ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ ИНСТИТУТ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ ИМЕНИ А.В. НИКОЛАЕВА СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК МИНОБРНАУКИ РОССИИ

На правах рукописи

ВОРФОЛОМЕЕВА Анна Андреевна

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

1.4.4. Физическая химия

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук

> Научный руководитель: доктор физико-математических наук, профессор Окотруб Александр Владимирович

Новосибирск – 2025

оглавление

введен	ИЕ	4					
Глава 1.	ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	11					
1.1. Стро	рение и свойства углеродных нанотрубок	11					
1.2. Алл	отропные модификации фосфора	13					
1.3. Запо	лнение однослойных углеродных нанотрубок	15					
1.3.1.	Заполнение нанотрубок из газовой фазы	17					
1.3.2.	Заполнение нанотрубок из жидкой фазы (суспензий и растворов)	17					
1.3.3.	1.3.3. Внедрение из расплавов						
1.4. Материалы на основе фосфора и углеродных нанотрубок							
1.5. Лит	ий-ионные аккумуляторы: устройство, процессы и основные характеристики	23					
1.5.1.	Электрохимические свойства углеродных нанотрубок	27					
1.5.2.	Электрохимическая активность фосфора	28					
1.5.3.	Материалы на основе фосфора и углеродных нанотрубок в качестве анодов ЛИА	31					
1.6. Закл	ючение к Главе 1 и постановка задачи исследования	34					
Глава 2.	ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	36					
2.1. Реак	тивы, материалы и методики синтеза	36					
2.1.1.	Очистка ОУНТ	36					
2.1.2.	Модификация структуры ОУНТ	37					
2.1.3.	Синтез гибридных материалов на основе фосфора и ОУНТ	38					
2.1.4.	Синтез образцов сравнения	40					
2.2. Мет	оды исследования материалов	41					
2.3. Элег	строхимические измерения	49					
2.3.1.	Методика изготовления электродов	49					
2.3.2.	Сборка и циклирование электрохимических ячеек	50					
2.3.3.	Циклическая вольтамперометрия	51					
2.3.4.	Спектроскопия электрохимического импеданса	52					
2.4. Закл	ючение к Главе 2	53					
Глава 3.	РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ	54					
3.1. Иссл	едование ОУНТ с открытыми концами	54					
3.1.1.	Влияние температуры синтеза на заполнение ОУНТ фосфором	54					
3.1.2.	Очистка гибридных материалов от поверхностного фосфора	64					
3.1.3.	Увеличение степени заполнения ОУНТ фосфором	69					
3.1.4.	Подтверждение заполнения ОУНТ фосфором	71					
3.1.5.	Выявление взаимодействия между фосфором и ОУНТ	72					
3.1.6.	Влияние поверхностного и инкапсулированного фосфора на электрохимические сво	ойства					
в лиа		/ 0					

3.1.7.	Заключение к Главе 3.1		
3.2. Мод	ификация структуры ОУНТ88		
3.2.1. фосфор	Влияние ультразвуковой обработки ОУНТ на их морфологию и взаимодействие с ом		
3.2.2.	Влияние ультразвуковой обработки ОУНТ на электрохимические свойства в ЛИА95		
3.2.3.	Влияние кислотной обработки ОУНТ на их структуру и взаимодействие с фосфором 101		
3.2.4.	Влияние кислотной обработки ОУНТ на их взаимодействие с литием 111		
3.2.5.	Влияние кислотной обработки ОУНТ на электрохимические свойства в ЛИА 121		
3.2.6.	Заключение к Главе 3.2 128		
3.3. Сран	знение полученных результатов с литературными данными и заключение к Главе 3 		
ЗАКЛЮч	ЧЕНИЕ 132		
РЕЗУЛЬ	ГАТЫ И ВЫВОДЫ134		
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ			
Благодар	рности		
СПИСОН	К ЛИТЕРАТУРЫ 138		

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования. С развитием технологий потребность в эффективных и мощных накопителях энергии становится все более актуальной. Литийионные 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⁺). Среди всех аллотропов, красный фосфор является коммерчески доступным и достаточно безопасным, а также обладает высокой химической стабильностью. Однако низкая электропроводность красного фосфора (~10⁻¹⁴ См/см), а также сильное объемное расширение (> 300%) при взаимодействии с литием приводят к разрушению электрода, быстрой потери 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 TuballTM 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 OУНТ, данные нанотрубки имеют большой диаметр (от 1,6 до 2,9 нм), что может обеспечить получение материалов с высоким соотношением P:C 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 Р4 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 испаренияконденсации, что также приводит к осаждению фосфора на внешней поверхности УНТ. Оксиды фосфора, образующиеся при контакте осадка с лабораторным воздухом, легко смываются этанолом или CS₂, 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 испаренияконденсации, подбор условий очистки для удаления фосфора с поверхности ОУНТ;

5

• 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 работы. Впервые проведено методологическое исследование влияния различных параметров (аллотропной модификации фосфора, температуры и времени синтеза, формы реактора) на заполнение фосфором ОУНТ марки TuballTM компании OCSiAl. Пространственное разделение реагентов, использование высокой температуры синтеза 800 °C, длительное время синтеза в течение 48 часов и избыток фосфора приводят к увеличению степени заполнения. Показано, что водный раствор гидроксида натрия (2,5 M) 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 фосфора проводящих ОУНТ. высокоемкостного И 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. Продемонстрировано 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 Li_xP. 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 диссертационного 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 физикохимических 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 полуячеек 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 (TuballTM) методом испарения-конденсации при температуре 800 °C 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, KPC спектроскопии, сборка электрохимических ячеек и исследование электрохимических свойств выполнены диссертантом. Автор диссертации принимал непосредственное участие в анализе и интерпретации данных полученных различными

8

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 проводились совместно с соавторами.

Апробация работы. 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 Школаконференция молодых ученых «Неорганические соединения и функциональные материалы», (Новосибирск, Россия); «ХVІІ Международная конференция «Актуальные проблемы преобразования энергии в литиевых электрохимических системах», (Москва, Россия); «Вторая школа молодых ученых «Электрохимические устройства: процессы, материалы, технологии», (Новосибирск, Россия); «Х 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 "Наноуглерод и Алмаз" (НиА'2024); Школа-конференция молодых ученых "Наноуглерод 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 BAK. Степень достоверности результатов исследований. 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 п. 9. «Связь реакционной способности реагентов с их строением и условиями протекания химической реакции», 12. «Физико-химические основы процессов химической технологии и синтеза новых материалов» паспорта специальности 1.4.4. Физическая химия.

Структура и объем 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.

Глава 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1. Строение и свойства углеродных нанотрубок

Углеродные нанотрубки (УНТ) представляют собой полые цилиндрические структуры, состоящие из одной или нескольких свернутых в трубку графеновых плоскостей. Диаметр трубок составляет от десятых до нескольких десятков нанометров; длина варьируется от одного микрометра до нескольких сантиметров. Торцы УНТ могут быть открытыми или закрыты полусферическими крышечками, составленными из гексагонов и пентагонов, напоминающих структуру половины молекулы фуллерена [1].

По количеству слоев УНТ классифицируют на однослойные (или одностенные, ОУНТ) и многослойные (или многостенные, МУНТ). Любую ОУНТ можно представить в виде выкройки из листа графена (представляющего собой сетку из правильных шестиугольников, в вершинах которых расположены атомы углерода), которая задается парой чисел (n, m), называющихся индексами хиральности. В заданной на графеновой плоскости косоугольной системе координат индексы хиральности (n, m) являются координатами радиус-вектора R, определяющего ориентацию оси трубки относительно графеновой плоскости и ее диаметр. На основе индексов хиральности ОУНТ разделяют на 3 типа: n = m — «кресло», m = 0 — «зигзагообразные» и n ≠ m — хиральные. ОУНТ обладают металлическим характером проводимости при кратности (n-m) трем и при n = т и являются полупроводниками в остальных случаях. Таким образом, статистически 1/3 ОУНТ являются металлическими, а 2/3 – полупроводниковыми. ОУНТ характеризуются высокой электропроводностью (>10² См/см) [2], механической прочностью (модуль Юнга < 1 ТПа) [3–5], прочностью на разрыв < 70 ГПа [5,6]) и гибкостью [7,8]. Прочностные характеристики УНТ представляют значительный интерес при разработке новых материалов и объектов, обладающих высокими механическими свойствами [9,10].

Наличие полости в УНТ позволяет заполнять ее различными веществами за счет капиллярных эффектов [11,12], при этом нанотрубку можно рассматривать как своеобразный нанореактор. Одной из основных задач данной работы является именно заполнение, поэтому работы, посвященные этой тематике, будут рассмотрены более подробно в последующих разделах. В литературе для гибридных материалов, заполненных УНТ различными соединениями, вводится обозначение X@УНТ, где X – внедряемое вещество [2].

УНТ представляют большой интерес для различных приложений, в качестве элементов микроэлектроники, источников автоэлектронной эмиссии, а также в качестве анодов металл-ионных аккумуляторов. Для потенциальных приложений важно работать с коммерчески доступными материалами, производимыми в промышленных масштабах. В нашей работе были использованы ОУНТ компании OCSiAl (TuballTM).

Физико-химические свойства ОУНТ марки Tuball

Синтез нанотрубок TuballTM осуществляется методом каталитического осаждения из газовой фазы (Catalytic Chemical Vapor Deposition, CCVD), во время которого происходит разложение углеводородов на поверхности катализатора, который создаёт центры образования нанотрубок [13]. Можно выделить три ключевых преимущества нанотрубок Tuball: высокое качество материала; масштабирование производства; низкая стоимость. Нанотрубки производства OCSiAl характеризуются низкой концентрацией дефектов и низким содержанием углеродных примесей. Однако продукт, полученный непосредственно из реактора, содержит до 15 масс% металлических примесей, главным образом железа, которое может влиять на дальнейшее использование материала в различных приложениях. Нанотрубки Tuball представляют собой смесь металлических и полупроводниковых нанотрубок в соотношении 1:2. По данным производителя диаметр составляет 1,6±0,4 нм, а длина более 5 мкм и обычно даже превышает 10 мкм. Распределение по диаметру может варьироваться от партии к партии и из-за технологических разработок, направленных на повышение выхода и чистоты продукта. Для сравнения, ОУНТ, полученные методом дугового разряда имеют диаметр, близкий к диаметру Tuball, 1,2–1,7 нм, ОУНТ НіРСО обычно имеют меньший диаметр 0,8–1,1 нм, а ОУНТ CoMoCATs еще меньше, 0,7-0,9 нм в диаметре. Для нанотрубок OCSiAl характерна агломерация в жгуты за счет сильного Ван-дер-Ваальсового взаимодействия между ними. Во многих приложениях на производительность материала влияют характеристики таких связок, а не только сами нанотрубки. Эти пучки ветвятся, слипаются и образуют агломераты сложной морфологии. Чтобы в полной мере использовать преимущества Tuball для улучшения свойств новых композиционных материалов, необходимо разделять нанотрубки на отдельные пучки или пучки меньшего размера. Диспергирование проводится путем химической или механической обработки различной интенсивности.

1.2. Аллотропные модификации фосфора

Фосфор, являясь одним из распространенных элементов земной коры, имеет несколько аллотропных модификаций (Рисунок 1, [14]), наиболее распространенные из которых – белая, красная и черная модификации. Белый фосфор имеет низкую температуру плавления, летуч и растворим в органических растворителях. Структура белого фосфора представляет собой молекулярную кристаллическую решетку, в узлах которой находятся тетраэдры P₄. Кристаллический черный фосфор имеет высокую температуру плавления, не растворяется в органических растворителях и является хорошим полупроводником. Черный фосфор имеет слоистую структуру, где в слое каждый атом фосфора ковалентно связан с тремя ближайшими соседями. Красный фосфор основной модификацией, производимой потребляемой является И промышленностью. Он не светится в темноте, не имеет запаха, химически стабилен и не ядовит. Красный фосфор является полимером со сложной структурой, составленным из различных строительных элементов [15]. Полимерная структура имеет ближний порядок и ее нагревание или облучение может приводить к кристаллизации и образованию кристаллических аллотропов красного фосфора [16]. Материал описывается по-разному, как красный, металлический или фиолетовый, а его структура меняется от аморфной до микро- и макрокристаллической, поэтому в литературе часто описывается полиморфизм красного фосфора [16].



Рисунок 1. Кристаллические структуры аллотропных модификаций фосфора. Слева направо: черный, γ- и β-белый, волокнистый фосфор и фосфор Гитторфа. Изображение взято из статьи [14].

Еще одна из полиморфных модификаций фосфора – фиолетовый фосфор или, как впоследствии его стали называть, фосфор Гитторфа [17]. В настоящее время появляется все больше новых структур и разновидностей фосфора. В 2005 году был открыт волокнистый фосфор [18], который хоть и похож на фосфор Гитторфа, но представляет собой новую кристаллическую модификацию. Механизм роста такой структуры остается до сих пор неизвестен. Основной структурной единицей волокнистого фосфор и фосфора Гитторфа являются трубчатые нити [P8]P2[P9]P2[ковалентно связанные через [P9] (Обозначение [P8]P2[P9]P2[является общепринятым при описании структурных фрагментов фосфора и представляет собой мостики [P2], связывающие между собой клетки [P8] и [P9], имеющие пентагональное сечение и состоящие из 8 или 9 атомов фосфора). Основное отличие межу волокнистым фосфором и фосфором Гитторфа заключается в том, что в первом случае нити [P8]P2[P9]P2[расположены параллельно относительно сшивающей связи P2, а во втором – перпендикулярно.

В 2016 году «синий» аллотроп фосфора был выращен на золотых подложках, с использованием молекулярно-лучевой эпитаксии [19]. Структура этого аллотропа является слоистой, как и для черного фосфора (из которого синий фосфор и синтезируется), однако в данном случае представляет собой плоские «зигзагообразные» гребни, в отличии от более глубоких «кресел» черного фосфора. Также теоретически был предсказан «зеленый» аллотроп фосфора [20] с настраиваемой прямой запрещенной зоной и высокой подвижностью электронов. Предполагается, что этот аллотроп будет энергетически более устойчив, чем синий фосфор, и может быть синтезирован на гофрированных металлических поверхностях из-за его изогнутой структуры. Структура зеленого фосфора представляет собой комбинацию синего и черного фосфора, а его стабильность подтверждается фононными спектрами. Совсем недавно, в конце 2024 года была опубликована работа, сообщающая о синтезе «оранжевого фосфора». Аллотроп был получен с помощью фотоускоренного синтеза из аморфной пленки растворимого прекурсора Na₂P₁₆. Облучение зеленым лазером инициировало фазовый переход прекурсора, реакции топохимической вызывая химические полимеризации И перегруппировки, в результате чего образовалась 1D-цепочка оранжевого фосфора. 3Dэлектронная дифракционная кристаллография показала, что молекулярная структура оранжевого фосфора состоит из одномерных полярных пентагональных трубок, состоящих из повторяющихся единиц [Р8]Р2[.

С развитием теоретических методов исследования были расшифрованы структуры различных аллотропных модификаций фосфора. Так, в статье [21] впервые продемонстрирована структура фосфора Гитторфа. Детальное теоретическое исследование структур фосфора в статье [22] методами *ab initio* показало стабильность фосфора Гитторфа и молекулярного Р₄, а также предсказало существование по крайней мере еще одной кристаллической аллотропной модификации фосфора. В настоящее время продолжается поиск новых структур фосфора. Последние работы демонстрируют образование новых, ранее неизвестных структур в условиях «нанореактора».

1.3. Заполнение однослойных углеродных нанотрубок

Заполнение УНТ представляет большой интерес как с фундаментальной точки зрения для изучения влияния включений на квазиодномерные электрические проводники, так и для приложений в качестве полевых катодов, электрохимических материалов, создания композитов, гибридов и наноэлектронных устройств.

Основополагающей работой по заполнению УНТ является статья проф. С. Иидзимы 1993 года [23], которая подтвердила сделанные на основании теоретических расчетов выводы о наличии достаточно высоких значений капиллярных сил в УНТ, позволяющих жидкостям и газам удерживаться во внутренних каналах [3]. Позднее многими исследователями были разработаны методики контролируемого заполнения УНТ различными молекулярными соединениями, нанокластерами или наночастицами металлов, оксидов и галогенидов металлов [2,4–8,24,25].

Химический дизайн ОУНТ путем заполнения ИХ подходящими электропроводящими, оптическими или магнитными материалами позволяет создать новый класс наноструктур на основе нанотрубок со свойствами, не характерными для незаполненных ОУНТ. Так, внедрение в каналы ОУНТ фуллеридов или магнитных наночастиц (Fe, Co) позволяет получить нанокомпозиты, обладающие сверхпроводимостью или ферромагнетизмом, соответственно [2,26–28]. Малый диаметр внутренних каналов нанотрубок делает их исключительно привлекательными в качестве темплата при формировании одномерных нанокристаллов во внутренних каналах нанотрубок – «одномерный (1D) кристалл»@ОУНТ [4].

В настоящее время существует несколько методов заполнения УНТ, которые можно разделить на две большие группы [2]. Первая – заполнение нанотрубок в процессе

их роста (*in situ*). Метод основан на том, что в процессе синтеза происходит заполнение или частицами катализатора в процессе CCVD или металлами и продуктами их взаимодействия с графитом при синтезе в электрической дуге [28]. Применение метода CCVD ограничено ввиду необходимости соблюдения строгого температурного режима процесса. Внедрение может происходить только при температурах, близких к температурам плавления внедряемых соединений, при этом температура сублимации (разложения) предшественников должна быть близка к температурам, при которых происходит рост ОУНТ. Это накладывает ограничения на используемые источники углерода и внедряемые соединения. Кроме того, метод ограничен и набором соединений – металлов, катализируемых рост нанотрубок.

В процессе электродугового синтеза УНТ, внедрение веществ в нанотрубку происходит в виде карбида металла (например, Cr₂C₃, Fe₃C, Ni₃C и др.), однако в определенных условиях или при использовании соединений, не склонных к образованию карбидов, возможно внедрение и простых веществ (Se, Sb, Co, Cu, Au и др.) [29,30]. Недостатком же данного метода является невозможность управлять процессом заполнения, вследствие чего каналы УНТ обычно заполняются неравномерно [31]. Кроме того, электродуговой метод не позволяет заполнять УНТ переходными металлами, что связано с образованием твердых растворов металл-углерод и карбидов различного состава [2].

В целом, к недостаткам *in situ* подхода можно отнести невозможность формирования в каналах УНТ нестабильных частиц и сложных химических соединений (оксидов, солей металлов) из-за относительно высоких температур и восстановительной атмосферы, поддерживаемых в процессе синтеза. Также данный подход оказывается малоэффективным – доля заполненных ОУНТ составляет не более нескольких процентов.

Вторым подходом является внедрение соединений в полость заранее синтезированных УНТ (*ex situ*) [32], к числу которых относятся методы заполнения из газовой или жидкой (суспензия, раствор, расплав) фаз. В этом случае возможно заполнение практически любыми химическими соединениями из газовой или жидкой фазы, в зависимости от того, в каком агрегатном состоянии находится внедряемое соединение в момент контакта с УНТ [2]. Данный подход осуществляется в несколько этапов. Одним из главных этапов является предварительное открытие концов УНТ, которые как правило исходно закрыты после синтеза. Помимо этого, важными

параметрами *ex situ* методов являются растворимость, температуры плавления, кипения и разложения внедряемых соединений, а также диаметр и длина ОУНТ. Формирование нанокристаллов во внутренних каналах нанотрубок происходит в результате медленной кристаллизации вещества, втянутого внутрь нанотрубки под действием капиллярных сил из газовой или жидкой фазы [33]. При кристаллизации соединений во внутреннем канале нанотрубок реакционная зона ограничивается стенками нанотрубки, что создает условия, сходные с условиями синтеза в одномерном нанореакторе [2].

1.3.1. Заполнение нанотрубок из газовой фазы

Известно много примеров заполнения МУНТ из газовой фазы, однако данных по заполнению ОУНТ сравнительно мало [2,33]. Заполнение из газовой фазы осуществляют, как правило, в вакууме, при высоких температурах. Вакуумированную запаянную ампулу нагревают до температуры испарения (или сублимации) вводимого материала или немного выше. Для снижения обратного процесса выхода вещества из полости трубки, синтез следует проводить при наиболее низких из возможных температур. В процессе синтеза происходит втягивание (капиллярная конденсация) паров внедряемого соединения в каналы УНТ, а при последующем охлаждении системы – его кристаллизация. Для эффективного заполнения необходимо создать в системе достаточно высокое давление насыщенных паров для проведения именно реакции заполнения, а не осаждения веществ на поверхности.

Основным недостатком описанного метода является ограниченность выбора внедряемых соединений. Во-первых, температура испарения внедряемого соединения не должна превышать 1000 °C, чтобы избежать взаимодействия с углеродом и замыкания концов УНТ [2]. Во-вторых, внедряемое соединение должно сублимироваться без разложения. Другим недостатком этого метода является образование кластерных частиц на поверхности УНТ, в то время как для практического использования композитов требуется непрерывное заполнение внутренних каналов УНТ.

1.3.2. Заполнение нанотрубок из жидкой фазы (суспензий и растворов)

Заполнение нанотрубок из жидкой фазы проводят с использованием капиллярного метода, включающего в себя пропитку открытых УНТ растворами выбранных соединений [25,33]. Для удаления избытка внедряемого соединения, оставшегося на

внешней поверхности ОУНТ, используют отмывку образца или нагревание в вакууме. Для втягивания жидкости в каналы ОУНТ также необходимо, чтобы концы УНТ были открыты. При заполнении ОУНТ из жидкой фазы большое значение имеет вязкость жидкого материала, смачиваемость ОУНТ жидкой фазой и диаметр ОУНТ. Данные параметры влияют на кинетику и эффективность заполнения ОУНТ. Температуру синтеза подбирают в зависимости от химического состава внедряемых соединений, их окисляющей способности, качества ОУНТ и др.

Метод является достаточно эффективным и простым, но имеет некоторые ограничения, связанные с размерами и морфологией исходных наночастиц: диаметр внедряемых частиц не должен превышать внутренний диаметр нанотрубки, частицы должны обладать сферической формой, а их распределение по размерам должно быть достаточно узким для максимально равномерного заполнения каналов. Из-за ряда требований, заполнение из суспензий используют в основном только для МУНТ с большим диаметром внутреннего канала [34]. В настоящее время для заполнения ОУНТ из жидкой фазы чаще всего используют водные растворы хлоридов или нитратов металлов, например, RuCl₃, AgNO₃ [24,33,34].

К недостаткам метода следует отнести загрязнение каналов ОУНТ растворителем или продуктами его взаимодействия со стенками УНТ, либо внедряемым веществом, долгое время обработки до нескольких суток, а также неоднородное распределение вещества в канале УНТ и низкий процент заполнения.

1.3.3. Внедрение из расплавов

Проблему неоднородного заполнения ОУНТ удалось решить с помощью заполнения из расплава. Этот метод позволяет в 2–3 раза увеличить степень заполнения по сравнению с методами заполнения из суспензий и растворов [2,4,8]. Также применение расплавов позволяет избежать загрязнения растворителем и исключить стадию фильтрации, приводящую к уплотнению образующегося материала.

В основе метода лежит капиллярное внедрение расплавов в каналы ОУНТ. Процесс заполнения обычно проводят в вакууме при температурах, на 10–100 °С превышающих точку плавления вводимого вещества, после чего медленно охлаждают для кристаллизации внедренных веществ [33]. В качестве исходных соединений обычно используют галогениды и оксиды металлов, а также легкоплавкие вещества, поскольку

они обладают сравнительно низким поверхностным натяжением и температурами плавления ниже 1100 °C.

Основными достоинствами заполнения ОУНТ из расплава, кроме возможности заполнения широким спектром материалов, являются простота метода, однородность получаемых образцов, высокая степень заполнения каналов нанотрубок и высокая кристалличность получаемых наночастиц. Большим преимуществом также является незагрязненность систем растворителями и побочными продуктами синтеза (оксидами, карбидами). Однако метод заполнения из расплава неприменим для введения соединений с большими величинами поверхностного натяжения и температурами плавления выше 1100 °C. Эти требования становятся серьезным препятствием для прямого введения в каналы ОУНТ многих металлов и ковалентно-связанных соединений.

1.4. Материалы на основе фосфора и углеродных нанотрубок

Привлекательным сочетанием углерода и фосфора является инкапсуляция красного фосфора во внутренней полости углеродных нанотрубок (УНТ). Оба этих аллотропа имеют полимерную структуру, при этом УНТ могут служить матрицей для синтеза красного фосфора. Жесткие стенки УНТ также предотвращают контакт фосфора с молекулами окружающей среды, а включение фосфора во внутреннюю полость может в свою очередь изменять электронную структуру УНТ.

Одна из первых работ [35] 2009 года показала возможность формирования цепочечных структур во внутренней полости УНТ. В работе образцы ОУНТ (средний диаметр ~1,2–1,7 нм) получали электродуговым методом с использованием Ni/Y катализатора. Для заполнения фосфором использовали метод диффузии из газовой фазы. Для этого смесь ОУНТ и порошка красного фосфора нагревали в вакуумированной кварцевой трубке при 440 °C в течении 24 часов. После этого ампулу вскрывали и избыток фосфора, оставшийся на поверхности, удаляли промыванием в сероуглероде (CS₂) несколько раз. Вывод об успешной инкапсуляции фосфора делался с использованием просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМ ВР). После термической обработки, внутренние полости некоторых ОУНТ были заполнены длинными цепочками, сформированными в результате конденсации паров фосфора. Детальный анализ данных показал, что инкапсулированный фосфор имел аморфную структуру. Исследование образцов до и после заполнения с помощью КРС-спектроскопии

выявило сдвиг в синюю область частот радиальных дыхательных мод (РДМ), что позволило предположить небольшой перенос электронов между системой-хозяином (ОУНТ) и гостевой молекулой фосфора. Также наблюдалось резкое снижение интенсивности РДМ после заполнения фосфором, что может быть прямым доказательством инкапсуляции молекул. Также упоминается о ключевом влиянии диаметра ОУНТ на их взаимодействие с инкапсулированным фосфором, однако механизм остался неизученным.

Затем Jinying Zhang и соавторы [36] синтезировали во внутренней полости МУНТ ранее не наблюдаемый спиральный аллотроп фосфора из чередующихся единиц P8 и P2. В работе использовались МУНТ с диаметрами 5–8 нм, синтезированные методом химического осаждения из газовой фазы с использованием катализатора (CCVD). Заполнение проводили газовым транспортом красного фосфора при 500 °C. При этой температуре происходит сублимация красного фосфора и его разложение на различные кластеры, которые впоследствии диффундируют во внутреннее пространство МУНТ, где происходит самосборка спирального фосфора. Для удаления внешнего фосфора использовался метод градиентного охлаждения, позволивший удалить основную часть фосфора с поверхности МУНТ. Заполнение было подтверждено с помощью ПЭМ и спектроскопии КРС. Синий сдвиг G-моды нанотрубок наблюдался для неочищенного образца, тогда как для очищенного наблюдалось небольшое смещение в красную область. Была показана устойчивость инкапсулированных наноструктур фосфора на воздухе, поскольку стенки МУНТ ограничивают доступ к ним кислородсодержащих молекул воздушной среды.

Позднее, успешное заполнение было проведено для МУНТ меньшего диаметра (~4 синтезированных методом CCVD, и ОУНТ с диаметром около 1 HM. ΗМ), синтезированных методом дугового разряда [37]. Заполнение проводили в Н-образных боросиликатных ампулах методом газового транспорта при температуре 500 °C в течении 48 часов, используя в качестве прекурсора аморфный красный фосфор. Заполнение было подтверждено набором физико-химических методов, а структура смоделирована с (ТФΠ). Комбинация помощью расчетов теории функционала плотности экспериментального и теоретического подходов дала хорошо согласующиеся результаты и позволила сделать вывод о закономерностях между диаметрами УНТ и формируемыми структурами. Так, в нанотрубках с внутренним диаметром около 4 нм выявлено

предпочтительное образование зигзагообразных нанолент, в то время как в более узких УНТ (~1 нм) обнаружена ранее неизвестная квадратная столбчатая структура фосфора. Полученные структуры отличались от полученных ранее кольцевых структур внутри МУНТ с диаметрами 5–8 нм. Можно предположить, что настройка диаметра нанореактора из УНТ приводит к селективному синтезу определенного аллотропа фосфора.

В отличие от обычно используемого подхода «испарение-конденсация» авторы статьи [38] сообщили о заполнении МУНТ из раствора. В работе использовались коммерческие МУНТ с внутренним диаметром ~5 нм. Для заполнения в раствор этоксида натрия в диметилсульфоксиде (ДМСО) помещали смесь МУНТ с коммерческим красным фосфором. Смесь нагревали до 189 °С и кипятили с обратным холодильником в течении 8 часов, после чего охлаждали естественным образом до комнатной температуры, многократно промывали водой и этанолом, центрифугировали и высушивали в вакууме. Спектроскопия КРС обнаружила характерные для фосфора колебания, а спектры РФЭС подтвердили более эффективную инкапсуляцию фосфора во внутреннюю полость по сравнению с использованием газотранспортной реакции. Рентгеновская дифракция показала полную конверсию красного фосфора в полифосфидные структуры NaPs. Предполагается, что предварительная интеркаляция за счет введения катионов натрия будет способствовать улучшенным электрохимическим характеристикам в натрийионных аккумуляторах, в том числе стабильности при циклировании и высокой емкости.

Для узких ОУНТ с диаметрами ~8,1 Å, синтезированных методом ССVD (катализатор CoMoCat), М. Нагt и соавторы получили успешное заполнение путем простого перемешивания в жидком белом фосфоре при 50 °C в инертной атмосфере [39]. Избыток фосфора удаляли вакуумной сублимацией при комнатной температуре. ПЭМ ВР показала инкапсулированные молекулы Р4, организованные в длинные нити. Однако более детальное исследование выявило, что элементный фосфор не всегда присутствует в виде молекул Р4, а способен подвергаться реакциям полимеризации с образованием цепочечных структур. Предположительно, этому может способствовать длительное воздействие электронного пучка или предшествующая термическая обработка, поскольку хорошо известно, что преобразование белого фосфора в красный может быть вызвано воздействием света. Экспериментальное ПЭМ ВР изображение хорошо совпадало с изображением, смоделированным для одномерной зигзагообразной цепочки атомов

фосфора. Спектроскопия КРС не показала видимых изменений для заполненных фосфором ОУНТ по сравнению с исходными нанотрубками. Полученный образец был стабилен в условиях окружающей среды при комнатной температуре, однако нагревание выше 50 °C привело к экзотермической реакции с кислородом. Достигнутая экспериментально полимеризация молекул может служить первыми шагами для понимания процесса превращения белого фосфора в красный, что дает возможность изучить высоко реакционноспособные промежуточные соединения в фазовом поведении фосфора.

Недавно было опубликовано тщательное исследование нескольких типов ОУНТ М. Hart и соавторов [40]. В работе использовались коммерческие ОУНТ с диаметрами >1,5 нм, произведенные компанией OCSiAl, HiPCO OУНТ с диаметрами 0,8-1,3 нм компании Nanointegris Inc и CoMoCat OУНТ с диаметрами <1,0 нм от Sigma-Aldrich для изучения влияния внутреннего диаметра нанотрубки на степень заполнения и структуру фосфора. Использовались два подхода: заполнение белым фосфором из расплава и заполнение красным фосфором из газовой фазы. Первый подход, как и все эксперименты с белым фосфором, является достаточно опасным, поэтому полностью проводился в инертной атмосфере перчаточного бокса. Основная идея состояла в простом перемешивании ОУНТ в расплаве белого фосфора при 50 °C в течении 1 часа. Для удаления избытка белого фосфора, образец промывали ацетоном, а затем жидким азотом. Остаток фосфора был переведен в окисленную форму барботированием сжатого воздуха в течении двух дней. Исключение тщательного этапа очистки образца от фосфора, осажденного на внешней поверхности ОУНТ, приводило к его воспламенению на воздухе. Второй же подход состоял в гомогенизации смеси ОУНТ и фосфора путем простого растирания в агатовой ступке и последующем нагревании смеси в откачанной запаянной кварцевой ампуле с заданным температурным профилем. Ампулу нагревали в трубчатой печи до 500 °C, выдерживали при этой температуре в течении 12 часов, затем охлаждали естественным путем, поворачивали ампулу на 180° и повторно нагревали для лучшей возгонки белого фосфора по всей длине ампулы. Процедуру повторяли трижды, после чего извлекали образец, диспергировали его в воде и пропускали через суспензию воздух для удаления и окисления белого фосфора. Степень заполнения в зависимости от диаметра ОУНТ была определена с помощью РФЭС. Во всех случаях наблюдались компоненты, связанные с элементным фосфором и с окисленными формами фосфора.

Предполагается, что элементный фосфор защищен во внутренней полости ОУНТ, в то время как окисленный компонент соответствует остаточным количествам на поверхности и/или концах нанотрубок, прореагировавшими с атмосферным кислородом или растворителем. Было обнаружено, что заполнение белым фосфором из расплава не оказывает существенного влияния на степень заполнения. В случае заполнения красным фосфором, наилучшие результаты были получены для HiPCO OУHT, предположительно обладающими более подходящими диаметрами для конденсации молекул фосфора. С помощью ПЭМ ВР было идентифицировано три различных наноструктуры фосфора внутри ОУНТ: цепочки из тетраэдрических молекул Р4, двойные и одинарные цепочки из зигзагообразных лестничных структур. Для нанотрубок Tuball большего диаметра не удалось идентифицировать структуры инкапсулированного фосфора, которые состояли из неупорядоченных фрагментов различной формы. В целом показано, что способ заполнения и прекурсор не оказывают существенного влияния на конечную структуру фосфора, в отличии от диаметра нанотрубок, однако является способом повысить безопасность эксперимента.

В одной из последних работ [41] по заполнению УНТ также использовались нанотрубки компании OCSiAl и методика испарения-конденсации. Было обнаружено, что ограничивающее пространство ОУНТ вызывает эффект конформационной эволюции инкапсулированных одномерных цепочек фосфора. По мере увеличения диаметра нанотрубки наблюдается переход от линейной 1D-цепочки к $(P_8P_2)_n$ (n = целое число, n \geq 1) цепям, организованным в двойные, тройные или многоцепочечные структуры. Более того, с увеличением диаметра наблюдалась тенденция к получению кольцевых или спиральных структур, что в свою очередь могло привести к значительной радиальной деформации ОУНТ. В целом, такие инкапсулированные цепочки фосфора показали хорошую структурную стабильность на воздухе в течении нескольких месяцев и при облучении электронным пучком, что говорит о благоприятном защищающем факторе УНТ.

1.5. Литий-ионные аккумуляторы: устройство, процессы и основные характеристики

Литий-ионные аккумуляторы в последние несколько десятилетий привлекают большое внимание [42]. В настоящее время они являются доминирующими мобильными источниками питания для портативных электронных устройств. Литий-ионные аккумуляторы значительно превосходят другие коммерческие аккумуляторные батареи с точки зрения гравиметрической и объемной энергии [43]. Кроме того, ЛИА имеют гибкую конструкцию, что позволяет придавать им самые разнообразные формы и размеры. Для ЛИА не характерны проблемы, связанные с эффектом памяти, а также они имеют напряжение почти в три раза выше, чем у типичных аккумуляторов на основе Ni. Высокое напряжение одной ячейки уменьшает количество ячеек, необходимых в аккумуляторном модуле или блоке с заданным выходным напряжением, и уменьшает потребность в соответствующем аппаратном обеспечении, что повышает надежность и снижает вес батареи за счет уменьшения количества деталей. Более того, ЛИА характеризуются очень низкой скоростью саморазряда (<5% в месяц, по сравнению с 20–30% у аккумуляторов на основе Ni).

Типичный литий-ионный элемент состоит из катода (положительного электрода) и анода (отрицательного электрода), которые контактируют с электролитом, содержащим ионы лития. Электроды изолированы друг от друга сепаратором, обычно микропористой полимерной мембраной, которая обеспечивает обмен ионами лития между двумя электродами. Помимо жидкого электролита, для применения в ЛИА также изучались полимерные, гелеобразные и керамические электролиты.

Рисунок 2 иллюстрирует основной принцип работы литий-ионного аккумулятора. Коммерческие элементы обычно собираются в разряженном состоянии. Типичными катодными материалами являются LiCoO₂, LiFePO₄, а в качестве анодного материала в промышленности используется графит. Yohsino внес значительный вклад в коммерческое производство ЛИА, впервые используя материалы разряженных электродов в полных элементах [44]. Во время процесса зарядки два электрода подключаются снаружи к внешнему источнику электропитания. Электроны вынуждены высвобождаться на катоде и двигаться наружу к аноду. Одновременно ионы лития движутся в том же направлении, но внутри, от катода к аноду через электролит. Таким образом, внешняя энергия электрохимически сохраняется в батарее в виде химической энергии в материалах анода и катода с разными химическими потенциалами. В процессе разряда происходит обратное: электроны движутся от анода к катоду под действием внешней нагрузки, совершая работу, а ионы лития движутся от анода к катоду в электролите. Этот процесс

24

также известен как механизм «shuttle chair», при котором ионы лития перемещаются между анодом и катодом во время циклов заряда и разряда.



