

УДК 544.6.076.324.1

КОРОБКО Д.І., ХОМЕНКО В.Г., БАРСУКОВ В.З.,  
МАКЄЄВА І.С.

Київський національний університет технологій та дизайну

### ВПЛИВ ДОМІШОК ТА МЕТОДОЛОГІЯ ЇХ ВИЗНАЧЕННЯ В ГРАФІТІ ЯК В АКТИВНОМУ МАТЕРІАЛІ ЛІТІЙ-ІОННИХ ДЖЕРЕЛ СТРУМУ

**Мета.** Розробка методики визначення сполук важких металів у зразках графіту як матеріалу негативного електроду літій-іонних акумуляторів.

**Методика.** Використано метод рентгенофлуоресцентного аналізу та електрохімічні методи.

**Результати.** Було запропоновано декілька серій калібрувальних стандартів для дослідження домішок в графітових матеріалах. Проведені порівняльні електрохімічні дослідження графітових зразків до і після очистки кислотами. Встановлено, що розроблені методи хімічного очищення природного графіту забезпечують стабільність характеристик і підвищені електричні параметри.

**Наукова новизна.** Вперше розроблено експресну методику кількісного визначення домішок у зразках графіту як матеріалу негативного електроду літій-іонних акумуляторів.

**Практична значимість.** Можливість кількісного експресного визначення різноманітних домішок в графіті на основі використання рентгенофлуоресцентного аналізу і розроблених калібрувальних стандартів.

**Ключові слова:** літій-іонний акумулятор, анодний матеріал, калібрувальні стандарти, рентгенофлуоресцентний аналіз (РФА), порівняльна електрохімічна характеристика.

**Вступ.** Початок нового тисячоліття співпав з виробничим бумом на ринку електронних портативних засобів з мікропроцесорами, доступністю мобільних засобів зв'язку, переходом на цифрову фото- і відеоапаратуру, появою переносних комп'ютерів високої потужності. Якісний та кількісний ріст побутової електроніки вимагав створення якісно нових джерел струму, які поєднували б у собі малу вагу, високі характеристики та повну безпечність в експлуатації. Створені в 1990 році літій-іонні акумулятори (ЛІА) багато в чому задовольняли вимоги ринку [1, 2]. Не зважаючи на досить високу вартість, ці акумулятори стали дуже популярними в усьому світі завдяки своїм чудовим технічним характеристикам. Випуск літій-іонних акумуляторів в останні роки стабільно зростає, а дослідження щодо їх покращення активно тривають.

На сьогодні найбільш розповсюдженим анодним матеріалом для літій – іонних акумуляторів є графіт [3]. Проте, наявність різноманітних шкідливих домішок є одним з основних негативних факторів, який погіршує електричні характеристики графітових анодів (незворотна втрата ємності, ресурс циклування, руйнування аноду).

**Постановка завдання.** Метою роботи була розробка експрес-методу кількісного визначення домішок елементів в графіті та дослідження впливу основних домішок на електрохімічні властивості анодів ЛІА, виготовлених з графіту вітчизняного виробництва. В якості основного методу аналізу хімічного складу зразків графіту нами використаний відомий метод рентгенофлуоресцентного аналізу (РФА), який зазвичай дозволяє

оперативно встановити лише якісний склад і співвідношення основних домішок. Для кількісного визначення різних домішок в графіті та оптимізації параметрів спектрометра було підготовлено різноманітні калібрувальні стандарти (еталони). Такі калібрувальні стандарти згодом було використано для отримання і розшифровки РФА спектрів дослідних зразків графіту.

**Результати дослідження.** У роботі було проведено дослідження та порівняння комерційних марок графіту: графіт акумуляторний ГАК-1 компанії ТОВ «Заваллівський Графіт» та синтетичний графіт TIMREX<sup>®</sup> SFG6 компанії TIMCAL Graphite & Carbon Inc. (Швейцарія).

Зольність графіту визначалась шляхом озолення наважки графіту в муфельній печі та прокалення зольного залишку до постійної маси при температурі 1050 °С. Зольність зразку графіту (X) у відсотках визначали за формулою (1):

$$X = \frac{m \cdot 100}{M} \quad (1)$$

де m – маса зольного залишку,

M – маса наважки графіту.

