

УДК 544.6

*Статья посвящается юбилею академика РАН Ирины Петровны Белецкой*

## ОДНО-, ДВУ- И МНОГОСТЕННЫЕ УГЛЕРОДНЫЕ НАНОТРУБКИ КАК ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИЕ ДОБАВКИ В КАТОДЫ ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

© 2023 г. А. В. Бабкин<sup>1,\*</sup>, А. В. Кубарьков<sup>1</sup>, О. А. Дрожжин<sup>1</sup>, С. А. Урванов<sup>2</sup>,  
И. С. Филимонов<sup>2</sup>, А. Г. Ткачев<sup>3</sup>, В. З. Мордкович<sup>2</sup>,  
В. Г. Сергеев<sup>1</sup>, член-корреспондент РАН Е. В. Антипов<sup>1,4,\*\*</sup>

Поступило 18.11.2022 г.

После доработки 30.12.2022 г.

Принято к публикации 17.01.2023 г.

В работе проведено сравнительное исследование характеристик положительных электродов на основе феррофосфата лития, содержащих добавки различных типов коммерчески доступных углеродных нанотрубок — одностенных (ОУНТ), двустенных (ДУНТ) и многостенных (МУНТ). Электрохимические характеристики катодных материалов были исследованы с помощью спектроскопии электрохимического импеданса и гальваностатического заряда/разряда. Оценена циклическая устойчивость при различных плотностях тока. Наилучшими электрохимическими характеристиками обладают катодные материалы с ОУНТ (преимущество перед ДУНТ при высоких скоростях разряда от 10С) и ДУНТ (преимущество перед ОУНТ при длительном циклировании) в составе. При длительном циклировании при плотности тока 1С наибольшую потерю емкости демонстрирует электрод на основе МУНТ. При этом электроды с ОУНТ и ДУНТ демонстрируют удовлетворительное сохранение емкости после 50 циклов заряда/разряда: свыше 94 и свыше 98% соответственно.

**Ключевые слова:** литий-ионный аккумулятор, проводящая добавка, углеродные нанотрубки, электропроводность

**DOI:** 10.31857/S268695352260074X, **EDN:** EWASMU

### ВВЕДЕНИЕ

Наиболее распространенным промышленно производимым типом аккумулятора является литий-ионный (ЛИА) [1]. Одним из недостатков литий-ионных аккумуляторов является их относительно низкая плотность энергии при высоких (3С и более) скоростях заряда/разряда, что связано с высокой поляризацией функциональных электродных слоев [2]. Основными причинами этого явления являются: низкая скорость твердотельной диффузии ионов лития ( $1 \times 10^{-16}$ – $1 \times 10^{-11}$  см<sup>2</sup> с<sup>-1</sup>) [3] и низкая электрическая проводимость материала положительного электрода (например, для феррофосфата лития  $\sim 1 \times 10^{-9}$  См см<sup>-1</sup>) [4, 5].

Эффективным решением проблемы низкой скорости диффузии ионов лития является направленный синтез наноразмерных частиц активного материала, что обеспечивает более короткие транспортные пути, снижающие время интеркаляции/деинтеркаляции и повышающие емкость аккумулятора при высоких скоростях заряда/разряда [6]. Из первичных наноразмерных частиц формируют агрегаты (как правило, сферические) размером в несколько микрон. В данной работе в качестве активного материала были использованы именно сферические частицы феррофосфата лития.

Эффективным методом решения проблемы низкой электронной проводимости является внесение проводящего компонента в состав положительных слоев [2]. Основными причинами этого явления являются: низкая скорость твердотельной диффузии ионов лития ( $1 \times 10^{-16}$ – $1 \times 10^{-11}$  см<sup>2</sup> с<sup>-1</sup>) [3] и низкая электрическая проводимость материала положительного электрода (например, для феррофосфата лития  $\sim 1 \times 10^{-9}$  См см<sup>-1</sup>) [4, 5].

Эффективным методом решения проблемы низкой электронной проводимости является внесение проводящего компонента в состав положи-

<sup>1</sup>Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, 119991 Москва, Россия

<sup>2</sup>Государственный научный центр Российской Федерации “Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов”, 108840 Москва, Россия

<sup>3</sup>ФГБОУ ВО “Тамбовский государственный технический университет”, 392000 Тамбов, Россия

<sup>4</sup>Сколковский институт науки и технологий, 121205 Москва, Россия

\*E-mail: A.V.Babkin93@yandex.ru

\*\*E-mail: evgeny.antipov@gmail.com

тельного электрода [7]. Для этих целей традиционно используется графитированная углеродная сажа [8]. Однако в последнее время активное развитие получило применение в качестве проводящей добавки углеродных наноструктурированных материалов (в частности, углеродных нанотрубок, графена и их композитов) [9–11].

Углеродные нанотрубки (УНТ) представляют собой коаксиальные квази-одномерные наноструктуры, состоящие из графена, свернутого в цилиндрические трубки. УНТ, как правило, имеют диаметр от 1 до 100 нм, а в длину могут достигать десятков сантиметров, хотя большая часть методов их синтеза обеспечивает длину не более 20–30 мкм [12, 13]. В зависимости от способа и условий синтеза могут быть получены одностенные, двустенные и многостенные УНТ. Широко известны уникальные механические свойства УНТ, а также химическая стойкость и высокая тепло- и электропроводность [14, 15].

Известно, что проводящие наполнители с большим соотношением длины к диаметру [16] обеспечивают значительно меньший порог перколяции, в сравнении с традиционно используемой углеродной сажой [17]. В этой связи актуальными научными задачами являются анализ влияния различных типов УНТ на электрохимические характеристики положительного электрода и определение взаимосвязи между структурой УНТ и характеристиками катодных материалов. Целью настоящей работы было сравнение эффективности проводящих добавок различных типов УНТ — одностенных (ОУНТ), двустенных (ДУНТ) и многостенных (МУНТ) — в материалы положительного электрода на основе феррофосфата лития.

## ЭКСПЕРИМЕНТ

**Материалы.** В качестве активного материала для приготовления катодных композитов использовались сферические частицы  $\text{LiFePO}_4$  (LFP) (BTR New Energy Materials, Китай). Содержание углерода в LFP по данным термогравиметрии [18] составляло 3.2 мас. %.

