Русская версия https://www.uspkhim.ru/RCR5100 https://doi.org/10.59761/RCR5100

Неграфитизируемый углерод — анодный материал для металл-ионных аккумуляторов

Е.Н.Абрамова,[a] З.В.Бобылева,[b] О.А.Дрожжин,[b] А.М.Абакумов,[a] Е.В.Антипов[a,b]

[a] *Сколковский институт науки и технологий, Россия, 121205 Москва, Большой бульвар д. 30, стр. 1*
[b] *Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, Химический факультет, Россия, 119991 Москва, Ленинские горы д. 1*

Развитие крупногабаритных систем хранения энергии на основе активно используемых малогабаритных литий-ионных аккумуляторов осложняется из-за высокой стоимости лития. В связи с этим разрабатываются аналоги на основе других щелочных металлов (натрия и калия). Среди различных вариантов материалов отрицательного электрода (анода) для таких аккумуляторов наиболее перспективными являются углеродные материалы; в частности, особый интерес представляет неграфитизируемый углерод. Настоящий обзор посвящен современному состоянию исследований структуры, состава и свойств этого типа материалов, а также анализу методов его получения и анализа. Описание микроструктуры неграфитизируемого углерода — крайне неоднозначная и окончательно не решенная задача, в связи с чем особое внимание в обзоре уделено различным микроструктурным моделям. Кроме того, систематизированы методы синтеза и проанализированы результаты исследований физико-химических свойств неграфитизируемого углерода. Выявлены взаимосвязи между методом получения материала, его характеристиками и электрохимическими свойствами в металл-ионных аккумуляторах. Проанализирован большой массив результатов электрохимических исследований, систематизированы представления о механизмах электрохимический взаимодействий катионов Na^+ и K^+ с неграфитизируемым углеродом, а также показаны существующие на сегодняшний день противоречия в различных моделях механизмов таких взаимодействий.
Библиография — 246 ссылок.

Ключевые слова: металл-ионные аккумуляторы, углеродные анодные материалы, неграфитизируемый углерод, методы исследования материалов, электрохимические свойства.

Оглавление

1. Введение
2. Определение неграфитизируемого углерода и модели его микроструктуры
3. Синтез неграфитизируемого углерода
4. Методы исследования состава и структуры неграфитизируемого углерода
   4.1. Химический состав
   4.2. Морфология материалов
   4.3. Микроструктура неграфитизируемого углерода
   4.4. Исследование дефектов
5. Электрохимические свойства неграфитизируемого углерода
   5.1. Кулоновская эффективность неграфитизируемого углерода
      5.1.1. Кулоновская эффективность неграфитизируемого углерода в НИА
      5.1.2. Кулоновская эффективность неграфитизируемого углерода в КИА
   5.2. Емкость и рабочий потенциал анодов на основе неграфитизируемого углерода
      5.2.1. Емкость и рабочий потенциал анодов на основе неграфитизируемого углерода в НИА
      5.2.2. Емкость и рабочий потенциал анодов на основе неграфитизируемого углерода в КИА
      5.2.3. Емкость и рабочий потенциал анодов на основе неграфитизируемого углерода в ЛИА
   5.3. Модели механизмов взаимодействия неграфитизируемого углерода с ионами щелочных металлов в электрохимических ячейках
      5.3.1. Модели механизмов для НИА
      5.3.2. Модели механизмов для КИА
6. Заключение
7. Список сокращений и обозначений
8. Литература

1. Введение

Непрерывный рост энергопотребления обуславливает развитие технологий хранения энергии, наиболее эффективные из которых основаны на использовании электрохимических источников тока — аккумуляторов. Широко используемые свинцово-кислотные аккумуляторы обладают рядом недостатков, наиболее значимые из которых — небольшая удельная энергоемкость (25–40 Вт · ч · кг$^{-1}$),[1] недолгий срок эксплуатации, высокая токсичность свинца.

Дата поступления ??? месяц 2023 г. © 2024 «Успехи химии», ИОХ РАН, РАН

Литий-ионные аккумуляторы (ЛИА) лишены перечисленных недостатков, поэтому сегодня они доминируют на рынке портативной электроники и электротранспорта.[2] Однако применение литий-ионных аккумуляторов для многих крупногабаритных приложений (стационарное хранение энергии, буферные системы электростанций, пассажирский электротранспорт и т.д.) на фоне растущего спроса осложняется из-за высокой стоимости лития и локализации его природных источников в немногочисленных точках мира. Замена лития на его аналоги из группы щелочных металлов (натрий и калий) представляется перспективной альтернативой благодаря широкой распространенности Na и K в земной коре (2.5 и 1.7 мас.% соответственно)[3] и их низкой стоимости по сравнению с литием. Кроме того, литий образует сплавы с алюминием в ходе электрохимического заряда, что вынуждает производителей аккумуляторов использовать более дорогую и тяжелую медную фольгу в качестве токосъемника отрицательного электрода (анода). Натрий и калий лишены этого недостатка, поэтому алюминиевую фольгу можно использовать и для положительных электродов (катодов), и для анодов, что является дополнительным фактором удешевления натрий- и калий-ионных аккумуляторов (НИА и КИА) благодаря более низкой стоимости алюминия. Также стоит отметить фундаментальное сходство технологий ЛИА, НИА и КИА, что дает возможность применить разработанные для ЛИА технологические решения к НИА и КИА, в том числе технологии создания электродов, ячеек, батарей, систем контроля и управления и т.д.

Помимо этого, электродные потенциалы окислительно-восстановительных пар Na/Na^+и K/K^+ в электролите на основе пропиленкарбоната близки к электродному потенциалу пары Li/Li^+ (выше на 0.23 В и ниже на 0.09 В, соответственно).[4] Это обеспечивает высокое рабочее напряжение и энергоемкость НИА и КИА и делает их характеристики потенциально сопоставимыми с ЛИА. Несмотря на то, что ионы натрия и калия имеют бóльшие массу и размер относительно ионов лития (ионные радиусы Na^+ и K^+ составляют 1.02 и 1.38 Å соответственно, ионный радиус Li — 0.76 Å), размеры сольватированных ионов натрия и калия в пропиленкарбонате равны 4.6 и 3.6 Å, соответственно, что меньше стоксовского радиуса ионов лития (4.8 Å).[5] В связи с этим электролиты для Na-ионных и K-ионных электрохимических систем могут обладать бóльшей ионной проводимостью, что позволит понизить общее сопротивление ячеек НИА и КИА.[5]

В качестве материалов катода для этих электрохимических систем выделяют полианионные соединения (например, фосфаты, фторидфосфаты и проч.), оксидные материалы, аналоги берлинской лазури. Удельная энергоемкость материалов катода НИА и КИА уступает аналогичным показателям материалов ЛИА, что связано, в первую очередь, с более высокими значениями ионных радиусов и атомных масс калия и натрия.

Среди различных анодных материалов для металл-ионных аккумуляторов наибольший интерес вызывают углеродные материалы,[6–10] что обусловлено их низкой стоимостью, высокой электронной проводимостью и способностью к обратимому электрохимическому взаимодействию с ионами натрия и калия. Однако графит, широко используемый в ЛИА в качестве анодного материала, демонстрирует крайне низкую удельную емкость (около 35 $мА \cdot ч \cdot г^{-1}$) в НИА и значительное изменение объема материала (до 61%) в КИА, что делает его технологически бесперспективным в обоих случаях.[11,12] В связи с этим внимание исследователей и разработчиков НИА и КИА привлекают другие углеродные материалы, в первую очередь — неграфитизируемый углерод. Впрочем, стоит отметить, что основные исследования сосредоточены на применении неграфитизируемого углерода как анодного материала в натрий-ионных электрохимических системах. Причинами этого являются, по всей видимости, высокие эксплуатационные характеристики неграфитизируемого углерода в НИА (емкость, циклируемость, кулоновская эффективность), а также более высокая зрелость самой технологии по сравнению с КИА, перспективы которой достаточно туманны.

Первая обзорная публикация, посвящённая применению неграфитизируемого углерода в качестве анодного материала НИА, появилась в 2015 г.[3] В этой работе при описании свойств материала, авторы использовали данные исследования собственных образцов методами газовой адсорбции-десорбции, рентгеновской дифракции и спектроскопии комбинационного рассеяния света. Сравнения этих данных с данными других авторов представлено не было. Основной фокус данной статьи — электрохимические характеристики неграфитизируемого углерода в натрий-ионных электрохимических системах.

В работе[13] даны общие характеристики неграфитизируемого углерода и отмечено, что морфология материала зависит от условий синтеза. Основной вопрос, рассматриваемый в этой публикации — механизм электрохимического

Е.Н.Абрамова (E.N.Abramova). Кандидат химических наук, научный сотрудник Сколковского института науки и технологий.
E-mail: El.Abramova@skoltech.ru
Области научных интересов: металл-ионные аккумуляторы, анодные материалы, новые функциональные материалы.
З.В.Бобылева (Z.V.Bobyleva). Кандидат химических наук, научный сотрудник кафедры электрохимии химического факультета Московского государственного университета им. М.В.Ломоносова.
E-mail: zoyamostovik@gmail.com
Области научных интересов: углеродные анодные материалы, электролиты для металл-ионных аккумуляторов.
О.А.Дрожжин (O.A.Drozhzhin). Кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник той же кафедры МГУ им. М.В.Ломоносова.
E-mail: drozhzhin@icr.chem.msu.ru
Области научных интересов: метал-ионные аккумуляторы, катодные материалы, анодные материалы, электролиты для металионных аккумуляторов.
А.М.Абакумов (A.M.Abakumov). Кандидат химических наук, директор Центра энергетических технологий, профессор Сколковского института науки и технологий.
E-mail: a.abakumov@skoltech.ru
Области научных интересов: кристаллохимия неорганических соединений, химия твердого тела, металл-ионные аккумуляторы, кристаллография, химия сложных оксидов, просвечивающая электронная микроскопия, рентгеновская дифракция, нейтронная дифракция, модулированные структуры, магнитные структуры.
Е.В.Антипов (E.V.Antipov). Доктор химических наук, заведующий кафедрой, член-корреспондент РАН, профессор кафедры электрохимии химического факультета Московского государственного университета им. М.В.Ломоносова.
E-mail: antipov@icr.chem.msu.ru
Области научных интересов: неорганические материалы для электрохимических источников тока: металл-ионных аккумуляторов и топливных элементов, сверхпроводящие неорганические материалы.

взаимодействия неграфитизируемого углерода и катионов натрия, а также обзор методов исследования материала. Другая обзорная статья[14] тоже посвящена, в первую очередь, электрохимическим свойствам неграфитизируемого углерода в натрий-ионных системах. В ней классифицированы модели взаимодействия материала с ионами Na^+, рассмотрены практические вопросы синтеза неграфитизируемого углерода и создания натрий-ионных аккумуляторов с улучшенными электрохимическими характеристиками.

Комплексный анализ микроструктуры неграфитизируемого углерода приведен в обзорной статье.[15] Стоит отметить, что обзоры, посвященные применению неграфитизируемого углерода в НИА, требуют дополнений, обобщающих результаты характеризации его состава и структуры с помощью современных методов исследования. Также актуальным для обобщения и анализа остается применение этого материала для других электрохимических систем — КИА и ЛИА.

Таким образом, предметом этой обзорной статьи является неграфитизируемый углерод как материал для отрицательных электродов металл-ионных аккумуляторов. Настоящая работа преследует несколько целей: 1) отразить современное представление о микроструктуре неграфитизируемого углерода и механизмах его взаимодействия с катионами щелочных металлов; 2) систематизировать применяемые методы исследования материала и получаемую с их помощью информацию; 3) выявить корреляции между методами синтеза неграфитизируемого углерода, его микроструктурой и электрохимическими свойствами; 4) проанализировать результаты применения этого материала в трех электрохимических системах — ЛИА, НИА и КИА.

2. Определение неграфитизируемого углерода и модели его микроструктуры

Среди всего разнообразия возможных анодных материалов особую роль в развитии НИА и КИА играет неграфитизируемый углерод (или неграфитируемый углерод, в англоязычной литературе используется термин «hard carbon»).

Термин «неграфитизируемый углерод» относится к углеродным материалам, которые не преобразуются в графит посредством отжига при высоких температурах, вплоть до 3000°C, в инертной среде. Образцы неграфитизируемого углерода обладают разупорядоченной микроструктурой, чем отличаются от графитизируемого углерода (в англоязычной литературе используют термин «soft carbon»).[16,17] Если графитизируемый углерод при высокотемпературном отжиге постепенно формирует структуру графита, то в случае неграфитизируемого углерода «финальной» формой является стеклоуглерод.[18] Именно поэтому многие исследования макро- и микроструктуры неграфитизируемого углерода тесно переплетаются с исследованиями, посвященными стеклоуглероду.[19,20]

Первые модели строения неграфитизируемого углерода были предложены в 50-х годах прошлого века. Среди них стоит отметить пачечно-бахромчатую модель (также встречаются названия мицеллярно-бахромчатая, кристаллитная) (рис. 1,*a*), предложенную В.И.Касаточкиным (см. обзор[21] и ссылки внутри обзора). Другая модель, «карточного домика», была предложена Р.Франклин в 1951 г. (рис. 1,*b*).[22,23] Согласно этим моделям, неграфитизируемый углерод представляет собой совокупность хаотично расположенных кристаллитов (доменов), состоящих из нескольких атомных плоскостей графита (4–6 слоев) с латеральным размером порядка 40 Å. Домены, в свою очередь, связаны «бахромой» из линейных углеродных цепочек.

Позже было предположено (модель Дженкинса, 1972 г., рис. 1,*c*),[24] что неграфитизируемый углерод состоит из спутанных графитовых лент–беспорядочно ориентированных и взаимосвязанных скрученных микрофибрилл с большой концентрацией пустот и, следовательно, меньшей плотностью материала, чем у графита (~1.5 против 2.3 г·см$^{-3}$, соответственно).

Новое представление о микроструктуре неграфитизируемого углерода основано на модели П.Харриса (1997 г.), создание которой было связано с активным изучением фуллереноподобных структур.[25–27] Согласно этой модели неграфитизируемый углерод состоит из фрагментов изогнутых графеноподобных слоев, содержащих пяти-, шести- и семичленные кольца (рис. 1,*d*).

На данный момент теоретические исследования с привлечением методов машинного обучения помогли значительно упростить моделирование микроструктуры аморфного неграфитизируемого углерода. В работах[28,29] представлена обратная зависимость плотности неграфитизируемого углерода от диаметра микропор. При этом в работе[28] было отмечено, что пяти- и семичленные кольца являются неотъемлемыми в микроструктуре аморфного углерода, но пятичленные фрагменты встречаются чаще, чем семичленные или другие, более редкие разновидности дефектов в графеноподобном слое, например, дефекты Стоуна–Уэйлса (они возникают за счет поворотов связей C–C на угол ~90° в гексагональной структуре, в результате чего в структуре появляются два пятиугольных и два семиугольных кольца).

Неграфитизируемый углерод имеет дефекты, обусловленные прежде всего оборванными связями на границах

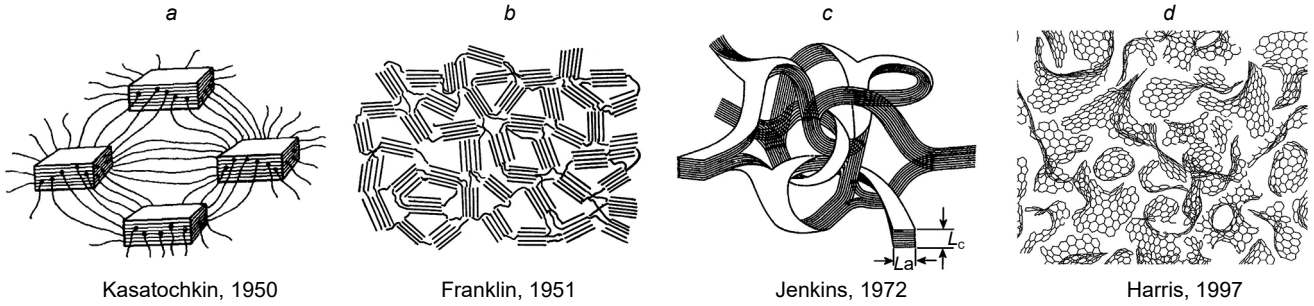

Рисунок 1. Модели микроструктуры неграфитизируемого углерода: (*a*) пачечно-бахромчатая В.И.Касаточкина,[21] (*b*) «карточный домик» Р.Франклин,[22,23] (*c*) модель Дженкинса[24] и (*d*) модель Харриса.[25]

графитоподобных доменов и вакансиями в графеноподобных слоях. Кроме того, эти материалы часто содержат гетероатомы, такие как O, N, S (последние обнаруживаются в случае использования азотсодержащих или серусодержащих прекурсоров для синтеза). Соотношение атомов углерода с разным типом гибридизации, присутствие гетероатомов, а также такие параметры материала, как пористость, дефектность и др. определяются выбором прекурсора и параметрами синтеза.Микроструктура неграфитизируемого углерода, включающая взаимное расположение атомов и групп атомов, слоев атомов углерода, гибридизацию атомов C, а также микропоры материала, обусловленные особенностями взаимного расположения слоев атомов C, дефекты в материале, остается актуальным и принципиально важным вопросом для установления механизма интеркаляции/деинтеркаляции ионов щелочных металлов и оптимизации микроструктуры материала для его практического применения.

3. Синтез неграфитизируемого углерода

Неграфитизируемые углеродные материалы получают с помощью высокотемпературного отжига (пиролиза) органического сырья в инертной атмосфере. Процесс получения неграфитизируемого углерода можно разделить на несколько стадий: предобработка прекурсора, высокотемпературный отжиг продукта предобработки или чистого прекурсора, и иногда постобработка продукта отжига.[30]

Прекурсоры, наиболее часто используемые для получения неграфитизируемого углерода, можно условно разделить на углеводы, включая целлюлозу,[31–36] и синтетические полимеры, например, ПАН (полиакрилонитрил), ПЭТ (полиэтилентерефталат), ПФА (перфторалкоксидные полимеры), фенольные смолы и пеки,[37,38] лигнин.[39–45] Поскольку неграфитизируемый углерод является весьма перспективным материалом с точки зрения масштабного производства, в настоящее время разрабатывается ряд экологичных технологий его получения из различных дешевых материалов, в том числе из биомассы.[46–68] Например, в недавней работе Лакиенко и соавт. была предложена технология получения неграфитизируемого углерода из борщевика Сосновского — инвазивного и широко распространенного растения.[69] Ключевым этапом предложенного синтеза является промывка кислотой перед карбонизацией, что позволяет повысить кулоновскую эффективность первого цикла заряд–разряд до 87%.

Определяющими факторами в выборе прекурсора являются его распространенность в регионе, стоимость, а также выход получаемого неграфитизируемого углерода. Авторы работы[70] отметили высокий выход (50%) продукта из фенолформальдегидной смолы в сравнении с лигнином и микрокристаллической целлюлозой. Также высокий выход продукта (40–67%) характерен для неграфитизируемого углерода из ПАН.[71] В работе Górka и соавт.[72] биомасса рассматривается как недорогой прекурсор для получения неграфитизируемого углерода, однако, сообщается о низком выходе неграфитизируемого углерода из биомассы и различных сахаров (до 10%) за исключением лигнина (до 50%). В работе Абрамовой и соавт.[73] сообщается о более высоком выходе неграфитизируемого углерода (10–28%) при добавлении политетрафторэтилена (ПТФЭ) к сахарозе.

Процесс получения неграфитизируемого углерода во многом схож с технологическим процессом получения активированного угля — определяющей стадией синтеза также является высокотемпературный отжиг.[74] Основное отличие заключается в том, что получение неграфитизируемых углеродных анодных материалов не требует стадии активации, так как создание мезопористости способствует ухудшению электрохимических характеристик.

