

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В. ЛОМОНОСОВА

на правах рукописи



Бобылёва Зоя Владимировна

Неграфитизируемый углерод как анодный материал для натрий-ионных аккумуляторов

Специальность 1.4.15 – Химия твердого тела

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва – 2022

Работа выполнена на кафедре неорганической химии и на кафедре электрохимии химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова

**Научные
руководители:**

Дрожжин Олег Андреевич,
кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник;

Антипов Евгений Викторович,
доктор химических наук, член-корреспондент РАН.

**Официальные
оппоненты:**

Владимир Глебович Сергеев,
доктор химических наук, заведующий кафедрой коллоидной химии химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова;

Владимир Зальманович Мордкович,
доктор химических наук, заместитель директора по научной работе Технологического института сверхтвёрдых и новых углеродных материалов;

Даниил Михайлович Иткис,
кандидат химических наук, заведующий лабораторией химических источников тока ФИЦ химической физики им. Н.Н. Семенова РАН.

Защита диссертации состоится «2» декабря 2022 года в 15:00 на заседании диссертационного совета МГУ.014.8 Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова по адресу: 119991, г. Москва, Ленинские горы, дом 1, стр. 3, Химический факультет, ауд. 446.

E-mail: dissovetinorg@gmail.com (Хасанова Н.Р., учёный секретарь диссертационного совета МГУ.014.8), zoyamostovik@gmail.com (Бобылёва З.В. Владимировна, соискатель).

С диссертацией можно ознакомиться в отделе диссертаций научной библиотеки МГУ имени М.В. Ломоносова (Ломоносовский просп., д. 27) и на сайте ИАС «ИСТИНА»: <https://istina.msu.ru/dissertations/495821961/>.

Автореферат разослан «31» октября 2022 года

Учёный секретарь
диссертационного совета МГУ.014.8,
кандидат химических наук

Н.Р. Хасанова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Непрерывный рост энергопотребления обуславливает развитие технологий запасаения и хранения энергии, наиболее эффективными из которых являются электрохимические источники тока – аккумуляторы. На рынке портативной электроники и электротранспорта на данный момент доминирует технология литий-ионных аккумуляторов (ЛИА). Однако применение литий-ионных аккумуляторов для многих крупногабаритных приложений (стационарное хранение энергии, буферные системы электростанций, пассажирский электротранспорт и т.д.) осложняется высокой стоимостью лития и его неравномерным географическим распределением. Замена лития на его ближайший аналог из группы щелочных металлов – натрия, является перспективной благодаря широкой распространенности натрия в земной коре и его низкой стоимости по сравнению с литием.

Среди различных анодных материалов для натрий-ионных аккумуляторов (НИА) наибольший интерес вызывают углеродные материалы, что обусловлено их низкой стоимостью, высокой электронной проводимостью и способностью к обратимому электрохимическому взаимодействию с ионами натрия. Однако графит, широко используемый в ЛИА в качестве анодного материала, демонстрирует крайне низкую удельную емкость (меньше 30 мАч г^{-1}) в НИА. В связи с этим внимание исследователей и разработчиков НИА привлекают другие углеродные материалы, в первую очередь – неграфитизируемый углерод.

Неграфитизируемый углерод является одним из самых перспективных анодных материалов для НИА и уже на данный момент используется в промышленных прототипах натрий-ионных аккумуляторов. Данный материал демонстрирует высокие удельные емкости (больше 250 мАч г^{-1}), слабо меняющиеся при проведении многочисленных циклов заряда-разряда (циклировании). Однако существует ряд проблем как практического, так и фундаментального характера, требующих дальнейшего изучения этого типа материалов и улучшения способов его производства. Так, неграфитизируемый углерод, как правило, отличается низкой кулоновской эффективностью первого цикла, что затрудняет его использование в полных ячейках и прототипах НИА. Кроме того, представления о механизме электрохимического взаимодействия ионов натрия с неграфитизируемым углеродом достаточно противоречивы, а исследование структурных характеристик материала осложняется его неупорядоченностью.

В связи с этим **актуальность** комплексных исследований материалов на основе неграфитизируемого углерода, которые будут способствовать развитию новых подходов к направленному дизайну углеродных материалов для натрий-ионных аккумуляторов, не вызывает сомнений.

Цель настоящей работы – установление взаимосвязи между условиями синтеза, составом, морфологией, микроструктурой и электрохимическими свойствами неграфитизируемого углеродного материала. Для достижений указанной цели решали следующие **задачи**:

1. Разработка методики получения неграфитизируемого углерода из глюкозы и синтез материала;
2. Изучение состава, морфологии, особенностей микроструктуры и установление их взаимосвязи с условиями синтеза с использованием микроскопических, физико-химических и аналитических методов исследования. Определение условий синтеза, позволяющих экспериментально контролировать морфологию и микроструктуру неграфитизируемых углеродных материалов;
3. Изучение электрохимических свойств материалов и выявление их взаимосвязи с условиями синтеза, морфологией и микроструктурой образцов;
4. Исследование особенностей окислительно-восстановительных процессов, протекающих в ходе заряда-разряда неграфитизируемого углерода. Определение роли поверхностно-контролируемых процессов в ходе электрохимического окисления и восстановления неграфитизируемого углерода с различной удельной поверхностью;
5. Разработка обобщенной модели электрохимических процессов, происходящих в неграфитизируемом углероде, на основании экспериментальных данных, полученных в режимах *ex situ* и *operando* с помощью микроскопических, спектроскопических и дифракционных методов исследования.

Основными **объектами исследования** в данной работе являются образцы неграфитизируемого углерода, полученные из глюкозы, с различной морфологией и микроструктурой, а также электроды из неграфитизируемого углерода, использованные для определения электрохимических свойств.

В работе использовали **комплекс современных физико-химических методов анализа**: элементный анализ CHNS(O), синхронный термический анализ (СТА) с последующим исследованием продуктов методом масс-спектрометрии, инфракрасная (ИК) спектроскопия, сканирующая просвечивающая электронная микроскопия (СПЭМ) в дифференциальном фазовом контрасте (ДФК), порошковая рентгеновская дифракция, малоугловое

рентгеновское рассеяние (МУРР) с использованием синхротронного излучения, низкотемпературная адсорбция азота, спектроскопия комбинационного рассеяния (КР-спектроскопия), рентгенофотоэлектронная спектроскопия (РФЭС), электрохимические методы исследования (гальваностатическое циклирование и линейная вольтамперометрия).

Научная новизна работы:

1. Впервые продемонстрирована комбинация улучшенных электрохимических свойств (кулоновская эффективность первого цикла 89% и обратимая емкость более 300 мАч г⁻¹) неграфитизируемого углерода, полученного из глюкозы;
2. Впервые установлено, что температура предобработки глюкозы позволяет контролировать морфологию и микроструктуру неграфитизируемых углеродных материалов;
3. Экспериментально установлена взаимосвязь условий синтеза – морфологии – микроструктуры – электрохимических свойств неграфитизируемого углерода как анодного материала для натрий-ионных аккумуляторов;
4. Впервые охарактеризована роль поверхностно-контролируемых процессов, протекающих в ходе электрохимического окисления и восстановления неграфитизируемого углерода, на основе чего был предложен оригинальный механизм взаимодействия ионов натрия с неграфитизируемым углеродом;
5. Предложена оригинальная обобщенная модель электрохимических процессов, происходящих в неграфитизируемом углероде как анодном материале натрий-ионного аккумулятора.

Практическая значимость работы заключается в следующих пунктах:

1. Разработана методика синтеза неграфитизируемого углерода из недорогого и возобновляемого ресурса – глюкозы, позволяющая получать материал с удельной емкостью не менее 300 мАч г⁻¹, кулоновской эффективностью первого цикла около 89%;
2. Полученные образцы неграфитизируемого углерода продемонстрировали работоспособность в полных ячейках и могут быть применены в прототипах и батареях натрий-ионных аккумуляторов.

