

На правах рукописи



ВОРФОЛОМЕЕВА Анна Андреевна

**МАТЕРИАЛЫ ИЗ ОДНОСЛОЙНЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК  
С ФОСФОРОМ ДЛЯ АНОДОВ ЛИТИЙ-ИОННЫХ  
АККУМУЛЯТОРОВ**

1.4.4. Физическая химия

**АВТОРЕФЕРАТ**  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Новосибирск – 2025

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН)

**Научный руководитель:**

доктор физико-математических наук, профессор  
**Окотруб Александр Владимирович**

**Официальные оппоненты:**

доктор химических наук, доцент

**Кулова Татьяна Львовна**

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук, г. Москва, главный научный сотрудник, заведующая лабораторией

кандидат химических наук

**Красников Дмитрий Викторович**

Автономная некоммерческая образовательная организация высшего образования «Сколковский институт науки и технологий», г. Москва, старший преподаватель

**Ведущая организация**

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

Защита состоится «21» мая 2025 в 10:00 на заседании диссертационного совета 24.1.086.01 на базе ИНХ СО РАН по адресу: просп. Академика Лаврентьева, 3, г. Новосибирск, 630090

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИНХ СО РАН и на сайте организации по адресу:

<http://www.niic.nsc.ru/institute/dissertatsionnyj-sovet/>

Автореферат разослан «03» апреля 2025 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета  
доктор химических наук, доцент



А.С. Потапов

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность темы исследования

С развитием технологий потребность в эффективных и мощных накопителях энергии становится все более актуальной. Литий-ионные аккумуляторы (ЛИА) находят широкое применение в различных областях – от электроники до источников бесперебойного питания и электротранспорта. Расширение областей применения ЛИА требует дальнейшего увеличения их емкостных и мощностных характеристик, что стимулирует поиск и разработку методик синтеза более эффективных анодных материалов.

Фосфор является перспективным анодным материалом благодаря высокому значению теоретической емкости – 2596 мАч/г и относительно невысокому рабочему потенциалу (~0,8 В отн. Li/Li<sup>+</sup>). Среди всех аллотропов, красный фосфор является коммерчески доступным и достаточно безопасным, а также обладает высокой химической стабильностью. Однако низкая электропроводность красного фосфора (~10<sup>-14</sup> См/см), а также сильное объемное расширение (> 300%) при взаимодействии с литием приводят к разрушению электрода, быстрой потере емкости и нестабильной работе ЛИА. Внедрение фосфора во внутреннее пространство однослойных углеродных нанотрубок (ОУНТ) – цилиндрических электропроводящих и электрохимически стабильных оболочек, позволяет защитить его от окисляющего воздействия окружающей среды и обеспечивает повышение мощности и стабильности работы ЛИА во время процессов заряда-разряда. В настоящее время отсутствуют технологии и химические методики для контролируемого получения ОУНТ с высокой степенью заполнения фосфором и результаты электрохимических испытаний материалов в качестве анодов ЛИА.

ОУНТ марки Tuball™ компании OCSiAl являются сравнительно недорогим коммерческим продуктом, производимым в количестве нескольких десятков тонн, и имеют потенциальные возможности для дальнейших практических приложений. По сравнению с другими ОУНТ, данные нанотрубки имеют большой диаметр (от 1,6 до 2,9 нм), что может обеспечить получение материалов с высоким соотношением Р:С благодаря значительному объему внутренней полости. Несмотря на высокое качество (чистота, отсутствие дефектов и углеродных примесей) нанотрубок Tuball, они имеют склонность к агломерации, образованию больших пучков и протяженную длину, что ограничивает полноту заполнения фосфором, а впоследствии, затрудняет диффузию лития. Для решения этих проблем в настоящей работе предлагаются методики по модификации структуры ОУНТ, приводящие к более эффективному взаимодействию ОУНТ с фосфором и увеличению емкости ЛИА.

## **Степень разработанности темы исследования**

В настоящее время имеется лишь несколько работ по заполнению УНТ фосфором, которые демонстрируют, что структура инкапсулированного фосфора зависит от диаметра УНТ и варьируется от тетраэдров молекул  $P_4$  внутри узких ОУНТ до каркасных наноструктур внутри многослойных УНТ (МУНТ) большего диаметра. Содержание инкапсулированного фосфора для ОУНТ в представленных работах составляет от ~3 до 6 ат%. Исследование электрохимических характеристик композитов красного фосфора с УНТ представлено лишь единичными работами. Заполнение УНТ фосфором проводят в основном методом испарения-конденсации, что также приводит к осаждению фосфора на внешней поверхности УНТ. Оксиды фосфора, образующиеся при контакте осадка с лабораторным воздухом, легко смываются этанолом или  $CS_2$ , однако ядро наночастиц красного фосфора достаточно стабильно. Во время работы ЛИА этот внешний фосфор не способен многократно обратимо взаимодействовать с литием, а также затрудняет диффузию лития внутрь ОУНТ. Поэтому важным параметром для улучшения производительности аккумулятора является синтез поверхностно чистых образцов. Также известно, что ОУНТ обычно достаточно длинные и сильно агломерированы. Этот фактор не только препятствует равномерному заполнению ОУНТ фосфором, но и ограничивает скорость диффузии лития в электродном материале. Эти проблемы можно преодолеть, укоротив нанотрубки, уменьшив размер пучка и создав атомные вакансии в боковых стенках. Данный подход не был ранее реализован для гибридных материалов фосфор/ОУНТ.

**Целью** работы является разработка методик синтеза гибридных материалов фосфор-заполненных однослойных углеродных нанотрубок и установление взаимосвязей между параметрами синтеза, составом, строением материала и его электрохимическими характеристиками в литий-ионном аккумуляторе.

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

- оптимизация параметров заполнения ОУНТ фосфором методом испарения-конденсации, подбор условий очистки для удаления фосфора с поверхности ОУНТ;
- исследование влияния модификации структуры ОУНТ с использованием ультразвуковой обработки или горячих минеральных кислот с последующим отжигом на состав материала и структуру фосфора;
- диагностика структуры фосфор-заполненных ОУНТ методами электронной микроскопии, спектроскопии комбинационного рассеяния света и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, выявление взаимодействий между компонентами материала;
- исследование фосфор-заполненных ОУНТ в качестве анодов ЛИА и установление взаимосвязей между особенностями структуры и электрохимическими характеристиками материала.

## **Научная новизна**

Впервые проведено методологическое исследование влияния различных параметров (аллотропной модификации фосфора, температуры и времени синтеза, формы реактора) на заполнение фосфором ОУНТ марки Tuball™ компании OCSiAl. Пространственное разделение реагентов, использование высокой температуры синтеза 800 °С, длительное время синтеза в течение 48 часов и избыток фосфора приводят к увеличению степени заполнения. Показано, что водный раствор гидроксида натрия (2,5 М) является эффективным растворителем остаточного поверхностного фосфора. С использованием метода просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМ ВР) и моделирования изображений и спектров комбинационного рассеяния света (КРС) установлено образование цепочечных структур волокнистого фосфора внутри ОУНТ. Впервые продемонстрирован перенос электронной плотности с нанотрубок на инкапсулированные цепочки фосфора. Высокая стабильность >90% фосфор-заполненных ОУНТ в процессе заряда-разряда ЛИА в течение более 1000 циклов при высокой плотности тока 5 А/г связана с синергетическим эффектом высокеемкостного фосфора и проводящих ОУНТ, отсутствием неактивного поверхностного окисленного фосфора и наличием нескольких каналов диффузии ионов лития к инкапсулированному фосфору. Предложена методика предварительной обработки ОУНТ посредством ультразвукового воздействия, позволяющая эффективно уменьшать размер пучков ОУНТ и укорачивать их длину. Обработка позволила увеличить содержание фосфора в гибридном материале в 2 раза до 18 ат% и увеличить емкость гибридного материала в ЛИА в 1,5 раза. Показано, что двухступенчатая обработка горячими минеральными кислотами с последующим отжигом в атмосфере аргона приводит к расщеплению пучков нанотрубок и образованию вакансий в боковых стенках ОУНТ. Демонстрировано влияние дефектов ОУНТ на кристаллизацию фосфора во внутренних полостях нанотрубок. Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) показано более эффективное взаимодействие лития с дефектными фосфор-заполненными ОУНТ с образованием  $\text{Li}_x\text{P}$ . Электрохимические испытания в ЛИА подтвердили, что дефектные ОУНТ, заполненные слабо кристаллизованным фосфором, могут способствовать диффузии и накапливать большее количество лития, приводя к увеличению удельной емкости в 2 раза по сравнению с необработанными фосфор-заполненными ОУНТ.

