

# Синтез и исследование катодных материалов на основе углеродных нанотрубок для литий-ионных аккумуляторов

Александр В. Щегольков, Ф. Ф. Комаров, М. С. Липкин, О. В. Мильчанин, И. Д. Парафимович, Алексей В. Щегольков, А. В. Семенкова, А. В. Величко, К. Д. Чеботов, В. А. Нохаева

Исследованы условия и возможности интеркаляции гексафторфосфат-анионов в электроды на основе углеродных нанотрубок (УНТ). Для этого были изготовлены катоды на основе УНТ, синтезированные на различных катализаторах  $(\text{Co} - \text{Mo})/(\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MgO})$  и  $(\text{Fe} - \text{Co})/_{2,1}\text{Al}_2\text{O}_3$ . В результате были получены электродные материалы при различных концентрациях УНТ/графит: УНТ-4Ф, УНТ-6 и УНТ-6Ф. Полученные электроды были исследованы методом циклической вольтамперометрии (ЦВА) в электролите растворенной соли  $\text{LiPF}_6$  на основе растворителей EC:DEC этиленкарбонат: диэтилкарбонат (в соотношении 1:1:1) с примесью 3 масс. % винилкарбоната (VC) при скорости развертки 4 мВ/с. На основе полученных ЦВА-зависимостей была определена удельная зарядная/разрядная емкость электродов УНТ-4Ф, УНТ-6 и УНТ-6Ф. Наибольшую удельную зарядную/разрядную емкость в расчете на массу УНТ имели электроды УНТ-4Ф/графит — 292 и 164,22  $\text{mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$ , а минимальную электроды УНТ-4 без содержания графита — 41,67 и 1,5  $\text{mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$  соответственно. Получены зависимости среднего коэффициента использования электродов от времени заряда при постоянном токе от номера цикла при заряде равном 300 с. Для хроноамперограмм отдельных ступеней УНТ-6Ф электрода был проведен расчет значений коэффициентов диффузии лития.

**Ключевые слова:** углеродные нанотрубки, циклическая вольтамперометрия (ЦВА), интеркаляция анионов.

DOI: 10.30791/1028-978X-2021-2-66-76

## Введение

Одним из основных направлений развития литий-ионных аккумуляторов (ЛИА) является поиск электродных материалов с повышенной удельной емкостью. Оксидные и фосфатные катодные материалы — наиболее применяемые в настоящее время, имеют удельную емкость не более 170  $\text{mA}\cdot\text{ч}/\text{г}$ , что ограничивает использование в них анодных материалов со значительно большей удельной емкостью [1 – 4]. Также для получения катодного материала ЛИА может быть использован фторид железа [5, 6]. Однако этот материал имеет низкую проводимость и плохую устойчивость к циклированию. В работе [7] описывается технология инкапсулирования в  $\text{MoO}_3$  и композиты  $\text{FeF}_3\cdot 0,33\text{H}_2\text{O}$ , которая по мнению авторов может улучшить параметры катодного материала на основе фторида железа.

Сравнение значений удельных емкостей катодных и анодных материалов показывает, что стехиометрия интеркалатов, а также значительная молярная масса катодных материалов ограничивает теоретическую емкость ЛИА [8 – 10], поэтому большой ресурс анодных материалов остается нереализованным. В области катодных материалов, заслуживает внимание применение процессов интеркаляции анионов, в этом случае возможно реализовать ЛИА [11], в котором на катоде происходит интеркаляция-деинтеркаляция анионов, а на аноде — катионов лития. В [10, 11] имеются данные о высокой удельной емкости анионного графитового катода, таким образом представляет интерес использование наноструктурированного углерода — углеродных нанотрубок [12], для которых интеркаляция анионов может протекать значительно легче, и в большем стехиометрическом диапазоне, чем интеркаляция катионов [13].

В работе [14] многослойные углеродные нанотрубки (МУНТ) с нанолитовым оксидом ванадия, использовали в качестве катодного материала для ЛИА, также МУНТ можно использовать в качестве носителя серы (МУНТ/S), который из-за высокой удельной поверхности и объема пор вмещает большое количество серы. Композит  $\text{LiFePO}_4/\text{УНТ}/\text{графен}$  (LFP-CNT-G), используемый в качестве катодного материала для ЛИА, демонстрировал более быстрый заряд-разряд, высокую цикличность при относительно высокой плотности тока по сравнению  $\text{LiFePO}_4/\text{УНТ}$  (LFP-УНТ) и композитом  $\text{LiFePO}_4/\text{графен}$  (LFP-G). Синергетический эффект графеновых нанолитов и УНТ улучшает скорость восстановления и циклическую стабильность катодов на основе  $\text{LiFePO}_4$ . Электрод LFP-УНТ-G в работе [15] продемонстрировал обратимую емкость  $168,9 \text{ mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$  при  $0,2 \text{ }^\circ\text{C}$  и  $115,8 \text{ mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$  при  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ . Методом спектроскопии электрохимического импеданса показано, что электрод LFP-УНТ-G имеет наименьшее сопротивление переносу заряда, что свидетельствует о быстром переносе электронов из электролита в активные материалы LFP-УНТ-G в реакциях интеркалирования/деинтеркаляции  $\text{Li}$ -ионов благодаря трехмерным сеткам графена и УНТ [15].

Однако при выборе материалов для катодов ЛИТ является актуальным и перспективным применение различных вариантов углеродных наноструктур. В работах [15 – 18] использовали УНТ и МУНТ с целью повышения как энергетической эффективности, так и устойчивой работы катодных материалов при длительном циклировании.

Цель работы — исследование условий и возможности интеркаляции гексафторфосфат-анионов в электроды на основе УНТ.

Задачи данной работы:

- изготовление электродов на основе УНТ, синтезированных на различных катализаторах  $(\text{Co} - \text{Mo})/(\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MgO})$  и  $(\text{Fe} - \text{Co})_{2,1}\text{Al}_2\text{O}_3$ ;
- исследование методом циклической вольтамперометрии катодных материалов на основе УНТ;
- определение удельной разрядной емкости УНТ в полученных электродах.

## Материалы и методы исследования

### Материалы

В работе были использованы УНТ, синтезированные двумя разными каталитическими системами. УНТ-4Ф получен на катализаторе  $(\text{Co} - \text{Mo})/(\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MgO})$ , затем УНТ был окислен озоно-

во-кислородной смесью (1 масс.%  $\text{O}_3$ ), при комнатной температуре в течение 5 ч. УНТ-6 и УНТ-6Ф — синтезированы на катализаторе  $(\text{Fe} - \text{Co})_{2,1}\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Электроды изготовили из УНТ и из смеси УНТ/ порошок графита марки FSN-4. Содержание УНТ в смеси составляло 2 масс. %. В качестве связующего использовали раствор каучука концентрацией 26,7 масс. % из расчета содержания связующего в материале 7 %. Полученный электродный материал нанесли на никелевую сетку толщиной 14 мкм, затем просушивали до постоянной массы и прокатывали.

