

Электролитические композиты Co, Ni-биметаллосульфидов с гидрофилизированными многостенными углеродными нанотрубками в макетном литиевом аккумуляторе

Р. Д. Апостолова^а, О. В. Коломеец^а, М. О. Данилов^б, Е. М. Шембель^а

^аГВУЗ «Украинский государственный химико-технологический университет», пр. Гагарина, 8, г. Днепрпетровск, 49005, Украина, e-mail: shembel@onil.dp.ua

^бИнститут общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского Национальной академии наук Украины, пр. Палладина, 32/34, г. Киев-142, 03680, Украина, e-mail: danilovnickle@rambler.ru

Электролитические композиты Co, Ni-биметаллосульфидов с гидрофилизированными многостенными углеродными нанотрубками (Co, Ni-S, C) представляются более перспективными электродными материалами в редокс-реакции с литием, чем композиты сульфидов переходных металлов с графитами. Разрядная емкость Co, Ni-S, C-композитов в макетном литиевом аккумуляторе (550–725 мА·ч/г) превосходит теоретическую разрядную емкость графита (372 мА·ч/г), используемого в коммерческих литий-ионных батареях.

Ключевые слова: Co, Ni-биметаллосульфиды, гидрофизация, многостенные углеродные нанотрубки, литиевый аккумулятор.

УДК 541.136

Литиевые и литий-ионные (ЛИ) батареи становятся все более востребованными в связи с истощаемостью природных энергоресурсов и ростом потребности человечества в автономных мобильных источниках электропитания. Эволюция ЛИ технологий способствовала множеству функциональных применений ЛИ батарей, основное из которых – электроснабжение портативной электронной техники. Для масштабных потребностей электротранспорта необходимы более энергоемкие, мощные, высокоскоростные и недорогие источники тока, ключевым путем развития которых является синтез новых активных наноразмерных электродных материалов. В ряду последних интерес представляют углеродные нанотрубки (УНТ). В ЛИ системах УНТ используют и исследуют в отрицательных электродах, а также в композиции с активными материалами положительных электродов.

В отрицательных электродах разрядная емкость УНТ может быть ниже (250 мА·ч/г [1]) сравнимой (340 мА·ч/г [2]) с таковой графита или превышать его теоретическую емкость, равную 372 мА·ч/г [3]. Разрядная емкость УНТ во многом зависит от структуры последних и структурной организации в литиевой аккумуляторной системе. В многостенных углеродных нанотрубках (МУНТ), вертикально ориентированных на никелевом коллекторе в направлении ионной диффузии, достигается разрядная емкость 750 мА·ч/г при плотности тока 57 мА/г, в неупорядоченных аналогах УНТ – 158 мА·ч/г [3]. Разрядная емкость одностенных углеродных нано-

трубок (ОУНТ), по данным [4], составляет 460 мА·ч/г, что соответствует стехиометрии $\text{Li}_{1,23}\text{C}_6$. К сожалению, их высокая разрядная емкость 1200 мА·ч/г, которая теряется после заряжения в первом цикле (необратимая емкость), связана с развитой поверхностью (350 см^2) и характерна для большинства УНТ. Удельная емкость оценивается стехиометрией LiC_6 для закрытых ОУНТ, LiC_3 – для открытых [5].

УНТ в составе композитных положительных электродов улучшают многие свойства активных электродных материалов: LiFePO_4 [6], LiCoO_2 [7], V_2O_5 [8]. Повышаются их электропроводность, мезопористость, скоростные характеристики, эффективность циклирования.

Удивительная способность УНТ повышать механическое сцепление частиц активного электродного материала [6] может быть полезной при необходимости усилить адгезионную прочность электродных материалов. В частности, в этом нуждаются электролитические тонкослойные сульфиды переходных металлов, которые при длительном циклировании в литиевом аккумуляторе теряют разрядную емкость из-за ослабления адгезии к подложке [9]. Углеродные материалы из ряда графитов, электролитически соосажденные с металлосульфидами, повышают адгезионную прочность последних и значительно улучшают их электрохимические характеристики [10, 11]. В продолжение этих исследований в данной работе для стабилизации электрохимических характеристик тонкослойных электролитических Co, Ni-биметаллосульфидов в редокс-

реакции с литием апробировали углеродный материал (УНТ_г) – модифицированные окислением углеродные нанотрубки. Тем самым был пополнен ряд углеродных материалов, эффективно влияющих на работоспособность электролитических Ме-сульфидов в литиевых аккумуляторных системах.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В работе исследовали многостенные углеродные нанотрубки, синтезированные каталитическим пиролизом этилена [12]. Продукт представляет собой черный порошок с насыпной плотностью 25–30 г/дм³. Внешний диаметр нанотрубок составляет около 10–30 нм, удельная поверхность 230 м²/г. Микрофотографии УНТ получены с помощью электронного микроскопа JEM-100 СХП.

