

На правах рукописи



Бобылёва Зоя Владимировна

**НЕГРАФИТИЗИРУЕМЫЙ УГЛЕРОД КАК АНОДНЫЙ МАТЕРИАЛ ДЛЯ
НАТРИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ**

1.4.15 – химия твердого тела

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Научные руководители:

в.н.с., к.х.н. Дрожжин Олег Андреевич

профессор, член-корреспондент РАН, д.х.н. Антипов Евгений Викторович

Оглавление

Список сокращений и условных обозначений	5
1 Введение	6
2 Литературный обзор	11
2.1 Натрий-ионные аккумуляторы как технология, альтернативная литий-ионным аккумуляторам.....	11
2.1.1 Принцип работы натрий-ионного аккумулятора	12
2.1.2 Катодные материалы	13
2.1.3 Электролит	14
2.1.4 Анодные материалы	15
2.2 Углеродные анодные материалы	16
2.2.1 Графит.....	18
2.2.2 Графитизируемый углерод	19
2.3 Неграфитизируемый углерод.....	20
2.3.1 Особенности структуры неграфитизируемого углерода	20
2.3.2 Синтез неграфитизируемого углерода	22
2.4 Электрохимические свойства неграфитизируемого углерода	27
2.4.1 Емкость и рабочий потенциал неграфитизируемого углерода	28
2.4.2 Кулоновская эффективность анодов в НИА.....	30
2.4.3 Модели механизмов электрохимического взаимодействия неграфитизируемого углерода с ионами Na^+	33
2.5 Заключение	45
3 Экспериментальная часть	46
3.1 Исходные реактивы	46
3.2 Синтез образцов неграфитизируемого углерода	46
3.2.1 Синтез образцов неграфитизируемого углерода из глюкозы	46
3.2.2 Синтез неграфитизируемого углерода из растительной биомассы	47
3.3 Методы исследования.....	48
3.3.1 Синхронный термический анализ.....	48

3.3.2	ИК-спектроскопия	48
3.3.3	Элементный анализ	48
3.3.4	Электрохимические методы исследования	48
3.3.5	Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ).....	49
3.3.6	Рентгеновская дифракция	49
3.3.7	Спектроскопия комбинационного рассеяния (КР).....	50
3.3.8	Рентгенофотоэлектронная спектроскопия (РФЭС).....	51
3.3.9	Низкотемпературная адсорбция азота	51
3.3.10	Малоугловое рентгеновское рассеяние (МУРР)	51
3.3.11	Сканирующая просвечивающая электронная микроскопия (СПЭМ).....	52
4	Результаты и обсуждение.....	54
4.1	Стадии карамелизации и карбонизации при получении неграфитизируемого углерода	54
4.1.1	Карамелизация глюкозы как первая стадия синтеза	54
4.1.2	Морфология неграфитизируемого углерода после карбонизации	56
4.1.3	Особенности процесса карбонизации карамелизованной глюкозы	58
4.2	Микроструктура неграфитизируемого углерода	61
4.2.1	Текстурные характеристики неграфитизируемого углерода	62
4.2.2	Степень разупорядоченности	64
4.2.3	Химический состав поверхности	66
4.3	Взаимосвязь «условия синтеза – морфология – микроструктура – электрохимические свойства»	68
4.3.1	Удельная емкость и кулоновская эффективность образцов неграфитизируемого углерода в полу- и полных ячейках	69
4.3.2	Зависимость электрохимических свойств от морфологии и микроструктуры неграфитизируемого углерода	73
4.4	Кинетика электрохимического взаимодействия неграфитизируемого углерода с ионами натрия.....	76

4.5	Исследование электрохимического взаимодействия неграфитизируемого углерода с ионами натрия	79
4.5.1	Порошковая рентгеновская дифракция <i>operando</i>	80
4.5.2	КР-спектроскопия <i>operando</i>	82
4.5.3	Малоугловое рассеяние <i>ex situ</i>	84
4.5.4	Сканирующая просвечивающей электронная микроскопия в дифференциальном фазовом контрасте <i>ex situ</i>	85
4.6	Модель внедрения ионов натрия в неграфитизируемый углерод.....	87
4.6.1	Особенности интеркаляции ионов натрия в межслоевое пространство неграфитизируемого углерода	88
4.6.2	Модель «сорбция–интеркаляция–заполнение» на основе модели фуллереноподобных структур П. Харриса	89
5	Выводы	92
6	Список литературы.....	93
7	Приложения к диссертации.....	109
7.1	Приложение А	109
7.2	Приложение Б.....	110
7.3	Приложение В.....	111
7.4	Приложение Г.....	112
8	Благодарности.....	113

Список сокращений и условных обозначений

ЛИА – литий-ионный аккумулятор

НИА – натрий-ионный аккумулятор

СТА – синхронный термический анализ

ИК-спектроскопия – инфракрасная спектроскопия

СПЭМ-ДФК – сканирующая просвечивающая электронная микроскопия в дифференциальном фазовом контрасте

МУРР – малоугловое рентгеновское рассеяние

КР-спектроскопия – спектроскопия комбинационного рассеяния

РФЭС – рентгенофотоэлектронная спектроскопия

Метод БЭТ – метод Брунауэра-Эммета-Теллера

SEI – solid-electrolyte interface

ЛВА – линейная вольтамперометрия

1 Введение

Непрерывный рост энергопотребления обуславливает развитие технологий запасания 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 этого, 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 электрода, 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. Во всех опубликованных работах вклад автора был определяющим.

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 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 112 страницах, включая 4 приложения, 47 иллюстраций, 3 таблицы, список цитированной литературы из 216 источников.

2 Литературный обзор

2.1 Натрий-ионные аккумуляторы как технология, альтернативная литий-ионным аккумуляторам

В 1974 году Стенли Уиттингемом была опубликована статья о возможности интеркаляции различных ионов металлов и иона аммония в структуру слоистых дисульфидов переходных металлов [1]. Уже спустя два года, в 1976 году, этот же автор заявил о создании нового типа аккумуляторов, в которых осуществляется обратимая электрохимическая реакция между слоистым дисульфидом титана TiS_2 и металлическим литием [2]. Данное открытие стало отправной точкой в развитии литий-ионных аккумуляторов (ЛИА), а поиском потенциальных катодных, анодных материалов и электролитов занялось большое количество научных групп. Группа ученых под руководством Джона Гуденафа в 1980 году заявила о применении слоистого кобальтита лития в качестве катодного материала для ЛИА [3].

Металлический литий как анод ЛИА не отвечал требованиям безопасности в связи с ростом литиевых вискерсов, которые приводили к короткому замыканию и воспламенению аккумулятора. В связи с этим в качестве анодов начали рассматривать другие материалы, в структуру которых могли обратимо внедряться ионы лития – этот механизм взаимодействия называют интеркаляционным. К интеркаляционным анодам относятся и углеродные материалы, а именно графит или графитизируемый углерод, активное изучение которых также приходится на 1980-е годы [4,5]. В 1987 году Акира Ёшино, научный сотрудник японской компании Asahi Kasei, запатентовал прототип литий-ионного аккумулятора, где в качестве катодного материала использовался кобальтит лития, анодного материала – углеродное волокно (графитизируемый тип углерода), а электролита – раствор соли лития в органических карбонатах [6]. Впоследствии состав электролита, а также состав и структура катодного и анодного материала постепенно менялись, не говоря уже о внешнем виде аккумуляторов. Авторы изобретения, Стенли Уиттингем, Джон Гуденаф и Акира Ёшино, получили Нобелевскую премию по химии [7]. На данный момент технология ЛИА доминирует на рынке портативных и других малогабаритных электрических устройств. Однако если рассматривать крупногабаритные применения, как, например, стационарное хранение энергии, технология ЛИА не будет отвечать одному из самых главных требований, а именно невысокой стоимости. В качестве аналога, который может хотя бы отчасти решить проблему цены аккумуляторов, при этом сохраняя все преимущества данной электрохимической системы (высокую плотность энергии, хорошую

циклируемость, низкий саморазряд и т.д.), в первую очередь рассматривают натрий-ионные аккумуляторы (НИА).

Возможность обратимой интеркаляции ионов Na^+ в структуру неорганических материалов известна, как и для литиевой системы, с 1980-х годов. Тем не менее, технология НИА не привлекала достаточного внимания вплоть до 2010-х годов, когда возрастание цены на источники лития стало очевидным, что потребовало от научного и технологического сообщества найти аналог литий-ионной системе.

Натрий является одним из самых распространенным элементов в земной коре, а его мировые запасы рассредоточены по всей планете – в отличие от лития. В настоящее время уже несколько стартапов и компаний занимаются разработкой натрий-ионных аккумуляторов, среди них: стартапы Faradion (Великобритания), Natron Energy (США), Tiamat (Франция), Altris (Швеция), HiNa Battery (Китай), компания CATL (Китай) и другие.

Натрий-ионный аккумулятор работает по тому же принципу, что и литий-ионный аккумулятор. Переход с одной технологии на другую сопровождается рядом положительных изменений, как, например, заменой медной фольги на более доступную по цене алюминиевую фольгу. Однако существует ряд научных и технологических вопросов в разработке НИА, которые только предстоит решить. Одним из основных является поиск анодного материала с удовлетворительными электрохимическими характеристиками и способов его получения. Данная диссертация посвящена именно этому актуальному вопросу.

2.1.1 Принцип работы натрий-ионного аккумулятора

Принцип работы натрий-ионного аккумулятора заключается в обратимой электрохимической реакции, где носителем заряда являются ионы натрия, которые изначально находятся в структуре катодного материала (Рисунок 1). В ходе заряда аккумулятора ионы натрия мигрируют к анодному материалу, где происходит реакция восстановления, а компенсация заряда на катодном материале происходит за счет окисления переходного металла в его структуре. При разряде аккумулятора происходят обратные процессы.

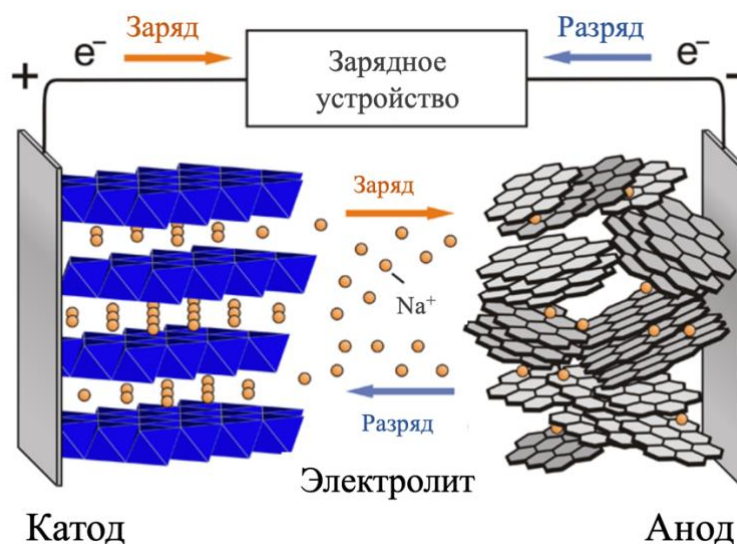


Рисунок 1. Схематическое представление натрий-ионного аккумулятора [8].

2.1.2 Катодные материалы

В ходе заряда-разряда аккумулятора в структуре катодного материала происходят химические превращения, которые заключаются в де(интеркаляции) ионов натрия и окислении-восстановлении электрохимически активного иона переходного металла. Катодный материал, а именно его состав и структура, определяют такие важнейшие характеристики аккумулятора, как электрохимическую емкость и рабочее напряжение. Помимо высокой емкости и высокого рабочего потенциала, катодные материалы должны отличаться высокой электропроводностью, скоростью диффузии, а также стабильной циклируемостью в широком диапазоне температур.

Обширные знания, полученные в ходе разработки ЛИА, способствуют достаточно активному и результативному поиску катодных материалов для НИА. Наиболее изученными и перспективными кандидатами на роль катодных материалов являются слоистые оксиды [9] (где натрий заполняет либо октаэдрические (O3), либо призматические пустоты (P2)), полианионные соединения (фосфаты [10,11], пирофосфаты [12], и фторидофосфаты [13]) и аналоги берлинской лазури [14,15]. Основные электрохимические характеристики катодных материалов в зависимости от класса и состава представлены на рисунке 2.

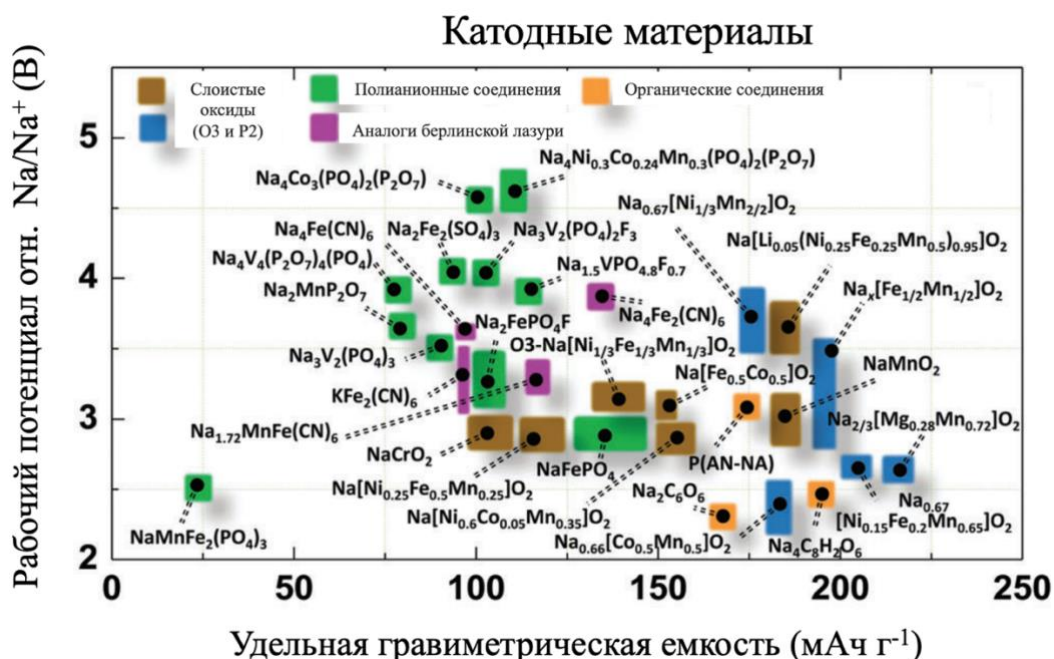


Рисунок 2. Базовые электрохимические характеристики катодных материалов НИА [13].

2.1.3 Электролит

Основными электролитами НИА являются растворы солей в неводных органических растворителях, преимущественно карбонатов и эфиров [16,17]. Для натрий-ионных систем в качестве солей используют перхлорат (NaClO_4), гексафторфосфат (NaPF_6), бистрифторсульфонилимид натрия ($\text{NaN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, NaTFSI), дифтор(оксалато)борат натрия (NaDFOB) и другие соли. Среди органических карбонатов стандартными растворителями для солей являются этиленкарбонат (ЭК), пропиленкарбонат (ПК) и их бинарные смеси, а также бинарные смеси ЭК с диэтилкарбонатом (ДЕК) и диметилкарбонатом (ДМК) и другие сочетания. В качестве органических эфиров наиболее востребован класс глимов. Стоит отметить и использование таких добавок в электролитах, как фторэтиленкарбонат (ФЕК), виниленкарбонат (ВК) и другие.

Состав электролита – соли и растворители – определяет состав пассивирующего слоя, который образуется в ходе разложения электролита на поверхности анодного материала. Такой слой защищает материал анода и электролита от деградации и, как следствие, влияет на стабильность аккумулятора при циклировании. От его состава, толщины и реакционной способности зависит также кулоновская эффективность анодов.

2.1.4 Анодные материалы

Анодные материалы для натрий-ионных аккумуляторов отличаются своим разнообразием как по химическому составу, так и по типу электрохимической реакции, реализуемой в ходе заряда-разряда аккумулятора. Запасание энергии в анодных материалах может осуществляться не только с помощью реакции интеркаляции, но также конверсионной реакции и реакции сплавообразования. Для анодных материалов НИА может быть также характерно поверхностно-контролируемое или псевдоемкостное накопление заряда. Стоит отметить, что нередко механизм запасаения энергии может состоять из комбинации упомянутых выше реакций (Рисунок 3, 4а).

К анодным материалам предъявляется широкий список требований. Они должны обладать высокой электрохимической емкостью и кулоновской эффективностью, а также иметь низкий рабочий потенциал. Анодные материалы должны отличаться низкой степенью саморазряда и объемного расширения, а также высокой электропроводностью. Более подробная зависимость электрохимических характеристик анодных материалов от состава и механизм запасаения энергии представлена на Рисунке 4б.

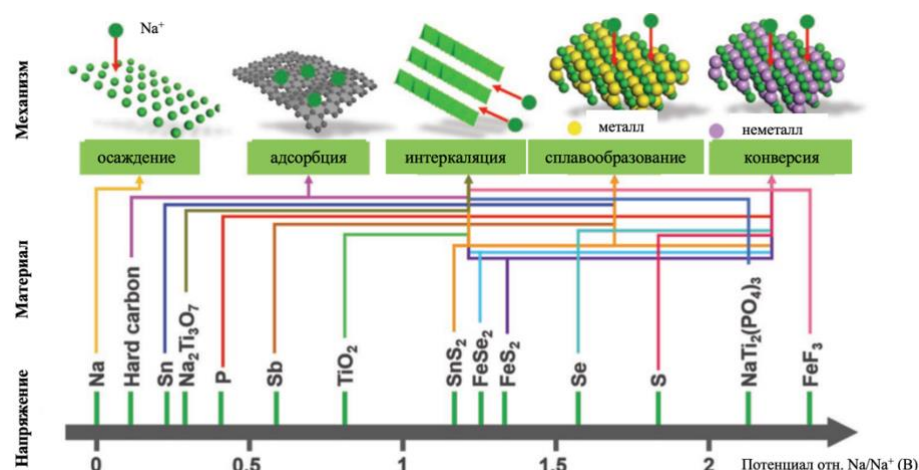
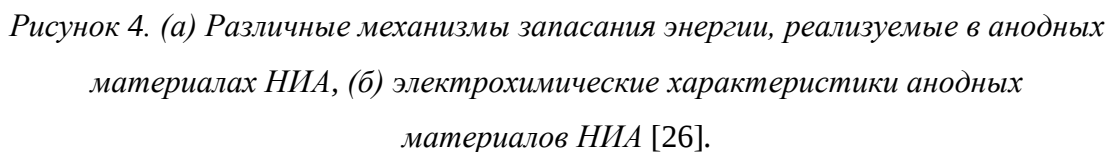


Рисунок 3. Разновидности анодных материалов НИА, а также их рабочий потенциал и механизм электрохимического взаимодействия [18].

К материалам, где реализуются реакции (де)интеркаляции в НИА, относятся некоторые модификации диоксида титана (TiO_2) [19–21], а также титанаты натрия [22] ($\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$) и некоторые полианионные соединения [18], например $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ со структурой NASICON (Рисунок 3). Эти соединения отличаются стабильным циклированием на высоких плотностях тока (вплоть до $\sim 10\text{C}$) и малой степенью объемного расширения. Однако емкость данных материалов в среднем достигает не более 200 мАч г^{-1} (Рисунок 4б).



2.2 Углеродные анодные материалы

Среди многообразия углеродных аллотропных модификаций в качестве анодных материалов рассматриваются в основном углеродные материалы с преимущественно sp^2

гибридизацией [27]. К такому классу относятся графит и материалы, близкие по своей структуре к графиту. В зависимости от способности к графитизации различают графитизируемый и неграфитизируемый углерод. В англоязычной литературе для данных материалов распространены названия «soft» и «hard» carbon в связи с разницей в их механических свойствах, поэтому можно также встретить и прямые переводы данных терминов, «мягкий» и «твердый» углерод. В то же время будет правильным сразу сделать замечание о том, что нередко под терминами «мягкий» и «твердый» углерод подразумеваются классы материалов.

Графитизируемый и неграфитизируемый углерод отличаются, в первую очередь, их степенью упорядоченности по сравнению с графитом (Рисунок 5а). Неграфитизируемый углерод – более аморфный материал, особенностью которого является микропористость (диаметр пор < 2 нм) (Рисунок 5б). Схематичное изображение микроструктуры этих материалов представлено на Рисунке 5б.

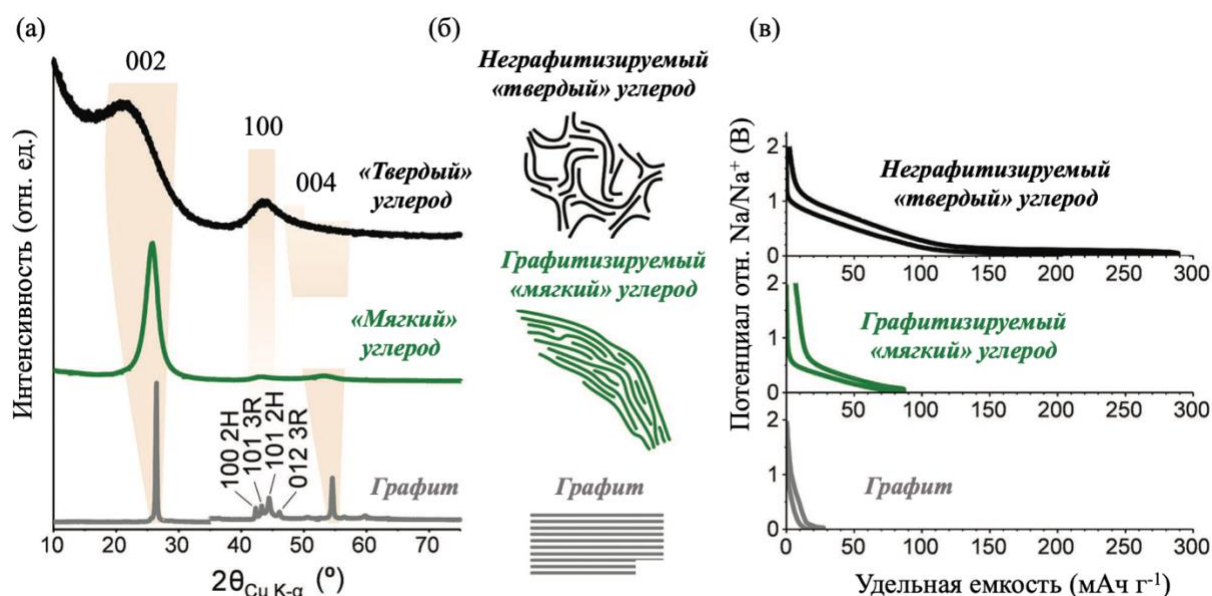


Рисунок 5. (а) Рентгенограммы, (б) микроструктурные модели и (в) гальваностатические кривые графита, графитизируемого и неграфитизируемого углерода [27].

При переходе от графита к наиболее аморфной форме углерода, неграфитизируемому углероду, электрохимические характеристики данных материалов в НИА кардинально меняются (Рисунок 5в) [28]. Емкость графита не превышает 30 мАч г^{-1} в связи с тем, что ионы натрия практически не внедряются в его структуру, микропористость отсутствует, а площадь поверхности мала, что исключает наличие вклада псевдоемкости. Уменьшение упорядоченности системы способствует повышению емкости. Графитизируемый углерод способен демонстрировать емкости до 100 мАч г^{-1} или выше, если высокая площадь

поверхности материала обуславливает наличие заметного вклада адсорбционных процессов. Наибольшую же емкость демонстрирует неграфитизируемый углерод: емкость данного материала в среднем составляет $\sim 250 \text{ мАч г}^{-1}$, при этом рекордные величины растут из года в год и на данный момент составляют 480 мАч г^{-1} [29,30]. Как будет показано ниже, уникальные свойства неграфитизируемого углерода обуславливаются наличием нескольких типов взаимодействия материала с ионами натрия, что во многом и способствует достижению этих показателей.

В этом разделе будет более подробно рассмотрены электрохимические свойства углеродных материалов, способных к графитизации, а в разделе 2.3 и 2.4 – неграфитизируемого углерода.

2.2.1 Графит

Графит – аллотропная модификация углерода со слоистой структурой, где атомы углерода в слое находятся полностью в sp^2 -гибридизованном состоянии. Графит является одним из самых распространенных материалов в ЛИА, его теоретическая емкость составляет 372 мАч г^{-1} , что эквивалентно интеркаляции ионов Li^+ до состава LiC_6 [31,32]. В случае НИА графит демонстрирует крайне низкие емкости (до 30 мАч г^{-1}), так как в ходе интеркаляции ионов натрия образуются только соединения составов NaC_{48} , NaC_{64} и NaC_{80} [33–36], тогда как более обогащенные по натрию интеркаляты термодинамически не стабильны (Рисунок 6а).

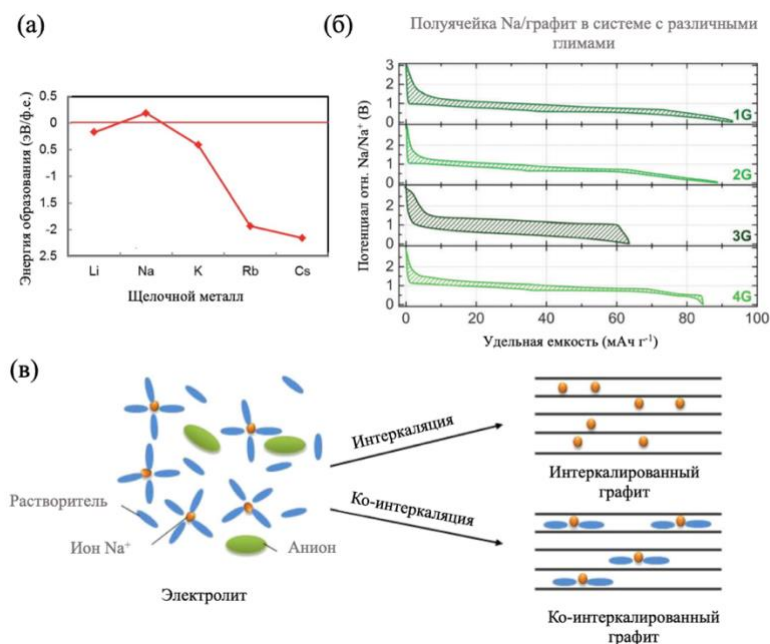


Рисунок 6. (а) Энергии образования интеркалятов состава XC_6 , где X – щелочные металлы [37], (б) гальваностатические кривые для графита в НИА в электролитах на основе различных глимов [38], (в) механизм ко-интеркаляции ионов Na^+ в графит [39].

В ряде публикаций демонстрируется интеркаляция в межслоевое пространство графита ионов натрия, окруженных сольватной оболочкой (так называемая ко-интеркаляция) (Рисунок 6б-в). Для этого используются специальные электролиты, где в качестве растворителей выступают глимы – диметилвые эфиры гликолей с общей формулой $\text{CH}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n\text{CH}_3$ ($n = 1-4$) [40]. В случае использования таких электролитов графит способен демонстрировать обратимые емкости около 100 мАч/г при рабочем потенциале > 0.5 В отн. Na/Na^+ [41]. Ко-интеркаляция подразумевает большее объемное расширение графита (до 346%), что является сложной технологической проблемой для практической реализации этого процесса [42].

2.2.2 Графитизируемый углерод

Графитизируемые углеродные материалы (в англоязычной литературе *soft carbon*) активно исследуются как анодные материалы для НИА. Для получения графитизируемого углерода используют полимеры (поливинилхлорид, полиэтилен и другие) [43–46], продукты нефтепереработки и угольной промышленности [47]. Используемые прекурсоры способны графитизироваться при температурах выше 1000°C в инертной среде, поэтому, как правило, синтез графитизируемого углерода проводят до 900 °C.

Впервые об обратимой интеркаляции катионов натрия в *soft carbon* стало известно из исследований Дозффа, где нефтяной кокс и ацетиленовая сажа продемонстрировали емкость от 70 до 130 мАч г⁻¹ [48]. На данный момент средние величины емкости материалов графитизируемого типа в случае НИА находятся в пределах 200–250 мАч г⁻¹ с кулоновской эффективностью около 70% на первом цикле (Рисунок 7а) [27,43]. Стоит отметить одно из главных преимуществ графитизируемого углерода – это его способность работать с минимальным процентом потери емкости даже при больших плотностях тока ($>1\text{C}$) (Рисунок 7б).

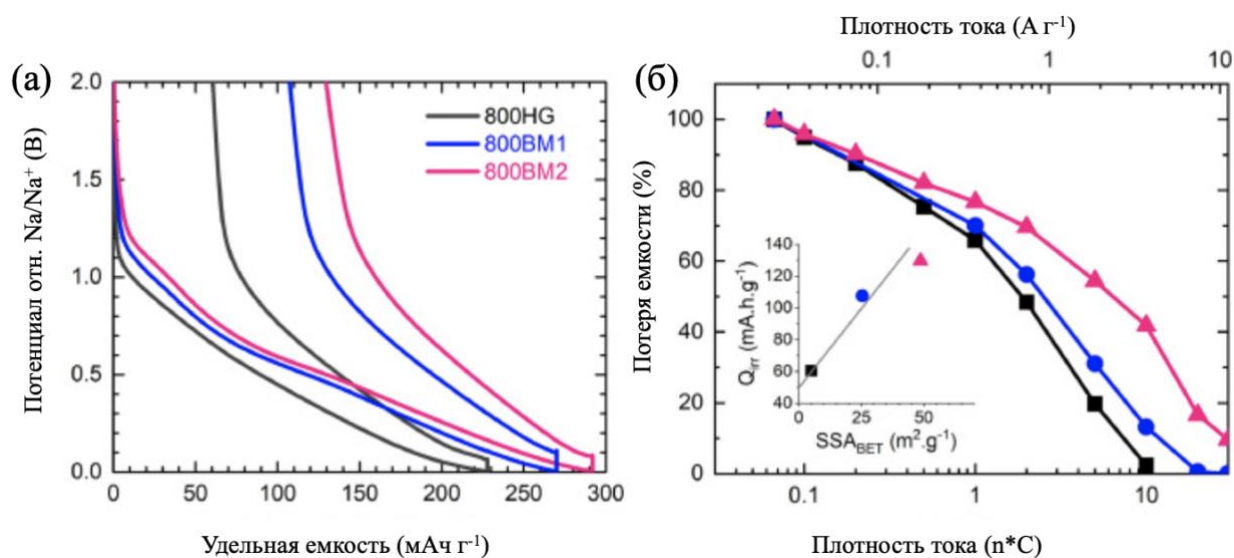


Рисунок 7. (а) Гальваностатические кривые для образцов графитизируемого углерода в НИА, где 800HG – образец получен при 800 °С в инертной атмосфере и помолот в ступке, обозначения BM1 и BM2 означают помол в планетарной мельнице в течение 2 и 4 часов, (б) электрохимические характеристики образцов (плотность тока и зависимости необратимой емкости от удельной площади поверхности) [43].

2.3 Неграфитизируемый углерод

Неграфитизируемый углерод или «твердый углерод» является одним из самых перспективных анодов НИА, так как он сочетает в себе ряд наиболее важных преимуществ: простоту синтеза, низкую стоимость прекурсоров, высокую электрохимическую емкость ($> 250 \text{ mAh g}^{-1}$). Этот раздел посвящен микроструктуре неграфитизируемого углерода, а также его синтезу.

2.3.1 Особенности структуры неграфитизируемого углерода

Под понятием «неграфитизируемый углерод» подразумеваются углеродные материалы, которые не графитизируются посредством отжига при высоких температурах в инертной среде, вплоть до 3000°C. Образцы неграфитизируемого углерода обладают разупорядоченной структурой, чем отличаются от графитизируемого углерода, ровные углеродные слои которого имеют преимущественную ориентацию [49,50] (Рисунок 8а). Если графитизируемый углерод при высокотемпературном отжиге постепенно приобретает структуру графита, то в случае с неграфитизируемым углеродом «финальной» формой является стеклоуглерод [51]. Именно поэтому многие исследования макро- и

микроструктуры неграфитизируемого углерода тесно переплетаются с исследованиями, посвященными стеклоуглероду [52,53].

Одна из первых моделей неграфитизируемого углерода была предложена Розалин Франклин в 1951 г. (рисунок 8б) [54,55]. Согласно этой модели, неграфитизируемый углерод представляет собой совокупность хаотично расположенных кристаллитов (доменов), состоящих из нескольких атомных плоскостей графита (4 – 6 слоев) с латеральным размером порядка 40 Å. Домены, в свою очередь, имеют поперечные связи. Пространство между этими доменами обуславливает наличие микропористости в материале.

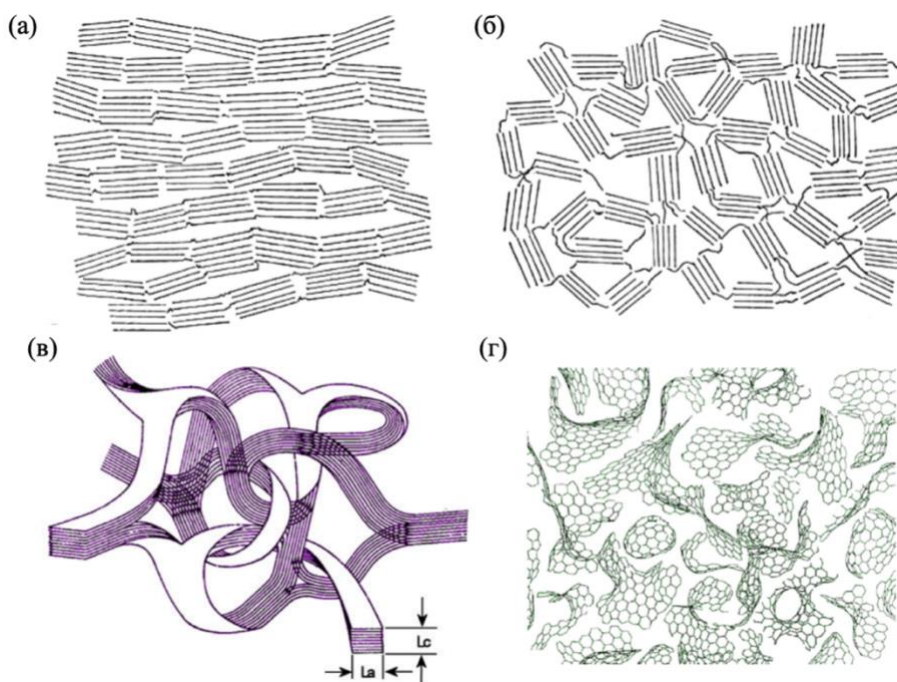


Рисунок 8. Модель микроструктуры (а) графитизируемого и (б) неграфитизируемого углерода, предложенные Р. Франклин в 1951 году [54,55], (в) модель микроструктуры неграфитизируемого углерода Дженкинса (1972 г.) [56] (г) модель Харриса (1997 г.) [57].

Позднее было предположено (Модель Дженкинса, 1972 г.), что неграфитизируемый углерод состоит из спутанных графитовых лент [56]. В соответствии с этой моделью материал состоит из беспорядочно ориентированных, изотропных и взаимосвязанных скрученных микрофибрилл с большой концентрацией пустот и, следовательно, меньшей плотностью материала, чем у графита: $\sim 1,5$ против $2,3 \text{ г см}^{-3}$ соответственно.

Новый подход к структуре неграфитизируемого углерода основан на модели П. Харриса (1997 г.), создание которой было связано с активным изучением фуллереноподобных структур [57–59]. Согласно этой модели, неграфитизируемый углерод

состоит из фрагментов изогнутых графеноподобных слоев, содержащих пяти-, шести- и семичленные кольца (Рисунок 8г).

На данный момент теоретические исследования с привлечением машинного обучения помогли значительно упростить моделирование микроструктуры аморфного неграфитизируемого углерода (Рисунок 9). В работах [60,61] представлена зависимость плотности неграфитизируемого углерода от диаметра микропор – большая плотность материала характерна для материалов с меньшим диаметром микропор. При этом в работе [60] было отмечено, что пяти- и семичленные кольца являются неотъемлемыми в микроструктуре аморфного углерода, но пятичленные фрагменты с большой вероятностью встречаются чаще, чем семичленные или другие, более редкие разновидности дефектов в графеноподобном слое.

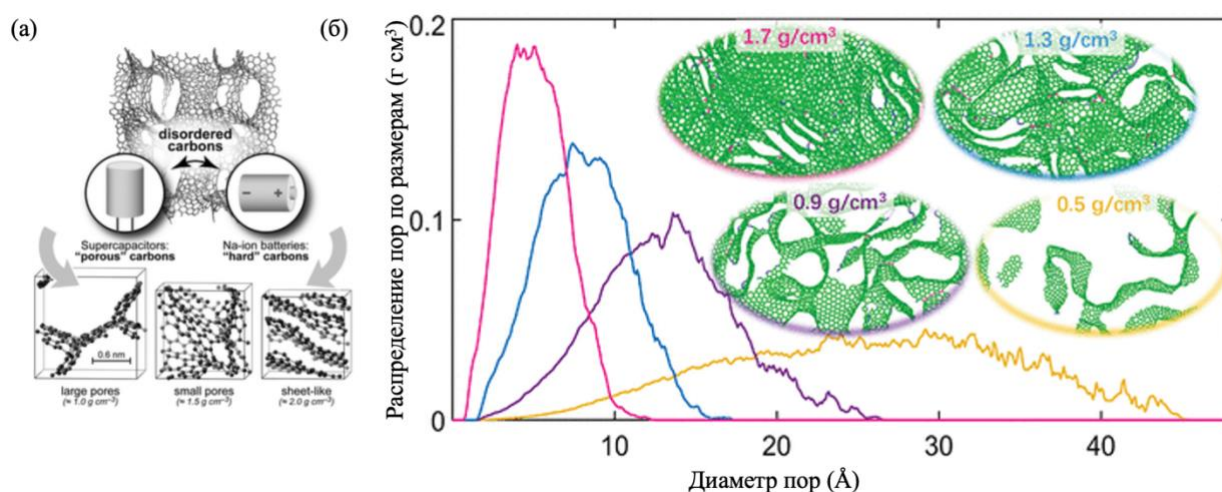


Рисунок 9. моделирование микроструктур аморфных углеродных материалов (а) их возможное применение [61]; (б) зависимость плотности углерода от диаметра микропор [60].

Строение неграфитизируемого углерода остается актуальным вопросом, а установление особенности микроструктуры принципиально важно для исследования механизмов (де)интеркаляции ионов металла в структуру аморфных материалов.

2.3.2 Синтез неграфитизируемого углерода

Неграфитизируемый углерод получают с помощью высокотемпературного отжига (пиролиза) органического сырья в инертной атмосфере. Процесс получения неграфитизируемого углерода можно разделить на две или три стадии: предобработка прекурсора, высокотемпературный отжиг продукта предобработки (или необработанного прекурсора), и постобработка неграфитизируемого углерода [28].

