

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ
И НАНОМАТЕРИАЛЫ

УДК 546.05+546.77+546.264

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ТВЕРДОУГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ
ИЗ ВИСКОЗНОГО ВОЛОКНА, ДОПИРОВАННОГО МОЛИБДЕНОМ,
ДЛЯ ОТРИЦАТЕЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ
НАТРИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

© 2023 г. В. В. Железнов^а, Н. С. Саенко^а, В. Ю. Майоров^а, А. Ю. Устинов^а,
Т. А. Сокольническая^{а, *}, В. Г. Курявый^а, Д. Х. Шлык^а, А. А. Соколов^а, Д. П. Опра^а

^аИнститут химии ДВО РАН, пр-т 100-летия Владивостока, 159, Владивосток, 690022 Россия

*e-mail: ttt@ich.dvo.ru

Поступила в редакцию 14.06.2022 г.

После доработки 23.07.2022 г.

Принята к публикации 08.09.2022 г.

Предложен метод синтеза твердого углерода путем карбонизации химически модифицированной (допированной молибденом) коммерчески доступной технической вискозной нити. Изучено влияние молибденсодержащей добавки на условия карбонизации. Отмечено, что продукты карбонизации сохраняют волокнистое строение и гибкость. Изучены структурные особенности синтезированных твердоуглеродных материалов, обнаружена их взаимосвязь с температурой карбонизации и содержанием вводимого молибденсодержащего допанта. Исследована текстура материалов, выявлена корреляция удельной площади поверхности и пористости с условиями синтеза. Рассмотрена возможность использования полученных продуктов в роли анодных материалов для натрий-ионных аккумуляторов. Сопоставление результатов электрохимических испытаний с известными данными свидетельствует об индуцированной молибденом под действием температуры структурной перестройке углеродного каркаса, сопровождающейся ростом и упорядочением графитоподобных нанокластеров. Материал, полученный при температуре 1050°C, показал наилучшие электрохимические характеристики и способность к устойчивому циклированию с емкостью 290 мА ч/г при 25 мА/г.

Ключевые слова: твердый углерод, вискоза, гетероатомное допирование, молибден, анодный материал

DOI: 10.31857/S0044457X22600931, EDN: JBIXIM

ВВЕДЕНИЕ

В области электрохимической энергетики в настоящее время натрий позиционируется как дешевая альтернатива литию благодаря относительно простым способам получения и высокой доступности сырья [1, 2]. Огромное количество публикаций и обзоров в последнее время посвящено анодным материалам для натрий-ионных аккумуляторов (НИА), что свидетельствует об актуальности синтеза и исследований таких материалов, и почти в каждом обзоре говорится о перспективности материалов из твердого углерода (ТУ) [2–4]. В работе [5] приведен обзор анодных материалов для НИА, получаемых карбонизацией растительного сырья. Оценено влияние прекурсоров на структуру, морфологию и электрохимические свойства получаемых материалов. Необходимо отметить работу [6], в которой тщательно изучены условия карбонизации целлюлозы и влияние температуры на структурные

характеристики и свойства получаемых материалов. В [7] рассмотрены условия карбонизации хлопкового волокна. Авторы [8] исследовали твердоуглеродные материалы, изготовленные из различных прекурсоров биомассы, включая глюкозу, сахарозу, мальтозу, целлюлозу, гликоген и амилопектин. Среди недостатков твердого углерода при использовании его в роли анодного материала НИА следует указать малую емкость при высоких токовых нагрузках [9, 10].

В последние годы проведено много исследований, посвященных улучшению характеристик ТУ-материалов. Одним из подходов является уменьшение размера частиц, способствующее сокращению путей транспорта ионов и электронов. Способы создания уникальных наноструктур, способных обеспечить ускоренный транспорт носителей заряда и устойчивых к внедрению/извлечению “гостевых” ионов, без дополнительной

Таблица 1. Основные параметры синтеза образцов

Образец	Исходное весовое отношение Mo/C	$T_{\text{отжига}}, ^\circ\text{C}$
K3-360	0.039	360
K6-500	0.039	500
K7-630	0.050	630
K8-630	0.025	630
K9-630	0.013	630
K10-950	0.013	950
K13-1050	0.013	1050
K13-1300	0.013	1300

обработки, например измельчения, рассмотрены в обзорах [11, 12].

Другой подход заключается в химической модификации углеродной матрицы за счет включения атомов примесей (гетероатомное допирование). За счет подобной модификации путем подбора соответствующего типа допанта и оптимизации его содержания можно эффективно управлять свойствами получаемого углеродного материала, включая структурные, морфологические, текстурные, электрофизические и электрохимические свойства [13–15].

На сегодняшний день азот является наиболее изученным элементом процессов гетероатомного допирования углеродных материалов с целью их использования в качестве анодных веществ аккумуляторов, в том числе НИА [9]. В многочисленных публикациях показано, что за счет увеличения межслоевых расстояний и образования поверхностных дефектов у материалов, допированных атомами азота, улучшаются электрохимические характеристики. Сера является еще одним элементом, часто рассматриваемым в качестве допанта углеродных структур [16]. Совместное допирование атомами азота и серы описано в работе [17]. Авторами получены углеродные микросферы, легированные атомами N и S из целлюлозы/полианилина. Этот композит показывает стабильную циклируемость с емкостью ~ 150 мА ч/г после 3400 циклов при плотности тока 0.5 А/г. Для получения легированных углеродных материалов были исследованы бор, фтор и некоторые другие элементы [18]. В ряде работ сообщается о легировании твердого углерода молибденом, которое, как следует из литературы, приводит к улучшению электрохимических характеристик анодных материалов [19–21]. Однако авторы модифицируют молибден уже готовые углеродные структуры (углеродные нанотрубки, графен или оксид графена). В нашей работе предпринята попытка совместить синтез “твердого углерода” с внедрением молибдена в его структуру.

