T 68 (10)

ИЗВЕСТИЯ ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЙ. Серия **«ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ»**

V 68 (10)

ChemChemTech

2025

2025

DOI: 10.6060/ivkkt.20256810.20y

УДК: 661.666, 546.28-121, 543.573, 543.544, 544.6, 621.355

ПОСЛОЙНОЕ ГАЗОФАЗНОЕ ПИРОЛИТИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ КРЕМНИЯ И УГЛЕРОДА НА СФЕРОЛИЗОВАННЫЙ ГРАФИТ

М.А. Хасков, В.А. Наумова, А.А. Максимкин, Т.Л. Кулова, А.Р. Караева, В.З. Мордкович

Максим Александрович Хасков (ORCID 0000-0003-1254-6054)*, Аида Разимовна Караева (ORCID 0000-0002-9728-354X), Владимир Зальманович Мордкович (ORCID 0000-0002-9553-7657)

Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов Национального исследовательского центра «Курчатовский институт», ул. Центральная 7А, Троицк, Москва, Российская Федерация, 108840

E-mail: khaskov@tisnum.ru*, karaevaar@tisnum.ru, mordkovich@tisnum.ru

Вероника Алексеевна Наумова (ORCID 0000-0001-6773-2132)

Кафедра физики и химии наноструктур, Московский физико-технический институт, Институтский пер., 9, Долгопрудный, Московская область, Российская Федерация, 141701 E-mail: naumova.v.a96@mail.ru

Артем Алексеевич Максимкин (ORCID 0009-0009-1619-9011), Татьяна Львовна Кулова (ORCID 0000-0002-5838-804X)

Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Ленинский пр., 31, корп. 4, Москва, Российская Федерация, 119071

E-mail: artem.maksimkin18@gmail.com, tkulova@mail.ru

Бурное развитие портативной электроники и электротранспорта стимулирует исследователей к разработке аккумуляторов со все более высокими удельными емкостями и плотностями тока, в качестве которых могут выступать литий-ионные аккумуляторы с композиционными активными материалами отрицательного электрода (анода) на основе графита, кремния и пиролитического углерода. В работе рассмотрены нюансы газофазного пиролитического осаждения кремния и углерода на сферолизованный графит. Показано, что неароматические углеводороды, такие как метан, пропан и этилен, приводят к частично гомофазному пиролитическому разложению, что сопровождается образованием нежелательных обособленных углеродных структур, которые могут понижать электрохимические характеристики анодов. Показано, что использование для пиролитического разложения этанола сопровождается газификацией углеродной матрицы и низкими выходами пироосаждения. Наилучшие результаты дает пиролитическое разложение толуола при 900 °C, протекающее преимущественно по гетерофазному механизму, что позволяет получать равномерные пленки пиролитического углерода на сферолизованном графите. Показано, что пироосаждение как углерода, так и кремния происходит изначально на дефектах сферолизованного графита, поэтому для получения на нем равномерного слоя кремния дефекты должны быть насыщены, например, предварительным осаждением пиролитического углерода. Установлено, что пироосаждение кремния в диапазоне концентраций от 5 до 15 мас.% посредством пиролитического разложения моносилана приводит к повышению термоокислительной устойчивости сферолизованного графита и позволяет получать равномерную пленку кремния на модифицированном сферолизованном графите. Осаждение более 30 мас.% кремния приводит к образованию структурно неравномерных «ежеподобных» структур. Дополнительное пироосаждение углерода на слой пиролитического кремния позволят существенно уменьшить его деградацию при длительном (80 циклов) циклировании на высоких (250 мА/г) плотностях тока.

М.А. Хасков и др.

Ключевые слова: литий-ионные аккумуляторы, пиролитическое осаждение, кремний, углерод, сферолизованный графит, электронная микроскопия, спектроскопия комбинационного рассеяния, термогравиметрия, удельная емкость

LAYER-BY-LAYER GAS-PHASE PYROLYTIC DEPOSITION OF SILICON AND CARBON ON SPHEROIDIZED GRAPHITE

M.A. Khaskov, A.R. Karaeva, V.A. Naumova, A.A. Maksimkin, T.L. Kulova, V.Z. Mordkovich

Maxim A. Khaskov (ORCID 0000-0003-1254-6054)*, Aida R. Karaeva (ORCID 0000-0002-9728-354X), Vladimir Z. Mordkovich (ORCID 0000-0002-9553-7657)

Technological Institute for Superhard and Novel Carbon Materials of National Research Centre "Kurchatov Institute", Tsentralnaya st., 7a, Troitsk, Moscow, 108840, Russia E-mail: khaskov@tisnum.ru*, karaevaar@tisnum.ru, mordkovich@tisnum.ru

Veronika A. Naumova (ORCID 0000-0001-6773-2132)

Department of Physics and Chemistry of Nanostructures, Moscow Institute of Physics and Technology, Institutskiy per., 9, Dolgoprudny, Moscow Reg., 141701, Russia E-mail: naumova.v.a96@mail.ru

Artem A. Maksimkin (ORCID 0009-0009-1619-9011), Tatiana L. Kulova (ORCID 0000-0002-5838-804X) Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of the RAS, Leninsky prosp., 31-4, Moscow, 119071, Russia

