

УТВЕРЖДАЮ

Директор Федерального государственного
бюджетного учреждения науки Институт
неорганической химии им. А.В. Николаева
Сибирского отделения Российской академии наук
д.х.н., профессор РАН _____ К.А. Брылев
«18» *сентября* 2024 г.

ОТЗЫВ

ведущей организации на диссертационную работу Заворина Алексея Валерьевича «Разработка научных основ получения композитов на основе многослойных углеродных нанотрубок и кремния», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4 – Физическая химия.

Диссертационная работа Заворина А.В. посвящена синтезу материалов из многослойных углеродных нанотрубок (МУНТ) и кремния, исследованию влияния диаметра, дефектности МУНТ и параметров синтеза на структуру композитов и установлению корреляций между структурными характеристиками композитов и их механическими и электрохимическими свойствами.

Углеродные нанотрубки (УНТ) характеризуются высокой электропроводностью, механической прочностью, эластичностью и химической стойкостью, что делает их перспективными для использования в композиционных материалах различного назначения. В настоящей диссертационной работе исследуются многослойные УНТ (МУНТ) с наночастицами кремния и карбида кремния и композиты МУНТ-карбид кремния. Карбид кремния является одним из самых твердых и прочных керамических материалов, а наноструктурированный кремний интересен как анодный материал для литий-ионных аккумуляторов, поскольку он может обеспечить самую высокую энергоемкость устройства. Сочетание с МУНТ может уменьшить хрупкость карбида кремния, стабилизировать соединения кремния с литием, повысить электропроводность этих материалов. **Актуальность** работы Заворина А.В. заключается в разработке синтетических процедур для обеспечения прочного интерфейса МУНТ-кремний и равномерного распределения компонент в композите с целью повышения электропроводности материала, улучшения механических свойств и стабильности при электрохимическом взаимодействии с ионами лития.

Кроме традиционных разделов Введение, Литературный обзор (Глава 1), Экспериментальная часть (Глава 2), Выводы и Список литературы (134 источника), диссертация содержит четыре главы, в которых представлены результаты работы. Глава 3 посвящена синтезу частиц кремния в результате разложения паров моносилана на поверхности МУНТ. Синтезы выполнены с использованием трех типов МУНТ, различающихся диаметром и площадью удельной поверхности, и трех процедур нанесения кремния: в статических условиях, в проточном реакторе и в реакторе с кипящим слоем. Показано, что перемешивание МУНТ, происходящее в последнем случае, обеспечивает равномерное распределение частиц

кремния по поверхности трубок. Размер частиц растет с увеличением диаметра нанотрубок. Дисперсность частиц кремния можно повысить за счет создания дополнительных дефектов на поверхности МУНТ при их окислении. Глава 4 описывает результаты модификации композитов МУНТ/наночастицы Si для создания на поверхности наночастиц оксидного слоя регулируемой толщины или покрытия из аморфного углерода. Показано, что термообработка МУНТ/наночастицы Si в инертной атмосфере приводит к миграции кремния к концам нанотрубок, где, в зависимости от температуры, происходит формирование нанокристаллитов кремния или карбидов кремния. По результатам обработки рентгенограмм, измеренных *in situ*, определена энергия активации процесса трансформации наночастиц Si на МУНТ в SiC. Измерена электропроводность образцов, полученных при разных температурах обработки МУНТ/наночастицы Si. В Главе 5 приведены результаты испытаний образцов в электрохимических ячейках с металлическим литиевым противэлектродом. Меньшее падение удельной ёмкости (примерно в два раза от начального значения) после 100 циклов заряда-разряда ячейки показал композит с наименьшим содержанием кремния (37 масс%). Создание на поверхности кремния окисленного или углеродного слоя не привело к стабильной работе ячейки. В Главе 6 приведены результаты экспериментов по использованию МУНТ/наночастицы Si для получения керамики с улучшенными механическими свойствами. Отработаны режимы смешения SiC и МУНТ/Si и спекания смесей с использованием кремния в качестве связующего для получения плотной керамики. Показана трансформация МУНТ/наночастицы Si в вискеры SiC в процессе спекания. Установлено оптимальное содержание МУНТ в композите для повышения его прочности на изгиб.

Диссертационная работа Заворина А.В. характеризуется **целостностью**, поскольку основным объектом исследования являются композиции МУНТ с кремнием, **продуманной концепцией** модификации образцов для улучшения целевых характеристик и **систематичностью** экспериментальных исследований. Основные результаты работы имеют значимость для химии наноразмерных функциональных материалов в области синтеза композитов на основе МУНТ и кремния с регулируемой структурой, составом, механическими и электрофизическими свойствами. Следует отметить следующие **новые научные результаты**, важные для дальнейшего развития данного направления исследований:

1. Показана необходимость непрерывного перемешивания МУНТ в процессе осаждения и разложения паров моносилана на их поверхности для получения образцов с равномерным распределением наночастиц кремния. Продемонстрировано увеличение дисперсности наночастиц кремния при использовании в синтезе окисленных МУНТ.
2. Исследован процесс образования SiC при термической обработке МУНТ/наночастицы Si, определена энергия активации и показана возможность управления размером кристаллитов SiC при изменении температуры и длительности термообработки.
3. Получены корреляции электропроводности МУНТ/наночастицы Si от содержания кремния, степени его превращения в SiC и пористости композита.
4. Продемонстрировано повышение деформационной прочности карбидокремниевой керамики на ~20% при ее армировании 2 масс% МУНТ.

