

## УГЛЕРОД НА ОСНОВЕ КАРБОНИЗИРОВАННОЙ ФЕНОЛФОРМАЛЬДЕГИДНОЙ СМОЛЫ В КАЧЕСТВЕ АНОДНОГО МАТЕРИАЛА ДЛЯ НАТРИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

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

Сергей Алексеевич Урванов (ORCID 0000-0003-3460-5537)\*, Марием Насрауи (ORCID 0000-0002-8152-1793), 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 \*, dr.nasraoui@gmail.com, filimonenkov@tisnum.ru, mordkovich@tisnum.ru

*Работа посвящена разработке анодного материала для натрий-ионных батарей. В качестве такого 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 образцы материала для анодов натрий-ионных аккумуляторов на основе неграфитируемого углерода, полученного карбонизацией фенолформальдегидной смолы с мольным соотношением реагентов 1:1. На основе такого прекурсора проведены две серии экспериментов по синтезу трех анодных материалов, в которых установлено влияние температуры карбонизации (1000/1100/1200/1400 °С) и влияние времени выдержки при температуре 1100 °С (30/60/90/120/180/240 мин). Изготовленные материалы исследованы методами просвечивающей электронной микроскопии, растровой электронной микроскопии и спектроскопии комбинационного рассеяния света. В результате электрохимических измерений установлено, что температура карбонизации фенолформальдегидной смолы сильно влияет на разрядную емкость конечного материала, которая возрастает до 311 мА·ч/г на первом цикле при переходе от 1000 до 1100 °С и далее снижается. В то же время зависимость емкости от времени выдержки также немонотонна и имеет некий оптимум в районе 180 мин. При этом кулоновская эффективность на первом цикле меняется от 70 до 85% и превышает 80% для образца, выдержанного в течение 180 мин при температуре 1100 °С.*

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

## HARD CARBON BASED ON PHENOL FORMALDEHYDE RESIN AS AN ANODE MATERIAL FOR SODIUM ION BATTERIES

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

Sergey A. Urvanov (ORCID 0000-0003-3460-5537)\*, Mariem Nasraoui (ORCID 0000-0002-8152-1793), Ivan S. Filimonenkov (ORCID 0000-0003-2766-1709), Vladimir Z. Mordkovich (ORCID 0000-0002-9553-7657)

Department of Carbon Nanostructures, Technological Institute for Superhard and Novel Carbon Materials, Tsentralnaya st., 7A, Troitsk, Moscow, 108840, Russia  
E-mail: urvanov@tisnum.ru \*, dr.nasraoui@gmail.com, filimonenkov@tisnum.ru, mordkovich@tisnum.ru

*This work is devoted to the development of anode material for sodium-ion batteries. Non-graphitizable carbon as known as hard carbon is most often used as such a material in research, since, unlike the situation with the problematic intercalation of sodium ions into graphite, here they can intercalate into pseudographitic domains and be reversibly adsorbed on surface edges, defects and nano-sized pores. In this research, samples of material for the anodes of sodium-ion batteries based on hard carbon obtained by carbonization under different conditions of a resol-type phenol-*

*formaldehyde resin with a molar ratio of reagents of 1:1 were prepared and studied. Two series of experiments were carried out on the synthesis of ten anode materials: in which the effect of carbonization temperature (1000/1100/1200/1400 °C) and the effect of exposure time at a temperature of 1100 °C (30/60/90/120/180/240 min) were studied. All obtained materials are subjected to grinding and sifting to obtain a powder with a particle size of no more than 80 μm. The manufactured materials were studied by transmission electron microscopy, scanning electron microscopy and Raman spectroscopy. As a result of electrochemical measurements, it was found that the carbonization temperature of phenol-formaldehyde resin greatly affects the discharge capacity of the final material, which increases to 311 mAh/g in the first cycle when moving from 1000 to 1100 °C and then decreases. On the other hand, the dependence of capacity on exposure time is also not monotonic and has a certain optimum around 180 min. In all cases, the Coulombic efficiency in the first cycle varies from 70 to 85% and exceeds 80% for the sample held for 180 min at the temperature of 1100 °C.*

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

**Для цитирования:**

Урванов С.А., Насрауи М., Филимонов И.С., Мордкович В.З. Углерод на основе карбонизированной фенолформальдегидной смолы в качестве анодного материала для натрий-ионных аккумуляторов. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2024. Т. 67. Вып. 10. С. 80–87. DOI: 10.6060/ivkkt.20246710.12y.