Прекурсоры, наиболее часто используемые для получения неграфитизированного углерода, можно условно разделить на сахара [62–65], включая целлюлозу [66–68], и полимеры, например, ПАН (полиакрилонитрил) [69], фенольные смолы [70–72], лигнин [73–75]. Поскольку неграфитизируемый углерод вызывает живой промышленный интерес, сегодня также разрабатывается ряд «экодружественных» технологий его получения из дешевых исходных материалов, которые можно отнести к биомассе [76–80].

Определяющими моментами в выборе прекурсора являются его распространенность в регионе, стоимость, а также выход и качество получаемого неграфитизируемого углерода. Авторы в [81] отметили высокий выход (50%) продукта из фенолформальдегидной смолы в сравнении с лигнином и микрокристаллической целлюлозой. Также высокий выход продукта (40% – 67%) характерен для неграфитизируемого углерода из полиакрилонитрила (ПАН) [69]. В работе [77] биомасса рассматривается как недорогой прекурсор для получения неграфитизируемого углерода, однако сообщается о низком выходе неграфитизируемого углерода из биомассы и различных сахаров (до 10%) за исключением лигнина (до 50%).

Первая стадия синтеза неграфитизируемого углерода, как правило, представляет собой предварительную термообработку прекурсора на воздухе при температурах выше 100 °C. Основными задачами предобработки является дегидратация прекурсора и создание нужной морфологии. Для сахаров такая предобработка называется карамелизацией – процесс, известный в пищевой промышленности [82,83]. Помимо отжига на воздухе, предобработку проводят также и в гидро-, сольвотермальных, а также микроволновых гидротермальных условиях [84–86]. Проведение карбонизации в гидро- и сольвотермальных условиях позволяет получить микро- или наночастицы сферической формы. И карамелизация, и карбонизация в гидро- и сольвотермальных условиях представляют собой комплексные процессы, включающие несколько стадий. В ходе карамелизации осуществляется преобразование сахаров, которые теряют свою кристаллическую структуру с образованием твердых аморфных соединений с различным соотношением углерода к водороду и кислороду (C:H:O). В ходе гидро- и сольвотермальной карбонизации сахара подвергаются гидролизу с образованием моносахаридов, которые впоследствии претерпевают дегидратацию, конденсацию и последующие реакции уплотнения с образованием как жидких продуктов, так и твердого продукта, богатого углеродом [87,88]. Предполагаемое строение такого твердого продукта продемонстрировано на Рисунке 10.

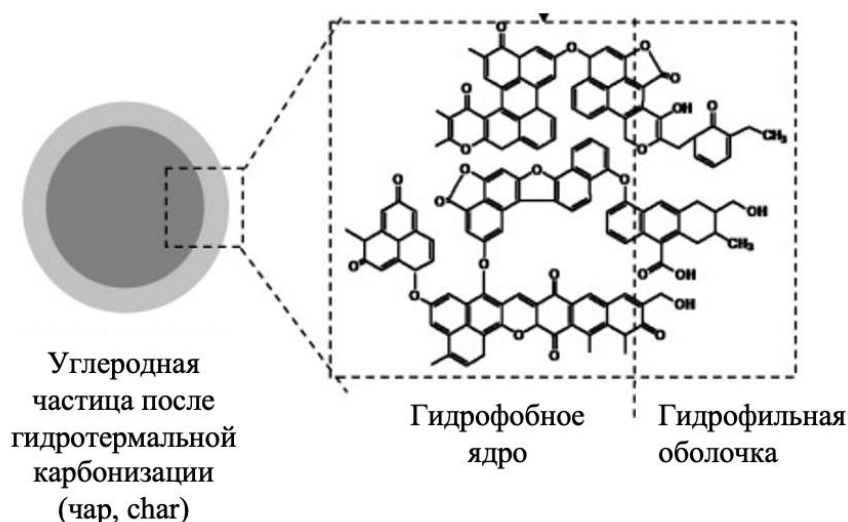


Рисунок 10. Предполагаемое строение углеродной частицы после предобработки с помощью гидротермальной карбонизации [87].

Предобработка не является обязательной стадией, однако предварительное удаление воды перед пиролизом способствует получению материала с более низкой удельной поверхностью и видоизмененной микроструктурой, что, как правило, улучшает кулоновскую эффективность при электрохимическом циклировании, а также повышает объемную плотность энергии в материале (Рисунок 11). Для точного выбора температуры предварительной обработки чаще всего проводят предварительное исследование прекурсора с помощью термогравиметрического анализа.

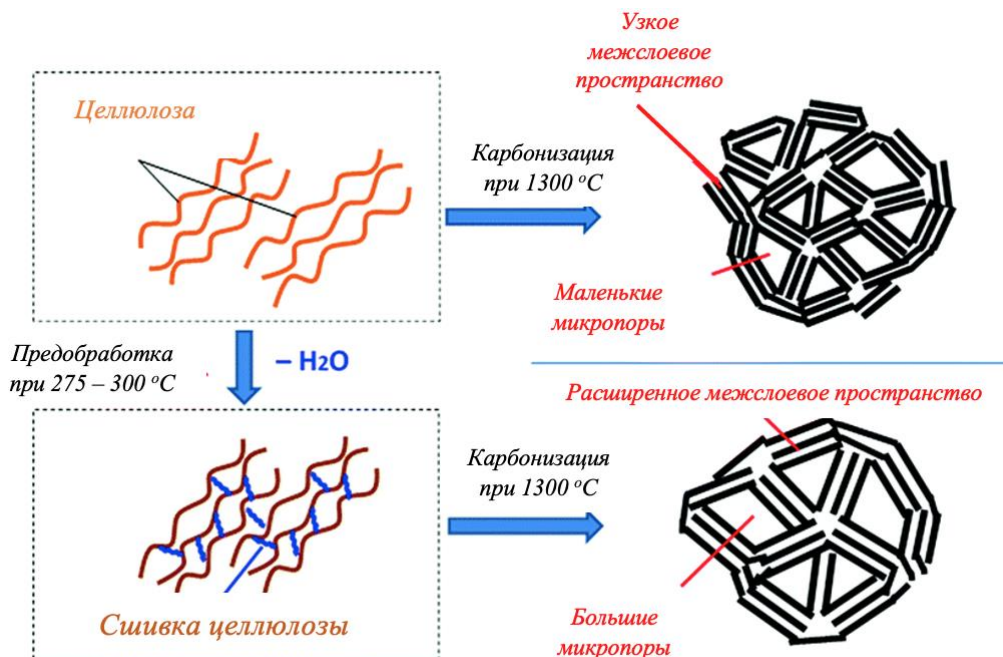


Рисунок 11. Влияние предобработки целлюлозы на воздухе на микроструктуру неграфитизируемого углерода [66].

Предобработка проводится также и для удаления примесей, содержащих в своем составе калий (K), кальций (Ca), магний (Mg), кремний (Si), которые встречаются в биомассах. Промывка водой или растворами кислот позволяет удалить примеси и оказывает положительное влияние на электрохимические характеристики неграфитизируемых углеродов из биомасс [89,90].

Определяющей стадией синтеза неграфитизируемого углерода является пиролиз – высокотемпературный отжиг (от 500°C до 2600°C) в инертной атмосфере аргона, азота или под вакуумом. В ходе этой стадии из прекурсора или уже предобработанного углеродсодержащего продукта удаляются оставшиеся функциональные группы. С повышением температуры соотношение количества углерода к кислороду и другим гетероатомам значительно увеличивается (Рисунок 12).

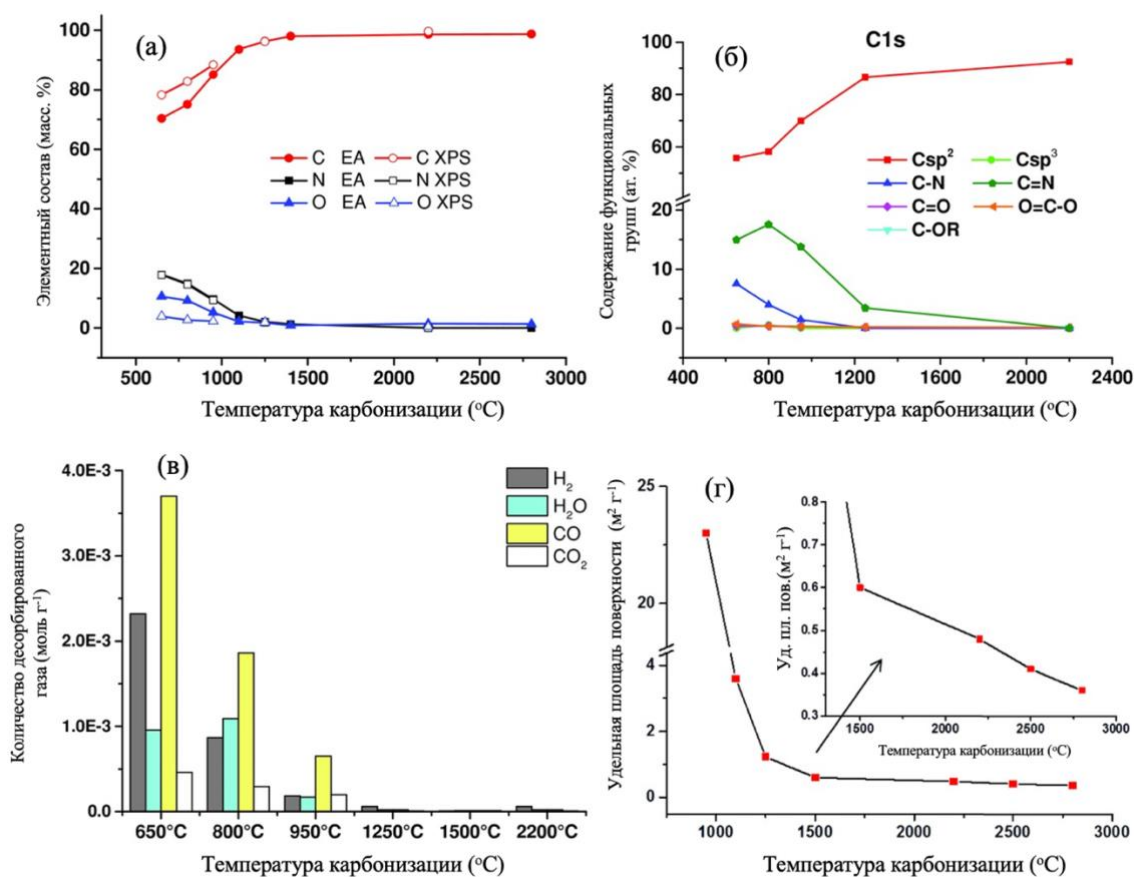


Рисунок 12. (а) элементный состав неграфитизируемого углерода, (б) характеристика функциональных групп, (в) продукты десорбции (определенные методом температурнопрограммированной десорбции с масс-спектрометрическим анализом), (г) удельная площадь поверхности в зависимости от температуры карбонизации неграфитизируемого углерода [69].

Температуры отжига до 1000 °С не позволяют полностью удалить гетероатомы (Рисунок 12 б,в), что влияет на электрохимическое поведение материала, так как ионы натрия способны взаимодействовать с гетероатомными функциональными группами. Однако процесс такого взаимодействия чаще всего необратимый, поэтому повышение температуры способствует улучшению электрохимических характеристик.

Существует множество исследований, подтверждающих наличие взаимосвязи между электрохимической емкостью и кулоновской эффективностью анодного материала и температурой пиролиза для различных прекурсоров [65,91–93]. При этом зависимость электрохимических характеристик анода от температуры пиролиза отнюдь не прямая – например, максимальную емкость для НИА удастся получить в диапазоне температур отжига неграфитизируемого углерода 1300 °С – 1500 °С, а при дальнейшем увеличении температуры емкость начинает снижаться. Природа этого процесса и возможные причины уменьшения емкости будут рассмотрены ниже.

Стоит отметить, что хотя использование температур отжига в 1300 – 1500 °С и приводит к получению материалов с хорошими электрохимическими свойствами, предпринимаются попытки снизить их до 900 °С, чтобы уменьшить энергетические затраты на производство материала [94]. Проблемы, связанные с наличием гетероатомов и высокой площадью поверхности таких материалов, решаются с помощью более сложной предобработки прекурсора, а также дегидрирующих агентов, способствующих более интенсивному удалению воды из прекурсоров [95].

В стадию постобработки неграфитизируемого углерода входит помол в шаровой мельнице, очистка материала от механических примесей, а также дополнительная сушка с целью удаления сорбированной на поверхности углерода воды перед приготовлением электродной пасты.

Существуют и другие, менее распространенные, методики синтеза неграфитизируемого углерода, такие как плазмохимический синтез, который заключается в разложении легких углеводородов (например, ксилена) в плазме, и лазерная абляция углеродных волокон [96]. К другому виду предобработки или синтеза можно отнести темплатный синтез, распространенный для получения пористых углеродных материалов. В качестве матрицы (темплата) могут выступать цеолиты [97], кремнезем [98], оксид магния [29]. После карбонизации смеси темплата и прекурсора темплат вымывается с помощью растворов щелочей и плавиковой или соляной кислот. Для уменьшения удельной поверхности полученный после промывки углеродный материал подвергают повторной карбонизации.

Помимо максимально полного удаления гетероатомов из неграфитизируемого углерода, существует другое направление исследований, преследующее противоположную цель – найти способ управления свойствами материалов путем направленного внедрения тех или иных атомов в структуру углерода, и обеспечить обратимый характер взаимодействия катионов натрия/калия с такими дефектами. Основными допантами являются азот (N)[99–101], сера (S)[102,103], фосфор (P)[104] и бор (B)[105,106]. Для получения допированных неграфитизируемых углеродов используют специальные прекурсоры, в состав которых уже входят необходимые гетероатомы. Например, для получения допированных азотом углеродных материалов используют в качестве прекурсоров полимеры полианилин (ПАНИ)[107] и полипиррол (ПП)[108,109]. Также процесс допирования может проводиться с помощью карбонизации прекурсора в смеси с источником гетероатомов или с помощью отжига в инертной атмосфере с добавлением газов, содержащих нужные гетероатомы [110]. Интерес также вызывает ко-допирование, то есть одновременное допирование неграфитизируемого углеродного материала несколькими гетероатомами [111–114].

2.4 Электрохимические свойства неграфитизируемого углерода

Многообразие прекурсоров и условий синтеза, о котором упомянуто выше, значительно усложняет сравнение электрохимических характеристик неграфитизируемых углеродов. В обзоре 2018 года проведен статистический анализ электрохимических характеристик для различных углеродных материалов в зависимости от типа материала (графит, графитизируемый углерод, различные неграфитизируемые углероды и т.д.), плотности тока заряда/разряда и других параметров процесса циклирования [28]. Авторами было выдвинуто предположение о существовании предела удельной электрохимической емкости, которую можно достичь для неграфитизируемого углерода (Рисунок 13). Экспериментальные результаты, собранные в статистическом анализе, подкреплены теоретическими расчетами, где показано, что теоретическая емкость неграфитизируемого углерода находится в пределах $300 - 400 \text{ мАч г}^{-1}$ для НИА [115]. Емкости около 300 мАч/г и выше были продемонстрированы для углеродных материалов, полученных из различных прекурсоров: сахарозы [63,116], целлюлозы [66,117], фенольной смолы [71,118], продуктов биомассы [76]. Ниже будут рассмотрены основные факторы, влияющие на емкость и другие электрохимические характеристики материалов на основе неграфитизируемого углерода, а

также механизмы, лежащие в основе электрохимических реакций этого материала с щелочными катионами.

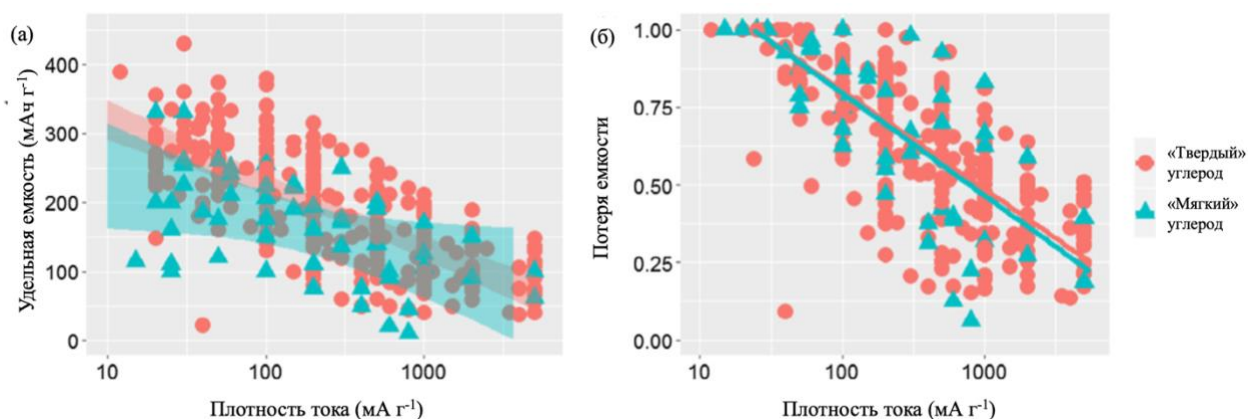


Рисунок 13. Результаты статистического анализа, представленного в [28]:

(а) зависимость удельной емкости и (б) потери емкости графитизируемого и неграфитизируемого углерода от плотности тока.

2.4.1 Емкость и рабочий потенциал неграфитизируемого углерода

Емкость и рабочий потенциал анодов, как правило, определяют по данным их гальваностатического циклирования в полуячейках, где противоэлектродом выступает металлический электрод как «бесконечный» источник ионов металла. Типичную зарядную кривую для неграфитизируемого углерода в полуячейке с натриевым противоэлектродом можно разделить на два наиболее различных участка – наклонный участок (sloping/slope region) до ~ 100 мВ отн. Na/Na^+ и последующий более пологий участок (в литературе обозначается как plateau region – плато, квази-плато или псевдоплато) от ~ 100 мВ до 0 мВ отн. Na/Na^+ (аналогично рисунку 14). Величины емкостей, которые приходятся на оба участка, как правило, анализируются с точки зрения влияния на них характеристик материала: межслоевого расстояния d_{002} , степени упорядоченности, удельной поверхности, пористости, концентрации дефектов и присутствия гетероатомов.

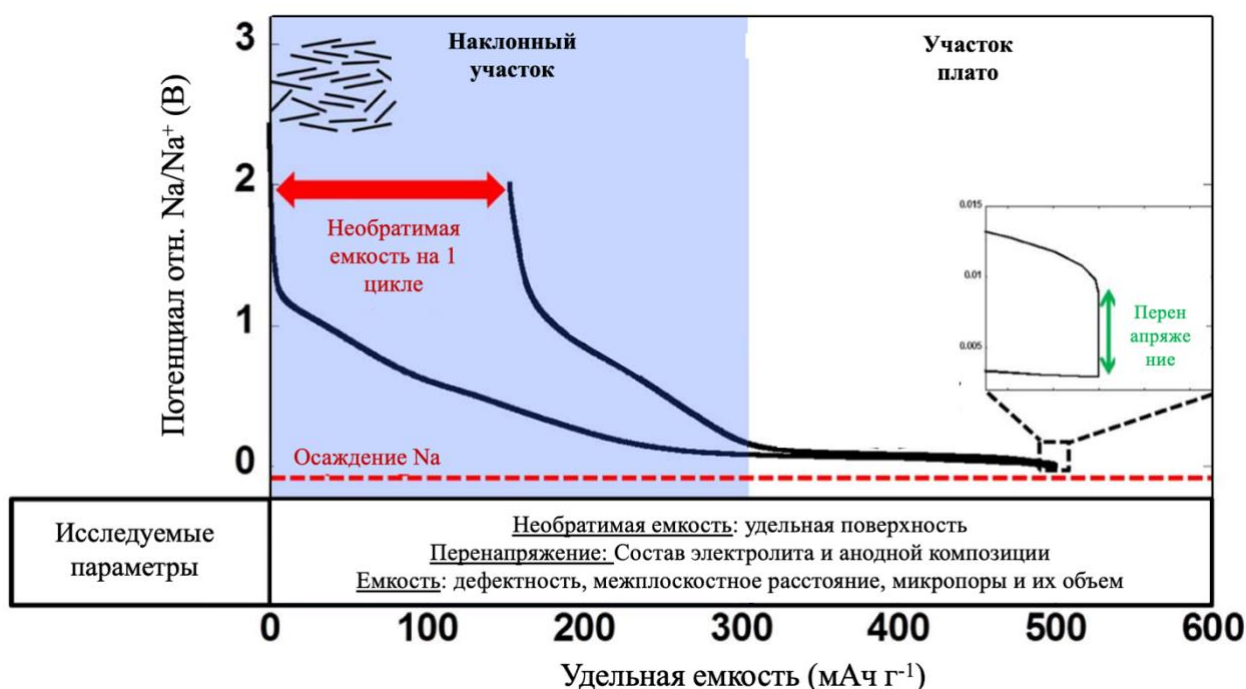


Рисунок 14. Типичная гальваностатическая кривая неграфитизируемого углерода в НИА, а также основные параметры, на которые обращают внимание в ходе исследования неграфитизируемого углерода.

Межслоевое расстояние является одним из ключевых параметров при исследовании механизмов электрохимической (де)интеркаляции ионов металлов в структуру материала. Для натрий-ионных электрохимических систем происходит увеличение области плато и уменьшение наклонной области на гальваностатических кривых при снижении расстояния d_{002} и увеличении латеральных размеров, наблюдаемых при росте температуры отжига образцов, то есть при большей степени графитизации материала. Как уже упоминалось, в натрий-ионных полужайках максимальная емкость анодов на основе неграфитизируемого углерода наблюдается для материалов, полученных при отжиге при $1300\sim 1500^\circ\text{C}$. Дальнейшее увеличение температуры отжига выше этих значений ведет к снижению емкости анодов. Это может быть связано с тем, что обратимая (де)интеркаляция ионов натрия в графит затруднена (в отличие от ионов лития или калия, способных обратимо интеркалироваться в структуру графита). В связи с этим можно ожидать, что повышение степени графитизации и рост размеров графитоподобных доменов может привести к снижению емкости неграфитизируемого углерода в НИА.

Важной задачей является установление взаимосвязи характеристик пористой структуры материала с его ключевыми электрохимическими свойствами: емкостью и кулоновской эффективностью. Среди основных параметров материала, определяющих его емкость, выделяют закрытые поры, точнее – их количество и размер. Предполагается, что

ионы металла способны обратимо «интеркалироваться» (или осаждаться) в поры неграфитизируемого углерода. В [66,92,119,120] показано, что при росте температуры отжига с увеличением размеров пор, определенных методом малоуглового рентгеновского рассеяния, наблюдается увеличение емкости материала в натрий-ионных полужаках, при этом отмечается рост емкости на участке плато гальваностатической кривой заряда/разряда [65].

Помимо закрытой пористости, углеродные материалы, в том числе неграфитизируемый углерод, часто обладают развитой открытой поверхностью, обычно численно определяемой методом БЭТ (Брунауэра-Эммета-Теллера). Установлено, что удельная площадь поверхности коррелирует с интенсивностью реакции образования пассивирующих слоев из продуктов разложения электролита (англоязычная аббревиатура – SEI – solid-electrolyte interface) на анодах и, соответственно, влияет на их кулоновскую эффективность на первом цикле. Для Li-[121,122], Na- [66,72,119,120,123–126] и K-ионных систем [66,127] в ряде работ было установлено, что с уменьшением удельной площади поверхности кулоновская эффективность анодов на первом цикле увеличивается. Это объясняется совокупным влиянием двух факторов: 1) меньшей площади SEI на меньшей площади неграфитизируемого углерода и 2) меньшего количества гетероатомов, которые удаляются с ростом температуры отжига материала [124]. Однако явная корреляция кулоновской эффективности на первом цикле и удельной поверхности в металл-ионных системах наблюдается не всегда [128–130].

Для натрий-ионных систем также встречаются работы, где зарядно-разрядная кривая неграфитизируемого углерода представляет собой только наклонный участок вплоть до 0 В [131–133]. Материалы, исследованные в этих работах, отличаются высокой удельной поверхностью (выше $1430 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$ в [132]). Предполагается, что в этом случае катионы натрия взаимодействуют не с внутренним объемом материала, а исключительно с открытыми порами и дефектами на его поверхности. Зарядная кривая в таких случаях аналогична зарядной кривой графитизируемого углерода (soft carbon), для которых интеркаляционный механизм взаимодействия ионов натрия с материалом ставится под сомнение многими авторами [28]. Впрочем, стоит отметить, что возможность графитизации материала в работах проверяется достаточно редко, поэтому не всегда можно однозначно понять, какой тип углерода – графитизируемый или неграфитизируемый – был исследован авторами.

2.4.2 Кулоновская эффективность анодов в НИА

Кулоновская эффективность первого зарядно-разрядного цикла анодов влияет на процесс формовки металл-ионных аккумуляторов. Она определяется необратимым

взаимодействием электролита с анодом, в результате которого часть ионов щелочного металла исключается из процесса циклирования. Низкая кулоновская эффективность первого цикла значительно усложняет производство аккумуляторов: производители вынуждены использовать избыток катодной массы по отношению к анодной в расчете на необратимую емкость первого цикла анода [134]. В качестве другого метода компенсации необратимой емкости предлагается использование так называемой «жертвенной соли» (в англоязычной литературе *sacrificial salt*) – специальной добавки к катодному материалу, восполняющей недостаток катионов металла после первого заряда [135,136]. Также углеродный электрод могут подвергнуть электрохимическому прециклированию в полуячейке с металлическим противоэлектродом. Для натрий-ионных систем известны способы химического “пренатрирования” анодов путем их предварительного контакта с металлическим натрием или солями Na [137,138] для дальнейшей сборки с ним полных ячеек [139]. Впрочем, в реальном производстве батарей последние два метода применяться не могут из-за сложности производимых операций.

Для электродов на основе неграфитизируемого углерода в натрий-ионных электрохимических системах кулоновская эффективность на первом цикле может варьироваться в большом диапазоне значений (60–88%) [140]. Как сказано выше, одна из причин низкой кулоновской эффективности на первом цикле может заключаться в большой удельной поверхности материалов, что влияет на площадь SEI, возникающего вследствие разложения электролита [140]. В ряде работ сообщалось о повышении кулоновской эффективности на первом цикле для анодов на основе неграфитизируемого углерода в натрий-ионных системах при использовании материалов с удельной площадью поверхности менее $10 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$ [95,123].

Другими факторами, влияющими на величину кулоновской эффективности на первом цикле, являются дефекты и функциональные группы, наличие которых может являться дополнительными центрами необратимого взаимодействия ионов натрия и неграфитизируемого углерода. В связи с этим уменьшение количества дефектов, как правило, способствует повышению кулоновской эффективности [141].

Помимо особенностей самого материала, на кулоновскую эффективность влияют также *состав анодной композиции* (который обычно включает связующее и различные электропроводящие добавки, например, сажу) и *состав электролита* [17]:

а) Влияние на кулоновскую эффективность первого цикла *состава анодной композиции* изучалось в ряде работ [118,142–145]. В [17] показано, что электрод на основе неграфитизируемого углерода без добавки ацетиленовой сажи позволяет избежать разложения электролита на развитой поверхности этой электропроводящей добавки, в

связи с чем аноды демонстрируют более высокую кулоновскую эффективность на первом цикле. Также в исследованиях [144,145] сообщается о создании и оптимизации проводящего углеродного покрытия на частицах неграфитизируемого углерода – такие композиты демонстрируют кулоновские эффективности на первом цикле выше 70%. Это связывают с тем, что специальное проводящее покрытие позволяет уменьшить удельную площадь поверхности материала (с $95 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$ до $70 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$ для исследуемого образца [144]). Помимо этого, высокие значения кулоновской эффективности демонстрируют электроды, полученные без металлической подложки и без полимерного связующего – в виде готовой углеродной пленки (binder-free) [118,143]. Влияние на кулоновскую эффективность метода приготовления такого «монокристаллического» электрода из неграфитизируемого углерода авторы объясняют отсутствием существенного измельчения компонентов электродной смеси [118], в то время как при приготовлении традиционной электродной пасты возможно увеличение удельной поверхности материала из-за ее механической активации.

б) Состав электролита

В ряде исследований сообщалось о благоприятном влиянии на образующийся пассивирующий слой такой добавки, как фторэтиленкарбонат (ФЭК), которая уменьшала деградацию анодных материалов в ходе циклирования как в натриевых полужелатинах, так и в натрий-ионных полных ячейках [146,147]. Однако в некоторых работах отмечалось отрицательное влияние этой добавки на электрохимические свойства неграфитизируемого углерода [63,148]. Наблюдаемый в некоторых случаях негативный эффект может связан с образованием более пассивирующего слоя с большим сопротивлением при добавке фторэтиленкарбоната к электролиту.

Помимо использования различных добавок в электролит, его свойства можно менять путем варьирования соотношения соль:растворитель. Так, использование растворов средних концентраций ($2.5 - 3 \text{ моль дм}^{-3}$) или высоконцентрированных растворов электролитов вместо стандартных 1М растворов позволяет улучшить кулоновскую эффективность анодов на основе неграфитизируемого углерода в НИА, о чем сообщалось в ряде исследований. Было показано, что увеличение концентрации растворов способствует образованию более стабильного пассивирующего слоя [149,150].

Одна из причин, по которой затруднительно анализировать и систематизировать сведения об электролитах для анодных и катодных материалов, заключается в отсутствии доступного коммерческого электролита, который можно принять за эталон. Разное качество соли, в первую очередь NaPF_6 , как отмечалось авторами [8], и чистота растворителя значительно сказываются на свойствах готового электролита. Использование

NaClO_4 ограничено ее термической неустойчивостью, а NaTFSI – отсутствием пассивации алюминия от коррозии [16].

2.4.3 Модели механизмов электрохимического взаимодействия неграфитизируемого углерода с ионами Na^+

На основе имеющихся экспериментальных данных можно выделить в неграфитизируемом углероде основные центры взаимодействия с ионами металла и запасания заряда:

- 1) Дефекты и гетероатомы
- 2) Межслоевое пространство для интеркаляции ионов.
- 3) Открытые и закрытые микропоры, в которых может наблюдаться образование металлических кластеров.

Впервые исследование неграфитизируемого углеродного материала в качестве анодного материала для ЛИА и НИА было проведено Стивенсом и Данном в 2000 г., где материал на основе глюкозы продемонстрировал емкость 300 мАч г^{-1} [151]. Авторы статьи предложили модель двухступенчатого механизма, по которому протекает внедрение в структуру неграфитизируемого углерода катионов лития и натрия. По мнению авторов, в ходе заряда/разряда протекает два процесса, каждому из которых соответствует свой участок гальваностатической кривой [152,153]. На наклонном участке (выше 100 мВ) авторы с помощью *in situ* порошковой дифракции зафиксировали смещение рефлекса, соответствующего плоскости (002), в сторону меньших углов. Было выдвинуто предположение, что на этом участке происходит интеркаляция ионов металла в межслоевое пространство. Согласно модели Стивенса и Данна, вслед за интеркаляцией – на участке от 100 мВ до 0 мВ отн. Na/Na^+ – происходит высаживание металлического натрия в порах углеродного материала. Такая модель получила название «карточный домик» («fallen cards») или «интеркаляция – заполнение» (Рисунок 15а, б); именно ее придерживаются большинство авторов, исследующих электрохимические свойства неграфитизируемого углерода. Схожий механизм взаимодействия неграфитизируемого углерода с катионами щелочных металлов был предложен в другой известной статье [154]. В этой работе электроды из неграфитизируемого углерода были заряжены до разной степени (ряд «точек» на гальваностатической кривой) в литий-ионных и натрий-ионных системах и исследованы с помощью порошковой дифракции (Рисунок 15г), малоуглового рассеяния и спектроскопии комбинационного рассеяния. Комбинация данных методов исследования продемонстрировала, что в случае взаимодействия лития и натрия с неграфитизируемым углеродом наклонный участок и участок плато отвечают разным электрохимическим

процессам. На наклонном участке изменение положения линии G на спектрах комбинационного рассеяния вкупе со сдвигом рефлекса (002) в сторону меньших углов связали с интеркаляцией ионов натрия и лития в межслоевое пространство неграфитизируемого углерода. Процессы, происходящие на участке плато, интерпретировали с помощью кривых малоуглового рассеяния, где падение интенсивности в области $0.03\text{--}0.07\text{ \AA}^{-1}$ связали с заполнением ионами натрия микропор неграфитизируемого углерода.

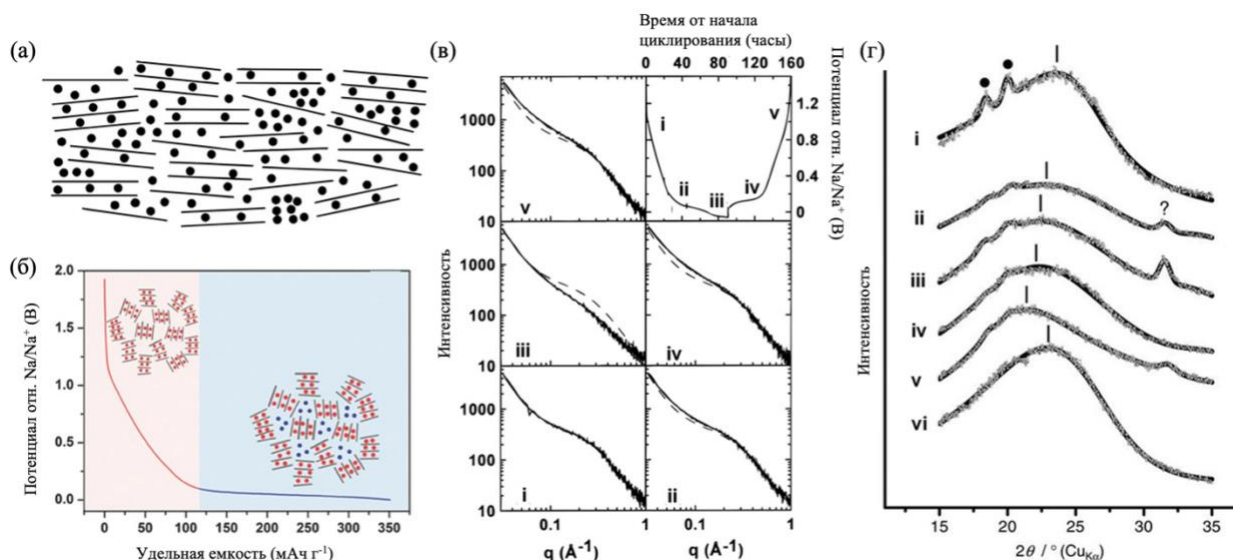


Рисунок 15. (а) Модель «интеркаляция – заполнение», предложенная Стивенсом и Данном в 2000 г. [151], (б) модель «интеркаляция – заполнение» для разных участков гальваностатической кривой [155], (в) результаты *in situ* малоуглового рассеяния в [153], (г) результаты *ex situ* порошковой дифракции [154].

В связи с возросшим вниманием к натрий-ионным аккумуляторам исследования механизмов взаимодействия неграфитизируемого углерода с катионами щелочных металлов получили в последнее время новый импульс. Модель механизма «интеркаляция – заполнение» обрела ряд дополнений и критических замечаний, в частности, из-за участка кривой ниже 100 мВ, который преимущественно связывали с осаждением металлического натрия внутри микропор. Этот вопрос исследовали с помощью спектроскопии ЯМР ²³Na для натрий-ионной системы и ⁷Li для литий-ионной системы [156,157]. В работах не наблюдалось образование квазиметаллических кластеров натрия, хотя и было отмечено, что ионы натрия занимают как минимум две разные по энергии позиции, и участок плато может быть связан с заполнением закрытых микропор ионами натрия.

В 2012 г. Као Ю. и др. предложили новую модель двухступенчатого механизма «адсорбция – интеркаляция» [158]. По мнению авторов, исходя из данных циклической

вольтамперометрии, наклонный участок зарядной кривой соответствует реакции взаимодействия ионов натрия с поверхностью графеноподобного слоя. После этого ионы натрия внедряются в межслоевое пространство неграфитизируемого углерода вследствие широкого расстояния между слоями.

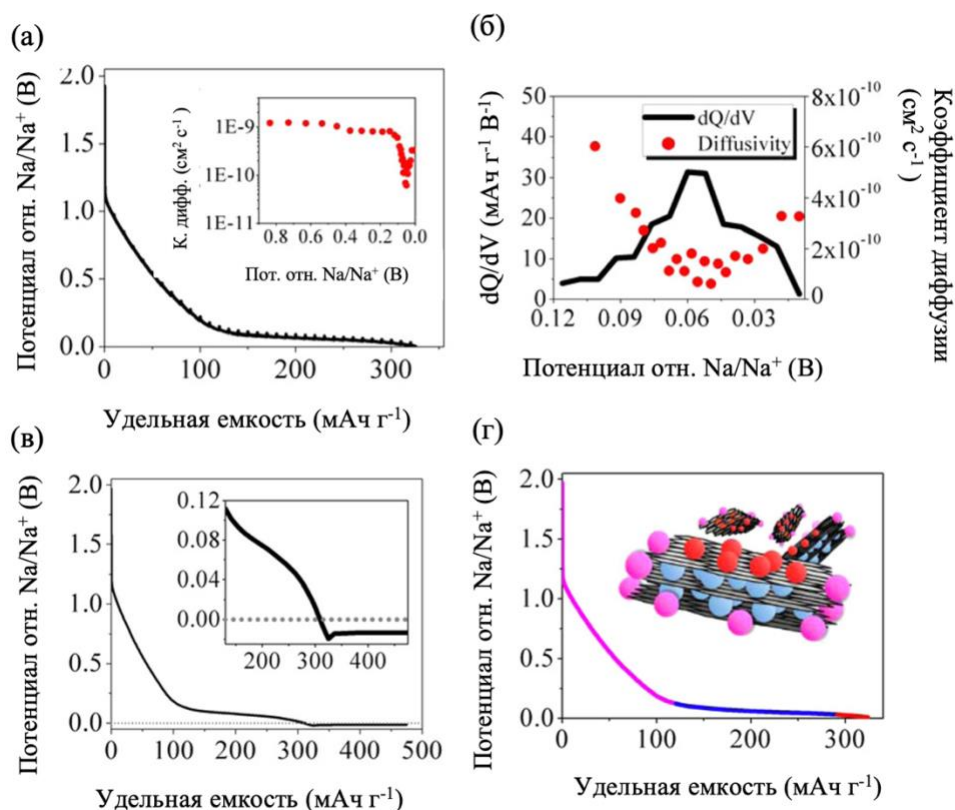


Рисунок 16. (а) Изменение коэффициента диффузии в ходе заряда неграфитизируемого углерода, (б) зависимость dQ/dV в диапазоне от 0.12 до 0.01 В отн. Na/Na^+ , (в) зарядная кривая неграфитизируемого углерода с процессом осаждения металлического натрия, (г) расширенная модель «адсорбция – интеркаляция» с третьей стадией внедрения ионов натрия [159].