Одностенные углеродные нанотрубки Tuball™ (OCSiAl, Россия) перед использованием очищали от примесей в соляной кислоте. Двустенные углеродные нанотрубки (ООО “ИНФРА Технологии”, Россия), были использованы в форме ~0.5 мас. % дисперсии в *N*-метилпирролидоне (NMP, Acros Organics). Предварительно очищены от примесей, как описано в работе [19]. Многостенные углеродные нанотрубки “Таунит-М” (ООО “НаноТехЦентр”, Россия).

В качестве связующего при получении катодных дисперсий использовался поливинилиденфторид (PVDF, Solef 5130, Solvay) в виде 10%

раствора в NMP. Концентрация связующего в катодной дисперсии для всех получаемых электродов составляла 20 мг мл<sup>-1</sup>. В качестве токосъемника использовали плакированную углеродом алюминиевую фольгу (Gelion LIB, Китай).

**Получение композиционного катодного материала на основе LFP и различных типов УНТ.** Необходимое количество ОУНТ, ДУНТ или МУНТ диспергировали в растворе NMP в течение 10 мин в ультразвуковом диспергаторе Vibra-Cell VCX 750 (Sonics Materials Inc., 20 кГц). Полученную смесь перемешивали в течение ~8 ч. Затем вносили активный материал (LFP) и перемешивали полученную смесь LFP–УНТ в течение ~4 ч. Затем вносили заданное количество 10% раствора PVDF в NMP и оставляли перемешиваться в течение 16 ч. Полученные вязкие суспензии наносили сплошным слоем заданной толщины (~300 мкм) на алюминиевую фольгу с помощью аппликатора AY1-300 (Novotest, Россия); высушивали при 60°C, прокатывали на вальцах. Вырезали электроды площадью 2 см<sup>2</sup>, взвешивали для оценки удельной загрузки активного материала. Полученные электроды сушили в вакууме при 110°C в течение 12 ч.

Активный слой положительного электрода содержал (масс.): LFP — 98%, PVDF — 1.75%, УНТ — 0.25%. Для сравнения также готовили катод без добавления УНТ, содержащий (масс.): LFP — 98% и PVDF — 2%. Использовали электроды с одинаковой загрузкой активного компонента на единицу площади ( $8.4 \pm 0.1$  мг см<sup>-2</sup>).

**Методы исследования.** Изображения исходных УНТ и катодных материалов LFP–PVDF–УНТ были получены методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с использованием микроскопа JEOL JSM-6490LV (Япония).

Электропроводность положительных электродов измеряли четырехзондовым методом с помощью прибора Loresta GP MCP T610 (Mitsubishi Chemical, Япония). Пленки для измерения электропроводности готовили методом капельного литья суспензий катодного материала на основе LFP и различных типов УНТ.

Электрохимические свойства катодных материалов исследовали в двухэлектродных ячейках с литиевым анодом. Ячейки собирали в перчаточном боксе LABstar (mBraun, Германия) в атмосфере аргона (содержание  $\text{O}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  менее 0.5 ppm). В качестве электролита использовали 1 М раствор  $\text{LiPF}_6$  в смеси этиленкарбоната и диэтилкарбоната (1 : 1 по объему). В качестве сепаратора использовали мембрану из стекловолокна (Schleicher & Schuell MicroScience, Германия).

Спектры электрохимического импеданса ячеек измеряли с помощью потенциостата-гальваностата Autolab PGSTAT302N (Нидерланды) в

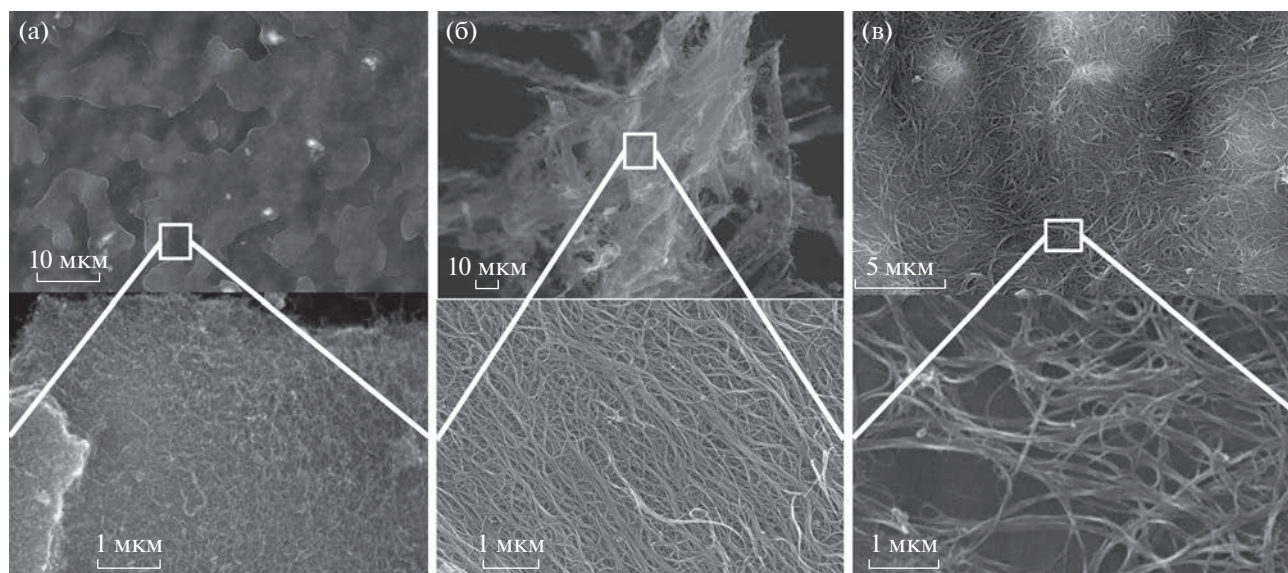


Рис. 1. СЭМ-изображения МУНТ (а), ДУНТ (б) и ОУНТ (в).

диапазоне частот от 100 кГц до 0.1 Гц (5 точек на декаду) при амплитуде напряжения 5 мВ.