**For citation:**

Urvanov S.A., Nasraoui M., Filimonenkov I.S., Mordkovich V.Z. Hard carbon based on phenol formaldehyde resin as an anode material for sodium ion batteries. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2024. V. 67. N 10. P. 80–87. DOI: 10.6060/ivkkt.20246710.12y.

## ВВЕДЕНИЕ

Поскольку в последние годы литий-ионные батареи (ЛИБ) подвергаются постоянной доработке во всех аспектах, теперь они обладают исключительно высокой плотностью энергии и мощностью, что делает их наиболее подходящей технологией хранения энергии для использования в развитых и развивающихся отраслях, таких как аккумуляторы для мобильных устройств, электромобилей и т.д. Однако вопросы стоимости и доступности лития побудили к исследованию альтернатив, таких как натрий-ионные батареи (НИБ), в которых в качестве носителя заряда вместо лития используется натрий. Это особенно актуально для стационарных применений, где размер и вес батареи менее важны. 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 [1-7]. Для улучшения электрохимических характеристик энергонакопителей, таких как металл-ионные батареи, необходимо совершенствовать структуру и свойства уг-

леродных материалов за счет выбора подходящих прекурсоров анодного материала, применения оптимальных условий термической обработки и внедрения новых процедур для активации и функционализации.

Главная задача при разработке натрий-ионных аккумуляторов – это изготовление высокочемического и в то же время стабильного анодного материала. Если в литиевых аккумуляторах успешно используется графит, который все равно требует предварительной подготовки [8], то для натриевых он не подходит из-за того, что интеркаляция ионов натрия в кристаллическую решетку графита затруднена и не происходит в необходимом количестве [9-12].

Для выявления возможных причин неудовлетворительных интеркаляционных свойств авторы [13-14] провели теоретические исследования. В результате расчетов в рамках теории функционала плотности (DFT) было установлено, что интеркаляционные соединения натрия и графита (Na-GIC), такие как NaC<sub>6</sub> и NaC<sub>8</sub>, являются нестабильными из-за напряжения, вызванного растяжением длин связей C-C до сильно напряженного состояния в Na-GIC.

Как уже упоминалось ранее, ион натрия практически не взаимодействует с графитовым электродом. Это давно известная особенность ма-

лой реакционной способности натрия по отношению к графиту [15]. Реакция интеркалируемых частиц и графита приводит к образованию интеркаляционных соединений графита (GIC), которые могут быть получены различными способами, такими как паровой метод, химический (электрохимический) растворный метод и т.д. [16].

Также в натрий-ионной батарее может быть использован "hard carbon" - неграфитируемый углерод. Это структура с изогнутыми графитоподобными слоями, способная запасать большое количество натрия. Однако механизмы этого процесса до сих пор не до конца понятны [6, 9, 13, 17]. Неграфитируемые углероды, в сравнении с графитом, обладают более низким рабочим напряжением, что позволяет увеличить плотность энергии до 300-350 мА·ч/г [17]. Аноды на основе "hard carbon" также обладают стабильной структурой и изменяют свой объем незначительно при интеркаляции натрия. Однако из-за низкого потенциала накопления натрия у них существует риск образования дендритов при высоких плотностях тока, что может негативно сказаться на безопасности работы батарей [17-19].

Для получения неграфитируемого углерода часто используют различные органические прекурсоры, такие как сахар, полианилин, полиакрилонитрил, различные смолы, включая формальдегидные [19]. Фенольные, в частности, фенолформальдегидные смолы, к примеру, могут обеспечить большую емкость за счет псевдоплато и предоставляют возможность контролировать микроструктуру неграфитируемого углерода [20-24].

