

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
«Федеральный исследовательский центр «Институт катализа  
им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук»

На правах рукописи

Заворин Алексей Валерьевич

Разработка научных основ получения композитов на основе  
многослойных углеродных нанотрубок и кремния

1.4.4 «Физическая химия»

Диссертация на соискание ученой степени кандидата  
химических наук

Научный руководитель  
кандидат химических наук  
Мосеенков Сергей Иванович

Новосибирск – 2023

## Оглавление

Введение.....	5
Глава 1. Литературный обзор.....	12
1.1 Свойства и строение углеродных нанотрубок .....	12
1.1.1 Свойства углеродных нанотрубок .....	12
1.1.2 История открытия нанотрубок .....	12
1.1.3 Строение, свойства и области применения МУНТ .....	13
1.2 Основные свойства кремния .....	18
1.3 Основные свойства карбида кремния .....	18
1.4 Применение МУНТ, кремния и карбида кремния в электрохимии .....	19
1.4.1 Электрохимические источники тока .....	19
1.4.2 Модифицирование частиц кремния.....	22
1.5 Способы нанесения кремния на поверхность МУНТ.....	24
1.5.1 Механическое смешение порошков МУНТ и кремния .....	24
1.5.2 Смешение под действием ультразвука.....	24
1.5.3 Распылительная сушка смеси порошков компонентов.....	25
1.5.4 Осаждение частиц Si на подложку из МУНТ .....	25
1.5.5 Золь-гель метод.....	26
1.5.6 Газофазное химическое осаждение .....	26
1.6 Механизм разложения моносилана .....	27
1.7 Применение МУНТ и кремния для модификации керамик.....	29
1.8 Заключение к литературному обзору.....	31
Глава 2. Экспериментальная часть .....	33
2.1 Реактивы, использованные в работе .....	33
2.2 Подготовка МУНТ: очистка, фракционирование, окисление .....	33
2.3 Получение композитов МУНТ-Si разными методами .....	34
2.3.1 Реактор с фиксированным объемом для нанесения кремния в статических условиях.....	34
2.3.2 Проточный трубчатый реактор .....	35
2.3.3 Реактор с псевдооживленным слоем .....	35
2.4 Модификация композитов МУНТ-Si .....	36
2.4.1 Высокотемпературная обработка.....	36
2.4.2 Модификация поверхности частиц Si в композитах МУНТ-Si .....	37

2.5	Получение керамических композитов путем низкотемпературного реакционного спекания.....	38
2.5.1	Получение гомогенных смесей МУНТ-Si с SiC и Si.....	38
2.5.2	Низкотемпературное реакционное спекание композитов МУНТ-Si с SiC и Si .....	38
2.6	Измерение прочности на изгиб и модуля упругости.....	39
2.7	Измерение удельной проводимости.....	40
2.8	Электрохимические испытания полученных композитов .....	41
2.9	Физико–химические методы исследования .....	42
2.9.1	Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМВР) .....	42
2.9.2	Растровая электронная микроскопия.....	42
2.9.3	Спектроскопия комбинационного рассеяния .....	43
2.9.4	Инфракрасная спектроскопия диффузного отражения .....	43
2.9.5	Оптическая микроскопия (ОМ).....	43
2.9.6	Термопрограммируемая десорбция .....	43
2.9.7	Измерение удельной поверхности образцов.....	43
2.9.8	Рентгенофазовый анализ (РФА).....	43
2.9.9	Измерение длины МУНТ после высокотемпературной обработки композитов МУНТ-Si.....	44
Глава 3.	Получение композитов МУНТ-Si методом ГХО и исследование их структуры.....	45
3.1	Объекты исследования.....	45
3.2	Влияние способа получения на структуру композитов МУНТ-Si.....	45
3.2.1	Нанесение частиц кремния в реакторе с фиксированным объемом.....	45
3.2.2	Нанесение частиц кремния в проточном трубчатом реакторе.....	47
3.2.3	Нанесение частиц кремния в реакторе с псевдооживленным слоем.....	48
3.3	Определение условий формирования псевдооживленного слоя МУНТ.....	49
3.4	Исследование влияния времени нанесения и типа МУНТ на структуру композитов МУНТ-Si, получаемых методом CVD.....	50
3.5	Исследование структуры композитов МУНТ-Si физико-химическими методами .....	55
3.6	Исследование влияния степени дефектности МУНТ на структуру композитов МУНТ-Si, получаемых методом CVD.....	58
3.7	Заключение к главе 3 .....	63
Глава 4.	Получение модифицированных композитов МУНТ-Si.....	65
4.1	Модификация композитов МУНТ-Si путем контролируемого окисления .....	65
4.2	Получение композитов МУНТ-Si-C путем осаждения аморфного углерода .....	67
4.3	Получение композитов МУНТ-SiC путем термической обработки .....	69

4.3.1	Исследование трансформации композитов МУНТ-Si методами ПЭМ, РФА и КР спектроскопией .....	70
4.3.2	Исследование изменения фазового состава композитов МУНТ-Si КР спектроскопией и РФА.....	75
4.3.3	Исследование трансформации интерфейсов и фазового состава композитов МУНТ-Si <i>in situ</i> ПЭМВР и <i>in situ</i> РФА.....	77
4.4	Расчет кинетических зависимостей взаимодействия кремния с поверхностью МУНТ .	81
4.5	Исследование влияние условий термической обработки на электропроводность композитов МУНТ-Si.....	84
4.6	Заключение к главе 4 .....	90
Глава 5. Проведение электрохимических испытаний композитов МУНТ-Si, его производных и МУНТ-SiC в качестве анодных материалов в литий-ионных аккумуляторах.....		92
5.1	Сравнительные испытания композитов МУНТ-Si, МУНТ-Si-O и МУНТ-Si-C в качестве анодного материала .....	92
5.2	Сравнительные испытания композитов МУНТ-Si и МУНТ-SiC в качестве анодного материала.....	94
5.2	Заключение к главе 5 .....	96
Глава 6. Получение керамических композитов путем низкотемпературного реакционного спекания .....		97
6.1	Получение гомогенных смесей компонентов керамики (МУНТ-Si + SiC + Si) .....	97
6.1.1	Исследование структуры смесей МУНТ-Si и SiC оптической микроскопией.....	97
6.1.2	Исследование структуры смесей МУНТ-Si и SiC методом РЭМ .....	99
6.2	Получение и охарактеризование модифицированной керамики .....	101
6.2.1	Условия (параметры) низкотемпературного реакционного спекания смесей компонентов керамики (МУНТ-Si + SiC + Si).....	101
6.2.2	Исследование структуры модифицированной керамики методом ОМ .....	103
6.2.3	Исследование структуры модифицированной керамики методом РЭМ .....	105
6.2.4	Исследование структуры модифицированной керамики методом ПЭМ.....	111
6.3	Физико-механические испытания образцов модифицированной керамики.....	113
6.4	Заключение к главе 6 .....	115
Выводы.....		117
Благодарности.....		119
Список сокращений и условных обозначений .....		120
Список опубликованных работ по теме диссертации .....		121
Список литературы .....		123

## Введение

### Актуальность темы исследования

Развивающиеся в настоящее время нанотехнологии открывают широкие возможности для создания новых конструкционных и функциональных композиционных материалов с управляемыми свойствами для использования в различных практических областях: от аэрокосмической до использования в быту. Углеродные наноструктурированные материалы, такие как наноалмазы, волокна, фуллерены, нанотрубки, благодаря сочетанию механических, электрофизических и химических свойств, являются одними из наиболее перспективных для создания композиционных материалов с управляемыми свойствами. Наряду с углеродными наноматериалами большое внимание исследователей привлекают и карбидокремниевые наноматериалы [1]. Наноматериалы из карбида кремния представлены в виде наночастиц, нановолокон, нанопроволок и нанотрубок, которые характеризуются широким спектром уникальных свойств, таких как термостойкость, химическая стойкость, высокая твердость, а вискеры SiC характеризуются высокими прочностью на изгиб и модулем Юнга.

Перспективным направлением применения композитов на основе углеродных нанотрубок и кремния является создание керамических материалов на основе карбидных матриц. Такие материалы имеют широкий спектр применения в повседневной жизни от различных уплотнений (регулирующие диски в кранах и клапанах) до элементов теплозащиты и бронезащиты, которые используются в аэрокосмической и военной промышленности [2–4]. В то же время высокая хрупкость керамики ограничивает ее использование в качестве конструкционного материала. Для улучшения механических свойств керамических материалов проводят армирование их матрицы различными наноуглеродными структурами (МУНТ или продуктами их трансформации). Введение многослойных углеродных нанотрубок (МУНТ) в состав керамических материалов повышает их трещиностойкость, прочность, улучшает трибологические свойства, а также позволяет добиться появления электропроводности у таких модифицированных материалов [5–8]. Проведение целенаправленной модификации керамических материалов путем введения в их структуру МУНТ, несомненно, требует наличия знаний о реакционной способности между модифицируемой керамической матрицей и нанотрубками, о температуре начала их химического взаимодействия и изменении скорости взаимодействия с температурой. Это позволит управлять морфологией, механическими и электрофизическими свойствами получаемых модифицированных керамических композитов путем варьирования температуры и длительности процесса их получения, а также может быть использовано как для сохранения МУНТ в структуре получаемого материала для получения вакуумно-плотной электропроводной керамики на основе оксида алюминия [9], так и для

обеспечения превращения нанотрубок в высокопрочные карбиды, армирующие материал, что обуславливает повышение прочности керамики на изгиб [10].

Другим возможным практическим применением наноматериалов, модифицированных частицами Si и SiC может являться создание электрохимических устройств (литий-ионных аккумуляторов [11] и суперконденсаторов [12]), что подтверждается большой активностью исследователей во всем мире и ростом числа публикаций по данной тематике с 20 тысяч в 2018 году до 32 тысяч в 2022 году.

В современных литий-ионных аккумуляторах в качестве анодного материала используются различные углеродные материалы: сажа, графит и др. Теоретическая удельная емкость анодов на основе углеродных материалов составляет  $\sim 370$  мАч/г (для связывания 1 иона лития необходимо 6 атомов углерода) [13–15]. В то же время для обеспечения длительной автономной работы электронных устройств перспективно использование аккумуляторов с альтернативными анодными материалами, которые обладают более высокой удельной емкостью. Наиболее перспективными материалами в этой области являются композиты на основе кремния (позволяет связать 4 атома лития с 1 атомом кремния -  $\text{Li}_4\text{Si}$ ) и карбида кремния ( $\text{Li}_x\text{Si}_y\text{C}$ ) [16]. Данные композиты обеспечивают наибольшую теоретическую удельную энергоемкость анода 4200 мАч/г и 2600 мАч/г, соответственно [16; 17], что в несколько раз выше по сравнению с используемыми углеродными материалами. Вместе с тем, кремний и карбид кремния не обладают достаточной ионной и электронной проводимостью, что ограничивает ток разряда таких материалов и не позволяет получать достаточной мощности с использованием анодов на их основе. Одним из способов повышения тока разряда (мощности) таких анодных материалов, является модификация анодного материала путем добавления наноструктурированных углеродных материалов (нанотрубки, производные графена). Использование МУНТ в композитах с кремнием (и/или карбидом кремния) позволит повысить электропроводность анодного материала за счет формирования 3-х мерной проводящей структуры, улучшить его механическую прочность, что, в свою очередь, позволит создавать материал с большими допустимыми токами заряда-разряда и увеличить его срок службы, что является крайне актуальной задачей ввиду бурного развития портативной электроники и электротранспорта [18; 19].

#### **Степень разработанности темы исследования**

Задача создания новых анодных материалов для литий-ионных аккумуляторов, обладающих высокой удельной емкостью и эксплуатационным ресурсом, является одной из наиболее актуальных в настоящее время, на решение которой направлены значительные ресурсы во всем мире [12; 17]. Проводящиеся во всем мире работы по созданию анодного материала на основе кремния (карбида кремния) и углеродных нанотрубок позволят получить

анодный материал, сочетающий в себе высокую энергоемкость и высокие рабочие токи заряда-разряда. Для этого необходимо решить проблемы большого объемного расширения и разрушения частиц кремния в процессе литирования, а также создания токопроводящих контактов между частицами кремния и электродами аккумулятора для уменьшения потерь при передаче. Постоянно растущее число публикаций по данной тематике указывает на ее актуальность и высокий научно-практический потенциал проводимых исследований.

Использование углеродных нанотрубок для получения композиционных материалов – является одной из основных задач при разработке новых композиционных материалов. Использование нанотрубок для модификации керамических матриц позволит увеличить механическую прочность и трещиностойкость получаемых материалов, получать токопроводящие керамики, получать более дешевые керамические материалы путем низкотемпературного реакционного спекания. Несмотря на большое количество статей, лишь малая часть направлена на изучение реакционной способности между связующим компонентом и армирующим материалом, хотя именно формирующийся интерфейс будет определять основные свойства модифицированной керамики.

**Целью настоящей работы** являлось исследование взаимосвязи между физико-химическими свойствами углерод-кремниевых композитов на основе МУНТ и условиями их синтеза, модификации.

Для достижения поставленной цели в работе решались следующие **задачи**:

1. Исследование влияния параметров синтеза композитов МУНТ-Si путем газофазного химического осаждения (ГХО) на структуру и морфологию формирующихся на поверхности углеродных нанотрубок частиц кремния. Разработка подходов формирования частиц кремния на поверхности МУНТ для получения композитов МУНТ-Si с контролируемой структурой.

2. Исследование изменения интерфейса «частица кремния – поверхность МУНТ», дисперсности, фазового состава, структуры и морфологии композитов МУНТ-Si в процессе их термической обработки.

3. Разработка методов модификации поверхности частиц кремния в композитах МУНТ-Si для создания защитных покрытий с целью увеличения срока службы анодного материала. Исследование влияния параметров процесса модификации на структуру получаемых композитов.

4. Исследование стабильности удельной емкости анодных материалов на основе композитов МУНТ-Si, его модификаций и МУНТ-SiC в литий-ионных аккумуляторах в процессе циклирования.

5. Исследование влияния добавок композита МУНТ-Si на прочностные свойства карбидокремниевой керамики, полученной путем низкотемпературного реакционного спекания.

### **Научная новизна**

В диссертации проведено комплексное исследование формирования композитов МУНТ-Si, его модификаций и МУНТ-SiC и возможности их практического использования в качестве анодного материала в литий-ионных аккумуляторах и в качестве армирующего компонента при получении карбидных керамик путем низкотемпературного реакционного спекания. В ходе работы были получены следующие оригинальные результаты:

1. Впервые проведено систематическое исследование закономерностей формирования композитов МУНТ-Si путем ГХО кремния из моносилана и показано, что диаметр частиц кремния зависит от диаметра МУНТ и их дефектности.

2. Впервые получены детальные данные об изменении интерфейса «частица кремния – поверхность МУНТ», дисперсности, фазового состава, структуры и морфологии композитов в широком диапазоне температур 700 – 1350 °С.

3. Впервые получены кинетические данные процесса взаимодействия частиц кремния с поверхностью МУНТ с образованием наночастиц SiC и рассчитана его энергия активации.

4. Впервые определены зависимости изменения электропроводности композитов МУНТ-Si от массового содержания кремния и степени превращения кремния в карбид кремния при прогреве в широком диапазоне температур.

5. Впервые получены систематические данные об удельной емкости и стабильности анодных материалов на основе композитов МУНТ-Si, МУНТ-Si-O, МУНТ-Si-C и МУНТ-SiC.

6. Впервые определено влияние добавок МУНТ-Si на структуру и механические свойства керамических композитов, получаемых путем низкотемпературного реакционного спекания смесей «МУНТ-Si + SiC + Si».

### **Теоретическая и практическая значимость работы**

Теоретическая значимость работы заключается в установлении взаимосвязи структуры и фазового состава получаемых композитов МУНТ-Si со свойствами исходных МУНТ и условиями получения в широком диапазоне температур, получении кинетических данных процесса взаимодействия частиц Si с поверхностью МУНТ.

Практическая значимость работы состоит в получении данных о формировании частиц Si на поверхности различных типов МУНТ методом ГХО в ПС, что позволяет получать композиты МУНТ-Si с регулируемым содержанием и распределением по размерам частиц Si, например, для использования в качестве анодного материала в литий-ионных аккумуляторах.



Изучено изменение структуры композитов МУНТ-Si в процессе термической обработки в широком диапазоне температур, что открывает возможности для получения керамических композитов с управляемыми свойствами. Получены данные об удельной емкости анодных материалов на основе композитов МУНТ-Si, МУНТ-Si-C, МУНТ-Si-O и МУНТ-SiC. Определены композиты на основе МУНТ и Si для использования в высокомоощных и в слаботочных высокоёмких литий-ионных аккумуляторах. Изучено влияние добавки МУНТ-Si в качестве армирующего компонента и определены условия получения модифицированной карбидной керамики путем низкотемпературного реакционного спекания.

#### **Методология и методы исследования**

Композиты МУНТ-Si были получены путем ГХО кремния из моносилана в реакторе с ПС. Модификацию поверхности композитов МУНТ-Si проводили с использованием контролируемого окисления на воздухе и ГХО аморфного углерода из этилена. Получение композитов МУНТ-SiC проводили путем термической обработки в вакууме композитов МУНТ-Si. Композиты модифицированной керамики получены путем низкотемпературного реакционного спекания смесей (МУНТ-Si + SiC + Si) в инертной среде. В качестве основных методов исследования образцов были использованы просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ), растровая электронная микроскопия (РЭМ), энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия (ЭДС), спектроскопия комбинационного рассеяния (КР), *ex situ* и *in situ* рентгенофазовый анализ (РФА). Для исследования физико-механических характеристик полученных образцов использовали метод 3-х точечного изгиба, четырехзондовый способ измерения удельной электропроводности и способ измерения удельной емкости анодных материалов.

#### **Положения, выносимые на защиту**

1. Зависимость структуры и фазового состава композитов на основе МУНТ и кремния от условий их синтеза.
2. Закономерности изменения интерфейса «частица Si – поверхность МУНТ», дисперсности, фазового состава, структуры и морфологии в процессе термической обработки композитов МУНТ-Si.
3. Взаимосвязь между условиями модификации и структурой получаемых композитов МУНТ-Si-O и МУНТ-Si-C.
4. Результаты исследования электрохимических параметров композитов МУНТ-Si, его модификаций и МУНТ-SiC, которые подтвердили их перспективность в качестве анодных материалов в литий-ионных аккумуляторах.
5. Результаты исследования прочностных характеристик модифицированной карбидной керамики путем низкотемпературного реакционного спекания смесей компонентов

керамики (МУНТ-Si + SiC + Si), которые показали перспективность их использования в качестве армирующего компонента.

### **Личный вклад автора**

Автор диссертации принимал непосредственное участие в постановке задач, проводил получение композитов МУНТ-Si, МУНТ-Si-C, МУНТ-Si-O и МУНТ-SiC с использованием различных методов, принимал непосредственное участие в получении, обработке и анализе экспериментальных данных, а также в подготовке публикаций по результатам проведенных исследований и представлении результатов на научных конференциях. Часть экспериментов была проведена совместно с Селютиным А.Г., Галкиным П.С., Окотрубом А.В.

### **Степень достоверности и апробация результатов**

Достоверность полученных в ходе работы результатов подтверждается применением современных физико-химических методов исследования, а также согласованностью экспериментальных данных между собой в различных экспериментах. Результаты работы опубликованы в рецензируемых отечественных и зарубежных журналах, что свидетельствует о признании их достоверности научным сообществом.

Основные результаты работы доложены на 11 российских и международных конференциях:

1. XXV Международная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов» (Москва, Россия, 2018);
2. Студент и научно-технический прогресс: 56-я Международная научная студенческая конференция (Новосибирск, Россия, 2018);
3. XXVI Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2019» (Москва, Россия, 2019);
4. Третья российская конференция «Графен: молекула и 2d-кристалл» (Новосибирск, Россия, 2019);
5. Методы исследования состава и структуры функциональных материалов: 3-я Всероссийская научная конференция (Новосибирск, Россия, 2020);
6. First virtual Bilateral Conference on Functional Materials (BiC-FM) (Москва, Россия, 2020);
7. VI Школа-конференция молодых учёных «Неорганические соединения и функциональные материалы» ICFM-2022 (Новосибирск, Россия, 2022);
8. В сборнике Школа молодых учёных по синхротронным методам исследования в материаловедении (Новосибирск, Россия, 2022);
9. The 8th Asian Symposium on Advanced Materials (ASAM-8) (Новосибирск, Россия, 2023);

10. Четвертая российская конференция «Графен: молекула и 2d-кристалл» (Новосибирск, Россия, 2023).

11. Третья школа молодых ученых «Электрохимические устройства: процессы, материалы, технологии» (Новосибирск, Россия, 2023).

### **Публикации**

По теме диссертации опубликовано 5 работ в рецензируемых российских и зарубежных научных журналах, из них 3 работы индексируются в международных базах данных WOS и Scopus, а также 11 тезисов докладов российских и международных конференций.

### **Структура и объем работы**

Настоящая работа состоит из введения, шести глав, выводов, списка принятых сокращений и библиографического списка. Работа изложена на 133 страницах, содержит 68 рисунков, 10 таблиц и 134 библиографических ссылки.

## Глава 1. Литературный обзор

### 1.1 Свойства и строение углеродных нанотрубок

#### 1.1.1 Свойства углеродных нанотрубок

Углеродные нанотрубки обладают уникальными физико-химическими свойствами: высокий предел прочности на разрыв  $>100$  ГПа [20], высокое аспектное отношение  $10^3$ - $10^7$  [21], высокий коэффициент теплопроводности  $6,6$  кВт/(м\*К) [22], высокие значения удельного сопротивления  $10^{-4}$  Ом\*см [23], плотности тока  $10^6$ - $10^{10}$  А/см<sup>2</sup> [24] и модуля Юнга  $0.5$ - $1$  ТПа [25]. Уникальные свойства УНТ позволяют использовать их в различных практических приложениях: в качестве армирующего компонента в композитных материалах на основе различных матриц (оксидные, полимерные, керамические) [26; 27], при производстве электрохимических приборов (литий-ионные аккумуляторы и суперконденсаторы) [18; 19; 28], электрохимические биосенсоры [21] и др.

Наличие широкого набора свойств делает углеродные нанотрубки перспективным материалом для использования в различных практических приложениях науки и техники.

#### 1.1.2 История открытия нанотрубок

В настоящее время УНТ являются неотъемлемой частью современных нанотехнологий. Первые упоминания о структуре схожей с УНТ датируются 1889 годом [29], тогда Хьюз и Чемберс получили американский патент на получение углеродных нитей, путем разложения углеводорода ( $\text{C}_2\text{H}_2$ ) в присутствии водорода в железном тигле [30]. Полученные нити предполагалось использовать как нити накаливания в лампочках Эдисона, но отсутствие современных средств управления процессом не позволило наладить процесс производства такого материала. Позже, в 1950-х годах с помощью ПЭМ в Московском Институте физической химии АН СССР, были исследованы продукты термического разложения монооксида углерода на железном катализаторе. Было установлено, что образуются частицы червеобразной формы длиной  $\sim 7$  мкм и диаметром  $\sim 30$  нм, на концах которых присутствовали частицы железного катализатора. Кроме того, на изображениях ПЭМ внутри каждой частицы был обнаружен канал, который проходил по всей длине частицы, что подтверждает образование углеродных нанотрубок [31]. В 1991 году, японский ученый Иджима опубликовал статью об образовании полых трубчатых образований [32], которые состоят из графеновых листов с коаксиальной ориентацией. Поскольку открытие фуллеренов в 1985 году [33] изменило представление о химии углерода, то работа Иджима послужила толчком к детальному исследованию углеродных нанотрубок.

### 1.1.3 Структура, свойства и области применения МУНТ

Многослойные углеродные нанотрубки (МУНТ) состоят из нескольких коаксиально расположенных графеновых листов, свернутых в цилиндр. РФА было установлено, что расстояние между слоями углеродной нанотрубки  $\sim 0.34$  нм, которое соответствует межплоскостному расстоянию графеновых листов в графите. По данным ПЭМ средний внешний диаметр МУНТ варьируется от 3 до 100 нм. МУНТ можно разделить на 3 основных структуры [34]: «русская матрешка», рулон, и «папье-маше» (Рисунок 1.1).

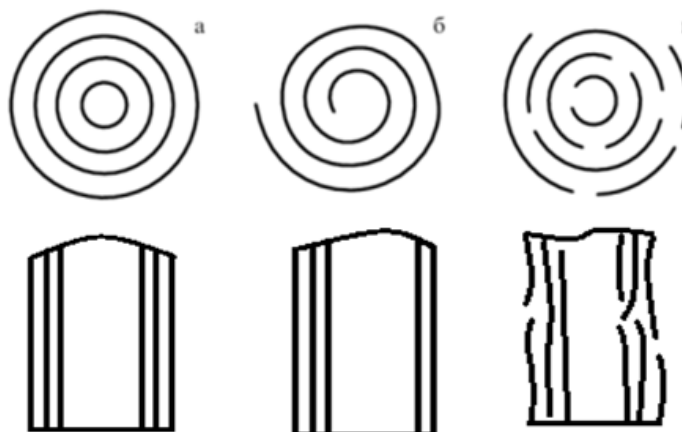


Рисунок 1.1 – Структура МУНТ: а - «русская матрешка»; б - рулон; в - «папье-маше»

Все углеродные нанотрубки имеют дефектную структуру, где дефекты представлены в виде разрывов, вакансий, поверхностных ступенек, вложений графеновых слоев, образования Y-сочленений двух слоев в один или включений в графеновые листы пяти- и семичленных колец, а также образования ковалентных связей между стенками (Рисунок 1.2) [35; 36].

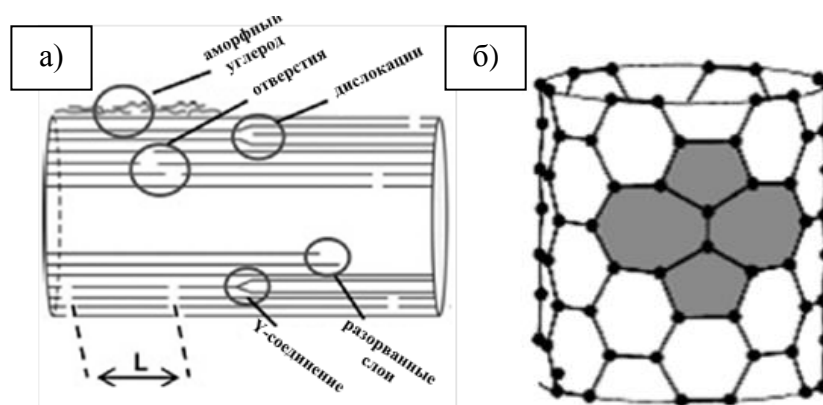


Рисунок 1.2 – Дефекты МУНТ: а – разновидности дефектов МУНТ; б – включения пяти- и семичленных колец (дефект Стоуна-Уэйлса)

Вышеописанные дефекты можно разделить на три вида [37]:

1. топологические дефекты;
2. дефекты, связанные с регибридизацией (с возможностью изменения электронной  $sp^2$ -конфигурации атомов углерода);
3. дефекты ненасыщенных (оборванных) связей.

**Топологические дефекты** возникают из-за нарушения порядка формирования межатомных связей в графеновом листе. В этом случае внешний слой МУНТ представляет собой структуру с неупорядоченным расположением атомов углерода, что приводит к образованию дефектов в виде пятиугольников и семиугольников, которые приводят к нарушению идеальной цилиндрической формы. Наличие пятиугольников вызывает выпуклый, а семиугольников - вогнутый изгиб цилиндрической поверхности нанотрубки (Рисунок 1.3).



Рисунок 1.3 – Изгиб цилиндрической поверхности углеродной нанотрубки

Также возможно образование спаренных (сдвоенных) 5- и 7 членных циклов (дефект Стоуна-Уэйлса) (Рисунок 1.2б). Данные дефекты приводят к появлению изогнутых и спиралевидных нанотрубок (существуют спирали с постоянным шагом, что свидетельствует о регулярном расположении дефектов на поверхности УНТ), которые в процессе роста извиваются, скручиваются между собой, образуя петли и другие сложные по форме протяженные структуры [35].

**Регибридизационные дефекты** связаны с возможностью изменения электронной  $sp^2$ -конфигурации атомов углерода, что проявляется при переходе углерода из  $sp^2$  в  $sp^3$  гибридное состояние. В  $sp^3$  состоянии находятся концевые атомы углерода или атомы углерода находящиеся в местах дефектов МУНТ, насыщенные водородом.

**Дефекты ненасыщенных (оборванных) связей** обусловлены наличием дефектов типа вакансий и дислокаций. Дислокации возникают при образовании структур типа рулона и связаны с количеством слоев МУНТ (Рисунок 1.4).

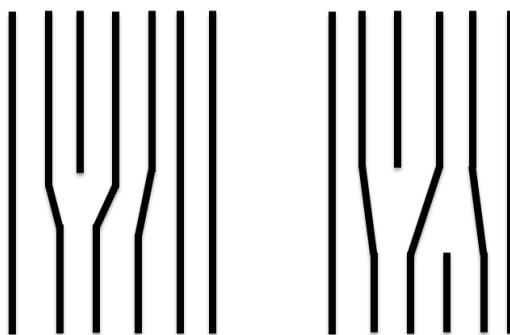


Рисунок 1.4 – Типы дислокаций в МУНТ. Слева — дислокации связанные с уменьшением числа слоев, справа — дислокации связанные с сохранением числа слоев

Для уменьшения дефектности структуры МУНТ проводят прогрев углеродных нанотрубок при высокой температуре, (выше температуры Дебая графита 1960 К), при увеличении температуры происходит резкое увеличение подвижности атомов углерода. Увеличение подвижности атомов углерода, относящихся к высокодефектным сегментам, приводит к их внедрению в структуру МУНТ, что приводит к достраиванию разорванных слоев и устранению дефектов структуры. Кроме того, данная процедура приводит к образованию новых структурных неоднородностей (Рисунок 1.5), где 1 – МУНТ с параллельными слоями; 2,3 – МУНТ с изломами слоев; 4 – расслоение стенок МУНТ; 5 – перегородки внутри МУНТ; 6 – закрытые концы МУНТ [38].

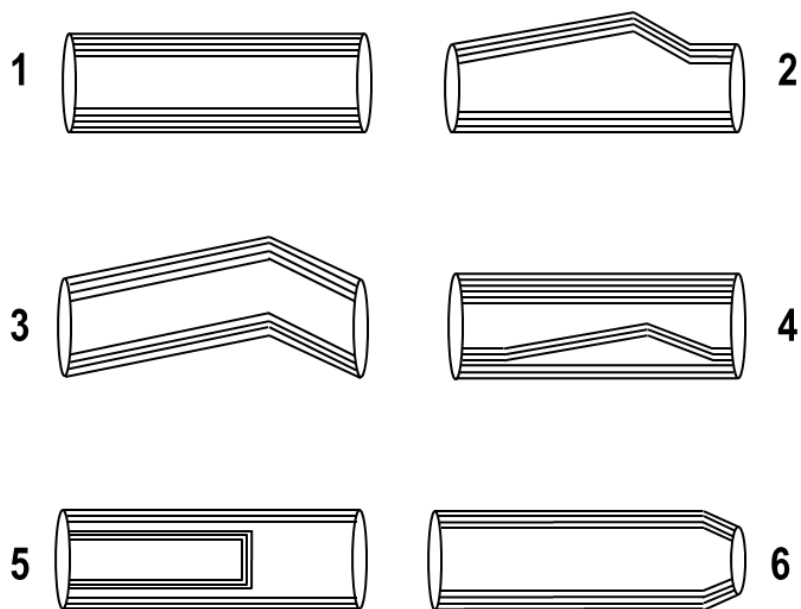


Рисунок 1.5 – Структурные неоднородности МУНТ после отжига [38]

Дефекты на поверхности МУНТ также могут выступать в роли реакционных центров, что позволяет модифицировать их поверхность различными функциональными группами и частицами [39; 40], что открывает новые области применения УНТ [41].

В настоящее время исследование дефектности МУНТ проводят с использованием ПЭМ [42] и КР спектроскопии [43; 44]. На ПЭМ изображениях дефекты структуры МУНТ чаще всего характеризуются уменьшением контрастности изображения стенок углеродной нанотрубки или отсутствием части стенок (Рисунок 1.6а). Другим способом охарактеризования МУНТ является КР спектроскопия, суть которой состоит в облучении образцов монохроматическим источником (например, лазерное излучение) и записи спектров рассеянного излучения образцом, которые, кроме пика на частоте используемого источника излучения (Рэлеевское рассеяние), содержат дополнительные, менее интенсивные пики на меньших (стоксовы компоненты) и больших (антистоксовы компоненты) частотах. Появление таких компонент обусловлено взаимодействием падающего излучения с фрагментами облучаемого вещества, для которых характерны колебания на определенных частотах. КР спектроскопия позволяет проводить быстрый и неразрушающий анализ структурных характеристик углеродных материалов. В типичном КР спектре УНТ имеются несколько характерных линий, соответствующих колебательным модам (фононам): основная мода - G находится в области 1500-1600 ( $1575-1592$ )  $\text{см}^{-1}$  (описывает тангенциальные колебания шестиугольников графеновых плоскостей, характеризует  $\text{sp}^2$ -связи), D (индуцированная мода) - линия находится в диапазоне 1330-1360  $\text{см}^{-1}$  (характеризует топологические дефекты и наличие аморфного углерода), 2D (двухфононное рассеяние, находится в диапазоне 2700-2745  $\text{см}^{-1}$ ) применяется для охарактеризования графеновых фрагментов и их взаимной ориентации (Рисунок 1.6б).

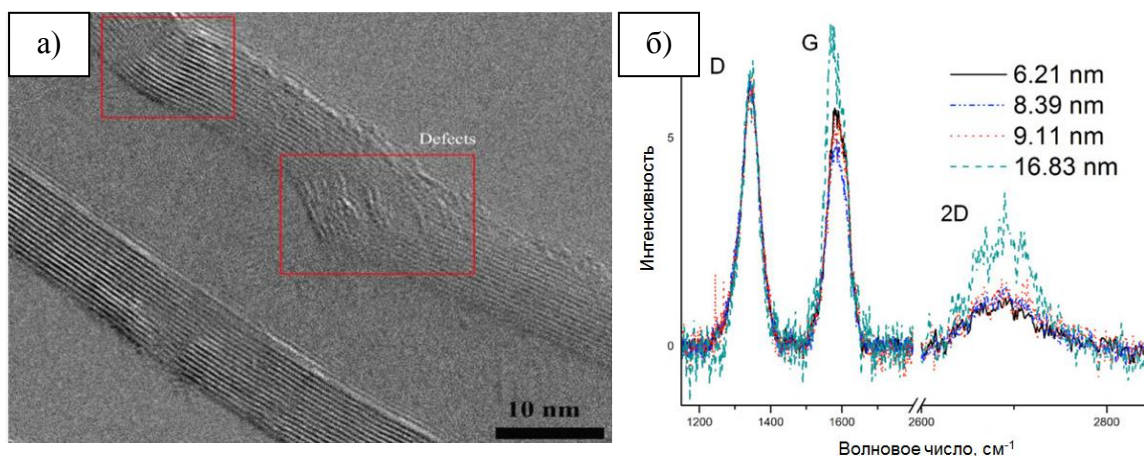


Рисунок 1.6 – Охарактеризование МУНТ: а – дефекты МУНТ [42]; б – КР спектры МУНТ с различными средними диаметрами [43]

КР спектроскопия позволяет оценить дефектность УНТ, которая определяется отношением интенсивностей полос  $I_G/I_D$  или  $I_{2D}/I_D$  (чем выше отношение, тем менее дефектна УНТ). Изгиб УНТ приводит к сдвигу G полосы в низкочастотную область. Ширина линии G



указывает на чистоту УНТ (чем уже полоса, тем выше степень графитизации). Соотношение интенсивностей мод  $I_G/I_D$  и  $I_{2D}/I_D$  используют для охарактеризования дефектности МУНТ [43].

В работе [45] при проведении анализа КР спектров углеродных материалов, авторами было установлено, что в области одно-фононного рассеяния можно дополнительно выделить несколько характерных полос. Полоса  $D_2$  ( $D'$ ) ( $\sim 1620 \text{ см}^{-1}$ ) соответствует неупорядоченной графитовой решетке (поверхностные графеновые слои,  $E_{2g}$ -симметрия) [46], полоса  $D_3$  ( $D''$ ) ( $\sim 1500 \text{ см}^{-1}$ ) – аморфному углероду, и полоса  $D_4$  ( $\sim 1200 \text{ см}^{-1}$ ) соответствует неупорядоченной графитовой решетке ( $A_{1g}$ -симметрия) [47]. Кроме того, в работе [48] было проведено исследование КР спектров углеродных волокон. В данной работе авторы проводили оценку моделей подгонки разложения КР спектров для углеродных волокон. Было установлено, что для таких материалов двух- и трех- полосные модели подгонки КР спектров являются недостаточными. Применение модели с четырьмя пиками, вероятно, достаточно для выявления общих качественных тенденций, но модель подбора с пятью пиками, состоящая из пиков  $D_1$ ,  $D_2$ ,  $D_3$ ,  $D_4$  и  $G$ , должна применяться для установления любых надежных взаимосвязей между спектральными параметрами и физическими или механическими параметрами. Анализ углеродных волокон свидетельствует о наличии не менее шести пиков, соответствующих полосам  $D_1$ ,  $D_2$ ,  $D_3$ ,  $D''$ ,  $D_4$  и  $G$ . В работе [49] было проведено моделирование КР спектров большого числа полиароматических фрагментов и графенов различной структуры, а также фрагментов которые могут быть связаны с аморфным углеродом, присутствующим в структуре углеродных материалов. Было показано, что практическая идентификация углеродных фрагментов по КР спектрам вызывает значительные сложности, т.к. КР спектры определяются не только структурой самого фрагмента но и его окружением. Таким образом, наличие широких полос в спектрах аморфного углерода обусловлено большим набором фрагментов различной структуры. Таким образом, была предложена 7-полосная модель разложения КР спектров. С использованием данной модели КР спектр разлагается на полосы  $D_1'$ ,  $D_1''$ ,  $D_2(D)$ ,  $D_3'$ ,  $D_3''$ ,  $G$  и  $D_4$ .

Где  $D_1'$  - ( $1110 - 1190 \text{ см}^{-1}$ ) соответствует моде, которая представляет комбинацию растяжения цепи, содержащей виниловые группы, мода  $C$  одинарной связи  $H$ , гетероатомов и атомов  $sp^2$  углерода, расположенных в дефектах и в аморфной фазе, а также полиеновым и полииновым фрагментам в структуре углерода;  $D_1''$  - ( $1210 - 1290 \text{ см}^{-1}$ ) мода связанная с природой дефектов, присутствующих или отсутствующих в каждом типе углерода, включая точечные дефекты, краевые плоскости, дефекты упаковки, изогнутые плоскости, скрученные плоскости;  $D_2(D)$  - ( $1310 - 1390 \text{ см}^{-1}$ ) обычно связана с нарушением правил отбора за счет конечных размеров кристаллитов, разупорядоченностью и разного рода дефектов;  $D_3'$  - ( $1450 - 1490 \text{ см}^{-1}$ ) и  $D_3''$  - ( $1520 - 1555 \text{ см}^{-1}$ ) аморфный углерод соответствующий

графеновым фрагментам менее 1.2 нм и более 1.2 нм, соответственно;  $G$  – ( $1575-1600 \text{ см}^{-1}$ ) характерна для упорядоченных графитизированных систем и связанная с внутри плоскостными ассиметричными валентными колебаниями связей  $C=C$  симметрии  $E_{2g}$  и  $D_4$  – ( $1615 - 1650 \text{ см}^{-1}$ ) характеризует дефекты поверхности МУНТ (структурная неупорядоченность поверхностных графеновых слоев,  $E_{2g}$ -симметрия) [45; 46; 48].

### 1.2 Основные свойства кремния

Кремний занимает второе место по распространенности в земной коре, мировое производство которого в 2017 году составило ~445 тыс. тонн, из которых 70 тыс. тонн используется для производства полупроводникового кремния [50]. В природе кремний в основном встречается в виде оксида кремния ( $\text{SiO}_2$ ). Чистый кремний (99.9 %) получают путем восстановления  $\text{SiO}_2$  коксом при  $1800 \text{ }^\circ\text{C}$ . Кристаллическая структура кремния представлена в виде кубической решетки, при комнатной температуре кремний является твердым, но хрупким материалом. Температура плавления  $1414 \text{ }^\circ\text{C}$ , теплопроводность  $149 \text{ Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$ , коэффициент теплового расширения  $2.56 \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}$  (при  $298 \text{ К}$ ), удельная теплоемкость  $19.79 \text{ Дж}/(\text{моль}\cdot\text{К})$ , модуль Юнга  $150 \text{ ГПа}$  [51]. Кремний является полупроводником с шириной запрещенной зоны  $1.1 - 1.2 \text{ эВ}$  [52].

### 1.3 Основные свойства карбида кремния

Карбид кремния ( $\text{SiC}$ ) обладает комплексом уникальных физико-химических свойств, таких как высокая твердость и механическая стабильность при высоких температурах, высокая теплопроводность  $3.6 \text{ Вт}/(\text{см}\cdot\text{К})$  и низкий коэффициент теплового расширения  $4.0 \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}$ , высокая стойкость к коррозии и окислению, широкая запрещенная зона ( $2.36 \text{ эВ}$  для кубической решетки и  $3.23 \text{ эВ}$  для гексагональной решетки) [53; 54]. В промышленности порошок карбида кремния получают методом Ачесона [55], путем восстановления кремнезема углеродом в графитовой электропечи при температуре  $1600-2500 \text{ }^\circ\text{C}$ . Этот метод позволяет получать порошки различной степени чистоты с размером частиц  $>5 \text{ мкм}$ .

В настоящее время известно более 250 политипов  $\text{SiC}$ . Самыми распространёнными политипами являются кубический 3C, гексагональные 2H, 4H, 6H и ромбическая 15R [56]. Каждому политипу  $\text{SiC}$  соответствует определенная упаковка атомов, которая образуются за счет укладки фрагментов  $\text{SiC}$  в определенном порядке: для кубического ABC(ABC); для гексагональных политипов 2H, 4H и 6H – AB(AB); ABCB(ABCB); ABCACB(ABCACB), соответственно [57]. Каждый политип характеризуется собственным набором физических свойств (оптических, электронных и тепловых), что необходимо учитывать, например при использовании  $\text{SiC}$  в качестве компонента полупроводниковых устройств. Ширина

запрещенной зоны для политипов SiC различна, так для 3С 2.40 эВ, а для 2Н, 4Н и 6Н – 3.30, 3.26 и 3.02 эВ [58], соответственно.

В настоящее время карбид кремния и керамические материалы на его основе имеют широкий спектр применения в повседневной жизни, от изготовления абразивных и режущих материалов до уплотнений (например, дисков регуляторов в водопроводных кранах и клапанах) и элементов тепло- и бронезащиты, которые применяются в аэрокосмической и военной отраслях [2–4; 57].

## 1.4 Применение МУНТ, кремния и карбида кремния в электрохимии

### 1.4.1 Электрохимические источники тока

Рост производства электроники (часы, сотовые телефоны и т.п.) приводит к повышенному спросу на аккумуляторы, которые могут обеспечивать энергией электронные устройства в течение длительного времени. Так, в 2013 году объем мирового рынка аккумуляторов составлял 51 млрд долларов, в 2022 году - 99 млрд долларов, к 2027 году ожидается рост до 250 млрд долларов (из них ~50% Li-ion аккумуляторы).

В настоящее время для обеспечения непрерывной работы современных портативных устройств в течение длительного времени используются литий-ионные аккумуляторы. На рисунке 1.7 приведена схема литий-ионного аккумулятора и процессов, протекающих в нем при заряде и разряде.

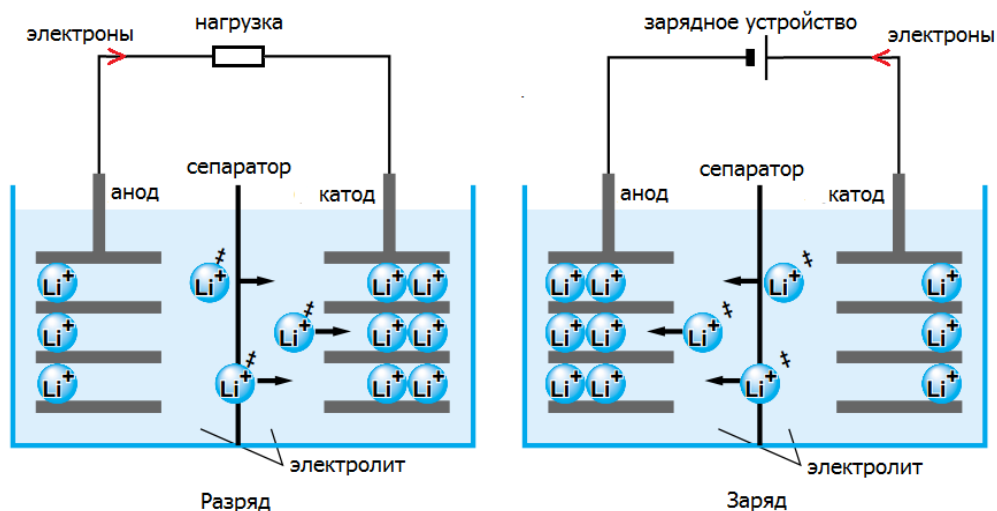
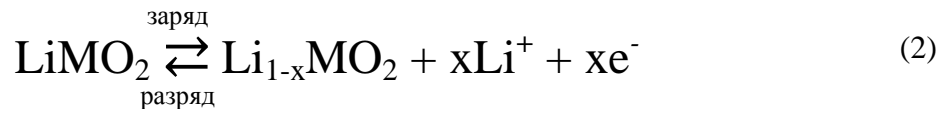


Рисунок 1.7 – Схематичное представление процессов в литий-ионном аккумуляторе [59]

В процессе заряда аккумулятора [60], на аноде протекает реакция окисления (1).



В процессе разряда аккумулятора [60], на катоде протекает реакция восстановления (2), где М – металл.



Любой современный литий-ионный аккумулятор состоит из анода (отрицательный электрод), выполненного из пористого углеродного материала на фольге из меди и катода (положительный электрод) выполненного из соединений лития на фольге из алюминия, связующего, полимерного сепаратора (пластинка из пористого полипропилена) и электролита (Рисунок 1.7). Система находится в герметичном корпусе, а электроды подключены к токосъемникам. В качестве связующего традиционно используется поливинилиденфторид (ПВДФ), поскольку данный полимер имеет хорошую адгезию, как с электродными материалами, так и с токосъемниками, и обеспечивает наименьшее сопротивление движению электронов и ионов  $\text{Li}^+$ . ПВДФ способен выдерживать большие изменения температуры и потенциала в процессах циклирования, и является химически инертными по отношению к электролиту [61]. В качестве электролита в аккумуляторах используют в основном 1М  $\text{LiPF}_6$  в смеси органических растворителей этилен карбонат – диэтилен карбонат или этилен карбонат – диметил карбонат [13].

Для изготовления катода аккумуляторов используют различные соединения лития (Рисунок 1.8).

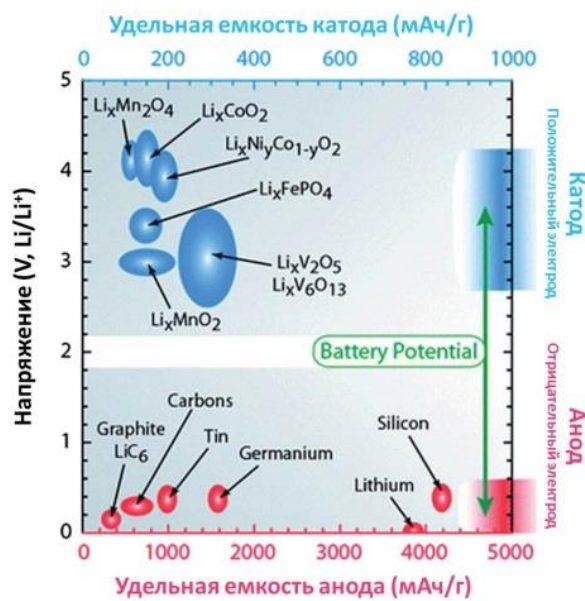


Рисунок 1.8 – Удельная емкость и электрохимические потенциалы различных катодных и анодных материалов

Так, для работы в электроинструменте, силовых агрегатах и медицинском оборудовании используют катодный материал на основе  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , который имеет удельную энергоёмкость  $\sim 490$  (Вт\*ч)/кг, ресурс  $\sim 500$  циклов заряда-разряда, и обеспечивает рабочий ток до 10С (С – ёмкость аккумулятора) и в импульсном режиме до 50С. В отличие от него,  $\text{LiCoO}_2$  имеет большую энергоёмкость  $\sim 600$  (Вт\*ч)/кг и ресурс циклов заряда-разряда ( $\sim 500$ – $1000$ ), но длительный рабочий ток не превышает 1С, что позволяет использовать его в портативной технике (мобильные телефоны, наручные часы, цифровые камеры и т.д.). Катодные материалы на основе  $\text{LiNiCoAlO}_2$  и  $\text{LiNiMnCoO}_2$  имеют высокую энергоёмкость  $\sim 700$  (Вт\*ч)/кг и ресурс работы  $\sim 1000$  циклов при рабочем токе 1С и используются для обеспечения автономного питания промышленного и медицинского оборудования. Аккумуляторы с катодом на основе  $\text{LiFePO}_4$  способны выдерживать большие токовые нагрузки, отличаются термической и химической стабильностью, ресурсом более 2000 циклов. Их удельная энергоёмкость составляет  $\sim 500$  (Вт\*ч)/кг, ток заряда – 1С, а разряда – до 25С. Используются такие элементы питания в устройствах, для работы на морозе и при высоком рабочем токе [62; 63].

