

ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ЛЕГИРОВАННОГО МОЛИБДЕНОМ ТВЕРДОГО УГЛЕРОДА: СИНТЕЗ И ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ

Н.С. Саенко, В.В. Железнов, В.Ю. Майоров, Д.П. Опра

Никита Сергеевич Саенко (ORCID 0000-0002-1242-6792) *, Вениамин Викторович Железнов, Виталий Юрьевич Майоров, Денис Павлович Опра (ORCID 0000-0003-4337-5550)

Институт химии Дальневосточного отделения РАН, пр-т 100-летия Владивостока, 159, Владивосток, Российская Федерация, 690022

E-mail: saenko@ich.dvo.ru *, zhvv53@mail.ru, mayorov@ich.dvo.ru, dp.opra@ich.dvo.ru

Твердый углерод является одним из наиболее перспективных кандидатов на роль отрицательного электрода для натрий-ионных аккумуляторов. В настоящее время активно ведется разработка и усовершенствование способов получения твердого углерода с целью не только обеспечить требуемые электрохимические показатели, но снизить себестоимость и затраты при производстве. В работе предложен способ получения новых функциональных материалов на основе твердого углерода, легированного молибденом. В роли углеродного предшественника использовано вискозное волокно, к достоинствам которого относятся доступность и дешевизна, что обеспечивает возможность масштабирования технологии. Источником молибдена выступал раствор молибдата аммония. Синтез включает следующие основные стадии: пропитка волокна раствором молибдата аммония и отжиг при высоких температурах в защитной атмосфере. Изучена зависимость структурных параметров, удельной поверхности и выхода твердого углерода от типа исходного вискозного сырья (микроволокно, техническая нить, нетканый материал) и содержания молибдена (массовое соотношение Mo/C варьировалось в диапазоне до 5,1 %), температуры (до 1050 °С) и среды (аргон и азот) отжига. Для легированных продуктов отмечен больший выход при синтезе, почти на 10%. Показано, что легирование молибденом, за счет каталитического действия, стимулирует рост и упорядочение графитоподобных нанокластеров под действием температуры, оказывая влияние на структурообразование твердого углерода. Это приводит к снижению температуры получения твердого углерода по сравнению с аналогами. Установлено, что характер изменения удельной поверхности с ростом температуры зависит от содержания молибдена. Наименьшие показатели удельной площади поверхности обнаружены для легированных образцов, синтезированных при 1050 °С.

Ключевые слова: твердый углерод, легирование, удельная поверхность, рентгеновская дифракция, натрий-ионный аккумулятор

FUNCTIONAL MATERIALS BASED ON HARD CARBON DOPED WITH MOLYBDENUM: PREPARATION AND CHARACTERIZATION

N.S. Saenko, V.V. Zheleznov, V.Yu. Mayorov, D.P. Opra

Nikita S. Saenko (ORCID 0000-0002-1242-6792) *, Veniamin V. Zheleznov, Vitaly Yu. Mayorov, Denis P. Opra (ORCID 0000-0003-4337-5550)

Institute of Chemistry, Far Eastern Branch of RAS, 100-letiya Vladivostoka pr., 159, Vladivostok, 690022, Russia

E-mail: saenko@ich.dvo.ru *, zhvv53@mail.ru, mayorov@ich.dvo.ru, dp.opra@ich.dvo.ru

Hard carbon is one of the most promising candidates for a negative electrode material for sodium-ion batteries. Now, the design and adaptation of methods for producing hard carbon have gained wide attention in terms of not only ensuring the required electrochemical performance but

also reducing production costs and expenses. Herein, we report a method for preparing new functional materials based on hard carbon doped with molybdenum. A viscose was used as a carbon precursor because of its low cost and availability, which made it possible to scale the technology. An ammonium molybdate aqueous solution was applied as the molybdenum source. The synthesis involves following main steps: impregnation of the fiber with a solution of ammonium molybdate and annealing at high temperatures under controlled atmosphere. The study investigates the effects of the type of initial viscose raw material (microfiber, technical thread, non-woven material), molybdenum content (Mo/C weight ratio varied in the range up to 5.1%), temperature (up to 1050 °C), and annealing atmosphere (argon or nitrogen) on the structural parameters, specific surface area, and yield of hard carbon products. The doped hard carbon has an almost 10% higher yield in comparison with the undoped one. It was shown that doping with molybdenum, due to the catalytic effect, stimulates the growth and ordering of graphite-like nanoclusters under the temperature, inducing the structure formation of hard carbon. This leads to a decrease in the temperature of hard carbon production as compared to analogues. It was found that changing the specific surface area with temperature depends on the molybdenum content. The lowest values of specific surface area were found for doped samples synthesized at 1050 °C.

Key words: hard carbon, doping, specific surface area, X-ray diffraction, sodium-ion batteries

Для цитирования:

Саенко Н.С., Железнов В.В., Майоров В.Ю., Опра Д.П. Функциональные материалы на основе легированного молибденом твердого углерода: синтез и характеристика. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2024. Т. 67. Вып. 10. С. 122–130. DOI: 10.6060/ivkkt.20246710.7019.

For citation:

Saenko N.S., Zheleznov V.V., Mayorov V.Yu., Opra D.P. Functional materials based on hard carbon doped with molybdenum: preparation and characterization. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2024. V. 67. N 10. P. 122–130. DOI: 10.6060/ivkkt.20246710.7019.

ВВЕДЕНИЕ

Рациональное использование энергетических ресурсов требует развития существующих и создания новых систем хранения энергии. Литий-ионные электрохимические накопители энергии нашли широкое распространение в жизни человека: от бытовых устройств, до электротранспорта и систем автономного и резервного жизнеобеспечения. Однако ограниченное и крайне неравномерное распределение природных источников лития, дороговизна сырья, проблемы безопасности являются препятствием для массового и повсеместного распространения данной технологии [1-3]. В настоящее время натрий позиционируется в качестве основы для создания новой дешевой технологии хранения энергии благодаря широкой распространенности и большим запасам сырья [4, 5]. Ввиду сходства принципов работы натрий- и литий-ионных аккумуляторов для промышленного выпуска могут быть задействованы уже существующие производственные мощности. Далее в роли токосъемника для отрицательного электрода (анода) в натрий-ионных аккумуляторах (НИА) вместо меди может использоваться алюминий, что влияет на стоимость продукции, ее вес и допускает возможность