### Исследования электрохимических характеристик углеродных материалов

Исследования проводили циклическим вольтамперометрическим (ЦВА) методом в трехэлектродной ячейке с фиксированным погружением электродов, которые разделяли с помощью полипропиленовой сепарации. Электродом сравнения служил проволочный серебряный электрод, вспомогательным электродом — электрод на основе кобальтита лития. В качестве электролита использовали смесь растворителей EC:DEC этиленкарбонат-диэтилкарбонат растворенной солью  $\text{LiPF}_6$  (в соотношении 1:1:1) с примесью 3 масс. % винилкарбоната.

Скорость развертки потенциала составляла 4 мВ/с. Получаемые зависимости тока от потенциала электрода, называемые далее ЦВА-зависимостями, являются характеристикой обратимости электродного процесса. Для обратимых электродных процессов на катодной (зависимость тока от потенциала при изменении потенциала в отрицательном направлении) и анодной (зависимость тока от потенциала при изменении потенциала в положительном направлении) ветвях ЦВА-зависимостей наблюдаются площадки или максимумы тока в одной и той же области потенциалов размером порядка 0,1 В.

Гальваностатическое циклирование осуществляли при плотности тока заряда и разряда  $4 \text{ mA}/\text{cm}^2$ . Заряд ограничивали фиксированным временем, разряд проводили до конечного потенциала электрода 0,0 В (2,88 В по литиевому электроду). По полученным временам заряда  $t_z$  и разряда  $t_r$  определяли удельные зарядную  $q_z$  и разрядную  $q_r$  емкости:

$$q_z = \frac{I \cdot t_z}{m}, \quad (1)$$

$$q_r = \frac{I \cdot t_r}{m}, \quad (2)$$

где  $m$  — масса электродного материала, а также коэффициент использования зарядной емкости  $k_u$ :

$$k_u = \frac{q_r}{q_z} \quad (3)$$

Для зависимостей коэффициента использования от зарядной емкости применяли среднюю зарядную емкость по 5 циклам заряда – разряда, то есть величину  $k_u$ .

При изучении зависимости коэффициента диффузии внедренных частиц от потенциала электрода, а также зависимости количество электричества – потенциал, характеризующую термодинамику интеркалирования, применяли ступенчатую потенциостатическую хроноамперометрию с длительностью шага потенциала 20 с и величиной изменения потенциала 20 мВ на потенциостате Р8-папо (ООО Элинс, Россия). Для получения зависимости количества электричества от потенциала — для каждого шага, временную зависимость тока интегрировали, получая количество электричества для каждого шага. Для расчета коэффициента диффузии использовали линейризацию зависимости тока  $I$  от времени  $t$  в координатах  $I - 1/t^{1/2}$ .

Спектры комбинационного рассеяния (КР) УНТ регистрировали на рамановском микроскопе DXR (ThermoScientific). Длина волны возбуждающего лазера составляла 532 нм. Степень эффективности графеновых слоев УНТ определяли по отношению D/G КР спектров.

Геометрические параметры и особенности структуры УНТ определяли на основе электронных изображений, полученных методами сканирующей

электронной микроскопии (СЭМ) на двухлучевом сканирующем электронном комплексе Neон 40, CarlZeiss и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на просвечивающем микроскопе HitachiH-800.

## Экспериментальные результаты

КР спектры УНМ, синтезированных на (Co – Mo)/(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – MgO) катализаторе, представлены на рис. 1.

Согласно рис. 1, степень дефектности графеновых слоев УНТ (D/G), синтезированных на (Co – Mo)/(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – MgO) катализаторе, составляет 1,08.

КР спектры углеродных наноструктурных материалов, синтезированных на (Fe – Co)<sub>2,1</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторе, представлены на рис. 2.

Согласно рис. 2, степень дефектности графеновых слоев углеродных нанотрубок (D/G), синтезированных на (Fe – 0,7Co)<sub>2,1</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторе составляет 0,74, а на (Fe – Co)<sub>2,1</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — 0,69.

Катодный материал на основе УНТ-4Ф на рис. 3а, содержит металлические частицы катализатора (кобальта) со степенью дефектности 0,75 (рис. 4). На рис. 3б и 3с представлены УНМ с УНТ-6 и УНТ-6Ф соответственно. Металлические частицы катализатора не содержатся в данных материалах. УНТ-6 представляют собой нанотрубки диаметром 20 – 40 нм, со степенью дефектности 0,69. УНТ-6Ф подвергали окислению как и УНТ-4Ф, степень дефектности графеновых слоев 0,85. Материал отличается наличием функциональных групп на боковых стенках УНТ, образовавшихся

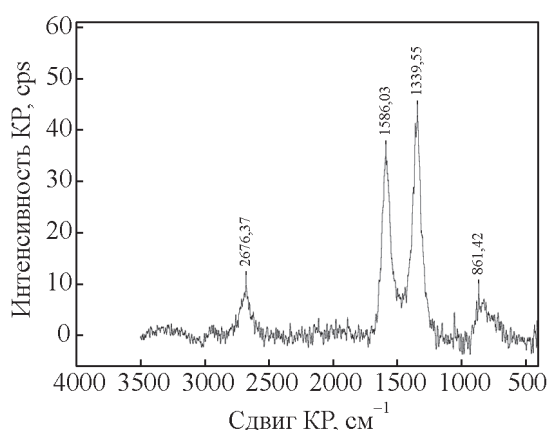


Рис. 1. КР спектр углеродных наноструктурных материалов, синтезированных на (Co – Mo)/(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – MgO) катализаторе.

Fig. 1. Raman spectrum of carbon nanostructured materials synthesized on (Co – Mo)/(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – MgO) catalyst.

