

## ГИБРИДНЫЕ УГЛЕРОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ АНОДОВ НАТРИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

М. Насрауи, С.А. Урванов, И.С. Филимоненков, В.З. Мордкович

Марием Насрауи (ORCID 0000-0002-8152-1793)\*

Кафедра электрохимии, Химический факультет, Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, мкр. Ленинские Горы, 1, стр. 3, Москва, Российская Федерация, 119991

Отделение углеродных наноструктур, Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов, ул. Центральная, 7А, Троицк, Москва, Российская Федерация, 108840

E-mail: dr.nasraoui@gmail.com\*

Сергей Алексеевич Урванов (ORCID 0000-0003-3460-5537), Иван Сергеевич Филимоненков (ORCID 0000-0003-2766-1709), Владимир Зальманович Мордкович (ORCID 0000-0002-9553-7657)

Отделение углеродных наноструктур, Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов, ул. Центральная, 7А, Троицк, Москва, Российская Федерация, 108840

E-mail: urvanov@tisnum.ru, filimonenkov@tisnum.ru, mordkovich@tisnum.ru

*В настоящее время есть существенная потребность в новых доступных и недорогих аккумуляторах, например, на основе натрия, но технология натрий-ионных батарей (НИБ) все еще находится на ранней стадии разработки. Разработка высокоэффективных анодов и полное понимание механизмов накопления натрия являются основными вопросами, требующими решения. Литий- (ЛИБ) и натрий-ионные батареи (НИБ) имеют схожие компоненты и сходный электрохимический принцип работы. При этом графит, будучи наиболее распространенным анодным материалом, используемым в коммерческих ЛИБ, демонстрирует плохие электрохимические характеристики при использовании в НИБ. Для НИБ в качестве анодного материала широко применяют неграфитируемый углерод, поскольку ионы натрия могут интеркалироваться в псевдографитовые домены и обратимо адсорбироваться на краях поверхности, дефектах и наноразмерных порах. В настоящей работе изготовлены и исследованы гибридные углеродные материалы для анодов натрий-ионных аккумуляторов на основе неграфитируемого углеродного материала ФФ11, фенолформальдегидной смолы с добавлением графитсодержащих и графитоподобных добавок, таких как коллоидный графит (ГК) и графен, функционализированный фенолформальдегидными группами (ГМФ). На основе прекурсора ФФ11 были проведены две серии экспериментов по синтезу трех анодных материалов с концентрациями графитируемой добавки 0, 2; 1 и 5 масс. % в расчете на массу углерода в смоле. Изготовленные материалы исследованы методами просвечивающей электронной микроскопии, растровой электронной микроскопии и спектроскопии комбинационного рассеяния света. В результате электрохимических измерений установлено, что присутствие в анодном материале ФФ11 добавок ГК не приводит к существенным изменениям вида зарядо-разрядной кривой и величины разрядной емкости, однако заметно улучшает циклируемость материала: кулоновская эффективность зарядо-разрядного цикла в этом случае достигает 99,8-99,9% при разрядной емкости на уровне 250 мАч/г. Напротив, введение в анодный материал добавок ГМФ приводит к существенному увеличению емкости, которая при содержании добавки 5% достигает 293 мАч/г, в то время как кулоновская эффективность сохраняется на уровне 96,5-98,5%. Показано, что все исследованные анодные материалы характеризуются высокой циклической стабильностью.*

**Ключевые слова:** неграфитируемый углерод, анодный материал, натрий-ионный аккумулятор, коллоидный графит, графен, фенолформальдегидная смола

## HYBRID CARBON MATERIALS FOR SODIUM-ION BATTERY ANODES

M. Nasraoui, S.A. Urvanov, I.S. Filimonenkov, V.Z. Mordkovich

Mariem Nasraoui (ORCID 0000-0002-8152-1793)\*

Department of Electrochemistry, Faculty of Chemistry, Moscow State University, Leninskie Gory, 1 build. 3, Moscow, 119991, Russia

Department of Carbon Nanostructures, Technological Institute for Superhard and Novel Carbon Materials, Tsentralnaya st., 7A, Troitsk, Moscow, 108840, Russia

E-mail: dr.nasraoui@gmail.com\*

Sergey A. Urvanov (ORCID0000-0003-3460-5537), Ivan S. Filimonenkov (ORCID 0000-0003-2766-1709), Vladimir Z. Mordkovich (ORCID0000-0002-9553-7657)

Department of Carbon Nanostructures, Technological Institute for Superhard and Novel Carbon Materials, Tsentralnaya st., 7A, Troitsk, Moscow, 108840, Russia