хранения и транспортировки накопителей даже при нулевом уровне остаточного заряда. В то же время натрий практически не встраивается в графит, что делает невозможным его использование в качестве анодного материала [6, 7]. Одним из наиболее перспективных альтернативных веществ для отрицательного электрода НИА является неграфитизируемый, или т.н. твердый углерод. Этот материал характеризуется турбостратной упаковкой нанографенподобных слоев, которые образуют нанографитовые частицы, отделенные друг от друга микропорами [8-10]. Твердый углерод в НИА, в общем, демонстрирует устойчивое циклирование при невысоких плотностях тока с емкостью на уровне 250 мА·ч/г [11]. Процесс накопления натрия в твердом углероде протекает при потенциале, близком к потенциалу металлического натрия, что накладывает ограничения на условия эксплуатации для безопасной работы [12]. Синтез твердого углерода несложен (высокотемпературная обработка в защитной атмосфере), а в качестве исходного сырья могут использоваться различные виды растительных материалов, такие как, глюкоза, сахароза, мальтоза, целлюлоза, гликоген, амилопектин, лигнин [13-16]. В то же время при

разработке решений в области синтеза твердого углерода следует ориентироваться на доступность и стоимость исходного сырья (следует избегать экзотических вариантов), учитывать энергозатратность процедуры (температура и длительность, тип среды) и феноменологию необратимых процессов на первом цикле (к ключевым критериям здесь отнесится удельная площадь поверхности).

Целью настоящей работы является разработка основ получения твердого углерода из промышленно выпускаемых материалов, а именно, вязкого волокна, снижение затратности синтеза за счет уменьшения температуры посредством легирования молибденом. В работе обсуждаются зависимости средних значений межслоевого расстояния и латерального размера упорядоченных областей в углеродном каркасе образцов, их удельной поверхности от атмосферы (аргон, азот) и температуры синтеза, типа исходного волокна, содержания молибдена.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Сырьем для получения твердоуглеродных материалов служили вязкие волокна от различных производителей: 1) вязкая техническая нить от ОАО «СветлогорскХимволокно» (Беларусь) (ВВ-С), 2) «Троицкая Шерсть» АО «Троицкая камвольная фабрика» (ТУ-13.10.32-013-00322092-2017; Россия) (ВВ-Т), 3) «Пехорка Вискоза Натуральная» ООО «Пехорский текстиль» (СТО 9000-001-56830989-2008; Россия) (ВВ-П). Сначала, волокно промывали последовательно 0,1 н раствором HCl и деионизированной водой. Затем, методом пропитки в течение 12 ч из раствора на волокно наносили тетрагидрат молибдата аммония, $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, (х.ч.; «Реахим», СССР) с концентрацией, соответствующей определенному массовому соотношению Mo/C, которое варьировалось в диапазоне от 0 до 5,1%. После этого волокно сушили на воздухе с целью дегидратации. Термообработку осуществляли в трубчатой печи в атмосфере инертного газа (аргон или азот) в две стадии. Вначале, при скорости подъема температуры

3-10 °C/мин с выдержкой при 220, 280 и 350 °C в течение не менее 15 мин при каждой температуре. Указанные температурные значения соответствовали зонам, где протекают процессы дегидратации, деполимеризации, декарбонилирования, декарбоксилирования целлюлозы [17]. Финальную термообработку проводили в течение 15 мин при температурах 810, 950, 1050 °C. Определение выхода целевого продукта проводили взвешиванием образцов до и после термообработки.

Исследование морфологии материалов выполняли методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на микроскопе ТМ-3000 производства «Hitachi» (Япония). Удельную площадь поверхности материалов определяли по методу Брунауэра-Эммета-Теллера из данных сорбции аргона при температуре 77 К с помощью Autosorb iQ («Quantachrome», США).

Профили рентгеновской дифракции записывали в геометрии Брэгга-Брентано на приборе D8 Advance («Bruker», Германия) с источником излучения $\text{Cu } K_\alpha$ ($\lambda = 0,15418$ нм) и графитовым монохроматором. Измерения проводили в угловом диапазоне 2θ от 5 до 90° с шагом 0,02° и временем счета 10 с на шаг. Идентификация фаз выполнена на основе банка данных ICDD PDF-2. Профили аппроксимировали суммой лоренцианов и полинома четвертой степени от $1/2\theta$, отражающего вклад в спектр фонового рассеяния (за счет малоуглового рассеяния, рассеяния на неупорядоченных атомах, рассеяния молекулами воздуха и других факторов) [18]. Структурные параметры нанографит-подобных областей в углеродном каркасе и характеристики области γ -пика определяли с помощью уравнений Брэгга и формулы Шеррера по параметрам лоренцианов в аппроксимациях [19].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Рис. 1 иллюстрирует морфологию исходных вязких волокон из различных источников (нетканый материал ВВ-С, микроволокно ВВ-Т, техническая нить ВВ-П). Как видно, волокна характеризуются различной морфологией.

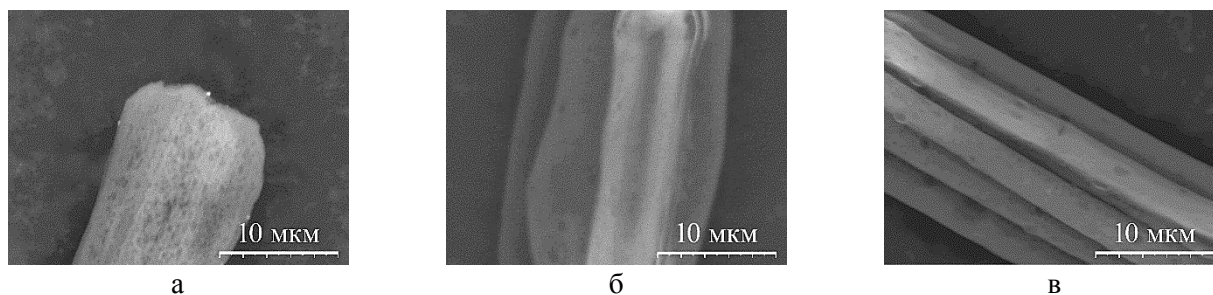


Рис. 1. СЭМ-изображения исходных вязких волокон ВВ-С (а), ВВ-Т (б), ВВ-П (в)

Fig. 1. SEM-images of initial viscose fibers VF-S (a), VF-T (б), VF-P (в)

Как показано на рис. 2а на примере легированного молибденом вискозного волокна ВВ-П при термообработке в аргоне при температурах в диапазоне от 810 до 1050 °С потери массы сокращаются приблизительно на 10% по отношению к нелегированному аналогу. Уменьшение потерь массы при отжиге ранее было нами зафиксировано для легированного молибденом волокна ВВ-С [20], а также для волокна ВВ-Т. Из этого следует, что потери массы, в общем, не зависят от морфологии исходного сырья. Кроме того, при одном и том же

массовом соотношении Мо/С температура отжига практически не влияет на потери массы. С другой стороны, при отжиге образцов как легированного, так и нелегированного волокна ВВ-П в атмосфере азота (рис. 2а, линия 4) наблюдается увеличение потери массы по сравнению с термообработкой в аргоне (рис. 2а, линия 3). Кроме того установлено, что чем выше температура отжига в атмосфере азота, тем больше потери массы, при одинаковой скорости подъема температуры.