Кроме того, перспективность промышленного использования анодных материалов для НИА будет определяться время-, ресурсо- и энергозатратностью их получения. С этой точки зрения интересна работа [22], где использовали коммерчески доступное сырье – “углеродную бумагу” и относительно несложные методы синтеза. В этой работе использовали вискозное волокно, промышленное производство которого уже налажено.

В настоящей работе описан способ синтеза ТУ-материалов с использованием доступного и распространенного коммерческого вискозного волокна в качестве сырья, который состоит в совмещении карбонизации с допированием молибденом. Проанализировано влияние параметров получения материалов на их структурные и текстурные особенности, а также на электрохимические характеристики как анодов НИА.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез материалов. В роли сырья для получения материалов использовали вискозную техническую нить производства ОАО “Светлогорск-Химволокно” (Беларусь). На волокно методом пропитки наносили молибдат аммония. Карбонизацию проводили в трубчатой печи в атмосфере аргона при температурах от 360 до 1300 $^\circ\text{C}$ со скоростью 3–10 град/мин. Подъем температуры осуществляли ступенчато с выдержкой при 220, 280 и 350 $^\circ\text{C}$, при этих температурах, согласно термографическим кривым, протекают процессы дегидратации, деполимеризации, декарбонирования [23]. Основные параметры синтеза использованных в настоящей работе образцов приведены в табл. 1.

Методы исследования. Профили рентгеновской дифракции записывали в геометрии Брэгга–Брентано на приборе D8 Advance (Bruker, Германия) с источником излучения CuK_α ($\lambda = 0.15418$ нм) и графитовым монохроматором. Измерения проводили в угловом диапазоне 2θ от 5 $^\circ$ до 90 $^\circ$ с шагом 0.02 $^\circ$ и временем счета 10 с на шаг. Идентификация фаз была выполнена на основе банка данных ICDD PDF-2. Профили аппроксимировали суммой лоренцианов и полинома четвертой степени от $1/2\theta$, отражающего вклад в спектр фонового рассеяния (за счет малоуглового рассеяния, рассеяния на неупорядоченных атомах, рассеяния молекулами воздуха и других факторов) [24]. Структурные параметры упорядоченных областей в углеродном каркасе определяли с помощью уравнений Брэгга и формулы Шеррера по параметрам лоренцианов в аппроксимациях [25].

Изображения поверхности материалов получали на сканирующих электронных микроскопах S5500 и TM-3000 производства Hitachi (Япония). Текстуру материалов исследовали на анализаторе

Таблица 2. Удельная поверхность и пористость образцов с различным содержанием Мо

Образец	Исходное весовое отношение Мо/С	Степень выгорания углерода, %	Удельная поверхность, м ² /г	Суммарный удельный объем пор, см ³ /г
K7-630	0.050	71	355.0 (Ar)	0.109
K8-630	0.025	72	293.0 (Ar)	0.091
K9-630	0.013	73	34.3 (Ar)	0.008

Autosorb iQ (Quantachrome, США) с использованием в качестве адсорбтива газов Кг и Ar при температуре 77 К. Дегазацию проводили в вакууме при 150°C в течение 24 ч. Удельную поверхность рассчитывали с помощью модели Брунауэра–Эммета–Теллера, объем микропор – с использованием метода t-plot [26–28].

Химический состав анализировали методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) на установке Specs (Specs Германия), оснащенной полусферическим ($r = 150$ мм) анализатором Phoibos 150. Для ионизации применяли MgK_{α} -излучение. Привязку спектров проводили по C 1s-линиям углеводородов (285.0 эВ).

Электрохимические характеристики исследовали методами циклической вольтамперометрии (ЦВА) и гальваностатического заряда–разряда в диапазоне потенциалов 2.5–0.005 В. Рабочие электроды готовили по стандартной намазной технологии, используя смесь (90 : 10 по массе) из твердого углерода и вещества Tuball Bat NMP производства OCSiAl (Люксембург) в 1-метил-2-пирролидоне. Роль токосъемника выполняла алюминиевая фольга, предварительно обработанная в разбавленном растворе соляной кислоты. Электроды сушили при 60°C до постоянного веса, прессовали при 800 кг/см² и выдерживали в вакууме при 110°C в течение 12 ч. Операции по сборке электрохимических ячеек производили в осушенном боксе в атмосфере аргона. Противоелектродом и электродом сравнения служил металлический натрий, сепаратором – стекловолоконный материал Whatman. В роли электролита действовали 1 М NaClO₄ в пропиленкарбонате с добавкой 5 об. % фторэтиленкарбоната.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Структура и морфология. Из данных СЭМ (рис. 1) видно, что волокнистая структура образцов сохраняется при всех температурах отжига. При повышении содержания молибдена степень выгорания углерода незначительно уменьшается, а удельная поверхность увеличивается (табл. 2).