Наиболее простым способом получения неграфитируемого углерода является прямой пиролиз прекурсоров при температуре выше 1000 °С. 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 углеродных материалов [25]. Также интерес представляет направление по использованию наноразмерных графеновых кристаллов, которые можно внедрить на стадии синтеза прекурсора и химически привязать к органическому полимеру [26-28].

Данная работа является продолжением серии исследований по синтезу анодных материалов на основе фенолформальдегидных смол [28] и посвящена синтезу и исследованию влияния темпера-

туры и времени выдержки (экспозиции) при карбонизации фенолформальдегидного прекурсора на свойства анодных материалов для натрий-ионных аккумуляторов.

#### 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 в работе как ФФ11 с постфиксом, описывающим остальные параметры. Далее полученные резолы были полимеризованы до образования твердого продукта – бакелита – при нагреве до 110 °С в течение 120 мин. Далее, бакелит прокаливали в инертной среде (поток аргона, 500 мл/мин) при разных температурах и времени выдержки:

*Температура.* На основе прекурсора ФФ11 была проведена серия синтезов анодных материалов при температурах 1000, 1100, 1200 и 1400 °С. Полученные образцы промаркированы ФФ11\_1000Т, ФФ11\_1100Т, ФФ11\_1200Т и ФФ11\_1400Т соответственно.

*Время выдержки.* На основе прекурсора ФФ11 была проведена серия синтезов анодных материалов при температуре 1100 °С и варьируемом времени выдержки: 30, 60, 90, 120, 180, 240 мин. Полученные образцы промаркированы ФФ11\_30В, ФФ11\_60В, ФФ11\_90В, ФФ11\_120В, ФФ11\_180В и ФФ11\_240В соответственно.

Список образцов с ключевыми условиями синтеза представлен в табл. 1.

**Таблица 1**

**Перечень изготовленных анодных материалов**  
**Table 1. List of manufactured anode materials**

Наименование образца	Температура синтеза, °С	Время выдержки, мин
ФФ11_1000Т	1000	120
ФФ11_1100Т	1100	120
ФФ11_1200Т	1200	120
ФФ11_1400Т	1400	120
ФФ11_30В	1100	30
ФФ11_60В	1100	60
ФФ11_90В	1100	90
ФФ11_120В	1100	120
ФФ11_180В	1100	180
ФФ11_240В	1100	240

Полученные образцы карбонизированной смолы представляли собой стеклообразный угле-

род. В дальнейшем их подвергли помолу в планетарной мельнице до состояния мелкодисперсного порошка, который просеивали на сите с ячейкой 80 мкм.

Для исследования методом просвечивающей электронной микроскопии использовано оборудование JEOL JEM-2010. Оценка удельной площади поверхности методом низкотемпературной адсорбции-десорбции азота проведена при помощи Analyzator Nova 1200e. Образцы были исследованы методом спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС) с использованием спектрометра Renishaw при возбуждении лазером с длиной волны 532 нм. С каждого образца получено не менее 3 спектров с различных участков. Все образцы были изучены в одинаковых условиях.

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

### *Измерение удельной площади поверхности.*

Материалы на основе карбонизированной смолы имеют неразвитую поверхность согласно данным, полученным методом низкотемпературной адсорбции-десорбции азота. Результаты исследований в виде расчетной величины площади по методу БЭТ с маркировкой материалов представлены в табл. 2.

Из представленных данных видно, что низкая температура или малое время выдержки приводит к большим значениям площади поверхности (более 200 м<sup>2</sup>/г). Наименьшими удельными величинами площади обладают материалы, синтезированные при высоких температурах 1200 и 1400 °С. Увеличение времени отжига также сыграло свою роль, хотя и не так явно.

