

УДК 548.73

**Ч. Н. Барнаков, В. Ю. Малышева, А. Н. Попова, Г.П. Хохлова,
З.Р. Исмагилов**

ОЦЕНКА ВЗАИМОСВЯЗИ СТРУКТУРЫ ГРАФИТОПОДОБНЫХ МАТЕРИАЛОВ ПО ДАННЫМ РФА И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ГРАФИТОВЫХ МАТЕРИАЛОВ - АНОДОВ ДЛЯ ЛИА

Углеродным материалам в настоящее время уделяется большое внимание в плане использования их в качестве анодных материалов для литий-ионных аккумуляторов (ЛИА) из-за их низкой стоимости и термической и химической стабильности [1,2]. Углеродные материалы можно разделить на три группы, включающие графитовый углерод, водородсодержащий углерод, получающийся при низкой температуре синтеза (ниже 800°C), и жесткий неграфитизированный углерод, получающийся при температуре около 1000 - 1200°C [3]. Графитовые углероды широко используются в качестве анодных материалов ЛИА из-за их низкого стабильного напряжения разрядки и хорошего циклирования. Одним из направлений исследований является определение влияния структуры углеродной матрицы на процесс интеркаляции лития и электрофизические характеристики ЛИА. Известные из литературы исследования

цов по структуре графитов при использовании их в качестве анодов в ЛИА.

В данной работе исследованы три образца графита: графит, используемый в качестве анода в ЛИА (графит «Formula BT SL1520»), искусственный (синтетический) графит НовЭЗ (Новосибирский электродный завод), Курейский графит¹ (скрытно-кристаллический) после нагревания в печи Ачесона (Красноярская графитовая фабрика). Высокотемпературная обработка в печи Ачесона проводилась для удаления золы, содержание которой в исходном Курейском графите достигает 20 %. Данные РФА (рис. 1) подтверждают, что в Курейском графите, как и в графитах НовЭЗа, минеральные примеси практически отсутствуют.

Выбранные образцы идентичны или близки к образцам графитов, исследованным в [7], и для которых имеются данные о значениях разрядной емкости ($Q_{p,sp}$) в зависимости от концентрации

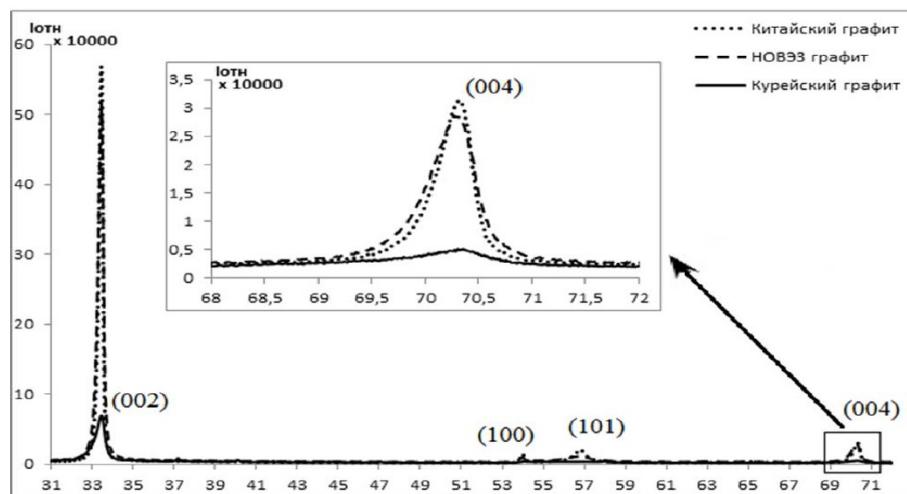


Рис.1. Рентгенограммы графитов «Formula BT SL1520», НовЭЗа и Курейского

ния взаимосвязи структуры и характеристик углерода, используемого в качестве анода в ЛИА, и механизма проникновения лития [4,5], опираются, в основном, на модель, предложенную Франклином в 1951 году [6], которая предполагает структурную однородность графитов. В настоящей работе характеристика графитов обсуждается в терминах различных фаз графита, различающихся межплоскостным расстоянием и размерами кристаллитов, и их относительного содержания по рефлексу основной плоскости (004). Проведено сравнение электрофизических параметров образ-

электролита. Конечной целью настоящего исследования является установление взаимосвязи между некоторыми электрофизическими свойствами ЛИА, известными из литературы, и соотношением графитоподобных фаз в анодном углеродном материале, изученные методом РФА в данной рабо-

¹ Курейское месторождение находится в Эвенкии. По своим запасам это одно из богатейших месторождений графита в России (более 90 млн. тонн).