На рентгеновских дифрактограммах образцов, полученных при различных температурах (рис. 2), наблюдаются три широких пика при ~24°, 43° и 80°,

характерных для упакованных углеродных слоев нанометрического размера [29, 30]. На дифракционном профиле образца K9-630, полученном при температуре 630°C, уже заметны слабоинтенсивные пики, отвечающие соединениям молибдена. Отжиг при 950°C сопровождается появлением на дифрактограмме пиков, характерных для оксида молибдена(IV). В образцах K13-1050 и K13-1300, полученных при 1050 и 1300°C соответственно, зафиксировано присутствие компонентов, отвечающих карбиду молибдена (Mo₂C) (рис. 2). Для аппроксимации экспериментальных дифрактограмм были использованы лоренцианы, отвечающие пикам (002), (10), (004) и (11), которые характерны для турбостратных мультислойных нанографенов с максимумами вблизи $2\theta = 24^\circ, 43^\circ, 54^\circ$ и 80° соответственно [29, 30]. Кроме того, в аппроксимациях материалов K9-630, K9-630 и K13-1300, полученных при 360, 630 и 950°C соответственно, можно выделить лоренциан с максимумом при $2\theta \sim 19^\circ$ – так называемый γ -пик, который отвечает рассеянию на алифатических боковых цепочках и/или алициклических кольцах на краях углеродных слоев и/или малоугловому рассеянию на ближкорасположенных частицах [25, 31, 32]. Дополнительные узкие компоненты при $2\theta \sim 26^\circ, 32^\circ, 37^\circ, 40^\circ, 62^\circ, 75^\circ$ в аппроксимации могут быть отнесены к рассеянию на нанокристаллитах фаз молибдена.

Наблюдаются отличия структурных параметров углеродного каркаса в образцах, полученных при разных температурах отжига. Структурные характеристики упорядоченных областей в углеродном каркасе, полученные из параметров аппроксимации соответствующих рентгеновских дифрактограмм для материалов с различной температурной обработкой, приведены в табл. 3. Упорядоченные углеродные области в образцах K3-360 и K9-630, полученных при температурах от 360 до 630°C, характеризуются средним латеральным размером 0.9–1.2 нм, что незначительно превышает латеральный размер углеродного каркаса молекулы коронена, который содержит 24 атома углерода. Продукты, полученные при температурах от 950 до 1300°C, имеют значительно более протяженные упорядоченные участки угле-

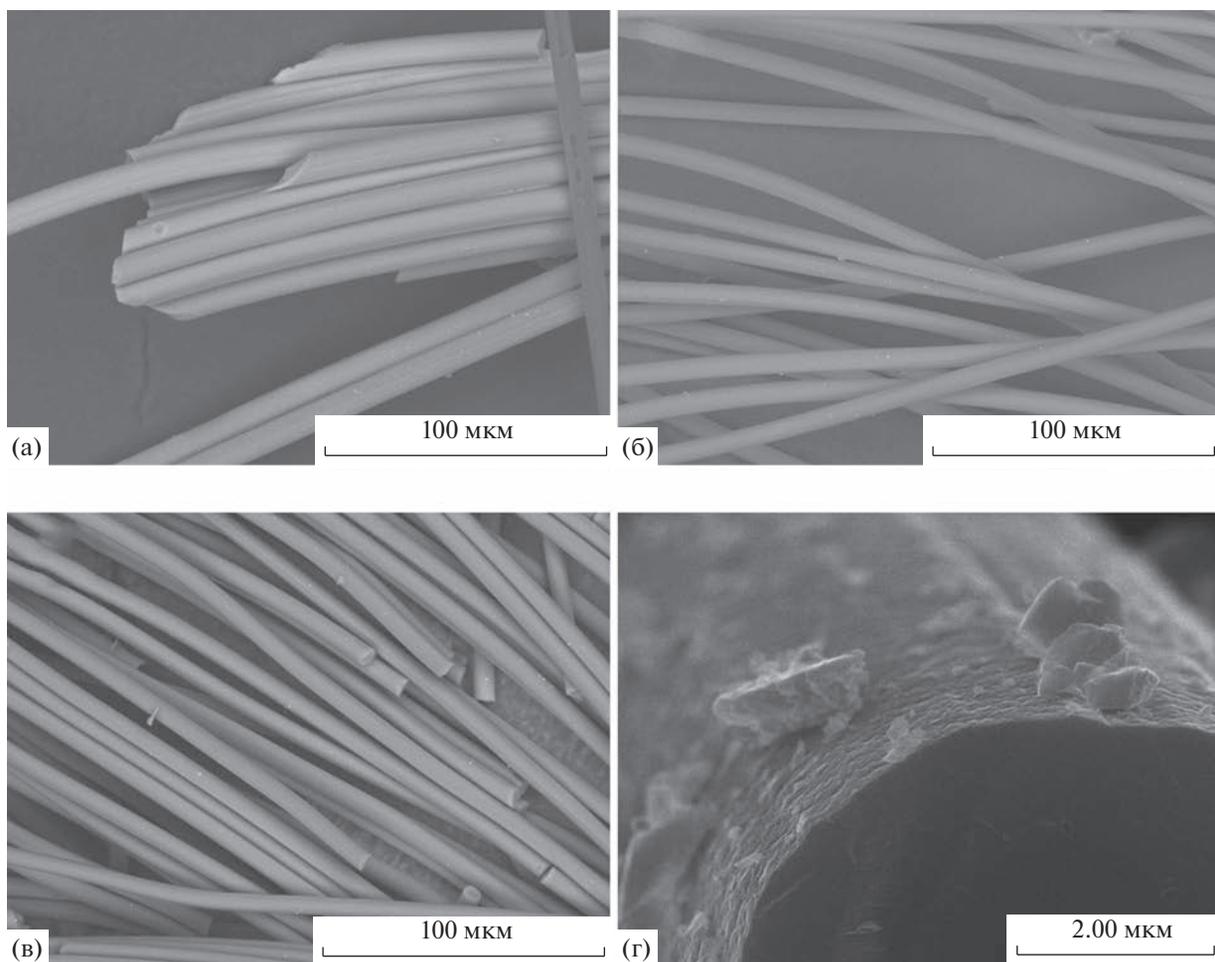


Рис. 1. СЭМ-изображения допированных молибденом твердоуглеродных материалов, полученных пиролизом при температурах: 630 (а), 950 (б, г), 1300°С (в).

