

суток погружения в растворе NaCl 3,5% и показан хороший защитный эффект.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лукин Е. Ге., Способ и устройство для получения высокомодульного жидкого стекла, как связующего для цинксиликатных составов, Патент № 0002538830, 2015.
2. Alina C. C. , Corrosion resistance of zinc–resin hybrid coatings obtained by electro-codeposition, Arabian Journal of Chemistry, 2016.
3. Iman Danaee, Impedance studies on cathodic protection behavior of zinc-rich epoxy coating in the presence of nanoparticles, Proceedings of ISER 151, International Conference, Vienna, Austria, 2018.
4. M. Jalili, M. Rostami, An investigation of the electrochemical action of the epoxy zinc-rich coatings containing surface modified aluminumnanoparticle, Applied Surface Science 328 (2015), pp. 95 – 108.
5. Lasia A., Electrochemical impedance spectroscopy and its applications, Modern Aspects of Electrochemistry, Springer Publishing, US, 2002, pp. 143–248

УДК 661.666.23

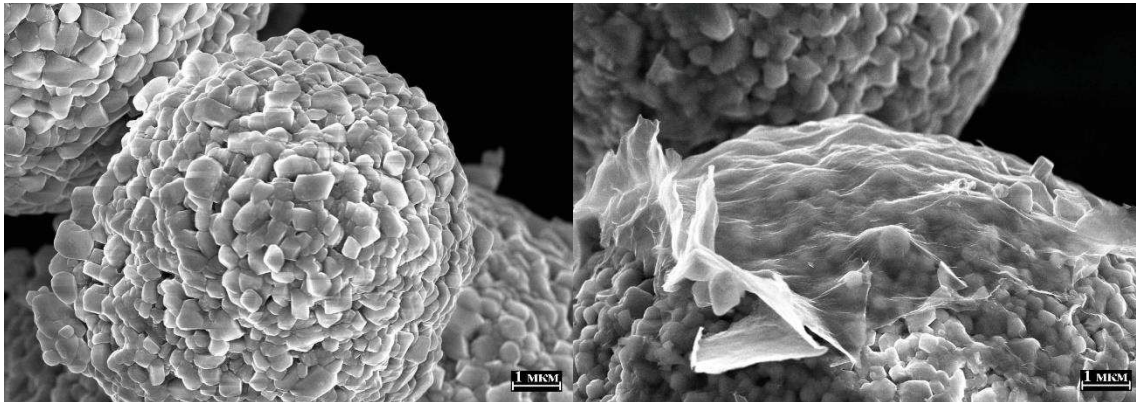
Д. Ю. Корнилов
ООО «АкКо Лаб», Москва

КАТОДНЫЙ МАТЕРИАЛ СОСТАВА $\text{LiNi}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$ МОДИФИЦИРОВАННЫЙ ВОССТАНОВЛЕННЫМ ОКСИДОМ ГРАФЕНА

Совершенствование современных литий-ионных аккумуляторов (ЛИА) связано с исследованиями по синтезу новых или повышению эффективности существующих электродных материалов [1, 2]. Одним из направлений подобных исследований является анализ возможности сочетания свойств катодных материалов и графена [3, 4] – материала обладающего характеристиками, весьма важными для работы химического источника тока. Например, однослойный графен обладает максимальной теоретически возможной площадью поверхности которая составляет $2640 \text{ м}^2/\text{г}$, при этом он способен выдерживать токи огромной плотности более $107 \text{ А}/\text{см}^2$. Графен –

самый прочный материал, модуль Юнга которого составляет 1ТПа, он может подвергаться значительной деформации без нарушений в кристаллической решетке. Теплопроводность монослоя графена составляет 5000 Вт/(м×град). Максимальная подвижность носителей заряда однослойного графена при комнатной температуре составляет 200000 см²/В×с [5]. Соответственно, большая площадь поверхности, огромные значения допустимой плотности тока, высокая прочность и эластичность, позволяют сделать вывод о перспективности его применения, как в катодных, так и в анодных материалах ЛИА. Кроме того, разнообразие методик синтеза данного материала, позволяет получать как графен, так и его оксиды с различными структурными и физико-химическими характеристиками, что открывает большие перспективы в разработке инновационных устройств хранения энергии.

В данной работе была исследована возможность модификации катодного материала литий-ионного аккумулятора состава LiNi_{0.33}Mn_{0.33}Co_{0.33}O₂ (NMC) путем формирования на его поверхности покрытия из восстановленного оксида графена (рисунок 1b) заключающемся в обработке порошкообразного катодного материала навеской 15 г. в спиртовой дисперсии оксида графена (ОГ) объемом 25 мл с концентрацией 1,7 мг/мл, с последующей термообработкой полученного материала при 550°С в течение 1 часа, в результате которого происходило восстановление покрытия из оксида графена. Используемый в работе катодный материал (рисунок 1a) был получен твердофазным методом синтеза заключающемся в смешении гидроксида лития и карбонатов никеля, марганца, кобальта в мольном соотношении (3:1:1:1) в планетарной шаровой мельнице в течение 2 ч при скорости 100 об/мин. Полученный порошкообразный материал подвергался термической обработке в муфельной печи при температуре 900°С в течение 16 ч в атмосфере воздуха, затем измельчался в шаровой вибромельнице и просеивался через сито с размером ячейки в 50 мкм. Применяемый в работе оксид графена был получен путем окисления природного графита (содержание углерода 99,9 мас. %) методом Хаммерса. Для получения дисперсии ОГ с концентрацией 1,7 мг/мл навеску ОГ необходимой массы обрабатывали в этиловом спирте под действием ультразвука в течение 20 мин (частота 22,4 кГц, удельная мощность 0,5-1 Вт/см³). Полученная дисперсия содержала чешуйки ОГ латеральным размером от 0,1 до 4 мкм и толщиной до 1,5 нм.



