

Разработка промышленной технологии производства анодного графита ЛИА

Актуальность

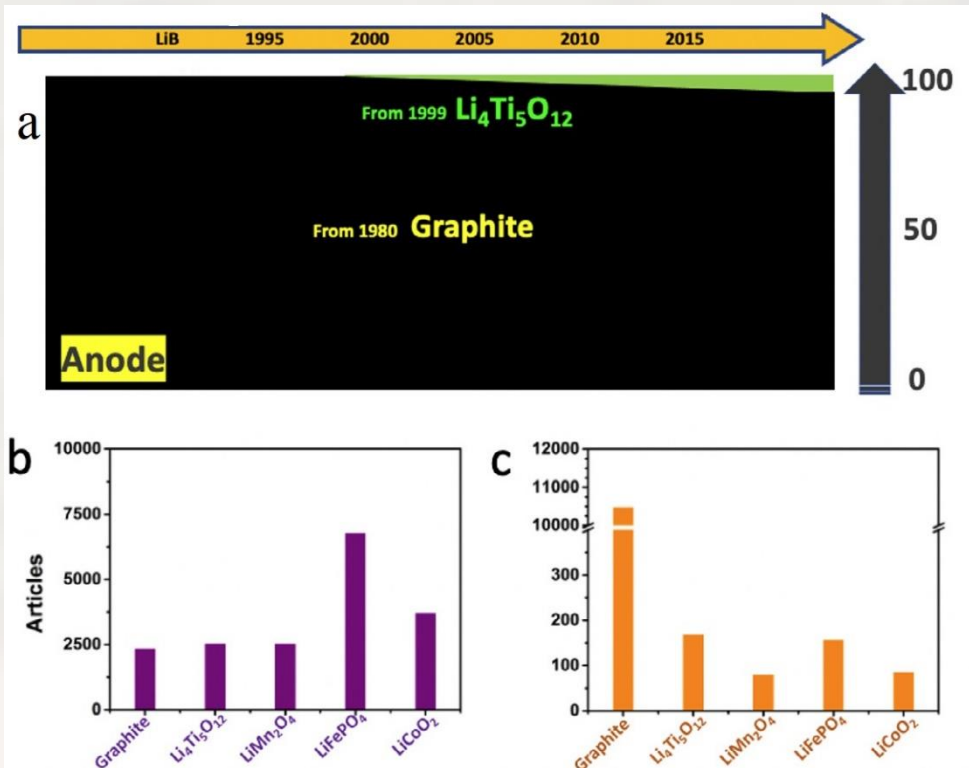


Рисунок 1. (а) Схематическая диаграмма рынка анодных материалов ЛИА. (b) и (c) Объем опубликованных в 2010-2020 г. научных работ и патентов в области анодных материалов ЛИА

Преимущества:

- ✓ Высокая электропроводность, химическая и электрохимическая стабильность;
- ✓ Низкая степень расширения при заряде;
- ✓ Низкая стоимость

Недостатки:

- Низкая кулоновская эффективность на первых циклах;
- Невысокая теоретическая удельная емкость по сравнению с другими материалами

Сырьё

Предъявляемые требования к исходному графиту:

- Высокая обогащаемость, т.е. способность получения малозольных порошков с содержанием зольных примесей не более 0,05%
- Высокая степень графитации, межплоскостное расстояние $d_{002} < 0,3360$ нм
- Размер частиц графита, предпочтительно 200 – 50 МЕШ

Месторождения явнокристаллического чешуйчатого графита на территории РФ:

- Тайгинское – действует
- Союзное – на стадии запуска
- Ихальское – на стадии геологоразведочных работ

Основные характеристики отечественного сырья:

- Зольность на уровне 2,5-10%, основные примеси SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , FeS_2
- Наиболее совершенной кристаллической структурой, из исследованных нами, обладает графит Ихальского месторождения с $d_{002} < 0,3354$ нм
- Наиболее крупный размер частиц также у Ихальского месторождения

Задача: Требуется технология очистки сырья с целью снижения зольности до значений менее 0,05%

Очистка графита

Химический способ:

Преимущества:

- Относительная простота технологии;
- Недорогое оборудование.

