму також здатні поступово "розхитати" систему "частинки графіта – тонка плівка полімеру". В результаті такого "розхитування" суцільність електрода поступово знижується, контакти між частинками графіту слабшають, зростає поляризація електрода і знижується ємність.

Висновок

Удосконалення структури природного графіту шляхом додавання до нього аморфного вуглецю (у співвідношенні 1:0,5) і сажі (до 10%) дає можливість стабілізувати ємність, особливо при роботі на більш високих густинах струму. Разом з цим, значне збільшення цих компонентів призводить до збільшення незворотної ємності і погіршення стабільності графітових електродів.

Література

- [1] Использование графитов Завальевского месторождения в качестве активных материалов для литий-ионных аккумуляторов/ В.З. Барсуков, Е.А. Ильин, К.В. Лихницкий и др.//Электрохимия (2008), т.44, №5, с. 624-630.
- [2] Спосіб хімічної очистки графіту /В.З. Барсуков, В.І. Лисін, В.Г. Хоменкотайн. // Патент України на винахід 98691(2012). – Бюл. № 11.
- [3] Amorphous Carbon-Coated Tin Anode Material for Lithium Secondary Battery/M. Noh, Y.Kwon, H.Lee, et al.//Chem. Mater. (2005), v.17, p. 1926-1929.