Гальваностатические эксперименты проводили на потенциостате Р-20Х8 (“Electrochemical Instruments”, Россия) при плотностях тока от  $C/10$  ( $17 \text{ mA g}^{-1}$ ) до  $10C$  ( $1.7 \text{ A g}^{-1}$ ). Эксперименты по гальваностатическому заряду/разряду проводили в диапазоне потенциалов 2.0–4.1 В относительно  $\text{Li/Li}^+$ . Удельные емкости нормировали на массу LFP.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

*Исследование исходных УНТ.* Результаты электроно-микроскопического исследования представлены на рис. 1.

Из анализа представленных микрофотографий можно сделать вывод, что тенденция к образованию плотных протяженных пучков наиболее выражена именно для малослойных углеродных нанотрубок (ОУНТ и ДУНТ).

Вклад нанотрубок в электрическую проводимость композитного катода определяется двумя факторами: доступной поверхностью контакта УНТ–LFP и способностью к образованию протяженных перколяционных структур. ОУНТ, обладающие наибольшей величиной удельной поверхности (расчетная  $600\text{--}700 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$ , паспортная на материал  $1000 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$ ), очевидно обеспечивают и наибольшую поверхность контакта на единицу массы. ДУНТ с удельной поверхностью  $300\text{--}350 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$  [20] и МУНТ с еще меньшей величиной удельной поверхности (расчетная  $80\text{--}130 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$ , паспортная на материал  $\geq 270 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$ ) следуют за ОУНТ в этом ряду.

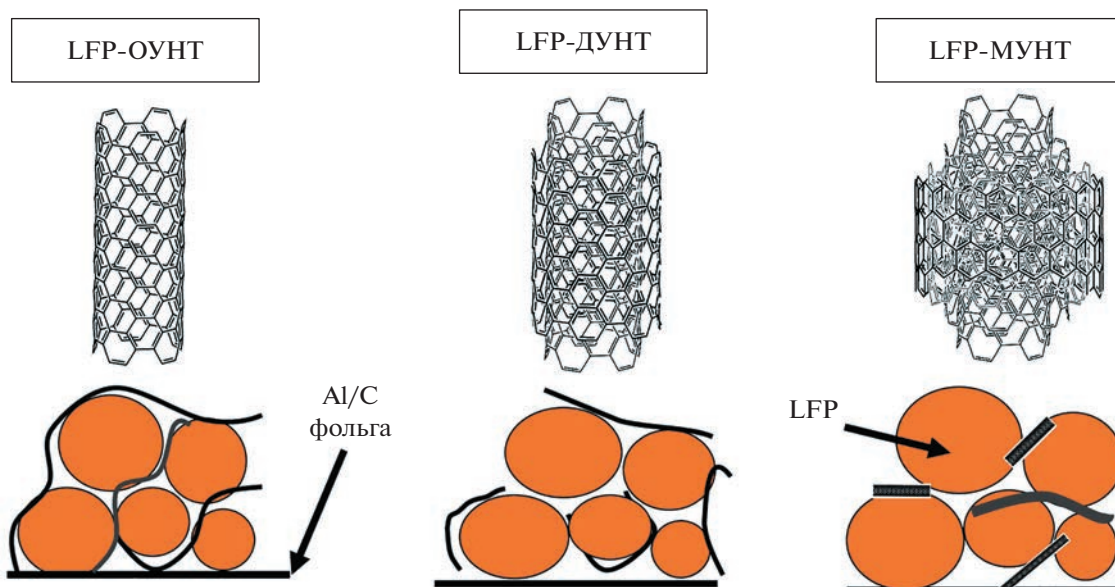
С учетом данных, полученных при анализе микрофотографий, предложена схема распределения различных типов УНТ в структуре катодного материала на основе сферических частиц LFP, представленная на рис. 2.

При формировании перколяционной структуры имеют значение как длина индивидуальной нанотрубки, так и склонность к образованию агрегатов. Длины индивидуальных нанотрубок ОУНТ и МУНТ, по данным производителей, сопоставимы, а длина ДУНТ значительно выше. При введении в катодную дисперсию одинакового по массе количества различных нанотрубок начальное преимущество имеют ОУНТ, так как удельная масса ОУНТ на единицу длины втрое ниже, чем у ДУНТ, и на порядок ниже, чем у МУНТ, т.е. количество индивидуальных нанотрубок, соответственно, больше.

Таким образом, можно предположить, что ОУНТ и ДУНТ имеют больший потенциал для применения в качестве проводящих добавок в катодный материал.

*Физико-химические свойства катодных материалов.* Одним из ключевых параметров для применения катодного материала является его электропроводность. Исследованные катодные материалы имеют электропроводность (в  $\text{Cm cm}^{-1}$ , показано в порядке убывания): ОУНТ ( $2.5 \pm 0.5$ ) > ДУНТ ( $(2.5 \pm 0.5) \times 10^{-2}$ ) > МУНТ ( $(1.2 \pm 0.2) \times 10^{-3}$ ) > без добавок ( $(3.5 \pm 0.5) \times 10^{-4}$ ).

Добавление 0.25% МУНТ приводит к росту проводимости в  $\sim 3.5$  раза для катодного материала LFP–PVDF–МУНТ (состав 98–1.75–0.25 мас. %). Замена МУНТ в составе электрода на ДУНТ приводит к росту проводимости в  $\sim 20$  раз (на два по-