Недостатки:

- Образуется большой объем сточных вод, требующих утилизации
- Позволяет получать чистоту графита не выше 99,99%

Термический способ:

Преимущества:

- Высокая степень очистки, недостижимая при химическом способе
- Отсутствие выбросов в виде сточных вод

Недостатки:

- Высокие капитальные затраты;
- Высокие потери графита при очистке

Технологическое решение:

Химический, пирогидрометаллургический, способ очистки, заключающийся в последовательном щелочном и кислотном травлении примесей.

Метод позволяет снизить содержание золы с 7 – 10 % до <0,03%. Опробован на графитах различных графитах отечественных и зарубежных месторождений.

Предусмотрен повторный оборот промывных вод.

Особенности работы графита в ЛИА

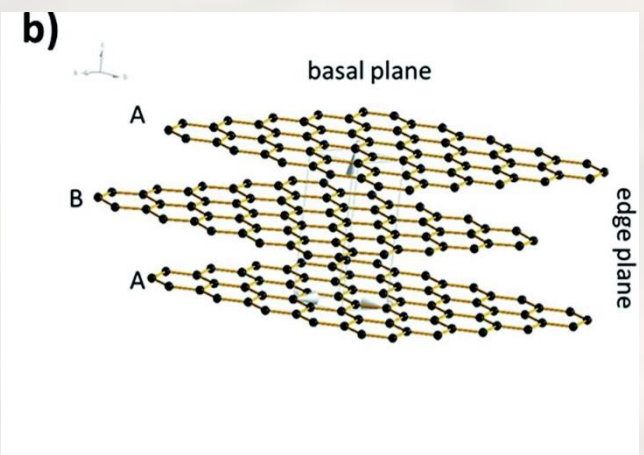
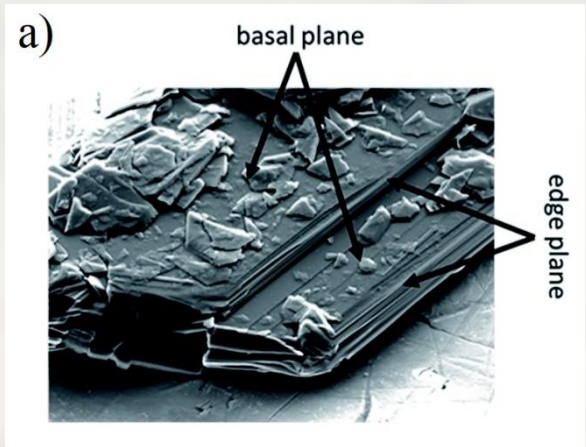
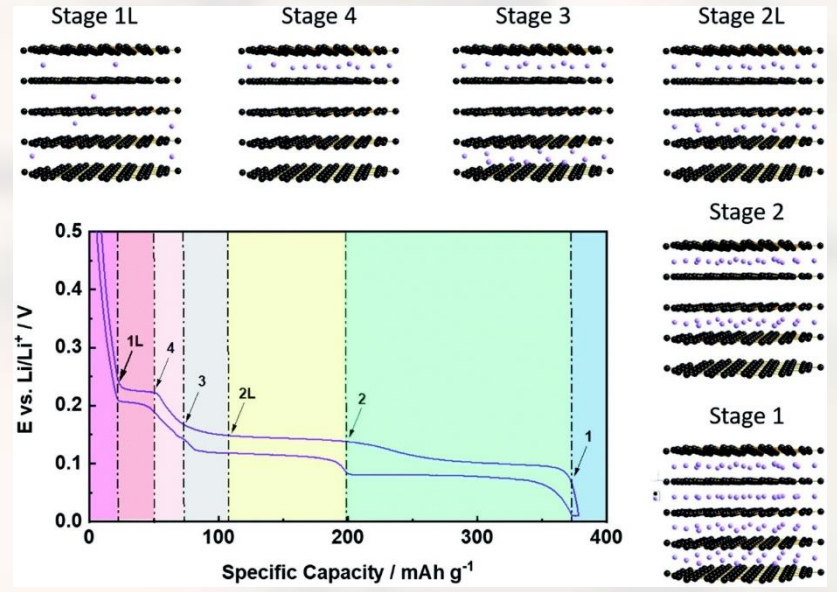