В настоящее время, в качестве анодного материала в литий-ионных батареях могут использоваться различные углеродные материалы: сажа, графит, УНТ и др. Теоретическая удельная ёмкость анодов на основе углеродных материалов составляет  $\sim 370$  мАч/г для сажи и графита,  $\sim 600$  мАч/г для малослойных УНТ [13–15; 64]. Кроме углеродных материалов для создания анодов можно использовать и другие материалы, из которых наиболее перспективным является кремний, поскольку он обладает наиболее высокой теоретической удельной энергоёмкостью (4200 мАч/г), по сравнению с другими элементами (Рисунок 1.9) [13; 14; 62].

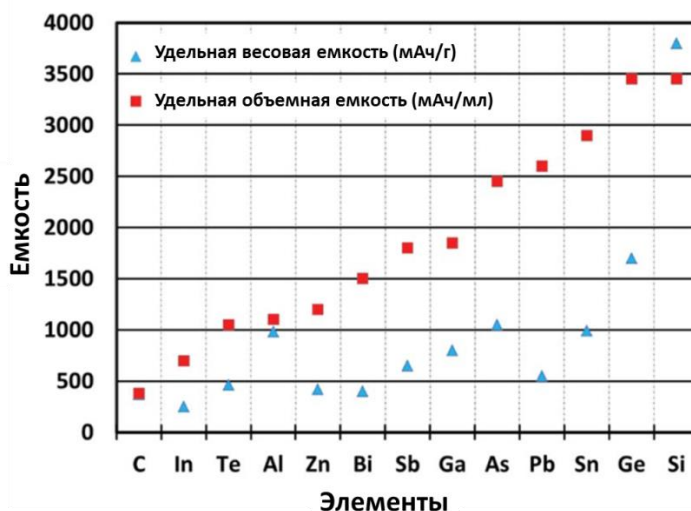


Рисунок 1.9 – Зависимость удельной ёмкости различных элементов [14]

Исходя из приведенных выше данных можно предположить, что наиболее перспективными материалами в данной области являются композиты на основе кремния

(обеспечивает связывание 4 атомов лития на 1 атом кремния -  $\text{Li}_4\text{Si}$ ), теоретическая удельная емкость которого составляет 4200 мАч/г, (экспериментально достигнуто ~1000-1500 мАч/г) [65; 66]. В отличие от этого, теоретическая удельная емкость карбид кремния составляет 2600 мАч/г (экспериментальная ~250-700 мАч/г) [11; 17], также, за счет невысокого объемного расширения, аноды на основе SiC должны показывать лучшую стабильность по сравнению с чистым кремнием, в процессе заряда-разряда [14; 67; 68]. Вместе с тем, кремний и карбид кремния не обладают достаточной ионной и электронной проводимостью, что ограничивает ток разряда таких материалов и не позволяет получать высокой мощности при использовании анодов из этих материалов. Одним из путей повышения мощности (увеличения тока разряда) таких анодов может являться добавление многослойных углеродных нанотрубок в анодный материал с формированием связанной 3-х мерной проводящей структуры. Благодаря наличию уникальных структурных, механических и электрических свойств МУНТ [19; 23; 26; 69], их использование в композитах с кремнием или карбидом кремния позволит увеличить электропроводность и механическую прочность анодного материала, позволит получить материал с большими допустимыми токами заряда-разряда и увеличить его срок службы [13; 15; 40].

Таким образом, для получения анодных материалов с повышенной емкостью и выдерживающих более высокие токи заряда-разряда, необходимо получать системы на основе МУНТ, Si или SiC (МУНТ-Si и МУНТ-SiC).

#### **1.4.2 Модифицирование частиц кремния**

Использование кремния в качестве анодного материала позволит увеличить в несколько раз удельную емкость литий-ионных аккумуляторов. Однако при литировании частиц Si возникает проблема, происходит увеличение объема кремниевых частиц во время процесса заряда литий-ионного аккумулятора. Увеличение объема частиц в несколько раз происходит из-за внедрения лития внутрь кремния, что впоследствии приводит к постепенному разрушению анодного материала [70]. В работах [65; 71] предложен способ замедления разрушения анодного материала за счет покрытия поверхности частиц кремния защитным слоем (слой аморфного углерода толщиной 1-2 нм). Теоретическая емкость такого материала равна 2480 мАч/г [71]. На рисунке 1.10 показаны схемы процессов внедрения лития в исходные и покрытые слоем углерода частицы Si.

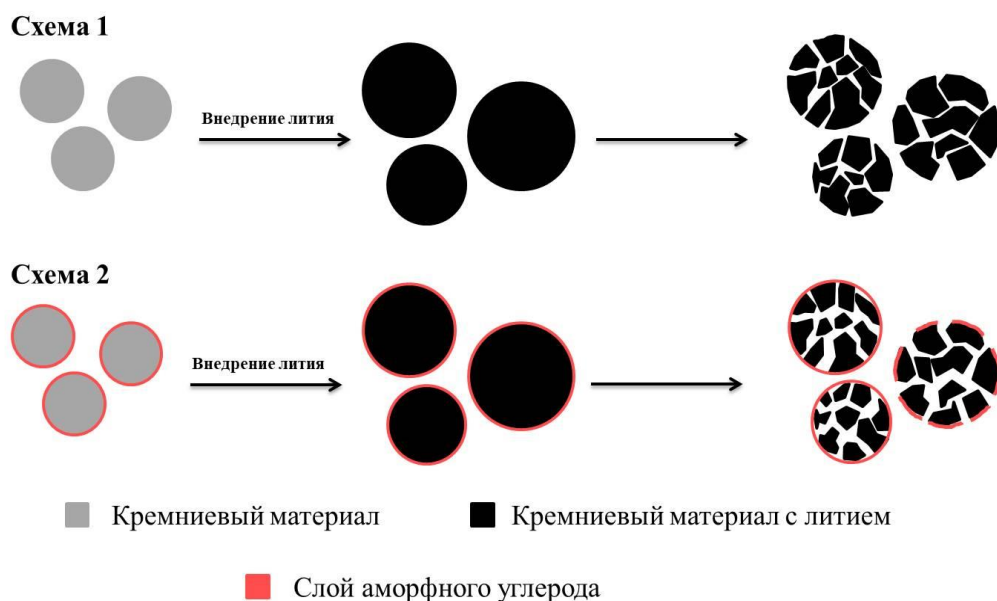


Рисунок 1.10 – Разрушение кремниевого материала в процессе заряда (Схема 1). Разрушение кремниевого материала покрытого слоем углерода в процессе заряда (Схема 2)

В работах [65; 71; 72] были получены частицы Si покрытые слоем аморфного углерода толщиной около 1 нм. Было показано, что при высоких токах заряда-разряда (2C) покрытые частицы Si защитным слоем аморфного углерода показывают стабильную работу материала. Установлено, что композит МУНТ-Si-C (с покрытыми углеродом частицами Si) после 550 циклов заряда-разряда демонстрирует значения удельной емкости выше 800 мАч/г. При этом, объемное увеличение композита в процессе заряда-разряда уменьшилось до 18%, что в несколько раз ниже объемного расширения исходных частиц кремния.

Для нанесения слоя аморфного углерода на поверхность кремниевых частиц возможно использовать различные методы. Метод представленный в работе [73] является жидкофазным и заключается в обработке ультразвуком смеси кремния и лимонной кислоты (в соотношении 1:1) в спирте. После обработки, выпаривают спирт и затем полученную смесь прокалывают при 700 °C в течении 4 часов в атмосфере азота. Другой метод является газофазным и заключается в получении аморфного слоя углерода на поверхности кремниевых частиц путем пиролиза этилена [42,43,44]. Авторы [66] разработали аноды, состоящие из активных кремниевых нанотрубок, окруженных ионопроницаемой оболочкой из оксида кремния, которые способны выдержать более 6000 циклов зарядки-разрядки. При этом сохранилось более 85% от их начальной емкости. В полученных композитах внешняя поверхность кремниевой нанотрубки была стабилизирована оксидным слоем, что позволило исключить её расширение. Полученные аккумуляторы с анодным материалом из кремниевых нанотрубок, покрытых оксидным слоем, имеют зарядную емкость, примерно в восемь раз большую, чем у традиционных углеродных анодов, и скорость зарядки до 20C.

Кроме того, покрытие частиц Si слоем аморфного углерода или оксидом кремния позволит предотвратить образование пассивирующего слоя (SEI – граница твердое-электролит) между анодным материалом (в данном случае – кремний) и электролитом, что позволит повысить удельную емкость литий-ионного аккумулятора, за счет сохранения большего количества кремниевого материала [65].

Таким образом, литературные данные показывают, что для уменьшения объемного увеличения кремниевых частиц в процессах заряда-разряда необходимо проводить модификацию поверхности частиц Si путем нанесения слоя аморфного углерода или получения оксидного слоя на их поверхности, что позволит значительно увеличить срок службы анодного материала.

### 1.5 Способы нанесения кремния на поверхность МУНТ

В данном разделе рассматриваются способы нанесения кремния на поверхность УНТ для получения композита МУНТ-Si.

#### 1.5.1 Механическое смешение порошков МУНТ и кремния

Данный способ получения композитов заключается в смешении исходных порошков в шаровой мельнице. Порошки МУНТ и кремний загружаются в шаровую мельницу (средний диаметр шаров около 8 мм) и обрабатывается в течение 15 часов в инертной атмосфере до получения гомогенной смеси кремния и МУНТ [74; 75].

#### 1.5.2 Смешение под действием ультразвука

Данный способ заключается в обработке смеси исходных порошков ультразвуком. В работе [76] в качестве исходных порошков были использованы МУНТ и оксид кремния ( $\text{SiO}_2$ ). Данная смесь была диспергирована ультразвуком в течение 30 минут в этаноле. После, образец сушился, а затем измельчался в ступке. Анализ СЭМ показал, что МУНТ распределены неравномерно в матрице  $\text{SiO}_2$  (Рисунок 1.11).

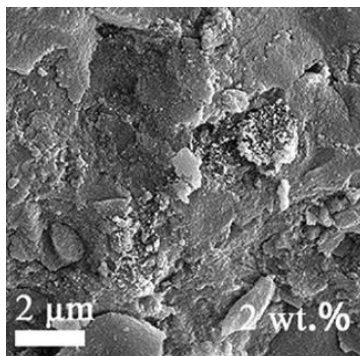


Рисунок 1.11 – СЭМ изображение МУНТ в матрице  $\text{SiO}_2$



### 1.5.3 Распылительная сушка смеси порошков компонентов

В работах [77; 78] получали суспензию кремния в спирте путем обработки ультразвуком. После суспензию смешивали с УНТ. Затем суспензия подвергалась распылительной сушке при 120 °С. Анализ СЭМ показал, что кремний равномерно распределяется по поверхности углеродных нанотрубок (Рисунок 1.12).

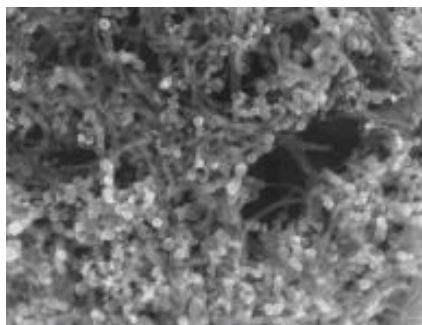


Рисунок 1.12 – СЭМ изображение нанесенного кремния на поверхность УНТ

### 1.5.4 Осаждение частиц Si на подложку из МУНТ

В работе [79] представлен способ получения композитов МУНТ/кремний, который состоит из двух этапов (Рисунок 1.13). На первом этапе синтезировали МУНТ методом CVD, на подложке из стали. В качестве источника углерода использовался этилен. На втором этапе происходило нанесение частиц Si на поверхность МУНТ путем распыления суспензии кремния в этаноле (диспергированный кремний в этаноле) со ступенчатой скоростью вращения: 200 об/мин в течение 10 с, 1000 об/мин - 10 с и 2000 об./мин - 30 с. Затем композит сушился при 90 °С в течение 2 мин данный этап повторяется 20-30 раз. Целевой композит содержит 50-60 масс.% углеродных нанотрубок, содержание нанесенного кремния возможно контролировать путем изменения концентрации диспергированного кремния в этаноле.

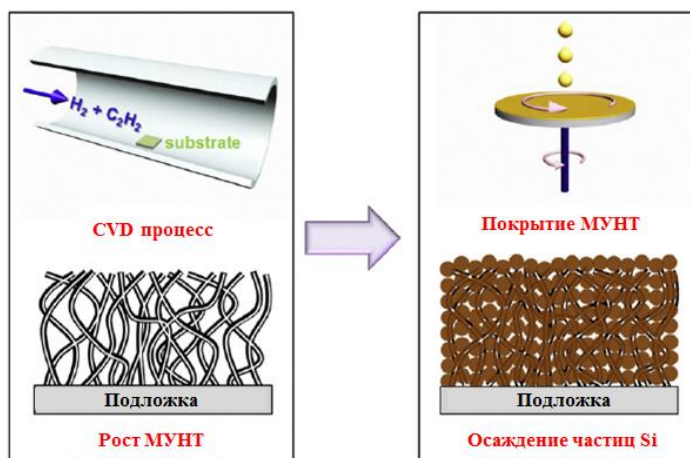


Рисунок 1.13 – Схема осаждения частиц кремния на поверхности МУНТ

### 1.5.5 Золь-гель метод

В работах [80–82] для получения композитов применялся золь-гель метод. Были использованы функционализированные (карбокисльными группами) МУНТ, которые диспергировали в 5% растворе додецилбензолсульфоната натрия ультразвуком в течение 15 мин. Затем добавили тетраметоксисилан, полиметилгидросилоксан и трифторуксосная кислота. Полученная смесь была обработана ультразвуком в течение 30 мин. Для удаления непрореагировавших реагентов смесь обрабатывалась дихлорметаном в этаноле (2:1). Композит отделялся от растворителя в центрифуге (4000 об/мин), а после сушился при 120 °С в течение 2 ч.

### 1.5.6 Газофазное химическое осаждение

Анализ литературы показал, что термическое разложение моносилана протекает при температурах выше 420 °С и является радикальным многостадийным процессом. Данный метод позволяет проводить равномерное нанесение частиц Si на поверхность УНТ. В работе [83] нанесение кремния на поверхность МУНТ проводили путем разложения моносилана в статических условиях. В качестве источника кремния использовали моносилан, толщину пленки контролировали варьированием количества циклов нанесения кремния. Вначале исходные МУНТ отжигали при 700 °С и давлении в реакторе  $P_1=10^{-4}$  Па в течение 20 мин для удаления адсорбированной воды. Затем в вакуумную камеру подавали моносилан при комнатной температуре. Давление в камере после подачи моносилана увеличивалось до  $P_2=500$  Па. После в камеру добавляли аргон до достижения суммарного давления  $P_3=1000$  Па и проводили разложение моносилана при 400-600 °С. После установления постоянного давления образец откачивали до  $P_1$ . Анализ КР спектра полученного образца показал наличие полосы  $514\text{ см}^{-1}$ , что свидетельствует об образовании кристаллического кремния на поверхности УНТ в процессе нанесения. В результате были получены УНТ с равномерно нанесенным слоем кремния, толщина покрытия варьируется в пределах 8-15 нм. Процесс схематически представлен на рисунке 1.14.

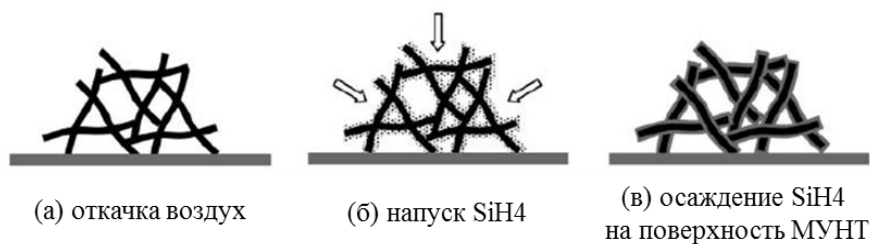


Рисунок 1.14 – Схема процесса нанесения кремния на поверхность УНТ

В работе [40] нанесение кремния проводили в реакторе с псевдооживленным слоем, навеску УНТ помещали в реактор и располагали его внутри нагревателя. Модифицирование

поверхности МУНТ было проведено при температуре слоя УНТ 500 °С в инертной атмосфере. Частицы Si получали путем разложения моносилана в слое МУНТ методом CVD. Анализ структуры образца с использованием ПЭМ показал, что осаждение кремниевых частиц происходит по всей поверхности МУНТ диаметр которых варьируется в пределах 20-30 нм (Рисунок 1.15).

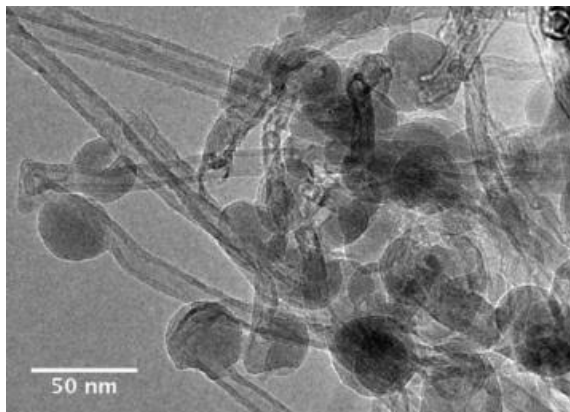


Рисунок 1.15 – ПЭМ изображение частиц Si на поверхности МУНТ, полученных в реакторе с псевдооживленным слоем

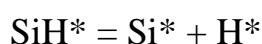
Таким образом, как показал анализ литературы, в настоящее время применяются различные методы нанесения кремния на поверхность углеродных нанотрубок или их комбинации. Однако, в основном, данные методы сводятся, как правило, к получению механической смеси УНТ и кремния (оксида кремния), что приводит к неравномерному распределению кремния на поверхности углеродных нанотрубок. При этом размер частиц Si определяется исходным порошком и составляет не менее 50 нм. Исключения составляют методы распылительной сушки смеси порошков компонентов и CVD, в результате которых получаются композиты с равномерно распределенным кремнием на поверхности МУНТ. Однако метод распылительной сушки представляет собой многостадийный способ получения, включающий жидкофазную стадию, что увеличивает время и трудозатраты на получение композита МУНТ-Si. Использование метода CVD исключает жидкофазную стадию, что упрощает процесс получения целевых композитов МУНТ-Si.

### 1.6 Механизм разложения моносилана

Нанесение кремния на поверхность МУНТ методом CVD проводят в инертной атмосфере для предотвращения образования побочного продукта оксида кремния (IV) при взаимодействии моносилана ( $\text{SiH}_4$ ) с водой и воздухом. Температура разложения моносилана около 420 °С, поэтому процесс модификации поверхности МУНТ проводят в температурном диапазоне 500-800 °С для получения аморфной или кристаллической структуры кремния [40; 84].

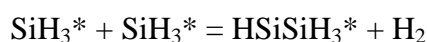
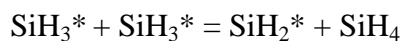
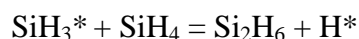
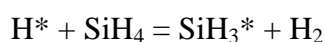
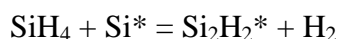
В работе [85] были проведены квантово-механические расчеты механизма разложения моносилана и протекающих реакций между образующимися радикалами. Полученные данные показали хорошую сходимость с экспериментальными результатами. По данным авторов, процесс термического разложения моносилана можно разделить на несколько стадий: 1) разложение моносилана в горячей зоне реактора; 2) реакций, протекающих в газовой фазе; 3) реакций, протекающих на поверхности субстрата.

1. Разложение моносилана происходит согласно схеме:



Образующиеся радикалы при разложении  $\text{SiH}_4$  могут взаимодействовать с ним в газовой фазе.

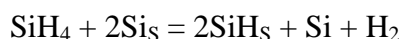
2. Реакции, протекающие в газовой фазе:



Радикал  $\text{Si}_2\text{H}_2^*$  инертен к остальным компонентам, находящимся в газовой фазе. Образующийся радикал  $\text{HSiSiH}_3^*$  нестабилен и при взаимодействии с  $\text{SiH}_4$  переходит в молекулу  $\text{H}_2\text{SiSiH}_2$  в случае же если данный радикал адсорбировался на поверхность субстрата, то происходит образование  $\text{Si}$  и  $\text{H}_2$ .

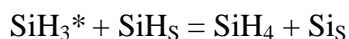
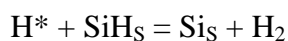
3. Реакции, протекающие на поверхности субстрата:

1) Адсорбция  $\text{SiH}_4$ :



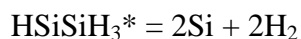
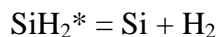
Адсорбция происходит только на вакантные места, в основном, на поверхности МУНТ, где  $S$  – вакантное место на поверхности.

2) Реакции, протекающие по механизму Или-Ридила:



где S – вакантное место на поверхности.

3) Реакции силенов ( $\text{SiH}_2^*$  и  $\text{HSiSiH}_3^*$ ), протекают на поверхности субстрата. Данные радикалы адсорбируются на вакантные места и затем распадаются с образованием Si:



4) Реакции молекул  $\text{H}_2\text{SiSiH}_2$  и  $\text{Si}_2\text{H}_2$ . Реакционная способность не изучена полностью. Предполагается, что они адсорбируются на любой поверхности с коэффициентом прилипания 0.1 с последующим распадом до Si, SiH и  $\text{H}_2$ .

Радикалы  $\text{Si}_2\text{H}_2^*$ ,  $\text{SiH}_3^*$  и  $\text{H}^*$  являются основными компонентами газовой фазы, которые вносят основной вклад в образование кремниевых частиц или пленок на поверхности субстрата. Полученные данные о разложении моносилана хорошо согласуются с другими исследованиями, которые описаны в работе [86].

### 1.7 Применение МУНТ и кремния для модификации керамик

В настоящее время керамические материалы на основе карбидных матриц, благодаря своим уникальным физико-химическим свойствам: механической прочности, термической и химической устойчивости, имеют широкое практическое применение. Они используются в качестве компонентов сверхпрочных инструментов для обработки металлов, различных уплотнений, дисков регуляторов в водопроводных кранах и клапанах, подшипниках скольжения, в качестве бронепластин, в аэрокосмической промышленности и других практических приложениях [58; 87–91]. Вместе с тем, для получения готовых изделий из таких керамик требуется проведение спекания при очень высоких температурах (до 2200-2400 °C), что накладывает высокие требования на используемую аппаратуру для их получения, а так же обуславливает высокие энергозатраты на проведение процесса спекания. Все это приводит к увеличению себестоимости получения продукции на основе карбидных матриц и ограничивает их практическое использование.

В настоящее время разрабатываются подходы для «ультра-низкотемпературного» получения карбидных керамик, заключающиеся в использовании связующего с более низкой температурой плавления для получения готовых керамических изделий. Для этого, как правило, используют матрицы на основе бора ( $\text{B}_4\text{C}$ ), кремния (SiC), гафния (HfC) и др. [92; 93], а Si, Al и другие материалы в качестве связующего. При этом формирование конечных изделий может осуществляться путем реакционного спекания в сочетании с горячим прессованием или инфильтрацией расплава связующего [94; 95]. Необходимо отметить, что реакция  $\text{Si} + \text{C} \rightarrow \text{SiC}$

протекает с уменьшением мольного объема, поэтому, в зависимости от используемого метода, возможно получать как высокопористые, так и низкопористые изделия [96–101].

Как правило, прочность получаемых данным методом материалов ниже, чем используемых карбидных матриц, и определяется прочностью используемого связующего. Это ограничивает область практического использования таких материалов. Одним из возможных способов увеличения механической прочности получаемых материалов на основе карбидных матриц со связующим при реакционном спекании является армирование связующего путем добавления углеродных и неорганических наполнителей [102–104]. Многослойные углеродные нанотрубки могут выступать одной из таких добавок. Они обладают уникальными физико-химическими свойствами: высокой механической прочностью, высокой электро- и теплопроводностью, что позволяет использовать их в различных практических приложениях, таких как армирующий компонент в полимерных, керамических и металлических матрицах, в производстве суперконденсаторов и др [5; 27; 69; 105–108]. В процессе получения керамических изделий, в зависимости от температуры проведения процесса, может происходить взаимодействие МУНТ со связующим и их превращение в вискеры и т.п., что будет способствовать образованию мелкокристаллической структуры композитов, дополнительно способствуя увеличению прочности получаемых материалов.

Для эффективного использования МУНТ с целью армирования связующего требуется, с одной стороны, их равномерное диспергирование по объему связующего или поверхности спекаемых частиц, а с другой стороны – сохранение максимального аспектного отношения нанотрубок. Как правило, для этого используют добавки ПАВ совместно с ультразвуковой обработкой суспензий МУНТ [9], либо обработку в планетарной мельнице с добавлением различных растворителей [10; 109]. Данный путь получения сопровождается введением дополнительных «жидкофазных» стадий в процесс получения керамических изделий и может значительно удорожать получение керамических изделий. Из работы известно [38], что с увеличением диаметра индивидуальных нанотрубок их модуль упругости уменьшается. Таким образом, нанотрубки с большим диаметром легче равномерно распределить в смеси, чем более тонкие, за счет их меньшей прочности. Для увеличения диаметра МУНТ их поверхность может быть дополнительно модифицирована, например, частицами Si, которые также будут выступать в роли дополнительных центров взаимодействия МУНТ со связующим, увеличивая тем самым работу адгезии МУНТ к связующему и к наполнителю композита.

## 1.8 Заключение к литературному обзору

В силу уникального комплекса свойств МУНТ они находят широкое применение в качестве добавок для создания функциональных и конструкционных материалов, а также для получения материалов для электрохимических устройств.

Одним из возможных направлений практического использования МУНТ, модифицированных частицами кремния, может являться получение карбидных керамик путем «ультра-низкотемпературного» реакционного спекания карбида кремния с использованием дополнительного кремния в качестве связующего. Данный подход характеризуется меньшими затратами на производство керамик и будет способствовать удешевлению и увеличению доступности получаемых материалов. Однако, для реализации этого необходимо решение задач по оптимизации условий получения однородных смесей исходных компонентов керамик, а также условий проведения их реакционного спекания: температуры, длительности и количества дополнительного связующего. Кроме того, в связи с ежегодным ростом производства электронных устройств, происходит увеличение спроса на легкие, компактные и мобильные источники энергии. Таким образом, одной из основных целей исследований современной науки в области материаловедения является разработка новых материалов для электрохимической отрасли, а именно: суперконденсаторов, анодных материалов и всевозможных элементов электроники. Использование кремния, карбида кремния и углеродных нанотрубок за счет их уникальных свойств может позволить разработать новые материалы с улучшенными характеристиками, обеспечивающими снижение веса аккумулятора, увеличение зарядно-разрядных токов, а также повышение удельной емкости и ресурса работы источника тока. При этом, использование МУНТ, кремния и карбида кремния требует проведения оптимизации способа формирования композитов необходимого состава и морфологии. Также необходимо учитывать объемное расширение кремния в процессе заряда аккумуляторов, сопровождающееся, как правило, разрушением его частиц, для минимизации которого необходимо модифицировать поверхность кремния. Использование метода ГХО для получения исходных композитов МУНТ-Si, а также проведения их модификации является доступным и при необходимости его можно легко масштабировать для производства необходимого количества композитов.

Таким образом, на основании представленного литературного обзора и понимании актуальности проблемы, связанной с целью работы, необходимо было решить следующие задачи:

1. Исследование влияния параметров синтеза композитов МУНТ-Si путем газофазного химического осаждения (ГХО) на структуру и морфологию формирующихся на поверхности углеродных нанотрубок частиц кремния. Разработка подходов формирования

частиц кремния на поверхности МУНТ для получения композитов МУНТ-Si с контролируемой структурой.

2. Исследование изменения интерфейса «частица кремния – поверхность МУНТ», дисперсности, фазового состава, структуры и морфологии композитов МУНТ-Si в процессе их термической обработки.

3. Разработка методов модификации поверхности частиц кремния в композитах МУНТ-Si для создания защитных покрытий с целью увеличения срока службы анодного материала. Исследование влияния параметров процесса модификации на структуру получаемых композитов.

4. Исследование стабильности удельной емкости анодных материалов на основе композитов МУНТ-Si, его модификаций и МУНТ-SiC в литий-ионных аккумуляторах в процессе циклирования.

5. Исследование влияния добавок композита МУНТ-Si на прочностные свойства карбидокремниевой керамики, полученной путем низкотемпературного реакционного спекания.



## Глава 2. Экспериментальная часть

В данной главе приводится информация об использованных в работе реактивах, образцах МУНТ и композитов МУНТ-Si, процедурах их обработки и физико-химических методах исследования.

### 2.1 Реактивы, использованные в работе

При выполнении работы были использованы следующие реактивы:

1. Соляная кислота марки ОСЧ
2. Серная кислота марки ОСЧ
3. Перекись водорода марки ОСЧ
4. Ацетон марки ОСЧ
5. Гексан марки ОСЧ
6. Аргон высокой чистоты (99.998%)
7. Этилен полимеризационной чистоты (ГОСТ 25070-2013)
8. Моносилан (99.999%, ТУ 24-37-003-16422443-2000)
9. Порошок SiC, с размером зерен 0.9 – 1.5 мкм (F2000) - Волжский абразивный завод
10. Порошок Si с фракцией менее 40 мкм

### 2.2 Подготовка МУНТ: очистка, фракционирование, окисление

Для удаления следов катализатора синтеза МУНТ использовали химическую очистку путем их кипячения в 15 масс.% соляной кислоте в течение 4 часов. После кислотной обработки образец промывали большим количеством дистиллированной воды. Контроль полноты удаления ионов  $H^+$  и  $Cl^-$  проводился путем измерения удельной электропроводности промывных вод, которая составляла не более 20 мкСм/см в конце промывки. Сушку полученных МУНТ проводили в сушильном шкафу при температуре 80 °С в течение 72 часов. После сушки был определен фракционный состав полученных МУНТ (ситовой анализ). Фракционирование проводилось в течение часа на ситах следующих размеров: 40 мкм, 56 мкм, 64 мкм, 80 мкм и 100 мкм (Таблица 2.1).

Таблица 2.1 – Фракционный состав исходных МУНТ

Ситовый анализ: фракция, мкм	Доля фракции, масс. %		
	МУНТ-1	МУНТ-2	МУНТ-3
>100	26.19	1.84	26.84
80-100	4.80	43.75	43.77
64-80	24.11	39.60	26.35
56-64	1.87	11.50	2.56
40-56	19.72	0.60	0.01
< 40	23.31	2.71	0.47

Окисление поверхности МУНТ было проведено с использованием смеси «пиранья» (смесь конц. серной кислоты и 30% р-ра перекиси водорода в соотношении 3:1). Порошок МУНТ был обработан смесью «пиранья» при комнатной температуре в течение 0.5, 1 и 2 часов (МУНТ-Ох). Затем полученные образцы разбавляли большим количеством дистиллированной воды и промывали на фильтре до нейтральной реакции (электропроводность промывных вод не более 20 мкСм/см). Затем, для предотвращения формирования прочных агрегатов в процессе сушки, окисленные МУНТ были отмыты несколькими растворителями (с уменьшением их полярности) в следующей последовательности: ацетон – гексан.

### 2.3 Получение композитов МУНТ-Si разными методами

Для нанесения кремния на поверхность методом ГХО были использованы три типа реакторов: реактор с фиксированным объемом для нанесения кремния в статических условиях, проточный трубчатый реактор и реактор с псевдоожиженным слоем. Во всех случаях в качестве прекурсора для формирования частиц кремния на поверхности МУНТ был использован моносилан.

#### 2.3.1 Реактор с фиксированным объемом для нанесения кремния в статических условиях

Для нанесения частиц кремния в реакторе с фиксированным объемом в статических условиях образец МУНТ (~ 100 мг) помещали в кварцевую ампулу и опускали в печь. Затем, прогревали в вакууме ( $10^{-2}$  мбар,  $T = 250$  °С,  $\tau = 2$  часа) для удаления адсорбированных примесей с поверхности МУНТ. После, образец нагревали до  $T = 500$  °С и объем установки (2.4 л) заполняли смесью моносилана и аргона (10 и 90 об. % соответственно). В ходе эксперимента фиксировали изменение давления газовой смеси в объеме установки (mks PDR 2000, США) и изменение массы образца по завершению эксперимента (Рисунок 2.1а).

### 2.3.2 Проточный трубчатый реактор

Для нанесения частиц кремния в проточном трубчатом реакторе навеску МУНТ (5-20 мг) помещали в кварцевую лодочку и располагали внутри нагревателя в кварцевой трубе (Рисунок 2.1б). Для удаления адсорбированных примесей образец прогревали в токе аргона высокой чистоты при 250 °С (80 мл/мин,  $\tau = 30$  мин). После образец нагревали до 500 °С и добавляли к потоку аргона поток моносилана 20 мл/мин. В экспериментах варьировали навеску образца и время обработки. По окончании эксперимента фиксировали изменение массы образца МУНТ.

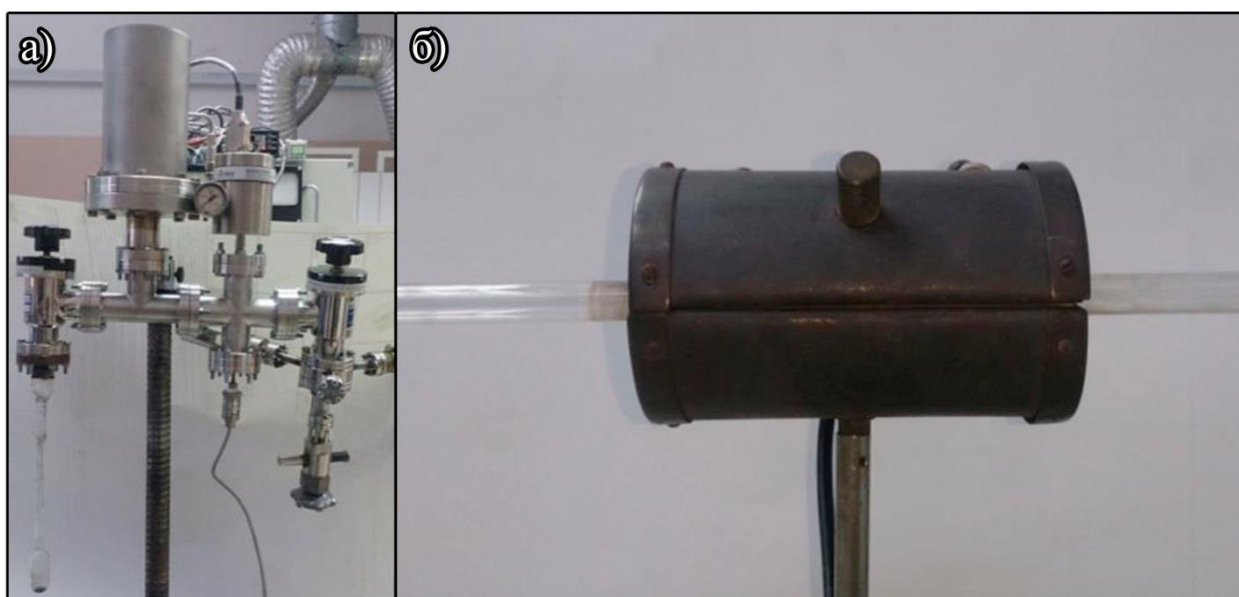


Рисунок 2.1 – Экспериментальные установки для нанесения кремния на поверхность МУНТ методом ГХО: а - реактор с фиксированным объемом для нанесения кремния в статических условиях; б – проточный трубчатый реактор (кварцевая труба помещена в печь)

### 2.3.3 Реактор с псевдооживленным слоем

Для нанесения частиц кремния в реакторе с псевдооживленным слоем навеску образца (5-6 гр) помещали в вертикальный кварцевый реактор, расположенный внутри нагревателя (Рисунок 2.2). Обработка поверхности МУНТ проводилась при температуре слоя МУНТ 500-550 °С, в течение 2.5 и 5 часов. Для обеспечения формирования устойчивого псевдооживленного (кипящего) слоя МУНТ, скорость основного потока (аргон высокой чистоты) в процессе нанесения кремния, варьировалась от 40 до 60 н.л/час, который, проходя через теплообменник, нагревался до температуры проведения процесса и затем, проходя через навеску МУНТ, обеспечивал формирование ПС нанотрубок. После прохождения слоя МУНТ поток газа-носителя попадал в кварцевое расширение, предназначенное для отделения основной массы взвешенных частиц (агломератов) МУНТ от основного потока за счет

снижения линейной скорости газа (в 14.3 раза). Очищенный от основных примесей МУНТ газ-носитель пропускали через водяной затвор, улавливающий твердофазные примеси. Для введения моносилана в реактор использовали второй поток газа-носителя, к которому в блоке смешения добавляли реагент ( $\text{SiH}_4$ ) для модификации МУНТ (скорость поступающего в реактор газа-носителя с моносиланом (5 об.%) составляла 0.4 н.л/мин). Для предотвращения преждевременного термоллиза реагента и осаждения кремния на стенках теплообменника, полученную смесь вводили в кипящий слой напрямую, минуя теплообменник. Для нанесения кремния использовали образцы МУНТ-1, МУНТ-2 и МУНТ-3.

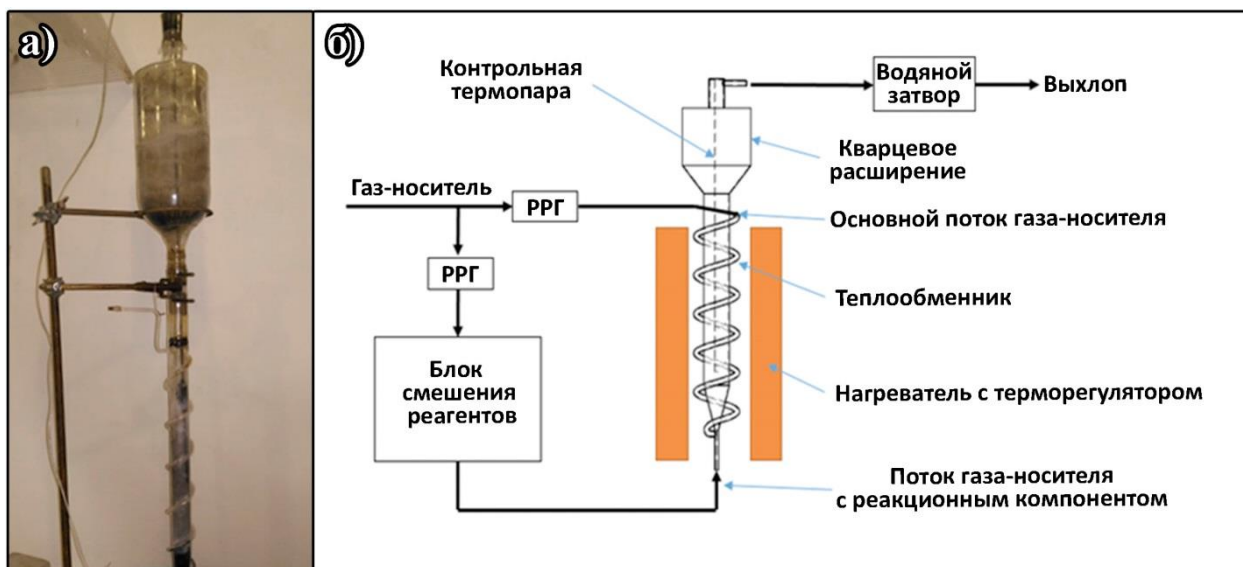


Рисунок 2.2 – Установка для исследования процессов в псевдооживленном слое: а – вертикальный кварцевый реактор с кварцевым расширителем (верхняя часть реактора), теплообменником, линией подачи газа-носителя, отходящей термопарой и выхлопной системой; б – схема установки, где РРГ – регулятор расхода газа

## 2.4 Модификация композитов МУНТ-Si

Модификацию композитов МУНТ-Si проводили следующими способами:

1. путем высокотемпературной обработкой (получение частиц карбида кремния);
2. путем контролируемого окисления поверхности частиц Si (образование защитного слоя оксида кремния на поверхности кремниевых частиц);
3. путем пиролиза этилена (формирования защитного слоя углерода на поверхности кремниевых частиц).

### 2.4.1 Высокотемпературная обработка

Высокотемпературную обработку композитов МУНТ-Si для формирования композитов МУНТ-SiC проводили в вакууме ( $10^{-6}$  мбар, 60 мин) при температурах 700, 900, 1040, 1200 и 1350 °C (трубка из вакуумноплотного оксида алюминия, с графитной пробиркой). Образование

карбида кремния при взаимодействии частиц Si с поверхностью МУНТ контролировали с использованием КР спектроскопии, РФА и ПЭМ.

#### 2.4.2 Модификация поверхности частиц Si в композитах МУНТ-Si

Для получения слоя оксида кремния на поверхности частиц Si проводили контролируемое окисление композита МУНТ-Si в реакторе с ПС при  $T = 500 \text{ }^\circ\text{C}$  в течение 5 ч. Для сравнения структуры исходных и окисленных композитов МУНТ-Si использовали КР спектроскопию, РФА и ПЭМ.

Формирование защитного слоя углерода на поверхности частиц Si проводили путем пиролиза этилена на поверхности композитов МУНТ-Si из смеси этилена (49 об.%) с аргоном (51 об.%) при температуре  $750 \text{ }^\circ\text{C}$ . Нанесение аморфного углерода проводилось на следующие композиты МУНТ-Si: 1) на композиты МУНТ-Si с окисленной поверхностью, которая формируется при выносе композита после синтеза на воздух; 2) на неокисленные композиты МУНТ-Si непосредственно после нанесения частиц Si без выноса композита на воздух из инертной атмосферы. Для расчета времени нанесения слоя аморфного углерода толщиной 2 нм, было использовано уравнение скорости роста латеральных отложений (3) на поверхности композита от различных параметров [110], для получения слоя аморфного углерода. Где  $m_{lt}$  - масса латеральных отложений,  $m_{nt}$  - масса МУНТ,  $E_{lt}$  - энергия активации ( $257 \text{ кДж/моль}$ ),  $k_0$  – предэкспоненциальный коэффициент ( $3.32 \cdot 10^5 \text{ моль}/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$ ),  $P_r$  – давление в реакторе,  $S_m$  – удельная поверхность МУНТ.

$$W_{lt} = \frac{dm_{lt}}{dt} = M_C m_{nt} k_0 \exp\left(-\frac{E_{lt}}{RT}\right) X_1^2 P_r^2 S_m \quad (3)$$

В первом случае, для нанесения слоя аморфного углерода в реакторе с псевдооживленным слоем навеску образца (5 г) помещали в кварцевый реактор и располагали его внутри нагревателя. Во втором случае, после нанесения частиц Si образец не выгружали из защитной атмосферы. Нанесение аморфного углерода проводили путем разложения этилена в псевдооживленном слое композита МУНТ-Si (скорость потока смеси этилена и аргона высокой чистоты (1:1, 100 л/час) при температуре слоя композита  $T_{\text{слоя}} = 750 \text{ }^\circ\text{C}$ , в течение 2 часов. Исходя из данных [110] толщина латеральных отложений составляла  $\sim 2 \text{ нм}$  [73]. Сравнение структуры получаемых латеральных отложений в зависимости от условий нанесения было проведено с использованием ПЭМ.

## 2.5 Получение керамических композитов путем низкотемпературного реакционного спекания

Для получения карбидокремниевой керамики был использован порошок SiC (Волжский абразивный завод) с размером зерен 0.9 – 1.5 мкм (F2000), который был дополнительно отмыт в разбавленной соляной кислоте (1:1) для удаления примесей металлов и отмыт большим количеством дистиллированной воды до нейтральной реакции и высушен на воздухе при  $T = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$  в течение 48 часов.

Порошок кремния, используемый в качестве связующего компонента, при спекании карбидокремниевой керамики, был предварительно измельчен в планетарной мельнице (30g, 15 мин), типа АГО-2 (Новосибирск, Россия). Барабаны ( $V = 200\text{ см}^3$ ) выполнены из стали 40Х, помольные шары (диаметр 4 мм, масса 300 г) – из стали ШХ20СГ. В работе использовали фракцию порошка размером менее 40 мкм, полученную путем фракционирования на ситах. Подготовленный таким образом порошок кремния был отмыт от примесей Fe раствором соляной кислоты (1:1) и после отмыт большим количеством дистиллированной воды до нейтральной реакции и высушен на воздухе при  $T = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$  в течение 48 часов.

### 2.5.1 Получение гомогенных смесей МУНТ-Si с SiC и Si

Исследование влияния режима смешения компонентов керамики (МУНТ-Si + SiC + Si) на равномерность распределения компонентов проводили в планетарной мельнице типа АГО-2. Навеска смеси для обработки составляла 10 г. Для уменьшения намола перед смешением компонентов проводили предварительную футеровку поверхности барабанов и шаров смесью аналогичного состава в течение 5 мин при ускорении шаров 26.6 g. Ускорение шаров варьировали в диапазоне 3.1 – 26.6 g, что позволило реализовать как режим перемешивания аналогично барабанной мельнице, так и дополнительное диспергирование компонентов в процессе смешения. Время обработки составляло до 10 мин.

### 2.5.2 Низкотемпературное реакционное спекание композитов МУНТ-Si с SiC и Si

Низкотемпературное реакционное спекание смесей (МУНТ-Si + SiC + Si) проводили в графитовой пресс-форме, выполненной из графита марки МПГ-7 (Рисунок 2.3). Для минимизирования воздействия кислорода воздуха, который может привести к деструкции МУНТ в композитах МУНТ-Si, между пуансонами и образцом помещали жертвенный слой МУНТ. Предварительно пресс-форму с образцом помещали в сушильный вакуумный шкаф (ЛАБТЕХ), прогревали при  $T = 150\text{ }^{\circ}\text{C}$  в течение 30 мин, вакуумировали до остаточного давления 5 мбар, заполняли шкаф аргоном высокой чистоты, выдерживали 5 мин и повторяли процедуру откачки два раза.

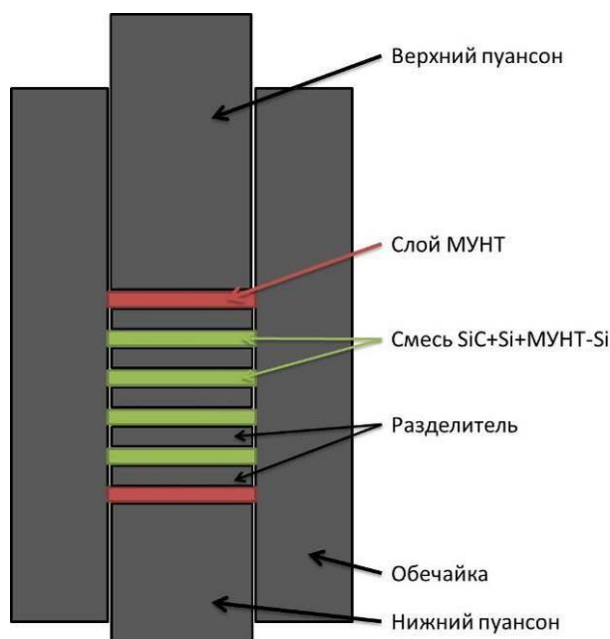


Рисунок 2.3 – Схема расположения образцов и дополнительных слоев МУНТ для поглощения кислорода в пресс-форме при проведении низкотемпературного реакционного спекания смесей МУНТ-Si + SiC + Si

Подготовленную таким образом пресс-форму с образцами помещали в установку для горячего прессования. Для нагрева пресс-формы был использован индукционный нагреватель, а обечайка и пуансоны пресс-формы выступали в качестве тигля индукционной печи. Контроль за температурой в пресс-форме осуществляли с использованием термопар типа ХА (до 1350 °С) и ВР5/ВР20 (до 1650 °С). Для защиты образцов от кислорода воздуха в процессе прессования, в объем индуктора вокруг пресс-формы подавали аргон высокой чистоты (2.5 л/мин). Прессование образцов проводили в два этапа. На первом этапе образцы нагревали до температуры 1100 °С со скоростью ~ 40 °С/мин и выдерживали при этой температуре 30 мин и давлении 1 МПа, для обеспечения взаимодействия МУНТ с нанесенными частицами Si и создания центров кристаллизации SiC на их поверхности. На втором этапе к образцу прикладывали фиксированное давление и нагревали со скоростью 30 °С/мин до требуемой температуры (1450-1650 °С). Образец выдерживали определенное время (1-5 мин) при заданной температуре и давлении. Охлаждали образец со скоростью ~ 30 °С/мин до температуры 1000°С.

## 2.6 Измерение прочности на изгиб и модуля упругости

Измерение прочности на изгиб и модуля упругости полученной модифицированной керамики проводили методом 3-х точечного изгиба согласно ГОСТ Р 57749—2017. Образцы для испытаний изготавливали в виде балочек прямоугольного сечения, с высотой 2.5 мм и шириной 3.0 мм (Рисунок 2.4а). Радиус скругления опор составлял 1 мм, расстояние между центрами опор составляло 15 мм. Образец нагружался с постоянной скоростью наконечника –

0.50 ( $\pm$  0.01) мм/мин. Силу, действующую на образец, измеряли с точностью 0.01 Н (Рисунок 2.4б).