Бинарные Со, Ni-сульфиды (Со, Ni-S) и их композиты с УНТ (Со, Ni-S, С) массой 1,0–1,5 мг/см² получали на нержавеющей стали (1x1 см) марки SS (316 L) 5-050 An компании Dexamet corporation из водных растворов сульфатов Со²⁺, Ni²⁺ в присутствии тиосульфата натрия, г/л: MeSO₄·7H₂O – 2,5; Na₂S₂O₃·5H₂O – 1,5; Со²⁺:Ni²⁺ = 1:1. Для синтеза композитов в электролит объемом 200 см³ вводили дополнительно 0,5 г/л УНТ. Осаждение вели при $T = 20–22^{\circ}\text{C}$ с перемешиванием электролита (180 об./мин) при катодной поляризации ($i_k = 1,0–1,5$ мА/см²).

Полученные на подложке компактные осадки сушили при 180, 300°C (7–10 ч).

Гидрофобные УНТ предварительно гидрофилизировали. Из множества способов гидрофизации углеродных материалов [13] выбраны три способа окисления УНТ:

- 1) кипячение (2–5 ч) в дистиллированной воде;
- 2) обработка (2–5 ч) в растворе H₂SO₄ (80%);
- 3) анодная обработка (5–7 ч) в растворе H₂SO₄ (80%).

Анодную обработку осуществляли в стеклянном сосуде емкостью 200 см³, используя кассету с прижимным устройством, в которой тонкий слой УНТ в пористом полипропиленовом чехле прижимали к пластине терморасширенного графита и поляризовали его анодно с титановым противоэлектродом в течение 5–7 ч при потенциале 1,4–1,6 В относительно Ag/AgCl-электрода.

Электрохимические характеристики исследуемых образцов УНТ и композитов Со, Ni-S, С определяли в макетных литиевых аккумуляторах в габаритах 2325 и в 3-электродной ячейке с Li-противоэлектродом и Li/Li⁺-электродом сравнения на испытательном стенде с программным обеспечением. Противоэлектродом служила пла-

стина из лития (1,0x1, 0x0,2 см). Макеты и ячейки заполняли электролитом: этиленкарбонат (ЭК), диметилкарбонат (ДМК), Мерск в соотношении 1:1 мас., 1М LiClO₄ (йодобром). Содержание воды в приготовленных апротонных электролитах не превышает 0,006% по методу К. Фишера.

Разрядно-зарядные характеристики исходных УНТ_о и гидрофилизированных УНТ_г в реакции с литием были определены в намазных электродах с активной массой 3–5 мг/см² на сетке из нержавеющей стали 18Н12Х9Т. В состав активной массы вводили 10% фторпластового связующего Ф4. Сборку макетов и ячеек проводили в перчаточном боксе в атмосфере сухого аргона.

Электрохимические характеристики гидрофилизированных УНТ_г сравнивали с таковыми исходных УНТ_о. Разрядно-зарядные характеристики (Со, Ni-S, С)-электродов анализировали в зависимости от способа графитизации УНТ_о.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

О включении УНТ в электролитические (Со, Ni-S, С)-электроды в процессе синтеза судили по разрядно-зарядным кривым редокс-реакции (Со, Ni-S, С) с литием, идентифицируя область интеркаляции лития в УНТ. Предварительно были определены разрядно-зарядные характеристики электрохимического взаимодействия УНТ с литием.

Разрядно-зарядные характеристики УНТ

Исходные многостенные углеродные нанотрубки УНТ_о представляют собой образования с полым каналом, вокруг которого видны слои роста углерода (рис. 1). Среди УНТ_о встречаются открытые и закрытые образцы.

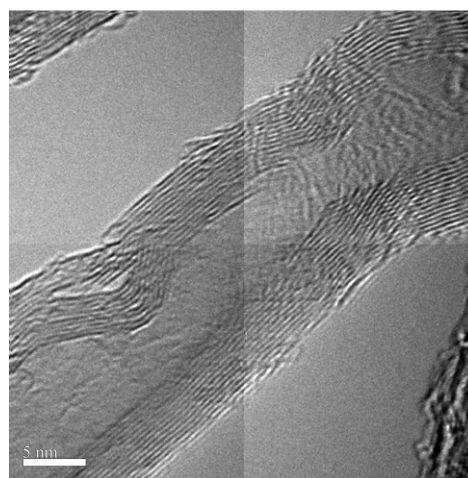


Рис. 1. Микрофотография многостенной углеродной нанотрубки.

Немодифицированные УНТ_о

Разрядная емкость УНТ_о в алкилкарбонатном электролите в первом цикле находится в ряду

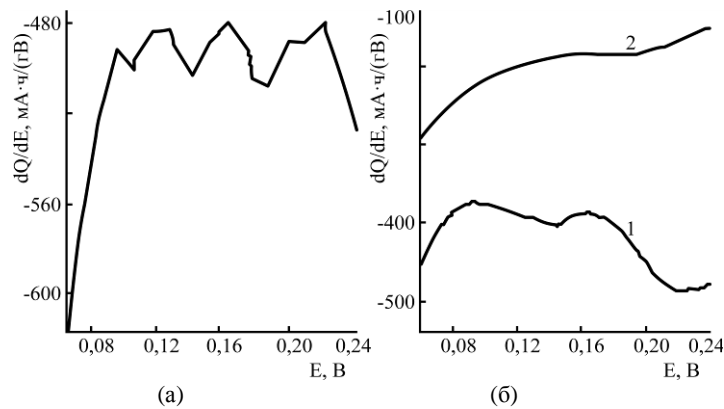


Рис. 2. Кривые дифференциальной интеркаляционной емкости в зависимости от потенциала. УНТ₀ (а) и УНТ_г (б), модифицированных кипячением в дистиллированной воде, $i_{\text{разр}}$ (мкА/см²): 1 – 50; 2 – 100.