Rapid development of portable electronics and electric transport stimulates researchers to develop batteries with ever higher specific capacities and current densities, which can be secondary lithium-ion batteries with composite active anode materials based on graphite, silicon and pyrolytic carbon. The nuances of gas-phase pyrolytic deposition of silicon and carbon on spheroidized graphite were considered. It was shown that non-aromatic hydrocarbons such as methane, propane and ethylene lead to partially homophase pyrolytic decomposition, which is accompanied by the formation of undesirable isolated carbon structures that can reduce the electrochemical characteristics of the anodes. It was shown that the use of ethanol for pyrolytic decomposition is accompanied by gasification of the carbon matrix and low yields of pyrolysis. The best results were obtained by pyrolytic decomposition of toluene at 900°C, which occurs mainly by a heterophase mechanism, which allows obtaining uniform pyrolytic carbon films on spheroidized graphite. It was shown that pyrolysis of both carbon and silicon occurs initially on defects of spheroidized graphite, therefore, to obtain a uniform silicon layer on it, the defects must be saturated, for example, by preliminary deposition of pyrolytic carbon. It was established that pyrolysis of silicon in the concentration range from 5 to 15 wt.% by means of pyrolytic decomposition of monosilane leads to an increase in the thermal-oxidative stability of spheroidized graphite and allows obtaining a uniform silicon film on modified spheroidized graphite. Deposition of more than 30 wt.% silicon leads to the formation of structurally uneven "hedgehog-like" structures. Additional pyrolysis of carbon on a layer of pyrolytic silicon will significantly reduce its degradation during long (80 cycles) cycling at high (250 mA/g) current densities.

Keywords: lithium-ion battery, pyrolytic decomposition, silicon, carbon, spheroidized graphite, electron microscopy, Raman spectroscopy, thermogravimetry, specific capacity

Для цитирования:

Хасков М.А., Наумова В.А., Максимкин А.А., Кулова Т.Л., Караева А.Р., Мордкович В.З. Послойное газофазное пиролитическое осаждение кремния и углерода на сферолизованный графит. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2025. Т. 68. Вып. 10. С. 71–80. DOI: 10.6060/ivkkt.20256810.20y.

For citation:

Khaskov M.A., Karaeva A.R., Naumova V.A., Maksimkin A.A., Kulova T.L., Mordkovich V.Z. Layer-by-layer gas-phase pyrolytic deposition of silicon and carbon on spheroidized graphite. *ChemChemTech* [*Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.*]. 2025. V. 68. N 10. P. 71–80. DOI: 10.6060/ivkkt.20256810.20y.

ВВЕДЕНИЕ

Литий-ионные аккумуляторы (ЛИА) продолжают привлекать к себе внимание как перспективные устройства хранения и преобразования электрической энергии. Они обладают уникальными электротехническими свойствами: высокой удельной энергией, низким саморазрядом, практически нулевым эффектом памяти, высоким напряжением разомкнутой цепи и продолжительным сроком службы [1]. В качестве активного материала анодов ЛИА могут использоваться различные материалы, но наибольшее распространение получил природный графит [2], который характеризуется широкой распространенностью, низкой стоимостью, высокой кристалличностью и превосходными электрохимическими характеристиками, такими как высокая кулоновская эффективность и устойчивость к циклированию. Стоит отметить, что цикл заряда ЛИА с графитовым активным анодным материалом основан на образовании интеркалированных соединений графита с литием [3], причем анизотропия структуры графита приводит к преимущественной интеркаляции лития с торцевых сторон графита, тогда как внедрение лития перпендикулярно базальным графеновым плоскостям чрезвычайно мало и протекает только через дефекты [4]. Такая анизотропия массопереноса приводит к низким кинетическим характеристикам реакции интеркаляции по всему объему активного материала анода, что характеризуется низкими скоростями заряда/разряда. Для увеличения кинетических характеристик реакции интеркалирования лития в графит, последний подвергают сферолизации [5], т.е. превращению «шатлообразных» чешуек природного графита в квазисферические [6], используя специальные ударные мельницы. Необходимо подчеркнуть, что сферолизованный графит, хотя и обладает улучшенными кинетическими характеристиками интеркалирования лития по сравнению с исходным природным графитом, характеризуется высокой необратимой емкостью вследствие образования в процессе сферолизации большого количества структурных дефектов, которые выступают очагами побочных реакций, приводящих к низкой кулоновской эффективности. В этой связи, после сферолизации графит необходимо покрыть защитным слоем, «залечивающим» новообразованные структурные дефекты. В качестве такого покрытия обычно используют различные материалы, например, полимеры [7] или металлы [8], но наиболее часто наносят защитный слой пиролитического углерода [9]. Защитный слой пиролитического углерода существенно уменьшает необратимую емкость сферолизованного графита и, как следствие, повышает кулоновскую эффективность, но не способствует увеличению емкости по литию, которая ограничена максимально насыщенным при комнатной температуре и атмосферном давлении интеркалированным соединением графита состава LiC₆, обладающим емкостью 372 мА·ч/г. В то же время, бурное развитие портативной электроники и автотранспорта, постоянно требуют от исследователей создания химических источников тока со все большими плотностями тока и энергии. Это стимулирует использование в качестве активного материала анода ЛИА других материалов помимо углерода, таких как олово, германий, сурьма [10] или оксиды [11]. Наиболее перспективным с точки зрения высокой емкости считается кремний, емкость которого составляет уже порядка 3579 мА ч/г при комнатной температуре и соответствует образованию соединения состава Li₁₅Si₄. При 415 °С кремний и литий образуют устойчивое соединение состава Li₂₂Si₅, которое характеризуется емкостью равной уже 4200 мА·ч/г [12]. Стоит отметить, что использование чистого кремния ограничено его низкой электропроводностью и почти 4-х кратным изменением объема [13] (280% согласно [12]) при внедрении лития, которое при повторных циклах интеркалирования/деинтеркалирования лития приводит к разрушению электрода и необратимому уменьшению обратимой емкости [14]. В этой связи наиболее перспективным активным материалом анода является композиционный материал на основе кремния и графита, причем в случае слоистых Si/C композитов слои должны быть равномерными, т.к. неравномерные слои приводят к различным коэффициентам диффузии лития в образце и, как следствие, низкой устойчивости к циклированию [15].

В настоящее время используется несколько методов создания гибридных материалов на основе графита и кремния, например, магнетронное напыление кремния на графит [16], механическое смешение микрометровых [17] или нанометровых [18] частиц кремния и графита, при этом для равномерного распределения кремния по поверхности графитовой частицы и заполнения ее пористой структуры кремнием используют метод газофазного пироосаждения из кремнийорганических соединений, например, из силанов [19].

