

На правах рукописи



Заворин Алексей Валерьевич

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

1.4.4 «Физическая химия»

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Новосибирск – 2023

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки
«Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова
Сибирского отделения Российской академии наук».

Научный руководитель: кандидат химических наук
Мосеенков Сергей Иванович

Официальные оппоненты: Баннов Александр Георгиевич, д.х.н.,
ФГБОУ ВО "Новосибирский государственный
технический университет", старший научный
сотрудник, заведующий лаборатории
химической технологии функциональных
материалов

Мордкович Владимир Зальманович, д.х.н.,
ФГБНУ ГНЦ РФ «Технологический институт
сверхтвердых и новых углеродных
материалов», заместитель директора по
научной работе

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки Институт неорганической
химии им. А.В. Николаева Сибирского
отделения Российской академии наук

Защита состоится 21 февраля 2024 г. в 16:00 часов на заседании диссертационного совета
24.1.222.01 в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки
«Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова
Сибирского отделения Российской академии наук» по адресу: 630090, г. Новосибирск, пр.
Академика Лаврентьева, д. 5.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте Федерального
государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр
«Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии
наук», адрес сайта <http://www.catalysis.ru>.

Автореферат разослан

17 января 2024 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
к.х.н.

Максим Олегович Казаков

Общая характеристика работы

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. 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. 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. 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, так и для обеспечения превращения нанотрубок в высокопрочные карбиды, армирующие материал, что обуславливает повышение прочности керамики на изгиб.

Другим возможным практическим применением наноматериалов, модифицированных частицами Si и SiC может являться создание электрохимических устройств (литий-ионных аккумуляторов и суперконденсаторов), 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 ~ 370 мАч/г (для связывания 1 иона лития необходимо 6 атомов углерода). 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 - Li_4Si) и карбида кремния ($\text{Li}_x\text{Si}_y\text{C}$). Данные композиты обеспечивают наибольшую теоретическую удельную энергоёмкость анода 4200 мАч/г и 2600 мАч/г, соответственно, 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.

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. 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 энергоёмкость 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 слабощных 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.

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).

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.

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.

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 ссылок.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении кратко обоснована актуальность работы, сформулирована цель работы, показана научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы.

В первой главе представлен обзор литературных данных по тематике проводимой работы. В первом разделе приведена краткая история открытия УНТ, описание их свойств, строения и областей возможного применения. Второй и третий разделы посвящены описанию структуры и основных свойств кремния и карбида кремния. В четвертом разделе приведено описание анодных материалов, способов увеличения удельной емкости и потенциальные способы защиты анодного материала от разрушения в

процессах заряда-разряда. В пятом разделе приведено описание способов получения композитов МУНТ-Si различными методами. В шестом разделе представлено описание механизма разложения моносилана. В седьмом разделе дается описание керамик и способов увеличения их механической прочности, а также способов уменьшения их температур спекания. Заключение к литературному обзору, которое обосновывает постановку цели и задач работы, приведено в 8 разделе.

Во второй главе представлено описание реактивов, материалов, экспериментальных методик и физико-химических методов исследования, которые были использованы в работе.

В работе использовались два типа МУНТ: исходные и окисленные. Подготовка исходных углеродных нанотрубок заключалась в их кипячении в растворе 15 масс.% соляной кислоты, для удаления следов катализатора синтеза МУНТ. Получение окисленных МУНТ проводили путем их обработки смесью «пирания» (смесь концентрированной серной кислоты и 30% р-ра перекиси водорода в соотношении 3:1), в течение 0.5, 1 и 2 часов при комнатной температуре.

Синтез композитов МУНТ-Si проводился в реакторе с псевдооживленным слоем (ПС) при 500-550 °С, в качестве источника кремния использовался моносилан. Композиты МУНТ-Si-O и МУНТ-Si-C были получены путем контролируемого окисления поверхности частиц Si и путем пиролиза этилена с образованием защитного слоя углерода на поверхности частиц Si. Путем высокотемпературной обработкой исходных композитов МУНТ-Si в вакууме (10^{-6} мбар, 60 мин.) при температурах: 700, 900, 1040, 1200 и 1350 °С были получены композиты МУНТ-SiC с различным содержанием Si и SiC в зависимости от условий обработки. Удельная проводимость исходных МУНТ, композитов МУНТ-Si и МУНТ-SiC с различной степенью превращения Si в SiC, была измерена четырехзондовым способом в диапазоне давлений 25–175 МПа. Кроме того, композиты МУНТ-

Si, его модификации и МУНТ-SiC были испытаны в качестве анодных материалов в литий-ионных аккумуляторах.