Первая стадия синтеза, как правило, представляет собой предварительную термообработку прекурсора на воздухе при температуре выше 100°C. Основными задачами предобработки является дегидратация исходного сырья и получение желаемой морфологии прекурсора, которая для ряда прекурсоров (например, моно- и дисахаридов) определяется именно методом предварительной обработки. Для сахаров термическая предобработка называется карамелизацией — процесс, известный в пищевой промышленности. Предобработку проводят также и в гидро-, сольвотермальных, а также микроволновых гидротермальных условиях.[75–78] Проведение карбонизации в гидро- и сольвотермальных условиях определяет морфологию материалов; варьирование условий этого процесса позволяет получить микро- или наночастицы сферической формы. И карамелизация, и гидро- и сольвотермальная карбонизация являются комплексными процессами. В ходе карамелизации происходит разрушение кристаллической структуры сахаров с образованием аморфных стекол с различным соотношением C : H : O.[79] В ходе гидро- и сольвотермальной карбонизации сахара подвергаются гидролизу с образованием моносахаридов, которые впоследствии претерпевают дегидратацию и конденсацию с образованием как жидких, так и твердых продуктов, обогащенных углеродом.[79] Температура проведения процесса выбирается в зависимости от состава прекурсоров.[56,65,80]

Предобработка не является обязательной стадией синтеза неграфитизируемого углерода, однако предварительное удаление воды перед высокотемпературным пиролизом способствует получению материала с более низкой удельной поверхностью, что, как правило, улучшает кулоновскую эффективность первого цикла электрохимического цикла заряд–разряд.[35] Бобылёва и соавт. показали,[81] что условия термической предобработки глюкозы в узком температурном диапазоне (200±40°C) оказывают решающее влияние на морфологию и удельную поверхность неграфитизируемого углерода. Установлено, что уменьшение удельной площади поверхности, степени разупорядоченности, содержания кислорода позволяют повысить кулоновскую эффективность первого цикла заряд–разряд неграфитизируемого углерода до 89%.

Предобработка проводится также и для удаления примесей, содержащих калий, кальций, магний, кремний, которые встречаются в биомассах.[72] Промывка водой или растворами кислот и щелочей позволяет удалить примеси и оказывает положительное влияние на электрохимические характеристики неграфитизируемого углерода, полученного из биомассы.[64,82–84]

Основной стадией синтеза неграфитизируемого углерода является пиролиз — высокотемпературный отжиг при температуре от 900 до 2600°C в инертной атмосфере. В ходе этой стадии из прекурсора или уже предобработанного углеродсодержащего продукта удаляются гетероатомы и оставшиеся функциональные группы.[85] С повышением температуры соотношение количества углерода к кислороду и другим гетероатомам значительно увеличивается. В работе[86] для материалов, полученных из глюкозы с предварительной гидротермальной обработкой, мольное соотношение углерода к кислороду, определенное методом

рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, меняется от 15.9 при 1000°C до 74.9 при 1900°C.

Температуры отжига до 1000°C не позволяют удалить значительную часть гетероатомов, что влияет на электрохимические свойства материала, так как ионы натрия и калия способны взаимодействовать с гетероатомными функциональными группами.[71] Процесс такого взаимодействия чаще всего необратимый, поэтому для синтеза неграфитизируемого углерода используются более высокие температуры пиролиза, так как это способствует улучшению электрохимических характеристик.

Существует множество исследований, подтверждающих наличие зависимости между электрохимическими свойствами, емкостью и кулоновской эффективностью анодного материала, и температурой пиролиза для различных прекурсоров (например, см. работу[85]). Эта зависимость не является монотонной — например, максимальную емкость для НИА удается получить в диапазоне температур отжига неграфитизируемого углерода 1300–1500°C. При дальнейшем увеличении температуры емкость начинает уменьшаться (рис. 2). Природа этого процесса и возможные причины уменьшения емкости будут рассмотрены ниже.

Стоит отметить, что, хотя температура отжига в 1300–1500°C и приводит к получению материалов с хорошими электрохимическими свойствами, предпринимаются попытки снизить ее до 1000–1100°C, чтобы уменьшить энергетические затраты на производство материала и сопутствующие технологические сложности.[87] Проблемы, связанные с наличием гетероатомов и высокой удельной площадью поверхности таких материалов, решаются с помощью более сложной предобработки прекурсора, а также использованием дегидратирующих агентов, способствующих удалению из него воды.

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

Существуют и другие, менее распространенные, методики синтеза неграфитизируемого углерода, такие как:

1) плазмохимический синтез, который заключается в осаждении наноразмерного углерода на подложку из газовой среды, содержащей углеводороды (например, ксилола[60]) и плазму, получаемую в вакуумно-дуговом разряде;

2) лазерная абляция углеродных волокон;[88]

3) темплатный синтез, распространенный для получения углеродных материалов с закрытыми микропорами. В качестве матрицы (темплата) могут выступать цеолиты,[89,90] кремнезем,[91] оксид магния[92] и оксид цинка.[93–95] После карбонизации смеси темплата и прекурсора, первый вымывается с помощью растворов щелочей или кислот. Для уменьшения удельной площади поверхности полученный после промывки углеродный материал подвергают повторной карбонизации.[92]

Как правило, присутствие гетероатомов, примесей ухудшает электрохимические характеристики неграфитизируемого углерода за счет необратимого взаимодействия с катионами натрия/калия. Однако, существует направление исследований, преследующее цель — сделать взаимодействие обратимым, что позволит увеличить электрохимическую емкость допированных углеродных материалов. Основными допантами являются азот,[96–98] сера,[99,100] фосфор[101] и бор.[102,103] Для получения допированных неграфитизируемых углеродов используют специальные прекурсоры, в состав которых уже входят необходимые гетероатомы. Например, для получения допированных азотом углеродных материалов используют в качестве прекурсоров поли-

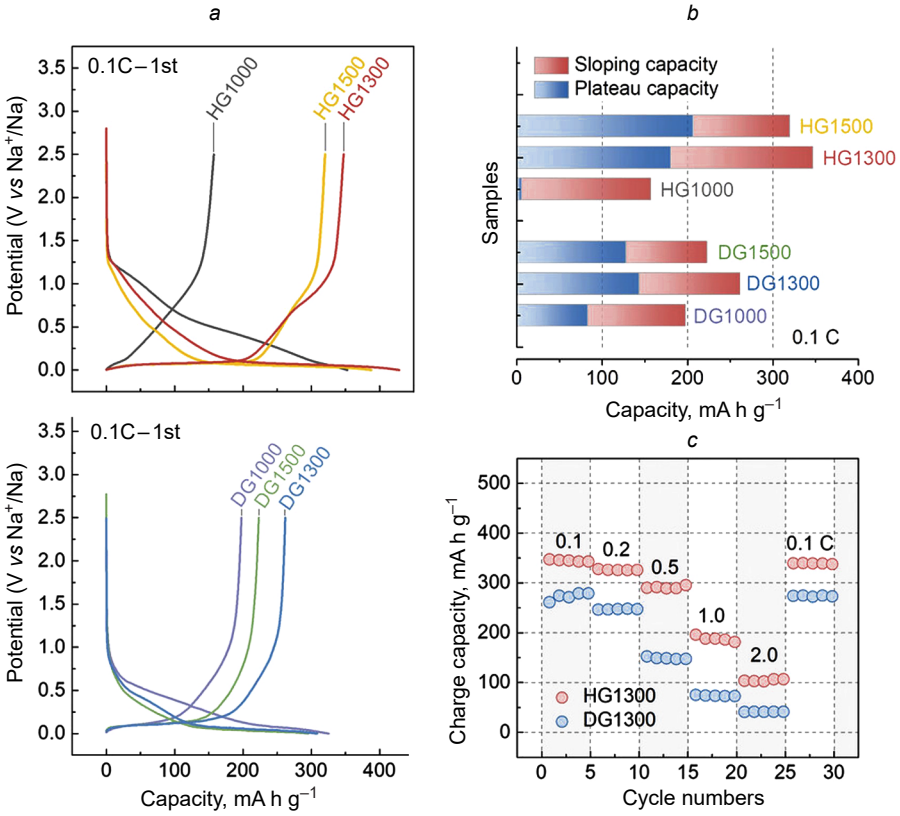

Рисунок 2. (*a*) Зарядно-разрядные циклы образцов неграфитизируемого углерода, полученные с помощью гидротермальной карбонизации и последующего отжига (образцы HG) или прямого отжига (образцы DG) глюкозы при различных температурах отжига (от 1000 до 1500°C), для этих же образцов: (*b*) разница в емкостях на наклоном участке и участке плато; (*c*) циклируемость материалов при разных плотностях тока.[78]

меры: ПАН,[71] полианилин (ПАНИ)[104] и полипиррол (ПП).[105,106] Также процесс допирования может проводиться путем карбонизации прекурсора в смеси с источником гетероатомов или отжига в инертной атмосфере с добавлением газов, содержащих нужные гетероатомы.[107] Интерес также вызывает одновременное допирование неграфитизируемого углеродного материала несколькими гетероатомами для создания большего количества предполагаемых центров взаимодействия и увеличения разрядной емкости.[108–111]

4. Методы исследования состава и структуры неграфитизируемого углерода

Для изучения неграфитизируемого углерода используют целый ряд современных методов анализа. Основные методы исследования химического состава неграфитизируемого углерода включают элементный анализ CHNS/O, энергодисперсионную рентгеновскую спектроскопию (ЭДС), рентгеновскую фотоэлектронную спектроскопию (РФЭС), морфологии частиц и открытых пор — сканирующую электронную микроскопию (СЭМ) и газовую адсорбцию/десорбцию, соответственно. Микроструктуру рассматриваемого материала изучают при помощи просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), рентгеновской дифракции (РД), спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС), функции парных расстояний (или функции распределения парных расстояний, в англоязычной терминологии pair distribution function — PDF) на основе анализа данных полного рентгеновского, синхротронного и нейтронного рассеяния, малоуглового рассеяния рентгеновских лучей (МУРР), атомно-силовой микроскопии (АСМ), сканирующей туннельной микроскопии (СТМ), электронно-парамагнитного резонанса (ЭПР) и других.

При исследовании неграфитизируемого углерода различными методами, получаемые результаты, как правило, сравнивают с результатами исследования графита (рис. 3). На рис. 3 представлены результаты исследований этих материалов различными методами.

4.1. Химический состав

Для изучения химического состава неграфитизируемого углерода широко применяется элементный анализ. С его помощью можно определить химический состав как конечного материала, так и продуктов обработки прекурсоров на различных этапах получения неграфитизируемого углерода. В работе Titirici и соавт. показано,[113] что прекурсоры, полученные на этапе гидротермальной обработки различных исходных веществ (сахаров, производных дегидратированных углеводородов и проч.), содержат элементы C, O, H. Исследование неграфитизируемого углерода после этапа высокотемпературного отжига показывает, что вне зависимости от исходных материалов он состоит преимущественно из углерода, а также, что с ростом температуры пиролиза содержание атомов углерода увеличивается, в то время как содержание других атомов снижается.[58,114] При дальнейшем повышении температуры отжига количество атомов O становится сопоставимым с погрешностью измерений.

Дополнительным методом исследования химического состава является РФЭС, которая позволяет определить химический состав поверхности образцов неграфитизируемого углерода.[115–121] На рис. 4 показан типичный РФЭ-спектр неграфитизируемого углерода.

РФЭ-спектры свидетельствуют, что поверхность неграфитизируемого углерода в качестве основного компонента содержит углерод, которому соответствует спектральная линия C1s. В различных исследованиях этот пик характеризуется энергиями связи в диапазоне от 280 до 292 эВ.

Кроме того, зачастую на поверхности неграфитизируемого углерода обнаруживается кислород. Кислородсодержащие группы детектируются в диапазоне энергий пика C1s, а также при энергиях связи порядка 532 эВ, где идентифицируется спектральная линия O1s. Среди кислородсодержащих групп в различных исследованиях были определены такие как (C–O), (C=O), (O–C=O), (COOH), (C–OH), а также молекула H_2O.[11,31,32,55,57,64,65,68,71,116–121]

Помимо углерода и кислорода, в ряде работ методом РФЭС на поверхности неграфитизируемого углерода были обнаружены азотсодержащие группы (C–N), (C=N), (N–C=O).[55,64,116,117,120] В работе[117] были обнаружены помимо указанных выше атомов небольшие количества атомов P и S в материале, полученном из трутовика.

Результаты исследований состава образцов неграфитизируемого углерода, отожженных при различных температурах, свидетельствуют о том, что с ростом температуры пиролиза содержание гетероатомов снижается, в частности и содержание кислородных групп (C=O) и (C–O). При этом

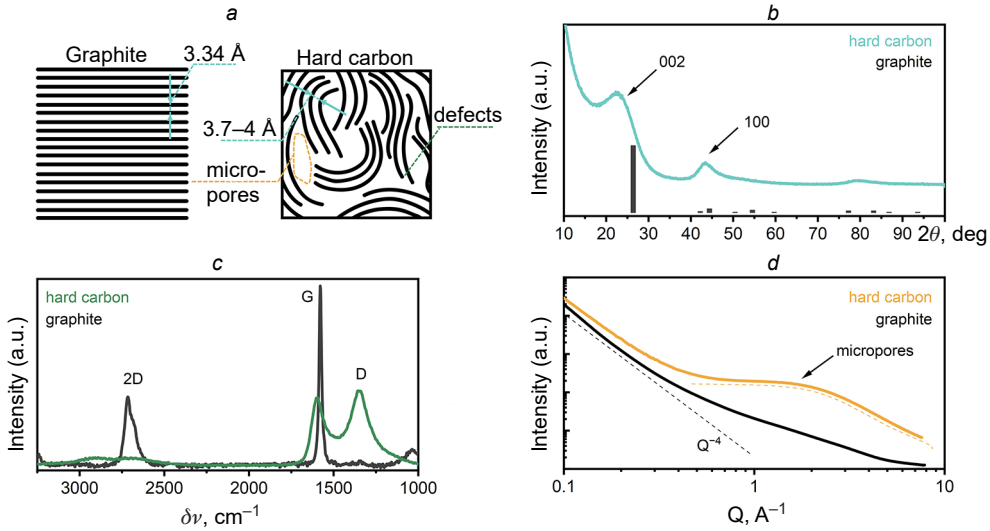

Рисунок 3. (*a*) Схемы структур графита и неграфитизируемого углерода (графеноподобные слои обозначены черными полосами; (*b*) картина рентгеновской дифракции неграфитизируемого углерода и положение рентгеновских рефлексов графита; (*c*) спектры комбинационного рассеяния; (*d*) спектры малоуглового рентгеновского рассеяния.[15,85,112]

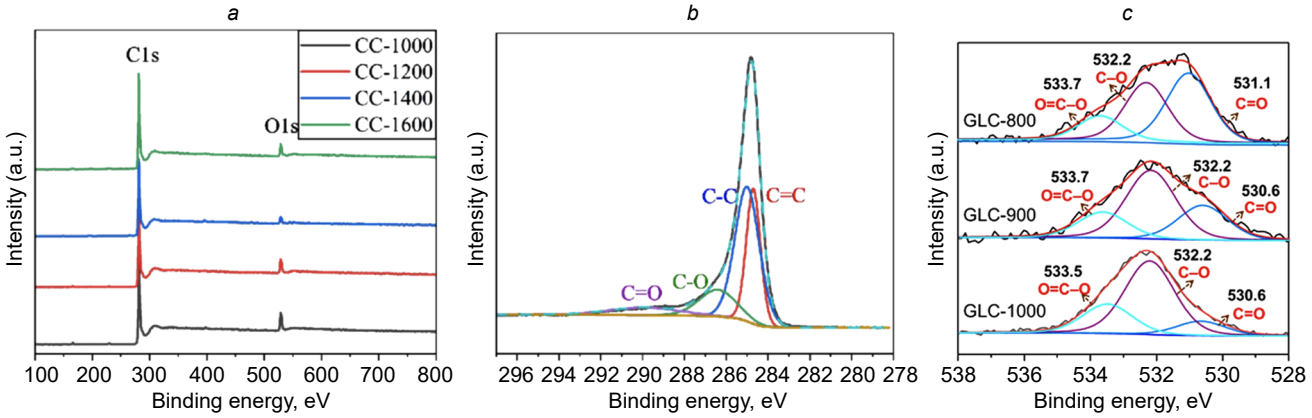

Рисунок 4. РФЭ-спектры образцов неграфитизируемого углерода, полученных из початков кукурузы при разных температурах отжига: (*a*) обзорные,[115] (*b*) развернутый для линии C1s образца, отожженного при температуре 1000°C;[115] (*c*) развернутый для линии O1s образцов из трутовика, отожженных притемпературах 800, 900 и 1000°C.[117]

пик, соответствующий группе (C=O) уменьшается быстрее, чем группе (C–O) (рис. 4,*c*).[117] Это может влиять на механизм накопления энергии в материале (как отмечают авторы работы[117], возможна обратимая реакция $–C=O+Na^{+}+e^{-} \leftrightarrow –C–O–Na$).

4.2. Морфология материалов

Основным методом изучения морфологии неграфитизируемого углерода является СЭМ. Сравнение СЭМ-изображений образцов, полученных из различных прекурсоров при разных методиках обработки[16,31,32,41,52,55–58,64,65,68,80,116,117,121–129] свидетельствует о большом разнообразии морфологии материалов. Частицы в образцах, полученных из углеводов при помощи карамелизации прекурсора на воздухе при 180°C перед отжигом (рис. 5,*a*),[81] имеют асимметричную форму, которая зависит от условий помола образца.[81,130,131] Для образцов неграфитизируемого углерода, получаемых из глюкозы или сахарозы путем гидротермальной предобработки при 180°C, характерна сферическая форма частиц (рис. 5,*b*).[34,73,131] Стоит отметить, что при этом крайне затруднительно отдать предпочтение одному или другому типу морфологии, поскольку и один, и другой тип материалов может демонстрировать достаточно привлекательные электрохимические характеристики.

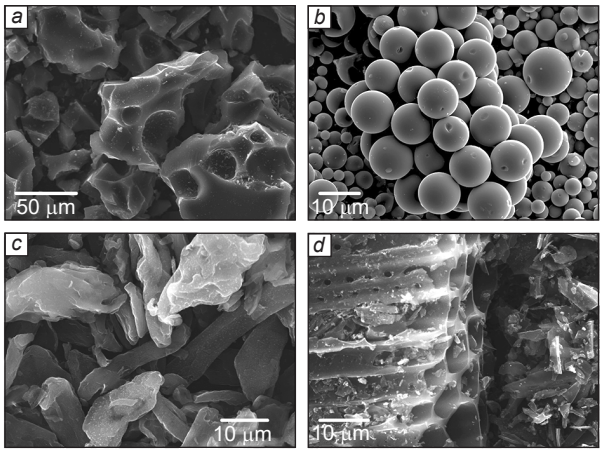

Рисунок 5. СЭМ-микрофотографии образцов неграфитизируемого углерода, полученных из: (*a*) глюкозы через стадию карамелизации (рисунок из архива к статье[81]); (*b*) глюкозы гидротермальным синтезом (рисунок из архива к статье[73]); (*c*) целлюлозы (рисунок из архива к статье[131]); (*d*) борщевика Сосновского (рисунок из архива к статье[69]).

Анализ морфологии образцов неграфитизируемого углерода, полученных из различных биомасс, свидетельствует о том, что она повторяет морфологию исходных материалов (рис. 5,*c*,*d*).[69,131]

4.3. Микроструктура неграфитизируемого углерода

Для изучения микроструктуры неграфитизируемого углерода используют ПЭМ высокого разрешения и электронную дифракцию, спектроскопию КРС, методы РД и PDF. Ключевые задачи, решаемые при помощи этих методов, состоят в установлении влияния условий синтеза на микроструктуру неграфитизируемого углерода (в связи с особым научным и практическим интересом исследование дефектов рассмотрено в отдельном разделе).