При протекании электрохимических реакций на двух электродах происходит высвобождение запасенной химической энергии [45]. Полное изменение свободной энергии Гиббса в результате электрохимических реакций на двух электродах определяется выбранными материалами электродов. Учитывая общую электрохимическую реакцию и переданные заряды, можно оценить теоретическое напряжение ячейки ($\Delta E = -\Delta G/nF$). Напряжение ячейки (потенциал) задается разностью потенциалов двух составляющих электродов. Обратимым напряжением ячейки, или напряжением разомкнутой цепи, является: Е_{яч}=Е_{катода}-Е_{анода}. Если электродные потенциалы в уравнении являются стандартными, то потенциал ячейки также является стандартным, который можно рассчитывать для прогнозирования напряжения ячейки с заданными электродами. Производительность ЛИА можно оценить по ряду параметров, таких как удельная энергия, объемная энергия, удельная емкость, стабильность при циклировании, безопасность и скорость разряда/разряда.

Удельная энергия (Втч/кг) измеряет количество энергии, которое может быть сохранено и высвобождено на единицу массы батареи. Ее можно получить, умножив удельную емкость (Ач/кг) на рабочее напряжение аккумулятора (В). Удельная емкость измеряет количество заряда, которое можно обратимо сохранить на единицу массы. Она тесно связана с количеством электронов, высвобождаемых в результате

электрохимических реакций, и атомной массой материала. Циклическая стабильность показывает обратимость процессов внедрения и извлечения литий-ионов с точки зрения количества циклов заряда и разряда, прежде чем батарея значительно потеряет энергию или больше не сможет обеспечивать работу устройства. Скорость саморазряда – это процент емкости, который батарея теряет в условиях разомкнутой цепи, т.е. при бездействии аккумулятора. Низкий саморазряда и большое количество циклов заряда/разряда являются одними из преимуществ ЛИА [46].

Кулоновская эффективность (СЕ, %) представляет собой отношение между разрядной емкостью и зарядной емкостью для каждого цикла [47]:

$$CE (\%) = \frac{C_{\text{разряд}}}{C_{\text{заряд}}} \times 100\%$$

Она является параметром для оценки результативности работы батареи и в идеале должна быть приближена к 100%.

Теоретическая емкость активных электродных материалов может быть оценена на основе происходящих электрохимических реакций. Например, электрохимическая реакция на аноде из графита, который может обратимо интеркалировать литий с образованием LiC₆: Li⁺ + e⁻ + 6C ↔ LiC₆.

Теоретическая удельная емкость (мАч/г) может быть рассчитана из эквивалентного веса каждого материала электрода. Эквивалентный вес материала определяется как отношение его атомного или молекулярного веса (М) к числу электронов, участвующих в электрохимической реакции (z). Эквивалентный вес производит во время реакции 1 фарадей (1 Φ) электричества, то есть 96485 Кл или 26,8 Ач. Таким образом, удельная емкость представляет собой количество электроэнергии, участвующей в электрохимической реакции на единицу массы активного материала:

$$C = \frac{z \cdot F}{M} = \frac{26, 8 \cdot z}{M}, \, \mathrm{Au}/\mathrm{r}$$

На практике, чтобы оценить удельную емкость ЛИА элемента, необходимо учитывать не только сочетание катодных и анодных материалов, но и другие важные компоненты, такие как связующие, проводящие добавки, сепараторы, электролит, токосъемники, материал ячейки. Таким образом, практическая плотность энергии всегда меньше, чем рассчитанная на основе химического состава батареи.

В настоящее время для улучшения характеристик ЛИА ведется поиск альтернативных электродных материалов. Предпринимаются попытки использовать

наноструктурированные материалы. Обычно считается, что свойства материалов, настраиваемые на наноуровне по размеру и форме, могут обеспечить дополнительные параметры для дальнейшей оптимизации их электрохимических характеристик [48–50], открывая новые возможности для разработки литий-ионных материалов следующего поколения. В настоящее время наноструктурированные электродные материалы считаются предпочтительными для ЛИА следующего поколения [51–56].

1.5.1. Электрохимические свойства углеродных нанотрубок

УНТ, как одна из модификаций углерода, признаны многообещающим анодным материалом для ЛИА [57–59] благодаря их уникальной структуре и свойствам. ОУНТ демонстрируют обратимую емкость от 300 до 600 мАч/г [60–63], что значительно выше, чем емкость графита (372 мАч/г) [64], широко используемого материала для электродов аккумуляторов. Более высокие значения емкости ОУНТ обусловлены наличием как внешней поверхности нанотрубок, так и внутренней полости, способной адсорбировать и взаимодействовать с ионами лития. Механическая и химическая обработка ОУНТ может увеличить обратимую емкость до 1000 мАч/г [60,65–67].

Чтобы повысить зарядную емкость и уменьшить необратимую емкость, в литературе предложены подходы по синтезу гибридных композиционных материалов с УНТ в качестве критически важного компонента. УНТ могут быть использованы в качестве несущей матрицы для формирования новых материалов с металлами или неметаллами, обладающими высокой емкостью [68–77].

Являясь относительно недавним открытием [23], методы синтеза УНТ еще недостаточно совершенны для их производства с желаемыми структурными характеристиками, такими как диаметр, количество слоев, длина, степень дефектности и электронные свойства, являющимися важными факторами, которые необходимо учитывать при разработке анодов на основе УНТ. Еще одной проблемой, связанной с УНТ, является высокая необратимая емкость. Это когда при первом заряде внедряется больше ионов лития, чем, когда выходит. Фактически, значительная часть ионов лития расходуется на первом цикле. Хотя это происходит и с графитовым углеродом, проблема более ярко выражена в УНТ.

В необработанных УНТ основным механизмом накопления лития, как и в графите, является интеркаляция. В графите анод реагирует по следующей полуреакции:

$xLi^++xe^-+6C \leftrightarrow Li_xC_6.$

Имеются разные сообщения о том, сколько ионов лития способны накапливать УНТ. Shimoda и др. подечитано, что возможно достижение состава до LiC₃ [78], тогда как есть некоторые эксперименты, которые сообщают о емкости даже ниже, чем у графита LiC₆ [79,80]. Такое различие связано с различной морфологией УНТ, исследованных в каждом эксперименте. Особенно важным критерием для достижения более высоких значений емкости является наличие дефектов. Дефекты можно рассматривать как дыры в идеальном цилиндре из графитового листа. Наличие отверстий позволяет литию лучше диффундировать и интеркалироваться во внутренней полости углеродных нанотрубок, тем самым увеличивая его емкость [63,81]. Модифицируя УНТ таким образом, можно эффективно уменьшить длину диффузионного пути и позволить большему количеству ионов лития находиться внутри нанотрубки [78]. Для введения дефектов в УНТ используется кислотная обработка, например, азотной кислотой [63,81] или измельчение в шаровой мельнице [66].

Важно отметить, что литий может проникать в УНТ и в других местах. Meunier и др. с помощью *ab initio* моделирования определили, что литий также может проникать через открытые концы нанотрубок [82]. Было отмечено, что для наибольшей эффективности, УНТ с открытыми концами должны быть относительно короткими, чтобы ионы могли свободно входить и выходить.

Необработанные УНТ обеспечивают лишь небольшое улучшение относительно емкости графита и незначительное улучшение его циклической эффективности. Помимо этого, для углеродных нанотрубок характерна высокая необратимая емкость, а также особенности во время синтеза, связанные с постоянным контролем их структуры и морфологии. Таким образом, в настоящее время трудно оправдать использование чистых УНТ в качестве замены графита в анодах ЛИА. Более привлекательной альтернативой являются наноматериалы, в которых используются преимущества УНТ и высокая емкость других материалов. Такие гибридные материалы демонстрируют наибольший потенциал для улучшения характеристик ЛИА.

1.5.2. Электрохимическая активность фосфора

Учитывая проблемы безопасности аккумуляторов, белый фосфор невозможно использовать в качестве электродного материала аккумуляторов из-за его химической

нестабильности. Большая волна исследований посвящена красному и черному фосфору, поскольку они химически стабильны при комнатной температуре и на воздухе. Красный фосфор легко доступен в продаже, но его низкая электропроводность (~10⁻¹⁴ См/см) приводит к плохой обратимости электрохимической реакции. Кристаллический черный фосфор в качестве анодного материала демонстрирует существенно лучшую обратимость по сравнению с красным фосфором [83]. Однако, синтез черного фосфора очень сложен и в большинстве случаев требует высокого давления и/или высокой температуры. Поэтому, в настоящее время, предпочтение отдается использованию красного фосфора и способам его модификации с целью устранения имеющихся недостатков.

Элементный фосфор является перспективным анодным материалом благодаря низкому диффузионному энергетическому барьеру 0,08 эВ для Li⁺ [84] и высокой теоретической удельной емкости, которая составляет 2596 мАч/г и является одной из рекордных, уступая лишь кремнию (Рисунок 3) [85]. Кроме того, фосфор обладает преимуществами низкой стоимости, высокой распространенности ($\approx 0,1\%$ в земной коре) и легкой доступности, что обеспечивает большой потенциал для его практического применения в ЛИА. Механизм накопления лития может быть представлен следующим образом:

$$P + xLi^{+} + xe^{-} \leftrightarrow Li_{x}P$$
$$Li_{x}P + (3/x)Li^{+} + (3/x)e^{-} \leftrightarrow Li_{3}P$$

Во время процесса литирования фосфор реагирует с литием с образованием соединений Li_xP с конечным продуктом Li₃P. Процесс делитирования включает ступенчатую экстракцию из полностью литированного Li₃P, что соответствует нескольким плато в профиле напряжения, а также нескольким катодным пикам на циклических вольтамперограммах.



Рисунок 3. Значения теоретической удельной емкости различных элементов (М) для реакции хLi⁺ + M + xe⁻→ Li_xM, протекающей в ЛИА.

Однако, использование объемного фосфора без какой-либо модификации приводит к снижению емкости в течение нескольких циклов из-за сильного структурного разрушения и потери электрического контакта, возникающего в результате большого объемного расширения фосфора при литировании (≈300%). Для решения этих проблем были проведены обширные исследования, посвященные разработке структуры и состава электродов для повышения электропроводности и смягчения сильного изменения объема. На сегодняшний день изучено несколько важных стратегий для усовершенствованного дизайна электродов. (особенно Например, различные проводящие агенты углеродсодержащие материалы) широко использовались для буферизации объемного расширения фосфора при циклировании и повышения общей проводимости электродов. Среди них композиты на основе аморфного красного фосфора с активированным углеродом [86,87], пористым углеродным материалом [88,89], нанолисты красного фосфора с графеном [90], композиты с УНТ [91]. Предложенные стратегии вызвали всплеск исследований, поскольку предложенные методы синтеза не только просты и достаточно дешевы, но и позволяют эффективно улучшить электропроводность электродов на основе фосфора.

1.5.3. Материалы на основе фосфора и углеродных нанотрубок в качестве анодов ЛИА

Создание гибридного материала на основе УНТ с фосфором, прежде всего, позволяет аноду использовать преимущество высокой емкости фосфора по литию, нивелируя проблему объемного расширения. Это связано с тем, что УНТ с высокой проводимостью действуют как своеобразная матрица для защиты и удержания фосфорных наночастиц. Когда частицы фосфора взаимодействуют с литием и увеличиваются в размерах, анод может оставаться структурно неповрежденным, поскольку УНТ действуют как гибкая проводящая сетка, позволяя частицам фосфора оставаться прикрепленными к матрице. К тому же, сами УНТ способны хранить дополнительное количество лития.

Первые работы по изучению композитов фосфор-УНТ в качестве анодного материала ЛИА были представлены Wei-Jie Li и его коллегами, которые вручную измельчали коммерческий красный фосфор и МУНТ. Полученный материал обеспечил удивительно высокую начальную зарядную емкость 1530 мАч/г при плотности тока 143 мА/г [92]. Однако его емкость снизилась ДО 750 мАч/г за 20 шиклов. Неудовлетворительные электрохимические характеристики, возможно, связаны с меньшим контактом и слабым физическим взаимодействием между частицами фосфора и углеродной матрицей. Чтобы обеспечить лучшее физическое взаимодействие, красный фосфор и ОУНТ нагревали при температуре 600 °С в вакуумированной герметичной стеклянной трубке, где фосфор испарялся и диффундировал в пустоты между трубками, собранными в пучки. При таком подходе фосфор в основном адсорбировался на внешней поверхности УНТ, обеспечивая больший физический контакт между двумя материалами. В результате аноды из фосфор-ОУНТ обеспечили разрядную емкость ~300 мАч/г ЛИА с сохранением 80% емкости после 2000 циклов при 2000 мА/г [93]. Учитывая эти многообещающие работы, дальнейшее усовершенствование гибрида фосфор-УНТ было проведено за счет химической связи между фосфором, углеродными нанотрубками и полимерным связующим, путем измельчения в шаровой мельнице. Емкость полученного композита составила 1586,2 мА ч/г при 520 мА/г после 100 циклов заряд-разряда [94].

В Таблице 1 приведены сравнительные данные имеющихся в литературе результатов по электрохимическим характеристикам материалов фосфора с УНТ в ЛИА. Высокая удельная емкость композитных наноматериалов была получена при

31

использовании МУНТ [95–98], которые вносят значительный вклад в емкость за счет интеркаляции ионов лития между слоями нанотрубок. Например, исходные МУНТ, использованные для изготовления композита в работе [99], имели удельную емкость ~500 мАч/г при плотности тока 0,1 А/г. Существует только две работы по исследованию материалов с ОУНТ в ЛИА [100,101]. Обе они показали низкие значения емкости относительно содержания фосфора в них. Кроме того, в некоторых работах удельную емкость определяют по массе фосфорной компоненты в материале по формуле: C(P) = (C(материал) - C(УНТ в материале)/((масс% P), где C(УНТ в материале) определяется как: C(YHT) × масс% УНТ [96,102]. Максимальные зарегистрированные значения, посчитанные таким образом, составляют 1081 мАч/г при 3,9 А/г для композита P–УНТ, полученного измельчением в шаровой мельнице [102], и 1264 мАч/г при 0,2 А/г для композита, полученного из раствора [96].

Важно отметить, что структура фосфора влияет на его взаимодействие с ионами лития, хотя четких исследований в этой области нет. Расположение атомов фосфора внутри нанотрубки зависит от размера внутреннего пространства [39,40,99,103] и условий синтеза. Заполнение УНТ фосфором обычно приводит к осаждению фосфора на внешней поверхности УНТ [35,36,104]. Оксиды фосфора, образующиеся при контакте материала с воздухом, легко смываются этанолом [40] или CS₂ [36,93], но ядро наночастиц красного фосфора на поверхности остается достаточно стабильным. Во время работы ЛИА этот внешний фосфор теряет контакт с углеродной матрицей и может неконтролируемо расширяться и увеличиваться в объеме [99]. Нивелирование этих негативных эффектов является ключом к улучшению характеристик батареи [38].

Образец	Метод синтеза	Р, масс%	Q min/max, A/г	Суглеродной матрицы, мАЧ/Г	Скомпозита, мАч/г)	Скомпозита , на массу фосфора, МАЧ/Г	Производите льность	Ссы лка		
P-SCNT	испконд. (vac, 700 °C, 4 ч)	36	0,1	~400	1398	_	1400 мАч/г при 100 мА/г после 200 циклов	[95]		
			2		782	_				
P-CNT	шар. мел. (Ar, 500 грт, 40 ч)	N/A	0,78	~70	_	1771	1844 мАч/г при 780 мА/г	[102]		
		1 N / A	3,90		_	1081	после 300 циклов			
ARPC-48	шар. мел. (Ar, 450 грт, 48 ч)	N/A	~0,016	_		1994	999 мАч/г при 0,05 С			
			~0,8 A/r	_		817	- (~0,08 АЛ) после 50 циклов	[105]		
P@CNT	растворный метод (25 °C)	70	0,2	235-178	1082	1997–1264	736 мАч/г при 1000 мА/г после 450 циклов	[0(1		
		12	10	_	784	_		[96]		
P@DMW CNTs	испконд. (vac, 550 °С, 10 ч)	58	0,025	~350	~500	834	834 мАч/г при 25 мА/г после 50 циклов	[106]		
PP@MW CNTs	растворный метод (Ar, 189 °C, 8 ч)	32	0,1	_	-	886	886 мАч/г при 100 мА/г	[20]		
			3	_	_	~400	после 500 циклов	[38]		
<i>r-</i> P@MWC NTs	испконд. (vac., 500 °C, 48 ч, градиентное охлаждение)	16	0,1	~500	446	_	444 мАч/г при 500 мА/г			
		48 ч, градиентное охлаждение)	10	3	~300	246	_	после 500 циклов	[99]	
RP-on- <i>r</i> -	испконд. (vac, 500 °C, 48 ч)	72	0,1	~500	780	_	<444 мАч/г при 500 мА/г			
NTs		12	3	~300	~700	_	после 500 цикловs			
P- MWCNTs	шар. мел. (Ar, 650 грт, 7 ч)	шар. мел. (Ar,	шар. мел. (Ar,	N/A	0,05	143	1615	_	1397 мАч/г при 50 мА/г	[07]
		IN/A	1	_	934	_	после 50 циклов	[7/]		
RP NPs/MW NT	растворный метод (100 °C, 2 ч)	56	0,2	_	1612	_	1577 мАч/г при 200 мА/г	[00]		
			3	_	~1200	_	после 100 циклов	[90]		
P– SWCNT	перетирание вручную; испконд. (600 °С, 2 ч→ 300 °С, 48 ч)	еретирание вручную;	0,05	~130 при 150 мА/г	434	_	398 мАч/г при 150 мА/г	[100]		
		00	1	_	160	_	после 100 циклов	[100]		
SWCNT/P	перетирание вручную; испконд. (600 °С, 2 ч)	70	0,05	_	800	_	~350 мАч/г при 50 мА/г на 80 ^{ом} цикле	[101]		

Таблица 1. Электрохимические характеристики композитов Р–УНТ в ЛИА.

(сокращения исп.-конд. и шар. мел. использовались для обозначения методов испарения-конденсации и измельчения в шаровой мельнице, соответственно; vac – вакуум; символами Q и C в таблице обозначены плотность тока и удельная емкость, соответственно)

1.6. Заключение к Главе 1 и постановка задачи исследования

Современные тенденции и развитие технологий требуют получения материалов с электрохимическими свойствами. Исследование улучшенными процессов, происходящих с материалом при взаимодействии с литием, важны для установления взаимосвязи между строением и емкостными характеристиками материалов, что необходимо для управления свойствами синтезируемых материалов. Фосфор обладает одним из рекордных значений теоретической емкости – 2596 мАч/г, что делает его привлекательным материалом для использования в ЛИА. Из соображений безопасности, распространенности и дешевизны, наиболее предпочтительным является использование красного фосфора. Однако, его низкая электропроводность, а также сильное увеличение в объеме при взаимодействии с литием, приводят к быстрой деградации электродного материала и нестабильной работе устройства. Для практического же применения в ЛИА необходимы материалы не только с большей емкостью, но и хорошей стабильностью работы. Этого можно достичь, комбинируя фосфор с углеродным компонентом для обеспечения проводимости и стабилизации частиц фосфора В диссертационной работе в качестве углеродного компонента выбраны ОУНТ, поскольку сравнение литературных данных показало, что они обладают высокой удельной поверхностью, химической и механической стабильностью, гибкостью, а также отличными транспортными свойствами. Использование коммерчески доступных ОУНТ может позволить в дальнейшем масштабировать синтез гибридных материалов с фосфором и имеет потенциал для различных приложений. Использование ОУНТ позволяет инкапсулировать фосфор во внутренней полости нанотрубки и таким образом защитить его как от внешнего окисляющего воздействия, так и от объемного расширения при взаимодействии с литием. Наличие лишь одной оболочки из атомов углерода может позволить синтезировать материалы с высоким содержанием фосфора к углероду, и как следствие, более высокой электрохимической активностью. Критически важным в этом случае становится получение материалов с чистой поверхностью, чему в литературе практически не уделено внимание. Изменение структуры ОУНТ, путем создания в них дефектов или укорочения длины, также является путем к улучшению электрохимических характеристик, благодаря созданию дополнительных путей для диффузии лития.

Таким образом, целью настоящей диссертационной 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.

Глава 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1. Реактивы, материалы и методики синтеза

В работе использовали коммерчески поставляемые неорганические кислоты (серная, соляная, азотная), гидроксид натрия, додецилсульфат натрия, белый фосфор, аморфный красный фосфор (Prime Chemical Group, >98%), оксид фосфора P₂O₅ (ч), а также органические растворители (пропанол-2, этанол). В качестве углеродной матрицы использовались коммерческие ОУНТ TuballTM, произведенные компанией OCSiAl (Новосибирск). Средний диаметр нанотрубок составляет 1,6–2,9 нм. Исходный образец содержит спутанные пучки нанотрубок со средним диаметром около 100–200 нм и длиной >5 мкм [13].

Для отжига образцов использовался аргон марки «вч». Для нанесения электродной массы использовали матовую медную фольгу фирмы GELON. Поливинилдифторид (PVDF-2, фторопласт-2М) имел марку Д, ТУ 6-05-1781-84. В качестве растворителя использовался 1-метил-2-пирролидон марки имп. (поставщик ЗАО «Союзхимпром»). Промышленный электролит 1М раствор LiPF₆ в смеси этиленкарбоната и диметилкарбоната (1:1 по объему) и металлический литий поставлялся фирмой GELON.

2.1.1. Очистка ОУНТ

Исходный образец коммерческих ОУНТ представляет собой спутанные пучки нанотрубок, содержащие металлические каталитические частицы железа (<15 масс%). Для удаления остатков катализатора использовали двухстадийный метод очистки, включающий обработку соляной кислотой и магнитную сепарацию [107]. Комбинация этих подходов позволяет как сократить количество/уменьшить размер пучков за счет интеркаляции молекул кислоты между нанотрубками, так и получить высокочистые ОУНТ без повреждения их поверхности (содержание металлических частиц <0,2 масс%). Очистка ОУНТ осуществлялась сотрудником лаборатории физикохимии наноматериалов ИНХ СО РАН Гуровой О. А.

На первом этапе исходные ОУНТ отжигали на воздухе при 500 °C в течение 1 часа для открытия концов. Для удаления каталитических частиц железа порцию ОУНТ (10 мг) перемешивали в концентрированной соляной кислоте (100 мл) в ультразвуковой ванне в течение 5 часов, после чего фильтровали и многократно промывали дистиллированной водой до нейтрального pH, и сушили при 100 °C в течение 2 часов. Для удаления
труднодоступных и инкапсулированных частиц железа использовали магнитную сепарацию. Для этого готовили суспензию ОУНТ (15 мг) в 500 мл воды с поверхностноактивным веществом (ПАВ) додецилсульфатом натрия (2,5 г) путем перемешивания на магнитной мешалке с одновременной обработкой ультразвуковым щупом. После чего суспензия проходила через силиконовый шланг, помещенный между постоянными магнитами, на которых задерживались содержащие железо нанотрубки. Полученные на выходе очищенные от железа ОУНТ многократно промывали водой для удаления ПАВ и сушили при 100 °C в течение 2 часов.

Для синтеза гибридных материалов с фосфором, осажденным только на поверхности ОУНТ, исходные ОУНТ были промыты соляной кислотой для удаления основной части железа, минуя стадию открытия концов. Очищенные от железа ОУНТ с закрытыми концами обозначены далее, как close-OУНТ. Все остальные синтезы проводили с образцами ОУНТ после двухстадийной очистки.

2.1.2. Модификация структуры ОУНТ

2.1.2.1. Ультразвуковая обработка

Модификацию ОУНТ физическим методом воздействия осуществляли посредством ультразвуковой обработки различной мощности. Для этого ОУНТ (100 мг) помещали в стакан с водой (150 мл) и обрабатывали в ультразвуковой ванне «Град 28-35» при мощности 110 Вт в течение 30 мин. Затем для дополнительного диспергирования пучков и укорочения длины, ОУНТ подвергались направленному воздействию с помощью ультразвукового щупа мощностью 50 Вт импульсами по 30 секунд 3 раза. После этого образец фильтровали и высушивали при 100 °C в течение 3 часов. Образец после ультразвуковой обработки обозначен далее sOУНТ (sonicated OУНТ).

2.1.2.2. Обработка горячими минеральными кислотами с последующим отжигом

Для модификации ОУНТ навеску порошка (200 мг) кипятили с обратным холодильником в 200 мл 3М HNO₃ при температуре 130 °C в течение 24 часов при интенсивном перемешивании. Полученную суспензию фильтровали, и затем полученный осадок помещали в смесь концентрированных кислот HNO₃:H₂SO₄ (100 мл, 1:3 по объему). Смесь обрабатывали ультразвуком в течение 10 мин, а затем нагревали при 70 °C в течение 5 часов при интенсивном перемешивании. После этого полученную

суспензию разбавляли дистиллированной водой (400 мл) до прекращения выделения NO₂. Жидкость удаляли вакуумной фильтрацией. Полученный в результате кислотного травления продукт помещали в 4 М водный раствор NaOH (200 мл), обрабатывали ультразвуком в течение 1 часа, а затем непрерывно перемешивали в щелочи в течение ночи для нейтрализации и удаления остатков кислот. После этого образец фильтровали, промывали дистиллированной водой до нейтрального значения pH и высушивали при 100 °C в течение 3 часов. Для отжига продукт химической обработки помещали в керамическую лодочку, которую с помощью держателя располагали в холодной зоне трубчатого кварцевого реактора. Реактор нагревался до 800 °C. После стабилизации температуры, в ректор подавался поток аргона 40 мл/мин и лодочку помещали в горячую зону реактора на 1 час. После этого лодочка снова перемещалась в холодную зону, где она охлаждалась до комнатной температуры. ОУНТ после двухстадийной кислотной обработки и отжига обозначались как hOУHT (дырявые (holey) OУHT).

2.1.3. Синтез гибридных материалов на основе фосфора и ОУНТ

В качестве прекурсора для заполнения очищенных и открытых ОУНТ методом испарения-конденсации использовался коммерческий белый (P_{white}) или красный фосфор (P_{red}).

Все эксперименты с белым фосфором проводились в инертной атмосфере с использованием аргонового перчаточного бокса и осуществлялись канд. хим. наук Пушкаревским Н. А. в ИНХ СО РАН. Белый фосфор был предварительно очищен сублимацией в вакууме. ОУНТ (~15–18 мг) помещали в прямую кварцевую ампулу, в которую добавляли навеску фосфора (~30–35 мг). Ампулы охлаждали в жидком азоте во избежание сублимации фосфора, вакуумировали до ~5×10⁻³ Торр, запаивали и нагревали в муфельной печи со скоростью ~20 °С/мин до температуры 200, 600 или 800 °С. Образцы выдерживали при выбранной температуре в течение 30 часов, а затем естественным образом охлаждали до комнатной температуры. После синтеза конец прямой ампулы с образцом нагревали при температуре не выше 100 °С в течение 30 мин. Таким способом можно удалить избыток внешнего фосфора с поверхности образцов, конденсировав его на противоположном конце ампулы в виде мелких бесцветных капель/кристаллов за счет градиента температур. Полученные образцы получили обозначения $P@OYHT_200$, $P@OYHT_600$ и $P@OYHT_800$.

Заполнение красным фосфором проводили при 800 °С. Прямую кварцевую ампулу заполняли ОУНТ (100 мг) и красным фосфором (60 мг), вакуумировали и запаивали. Затем ампулу нагревали до 800 °C в муфельной печи со скоростью ~7 °C/мин и выдерживали при этой температуре 20 часов. Полученный образец получил название Р@ОУНТ-1. Для удаления фосфора, осажденного на внешней поверхности ОУНТ, были использованы такие растворители как этанол, концентрированная HNO₃ (70%) и водный раствор NaOH (2,5 M). Очистку в этаноле проводили в конической пробирке, под действием ультразвуковой обработки в ультразвуковой ванне мощностью 100 Вт в течение 1 мин. Затем дисперсию центрифугировали при 10000 об/мин в течение 20 мин и сушили в вакууме при 50 °C в течение 30 мин. Полученный образец обозначен как Р@ОУНТ-1 этанол. Обработку концентрированной HNO₃ проводили в ультразвуковой ванне в течение 30 мин, а затем оставляли перемешиваться на ночь на магнитной мешалке. После чего образец фильтровали, промывали до нейтрального рН и высушивали. Полученный образец получил обозначение Р@ОУНТ-1 HNO₃. Очистку в 2,5 М растворе NaOH проводили при интенсивном перемешивании (300 об/мин) при температуре 60 °C в течение 5 часов. После чего образец фильтровали, промывали до нейтрального значения pH и сушили в сушильном шкафу при 100 °C в течение 3 часов. Полученный образец получил обозначение Р@ОУНТ-1 NaOH. В дальнейшем будет продемонстрировано, что очистка в растворе гидроксида натрия является наиболее эффективной, поэтому дальнейший синтез с очисткой гибридных материалов проводился с использованием гидроксида натрия.

Чтобы увеличить степень заполнения ОУНТ, мы перешли к использованию Нобразной ампулы (Рисунок 4) и закладывали двукратный избыток фосфора по отношению к ОУНТ для создания более высокого давления насыщенных паров. При использовании кварцевых ампул H-образной формы ОУНТ (30 мг) и красный фосфор (60 мг) располагались в разных частях, а синтез продолжался при 800 °С в течение 48 часов. В данном случае избыток фосфора использовался для более эффективного заполнения нанотрубок за счет повышения давления насыщенных паров фосфора. После синтеза ампулы естественным образом охлаждали до комнатной температуры и осторожно вскрывали в лабораторных условиях. Продукт, полученный в результате синтеза, обозначается как Р@ОУНТ/Р. Для удаления фосфора с поверхности использовали обработку водным раствором NaOH (2,5 M) подробно описанную выше. Образец фосфорзаполненных ОУНТ после очистки получил обозначение Р@ОУНТ.



Для получения образца, содержащего только внешний фосфор на поверхности, в качестве темплата были использованы ОУНТ с закрытыми концами close-OУНТ. Образец был синтезирован в описанных выше условиях в Н-образной ампуле и аккуратно извлекался на воздух без последующей очистки в растворе NaOH. Полученный образец обозначен как close-OУHT/P.

Заполнение модифицированных hOУHT или sOУHT проводили в аналогичных условиях в H-образной кварцевой ампуле, а очистку проводили аналогично в растворе NaOH. Полученные гибридные материалы были обозначены как P@hOУHT и P@sOУHT, соответственно.

2.1.4. Синтез образцов сравнения

Контрольный образец красного фосфора был синтезирован путем перекристаллизации коммерческого красного фосфора при температуре 800 °C в течение 48 часов, т.е. в условиях, аналогичных синтезу гибридных наноматериалов. Продукт обозначен как Р_{recryst} (Рисунок 5). Аналогичной обработке были подвергнуты ОУНТ – прогреты при температуре 800 °C в течение 48 ч и обозначены как tOУHT.



Рисунок 5. Запаянная ампула после перекристаллизации красного фосфора.

2.2. Методы исследования материалов

Растровая электронная микроскопия. Исследование морфологии образцов проводилось методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) на микроскопе JEOL JSM 6700F (ИНХ СО РАН) при ускоряющем напряжении 15 кВ. Разрешающая способность прибора составляет 1 нм. Элементный анализ проводили методом энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС) на спектрометре Bruker XFlash 6. Изображения были получены канд. хим. наук Максимовским Е. А. в ИНХ СО РАН.

Инфракрасная (ИК) спектроскопия. Наличие/отсутствие тех или иных функциональных групп устанавливалась по присутствующим в ИК спектрах полосам, зарегистрированным на спектрометре Scimitar FTS 2000 (Digilab, Holliston, MA). Измерения проводились при комнатной температуре на образцах, запрессованных в таблетки KBr по стандартной методике в диапазоне 500–2000 см⁻¹ со спектральным разрешением 1 см⁻¹. Измерения проводились Шаповаловой А. А. в ИНХ СО РАН.

Просвечивающая электронная микроскопия. Исследование структуры образцов проводилось методом ПЭМ на приборе Titan 60–300 (FEI, The Netherlands) оснащенном монохроматором x-FEG с C_s-корректором (разрешающая способность 0,8 Å) в Испании в центре Nanogune профессором Чувилиным А. Л. Изображения были получены при ускоряющем напряжении 80 кВ. Влияние очистки было также продемонстрировано методом ПЭМ на микроскопе JEOL 2010 при 200 кВ с разрешением 0,25 нм. Высокоугловые темнопольные изображения (HAADF-STEM) и ЭДС анализ были проведены на микроскопе Themis Z microscope (Thermo Fisher Scientific, The Netherlands) при ускоряющем напряжении 80 кВ. Разрешающая способность 0,6 Å. HAADF-STEM изображения были получены канд. хим. наук Герасимовым Е. Ю. в Институте катализа им. Г.К. Борескова СО РАН (ИК СО РАН).

Спектроскопия комбинационного рассеяния света. Исследование образцов методом спектроскопии КРС проводилось на спектрометре LabRAM HR Evolution HORIBA при возбуждении λ =514 нм от Ar⁺-лазера или при возбуждении λ =633 нм от He-Ne-лазера при мощности 1 мВт. Лазерный луч фокусировали до диаметра 1 мкм с помощью объектива LMPlan FL 50×/0,50 Olympus. Измерения проводились в диапазоне от 20 до 3000 см⁻¹. Спектральное разрешение составляло 0,3 см⁻¹. Измеренные спектры подвергались первичной обработке, заключающейся в нормировке спектров. Спектры

41

КРС были получены канд. хим. наук Шляховой Е. В. и д-р. хим. наук Колесовым Б. А. в ИНХ СО РАН.

Часть спектров КРС была измерена на спектрометре TriVista в трехрешеточном режиме с использованием твердотельного лазера с длиной волны 532 нм и мощностью 70 мВт. Размер лазерного пятна составлял 1 мкм. Входная щель составляла 200 мкм, спектральное разрешение – 4 см⁻¹). Измерения проводились д-р. физ.-мат. наук Суровцевым Н.В. в Институте автоматики и электрометрии СО РАН (ИАиЭ СО РАН).

Метод спектроскопии КРС используется для определения колебательных мод молекул, а также для определения вращательных и других низкочастотных мод систем. Он позволяет идентифицировать молекулы и присутствие определенных химических связей в веществе. Спектроскопия КРС основана на неупругом рассеянии фотонов, известном как комбинационное рассеяние. В современных спектрометрах используется монохроматический источник света, обычно лазер видимого, ближнего инфракрасного или ближнего ультрафиолетового диапазона. Свет лазера взаимодействует с колебаниями атомов в молекуле, фононами или другими возбуждениями в системе, в результате чего энергия лазерных фотонов смещается в область высоких или низких значений. Сдвиг энергии дает информацию о колебательных модах в системе.

Для измерения спектра образец освещается лазерным лучом. Электромагнитное излучение от точки освещения собирается линзой и проходит через монохроматор. Упругое рассеянное излучение (рэлеевское рассеяние), соответствующее длине волны лазерной линии, отделяется фильтром, а остальная часть собранного света поступает в детектор. Спонтанное комбинационное рассеяние света обычно очень слабое, поэтому обычно рамановские лучи усиливаются, после чего направляются в детектор, где происходит фиксация частоты.

КРС-спектроскопия является очень информативным методом в случае ОУНТ. ОУНТ могут проявлять металлические или полупроводниковые свойства. Среди бездефектных ОУНТ 1/3 являются металлическими, а 2/3 – полупроводниковыми. Лазеры с различными длинами волн возбуждения соответствуют оптическим переходам ОУНТ с различными диаметрами и хиральностями, а также типами проводимости [108]. График Катауры [109] представляет общую зависимость оптических переходов от диаметров ОУНТ и их разделение на полупроводниковые и металлические ветви. В соответствии с ним нанотрубки имеют так называемые особенности Ван Хова, а переходы между ними, имеют хорошо определенную корреляцию с диаметрами нанотрубок. При возбуждении зеленым лазером (514 нм, 2,41 эВ) для нанотрубок с диаметрами от 1,1 нм до 2,9 нм наблюдаются особенности в третьем и четвертом оптических переходах в полупроводниковых ОУНТ [110]. Возбуждение красного лазера (633 нм, 1,96 эВ) находится в резонансе с первым оптическим переходом в металлических ОУНТ.

Спектры КРС для ОУНТ имеют набор характеристичных мод. В низкочастотной области спектра до ~200 см⁻¹ находятся колебания характерные именно для однослойных углеродных нанотрубок. Эти колебания ($\omega_{PДM}$) возникают в результате расширения или сжатия цилиндрической структуры, подобно дыханию трубки и называются радиальной дыхательной модой (РДМ) (Рисунок 6а). Положения пиков в РДМ-моде рассчитывать диаметры (d) нанотрубок в образце в соответствии с уравнением: $\omega_{PДM} \approx \frac{234}{d} + 10$ [13].