Калібрувальні стандарти (еталони) для РФА були виготовлені на основі високочистого терморозширеного графіту АВG1005 компанії Superior Graphite Co. (США). Вибір марки графіту АВG1005 для виготовлення еталонів пов'язаний з його високою чистотою (зольність – 0,01%) та відомим хімічним складом.

У роботі був використаний метод прямого калібрування. Метод РФА дозволяє одержати відтворюваний аналітичний сигнал від зразків і еталонів. Функціональна залежність аналітичного сигналу мала вигляд:  $y = f(x)$ , тому за допомогою комплексу стандартів можна було знайти функціональну залежність інтенсивності аналітичної лінії РФА спектру від вмісту домішки. У роботі були виготовлені калібрувальні стандарти шляхом пресування наважки (m) графіту АВG1005 з невеликою кількістю ( $\Delta c$ ) досліджувальних забруднювачів ( $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  та інші). Вимірявши інтенсивність аналітичної лінії зразку ( $I_x$ ) і еталону з добавкою ( $I_e$ ), можна розрахувати концентрацію ( $C_x$ ) домішки в пробі за рівнянням (2):

$$C_x = \frac{\Delta c I_x / I_e}{I - (I_x / I_e) m} \quad (2)$$

Обраховані дані щодо кількісного вмісту основних домішок в досліджувальних зразках графіту наведені у таблиці.

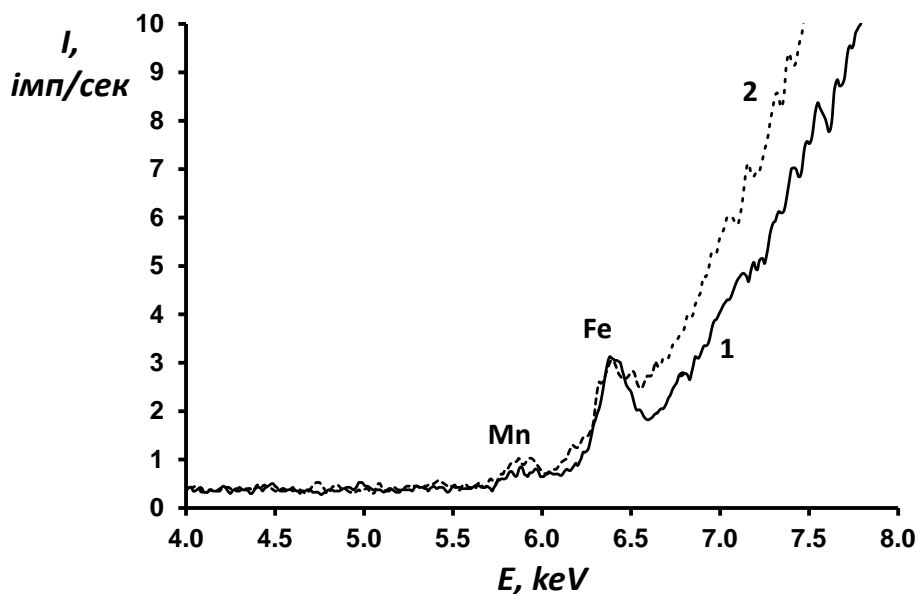
Аналіз зразків здійснювали до та після проведення процедури очистки, яка включала: обробку концентрованою  $\text{HCl}$ , обробку концентрованою  $\text{HNO}_3$ , обробку сумішшю кислот  $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{HF}$  (2:1/vol:vol), обробку сумішшю кислот:  $\text{HNO}_3:\text{HCl}:\text{HF}$  (1:3:2/vol:vol:vol) у відповідності до розроблених в КНУТД патентів [4, 5].

З метою ідентифікації складу домішок в зразках графіту та оцінки ефективності очистки була визначена зольність та проведено РФА аналіз зразків графіту ГАК-1 та TIMREX<sup>®</sup> SFG6 до і після їх обробки кислотами. Узагальнені результати представлені в таблиці та на Рис.1 та 2.