Образцы модифицированной карбидокремниевой керамики получали путем низкотемпературного реакционного спекания смесей (МУНТ-Si с SiC и Si), измерение прочности полученных образцов проводили методом 3-х точечного изгиба.

В качестве основных методов исследования полученных образцов были использованы: ПЭМ, РЭМ, ЭДС, инфракрасная спектроскопия с преобразованием Фурье (ИК-Фурье спектроскопия), оптическая микроскопия, термопрограммируемая десорбция (ТПД), КР спектроскопия, *ex situ* и *in situ* РФА.

Третья глава посвящена получению композитов МУНТ-Si методом ГХО и исследованию их структуры.

В работе были использованы исходные и окисленные МУНТ. Исходные МУНТ были синтезированы в Институте катализа СО РАН путем каталитического разложения этилена на Fe-Co катализаторах при $T = 680$ °С (Таблица 1).

Таблица 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 ² /г	360	240	120
Насыпная плотность, г/см ³	0.16	0.12	0.07
Зольность, масс.%	0.35	0.44	1.45

Установлены оптимальные условия формирования ПС МУНТ и условия синтеза композитов МУНТ-Si, в зависимости от типа углеродных нанотрубок и количества нанесенного кремния на их поверхность. Проведено исследование структуры получаемых композитов МУНТ-Si и установлено, что формирующиеся частицы Si на поверхности МУНТ имеют аморфную

структуру с небольшими включениями кристаллитов кремния размером 2-3 нм (Рисунок 1).

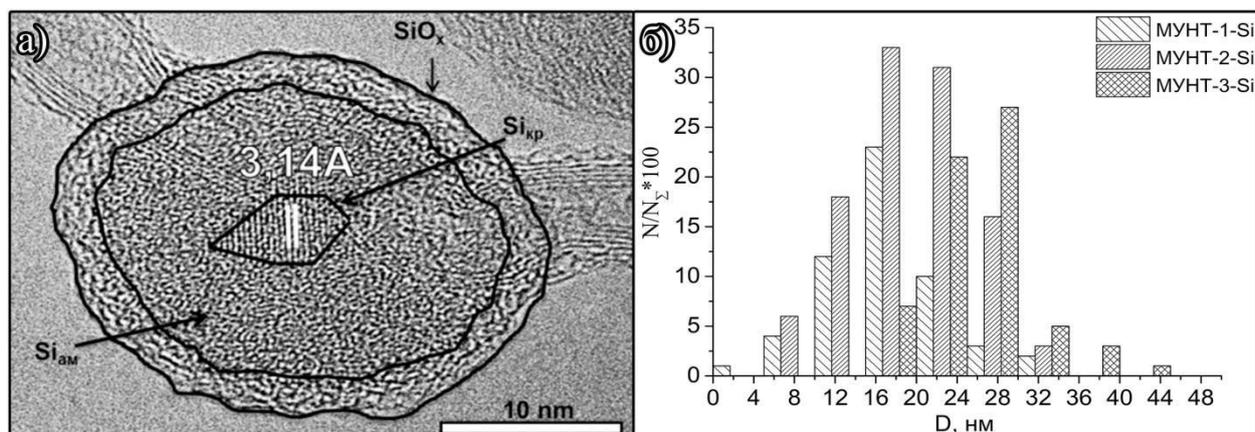


Рисунок 1 – Строение частицы Si нанесенной на поверхность МУНТ (а).

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

Размер образующихся частиц Si коррелирует со средним диаметром МУНТ ($d_{Si} = 17.6$ нм на МУНТ-1, $d_{Si} = 19.6$ нм на МУНТ-2, $d_{Si} = 25.7$ нм на МУНТ-3).

Установлена зависимость размера и количества образующихся частиц Si на поверхности МУНТ в зависимости от степени её дефектности. Определено, что увеличение количества дефектов на поверхности МУНТ приводит к образованию большего количества частиц Si. Так, для исходных МУНТ $d_{Si} = 16.9$ нм, а для окисленных МУНТ $d_{Si} = 5.5$ нм (Рисунок 2). Это открывает возможность для контроля размера частиц Si при ГХО как за счет варьирования времени синтеза композитов ($d_{Si} = 19.6$ нм за 5 часов и $d_{Si} = 16.9$ нм за 2.5 часа), так и путем регулирования количества дефектов на поверхности МУНТ.