## **Теоретическая и практическая значимость работы**

Разработана методика синтеза поверхностно-чистых фосфор-заполненных ОУНТ с высокой степенью заполнения (>10 ат%), что практически в 2 раза превышает имеющиеся в литературе значения. Полученный гибридный материал продемонстрировал емкость в ЛИА 1545

и 1006 мАч/г (в пересчете на массу фосфора) при плотностях тока 0,1 и 5 А/г, соответственно, что является одним из лучших показателей среди подобных материалов, описанных в литературе. Дополнительным преимуществом является сохранение емкости в течение более 1000 циклов при высокой плотности тока 5 А/г. Впервые показано влияние дефектов в стенках ОУНТ на формирующуюся внутри нанотрубки структуру фосфора. Продемонстрирован положительный эффект различных методов предварительной обработки ОУНТ на заполнение фосфором и последующее взаимодействие гибридных материалов с литием. Использование коммерческих ОУНТ марки Tuball позволило синтезировать не только новые неописанные ранее в литературе функциональные материалы, но и установить взаимосвязи между строением и составом гибридных материалов фосфор/ОУНТ, параметрами синтеза и предобработки ОУНТ. Результаты и подходы, изложенные в работе для промышленно производимых ОУНТ, могут быть масштабированы и использованы для дизайна новых материалов не только в качестве отрицательных электродов ЛИА, но и для других приложений.

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

Методология исследования включает оптимизацию методики заполнения ОУНТ фосфором испарением-конденсацией в запаянных ампулах и очистки от поверхностного фосфора. Следующим этапом стало тщательное исследование гибридных материалов с целью определения структуры и электронного строения, а также тестирование материалов в макетах ЛИА. Важным этапом стал подбор оптимальных условий для модификации ОУНТ с целью укорочения нанотрубок и создания вакансионных дефектов для улучшения электрохимических свойств электрода путем облегчения диффузии лития в материал. Для диагностики полученных материалов использовали набор физико-химических методов: растровую электронную микроскопию (РЭМ), ПЭМ ВР, сканирующую просвечивающую электронную микроскопию в темном поле на больших углах (HAADF STEM), термогравиметрический анализ (ТГА), инфракрасную (ИК) спектроскопию, спектроскопию КРС, методы рентгеновской спектроскопии, включая РФЭС, исследование ближней тонкой структуры рентгеновского поглощения (NEXAFS). Исследование электрохимических свойств материалов проводилось для полужеек с металлическим литием в гальваностатическом режиме при разных плотностях тока, методами циклической вольтамперометрии и спектроскопии электрохимического импеданса.

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

1. Заполнение фосфором ОУНТ (Tuball™) методом испарения-конденсации при температуре 800 °С и последующая очистка в NaOH приводят к внедрению 9 ат% фосфора и достижению в ЛИА удельной емкости 609 мАч/г при плотности тока 0,1 А/г.

2. Во внутренних полостях ОУНТ с диаметрами 1,6–2,9 нм формируется волокнистый фосфор.

3. Взаимодействие ОУНТ с инкапсулированным фосфором приводит к переносу электронной плотности с углеродной нанотрубки на внутренний цепочечный фосфор.

4. Уменьшение длины ОУНТ с помощью ультразвуковой обработки приводит к увеличению степени заполнения ОУНТ фосфором до 18 ат%.

5. Наличие дефектов в боковых стенках ОУНТ увеличивает дисперсность инкапсулированного фосфора и способствует проникновению лития во внутреннюю полость нанотрубок, обеспечивая удельную емкость 950 мАч/г при плотности тока 0,1 А/г и высокую стабильность работы ЛИА

#### **Личный вклад автора**

Синтезы всех описанных в диссертации материалов с использованием красного фосфора и подбором оптимальных условий, обработка данных РФЭС, NEXAFS, КРС спектроскопии, сборка электрохимических ячеек и исследование электрохимических свойств выполнены диссертантом. Автор диссертации принимал непосредственное участие в анализе и интерпретации данных полученных различными физико-химическими методами исследований. Планирование экспериментов, постановка задач, решаемых в диссертации, обобщение полученных результатов осуществлялись совместно с научными руководителями аспирантуры. Подготовка научных статей к печати проводилась совместно с соавторами.

#### **Степень достоверности результатов**

Достоверность представленных результатов и выводов диссертации определяется согласованностью экспериментальных данных, полученных разными методами. Публикации по теме работы в рецензируемых журналах и апробация результатов работы на российских и международных конференциях подтверждают значимость и информативность полученных результатов.

#### **Соответствие специальности 1.4.4. Физическая химия**

Диссертационная работа соответствует направлениям 9. «Связь реакционной способности реагентов с их строением и условиями протекания химической реакции», 12. «Физико-химические основы процессов химической технологии и синтеза новых материалов» специальности 1.4.4 Физическая химия.

#### **Апробация результатов**

Результаты работы доложены и обсуждены на российских и международных конференциях: «First virtual Bilateral Conference on Functional Materials (BiC-FM)» (Online Conference); «XXVII Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2020» (Онлайн); «15th International Conference Advanced Carbon Nanostructures ACNS'2021» (Online Conference); «Первая школа молодых ученых

«Электрохимические устройства: процессы, материалы, технологии», (Новосибирск, Россия, Диплом за 2е место); «IV Байкальский материаловедческий форум», (Улан-Удэ и побережье оз. Байкал, Россия, Диплом I степени); «VI Школа-конференция молодых ученых «Неорганические соединения и функциональные материалы», (Новосибирск, Россия); «XVII Международная конференция «Актуальные проблемы преобразования энергии в литиевых электрохимических системах», (Москва, Россия); «Вторая школа молодых ученых «Электрохимические устройства: процессы, материалы, технологии», (Новосибирск, Россия); «X International Scientific Conference «Actual problems of solid state physics», (Минск, Беларусь); «XV Симпозиум с международным участием "Термодинамика и материаловедение", (Новосибирск, Россия); «Четвертая российская конференция «Графен: молекула и 2D-кристалл», (Новосибирск, Россия, Диплом I степени); «II Школа молодых ученых по синхротронным методам исследования в материаловедении», (Новосибирск, Россия), Международная конференция "Нанюглерод и Алмаз" (НиА'2024); Школа-конференция молодых ученых "Нанюглерод и Алмаз. Получение, свойства, применения и методы диагностики" (Санкт-Петербург, Россия, Диплом II степени); Шестнадцатая Международная конференция «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология» (Москва, Россия).

### **Публикации**

По теме диссертации опубликовано 5 статей в зарубежных рецензируемых журналах и 15 тезисов докладов на российских и международных конференциях. Все журналы входят в списки, индексируемые базами данных Web of Science, Scopus и рекомендованные ВАК.

### **Объем и структура работы**

Работа изложена на 157 страницах, содержит 66 рисунков и 8 таблиц, состоит из введения, литературного обзора (Глава 1), экспериментальной части (Глава 2), результатов и их обсуждения (Глава 3), заключения, основных результатов и выводов, списка цитируемой литературы (209 источников).

Работа выполнена при поддержке гранта Российского научного фонда (№ 22-13-00219). Результаты исследования были отмечены стипендией имени академика А.В. Николаева за успехи в научной работе (2022 г.), стипендией Правительства Новосибирской области (2022–2023 уч. г.) и Премией мэрии города Новосибирска в сфере науки и инноваций 2024 года.



## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во **введении** обоснована актуальность темы, поставлена цель и определены задачи исследования, сформулированы научная новизна, практическая и теоретическая значимость работы и положения, выносимые на защиту.

**Первая глава** диссертации посвящена обзору литературы и включает в себя шесть разделов. В первом разделе приведено описание строения и свойств углеродных нанотрубок, включая характеристики используемых в работе коммерческих ОУНТ (OCSiAl, Tuball™). Во втором разделе обсуждаются аллотропные модификации фосфора. Третий раздел посвящен заполнению однослойных углеродных нанотрубок. В нем приведены методы заполнения из газовой фазы, из жидкой фазы и из расплавов, обсуждаются их преимущества и недостатки. В четвертом разделе обсуждаются материалы на основе фосфора и углеродных нанотрубок. В частности, обсуждаются формируемые внутри нанотрубок структуры фосфора, зависимость структуры от диаметра УНТ, а также достигнутые экспериментально степени заполнения УНТ. Пятый раздел посвящен основным характеристикам и принципу работы ЛИА. Отдельно обсуждаются электрохимические свойства углеродных нанотрубок, фосфора и материалов на их основе. В шестом разделе представлены краткое заключение к литературному обзору и постановка задач.

Во **второй главе** приведен перечень используемых в работе реактивов и материалов. Описаны методы очистки, модификации и заполнения ОУНТ фосфором, очистки гибридных материалов. Представлено описание физико-химических методов исследования, используемых в работе. Описаны методики изготовления электродов и проведения электрохимических измерений, а также обработки экспериментально полученных результатов.

Исходный образец коммерческих ОУНТ (OCSiAl, Tuball™) состоит из спутанных пучков нанотрубок с металлическими частицами железа (<15 масс%). Для удаления катализатора использовали двухстадийный метод очистки: обработку соляной кислотой и магнитную сепарацию. Для уменьшения длины нанотрубок и разбиения пучков применяли два подхода. Первый – обработка водной суспензии ОУНТ ультразвуковыми волнами, с получением образца sОУНТ. Второй подход – обработка горячими минеральными кислотами с последующим отжигом в атмосфере аргона, в результате чего получен образец hОУНТ.

Синтез гибридных материалов на основе фосфора и ОУНТ проводился методом испарения-конденсации с белым (P<sub>white</sub>) или красным фосфором (P<sub>red</sub>). Эксперименты с белым фосфором проводились в кварцевой ампуле при 200, 600 или 800 °С в течение 30 ч, полученные образцы обозначены как P@ОУНТ\_200, P@ОУНТ\_600 и P@ОУНТ\_800. Эксперименты с

красным фосфором проводились при 800 °С в течение 20 ч, образец получил название P@ОУНТ-1. Для удаления фосфора с поверхности ОУНТ использовались этанол, концентрированная азотная кислота (HNO<sub>3</sub>, 70%) и водный раствор гидроксида натрия (NaOH, 2,5 М). Очистка в растворе NaOH включала перемешивание при 60 °С в течение 5 ч, фильтрацию, промывание до нейтрального рН и сушку при 100 °С в течение 3 ч.

Для увеличения степени заполнения ОУНТ мы использовали H-образную кварцевую ампулу. Синтез проводился при 800 °С в течение 48 ч, полученный продукт обозначается как P@ОУНТ/P. Очистка в NaOH позволила смыть большую часть окисленного фосфора с поверхности с получением P@ОУНТ. Для получения образца, содержащего фосфор преимущественно на поверхности нанотрубок, использовались ОУНТ с закрытыми концами (close-ОУНТ). Этот образец был синтезирован в аналогичных условиях без очистки в NaOH и обозначен как close-ОУНТ/P.

Заполнение модифицированных hОУНТ или sОУНТ проводили аналогично в H-образной кварцевой ампуле, с последующей очисткой в растворе NaOH. Полученные гибридные материалы были обозначены как P@hОУНТ и P@sОУНТ, соответственно.

Исследование морфологии образцов было проведено методами РЭМ на микроскопе JEOL JSM 6700F и ПЭМ на приборах Titan 60–300, JEOL 2010 и Themis Z microscope. Образцы были охарактеризованы методами КРС на приборах LabRAM HR Evolution HORIBA ( $\lambda=514$  нм, 633 нм) и TriVista ( $\lambda=532$  нм), ТГА на приборе NETZSCH STA 449F1 Jupiter. РФЭС спектры при энергии возбуждающих фотонов 1486,7 эВ были получены на спектрометре FlexPS. Запись РФЭС-спектров при энергиях 500 и 830 эВ, NEXAFS-спектров и *in situ* эксперименты по напылению лития были проведены на экспериментальной станции Российско-Германского канала Berliner Elektronenspeicherring für Synchrotronstrahlung (BESSY II).

Исследование электрохимических свойств в макетах ЛИА проводилось в виде промышленных элементов CR2032 с металлическим литием в качестве противоэлектрода. В качестве электролита использовался 1 М раствор LiPF<sub>6</sub> в смеси этиленкарбоната и диметилкарбоната (1:1 по объему), а в качестве сепаратора – полипропиленовая мембрана. Готовые ячейки исследовались в гальваностатическом режиме от 0,01 до 2,5 В на зарядно-разрядных станциях NEWARE СТ-3008. Запись циклических вольтамперограмм (ЦВА) и спектров электрохимического импеданса проводилась на потенциостате/гальваностате BioLogic SP-300.

**Третья глава** посвящена полученным результатам и их обсуждению и разделена на две части. Первая часть посвящена обсуждению ОУНТ с открытыми концами, заполнению их фосфором и исследованию физико-химических и электрохимических свойств. Во второй части описаны подходы по модификации структуры ОУНТ и их влияние на заполнение фосфором, физико-химические и электрохимические свойства.

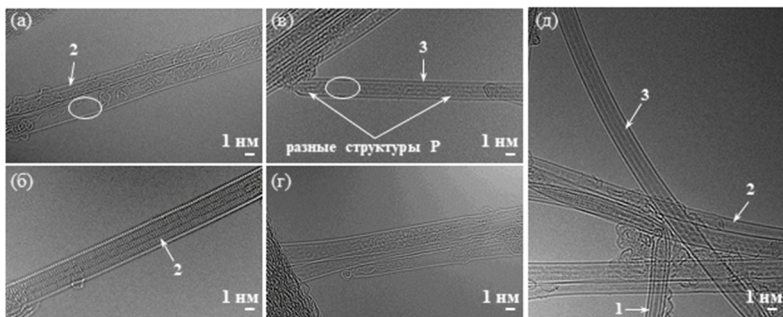
## *Исследование ОУНТ с открытыми концами*

### **Влияние температуры синтеза на заполнение ОУНТ фосфором**

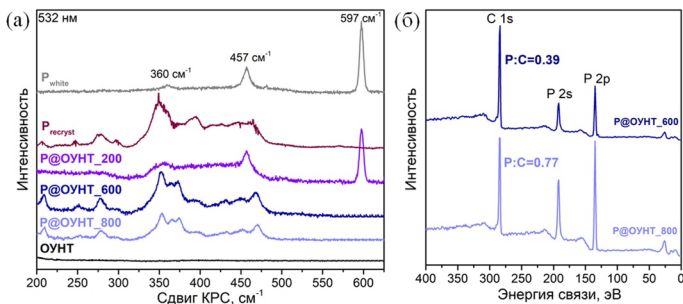
Первые эксперименты по заполнению ОУНТ осуществлялись в прямой кварцевой ампуле с использованием белого фосфора. Как видно из изображений ПЭМ ВР (Рис. 1) заполнение происходит при всех используемых температурах (200, 600 или 800 °С) с образованием упорядоченных цепочечных структур. При температурах 200 и 600 °С некоторые нанотрубки остаются пустыми (Рис. 1а, в), а повышение температуры до 800 °С способствует более эффективному заполнению. Инкапсулированный фосфор формирует длинные цепочки вдоль оси нанотрубки, а различие в количестве цепочек обусловлено различными диаметрами ОУНТ (1,6–2,9 нм).