Результати досліджень TIMREX<sup>®</sup> SFG6 (зольність до і після очистки – 0,01%) вказують на те, що графіт має дуже низький рівень домішок (заліза, мангану, нікелю).

Встановлено, що його додаткова обробка кислотами практично не змінює рівня очистки графіту TIMREX<sup>®</sup> SFG6. Такий висновок також підтверджують РФА спектри зразків TIMREX<sup>®</sup> SFG6 до і після хімічної очистки. Як показано на Рис. 1 інтенсивність аналітичної лінії основних домішок очищеного і неочищеного зразків однакова.

Процес хімічної очистки полягає у розчиненні неорганічних домішок з поверхні графіту при взаємодії з кислотами. У результаті видаляються наявні на поверхні графіту забруднення. Отже, хімічна очистка графіту відбувається на межі твердої і рідкої фаз, і процес можна розглядати як гетерогенну реакцію. Неefективність хімічної очистки щодо TIMREX<sup>®</sup> SFG6, ймовірно, пов'язана з тим, що залишкові домішки знаходяться не на поверхні зразку, а в його об'ємі. Як наслідок, домішки залишаються недосяжними для взаємодії з кислотами під час хімічної очистки графіту TIMREX<sup>®</sup> SFG6.



**Рис. 1.** РФА спектри зразка графіту TIMREX<sup>®</sup> SFG6 до (крива 1) і після його хімічної очистки (крива 2) сумішшю кислот H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>:HF (2:1/vol:vol)

З'ясовано, що графіт ГАК-1 (зольність до хімічної очистки – 0,8%) містить особливо високу кількість заліза, а також багато інших неорганічних домішок в значно менших кількостях. Також було виявлено наявність сірки. Слід зазначити, що сірка та залізо є найбільш небезпечними забруднюючими елементами для анодів ЛІА.

Для таких природних графітів, попередньо очищених на ТОВ "Заваллівський графіт", розроблені в КНУТД додаткові методи хімічної очистки є дуже ефективними.

Зіставлення результатів очистки дає змогу оцінити вплив хімічної очистки на зольність та вміст найбільш критичних домішок і зробити певні висновки по вибору кислот. Зокрема, після обробки ГАК-1 сумішшю кислот H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>:HF або HNO<sub>3</sub>:HCl:HF була досягнута мінімальна зольність 0,01-0,02%, тобто загальна кількість домішок була знижена в 40-80 разів.

Таким чином, для додатково очищеного Заваллівського графіту ГАК-1 був досягнутий такий-же рівень очистки, як у високоочищених імпортованих марок графітів TIMREX<sup>®</sup> SFG6 і ABG1005.

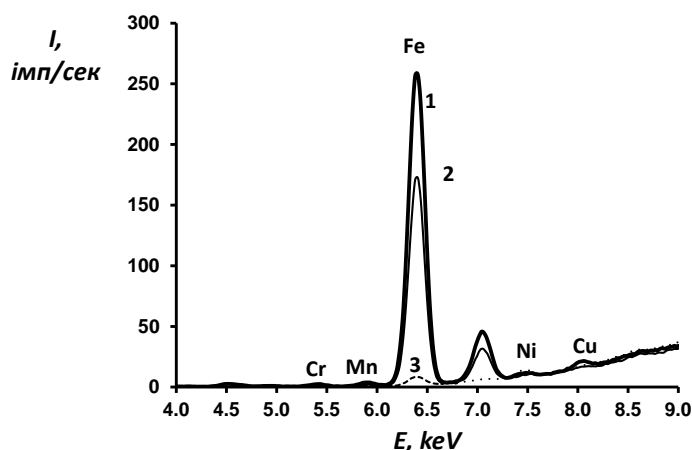


Рис. 2. РФА спектри зразка графіту ГАК-1 до (крива 1) і після його хімічної очистки в  $\text{HNO}_3$  (крива 2) та сумішшю кислот  $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{HF}$  (крива 3)