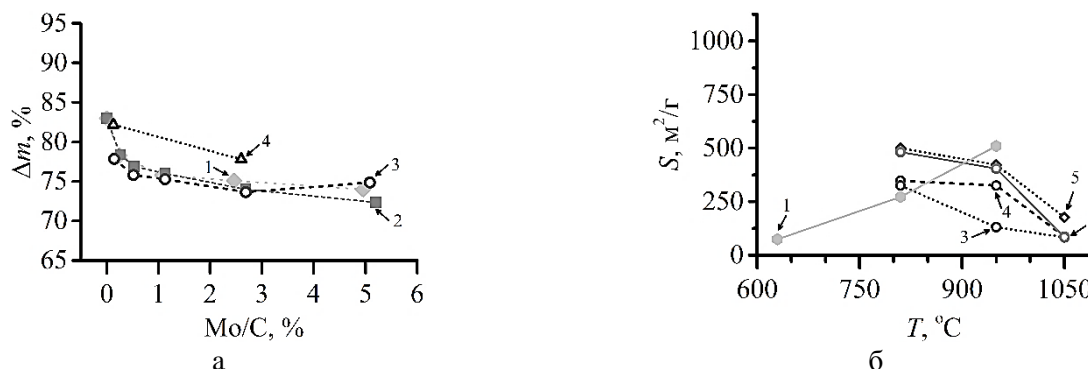


Рис. 2. (а) Зависимость потери массы (Δm) от массового соотношения Мо/С в вискозном волокне ВВ-П, полученном путем отжига в аргоне при 810 °С (1), 950 °С (2), 1050 °С (3) и в азоте при 1050 °С (4). (б) Зависимость удельной площади поверхности (S) вискозного волокна ВВ-П от температуры отжига в аргоне при значении массового соотношения Мо/С 0% (1), 0,26% (2), 2,6% (3), 5,1% (4) и в азоте при значении массового соотношения Мо/С 2,6% (5)

Fig. 2. (a) Weight loss (Δm) dependency on Mo/C weight ratio of viscose fiber VF-P obtained by pyrolysis in argon atmosphere at 810 °С (1), 950 °С (2), 1050 °С (3) and by pyrolysis in nitrogen atmosphere at 1050 °С (4). (б) Specific surface area (S) dependency on annealing temperature of viscose fiber VF-P in argon atmosphere with Mo/C weight ratios of 0% (1), 0.26% (2), 2.6% (3), 5.1% (4) and in nitrogen atmosphere with Mo/C weight ratio of 2.6% (5)

Исследование методом низкотемпературной адсорбции аргона показало наличие зависимости удельной площади поверхности от температуры отжига (рис. 2б). Во всех случаях характер этой зависимости нелинейный; удельная площадь поверхности сначала возрастает с изменением температуры, проходит через максимум, потом – резко уменьшается. Минимальные показатели удельной площади поверхности зарегистрированы для образцов, полученных при 1050 °С. С другой стороны, легирование молибденом способствует смещению максимума на кривой температурной зависимости удельной площади поверхности (рис. 2б) в сторону низких температур (с 950 до 810 °С). Как известно, при оценке потенциала использования тех или иных материалов в роли анодных для аккумуляторов одним из ключевых критериев является эффективность на первом цикле (разница в первоначальной зарядной и разрядной емкости), которая зачастую коррелирует с доступной для контакта с электролитом поверхностью. В общем, для материалов из твердого углерода эффективность на пер-

вом цикле растет с уменьшением удельной площади поверхности [16, 21].

Характерной особенностью рентгеновских дифрактограмм как нелегированных, так и легированных молибденом образцов твердого углерода полученных при различных температурах отжига являются три широких пика при ~ 24 , 43 и 80° , как показано на рис. 3 на примере продуктов из ВВ-П. Одновременное наличие этих пиков в углеродных материалах является свидетельством наличия в них упакованных углеродных слоев нанометрического размера [8-10, 22-24]. Отметим, что в большинстве аппроксимаций профилей рентгеновской дифракции как легированных, так и нелегированных образцов пик при 43° ассиметричный в том числе из-за расположенного рядом с ним отражения (001). Последнее имеет ту же природу, что и пик при 24° [8-10, 22-24], но характеризуется меньшей интенсивностью, которая к тому же зависит от амплитуды колебаний атомов в слоях упорядоченных областей [24]. Кроме того, во всех образцах, широкий пик при $2\theta \sim 24^\circ$ имеет ассиметрию, аппроксима-

ция этой области одной компонентой является неудовлетворительной. Наблюдаемую асимметрию можно объяснить наличием дополнительной компоненты с максимумом при $2\theta \sim 19-21^\circ$, так называемый γ -пик, т.е. на несколько градусов меньше, чем пик от упакованных углеродных слоев [19, 25, 26]. В литературе этот пик относят к рассеянию на алифатических боковых цепочках и/или алициклических кольцах на краях углеродных слоев и/или малоугловому рассеянию на близкорасположенных частицах [19, 25, 26]. В аппроксимациях изученных образцов компонента, отнесенная к γ -пику, расположена в диапазоне 2θ от $20,9$ до $22,4^\circ$ (отжиг в атмосфере аргона) и в диапазоне 2θ от $22,2$ до $22,7^\circ$ (термообработка в среде азота).