Впоследствии модель «адсорбция – интеркаляция» была подтверждена с помощью порошковой дифракции в режиме *ex situ* в работе [160], где было продемонстрировано, что смещение рефлекса, соответствующего (002), происходит в области потенциалов ниже 0.2 В, при этом межслоевое расстояние увеличивается от 3.96 до 4.16 Å при заряде на этом участке. В исследовании [159] эта модель была дополнена предположением о третьей ступени механизма взаимодействия ионов натрия с неграфитизируемым углеродом при потенциалах, близких к 0 В отн. Na/Na^+ . Авторы отметили, что на участке плато коэффициент диффузии ионов натрия достигает минимума при потенциале 0.05 В, а при уменьшении потенциала наблюдался его значительный рост (Рисунок 16 а,б). На этом основании был сделан вывод, что в диапазоне от 0.05 В до -0.02 В, где можно наблюдать

третий, более наклонный участок гальваностатической кривой, происходит осаждение металлического натрия (Рисунок 16в).

Опираясь на вышеуказанные модели, в работе [69] 2016 г. Жанг и др. разделили материалы неграфитизируемого углерода по трем группам в зависимости от характера гальваностатической кривой в НИА и физических характеристик материалов, которые зависят от температуры отжига. У материалов первой группы, полученных при температурах ниже 950 °С, на механизм запасаения энергии значительно влияют присутствующие в структуре кислородные и азотные группы, а также сильная разупорядоченность материала. Ионы натрия способны как обратимо, так и необратимо взаимодействовать с функциональными группами неграфитизируемого углерода, полученного при температурах ниже 950 °С. У материалов второй группы, полученных при температурах отжига от 950 °С до 1550 °С, гальваностатическая кривая в натрий-ионных системах делится на два участка. Механизм запасаения энергии на наклонном участке, по мнению авторов, связан с взаимодействием ионов натрия с дефектными участками в присутствующих графитовых доменах. Механизм участка плато – с осаждением натрия в закрытые микропоры материала. Для материалов третьей группы, синтез которых осуществляется при температурах от 1550 °С до 2200 °С, наклонный участок не наблюдается. При этом по данным порошковой дифракции в режиме *in situ* не было обнаружено сдвигов рефлекса, соответствующих плоскости (002), в связи с чем авторы поставили под сомнение идею об интеркаляции ионов натрия в межслоевое пространство графитоподобных доменов. На основе этих данных предложен третий вид модели двухступенчатых механизмов «адсорбция – заполнение» (“adsorption – filling”). Исследование методом просвечивающей электронной микроскопии, проведенное для материала неграфитизируемого углерода, заряженного до 0 В, не обнаружило изменений расстояния между углеродными слоями [126]. При этом на дифрактограммах того же материала наблюдали рефлекс металлического натрия. На основе этих данных авторами также был сделан вывод о механизме взаимодействия неграфитизируемого углерода с ионами натрия по типу «адсорбция – заполнение». Основные двухступенчатые модели представлены на Рисунке 17.

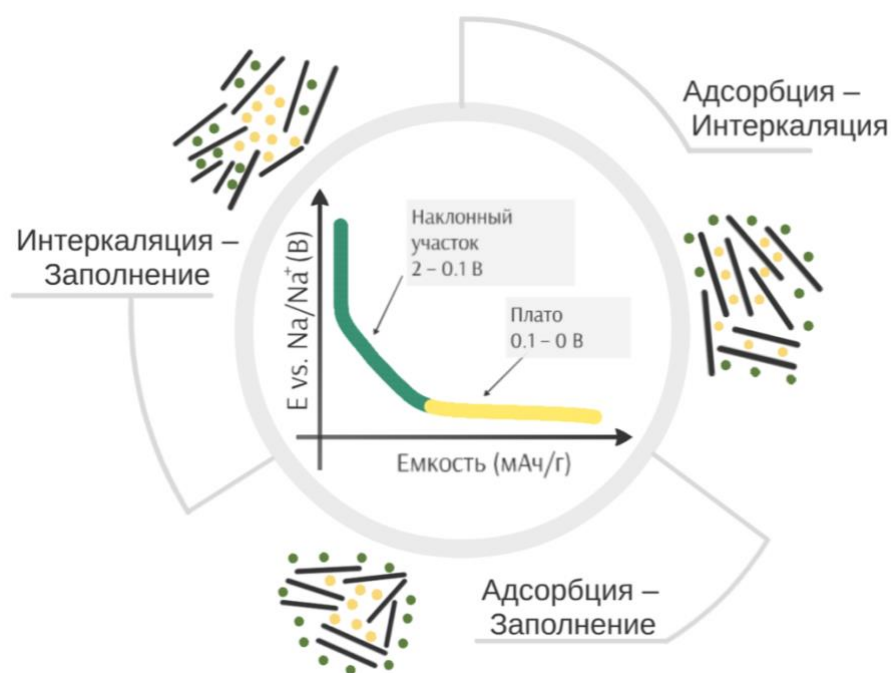


Рисунок 17. Модели двухступенчатых механизмов взаимодействия ионов натрия для неграфитизируемого углеродного анодного материала.

Таким образом, вопрос о природе **наклонного участка гальваностатической кривой** в металл-ионных системах (в первую очередь – натрий-ионной), не потерял своей актуальности [116,161]. Подтверждением того, что наклонный участок кривой связан с процессами хемо- или адсорбции ионов натрия на поверхности углеродных частиц, являются экспериментальные результаты, полученные для неграфитизируемого углерода при его обработке CO_2 , которая приводит к образованию большого количества микропор и исчезновению участка плато [116,161]. Также интересные электрохимические характеристики демонстрируют неграфитизируемые углероды, допированные атомами бора, фосфора и серы [105] (Рисунок 18). Авторы отмечают, что допирование углерода этими гетероатомами увеличивают емкость, относящуюся к наклонному участку. При этом для В-допированного углерода наблюдается самая большая необратимая емкость (Рисунок 19б). Допирование серой и фосфором в то же время привело к увеличению емкости и на участке плато. Также уже в другой работе [104] электрохимическая емкость на участке плато у углерода, допированного фосфором, увеличивается на 23% по сравнению с недопированным материалом. Такое влияние гетероатомов на электрохимические характеристики связывают с тем, что их присутствие способно увеличивать электропроводность материала, влиять на положение уровня Ферми, расширять расстояние

между графеновыми слоями (в случае с S- и P) и создавать больше дефектов в структуре (N-, O- и B-допирование) [162].

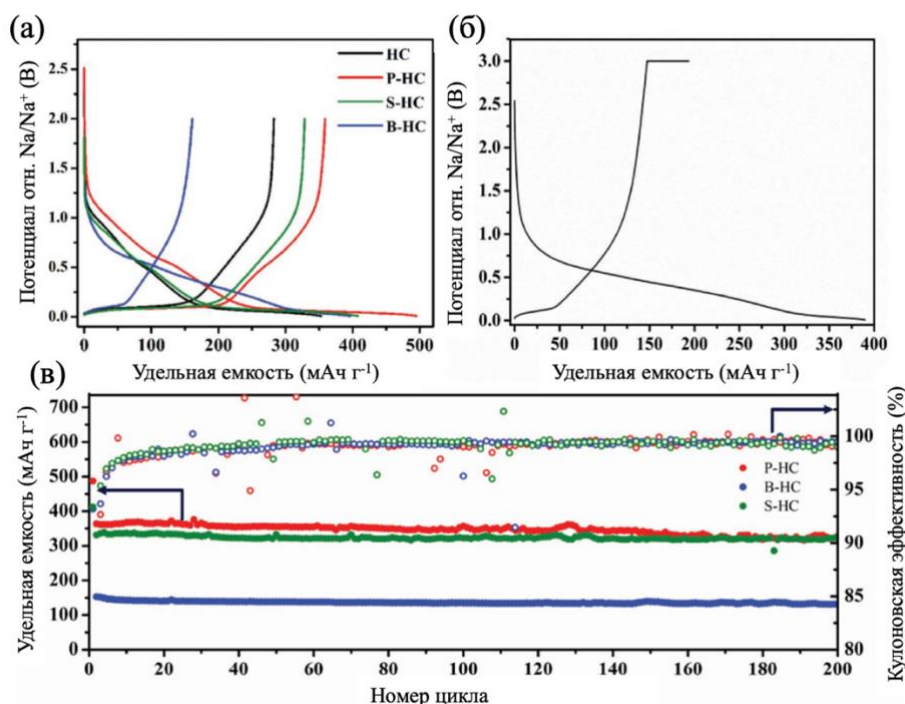


Рисунок 18. Электрохимические характеристики неграфитизируемого углерода, допированного фосфором, серой и бором (а) гальваностатическая кривая на первом цикле (б) гальваностатическая кривая В-допированного углерода при выдержке при 3 В отн. Na/Na⁺ (в) результаты длительного циклирования [105].

В 2019 г. авторами [163] была представлена расширенная модель «адсорбция – интеркаляция», где была выделена разница в процессах взаимодействия ионов натрия и образцов неграфитизируемого углерода, полученных при различной температуре отжига (Рисунок 19). Интересно, что выводы, сделанные в этой работе, отчасти противоположны результатам предыдущей классификации механизма взаимодействия в зависимости от температуры отжига, изложенной выше. В частности, для материалов, полученных при температурах ниже 1000 °С, на гальваностатических кривых не наблюдается плато, а только наклонный участок, также среднее межслоевое расстояние в графитоподобных доменах значительно выше 0.4 нм, что скорее предполагает не интеркаляцию, а вероятную псевдоадсорбцию катионов натрия на поверхности графеновых слоев. С увеличением температуры отжига в материале уменьшается межслоевое расстояние, а на кривых заряда/разряда появляется участок плато, который связывают с интеркаляцией ионов натрия. На гальваностатических кривых для образцов, отожжённых при температуре выше 1800 °С, участок плато снова исчезает, такие материалы отличаются близким к графиту

средним межслоевым расстоянием, что, по предположениям авторов, затрудняет процесс интеркаляции.

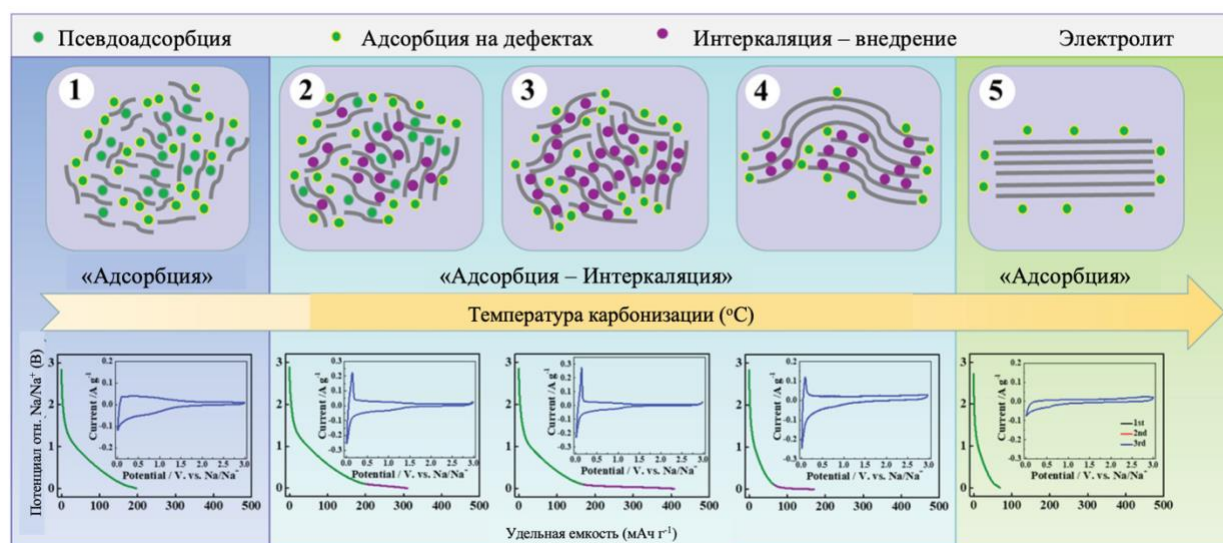


Рисунок 19. Расширенная модель «адсорбция – интеркаляция» в зависимости от температуры карбонизации неграфитизируемого углерода [163].

Электрохимические процессы на **участке плато** от 100 мВ до 0 В гальваностатической кривой в натрий-ионных системах также являются предметом многочисленных дискуссий. Он является наиболее важным для полной натрий-ионной ячейки, так как при взаимодействии ионов натрия с неграфитизируемым углеродом на низких потенциалах не происходит существенного снижения рабочего напряжения и энергоемкости НИА. Природу процессов, происходящих на анодном материале при потенциалах, близких к 0 В, изучали различными методами, в том числе методом ядерно-магнитного резонанса (ЯМР).

Группа под руководством Грей с помощью ЯМР спектроскопии ^{23}Na в *operando* режиме подтвердила гипотезу об образовании металлических кластеров [164]. На спектрах ЯМР электрода в заряженном состоянии детектируется два сигнала натрия – «ионный» на -40 ppm и «металлический» 760 ppm. В ходе заряда анода сигнал от натрия, участвующего в зарядном процессе, смещается в сторону более металлического. Авторы также выдвинули гипотезу о высокой активности заряженных электродов на воздухе, что могло бы объяснить, почему в исследованиях методом ЯМР в режиме *ex situ*, проведенных ранее, металлических сигнал не был обнаружен [165]. Морита и др. методом *ex situ* ЯМР обнаружили корреляцию между параметрами синтеза материала и характером сигнала от Na в полностью заряженных электродах: металлические кластеры, которые детектируются ЯМР, образуются в материалах с большим радиусом инерции (до 1.95 нм), определенным из кривых МУРР, в отличие от материалов с маленькими порами, где радиус инерции составил

1.42 нм [166]. Авторы отметили, что размер пор (радиус инерции), оцененный по данным МУРР, не показал четкой корреляции с положением сигнала. Однако образцы неграфитизируемого углерода, полученные при более высоких температурах карбонизации (выше 1600 °C), демонстрируют более сильный сдвиг сигнала в сторону металлического натрия. Для полностью заряженных электродов материалов, полученных при 2000 °C, сигнал натрия практически идентичен сигналу металлического натрия.

Механизм электрохимического взаимодействия неграфитизируемого углерода с ионами натрия был дополнен Алвином [142]: взаимодействие ионов натрия с поверхностными дефектами и функциональными группами на поверхности материала описывается наклонным участком гальваностатической кривой до 0.2 В, вторая часть наклонного участка от 0.2 до 0.1 В связана с заполнением открытых пор на поверхности. Интеркаляции ионов натрия в межслоевое пространство соответствует участок плато кривой заряда. Алвин и др. выделяют также четвертую стадию процесса взаимодействия – вторичное заполнение труднодоступных закрытых пор на потенциалах, близких к 0 В.

Процесс взаимодействия ионов натрия с неграфитизируемым углеродом исследовался также с помощью малоуглового (МУРР) и широкоуглового (ШУРР) рентгеновского рассеяния. Еще в пионерских работах Стивенс и Данн использовали метод МУРР в режиме *in situ* [152] (Рисунок 16в). В 2019 г. группа под руководством Ямады с помощью детального анализа данных ШУРР, полученных в режиме *ex situ*, обнаружила появление нового рефлекса вблизи с рефлексом, соответствующим (002), во время заряда на участке плато для неграфитизируемых углеродов с разной степенью упорядоченности [167] (Рисунок 20). С помощью теоретических расчетов для полученного рефлекса были предложены различные комбинации металлических кластеров натрия. Другая группа исследователей связала появление нового рефлекса вблизи с рефлексом, соответствующим (002), с интеркаляцией в межслоевое пространство [143]. Помимо методов рентгеновской дифракции, образование металлических кластеров на участке плато было исследовано с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния [168–170]. Было показано, что в ходе заряда неграфитизируемого углерода сигнал G-полосы, отвечающий за решеточные колебания симметрии E_{2g} , не смещается на участке плато, как следует ожидать в случае интеркаляции. При этом на наклонном участке выше 100 мВ наблюдается смещение частоты от 1600 до 1560 см^{-1} [169], что свидетельствует о вероятном образовании интеркалятов.

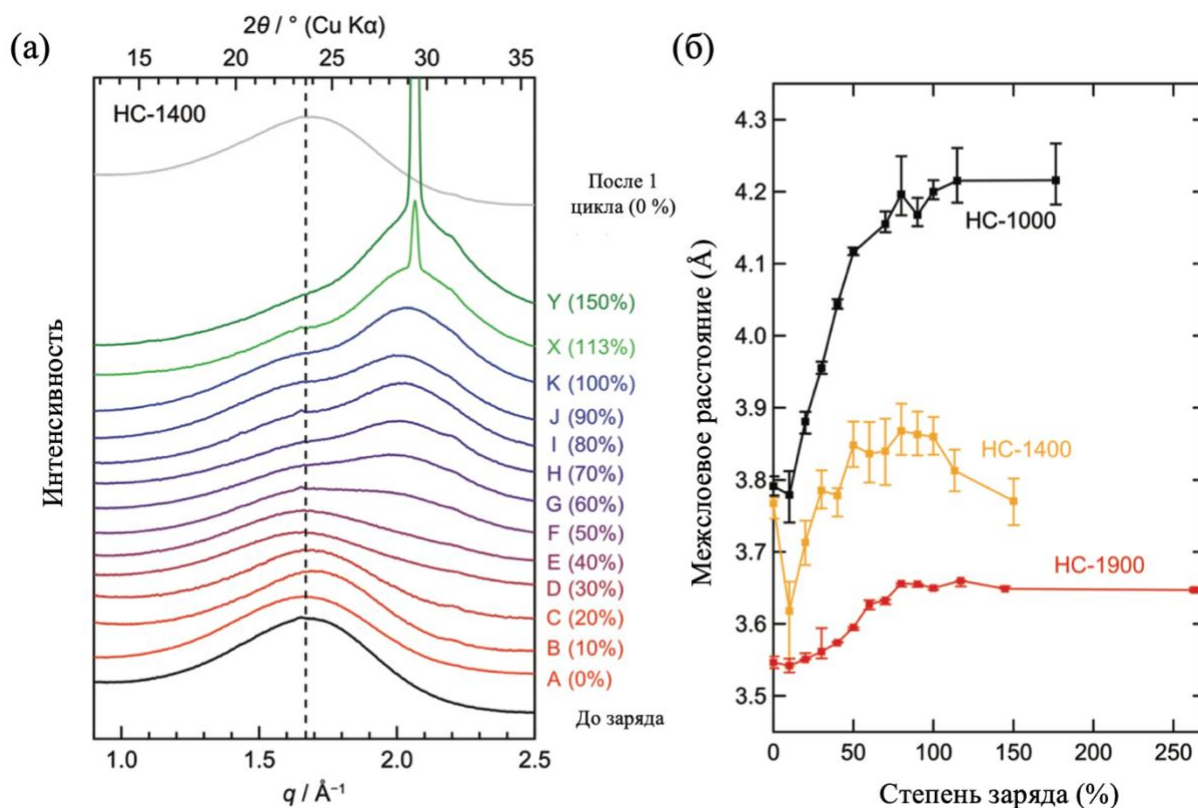


Рисунок 20. (а) Результаты *ex situ* ШУРР неграфитизируемого углерода (б) изменение межслоевого расстояния различных неграфитизируемых углеродных материалов в ходе заряда [167].

Стоит отметить, что использование порошковой рентгеновской дифракции и спектроскопии комбинационного рассеяния в случае с разупорядоченным материалом вносит определенные трудности в обработку и интерпретацию результатов. Так, рефлекс, соответствующий (002), в случае неграфитизируемого углеродного материала сильно уширен, а в типичном КР-спектре аморфного углерода помимо линий D1 и G присутствуют и другие линии первого порядка [171].

Зарядно-разрядный процесс для анодов на основе неграфитизируемого углерода в натрий-ионных ячейках был также исследован с помощью функции парных расстояний [65,159,172,173]. Авторы [173] отметили, что емкость наклонного участка монотонно уменьшается при повышении температуры отжига, что коррелирует с уменьшением концентрации дефектов и увеличением размеров графитоподобных доменов. В свою очередь, емкость участка плато достигает максимума при температуре 1400 °C. Этой же температуре отвечает максимальное межслоевое расстояние, определенное с помощью функции парных расстояний. Корреляция межслоевых расстояний и концентрации дефектов с емкостями каждого из участков гальваностатической кривой позволила авторам

модель сделать вывод о механизме взаимодействия «адсорбция – интеркаляция». С другой стороны, в работе Куботы [65] механизм взаимодействия ионов натрия с неграфитизируемым углеродом был рассмотрен в соответствии с моделью «интеркаляция – адсорбция», где также отметили, что при увеличении температуры отжига до 2000 °C емкость на участке плато продолжает монотонно расти. Интересно, что эта тенденция не наблюдалась в случае с взаимодействием с ионами лития и калия. Для этих систем авторы предложили трехступенчатую модель, где ионы металлов в первую очередь взаимодействуют с дефектами на поверхности графеноподобного слоя, затем следует интеркаляция в межслоевое пространство, а вблизи 0 В начинается заполнение микропор с образованием псевдометаллических кластеров.

Группа Титиричи в 2020 году представила более основательную модель взаимодействия ионов натрия с неграфитизируемым углеродом, где на основе данных *ex situ* ^{23}Na ЯМР, малоуглового нейтронного рассеяния и парной функции распределения в комбинации с теоретическими расчетами было выдвинуто предположение, что наклонный участок гальваностатической кривой отвечает сразу нескольким процессам – не только взаимодействию с поверхностью и дефектами (всеми видами дефектов, описанных ранее), но и интеркаляции в межслоевое пространство [91].

Важной работой 2022 года в исследовании механизма внедрения ионов натрия стала работа коллаборации групп под руководством Аллан и Грей, где была применена комбинация методов *operando* ЯМР ^{23}Na и *operando* функции парных расстояний (Рисунок 21) [174]. Комбинация методов позволила изучить природу металлических кластеров – согласно авторам, размер металлических кластеров не превышает 13–15 Å независимо от радиуса пор в материале. Также авторы отмечают, что интеркаляция ионов натрия в межслоевое расстояние может происходить за счет присутствия пяти- и семичленных колец в микроструктуре неграфитизируемого углерода.

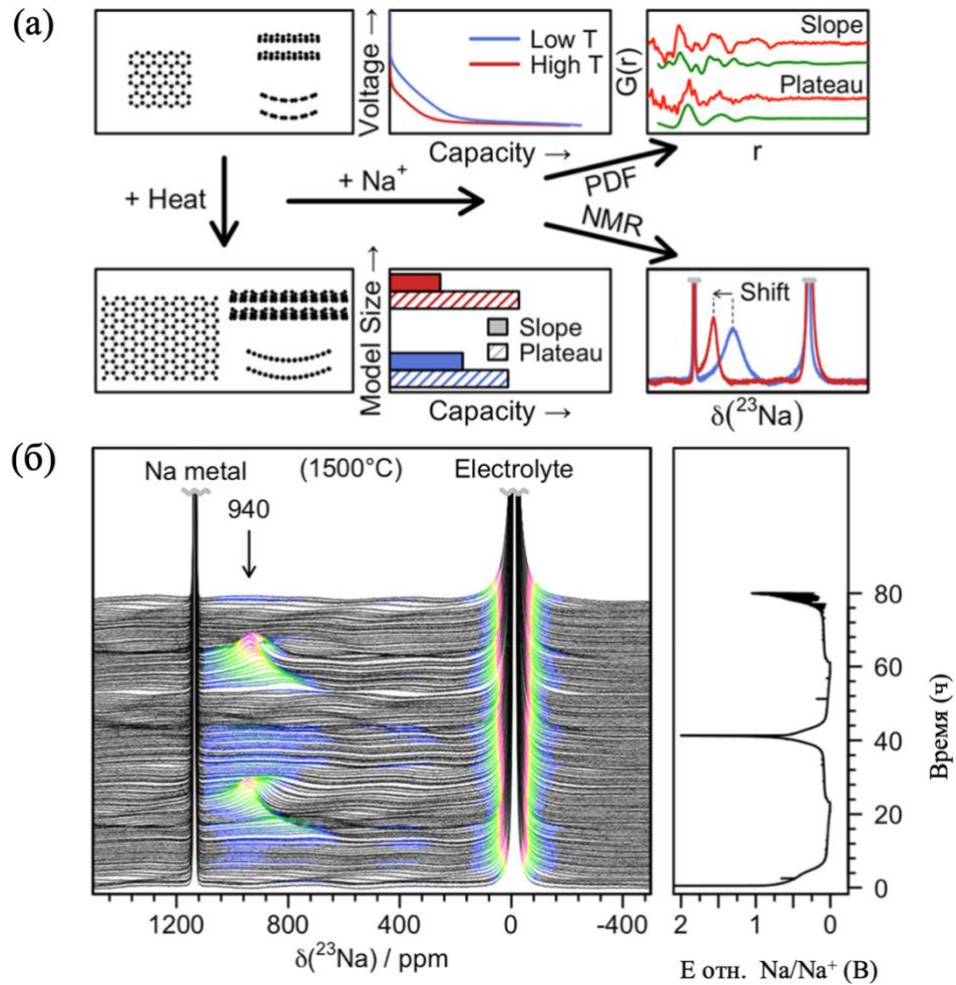


Рисунок 21. (а) Иллюстрация публикации и (б) *operando* ЯМР ^{23}Na для неграфитизируемого углерода в НИА в [174].

Также в 2022 году коллаборация научных групп под руководством Гриня и Долгос смоделировала микроструктуру образцов неграфитизируемого углерода, основываясь на результатах функции парных расстояний на нейтронном рассеянии [175]. Авторы выдвинули принципиально новую гипотезу, где ионы натрия в основном взаимодействуют с определенными фрагментами в микроструктуре неграфитизируемого углерода (Рисунок 22). Так, предположительно, на наклонном участке ионы натрия сорбируются на наиболее искривленных графеноподобных слоях, где чаще встречаются кольца, содержащие более шести атомов углерода.

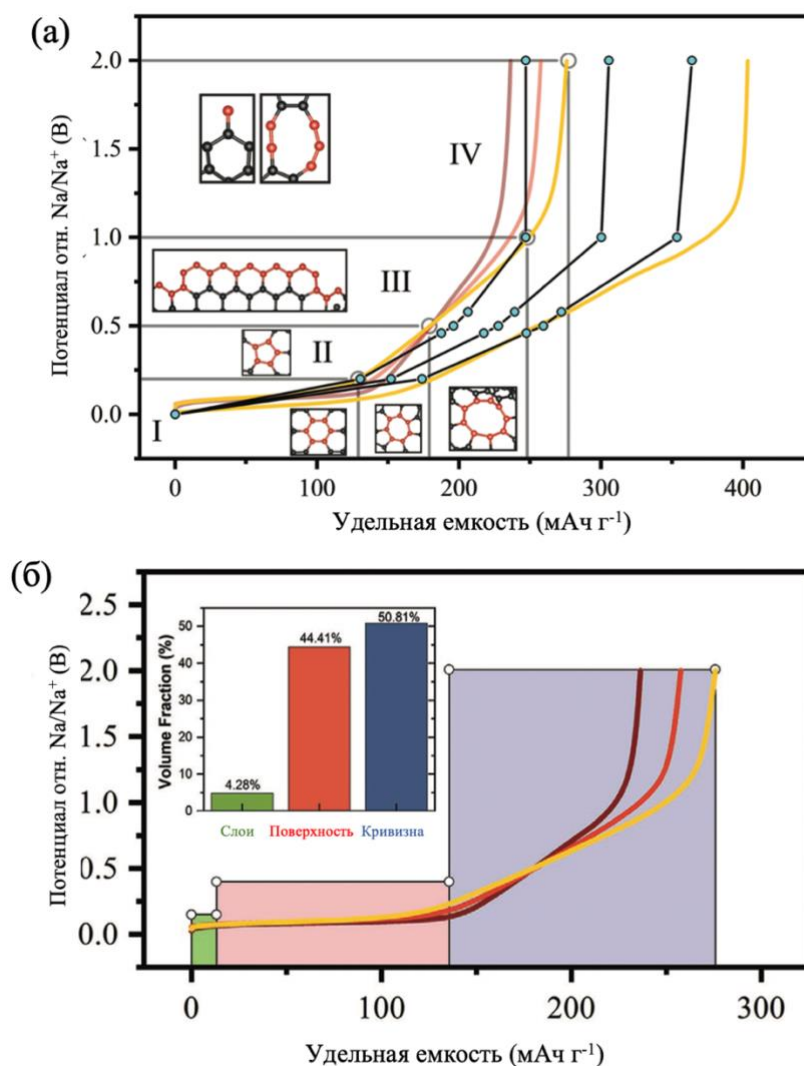


Рисунок 22. (а) Предположительное участие различных фрагментов и (б) различных фрагментов большего размера в микроструктуре неграфитизируемого углерода в накоплении заряда на разных участках гальваностатической кривой [175].

Таким образом, механизм взаимодействия неграфитизируемого углерода с ионами натрия является, очевидно, сложным многостадийным процессом, установление точной природы которого сегодня остается актуальной задачей, требующей объяснения ряда экспериментальных данных и устранения существующих противоречий между различными выдвинутыми теориями.

2.5 Заключение

В структуре материалов на основе неграфитизируемого углерода присутствует несколько позиций для взаимодействия с ионами щелочных металлов, что значительно усложняет интерпретацию экспериментальных данных. Установление взаимосвязей параметров материала (концентрации дефектов, межслоевых расстояний, размера частиц материала и т.д.) от условий синтеза (прекурсоров, методов их обработки, температуры отжига и проч.) и корреляций механизма взаимодействия неграфитизируемого углерода и катионов различных металлов с параметрами материала остаются актуальными научными задачами.

Хотя неграфитизируемый углерод является практически безальтернативным анодным материалом для натрий-ионных аккумуляторов, на настоящий момент в научной среде нет единого мнения ни об оптимальных способах его получения, ни о достоверных методах его изучения, ни о механизмах его взаимодействия с Na^+ . За последние десятилетия совершен значительный прорыв в исследованиях и понимании особенностей этого материала, но до сих пор сведения, наблюдения и закономерности, полученные различными методами на разных образцах, зачастую противоречат друг другу. Очевидно, что дальнейшее развитие направления НИА потребует более тщательного, детального и методичного изучения неграфитизируемого углерода.

Для устранения указанных выше пробелов в настоящей работе были поставлены следующие задачи:

- 1) Разработка надежной (т.е. позволяющей получать воспроизводимые результаты в т.ч. при масштабировании) методики синтеза неграфитизируемого углерода, основанной на простых и доступных прекурсорах и позволяющей управлять составом, морфологией и электрохимическими свойствами конечного материала,
- 2) Проведение всестороннего исследования полученных образцов для установления взаимосвязей между параметрами синтеза, особенностями состава и микроструктуры и электрохимическими свойствами материалов,
- 3) Изучение механизмов взаимодействия неграфитизируемого углерода с ионами Na^+ : сопоставление различных типов процессов с соответствующими участками на зарядно-разрядной кривой,
- 4) Построение дополненной модели взаимодействия неграфитизируемого углерода с ионами Na^+ , учитывающей все полученные в работе экспериментальные данные.

3 Экспериментальная часть

3.1 Исходные реактивы

Для синтеза неграфитизируемого углерода использовалась глюкоза, кристаллическая (99 %, Русхим). В качестве вспомогательного реактива использовался порошок циркония ПЦрК-1 (99.9 %, Особо чистые вещества) в качестве поглотителя кислорода.

Для проведения электрохимических экспериментов: Na (металл., брусок, 99.9 %, Sigma Aldrich).

Для приготовления электролитов: NaPF_6 (99 %, Kishida Chem.), NaClO_4 (99.5 % Sigma Aldrich), этиленкарбонат, EC (безводный, 99.9%, Sigma Aldrich), пропиленкарбонат, PC (безводный, 99.9%, Sigma Aldrich).

Коммерческий электролит: 1M NaPF_6 в смеси этиленкарбоната и диэтилкарбоната 1:1 по объему (Kishida Chem.)

Для промывки исследуемого порошка, электрода с целью проведения *ex situ* экспериментов использовался DMC (безводный, 99.9 %, Sigma Aldrich).

Используемые органические растворители (EC, DEC, PC, DMC) были высушены с помощью молекулярных сит $4\text{\AA}$ (Sigma Aldrich). Молекулярные сита были активированы до использования (отжиг при 300 °C в вакууме в течение 24 часов). Содержание воды в растворителе или в смеси растворителей после осушки не превышало 5 ppm.

Вспомогательные реактивы: KF (>99%, Sigma Aldrich), бегенат серебра (>99.5%, Alfa Aesar), 1% раствор соляной кислоты.

В ходе работы использовали следующее оборудование:

- 1 Весы Sartotius GMBH Type YDP02-OD (взвешивание проводилось с точностью до четвертого знака)
- 2 Сушильный шкаф ШС-20-02 СПУ (Россия)
- 3 Планетарная мельница FRITSCHPULVERISSETTE 7 (Германия)
- 4 Трубчатая печь Nabertherm RHTC 80-230/15/C450 (Германия)
- 5 Сухой инертный перчаточный бокс MBraun (атмосфера Ar, $\text{H}_2\text{O} < 0.1 \text{ ppm}$, $\text{O}_2 < 30 \text{ ppm}$, Германия).

3.2 Синтез образцов неграфитизируемого углерода

3.2.1 Синтез образцов неграфитизируемого углерода из глюкозы

Синтез неграфитизируемого углерода проводили в одну или в две стадии – предобработка на воздухе и последующий высокотемпературный отжиг. Одностадийный синтез включал в себя высокотемпературный отжиг глюкозы.

Предобработка: навеску глюкозы (100 г) выдерживали при температуре 160, 180, 200, 220 и 240 °С в сушильном шкафу (скорость нагрева 2°С/мин и выдержкой при 130 °С в течение часа) в течение 24 часов. Образцы карамелизованной глюкозы (прекурсоры) перетирали в агатовой ступке.

Высокотемпературный отжиг: прекурсоры (20 г) отжигали при 1300°С в течение 1 часа в токе аргона (с использованием порошка циркония в качестве поглотителя кислорода, скорость нагрева – 80 °С ч⁻¹ до 400°С с выдержкой 3 часа, 200 °С ч⁻¹ до 1300 °С).

Полученные образцы неграфитизируемого углерода были помолоты в планетарной мельнице (400 об мин⁻¹).

Образцы были названы G-1300, G-180-1300, G-200-1300, G-220-1300 и G-240-1300, где G–глюкоза, 180 – температура карамелизации (°С), а 1300 – температура высокотемпературного отжига (°С).

В разделе 4.4 были использованы образцы неграфитизируемого углерода, полученные по аналогичной методике синтеза, но с варьированием времени выдержки глюкозы в сушильном шкафу (2 и 12 часов). НС-382 м² г⁻¹ – время карамелизации 2 часа, температура карамелизации – 200 °С; НС-288 м² г⁻¹ – время карамелизации 2 часа, температура карамелизации – 180 °С; НС-103 м² г⁻¹ – время карамелизации 12 часов, температура карамелизации – 200 °С.

3.2.2 Синтез неграфитизируемого углерода из растительной биомассы

Стебли борщевика, собранного в летний сезон (ЛБ), и стебли естественно высушенного борщевика, собранного зимой, (ЗБ) предварительно сушили при 100 °С в течение 24 часов. Высушенные стебли борщевика измельчали, несколько раз промывали водой и сушили при 70°С в сушильном шкафу в течение 24 часов.

Были использованы два способа получения образцов неграфитизируемого углерода из стеблей борщевика:

- 1 Прямой пиролиз ЗБ и ЛБ в трубчатой печи при 1300 °С в атмосфере аргона (с использованием порошка циркония в качестве поглотителя кислорода, скорость нагрева – 80 °С ч⁻¹ до 400°С с выдержкой 3 часа, 200 °С ч⁻¹ до 1300 °С);
- 2 ЗБ и ЛБ подвергали предварительной обработке воздухом при 200 °С в печи. Далее проводили отжиг в трубчатой печи при 1300°С в атмосфере аргона. В связи с большой потерей массы при 200°С и, соответственно, повышенной зольностью карбонизованного летнего борщевика (ЛБ) образец ЛБ-200 промывали 1% раствором HCl перед отжигом в трубчатой печи при 1300 °С в атмосфере аргона;

Образцы обозначены как хБ-1300 и хБ-200-1300, где: х – Л (лето) или З (зима), 200 – температура предобработки (°C) (200HCl указывает на стадию промывки соляной кислотой) и 1300 – температура отжига (°C).

3.3 Методы исследования

3.3.1 Синхронный термический анализ

Образцы глюкозы и прекурсоров были исследованы с помощью термогравиметрии (ТГА) и дифференциальной сканирующей калориметрией (ДСК) с последующим исследованием газообразных продуктов с помощью масс-спектрометрии (МС). Для анализа использовался синхронный термоанализатор STA 449 F3 Jupiter, совмещенный с масс-спектрометром QMS 403 Quadro Aëolos, NETZSCH (Германия).

Анализ глюкозы проводили в потоке воздуха (50 мл мин^{-1}) до 350°C , скорость нагрева 1°C мин^{-1} , а также в потоке аргона (50 мл мин^{-1}) до 1300°C , скорость нагрева $10^\circ\text{C мин}^{-1}$. Анализ прекурсоров проводили в потоке аргона до 1300°C , скорость нагрева $10^\circ\text{C мин}^{-1}$.

3.3.2 ИК-спектроскопия

ИК-спектры глюкозы и прекурсоров были получены на спектрометре Nicolet IR200 ThermoFisher (KBr, разрешение 4 см^{-1}). Обработку спектров проводили в программе OPUS Spectroscopy Software (Bruker).

3.3.3 Элементный анализ

Для определения элементного состава глюкозы и прекурсоров, а именно для определения углерода (C), водорода (H), азота (N), а также кислорода (O) использовали элементный анализатор PerkinElmer 2400 Series II CHNS/O. Была взята навеска пробы с точностью до 0.01 мг, после чего навеска была помещена в оловянный контейнер. Навеска в оловянном контейнере сжигается в атмосфере чистого кислорода, при этом температура сгорания может превышать 1800°C , а образовавшиеся газы восстанавливаются на медном катализаторе до CO_2 , H_2O , N_2 и SO_2 , соответственно. Для каждого из образцов было отобрано 3 навески. Перед измерением навески глюкозы и прекурсоров были высушены при 70°C на воздухе в течение 12 часов.