Спектры КРС имеют колебания связей Р–Р в диапазоне 200–625 см<sup>-1</sup> (Рис. 2а). Образец Р@ОУНТ\_200 содержит белый фосфор, что подтверждается пиками при 457 и 597 см<sup>-1</sup>. Спектры Р@ОУНТ\_600 и Р@ОУНТ\_800 напоминают спектр красного фосфора, но с более четкими пиками в диапазоне 320–490 см<sup>-1</sup>, что указывает на влияние ОУНТ на кристаллизацию фосфора. При температурах от 600 до 800 °С получаются одни и те же формы фосфора, однако выход этих форм может различаться. Из обзорных спектров РФЭС (Рис. 2б) было определено соотношение Р:С, которое составляет 0,39 для Р@ОУНТ\_600 и 0,77 для Р@ОУНТ\_800, что говорит о более эффективном заполнении при 800 °С.

Из совокупности полученных результатов установлено, что использование более высокой температуры приводит к более эффективному заполнению из-за создаваемого в ампуле повышенного давления насыщенных паров фосфора. При такой высокой температуре нет необходимости использовать опасный белый фосфор, поэтому дальнейшие эксперименты проводились с аморфным красным фосфором.



**Рисунок 1.** Изображения ПЭМ ВР фосфор-заполненных ОУНТ, синтезированных при (а, б) 200 °С, (в, г) 600 °С и (д) 800 °С. Стрелки с цифрами указывают на количество инкапсулированных цепочек, наблюдаемых в проекции. Овалами показаны пустые области в ОУНТ.



**Рисунок 2.** (а) Спектры КРС, измеренные в диапазоне от 200 до 625  $\text{см}^{-1}$  для белого и красного фосфора, образцов P@OУНТ синтезированных при 200, 600 и 800 °С, и исходных OУНТ. (б) Обзорные РФЭС-спектры для образцов P@OУНТ\_600 и P@OУНТ\_800.

### Очистка гибридных материалов от поверхностного фосфора

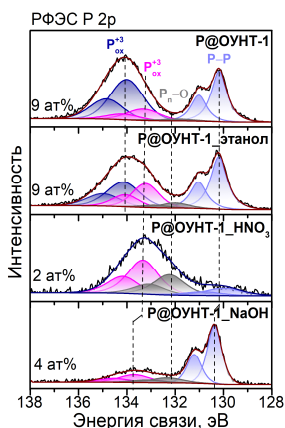
В процессе синтеза фосфор проникает не только во внутреннюю полость нанотрубки, но и оседает на ее поверхности. При контакте с кислородом воздуха, белый фосфор на поверхности немедленно окисляется, а для электрохимических приложений важно иметь поверхность-чистые образцы, поэтому следующим этапом работы стал подбор оптимальных условий очистки от окисленных состояний фосфора на поверхности. Наилучшие результаты были получены при очистке в растворе NaOH, который позволил селективно удалить окисленные состояния фосфора с поверхности так, что основным компонентом является элементный фосфор, находящийся внутри УНТ. Полученный таким образом материал содержит

4 ат% фосфора (Рис. 3). Эффективность очистки также была продемонстрирована с помощью ПЭМ, РЭМ и элементного картирования.

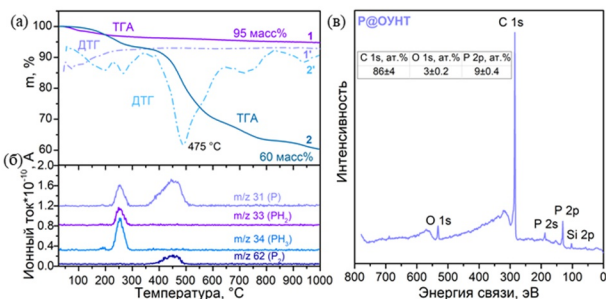
### Увеличение степени заполнения OУНТ фосфором

Для увеличения степени заполнения OУНТ мы перешли к использованию H-образных ампул, что позволило пространственно разделить реагенты и проводить заполнение из газовой фазы, а также визуально получать более чистые образцы, поскольку избыток фосфора осаждался в основном на стенках ампулы.

Термическое разложение P@OУНТ (Рис. 4а, кривая 2) происходит в несколько стадий и сопровождается выделением  $\text{PH}_3$ , P,  $\text{P}_2$  (Рис. 4б), что позволило оценить содержание



**Рисунок 3.** РФЭС P 2p спектры образцов P@OУНТ до и после обработки различными растворителями.



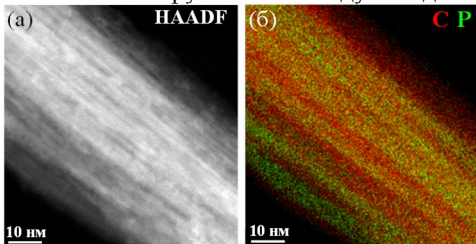
**Рисунок 4.** (а) Кривые ТГ и ДТГ для исходных ОУНТ (кривые 1 и 1') и P@ОУНТ (кривые 2 и 2'); (б) кривые ионного тока выделяющихся газов при разложении P@ОУНТ. (в) Обзорный РФЭС-спектр образца

фосфора. Содержание фосфора, рассчитанное из данных ТГА в P@ОУНТ, составляет ~23 масс% (10 ат%).

Содержание фосфора, определенное из обзорного РФЭС спектра P@ОУНТ (Рис. 4в) составляет ~9 ат%, что хорошо согласуется с данными ТГА и указывает на равномерное распределение фосфора в образце. Использование Н-образной ампулы позволило увеличить соотношение P:C в синтетической смеси, что в совокупности с увеличенным временем синтеза позволило вдвое увеличить степень заполнения ОУНТ фосфором по сравнению с результатами полученными в прямой ампуле. Дальнейшие результаты буду продемонстрированы для ОУНТ заполненных красным фосфором в Н-образной ампуле при 800 °С и очищенных в щелочи.

### Подтверждение заполнения ОУНТ фосфором

HAADF-изображение пучка нанотрубок (Рис. 5а) демонстрирует яркие полосы вдоль оси пучка, соответствующие фосфору. Наложение карт распределения элементов демонстрирует сигнал от фосфора (зеленый), который равномерно распределен по длине пучка, и чередуется с сигналом углерода (красный) в поперечном направлении (Рис. 5б). Такое распределение фосфора указывает на его расположение во внутренних полостях нанотрубок или между соседними нанотрубками.



**Рисунок 5.** (а) HAADF-STEM изображение P@ОУНТ, (б) соответствующее ЭДС-элементное распределение углерода и фосфора.

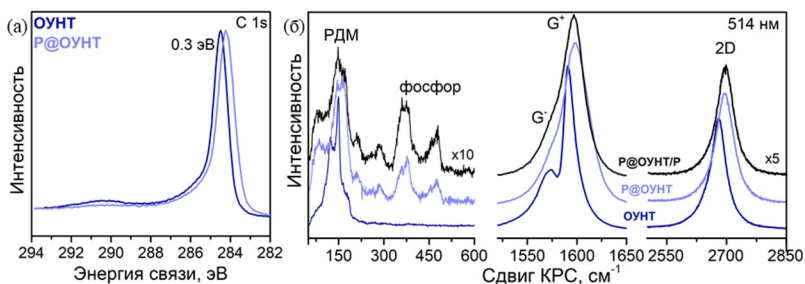
### Выявление взаимодействия между фосфором и ОУНТ

РФЭС C 1s спектр исходных ОУНТ демонстрирует асимметричный пик, расположенный при ~284,5 эВ (Рис. 6а), соответствующий sp<sup>2</sup>-гибризованному углероду. Заполнение фосфором не приводит к появлению новых компонент, однако положение линии C 1s смещается на ~0,3 эВ в сторону более низких энергий связи. Этот сдвиг указывает на

понижение уровня Ферми для ОУНТ вследствие допирования р-типа. В соответствии с наблюдаемым сдвигом, нанотрубки отдают электронную плотность инкапсулированному фосфору.

