

УДОСКОНАЛЕННЯ СПОЖИВЧИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ НЕПРОДОВОЛЬЧИХ ТОВАРІВ

UDC 661.834:621.354/.355

**Rachid YAZAMI,
Irina GONCHAROVA**

Li-BATTERIES: ELECTROCHEMICAL INTERCALATION OF FLUOROCOMPLEX ANIONS INTO CARBON NANOTUBES

Presented new trends of electrochemical intercalation of fluorocomplex anions into carbon nanotubes, which are used in lithium batteries. Methods of Transmission Electron Microscopy and X-ray Diffractometry were used to characterize the microstructure of the carbon nanotubes. Electrochemical cells with metallic lithium were as the negative pole and a polypropylene microporous separator in the complex fluorides with organic solvents used as the electrolytes solutions. The cells were cycled between 4.5 V and 2 V by cyclic voltammetry technique under 70 mV/s voltage sweeping rate. It was shown that PF_6^- and BF_4^- intercalate into carbon nanotubes in a similar way than in graphite and fullerenes.

Keywords: lithium batteries, complex fluorides, carbon nanotubes, electrochemical cells, electrolytes solutions, cyclic voltammetry, anion intercalation.

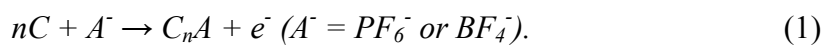
Язми Р., Гончарова И. Li-батареи: электрохимическая интеркаляция фторокомплексных анионов в углеродные нанотрубки. Представлены новые тенденции электрохимической интеркаляции фторокомплексных анионов в углеродные нанотрубки для литиевых батарей. Методами трансмиссионной электронной микроскопии и рентгеновской дифрактометрии определена характеристика микроструктуры углеродных нанотрубок. Электрохимические ячейки, покрытые металлическим литием, использованы в качестве отрицательного электрода, полипропиленовые микропористые сепараторы в растворах комплексных фторидов и органических растворителей служили электролитными растворами. Ячейки были проциклированы при 4.5 В и 2 В методом циклической вольтамперометрии при скорости 70 мВ/с. Показано, что анионы PF_6^- и BF_4^- интеркалируют в углеродные нанотрубки аналогично интеркаляции в графит или фуллерены.

Ключевые слова: литиевые батареи, комплексные фториды, углеродные нанотрубки, электрохимические ячейки, растворы электролитов, циклическая вольтамперометрия, анионная интеркаляция.

© Rachid Yazami, Irina Goncharova, 2016

Introduction. Nowadays Li-ion batteries are the powerhouse for the digital electronic revolution in this modern mobile society, exclusively used in mobile phones and laptop computers. The most important problem for scientists in the field of lithium-ion batteries today is electrochemical intercalation of the fluorocomplex ions into carbon nanotubes [1; 2].

Since their first observation by Iijima [3], carbon nanotubes have attracted a great deal of interest due to their very exciting properties. Their structure is characterized by cylindrical shaped closed graphene layers that can form co-axially stacked multi-walls nanotubes (MWNTs) or single-walled nanotubes (SWNTs). Like in graphite, carbon atoms are strongly bonded to each other in the curved honeycomb network but have much weaker Van der Waals-type interaction with carbons belonging to adjacent nanotubes. Such a weak interaction is believed to be at the origin of the bundles structure of carbon nanotubes. Intercalation compounds have been reported in MWNTs and SWNTs, with intercalated species occupying the Van der Waals gaps. Most reported intercalation compounds were concerned with cation intercalation [4–6]. So far, there have been no reports on anion intercalation although covalent compounds especially with fluorine [7] were successfully prepared. In this paper we have performed some preliminary experiments on the anion electrochemical intercalation into SWNTs with the following reaction equation:



Material and methods. SWNT obtained by pulsed laser ablation of graphite [8] and shaped in a thin film (buckypaper) of approximately 50 microns in thickness. XRD (Co K_{α} radiation) and TEM (high resolution imaging and electron diffraction) were used to characterize their microstructure. Discs of 6 mm in diameter were cut from the film and dried in vacuum at 200 °C for 12 hours before their use as positive electrodes in coin-type (2016) cells. Cells contained metallic lithium as the negative pole and a polypropylene microporous separator soaked in EC:DMC-LiPF₆ or EC:DMC-LiBF₄ molar solutions as electrolyte. The cells were then cycled between initial open-circuit voltage and 4.5 V and then between 4.5 V and 2 V by cyclic voltammetry technique under 70 mV/s voltage sweeping rate.

Results and discussion. *Structure characterizations.* Characterization of the initial SWNTs included XRD and HR-TEM imaging and diffraction. *Fig. 1* shows the XRD chart.