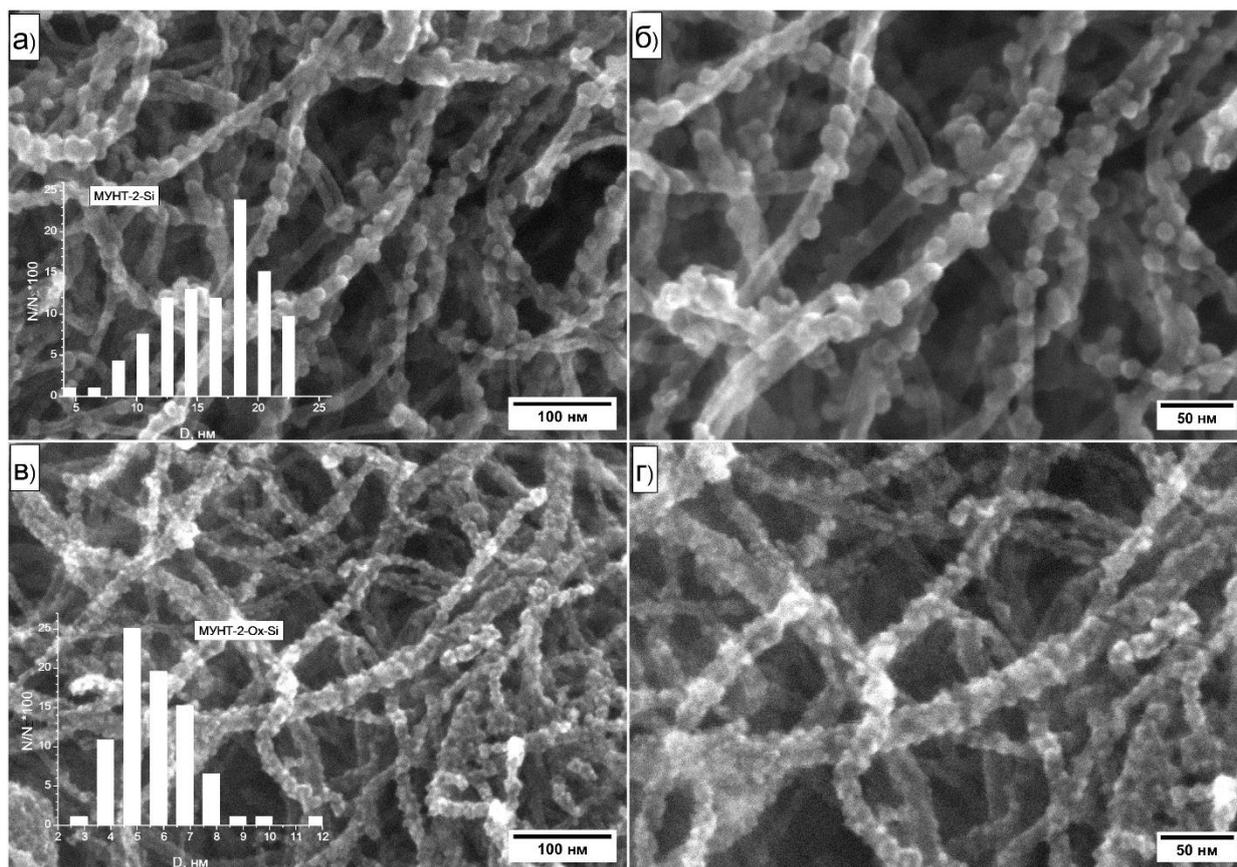


Рисунок 2 – РЭМ изображения композитов МУНТ-Si и МУНТ-Ox-Si.
 а,б – частицы Si нанесенные на поверхность исходных МУНТ; в,г – частицы Si нанесенные на поверхность МУНТ, окисленной смесью «пиранья» в течение 2 часов

В четвертой главе описаны процессы модификации исходных композитов МУНТ-Si путем контролируемого окисления, ГХО аморфного углерода и термической обработки.

Получение композитов МУНТ-Si-O и МУНТ-Si-C

Проведено исследование структуры и морфологии модифицированных композитов. Установлено, что в процессе контролируемого окисления происходит увеличение массы композита МУНТ-Si-O линейно со временем, что соответствует увеличению толщины слоя оксида кремния ~в 2.5 раза. Таким образом, данный подход позволяет регулировать толщину оксидного слоя кремния путем варьирования времени окисления композита.