значений 700–2500 мА·ч/г. Ток в первом разрядном процессе расходуется преимущественно на образование поверхностной пленки со свойствами твердого электролита (SEI) в процессе восстановления анионов литиевой соли и алкилкарбонатных растворителей электролита. На протяжении первых 5–10 циклов происходят трансформация и стабилизация поверхностной защитной пленки. В дальнейших циклах разрядная емкость УНТ₀ держится на уровне 90–160 мА·ч/г. В электродном разрядном процессе УНТ₀ в интервале 2,80–0,01 В обнаружены стадии, относящиеся к процессам: 1) образования поверхностных пленок в интервале 1,6–0,6 и вблизи 0,3 В, характерного для электродных материалов в алкилкарбонатных электролитах [14]; 2) интеркаляции лития в УНТ₀ в области потенциалов 0,25–0,01 В. Идентифицировано несколько стадий включения/экстракции (интеркаляции/деинтеркаляции) лития в УНТ₀/из УНТ₀, потенциалы редокс-пар которых равны 0,21/0,23; 0,19/0,20; 0,14/0,16; 0,10/0,12 В. Они подобны определенным в графите [10, 11]. На рис. 2а показаны кривые дифференциальной интеркаляционной емкости dQ/dE в зависимости от потенциала E , полученные из гальваностатических разрядных кривых $Q-E$ при интеркаляции лития в УНТ₀. Эти кривые являются аналогами вольт-амперных кривых и помогают идентифицировать стадийные переходы в электродном процессе. Стадийные переходы в УНТ₀ обнаруживаются при низких скоростях процессов интеркаляции/деинтеркаляции лития, как в других исследованиях УНТ [1].

Гидрофилизированные УНТ

УНТ_г, модифицированные кипячением в дистиллированной воде, в первом разряде отдают 1780–1850 мА·ч/г, обеспечивая в 10-м цикле емкость 70 мА·ч/г в области потенциалов интеркаляции ионов лития (рис. 2б). При плотности разрядного тока 50 мкА/см² не четко выражены стадийные переходы при потенциалах 0,22; 0,15 и

0,09 В (кривая 1 на рис. 2б), при плотности тока 100 мкА/см² стадийные переходы не проявляются (кривая 2 на рис. 2б).

Обработка (2 ч) УНТ₀ в растворе H₂SO₄ (80%) улучшает их разрядно-зарядные характеристики (рис. 3). Стабильная емкость возрастает до 180–200 мА·ч/г. Пленкообразование на УНТ_г завершается практически на первом цикле (рис. 3а, сравнение кривых 1 и 2, 3). Стадии интеркаляции на 10-м цикле наблюдаются при разрядном токе 15 мкА/см² (рис. 3б, кривая 1) и не проявляются при $(i)_{\text{разр}} = 50$ и 100 мкА/см² (кривые 2, 3 рис. 3б). Потенциалы пленкообразования в первом цикле наглядно представлены на кривой 1 (рис. 3в).

Лучшие результаты дала модификация поверхности УНТ₀ по методу анодной обработки (7 ч) в растворе H₂SO₄ (80%) при потенциале 1,5 В относительно Ag/AgCl-электрода. При электрохимическом окислении углеродного материала происходит перераспределение пор по размерам. Электрохимические характеристики гидрофилизированных этим способом УНТ_г показаны на рис. 4. В первом разряде емкость приближается к 1000 мА·ч/г, на втором цикле она равняется 330 мА·ч/г и стабилизируется на десятом на уровне 200 мА·ч/г (рис. 4а).

Максимальная активность пленкообразования на поверхности УНТ_г приходится на потенциалы 1,20; 0,85; 0,30 В (рис. 4б). На 10-м цикле осуществляется только процесс интеркаляции/деинтеркаляции лития в УНТ_г (рис. 4в), формирование поверхностной пленки завершено. Стадийность этого процесса отражает рис. 4г.

Разрядно-зарядные характеристики

(Co, Ni-S, C)-электродов

(Co, Ni-S, C)-композиаты с УНТ₀,

гидрофилизированными в кипящей H₂O

Разрядно-зарядные характеристики Co, Ni-S-электродов (рис. 5) улучшаются, когда в их состав электролитически вводятся УНТ_г, гидрофилизированные в кипящей H₂O.

