

ПОЛУЧЕНИЕ ПОКРЫТИЯ ИЗ УГЛЕРОДИСТЫХ НАНОТРУБОК ДЛЯ МОДИФИКАЦИИ ПОВЕРХНОСТИ ТОКОСЪЁМНИКА ЛИТИЙ-МЕТАЛЛИЧЕСКИХ БАТАРЕЙ

В связи с развитием автомобильного транспорта, а также растущей антропогенной нагрузкой на окружающую среду, электрический транспорт становится всё более привлекательным. При этом существующие графитовые аноды для литий-ионных батарей практически достигли предела по ёмкости (372 мА·ч/г). В последнее время активный интерес исследователей всего мира вызывает металлический литий в качестве анодного материала, который обладают сверхвысокой теоретической ёмкостью (3860 мА·ч/г) и самым низким электрохимическим потенциалом (-3,04 В) [1].

Однако использование литий-металлических батарей невозможно до решения проблем, связанных с их безопасностью и высокой необратимой ёмкостью. В отличие от литий-ионных батарей, где накопление лития на аноде происходит за счёт образования интеркалированных соединений графита, в литий-металлических батареях происходит осаждение металлического лития на поверхности токосъёмника. Данный процесс характеризуется существенной неравномерностью – даже при низких плотностях тока перенос ионов происходит преимущественно в неоднородные области поверхности электрода, что вызывает рост так называемых дендритов лития. При высоких плотностях тока уменьшается концентрация анионов в электролите вблизи анода, что приводит к появлению объёмного заряда, в результате чего ионы из ближайших к растущему дендриту областей переходят на поверхность самого дендрита, тем самым усиливая его рост [2].

Металлический литий в системе термодинамически нестабилен, он вступает в реакции с органическим электролитом с образованием твёрдого межфазного слоя (SEI). Рост дендритов может приводить к разрушению данного слоя, обнажая поверхность чистого металлического лития, который в свою очередь тоже вступает в реакции с образованием нового межфазного слоя. При этом расходуется большое количество лития и самого электролита, из-за чего повышается внутреннее электрическое сопротивление и снижается кулоновская эффективность. Сами дендриты лития также могут отрываться от поверхности анода, достигнув определённой

длины, что приводит к образованию «мёртвого» лития, который не проявляет электрохимической активности [3].

В качестве многообещающего решения проблемы дендритов лития часто предлагают использовать объёмные матрицы или токосъёмники, обладающие высокой электропроводностью, удельной поверхностью, а также снижающие эффективную плотность тока. В качестве материалов для объёмных матриц обычно рассматриваются углеродные наносферы, волокна, нанотрубки, восстановленный оксид графена, а также другие материалы, эффективность которых показана в ряде работ [1, 4-5].

В нашем исследовании в качестве углеродной матрицы использовались малостенные углеродные нанотрубки (УНТ), синтезированные из метана CVD-методом на Co/MgO катализаторе при температуре 900 °С. Микрофотографии СЭМ углеродных нанотрубок представлены на рисунке 1. Так как исходные УНТ представляют собой агломераты микронного размера, перед нанесением на токосъёмник они тщательно обрабатывались в проточном ультразвуковом диспергаторе в дистиллированной воде в течение 48 часов, отфильтровывались и повторно диспергировались в растворе натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы (0,6%), а затем снова подвергались УЗ обработке в течение 60 минут. Готовились суспензии с содержанием УНТ 0,2; 0,4; 0,7%.

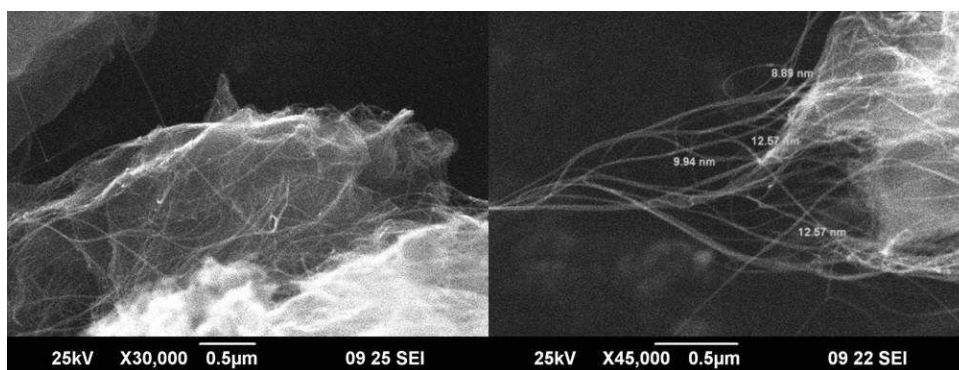


Рис 1. Морфология углеродных нанотрубок.

Нанесение суспензии проводилось на ракельной установке на предварительно покрытую токопроводящим адгезивом медную фольгу, которая является типичным токосъёмником.

Толщина нанесенных слоев составила от 15 до 20 мкм, сопротивление – 1-2 Ом в зависимости от концентрации УНТ, что приемлемо для анода литий-металлических батарей.

Таким образом, нами было показано, что методом конверсии метана на Co/MgO катализаторе можно получить углеродные

нанотрубки, обладающие достаточными характеристиками для дальнейшего их изучения в качестве материала создания эффективной углеродной сети для модификации поверхности токосъёмника литий-металлических батарей и решения проблемы образования дендритов лития.

ЛИТЕРАТУРА

1. Song, X. Carbon nanotubes loaded with carbon nanofibers as scaffold for Li metal battery anodes / X. Song, X. Zeng, J. Zou, F. Zhao, H. Wu // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2021. – №. 854. – pp. 157122.
2. Tikekar, M. D. Design principles for electrolytes and interfaces for stable lithium-metal batteries / M. D. Tikekar, S. Choudhury, Z. Tu, L. A. Archer // *Nature Energy*. – 2016. – V. 1, №. 9. – pp. 1-7.
3. Li, X. Redistributing Li-ion flux and homogenizing Li-metal growth by N-doped hierarchically porous membranes for dendrite-free Lithium metal batteries / X. Li, Z. Chu, H. Jiang, Y. Dai, W. Zheng, A. Liu, X. Jiang, G. He // *Energy Storage Materials*. – 2021. – №. 37. – pp. 233-242.
4. Zhang, A. A carbon nanofiber network for stable lithium metal anodes with high Coulombic efficiency and long cycle life / A. Zhang, X. Fang, C. Shen, Y. Liu, C. Zhou // *Nano Research*. – 2016. – V. 9, №. 11. – pp. 3428-3436.
5. Cheng, X. B. Dendrite-free lithium deposition induced by uniformly distributed lithium ions for efficient lithium metal batteries / X. B. Cheng, T. Z. Hou, R. Zhang, H. J. Peng, C. Z. Zhao, J. Q. Huang, Q. Zhang // *Advanced materials*. – 2016. – V. 28, №. 15. – pp. 2888-2895.