Положения, выносимые на защиту:

1. Взаимосвязь условий синтеза с морфологией, особенностями микроструктуры, степенью разупорядоченности, удельной поверхностью, элементным составом поверхности неграфитизируемого углерода.
2. Взаимосвязь электрохимических свойств (удельной емкости, кулоновской эффективности первого цикла) неграфитизируемого углерода и особенностей микроструктуры и морфологии.

3. Выявленные особенности кинетики взаимодействия материалов с ионами Na^+ , а именно наличие трех процессов с разными вкладами адсорбционных и диффузионно-контролируемых составляющих протекающего заряда.
4. Обобщенная модель электрохимических процессов, происходящих в неграфитизируемом углероде как анодном материале натрий-ионного аккумулятора.

Достоверность полученных результатов обеспечивается использованием комплекса современных физико-химических методов анализа материалов, воспроизводимостью полученных экспериментальных данных.

Личный вклад автора заключается в поиске и анализе литературных источников, получении и анализе всех основных результатов, разработке методики синтеза образцов неграфитизируемого углерода. Автором самостоятельно проведены синтез, проведение и интерпретация всех электрохимических измерений, обработка и интерпретация физико-химических методов исследования. Личный вклад автора также заключается в представлении устных и стендовых докладов на научных конференциях, а также подготовка публикаций по теме диссертации.

Работа выполнена в Лаборатории материалов для электрохимических процессов (кафедра электрохимии Химического факультета МГУ) и в Лаборатории неорганической кристаллохимии (кафедра неорганической химии Химического факультета МГУ).

Совместно с коллегами были проведены исследования методами: синхронного термического анализа (к.х.н. Шаталова Т.Б., кафедра неорганической химии Химического факультета МГУ); рентгеновской дифракции и сканирующей электронной микроскопии (к.х.н. Алексеева А.М., кафедра неорганической химии Химического факультета МГУ); низкотемпературной адсорбции азота (Досаев К.А., кафедра неорганической химии Химического факультета МГУ); ИК-спектроскопии (к.х.н. А.В. Кубарьков, кафедра коллоидной химии Химического факультета МГУ); элементного анализа (к.х.н. Соболев Н.А., кафедра медицинской химии и тонкого органического синтеза Химического факультета МГУ); КР-спектроскопии (к.х.н. Рязанцев С.В., Центр энергетических технологий Сколковского института науки и технологий); сканирующей просвечивающей электронной микроскопии в рассеянных электронах (профессор, к.х.н. Абакумов А.М., Центр энергетических технологий Сколковского института науки и технологий); рентгенофотоэлектронной спектроскопии (к.х.н. Маслаков К.И., кафедра физической химии Химического факультета МГУ); малоугловое рентгеновское рассеяние с использованием синхротронного излучения (к.ф.-м.н. Петерс Г.С., Курчатовский центр

синхротронных исследований, станция БиоМУР). Часть работ по электрохимическим исследованиям выполнялись совместно с сотрудниками лаборатории профессора Шиничи Комабы в Токийском Университете Науки (г. Синдзюку, Япония). Отдельные работы по исследованию неграфитизируемого углерода выполнялись студентами ФНМ Лакиенко Г.П., Апостоловой М.О. и Султановой Я.В. под руководством автора.

Апробация работы и публикации

Материалы диссертации опубликованы в 14 работах, в том числе в 3 статьях в научных журналах и в 11 тезисах докладов на международных научных конференциях. Материалы работы были представлены на следующих конференциях в виде устных и стендовых докладов: Electrochemical Conference on Energy and the Environment: Bioelectrochemistry and Energy Storage (г. Глазго, Великобритания, 2019 г.), 21th Mendeleev Congress on General and Applied Chemistry (г. Санкт-Петербург, Россия, 2019 г.), ESRF User Meeting (г. Гренобль, Франция, 2019 г.), XV Международная конференция «Актуальные проблемы преобразования энергии в литиевых электрохимических системах» (г. Санкт-Петербург, Россия, 2018г.), XVI Международная конференция «Актуальные проблемы преобразования энергии в литиевых электрохимических системах» (г. Уфа, Россия, 2021г.), III и IV Международная конференция молодых ученых «Актуальные проблемы современной электрохимии и электрохимического материаловедения» (г. Серпухов, Россия, 2018 и 2019), XXV и XXVIII Международная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов» (г. Москва, Россия, 2018 и 2021 гг.), 13-я Международная конференция «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология» (г. Троицк, Россия, 2021 г.); IV Международная научно-практическая конференция «ГРАФЕН И РОДСТВЕННЫЕ СТРУКТУРЫ: СИНТЕЗ, ПРОИЗВОДСТВО И ПРИМЕНЕНИЕ» (г. Тамбов, Россия, 2021 г.).

Объем и структура работы. Диссертация изложена на 113 страницах, включая 4 приложения, содержит 47 иллюстраций и 3 таблицы, список цитированной литературы состоит из 216 источников.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В главе **«Введение»** обоснована актуальность выбранной темы работы, сформулированы цель и задачи, перечислены объекты исследования, отмечены научная новизна, практическая значимость работы, ключевые результаты, описана апробация полученных результатов, а также личный вклад автора.

В главе **«Литературный обзор»** описан принцип работы натрий-ионного аккумулятора, рассмотрены основные требования, предъявляемые к катодным, анодным материалами и электролиту. Рассмотрено применение углеродных материалов как анодных материалов, их микроструктура и электрохимические свойства. Следующий раздел посвящен особенностям микроструктуры неграфитизируемого углерода, а также представлены подходы к его синтезу. Особое внимание уделено электрохимическим характеристикам, а именно удельной емкости и кулоновской эффективности. Подробно рассмотрены опубликованные в литературе результаты исследований механизма электрохимического взаимодействия ионов Na^+ с неграфитизируемым углеродом.

В главе **«Экспериментальная часть»** описаны использованные реактивы и оборудование, а также методика синтеза образцов неграфитизируемого углерода. В качестве источника неграфитизируемого углерода использовали глюкозу. Большинство образцов было получено в две стадии – предобработка на воздухе и последующий высокотемпературный отжиг. Одностадийный синтез включал в себя только высокотемпературный отжиг глюкозы. Предобработку глюкозы на воздухе (карамелизация) проводили в температурном диапазоне от 160 до 240 °C с шагом 20 °C. Для обозначения образцов глюкозы после первой стадии синтеза используется термин «прекурсоры». Высокотемпературный отжиг (карбонизация) проводили при 1300 °C в токе аргона. Далее будут применены следующие обозначения полученных материалов: G-1300 – материал получен одностадийным синтезом без стадии карамелизации, и G-n-1300 для материалов, полученных двухстадийным синтезом, где n – температура предобработки (карамелизации) (°C). Методика синтеза неграфитизируемого углерода была апробирована на источнике растительной биомассы (борщевик Сосновского).

Образцы до и после карамелизации были охарактеризованы методами элементного анализа CHNS(O) и инфракрасной (ИК) спектроскопии. Синхронный термический анализ (СТА) с последующим исследованием продуктов методом масс-спектрометрии был применен для исследования процессов карамелизации и карбонизации. Морфология образцов неграфитизируемого углерода была исследована методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Полученные образцы также были исследованы

методом порошковой рентгеновской дифракции и рентгенофотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). Для исследования микроструктуры применяли малоугловое рентгеновское рассеяние (МУРР) с использованием синхротронного излучения, низкотемпературную адсорбцию азота, спектроскопию комбинационного рассеяния (КР-спектроскопии), сканирующую просвечивающую электронную микроскопию (СПЭМ) в дифференциальном фазовом контрасте (ДФК). Электрохимические свойства полученных материалов исследовали методами гальваностатического циклирования и линейной вольтамперометрии. Механизм электрохимического взаимодействия ионов натрия с неграфитизируемым углеродом исследовали методами порошковой рентгеновской дифракции и КР-спектроскопии в режиме *operando*, а также методами МУРР и СПЭМ-ДФК в режиме *ex situ*.