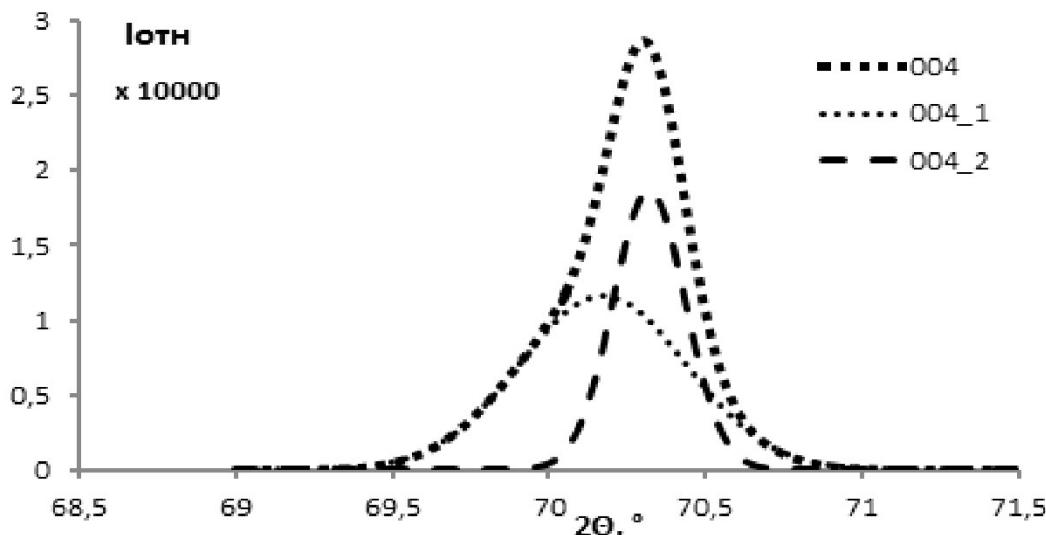


Рис.2. Разложение рефлекса основной плоскости (004) графита «Formula BT SL1520» (пунктирная линия – более упорядоченная фаза, наиболее близкая к графиту, точечная линия – менее упорядоченная фаза)

Таблица 1. Рентгеноструктурная характеристика графитов

Образец	Характеристика							
	Фаза	Содержание фазы, %	d/n, Å	L _c , Å	L _a , Å	Y, %	ρ, г/см ³	N, шт
Графит «Formula BT SL1520»	Фаза 1	59	3,370	196,9	412,7	78	2,26	59
	Фаза 2	41	3,364	521,6	1861,5	85	2,27	156
Курейский графит	Фаза 1	66	3,385	52,5	297,4	61	2,25	16
	Фаза 2	34	3,362	185,0	706,5	86	2,27	56
Графит НовЭЗ	Фаза 1	56	3,372	128,7	346,7	75	2,26	39
	Фаза 2	44	3,365	347,2	1122,7	83	2,25	104

те.

Исследование образцов методом рентгеновской дифракции проводилось в Центре коллективного пользования КемНЦ СО РАН на порошковом рентгеновском дифрактометре Bruker D8 ADVANCE A25 (FeKa-излучение ($\lambda = 1,93604\text{ \AA}$), Mn фильтр на первичном пучке) при комнатной температуре по методу поликристалла (порошка).

По дифрактограммам определяли углы и интенсивности рентгеновских линий; рассчитывали межплоскостные расстояния (d) по формуле:

$$d = \lambda / 2 \sin \theta,$$

где λ — длина волны излучения; θ — угол отражения. Ифракционные данные графита (PDF 01-089-7213 [5]) из картотеки ASTM использовали для идентификации фаз.

Толщину пакетов полиареновых слоев (L_c) оценивали по формуле Шеррера, согласно [5,6]:

$$L_c = 0.9 \cdot \lambda / (\beta_{004} \cdot \cos \theta_{004}),$$

где β_{004} — ширина рефлекса (004) на его полувысоте, θ_{004} — величина угла отражения плоскости (004).

Продольный размер структурных элементов (L_a) рассчитывали по формуле Уоррена, согласно [5]:

$$L_a = 1.84 \cdot \lambda / (\beta_{100} \cdot \cos \theta_{100}),$$

где β_{100} — ширина рефлекса (100) на его полувысоте, θ_{100} — величина угла отражения плоскости (100).