Целью данной работы была оптимизация условий газофазного нанесения кремния и угле-

рода на поверхность сферолизованного графита с использованием различных физико-химических методов анализа для получения активного материала анодов литий-ионных аккумуляторов с повышенной удельной емкостью и равномерной поверхностной структурой слоев пиролитического углерода и кремния.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В работе использовали коммерческий сферолизованный природный графит со средним размером частиц 19 мкм и зольностью ниже 0,1 мас.% производства КНР (Компания Qingdao). Пироосаждение углерода проводили из смеси углеродсодержащего прекурсора и аргона при температурах от 900 °С до 1100 °С в трубчатом кварцевом реакторе, куда помещалась лодочка из графитовой фольги с равномерным слоем (500-1000 мкм) сферолизованного графита. В качестве углеродсодержащего прекурсора использовали этилен, метан, пропан, этанол, толуол и метаксилол с чистотой не менее 99,9%. В случае пироосаждения кремния использовали смесь моносилана (SiH4, чистота не менее 99%) и аргона. Этилен, метан, пропан и силан подавались в систему подготовки реакционной смеси с использованием электронного расходомера, тогда как этанол, толуол и метаксилол - путем насыщения газа-носителя (аргона) в склянке Дрекселя с углеродсодержащим прекурсором, находящейся при термостатируемых условиях.

Время пироосаждения рассчитывали исходя из массы навески, количества поступающего в реактор пиролиза прекурсора и выражали в значениях теоретического привеса (ТП), рассчитываемого по формуле (1):

$$T\Pi = \frac{V_{\Pi} \cdot t_{\text{CUHTE3A}}}{m_{\text{C}\Phi\Gamma}} \cdot 100\%, \qquad (1)$$

где V_{Π} – скорость поступающего в реактор углерода или кремния в приближении полного пиролитического разложения углеродсодержащего или кремнийсодержащего прекурсоров (мг/мин), $t_{CUHTE3A}$ – время синтеза (мин), $m_{C\Phi\Gamma}$ – масса навески сферолизованного графита (мг). Использование значений теоретического привеса вместо времени пироосаждения позволяет нормализовать продолжительность синтеза с учетом навески сферолизованного графита, концентрации углеродсодержащего и кремнийсодержащего прекурсоров в поступающей в реактор реакционной смеси, а также содержания в них углерода и кремния.

Растровую электронную микроскопию (РЭМ) проводили на растровом электронном мик-

роскопе TESCAN Vega 3. В качестве катода использовался вольфрамовый термокатод с рабочим ускоряющим напряжением – 5 кВ. В качестве детектора использовался внутрикамерный детектор вторичных электронов типа Эверхарта-Торнли.

Адсорбционные измерения проводили на автоматическом анализаторе (NOVA 1200e, Quantachrome Instruments) методом низкотемпературной адсорбции азота.

Спектры комбинационного рассеяния регистрировались в спектральном диапазоне от 900 до 3300 см⁻¹ с помощью конфокального рамановского микроспектрометра Renishaw inVia Reflex. Мощность лазерного излучения 5 мВт. Возбуждающей служила линия 532 нм твердотельного Nd:YAG-лазера с диодной накачкой.

Для анализа выделенных газов в процессе синтеза использовали газовый хроматограф Кристаллюкс 4000М с двумя колонками: насадочной металлической, наполненной цеолитом NaX, и капиллярной, наполненной полидивинилбензолом, которые термостатировались при 50 °C. Хроматограф был оснащен тремя детекторами: одним пламенно-ионизационным (ПИД-детектор) и двумя детекторами по теплопроводности (ДТП-детекторы). В качестве газа носителя в хроматографе использовались гелий и аргон. В процессе синтеза через каждые 2,5 мин по системе подачи газов в хроматограф подавалась газовая смесь из реактора, которая анализировалась в течение 2 мин. Углеводороды анализировались на ПИД-детекторе, аргон на ДТП-детекторе с использованием в качестве газаносителя гелия и водород на ДТП-детекторе с использованием в качестве газа-носителя аргона. Для обработки данных использовали программное обеспечение Netchrom v.2.1. for Windows.

Термогравиметрический анализ (ТГА) проводили на приборе синхронного термического анализа NETZSCH STA 449 F1 в тиглях из оксида алюминия со скоростью нагревания 10 °С/мин в динамической атмосфере синтетического воздуха (70 мл/мин) с пониженным парциальным содержанием кислорода (15 об.% О₂ в N₂). Перед измерениями прибор калибровался по температуре с использованием стандартных образцов: In, Bi, Zn, Al и Ag, имеющих фазовые переходы первого рода в температурном диапазоне от 156,6 до 961,8 °С.