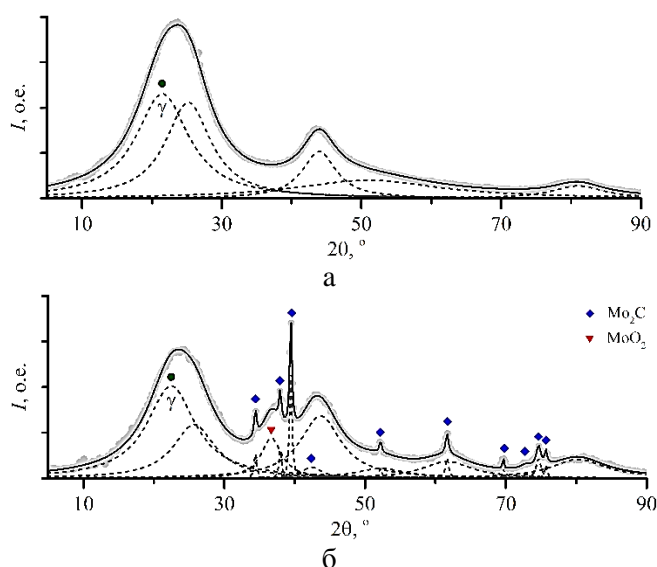


Рис. 3. Результат аппроксимации профилей рентгеновской дифракции $I(2\theta)$ образцов вискозного волокна ВВ-П после отжига при температуре 1050°C : (а) нелегированный и (б) легированный молибденом с массовым соотношением $\text{Mo}/\text{C} = 5,1\%$. Вклад фонового рассеяния был вычтен из профилей рентгеновской дифракции для удобства восприятия

Fig. 3. The result of approximation of X-ray diffraction profiles $I(2\theta)$ of viscose fiber VF-P obtained by pyrolysis at 1050°C : (a) non-doped and (б) doped with molybdenum at Mo/C weight ratio of 5.1% . The contribution of background scattering was subtracted from the X-ray diffraction profiles for convenience

Дифрактограммы легированных молибденом образцов содержат линии, отвечающие соединениям молибдена (рис. 3б), в частности карбиду молибдена, Mo_2C , [27-29] и оксиду молибдена, MoO_2 , [30]. Интенсивность линий, отвечающих соединениям молибдена, увеличивается с ростом массового соотношения Mo/C вне зависимости от температуры отжига и атмосферы (азот/аргон).

По данным анализа рентгеновской дифракции в материалах из легированного молибденом

волокна ВВ-С, полученных при температурах отжига выше 500°C , можно выделить нанографитподобные области [20]. С увеличением температуры отжига этих волокон до 950°C увеличиваются толщина и латеральные размеры, а также межплоскостное расстояние упорядоченных областей углеродного каркаса [20]. Образцы, полученные путем отжига легированных молибденом вискозных волокон из различных источников (ВВ-С, ВВ-Т, ВВ-П), имеют схожие структурные характеристики. На рис. 4 приведены зависимости средних значений структурных параметров в упорядоченных областях нелегированного и легированных молибденом образцов, синтезированных из вискозного волокна ВВ-П. При всех температурах отжига и вне зависимости от атмосферы, изменения среднего межплоскостного расстояния упорядоченных областей углеродного каркаса (рис. 4а, линии 1-4) коррелируют с изменением среднего межуглеродного расстояния, полученного из положения γ -пики (рис. 4а, линии 5-8). Во всех образцах, отожженных в среде аргона, средний размер областей, соответствующих γ -пику (рис. 4в, линии 5-8) меньше средней толщины стопки упакованных углеродных слоев (рис. 4в, линии 1-4). В нелегированном и легированных образцах в атмосфере аргона при значениях массового соотношения Mo/C до 1% среднее межатомное расстояние уменьшается с увеличением температуры отжига (рис. 4б). При больших значениях массового соотношения Mo/C рост температуры термообработки приводит к увеличению межатомного расстояния. В то же время температура отжига в аргоне практически не влияет на средние латеральные размеры упорядоченных углеродных слоев в образцах из вискозного волокна ВВ-П (рис. 4з).

Среднее межплоскостное расстояние между упорядоченными углеродными слоями и среднее межуглеродное расстояние, полученное из положения γ -пики, в нелегированном и слаболегированном образцах, отожженных при температуре 1050°C в атмосфере азота, значительно меньше средних значений этих параметров для материалов, синтезированных в аргоне (рис. 4а). Как видно из рис. 4в, при отжиге в атмосфере азота характер изменения среднего размера упорядоченных областей, отвечающих γ -пику, а также среднего латерального размера упорядоченных областей углеродного каркаса существенно отличается от поведения этих параметров для отожженных в аргоне образцов легированного молибденом твердого углерода.

Таким образом, среднее значение межслоевого расстояния упорядоченных областей углерод-

ного каркаса полученных твердоуглеродных материалов имеет максимальные значения в нелегированном и слаболегированном образцах. Увеличение межслоевых расстояний по сравнению с графитом, а также увеличение упорядоченных областей в углеродном каркасе образцов может способствовать упрощению процесса интеркаляции ионов Na^+ в полученных углеродных структурах. Из литературы известно, что необратимая емкость на первых циклах минимальна для материалов с

наименьшим значением удельной поверхности. В нашем случае это образцы, полученные при температуре 1050 °С. Важной характеристикой технологии получения материалов является выход целевого продукта. Исходя из этого, синтез материалов в атмосфере азота в сравнении с аргонем может быть ресурсозатратным, хотя такие образцы и имеют некоторые преимущества в структурных характеристиках.