Нанесение защитного слоя аморфного углерода на поверхность композитов МУНТ-Si методом ГХО проводили из этилена на основании

данных о скорости образования латеральных отложений углерода. 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 ведет к перестройке аморфной структуры кремния в кристаллическую и формированию SiC в процессе нанесения углерода, что может быть связано с высокой химической активностью свеженанесенных частиц Si (Рисунок 3).

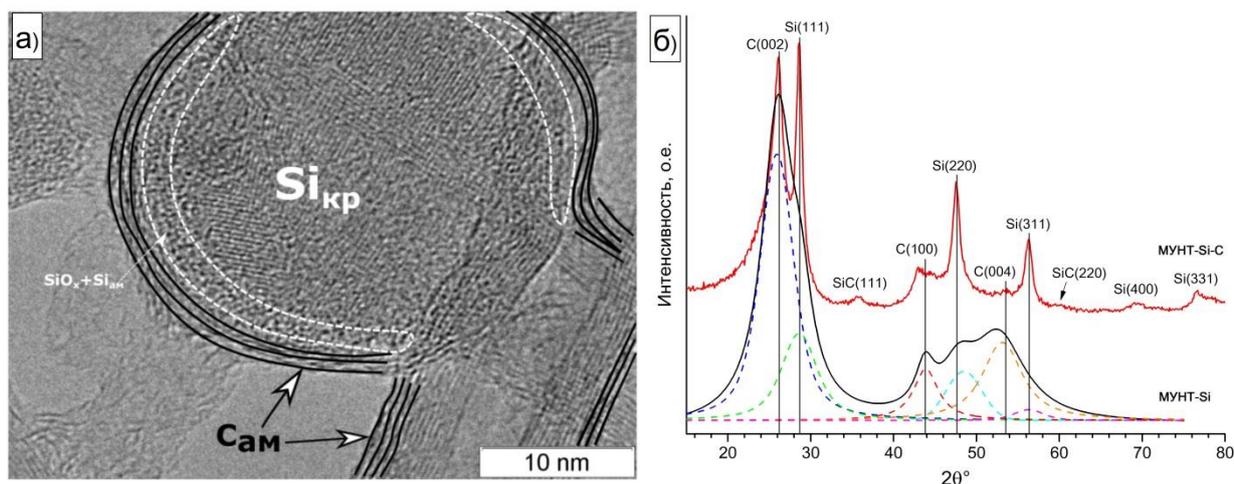


Рисунок 3 – ПЭМ изображение (а) и рентгенограмма (б) композита МУНТ-Si-C

Исследование трансформации композитов МУНТ-Si в процессе термической обработки и определение кинетических зависимостей взаимодействия частиц Si с поверхностью МУНТ

Отдельное внимание уделено исследованию изменения интерфейсов «частица кремния – поверхность МУНТ» в композитах МУНТ-Si в процессе термической обработки в диапазоне температур 700-1350 °С, исследованию изменения дисперсности, фазового состава, структуры и морфологии композитов МУНТ-Si в процессе термической обработки и определению кинетических зависимостей взаимодействия нанесенных частиц Si с поверхностью МУНТ. Кинетика процесса взаимодействия частиц Si с поверхностью МУНТ описана моделью Аврами-Ерофеева (1):

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

На основе данных полученных в экспериментах *in situ* РФА, было установлено, что энергия активации образования карбида кремния в процессе термической обработки композитов МУНТ-Si составляет 470 кДж/моль (Рисунок 4).