Степень графитации (Y) углеродных материалов рассчитывали по формуле:

$$Y = (c_M - c) / (c_M - c_m),$$

где c — период решетки исследуемого углеродного материала, $c = 2 \cdot d_{004}$; d_{004} — межплоскостное расстояние, соответствующее основной плоскости графита (004); c_M — период решетки слабо упорядоченного углеродного материала ($6,88\text{ \AA}$); c_m — период решетки идеального графита ($6,708\text{ \AA}$) (PDF 01-089-7213 [6]).

Плотность упаковки слоев рассчитывали по формуле:

$$\rho = 0,762 / d_{004},$$

где d_{004} — межплоскостное расстояние основной плоскости (004).

Число полиареновых слоев в пакете оценивали по формуле:

$$N = Lc / d_{004} + 1,$$

На рис. 1 представлены рентгеновские дифрактограммы образцов графита, снятые в интервале углов $2\theta = 31 - 71^\circ$. Из рисунка видно, что основной рефлекс d_{004} не симметричен, что свидетельствует о полифазности образцов. Межплоскостное расстояние d_{004} , оцененное по положению максимума линии, равно $3,368 \text{ \AA}$.

В работе использовалась программа обработки рентгеновских дифрактограмм TOPAS, и реф-

SL1520», но размер кристаллитов значительно меньше. Можно предположить, что Курейский графит также может быть использован в качестве анода в ЛИА, но различия в структурных параметрах будут влиять на его емкостные характеристики.

Действительно, влияние структуры графита на емкостные характеристики можно обнаружить при анализе результатов гальваниостатических испытаний графитов в качестве анодных материалов, приведенных в работе [7]. Электрохимические характеристики анодных материалов из исследуе-

Таблица 2. Среднее значение разрядной емкости ($Q_{p,ep}$) 5 цикла для различных графитов в зависимости от концентрации электролита [7]

Анодный материал	$Q_{p,ep}$, мА·ч/г/электролит					
	1	2	3	4	5	6
Курейский графит	240	247	211	145	144	152
Синтетический графит *	340	341	304	241	237	228
Графит спектрально-чистый C-3	335	329	317	128	134	122
Графит «Formula BT SL - 1520»	353	349	316	308	311	299

* Синтетический графит практически соответствует исследуемому нами синтетическому графиту НовЭЗ (в [7] использован графит производства ФГУП НИИЭИ).

лекс d_{004} был наилучшим образом разложен на две компоненты, характеризующие разные фазы графита. На рис. 2 представлен пример разложения рефлекса основной плоскости (004) графита «Formula BT SL1520», состоящего из двух графитоподобных фаз (004_1, 004_2).

Полученные в результате обработки спектров характеристики графитов представлены в табл. 1.

Структура идеального графита должна представлять собой одну кристаллическую фазу с межплоскостным расстоянием 3,354. Наличие двух кристаллических фаз с более высокими значениями d_{004} в графите «Formula BT SL1520», имеющем высокие электрохимические характеристики, свидетельствует о возможности использования в качестве анодов в ЛИА графитов, содержащих фазы с пониженной степенью кристалличности.

Две кристаллические фазы в графите «Formula BT SL1520» представлены примерно в равных количествах, что наблюдается и в случае синтетического графита НовЭЗ. Структурные параметры фаз в графите НовЭЗ и графите «Formula BT SL1520» также близки, что позволяет предположить возможность использования представленного синтетического графита в качестве анодного материала для ЛИА, причем электрофизические характеристики такого анода должны быть достаточно высокими, и близкими к соответствующим характеристикам для графита «Formula BT SL1520». В Курейском графите соотношение кристаллических фаз и степень их графитации приближаются к таковым для графита «Formula BT

мых графитов (и спектрально-чистого графита, приведенного для сравнения) для шести электролитов разной концентрации и при использовании разных солей лития приведены в табл. 2.

Из таблицы видно, что наиболее высокими емкостными характеристиками обладают графиты с более высокой степенью кристалличности и большими размерами кристаллитов - графиты «Formula BT SL1520» и синтетический (см. табл. 1), причем значения структурных характеристик для этих графитов близки. Курейский графит, как и высококристаллические, способен к многократному циклированию [7], но величина обратимой емкости у него ниже (табл. 2). Значения необратимой емкости для Курейского графита выше (164 мАч/г), чем для высококристаллических графитов (50-60 мАч/г) [7].