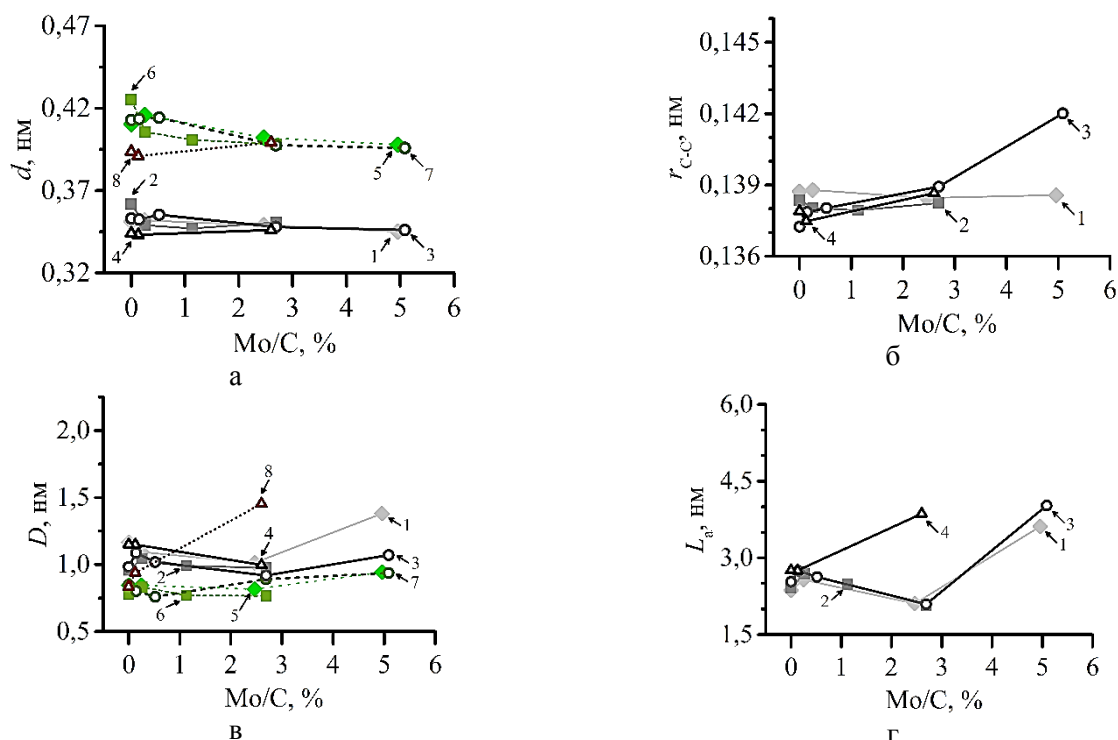


Рис. 4. Зависимость средних значений межслоевого d (а) и межатомного $r_{\text{C-C}}$ (б) расстояний, толщины D (в) и латерального размера L_a (г) от массового соотношения Mo/C в вискозном волокне ВВ-П. Точки, соединенные сплошными линиями, отвечают параметрам упорядоченных нанографит-подобных областей в волокнах, полученных в аргоне при 810 °С (1), 950 °С (2), 1050 °С (3) и в азоте при 1050 °С (4), а точки соединенные штриховыми линиями отвечают структурным параметрам, отвечающим γ -пику в волокнах, полученных в аргоне при 810 °С (5), 950 °С (6), 1050 °С (7) и в азоте при 1050 °С (8)

Fig. 4. Dependence of the average values of interlayer (а) and interatomic (б) distances, thickness (в) and lateral size (г) on the Mo/C weight ratio in viscose fiber VF-P. The points connected by solid lines correspond to the parameters of the ordered nanographite-like regions of fibers prepared in argon atmosphere at 810 °С (1), 950 °С (2), 1050 °С (3) and nitrogen atmosphere at 1050 °С (4), and the points connected by dashed lines correspond to the structure parameters of γ -peak for fibers prepared in argon atmosphere at 810 °С (5), 950 °С (6), 1050 °С (7) and nitrogen atmosphere at 1050 °С (8)

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе описан способ получения легированного молибденом твердого углерода из вискозного волокна двухстадийным способом, совмещающим химическую модификацию молибденсодержащим агентом и высокотемпературный отжиг. Изучено влияние условий синтеза модифицированного молибденом твердого углерода (тип исходного вискозного сырья, температура и среда отжига, содержание молибдена) на структурные ха-

рактеристики, удельную поверхность и выход целевого продукта.

Установлена зависимость структурных параметров (средних значений межслоевого расстояния и латерального размера упорядоченных областей в углеродном каркасе) легированного твердого углерода от температуры термообработки и содержания молибдена. Легирование позволило снизить температуру структурообразования твердого углерода в сравнении с аналогами (обычно 1300 °С и выше) и получить целевой продукт уже

при 1050 °С. Значение среднего межслоевого расстояния в легированных молибденом образцах твердого углерода составляет до 0,36 нм. Это может облегчить (де-)интеркаляцию ионов Na⁺ в межслоевое пространство таких материалов.

Изучено влияние температуры синтеза и содержания молибдена на удельную поверхность образцов твердого углерода. Показано, что с повышением температуры удельная площадь поверхности изменяется нелинейно. Отжиг при 1050 °С обеспечивает наименьшую удельную поверхность. Уровень легирования оказывает слабое влияние на этот параметр. Удельная поверхность является важной характеристикой анодных материалов для натрий-ионных аккумуляторов, поскольку определяет необратимую емкость и эффективность на первом цикле.

Модифицирование молибденом позволило снизить потери углерода при отжиге. Не отмечено взаимосвязи между типом и особенностями морфологии исходного вискозного волокна (техническая

нить, микроволокно, нетканый материал) на выход целевого продукта.

БЛАГОДАРНОСТИ И ФИНАНСИРОВАНИЕ

Экспериментальные профили рентгеновской дифракции получены в Дальневосточном центре структурных исследований (Институт химии ДВО РАН). Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда в рамках научного проекта № 23-23-00455.

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

Experimental X-ray diffraction profiles were acquired at the Far Eastern Center for Structural Research (Institute of Chemistry, Far Eastern Branch of RAS). The research was supported by Russian Science Foundation (project № 23-23-00455).

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

ЛИТЕРАТУРА

1. **Воропаева Д.Ю., Новикова С.А., Ярославцев А.Б.** Полимерные электролиты для металл-ионных аккумуляторов. *Усп. химии*. 2020. Т. 89. № 10. С. 1132–1155. DOI: 10.1070/RCR4956.
2. **Опра Д.П., Синебрюхов С.Л., Неумоин А.И., Подгорбунский А.Б., Гнеденков С.В.** Мезопористые нанотрубчатые материалы на основе Na₂Ti₃O₇ с иерархической архитектурой: синтез и свойства. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2022. Т. 65. Вып. 12. С. 37–43. DOI: 10.6060/ivkkt.20226512.6552.
3. **Bobyleva Z.V., Drozhzhin O.A., Alekseeva A.M., Dosaev K.A., Peters G.S., Lakienco G.P., Perfileyeva T.I., Sobolev N.A., Maslakov K.I., Savilov S.V., Abakumov A.M., Antipov E.V.** Caramelization as a key stage for the preparation of monolithic hard carbon with advanced performance in sodium-ion batteries. *ACS Appl. Energy Mater.* 2023. V. 6. N 1. P. 181–190. DOI: 10.1021/acsaem.2c02716.
4. **Opra D.P., Neumoin A.I., Sinebryukhov S.L., Podgorbunsky A.B., Kuryavyi V.G., Mayorov V.Y., Ustinov A.Y., Gnednikov S.V.** Moss-like hierarchical architecture self-assembled by ultrathin Na₂Ti₃O₇ nanotubes: synthesis, electrical conductivity, and electrochemical performance in sodium-ion batteries. *Nanomaterials*. 2022. V. 12. N 11. P. 1905. DOI: 10.3390/nano12111905.
5. **Насрауи М., Урванов С.А., Филимонов 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.
6. **Chen X., Liu C., Fang Y., Ai X., Zhong F., Yang H., Caoet Y.** Understanding of the sodium storage mechanism in hard carbon anodes. *Carbon Energy*. 2022. V. 4. N. 6. P. 1133–1150. DOI: 10.1002/cey2.196.