**Таблица 2**

**Характеристики исследуемых анодных материалов**  
**Table 2. Characteristics of the anode materials under study**

Наименование образца	S <sub>БЭТ</sub> , м <sup>2</sup> /г
ФФ11_1000Г	215
ФФ11_1100Г	7,45
ФФ11_1200Г	36,2
ФФ11_1400Г	39,7
ФФ11_30В	205
ФФ11_60В	7,45
ФФ11_90В	46,8
ФФ11_120В	131
ФФ11_180В	60,0
ФФ11_240В	215

Также следует отметить, что величины площади для большей части образцов имеют высокие значения, что по предварительному заключению может негативно сказаться на электрохимических характеристиках.

Видно, что площади поверхности не коррелируют с параметрами синтеза. Слабая корреляция наблюдается при росте температуры синтеза.



Рис. 1. ПЭМ-изображение образцов: ФФ11\_30В (слева); ФФ11\_240В (справа)  
Fig. 1. TEM of hybrid materials: FF11\_30V (left); FF11\_240V (right)

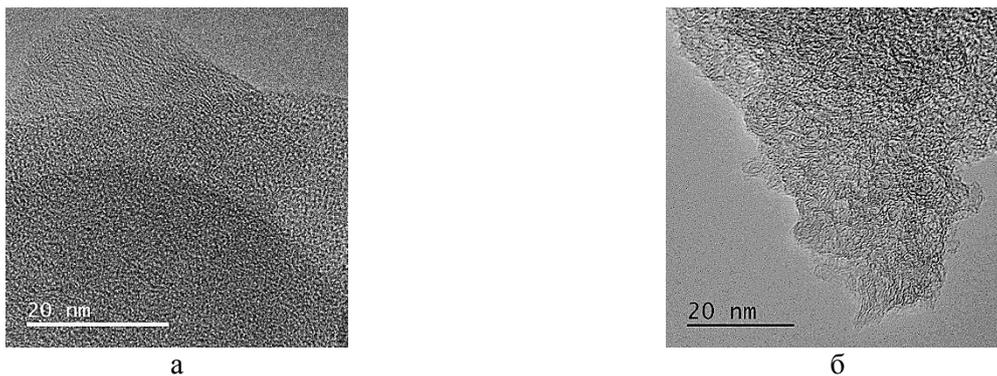


Рис. 2. ПЭМ-изображение образцов ФФ11\_1000Т (слева) и ФФ11\_1400Т (справа)  
 Fig. 2. TEM of carbon materials FF11\_1000T (left) and FF11\_1400T (right)

*Электронная микроскопия.* Для образцов ФФ11\_30-240В (рис. 1) в структуре хорошо видно доминирование аморфной фазы, но также обнаружено наличие графитовых 3-5-слойных нанодоменов с межслоевым расстоянием 0,36-0,38 нм. Длина нанодоменов примерно различна и планомерно растет от 1-2 нм для образца ФФ11\_30В до ~ 5 нм для 180-240 мин.

Исследование образцов, полученных при разных временах выдержки, не выявило особых отличий между ними (за исключением ФФ11\_30В, который имеет наиболее аморфную структуру).

Исследование методом ПЭМ образцов, полученных при разных температурах, показало увеличение числа обнаруживаемых углеродных нанодоменов. Даже в образце, полученном при 1000 °С, их хорошо заметно, при температурах 1200 °С и 1400 °С они проявляются в большем количестве

(рис. 3). При этом в образцах ФФ11\_1200Т и ФФ11\_1400Т наблюдается наличие изогнутых графеновых плоскостей.

Таким образом, во всех образцах на основе состава ФФ11 обнаружены графитовые нанодомены, которые образуются уже при температуре 1000 °С, при этом повышение температуры влияет серьезнее, чем повышение времени выдержки. Энергодисперсионный анализ показал кислород во всех образцах на уровне 1,5-3%.

Материалы также были исследованы методом растровой электронной микроскопии (рис. 3). Все образцы имели характерные стекловидные сколы, характерные для некристаллической структуры, и в то же время – хорошую высокую стекаемость заряда, что свидетельствует об их высокой электропроводности.