Таблиця. Хімічний склад зразків графіту

Графіт	Очистка	Золь-ність %	Вміст домішок, мг/кг (графіту)						
			Si	S	Ca	Mn	Fe	Ni	Cu
SFG6	Неочищений	0,01	90	50	90	20	75	<5	<5
SFG6	$\text{H}_2\text{SO}_4:\text{HF}$	0,01	90	50	90	20	75	<5	<5
SFG6	$\text{HNO}_3:\text{HCl}:\text{HF}$	0,01	90	50	90	20	75	<5	<5
ГАК-1	неочищений	0,75	1350	2750	830	180	3400	270	180
ГАК-1	$\text{HNO}_3$	0.35	1100	185	130	50	1500	35	30
ГАК-1	$\text{HCl}$	0.15	1200	130	100	50	200	35	30
ГАК-1	$\text{HF}$	0.07	400	175	85	6	155	10	<5
ГАК-1	$\text{H}_2\text{SO}_4:\text{HF}$	0.01	80	40	60	<5	70	<5	<5
ГАК-1	$\text{HNO}_3:\text{HCl}:\text{HF}$	0.02	150	50	40	<5	85	<5	<5

За результатами РФА аналізу, представленими на Рис. 2 та в таблиці, встановлено, що обробка графіту сумішшю кислот  $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{HF}$  або  $\text{HNO}_3:\text{HCl}:\text{HF}$  є більш ефективною, ніж застосування  $\text{HCl}$  або  $\text{HF}$  окремо. Обробка соляною кислотою дозволяє ефективно видалити тільки металеві забруднення (зокрема залізо). Плавикова кислота ефективно видаляє сполуки на основі кремнію та алюмінію, однак є малоефективною щодо важких металів у зв'язку з утворенням важкорозчинних фторидів цих металів, котрі не можуть бути видалені з поверхні графіту під час промивки.

Попередньо було встановлено, що металеві забруднення (зокрема залізо, нікель, мідь, хром, марганець, молібден), а також силікати, алюмінати, сірка у комерційних зразках графіту сприяють проходженню вторинних реакцій, знижуючи енергоємність і термін експлуатації ЛІА. Отже, розроблені в КНУТД методи хімічного очищення природного графіту [4, 5] можуть забезпечити високі електрохімічні характеристики анодам ЛІА.

У зв'язку з цим, були проведені електрохімічні дослідження анодів ЛІА на основі графіту ГАК-1 до (Рис. 3) і після його хімічної очистки в КНУТД (Рис. 4). Електрохімічні дослідження показали, що питома ємність неочищеного графіту ГАК-1 становить 335 мА·год/г при густині струму 38 мА/г (10 годинний режим циклування – С/10), необоротна втрата ємності на першому циклі складає – 100 мА·год/г. Необоротна втрата ємності зразку пов'язана безпосередньо з взаємодією літію з домішками під час інтеркалювання аноду. Хімічна очистка дозволяє виключити таку взаємодію. Так необоротна втрата ємності в анодах на основі очищеного ГАК становить не більше 30 мА·год/г. Слід зазначити, що домішки особливо 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 Рис. 5 представлені результати тривалого циклування анодів ЛІА на основі графіту ГАК-1 до і після його хімічної очистки. Тривале циклування (~120 циклів) анодів показало, що електрод на основі очищеного ГАК-1 має більш високу стабільність, ніж його неочищений аналог. Відповідно до Рис. 5, для анода на основі неочищеного ГАК-1 спостерігається монотонне зменшення ємності під час циклування і його ресурс не перевищує 200-250 циклів. Таким чином, дані проведеної роботи свідчать про ефективність запропонованого методу очистки графіту для анодів ЛІА.