E-mail: urvanov@tisnum.ru, filimonenkov@tisnum.ru, mordkovich@tisnum.ru

*There is a demand for new affordable and inexpensive batteries, such as those based on sodium, but sodium-ion battery (NIB) technology is still in its early stages of development. The development of high-performance anodes and a full understanding of sodium storage mechanisms are the main issues that need to be solved. Lithium (LIB) and sodium ion batteries (NIB) have similar components and a similar electrochemical principle of operation. Graphite, the most common anode material used in commercial LIBs, exhibits poor electrochemical performance when used in NIBs. For NIBs, non-graphitic carbon is widely used as an anode material, since sodium ions can intercalate into pseudographitic domains and be reversibly adsorbed on surface edges, defects, and nanosized pores. In the present work, hybrid carbon materials based on the non-graphitizable phenol-formaldehyde resin with graphite-containing additives such as colloidal graphite (CG) and graphene modified with phenol-formaldehyde groups (GMF) were prepared and investigated as anodes for sodium-ion batteries. On the basis of the FF11 precursor, two series of experiments were carried out on the synthesis of 3 anode materials with the addition of 0.2; 1 and 5 wt.% graphite additives of the carbon mass in the resin. The fabricated materials were studied by transmission electron microscopy, scanning electron microscopy, and Raman spectroscopy. As a result of electrochemical measurements, it was established that the presence of CG additives in the FF11 anode material does not lead to a significant change in the shape of the charge-discharge curve and discharge capacity, however, it significantly improves the material cyclability: the Coulombic efficiency of the charge-discharge cycle in this case reaches 99.8-99.9% at 250 mAh/g discharge capacity. On the opposite, the introduction of GMF additives into the anode material leads to a significant increase in capacity, which reaches 293 mAh/g at an additive content of 5%, while the Coulombic efficiency remains at the level of 96.5–98.5%. It is shown that all investigated anode materials are characterized by high cyclic stability.*

**Key words:** hard carbon, anode material, sodium-ion battery, colloidal graphite, graphene, phenol-formaldehyde resin

### Для цитирования:

Насрауи М., Урванов С.А., Филимоненков И.С., Мордкович В.З. Гибридные углеродные материалы для анодов натрий-ионных аккумуляторов. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2023. Т. 66. Вып. 10. С. 89–96. DOI: 10.6060/ivkkt.20236610.4y.

### For citation:

Nasraoui M., Urvanov S.A., Filimonenkov I.S., Mordkovich V.Z. Hybrid carbon materials for sodium-ion battery anodes. *ChemChemTech [Изв. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2023. V. 66. N 10. P. 89–96. DOI: 10.6060/ivkkt.20236610.4y.

## ВВЕДЕНИЕ

Литий-ионные батареи применяются повсеместно, и сложно представить современный мир без этого емкого и многоразрядного вида аккумулятора. Разработке компонентов этого вида аккумулятора постоянно посвящаются работы [1]. Однако относительно ограниченное число богатых месторождений лития и сложность вторичной переработки использованных батарей являются на данный момент серьезными проблемами и заставляют идти на поиск альтернатив. Разработка металл-ионных батарей на основе более доступного натрия имеет ряд трудностей, в первую очередь связанных с анодным материалом. Углеродные материалы, такие как графит, графитируемый и неграфитируемый углерод, графен и другие, исследованы в качестве анодных материалов в различных электрохимических системах накопления энергии, что описано в нескольких обзорных статьях [2-7]. Существующая потребность в улучшении электрохимических характеристик энергонакопителей, таких как металл-ионные батареи, побудила разработать методику получения углеродных материалов с требуемыми структурой и пористостью за счет выбора подходящих прекурсоров анодного материала, применения переменных условий термической обработки и внедрения новых процедур для активации и функционализации.

Основной вызов при разработке натрий-ионных аккумуляторов – это изготовление высокоемкого анодного материала. Если в литиевых аналогах успешно используется графит, то для натриевых он не подходит из-за того, что интеркаляция ионов натрия в кристаллическую решетку графита не происходит в необходимом количестве [8-11].

Чтобы определить возможную причину плохих интеркаляционных свойств, авторы [12-13] провели теоретические исследования. В соответствии с расчетами теории функционала плотности (DFT) было обнаружено, что интеркаляционные соединения натрия и графита (Na-GIC), такие как  $\text{NaC}_6$  и  $\text{NaC}_8$ , весьма нестабильны, что является результатом напряжения, вызванного растяжением длин связей C-C до сильнонапряженного состояния в Na-GIC.

Как упоминалось выше, ион натрия почти не интеркалирует в графитовый электрод. Такая малая реакционная способность натрия по отношению к графиту известна на протяжении многих лет [14]. Реакция интеркалирующихся частиц и графита приводит к интеркаляционным соединениям графита (GIC), и GIC могут быть получены различ-

ными способами, такими как паровой метод, химический (электрохимический) растворный метод и т.д. [15].

В системе НИБ может найти также применение «hard carbon» – неграфитируемый углерод. Это разупорядоченная структура, состоящая из изогнутых графитоподобных слоев, которая способна запасать достаточно большое количество натрия. Но механизмы такого накопления не ясны до сих пор.

Неграфитируемые углеродные материалы по сравнению с графитом показывают более низкое рабочее напряжение, в диапазоне от 0,3 В до 0,4 В, что повышает плотность энергии до  $300\text{--}350 \text{ мАч} \cdot \text{г}^{-1}$  [16].