a

b

**Рисунок 1 – СЭМ микрофотографии катодных материалов:
а) исходный образец NMC; б) образец NMC после обработки в
спиртовом растворе ОГ**

Представленные катодные материалы были исследованы современными методами анализа: сканирующая электронная микроскопия, рентгенофазовый анализ, спектроскопия комбинационного рассеяния света, циклическая вольтамперометрия. Установлено различие электрохимических характеристик между образцами катодного материала содержащих и не содержащих покрытие из восстановленного оксида графена. Методом циклической вольтамперометрии выявлено, что зарядная кривая в образцах, содержащих пленку из восстановленного оксида графена, имела на 0,04 В меньший потенциал по отношению к литию, чем в образце с исходным образцом NMC, и наоборот, при разряде, образцы содержащие пленку из восстановленного оксида графена, имели на 0,1 В больший потенциал по отношению к литию, чем исходный образец. В ходе циклирования, для образцов модифицированных восстановленным оксидом графена наблюдалась стабильная работа катодного материала в 130 мАч/г, энергоемкость исходного катодного материала составила 174 мАч/г.

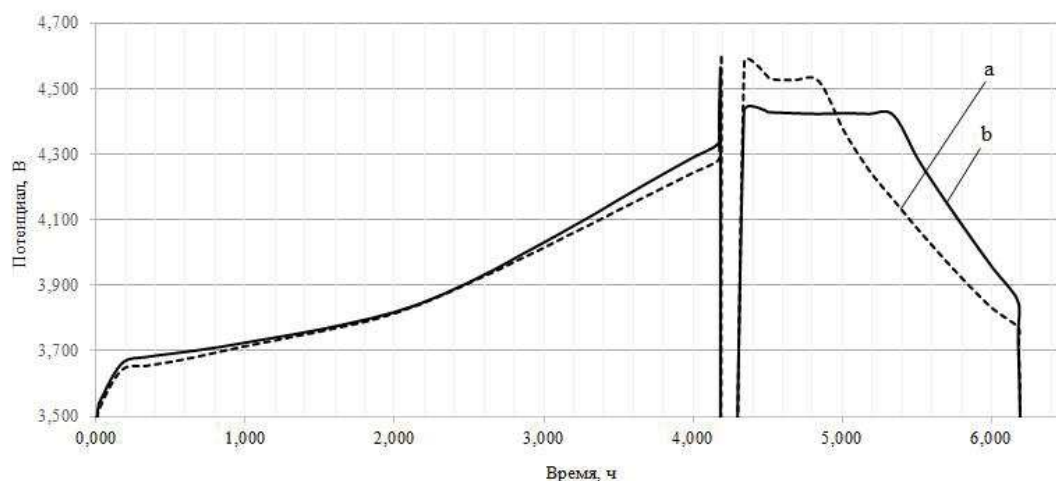


Рисунок 2 – Кривая заряда/разряда (0,1С/0,2С) опытных образцов катодов по отношению к литию: а) – исходный образец; б) – образец, содержащий ВОГ

Результаты исследований демонстрируют синергетический эффект от модификации поверхности высокоэнергоемких катодных материалов способствующей увеличению разрядного напряжения катодного материала, данный эффект может найти широкое применение в производстве источников питания.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ярославцев А. Б., Кулова Т. Л., Скундин А. М. Электродные наноматериалы для литий-ионных аккумуляторов // *Успехи химии*. 2015. 84. С. 826-852;
2. Цивадзе А. Ю., Кулова Т. Л., Скундин А. М. Фундаментальные проблемы литий-ионных аккумуляторов // *Физикохимия поверхности и защита материалов*. 2013. Т. 49. № 2. С. 149.
3. Mo M., Chen H., Hong X., Hui K., Ye C., Lai K. Hydrothermal synthesis of reduced graphene oxide-LiNi_{0,5}Mn_{1,5}O₄ composites as 5 V cathode materials for Li-ion batteries // *J Mater Sci*. 2017. Vol. 52. P. 2858-2867
4. Chen W., Hsieh C., Weng Y., Li F., Wu H., Wu N. Effects of a graphene nanosheet conductive additive on the high-capacity lithium-excess manganese-nickel oxide cathodes of lithium-ion batteries // *J Appl Electrochem*. 2014. Vol. 44. P. 1171–1177
5. Ferrari A. C. Science and technology roadmap for graphene, related two-dimensional crystals, and hybrid systems // *Nanoscale*. 2014. DOI: 10.1039/C4NR01600A