РФЭС спектры валентной полосы для ОУНТ до и после заполнения фосфором имеют форму, типичную для  $sp^2$ -углерода. Однако в спектре P@ОУНТ наблюдаются дополнительные состояния в низкоэнергетической области. С привлечением квантово-химических расчетов данный эффект был связан с переносом электронной плотности с углеродной оболочки на внутренний фосфор.

Спектр КРС (Рис. 6б) исходного образца демонстрирует типичные для ОУНТ особенности, такие как радиальная дыхательная мода (РДМ), тангенциальная G-мода и двухфононная 2D-мода. Заполнение фосфором приводит к сдвигу  $G^+$ - и 2D-мод в сторону больших значений по сравнению с исходными ОУНТ. Эти моды чувствительны к уровню легирования ОУНТ, к переносу заряда, а также к структурным ограничениям в результате инкапсуляции и такой сдвиг может указывать на допирование р-типа, что согласуется с данными РФЭС. Полученный эффект не наблюдался ранее в литературе при заполнении нанотрубок фосфором и был продемонстрирован нами впервые.



**Рисунок 6.** (а) РФЭС C 1s спектры исходных ОУНТ и P@ОУНТ. (б) Спектры КРС исходных ОУНТ и заполненных фосфором ОУНТ до и после очистки (P@ОУНТ/P и P@ОУНТ, соответственно).

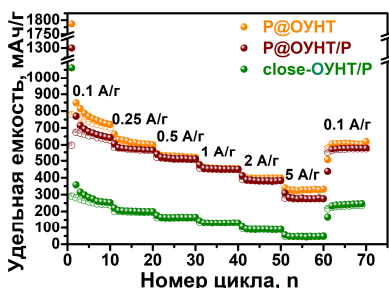
### **Влияние поверхностного и инкапсулированного фосфора на электрохимические свойства в ЛИА**

Содержание фосфора, определенное из анализа обзорных РФЭС спектров, составляет 16 ат% (32 масс%) в P@ОУНТ/P с внутренним и поверхностным фосфором, 11 ат% (23 масс%) в close-ОУНТ/P с фосфором на поверхности и 9 ат% (18 масс%) в P@ОУНТ с внутренним фосфором. РФЭС P 2р-спектры гибридных материалов показали, что вклад окисленных состояний значительно больше в спектре close-ОУНТ/P и составляет ~90% от общей интегральной интенсивности.

Определение электрохимических процессов, протекающих в электродных материалах проводилось с помощью ЦВА, которые

демонстрируют два обратимых окислительно-восстановительных пика. Катодный пик при  $\sim -0,62$ – $-0,69$  В отн.  $\text{Li}/\text{Li}^+$  и соответствующий ему анодный пик при  $\sim -1,08$ – $-1,13$  В отн.  $\text{Li}/\text{Li}^+$  соответствуют обратимой реакции взаимодействия фосфора с литием:  $\text{P} + x\text{Li}^+ + xe^- \leftrightarrow \text{Li}_x\text{P}$  с поэтапным образованием  $\text{LiP}$ ,  $\text{Li}_2\text{P}$  и  $\text{Li}_3\text{P}$ . Окислительно-восстановительная пара при  $0,01/0,15$  В отн.  $\text{Li}/\text{Li}^+$  соответствует внедрению/извлечению ионов лития в/из матрицы ОУНТ.

Сравнение емкостных характеристик показало самые низкие значения емкости для образца close-ОУНТ/Р. Образец Р@ОУНТ показал наилучшие значения удельной емкости: 734, 605, 520, 452, 398 и 328 мАч/г при плотностях тока 0,1, 0,25, 0,5, 1, 2 и 5 А/г, соответственно (Рис. 7). Образец Р@ОУНТ/Р показал значения емкости ниже на 40–90 мАч/г, чем Р@ОУНТ при плотностях тока 0,1, 0,25 и 5 А/г, и сопоставимые значения емкости при плотностях тока от 0,5 до 2 А/г. Несмотря на очень близкие значения удельной емкости, содержание фосфора в Р@ОУНТ и Р@ОУНТ/Р



**Рисунок 7.** (а) Зависимость емкости от плотности тока и (б) результаты долговременного циклирования для гибридных наноматериалов с инкапсулированным и/или поверхностным фосфором.

отличается почти в два раза по данным РФЭС. Полученные значения емкости ( $C$ ) были пересчитаны на массу фосфора по формуле:  $C_{(P)} = (C_{\text{материал}} - C_{\text{ОУНТ в материале}}) / (\text{масс}\% \text{ P})$ , где  $C_{\text{ОУНТ в материале}}$  определяли как:  $C_{\text{ОУНТ}} \times \text{масс}\% \text{ ОУНТ}$ . Значения  $C_{(P)}$  при плотностях тока 0,1 и 5 А/г составляют 900 и 486 мАч/г для Р@ОУНТ/Р и 1545 и 1006 мАч/г для Р@ОУНТ. Более низкие значения емкости для Р@ОУНТ/Р подтверждают, что окисленный внешний фосфор не вносит вклад в емкость.

Долговременное циклирование при высокой плотности тока 5 А/г показало достаточно стабильную работу всех наноматериалов, что связано с формированием проводящей сети переплетенных УНТ. Образец Р@ОУНТ/Р показал постепенное снижение емкости с потерей  $\sim 16\%$  емкости к 1000 циклу, а для электрода Р@ОУНТ потеря составила всего  $\sim 7\%$ , что объясняется отсутствием неактивного окисленного фосфора на поверхности.

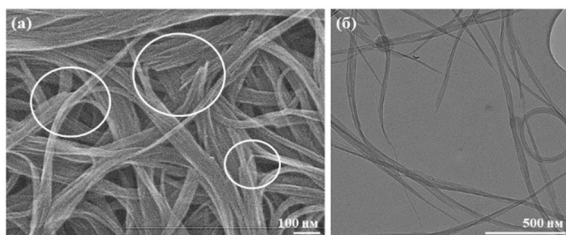
### **Модификация структуры ОУНТ**

Основными задачами при синтезе материалов фосфор-заполненных ОУНТ является не только достижение высокого коэффициента заполнения фосфором и низкой концентрации окисленных форм, но и обеспечение быстрой диффузии лития в электродном материале. Как правило, ОУНТ растут в виде пучков и имеют длину несколько микрометров, что

препятствует равномерному заполнению ОУНТ фосфором и ограничивает проникновение лития по всему объему материала. Эти проблемы можно решить путем укорочения нанотрубок, уменьшения размера пучка и создания атомных вакансий в боковых стенках нанотрубок.

### **Влияние ультразвуковой обработки ОУНТ на их морфологию и взаимодействие с фосфором**

Первым подходом для модификации ОУНТ стала обработка водной суспензии нанотрубок ультразвуковыми волнами различной мощности – объемная обработка в ультразвуковой ванне и направленное воздействие ультразвукового щупа. Согласно данным РЭМ (Рис. 8а) и ПЭМ (Рис. 8б) ультразвуковая обработка привела к расщеплению пучков нанотрубок, их укорочению и образованию оборванных краев (sОУНТ)



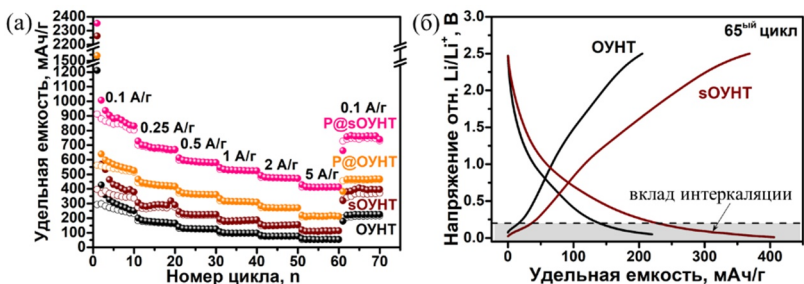
**Рисунок 8.** (а) РЭМ и (б) ПЭМ-изображения sОУНТ.