Преимуществом анодов на основе «hard carbon» является то, что такие материалы несущественно изменяют объем при интеркаляции натрия и обладают высокой структурной стабильностью. Несмотря на то, что неграфитируемые углеродные материалы являются наиболее подходящими анодами для НИБ, они имеют в среднем низкий потенциал накопления натрия, что может вызвать рост дендритов при более высоких плотностях тока и ставит под угрозу безопасную работу батарей [16-18].

Как правило, неграфитируемый углерод получают из различных органических прекурсоров, таких как сахар и его производные, полианилин (ПАНИ) и полиакрилонитрил (ПАН), различные смолы, в том числе формальдегидные [18]. Для таких прекурсоров существует возможность повлиять на свойства анодного материала на стадии их синтеза, а также характерен высокий выход продукта [19].

Фенольные смолы являются типичным предшественником для производства неграфитируемого углерода с малой площадью поверхности и могут обеспечить большую долю емкости за счет вклада низкопотенциального процесса – псевдоплато. Также фенольные смолы представляют интерес, так как предоставляют возможности влиять или даже контролировать микроструктуру неграфитируемого углерода [20-23].

Наиболее простым способом получения неграфитируемого углерода является прямой пиролиз прекурсоров при температуре выше  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ . В других случаях предварительная обработка прекурсоров (гидротермальная карбонизация [НТС], электропрядение, золь-гель и промывка) или последующая обработка (промывка, активация и легирование) выполняются с целью модификации морфологии, структуры и химических свойств неграфитируемых углеродов.

Несмотря на непригодность графита в качестве анодного материала НИБ, комбинация его

микро- и наноразмерных кристаллов или отдельных слоев с неграфитируемой матрицей может привести к росту интеркаляционных процессов на границе двух форм углерода. Особенный интерес представляют малослойные графитовые или же графеновые [24-26] кристаллы, которые можно еще на стадии синтеза прекурсора ввести и химически привязать к органическому полимеру.

Данная работа посвящена синтезу и исследованию гибридных анодных материалов на основе фенолформальдегидных прекурсоров с добавлением графитсодержащих и графитоподобных добавок: коллоидный графит (ГК) и графен, функционализированный фенолформальдегидными группами (ГМФ).

#### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве исходного прекурсора была синтезирована фенолформальдегидная смола с соотношением фенола и формальдегида 1:1 в присутствии основного катализатора – аммиака, при стандартных условиях. Карбонизированный материал на ее основе обозначен здесь как ФФ11. Графитируемые добавки: коллоидный графит (ГК) марки С-1 с размером частиц 1-3 мкм и графен, функционализированный фенолформальдегидными группами (ГМФ) [27], введены на стадии смешивания реагентов, полимеризация проведена при постоянном перемешивании во избежание седиментации. Далее полученные резолы были полимеризованы до образования твердого продукта – бакелита – при нагреве до 110 °С в течение 120 мин. Далее бакелит прокачивали в инертной среде (поток аргона, 500 мл/мин) в течение 2 ч при температуре 1100 °С. Полученные образцы карбонизированной смолы представляли собой стеклообразный углерод. В дальнейшем их подвергли помолу в планетарной мельнице до состояния мелкодисперсного порошка, который просеивали на сите с ячейкой 80 мкм.

На основе прекурсора ФФ11 был проведен синтез анодных материалов, при добавке 0,2; 1 и 5 масс. % коллоидного графита в расчете на массу углерода в смоле.

Также на основе прекурсора ФФ11 провели синтез анодных материалов при добавке 0,2; 1 и 5 масс. % графена, функционализированного фенолформальдегидными группами, в расчете на массу углерода в смоле.

Для исследования методом просвечивающей электронной микроскопии использовано оборудование JEOL JEM-2010. Оценка удельной площади поверхности методом низкотемпературной сорбции-десорбции азота проведена при помощи Analyzator Nova 1200e.

Электрохимическое тестирование полученных материалов проводили в двухэлектродных ячейках с использованием многоканального потенциостата-гальваностата Р-20Х8 (Electrochemical Instruments, Россия). Для приготовления рабочих электродов на алюминиевую фольгу наносили тонкий слой электродной пасты на основе *N*-метилпирролидона, содержащей исследуемый анодный материал (85 масс. %), поливинилиденфторид (10 масс. %) в качестве связующего и ацетиленовую сажу Super P (5 масс. %) в качестве электропроводящей добавки. После нанесения электроды сушили при 70 °С в сушильном шкафу, а затем в вакуумной печи при 120 °С в течение 12 ч. Сборку ячеек проводили в сухом перчаточном боксе, в качестве противоиэлектрода использовали фольгу из металлического натрия, электролитом служил 1 М раствор NaPF<sub>6</sub> в смеси этиленкарбоната и диэтилкарбоната (1:1 по объему). Измерение емкости исследуемых материалов проводили в гальваностатическом режиме (не менее 10 зарядо-разрядных циклов) с одинаковой плотностью тока 25 мА/г в пределах от 2 В до 2 мВ отн. Na/Na<sup>+</sup> с выдержкой при достижении 2 мВ длительностью 5 ч.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Материалы на основе карбонизированной смолы имеют неразвитую поверхность согласно данным, полученным методом низкотемпературной сорбции-десорбции азота. Данные порометрических исследований с кратким описанием материалов представлены в табл. 1. Использование графена приводит к относительному увеличению площади поверхности в интервале 13-24 м<sup>2</sup>/г. Меньшими удельными величинами площади обладают материалы с добавлением коллоидного графита: от ~1 до 9 м<sup>2</sup>/г. Вероятно, это может быть связано с перекрытием части пор частицами ГК.