Таким образом, показано, что емкостные характеристики анодного материала из графита зависят от степени кристалличности структурных фаз графита и размеров кристаллитов. Присутствие менее структурированной фазы с небольшими размерами кристаллитов снижает величину обратимой емкости анода и увеличивает необратимую емкость. На основании данных о структурных особенностях, полученных методами РФА и РСТА, можно оценить емкостные параметры графита при использовании его в качестве анодного материала в литий-ионных аккумуляторах. Можно полагать, что циклическая стабильность анодных материалов из графита обеспечивается присутствием кристаллической фазы 2 с межплоскостным расстоянием $d/n = 3,364 \text{ \AA}$, на которую, по

нашим данным, приходится 41 % углерода, и со степенью кристалличности не ниже Y = 85 %. В графите НовЭЗ относительное содержание кристаллической фазы 2 больше (44 %), но степень графитации ниже - Y = 83 %. Могут ли данные

различия, выявленные методом РФА, сказаться на циклической стабильности анодных материалов из этих графитов, должны показать конкретные испытания.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Iijima, T. Electrode characteristics of various carbon materials for lithium rechargeable batteries / T. Iijima, K. Suzuki, Y. Matsuda // Synthetic Metals, 1995. – V. 73. – P. 9 - 20.
2. Wu, Y.P. Carbon anode materials for lithium ion batteries / Y.P. Wu, E. Rahm, R. Holze // Journal of Power Sources, 2003. – V. 114. – P. 228 - 236.
3. Noel, M. Role of carbon host lattices in Li-ion intercalation/de-intercalation processes / M. Noel, V. Suryanarayanan // Journal of Power Sources, 2002. – V. 111. – P. 193 - 209.
4. Imoto, H. Rechargeable Lithium and Lithium-Ion Batteries / H. Imoto, M. Nagamine, Y. Nishi // The Electrochemical Society, Pennington, New Jersey, 1995. – P. 43.
5. Y. Liu, J.S. Xue, T. Zheng, J.R. Dahn // Carbon, 1996. – V. 34. – P. 193 - 200.
6. R.E. Franklin // Proc. Roy. Soc. A 209, 1951. – P. 196.
7. Вест, А. Химия твердого тела. Теория и приложения // А. Вест. М.: Мир, 1988. – 692с.
8. Картотека ASTM дифракционные данные графита (PDF 01-089-7213).
9. Чудинов, Е.А. Теоретическое и экспериментальное обоснование технологических решений по повышению эксплуатационных характеристик литий-ионного аккумулятора с модифицированными электродами и электролитами // Автореферат диссертации на соискание ученой степени доктора технических наук. Саратов, 2012. – 36с.

□ Авторы статьи:

Барнаков Чингиз Николаевич докт.хим.наук, в.н.с., зав. лаб. Института углехимии и химиче- ского материаловедения СО РАН, e-mail: barnakov@rambler.ru	Малышева Валентина Юрьевна ведущий технолог Института углехи- мии и химического материаловедения СО РАН, e-mail: v23091@yandex.ru	Попова Анна Николаевна канд.хим.наук, с.н.с. КемНЦ СО РАН, e-mail: h991@yandex.ru	Хохлова Галина Павловна канд.хим.наук, с.н.с. Института углехимии и хими- ческого материло- ведения СО РАН, e-mail: gkhokhlova@yandex.ru	Исмагилов Зинфер Ришатович член корр. РАН, докт.хим.наук директор Института углехи- мии и химического материаловедения СО РАН, e-mail: @iccms.sbras.ru">IsmagilovZR @iccms.sbras.ru
---	--	--	--	---

УДК: 662.749.351

Е. С. Михайлова, З. Р. Исмагилов

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ОЗОНИРОВАНИЯ В ПРИСУТСТВИИ ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ НА ИЗМЕНЕНИЕ КОМПОНЕНТНОГО СОСТАВА КАМЕННОУГОЛЬНОГО СЫРОГО БЕНЗОЛА

Производство чистого бензола затруднено вследствие содержания в нем сернистых и непредельных соединений. В настоящее время для снижения количества примесей в мире применяется метод каталитической гидроочистки на алюмокобальтмолибденовом катализаторе (АКМ) [1,2].

Целью данной работы было установить влияние озонолиза в присутствии оксидов металлов на изменение компонентного состава каменноугольного сырого бензола.

В качестве объекта исследования использовали сырой бензол (СБ) производства ОАО «Кокс», г. Кемерово, соответствующий требованиям ТУ 1104-241419-395-167-2001.

Озонирование проводили при атмосферном давлении в терmostатированном реакторе барботажного типа с непрерывной подачей озоно-кислородной смеси в присутствии оксидов металлов. Озон получали в генераторе ОГВК-02К фирмы МЭЛП (Санкт-Петербург) с использованием барьерного разряда. Процесс вели при концентра-