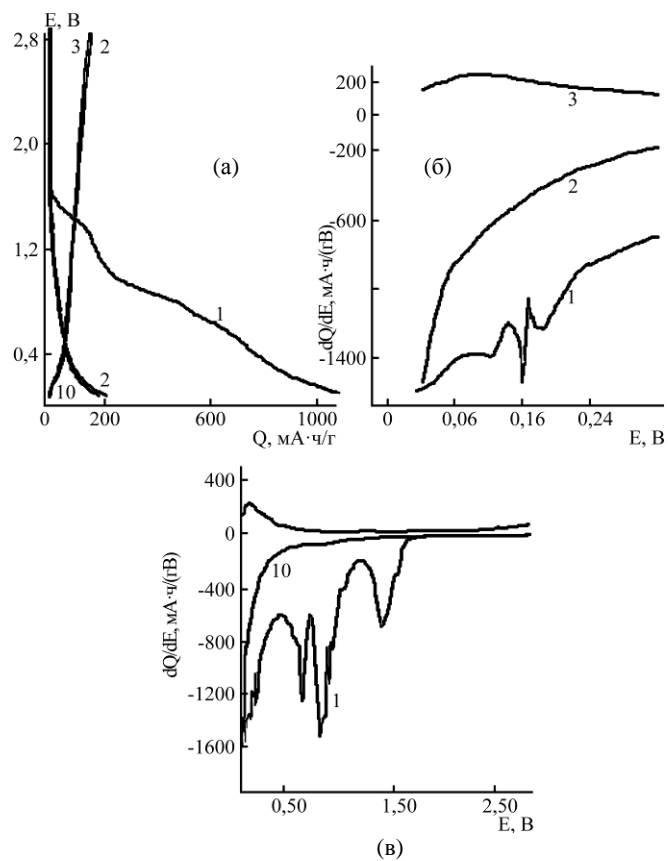


Рис. 3. Электрохимические характеристики УНТ $_{\gamma}$, обработанных (2 ч) в H_2SO_4 (80%), в макетном литиевом аккумуляторе: (а) – разрядно-зарядные кривые в 1-, 2-, 10-м циклах; $i_{\text{разр}} = 50$ мкА/см 2 , $i_{\text{заряд}} = 30$ мкА/см 2 ; (б) – кривые дифференциальной интеркаляционной/деинтеркаляционной емкости, полученные из рис. 3а, в зависимости от разрядного тока i (мкА/см 2): 1 – 15; 2 – 50; 3 – 100; (в) – кривые дифференциальной интеркаляционной/деинтеркаляционной емкости на 1 и 10-м циклах.

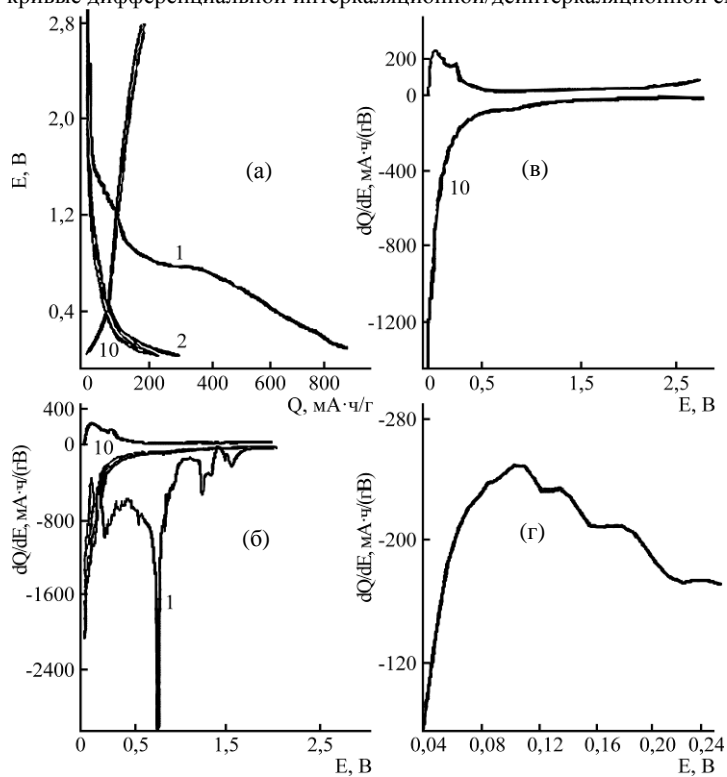


Рис. 4. Электрохимические характеристики УНТ $_{\gamma}$, анодно обработанных (7 ч) в H_2SO_4 (80%) в макетном литиевом аккумуляторе: (а) – разрядно-зарядные кривые в 1-, 2-, 10-м циклах; $i_{\text{разр}} = 50$ мкА/см 2 , $i_{\text{заряд}} = 30$ мкА/см 2 ; (б) – кривые дифференциальной интеркаляционной/деинтеркаляционной емкости, полученные из рис. 4а; (в) – кривые дифференциальной интеркаляционной/деинтеркаляционной емкости на 10-м цикле, полученные из рис. 4а; кривая 10; (г) – кривая дифференциальной интеркаляционной/деинтеркаляционной емкости на 10-м цикле, полученная из рис. 4а; кривая 10.