Природа структуры матрицы всех синтезированных материалов аморфна согласно данным просвечивающей электронной микроскопии. ПЭМ-изображения материалов на примере материалов с самым высоким содержанием добавки представлены на рис. 1-2.

Графитовые включения в материалах с коллоидным графитом сложнее обнаружить (рис. 1а), чем в образцах с графеном, особенно при малых концентрациях. Исследование материалов, изготовленных с добавлением коллоидного графита, показало, что несмотря на общую аморфность структуры, в образцах присутствуют нанодомены графена, образованные при карбонизации (рис. 1б).

**Таблица 1**  
**Характеристики исследуемых анодных материалов**  
**Table 1. Characteristics of the anode materials under study**

№	Наименование образца	Добавка	Содержание добавки, масс. %	S <sub>БЭТ</sub> , м <sup>2</sup> /г
1	ФФ11_ГМФ02	Графен, функционализированный фенолформальдегидными группами	0,2	13,6
2	ФФ11_ГМФ10		1	21,9
3	ФФ11_ГМФ50		5	23,9
4	ФФ11_ГК02	Коллоидный графит	0,2	9,2
5	ФФ11_ГК10		1	1,8
6	ФФ11_ГК50		5	2,1

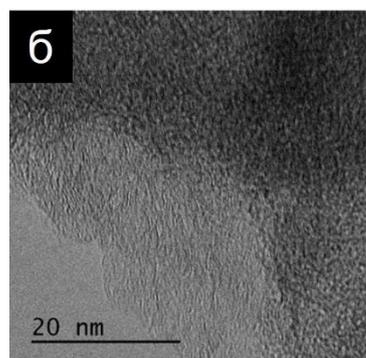
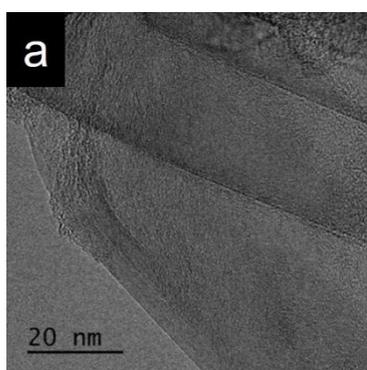


Рис. 1. ПЭМ-изображение образца ФФ11\_ГК50  
 Fig. 1. TEM of hybrid material FF11\_GK50

Для образцов ФФ11\_ГМФ в структуре хорошо видно наличие включений, состоящих из 10-20-слойных графитовых кристаллов (рис. 2а). Также обнаружено наличие графитовых 3-5-слойных нанодоменов с межслоевым расстоянием 0,36-0,38 нм (рис. 2б). Оценочно таких образований здесь наблюдается больше, чем в образцах с коллоидным графитом. Длина нанодоменов примерно одинакова для всех и составляла  $\leq 5$  нм.

Таким образом, во всех образцах на основе состава ФФ11 обнаружены графитовые нанодомены, которые образуются как в присутствии гра-

фитовых включений, так и графена. Рентгеноструктурный микроанализ (EDX) показал содержание кислорода во всех образцах на уровне 1,5-2 масс. %.

Материалы также были исследованы методом растровой электронной микроскопии. Все образцы имели стекловидные сколы, характерные для некристаллической структуры, и в то же время – хорошую высокую стекаемость заряда, что свидетельствует о высокой электропроводности.

Снимки образцов с максимальной концентрацией 5,0 масс. % представлены на рис. 3.

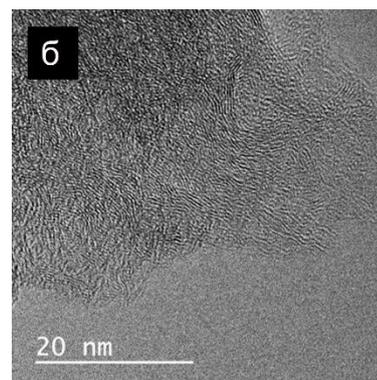
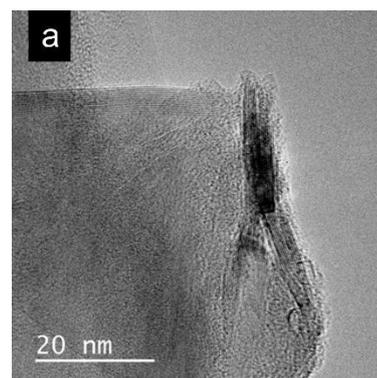


Рис. 2. ПЭМ-изображение образца ФФ11\_ГМФ50  
 Fig. 2. TEM of hybrid material FF11\_GMF50

Для образца с графеном хорошо видно наличие графеновых плоскостей в разломах материала (рис. 3а). Также по всей поверхности частиц образца обнаружено присутствие субмикронных сферических образований. В образцах с коллоидным графитом подобных образований не обнаружено. Однако наблюдаются «узоры» и дендроидные выросты (рис. 3б), которые образовались, предположительно, во время полимеризации на границе смола-графит.