3.3.4 Электрохимические методы исследования

Приготовление электродов из образцов неграфитизируемого углерода

Для приготовления электродов образцы неграфитизируемого углерода смешивали с поливинилиденфторидом (PVDF) в качестве связующего, растворенным в N-метилпирролидоне, и ацетиленовой сажи Super Carbon P (Timcal) в весовом соотношении 80:10:10. Полученную пасту нанесли на алюминиевую фольгу ракелем. Затем фольгу с

нанесенной пастой высушили при 120 °С, прокатали на стальных вальцах и вырезали круглые электроды диаметром 16 мм. Типичная массовая загрузка электродов составила 1.5 мг см⁻². В качестве электролита был выбран коммерческий электролит состава 1M NaPF₆ в смеси 1:1 по объему этиленкарбоната (EC) с диэтилкарбонатом (DEC) (Kishida Chem). Все электрохимические ячейки были собраны инертном боксе MBraun в атмосфере аргона.

Гальваностатическое циклирование

Гальваностатическое циклирование было проведено в 2-х электродной ячейке, где в качестве противоиэлектрода использовали тонкий диск металлического натрия. Эксперимент был проведен на плотности тока 25 мА г⁻¹ (что эквивалентно плотности тока C/10 с предположением о теоретической емкости углеродных материалов в 250 мАч г⁻¹) в пределах по потенциалу 2 – 0.002 В отн. Na/Na⁺ с выдержкой в течение 5 часов при 0.002 В.

Линейная вольтамперометрия

Для вольтамперометрического анализа электрохимическая ячейка была заряжена до 2 мВ отн. Na/Na⁺ с выдержкой в течение 5 часов при 2 мВ при плотности тока 25 мА г⁻¹ с последующей линейной разверткой в диапазоне 0.002 – 2 В отн. Na/Na⁺ при различных скоростях развертки: 0.01, 0.025, 0.05 и 0.1 мВс⁻¹. Измерения проводили с помощью Biologic VMP-3 (EC-Lab) с использованием трехэлектродной ячейки, где в качестве рабочего электрода использовали электрод из неграфитизируемого углерода, а металлический натрий в качестве противоиэлектрода и электрода сравнения.

3.3.5 Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ)

Микрофотографии образцов неграфитизируемый углеродов были получены с помощью сканирующего электронного микроскопа JEOL JSM-6490LV.

3.3.6 Рентгеновская дифракция

Исследование образцов неграфитизируемого углерода

Рентгенограммы были получены на порошковом дифрактометре Panalytical Aeris Research diffractometer (геометрия Брэгга-Брентано, PiXcel детектор, CuK-α излучение, угловой диапазон 3–100 2θ°, шаг 0.005°). Пробоподготовка заключалась в перетирании образцов в агатовой ступке на воздухе, после чего образцы помещали на пластину из монокристалла кремния.

Operando порошковая рентгеновская дифракция

Operando исследования проводили на порошковом дифрактометре Bruker D8 ADVANCE (геометрия на отражение, излучение CuK-α_{1,2}, 15–38 2θ°, 40 кВ/40 мА, энергодисперсионный линейный позиционно-чувствительный детектор LYNXEYE XE) с

помощью специальной электрохимической ячейкой с прозрачным для рентгеновского излучения бериллиевым окном. Для исследований были приготовлены специальные электроды из неграфитизируемого углерода (GL-200-1300) без алюминиевой подложки (free standing) с составом электродной пасты активный материал:поливинилдендифторид (86:14). Масса неграфитизируемого углерода в электроде составляла ~ 30 мг. Использовался коммерческий электролит – 1M NaPF_6 в смеси 1:1 по объему этиленкарбоната (EC) с диэтилкарбонатом (DEC) (Kishida Chem).

Скорость записи – 1 рентгенограмма в 10 минут. Эксперимент был проведен на плотности тока $\sim 12.5 \text{ mA g}^{-1}$ (что эквивалентно плотности тока C/20 с предположением о теоретической емкости углеродных материалов в 250 mAh g^{-1}) в пределах по потенциалу 2 – 0.002 В отн. Na/Na^+ с выдержкой в течение 10 часов при 0.002 В.

Профильный анализ проводили с использованием модуля Pattern Fitting программного пакета STOE WinXPow [176]. Для описания профиля рефлекса использовали функцию псевдо-Войта (η -параметризация), без учета асимметрии в фиксированном диапазоне углов 2Θ (15–38.2 °). Фон моделировали константой, одинаковой для всех дифрактограмм.

3.3.7 Спектроскопия комбинационного рассеяния (КР)

Исследования образцов неграфитизируемого углерода

Спектры комбинационного рассеяния были сняты на рамановском микроскопе DXRxi (Thermo Scientific), объектив 50х, лазер 532 нм. Для полученных неграфитизируемых углеродов было собрано 20 спектров комбинационного рассеяния в разных точках. Экспериментальные спектры были аппроксимированы следующим набором линий, согласно [177]: D1($\sim 1343 \text{ cm}^{-1}$), D2 ($\sim 1620 \text{ cm}^{-1}$), D3($\sim 1540 \text{ cm}^{-1}$), D4 ($\sim 1200 \text{ cm}^{-1}$) и G ($\sim 1590 \text{ cm}^{-1}$). Обработку полученных спектров осуществляли с помощью пакета программного обеспечения Magic Plot Student. Для определения степени дефектности было посчитано соотношение интегральных интенсивностей линий D1 и G для каждого спектра, после чего значение ID1/IG было рассчитано с помощью усреднения значений.

Operando КР-спектроскопия

Operando исследование проводилось с помощью специальной оптической и электрохимической ячейки с окном из кварца (EL-CELL). Для исследований были приготовлены специальные электроды из неграфитизируемого углерода (GL-200-1300) без алюминиевой подложки (freestanding) с составом электродной пасты активный материал:полиакрилонитрил (86:14). Масса неграфитизируемого углерода в электроде составляла ~ 5 мг. Для эксперимента был приготовлен электролит состава 1M NaClO_4 в пропиленкарбонате (PC).

Скорость записи – 1 спектр в 5 минут до 100 мВ отн. Na/Na⁺, 1 спектр в 10 минут до 2 мВ отн. Na/Na⁺ и 1 спектр в 1 час на выдержке при 2 мВ отн. Na/Na⁺. Эксперимент был проведен на плотности тока $\sim 12.5 \text{ мА г}^{-1}$ (что эквивалентно плотности тока C/20 с предположением о теоретической емкости углеродных материалов в 250 мАч г^{-1}) в пределах по потенциалу 2 – 0.002 В отн. Na/Na⁺ с выдержкой в течение 6 часов при 0.002 В.

3.3.8 Рентгенофотоэлектронная спектроскопия (РФЭС)

РФЭС-анализ образцов неграфитизируемого углерода проводился в условиях сверхвысокого вакуума (10^{-7} мбар). Исследование проводили с помощью фотоэлектронного спектрометра Axis Ultra DLD (Kratos Analytical), оборудованный источником рентгеновского излучения (Al K α , 1486.7 эВ, 150 Вт). Спектры высокого разрешения O1s, C1s, и обзорный спектр регистрировали при энергии возбуждения электронов 1486.7 эВ, которая соответствует приблизительной глубине анализа 14 нм. Перед измерением образцы неграфитизируемых углеродов были высушены при 120 °С в вакууме в течение 12 часов. Значения энергии связи были откалиброваны с использованием пика C1s = 285.0 эВ. Спектры обрабатывали с помощью программного обеспечения CasaXPS. Фон описывался функцией Ширли. Атомное соотношение элементов определяли из отношения интегральных интенсивностей спектральных линий, нормированных на коэффициенты, связанные с их сечениями фотоионизации.

3.3.9 Низкотемпературная адсорбция азота

Адсорбционные измерения проводили на автоматическом сорбтометре NovaTouch LX2. Перед измерением все образцы были вакуумированы при 300°С и давлении 10^{-1} мм рт. ст. в течение 5 часов. Измерения проводились до стабильных значений давления азота (изменение давления составляло менее 0.1%). Расчёт удельной поверхности проводился по методу БЭТ (Брюнера-Эммета-Теллера). Количественную обработку изотерм адсорбции азота проводили с помощью пакета программ, входящих в комплектацию прибора.

3.3.10 Малоугловое рентгеновское рассеяние (МУРР)

Исследования образцов неграфитизируемого углерода

Регистрацию кривых малоуглового рассеяния проводилась в НИЦ «Курчатовский институт» проводили на оборудовании линии K3.5 «БИОМУР» [178,179].

Для проведения эксперимента использовали пучок рентгеновского излучения с энергией 8.5 кэВ ($\lambda = 1.445 \text{ \AA}$), данные регистрировали с помощью детектора DECTRIS PILATUS3 X 1M (разрешение $0.6 \times 0.4 \text{ мм}$). Расстояния образец-детектор были 150 мм и 2500 мм, время экспозиции 60 секунд, измерения проводили в рентгеноаморфных

кварцевых капиллярах 2 мм и толщиной стенок 0.01 мм. Калибровку производили с помощью бегената серебра.

Обработка полученных результатов была проведена в программе OriginLab. Кривые малоуглового рассеяния были смоделированы с помощью уравнения, предложенного в [180], которое представляет собой упрощенную форму уравнения Дебая, представленного в [181,182]:

$$I(q) = \frac{A}{q^4} + \frac{B'a_1^4}{(1 + a_1^2 q^2)^2} + D$$

Где q – вектор рассеяния (нм), A и B' – коэффициенты пропорциональности относительно распределения макро- и микропор в объеме материала, D – фоновая постоянная, a_1 – характеристическая длина, в рамках которой изменятся электронная плотность.

Ex situ MUPP

Для *ex situ* исследований навески неграфитизируемого углерода (G-200-1300) были помещены в электрохимическую ячейку и заряжены до 0.5, 0.1, 0.05, 0 В отн. Na/Na⁺, разряжены до 2 В отн. Na/Na⁺ (плотность тока 10 мА г⁻¹). Для сравнения одна из электрохимических ячеек находилась в состоянии покоя, без проведения электрохимического эксперимента. После ячейки были разобраны в инертном боксе MBraun в атмосфере аргона, навески были промыты диметилкарбонатом и высушены под вакуумом. После чего навески были помещены в кварцевые капилляры и запечатаны с помощью эпоксидной смолы. Масса навесок в капиллярах составила ~10 мг.

3.3.11 Сканирующая просвечивающая электронная микроскопия (СПЭМ)

Исследование образцов неграфитизируемого углерода

Локальная структура материала была изучена с помощью сканирующего просвечивающего микроскопа Titan Themis Z, оснащённого корректором сферических аберраций. Образец (G-200-1300) перемалывали в ступке под ацетоном, и капли полученной суспензии наносили на покрытую медью сетку из углеродного волокна. Полученные изображения были обработаны в программе Velox, были рассчитаны средние межслоевые расстояния как для образца G-200-1300, так и для *ex situ* экспериментальных данных на основе 100 измеренных межслоевых расстояний.

Ex situ СПЭМ

Для *ex situ* исследований навески (30 мг) неграфитизируемого углерода (G-200-1300) были помещены в электрохимическую ячейку и заряжены до 0.2 и 0 В отн. Na/Na⁺ (плотность тока 10 мА г⁻¹). После ячейки были разобраны в инертном боксе MBraun в атмосфере аргона, навески были промыты диметилкарбонатом и высушены под вакуумом.

Образцы материалов перемалывали в ступке с использованием диметилкарбоната, и капли полученной суспензии наносили на медную сетку, покрытую углеродным волокном.

4 Результаты и обсуждение

4.1 Стадии карамелизации и карбонизации при получении неграфитизируемого углерода

Глюкоза и другие углеводы являются наиболее распространенными источниками для синтеза неграфитизируемого углерода. Процессу синтеза неграфитизируемого углерода из углеводов посвящены работы научных групп под руководством Данна [151,153,180,181], Комабы [64–66,166] и Титиричи [68,84,91,174,182]. Хотя в литературе достаточно четко показана важность предобработки этих источников для синтеза углеродных материалов с улучшенными электрохимическими характеристиками, систематического изучения этого процесса не проводилось, и полученные результаты носят в значительной степени выборочный характер. Стоит отметить, что и природа процесса карамелизации (широко известный в пищевой химии термин для описания процессов преобразования углеводов при нагревании) остается предметом научных дискуссий.

Настоящий раздел направлен на детальное изучение процессов карамелизации и карбонизации глюкозы и прекурсоров на ее основе, полученных в узком интервале температур от 160 °C до 240 °C с шагом 20 °C.

4.1.1 Карамелизация глюкозы как первая стадия синтеза

В данной работе образцы неграфитизируемого углерода были получены высокотемпературной термической обработкой (1300 °C, Ar) глюкозы, а также глюкозы, прошедшей стадию предобработки на воздухе. Нагрев глюкозы и других углеводов на воздухе выше их температуры плавления в литературе называется процессом карамелизации [183]. Согласно различным источникам [184], при карамелизации глюкозы происходит ряд химических превращений, включающих дегидратацию, деструкцию молекул углевода, внутримолекулярную сшивку и полимеризацию промежуточных продуктов. Процесс нагрева глюкозы был исследован с помощью синхронного термического анализа (ТГА, ДСК) (Рисунок 24а). При нагревании глюкозы наблюдается два эндотермических пика, связанных с дегидратацией и плавлением при 152 °C [185]. Нагревание выше 160 °C сопровождается постепенной потерей массы и рядом эндотермических процессов, что говорит о начале карамелизации, то есть о реакциях поликонденсации фрагментов молекул глюкозы. Выше 280 °C начинается экзотермическая реакция со значительной потерей массы, что можно связать с горением образованного продукта.

Образцы глюкозы (прекурсоры) были предобработаны при 160, 180, 200, 220 и 240 °C на воздухе в течение 24 часов, что, как следует из данных ТГА и ДСК, соответствует разным стадиям карамелизации¹. После предобработки глюкозы прекурсоры отличались стекловидной формой, а цвет прекурсоров после помола варьировался от светло-желтого до темно-коричневого (Рисунок 23б), что может свидетельствовать об образовании полимеризованных продуктов с разницей в глубине предобработки, степени сшивки и химическом составе. По данным элементного анализа, массовая доля углерода (С) увеличилась с 41% для глюкозы до предобработки до 57 % для прекурсора, полученного при 240 °C (Рисунок 23г). В свою очередь, массовая доля атомов кислорода (О) уменьшилась соответственно с 52% до 36%.

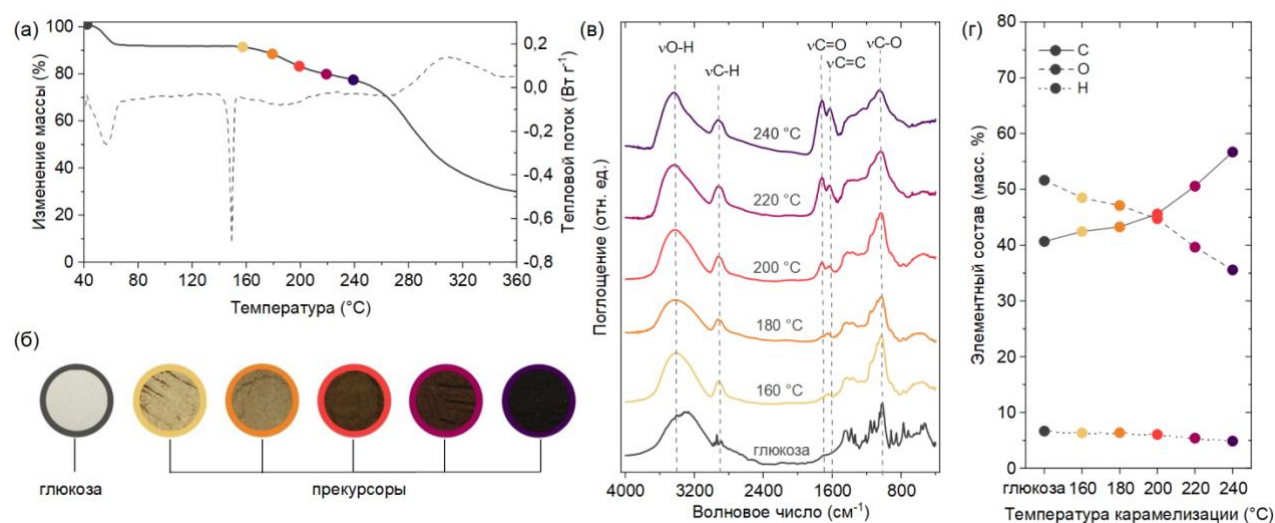


Рисунок 23. (а) Кривые ТГА и ДСК глюкозы при нагревании на воздухе; цвет (б), ИК-спектры (в) и результаты элементного анализа (г) глюкозы и прекурсоров.

Химический состав глюкозы и прекурсоров был исследован с помощью ИК-спектроскопии (Рисунок 23в). В области высоких частот наблюдаются широкий пик при 3430 см⁻¹ и пик при 2930 см⁻¹, отвечающие валентным колебаниями О-Н и С-Н связей, соответственно. В случае глюкозы пик связи О-Н отвечает более низкому значению волнового числа 3300 см⁻¹ в связи с более сильной водородной связью молекул воды в кристаллической глюкозе по сравнению с прекурсорами [186,187]. Пики при 1620 см⁻¹ и 1714 см⁻¹ относятся к валентным колебаниям С=С и С=О групп. С повышением температуры предобработки эти пики приобретают большую интенсивность. Пик при 1030 см⁻¹ соответствует валентным колебаниям групп С-О, и его интенсивность уменьшается с повышением температуры карамелизации.

¹ В данной работе для обозначения образцов глюкозы после предобработки (карамелизации) будет использоваться термин «прекурсоры»

На основании этих данных можно предположить, что в ходе нагрева выше температуры плавления глюкоза претерпевает ряд химических превращений, в ходе которых образуются продукты с разным количеством и составом функциональных групп. Так, у прекурсоров, полученных при более высокой температуре, повышается степень ароматичности и степень сшивки (о чем говорит повышение интенсивности пиков, отвечающих $C=C$ и $C=O$), а прекурсоры, полученные при температуре ниже $200\text{ }^{\circ}\text{C}$, сохраняют фрагменты глюкозы (что обуславливает присутствие пиков в области волновых чисел $1000 - 1500\text{ см}^{-1}$) и, соответственно, отличаются меньшей степенью сшивки.

4.1.2 Морфология неграфитизируемого углерода после карбонизации

Глюкоза и прекурсоры были карбонизованы в атмосфере аргона при $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$. Далее будут применены следующие обозначения материалов: G-1300 для образца, полученного из необработанной глюкозы, и G-n-1300 для материалов, полученных из прекурсоров, где n – температура предобработки. Полученные образцы неграфитизируемого углерода значительно отличались по морфологии. Микрофотографии образцов неграфитизируемого углерода после помола представлены на Рисунке 24.

Образец неграфитизируемого углерода, полученный из глюкозы без предобработки (G-1300), представляет собой хрупкий пенообразный материал с макроскопическими порами. Предобработка позволяет получить образцы неграфитизируемого углерода с различной морфологией – в виде пены, монолитного твердого тела или порошка. Морфология образцов G-160-1300 и G-180-1300 соответствует углеродной пене. Образцы G-1300, G-160-1300 и G-180-1300 после помола состоят из пластин. Кроме того, на Рисунке 24 а-в отчетливо видно утолщение пластин от образца G-1300 к G-180-1300.

Образец G-200-1300 можно охарактеризовать как «монолитное» твердое тело, морфология которого наиболее соответствует стекловидному углероду (Рисунок 24г). Образцы неграфитизируемого углерода G-220-1300 и G-240-1300 состоят из крупных и плотных частиц, для которых не наблюдается наличие макропор (Рисунок 24 д-е).

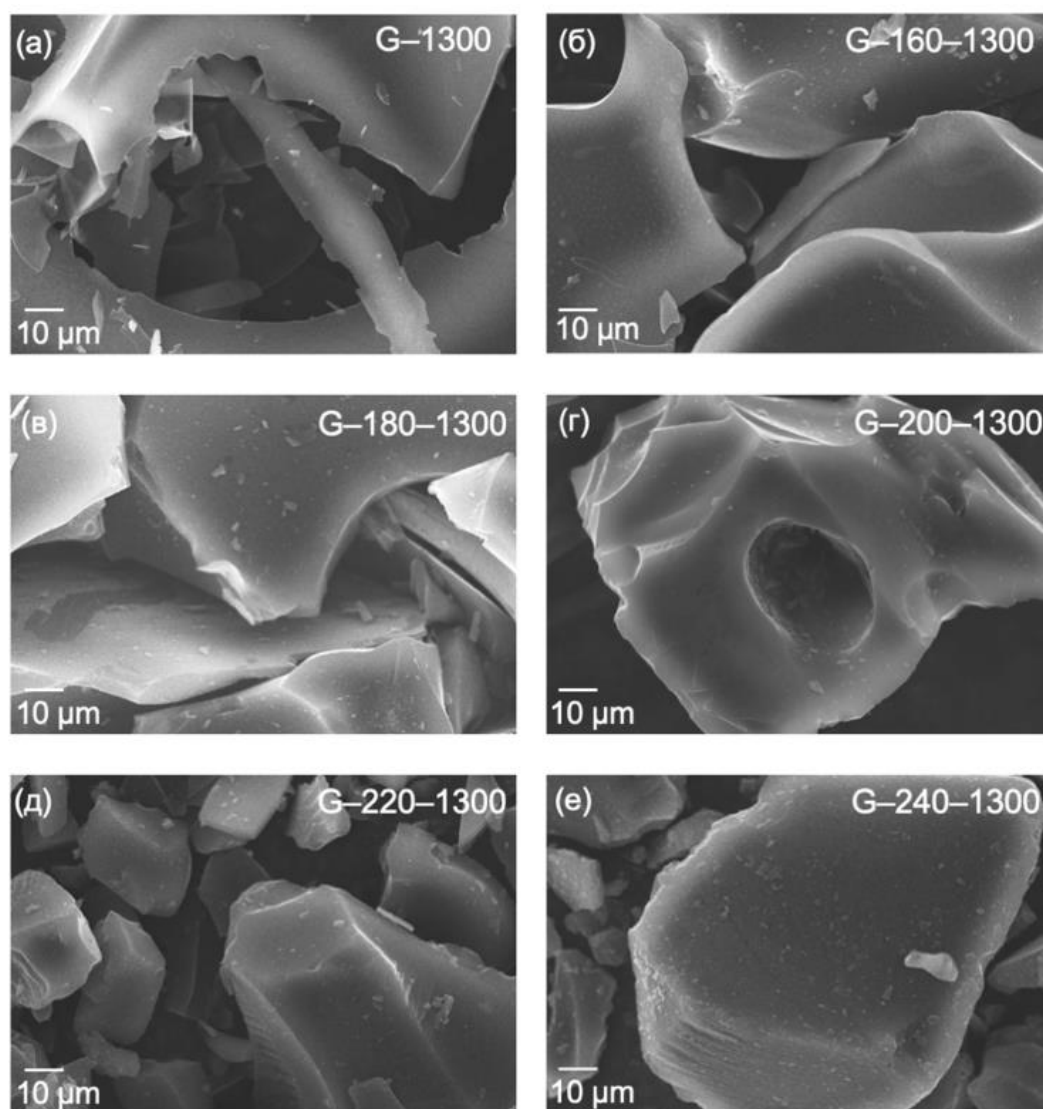


Рисунок 24. Микрофотографии образцов неграфитизируемого углерода после помола в планетарной мельнице: (а) G-1300, (б) G-160-1300, (в) G-180-1300, (г) G-200-1300, (д) G-220-1300, (е) G-240-1300.

Термин «монолитный» будет использоваться по отношению к образцу G-200-1300. Микрофотографии этого материала представлены на рисунке 25 а-б. Можно видеть, что этот образец содержит макропоры, как и образцы G-1300, G-160-1300, G-180-1300. Макропоры монолитного углерода отличаются меньшим размером, около 10-100 мкм, что позволяет части макропор сохраняться и после помола образца (требующегося для приготовления электродов и дальнейших электрохимических исследований).

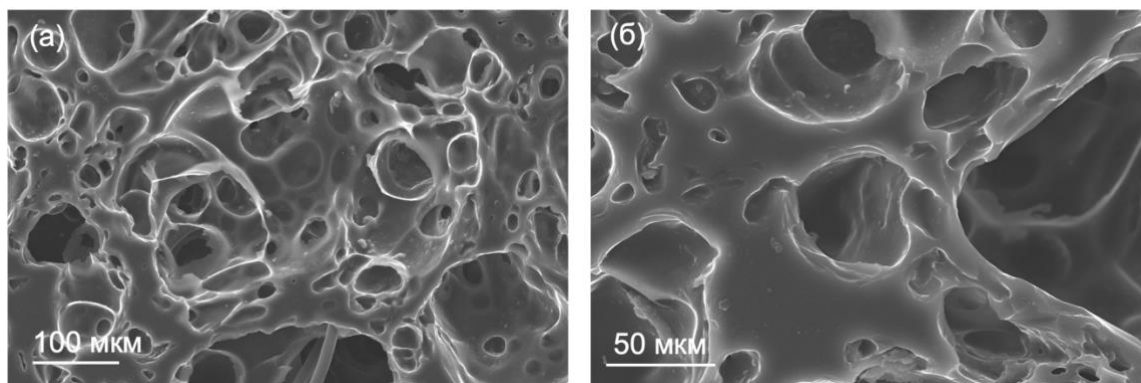


Рисунок 25. Микрофотографии монолитоподобного неграфитизируемого углерода.

4.1.3 Особенности процесса карбонизации карамелизованной глюкозы

Стоит напомнить, что основное различие в морфологии образцов неграфитизируемого углерода заключалось в том, что часть из них (G-220-1300 и G-240-1300) представляла собой порошок с крупными частицами, тогда как другие образцы (G-1300, G-160-1300, G-180-1300 и G-200-1300) отличались значительной макропористостью.

Для изучения особенностей высокотемпературного синтеза неграфитизируемого углерода глюкоза и прекурсоры были исследованы методом синхронного термического анализа (ТГА, ДСК и масс-спектрометрия (МС) продуктов разложения) в атмосфере аргона до 1300 °С (Рисунок 26 и 27). Потеря массы при карбонизации до 1300 °С уменьшилась с 87.5% для глюкозы до 65.5% для прекурсора, полученного при 240 °С, что хорошо согласуется с данными элементного анализа, так как процентное содержание углерода в глюкозе и прекурсорах также увеличивалось при повышении температуры карамелизации.

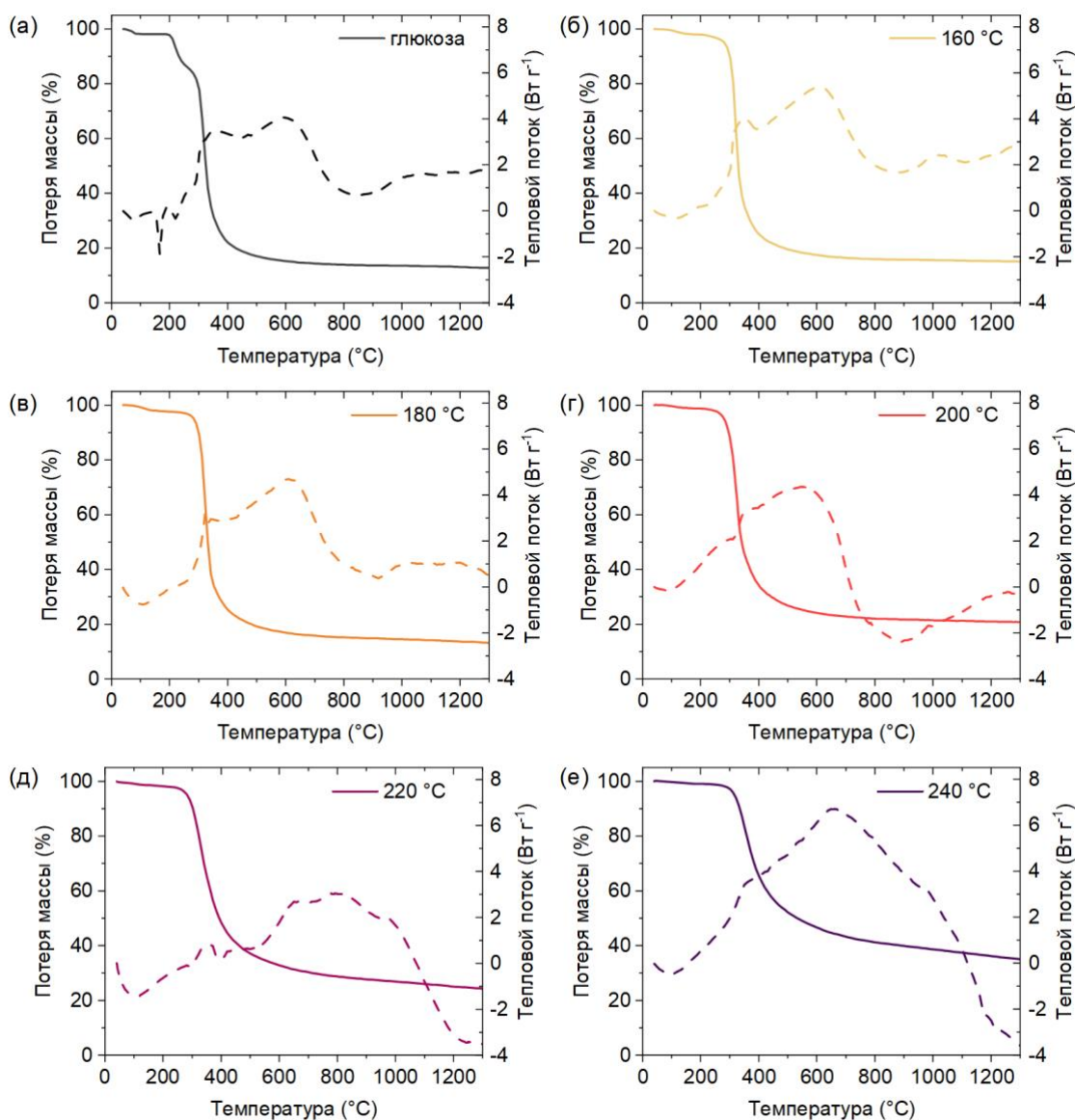


Рисунок 26. Термограммы и ДСК кривые для образцов (а) глюкозы и прекурсоров (б-е), полученные в ходе нагрева в токе аргона до 1300 °С.

Различие в поведении глюкозы и прекурсоров при нагреве явно прослеживается на кривых ДСК и кривых ионного тока для H_2O ($m/z = 18$), CO ($m/z = 28$), CO_2 ($m/z = 44$). На кривой ДСК для глюкозы наблюдается узкий эндотермический пик при 180 °С (плавление), затем – два экзотермических широких пика (приблизительно при 270 °С и 400 °С), связанных с многостадийным разложением глюкозы. Данные процессы протекают с интенсивным выделением паров воды и газов (CO и CO_2) (Рисунок 27). Экзотермические процессы выше 270 °С являются начальными стадиями карбонизации – прекурсоры продолжают терять функциональные группы, а содержание углерода в твердом продукте нагрева постепенно увеличивается.

На кривых ДСК прекурсоров, что ожидаемо, нельзя обнаружить эндотермического пика плавления, а интенсивность выделения газообразных продуктов заметно снижается к прекурсору с самой высокой температурой карамелизации (240 °C). Тот факт, что образцы G-160-1300, G-180-1300 имеют морфологию, схожую с образцом из глюкозы G-1300, связаны, по всей видимости, с размягчением прекурсоров (160 и 180 °C) в ходе нагрева, которое хотя и не имеет явных признаков на кривых ДСК, но всегда предшествует плавлению.

Температура размягчения прекурсоров (160 и 180 °C) близка к температуре плавления глюкозы, так как данные прекурсоры сохраняют в своей структуре фрагменты последней и также отличаются низкой степенью сшивки. Интенсивное выделение газов 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 формой и макропорами меньшего размера.

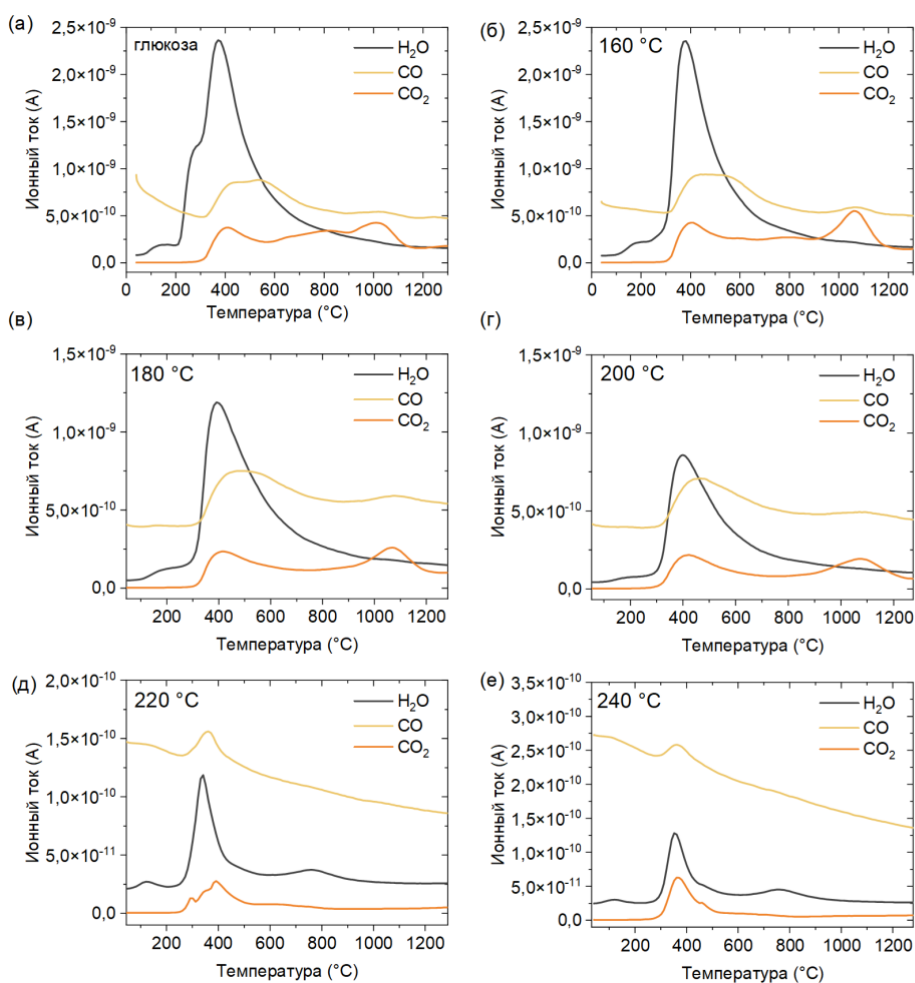


Рисунок 27. Кривые ионных токов для образцов (а) глюкозы и прекурсоров (б-е), полученные в ходе нагрева в токе аргона до 1300 °C.

Повышение степени сшивки прекурсоров приводит к увеличению температуры размягчения. Для прекурсоров, полученных при 220 °С и 240 °С, процесс карбонизации начинается раньше предполагаемой температуры размягчения, что приводит к получению порошка без макропор.

Таким образом, на данном этапе работы выявлено, что особенности морфологии неграфитизируемого углерода напрямую определяются температурой предварительной обработки, даже если последняя изменяется в узком интервале.

4.2 Микроструктура неграфитизируемого углерода

Данный раздел направлен на исследование микроструктуры неграфитизируемого углерода. Как известно, неграфитизируемый углерод представляет собой достаточно сложный для изучения объект из-за его неупорядоченности. Однако, применение комплекса современных методов исследования позволяет определить различные особенности микроструктуры.

Среднее межслоевое расстояние в графитоподобных доменах было определено с помощью метода рентгеновской порошковой дифракции (Рисунок 28). На рентгенограммах наблюдаются два сильно уширенных рефлекса: при $2\theta \sim 23^\circ$ ($22^\circ - 24^\circ$) и 43° ($43^\circ - 44^\circ$), которые связывают с отражениями 002 и 101 структуры графита [188]. Среднее межслоевое расстояние d_{002} составило для всех образцов 3.62(2) Å, что превышает расстояние между слоями в графите в 3.335 Å [189], но при этом характерно для образцов неграфитизируемого углерода, полученного при температурах выше 1200 °С [71,182,190].

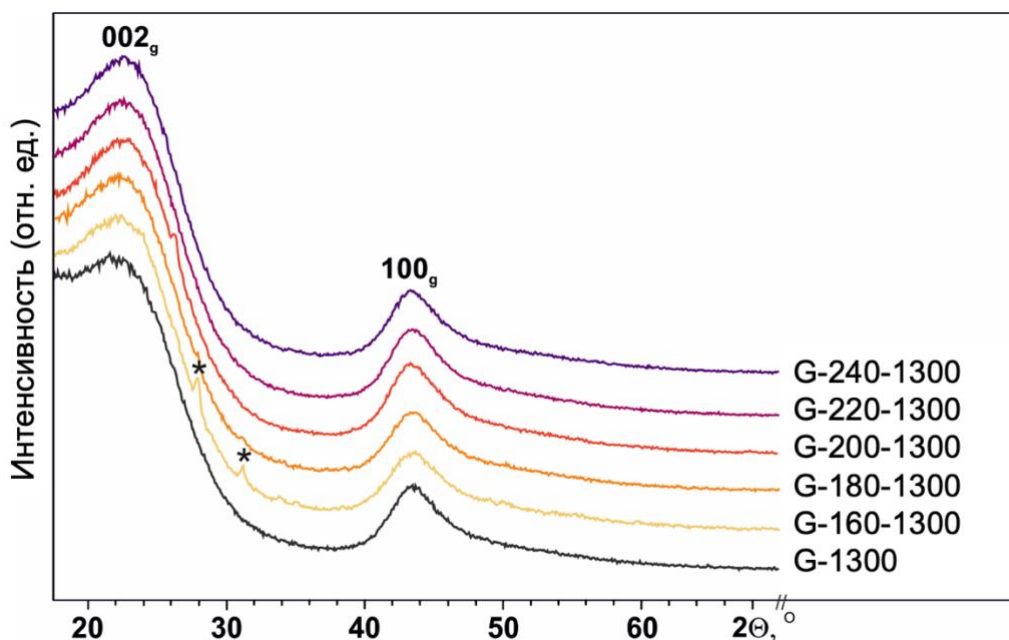


Рисунок 28. Дифрактограммы образцов неграфитизируемого углерода (* обозначены рефлексы примеси ZrO_2).