Так, в исследовании Zhang и соавт.[71] показано, что неграфитизируемый углерод, полученный из ПАН, имеет сильно разупорядоченную микроструктуру при температуре отжига образов менее 1000°C. С увеличением температуры отжига до 2000°C наблюдается образование произвольно ориентированных доменов, состоящих из искривленных слоев атомов углерода. Дальнейшее увеличение температуры отжига приводит к существенному увеличению протяженности доменов. В работе[126] показано, что в неграфитизируемом углероде из оболочки плодов пальмировой пальмы появление доменов из нескольких графеноподобных слоев наблюдается уже при температуре отжига выше 700°C с тенденцией к увеличению количества таких доменов при росте температуры отжига. Тенденция аналогичных изменений — от практически аморфной микроструктуры к образованию наноразмерных графитоподобных доменов — наблюдается и в неграфитизируемом углероде из хлопкового сырья[125] при увеличении температуры отжига от 1300 до 1600°C. Повышение степени упорядоченности образцов с увеличением температуры отжига неграфитизируемого углерода из целлюлозы наблюдается также в исследовании Simone и соавт.[132] ПЭМ

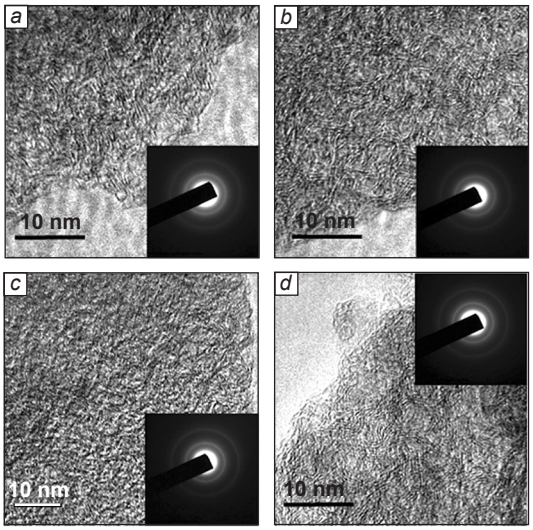

Рисунок 6. ПЭМ-Изображения образца неграфитизируемого углерода из кожуры плодов мангостина, отожженного при температурах: (*a*) 800°C, (*b*) 1300°C, (*c*) 1500°C, (*d*) 1600°C.[133]

также наглядно демонстрирует увеличение степени графитизации материала при повышении температуры отжига (рис. 6).[57,59,80,117,127,132,133] Эта тенденция подтверждается и с помощью электронной дифракции: в ряде работ[51–53,65,74,113,116,119,123] сообщается, что с ростом температуры отжига наблюдается уменьшение ширины дифракционных колец, свидетельствующее об увеличении структурного упорядочения. При этом температура начала образования графитоподобных доменов варьируется для различных прекурсоров и зависит от их предобработки.

Стоит отметить, что при температурах отжига неграфитизируемого углерода более 2000°C для материалов из различных прекурсоров (например, кофейных отходов,[128] резорцин-формальдегидной смолы[134]) наблюдается тенденция дальнейшего упорядочения микроструктуры. Повышение температуры с 2000 до 3000°C приводит к тому, что параллельные слои атомов углерода сначала изгибаются при отжиге до 2500°C, а затем распрямляются, однако образования графита при этом не происходит.

Помимо визуализации микроструктуры материала, в ряде исследований[59,64,65,68,124,125] с помощью ПЭМ высокого разрешения определяли расстояние между слоями атомов углерода (d) в графитоподобных доменах, которое, как правило, варьируется от 0.37 нм (см.[59]) до 0.44 нм (см.[64]) в зависимости от температуры отжига образцов. Стоит отметить, что эти величины всегда больше, чем d_{002} графита (0.335 нм).

Аналогичные результаты получают и с помощью порошковой РД. На дифрактограммах неграфитизируемого углерода наблюдаются два сильно уширенных рефлекса: при 2θ ~23° (22–24°) и 43° (43–44°) ($\lambda_{CuK\alpha}$=1.54 Å), которые связывают с соответствующими кристаллографическими плоскостями графита — (002) и (100) (см. рис. 3,*b*).[85] Среднее расстояние между графеноподобными слоями варьируется от 0.347 (см.[135]) до 0.443 нм (см.[136]) в зависимости от типа прекурсоров и температуры отжига. Наиболее часто встречаются величины 0.37–0.38 нм.

Стоит отметить, что в некоторых работах[39,65,137] отмечена «колоколообразная» зависимость межплоскостного расстояния от температуры отжига: при увеличении температуры от ~800 до 1250°C наблюдается его увеличение,[39] а при дальнейшем повышении температуры — уменьшение, что может свидетельствовать о существовании «промежуточного», более разупорядоченного состояния.

Влияние других параметров процесса получения неграфитизируемого углерода (помимо температуры отжига) на особенности его структуры изучалось в работах Xiao и соавт.[34] и Li и соавт.[33] Более упорядоченные структуры наблюдались при более медленном нагреве.[34] Дополнительная микроволновая обработка неграфитизируемого углерода после отжига привела к увеличению протяженности доменов из углеродных слоев почти до 15 нм, в то время как без дополнительной микроволновой обработки этот параметр не превышал 5 нм.[33]

Поскольку сильное уширение рефлексов на порошковых рентгенограммах позволяет лишь приблизительно оценивать структуру неграфитизируемого углерода, для ее более детального исследования используется метод функции парных расстояний. На основе данных полного рассеяния нейтронного или рентгеновского излучения исследуется атомарная структура неграфитизируемого углерода, ее дефекты, а также механизмы интеркаляции ионов металлов в материал.[33,80,114,138–142] Актуальность данного метода для неграфитизируемого углерода обусловлена нанометровыми размерами графитовых (графитоподобных) доменов (кристаллитов), в связи с чем не выполняется допущение о наличии дальнего порядка кристаллической решетки, а также локальными дефектами атомарной структуры. Функция парных расстояний описывает атомарную структуру вокруг выбранного атома через вероятность нахождения на определенном расстоянии от него другого атома. График функции парных расстояний *G*(*r*) содержит пики на расстоянии *r* от условно центрального атома, которые обусловлены на-

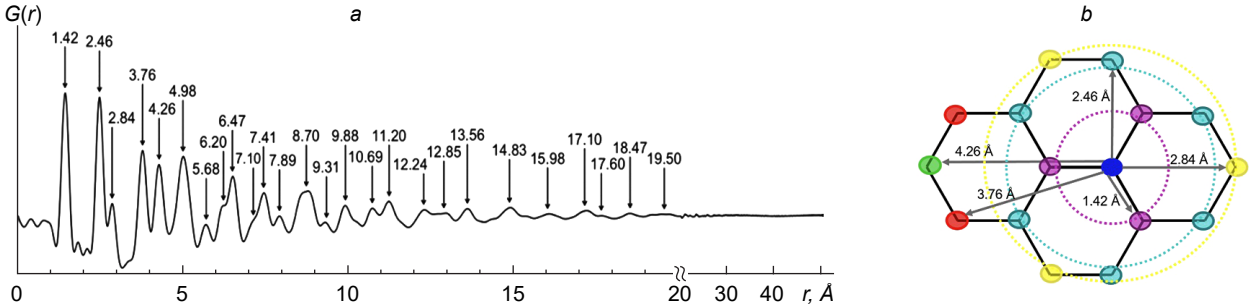

Рисунок 7. (*a*) График функции парных расстояний для образца неграфитизируемого углерода;[141] (*b*) схематическое изображение на основе данных анализа функции парных расстояний, показывающее ближайшее окружение центрального атома в слое графена.[138]

хождением атомов на определенном расстоянии от условно центрального атома в структуре материала (рис. 7).

По положению максимумов определяется межатомное расстояние. Интенсивность каждого пика отражает относительный «вклад» атомов на соответствующем межатомном расстоянии. Ширина пиков связана с факторами, которые могут обуславливать изменения межатомных расстояний, прежде всего, с тепловыми колебаниями атомов.[114] Расстояния r, определяемые в неграфитизируемом углероде с помощью PDF, соответствуют различным расстояниям в гексагонах графеновых слоях.[114,138–140] При этом, как отмечают авторы работ[103,135], пик на расстоянии 3.35–3.45 Å, соответствующий атомам углерода в соседних слоях графита, практически отсутствует вне зависимости от температуры отжига (стоит уточнить, что и в случае графита его интенсивность достаточно низка).[114,138] При более высоких температурах отжига пики на графике $G(r)$ становятся более узкими, что свидетельствует о большей упорядоченности атомарной структуры.

Как показано в работе[130], максимумы на графике $G(r)$ при значениях r более 3 Å для неграфитизируемого углерода отличаются по положению и интенсивностям от графита. Это может быть связано с непараллельным расположением отдельных слоев в неграфитизируемом углероде, дефектами на их краях, а также искривлением слоев, которое, в свою очередь, может быть связано с определенным количеством 5- и 7-членных углеродных колец и другими факторами.[114,138–141]

Степень упорядоченности или графитизации неграфитизируемого углерода оценивают на основании данных КР-спектроскопии.[32,55,60,116,118,120,121,129,143] Существуют разные подходы для оценки степени графитизации. Они основаны на исследовании пиков D и G, характерных для углеродных материалов с различной микроструктурой и степенью упорядоченности. Пик G наблюдается при частоте ~1580–1600 см$^{-1}$, он обусловлен плоскостными колебаниями атомов углерода в sp^2-гибридизованном состоянии в шестичленных углеродных кольцах (мода E_{2g} неприводимого представления группы D_{6h}).[144,145] При частоте ~1350–1360 см$^{-1}$ наблюдается пик D (D1), который не характерен для идеального монокристаллического графита.[146] Его природа является предметом длительных научных дискуссий. Пик D связывают с дефектами на краях и внутри графитовых плоскостей (A_{g1} мода),[145] с симметричными валентными колебаниями шестиатомных ароматических колец[128] или с двухрезонансным комбинационным рассеянием на углеродных слоях.[147] Пики на спектрах КР и вибрационные моды для сажи и графита детально рассмотрены в работе[145]. Характерный спектр КР неграфитизируемого углерода показан на рис. 8.

Подходы к оценке степени графитизации материала основаны на оценке соотношений интенсивностей пиков D1 и G или на основе соотношений интенсивностей пиков D3 и G.[135] Пик D3 при частоте 1500 см$^{-1}$ наблюдается для sp^3-гибридизованных атомов углерода в аморфных состояниях,[145] таким образом, при втором подходе предлагается оценивать степень графитизации по соотношению sp^2- и sp^3-гибридизованных атомов. Наиболее распространен первый подход. Отношение вычисляется из высот пиков, или из интегральных интенсивностей, которые обозначаются I_G и I_D (или A_G и A_D). Отношение интегральных интенсивностей вычисляется по соотношению площадей под пиками G и D1 (I_G/I_{D1}). В работе[114] предлагается оценивать степень графитизации по методике расчета ($I_G/(I_{D1}+I_G)$), это

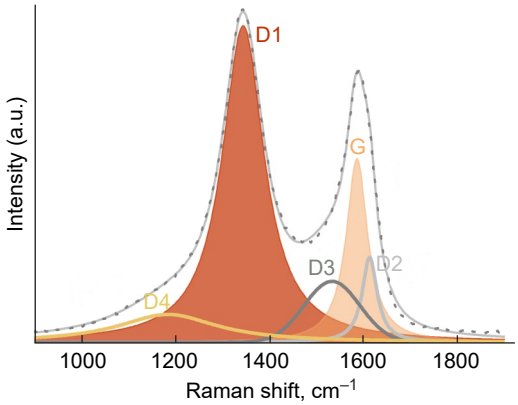

Рисунок 8. Спектр КР неграфитизируемого углерода и аппроксимация пиков при помощи функций Гаусса (рисунок из архива к публикации[73]).

позволяет получить значение в пределах от 0 до 1. Величины соотношения интегральных интенсивностей D1/G для различных образцов неграфитизируемого углерода близки и, как правило, выше 1. Кроме того, с увеличением температуры отжига образцов неграфитизируемого углерода уменьшается ширина пиков D и G на полувысоте, что также свидетельствует об увеличении упорядоченности материалов.[57,125]

Помимо наличия графитоподобных доменов, в микроструктуре образцов были обнаружены микропоры (визуализированные при помощи ПЭМ в работах[91,122,127]), образованные в результате неупорядоченного сочленения наноразмерных доменов. Более детальное исследование пористой структуры неграфитизируемого углерода проводится методами адсорбции/десорбции газа для исследования открытых пор и методом МУРР для исследования изолированных от внешней среды пор. Из-за малых углов рассеяния МУРР обладает низкой разрешающей способностью по отношению к отдельным атомам и высокой — по отношению более крупным частицам. Коэффициент рассеяния частицей определяется суммарной электронной плотностью атомов в ней, поэтому присутствие в образце областей с заметно отличающейся электронной плотностью (например, закрытых микропор) будет отражено на дифракционном профиле МУРР.[148] Согласно модельным представлениям, закрытые поры в неграфитизируемом углероде представляют собой пространства между графитоподобными доменами или отдельными графеноподобными слоями в объеме материала. Пример кривой МУРР для неграфитизируемого углерода показан на рис. 3,*d*. Область графика зависимости интенсивности отражения от волнового вектора, описываемую как Q^{-4}, связывают с отражением рентгеновского излучения поверхностью графитоподобных частиц.[112] Поры неграфитизируемого углерода обуславливают появление на кривой выпуклых областей (детальная модель, интерпретирующая кривые МУРР для разупорядоченных углеродных материалов, представлена в работе[112]).

Для определения размеров пор неграфитизируемого углерода предложено несколько подходов.[63,130,132,149] Например, в работе[132] для анализа интенсивности отражения в выпуклой области используют зависимость Гинье (1):

$$I = N \cdot V^2 \cdot \exp\left(\frac{-Q^2 \cdot Rg^2}{3}\right) \quad (1)$$

где N — количество пор, V — объем пор и Rg — радиус инерции.

Диаметр пор (D_0) оценивается по формуле (2), коэффициент 3/5 вводится для учета несферической овалообразной[132] формы пор (см. рис. 3,*a*):

$$Rg = \sqrt{\frac{3}{5}} \cdot \left(\frac{D_0}{2}\right) \quad (2)$$

Размеры пор неграфитизируемого углерода, полученного из различных прекурсоров, варьируются от ~0.6 нм до ~4.5 нм. В работах[63,127,130,132] на основе данных МУРР показано, что с ростом температуры отжига происходит увеличение размеров пор. Одновременно при повышении температуры отжига от 700 до 1300°C наблюдается рост пикнометрической плотности образцов неграфитизируемого углерода от 1.727 до 2.105 г · см$^{-3}$ соответственно, хотя дальнейшее увеличение температуры приводит к снижению этого параметра до 1.392 г · см$^{-3}$ при 2000°C (для сравнения, пикнометрическая плотность графита составляет 2.26 г · см$^{-3}$). На основе анализа данных МУРР и определения скелетной (или эффективной) плотности (которая определяется совокупностью плотности каркаса и закрытыми порами) методом гелиевой пикнометрии предполагается, что это связано с увеличением объема закрытых пор при одновременном уменьшении их количества. Это объясняется формированием более крупных пор за счет слияния мелких.[127] Также, вероятно, закрытые поры могут формироваться за счет схлопывания открытых пор с ростом температуры отжига материала.[127]

Долю открытых пор в неграфитизируемом углероде определяют преимущественно методом газовой адсорбции/десорбции.[28,34,35,39,56–58,63,81,132,143,150–154] Для измерений удельной площади поверхности материала (отношение полной площади поверхности образца к его массе) и размеров пор величиной более 0.7 нм используется азот при 77.4 K,[40,127] для измерения пор менее 0.7 нм и учета их вклада в значение удельной площади поверхности используется CO_2, измерения проводятся при 273 K.[155] Измерения с использованием N_2 и CO_2 могут дополнять друг друга.[40,71,114] Причина отличий удельной площади поверхности для одного и того же образца неграфитизируемого углерода при адсорбции на нем разных газов связана с различными размерами их молекул,[114] а также с тем, что измерения при помощи CO_2 при более высоком давлении (до 10 кПа) позволяют учесть вклад пор размером менее 0.7 нм, которые недоступны для N_2, вследствие лучшей диффузии диоксида углерода.[40,151]

Выделяют не менее 5 типов изотерм адсорбции/десорбции газов, которые не подвергаются хемосорбции на поверхности исследуемых образцов (рис. 9). Изотерма I-го типа характерна для образцов, обладающих микропорами и относительно небольшой поверхностью, II-й и III-й тип характерны для макропористых и непористых объектов. IV-й и V-й типы наблюдаются для мезопористых образцов.[157] Выделяют также VI-й тип изотермы, характерной для непористых материалов.[158] IV-й и V-й типы изотерм могут иметь петлю гистерезиса, которая интерпретируется при анализе особенностей пор, например, их формы. Существует ряд теоретических подходов и моделей для анализа и вычисления параметров материала, которые детально рассматриваются в работах[156,158–160]. Для неграфитизируемого углерода получены различные изотермы в зависимости от прекурсоров, методов первичной обработки, температур отжига. Например, образцы из пробкового дерева характеризуются комбинацией изотерм I и II-го типов.[127] Материалы из арахисовой скорлупы и фенолформальдегидных смол имеют комбинированный I/IV-тип изотермы адсорбции.[39,62] IV-й тип характерен для неграфитизируемого углерода из полиакрилата натрия[52] и из некоторых растительных прекурсоров, например, трутовика.[117] Химическая обработка исходных биомасс соляной кислотой может привести к изменению изотермы адсорбции, например, I-го типа на II-ой для образцов из арганы, а, для камыша[116] и арахисовой скорлупы[121] — III-го на IV-й.

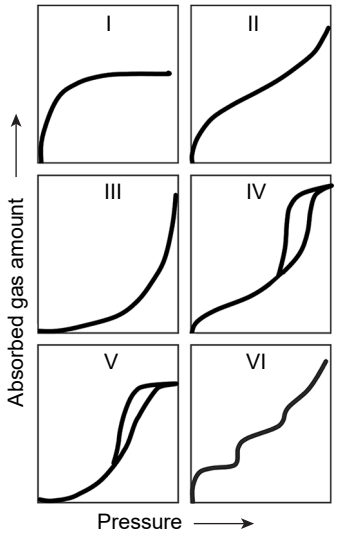

Рисунок 9. Изотермы адсорбции/десорбции газа на адсорбате (пояснения см. в тексте).[156]

Для описания изотерм и расчета удельной площади поверхности образцов в большинстве работ используется уравнение Брунауера, Эммета и Теллера (БЭТ).[3,34,35,39–41,56–58,64,114,116,122,129,154,161] Удельная площадь поверхности SSA_{BET} неграфитизируемых углеродов существенно варьируется в зависимости от прекурсоров и для разных исходных реагентов может составлять от ~1 м^2 · г$^{-1}$ (см.[132]) до ~2500 м^2 · г$^{-1}$ (см.[62]). Удельная площадь поверхности неграфитизируемых углеродов, полученных из сахаров, природных и синтетических полимеров, варьируется от нескольких десятков[34,161] до нескольких сотен м^2/г.[62]

В ряде работ[58,63,122,125,127] показано, что с увеличением температуры отжига от 800°C (см.[63,122,127]) до 1600°C (см.[125,127]) происходит уменьшение удельной площади поверхности образцов, что может быть связано со схлопыванием открытых пор.[127] Например, для неграфитизируемого углерода из фенолформальдегидной смолы SSA_{BET} уменьшается от 350 до 101 м^2 · г$^{-1}$ с ростом температуры отжига от 800 до 1500°C.[39] В работах[114,132] показано, что при более высоких температурах отжига удельная площадь поверхности перестает существенно уменьшаться и даже может немного возрастать. Кроме температуры отжига, существенное влияние на удельную площадь поверхности оказывает скорость продувки аргоном образцов в процессе их высокотемпературного отжига:[3] при увеличении скорости подачи Ar от 200 до 600 и 1000 см^3 · мин$^{-1}$ наблюдается уменьшение SSA_{BET} неграфитизируемого углерода из сахарозы с 670 до 120 и 11 м^2 · г$^{-1}$, соответственно. Это может быть обусловлено более быстрым удалением газообразных продуктов отжига, которые способны реагировать с углеродным материалом, активируя поверхность и увеличивая таким образом площадь поверхности образцов. Высокая скорость нагревания приводит к увеличению удельной площади

поверхности образцов неграфитизируемого углерода,[34] в то время как низкая скорость нагревания образцов способствует более эффективной десорбции газообразных продуктов с поверхности материала в процессе отжига и, таким образом, уменьшению порообразования.

4.4. Исследование дефектов

Основные виды дефектов неграфитизируемого углерода, которые способны существенно влиять на его электрохимические характеристики, — это оборванные связи на краях графитоподобных доменов, вакансии внутри графеноподобных слоев, гетероатомы, дефекты атомарной структуры (вследствие присутствия в материале sp^3-гибридизованных атомов) и т.д.