Достоверность полученных результатов обусловлена использованием большого набора методов исследования образцов, включая *in situ* измерения методом рентгеновской

дифракции и просвечивающей электронной микроскопии, согласованностью данных, полученных разными методами, и непротиворечивостью выводов, сделанных на основе анализа этих данных, с информацией, имеющейся в научной литературе по теме исследования. Основные результаты диссертационной работы обсуждены на международных и российских научных конференциях и опубликованы в рецензируемых профильных журналах.

Практическая значимость диссертационной работы состоит в разработке процедуры окисления МУНТ для повышения дисперсности наночастиц кремния, формирующихся на их поверхности, и синтетических процедур модификации поверхности наночастиц кремния на МУНТ за счет увеличения толщины окисленного слоя или формирования покрытия из аморфного углерода. Определены кинетические параметры формирования SiC при термической обработке МУНТ/наночастицы Si, показана возможность укорочения МУНТ при определенных температурах. Предложен способ получения керамики SiC, армированной МУНТ. Данные результаты востребованы при разработке материалов на основе УНТ и кремния требуемой структуры и состава.

Имеется несколько **вопросов и замечаний** к содержанию работы и изложению материала:

- 1) В работе для получения композитов использованы многослойные углеродные нанотрубки (МУНТ), однако в введении не указаны их преимущества по сравнению с другими представителями этого семейства.
- 2) В разделе 2.3.1 температура синтеза кремния в статических условиях указана 500 °С, а в таблице 3.2 «Условия получения композитов МУНТ-Si» значения температуры 700 °С и 1100 °С. Были ли синтезы при 500 °С?
- 3) В диссертации нет описания условий исследования термической стабильности МУНТ-Si, результаты которого представлены на рис. 3.10. Из описания результатов исследования следует, что окисление МУНТ в композите происходит при 610–770 °С. На основании чего сделан такой вывод? ТГ кривая для исходных МУНТ показана только до температуры ~610 °С. Более того, в разделе 4.1 приведено значение «температуры начала горения» углеродных нанотрубок 510–520 °С.
- 4) ПЭМ изображение, представленное на рис. 4.9е, требует пояснения. Кажется, что нанокристаллы SiC находятся во внутренней полости МУНТ. Каким образом кремний проник в полость?
- 5) На стр. 81 написано, что «при проведении *in situ* РФА возникают флуктуации интенсивности синхротронного излучения». Почему это происходит?
- 6) В подписи к рис. 5.1 и описании представленных на нем данных нет информации о плотности тока, при котором проведены измерения, что не позволяет сопоставить значения удельной ёмкости с литературными данными.
- 7) В тексте диссертации нет ссылки на рис. 5.2б. Для выявления эффекта от кремния или карбида кремния необходимо сравнить значения удельной ёмкости композита с ёмкостью исходных МУНТ. Эффект от наличия SiC в композите МУНТ-SiC-1350°С кажется отрицательным, поскольку обратимая ёмкость образца не превышает 200 мАч/г, в то время как для графита (и МУНТ) она может достигать 372 мАч/г.

Вопросы и замечания, в основном, носят дискуссионный или рекомендательный характер и не снижают общей положительной оценки диссертационной работы. Работа выполнена на высоком научном уровне, аккуратно оформлена, результаты тщательно проанализированы, систематизированы и обобщены. Завориным А.В. решена задача, связанная с разработкой синтетических подходов получения композитов на основе многослойных углеродных нанотрубок и кремния с контролируемой структурой, механическими, электрофизическими и электрохимическими свойствами. Диссертация является законченной научной работой, имеющей заметное значение для развития физико-химических представлений о взаимодействии углеродных нанотрубок с кремнием и о процессах трансформации структуры композита в результате различных воздействий.

Диссертационная работа полностью соответствует пунктам 9–11, 13, 14 Положения о порядке присуждения ученых степеней» (утверждено Постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842 в действующей редакции), предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор, Заворин Алексей Валерьевич, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4 – Физическая химия.

Диссертационная работа Заворина А.В. заслушана, обсуждена и одобрена на заседании научного семинара отдела химии функциональных материалов ИНХ СО РАН 17 января 2024 года, протокол № 799.

Отзыв подготовила:

главный научный сотрудник
лаборатории физикохимии наноматериалов
ФГБУН Институт неорганической химии
им. А.В. Николаева СО РАН,
доктор химических наук
(02.00.04 – физическая химия)

Булусева Любовь Геннадьевна

18 января 2024 г.