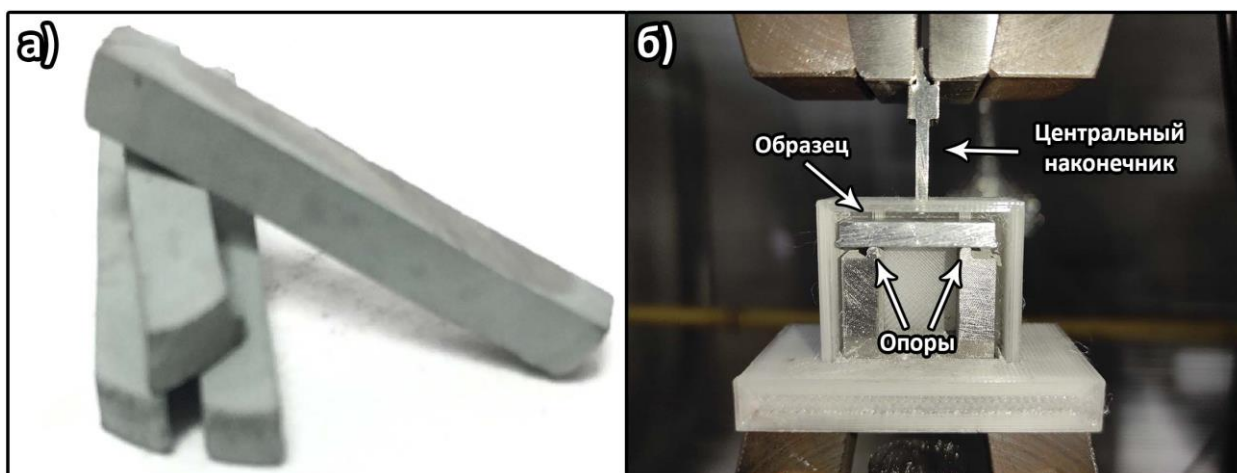


Рисунок 2.4 – Измерение прочности на изгиб и модуля упругости: а - керамические образцы прямоугольного сечения; б - расположение центрального наконечника и образца на опорах

## 2.7 Измерение удельной проводимости

Удельная проводимость исходных МУНТ, композитов МУНТ-Si и прогретых при высокой температуре композитов МУНТ-Si с различным содержанием кремния, была измерена четырехзондовым способом в диапазоне давлений 25–175 МПа. Ячейка для измерения проводимости представляла собой диэлектрический цилиндр с внутренним отверстием ( $d = 7.0$  мм), выполненный из полиамида (ПА-6) с добавлением 30 масс.% стекловолна (Рисунок 2.5). В качестве токовых контактов использовались верхний и нижний пуансоны, изготовленные из инструментальной стали ( $d = 7.0$  мм). Контакты для измерения падения напряжения были выполнены из медных проводов  $d = 0.5$  мм. Расстояние между контактами составляло 4.0 мм. Контакты подводили к образцу через радиальные отверстия в диэлектрическом цилиндре, расположенные на противоположных сторонах цилиндра. Массу образца измеряли с точностью до 0.0001 г, а расстояние между пуансонами – с точностью до 0.01 мм с помощью электронного штангенциркуля. При измерении проводимости, образец сначала загружали в измерительную ячейку и предварительно подпрессовывали так, чтобы давление не превышало 20 МПа. Ток через образец был установлен на 50 мА с помощью SMU Keysight B2902A, а падение напряжения было измерено с помощью вольтметра Keysight 34465A. Падение напряжения и изменение расстояния между пуансонами ( $h$ ) измеряли при шаге давления 25 МПа (в диапазоне от 25 до 175 МПа). На каждом шаге выполнялось 50 измерений и бралось среднее значение напряжения.



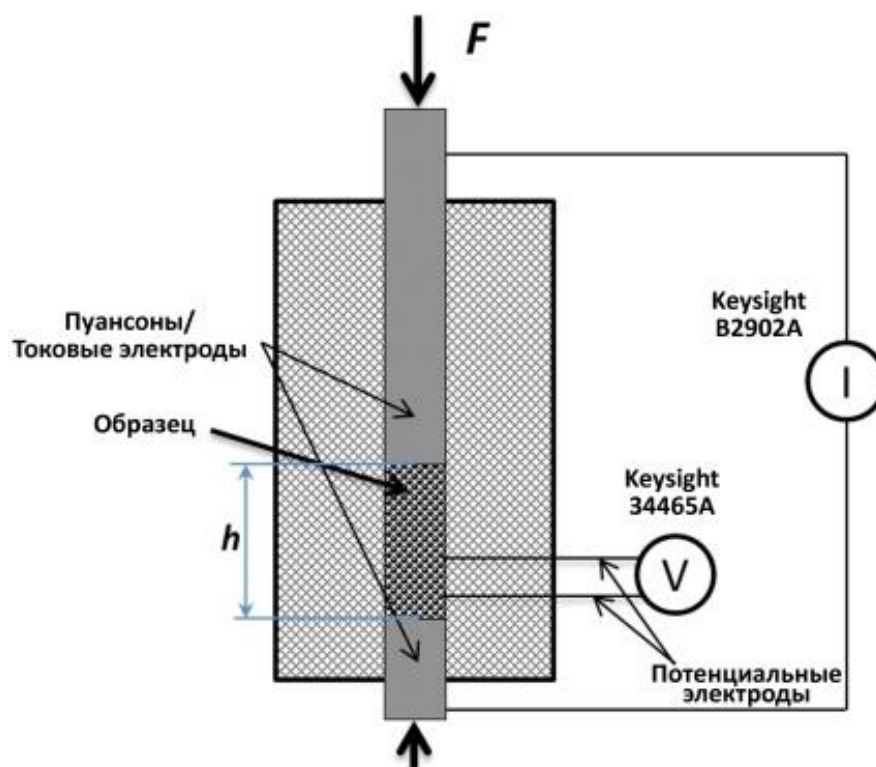


Рисунок 2.5 – Ячейка для измерения проводимости

## 2.8 Электрохимические испытания полученных композитов

Электрохимические испытания анодных материалов на основе композитов МУНТ-Si, его модификаций и МУНТ-SiC проводили в ходе зарядно-разрядных тестовых испытаний герметичных ячеек с анодом на основе полученных композитов и катодом, выполненным из металлического лития. В качестве электролита использовался одномолярный раствор гексафторфосфата лития ( $1M LiPF_6$ ) в смешанном растворителе (этилен карбонат-диэтил карбонат).

Сборку электрохимических ячеек проводили по двум методикам. Для образцов МУНТ-Si, МУНТ-Si-O и МУНТ-Si-C использовали методику №1, а для образцов МУНТ-Si и МУНТ-SiC методику №2.

### *Методика №1*

Навеску композита и аликвоту связующего компонента (водный раствор альгината натрия) помещали в полипропиленовую пробирку с шариками из нержавеющей стали диаметром 2 мм. Пробирку устанавливали во встряхиватель Vortex и перемешивали содержимое в течение 20 минут. Полученную суспензию наносили на поверхность диска из медной фольги и сушили под инфракрасной лампой. Перед сборкой ячеек электроды дополнительно сушили в вакуумном шкафу при  $110\text{ }^{\circ}\text{C}$  в течение 4-6 часов. Сборку двухэлектродных ячеек (макетов) с литиевыми противозэлектродами проводили в аргоновом

перчаточном боксе, по стандартной процедуре с использованием комплектующих изделий для элементов 2032. Масса материала на рабочем электроде составляла 1-3 мг [111].

#### *Методика №2*

Изготовление анодного материала проводили путем смешения навески испытуемого материала (~30 мг) с поливинилиденфторидом (PVDF-2, 10масс.%), который необходим для лучшей адгезии с поверхностью медной фольги, с добавлением электропроводящей добавки Super P (10 масс.%) и 2-3 мл растворителя N-метил-2-пирролидон. Полученную смесь перемешивали стальными шарами на вибросмесителе в течение 1 часа. Затем, полученную суспензию распределяли по медной фольге и сушили в вакууме при  $T = 80$  °C в течение 12 часов. Сборку электрохимических ячеек с литиевым противоэлектродом собирали в аргоновом перчаточном боксе, по стандартной процедуре с использованием комплектующих изделий для элементов 2032. Масса материала на рабочем электроде составляла 0.4-0.5 мг. В качестве электролита использовали 1М раствор гексафторфосфата лития (1М LiPF<sub>6</sub>) в смешанном растворителе этилен карбонат-диэтил карбонат (Merck Co), в соотношении 1:1 по объему. Проведение зарядно-разрядных испытаний электрохимических ячеек проводили на станции NEWARE CT-3008 (Neware Technology Ltd., Китай) в диапазоне напряжений от 0.01 до 2.5 В при плотности тока от 0.05 до 2 А/г [112].

## **2.9 Физико–химические методы исследования**

### **2.9.1 Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМВР)**

Структура и строение исходных МУНТ и полученных композитов МУНТ-Si были изучены с использованием просвечивающего электронного микроскопа JEM-2010 JEOL и JEM-2200FS JEOL (Япония) с ускоряющим напряжением 200 кВ.

Изменение структуры и строения образца МУНТ-2-Si были исследованы *in situ* в интервале температур 20-730 °C непосредственно в камере электронного микроскопа (JEM-2100F 60kV FE, SIC nanoGUNE, Испания), после нанесения исходного образца на сеточку специализированного чипа, позволяющего проводить нагрев образцов до  $T = 1400$  °C. Перед получением снимков при заданной температуре образец был выдержан в течение 10-15 мин, для прекращения термического дрейфа.

### **2.9.2 Растровая электронная микроскопия**

Структура и строение получаемых композитов МУНТ-Si, смесей (МУНТ-Si + SiC + Si) и модифицированной SiC керамики были изучены с использованием растровых микроскопов JSM6460-LV JEOL и Hitachi Regulus 8230, Япония.

### 2.9.3 Спектроскопия комбинационного рассеяния

Спектры комбинационного рассеяния были получены с использованием спектрометра T64000 (Horiba Jobin Yvon, Япония) с ПЗС-матрицей Symphony (Jobin Yvon) с горизонтальным разрешением 2048 пикселей. Мощность лазера (линия 514 нм Ar<sup>+</sup>-лазера) на образце обычно не превышала 0.1 мВт. Спектральное разрешение 3.0 см<sup>-1</sup>.

### 2.9.4 Инфракрасная спектроскопия диффузного отражения

Спектры ИКДО для изучения состава поверхности композитов МУНТ-Si были получены на спектрометре FTIR8400S (Япония).

### 2.9.5 Оптическая микроскопия (ОМ)

Охарактеризование равномерности смешения исходных компонентов и исследование структуры спеченных образцов модифицированной SiC керамики проводили с использованием оптической микроскопии на отражение (МИКРОМЕД ПОЛАР-1 с камерой TOUPCAM 9 Мп, Россия).

### 2.9.6 Термопрограммируемая десорбция

Процесс термопрограммируемой десорбции кислородсодержащих групп с поверхности окисленных МУНТ проводили в вакууме при давлении 1.0-6.0\*10<sup>-6</sup> мбар с использованием масс-спектрометра (SRS RGA300, США) при скорости роста температуры 10 °С/мин от 25 °С до 100 °С и 5 °С/мин от 100 °С до 1000 °С.

### 2.9.7 Измерение удельной поверхности образцов

Измерение удельной поверхности образцов проводили путем низкотемпературной адсорбции азота с использованием метода БЭТ на автоматизированном приборе ASAP-2400 (Micrometrics, США) при 77 К. Дегазацию исследуемых образцов проводили в динамическом вакууме при 300 °С, в течение 24 ч.

### 2.9.8 Рентгенофазовый анализ (РФА)

Фазовый состав исходных и прогретых при различных температурах композитов МУНТ-Si был изучен *ex situ* на порошковом рентгеновском дифрактометре ARL X'TRA (вертикальный гониометр  $\theta/2\theta$ -геометрии) фирмы Thermo Scientific (Швейцария) с линейным полупроводниковым энегродисперсионным детектором с никелевым фильтром на медном излучении  $\text{CuK}\alpha = 0.15418$  нм.

Исследование изменения фазового состава композитов МУНТ-Si было проведено *in situ* в широком интервале температур 20-1350 °С в ЦКП «СЦСТИ» на базе УНУ "Комплекс ВЭПП-4 – ВЭПП-2000" в ИЯФ СО РАН. Рентгенограммы регистрировали с помощью позиционно-чувствительного рентгеновского детектора ОД-3М с временем экспозиции 1 мин. на кадр в

диапазоне углов  $2\theta$  от  $26^\circ$  до  $60^\circ$  и длиной волны  $1.72 \text{ \AA}$ . ОКР рассчитывали по формуле Шеррера [113].

### **2.9.9 Измерение длины МУНТ после высокотемпературной обработки композитов МУНТ-Si**

Измерение длины МУНТ после высокотемпературной обработки композитов МУНТ-Si проводили с использованием ПЭМ. Для этого, навеску прогретого образца (3 мг) помещали в 150 мл диметилформамида. Полученную суспензию подвергли ультразвуковой обработке в течение 30 мин, для разрушения агрегатов композита МУНТ-Si. Затем, с использованием ПЭМ были получены изображения индивидуальных МУНТ. С использованием программного обеспечения ImageJ [114] была измерена средняя длина индивидуальных МУНТ в зависимости от времени обработки. Для определения средней длины МУНТ было взято среднее значений не менее, чем 250 измерений для каждого образца.

## Глава 3. Получение композитов МУНТ-Si методом ГХО и исследование их структуры

### 3.1 Объекты исследования

В работе были использованы три типа МУНТ, охарактеризованные комплексом физико-химических методов исследования: ПЭМ, РЭМ, РФА, БЭТ, ТГ. Характеристики исходных МУНТ представлены в таблице 3.1.

Таблица 3.1 – Характеристики исходных МУНТ

Образец	МУНТ-1	МУНТ-2	МУНТ-3
Средний внешний диаметр, нм	7.5	9.5	18.2
Количество стенок	5-7	12-15	15-20
Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г	360	240	120
Насыпная плотность, г/см <sup>3</sup>	0.16	0.12	0.07
Зольность, масс.%	0.35	0.44	1.45

### 3.2 Влияние способа получения на структуру композитов МУНТ-Si

Для определения оптимального способа получения композитов на основе многослойных углеродных нанотрубок с нанесенными частицами кремния (МУНТ-Si) с воспроизводимой структурой и свойствами было проведено нанесение кремния на поверхность МУНТ из моносилана в трёх типах реакторов: реактор с фиксированным объемом для нанесения кремния в статических условиях, в проточном трубчатом реакторе и в реакторе с псевдоожиженным слоем.

#### 3.2.1 Нанесение частиц кремния в реакторе с фиксированным объемом

Получение композитов МУНТ-Si в реакторе с фиксированным объемом проводили при различном начальном давлении газовой смеси, объемной доли моносилана в смеси, температуре и времени проведения процесса. В таблице 3.2 представлены условия нанесения частиц Si на поверхность МУНТ-2 в реакторе с фиксированным объемом в статических условиях. В процессе термического разложения происходит увеличение давления газовой смеси в системе за счет образования водорода при разложении моносилана:  $\text{SiH}_4(\text{г}) \rightarrow \text{Si}(\text{т}) + 2\text{H}_2$ .

Таблица 3.2 – Условия получения композитов МУНТ-Si и степень превращения моносилана для реактора с фиксированным объемом

№	m(МУНТ-2), мг	P <sub>нач</sub> , Па	P <sub>кон</sub> , Па	X <sub>SiH<sub>4</sub></sub> , %	T, °C	t, мин
1	180	7276	7537	35	700	120
2	100	7591	7757	22	700	250
3	100	84100	85100	12	700	180
4	100	91200	92200	11	1100	140

где m(МУНТ-2) – масса навески углеродных нанотрубок; P<sub>нач</sub> – начальное давление системы, до нанесения кремния (моносилан + аргон); P<sub>кон</sub> – установившееся давление в системе, после нанесения кремния (аргон + водород + моносилан); X<sub>SiH<sub>4</sub></sub> – степень превращения моносилана через время t; T – температура нанесения кремния; t – время установления равновесного давления.

Установлено, что степень превращения моносилана в данных условиях не превышает 35%. Увеличение парциального давления моносилана в системе приводит к уменьшению степени его превращения, что вызвано увеличением парциального давления водорода, образующегося при превращении моносилана и сдвигом равновесия реакции разложения моносилана влево (в сторону реагентов).

Анализ ПЭМ изображений полученных композитов МУНТ-Si показал, что частицы Si неравномерно распределены по поверхности углеродных нанотрубок. Полученные частицы Si в основном имеют аморфную структуру (Рисунок 3.1а,б), и при этом также возможно образование частиц Si с кристаллической структурой с диаметром кристаллитов ~ 3-5 нм (Рисунок 3.1в).

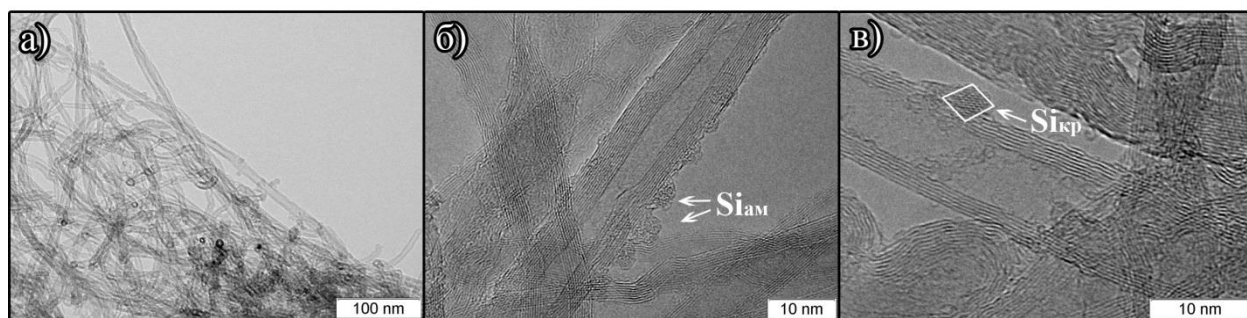


Рисунок 3.1 – ПЭМ изображения композита МУНТ-Si, полученного в реакторе с фиксированным объемом

Установлено, что в связи с низкой степенью превращения моносилана данный способ не подходит для получения композитов МУНТ-Si с высоким содержанием кремния в образце и является экономически невыгодным при получении больших количеств композита. Чтобы

исключить влияние продуктов разложения моносилана на процесс осаждения кремния на поверхность углеродных нанотрубок, были проведены эксперименты по получению композита МУНТ-Si в реакторах проточного типа.

### 3.2.2 Нанесение частиц кремния в проточном трубчатом реакторе

Для увеличения степени превращения моносилана в Si за счет удаления продуктов реакции (водорода), получение композитов МУНТ-Si проводили в проточном трубчатом реакторе. В ходе получения композитов варьировали время проведения процесса. Полученные результаты приведены в таблице 3.3.

Таблица 3.3 – Характеристики композитов МУНТ-Si, полученных в проточном трубчатом реакторе

№	$m_n(\text{МУНТ-2}), \text{ мг}$	$m_k(\text{МУНТ-2}), \text{ мг}$	$m(\text{Si}), \text{ мг}$	$\omega(\text{Si}), \%$	$t, \text{ мин}$
1	14.8	19.2	4.4	23	147
2	6.9	7.7	0.8	10	10
3	2.8	3.4	0.6	18	10

где  $m_n(\text{МУНТ-2})$  - начальная масса МУНТ-2;  $m_k(\text{МУНТ-2})$  - масса МУНТ-2, после нанесения кремния на поверхность МУНТ-2;  $m(\text{Si})$  - масса кремния, нанесенного на поверхность МУНТ-2;  $\omega(\text{Si})$  – массовая доля кремния;  $t$  – время нанесения кремния.

Установлено, что в случае использования проточного трубчатого реактора, количество нанесенного кремния зависит от времени обработки МУНТ моносиланом. Эта зависимость не линейная ввиду большого проскока моносилана, высокой реакционной способности радикалов, образующихся при термическом разложении моносилана и низкой поверхности контакта с образцом.

Равномерность нанесения частиц Si на поверхность МУНТ исследовали с использованием ПЭМ. Установлено, что основное количество кремния осаждается в верхнем слое порошка МУНТ (толщина слоя  $\leq 0.5$  мм), в котором нанесенные частицы кремния равномерно распределены по поверхности нанотрубок (Рисунок 3.2а-в). В отличие от этого, исследование композита МУНТ-Si взятого из объема образца (~3 мм от поверхности слоя), показало уменьшение числа частиц кремния на поверхности нанотрубок, а также их неравномерное распределение (Рисунок 3.2г-е).

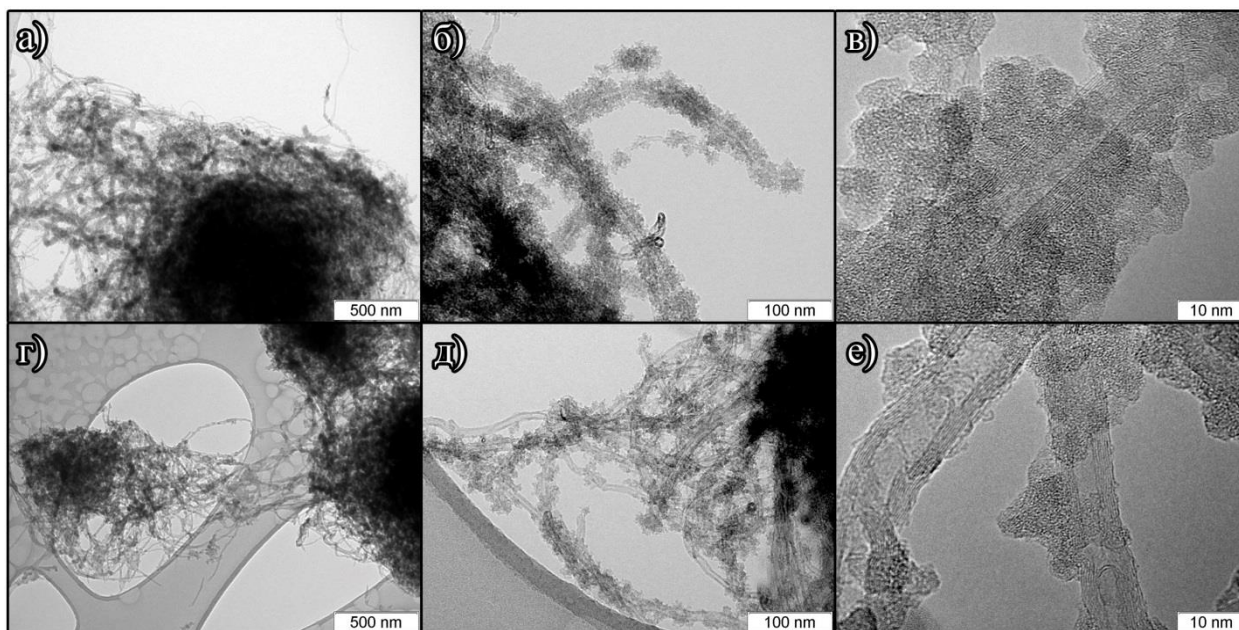


Рисунок 3.2 – ПЭМ изображения композита МУНТ-Si, полученного в проточном трубчатом реакторе: а-в – образец отобран из поверхностного слоя; г-е – образец отобран из объема (~3 мм от поверхности)

Установлено, что использование проточного трубчатого реактора позволяет получать композиты МУНТ-Si с высоким содержанием кремния. Вместе с тем, ввиду высокой реакционной активности моносилана, осаждение частиц Si происходит преимущественно в приповерхностном слое порошка МУНТ.

### 3.2.3 Нанесение частиц кремния в реакторе с псевдооживленным слоем

Для обеспечения равномерного перемешивания образца в процессе нанесения частиц Si на поверхность МУНТ, термическое разложение моносилана проводили в реакторе с ПС. Это позволило получить композит МУНТ-Si с высоким массовым содержанием кремния (~ 58 масс.%), в котором, как впоследствии было установлено с использованием ПЭМ, частицы Si равномерно распределены по всей поверхности МУНТ (Рисунок 3.3).

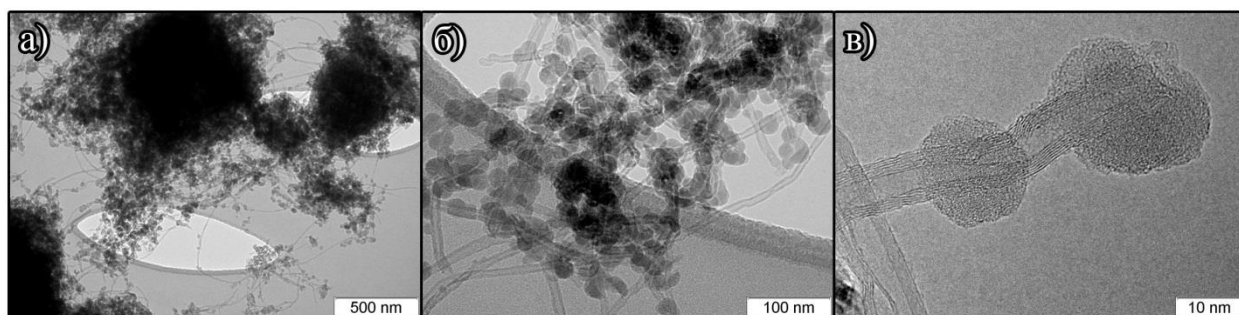


Рисунок 3.3 – Типичные ПЭМ изображения композитов МУНТ-Si, полученных в реакторе с псевдооживленным слоем



Таким образом, исследование способов нанесения кремния на поверхность МУНТ показало, что во всех случаях на поверхности углеродных нанотрубок образуются частицы Si. При использовании реактора с фиксированным объемом и проточного трубчатого реактора получаются композиты с неравномерно распределенным кремнием по всей поверхности углеродных нанотрубок, что связано с высокой реакционной способностью радикалов, образующихся при термическом разложении моносилана и отсутствием перемешивания образца в процессе нанесения кремния. Для обеспечения равномерного распределения частиц Si в образце МУНТ, необходимо обеспечить равномерное перемешивание образца на протяжении всего времени процесса нанесения, что может быть достигнуто только при использовании реактора с ПС.

### 3.3 Определение условий формирования псевдооживленного слоя МУНТ

Определение условий формирования стабильного слоя является ключевым для обеспечения хорошего тепло- и массопереноса в процессах, проводимых в реакторах с ПС. Для этого были определены зависимости высоты слоя МУНТ от линейной скорости для каждого типа МУНТ, определены переходные величины расхода газа-носителя и область устойчивого оживления слоя МУНТ. Обнаружено, что для формирования ПС МУНТ с более высокой насыпной плотностью, необходимы потоки с большей линейной скоростью. На рисунке 3.4 приведены зависимости относительного увеличения высоты слоя от линейной скорости газового потока, для разных типов МУНТ.

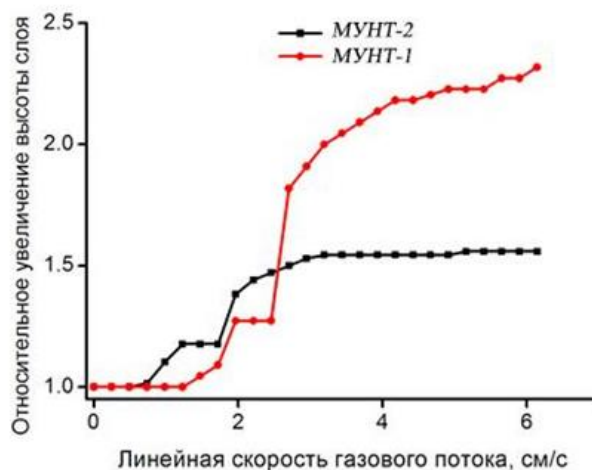


Рисунок 3.4 – Зависимость относительного увеличения высоты слоя от линейной скорости газового потока, для разных типов МУНТ

Можно видеть, что высота слоя нелинейно увеличивается с увеличением линейной скорости газа-носителя. Было определено, что при линейных скоростях основного потока до 1-1.5 см/с высота слоя практически не изменяется. Дальнейшее увеличение скорости основного

потока до 2.5-3 см/с приводит к пропорциональному увеличению относительной высоты слоя МУНТ. Увеличение скорости основного потока свыше 3 см/с практически не оказывает влияния на высоту слоя в случае образца МУНТ-2 или приводит к небольшому увеличению высоты слоя в случае образца МУНТ-1. Кроме того, диапазон линейных скоростей газа-носителя 1-2 см/с характеризуется нестабильной высотой слоя, которая может изменяться с течением времени.

Таким образом, для получения устойчивого ПС для разных типов МУНТ, необходимо учитывать морфологию и плотность образцов. Для более плотных порошков требуются более высокие скорости потоков газов для псевдооживления слоя и наоборот. Кроме того, необходимо учитывать, что при нанесении на поверхность МУНТ значительного количества кремния, будет наблюдаться увеличение насыпной плотности порошков, что необходимо компенсировать одним из двух способов: либо использовать изначально заведомо высокую скорость основного потока, либо постепенно увеличивать его скорость. Помимо этого, для того чтобы уменьшить влияние уноса образца из реактора, в процессе синтеза композита, были использованы крупные фракции порошков МУНТ (> 80-100 мкм).

### 3.4 Исследование влияния времени нанесения и типа МУНТ на структуру композитов МУНТ-Si, получаемых методом CVD

С использованием реактора с ПС был получен набор композитов МУНТ-Si, которые отличаются типом МУНТ и количеством нанесенного кремния на поверхность углеродных нанотрубок. В связи с этим, увеличение массы кремния на поверхности МУНТ в процессе нанесения происходит линейно по времени. Количество нанесенного кремния определяли методом ЭДС (INCA Energy 350 и JSM6460-LV JEOL) и путем определения зольности композита МУНТ-Si путём выжигания углерода в токе воздуха (Таблица 3.4) при 1000 °С.

Таблица 3.4 – Основные характеристики полученных композитов МУНТ-Si

Тип МУНТ	Время нанесения Si, ч	Фракция, мкм	Насыпная плотность, г/см <sup>3</sup>	$\omega_{Si}$ , %		$D_{cp}$ ( $D_{min}$ - $D_{max}$ ), частиц Si, нм	$S_{уд}$ , м <sup>2</sup> /г
				Метод сжигания	ЭДС		
МУНТ-1	5	100	0.45	56	57	17.6 (3-31)	92.5
МУНТ-2	5	100	0.50	58	58	19.6 (7-33)	80.5
МУНТ-2	5	80	0.46	56	57		-
МУНТ-2	2.5	80	0.25	37	38		-
МУНТ-3	5	100	0.30	56	58	25.7 (19-44)	61.5
МУНТ-3	1.5	100	0.23	20	24		-

Для определения содержания кремния в композите методом ЭДС проводили регистрацию спектра композита с области не менее 1x1 мм (Рисунок 3.5). Содержание кремния в композите рассчитывали исходя из получаемого ЭДС спектра участка образца.

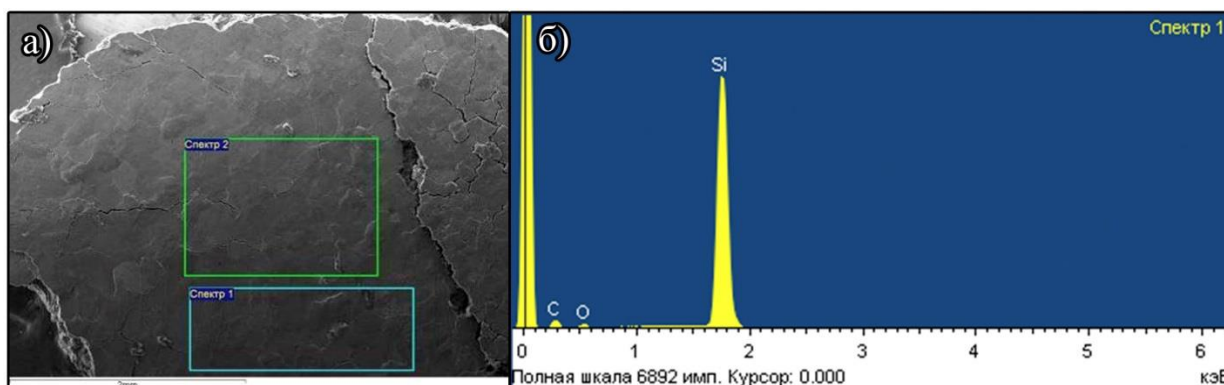


Рисунок 3.5 – Характерные изображения участков анализа элементного состава композитов МУНТ-Si методом ЭДС (а) и получаемый спектр ЭДС (б)

Для определения содержания нанесённого кремния в композитах МУНТ-Si путем выжигания углерода композиты выдерживали при 1000 °С в токе воздуха (20 мл/мин) до постоянной массы, после чего производили пересчет  $m(\text{SiO}_2)$  в  $m(\text{Si})$ , определяя массовое содержание кремния (см. формулы (4-6), где  $v(\text{SiO}_2)$  и  $v(\text{Si})$  количество (в молях)  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Si}$  соответственно,  $M(\text{SiO}_2)$  и  $M(\text{Si})$  молярные массы оксида и чистого кремния,  $m(\text{SiO}_2)$  и  $m(\text{Si})$  массы кремния и его оксида).



$$v(\text{SiO}_2) = \frac{m(\text{SiO}_2)}{M(\text{SiO}_2)} = v(\text{Si}) \quad (5)$$

$$m(\text{Si}) = v(\text{Si}) * M(\text{Si}) \quad (6)$$

Структура и морфология полученных композитов МУНТ-Si была исследована с использованием ПЭМ и РЭМ. На рисунках 3.6-3.8 приведены изображения ПЭМ полученных композитов МУНТ-Si на основе различных типов МУНТ.

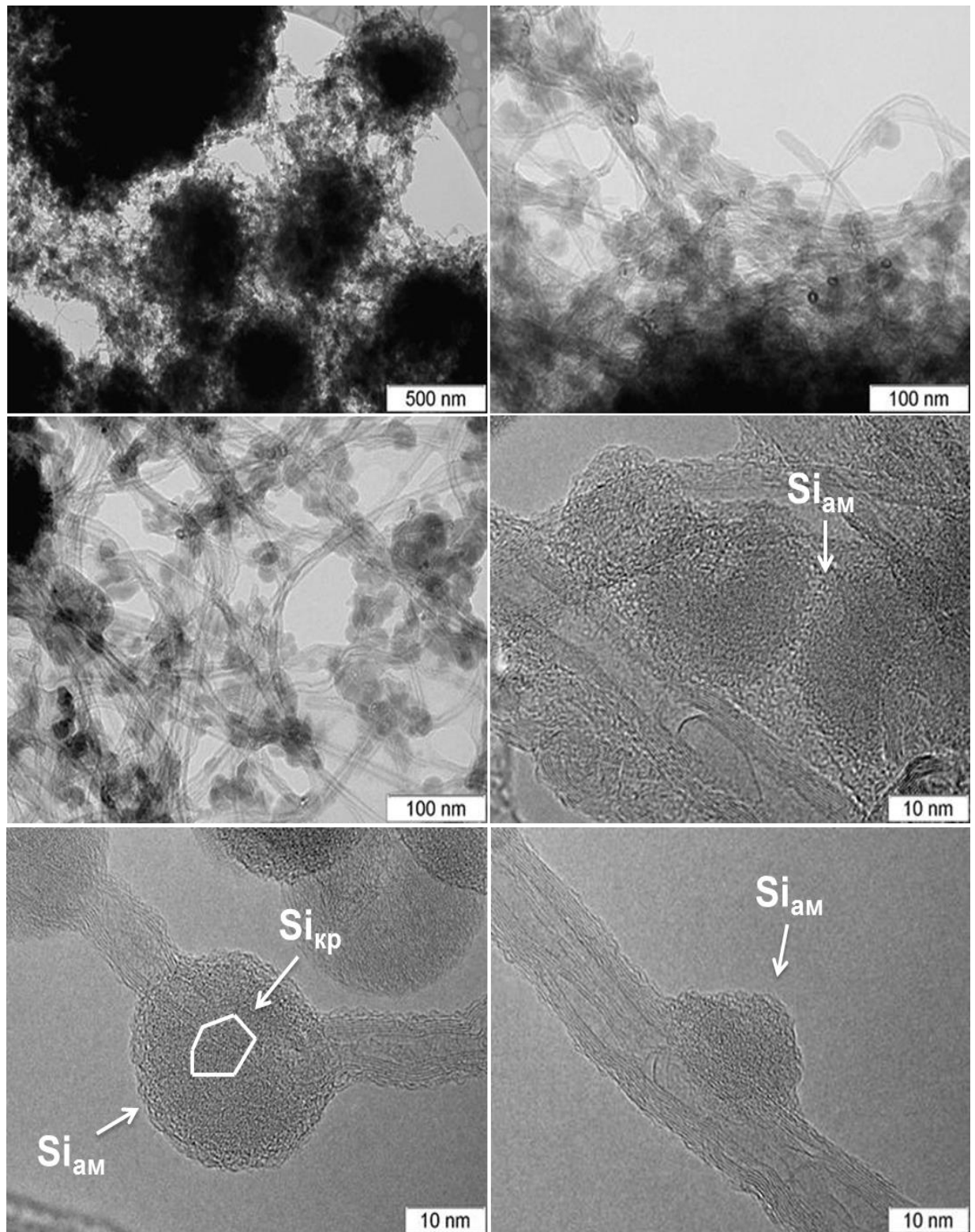


Рисунок 3.6 – Электронно-микроскопические изображения композитов МУНТ-1-Si

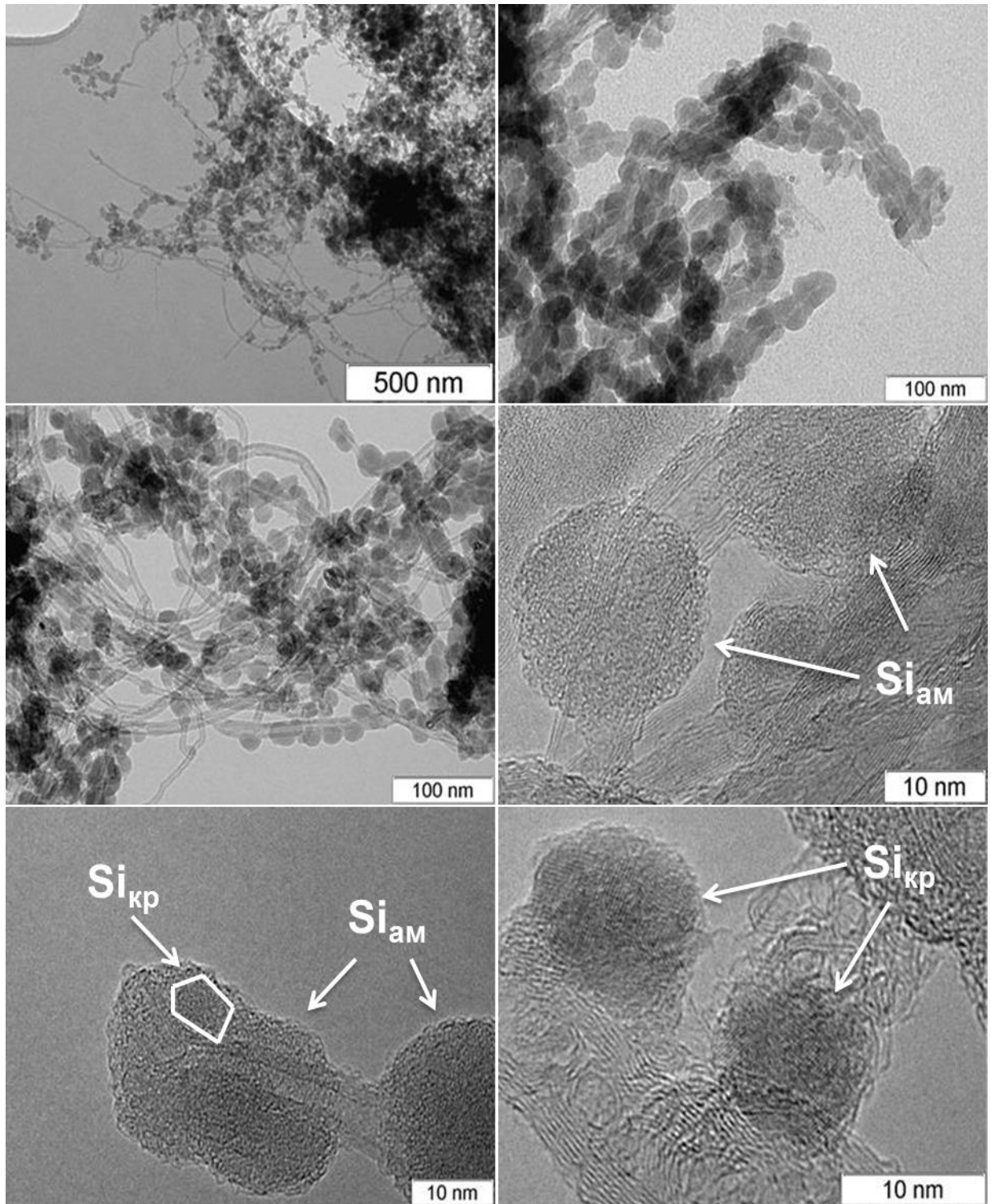


Рисунок 3.7 – Электронно-микроскопические изображения композитов МУНТ-2-Si

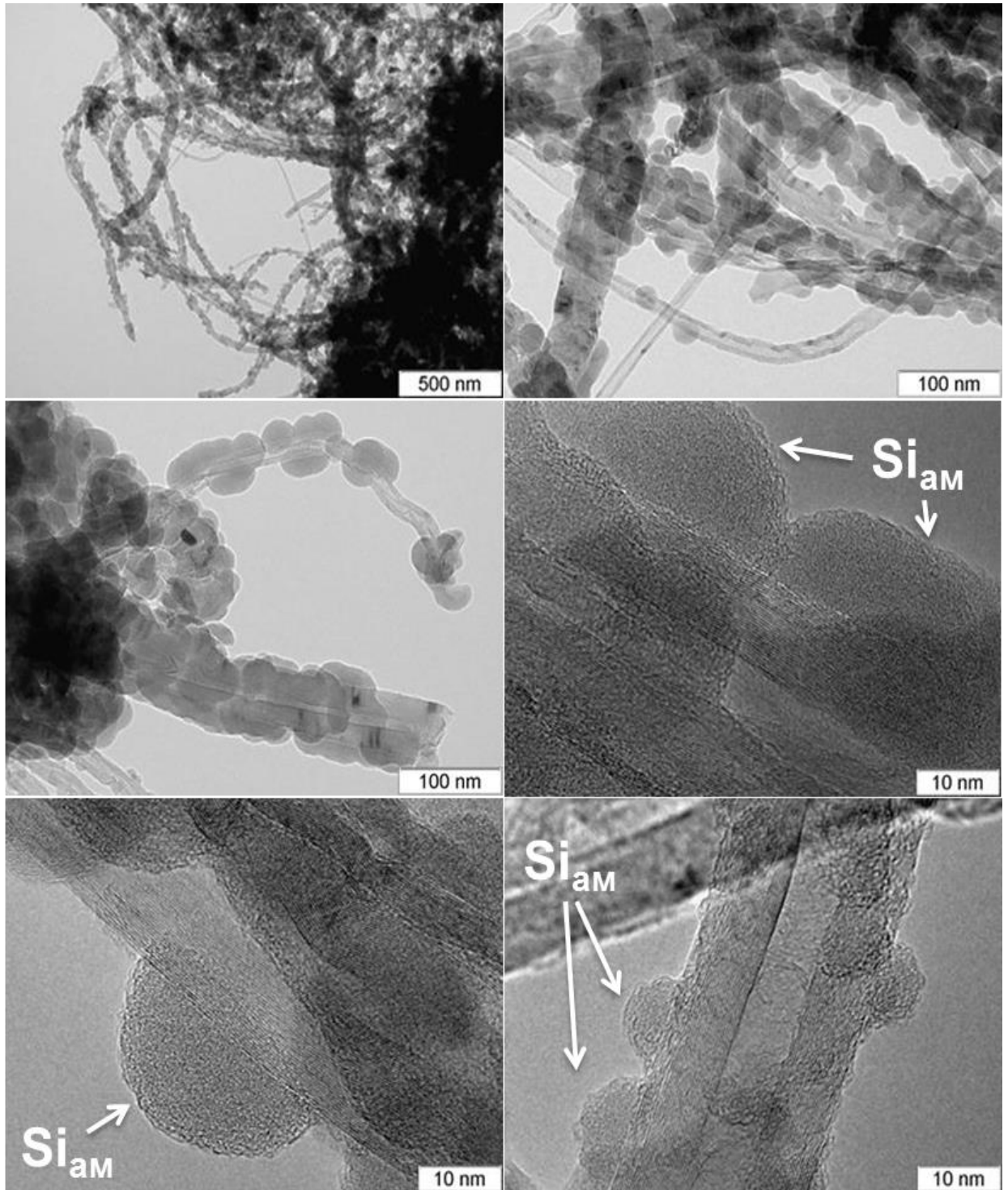


Рисунок 3.8 – Электронно-микроскопические изображения композитов МУНТ-3-Si

Установлено, что в процессе нанесения образуются частицы Si, которые равномерно распределены по всей поверхности МУНТ. В основном частицы кремния имеют аморфную структуру, но возможны небольшие включения кристаллитов кремния с диаметром  $\sim 2-5$  нм. На поверхности нанесенных частиц Si наблюдается слой с меньшей плотностью, который представляет слой  $\text{SiO}_x$ , образующийся при выносе композита на воздух из реактора. Установлено, что диаметр осажденных частиц Si для композитов содержащих 56-58 масс.% Si,

зависит от диаметра МУНТ и находится в диапазоне от 3 до 45 нм, при этом наблюдается увеличение среднего диаметра нанесенных частиц Si с увеличением среднего диаметра нанотрубок. На рисунке 3.9 представлено типичное строение нанесенной частицы Si и распределение частиц Si по диаметрам для всех типов МУНТ.

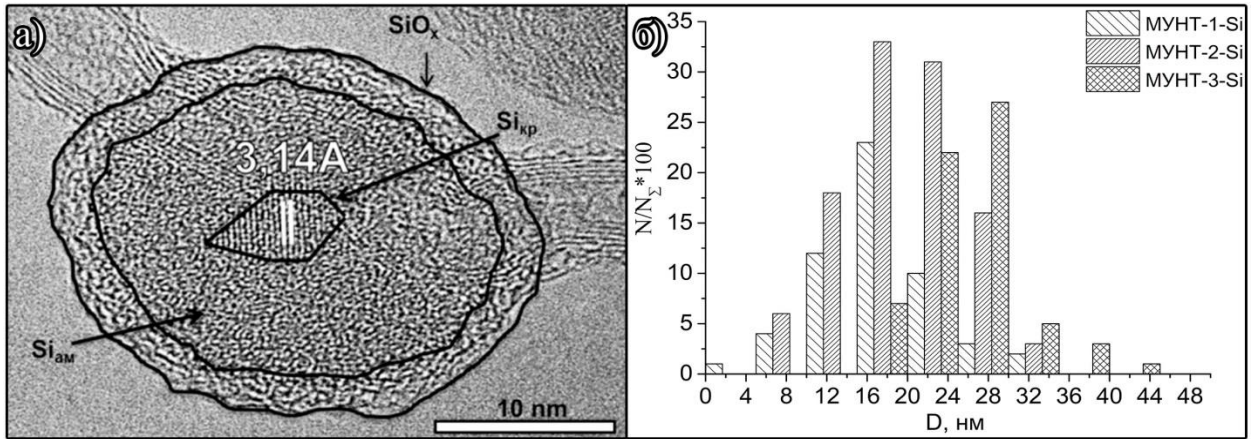


Рисунок 3.9 – Строение частицы Si нанесенной на поверхность МУНТ (а).

Распределение частиц Si по размерам для всех типов МУНТ (б)

Таким образом, в реакторе с ПС методом CVD были получены композиты МУНТ-Si с высоким содержанием кремния (56-58 масс.%) на всех типах МУНТ. Получаемые частицы Si равномерно распределены по поверхности МУНТ, имеют аморфную структуру, также возможны небольшие включения кристаллитов кремния с диаметром  $\sim 2-5$  нм. Определено, что диаметр нанесенных частиц Si варьируется в диапазоне 3-45 нм, а их средний диаметр коррелирует с диаметром МУНТ.

### 3.5 Исследование структуры композитов МУНТ-Si физико-химическими методами

Температурная стабильность полученных композитов МУНТ-Si была исследована с использованием метода ДТА. На рисунке 3.10 приведены характерные зависимости ДТА и ТГ, полученные для композита МУНТ-Si (где,  $\omega_{Si} = 55$  масс.%).

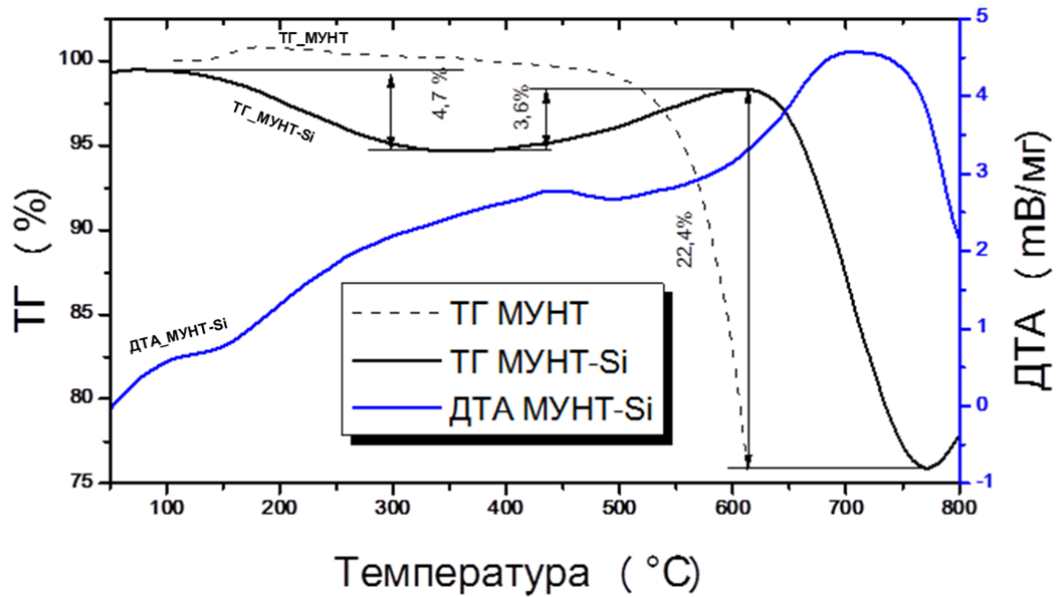


Рисунок 3.10 – Характерные зависимости ТГ и ДТА, для композита МУНТ-Si

Установлено, что в диапазоне температур 100 – 330 °С происходит уменьшение массы образца, что соответствует удалению летучих примесей (вода и др.) с поверхности композита. Увеличение массы в диапазоне температур 340 – 610 °С обусловлено окислением кремния на поверхности МУНТ. Уменьшение массы композита в диапазоне 610 – 770 °С соответствует окислению нанотрубок. Последующее увеличение массы композита при температуре > 770 °С соответствует дальнейшему окислению кремния с образованием  $\text{SiO}_x$ .