4.2.1 Текстуальные характеристики неграфитизируемого углерода

Под установлением текстурных характеристик неграфитизируемого углерода, как правило, понимается исследование микропор² и удельной площади поверхности материалов. Исследование адсорбции азота при 77К является необходимым методом исследования как при определении площади поверхности образцов, так и при анализе пор (объема пор, распределении пор по размерам, типу пор) неграфитизируемого углерода [161,191,192].

Изотермы для неграфитизируемых углеродных материалов (Рисунок 30а) относятся к I типу изотерм по классификации Брунауэра, Деминг, Деминга и Теллера (БДДТ), что характерно для материалов с развитой микропористостью (<2 нм). Расчет удельной площади поверхности проводили с помощью уравнения Брунауэра, Эммета и Теллера – БЭТ. Образец, полученный из необработанной глюкозы – G-1300, продемонстрировал высокое значение удельной площади поверхности – 370 м² г⁻¹. Образец G-160-1300 также отличается высоким значением, 105 м² г⁻¹. Удельная площадь поверхности других образцов, напротив, характеризуется крайне низкими значениями. Так, материал с монолитной морфологией, G-200-1300, продемонстрировал настолько низкую площадь поверхности, что нам не удалось исследовать его в области низких и высоких давлений и, соответственно, сделать выводы о его пористости. Исследование G-200-1300 в области применимости метода БЭТ показало значение порядка 0.1 м² г⁻¹, что было подтверждено в трех независимых экспериментах. Образцы G-180-1300, G-220-1300 и G-240-1300 также отличаются низкой удельной площадью поверхности: 2.5, 6 и 8 м² г⁻¹, соответственно.

Изучение пористости неграфитизируемого углерода осложняется также тем, что из-за разупорядоченной структуры в материале возможно присутствие пор различного типа, в том числе закрытых пор, которые остаются недоступными для адсорбатов. Частичным решением этой проблемы является использование малоуглового рентгеновского рассеяния (МУРР). Данные малоуглового рентгеновского рассеяния для изучаемых образцов представлены на Рисунке 30б. Все материалы характеризуются высокой интенсивностью рассеяния, что говорит о большой неоднородности структуры в области нанометровых размеров. Гало в области 1–5 нм⁻¹ говорит о присутствии в структуре углерода матрицы из микропор. Моделирование кривой малоуглового рассеяния позволило сделать вывод о среднем радиусе микропор (Приложение А), который варьируется от 0.8 до 1.1 нм.

² Согласно ИЮПАК, диаметр микропор < 2 нм [216]

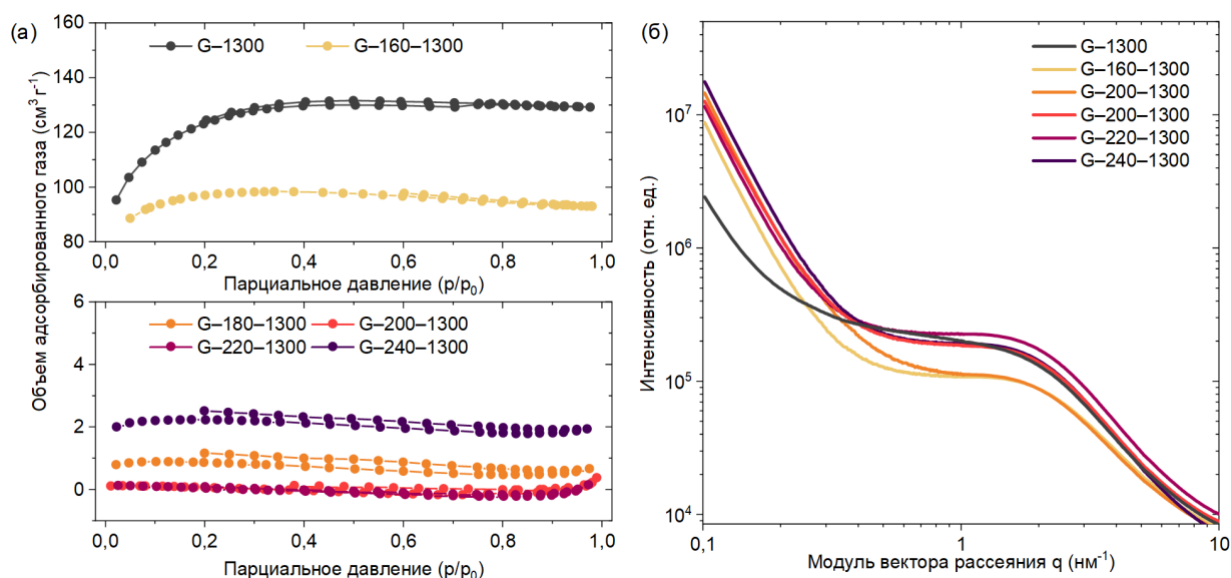


Рисунок 29. (а) Полные изотермы адсорбции-десорбции азота при температуре жидкого азота (77K) для образцов: (сверху) G-1300, G-160-1300 и (снизу) G-180-1300, G-200-1300, G-220-1300 и G-240-1300, (б) кривые малоуглового рентгеновского рассеяния образцов неграфитизируемого углерода.

Можно отметить, что наименьшая интенсивность рассеяния на малых q (до 0.5 nm^{-1}) характерна для образцов с наибольшей площадью поверхности (G-1300, G-160-1300). Такое явление может быть связано с различной плотностью забивки образцов в капилляр, поскольку насыпная плотность образцов будет наименьшей для образцов с пенообразной морфологией (G-1300, G-160-1300, G-180-1300).

Комбинация изотерм адсорбции-десорбции и кривых малоуглового рассеяния является наглядным примером в различии открытой и закрытой микропористости неграфитизируемого углерода. Образцы с крайне низкой удельной поверхностью (G-180-1300, G-200-1300, G-220-1300 и G-240-1300) на кривых МУРР не имеют существенных различий от образца с более развитой поверхностью (G-160-1300).

Кривая МУРР образца G-1300 отличается от кривых МУРР образцов неграфитизируемого углерода, полученных из прекурсоров. Данное различие приходится на характер кривой в области меньше 1 nm^{-1} , что может являться следствием как низкой плотности, так и иерархичной пористой структуры образца G-1300. Иерархичная пористая структура подразумевает под собой присутствие не только микропор в материале, но и мезопор (от 2 до 50 нм). Как правило, для углеродных материалов с иерархической пористостью свойственен более пологий характер кривой МУРР по сравнению с углеродными материалами с преимущественно закрытой пористостью [51,193].

Большое различие в удельной площади поверхности образцов может быть связано с глубиной предобработки глюкозы. Предобработка при более высоких температурах (выше 180 °С) позволяет уменьшить интенсивность выделения газов в ходе карбонизации и, таким образом, минимизировать вероятность возникновения открытой пористости у материала.

4.2.2 Степень разупорядоченности

Неграфитизируемый углерод – сильно разупорядоченный по своей микроструктуре материал. Ранее было упомянуто, что материалы данного типа имеют некоторое сходство с графитом, в основном, за счет преобладания в микроструктуре атомов углерода в sp^2 -гибридизованном состоянии. Степень разупорядоченности неграфитизируемого углерода можно оценить с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния (КР-спектроскопии). КР-спектры образцов неграфитизируемого углерода представлены на рисунке 31. В области 1000 – 1800 cm^{-1} можно увидеть два перекрывающихся широких пика – линия G с частотой в области 1590 – 1600 cm^{-1} и линия D – 1340 – 1350 cm^{-1} . Наличие линии G обусловлено плоскостными колебаниями атомов углерода в sp^2 -гибридизованном состоянии в шестичленных углеродных кольцах [177]. Линия D является суперпозицией нескольких широких линий, каждая из которых отвечает за те или иные «дефекты». D1 (~1343 cm^{-1}) отвечает дефектам по краям графеного слоя; D2 (~1620 cm^{-1}) – дефектам внутри графенового слоя; D3 (~1200 cm^{-1}) используется для характеристики sp^3 -гибридизованного углерода; D4 (~1540 cm^{-1}) – присутствием sp^3 – sp^2 связей, полиеновых связей, наличием искривленных графеновых слоев. [177].

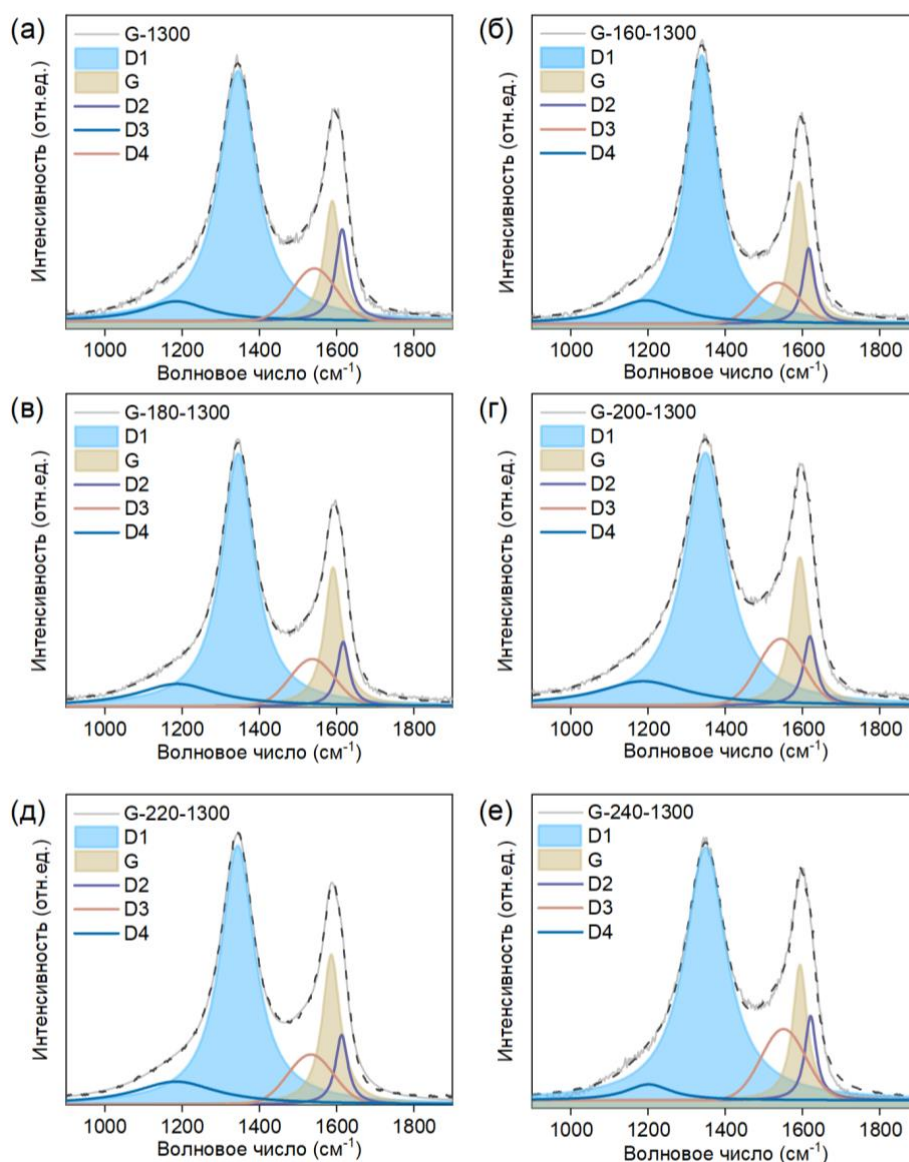


Рисунок 30. КР-спектры образцов неграфитизируемого углерода и результат их аппроксимации: (а) G-1300, (б) G-160-1300, (в) G-180-1300, (г) G-200-1300, (д) G-220-1300, (е) G-240-1300.

Экспериментальные спектры были аппроксимированы следующим набором линий D1, D2, D3, D4 и G. Было собрано 5 спектров комбинационного рассеяния в разных точках. С помощью отношения абсолютных интенсивностей линий D1 и G была определена степень разупорядоченности материала по сравнению с графитом или графитизируемым углеродом (для них данное значение колеблется в диапазоне 0 – 1). Степень разупорядоченности $I(D1)/I(G)$ уменьшается от 2.03 ± 0.09 для образца G-1300 до 1.81 ± 0.06 для G-200-1300 и 1.82 ± 0.07 G-220-1300, а затем несколько увеличивается до 1.85 ± 0.05 для G-240-1300. Данные значения согласуются с литературными данными о результатах обработки КР-спектров неграфитизируемого углерода. Значение $I(D1)/I(G)$ выше 1 говорит о высокой дефектности образцов по сравнению с графитом. Помимо этого,

можно отметить, что образец, полученный из необработанной глюкозы – G-1300, характеризуется самой высокой степенью разупорядоченности (Рисунок 32).

4.2.3 Химический состав поверхности

Химический состав поверхности образцов неграфитизируемого углерода был исследован с помощью рентгенофотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). Детальный анализ химического состава поверхности образцов был проведен по спектрам основных линий *C 1s* (энергия связи 285 В) и *O 1s* (энергия связи 533 эВ) (Рисунок 31). РФЭ-спектр линий углерода (Рисунок 31 а,в,д,ё,з,й) свидетельствуют, что поверхность неграфитизируемого углерода в качестве основного компонента содержит sp^2 -гибридизованный углерод (284.5 эВ) [194,195]. Кислородсодержащие группы детектируются в диапазоне энергий пика *C1s*, *O1s* (Рисунок 31 б,г,е,ж,и). Среди них были определены такие группы, как C–O– (285.6 эВ и 533.6 эВ), C=O (287.1 эВ и 532.7 эВ) [22,30].

Результаты количественного анализа, проведенного после аппроксимации РФЭ-спектров показывают, что наименьшее количество кислорода (2% ат.) демонстрируют монолитный образец неграфитизируемого углерода G-200-1300 и также образец G-220-1300, удельную поверхность которых не достигала и $2 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$. Образец G-160-1300 отличается наибольшим содержанием кислорода (5% ат.). Содержание кислорода, также, как и удельная поверхность, незначительно повышаются для образца G-240-1300. Однако, исключением является образец G-1300, содержание кислорода в котором не превышает 2% (ат.). Можно предположить, что механизм «прямой» карбонизации глюкозы отличается от механизма, по которому происходит карбонизация прекурсоров.

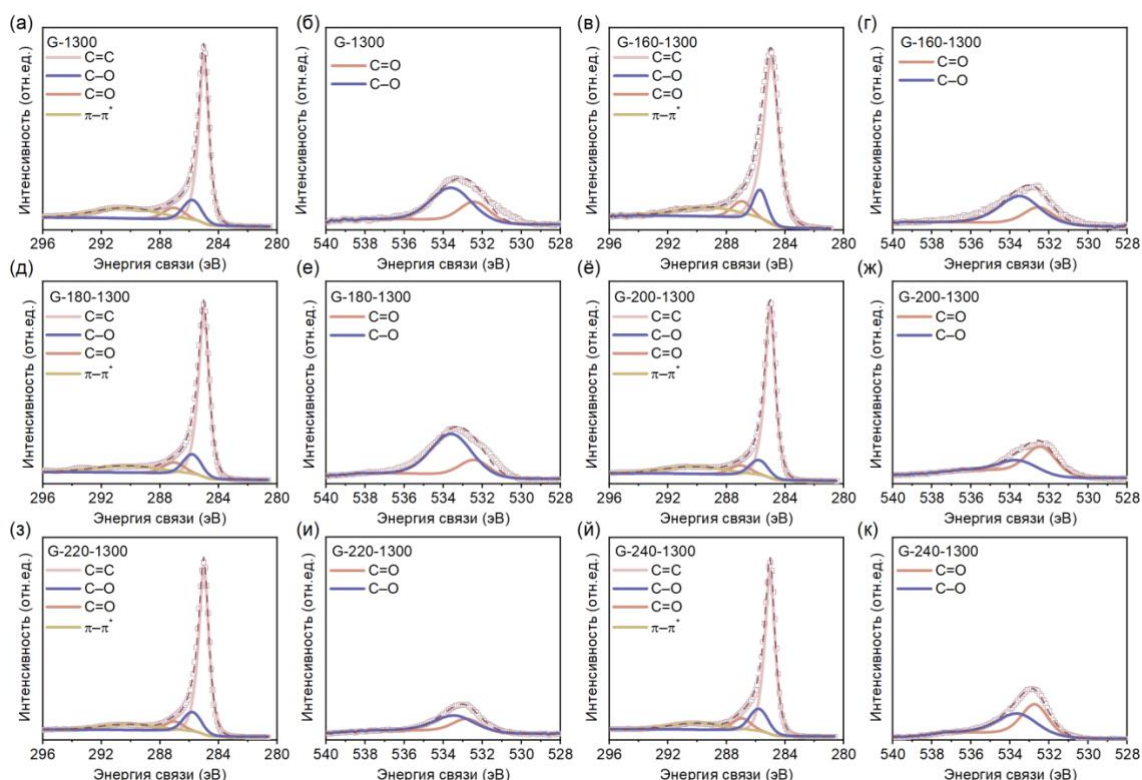


Рисунок 31. РФЭ-спектры образцов неграфитизируемого углерода и результаты аппроксимации спектральной линии C 1s: (а) G-1300, (в) G-160-1300, (д) G-180-1300, (ё) G-200-1300, (з) G-220-1300, (й) G-240-1300 и O 1s(б) G-1300, (г) G-160-1300, (е) G-180-1300, (ж) G-200-1300, (и) G-220-1300, (к) G-240-1300.

На основании вышеизложенного можно сделать вывод, что 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 °C приводит к получению материалов с низкой удельной площадью поверхности (Рисунок 32а), тогда как материалу, полученному без карамелизации, свойственна открытая пористость. Кроме того, зависимость степень разупорядоченности и процентного содержания кислорода от температуры карамелизации носит колоколообразный характер с локальным минимумом при 200 °C (Рисунок 32 а, б).

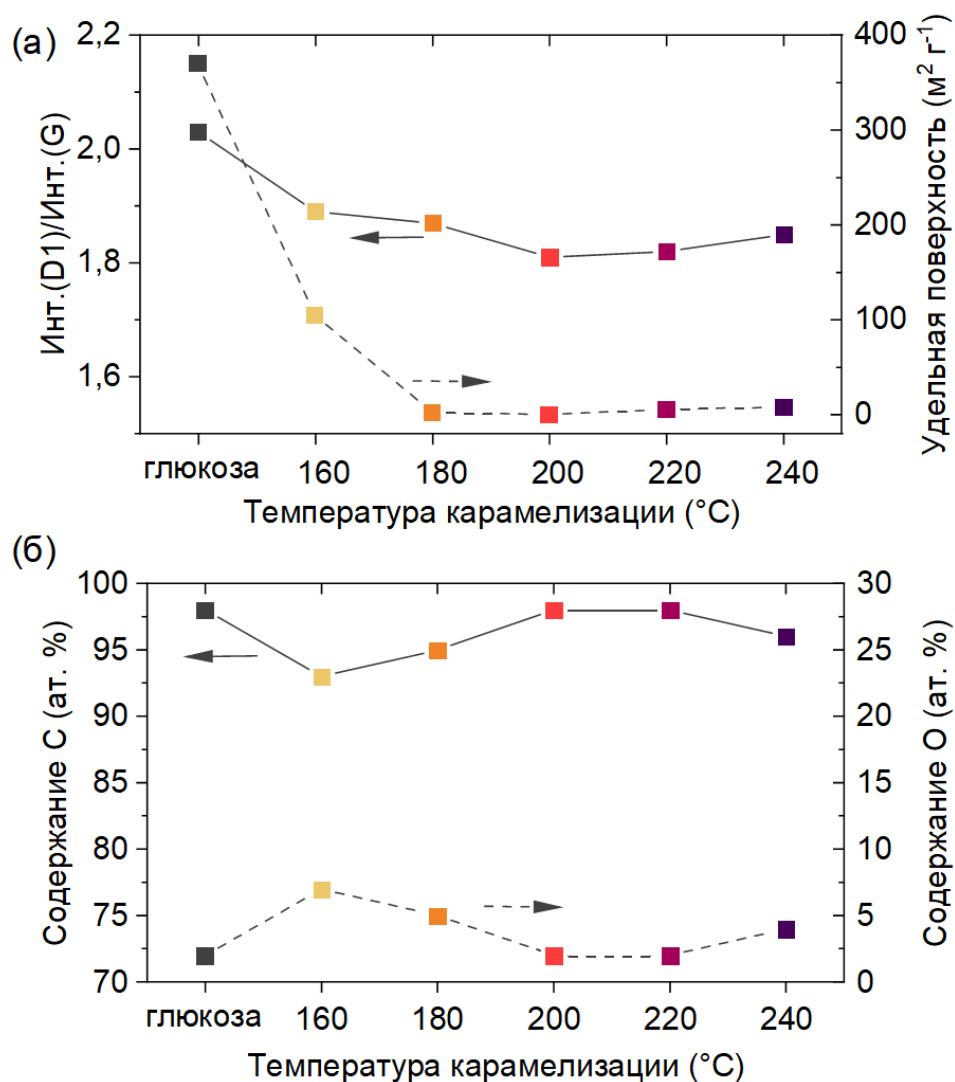


Рисунок 32. Зависимость (а) степени разупорядоченности и удельной поверхности, а также (б) химического состава поверхности от температуры карамелизации.

4.3 Взаимосвязь «условия синтеза – морфология – микроструктура – электрохимические свойства»

Данный раздел включает в себя исследование электрохимических свойств неграфитизируемого углерода как анодного материала НИА. Результаты были получены с помощью гальваностатического циклирования 2-х электродной полуячейки с металлическим натрием, а также полной ячейки с катодным материалом $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$. В качестве основных свойств рассматривали удельную электрохимическую емкость и кулоновскую эффективность образцов на первом и десятом цикле. Этот раздел включает в себя и частичное обсуждение результатов, описанных в предыдущих разделах, и ставит целью выявить взаимосвязь между электрохимическими свойствами и макро- и микроструктурными особенностями, на которые, в свою очередь, повлияли условия синтеза.

4.3.1 Удельная емкость и кулоновская эффективность образцов неграфитизируемого углерода в полу- и полных ячейках

Кривые гальваностатического циклирования образцов неграфитизируемого углерода представлены на Рисунке 33. Образец, полученный из необработанной глюкозы – G-1300, продемонстрировал наименьшую кулоновскую эффективность (43%) и наименьшую разрядную емкость (157 мАч г^{-1}), что коррелирует с наибольшей площадью поверхности материала. Высокая удельная поверхность приводит к избыточному разложению электролита и образованию пассивирующего слоя на первом цикле.

Что касается материалов, полученных из предобработанных прекурсоров, то оптимальной температурой предобработки является 200°C . Как повышение, так и понижение температуры карамелизации на 40°C и даже на 20°C от этой величины заметно снижают разрядную емкость и кулоновскую эффективность (Таблица 1). Повышение температуры карамелизации с 160 до 180°C (образцы G-160-1300 и G-180-1300) способствует увеличению разрядной емкости и кулоновской эффективности с 258 мАч г^{-1} и 72% до 293 мАч г^{-1} и 85 %. Наивысшая кулоновская эффективность, 89%, и разрядная емкость, 300 мАч г^{-1} , продемонстрировал образец неграфитизируемого углерода G-200-1300 с монолитной морфологией и с наименьшей удельной площадью поверхности. Дальнейшее повышение температуры карамелизации до 220°C сопровождается незначительным увеличением разрядной емкости до 308 мАч г^{-1} , но при этом снижением кулоновской эффективности до 84 %. И, наконец, образец G-240-1300 с самой высокой температурой карамелизации, 240°C , демонстрирует заметно меньшую разрядную емкость и кулоновскую эффективность, 280 мАч г^{-1} и 75 % соответственно.

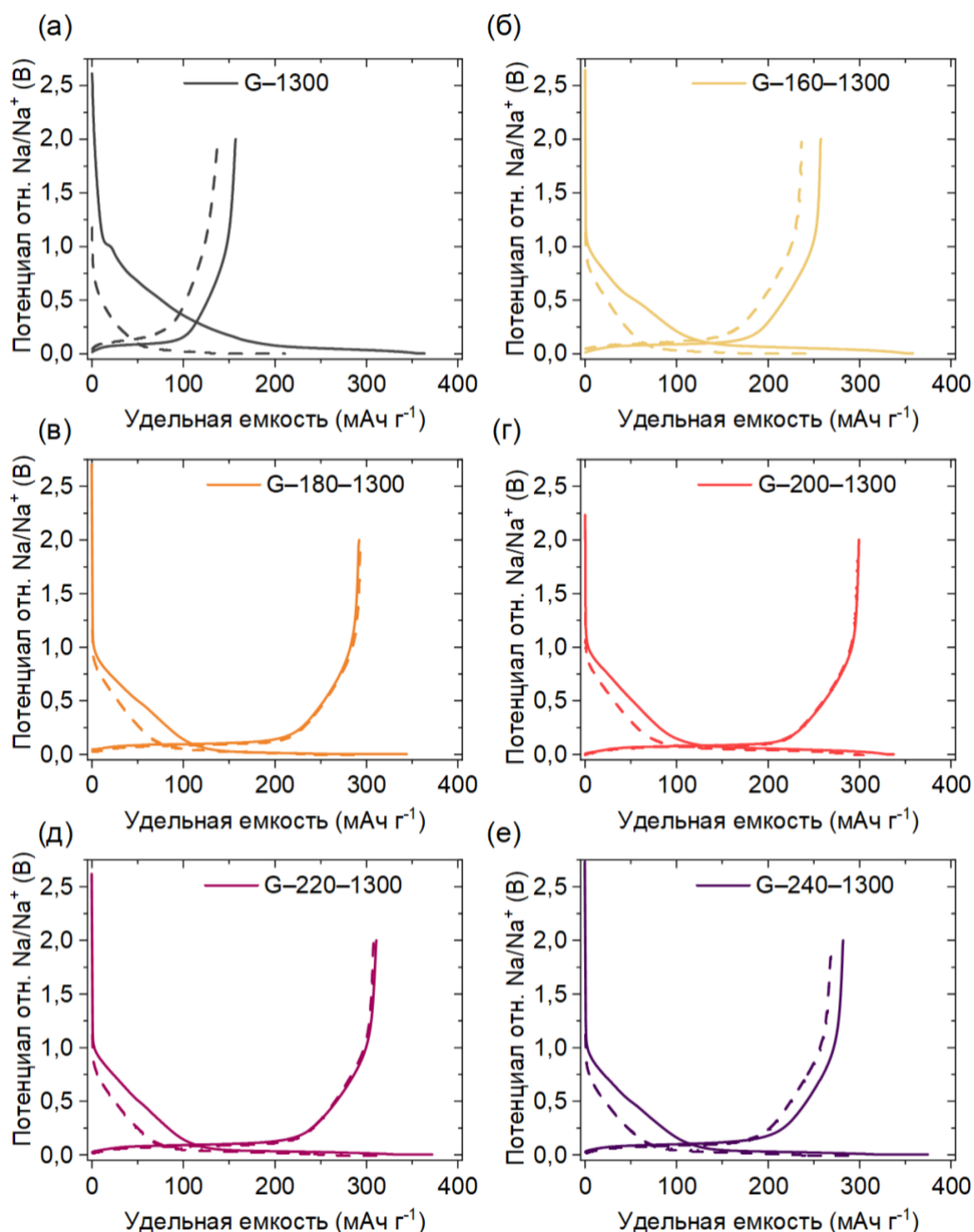


Рисунок 33. Кривые гальваностатического циклирования образцов неграфитизируемого углерода для 1 цикла (сплошные линии) и 10 цикла (штриховая линия): (а) G-1300, (б) G-160-1300, (в) G-180-1300, (г) G-200-1300, (д) G-220-1300, (е) G-240-1300.

Электрохимические свойства образцов неграфитизируемого углерода были исследованы также при разряде на разных плотностях тока от 25 mA g^{-1} ($\sim C/10$) до 2.5 A g^{-1} ($\sim 10C$) (Рисунок 34). При увеличении плотности тока разрядная емкость образцов неграфитизируемого углерода постепенно уменьшается. При плотности тока 2.5 A g^{-1} , что отвечает разряду примерно за 6 минут, материалы G-180-1300, G-200-1300, G-220-1300 демонстрируют $\approx 250 \text{ mAh g}^{-1}$, что является крайне высоким показателем для этого типа материалов.

Разрядная емкость образцов G-1300 и G-160-1300 составляет 75 и 175 мАч г⁻¹ при плотности тока 2.5 А г⁻¹. Удельная емкость образца G-240-1300 снижается более интенсивно при увеличении плотности тока, а именно с 280 до 175 мАч г⁻¹.

Таким образом, температура карамелизации 200 ± 20 °С является оптимальной для получения неграфитизируемых углеродных материалов с улучшенными электрохимическими характеристиками.

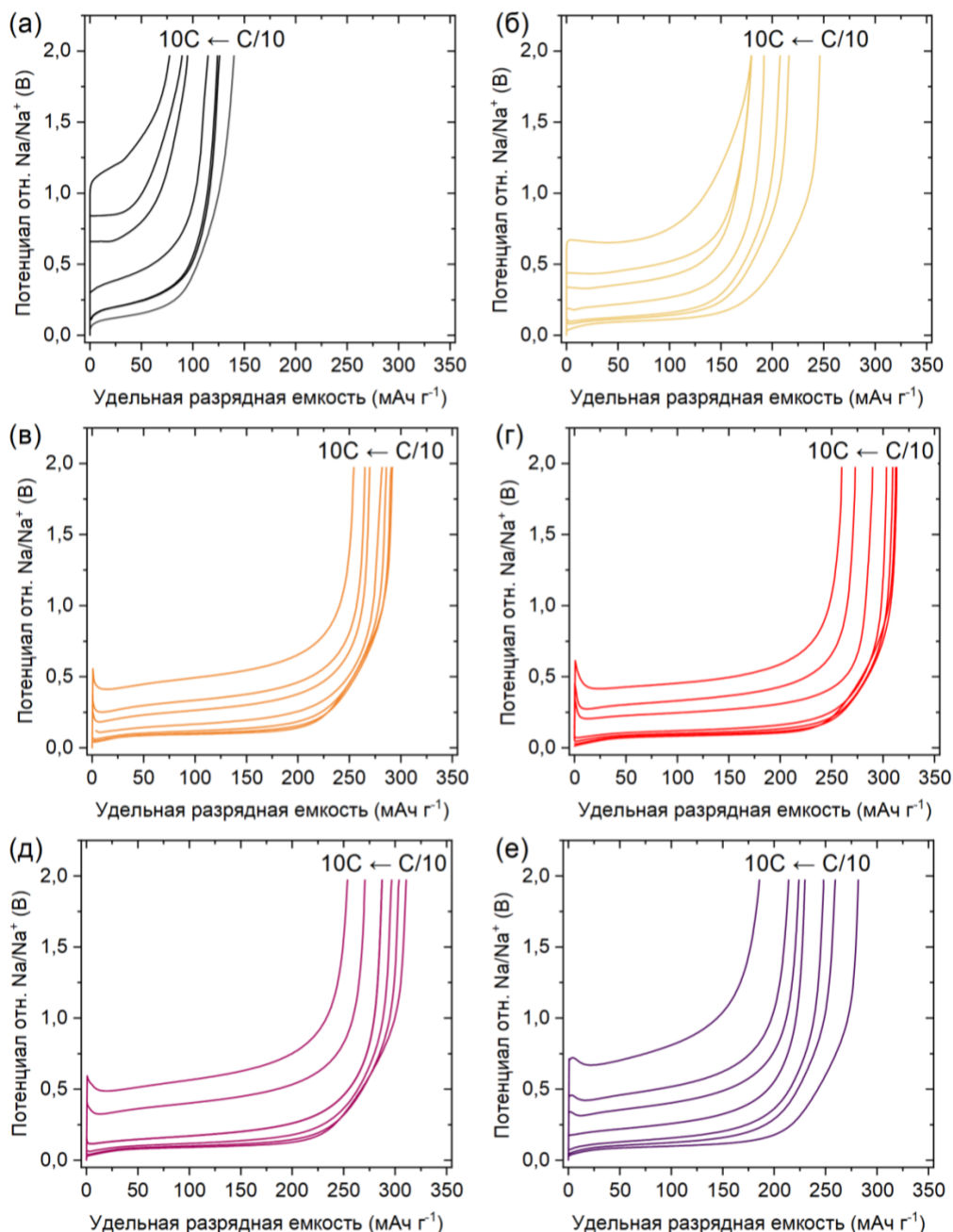


Рисунок 34. Разрядные гальваностатические кривые при разных плотностях тока (от 24 мА г⁻¹ – C/10 до 2.5 А г⁻¹ – 10C) образцов неграфитизируемого углерода: (а) G-1300, (б) G-160-1300, (в) G-180-1300, (г) G-200-1300, (д) G-220-1300, (е) G-240-1300.

Циклируемость образца G-200-1300 с наилучшими электрохимическими характеристиками была исследована и при более длительном циклировании (50 циклов) при плотности тока 25 mA g^{-1} . Результаты представлены на рисунке 35. Удельная емкость материала на 50 цикле заряда-разряда составила 281 mAh g^{-1} , что соответствует 5% потере емкости.

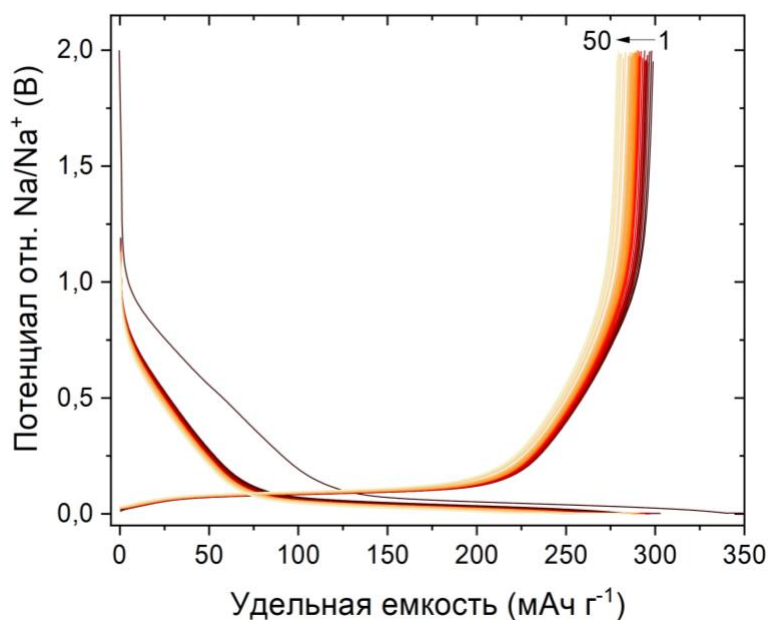


Рисунок 35. Кривые гальваностатического циклирования образца G-200-1300 при плотности тока 25 mA g^{-1} для первых 50 циклов.

Высокая кулоновская эффективность анодного материала позволяет проводить электрохимические исследования полной ячейки, избегая стадию прециклирования анодного электрода. На рисунке 36 представлены результаты длительного гальваностатического циклирования полной ячейки с катодным материалом состава $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ (Приложение Б). Кулоновская эффективность первого цикла составила 86% при емкости в расчете на катодный материал 105 mAh g^{-1} . На 50 цикле работы при плотности тока $C/10$ полная ячейка продемонстрировала емкость 94 mAh g^{-1} (Рисунок 36).

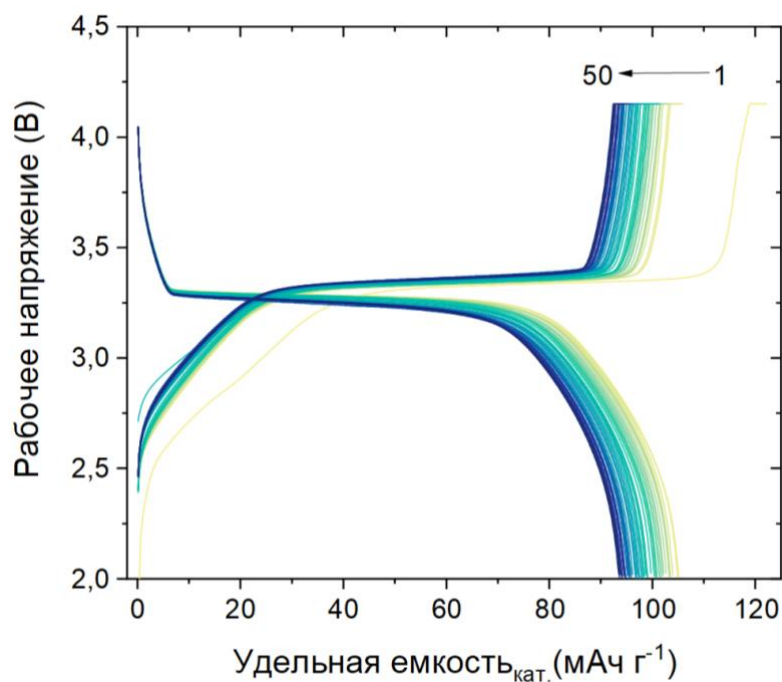


Рисунок 36. Результаты зарядно-разрядного циклирования полной ячейки $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3//\text{HC-G-200-1300}$ при плотности тока $C/10$ за 50 циклов.

4.3.2 Зависимость электрохимических свойств от морфологии и микроструктуры неграфитизируемого углерода

В таблице 1 представлены основные характеристики полученных образцов неграфитизируемого углерода: среднее межслоевое расстояние d_{002} , радиус микропор, удельная площадь поверхности, степень разупорядоченности, процентное содержание кислорода на поверхности, а также удельная емкость и кулоновская эффективность на 1-м и 10-м циклах.

Таблица 1. Основные характеристики образцов неграфитизируемого углерода из глюкозы

Образец	d_{002} Å	Радиус микропор нм	Уд. поверхн. $\text{м}^2 \text{г}^{-1}$	$I(D1)/I(G)$	[O] ат. %	КЭ (1 цикл) %	Уд. Емкость (1 цикл) мАч г^{-1}	КЭ (10 цикл) %	Уд. Емкость (10 цикл) мАч г^{-1}
G-1300	3.625	1.1	370	2.03 ± 0.09	2	43	157	65	137
G-160-1300	3.637	0.9	105	1.89 ± 0.09	5	72	258	98	237
G-180-1300	3.604	1.0	2.5	1.87 ± 0.10	3	85	293	99	292

G-200-1300	3.620	1.1	0.1	1.81 ± 0.06	2	89	300	99	299
G-220-1300	3.638	0.9	6	1.82 ± 0.07	2	84	308	99	306
G-240-1300	3.623	1.0	8	1.85 ± 0.05	4	75	282	92	263

Как упоминалось в литературном обзоре, зарядно-разрядные кривые для неграфитизируемых углеродов условно можно разделить на два явно различимых участка: наклонный участок до 100 мВ отн. Na/Na⁺ и последующее за ним плато до 0 В отн. Na/Na⁺. В данной работе значения емкостей на разных участках были проанализированы по отношению к температуре карамелизации.