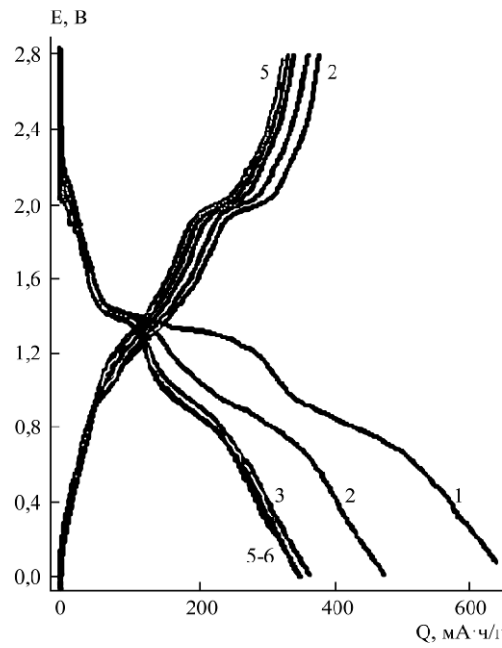


Рис. 5. Разрядно-зарядные кривые Co, Ni-S-электрода в макетном литиевом аккумуляторе в 1–6 циклах. $i_{\text{разр}} = 50 \text{ мкА/см}^2$, $i_{\text{заряд}} = 30 \text{ мкА/см}^2$.

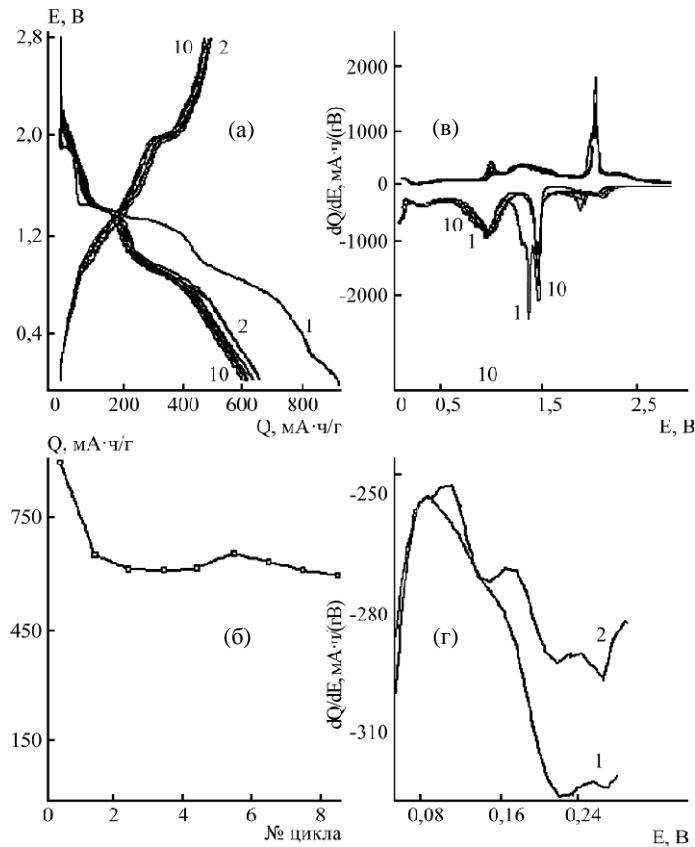


Рис. 6. Электрохимические характеристики Co, Ni-S-электрода с УНТ_г, обработанными кипячением в H₂O (2 ч), в макетном литиевом аккумуляторе в 1-, 2-, 10-м циклах: (а) – разрядно-зарядные кривые: $i_{\text{разр}} = 50 \text{ мкА/см}^2$, $i_{\text{заряд}} = 30 \text{ мкА/см}^2$; (б) – изменение разрядной емкости с числом циклов; (в) – кривые дифференциальной интеркаляционной/деинтеркаляционной емкости, полученные по кривым рис. 6а; (г) – кривые дифференциальной интеркаляционной емкости в УНТ_г на 10-м цикле (кривые 1 ($i_{\text{разр}} = 50 \text{ мкА/см}^2$), 2 ($i_{\text{разр}} = 13 \text{ мкА/см}^2$)).