Рисунок 6. Колебания в ОУНТ обеспечивающие появление (а) РДМ-моды и (б) Gмоды в спектрах КРС.

Наиболее интенсивной в спектрах КРС является тангенциальная G-мода с частотой ~1500–1605 см⁻¹ (Рисунок 6б). Эта особенность углеродных нанотрубок связана с колебаниями связи С–С в гексагональной графеновой sp²-решетке. Для нее возможно расщепление на две компоненты: G⁺-мода вызвана смещением атомов углерода вдоль оси нанотрубки, а G⁻-мода связана с колебаниями в перпендикулярном оси УНТ направлении и обычно имеет более слабую интенсивность [111]. При возбуждении на длине волны 514 нм полупроводниковые ОУНТ находятся в резонансе, что приводит к расщеплению G-моды на пики G_{LO⁺} при ~1594 см⁻¹ и G_{TO⁺} при ~1576 см⁻¹ от продольного и поперечного оптического фонона. Слабый компонент G_{LO⁻} при ~1550 см⁻¹ от продольного оптического

фонона в металлических нанотрубках проявляется при энергии возбуждения лазера 633 нм.

Нарушение идеальной графеновой решетки может приводить к возникновению дефектов, которые изменяют свойства материалов. Наличие дефектов и функциональных групп в графеновой структуре приводит к появлению новых мод в спектрах КРС. Наиболее заметным пиком, вызванным дефектами, является так называемая D-мода в области ~1250–1450 см⁻¹ [111].

Фосфор имеет колебания в области 250–600 см⁻¹. При этом в зависимости от формы спектра можно утверждать об образовании той или иной аллотропной модификации. Поэтому спектроскопия КРС является удобным и надежным методом идентификации присутствия тех или иных веществ в составе материала, позволяет определить влияние модификации ОУНТ на плотность дефектов и легирование, а также определить структуру фосфора.

Термический анализ. Для определения термической стабильности материалов и химического состава был проведен ТГА и анализ выделяющихся газов с использованием масс-спектрометрии. Измерения проводились на приборе NETZSCH STA 449F1 Jupiter (Selb/Bayern, Germany). Образец помещался в открытый тигель из Al₂O₃ и нагревался в токе аргона (40 мл/мин) или гелия (20 мл/мин) от комнатной температуры до 1000 °C со скоростью 10 °C/мин. Ионизатор электронного удара работал при энергии 70 эВ. Ионные токи выбранных массовых/зарядовых чисел (m/z) контролировались в режиме многоионного детектирования со временем сбора 0,1 с для каждого канала. Погрешность определения массы \pm 0,1 мкг. Данные были получены канд. хим. наук Плюсниным П. Е. в ИНХ СО РАН.

Низкотемпературная адсорбция азота. Пористая структура была проанализирована методом адсорбции азота на газовом сорбционном анализаторе Quantachrome's Autosorb iQ при 77 К. Первоначально соединение активировали в динамическом вакууме при 150 °C в течение 8 ч. Изотермы адсорбции-десорбции азота были измерены в диапазоне относительных давлений от 10⁻⁵ до 0,995. Удельная площадь поверхности и распределение объема пор рассчитывались на основе данных, полученных с использованием традиционного метода Брунауэра-Эммета-Теллера (БЭТ) и подхода ТФП. Измерения были проведены канд. хим. наук Коваленко К. А. в ИНХ СО РАН.

Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия. Определение поверхностного элементного состава и химического состояния атомов полученных материалов проводили методами РФЭС и NEXAFS. Эти методы позволяют получить информацию об электронной и химической структуре как в приповерхностных, так и в объемных областях вещества [112,113].

Измерение РФЭС С 1s-спектров проводилось в интервале 280–310 эВ, а спектры Р 2р были получены в интервале энергий 128–138 эВ. Энергетическое положение спектров привязывалось по положению линии золота Au $4f_{7/2}$ при 84,0 эВ. Энергетическая привязка и нормировка спектров проводились с использованием программы Origin 9. Вычитание фона и разложение спектров на компоненты осуществлялось в рамках программы CasaXPS. Из полученных экспериментальных кривых вычитался фон по методу Ширли [114]. Аппроксимация спектров химически модифицированных углеродных соединений проводилась с учетом химически неэквивалентных атомов углерода, количество компонент определялось исходя из дополнительных методов анализа. Компоненты спектров образцов с малой степенью функционализации дополнительно использовали асимметричную функцию Дониака-Санджика [115]. Элементный состав определялся по обзорному РФЭС спектру, погрешность определения составляет 5%.

Измерения РФЭС спектров на лабораторном спектрометре проводились с монохроматическим возбуждением Al Ка-излучением при энергии возбуждающих фотонов 1486,7 эВ. Спектры были измерены на спектрометре FlexPS (SPECS Surface Nano Analysis GmbH, Berlin, Germany), оснащенном анализатором Phoibos 150. Остаточное давление газов в аналитической камере спектрометра составляло 10^{-9} мбар. Измерения были проведены канд. физ.-мат. наук Федоренко А. Д. и канд. физ.-мат. наук Асановым И. П. в ИНХ СО РАН.

Спектры РФЭС при энергиях 500 и 830 эВ были зарегистрированы с использованием экспериментальной станции на Российско-Германском канале Berliner Elektronenspeicherring für Synchrotronstrahlung (BESSY). РФЭС-спектры записывали с использованием электронно-энергетического анализатора PHOIBOS 150 (SPECS GmbH, Берлин, Германия). Остаточное давление газов в аналитической камере спектрометра составляло 10⁻¹⁰ мбар. РФЭС спектры валентной зоны измерялись при энергии возбуждения 100 эВ.

Метод РФЭС показал высокую чувствительность к изменениям в электронном состоянии углерода в результате его взаимодействия с литием. Эффективность in situ исследований углеродных материалов, термически литированных в вакууме, была продемонстрирована на примере высокоориентированного пиролитического графита (HOPG) [116], графена [117], пористого углеродного материала [118] и ОУНТ [113]. Такие модельные эксперименты имеют преимущества перед измерениями электрохимически литированных материалов, содержащих связующее вещество и продукты разложения электролита и окисления лития. Кроме того, литий может осаждаться на нескольких образцах одновременно, что позволяет напрямую сравнивать их взаимодействие с По окончании измерений РФЭС спектров, образцы подвергались материалом. Li воздействию паров В сверхвысоком вакууме с использованием хорошо дегазированного литиевого источника (SAES Getters), расположенного на расстоянии 15 см от поверхности образца и работавшего при токе 7,7 А. в течение 20 мин. Спектры РФЭС литированных образцов записывали сразу после осаждения лития без взаимодействия образцов с воздухом.

Измерения спектров на Русско-Германском канале BESSY II были выполнены сотрудниками лаборатории физикохимии наноматериалов ИНХ СО РАН.

Ближняя тонкая структура рентгеновского поглощения. Измерение спектров поглощения проводили с использованием экспериментальной станции на Российско-Германском канале Berliner Elektronenspeicherring für Synchrotronstrahlung (BESSY). NEXAFS спектры К-края поглощения углерода измерялись в диапазоне энергий 280–310 эВ, Р L-спектры – в диапазоне 126–144 эВ. Энергетическое разрешение монохроматора составляло около 80 мэВ. NEXAFS-спектры были получены путем регистрации полного электронного выхода внешнего рентгеновского фотоэффекта в режиме измерения тока утечки с образца при варьировании энергии падающих на него фотонов. Все измерения спектров поглощения выполнены в сверхвысоком вакууме при давлении в измерительной камере не хуже 2×10^{-8} Па. Энергетическое разрешение монохроматора в области С К-края поглощения углерода (~ 285 эВ) составляло ~ 0,1 эВ. По окончании измерений NEXAFS спектров, образцы подвергались воздействию паров Li в сверхвысоком вакууме, затем сразу же записывали спектры литированных образцов без взаимодействия образцов с воздухом.

Измерения NEXAFS спектров были выполнены сотрудниками лаборатории физикохимии наноматериалов ИНХ СО РАН.

Квантово-химические расчеты. Теоретическое моделирование проводилось в рамках ТФП. Расчеты энергий фосфорных структур, моделирование спектров КРС и изображений ПЭМ ВР выполнялись с использованием пакета AIMPRO в рамках обобщенного градиентного приближения (GGA), параметризованного функционалом Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE). Атомные орбитали фосфора описывались набором из 40 функций s-, p- и d-типа. В расчетах, учитывающих наличие углеродных нанотрубок, использовался сокращенный углеродный базис C44G* с 13 функциями на атом углерода. В расчетах структур цепочек фосфора использовался вакуумный слой толщиной 20 Å, чтобы минимизировать взаимодействия между цепочками периодической системы. Для учета Ван-дер-Ваальсовых взаимодействий при расчете полной энергии фосфора использовался подход Grimme DFT-D3. Положения атомов и величины векторов периодической решетки независимо варьировались без ограничений по симметрии до значений 10⁻⁶ a₀ (a₀ – радиус Бора) для изменения положения атомов и 10⁻⁷ На (На – Хартри) для изменения полной энергии системы. При построении двухцепочечных структур в качестве crl-[P8]P2[P9]P2[была взята исходная структура волокнистого красного фосфора с ковалентной сшивающей связью между двумя цепями. Для остальных структур была проведена глобальная оптимизация, учитывая возможные перемещения и повороты одной цепи относительно другой. При расчете энергии цепочек фосфора внутри углеродных нанотрубок параметр решетки УНТ был масштабирован так, чтобы он соответствовал вектору решетки фосфора.

Собственные значения фононов и собственные векторы в точке Г зоны Бриллюэна вычисляли следующим образом: каждый атом оптимизированной молекулярной структуры поочередно смещался в направлениях x, y и z на 0,106 Å, a силы, действующие на все атомы, оценивались аналитически. Вторая производная энергии по конечным помощью смещениям атомов определялась c конечно-разностной схемы с рассчитанных построения динамической использованием сил ДЛЯ матрицы. Интенсивности КРС были рассчитаны в приближении Плачека и уширены функциями Лоренца при построении теоретического спектра. Окончательные теоретические спектры комбинационного рассеяния были построены с лоренцевым уширением. Расчеты для объемных аллотропов фосфора показали, что лучшее согласие частот колебаний достигается в приближении PBE-D2. Расчетные положения пиков немного сдвинуты по сравнению с экспериментальными данными, что является следствием неточности функций обмена и корреляции.

Зонные расчеты были выполнены в Сколковском институте науки и технологий канд. хим. наук Рыбковским Д. В. и в Институте материалов им. Ж. Рукселя во Франции PhD Impellizzeri A. и Dr. Ewels C. P.

Изображения ПЭМ ВР были смоделированы с использованием кода MUSLI37 и программного обеспечения Gatan Microcracy Suite с использованием атомистических координат из расчетов ТФП. Хиральность ОУНТ определялась на основе хирального угла, определенного по изображению ОУНТ полученного с помощью быстрого преобразования Фурье, и диаметра с использованием графика (θ,d).

Моделирование изображений ПЭМ ВР было проведено в Испании в центре Nanogune канд. хим. наук Коротеевым В. О. и профессором Чувилиным А. Л.

Для фрагментов индивидуальных ОУНТ и волокнистого фосфора, а также Р@ОУНТ были также проведены расчеты плотности занятых электронных состояний с помощью пакета квантово-химических программ Jaguar [119] (version 10.3, Schrödinger, LLC, New York, NY, 2019). Оборванные связи по краям фрагментов были насыщены атомами водорода. Фрагмент ОУНТ (12,12) имел состав С₅₇₆Н₄₈. Положения атомов фрагменте были углерода В этом оптимизированы с использованием трехпараметрического гибридного функционала Becke [120] и корреляционного функционала Lee-Yang-Parr's [121] (метод b3lyp) и базисного набора атомных орбиталей 6-31g*. Фрагмент волокнистой двойной цепочки фосфора имел состав P₅₈H₈. Для расчета фосфора был выбран гибридный функционал m05-2x [122], параметризованный для неметаллов, с учетом дисперсионной поправки D3, разработанной Гримме [123]. Оптимизация геометрии P₅₈H₈ с использованием метода m05-2x-D3/6-31g* дала среднее расстояние связи Р–Р 0,223 нм, что согласуется с экспериментальным значением 0,222 нм [18]. Модель Р@ОУНТ была создана путем размещения оптимизированного фрагмента P₅₈H₈ в центре оптимизированного трубчатого кластера C₅₇₆H₄₈. Эта модель слишком велика для оптимизации, поэтому был проведен только самосогласованный расчет на уровне m05-2x-D3/6-31g*. РФЭС-спектры валентной полосы строились для центральных частей фрагментов во избежание влияния краевых состояний. Линии с интенсивностью, соответствующей плотности состояний занятых орбиталей, были уширены лоренцевыми функциями со значением полувысоты 0,8 эВ.

Для расчетов диффузионных барьеров и энергий адсорбции при взаимодействии с литием в качестве модели красного фосфора была выбрана ячейка P_8 , которая является основной структурной единицей волокнистого красного фосфора. Устойчивость данной структуры обусловлена координацией каждого атома фосфора с тремя соседями. Размер ячейки P_8 по диагонали составляет ~0,35 нм, поэтому подходящей моделью для ее размещения является креслообразная УНТ конфигурации (8,8) с диаметром ~1,11 нм. Данную УНТ моделировали кластером, состоящим из 5–6 гексагонов в длину; границы кластера насыщали атомами водорода. Состав кластера $C_{208}H_{32}$. Проникновение лития во внутреннюю полость УНТ возможно при наличии вакансионных дефектов в стенках. Для определения размера вакансии, которая позволяет литию проникать внутрь нанотрубки, были рассмотрены модели с двух-, трех-, и четырехатомной вакансиями. Состав соответствующих моделей $C_{206}H_{32}$, $C_{204}H_{32}$. Были рассчитаны модели с атомом лития, адсорбированном на дефекте с внешней и с внутренней стороны нанотрубки, для моделей с двухатомной и четырехатомной вакансиями определен энергетический барьер для проникновения лития внутрь УНТ.

Для исследования влияния инкапсулированного фосфора на взаимодействие УНТ с литием были проведены расчеты энергии связи моделей $C_{208}H_{32}$ и $P_8@C_{208}H_{32}$, $C_{204}H_{32}$ и $P_8@C_{204}H_{32}$ с атомом лития, адсорбированном на внешней или внутренней поверхности нанотрубки, по формуле $E_{bind} = E_{tot}(model+Li)-E_{tot}(model)-E_{tot}(Li)$, где члены в правой части формулы соответствуют полной энергии модели с литием, модели без лития и атому лития. Энергии моделей получены в результате оптимизации положений всех атомов за исключением граничных атомов водорода. Заряд на атомах рассчитывали по Малликену.

Квантово-химические расчеты были проведены главным научным сотрудником лаборатории физикохимии наноматериалов ИНХ СО РАН д-р. хим. наук Булушевой Л. Г.

2.3. Электрохимические измерения

2.3.1. Методика изготовления электродов

Навеску другого исследуемого материала (~30 мг) смешивали с 10 масс% поливинилдифторида (PVDF-2), необходимого для связывания частиц в материале и материала с медной фольгой, 10 масс% проводящей углеродной добавки Super P (сажа, нефтехимических полученная В результате частичного окисления продуктов, увеличения проводимости) и 2-3 N-метилпирролидона, необходимая для ΜЛ использующегося в качестве растворителя для дополнительной диспергации частиц. Смесь подвергали интенсивному перемешиванию стальными шариками на вибрационной мешалке в течение 1 часа. Полученную вязкую массу наносили методом прокатывания на матовую поверхность медной фольги и сушили от растворителя 12 часов при 80 °C в динамическом вакууме. Электроды диаметром 10 мм вырезали с помощью цилиндрического резака. По разнице в массе между чистыми медными подложками и подложками с нанесенным материалом определялась масса активного электродного материала, которая составляла 0,3-0,5 мг.

2.3.2. Сборка и циклирование электрохимических ячеек

Ячейки собирались в перчаточном боксе, заполненном аргоном (Рисунок 7а). Содержание воды и кислорода составляло <1 ppm.

Сборка ячеек осуществлялась из готовых промышленных деталей для электрохимической плоской ячейки типа CR2032 (Рисунок 7б). Электрохимическая ячейка состоит из крышки, пружинки, проставки, рабочего вещества (гибридный наноматериал), сепаратора, лития и нижней части. Детали были собраны последовательно, начиная с нижней части и заканчивая крышкой (Рисунок 7г).

Для исследования процессов, происходящих только с анодным материалом, в качестве противоэлектрода использовался металлический литий. В качестве электролита использовался 1 М раствор LiPF₆ 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 относительно Li/Li⁺ при разных плотностях тока (0,1–5 мАч/г) по 10 циклов при каждой приложенной плотности тока. Измерения проводились на зарядно-разрядных станциях NEWARE CT-3008 (Рисунок 7в). Для изучения процессов, протекающих в электрохимической ячейке,

строились графики зависимости удельной емкости (С) от напряжения (Е). Положения плато на разрядно-зарядных кривых соотносили с реакциями, происходящими в исследуемом материале.



Рисунок 7. (а) Изображения аргонового бокса, (б) готовых ячеек CR2032, (в) станций для циклирования ЛИА, (г) элементов электрохимических ячеек CR2032 и их названия.

2.3.3. Циклическая вольтамперометрия

Циклические вольтамперограммы (ЦВА) были получены на потенциостате/гальваностате BioLogic SP-300 на готовых полуячейках для определения процессов, происходящих в ЛИА при циклировании. Измерения проводились при скорости развертки потенциала 0,1 мВ/с в диапазоне напряжений от 10 мВ до 2,5 В. Для материалов, продемонстрировавших улучшенные электрохимические характеристики, был проведен анализ кинетики накопления заряда. Были измерены ЦВА при различных скоростях сканирования от 0,1 до 1 мВ/с. Пиковый ток (i) соответствует степенной зависимости от скорости сканирования (v):

$$i = av^b$$
 (1)
или log(i) = log(a) + blog(v), (2)

где а и b — регулируемые параметры [124]. Зависимости log(i) от log(v) представляют собой прямые линии, а наклон этих линий относительно оси х дает

значение b по формуле log(i) = log(a) + blog(v). Значение b, близкое к 0,5, указывает на то, что в электроде преобладает диффузионное поведение (полубесконечная линейная диффузия); а значение, близкое к 1, указывает на то, что в электроде процессы контролируются поверхностью (емкостной процесс) [125–129]. Значение b сильно зависит от ряда факторов, таких как потенциал, скорость развертки и механизмы накопления заряда [130]. Соответствующие токовые вклады от процесса интеркаляции и емкостного вклада можно рассчитать с помощью следующего уравнения:

$$i = k_1 v + k_2 v^{1/2} \tag{3}$$

или
$$i/v^{1/2} = k_1 v^{1/2} + k_2,$$
 (4)

где k₂v^{1/2} представляет вклад процесса ионной интеркаляции, а k₁v представляет собой емкостной вклад [131,132].

Значения пикового анодного/катодного тока связаны с коэффициентом диффузии для любой отдельной окислительно-восстановительной реакции уравнением Рэндлса-Шевчика:

$$i=2,69\cdot10^{5}n^{3/2}AD^{1/2}Cv^{1/2},$$
 (5)

где А — площадь электрода в см², D — коэффициент диффузии в см²/с, C — концентрация Li в моль/см³, v — скорость сканирования в B/c, i — пиковый ток в A, a n — число электронов, обратимо участвующих в окислительно-восстановительной реакции [133].

2.3.4. Спектроскопия электрохимического импеданса

Измерения спектров электрохимического импеданса (ЭИС) проводились с использованием прибора BCS-805 (Biologic, Seyssinet-Pariset, Франция). Спектры ЭИС регистрировались при потенциале открытой ячейки 2,5 В при переменном напряжении с амплитудой 5 мВ в диапазоне частот 0,05 Гц – 10 кГц. Данные были получены в виде спектра импеданса в координатах Найквиста. Моделирование спектров импеданса осуществлялось в программе EC-Lab software.

Коэффициент диффузии D ионов лития рассчитывался в соответствии с уравнением:

$$D = \frac{R^2 T^2}{2A^2 n^4 F^4 C^2 \sigma^2},$$
 (6)

где R – универсальная газовая постоянная, T – абсолютная температура, A – площадь поверхности электрода, n – число перенесенных электронов, F – постоянная Фарадея, C – концентрация лития, σ – фактор Варбурга (W) [134].

2.4. Заключение к Главе 2

Во второй главе описаны методы очистки и методики изменения структуры ОУНТ, синтеза гибридных материалов на основе ОУНТ и фосфора, очистки полученных гибридных материалов от поверхностного фосфора. Описаны процедуры подготовки электродных материалов, сборки и циклирования модельных литиевых полуячеек. Приведены использованные методы исследования структуры, химического состава и морфологии получаемых материалов, такие как РЭМ, ПЭМ, КРС-, ИК-, РФЭС- и NEXAFS-спектроскопия, методики электрохимических измерений и расчетов кинетики накопления заряда. Описаны квантово-химические расчеты, проводимые для расшифровки структуры инкапсулированного фосфора, а также для выявления электронных взаимодействий между компонентами гибридного материала.

Глава 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

3.1. Исследование ОУНТ с открытыми концами

Первым этапом при реализации поставленных целей и задач стала подготовка материала чистых ОУНТ с открытыми концами. Открытие концов ОУНТ необходимо для обеспечения проникновения фосфора во внутреннюю полость нанотрубки и для дальнейшей диффузии лития при электрохимическом циклировании.

Анализ имеющихся литературных данных показал, что эксперименты по заполнению УНТ фосфором осуществляются преимущественно с и использованием белого фосфора либо из расплава при низких температурах (50 °C), либо методом испарения-конденсации при температурах, не превышающих 500 °C. Использование же более высокой температуры синтеза и избытка фосфора по отношению к ОУНТ будет способствовать созданию более высокого давления насыщенных паров и как следствие позволит получить более высокую степень заполнения УНТ. Кроме того, мы полагаем, что важным условием является медленное охлаждение синтезированного материала, которое будет способствовать лучшей кристаллизации фосфора во внутренней полости нанотрубки.

В процессе синтеза часть фосфора конденсируется на внешней поверхности УНТ. Этот незащищенный стенками УНТ может окисляться на воздухе и ухудшать свойства материала. Предлагаемые в литературе методы очистки не приводят к эффективному удалению фосфора с поверхности УНТ. Поэтому поиск эффективного подхода к очистке от поверхностного фосфора является важной задачей. А исследования влияния окисленных состояний фосфора на поверхности в литературе не представлено.

3.1.1. Влияние температуры синтеза на заполнение ОУНТ фосфором

Прежде чем перейти к обсуждению влияния температуры синтеза на взаимодействие ОУНТ и фосфора, рассмотрим более подробно спектры КРС исследуемых ОУНТ. Спектры КРС демонстрируют типичные для ОУНТ особенности, а именно: радиальные дыхательные моды, D-полосу, вызванную беспорядком, тангенциальную G-полосу и двухфононную 2D-полосу (Рисунок 8a) [135]. Пики РДМ около 130 и 150 см⁻¹ соответствуют ОУНТ с диаметрами ~1,93 и ~1,67 нм соответственно [13]. При возбуждении на длине волны 514 нм в резонансе находятся полупроводниковые ОУНТ, что приводит к расщеплению G-моды на пики G_{LO}^+ при ~1594 см⁻¹ и G_{TO}^+ при

~1576 см⁻¹ соответствующие колебаниям углеродной решетки в продольном и поперечном направлениях. Интенсивность D-полосы относительно G-полосы незначительна, что свидетельствует о высоком качестве исходных очищенных ОУНТ и отсутствии дополнительных дефектов, которые могут возникнуть во время процедуры очистки.



Рисунок 8. Спектры КРС для исходных ОУНТ и после термического воздействия tOУHT.

Во время высокотемпературного процесса синтеза ОУНТ также могут претерпевать изменения структуры, такие как образование новых внутренних трубок внутри ОУНТ, что может привести к появлению новых низкочастотных пиков в спектрах КРС. Чтобы проверить это, мы подготовили образец нанотрубок в тех же условиях, которые использовались для заполнения фосфором, но без его присутствия в ампуле. Полученные спектры КРС термически обработанных tOУHT не показывают изменения основных полос ОУНТ. Кроме того, наблюдается сохранение РДМ-моды (Рисунок 86), что говорит о сохранении целостности тубулярной структуры ОУНТ. Появления новых пиков, которые могли бы быть связаны с образованием двухслойных ОУНТ, также не наблюдается.

Колебания фосфора находятся в диапазоне частот 200-600 см⁻¹ и не пересекаются с колебаниями ОУНТ, что позволяет относить появление новых пиков в этой области к присутствию фосфора в образцах.

На сегодняшний день в литературе имеются эксперименты по заполнению ОУНТ белым фосфором при температуре 50 °C [39,40]. По данным РФЭС, содержание элементного фосфора, т.е. фосфора, защищенного окружающей оболочкой нанотрубки, достигало 5 ат% и не зависело от размера полости нанотрубки. Мы исследовали влияние

температуры (200, 600 и 800 °C) испарения белого фосфора на заполнение и формируемую внутри ОУНТ структуру. Более высокая температура синтеза была выбрана с целью увеличения давления паров фосфора в ампуле, способствующего более эффективному заполнению ОУНТ.

На Рисунке 9 показаны спектры КРС продуктов синтеза и их сравнение со спектрами эталонных образцов белого и красного фосфора и ОУНТ в диапазоне от 200 до 625 см⁻¹. Спектр белого фосфора имеет три пика, расположенных при 360, 457 и 597 см⁻¹. Согласно расчетам ТФП, первый пик соответствует деформационной моде E, а более высокочастотные пики связаны с симметричными модами растяжения в тетраэдре $P_4 - F_2$ и A₁ [14]. Спектр КРС красного фосфора имеет форму, характерную для аморфной модификации [136,137]. Набор малоинтенсивных пиков в области от 200 до ~320 см⁻¹ соответствует колебаниям восьмичленного каркаса P₈, а широкая полоса между 320 и 490 см⁻¹ обусловлена валентными модами P–P в цепочечных структурах, содержащих клетки P₈ и P₉ [103]. Эти клетки рассматриваются как основные строительные единицы аморфного красного фосфора [22]. Спектр ОУНТ (нижняя кривая на Рисунке 9) не имеет особенностей в интересующей области; поэтому все пики, появившиеся в спектрах ОУНТ, заполненных фосфором, являются признаками фосфорных структур.



Рисунок 9. Спектры КРС, измеренные в диапазоне от 200 до 625 см⁻¹ для контрольных образцов белого и красного фосфора, образцов Р@ОУНТ синтезированных при 200, 600 и 800 °C, и исходных ОУНТ.

КРС-спектр образца, синтезированного при 200 °С (Р@ОУНТ 200), демонстрирует два узких пика при 457 и 597 см⁻¹ (Рисунок 9), соответствующих валентным колебаниям молекул Р₄. Низкочастотный пик наблюдается в регионе между 320 и 490 см⁻¹ и перекрывается с колебаниями красного фосфора. Поскольку эти колебания менее интенсивны, чем колебания P₄, мы предполагаем, что образец P@OУHT 200 содержит преимущественно белый фосфор. Отсутствие отчетливых пиков колебаний красного фосфора указывает на то, что этот аллотроп только начинает формироваться при 200 °С и его звенья еще не связаны в длинные полимерные цепочки. Спектры КРС образцов Р@ОНУТ 600 и Р@ОУНТ 800 имеют форму, аналогичную спектру красного фосфора, но более четкие максимумы в диапазоне 320-490 см⁻¹. В спектре КРС волокнистого фосфора (тип IV) наблюдались интенсивные полосы при 352, 372 и 468 см⁻¹ с теми же относительными интенсивностями [138], что и в нашем случае. Волокнистый красный фосфор состоит из параллельно расположенных двух цепочек, сшитых мостиком из двух атомов фосфора, прикрепленных к клеткам Р9 [18]. Образцы красного фосфора (Рисунок 5, Precryst) и Р@ОУНТ 800 были синтезированы в схожих условиях, и различия в их спектрах КРС позволяют предположить, что ОУНТ влияют на кристаллизацию фосфора. Спектры Р@ОУНТ 600 и Р@ОУНТ 800 практически совпадают. Следовательно, при испарении-конденсации белого фосфора в интервале температур от 600 до 800 °С формируются одни и те же формы фосфора, однако выход этих форм может различаться. Из обзорных спектров РФЭС (Рисунок 10) было определено соотношение Р/С, которое составило 0,39 для Р@ОУНТ 600 и 0,77 для Р@ОУНТ 800. Поскольку в обоих случаях использовались одни и те же навески ОУНТ и белого фосфора, можно сделать вывод, что образец, синтезированный при более высокой температуре 800 °C, содержит больше количество фосфора.



Рисунок 10. Обзорные РФЭС-спектры для образцов Р@ОУНТ_600 и Р@ОУНТ_800 измеренные при энергии возбуждения 1486,7 эВ.

На Рисунке 11 представлены изображения ПЭМ ВР индивидуальных ОУНТ или собранных в пучки небольшого размера. Образец $P@OYHT_200$ содержит как пустые (Рисунок 11а), так и заполненные (Рисунок 11б) нанотрубки. Перекрытие двух стенок ОУНТ создает узоры из сопряженных шестиугольников (Рисунок 11а) или наклонных полос (показано овалом на Рисунке 11в). Инкапсулированный фосфор образует длинные цепи, выровненные вдоль оси нанотрубки (Рисунки 11б, д) или неупорядоченные структуры агломерированных атомов (Рисунок 11г). Количество инкапсулированных цепочек фосфора, вероятно, не зависит от температуры синтеза, поскольку тройные цепочки наблюдались на изображениях образцов, синтезированных при 200 °С (Рисунок 11б), 600 °С (Рисунок 11в) и 800 °С (Рисунок 11д). Появление одинарных, двойных и тройных цепочек в образце $P@OYHT_800$ связано с различным диаметром нанотрубок-хозяев (Рисунок 11д). Изменение структуры фосфора вдоль одной и той же OУHT (показано угловой стрелкой на Рисунке 11в) может быть связано с несовершенством структуры цепочек или их вращением внутри OУHT под действием электронного пучка [103].





Исследование образцов методом ПЭМ ВР показало образование хорошо упорядоченных цепочек фосфора внутри ОУНТ при всех используемых температурах и даже при 200 °C. Этой температуры достаточно для испарения молекул Р₄ и создания достаточного давления паров фосфора для заполнения полости ОУНТ. Однако некоторые из нанотрубок остались пустыми (показано овалом на Рисунке 11а). Использование более высокой температуры приводит к более эффективному заполнению из-за создаваемого в ампуле повышенного давления.

Полученные изображения ПЭМ ВР для фосфор-заполненных нанотрубок были также использованы для оценки диаметров ОУНТ (Рисунок 12). В выборке из 16 заполненных нанотрубок (Таблица 2) наблюдается формирование от одиночных до четверных цепочек, при этом одна одиночная цепь находится в небольшой полости диаметром 1,37 нм. Наибольшая часть представляет собой двойные цепочки в полостях от 1,60 до 1,88 нм и тройные цепочки от 2,12 до 2,38 нм. Обнаружен также пример формирования четырехцепочечной структуры в полости большего диаметра 2,86 нм.



Рисунок 12. Изображения ПЭМ ВР показывающие фосфор-заполненные ОУНТ разного диаметра с разным количеством видимых включенных цепочек фосфора.

Таблица 2. Наблюдаемые на Рисунке 12 углеродные нанотрубки с разным количеством видимых фосфорных цепочек внутри в зависимости от диаметра ОУНТ.

Количество цепочек Р	D _{оунт} , нм	Рисунок 12
2	1,60	а
2	1,65	б
2	1,68	В
2	1,74	Г
2	1,77	Д
2	1,81	Д
2	1,84	e
2	1,88	Ж
3	2,12	3
3	2,21	И
3	2,23	К
3	2,35	Л
3	2,37	М
3	2,38	В
4	2,86	К

Моделирование спектров КРС и изображений ПЭМ ВР

Определение структуры инкапсулированных цепочек использованы расчеты ТФП. Использовали следующие критерии: наименьшая энергия образования структуры фосфора, соответствие теоретического спектра КРС экспериментально измеренному, соответствие смоделированного изображения ПЭМ ВР полученному экспериментально.

В качестве 1D-цепочек фосфора были рассмотрены структуры [P8]P2[P9]P2[(строительный блок волокнистого красного фосфора, red-P), а также [P8]P4(4)[, [P10]P2[, [P12(4)]P2 и более простая структура P8]P2. Расчеты показали, что конфигурацией с самой низкой энергией является структура с ковалентно-связанными двумя цепочками crl-[P8]P2[P9]P2[– структура волокнистого красного фосфора. Близкой по энергии является система из двух цепочек P8]P2. Структурное сходство и близкая энергетика между этими двумя структурами предполагают, что двухцепочечные фосфорные системы на практике могут представлять собой смесь двух структур с различным количеством межцепочечных связей.

Анализ изображений ПЭМ ВР показал преимущественно формирование трех цепочек фосфора внутри нанотрубок. Из соображений заполнения доступного пространства можно предположить, что внутренний канал нанотрубок диаметром 2,03–2,45 нм может вместить семь цепочек фосфора, которые в проекции на изображениях ПЭМ ВР могут выглядеть как три цепочки. Поскольку внутри этих нанотрубок недостаточно места для четырех двойных цепей crl-[P8]P2[P9]P2[, были рассмотрены три двойные цепи crl-[P8]P2[P9]P2[с одной дополнительной одинарной цепочкой P8]P2 (общая структура далее обозначается как crl-[P8]P2[P9]P2[*).

Ha Рисунке 13 сравнение смоделированных изображений показано прогнозируемых 7-цепочечных структур Р8]Р2 (Рисунки 13а, б) и crl-[P8]P2[P9]P2[* (Рисунок 13г, д) с экспериментальным микроскопическим изображением (Рисунок 13в). Прекрасное совпадение с точностью более 0,1 Å можно увидеть со структурой P8]P2. Экспериментальная нанотрубка на Рисунке 13в имеет диаметр 2,05 нм, поэтому структура будет более предпочтительной. Однако возможность формирования crl-P8]P2 [P8]P2[P9]P2[* нельзя исключать, поскольку ЭТИ цепочки могут быстро трансформироваться в P8]P2 во время визуализации, так как сшивающие группы P2 достаточно нестабильны под действием электронного пучка.



Рисунок 13. Модельные и экспериментальные изображения ПЭМ ВР для Р@ОУНТ: (a) Вид P8]P2@(28,0)OУНТ вдоль оси нанотрубки; (б) Модельное изображение ПЭМ ВР P8]P2@(28,0)OУНТ перпендикулярно оси нанотрубки; (в) Экспериментальное изображение ПЭМ ВР образца Р@ОУНТ (диаметр 2,05 нм) полученное с экспозицией 1 с; (г) Модельное изображение ПЭМ ВР crl-[P8]P2[P9]P2[*@(29,0)OУНТ перпендикулярно оси нанотрубки; (д) Вид crl-[P8]P2[P9]P2[*@(29,0)OУНТ вдоль оси нанотрубки.

Дополнительно подтверждение формирования цепочечных структур фосфора внутри ОУНТ было получено из результатов моделирования КРС-спектров. Отдельное рассмотрение структур P8]P2 (Рисунок 14а) или crl-[P8]P2[P9]P2[(Рисунок 14б) не описывает все экспериментально наблюдаемые особенности в спектрах КРС. Лучшее согласие с экспериментом показала комбинация этих двух структур (Рисунок 14в). Особый интерес представляет мода при 251 см⁻¹, характерная для двойных цепочек crl-[P8]P2[P9]P2[. Она соответствует Р–Р растяжению сшивающей связи между цепочками (см. вставку на Рисунке 14б) и может использоваться в качестве отличительного признака такого сшивания.



Рисунок 14. Теоретические (красные линии) спектры КРС, рассчитанные с использованием приближения Плачека для (а) P8]P2, (б) двойных цепочек crl-[P8]P2[P9]P2[и (в) суперпозиции P8]P2 и crl-[P8]P2[P9]P2[, наложенные на экспериментальные данные (черные линии). Спектры нормированы по наиболее интенсивному пику в диапазоне 300–400 см⁻¹. На вставке Рисунка (б) показана мода при 251 см⁻¹, локализованная на сшивающей группе P2 в структуре crl-[P8]P2[P9]P2[.

Таким образом, было показано, что в полостях нанотрубок среднего диаметра (1,6– 2,9 нм) фосфор преимущественно образует смесь 1D-цепочек P8]P2 и crl-[P8]P2[P9]P2[– структурной единицы волокнистого красного фосфора.