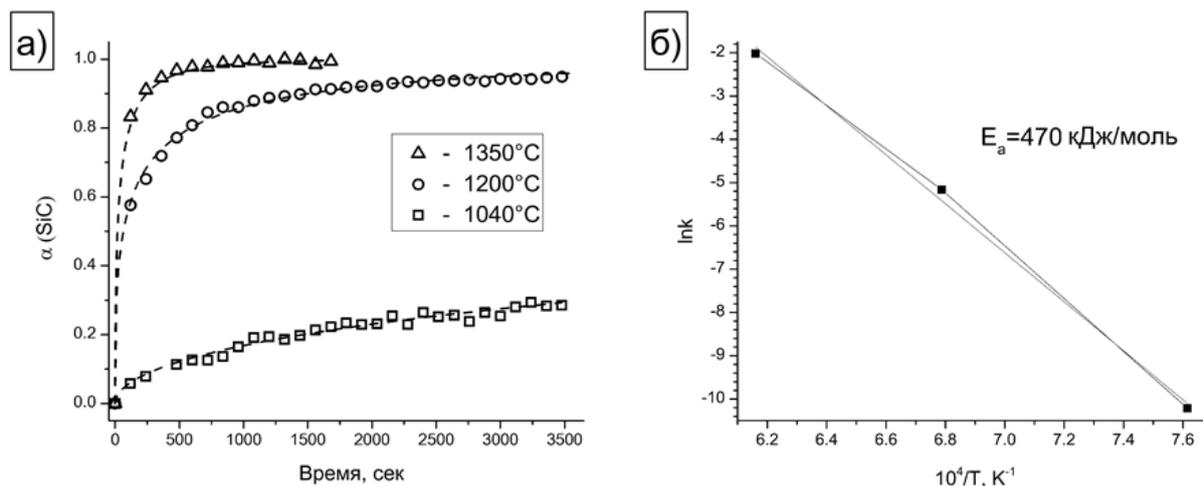


Рисунок 4 – Зависимость степени превращения SiC от времени при различных температурах (а). Аррениусовская зависимость константы скорости реакции от температуры (б)

Изменение электропроводности композитов МУНТ-Si в зависимости от условий термической обработки

Определено, что термическая обработка композитов МУНТ-Si в температурном диапазоне 1040-1350 °C приводит к уменьшению аспектного отношения МУНТ за счет взаимодействия нанесенных частиц Si с нанотрубками и их “разрезанию”. По данным ПЭМ, наблюдаемый эффект наиболее выражен при небольших временах термической обработки (до 1 ч). Уменьшение аспектного отношения МУНТ в композите ведет к уменьшению среднего числа контактов, приходящихся на одну нанотрубку и уменьшению электропроводности композита в целом (Рисунок 5). «Разрезание» МУНТ по-разному влияет на пористость композитов, которая определяется жесткостью исходных нанотрубок. На основании данных о проводимости, пористости и структуре композитов предположено, что термическая

обработка композитов МУНТ-Si не только приводит к образованию SiC, но и изменяет морфологию композитов.