Ультразвуковая обработка увеличивает концентрацию кислорода в образце sОУНТ до ~5 ат%, что связано с функционализацией краев нанотрубок кислородсодержащими группами в процессе обработки. Содержание фосфора в P@sОУНТ составляет 18 ат%, что в 2 раза выше, чем у P@ОУНТ, и может объясняться укорочением длины ОУНТ и увеличением доступных путей для внедрения фосфора. Анализ спектров РФЭС Р 2р показывает, что доля элементного фосфора составляет около 7 ат% для P@ОУНТ и 11 ат% для P@sОУНТ, что в 1,5 раза выше.

### **Влияние ультразвуковой обработки ОУНТ на электрохимические свойства в ЛИА**

Ультразвуковая обработка исходных ОУНТ увеличила удельную емкость sОУНТ при всех плотностях тока (Рис. 9а) в 1,7-2,1 раза. Механизм накопления ионов лития в электродах из УНТ включает поверхностную адсорбцию при ~1,0 В отн. Li/Li<sup>+</sup> и интеркаляцию лития при потенциалах ниже 0,2 В отн. Li/Li<sup>+</sup>. Интеркаляция может происходить как в межтрубном пространстве пучка, так и во внутренней полости нанотрубок. Плато при потенциалах ниже 0,2 В отн. Li/Li<sup>+</sup> более протяженное для sОУНТ и составляет почти 50% от общей емкости (Рис. 9б). Улучшение накопления лития связано с модификацией, позволившей диспергировать ОУНТ и создать дополнительные пути для диффузии лития.





**Рисунок 9.** (а) Зависимость емкости от плотности тока для ОУНТ, sОУНТ, P@ОУНТ и P@sОУНТ; (б) сравнение ЗРК, измеренных на 65<sup>ом</sup> цикле при плотности тока 0,1 А/г для исходных ОУНТ и после ультразвуковой обработки sОУНТ.

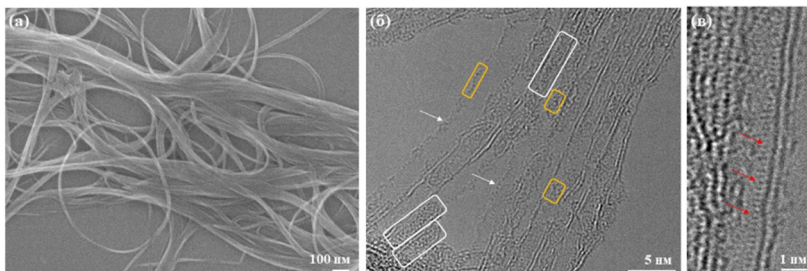
Заполнение фосфором предварительно обработанных sОУНТ обеспечивает значения емкости 871, 681, 588, 530, 473 и 412 мАч/г при плотностях тока 0,1, 0,25, 0,5, 1, 2 и 5 А/г соответственно. Эти значения в 1,5–2 раза выше, чем для P@ОУНТ, что объясняется более развитой структурой и большей площадью поверхности прекурсора sОУНТ, а также более высоким содержанием элементного фосфора в P@sОУНТ.

Кинетика накопления заряда для образца P@sОУНТ была изучена на основе анализа ЦВА-кривых, записанных при различных скоростях сканирования (0,1–1 мВ/с). Выявлено, что большая часть накопления заряда в P@sОУНТ осуществляется за счет псевдоемкостных процессов, которые характеризуются быстрой электрохимической кинетикой и определяют высокую скорость работы этого гибридного материала. Долговременное циклирование образца P@sОУНТ показало стабильную работу в течение 400 циклов при плотности тока 0,1 А/г с сохранением 92% емкости.

### **Влияние кислотной обработки ОУНТ на их структуру и взаимодействие с фосфором**

Другим подходом для уменьшения размеров пучков ОУНТ, укорочения их длины и создания дефектов боковых стенок стала химическая модификация горячими минеральными кислотами. В нашей работе для создания дефектов в боковых стенках ОУНТ, их кипятили в азотной кислоте при температуре 130 °С, а затем обрабатывали смесью концентрированных азотной и серной кислот при температуре 70 °С. Затем обработанные кислотой ОУНТ отжигали в аргоне при 800 °С для удаления кислородсодержащих групп с поверхности.

Обработка горячими минеральными кислотами позволила уменьшить размер большинства пучков и получить более дисперсные нанотрубки hОУНТ (Рис. 10а). Изображения ПЭМ ВР для образца P@hОУНТ показывают разрушение тубулярной структуры нанотрубок (стрелки на Рис. 10б) и образование дефектов в боковых стенках. Фосфор формирует

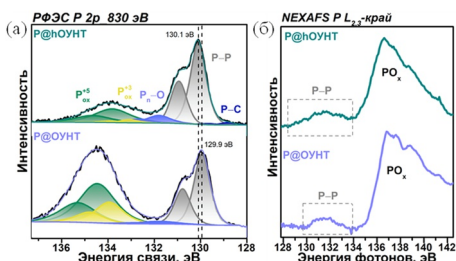


**Рисунок 10.** (а) РЭМ-изображения hOУNT. (б, в) Изображения ПЭМ ВР для P@hOУNT. Желтые и белые рамки на (б) обозначают линейные и агломерированные кластеры фосфора, соответственно; стрелки показывают развернутые трубки. Красные стрелки на (в) показывают длинную упорядоченную цепочку фосфора.

линейные кластеры на краях, агломерированные кластеры внутри hOУNT (Рис. 10б) и упорядоченные цепочки фосфора (Рис. 10в).

По данным РФЭС содержание фосфора составило ~22 ат% в P@OУNT и ~11 ат% в P@hOУNT с соотношением элементарного и окисленного фосфора 8:14 и 7:4, соответственно (Рис. 11а). Почти одинаковое заполнение полостей OУNT и hOУNT указывает на то, что фосфор диффундирует преимущественно через открытые концы нанотрубок. В спектре РФЭС P 2p образца P@hOУNT присутствует дополнительный низкоэнергетический дублет с компонентом  $2p_{3/2}$  при 128,8 эВ, который относится к связи P-C.

Сравнение спектров NEXAFS P  $L_{2,3}$ -края (Рис. 11б) выявляет более



**Рисунок 11.** (а) РФЭС P 2p-спектры и (б) NEXAFS спектры P  $L_{2,3}$ -края для P@OУNT и P@hOУNT.

протяженную область (128,3–133,9 эВ) распределения незанятых состояний, соответствующих элементарному фосфору в P@hOУNT. Более широкий пик указывает на реализацию множества различных локальных окружений фосфора, что подтверждает его менее упорядоченную структуру внутри hOУNT.

### Влияние кислотной обработки OУNT на их взаимодействие с литием

С полученной серией материалов были проведены модельные *in situ* эксперименты по взаимодействию материалов с литием. Такие эксперименты имеют ряд преимуществ благодаря высокой чувствительности методов исследования, отсутствию мешающих или примесных компонент, а также благодаря возможности одновременного осаждения лития на все образцы. Напыление проводилось на источнике

синхротронного излучения BESSY II в ультравысоком вакууме одновременно на все 4 образца в течение 20 мин. Несмотря на одновременное осаждение лития на все образцы, концентрация лития в них заметно отличается и выше для фосфор-заполненных образцов.

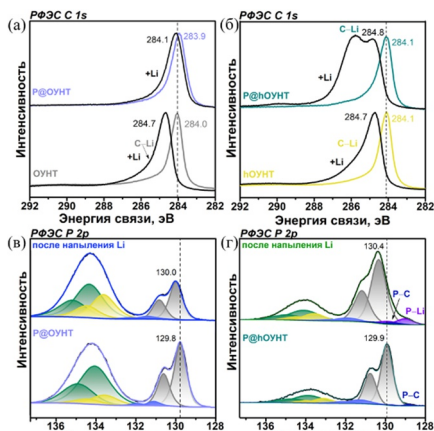
Сдвиг линии РФЭС C 1s после напыления лития (Рис. 12) в сторону более высоких энергий связи, обусловлен переносом заряда и составляет 0,6–0,7 эВ для литированных ОУНТ, hОУНТ и P@hОУНТ, указывая на высокое электронное допирование. Линия C 1s для P@ОУНТ имеет

наименьший сдвиг 0,2 эВ, что указывает на значительно меньший перенос заряда. Линия спектра РФЭС C 1s образца P@hОУНТ расщепляется на два пика, где высокоэнергетическое плечо соответствует атомам углерода, взаимодействующим с Li (C–Li), и составляет почти половину спектра.