Об этом свидетельствуют кривые рис. 6. Они показывают снижение необратимой емкости (Co, Ni-S, C)-электродов до 25–28% (рис. 6а), стабилизацию разрядного процесса при циклировании (рис. 6б), незначительное изменение отдельных стадий электродного процесса на протяжении 10

циклов (рис. 6в). Подтверждением включения УНТ_г в Co, Ni-S-электрод являются кривые дифференциальной интеркаляционной емкости 1, 2 (рис. 6г), на которых обнаружены стадии включения УНТ (более четкие при низкой плотности тока 15 мкА/см^2 – при потенциалах 0,21; 0,14;

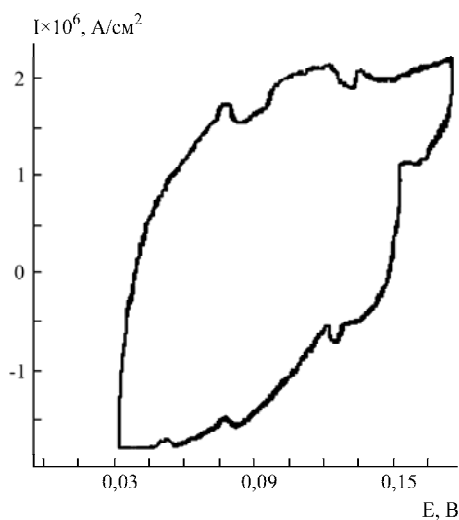


Рис. 7. Циклическая вольтамперограмма Co, Ni-S-C-электрода в редокс-реакции с литием. Скорость развертки потенциала – $3 \cdot 10^{-5}$ В/с.

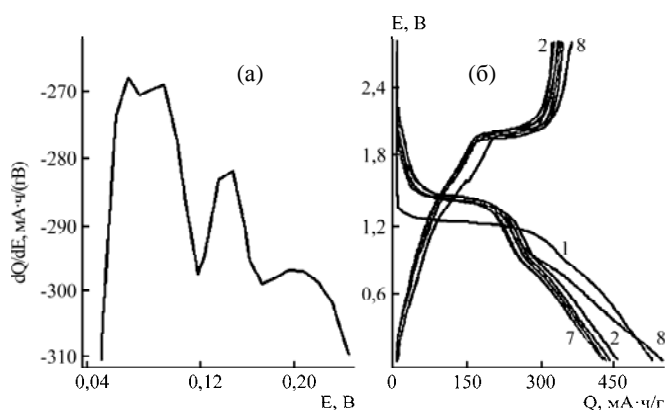


Рис. 8. Электрохимические характеристики (Co, Ni-S, C)-композиата с УНТ_Г, гидрофилизированными (5 ч) в растворе H₂SO₄ 80%: (а) – стадийные переходы в области интеркаляции лития в УНТ_Г; (б) – разрядно-зарядные кривые, $i_{\text{разр}} = 50$ мкА/см², $i_{\text{заряд}} = 30$ мкА/см.

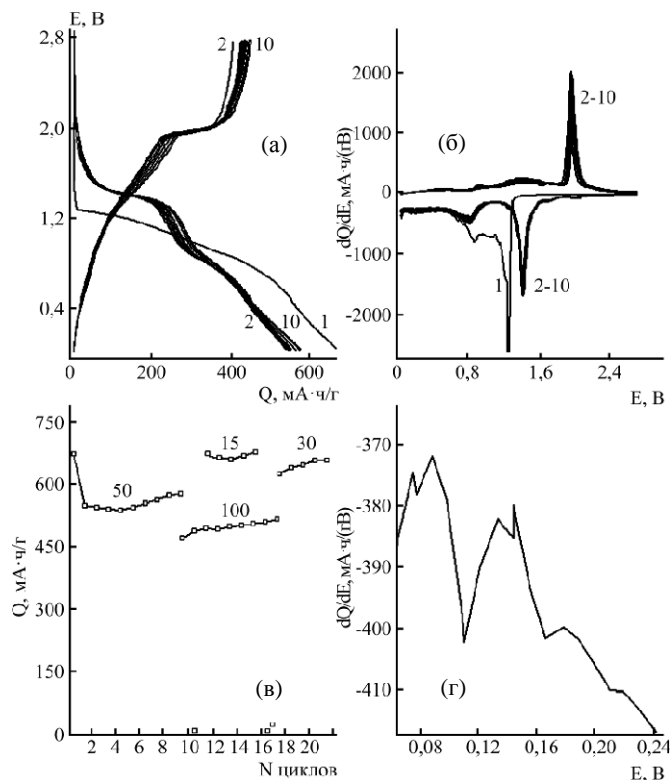


Рис. 9. Электрохимические характеристики (Co, Ni-S, C)-композиата с УНТ_Г, гидрофилизированными анодной обработкой (5 ч) в растворе H₂SO₄ 80%: (а) – разрядно-зарядные кривые, $i_{\text{разр}} = 50$ мкА/см², $i_{\text{заряд}} = 30$ мкА/см²; (б) – кривые дифференциальной интеркаляционной емкости, полученные по рис. 9а; (в) – изменение разрядной емкости в зависимости от плотности тока; (г) – стадийные переходы в области интеркаляции лития в УНТ_Г.

0,10 В). Они отсутствуют на аналогичной кривой 3 дифференциальной разрядной емкости Co, Ni-S-электрода. На ней имеется лишь стадийный электродный переход при 0,25 В, наблюдаемый также в Co, Ni-S-C-композите и являющийся проявлением образования поверхностной пленки. Обратимая емкость Co, Ni-S-C-композита в 1–10-х циклах составляет не менее 600 мА·ч/г. Разрядно-зарядный процесс в композите стабилизируется на 2-м цикле.