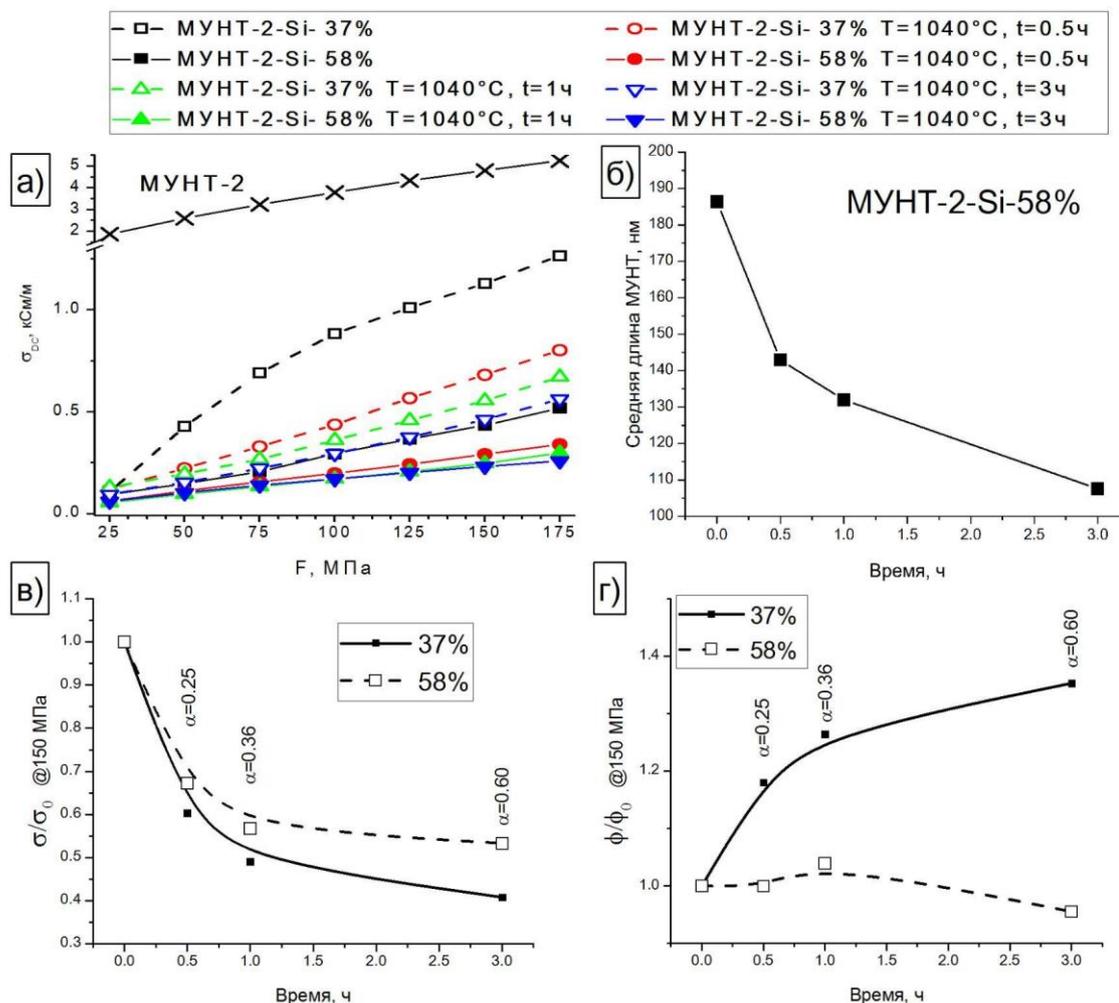


Рисунок 5 – Зависимость проводимости (σ) от давления для исходных и прогретых композитов МУНТ-Si (а). Зависимость средней длины нанотрубок в композите МУНТ-Si от времени термической обработки (б). Зависимость относительной проводимости (σ/σ_0) композитов (при давлении 150 МПа) от времени прогрева при 1040°C (в). Изменение относительной пористости (ϕ/ϕ_0) композитов (при давлении 150 МПа) в зависимости от времени прогрева при 1040°C (г)

Пятая глава посвящена электрохимическим испытаниям композитов МУНТ-Si, его модификаций и МУНТ-SiC. Показана перспективность использования композитов МУНТ-Si, МУНТ-Si-O, МУНТ-Si-C и МУНТ-SiC в качестве анодного материала в литий-ионных источниках тока.

Установлено, что композиты МУНТ-Si демонстрируют высокую начальную удельную емкость (~1250 мАч/г) и перспективны как анодные материалы для слаботочных высокоёмких литий-ионных аккумуляторов (Рисунок 6). 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.

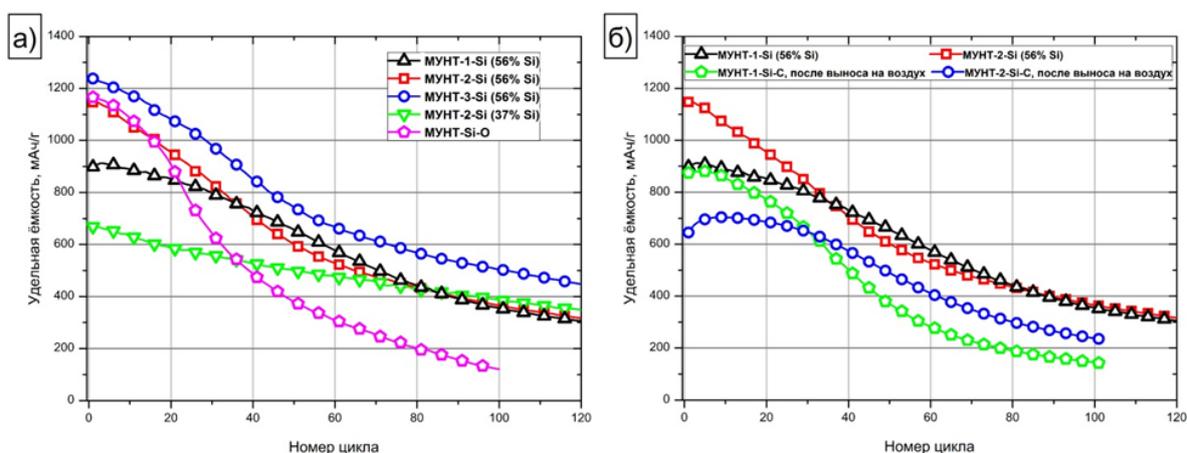


Рисунок 6 – Зависимость удельной емкости аккумуляторов с использованием анодного материала на основе композитов: а) МУНТ-Si и МУНТ-Si-O; б) МУНТ-Si и МУНТ-Si-C