родной сетки. Расстояние между углеродными слоями зависит от температуры отжига: для образцов, отожженных при 360–950°С, оно уменьшается и увеличивается для образцов, отожженных при 950–1300°С. Следует отметить, что расстояние между упорядоченными углеродными областями в образцах К9-630 и К10-950, отожженных при 630 и 950°С, сравнимо с межслоевым расстоянием в некоторых углеродных материалах с турбостратной упаковкой слоев [33, 34]. В то же время межслоевое расстояние в материалах К13-1050 и К13-1300, полученных при 1050 и 1300°С, значительно превосходит характерные значения турбостратного углерода, что может свидетельствовать о наличии в межслоевом пространстве указанных образцов функциональных групп, связанных с углеродной сеткой [35], или же атомов и молекул внедрения [36]. Изменение структурных параметров в зависимости от температуры коррелирует с изменением удельной поверхности образцов (табл. 4).

Материалы ряда К7–К9 получены при температуре отжига 630°С и различаются содержанием молибдена по отношению к весу углеродного прекурсора (табл. 2, столбец Мо/С). Как видно из рис. 3, чем больше молибдена в исходном сырье, тем большую интенсивность имеют пики MoO_2 в соответствующих профилях рентгеновской дифракции по сравнению с углеродными пиками. В то же время наблюдаются обратные корреляции относительного содержания молибдена со средним расстоянием между атомами в слое и средним латеральным размером углеродных плоскостей при неизменном количестве слоев в упорядоченных областях углеродного каркаса (табл. 5). В данном ряду интенсивность γ -пика в аппроксимациях рентгеновских дифрактограмм уменьшается до нуля при увеличении количества молибдена (рис. 3, табл. 2).

Среди полученных материалов можно выделить образец К10-950, отожженный при температуре 950°С, как характеризующийся максималь-

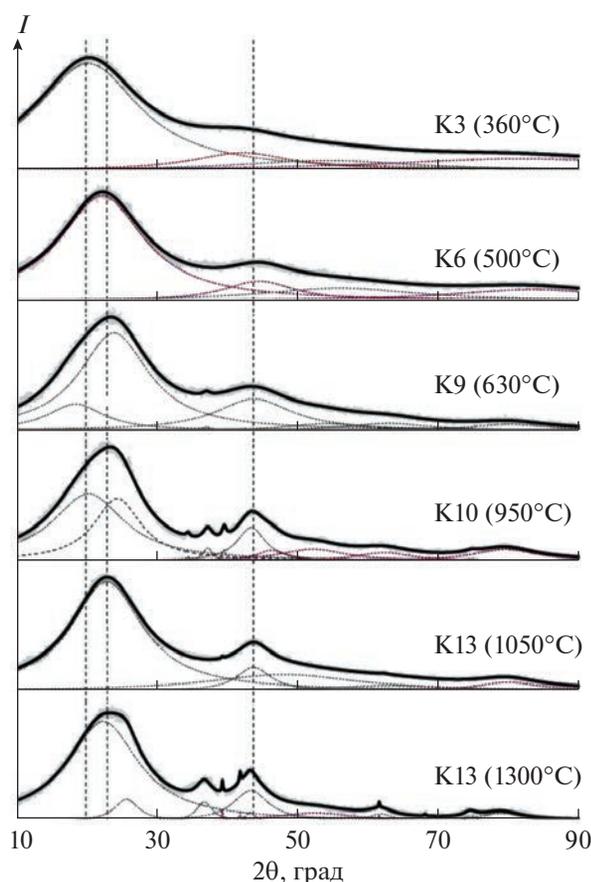


Рис. 2. Аппроксимация рентгеновских дифрактограмм материалов, полученных пиролизом допированного молибденом вязкого волокна при различных температурах после вычета вклада фонового рассеяния. Вертикальные пунктирные линии проведены для удобства просмотра. Параметры аппроксимаций доступны в дополнительных материалах.

ным числом слоев и максимальным латеральным размером. Хорошие аппроксимации рентгеновских дифрактограмм материалов K13-1050 и K13-1300, полученных при температурах 1050 и 1300°C, воз-

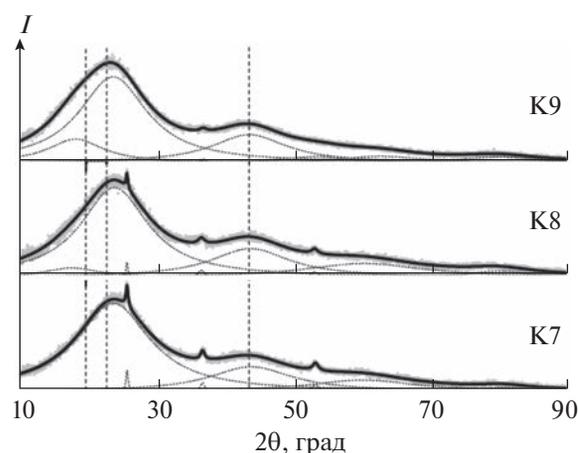


Рис. 3. Аппроксимация рентгенограмм образцов, синтезированных из пропитанной MoCl_2 вязкой нити с различным отношением Mo/C (температура пиролиза 630°C), после вычета вклада фонового рассеяния. Вертикальные пунктирные линии проведены для удобства просмотра. Параметры аппроксимаций доступны в дополнительных материалах.