На рисунке 3.11 приведены характерные спектры ИКДО, КР и рентгенограмма композита МУНТ-Si.



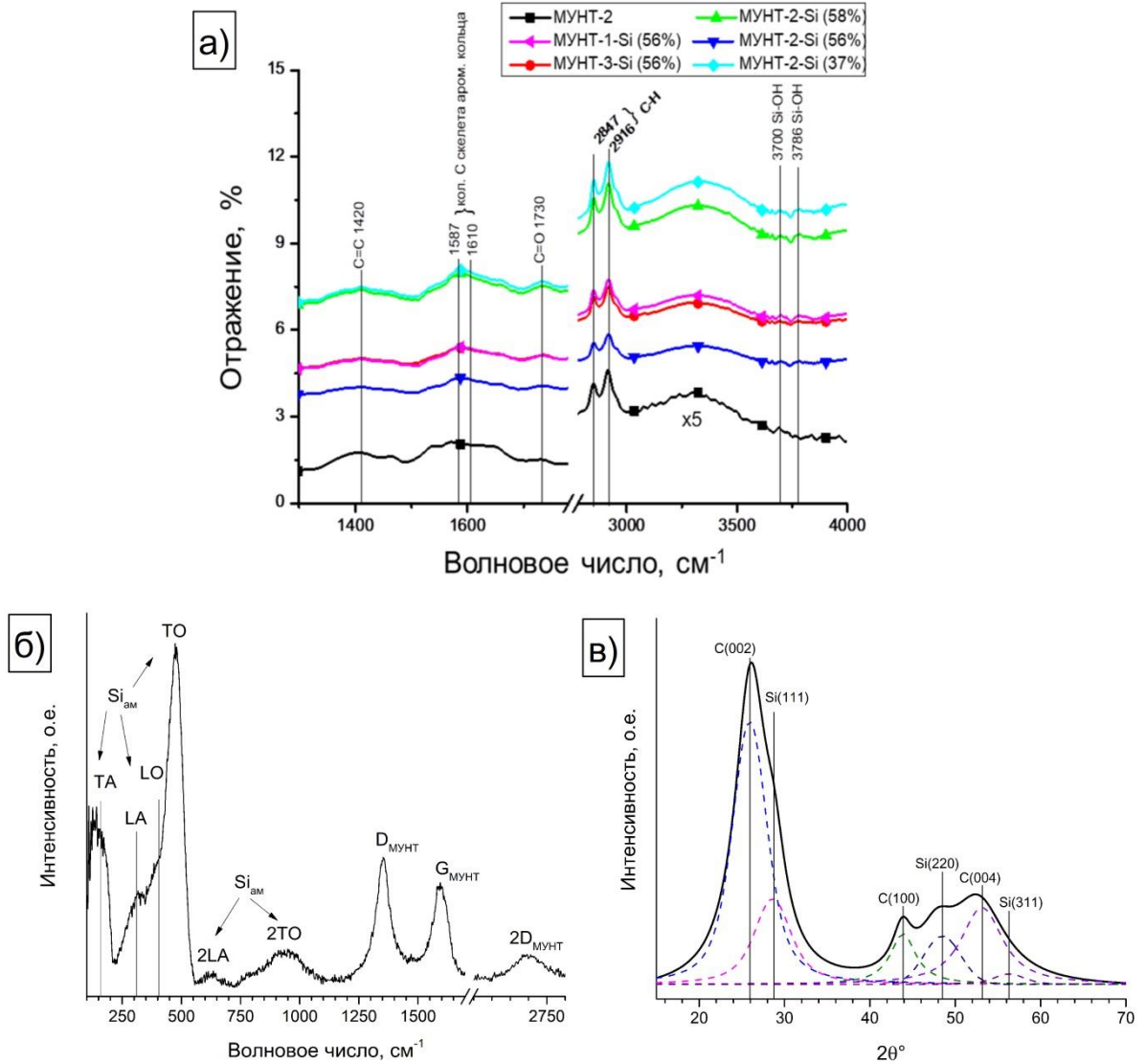


Рисунок 3.11 – Охарактеризование композита МУНТ-Si: а – спектры ИКДО для исходных МУНТ и композитов МУНТ-Si; б – характерный КР спектр композита МУНТ-Si; в – характерная рентгенограмма композита МУНТ-Si

На рисунке 3.11а представлены сравнительные спектры ИКДО исходных МУНТ и композитов МУНТ-Si. Установлено, что в спектрах композитов присутствуют полосы, соответствующие колебанию Si-OH группы ( $3700$  и  $3786\text{ см}^{-1}$ ). Из литературы [115] известно, что ввиду высокой реакционной способности кремния образование Si-OH протекает при выносе образца на воздух из инертной среды. Другие зафиксированные полосы в спектрах меняются незначительно и соответствуют колебаниям связи C=C ( $1420\text{-}1730\text{ см}^{-1}$ ), колебаниям углеродного скелета ароматического кольца ( $1587$  и  $1610\text{-}1730\text{ см}^{-1}$ ), связи C=O ( $1730\text{ см}^{-1}$ ) и колебаниям связи C-H ( $2847$  и  $2916\text{-}1730\text{ см}^{-1}$ ) [116; 117].

На рисунке 3.11б представлен характерный КР спектр композита МУНТ-Si. Было определено, что в процессе осаждения образуется аморфный кремний, что подтверждается образованием пиков в диапазоне  $100\text{-}500\text{ см}^{-1}$ , пик в области  $630\text{ см}^{-1}$  соответствует связи Si-H,

пик в области  $950\text{ см}^{-1}$  соответствует связи Si-O. Образование Si-O происходит из-за выноса композита на воздух из инертной среды. Пики D ( $1350\text{ см}^{-1}$ ), G ( $1600\text{ см}^{-1}$ ) и 2D ( $2700\text{ см}^{-1}$ ) соответствуют колебаниям МУНТ. Для полученных композитов МУНТ-Si не было зафиксировано полосы колебаний  $520\text{ см}^{-1}$ , которая соответствует колебаниям кристаллического кремния. Данный эффект может быть обусловлено тем, что по данным ПЭМ, основное количество кремния находится в аморфном состоянии, а наблюдаемое небольшое количество кристаллических частиц кремния экранированы слоем кремния с аморфной структурой или оксидным слоем кремния. [115].

На рисунке 3.11в представлена характерная рентгенограмма для композитов МУНТ-Si. Было установлено наличие рефлексов с  $2\theta = 28.61^\circ$  и  $48.49^\circ$ , которые соответствуют кристаллографическим граням кремния с индексами {111}, {220}. Из рассчитанных значений ОКР следует, что размер кристаллитов кремния находится в диапазоне 1.5-3.5 нм.

Таким образом, исследование структуры композитов МУНТ-Si показало наличие на поверхности групп Si-O и Si-OH, что вызвано взаимодействием композитов МУНТ-Si с воздушной средой, после выноса композита из инертной среды. Также с использованием РФА было зафиксировано присутствие в образцах композитов кристаллитов кремния размером 1.5-3.5 нм.

### **3.6 Исследование влияния степени дефектности МУНТ на структуру композитов МУНТ-Si, получаемых методом CVD**

Исследование структуры полученных композитов МУНТ-Si методом ПЭМ показало, что не вся поверхность МУНТ одинаково реагирует с моносиланом. Образование частиц Si происходит, в основном, на дефектах поверхности углеродных нанотрубок. Для определения влияния дефектности поверхности МУНТ на количество и размер образующихся частиц Si было проведено сравнительное исследование по получению методом ГХО в реакторе с ПС нанесенных частиц Si на поверхности исходных МУНТ и МУНТ-Ох, после окислительной обработки смесью «пиранья». С использованием физико-химических методов исследования (ПЭМ, ТПД) было установлено, что в результате окисления на поверхности МУНТ образуются различные дефекты поверхности и функциональные группы. На рисунке 3.12 представлены ПЭМ изображения поверхности исходных и окисленных МУНТ, на которых видны дефекты, характеризующиеся уменьшением контрастности изображения стенок углеродной нанотрубки или отсутствием части стенок. Установлено, что на поверхности исходных МУНТ содержится меньшее количество таких дефектов (Рисунок 3.12а), по сравнению с окисленными МУНТ (Рисунок 3.12б).

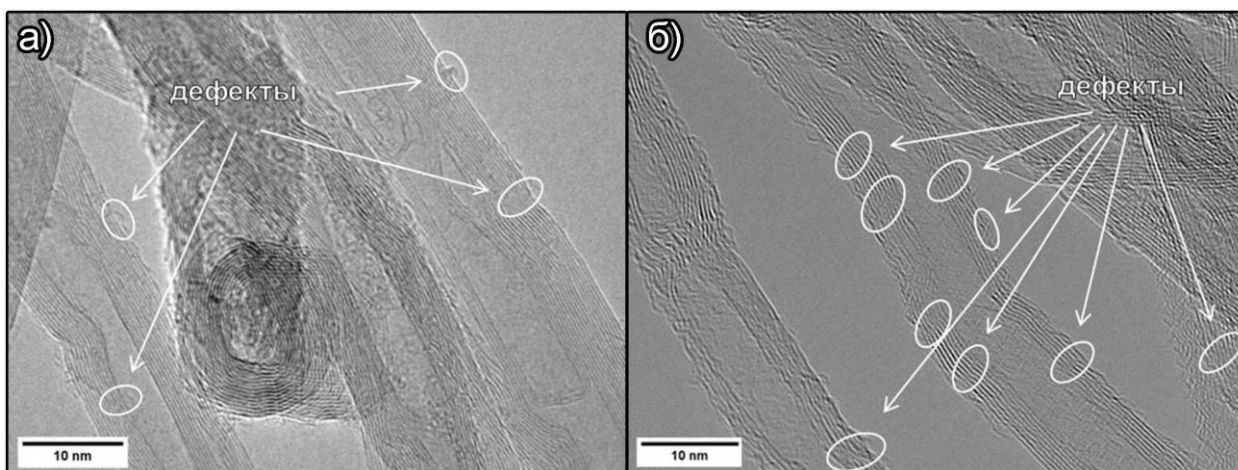


Рисунок 3.12 – Характерные ПЭМ изображения МУНТ до (а) и после (б) обработки смесью «пиранья» в течение 2 часов при комнатной температуре: а – исходные МУНТ; б – МУНТ, окисленные смесью «пиранья» – (МУНТ-Ох)

С использованием метода ТПД, был проанализирован состав поверхностных групп исходных и окисленных МУНТ. Установлено, что при окислении на поверхности нанотрубок формируются карбоксильные, ангидридные, эфирные и карбонильные функциональные группы. Наличие оксида серы на поверхности окисленных МУНТ, обусловлено использованием 75 об. % серной кислоты в смеси «пиранья» (Рисунок 3.13б-г). Наличие функциональных групп на поверхности исходных МУНТ, связано с частичным окислением аморфного углерода на их поверхности кислородом воздуха при комнатной температуре и сушкой нанотрубок при 80 °С в процессе отмычки образца от катализатора (Рисунок 3.13а). Установлено, что количество кислородсодержащих групп увеличивается со временем окисления. Таким образом, с помощью вышеописанного метода было зафиксировано образование различных кислородсодержащих групп, в процессе функционализации поверхности МУНТ.

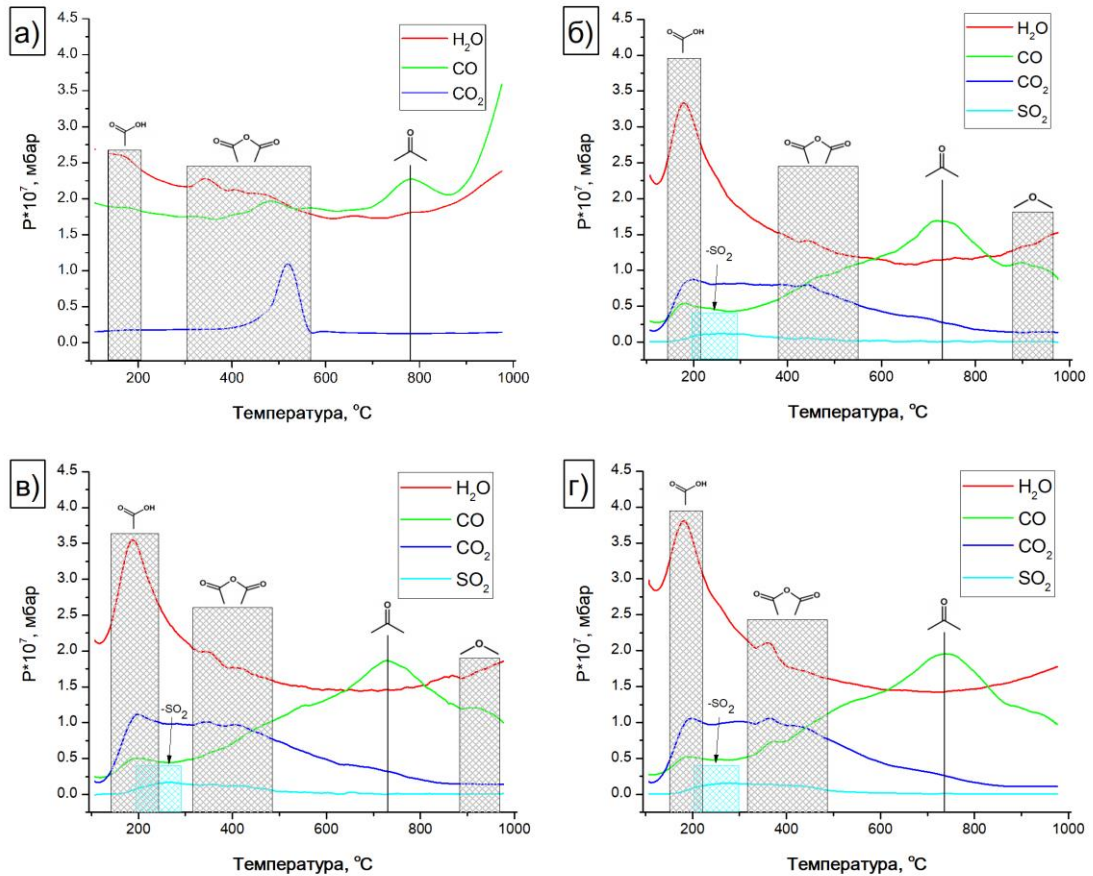


Рисунок 3.13 – Зависимость парциального давления  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_2$  в процессе нагрева исходных МУНТ (а) и МУНТ, окисленных смесью «пиранья» 0.5 часа (б), 1 час (в), 2 часа (г). Заштрихованными областями обозначены диапазоны температур десорбции различных типов функциональных групп

Строение полученных композитов МУНТ-Si и МУНТ-Ox-Si было исследовано методом РЭМ (Рисунок 3.14).

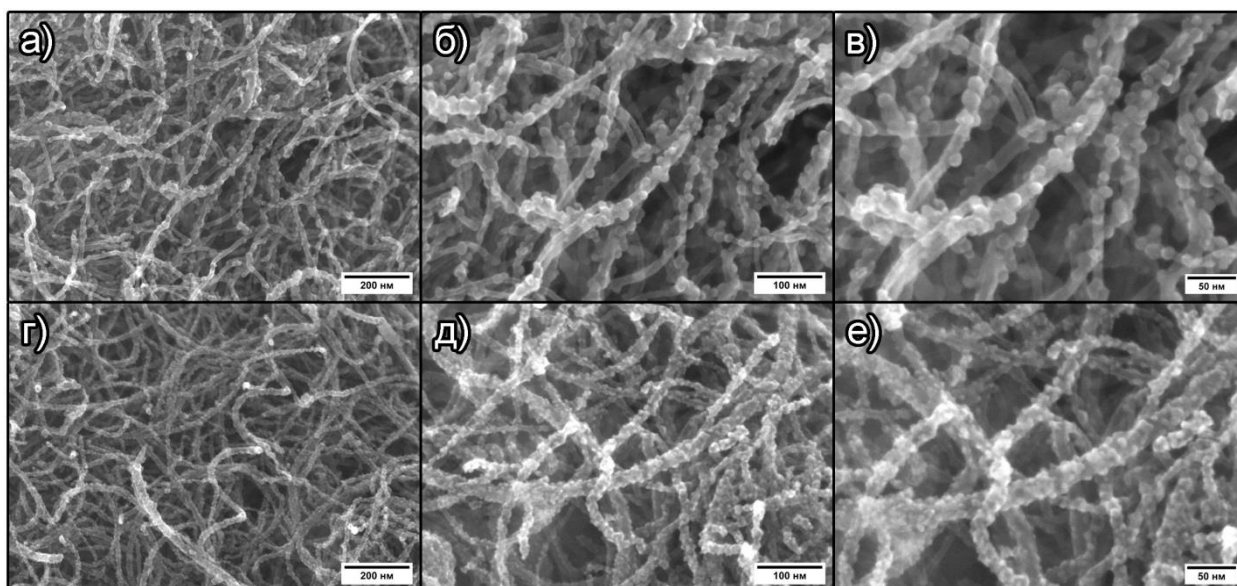


Рисунок 3.14 – РЭМ изображения композитов МУНТ-Si и МУНТ-Ox-Si: а,б,в – частицы Si, нанесенные на поверхность исходных МУНТ; г,д,е – частицы Si, нанесенные на поверхность МУНТ, окисленных смесью «пиранья» в течение 2 часов

На рисунках 3.14а-в приведены изображения композитов МУНТ-Si, полученных на основе исходных углеродных нанотрубок, а на рисунках 3.14г-е приведены изображения композитов МУНТ-Ox-Si полученных на основе МУНТ, окисленных смесью «пиранья» в течение 2 часов. На рисунке 3.14б-в можно видеть, что частицы Si распределены не по всей поверхности исходных МУНТ, что связано с отсутствием дефектов на таких участках поверхности, на которых могли бы закрепиться частицы кремния.

В случае окисленных МУНТ, происходит равномерное нанесение большего количества частиц Si по всей поверхности МУНТ (Рисунок 3.14д-е), что связано с увеличением количества дефектов на поверхности углеродных нанотрубок после её обработки смесью «пиранья». Установлено, что размер образующихся частиц Si зависит от типа поверхности используемых нанотрубок (Рисунок 3.15). Так, в случае исходных МУНТ формируются частицы кремния большего диаметра ( $d = 16.9$  нм), что в  $\sim 3.1$  раза больше, чем при использовании окисленных углеродных нанотрубок ( $d = 5.5$  нм). Такое различие в покрытии поверхности и размерах частиц Si обусловлено тем, что частицы Si формируются на дефектах поверхности углеродных нанотрубок, что является энергетически выгодным процессом образования частиц Si. Поэтому, при нанесении одинакового количества кремния, на поверхности исходных МУНТ формируется в несколько раз меньше индивидуальных частиц Si, чем в случае окисленных нанотрубок, что подтверждается РЭМ (Рисунок 3.14в,е).

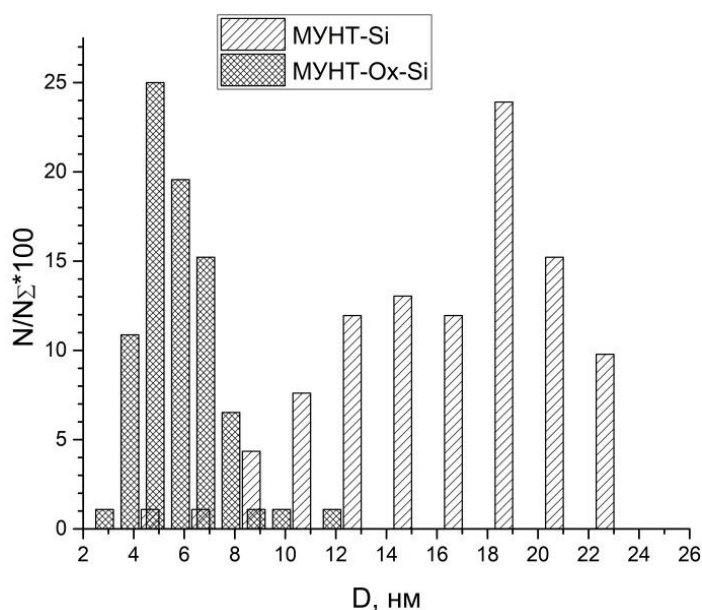


Рисунок 3.15 – Распределение частиц кремния по размерам для исходных (МУНТ-2-Si) и окисленных (МУНТ-2-Ox-Si) МУНТ

На рисунке 3.16 приведены спектры комбинационного рассеяния для исходных и окисленных МУНТ (МУНТ и МУНТ-Ox), а также композитов на их основе (МУНТ-Si и МУНТ-Ox-Si).

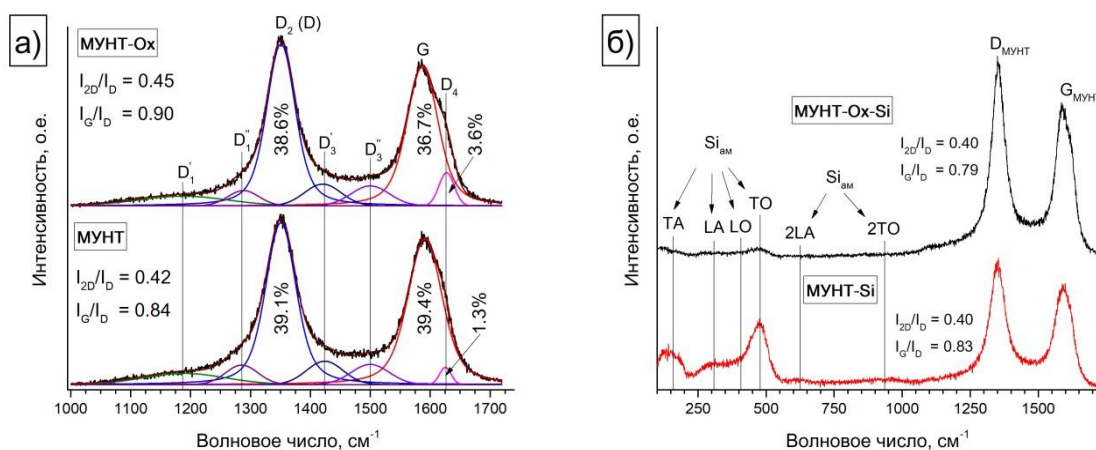


Рисунок 3.16 – КР спектры: а – МУНТ и МУНТ-Ox; б – композитов МУНТ-Si и МУНТ-Ox-Si

Установлено, что при окислении поверхности исходных МУНТ происходит увеличение отношения интенсивностей полос 2D/D и G/D, что говорит об уменьшении дефектности углеродных нанотрубок (Рисунок 3.16а), что связано с окислением слоев аморфного углерода, находящегося на поверхности углеродных нанотрубок. Кроме того, уменьшение дефектности МУНТ, за счет окисления аморфного  $sp^2$  углерода на поверхности МУНТ, также происходит при их термической обработке при 500 °С (см. раздел 4.1). Для качественного анализа произошедших изменений в структуре МУНТ после окисления, полученные спектры были

исследованы с использованием 7-полосной модели разложения [118]. Анализ полученных данных для исходных и окисленных МУНТ показал, что при разложении полученных спектров, интенсивности полос  $D_1''$ ,  $D_1'$ ,  $D_3'$ ,  $D_3''$  незначительно отличаются друг от друга. Наибольшее изменение интенсивности и площади пика наблюдается у полосы  $D_4$ , которая характеризует дефекты поверхности МУНТ (структурная неупорядоченность поверхностных графеновых слоев,  $E_{2g}$ -симметрия) [45]. Увеличение интенсивности и площади пика  $D_4$  свидетельствует об увеличении дефектности поверхности исходных МУНТ, после 2 часового окисления смесью «пиранья».

На рисунке 3.166 приведены КР спектры композитов МУНТ-Si и МУНТ-Ox-Si. Установлено, что при нанесении частиц Si на поверхность окисленных МУНТ (композит МУНТ-Ox-Si) происходит уменьшение интенсивности полос ( $100-1000 \text{ см}^{-1}$ ), соответствующих аморфному кремнию, по сравнению с исходным композитом МУНТ-Si. Уменьшение интенсивности полос связано с уменьшением размеров получаемых частиц Si на поверхности МУНТ. Кроме того, уменьшение интенсивности полос G/D указывает на увеличение дефектности МУНТ в композитах МУНТ-Ox-Si, что характеризует поверхность углеродных нанотрубок большим количеством потенциальных мест для нанесения частиц Si, что при нанесении одинакового количества кремния будет способствовать образованию частиц меньшего диаметра, по сравнению с частицами Si получаемых на поверхности исходных МУНТ.

Таким образом, было установлено, что увеличение количества дефектов на поверхности МУНТ приводит к образованию большего количества частиц Si. Так, для МУНТ окисленных смесью «пиранья», размер нанесенных частиц Si в  $\sim 3.1$  раз меньше по сравнению с частицами Si, полученными на поверхности исходных МУНТ. Это открывает возможность для контроля размера частиц Si при ГХО за счет варьирования времени синтеза композитов ( $d_{Si} = 19.6 \text{ нм}$  за 5 часов и  $d_{Si} = 16.9 \text{ нм}$  за 2.5 часа) и путем регулирования количества дефектов на поверхности МУНТ ( $d_{Si} = 16.9 \text{ нм}$  на исходных МУНТ и  $d_{Si} = 5.5 \text{ нм}$  на окисленных МУНТ).

### 3.7 Заключение к главе 3

Проведено исследование различных подходов по нанесению кремния на поверхность МУНТ. Установлено, что во всех случаях на поверхности углеродных нанотрубок образуются частицы Si. При этом использование реактора с фиксированным объемом, а также проточного трубчатого реактора приводит к получению композитов с неравномерно распределенным кремнием по всей поверхности углеродных нанотрубок, что связано с высокой реакционной способностью радикалов (образующихся при разложении моносилана) и отсутствием перемешивания образца в процессе нанесения кремния. Вместе с тем, для обеспечения

равномерного распределения частиц Si в образце МУНТ, необходимо использовать реактор с ПС, поскольку данный реактор обеспечивает равномерное перемешивание образца на протяжении всего времени процесса нанесения.

С учетом морфологии и плотности МУНТ, а также с учетом увеличения насыпной плотности получаемого композита в процессе нанесения кремния на поверхность МУНТ, была разработана методика получения композитов МУНТ-Si путем нанесения кремния из моносилана в реакторе с ПС. Показано, что данный способ обеспечивает равномерное нанесение частиц Si на поверхность МУНТ во всем объеме псевдооживленного слоя и позволяет достичь практически полной конверсии моносилана. Данная методика получения композитов МУНТ-Si характеризуется высокой воспроизводимостью характеристик получаемых продуктов и может быть легко масштабируема.

С использованием реактора с ПС методом ГХО были получены композиты МУНТ-Si с высоким содержанием кремния (56-58 масс.%) на всех типах МУНТ. Установлено, что получаемые частицы Si равномерно распределены по поверхности МУНТ и имеют преимущественно аморфную структуру. При этом возможно формирование небольших включений кристаллитов кремния с размером  $\sim 2-5$  нм. Определено, что для МУНТ без дополнительных обработок, диаметр нанесенных частиц Si варьируется в диапазоне 3-45 нм (для 56-58 масс.% Si), а их средний диаметр коррелирует с диаметром МУНТ. Исследование структуры композитов МУНТ-Si показало наличие на поверхности групп Si-O и Si-OH, что вызвано взаимодействием композитов МУНТ-Si с кислородом воздуха и влагой при выносе композитов на воздух.

Была выявлена зависимость диаметра нанесенных частиц Si от количества дефектов на поверхности МУНТ. Для увеличения количества дефектов на поверхности МУНТ, исходные нанотрубки были обработаны смесью «пиранья» (смесь конц. серной кислоты и 30% р-ра перекиси водорода в соотношении 3:1). Так, для МУНТ окисленных смесью «пиранья», диаметр нанесенных частиц Si в  $\sim 3.1$  раз меньше по сравнению с диаметром частиц Si, полученными на поверхности исходных МУНТ. Это открывает возможность для контроля размера частиц Si при ГХО за счет варьирования времени синтеза композитов ( $d_{Si} = 19.6$  нм за 5 часов и  $d_{Si} = 16.9$  нм за 2.5 часа для МУНТ-2) и путем регулирования количества дефектов на поверхности МУНТ ( $d_{Si} = 16.9$  нм на исходных МУНТ-2 и  $d_{Si} = 5.5$  нм на окисленных МУНТ-2).

По материалам, изложенным в главе 3, опубликованы работы [118; 119].



## Глава 4. Получение модифицированных композитов МУНТ-Si

Использование кремния в качестве компонента при изготовлении анодного материала является перспективным направлением, поскольку теоретическая емкость кремния составляет 4200 мАч/г. Однако, его практическое использование сильно ограничено из-за большого изменения объема частиц Si в процессах заряда-разряда аккумулятора и обусловленного этим разрушения частиц Si.

Анализ литературы показал, что одним из способов увеличения ресурса работы анодного материала на основе кремния (в данном случае МУНТ-Si) является покрытие поверхности частиц Si слоем углерода [71] либо создание на поверхности частиц слоя  $\text{SiO}_x$  [120; 121], что позволяет замедлить разрушение кремниевого материала в процессе заряда-разряда и повысить его срок службы. Другим способом увеличения удельной энергоемкости анода является использование карбида кремния (в данном случае получение частиц SiC на поверхности МУНТ), теоретической энергоемкостью которых достигает 2600 мАч/г (0.35 Вт/г), что превышает аналогичные показатели для кремния. Использование карбида кремния должно обеспечить более стабильную работу анодного материала за счет меньшего изменения объема анодного материала в процессе заряда-разряда аккумулятора, тем самым повысив его срок службы.

### 4.1 Модификация композитов МУНТ-Si путем контролируемого окисления

Определение условий проведения контролируемого окисления композитов МУНТ-Si для получения МУНТ-Si-O проводили на основании данных ДТА исходных МУНТ и МУНТ-Si (см. раздел 3.4). Было установлено, что температура начала горения для углеродных нанотрубок составляет 510 – 520 °С. Таким образом, для получения слоя оксида кремния на поверхности частиц Si в композите МУНТ-Si (МУНТ-Si-O) путем контролируемого окисления была выбрана температура 500 °С, что обеспечивает проведение окисления поверхности Si и не приводит к значительной деградации поверхности МУНТ. Время окисления варьировали в диапазоне 1 – 5 часов.

Сравнение структуры исходных (МУНТ-Si) и окисленных (МУНТ-Si-O) композитов проводили с использованием ПЭМ (Рисунок 4.1). На рисунке 4.1a представлен исходный композит МУНТ-Si после выноса на воздух. Можно видеть, что на поверхности частицы кремния образуется слой, отличающийся по плотности и морфологии от внутренней части частицы. Данный слой состоит из оксида кремния ( $\text{SiO}_x$ ), который образуется в результате взаимодействия поверхности частиц Si и кислорода воздуха при выносе композита МУНТ-Si из инертной среды. В случае контролируемого окисления композитов МУНТ-Si в токе воздуха при

500 °С в течение 5 ч, толщина оксидного слоя увеличивается до 5 нм (Рисунок 4.1б). Таким образом, толщина аморфного отложения ( $\text{SiO}_x$ ) выросла  $\sim$  в 2.5 раза.

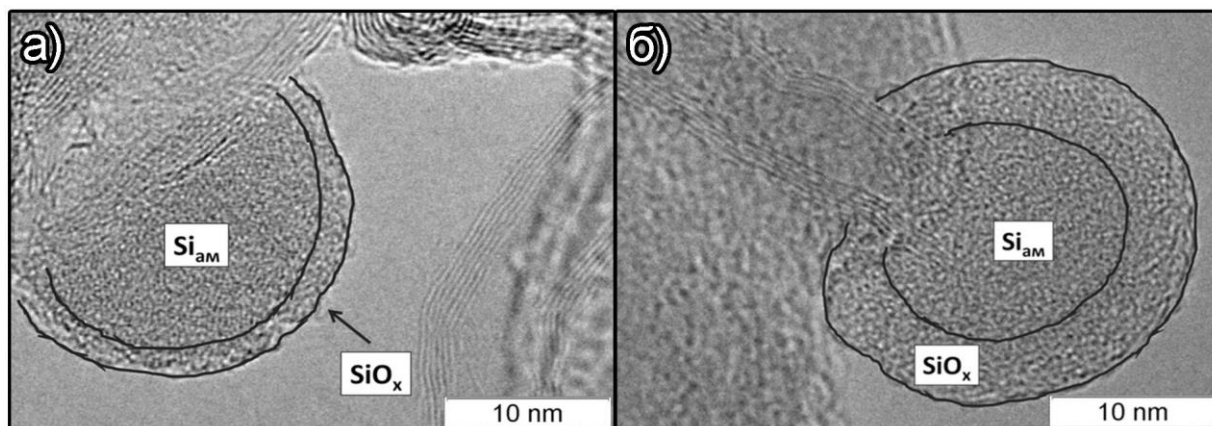


Рисунок 4.1 – Сравнительные ПЭМ изображения композитов: а – композит МУНТ-Si; б – композит МУНТ-Si-O

На рисунке 4.2 приведены КР спектры и рентгенограммы исходных (МУНТ-Si) и окисленных (МУНТ-Si-O) композитов соответственно.

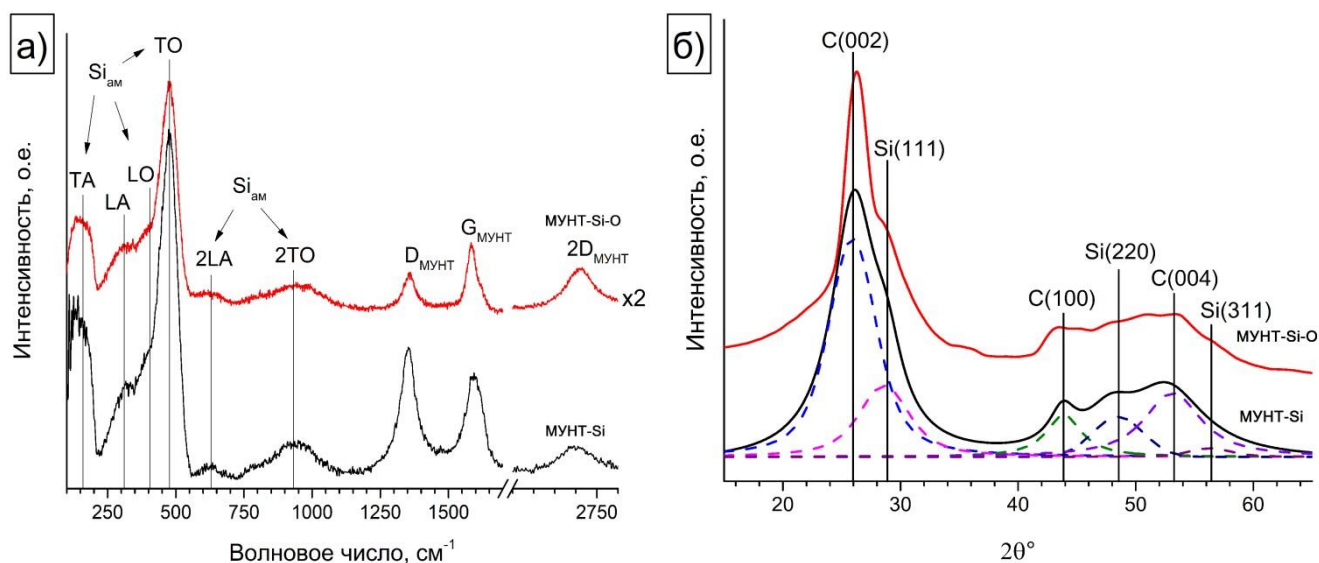


Рисунок 4.2 – КР спектры композитов МУНТ-Si и МУНТ-Si-O (а); рентгенограммы композитов МУНТ-Si и МУНТ-Si-O (б)

Установлено, что для композита МУНТ-Si-O увеличивается соотношение интенсивностей полос 2D/D в 5.7 раз относительно исходных композитов МУНТ-Si, что свидетельствует об уменьшении дефектности нанотрубок, что вызвано окислением аморфного  $\text{sp}^2$  углерода на поверхности МУНТ, который имеет меньшую температурную стабильность по сравнению с углеродными нанотрубками.

По данным РФА для композитов МУНТ-Si-O наблюдается снижение интенсивности рефлекса Si(111) (Рисунок 4.2б) по сравнению с исходными композитами МУНТ-Si. Наблюдаемые изменения соответствуют увеличению доли окисленного кремния и уменьшению количества кристаллического кремния.

Таким образом, с использованием процедуры контролируемого окисления поверхности композитов МУНТ-Si возможно регулировать толщину слоя SiO<sub>x</sub> на поверхности частиц Si путем варьирования времени окисления композита. На основании результатов полученных КР спектроскопией был зафиксирован рост отношения полос 2D/D и G/D, что соответствует уменьшению дефектности МУНТ за счет окисления аморфного углерода на их поверхности. Кроме того, уменьшение интенсивности рефлекса Si(111), также указывает на увеличение толщины слоя оксида кремния.

#### **4.2 Получение композитов МУНТ-Si-C путем осаждения аморфного углерода**

Два типа композитов (МУНТ-Si-C), представляющие собой композиты МУНТ-Si, поверхность которых была дополнительно покрыта слоем аморфного углерода, были получены путем пиролиза этилена. Первый тип композита (1) - образец получали путем последовательного (без выноса на воздух) нанесения частиц Si методом ГХО, путем разложения моносилана и затем слоя аморфного углерода путем разложения этилена. Второй тип композита (2) отличался от (1) тем, что между этапами нанесения кремния и слоя углерода, образец хранился в воздушной атмосфере.

Анализ ПЭМ изображений полученных композитов МУНТ-Si-C показал, что в процессе термической обработки композитов при нанесении аморфного углерода происходит трансформация аморфной структуры кремния в кристаллическую. Установлено, что основной объем частиц Si в композитах МУНТ-Si-C представлен в виде кристаллических частиц Si с межплоскостными расстояниями  $d = 3.14 \text{ \AA}$  (Рисунок 4.3). Перестройка аморфной структуры частиц Si в кристаллическую происходит из-за использования высокой температуры (750 °C) в процессе осаждения аморфного углерода, что существенно выше температуры Дебая для кремния (372 °C). Полученные данные согласуются с данными по прогреву образцов МУНТ-Si в вакууме при 700 °C, полученными с использованием ПЭМ, РФА и КР спектроскопией, о перестройке аморфного кремния в кристаллический (см. раздел 4.3).

Установлено, что для всех образцов на поверхности частиц Si и МУНТ присутствуют латеральные отложения углерода толщиной 2-3 нм (контрастные чешуйки длиной от 1-5 нм). Вместе с тем, для образца 2, который хранили на воздухе между нанесениями кремния и углерода, на ПЭМ изображениях между слоем аморфного углерода и кремнием присутствует аморфная область, которая может являться как аморфным кремнием, так и его смешанным

оксидом  $\text{SiO}_x$  (Рисунок 4.3а). Для образца 1 на ПЭМ изображениях наличие такой области зафиксировано не было (Рисунок 4.3б).

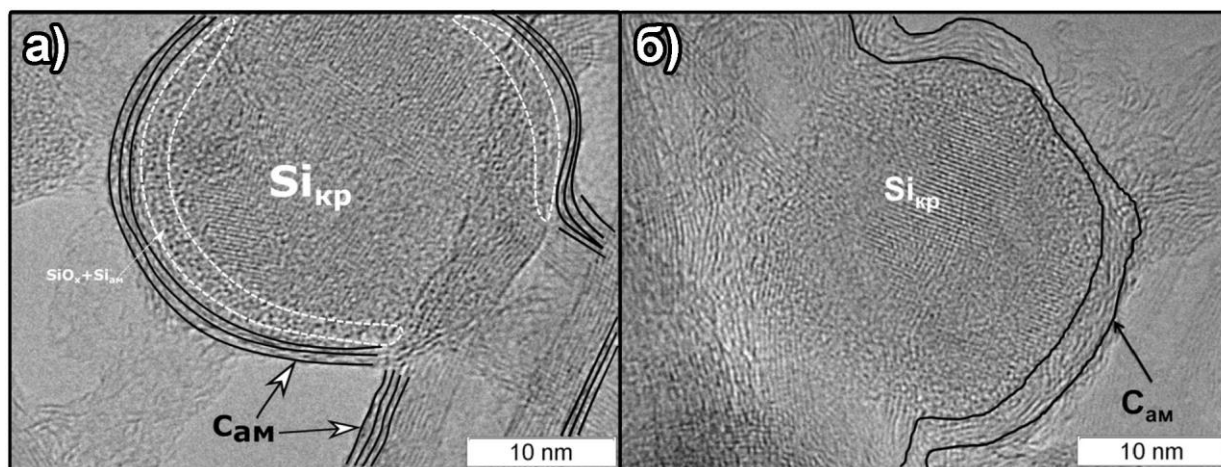


Рисунок 4.3 – Характерные ПЭМ изображения композитов МУНТ-Si-C: а – композит МУНТ-Si-C\_обр.2 (образец 2), полученный при последовательном нанесении кремния и аморфного углерода, с выносом на воздух после нанесения кремния; б – композит МУНТ-Si-C\_обр.1 (образец 1), полученный аналогично без выноса из инертной атмосферы

Было проведено сравнительное исследование полученных образцов 1 и 2 с композитом МУНТ-Si-C с использованием КР спектроскопии (Рисунок 4.4а). Установлено, что в случае нанесения аморфного углерода на поверхность композита МУНТ-Si, хранившегося на воздухе (образец 2) в КР спектрах присутствуют полосы ( $165$  и  $300 \text{ см}^{-1}$ ), соответствующие аморфному кремнию. Можно предположить, что наличие  $\text{SiO}_x$  на поверхности частиц Si препятствует полной кристаллизации частиц Si в процессе прогрева при температуре  $750 \text{ }^\circ\text{C}$ .

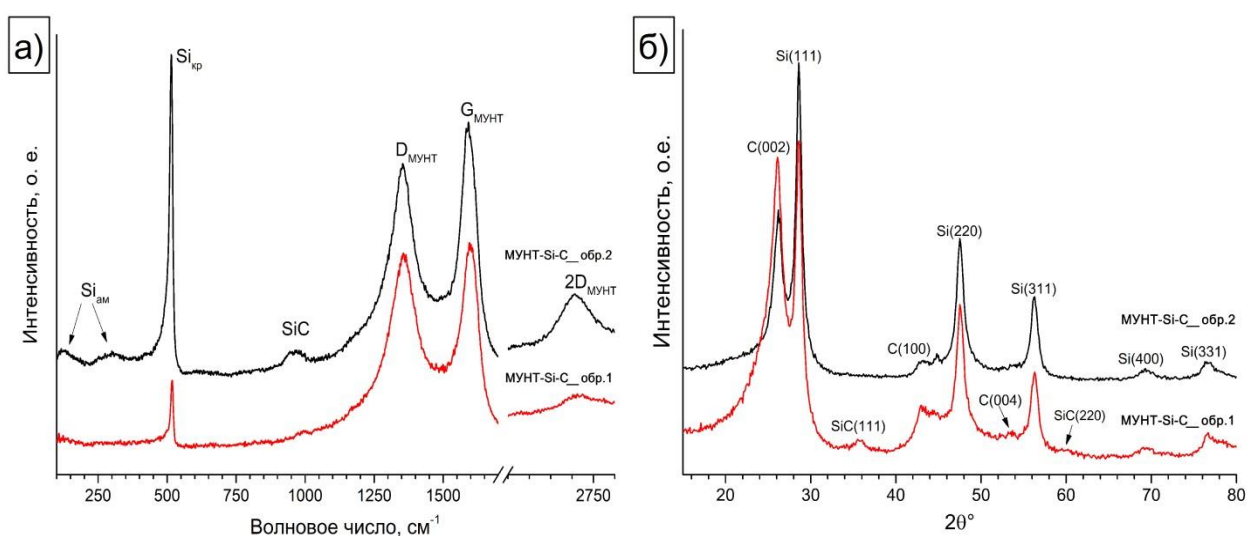


Рисунок 4.4 – КР спектры композитов, покрытых аморфным углеродом (а), где образец МУНТ-Si-C\_обр.1 без выноса на воздух; образец - МУНТ-Si-C\_обр.2 после выноса на воздух.

Рентгенограммы композитов, покрытых аморфным углеродом (б)

Кроме этого, установлено, что интенсивность полос, соответствующих кристаллическому кремнию ( $516 \text{ см}^{-1}$ ) и отношение интенсивностей полос 2D/D для МУНТ в случае образца 2 выше, чем для образца 1. В работе [110] было показано, что формирование слоев аморфного углерода происходит, в первую очередь, на дефектах структуры. При выносе композита на воздух происходит окисление и стабилизация дефектов на поверхности частиц Si и МУНТ, поэтому при последующем нанесении аморфного углерода число дефектов, на которых могут формироваться латеральные отложения углерода, меньше, и толщина образующегося слоя аморфного углерода также меньше.

С использованием РФА, менее чувствительного к наличию наноразмерных латеральных образований, зарегистрировано, что нанесение аморфного углерода на поверхность образца (1) или образца (2) не влияет на образование кремния с кристаллической структурой. Из полученных рентгенограмм видно, что рефлексы, соответствующие кристаллическому кремнию, имеют одинаковую интенсивность в обоих случаях (Рисунок 4.4б). Вместе с тем, для образца МУНТ-Si-C, полученного без выноса на воздух (образец 1), зафиксировано образование SiC, что может быть вызвано взаимодействием поверхностных слоев аморфизованного кремния с высоким химическим потенциалом с радикальными частицами на основе углерода, образующимися при разложении этилена.

Таким образом, были получены образцы композита МУНТ-Si-C, в которых поверхность МУНТ и частиц Si покрыта слоем аморфного углерода толщиной 2-3 нм. Установлено, что последовательное нанесение кремния и углерода без выноса образца на воздух, позволяет сформировать на поверхности композита защитное покрытие из аморфного углерода и избежать окисления поверхности частиц Si. Кроме того, для таких композитов зафиксировано формирование SiC в процессе нанесения углерода, что может быть связано с высокой химической активностью свеженанесенных частиц Si. Показано, что окисление поверхности частиц Si в композитах МУНТ-Si приводит к уменьшению толщины слоя аморфного углерода, получаемого при тех же условиях, что вызвано меньшей дефектностью (и пассивацией) поверхности композитов при выносе на воздух.

#### **4.3 Получение композитов МУНТ-SiC путем термической обработки**

Изучение влияния параметров МУНТ и термической обработки на изменение интерфейсов «частица Si – поверхность МУНТ» в композитах МУНТ-Si, а также изменения дисперсности, фазового состава, структуры и морфологии композитов МУНТ-Si, при их термообработке проводилось в вакууме ( $10^{-6}$  мбар, 60 мин) в широком диапазоне температур (700-1350 °C) с использованием *ex situ* (КР спектроскопия, ПЭМ и РФА) и *in situ* (ПЭМ и РФА) методов.

### 4.3.1 Исследование трансформации композитов МУНТ-Si методами ПЭМ, РФА и КР спектроскопией

Структура композитов МУНТ-Si, прогретых при 700, 900, 1040, 1200 и 1350 °С в течение 1 ч, была охарактеризована с использованием ПЭМ и РФА (Рисунок 4.5).

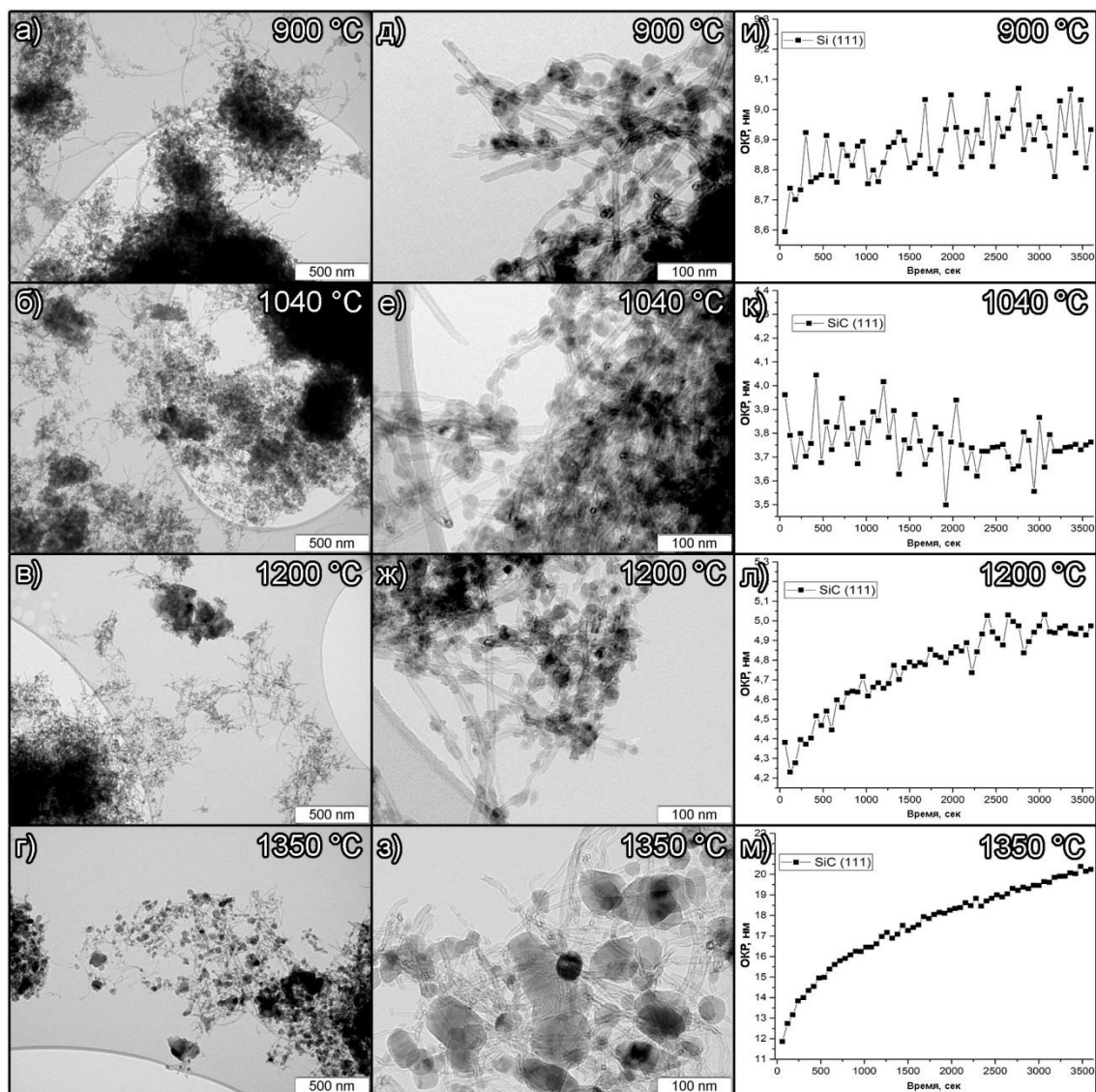


Рисунок 4.5 – Изображения ПЭМ низкого разрешения композитов МУНТ-2-Si, прогретых при разных температурах: а-г - масштаб = 500 нм; д-з - масштаб = 100 нм; и-м - ОКР частиц Si и SiC

Установлено, что кристаллизация частиц Si происходит в интервале температур 700-900 °С. ОКР Si(111) достигает 8.9 нм после прогрева при 900 °С в течение 1 часа (Рисунок 4.5и). При повышении температуры до 1040 °С происходит образование частиц SiC с ОКР 3.8 нм (Рисунок 4.5к). Увеличение температуры до 1200 °С приводит к образованию частиц SiC с ОКР 4.9 нм (Рисунок 4.5л). На рисунке 4.6л видно, что через 45 мин размер ОКР выходит на плато, что свидетельствует о достижении наиболее термодинамически стабильной формы и размера. Увеличение времени термообработки при 1040-1200 °С не приводит к

заметному увеличению размеров частиц SiC, что свидетельствует о возможности получения композита МУНТ–SiC с высокодисперсными частицами SiC размером 20-30 нм.