REFERENCES

1. **Voropaeva D.Y., Novikova S.A., Yaroslavtsev A.B.** Polymer electrolytes for metal-ion batteries. *Usp. Khim.* 2020. V. 89. N 10. P. 1132–1155 (in Russian). DOI: 10.1070/RCR4956.
2. **Opra D.P., Sinebryukhov S.L., Neumoin A.I., Podgorbunsky A.B., Gnednikov S.V.** Mesoporous Na₂Ti₃O₇ nanotube-constructed materials with hierarchical architecture: synthesis and properties. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2022. V. 65. N 12. P. 37–43 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20226512.6552.
3. **Bobyleva Z.V., Drozhzhin O.A., Alekseeva A.M., Dosaev K.A., Peters G.S., Lakienco G.P., Perfileyeva T.I., Sobolev N.A., Maslakov K.I., Savilov S.V., Abakumov A.M., Antipov E.V.** Caramelization as a key stage for the preparation of monolithic hard carbon with advanced performance in sodium-ion batteries. *ACS Appl. Energy Mater.* 2023. V. 6. N 1. P. 181–190. DOI: 10.1021/acsaem.2c02716.
4. **Opra D.P., Neumoin A.I., Sinebryukhov S.L., Podgorbunsky A.B., Kuryavyi V.G., Mayorov V.Y., Ustinov A.Y., Gnednikov S.V.** Moss-like hierarchical architecture self-assembled by ultrathin Na₂Ti₃O₇ nanotubes: synthesis, electrical conductivity, and electrochemical performance in sodium-ion batteries. *Nanomaterials*. 2022. V. 12. N 11. P. 1905. DOI: 10.3390/nano12111905.
5. **Nasraoui M., Urvanov S.A., Filimonov I.S., Mordkovich V.Z.** Hybrid carbon materials for sodium-ion battery anode. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2023. V. 66. N 10. P. 89–96 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20236610.4y.
6. **Chen X., Liu C., Fang Y., Ai X., Zhong F., Yang H., Caoet Y.** Understanding of the sodium storage mechanism in hard carbon anodes. *Carbon Energy*. 2022. V. 4. N. 6. P. 1133–1150. DOI: 10.1002/cey2.196.