можно без учета вклада γ -пика. Эти материалы характеризуются относительно большими в данном ряду латеральными размерами упорядоченных областей при большем, чем в турбостратном углеводе, межслоевом расстоянии (табл. 3).

Результаты исследования образца K10-950 с помощью РФЭС представлены на рис. 4 и в табл. 6. Этот метод подтверждает присутствие молибдена в поверхностных слоях материала в окисленной форме.

Электрохимические исследования. С целью оценки перспективности применения полученных образцов твердого углерода в роли материалов отрицательных электродов для натрий-ионных аккумуляторов проводили электрохимические испытания. На рис. 5 представлены циклические вольтамперограммы (ЦВА) пяти начальных циклов

Таблица 3. Структурные параметры упорядоченных областей в углеродном каркасе материалов, полученных при различных температурах

Образец	Межслоевое расстояние, нм	Толщина стопки, нм	Расстояние между атомами в слое, нм	Латеральный размер слоя, нм	Число слоев
K3-360	—	—	0.1426	0.87	—
K6-500	0.398	0.54	0.1354	1.23	2.36
K9-630	0.370	0.64	0.1376	1.14	2.74
K10-950	0.363	0.96	0.1387	3.08	3.64
K13-1050	0.387	0.63	0.1377	2.55	2.64
K13-1300	0.395	0.64	0.1389	2.49	2.63

Примечание. Параметры аппроксимаций доступны в дополнительных материалах к данной статье.

Таблица 4. Текстуальные характеристики материалов, полученных при различных температурах

Образец	Удельная поверхность, м ² /г	Суммарный удельный объем пор, см ³ /г
K3-360	0.34 (Kr)	—
K6-500	1.52 (Ar)	—
K9-630	34.3 (Ar)	0.008
K10-950	87.0 (Ar)	0.012
K13-1050	111.0 (Ar)	0.029
K13-1300	311.0 (Ar)	0.010

для материалов K9-630, K10-950 и K13-1050 (скорость развертки потенциала 0.1 мВ/с). Для первой ЦВА-кривой каждого образца в области катодного полуцикла характерно наличие выраженного пика вблизи 1 В, не имеющего соответствующего отклика как в анодной области, так и на кривых последующих циклов. Обозначенный пик обусловлен необратимыми процессами и, согласно [11, 37], связан с разложением электролита с образованием твердоэлектролитного слоя на границе раздела. Здесь стоит обратить внимание на четкую корреляцию между величинами площади поверхности и пористости анализируемых образцов (табл. 4) и интенсивностью максимумов катодных пиков при 1 В. В работе [38] детально проанализирован механизм натрирования твердого углерода и указано, что процесс многостадийный и включает следующие интервалы: 1) >250 мВ (поверхностная адсорбция); 2) 40–250 мВ (интеркаляция Na⁺ между графитоподобными слоями);

3) <40 мВ (адсорбция во внутренних порах). Полученные экспериментальные данные достаточно хорошо согласуются с этими результатами. Пики, отвечающие накоплению натрия в материалах K9-630, K10-950 и K13-1050, расположены вблизи 500, 150 и 20 мВ соответственно. При этом сравнение результатов, полученных на исследуемых электродах, демонстрирует взаимосвязь между температурой получения углеродных материалов и максимумами соответствующих процессу натрирования катодных токов. Анализ формы анодной ветви вольтамперограмм для материалов K9-630, K10-950 и K13-1050 указывает на существенные отличия. Так, анодный полуцикл как первоначальной, так и последующих кривых для образца K9-630 не содержит выраженных максимумов, процесс носит слабообратимый характер, реализуясь преимущественно в области потенциалов, отождествляемых с выделением адсорбированного в пористом пространстве натрия. Можно заключить, что при данной температуре термообработки образуется структура с неупорядоченным расположением атомов углерода, формирование доменов не происходит. Анодные полуциклы вольтамперограмм K10-950 и K13-1050 включают пики тока при 240–250 мВ, указывающие на протекание реакций деинтеркаляции ионов Na⁺, внедренного между графитовыми слоями. При этом обращает на себя внимание различие в обратимой электрохимической активности рассматриваемых материалов. Так, на ЦВА-кривых образца K13-1050 со второго по пятый цикл регистрируется высокоинтенсивный четкий максимум анодного тока, тогда как анодная область вольтамперограмм K10-950 представлена низкоинтенсивным размытым пиком тока. Эти особенности указывают на достижение условий для возникновения локального упорядочения графитоподобных слоев с формированием доменных структур при температуре отжига 1050°C, что ниже общепри-

Таблица 5. Структурные параметры упорядоченных областей в углеродном каркасе материалов, полученных при 630°C

Образец	Межслоевое расстояние, нм	Толщина стопки, нм	Расстояние между атомами в слое, нм	Латеральный размер слоя, нм	Число слоев
K7-630	0.370	0.60	0.1368	1.02	2.62
K8-630	0.368	0.65	0.1371	1.08	2.77
K9-630	0.370	0.64	0.1376	1.14	2.74

Примечание. Параметры аппроксимаций доступны в дополнительных материалах к данной статье.

Таблица 6. Энергия связи и относительное содержание элементов в образце K10-950

Элемент (электронный уровень)	O (1s)			C (1s)		Mo (3d _{5/2})	
Относительное содержание, ат. %	4.0	3.7	2.3	12.2	76.6	0.5	0.2
Энергия связи, эВ	533.9	532.5	531.2	286.6	285.0	233.1	231.3
Возможное отнесение	H ₂ O	COС	MoO _x	COС	CC, CH	MoO ₃	MoO ₂

знанных значений для твердых углеродов (>1200°C) [39–41]. Можно предположить, что в присутствии молибдена термостимулированная структурная перестройка углеродного каркаса, сопровождаемая ростом и упорядочением графитоподобных нанокластеров, более эффективна. Следует отметить, что к третьему циклу интенсивность пиков в анодной области возрастает, а в катодной – падает. Это характерно для твердого углерода [42] и вызвано изменениями в структуре и текстуре в ходе поглощения/выделения натрия. Начиная с четвертого цикла электрохимический процесс стабилизируется.