Образцы были исследованы методом КРС с использованием спектрометра Renishaw при возбуждении лазером с длиной волны 532 нм. С каждого образца получено не менее 3 спектров с раз-

ных сторон. Все образцы были изучены в одинаковых условиях. В табл. 2 приведено соотношение пиков G и D-мод для всех образцов.

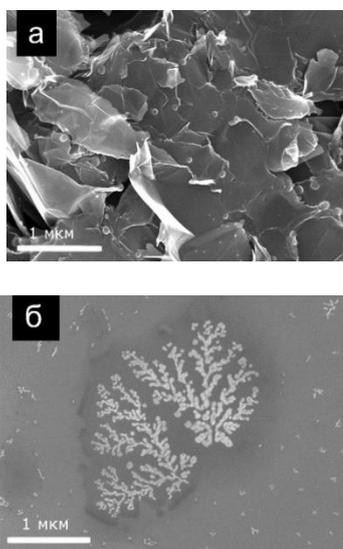


Рис. 3. РЭМ-изображение поверхности а) ФФ11\_ГМФ50 б) ФФ11\_ГКФ50  
Fig. 3. SEM image of the surface а) FF11\_GMF50 б) FF11\_GKF50

Таблица 2

Соотношение интенсивностей колебательных мод по спектрам комбинационного рассеяния  
Table 2. The ratio of the intensities of vibrational modes according to Raman scattering spectra

№	Наименование образца	Соотношение интенсивности пиков G/D-мод
1	ФФ11_ГМФ02	1,17
2	ФФ11_ГМФ10	0,92
3	ФФ11_ГМФ50	1,08
4	ФФ11_ГК02	1,08
5	ФФ11_ГК10	1,08
6	ФФ11_ГК50	1,08

Для образцов на основе смол с добавками характерны широкие пики как для D, так и для G-моды, ширина на полувысоте составляла более  $100 \text{ см}^{-1}$ . Профили спектров, снятых с нескольких участков одного материала, практически совпадают, что свидетельствует о равномерном распределении добавок.

Таким образом, все исследованные образцы карбонизованного материала продемонстрировали превалирующее содержание неупорядоченного углерода, свойственного его неграфитируемым формам. Величина соотношения пиков, отвечающих колебаниям G- и D-мод, в основном находится в узком диапазоне от 0,9 до 1,17. С ростом концентрации добавки в образце увеличения данного соотношения не выявлено.

Гальваностатические зарядо-разрядные кривые приготовленных материалов с добавками ГК и ГМФ приведены на рис. 4а и 4б, соответственно. Можно заключить, что добавление ГК к ФФ11 в различных количествах не приводило к существенным изменениям вида зарядо-разрядной кривой и величины разрядной емкости. Во всех случаях величины разрядной емкости составляют около  $250 \text{ мАч/г}$ . Некоторые артефакты на разрядной ветви кривых при высоких напряжениях (рис. 4а), по-видимому, являются следствием протекания побочного процесса дендритообразования в рабочих ячейках. Напротив, введение добавок ГМФ в анодный материал приводит к существенному увеличению емкости (рис. 4б). Как можно видеть, при увеличении содержания добавки ГМФ до 5 масс. % разрядная емкость вырастает до  $293 \text{ мАч/г}$ . Величины кулоновской эффективности в зарядо-разрядном цикле довольно высоки и достигают 96,5-98,5% для материалов с добавками ГМФ. В случае материалов с добавками ГК величины кулоновской эффективности, несмотря на меньшую емкость, оказываются еще выше и достигают 99,8-99,9%, что указывает на положительное влияние ГК на циклируемость анодного материала на основе ФФ11.

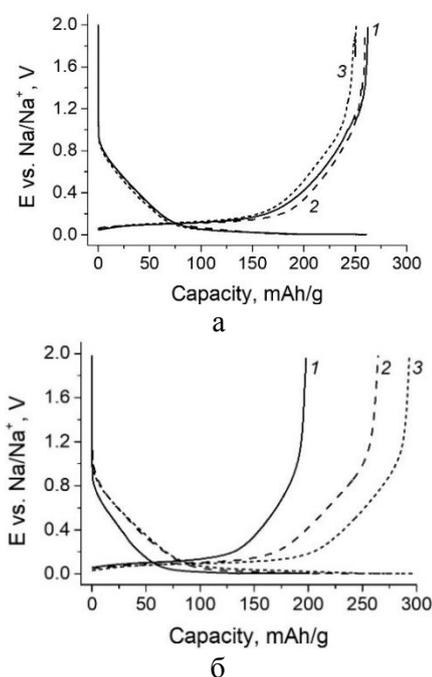


Рис. 4. Гальваностатические зарядо-разрядные кривые (5-ый цикл) анодных материалов ФФ11\_ГК (а) и ФФ11\_ГМФ (б) с различным содержанием графитируемой добавки (1 – 0,2 масс.%, 2 – 1 масс.%, 3 – 5 масс.%), полученные при плотности тока  $25 \text{ мА/г}$