Рис. 3. РЭМ-изображение поверхности образцов (слева) ФФ11\_180В (справа) ФФ11\_1100Т  
 Fig. 3. SEM image of the sample surface (left) FF11\_180V (right) FF11\_1100T

По всей поверхности частиц образца ФФ11\_1100Т обнаружено присутствие микронных пор, образованных, по-видимому, выходящими продуктами разложения смолы.

*Спектроскопия КРС.* В табл. 3 приведено соотношение пиков G- и D-мод для всех образцов.

Для образцов на основе смол характерны широкие пики как для D-, так и для G-моды, ширина на полувысоте составляла более 100 см<sup>-1</sup>. Профили спектров, полученных с нескольких участков одного материала, практически совпадают, что свидетельствует о равномерном распределении добавок.

Таким образом, все исследованные образцы карбонизированного материала продемонстрировали преобладающее 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 1,18. С ростом температуры увеличения данного соотношения не выявлено, а вот увеличение времени выдержки способствует небольшому снижению интенсивности D-моды.

*Электрохимические исследования.* Характерные гальваностатические зарядо-разрядные кривые и кулоновская эффективность в зависимости от цикла на примере материала ФФ11\_60В приведены на рис. 4а и 4б, соответственно. Можно заключить, что кривая содержит как минимум три характерные области накопления заряда, при этом область «псевдоплато» отвечает примерно 55% емкости материала. Подобная картина наблюдается и на остальных образцах.

При этом кулоновская эффективность стремительно растет с первого цикла и к десятому до-

стигает почти 96-98%. Единственным исключением является материал ФФ11\_1000Т, у которого кулоновская эффективность крайне низка и емкость к 10 циклу снижается более, чем в два раза. Зависимость емкостных характеристик от температуры представлена на рис. 5.

Таблица 3

Соотношение интенсивностей колебательных мод по спектрам комбинационного рассеяния  
Table 3. The ratio of the intensities of vibrational modes according to Raman scattering spectra

№	Наименование образца	Соотношение интенсивностей пиков G/D-мод
1	ФФ11_1000Т	1,05
2	ФФ11_1100Т	1,18
3	ФФ11_1200Т	0,97
4	ФФ11_1400Т	0,98
5	ФФ11_30В	0,89
6	ФФ11_60В	0,95
7	ФФ11_90В	1,18
8	ФФ11_120В	1,18
9	ФФ11_180В	1,16
10	ФФ11_240В	1,16

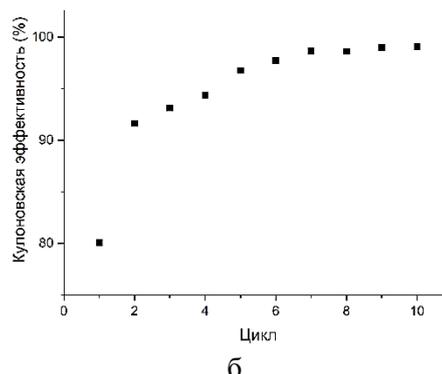
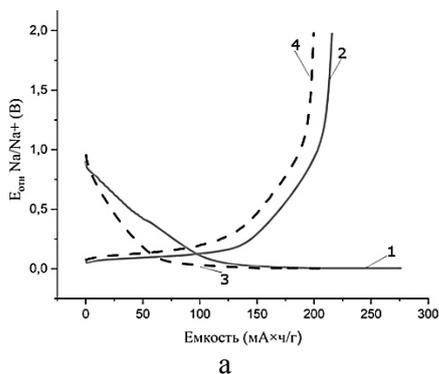


Рис. 4. Гальваностатические зарядо-разрядные кривые для анодного материала ФФ11\_60В: 1 и 2 для первого, 3 и 4 для десятого циклов соответственно (а) и соответствующие величины кулоновской эффективности (б), полученные при плотности тока 25 мА/г  
Fig. 4. Galvanostatic charge-discharge curves 1 and 2 for 1st cycle, 3 and 4 for 10th cycle for FF11\_60V (a) and the corresponding Coulomb efficiency (б) recorded with a 25 mA/g current density