На рис. 5б, 5г, 5е приведены профили напряжений первого цикла соответственно для электродов на основе K9-630, K10-950 и K13-1050, полученные при токовой нагрузке 25 мА/г. Для каждого из образцов на начальной зарядной кривой

регистрируется несколько участков. Это согласуется с данными циклической вольтамперометрии. Соответствующие разрядные профили, как и анодные полуциклы ЦВА-кривых, имеют различия. Так, образцы K10-950 и K13-1050 демонстрируют выраженное плато при ~100 мВ, тогда как на разрядной кривой K9-630 пологих отрезков не наблюдается. Зарегистрированные в ходе первого заряда и разряда значения удельной емкости составляют приблизительно 389 и 85 мА ч/г (K9-630), 454 и 231 мА ч/г (K10-950), 514 и 279 мА ч/г (K13-1050). Необратимые потери для тестируемых материалов равны соответственно ~304, 223 и 235 мА ч/г. Последующее 10-кратное циклирование отражает стабилизацию реализуемой емкости образцов K9-630, K10-950 и K13-1050 на уровне 87, 238 и 290 мА ч/г соответственно.

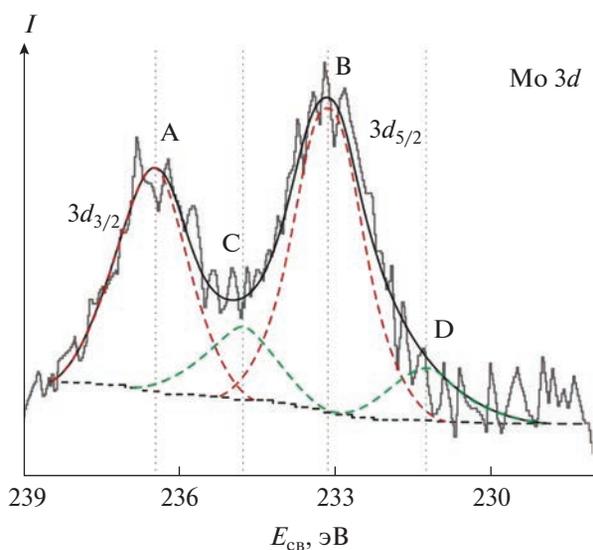


Рис. 4. РФЭС-спектр Mo 3d для образца K10-950: А, С соответствуют орбиталям 3d_{3/2}; В, D – 3d_{5/2} (А, В: MoO₃, С, D: MoO₂).