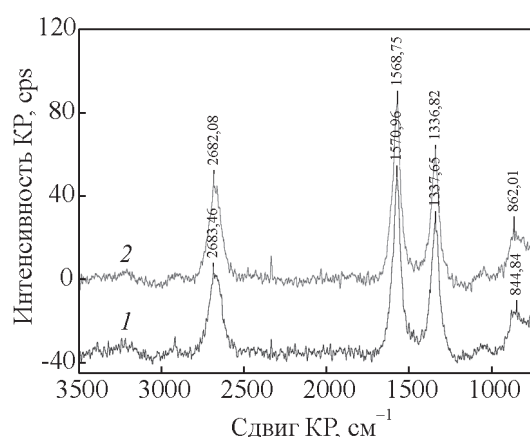


Рис. 2. КР спектры углеродных наноструктурных материалов, синтезированных на катализаторе: 1 — (Fe – 0,7Co)<sub>2,1</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 2 — (Fe – Co)<sub>2,1</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Fig. 2. Raman spectra of CNMs synthesized on catalyst: 1 — (Fe – 0,7Co)<sub>2,1</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 2 — (Fe – Co)<sub>2,1</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

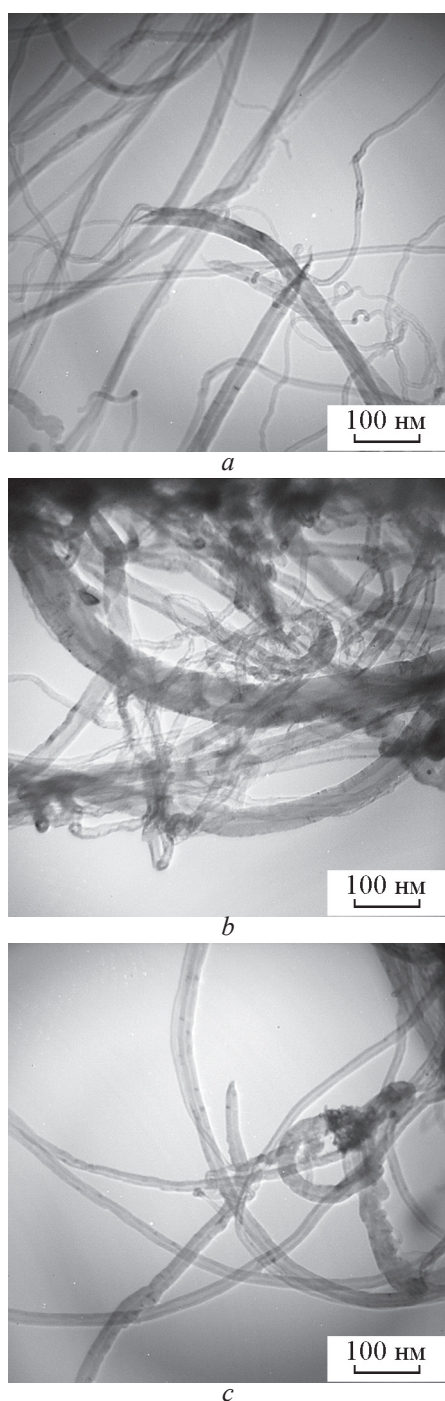


Рис. 3. ПЭМ изображения: *a* — УНТ-4Ф; *b* — УНТ-6; *c* — УНТ-6Ф.

Fig. 3. TEM of obtained CNMs: *a* — CNT-4F; *b* — CNT-6; *c* — CNT-6F.

вследствие частичного окисления при озонировании. В объеме материала УНТ-6Ф меньше тонких УНТ, чем в УНТ-6.

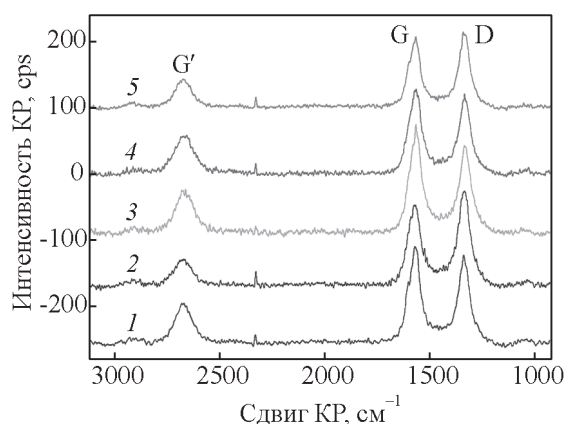
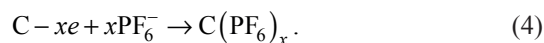


Рис. 4. КР спектры исходных (1) и окисленных в озонно-кислородной смеси УНТ на катализаторе (Co – Mo)/(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – MgO) в течение, ч: 2 — 2, 3 — 5, 4 — 6, 5 — 8.

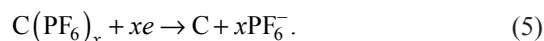
Fig. 4. Raman spectra of the initial (1) and oxidized in ozone-oxygen mixture, of the CNT (Co – Mo)/(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – MgO), h: 2 — 2, 3 — 5, 4 — 6, 5 — 8.

### Обсуждение результатов

ЦВА-зависимости исследованных материалов показывают, что функционализированные озонем УНТ-4Ф и УНТ-6Ф, а также графит, проявляют себя как катодные материалы, о чем свидетельствует наличие максимумов или площадок предельных токов в области потенциалов [+0,5 ÷ +1,5] В (3,5 – 4,5 В относительно литиевого электрода сравнения) на анодной и катодной частях зависимостей тока от потенциала электрода. Предполагаемым анодным процессом для этих материалов является интеркаляция анионов в межслоевое пространство графита, которую можно схематично выразить суммарным уравнением:



Соответственно, в катодном процессе происходит деинтеркаляция анионов:



Такое предположение основано на том, что интеркаляция лития в графит происходит в области потенциалов 0 – 1,5 В (относительно литиевого электрода сравнения), а восстановление поверхностных функциональных групп углеродного материала либо является необратимым процессом, либо не обеспечивает высокую удельную емкость при гальваностатическом циклировании. В рассматриваемом случае (табл. 1) наблюдаются удельные

Средняя за 5 циклов удельная разрядная емкость УНТ в электродах, содержащих графит

Table 1

Average over 5 cycles specific discharge capacity of CNTs in graphite-containing electrodes.

Материал	Удельная зарядная емкость, (мА·ч)/г	Удельная разрядная емкость, (мА·ч)/г	
		На общую массу электрода	На массу УНТ
УНТ-4Ф смесь с графитом	292	42,95	164,22
УНТ-6 смесь с графитом	51,2	28	277
УНТ-6Ф смесь с графитом	172	16,94	98,48
Графит	6,67	2,5	—
УНТ-4Ф	41,67	1,5	1,5
УНТ-6	303	5,97	5,97

разрядные емкости, не соответствующие процессам только на поверхности материала.