Глава «**Результаты и обсуждение**» включает в себя 6 основных разделов.

В первом разделе, «**Стадии карамелизации и карбонизации при получении неграфитизируемого углерода**», изложены результаты комплексного исследования образцов, полученных после первой и второй стадии синтеза. При этом варьировали условия проведения первой стадии (карамелизации). Данная часть работы направлена на установление взаимосвязи между условиями карамелизации и морфологией (присутствие макропор, их размер, а также размер частиц) полученных образцов.

Показано, что в ходе нагрева выше температуры плавления глюкоза претерпевает ряд химических превращений (Рисунок 1а), в результате которых образуются продукты с разным составом и строением функциональных групп (Рисунок 1б-в). Прекурсоры, полученные при 200 °С – 240 °С, обладают более высокой степенью ароматичности и степенью сшивки (о чем говорит повышение интенсивности пиков на ИК-спектре (Рисунок 1б), отвечающих колебаниям связей C=C и C=O). Прекурсоры, полученные при температуре ниже 200 °С, сохраняют фрагменты глюкозы (что обуславливает присутствие пиков на ИК-спектре в области волновых чисел 1000 – 1500 см⁻¹) и, соответственно, отличаются меньшей степенью сшивки.

Микрофотографии образцов неграфитизируемого углерода, полученные после карбонизации глюкозы и прекурсоров, представлены на Рисунке 2. Использование предобработки при различных температурах позволяет получить образцы неграфитизируемого углерода с различной морфологией – в виде пены (G-1300, G-160-1300, G-180-1300), монолитного твердого тела (G-200-1300) или порошка (G-220-1300 и G-240-1300). Термин «монолитный» используется в работе по отношению к образцу G-200-1300, макропоры которого (около 10-100

мкм) значительно меньше, чем у G-1300, G-160-1300, G-180-1300, и сохраняются даже после помола в планетарной мельнице.

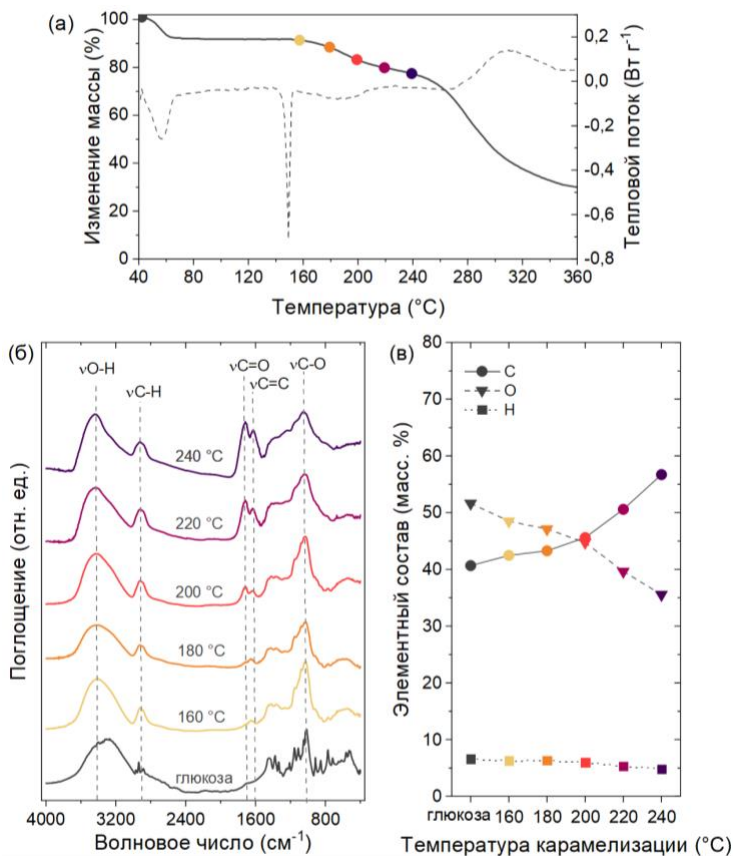


Рисунок 1. (а) Кривые СТА глюкозы при нагревании на воздухе, (б) ИК-спектры и (в) результаты элементного анализа глюкозы и прекурсоров.

Тот факт, что образцы G-160-1300, G-180-1300 отличаются схожей с образцом из глюкозы G-1300 морфологией, связан, по всей видимости, с размягчением прекурсоров в ходе нагрева. Температура размягчения этих прекурсоров близка к температуре плавления глюкозы, так как прекурсоры сохраняют в своей структуре фрагменты последней и отличаются низкой степенью сшивки. Интенсивное выделение газов (H_2O , CO_2 , CO) в ходе карбонизации способствует образованию пенообразной морфологии. В случае с образцом G-200-1300 меньший объем выделенных газов приводит к получению

неграфитизируемого углерода с монолитной морфологией и макропорами гораздо меньшего размера. Для прекурсоров с высокой степенью сшивки, полученных при 220 °С и 240 °С, процесс карбонизации начинается раньше предполагаемой температуры размягчения, что приводит к получению крупного порошка без макропор.

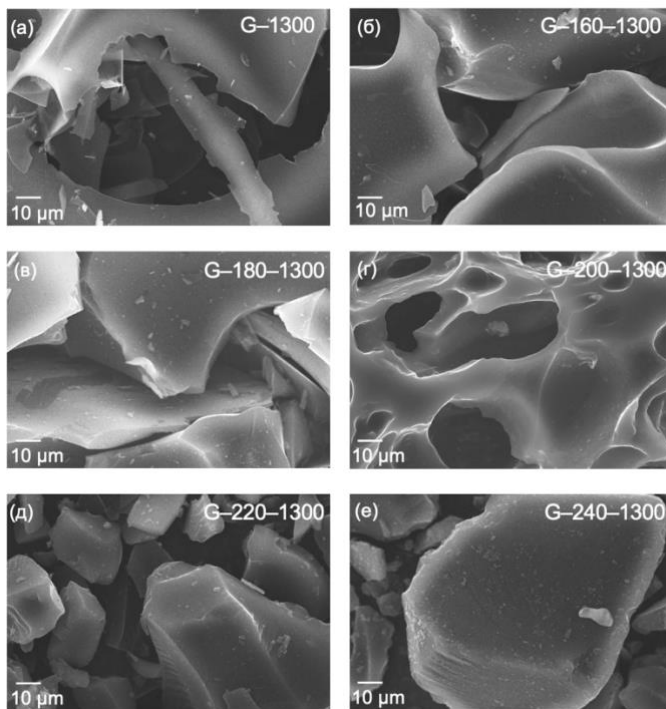


Рисунок 2. Микрофотографии образцов неграфитизируемого углерода после помола в планетарной мельнице: (а) G-1300; (б) G-160-1300; (в) G-180-1300; (г) G-200-1300; (д) G-220-1300; (е) G-240-1300.

Приведенные результаты показывают, что морфология образцов неграфитизируемого углерода из глюкозы в значительной степени определяется температурой, при которой проводится первая стадия синтеза – предобработка глюкозы.

Второй раздел, «**Микроструктура неграфитизируемого углерода**» посвящен исследованию особенностей микроструктуры неграфитизируемого углерода в зависимости от условий синтеза. Под термином *микроструктура* в этой работе понимаются структурные особенности, определяющие физико-

химические параметры неграфитизируемого углерода и оказывающие влияние на электрохимические характеристики материала.

По данным порошковой рентгеновской дифракции для всех полученных образцов неграфитизируемого углерода *межслоевое расстояние* d_{002} , соответствующее рефлексу 002 в графите, составило для всех образцов 3.62(2) Å. Данное значение согласуется с опубликованными в литературе [1] и свидетельствует об увеличении расстояния между графеноподобными слоями в неграфитизируемом углероде по сравнению с межслоевым расстоянием в структуре графите в 3.355 Å.

