

відбувається подібно до синтезованих раніше 1-гідроксиетилідендифосфонатогерманатів, включаючи процес утворення вінілідендифосфонової кислоти при 250 °С.

Таким чином, встановлено, що синтезовані комплекси належать до катіон-аніонного типу, складаються з однакового центросиметричногошестиядерного комплексного аніону та біпіридинового катіону 3d-металу складу $M : \text{bipy} = 1:3$. Запропоновано молекулярну формулу одержаних сполук $[M(\text{bipy})_3]_3[\text{Ge}_6(\mu\text{-OH})_6(\mu\text{-hedp})_6] \cdot x\text{H}_2\text{O} \cdot y\text{CH}_3\text{COOH}$.

1. Seifullina Inna, Martsinko Elena, Afanasenko Eleonora. Biocoordination compounds of Germanium (IV): formation of supramolecular salts with tartratogermanate anions. Chapter in book: «Selected Topics in Germanium». – New York: Nova Science Publishers Inc., 2022. – P. 93-126.

2. Марцинко О.Е. Синтез, структура та перспективи застосування гомо- і гетерометалічних 1-гідроксиетилідендифосфонатогерманатів // Укр. хім. журн. – 2014. – 80, №8. – С. 88–95.

ВПЛИВ КОНЦЕНТРАЦІЇ ГРАФЕНУ НА ЄМНІСНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ КАТОДІВ ОСНОВІ $\text{LiNi}_{0,33}\text{Co}_{0,33}\text{Mn}_{0,33}\text{O}_2$

Пантелеймонов Р.А.^{1,2}, Шматок Ю. В.²

¹Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України, Київ, Україна
radik200312@gmail.com

²Міжвідомче відділення електрохімічної енергетики НАН України, Київ, Україна

Вступ. Одним із найпопулярніших в останні десятиліття вуглецевим матеріалом є графен, для якого постійно знаходять нові методи одержання з можливістю модифікацій під різні напрями застосування [1]. Використання вуглецевих структур, зокрема графену, в складі електродів для літій-іонних джерел струму, здатне покращувати електрохімічні характеристики останніх [2]. На ці характеристики може впливати багато факторів, такі як метод отримання графену, його модифікація та концентрація графену в композитному електроді.

Мета. Дослідити вплив зміни концентрації графену на ємнісні характеристики катодів на основі $\text{LiNi}_{0,33}\text{Mn}_{0,33}\text{Co}_{0,33}\text{O}_2$ (NMC) та визначити оптимальну кількість графену, яка забезпечує найвищу питомому ємність та її стабільність за різних режимів циклування.

Експеримент. Графен був синтезований в азотному середовищі за методикою описаною у роботі [3]. Електроди для електрохімічних випробувань склалися з 80 % активного матеріалу NMC, 10 % електропровідної домішки C-ENERGY Super C65 (Imerys, Франція) та 10 % полівініліденфторидного зв'язуючого Solef 6020 (Solvay, Бельгія). Графен (G-N) вводили в електрод шляхом заміни частини Super C65 на відповідну кількість графену. В якості основного електроліту використовували 1 М розчин гексафторфосфату літію LiPF_6 (Gelon, Китай) у суміші розчинників етиленкарбонату (EC, 98%, Aldrich) і диметилкарбонату (DMC, 99%, Aldrich) за їх об'ємного співвідношення 1:1.

Гальваностатичні випробування проводили в макетних зразках елементів дискової конструкції габариту 2016 на заряд-розрядній установці для хімічних джерел струму (Neware, Китай). Циклування проводили в комбінованому гальваностатично-потенціостатичному режимі заряду з потенціостатичним утриманням на граничній зарядній напрузі до встановлення мінімального залишкового струму 50 мкА та гальваностатичному режимі розряду. Діапазон напруги циклування становив 3-4,2 В. Струми циклування виражали в одиницях С (1С = 200 мА/г).

Обговорення результатів. На рис. 1 показано залежності питомої ємності NMC від номера циклу та густини струму розряду, отримані при гальваностатичному циклуванні.