Электрохимические измерения проводили в герметичных трехэлектродных ячейках. Вспомогательным электродом и электродом сравнения служил металлический литий, накатанный на никелевый токоотвод. Рабочие электроды изготавливали по стандартной намазной технологии. Электродную пасту, состоящую из 85 мас.% активного материала, синтезированного в работе, 10 мас.% поливинилиденфторида (Sigma-Aldrich) и 5 мас.% ацетиленовой сажи Super P (Timcal), наносили на сетку из нержавеющей стали. Электроды сушили при температуре 100 °С на воздухе до постоянной массы, прессовали давлением 1 т/см² и повторно сушили под вакуумом при температуре 120 °С в течение 8 ч. Сборку электрохимических ячеек проводили в герметичном боксе с атмосферой сухого аргона (СПЕКС ГБ-ПГС-2, Россия). Содержание воды и кислорода в боксе не превышало 5 ррт. В качестве электролита использовали 1M LiPF₆ в смеси этиленкарбоната и диэтилкарбоната (1:1). Содержание воды в электролите, измеренное с помощью кулонометрического титратора по Фишеру (917 Coulometer, Metrohm, Herisau, Switzerland), не превышало 15 ррт. Электрохимические исследования проводили с помощью многоканального потенциостата-гальваностата P-20X8 (Electrochemical Instruments, Россия) при плотностях тока 25 и 250 мА/г в пределах 1,5-0,01 В отн. Li/Li+ с дополнительной поляризацией при постоянном потенциале 0,01В отн. Li/Li⁺ в течение 5 и 0,5 ч после катодной поляризации при плотностях тока 25 и 250 мА/г соответственно.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Было показано, что алифатические углеводороды подвергаются существенному пиролитическому разложению (> 50% степени превращения) при выбранных экспериментальных условиях, только при температурах выше 1000 °С, тогда как степени превращения этилена при 800 и 900 °С составляют 30 и 70%, соответственно. Показано, что при выбранных экспериментальных условиях пиролитическое разложение использованных неароматических углеводородов (метан, пропан, этилен) приводит к образованию большого количества обособленных отдельных углеродных фаз, указывающее на гомофазное пиролитическое разложение (рис. 1Б).

Можно отметить, что для уменьшения доли примесного аморфного пиролитического углерода при каталитическом синтезе углеродных нанотрубок аэрозольным методом используют пары воды [20]. В этой связи следующим прекурсором был выбран этиловый спирт, который при разложении может выделять воду и этилен согласно реакции (2):

$$C_2 H_5 OH \to C_2 H_4 + H_2 O.$$
 (2)



Рис. 1. Микрофотографии РЭМ исходного образца сферолизованного графита (А) и после пиролитического разложения пропана (Б), толуола (В) и моносилана (Γ)
 Fig. 1. SEM images of initial spheroidized graphite (A) and after

pyrolytic decomposition of propane (B), toluene (B) and monosilane (Γ)

В случае использования водного азеотропа этанола при температуре 1100 °С наблюдалось практически нулевое изменение массы, тогда как в случае использования абсолютированного этилового спирта при выбранных экспериментальных условиях пиролиза наблюдался незначительный привес сферолизованного графита. Стоит отметить, что при анализе выделенного газа, выходящего из реактора пиролиза, было установлено, что на хроматограммах фиксируется превышающее расчетное количество водорода, выделяемого согласно уравнению (3):

$$C_2 H_5 OH \to 2C_{\rm TB} + 2H_2 + H_2 O.$$
 (3)

Наблюдаемые явления позволяют предположить, что образуемый пиролитический углерод существенно газифицируется при данной температуре парами воды согласно уравнению (4):

$$C_{\rm TB} + H_2 O \rightarrow 2H_2 + CO. \tag{4}$$

В случае использования ароматических углеводородов наблюдается более полное гетерофазное разложение углеродсодержащего прекурсора с образованием равномерного покрытия (рис. 1В), при этом гомофазное разложения углеводородов частично происходит в случае образования в реакторе пиролиза этилена, что может быть использовано для выбора углеродсодержащего прекурсора при изменении экспериментальных условий пиролиза [21]. На основании полученных результатов для дальнейших исследований был выбран толуол, поскольку для него ПДК в рабочей зоне выше на порядок, чем для бензола, тогда как использование ксилолов приводит к частично гомофазному разложению и образованию обособленных углеродных частиц, которые могут приводить к существенному ухудшению кулоновской эффективности углеродного материала [22].

Было показано, что при разложении моносилана использование температур выше 550 °С неприемлемо в выбранных экспериментальных условиях, т.к. его разложение протекает на стенках реактора до лодочки с образцом сферолизованного графита. Использование температуры пиролиза моносилана равной 450 °С приводит к равномерному осаждению кремния на графит, однако вследствие низкой степени превращения (5-10%) время пиролиза становится очень длительным. В этой связи для пиролиза моносилана была выбрана температура равная 500 °С, при которой степень превращения составляет 90-95%, и образуется достаточно равномерное покрытие (рис. 1Г).

Стоит отметить, что по фотографиям РЭМ сложно судить не только о равномерности покрытия сферолизованного графита как углеродом, так и кремнием, но и вообще о наличии дополнительных фаз углерода и кремния на образцах, т.к. исходные частицы после пиролитического осаждения лишь незначительно увеличивают свой размер. В этом случае для контроля пироосаждения может быть использована спектроскопия комбинационного рассеяния (рис. 2).



Рис.2. КР-спектры исходного сферолизованного графита (1) и графита после пироосаждения углерода (2), кремния (3) и кремния с последующим пиролитическим доосаждением углерода (4)

Fig. 2. Raman spectra of initial spheroidized graphite (1) and after pyrolytic deposition of carbon (2), silicon (3) and silicon with subsequent pyrolytic deposition of carbon (4)

Как видно из рис. 2 (кр. 1) на КР-спектрах исходного образца фиксируются D-, G-, D'-, D+D"-, 2D- и 2D'-пики, характерные для сферолизованного графита [23], тогда как после осаждения пиролитического углерода спектр (рис. 2, кр. 2) уже представляет собой суперпозицию исходного спектра и аморфного углерода с уширенными D- и G-пиками [24]. После осаждения кремния при 500 °C на спектре (рис. 2, кр. 3) помимо мод исходного графита фиксируется суперпозиция уширенных пиков от 150 до 550 см⁻¹, характерных для аморфного кремния и соответствующих TA-, LA-, LO- и TO-модам [25].

Таким образом, КР-спектроскопия может быть использована для качественного контроля пироосаждения, тогда как термический анализ в окислительной атмосфере [28] может быть использован не только для количественного определения пироосажденного углерода [29], но и для качественного подтверждения равномерности нанесенной пленки из кремния. Например, в работе [30] методом термогравиметрии в окислительной атмосфере показано, что при равномерном нанесении интерфазного покрытия на основе кремния, азота и углерода на углеродное волокно его термоокислительная устойчивость повышается. В табл. 1 представлены данные результатов термогравиметрии в окислительной атмосфере образцов с различным содержанием кремния.