Изотермы адсорбции – десорбции азота при 77 К для неграфитизируемых углеродных материалов (Рисунок 3а) относятся к I типу изотерм по классификации Брунауэра, Деминг, Деминга и Теллера (БДДТ), что характерно для материалов с развитой микропористостью (размер пор < 2 нм). Расчет удельной площади поверхности проводился с помощью уравнения Брунауэра, Эммета и Теллера – БЭТ. Удельная *поверхность* материалов различалась в широком диапазоне значений (Таблица 1). Образец, полученный из необработанной глюкозы – G-1300, продемонстрировал высокое значение удельной площади поверхности – 370 м² г⁻¹. Материал с монолитной морфологией, G-200-1300, напротив, обладает настолько низкой площадью поверхности, что препятствует его исследованию в области низких и высоких давлений.

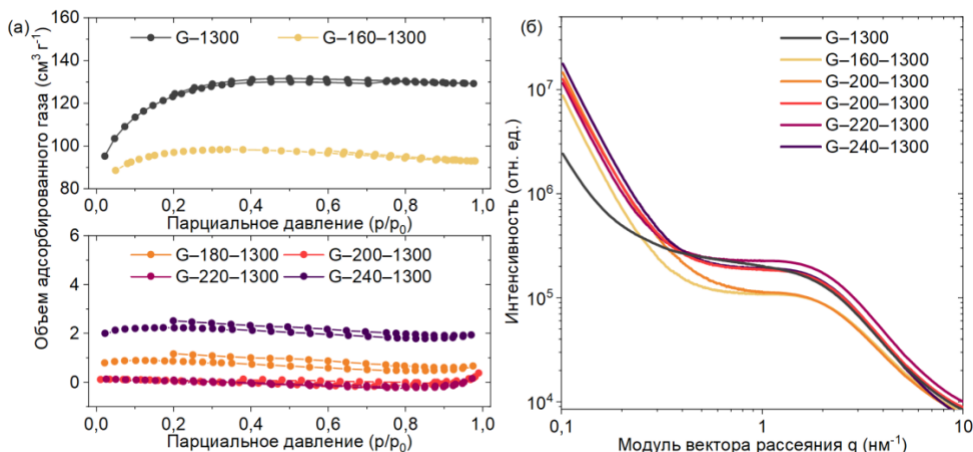


Рисунок 3. (а) Полные изотермы адсорбции-десорбции азота при температуре жидкого азота (77 К) для образцов: (сверху) G-1300, G-160-1300 и (снизу) G-180-1300, G-200-1300, G-220-1300 и G-240-1300, (б) кривые МУРП образцов неграфитизируемого углерода.

В неграфитизируемом углероде возможно присутствие пор различного типа, в том числе закрытых пор, недоступных для азота, для исследования которых используется метод МУРР. Для всех полученных материалов независимо от их площади поверхности на кривых МУРР в области 1–5 нм⁻¹ присутствует гало, свидетельствующее о наличии матрицы из микропор (Рисунок 3б). Средний *радиус микропор* варьируется от 0.8 до 1.1 нм.

После аппроксимации КР-спектров образцов неграфитизируемого углерода была определена *степень разупорядоченности* – отношение абсолютных интенсивностей пиков D1 (~1343 см⁻¹) и G (~1590 см⁻¹), которые отвечают дефектам по краям графеновой плоскости и колебаниям атомов углерода в sp²-гибридизованном состоянии в шестичленных углеродных кольцах. Параметр I(D1)/I(G) используется для сравнения микроструктуры аморфных углеродных материалов с графитом или графитизируемым углеродом (для них данное значение колеблется в диапазоне 0 – 1). Можно отметить, что образец, полученный из необработанной глюкозы – G-1300, характеризуется самой высокой степенью разупорядоченности. Затем степень разупорядоченности снижается до 1.81 ± 0.06 для монолитного G-200-1300, а затем несколько увеличивается до 1.85 ± 0.05 для G-240-1300.

Анализ химического состава поверхности образцов был проведен с помощью рентгенофотозлектронной спектроскопии (РФЭС) по спектрам остовных линий C 1s (энергия связи 285 эВ) и O 1s (энергия связи 533 эВ). РФЭ-спектр линии углерода свидетельствует, что поверхность неграфитизируемого углерода в качестве основного компонента содержит sp²-гибридизованный углерод (284.5 эВ). Среди кислородсодержащих групп были определены такие, как C–O– (285.6 эВ и 533.6 эВ), C=O (287.1 эВ и 532.7 эВ). Результаты количественного анализа, проведенного после аппроксимации РФЭ-спектров показывают, что содержание кислорода (ат. %) на поверхности не превышает 5 % (Таблица 1).

Таким образом, предобработка глюкозы не оказывает значительного влияния на такие параметры микроструктуры неграфитизируемого углерода, как межслоевое расстояние и радиус микропор, которые остаются практически неизменными вне зависимости от температуры карамелизации. Однако, предобработка ключевым образом сказывается на других особенностях микроструктуры. Так, повышение температуры карамелизации выше 180 °С приводит к получению материалов с низкой удельной площадью поверхности, тогда как материалу, полученному без карамелизации, свойственна большая удельная поверхность и открытая пористость. Кроме того, зависимость степени разупорядоченности и процентного содержания кислорода от температуры

карамелизации носит колоколообразный характер с локальным минимумом при ≈ 200 °С.

Таблица 1. Межслоевое расстояние, радиус микропор, удельная поверхность, степень разупорядоченности и содержание кислорода на поверхности для полученных образцов неграфитизируемого углерода.

Образец	d_{002} Å	Радиус микропор нм	Удельная поверхность $\text{м}^2 \text{г}^{-1}$	$I(D1)/I(G)$	[O] ат. %
G-1300	3.625	1.1	370	2.03 ± 0.09	2
G-160-1300	3.637	0.9	105	1.89 ± 0.09	5
G-180-1300	3.604	1.0	2.5	1.87 ± 0.10	3
G-200-1300	3.620	1.1	<0.1	1.81 ± 0.06	2
G-220-1300	3.638	0.9	6	1.82 ± 0.07	2
G-240-1300	3.623	1.0	8	1.85 ± 0.05	4

Следующий раздел, «**Взаимосвязь «условия синтеза – морфология – микроструктура – электрохимические свойства»**», начинается с представления электрохимических характеристик образцов неграфитизируемого углерода. В качестве основных характеристик рассматривались удельная электрохимическая емкость и кулоновская эффективность образцов на 1-м и 10-м циклах, определенные методом гальваностатического циклирования 2-х электродной ячейки с металлическим натрием в качестве противоэлектрода (Таблица 2).

Как видно из таблицы 2, образец с наибольшей площадью, полученный из необработанной глюкозы – G-1300, – продемонстрировал наименьшую кулоновскую эффективность (43%) и наименьшую разрядную емкость (157 мАч г^{-1}). Что касается материалов, полученных из карамелизованной глюкозы, то оптимальной с точки зрения электрохимических свойств температурой предобработки является 200 °С. Как повышение, так и понижение температуры карамелизации на 40 °С и даже на 20 °С от этой величины снижают разрядную емкость и кулоновскую эффективность (Рисунок 4).