Из полученных данных видно, что длина МУНТ уменьшается при термообработке (Рисунок 4.5а-г). В композитах МУНТ-Si, обработанных при 900 и 1040 °С, были обнаружены как отдельные МУНТ длиной несколько мкм, так и их агломераты диаметром более 1 мкм (Рисунок 4.5а,б). Дальнейшее увеличение температуры термообработки до 1200-1350 °С приводит к большему сокращению длины МУНТ (Рисунок 4.5в,г). Увеличение температуры термообработки приводит не только к уменьшению длины МУНТ, но и к увеличению размеров образующихся частиц SiC (Рисунок 4.5д-з). При термообработке композитов МУНТ-Si при 1350 °С наблюдается спекание первичных частиц SiC в частицы неправильной формы размером более 50 нм (Рисунок 4.5з). Полученные частицы имеют поликристаллическую структуру, что обусловлено множественным зародышеобразованием SiC при взаимодействии частицы Si с поверхностью МУНТ. При термообработке композитов МУНТ-Si при 1350 °С в течение 60 мин, происходит увеличение ОКР SiC(111) до 20.2 нм (Рисунок 4.5м), но полученное значение в ~3 раза меньше диаметра спеченных частиц SiC.

Таким образом, варьируя температуру и время термообработки, можно контролировать размер образующихся кристаллитов SiC. Основными причинами этого являются увеличение скорости взаимодействия частиц Si с нанотрубками и скорости их миграции по поверхности МУНТ, что подтверждается данными об изменении удельной поверхности композитов МУНТ-Si при термообработке. Так, для композита на основе нанотрубок МУНТ-1 со средним диаметром 7.5 нм и размером частиц Si 17.6 нм удельная поверхность при термообработке существенно не увеличивается (Таблица 4.1).

Таблица 4.1 – Характеристики МУНТ и композитов МУНТ-Si

Тип МУНТ	Тип композита	$\omega_{Si}$ , %		$D_{cp}$ ( $D_{min}$ - $D_{max}$ ), частиц Si, нм	$S_{уд}$ , м <sup>2</sup> /г
		Метод сжигания	ЭДС		
МУНТ-1 <d> = 7.5 нм S = 360 м <sup>2</sup> /г	МУНТ-1-Si	56	57	17.6 (3-31)	92.5 – 500 °С
					100.5 – 1350 °С
МУНТ-2 <d> = 9.5 нм S = 240 м <sup>2</sup> /г	МУНТ-2-Si	58	58	19.6 (7-33)	80.5 – 500 °С
МУНТ-3 <d> = 18.2 нм S = 120 м <sup>2</sup> /г	МУНТ-3-Si	56	58	25.7 (19-44)	61.5 – 500 °С
					35.5 – 1350 °С

Увеличение удельной поверхности композита на основе МУНТ-1 может быть связано как с открытием внутреннего канала МУНТ при взаимодействии с частицами Si, так и с уменьшением мольного объема образующихся частиц SiC по сравнению с исходными Si и C. В то же время, при тех же условиях термообработки для композита на основе МУНТ-3 со средним диаметром нанотрубок 18.2 нм и размером частиц Si 25.7 нм наблюдается почти двукратное уменьшение удельной поверхности. Причина этого, по-видимому, кроется в структуре композитов, а основную роль играет взаимное расположение частиц Si и МУНТ. Оценка расстояния между частицами Si в композитах показала, что расстояние между ними составляет ~50 и ~10 нм для композитов на основе МУНТ-1 и МУНТ-3 со средним диаметром 7.5 и 18.2 нм соответственно.

Таким образом, можно предположить, что за счет более близкого расположения частиц Si в композитах на основе нанотрубок с большим средним диаметром (МУНТ-3) они будут более склонны к спеканию при термообработке, что подтверждается данными об изменении удельной поверхности образцов. Однако нельзя исключать дополнительный транспорт кремния в газовой фазе, так как давление насыщенных паров кремния при 1350 °C возрастает до ~1 Па, что также способствует образованию более крупных частиц SiC.

Исследование структуры композитов МУНТ-Si после термообработки при различных температурах (от 700 до 1350 °C) с помощью ПЭМВР показало наличие большого количества частиц (Si или SiC в зависимости от температуры), расположенных на концах углеродных нанотрубок (Рисунок 4.6). Установлено, что на поверхности МУНТ в композитах, которые были обработаны при 700 °C, содержатся только частицы Si (Рисунок 4.6а). Было обнаружено, что внешние стенки МУНТ, находящиеся под частицами Si, могут частично разрушаться, что свидетельствует о начале химического взаимодействия между ними уже при 700 °C (Рисунок 4.6б).



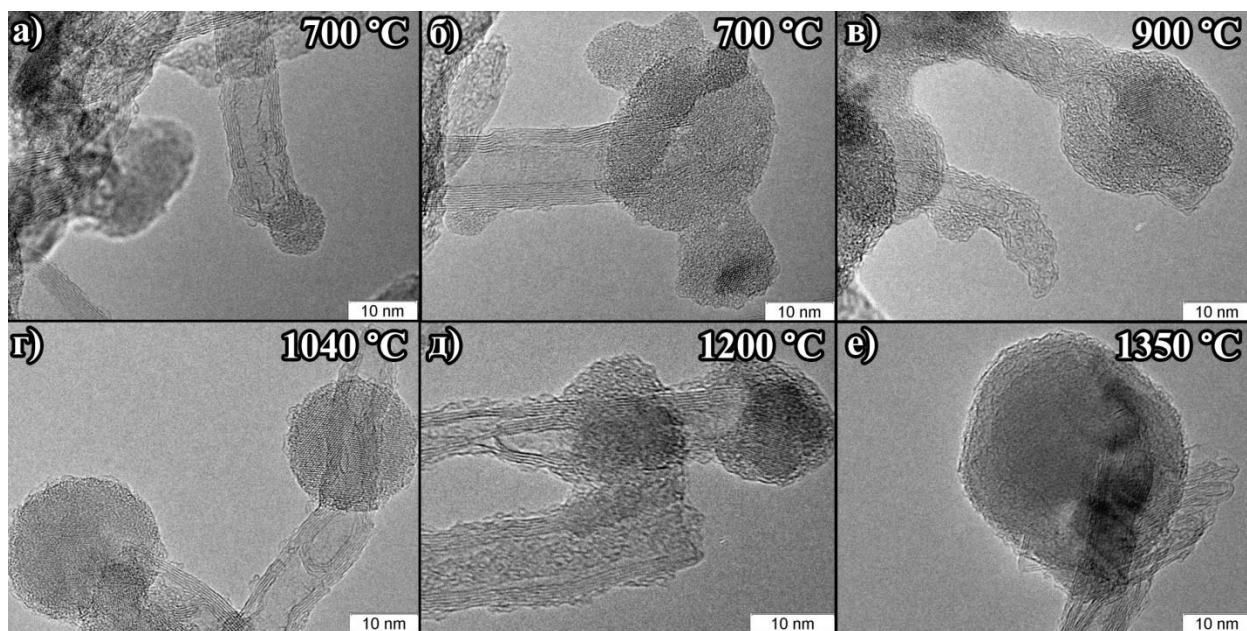


Рисунок 4.6 – ПЭМ изображения композитов МУНТ-2-Si после термической обработки при различных температурах

Увеличение температуры обработки до 900-1040 °C приводит к образованию поликристаллического карбида кремния за счет взаимодействия стенок МУНТ с частицами Si (Рисунок 4.6в,г). Дальнейшее увеличение температуры до 1200-1350 °C может привести к спеканию нескольких частиц Si в одну частицу SiC, что в ряде случаев приводит к объединению нескольких нанотрубок (Рисунок 4.6д) или дальнейшему образованию кристаллического карбида кремния (Рисунок 4.6е).

На рисунке 4.7 представлены типичные ПЭМ изображения и их электронограммы для серии композитов МУНТ-2-Si и МУНТ-3-Si.

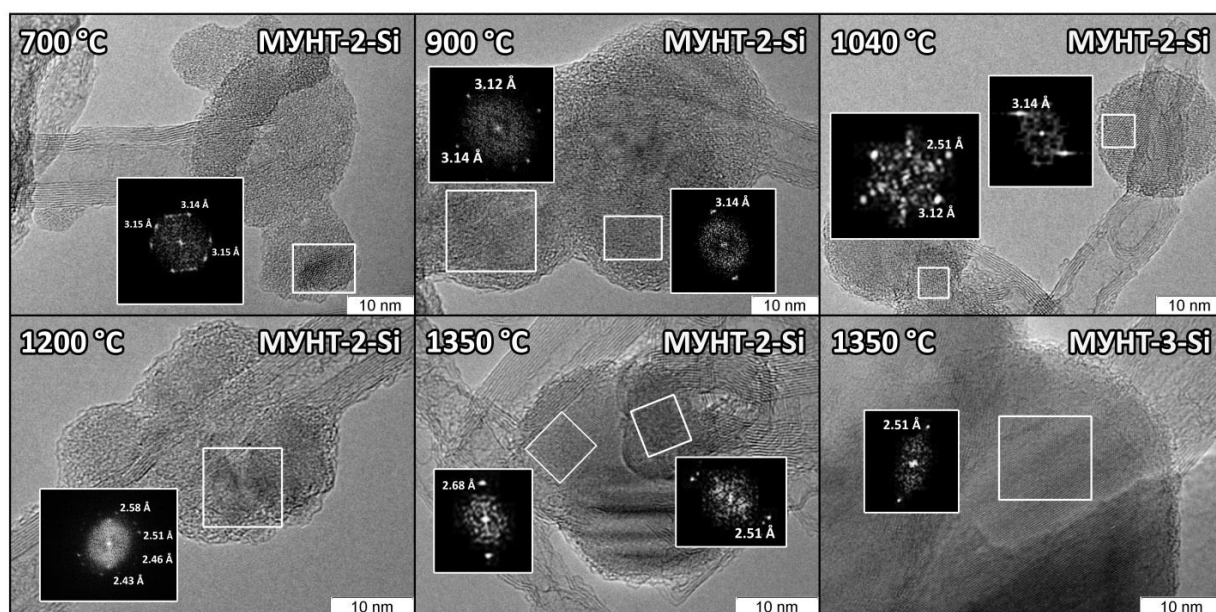


Рисунок 4.7 – Изображения ПЭМВР и FFT представления композитов МУНТ-2-Si и МУНТ-3-Si, обработанных при 700, 900, 1040, 1200 и 1350 °C

Для композитов МУНТ-Si, обработанных при 700 и 900 °С, были зафиксированы межплоскостные расстояния (3.12, 3.14 Å), соответствующие кристаллическому кремнию. При 1040 °С были обнаружены межплоскостные расстояния, соответствующие как кристаллическому кремнию (3.14 Å), так и карбиду кремния (2.51 Å). При более высоких температурах (1200 и 1350 °С) наблюдаются межплоскостные расстояния, соответствующие только карбиду кремния (от 2.43 до 2.68 Å).

Таким образом, в результате термической обработки выше 900 °С образуются поликристаллические частицы SiC, состоящие из хаотически ориентированных нанокристаллов. Это может объясняться одновременным множественным зародышеобразованием и независимым ростом возникающих нанокристаллов SiC как из аморфного кремния, так и кристаллического. Анализ полученных данных показал наличие различных межплоскостных расстояний (от 1.26 до 2.68 Å), соответствующих кубическому, гексагональному и ромбоэдрическому политипам карбида кремния. В таблице 4.2 приведены обнаруженные поли типы кремния и карбида кремния, а также соответствующие им межплоскостные расстояния [122].

Таблица 4.2 – Политипы Si и SiC, обнаруженные в композитах МУНТ-Si после термической обработки [123; 124]

n	$D_{\text{эксп}}, \text{Å}$	$D_{\text{теор}}, \text{Å}$	hkl	Тип решетки	Группа симметрии	a	Политип
<b>Кремний (Si)</b>							
1	3.12, 3.14, 3.15	3.12	111	кубическая	Fd-3m	a: 5.430	-
2	1.92	1.91	220	кубическая	Fd-3m	a: 5.430	-
3	1.65	1.63	311	кубическая	Fd-3m	a: 5.430	-
4	1.36	1.35	400	кубическая	Fd-3m	a: 5.430	-
5	1.24	1.24	331	кубическая	Fd-3m	a: 5.430	-
<b>Карбид кремния (SiC)</b>							
1	2.68	2.67	100	гексагональная	P63mc	a: 3.073 c: 10.053	4H
2	2.58	2.59	101	гексагональная	P63mc	a: 3.073 c: 10.053	4H
3	2.53	2.53	0 0 21	ромбоэдрическая	R3m	a: 17.683 $\alpha: 9.97^\circ$	21 R
4	2.51	2.51	111	кубическая	F-43m	a: 4.358	3C
5	2.46	2.47	018	ромбоэдрическая	R3m	a: 17.683 $\alpha: 9.97^\circ$	21 R
6	2.43	2.36	102	гексагональная	P63mc	a: 3.073 c: 10.053	4H
7	2.18	2.18	200	кубическая	F-43m	a: 4.358	3C
8	1.54	1.54	220	кубическая	F-43m	a: 4.358	3C
9	1.32	1.31	311	кубическая	F-43m	a: 4.358	3C
10	1.26	1.26	222	кубическая	F-43m	a: 4.358	3C

### 4.3.2 Исследование изменения фазового состава композитов МУНТ-Si

#### КР спектроскопией и РФА

На рисунке 4.8 показаны характерные спектры комбинационного рассеяния и рентгенограммы композитов МУНТ-Si после термической обработки при различных температурах.

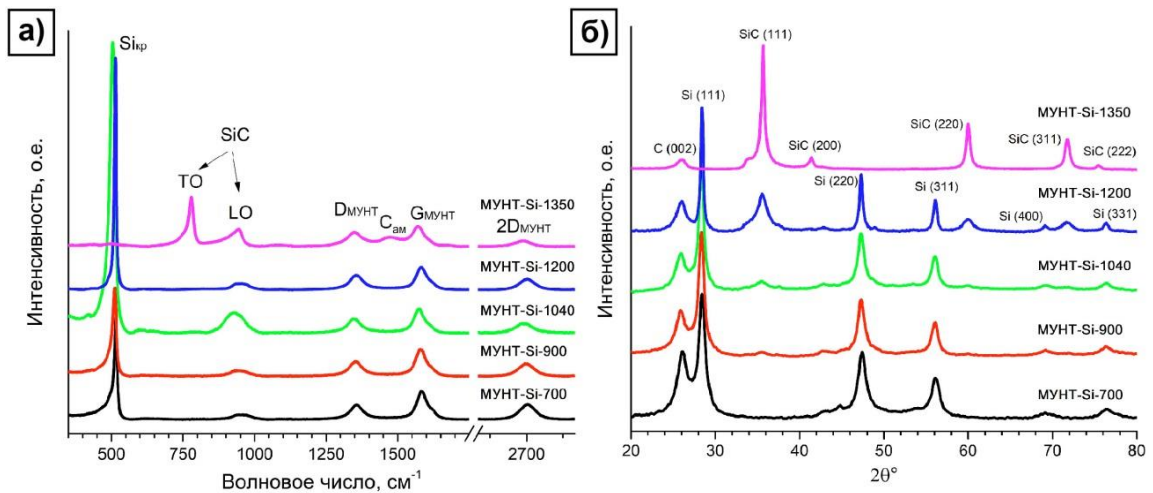


Рисунок 4.8 – Спектры КР (а) и рентгенограммы (б) композитов МУНТ-Si после термической обработки при различных температурах

С использованием КР спектроскопии были исследованы композиты МУНТ-Si, обработанные в интервале температур 700-1350 °С (Рисунок 4.8а). Полученные данные показали появление и рост полос, соответствующих карбиду кремния: 795  $\text{см}^{-1}$  - ТО (поперечная оптическая мода), 970  $\text{см}^{-1}$  - LO (продольная оптическая мода) [125; 126] и 1470  $\text{см}^{-1}$  - аморфный углерод [45; 118], который образуется в результате реакции между частицами Si и поверхностью углеродных нанотрубок и представляет собой высокодефектные остатки МУНТ. Кроме того, помимо появления аморфного углерода в КР спектрах, с увеличением температуры обработки композитов было зафиксировано уменьшение отношения полос 2D/D, с 1.03 до 0.95, что связано с увеличением дефектности углеродных нанотрубок. Увеличение дефектности МУНТ связано с реакцией между кремнием и углеродом на их границе раздела и расходом углерода МУНТ с образованием карбида кремния и множественных дефектов стенок нанотрубок.

Фазовый состав композитов МУНТ-Si, прогретых при различных температурах, был исследован с использованием РФА. Установлено, что увеличение температуры до 900 °С приводит к увеличению доли кристаллического кремния за счет структурной перестройки аморфных частиц Si, что подтверждается как увеличением интенсивности рефлексов на рентгенограммах при  $2\theta = 28^\circ$  (Рисунок 4.8б), так и увеличением моды колебаний 516  $\text{см}^{-1}$  в спектрах КР, соответствующей кристаллическому кремнию (Рисунок 4.8а). При увеличении температуры обработки до 1350 °С происходит полное расходование кремния на образование карбида кремния, что подтверждается присутствием только рефлексов, соответствующих карбиду кремния (Рисунок 4.8б).

### 4.3.3 Исследование трансформации интерфейсов и фазового состава композитов МУНТ-Si *in situ* ПЭМВР и *in situ* РФА

Исследование трансформации интерфейсов «частица Si – поверхность МУНТ» в композитах МУНТ-Si с использованием метода *in situ* ПЭМВР показало, что кристаллизация аморфного кремния начинается уже при температуре 644 °С (Рисунок 4.9а).

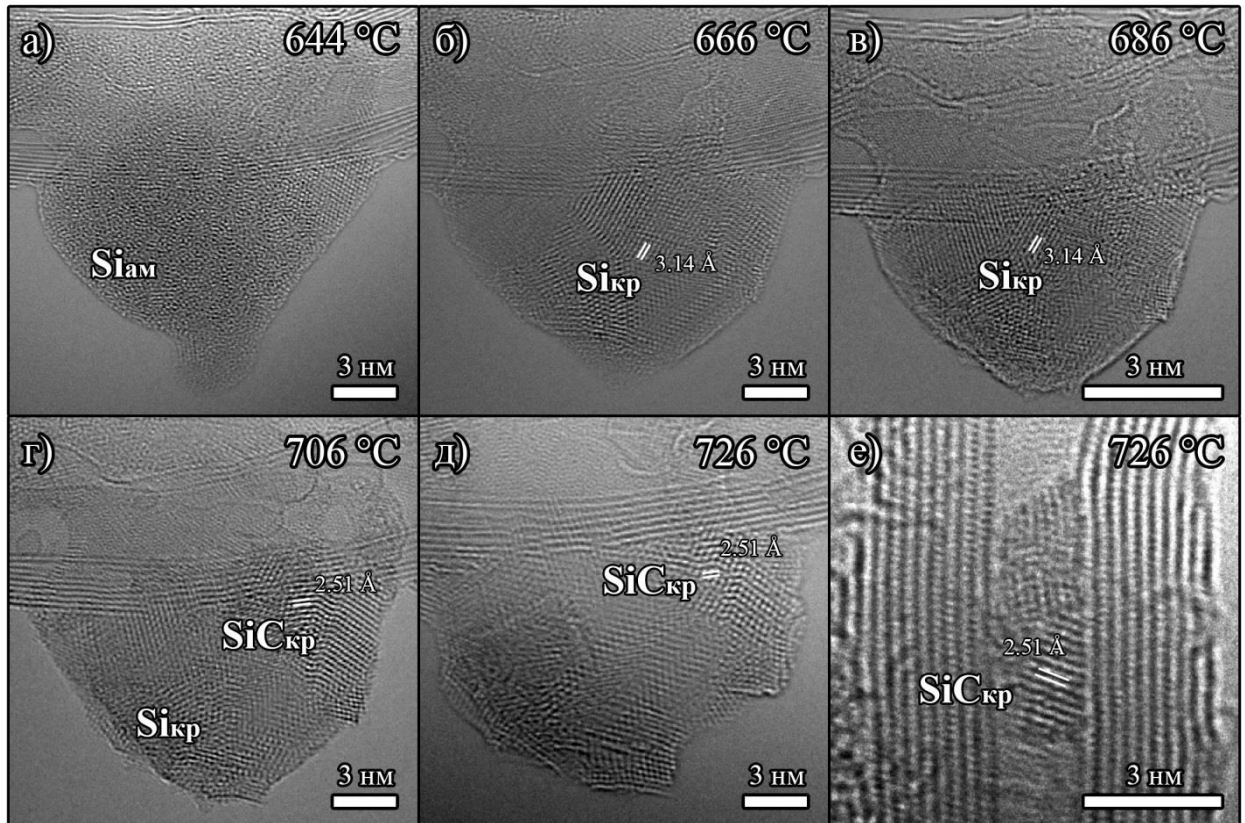


Рисунок 4.9 – Изображения, полученные *in situ* ПЭМВР для композита МУНТ-2-Si

При увеличении температуры до 686 °С наблюдается перестройка аморфной структуры в поликристаллическую (Рисунок 4.9б,в). Образование поликристаллической структуры кремния свидетельствует о том, что кристаллизация частиц происходит из различных участков исходной кремниевой частицы, а зародышами кристаллитов выступают, по-видимому, включения кристаллического кремния, которые могут образоваться в процессе получения исходного композита МУНТ-Si. Дальнейшее увеличение температуры до 706-726 °С, приводит к взаимодействию кремния с внешней стенкой МУНТ. На изображениях ПЭМВР это проявляется в виде исчезновения 1-2 внешних стенок нанотрубки, что приводит к формированию SiC.

Более низкую температуру кристаллизации кремния, наблюдаемую с использованием ПЭМВР в экспериментах *in situ*, можно объяснить взаимодействием пучка электронов с углеродными наноструктурами и кремнием. Отметим, что следует учитывать основные механизмы возникновения и релаксации радиационных эффектов в твердых телах, уделяя

особое внимание смещению атомов при ударных столкновениях. На смещение атомов оказывают влияние различные параметры системы (энергия и интенсивность пучка электронов, температура системы, химическое и структурное состояние атомов), в конечном счете, влияющие на сечение взаимодействующих атомов. Когда высокоэнергичная частица, такая как электрон или ион, ударяется об атомы мишени, происходят различные механизмы передачи энергии или импульса. Наиболее важные первичные радиационные эффекты: электронное возбуждение или ионизация отдельных атомов, коллективные электронные возбуждения, например, плазмонов, разрыв связей или сшивки, генерация фононов, приводящая к нагреванию мишени, смещение атомов в объеме мишени, распыление атомов с поверхности; и вторичные: испускание фотонов, например рентген или видимый свет, испускание вторичных или оже-электронов, приводящее к зарядке мишени. Смещения атомов происходят при ударных столкновениях высокоэнергичных электронов с ядрами атомов в образце. Для углеродных наноструктур этот механизм считается наиболее существенным из отмеченных выше радиационных эффектов [127].

Исследование изменения структуры композитов МУНТ-Si при термической обработке в интервале температур 20-1350 °C методом *in situ* РФА показало, что интенсивность широкого рефлекса в области 31-33°, соответствующего аморфному кремнию, уменьшается в течение всего эксперимента (Рисунок 4.10). В то же время, наблюдается увеличение интенсивности двух рефлексов в области 35° и 55° вплоть до температуры 900 °C, что соответствует образованию кристаллического кремния Si(111) и Si(220). При дальнейшем повышении температуры интенсивность этих рефлексов уменьшается, но одновременно с уменьшением интенсивности рефлексов Si(111) и Si(220) наблюдается появление рефлекса, соответствующего карбиду кремния SiC(111) в области 40-45°. Увеличение температуры до 1200 °C приводит к увеличению интенсивности рефлекса SiC(111), а рефлексы Si(111) и Si(220) практически полностью исчезают, что связано с расходом кремния на образование карбида кремния.

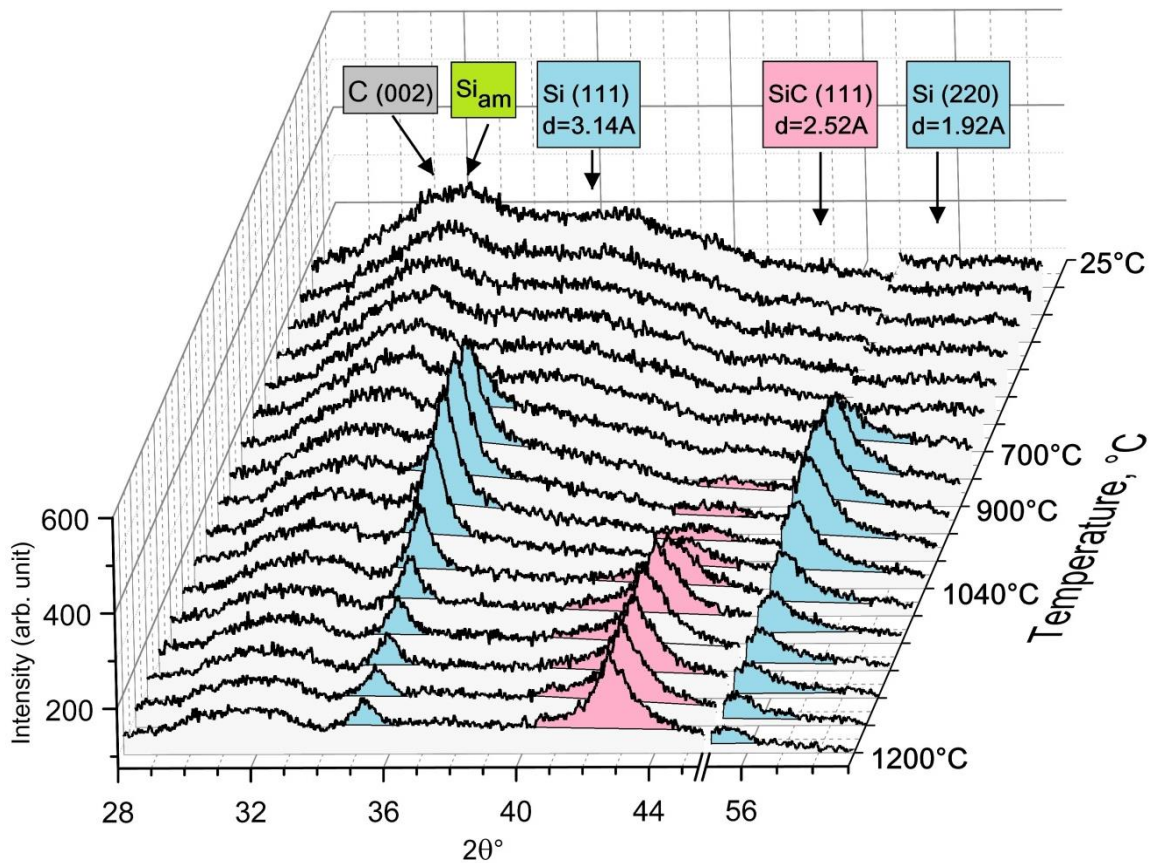


Рисунок 4.10 – Дифрактограмма композита МУНТ-2-Si, полученная методом *in situ* РФА.

Были удалены рефлексы  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Pt-нагревателя в диапазоне  $2\theta^\circ = 45-55^\circ$

Таким образом, полученные данные методом *in situ* РФА, полностью согласуются с результатами *ex situ* КР спектроскопии, ПЭМ и РФА и демонстрируют последовательные процессы кристаллизации кремния при 700-900 °С и образования кристаллического карбида кремния при температурах выше 900 °С. Данные, полученные методами *ex situ* и *in situ*, показали, что в зависимости от температуры обработки композитов МУНТ-Si возможны четыре пути взаимодействия МУНТ и Si (Рисунок 4.11):

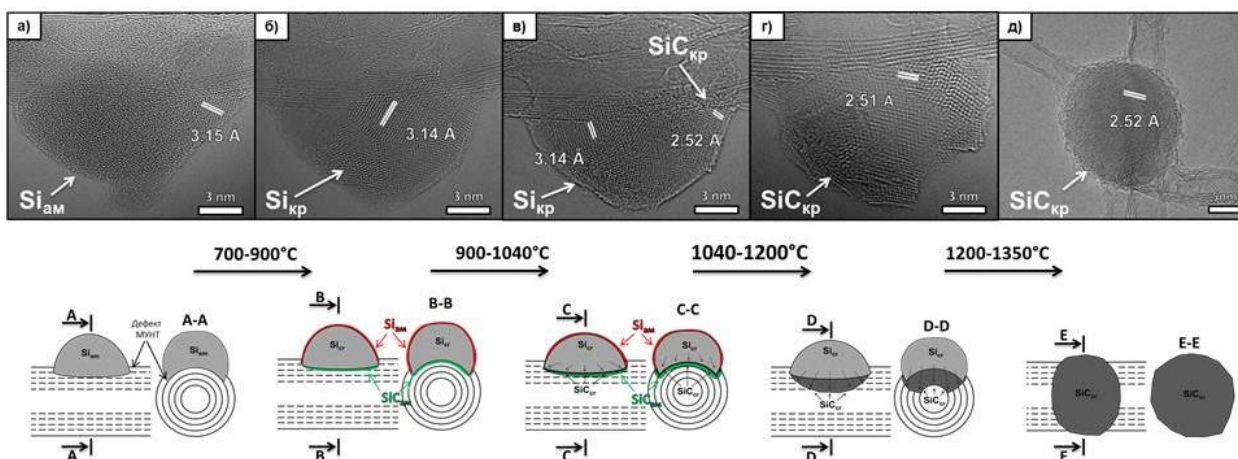


Рисунок 4.11 – Схема трансформации интерфейса «частица Si – поверхность МУНТ» в композите МУНТ-Si при различных температурах прогрева

1) в интервале температур 700-900 °С происходит кристаллизация частиц аморфного кремния ( $Si_{ам}$ ) с образованием частиц поликристаллического кремния ( $Si_{кр}$ ) и слоем аморфного карбида кремния ( $SiC_{ам}$ ) на границе раздела между частицей Si и поверхностью нанотрубки (Рисунок 4.11а,б). Здесь  $Si_{кр}$ ,  $Si_{ам}$  и  $SiC_{ам}$  отмечены светло-серым, красным и зеленым соответственно;

2) в интервале температур 900-1040 °С частицы Si более активно взаимодействуют с поверхностью углеродных нанотрубок. В то же время температура достаточно высока для образования зародышей кристаллитов карбида кремния ( $SiC_{кр}$ , темно-серый цвет на рисунке). Слой аморфного карбида кремния ( $SiC_{ам}$ , зеленый) на границе раздела МУНТ/ $SiC_{кр}$  смещается внутрь нанотрубки (Рисунок 4.11в);

3) в интервале температур 1040-1200 °С кремний диффундирует через образовавшийся слой  $SiC_{кр}$  вглубь углеродной нанотрубки с дальнейшим образованием поликристаллического карбида кремния. Размер случайно ориентированных кристаллитов SiC в структуре частиц SiC увеличивается до 5 нм (Рисунок 4.11г);

4) при температурах выше 1200 °С (1200-1350 °С) увеличивается скорость взаимодействия кремния с МУНТ и поликристаллические частицы SiC перестраиваются в монокристаллические (Рисунок 4.11д). Кроме того, наблюдаются случаи слияния нескольких частиц Si в одну частицу SiC (в ряде случаев поликристаллическую частицу).

Отдельно следует отметить, что при температурах выше 900 °С и длительных временах термической обработки, когда скорость диффузии Si через SiC достаточно и граница раздела МУНТ/Si или МУНТ/SiC смещается вглубь углеродной нанотрубки, то нанотрубки могут быть «разрезаны» частицами Si.



#### 4.4 Расчет кинетических зависимостей взаимодействия кремния с поверхностью МУНТ

Расчет кинетических зависимостей превращения нанесённых на поверхность МУНТ частиц Si в SiC проводился на основе полученных данных в экспериментах *in situ* РФА. Следует отметить, что при проведении *in situ* РФА возникают флуктуации интенсивности синхротронного излучения, которые приводят к неконтролируемому изменению интенсивности наблюдаемых рефлексов на дифрактограммах. Для компенсации этого эффекта в качестве внутреннего стандарта использовали мелкокристаллический корунд ( $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, с диаметром частиц  $d = 50$  нм) в объемном соотношении 70 частей образцов МУНТ-Si на 1 часть Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (большой избыток композита МУНТ-Si обусловлен их низкой насыпной плотностью). Интегральная интенсивность рефлексов всех полученных дифрактограмм перед дальнейшей обработкой нормировалась на интегральную интенсивность рефлекса  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(113).

Чтобы учесть образование аморфного и кристаллического SiC в процессе прогрева, расчет формирования карбида кремния производился с учетом степени превращения кристаллического кремния Si(111). Проведение экспериментов *in situ* РФА проводили в два этапа. На первом этапе проводили прогрев композитов при  $T = 900$  °C и остаточном давлении  $9 \cdot 10^{-5}$  мбар в течение 1 часа для максимальной перестройки частиц с аморфной структурой в кристаллическую. На втором этапе проводили быстрый нагрев (100 °C/мин) до необходимой температуры (1040, 1200, и 1350 °C) и выдерживали образец при данной температуре в течение 1 часа с одновременной записью рентгенограмм.

Расчет кинетических зависимостей производился следующим образом: первоначально, интегральная интенсивность рефлекса Si(111) калибровалась по уравнению (7):

$$A_{Si}(t) = I_{Si}(t)/I_{Al_2O_3}(t) \quad (7)$$

где  $A_{Si}(t)$  – калиброванная интегральная интенсивность рефлекса Si(111),  $I_{Si}(t)$  и  $I_{Al_2O_3}(t)$  – интегральные интенсивности рефлексов Si(111) и  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(113) по экспериментальным данным в каждый момент времени, соответственно. Затем для образцов определялись максимальные значения ( $A_{Si}^0$ ) для  $A_{Si}(t)$ . Для этого, образец предварительно нагревали до 900 °C и выдерживали в течение 60 мин при этой температуре для того, чтобы структура аморфного кремния перегруппировалась в кристаллическую и чтобы достичь максимальной доли фазы кристаллического кремния.  $A_{Si}^0$  была рассчитана как среднее значение  $A_{Si}(t)$  в диапазоне 50-60 мин. Для оценки степени превращения Si ( $\alpha_{Si}(t)$ ) и SiC ( $\alpha_{SiC}(t)$ ) в любой момент времени необходимо найти отношение относительных величин по уравнениям (8) и (9), соответственно.

$$\alpha_{\text{Si}}(t) = A_{\text{Si}}(t) / A_{\text{Si}}^0 \quad (8)$$

$$\alpha_{\text{SiC}}(t) = 1 - \alpha_{\text{Si}}(t) \quad (9)$$

где  $\alpha_{\text{Si}}(t)$  и  $\alpha_{\text{SiC}}(t)$  – степень превращения Si и SiC в любой момент времени, и  $A_{\text{Si}}^0$  – максимальное (исходное) значение  $A_{\text{Si}}(t)$ .

На основании данных *in situ* РФА и с использованием уравнений (7)-(9) была определена степень превращения Si в SiC в зависимости от температуры и времени прогрева. Как показало *in situ* РФА, формирование кристаллического SiC было зарегистрировано при 900 °С, при температуре 1040 °С – значение  $\alpha_{\text{SiC}}$  достигало 0.29 за 1 час, при 1200 °С -  $\alpha_{\text{SiC}}=0.95$  за 1 час, а при 1350 °С происходит полное превращение Si в SiC за 18 минут ( $\alpha_{\text{Si}}=0$ ).

Поскольку зародыши SiC расположены на границе раздела МУНТ/Si, между частицами Si и поверхностными слоями углеродных нанотрубок, кинетика исследуемого процесса может быть описана моделью Аврами-Ерофеева (10):

$$\alpha(t) = 1 - e^{-(kt)^m} \quad (10)$$

где  $\alpha(t)$  – степень превращения вещества;  $k$  – константа скорости реакции ( $\text{с}^{-1}$ );  $t$  – время (с); и  $m$  – показатель, характеризующий механизм диффузионно-контролируемой реакции. Если  $m$  находится в диапазоне от 0.5 до 1.5, то происходит одномерный рост; если  $m$  от 1.0 до 2.0, то происходит двумерный рост; и если  $m$  от 1.5 до 2.5, то происходит трехмерный рост. Данная модель предполагает, что реакция образования карбида кремния начинается в центрах зародышеобразования, которые равномерно распределены по всей поверхности МУНТ.

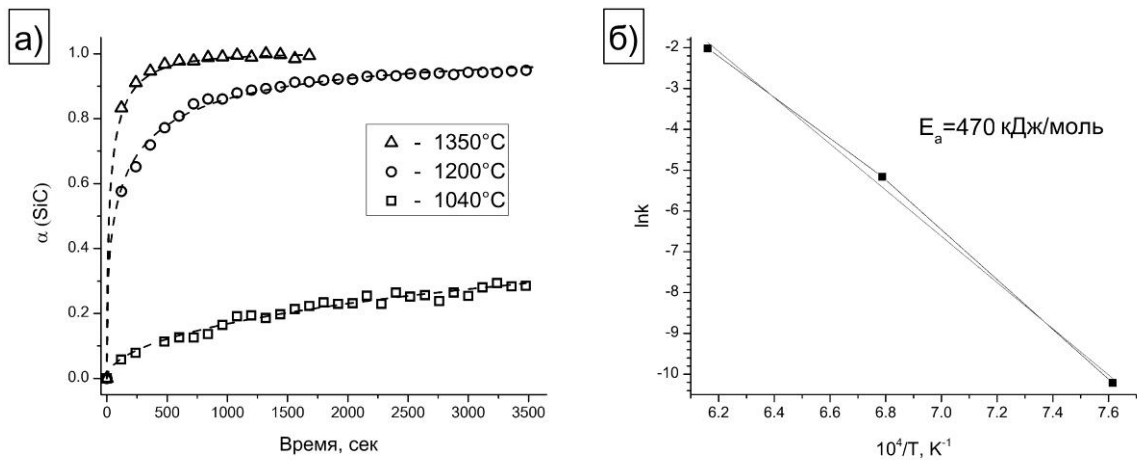


Рисунок 4.12 – Зависимость степени превращения SiC от времени при различных температурах

(а). Аррениусовская зависимость константы скорости реакции от температуры (б)

Аппроксимация полученных данных была проведена с использованием уравнения (10) в области малых превращений (до  $\alpha = 0.4$ ). Полученные значения  $k$  и  $m$  приведены в таблице 4.3. Из полученных экспериментальных данных установлено, что значение параметра  $m$  варьируется от 0.46 до 0.59, что соответствует одномерному росту карбида кремния в ходе реакции.

Таблица 4.3 – Кинетические параметры, полученные из экспериментальных данных

Температура, °С	$k, \text{с}^{-1}$	$m$
1040	$3.66 \cdot 10^{-5}$	0.51
1200	$5.74 \cdot 10^{-3}$	0.59
1350	$5.10 \cdot 10^{-2}$	0.46

На основе полученных данных была оценена энергия активации путем построения зависимости логарифма  $k$  от  $T^{-1}$  (Рисунок 4.12б). Установлено, что энергия активации образования карбида кремния в процессе термической обработки композитов МУНТ-Si составляет 470 кДж/моль.

Было проведено сравнение полученных результатов с литературными данными. В работе [128] было проведено исследование реакции между алмазом нано- и микрометрового размеров и частицами Si микрометрового размера в диапазоне температур 1283-1415 К и под воздействием давления в 8 ГПа. В зависимости от размеров алмаза были получены разные значения энергии активации 170 и 261 кДж/моль, соответственно. Полученная нами энергия активации в 2.76 и 1.80 раз выше, чем в реакции с алмазами. Такая разница в энергиях активации обусловлена различными условиями проведения реакции. Алмаз в условиях реакции находился в области термодинамической стабильности. В процессе термической обработки происходит образование карбида кремния, что приводит к уменьшению мольного объема компонентов реакции, поэтому использование высоких давлений может являться причиной более низких значений энергии активации процесса формирования карбида кремния в случае алмаза по сравнению с процессом с участием МУНТ. Вместе с тем, в работе [10] при схожих условиях (температура и время) проводилась инфильтрация кремния через предварительно спрессованную при 200 МПа смесь  $\text{В}_4\text{С} + \text{МУНТ}$ . В результате спекания образовывались тонкие пластинки SiC.

Таким образом, полученные данные позволили определить кинетические параметры процесса и энергию активации образования SiC из частиц Si, осажденных на поверхности МУНТ. Также установлено, что в результате термической обработки композита МУНТ-Si

происходит формирование частиц SiC в наиболее термодинамически выгодной форме, а именно - сферической.

#### **4.5 Исследование влияние условий термической обработки на электропроводность композитов МУНТ-Si**

Для определения области практического использования полученных композитов как исходных МУНТ-Si, так и композитов полученных после термической обработки МУНТ-SiC, была определена величина их электропроводности. Известно, что величина проводимости порошков нанотрубок, в основном, определяется средним числом контактов, приходящихся на одну индивидуальную нанотрубку (при неизменности ее длины и аспектного отношения), т.к. удельное сопротивление омических контактов между отдельными нанотрубками превышает сопротивление самих нанотрубок в  $10^2-10^6$  [129]. При увеличении давления происходит сжатие образца, тем самым увеличивается число контактов, приходящихся на одну нанотрубку, что приводит к увеличению измеряемой проводимости. Наличие частиц Si на поверхности МУНТ блокирует образование электрических контактов между отдельными нанотрубками, тем самым снижая проводимость композитов. Композиты МУНТ-Si, содержащие большее количество частиц Si, имеют меньшую проводимость. Таким образом, анализ поведения полученных композитов под давлением может дать информацию о влиянии термообработки на количество электрических контактов, образующихся между нанотрубками, а также об изменении структурных и механических характеристик нанотрубок.

Исследование зависимости проводимости от приложенного давления было проведено для исходных МУНТ-2 и композитов на их основе с различным содержанием кремния (37 и 58 масс.%). На рисунке 4.13 представлены типичные зависимости электропроводности и насыпной плотности МУНТ-2 от давления как при увеличении давления (прямое измерение электропроводности – сплошная линия), так и при уменьшении давления (обратное измерение электропроводности – штрихпунктирная линия).

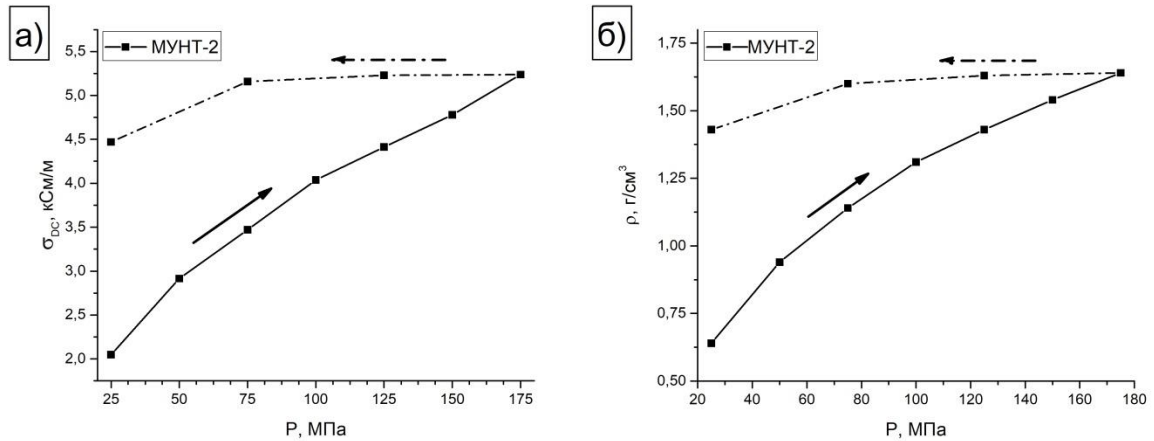


Рисунок 4.13 – Характерные зависимости проводимости (а) и плотности (б) от давления. Сплошная линия – прямой (увеличение давления), штрихпунктирная линия – обратный (уменьшение давления) эксперименты

Установлено, что при снижении приложенного давления не происходит существенного снижения электропроводности и объемной плотности композитов по сравнению со значениями при 175 МПа. Таким образом, при снижении давления сжатый образец не возвращается в исходное (несжатое) состояние. Снижение значений проводимости и плотности уменьшается на 2 % при снижении давления до 75 МПа и на 15 % при снижении давления до 25 МПа. Таким образом, поскольку изменение значений проводимости и плотности при уменьшении давления не существенно, то в дальнейшем необходимые измерения были проведены только в прямом направлении.

Плотность композитов MWCNT-Si ( $\rho_{exp}$ ) была рассчитана исходя из расстояния между пуансонами (11)

$$\rho_{exp} = m / (\pi h r^2) \quad (11)$$

где  $\rho_{exp}$  – экспериментальная плотность образца,  $r$  – радиус пуансона (3.5 мм),  $h$  – расстояние между пуансонами,  $m$  – масса образца.

Данные о плотности композитов, а также данные о содержании кремния в исходных композитах МУНТ-Si и условиях их термической обработки (температура и время) позволили рассчитать изменение пористости образцов ( $\Phi$ ) в зависимости от давления (12, 13):

$$\rho_t = \rho_{Si} \omega_{Si} + \rho_{NT} \omega_{NT} + \rho_{SiC} \omega_{SiC} \quad (12)$$

$$\Phi = (\rho_t - \rho_{exp}) / \rho_{exp} \quad (13)$$

где  $\Phi$  – пористость образца,  $\rho_t$  – теоретическая плотность прогретого композита,  $\rho_{Si} = 2.32 \text{ г/см}^3$ ,  $\rho_{SiC} = 3.20 \text{ г/см}^3$  – плотности кремния и карбида кремния,  $\rho_{NT} = 2.02 \text{ г/см}^3$  – пикнометрическая плотность МУНТ,  $\omega_{Si}$ ,  $\omega_{SiC}$ ,  $\omega_{NT}$  – массовые доли кремния, карбида кремния и МУНТ, рассчитанные исходя из начального содержания кремния в композите, температуры и времени термической обработки.

Исследование зависимости проводимости от приложенного давления было проведено для исходного и прогретых композитов МУНТ-2-Si при температуре 1040 °С в течение 0.5, 1 и 3 часа, которые характеризуются различной степенью превращения Si ( $\alpha = 0.25, 0.36$  и  $0.60$ , соответственно) и разным массовым содержанием SiC. На рисунке 4.14а показаны зависимости проводимости от давления для исходных МУНТ, композитов МУНТ-Si с различным содержанием кремния и разными условиями проведения термической обработки. Установлено, что наибольшей проводимостью обладают исходные МУНТ (1.8-5.2 кСм/м), за счет того, что их поверхность не имеет нанесенных частиц Si, тем самым ничего не препятствует образованию контактов непосредственно между углеродными нанотрубками. При наличии частиц Si на поверхности МУНТ, проводимость таких композитов уменьшается с увеличением содержания в нем кремния. Термическая обработка композитов МУНТ-Si при температуре 1040 °С приводит к дополнительному уменьшению их проводимости, так что с увеличением времени прогрева и, соответственно, увеличением степени превращения кремния, проводимость композитов также уменьшается.