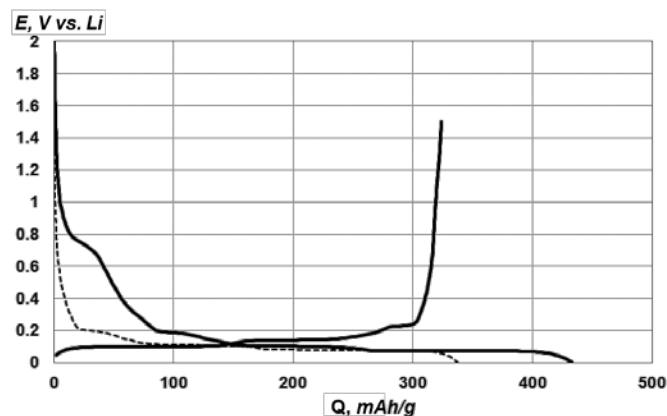


Рис. 3. Заряд-розрядні криві електрода на основі неочищеного ГАК-1. Пунктиром показаний другий цикл інтеркалювання анода

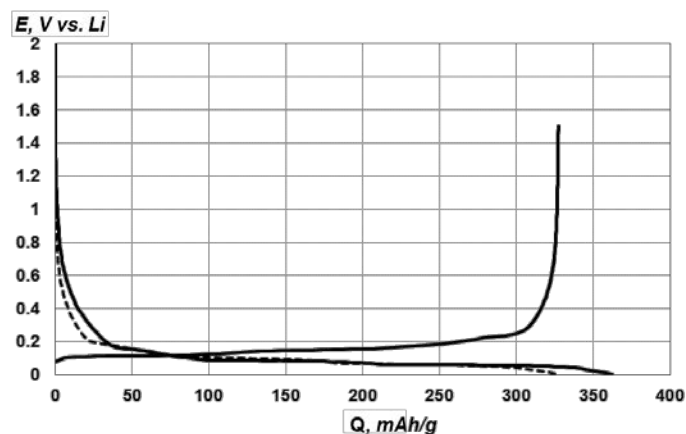
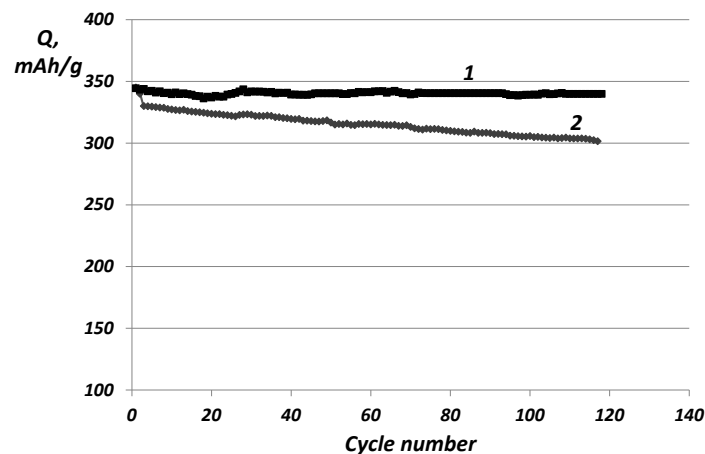


Рис. 4. Заряд-розрядні криві електрода на основі очищеного ГАК-1 сумішшю кислот  $H_2SO_4:HF$  Пунктиром лінією показаний другий цикл інтеркалювання анода



**Рис. 5.** Циклування електрода на основі очищеного (крива 1) та неочищеного (крива 2) графіту ГАК-1

**Висновки.** Результати проведених досліджень вказують на те, що металеві забруднення, такі як залізо, нікель, мідь, хром, марганець, молібден, а також силікати, алюмінати, сірка в комерційних зразках графіту сприяють проходженню вторинних реакцій, знижуючи енергоємність та термін експлуатації ЛІА. Для недостатньо-очищеного графіту характерні вищі значення незворотної ємності у порівнянні з очищеним. Домішки, що містяться в графіті, ведуть до різкого зменшення терміну експлуатації анода ЛІА при циклуванні та його поступового руйнування. Розроблені в КНУТД методи хімічного очищення природного графіту забезпечують стабільність характеристик і підвищені електричні параметри.