Таблица 2. Электрохимические характеристики образцов неграфитизируемого углерода

Образец	Кулоновская эффективность (1 цикл) %	Удельная емкость (1 цикл) мАч г ⁻¹	Кулоновская эффективность (10 цикл) %	Удельная емкость (10 цикл) мАч г ⁻¹
G-1300	43	157	65	137
G-160-1300	72	258	98	237
G-180-1300	85	293	99	292
G-200-1300	89	300	99	299
G-220-1300	84	308	99	306
G-240-1300	75	282	92	263

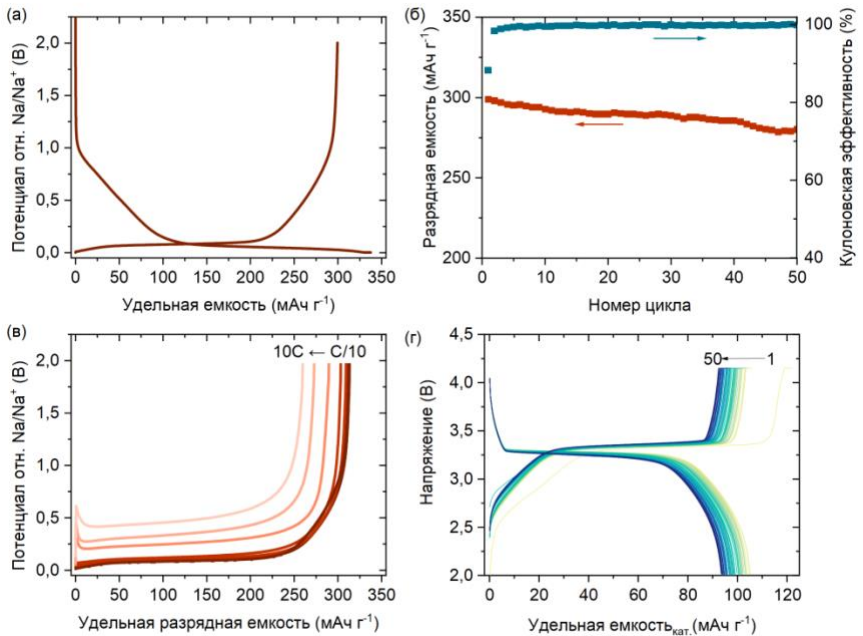


Рисунок 4. (а) Кривые гальваностатического циклирования неграфитизируемого углерода G-200-1300 при плотности тока 25 мА г⁻¹, (б) зависимость разрядной емкости и кулоновской эффективности для первых 50 циклов, (в) разрядные гальваностатические кривые при разных плотностях тока (от 24 мА г⁻¹ – C/10 до 2.5А г⁻¹ – 10С), (г) результаты зарядно-разрядного циклирования полной ячейки Na₃V₂(PO₄)₃//HC-G-200-1300 при плотности тока 11.75 мА г⁻¹ за 50 циклов.

Так, на первом зарядно-разрядном цикле при плотности тока 25 mA g^{-1} материал демонстрирует разрядную емкость 300 mAh g^{-1} и кулоновскую эффективность 89% (Таблица 2, Рисунок 4а). Удельная емкость материала к 50-му циклу заряда-разряда составила 281 mAh g^{-1} , что соответствует 5% потере емкости (Рисунок 4б). При увеличении плотности тока разрядная емкость неграфитизируемого углерода постепенно уменьшается (Рисунок 4в). При плотности тока 2.5 A g^{-1} , что отвечает разряду примерно за 6 минут, материалы демонстрируют $\approx 250 \text{ mAh g}^{-1}$. Высокая кулоновская эффективность анодного материала позволяет проводить электрохимические исследования полной ячейки, избегая стадию прециклирования анодного электрода. На рисунке 4г представлены результаты длительного гальваностатического циклирования полной ячейки с катодным материалом состава $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$. Кулоновская эффективность первого цикла составила 86% при емкости в расчете на катодный материал 105 mAh g^{-1} . На 50-м цикле работы при плотности тока 11.75 mA g^{-1} полная ячейка продемонстрировала емкость 94 mAh g^{-1} (Рисунок 4г).

Следующая часть этого раздела посвящена выявлению взаимосвязи «условия синтеза – морфология – микроструктура – электрохимические свойства» на основе результатов, представленных в таблицах 1 и 2 и обобщенных на Рисунке 5. Зарядно-разрядные кривые для образцов неграфитизируемого углерода условно были разделены на два явно различимых участка: наклонный участок $100\sim 1000 \text{ mV}$ отн. Na/Na^+ и последующее за ним плато до $0\sim 100 \text{ V}$ отн. Na/Na^+ .

Показано, что необратимая емкость на *наклонном* участке может быть связана с доступной для контакта с электролитом поверхностью неграфитизируемого углерода и, следовательно, с образованием пассивирующего слоя. С другой стороны, емкость на участке *плато*, по-видимому, коррелирует со степенью разупорядоченности и химическим составом поверхности. На присутствие необратимой емкости в этой области потенциалов может влиять не поверхностная реакция разложения электролита, а взаимодействие ионов натрия с внешними или внутренними дефектами, функциональными группами неграфитизируемого углерода.

Таким образом, достижение привлекательных электрохимических свойств неграфитизируемого углерода становится возможным благодаря предобработке глюкозы в узком температурном интервале, $200 \pm 20 \text{ }^\circ\text{C}$. При этом кулоновская эффективность материала находится в обратной зависимости от удельной поверхности, степени разупорядоченности и количества примесных атомов на поверхности материала.

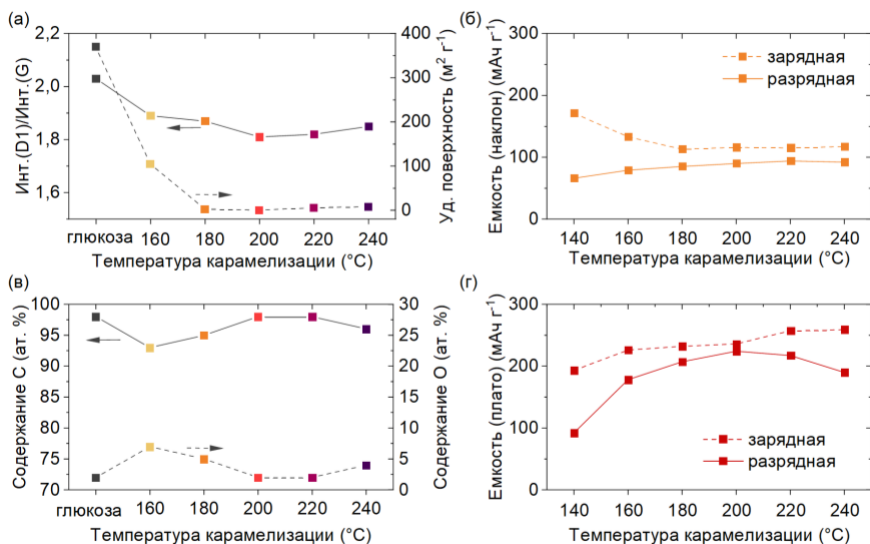


Рисунок 5. Зависимость от температуры карамелизации (а) степени разупорядоченности и удельной поверхности, (в) химического состава поверхности, (б) удельной емкости на наклонном участке и (г) на участке плато.

В разделе «Кинетика электрохимического взаимодействия неграфитизируемого углерода с ионами натрия» механизм накопления заряда в неграфитизируемом углероде рассматривается с точки зрения кинетики электрохимических процессов на каждом из участков кривой.

При проведении экспериментов методом вольтамперометрии с линейной разверткой потенциала анализ силы тока i от скорости развертки v позволяет определить ряд важных параметров электродного материала. Так, качественные выводы о механизме накопления заряда можно сделать, основываясь на значении степенного показателя, определенного из уравнения $i = av^b$. Значение тока диффузионного-контролируемого процесса пропорционально квадратному корню из скорости развертки, следовательно, $b = 0.5$. Для поверхностно-контролируемых процессов (емкостных, псевдоемкостных процессов) наблюдается линейная зависимость пика от скорости развертки ($b = 1$). Для исследования кинетики процессов были выбраны материалы с разной, но достаточно развитой удельной поверхностью (382, 288 и 103 м² г⁻¹). Результаты расчета степенного показателя представлены на рисунке 6.

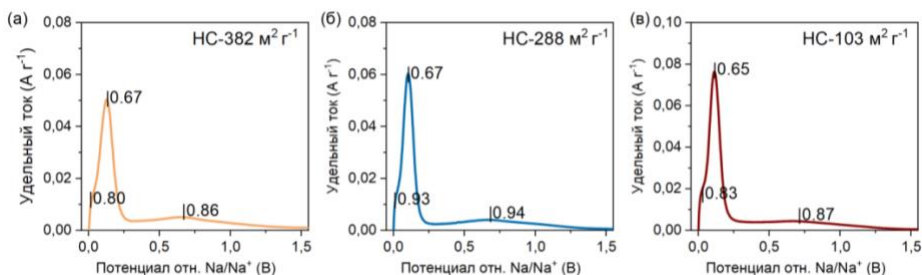


Рисунок 6. Вольтамперометрические кривые и результаты расчета степенного показателя b на разных участках кривой для образцов неграфитизируемого углерода с разной удельной поверхностью: (а) $382 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$, (б) $288 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$ и (в) $103 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$.