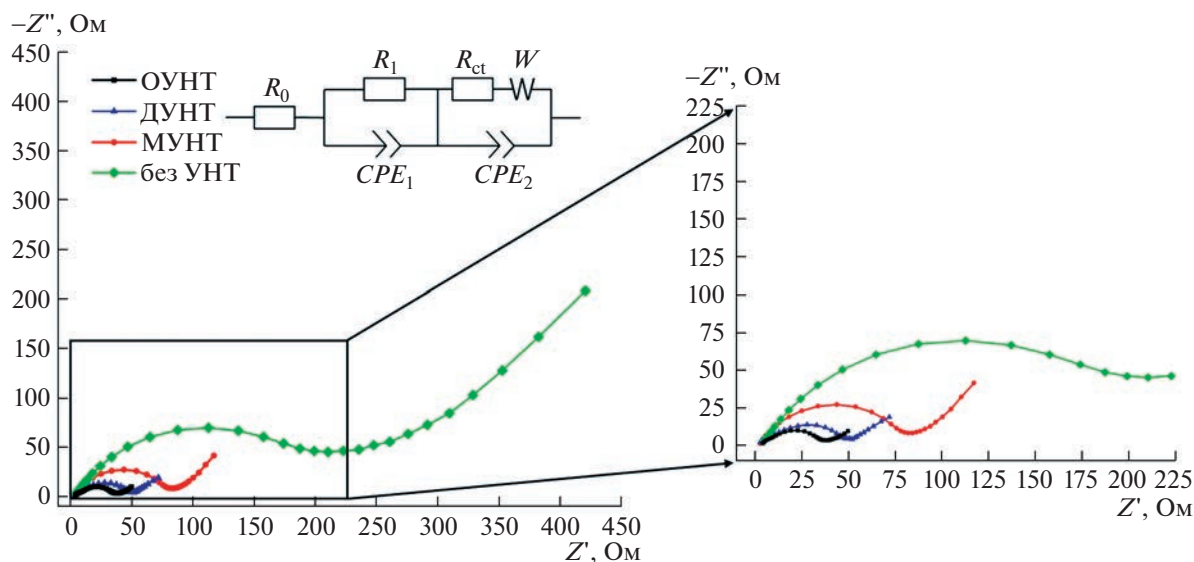
**Рис. 2.** Схема расположения различных типов УНТ (ОУНТ, ДУНТ, МУНТ) в структуре катодного материала на основе феррофосфата лития.

рядка выше, чем у исходного состава). Наилучшую электропроводность демонстрирует электрод с ОУНТ в составе.

Спектры электрохимического импеданса, которые отражают сопротивление системы протекающему через нее переменному току, для ячеек с различным составом положительного электрода представлены на рис. 3. Известно, что сопротивление переноса заряда ( $R_{ct}$ ) зависит от многих

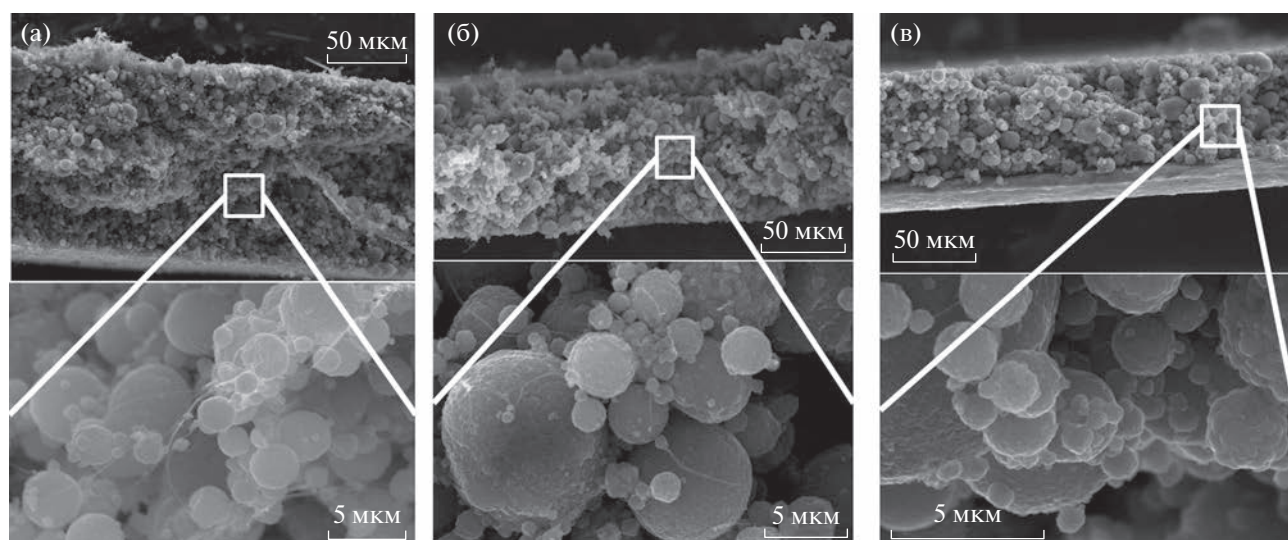
факторов – эффективности электрических контактов в электроде, строения границы раздела фаз, энергии сольватации/десольватации катионов лития и т.д. [21].

На основании рис. 3 можно сделать вывод, что наибольшим сопротивлением переноса заряда, рассчитанным с использованием представленной эквивалентной схемы, обладает система без электропроводящей добавки (рис. 3, зеленая кривая).



**Рис. 3.** Спектры электрохимического импеданса для составов с различным типом УНТ при степени разряда 50%. Эквивалентная схема замещения:  $R_0$ ,  $R_1$ ,  $R_{ct}$  – резистивные элементы,  $CPE_1$ ,  $CPE_2$  – элементы постоянной фазы,  $W$  – элемент Варбурга.





**Рис. 4.** СЭМ-изображения структуры электродных слоев с различными типами УНТ в составе: ОУНТ (а), ДУНТ (б), МУНТ (в).

Электрохимическая система, содержащая МУНТ, имеет наибольшее сопротивление (красная кривая) среди катодных материалов с УНТ. При этом ячейка с электродами на основе ДУНТ характеризуется значительно меньшей величиной  $R_{ct}$ , чем система с МУНТ в составе. Наименьшим сопротивлением обладает система с ОУНТ в составе (черная кривая). Полученные данные коррелируют с предположениями о том, что ОУНТ формируют большее количество проводящих путей на единицу массы, чем ДУНТ и МУНТ. Это способствует снижению сопротивления катодного материала и всей электрохимической системы (рис. 3).

Морфология полученных композиционных электродных материалов была исследована методом сканирующей электронной микроскопии (рис. 4). На представленных микрофотографиях можно идентифицировать частицы активного материала сферической формы. Следует отметить, что сферы имеют достаточно широкое распределение по размерам, позволяющее частицам меньшего диаметра располагаться в полостях между частицами большего диаметра, что способствует повышению насыпной плотности и, как следствие, удельных характеристик катодного материала [22].