Оборванные связи исследовались в работе[130] методом спектроскопии ЭПР. Локализованные парамагнитные центры были отнесены к оборванным σ-связям атомов углерода на концах графитоподобных доменов и на поверхности открытых пор. На спектрах наблюдалось уширение пиков, что было объяснено наличием sp^3-гибридизованных атомов углерода в неграфитизируемом углероде, которые приводят к уширению энергетического зазора между валентной зоной и зоной проводимости. Методом ЭПР было установлено, что локализованные парамагнитные центры способны взаимодействовать с кислородом воздуха, что обуславливает различие на спектрах ЭПР, снятых на воздухе и в вакууме.

В работе[162] методом теории функционала плотности была рассчитана энергия образования вакансий в графеноподобном слое и показано, что энергетически наиболее выгодным является образование дивакансий — двух вакансий, расположенных в соседних узлах решетки (энергия образования моновакансии и дивакансии одинакова и составляет 8 эВ, следовательно, для удаления одного атома в первом случае требуется 8, а во втором — 4 эВ) (рис. 10,*a*). При образовании дивакансий в материале атомная сетка практически не подвергается изменениям. Согласно расчетам, помимо дивакансий наиболее энергетически выгодным является также образование дефектов Стоуна-Уэйлса. Они возникают за счет поворотов связей C−C на угол ~90° в гексагональной структуре (рис. 10,*b*), в результате чего в структуре появляются два пятиугольных и два семиугольных кольца (энергия их образования составляет 5 эВ), в то время как оборванные связи нестабильны в графеноподобных слоях.

Содержание дефектов в слое sp^2-гибридизованных атомов также можно определять на основе оценки интегральных площадей пиков на графике PDF.[138]

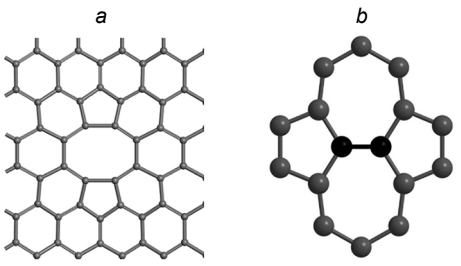

Рисунок 10. Схематичное изображение дефектов неграфитизируемого углерода: (*a*) дивакансий[163] и (*b*) дефектов Стоуна–Уэйлса.[164]

В работе[114] предлагается оценивать степень дефектности неграфитизируемого углерода β по данным КР-спектроскопии, как 1−α, где α — степень графитизации материала. Она уменьшается от 0.78 до 0.66 с ростом температуры отжига образцов неграфитизируемого от 800 до 2000°C[114] и от 0.76 до 0.65 с уменьшением скорости нагрева образцов от 5 до 0.5 град·мин$^{-1}$ (при отжиге при температуре 1300°C).[34]

Изучение дефектов в неграфитизируемом углероде проводят также по данным измерений площади активной поверхности, расчеты которой основаны на хемосорбции кислорода. Количество кислородсодержащих комплексов определяется масс-спектрометрическими методами по количеству выделяющихся газов CO и CO_2 при дегазации при 950°C.[3,165] Площадь активной поверхности зависит от дефектов, таких как вакансии и оборванные связи, а также присутствия гетероатомов, адсорбированных атомов и групп атомов и проч. В работе[71] показано, что при увеличении температуры отжига от 950 до 1250°C и уменьшении количества дефектов площадь активной поверхности неграфитизируемого углерода уменьшается с 23 до 1.1 м^2·г$^{-1}$, при бóльших температурах отжига дальнейшее уменьшение площади активной поверхности несущественно.

Обуславливающие величину площади активной поверхности дефекты в слоях и гетероатомымогут влиять на кулоновскую эффективность неграфитизируемого углерода на первом зарядно-разрядном цикле и на процесс формирования пассивирующих слоев вследствие разложения электролита. В работе[71] показано, что при снижении площади активной поверхности с ростом температуры отжига сначала наблюдается небольшой рост кулоновской эффективности на первом цикле для анодов в натрий-ионных полуячейках с ~50–60 до ~70–75%, а затем ее уменьшение. Механизм этих изменений требует дальнейшего детального исследования. Это может быть связано с влиянием других параметров материала, которые также определяются температурой отжига, например, с уменьшением объема открытых пор, количество которых влияет на доступность поверхности материала для разложения электролита. Также дефекты и гетероатомы могут влиять на электрохимическую емкость материала. Например, группы (C=O) могут обеспечивать реакционный путь для обратимой интеркаляции ионов Na, K и Li с образованием (C–O Na/K/Li).[166]

5. Электрохимические свойства неграфитизируемого углерода

Бóльшая часть прикладных и фундаментальных исследований, а также обзорных публикаций, посвящена электрохимическим свойствам неграфитизируемого углерода в НИА, существенно меньшая — в КИА. Что касается ЛИА, то практический интерес к данному материалу в этой системе сегодня не слишком высок во многом по причине более привлекательных свойств графита, хотя нередко отмечается способность работы неграфитизируемого углерода в ЛИА при более высоких плотностях тока и низких температурах.

Многообразие прекурсоров и условий синтеза, о котором упомянуто выше, значительно усложняет сравнение электрохимических характеристик неграфитизируемых углеродов. В обзоре Bommier и сотр.[30] проведен статистический анализ электрохимических характеристик для различных углеродных материалов в зависимости от типа материала (графит, графитизируемый углерод, различные образцы неграфитизируемого углерода и т.д.), плотности

тока заряда/разряда и других параметров процесса циклирования и выдвинуто предположение о существовании предела электрохимической емкости, которую можно достичь для неграфитизируемого углерода в НИА. Теоретические расчеты показали, что теоретическая емкость неграфитизируемого углерода находится в пределах 300–400 мА · ч · г$^{-1}$ для НИА.[167] Значения емкости около 300 мА · ч · г$^{-1}$ и выше были достигнуты на практике для образцов неграфитизируемого углерода, полученных из различных прекурсоров: сахарозы,[74,130,168] целлюлозы,[35,169] фенол-формальдегидной смолы,[42,134] продуктов биомассы.[170] В публикациях сообщают и о более высоких емкостях (выше 400 мА · ч · г$^{-1}$) для образцов неграфитизируемого углерода, при этом у материалов с такими электрохимическими характеристиками наблюдается высокая микропористость. Электрохимические свойства в НИА различных образцов неграфитизируемого углерода будут рассмотрены в табл. 1.

Ниже будут рассмотрены основные факторы, влияющие на электрохимические характеристики материалов на основе неграфитизируемого углерода, а также механизмы, лежа-

Таблица 1. Сравнительная характеристика методов синтеза из различных прекурсоров и электрохимических характеристик образцов неграфитизируемого углерода как анодного материала для НИА.

Метод синтеза			Характеристика натрий-ионных полуячеек				
			Анодный материал				
прекурсор	способ предобработки	температура отжига, °C	удельная площадь поверхности, м^2 · г$^{-1}$	разрядная емкость, мА · ч · г$^{-1}$ (плотность тока, мА · г$^{-1}$) на 1 цикле	кулоновская эффективность на 1 цикле, %	Электролит	Ссылки
Глюкоза	Карамелизация на воздухе при 200°C	1300°C в токе аргона	<1	300 (25)	89	1 M $NaPF_6$ ЭК : ДЭК 1 : 1	81
Глюкоза	Гидротермальная карбонизация при 230°C, фильтрация и осушка твердого осадка	1500°C в токе азота	11	293 (30)	85	1 M $NaPF_6$ ЭК : ДМК 1 : 1	86
		1700°C в токе азота	7	190 (30)	96		
Сахароза	Гидротермальная карбонизация при 180°C, фильтрация и осушка твердого осадка	1300°C в токе аргона	1.74	361 (20)	86	1 M $NaClO_4$ ЭК : ДМК 1 : 1	34
Целлюлоза	Нагрев при 275°C на воздухе	1300°C в токе аргона	506	353 (25)	94	1 M $NaPF_6$ ПК	35
Целлюлоза	Гидротермальная карбонизация при 200°C, отделение супернатанта и осушка	1300°C в токе азота	10	302 (30)	91	1 M $NaClO_4$ ЭК : ДМК 1 : 1	77
Пек	Предобработка при 300°C на воздухе	1400°C в токе аргона	–	300.6 (30)	88.6	1 M $NaPF_6$ ЭК : ДМК 1 : 1	37
Фенол-формальдегидная смола	Синтез смолы (резол, формалин, малеиновая кислота), отжиг при 800°C в токе аргона	1500°C в токе аргона	84.6	386 (10)	85	1 M $NaPF_6$ ЭК : ДЭК 1 : 1	42
Смола	Синтез смолы (флороглюцин, глиоксиловая кислота, триэтилендиамин) при комнатной температуре, выделение и осушка твердого осадка	1500°C в токе аргона	3.5	294 (~7)	92	1 M $NaPF_6$ ЭК : ДМК 1 : 1	153
Резорцино-формальдегидная смола	Синтез смолы (резорцин, формальдегид) при 40°C	1600°C в токе аргона	3.8	350 (20)	92	0.8 M $NaClO_4$ ЭК : ДМК 1 : 1	171
Эпоксидная смола	Синтез смолы (новолачная смола и малеиновый ангидрид) при 180°C, отжиг в токе аргона при 500°C	1800°C в токе аргона	1.43	480.3 (50)	84.6	1M $NaPF_6$ ДМЭ	38
Глюконат магния + глюкоза	Предварительный отжиг смеси при 600°C, обработка соляной кислотой, сушка твердого остатка	1500°C в токе аргона	681	478 (25)	88	1 M $NaPF_6$ ЭК : ДЭК 1 : 1	92

Таблица 1 (окончание).

Метод синтеза			Характеристика натрий-ионных полуячеек				
			Анодный материал				
прекурсор	способ предобработки	температура отжига, °C	удельная площадь поверхности, $м^2 \cdot г^{-1}$	разрядная емкость, $мА \cdot ч \cdot г^{-1}$ (плотность тока, $мА \cdot г^{-1}$) на 1 цикле	кулоновская эффективность на 1 цикле, %	Электролит	Ссылки
Борщевик Сосновского	Нагрев при 200°C на воздухе, обработка соляной кислотой	1300°C в токе аргона	7	221 (25)	87	1 M $NaPF_6$ ЭК : ДЭК 1 : 1	69
Скорлупа фундука	Промывка соляной кислотой	1400°C в токе аргона	–	342 (20)	91.2	1 M $NaPF_6$ ЭК : ДМК 1 : 1	84
Сахароза, мембрана яичной скорлупы, графит	Мембрана яичной скорлупы, спрессованная между пластинами из спрессованного графита	1300°C в токе аргона	–	310 (20)	89	1 M $NaClO_4$ ЭК : ДЭК 1 : 1	172
	Гидротермальная карбонизация сахарозы при 180°C, затем твердый продукт в смеси с порошком графита спрессован между графитовыми блоками		–	301 (20)	91		
Мембрана яичной скорлупы, графит	Яичная мембрана, спрессованная между пластинами из спрессованного графита, предобработка при 380°C в течение 36 часов	1300°C в токе аргона	3.61	321.7 (20)	99.5	1 M $NaClO_4$ ЭК : ДМК 1 : 1	173

щие в основе электрохимических реакций этого материала с катионами щелочных металлов.

5.1. Кулоновская эффективность неграфитизируемого углерода

Кулоновская эффективность первого зарядно-разрядного цикла анодного материала — крайне важный параметр, который определяет соотношение масс основных компонентов (катода, анода и электролита) в металл-ионных аккумуляторах. Она определяется интенсивностью необратимых процессов, в первую очередь — образования пассивирующего слоя (в англоязычной литературе SEI — Solid Electrolyte Interphase), в результате которого часть ионов исключается из процесса циклирования. Появление SEI связано с электрохимическим разложением электролита, которое приводит к образованию сложной смеси органических и неорганических соединений на поверхности анодного материала. Состав, толщина, проводимость и химическая стабильность пассивирующего слоя зависят от состава электролита. Такой слой защищает электролит и материал анода от деградации и, таким образом, влияет на стабильность циклирования.

Низкая кулоновская эффективность первого цикла значительно усложняет производство аккумуляторов: производители вынуждены использовать избыток катодной массы по отношению к анодной.[174] В качестве другого метода компенсации необратимой емкости предлагается использование так называемой «жертвенной» соли (в англоязычной литературе sacrificial salt) — специальной добавки к катодному материалу, восполняющей недостаток катионов щелочного металла после первого заряда.[175,176] Также углеродный электрод могут подвергнуть предварительному электрохимическому циклированию в полуячейке с металлическим противоэлектродом. Для натрий-ионных систем известны способы химического «предварительного натрирования» анодов путем их контакта с металлическим натрием или его солями[177–179] для дальнейшей сборки с ними полных ячеек.[180] Впрочем, применение последних двух методов в реальном производстве батарей требует решения серьезных технологических и инженерных задач из-за сложности производимых операций в промышленном масштабе.

Для калий-ионных систем также известны способы химического «предварительного калирования». Предварительное калирование осуществляется электрохимическим предварительным циклированием анодных материалов в калий-ионной полуячейке и дальнейшей сборкой полных ячеек с обработанным таким образом электродом. В работе[181] предложен метод обработки готовых электродов смесью растворенных в органическом растворителе нафталина и калия. Однако эти методы на сегодняшний не получили развития для масштабного производства.

Основные факторы, влияющие на кулоновскую эффективность неграфитизируемого углерода для металл-ионных аккумуляторов, включают:

1) состав анодной композиции (который обычно включает связующее и различные электропроводящие добавки, например, сажу);

2) состав электролита;

3) особенности материала (удельная площадь поверхности, дефектность, наличие и тип гетероатомов).

5.1.1. Кулоновская эффективность неграфитизируемого углерода в НИА

Для электродов на основе неграфитизируемого углерода в натрий-ионных электрохимических системах кулоновская эффективность на первом цикле может варьироваться в большом диапазоне значений. В ряде работ сообщалось о повышении кулоновской эффективности на первом цикле для электродов на основе неграфитизируемого углерода в натрий-ионных системах при использовании материалов с удельной площадью поверхности менее 10 $м^2 \cdot г^{-1}$.[34,182]

Влияние на кулоновскую эффективность первого цикла состава анодной композиции в НИА изучалось в ряде работ.[134,135,171,183–185] В работе[186] показано, что изготовление электродов на основе неграфитизируемого углерода без добавки ацетиленовой сажи позволяет избежать разложения электролита на развитой поверхности этой электропроводящей добавки, в связи с чем аноды демонстрируют более высокую кулоновскую эффективность на первом цикле. В работах[184,185] сообщается о создании и оптимизации проводящего углеродного покрытия на частицах неграфитизируемого углерода — такие композиты демонстрируют кулоновские эффективности на первом цикле выше 70%. Это связывают с тем, что специальное проводящее покрытие позволяет уменьшить удельную площадь поверхности материала (с 95 до 70 $м^2 \cdot г^{-1}$ для покрытого образца).[184] Помимо этого, высокие значения кулоновской эффективности демонстрируют электроды, полученные без металлической подложки в виде готовой углеродной пленки без полимерного связующего.[171,183] Влияние на кулоновскую эффективность метода изготовления такого «монолитного» электрода из неграфитизируемого углерода авторы объясняют отсутствием существенного измельчения компонентов электродной смеси,[134,187] в то время как при приготовлении традиционной электродной пасты возможно увеличение удельной поверхности материала из-за активного измельчения ее компонентов. При этом авторами работы[81] было показано, что даже после помола неграфитизируемый углерод с монолитоподобной морфологией (в ходе синтеза образуется монолитный углеродный стержень, преобразование которого в порошок требует дополнительного помола) сохраняет высокую кулоновскую эффективность около 89%. В некоторых работах авторы продемонстрировали значительное увеличение кулоновской эффективности — до 99.5% — благодаря использованию графитовой пластины в качестве подложки для синтеза неграфитизируемого углерода.[172,173]

Состав электролита — соли и растворители — определяет состав пассивирующего слоя, который образуется в ходе разложения электролита на поверхности неграфитизируемого углерода.

Основными электролитами для неграфитизируемых углеродных анодных материалов являются растворы солей в неводных органических растворителях, например, алкилкарбонатах и простых эфирах[186,188,189] Для натрий-ионных систем в качестве солей используют перхлорат ($NaClO_4$), гексафторфосфат ($NaPF_6$) или бис(трифтор)сульфонилимид натрия ($NaN(CF_3SO_2)_2$, NaTFSI), бис(трифтор)сульфониламид натрия ($NaN(SO_2F)_2$) и другие соли. Среди органических алкилкарбонатов стандартными растворителями для солей являются этиленкарбонат (ЭК), пропиленкарбонат (ПК) и их бинарные смеси, а также бинарные смеси ЭК с диэтилкарбонатом (ДЭК) и диметилкарбонатом (ДМК) и другие сочетания. В качестве органических эфиров наиболее востребован класс глимов — диметиловых эфиров этиленгликолей с общей формулой $CH_3O(C_2H_4O)_nCH_3$ ($n = 1–4$).

Авторы работ[190,191] изучали электрохимические свойства неграфитизируемого углерода в электролитах на основе двух упомянутых выше классов растворителей — сложных (ЭК, ПК, ДЭК, ДМК) и простых эфиров (глимы). Использование глимов позволяет улучшить циклируемость и повысить кулоновскую эффективность, что связано с образованием более тонкого и стабильного пассивирующего слоя (который в работах называют «псевдоSEI»). При этом сообщалось, что при использовании глимов для неграфитизируемого углерода характерно явление «соинтеркаляции», то есть внедрение в межслоевое пространство ионов натрия, окруженных сольватной оболочкой.[192]

В ряде исследований сообщалось о благоприятном влиянии на образующийся пассивирующий слой такой добавки, как фторэтиленкарбонат (ФЭК), которая уменьшала деградацию анодных материалов в ходе циклирования как в натрий-ионных полуячейках, так и в полных натрий-ионных ячейках. Однако в некоторых работах отмечалось отрицательное влияние этой добавки на электрохимические свойства неграфитизируемого углерода.[168,193] Наблюдаемый негативный эффект может быть связан с образованием менее электропроводящего пассивирующего слоя при добавке ФЭК к электролиту.

Одна из причин, по которой затруднительно анализировать и систематизировать сведения об электролитах, заключается в отсутствии доступного коммерческого электролита, который можно принять за эталон. Разное качество соли, в первую очередь $NaPF_6$, как отмечалось авторами работы,[194] и разная чистота растворителя значительно сказываются на свойствах готового электролита. Использование соли $NaClO_4$ ограничено ее термической неустойчивостью, а NaTFSI — способностью к взаимодействию с алюминиевым токосъемником.[188]

Помимо использования различных добавок в электролит, его свойства можно менять путем варьирования соотношения соль : растворитель. Так, использование вместо стандартных 1M растворов солей ($NaPF_6$, NaFSA) как растворов средних концентраций (2.5–3 M), так и высококонцентрированных (>3 M) растворов позволяет улучшить кулоновскую эффективность анодов на основе неграфтизируемого углерода в НИА, а именно было показано, что увеличение концентрации растворов способствует образованию более стабильного пассивирующего слоя.[195–197]

Стоит отметить работы, где в числе менее распространенных солей и растворителей были использованы тетрафенилборат натрия, что позволило повысить кулоновскую эффективность до 95%),[198] бис(оксалато)борат натрия в триэтилфосфате с высокой устойчивостью электролита к термическому разложению[199,200] Способность работать при высоких плотностях тока (заряд за 5 мин) продемонстрировала система с твердым электролитом на основе карборана натрия $Na(CB_9H_{10})_{0.7}(CB_{11}H_{12})_{0.3}$.[201]

Состав электролита оказывает значительное влияние и на циклируемость неграфитизириуемого углерода в полных ячейках. Так, в работе[202] полная ячейка из катода на основе $Na_3V_2(PO_4)_2F_3$ и неграфитизируемого углерода в качестве анода демонстрирует сохранение 80% от первоначальной емкости после циклирования в течение 12 месяцев в электролите на основе 1.5 M $NaPF_6$ в этиленкарбонате. Авторы отмечают, что использование электролитов на основе циклических карбонатов более предпочтительно для сохранения емкости при длительном циклировании. В другой работе[203]

для улучшения циклирования использовали набор добавок в электролит на основе карбонатов (виниленкарбонат, 1,3-пропансультон, сукцинонитрил, натрий дифторо(оксалато)борат), что позволило получить степень сохранения емкости 89% от первоначальной после 60 циклов при 55°C.