Fig. 2 shows the HR-TEM image of the starting SWNTs. The low angle XRD diffraction peaks are characteristic of the bundle structure, with characteristic hk. lines. The 'a' crystal parameter the triangular structure is about 1.7 nm. Graphite impurity (<5 %) is clearly evidenced by the (002) characteristic peak. The bundle structure is visible in the HR-TEM image in *Fig. 2a*. *Fig. 2b* shows typical diffraction rings of the triangular structure with corresponding indexation.

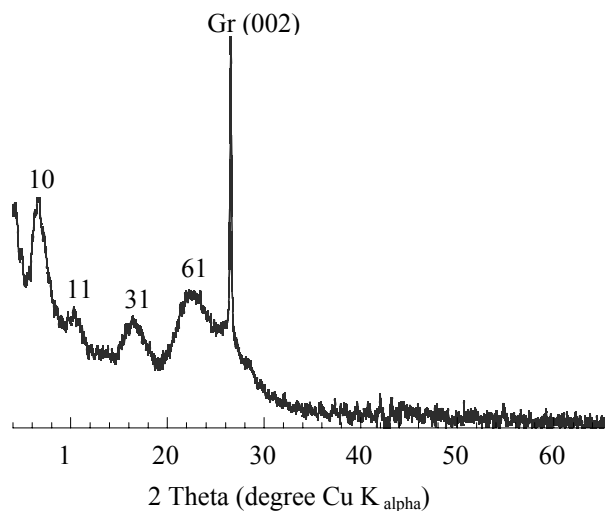


Fig. 1. XRD pattern of purified SWNT

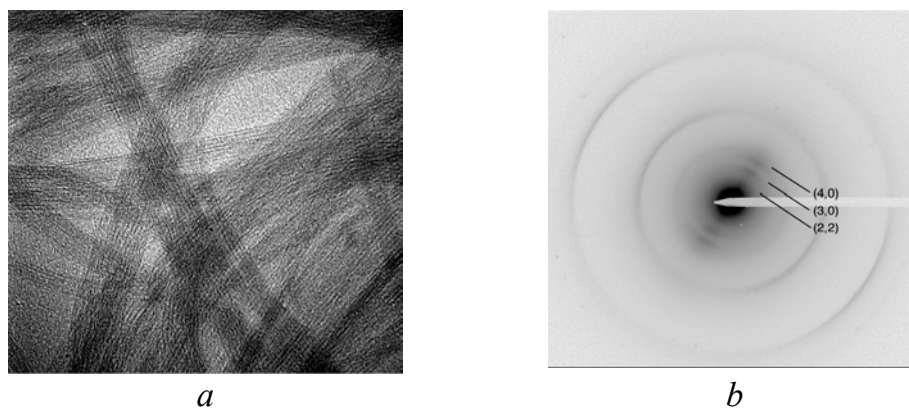


Fig. 2. HR-TEM of SWNTs. Insert show the diffraction rings

Electrochemical characterizations. Fig. 3 and Fig. 4 show the first cyclic voltammogram (CV) obtained with PF_6^- and BF_4^- respectively. Arrows in the figure indicate the direction of the voltage sweeping. During the first voltage sweeping, starting from ca. 1.1 V vs. Li^+/Li , the oxidation current remains very low until a threshold value of about 4.15 V is reached, then it increases sharply. When the sweeping is reversed after 4.5 V, a strong oxidation peak appears at about 4.4 V followed by several other oxidation peaks especially around 3.5 V. The current is then reversed and a reduction peak appears in the 2.5–2.2 V area.

In the following cycles the CV pattern does not show anymore the 4.15 V anodic potential threshold, indicating a lowering of the anion intercalation overpotential. New anodic and cathodic peaks appear which indicates some degree of reversibility of the anion intercalation. Fig. 5 and Fig. 6 show the second cycles voltammogram (CV) obtained with PF_6^- and BF_4^- respectively. However, the anodic part remains dominant.