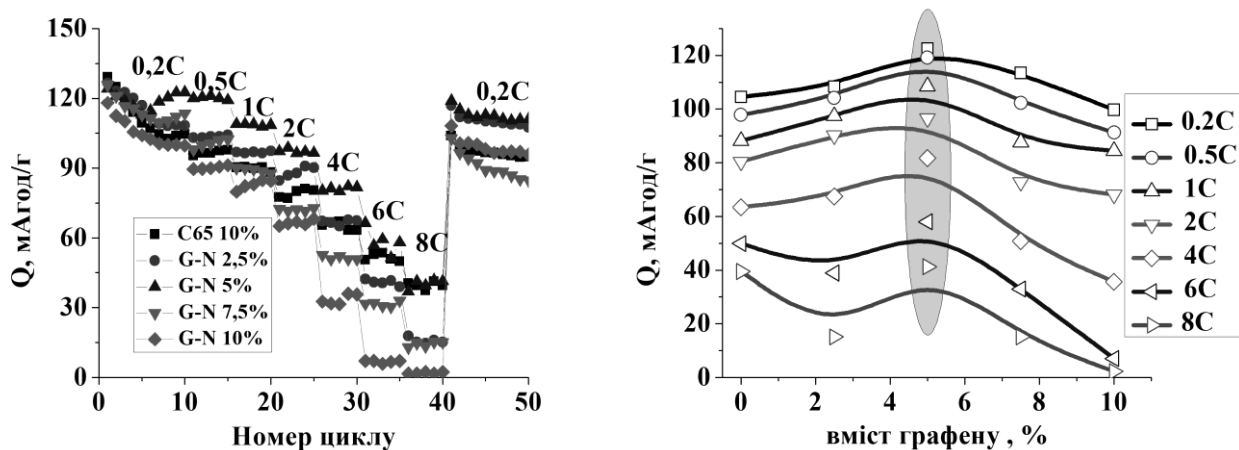


Рис. 1 Залежності питомої ємності NMC від густини струму розряду для композитних електродів з різним вмістом графену G-N

Як видно з представлених залежностей, за досить близьких значень початкової ємності NMC швидкість її зниження зі збільшенням розрядного струму суттєво відрізняється в залежності від вмісту графену у композиті. Варто зафіксувати, що максимальна питома ємність як за мінімальної 0,2 С, так за максимальної густини струму розряду 8 С, отримана для композитного електроду, що містить 5 % графену, і становить відповідно 123 та 41 мАгод/г, відповідає зниженню ємності на 66 %. Зменшення чи збільшення кількості графену знижує питому ємність, порівняно з отриманою за вмісту графену 5 %. За вмісту графену 2,5 % та 7,5 % у композитних електродів зниження питомої ємності за струму 8 С становить 86-87 %. Після повернення розрядного струму до 0,2 С після швидкісних випробувань найшвидше питома ємність відновлюється і стабілізується також за вмісту графену 5 %. Це вказує на те, що цей склад композитного електроду є найоптимальнішим. Якщо ж взяти композитний електрод з добавкою графену в 10 %, то для таких електродів отримано найбільш низьку питому ємність, що вказує на те, що в композитних електродів обов'язково має бути присутнім додатковий електропровідний компонент (наприклад, у нашому випадку Super C65) для зменшення опору внутрішніх електродних процесів.

Висновки. Досліджено вплив концентрації графену на ємнісні характеристики катодів на основі NMC. Показано, що найоптимальніший склад композитного електроду становить NMC – 80 %, графену – 5 %, Super C65 – 5 % і ПВДФ – 10 %. Цей склад має максимальну питому ємність у діапазоні густин струму 0,2 С-8 С, а також при поверненні густини струму після навантаження на 0,2 С приводить до отримання також максимальної питомої ємності, що відрізняється майже на 20 % від питомої ємності інших композитних електродів. Такий ефект може бути пов'язаний з отриманням оптимальної електродної структури за рахунок присутності графену у поєднанні з електропровідною домішкою, що забезпечує покращений контакт на міжфазній поверхні та швидший перенос заряду.

1. Пантелеймонов Р.А. Шляхи зміни структурно-морфологічних, фізико-хімічних та електричних властивостей графенів // Укр. хім. журн. – 2022. – 88, №7. – С. 29-44.

2. Wu F., Yan Y., Wang R., Cai H., Tong W., Tang H. (2017). Synthesis of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ @graphene for lithium-ion batteries via self-assembled polyelectrolyte layers // Ceram. Int. – 2017. – 43, №10. С. 7668–7673.

3. Panteleimonov R., Korduban O., Ogenko V., Kryshchuk T. Synthesis of graphene-like structures by a plasma-arc discharge in liquid nitrogen // Ukr. Chem. J. – 2020. – 86, №10. С. 88-94.