На изображениях электродов с ОУНТ (рис. 4а) и ДУНТ (рис. 4б) отчетливо видны протяженные пучки УНТ, преимущественно расположенные на поверхности частиц активного материала. Важно также отметить, что некоторые пучки УНТ одновременно контактируют с несколькими частицами активного материала, обеспечивая электрический контакт между углеродными покрытиями соседних частиц и способствуя эффективному электронному транспорту в катодном композите.

На изображении катодного материала с МУНТ (рис. 4в) в составе электрода идентифицировать пучки УНТ, соединяющие соседние частицы активного материала, достаточно сложно. Возможно, это связано с меньшим размером частиц МУНТ, в сравнении с ОУНТ и ДУНТ, и методами СЭМ их не просто идентифицировать в плотно упакованной структуре электрода. Вероятно также, что в выбранных условиях диспергируемость МУНТ недостаточно эффективна, и в составе катодного материала они присутствуют в форме аморфных микрометровых агломератов, что дополнительно осложняет их идентификацию. В материалах с ОУНТ и ДУНТ пучки трубок присутствуют в различных частях катодного материала, что позволяет говорить об относительной равномерности их распределения.

Результаты СЭМ подсказывают, что наилучшими электрохимическими характеристиками будут обладать образцы с ОУНТ и ДУНТ в составе, так как строение этих типов УНТ позволяет сформировать множество электропроводящих путей, способных не только задействовать значительную часть активного материала, но и формировать гибкую структуру, которая способна к обратимым деформациям при изменении объема частиц активного материала в процессах интеркаляции/деинтеркаляции ионов лития (рис. 4).

В рамках работы были проанализированы электрохимические характеристики полученных катодных материалов, в том числе при различных скоростях заряда/разряда (рис. 5).

Наименьшей удельной емкостью при плотности тока  $C/10$  обладает катодный материал, не содержащий проводящей добавки (рис. 5а, зеленая кривая). Следует отметить, что разница в удель-

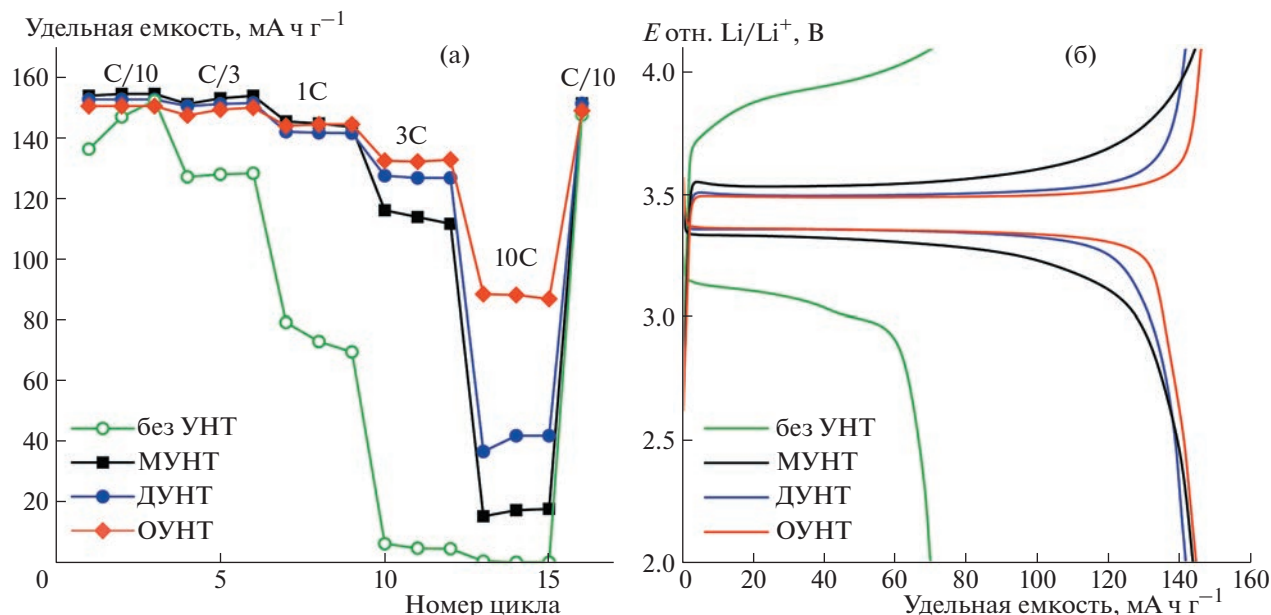


Рис. 5. Удельные емкости при различных токах заряда/разряда (а), гальваностатические зарядно-разрядные кривые для катодных материалов с различными типами УНТ при плотности тока 1C (170 mA g<sup>-1</sup>) (б).

ной емкости с катодными материалами, содержащими проводящие добавки, незначительна, что позволяет утверждать, что при низких скоростях заряда/разряда электропроводность всех рассмотренных материалов оказывается достаточной для эффективного протекания электрохимической реакции, и не лимитирует ее [23]. При этом дальнейшее увеличение плотности тока до C/3 наглядно демонстрирует важность электропроводящих свойств катодного материала. Удельная емкость состава без УНТ уже заметно ниже, чем для аналогичных систем, содержащих проводящую добавку. В дальнейшем, при увеличении плотности тока, тенденция становится более выраженной.

При плотности тока 3C начинает проявляться различие удельных характеристик для катодных материалов с различным типом проводящей добавки. Наименьшей емкостью обладает образец с МУНТ в составе, при этом ДУНТ и ОУНТ имеют схожие характеристики (рис. 5а). При плотности тока 10C различие емкостей становится более выраженным, при этом приемлемое сохранение удельной емкости демонстрирует только образец с ОУНТ в составе (примерно 2/3 от значений, полученных при плотности тока C/10). При этом состав без проводящей добавки при плотности тока 3C и выше демонстрирует удельную емкость близкую к 0, что может быть связано с высокой поляризацией, вызванной низкой электронной проводимостью положительного электрода [24]. Несмотря на тот факт, что катодный материал с ОУНТ в составе обладает значительным преимуществом в удельной электропроводности, разли-

чие в эксплуатационных характеристиках очевидно только при высоких (3C и более) скоростях заряда/разряда (рис. 5). Важно также отметить, что экспериментально определяемая емкость катодного материала зависит не только от электронной проводимости, но и многих других параметров электрохимической системы — ионной проводимости электролита в порах электрода и сепаратора, скорости диффузии ионов лития через поры электрода, сепаратор и твердую фазу частиц активного материала. В данном случае морфология и структура проводящей добавки могут влиять на пористость электрода и скорость диффузии электролита через пористое пространство катодного материала. В частности, в работе [25] показано, что емкость катодных материалов зависит от проводимости только при высоких плотностях тока и при значениях проводимости  $\sigma \approx 1 \times 10^{-2}$  См см<sup>-1</sup> и ниже. Именно поэтому мы не наблюдаем столь значительного различия в емкостных характеристиках катодных материалов с ОУНТ и ДУНТ в составе.