Рисунок 2. (a) СЭМ-изображение частицы графита, показаны базисные и торцевые плоскости. (b) Схематическое изображение слоистой структуры графита

Рисунок 3. Схематическое изображение ступенчатого механизма де-/интеркаляции катионов лития в межплоскостное пространство графита



Сфероидизация графита

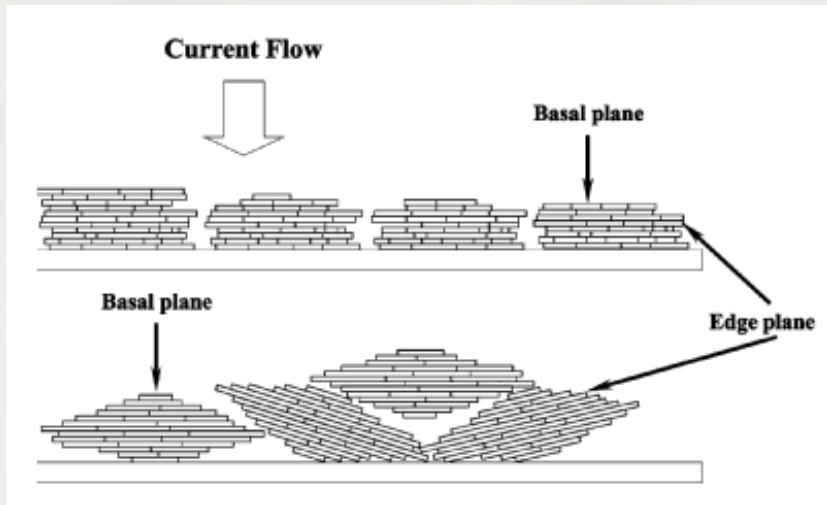


Рисунок 4. Схема распределения частиц графита на коллекторе тока ЛИА

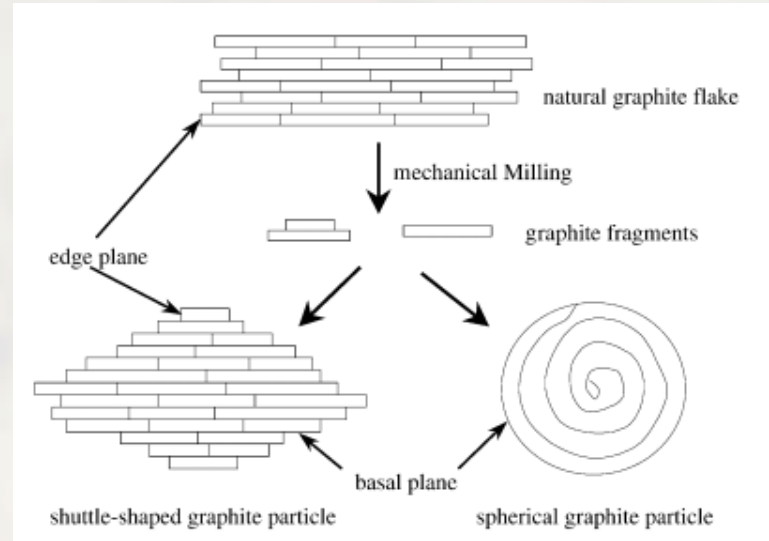


Рисунок 5. Модификация частиц графита в вибрационных и ударных мельницах

Проблема:

Низкая доступность торцевых граней графита после намазки активной массы

Решение:

Модификация формы и текстуры частиц графита с помощью механохимической активации



Фотография пилотной установки для получения сферического графита

- Разработана и изготовлена пилотная установка сфероидизации графита. Установка предназначена для исследования процессов сфероидизации, отработки и оптимизации отдельных стадий процесса, моделирования протекающих процессов, получения тестовых партий продукта до 10 кг/смена
- разработанное оборудование позволяет сократить количество единиц оборудования в линии сфероидизации до 1,5-2 раз по сравнению с аналогами, повысив тем самым энергетическую эффективность процесса
- способ позволяет повысить выход сферического графита на 5-10% по сравнению с аналогами