Экспериментальные результаты и моделирование структур опубликовано в виде двух работ: «Simulated Raman spectra of bulk and low-dimensional allotropes» // Physical Chemistry Chemical Physics. Volume 23, Issue 111, 16611-16622, 2021 (doi:10.1039/d1cp02636d) и «"Missing" one-dimensional red-phosphorus chains encapsulated within single-walled carbon nanotubes» // ACS Nano, Volume 16, Issue 4, 6002-6012, 2022 (doi:10.1021/acsnano.1c11349). 3.1.2. Очистка гибридных материалов от поверхностного фосфора

Анализ ПЭМ-изображений образцов фосфор-заполненных ОУНТ с использованием белого фосфора, синтезированных при разных температурах, выявил большее количество заполненных ОУНТ при 800 °С. Спектроскопия КРС показала образование волокнистого красного фосфора при этой температуре (Рисунок 9). Поскольку при такой высокой температуре синтеза нет необходимости использовать опасный белый фосфор в качестве прекурсора, то все дальнейшие эксперименты были проведены с аморфным красным фосфором.

Взаимодействие фосфора с УНТ приводит не только к их заполнению, но и к осаждению фосфора на внешней поверхности нанотрубки. По литературным данным белый фосфор имеет наилучшую растворимость в CS₂ (100 г белого фосфора растворяется в 100 г CS₂ [139]), поэтому обычно его используют для очистки внешней поверхности УНТ [35,99]. Однако сероуглерод чрезвычайно огнеопасен и токсичен. Нагt и др. удаляли внешние окисленные формы фосфора путем перемешивания образца в воде [39,40], что приводило лишь к окислению белого фосфора на поверхности.

В процессе испарения-конденсации на поверхности нанотрубки образуется не только налет из белого фосфора, который мгновенно окисляется на воздухе с образованием оксидов фосфора, но и возможна кристаллизация структур красного фосфора благодаря темплатному эффекту поверхности нанотрубки. Таким образом, важно было подобрать универсальные и эффективные условия очистки, позволяющие удалять различные формы фосфора с поверхности, не приводя к вымыванию фосфора из внутренней полости. Мы исследовали три распространенных растворителя: этанол, концентрированную HNO₃ и разбавленный раствор NaOH. В литературе сообщается об эффективном растворении оксидов фосфора этанолом, а с азотной кислотой и раствором щелочи фосфор взаимодействует по следующим реакциям:

 $\begin{array}{l} P+5HNO_{3}(\kappa) \rightarrow H_{3}PO_{4}+5NO_{2}+H_{2}O\\ \\ 4P+3NaOH+3H_{2}O \rightarrow 3NaH_{2}PO_{2}+PH_{3}\uparrow \end{array}$

Полученные продукты реакции переходят в раствор и смываются многократным промыванием водой.

Эффективность очистки контролировали методом РФЭС (Рисунок 15). Основные сигналы наблюдаются от углерода, кислорода и фосфора. Содержание фосфора в исходном образце составляет ~9 ат% (~20 масс%) и не изменяется после обработки

образца этанолом. Обработка разбавленным NaOH снижает содержание фосфора чуть более чем вдвое и существенно снижает содержание кислорода. Обработка в концентрированной азотной кислоте приводит к наиболее сильному снижению содержания фосфора в образце до 2 ат%.



Рисунок 15. (а) Обзорные РФЭС-спектры и (б) РФЭС Р 2р спектры образцов Р@ОУНТ до и после обработки различными растворителями (слева показано содержание фосфора в образцах). Спектры измерены при энергии возбуждения 830 эВ.

На Рисунке 15б представлены РФЭС Р 2р-спектры образцов до и после обработки в различных растворителях. В спектре Р 2р исходного образца (Р@ОУНТ-1) наблюдается дублет с максимумом Р 2р_{3/2} при 130,2 эВ, соответствующий элементному фосфору, в том числе связям Р–Р [36,140]. Широкий пик при 134,2 эВ соответствует окисленным формам фосфора. Этот пик описывается двумя дублетами при 134,0/134,8 эВ и 133,3/134,2 эВ. Согласно литературным данным, положение пика смещается в сторону более высоких энергий связи по мере увеличения степени окисления фосфора [141,142]. Таким образом, более высокоэнергетический дублет был отнесен к состояниям фосфора в максимальной степени окисления Р⁺⁵, таким как фосфорная кислота, метафосфорная кислота, остатки которых могут быть связаны с углеродной нанотрубкой. Дублет с более низкими энергиями связи компонентов можно отнести к менее окисленным формам фосфора Р⁺³, таким как H₃PO₃. Расчетная доля окисленных форм фосфора в Р@ОУНТ-1 составляет около 66% от общего количества. Окисление происходит при взаимодействии фосфора,

конденсированного на внешней поверхности ОУНТ, с молекулами O₂ и H₂O, присутствующими в лабораторном воздухе при открытии ампул и извлечении образцов [143]. Интегральная интенсивность пика окисленного фосфора практически не меняется в спектре Р 2р для образца Р@ОУНТ-1 этанол и составляет 61%, однако доля менее окисленных частиц увеличивается. Компонент от окисленных форм фосфора составляет около 86% интегральной интенсивности в спектре Р@ОУНТ-1 HNO₃. Ранее сообщалось, что обработка УНТ концентрированной азотной кислотой приводит к раскрытию кончиков нанотрубок, образованию отверстий в их боковых стенках и внедрению кислородсодержащих функциональных групп [144,145]. Поскольку содержание фосфора в Р@ОУНТ-1 HNO₃ существенно ниже, мы предполагаем, что такая обработка приводит к вымыванию фосфора из внутренней полости ОУНТ через вновь образовавшиеся дефекты в их стенках. Окисление инкапсулированных цепочек фосфора подтверждается высокой интенсивностью дублета при 132,24/133,08 эВ в спектре Р@ОУНТ-1 HNO₃. Эта фосфорным энергия связи относится К полимерам, имеющим на краях кислородсодержащие группы [146]. Эти состояния фосфора также присутствуют в небольших количествах в образцах Р@ОУНТ-1 этанол и Р@ОУНТ-1 NaOH из-за проникновения молекул растворителя в полость ОУНТ через открытые концы. Согласно образец Р@ОУНТ-1 NaOH содержит наименьшее количество данным РФЭС, окисленного фосфора. Расчетное содержание элементного фосфора составляет ~2,6 ат%, что несколько ниже, чем ~3,0 ат% для неочищенного Р@ОУНТ-1. Таким образом, с помощью РФЭС был подобран лучший растворитель для очистки Р@ОУНТ-1, позволяющий селективно удалять фосфор с поверхности.

Для подтверждения удаления окисленного фосфора обработкой в 2,5 М растворе NaOH были также измерены ИК-спектры. В диапазоне 500–1500 см⁻¹ в спектре образца Р@ОУНТ-1 без процедуры очистки наблюдаются интенсивные полосы около 1000 и 1155 см⁻¹ (Рисунок 16). Согласно литературным данным, первая полоса соответствует колебаниям фосфора, однократно связанного с кислородом в различных функциональных группах (v P–O, δ P–O–C, δ P–O–P, δ H–P–O), а вторая – колебаниям связи P=O [147]. Такие же колебания наблюдаются в ИК-спектре коммерческого красного фосфора (P_{red}), используемого для заполнения (Рисунок 16). В спектре перекристаллизованного фосфора (P_{recryst}) интенсивность полосы, обусловленной колебаниями связи P–O, значительно уменьшается. Мы предполагаем, что фосфор, осажденный на внешней поверхности

ОУНТ в процессе синтеза, имеет аморфную структуру и быстро окисляется на воздухе с образованием оксидов фосфора [36]. Спектр образца Р@ОУНТ-1_NaOH имеет незначительные колебания связей Р–О и Р=О (Рисунок 16). Относительная интенсивность колебаний связи С=С при 1642 см⁻¹ в этом спектре аналогична спектру исходных ОУНТ, используемых в качестве матрицы для внедрения фосфора.



Рисунок 16. ИК-спектры исходных ОУНТ, Р@ОУНТ-1 до и после очистки в NaOH, коммерческого (P_{red}) и перекристаллизованного (P_{recryst}) красного фосфора.

Исследование методом ПЭМ также подтверждает эффективность очистки в NaOH (Рисунок 17). Образец Р@ОУНТ-1 содержит множество темных наночастиц, которые, скорее всего, соответствуют фосфору (Рисунок 17а). Обработка в щелочи позволяет удалить большую долю наночастиц с поверхности, что говорит об эффективности предложенной методики (Рисунок 17б).



Рисунок 17. ПЭМ-изображения фосфорсодержащих ОУНТ (а) до и (б) после очистки в растворе гидроксида натрия.

Изображения РЭМ показывают, что образец Р@ОУНТ-1 имеет волокнистую структуру, однако отдельные пучки нанотрубок сложно различить (Рисунок 18а). Это связано с покрытием поверхности нанотрубок фосфором. После очистки пучки нанотрубок становятся хорошо видны для образца Р@ОУНТ_NaOH (Рисунок 18б), что подтверждает эффективность использованной процедуры очистки. ЭДС-картирование показывает различия между образцами до (Рисунок 18в) и после (Рисунок 18г) очистки в щелочи. Видно, что в первом случае присутствуют области агломерации фосфора, которые могут соответствовать поверхностным наночастицам фосфора. После очистки фосфор равномерно распределен по всему образцу.



Рисунок 18. (а, б) РЭМ-изображения и (в, г) соответствующее элементное распределение углерода (красный) и фосфора (зеленый) для (а, в) Р@ОУНТ-1 и (б, г) Р@ОУНТ_NaOH.

Учитывая все вышеизложенные данные, мы пришли к выводу, что раствор гидроксида натрия является подходящим растворителем для очистки поверхности нанотрубок от фосфора.

Полученные результаты опубликованы в работе «Doping of carbon nanotubes with encapsulated phosphorus chains» // Inorganic Chemistry, Volume 61, Issue 25, 9605–9614, 2022 (doi:10.1021/acs.inorgchem.2c00979).

3.1.3. Увеличение степени заполнения ОУНТ фосфором

Для увеличения степени заполнения ОУНТ мы перешли к использованию Hобразных ампул (Рисунок 4). В этом случае ОУНТ и фосфор пространственно разделены. При нагревании фосфор переходит в газовую фазу и свободнее перемещается в область с более низким давлением паров – к ОУНТ. Высокая температура синтеза обеспечивает разрушение полимерной структуры красного фосфора с образованием молекулярной формы, которая легко втягивается во внутреннюю часть нанотрубок за счет капиллярного эффекта. При охлаждении фосфор конденсируется внутри ОУНТ, а избыточный фосфор осаждается в основном на стенках ампулы, что видно на изображениях ампул после синтеза в виде белого налета (Рисунок 4б). Несмотря на то что после синтеза поверхность образца выглядела заметно чище, некоторое количество фосфора все же остается на поверхности. Удаление этого остаточного фосфора проводили предложенной выше обработкой в NaOH. Полученный образец обозначен как Р@ОУНТ.

ТГА исходных ОУНТ и фосфор заполненных Р@ОУНТ демонстрирует разное термическое поведение. Производная термогравиметрической кривой (ДТГ) исходных ОУНТ демонстрирует пик при ~80 °C (Рисунок 19а, кривая 1), что связано с десорбцией молекул воды. Незаполненные ОУНТ теряют ~5% массы в диапазоне от 40 до 1000 °C (Рисунок 19а, кривая 1), при этом основная потеря массы наблюдается в диапазоне 40–200 °C и связана с удалением кислородсодержащих групп.

Термическое разложение P@OУHT (Рисунок 19а, кривая 2) происходит в несколько стадий. Первая стадия в диапазоне 40–210 °C соответствует удалению молекул воды и потере ~3,1 масс%. Вторая стадия в диапазоне 210–325 °C приводит к потере массы на 3,6 масс%. В этом случае основным газообразным продуктом является PH₃, о чем свидетельствует наличие ионных токов m/z=34 (PH₃), m/z=33 (PH₂) и m/z=31 (P) в масс-спектре (Рисунок 196). Третья стадия в интервале температур от 325 до 600 °C

сопровождается потерей массы на 19,2 масс%. Присутствие ионных токов с m/z=31 (P) и m/z=62 (P₂) свидетельствует об испарении фосфора. Содержание фосфора, рассчитанное из данных ТГА в P@OУHT, составляет ~23 масс% (10 ат%). Дальнейшая потеря массы при температурах выше 550 °C связана с удалением кислородсодержащих групп с поверхности образца.



Рисунок 19. (а) Кривые ТГА и ДТГ для исходных ОУНТ (кривые 1 и 1') и Р@ОУНТ (кривые 2 и 2'); (б) кривые ионного тока выделяющихся газов при разложении Р@ОУНТ.

Обзорный РФЭС спектр образца Р@ОУНТ демонстрирует пики от углерода, фосфора, кремния и кислорода (Рисунок 20). Присутствие кремния в образце (<2 ат%) связано с попаданием осколка от кварцевой ампулы в процессе извлечения материала на воздух после синтеза. Содержание фосфора в образце составляет ~9 ат%. Это значение хорошо согласуется с данными ТГА, указывая на равномерное распределение фосфора в образце. Таким образом, использование Н-образной ампулы позволило увеличить соотношение Р:С в синтетической смеси, что в совокупности с увеличенным временем синтеза привело к повышению степени заполнения ОУНТ фосфором в два раза, по сравнению с результатами, полученными в прямой ампуле.



Рисунок 20. Обзорный РФЭС-спектр образца Р@ОУНТ (очищенного с помощью NaOH), измеренный при 830 эВ. В таблице приведены атомные концентрации углерода, кислорода и фосфора.

3.1.4. Подтверждение заполнения ОУНТ фосфором

Подтверждение заполнения ОУНТ и изучение распределения фосфора проводили с использованием HAADF-STEM и ЭДС-картирования (Рисунок 21). На Рисунке 21а представлено HAADF-изображение пучка нанотрубок. Яркие полосы вдоль оси пучка соответствуют фосфору, поскольку этот элемент тяжелее углерода. Наложение карт распределения фосфора и углерода демонстрирует сигнал от фосфора (зеленый), который равномерно распределен по длине пучка, и чередуется с сигналом углерода (красный) в поперечном направлении (Рисунок 216). Такое распределение фосфора указывает на его расположение во внутренних полостях нанотрубок или между соседними нанотрубками.





ЭДС-анализ, проведенный перпендикулярно оси пучка (вставка на Рисунке 21в), обнаружил более низкую долю фосфора по сравнению с углеродом (Рисунок 21в). Содержание фосфора, определенное по данным ЭДС (Рисунок 21г), составляет ~6 ат% (15 масс%). Тот факт, что профиль углерода шире (Рисунок 21в), подтверждает отсутствие фосфора на поверхности пучка ОУНТ. Профиль фосфора является периодическим из-за ограничивающего эффекта углеродных стенок, а снижение интенсивности сигнала фосфора сопровождается пиком от углерода. Кроме того, фосфор располагается вдоль пучков нанотрубок, что подтверждает их успешное заполнение.

3.1.5. Выявление взаимодействия между фосфором и ОУНТ

РФЭС С 1s спектр исходных ОУНТ демонстрирует асимметричный пик, расположенный при ~284,5 эВ (Рисунок 22а), соответствующий sp²-гибридизованному
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 [148,149]. Подобный сдвиг ранее наблюдался после покрытия углеродных нанотрубок MoS_2 (на 0,15 эВ) [148], образования внутри нанотрубок кристаллов хлорида ртути (I) (на 0,2 эВ) [150] или хлорида серебра (на 0,36 эВ) [149]. Этот эффект ранее не наблюдался при инкапсуляции фосфора [151], что свидетельствовало об отсутствии легирования. В данном случае, в соответствии с наблюдаемым сдвигом, нанотрубки отдают электронную плотность инкапсулированному фосфору.



Рисунок 22. (а) РФЭС С 1s спектры исходных ОУНТ и Р@ОУНТ, измеренные при энергии возбуждения 830 эВ. (б) Спектры КРС исходных ОУНТ и заполненных фосфором ОУНТ до и после очистки (обозначены как Р@ОУНТ/Р и Р@ОУНТ, соответственно). Области фосфора и 2D-моды представлены с увеличением в 10 и 5 раз, соответственно.

Спектр КРС (Рисунок 22б) исходного образца демонстрирует типичные для ОУНТ особенности, такие как РДМ-моды, тангенциальная G-мода и двухфононная 2D-мода. Интенсивность D-моды пренебрежимо мала по сравнению с G-модой в спектрах образцов ОУНТ и Р@ОУНТ. Следовательно, исходные ОУНТ содержат небольшое количество дефектов, а дальнейшие процедуры заполнения фосфором и удаления внешнего фосфора промыванием в NaOH не вносят дополнительных дефектных состояний в стенки нанотрубок. G-мода расщепляется на G⁻ пик при 1574 см⁻¹ и G⁺ пик при 1590 см⁻¹ из-за поперечных и продольных колебаний атомов углерода в ОУНТ [152]. Частота G⁺-моды чувствительна к легированию ОУНТ [153,154]. Сдвиг G⁺-моды на ~7 см⁻¹ для образцов фосфор-заполненных ОУНТ (Рисунок 226) указывает на p-допирование [155], что

согласуется с результатами РФЭС-анализа. 2D-мода чувствительна к переносу заряда [155], а также к структурным ограничениям, связанным с инкапсуляцией веществ. Сдвиг 2D-полосы на ~17 см⁻¹ в синюю область спектра для образцов Р@ОУНТ и Р@ОУНТ/Р может указывать на сильное влияние на электронную структуру и сильное легирование материала. Область РДМ после заполнения также меняется по сравнению с исходными ОУНТ, что может быть также связано с переносом заряда в заполненных нанотрубках [156].

Рамановское рассеяние в области фосфорных структур демонстрирует основные сигналы при 360, 377 и 474 см⁻¹. Пики с похожими рамановскими сдвигами, но разными относительными интенсивностями, наблюдались ранее в спектрах фиолетового фосфора [157] и волокнистого красного фосфора [14]. Спектры образцов Р@ОУНТ и Р@ОУНТ/Р демонстрируют одинаковые частоты, но разные относительные интенсивности, что может быть связано с присутствием поверхностных частиц фосфора, усиливающих колебания.

Изменения в валентной полосе ОУНТ после заполнения фосфором были определены с помощью РФЭС. Спектр исходных ОУНТ (Рисунок 23а) имеет форму, характерную для sp²-углерода [113,158]. Пики при ~3,2 и 7,9 эВ соответствуют π - и σ -орбиталям, соответственно. Оба этих типа орбиталей перекрываются и вносят вклад в плечо около 5,9 эВ. Интенсивность в этой области спектра увеличивается при введении фосфора в образце Р@ОУНТ, что может быть связано с вкладом состояний Р 3s и Р 3p [15].

Чтобы выявить вклад фосфора и его взаимодействия с углеродом, мы вычли спектр исходных ОУНТ из спектра Р@ОУНТ так, чтобы полученный профиль не имел интенсивности ниже фона (Рисунок 23а). Этот профиль и РФЭС-спектр валентной полосы ОУНТ сравнивали с рассчитанной плотностью занятых состояний для моделей волокнистого красного фосфора и ОУНТ. Диаметр модели ОУНТ был выбран на основе данных ПЭМ ВР для Р@ОУНТ (Рисунок 23г). Расстояние между стенкой нанотрубки и цепочкой фосфора составляет ~0,32 нм. Это значение было использовано для поиска оптимального диаметра ОУНТ для размещения в ней двухцепочечной структуры фосфора. Оптимизация фрагмента волокнистого красного фосфора Р₅₈Н₈ (Рисунок 23е) дает размер сечения двойной цепочки 0,95 нм. Таким образом, подходящей конфигурацией нанотрубки, позволяющей обеспечить необходимое пространство для

двухцепочечной молекулы фосфора и заданное расстояние С–Р является модель (12,12) с диаметром 1,64 нм (Рисунок 23д). Двухцепочечный фрагмент фосфора, помещенный во фрагмент (12,12) ОУНТ, показан на Рисунке 23ж.



Рисунок 23. (а) РФЭС спектры валентной полосы исходных ОУНТ и Р@ОУНТ, а также разностный профиль, полученный вычитанием спектра OУНТ из спектра Р@ОУНТ. (б) Экспериментальный РФЭС-спектр валентной полосы исходных ОУНТ (кривая 1) в сравнении с теоретическим спектром (кривая 2), построенным для модели углеродной нанотрубки конфигурации (12,12). Теоретический спектр согласован с экспериментальным по положению σ-пика. (в) Спектры РФЭС валентной полосы, смоделированные для свободной двухцепочечной структуры фосфора (кривая 1) и для этой структуры внутри (12,12)-углеродной нанотрубки (кривая 2). (г) Изображение ПЭМ ВР заполненных фосфором ОУНТ, на котором видны три цепочки внутри нанотрубки. Модели (д) (12,12)-углеродной нанотрубки и (е) фосфорной двойной цепочки. Красным показаны атомы, использованные для расчета плотности занятых состояний. (ж) Модель фосфорной цепочки внутри (12,12)-углеродной нанотрубки.

Смоделированный РФЭС спектр валентной полосы для модели пустой (12,12) ОУНТ соответствует экспериментальному хорошо спектру по положению И интенсивности основных пиков (Рисунок 23б). Плотность занятых состояний фосфора была рассчитана для структурно неэквивалентных атомов в кристалле волокнистого красного фосфора (Рисунок 23е) [18]. Спектры изолированной структуры фосфора (Рисунок 23е) и фосфора, помещенного в углеродную нанотрубку (Рисунок 23ж), имеют (Рисунок 23в). Они демонстрируют схожую форму два интенсивных пика,

расположенных на расстоянии ~1 эВ друг от друга, и пик меньшей интенсивности при более высоких значениях энергиях связи. Основное различие между спектрами, смоделированными для изолированного и инкапсулированного фосфора, заключается в появлении низкоэнергетического пика в спектре последнего (кривая 2 на Рисунке 23в). Появление этого пика обусловлено переносом электронной плотности с углеродной оболочки на внутренний фосфор, что и объясняет соответствующее увеличение интенсивности в области низких энергий в разностном спектре экспериментальных данных (Рисунок 23а).

Таким образом, с помощью спектроскопии КРС и РФЭС-спектров был продемонстрирован эффект р-допирования ОУНТ фосфором, который ранее не наблюдался в литературе. Измерения РФЭС-спектров валентной волосы в сочетании с расчетами ТФП подтвердили заселение изначально незанятых энергетических уровней фосфора в результате инкапсуляции фосфора в ОУНТ.

Полученные результаты опубликованы в работе «Doping of carbon nanotubes with encapsulated phosphorus chains» // Inorganic Chemistry, Volume 61, Issue 25, 9605–9614, 2022 (doi:10.1021/acs.inorgchem.2c00979).

3.1.6. Влияние поверхностного и инкапсулированного фосфора на электрохимические свойства в ЛИА

Синтез наноматериалов подробно описан в Главе 2. Рисунок 24 показывает основные синтетические процедуры получения образцов. При высоких температурах фосфор испаряется и проникает в полость нанотрубок, в случае, когда их концы открыты. При охлаждении фосфор конденсируется на внутренней и внешней поверхностях нанотрубок, а также на стенках ампулы. Таким образом, образец Р@OVHT/P содержит инкапсулированный фосфор и фосфор, покрывающий поверхность нанотрубок. Обработка этого образца NaOH удаляет внешний фосфор [104], и получающиеся P@OVHT представляют собой нанотрубки, заполненные фосфором. В образце close-OVHT/P фосфор должен присутствовать только на внешней поверхности нанотрубок, поскольку их концы закрыты.



Рисунок 24. Схема синтеза наноматериалов из ОУНТ и красного фосфора, содержащих инкапсулированный фосфор (@) и фосфор на поверхности (/).

Содержание фосфора, определенное из анализа обзорных РФЭС спектров, составляет 16 ат% (32 масс%) в Р@ОУНТ/Р, 11 ат% (23 масс%) в close-OУНТ/Р и 8 ат% (18 масс%) в Р@ОУНТ (Рисунок 25а). Во всех синтезах использовалось одинаковое соотношение реагентов (ОУНТ:Р=1:2), и меньшее содержание фосфора в close-OУНТ/Р, где концы нанотрубок закрыты, по сравнению с Р@ОУНТ/Р, где нанотрубки открыты, указывает на то, что для конденсации фосфора необходима поверхность. При синтезе close-OУНТ/Р доступна только внешняя поверхность нанотрубок, а избыточный фосфор осаждается на стенках ампулы.



Рисунок 25. (а) Обзорные РФЭС-спектры и (б) РФЭС Р 2р спектры образцов Р@ОУНТ (инкапсулированный фосфор), close-ОУНТ/Р (внешний фосфор) и Р@ОУНТ/Р (инкапсулированный и внешний фосфор). В таблице на Рисунке (а) показаны атомные концентрации углерода, кислорода и фосфора в образцах. Спектры измерены при энергии возбуждения 1486,7 эВ.

РФЭС Р 2р-спектры гибридных материалов описываются тремя дублетами (Рисунок 25б). Низкоэнергетический дублет с энергией связи Р 2р_{3/2} при 130,1 эВ относится к элементному фосфору, т.е. к связи Р-Р. Этот компонент преобладает в спектре образца Р@ОУНТ и имеет наименьшую относительную интенсивность в спектре close-ОУНТ/Р. Компонент Р 2р_{3/2} с максимумом при 133,8 эВ связан с состоянием Р⁺³ в окисленных формах [141]. Для хорошего описания спектра образца Р@ОУНТ между компонентами Р-Р и Р⁺³ был добавлен дополнительный слабоинтенсивный дублет с энергией связи Р 2р_{3/2} 132,0 эВ. Этот компонент соответствует кислородсодержащим группам на концах фосфорных полимеров [146] и связан с присоединением кислорода при контакте образца с лабораторным воздухом к концам инкапсулированных цепочек фосфора. Р 2р-спектры образцов Р@ОУНТ/Р и close-ОУНТ/Р содержат интенсивный дублет с энергией связи Р 2р_{3/2} 134,4 эВ, соответствующий состояниям Р⁺⁵ в окисленных формах фосфора [141,142]. Дублеты окисленных состояний Р⁺³ и Р⁺⁵ образуют пик с максимумом при 134,5 эВ, и этот пик значительно выше в спектре close-OУНТ/Р, чем в остальных образцах. Отношение площади этого пика к площади дублета Р-Р составляет 8,8 для close-ОУНТ/Р и 3,5 для Р@ОУНТ/Р. Внешняя поверхность ОУНТ может быть покрыта белым фосфором (эта форма хорошо видна в ампуле после синтеза, Рисунок 4б) и наночастицами красного фосфора. Белый фосфор и наночастицы на поверхности окисляются при взаимодействии с кислородом и молекулами воды из воздуха, в то время как стенки нанотрубок защищают инкапсулированный фосфор от внешнего воздействия. Отсутствие высокоэнергетического дублета в спектре Р 2р образца Р@ОУНТ подтверждает очистку внешней поверхности нанотрубок в этом образце.

Разложение фосфорсодержащих образцов изучали в гелии методом ТГА (Рисунок 26). Широкий пик, наблюдаемый на ДТГ-кривых в интервале 40–200 °C, соответствует удалению адсорбированных молекул воды. Следующий пик при ~250 °C приводит к потере ~6 масс% для P@OУНТ/Р и ~5 масс% для P@OУНТ. Основная потеря массы происходит при температуре ~480 °C из-за выделения частиц Р и P₂, как было показано ранее на Рисунке 196. В результате этого процесса образцы P@OУНТ/Р и P@OУНТ теряют ~51 масс% и ~28 масс%, соответственно. Образец close-OУНТ/Р демонстрирует схожее термическое поведение и имеет потерю массы около 27 масс% в диапазоне от 380 до 600 °C. Потеря массы образцов прекращается после ~850 °C, а масса остатка соответствует массе ОУНТ в гибридном материале. Почти двукратное уменьшение массы

ОУНТ в образце Р@ОУНТ/Р по сравнению с образцом Р@ОУНТ связано с присутствием внешнего фосфора на поверхности ОУНТ.



Рисунок 26. Кривые ТГА и ДТГ, измеренные для close-ОУНТ/Р (фосфор на поверхности ОУНТ), Р@ОУНТ (фосфор, инкапсулированный внутри ОУНТ) и Р@ОУНТ/Р (фосфор на поверхности ОУНТ и инкапсулированный внутри ОУНТ) в атмосфере гелия.

На Рисунках 27а–д приведены зарядно-разрядные кривые (ЗРК), измеренные в гальваностатическом режиме при плотности тока 0,1 А/г для первых трех циклов для аморфного красного фосфора, ОУНТ и материалов с внутренним и/или внешним фосфором. Для красного фосфора (P_{red}) на первом цикле емкости на разряде и заряде составляют 2607 и 861 мАч/г (Рисунок 27а) и показывают очень низкую начальную кулоновскую эффективность (ICE) ~33%. При этом наблюдается достаточно сильное падение емкости в последующих втором и третьем циклах. Это связано с низкой электропроводностью аморфного красного фосфора и большим изменением его объема при взаимодействии с литием. Образец исходных открытых ОУНТ также демонстрирует низкий показатель ICE ~24% (Рисунок 276). Однако вторая и третья ЗРК практически совпадают. Большая потеря емкости для ОУНТ на первом цикле в основном объясняется образованием поверхностного слоя SEI в результате реакции между материалом электрода и электролитом на поверхности электрода. Этот процесс наблюдается в виде длинного плато при ~0,9 эВ во время первого разряда, и сопровождается необратимым встраиванием лития в углеродную матрицу [126,127].



Рисунок 27. Гальваностатические ЗРК для первых трех циклов, измеренные для (а) красного фосфора (P_{red}), (б) ОУНТ, (в) close-ОУНТ/Р (фосфор на поверхности ОУНТ), (г) Р@ОУНТ/Р (фосфор на поверхности ОУНТ и инкапсулированный внутри ОУНТ) и (д) Р@ОУНТ (фосфор инкапсулированный внутри ОУНТ). (е) Зависимость емкости от плотности тока ОУНТ и коммерческого красного фосфора (P_{red}).

Емкости на первом цикле разряда и заряда составляют 1062 и 291 мАч/г для close-ОУНТ/Р (Рисунок 27в), 1299 и 597 мАч/г для Р@ОУНТ/Р (Рисунок 27г) и 1787 и 779 мАч/г для Р@ОУНТ (Рисунок 27д). Наибольшее значение начальной емкости для образца Р@ОУНТ может быть связано с двумя факторами. Во-первых, нанотрубки в этом гибридном материале не имеют фосфора на внешней поверхности, следовательно, литий может накапливаться в пространстве между ними. Во-вторых, внешний фосфор в close-ОУНТ/Р и Р@ОУНТ/Р находится преимущественно в окисленном состоянии, о чем свидетельствуют спектры РФЭС Р 2р (Рисунок 256). Этот окисленный фосфор не участвует в электрохимических реакциях и, кроме того, может препятствовать проникновению и диффузии ионов лития к элементному фосфору.

ICE составляет 27% для close-OУHT/P, 46% для P@OУHт/P и 44% для P@OУHT. Как следует из 3PK, измеренных для образцов сравнения (Рисунок 27а, б), оба компонента наноматериалов характеризуются высокой необратимой емкостью на первом цикле. Для поддержания и сохранения переноса заряда очень важно обеспечить хороший электрический контакт между фосфором и углеродной матрицей [159]. Осаждение фосфора только на внешнюю поверхность ОУНТ (образец close-OУHT/P) не решает проблему высокой необратимой емкости. Однако инкапсуляция фосфора во внутренние каналы нанотрубок увеличивает значение ICE и приводит к незначительному изменению 3PK на последующих циклах.

Для определения потенциалов электрохимических процессов, протекающих в электродных материалах, использовалась ЦВА (Рисунки 28а–д). Первые катодные кривые для всех электродов демонстрируют набор пиков в диапазоне потенциалов 0,17–1,7 В. Широкий пик при ~1,5 В и два пика между 0,5 и 0,17 В, наблюдаемые для красного фосфора (Рисунок 28а), указывают на процесс активации встраивания ионов лития в фосфор [105]. На первой катодной кривой для ОУНТ (Рисунок 286) наблюдается пик при потенциале ~0,6 В, обусловленный образованием слоя SEI [128]. Этот пик также наблюдается для всех гибридных наноматериалов, но с меньшей интенсивностью, что свидетельствует о модификации поверхности ОУНТ в результате синтеза гибридных наноматериалов. Необратимые и уширенные катодные пики при 1,4–1,7 В (Рисунки 28в-д) могут быть связаны как с активацией фосфорной компоненты, так и с необратимой потерей фосфора при формировании слоя SEI. Примечательно, что интенсивность этого пика уменьшается по мере уменьшения внешнего окисленного фосфора от close-OУНТ/Р к Р@ОУНТ.

ЦВА на втором и третьем цикле для гибридных наноматериалов (Рисунки 28в–д) демонстрируют два обратимых окислительно-восстановительных пика. Катодный пик при ~0,62–0,69 В и соответствующий ему анодный пик при ~1,08–1,13 В соответствуют обратимой реакции взаимодействия фосфора с литием: $P + xLi^+ + xe^- \leftrightarrow Li_xP$ [87] с поэтапным образованием LiP, Li₂P и Li₃P [87,88]. На ЗРК соответствующих второму и третьему циклам эти процессы присутствуют в виде плато при 0,9–0,5 В. Окислительно-

восстановительная пара при 0,01/0,15 В отн. Li/Li⁺ соответствует внедрению/извлечению ионов лития в/из матрицы ОУНТ [160].



Рисунок 28. ЦВА для первых трех циклов, измеренные для (а) красного фосфора (P_{red}), (б) ОУНТ, (в) close-ОУНТ/Р (фосфор на поверхности ОУНТ), (г) Р@ОУНТ/Р (фосфор на поверхности ОУНТ и инкапсулированный внутри ОУНТ) и (д) Р@ОУНТ (фосфор, инкапсулированный внутри ОУНТ). (е) Зависимость емкости от плотности тока для гибридных наноматериалов.

На Рисунке 28е сравниваются емкостные характеристики наноматериалов для десяти циклов при каждой приложенной плотности тока. Удельная емкость рассчитывается на основе массы электродного материала. Образец close-OУHT/P показал самые низкие значения емкости, а именно, 256, 200, 164, 130, 89 и 47 мАч/г при плотностях тока 0,1, 0,25, 0,5, 1, 2 и 5 А/г, соответственно. При возвращении после 60

циклов к плотности тока 0,1 А/г, электрод close-ОУНТ/Р продолжал обеспечивать разрядную емкость 245 мАч/г. Примечательно, что эти значения превышают значения емкости красного фосфора на 20-55% (Рисунок 27е) при плотности тока выше 0,5 А/г. При высоких скоростях циклирования большое значение имеет скорость переноса заряда. Мы предполагаем, что в нашем случае этот эффект достигается за счет проводящего свойства ОУНТ. Образец Р@ОУНТ показал наилучшие значения 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 (Рисунок 28е). Отсутствие разницы между значениями емкости на заряде и разряде свидетельствует о стабильной работе электрода. После шестидесяти циклов электрод обеспечивал удельную емкость 609 мАч/г при плотности тока 0,1 А/г. 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. Емкость Р@ОУНТ/Р составила 579 мАч/г при возвращении после 60 циклов к плотности тока 0,1 А/г. При всех приложенных плотностях тока удельная емкость Р@ОУНТ и Р@ОУНТ/Р превышает сумму емкостей отдельных компонентов (Рисунок 27е).

Несмотря на очень близкие значения удельной емкости образцов Р@ОУНТ/Р и Р@ОУНТ (Рисунок 28е), содержание фосфора в них отличается почти в два раза по данным РФЭС и ТГА. Мы пересчитали полученные значения емкости (С) на массу фосфора, определенную методом ТГА. Для расчета использовали следующую формулу: C(P) = (C(материал) - C(OYHT в материале)/(масс% P), где C(OYHT в материале) определяли как: C(OYHT) × масс% OYHT [161,162]. Значения C(P) при плотностях тока 0,1 и 5 А/г составляют 900 и 486 мАч/г для P@OYHT/P и 1545 и 1006 мАч/г для P@OYHT. Более низкие значения емкости для P@OYHT/P подтверждают, что окисленный внешний фосфор, который составляет около 80% от общего содержания фосфора, не вносит вклад в емкость.

Долговременное циклирование гибридных наноматериалов проводилось при высокой плотности тока 5 А/г. Удельная емкость close-OУHT/P непрерывно снижалась (Рисунок 29а); потеря емкости составила ~12% после тысячи циклов. Электрод P@OУHT/P сохранял емкость ~296 мАч/г в течение ~250 циклов, после чего емкость постепенно снижалась до 248 мАч/г на 1000^{ом} цикле. Потеря емкости для этого электрода

составила ~16%. Электрод Р@ОУНТ показал наименьшее снижение емкости с 340 до 317 мАч/г при циклировании, что соответствует потере емкости ~7%.



Рисунок 29. (а) Долговременное циклирование при 5 А/г и (б) ЗРК, измеренные на 65^{ом} цикле при плотности тока 0.1 А/г для гибридных наноматериалов.