Таблица 1

Результаты термогравиметрического анализа в окислительной атмосфере образцов сферолизованного графита с различным количеством нанесенного пиролитического кремния *Table 1.* Results of thermogravimetry in oxidative at-

mosphere of spheroidized graphite samples with different amount of deposited silicon deposition

Образец	Δm^1 , мас.%	T_A^2 , °C
Nº1	0	660
<u>№</u> 2	2,5	737
<u>№</u> 3	9,1	761
<u>№</u> 4	15,0	772
N <u>⁰</u> 5	20,7	794
Nº6	31,1	797
№ 7	33,0	804

Примечания: ¹Привес образца после пироосаждения кремния, ²Экстраполированная температура начала потери массы согласно ГОСТ Р 56721-2015

Notes: ¹Weight gain of the sample after silicon pyrolysis, ²Extrapolated temperature of the onset of mass loss according to GOST R 56721-2015

Как видно из табл. 1, пироосаждение кремния приводит к повышению термоокислительной устойчивости сферолизованного графита, причем если до 9 мас.% кремния температура T_A монотонно растет, то свыше 15 мас.% она выходит на насыщение. Полученные результаты повышения термоокислительной устойчивости образцов сферолизованного графита после нанесения кремния могут указывать на равномерное внешнее покрытие кремнием поверхности сферолизованного графита [30].

Стоит отметить, что согласно работе [15] для использования Si/C слоистых композитов в качестве активного материала необходимо добиться равномерности покрытий по всему объему. С другой стороны, ранее было показано [21], что при пиролизе толуола на начальном этапе насыщаются структурные дефекты, которые являются наиболее реакционноспособными участками поверхности сферолизованного графита, а затем начинает равномерно расти пленка аморфного углерода, что может быть зафиксировано при анализе профиля выделяемого водорода [21]. Аналогичная картина наблюдается и с пиролитическим разложением моносилана, которая косвенно подтверждается результатами пироосаждения кремния на исходный сферолизованный графит и сферолизованный графит с предварительно насыщенными дефектами методом пироосаждения углерода (табл. 2).

Таблица 2 Результаты пиролитического разложения моносилана и толуола при одинаковых ТП над исходным сферолизованным графитом и сферолизованным графитом после насыщения дефектов Table 2. Results of monosilane and toluene pyrolytic decomposition during the same TП under initial spherodized graphite and spherodized graphite with saturated defects

Tated defects					
Образец	$O\mathcal{P}^4$	ТП ⁵ , %	Δm^6 , %		
SpG ¹	Si	30	15,0		
SpG/C ²	Si	30	10,5		
SpG ¹	С	100	17,7		
SpG/Si ³	С	100	12,6		

Примечания: ¹Исходный сферолизованный графит, ²Сферолизованный графит с предварительно осажденным углеродом при ТП=100%, ³Сферолизованный графит с предварительно осажденным кремнием при ТП=30%, ⁴Пироосаждаемый элемент, ⁵Время пироосаждения в единицах теоретического привеса, ⁶Привес

Notes: ¹Initial spherodized graphite, ²Spherodized graphite with pre-deposited carbon at TP=100%, ³Spherodized graphite with pre-deposited silicon at TP=30%, ⁴Pyro-deposited element, ⁵Pyro-deposition time in units of theoretical weight gain, ⁶Weight gain

Как видно из табл. 2, количество пироосажденного кремния при одинаковом времени пироосаждения, соответствующем $T\Pi = 30\%$, на исходном сферолизованном графите на 43% больше, чем на сферолизованном графите с насыщенными дефектами посредством предварительного пироосаждения углерода ($T\Pi = 100\%$, 900 °C). Для пироосаждения углерода наблюдается похожая картина – количество пироосажденного углерода при одинаковом времени пироосаждения, соответствующем $T\Pi = 100\%$, на исходном сферолизованном графите на 36% больше, чем на сферолизованном графите с насыщенными дефектами посредством предварительного пироосаждения кремния ($T\Pi = 30\%$, 500 °C).

Полученные результаты позволяют предположить, что для нанесения равномерной пленки кремния на сферолизованный графит, его структурные дефекты, образованные на стадии сферолизации, должны быть насыщены предварительным пироосаждением углерода.

Стоит, однако, отметить, что слишком длительное пироосаждение кремния приводит к неравномерной поверхности слоя Si на сферолизованном графите и образованию «ежеподобных» структур. Так на рис. 3 представлены результаты РЭМ образца после пиролитического разложения моносилана при 500 °C в течение времени, соответствующего $T\Pi = 170\%$, что приводило к осаждению около 33 мас.% кремния.



Рис. 3. Микрофотографии РЭМ исходного сферолизованного графита после пиролитического осаждения 33 мас.% кремния Fig. 3. SEM images of spheroidized graphite after pyrolytic deposition of 33 wt.% silicon

Стоит отметить, что согласно работе [31], покрытие из кремния характеризуется большей обратимой емкостью по литию при его дополнительном покрытии слоем пиролитического углерода, согласно работе [32], обладает также относительной эластичностью, позволяющей компенсировать 4-х кратное изменения объема при интеркалировании/деинтеркалировании лития в кремний. В этой связи полученные композиционные материалы с сердцевиной из сферолизованного графита и последовательными слоями пиролитического углерода и кремния для использования в качестве активного материала анода ЛИА должны быть покрыты дополнительным слоем пиролитического углерода.