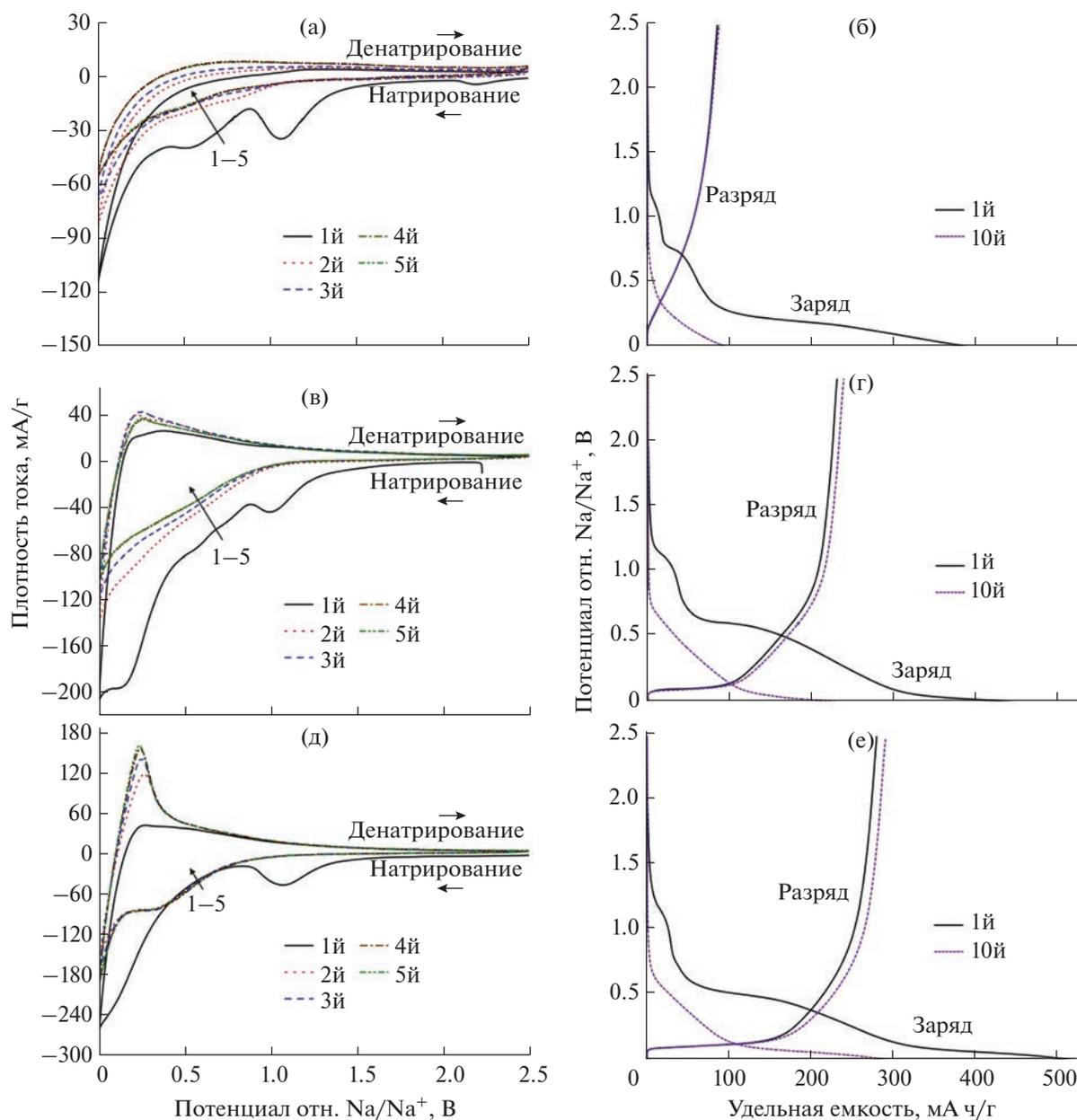


Рис. 5. Кривые циклической вольтамперометрии при 0.1 мВ/с и зарядно-разрядные профили первого и десятого циклов при плотности тока 25 мА/г для образцов К9-630 (а, б), К10-950 (в, г) и К13-1050 (д, е).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработан метод получения ТУ-материалов карбонизацией пропитанного солями молибдена промышленно производимого вязкого волокна. Показана возможность путем контролируемого введения допанта регулирования свойств получаемых твердоуглеродных продуктов, включая структурные (межслоевое расстояние, толщину и латеральные размеры углеродных частиц) и текстурные (удельная площадь поверхности, размер и суммарный удельный объем пор) параметры. Электрохимические измерения показали перспек-

тивность применения полученных материалов в качестве анодов натрий-ионных аккумуляторов. При электрохимических испытаниях в натриевых ячейках обнаружена способность углеродного материала обратимо накапливать ионы натрия. Образец, полученный при температуре 1050°C, продемонстрировал стабильное циклирование с емкостью на уровне 290 мА ч/г при токовой нагрузке 25 мА/г. Анализ результатов позволяет сделать вывод о том, что электрохимическое поведение данного образца определяется ростом и упорядочением графитоподобных нанокластеров в процессе структурной перестройки углеродного каркаса.

Таким образом, принимая во внимание преимущества разработанного способа синтеза твердоуглеродных материалов, включая возможность его масштабирования, сниженную по сравнению со многими известными способами время-, ресурс- и энергозатратность, и их электрохимические показатели в роли анодов натрий-ионных аккумуляторов, можно считать этот способ перспективным для получения новых функциональных материалов для электрохимической энергетики на базе технологий следующего поколения.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Синтез углеродных материалов проведен в рамках государственного задания ИХ ДВО РАН № FWFN(0205)-2022-0002, а исследование их структуры – в рамках государственного задания № FWFN(0205)-2022-0003. Электрохимические исследования выполнены при поддержке гранта РФФИ № 19-73-10017.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

ИНФОРМАЦИЯ О ВКЛАДЕ АВТОРОВ

В.В. Железнов синтезировал образцы, Д.П. Опра и А.А. Соколов провели их электрохимическое исследование, В.Ю. Майоров – определение удельной поверхности и пористости, А.Ю. Устинов – изучение химического состава поверхностных слоев, В.Г. Курявый – электронно-микроскопические исследования, Д.Х. Шлык – рентгено-дифракционные исследования. Н.С. Саенко и Д.П. Опра участвовали в обработке и описании данных. В.В. Железнов, Н.С. Саенко, Т.А. Сокольницкая участвовали в написании текста статьи. Все авторы участвовали в обсуждении результатов.