Процессы, влияющие на емкость наноматериалов, можно определить по ЗРК, измеренным после длительного циклирования (Рисунок 296). Кривые образцов Р@ОУНТ/Р и Р@ОУНТ демонстрируют протяженные плато, соответствующие обратимым реакциям между фосфором и ионами лития. При этом вклад в емкость от электрохимической реакции с ОУНТ (при потенциалах <0,2 В) больше для материала Р@ОУНТ. Это связано с тем, что в этом случае внешняя поверхность ОУНТ не загрязнена фосфором, и ионы лития могут интеркалироваться между нанотрубками. Достаточно стабильная работа всех гибридных наноматериалов в электрохимических ячейках связана с формированием проводящей сети из переплетенных нанотрубок.

Для лучшего понимания электрохимических процессов и объяснения более высоких электрохимических характеристик образца Р@ОУНТ по сравнению с Р@ОУНТ/Р (Рисунок 29а), был проведен кинетический анализ электрохимических процессов. На Рисунке 30 представлены данные, полученные при скоростях сканирования 0,1, 0,3, 0,5, 0,7 и 1,0 мВ/с. Кривые ЦВА показывают два пика восстановления и два пика окисления для электрода Р@ОУНТ/Р (Рисунок 30а), в то время как для электрода Р@ОУНТ обнаружено четыре пика восстановления и три пика окисления (Рисунок 30г). Пик R1 соответствует внедрению ионов лития в матрицу ОУНТ и более заметен в случае образца Р@ОУНТ, очищенного от внешнего фосфора. Остальные окислительно-восстановительные пики связаны с литированием/делитированием фосфора, а разница в количестве этих пиков для Р@ОУНТ/Р и Р@ОУНТ объясняется различием в структуре наночастиц фосфора в этих

образцах [163]. Инкапсулированный фосфор имеет цепочечную структуру и, скорее всего, образует так называемые литированные сплавы. Внешние наночастицы фосфора могут значительно отличаться по размеру и форме, и окислительно-восстановительные пики их реакций с ионами лития перекрываются, давая широкие сигналы на кривых ЦВА (Рисунок 30а).



Рисунок 30. ЦВА при различных скоростях сканирования для (а) Р@ОУНТ/Р (фосфор на поверхности ОУНТ и инкапсулированный внутри ОУНТ) и (г) Р@ОУНТ (фосфор инкапсулированный внутри ОУНТ). Графики зависимости log(i) от log(v) для отдельных пиков в образцах (б) Р@ОУНТ/Р и (д) Р@ОУНТ. Нормированное отношение емкостного и диффузионного вкладов при различных скоростях сканирования для (в) Р@ОУНТ/Р и (е) Р@ОУНТ.

Зависимости log(i) от log(v) представляют собой прямые линии (Рисунки 30б, д), а наклон этих линий относительно оси х дает значение b по формуле log(i) = log(a) + blog(v). Полученные значения для выбранных пиков вставлены в виде таблиц на Рисунках 306, д. Для всех пиков значения параметра b больше 0,5. Таким образом, электрохимические протекающие В электродах P@OYHT/P и РаОУНТ, процессы, В основном контролируются поверхностью. Значения b для пиков, отвечающих за взаимодействие ионов лития с фосфором, несколько выше для образца Р@ОУНТ (пики R2, R3, R4 и O1, O2, O3) по сравнению с Р@ОУНТ/Р (пики R2 и O1, O2). Это указывает на то, что реакции в электроде из Р@ОУНТ протекают быстрее [164].

Вклады диффузионных и емкостных процессов в пиковый ток разделяются уравнением: $i = k_1v + k_2v^{1/2}$, где первый член соответствует реакциям на поверхности, а второй – интеркаляции ионов [165,166]. Пропорции этих двух вкладов при различных скоростях сканирования показаны на Рисунке 30в для электрода Р@ОУНТ/Р и на Рисунке 30е для электрода Р@ОУНТ. Видно, что емкостной вклад больше в случае Р@ОУНТ при всех скоростях сканирования.

Таким образом более высокая емкость и большее сохранение емкости в образце Р@ОУНТ по сравнению с Р@ОУНТ/Р может быть объяснено двумя факторами. Вопервых, слой окисленных частиц фосфора на поверхности замедляет диффузию ионов Р@ОУНТ/Р. лития В электроде Во-вторых, ионы лития могут достигать инкапсулированного фосфора в Р@ОУНТ через дефекты, присутствующие в стенках нанотрубок. На ЦВА, соответствующих второму и третьему циклам в образце ОУНТ, наблюдается окислительно-восстановительный пик при ~0,8/1,2 В (Рисунок 28б). Подобные пики ранее наблюдались для графеновых материалов с вакансиями размером 2-5 нм [167,168]. Вероятно, эти вакансии образуются на стадии открытия концов и очистки ОУНТ и блокируются внешними частицами фосфора в Р@ОУНТ/Р. Лучшее накопление лития в Р@ОУНТ при высоких плотностях тока (Рисунок 28е) можно объяснить только наличием дополнительных каналов к открытым концам нанотрубок.

Полученные результаты опубликованы в работе «Single-walled carbon nanotubes with red phosphorus in lithium-ion batteries: effect of surface and encapsulated phosphorus» // Nanomaterials, Volume 13, Issue 1, 153, 2023 (doi: 10.3390/nano13010153).

3.1.7. Заключение к Главе 3.1

В Главе 3.1 описаны результаты по заполнению ОУНТ фосфором полученные при варьировании параметров синтеза для достижения высокой степени заполнения нанотрубок. Увеличение температуры синтеза до 800 °C позволило перейти от использования опасного белого фосфора к красному и привело к эффективному заполнению внутренних полостей ОУНТ одномерными упорядоченными цепочками волокнистого красного фосфора. Использование раствора гидроксида натрия позволило эффективно очистить окисленные состояния фосфора с поверхности, таким образом более 80% фосфора в материале находится в элементной форме. Переход к H-образной

ампуле позволил увеличить загрузки веществ и использовать двукратный избыток фосфора по отношению к ОУНТ для увеличения степени заполнения.

Набором физико-химических методов с привлечением квантово-химических расчетов установлена формируемая структура фосфора внутри ОУНТ с диаметрами 1,6–2,9 нм, а также показан перенос электронной плотности с углеродной нанотрубки на внутренний цепочечный фосфор. Показано, что внедрение 9 ат% фосфора во внутреннюю полость ОУНТ позволяет получить значения удельной емкости для гибридного материала превосходящие сумму вкладов отдельных компонентов. Полученный результат связан с синергетическим эффектом высокоемкостного фосфора, проводящих ОУНТ и отсутствием неактивного окисленного фосфора на поверхности.

3.2. Модификация структуры ОУНТ

Основными задачами при синтезе материалов фосфор/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. Это 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.

Физические методы модификации достаточно просты и сводят к минимуму введение дополнительных химических соединений. Использование шаровых мельниц является наиболее распространенным методом укорачивания нанотрубок и показало свою эффективность в случае МУНТ [169]. Применение этой технологии для ОУНТ требует более мягких условий и часто приводит к полному разрушению тубулярной структуры углеродной нанотрубки. Ультразвуковая обработка является более мягким и контролируемым методом воздействия. В процессе обработки ультразвуком используются ультразвуковые волны, которые передаются в водный раствор, образуя микроскопические пузырьки (полости). При этом возникают локальные области с высоким давлением и повышенной температурой, которые помогают преодолеть Вандер-Ваальсовы силы, связывающие нанотрубки и слои материала. Такое направленное разрушительное воздействие используется для разделения нанотрубок и отшелушивания громоздких слоистых материалов в нанолисты [170,171]. Кроме того, ультразвуковые волны высокой мощности могут создавать дефекты и неровности на поверхности нанообъектов, а также уменьшать их размер [172].

Другим распространенным подходом для уменьшения размеров пучков ОУНТ, укорачивания их длины и создания дефектов боковых стенок является химическая модификация. Наиболее широко используется кислотное окисление углеродной решетки с образованием кислородсодержащих групп, которые удаляются после отжига, образуя углеродную вакансию. Обработка минеральными кислотами приводит к функционализации поверхности УНТ кислородсодержащими группами, появлению новых химических связей и изменению химического состава материала [179–181]. Предыдущие исследования показали, что использование азотной кислоты или смеси азотной и серной кислот приводит к укорочению УНТ и уменьшению размеров пучков [168,177,178]. Было показано, что кипячение окисленных двухслойных УНТ [142] или оксида графита [182] в концентрированных минеральных кислотах приводит к удалению некоторых функциональных групп вместе с атомами углерода, тем самым образуя дефекты в сотовой решетке углерода. Такие дефектные графены показали улучшенные характеристики в электрохимических испытаниях за счет появления дополнительных каналов для диффузии ионов лития, облегчающих их интеркаляцию и деинтеркаляцию.

3.2.1. Влияние ультразвуковой обработки ОУНТ на их морфологию и взаимодействие с фосфором

Первым подходом для модификации структуры ОУНТ стала ультразвуковая обработка различной мощности (Рисунок 31). Обработка в ультразвуковой ванне является объемным методом воздействия и позволяет диспергировать преимущественно пучки нанотрубок. Воздействие же ультразвукового щупа является более направленным и локальным и может способствовать дополнительно укорочению длины ОУНТ.





Как видно из изображений РЭМ, ОУНТ после ультразвуковой обработки (sOУHT, Рисунок 32б) имеют большое количество оборванных краев (обведены кругами) по сравнению с исходными ОУНТ (Рисунок 32а), что свидетельствует об успешном укорочении длины нанотрубок и создании дополнительных путей для диффузии фосфора и лития. Заполнение фосфором и последующая очистка в растворе гидроксида натрия (Рисунок 32в) не приводят к существенному изменению морфологии. Кроме того, не выявлено наличие крупных фосфорсодержащих частиц в образце Р@sOУHT, что подтверждает эффективность процедуры очистки с помощью NaOH.



Рисунок 32. РЭМ-изображения (а) ОУНТ, (б) sOУНТ, (в) Р@sOУНТ. Овалы на (б) показывают оборванные концы в ОУНТ после ультразвуковой обработки.

Исследование методом ПЭМ показало, что исходные ОУНТ (Рисунок 33а) представляют собой крупные пучки, которые переплетаются с образованием плотной сетки. Ультразвуковая обработка делает пучки нанотрубок тоньше и короче (Рисунок 33б), при этом наблюдается увеличение доли отдельных нанотрубок, уменьшение их длины и большое количество концов (Рисунок 33в).



Рисунок 33. ПЭМ-изображения (а) исходных ОУНТ и (б, в) обработанных ультразвуком sOУHT.

Удельная поверхность материалов, определенная методом БЭТ, составила 1223 м²/г для ОУНТ и увеличилась до 1339 м²/г для sOУНТ, что указывает на увеличение доступной площади поверхности для адсорбции в результате расщепления пучков при ультразвуковой обработке.

На HAADF-STEM-изображении Р@sOУHT видны яркие пучки нанотрубок (Рисунок 34а), что может свидетельствовать о наличии фосфора во внутренней полости. Элементное картирование, выполненное с помощью ЭДС, показывает перекрывающиеся сигналы от углерода (Рисунок 34б) и фосфора (Рисунок 34в), что свидетельствует о том, что эти элементы находятся в одних и тех же областях образца. Отсутствие областей агломерации фосфора позволяет предположить эффективность очистки и удаление

большей части фосфора с поверхности. В соответствии с ЭДС анализом содержание фосфора в образце Р@sOУHT составляет 12 ат% (25 масс%).



Рисунок 34. (а) HAADF-STEM изображение и элементное распределение (б) углерода и (в) фосфора с помощью ЭДС-картирования для Р@sOУHT.

Для получения структурной информации об изменениях в углеродной матрице и формируемой структуре инкапсулированного фосфора, были измерены спектры КРС (Рисунок 35). Основные области колебаний, наблюдаемые в исследуемых образцах, были подробно обсуждены в разделе 3.5 и содержат диапазоны, соответствующие РДМ-модам (100–200 см⁻¹) нанотрубок и фосфорным колебаниям (225–600 см⁻¹), тангенциальной G-моде при 1590 см⁻¹ и вызванной беспорядком D-моде при 1357 см⁻¹, а также двухфононной 2D-моде при 2679 см⁻¹ sp²-гибридизированного углерода [173].

Процедура ультразвуковой обработки не приводит к изменению РДМ-мод образца sOУHT, что свидетельствует о сохранении тубулярной морфологии углеродного материала. Заполнение sOУHT фосфором приводит к подавлению сигналов РДМ и их смещению, что может быть вызвано структурными ограничениями, вызванными инкапсуляцией фосфора и изменением электронной структуры. Предложенная модификация не привела к изменениям колебаний фосфора. В случае Р@sOУHT наблюдаются колебания, аналогичные полученным ранее для Р@OУHT, которые соответствуют волокнистому фосфору [18]. Характеристичное колебание при ~251 см⁻¹ подтверждает наличие сшивающей мостиковой связи Р–Р между цепочками и свидетельствует об образовании двойных фосфорных цепочек в Р@sOУHT. Одномерная структура нанотрубок приводит к образованию двойных цепочек, как в волокнистом фосфоре, и примененная предварительная ультразвуковая обработка ОУНТ не оказывает заметного влияния на процесс конденсации фосфора внутри нанотрубок.



Рисунок 35. Спектры КРС образцов ОУНТ, sOУНТ (ОУНТ после ультразвуковой обработки) и Р@sOУНТ (ОУНТ после ультразвуковой обработки, заполненные фосфором): (а) диапазон 50–600 см⁻¹, содержащий колебания РДМ и фосфора и (б) диапазон 1300– 2800 см⁻¹, содержащий D-, G- и 2D-моды.

G-мода имеет расщепленную форму, типичную для полупроводниковых ОУНТ, которые входят в резонанс при возбуждении на длине волны 514 нм [110]. Узкий пик при 1591 см⁻¹ и более широкий пик при 1573 см⁻¹ относятся к продольным и поперечным оптическим фононам в нанотрубках, соответственно [152]. Эти пики почти сливаются в спектрах P@OVHT и P@sOVHT, что указывает на влияние инкапсулированного фосфора на распространение фононов в нанотрубках. Индуцированная беспорядком D-мода при 1348 см⁻¹ имеет пренебрежимо малую интенсивность в спектрах всех образцов. Ультразвуковая обработка не приводит к разрушению нанотрубок, а синтез P@OVHT и P@sOVHT и сливаются в спектрах всех образцов. Ультразвуковая обработка не приводит к разрушению нанотрубок, а синтез P@OVHT и P@sOVHT и сдвинута на ~11 см⁻¹ в спектрах фосфорсодержащих образцов. 2D-мода чувствительна к переносу заряда, а также к структурным изменениям из-за инкапсуляции. Наблюдаемый синий сдвиг 2D-полосы свидетельствует о допировании нанотрубок к инкапсуляция и ранее был объяснен переносом электронной плотности от углеродных нанотрубок к инкапсулированному фосфору (раздел 3.5) [104].

Состав образцов оценивали из обзорных РФЭС-спектров, измеренных при 1486,7 эВ (Рисунок 36а). Ультразвуковая обработка приводит к увеличению концентрации кислорода в образце sOУHT и составляет ~5 ат%, по сравнению с исходными OУHT, в которых содержание кислорода составляет всего 2 ат%. Такое

увеличение быть вызвано функционализацией краев нанотрубок может кислородсодержащими группами в процессе ультразвуковой обработки в воде. Содержание фосфора в образце Р@sOУHT составляет 18 ат%, что выше в 2 раза по сравнению с образцом Р@ОУНТ, для которого дополнительной модификации ОУНТ проведено не было. Увеличение содержания фосфора может быть вызвано укорочением длины ОУНТ и как следствие увеличением количества доступных путей для внедрения фосфора через открытые концы sOУHT. Введение фосфора также привело к увеличению концентрации кислорода до 7 ат% в Р@ОУНТ и 20 ат% в Р@SOУНТ, что связано с присутствием окисленных форм фосфора. В спектрах РФЭС Р 2р (Рисунок 36б) наблюдаются пики между 132 и 137 эВ, соответствующие связям Р-О и состояниям фосфора в различных степенях окисления. Доля окисленного фосфора составляет 14% и 40% от общей интегральной интенсивности для P@OУНТ и P@sOУНТ, соответственно. Более высокая доля окисленного фосфора в P@sOУHT может быть связана с более легкой доступностью фосфора для молекул O₂ и H₂O, присутствующих в лабораторном воздухе, а также с более высоким содержанием кислорода в sOУHT. Интенсивный дублет с компонентом 2р_{3/2} при 130,3 эВ относится к элементному фосфору [146], в частности, к связям Р-Р. Этот компонент доминирует в обоих образцах и составляет 86% и 60% от общей интегральной интенсивности для Р@ОУНТ и Р@sOУНТ, соответственно. С учетом содержания фосфора, определенного из обзорного РФЭС спектра и области дублета, содержание элементного фосфора составляет ~7 ат% в P@OУНТ и ~11 ат% в Р@sOУНТ.



Рисунок 36. (a) Оозорные и (в) РФЭС С 1s спектры ОУН1, sОУН1, Р@ОУН1 и Р@sОУН1; (б) РФЭС Р 2р-спектры Р@ОУНТ и Р@sОУНТ, измеренные при энергии возбуждения 1486,7 эВ.

Спектры РФЭС С 1s образцов представлены асимметричным пиком с максимумом при 284,3–284,5 эВ (Рисунок 36в), отнесенным к sp²-гибридизованному углероду. Дефектные состояния и углерод, связанный с кислородом (С–О, С=О), фосфором и водородом, влияют на асимметричный хвост линии С 1s в области 285–289 эВ. Введение фосфора в sOУHT приводит к небольшому увеличению интенсивности углеродного спектра в области дефектных состояний, что может быть связано с образованием новых химических связей, таких как С–Р=О, С–РО_x на краях sOУHT. Также наблюдается сдвиг в сторону более низких энергий связи для фосфорсодержащих образцов Р@OУHT и P@sOУHT на 0,1 эВ. Соответствующий сдвиг подробно обсуждался в разделе 3.5 и объясняется явлением обмена электронами между углеродной матрицей и фосфорными цепочками вследствие p-допирования материала [104], что согласуется с выводом, сделанным на основе данных спектроскопии комбинационного рассеяния света.

РФЭС является поверхностно-чувствительным методом, и для более точного определения содержания фосфора мы исследовали Р@ОУНТ и Р@sOУНТ с помощью ТГА. Кривые ТГА и ДТГ, полученные в атмосфере гелия, представлены на Рисунке 37. Широкий пик, наблюдаемый на кривых ДТГ в диапазоне 40–200 °C, соответствует удалению адсорбированных молекул воды. Следующий пик при ~250 C возникает из-за высвобождения из образцов молекул Р, PH₂ и PH₃ [104]. Этот процесс приводит к потере ~3,6 масс% для P@OУНТ и ~4,8 масс% для P@sOУНТ. Основная потеря массы происходит в диапазоне 325–600 °C из-за испарения Р, РО и P₂ [174]. Общее содержание фосфора, рассчитанное по данным ТГА, составляет ~23 масс% в P@OУНТ и 36 масс% в P@sOVHT. Эти значения хорошо согласуются с соответствующими значениями (18 масс% для P@OVHT и 34 масс% для P@sOVHT), определенными методом РФЭС, что указывает на равномерное заполнение нанотрубок по всей глубине пучков.



Рисунок 37. Кривые ТГА и ДТГ для Р@ОУНТ и Р@sOУНТ.

3.2.2. Влияние ультразвуковой обработки ОУНТ на электрохимические свойства в ЛИА

На Рисунке 38 представлено сравнение первых трех гальваностатических кривых разряда-заряда, измеренных для образцов при плотности тока 0,1 А/г. Первые разрядные и зарядные емкости 1211 и 293 мАч/г для ОУНТ (Рисунок 38а) и 2262 и 396 мАч/г для sOУHT (Рисунок 38б) дают низкие значения начальной кулоновской эффективности (ICE) ~24% и 18%, соответственно. Такая большая потеря емкости на первом цикле в основном объясняется образованием слоя SEI, который наблюдается в виде плато при ~0,9 эВ на кривых разряда [126,127]. Значительно более протяженное плато, наблюдаемое в случае sOУHT, можно объяснить более активным разложением молекул электролита, индуцированным краевыми состояниями, образующимися в результате разрезания нанотрубок при ультразвуковой обработке.

Емкости первого разряда и заряда составляют 1521 и 563 мАч/г для Р@ОУНТ (Рисунок 38в) и 2353 и 913 мАч/г для Р@sOУНТ (Рисунок 38г). Более высокая начальная емкость образца Р@sOУНТ, скорее всего, обусловлена доминирующим вкладом sOУНТ. Добавление фосфора к нанотрубкам увеличивает значение ICE до 37% для Р@OУНТ и 39% для Р@sOУНТ. Мы предполагаем, что некоторые ранее активные краевые состояния углерода могут быть заблокированы фосфорсодержащими веществами. Вторая и третья 3PK мало отличаются для каждого конкретного образца. Образцы sOУНТ и P@sOУНТ имеют большую обратимую емкость, чем их не обработанные ультразвуком аналоги, что можно объяснить их более доступной поверхностью для накопления лития.



Рисунок 38. Разрядно-зарядные кривые для первых трех циклов, измеренные для (а) ОУНТ, (б) sOУHT (OУHT после ультразвуковой обработки), (в) Р@ОУНТ и (г) Р@sOУHT (OУHT после ультразвуковой обработки, заполненные фосфором) при плотности тока 0,1 А/г.

На Рисунке 39а приведены значения емкости для десяти циклов при каждой приложенной плотности тока. Удельная емкость рассчитывается на основе массы активного материала. Ультразвуковая обработка исходных ОУНТ привела к увеличению удельной емкости образца sOУHT при всех плотностях тока. Значения емкости sOУHT составили 430, 274, 219, 181, 151 и 114 мАч/г при плотностях тока 0,1, 0,25, 0,5, 1, 2 и 5 А/г, соответственно. При возвращении после 60 циклов к плотности тока 0,1 А/г, электрод sOУНТ продемонстрировал разрядную емкость 397 мАч/г. Полученные значение емкости в 1,7-2,1 раза выше, по сравнению со значениями для исходных ОУНТ. Механизм хранения ионов лития в электродах из УНТ включает поверхностную адсорбцию при ~1,0 В и интеркаляцию лития при потенциалах ниже 0,2 В [175,176]. В случае углеродных нанотрубок интеркаляция лития возможна между пучками нанотрубок, а также внедрение лития во внутреннюю полость нанотрубки. Сравнение зарядно-разрядных кривых на 65° цикле (Рисунок 39б) для ОУНТ до и после ультразвуковой обработки показало, что плато при потенциалах менее 0,2 В в случае sOУHT значительно более протяженное и вносит практически 50% в общую емкость материала. Улучшение накопления лития в этом эффективностью предложенной методики модификации, материале связано c

позволившей диспергировать ОУНТ и создать дополнительные пути для более легкой диффузии лития.



Рисунок 39. (а) Зависимость емкости от плотности тока для ОУНТ, sOУНТ (ОУНТ после ультразвуковой обработки), Р@ОУНТ и Р@sOУНТ (ОУНТ после ультразвуковой обработки, заполненные фосфором); (б) сравнение ЗРК, измеренных на 65^{ом} цикле при плотности тока 0,1 А/г для исходных ОУНТ и после ультразвуковой обработки sOУНТ; (в) сохранение емкости при плотностях тока 0,1–5 А/г.

Заполнение нанотрубок фосфором улучшает характеристики ЛИА. Образец Р@ОУНТ показал значения 550, 425, 365, 314, 270 и 211 мАч/г при плотностях тока 0,1, 0,25, 0,5, 1, 2 и 5 А/г, соответственно (Рисунок 39а). После 60 циклов заряда-разряда, электрод из Р@ОУНТ имел емкость 466 мАч/г. Заполнение фосфором предварительнообработанных sOУНТ позволило получить 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. После шестидесяти циклов электрод Р@sOУНТ обеспечивал удельную емкость 760 мАч/г при плотности тока 0,1 А/г. Полученные значения для Р@sOУНТ в 1,5–2 раза выше, чем для Р@OУНТ, что связано с более высоким содержанием элементного фосфора в Р@sOУНТ по данным РФЭС.

Коэффициент сохранения емкости, который определяется как отношение фактической емкости к начальной емкости ЛИА, является одним из важных параметров для измерения снижения емкости аккумулятора [177]. Наиболее быстрое снижение емкости наблюдается для исходного образца ОУНТ и составляет 66–21% (Рисунок 39в). Укорачивание нанотрубок с помощью ультразвуковой обработки улучшает диффузию ионов лития в sOУHT, что приводит к меньшему снижению емкости при увеличении плотности тока (77–30%). Электроды из Р@ОУНТ и Р@sOУНТ демонстрируют схожие скоростные возможности до 0,5 А/г, в то время как при более высоких плотностях тока электрод Р@sOУHT работает значительно лучше, сохраняя 40% емкости при увеличении плотности тока до 5 А/г. Поскольку массовая загрузка электродов была одинаковой,

лучшие скоростные характеристики Р@sOУНТ во многом определяются структурой гибридного материала.

более детального определения влияния инкапсуляции фосфора Для на электрохимические характеристики sOУНТ в ЛИА использовались кривые ЦВА (Рисунки 40а-б). На первой катодной кривой для образца sOУHT наблюдается пик при 0,6 В (Рисунок 40а), который обусловлен разложением электролита на поверхности электрода и формированием слоя SEI [128]. Этот пик также наблюдается для материала Р@sOУHT, но с меньшей интенсивностью (Рисунок 40б), что указывает на то, что фосфор в нанотрубках влияет на формирование пленки SEI. Пик, связанный с SEI, исчезает на последующих кривых ЦВА как для sOУHT, так и для P@sOУHT. Начиная с третьего цикла, емкость sOУHT в основном обеспечивается процессом интеркаляции, о чем свидетельствует резкий катодный пик при ~0,01 В (Рисунок 40а) [87]. В дополнение к этому пику вторая и третья ЦВА-кривые Р@sOУHT содержат интенсивный пик при 0,65 В и слабый пик при 0,35 В при введении ионов лития в электрод, а также три пика при 1,11, 1,19 и 1,25 В при извлечении ионов лития (Рисунок 40б). Эти дополнительные пики соответствуют образованию сплавов Li_xP (x=1-3) и их последующему поэтапному распаду [96].



Рисунок 40. Первые три цикла ЦВА, измеренные для (а) sOУHT и (б) P@sOУHT.

Кинетика накопления заряда для образца Р@sOVHT была изучена на основе анализа ЦВА-кривых, записанных при различных скоростях сканирования (0,1–1 мВ/с) в диапазоне потенциалов 0,01–2,5 В относительно Li/Li⁺ (Рисунок 41а). Анодные пики (A₁, A₂) обусловлены ступенчатым делитированием от Li_xP до P, тогда как широкий катодный пик (C₁) обусловлен непрерывным включением ионов Li⁺ с образованием Li_xP. Кинетический анализ (Рисунок 41а) был проведен после 70 циклов разряда-заряда, что объясняет разницу в количестве анодных пиков по сравнению с теми, которые наблюдались для первых трех циклов (Рисунок 40б). При увеличении скорости сканирования (v) катодный и анодный пики смещаются в сторону более низких и более высоких потенциалов, соответственно, а их амплитуда увеличивается, что приводит к увеличению тока (i).

Значения тока анодного/катодного пика связаны с коэффициентом диффузии для любой отдельной окислительно-восстановительной реакции уравнением Рэндлса-Шевчика (5). В данном случае, как показано на Рисунке 41в, ток (i) действительно пропорционален v^{1/2}. Из наклона линейной аппроксимации мы вычислили коэффициенты диффузии, соответствующие электрохимическим реакциям A₁, A₂ и C₁, которые составили 2,2·10⁻¹⁰, 2,8·10⁻¹⁰ и 2,3·10⁻¹⁰ см²/с соответственно. Порядок коэффициентов диффузии для анодных и катодных реакций совпадает, что указывает на отличную обратимость электрохимических процессов в ячейке.

Зависимости log(i) от log(v) представляют собой прямые линии (Рисунок 41г), а наклон этих линий относительно оси х дает значение b по уравнению (2). Полученные значения для выбранных пиков вставлены в виде таблицы на Рисунке 41г. Для всех пиков значения параметра b больше 0,5. Таким образом, электрохимические процессы, протекающие в электроде P@sOVHT, в основном контролируются поверхностью. Однако значения b для пиков, отвечающих за взаимодействие ионов лития с фосфором, в данном случае получились несколько ниже, чем для образца P@OVHT. Это указывает на то, что в случае образца P@sOVHT диффузия вносит существенный вклад.

Механизм накопления Li⁺ состоит из процесса, контролируемого диффузией (реакция внедрения), и псевдоемкостного вклада, которые также могут быть разделены в соответствии с уравнениями (3) и (4). Рисунок 416 представляет собой столбчатую диаграмму, показывающую емкостный и диффузионный вклады в зависимости от различных скоростей сканирования в образце P@sOУHT. Можно видеть, что доля псевдоемкостного вклада постепенно увеличивается с 61% до 85% с увеличением скорости сканирования. Выявлено, что большая часть накопления заряда в P@sOУHT осуществляется за счет псевдоемкостных процессов, которые характеризуются быстрой электрохимической кинетикой и определяют высокую скорость работы этого гибридного материала.



Рисунок 41.Электрохимический кинетический анализ для Р@sOУHT: (а) кривые ЦВА при различных скоростях сканирования; (б) нормированное отношение емкостного и диффузионного вкладов при различных скоростях сканирования; (в) графики зависимости пикового тока *i* определенные из ЦВА от *v*^{1/2}. Линейная аппроксимация проводилась в соответствии с уравнением (5); (г) Графики зависимости log(i) от log(v) для пиков A₁, A₂ и

С1. Линейная аппроксимация проводилась в соответствии с уравнением (2).

Долговременное циклирование гибридных наноматериалов Р@ОУНТ и Р@sOУНТ проводилось при плотности тока 1 А/г (Рисунок 42). Наблюдалось небольшое постепенное снижение емкости от 555 до 510 мАч/г в течение 400 циклов, что соответствует сохранению емкости 92%. Потеря емкости для электрода из Р@ОУНТ также составляет всего 9%, но значения емкости при этом более чем в 1,5 раза ниже. Кулоновская эффективность остается на уровне ~100% во всех циклах для обоих электродов, что указывает на их высокую стабильность в ЛИА.



Рисунок 42. Долговременное циклирование при плотности тока 1 А/г для Р@ОУНТ и Р@sOУНТ (ОУНТ после ультразвуковой обработки, заполненные фосфором).

3.2.3. 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 травления ОУНТ, их кипятили в азотной кислоте при температуре 130 °C, а затем обрабатывали смесью концентрированных азотной и серной кислот при температуре 70 °C. Затем обработанные кислотой ОУНТ отжигали в аргоне при 800 °C для удаления поверхностных функциональных групп. На Рисунке 43 показаны основные синтетические процедуры получения образцов.



Рисунок 43. Схема химической модификации ОУНТ и синтеза гибридных наноматериалов.

Изображения РЭМ показали, что обработка исходных ОУНТ (Рисунок 44а) минеральными кислотами при повышенной температуре и энергичном перемешивании

101

уменьшает размер большинства пучков и позволяет получить более дисперсные нанотрубки hOУHT (Pucyhok 446).



Рисунок 44. РЭМ-изображения (а) ОУНТ, (б) hOУНТ (дефектные ОУНТ), (в) Р@ОУНТ и (г) Р@hOУНТ (фосфор-заполненные дефектные ОУНТ).

Для изучения пористой структуры пор образцов ОУНТ и hOУHT было проведено исследование с использованием изотерм адсорбции-десорбции N₂ (Рисунок 45) относительно микро-, мезо- и макропор (размером <2, 2–50, >50 нм соответственно). Исследуемые соединения обладают изотермой адсорбции II типа согласно официальной классификации IUPAC [178]. Изотермы десорбции для обоих образцов имеют петлю гистерезиса при высоком относительном давлении (0,4–1,0), что указывает на наличие мезо- и макропор между пучками ОУНТ [179]. Большая адсорбционная емкость вплоть до низкого относительного давления около 10^{-5} указывает на значительное количество микропор. При таком низком относительном давлении могут образовываться монослои N₂ на графитовых поверхностях [180]. Рассчитанные параметры пористой структуры приведены в Таблице 3. Подход ТФП и метод БЭТ были использованы для расчета удельных площадей поверхности, объемов пор и распределений пор по размерам для материалов. Удельные площади поверхности уменьшаются с 1223 до 553 м²/г, а объемов

пор с 1,017 до 0,521 см³/г после двухэтапной обработки горячими минеральными кислотами с последующим отжигом в инертной атмосфере.



Рисунок 45. Анализ пористой структуры ОУНТ и hOУHT: (а) изотермы адсорбциидесорбции азота; рассчитанное с помощью (б) ТФП и (в) метода БЭТ распределение размеров пор и объем пор.

Таблица 3. Параметры пористой структуры ОУНТ и hOУHT: значения удельной площади поверхности и объема пор.

Образец —	S , M ² /Γ		V _{пор} , см ³ /г	
	БЭТ	ТФП	Полный ^а	ТФП
ОУНТ	1223	1292	1,017	1,258
hOУHT	553	482	0,521	0,578

^{*а*}измеренный при $P/P_0 = 0,95$

Распределения пор по размерам показывает большее количество микропор в ОУНТ (Рисунок 45б). Природа этих микропор соответствует интерстициальным каналам пучка УНТ (1–3 нм) [179], местам интеркаляции между соседними трубками и внутреннему пространству нанотрубок [181]. Вклад микропор в объем пор составляет 37% для ОУНТ и 43% для hOУHT, что дает 0,38 см³/г и 0,22 см³/г, соответственно. Образец ОУНТ демонстрирует обилие мезопор в диапазоне 20–48 нм, тогда как в образце hOУHT они практически отсутствуют (Рисунок 45в). Этот результат подтверждает, что используемая обработка ОУНТ приводит к расщеплению пучков.

Заполнение ОУНТ и hOУHT фосфором методом испарения-конденсации не приводит к заметным изменениям в морфологии (Рисунки 44в, г) по сравнению с пустыми аналогами. Средний размер пучка составляет около 16 нм для P@OУHT и 12 нм для P@hOУHT. Из-за использования в синтезе вдвое большей массы фосфора, чем ОУHT, размер внешних частиц фосфора может варьироваться от ~25 до ~125 нм [104]. РЭМ не

обнаружила таких крупных частиц ни в одном из образцов, что подтверждает эффективность процедуры очистки с использованием NaOH.

Спектроскопия КРС использовалась для определения влияния химической обработки на плотность дефектов и легирование ОУНТ [182], а также для идентификации структуры фосфора [14,138]. Спектры КРС, измеренные для пустых и заполненных фосфором ОУНТ и hOУHT при возбуждении 514 нм (2,41 эВ) и 633 нм (1,96 эВ), показаны на Рисунке 46. Рамановское рассеяние от нанотрубок генерирует радиальные дыхательные моды в диапазоне 100-220 см⁻¹, индуцированную беспорядком D-полосу при 1330–1357 см⁻¹, тангенциальную G-моду при 1590–1600 см⁻¹ и двухфононную 2Dполосу при 2633-2688 см⁻¹. Колебания связей Р-Р проявляются в диапазоне 200-550 см⁻¹ и зависят от структуры частиц фосфора [14]. В этой области интенсивные пики наблюдаются только в спектрах P@OУНТ и P@hOУHT, измеренных на длине волны 514 нм, что обеспечивает подходящие условия для возбуждения колебаний Р-Р. Набор наблюдаемых пиков характерен для волокнистого фосфора [18], имеющего цепочечную структуру, состоящую из пентагональных клеток Р8 и Р9, соединенных мостиками Р2. Растяжение связей Р-Р между цепями дает пик при ~251 см⁻¹ [103]. Более высокая интенсивность этого пика в спектре Р@ОУНТ может указывать на большее количество сшитых двойных фосфорных цепочек, образующихся в ОУНТ.

Диаметры нанотрубок, находящихся в резонансе при возбуждении на длине волны 514 и 633 нм были определены из положений пиков РДМ ($\omega_{PДM}$) как $\omega_{PДM} \approx \frac{234}{d} + 10$ [13]. Полученные значения представлены в Таблице 4. Интенсивные пики, наблюдаемые в спектрах КРС пустых ОУНТ и hOУHT (Рисунок 46), соответствуют нанотрубкам с диаметрами в диапазоне от 1,57 до 2,09 нм. Полосам РДМ с такими диаметрами соответствуют межзонные переходы E^{S}_{44} и E^{S}_{33} в полупроводниковых нанотрубках при возбуждениях лазером с длиной волны 514 и 633 нм, соответственно [108]. Интенсивность этих пиков уменьшается в спектрах КРС для Р@ОУНТ и Р@hOУHT, измеренных при 514 нм (Рисунок 46а), и сильно подавляется в спектрах, измеренных при 633 нм (Рисунок 466). В последнем случае пики, появившиеся в диапазоне 195–221 см⁻¹, принадлежат металлическим нанотрубкам диаметром 1,11–1,5 нм. Таким образом, заполнение ОУНТ и hOУHT фосфором изменяет условия резонансного возбуждения нанотрубок, особенно металлических.