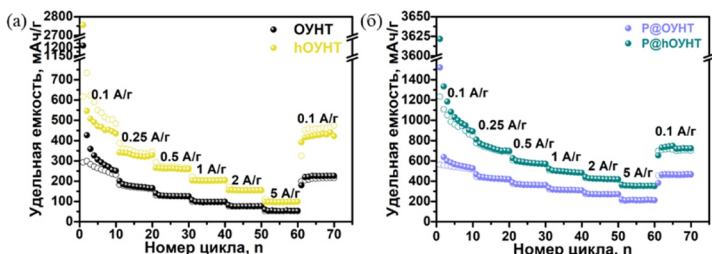
Осаждение лития также привело к смещению P 2p спектров на 0,2 эВ для P@ОУНТ и 0,5 эВ для P@hОУНТ (Рис.12в, г). В спектре P@hОУНТ появился новый компонент 2p<sub>3/2</sub> при 128,9 эВ, связанный с образованием связей P–Li в фосфидах лития. Таким образом, обработанные кислотой hОУНТ, сильнее взаимодействуют с литием благодаря дефектам, а инкапсулированный фосфор в P@hОУНТ усиливает это взаимодействие.

### Влияние кислотной обработки ОУНТ на электрохимические свойства в ЛИА

Эффективность кислотной обработки иллюстрируется сравнением емкостных характеристик ОУНТ и hОУНТ (Рис. 13а). Емкость hОУНТ почти в 2 раза выше, чем у исходных ОУНТ при всех плотностях тока. ЦВА для hОУНТ показали слабый катодный пик при ~ 0,9 В отн. Li/Li<sup>+</sup> и широкий анодный пик при ~ 1,2 В отн. Li/Li<sup>+</sup>, приписываемый проникновению ионов Li<sup>+</sup> через отверстия в боковых стенках, что и объясняет лучшую способность hОУНТ накапливать литий. Заполнение фосфором значительно улучшает электрохимические характеристики P@hОУНТ (Рис. 13б). Удельные емкости P@hОУНТ составили 460 мАч/г при 2 А/г и 946 мАч/г при 0,1 А/г, что в 1,7–2 раза выше, чем у P@ОУНТ.



**Рисунок 12.** РФЭС C 1s спектры (а) ОУНТ и P@ОУНТ, (б) hОУНТ и P@hОУНТ и РФЭС P 2p спектры (в) P@ОУНТ и (г) P@hОУНТ до и после напыления Li.



**Рисунок 13.** Зависимость емкости от плотности тока для (а) исходных ОУНТ и после обработки кислотами hОУНТ, (б) гибридных наноматериалов P@ОУНТ и P@hОУНТ.

Для выявления процессов, обеспечивающих наибольшую емкость P@hОУНТ были проанализированы разрядные кривые, измеренные для образцов на 55<sup>ом</sup> цикле работы ЛИА. Электрод hОУНТ показал более высокую емкость, чем электрод ОУНТ за счет лучшей адсорбции лития на дефектах при  $\sim 1,5-0,2$  В и интеркаляции лития в межтрубное пространство пучков при напряжении ниже 0,2 В отн. Li/Li<sup>+</sup>. Высокий вклад реакции интеркаляции сохраняется для электрода P@hОУНТ. Заполнение фосфором приводит к дополнительной обратимой реакции  $P + xLi^+ + xe^- \leftrightarrow Li_xP$  со ступенчатым образованием соединений LiP, Li<sub>2</sub>P и Li<sub>3</sub>P при потенциале  $\sim 0,7$  В отн. Li/Li<sup>+</sup>. Вклад электрохимической реакции с фосфором составляет 280 мАч/г для P@ОУНТ и 501 мАч/г для P@hОУНТ.

Согласно данным РФЭС, содержание фосфора в P@ОУНТ выше, чем в P@hОУНТ, поэтому почти двукратное увеличение емкости для P@hОУНТ связано с более легким доступом лития к фосфору за счет отверстий в стенках нанотрубок и меньшей упорядоченностью инкапсулированного фосфора. Измерения спектров электрохимического импеданса были проведены для более детального анализа процессов, происходящих в ячейках ЛИА с P@ОУНТ и P@hОУНТ. Рассчитанный из значения элемента Варбурга коэффициент диффузии D составляет  $5,4 \cdot 10^{-13}$  см<sup>2</sup>/с для P@ОУНТ и  $4,9 \cdot 10^{-12}$  см<sup>2</sup>/с для P@hОУНТ. Более короткие пути диффузии ионов лития в электроде P@hОУНТ могут быть обусловлены меньшим размером пучков нанотрубок, наличием боковых отверстий и меньшим размером частиц инкапсулированного фосфора. Анализ кинетики накопления заряда показал, что высокоскоростная производительность P@hОУНТ контролируется электрохимическими реакциями на поверхности. Высокая дисперсность hОУНТ, малый размер инкапсулированных частиц фосфора и доступность внутреннего пространства нанотрубок через дефекты в боковых стенках являются основными причинами быстрых реакций между ионами лития и P@hОУНТ.

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Подобраны параметры (температура синтеза, форма реактора, давление и соотношение реагентов) для достижения высокой степени заполнения ОУНТ фосфором ампульным методом испарения-конденсации. Показано, что раствор гидроксида натрия эффективно удаляет фосфор с внешней поверхности нанотрубок, не приводя к вымыванию инкапсулированного фосфора. Использование аморфного красного фосфора в качестве прекурсора, H-образной ампулы и высокой температуры синтеза 800 °С позволяет получить фосфор-заполненные ОУНТ, содержащие ~9 ат% фосфора, более 80% которого находится в элементной форме.

2. Заполнение ОУНТ с диаметрами 1,6–2,9 нм позволило впервые получить упорядоченные структуры одномерного фосфора внутри нанотрубок, которые по данным ПЭМ ВР и КРС были классифицированы как волокнистый фосфор. Методами спектроскопии КРС и РФЭС обнаружен перенос электронной плотности с ОУНТ на инкапсулированный фосфор.

3. Показано, что внедрение 9 ат% фосфора во внутреннюю полость ОУНТ обеспечивает удельную емкость 609 мАч/г в ЛИА при плотности тока 0,1 А/г, что в 2,5 раза выше емкости незаполненных ОУНТ. Материал сохраняет 92% емкости в течение 1000 циклов при плотности тока 5 А/г, что обеспечивается инкапсуляцией фосфора внутри проводящих ОУНТ и отсутствием неактивного окисленного фосфора на поверхности нанотрубок.

4. Ультразвуковая обработка привела к уменьшению длины и расщеплению пучков ОУНТ, что позволило увеличить емкость незаполненных нанотрубок в качестве анодов ЛИА до 400 мАч/г при плотности тока 0,1 А/г. Заполнение ОУНТ привело к увеличению содержания фосфора до 18 ат% и росту удельной емкости до 760 мАч/г.

5. Обработка горячими минеральными кислотами ( $\text{HNO}_3$  при 130 °С и смесью  $\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:3) при 70 °С) с последующим отжигом (800 °С в аргоне) привела к диспергированию ОУНТ, образованию дефектов в боковых стенках и увеличению емкости незаполненных нанотрубок до 430 мАч/г при плотности тока 0,1 А/г. Заполнение ОУНТ приводит к формированию коротких цепочек и разупорядоченных кластеров фосфора внутри нанотрубок, облегчает диффузию лития в материале и обеспечивает удельную емкость в ЛИА ~950 мАч/г.

**Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:**

1. Impellizzeri A., Vorfolomeeva A.A., Surovtsev N.V., Okotrub A.V., Ewels C.P., Rybovskiy D. Simulated Raman spectra of bulk and low-dimensional allotropes // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2021. – Vol. 23, №. 111. – P. 16611-16622.
2. Rybkovskiy D.V., Koroteev V.O., Impellizzeri, A. Vorfolomeeva A.A., Gerasimov E.Yu., Okotrub A.V., Chuvilin A.L., Bulusheva L.G., Ewels C.P. “Missing” one-dimensional red-phosphorus chains encapsulated within single-walled carbon nanotubes // *ACS Nano* – 2022. – Vol. 16, №. 4. – P. 6002-6012.
3. Vorfolomeeva A.A., Pushkarevsky N.A., Koroteev V.O., Surovtsev N.V., Chuvilin A.L., Shlyakhova E.V., Plyusnin P.E., Makarova A.A., Okotrub A.V., Bulusheva L.G. Doping of carbon nanotubes with encapsulated phosphorus chains // *Inorg. Chem.* – 2022. – Vol. 61, №. 25. – P. 9605–9614.
4. Vorfolomeeva A.A., Stolyarova S.G., Asanov I.P., Shlyakhova E.V., Plyusnin P.E., Maksimovskiy E.A., Gerasimov E.Yu., Chuvilin A.L., Okotrub A.V., Bulusheva L.G. Single-walled carbon nanotubes with red phosphorus in lithium-ion batteries: effect of surface and encapsulated phosphorus // *Nanomaterials* – 2023. – Vol. 13, №. 1. – 153.
5. Vorfolomeeva A.A., Fedoseeva Yu.V., Shlyakhova E.V., Kovalenko K.A., Makarova A.A., Gerasimov E.Yu., Okotrub A.V., Bulusheva L.G. Synergistic effect of sidewall holes and encapsulated phosphorus to improve lithium storage in single-walled carbon nanotubes // *J. Mater. Chem. A* – 2025. – Vol. 13. – P. 4634-4649.
6. Vorfolomeeva A.A., Stolyarova S.G., Bulusheva L.G., Okotrub A.V. Phosphorus-filled single-walled carbon nanotubes: synthesis, characterization and electrochemical properties // *First virtual Bilateral Conference on Functional Materials (BiC-FM) – Онлайн, 2020. С. 102.*
7. Vorfolomeeva A.A., Stolyarova S.G., Bulusheva L.G., Okotrub A.V. Electrochemical properties of phosphorus-filled single-walled carbon nanotubes» // *15<sup>th</sup> International Conference Advanced Carbon Nanostructures ACNS’2021 – Онлайн, 2021. С. 123.*
8. Ворфоломеева А.А., Булушева Л.Г., Окоотруб А.В. Заполнение однослойных углеродных нанотрубок фосфором для улучшения электрохимических свойств литий-ионных аккумуляторов // *Первая школа молодых ученых «Электрохимические устройства: процессы, материалы, технологии» – г. Новосибирск, Россия, 2021. С. 73.*
9. Ворфоломеева А.А., Булушева Л.Г., Окоотруб А.В. Исследование строения и электрохимических свойств фосфор-заполненных однослойных углеродных нанотрубок // *IV Байкальский материаловедческий форум – г. Улан-Удэ и побережье оз. Байкал, Россия, 2022. С. 259.*
10. Ворфоломеева А.А., Столярова С.Г., Булушева Л.Г., Окоотруб А.В. Гибридные материалы на основе красного фосфора и однослойных углеродных нанотрубок для анодов литий-ионных аккумуляторов // VI

Школа-конференция молодых учёных «Неорганические соединения и функциональные материалы» ICFM-2022 – г. Новосибирск, Россия, 2022. С. 45.

11. Vorfolomeeva A.A., Stolyarova S.G., Okotrub A.V., Bulusheva L.G. Phosphorus – single-walled carbon nanotubes hybrid materials as anodes for lithium-ion batteries // XVII Международная конференция «Актуальные проблемы преобразования энергии в литиевых электрохимических системах – г. Москва, Россия, 2022. С. 90-91.

12. Vorfolomeeva A.A., Okotrub A.V., Bulusheva L.G. Single-walled carbon nanotubes with surface and encapsulated red phosphorus for lithium-ion batteries // X International Scientific Conference «Actual problems of solid state physics» – г. Минск, Беларусь, 2023. С. 516.

13. Ворфоломеева А.А., Окоотруб А.В., Булушева Л.Г. Однослойные углеродные нанотрубки с красным фосфором в литий-ионных аккумуляторах: влияние поверхностного и инкапсулированного фосфора // Четвертая российская конференция «Графен: молекула и 2D-кристалл» – г. Новосибирск, Россия, 2023. С. 33.

14. Ворфоломеева А.А., Федосеева Ю.В., Окоотруб А.В., Булушева Л.Г. Влияние кислотной обработки однослойных углеродных нанотрубок на взаимодействие с фосфором и литием // Международная конференция "Нанюуглерод и Алмаз" (НиА'2024). Школа-конференция молодых ученых "Нанюуглерод и Алмаз. Получение, свойства, применения и методы диагностики" – г. Санкт-Петербург, Россия, 2024. С. 116.

15. Ворфоломеева А.А., Булушева Л.Г., Окоотруб А.В. «Влияние модификации однослойных углеродных нанотрубок на взаимодействие с фосфором и литием» // Шестнадцатая Международная конференция «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология» – г. Москва, Россия, 2024. С. 63.

### **Благодарности**

Автор выражает сердечную благодарность научному руководителю и идейному вдохновителю работы д-ру физ.-мат. наук, проф. Окоотрубю Александру Владимировичу за предоставленную возможность в реализации поставленных целей и задач исследования, развитие профессиональных навыков, ценные советы и рекомендации.

Отдельную глубокую признательность хотелось бы выразить научному со-руководителю аспирантской работы д-ру хим. наук Булушевой Любювь Геннадьевне за неоценимый вклад в реализации данной работы, переданный опыт и глубокие знания, за помощь в подготовке публикаций, терпение и доброту.

Автор искренне благодарит всех, без кого данная работа была бы невозможна: к.х.н. Пушкаревкого Н. А. за проведение экспериментов с белым фосфором, к.х.н. Максимовского Е. А., к.ф.-м.н, проф. Чувиллина А. Л., к.ф.-м.н. Герасимова Е. Ю., к.х.н Коротеева В. О. за микроскопические

исследования образцов; Шаповалову А. А., к.х.н. Шляхову Е. В., д.х.н. Колесова Б. А. и д.ф.-м.н. Суровцева Н.В. за спектральный анализ образцов. Хотелось бы поблагодарить к.х.н. Плюснина П. Е. за проведение термогравиметрического анализа, д.х.н. Шубина Ю. В. за рентгенофазовый анализ и к.х.н. Коваленко К. А. за анализ пористой структуры образцов.

Автор от всей души благодарит к.х.н. Рыбковского Д. В., PhD Impellizzeri A., Dr. Ewels C. P. и д.х.н. Булушеву Л. Г. за проведение квантово-химических расчетов, которые по-настоящему украсили работу и углубили понимание.

Автор благодарит сотрудников лаборатории физикохимии наноматериалов за измерение и помощь в интерпретации РФЭС спектров. Отдельную благодарность хотелось бы выразить к.ф.-м.н. Федосеевой Ю. В. за неоценимый вклад и переданные знания, обсуждение результатов, значительное расширение кругозора и дружеское участие. Выражаю искреннюю благодарность всему коллективу лаборатории физикохимии наноматериалов ИНХ СО РАН за помощь и поддержку в работе, за приобретенный годами опыт и комфортные условия работы.

Особую благодарность выражаю своему мужу за поддержку в трудные моменты, терпение, веру и трепетную заботу на всем пути. Автор также благодарит родителей за воспитание и образование, поддержку и любовь, а также родителей супруга за веру и поддержку.

ВОРФОЛОМЕЕВА Анна Андреевна

## **МАТЕРИАЛЫ ИЗ ОДНОСЛОЙНЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК С ФОСФОРОМ ДЛЯ АНОДОВ ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ**

Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата  
химических наук