ЦВА-зависимости электродов, содержащие только УНТ, не обнаруживают обратимости в катодной области потенциалов (0,9 – 1 В или 3,9 – 4 В относительно литиевого электрода) (рис. 5, кривые 1). Эта активность проявлялась только для

смесей УНТ – графит (рис. 5а, 5с) и для графита (рис. 5d). Величина тока в максимуме катодной ветви ЦВА (в минимуме по алгебраической величине) для электродов на основе смеси УНТ – графит значительно больше, чем у графита, в связи с чем можно предположить, что катодную активность смеси обеспечивает именно УНТ. Вероятно,

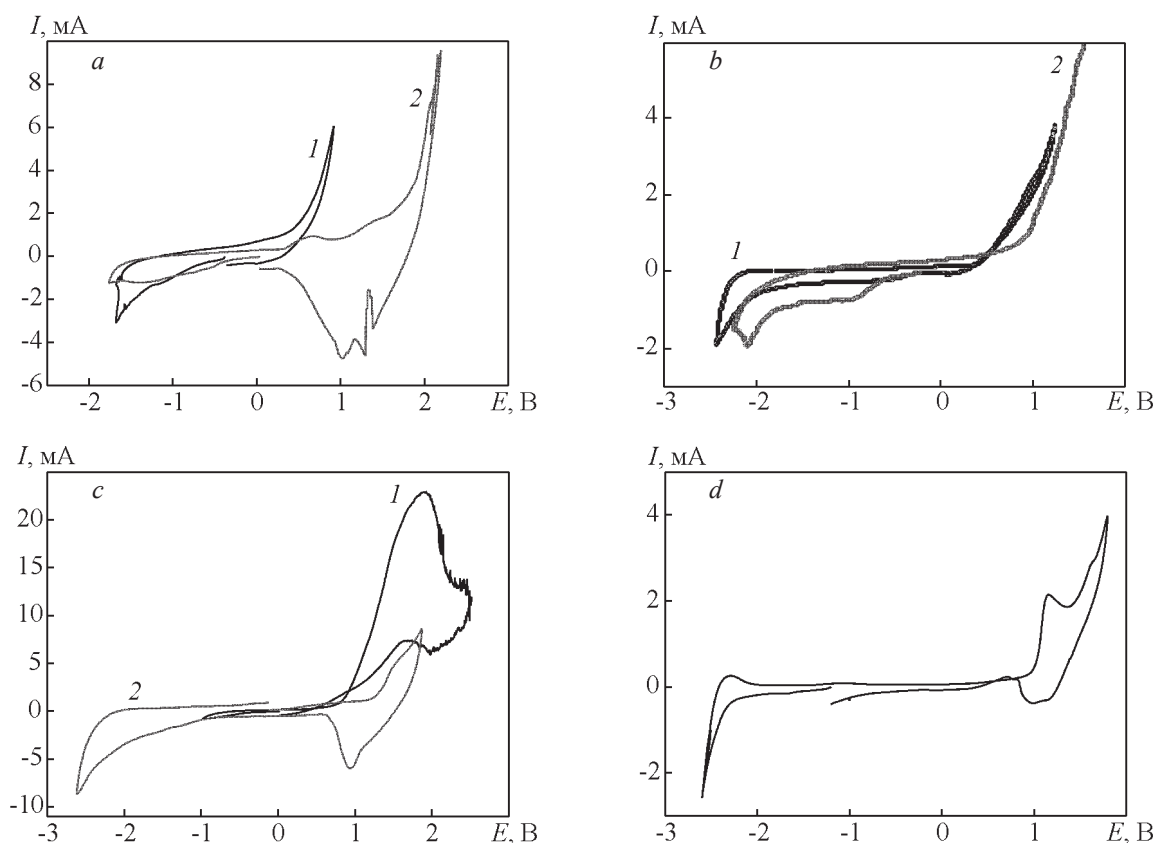


Рис. 5. ЦВА-зависимости порошка УНТ (1) и смеси УНТ + графит (2) при скорости развертки 4 мВ/с для образцов: а — УНТ-4Ф; б — УНТ-6; с — УНТ-6Ф; д — графит.

Fig. 5. CVA dependences of CNT powder (1) and mixture of CNT + graphite (2) at a sweep speed of 4 mV/s: a — CNT-4F; b — CNT-6; c — CNT-6F; d — graphite.

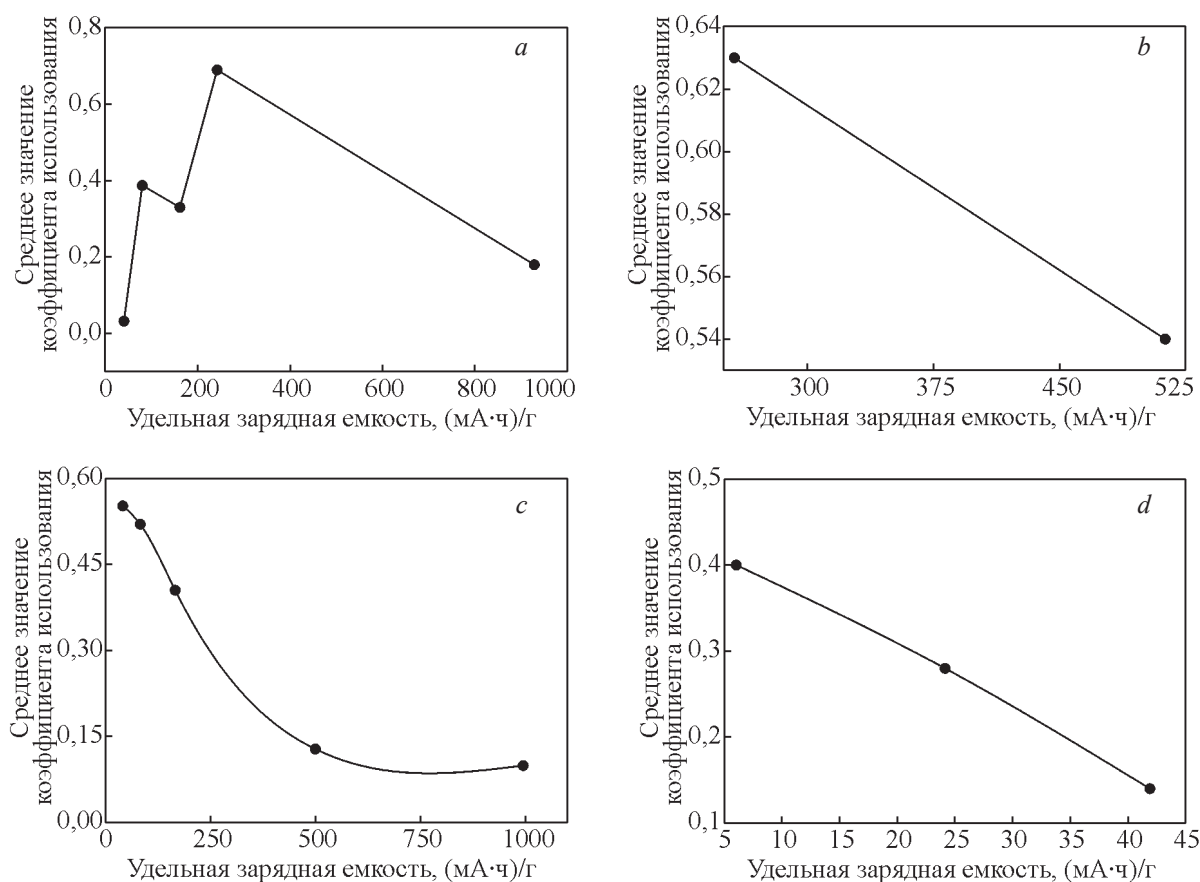


Рис. 6. Зависимость среднего коэффициента использования от удельной зарядной емкости для образцов: *a* — УНТ-4Ф; *b* — УНТ-6; *c* — УНТ-6Ф; *d* — графит.