Рисунок 46. Спектры КРС образцов ОУНТ, hOУHT, P@OУHT и P@hOУHT, измеренные при возбуждении (а) λ=514 нм и (б) λ=633 нм. Стрелками на (а) показана мода при 251 см⁻¹, соответствующая колебанию P–P в сшивающей связи между цепочками фосфора.

G-мода в спектрах пустых ОУНТ и hOУНТ расщепляется на две компоненты: G_{LO}^+ при 1594 см⁻¹ и G_{TO}^+ при 1576 см⁻¹ (Рисунок 46), соответствующие продольным и поперечным оптическим фононам в полупроводниковых трубках, соответственно [110]. Соотношение этих компонентов практически одинаково в спектрах, измеренных при 514 и 633 нм, поэтому полупроводниковые нанотрубки возбуждаются на обеих этих длинах волн. При возбуждении на длине волны 633 нм в спектрах пустых нанотрубок появляется слабый компонент G_{LO}^- , расположенный при 1550 см⁻¹ и принадлежащий продольным оптическим фононам металлических нанотрубок [110] (Рисунок 466). Форма линий Gполосы существенно меняется после заполнения нанотрубок фосфором (Рисунок 46). Увеличиваются интенсивности компонентов G_{TO}^+ и G_{LO}^- , что свидетельствует об увеличении количества металлических нанотрубок в образцах [183]. Сдвиг G- и 2D-полос относительно их положения для пустых аналогов указывает на легирование р-типа и ранее объяснялся переносом электронной плотности от углеродных нанотрубок к инкапсулированному фосфору [104].

Плотность дефектов в sp^2 -гибридизированных углеродных материалах оценивается по интенсивности пиков D и G. Изменение значения I_D/I_G с 0,011 для ОУНТ до 0,014 для hOУHT (Рисунок 46а) соответствует небольшому увеличению количества дефектов в последнем образце. Значение I_D/I_G остается незначительным в спектрах P@OУHT и P@hOУHT, что свидетельствует об отсутствии дополнительной функционализации нанотрубок в результате их взаимодействия с парами фосфора.

	514 нм		633 нм	
Образец	Сдвиг КРС,	Диаметр,	Сдвиг КРС,	Диаметр,
	cm^{-1}	HM	cm^{-1}	HM
ОУНТ	125	2,03	122	2,09
	150	1,67	136	1,86
			145	1,73
			149	1,68
һОУНТ	131	1,93	125	2,03
	159	1,57	139	1,81
			145	1,73
			151	1,66
Р@ОУНТ	146	1,72	168	1,48
	153	1,64	196	1,26
	163	1,53	203	1,21
	177	1,40	221	1,11
	198	1,24		
	211	1,16		
P@hOYHT	153	1,64	166	1,5
	163	1,53	201	1,23
	177	1,40	195	1,27
	211	1,16	210	1,17
			221	1,11

Таблица 4. Рассчитанные из сдвигов в спектрах КРС значения диаметров ОУНТ. Спектры КРС измерены при лазерном возбуждении с λ=514 нм и λ=633 нм.

Состав образцов оценивали из обзорных РФЭС-спектров, измеренных при 830 эВ (Рисунок 47а). Углерод является основным элементом во всех образцах. Незаполненные ОУНТ и hOУHT содержат ~3 ат% кислорода, т.о. кислородсодержащие группы, образовавшиеся на поверхности нанотрубок во время кислотной обработки, удаляются отжигом образца в аргоне при температуре 800 °C. В результате заполнения фосфором концентрация кислорода увеличивается до ~30 ат% для P@OУHT и ~10 ат% для P@hOУHT. Согласно данным РФЭС, содержание фосфора составляет ~22 ат% в P@OУHT и ~11 ат% в P@hOУHT. Спектры P 2р выявляют элементные и окисленные формы фосфора (Рисунок 47б) в атомном соотношении 8:14 для P@OУHT и 7:4 для P@hOYHT. Элементный фосфор находится внутри нанотрубок, что предотвращает его окисление при хранении образца в лабораторных условиях. Почти одинаковое заполнение полостей ОУНТ и hOYHT указывает на то, что фосфор диффундирует преимущественно через открытые концы нанотрубок. Пары фосфора состоят из молекул P_2 и P_4 , а размер отверстий, образовавшихся в стенках нанотрубок в результате кислотной обработки, вероятно, недостаточен для проникновения этих молекул. Отметим, что содержание окисленного фосфора значительно больше в P@OYHT. При энергии возбуждения 830 эВ неупругая длина свободного пробега фотоэлектронов P 2p в органическом твердом теле составляет около 2,2 нм [184]. Учитывая, что диаметр нанотрубок составляет от 1,6 до 2,9 нм, глубина зондирования фотоэлектронов в среднем ограничена одной поверхностной нанотрубкой и одним межтрубным пространством в пучке. Сохранение окисленного фосфора в образце P@OYHT после обработки в NaOH связано с его захватом между доступными большими пучками нанотрубок. Обработка кислотами и отжиг делают нанотрубки более дисперсными, о чем свидетельствуют данные PЭM, показывающие, что hOYHT, осажденные из изопропанольной суспензии, образуют более тонкое покрытие на подложке (Рисунок 446), чем OYHT (Рисунок 44а). Небольшое количество окисленного фосфора, наблюдаемое в P@hOYHT можно объяснить меньшим количеством микро- и мезопор в пустом аналоге (Рисунок 45).



Рисунок 47. (а) Обзорные РФЭС-спектры ОУНТ, hOУHT (дефектные ОУНТ), P@OУHT и P@hOУHT (фосфор-заполненные дефектные ОУНТ) и (б) РФЭС Р 2р-спектры P@OУHT и P@hOУHT, измеренные при энергии возбуждения 830 эВ.

РФЭС Р 2р спектр Р@ОУНТ показывает различные химические состояния фосфора (Рисунок 47б). Дублет с компонентом 2p_{3/2} при 129,8 эВ относится к элементному фосфору [146], в частности, к связям Р–Р. Дублеты в диапазоне от 131,0 до 134,0 эВ могут быть отнесены к связям Р–О с различными степенями окисления фосфора (чем выше

энергия связи, тем больше атомов кислорода взаимодействуют с фосфором) [141]. Поскольку вклад окисленного фосфора в общий спектральный профиль достаточно велик, мы пришли к выводу, что значительная часть фосфора в Р@ОУНТ находится в пространстве между пучками и нанотрубками и легко окисляется при контакте с воздухом. В отличие от Р@ОУНТ, Р 2р спектр образца Р@hOУНТ демонстрирует гораздо меньшее количество окисленного поверхностного фосфора (Рисунок 476). В спектре Р@hOУНТ доминирует компонент от элементного фосфора P–P, который также имеет энергию связи больше на 0,2 эВ, по сравнению с Р@OУНТ. В спектре Р@hOУНТ присутствует дополнительный низкоэнергетический дублет с компонентом 2p_{3/2} при 128,8 эВ, который может быть отнесен к связи P–C [140,185].

Для изучения парциальных плотностей незанятых состояний углерода и фосфора была использована NEXAFS спектроскопия. Спектры С К-края ОУНТ и hOУHT имеют очень схожую форму и демонстрируют пики π*-резонанса при 285,5 эВ и σ*-резонанса при 291,8 эВ (Рисунок 48а), характерные для sp²-гибридизованного углерода. Область между π*- и σ*-резонансами чувствительна к наличию дефектов и атомам углерода, связанным с функциональными группами [186,187], поэтому отсутствие в ней заметных пиков подтверждает высокую чистоту и степень графитизации нанотрубок в обоих образцах. Спектры Р@ОУНТ и Р@hOУНТ демонстрируют уменьшение интенсивности π*-резонанса и появление новых пиков А при 283,9 эВ и В при 288,7 эВ. Подобные особенности наблюдались в спектрах ОУНТ, заполненных хлоридами меди [188], серебра [189] и ртути [150]. Особенности А и В по обе стороны от π^* -резонанса связаны с химической связью между углеродом и фосфором, что подтверждает перенос заряда в системе гость-хозяин [188,189]. Спектр Р@hOУНТ показывает более низкую интенсивность π^* -резонанса и более высокую интенсивность пиков A и B, чем у Р@ОУНТ, что указывает на более высокую степень заполнения фосфором и более сильное взаимодействие С-Р в Р@hOУНТ.


Рисунок 48. (a) NEXAFS спектры С К-края для ОУНТ, Р@ОУНТ, hOУHT и P@hOУHT. (б) NEXAFS спектры Р L_{2,3}-края для Р@ОУНТ и Р@hOУHT.

Сравнение спектров NEXAFS P $L_{2,3}$ -края (Рисунок 486) выявляет более протяженную область (128,3–133,9 эВ) распределения незанятых состояний, соответствующих элементному фосфору [190] в Р@hOУHT. Более широкий пик указывает на реализацию множества различных локальных окружений фосфора, что подтверждает его менее упорядоченную структуру внутри hOУHT, чем в бездефектных OУHT.

На НААDF-STEM-изображении Р@hOУHT видно, что пучки нанотрубок очень яркие (Рисунок 49а), что может свидетельствовать о наличии фосфора во внутренней полости. Сравнение ЭДС-карт распределения углерода (Рисунок 49б) и фосфора (Рисунок 49в) показывает перекрывающиеся сигналы, что свидетельствует о том, что эти элементы находятся в одних и тех же областях образца. В отличие от анализа РЭМ большой площади (Рисунок 44г), локальный метод НААDF-STEM демонстрирует присутствие агломератов наночастиц (выделенных овалами на Рисунке 49а) на поверхности hOУHT. Эти яркие наночастицы соответствуют неинкапсулированным видам фосфора (Рисунок 49в). Обработка NaOH окисляет красный фосфор, который не защищен углеродной оболочкой. Окисленные формы фосфора растворяются в воде и удаляются из наноматериала на основе ОУHT. Тот факт, что некоторая часть внешнего фосфора сохраняется в Р@hOУHT, указывает на то, что наночастицы фосфора прочно связаны с поверхностью дефектных нанотрубок. ЭДС показывает слабые сигналы углерода

(Рисунок 49б) в месте расположения наночастиц фосфора (Рисунок 49в), подтверждая, что hOУHT находятся в контакте с фосфором.



Рисунок 49. (а) HAADF-STEM изображение Р@hOУHT и элементное распределение (б) углерода и (в) фосфора с помощью ЭДС-картирования для Р@hOУHT. Овалы на (а) показывают агломераты фосфора.

Изображения ПЭМ ВР для образца Р@hOУHT демонстрируют разворачивание некоторых нанотрубок (показано стрелками на Рисунке 50а) и образование дефектов боковых стенок. Фосфор образует линейные кластеры на развернутых краях (показаны желтыми рамками на Рисунке 50а), агломерированные кластеры внутри каналов нанотрубок (показаны белыми рамками на Рисунке 50а) и вытянутые, хорошо упорядоченные цепочки фосфора (показаны красными стрелками на Рисунке 50б). Таким образом, используемая обработка ОУНТ влияет на структуру как углерода, так и инкапсулированного фосфора.



Рисунок 50. Изображения ПЭМ ВР для Р@hOУHT. (а) Желтые и белые рамки обозначают линейные и агломерированные кластеры фосфора, соответственно; стрелки показывают развернутые нанотрубки. Красные стрелки на (б) показывают длинную упорядоченную цепочку фосфора.

Двухстадийная обработка горячими минеральными кислотами приводит к расщеплению пучков, улучшению дисперсности нанотрубок и образованию дефектов в боковых стенках. Исследование методом рамановской спектроскопии показало инкапсуляцию волокнистого фосфора в нанотрубки в результате их взаимодействия с аморфным красным фосфором при 800 °C. Поскольку изображения ПЭМ ВР и спектры NEXAFS P L_{2,3}-края показали, что фосфор имеет более неупорядоченную структуру в hOУHT, чем в ОУНТ, мы пришли к выводу, что дефекты в боковых стенках влияют на конденсацию фосфора внутри нанотрубок. Значительный перенос заряда между нанотрубкой-хозяином и инкапсулированным фосфором наблюдался как в P@OVHT, так и в P@hOVHT на спектрах комбинационного рассеяния света и спектрах NEXAFS C К-края.

3.2.4. Влияние кислотной обработки ОУНТ на их взаимодействие с литием

Четыре образца, пустые нанотрубки (ОУНТ и hOУHT) и содержащие фосфор (P@OУHT и P@hOУHT), подвергались одновременному осаждению лития в вакуумной камере спектрометра. Измерения PФЭС и NEXAFS спектров проводились до и сразу

после осаждения лития. На Рисунке 51 представлены обзорные РФЭС спектры, в Таблице 5 – расчетные атомные составы. Несмотря на то, что литий осаждался одновременно на четыре образца, концентрация заметно отличается. Литированные ОУНТ имеют поверхностный состав CLi_{0,07}. Более высокое содержание лития было обнаружено в литированных hOУHT и объясняется наличием дополнительных дефектов [191], возникших в результате обработки кислотой. Отношение Li к C значительно выше для нанотрубок, заполненных фосфором, по сравнению с незаполненными нанотрубками. Увеличение содержания фосфора после литирования для образца Р@ОУНТ можно объяснить выходом фосфора из полостей нанотрубок на их поверхность за счет объемного расширения литированного фосфора.



Рисунок 51. Обзорные РФЭС-спектры ОУНТ, hOУHT, P@OУHT и P@hOУHT, измеренные до (слева) и после (справа) осаждения Li при энергии возбуждения 500 эВ.

Таблица 5. Состав поверхности образцов Р@ОУНТ и Р@hOУHT до и после осаждения Li, а также образцов ОУНТ и hOУHT после осаждения Li, определенный из спектров РФЭС, измеренных при энергии возбуждения 500 эВ.

Образец	Исходный состав	Состав после напыления Li		
		заполненные фосфором	пустые	
Р@ОУНТ	CP0,46	CP _{0,52} Li _{0,14}	CLi _{0,07}	
Р@һОУНТ	CP _{0,14}	CP0,09Li0,11	CLi _{0,09}	

Спектры РФЭС Li 1s литированных образцов описываются одним пиком (Рисунок 52), расположенным при 56,6 эВ для ОУНТ и 56,4 эВ для hOУHT. Эти энергии связи

значительно превышают энергию связи металлического лития (54,7 эВ) [192]. Аналогичное положение пика Li 1s ранее наблюдалось для природного графита и ОУНТ после осаждения паров лития [191]. Спектры фосфорсодержащих образцов после осаждения Li показывают линию Li 1s при 55,4 эВ для Р@ОУНТ и при 56,3 эВ для Р@hOУHT. Пик в спектре литированных Р@OУНТ расположен при более низкой энергии характерной для лития, связанного с кислородом [193]. Среди серии исследованных образцов Р@OУНТ содержит наибольшее количество кислорода, который в основном происходит из окисленных форм фосфора (Рисунок 476). Этот кислород может реагировать с парами лития, аналогично тому, что было описано для метафосфатов [194].



Рисунок 52. РФЭС Li 1s спектры (a) ОУНТ и Р@ОУНТ, (б) hOУНТ и Р@hOУHT, измеренные при энергии возбуждения 500 эВ.

Спектры РФЭС С 1s показали сдвиг в сторону более высоких энергий связи после напыления лития на поверхность образцов (Рисунок 53). Подобные спектральные изменения были обнаружены ранее для литированного графена [117], графита [195] и ОУНТ [113]. Атомы Li переносят электронную плотность на нанотрубки, и результирующий отрицательный заряд атомов углерода должен вызывать уменьшение энергии связи электронов C 1s, измеренной относительно уровня вакуума. Таким образом, можно было бы ожидать сдвига спектров C 1s образцов литированных нанотрубок в противоположном направлении по сравнению с наблюдаемым экспериментально. Уровень вакуума спектрометра привязан к уровню Ферми образца. Электроны лития занимают ранее пустые состояния углеродных нанотрубок, заставляя уровень Ферми смещаться вверх. Этот сдвиг больше, чем у уровней С 1s, что объясняет увеличение измеренных энергий связи после осаждения лития. Сдвиг линии С 1s зависит от переноса заряда и для полностью литированного графита LiC₆ было получено значение 0,75 эВ [195]. В наших экспериментах для литированных ОУНТ, hOУНТ и P@hOУНТ наблюдалось смещение линии С 1s на 0,6–0,7 эВ, что указывает на высокое электронное допирование атомами Li. Линия С 1s литированного образца P@OУНТ демонстрирует наименьший сдвиг 0,2 эВ (Рисунок 53а). Небольшое значение сдвига в P@OУНТ указывает на значительно меньший перенос заряда с лития на нанотрубки по сравнению с другими образцами. Большое количество окисленного фосфора в P@OУНТ препятствует проникновению лития к поверхности нанотрубок.

Основное отличие в форме спектров С 1s образцов после литирования заключается в появлении плеча в высокоэнергетической области спектра (285,4-286,0 эВ), интенсивность которого зависит от уровня легирования [196]. Для наших образцов интенсивность этого плеча увеличивается в ряду P@OУHT < OУHT < hOУHT (Рисунки 53a, б), а спектр литированных Р@hOУHT расщепляется на два пика. В частично литированных материалах присутствуют два типа атомов углерода: первые взаимодействуют непосредственно с литием, вторые составляют нелитированные области. Расчеты ТФП показали появление отрицательно и положительно заряженных областей на поверхности ОУНТ с неоднородным покрытием атомами лития [113]. Разница электростатических потенциалов на атомах углерода приводит к расщеплению остовных уровней, и высокоэнергетическое плечо в спектрах С 1s литированных образцов соответствует атомам углерода, взаимодействующим с Li (C-Li). Наименьшая интенсивность этого компонента в спектре литированных Р@ОУНТ подтверждает, что поверхность нанотрубок и межтрубное пространство в этом образце заблокированы для лития оксидами фосфора. В спектре литированного образца Р@hOУHT компонент C-Li составляет почти половину всего спектра (Рисунок 53б). Это означает, что фосфор, инкапсулированный в hOУHT, способствует взаимодействию атомов лития с углеродной матрицей.



Рисунок 53. РФЭС С 1s спектры (a) ОУНТ и Р@ОУНТ, (б) hOУНТ и Р@hOУНТ до и после напыления Li. РФЭС Р 2р спектры (в) Р@ОУНТ и (г) Р@hOУНТ до и после напыления Li. Спектры измерены при энергии возбуждения 500 эВ.

Осаждение лития приводит к смещению всех компонент в спектрах РФЭС Р 2р в область более высоких энергий связи на 0,2 эВ для Р@ОУНТ и 0,5 эВ для Р@hOУНТ за счет переноса электронной плотности от Li (Рисунки 53в, г). Сдвиг становится более выраженным в спектре P@hOУHT, что указывает на более сильное электронное допирование со стороны Li. Более того, после осаждения лития в спектре P@hOУHT появляется новый компонент с максимумом линии 2р_{3/2} при 128,9 эВ, который отсутствует в спектре литированного образца Р@ОУНТ. Состояние фосфора с подобной энергией связи ранее наблюдалось для различных фосфидов металлов (129,0 эВ для InP [197], 129,1 для CrP [198], 129,1 для VP [199]). Здесь мы связываем появление этого компонента с образованием связей P-Li в наночастицах фосфида лития, таких как LiP, Li₂P Li₃P [194]. Спектр Р@ОУНТ литированных И не содержит такого

низкоэнергетического компонента, поэтому литий достигает инкапсулированного фосфора в Р@hOУHT через отверстия в боковых стенках нанотрубок.

Осаждение лития не оказывает существенного влияния на форму спектров NEXAFS С К-края пустых образцов ОУНТ и hOУHT (Рисунок 54a). Небольшое увеличение спектральной интенсивности при 288,7 эВ в спектре литированных hOУHT указывает на образование связей между Li и дефектными участками углерода [113]. Спектры Р@ОУНТ и Р@hOУНТ после осаждения Li (Рисунок 546) демонстрируют увеличение интенсивности π^* -резонанса и уменьшение интенсивности особенностей A и В по сравнению с нелитированными образцами. Этот эффект связан с уменьшением взаимодействия между фосфором и углеродом, которое происходит за счет проникновения лития в пространство между инкапсулированным фосфором и боковыми стенками углеродных нанотрубок. Спектры литированных Р@ОУНТ практически полностью аналогичны спектрам ОУНТ, что свидетельствует о почти полном исчезновении химической связи между углеродом и фосфором. Однако в спектре Р@hOУHT после напыления лития сохраняется низкая интенсивность *π**-резонанса и особенности А и В, что указывает на более сильное взаимодействие С-Р в этом образце и способность Li проникать в интерфейс между этими компонентами.



Рисунок 54. Спектры NEXAFS С К-края (а) ОУНТ и hOУHT, (б) P@OУHT и P@hOУHT, измеренные до и после напыления лития.

Сравнение NEXAFS спектров Р L_{2,3}-края образцов Р@ОУНТ и Р@hOУHT до и после напыления лития демонстрирует изменения в химических состояниях фосфора в результате адсорбции Li (Рисунок 55). Экспериментальные спектры NEXAFS P L_{2,3}-края

показывают два пика при 132 и 137 эВ, относящихся к элементному и окисленному состояниям фосфора, соответственно. Спектр Р@ОУНТ после напыления Li показывает, что окисленные формы фосфора по-прежнему преобладают в образце, в то время как вклад от состояний элементного фосфора немного уменьшается. Этот результат хорошо согласуется с данными РФЭС и подтверждает, что фосфор покидает пространство нанотрубки, взаимодействуя с литием, при этом окисляясь. Однако спектр литированного образца Р@hOУHT имеет дополнительную интенсивность в области пика P–P при ~132,5 эВ, что подтверждает увеличение количества неокисленных форм фосфора и свидетельствует о прямом взаимодействии лития с инкапсулированным фосфором.



Рисунок 55. Спектры NEXAFS Р L_{2,3}-края образцов Р@ОУНТ и Р@hOУHT измеренные до и после напыления лития.

Изменения в валентной полосе ОУНТ после заполнения фосфором и осаждения Li были определены с помощью РФЭС-измерений в области валентной полосы при возбуждении 100 эВ. Спектры ОУНТ и hOУНТ (Рисунок 56а) имеют типичную для sp²углерода форму с пиками при ~3,2 и 7,9 эВ, соответствующим π - и σ -орбиталям, образующим связи C=C, соответственно. Оба этих типа орбиталей вносят вклад в плечо около 5,9 эВ. Увеличение интенсивности π -резонанса после осаждения лития может быть результатом взаимодействия лития с атомами углерода. После осаждения лития спектры смещаются в сторону более высоких энергий связи, а σ -пик расщепляется из-за различных состояний углерода в частично литированных нанотрубках [113]. Заполнение фосфором приводит к появлению вклада от валентных Р 3s и O 2s орбиталей при 17 эВ и Р 3р и O 2p орбиталей в диапазоне 5–8 эВ (Рисунок 56б) [200]. Теоретические расчеты представленные выше показали, что образование химической связи между фосфором и π орбиталями углерода может быть обнаружено при энергии около 3 эВ и сопровождается переносом электронной плотности с углеродной оболочки на инкапсулированный фосфор. Для Р@hOУHT осаждение лития приводит к сильному увеличению интенсивности в низкоэнергетической области спектра валентной полосы при энергии около 3 эВ, что говорит о том, что литий передал большой заряд на π -орбитали углерода или общие орбитали углерод-фосфор, чего не наблюдалось в случае пустых ОУНТ. Мы объясняем такое поведение тем, что фосфор притягивает избыточный отрицательный заряд с углерода за счет вакантных 3р-орбиталей и перераспределяет его на соседние атомы углерода, способствуя образованию совместных C–Li–P орбиталей.



Рисунок 56. РФЭС спектры валентной полосы (a) ОУНТ и hOУHT, (б) P@OУНТ и P@hOУHT, измеренные до и после осаждения лития.

На основании анализа РФЭС и NEXAFS спектров образцов до и после осаждения равного количества лития на их поверхность сделаны следующие выводы. Во-первых, предварительно обработанные кислотой hOУHT сильнее взаимодействуют с литием, чем исходные ОУНТ, что обусловлено наличием дефектов в боковых стенках ОУНТ. Вовторых, окисленный фосфор, присутствующий в РаОУНТ, связывается с литием, тем самым уменьшая перенос заряда от адсорбированного Li к нанотрубкам. В-третьих, инкапсулированный фосфор в Р@hOУHT доступен для лития И усиливает взаимодействие лития с углеродной матрицей.

Квантово-химические расчеты

Для объяснения экспериментальных результатов использовались расчеты ТФП. Моделирование проводилось для нанотрубки (8,8) диаметром ~1,11 нм, внутри которой помещалась структурная единица волокнистого красного фосфора P8 размером ~0,35 нм [18]. На внешней поверхности идеальной ОУНТ (модель C₂₀₈H₃₂) предпочтительное расположение атома Li над центром гексагона (Рисунок 57а). Энергия адсорбции в этом случае составляет –1,50 эВ, что значительно больше значения –0,96 эВ для адсорбции лития на поверхности модели с инкапсулированным фосфором (Рисунок 57б).



Рисунок 57. Оптимизированные положения атома Li (зеленый шарик) на внешней поверхности (а) пустой модели ОУНТ (C₂₀₄H₃₂) и (б) модели с кластером P8 внутри (P8@C₂₀₄H₃₂); на внешней поверхности моделей ОУНТ с (в) двухатомной вакансией, (г) трехатомной вакансией и (д) четырехатомной вакансией. Углерод, фосфор и водород имеют серый, оранжевый и белый цвет, соответственно. Показанные расстояния C–Li меньше 2.3 Å. Дефекты 5-8-5 в модели (в) и 5-9-5-5 в модели (д) выделены коричневым цветом. Значения внизу моделей соответствуют энергии адсорбции атома Li на поверхности нанотрубок.

Далее рассматривались модели ОУНТ с вакансиями, для чего были удалены два (Рисунок 57в), три (Рисунок 57г) или четыре (Рисунок 57д) атома углерода из центральной части модели С₂₀₈Н₃₂. Расчеты показали, что наименьшая вакансия, через которую Li может проникнуть в углеродную нанотрубку – это девятичленное кольцо. Рассчитанный энергетический барьер для диффузии Li через эту вакансию составляет всего 0,46 эВ.

После этого было рассчитано взаимодействие Li с моделью P8@C₂₀₄H₃₂, которая имеет девятичленное кольцо и молекулу фосфора. Включение фосфора в нанотрубку снижает выигрыш от адсорбции Li. Энергия адсорбции составила –2,90 эВ на внешней поверхности модели P8@C₂₀₄H₃₂ (слева на Рисунке 58а) и –3,35 эВ для пустой модели

 $C_{204}H_{32}$ (Рисунок 57д). Однако положение Li во внутренней части P8@ $C_{204}H_{32}$ (справа на Рисунке 58а) становится очень благоприятным ($E_{a,dc} = -3,24$ эВ). Энергетический барьер для проникновения Li в P8@ $C_{204}H_{32}$ составляет ~0,37 эВ (Рисунок 58а), что на ~0,09 эВ меньше значения, рассчитанного для пустой аналогичной нанотрубки. Для диффузии наружу литию необходимо преодолеть барьер ~0,71 эВ.



Рисунок 58. (а) Энергетические барьеры для проникновения лития через четырехатомную вакансию в оболочке (8,8)-углеродной нанотрубки с внедренной молекулой Р8. Левая и правая модели соответствуют локальным минимумам с Li снаружи и внутри, соответственно; центральная модель представляет собой переходное состояние. Изоповерхности пониженного градиента электронной плотности, соответствующего нековалентным взаимодействиям в (б) модели Р8@С₂₀₄H₃₂ и (в) модели Р8@С₂₀₄H₃₂ с атомом лития (зеленый шарик) внутри. Цветовая шкала внизу отражает знак и силу взаимодействия. Красный цвет указывает на сильное притягивающее взаимодействие, а синий – на сильное несвязывающее перекрывание.

На Рисунке 586, в показаны изоповерхности, соответствующие нековалентным взаимодействиям в модели P8@C₂₀₄H₃₂ [201]. Присутствие лития в интерфейсе между фосфором и углеродом увеличивает площадь этих взаимодействий (Рисунок 58в). Один атом лития, адсорбированный внутри модели, передает заряд 0,36е углеродной оболочке, что меньше, чем 0,47е в случае пустой модели, поскольку инкапсулированный фосфор принимает ~21% электронной плотности.

Таким образом, больший сдвиг уровня Ферми после литирования для образца Р@hOУHT по сравнению с hOУHT (Рисунок 53б), объясняется тем, что в нем больше атомов лития, которые адсорбированы на внутренней поверхности нанотрубки. В этом случае фосфор притягивает литий, облегчая его проникновение через дефекты боковой стенки.

3.2.5. Влияние кислотной обработки ОУНТ на электрохимические свойства в ЛИА

Для проверки результатов модельных экспериментов, показывающих, что заполненные фосфором hOУHT способны вмещать больше лития, чем их аналоги без дефектов боковых стенок, образцы были протестированы в макетах ЛИА. Во-первых, было исследовано влияние структурной модификации нанотрубок в результате кислотной обработки/отжига и добавления фосфора на формирование слоя SEI и начальную кулоновскую эффективность электродов. На Рисунке 59 показаны кривые ЗРК для первого цикла, измеренные для всех исследованных образцов при плотности тока 0,1 А/г. Начальная разрядная емкость электродов увеличивается в ряду ОУНТ (1211 мАч/г) < Р@ОУНТ (1521 мАч/г) < Р@hOУНТ (2408 мАч/г) < hSWCNTs (2755 мАч/г). Зарядная емкость, достигнутая на первом цикле, составляет 293 мАч/г для ОУНТ, 563 мАч/г для Р@ОУНТ, 617 мАч/г для hOУHT и 1140 мАч/г для P@hOУHT. Таким образом, создание отверстий в боковых стенках нанотрубок и введение фосфора увеличивают емкость. Кривые разряда для первого цикла образцов ОУНТ и hOУHT показывают плато при ~0,9 В относительно Li/Li⁺, приписываемое образованию слоя SEI [126]. Значительно более длинное плато для hOУHT, которые имеют меньшую удельную площадь поверхности, можно объяснить более активным разложением молекул электролита, вызванным краевыми состояниями и дефектами в стенках нанотрубок. В результате значение ICE для этого электрода составляет ~22% по сравнению с ~24% для исходных ОУНТ. Добавление фосфора значительно изменяет форму первой разрядной кривой. Это изменение обусловлено началом длительного процесса литирования фосфора и необратимой потерей фосфора в слое SEI [96,105]. Фосфор оказывает положительное влияние на ICE, увеличивая значение до ~37% для Р@ОУНТ и ~47% для Р@hOУНТ.



Рисунок 59. Гальваностатические ЗРК для первого цикла измеренные при 0,1 А/г для ОУНТ, hOУHT, P@OУHT и P@hOУHT.

Образование слоя SEI на поверхности электрода происходит непрерывно в течение десяти циклов (Рисунок 60). В последующих циклах разрядная и зарядная емкости практически полностью идентичны, что свидетельствует стабилизации 0 электрохимических процессов. Емкостные характеристики hOУHT заметно выше, чем у необработанных ОУНТ (Рисунок 60а), и это преимущество сохраняется в образце Р@hOУHT, заполненном фосфором (Рисунок 60б). Значения емкости образца hOУHT составили 451, 320, 260, 202 и 154 мАч/г при плотностях тока 0,1, 0,25, 0,5, 1 и 2 А/г, соответственно. По возвращению к плотности тока 0,1 А/г значения емкости составили 434 мАч/г. Полученные значения практически в 2 раза превышают значения емкости исходных ОУНТ при каждой приложенной плотности тока. Улучшенные характеристики обеспечиваются за счет укорочения длины нанотрубок, а также создания дефектов боковых стенок, благодаря чему создаются дополнительные пути для диффузии лития, а также облегчается обратимое внедрение/извлечение ионов лития в/из матрицы hOУHT.

Добавление фосфора к ОУНТ и hOУHT увеличивает емкость в 2–3,5 раза в зависимости от плотности тока. Емкость Р@hOУHT достигает 460 мAч/г при 2 A/г и 946 мAч/г при 0,1 A/г после пятидесяти циклов разряда-заряда. Соответствующие значения, полученные для электрода Р@OУHT, составляют 270 и 465 мAч/г соответственно.



Рисунок 60. Зависимость емкости от плотности тока для (а) пустых ОУНТ и hOУHT и (б) гибридных наноматериалов P@OУHT и P@hOУHT.

После шестидесяти разрядно-зарядных циклов при различных плотностях тока электроды Р@ОУНТ и Р@hOУHT были протестированы при плотности тока 2 А/г в течение ста циклов. Измерения показали очень стабильную работу обоих электродов со ~100% кулоновской эффективностью и сохранением значительно более высокой удельной емкости Р@hOУHT (Рисунок 61).



Рисунок 61. Долговременное циклирование образцов Р@ОУНТ и Р@hOУHT при плотности тока 2 А/г.

Для выявления процессов, обеспечивающих наибольшую емкость Р@hOУHT были проанализированы разрядные кривые, измеренные для образцов на 55^{ом} цикле работы ЛИА (Рисунок 62). Кривые пустых ОУНТ и hOУHT имеют наклонную область в диапазоне напряжений ~1,5–0,2 В отн. Li/Li⁺, связанную с адсорбцией лития на дефектах и плато ниже 0,2 В отн. Li/Li⁺, соответствующее интеркаляции лития в межтрубное

пространство пучков, а также во внутренние полости нанотрубок [78,175,202,203]. Электрод hOУHT показал более высокую емкость, чем электрод OУHT в обеих областях.



Рисунок 62. Разрядные кривые для ОУНТ, hOУHT, P@OУНТ и P@hOУHT, измеренные на 55[™] цикле при плотности тока 0,1 А/г.

ЦВА для hOУHT, измеренные на втором и третьем циклах работы, показали слабый катодный пик при ~0,9 В отн. Li/Li⁺ и широкий анодный пик при ~1,2 В отн. Li/Li⁺ (Рисунок 63а), приписываемый реакциям ионов Li⁺ с отверстиями в боковых стенках. Аналогичные пики ранее наблюдались для перфорированного графена [168] и дырявых МУНТ [204]. Этот результат показывает, что предложенная процедура обработки ОУНТ увеличивает их способность накапливать литий. Высокий вклад реакции интеркаляции сохраняется для электрода Р@hOУHT (Таблица 6). Заполнение фосфором приводит к дополнительной обратимой реакции $P + xLi^+ + xe^- \leftrightarrow Li_xP$ со ступенчатым образованием соединений LiP, Li₂P и Li₃P [87,88] при потенциале $\sim 0,7$ В отн. Li/Li⁺ и их разложением при 1,12 – 1,25 В отн. Li/Li⁺ при извлечении ионов лития (Рисунок 63б). Вклад электрохимической реакции с фосфором составляет 280 мАч/г для Р@ОУНТ и 501 мАч/г для P@hOУHT (Таблица 6). Согласно данным РФЭС, содержание фосфора в P@OУHT выше, чем в Р@hOУHT (Рисунок 47а). Таким образом, почти двукратное увеличение емкости для P@hOУHT связано с более легким доступом лития к фосфору за счет отверстий в стенках нанотрубок и меньшей упорядоченностью инкапсулированного фосфора.



Рисунок 63. Первые три цикла ЦВА, измеренные для (а) hOУHT и (б) P@hOУHT.

Таблица 6. Вклады электрохимических процессов в удельную емкость, определенные на 55^{ом} цикле.

	Вклады электрохимических процессов, мАч/г			
Ofnazou				
Образец -	Интеркаляция в С	Реакция с		
	матрицу <0,2 В	фосфором		
ОУНТ	105	_		
hOYHT	170	—		
Р@ОУНТ	90	280		
Р@hOУHT	168	501		

Оба типа заполненных фосфором нанотрубок содержат окисленные формы фосфора. Эти соединения присутствуют в большом количестве на поверхности Р@ОУНТ (Рисунок 47б) из-за сложности их удаления из межтрубочных каналов в больших пучках. Кроме того, при высоких температурах синтеза фосфор может взаимодействовать с дефектами в боковых стенках нанотрубок, что может объяснять появление компоненты от ковалентных связей Р–С в Р@hOУHT (Рисунок 47б). Этот фосфор окисляется разбавленным раствором NaOH, используемым в процедуре очистки, и удерживается на поверхности нанотрубки, как наблюдалось на изображениях HAADF-STEM (Рисунок 49). Чтобы оценить вклад окисленного фосфора в емкость ЛИА, мы протестировали P_2O_5 в качестве анодного материала (Рисунок 64). Принимая во внимание процентное содержание окисленного фосфора в P@OYHT и P@hOYHT, его вклад не превышает 70/16 мАч/г при 0,1/2 А/г для первого электрода и 29/7 мАч/г при 0,1/2 А/г для второго электрода. Несмотря на небольшой емкостный вклад, окисленный фосфор может оказывать благоприятное влияние на формирование слоя SEI [205,206].