7. **Bobyleva Z.V., Drozhzhin O.A., Dosaev K.A., Kamiyama A., Ryazantsev S.V., Komaba S., Antipov E.V.** Unveiling pseudocapacitive behavior of hard carbon anode materials for sodium-ion batteries. *Electrochim. Acta*. 2020. V. 354. P. 136647. DOI: 10.1016/j.electacta.2020.136647.
8. **Ziatdinov A.M., Skrylnik P.G., Saenko N.S.** The influence of an adsorbate and edge covalent bonds on topological zero modes in few-layer nanographenes. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2017. V. 19. P. 26957-26968. DOI: 10.1039/c7cp03423g.
9. **Зиятдинов А.М., Саенко Н.С., Скрыльник П.Г.** Оксид графена и его термически восстановленные наноструктурированные производные: получение и комплексное исследование свойств. *ЖХХ*. 2020. Т. 65. № 1. С. 131-144. DOI: 10.31857/S0044457X20010213.
10. **Castillo J., Lozano T., Garcia R., Morales-Zamudio L., Lopez-Barroso J., Lafleur P.G., Karami S., Sanchez-Valdes S., Martinez-Colunga G., Rodriguez F., Perez-Berumen C., Flores S., Garcia A.** Influence of graphene-based compounds on the mechanical toughness and thermal stability of polypropylene. *J. Appl. Polym. Sci.* 2020. V. 137. N 10. P. 48258. DOI: 10.1002/app.48258.
11. **Saurel D., Orayech B., Xiao B., Carriazo D., Li X., Rojo T.** From Charge storage mechanism to performance: a roadmap toward high specific energy sodium-ion batteries through carbon anode optimization. *Adv. Energy Mater.* 2018. V. 8. N 17. 1703268. DOI: 10.1002/aenm.201703268.
12. **Shen L., Shi S., Roy S., Yin X., Liu W., Zhao Y.** recent advances and optimization strategies on the electrolytes for hard carbon and p-based sodium-ion batteries. *Adv. Funct. Mater.* 2021. V. 31. N 4. P. 1–30. DOI: 10.1002/adfm.202006066.
13. **Yamamoto H., Muratsubaki S., Kubota K., Fukunishi M., Watanabe H., Kim J., Komaba S.** Synthesizing higher-capacity hard-carbons from cellulose for Na- and K-ion batteries. *J. Mater. Chem. A*. 2018. V. 6. N 35. P. 16844–16848. DOI: 10.1039/C8TA05203D.
14. **Kubota K., Shimadzu S., Yabuuchi N., Tominaka S., Shiraishi S., Abreu-Sepulveda M., Komaba S.** Structural analysis of sucrose-derived hard carbon and correlation with the electrochemical properties for lithium, sodium, and potassium insertion. *Chem. Mater.* 2020. V. 32. N 7. P. 2961–2977. DOI: 10.1021/acs.chemmater.9b05235.
15. **Chen M., Luo F., Liao Y., Liu C., Xu D., Wang Z., Liu Q., Wang D., Ye Y., Li S., Wang D., Zheng Z.** Hard carbon derived for lignin with robust and low-potential sodium ion storage. *J. Electroanal. Chem.* 2022. V. 919. P. 116526. DOI: 10.1016/j.jelechem.2022.116526.
16. **Lakienko G.P., Bobyleva Z.V., Apostolova M.O., Sultanova Y.V., Dyakonov A.K., Zakharkin M.V., Sobolev N.A., Alekseeva A.M., Drozhzhin O.A., Abakumov A.M., Antipov E.V.** Sosnowskyi hogweed-based hard carbons for sodium-ion batteries. *Batteries*. 2022. V. 8. N 10. P. 131. DOI: 10.3390/batteries8100131.
17. **Литвинская В.В., Хохлова Г.П., Кряжев Ю.Г.** Получение углеродно-волоконистых сорбентов на основе гидратцеллюлозы с добавками соединений переходных металлов. *Химия твердого топлива*. 2003. Т. 2. С. 51–55.
18. **Sisu C., Iordanescu R., Stanciu V., Stefanescu I., Vlaicu A.M., Grecu V.V.** Raman spectroscopy studies of some carbon molecular sieves. *Dig. J. Nanomater. Biostruct.*. 2016. V. 11. N 2. P. 435–442.
19. **Saenko N.S., Ziatdinov A.M.** The small-angle γ -band of the X-ray diffraction for nanographite powder and its approximation
7. **Bobyleva Z.V., Drozhzhin O.A., Dosaev K.A., Kamiyama A., Ryazantsev S.V., Komaba S., Antipov E.V.** Unveiling pseudocapacitive behavior of hard carbon anode materials for sodium-ion batteries. *Electrochim. Acta*. 2020. V. 354. P. 136647. DOI: 10.1016/j.electacta.2020.136647.
8. **Ziatdinov A.M., Skrylnik P.G., Saenko N.S.** The influence of an adsorbate and edge covalent bonds on topological zero modes in few-layer nanographenes. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2017. V. 19. P. 26957-26968. DOI: 10.1039/c7cp03423g.
9. **Ziatdinov A.M., Skrylnik P.G., Saenko N.S.** Graphene oxide and its thermally reduced nanostructured derivatives: synthesis and comprehensive study of properties. *Russ. J. Inorg. Chem.* 2020. V. 65. P. 133-145. DOI: 10.1134/S0036023620010210.
10. **Castillo J., Lozano T., Garcia R., Morales-Zamudio L., Lopez-Barroso J., Lafleur P.G., Karami S., Sanchez-Valdes S., Martinez-Colunga G., Rodriguez F., Perez-Berumen C., Flores S., Garcia A.** Influence of graphene-based compounds on the mechanical toughness and thermal stability of polypropylene. *J. Appl. Polym. Sci.* 2020. V. 137. N 10. P. 48258. DOI: 10.1002/app.48258.
11. **Saurel D., Orayech B., Xiao B., Carriazo D., Li X., Rojo T.** From charge storage mechanism to performance: a roadmap toward high specific energy sodium-ion batteries through carbon anode optimization. *Adv. Energy Mater.* 2018. V. 8. N 17. 1703268. DOI: 10.1002/aenm.201703268.
12. **Shen L., Shi S., Roy S., Yin X., Liu W., Zhao Y.** Recent advances and optimization strategies on the electrolytes for hard carbon and p-based sodium-ion batteries. *Adv. Funct. Mater.* 2021. V. 31. N 4. P. 1–30. DOI: 10.1002/adfm.202006066.
13. **Yamamoto H., Muratsubaki S., Kubota K., Fukunishi M., Watanabe H., Kim J., Komaba S.** Synthesizing higher-capacity hard-carbons from cellulose for Na- and K-ion batteries. *J. Mater. Chem. A*. 2018. V. 6. N 35. P. 16844–16848. DOI: 10.1039/C8TA05203D.
14. **Kubota K., Shimadzu S., Yabuuchi N., Tominaka S., Shiraishi S., Abreu-Sepulveda M., Komaba S.** Structural analysis of sucrose-derived hard carbon and correlation with the electrochemical properties for lithium, sodium, and potassium insertion. *Chem. Mater.* 2020. V. 32. N 7. P. 2961–2977. DOI: 10.1021/acs.chemmater.9b05235.
15. **Chen M., Luo F., Liao Y., Liu C., Xu D., Wang Z., Liu Q., Wang D., Ye Y., Li S., Wang D., Zheng Z.** Hard carbon derived for lignin with robust and low-potential sodium ion storage. *J. Electroanal. Chem.* 2022. V. 919. P. 116526. DOI: 10.1016/j.jelechem.2022.116526.
16. **Lakienko G.P., Bobyleva Z.V., Apostolova M.O., Sultanova Y.V., Dyakonov A.K., Zakharkin M.V., Sobolev N.A., Alekseeva A.M., Drozhzhin O.A., Abakumov A.M., Antipov E.V.** Sosnowskyi hogweed-based hard carbons for sodium-ion batteries. *Batteries*. 2022. V. 8. N 10. P. 131. DOI: 10.3390/batteries8100131.
17. **Litvinskaya V.V., Khokhlova G.P., Kryazhev Yu.G.** Preparation of carbon fiber sorbents based on cellulose hydrate with additives of transition metal compounds. *Khim. Tverd. Topl.* 2003. V. 2. P. 51–55 (in Russian).
18. **Sisu C., Iordanescu R., Stanciu V., Stefanescu I., Vlaicu A.M., Grecu V.V.** Raman spectroscopy studies of some carbon molecular sieves. *Dig. J. Nanomater. Biostruct.* 2016. V. 11. N 2. P. 435–442.
19. **Saenko N.S., Ziatdinov A.M.** The small-angle γ -band of the X-ray diffraction for nanographite powder and its approximation