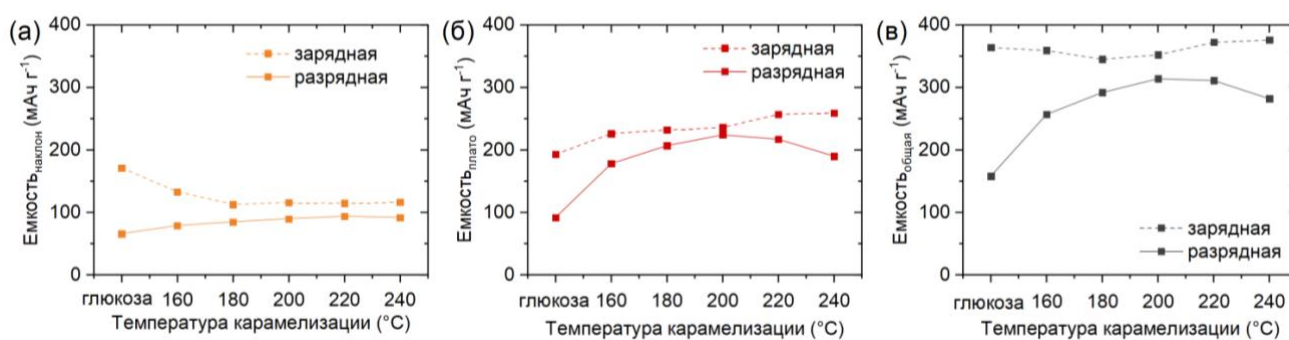


Рисунок 37. Зарядные и разрядные емкости на 1 цикле образцов неграфитизируемого углерода в зависимости от температуры карамелизации: (а) на наклонном участке, (б) на участке плато, (в) во всем диапазоне потенциалов (2 – 0.002 В отн. Na/Na⁺).

Образцы неграфитизируемых углеродов с высокой удельной поверхностью (образцы G-1300, G-160-1300) демонстрируют значительную разницу в зарядной и разрядной емкости на первом цикле (Рисунок 37а), то есть высокую необратимую емкость. В то же время образцы с малой удельной поверхностью (G-180-1300, G-200-1300, G-220-1300 и G-240-1300) демонстрируют практически одинаковую необратимую емкость на наклонном участке, около 27 мАч г⁻¹. Таким образом, необратимая емкость на наклонном участке может быть связана с доступной для контакта с электролитом поверхностью неграфитизируемого углерода и, следовательно, с образованием пассивирующего слоя.

Необратимая емкость в области плато достигает минимума для образца неграфитизируемого углерода с монолитной морфологией, G-200-1300. Можно предположить, что емкость на участке плато коррелирует со степенью разупорядоченности и химическим составом поверхности. На присутствие необратимой емкости в этой области может влиять не поверхностная реакция разложения электролита, а взаимодействие ионов

натрия с определенными внешними или внутренними дефектами, функциональными группами неграфитизируемого углерода.

Таким образом, полученные образцы неграфитизируемого углерода демонстрируют отличные электрохимические характеристики: высокую удельную емкость (до 300 мАч г^{-1}) и одну из самых высоких из опубликованных в литературе кулоновских эффективностей, 89%. Стоит отметить, что достижение наилучших свойств становится возможным благодаря предобработке глюкозы в узком температурном интервале, $200 \pm 20 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Для материала, полученного из карамелизованной при $200 \text{ }^{\circ}\text{C}$ глюкозы, характерна монолитная морфология, что обеспечивает низкую удельную поверхность образца, наименьшую степень разупорядоченности и наименьшее содержание кислорода на поверхности, что, в свою очередь, обуславливает высокую кулоновскую эффективность.

Методика синтеза неграфитизируемого углерода с помощью двухступенчатого синтеза была апробирована на источнике из растительной биомассы (образцах борщевика Сосновского, собранных в разные сезоны). Более подробно методика синтеза описана в разделе 3.2.2. Показано, что, как и в случае глюкозы, предобработка позволяет значительно улучшить электрохимические свойства образцов и получить материал с удельной емкостью до 260 мАч г^{-1} (образец ЗБ-200-1300) и кулоновской эффективностью до 87% (образец ЛБ-200НСI-1300) (Рисунок 38), что соответствует одним из лучших показателей неграфитизируемого углерода из биомассы, представленных в литературе [76,77].

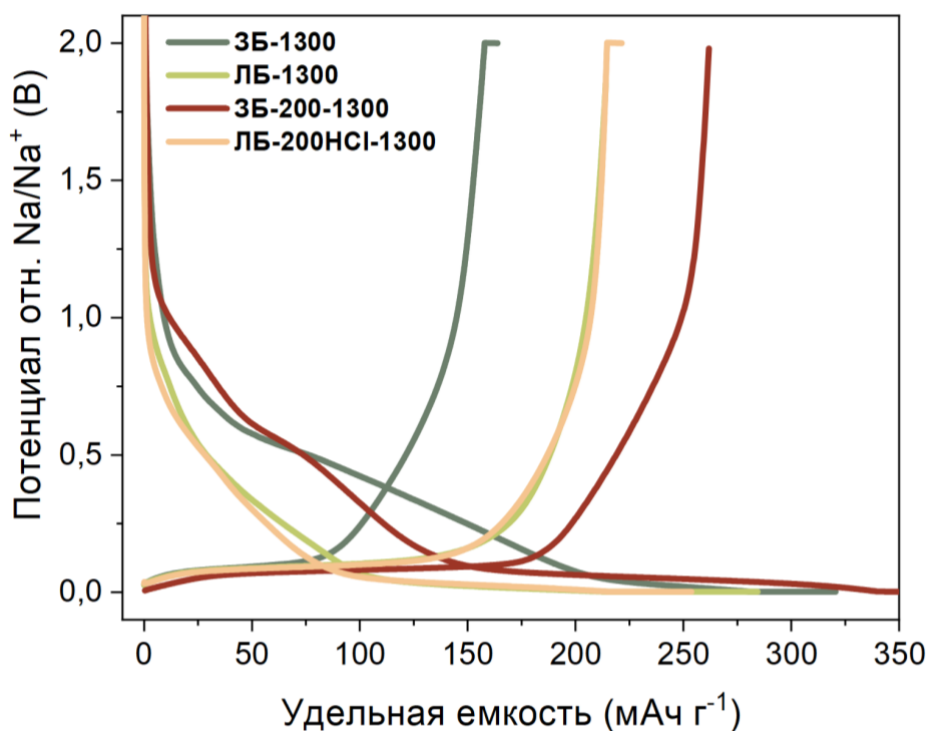


Рисунок 38. Разрядные кривые первого цикла для образцов неграфитизируемого углерода, полученных из растительной биомассы (борщевика Сосновского)

4.4 Кинетика электрохимического взаимодействия неграфитизируемого углерода с ионами натрия

Механизм накопления заряда в неграфитизируемом углероде имеет комплексный характер. Типичная зарядно-разрядная гальваностатическая кривая состоит как минимум из двух участков, что позволяет предположить, что на каждом из них реализуется определенная электрохимическая реакция. В данном разделе исследование механизма накопления заряда в неграфитизируемом углероде рассматривается с точки зрения кинетики электрохимических процессов на каждом из участков кривой.

Для исследования кинетики процессов были выбраны материалы, полученные с помощью предобработки глюкозы методом карамелизации, но с разной и развитой удельной поверхностью (382, 288 и 103 м² г⁻¹) и одинаковым характером гальваностатических кривых (Рисунок 39) (другие характеристики образцов неграфитизируемого углерода представлены в Приложении В). Синтез данных образцов проходил в соответствии с методикой, описанной в разделе 3.2.

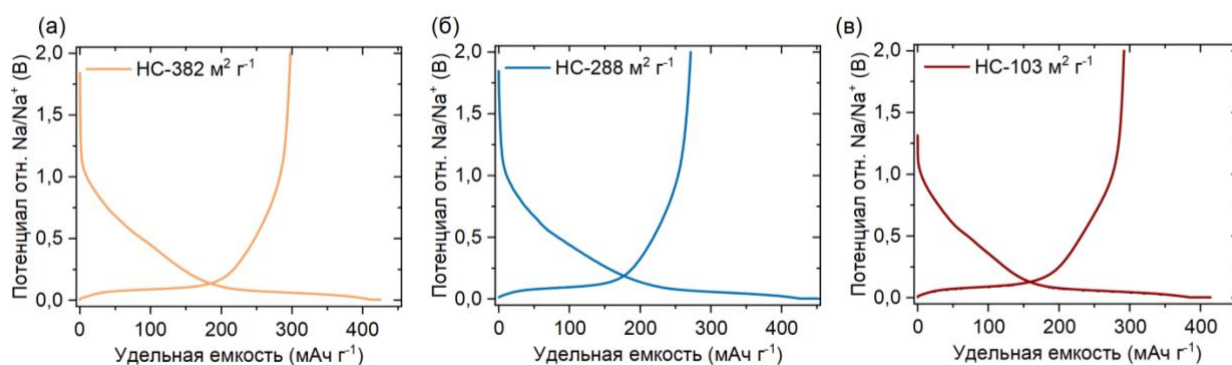


Рисунок 39. Гальваностатические кривые образцов неграфитизируемого углерода с разной удельной площадью поверхности: (а) 382 м² г⁻¹; (б) 288 м² г⁻¹ и (в) 103 м² г⁻¹.

На гальваностатических кривых можно отметить необратимую емкость (приблизительно 100 мАч г⁻¹), что может быть связано с большой удельной поверхностью образцов. Разница в разрядных кривых носит незначительный характер – на участок плато приходится около 200 мАч г⁻¹ и 100 мАч г⁻¹ – на наклонный участок. Исследования кинетики каждого из участков проводилось по результатам обработки линейной вольтамперометрии (ЛВА).

В вольтамперометрическом эксперименте отклик тока i при изменении скорости развертки (v) зависит от кинетики накопления заряда (данное обобщение было предложено в [205]):

$$i = av^b \quad (1),$$

где b – степенной показатель. Значение степенного показателя b может быть получено с помощью линейной аппроксимации экспериментальной зависимости $i(v)$:

$$\ln(i) = \ln(a) + b \cdot \ln(v) \quad (2).$$

Качественные выводы о механизме накопления заряда можно сделать, основываясь на значении степенного показателя. 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 ($b = 1$).

Также на основе данных линейной вольтамперометрии можно рассчитать процентные вклады псевдоемкостного (поверхностного) и диффузионно-контролируемого процессов по следующему уравнению:

$$i(V) = k_1 v + k_2 v^{1/2} \quad (3),$$

где k_1 и k_2 – константы пропорциональности, которые описывают поверхностно- и диффузионно-контролируемые процессы.

Линейная вольтамперометрия была проведена в диапазоне потенциалов 0.002 – 2 В отн. Na/Na⁺ при различных скоростях развертки: 0.01, 0.025, 0.05 и 0.1 мВ с⁻¹. Результат измерений представлен на Рисунке 40.

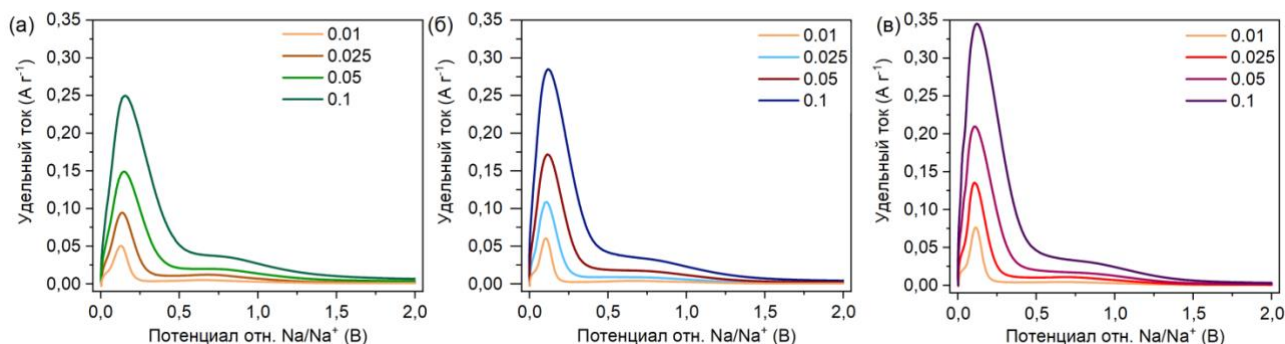


Рисунок 40. Результаты ЛВА при скоростях развертки 0.01, 0.025, 0.05 и 0.1 мВ с⁻¹ (обозначены разными цветами на графике) для образцов неграфитизируемого углерода с разной удельной площадью поверхности: (а) 382 м² г⁻¹; (б) 288 м² г⁻¹ и (в) 103 м² г⁻¹.

Как видно на Рисунке 40, вольтамперометрическая кривая состоит из двух пиков. Пик при ~120 мВ отн. Na/Na⁺ соответствует участку плато на гальваностатической кривой, а широкий пик при ~660 мВ отн. Na/Na⁺ отвечает наклонному участку. В ходе анализа вольтамперометрической кривой при самой низкой из проводимых скорости развертки (Рисунок 41, а-в), 0.01 мВс⁻¹, можно выявить и третий пик с меньшей интенсивностью с примерным расположением при ~20 мВ отн. Na/Na⁺, что свидетельствует о возможном появлении третьей стадии электрохимического восстановления вблизи 0 В отн. Na/Na⁺.

Модели запасаения заряда в неграфитизируемом углероде с предположением о трех стадиях предлагались ранее и другими авторами [159,206].

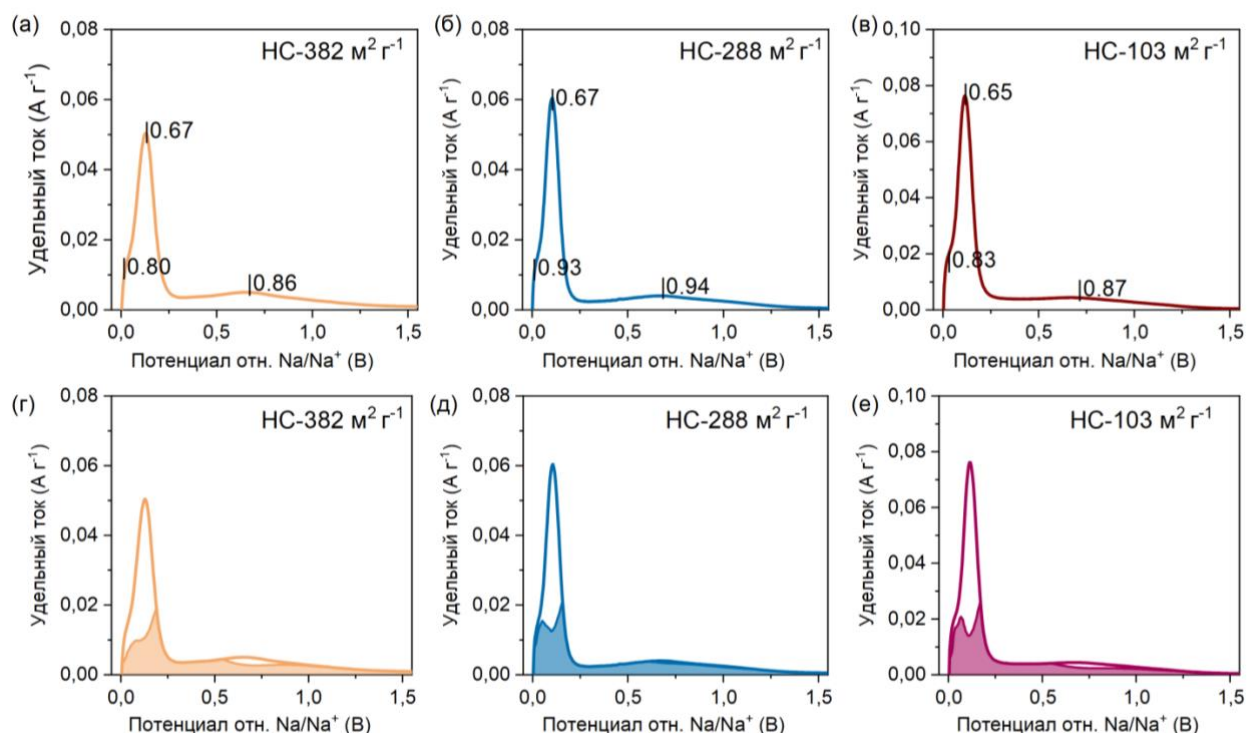


Рисунок 41. Результаты расчета (а-в) степенного показателя b и (г-е) вкладов поверхностно-контролируемых процессов (закрашенная часть кривой) для скорости развертки 0.01 мВ с^{-1} .

Результаты расчетов степенного показателя представлены на Рисунке 41 а-в (результаты линейной аппроксимации уравнения (2) представлены в Приложении Г). Значение степенных показателей для трех ступеней различны. Степенной показатель для пика при $\sim 660 \text{ мВ}$ выше 0.86, то есть за наклонный участок на гальваностатической кривой могут отвечать поверхностно-контролируемые процессы. Значение степенного показателя для пика при $\sim 120 \text{ мВ}$ составляет ~ 0.66 независимо от удельной площади поверхности. Можно охарактеризовать электрохимические процессы на участке плато скорее как диффузионно-контролируемые. Электрохимические процессы в области $\sim 20 \text{ мВ}$ были также охарактеризованы как поверхностно-контролируемые, так как значение степенного показателя варьируются в районе 0.80 – 0.93.

Для образцов неграфитизируемого углерода был также рассчитан процентный вклад поверхностного-контролируемой компоненты тока по уравнению (3) (Рисунок 41 г-е и Приложение Г). Вклад поверхностно-контролируемой компоненты составляет $\sim 20\%$ для процесса, протекающего при $\sim 120 \text{ мВ}$, и не коррелирует с удельной поверхностью образцов

неграфитизируемого углерода. Процессы при ~ 20 мВ и ~ 660 мВ отличаются значительным вкладом псевдоемкостной компоненты выше $\sim 50\%$.

Таким образом, анализ вольтамперометрических кривых позволяет заключить, что процесс электрохимического заряда-разряда неграфитизируемого углерода носит многостадийный характер. Было также выдвинуто предположение о существовании третьей стадии с преимущественно псевдоемкостной природой. На основе зависимостей вольтамперометрического тока от скорости развертки был сделан вывод о псевдоемкостной природе наклонного участка и, напротив, о диффузионно-контролируемой – на участке плато.

4.5 Исследование электрохимического взаимодействия неграфитизируемого углерода с ионами натрия

На данный момент вопрос о механизме, по которому протекает зарядно-разрядный процесс в неграфитизируемых углеродах, остается открытым и является предметом острых дискуссий в научном сообществе. Ранее, в литературном обзоре, были представлены несколько популярных моделей, которые частично или полностью противоречат друг другу. В частности, остается нерешенным вопрос внедрения ионов натрия между слоями в графитоподобном домене, так как данный процесс не реализуется в случае с графитом. В то же время не до конца понятной остается роль закрытых микропор материала. Способны ли ионы натрия обратимо заполнять микропоры материала и по какому механизму происходит эта реакция?

Этот раздел исследует механизм запасания энергии в неграфитизируемом углероде. Известно, что ионы натрия практически не внедряются в межслоевое пространство графита, однако в случае с неграфитизируемым углеродом иногда наблюдаются рекордные емкости вплоть до 480 мАч г^{-1} . Учитывая всю сложность микроструктуры аморфного углерода, можно предположить, что внедрение ионов натрия не происходит по одному определенному механизму. Однако, исследование таких материалов не является тривиальной задачей.

Электрохимические методы исследования являются неотъемлемой частью анализа катодных и анодных материалов. Однако для выявления природы процесса необходимо применять эти методы совместно с другими физико-химическими методами. Исследования микроструктурных изменений в катодных и анодных материалах часто проводятся в непрерывном режиме, *operando*, в ходе электрохимического заряда-разряда. В случае, если сам метод не позволяет использовать специальную электрохимическую ячейку для съемки

спектров, используется *ex situ* техника, требующая достаточно тщательную пробоподготовку. Именно *ex situ* и *operando* экспериментам посвящен данный раздел. Для некоторого упрощения подразделы названы по методу исследования. Детальный анализ полученных данных вкупе с результатами раздела 4.4 будет представлен уже в разделе 4.6, где предложена обобщенная модель электрохимического заряда-разряда неграфитизируемого углерода.³

4.5.1 Порошковая рентгеновская дифракция *operando*

Как следует из раздела 4.2, типичная рентгенограмма неграфитизируемого углерода состоит из двух сильно уширенных рефлексов, один из которых, в области $20 - 25^\circ 2\theta$ ($\sim 3.62 \text{ \AA}$), соответствует рефлексу (002), отвечающему отражению 002 структуры графита.

На Рисунке 42а-б показаны данные порошковой рентгеновской дифракции, полученные в режиме *operando* (непрерывной съемке каждые 10 минут в ходе заряда – разряда). Видно, что в процессе заряда происходит постепенное падение интенсивности рефлекса, соответствующего отражению 002 структуры графита, без значимого изменения положения рефлекса. При заряде до потенциала 0 В отн. Na/Na⁺ интенсивность отражения 002 достигает минимального значения. Кроме того, при низких потенциалах можно отметить уширение рефлекса в сторону больших углов 2θ . Последующий разряд приводит к повышению интенсивности, но даже на рентгенограмме полностью разряженного образца интенсивность данного рефлекса незначительно ниже исходной. Низкое качество дифракционных данных, полученных с использованием лабораторного дифрактометра, не позволяет провести достоверную количественную оценку интегральной интенсивности рефлекса 002. Тем не менее, на Рисунке 42в представлена зависимость интегральной интенсивности в процессе заряда-разряда, которая подтверждает тенденцию, отмеченную выше.

³ В данном разделе для всех методов исследования использовался образец G-200-1300 с наилучшими электрохимическими характеристиками.

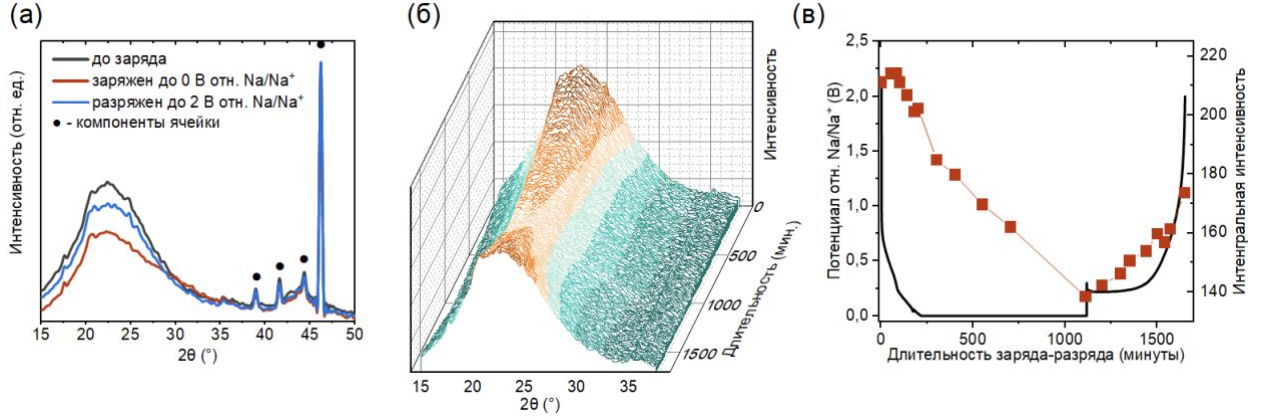


Рисунок 42. (а) Рентгенограммы электрода неграфитизируемого углерода до заряда, в полностью заряженном состоянии и после работы электрохимической ячейки, (б) 3D график изменения рентгенограммы электрода неграфитизируемого углерода и (в) изменение интегральной интенсивности рефлекса 002 в ходе заряда-разряда *operando* электрохимической ячейки.

Падение интегральной интенсивности рефлекса 002 позволяет выдвинуть предположение о внедрении ионов натрия между графеноподобными слоями. В соответствии с формулой для расчета структурной амплитуды (считая единичными множители ADP):

$$F(hkl) = \sum_{j=1}^N g_j f_j e^{i2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)} \quad (1),$$

структурная амплитуда рефлекса 002 в структуре графита (пр. гр. $P6_3/mc$, C1 (0, 0, 0), C2 ($\frac{1}{3}$, $\frac{2}{3}$, 0)) описывается формулой ($h = 0, k = 0, l = 2; z = 0, \frac{1}{2}$):

$$F(002) = \sum f_c e^{i2\pi(2z)} = f_c + f_c = 2f_c \quad (2).$$

В гипотетической структуре графита, интеркалированного натрием (при локализации атомов натрия между графитовыми слоями ($z = \frac{1}{4}, \frac{3}{4}$) с заселённостью g) выражение для структурной амплитуды может быть записано как:

$$F(002) = \sum f_c e^{i2\pi(2z_c)} + \sum g f_{Na} e^{i2\pi(2z_{Na})} = 2(f_c - g f_{Na}) \quad (3).$$

Это позволяет установить корреляцию между интенсивностью рефлекса 002 и заселённостью позиции Na:

$$\frac{I_{int}^0}{I_{int}^g} = \frac{f_c^2}{(f_c - g f_{Na})^2} \quad (4).$$

Таким образом, увеличение количества натрия между графитовыми слоями будет сопровождаться падением интенсивности рефлекса 002:

$$g = \frac{f_c}{f_{Na}} \left(1 - \sqrt{\frac{I_{int}^{Na}}{I_{int}^0}} \right) \quad (5).$$

4.5.2 КР-спектроскопия *operando*

Спектроскопия комбинационного рассеяния является одним из самых популярных и доступных методов исследования углеродных материалов. В настоящей работе метод КР-спектроскопии использовался для выявления степени разупорядоченности в различных образцах неграфитизируемого углерода. Помимо этого, в данном разделе представлены результаты исследования микроструктурных изменений материала в ходе зарядно-разрядного циклирования. Данное исследование проводилось в оптической *operando* ячейке, а спектры регистрировались раз в ~ 20 минут.

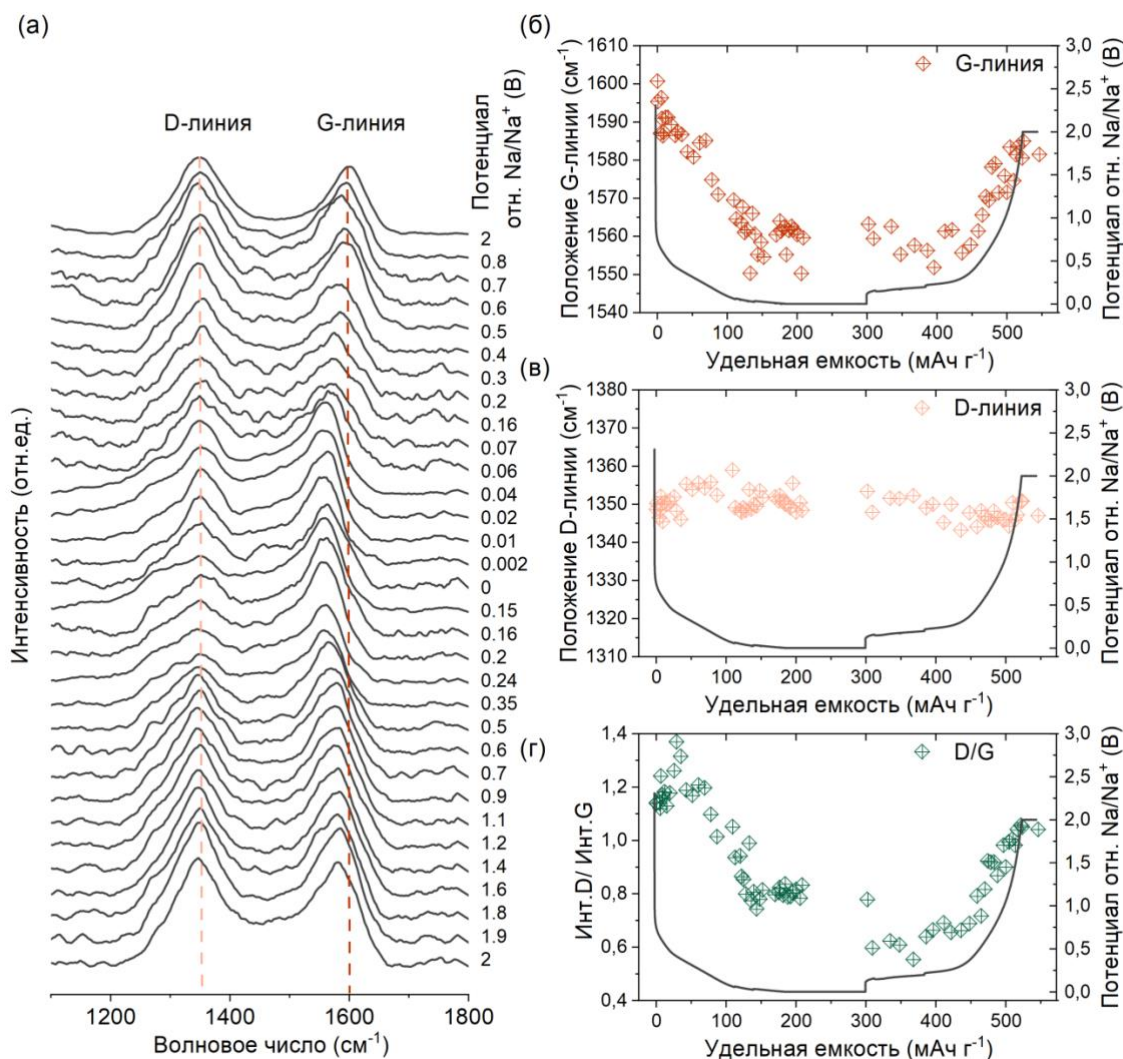


Рисунок 43. (а) Изменение спектра неграфитизируемого углерода в ходе заряда-разряда электрохимической ячейки в области $1100 - 1800 \text{ см}^{-1}$; изменение (б) положения G-линии; (в) положения D-линии и (г) соотношения интенсивностей D/G

На спектре неграфитизируемого углерода в электрохимической ячейке в области $1100 - 1800 \text{ см}^{-1}$ можно различить две широкие линии – линию D (1351 см^{-1}) и

линию G (1605 см^{-1}). Природа данных линий описана в разделе 4.2.2. В ходе заряда и разряда ячейки наблюдалось два основных и интересных явления – изменение положения линии G и также изменение интенсивности линии D на разных участках гальваностатической кривой.

На Рисунке 43б можно видеть изменение положение линии G в ходе заряда-разряда в зависимости от глубины протекания электрохимического процесса (т.е. степени заряда материала), максимум линии смещается с 1605 см^{-1} до $\sim 1560\text{ см}^{-1}$. Данное изменение является почти обратимым: при разряде положение линии G смещается к 1590 см^{-1} . Стоит отметить, что видимое изменение положения линии G происходит только на наклонном участке гальваностатической кривой, а именно до 100 мВ отн. Na/Na⁺. В свою очередь, линия D не меняет своего положения в ходе заряда и разряда (Рисунок 43в), однако, на участке плато заметно падение высоты этого пика. Вывод о падении интенсивности можно сделать по анализу изменений соотношения абсолютных интенсивностей линий D и G (Рисунок 43г). Наиболее заметным это падение интенсивности приходится на участок перегиба – области перехода из наклонного участка в плато, – в районе 120 мВ отн. Na/Na⁺.

Ранее, в литературном обзоре, уже были рассмотрены случаи использования *operando* КР-спектроскопии для исследования механизма электрохимического окисления и восстановления неграфитизируемого углерода. Аналогичные изменения регистрировалось в работах [168–170,207]. Наряду с этим, в ряде работ не обнаружили изменения в КР-спектрах, либо отмечали, что изменения положения линии G незначительные. Так, в работе 2022 года [84] не было обнаружено изменения положения линии G, но при этом авторы отметили падение интенсивности линий G и D. Следовательно, полученные результаты *operando* КР-спектроскопии находятся в частичном согласии с результатами в ранее опубликованных работах.

В работах [168–170] указывается, что изменение положения линии G может быть связано с интеркаляцией ионов натрия в межслоевое пространство. Тем не менее, полоса G для аморфного углерода представляет собой уширенный пик, при аппроксимации которого возможно выделить и другую полосу, D2, характерную для дефектов внутри графеноподобного слоя. Учитывая сложную природу дефектов в аморфном углероде, гипотеза об интеркаляции ионов натрия или возможной сорбции на дефектах на наклонном участке должна быть обоснована и другими методами исследования. Более подробное обсуждение природы изменений КР-спектров в ходе заряда-разряда будет рассмотрено ниже, в разделе 4.6.

4.5.3 Малоугловое рассеяние *ex situ*

Результаты экспериментов методом малоуглового рентгеновского рассеяния (МУРР) на неграфитизируемом углероде говорят о том, что материал может быть представлен сетью микропор разного размера и формы, средний диаметр которых составляет 1 – 2 нм. Помимо рассеяния рентгеновских лучей на микропорах, в области малых значений вектора рассеяния (до 0.5 нм^{-1}) наблюдаются и вклады рассеяния от макропор и частиц микронного размера. Широкое гало ($12 - 22 \text{ нм}^{-1}$) в области высоких значений вектора рассеяния (от 10 нм^{-1}) отвечает отражению 002 структуры графита.

В настоящей работе порошок неграфитизируемого углерода был заряжен в электрохимической ячейке до разных потенциалов отн. Na/Na^+ , после разбора ячейки порошки (запаянные в кварцевом капилляре в инертной среде) были исследованы с помощью МУРР. Кривые МУРР представлены на Рисунках 44 и 45.

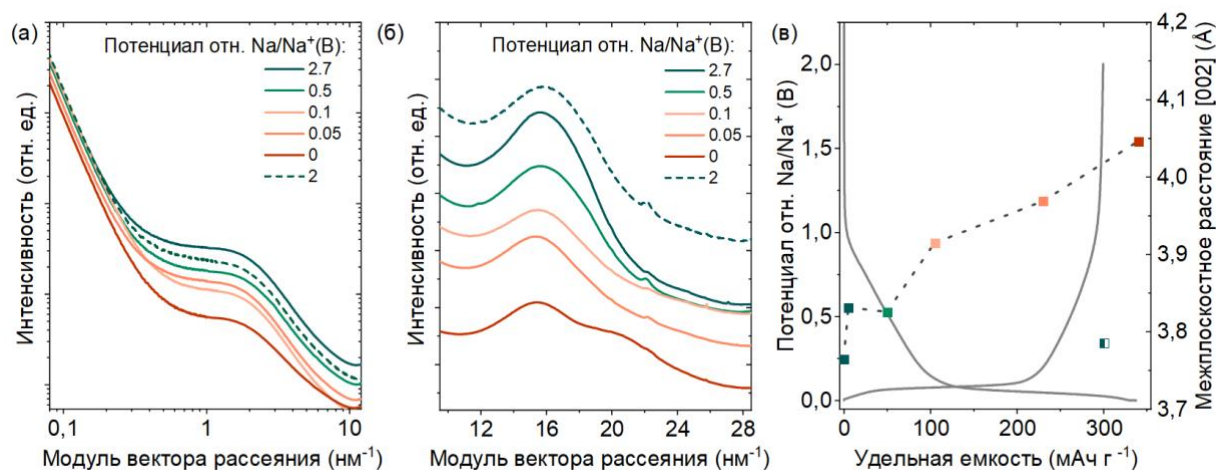


Рисунок 44. Результаты *ex situ* МУРР образца неграфитизируемого углерода: (а) в области $0.1 - 10 \text{ нм}^{-1}$ и (б) в области $10 - 20 \text{ нм}^{-1}$.

По мере заряда материала (т.е. уменьшения потенциала), интенсивность гало в области $1-5 \text{ нм}^{-1}$ уменьшалась (Рисунок 44а), причем наиболее значительное падение наблюдалось для порошка, заряженного ниже 50 мВ отн. Na/Na^+ . На рис. 43б показаны кривые рассеяния рентгеновского излучения на более широких углах или более высоких значениях модуля вектора рассеяния (выше 10 нм^{-1}). Видно, что при заряде ячейки, помимо падения интенсивности рефлекса 002, наблюдается смещение положения рефлекса в сторону меньших углов 2Θ , что соответствует увеличению расстояния между графеноподобными слоями (Рисунок 44в). При потенциале 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. Положение этого рефлекса соответствует межплоскостному расстоянию $3.07 \text{ \AA}$, что близко к межплоскостному расстоянию (110) в структуре металлического натрия ($3.03 \text{ \AA}$). При последующем разряде наблюдается исчезновение данного рефлекса и смещение положения рефлекса 002 в сторону больших углов 2Θ (к исходному положению). Появление нового гало в полностью заряженном материале описывалось также в работе [167] (Рисунок 21), где авторы связали данное явление со скоплением ионов натрия в микропорах в псевдометаллическом состоянии.

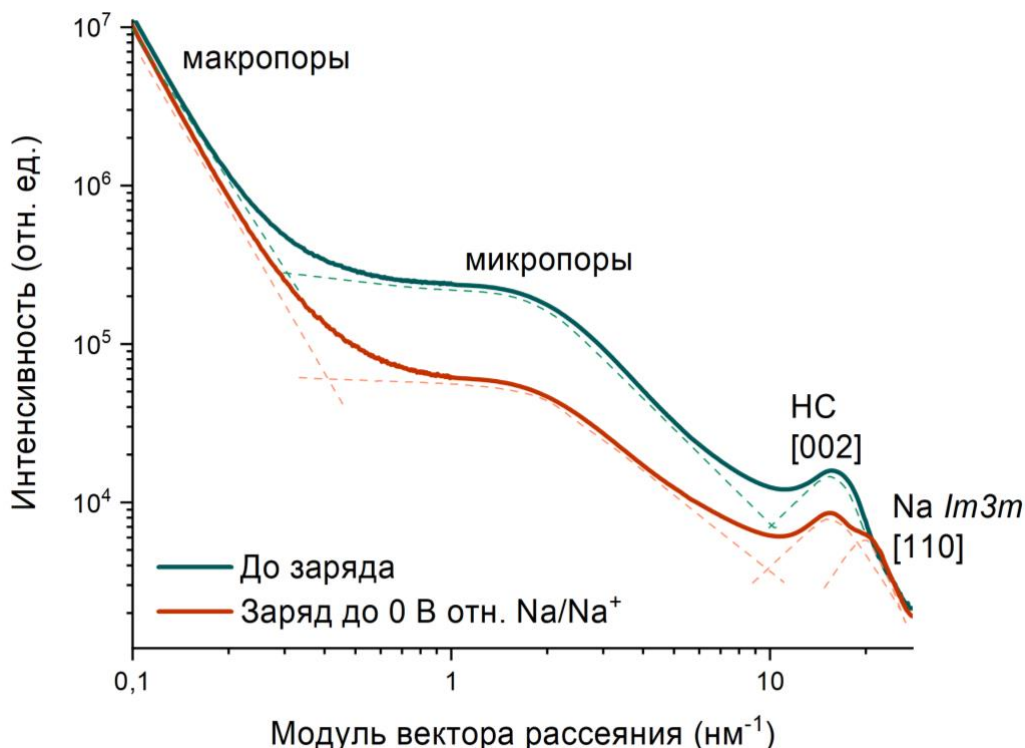


Рисунок 45. Кривые МУРР для образца неграфитизируемого углерода до заряда и в заряженном до 0 В отн. Na/Na^+ состоянии.