Fig. 4. Galvanostatic charge-discharge curves (5th cycle) for FF11\_GK (a) and FF11\_GMF (б) anode materials with a various content of the soft carbon additive (1 – 0.2 wt.%, 2 – 1 wt.%, 3 – 5 wt.%) recorded with a  $25 \text{ mA/g}$  current density

Для проверки электрохимической стабильности исследуемых материалов гальваностатические зарядо-разрядные циклы последовательно повторяли не менее 10 раз. На рис. 5а и 5б показано, как меняется разрядная емкость анодных материалов ФФ11\_ГК и ФФ11\_ГМФ, соответственно, при их последовательном циклировании. Можно заключить, что независимо от природы графитируемой добавки и ее содержания циклическая стабильность полученных анодных материалов сохраняется очень высокой. Незначительные флуктуации разрядной емкости в процессе циклирования имеют методический характер и могут быть связаны с упомянутым выше побочным процессом дендритообразования в рабочих ячейках, вызванным недостаточно высокой степенью помола частиц исследуемых материалов.

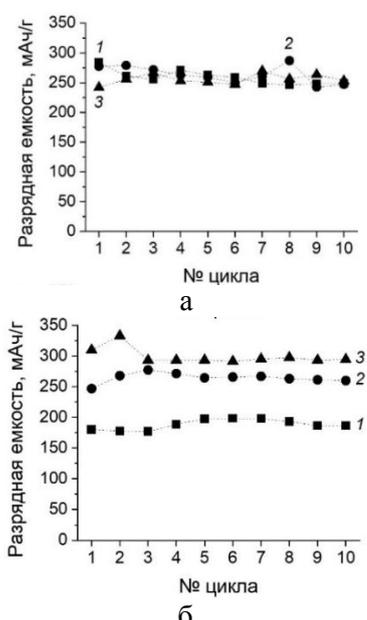


Рис. 5. Изменение разрядной емкости анодных материалов ФФ11\_ГК (а) и ФФ11\_ГМФ (б) с различным содержанием графитируемой добавки (1 – 0,2 масс.%, 2 – 1 масс.%, 3 – 5 масс.%) при последовательном гальваностатическом циклировании

Fig. 5. Discharge capacity change for FF11\_GK (a) and FF11\_GMF (b) anode materials with a various content of the soft carbon additive (1 – 0.2 wt.%, 2 – 1 wt.%, 3 – 5 wt.%) in the course of the subsequent galvanostatic cycling

Полученные результаты, бесспорно, имеют практическую значимость и будут использованы в ходе дальнейшей разработки анодных материалов для натрий-ионных аккумуляторов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Гусева Е.С., Попова С.С. // *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2019. Т. 62. Вып. 11. С. 99-105. DOI: 10.6060/ivkkt.20196211.5966.
2. Lu Y., Lu Y., Niu Zh., Chen J. // *Adv. Energy Mater.* 2018. V. 8. N 17. P. 1702469. DOI: 10.1002/aenm.201702469.

#### ВЫВОДЫ

В данной работе синтезированы и исследованы гибридные анодные материалы для натрий-ионных батарей на основе фенолформальдегидных прекурсоров с добавлением графитсодержащих и графитоподобных добавок (коллоидный графит и функционализированный фенолформальдегидными группами графен).

В результате электрохимического исследования обнаружено, что введение к анодному материалу ФФ11 добавок ГК (в количестве 0,2, 1 или 5 масс. %) не приводит к существенному изменению вида зарядо-разрядной кривой и кривой разрядной емкости, однако заметно улучшает циклируемость материала: кулоновская эффективность зарядо-разрядного цикла в этом случае достигает 99,8-99,9% при разрядной емкости на уровне 250 мАч/г. Напротив, введение в анодный материал добавок ГМФ приводит к существенному увеличению емкости, которая при содержании добавки 5% достигает 293 мАч/г, в то время как кулоновская эффективность сохраняется на уровне 96,5-98,5%. Показано, что все исследованные анодные материалы характеризуются высокой циклической стабильностью. Полученные результаты представляют практический интерес для развития углеродных материалов в качестве анодов натрий-ионных аккумуляторов.

#### БЛАГОДАРНОСТЬ И ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда в рамках научного проекта № 17-73-30006.

Работа выполнена с использованием научного оборудования Центра коллективного пользования ФГБНУ ТИСНУМ «Исследования наноструктурных, углеродных и сверхтвердых материалов».

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

The research was supported by Russian Science Foundation (project No. 17-73-30006).

The work was performed using the Shared Research Facilities 'Research of Nanostructured, Carbon and Superhard Materials' FSBI TISNCM.

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

#### REFERENCES

1. Guseva E.S., Popova S.S. // *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn.Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2019. V. 62. N 11. P. 99-105. DOI: 10.6060/ivkkt.20196211.5966.
2. Lu Y., Lu Y., Niu Zh., Chen J. // *Adv. Energy Mater.* 2018. V. 8. N 17. P. 1702469. DOI: 10.1002/aenm.201702469.