Увеличение продолжительности обработки

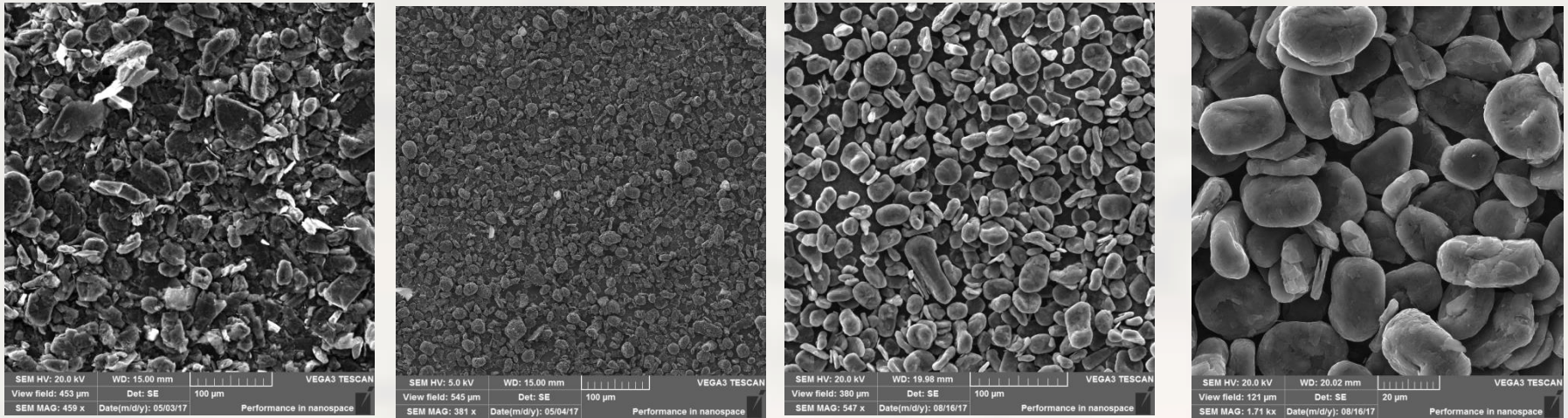


Рисунок 6. Электронограммы порошка графита на разных стадиях механической активации

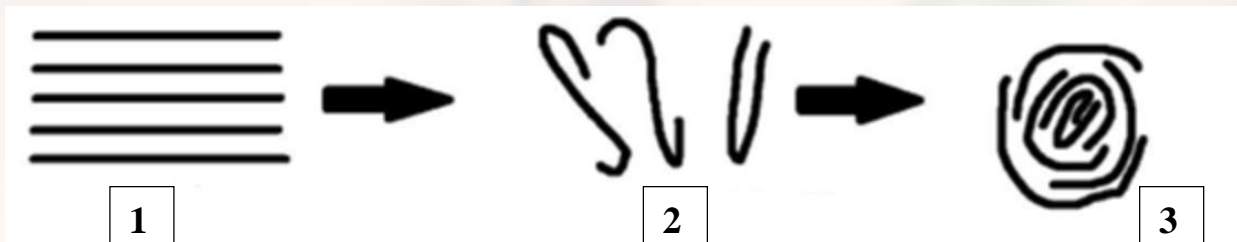


Рисунок 7. Схема сфероидизации частиц графита: 1) исходный графит; 2) стадия отрыва и деформации частиц; 3) стадия сборки частиц