На рис. 5б представлены гальваностатические зарядно-разрядные кривые для исследуемых катодных материалов при плотности тока 1C для третьего цикла, позволяющие судить о величине перенапряжения электрода, возникающего из-за недостаточной эффективности транспорта носителей заряда [26, 27]. Очевидно, что катодный материал, не имеющий проводящей добавки, демонстрирует значительный гистерезис потенциалов, и, как следствие, крайне низкую емкость (рис. 5б, зеленая кривая). При этом среди составов с различным типом УНТ наибольшее перена-

пряжение при заряде/разряде демонстрирует катодный материал с МУНТ (рис. 5б, черная кривая). Составы с ОУНТ и ДУНТ имеют схожие величины потенциала разряда, при этом для ДУНТ протяженность зарядного/разрядного плато несколько меньше, что говорит о меньшей удельной энергии системы в целом.

На рис. 6 представлены результаты исследования потери емкости при длительном циклировании. Использование МУНТ в качестве проводящей добавки приводит к значительному снижению удельной емкости уже после 50 циклов. Катодный материал с МУНТ в составе имеет значительно меньшую емкость при плотности тока 1С, связанную с низкой проводимостью. Известно, что процессы литирования/делитирования сопровождаются и изменением объема частиц LFP [26]. Вероятно, этот процесс достаточно быстро приводит к потере контакта с агломератами МУНТ. Учитывая малую величину их активной удельной поверхности (в сравнении с остальными типами УНТ), вероятность повторного возникновения контакта с частицами активного материала низка. Это способствует снижению количества доступного для электрохимических процессов активного материала, росту поляризации и, как следствие, быстрому снижению емкостных характеристик.

При этом положительные электроды с ОУНТ и ДУНТ в составе демонстрируют стабильность удельной емкости в течение 50 циклов заряда/разряда (рис. 6). Очевидно, что большая длина этих типов УНТ способствует образованию большего количества контактов с частицами активного материала, и соответственно, электрон-проводящих путей [27]. А лучшая гибкость, обусловленная меньшим количеством слоев, обеспечивает возможность обратимых деформаций в процессах заряда/разряда, что позволяет сохранять удельную емкость электрода при длительном циклировании.

Полученные в работе данные систематизированы в табл. 1.

Очевидно, что из всех исследуемых составов и соотношений исходных компонентов наилучшими электрохимическими характеристиками обладают катодные материалы с ОУНТ (преимущество

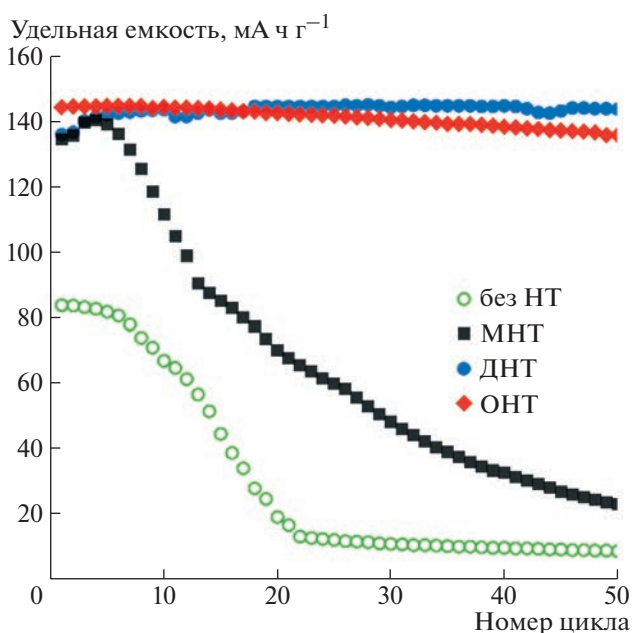


Рис. 6. Циклические характеристики катодных материалов на основе LFP и разных типов УНТ при скоростях заряда/разряда 1С ( $170 \text{ мА г}^{-1}$ ).

ство перед ДУНТ при высоких скоростях разряда от 10С) и с ДУНТ (преимущество перед ОУНТ при длительном циклировании). При этом анализ показателей, представленных в табл. 1, говорит также о потенциальных возможностях эффективного применения ДУНТ в качестве проводящей добавки в положительные электроды литий-ионных аккумуляторов. При незначительном (менее 5%) различии материалов с ОУНТ и ДУНТ в удельной емкости при высоких (3С) скоростях заряда/разряда, электроды с ДУНТ в составе демонстрируют большую величину сохранения емкости при длительном циклировании.

Следует также отметить, что используемые в литературе массовые загрузки различных типов УНТ в материалах положительного электрода достаточно разрозненны и, как правило, превышают 0.5 мас. %. В нашем случае содержание УНТ в два раза меньше. При этом удельные емкости электродов с ОУНТ и ДУНТ при высоких плотностях тока превышают емкости большинства

Таблица 1. Электрохимические характеристики катодных материалов

| Проводящая добавка | Удельная емкость разряда при 1С/10, $\text{мА ч г}^{-1}$ | Удельная емкость разряда при 3С, $\text{мА ч г}^{-1}$ | Сохранение емкости после 50 циклов (1С), % | Гистерезис потенциалов, $\Delta E$ (при плотности тока 1С), мВ | $R_{ct}$ , Ом |
|--------------------|----------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------|--------------------------------------------|----------------------------------------------------------------|---------------|
| —                  | 147                                                      | 5                                                     | 27                                         | 72                                                             | 203           |
| МУНТ               | 151                                                      | 114                                                   | 17                                         | 22                                                             | 78.4          |
| ДУНТ               | 150                                                      | 127                                                   | 98.6                                       | 14                                                             | 44.2          |
| ОУНТ               | 150                                                      | 132                                                   | 94.5                                       | 13                                                             | 32.1          |

аналогичных электродов, описанных в литературе [28–30].