5.1.2. Кулоновская эффективность неграфитизируемого углерода в КИА

По сравнению с кулоновской эффективностью на первом цикле анодов из неграфитизируемого углерода в НИА, кулоновская эффективность в КИА существенно ниже.

Аналогично НИА электролиты КИА обычно изготавливают из органических растворителей (алкилкарбонаты или простые эфиры) и солей калия. В качестве последних используют гексафторфосфат (KPF_6) или бис(трифтор)сульфонилимид калия ($KN(CF_3SO_2)_2$, KTFSI).[194]

Кулоновская эффективность отрицательных электродов в таких электролитах, как правило, составляет 40–65%.[204–209] В работе[205] изучено влияние концентрации KPF_6 в диметиловом эфире диэтиленгликоля (диглима) на электрохимические характеристики анодов на основе неграфитизируемого углерода. Показано, что с ростом концентрации соли от 1 до 2.5 М кулоновская эффективность возрастает от 70 до 77%. В работе[206] проведено сравнение двух растворов электролитов, содержащих 1 М KPF_6: на основе диметоксиэтана и на основе смеси ЭК и ДЭК. В первом случае кулоновская эффективность составила 77.3%, во втором — менее 50%. Кроме того, в электролите на основе диметоксиэтана наблюдается более высокая емкость и стабильное длительное циклирование, а также способность работать при высоких плотностях тока. Так, в электролите на основе диметоксиэтана при плотности тока, обеспечивающей заряд или разряд за 3 минуты (обозначается как 20C) емкость неграфитизируемого углерода составила 112 мА · ч · г$^{-1}$, а в смеси этиленкарбоната и диэтилкарбоната — 11.9 мА · ч · г$^{-1}$.

Что касается солей для электролитов, то в работе[207] кулоновская эффективность анодов на основе неграфитизируемого углерода в калий-ионных полуячейках с электролитом на основе диметоксиэтана в случае 1 М KPF_6 составила 76.3%, а в случае 1 М KTFSI — 44.8%. Однако в растворах алкилкарбонатов она близка для обеих солей — немного больше 50%.

Таким образом, в качестве общей тенденции можно отметить более высокую кулоновскую эффективность в электролитах на основе простых эфиров.

5.2. Емкость и рабочий потенциал анодов на основе неграфитизируемого углерода

Емкость и рабочий потенциал анодов, как правило, определяют по данным их гальваностатического циклирования в полуячейках, где противоэлектродом выступает электрод из щелочного металла как «бесконечный» источник соответствующих ионов.

5.2.1. Емкость и рабочий потенциал анодов на основе неграфитизируемого углерода в НИА

Типичную зарядную кривую для неграфитизируемого углерода в полуячейке с натриевым противоэлектродом можно разделить на два наиболее различимых участка — наклонный участок до ~100 мВ отн. Na/Na^+ и последующий более пологий участок (в литературе обозначается как плато, квази-плато или псевдоплато) от ~100 до 0 мВ (рис. 11,*a*). Величины емкостей, которые приходятся на оба участка, как правило, анализируются с точки зрения влияния на них характеристик материала: межплоскостного расстояния d_{002}, упорядоченности, площади удельной поверхности, пористости, дефектов и присутствия и состава гетероатомов (например, O, N).

Межслоевое расстояние является одним из ключевых параметров при исследовании механизмов электрохимической обратимой интеркаляции ионов металлов в микроструктуру материала. Для натрий-ионных электрохимических систем происходит увеличение области плато и уменьшение наклонной области на гальваностатических кривых при уменьшении расстояния d_{002} и увеличении латеральных размеров графитоподобных доменов, наблюдаемых при росте температуры отжига образцов, то есть при большей степени графитизации материала. Как уже упоминалось, в натрий-ионных полуячейках максимальная емкость анодов на основе неграфитизируемого углерода наблюдается для материалов, полученных при отжиге при 1300–1500°C. Увеличение температуры отжига выше этих значений ведет к снижению емкости анодов. Это может быть связано с повышением степени графитизации и ро-

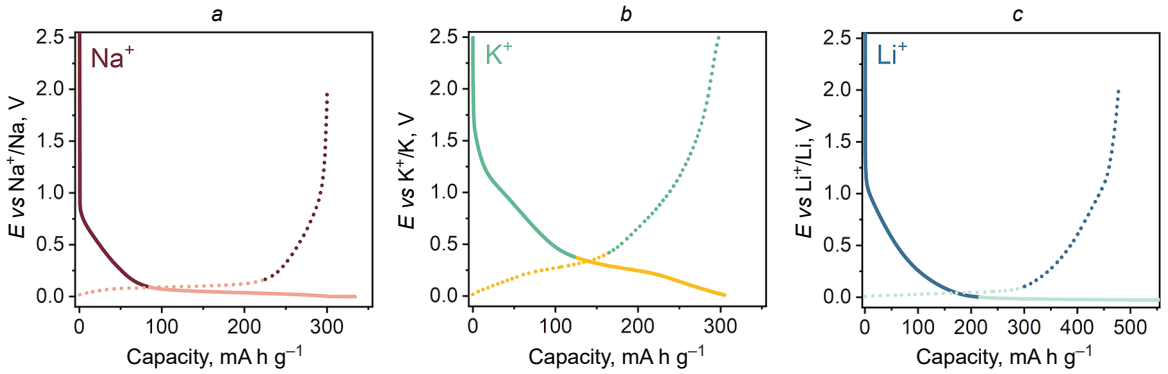

Рисунок 11. Типичные гальваностатические кривые неграфитизируемого углерода в электрохимической полуячейке против металлического (*a*) натрия, (*b*) калия, (*c*) лития (рисунок выполнен авторами на основании публикаций[73,81,130]). Зарядная кривая обозначена сплошной линией, штрихом — разрядная. Разделение зарядной и разрядной кривой на два цвета позволяет объяснить разделение электрохимических кривых на два участка (наклонный и плато), описанных в тексте.

стом размеров графитоподобных доменов (как уже упоминалось, обратимая интеркаляция ионов натрия в графит затруднена — в отличие от ионов лития или калия).

Важной задачей является установление взаимосвязи пористости и размеров пор материала с его ключевыми электрохимическими свойствами: емкостью и кулоновской эффективностью. Среди основных параметров материала, определяющих его емкость, выделяют размер и количество закрытых микропор. Предполагается, что ионы металла способны обратимо заполнять микропоры неграфитизируемого углерода в результате диффузии между углеродными слоями. При росте температуры отжига с увеличением размеров пор, определенных методом МУРР, наблюдается увеличение емкости материала в натрий-ионных полуячейках,[35,63,127,132] при этом отмечается рост емкости на участке плато гальваностатической кривой заряда/разряда.[130]

Для натрий-ионных систем опубликованы зарядно-разрядные кривые, представляющие собой только наклонный участок вплоть до 0 В.[8,61,62] Образцы углеродных материалов, исследованные в этих работах, отличаются высокой удельной площадью поверхности (выше 1430 $м^2 \cdot г^{-1}$).[62] Предполагается, что в этом случае катионы натрия взаимодействуют не с внутренним объемом материала, а исключительно с дефектами и гетероатомами на его поверхности. Зарядная кривая в таких случаях аналогична зарядной кривой графитизируемого углерода, для которого интеркаляционный механизм взаимодействия ионов натрия с материалом ставится под сомнение некоторыми авторами.[30,185] Впрочем стоит отметить, что возможность графитизации материала в работах проверяется достаточно редко, поэтому не всегда можно однозначно понять, какой тип углерода — графитизируемый или неграфитизируемый — был исследован авторами.

Неграфитизируемые углеродные материалы демонстрируют способность к длительному циклированию. В ряде работ сообщалось о сохранении более 93% емкости для 1000 циклов заряда-разряда при плотности тока 0.2 $А \cdot г^{-1}$ (см.[208]) и 73% от первоначальной емкости для 10 000 циклов при 2 $А \cdot г^{-1}$ (см.[209]).

5.2.2. Емкость и рабочий потенциал анодов на основе неграфитизируемого углерода в КИА

В калий-ионных системах также выделяют два участка на гальваностатических зарядно-разрядных кривых: наклонную область выше 0.4 В отн. K/K^+ и область плато или квази-плато ниже этих значений.[119,135,166] Другие авторы, например, Kubota и др.,[130] выделяют три наклонных области (рис. 12) в диапазонах 0.002–0.2, 0.2–0.7, 0.7–2.0 В отн. K^+/K.

Влияние условий синтеза и микроструктуры неграфитизируемого углерода на соотношение емкостей на этих участках было исследовано в ряде работ. Так, в работах[35,42] показано, что повышение температуры отжига в ходе синтеза неграфитизируемого углерода от 1100 до 1500°C влечет за собой рост удельной емкости анодного материала на всех участках зарядно-разрядной кривой. В работе[130] показано, что удельная емкость во всем диапазоне потенциалов анодов на основе образцов неграфитизируемого углерода, отожженных при температурах от 700 до 2000°C, существенно не меняется, но наблюдаются различные тенденции на отдельных участках гальваностатической кривой. Так, емкость в диапазоне потенциалов 0.7–2.0 В существенно снижается, а емкость на участке 0.2–0.7 В возрастает. Емкость участка кривой в диапазоне потенциалов 0.002–0.2 В существенно меньше, чем в других диапазонах потенциалов, и ее максимальная величина составляет 47 $мА \cdot ч \cdot г^{-1}$ для материала, отожженного при 1800°C. Авторы предполагают, что емкость образцов, отожженных при низких температурах (700–900°C), связана преимущественно с внедрением катионов калия в пространство между дефектными графеноподобными слоями с большим расстоянием d_{002}.

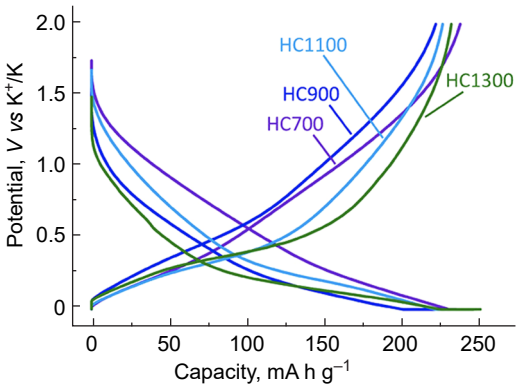

Рисунок 12. Гальваностатические кривые образцов неграфитизируемого углерода, отожженных при различных тепературах.[130]

В ряде работ, посвященных КИА, исследуются материалы, полученные из различных биомасс.[120,143,210] Например, в работе[120] емкость анодного материала на основе неграфитизируемого углерода из листьев початка кукурузы составила около 230 $мА \cdot ч \cdot г^{-1}$, при этом после 100 циклов сохраняется 89.1% от изначальной емкости — порядка 205 $мА \cdot ч \cdot г^{-1}$. Особенностью различных биомасс является наличие гетероатомов естественного происхождения в неграфитизируемом углероде; направленное изучение таких допантов проводили в работах[108,111,166,211]. Анализ публикаций, посвященных допированию углерода, не позволяет говорить о существенном увеличении емкости или кулоновской эффективности на первом цикле для таких анодных материалов. Кроме того, в работах[108,211] на гальваностатических кривых практически не наблюдается области квази-плато при низких потенциалах. Наблюдаемое в этих работах превалирование псевдоемкостных, процессов взаимодействия неграфитизируемого углерода и катионов калия связывают с увеличением количества дефектов и межслоевого пространства в углероде. С другой стороны, авторы работ[108,111,166,211] отмечают, что при допировании углерода гетероатомами улучшается сохранение емкости при длительном циклировании и повышение емкости анодов при больших плотностях тока.

5.2.3. Емкость и рабочий потенциал анодов на основе неграфитизируемого углерода в ЛИА

Интерес представляют и свойства неграфитизируемого углерода как анода в ЛИА. Благодаря более широкому межслоевому расстоянию по сравнению с графитом ожидается более быстрая диффузия ионов лития и, соответственно, способность работать на высоких плотностях тока.[212] Также микроструктура неграфитизируемого углерода позволяет дополнительно запасать ионы лития в закрытых микропорах ниже 0 В отн. Li/Li^+ (см. рис. 11,*c*).[212–214] Именно поэтому в некоторых исследованиях неграфитизируемый углерод рассматривают как более безопасную и высокоем-

кую альтернативу графиту для нового поколения литий-ионных аккумуляторов.[215–218]

Неграфитизируемый углерод в ЛИА демонстрирует способность работать при более высоких плотностях тока, чем графит. Так, в работе[218] прототип ЛИА на основе катодного материала $LiNi_{0.6}Mn_{0.2}Co_{0.2}O_2$ и анодного материала — неграфитизируемого углерода стабильно циклировался при плотности тока, обеспечивающей заряд или разряд за 20 мин (обозначается как 3C). При этом в случае с НИА и КИА стабильное циклирование обычно наблюдается при плотностях тока, обеспечивающих заряд или разряд за 1 ч (обозначаются как 1C). В работе[219] было показано, что повышение плотности тока выше 1C в прототипах НИА приводит к осаждению металлического натрия.

Помимо изучения взаимосвязей соотношения емкостей наклонного участка и плато с условиями синтеза и характеристиками материала, актуальность сохраняет и проблема определения механизмов электрохимических процессов, протекающих в ходе зарядно-разрядного циклирования. Учитывая всю сложность исследуемого объекта, эти механизмы до сих пор являются предметом оживленных дискуссий.

5.3. Модели механизмов взаимодействия неграфитизируемого углерода с ионами щелочных металлов в электрохимических ячейках

На основе имеющихся экспериментальных данных можно выделить основные реакционные пути для взаимодействия с катионами щелочных металлов:

1) взаимодействие с дефектами и гетероатомами;
2) интеркаляцию ионов в межслоевое пространство;
3) заполнение атомами металла открытых и закрытых микропор, в которых может наблюдаться образование металлических кластеров.

5.3.1. Модели механизмов для НИА

Впервые исследование неграфитизируемого углеродного материала в качестве анодного материала для НИА было проведено Stevens и Dahn в 2000 г. Материал на основе *D*-глюкозы продемонстрировал емкость 300 мА · ч · г$^{-1}$.[220] Авторы статьи предложили модель двухстадийного механизма, по которому протекает внедрение катионов натрия в микроструктуру неграфитизируемого углерода. По мнению авторов, в ходе заряда/разряда протекает два процесса, каждому из которых соответствует свой участок гальваностатической кривой.[217] На наклонном участке (выше 100 мВ) авторы с помощью *in situ* порошковой дифракции зафиксировали смещение рефлекса, соответствующего плоскости (002), в сторону меньших углов. Было выдвинуто предположение, что на этом участке происходит интеркаляция ионов металла в межслоевое пространство. Согласно модели авторов, вслед за интеркаляцией — на участке от 100 до 0 мВ отн. Na/Na^+ — происходит высаживание металлического натрия в порах углеродного материала. Такая модель получила название «карточный домик» («fallen cards») или «интеркаляция — заполнение» (см. рис. 13,*a*); именно ее придерживается большинство авторов, исследующих электрохимические свойства неграфитизируемого углерода (см., например,[15]). Схожий механизм взаимодействия неграфитизируемого углерода с катионами щелочных металлов был предложен и в работах другой группы ученых.[221] Для этого исследования электроды из неграфитизируемого углерода были заряжены до разной степени (ряд «точек» на гальваностатической кривой) в полуячейке против металлического натрия и изучены с помощью порошковой РД, МУРР и спектроскопии КР. Комбинация данных методов показала, что на наклонном участке изменение положения линии G на спектрах КР вкупе со сдвигом рефлекса (002) в сторону меньших углов связаны с интеркаляцией ионов натрия в межслоевое пространство неграфитизируемого углерода. Процессы, происходящие на участке плато, интерпретировали с помощью кривых МУРР, а именно, падение интенсивности в области 0.03 – 0.07 Å^{-1} связали с заполнением ионами натрия нанопор неграфитизируемого углерода.

В связи с возросшим вниманием к НИА исследования механизмов взаимодействия неграфитизируемого углерода с катионами щелочных металлов получили в последнее время новый импульс. Механизм «интеркаляция – заполнение»

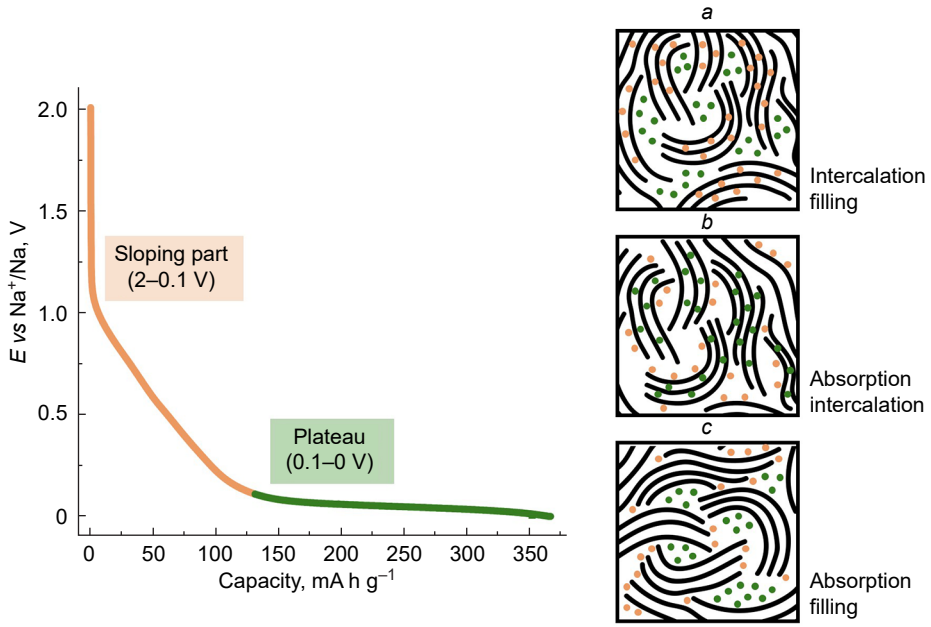

Рисунок 13. Модели двухстадийного механизма электрохимического взаимодействия ионов натрия с неграфитизируемым углеродным анодным материалом: (*a*) «интеркаляция – заполнение»; (*b*) «адсорбция – интеркаляция»; (*c*) «адсорбция – заполнение». Рисунок выполнен авторами на основании публикаций[71,221–226].

обрел ряд дополнений и критических замечаний, в частности, из-за участка кривой ниже 100 мВ, который преимущественно связывали с осаждением кластеров металлического натрия внутри микропор. Этот вопрос исследовали с помощью спектроскопии ЯМР на ядрах ^{23}Na. В работах[222–223] не наблюдалось образования металлических кластеров, хотя и было отмечено, что ионы натрия занимают как минимум две разные по энергии позиции.

В 2012 г. Cao и соавт.[224] предложили новую модель двухстадийного механизма «адсорбция–интеркаляция» (рис. 13,*b*). По мнению авторов, исходя из данных циклической вольтамперометрии, наклонный участок зарядной кривой соответствует реакции взаимодействия катионов натрия с поверхностью графитоподобных доменов. После этого ионы натрия внедряются в межслоевое пространство неграфитизируемого углерода благодаря широкому расстоянию между слоями.

Впоследствии модель «адсорбция–интеркаляция» была подтверждена с помощью порошковой РД в режиме *ex situ* в работе[225], в которой было показано, что смещение рефлекса, соответсвующего отражению 002 структуты графита, происходит в области потенциалов ниже 0.2 В, при этом межплоскостное расстояние увеличивается от 3.96 до 4.16 Å при заряде на этом участке. В исследовании[138] эта модель была дополнена предположением о третьей стадии механизма взаимодействия ионов натрия с неграфитизируемым углеродом при потенциалах, близких к 0 В отн. Na/Na^+. Авторы отметили, что на участке плато коэффициент диффузии ионов натрия достигал минимума при потенциале 0.05 В, а при уменьшении потенциала наблюдался значительный его рост. На основании этого был сделан вывод, что в диапазоне от 0.05 до –0.02 В происходит осаждение металлического натрия, чему соответствовал третий, более наклонный участок гальваностатической кривой.