3. **Goriparti S., Miele E., De Angelis F., Di Fabrizio E., Zaccaria R.P., Capiglia C.** // *J. Power Sources*. 2014. V. 257. P. 421-443. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2013.11.103.
4. **Jeevan T., Tadele G., Yizengaw L., Johnson M.** // *Am. J. Anal. Chem.* 2022. V. 13. N 11. P. 431-448. DOI: 10.4236/ajac.2022.1311029.
5. **Delmas C.** // *Adv. Energy Mater.* 2018. V. 8. N 17. P. 1703137. DOI: 10.1002/aenm.201703137.
6. **Goikolea E., Palomares V., Wang S., de Ruiz I., Guo X., Wang G., Rojo T.** // *Adv. Energy Mater.* 2020. V. 10. N 44. P. 2002055. DOI: 10.1002/aenm.202002055.
7. **Slater M.D., Kim D., Lee E., Johnson C.S.** // *Adv. Funct. Mater.* 2013. V. 23. N 8. P. 947-958. DOI: 10.1002/adfm.201200691.
8. **Nitta N., Wu F., Lee J.T., Yushin G.** // *Materials today*. 2015. 18(5). P. 252-264. DOI: 10.1016/j.mattod.2014.10.040.
9. **Zhao D., Zhang Z., Ren J., Xu Y., Xu X., Zhou J., Gao F., Tang H., Liu S., Wang Z.** // *Chem. Eng. J.* 2023. 451. 138882. DOI: 10.1016/j.cej.2022.138882.
10. **Tarascon J.-M.** // *Joule*. 2020. 4. P. 1616-1620. DOI: 10.1016/j.joule.2020.06.003.
11. **Tahira Perveen.** // *Renew. Sustain. En. Rev.* 2020. V. 119. 109549. DOI: 10.1016/j.rser.2019.109549.
12. **Nobuhara K., Nakayama H., Nose M., Nakanishi S., Iba H.** // *J. Power Sources*. 2013. 243. P. 585-587. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2013.06.057.
13. **Kondo Y., Fukutsuka T., Miyazaki K., Miyahara Y., Abe T.** // *J. Electrochem. Soc.* 2019. 166 (3). A5323. DOI: 10.1149/2.0431903jes.
14. **Besenhard J.O.** // *Carbon*. 1976. 14(2). P. 111-115. DOI: 10.1016/0008-6223(76)90119-6.
15. **Rimkute G., Gudaitis M., Barkauskas J., Zarkov A., Niaura G., Gaidukevic J.** // *Crystals*. 2022. 12. 421. DOI: 10.3390/cryst12030421.
16. **Hasa I.** // *J. Power Sources*. 2021. 482. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2020.228872.
17. **Xie F., Xu Z., Guo Z., Titirici M.M.** // *Progress Energy*. 2020. V. 2. DOI: 10.1088/2516-1083/aba5f5.
18. **Sarkar S.** // *ChemSusChem*. 2021. V. 14. P. 3693-3723. DOI: 10.1002/cssc.202101270.
19. **Хасков М.А., Шестаков А.М., Сняжков С.Д., Сорокин О.Ю., Гуляев А.И., Зеленина И.В.** // *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2018. Т. 61. Вып. 11. С. 31-37. DOI: 10.6060/ivkkt.20186111.3y.
20. **Wang Y., Zhao Y., Liu K., Wang Sh., Li N., Shao G., Wang F., Zhang P.** // *Carbon Energy*. 2023. V. 5. P. e255. DOI: 10.1002/cey2.255.
21. **Adrian Beda, Pierre-Louis Taberna, Patrice Simon, Camélia Matei Ghimbeu.** // *Carbon*. 2018. V. 139. P. 248-257. DOI: 10.1016/j.carbon.2018.06.036.
22. **Xinwei Dou.** // *Materials Today*. 2019. V. 23. P. 87-104. DOI: 10.1016/j.mattod.2018.12.040.
23. **Li Z.** // *ACS Energy Lett.* 2016. 1 (2). P. 395-401. DOI: 10.1021/acsenergylett.6b00172.
24. **Алоев В.З., Жирикова З.М., Тарчокова М.А.** // *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2020. Т. 63. Вып. 4. С. 81-85. DOI: 10.6060/ivkkt.20206304.6158.
25. **Кузнецова Т.С., Бураков А.Е., Паско Т.В., Буракова И.В., Дьячкова Т.П., Меметова А.Е.** // *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2023. Т. 66. Вып. 3. С. 66-76. DOI: 10.6060/ivkkt.20236603.6726.
26. **Евдокимов И.А., Хайруллин Р.Р., Перфилов С.А., Поздняков А.А., Кульницкий Б.А., Сухоруков Д.В., Пахомов И.В., Ломакин Р.Л.** // *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2020. Т. 63. Вып. 12. С. 37-43. DOI: 10.6060/ivkkt.20206312.3y.
27. **Gerasimova A.V., Memetov N.R., Tkachev A.G., Yagubov V.S.** // *Science Vector Togliatti State University*. 2020. (3). P. 19-25. DOI: 10.18323/2073-5073-2020-3-19-25.