Фазаобразование в УНТ_Г в составе композитного Co, Ni-S-C-электрода определено также по методу медленной циклической вольтамперометрии. На вольтамперограмме, снятой в области потенциалов 0,18–0,03 В (рис. 7), выявлены стадийные переходы при потенциалах 0,17; 0,13; 0,06 В в интеркаляционном процессе и при 0,08; 0,15 В – в деинтеркаляционном. При деинтеркаляции они труднее проявляются.

*(Co, Ni-S, C)-композиты с УНТ_Г,
гидрофилизированными в растворе H₂SO₄*

Электрохимические характеристики (Co, Ni-S, C)-композита с УНТ_Г, гидрофилизированными (5 ч) в растворе H₂SO₄ 80%, показанные на рис. 8, подтверждают благотворное влияние УНТ_Г, включенных электролитически в состав активного электродного материала (рис. 8а), поверхность которого химически окислена в растворе минеральной кислоты, на стабильность циклирования композитов (рис. 8б), на обратимое преобразование в редокс-реакции с литием. Необратимая емкость не превышает 15% исходной величины 1-го цикла.

*(Co, Ni-S, C)-композиты с УНТ_Г,
гидрофилизированными анодной обработкой
в растворе H₂SO₄*

Разрядная емкость (Co, Ni-S, C)-композитов в алкилкарбонатном электролите с УНТ_Г, гидрофилизированными анодной обработкой в растворе H₂SO₄, в 1-м цикле превышает 600 мА·ч/г, необратимая емкость во 2–10-м циклах составляет 15% (рис. 9а,б). Изменение разрядной емкости с изменением плотности тока представлено на рис. 9в, фазовые переходы в области интеркаляции лития в УНТ_Г в составе композита – на рис. 9г. В ряду значений интеркаляционного тока 15–100 мА/г разрядная емкость изменяется в пределах 675–500 мА·ч/г. При интеркаляции фазаобразование в УНТ_Г в составе (Co, Ni-S, C)-композита осуществляется при потенциалах 0,22; 0,17; 0,15; 0,11; 0,08 В.

Итак, обработка поверхности УНТ_Г, проводимая по методу химического и электрохимического окисления с образованием кислородсодержащих функциональных поверхностных групп,

способствует повышению обратимой интеркаляционной емкости УНТ_Г в редокс-реакции с литием от значений (90–160) мА·ч/г до превышающих 200 мА·ч/г в алкилкарбонатном электролите. Электролитическое соосаждение биметаллосульфида (Co, Ni) с УНТ_Г эффективно воздействует на электрохимические характеристики продукта синтеза Co, Ni-S, C-композита, являющегося смесью сульфидов Co₉S₈ и NiS, допированной УНТ_Г. Обратимая емкость композита (550–600 мА·ч/г) значительно превосходит таковую чистых (без УНТ_Г) электролитических биметаллосульфидов (Co, Ni, S).

При разряде Co, Ni-S, C-композита в литиевом макетном аккумуляторе электродный процесс в области 2,80–0,01 В осуществляется в три последовательные стадии: 1) редокс-реакция Co, Ni-S с литием (2,8–1,1 В); 2) образование поверхностной пленки в процессе восстановления электролита (1,10–0,25 В); возможна электроадсорбция Li⁺ на УНТ_Г с участием поверхностных функциональных групп; 3) интеркаляция лития в УНТ_Г (0,25–0,01 В) в составе композита.

Электролитические сульфиды переходных металлов MeS_x (Me = Fe, Ni, Co, Mo, биметаллосульфидные композиции) могут быть использованы в положительных электродах литиевых аккумуляторов и отрицательных электродах литий-ионных систем. Аккумуляторная система MeS_x/Li работает в области напряжения 2,8–0,9 В [9]. В предложенной нами 2-вольтовой литий-ионной системе (3,0–1,5 В) с положительным (LiMn₂O₄ или LiCoO₂)-электродом электролитический биметаллосульфид Ni, Co, S_x эффективно использован в отрицательных электродах [15]. Область электрохимической активности УНТ (интеркаляция/деинтеркаляция) находится в ряду 0,25–0,02 В относительно лития и лежит за пределами рабочего напряжения указанных аккумуляторных систем. Следует подчеркнуть, что наши исследования УНТ направлены на получение доказательства включения УНТ в осадок Co, Ni-S, поскольку не все углеродные материалы электролитически включаются в MeS_x. УНТ не рассматриваются как источник дополнительной разрядной емкости композита за счет интеркаляции лития в УНТ. Роль УНТ важна и состоит в повышении адгезионной способности Ni, Co, S, C-композита удерживаться на металлической подложке при циклировании в аккумуляторе. Повышение адгезии способствует снижению потери разрядной емкости Co, Ni-S, C-электрода при циклировании и повышению ресурса аккумулятора. Повышенная адгезия объясняется особенностями синтеза электролитических Ме-сульфидов [9].