Вольтамперометрическая кривая состоит из двух пиков. Пик при $\sim 120 \text{ мВ}$ отн. Na/Na^+ соответствует участку плато на гальваностатической кривой, а широкий пик при $\sim 660 \text{ мВ}$ отн. Na/Na^+ отвечает наклонному участку. Анализ кривой при самой низкой из проводимых скоростей развертки, $0,01 \text{ мВ с}^{-1}$, позволяет выявить и третий пик с меньшей интенсивностью с примерным расположением при $\sim 20 \text{ мВ}$ отн. Na/Na^+ , что свидетельствует о возможном появлении третьей стадии электрохимического восстановления вблизи 0 В отн. Na/Na^+ . Результаты расчета степенного показателя (Рисунок 6) подтверждают, что процесс электрохимического заряда-разряда неграфитизируемого углерода носит многостадийный характер. Дополнительно можно отметить псевдоемкостную природу наклонного участка и, напротив, преобладание диффузионно-контролируемого тока на участке плато. Помимо этого, было выдвинуто предположение о существовании третьей стадии вблизи 0 В отн. Na/Na^+ с преимуществом псевдоемкостным типом накопления заряда. Значительная разница потенциалов первого и третьего процессов может свидетельствовать о различных реакционных центрах протекания реакции: например, внешняя и внутренняя поверхность.

Раздел «Исследование электрохимического взаимодействия неграфитизируемого углерода с ионами натрия» посвящен исследованию микроструктурных изменений неграфитизируемого углерода в ходе заряда-разряда с помощью *ex situ* и *operando* (непрерывный режим съемки) экспериментов.

На рисунке 7а представлены результаты *operando* порошковой рентгеновской дифракции, где в процессе заряда происходит постепенное

уменьшение интенсивности рефлекса, соответствующего отражению 002 структуры графита, без значимого изменения положения рефлекса.

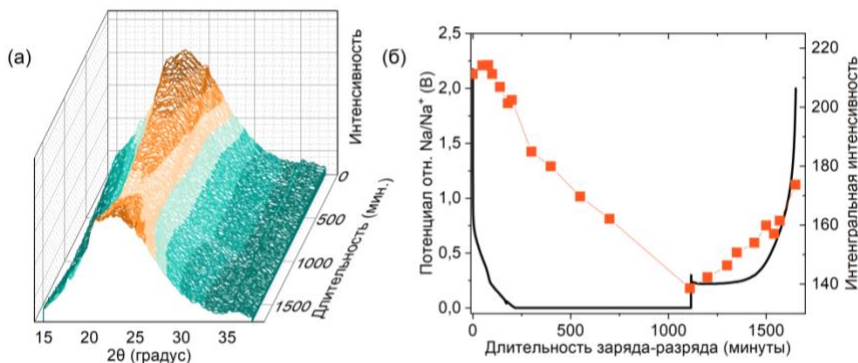


Рисунок 7. (а) 3D график изменения рентгенограммы электрода неграфитизируемого углерода и (б) изменение интегральной интенсивности рефлекса 002 в ходе заряда-разряда *operando* электрохимической ячейки.

При заряде до потенциала 0 В отн. Na/Na^+ интенсивность отражения 002 достигает минимального значения (Рисунок 7б). Такое явление может быть вызвано изменением структурного фактора отражения 002 из-за интеркаляции ионов натрия между плоскостями.

Однако, на кривых *ex situ* МУРР (Рисунок 8 а-б) видно, что при заряде ячейки, помимо уменьшения интенсивности рефлекса 002, наблюдается смещение положения рефлекса в сторону меньших углов 2θ (меньшего модуля вектора рассеяния), что соответствует увеличению расстояния между графеноподобными слоями (Рисунок 8в).

При потенциале ниже 0.05 В отн. Na/Na^+ межслоевое расстояние превышает 4 Å, а справа от рефлекса 002 появляется заметное «плечо», которое может быть описано как еще один рефлекс (Рисунок 8б). Положение этого рефлекса соответствует межплоскостному расстоянию 3.07 Å, близкое к межплоскостному расстоянию (110) в структуре металлического натрия (3.03 Å), что ранее подтверждалось в работе [2]. При последующем разряде наблюдается исчезновение данного рефлекса и смещение положения рефлекса 002 в сторону больших углов 2θ , к исходному положению (Рисунок 8в). Было отмечено также изменение интенсивности гало в области 1 – 5 nm^{-1} , которое отвечает за рассеяние рентгеновских лучей на микропорах материала. При этом важно отметить, что значительное изменение интенсивности происходит при потенциалах ниже 0.05 отн. Na/Na^+ (Рисунок 8а).

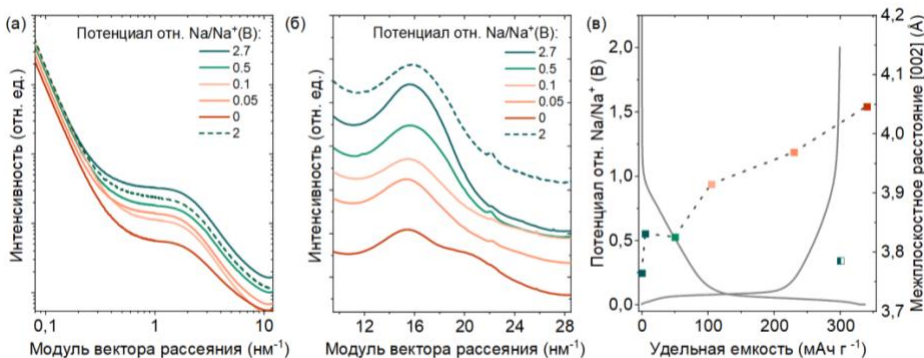


Рисунок 8. Результаты *ex situ* МУРР образца неграфитизируемого углерода: (а) в области $0.1 - 10 \text{ нм}^{-1}$ и (б) в области $10 - 20 \text{ нм}^{-1}$, (в) изменение межслоевого расстояния в зависимости от стадии заряда-разряда на гальваностатической зарядно-разрядной кривой (черная сплошная линия на рисунке).

Анализ КР-спектров, полученных в режиме *operando* (Рисунок 9а), позволил выявить два основных изменения в ходе зарядно-разрядного циклирования неграфитизируемого углерода: изменение положения линии G, максимум линии которой смещается с 1605 см^{-1} до $\sim 1560 \text{ см}^{-1}$ (Рисунок 9б) и уменьшение интенсивности линии D (Рисунок 9г). Изменение положения линии G может быть связано как с интеркаляцией ионов натрия в межслоевое пространство [3], так и с возможным взаимодействием ионов натрия с дефектными областями в графеноподобном слое (G-линия для аморфного углерода представляет собой широкий пик, при аппроксимации которого возможно выделить и другую линию (D2), присутствие которой характерно и для дефектных областей внутри графеноподобного слоя).