Рисунок 64. (а) Зависимость емкости от плотности тока и (б) ЦВА для оксида фосфора P₂O₅.

Измерения спектров электрохимического импеданса были проведены для более детального анализа процессов, происходящих в ячейках ЛИА с P@OУНТ и P@hOУНТ. Годографы импеданса, построенные в координатах Найквиста (Рисунок 65а) были промоделированы с помощью эквивалентной схемы, представленной на Рисунке 65б. Полученные в результате моделирования параметры собраны в Таблице 7. Параметр R1 соответствует собственному сопротивлению токосъемника, электролита, сепаратора и сопротивлению электрода. Элементы Q2/R2 и Q3/R3 соответствуют сопротивлению в слое SEI [207,208]. Q4/R4 описывает процесс переноса заряда на границе раздела электрод/электролит на низких частотах, W5 — элемент Варбурга, а Q5/R5 обусловлен утечкой тока. Полученные значения сопротивления пленки SEI в высокочастотной области (вставка на Рисунке 65а) для Р@ОУНТ (18,0 и 64,7 Ом) значительно выше, чем для P@hOУHT (8,1 и 16,7 Ом), что указывает на более легкое прохождение ионов через SEI в последнем образце. Наклонная линия в среднечастотной области описывается элементом Варбурга из-за диффузии ионов Li⁺ в объем активного материала [134]. Рассчитанный в соответствии с уравнением (6) коэффициент диффузии D составляет 5,4·10⁻¹³ см²/с для Р@ОУНТ и 4,9·10⁻¹² см²/с для Р@hOУНТ. Более короткие пути диффузии ионов лития в электроде Р@hOУHT могут быть обусловлены меньшим размером пучков нанотрубок, наличием боковых отверстий и меньшим размером частиц инкапсулированного фосфора.



Рисунок 65. (а) Спектры ЭИС измеренные для образцов Р@ОУНТ и Р@hOУHT и (б) эквивалентная схема, используемая для моделирования.

Таблица 7. Параметры, полученные из моделирования графиков Найквиста с помощью эквивалентной схемы.

Образец	R1, Ом	R2, Ом	R3, Ом	R4, Ом	R5, Ом	W5
Р@ОУНТ	3,6	18,0	64,7	1,2	3418	145,1
P@hOYHT	8,1	8,1	16,7	53,8	6851	48

Для лучшего понимания механизма накопления ионов лития в электроде Р@hOУHT, был проведен электрохимический кинетический анализ с использованием кривых ЦВА, измеренных при различных скоростях сканирования (Рисунок 66а). Для измерений использовался электрод после экспериментов по циклированию в гальваностатических условиях. Для гибридных систем накопление энергии можно разделить на две части, соответствующие диффузионно-контролируемой интеркаляции и поверхностно-контролируемым емкостным процессам в соответствии с уравнениями (3, 4). В нашем случае емкостный вклад доминирует при всех скоростях сканирования и постепенно увеличивается с 54% до 82% по мере увеличения скорости сканирования от 0,1 до 1,0 мВ/с (Рисунок 66б). Это указывает на то, что высокоскоростная производительность Р@hOУHT контролируется электрохимическими реакциями на поверхности. Высокая дисперсность hOУHT, 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@hOУHT.



Рисунок 66. Анализ кинетики накопления заряда в Р@hOУHT: (a) ЦВА при различных скоростях сканирования и (б) нормированное отношение емкостного и диффузионного вкладов при различных скоростях сканирования.

Таким образом, материал Р@hOУHT в качестве анода для ЛИА показал улучшенную способность к накоплению заряда, высокую скорость электрохимических реакций, долговременную стабильность при циклировании и лучшую диффузию литийионов по сравнению с Р@OУHT.

Полученные результаты опубликованы в работе «Synergistic effect of sidewall holes and encapsulated phosphorus to improve lithium storage in single-walled carbon nanotubes» // Journal of Materials Chemistry A, Volume 13, 4634-4649 (doi: 10.1039/D4TA08568J).

3.2.6. Заключение к Главе 3.2

В Главе 3.2 предложены два метода модификации структуры ОУНТ, позволившие увеличить дисперсность используемых углеродных нанотрубок и/или создать вакансионные дефекты в боковых стенках. Показано, что использование простой ультразвуковой обработки позволяет увеличить степень заполнения фосфором в 2 раза до 18 ат% согласно данным РФЭС. Предложенная обработка позволила увеличить емкость пустых ОУНТ в 1,7–2,1 раза за счет лучшей интеркаляции лития при потенциалах ниже

0,2 В. Последующее заполнение фосфором привело к увеличению значений удельной емкости до 760 мАч/г при плотности тока 0,1 А/г. Полученный материал демонстрировал стабильную работу в течение 400 циклов благодаря высокой обратимости протекающих окислительно-восстановительных реакций.

Предложена методика химической модификации горячими минеральными кислотами с последующим отжигом в атмосфере аргона. Такая обработка повлияла не только на структуру ОУНТ, но и на кристаллизацию фосфора внутри нанотрубок. Модельные *in situ* эксперименты по взаимодействию материалов с литием в сочетании с квантово-химическими расчетами показали, что помещение фосфора внутри дефектных боковых стенок ОУНТ способствует более эффективному взаимодействию материала с парами лития. Тестирование ОУНТ после кислотной обработки в качестве анодов ЛИА показало значения емкости в 2 раза выше по сравнению с исходными ОУНТ, что связано с более легкой интеркаляцией лития между пучками ОУНТ меньшего размера и внутрь ОУНТ через дефекты боковых стенок. Последующее заполнение фосфором привело к увеличению удельной емкости в 2–3,5 раза в зависимости от плотности тока, что связано с более короткими путями диффузии лития внутрь дефектных ОУНТ и достигается за счет высокой дисперсности дефектных нанотрубок, малого размера инкапсулированного фосфора и доступности внутреннего пространства нанотрубок через отверстия в боковой стенке.

3.3. Сравнение полученных результатов с литературными данными и заключение к Главе 3

Результаты, полученные в данной работе, сравниваются с данными по электрохимическим характеристикам материалов фосфор-углеродные нанотрубки в ЛИА (Таблица 8). Отметим, что углеродная матрица (емкость указана в скобках, если она присутствует) вносит вклад в общую емкость композита, причем вклад МУНТ [99,106] обычно выше, чем ОУНТ [100,174]. Кроме того, емкость материала зависит от содержания фосфора, которое может варьироваться от 16 до 72 масс% (Таблица 8), и расположения фосфора внутри или на поверхности УНТ.

Образец	Р. масс%	Плотность тока, А/г	Улельная емкость (мАч/г) композита (углеролной матрицы)	Произволитель ность	Ссылка
P@DMWCNTs	58	0,025	~500 (~350)	834 мАч/г при 0,025 А/г после 50 циклов	[106]
P-SWCNT	60	0,05	434 (~130)	398 мАч/г при 0.15 А/г после	[100]
		1	160	100 циклов	
<i>r</i> -P@MWCNTs	16	0,1	446 (~500)	444 мАч/г при 0.5. А/г после 500	[99]
	10	3	246 (~300)	циклов	
SWCNT/P	N/A	0,05	~800	~350 мАч/г при 0,05 А/г на 80 ^{ом} цикле	[101]
D MWCNT ₂	NI/A	0,05	1615 (143)	1397 мАч/г при 0.05 А/г насяга 50	[07]
P-IVI W CIVITS	IN/A	1	934	циклов	[97]
DSCNT	26	0,1	1398 (~400)	1400 мАч/г при	[95]
r-schi	30	2	782	циклов	
P@PMCNFs/C	39	0,1	1022 (515)	802.3 мАч/г при 1 А/г нооно 500	[209]
O NTs		3	601	- ТАЛ после 500 циклов	
RP-on- <i>r</i> - P@MWCNTs	72	0,1	780 (~500)	<444 мАч/г при 0.5. А/г носне 500	[99]
		3	~700 (~300)	циклов	
	56	0,2	1612	1577 мАч/г при 0.2. А/г носне 100	[98]
		3	~1200	циклов	
P CNT	N/A	0,78	1771 (~70)	1844 мАч/г при 0.78 А/г посне	[102]
P-CN1		3,90	1081	300 циклов	
P@CNT	72	0,2	1082 (235–178)	736 мАч/г при 1 А/г после 450	[96]
I WENT		10	784	циклов	
DOOVHT	28	0,1	609 (245)	317 мАч/г при 5 - А/г после 1000 циклов	Эта работа
Р@ОУНТ		5	328 (61)		
Р@ОУНТ/Р	51	0,1	578 (245)	248 мАч/г при 5 А/г наста 1000	
		5	279 (61)	- Алтносле 1000 ЦИКЛОВ	
P@hOYHT	30	0,1	946 (434)	490 мАч/г при 2 А/г посто 100	
		2	460 (154)	циклов	
Danvut	26	0,1	760 (397)	510 мАч/г при 1 А/г поото 400	-
Ρ@sΟΥΗΤ	36	5	412 (114)	- А/г после 400 циклов	

Таблица 8. Удельная емкость и производительность материалов фосфор-УНТ в ЛИА.

В настоящее время существует только три исследования композитов на основе OVHT [100,101,174]. Несмотря на более высокое содержание фосфора в P–SWCNT, его удельная емкость составила 434 мАч/г при 0,05 А/г [100], что ниже значений полученных для гибридных материалов в нашей работе. Вероятно, это связано с тем, что значительная часть фосфора была окислена и поэтому не участвовала в электрохимических реакциях. Данные по содержанию фосфора не были представлены в [101], однако электрод SWCNT/P показал значительное снижение емкости после 80 циклов работы ЛИА.

Аналогично нашему результату для нанотрубок обработанных ультразвуком, для P-SCNT [95] и P@PMCNFs/CNTs [209] было достигнуто содержание фосфора 36 и 39 масс% соответственно. Высокие значения емкости, полученные для этих материалов, объясняются трехмерной каркасной структурой и большим количеством доступных активных участков. Однако для синтеза углеродных компонентов использовались довольно сложные методы, в то время как в нашем случае в качестве углеродной матрицы был взят коммерчески доступный продукт.

Образец Р@hOУHT демонстрирует одни из лучших значений емкости – 946 мАч/г при плотности тока 0,1 А/г при одном из минимальных значений содержания фосфора в образце (30 масс%). Полученный результат может быть связан с формированием менее упорядоченных структур фосфора и наличием свободного пространства внутри дефектных ОУНТ, а также с дефектами боковых стенок облегчающими дифузию лития.

Существует только одна работа, посвященная тестированию композитных материалов фосфор-УНТ в ЛИА при плотности тока более 5 А/г [96,174].Образец Р@СNT демонстрирует значение емкости 784 мАч/г при 10 А/г благодаря обилию мезопор и высокой площади поверхности матрицы МУНТ, что способствовало высокой загрузке частиц фосфора (72 масс%). Образцы Р-СNT [102], Р@СNT [96] и Р@РМСNFs/CNTs [209] показали более высокие значения емкости, чем полученные в нашей работе при сопоставимых условиях долговременного тестирования, что можно объяснить более высоким содержанием фосфора в МУНТ, используемых в указанных материалах.

Обобщая анализ данных, представленных в Таблице 8, можно сделать вывод, что для получения эффективного высокоемкого материала на основе УНТ и фосфора необходимо синтезировать углеродную матрицу с развитой 3D-поверхностью и большим количеством каналов для эффективного введения большого количества элементного фосфора.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Заполнение ОУНТ различными соединениями является одним из путей создания новых функциональных материалов, в которых нанотрубка является темплатом, задающим направление роста новых структур. В рамках данной работы в качестве внедряемого вещества был выбран коммерческий красный фосфор, который обладает высокой теоретической емкостью по литию – 2596 мАч/г. Создание гибридных материалов фосфор-заполненных ОУНТ представляет интерес как с фундаментальной точки зрения, поскольку может способствовать формированию новых 1D-структур, так и с практической – в качестве новых анодных материалов для металл-ионных аккумуляторов с улучшенными характеристиками. В работе была оптимизирована методика заполнения ОУНТ фосфором методом испарения-конденсации. Было показано влияние аллотропной модификации фосфора, температуры синтеза, а также формы реактора на степень заполнения ОУНТ. Была подобрана эффективная методика очистки, позволяющая удалять фосфор, осаждающийся на поверхности ОУНТ, и не вымывать внутренний фосфор. Было показано, что фосфор внутри нанотрубок формирует цепочечные структуры, подобные волокнистому красному фосфору. Кроме того, внедрение фосфора во внутренние каналы ОУНТ приводит к допированию р-типа, связанному с переносом электронной плотности с углеродной оболочки на внутренний фосфор. Циклирование образцов в макетах ЛИА показало, что очистка от поверхностного фосфора имеет критическое значение при дизайне гибридных материалов на основе ОУНТ с фосфором. Так, поверхностно-чистый материал показал не только лучшие емкостные характеристики (609 мАч/г при плотности тока 0,1 А/г), но и стабильную работу в течение 1000 циклов с сохранением 93% емкости. Предложена простая методика модификации ОУНТ воздействием ультразвуковыми волнами, позволившая укоротить ОУНТ и увеличить содержание фосфора в 2 раза до 18 ат%. Результаты электрохимического тестирования показали значения удельной емкости ~760 мАч/г при плотности тока 0,1 А/г и высокую стабильность при долговременном циклировании. Показано, что предварительная обработка горячими минеральными кислотами приводит к расщеплению пучков и созданию дефектов в боковых стенках ОУНТ. При этом обнаружено влияние дефектов на формируемую внутри ОУНТ структуру фосфора с преимущественным образованием неупорядоченных кластеров. Модельные in situ эксперименты по напылению лития показали, что фосфор, инкапсулированный в такие

«дырявые» ОУНТ, более доступен для лития и усиливает взаимодействие лития с углеродным носителем, существенно снижая при этом диффузионный барьер для проникновения лития внутрь нанотрубки. Тестирование полученного гибридного материала с фосфором в качестве анода ЛИА показало значения емкости в 1,5–2 раза выше (946 мАч/г при плотности тока 0,1 А/г), по сравнению с материалом в котором использовались ОУНТ без предварительной кислотной обработки.

Дальнейшая разработка темы исследования связана с использованием наработанных методик по синтезу гибридных материалов, их тестированию в литийионных полуячейках, и изучению протекающих процессов для исследования гибридов на основе ОУНТ и других внедряемых соединений, например, полисульфидов фосфора различного состава.

Полученные результаты вносят вклад в область развития функциональных наноматериалов и могут быть использованы в качестве методических указаний по дизайну новых материалов для энергетических и других приложений.

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, Н-образной ампулы и высокой температуры синтеза 800 °C 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 (HNO₃ при 130 °C и смесью HNO₃:H₂SO₄ (1:3) при 70 °C) с последующим отжигом (800 °C 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.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

ДТГ	производная кривой термогравиметрического анализа
ЗРК	зарядно-разрядная кривая
ИК-спектроскопия	инфракрасная спектроскопия
КРС-спектроскопия	спектроскопия комбинационного рассеяния света
ЛИА	литий-ионный аккумулятор
МУНТ	многослойные углеродные нанотрубки
ОУНТ	однослойные углеродные нанотрубки
ПАВ	поверхностно-активное вещество
ПЭМ ВР	просвечивающая электронная микроскопия высокого
	разрешения
РДМ	радиальная дыхательная мода
РФЭС	рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия
РЭМ	растровая электронная микроскопия
ΤΓΑ	термогравиметрический анализ
ТФП	теория функционала плотности
УНТ	углеродные нанотрубки
ЦВА	циклическая вольтамперометрия/вольтамперограмма
ЭДС	энергодисперсионная спектроскопия
ЭИС	спектроскопия электрохимического импеданса
1D-структура	одномерная структура
CCVD	Catalytic Chemical Vapor Deposition, каталитическое
	химическое осаждение из газовой фазы
CVD	Chemical Vapour Deposition, химическое осаждение из
	газовой фазы
HAADF-STEM	High-angle annular dark-field imaging scanning
	transmission electron microscopy
	Сканирующая просвечивающая электронная
	микроскопия в темном поле с большим углом

ICE	initial Coulombic efficiency,	
	начальная кулоновская эффективность	
NEXAFS	near edge X-ray absorption fine structure	
	Ближняя тонкая структура рентгеновского поглощения	
SEI	интерфейс на поверхности электродов, образующийся в	
	процессе циклирования Li-ионного аккумулятора	

Благодарности

Автор выражает сердечную благодарность научному руководителю и идейному вдохновителю работы д-ру физ.-мат. наук, проф. Окотрубу 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 соруководителю аспирантской работы д-ру хим. наук Булушевой Любовь 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. Чувилина А. Л., к.х.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 С. Р. 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.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Дьячков П.Н. Электронные свойства и применение нанотрубок. Монография. –
 БИНОМ. Лаборатория знаний, 2012. – 496 с.

[2] Monthioux M., Flahaut E., Cleuziou J.P. Hybrid carbon nanotubes: Strategy, progress, and perspectives // Journal of Materials Research. – 2006. – Vol. 21. – № 11. – P. 2774-2793.

[3] Pederson M.R., Broughton J.Q. Nanocapillarity in fullerene tubules // Physical Review
 Letters. – 1992. – Vol. 69. – № 18. – 2689.

[4] Sloan J., Kirkland A.I., Hutchison J.L., Green M.L.H. Integral atomic layer architectures of 1D crystals inserted into single walled carbon nanotubes // Chemical Communications. – 2002. – № 13. – P. 1319-1332.

[5] Corio P., Santos A.P., Santos P.S., Temperini M.L.A., Brar V.W., Pimenta M.A., Dresselhaus M.S. Characterization of single wall carbon nanotubes filled with silver and with chromium compounds // Chemical Physics Letters. -2004. - Vol. 383. - No 5-6. - P. 475-480.

[6] Fagan S.B., Filho A.G.S., Filho J.M., Corio P., Dresselhaus M.S. Electronic properties of Ag-and CrO₃-filled single-wall carbon nanotubes // Chemical Physics Letters. – 2005. – Vol. 406. – № 1-3. – P. 54-59.

[7] Abe M., Kataura H., Kira H., Kodama T., Suzuki S., Achiba Y., Kato K., Takata M., Fujiwara A., Matsuda K., Maniwa Y. Structural transformation from single-wall to double-wall carbon nanotube bundles // Physical Review B. -2003. - Vol. 68. - No 4. - 041405.

[8] Sloan J., Kirkland A.I., Hutchison J.L., Green M.L.H. Cristallisation a l'interieur de nanotubes de carbone // Comptes rendus-Physique. – 2003. – Vol. 9. – № 4. – P. 1063-1074.

[9] Wei C., Cho K., Srivastava D. Tensile strength of carbon nanotubes under realistic temperature and strain rate // Physical Review B. – 2003. – Vol. 67. – № 11. – 115407.

[10] Zhao Q., Nardelli M.B., Bernholc J. Ultimate strength of carbon nanotubes: a theoretical study // Physical Review B. – 2002. – Vol. 65. – № 14. – 144105.

[11] Tsang S.C., Chen Y.K., Harris P.J.F., Green M.L.H. A simple chemical method of opening and filling carbon nanotubes // Nature. – 1994. – Vol. 372. – № 6502. – P. 159-162.

[12] Ajayan P.M., Iijima S. Capillarity-induced filling of carbon nanotubes // Nature. – 1993.
- Vol. 361. - № 6410. - P. 333-334.

[13] Predtechenskiy M.R., Khasin A.A., Bezrodny A.E., Bobrenok O.F., Dubov D.Y., Muradyan V.E., Saik V.O., Smirnov S.N. New perspectives in SWCNT applications: Tuball SWCNTs. Part 1. Tuball by itself—All you need to know about it // Carbon Trends. – 2022. – Vol. 8. – 100175.

[14] Impellizzeri A., Vorfolomeeva A.A., Surovtsev N.V., Okotrub A.V., Ewels C.P.,
 Rybkovskiy D.V. Simulated Raman spectra of bulk and low-dimensional phosphorus allotropes
 // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2021. – Vol. 23. – № 31. – P. 16611-16622.

[15] Bullett D.W. Valence-band structures of phosphorus allotropes II // Solid State Communications. – 1985. – Vol. 55. – № 3. – P. 257-260.

[16] Roth W.L., DeWitt T.W., Smith A.J. Polymorphism of red phosphorus // Journal of the American Chemical Society. – 1947. – Vol. 69. – № 11. – P. 2881-2885.

[17] Hittorf W. Zur kenntniss des phosphors // Annalen der Physik. – 1865. – Vol. 202. – №
 10. – P. 193-228.

[18] Ruck M., Hoppe D., Wahl B., Simon P., Wang Y., Seifert G. Fibrous red phosphorus //
 Angewandte Chemie-International Edition. – 2005. – Vol. 44. – № 46. – P. 7616-7619.

[19] Zhang J.L., Zhao S., Han C., Wang Z., Zhong S., Sun S., Guo R., Zhou X., Gu C.D., Yuan K.D., Li Z., Chen W. Epitaxial growth of single layer blue phosphorus: a new phase of two-dimensional phosphorus // Nano Letters. -2016. - Vol. 16. - No 8. - P. 4903-4908.

[20] Han W.H., Kim S., Lee I.H., Chang K.J. Prediction of green phosphorus with tunable direct band gap and high mobility // The Journal of Physical Chemistry Letters. -2017. - Vol.8. $- N_{0} 18. - P. 4627-4632.$

[21] Thurn H., Krebs H. Über struktur und eigenschaften der halbmetalle. XXII. Die kristallstruktur des hittorfschen phosphors // Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry. – 1969. – Vol. 25. – № 1. – P. 125-135.

[22] Böcker S., Häser M. Covalent structures of phosphorus: A comprehensive theoretical study // Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie. – 1995. – Vol. 621. – № 2. – P. 258-286.

[23] Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon // Nature. – 1991. – Vol. 354. – №
 6348. – P. 56-58.

[24] Chen Y.K., Chu A., Cook J., Green M.L.H., Harris P.J.F., Heesom R., Humphries M., Sloan J., Tsang S.C., Turner J.F.C. Synthesis of carbon nanotubes containing metal oxides and metals of the d-block and f-block transition metals and related studies // Journal of Materials Chemistry. – 1997. – Vol. 7. – N_{2} 3. – P. 545-549.

[25] Govindaraj A., Satishkumar B.C., Nath M., Rao C.N.R. Metal nanowires and intercalated metal layers in single-walled carbon nanotube bundles // Chemistry of Materials. -2000. - Vol.12. $- N_{\odot} 1. - P. 202-205.$

[26] Du M.H., Cheng H.P. Manipulation of fullerene-induced impurity states in carbon peapods // Physical Review B. – 2003. – Vol. 68. – № 11. – 113402.

[27] Okada S. Energetics and electronic structures of potassium-intercalated C₆₀ peapods //
 Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics. – 2005. – Vol. 72. – № 15. –
 153409.

[28] Li Y., Kaneko T., Ogawa T., Takahashi M., Hatakeyama R. Magnetic characterization of Fe-nanoparticles encapsulated single-walled carbon nanotubes // Chemical Communications. – 2007. – № 3. – P. 254-256.

[29] Béguin F., Flahaut E., Linares-Solano A., Pinson J. Surface properties, porosity, chemical and electrochemical applications // Understanding Carbon Nanotubes: From Basics to Applications. – Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2006. – P. 495-549.

[30] Ajayan P.M., Ebbesen T.W. Nanometre-size tubes of carbon // Reports on Progress in Physics. – 1997. – Vol. 60. – № 10. – 1025.

[31] Arnold M.S., Green A.A., Hulvat J.F., Stupp S.I., Hersam M.C. Sorting carbon nanotubes by electronic structure using density differentiation // Nature Nanotechnology. -2006. -Vol. 1. $-N_{2}$ 1. -P. 60-65.

[32] Gogotsi Y. Nanomaterials Handbook. – CRC press, 2006. – 800 p.

[33] Monthioux M. Filling single-wall carbon nanotubes // Carbon. - 2002. - Vol. 40. - № 10.
 - P. 1809-1823.

[34] Eliseev A.A., Kharlamova M.V., Chernysheva M.V., Lukashin A.V., Tretyakov Y.D., Kumskov A.S., Kiselev N.A. Preparation and properties of single-walled nanotubes filled with inorganic compounds // Russian Chemical Reviews. $-2009. - Vol. 78. - N_{2} 9. - 833.$

[35] Xu J., Guan L. Diameter-selective band structure modification of single-walled carbon nanotubes by encapsulated phosphorus chains // The Journal of Physical Chemistry C. – 2009.
 – Vol. 113. – № 34. – P. 15099-15101.

[36] Zhang J., Zhao D., Xiao D., Ma C., Du H., Li X., Zhang L., Huang J., Huang H., Jia C.L.,
Tománek D., Niu C. Assembly of ring-shaped phosphorus within carbon nanotube nanoreactors
// Angewandte Chemie International Edition. – 2017. – Vol. 56. – № 7. – P. 1850-1854.

[37] Zhang J., Fu C., Song S., Du H., Zhao D., Huang H., Zhang L., Guan J., Zhang Y., Zhao X., Ma C., Jia C.L., Tománek D.. Changing the phosphorus allotrope from a square columnar structure to a planar zigzag nanoribbon by increasing the diameter of carbon nanotube nanoreactors // Nano letters. $-2020. - Vol. 20. - N_{\odot} 2. - P. 1280-1285.$

[38] Li J., Jin H., Yuan Y., Lu H., Su C., Fan D., Li Y., Wang J., Lu J., Wang S. Encapsulating phosphorus inside carbon nanotubes via a solution approach for advanced lithium ion host // Nano Energy. – 2019. – Vol. 58. – P. 23-29.

[39] Hart M., White E.R., Chen J., McGilvery C.M., Pickard C.J., Michaelides A., Sella A., Shaffer M.S.P., Salzmann C.G. Encapsulation and polymerization of white phosphorus inside single-wall carbon nanotubes // Angewandte Chemie. – 2017. – Vol. 129. – № 28. – P. 8256-8260

[40] Hart M., Chen J., Michaelides A., Sella A., Shaffer M.S.P., Salzmann C.G. Onedimensional pnictogen allotropes inside single-wall carbon nanotubes // Inorganic Chemistry. – 2019. – Vol. 58. – № 22. – P. 15216-15224.

[41] Yao F., Xia M., Zhang Q., Wu Q., Terasaki O., Gao J., Jin C. Confinement effect induced conformation change of one-dimensional phosphorus chains filled in carbon nanotubes // Carbon. – 2022. – Vol. 189. – P. 467-473.

[42] Deng D. Li-ion batteries: basics, progress, and challenges // Energy Science & Engineering. – 2015. – Vol. 3. – № 5. – P. 385-418.

[43] Tarascon J. M., Armand M. Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries
 //Nature. - 2001. - Vol. 414. - № 6861. - P. 359-367.

[44] Yoshino A. The birth of the lithium-ion battery // Angewandte Chemie International
 Edition. - 2012. - Vol. 51. - № 24. - P. 5798-5800.

[45] Deng D., Kim M.G., Lee J.Y., Cho J. Green energy storage materials: Nanostructured TiO₂ and Sn-based anodes for lithium-ion batteries // Energy & Environmental Science. – 2009. – Vol. 2. – No 8. – P. 818-837.

[46] Julien C., Mauger A., Vijh A., Zaghib K. Lithium batteries. – Springer International Publishing, 2016. – P. 29-68.

[47] Pistoia G. Batteries for portable devices. – Elsevier, 2005. – 296 p.

[48] Aricò A.S., Bruce P., Scrosati B., Tarascon J.-M., van Schalkwijk W. Nanostructured materials for advanced energy conversion and storage devices // Nature Materials. -2005. - Vol.4. $-N_{2}5. - P. 366-377.$ [49] Poizot P., Laruelle S., Grugeon S., Dupont L., Tarascon J.M. Nano-sized transition-metal oxides as negative-electrode materials for lithium-ion batteries // Nature. – 2000. – Vol. 407. – № 6803. – P. 496-499.

[50] Winter M., Besenhard J.O., Spahr M.E., Novák P. Insertion electrode materials for rechargeable lithium batteries // Advanced Materials. – 1998. – Vol. 10. – № 10. – P. 725-763.

[51] Yi T.F., Li X.Y., Liu H., Shu J., Zhu Y.R., Zhu R.S. Recent developments in the doping and surface modification of LiFePO₄ as cathode material for power lithium ion battery // Ionics. - 2012. - Vol. 18. - P. 529-539.

[52] Wen J., Yu Y., Chen C. A review on lithium-ion batteries safety issues: existing problems and possible solutions // Materials Express. -2012. - Vol. 2. - No 3. - P. 197-212.

[53] Oudenhoven J.F.M., Vullers R.J.M., van Schaijk R. A review of the present situation and future developments of micro-batteries for wireless autonomous sensor systems // International Journal of Energy Research. – 2012. – Vol. 36. – № 12. – P. 1139-1150.

[54] Du N., Zhang H., Yang D. One-dimensional hybrid nanostructures: synthesis via layerby-layer assembly and applications // Nanoscale. – 2012. – Vol. 4. – № 18. – P. 5517-5526.

[55] Marom R., Amalraj S.F., Leifer N., Jacob D., Aurbach D. A review of advanced and practical lithium battery materials // Journal of Materials Chemistry. – 2011. – Vol. 21. – № 27. – P. 9938-9954.

[56] De las Casas C., Li W. A review of application of carbon nanotubes for lithium ion battery anode material // Journal of Power Sources. – 2012. – Vol. 208. – P. 74-85.

[57] Gao B., Kleinhammes A., Tang X.P., Bower C., Fleming L., Wu Y., Zhou O. Electrochemical intercalation of single-walled carbon nanotubes with lithium // Chemical Physics Letters. – 1999. – Vol. $307. - N_{2} 3-4. - P. 153-157.$

[58] Maurin G., Bousquet C., Henn F., Bernier P., Almairac R., Simon B. Electrochemical lithium intercalation into multiwall carbon nanotubes: a micro-Raman study // Solid State Ionics. - 2000. - Vol. 136. - P. 1295-1299.

[59] Gao B., Bower C., Lorentzen J.D., Fleming L., Kleinhammes A., Tang X.P., McNeil L.E., Wu Y., Zhou O. Enhanced saturation lithium composition in ball-milled single-walled carbon nanotubes // Chemical Physics Letters. – 2000. – Vol. 327. – № 1-2. – P. 69-75.

[60] Kumar T.P., Ramesh R., Lin Y.Y., Fey G.T.K. Tin-filled carbon nanotubes as insertion anode materials for lithium-ion batteries // Electrochemistry Communications. -2004. -Vol. 6. $-N_{2} 6$. -P. 520-525.

[61] Kawasaki S., Hara T., Iwai Y., Suzuki Y. Metallic and semiconducting single-walled carbon nanotubes as the anode material of Li ion secondary battery // Materials Letters. – 2008.
 – Vol. 62. – № 17-18. – P. 2917-2920.

[62] Morris R.S., Dixon B.G., Gennett T., Raffaelle R., Heben M.J. High-energy, rechargeable
 Li-ion battery based on carbon nanotube technology // Journal of Power Sources. – 2004. – Vol.
 138. – № 1-2. – P. 277-280.

[63] Yang S., Huo J., Song H., Chen X. A comparative study of electrochemical properties of two kinds of carbon nanotubes as anode materials for lithium ion batteries // Electrochimica Acta. $-2008. - Vol. 53. - N_{\odot} 5. - P. 2238-2244.$

[64] Zhang H., Yang Y., Ren D., Wang L., He X. Graphite as anode materials: Fundamental mechanism, recent progress and advances // Energy Storage Materials. – 2021. – Vol. 36. – P. 147-170.

[65] Reddy A.L.M., Shaijumon M.M., Gowda S.R., Ajayan P.M. Coaxial MnO_2 /carbon nanotube array electrodes for high-performance lithium batteries // Nano Letters. – 2009. – Vol. 9. – No 3. – P. 1002-1006.

[66] Eom J.Y., Park J.W., Kwon H.S., Rajendran S. Electrochemical insertion of lithium into multiwalled carbon nanotube/silicon composites produced by ballmilling // Journal of The Electrochemical Society. -2006. - Vol. 153. - No 9. - A1678.

[67] Zhang H.X., Feng C., Zhai Y.C., Jiang K.L., Li Q.Q., Fan S.S. Cross-stacked carbon nanotube sheets uniformly loaded with SnO_2 nanoparticles: a novel binder-free and high-capacity anode material for lithium-ion batteries // Advanced Materials. – 2009. – Vol. 21. – No 22. – P. 2249-2346.

[68] Cui L.F., Yang Y., Hsu C.M., Yi C. Carbon–silicon core–shell nanowires as high capacity electrode for lithium ion batteries // Nano Letters. – 2009. – Vol. 9. – № 9. – P. 3370-3374.

[69] Shu J., Li H., Yang R., Shi Y., Huang X. Cage-like carbon nanotubes/Si composite as anode material for lithium ion batteries // Electrochemistry Communications. $-2006. - Vol. 8. - N_{\rm P} 1. - P. 51-54.$

[70] Huang L., Cai J.S., He Y., Ke F.S., Sun S.G. Structure and electrochemical performance of nanostructured Sn–Co alloy/carbon nanotube composites as anodes for lithium ion batteries // Electrochemistry Communications. – 2009. – Vol. 11. – No 5. – P. 950-953. [71] Jhan Y.R., Duh J.G., Yang M.H., Shieh D.T. Electroless-plated tin compounds on carbonaceous mixture as anode for lithium-ion battery // Journal of Power Sources. -2009. - Vol. 193. $- N_{2} 2. - P. 810-815.$

[72] Yue H., Huang X., Yang Y. Preparation and electrochemical performance of manganese oxide/carbon nanotubes composite as a cathode for rechargeable lithium battery with high power density // Materials Letters. $-2008. - Vol. 62. - N_{\odot} 19. - P. 3388-3390.$

[73] Wang G., Shen X., Yao J., Wexler D., Ahn J. Hydrothermal synthesis of carbon nanotube/cobalt oxide core-shell one-dimensional nanocomposite and application as an anode material for lithium-ion batteries // Electrochemistry Communications. $-2009. - Vol. 11. - N_{\odot}$ 3. -P. 546-549.

[74] Wu G.T., Wang C.S., Zhang X.B., Yang H.S., Qi Z.F., Li W.Z. Lithium insertion into CuO/carbon nanotubes // Journal of Power Sources. – 1998. – Vol. 75. – № 1. – P. 175-179.

[75] Yan J., Song H., Yang S., Yan J., Chen X. Preparation and electrochemical properties of composites of carbon nanotubes loaded with Ag and TiO₂ nanoparticle for use as anode material in lithium-ion batteries // Electrochimica Acta. $-2008. - Vol. 53. - N_{\odot} 22. - P. 6351-6355.$

[76] Yuan L., Yuan H., Qiu X., Chen L., Zhu W. Improvement of cycle property of sulfurcoated multi-walled carbon nanotubes composite cathode for lithium/sulfur batteries // Journal of Power Sources. – 2009. – Vol. 189. – № 2. – P. 1141-1146.

[77] Chan C.K., Peng H., Liu G., McIlwrath K., Zhang X.F., Huggins R.A., Cui Y. High-performance lithium battery anodes using silicon nanowires // Nature Nanotechnology. – 2008.
 – Vol. 3. – № 1. – P. 31-35.

[78] Shimoda H., Tang X.P., Kleinhammes A., Fleming L., Wu Y., Zhou O., Gao B., Wu Y., Zhou O. Lithium intercalation into opened single-wall carbon nanotubes: storage capacity and electronic properties // Physical Review Letters. $-2001. - Vol. 88. - N_{2} 1. -015502.$

[79] Yang S., Song H., Chen X., Okotrub A.V., Bulusheva L.G. Electrochemical performance of arc-produced carbon nanotubes as anode material for lithium-ion batteries // Electrochimica Acta. – 2007. – Vol. 52. – № 16. – P. 5286-5293.

[80] Chen W.X., Lee J.Y., Liu Z. The nanocomposites of carbon nanotube with Sb and $SnSb_{0.5}$ as Li-ion battery anodes // Carbon. – 2003. – Vol. 41. – No 5. – P. 959-966.

[81] Mi C.H., Cao G.S., Zhao X.B. A non-GIC mechanism of lithium storage in chemical etched MWNTs // Journal of Electroanalytical Chemistry. – 2004. – Vol. 562. – № 2. – P. 217-221.
[82] Meunier V., Kephart J., Roland C., Bernholc J. Ab initio investigations of lithium diffusion in carbon nanotube systems // Physical Review Letters. – 2002. – Vol. 88. – № 7. – 075506.

[83] Park C.M., Sohn H.J. Black phosphorus and its composite for lithium rechargeable batteries // Advanced Materials. – 2007. – Vol. 19. – P. 2465-2468.

[84] Yang Y., Wu Q., Cui Y., Chen Y., Shi S., Wang R.Z., Yan H. Elastic properties, defect thermodynamics, electrochemical window, phase stability, and Li^+ mobility of Li_3PS_4 : Insights from first-principles calculations // ACS Applied Materials & Interfaces. – 2016. – Vol. 8. – N_{2} 38. – P. 25229-25242.