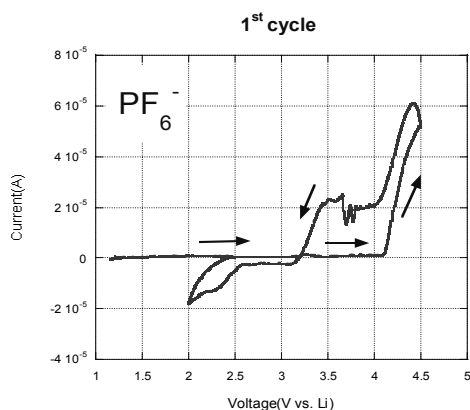


Fig. 3. First CV (70 mV/s) of Li/EC:DMC-LiPF₆/SWNT cell

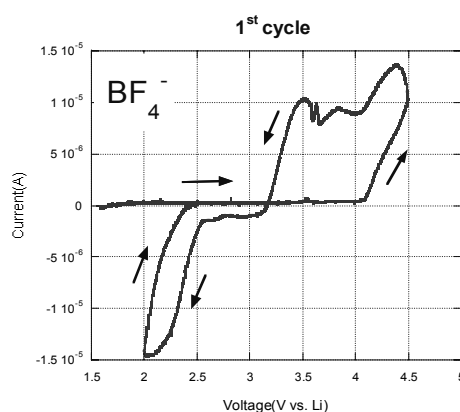


Fig. 4. First CV (70 mV/s) of Li/EC:DMC-LiBF₄/SWNT cell

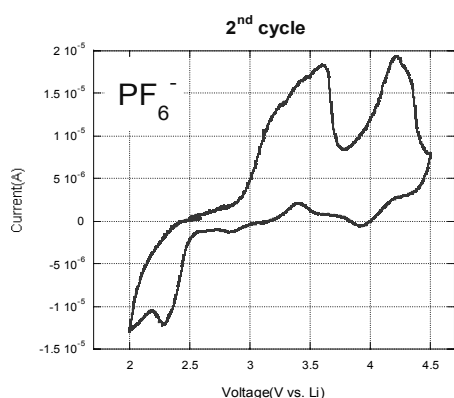


Fig. 5. Second CV (70 mV/s) of Li/EC:DMC-LiPF₆/SWNT cell

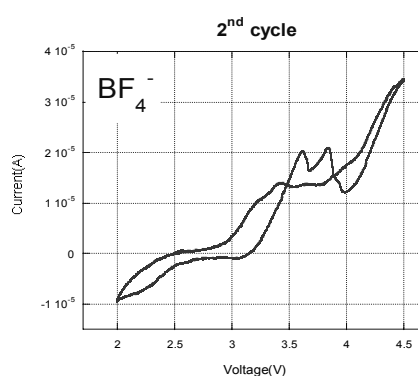
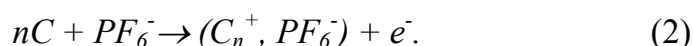


Fig. 6. Second CV (70 mV/s) of Li/EC:DMC-LiBF₄/SWNT cell

The appearance of oxidation peaks in the CV is a direct evidence of PF₆⁻ and BF₄⁻ anions incorporation within the SWNT structure. The macromolecule C_n should then bear a positive charge as result of oxidation following. In the case of PF₆⁻ the anodic oxidation is:



It is very likely that PF₆⁻ occupies the Van de Waals gap between the SWNTs in a similar way than in graphite intercalation compounds and in anions doped fullerenes [9; 10]. Because of lower surfaces area between SWNTs, the stability of the (C_n⁺, PF₆⁻) ionic compound should be lower than in flat graphite layers. Therefore, during the electrochemical intercalation a chemical de-intercalation (decomposition) may take place, which explains the low faradaic yield of the anodic intercalation.

The observation of a high threshold voltage during the first intercalation suggests high activation energy to form the C_n⁺ macrocation. Since alkali metals do intercalate into SWNTs with associated formation of macroanions C_n⁻, SWNTs are amphoteric in character. However it seems that the macroanion form is more stable and reversible as reported for the lithium intercalated SWNTs.

Conclusion. We showed that PF_6^- and BF_4^- intercalate into SWNTs in a similar way than in graphite or in fullerenes (C60 and C70 molecules). The intercalation (equation 1) takes place in different steps, which evolve with the cycle number. This is rather unusual but we observed similar behaviour with fullerenes (C60 and C70 molecules). We suppose that in the first cycle it needs to break the tube-tube interaction (separation) and to transfer the electron. After separation is made it becomes easier to intercalate and deintercalate anions, although the reaction is not 100 % reversible. The technological output of different cycles anion intercalation into SWNTs is obvious knowing the need to improve the energy density and the power density of existing lithium-ion batteries. We believe that increasing the energy and power density will make the nanotube-based lithium batteries more attractive.