Опираясь на вышеуказанные модели, Zhang и соавт.[71] разделили материалы неграфитизируемого углерода на три группы в зависимости от характера гальваностатической кривой в НИА и физических характеристик материалов, которые в свою очередь зависят от температуры отжига. У материалов первой группы, полученных при температурах ниже 950°C, на механизм накопления энергии значительно влияют присутствующие кислородные и азотные функциональные группы, а также сильная разупорядоченность материала. Ионы натрия способны как обратимо, так и необратимо взаимодействовать с функциональными группами неграфитизируемого углерода, полученного при температурах ниже 950°C. У материалов второй группы, полученных при температурах отжига от 950 до 1550°C, гальваностатическая кривая в натрий-ионных системах делится на два участка. Механизм запасания, соответствующий наклонному участку, по мнению авторов, связан с взаимодействием ионов натрия с дефектными участками в присутствующих графитоподобных доменах. Запасание энергии на участке плато происходит с заполнением закрытых микропор материала ионами натрия. Для материалов третьей группы, синтез которых осуществляется при температурах от 1550 до 2200°C, наклонного участка не наблюдается. При этом по данным порошковой РД, полученным в режиме *in situ*, не было обнаружено сдвигов рефлекса (002), в связи с чем авторы поставили под сомнение идею об интеркаляции ионов натрия в межслоевое пространство графитоподобных доменов. На основе этих данных предложена третья модель двухстадийного механизма «адсорбция–заполнение» (рис. 13,*c*). По мнению авторов работы[125] данную модель подтверждают результаты исследования методом ПЭМ материала неграфитизируемого углерода, заряженного до 0 В. Авторы не обнаружили изменение расстояния между графеноподобными слоями, но обнаружили рефлекс металлического натрия.

Подтверждением того, что наклонный участок зарядно-разрядной электрохимической кривой связан с процессами хемо- или адсорбции ионов натрия на поверхности углеродных частиц, является исчезновение участка плато и сохранение только наклонного участка на гальваностатической кривой при увеличении удельной площади поверхности и образовании большого количества открытых для электролита микропор плато, установленные для неграфитизируемого углерода при его обработке CO_2.[74,227] Также изменение электрохимических характеристик (увеличение длины различных участков электрохимической кривой) демонстрируют образцы неграфитизируемого углерода, допированные атомами бора, фосфора и серы.[102] Авторы отмечают, что допирование неграфитизируемого углерода этими гетероатомами увеличивает емкость наклонного участка кривой. При этом для B-допированного углерода наблюдается самая большая емкость. Такое влияние гетероатомов на емкость связывают с тем, что их присутствие способно расширять расстояние между графитовыми слоями (в случае с S и P) и создавать больше дефектов в микроструктуре (N-, O- и B-допирование).[228]

Электрохимические процессы на участке плато гальваностатической кривой от 0.1 до 0 В в натрий-ионных системах также являются предметом многочисленных дискуссий. Он является наиболее важным для НИА, поскольку его протяженность определяет энергоемкость аккумулятора. Природу процессов, происходящих на аноде при потенциалах, близких к 0 В, изучали различными методами, в том числе методом ЯМР.

Группа под руководством Grey с помощью ЯМР спектроскопии на ядрах ^{23}Na в *operando*-режиме подтвердила гипотезу об образовании металлических кластеров.[140] На ЯМР-спектрах электрода в заряженном состоянии детектируется два сигнала натрия — «ионный» при –40 м.д. и «металлический» при 760 м.д. В ходе заряда анодного материала сигнал от натрия, участвующего в зарядном процессе, смещается в сторону металлического натрия. Авторы также выдвинули гипотезу о высокой активности заряженных электродов на воздухе, что могло бы объяснить, почему в исследованиях методом ЯМР в режиме *ex situ*, проведенных ранее, сигнал металлического натрия не был обнаружен.[229] Авторы указывают на важность проведения эксперимента в *operando*-режиме. Предполагается, что в режиме *ex situ*, то есть после разбора электрохимической ячейки, неграфитизируемый углерод электрода претерпевает деградацию из-за высокой химической активности образуемых кластеров. Morita и соавт.[149,230] методом *ex situ* ЯМР обнаружили корреляцию между параметрами синтеза материала и характером сигнала Na в полностью заряженных электродах и сделали вывод, что металлические кластеры, которые детектируются ЯМР, образуются в материалах с большим радиусом микропор до 1.95 нм, определенным из кривых МУРР, в отличие от материалов с маленькими порами (радиус 1.42 нм). Авторы отметили, что размер пор, оцененный по данным МУРР, не показал четкой корреляции с положением сигнала кластеров металлического натрия, определенным методом ЯМР. Однако образцы неграфитизируемого углерода, полученные при более высоких температурах карбонизации (выше 1600°C), демонстрируют бо-

лее сильный сдвиг сигнала в сторону металлического натрия. Для полностью заряженного электрода из материала, полученного при 2000°C, сигнал натрия практически идентичен сигналу металлического натрия.

Механизм электрохимического взаимодействия неграфитизируемого углерода с ионами натрия был дополнен Alvin и соавт.:[135] взаимодействие ионов натрия с поверхностными дефектами и функциональными группами описывается наклонным участком гальваностатической кривой до 0.2 В, вторая часть наклонного участка от 0.2 до 0.1 В связана с адсорбцией катионов на поверхности графеноподобного слоя. Интеркаляции ионов натрия в межслоевое пространство соответствует участок плато кривой заряда. Alvin и соавт. выделили также четвертую стадию процесса взаимодействия — вторичное заполнение труднодоступных закрытых пор при потенциалах, близких к 0 В.

Процесс взаимодействия ионов натрия с неграфитизируемым углеродом исследовался также с помощью малоуглового и широкоуглового рентгеновского рассеяния (МУРР и ШУРР). Уже в одной из своих начальных работ Stevens и Dahn использовали метод МУРР в режиме *in situ*.[217] В 2019 г. группа под руководством Yamada с помощью детального анализа данных ШУРР, полученных в режиме *ex situ* во время заряда на участке плато для неграфитизируемых углеродов с разной степенью упорядоченности, обнаружила появление нового рефлекса (при $Q \approx 2.0-2.1$ Å^{-1} с $d \approx 3.7$ Å,) вблизи с рефлексом, соответствующим отражению 002 структуры графита (при $2\theta = 23-25°$, $Q \approx 1.6-1.8$ Å^{-1}).[231] С помощью теоретических расчетов для полученного нового рефлекса была предложены модели металлических кластеров натрия. Другая группа исследователей связала появление нового рефлекса с образованием интеркалятов натрия.[183] Помимо методов РД, образование металлических кластеров на участке плато было исследовано с помощью спектроскопии КР.[232–234] Было показано, что в ходе заряда неграфитизируемого углерода сигнал G-полосы не смещается на участке плато, как следует ожидать в случае интеркаляции. При этом на наклонном участке выше 100 мВ наблюдается смещение частоты от 1600 до 1560 см$^{-1}$.[233] что свидетельствует о вероятном образовании интеркалятов.

Стоит отметить, что интерпретация данных порошковой РД и спектроскопии КР для разупорядоченного материала несколько затруднена. Так, рефлекс, соответствующий отражению (002) структуры графита, в случае неграфитизируемого углеродного материала сильно уширен, а в типичном КР-спектре аморфного углерода помимо линий D1 и G присутствуют и другие линии.[235]

Зарядно-разрядный процесс для анодов на основе неграфитизируемого углерода в натрий-ионных ячейках был также исследован с помощью PDF.[114,130,138,139] Авторы работы[114] отметили, что емкость наклонного участка зарядно-разрядной электрохимической кривой монотонно уменьшается при повышении температуры отжига, что коррелирует с уменьшением концентрации дефектов и увеличением размеров графитоподобных доменов. В свою очередь, емкость участка плато достигает максимума при температуре отжига 1400°C. Этой же температуре отвечает максимальное межплоскостное расстояние в графитоподобных доменах, определенное с помощью PDF. Корреляция межплоскостных расстояний и концентрации дефектов с емкостями каждого из участков гальваностатической кривой позволила авторам модели сделать вывод о механизме взаимодействия «адсорбция – интеркаляция». С другой стороны, в работе Kubota и соавт.[130] механизм взаимодействия ионов натрия с неграфитизируемым углеродом был рассмотрен в соответствии с моделью «интеркаляция – адсорбция», где также отметили, что при увеличении температуры отжига до 2000°C емкость на участке плато продолжает монотонно расти. Интересно, что эта тенденция не наблюдалась при взаимодействии с ионами лития и калия. Для этих систем авторы предложили трехстадийную модель, где ионы металлов в первую очередь взаимодействуют с дефектами на поверхности графитоподобных доменов, затем следует интеркаляция в межслоевое пространство, а вблизи 0 В начинается заполнение микропор с образованием металлических кластеров.

Бобылёва и соавт.[216] подтвердили трехстадийную модель, аналогичную модели, представленной в работе[138], исследовав псевдоемкостные (поверхностно-контролируемые) свойства материалов с разными текстурными характеристиками с помощью линейной вольтамперометрии. Авторы сделали вывод, что наклонному участку гальваностатической кривой соответствуют псевдоемкостные процессы, а участку плато – интеркаляционные. Было также выдвинуто предположение о существовании третьей стадии, отвечающей заполнению ионами натрия закрытых пор неграфитизируемого материала.

В 2020 г. была представлена расширенная версия механизма взаимодействия ионов натрия с неграфитизируемым углеродом, в которой на основе данных *ex situ* ^{23}Na ЯМР, малоуглового нейтронного рассеяния и PDF в комбинации с теоретическими расчетами, было выдвинуто предположение, что наклонный участок гальваностатической кривой отвечает сразу нескольким процессам — не только взаимодействиям с поверхностью и дефектами (всеми видами дефектов, описанных ранее), но и интеркаляции в межслоевое пространство.[86]

Важной публикацией в исследовании механизма внедрения ионов натрия стала совместная работа групп под руководством Allan и Grey, в которой была применена комбинация методов *operando* ЯМР ^{23}Na и *operando* PDF,[141] и показано, что размер металлических кластеров не превышает 13 – 15 Å независимо от радиуса пор в материале. Также авторы отметили, что интеркаляция ионов натрия в межслоевое простанство может происходить за счет присутствия пяти- и семичленных колец в микроструктуре неграфитизируемого углерода.

В работе[236] на основании результатов PDF на нейтронном рассеянии была смоделирована микроструктура образцов неграфитизируемого углерода. Авторы выдвинули принципиально новую гипотезу, согласно которой ионы натрия в основном взаимодействуют с определенными дефектами в микроструктуре неграфитизируемого углерода. Одними из таких дефектов, предположительно, выступают наиболее искривленные участки графеноподобного слоя.

5.3.2. Модели механизмов для КИА

При изучении процессов взаимодействия ионов калия и неграфитизируемого углерода методом циклической вольтамперометрии (ЦВ), гальваностатического прерывистого титрования, *ex situ* и *in situ* спектроскопии КР в работах[211,237,238] был сделан вывод о преобладании разных путей взаимодействия катионов калия и неграфитизируемого углерода, которым соответсвуют наклонная область и область плато на гальваностатической кривой: псевдоемкостной путь, обусловленный взаимодействием ионов K^+ с дефектами и в

том числе гетероатомами, — в наклонной области и интеркаляционный — в области плато. При этом на основе расчета плотности состояний, авторами работы[237] была предложена модель процесса интеркаляции ионов K^+ между углеродными слоями, согласно которой каионы калия склонны к образованию упорядоченных структур. При этом атомы калия располагаются непосредственно под атомами углерода в интеркалятах. Такие интеркаляты являются неустойчивыми. В работе Kubota и соавт.[130] также предполагается образование упорядоченных интеркалятов графита с катионами калия.

В работе[119] предложен несколько иной механизм электрохимического взаимодействия ионов K^+ с неграфитизируемым углеродом. Он разработан на основе данных детального анализа ЦВ-кривых, сдвига рентгеновского пика при $2\theta \sim 23°$ в сторону меньших углов в процессе заряда анода и обратно в процессе разряда, обратимых появлений на РФЭ-спектрах пика K 2p и одновременном обратимом уменьшении пика углерода C1s для заряженного/разряженного анода, анализа данных гальваностатического прерывистого титрования, при котором было обнаружено, что коэффициент диффузии катионов калия заметно выше в области потенциалов > 0.4 В (в работе[237] указана граница области потенциалов 0.3 В). Совокупность этих данных привела авторов к выводу, что наклонной области гальваностатической кривой в основном соответствуют псевдоемкостные процессы (связанные с сорбцией), а области плато — диффузионные. Однако, по мнению авторов, эти процессы нельзя полностью разделить: сначала происходит адсорбция на поверхностных активных центрах и в порах неграфитизируемого углерода и одновременно начинается незначительная интеркаляция катионов калия (наклонная область гальваностатической кривой). После того как поры неграфитизируемого углерода заполнятся калием, происходит падение потенциала до ~0.4 В и ранее сорбированные катионы калия интеркалируются между слоями неграфитизируемого углерода (область плато гальваностатической кривой) при одновременном заполнении освободившихся пор новыми катионами калия.

В работах[239–241] на основе результатов ЦВ, гальваностатического прерывистого титрования, данных *ex situ* рентгеновской дифракции, *in situ* КР-спектроскопии предложен новый подход к моделированию механизмов электрохимического взаимодействия ионов K^+ с неграфитизируемым углеродом. Авторы связывают механизм взаимодействия с микроструктурой углеродного материала и предлагают несколько моделей в зависимости от температуры отжига неграфитизируемого углерода. Стоит отметить, что данный подход имеет много общего с механизмом взаимодействия неграфитизируемого углерода с ионами натрия, описанным в работе[86]. Аморфная составляющая неграфитизируемого углерода,[239] обуславливает адсорбцию катионов калия, в то время как графитоподобные домены — интеркаляцию. Таким образом, для материалов с высокой долей аморфной составляющей, отожженных при низких температурах 800–1000°C, механизм взаимодействия с ионами K^+ является адсорбционным. При этом на зарядно-разрядных кривых наблюдается только наклонная область. Для материалов, отожженных при T = 1000–1500°C, на гальваностатической кривой наблюдаются наклонная область и область плато при потенциале < 0.4 В, вследствие чего авторы предполагают адсорбционно-интеркаляционный механизм взаимодействия ионов K^+ с неграфитизируемым углеродом. Для наиболее упорядоченных образцов, отожженных при T = 1800–2900°C, основной вклад во взаимодействие с ионами K^+ вносят процессы интеркаляции. При этом зарядно-разрядные кривые описываются низкопотенциальным плато.

В работе[241] адсорбционный механизм взаимодействия с ионами K^+ предложен как для низкотемпературных образцов, так и для образцов, отожженных в интервале температур 1000–2000°C. При этом в первом случае адсорбция происходит на дефектах разупорядоченных структур и гетероатомах и их группах, а во втором в качестве областей адсорбции выступают упорядоченные углеродные слои, образующие домены. Интеркаляционный механизм взаимодействия ионов K^+ с неграфитизируемым углеродом предлагается для материалов, отожженных при температурах более 2000°C.

Во всех перечисленных работах механизмы взаимодействия неграфитизируемого углерода и ионов K^+ определяются процессами адсорбции и интеркаляции. При этом запасание энергии в результате заполнения пор материала катионами металла в случае КИА, в отличии от НИА, является дискуссионным вопросом,[239,242] так как на сегодняшний день не представлено данных, однозначно подтверждающих такой механизм. В работе[240] предполагается, что нанопоры размера порядка 0.5 нм могут выступать в качестве областей для адсорбции ионов калия, размер которых в сольватированном состоянии составляет 0.38 нм. В работе[243] предложен качественно иной механизм взаимодействия катионов калия и неграфитизируемого углерода. Авторы связывают наклонную область зарядно-разрядных кривых с адсорбцией калия на гетероатомах и дефектах, а область плато — с заполнением пор. Методом адсорбции/десорбции CO_2 средний размер пор оценивается в 0.5 нм.[243] Это значение меньше межплоскостного расстояния графита с интеркалированными в его структуру катионами калия (0.53 нм). На этом основании авторы полагают, что катионы калия заполняют поры с образованием упорядоченных структур, аналогично интеркаляции калия в графит.

Дальнейшее развитие моделей взаимодействия неграфитизируемого углерода и катионов калия, а также, возможно, и натрия, может опираться на способность этих катионов образовывать аддукты с молекулами ароматических соединений углерода, имеющих изогнутые плоскости в связи с присутствием в них пятичленных колец. Об этой способности для катионов калия при его взаимодействии с корануленом сообщают в работах[244–246].

Таким образом, механизм взаимодействия неграфитизируемого углерода с катионами щелочных металлов является многостадийными и во многом зависит от микроструктуры неграфитизируемого углерода. Микроструктура неграфитизируемого углерода, в свою очередь, определяется методикой синтеза: температурой отжига способом предобработки и постобработки, типом прекурсора. Среди наиболее важных параметров микроструктуры стоит выделить среднее межслоевое расстояние, радиус микропор, дефекты, наличие гетероатомов. В описанных выше публикациях авторы продемонстрировали способность ионов щелочных металлов внедряться в межслоевое пространство неграфитизируемого углерода, взаимодействовать с дефектами различного характера и гетероатомами, а также заполнять микропоры с образованием металлических кластеров. Наиболее противоречивым моментом остается существенное различие предлагаемых моделей механизмов взаимодействия катионов K^+ и неграфитизируемого углерода. Однако, данное противоречие может быть объяснено тем, что

под термином «неграфитизируемый углерод» кроется многообразие материалов с различной микроструктурой. Тем не менее, установление точной природы взаимосвязи параметров материала и его элекрохимических свойств сегодня остается актуальной задачей, требующей объяснения ряда экспериментальных данных.

6. Заключение

В настоящем обзоре детально рассмотрены наиболее значимые результаты исследований характеристик неграфитизируемого углерода, полученного при различных условиях синтеза материалов, а также электрохимические свойства неграфитизируемого углерода как анодного материала для металл-ионных аккумуляторов.

Микроструктура неграфитизируемого углерода допускает наличие нескольких различных реакционных путей для взаимодействия с ионами щелочных металлов. Установление зависимости параметров материала (наличия дефектов, межплоскостных расстояний, размера пор и т.д.) от условий синтеза (природы прекурсоров, методов их обработки, температуры отжига и проч.), а также корреляций механизма взаимодействия неграфитизируемого углерода и катионов различных металлов с физико-химическими свойствами материала остаются актуальными научными задачами.

На данный момент для неграфитизируемого углерода в НИА средняя удельная емкость составляет около 300 мА · ч · г$^{-1}$, а кулоновская эффективность — 90%, в КИА средняя удельная емкость около 250 мА · ч · г$^{-1}$, а средняя кулоновская эффективность около 50%.

Графит по-прежнему остается эталонным углеродным материалом, используемым в качестве анодного материала для металл-ионных аккумуляторов (так как в наиболее развитой технологии производства ЛИА наблюдается его удельная емкость около 370 мА · ч · г$^{-1}$, кулоновская эффективность выше 95%, стабильная циклируемость в ЛИА). К таким электрохимическим характеристикам стремятся разработчики других углеродных анодных материалов, пригодных для НИА и КИА. Прогресс последних лет и фундаментальные свойства (обратимая емкость, циклируемость, кулоновская эффективность) неграфитизируемого углерода позволяют предположить, что аналогичные электрохимические характеристики для него в НИА могут быть достигнуты уже в ближайшем будущем. Развитие технологии изготовления неграфитизируемого углерода и анодов на его основе для КИА потребует, предположительно, более значительных усилий.

Кроме того, перспективой дальнейшего увеличения емкости анодных материалов для натрий- и калий-ионных аккумуляторов является формирование композитов с сурьмой, оловом, свинецом и висмутом (по аналогии с парой графит/кремний), а также создание материалов, содержащих осажденный щелочной металл.[247] Также есть сообщения об использовании углеродной сажи в качестве материала для отрицательных электродов в НИА и ЛИА.[96]

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

Обзор написан при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект 17-73-30006). Авторы выражают благодарность Г.П.Лакиенко и М.А.Новикову за помощь в подготовке иллюстраций.