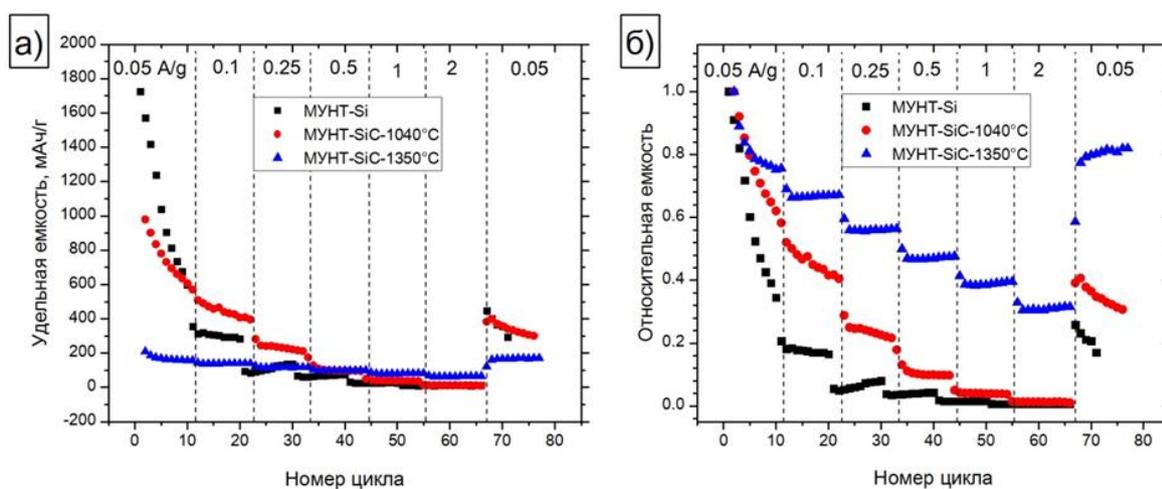


Рисунок 7 – Зависимость удельной (а) и относительной (б) емкости аккумуляторов с использованием анодного материала на основе композитов МУНТ-Si и МУНТ-SiC от приложенной плотности тока

Композит МУНТ-SiC продемонстрировал стабильную работу при высоких токах заряда-разряда до 10С (2А/г), следовательно, он может быть использован в силовых аккумуляторах (Рисунок 7).

Шестая глава посвящена получению керамических композитов путем низкотемпературного реакционного спекания. В главе приведено определение оптимальных параметров смешения компонентов керамики МУНТ-Si + SiC + Si, для получения гомогенных смесей. Установлено, что наиболее оптимальными условиями смешения компонентов керамики является частота вращения привода планетарной мельницы 50 Гц (ускорение мелющих шаров 21.8g) и время 5 минут. Определены оптимальные условия проведения низкотемпературного реакционного спекания получаемых смесей. Установлено, что оптимальными условиями для низкотемпературного реакционного спекания является температура спекания 1480 °С, в течение 5 мин при давлении 30 МПа.

С использованием метода 3-х точечного изгиба были проведены механические испытания модифицированной керамики. Наибольшие значения предела прочности образцов керамики (61.8, 72.3 и 52.6 МПа) были получены для образцов с содержанием связующего кремния 25 масс.% и добавлением 1, 2 и 4 масс.% МУНТ соответственно.

Исследование структуры модифицированной керамики показало, что в результате спекания образуются вискеры с различными межплоскостными расстояниями, что соответствует формированию 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 8б) и прямых (Рисунок 8в,г) вискероидов SiC как с поликристаллической структурой (Рисунок 8б,в), так и в виде монокристалла (Рисунок 8г).