REFERENCES

1. *Deng D.* Li-ion batteries: basics, progress, and challenges / D. Deng // *Energy Science and Engineering*. — 2015. — P. 385—418.
2. Li-ion battery materials: present and future / [N. Nitta, F. Wu, J. T. Lee and G. Yushin] // *Materials Today*. — 2015. — Vol. 18, N. 5. — P. 252—264.
3. *Iijima S.* Helical microtubules of graphitic carbon / S. Iijima // *Nature*. — 1991. — Vol. 354. — P. 56—58.
4. *Aluminum-containing* layered double hydroxides: the thermal, mechanical, and fire properties of nanocomposites of polymethyl methacrylate / [C. Manzi-Nshuti, D. Wang, J. Hossenlopp and C. Wilkie] // *Journal of Materials Chemistry*. — 2008. — Vol. 18, N. 26. — P. 3091—3102.
5. *Influence of Li_2O_2 morphology on oxygen reduction and evolution kinetics in Li-O_2 batteries* / B. Gallant, D. Kwabi, R. Mitchell, J. Zhou and others // *Energy and Environmental Science*. — 2013. — Vol. 6, N. 8. — P. 2518—2528.
6. *Layer-by-layer assembly of layered double hydroxide/cobalt phthalocyanine ultrathin film and its application for sensors* / J. Han, X. Rao, M. Wei, D. Evans and others // *Journal of Materials Chemistry*. — 2011. — Vol. 21, N. 7. — P. 2126—2130.
7. *Yazami R.* Self-organized carbon nanostrips with a new LiC10 structure derived from carbon nanotubes / R. Yazami, H. Gabrisch, B. Fultz // *Journal of Chemical Physics*. — 2001. — Vol. 115. — P. 10585—10588.
8. *Ajayan P.* Nanometre-size tubes of carbon / P. Ajayan, T. Ebessen // *Reports on Progress in Physics*. — 1997. — Vol. 60. — P. 1025—1062.
9. *Enoki T.* Graphite intercalation compounds and applications / T. Enoki, M. Suzuki, and M. Endo. — Oxford : Oxford University Press, 2003. — 456 p.
10. *Claves D.* Hole-doping of fullerenes and nanotubes by way of intercalation chemistry / D. Claves // *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. — 2007. — Vol. 7. — P. 1221—1238.

Стаття надійшла до редакції 16.05.2016.

Язамі Р., Гончарова І. Лі-батареї: електрохімічна інтеркаляція фторокомплексних аніонів у карбонові нанотрубки.

Постановка проблеми. У сучасному мобільному суспільстві літій-йонні акумулятори широко використовуються в електронній цифровій техніці, переважно в мобільних телефонах і портативних комп'ютерах. Найбільш важливою проблемою для вчених в області літєвих батарей сьогодні є електрохімічна інтеркаляція фторокомплексних йонів у карбонові нанотрубки [1; 2].

Із моменту першого спостереження [3] особливу увагу вчених привертають карбонові нанотрубки завдяки їх властивостям. Більшість інтеркальованих сполук сьогодні пов'язані з катіонною інтеркаляцією [4–6]. Повідомлення щодо аніонної інтеркаляції практично відсутні, хоча ковалентні сполуки з Флуором успішно підготовлені [7].

Мета роботи – проведення досліджень стосовно аніонної електрохімічної інтеркаляції фторокомплексів у карбонові нанотрубки для літєвих батарей.

Матеріали та методи. Об'єкти дослідження – розчини фторокомплексних солей літію в апротонних диполярних розчинниках і одностінні карбонові нанотрубки.

Методами трансмісійної електронної мікроскопії та рентгенівської дифрактометрії встановлено мікроструктуру карбонових нанотрубок [8]. Як негативний електрод використано електрохімічні чарунки, вкриті шаром металічного літію. Поліпропіленові мікропористі сепаратори в розчинах комплексних фторидів та органічних розчинників застосовано як електролітні розчини. Методом циклічної вольтамперометрії проведено циклювання електрохімічних чарунок [9; 10].

Результати досліджень. Проведено дослідження двох електрохімічних циклів електролітних систем на основі: LiPF_6 , LiBF_4 / етиленкарбонат – диметилкарбонат, карбонові нанотрубки при 4.5 В і 2 В та швидкості 70 мВ/с. Спостереження високої порогової напруги під час циклювання передбачає високу енергію активації для формування макрокатиона C_n^+ . Встановлено, що форма макроаніону C_n^- є більш стабільною для літію, інтеркальованого в карбонові нанотрубки.

Висновки. Показано, що аніони PF_6^- і BF_4^- інтеркалюють у карбонові нанотрубки аналогічно інтеркаляції в графіт або фулерени. Для збільшення технологічного виходу різних циклів аніонної інтеркаляції в карбонові нанотрубки необхідно підвищити енергію і питому потужність літій-йонних акумуляторів. Саме це зробить літєві батареї на основі карбонових нанотрубок більш практичними у використанні.

Ключові слова: літєві батареї, комплексні фториди, карбонові нанотрубки, електрохімічні чарунки, розчини електролітів, циклічна вольтамперометрія, аніонна інтеркаляція.