Fig. 6. Dependence of average utilization rate on specific charging capacity: *a* — CNT-4F; *b* — CNT-6; *c* — CNT-6F; *d* — graphite.

контакт частиц графита и УНТ формирует энергетически выгодные позиции для внедрения анионов.

Гальваностатическое циклирование электродных материалов, проведенное на разную глубину заряда (разную зарядную емкость), показывает для УНТ-4Ф и УНТ-6Ф первоначальный рост среднего коэффициента использования зарядной емкости с последующим его снижением (рис. 6), что свидетельствует о существовании некоторого предела проработки объема электродов с исследуемыми материалами. В то же время нефункционализированный материал УНТ-6 демонстрирует менее значительное снижение коэффициента использования с ростом зарядной емкости.

На основании данных ЦВА (рис. 5) можно предположить, что удельная разрядная емкость исследуемых катодов, сосредоточена в УНТ, в связи с чем целесообразно рассчитать удельную емкость

по отношению к массе УНТ в смеси (табл. 1). Такой расчет показывает, что материал УНТ-6 имеет удельную емкость 277 (мА·ч)/г, примерно в 2 раза превышающую удельную емкость известных катодных материалов. Высокую удельную емкость имеют также функционализированный материал УНТ-4Ф. Материал УНТ-6Ф имеет недостаточно высокую удельную емкость при гальваностатическом циклировании, тогда как ЦВА зависимости этого материала свидетельствуют о его высокой обратимости. Так как исследованные материалы отличаются по степени дефектности графеновых слоев, можно предположить, что удельная емкость при гальваностатическом циклировании определяется степенью дефектности. Для материала УНТ-6 эта величина минимальна, что свидетельствует о том, что наиболее благоприятными условиями для диффузии интеркалируемых частиц в объеме

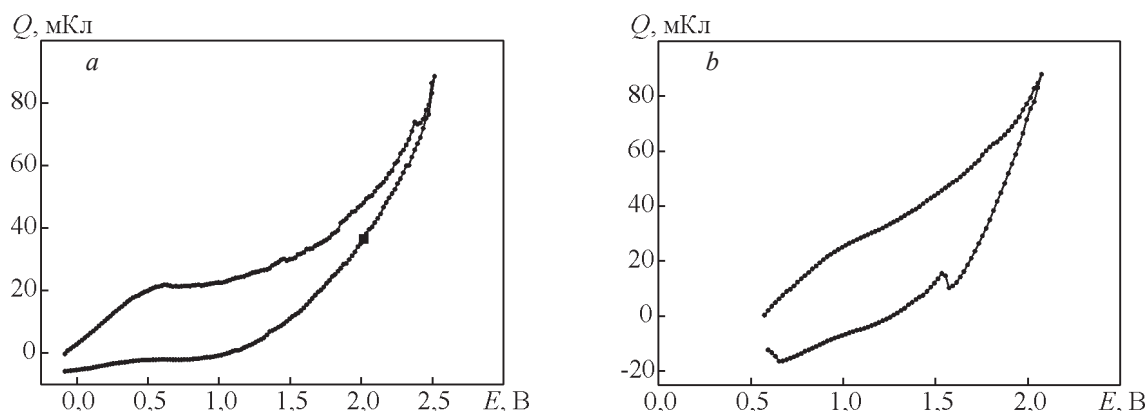


Рис. 7. Зависимости количества электричества на каждой ступени от ее потенциала: *a* — УНТ-4Ф/графит; *b* — УНТ-6Ф/графит.

Fig. 7. Dependences of amount of electricity at each stage on its potential: *a* — CNT-4F/graphite; *b* — CNT-6F/graphite.

структуры электрода является максимальной структурная упорядоченность.

Значительное возрастание удельной емкости электродов, в состав которых входит смесь УНТ с графитом, позволяет предположить, что структура для обратимой интеркаляции анионов формируется на границе раздела графит – УНТ. После внедрения анионов в эту поверхностную структуру происходит диффузия анионов в объем электрода. Из чего следует, что выбором оптимального состава и способа приготовления смеси можно усилить данный эффект.

Зависимости количества электричества от потенциала для смеси УНТ4Ф – графит в анодной области имеют три участка, что означает смену механизма интеркаляции (рис. 7). Зависимость ЭДС – состав интеркалата для этого электрода определяет отталкивание интеркалированных частиц, после чего появляется энергетический вклад деформации структуры основы, за чем следует отталкивание интеркалированных анионов в деформированной структуре. Соответственно и катодная ветвь (деинтеркаляция) асимметрична по отношению к анодной. Для образца УНТ-6Ф на зависимости ЭДС – состав интеркалата деформационных составляющих не появляется. Соответственно этому данный электрод характеризуется большей обратимостью, что проявляется и в результатах гальваностатического циклирования. В термодинамических свойствах материалов проявляется влияние графеновых слоев, деформационная составляющая, которых возникает в материалах с высокой разупорядоченностью.

Для зависимостей тока от времени отдельных ступеней для материала УНТ-6Ф (рис. 5) был проведен расчет значений коэффициентов диффузии лития согласно уравнению:

$$i(t) = \frac{F\sqrt{DA}}{\sqrt{\pi t}}, \quad (6)$$

где  $i(t)$  — зависимость тока от времени для рассматриваемой ступени потенциала,  $D$  — коэффициент диффузии,  $A$  — площадь электрода,  $F$  — постоянная Фарадея

Значения полученных коэффициентов диффузии (рис. 8) свидетельствуют о том, что для смеси УНТ-6Ф/графит характерна зависимость с макси-

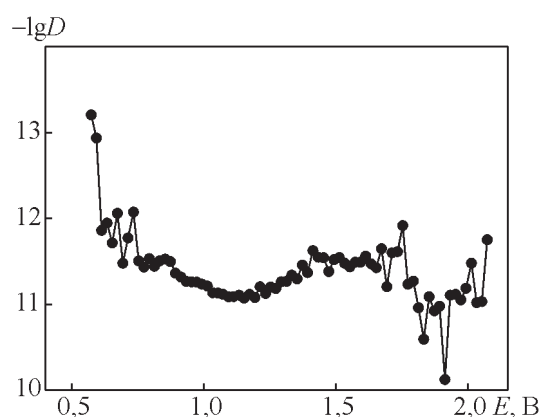


Рис. 8. Зависимость коэффициента диффузии интеркалированных анионов от потенциала на электроде УНТ-6Ф/графит.

Fig. 8. Dependence of diffusion coefficient of intercalated anions on potential for CNT-6F/graphite electrode.