Таблица 3

Состав и результаты электрохимических измерений композитов типа графит/пиролитический углерод/кремний, графит/пиролитический углерод/кремний/пиролитический углерод и графит/кремний/пиролитический углерод

Table 3. Composition and results of electrochemical measurements of composites graphite/pyrolytic carbon/silicon, graphite/pyrolytic carbon /silicon/pyrolytic carbon and graphite/silicon/pyrolytic carbon

cur son una gruphice/sincon/pyrorytic cur son				
Состав	Gr/C/Si ¹	Gr/C/Si/C ²	Gr/Si/C ³	
Gr ⁴ , мас.%	86,4	77,7	83,8	
С1 ⁵ , мас.%	6,7	5,8	-	
Si ⁶ , мас.%	6,9	11,8	8,4	
С2 ⁷ , мас.%	-	4,7	7,8	
Q _{10dch(25)} ⁸ , мАч/г	554,5	690,6	600,0	
$\eta_{1(25)}^{9}, \%$	84,9	89,6	88,9	
$\eta_{10(25)}{}^{10}$, %	98,1	98,0	98,7	
Q _{10dch(250)} ¹¹ , мАч/г	478,7	736,6	610,1	
Q _{80dch(250)} ¹² , мАч/г	338,5	497,3	517,1	
$\eta_{1(250)}^{13}$, %	88,0	95,8	90,9	
$\eta_{80(250)}^{14}$, %	98,9	99,0	99,5	
Q_{Theor}^{15} , мАч/г	593,3	750,4	641,4	

Примечания: ¹Композит состава графит/пиролитический углерод/кремний, ²Композит состава графит/пиролитический углерод/кремний/пиролитический углерод, ³Композит состава графит/кремний/пиролитический углерод, ⁴Массовое содержания графита в композите, ⁵Массовое содержания внутреннего слоя углерода в композите, ⁶Массовое содержания кремния в композите, ⁷Массовое содержания внешнего слоя углерода в композите, ⁸Разрядная емкость на 10 цикле при плотности тока 25 мА/г, 9Кулоновская эффективность на 1 цикле при плотности тока 25 мА/г, ¹⁰Кулоновская эффективность на 10 цикле при плотности тока 25 мА/г, ¹¹Разрядная емкость на 10 цикле при плотности тока 250 мА/г, ¹²Разрядная емкость на 80 цикле при плотности тока 250 мА/г, ¹³Кулоновская эффективность на 1 цикле при плотности тока 250 мА/г, ¹⁴Кулоновская эффективность на 80 цикле при плотности тока 250 мА/г, ¹⁵Расчетная теоретическая емкость композита

Notes: ¹Graphite/pyrolytic carbon/silicon composite, ²Graphite/pyrolytic carbon/silicon/pyrolytic carbon composite, ³Graphite/silicon/pyrolytic carbon composite, ⁴Graphite mass content in composite, ⁵Inner carbon layer mass content in composite, ⁶Silicon mass content in composite, ⁷Outer carbon layer mass content in composite, ⁸Discharge capacity at 10 cycles at current density of 25 mA/g, ⁹Coulomb efficiency at 1 cycle at current density of 25 mA/g, ¹⁰Coulomb efficiency at 10 cycles at current density of 25 mA/g, ¹¹Discharge capacity at 10 cycles at current density of 250 mA/g, ¹²Discharge capacity at 80 cycles at density current 250 mA/g, ¹³Coulomb efficiency at 1 cycle at a current density of 250 mA/g, ¹⁴Coulomb efficiency at 80 cycles at a current density of 250 mA/g, ¹⁵Calculated theoretical capacity of the composite

Стоит отметить, что при дополнительном пироосаждении углерода при 900 °С, согласно данным КР-спектроскопии (рис. 2, кр. 4), аморфный кремний, образуемый при пиролитическом разложении моносилана при 500 °С, превращается в частично кристаллический, что сопровождается исчезновением ТА-, LА-, и LO- мод аморфного кремния. Необходимо подчеркнуть, что в системе аморфный кремний – углерод помимо физического превращения аморфного кремния в кристаллический при повышенных температурах может происходить и химическая реакция образования карбида кремния, однако на спектре не фиксируется пиков при 794 см⁻¹ и 965 см⁻¹, характерных для кубической [26] и гексагональной модификаций карбида кремния [27].

Результаты электрохимических исследований синтезированных материалов при плотностях тока 25 и 250 мА/г представлены в табл. 3.

Как видно из табл. 3, при малых плотностях тока (25 мА/г) последовательность нанесения углерода и кремния на сферолизованный графит не существенно влияет на электрохимические характеристики образцов вплоть до 10 циклов зарядки/разрядки, а определяется в основном количеством нанесенного кремния – чем больше нанесено Si, тем быстрее деградирует электрод. Однако, при высоких плотностях тока (250 мА/г) и одинаковом содержании кремния в образце (7-8 мас.% Si) дополнительное покрытие пиролитическим углеродом оказывает существенное влияние на электрохимическое поведение образцов – образец без нанесения на слой кремния углерода, после 80 циклов зарядки/разрядки характеризуется 43%-ым падением от исходной емкости, тогда как образец с нанесенным на кремний слоем пиролитического углерода теряет при тех же условиях только 19% от исходной емкости. Наблюдаемое различие может быть связано с образованием более устойчивой пленки на межфазной границе электрод/электролит (SEI) [33] в случае доосаждения на пиролитический слой кремния пиролитического слоя углерода.