- by full-profile analysis *Mater. Today Proc.* 2018. V. 5. N 12. P. 26052–26057. DOI: 10.1016/j.matpr.2018.08.028.
20. **Железнов В.В., Саенко Н.С., Майоров В.Ю., Устинов А.Ю., Сокольницкая Т.А., Курявый В.Г., Шлык Д.Х., Соколов А.А., Опра Д.П.** Синтез и свойства твердоуглеродных материалов натрий-ионных аккумуляторов. *ЖНХ*. 2023. Т. 68. № 3. С. 373–382. DOI: 10.31857/S0044457X22600931.
 21. **Beda A., Rabuel F., Morcrette M., Knopf S., Taberna P.-L., Simon P., Matei Ghimbeu C.** Hard carbon key properties allow for the achievement of high Coulombic efficiency and high volumetric capacity in Na-ion batteries. *J. Mater. Chem. A*. 2021. V. 9. N 3. P. 1743–1758. DOI: 10.1039/D0TA07687B.
 22. **Fujimoto H., Shiraishi M.** Characterization of unordered carbon using Warren–Bodenstein’s equation. *Carbon*. 2001. V. 39. N 11. P. 1753–1761. DOI: 10.1016/S0008-6223(00)00308-0.
 23. **Fujimoto H.** Theoretical X-ray scattering intensity of carbons with turbostratic stacking and AB stacking structures. *Carbon*. 2003. V. 41. N 8. P. 1585–1592. DOI: 10.1016/S0008-6223(03)00116-7.
 24. **Mu S.-J., Su Y.-C., Xiao L.-H., Liu S.-D., Hu Te, Tang H.-B.** X-ray diffraction pattern of graphite oxide. *Chinese Phys. Lett.* 2013. V. 30. N 9. P. 096101. DOI: 10.1088/0256-307X/30/9/096101.
 25. **Boruah R.K., Saikia B.K., Baruah B.P., Dey N.C.** X-ray scattering study of the average polycyclic aromatic unit in Ledo coal. *J. Appl. Crystallogr.* 2008. V. 41. N 1. P. 27–30. DOI: 10.1107/S0021889807049655.
 26. **Biennier L., Georges R., Chandrasekaran V., Rowe B., Bataille T., Jayaram V., Reddy K.P.J., Arunan E.** Characterization of circumstellar carbonaceous dust analogues produced by pyrolysis of acetylene in a porous graphite reactor. *Carbon*. 2009. V. 47. N 14. P. 3295–3305. DOI: 10.1016/j.carbon.2009.07.050.
 27. **Pikus M.I., Lisenkov A.A., Kostrin D.K., Trifonov S.A.** Plasma of a vacuum-arc discharge for obtaining carbon-based coatings. *J. Phys. Conf. Ser.* 2017. V. 929. N 1. P. 012093. DOI: 10.1088/1742-6596/929/1/012093.
 28. **Ramos M., Galindo-Hernandez F., Arslan I., Sanders T., Dominguez J.M.** Electron tomography and fractal aspects of MoS₂ and MoS₂/Co spheres. *Sci. Rep.* 2017. V. 7. N 1. P. 12322. DOI: 10.1038/s41598-017-12029-8.
 29. **Chen J., Xia Y., Yang J., Chen B.** Fabrication of monolayer MoS₂/rGO hybrids with excellent tribological performances through a surfactant-assisted hydrothermal route. *Appl. Phys. A*. 2018. V. 124. N 6. P. 430. DOI: 10.1007/s00339-018-1843-7.
 30. **Фаттахова З.А., Захарова Г.С.** Композиты MoO₂/C: синтез, свойства, механизм формирования. *ЖНХ*. 2020. Т. 65. № 4. С. 458–466. DOI: 10.31857/S0044457X20040054.
 20. **Zheleznov V.V., Saenko N.S., Maiorov V.Y., Ustinov A.Yu., Sokol'nitskaya T.A., Kuryavyi V.G., Shlik D.Kh., Sokolov A.A., Opra D.P.** Synthesis and properties of hard carbon materials made of molybdenum-doped viscose fiber for negative electrodes of sodium-ion batteries. *Zhurn. Neorg. Khim.* 2023. V. 68. N 3. P. 373–382 (in Russian). DOI: 10.1134/S0036023622602288.
 21. **Beda A., Rabuel F., Morcrette M., Knopf S., Taberna P.-L., Simon P., Matei Ghimbeu C.** Hard carbon key properties allow for the achievement of high Coulombic efficiency and high volumetric capacity in Na-ion batteries. *J. Mater. Chem. A*. 2021. V. 9. N 3. P. 1743–1758. DOI: 10.1039/D0TA07687B.
 22. **Fujimoto H., Shiraishi M.** Characterization of unordered carbon using Warren–Bodenstein’s equation. *Carbon*. 2001. V. 39. N 11. P. 1753–1761. DOI: 10.1016/S0008-6223(00)00308-0.
 23. **Fujimoto H.** Theoretical X-ray scattering intensity of carbons with turbostratic stacking and AB stacking structures. *Carbon*. 2003. V. 41. N 8. P. 1585–1592. DOI: 10.1016/S0008-6223(03)00116-7.
 24. **Mu S.-J., Su Y.-C., Xiao L.-H., Liu S.-D., Hu Te, Tang H.-B.** X-ray diffraction pattern of graphite oxide. *Chinese Phys. Lett.* 2013. V. 30. N 9. P. 096101. DOI: 10.1088/0256-307X/30/9/096101.
 25. **Boruah R.K., Saikia B.K., Baruah B.P., Dey N.C.** X-ray scattering study of the average polycyclic aromatic unit in Ledo coal. *J. Appl. Crystallogr.* 2008. V. 41. N 1. P. 27–30. DOI: 10.1107/S0021889807049655.
 26. **Biennier L., Georges R., Chandrasekaran V., Rowe B., Bataille T., Jayaram V., Reddy K.P.J., Arunan E.** Characterization of circumstellar carbonaceous dust analogues produced by pyrolysis of acetylene in a porous graphite reactor. *Carbon*. 2009. V. 47. N 14. P. 3295–3305. DOI: 10.1016/j.carbon.2009.07.050.
 27. **Pikus M.I., Lisenkov A.A., Kostrin D.K., Trifonov S.A.** Plasma of a vacuum-arc discharge for obtaining carbon-based coatings. *J. Phys. Conf. Ser.* 2017. V. 929. N 1. P. 012093. DOI: 10.1088/1742-6596/929/1/012093.
 28. **Ramos M., Galindo-Hernandez F., Arslan I., Sanders T., Dominguez J.M.** Electron tomography and fractal aspects of MoS₂ and MoS₂/Co spheres. *Sci. Rep.* 2017. V. 7. N 1. P. 12322. DOI: 10.1038/s41598-017-12029-8.
 29. **Chen J., Xia Y., Yang J., Chen B.** Fabrication of monolayer MoS₂/rGO hybrids with excellent tribological performances through a surfactant-assisted hydrothermal route. *Appl. Phys. A*. 2018. V. 124. N 6. P. 430. DOI: 10.1007/s00339-018-1843-7.
 30. **Fattakhova Z.A., Zakharova G.Z.** MoO₂/C composites: synthesis, properties, and formation mechanism. *Russ. J. Inorg. Chem.* 2020. V. 65. N 4. P. 480–487. DOI: 10.1134/S0036023620040051.

Поступила в редакцию 21.11.2023

Принята к опубликованию 19.02.2024

Received 21.11.2023

Accepted 19.02.2024