мумом (минимум на графике зависимости  $-lgD - E$  соответствует максимуму на зависимости  $D - E$ ), что характерно для многих интеркаляционных соединений.

При потенциалах более +1,5 В коэффициенты диффузии снова возрастают и входят в область значений, характерных для переноса в электролите, что может быть следствием формирования на поверхности твердоэлектролитной пленки, замедляющей переход анионов в структуру.

## Выводы

Функционализированные озном углеродные нанотрубки проявляют катодную активность в области потенциалов 3,5 – 4,5 В относительно литиевого электрода, причем максимально это проявляется в электродах на основе смесей нанотрубок с графитом.

Удельная емкость смешанных электродов в катодной области возрастает с убыванием степени дефектности углеродных нанотрубок и достигает значения 277 (мА·ч)/г в пересчете на чистое вещество.

Снижение степени дефектности приводит к уменьшению деформационной составляющей ЭДС, коэффициент диффузии лития в структуре УНТ находится в диапазоне  $10^{-11} - 10^{-12}$  см<sup>2</sup>/с.

*Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта №18-53-00032 Бел\_a.*

## Литература

- Fergus J.W. Recent developments in cathode materials for lithium-ion batteries: review. *Journal of Power Sources*, 2010, v. 195, pp. 939 – 954.
- Журавлёв В.Д., Бушкова О.В., Пачуев А. В., Нефёдова К.В. Электрохимическое поведение катодного материала  $\text{Li}[\text{Ni}_{1-3}\text{Co}_{1-3}\text{Mn}_{1-3}]\text{O}_2$ , полученного в реакциях горения. *Электрохимическая энергетика*, 2015, т. 15, № 4, с. 167 – 174.
- Гусева Е.С., Попова С.С., Францев Р.К. Перспективные композиционные материалы для катодов литий-ионных аккумуляторов на основе модифицированных фуллеренами и фторид-ионами оксидов переходных металлов и РЗЭ. *Электрохимическая энергетика*, 2018, т. 18, № 4, с. 161 – 191.
- Румянцев А.М., Желнин Б.И. Литированный фосфат железа для литий-ионных аккумуляторов широкого применения. *Электрохимическая энергетика*, 2010, т. 10, № 1, с. 19 – 22.
- Kim S., Liu J., Sun K., Wang J., Shen J.D., Braun P.V. Improved performance in  $\text{FeF}_2$  conversion cathodes through use of a conductive 3D scaffold and  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ALD coating. *Adv. Funct. Mater.*, 2017, vol. 27, art. 1702783.
- Zhang R., Wang X., Wang X., Liu M., Wei S., Wang Y., Hu H. Iron fluoride packaged into 3D order mesoporous carbons as high-performance sodium-ion battery cathode material. *J. Electrochem. Soc.*, 2018, vol. 165, pp. A89 – A96.
- Zhou X., Ding J., Tang J., Yang J., Wang H., Jia M. Tailored  $\text{MoO}_3$ -encapsulated  $\text{FeF}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$  composites as high-performance cathodes for Li-ion batteries. *J. of Electroanalytical Chemistry*, 2019, art. 113227.
- Kamali A.R., Fray D.J. Tin-based materials as advanced anode materials for lithium ion batteries: a review. *Rev. Adv. Mater. Sci.*, 2011, v. 27, pp. 14 – 24.
- Li X. Tin-alloy heterostructures encapsulated in amorphous carbon nanotubes as hybrid anodes in rechargeable lithium ion batteries. *Electrochimica Acta*, 2013, v. 89, pp. 387 – 393.
- Wachtler M., Basenhard J.O., Winter M. Tin and tin-based intermetallics as new anode materials for lithium-ion cells. *Journal of Power Sources*, 2001, v. 94, pp. 189 – 193.
- Kumar S., Bhauriyal P., Pathak B. Computational insights into the working mechanism of the  $\text{LiPF}_6$  – graphite dual-ion battery. *Journal of Physical Chemistry C*, 2019, v. 123, pp. 23863 – 23871.
- Елецкий А.В., Зицерман В.Ю., Кобзев Г.А. Нанотрубочные материалы. Физические и эксплуатационные свойства, методы синтеза, энергетические применения. *Теплофизика высоких температур*, 2015, т. 53, вып. 1, с. 117 – 140.
- Zhou X., Wu G., Gao G., Cui C., Yang H., Shen J., Zhang Z. The synthesis, characterization and electrochemical properties of Multi-Wall Carbon Nanotube-induced vanadium oxide nanosheet composite as a novel cathode material for lithium ion batteries. *Electrochimica Acta*, 2012, v. 74, pp. 32 – 38. DOI:10.1016/j.electacta.2012.03.178.
- Lei X., Zhang H., Chen Y., Wang W., Ye Y., Zheng C., Shi Z. A three-dimensional  $\text{LiFePO}_4$ /carbon nanotubes/graphene composite as a cathode material for lithium-ion batteries with superior high-rate performance. *Journal of Alloys and Compounds*, 2015, v. 626, pp. 280 – 286. DOI:10.1016/j.jallcom.2014.09.169.
- Guo F., Chen W., Yang Z., Shi C., Zhou Z. Investigation on capacity decay of Li-rich LNMCO cathode material for lithium-ion batteries. *Synthetic Metals*, 2019, v. 258, pp. 116216 – 116223. DOI:10.1016/j.synthmet.2019.116216.
- Yang L.T., Wang M. B. A study on capacity fading of lithium-ion battery with manganese spinel positive electrode during cycling. *Electrochim*, 2006, v. 51, pp. 3228 – 3234.
- Ryu H.-H., Park K.-J., Yoon D.R., Aishova A., Yoon C.S., Sun Y.-K. Cathodes:  $\text{Li}[\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.09}\text{W}_{0.01}]\text{O}_2$ : a new type of layered oxide cathode with high