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В представленной работе получены композиционные катодные материалы на основе феррофосфата лития и различных типов УНТ в качестве проводящей добавки. В работе впервые сопоставлены характеристики электродов, полученных с добавками ОУНТ, ДУНТ и МУНТ при прочих равных условиях. Определены основные базовые параметры полученных электродных материалов. Наиболее высокой электропроводностью обладает электрод с ОУНТ в составе ( $2.5 \pm 0.5$  См см<sup>-1</sup>). Экспериментально установлено, что при высоких скоростях заряда/разряда наилучшие характеристики демонстрирует система с ОУНТ в составе, что объясняется их физико-механическими и проводящими свойствами, способствующими снижению сопротивления системы. Однако в процессе циклирования при плотности тока 1С составы с ДУНТ и ОУНТ демонстрируют схожие характеристики (удельная разрядная емкость, кулоновская эффективность, разность потенциалов при заряде/разряде), при этом кулоновская эффективность системы с ДУНТ несколько выше.

Таким образом, можно сделать вывод, что при разработке опытных технологий получения эффективного композиционного катодного материала очень важен выбор проводящей добавки. Повидимому, для достижения наилучших эксплуатационных характеристик УНТ должны иметь большую длину и/или соотношение длины к диаметру, высокие проводящие характеристики (низкую степень дефектности) и малое количество слоев. При прочих равных условиях именно такие структуры позволят значительно снизить долю электрохимически неактивного компонента и достичь наилучших эксплуатационных характеристик катодных материалов.

При введении в положительный электрод одинакового по массе количества различных нанотрубок значительное начальное преимущество имеют ОУНТ, так как удельная масса ОУНТ на единицу длины втрое ниже, чем у ДУНТ, и на порядок ниже, чем у МУНТ, т.е. количество индивидуальных нанотрубок соответственно больше. Вероятно, в промышленных технологиях может оказаться более предпочтительным использование большей концентрации “тяжелых” нанотрубок, но не столь дорогостоящих, как ОУНТ.

Важными остаются вопросы равномерности распределения частиц внутри структуры композиционного материала положительного электрода. По нашему мнению, они должны подбираться и могут быть оптимизированы только индивиду-

ально под каждую конкретную систему “диспергируемое вещество—дисперсионная среда”.

Таким образом, полученные в представленной работе результаты позволят целенаправленно оптимизировать состав и структуру проводящих добавок для получения эффективных катодных материалов с высокими эксплуатационными характеристиками.

### ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 17-73-30006).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Natarajan S., Aravindan V. // ACS Energy Lett. 2018. V. 3. № 9. P. 2101–2103. <https://doi.org/10.1021/acseenergylett.8b01233>
2. Heidari E.K., Kamyabi-Gol A., Sohi M.H., Ataie A. // J. Ultrafine Grained Nanostruct. Mater. 2018. V. 51. № 1. P. 1–12. <https://doi.org/10.22059/JUFGNSM.2018.01.01>
3. Satyavani T.V.S.L., Ramya Kiran B., Rajesh Kumar V., Srinivas Kumar A., Naidu S.V. // Eng. Sci. Technol., Int. J. 2016. V. 19. № 1. P. 40–44. <https://doi.org/10.1016/j.jestech.2015.05.011>
4. Shih J., Lin G., James Li Y., Tai-Feng Hung, Rajan J., Karupiah C., Chun-Chen Y. // Electrochim. Acta. 2022. V. 419. 140356. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2022.140356>
5. Rajoba S.J., Jadhav L.D., Patil P.S., Tyagi D.K., Varma S., Wani B.N. // J. Electron. Mater. 2017. V. 46. P. 1683–1691. <https://doi.org/10.1007/s11664-016-5212-z>
6. Zhou X., Wang F., Zhu Y., Liu Z. // J. Mater. Chem. 2011. V. 21. P. 3353–3358. <https://doi.org/10.1039/C0JM03287E>
7. Liu T., Sun S., Zhao Z., Li X., Sun X., Cao F., Wu J. // RSC Adv. 2017. V. 7. P. 20882–20887. <https://doi.org/10.1039/C7RA02155K>
8. Qi X., Bliznac B., DuPasquier A., Miodrag Ol., Li J., Winter M. // Carbon. 2013. V. 64. P. 334–340. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2013.07.083>
9. Ji X., Mu Y., Liang J., Jiang T., Zeng J., Lin Z., Lin Y., Yu J. // Carbon. 2021. V. 176. P. 21–30. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2021.01.128>
10. Juarez-Yescas C., Ramos-Sánchez G., González I. // J. Solid State Electrochem. 2018. V. 22. P. 3225–3233. <https://doi.org/10.1007/s10008-018-4021-0>
11. Chen Y., Zhang H., Chen Y., Qin G., Lei X., Liu L. // Mater. Sci. Forum. 2018. V. 913. P. 818–830. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/msf.913.818>
12. Fiyadh S.S., AlSaadi M.A., Jaafar W.Z., AlOmar M.Kh., Fayaed S.S., Mohd N.S., Hin L.S., El-Shafie A. // J. Cleaner Prod. 2019. V. 230. P. 783–793. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.05.154>
13. Zhang R., Zhang Y., Zhang Q., Xie H., Qian W., Wei F. // ACS Nano. 2013. V. 7. № 7. P. 6156–6161. <https://doi.org/10.1021/nn401995z>
14. Garg A., Chalak H.D., Belarbi M.-O., Zenkour A.M., Sahoo R. // Compos. Struct. 2021. V. 272. P. 114234. <https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2021.114234>