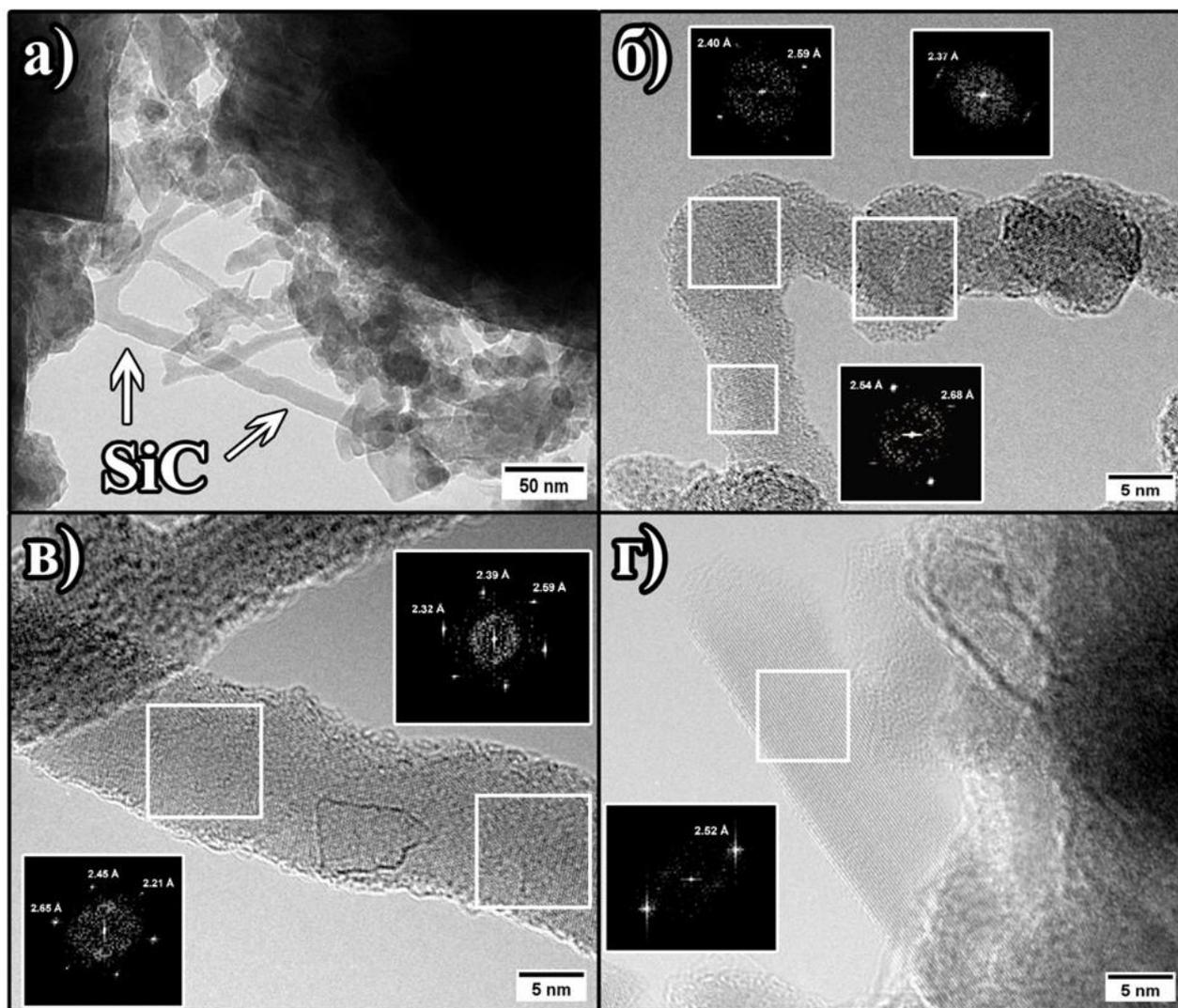


Рисунок 8 – Изображения ПЭМ продуктов превращения МУНТ и анализ их межплоскостных расстояний с использованием FFT представления

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 вискеро́в карбида 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.

Список опубликованных работ по теме диссертации

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.

Благодарности

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

- научному руководителю **к.х.н. Мосеенкову 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. Кузнецову 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;
- **Цэндсурэну Ц.-О.** за исследования образцов методом РФА и КР спектроскопией;
- сотрудникам ИНХ СО РАН **д.ф.-м.н. Окотрубину 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.

ЗАВОРИН Алексей Валерьевич

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

Автореф. дисс. на соискание учёной степени кандидата химических наук.

Подписано в печать 19.12.2023. Заказ № 71.

Формат 60x84/16. Усл. печ. л. 1. Тираж 100 экз.

Отпечатано в издательском отделе Института катализа СО РАН

630090, Новосибирск, пр-т Академика Лаврентьева, 5

<http://catalysis.ru>