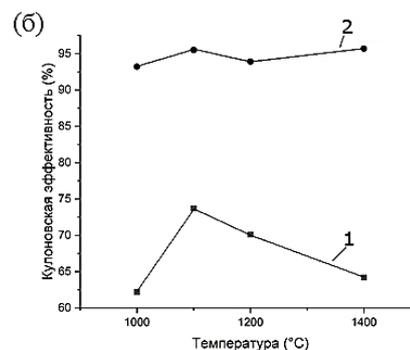
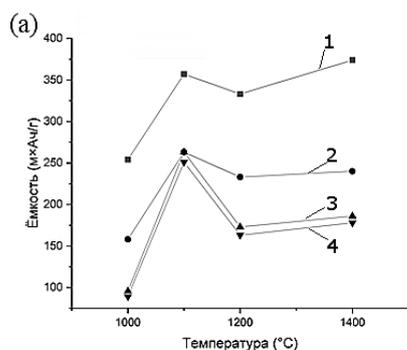


Рис. 5. Гальваностатические зарядо-разрядные кривые 1 и 2 для первого, 3 и 4 для десятого циклов для анодных материалов ФФ11\_1000Т-1400Т (а) и его кулоновская эффективность (б), полученные при плотности тока 25 мА/г  
Fig. 5. Galvanostatic charge-discharge curves 1 and 2 for 1st cycle, 3 and 4 for 10th cycle for FF11\_60V (a) and the Coulomb efficiency (б) recorded with a 25 mA/g current density

Зависимость электрохимических характеристик от времени выдержки приведена в табл. 4.

Таблица 4

Электрохимические характеристики исследуемых анодных материалов

Table 4. Electrochemical characteristics of the anode materials under study

Время экспозиции, °С	Зарядная емкость, мА·ч/г	Разрядная емкость, мА·ч/г	Кулоновская эффективность, %
30	347	262	75,7
60	305	256	83,8
90	315	262	83,2
120	357	263	73,7
180	389	311	80,0
240	227	170	74,7

Во всех случаях величины разрядной емкости составляют около 250 мА·ч/г. Как можно видеть, при времени выдержки на уровне 180 мин зарядная/разрядная емкость вырастает до 389/311 мА·ч/г. Величины кулоновской эффективности в первом зарядо-разрядном цикле довольно высоки и превышают 80% для ряда материалов.

#### ВЫВОДЫ

В результате электрохимического исследования обнаружено, что зависимость электрохимических характеристик от времени выдержки выражена слабо, однако наиболее оптимальным является время 180 мин с зарядной/разрядной емкостью 389/311 мА·ч/г. Все полученные материалы имеют схожую микроструктуру, однако наблюдается некая эволюция с ростом температуры синтеза: «концентрация» и размер нанодоменов графита возрастает.

Наиболее подходящая температура карбонизации составляет 1100 °С. Более низкие температуры не позволяют провести полную карбонизацию, что плохо сказывается на емкости, а при больших значениях температуры нет существенного улучшения.

Синтез гибридных материалов на базе тех же фенолформальдегидных смол с добавлением порообразующих и/или графитоподобных структур требует дальнейшего исследования для поиска более эффективных составов.

Полученные результаты представляют практический интерес для развития углеродных материалов в качестве анодов натрий-ионных аккумуляторов.

#### БЛАГОДАРНОСТЬ И ФИНАНСИРОВАНИЕ

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

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

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.