[85] Park C.M., Kim J.H., Kim H., Sohn H.J. Li-alloy based anode materials for Li secondary batteries // Chemical Society Reviews. – 2010. – Vol. 39. – № 8. – P. 3115-3141.

[86] Qian J., Qiao D., Ai X., Cao Y., Yang H. Reversible 3-Li storage reactions of amorphous phosphorus as high capacity and cycling-stable anodes for Li-ion batteries // Chemical Communications. – 2012. – Vol. 48. – № 71. – P. 8931-8933.

[87] Marino C., Debenedetti A., Fraisse B., Favier F., Monconduit L. Activated-phosphorus as new electrode material for Li-ion batteries // Electrochemistry Communications. – 2011. – Vol. 13. – № 4. – P. 346-349.

[88] Marino C., Boulet L., Gaveau P., Fraisse B., Monconduit L. Nanoconfined phosphorus in mesoporous carbon as an electrode for Li-ion batteries: performance and mechanism // Journal of Materials Chemistry. – 2012. – Vol. 22. – № 42. – P. 22713-22720.

[89] Wang L., He X., Li J., Sun W., Gao J., Guo J., Jiang C. Nano-structured phosphorus composite as high-capacity anode materials for lithium batteries // Angewandte Chemie (International ed. in English). – 2012. – Vol. 51. – № 36. – P. 9034-9037.

[90] Yu Z., Song J., Gordin M.L., Yi R., Tang D., Wang D. Phosphorus-graphene nanosheet hybrids as lithium-ion anode with exceptional high-temperature cycling stability // Advanced Science. $-2015. - Vol. 2. - N_{2} 1-2. - 1400020.$

[91] Zhang Y., Rui X., Tang Y., Liu Y., Wei J., Chen S., Leow W.R., Li W., Liu Y., Deng J., Ma B., Yan Q., Chen X. Wet-Chemical Processing of Phosphorus Composite Nanosheets for High-Rate and High-Capacity Lithium-Ion Batteries // Advanced Energy Materials. -2016. - Vol. $6. - N_{2}$ 10. -1502409.

[92] Li W.J., Chou S.L., Wang J.Z., Liu H.K., Dou S.X. Simply mixed commercial red phosphorus and carbon nanotube composite with exceptionally reversible sodium-ion storage // Nano Letters. -2013. - Vol. 13. - N $_{2}$ 11. - P. 5480-5484.

[93] Zhu Y., Wen Y., Fan X., Gao T., Han F., Luo C., Liou S.C., Wang C. Red phosphorus– single-walled carbon nanotube composite as a superior anode for sodium ion batteries // ACS Nano. $-2015. - Vol. 9. - N_{2} 3. - P. 3254-3264.$

[94] Song J., Yu Z., Gordin M.L., Li X., Peng H., Wang D. Advanced sodium ion battery anode constructed via chemical bonding between phosphorus, carbon nanotube, and cross-linked polymer binder // ACS Nano. – 2015. – Vol. 9. – N_{0} 12. – P. 11933-11941.

[95] Yuan T., Ruan J., Peng C., Sun H., Pang Y., Yang J., Ma Z.F., Zheng S. 3D red phosphorus/sheared CNT sponge for high performance lithium-ion battery anodes // Energy Storage Materials. – 2018. – Vol. 13. – P. 267-273.

[96] Sun L., Zhang Y., Zhang D., Liu J., Zhang Y. Amorphous red phosphorus anchored on carbon nanotubes as high performance electrodes for lithium ion batteries // Nano Research. – 2018. – Vol. 11. – P. 2733-2745.

[97] Xu Z., Zeng Y., Wang L., Li N., Chen C., Li C., Li J., Lv H., Kuang L., Tian X. Nanoconfined phosphorus film coating on interconnected carbon nanotubes as ultrastable anodes for lithium ion batteries // Journal of Power Sources. – 2017. – Vol. 356. – P. 18-26.

[98] Zhang L., Yu H., Wang Y. Scalable method for preparing multi-walled carbon nanotube supported red phosphorus nanoparticles as anode material in lithium-ion batteries // Materials Letters. – 2022. – Vol. 312. – 131638.

[99] Zhao D., Zhang J., Fu C., Huang J., Xiao D., Yuen M.M.F., Niu C. Enhanced cycling stability of ring-shaped phosphorus inside multi-walled carbon nanotubes as anodes for lithium-ion batteries // Journal of Materials Chemistry A. -2018. - Vol. 6. - No 6. - P. 2540-2548.

[100] Smajic J., Alazmi A., Patole S.P., Costa P.M.F.J. Single-walled carbon nanotubes as stabilizing agents in red phosphorus Li-ion battery anodes // RSC Advances. $-2017. - Vol. 7. - N_{\odot} 63. - P. 39997-40004.$

[101] Smajic J., Alazmi A., Alzahrani A., Emwas A.H., Costa P.M.F.J. The interaction of red phosphorus with supporting carbon additives in lithium-ion battery anodes // Journal of Electroanalytical Chemistry. – 2022. – Vol. 925. – 116852.

[102] Jiao X., Liu Y., Li B., Zhang W., He C., Zhang C., Yu Z., Gao T., Song J. Amorphous phosphorus-carbon nanotube hybrid anode with ultralong cycle life and high-rate capability for lithium-ion batteries // Carbon. – 2019. – Vol. 148. – P. 518-524.

[103] Rybkovskiy D.V., Koroteev V.O., Impellizzeri A., Vorfolomeeva A.A., Gerasimov E.Y., Okotrub A.V., Chuvilin A., Bulusheva L.G., Ewels C.P. "Missing" one-dimensional red-phosphorus chains encapsulated within single-walled carbon nanotubes // ACS Nano. – 2022. – Vol. 16. – N_{0} 4. – P. 6002-6012.

[104] 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 // Inorganic Chemistry. – 2022. – Vol. $61. - N_{\odot} 25. - P. 9605-9614.$

[105] Yuan D., Cheng J., Qu G., Li X., Ni W., Wang B., Liu H., Amorphous red phosphorous embedded in carbon nanotubes scaffold as promising anode materials for lithium-ion batteries // Journal of Power Sources. – 2016. – Vol. 301. – P. 131-137.

[106] Tojo T., Yamaguchi S., Furukawa Y., Aoyanagi K., Umezaki K., Inada R., Sakurai Y. Electrochemical performance of lithium ion battery anode using phosphorus encapsulated into nanoporous carbon nanotubes // Journal of The Electrochemical Society. -2018. -Vol. 165. -N 7. -A1231.

[107] Gurova O.A., Arhipov V.E., Koroteev V.O., Guselnikova T.Y., Asanov I.P., Sedelnikova O.V., Okotrub A.V. Purification of Single-Walled Carbon Nanotubes Using Acid Treatment and Magnetic Separation // physica status solidi (b). – 2019. – Vol. 256. – № 9. – 1800742.

[108] Kharlamova M.V., Kramberger C., Rudatis P., Yanagi K., Eder D. Characterization of the Electronic Properties of Single-Walled Carbon Nanotubes Filled with an Electron Donor— Rubidium Iodide: Multifrequency Raman and X-ray Photoelectron Spectroscopy Studies // physica status solidi (b). – 2019. – Vol. 256. – № 12. – 1900209.

[109] Kataura H., Kumazawa Y., Maniwa Y., Umezu I., Suzuki S., Ohtsuka Y., Achiba Y.
Optical properties of single-wall carbon nanotubes // Synthetic Metals. – 1999. – Vol. 103. – №
1-3. – P. 2555-2558.

[110] Michel T., Paillet M., Zahab A., Nakabayashi D., Jourdain V., Parret R., Sauvajol J.L. About the indexing of the structure of single-walled carbon nanotubes from resonant Raman scattering // Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology. -2010. - Vol. 1. $- N_{\rm P} 4. - 045007$.

[111] Тихомиров С., Кимстач Т. Спектроскопия комбинационного рассеянияперспективный метод исследования углеродных наноматериалов // Аналитика. – 2011. – № 1. – С. 28-32.

[112] Kruse J., Leinweber P., Eckhardt K.U., Godlinski F., Hu Y., Zuin L. Phosphorus L_{2,3}-edge XANES: Overview of reference compounds // Journal of Synchrotron Radiation. – 2009.
 – Vol. 16. – № 2. – P. 247-259.

[113] Fedoseeva Y.V., Lapteva L.L., Makarova A.A., Bulusheva L.G., Okotrub A.V. Charge polarization in partially lithiated single-walled carbon nanotubes // Physical Chemistry Chemical Physics. -2018. -Vol. 20. $-N_{2}$ 35. -P. 22592-22599.

[114] Shirley D.A. High-resolution X-ray photoemission spectrum of the valence bands of gold // Physical Review B. – 1972. – Vol. 5. – N_{2} 12. – 4709.

[115] Doniach S., Sunjic M. Many-electron singularity in X-ray photoemission and X-ray line spectra from metals // Journal of Physics C: Solid State Physics. – 1970. – Vol. 3. – No 2. – 285. [116] Zhang L., Li X., Augustsson A., Lee C.M., Rubensson J.E., Nordgren J., Ross P.N., Guo J.H. Revealing the electronic structure of LiC₆ by soft X-ray spectroscopy // Applied Physics Letters. – 2017. – Vol. 110. – No 10. – 104106.

[117] Bulusheva L.G., Kanygin M.A., Arkhipov V.E., Popov K.M., Fedoseeva Y.V., Smirnov D.A., Okotrub A.V. X-ray photoelectron spectroscopy study of lithium interaction with graphene and nitrogen-doped graphene films produced by chemical vapor deposition // The Journal of Physical Chemistry C. -2017. - Vol. 121. - No 9. - P. 5108-5114.

[118] Lapteva L.L., Fedoseeva Y.V., Shlyakhova E.V., Makarova A.A., Bulusheva L.G., Okotrub A.V. NEXAFS spectroscopy study of lithium interaction with nitrogen incorporated in porous graphitic material // Journal of Materials Science. – 2019. – Vol. 54. – P. 11168-11178.

[119] Bochevarov A.D., Harder E., Hughes T.F., Greenwood J.R., Braden D.A., Philipp D.M., Rinaldo D., Halls M.D., Zhang J., Friesner R.A. Jaguar: A high-performance quantum chemistry software program with strengths in life and materials sciences // International Journal of Quantum Chemistry. -2013. -Vol. 113. $-N_{2}$ 18. -P. 2110-2142.

[120] Becke A.D. Density-functional thermochemistry. I. The effect of the exchange-only gradient correction // The Journal of chemical physics. – 1992. – Vol. 96. – № 3. – P. 2155-2160.

[121] Lee C., Yang W., Parr R. G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density // Physical Review B. – 1988. – Vol. 37. – N_{2} 2. – 785.

[122] Zhao Y., Schultz N. E., Truhlar D. G. Design of density functionals by combining the method of constraint satisfaction with parametrization for thermochemistry, thermochemical kinetics, and noncovalent interactions // Journal of Chemical Theory and Computation. – 2006. – Vol. 2. – No 2. – P. 364-382.

[123] Grimme S., Antony J., Ehrlich S., Krieg H. A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu // The Journal of Chemical Physics. – 2010. – Vol. 132. – N_{2} 15. – 154104.

[124] Pfitzner A. Phosphorus remains exciting! // Angewandte Chemie International Edition. –
 2006. – Vol. 45. – № 5. – P. 699-700.

[125] Liu S., Feng J., Bian X., Liu J., Xu H., An Y. A controlled red phosphorus@Ni–P core@shell nanostructure as an ultralong cycle-life and superior high-rate anode for sodium-ion batteries // Energy & Environmental Science. -2017. - Vol. 10. - No 5. - P. 1222-1233.

[126] Song L., Xin S., Xu D.W., Li H.Q., Cong H.P., Yu S.H. Graphene-Wrapped Graphitic Carbon Hollow Spheres: Bioinspired Synthesis and Applications in Batteries and Supercapacitors // ChemNanoMat. – 2016. – Vol. 2. – N_{2} 6. – P. 540-546.

[127] Lin J., Xu Y., Wang J., Zhang B., Wang C., He S., Wu J. Preinserted Li metal porous carbon nanotubes with high Coulombic efficiency for lithium-ion battery anodes // Chemical Engineering Journal. – 2019. – Vol. 373. – P. 78-85.

[128] Wu G.T., Wang C.S., Zhang X.B., Yang H.S., Qi Z.F., He P.M., Li W.Z. Structure and lithium insertion properties of carbon nanotubes // Journal of the Electrochemical Society. – 1999. – Vol. 146. – N_{2} 5. – 1696.

[129] Zhao K., Liu F., Niu C., Xu W., Dong Y., Zhang L., Xie S., Yan M., Wei Q., Zhao D., Mai L. Graphene oxide wrapped amorphous copper vanadium oxide with enhanced capacitive behavior for high-rate and long-life lithium-ion battery anodes // Advanced Science. -2015. - Vol. 2. - No 12. - 1500154.

[130] Chen C., Wen Y., Hu X., Ji X., Yan M., Mai L., Hu P., Shan B., Huang Y. Na⁺ intercalation pseudocapacitance in graphene-coupled titanium oxide enabling ultra-fast sodium storage and long-term cycling // Nature communications. -2015. - Vol. 6. - No 1. -6929.

[131] Yang L., Li X., He S., Du G., Yu X., Liu J., Gao Q., Hu R., Zhu M. Mesoporous Mo₂C/Ndoped carbon heteronanowires as high-rate and long-life anode materials for Li-ion batteries // Journal of Materials Chemistry A. – 2016. – Vol. 4. – № 28. – P. 10842-10849.

[132] Muller G.A., Cook J.B., Kim H.S., Tolbert S.H., Dunn B. High performance pseudocapacitor based on 2D layered metal chalcogenide nanocrystals // Nano letters. -2015. - Vol. 15. $- N_{\odot} 3. - P. 1911-1917.$

[133] Das S.R., Majumder S.B., Katiyar R.S. Kinetic analysis of the Li⁺ ion intercalation behavior of solution derived nano-crystalline lithium manganate thin films // Journal of Power Sources. – 2005. – Vol. 139. – No 1-2. – P. 261-268.

[134] Wang P.P., Xu C.Y., Li W.D., Wang L., Zhen L. Low temperature electrochemical performance of β -Li_xV₂O₅ cathode for lithium-ion batteries // Electrochimica Acta. – 2015. – Vol. 169. – P. 440-446.

[135] Jorio A., Pimenta M.A., Souza Filho A.G., Saito R., Dresselhaus G., Dresselhaus M.S. Characterizing carbon nanotube samples with resonance Raman scattering // New Journal of Physics. -2003. -Vol. 5. $-N_{2} 1$. -139.

[136] Amaral P.E.M., Nieman G.P., Schwenk G.R., Jing H., Zhang R., Cerkez E.B., Strongin D., Ji H.F. High electron mobility of amorphous red phosphorus thin films // Angewandte Chemie International Edition. – 2019. – Vol. 58. – № 20. – P. 6766-6771.

[137] Hu Z., Lu Y., Liu M., Zhang X., Cai J.J. Crystalline red phosphorus for selective photocatalytic reduction of CO₂ into CO // Journal of Materials Chemistry A. – 2021. – Vol. 9. – N_{2} 1. – P. 338-348.

[138] Winchester R.A.L., Whitby M., Shaffer M.S.P. Synthesis of pure phosphorus nanostructures // Angewandte Chemie International Edition. – 2009. – Vol. 48. – № 20. – P. 3616-3621.

[139] Boros È., Earle M.J., Gîlea M.A., Metlen A., Mudring A.V., Rieger F., Robertson A.J., Seddon K.R., Tomaszowska A.A., Trusov L., Vyle J.S. On the dissolution of non-metallic solid elements (sulfur, selenium, tellurium and phosphorus) in ionic liquids // Chemical communications. $-2010. - Vol. 46. - N_{\odot} 5. - P. 716-718.$

[140] Okotrub A.V., Kanygin M.A., Koroteev V.O., Stolyarova S.G., Gorodetskiy D.V., Fedoseeva Y.V., Asanov I.P., Bulusheva L.G., Vyalikh A. Phosphorus incorporation into graphitic material via hot pressing of graphite oxide and triphenylphosphine // Synthetic Metals. - 2019. - Vol. 248. - P. 53-58. [141] Hasegawa G., Deguchi T., Kanamori K., Kobayashi Y., Kageyama H., Abe T., Nakanishi K. High-level doping of nitrogen, phosphorus, and sulfur into activated carbon monoliths and their electrochemical capacitances // Chemistry of Materials. – 2015. – Vol. 27. – № 13. – P. 4703-4712.

[142] Imamura R., Matsui K., Takeda S., Ozaki J., Oya A. A new role for phosphorus in graphitization of phenolic resin // Carbon. – 1999. – Vol. 37. – № 2. – P. 261-267.

[143] Golden M.L., Person E.C., Bejar M., Golden D.R., Powell J.M. Phosphorus Flamethrower: A Demonstration Using Red and White Allotropes of Phosphorus // Journal of Chemical Education. $-2010. - Vol. 87. - N_{2} 11. - P. 1154-1158.$

[144] Bulusheva L.G., Sysoev V.I., Lobiak E.V., Fedoseeva Y.V., Makarova A.A., Dubois M., Flahaut E., Okotrub A.V., Chlorinated holey double-walled carbon nanotubes for relative humidity sensors // Carbon. – 2019. – Vol. 148. – P. 413-420.

[145] Yang W., Jiang Z., Hu X., Li X., Wang H., Xiao R. Enhanced activation of persulfate by nitric acid/annealing modified multi-walled carbon nanotubes via non-radical process // Chemosphere. – 2019. – Vol. 220. – P. 514-522.

[146] Kuntz K.L., Wells R.A., Hu J., Yang T., Dong B., Guo H., Woomer A.H., Druffel D.L.,
Alabanza A., Tománek D., Warren S.C., Control of surface and edge oxidation on phosphorene
// ACS Applied Materials & Interfaces. – 2017. – Vol. 9. – № 10. – P. 9126-9135.

[147] Trofimov B.A., Malysheva S.F., Gusarova N.K., Belogorlova N.A., Kuimov V.A., Sukhov B.G., Tarasova N.P., Smetannikov Y.V., Vilesov A.S., Sinegovskaya L.M., Arsent'ev K.Y., Likhoshvai E.V. Nanocomposites of red phosphorus as novel phosphorylating reagents // Doklady Chemistry. – SP MAIK Nauka/Interperiodica, 2009. – Vol. 427. – P. 153-155.

[148] Koroteev V.O., Bulusheva L.G., Asanov I.P., Shlyakhova E.V., Vyalikh D.V., Okotrub A.V. Charge transfer in the MoS2/carbon nanotube composite // The Journal of Physical Chemistry C. $-2011. - Vol. 115. - N_{2} 43. - P. 21199-21204.$

[149] Kharlamova M.V., Kramberger C., Domanov O., Mittelberger A., Yanagi K., Pichler T., Eder D. Fermi level engineering of metallicity-sorted metallic single-walled carbon nanotubes by encapsulation of few-atom-thick crystals of silver chloride // Journal of Materials Science. – 2018. – Vol. 53. – N_{2} 18. – P. 13018-13029.

[150] Fedoseeva Y.V., Orekhov A.S., Chekhova G.N., Koroteev V.O., Kanygin M.A., Senkovskiy B.V., Chuvilin A., Pontiroli D., Riccò M., Bulusheva L.G., Okotrub A.V. Single-

walled carbon nanotube reactor for redox transformation of mercury dichloride // ACS Nano. – 2017. – Vol. 11. – № 9. – P. 8643-8649.

[151] Mendoza C.D., Freire F.L., Larrude D.G., Maia da Costa M.E.H. Phosphorus incorporation in single-walled carbon nanotubes produced by low-pressure CVD // physica status solidi (b). – 2016. – Vol. 253. – № 12. – P. 2528-2533.

[152] Fouquet M., Telg H., Maultzsch J., Wu Y., Chandra B., Hone J., Heinz T.F., Thomsen C. Longitudinal optical phonons in metallic and semiconducting carbon nanotubes //Physical Review Letters. $-2009. - Vol. 102. - N_{2} 7. - 075501.$

[153] Grimm S., Schießl S.P., Zakharko Y., Rother M., Brohmann M., Zaumseil J. Dopingdependent G-mode shifts of small diameter semiconducting single-walled carbon nanotubes // Carbon. – 2017. – Vol. 118. – P. 261-267.

[154] Fujimori T., Morelos-Gómez A., Zhu Z., Muramatsu H., Futamura R., Urita K., Terrones M., Hayashi T., Endo M., Young Hong S., Chul Choi Y., Tománek D., Kaneko K. Conducting linear chains of sulphur inside carbon nanotubes // Nature Communications. – 2013. – Vol. 4. – № 1. –2162.

[155] Maciel I.O., Anderson N., Pimenta M.A., Hartschuh A., Qian H., Terrones M., Terrones H., Campos-Delgado J., Rao A.M., Novotny L., Jorio A. Electron and phonon renormalization near charged defects in carbon nanotubes // Nature Materials. – 2008. – Vol. 7. – № 11. – P. 878-883.

[156] Kharlamova M.V., Kramberger C., Mittelberger A., Yanagi K., Pichler T., Eder D. Silver Chloride Encapsulation-Induced Modifications of Raman Modes of Metallicity-Sorted Semiconducting Single-Walled Carbon Nanotubes // Journal of Spectroscopy. -2018. - Vol.2018. $- N_{2} 1. - 5987428.$

[157] Zhang L., Huang H., Zhang B., Gu M., Zhao D., Zhao X., Li L., Zhou J., Wu K., Cheng Y., Zhang J. Structure and properties of violet phosphorus and its phosphorene exfoliation // Angewandte Chemie. – 2020. – Vol. 132. – № 3. – P. 1090-1096.

[158] Okotrub A.V., Bulusheva L.G., Romanenko A.I., Chuvilin A.L., Rudina N.A., Shubin Y.V., Yudanov N.F., Gusel'nikov A.V. Anisotropic properties of carbonaceous material produced in arc discharge // Applied Physics A. – 2001. – Vol. 72. – P. 481-486.

[159] Sun J., Zheng G., Lee H.W., Liu N., Wang H., Yao H., Yang W., Cui Y. Formation of stable phosphorus–carbon bond for enhanced performance in black phosphorus nanoparticle– graphite composite battery anodes // Nano letters. – 2014. – Vol. 14. – № 8. – P. 4573-4580.

[160] Landi B.J., Ganter M.J., Cress C.D., DiLeo R.A., Raffaelle R.P. Carbon nanotubes for lithium ion batteries // Energy & Environmental Science. – 2009. – Vol. 2. – \mathbb{N} 6. – P. 638-654. [161] Li W., Yang Z., Li M., Jiang Y., Wei X., Zhong X., Gu L., Yu Y. Amorphous red phosphorus embedded in highly ordered mesoporous carbon with superior lithium and sodium storage capacity // Nano Letters. – 2016. – Vol. 16. – \mathbb{N} 3. – P. 1546-1553.

[162] Zhang M., Yu J., Ying T., Yu J., Sun Y., Liu X. P doped onion-like carbon layers coated FeP nanoparticles for anode materials in lithium ion batteries // Journal of Alloys and Compounds. – 2019. – Vol. 777. – P. 860-865.

[163] Peng C., Chen H., Zhong G., Tang W., Xiang Y., Liu X., Yang J., Lu C., Yang Y. Capacity fading induced by phase conversion hysteresis within alloying phosphorus anode // Nano Energy. – 2019. – Vol. 58. – P. 560-567.

[164] Qian Y., Jiang S., Li Y., Yi Z., Zhou J., Li T., Han Y., Wang Y., Tian J., Lin N., Qian Y. In Situ Revealing the Electroactivity of P–O and P–C Bonds in Hard Carbon for High-Capacity and Long-Life Li/K-Ion Batteries // Advanced Energy Materials. – 2019. – Vol. 9. – № 34. – 1901676.

[165] Augustyn V., Come J., Lowe M.A., Kim J.W., Taberna P.L., Tolbert S.H., Abruña H.D., Simon P., Dunn B. High-rate electrochemical energy storage through Li^+ intercalation pseudocapacitance // Nature Materials. – 2013. – Vol. 12. – No 6. – P. 518-522.

[166] Lou P., Cui Z., Jia Z., Sun J., Tan Y., Guo X. Monodispersed carbon-coated cubic NiP₂ nanoparticles anchored on carbon nanotubes as ultra-long-life anodes for reversible lithium storage // ACS Nano. – 2017. – Vol. 11. – N_{2} 4. – P. 3705-3715.

[167] Stolyarova S.G., Okotrub A.V., Shubin Y.V., Asanov I.P., Galitsky A.A., Bulusheva L.G. Effect of Hot Pressing on the Electrochemical Performance of Multilayer Holey Graphene Materials in Li-ion Batteries // physica status solidi (b). – 2018. – Vol. 255. – N_{2} 12. – 1800202. [168] Bulusheva L.G., Stolyarova S.G., Chuvilin A.L., Shubin Y.V., Asanov I.P., Sorokin A.M., Mel'Gunov M.S., Zhang S., Dong Y., Chen X., Song H., Okotrub A.V. Creation of nanosized holes in graphene planes for improvement of rate capability of lithium-ion batteries // Nanotechnology. – 2018. – Vol. 29. – N_{2} 13. –134001.

[169] Kierkowicz M., Pach E., Santidrián A., Sandoval S., Gonçalves G., Tobías-Rossell E., Kalbáč M., Ballesteros B., Tobias G. Comparative study of shortening and cutting strategies of single-walled and multi-walled carbon nanotubes assessed by scanning electron microscopy // Carbon. – 2018. – Vol. 139. – P. 922-932.

[170] Hernandez Y., Nicolosi V., Lotya M., Blighe F.M., Sun Z., De S., McGovern I.T., Holland B., Byrne M., Gun'ko Y.K., Boland J.J., Niraj P., Duesberg G., Krishnamurthy S., Goodhue R., Hutchison J., Scardaci V., Ferrari A.C., Coleman J.N. High-yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite // Nature Nanotechnology. – 2008. – Vol. 3. – N_{2} 9. – P. 563-568.

[171] Park S., Ruoff R. S. Chemical methods for the production of graphenes // Nature Nanotechnology. $-2009. - Vol. 4. - N_{2} 4. - P. 217-224.$

[172] Han J.T., Jang J.I., Kim H., Hwang J.Y., Yoo H.K., Woo J.S., Choi S., Kim H.Y., Jeong H.J., Jeong S.Y., Baeg K.J., Cho K., Lee G.W. Extremely efficient liquid exfoliation and dispersion of layered materials by unusual acoustic cavitation // Scientific Reports. -2014. - Vol. $4. - N_{2} 1. - 5133$.

[173] Hennrich F., Krupke R., Lebedkin S., Arnold K., Fischer R., Resasco D.E., Kappes M.M.
 Raman spectroscopy of individual single-walled carbon nanotubes from various sources // The
 Journal of Physical Chemistry B. – 2005. – Vol. 109. – № 21. – P. 10567-10573.

[174] Vorfolomeeva A.A., Stolyarova S.G., Asanov I.P., Shlyakhova E.V., Plyusnin P.E., Maksimovskiy E.A., Gerasimov E.Y., 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. -2022. - Vol. 13. - No 1. -153.

[175] Huang S., Li Z., Wang B., Zhang J., Peng Z., Qi R., Wang J., Zhao Y. N-Doping and defective nanographitic domain coupled hard carbon nanoshells for high performance lithium/sodium storage // Advanced Functional Materials. – 2018. – Vol. 28. – N_{2} 10. – 1706294. [176] Velez V., Ramos-Sánchez G., Lopez B., Lartundo-Rojas L., González I., Sierra L. Synthesis of novel hard mesoporous carbons and their applications as anodes for Li and Na ion batteries // Carbon. – 2019. – Vol. 147. – P. 214-226.

[177] Buqa H., Goers D., Holzapfel M., Spahr M.E., Novák P. High rate capability of graphite negative electrodes for lithium-ion batteries // Journal of the Electrochemical Society. -2005. - Vol. 152. $- N_{\odot} 2. - A474.$

[178] Thommes M., Kaneko K., Neimark A.V., Olivier J.P., Rodriguez-Reinoso F., Rouquerol J., Sing K.S.W. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report) // Pure and Applied Chemistry. -2015. -Vol. 87. $- N_{\odot}$ 9-10. - P. 1051-1069.

[179] Kobashi K., Iizumi Y., Muroga S., Morimoto T., Okazaki T. N₂ Gas Adsorption Sites of Single-Walled Carbon Nanotube Bundles: Identifying Interstitial Channels at Very Low Relative Pressure // Langmuir. – 2021. – Vol. 37. – № 30. – P. 9144-9150.

[180] Setoyama N., Suzuki T., Kaneko K. Simulation study on the relationship between a high resolution α_s -plot and the pore size distribution for activated carbon // Carbon. – 1998. – Vol. 36. – No 10. – P. 1459-1467.

[181] Li J., Wu C., Guan L. Lithium insertion/extraction properties of nanocarbon materials //
 The Journal of Physical Chemistry C. – 2009. – Vol. 113. – № 42. – P. 18431-18435.

[182] Li Z., Deng L., Kinloch I.A., Young R.J. Raman spectroscopy of carbon materials and their composites: Graphene, nanotubes and fibres // Progress in Materials Science. – 2023. – Vol. 135. – 101089.

[183] Skákalová V., Kaiser A.B., Dettlaff-Weglikowska U., Hrnčariková K., Roth S. Effect of plasma treatment on electrical conductivity and Raman spectra of carbon nanotubes // Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 2011. – Vol. 72. – N_{2} 9. – P. 1101-1103.

[184] Seah M. P., Dench W. A. Quantitative electron spectroscopy of surfaces: A standard data base for electron inelastic mean free paths in solids // Surface and interface analysis. -1979. - Vol. 1. $- N_{2}$ 1. - P. 2-11.

[185] Ruiz-Soria G., Susi T., Sauer M., Yanagi K., Pichler T., Ayala P. On the bonding environment of phosphorus in purified doped single-walled carbon nanotubes // Carbon. – 2015. – Vol. 81. – P. 91-95.

[186] Ehlert C., Unger W. E. S., Saalfrank P. C K-edge NEXAFS spectra of graphene with physical and chemical defects: a study based on density functional theory // Physical Chemistry Chemical Physics. -2014. -Vol. 16. -N 27. -P. 14083-14095.

[187] Stolyarova S.G., Fedoseeva Y.V., Baskakova K.I., Vorfolomeeva A.A., Shubin Y.V., Makarova A.A., Bulusheva L.G., Okotrub A.V. Bromination of carbon nanohorns to improve sodium-ion storage performance // Applied Surface Science. – 2022. – Vol. 580. –152238.

[188] Eliseev A.A., Yashina L.V., Verbitskiy N.I., Brzhezinskaya M.M., Kharlamova M.V., Chernysheva M.V., Lukashin A.V., Kiselev N.A., Kumskov A.S., Freitag B., Generalov A.V., Vinogradov A.S., Zubavichus Y.V., Kleimenov E., Nachtegaal M. Interaction between single walled carbon nanotube and 1D crystal in CuX@SWCNT (X= Cl, Br, I) nanostructures // Carbon. – 2012. – Vol. 50. – № 11. – P. 4021-4039 [189] Eliseev A.A., Yashina L.V., Brzhezinskaya M.M., Chernysheva M.V., Kharlamova M.V., Verbitsky N.I., Lukashin A.V., Kiselev N.A., Kumskov A.S., Zakalyuhin R.M., Hutchison J.L., Freitag B., Vinogradov A.S. Structure and electronic properties of AgX (X= Cl, Br, I)-intercalated single-walled carbon nanotubes // Carbon. – 2010. – Vol. 48. – № 10. – P. 2708-2721.

[190] Nicotra G., Politano A., Mio A.M., Deretzis I., Hu J., Mao Z.Q., Wei J., La Magna A., Spinella C. Absorption edges of black phosphorus: a comparative analysis // physica status solidi
(b). - 2016. - Vol. 253. - № 12. - P. 2509-2514.

[191] Fedoseeva Y.V., Shlyakhova E.V., Makarova A.A., Okotrub A.V., Bulusheva L.G. X-ray Spectroscopy Study of Defect Contribution to Lithium Adsorption on Porous Carbon // Nanomaterials. -2023. - Vol. 13. - N $_{2}$ 19. -2623.

[192] Kowalczyk S.P., Ley L., McFeely, F.R., Pollak, R.A., Shirley D.A. X-ray photoemission from sodium and lithium // Physical Review B. – 1973. – Vol. 8. – № 8. –3583.

[193] Sysoev V.I., Koroteev V.O., Makarova A., Bulusheva L.G., Okotrub A.V., Laubschat C.,
Vyalikh A. On the stability of Li intercalated fine-grained graphitic material // Carbon. – 2021.
– Vol. 173. – P. 792-799.

[194] Schwöbel A., Hausbrand R., Jaegermann W. Interface reactions between LiPON and lithium studied by in-situ X-ray photoemission // Solid State Ionics. – 2015. – Vol. 273. – P. 51-54.

[195] Wertheim G.K., Van Attekum P.T.T.M., Basu S. Electronic structure of lithium graphite
// Solid State Communications. – 1980. – Vol. 33. – № 11. – P. 1127-1130.

[196] Schröder U.A., Petrović M., Gerber T., Martínez-Galera A.J., Grånäs E., Arman M.A., Herbig C., Schnadt J., Kralj M., Knudsen J., Michely T. Core level shifts of intercalated graphene // 2D Materials. – 2016. – Vol. 4. – № 1. – 015013.

[197] Ouchene M., Senemaud C., Belin E., Gheorghiu A., Theye M.L. Influence of disorder on the electronic distribution of InP by X-ray and photoelectron spectroscopies // Journal of Non-Crystalline Solids. – 1983. – Vol. 59. – P. 625-628.

[198] Moffat T.P., Latanision R.M., Ruf R.R. An X-ray photoelectron spectroscopy study of chromium-metalloid alloys—III // Electrochimica Acta. – 1995. – Vol. 40. – № 11. – P. 1723-1734.

[199] Myers C. E., Franzen H. F., Anderegg J.W. X-ray photoelectron spectra and bonding in transition-metal phosphides // Inorganic Chemistry. – 1985. – Vol. 24. – № 12. – P. 1822-1824.

[200] Gaskell K. J., Smith M. M., Sherwood P. M. A. Valence band x-ray photoelectron spectroscopic studies of phosphorus oxides and phosphates //Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films. – 2004. – Vol. 22. – № 4. – P. 1331-1336.

[201] Johnson E.R., Keinan S., Mori-Sánchez P., Contreras-García J., Cohen A.J., Yang W.
Revealing noncovalent interactions // Journal of the American Chemical Society. – 2010. – Vol.
132. – № 18. – P. 6498-6506.

[202] Jin J., Shi Z., Wang C. Electrochemical performance of electrospun carbon nanofibers as free-standing and binder-free anodes for sodium-ion and lithium-ion batteries // Electrochimica Acta. – 2014. – Vol. 141. – P. 302-310.

[203] Yang Z., Wu H. Electrochemical intercalation of lithium into carbon nanotubes // Solid State Ionics. – 2001. – Vol. 143. – № 2. – P. 173-180.

[204] Oktaviano H.S., Yamada K., Waki K. Nano-drilled multiwalled carbon nanotubes: characterizations and application for LIB anode materials // Journal of Materials Chemistry. – 2012. – Vol. 22. – № 48. – P. 25167-25173.

[205] Marino C., El Kazzi M., Berg E.J., He M., Villevieille C. Interface and safety properties of phosphorus-based negative electrodes in Li-ion batteries // Chemistry of Materials. – 2017. – Vol. 29. – № 17. – P. 7151-7158.

[206] Liang X., Li X., Xiang Q., Zhang S., Cao Y., Han M., Zhang Y., Zhou C., Xu Y., Mao C., Li W., Sun J. Surficial oxidation of phosphorus for strengthening interface interaction and enhancing lithium-storage performance // Nano Letters. – 2022. – Vol. 22. – № 23. – P. 9335-9342.

[207] Zhang X., Zhang X., Sun X., An Y., Song S., Li C., Wang K., Su F., Chen C.M., Liu F., Wu Z.S., Ma Y. Electrochemical impedance spectroscopy study of lithium-ion capacitors: Modeling and capacity fading mechanism // Journal of Power Sources. – 2021. – Vol. 488. – 229454.

[208] Wang P., Yan D., Wang C., Ding H., Dong H., Wang J., Wu S., Cui X., Li C., Zhao D., Li S. Study of the formation and evolution of solid electrolyte interface via in-situ electrochemical impedance spectroscopy // Applied Surface Science. – 2022. – Vol. 596. – 153572.
[209] Liang S., Pei X., Jiang W., Xu Z., Wang W., Teng K., Wang C., Fu H., Zhang X. Freestanding dual-network red phosphorus@porous multichannel carbon nanofibers/carbon nanotubes as a stable anode for lithium-ion batteries // Electrochimica Acta. – 2019. – Vol. 322. – 134696.