Можно отметить, что предварительное нанесение пиролитического углерода под слоем кремния оказывает отрицательный эффект на сохранность электрохимических характеристик электрода при циклировании. Так, после 80 циклов зарядки/разрядки при плотности тока 250 мА/г электрод с предварительно нанесенным слоем углерода деградирует на 34%, тогда как электрод без предварительно нанесенного слоя углерода сохраняет свыше 80% от своей исходной емкости с кулоновской эффективностью на 80 цикле свыше 99%. Наблюдаемое явление может быть связано с заполнением пустот сферолизованного графита пиролитическим углеродом, которые в его отсутствии могут выступать «структурными демпферами», компенсирующими многократное изменение объема кремния при циклировании. Стоит, однако, отметить, что наблюдаемая повышенная деградация в образце типа Gr/C/Si/C может быть связана не столько с предварительно нанесенным слоем углерода, сколько с практически в 2 раза большим содержанием кремния в активном материале анода.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе исследованы различные условия пироосаждения кремния и углерода на сферолизованный графит для получения композиционных активных материалов анода литий-ионных аккумуляторов. Показано, что разложение неароматических углеводородов, таких как метан, пропан и этилен, приводит к частично гомофазному пиролитическому разложению, что сопровождается помимо поверхностного роста углеродной пленки на сферолизованном графите и образованием нежелательных обособленных углеродных фаз. Использование этилового спирта приводит к низкому выходу пиролиза за счет реакции газификации углеродной матрицы. Наилучшие результаты дает использование толуола при его пиролитическом разложении при 900 °С. Показано, что на начальном этапе пироосаждение как кремния, так и углерода протекает на структурных дефектах сферолизованного графита. Слишком длительное пироосаждение кремния с образованием композитов, содержащих 30 и выше массовых процента Si, в выбранных экспериментальных условиях приводит к образованию неравномерной пленки. Показано, что осаждение на слой кремния слоя пиролитического углерода существенно улучшает электрохимические характеристики композиционного анода на основе сферолизованного графита, углерода и кремния, тогда как предварительный слой углерода способствует повышенной скорости деградации электрода при длительном циклировании при высоких (250 мА/г) плотностях тока.

БЛАГОДАРНОСТЬ И ФИНАНСИРОВАНИЕ

Часть работы выполнена при инструментальной поддержке Центра коллективного пользования «Исследования наноструктурных, углеродных и сверхтвердых материалов» ФГБНУ ТИС-НУМ. Работа выполнена в рамках государственного задания НИЦ "Курчатовский институт" -ТИСНУМ.

Авторы выражают благодарность Дроздовой Т.Е. за проведение исследований с использованием спектроскопии комбинационного рассеяния, Батовой Н.И. и Грязновой М.И. за проведение исследований с использованием растровой электронной микроскопии, Казеннову Н.В. и Урванову С.А. за помощь в сборке экспериментальной установки пиролиза.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

The part of work was carried out using of NRC «Kurchatov Institute» - TISNCM Shared-Use Equipment Center «Research of Nanostructured, Carbon and Superhard Materials» equipment. This work carried out in accordance with State Assignment of NRC "Kurchatov Institute" – TISNCM.

The authors gratefully acknowledge Drozdova T.E. for Raman spectroscopy measurements, Batova N.I. and Gryaznova M.I. for SEM measurements, Kazennov N.V. and Urvanov S.A. for help in assembly of experimental setup.

The authors declare the absence of a conflict of interest warranting disclosure in this article.

ЛИТЕРАТУРА REFERENCES

- 1. Kim T., Song W., Son D.-Y., Ono L. K., Qi Y. // J. Mater. Chem. A. 2019. V. 7. P. 2942-2964. DOI: 10.1039/C8TA10513H.
- Zhang H., Yang Y., Ren D., Wang L., He X. // Energy Stor. Mater. 2021. V. 36. P. 147-170. DOI: 10.1016/j.ensm. 2020.12.027.
- Хасков М.А., Маклаков С.С., Филенко Д.Г., Ступникова Т.В., Авдеев В.В. // Вестн. МГУ Сер. 2: Химия. 2006.
 Т. 47. № 5. С. 323-326. Khaskov М.А., Maklakov S.S., Filenko D.G., Stupnikova T.V., Avdeev V.V. // Vest. MGU. Ser. 2: Khimiya. 2006. V. 47. N 5. P. 323-326 (in Russian).
- Yao F., Güneş F., Ta H.Q., Lee S.M., Chae S.J., Sheem K.Y., Lee Y.H. // JACS. 2012. V. 134. N 20. P. 8646–8654. DOI: 10.1021/ja301586m.
- 5. Fischer S., Doose S., Mueller J., Höfels C., Kwade A. // Batteries. 2023. V. 9. N 305. P. 1-19. DOI: 10.3390/batteries9060305.
- Братков И.В., Иванов А.Д., Колчин А.Д., Савицкий И.А., Смирнов Н.Н. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2023. Т. 66. Вып. 4. С. 68-74. Bratkov I.V., Ivanov A.D., Kolchin A.D., Savitsky I.A., Smirnov N.N. // Chem-ChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]. 2023. V. 66. N 4. P. 68-74 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20236604.6795.
- 7. Abdollahifar M., Molaiyan P., Perovic M., Kwade A. // Energies. 2022. V. 15. N 23. P. 8791. DOI: 10.3390/en15238791.
- Nobili F., Mancini M., Stallworth P.E., Croce F., Greenbaum S.G., Marassi R. // J. Power Sources. 2012. V. 198. P. 243-250. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2011.09.075.
- Yaroslavtsev A.B., Stenina I.A. // Surf. Innov. 2020. V. 9. N 2-3. P. 92-110. DOI: 10.1680/jsuin.20.00044.
- He J., Wei Y., Zhai T., Li H. // Mater. Chem. Front. 2018.
 V. 2. N 3. P. 437–455. DOI: 10.1039/C7QM00480J.

М.А. Хасков и др.