#### ЛИТЕРАТУРА REFERENCES

1. **Prajapati A. K., Bhatnagar A.** A review on anode materials for lithium/sodium-ion batteries. *J. Energy Chem.* 2023. V. 83. P. 509-540. DOI: 10.1016/j.jechem.2023.04.043.
2. **Гусева Е.С., Попова С.С.** Особенности кинетики процесса формирования катодного материала состава  $\text{Li}_x\text{La}_y\text{Mn}_{1-y}\text{O}_2(\text{C}_{60})_n$  для литий-ионного аккумулятора. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2019. Т. 62. Вып. 11. С. 99-105.  
**Guseva E.S., Popova S.S.** Peculiarities of process kinetics of forming cathode material of composition  $\text{Li}_x\text{La}_y\text{Mn}_{1-y}\text{O}_2(\text{C}_{60})_n$  for lithium-ion battery. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2019. V. 62. N 11. P. 99-105. DOI: 10.6060/ivkkt.20196211.5966.
3. **Lu Y., Lu Y., Niu Zh., Chen J.** Graphene-Based Nanomaterials for Sodium-Ion Batteries. *Adv. Energy Mater.* 2018. V. 8. N 17. P. 1702469. DOI: 10.1002/aenm.201702469.
4. **Goriparti S., Miele E., De Angelis F., Di Fabrizio E., Zaccaria R.P., Capiglia C.** Review on recent progress of nanostructured anode materials for Li-ion batteries. *J. Power Sources.* 2014. V. 257. P. 421-443. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2013.11.103.
5. **Jeevan T., Tadele G., Yizengaw L., Johnson M.** Review on Recent Progress of Nanostructured Anode Materials for Li-Ion Batteries. *Am. J. Anal. Chem.* 2022. V. 13. N 11. P. 431-448. DOI: 10.4236/ajac.2022.1311029.
6. **Delmas C.** Sodium and Sodium-Ion Batteries: 50 Years of Research. *Adv. Energy Mater.* 2018. V. 8. N 17. P. 1703137. DOI: 10.1002/aenm.201703137.
7. **Goikolea E., Palomares V., Wang S., de Ruiz I., Guo X., Wang G., Rojo T.** Na-Ion Batteries—Approaching Old and New Challenges. *Adv. Energy Mater.* 2020. V. 10. N 44. P. 2002055. DOI: 10.1002/aenm.202002055.
8. **Юдина Т.Ф., Блиничев В.Н., Братков И.В., Гушина Т.В., Мельников А.Г.** Исследование процесса сфероидизации природных графитов. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2018. Т. 61. Вып. 9-10. С. 48-52.  
**Yudina T.F., Blinichev V.N., Bratkov I.V., Gushchina T.V., Melnikov A.G.** Investigation of process of natural graphite spheroidization. *ChemChemTech. [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2018. V. 61. N 9-10. P. 48-52. DOI: 10.6060/ivkkt.20186109-10.5883.