На рисунке 45 представлено сравнение полных кривых МУРР до заряда и образца, заряженного до 0 В отн. Na/Na^+ . Падение интенсивности в области меньших углов, отвечающих рассеянию на микропорах, может быть следствием того, что ионы натрия способны проникать в микропоры материала, уменьшая контраст между микропорами и углеродной матрицей за счет увеличения электронной плотности в порах.

4.5.4 Сканирующая просвечивающей электронная микроскопия в дифференциальном фазовом контрасте *ex situ*

Для изучения вопроса изменения межплоскостного расстояния в графитоподобных доменах был применен метод сканирующей просвечивающей электронной микроскопии в

дифференциальном фазовом контрасте (СПЭМ–ДФК). На рисунке 46 представлены микрофотографии неграфитизируемого углерода в зависимости от стадии электрохимического заряда.

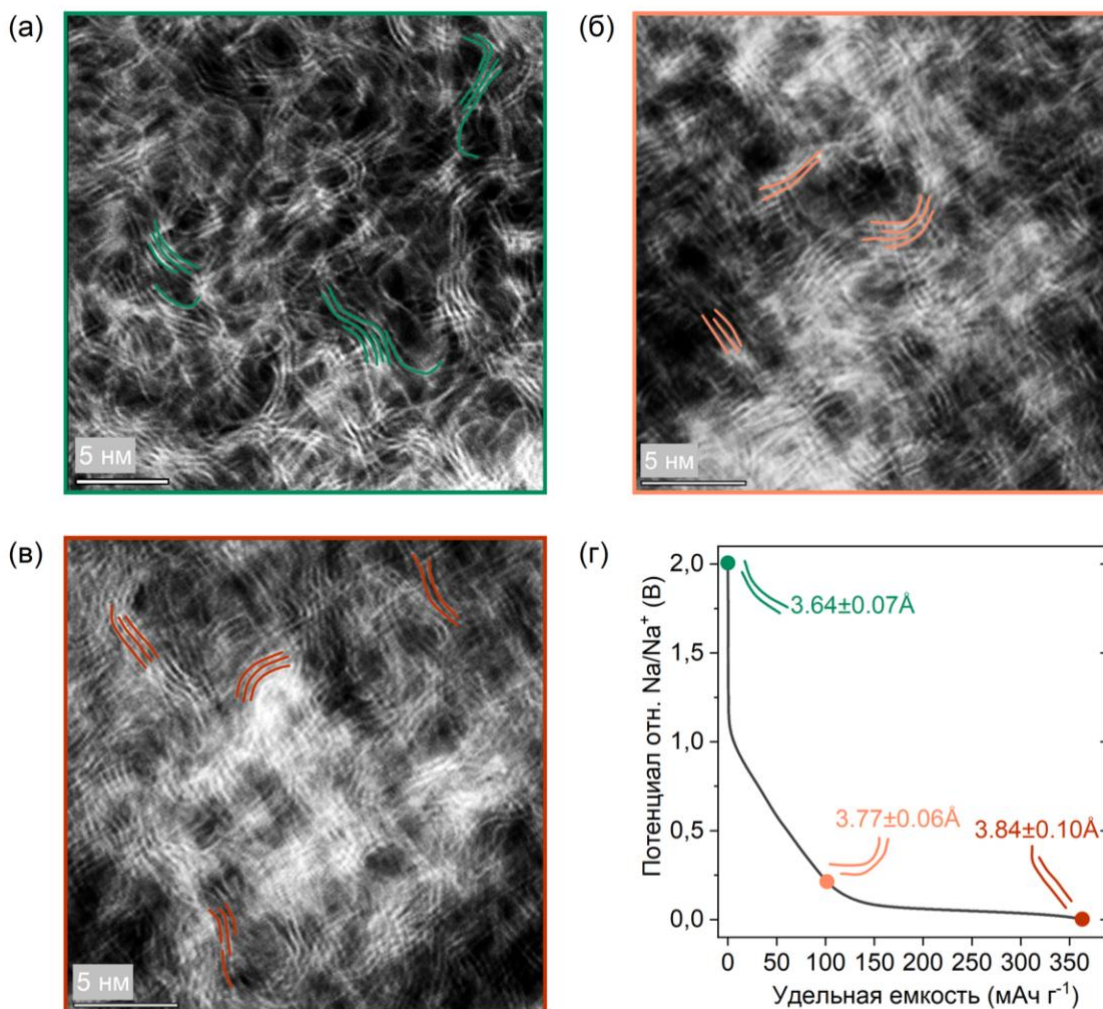


Рисунок 46. Микрофотографии неграфитизируемого углерода, полученные с помощью СПЭМ–ДФК: (а) до заряда, (б) заряд до 0.2 В отн. Na/Na^+ , (в) заряженный до 0 В отн. Na/Na^+ ; (г) гальваностатическая кривая с изображением стадий заряда и изменением межслоевых расстояний.

Для исследования *ex situ* было выбрано три участка гальваностатической кривой – до заряда, в конце наклонного участка и полностью заряженный порошок углеродного материала (Рисунок 46г). Оценка межслоевых расстояний проводилась по анализу экспериментально полученных микрофотографий. Анализ показал, что в ходе как наклонного участка, так и участка 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.

4.6 Модель внедрения ионов натрия в неграфитизируемый углерод

Результаты проведенных *ex situ* и *operando* исследований позволяют сделать несколько выводов. Во-первых, межслоевое расстояние в неграфитизируемом углероде меняется в ходе заряда, что убедительно доказывается результатами сканирующей просвечивающей электронной микроскопии. Весьма логичным кажется то, что такое изменение спровоцировано внедрением ионов натрия в графеноподобные слои. Во-вторых, значительное изменение характера кривой малоуглового рассеяния помогает выделить микропоры неграфитизируемого углерода как одну из областей для внедрения ионов натрия. В-третьих, появление нового рефлекса при 0 В отн. Na/Na⁺ может свидетельствовать об образованной новой фазы, близкой по своей структуре к металлическому натрию. Описанные выводы, казалось бы, коррелируют с самой известной моделью электрохимического окисления и восстановления неграфитизируемого углерода, «интеркаляцией – заполнением». Однако более глубокое рассмотрение полученных результатов выявляет ряд специфических особенностей, связанных непосредственно с микроструктурой неграфитизируемого углерода. Для удобства изменения, регистрируемые на разных участках кривой, отображены в Таблице 3.

Таблица 3. Обратимые изменения, регистрируемые различными методами, наблюдаемые в ходе заряда и разряда электрохимической ячейки

Название метода исследования	Наклонный участок 2.0 – 0.25 мВ отн. Na/Na ⁺	Участок перегиба 0.25 – 0.05 В отн. Na/Na ⁺	Плато 0.05 – 0 В отн. Na/Na ⁺
Порошковая рентгеновская дифракция <i>operando</i>	Падение интенсивности рефлекса 002 (20 – 25 °2θ)	Значительное уширение рефлекса 002 (20 – 25 °2θ)	
МУРР <i>ex situ</i>	Падение интенсивности рефлекса 002 и смещение в область меньших углов 2θ	Падение интенсивности гало в области 1-5 нм ⁻¹	Значительное падение интенсивности гало в области 1 – 5 нм ⁻¹ Появление нового рефлекса в области 18 – 24 нм ⁻¹

КР-спектроскопия operando	Смещение линии G с 1605 см^{-1} до $\sim 1560\text{ см}^{-1}$	Значительное уширение и падение интенсивности линии D (1351 см^{-1})	Нет значительных изменений
СПЭМ–ДФК ex situ	Изменение межслоевого расстояния от 3.64 ± 0.07 $\text{\AA}$ до $3.77 \pm 0.06\text{ \AA}$		Изменение межслоевого расстояния от $3.77 \pm$ $0.06\text{ \AA}$ до 3.84 ± 0.10 $\text{\AA}$
Линейная вольтамперометрия	Поверхностно- контролируемый процесс	Диффузионно- контролируемый процесс	Поверхностно- контролируемый процесс

4.6.1 Особенности интеркаляции ионов натрия в межслоевое пространство неграфитизируемого углерода

Важным для исследования является вопрос, какой именно участок гальваностатической кривой отвечает внедрению ионов натрия в графеноподобные слои неграфитизируемого углерода. Согласно линейным вольтамперограммам, описанным в разделе 4.4, пику при ~ 120 мВ отн. Na/Na^+ отвечают диффузионно-контролируемые процессы. Пик при ~ 660 мВ отн. Na/Na^+ , отвечающий за наклонный участок, характеризуется как явный поверхностно-контролируемый процесс. В таком случае можно предположить, что именно участок плато соответствует (де)интеркаляции ионов натрия в межслоевые пространства.

С другой стороны, согласно СПЭМ-ДФК, внедрение ионов натрия в межслоевое пространство происходит как на наклонном участке, так и на участке плато (Рисунок 46г), что является достаточно неожиданным результатом. По результатам СПЭМ-ДФК межслоевое расстояние в неграфитизируемом углероде меняется в ходе полного заряда до 0 В отн. Na/Na^+ на $\sim 0.2\text{ \AA}$. В литературе показано, что изменение межслоевого расстояния в графите в случае образования интеркалята LiC_6 составляет $\sim 0.35\text{ \AA}$ [208–210], а KC_8 – $\sim 2\text{ \AA}$ [213,214]. На фоне этих изменений расширение, происходящие в микроструктуре неграфитизируемого углерода, кажется менее значительным. Возможно, это связано с тем, что еще до электрохимического заряда межслоевое пространство неграфитизируемого углерода шире, чем в графите, на $\sim 0.3\text{ \AA}$, что а.) может способствовать внедрению ионов натрия и б.) обеспечивать меньшие величины изменения.

Обнаруженная вероятность интеркаляции Na^+ в межслоевое пространство графитоподобных доменов хорошо согласуется с результатами *operando* рентгеновской

дифракции и *ex situ* МУРР, в которых интенсивность рефлекса 002 постепенно меняется в ходе всего зарядно-разрядного процесса, однако значительное уширение рефлекса 002 возникает при потенциалах ниже 100 – 200 мВ отн. Na/Na⁺.

Таким образом, в данной работе подтверждается возможность внедрения ионов натрия в межслоевое пространство, однако, для этого процесса нельзя выделить строгий диапазон потенциалов на гальваностатической кривой. (Де)интеркаляция ионов натрия происходит в течение всего зарядного процесса, но на гальваностатической кривой этому процессу с большой вероятностью отвечает именно участок перегиба от ~250 до 50 мВ отн. Na/Na⁺. Следовательно, межслоевое пространство является одним из центров электрохимического взаимодействия неграфитизируемого углерода с ионами натрия, несмотря на невозможность реализации такого процесса в структуре графита.

4.6.2 Модель «сорбция–интеркаляция–заполнение» на основе модели фуллереноподобных структур П. Харриса

В литературном обзоре было подробно описано развитие трех наиболее известных моделей внедрения ионов натрия в неграфитизируемый углерод. Первая модель, «интеркаляция – заполнение микропор», была основана на предположении о том, что структура неграфитизируемого углерода подобна «карточному домику». То есть состоит из прямолинейных, но коротких графитоподобных доменов, разграниченных микропорами, так данные домены ориентированы друг к другу под разными углами. Данную модель углеродных материалов, не способных к графитизации, задолго до концепта натрий-ионных аккумуляторов предложила Франклин [54,55]. Так или иначе, две другие модели («адсорбция – заполнение микропор», «адсорбция – интеркаляция») тоже во многом были вдохновлены представлением о «карточном домике».

Другая модель строения неграфитизируемых углеродов была предложена П. Харрисом [57–59,215]. В ней автор предложил рассмотреть неграфитизируемый углерод как матрицу из выпуклых фуллереноподобных структур – изогнутых графеноподобных листов, кривизна которых связана с присутствием пятичленных и семичленных колец. Модель Харриса подходит для описания структуры неграфитизируемого углерода и в данной работе благодаря результатам сканирующей просвечивающей электронной микроскопии (Рисунок 46а). Неграфитизируемый углерод отличается значительной кривизной графеноподобных слоев. Кривизна поверхности является и причиной закрытых микропор, их присутствие доказывается как на микрофотографиях, так и на результатах МУРР (Рисунок 44–45).

Из вышесказанного стоит ожидать, что присутствие пяти- и семичленных колец может оказывать влияние на механизм электрохимического окисления/восстановления неграфитизируемого углерода. Отличительной особенностью фуллереноподобных структур, содержащих пятичленные кольца, являются более выраженные электроноакцепторные свойства в сравнении с графеноподобными структурами. Можно ожидать, что наибольшей энергией взаимодействия с ионами натрия будут характеризоваться именно наиболее искривленные (электроноакцепторные) фрагменты.

Среди всех проведенных *ex situ* и *operando* исследований весьма интересные результаты были получены при анализе *operando* КР-спектров. Так, линия G начинает смещение в сторону меньших волновых чисел практически сразу после начала заряда электрохимической ячейки. В области верхней половины наклонного участка (~660 мВ отн. Na/Na⁺), согласно результатам линейной вольтамперометрии, преобладают поверхностно-контролируемые процессы.

Преобразования КР-спектров в ходе заряда можно объяснять, основываясь на модели фуллереноподобных структур. Смещение G-линии может свидетельствовать об изменении степени ароматичности искривленных слоев. Такое явление можно связать с сорбцией (хемосорбцией) ионов натрия на дефектных электроноакцепторных позициях при заряде при сравнительно высоком диапазоне потенциалов.

(Де)интеркаляция ионов натрия между графеновыми 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 структур в микропорах, что может подтверждаться появлением нового рефлекса на кривых МУРР в области 18 – 24 нм⁻¹. Данное явление позволяет предположить скопление ионов натрия в полостях микропор без четкой границы.

Таким образом, модель фуллереноподобных структур позволяет решить противоречия в существующих моделях электрохимического окисления и восстановления неграфитизируемого углерода в натрий-ионной ячейке. Данная модель предполагает, что в ходе зарядно-разрядного процесса ионы натрия способны сорбироваться на наиболее искривленных участках графеновых слоев, интеркалироваться между слоями и, в конце зарядного процесса, заполнять микропоры материала в виде кластероподобных скоплений. Обобщенная модель представлена на рисунке 47.

Хочется подчеркнуть, что для описанных выше реакций является затруднительной задачей выделение определенного диапазона потенциалов работы. Наиболее вероятно, что

данные процессы реализуются далеко не в узком диапазоне, а также являются конкурирующими между собой.

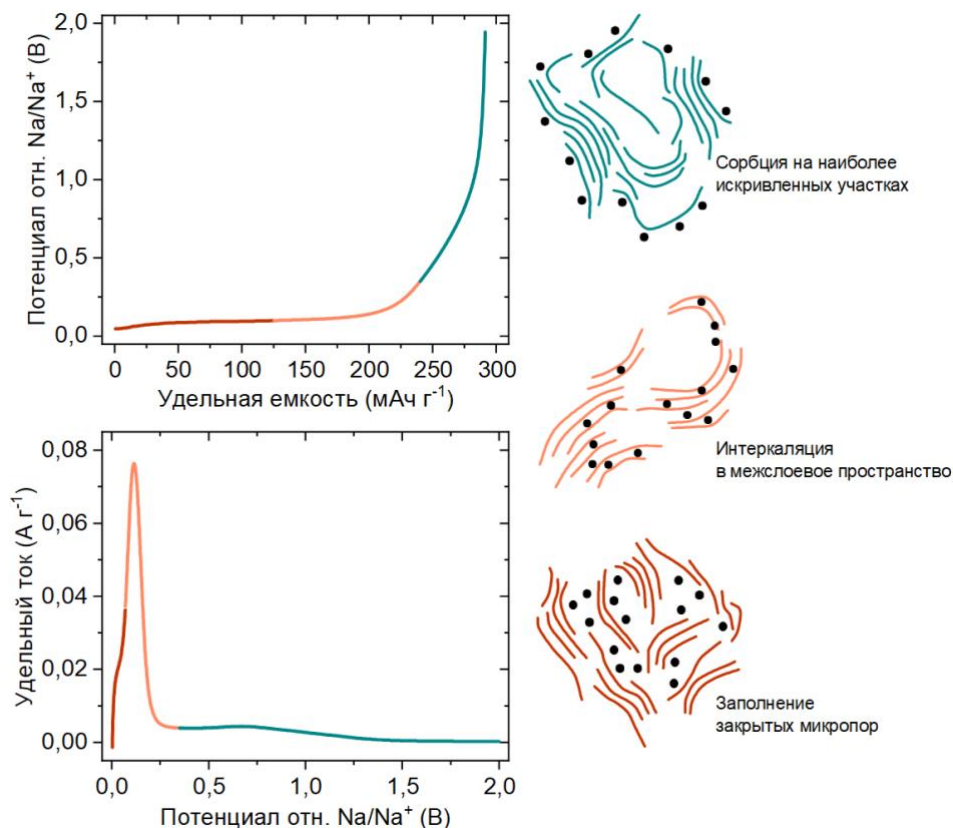


Рисунок 47. Модель электрохимического окисления/восстановления неграфитизируемого углерода в натрий-ионном аккумуляторе.

В заключении хочется отметить, что в данной работе рассматривался механизм электрохимического окисления/восстановления определенного образца неграфитизируемого углерода. Монолитоподобный образец из глюкозы, G-200-1300, отличался наиболее привлекательными характеристиками и именно поэтому его изучение представлялось перспективным. Однако, в литературе можно встретить большое количество примеров неграфитизируемого углерода с другим характером гальваностатических кривых. Электрохимические свойства данного материала определяются большим набором параметров и отличается сложной и очень дефектной микроструктурой, поэтому весьма ожидаемо, что в других образцах механизм заряда-разряда может быть отличным от представленного здесь. Именно поэтому неграфитизируемый углерод стоит рассматривать, в первую очередь, как класс углеродных материалов.

5 Выводы

1. Разработана пригодная к масштабированию методика синтеза неграфитизируемого углерода из недорогого и восполняемого 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 ($200 \pm 40^\circ\text{C}$) 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 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 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 $\text{C}/10$ 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 ($2 - 0.2 \text{ В отн. Na/Na}^+$).
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.

6 Список литературы

1. Whittingham M.S. Electrointercalation in transition-metal disulphides // J Chem Soc Chem Commun. Royal Society of Chemistry, 1974. № 9. P. 328–329.
2. Whittingham M.S. Electrical energy storage and intercalation chemistry // Science (1979). American Association for the Advancement of Science, 1976. Vol. 192, № 4244. P. 1126–1127.
3. Mizushima K. et al. Li_xCoO_2 ($0 < x < 1$): A new cathode material for batteries of high energy density // Mater Res Bull. Elsevier, 1980. Vol. 15, № 6. P. 783–789.
4. Selig H., Ebert L.B. Graphite intercalation compounds // Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry. Elsevier, 1980. Vol. 23. P. 281–327.
5. Inagaki M. Applications of graphite intercalation compounds // J Mater Res. Cambridge University Press, 1989. Vol. 4, № 6. P. 1560–1568.
6. Yoshino A., Sanekika K., Nakajima T. Secondary battery. Google Patents, 1987.
7. Hu Y.-S., Lu Y. 2019 Nobel prize for the Li-ion batteries and new opportunities and challenges in Na-ion batteries // ACS Energy Letters. ACS Publications, 2019. Vol. 4, № 11. P. 2689–2690.
8. Kubota K., Komaba S. Review — Practical Issues and Future Perspective for Na-Ion Batteries. 2015. Vol. 162, № 14. P. 2538–2550.
9. Kubota K. et al. Electrochemistry and solid-state chemistry of NaMeO_2 (Me= 3d transition metals) // Adv Energy Mater. Wiley Online Library, 2018. Vol. 8, № 17. P. 1703415.
10. Zakharkin M. v et al. Enhancing Na^+ extraction limit through high voltage activation of the NASICON-type $\text{Na}_4\text{MnV}(\text{PO}_4)_3$ cathode // ACS Appl Energy Mater. ACS Publications, 2018. Vol. 1, № 11. P. 5842–5846.
11. Zakharkin M. v et al. Electrochemical properties and evolution of the phase transformation behavior in the NASICON-type $\text{Na}_{3+x}\text{Mn}_x\text{V}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ ($0 \leq x \leq 1$) cathodes for Na-ion batteries // J Power Sources. Elsevier, 2020. Vol. 470. P. 228231.
12. Drozhzhin O.A. et al. $\beta\text{-NaVP}_2\text{O}_7$ as a superior electrode material for Na-ion batteries // Chemistry of Materials. ACS Publications, 2019. Vol. 31, № 18. P. 7463–7469.
13. Hwang J.-Y., Myung S.-T., Sun Y.-K. Sodium-ion batteries: present and future // Chem Soc Rev. Royal Society of Chemistry, 2017. Vol. 46, № 12. P. 3529–3614.
14. Peng J. et al. Prussian Blue Analogues for Sodium-Ion Batteries: Past, Present, and Future // Advanced Materials. Wiley Online Library, 2022. Vol. 34, № 15. P. 2108384.
15. Qian J. et al. Prussian blue cathode materials for sodium-ion batteries and other ion batteries // Adv Energy Mater. Wiley Online Library, 2018. Vol. 8, № 17. P. 1702619.

16. Eshetu G.G. et al. Electrolytes and Interphases in Sodium-Based Rechargeable Batteries: Recent Advances and Perspectives // *Adv Energy Mater.* 2020. Vol. 10, № 20.
17. Bommier C., Ji X. Electrolytes, SEI Formation, and Binders: A Review of Nonelectrode Factors for Sodium-Ion Battery Anodes // *Small.* 2018. Vol. 14, № 16. P. 1–20.
18. Yang X., Rogach A.L. Anodes and sodium-free cathodes in sodium ion batteries // *Adv Energy Mater.* Wiley Online Library, 2020. Vol. 10, № 22. P. 2000288.
19. Wang W. et al. Advances of TiO₂ as negative electrode materials for sodium-ion batteries // *Adv Mater Technol.* Wiley Online Library, 2018. Vol. 3, № 9. P. 1800004.
20. Oh S.-M. et al. High electrochemical performances of microsphere C-TiO₂ anode for sodium-ion battery // *ACS Appl Mater Interfaces.* ACS Publications, 2014. Vol. 6, № 14. P. 11295–11301.
21. Wang W. et al. Advances of TiO₂ as negative electrode materials for sodium-ion batteries // *Adv Mater Technol.* Wiley Online Library, 2018. Vol. 3, № 9. P. 1800004.
22. Doeff M.M., Cabana J., Shirpour M. Titanate anodes for sodium ion batteries // *J Inorg Organomet Polym Mater.* Springer, 2014. Vol. 24, № 1. P. 5–14.
23. Fang L. et al. Conversion-Alloying Anode Materials for Sodium Ion Batteries // *Small.* Wiley Online Library, 2021. Vol. 17, № 37. P. 2101137.
24. Wang L. et al. Promises and challenges of alloy-type and conversion-type anode materials for sodium-ion batteries // *Mater Today Energy.* Elsevier, 2019. Vol. 11. P. 46–60.
25. Кулова Т.Л. et al. ОТ ЛИТИЙ-ИОННЫХ К НАТРИЙ-ИОННЫМ АККУМУЛЯТОРАМ Т. Л. Кулова , А. М. Скундин. 2016. P. 122–150.
26. Cui J., Yao S., Kim J.-K. Recent progress in rational design of anode materials for high-performance Na-ion batteries // *Energy Storage Mater.* Elsevier, 2017. Vol. 7. P. 64–114.
27. Saurel D. et al. From Charge Storage Mechanism to Performance: A Roadmap toward High Specific Energy Sodium-Ion Batteries through Carbon Anode Optimization // *Adv Energy Mater.* Wiley Online Library, 2018. Vol. 8, № 17. P. 1703268.
28. Bommier C., Mitlin D., Ji X. Internal structure – Na storage mechanisms – Electrochemical performance relations in carbons // *Prog Mater Sci.* Elsevier, 2018. Vol. 97, № April. P. 170–203.
29. Kamiyama A. et al. MgO-Template Synthesis of Extremely High Capacity Hard Carbon for Na-Ion Battery // *Angewandte Chemie International Edition.* Wiley Online Library, 2020.
30. Youn Y. et al. Nanometer-size Na cluster formation in micropore of hard carbon as origin of higher-capacity Na-ion battery // *NPJ Comput Mater.* Nature Publishing Group, 2021. Vol. 7, № 1. P. 1–8.

31. Fong R., von Sacken U., Dahn J.R. Studies of lithium intercalation into carbons using nonaqueous electrochemical cells // *J Electrochem Soc.* IOP Publishing, 1990. Vol. 137, № 7. P. 2009.
32. Dahn J.R. et al. Mechanisms for lithium insertion in carbonaceous materials // *Science* (1979). American Association for the Advancement of Science, 1995. Vol. 270, № 5236. P. 590–593.
33. Doeff M.M. et al. Electrochemical insertion of sodium into carbon // *J Electrochem Soc.* IOP Publishing, 1993. Vol. 140, № 12. P. L169.
34. Ge P., Fouletier M. Electrochemical intercalation of sodium in graphite // *Solid State Ion.* Elsevier, 1988. Vol. 28. P. 1172–1175.
35. Metrot A. et al. New results about the sodium-graphite system // *Synth Met.* Elsevier, 1980. Vol. 1, № 4. P. 363–369.
36. Akuzawa N. et al. Preparation and characterization of sodium-graphite intercalation compounds // *Molecular Crystals and Liquid Crystals.* Taylor & Francis, 2002. Vol. 388, № 1. P. 1–7.
37. Moriwake H. et al. Why is sodium-intercalated graphite unstable? // *RSC Adv.* Royal Society of Chemistry, 2017. Vol. 7, № 58. P. 36550–36554.
38. Li Y. et al. Intercalation chemistry of graphite: alkali metal ions and beyond // *Chem Soc Rev.* Royal Society of Chemistry, 2019. Vol. 48, № 17. P. 4655–4687.
39. Jache B., Adelhelm P. Use of graphite as a highly reversible electrode with superior cycle life for sodium-ion batteries by making use of co-intercalation phenomena // *Angewandte Chemie - International Edition.* 2014. Vol. 53, № 38. P. 10169–10173.
40. Jache B., Adelhelm P. Use of graphite as a highly reversible electrode with superior cycle life for sodium-ion batteries by making use of co-intercalation phenomena // *Angewandte Chemie.* Wiley Online Library, 2014. Vol. 126, № 38. P. 10333–10337.
41. Xu Z.-L. et al. Tailoring sodium intercalation in graphite for high energy and power sodium ion batteries // *Nat Commun.* Nature Publishing Group, 2019. Vol. 10, № 1. P. 1–10.
42. Karimi N., Varzi A., Passerini S. A comprehensive insight into the volumetric response of graphite electrodes upon sodium co-intercalation in ether-based electrolytes // *Electrochim Acta.* Elsevier, 2019. Vol. 304. P. 474–486.
43. Pendashteh A. et al. Boosting the performance of soft carbon negative electrode for high power Na-ion batteries and Li-ion capacitors through a rational strategy of structural and morphological manipulation // *Energy Storage Mater.* Elsevier, 2022. Vol. 46. P. 417–430.

44. Pendashteh A. et al. Exploring Vinyl Polymers as Soft Carbon Precursors for M-Ion (M= Na, Li) Batteries and Hybrid Capacitors // *Energies* (Basel). MDPI, 2020. Vol. 13, № 16. P. 4189.
45. Bai Y. et al. Hard carbon originated from polyvinyl chloride nanofibers as high-performance anode material for Na-ion battery // *ACS Appl Mater Interfaces*. ACS Publications, 2015. Vol. 7, № 9. P. 5598–5604.
46. Cao B. et al. Mesoporous soft carbon as an anode material for sodium ion batteries with superior rate and cycling performance // *J Mater Chem A Mater*. Royal Society of Chemistry, 2016. Vol. 4, № 17. P. 6472–6478.
47. Alcántara R., Mateos J.M.J., Tirado J.L. Negative electrodes for lithium-and sodium-ion batteries obtained by heat-treatment of petroleum cokes below 1000 C // *J Electrochem Soc*. IOP Publishing, 2002. Vol. 149, № 2. P. A201.
48. Doeff M.M. et al. Electrochemical insertion of sodium into carbon // *J Electrochem Soc*. IOP Publishing, 1993. Vol. 140, № 12. P. L169.
49. Tzeng S.-S., Chr Y.-G. Evolution of microstructure and properties of phenolic resin-based carbon/carbon composites during pyrolysis // *Mater Chem Phys*. Elsevier, 2002. Vol. 73, № 2–3. P. 162–169.
50. Emmerich F.G. Evolution with heat treatment of crystallinity in carbons // *Carbon N Y*. Elsevier, 1995. Vol. 33, № 12. P. 1709–1715.
51. Uskoković V. A historical review of glassy carbon: Synthesis, structure, properties and applications // *Carbon Trends*. 2021. Vol. 5.
52. Noda T., Inagaki M., Yamada S. Glass-like carbons // *J Non Cryst Solids*. Elsevier, 1969. Vol. 1, № 4. P. 285–302.
53. Noda T., Inagaki M. The structure of glassy carbon // *Bull Chem Soc Jpn*. The Chemical Society of Japan, 1964. Vol. 37, № 10. P. 1534–1538.
54. Franklin R.E. Crystallite growth in graphitizing and non-graphitizing carbons // *Proc R Soc Lond A Math Phys Sci*. The Royal Society London, 1951. Vol. 209, № 1097. P. 196–218.
55. Franklin R.E. The interpretation of diffuse X-ray diagrams of carbon // *Acta Crystallogr*. International Union of Crystallography, 1950. Vol. 3, № 2. P. 107–121.
56. Jenkins G.M., Kawamura K., Ban L.L. Formation and structure of polymeric carbons // *Proceedings of the Royal Society of London. A. Mathematical and Physical Sciences*. The Royal Society London, 1972. Vol. 327, № 1571. P. 501–517.
57. Harris P.J.F. Structure of non-graphitising carbons // *International Materials Reviews*. Taylor & Francis, 1997. Vol. 42, № 5. P. 206–218.

58. Harris P.J.F. Fullerene-related structure of commercial glassy carbons // *Philosophical Magazine*. Taylor & Francis, 2004. Vol. 84, № 29. P. 3159–3167.
59. Harris P.J.F. New perspectives on the structure of graphitic carbons // *Critical reviews in solid state and materials sciences*. Taylor & Francis, 2005. Vol. 30, № 4. P. 235–253.
60. Wang Y. et al. Structure and Pore Size Distribution in Nanoporous Carbon // *Chemistry of Materials*. American Chemical Society, 2022. Vol. 34, № 2. P. 617–628.
61. Deringer V.L. et al. Towards an atomistic understanding of disordered carbon electrode materials // *Chemical Communications*. 2018. Vol. 54, № 47.
62. Väli R. et al. D-Glucose Derived Nanospheric Hard Carbon Electrodes for Room-Temperature Sodium-Ion Batteries // *J Electrochem Soc*. 2016. Vol. 163, № 8. P. A1619–A1626.
63. Ponrouch A., Goñi A.R., Palacin M.R. High capacity hard carbon anodes for sodium ion batteries in additive free electrolyte // *Electrochem commun*. Elsevier, 2013. Vol. 27. P. 85–88.
64. Yabuuchi N. et al. Research Development on Sodium-Ion Batteries. 2014.
65. Kubota K. et al. Structural Analysis of Sucrose-Derived Hard Carbon and Correlation with the Electrochemical Properties for Lithium, Sodium, and Potassium Insertion // *Chemistry of Materials*. 2020. Vol. 32, № 7. P. 2961–2977.
66. Yamamoto H. et al. Synthesizing higher-capacity hard-carbons from cellulose for Na-and K-ion batteries // *J Mater Chem A Mater*. Royal Society of Chemistry, 2018. Vol. 6, № 35. P. 16844–16848.
67. Simone V. et al. Hard carbon derived from cellulose as anode for sodium ion batteries: Dependence of electrochemical properties on structure // *Journal of energy chemistry*. Elsevier, 2016. Vol. 25, № 5. P. 761–768.
68. Xie F. et al. Unveiling the role of hydrothermal carbon dots as anodes in sodium-ion batteries with ultrahigh initial coulombic efficiency // *J Mater Chem A Mater*. Royal Society of Chemistry, 2019. Vol. 7, № 48. P. 27567–27575.
69. Zhang B. et al. Correlation between Microstructure and Na Storage Behavior in Hard Carbon // *Adv Energy Mater*. 2016. Vol. 6, № 1. P. 1–9.
70. Beda A. et al. Hard carbons derived from green phenolic resins for Na-ion batteries // *Carbon* N Y. Elsevier, 2018. Vol. 139. P. 248–257.
71. Kamiyama A. et al. High-Capacity Hard Carbon Synthesized from Macroporous Phenolic Resin for Sodium-and Potassium-Ion Battery // *ACS Appl Energy Mater*. ACS Publications, 2019.

72. Wang H. et al. Properties and sodium insertion behavior of phenolic resin-based hard carbon microspheres obtained by a hydrothermal method // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. Elsevier, 2015. Vol. 755. P. 87–91.
73. Lin X. et al. Advanced lignin-derived hard carbon for Na-ion batteries and a comparison with Li and K ion storage // *Carbon N Y*. Elsevier Ltd, 2020. Vol. 157. P. 316–323.
74. Dou X. et al. Pectin, Hemicellulose, or Lignin? Impact of the Biowaste Source on the Performance of Hard Carbons for Sodium-Ion Batteries // *ChemSusChem*. 2017. Vol. 10, № 12. P. 2668–2676.
75. Matei Ghimbeu C. et al. Valorizing low cost and renewable lignin as hard carbon for Na-ion batteries: Impact of lignin grade // *Carbon N Y*. 2019. Vol. 153. P. 634–647.
76. Deng J., Li M., Wang Y. Biomass-derived carbon: Synthesis and applications in energy storage and conversion // *Green Chemistry*. Royal Society of Chemistry, 2016. Vol. 18, № 18. P. 4824–4854.
77. Górka J., Vix-Guterl C., Matei Ghimbeu C. Recent progress in design of biomass-derived hard carbons for sodium ion batteries // *C—Journal of Carbon Research*. Multidisciplinary Digital Publishing Institute, 2016. Vol. 2, № 4. P. 24.
78. Zhang T. et al. Pinecone biomass-derived hard carbon anodes for high-performance sodium-ion batteries // *RSC Adv*. Royal Society of Chemistry, 2017. Vol. 7, № 66. P. 41504–41511.
79. Saavedra Rios C. del M. et al. Unraveling the Properties of Biomass-Derived Hard Carbons upon Thermal Treatment for a Practical Application in Na-Ion Batteries // *Energies (Basel)*. 2020. Vol. 13, № 14. P. 3513.
80. Hong K.L. et al. Biomass derived hard carbon used as a high performance anode material for sodium ion batteries // *J Mater Chem A Mater*. 2014. Vol. 2, № 32. P. 12733–12738.
81. Irisarri E. et al. Optimization of large scale produced hard carbon performance in Na-ion batteries: effect of precursor, temperature and processing conditions // *J Electrochem Soc*. IOP Publishing, 2018. Vol. 165, № 16. P. A4058.
82. Tester R.F., Karkalas J. CARBOHYDRATES | Classification and Properties // *Encyclopedia of Food Sciences and Nutrition*. 2003.
83. Caramelization // *Hawley's Condensed Chemical Dictionary*. 2007.
84. Xu Z. et al. The Role of Hydrothermal Carbonization in Sustainable Sodium-Ion Battery Anodes // *Adv Energy Mater*. Wiley Online Library, 2022. P. 2200208.
85. Li Z. et al. Defective Hard Carbon Anode for Na-Ion Batteries // *Chemistry of Materials*. 2018. Vol. 30, № 14. P. 4536–4542.
86. Yang B. et al. Engineering hard carbon with high initial coulomb efficiency for practical sodium-ion batteries // *J Power Sources*. 2021. Vol. 492. P. 229656.

87. Sevilla M., Fuertes A.B. The production of carbon materials by hydrothermal carbonization of cellulose // *Carbon N Y. Elsevier*, 2009. Vol. 47, № 9. P. 2281–2289.
88. Sevilla M., Fuertes A.B. Chemical and structural properties of carbonaceous products obtained by hydrothermal carbonization of saccharides // *Chemistry—A European Journal. Wiley Online Library*, 2009. Vol. 15, № 16. P. 4195–4203.
89. Beda A. et al. Impact of biomass inorganic impurities on hard carbon properties and performance in Na-ion batteries // *Sustainable Materials and Technologies*. 2020. Vol. 26. P. e00227.
90. Susanti R.F., Alvin S., Kim J. Toward high-performance hard carbon as an anode for sodium-ion batteries: Demineralization of biomass as a critical step // *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2020. Vol. 91.
91. Au H. et al. A revised mechanistic model for sodium insertion in hard carbons // *Energy Environ Sci. Royal Society of Chemistry*, 2020.
92. Dahbi M. et al. Synthesis of hard carbon from argan shells for Na-ion batteries // *J Mater Chem A Mater. Royal Society of Chemistry*, 2017. Vol. 5, № 20. P. 9917–9928.
93. Zhang N. et al. High capacity hard carbon derived from lotus stem as anode for sodium ion batteries // *J Power Sources. Elsevier*, 2018. Vol. 378. P. 331–337.
94. Navarro-Suárez A.M. et al. Temperature effect on the synthesis of lignin-derived carbons for electrochemical energy storage applications // *J Power Sources*. 2018. Vol. 397.
95. Luo W. et al. Low-surface-area hard carbon anode for Na-ion batteries via graphene oxide as a dehydration agent // *ACS Appl Mater Interfaces. ACS Publications*, 2015. Vol. 7, № 4. P. 2626–2631.
96. Zhang B. et al. Laser Synthesis of Hard Carbon for Anodes in Na-Ion Battery // *Adv Mater Technol. Wiley Online Library*, 2017. Vol. 2, № 3. P. 1600227.
97. Kyotani T., Ma Z., Tomita A. Template synthesis of novel porous carbons using various types of zeolites // *Carbon N Y. Elsevier*, 2003. Vol. 41, № 7. P. 1451–1459.
98. Yang J. et al. Study of nano-porous hard carbons as anode materials for lithium ion batteries // *Mater Chem Phys. Elsevier*, 2012. Vol. 135, № 2–3. P. 445–450.
99. Wu J. et al. The recent progress of nitrogen-doped carbon nanomaterials for electrochemical batteries // *J Mater Chem A Mater. Royal Society of Chemistry*, 2018. Vol. 6, № 27. P. 12932–12944.
100. Liu H. et al. Nitrogen-doped carbon/graphene hybrid anode material for sodium-ion batteries with excellent rate capability // *J Power Sources*. 2016. Vol. 319.
101. Fu L. et al. Nitrogen doped porous carbon fibres as anode materials for sodium ion batteries with excellent rate performance // *Nanoscale*. 2014. Vol. 6, № 3. P. 1384–1389.