#### Список використаних джерел

1. Linden D. Handbook of batteries / D. Linden, T. Reddy. – New York: McGraw-Hill, 2002. – 1453 p.
2. Lithium Batteries – New Materials, Developments and Perspectives : [edited by G. Pistoia]. – Amsterdam : Elsevier, 1994. – 494 p.
3. Графіт в науке и ядерной технике / [Жмуриков Е. И., Бубненко И.А., Покровский А. С. и др.] . – Новосибирск: ИЯФ СО РАН, 2013. – 198 с.
4. Пат. на винахід № 96846 Україна, С2 МПК С01В 31/04 (2006.01). Спосіб хімічної очистки графіту / Барсуков В.З., Лисін В.І, Лихницький К.В., Хоменко В.Г., Скрипник Ю.О., Волков О.І., Твердохліб В.С.; заявник та власник патенту Київський національний університет технологій та дизайну. – № а 2010 04655; заявл. 20.04.2010 ; опубл. 12.12.2011 р., бюлл. № 23.
5. Пат. на винахід № 98691 Україна, С2 МПК (2012.01) С01В 31/00. Спосіб хімічної очистки графіту / Барсуков В.З., Лисін В.І, Лихницький К.В., Хоменко В.Г., Скрипник Ю.О., Волков О.І., Твердохліб В.С.; заявник та власник патенту Київський національний університет технологій та дизайну. – № а 2010 09774; заявл. 05.08.2010 ; – опубл. 11.06.2012 р., бюлл. № 11.

## ВЛИЯНИЕ ПРИМЕСЕЙ И МЕТОДОЛОГИЯ ИХ ОПРЕДЕЛЕНИЯ В ГРАФИТЕ КАК В АКТИВНОМ МАТЕРИАЛЕ ЛИТИЙ-ИОННЫХ ИСТОЧНИКОВ ТОКА

КОРОБКО Д.И., ХОМЕНКО В.Г., БАРСУКОВ В.З., МАКЕЕВА И.С.

*Киевский национальный университет технологий и дизайна*

**Цель.** Разработка методики определения соединений тяжелых металлов в образцах графита в качестве материала отрицательного электрода литий-ионных аккумуляторов.

**Методика.** Использован метод рентгенофлуоресцентного анализа и электрохимические методы.

**Результаты.** Было скомпоновано несколько серий калибровочных стандартов для графитовых материалов. Проведены сравнительные электрохимические исследования данных образцов до и после очистки кислотами. Установлено, что разработанные методы химической очистки природного графита обеспечивают стабильность характеристик и повышенные электрические параметры.

**Научная новизна.** Впервые разработана экспрессная методика количественного определения примесей в образцах графита как активного материала отрицательного электрода литий-ионных аккумуляторов.

**Практическая значимость.** Возможность экспрессного количественного определения различных примесей в графите на основе использования рентгенофлуоресцентного анализа и разработанных калибровочных стандартов.

**Ключевые слова:** *литий-ионный аккумулятор, анодный материал, калибровочные стандарты, рентгенофлуоресцентный анализ (РФА), сравнительная электрохимическая характеристика.*

## THE EFFECT OF IMPURITIES AND THE METHODOLOGY FOR THEIR DETERMINATION IN GRAPHITE – THE ACTIVE MATERIAL OF LITHIUM-ION POWER SOURCES

KOROBKO D.I., KHOMENKO V.G., BARSUKOV V.Z., MAKYEYEVA I.S.

*Kiev National University of Technologies and Design*

**Purpose.** A methodology has developed for determining the compounds of heavy metals in the samples of graphite as active materials for negative electrodes of lithium-ion batteries.

**Methods.** X-ray fluorescence analysis (RFA) and electrochemical methods were utilized.

**Results.** Several series of calibration standards for graphite materials were designed. The comparative electrochemical studies of these samples were accomplished before and after acid treatments. It was founded that the developed methods of chemical purification of natural graphite provide a stability and higher performance of electrical parameters.

**Scientific novelty.** For the first time the express technique was developed for the quantitative determination of impurities in the samples of graphite as an active material for the negative electrode of lithium-ion batteries.

**Practical significance.** It was shown an ability of express quantify determination for various contaminants in graphite based on X-ray fluorescence analysis and the developed calibration standards.

**Keywords:** *lithium-ion battery, anode material, calibration standards, X-ray fluorescence analysis (RFA), comparative electrochemical characterization.*