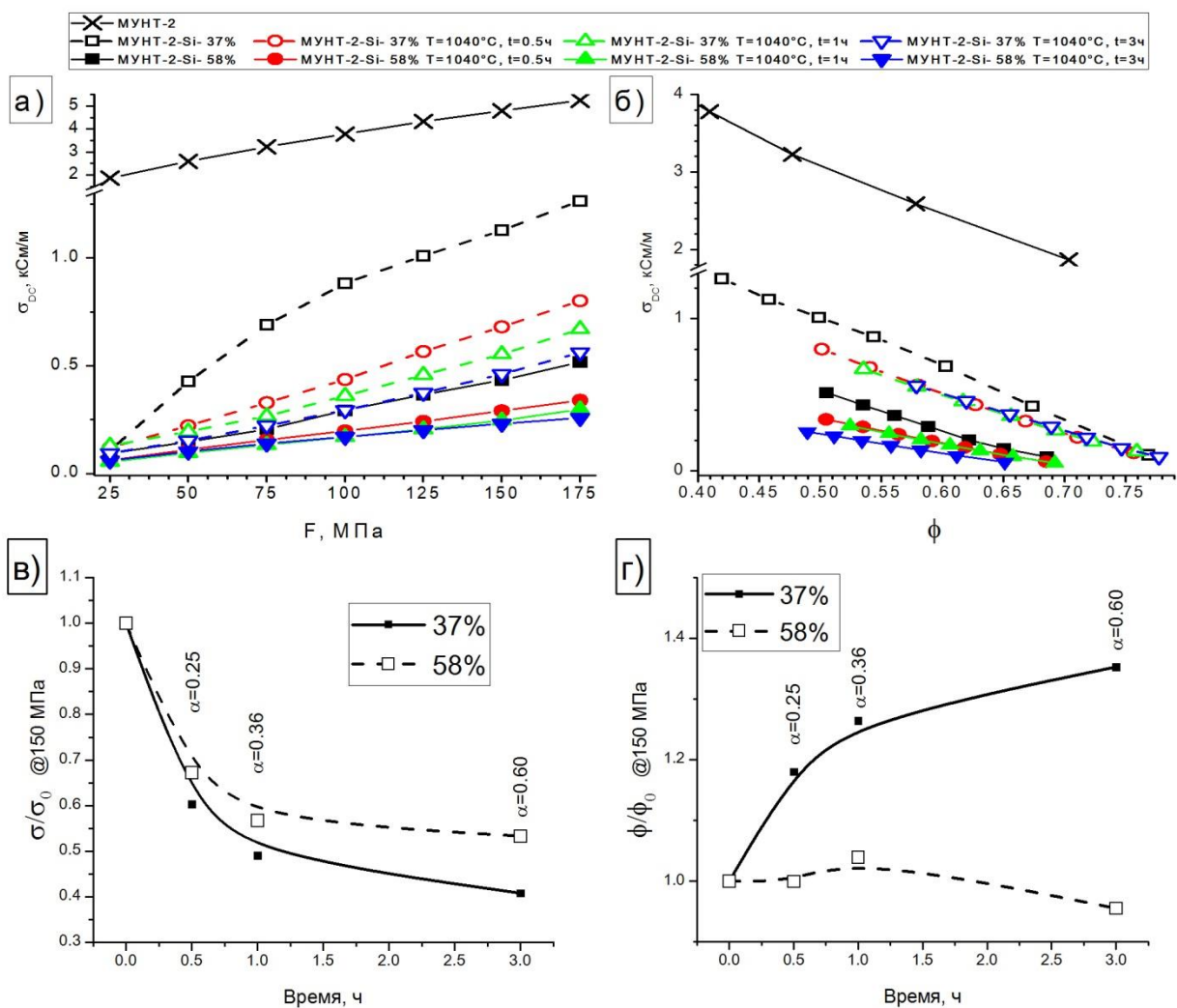


Рисунок 4.14 – Зависимости проводимости от давления (а) и пористости (б) исходных и прогретых композитов. Зависимость относительной проводимости композитов (при давлении 150 МПа) от времени прогрева при 1040 °С (в). Изменение относительной пористости композитов (под давлением 150 МПа) в зависимости от времени прогрева при 1040 °С (г)

На рисунке 4.14б показана зависимость проводимости композитов от их пористости, которая рассчитана по данным степени превращения Si при термической обработке, пикнометрической плотности нанотрубок, плотности Si и SiC, а также данных о кажущейся плотности порошков в зависимости от приложенного давления. Установлено, что при фиксированной пористости композитов, их проводимость уменьшается с увеличением содержания кремния. Причиной этого может быть увеличение жесткости индивидуальных нанотрубок за счет присутствия на их поверхности кремния, препятствующего прессованию композитов и образованию контактов между нанотрубками. Термическая обработка композитов МУНТ-Si при 1040 °С, также приводит к дополнительному уменьшению проводимости при той же пористости образца. Для определения влияния содержания кремния в композитах МУНТ-Si на их проводимость и морфологию были получены зависимости относительного изменения

проводимости и пористости композитов от времени термической обработки (Рисунок 4.14в,г). Представленные зависимости были получены в области высоких давлений (~150 МПа), что позволило избежать влияния неравномерности прессования образца, которое может возникнуть при низких давлениях.

Установлено, что независимо от содержания кремния в композите термическая обработка образцов в течение 0.5 ч (степень превращения Si в SiC  $\alpha = 0.25$ ) приводит к резкому уменьшению проводимости на 30-40 %. Дальнейшее увеличение времени термической обработки до 1 и 3 ч ( $\alpha = 0.36$  и  $0.60$ ) приводит к уменьшению проводимости композита до 49 и 41% от первоначальной при содержании кремния 37 масс.% и до 57 и 53% для содержания кремния 58 масс.%, соответственно (Рисунок 4.14в). В то же время пористость композита с содержанием кремния 37 масс.% демонстрирует непрерывный рост до 135% с увеличением времени термической обработки до 3 ч (Рисунок 4.14г). Для композита с содержанием кремния 58 масс.% пористость изменяется незначительно при прогреве в течение 1 часа (99 – 104%), а увеличение времени обработки до 3 ч приводит к уменьшению пористости до 95% от первоначальной (Рисунок 4.14г). Причиной такого различного поведения композитов с разным содержанием кремния может выступать взаимодействие нанесенных частиц Si с углеродными нанотрубками.

Полученные экспериментальные данные о резком снижении проводимости в первые 30 мин при прогреве могут быть объяснены «разрезанием» нанотрубок нанесенными частицами Si при их взаимодействии. Данный эффект приводит к уменьшению средней длины углеродных нанотрубок (Рисунок 4.15) и, как следствие, приводит к уменьшению проводимости образца (за счет увеличения количества индивидуальных нанотрубок). Уменьшение длины нанотрубки (аспектного соотношения) означает, что электрический ток должен пройти через большее количество контактов при той же длине пути. При этом наибольший эффект от «разрезания» МУНТ на проводимость и пористость будет наблюдаться в начальный момент времени из-за большего изменения средней длины нанотрубок и, следовательно, изменения числа контактов приходящихся на одну углеродную нанотрубку. Исследование длины МУНТ с использованием ПЭМ показало, что происходит уменьшение длины углеродных нанотрубок более чем на 20 % через 0.5 часа и более чем на 40 % через 3 часа термической обработки при 1040 °С (Рисунок 4.15а-г). В то же время МУНТ меньшей длины характеризуются большей жесткостью, что затрудняет их компактирование и это приводит к увеличению пористости при том же давлении. В композите с содержанием кремния 58 масс. % нанотрубки с нанесенными частицами изначально обладают высокой жесткостью, поэтому влияние их «разрезания» на изменение пористости незначительно.



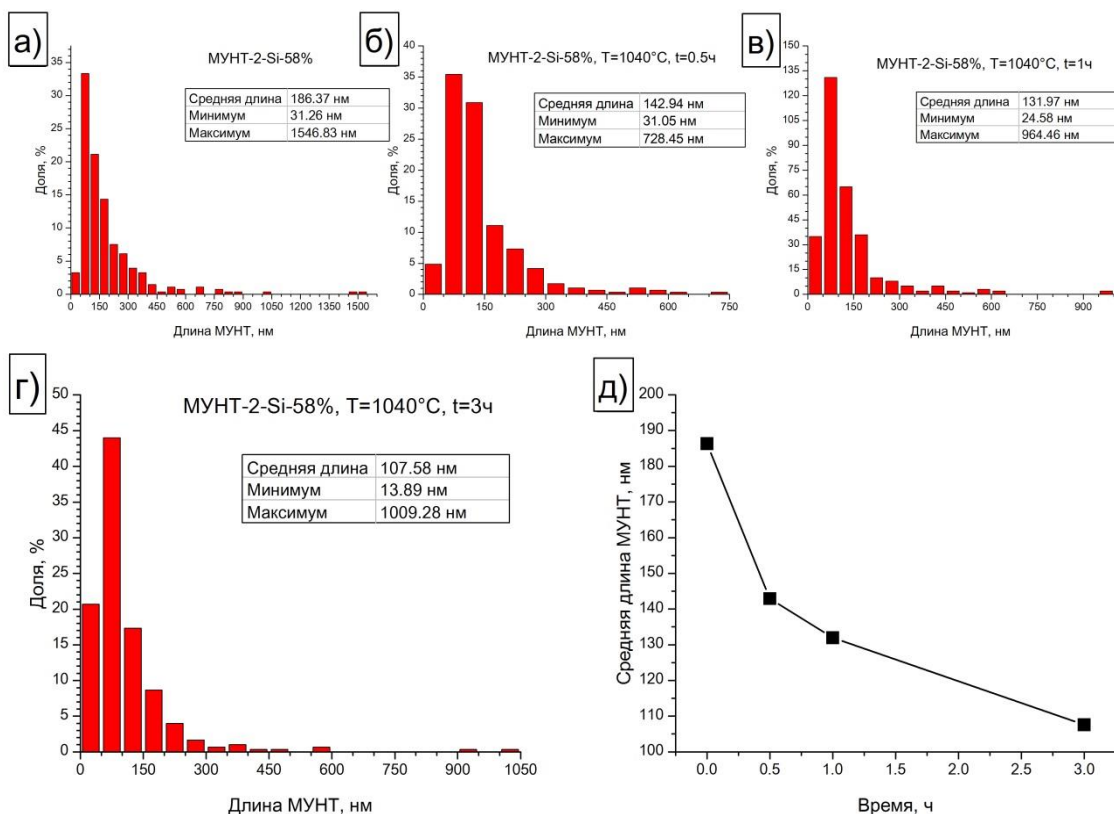


Рисунок 4.15 – Распределение МУНТ по длине в композите с содержанием кремния 58 масс. %:  
 а) исходный композит; б) после термической обработки при 1040 °С в течение 0.5 ч;  
 в) после термической обработки при 1040 °С в течение 1 ч; г) после термической обработки при 1040 °С в течение 3 ч; д) зависимость средней длины нанотрубок в композите МУНТ-Si от времени термической обработки

Отдельного внимания заслуживает вопрос об уменьшении относительной пористости композита с содержанием кремния 58 масс. % после термической обработки в течение 3 часов (Рисунок 4.14г). Изменение объема композита при термической обработке рассчитывали по уравнению (14):

$$\Delta V = \alpha \left( \frac{M_{SiC}}{\rho_{SiC}} - \frac{M_{NT}}{\rho_{NT}} - \frac{M_{Si}}{\rho_{Si}} \right) \quad (14)$$

где  $M_i$  – молярная масса  $i$  компонента, и  $\rho_i$  – плотность  $i$  компонента. Плотность МУНТ -  $\rho_{NT} = 2.02$  г/см<sup>3</sup> (по данным гелиевой пикнометрии); плотность Si и SiC -  $\rho_{Si} = 2.33$  г/см<sup>3</sup> и  $\rho_{SiC} = 3.20$  г/см<sup>3</sup>, соответственно.

Согласно расчетам, после термической обработки композитов МУНТ-Si мольный объем реакционных компонентов уменьшается в 1.43 раза при степени превращения  $\alpha = 0.6$ , что, по-видимому, влияет на пористость композита при прессовании.

Таким образом, при термической обработке композитов МУНТ-Si, нанотрубки «разрезаются» частицами Si, что сопровождается снижением проводимости композитов за счет уменьшения средней длины нанотрубок и среднего числа контактов, приходящихся на одну нанотрубку. Этот эффект наиболее выражен при небольших временах термической обработки (до 1 ч); в этом случае происходит наибольшее изменение аспектного отношения МУНТ. «Разрезание» МУНТ по-разному влияет на пористость композитов, которая определяется жесткостью исходных нанотрубок. Полученные данные о проводимости, пористости и структуре композитов дали основание предположить, что термическая обработка композитов МУНТ-Si не только приводит к образованию SiC, но и изменяет морфологию композитов.

#### 4.6 Заключение к главе 4

С использованием процедуры контролируемого окисления поверхности композитов МУНТ-Si был получен композит МУНТ-Si-O с толщиной оксидного слоя кремния в 2.3 раза больше по сравнению с исходным композитом. С использованием метода ГХО были получены образцы композита МУНТ-Si-C, в которых поверхность МУНТ и частиц Si покрыта слоем аморфного углерода толщиной 2-3 нм. Кроме того, для композитов МУНТ-Si-C зафиксировано формирование SiC в процессе нанесения углерода, что связано с высокой химической активностью свеженанесенных частиц Si.

При проведении термической обработки композитов МУНТ-Si установлено, что при температуре обработки до 900 °C происходит кристаллизация частиц аморфного Si с образованием частиц поликристаллического Si. При повышении температуры обработки до 900-1200 °C происходит взаимодействие частиц Si с поверхностью углеродных нанотрубок с образованием карбида кремния. При температуре обработки выше 1200 °C (1200-1350 °C) происходит увеличение скорости взаимодействия кремния с МУНТ, а поликристаллические частицы SiC перестраиваются в монокристаллические, также возможны случаи слияния нескольких частиц Si в одну частицу SiC (в ряде случаев поликристаллическую частицу). Анализ кристаллографических данных показал образование различных межплоскостных расстояний (от 1.26 до 2.68 Å), что свидетельствует о формировании различных политипов SiC (кубического, гексагонального и ромбоэдрического).

На основании данных, полученных методом *in situ* РФА, были определены кинетические параметры и энергия активации процесса образования SiC из частиц Si, осажденных на поверхности МУНТ. Также установлено, что в результате термической обработки композита МУНТ-Si происходит формирование частиц SiC в наиболее термодинамически выгодной форме, а именно - сферической.

При термической обработке композитов МУНТ-Si в диапазоне температур 1040-1350 °С, происходит «разрезание» МУНТ частицами Si, что сопровождается снижением проводимости композитов за счет уменьшения средней длины нанотрубок и среднего числа контактов, приходящихся на одну нанотрубку, что наиболее выражено при небольших временах термической обработки (до 1 ч), когда происходит наибольшее изменение аспектного отношения МУНТ.

По материалам, изложенным в главе 4, опубликована работа [130].

## **Глава 5. Проведение электрохимических испытаний композитов МУНТ-Si, его производных и МУНТ-SiC в качестве анодных материалов в литий-ионных аккумуляторах**

### **5.1 Сравнительные испытания композитов МУНТ-Si, МУНТ-Si-O и МУНТ-Si-C в качестве анодного материала**

Полученные композиты МУНТ-Si, МУНТ-Si-O и МУНТ-Si-C были испытаны в качестве анодного материала в литий-ионном аккумуляторе. Сборку электрохимических ячеек проводили по методике №1 (см. раздел 2.9). На рисунке 5.1a представлены зависимости изменения удельной емкости электрохимической ячейки от количества циклов заряда-разряда с анодным материалом на основе композитов МУНТ-Si и МУНТ-Si-O. В результате проведенных измерений было определено, что анодный материал на основе композита (МУНТ-3-Si) с наибольшим содержанием кремния (масс.%) и большим внешним диаметром МУНТ демонстрирует наибольшую исходную удельную емкость  $\sim 1250$  мАч/г, которая уменьшается до  $\sim 450$  мАч/г через 120 циклов. Анодные материалы на основе композитов МУНТ-2-Si и МУНТ-1-Si, по сравнению с МУНТ-3-Si, показывают меньшие значения исходной емкости на 100 и 350 мАч/г, которая уменьшается до 300 мАч/г через 120 циклов. Уменьшение удельной емкости в процессе заряда-разряда аккумулятора связано с разрушением анодного материала (в частности частиц Si) в процессе литирования. Наблюдаемая зависимость влияния среднего диаметра МУНТ на максимальную емкость анодного материала, по-видимому, вызвана тем, что с уменьшением диаметра углеродных нанотрубок уменьшается средний размер частиц Si на их поверхности, которые окисляются при выносе композита на воздух после нанесения кремния. Таким образом, доля окисленного кремния в образце будет увеличиваться с уменьшением диаметра МУНТ и частиц Si.

Вместе с тем, из литературы известно [65; 71], что наличие слоя  $\text{SiO}_x$  на поверхности кремния может способствовать увеличению стабильности кремниевых частиц в процессе эксплуатации анодного материала. Для композита МУНТ-3-Si-O (Рисунок 5.1a), полученного путем контролируемого окисления, установлено, что начальная удельная емкость составляет 1170 мАч/г, что меньше, чем у исходного композита МУНТ-3-Si, что может быть связано с уменьшением диаметра частиц Si из-за образующегося слоя  $\text{SiO}_x$ . Уменьшение емкости анодного материала на основе этого композита так же происходит быстрее, что вызвано разрушением наиболее крупных частиц Si и отсутствием более мелких, удаленных в процессе окисления. Следовательно, толщина слоя  $\text{SiO}_x$  5 нм является недостаточной для стабилизации частиц Si в процессе литирования при заряде-разряде анодного материала.

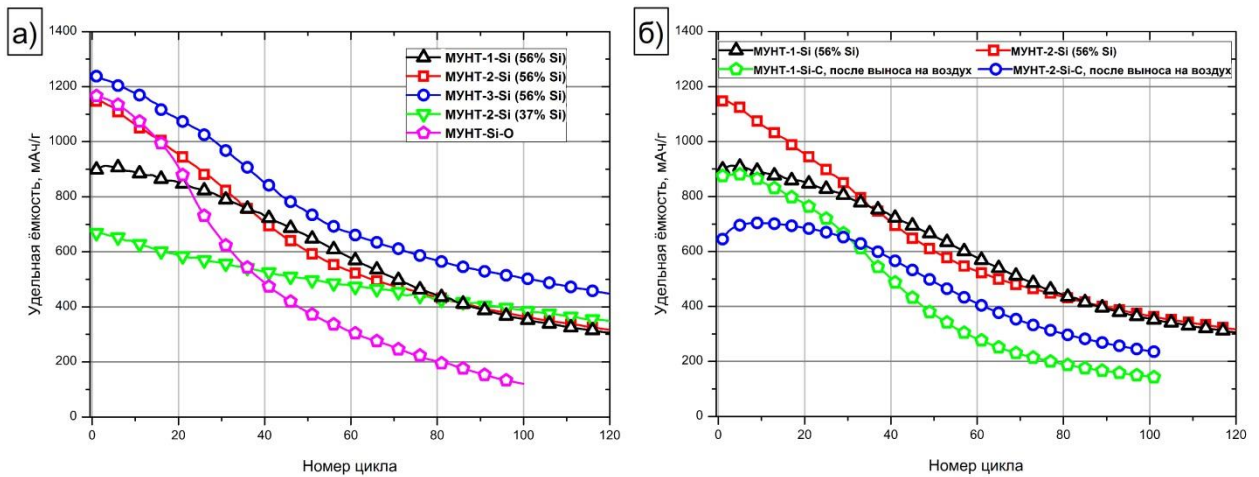


Рисунок 5.1 – Зависимость удельной емкости аккумуляторов с использованием анодного материала на основе композитов: а) МУНТ-Si и МУНТ-Si-O; б) МУНТ-Si и МУНТ-Si-C

Так же было проведено исследование влияния слоя аморфного углерода на поверхности частиц Si на устойчивость анодного материала для композитов МУНТ-Si-C, полученных на основе МУНТ-1 и МУНТ-2. Установлено, что начальная емкость композита МУНТ-1-Si-C (~ 900 мАч/г) практически совпадает с начальной емкостью исходного композита МУНТ-1-Si. Равные показатели исходной емкости у данных композитов связано с тем, что нанесенный слой аморфного углерода не препятствует внедрению лития в частицы Si. Поскольку МУНТ-1 имеют высокие значения удельной поверхности и большое количество дефектов на поверхности, то по-видимому аморфный углерод осаждается не только на поверхности частиц Si, но и на поверхности МУНТ. За счет того, что поверхность МУНТ-1 в 1.5 раза больше МУНТ-2, наносимый слой аморфного углерода имеет меньшую толщину, которой недостаточно для эффективной стабилизации частиц Si. Анодные материалы на основе данных композитов показывают одинаковое изменение емкости на протяжении 10 циклов, но после 100 циклов заряда-разряда анодный материал на основе МУНТ-1-Si-C демонстрирует резкий спад емкости до 150 мАч/г относительно исходного композита МУНТ-1-Si.

Анодный материал на основе композита МУНТ-2-Si-C показывает начальную емкость в 700 мАч/г, что на 450 мАч/г меньше значения начальной емкости для исходного композита МУНТ-2-Si, что обусловлено большей толщиной слоя аморфного углерода, который, по-видимому, затрудняет проникновение лития вглубь частиц Si. Несмотря на более низкую емкость, данный композит (МУНТ-2-Si-C) продемонстрировал стабильную работу и за 30 циклов заряда-разряда его емкость уменьшилась на 7.6%, что в 3.5 раза лучше, чем анодный материал на основе исходного композита МУНТ-2-Si (за 30 циклов происходит уменьшение емкости на 27%). При этом через 100 циклов заряда-разряда емкости анодов на основе МУНТ-2-Si-C и МУНТ-2-Si уменьшаются на 66 и 68% и отличаются на 100 мАч/г. Более

стабильная работа анодного материала в первые 30 циклов обусловлена наличием слоя аморфного углерода на поверхности кремниевых частиц, который не дает разрушиться частицам Si в процессе заряда-разряда, последующее уменьшение емкости указывает на недостаточную толщину защитного покрытия из аморфного углерода.

## **5.2 Сравнительные испытания композитов МУНТ-Si и МУНТ-SiC в качестве анодного материала**

Полученные композиты МУНТ-SiC и исходные для них композиты МУНТ-Si также были испытаны в качестве анодного материала в литий-ионном аккумуляторе. Сборку электрохимических ячеек проводили по методике №2 (см. раздел 2.9). В результате проведенных измерений было определено, что исходная емкость анодного материала на основе композита МУНТ-Si равна 1600 мАч/г, которая уменьшается до ~600 мАч/г через 10 циклов заряда-разряда при токе 0.03С (0.05А/г) (Рисунок 5.2а), что, по-видимому, связано с разрушением кремниевых частиц в процессе литирования.

Для полученных образцов композитов МУНТ-SiC также была исследована возможность использования их в качестве анодного материала литий-ионных аккумуляторов. Для этого было исследовано изменение удельной емкости в процессе заряда-разряда аккумуляторов с анодным материалом на основе композитов МУНТ-SiC, полученных при различных температурах  $T = 1040 \text{ }^\circ\text{C}$  ( $\alpha_{\text{SiC}}=0.29$ ) и  $T = 1350 \text{ }^\circ\text{C}$  ( $\alpha_{\text{SiC}}=1$ ) – композиты МУНТ-SiC-1040 $^\circ\text{C}$  и МУНТ-SiC-1350 $^\circ\text{C}$ .

На рисунке 5.2а представлены зависимости удельной емкости трех композитов от различной плотности тока для каждых 10 циклов. Установлено, что исходное значение удельной емкости для композита МУНТ-SiC-1040 $^\circ\text{C}$  достигает 1000 мАч/г. Через 10 циклов заряда-разряда емкость композитов падает до 570 мАч/г, уменьшение емкости, по-видимому, связано с разрушением непрореагировавших с поверхностью МУНТ частиц Si. Композит МУНТ-SiC-1350 $^\circ\text{C}$ , содержащий на поверхности МУНТ только частицы SiC, на протяжении всего времени тестирования, показал емкость композита ~170-180 мАч/г, что указывает на высокую стабильность частиц SiC на поверхности МУНТ в процессе заряда-разряда аккумуляторов.

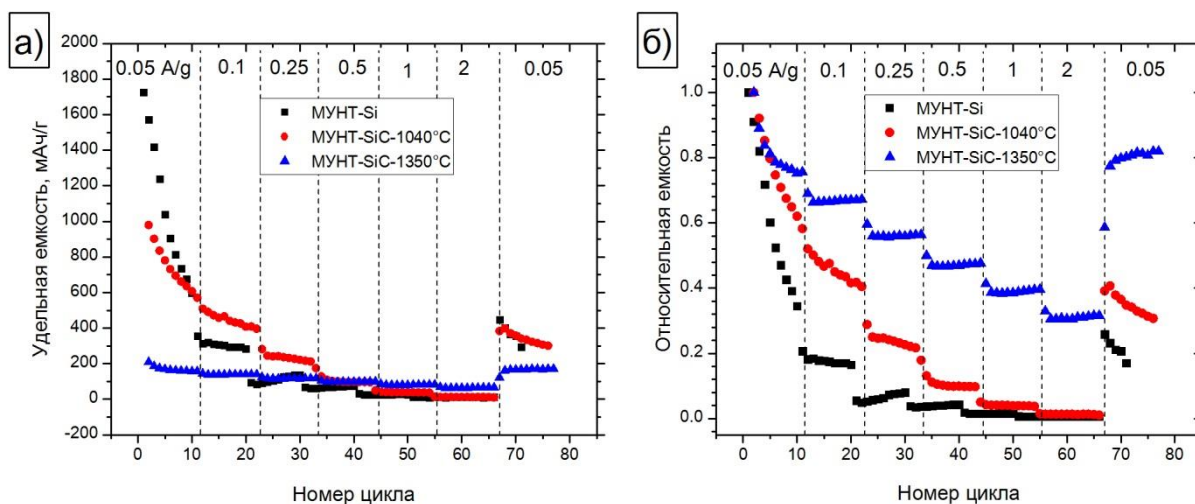


Рисунок 5.2 – Зависимость удельной (а) и относительной (б) емкости аккумуляторов с использованием анодного материала на основе композитов МУНТ-Si и МУНТ-SiC от приложенной плотности тока

Таким образом установлено, что анодный материал на основе композита МУНТ-SiC-1350°C ( $\alpha_{Si}=1$ ) демонстрирует наиболее стабильную работу в ходе электрохимических испытаний, демонстрируя потерю удельной емкости около 18% от начального значения, после 80 циклов заряда-разряда, что меньше потерь удельной емкости композитов МУНТ-SiC-1040°C (60-70%) и МУНТ-Si (до 83%). Такое различие в изменении емкости обуславливается различной структурой используемых композитов. В композитах МУНТ-Si и МУНТ-SiC-1040°C наблюдается высокая начальная удельная емкость, которая обусловлена наличием частиц Si на поверхности МУНТ, но в связи с тем, что при литировании происходит увеличение их объема в несколько раз [131], происходит разрушение частиц Si, что приводит к необратимой потере емкости. В композите МУНТ-SiC-1350°C на поверхности МУНТ присутствуют только частицы SiC, которые обеспечивают стабильную работу анодного материала в процессах заряда-разряда. Также необходимо отметить, что при высоких токах заряда-разряда 10C (2A/г), анодный материал на основе композита МУНТ-SiC-1350°C демонстрирует потерю удельной емкости не более 60-70%, а при последующих циклах заряда-разряда при токе 0.25C (0.05 A/г) удельная емкость такого анодного материала восстанавливается до 83% от исходной. Это указывает, что полученные композиты МУНТ-SiC-1350°C могут быть использованы в высокомоощных аккумуляторах.

Таким образом, полученные данные об удельной емкости композитов на основе МУНТ, модифицированных частицами Si и SiC указывают на перспективность их возможного практического использования в качестве анодного материала в литий-ионных источниках тока: композиты МУНТ-Si демонстрируют высокую начальную удельную емкость и могут быть

использованы в слаботочных высокоёмких аккумуляторах, а МУНТ-SiC – высокую стабильность при высоких токах заряда-разряда, что открывает возможность их использования в силовых аккумуляторах. Полученные высокие значения удельной емкости (МУНТ-3-Si) и продемонстрированная стабильная работа (МУНТ-SiC-1350°C) анодных материалов соответствуют мировому уровню (1000 – 1500 мАч/г для кремния и 250 – 700 мАч/г для карбида кремния, смотри во введении). Модификация композитов МУНТ-Si путем контролируемого окисления и нанесением слоя аморфного углерода на поверхность кремниевых частиц не приводит к значительному увеличению времени стабильной работы анодного материала на основе композитов МУНТ-Si и для оптимизации условий модификации композитов требуется проведение дополнительных исследований. Так, для исходных композитов МУНТ-Si необходимо определить возможность замедления процесса разрушения частиц Si, а для композитов МУНТ-SiC – возможность увеличения дисперсности частиц SiC на поверхности МУНТ для увеличения удельной емкости.

## **5.2 Заключение к главе 5**

Полученные композиты МУНТ-Si, МУНТ-Si-O, МУНТ-Si-C и МУНТ-SiC были испытаны в качестве анодного материала в литий-ионных источниках тока. Установлено, что композиты МУНТ-Si демонстрируют высокую начальную удельную емкость и могут быть использованы в слаботочных высокоёмких аккумуляторах, а МУНТ-SiC демонстрируют высокую стабильность при высоких токах заряда-разряда, что открывает возможность их использования в силовых аккумуляторах. Модификация композитов МУНТ-Si путем контролируемого окисления и нанесения слоя аморфного углерода на поверхность кремниевых частиц не приводит к значительному увеличению времени стабильной работы анодного материала на основе композитов МУНТ-Si и для оптимизации условий модификации композитов требуется проведение дополнительных исследований.

По материалам, изложенным в главе 5, опубликована работа [132].



## Глава 6. Получение керамических композитов путем низкотемпературного реакционного спекания

Было проведено определение практической возможности использования полученных композитов МУНТ-Si для получения модифицированной керамики с улучшенными эксплуатационными свойствами. Образцы получали путем низкотемпературного реакционного спекания. Была проведена оптимизация условий получения гомогенных смесей компонентов МУНТ-Si + SiC + Si, а также оптимизация условий их спекания. Структура полученных исходных смесей МУНТ-Si + SiC + Si, а также спеченной модифицированной керамики была исследована методами оптической микроскопии и РЭМ.

### 6.1 Получение гомогенных смесей компонентов керамики (МУНТ-Si + SiC + Si)

Смешение компонентов керамики проводили в планетарной мельнице. При этом варьировали ускорение мелющих тел (шаров) и длительность обработки. В таблице 6.1 приведены параметры обработки некоторых из полученных смесей на примере МУНТ-Si (58% Si) и SiC.

Таблица 6.1 – Параметры обработки смесей МУНТ-Si (58% Si) и SiC в планетарной мельнице

№ образца	Частота вращения привода мельницы, Гц	Ускорение шаров, g	Масса SiC, г	Масса МУНТ-Si, г	Время обработки, мин
1	20	3.1	5	0.1	5
2					10
3	35	10.4	5	0.1	5
4					10
5	50	21.8	5	0.1	5
6					10
7	55	26.6	5	0.1	5
8					10

#### 6.1.1 Исследование структуры смесей МУНТ-Si и SiC оптической микроскопией

На рисунке 6.1 приведены характерные изображения, полученные с использованием оптической микроскопии, на отражение смесей компонентов, полученных при различных условиях смешения. Можно видеть, что смешение при ускорении шаров 3.1g (20 Гц) приводит к перемешиванию агрегатов композита МУНТ-Si и SiC, при этом структура агрегатов композита сохраняется вне зависимости от времени обработки. Смешение при 10.4g (35 Гц) приводит к частичному разрушению агрегатов композита. Так при времени обработки 5 мин на изображениях можно видеть агрегаты размером до 10 мкм, а при 10 мин агрегатов на изображениях не наблюдается. Получение смесей при 21.8g (50 Гц) и более позволяет получить равномерное распределение композита в смеси с SiC уже при времени смешения 5 минут.

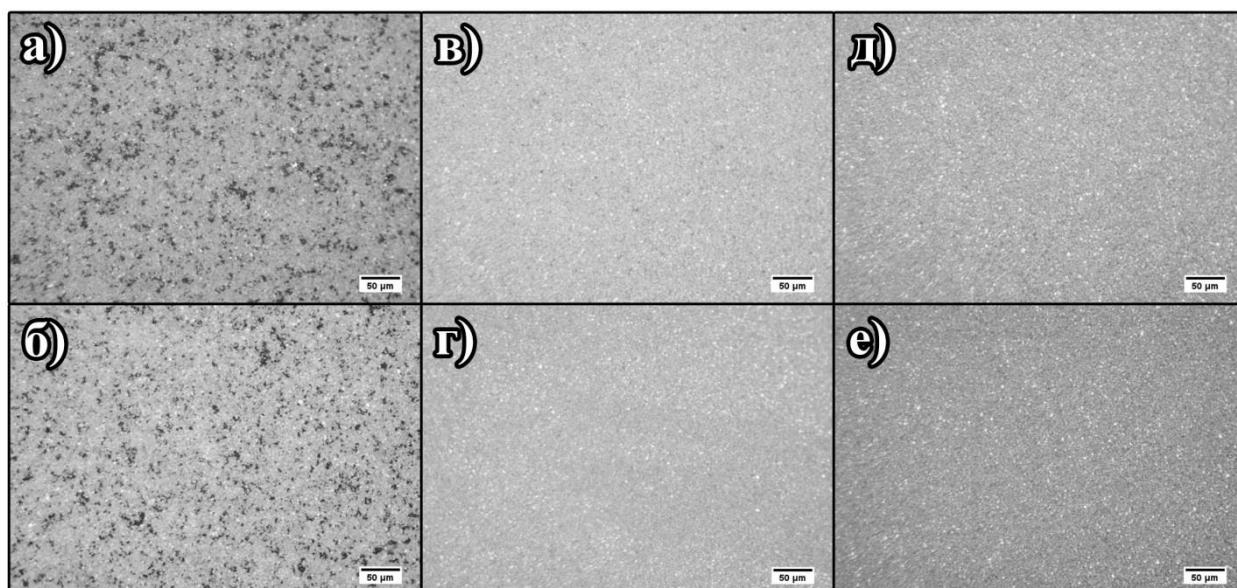


Рисунок 6.1 – Характерные изображения, полученные с использованием оптической микроскопии, смесей композитов МУНТ-Si и SiC, полученных при различных условиях обработки в планетарной мельнице: а - 5 мин, 3.1g (20 Гц); б - 10 мин, 3.1g (20 Гц); в - 5 мин, 10.4g (35 Гц); г - 10 мин, 10.4g (35 Гц); д - 5 мин, 21.8g (50 Гц); е - 10 мин, 21.8g (50 Гц)

На основании полученных изображений, был проведен анализ наличия агрегатов композита в смеси SiC и МУНТ-Si в зависимости от условий проведения смешения. Для получения характеристики качества смешения компонентов было предложено использовать отклонение оттенка пикселей от среднего на изображениях оптической микроскопии, так как присутствующие агломераты МУНТ-Si имеют интенсивный черный цвет. Для этого изображения оптической микроскопии получали при фиксированных значениях освещения и выдержки фотокамеры микроскопа в формате градации серого (0–255, grayscale 8-bit). Затем с использованием программного обеспечения ImageJ [114] проводили коррекцию гистограммы так, чтобы минимум оттенка на изображении соответствовал 0, максимум 255, а максимум распределения соответствовал оттенку 127, и проводили определение распределения числа пикселей по их оттенку (Рисунок 6.2). Можно видеть, что для смесей, полученных при 20 Гц (ускорение шаров 3.1g), вне зависимости от времени смешения характерно наличие большой доли пикселей с оттенком 10–50 на изображениях микроскопии, соответствующих агломератам МУНТ-Si. Увеличение ускорения шаров до 10.4g (35 Гц) приводит к значительному уменьшению доли таких пикселей, однако наблюдается увеличение доли пикселей с оттенком 210–250, соответствующих частицам Si или SiC. Увеличение ускорения шаров до 21.8g (50 Гц) приводит к тому, что на гистограммах уменьшается доля оттенков, соответствующих агломератам МУНТ-Si или частицам Si и SiC, а дальнейшее увеличение ускорения шаров и времени обработки не приводит к значительным изменениям в гистограммах образцов.

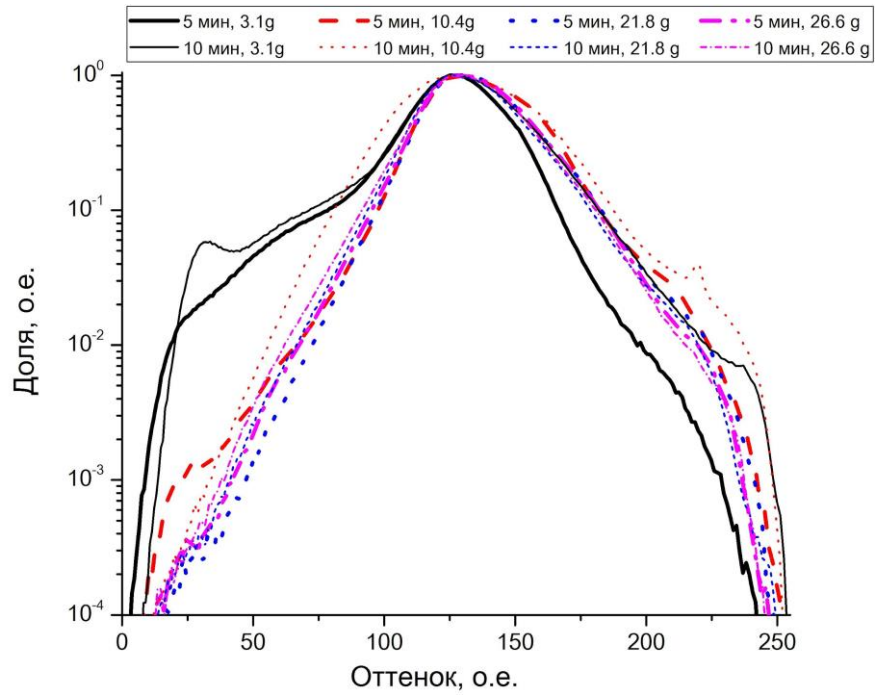


Рисунок 6.2 – Гистограммы изображений образцов, полученных при различных условиях смешения смесей порошков SiC и МУНТ-Si (см. пояснения в тексте)

Также можно видеть, что для смесей, полученных при 3.1g (20 Гц), доля интенсивно окрашенных пикселей (оттенок ~50) на изображениях на 2 порядка выше, чем для смесей, полученных при 21.8-26.6g (50-55 Гц), что указывает на большую долю агрегатов композита в смеси. Смесь, полученная при 10.4g (35 Гц), также демонстрирует наличие относительно большого числа пикселей с оттенком около 50. Таким образом, было установлено, что для разрушения агрегатов композита МУНТ-Si частота вращения привода мельницы должна быть не менее 10.4g (35 Гц), а время смешения не менее 5 мин.

### 6.1.2 Исследование структуры смесей МУНТ-Si и SiC методом РЭМ

Исследование изменения микроструктуры смесей компонентов керамики в зависимости от условий проведения их смешения проводили с использованием метода РЭМ (Рисунок 6.3).

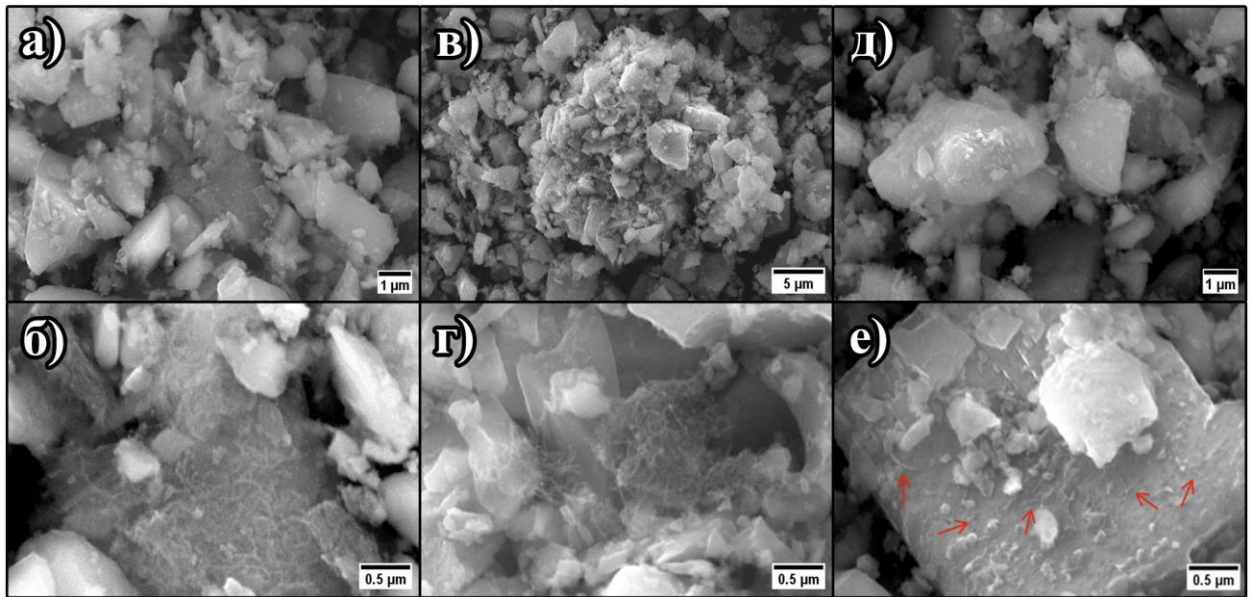


Рисунок 6.3 – Характерные РЭМ изображения смесей SiC и МУНТ-Si композитов, полученных при различных условиях обработки в планетарной мельнице: а, б – 5 мин, 10.4g (35 Гц); в, г – 10 мин, 10.4g (35 Гц); д, е – 5 мин, 21.8g (50 Гц)

Было установлено, что получение смесей при 10.4g (35 Гц) в течение 5 мин, с одной стороны, позволяет разрушить практически все агрегаты композита МУНТ-Si, с другой стороны, приводит к формированию ажурных агрегатов композита размером до 3 мкм в пространстве между зернами SiC (Рисунок 6.3а,б). При этом, увеличение времени обработки до 10 мин не приводит к разрушению агрегатов в межзеренном пространстве смеси (Рисунок 6.3в,г), что, по-видимому, обусловлено недостаточной энергией воздействия при смешении.

В отличие от этого, для смесей, полученных при 21.8g (50 Гц) и времени смешения 5 мин, не было зарегистрировано ни крупных, ни ажурных агрегатов композита МУНТ-Si в межзеренном пространстве смеси. На поверхности крупных частиц SiC можно видеть индивидуальные нанотрубки длиной около 0.5 мкм с нанесенными на их поверхность частицами Si (Рисунок 6.3е). Анализ смесей, полученных при частоте вращения привода мельницы более 21.8g (50 Гц) методом РЭМ не проводился, т.к. известно, что механическая обработка в более жестких условиях приводит к дальнейшему уменьшению средней длины нанотрубок, что может отрицательно сказаться на свойствах модифицированной керамики после проведения спекания смеси.

Таким образом, проведенное исследование влияния параметров смешения SiC и МУНТ-Si на равномерность получаемых смесей показало, что наиболее оптимальным является проведение смешения порошков SiC и МУНТ-Si при частоте вращения привода планетарной мельницы 50 Гц (ускорение мелющих шаров 21.8g) в течение 5 минут. Это обеспечивает

равномерное диспергирование композита МУНТ-Si в объеме получаемой смеси и позволяет полностью разрушить агрегаты композита. Смешение компонентов при большей частоте вращения будет приводить к уменьшению средней длины МУНТ, что может отрицательно сказаться на свойствах модифицированной керамики после проведения спекания смеси, а также к увеличению намола. Проведение смешения при меньшей частоте вращения приводит к получению смесей SiC и агрегатов композита МУНТ-Si (3.1g, 20 Гц) или к неполному разрушению агрегатов композита с заполнением межзеренного пространства смеси ажурными агрегатами композита размером до 3 мкм (10.4g, 35 Гц).

## 6.2 Получение и охарактеризование модифицированной керамики

### 6.2.1 Условия (параметры) низкотемпературного реакционного спекания смесей компонентов керамики (МУНТ-Si + SiC + Si)

С использованием методики низкотемпературного реакционного спекания, описанной в разделе 2.5.2, были получены образцы модифицированной керамики с различным содержанием связующего кремния, композитов МУНТ-Si и матрицы SiC. Температура спекания варьировалась в диапазоне 1450 - 1650 °С, а давление при спекании – в диапазоне 20 - 30 МПа. В таблице 6.2 приведены условия спекания образцов модифицированной керамики. Обозначение композитов, полученных низкотемпературным реакционным спеканием, приведено как НК<sub>Х</sub>-К<sub>У</sub>-М<sub>З</sub>, где Х – номер группы спеченных образцов, У – количество кремния в композите в масс.%, Z – содержание МУНТ в композите в масс.%.

Таблица 6.2 – Условия спекания образцов модифицированной керамики

Шифр	Образец	$\omega_{\text{Si связ}}$ , масс.%	$\omega_{\text{МУНТ}}$ , масс.%	T, °С	t, мин	P, МПа	Плотность, г/см <sup>3</sup>
НК <sub>1</sub> -К <sub>15</sub> -М <sub>0</sub>	SiC + Si	15	0	1420	30	20	-
НК <sub>1</sub> -К <sub>20</sub> -М <sub>0</sub>	SiC + Si	20	0	1650	60	15	-
НК <sub>2</sub> -К <sub>0</sub> -М <sub>2</sub>	SiC + Si + МУНТ- 2-Si (56% Si)	0	2	1650	60	13	-
НК <sub>2</sub> -К <sub>25</sub> -М <sub>4</sub>	SiC + Si + МУНТ- 2-Si (56% Si)	25	4	1420	1	30	1,86
НК <sub>2</sub> -К <sub>30</sub> -М <sub>4</sub>	SiC + Si + МУНТ- 2-Si (56% Si)	30	4	1480	5	30	-

Таблица 6.2 (Продолжение)

Шифр	Образец	$\omega_{\text{Si связ,}}^{\text{масс.}\%}$	$\omega_{\text{МУНТ,}}^{\text{масс.}\%}$	T, °C	t, мин	P, МПа	Плотность, г/см <sup>3</sup>
НК <sub>3</sub> -К <sub>20</sub> -М <sub>1</sub>	SiC + Si + МУНТ-2-Si (56% Si)	20	1	1420	1	30	1,84
НК <sub>3</sub> -К <sub>20</sub> -М <sub>2</sub>	SiC + Si + МУНТ-2-Si (56% Si)	20	2	1420	1	30	1,90
НК <sub>3</sub> -К <sub>20</sub> -М <sub>4</sub>	SiC + Si + МУНТ-2-Si (56% Si)	20	4	1420	1	30	1,85
НК <sub>4</sub> -К <sub>25</sub> -М <sub>0</sub>	SiC + Si	25	0	1480	5	30	-
НК <sub>4</sub> -К <sub>25</sub> -М <sub>1</sub>	SiC + Si + МУНТ-2-Si (56% Si)	25	1	1480	5	30	2,00
НК <sub>4</sub> -К <sub>25</sub> -М <sub>2</sub>	SiC + Si + МУНТ-2-Si (56% Si)	25	2	1480	5	30	2,01
НК <sub>4</sub> -К <sub>25</sub> -М <sub>4</sub>	SiC + Si + МУНТ-2-Si (56% Si)	25	4	1480	5	30	1,96
НК <sub>5</sub> -К <sub>25</sub> -М <sub>1</sub>	SiC + Si + МУНТ-2-Si (56% Si)	25	1	1480	5	30	2,03
НК <sub>5</sub> -К <sub>25</sub> -М <sub>2</sub>	SiC + Si + МУНТ-2-Si (56% Si)	25	2	1480	5	30	2,01
НК <sub>5</sub> -К <sub>25</sub> -М <sub>4</sub>	SiC + Si + МУНТ-2-Si (56% Si)	25	4	1480	5	30	1,98
НК <sub>6</sub> -К <sub>25</sub> -М <sub>2</sub>	SiC + Si + МУНТ-3-Si (58% Si)	25	2	1480	5	30	2,02

На рисунке 6.4 представлен внешний вид образцов модифицированной керамики, полученных в результате низкотемпературного реакционного спекания. Образцы имеют форму цилиндров диаметром 25 мм и высотой 3-3.5 мм.

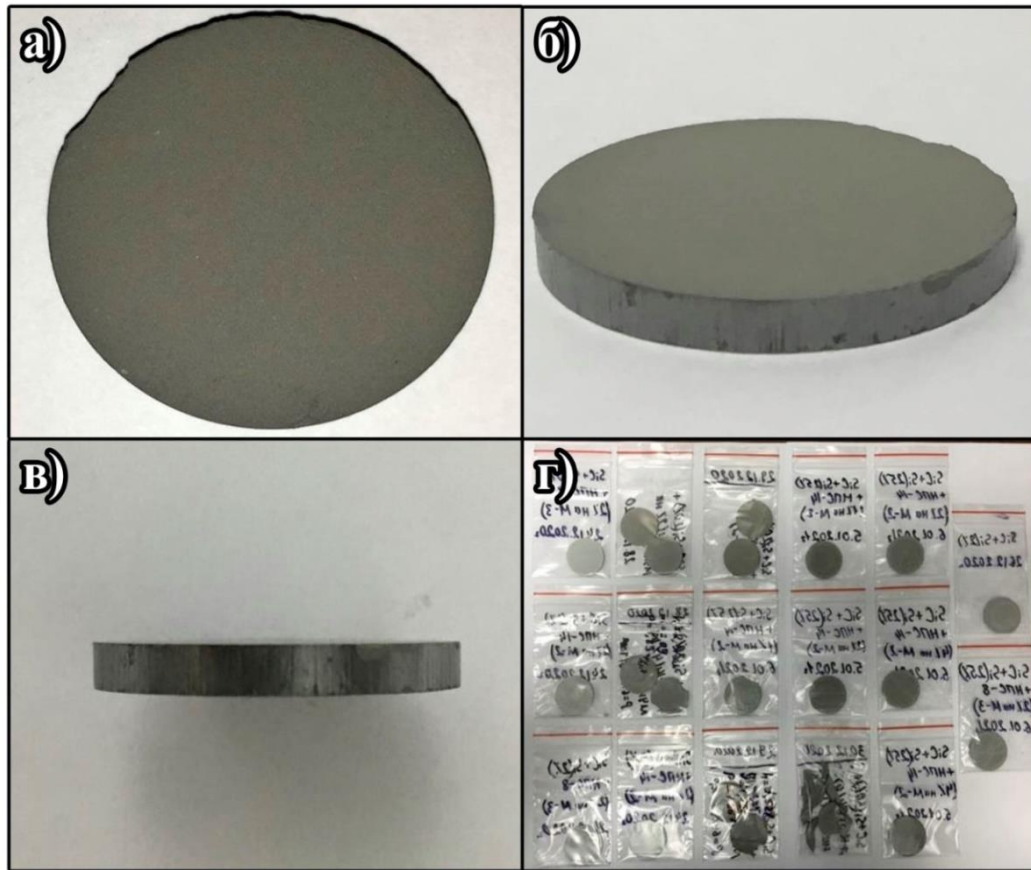


Рисунок 6.4 – Образцы модифицированной карбидокремниевой керамики (МУНТ-Si + SiC + Si), полученные в результате низкотемпературного реакционного спекания

### 6.2.2 Исследование структуры модифицированной керамики методом ОМ

На рисунке 6.5 приведены изображения структуры модифицированной керамики, полученные с использованием оптической микроскопии. Для этого поверхность образцов предварительно обрабатывали мелкой наждачной бумагой (800), после чего полировали на фетровом круге с полировальной пастой DIALUX BLANC. На рисунке 6.5 представлены характерные изображения, полученные с использованием оптической микроскопии, для образца модифицированной керамики НК<sub>5</sub>-К<sub>25</sub>-М<sub>4</sub> при различных увеличениях и в поляризованном свете (Рисунок 6.5е). Можно видеть, что частицы SiC равномерно распределены по поверхности спеченного образца. При этом на поверхности присутствуют крупные частицы SiC размером до 4-10 мкм. Анализ изображений, полученных в поляризованном свете, показал, что пространство между крупными частицами SiC равномерно заполнено более мелкими частицами SiC.

