

## **Влияние кислотной обработки однослойных углеродных нанотрубок на взаимодействие с фосфором и литием**

*Ворфоломеева А.А.<sup>1</sup>, Федосеева Ю.В.<sup>1</sup>, Окотруб А.В.<sup>1</sup>, Булушева Л.Г.<sup>1</sup>*

*vorfolomeeva@niic.nsc.ru*

<sup>1</sup> ИНХ СО РАН, Новосибирск, Россия

Красный фосфор является перспективным анодным материалом для литий-ионных аккумуляторов (ЛИА) благодаря своей химической стабильности на воздухе, низкой токсичности и распространенности в земной коре. Он может обратимо реагировать с тремя ионами лития, обеспечивая теоретическую емкость 2596 мАч/г. Однако низкая электропроводность фосфора и большое увеличение в объеме при литировании приводят к медленным электрохимическим реакциям, вызывают разрушение электрода и, как следствие, резкое снижение емкости, что ограничивает его применение в ЛИА. Наиболее распространенным подходом к решению этих проблем является создание композитов с углеродной компонентой, позволяющей как обеспечить проводимость, так и компенсировать объемное расширение фосфора при циклировании, тем самым сохраняя целостность электродного материала.

Однослойные углеродные нанотрубки (ОУНТ) являются перспективным кандидатом для этой роли. Наличие внутренней полости делает их хорошим стабилизатором для различных соединений, которые могут быть в нее помещены и таким образом защищены химически инертной и механически прочной оболочкой. Однако, как правило, ОУНТ растут в виде пучков, и их длина более чем в 1000 раз превышает диаметр. Это препятствует равномерному заполнению ОУНТ фосфором и ограничивает проникновение лития по всему объему композита. Эти проблемы можно решить путем укорачивания нанотрубок, уменьшения размера пучков и создания вакансионных дефектов в боковых стенках.

В нашей работе мы применили двухступенчатую обработку ОУНТ горячими минеральными кислотами с последующим отжигом в инертной атмосфере. Такая обработка привела к диспергированию нанотрубок, расщеплению пучков и образованию дефектов в боковых стенках. Далее, два типа нанотрубок, исходные с открытыми концами ОУНТ и прошедшие вышеуказанную обработку (hОУНТ) были заполнены фосфором методом испарения-конденсации с получением образцов P@ОУНТ и P@hОУНТ. Для очистки от поверхностного фосфора полученные материалы промывались в растворе NaOH. Значительная часть окисленного фосфора, недоступного для вымывания с помощью NaOH, была обнаружена в P@ОУНТ в межтрубчатом пространстве пучков. Спектроскопия комбинационного рассеяния света показала формирование волокнистого красного фосфора внутри обоих типов нанотрубок. Однако электронно-микроскопические изображения и спектры рентгеновского поглощения (NEXAFS) показали образование менее упорядоченных структур фосфора в hОУНТ, таким образом, дефекты оказали влияние на конденсацию фосфора в нанотрубках. Изучение взаимодействия материалов с литием проводили *in situ* методами рентгеноэлектронной спектроскопии (РФЭС) и NEXAFS на станции синхротронного излучения BESSY II. По данным РФЭС-анализа, дефектные hОУНТ сильнее взаимодействуют с литием, чем необработанные ОУНТ. Литирование образца P@hОУНТ привело к наибольшему переносу заряда, о чем свидетельствуют сдвиги линий C 1s и P 2p. Для этого образца также было обнаружено образование фосфида лития внутри нанотрубок. Квантово-химические расчеты показали снижение энергетического барьера для проникновения лития через вакансию в стенке, когда нанотрубка содержит фосфор. При этом атомы лития находятся в интерфейсе между инкапсулированным фосфором и внутренними стенками дефектных нанотрубок и передают электронную плотность как на углерод, так и на фосфор.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект № 22-13-00219.*