7. Список сокращений и обозначений

АСМ — атомно-силовая микроскопия;
БЭТ, BET — уравнение Брунауера, Эммета и Теллера;
ДМК — диметилкарбонат;
ДЭК — диэтилкарбонат;
КИА — калий-ионный аккумулятор;
КРС — спектроскопия комбинационного рассеяния света;
ЛИА — литий-ионный аккумулятор;
МУРР — малоугловое рассеяние рентгеновских лучей;
НИА — натрий-ионный аккумулятор;
ПАН — полиакрилонитрил;
ПАНИ — полианилин;
ПК — пропиленкарбонат;
ПП — полипиррол;
ПТФЭ — политетрафторэтилен;
ПФА — перфторалкоксиалкан;
ПЭМ — просвечивающая электронная микроскопия;
ПЭТ — полиэтилентерефталат;
РД — рентгеновская дифракция;
РФЭС — рентгеновсккая фотоэлектронная спектроскопия;
СТМ — сканирующая туннельная микроскопия;
СЭМ — сканирующая электронная микроскопия;
ФЭК — фторэтиленкарбонат;
ЭДС — энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия;
ЭК — этиленкарбонат;
ЭПР — электронно-парамагнитный резонанс;
ЦВ — циклическая вольтамперометрия;
PDF — приведенная функция парных расстояний, pair distribution function;
SEI — Solid Electrolyte Interphase;
SSA_{BET} — удельная площадь поверхности.

8. Литература

1. Z.Yang, J.Zhang, M.C.Kintner-Meyer, X.Lu, D.Choi, J.P.Lemmon, J.Liu. *Chem. Rev.*, **111**, 3577 (2011); https://doi.org/10.1021/cr100290v
2. A.A.Savina, A.O.Boev, E.D.Orlova, A.V.Morozov, A.M.Abakumov. *Russ. Chem. Rev.*, **92** (7), RCR5086 (2023); https://doi.org/10.59761/RCR5086
3. E.Irisarri, A.Ponrouch, M.R.Palacin. *J. Electrochem. Soc.*, **162**, A2476 (2015); https://doi.org/10.1149/2.0091514jes
4. E.C.Cengiz, J.Rizell, M.Sadd, A.Matic, N.Mozhzhukhina. *J. Electrochem. Soc.*, **168**, 120539 (2021); https://doi.org/10.1149/1945-7111/ac429b
5. W.Zhang, Y.Liu, Z.Guo. *Sci. Adv.*, **5.5**, eaav7412 (2019); https://doi.org/10.1126/sciadv.aav7412
6. H.Zhang, Y.Huang, H.Ming, G.Cao, W.Zhang, J.Ming, R.Chen. *J. Mater. Chem. A*, **8**, 1604 (2020); https://doi.org/10.1039/C9TA09984K

7. R.Li, J.Huang, J.Ren, L.Cao, J.Li, W.Li, G.Lu, A.Yu. *J. Alloys Compd.*, **818**, 152849 (2020); https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.152849
8. T.Li, Z.Liu, Y.Gu, Y.Tang, F.Huang. *J. Alloys Compd.*, **817**, 152703 (2020); https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.152703
9. W.Zhang, F.Zhang, F.Ming, H.N.Alshareef. *EnergyChem*, **1**, 100012 (2019); https://doi.org/10.1016/j.enchem.2019.100012
10. N.R.Khasanova, R.V.Panin, I.R.Cherkashchenko, M.V.Zakharkin, D.A.Novichkov, E.V.Antipov. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **15**, 30272 (2023); https://doi.org/10.1021/acsami.3c04576
11. K.Kubota, M.Dahbi, T.Hosaka, S.Kumakura, S.Komaba. *Chem. Record*, **18**, 459 (2018); https://doi.org/10.1002/tcr.201700057
12. Z.L.Xu, G.Yoon, K.Y.Park, H.Park, O.Tamwattana, S.J.Kim, W.M.Seong, K.Kang. *Nat. Commun.*, **10**, 2598 (2019); https://doi.org/10.1038/s41467-019-10551-z
13. U.Mittal, L.Djuandhi, N.Sharma, H.L.Andersen. *J. Phys. Energy*, **4**, 042001 (2022); https://doi.org/10.1088/2515-7655/ac8dc1
14. W.Shao, H.Shi, X.Jian, Z.S.Wu, F.Hu. *Adv. Energy Sustainability Res.*, **3**, 2200009 (2022); https://doi.org/10.1002/aesr.202200009
15. X.Dou, I.Hasa, D.Saurel, C.Vaalma, L.Wu, D.Buchholz, D.Bresser, S.Komaba, S.Passerini. *Mater. Today*, **23**, 87 (2019); https://doi.org/10.1016/j.mattod.2018.12.040
16. S.S.Tzeng, Y.G.Chr. *Mater. Chem. Phys*., **73**, 162 (2002); https://doi.org/10.1016/S0254-0584(01)00358-3
17. F.G.Emmerich. *Carbon*, **33**, 1709 (1995); https://doi.org/10.1016/0008-6223(95)00127-8
18. V.Uskoković. *Carbon Trends*, **5**, 100116 (2021); https://doi.org/10.1016/j.cartre.2021.100116
19. T.Noda, M.Inagaki. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **37**, 1534 (1964); https://doi.org/10.1246/bcsj.37.1534
20. T.Noda, M.Inagaki, S.Yamada. *J. Non. Cryst. Solids*, **1**, 285 (1969); https://doi.org/10.1016/0022-3093(69)90026-X
21. V.M.Mel'nichenko, A.M.Sladkov, Yu.N.Nikulin. *Russ. Chem. Rev.*, **51**, 421 (1982); https://doi.org/10.1070/RC1982v051n05ABEH002851
22. R.E.Franklin. *Proc. R. Soc. Lond. A*, **209**, 196 (1951); https://doi.org/10.1098/rspa.1951.0197
23. R.E.Franklin. *Acta Crystallogr.*, **3**, 107 (1950); https://doi.org/10.1107/S0365110X50000264
24. G.M.Jenkins, K.Kawamura, L.L.Ban. *Proc. R. Soc. Lond. A*, **327**, 501 (1972); https://doi.org/10.1098/rspa.1972.0060
25. P.J.F.Harris. *Intern. Mater. Rev.*, **42**, 206 (1997); https://doi.org/10.1179/imr.1997.42.5.206
26. P.J.F.Harris. *Philosoph. Magazine*, **84**, 3159 (2004); https://doi.org/10.1080/14786430410001720363
27. P.J.F.Harris. *Critical Rev. Solid State Mater. Sci.*, **30**, 235 (2005); https://doi.org/10.1080/10408430500406265
28. Y.Wang, Z.Fan, P.Qian, T.Ala-Nissila, M.A.Caro. *Chem. Mater.*, **34**, 617 (2002); https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.1c03279
29. V.LDeringer, C.Merlet, Y.Hu, T.H.Lee, J.A.Kattirtzi, O.Pecher, G.Csányi, S.R.Elliott, C.P.Grey. *Chem. Commun.*, **54**, 5988 (2018); https://doi.org/10.1039/C8CC01388H
30. C.Bommier, D.Mitlin, X.Ji. *Prog. Mater. Sci.*, **97**, 170 (2018); https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2018.04.006
31. Y.Kim, J.K.Kim, C.Vaalma, G.H.Bae, G.T.Kim, S.Passerini, Y.Kim. *Carbon*, **129**, 564 (2018); https://doi.org/10.1016/j.carbon.2017.12.059
32. X.Dou, C.Geng, D.Buchholz, S.Passerini. *APL Mater.*, **6**, 047501 (2018); https://doi.org/10.1063/1.5013132
33. Z.Li, Y.Chen, Z.Jian, H.Jiang, J.J.Razink, W.F. Stickle, J.C.Neuefeind, X.Ji. *Chem. Mater.*, **30**, 4536 (2018); https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.8b00645
34. L.Xiao, H.Lu, Y.Fang, M.L.Sushko, Y.Cao, X.Ai, H.Yang, J.Liu. *Adv. Energy Mater.*, **8**, 1703238 (2018); https://doi.org/10.1002/aenm.201703238
35. H.Yamamoto, S.Muratsubaki, K.Kubota, M.Fukunishi, H.Watanabe, J.Kim, S.Komaba. *J. Mater. Chem. A*, **6**, 16844 (2018); https://doi.org/10.1039/C8TA05203D
36. R.Väli, A.Jänes, T.Thomberg, E.Lust. *J. Electrochem. Soc.*, **163**, A1619 (2016); https://doi.org/10.1149/2.0771608jes
37. Y.Lu, C.Zhao, X.Qi, Y.Qi, H.Li, X.Huang, L.Chen, Y.Hu. *Adv. Energy Mater.*, **8**, 1800108 (2018); https://doi.org/10.1002/aenm.201800108
38. C.Fan, R.Zhang, X.Luo, Z.Hu, W.Zhou, W.Zhang, J.Liu, J.Liu. *Carbon*, **205**, 353 (2023); https://doi.org/10.1016/j.carbon.2023.01.048
39. H.Wang, Z.Shi, J.Jin, C.Chong, C.Wang. *J. Electroanalyt. Chem.*, **755**, 87 (2015); https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2015.07.032
40. A.Piotrowska, K.Kierzek, P.Rutkowski, J.Machnikowski. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **102**, 1 (2013); https://doi.org/10.1016/j.jaap.2013.04.011
41. K.Gotoh, T.Ueda, T.Eguchi, K.Kawabata, K.Yamamoto, Y.Murakami, S.Hayakawa, H.Ishida. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **82**, 1232 (2009); https://doi.org/10.1246/bcsj.82.1232
42. A.Kamiyama, K.Kubota, T.Nakano, S.Fujimura, S.Shiraishi, H.Tsukada, S.Komaba. *ACS Appl. Energy Mater.*, **3**, 135 (2019); https://doi.org/10.1021/acsaem.9b01972
43. C.M.Ghimbeu, B.Zhang, A.M. de Yuso, B.Réty, J.M.Tarascon. *Carbon*, **153**, 634 (2019); https://doi.org/10.1016/j.carbon.2019.07.026
44. C.Marino, J.Cabanero, M.Povia, C.Villevieille. *J. Electrochem. Soc.*, **165**, A1400 (2018); https://doi.org/10.1149/2.0681807jes
45. X.Lin, Y.Liu, H.Tan, B.Zhang. *Carbon*, **157**, 316 (2020); https://doi.org/10.1016/j.carbon.2019.10.045
46. I.El Moctar, Q.Ni, Y.Bai, F.Wu, C.Wu. *Funct. Mater. Lett.*, **11**, 1830003 (2018); https://doi.org/10.1142/S1793604718300037
47. H.Guo, K.Sun, Y.Lu, H.Wang, X.Ma, Z.Li, Y.S.Hu, D.Chen. *Chin. Phys. B*, **28**, 068203 (2019); https://doi.org/10.1088/1674-1056/28/6/068203
48. Y.Teng, M.Mo, Y.Li. *J. Electrochem. Eng. Conv. Stor.*, **15**, 041010 (2018); https://doi.org/10.1115/1.4040922
49. Z.E.Yu, Y.Lyu, Y.Wang, S.Xu, H.Cheng, X.Mu, J.Chu, R.Chen, Y.Liu, B.Guo. *Chem. Commun.*, **56**, 778 (2020); https://doi.org/10.1039/C9CC08221B
50. A.A.Arie, B.Tekin, E.Demir, R.Demir-Cakan. *Mater. Technol.*, **34**, 515 (2019); https://doi.org/10.1080/10667857.2019.1586087
51. N.Zhang, Q.Liu, W.Chen, M.Wan, X.Li, L.Wang, L.Xue, W.Zhang. *J. Power Sources*, **378**, 331 (2018); https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2017.12.054
52. A.Beda, P.L.Taberna, P.Simon, C.M.Ghimbeu. *Carbon*, **139**, 248 (2018); https://doi.org/10.1016/j.carbon.2018.06.036
53. Y.Wang, Y.Li, S.S.Mao, D.Ye, W.Liu, R.Guo, Z.Feng, J.Kong, J.Xie. *Sustainable Energy Fuels*, **3**, 717 (2019); https://doi.org/10.1039/C8SE00590G
54. M.K.Rybarczyk, Y.Li, M.Qiao, Y.S.Hu, M.M.Titirici, M.Lieder. *J. Energy Chem.*, **29**, 17 (2019); https://doi.org/10.1016/j.jechem.2018.01.025
55. Y.Zhang, X.Li, P.Dong, G.Wu, J.Xiao, X.Zeng, Y.Zhang, X.Sun. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **10**, 42796 (2018); https://doi.org/10.1021/acsami.8b13160
56. S.Zhang, Y.Li, M.Li. *Jom*, **70**, 1387 (2018); https://doi.org/10.1007/s11837-018-2789-0
57. Y.E.Zhu, H.Gu, Y.N.Chen, D.Yang, J.Wei, Z.Zhou. *Ionics*, **24**, 1075 (2018); https://doi.org/10.1007/s11581-017-2260-1
58. P.Wang, L.Fan, L.Yan, Z.Shi. *J. Alloys Compd.*, **775**, 1028 (2019); https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.10.180
59. F.Wu, M.Zhang, Y.Bai, X.Wang, R.Dong, C.Wu. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **11**, 12554 (2019); https://doi.org/10.1021/acsami.9b01419
60. D.Y.Kim, D.H.Kim, S.H.Kim, E.K.Lee, S.K.Park, J.W.Lee, Y.S.Yun, S.Y.Choi, J.Kang. *Nanomaterials*, **9**, 793 (2019); https://doi.org/10.3390/nano9050793
61. J.Xiang, W.Lv, C.MU, J.Zhao, B.Wang. *J. Alloys Compd.*, **701**, 870 (2017); https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.01.206

62. H.Wang, W.Yu, J.Shi, N.Mao, S.Chen, W.Liu. *Electrochim. Acta*, **188**, 103 (2016); https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.12.002
63. M.Dahbi, M.Kiso, K.Kubota, T.Horiba, T.Chafik, K.Hida, T.Matsuyama, S.Komaba. *J. Mater. Chem. A*, **5**, 9917 (2017); https://doi.org/10.1039/C7TA01394A
64. Z.Zhu, F.Liang, Z.Zhou, X.Zeng, D.Wang, P.Dong, J.Zhao, S.Sun, Y.Zhang, X.Li. *J. Mater. Chem. A*, **6**, 1513 (2018); https://doi.org/10.1039/C7TA07951F
65. F.Wu, L.Liu, Y.Yuan, Y.Li, Y.Bai, T.Li, J.Lu, C.Wu. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **10**, 27030 (2018); https://doi.org/10.1021/acsami.8b08380
66. A.A.Arie, H.Kristianto, H.Muljana, L.Stievano. *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*, **27**, 953 (2019); https://doi.org/10.1080/1536383X.2019.1671372
67. H.Zhang, W.Xiao, W.Zhou, S.Chen, Y.Zhang. *Nanomaterials*, **9**, 553 (2019); https://doi.org/10.3390/nano9040553
68. C.Yu, H.Hou, X.Liu, Y.Yao, Q.Liao, Z.Dai, D.Li. *Int. J. Hydrogen Energy*, **43**, 3253 (2018); https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.12.151
69. G.P.Lakienko, Z.V.Bobyleva, M.O.Apostolova, Y.V.Sultanova, A.K.Dyakonov, M.V.Zakharkin, N.A.Sobolev, A.M.Alekseeva, O.A.Drozhzhin, A.M.Abakumov, E.V.Antipov. *Batteries*, **8**, 131 (2022); https://doi.org/10.3390/batteries8100131
70. E.Irisarri, N.Amini, S.Tennison, C.M.Ghimbeu, J.Gorka, C.Vix-Guterl, A.Ponrouch, M.R.Palacín. *J. Electrochem. Soc.*, **165**, A4058 (2018); https://doi.org/10.1149/2.1171816jes
71. B.Zhang, C.M.Ghimbeu, C.Laberty, C.Vix-Guterl, J.M.Tarascon. *Adv. Energy Mater.*, **6**, 1 (2016); https://doi.org/10.1002/aenm.201501588
72. J.Górka, C.Vix-Guterl, C.M. Ghimbeu. *C-J. Carbon Res.*, **2**, 24 (2016); https://doi.org/10.3390/c2040024
73. E.N.Abramova, N.Marat, D.P.Rupasov, P.A.Morozova, M.A.Kirsanova, A.M.Abakumov. *Carbon Trends*, **5**, 100089 (2021); https://doi.org/10.1016/j.cartre.2021.100089
74. C.Bommier, W.Luo, W.Y.Gao, A.Greaney, S.Ma, X.Ji. *Carbon*, **76**, 165-74 (2014); https://doi.org/10.1016/j.carbon.2014.04.064
75. M.Sevilla, A.B.Fuertes. *Chem.–Eur. J.*, **15**, 4195 (2009); https://doi.org/10.1002/chem.200802097
76. Nagmani, S.Puravankara. *ACS Appl. Energy Mater.*, **3**, 10045 (2020); https://doi.org/10.1021/acsaem.0c01750
77. F.Xie, Z.Xu, A.C.S.Jensen, F.Ding, H.Au, J.Feng, H.Luo, M.Qiao, Z.Guo, Y.Lu., A.J.Drew, Y.S.Hu, M.M.Titirici. *J. Mater. Chem. A*, **7**, 27567 (2019); https://doi.org/10.1039/C9TA11369J
78. Z.Xu, J.Wang, Z.Guo, F.Xie, H.Liu, H.Yadegari, M.Tebyetekerwa, M.P.Ryan, Y.S.Hu, M.M.Titirici. *Adv. Energy Mater.*, **12**, 2200208 (2022); https://doi.org/10.1002/aenm.202200208
79. M.Sevilla, A.B.Fuertes. *Carbon*, **47**, 2281 (2009); https://doi.org/10.1016/j.carbon.2009.04.026
80. Y.Jin, S.Sun, M.Ou, Y.Liu, C.Fan, X.Sun, J.Peng, Y.Li, Y.Qiu, P.Wei. *ACS Appl. Energy Mater.*, **1**, 2295 (2018); https://doi.org/10.1021/acsaem.8b00354
81. Z.V.Bobyleva, O.A.Drozhzhin, A.M.Alekseeva, K.A.Dosaev, G.S.Peters, G.P.Lakienko, T.I.Perfilyeva, N.A.Sobolev, K.I.Maslakov, S.V.Savilov, A.M.Abakumov, E.V.Antipov. *ACS Appl. Energy Mater.*, **6**, 181 (2023); https://doi.org/10.1021/acsaem.2c02716
82. T.Zhang, J.Mao, X.Liu, M.Xuan, K.Bi, X.L.Zhang, J.Hu, J.Fan, S.Chen, G.Shao. *RSC Adv.*, **7**, 41504 (2017); https://doi.org/10.1039/C7RA07231G
83. A.Beda, J.M.Le Meins, P.L.Taberna, P.Simon, C.M.Ghimbeu. *Sustainable Mater. Technol.*, **26**, e00227 (2020); https://doi.org/10.1016/j.susmat.2020.e00227
84. J.Wang, J.Zhao, X.He, Y.Qiao, L.Li, S.L.Chou. *Sustainable Mater. Technol.*, **33**, e00446 (2022); https://doi.org/10.1016/j.susmat.2022.e00446
85. D.Saurel, B.Orayech, B.Xiao, D.Carriazo, X.Li, T.Rojo. *Adv. Energy Mater.*, **8**, 1703268 (2018); https://doi.org/10.1002/aenm.201703268
86. H.Au, H.Alptekin, A.C.S.Jensen, E.Olsson, C.A.O'Keefe, T.Smith, M.Crespo-Ribadeneyra, T.F.Headen, C.P.Grey, Q. Cai, A.J.Drew, M.M.Titirici. *Energy Environ. Sci.*, **13**, 3469 (2020); https://doi.org/10.1039/D0EE01363C
87. P.S.Fontecoba. Doctoral Dissertation, Departamento de Química Inorgánica, Universidad del País Vasco (2017)
88. B.Zhang, M.Deschamps, M.Ammar, E.Raymundo-Piñero, L.Hennet, D.Batuk, J.M.Tarascon. *Adv. Mater. Technol.*, **2**, 1600227 (2017); https://doi.org/10.1002/admt.201600227
89. T.Kyotani, Z.Ma, A.Tomita. *Carbon*, **41**, 1451 (2003); https://doi.org/10.1016/S0008-6223(03)00090-3
90. Q.Li, X.Liu, Y.Tao, J.Huang, J.Zhang, C.Yang, Y.Zhang, S.Zhang, Y.Jia, Q.Lin. *Natl. Sci. Rev.*, **9**, nwac084 (2022); https://doi.org/10.1093/nsr/nwac084
91. J.Yang, X.Zhou, J.Li, Y.Zou, J.Tang. *Mater. Chem. Phys.*, **135**, 445 (2012); https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2012.05.006
92. A.Kamiyama, K.Kubota, D.Igarashi, Y.Youn, Y.Tateyama, H.Ando, K.Gotoh, S.Komaba. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **60**, 5114 (2021); https://doi.org/10.1002/ange.202013951
93. X.Yin, Z.Lu, J.Wang, X.Feng, S.Roy, X.Liu, Y.Yang, Y.Zhao, J.Zhang. *Adv. Mater.*, **34**, 2109282 (2022); https://doi.org/10.1002/adma.202109282
94. Z.Lu, J.Wang, W.Feng, X.Yin, X.Feng, S.Zhao, C.Li, R.Wang, Q.Huang, Y.Zhao. *Adv. Mater.*, **35**, 2211461 (2023); https://doi.org/10.1002/adma.202211461
95. D.Igarashi, Y.Tanaka, K.Kubota, R.Tatara, H.Maejima, T.Hosaka, S.Komaba. *Adv. Energy Mater.*, **13**, 2302647 (2023); https://doi.org/10.1002/aenm.202302647
96. J.Wu, Z.Pan, Y.Zhang, B.Wang, H.Peng. *J. Mater. Chem. A*, **6**, 12932 (2018); https://doi.org/10.1039/C8TA03968B
97. H.Liu, M.Jia, B.Cao, R.Chen, X.Lv, R.Tang, F.Wu, B.Xu. *J. Power Sources*, **319**, 195 (2016); https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.04.040
98. L.Fu, K.Tang, K.Song, P.A.Van Aken, Y.Yu, J.Maier. *Nanoscale*, **6**, 1384 (2014); https://doi.org/10.1039/C3NR05374A
99. X.Shi, Y.Chen, Y.Lai, K.Zhang, J.Li, Z.Zhang. *Carbon*, **123**, 250 (2017); https://doi.org/10.1016/j.carbon.2017.07.056
100. Q.Jin, W.Li, K.Wang, P.Feng, H.Li, T.Gu, M.Zhou, W.Wang, S.Cheng, K.Jiang. *J. Mater. Chem. A*, **7**, 10239 (2019); https://doi.org/10.1039/C9TA02107H
101. S.Alvin, C.Chandra, J.Kim. *Chem. Eng. J.*, **391**, 123576 (2020); https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.123576
102. Z.Li, C.Bommier, Z.S.Chong, Z.Jian, T.W.Surta, X.Wang, Z.Xing, J.C.Neuefeind, W.F.Stickle, M.Dolgos, P.A.Greaney, X.Ji. *Adv. Energy Mater.*, **7**, 1602894 (2017); https://doi.org/10.1002/aenm.201602894
103. Y.Wang, C.Wang, Y.Wang, H.Liu, Z.Huang. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **8**, 18860 (2016); https://doi.org/10.1021/acsami.6b04774
104. l.Xiao, Y.Cao, W.A.Henderson, M.L.Sushko, Y.Shao, J.Xiao, W.Wang, M.H.Engelhard, Z.Nie, J.Liu. *Nano Energy*, **19**, 279 (2016); https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2015.10.034
105. H.Wang, Z.Wu, F.Meng, D.Ma, X.Huang, L.Wang, X.Zhang. *ChemSusChem*, **6**, 56 (2013); https://doi.org/10.1002/cssc.201200680
106. Z.Wang, L.Qie, L.Yuan, W.Zhang, X.Hu, Y.Huang. *Carbon*, **55**, 328 (2013); https://doi.org/10.1016/j.carbon.2012.12.072
107. U.N.Maiti, W.J.Lee, J.M.Lee, Y.Oh, J.Y.Kim, J.E.Kim, J.Shim, T.H.Han, S.O.Kim. *Adv. Mater.*, **26**, 40 (2014); https://doi.org/10.1002/adma.201303265
108. M.Chen, W.Wang, X.Liang, S.Gong, J.Liu, Q.Wang, S.Guo, H.Yang. *Adv. Energy Mater.*, **8**, 1800171 (2018); https://doi.org/10.1002/aenm.201800171
109. M.Wang, Y.Yang, Z.Yang, L.Gu, Q.Chen, Y.Yu. *Adv. Sci.*, **4**, 1600468 (2017); https://doi.org/10.1002/advs.201600468