9. Slater M.D., Kim D., Lee E., Johnson C.S. Sodium-Ion Batteries. *Adv. Funct. Mater.* 2013. V. 23. N 8. P. 947-958. DOI: 10.1002/adfm.201200691.
10. Nitta N., Wu F., Lee J.T., Yushin G. Li-ion battery materials: present and future. *Mater. Today.* 2015. V. 18. N 5. P. 252-264. DOI: 10.1016/j.mattod.2014.10.040.
11. Zhao D., Zhang Z., Ren J., Xu Y., Xu X., Zhou J., Gao F., Tang H., Liu S., Wang Z. Fe<sub>2</sub>VO<sub>4</sub> nanoparticles on rGO as anode material for high-rate and durable lithium and sodium ion batteries. *Chem. Eng. J.* 2023. V. 451. P. 138882. DOI: 10.1016/j.cej.2022.138882.
12. Tarascon J.-M. Na-ion versus Li-ion batteries: complementarity rather than competitiveness. *Joule.* 2020. V. 4. P. 1616-1620. DOI: 10.1016/j.joule.2020.06.003.
13. Perveen T. Prospects in anode materials for sodium ion batteries - A review. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2020. V. 119. P. 109549. DOI: 10.1016/j.rser.2019.109549.
14. Nobuhara K., Nakayama H., Nose M., Nakanishi S., Iba H. First-principles study of alkali metal-graphite intercalation compounds. *J. Power Sources.* 2013. V. 243. P. 585-587. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2013.06.057.
15. Kondo Y., Fukutsuka T., Miyazaki K., Miyahara Y., Abe T. Investigation of Electrochemical Sodium-Ion Intercalation Behavior into Graphite-Based Electrodes. *J. Electrochem. Soc.* 2019. V. 166. N 3. P. 5323. DOI: 10.1149/2.0431903jes.
16. Besenhard J.O. The electrochemical preparation and properties of ionic alkali metal-and NR<sub>4</sub>-graphite intercalation compounds in organic electrolytes. *Carbon.* 1976. V. 14. N 2. P. 111-115. DOI: 10.1016/0008-6223(76)90119-6.
17. Rimkute G., Gudaitis M., Barkauskas J., Zarkov A., Niaura G., Gaidukevic J. Synthesis and Characterization of Graphite Intercalation Compounds with Sulfuric Acid. *Crystals* 2022. V. 12. P. 421. DOI: 10.3390/cryst12030421.
18. Hasa I. Challenges of today for Na-based batteries of the future: From materials to cell metrics. *J. Power Sources.* 2021. V. 482. P. 228872. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2020.228872.
19. Xie F., Xu Z., Guo Z., Titirici M.M. Hard carbons for sodium-ion batteries and beyond. *Progress Energy.* 2020. V. 2. P. 042002. DOI: 10.1088/2516-1083/aba5f5.
20. Sarkar S. Recent Progress in Amorphous Carbon-Based Materials for Anodes of Sodium-Ion Batteries: Synthesis Strategies, Mechanisms, and Performance. *ChemSusChem.* 2021. V. 14. P. 3693-3723. DOI: 10.1002/cssc.202101270.
21. Wang Y., Zhao Y., Liu K. Li intercalation in an MoSe<sub>2</sub> electrocatalyst: in situ observation and modulation of its precisely controllable phase engineering for a high-performance flexible Li-S battery. *Carbon Energy.* 2023. V. 5. P. e255. DOI: 10.1002/cey2.255.
22. Beda A., Taberna P.-L., Simon P., Ghimbeu C.M. Hard carbons derived from green phenolic resins for Na-ion batteries. *Carbon.* 2018. V. 139. P. 248-257. DOI: 10.1016/j.carbon.2018.06.036.
23. Xinwei Dou. Hard carbons for sodium-ion batteries: Structure, analysis, sustainability, and electrochemistry. *Mater. Today.* 2019. V. 23. P. 87-104. DOI: 10.1016/j.mattod.2018.12.040.
24. Li Z. High Capacity of Hard Carbon Anode in Na-Ion Batteries Unlocked by POx Doping. *ACS Energy Lett.* 2016. V. 1. N 2. P. 395-401. DOI: 10.1021/acsenergylett.6b00172.
25. 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.
26. Алоев В.З., Жирикова З.М., Тарчокова М.А. Эффективность использования нанонаполнителей разных типов в полимерных композитах. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2020. Т. 63. Вып. 4. С. 81-85.
- Алоев В.З., Жирикова З.М., Тарчокова М.А. Effectiveness of use of nano fillers of different types in polymeric composites. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2020. V. 63. N 4. P. 81-85. DOI: 10.6060/ivkkt.20206304.6158.
27. Кузнецова Т.С., Бураков А.Е., Пасько Т.В., Буракова И.В., Дьячкова Т.П., Меметова А.Е. Физико-химические и сорбционные свойства нанокompозитного аэрогеля на основе модифицированных углеродных нанотрубок и графена. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2023. Т. 66. Вып. 3. С. 66-76.
- Kuznetsova T.S., Burakov A.E., Pasko T.V., Burakova I.V., Dyachkova T.P., Memetova A.E. Physico-chemical and sorption properties of nanocomposite aerogels based on modified carbon nanotubes and graphene. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2023. V. 66. N 3. P. 66-76. DOI: 10.6060/ivkkt.20236603.6726.
28. 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.
- Nasraoui M., Urvanov S.A., Filimonenkov I.S., Mordkovich V.Z. Hybrid carbon materials for sodium-ion battery anodes. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2023. V. 66. N 10. P. 89-96. DOI: 10.6060/ivkkt.20236610.4y.

Поступила в редакцию 24.04.2024

Принята к опубликованию 31.05.2024

Received 24.04.2024

Accepted 31.05.2024