15. Zhang S., Hao A., Nguyen N., Oluwalowo A., Liu Z., Dessureault Y., Gyu J.P., Liang R. // Carbon. 2019. V. 144. P. 628–638.  
<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2018.12.091>
16. Li J., Ma P., Chow W., To C., Tang B. Kim J.-K. // Adv. Funct. Mater. 2007. V. 17. P. 3207–3215.  
<https://doi.org/10.1002/adfm.200700065>
17. Wang K., Wu Y., Luo S., He X., Wang J., Jiang K., Fan S. // J. Power Sources. 2013. V. 233. P. 209–215.  
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.01.102>
18. Belharouak I., Johnson C., Amine K. // Electrochem. Commun. 2005. V. 7. № 10. P. 983–988.  
<https://doi.org/10.1016/j.elecom.2005.06.019>
19. Filimonenkov I.S., Urvanov S.A., Zhukova E.A., Karaeva A.R., Skryleva E.A., Mordkovich V.Z., Tsirlina G.A. // J. Electroanal. Chem. 2018. V. 827. P. 58–63.  
<https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2018.09.004>
20. Filimonenkov I.S., Urvanov S.A., Kazennov N.V., Tarelkin S.A., Tsirlina G.A., Mordkovich V.Z. // J. Appl. Electrochem. 2022. V. 52. P. 487–498.  
<https://doi.org/10.1007/s10800-021-01652-z>
21. Meddings N., Heinrich M., Overney F., Lee J.S., Ruiz V., Napolitano E., Seitz S., Hinds G., Raccichini R., Gaberšček M., Park J. // J. Power Sources. 2020. V. 480. P. 228742.  
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2020.228742>
22. Zhao N., Zhi X., Wang L., Liu Y., Liang G. // J. Alloys Compd. 2015. V. 645. P. 301–308.  
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.05.097>
23. Jin B., Gu H.B., Zhang W., Park K.H., Sun G. // J. Solid State Electrochem. 2008. V. 12. P. 1549–1554.  
<https://doi.org/10.1007/s10008-008-0509-3>
24. Wei X., Guan Y., Zheng X., Zhu Q., Shen J., Qiao N., Zhou S., Xu B. // Appl. Surf. Sci. 2018. V. 440. P. 748–754.  
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.01.201>
25. Tian R., Alcalá N., O'Neill S.J., Horvath D.V., Coelho J., Griffin A.J., Zhang Y., Nicolosi V., O'Dwyer C., Coleman J.N. // ACS Appl. Energy Mater. 2020. V. 3. № 3. P. 2966–2974.  
<https://doi.org/10.1021/acsaem.0c00034>
26. Dreyer W., Jamnik J., Gohlke C., Huth R., Moskon J., Gaberscer M. // Nat. Mater. 2010. V. 9. P. 448–453.  
<https://doi.org/10.1038/nmat2730>
27. Fu Y., Wei Q., Zhang G., Zhong Y., Moghimian N., Tong X., Sun S. // Materials. 2019. V. 12. P. 842.  
<https://doi.org/10.3390/ma12060842>
28. Zeng H., Ji X., Tsai F., Zhang Q., Jiang T., Li R. K.Y., Shi H., Luan S., Shi D. // Solid State Ionics. 2018. V. 320. P. 92–99.  
<https://doi.org/10.1016/j.ssi.2018.02.040>
29. Li J., Ma P., Chow W., To C., Tang B., Kim J.-K. // Adv. Funct. Mater. 2007. V. 17. P. 3207–3215.  
<https://doi.org/10.1002/adfm.200700065>
30. Liu X.-M., Huang D.Z., Oh S.-W., Zhang B., Ma P.-C., Yuen M.M.F., Kim J.-K. // Compos. Sci. Technol. 2012. V. 72. № 2. P. 121–144.  
<https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2011.11.019>
31. Napol'skiy F., Avdeev M., Yerdauletov M., Ivankov O., Bocharova S., Ryzhenkova S., Kaparova B., Mironovich K., Burlyaev D., Krivchenko V. // Energy Technol. 2020. V. 8. № 6. P. 2000146.  
<https://doi.org/10.1002/ente.202000146>
32. Yoo J.-K., Oh Y., Park T., Lee K.E., Um M.-K., Yi J.-W. // Energy Technol. 2019. V. 7. № 5. 1800845.  
<https://doi.org/10.1002/ente.201800845>

## SINGLE-, DOUBLE- AND MULTI-WALLED CARBON NANOTUBES AS ELECTRICALLY CONDUCTIVE ADDITIVES IN LITHIUM-ION BATTERY CATHODES

**A. V. Babkin<sup>a,\*</sup>, A. V. Kubarkov<sup>a</sup>, O. A. Drozhzhin<sup>a</sup>, S. A. Urvanov<sup>b</sup>, I. S. Filimonenkov<sup>b</sup>,  
A. G. Tkachev<sup>c</sup>, V. Z. Mordkovich<sup>b</sup>, V. G. Sergeyev<sup>a</sup>, and Corresponding Member of the RAS E. V. Antipov<sup>a,d,##</sup>**

<sup>a</sup>Department of Chemistry, Lomonosov Moscow State University, 119991 Moscow, Russian Federation

<sup>b</sup>Technological Institute for Superhard and Novel Carbon Materials, 108840 Troitsk, Moscow, Russian Federation

<sup>c</sup>Tambov State Technical University, 392000 Tambov, Russian Federation

<sup>d</sup>Skolkovo Institute of Science and Technology, 121205 Moscow, Russian Federation

<sup>\*</sup>E-mail: A.V.Babkin93@yandex.ru

<sup>##</sup>E-mail: evgeny.antipov@gmail.com

The paper presents a comparative study of the characteristics of lithium iron phosphate positive electrodes with various types of commercially available carbon nanotubes – single-walled (SWCNT), double-walled (DWCNT) and multi-walled (MWCNT). Electrochemical characteristics of the cathode materials were investigated using electrochemical impedance spectroscopy and galvanostatic charge/discharge measurements. Cyclic stability at various current densities was estimated. The best electrochemical characteristics are exhibited by cathode materials with SWCNT (advantage over DWCNT at discharge rates higher than 10C) and DWCNT (advantage over SWCNT during prolonged cycling). During cycling at a current density of 1C, the greatest loss of capacity was demonstrated by the MWCNT-based electrode. At the same time, the electrodes with SWCNT and DWCNT demonstrated satisfactory capacity retention after 50 charge/discharge cycles: over 94 and over 98%, respectively.

**Keywords:** lithium-ion battery, conductive additive, carbon nanotubes, electrical conductivity