- cycling stability. *Adv. Energy Mater.*, 2019, v. 9, no. 44, pp. 1902698–1902705. DOI: 10.1002/aenm.201902698.
18. Park K.-J., Jung H.-Gi, Kuo L.-Y., Kaghazchi P., Yoon C.S., Sun Y.-K. Improved Cycling Stability of  $\text{Li}[\text{Ni}_{0.90}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.05}]\text{O}_2$  through microstructure modification by boron doping for Li-ion batteries. *Advanced Energy Materials*, 2018, v. 8, no. 25, pp. 1801202–1801211. DOI: 10.1002/aenm.201801202.
- ### Reference
1. Fergus J.W. Recent developments in cathode materials for lithium-ion batteries: review. *Journal of Power Sources*, 2010, vol. 195, pp. 939–954.
  2. Zhuravlev V.D., Bushkova O.V., Pachuev A.V., Nefedova K.V. Elektrokhimicheskoe povedenie katodnogo materiala  $\text{Li}[\text{Ni}_{1-3}\text{Co}_{1-3}\text{Mn}_{1-3}]\text{O}_2$ , poluchennogo v reaktsiyakh goreniya [Electrochemical behavior of  $\text{Li}[\text{Ni}_{1-3}\text{Co}_{1-3}\text{Mn}_{1-3}]\text{O}_2$  cathode material obtained in combustion reactions]. *Elektrokhimicheskaya Energetika — Electrochemical Energetics*, 2015, vol. 15, no. 4, pp. 167–174.
  3. Guseva E.S., Popova S.S., Frantsev R.K. Perspektivnyye kompozitsionnyye materialy dlya katodov lityi-ionnykh akkumulyatorov na osnove modifitsirovannykh fullerenami i fluorid-ionami oksidov perekhodnykh metallov i RZE. [Prospective composite materials for lithium ion battery cathodes based on transition metals oxide and rare earth elements oxides modified with fullerene and fluoride ions] *Elektrokhimicheskaya Energetika — Electrochemical Energetics*, 2018, vol. 18, no. 4, pp. 161–191.
  4. Rumyantsev A.M., Zhelnin B.I. Litirovannyi fosfat zheleza dlya lityi-ionnykh akkumulyatorov shirokogo primeneniya [Lithium iron phosphate for general purpose lithium ion batteries]. *Elektrokhimicheskaya Energetika — Electrochemical Energetics*, 2010, vol. 10, no. 1, pp. 19–22.
  5. Kim S., Liu J., Sun K., Wang J., Shen J.D., Braun P.V. Improved performance in  $\text{FeF}_2$  conversion cathodes through use of a conductive 3D scaffold and  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ALD coating. *Adv. Funct. Mater.*, 2017, vol. 27, art. 1702783.
  6. Zhang R., Wang X., Wang X., Liu M., Wei S., Wang Y., Hu H. Iron fluoride packaged into 3D order mesoporous carbons as high-performance sodium-ion battery cathode material. *J. Electrochem. Soc.*, 2018, vol. 165, pp. A89–A96.
  7. Zhou X., Ding J., Tang J., Yang J., Wang H., Jia M. Tailored  $\text{MoO}_3$ -encapsulated  $\text{FeF}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$  composites as high-performance cathodes for Li-ion batteries. *J. of Electroanalytical Chemistry*, 2019, art. 113227.
  8. Kamali A.R., Fray D.J. Tin-based materials as advanced anode materials for lithium ion batteries: a review. *Rev. Adv. Mater. Sci.*, 2011, vol. 27, pp. 14–24.
  9. Li X. Tin-alloy heterostructures encapsulated in amorphous carbon nanotubes as hybrid anodes in rechargeable lithium ion batteries. *Electrochimica Acta*, 2013, vol. 89, pp. 387–393.
  10. Wachtler M., Basenhard J.O., Winter M. Tin and tin-based intermetallics as new anode materials for lithium-ion cells. *Journal of Power Sources*, 2001, vol. 94, pp. 189–193.
  11. Kumar S., Bhauriyal P., Pathak B. Computational in sights into the working mechanism of the  $\text{LiPF}_6$ -graphite dual-ion battery. *Journal of Physical Chemistry C*, 2019, vol. 123, pp. 23863–23871.
  12. Eletskiy A.V., Zitserman V.Yu., Kobzev G.A. Nanougle-rodnye materialy. Fizicheskie i ekspluatatsionnye svoystva, metody sinteza, energeticheskie primeneniya [Nanocarbon materials — physical and operational properties, synthesis methods, energy applications]. *Teplofizika visokikh temperatur — High Temperature*, 2015, vol. 53, iss. 1, pp. 117–140.
  13. Zhou X., Wu G., Gao G., Cui C., Yang H., Shen J., Zhang Z. The synthesis, characterization and electrochemical properties of Multi-Wall Carbon Nanotube-induced vanadium oxide nanosheet composite as a novel cathode material for lithium ion batteries. *Electrochimica Acta*, 2012, vol. 74, pp. 32–38, DOI:10.1016/j.electacta.2012.03.178.
  14. Lei X., Zhang H., Chen Y., Wang W., Ye Y., Zheng C., Shi Z. A three-dimensional  $\text{LiFePO}_4$ /carbon nanotubes/graphene composite as a cathode material for lithium-ion batteries with superior high-rate performance. *Journal of Alloys and Compounds*, 2015, vol. 626, pp. 280–286, DOI:10.1016/j.jallcom.2014.09.169.
  15. Guo F., Chen W., Yang Z., Shi C., Zhou Z. Investigation on capacity decay of Li-rich LNMCO cathode material for lithium-ion batteries. *Synthetic Metals*, 2019, vol. 258, pp. 116216–116223, DOI:10.1016/j.synthmet.2019.116216.
  16. Yang L.T., Wang M.B. A study on capacity fading of lithium-ion battery with manganese spinel positive electrode during cycling. *Electrochim.*, 2006, vol. 51, pp. 3228–3234.
  17. Ryu H.-H., Park K.-J., Yoon D.R., Aishova A., Yoon C.S., Sun Y.-K. Cathodes:  $\text{Li}[\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.09}\text{W}_{0.01}]\text{O}_2$ : A new type of layered oxide cathode with high cycling stability. *Adv. Energy Mater.*, 2019, vol. 9, no. 44, pp. 1902698–1902705, DOI: 10.1002/aenm.201902698.
  18. Park K.-J., Jung H.-Gi, Kuo L.-Y., Kaghazchi P., Yoon C.S., Sun Y.-K. Improved cycling stability of  $\text{Li}[\text{Ni}_{0.90}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.05}]\text{O}_2$  through microstructure modification by boron doping for Li-Ion batteries. *Advanced Energy Materials*, 2018, vol. 8, no. 25, pp. 1801202–1801211, DOI: 10.1002/aenm.201801202.

Статья поступила в редакцию — 10.08.2020 г.  
после доработки — 12.09.2020 г.  
принята к публикации — 13.09.2020 г.

**Щегольков Александр Викторович** — Тамбовский государственный технический университет (392000, Тамбов, ул. Советская, 106), кандидат технических наук, доцент, Специалист в области функциональных наномодифицированных материалов для энергетики. E-mail: energynano@yandex.ru.

**Комаров Фадей Фадеевич** — Научно-исследовательское учреждение Институт прикладных физических проблем им. А.Н. Севченко (220045, Республика Беларусь, Минск, ул. Курчатова, 7), доктор физико-математических наук, профессор, член-корреспондент НАНБ, заведующий лабораторией, специалист в областях физики взаимодействия заряженных частиц и электромагнитных излучения с твердыми телами, радиационной физики твердого тела, ионной имплантации и нанотехнологий, космического материаловедения E-mail: komarovF@bsu.by.