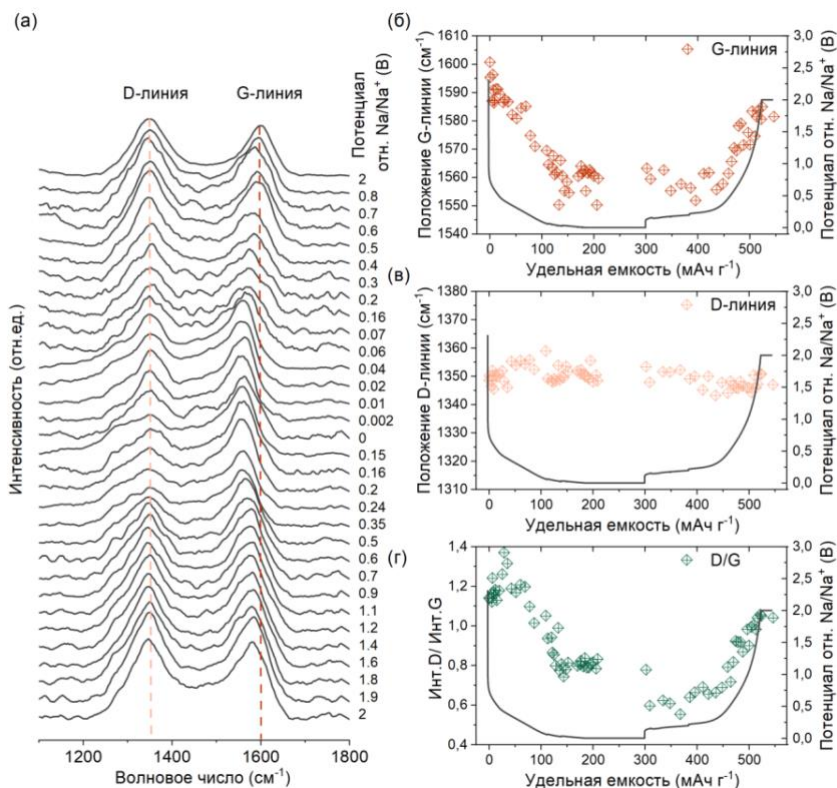


Рисунок 9. (а) Изменение КР-спектра неграфитизируемого углерода в ходе заряда-разряда электрохимической ячейки в области $1100 - 1800 \text{ см}^{-1}$; гальваностатическая зарядно-разрядная кривая и изменение (б) положения G-линии; (в) положения D-линии и (г) соотношения интенсивностей D/G.

Для исследования СПЭМ-ДФК *ex situ* было выбрано три участка гальваностатической кривой – до заряда, в конце наклонного участка и полностью заряженный порошок углеродного материала (Рисунок 10г). Оценка межслоевых расстояний проводилась по анализу экспериментально полученных микрофотографий (Рисунок 10 а-в). Анализ показал, что в ходе электрохимического внедрения ионов Na^+ как на наклонном участке, так и на участке плато происходит расширение среднего межслоевого расстояния между графеноподобными слоями от $3.64 \pm 0.07 \text{ \AA}$ до $3.77 \pm 0.06 \text{ \AA}$ на наклонном участке (до 200 мВ отн. Na/Na^+) и до $3.84 \pm 0.10 \text{ \AA}$ на плато. Данные статистического анализа указывают также на значительный разброс в значениях межслоевых расстояний у заряженного до 0 В отн. Na/Na^+ неграфитизируемого углерода.

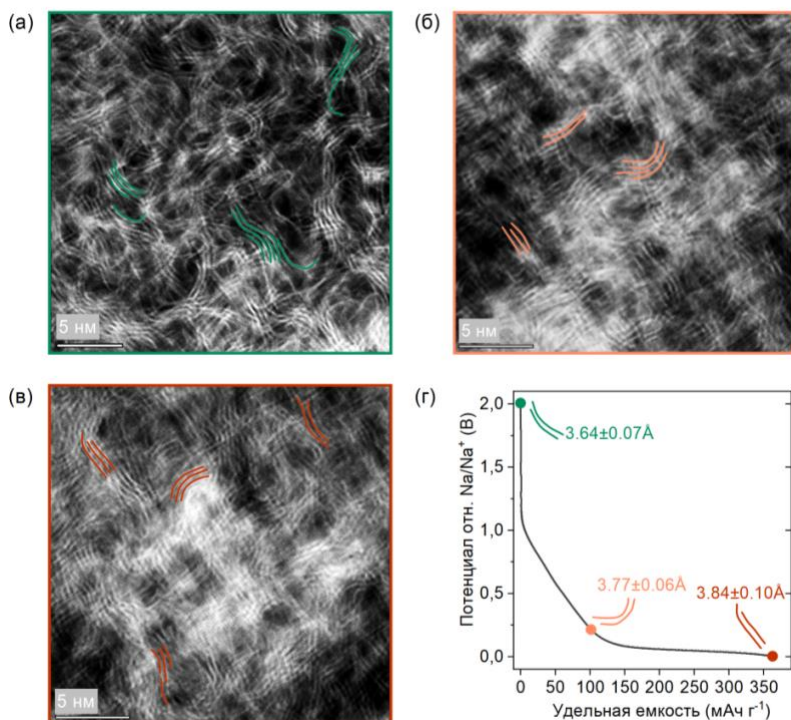


Рисунок 10. Микрофотографии неграфитизируемого углерода, полученные с помощью СПЭМ-ДФК: (а) до заряда, (б) заряд до 0.2 В отн. Na/Na^+ , (в) заряженный до 0 В отн. Na/Na^+ ; (г) гальваностатическая кривая с изображением стадий заряда и изменением межслоевых расстояний.

Последний раздел этой главы, «**Модель внедрения ионов натрия в неграфитизируемый углерод**», собирает воедино результаты двух предыдущих разделов и отвечает на фундаментальные вопросы о механизме запасания энергии в неграфитизируемом углероде: о явлении возможной хемосорбции ионов натрия на поверхности графеноподобного слоя, о внедрении ионов натрия между графеноподобными слоями, о роли закрытых микропор материала.

Подтверждено внедрение ионов натрия в межслоевое пространство, однако для этого процесса нельзя выделить строгий диапазон потенциалов на гальваностатической кривой, что согласуется с результатами *operando* рентгеновской дифракции, *ex situ* МУРР и *ex situ* СПЭМ-ДФК. Следовательно, межслоевое пространство является одним из центров электрохимического

взаимодействия неграфитизируемого углерода с ионами натрия, несмотря на невозможность внедрения ионов натрия в структуру графита.

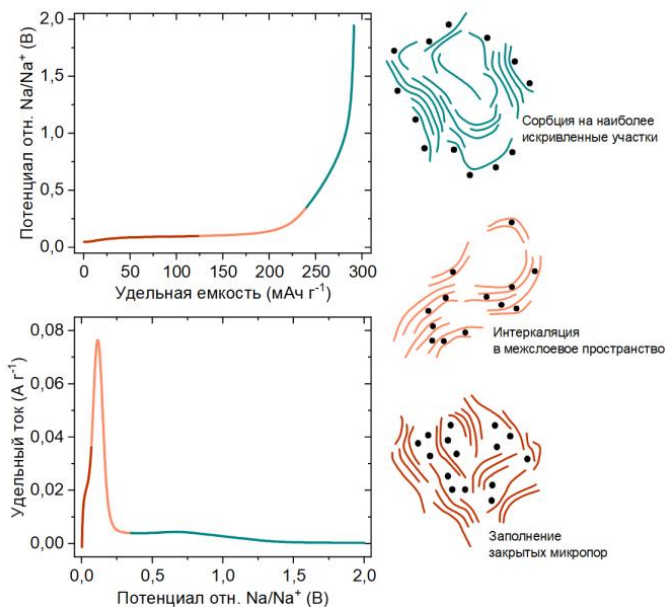


Рисунок 11. Модель электрохимического окисления/восстановления неграфитизируемого углерода в натрий-ионном аккумуляторе.

Предложена модель электрохимического взаимодействия ионов натрия с неграфитизируемым углеродом на основе модели «фуллереноподобных структур» П. Харриса [4]. Согласно ей, строение неграфитизируемого углерода предлагается рассматривать как матрицу из выпуклых фуллереноподобных структур – изогнутых графеноподобных листов, кривизна которых связана с присутствием пятичленных и семичленных колец. Кривизна графеноподобных слоев четко прослеживается на микрофотографиях СПЭМ-ДФК (Рисунок 10). Можно ожидать, что присутствие пяти- и семичленных колец оказывает влияние на механизм электрохимического окисления/восстановления.