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ИНФОРМАЦИЯ

Онлайн-версия содержит дополнительные материалы, доступные по адресу <https://doi.org/10.31857/S0044457X22600931>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Xie F., Xu Z., Guo Z. et al. // Prog. Energy. 2020. V. 2. № 4. P. 042002. <https://doi.org/10.1088/2516-1083/aba5f5>
2. Ma J., Li Y., Grundish N.S. et al. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2021. V. 54. № 18. P. 183001. <https://doi.org/10.1088/1361-6463/abd353>
3. Xu G., Amine R., Abouimrane A. et al. // Adv. Energy Mater. 2018. V. 8. № 14. P. 1702403. <https://doi.org/10.1002/aenm.201702403>
4. Mukherjee S., Bin Mujib S., Soares D. et al. // Materials (Basel). 2019. V. 12. P. 1952. <https://doi.org/10.3390/ma12121952>
5. Yu P., Tang W., Wu F.-F. et al. // Rare Met. 2020. V. 39. № 9. P. 1019. <https://doi.org/10.1007/s12598-020-01443-z>
6. Simone V., Boulineau A., de Geyer A. et al. // J. Energy Chem. 2016. V. 25. № 5. P. 761. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2016.04.016>
7. Li Y., Hu Y.-S., Titirici M.-M. et al. // Adv. Energy Mater. 2016. V. 6. № 18. P. 1600659. <https://doi.org/10.1002/aenm.201600659>
8. Yamamoto H., Muratsubaki S., Kubota K. et al. // J. Mater. Chem. A. 2018. V. 6. № 35. P. 16844. <https://doi.org/10.1039/C8TA05203D>
9. Hou H., Qiu X., Wei W. et al. // Adv. Energy Mater. 2017. V. 7. № 24. P. 1602898. <https://doi.org/10.1002/aenm.201602898>
10. Wang W., Li W., Wang S. et al. // J. Mater. Chem. A. 2018. V. 6. № 15. P. 6183. <https://doi.org/10.1039/c7ta10823k>
11. Zhu Z., Liang F., Zhou Z. et al. // J. Mater. Chem. A. 2018. V. 6. № 4. P. 1513. <https://doi.org/10.1039/C7TA07951F>
12. Zhang H., Huang Y., Ming H. et al. // J. Mater. Chem. A. 2020. V. 8. № 4. P. 1604. <https://doi.org/10.1039/C9TA09984K>
13. Шандаков С.Д., Вершинина А.И., Ломакин М.В. и др. // Вестн. Кемеровского гос. ун-та. 2015. Т. 2. № 5. С. 127.
14. Ге Ч., Фан Ж., Шен Л. и др. // Электрохимия. 2019. Т. 55. № 10. С. 1236. <https://doi.org/10.1134/S0424857019080061>
15. Сморгонская Э.А., Звонарева Т.К., Иванова Е.И. и др. // Физика твердого тела. 2003. Т. 45. № 9. С. 1579.
16. Li Y., Ni B., Li X. et al. // Nano-Micro Lett. 2019. V. 11. № 1. P. 60. <https://doi.org/10.1007/s40820-019-0291-z>
17. Xu D., Chen C., Xie J. et al. // Adv. Energy Mater. 2016. V. 6. № 6. P. 1501929. <https://doi.org/10.1002/aenm.201501929>
18. Li Z., Bommier C., Chong Z. Sen et al. // Adv. Energy Mater. 2017. V. 7. № 18. P. 1602894. <https://doi.org/10.1002/aenm.201602894>
19. Zhu C., Mu X., van Aken P.A. et al. // Angew. Chem. 2014. V. 126. № 8. P. 2184. <https://doi.org/10.1002/ange.201308354>
20. David L., Bhandavat R., Singh G. // ACS Nano. 2014. V. 8. № 2. P. 1759. <https://doi.org/10.1021/nn406156b>
21. Zeng L., Zhang L., Liu X. et al. // Polymers (Basel). 2020. V. 12. № 9. P. 2134. <https://doi.org/10.3390/polym12092134>
22. Xie X., Makaryan T., Zhao M. et al. // Adv. Energy Mater. 2016. V. 6. № 5. P. 1. <https://doi.org/10.1002/aenm.201502161>
23. Литвинская В.В., Хохлова Г.П., Кряжев Ю.Г. // Химия твердого топлива. 2003. Т. 2. С. 51.
24. Sisu C., Iordanescu R., Stanciu V. et al. // Dig. J. Nanomater. Biostructures. 2016. V. 11. № 2. P. 435.
25. Saenko N.S., Ziatdinov A.M. // Mater. Today Proc. 2018. V. 5. № 12. P. 26052. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2018.08.028>

26. Thommes M., Kohn R., Fruba M. // J. Phys. Chem. B. 2000. V. 104. № 33. P. 7932.
<https://doi.org/10.1021/jp994133m>
27. Jagiello J., Thommes M. // Carbon. 2004. V. 42. № 7. P. 1227.
<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2004.01.022>
28. Thommes M., Kaneko K., Neimark A.V. et al. // Pure Appl. Chem. 2015. V. 87. № 9–10. P. 1051.
<https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>
29. Fujimoto H., Shiraishi M. // Carbon. 2001. V. 39. P. 1753.
[https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(00\)00308-0](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(00)00308-0)
30. Fujimoto H. // Carbon. 2003. V. 41. P. 1585.
[https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(03\)00116](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(03)00116)
31. Boruah R.K., Saikia B.K., Baruah B.P. et al. // J. Appl. Crystallogr. 2008. V. 41. № 1. P. 27.
<https://doi.org/10.1107/S0021889807049655>
32. Biennier L., Georges R., Chandrasekaran V. et al. // Carbon. 2009. V. 47. № 14. P. 3295.
<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2009.07.050>
33. Biscoe J., Warren B.E. // J. Appl. Phys. 1942. V. 13. № 6. P. 364.
<https://doi.org/10.1063/1.1714879>
34. Oberlin A., Bonnamy S., Oshida K. // Tanso. 2006. V. 224. P. 281.
35. Ziatdinov A.M., Saenko N.S., Skrylnik P.G. // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 1. P. 133.
<https://doi.org/10.1134/S0036023620010210>
36. Dresselhaus M.S., Dresselhaus G. // Adv. Phys. 1981. V. 30. № 2. P. 139.
<https://doi.org/10.1080/00018738100101367>
37. Xu K., Pan Q., Zheng F. et al. // Front. Chem. 2019. V. 7. P. 733.
<https://doi.org/10.3389/fchem.2019.00733>
38. Bobyleva Z.V., Drozhzhin O.A., Dosaev K.A. et al. // Electrochim. Acta. 2020. V. 354. P. 136647.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2020.136647>
39. Zhao J., Zhao L., Chihara K. et al. // J. Power Sources. 2013. V. 244. P. 752.
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.06.109>
40. Li Y., Zhang L., Wang X. et al. // Research. 2019. № 1. P. 1.
<https://doi.org/10.34133/2019/6930294>
41. Han J., Johnson I., Lu Z. et al. // Nano Lett. 2021. V. 21. № 15. P. 6504.
<https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.1c01595>
42. Yu P., Zhang W., Yang Y. et al. // J. Colloid Interface Sci. 2021. V. 582. P. 852.
<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2020.08.063>