**Липкин Михаил Семенович** — Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова (346400, Новочеркасск, ул. Просвещения, 132), доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой, специалист в области теории электродных процессов ЛИА. E-mail: lipkin@yandex.ru.

**Мильчанин Олег Владимирович** — Научно-исследовательское учреждение Институт прикладных физических проблем им. А.Н. Севченко (220045, Республика Беларусь, Минск, ул. Курчатова, 7), старший научный сотрудник, специалист в областях физики твердого тела, просвечивающей электронной микроскопии, исследования элементного состава твердотельных материалов методом Резерфордского обратного рассеяния E-mail: milchanin@bsu.by.

**Парфимович Иван Дмитриевич** — Научно-исследовательское учреждение Институт прикладных физических проблем им. А.Н. Севченко (220045, Республика Беларусь, Минск, ул. Курчатова, 7), младший научный сотрудник, специалист в области физики взаимодействия электромагнитного излучения с твердыми телами E-mail: parfimovich@bsu.by.

**Щегольков Алексей Викторович** — Тамбовский государственный технический университет (392000, Тамбов, ул. Советская, 106), аспирант, специализируется в разработке электрохромных покрытий, углеродных наноматериалов. E-mail: alexxx5000@mail.ru.

**Семенкова Анастасия Вадимовна** — Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова (346400, Новочеркасск, ул. Просвещения, 132), студентка 2-го курса магистратуры, специализируется в области синтеза электродных материалов ЛИА. E-mail: semenkovaanastasiya@mail.ru.

**Величко Анастасия Витальевна** — Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова (346400, Новочеркасск, ул. Просвещения, 132), студентка 2-го курса магистратуры, специализируется в области методов исследования электродных процессов. E-mail: nastijka1996@gmail.com.

**Чеботов Кирилл Дмитриевич** — Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова (г. Новочеркасск, 346400, ул. Просвещения, 132), студентка 1-го курса магистратуры, специалист в области технологии ЛИА. E-mail: chebotov-1997@mail.ru.

**Нохаева Вероника Андреевна** — Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова (346400, Новочеркасск, ул. Просвещения, 132), студентка 1-го курса магистратуры, специализируется в области технологии ЛИА. E-mail: veronikanohaeva@gmail.com.

## Synthesis and study of cathode materials based on carbon nanotubes for lithium-ion batteries

Alexander V. Shchegolkov, F. F. Komarov, M. S. Lipkin, O. V. Milchanin, I. D. Parfimovich, Alexey V. Shchegolkov, A. V. Semenkova, A. V. Velichko, K. D. Chebotov, V. A. Nokhaeva

This work presents a study of the conditions and possibilities for the intercalation of hexafluorophosphate anions into CNT-based electrodes. For this, cathodes based on CNTs synthesized on various (Co – Mo)/(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – MgO) and (Fe – Co)<sub>2,1</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts were produced. As a result, electrode materials were obtained at various concentrations of CNT/graphite: CNT-4F, CNT-6 and CNT-6F. The resulting electrodes were studied by cyclic voltammetry (CVA) in an electrolyte of a dissolved LiPF<sub>6</sub> salt based on EC:DEC solvents (in the ratio 1: 1: 1) with an admixture of 3 % VC at a sweep speed of 4 mV/s. Based on the obtained CVA dependences, the specific charge/discharge capacity of the electrodes CNT-4F, CNT-6 and CNT-6F was determined. The largest specific charge/discharge capacity calculated on the mass of CNTs had CNT-4F/graphite electrodes 292 and 164.22 mA·h·g<sup>-1</sup>, and the minimum specific CNT-4 electrodes without graphite, 41.67 and 1.5 mA·h·g<sup>-1</sup>, respectively. Also, the dependences of the average electrode utilization coefficient on the charge time at constant current on the cycle number at a charge of 300 s were obtained. For chronoamperograms of individual steps of the CNT-6F electrode, the values of lithium diffusion coefficients were calculated.

**Keywords:** carbon nanotubes, cyclic voltammetry (CVA), intercalation of anions.

---

**Shchegolkov Alexander** — Tambov State Technical University (Tambov, 392000, Sovetskaya St., 106), PhD (Eng), associate professor of Engineering and technology for the production of nanoproducts department, specialist in the field of functional nanomodified materials for energy. E-mail: energynano@yandex.ru.

**Fadey Komarov** — A.N. Sevchenko Institute of Applied Physical Problems of Belarussian State University (7, Kurchatov str., 220045, Minsk, Republic of Belarus), Dr Sci (Phys-Math), head of laboratory, professor, corresponding member of the National Academy of Sciences of Belarus. E-mail: komarovF@bsu.by.

**Lipkin Mikhail** — M.I. Platov South-Russian State Polytechnic University (NPI, Russia, Novochoerkassk, 346400, Prosveshcheniya str., 132), Dr Sci (Eng), professor, head of department of Chemical technologies, specialist in electrode processes theory in lithium-ion batteries. E-mail: lipkin@yandex.ru.

**Shchegolkov Alexey** — Tambov State Technical University (Tambov, 392000, Sovetskaya st., 106), graduate student of department of Engineering and technology for the production of nanoproducts, specialist in development of electrochromic coatings, carbon nanomaterials. Email: alexxx5000@mail.ru.

**Parfimovich Ivan** — A.N. Sevchenko Institute of Applied Physical Problems of Belarussian State University (7, Kurchatov str., 220045, Minsk, Republic of Belarus), junior researcher. E-mail: parfimovich@bsu.by.

**Milchanin Oleg** — A.N. Sevchenko Institute of Applied Physical Problems of Belarussian State University (7, Kurchatov str., 220045, Minsk, Republic of Belarus), senior researcher. E-mail: milchanin@bsu.by.

**Semenkova Anastasiya** — M.I. Platov South-Russian State Polytechnic University (NPI, Russia Novochoerkassk, 346400, Prosveshcheniya str., 132), second-year master of department of Chemical technologies, specialist in electrode material for lithium-ion batteries synthesis. E-mail: semenkovaanastasiya@mail.ru.

**Velichko Anastasiya** — M.I. Platov South-Russian State Polytechnic University (NPI, Russia Novochoerkassk, 346400, Prosveshcheniya str., 132), second-year master of department of Chemical technologies, specialist in electrode process investigation methods. E-mail: nastijka1996@gmail.com.

**Chebotov Kirill** — M.I. Platov South-Russian State Polytechnic University (NPI, Russia Novochoerkassk, 346400, Prosveshcheniya str., 132), first-year master of department of Chemical technologies, specialist in LIB technology. E-mail: chebotov-1997@mail.ru.

**Nokhaeva Veronika** — M.I. Platov South-Russian State Polytechnic University (NPI, Russia Novochoerkassk, 346400, Prosveshcheniya str., 132), first-year master of department of Chemical technologies, specialist in LIB technology. E-mail: veronikanohaeva@gmail.com.