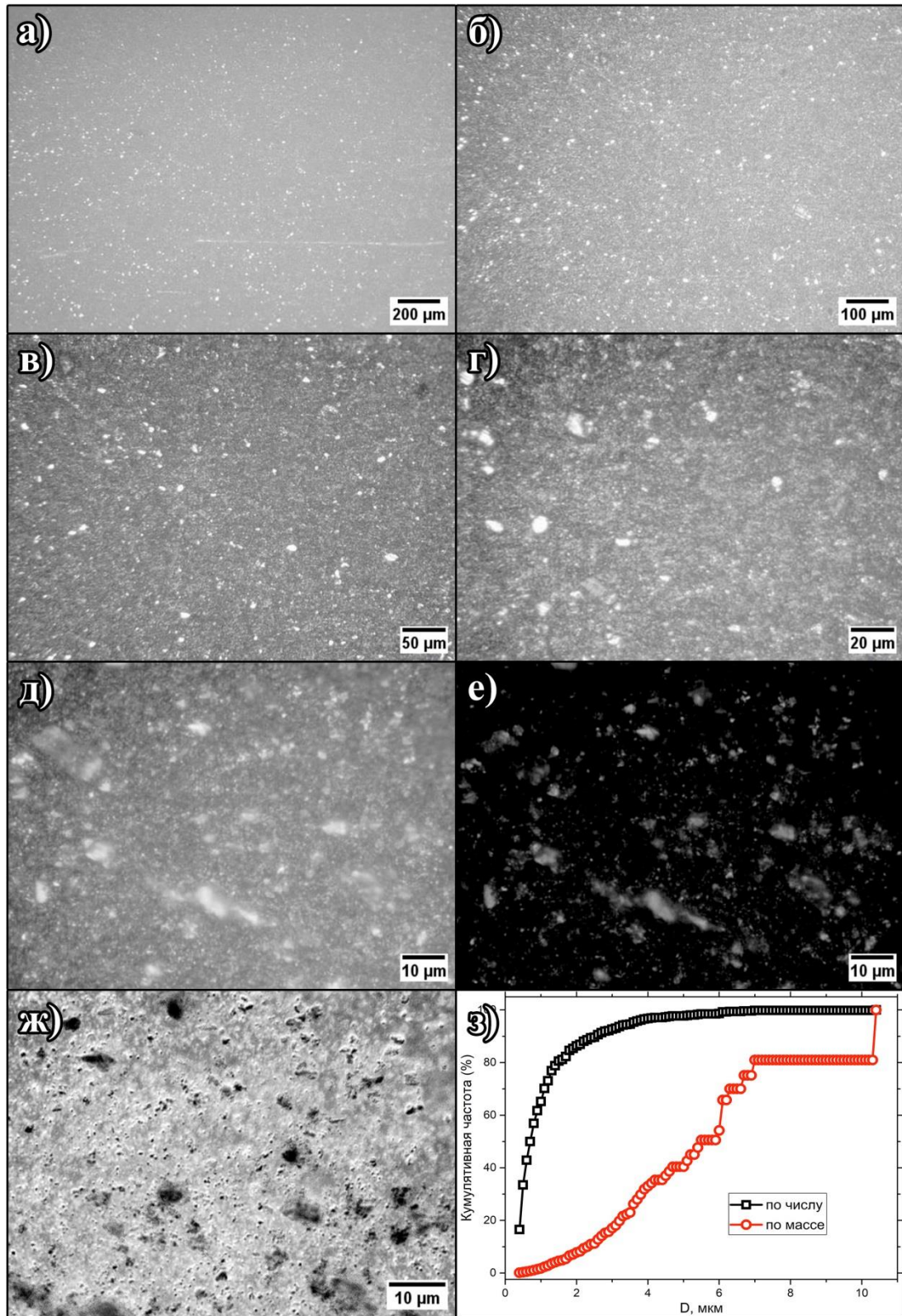


Рисунок 6.5 – Характерные изображения поверхности модифицированной керамики на примере образца НК<sub>5</sub>-К<sub>25</sub>-М<sub>4</sub>: (а) – x50; (б) – x100; (в) – x200; (г) – x500; (д) – x1000; (е) – x1000 в поляризованном свете; (ж) – отфильтрованное изображение кремния на поверхности образца (разница изображений (д) и (е)); (з) – кумулятивное распределение частиц SiC по размерам (по числу и по массе)



Для определения распределения кремния на поверхности спеченного образца проводили обработку полученных микроскопических изображений путем вычитания изображения в поляризованном свете из исходного (разница изображений (д) и (е)) с использованием программы ImageJ [114]. Полученное изображение характеризует распределение кремния по поверхности образца (Рисунок 6.5ж) и показывает высокую равномерность полученных образцов.

С использованием полученных данных было изучено распределение частиц SiC на поверхности образца по размерам (Рисунок 6.5з). Можно видеть, что основное число наблюдаемых частиц (67%) имеет размер менее 1 мкм и 90% частиц SiC имеют размер менее 2.5 мкм. В тоже время это составляет только 11.2% от массы всего SiC, наблюдаемого на поверхности образца. Таким образом, на основании проведенного анализа изображений, полученных с использованием оптической микроскопии, можно сделать вывод о том, что в структуре полученных спеченных образцов крупные частицы (4-10 мкм) SiC равномерно окружены более мелкими частицами SiC и эта структура равномерно окружена кремнием. Полученные величины плотности образцов (1.75 – 2.03 г/см<sup>3</sup>, таблица 6.2) также указывают на присутствие пустот в структуре образцов. Также, ввиду малого размера подавляющего числа частиц SiC, образующего структуру модифицированной керамики, метод оптической микроскопии не позволяет выявить различий в микроструктуре между полученными спеченными образцами модифицированной керамики.

### **6.2.3 Исследование структуры модифицированной керамики методом РЭМ**

Структура образцов спеченной модифицированной керамики была исследована с использованием РЭМ. На рисунках 6.6 - 6.12 приведены характерные РЭМ изображения сломов образцов, полученных при различных условиях проведения низкотемпературного реакционного спекания.

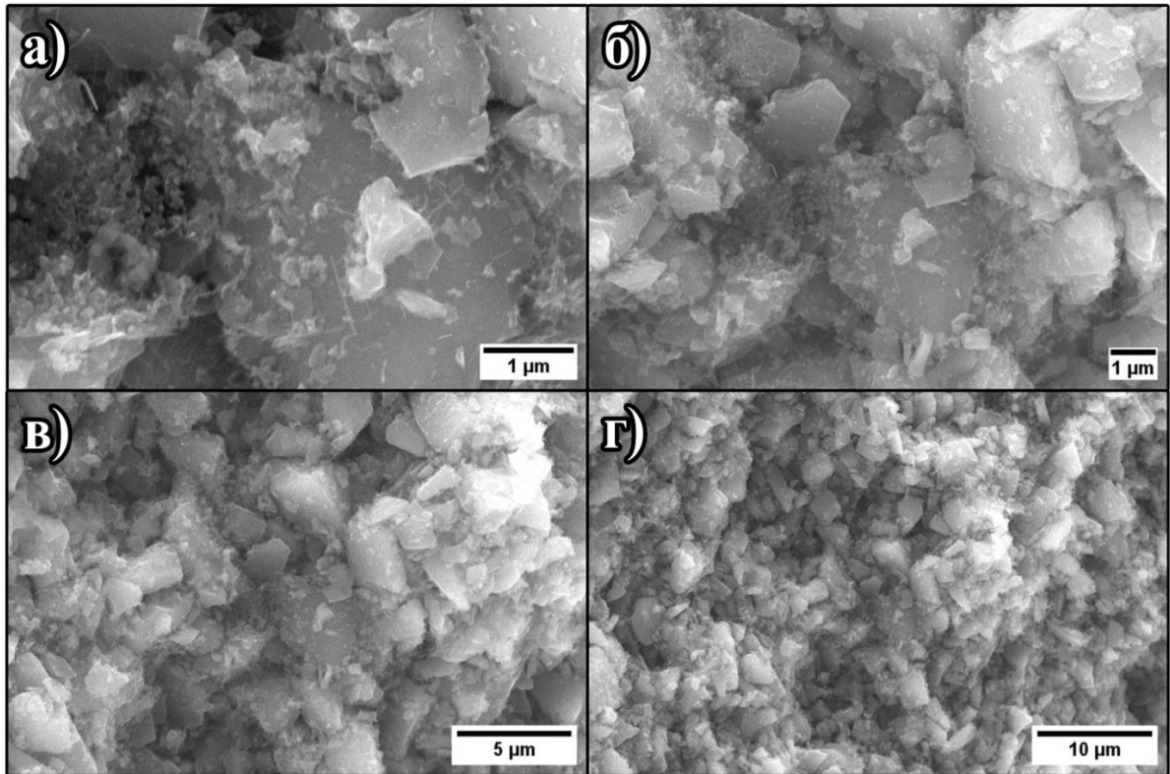


Рисунок 6.6 – Характерные РЭМ изображения образца спеченной модифицированной керамики  $\text{HK}_2\text{-K}_0\text{-M}_2$ , полученной путем низкотемпературного реакционного спекания при температуре  $1650\text{ }^\circ\text{C}$  в течение 60 мин при давлении 13 МПа

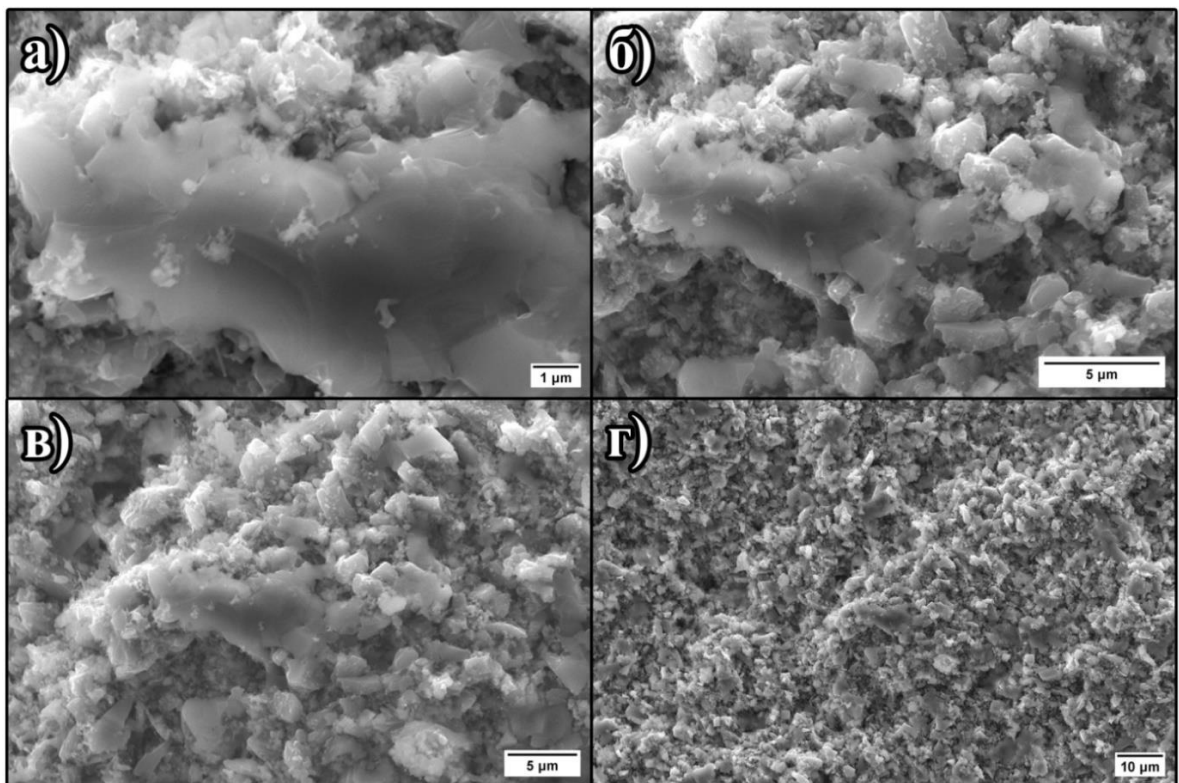


Рисунок 6.7 – Характерные РЭМ изображения образца спеченной модифицированной керамики  $\text{HK}_1\text{-K}_{20}\text{-M}_0$   $1650\text{ }^\circ\text{C}$  60 мин, полученной путем низкотемпературного реакционного спекания при температуре  $1650\text{ }^\circ\text{C}$  в течение 60 мин при давлении 15 МПа

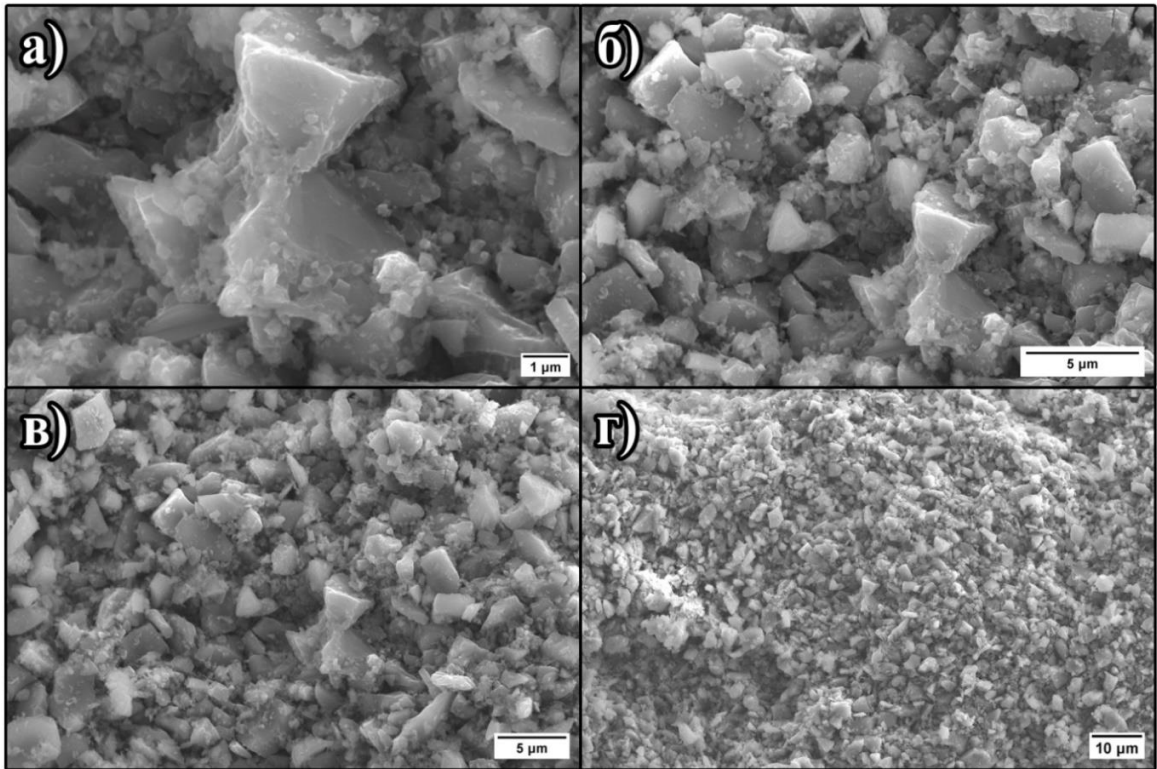


Рисунок 6.8 – Характерные РЭМ изображения образца спеченной модифицированной керамики НК<sub>1</sub>-К<sub>15</sub>-М<sub>0</sub> 1420 °С 30 мин, полученной путем низкотемпературного реакционного спекания при температуре 1420°С в течение 60 мин при давлении 20 МПа

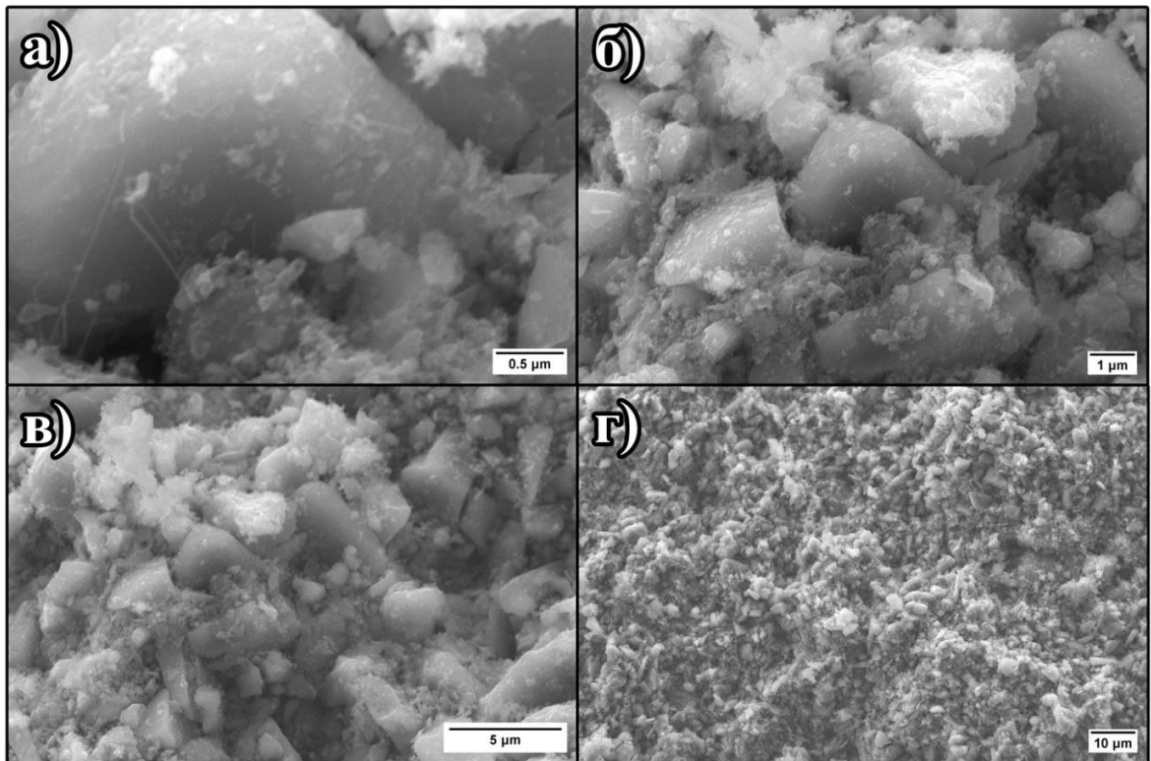


Рисунок 6.9 – Характерные РЭМ изображения образца спеченной модифицированной керамики НК<sub>3</sub>-К<sub>20</sub>-М<sub>4</sub>, полученной путем низкотемпературного реакционного спекания при температуре 1420 °С в течение 1 мин при давлении 30 МПа

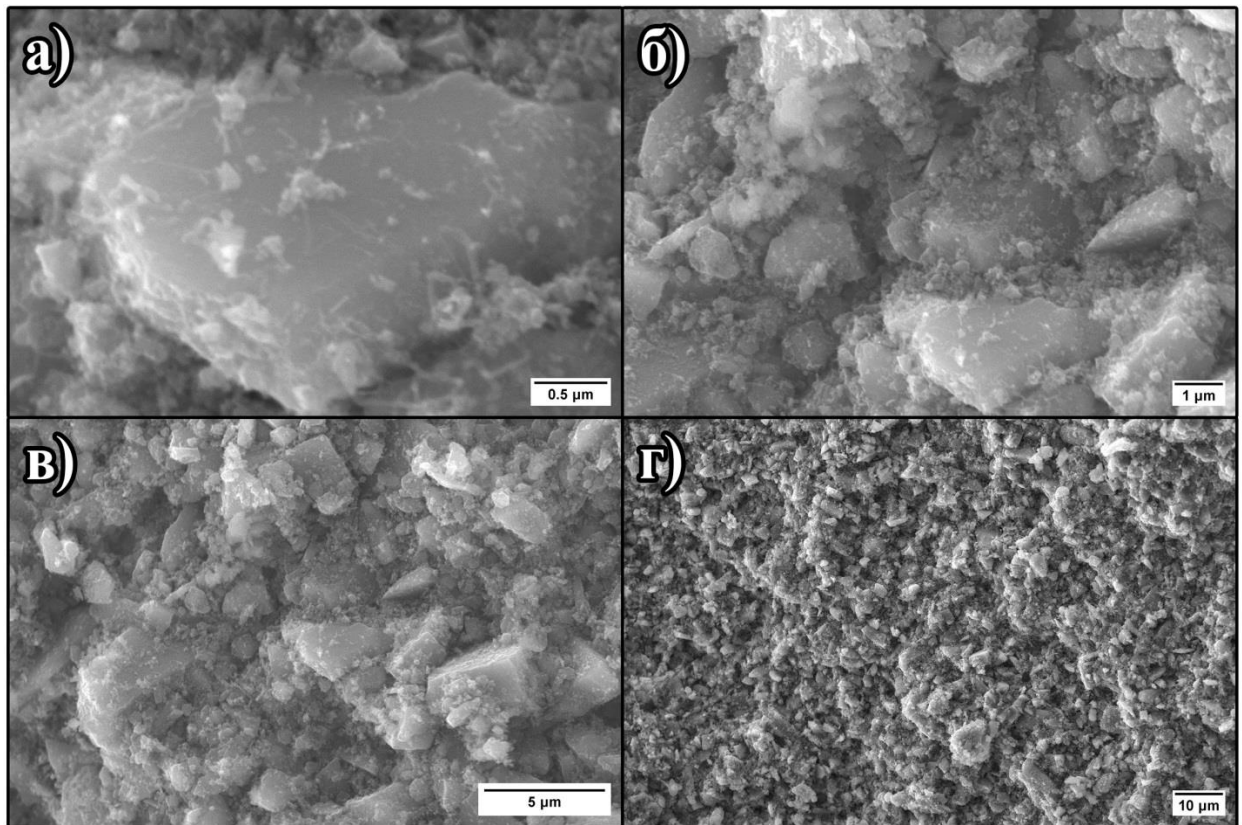


Рисунок 6.10 – Характерные РЭМ изображения образца спеченной модифицированной керамики НК<sub>2</sub>-К<sub>25</sub>-М<sub>4</sub>, полученной путем низкотемпературного реакционного спекания при температуре 1420 °С в течение 1 мин при давлении 30 МПа

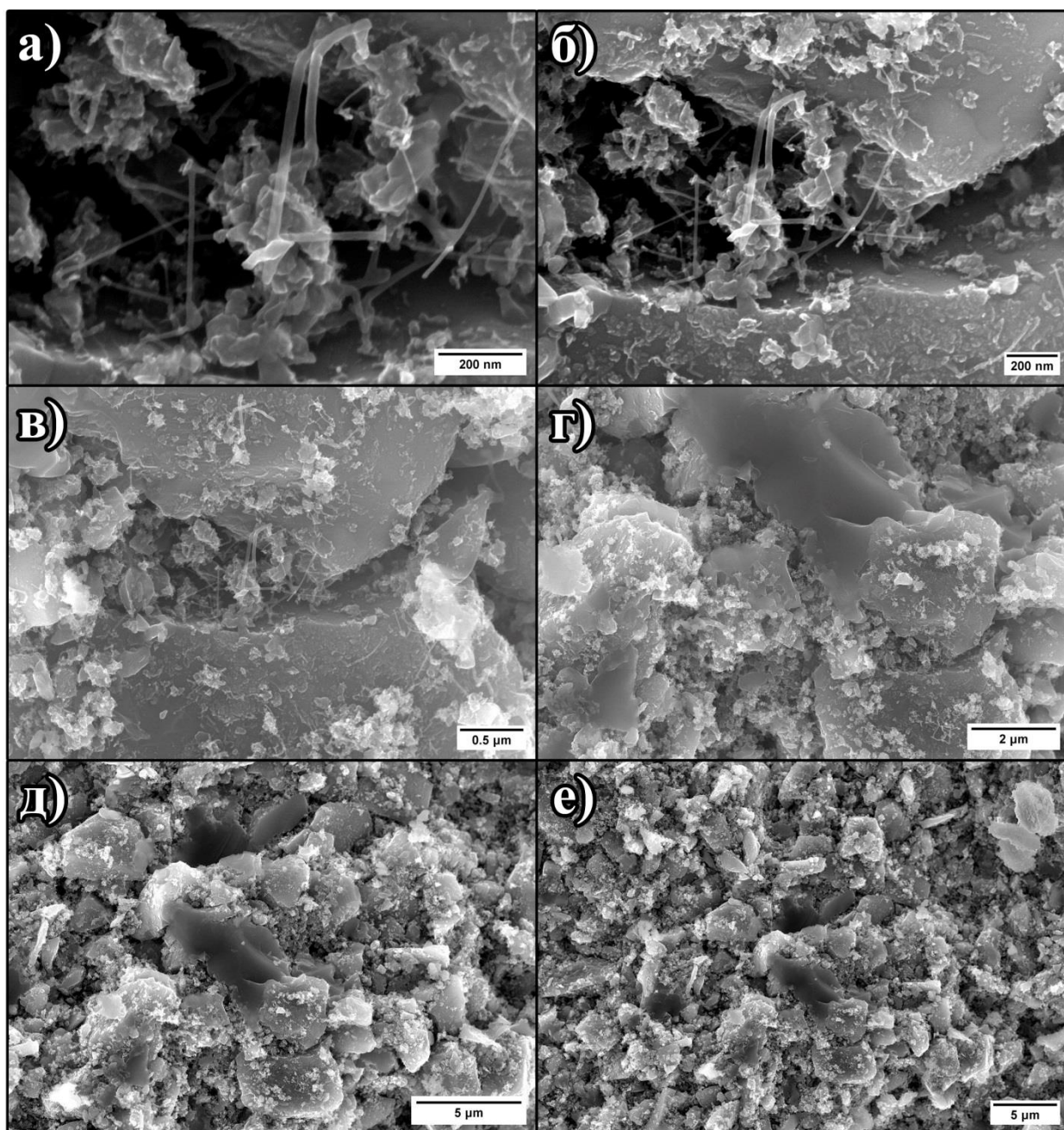


Рисунок 6.11 – Характерные РЭМ изображения образца спеченной модифицированной керамики НК<sub>2</sub>-К<sub>30</sub>-М<sub>4</sub>, полученной путем низкотемпературного реакционного спекания при температуре 1480 °С в течение 5 мин при давлении 30 МПа

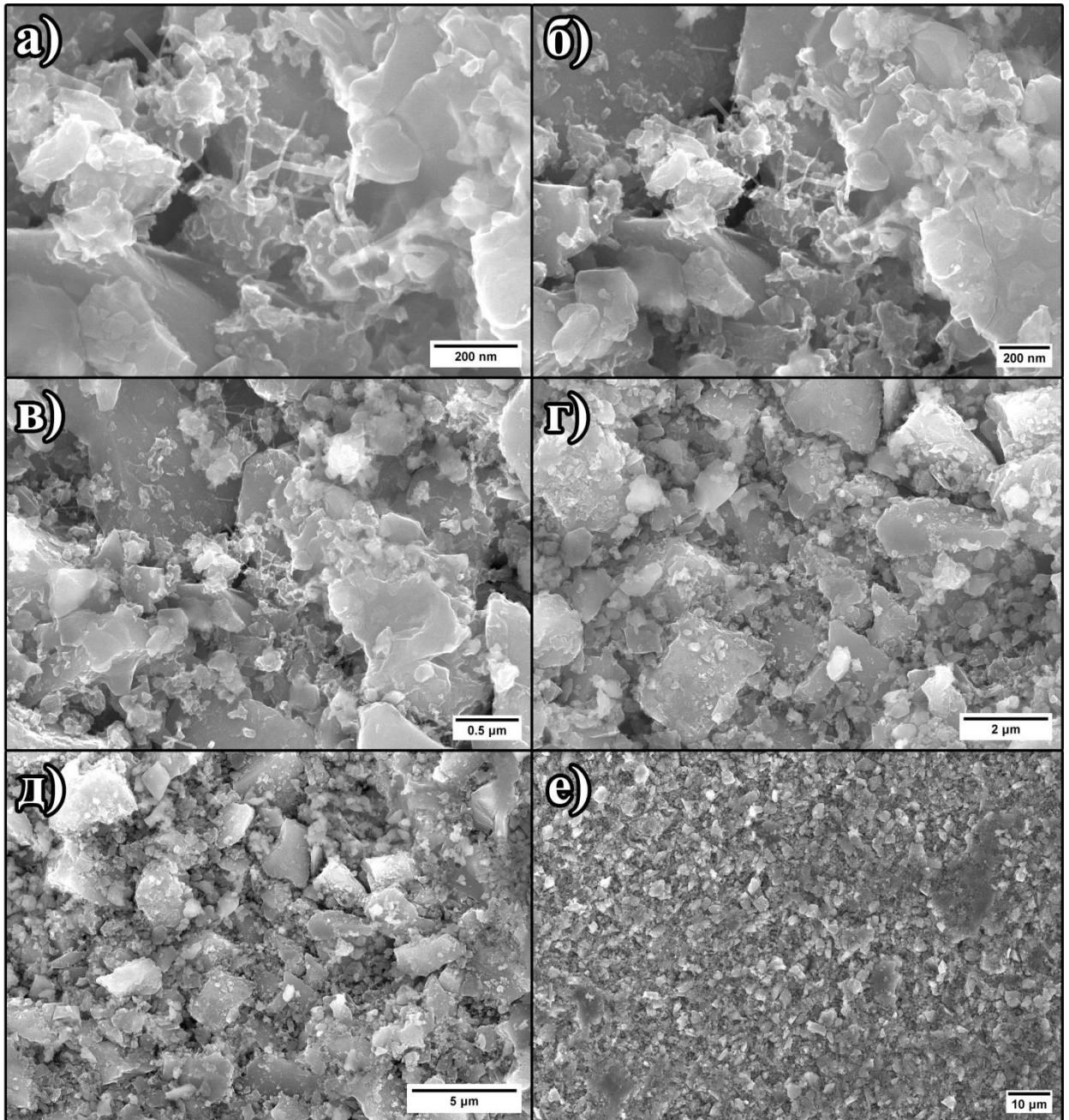


Рисунок 6.12 – Характерные РЭМ изображения образца спеченной модифицированной керамики НК<sub>4</sub>-К<sub>25</sub>-М<sub>2</sub>, полученной путем низкотемпературного реакционного спекания при температуре 1480 °С в течение 5 мин при давлении 30 МПа

Исследования структуры сломов образцов спеченной модифицированной керамики методом РЭМ позволили установить, что в результате низкотемпературного реакционного спекания МУНТ в структуре композита трансформируются в вискеры SiC, на что также указывают предварительные исследования по трансформации композитов МУНТ-Si, проведенные в разделе 4.3. На изображениях РЭМ индивидуальные нанотрубки представлены в виде протяженных сильно искривленных объектов. В отличие от них, вискеры SiC имеют характерные углы изменения направления роста, что обусловлено их кристаллической

структурой и наличием выделенных ориентаций, в направлении которых возможен рост кристалла или сочленение при двойниковании. Наблюдаемые плавные изгибы вискеро́в, по-видимому, вызваны наличием механических напряжений при разломе образцов керамики.

Анализ большого числа РЭМ изображений сломов керамики показал, что МУНТ (продукты их превращений) равномерно распределены по поверхности сломов. Их основные места расположения – границы крупных частиц SiC, что может быть обусловлено возникновением в этих местах застойных зон в процессе смешения порошков SiC с кремнием и с композитом МУНТ-Si или их вытеснением в процессе спекания при высокой температуре.

Сравнение РЭМ изображений сломов керамики, полученной без использования кремния в качестве связующего (Рисунок 6.6) показал наличие большого количества пустот между частицами SiC, что указывает на недостаточное количество кремния, содержащегося в композите МУНТ-Si для заполнения пространства между частицами SiC. Определение плотности спеченной при давлении 20 МПа керамики без добавления кремния показал, что ее плотность составляет 68% от теоретической. Таким образом, необходимо добавление как минимум 22 масс.% кремния для заполнения пустот между частицами SiC в процессе низкотемпературного реакционного спекания. На рисунке 6.7 приведены изображения керамики с добавлением 20 масс.% кремния. Можно видеть, что в процессе низкотемпературного реакционного спекания происходит расплавление кремния и скрепление между собой частиц SiC. Снижение содержания кремния в керамике до 15 масс.% (Рисунок 6.8) приводит к тому, что частицы SiC скрепляются кремнием только в местах контакта граней.

Анализ изображений РЭМ сломов керамики, полученной при различных температурах спекания (1420 – 1650 °С) показал, что для эффективного расплавления кремния и скрепления частиц SiC температура проведения спекания должна составлять как минимум 1480 °С (Рисунки 6.11, 6.12). Так, на рисунках 6.9 и 6.10 можно видеть, что практически все наблюдаемые частицы (часть из которых – кремний) имеют острые грани, что указывает на то, что частицы не расплавились в процессе спекания. В отличие от этого, для образцов керамик, полученных при температуре 1480 °С, большая часть мелких частиц имеет округлые границы (Рисунки 6.11, 6.12), что указывает на то, что они расплавились в процессе спекания керамики. Вместе с тем, проведение спекания керамики при высокой (1650 °С) температуре показало, что из-за относительно большого давления паров кремния при этой температуре ( $5 \cdot 10^{-2}$  мбар) происходит его удаление из образца с последующим осаждением на стенках прессформы.

#### **6.2.4 Исследование структуры модифицированной керамики методом ПЭМ**

Структура продуктов превращения МУНТ-Si в процессе спекания была исследована методом ПЭМ. На рисунке 6.13 приведены изображения ПЭМ вискеро́в SiC, которые были

обнаружены в структуре модифицированной керамики ( $\text{HK}_4\text{-K}_{25}\text{-M}_2$ ) в результате низкотемпературного реакционного спекания смесей компонентов керамики ( $\text{МУНТ-Si} + \text{SiC} + \text{Si}$ ).

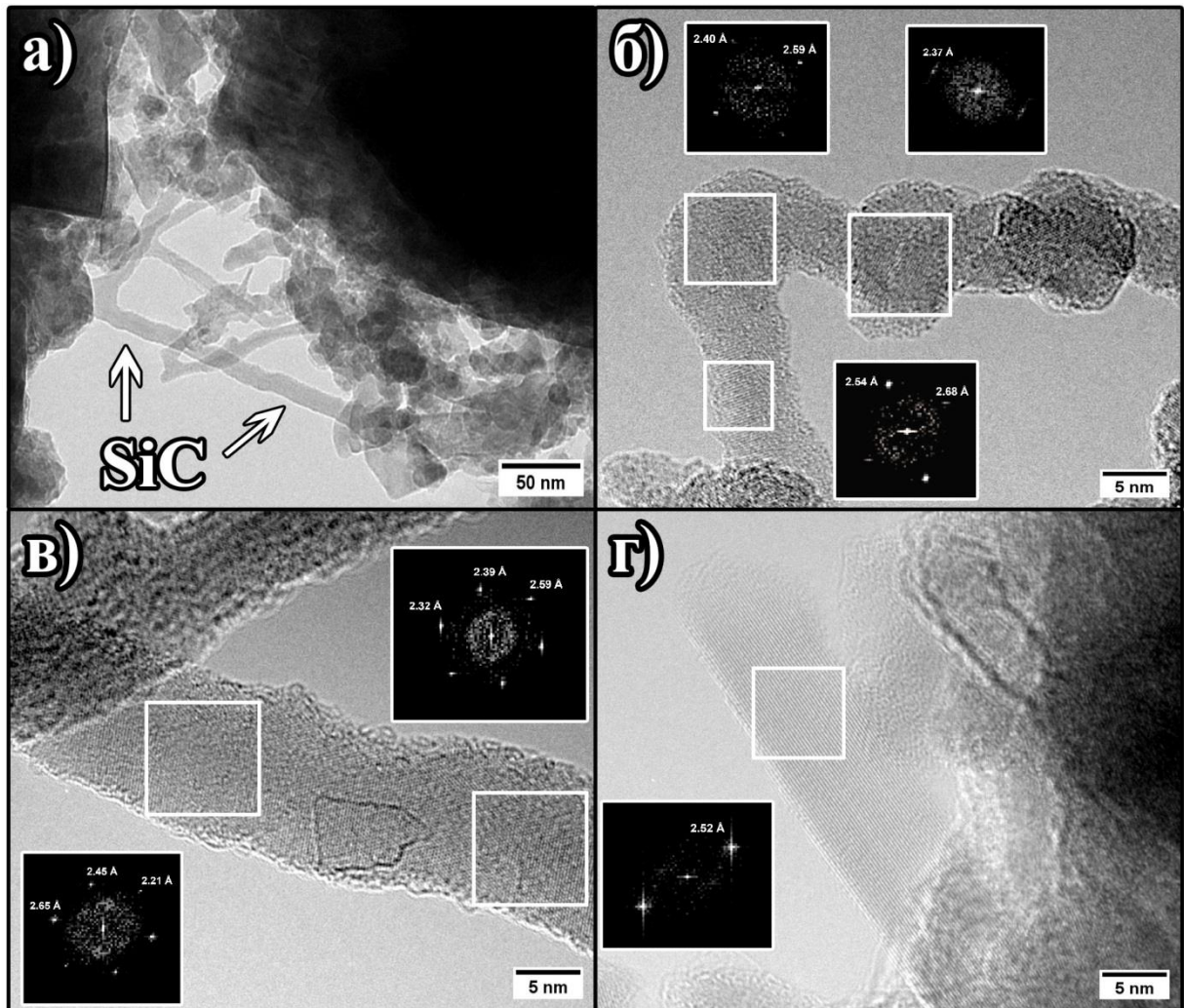


Рисунок 6.13 – Изображения ПЭМ продуктов превращения МУНТ-Si ( $\text{HK}_4\text{-K}_{25}\text{-M}_2$ ) и анализ их межплоскостных расстояний с использованием FFT представления

На рисунке 6.13а приведено ПЭМ изображение низкого увеличения спеченной керамики можно видеть, что в его объеме наблюдаются образование SiC цилиндрической формы. Анализ структуры показал, что в результате спекания образуются различные фазы SiC, которые характеризуются набором межплоскостных расстояний, которые характерны для ромбоэдрического (2.45, 2.54 Å), гексагонального (2.37, 2.59, 2.68 Å) и кубического (2.21, 2.52 Å) политипов SiC. Установлено, что в результате низкотемпературного реакционного спекания керамики возможно формирование искривленных (Рисунок 6.13б) и прямых (Рисунок 6.13в,г) вискеров SiC как с поликристаллической структурой (Рисунок 6.12б,в), так и в виде монокристалла (Рисунок 6.12г) [122–124].



### 6.3 Физико-механические испытания образцов модифицированной керамики

Изменение механических свойств полученных образцов модифицированной керамики в зависимости от условий спекания, содержания связующего кремния, количества и типа МУНТ: предел прочности при изгибе и модуль упругости при изгибе, были охарактеризованы с использованием метода 3-х точечного изгиба (Рисунки 6.14 и 6.15). На рисунке 6.14 приведены зависимости предела прочности от количества, типа МУНТ и условий проведения спекания. Установлено, что добавление углеродных нанотрубок приводит к увеличению прочности керамики на 10-20% по сравнению с керамикой без добавок МУНТ. Наибольшие значения предела прочности композитов (61.8, 72.3 и 52.6 МПа) были получены при спекании образцов керамики с содержанием связующего кремния 25 масс.‰: НК<sub>4</sub>-К<sub>25</sub>-М<sub>Z</sub>, где Z – 1, 2 и 4 масс.‰ МУНТ, соответственно (на рисунке 6.14 - зависимость черного цвета), при температуре спекания 1480 °С, времени 5 мин и давлении 30 МПа.

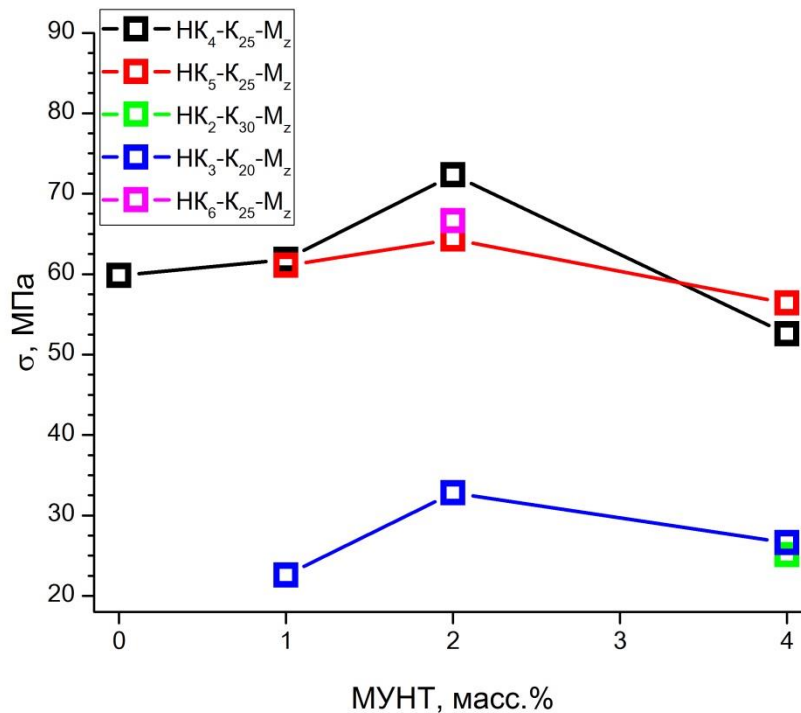


Рисунок 6.14 – Зависимость предела прочности при изгибе для модифицированной керамики от концентрации МУНТ и условий проведения спекания

При увеличении содержания МУНТ до 2 масс.‰, наблюдается увеличение прочности образцов на 11 МПа. Дальнейшее увеличение содержания МУНТ до 4 масс.‰, приводит к уменьшению прочности образцов, что, по-видимому, связано с увеличением пористости образца и уменьшением контактов между спекаемыми частицами. Уменьшение содержания связующего кремния в спекаемых смесях до 20 масс.‰ приводит к значительному уменьшению предела прочности (до 22.6 МПа), что наблюдается при спекании образцов состава НК<sub>3</sub>-К<sub>20</sub>-М<sub>Z</sub>

(на графике - зависимость синего цвета). Снижение времени и температуры спекания до 1 мин и 1420 °С при различном содержании кремния 20 и 25 масс.% приводит к уменьшению предела прочности до 22.6 и 25.1 МПа (образцы НК<sub>3</sub>-К<sub>20</sub>-М<sub>1</sub> и НК<sub>2</sub>-К<sub>25</sub>-М<sub>4</sub>). При использовании МУНТ с большим средним диаметром (МУНТ-3, образец НК<sub>6</sub>-К<sub>25</sub>-М<sub>2</sub>) и аналогичных условий спекания (для образцов НК<sub>4</sub>-К<sub>25</sub>-М<sub>1</sub>, НК<sub>4</sub>-К<sub>25</sub>-М<sub>2</sub> и НК<sub>4</sub>-К<sub>25</sub>-М<sub>4</sub>) происходит снижение прочности керамики на 8 % по сравнению с образцом НК<sub>4</sub>-К<sub>25</sub>-М<sub>2</sub>.

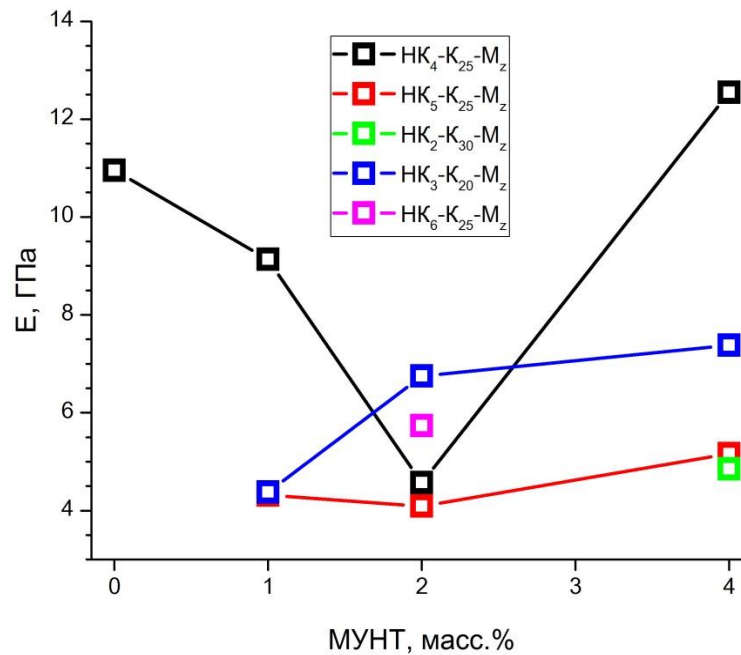


Рисунок 6.15 – Зависимость модуля упругости при изгибе для модифицированной керамики от концентрации МУНТ и условий проведения спекания

Было установлено, что образцы с наибольшим значением предела прочности при изгибе имеют более низкие значения модуля упругости при изгибе (на 20-30%), что наблюдается для НК<sub>4</sub>-К<sub>25</sub>-М<sub>1</sub> и НК<sub>4</sub>-К<sub>25</sub>-М<sub>4</sub> (на графике - черная зависимость) при содержании МУНТ 0 и 2 масс.% (Рисунок 6.15). При содержании нанотрубок 1 и 4 масс.% данные образцы демонстрируют высокие значения модуля упругости (выше на 50-60%) относительно остальных. Образец НК<sub>2</sub>-К<sub>25</sub>-М<sub>4</sub> демонстрирует один из самых низких показателей модуля упругости, схожие значения имеют НК<sub>3</sub>-К<sub>20</sub>-М<sub>1</sub>, НК<sub>4</sub>-К<sub>25</sub>-М<sub>2</sub>, НК<sub>5</sub>-К<sub>25</sub>-М<sub>1</sub>, НК<sub>5</sub>-К<sub>25</sub>-М<sub>2</sub> и НК<sub>5</sub>-К<sub>25</sub>-М<sub>4</sub>. Использование МУНТ с большим средним диаметром (МУНТ-3) не приводит к каким-либо значительным изменениям значения модуля упругости у НК<sub>6</sub>-К<sub>25</sub>-М<sub>2</sub>, значение которого схоже с остальными образцами керамики и равняется 7.2 ГПа.

Проведенное исследование предела прочности и модуля упругости при изгибе образцов керамики, полученных в повторных экспериментах по спеканию в одних и тех же условиях (серии образцов НК<sub>4</sub>-К<sub>25</sub>-М<sub>z</sub> и НК<sub>5</sub>-К<sub>25</sub>-М<sub>z</sub>), показало хорошую воспроизводимость результатов

для предела прочности и удовлетворительную воспроизводимость для модуля упругости полученных образцов керамики. Это указывает на достоверность полученных в данной работе значений предела прочности и модуля упругости методом 3-х точечного изгиба образцов модифицированной керамики.

Таким образом, образцы керамики, полученные при температуре спекания 1480 °С, давлении 30 МПа и времени 5 мин, демонстрируют наибольшие показатели прочности при изгибе (72.3 МПа) по сравнению с остальными спеченными образцами керамики. Для всех полученных серий образцов модифицированной керамики была установлена обратная зависимость между величинами предела прочности и модулем упругости при изгибе. Установлено, что при увеличении содержания МУНТ в исходной смеси свыше 2 масс.% наблюдается уменьшение предела прочности получаемой керамики. Показана хорошая воспроизводимость величины предела прочности образцов керамики, получаемых в разных экспериментах по спеканию.

Сравнение величины изменения предела прочности полученной модифицированной карбидокремниевой керамики с другими работами по получению карбидокремниевой керамики путем низкотемпературного спекания с использованием в качестве связующего различных оксидов металлов: алюминия, кремния, иттрия и др показало:

- 1) в данной работе получено увеличение предела прочности на изгиб на 20% до 72.3 МПа;
- 2) предел прочности на изгиб карбидокремниевой керамики при использовании в качестве связующего оксида иттрия, смеси оксида алюминия и оксида церия или додецилбензолсульфоната натрия позволяет достигать 27.5, 29 и 16 МПа [98, 99, 136], соответственно, что в несколько раз меньше по сравнению с керамикой полученной в данной работе. Это указывает на перспективность предложенного способа использования в качестве связующего кремния и композитов на основе МУНТ и кремния для получения модифицированной карбидокремниевой керамики и соответствие результатов, полученных в данной работе, мировому уровню.