3. **Goriparti S., Miele E., De Angelis F., Di Fabrizio E., Zaccaria R.P., Capiglia C.** // *J. Power Sources*. 2014. V. 257. P. 421-443. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2013.11.103.
4. **Jeevan T., Tadele G., Yizengaw L., Johnson M.** // *Am. J. Anal. Chem.* 2022. V. 13. N 11. P. 431-448. DOI: 10.4236/ajac.2022.1311029.
5. **Delmas C.** // *Adv. Energy Mater.* 2018. V. 8. N 17. P. 1703137. DOI: 10.1002/aenm.201703137.
6. **Goikolea E., Palomares V., Wang S., de Ruiz I., Guo X., Wang G., Rojo T.** // *Adv. Energy Mater.* 2020. V. 10. N 44. P. 2002055. DOI: 10.1002/aenm.202002055.
7. **Slater M.D., Kim D., Lee E., Johnson C.S.** // *Adv. Funct. Mater.* 2013. V. 23. N 8. P. 947-958. DOI: 10.1002/adfm.201200691.
8. **Nitta N., Wu F., Lee J.T., Yushin G.** // *Materials today*. 2015. 18(5). P. 252-264. DOI: 10.1016/j.mattod.2014.10.040.
9. **Zhao D., Zhang Z., Ren J., Xu Y., Xu X., Zhou J., Gao F., Tang H., Liu S., Wang Z.** // *Chem. Eng. J.* 2023. 451. 138882. DOI: 10.1016/j.cej.2022.138882.
10. **Tarascon J.-M.** // *Joule*. 2020. 4. P. 1616-1620. DOI: 10.1016/j.joule.2020.06.003.
11. **Tahira Perveen.** // *Renew. Sustain. En. Rev.* 2020. V. 119. 109549. DOI: 10.1016/j.rser.2019.109549.
12. **Nobuhara K., Nakayama H., Nose M., Nakanishi S., Iba H.** // *J. Power Sources*. 2013. 243. P. 585-587. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2013.06.057.
13. **Kondo Y., Fukutsuka T., Miyazaki K., Miyahara Y., Abe T.** // *J. Electrochem. Soc.* 2019. 166 (3). A5323. DOI: 10.1149/2.0431903jes.
14. **Besenhard J.O.** // *Carbon*. 1976. 14(2). P. 111-115. DOI: 10.1016/0008-6223(76)90119-6.
15. **Rimkute G., Gudaitis M., Barkauskas J., Zarkov A., Niaura G., Gaidukevic J.** // *Crystals*. 2022. 12. 421. DOI: 10.3390/cryst12030421.
16. **Hasa I.** // *J. Power Sources*. 2021. 482. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2020.228872.
17. **Xie F., Xu Z., Guo Z., Titirici M.M.** // *Progress Energy*. 2020. V. 2. DOI: 10.1088/2516-1083/aba5f5.
18. **Sarkar S.** // *ChemSusChem*. 2021. V. 14. P. 3693-3723. DOI: 10.1002/cssc.202101270.
19. **Khaskov M.A., Shestakov A.M., Sinyakov S.D., Sorokin O.Yu., Gulyaev A.I., Zelenina I.V.** // *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]* 2018. V. 61. N 11. P. 31-37. DOI: 10.6060/ivkkt.20186111.3y.
20. **Wang Y., Zhao Y., Liu K., Wang Sh., Li N., Shao G., Wang F., Zhang P.** // *Carbon Energy*. 2023. V. 5. P. e255. DOI: 10.1002/cey2.255.
21. **Adrian Beda, Pierre-Louis Taberna, Patrice Simon, Camélia Matei Ghimbeu.** // *Carbon*. 2018. V. 139. P. 248-257. DOI: 10.1016/j.carbon.2018.06.036.
22. **Xinwei Dou.** // *Materials Today*. 2019. V. 23. P. 87-104. DOI: 10.1016/j.mattod.2018.12.040.
23. **Li Z.** // *ACS Energy Lett.* 2016. 1 (2). P. 395-401. DOI: 10.1021/acsenergylett.6b00172.
24. **Aloyev V.Z., Zhirikova Z.M., Tarchokova M.A.** // *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]* 2020. V. 63. N 4. P. 81-85. DOI: 10.6060/ivkkt.20206304.6158.
25. **Kuznetsova T.S., Burakov A.E., Pasko T.V., Burakova I.V., Dyachkova T.P., Memetova A.E.** // *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]* 2023. V. 66. N 3. P. 66-76. DOI: 10.6060/ivkkt.20236603.6726.
26. **Evdokimov I.A., Khairullin R.R., Perfilov S.A., Pozdnyakov A.A., Kulnitskiy B.A., Sukhorukov D.V., Pakhomov I.V., Lomakin R.L.** // *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]* 2020. V. 63. N 12. P. 37-43. DOI: 10.6060/ivkkt.20206312.3y.
27. **Gerasimova A.V., Memetov N.R., Tkachev A.G., Yagubov V.S.** // *Science Vector Togliatti State University*. 2020. (3). P. 19-25. DOI: 10.18323/2073-5073-2020-3-19-25.

Поступила в редакцию (Received) 16.05.2023

Принята к опубликованию (Accepted) 08.06.2023