102. Shi X. et al. Metal organic frameworks templated sulfur-doped mesoporous carbons as anode materials for advanced sodium ion batteries // *Carbon N Y. Elsevier Ltd*, 2017. Vol. 123. P. 250–258.
103. Jin Q. et al. Experimental design and theoretical calculation for sulfur-doped carbon nanofibers as a high performance sodium-ion battery anode // *J Mater Chem A Mater*. 2019. Vol. 7, № 17. P. 10239–10245.
104. Alvin S., Chandra C., Kim J. Extended plateau capacity of phosphorus-doped hard carbon used as an anode in Na- and K-ion batteries // *Chemical Engineering Journal. Elsevier B.V.*, 2020. Vol. 391. P. 123576.
105. Li Z. et al. Mechanism of Na-Ion Storage in Hard Carbon Anodes Revealed by Heteroatom Doping // *Adv Energy Mater. Wiley Online Library*, 2017. Vol. 7, № 18. P. 1602894.
106. Wang Y. et al. Boric acid assisted reduction of graphene oxide: a promising material for sodium-ion batteries // *ACS Appl Mater Interfaces. ACS Publications*, 2016. Vol. 8, № 29. P. 18860–18866.
107. Xiao L. et al. Hard carbon nanoparticles as high-capacity, high-stability anodic materials for Na-ion batteries // *Nano Energy. Elsevier*, 2016. Vol. 19. P. 279–288.
108. Wang H. et al. Nitrogen-doped porous carbon nanosheets as low-cost, high-performance anode material for sodium-ion batteries // *ChemSusChem. Wiley Online Library*, 2013. Vol. 6, № 1. P. 56–60.
109. Wang Z. et al. Functionalized N-doped interconnected carbon nanofibers as an anode material for sodium-ion storage with excellent performance // *Carbon N Y. Elsevier*, 2013. Vol. 55. P. 328–334.
110. Maiti U.N. et al. 25th anniversary article: chemically modified/doped carbon nanotubes & graphene for optimized nanostructures & nanodevices // *Advanced Materials. Wiley Online Library*, 2014. Vol. 26, № 1. P. 40–67.
111. Chen M. et al. Sulfur/oxygen codoped porous hard carbon microspheres for high-performance potassium-ion batteries // *Adv Energy Mater. Wiley Online Library*, 2018. Vol. 8, № 19. P. 1800171.
112. Wang M. et al. Sodium-ion batteries: Improving the rate capability of 3D Interconnected carbon nanofibers thin film by boron, nitrogen dual-doping // *Advanced Science. Wiley Online Library*, 2017. Vol. 4, № 4. P. 1600468.
113. Zhang F. et al. Nitrogen and oxygen co-doping carbon microspheres by a sustainable route for fast sodium-ion batteries // *Electrochim Acta. Elsevier*, 2019. Vol. 303. P. 140–147.

114. Liu Y. et al. A large scalable and low-cost sulfur/nitrogen dual-doped hard carbon as the negative electrode material for high-performance potassium-ion batteries // *Adv Energy Mater.* Wiley Online Library, 2019. Vol. 9, № 34. P. 1901379.
115. Bommier C., Ji X., Greaney P.A. Electrochemical properties and theoretical capacity for sodium storage in hard carbon: Insights from first principles calculations // *Chemistry of Materials*. ACS Publications, 2018. Vol. 31, № 3. P. 658–677.
116. Bommier C. et al. Predicting capacity of hard carbon anodes in sodium-ion batteries using porosity measurements // *Carbon N Y.* Elsevier, 2014. Vol. 76. P. 165–174.
117. Bommier C. et al. New Paradigms on the Nature of Solid Electrolyte Interphase Formation and Capacity Fading of Hard Carbon Anodes in Na-Ion Batteries // *Adv Mater Interfaces*. Wiley Online Library, 2016. Vol. 3, № 19. P. 1600449.
118. Hasegawa G. et al. Studies on electrochemical sodium storage into hard carbons with binder-free monolithic electrodes // *J Power Sources*. Elsevier, 2016. Vol. 318. P. 41–48.
119. Simone V. et al. Hard carbon derived from cellulose as anode for sodium ion batteries: Dependence of electrochemical properties on structure // *Journal of energy chemistry*. Elsevier, 2016. Vol. 25, № 5. P. 761–768.
120. Li Y. et al. Regulating Pore Structure of Hierarchical Porous Waste Cork-Derived Hard Carbon Anode for Enhanced Na Storage Performance // *Adv Energy Mater.* Wiley Online Library, 2019. Vol. 9, № 48. P. 1902852.
121. Zhou Z. et al. Controlling the Structure and Electrochemical Properties of Anode Prepared from Phenolic Resin for Li-ion Batteries // *Int. J. Electrochem. Sci.* 2019. Vol. 14. P. 6976–6985.
122. Piotrowska A. et al. Properties and lithium insertion behavior of hard carbons produced by pyrolysis of various polymers at 1000 C // *J Anal Appl Pyrolysis*. Elsevier, 2013. Vol. 102. P. 1–6.
123. Xiao L. et al. Low-Defect and Low-Porosity Hard Carbon with High Coulombic Efficiency and High Capacity for Practical Sodium Ion Battery Anode // *Adv Energy Mater.* Wiley Online Library, 2018. Vol. 8, № 20. P. 1703238.
124. Wang P. et al. Low-cost water caltrop shell-derived hard carbons with high initial coulombic efficiency for sodium-ion battery anodes // *J Alloys Compd.* Elsevier, 2019. Vol. 775. P. 1028–1035.
125. Wang K. et al. Sodium storage in hard carbon with curved graphene platelets as the basic structural units // *J Mater Chem A Mater.* Royal Society of Chemistry, 2019. Vol. 7, № 7. P. 3327–3335.

126. Li Y. et al. Hard carbon microtubes made from renewable cotton as high-performance anode material for sodium-ion batteries // *Adv Energy Mater.* Wiley Online Library, 2016. Vol. 6, № 18. P. 1600659.
127. Wang Q. et al. Biomorphic carbon derived from corn husk as a promising anode materials for potassium ion battery // *Electrochim Acta.* Elsevier, 2019. Vol. 324. P. 134902.
128. Zhang Y. et al. Honeycomb-like hard carbon derived from pine pollen as high-performance anode material for sodium-ion batteries // *ACS Appl Mater Interfaces.* ACS Publications, 2018. Vol. 10, № 49. P. 42796–42803.
129. Zhu Y.-E. et al. Hard carbon derived from corn straw piths as anode materials for sodium ion batteries // *Ionics (Kiel).* Springer, 2018. Vol. 24, № 4. P. 1075–1081.
130. Jafari S.M., Khosravi M., Mollazadeh M. Nanoporous hard carbon microspheres as anode active material of lithium ion battery // *Electrochim Acta.* Elsevier, 2016. Vol. 203. P. 9–20.
131. Xiang J. et al. Activated hard carbon from orange peel for lithium/sodium ion battery anode with long cycle life // *J Alloys Compd.* Elsevier, 2017. Vol. 701. P. 870–874.
132. Wang H. et al. Biomass derived hierarchical porous carbons as high-performance anodes for sodium-ion batteries // *Electrochim Acta.* Elsevier, 2016. Vol. 188. P. 103–110.
133. Li T. et al. Hierarchically porous hard carbon with graphite nanocrystals for high-rate sodium ion batteries with improved initial Coulombic efficiency // *J Alloys Compd.* Elsevier, 2020. Vol. 817. P. 152703.
134. Dugas R. et al. Optimization of Na-ion battery systems based on polyanionic or layered positive electrodes and carbon anodes // *J Electrochem Soc.* IOP Publishing, 2016. Vol. 163, № 6. P. A867.
135. Zhang B. et al. Insertion compounds and composites made by ball milling for advanced sodium-ion batteries // *Nat Commun.* Nature Publishing Group, 2016. Vol. 7, № 1. P. 1–9.
136. de Ilarduya J.M. et al. Towards high energy density, low cost and safe Na-ion full-cell using $\text{P2-Na}_{0.67}[\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}]\text{O}_2$ and $\text{Na}_2\text{C}_4\text{O}_4$ sacrificial salt // *Electrochim Acta.* Elsevier, 2019. Vol. 321. P. 134693.
137. Moez I. et al. Presodiation Strategies and Their Effect on Electrode–Electrolyte Interphases for High-Performance Electrodes for Sodium-Ion Batteries // *ACS Appl Mater Interfaces.* ACS Publications, 2019. Vol. 11, № 44. P. 41394–41401.
138. Liu M. et al. Chemically Presodiated Hard Carbon Anodes with Enhanced Initial Coulombic Efficiencies for High-Energy Sodium Ion Batteries // *ACS Appl Mater Interfaces.* ACS Publications, 2020. Vol. 12, № 15. P. 17620–17627.

139. Shen B. et al. Improving the performance of hard carbon//Na₃V₂O₂ (PO₄) 2F sodium-ion full cells by utilizing the adsorption process of hard carbon // ACS Appl Mater Interfaces. ACS Publications, 2018. Vol. 10, № 19. P. 16581–16587.
140. He H. et al. Understanding and improving the initial Coulombic efficiency of high-capacity anode materials for practical sodium ion batteries // Energy Storage Mater. Elsevier Ltd, 2019. Vol. 23, № May. P. 233–251.
141. Zhao X. et al. Low-Temperature Growth of Hard Carbon with Graphite Crystal for Sodium-Ion Storage with High Initial Coulombic Efficiency: A General Method // Adv Energy Mater. Wiley Online Library, 2019. Vol. 9, № 10. P. 1803648.
142. Alvin S. et al. Revealing sodium ion storage mechanism in hard carbon // Carbon N Y. Elsevier, 2019. Vol. 145. P. 67–81.
143. Beda A. et al. Self-supported binder-free hard carbon electrodes for sodium-ion batteries: Insights into their sodium storage mechanisms // J Mater Chem A Mater. 2020. Vol. 8, № 11. P. 5558–5571.
144. Ponrouch A., Palacín M.R. On the high and low temperature performances of Na-ion battery materials: Hard carbon as a case study // Electrochem commun. Elsevier, 2015. Vol. 54. P. 51–54.
145. Xie F. et al. Hard–soft carbon composite anodes with synergistic sodium storage performance // Adv Funct Mater. Wiley Online Library, 2019. Vol. 29, № 24. P. 1901072.
146. Dahbi M. et al. Effect of Hexafluorophosphate and Fluoroethylene Carbonate on Electrochemical Performance and the Surface Layer of Hard Carbon for Sodium-Ion Batteries // ChemElectroChem. John Wiley & Sons, Ltd, 2016. Vol. 3, № 11. P. 1856–1867.
147. Bouibes A. et al. Concentration Effect of Fluoroethylene Carbonate on the Formation of Solid Electrolyte Interphase Layer in Sodium-Ion Batteries // ACS Applied Materials & Interfaces. 2018. Vol. 10, № 34. P. 28525–28532.
148. Kim D.-H., Kang B., Lee H. Comparative study of fluoroethylene carbonate and succinic anhydride as electrolyte additive for hard carbon anodes of Na-ion batteries // J Power Sources. Elsevier, 2019. Vol. 423. P. 137–143.
149. Takada K. et al. Unusual passivation ability of superconcentrated electrolytes toward hard carbon negative electrodes in sodium-ion batteries // ACS Appl Mater Interfaces. 2017. Vol. 9, № 39. P. 33802–33809.
150. Patra J. et al. Moderately concentrated electrolyte improves solid–electrolyte interphase and sodium storage performance of hard carbon // Energy Storage Mater. Elsevier, 2019. Vol. 16. P. 146–154.

151. Stevens D.A., Dahn J.R. High Capacity Anode Materials for Rechargeable Sodium-Ion Batteries // *J Electrochem Soc.* 2000. Vol. 147, № 4. P. 1271.
152. Stevens D.A., Dahn J.R. The Mechanisms of Lithium and Sodium Insertion in Carbon Materials // *J Electrochem Soc.* 2001. Vol. 148, № 8. P. A803.
153. Stevens D.A., Dahn J.R. An in situ small-angle X-ray scattering study of sodium insertion into a nanoporous carbon anode material within an operating electrochemical cell // *J Electrochem Soc.* IOP Publishing, 2000. Vol. 147, № 12. P. 4428.
154. Komaba S. et al. Electrochemical Na Insertion and Solid Electrolyte Interphase for Hard-Carbon Electrodes and Application to Na-Ion Batteries. 2011.
155. Qiu S. et al. Manipulating Adsorption–Insertion Mechanisms in Nanostructured Carbon Materials for High-Efficiency Sodium Ion Storage // *Adv Energy Mater.* Wiley Online Library, 2017. Vol. 7, № 17. P. 1700403.
156. Alcántara R. et al. Carbon microspheres obtained from resorcinol-formaldehyde as high-capacity electrodes for sodium-ion batteries // *Electrochemical and Solid State Letters.* IOP Publishing, 2005. Vol. 8, № 4. P. A222.
157. Gotoh K. et al. NMR study for electrochemically inserted Na in hard carbon electrode of sodium ion battery // *J Power Sources.* Elsevier B.V, 2013. Vol. 225. P. 137–140.
158. Cao Y. et al. Sodium ion insertion in hollow carbon nanowires for battery applications // *Nano Lett.* ACS Publications, 2012. Vol. 12, № 7. P. 3783–3787.
159. Bommier C. et al. New mechanistic insights on Na-ion storage in nongraphitizable carbon // *Nano Lett.* ACS Publications, 2015. Vol. 15, № 9. P. 5888–5892.
160. Ding J. et al. Carbon nanosheet frameworks derived from peat moss as high performance sodium ion battery anodes // *ACS Nano.* 2013. Vol. 7, № 12. P. 11004–11015.
161. Matei Ghimbeu C. et al. Insights on the Na⁺ion storage mechanism in hard carbon: Discrimination between the porosity, surface functional groups and defects // *Nano Energy.* Elsevier Ltd, 2018. Vol. 44, № October 2017. P. 327–335.
162. Xie F. et al. Hard carbons for sodium-ion batteries and beyond // *Progress in Energy.* 2020.
163. Sun N. et al. Extended “Adsorption–Insertion” Model: A New Insight into the Sodium Storage Mechanism of Hard Carbons // *Adv Energy Mater.* 2019. Vol. 9, № 32. P. 1–14.
164. Stratford J.M. et al. Mechanistic insights into sodium storage in hard carbon anodes using local structure probes // *Chemical Communications.* Royal Society of Chemistry, 2016. Vol. 52, № 84. P. 12430–12433.
165. Gotoh K., Ishida H. Li storage and Na storage in carbon materials analyzed by NMR // *Carbon N Y.* Elsevier, 2014. Vol. 78. P. 633.

166. Morita R. et al. Correlation of carbonization condition with metallic property of sodium clusters formed in hard carbon studied using ^{23}Na nuclear magnetic resonance // *Carbon* N Y. 2019. Vol. 145. P. 712–715.
167. Morikawa Y. et al. Mechanism of Sodium Storage in Hard Carbon: An X-Ray Scattering Analysis // *Adv Energy Mater.* Wiley Online Library, 2019. P. 1903176.
168. Weaving J.S. et al. Elucidating the Sodiation Mechanism in Hard Carbon by Operando Raman Spectroscopy // *ACS Appl Energy Mater.* American Chemical Society, 2020.
169. Anji Reddy M. et al. Insight into sodium insertion and the storage mechanism in hard carbon // *ACS Energy Lett.* ACS Publications, 2018. Vol. 3, № 12. P. 2851–2857.
170. Euchner H. et al. Alkali metal insertion into hard carbon—the full picture // *J Mater Chem A Mater.* Royal Society of Chemistry, 2020. Vol. 8, № 28. P. 14205–14213.
171. Shimodaira N., Masui A. Raman spectroscopic investigations of activated carbon materials // *J Appl Phys.* American Institute of Physics, 2002. Vol. 92, № 2. P. 902–909.
172. Mathiesen J.K. et al. Following the in-plane disorder of sodiated hard carbon through: Operando total scattering // *J Mater Chem A Mater.* 2019. Vol. 7, № 19. P. 11709–11717.
173. Gomez-Martin A. et al. Correlation of Structure and Performance of Hard Carbons as Anodes for Sodium Ion Batteries // *Chemistry of Materials.* ACS Publications, 2019. Vol. 31, № 18. P. 7288–7299.
174. M. Stratford J. et al. Correlating Local Structure and Sodium Storage in Hard Carbon Anodes: Insights from Pair Distribution Function Analysis and Solid-State NMR // *J Am Chem Soc.* American Chemical Society, 2021. Vol. 143, № 35. P. 14274–14286.
175. Surta T.W. et al. Combining Experimental and Theoretical Techniques to Gain an Atomic Level Understanding of the Defect Binding Mechanism in Hard Carbon Anodes for Sodium Ion Batteries // *Adv Energy Mater.* John Wiley & Sons, Ltd, 2022. Vol. 12, № 25. P. 2200647.
176. WinXPOW S. Version 1.2 // STOE & Cie GmbH, Darmstadt. 2000.
177. Sadezky A. et al. Raman microspectroscopy of soot and related carbonaceous materials: spectral analysis and structural information // *Carbon* N Y. Elsevier, 2005. Vol. 43, № 8. P. 1731–1742.
178. Peters G.S. et al. The small-angle X-ray scattering beamline BioMUR at the Kurchatov synchrotron radiation source // *Nucl Instrum Methods Phys Res A.* Elsevier, 2019. Vol. 945. P. 162616.
179. Peters G.S. et al. Upgrade of the BioMUR beamline at the Kurchatov synchrotron radiation source for serial small-angle X-ray scattering experiments in solutions // *Nucl Instrum Methods Phys Res A.* Elsevier, 2022. Vol. 1025. P. 166170.

180. Buiel E.R., George A.E., Dahn J.R. Model of micropore closure in hard carbon prepared from sucrose // Carbon N Y. Elsevier, 1999. Vol. 37, № 9. P. 1399–1407.
181. Debye P., Bueche A.M. Scattering by an inhomogeneous solid // J Appl Phys. 1949. Vol. 20, № 6.
182. Debye P., Anderson H.R., Brumberger H. Scattering by an inhomogeneous solid. II. the correlation function and its application // J Appl Phys. 1957. Vol. 28, № 6.
183. Buiel E., Dahn J.R. Reduction of the Irreversible Capacity in Hard-Carbon Anode Materials Prepared from Sucrose for Li-Ion Batteries // J Electrochem Soc. 1998. Vol. 145, № 6. P. 1977–1981.
184. Alptekin H. et al. Sodium Storage Mechanism Investigations through Structural Changes in Hard Carbons // ACS Appl Energy Mater. ACS Publications, 2020. Vol. 3, № 10. P. 9918–9927.
185. Myers D. v, Howell J.C. Characterization and specifications of caramel colours: an overview // Food and chemical toxicology. Elsevier, 1992. Vol. 30, № 5. P. 359–363.
186. Golon A., Kuhnert N. Unraveling the chemical composition of caramel // J Agric Food Chem. ACS Publications, 2012. Vol. 60, № 12. P. 3266–3274.
187. Bobyleva Z. v et al. Features of the Synthesis of Functional Carbon Materials from Plant Carbohydrates // Chemistry and Technology of Fuels and Oils. 2022.
188. Cherepanov I.S. Carbonization products in D-glucose-p-toluidin system as sorbents of carbohydrate caramels from aqueous solutions // IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. IOP Publishing, 2019. Vol. 315, № 6. P. 062001.
189. Cheng X.-W. et al. Caramel product from glucose as a sustainable and effective flame retardant for silk fabric // J Clean Prod. Elsevier, 2020. Vol. 266. P. 121977.
190. Vaalma C. et al. Non-aqueous K-ion battery based on layered K_{0.3}MnO₂ and hard carbon/carbon black // J Electrochem Soc. IOP Publishing, 2016. Vol. 163, № 7. P. A1295.
191. Zhang S., Li Y., Li M. Porous hard carbon derived from walnut shell as an anode material for sodium-ion batteries // Jom. Springer, 2018. Vol. 70, № 8. P. 1387–1391.
192. Abramova E.N. et al. Hard carbon as a negative electrode material for potassium-ion batteries prepared with high yield through a polytetrafluoroethylene-based precursor // Carbon Trends. Elsevier, 2021. P. 100089.
193. Beda A., Vaultot C., Matei Ghimbeu C. Hard carbon porosity revealed by the adsorption of multiple gas probe molecules (N₂, Ar, CO₂, O₂ and H₂) // J Mater Chem A Mater. 2021. Vol. 9, № 2.
194. Beda A. et al. The role of specific and active surface areas in optimizing hard carbon irreversible capacity loss in sodium ion batteries // Energy Advances. 2022. Vol. 1, № 4.

195. Saurel D. et al. A SAXS outlook on disordered carbonaceous materials for electrochemical energy storage // *Energy Storage Mater.* Elsevier B.V., 2019. Vol. 21. P. 162–173.
196. Kim Y. et al. Optimized hard carbon derived from starch for rechargeable seawater batteries // *Carbon N Y.* Elsevier, 2018. Vol. 129. P. 564–571.
197. Wu F. et al. Expanding interlayer spacing of hard carbon by natural K⁺ doping to boost Na-ion storage // *ACS Appl Mater Interfaces.* ACS Publications, 2018. Vol. 10, № 32. P. 27030–27038.
198. Dou X. et al. Research Update: Hard carbon with closed pores from pectin-free apple pomace waste for Na-ion batteries // *APL Mater.* AIP Publishing LLC, 2018. Vol. 6, № 4. P. 047501.
199. Yu C. et al. Old-loofah-derived hard carbon for long cyclicity anode in sodium ion battery // *Int J Hydrogen Energy.* Elsevier, 2018. Vol. 43, № 6. P. 3253–3260.
200. Zhu Z. et al. Expanded biomass-derived hard carbon with ultra-stable performance in sodium-ion batteries // *J Mater Chem A Mater.* Royal Society of Chemistry, 2018. Vol. 6, № 4. P. 1513–1522.
201. Shen Y. et al. Typha-derived hard carbon for high-performance sodium ion storage // *J Alloys Compd.* Elsevier, 2019. Vol. 784. P. 1290–1296.
202. Lu P.-R., Xia J.-L., Dong X.-L. Rapid Sodium-Ion Storage in Hard Carbon Anode Material Derived from *Ganoderma lucidum* Residue with Inherent Open Channels // *ACS Sustain Chem Eng.* ACS Publications, 2019. Vol. 7, № 17. P. 14841–14847.
203. Li L. et al. Synthesis and characterization of PVDF-coated cotton-derived hard carbon for anode of Li-ion batteries // *Int J Energy Res.* Wiley Online Library, 2019. Vol. 43, № 9. P. 4987–4994.
204. Chen C. et al. Insights into pseudographite-structured hard carbon with stabilized performance for high energy K-ion storage // *J Power Sources.* Elsevier, 2019. Vol. 444. P. 227310.
205. Kubota K. et al. Towards K-Ion and Na-Ion Batteries as “Beyond Li-Ion.” 2018. P. 1–22.
206. Murali G. et al. Hierarchically porous structured carbon derived from peanut shell as an enhanced high rate anode for lithium ion batteries // *Appl Surf Sci.* Elsevier, 2019. Vol. 492. P. 464–472.
207. Lindström H. et al. Li⁺ ion insertion in TiO₂ (anatase). 2. Voltammetry on nanoporous films // *J Phys Chem B.* ACS Publications, 1997. Vol. 101, № 39. P. 7717–7722.
208. Alvin S. et al. Revealing the Intercalation Mechanisms of Lithium, Sodium, and Potassium in Hard Carbon // *Adv Energy Mater.* 2020. Vol. 10, № 20. P. 1–16.

209. He X.X. et al. Soft-Carbon-Coated, Free-Standing, Low-Defect, Hard-Carbon Anode to Achieve a 94% Initial Coulombic Efficiency for Sodium-Ion Batteries // ACS Appl Mater Interfaces. 2021. Vol. 13, № 37.
210. Allart D., Montaru M., Gualous H. Model of Lithium Intercalation into Graphite by Potentiometric Analysis with Equilibrium and Entropy Change Curves of Graphite Electrode // J Electrochem Soc. 2018. Vol. 165, № 2.
211. Qi Y. et al. Threefold Increase in the Young's Modulus of Graphite Negative Electrode during Lithium Intercalation // J Electrochem Soc. 2010. Vol. 157, № 5.
212. Drüe M., Seyring M., Rettenmayr M. Phase formation and microstructure in lithium-carbon intercalation compounds during lithium uptake and release // J Power Sources. 2017. Vol. 353.
213. Komaba S. et al. Potassium intercalation into graphite to realize high-voltage/high-power potassium-ion batteries and potassium-ion capacitors // Electrochem commun. 2015. Vol. 60.
214. Onuma H. et al. Phase evolution of electrochemically potassium intercalated graphite // J Mater Chem A Mater. 2021. Vol. 9, № 18.
215. Harris P.J.F. Fullerene-like models for microporous carbon // J Mater Sci. Springer, 2013. Vol. 48, № 2. P. 565–577.
216. Zdravkov B.D. et al. Pore classification in the characterization of porous materials: A perspective // Central European Journal of Chemistry. 2007. Vol. 5, № 2.

7 Приложения к диссертации

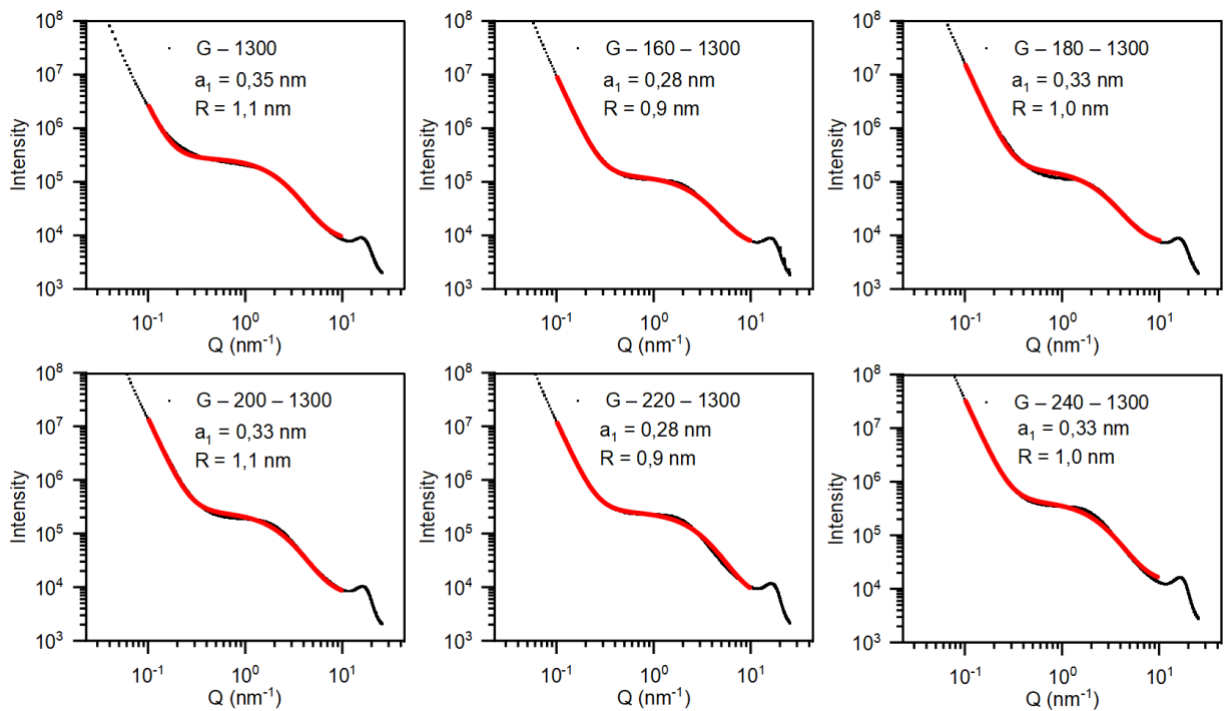
7.1 Приложение А

Обработка полученных результатов была проведена в программе OriginLab. Кривые малоуглового рассеяния были смоделированы с помощью уравнения, предложенного в [180], которое представляет собой упрощенную форму уравнения Дебая, представленного в [181,182]:

$$I(q) = \frac{A}{q^4} + \frac{B'a_1^4}{(1 + a_1^2 q^2)^2} + D$$

Где q – вектор рассеяния (нм), A и B' – коэффициенты пропорциональности относительно распределения макро- и микропор в объеме материала, D – фоновая постоянная, a_1 – характеристическая длина, в рамках которой изменится электронная плотность.

Из предположения, что микропоры неграфитизируемого углерода имеют сферическую форму, радиус микропор был рассчитан из радиуса инерции, а именно $R_{\text{сферы}} = a_1 \sqrt{10}$.



Моделирование кривых МУРР в OriginLab.

7.2 Приложение Б

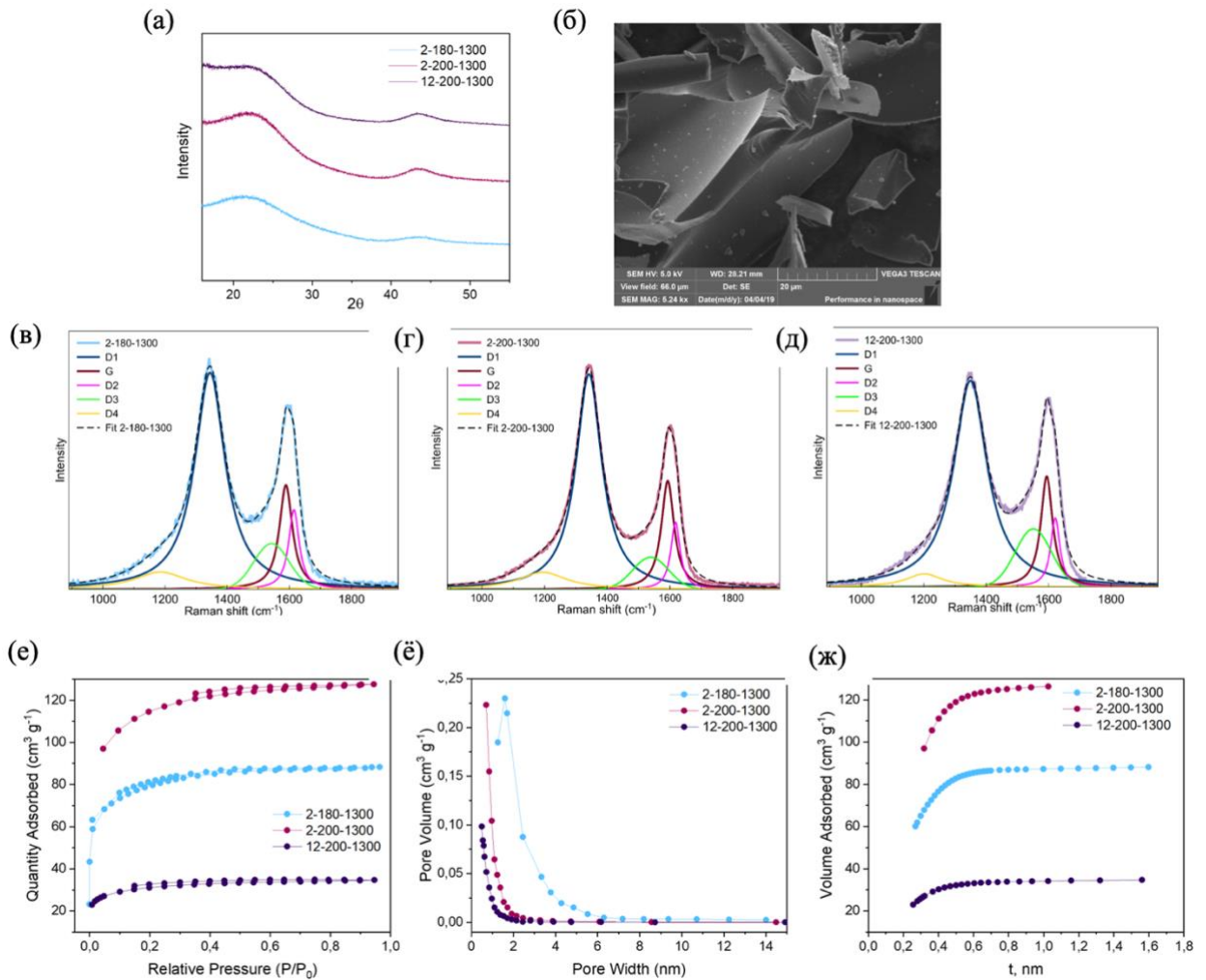
$\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ получали смешением V_2O_5 с лимонной кислотой в деионизированной воде в мольном соотношении 1:3 с последующим добавлением стехиометрического количества водного раствора и дигидрофосфат натрия, который затем упаривали. Полученный твердый остаток измельчали в шаровой мельнице и отжигали при 750°C в течение 8 ч в атмосфере N_2 .

Рабочие электроды состояли из активного материала, сажи (Timcal Super P) и поливинилиденфторида в соотношении 93:1:6 соответственно. Сухую смесь смешивали с N-метил-2-пирролидоном, наносили на алюминиевую фольгу и сушили в вакууме при 110°C в течение ночи.

Соотношения масс и плотность тока для электрохимического исследования полной ячейки

Сокращенного наименование катодного материала	Соотношение с неграфитизируемым углеродом (масс./масс.)	Диапазон рабочих потенцил (В)	Плотность тока (mA g^{-1})
NVP	2.5:1	2–4.15	11.7

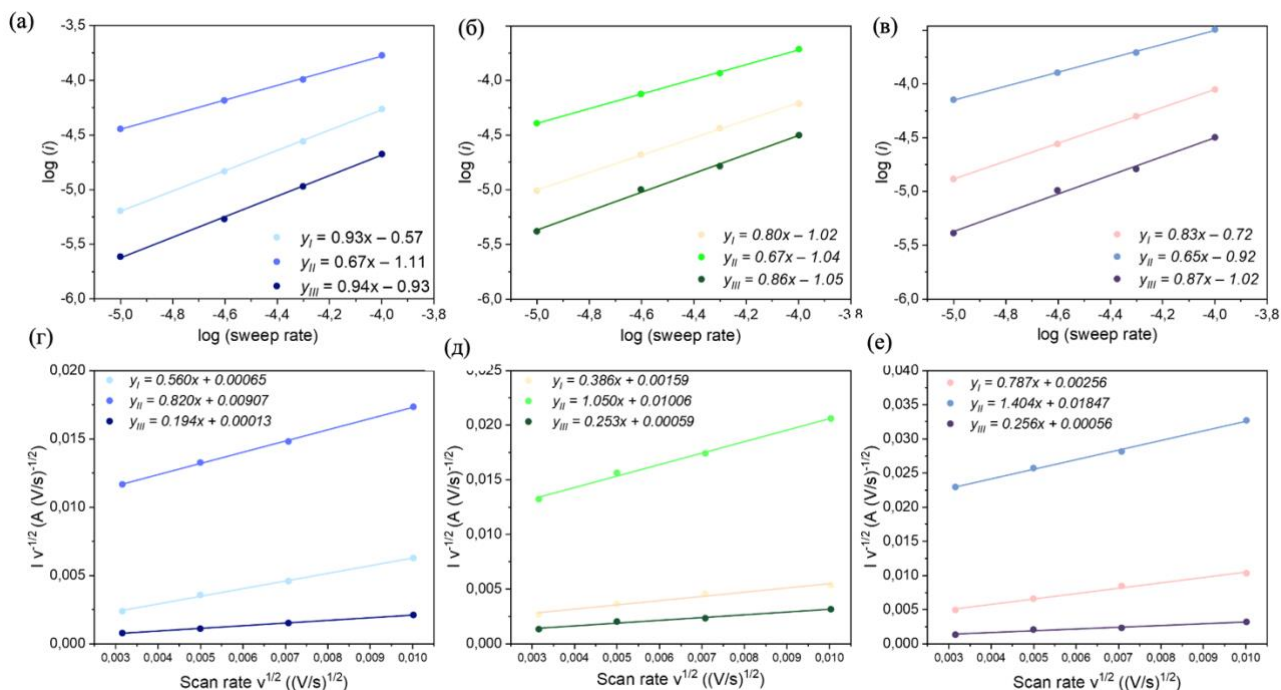
7.3 Приложение В



Характеристики образцов, исследуемых в разделе 4.4.

(а) рентгенограммы образцов, (б) микрофотография образца, (в)–(д) КР-спектры образцов, (е) полные изотермы адсорбции-десорбции азота на неграфитизируемых углеродных материалах при температуре жидкого азота (77К), (ё) График распределения пор по размерам, (ж) t-график, соответствующий изотермам адсорбции (обозначения 2-180-1300 – $HC-288 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$; 2-200-1300 – $HC-382 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$; 12-200-1300 – $HC-103 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$)

7.4 Приложение Г



Расчет степенного коэффициента b на различных участках линейной
вольтамперограммы:

(а) $HC-288 \text{ м}^2 \text{ с}^{-1}$, (б) $HC-382 \text{ м}^2 \text{ с}^{-1}$, (в) $HC-103 \text{ м}^2 \text{ с}^{-1}$

Расчет вкладов псевдоемкостных процессов на ЛВА-кривой:

(г) $HC-288 \text{ м}^2 \text{ с}^{-1}$, (д) $HC-382 \text{ м}^2 \text{ с}^{-1}$, (е) $HC-103 \text{ м}^2 \text{ с}^{-1}$

(I – 0.02 В отн. Na/Na^+ , II – 0.12 В отн. Na/Na^+ , III – 0.66 В отн. Na/Na^+)

8 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, Ю.Д. Шакировой 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, С.В. Рязанцева за их значительный вклад в проведение исследований и обсуждение полученных результатов. Автор считает важным выразить благодарность сотрудникам и студентам Токийского Научного Университета, а именно профессору Шиничи Комабе, Кей Куботе, Адзусе Камияме.

Автор выражает искреннюю благодарность А.С. Фатееву, Г.К. Казаковой, Р.Р. Капаеву, А.А. Петрову, Н. Лучинину за помощь в поиске научного пути. Автор отдельно благодарит своих близких и kota, чьё участие и поддержка позволили состояться этой работе.