Например, изменение КР-спектров в ходе заряда (Рисунок 10) можно объяснить в рамках этой модели следующим образом. Смещение G-линии может свидетельствовать об изменении степени ароматичности (электронном допировании) искривленных графеноподобных слоев. Такое явление можно связать с сорбцией (хемосорбцией) ионов натрия на дефектных электроноакцепторных позициях при заряде при сравнительно высоком диапазоне потенциалов. Интеркаляция ионов натрия между графеноподобными

слоями, сопровождающаяся увеличением межслоевого расстояния, а также уменьшением кривизны слоев, согласуется с уменьшением интенсивности D-линии в КР-спектрах. Последним возможным механизмом заряда может быть *формирование кластероподобных скоплений ионов натрия в микропорах*, что хорошо соотносится с появлением гало на кривых МУРР в области 18 – 24 нм⁻¹, а также с наличием третьего процесса при ≈20 мВ, определенного по данным линейной вольтамперометрии. Обобщенная модель и возможные позиции внедрения ионов натрия в микроструктуру неграфитизируемого углерода представлены на Рисунке 11.

ВЫВОДЫ

1. Разработана пригодная к масштабированию методика синтеза неграфитизируемого углерода из недорогого и возобновляемого ресурса – глюкозы, – которая позволяет получать неграфитизируемый углерод с привлекательными электрохимическими характеристиками: удельной емкостью 300 мАч г⁻¹ и кулоновской эффективностью первого цикла 89%,
2. Установлена взаимосвязь условий синтеза – морфологии – микроструктуры – электрохимических свойств неграфитизируемого углерода как анодного материала для натрий-ионных аккумуляторов. В частности, показано, что условия термической предобработки глюкозы в узком температурном диапазоне (200 ± 40°C) оказывают решающее влияние на морфологию, удельную поверхность, а также степень разупорядоченности и элементный состав поверхности неграфитизируемого углерода. Установлено, что минимизация удельной поверхности и степени разупорядоченности, уменьшение содержания примесных атомов позволяет повысить кулоновскую эффективность неграфитизируемого углерода до 89 %.
3. Показана практическая применимость полученного материала в качестве анодного материала натрий-ионного аккумулятора. Полная ячейка с катодным материалом состава Na₃V₂(PO₄)₃ продемонстрировала кулоновскую эффективность первого цикла около 86% при емкости в расчет на катодный материал 105 мАч г⁻¹. На 50-м цикле работы при плотности тока C/10 полная ячейка продемонстрировала емкость 94 мАч г⁻¹.
4. Установлено, что в ходе электрохимического окисления и восстановления неграфитизируемого углерода протекает ряд процессов, часть из которых отличается большим вкладом поверхностно-контролируемой реакции, а другая – диффузионным характером протекания заряда. Значительная доля поверхностно-контролируемого процесса приходится на часть зарядно-разрядной кривой, соответствующую *наклонному* участку (2 – 0.2 В отн. Na/Na⁺).

5. Подтверждена возможность (де)интеркаляции ионов натрия в межслоевое пространство неграфитизируемого углерода на двух основных участках зарядно-разрядной кривой. Предложена оригинальная модель взаимодействия ионов натрия с неграфитизируемым углеродом, «сорбция – интеркаляция – заполнение», на основе модели фуллереноподобных структур П. Харриса.

Список используемой литературы:

- [1] Saurel, D., Orayech, B., Xiao, B., Carriazo, D., Li, X., & Rojo, T. (2018). From charge storage mechanism to performance: a roadmap toward high specific energy sodium-ion batteries through carbon anode optimization. *Advanced Energy Materials*, 8(17), 1703268.
- [2] Morikawa, Y., Nishimura, S. I., Hashimoto, R. I., Ohnuma, M., & Yamada, A. (2020). Mechanism of sodium storage in hard carbon: an X-ray scattering analysis. *Advanced Energy Materials*, 10(3), 1903176.
- [3] Anji Reddy, M., Helen, M., Groß, A., Fichtner, M., & Euchner, H. (2018). Insight into sodium insertion and the storage mechanism in hard carbon. *ACS Energy Letters*, 3(12), 2851-2857.
- [4] Harris, P. J. (2013). Fullerene-like models for microporous carbon. *Journal of Materials Science*, 48(2), 565-577.

ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Научные статьи, опубликованные в журналах Scopus, WoS, RSCI, а также в изданиях, рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ имени М.В. Ломоносова по специальности:

- 1. Bobyleva Z.V., Drozhzhin O.A., Dosaev K.A., Kamiyama A., Ryazantsev S.V., Komaba S., and Antipov E.V. “Unveiling pseudocapacitive behavior of hard carbon anode materials for sodium-ion batteries.” *Electrochimica Acta* 354 (2020): 136647. Импакт-фактор (WoS) – 6.910. Доля участия – 35%.
- 2. Bobyleva Z.V., Apostolova, M.O., Lakienko, G.P., Alekseeva A.M., Drozhzhin O.A., and Antipov E.V. Features of the Synthesis of Functional Carbon Materials from Plant Carbohydrates. *Chem Technol Fuels Oils* 57, 871–875 (2022), Импакт-фактор (WoS) – 0.515. Доля участия – 40%.
- 3. Lakienko G.P.; Bobyleva Z.V.; Apostolova M.O.; Sultanova Y.V.; Dyakonov A.K.; Zakharkin M.V.; Sobolev N.A.; Alekseeva A.M.; Drozhzhin O.A.; Abakumov A.M.; Antipov E.V. Sosnowskyi hogweed-based hard carbons for sodium-ion batteries. *Batteries* 8.10, 131 (2022) Импакт-фактор (WoS) – 5.938. Доля участия – 33%.

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает глубокую признательность своим научным руководителям, профессору, д.х.н. Е.В. Антипову и к.х.н. О.А. Дрожжину, за всестороннюю поддержку, за полученный опыт, за слаженную работу, за вовлеченность. Автор признателен к.х.н. Алексеевой А.М. за научную дискуссию, критику и помощь в написании этого и не только этого текста.

Автор благодарен сотрудникам, аспирантам и студентам Лаборатории неорганической кристаллохимии и Лаборатории материалов для электрохимических процессов за обстоятельное обсуждение работы: лично сотрудникам к.х.н. С.Я. Истомину, к.х.н. А.В. Миронову, к.х.н. Ю.А. Великодному, к.х.н. Э.В. Жариковой, к.х.н. М.Г. Розовой, к.х.н. Н.Р. Хасановой, к.х.н. Р.В. Панину. Лично аспирантам и студентам: К.А. Досаеву, Т.И. Перфильевой, А.А. Курашкиной, М.В. Захаркину, М. Абдуллаеву, Д.С. Луценко, В.А. Шевченко, Р.Р. Самигуллину, Н.С. Буряку, М.О. Неструеву, А.П. Маренко, А.К. Дьяконову, Н. Ябланович за незабываемые трудовые будни.

Автор благодарен своим студентам Г.П. Лакиенко, М.О. Апостоловой, Я.В. Султановой, М.А. Фефелову, А.Р. Сафиуллиной, Д.В. Муравьеву за способность удивлять и удивляться. Автор благодарен сотрудникам Химического факультета Н.А. Соболеву, А.В. Кубарькову за помощь в экспериментальной деятельности. Автор благодарит сотрудников центра энергетических наук и технологий Сколтеха профессора А.М. Абакумова и С.В. Рязанцева за их помощь в проведении исследований и обсуждении полученных результатов. Автор считает важным выразить благодарность сотрудникам и студентам Токийского Научного Университета, а именно за плодотворную дискуссию профессору Шиничи Комабе и профессору Кей Куботе, а также за поддержку Адзусе Камияме. Автор выражает искреннюю благодарность А.С. Фатееву, Р.Р. Капаеву, А.А. Петрову, Н. С. Лучинину за помощь в поиске научного пути.

Автор отдельно благодарит своих близких и кота, чье участие и поддержка позволили состояться этой работе.