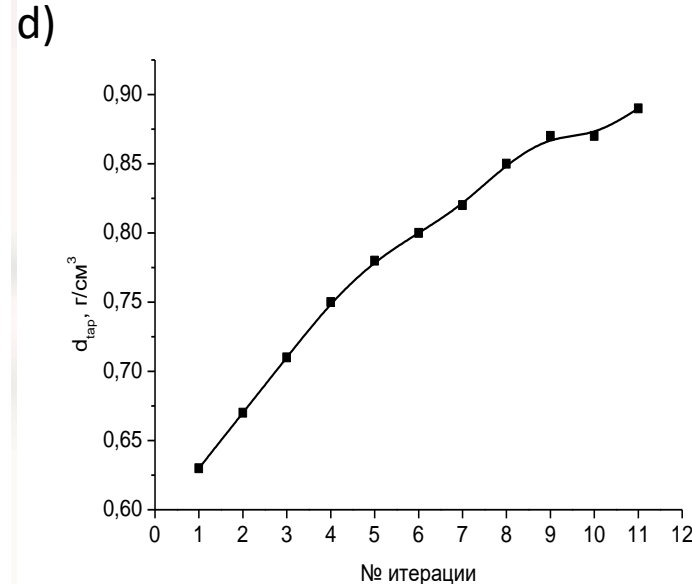
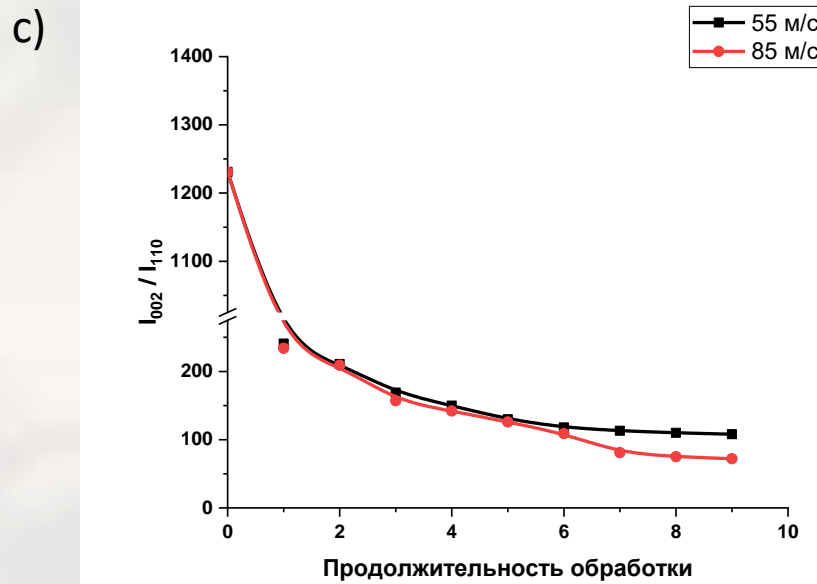
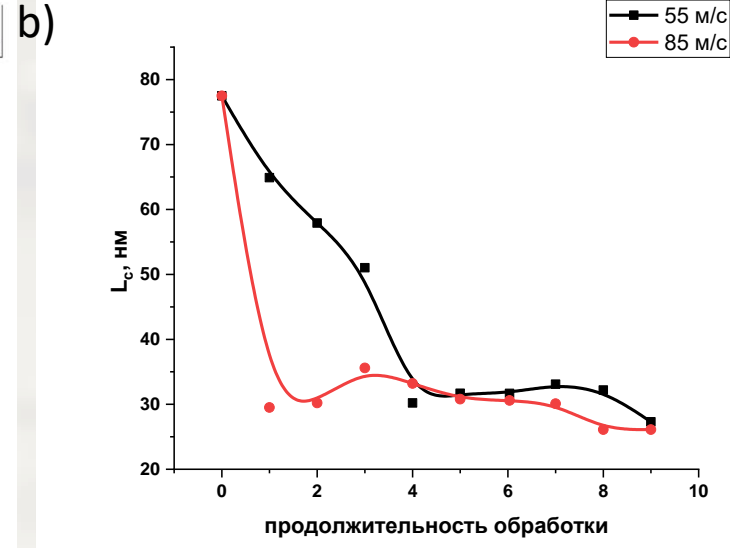