#### **6.4 Заключение к главе 6**

Получены образцы модифицированной спеченной SiC керамики с различным содержанием связующего компонента (кремний) и композита МУНТ-Si, а также были определены оптимальные условия проведения низкотемпературного реакционного спекания (температура, давление и время спекания). Для эффективного спекания и скрепления частиц SiC были определены необходимые количества связующего компонента, минимальные температура и время спекания смесей.

С использованием методов оптической, просвечивающей и растровой электронной микроскопии установлено, что в результате реакционного спекания крупные частицы SiC равномерно окружена кремнием, а МУНТ-Si трансформируются в вискеры SiC, которые равномерно распределены на границах крупных частиц SiC.

Было установлено, что образцы керамики, полученные при температуре спекания 1480 °С, давлении 30 МПа и времени 5 мин показывают наибольшие показатели прочности при изгибе (72.34 МПа) при содержании МУНТ 2 масс.%. Для всех серий образцов модифицированной керамики установлена обратная зависимость между величинами предела прочности и модулем упругости при изгибе. Установлено, что при увеличении содержания МУНТ в исходной смеси свыше 2 масс.% происходит уменьшение предела прочности получаемой керамики. Достигнута хорошая воспроизводимость величины предела прочности образцов керамики, получаемых в разных экспериментах по спеканию.

По материалам, изложенным в главе 6, опубликована работа [134].

## Выводы

В результате выполненных исследований закономерностей формирования композитов МУНТ-Si при варьировании условий их синтеза и модификации, а также оценки перспективности их применения как анодных материалов в литий-ионных аккумуляторах и как армирующих компонентов карбидокремниевых керамик, были сделаны следующие выводы:

1) Сравнительные исследования различных способов синтеза углерод-кремниевых композитов на основе МУНТ показали, что проведение процесса ГХО в псевдооживленном слое обеспечивает равномерное распределение на поверхности углеродного материала частиц кремния, размер которых зависит от диаметра исходных МУНТ. Выявлено, что центрами формирования частиц кремния выступают дефекты на поверхности МУНТ, и чем их больше, тем больше частиц кремния, и размер их уменьшается.

2) Систематическое изучение изменения состояния композита МУНТ-Si с ростом температуры позволило впервые установить стадии его высокотемпературной трансформации и механизм формирования карбида кремния, а также определить кинетические параметры и энергию активации образования карбида кремния (470 кДж/моль) из частиц кремния, осажденных на поверхности МУНТ. Обнаружено, что при взаимодействии углеродных нанотрубок с частицами кремния происходит фрагментация МУНТ, что сопровождается снижением проводимости композитов МУНТ-Si.

3) Оптимизированы условия получения оксидных и углеродных покрытий частиц кремния в композитах МУНТ-Si путем контроля времени обработки и состава газовой фазы при их модификации. Получены композиты с толщиной оксидного слоя на поверхности кремниевых частиц до 5 нм и композиты с толщиной слоя аморфного углерода 2-3 нм.

4) Проведение электрохимических испытаний композитов на основе МУНТ показало, что композиты МУНТ-Si обладают высокой начальной удельной емкостью (~1250 мАч/г) и перспективны как анодные материалы для слаботочных высокоёмких литий-ионных аккумуляторов. Композит МУНТ-SiC продемонстрировал стабильную работу при высоких токах заряда-разряда до 10С (2А/г), следовательно, он может быть использован в силовых аккумуляторах.

5) Определены оптимальные условия получения карбидокремниевой керамики с армирующими добавками МУНТ-Si путем низкотемпературного реакционного спекания: температура спекания 1480 °С, давление 30 МПа, время 5 мин. При этом добавление уже 2 масс.% МУНТ-Si приводит к увеличению прочности на изгиб керамики до 20% (72.3 МПа). Установлено, что повышение прочностных характеристик обусловлено формированием вискерообразных карбидов кремния в результате взаимодействия МУНТ с кремнием при спекании.

Таким образом, на основе проведенных исследований предложены методы синтеза углерод-кремниевых композитов на основе МУНТ с контролируемой структурой для использования в качестве анодного материала в литий-ионных аккумуляторах и в качестве армирующих добавок для карбидокремниевой керамики.

## Благодарности

Автор диссертации выражает искреннюю благодарность коллегам, без которых выполнение данной работы было бы невозможно:

- научному руководителю **к.х.н. Мосеев С.И.** за руководство научной работой и оказанную помощь при её подготовке;
- руководителю НТК по исследованию наноструктурированных углеродных материалов в ИК СО РАН **к.х.н. Кузнецов В.Л.** за помощь в организации работы и ценные консультации по интерпретации результатов;
- **Селютину А.Г.** за исследование образцов методом *in situ* РФА и помощь в интерпретации данных;
- **к.х.н. Ищенко А.В.** за исследования образцов методом ПЭМ;
- **Серковой А.Н.** за исследования образцов методом РЭМ;
- **Цэндсүрэн Ц.-О.** за исследования образцов методом РФА и КР спектроскопией;
- сотрудникам ИНХ СО РАН **д.ф.-м.н. Окотруб А.В., к.х.н. Столяровой С.Г. и к.х.н. Галкину П.С.** за проведенные электрохимические испытания образцов и помощь в интерпретации данных.

**Список сокращений и условных обозначений**

<b>БЭТ</b>	Брунауэр-Эммет-Теллер
<b>ГХО</b>	Газофазное химическое осаждение
<b>ДТА</b>	Дифференциальный термический анализ
<b>ИКДО</b>	Инфракрасная спектроскопия диффузного отражения
<b>КР</b>	Спектроскопия комбинационного рассеяния
<b>МУНТ</b>	Многослойные углеродные нанотрубки
<b>ОКР</b>	Область когерентного рассеяния
<b>ОМ</b>	Оптическая микроскопия
<b>ПС</b>	Псевдооживленный слой
<b>ПЭМ</b>	Просвечивающая электронная микроскопия
<b>РФА</b>	Рентгенофазовый анализ
<b>РЭМ</b>	Растровая электронная микроскопия
<b>СКР</b>	Спектроскопия комбинационного рассеяния
<b>ТГ</b>	Термогравиметрический анализ
<b>ТПД</b>	Термопрограммируемая десорбция
<b>УНТ</b>	Углеродные нанотрубки
<b>ЭДС</b>	Энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия
<b>CVD</b>	Chemical vapor deposition
<b>FFT</b>	Fast Fourier transform
<b>SEI</b>	Solid electrolyte interface



## Список опубликованных работ по теме диссертации

Основное содержание диссертационной работы изложено в следующих работах:

*Статьи в научных журналах:*

1. **Zavorin, A.V.** Chemical Vapor Deposition of Silicon Nanoparticles on the Surface of Multiwalled Carbon Nanotubes / **A.V. Zavorin**, V.L. Kuznetsov, S.I. Moseenkov, T.-O. Tsendsuren, V.A. Volodin, P.S. Galkin, A.V. Ishchenko // **J. Struct. Chem.** – 2020. – V. 61. – № 4. – P. 617–627.
2. **Zavorin, A.V.** SiC formation on the carbon nanotube decorated with silicon nanoparticles / **A.V. Zavorin**, V.L. Kuznetsov, S.I. Moseenkov, A.G. Selyutin, A.V. Ishchenko, T.-O. Tsendsuren // **Diamond and Related Materials.** – 2023. – V. 137. – P. 110113:1-13.
3. Moseenkov, S.I. Investigation of Amorphous Carbon in Nanostructured Carbon Materials (A Comparative Study by TEM, XPS, Raman Spectroscopy and XRD) / S.I. Moseenkov, V.L. Kuznetsov, N.A. Zolotarev, B.A. Kolesov, I.P. Prosvirin, A.V. Ishchenko, **A.V. Zavorin** // **Materials.** – 2023. – V. 16. – № 3. – P. 1112:1-18.
4. **Заворин, А.В.** Модифицирование карбидо-кремниевой керамики иерархическими системами «Многослойные углеродные нанотрубки – кремний» / **А.В. Заворин**, С.И. Мосеенков, А.Н. Серкова, В.Л. Кузнецов // **Журн. Сиб. федер. ун-та. Техника и технологии.** – 2023. – Т. 16. – № 4. – С. 434–449.
5. **Заворин, А.В.** Использование композитов на основе МУНТ и Si в качестве анодного материала в литий-ионных аккумуляторах / **А.В. Заворин**, С.И. Мосеенков, С.Г. Столярова, А.В. Окотруб, В.Л. Кузнецов // **Сибирский физический журнал.** – 2023. – Т. 18. – № 2. – С. 67-76.

*В сборниках трудов конференций:*

1. **Заворин, А.В.** Использование анодного материала на основе композитов МУНТ-Si в литий-ионных аккумуляторах / **А.В. Заворин**, С.И. Мосеенков, В.Л. Кузнецов, А.В. Окотруб // Третья школа молодых ученых «Электрохимические устройства: процессы, материалы, технологии». – 2023. – Новосибирск. – С. 28.
2. **Заворин, А.В.** Формирование SiC на поверхности МУНТ, декорированной частицами кремния / **А.В. Заворин**, С.И. Мосеенков, В.Л. Кузнецов, А.Г. Селютин // Четвертая российская конференция «Графен: молекула и 2d-кристалл». – 2023. – Новосибирск. – С. 39.
3. **Zavorin, A.V.** Investigation of the Change in the Structure of MWCNT-Si Composites during Heat Treatment / **A.V. Zavorin**, S.I. Moseenkov, V.L. Kuznetsov, A.G. Selyutin, A.V.

Ishchenko // The 8th Asian Symposium on Advanced Materials (ASAM-8). – 2023. – Novosibirsk. – P. 106-107.

4. **Заворин, А.В.** Влияние термической обработки на структуру композитов МУНТ-Si / **А.В. Заворин**, С.И. Мосеенков, А.Г. Селютин, А.Н. Серкова, Ц.-О. Цэндсурэн, В.Л. Кузнецов // В сборнике Школа молодых ученых по синхротронным методам исследования в материаловедении. – 2022. – Новосибирск. – С. 75-77.

5. **Заворин, А.В.** Получение и исследование свойств карбидо-кремниевой керамики, модифицированной иерархическими системами «многослойные углеродные нанотрубки - кремний» / **А.В. Заворин**, С.И. Мосеенков, А.Н. Серкова, В.Л. Кузнецов // VI Школа-конференция молодых учёных «Неорганические соединения и функциональные материалы» ICFM-2022. – 2022. – Новосибирск. – С. 60.

6. Kuznetsov, V.L. Topochemical transformations in MWCNTs-Si composites at high temperatures / V.L. Kuznetsov, S.I. Moseenkov, **A.V. Zavorin**, Tsog-Ochir Tsendsuren, A.N. Schmakov, V.A. Volodin // First virtual Bilateral Conference on Functional Materials (BiC-FM). – 2020. – Moscow. – P. 106.

7. Кузнецов, В.Л. Трансформация структуры композитов МУНТ-Si в процессе термической обработки / В.Л. Кузнецов, С.И. Мосеенков, **А.В. Заворин**, Ц. Цэндсурэн, А.Н. Шмаков, В.А. Володин // Методы исследования состава и структуры функциональных материалов: 3-я Всероссийская научная конференция. – 2020. – Новосибирск. – С. 219-220.

8. Кузнецов, В.Л. Использование газофазного химического осаждения для модификации поверхности многослойных углеродных нанотрубок / В.Л. Кузнецов, С.И. Мосеенков, **А.В. Заворин**, Ц. Цэндсурэн, А.Н. Шмаков, В.А. Володин // Третья российская конференция «Графен: молекула и 2d-кристалл». – 2019. – Новосибирск. – С.67.

9. **Заворин, А.В.** Модификация поверхности многослойных углеродных нанотрубок кремнием методом газофазного химического осаждения / **А.В. Заворин**, Ц. Цэндсурэн // XXVI Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2019». – 2019. – Москва. – С.946.

10. **Заворин, А.В.** Модификация поверхности многослойных углеродных нанотрубок методом газофазного химического осаждения / **А.В. Заворин** // Студент и научно-технический прогресс: 56-я Международная научная студенческая конференция. – 2018. – Новосибирск. – С.141.

11. **Заворин, А.В.** Формирование наночастиц кремния на поверхности многослойных углеродных нанотрубок из моносилана в псевдооживленном слое / **А.В. Заворин**, Ц. Цэндсурэн // XXV Международная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов». – 2018. – Москва. – [Электронный ресурс].

## Список литературы

1. Sun, K. Synthesis and potential applications of silicon carbide nanomaterials / nanocomposites / K. Sun, T. Wang, W. Gong, W. Lu, X. He, E.G. Eddings, M. Fan // *Ceramics International*. – 2022. – V. 48. – № 22. – P. 32571–32587.
2. Katoh, Y. Silicon carbide and its composites for nuclear applications – Historical overview / Y. Katoh, L. Snead // *Journal of Nuclear Materials*. – 2019. – P. 151849:1-55.
3. Ruggles-Wrenn, M.B. Fatigue behavior of an advanced SiC/SiC ceramic composite with a self-healing matrix at 1300°C in air and in steam / M.B. Ruggles-Wrenn, M.D. Lee // *Materials Science and Engineering: A*. – 2016. – V. 677. – P. 438–445.
4. Schönfeld, K. Interaction of fiber matrix bonding in SiC/SiC ceramic matrix composites / K. Schönfeld, H. Klemm // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2019. – V. 39. – № 13. – P. 3557–3565.
5. Peigney, A. Carbon nanotubes-ceramic composites / A. Peigney, C.H. Laurent // *Ceramic-Matrix Composites*. – Elsevier, 2006. – P. 309–333.
6. Cho, J. Ceramic matrix composites containing carbon nanotubes / J. Cho, A.R. Boccaccini, M.S.P. Shaffer // *Journal of Materials Science*. – 2009. – V. 44. – № 8. – P. 1934–1951.
7. Mallakpour, S. Carbon nanotube–metal oxide nanocomposites: Fabrication, properties and applications / S. Mallakpour, E. Khadem // *Chemical Engineering Journal*. – 2016. – V. 302. – P. 344–367.
8. Xia, Z. Direct observation of toughening mechanisms in carbon nanotube ceramic matrix composites / Z. Xia, L. Riester, W.A. Curtin, H. Li, B.W. Sheldon, J. Liang, B. Chang, J.M. Xu // *Acta Materialia*. – 2004. – V. 52. – № 4. – P. 931–944.
9. Shutilov, R.A. Vacuum-tight ceramic composite materials based on alumina modified with multi-walled carbon nanotubes / R.A. Shutilov, V.L. Kuznetsov, S.I. Moseenkov, G.R. Karagedov, A.A. Krasnov, P.V. Logachev // *Materials Science and Engineering: B*. – 2020. – V. 254. – P. 114508:1-10.
10. Karagedov, G.R. The effect of carbon nanotubes introduction on the mechanical properties of reaction bonded boron carbide ceramics / G.R. Karagedov, R.A. Shutilov, B.A. Kolesov, V.L. Kuznetsov // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2021. – V. 41. – № 12. – P. 5782–5790.
11. Sun, X. SiC Nanofibers as Long-Life Lithium-Ion Battery Anode Materials / X. Sun, C. Shao, F. Zhang, Y. Li, Q.-H. Wu, Y. Yang // *Frontiers in Chemistry*. – 2018. – V. 6. – P. 166:1-7.
12. Ojha, G.P. Silicon Carbide Nanostructures as Potential Carbide Material for Electrochemical Supercapacitors: A Review / G.P. Ojha, G.W. Kang, Y.-S. Kuk, Y.E. Hwang, O.H. Kwon, B. Pant, J. Acharya, Y.W. Park, M. Park // *Nanomaterials*. – 2022. – V. 13. – № 1. – P. 150:1-23.

13. Casas, C. de las. A review of application of carbon nanotubes for lithium ion battery anode material / C. de las Casas, W. Li // *Journal of Power Sources*. – 2012. – V. 208. – P. 74–85.
14. Lahiri, I. Carbon Nanostructures in Lithium Ion Batteries: Past, Present, and Future / I. Lahiri, W. Choi // *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*. – 2013. – V. 38. – № 2. – P. 128–166.
15. Sehrawat, P. Carbon nanotubes in Li-ion batteries: A review / P. Sehrawat, C. Julien, S.S. Islam // *Materials Science and Engineering: B*. – 2016. – V. 213. – P. 12–40.
16. Huang, X.D. Electrochemical characteristics of amorphous silicon carbide film as a lithium-ion battery anode / X.D. Huang, F. Zhang, X.F. Gan, Q.A. Huang, J.Z. Yang, P.T. Lai, W.M. Tang // *RSC Advances*. – 2018. – V. 8. – № 10. – P. 5189–5196.
17. Majid, A. Layered silicon carbide: a novel anode material for lithium ion batteries / A. Majid, A. Fatima, S.U.-D. Khan, S. Khan // *New Journal of Chemistry*. – 2021. – V. 45. – № 40. – P. 19105–19117.
18. Zhang, Y. Carbon Nanotubes for Electrochemical Capacitors / Y. Zhang, H. Wu, L. Cheng, L. Zheng, W. Yuan – Elsevier, 2017. – P. 277–321.
19. Fang, S. Application of Carbon Nanotubes in Lithium-Ion Batteries / S. Fang, L. Shen, X. Zhang // *Industrial Applications of Carbon Nanotubes*. – Elsevier, 2017. – P. 251–276.
20. Peng, B. Measurements of near-ultimate strength for multiwalled carbon nanotubes and irradiation-induced crosslinking improvements / B. Peng, M. Locascio, P. Zapol, S. Li, S.L. Mielke, G.C. Schatz, H.D. Espinosa // *Nature Nanotechnology*. – 2008. – V. 3. – № 10. – P. 626–631.
21. Ferreira, F.V. Synthesis, Characterization, and Applications of Carbon Nanotubes / F.V. Ferreira, W. Franceschi, B.R.C. Menezes, A.F. Biagioni, A.R. Coutinho, L.S. Cividanes // *Carbon-Based Nanofillers and Their Rubber Nanocomposites*. – Elsevier, 2019. – P. 1–45.
22. Han, Z. Thermal conductivity of carbon nanotubes and their polymer nanocomposites: A review / Z. Han, A. Fina // *Progress in Polymer Science*. – 2011. – V. 36. – № 7. – P. 914–944.
23. Miao, M. Electrical conductivity of pure carbon nanotube yarns / M. Miao // *Carbon*. – 2011. – V. 49. – № 12. – P. 3755–3761.
24. Kreupl, F. Carbon nanotubes for interconnect applications / F. Kreupl, A.P. Graham, M. Liebau, G.S. Duesberg, R. Seidel, E. Unger. – IEEE, 2004. – P. 683–686.
25. Treacy, M. Exceptionally high Young's modulus observed for individual carbon nanotubes / M. Treacy, T. Ebbesen, J. Gibson // *Letters of Nature*. – 1996. – Vol. 381. – P.678-680.
26. Mathur, R.B. Carbon Nanomaterials: Synthesis, Structure, Properties and Applications / R.B. Mathur, B.P. Singh, S. Pande – Taylor & Francis, 2016. – V. 284. –P. 97-121.

27. Rajesh Jesudoss Hynes, N. Synthesis, Properties, and Characterization of Carbon Nanotube-Reinforced Metal Matrix Composites / N. Rajesh Jesudoss Hynes, R. Sankaranarayanan, M. Kathiresan, P. Senthamaraiannan, A. Khan, A.M. Asiri, I. Khan – Elsevier, 2019. – P. 805–830.
28. Beta, W. Lithium-ion batteries: a machine-generated summary of current research / W. Beta, S. Pauly – Springer, 2019. – P. 1-278.
29. Monthioux, M. Who should be given the credit for the discovery of carbon nanotubes? / M. Monthioux, V. Kuznetsov // *Carbon*. – 2006. – V. 3. – № 44. – P. 1621-1623.
30. Hughes, T.W. Manufacture of carbon filaments // United States patent № 405,480. 1889. June 18 / T.W. Hughes, C.R. Chambers.
31. Радушкевич, Л.В. О структуре углерода, образующегося при термическом разложении окиси углерода на железном контакте / Л.В. Радушкевич, В.М. Лукьянович // *Журнал Физической Химии*. – 1952. – № 26. – С. 88-95.
32. Iijima, S. Helical microtubules of graphitic carbon / S. Iijima // *Nature*. – 1991. – V. 3. – P. 56-58.
33. Kroto, H.W. C60: Buckminsterfullerene / H.W. Kroto, J.R. Heath, S.C. O'Brien, R.F. Curl, R.E. Smalley // *Nature*. – 1985. – V. 318. – P. 162–163.
34. Раков, Э.Г. Нанотрубки и фуллерены / Э.Г. Раков – Логос, 2006. – С. 376.
35. Hembram, K. Origin of structural defects in multiwall carbon nanotube / K. Hembram, C. Rao // *Materials Letters*. – 2012. – V. 3. – № 72. – P. 68-70.
36. Krasheninnikov, A.V. Engineering of nanostructured carbon materials with electron or ion beams / A.V. Krasheninnikov, F. Banhart // *Nature Materials*. – 2007. – V. 6. – № 10. – P. 723–733.
37. Ebbesen, T.W. Topological and sp<sup>3</sup> defect structures in nanotubes / T.W. Ebbesen, T. Takada // *Carbon*. – 1995. – V. 33. – № 7. – P. 973-978.
38. Elumeeva, K.V. Reinforcement of CVD grown multi-walled carbon nanotubes by high temperature annealing / K.V. Elumeeva, V.L. Kuznetsov, A.V. Ischenko, R. Smajda, M. Spina, L. Forró, A. Magrez // *AIP Advances*. – 2013. – V. 3. – № 11. – P. 112101:1-9.
39. Tessonnier, J.-P. Defect-Mediated Functionalization of Carbon Nanotubes as a Route to Design Single-Site Basic Heterogeneous Catalysts for Biomass Conversion / J.-P. Tessonnier, A. Villa, O. Majoulet, D.S. Su, R. Schlögl // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2009. – V. 48. – № 35. – P. 6543–6546.
40. Coppey, N. Decorated carbon nanotubes by silicon deposition in fluidized bed for Li-ion battery anodes / N. Coppey, L. Noé, M. Monthioux, B. Caussat // *Chemical Engineering Research and Design*. – 2013. – V. 91. – № 12. – P. 2491–2496.
41. Dubey, R. Functionalized carbon nanotubes: synthesis, properties and applications in water purification, drug delivery, and material and biomedical sciences / R. Dubey, D. Dutta, A. Sarkar, P.

Chattopadhyay // *Nanoscale Advances*. – 2021. – V. 3. – Functionalized carbon nanotubes. – № 20. – P. 5722–5744.

42. Shukrullah, S. Synthesis of MWCNT Forests with Alumina-Supported  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  Catalyst by Using a Floating Catalyst Chemical Vapor Deposition Technique / S. Shukrullah, M.Y. Naz, N.M. Mohamed, K.A. Ibrahim, A. Ghaffar, N.M. AbdEl-Salam // *Journal of Nanomaterials*. – 2019. – V. 2019. – P. 1–12.

43. Kuznetsov, V.L. Raman spectra for characterization of defective CVD multi-walled carbon nanotubes: Raman spectra for characterization of defective CVD MWCNTs / V.L. Kuznetsov, S.N. Bokova-Sirosh, S.I. Moseenkov, A.V. Ishchenko, D.V. Krasnikov, M.A. Kazakova, A.I. Romanenko, E.N. Tkachev, E.D. Obraztsova // *physica status solidi (b)*. – 2014. – V. 251. – № 12. – P. 2444–2450.

44. Costa, S. Characterization of carbon nanotubes by Raman spectroscopy / S. Costa, E. Borowiak-Palen, M. Kruszy, A. Bachmatiuk, R.J. Kale // *Materials Science-Poland*. – V. 9. – № 2. – P. 433–441.

45. Sadezky, A. Raman microspectroscopy of soot and related carbonaceous materials: Spectral analysis and structural information / A. Sadezky, H. Muckenhuber, H. Grothe, R. Niessner, U. Pöschl // *Carbon*. – 2005. – V. 43. – Raman microspectroscopy of soot and related carbonaceous materials. – № 8. – P. 1731–1742.

46. Jorio, A. Characterizing carbon nanotube samples with resonance Raman scattering / A. Jorio, M.A. Pimenta, A.G.S. Filho, R. Saito, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus // *New Journal of Physics*. – 2003. – V. 5. – P. 139–139.

47. Moseenkov, S.I. Design of effective surface contacts on polymer composites modified with multiwalled carbon nanotubes / S.I. Moseenkov, V.L. Kuznetsov, B.A. Kolesov, A.V. Zavorin, A.N. Serkova, N.A. Zolotarev // *Express Polymer Letters*. – 2021. – V. 15. – № 9. – P. 826–838.

48. Brubaker, Z.E. Quantitative analysis of Raman spectral parameters for carbon fibers: practical considerations and connection to mechanical properties / Z.E. Brubaker, J.J. Langford, R.J. Kapsimalis, J.L. Niedziela // *Journal of Materials Science*. – 2021. – V. 56. – № 27. – P. 15087–15121.

49. Sheka, E.F. Graphene Domain Signature of Raman Spectra of  $\text{sp}^2$  Amorphous Carbons / E.F. Sheka, Y.A. Golubev, N.A. Popova // *Nanomaterials*. – 2020. – V. 10. – № 10. – P. 2021:1-22.

50. Tilli, M. Properties of silicon / M. Tilli, A. Haapalinna // *Handbook of Silicon Based MEMS Materials and Technologies*. – Elsevier, 2020. – P. 3–17.

51. Martin, J. The silicon lattice parameter - an invariant quantity of nature? / J. Martin, U. Kuetgens, J. Stimpel, P. Becker // *Metrologia*. – 1998. – V. 35. – № 6. – P. 811–817.

52. Ischenko, A.A. Nanosilicon: Properties, Synthesis, Applications, Methods of Analysis and Control / A.A. Ischenko, G.V. Fetisov, L.A. Aslalnov. – CRC Press, 2014.

53. Pierson, H.O. Characteristics and Properties of Silicon Carbide and Boron Carbide / H.O. Pierson // Handbook of Refractory Carbides and Nitrides. – Elsevier, 1996. – P. 137–155.
54. Mukasyan, A.S. Silicon Carbide / A.S. Mukasyan // Concise Encyclopedia of Self-Propagating High-Temperature Synthesis. – Elsevier, 2017. – P. 336–338.
55. Krstic, V.D. Production of Fine, High-Purity Beta Silicon Carbide Powders / V.D. Krstic // Journal of the American Ceramic Society. – 1992. – V. 75. – № 1. – P. 170–174.
56. Gachovska, T.K. SiC and GaN Power Semiconductor Devices / T.K. Gachovska, J.L. Hudgins // Power Electronics Handbook. – Elsevier, 2018. – P. 95–155.
57. Wu, R. Recent progress in synthesis, properties and potential applications of SiC nanomaterials / R. Wu, K. Zhou, C.Y. Yue, J. Wei, Y. Pan // Progress in Materials Science. – 2015. – V. 72. – P. 1–60.
58. Xu, M. Recent advances and challenges in silicon carbide (SiC) ceramic nanoarchitectures and their applications / M. Xu, Y.R. Girish, K.P. Rakesh, P. Wu, H.M. Manukumar, S.M. Byrappa, Udayabhanu, K. Byrappa // Materials Today Communications. – 2021. – V. 28. – P. 102533:1-24.
59. Борисевич, А.В. Моделирование литий-ионных аккумуляторов для систем управления батареями: обзор текущего состояния / А.В. Борисевич // Современная техника и технологии. – 2014. – № 5. – [Электронный ресурс]. URL: <https://technology.snauka.ru/2014/05/3542>.
60. Goodenough, J. The Li-Ion Rechargeable Battery: A Perspective / J. Goodenough, K. Park // J. Am. Chem. Soc. – 2013. – V. 10. – № 135. – P. 1167-1176.
61. Chen, H. Exploring Chemical, Mechanical, and Electrical Functionalities of Binders for Advanced Energy-Storage Devices / H. Chen, M. Ling, L. Hencz, H.Y. Ling, G. Li, Z. Lin, G. Liu, S. Zhang // Chemical Reviews. – 2018. – V. 118. – № 18. – P. 8936–8982.
62. Osiak, M. Structuring materials for lithium-ion batteries: advancements in nanomaterial structure, composition, and defined assembly on cell performance / M. Osiak, H. Geaney, E. Armstrong, C. O'Dwyer // Journal of Materials Chemistry A. – 2014. – V. 2. – № 25. – P. 9433:1-28.
63. Yoshino, A. Development of the Lithium-Ion Battery and Recent Technological Trends / A. Yoshino // Lithium-Ion Batteries. – Elsevier, 2014. – P. 1–20.
64. Ding, R. Carbon Anode Materials for Rechargeable Alkali Metal Ion Batteries and in-situ Characterization Techniques / R. Ding, Y. Huang, G. Li, Q. Liao, T. Wei, Y. Liu, Y. Huang, H. He // Frontiers in Chemistry. – 2020. – V. 8. – P. 607504:1-20.
65. Shen, X. Research progress on silicon/carbon composite anode materials for lithium-ion battery / X. Shen, Z. Tian, R. Fan, L. Shao, D. Zhang, G. Cao, L. Kou, Y. Bai // Journal of Energy Chemistry. – 2018. – V. 27. – № 4. – P. 1067–1090.

66. Wu, H. Stable cycling of double-walled silicon nanotube battery anodes through solid-electrolyte interphase control / Wu H., Chan G., Choi J.W., Ryu I., Yao Y., McDowell M.T., Lee S.W., Jackson A., Yang Y., Hu L., Cui Y. // *Nature Nanotechnology*. – 2012. – V. 7. – P. 310-315.
67. Zhang, H. Nanocrystalline silicon carbide thin film electrodes for lithium-ion batteries / H. Zhang, H. Xu // *Solid State Ionics*. – 2014. – V. 263. – P. 23–26.
68. Hussain, T. Three-Dimensional Silicon Carbide from Siligraphene as a High Capacity Lithium Ion Battery Anode Material / T. Hussain, A.H. Farokh Niaei, D.J. Searles, M. Hankel // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2019. – V. 123. – № 45. – P. 27295–27304.
69. Rathinavel, S. A review on carbon nanotube: An overview of synthesis, properties, functionalization, characterization, and the application / S. Rathinavel, K. Priyadharshini, D. Panda // *Materials Science and Engineering: B*. – 2021. – V. 268. – P. 115095:1-28.
70. Yu, W.-J. Lithiation of Silicon Nanoparticles Confined in Carbon Nanotubes / W.-J. Yu, C. Liu, P.-X. Hou, L. Zhang, X.-Y. Shan, F. Li, H.-M. Cheng // *ACS Nano*. – 2015. – V. 9. – № 5. – P. 5063–5071.
71. Sourice, J. Core-shell amorphous silicon-carbon nanoparticles for high performance anodes in lithium ion batteries / J. Sourice, A. Bordes, A. Boulineau, J.P. Alper, S. Franger, A. Quinsac, A. Habert, Y. Leconte, E. De Vito, W. Porcher, C. Reynaud, N. Herlin-Boime, C. Haon // *Journal of Power Sources*. – 2016. – V. 328. – P. 527–535.
72. Sourice, J. One-Step Synthesis of Si@C Nanoparticles by Laser Pyrolysis: High-Capacity Anode Material for Lithium-Ion Batteries / J. Sourice, A. Quinsac, Y. Leconte, O. Sublemontier, W. Porcher, C. Haon, A. Bordes, E. De Vito, A. Boulineau, S. Jouanneau Si Larbi, N. Herlin-Boime, C. Reynaud // *ACS Applied Materials & Interfaces*. – 2015. – V. 7. – № 12. – P. 6637–6644.
73. Li, H.-H. A novel approach to prepare Si/C nanocomposites with yolk-shell structures for lithium ion batteries / H.-H. Li, J.-W. Wang, X.-L. Wu, H.-Z. Sun, F.-M. Yang, K. Wang, L.-L. Zhang, C.-Y. Fan, J.-P. Zhang // *RSC Adv*. – 2014. – V. 4. – № 68. – P. 36218–36225.
74. Wang, W. Reversible high capacity nanocomposite anodes of Si/C/SWNTs for rechargeable Li-ion batteries / W. Wang, P.N. Kumta // *Journal of Power Sources*. – 2007. – V. 172. – № 2. – P. 650–658.
75. Zhang, Y. Composite anode material of silicon/graphite/carbon nanotubes for Li-ion batteries / Y. Zhang, X.G. Zhang, H.L. Zhang, Z.G. Zhao, F. Li, C. Liu, H.M. Cheng // *Electrochimica Acta*. – 2006. – V. 51. – № 23. – P. 4994–5000.
76. Wen, B. Temperature dependent microwave attenuation behavior for carbon-nanotube/silica composites / B. Wen, M.-S. Cao, Z.-L. Hou, W.-L. Song, L. Zhang, M.-M. Lu, H.-B. Jin, X.-Y. Fang, W.-Z. Wang, J. Yuan // *Carbon*. – 2013. – V. 65. – P. 124-139.



77. Su, M. Enhancement of the Cyclability of a Si/Graphite@Graphene composite as anode for Lithium-ion batteries / M. Su, Z. Wang, H. Guo, X. Li, S. Huang, W. Xiao, L. Gan // *Electrochimica Acta*. – 2014. – V. 116. – P. 230–236.
78. Yang, Y. Synthesis of porous Si/graphite/carbon nanotubes@C composites as a practical high-capacity anode for lithium-ion batteries / Y. Yang, Z. Wang, Y. Zhou, H. Guo, X. Li // *Materials Letters*. – 2017. – V. 199. – P. 84–87.
79. Park, K.-S. Self-supported multi-walled carbon nanotube-embedded silicon nanoparticle films for anodes of Li-ion batteries / K.-S. Park, K.-M. Min, S.-D. Seo, G.-H. Lee, H.-W. Shim, D.-W. Kim // *Materials Research Bulletin*. – 2013. – V. 48. – № 4. – P. 1732–1736.
80. Bae, J. Fabrication of carbon microcapsules containing silicon nanoparticles–carbon nanotubes nanocomposite by sol–gel method for anode in lithium ion battery / J. Bae // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2011. – V. 184. – № 7. – P. 1749–1755.
81. Heidari, M. A needle trap device packed with a sol–gel derived, multi-walled carbon nanotubes/silica composite for sampling and analysis of volatile organohalogen compounds in air / M. Heidari, A. Bahrami, A.R. Ghiasvand, F.G. Shahna, A.R. Soltanian // *Analytica Chimica Acta*. – 2013. – V. 785. – P. 67–74.
82. Liu, X.-M. Carbon nanotube (CNT)-based composites as electrode material for rechargeable Li-ion batteries: A review / X.-M. Liu, Z. dong Huang, S. woon Oh, B. Zhang, P.-C. Ma, M.M.F. Yuen, J.-K. Kim // *Composites Science and Technology*. – 2012. – V. 72. – № 2. – P. 121–144.
83. Lu, J. Controllable Fabrication and Characterization of Si-coated Multiwalled Carbon Nanotubes / J. Lu, J. Zang, Y. Wang // *Integrated Ferroelectrics*. – 2013. – V. 146. – № 1. – P. 22–28.
84. Filtvedt, W.O. Chemical vapor deposition of silicon from silane: Review of growth mechanisms and modeling/scaleup of fluidized bed reactors / W.O. Filtvedt, A. Holt, P.A. Ramachandran, M.C. Melaaen // *Solar Energy Materials and Solar Cells*. – 2012. – V. 107. – P. 188–200.
85. Nakamura, S. Reaction mechanism of silicon Cat-CVD / S. Nakamura, K. Matsumoto, A. Susa, M. Koshi // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 2006. – V. 352. – № 9–20. – P. 919–924.
86. Onischuk, A.A. Mechanism of thermal decomposition of silanes / A.A. Onischuk, V.N. Panfilov // *Russian Chemical Reviews*. – 2001. – V. 70. – № 4. – P. 321–332.
87. Oguntuyi, S.D. Improvement on the fabrication OF SiC materials: Processing, reinforcing phase, fabricating route - A review / S.D. Oguntuyi, K. Nyembwe, M.B. Shongwe, O.T. Johnson, J.R. Adewumi, N. Malatji, P. Olubambi // *International Journal of Lightweight Materials and Manufacture*. – 2022. – P. 1–36.
88. Khodaei, M. The effect of oxide, carbide, nitride and boride additives on properties of pressureless sintered SiC: A review / M. Khodaei, O. Yaghoobizadeh, S.H. Naghavi Alhosseini, S.

- Esmaeeli, S.R. Mousavi // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2019. – V. 39. – № 7. – P. 2215–2231.
89. Zhang, W. Tribology of SiC ceramics under lubrication: Features, developments, and perspectives / W. Zhang // *Current Opinion in Solid State and Materials Science*. – 2022. – V. 26. – № 4. – P. 101000:1-35.
90. Гаршин, А.П. Ударопрочные материалы на основе технической керамики достижения и перспективы повышения их баллистической эффективности / А.П. Гаршин, В.И. Кулик, А.С. Нилов // *Научные исследования и разработки*. – 2016. – № 4. – С. 53-67.
91. Житнюк, С.В. Керамика на основе карбида кремния, полученная спеканием гранулированного порошка / С.В. Житнюк, О.Ю. Сорокин, П.Л. Журавлева // *Композиционные материалы*. – 2020. – № 2. – С. 50–59.
92. Solodkyi, I.V. Low-Temperature Synthesis of Boron Carbide Ceramic / I.V. Solodkyi, I.I. Bogomol, M.Ya. Vterkovs'kyi, P.I. Loboda // *Journal of Superhard Materials*. – 2018. – V.40. – № 4. – P. 236-242.
93. Hayun, S. The morphology of ceramic phases in B<sub>x</sub>C–SiC–Si infiltrated composites / S. Hayun, N. Frage, M.P. Dariel // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2006. – V. 179. – № 9. – P. 2875–2879.
94. Popov, O. Reactive sintering of TiB<sub>2</sub>-SiC-CNT ceramics / O. Popov, J. Vleugels, A. Huseynov, V. Vishnyakov // *Ceramics International*. – 2019. – V. 45. – № 17. – P. 22769–22774.
95. Parveez, B. Scientific Advancements in Composite Materials for Aircraft Applications: A Review / B. Parveez, M.I. Kittur, I.A. Badruddin, S. Kamangar, M. Hussien, M.A. Umarfarooq // *Polymers*. – 2022. – V. 14. – № 22. – P. 5007:1-32.
96. Роман, О.В. Разработка карбидной и нитридной керамики повышенной прочности / О.В. Роман, А.В. Ковалевская, И.В. Фомихина, С.В. Григорьев // *Литье и металлургия*. – 2005. – № 36. – С. 157-162.
97. Ding, S. Effect of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> addition on the properties of reaction-bonded porous SiC ceramics / S. Ding, S. Zhu, Y. Zeng, D. Jiang // *Ceramics International*. – 2006. – V. 32. – № 4. – P. 461–466.
98. Yuan, B. Fabrication and microstructure of porous SiC ceramics with Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and CeO<sub>2</sub> as sintering additives / B. Yuan, G. Wang, H. Li, L. Liu, Y. Liu, Z. Shen // *Ceramics International*. – 2016. – V. 42. – № 11. – P. 12613–12616.
99. Bai, C.-Y. Fabrication and properties of cordierite–mullite bonded porous SiC ceramics / C.-Y. Bai, X.-Y. Deng, J.-B. Li, Y.-N. Jing, W.-K. Jiang, Z.-M. Liu, Y. Li // *Ceramics International*. – 2014. – V. 40. – № 4. – P. 6225–6231.

100. Zhou, Y. Preparation and characterization of tubular porous silicon carbide membrane supports / Y. Zhou, M. Fukushima, H. Miyazaki, Y. Yoshizawa, K. Hirao, Y. Iwamoto, K. Sato // *Journal of Membrane Science*. – 2011. – V. 369. – № 1–2. – P. 112–118.
101. Ma, Y. Low-temperature fabrication and characterization of porous SiC ceramics using silicone resin as binder / Y. Ma, Q.-S. Ma, J. Suo, Z.-H. Chen // *Ceramics International*. – 2008. – V. 34. – № 2. – P. 253–255.
102. Zvonarev, E.V. Effect of reaction sintering modes on the structure and properties of carbide ceramics / E.V. Zvonarev, A.Ph. Ilyushchanka, Zh.A. Vitko, V.A. Osipov, D.V. Babura // *Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus, Physical-Technical Series*. – 2019. – Т. 63. – № 4. – С. 407–415.
103. Савиных, А.С. Динамическая прочность реакционно-спеченной керамики карбида бора / А.С. Савиных, Г.В. Гаркушин, С.В. Разоренов, В.И. Румянцев // *Журнал технической физики*. – 2015. – № 6. – С. 77-82.
104. Шикунов, С.Л. Получение композиционных материалов на основе карбида кремния силицированием углеродных матриц / С.Л. Шикунов, В.Н. Курлов // *Журнал технической физики*. – 2017. – Т. 87. – № 12. – С. 1871-1878.
105. Morris, J.E. Graphene, Carbon Nanotubes, and Nanostructures: Techniques and Applications / J.E. Morris, K. Iniewski – CRC Press Taylor & Francis. Elsevier, 2017. – V. 355. – P. 355.
106. Peng, H. Industrial applications of carbon nanotubes / H. Peng, Li Q., T. Chen – Amsterdam: Elsevier, 2017. – V. 492. – P. 1-490.
107. Imani Yengejeh, S. Carbon nanotubes as reinforcement in composites: A review of the analytical, numerical and experimental approaches / S. Imani Yengejeh, S.A. Kazemi, A. Öchsner // *Computational Materials Science*. – 2017. – V. 136. – P. 85–101.
108. Curtin, W.A. CNT-reinforced ceramics and metals / W.A. Curtin, B.W. Sheldon // *Materials Today*. – 2004. – V. 7. – № 11. – P. 44–49.
109. Matsuoka, M. Improvement of strength of carbon nanotube-dispersed Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ceramics by bead milling and adding lower-temperature sintering aids / M. Matsuoka, J. Tatami, T. Wakihara, K. Komeya, T. Meguro // *Journal of Asian Ceramic Societies*. – 2014. – V. 2. – № 3. – P. 199–203.
110. Rabinovich, O. A model for catalytic synthesis of carbon nanotubes in a fluidized-bed reactor: Effect of reaction heat / O. Rabinovich, A. Tsytsenka (Blinova), V. Kuznetsov, S. Moseenkov, D. Krasnikov // *Chemical Engineering Journal*. – 2017. – V. 329. – P. 305–311.
111. Li, Z.-F. Novel Pyrolyzed Polyaniline-Grafted Silicon Nanoparticles Encapsulated in Graphene Sheets As Li-Ion Battery Anodes / Z.-F. Li, H. Zhang, Q. Liu, Y. Liu, L. Stanciu, J. Xie // *ACS Applied Materials & Interfaces*. – 2014. – V. 6. – № 8. – P. 5996–6002.

112. Vorfolomeeva, A.A. Single-Walled Carbon Nanotubes with Red Phosphorus in Lithium-Ion Batteries: Effect of Surface and Encapsulated Phosphorus / A.A. Vorfolomeeva, S.G. Stolyarova, I.P. Asanov, E.V. Shlyakhova, P.E. Plyusnin, E.A. Maksimovskiy, E.Yu. Gerasimov, A.L. Chuvilin, A.V. Okotrub, L.G. Bulusheva // *Nanomaterials*. – 2022. – V. 13. – № 1. – P. 153.
113. Piminov, P.A. Synchrotron Radiation Research and Application at VEPP-4 / P.A. Piminova, G.N. Baranova, A.V. Bogomyagkova, D.E. Berkaeva, V.M. Borina, V.L. Dorokhova, S.E. Karnaeva, V.A. Kiseleva, E.B. Levicheva, O.I. Meshkova, S.I. Mishneva, S.A. Nikitina, I.B. Nikolaeva, S.V. Sinyatkina, P.D. Voblya, K.V. Zolotareva, A.N. Zhuravlev // *Physics Procedia*. – 2016. – V. 84. – P. 19-26.
114. Schneider, C.A. NIH Image to ImageJ: 25 years of image analysis / C.A. Schneider, W.S. Rasband, K.W. Eliceiri // *Nature Methods*. – 2012. – V. 9. – № 7. – P. 671–675.
115. Ищенко, А.А. Нанокремний: свойства, получение, применение, методы исследования и контроля / А.А. Ищенко, Г.В. Фетисов, Л.А. Асланов – Физмалит, 2011. – С. 1-648.
116. Тарасевич, Б.Н. ИК спектры основных классов органических соединений. Справочные материалы / Б.Н. Тарасевич – Москва: МГУ. – 2012. – С. 1-55.
117. А.В. Васильев Инфракрасная спектроскопия органических и природных соединений / А.В. Васильев, Е.В. Гриненко, А.О. Щукин, Т.Г. Федулина – Санкт-Петербург: СПбГЛТА. – 2007. – С. 1-54.
118. Moseenkov, S.I. Investigation of Amorphous Carbon in Nanostructured Carbon Materials (A Comparative Study by TEM, XPS, Raman Spectroscopy and XRD) / S.I. Moseenkov, V.L. Kuznetsov, N.A. Zolotarev, B.A. Kolesov, I.P. Prosvirin, A.V. Ishchenko, A.V. Zavorin // *Materials*. – 2023. – V. 16. – № 3. – P. 1112:1-18.
119. Zavorin, A.V. Chemical Vapor Deposition of Silicon Nanoparticles on the Surface of Multiwalled Carbon Nanotubes / A.V. Zavorin, V.L. Kuznetsov, S.I. Moseenkov, T.-O. Tsendsuren, V.A. Volodin, P.S. Galkin, A.V. Ishchenko // *J. Struct. Chem.* – 2020. – V. 61. – № 4. – P. 617–627.
120. Chen, Y. A critical SiO<sub>x</sub> layer on Si porous structures to construct highly-reversible anode materials for lithium-ion batteries / Y. Chen, Y. Lin, N. Du, Y. Zhang, H. Zhang, D. Yang // *Chemical Communications*. – 2017. – V. 53. – № 45. – P. 6101–6104.
121. Yuge, R. Effect of Volume Expansion on SEI Covering Carbon-Coated Nano-Si/SiO Composite / R. Yuge, A. Toda, K. Fukatsu, N. Tamura, T. Manako, K. Nakahara, K. Nakano // *Journal of The Electrochemical Society*. – 2013. – V. 160. – № 10. – P. A1789–A1793.
122. Thibault, W. The American Mineralogist / W. Thibault // *Journal of the mineralogical society of America*. – 1944. – V. 29. – № 9-10. – P. 327-362.

123. Morris, M.C. Standard X-ray Diffraction Powder Patterns / M.C. Morris, H.F. McMurdie., E.H. Evans., B. Paretzkin., J.H. de Groot – Washington, U.S. Government printing office. – 1976. – P. 1-122.
124. Shaffer, P.T.B. A review of the structure of silicon carbide / P.T.B. Shaffer // Acta Crystallogr B Struct Sci. – 1969. – V. 25. – № 3. – P. 477–488.
125. Chung, G.-S. Raman scattering of polycrystalline 3C–SiC film deposited on AlN buffer layer by using CVD with HMDS / G.-S. Chung, K.-S. Kim // Microelectronics Journal. – 2008. – V. 39. – P. 1405-1407.
126. Chikvaidze, G. Investigation of Silicon Carbide Polytypes by Raman Spectroscopy / G. Chikvaidze, N. Mironova-Ulmane, A. Plaude, O. Sergeev // Latvian journal of physics and technical sciences. – 2014. – № 3. – P. 51-58.
127. Banhart, F. Irradiation effects in carbon nanostructures / F. Banhart // Reports on Progress in Physics. – 1999. – V. 62. – № 8. – P. 1181–1221.
128. Pantea, C. Kinetics of SiC formation during high P–T reaction between diamond and silicon / C. Pantea, G.A. Voronin, T. Waldek Zerda, J. Zhang, L. Wang, Y. Wang, T. Uchida, Y. Zhao // Diamond and Related Materials. – 2005. – V. 14. – № 10. – P. 1611–1615.
129. An, L. Measurement of contact resistance of multiwall carbon nanotubes by electrical contact using a focused ion beam / L. An, C.R. Friedrich // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. – 2012. – V. 272. – P. 169–172.
130. Zavorin, A.V. SiC formation on the carbon nanotube decorated with silicon nanoparticles / A.V. Zavorin, V.L. Kuznetsov, S.I. Moseenkov, A.G. Selyutin, A.V. Ishchenko, T.-O. Tsendsuren // Diamond and Related Materials. – 2023. – V. 137. – P. 110113:1-13.
131. Park, M.-H. Silicon Nanotube Battery Anodes / M.-H. Park, M.G. Kim, J. Joo, K. Kim, J. Kim, S. Ahn, Y. Cui, J. Cho // Nano Letters. – 2009. – V. 9. – № 11. – P. 3844–3847.
132. Заворин, А.В. Использование композитов на основе МУНТ и Si в качестве анодного материала в литий-ионных аккумуляторах / А.В. Заворин, С.И. Мосеенков, С.Г. Столярова, А.В. Окотруб, В.Л. Кузнецов // Сибирский физический журнал. – 2023. – Т. 18. – № 2. – С. 67-76.
133. Yang, Y. Low-temperature sintering of porous silicon carbide ceramic support with SDBS as sintering aid / Y. Yang, F. Han, W. Xu, Y. Wang, Z. Zhong, W. Xing // Ceramics International. – 2017. – V. 43. – № 3. – P. 3377–3383.
134. Заворин, А.В. Модифицирование карбида-кремниевой керамики иерархическими системами «Многослойные углеродные нанотрубки – кремний» / А.В. Заворин, С.И. Мосеенков, А.Н. Серкова, В.Л. Кузнецов // Журн. Сиб. федер. ун-та. Техника и технологии. – 2023. – Т. 16. – № 4. – С. 434–449.