Кроме того, УНТ_r повышают электронную проводимость активного электродного материала, подобно графиту, электролитически включенному в осадок сульфида переходного металла [10, 11].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, синтезированные электролитические композиты Co, Ni-биметаллосульфидов с гидрофильными УНТ_r представляются более перспективными электродными материалами в редокс-реакции с литием, чем композиты сульфидов переходных металлов с графитами [10, 11]. Разрядная емкость Co, Ni-S, C-композитов в литиевом макетном аккумуляторе превосходит теоретическую разрядную емкость графита, используемого в коммерческих литий-ионных батареях. Имеется возможность дальнейшего совершенствования разрядных характеристик композитов с УНТ_r путем оптимизации состава электролита осаждения. Кроме того, следуя литературным рекомендациям, характеристики можно улучшить, используя более короткие УНТ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Odani A., Nimberger A., Markovsry B., Sominski E., Levi E., Kumar V.S., Motiei M., Gedanken A., Dan P., Aurbach D. Development and Testing of Nanomaterials for Rechargeable Lithium Batteries. *J Power Sources*. 2003, **119–121**, 517–521.
2. Wang G.S., Jung-ho Ahn, Yao Jane, Lindsay Matthew, Liu H.K., Dou S.X. Preparation and Characterization of Carbon Nanotubes for Energy Storage. *J Power Sources*. 2003, **119–121**, 16–23.
3. Welna Daniel T., Qu Liangti, Taylor Barney E., Dai Liming, Durtock Michael F. Vertically Aligned Carbon Nanotube Electrodes for Lithium-ion Batteries. *J Power Sources*. 2011, **196–121**, 1455–1460.
4. Claye Agnes S., Fischer John E., Huffman Chad B., Rinzleri Andrew G., Smalley Richard E. Solid-state Electrochemistry of the Lithium Single Wall Carbon Nanotube System. *J Electrochem Soc*. 2000, **147**(8), 2845–2852.
5. Shimoda H., Gao B., Tang X.P., Kleihammes A., Fleming L., Wu Y., Zhou O. Lithium Intercalation into Etched Single-wall Carbon Nanotubes. *Physica*. 2002, **B 323**, 133–134.
6. Xu J., Chen G., Li X. Electrochemical Performance of LiFePO₄ Cathode Nanotubes. *Mater Chem Phys*. 2009, **118**(1), 9–11.
7. Sheem V.K., Lee Y.U., Lim H.S.. High-density Positive Electrodes Containing Carbon Nanotubes for Use in Li-ion Cells. *J Power Sources*. 2006, **158**, 1425–1430.
8. Sakamoto J.S., Dun B. Vanadium Oxide-carbon Nanotube Composite Electrodes for Use in Secondary Lithium Batteries. *J Electrochem Soc*. 2002, **149**(1), A26–A30.
9. Нагирный В.М., Апостолова Р.Д., Шембель Е.М. Синтез и электрохимические характеристики электролитических металлооксидных и металлосульфидных соединений для литиевых аккумуляторов. Днепропетровск: ГВУЗ УДХТУ, 2008. 260 с.
10. Apostolova R.D., Kolomoets O.V., Shembel E.M. Optimization Iron Sulfides in Electrolytic Composites with Graphite for Lithium-ion Batteries. *Surf Eng Appl Electrochem*. 2011, **47**(5), 465–470.
11. Apostolova R.D., Kolomoets O.V., Shembel E.M. Electrolytic Composites of Iron Sulfides with Graphite in a Prototype Lithium Batteries. *Russ J Appl Chem*. 2011, **84**(4), 607–614.
12. Мележик А.В., Семенов Ю.И., Янченко В.В. Синтез тонких углеродных нанотрубок на соосаженных металлооксидных катализаторах. *Журнал прикладной химии*. 2005, **78**(6), 938–944.
13. Земякова Л.А., Шевелева И.В. Модифицирование сорбционно-активных углеродных волокнистых материалов. *Российский химический журнал*. 2004, **XLVIII**(5), 53–57.
14. Апостолова Р., Шембель Е., Талиосиф И., Гринблат Ю., Марковский Б., Орбах Д. Исследование электролитического сульфида кобальта Co₉S₈ как электродного материала в макетах литиевого аккумулятора. *Электрохимия*. 2009, **45**, 330–339.
15. Апостолова Р.Д., Тысячный В.П., Шембель Е.М. Электролитические бинарные сульфиды Co и Ni в электродах макетных литиевых и литий-ионных низкотемпературных аккумуляторов. *Электрохимия*. 2010, **46**(1), 105–111.

Поступила 09.01.13

После доработки 29.04.13

Summary

Electrolytic Co, Ni-bimetal sulfid composites with hydrofillzated multiwall carbon nanotubes (Co, Ni-S, C) seem to be more promising electrode materials in the redox reaction with lithium than the composites of the transition metal sulfides with graphites. Discharge capacity of Co, Ni-S, C-composites in a model lithium accumulator (550–725 mA·h/g) exceeds the theoretical graphite discharge capacity of (372 mA·h/g) used commercially in lithium-ion batteries.

Keywords: Co, Ni-bimetal sulfid, modification, multi-wall carbon nanotubes, lithium accumulator.