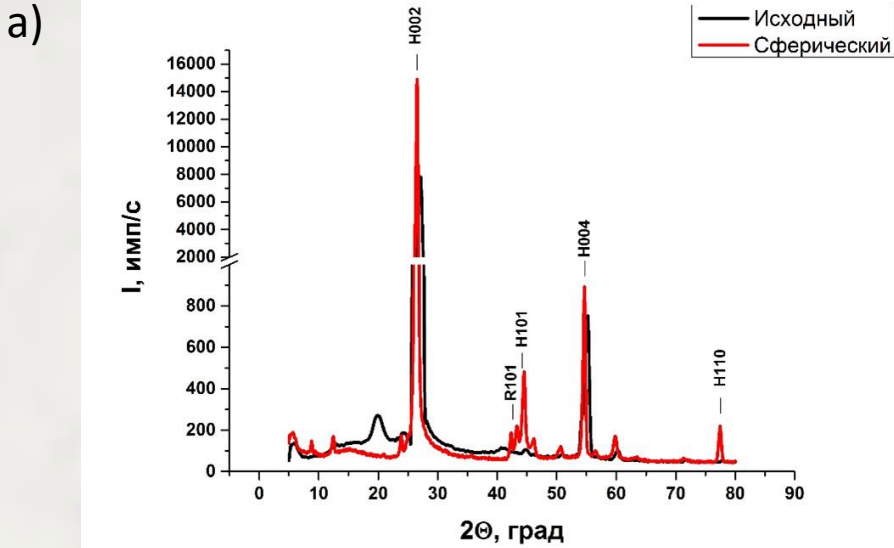
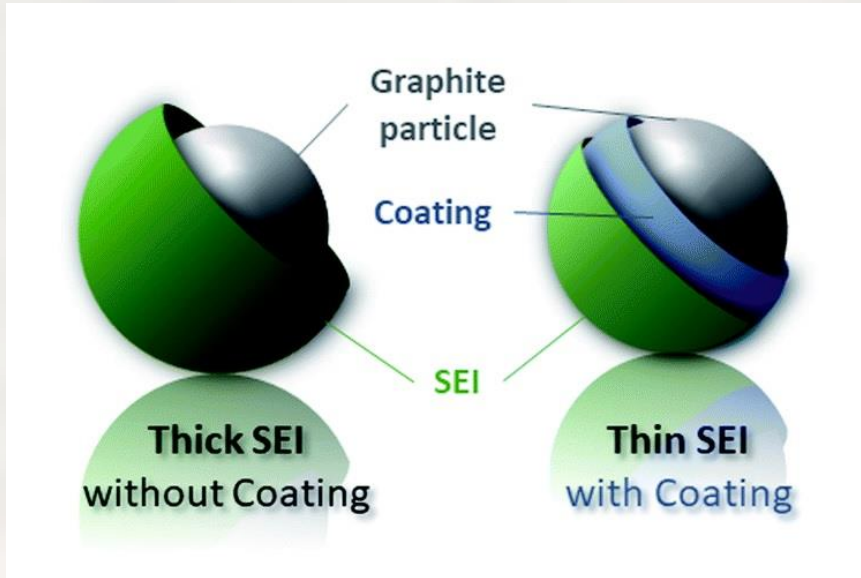