- Братков И.В., Иванов А.Д., Колчин А.Д., Савицкий И.А. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2024. Т. 67. Вып. 3. С. 127-134. Bratkov I.V., Ivanov A.D., Kolchin A.D., Savitsky I.A. // ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]. 2024. V. 67. N 3. P. 127-134 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20246703.7041.
- Nzereogu P.U., Omah A.D., Ezema F.I., Iwuoha E.I., Nwanya A.C. // App. Surf. Sci. Adv. 2022. V. 9. P. 100233. DOI: 10.1016/j.apsadv.2022.100233.
- Lee C.-Y., Yeh F.-H., Yu I.-S. // J. Compos. Sci. 2020. V. 4. N 72. DOI: 10.3390/jcs4020072.
- Астрова Е.В., Воронков В.Б., Румянцев А.М., Нащенкин А.В., Парфеньева А.В., Ложкина Д.А. // Электрохимия. 2019. Т. 55. № 3. С. 184-193. Astrova E.V., Voronkov V.B., Rumyantsev A.M., Nashchekin A.V., Parfen'eva A.V., Lozhkina D.A. // Elektrokhimiya. 2019. V. 55. N 3. P. 184-193 (in Russian). DOI: 10.1134/S0424857019020026.
- Mei Y., He Y., Zhu H., Ma Z., Pu Y., Chen Z., Li P., He L., Wang W., Tang H. // *Coatings*. 2023. V. 13. N 2. P. 436. DOI: 10.3390/coatings13020436.
- Wang J., Li S., Zhao Y., Shi J., Lv L., Wang H., Zhang Z., Feng W. // RSC Adv. 2018. V. 8. N 12. P. 6660-6666. DOI: 10.1039/C7RA12027C.
- Dimov N., Kugino S., Yoshio M. // J. Power Sources. 2004.
 V. 136. N 1. P. 108-114. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2004.05.012.
- Xu Q., Li J.-Y., Sun J.-K., Yin Y.-X., Wan L.-J., Guo Y.-G. // Adv. Energy Mater. 2017. V. 7. N 3. P. 1601481. DOI: 10.1002/aenm.201601481.
- Son Y., Lee T., Wen B., Ma J., Jo C., Cho Y.-G., Boies A., Cho J., Volder M. // Energy Environ. Sci. 2020. V. 13. N 10. P. 3723–3731. DOI: 10.1039/D0EE02230F.
- Karaeva A.R., Khaskov M.A., Mitberg E.B., Kulnitskiy B.A., Perezhogin I.A., Ivanov L.A., Denisov V.N., Kirichenko A.N. Mordkovich V.Z. // Fuller. Nanotub. Carbon Nanostructures. 2012. V. 20. N 4-7. P. 411–418. DOI: 10.1080/1536383X.2012.655229.
- Хасков М.А., Наумова В.А., Караева А.Р., Мордкович В.З. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2024. Т. 67. Вып.10. С. 65-72. Khaskov М.А., Naumova V.A., Karaeva A.R., Mordkovich V.Z. // ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]. 2024. V. 67. N 10. P. 65-72 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20246710.13y.

- Tang Z., Zhou S., Huang Y., Wang H., Zhang R., Wang Q., Sun D., Tang Y., Wang H. // Electrochem. Energy Rev. 2023. V. 6. N 8. DOI: 10.1007/s41918-022-00178-y.
- Hoshi K., Ohta N., Nagaoka K., Bitoh S., Yamanaka A., Nozaki H., Inagaki M. // Carbon. 2010. V. 48. P. 1322. DOI: 10.1016/j.carbon.2009.11.003.
- Wu Y.-S., Wang Y.-H., Lee Y.-H. // J. Alloys Compd. 2006.
 V. 426. P. 218–222. DOI: 10.1016/j.jallcom.2005.11.093.
- Hong W.-E., Ro J.-S. Kinetics of solid phase crystallization of amorphous silicon analyzed by Raman spectroscopy. *J. Appl. Phys.* 2013. V. 114. P. 073511. DOI: 10.1063/1.4818949.
- Kidalov V.V., Kukushkin S.A., Osipov A.V., Redkov A.V., Grashchenko A.S., Soshnikov I.P., Boiko M.E., Sharkov M.D., Dyadenchuk A.F. // Mater. Phys. Mech. 2018. V. 36. N 1. P. 39-52. DOI: 10.18720/MPM.3612018_4.
- Kukushkin S.A., Osipov A.V. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2014.
 V. 47. P. 313001. DOI: 10.1088/0022-3727/47/31/313001.
- Хасков М.А. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2023. Т. 66. Вып. 10. С. 24-31. DOI: 10.6060/ivkkt.20236610.1y. Khaskov М.А. // ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]. 2023. V. 66. N 10. P. 24-31 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20236610.1y.
- Хасков М.А., Наумова В.А., Караева А.Р., Мордкович В.З. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2024. Т. 67. Вып. 10. С. 6-15. Khaskov М.А., Naumova V.A., Karaeva A.R., Mordkovich V.Z. // ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. J. 2024. V. 67. N 10. P. 6-15 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20246710.14y.
- Khaskov M.A., Shestakov A.M., Sorokin O.Y., Gulyaev A.I., Davydova E.A., Sulyanova E.A., Sinyakov S.D., Valueva M.I., Zelenina I.V. // Mater. Today: Proc. 2018. V. 5. N 12. P. 26046-26051. DOI: 10.1016/j.matpr.2018.08.027.
- Jo Y.N., Kim Y., Kim J.S., Song J.H., Kim K.J., Kwag C.Y., Kim Y.J. // J. Power Sources. 2010. V. 195. N 18. P. 6031–6036. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2010.03.008.
- 32. Li H., Zhou H. // Chem. Comm. 2012. V. 48. N 9. P. 1201–1217. DOI: 10.1039/C1CC14764A.
- He Y., Jiang L., Chen T., Xu Y., Jia H., Yi R., Xue D., Song M., Genc A., Bouchet-Marquis C., Pullan L., Tessner T., Yoo J., Li X., Zhang J.-G., Zhang S., Wang C. // Nat. Nanotechnol. 2021. V. 16. P. 1113–1120. DOI: 10.1038/s41565-021-00947-8.

Поступила в редакцию 06.05.2025 Принята к опубликованию 27.05.2025

Received 06.05.2025 Accepted 27.05.2025