Рисунок 8. (а) Дифрактограммы исходного и сфероидизированного графитов. (б) Изменение размера кристаллитов (L_c) графита в процессе сфероидизации. (с) Изменение текстурированности кристаллитов и (д) насыпной плотности порошка в процессе сфероидизации

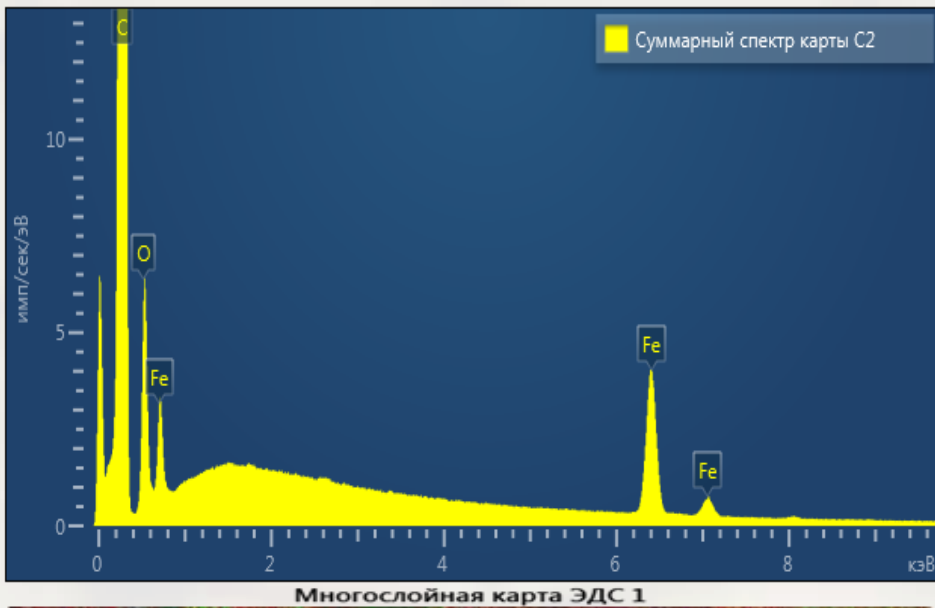
Модификация поверхности графита



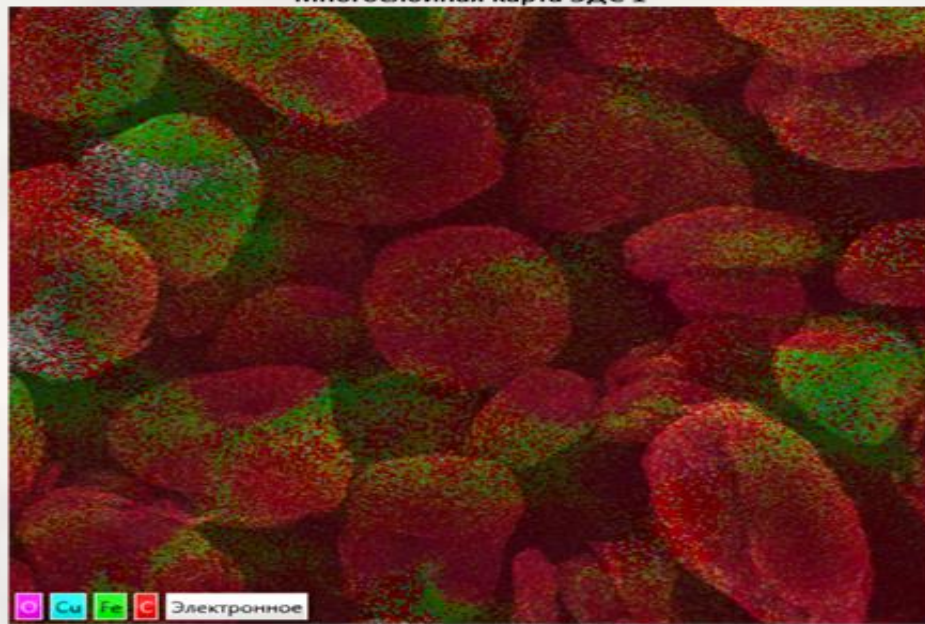
Способы модификации:

- Нанесение тонкого слоя углерода
- Окислительная обработка графита (термическая или химическая)
- Обработка углеродными наноматериалами (графен, нанотрубки и пр.)
- Нанесение наночастиц металлов и неметаллов

Основная цель модификации – формирование более тонкого и плотного слоя SEI



Микрофотография образца SG- Fe_2O_3 .



Элементное картирование поверхности композита «сферический графит – Fe_2O_3 (6,7%)»

Текущие результаты

Производство	Карбомил		Китай
	NT	CT	
Содержание углерода, атомные %	98.5	98.4	98.5
Размер частиц, мкм			
D10			
D50	6.0	7.6	7.8
D90	9.3	11.4	11.6
	16.8	13.9	16.8
$S_{уд}$ (БЭТ), м ² /г	7.5	2.3	4.11*
Кулоновская эффективность 1 цикла, %	83.3	92	86.4
Удельная ёмкость разряда 1 цикла, мАч/г	>344	>325	321

СПАСИБО ЗА ВНИМАНИЕ