110. F.Zhang, D.Qin, J.Xu, Z.Liu, Y.Zhao, X.Zhang. *Electrochim. Acta*, **303**, 140 (2019); https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.02.067
111. Y.Liu, H.Dai, L.Wu, W.Zhou, L.He, W.Wang, W.Yan, Q.Huang, L.Fu, Y.Wu. *Adv. Energy Mater.*, **9**, 1901379 (2019); https://doi.org/10.1002/aenm.201901379
112. D.Saurel, J.Segalini, M.Jauregui, A.Pendashteh, B.Daffos, P.Simon, M.Casas-Cabanas. *Energy Storage Mater.*, **21**, 162 (2019); https://doi.org/10.1016/j.ensm.2019.05.007
113. M.M.Titirici, M.Antonietti, N.Baccile. *Green Chem.*, **10**, 1204 (2008); https://doi.org/10.1039/b807009a
114. A.Gomez-Martin, J.Martinez-Fernandez, M.Ruttert, M.Winter, T.Placke, J.Ramirez-Rico. *Chem. Mater.*, **31**, 7288 (2019); https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.9b01768
115. N.J.Song, N.Guo, C.Ma, Y.Zhao, W.Li, B.Li. *Molecules*, **28**, 3595 (2023); https://doi.org/10.3390/molecules28083595
116. Y.Shen, S.Sun, M.Yang, X.Zhao. *J. Alloys Compd.*, **784**, 1290 (2019); https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.01.021
117. P.R.Lu, J.L.Xia, X.L.Dong. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **7**, 14841 (2019); https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b02906
118. L.Li, C.Fan, Y.Tang, B.Zeng. *Int. J. Energy Res.*, **43**, 4987 (2019); https://doi.org/10.1002/er.4593
119. C.Chen, M.Wu, Y.Wang, K.Zaghib. *J. Power Sources*, **444**, 227310 (2019); https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2019.227310
120. Q.Wang, C.Gao, W.Zhang, S.Luo, M.Zhou, Y.Liu, R.Liu, Y.Zhang, Z.Wang, A.Hao. *Electrochim. Acta*, **324**, 134902 (2019); https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.134902
121. G.Murali, S.Harish, S.Ponnusamy, J.Ragupathi, H.A.Therese, M.Navaneethan, C.Muthamizhchelvan. *Appl. Surf. Sci.*, **492**, 464 (2019); https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.06.142
122. K.Wang, Y.Xu, Y.Li, V.Dravid, J.Wu, Y.Huang. *J. Mater. Chem. A*, **7**, 3327 (2019); https://doi.org/10.1039/C8TA11510A
123. B.Ma, Y.Huang, Z.Nie, X.Qiu, D.Su, G.Wang, J.Yuan, X.Xie, Z.Wu. *RSC Adv.*, **9**, 20424 (2019); https://doi.org/10.1039/C9RA03345A
124. Z.Yuan, L.Si, X.Zhu. *J. Mater. Chem. A*, **3**, 23403 (2015); https://doi.org/10.1039/C5TA07223A
125. Y.Li, Y.Hu, M.M.Titirici, L.Chen, X.Huang. *Adv. Energy Mater.*, **6**, 1600659 (2016); https://doi.org/10.1002/aenm.201600659
126. D.Damodar, S.Ghosh, M.U.Rani, S.K.Martha, A.S.Deshpande. *J. Power Sources*, **438**, 227008 (2019); https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2019.227008
127. Y.Li, Y.Lu, Q.Meng, A.C.S.Jensen, Q.Zhang, Q.Zhang, Y.Tong, Y.Qi, L.Gu, M.M.Titirici. *Adv. Energy Mater.*, **9**, 1902852 (2019); https://doi.org/10.1002/aenm.201902852
128. M.E.Lee, H.W.Kwak, H.J.Jin, Y.S.Yun. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **7**, 12734 (2019); https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b00971
129. Z.Zhou, Z.Gu, Y.He, D.Peng, C.Bao, H.Liu. *Int. J. Electrochem. Sci.*, **14**, 6976 (2019); https://doi.org/10.20964/2019.07.79
130. K.Kubota, S.Shimadzu, N.Yabuuchi, S.Tominaka, S.Shiraishi, M.Abreu-Sepulveda, A.Manivannan, K.Gotoh, M.Fukunishi, M.Dahbi, S.Komaba. *Chem. Mater.*, **32**, 2961 (2020); https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.9b05235
131. Z.V.Bobyleva, M.O.Apostolova, G.P.Lakienko, A.M.Alekseeva, O.A.Drozhzhin, E.V.Antipov. *Chem. Technol. Fuels Oils*, **57**, 871 (2022); https://doi.org/10.1007/s10553-022-01320-8
132. V.Simone, A.Boulineau, A.de Geyer, D.Rouchon, L.Simonin, S.Martinet. *J. Energy Chem.*, **25**, 761 (2016); https://doi.org/10.1016/j.jechem.2016.04.016
133. K.Wang, Y.Jin, S.Sun, Y.Huang, J.Peng, J.Luo, Q.Zhang, Y.Qiu, C.Fang, J.Han. *ACS Omega*, **2**, 1687 (2017); https://doi.org/10.1021/acsomega.7b00259
134. G.Hasegawa, K.Kanamori, N.Kannari, J.Ozaki, K.Nakanishi, T.Abe. *J. Power Sources*, **318**, 41 (2016); https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.04.013
135. S.Alvin, D.Yoon, C.Chandra, H.S.Cahyadi, J.H.Park, W.Chang, K.Y.Chung, J.Kim. *Carbon*, **145**, 67 (2019); https://doi.org/10.1016/j.carbon.2018.12.112
136. C.Vaalma, G.A.Giffin, D.Buchholz, S.Passerini. *J. Electrochem. Soc.*, **163**, A1295 (2016); https://doi.org/10.1149/2.0921607jes
137. W.Li, J.Huang, L.Feng, L.Cao, Y.Ren, R.Li, Z.Xu, J.Li, C.Yao. *J. Alloys Compd.*, **716**, 210 (2017); https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.05.062
138. C.Bommier, T.W.Surta, M.Dolgos, X.Ji. *Nano Lett.*, **15**, 5888 (2015); https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.5b01969
139. J.K.Mathiesen, R.Väli, M.Härmas, E.Lust, J.F.Von Bülow, K.M.Jensen, P.Norby. *J. Mater. Chem. A*, **7**, 11709 (2019); https://doi.org/10.1039/C9TA02413A
140. J.M.Stratford, P.K.Allan, O.Pecher, P.A.Chater, C.P.Grey. *Chem. Comm.*, **52**, 12430 (2016); https://doi.org/10.1039/C6CC06990H
141. J.M.Stratford, A.K.Kleppe, D.S.Keeble, P.A.Chater, S.S.Meysami, C.J.Wright, J.Barker, M.M.Titirici, P.K.Allan, C.P.Grey. *J. Am. Chem. Soc.*, **143**, 14274 (2021); https://doi.org/10.1021/jacs.1c06058
142. A.M.Balagurov, I.A.E.Bobrikov, N.Y.Samoylova, O.A.Drozhzhin, E.V.Antipov. *Russ. Chem. Rev.*, **83**, 1120 (2014); https://doi.org/10.1070/RC2014v083n12ABEH004473
143. X.He, J.Liao, Z.Tang, L.Xiao, X.Ding, Q.Hu, Z.Wen, C.Chen. *J. Power Sources*, **396**, 533 (2018); https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.06.073
144. K.Jurkiewicz, M.Pawlyta, D.Zygadło, D.Chrobak, S.Duber, R.Wrzalik, A.Ratuszna, A.Burian. *J. Mater. Sci.*, **53**, 3509 (2018); https://doi.org/10.1007/s10853-017-1753-7
145. A.Sadezky, H.Muckenhuber, H.Grothe, R.Niessner, U.Pöschl. *Carbon*, **43**, 1731 (2005); https://doi.org/10.1016/j.carbon.2005.02.018
146. M.A.Pimenta, G.Dresselhaus, M.S.Dresselhaus, L.G.Cancado, A.Jorio, R.Saito. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **9**, 1276 (2007); https://doi.org/10.1039/B613962K
147. C.Thomsen, S.Reich. *Phys. Rev. Lett.*, **85**, 5214 (2000); https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.85.5214
А.А.Ищенко, Г.В.Фетисов, Л.А.Асланов. В кн. *Нанокремний: свойства, получение, применение, методы исследования и контроля*. (Москва: Физматлит, 2011). 405 с.
148. R.Morita, K.Gotoh, K.Kubota, S.Komaba, K.Hashi, T.Shimizu, H.Ishida. *Carbon*, **145**, 712 (2019); https://doi.org/10.1016/j.carbon.2019.01.080
149. M.P.Mercer, M.Nagarathinam, E.M.Gavilán-Arriazu, A.Binjrajka, S.Panda, H.Au, M.Crespo-Ribadeneyra, M.M.Titirici, E.P.M.Leiva, H.E.Hoster. *J. Mater. Chem. A*, **11**, 6543 (2023); https://doi.org/10.1039/D2TA09406A
150. A.Beda, C.Vaulot, C.M.Ghimbeu. *J. Mater. Chem. A*, **9**, 937 (2021); https://doi.org/10.1039/D0TA10088A
151. A.Beda, C.Vaulot, F.Rabuel, M.Morcrette, C.M.Ghimbeu. *Energy Adv.*, **1**, 185 (2022); https://doi.org/10.1039/D2YA00004K
152. A.Beda, F.Rabuel, M.Morcrette, S.Knopf, P.L.Taberna, P.Simon, C.M.Ghimbeu. *J. Mater. Chem. A*, **9**, 1743 (2021); https://doi.org/10.1039/D0TA07687B
153. S.M.Jafari, M.Khosravi, M.Mollazadeh. *Electrochim. Acta*, **203**, 9 (2016); https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.03.028
154. K.Nakabayashi, H.Yi, D.Y.Ryu, D.Chung, J.Miyawaki, S.H.Yoon. *Chem. Lett.*, **48**, 753 (2019); https://doi.org/10.1246/cl.190230
155. А.С.Вячеславов, Е.А.Померанцева. *Измерение площади поверхности и пористости методом капиллярной конденсации азота. Методическая разработка*. (Москва: МГУ, 2006). С. 18
156. F.A.L.Dullien. In *Porous Media: Fluid Transport and Pore Structure*. (New York: Academic Press, 2012). P. 180
157. А.П.Карнаухов. В кн. *Адсорбция. Текстура дисперсных и пористых материалов*. (Новосибирск: Наука, 1999). 470 с.

158. C.Buttersack. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **21**, 5614 (2019) https://doi.org/10.1039/C8CP07751G
159. Z. Zhang. Doctoral Dissertation. Universite Paris-Est (2014)
160. Z.Jian, Z.Xing, C.Bommier, Z.Li, X.Ji. *Adv. Energy Mater.*, **6**, 1501874 (2016); https://doi.org/10.1002/aenm.201501874
161. D.Datta, J.Li, V.B.Shenoy. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **6**, 1788 (2014); https://doi.org/10.1021/am404788e
162. V.V.Sachkov. *Omskiy Nauchnyy Vestnik*, **5**, 1140118 (2020); https://doi.org/10.25206/1813-8225-2020-173-114-118
163. L.A.Openov, A.I.Podlivaev. *Phys. Solid State*, **57**, 1477 (2015); https://doi.org/10.1134/S1063783415070240
164. F.Béguin, F.Chevallier, C.Vix-Guterl, S.Saadallah, V.Bertagna, J.N.Rouzaud, E.Frackowiak. *Carbon*, **43**, 2160 (2005) https://doi.org/10.1016/j.carbon.2005.03.041
165. J.Yang, Z.Ju, Y.Jiang, Z.Xing, B.Xi, J.Feng, S.Xiong. *Adv. Mater.*, **30**, 1700104 (2018); https://doi.org/10.1002/adma.201700104
166. C.Bommier, X.Ji, P.A.Greaney. *Chem. Mater.*, **31**, 658 (2018); https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.8b01390
167. A.Ponrouch, A.R.Goñi, M.R.Palacin. *Electrochem. Commun.*, **27**, 85 (2013); https://doi.org/10.1016/j.elecom.2012.10.038
168. C.Bommier, D.Leonard, Z.Jian, W.F.Stickle, P.A.Greaney, X.Ji. *Adv. Mater. Interfaces*, **3**, 1600449 (2016); https://doi.org/10.1002/admi.201600449
169. J.Deng, M.Li, Y.Wang. *Green Chem.*, **18**, 4824 (2016); https://doi.org/10.1039/C6GC01172A
170. G.Hasegawa, K.Kanamori, N.Kannari, J.Ozaki, K.Nakanishi, T.Abe. *ChemElectroChem*, **2**, 1917 (2015); https://doi.org/10.1002/celc.201500412
171. X.Zhao, Y.Ding, Q.Xu, X.Yu, Y.Liu, H.Shen. *Adv. Energy Mater.*, **9**, 1803648 (2019); https://doi.org/10.1002/aenm.201803648
172. X.Yu, L.Xin, X.Li, Z.Wu, Y.Liu. *Mater. Today*, **59**, 25 (2022); https://doi.org/10.1016/j.mattod.2022.07.013
173. R.Dugas, B.Zhang, P.Rozier, J.M.Tarascon. *J. Electrochem. Soc.*, **163**, A867 (2016); https://doi.org/10.1149/2.0051605jes
174. B.Zhang, R.Dugas, G.Rousse, P.Rozier, A.M.Abakumov, J.M.Tarascon. *Nat. Commun.*, **7**, 1 (2016); https://doi.org/10.1038/ncomms10308
175. J.M.De Ilarduya, L.Otaegui, M.Galcerán, L.Acebo, D.Shanmukaraj, T.Rojo, M.Armand. *Electrochim. Acta*, **321**, 134693 (2019); https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.134693
176. I.Moeez, H.G.Jung, H.D.Lim, K.Y.Chung. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **11**, 41394 (2019); https://doi.org/10.1021/acsami.9b14381
177. M.Liu, J.Zhang, S.Guo, B.Wang, Y.Shen, X.Ai, H.Yang, J.Qian. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **12**, 17620 (2020); https://doi.org/10.1021/acsami.0c02230
178. R.P.Kapaev, K.J.Stevenson. *J. Mater. Chem. A*, **9**, 11771 (2021); https://doi.org/10.1039/D1TA01460A
179. B.Shen, Y.You, Y.Niu, Y.Li, C.Dai, L.Hu, B.Guo, J.Jiang, S.Bao, M.Xu. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **10**, 16581 (2018); https://doi.org/10.1021/acsami.8b03986
180. Патент РФ 2731884C1 (2020)
181. W.Luo, C.Bommier, Z.Jian, X.Li, R.Carter, S.Vail, Y.Lu, J.J.Lee, X.Ji. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **7**, 2626 (2015); https://doi.org/10.1021/am507679x
182. A.Beda, C.Villevieille, P.L.Taberna, P.Simon, C.M.Ghimbeu. *J. Mater. Chem. A*, **8**, 5558 (2020); https://doi.org/10.1039/C9TA13189B
183. A.Ponrouch, M.R.Palacín. *Electrochem. Commun.*, **54**, 51 (2015); https://doi.org/10.1016/j.elecom.2015.03.002
184. F.Xie, Z.Xu, A.C.S.Jensen, H.Au, Y.Lu, V.Araullo-Peters, A.J.Drew, Y.S.Hu, M.M.Titirici. *Adv. Funct. Mater.*, **29**, 1901072 (2019); https://doi.org/10.1002/adfm.201901072
185. C.Bommier, X.Ji. *Small*, **14**, 1 (2018); https://doi.org/10.1002/smll.201703576
186. H.D.Asfaw, R.Gond, A.Kotronia, C.W.Tai, R.Younesi. *Sustainable Mater. Technol.*, **32**, e00407 (2022); https://doi.org/10.1016/j.susmat.2022.e00407
187. G.G.Eshetu, G.A.Elia, M.Armand, M.Forsyth, S.Komaba, T.Rojo, S.Passerini. *Adv. Energy Mater.*, **10**, 2000093 (2020); https://doi.org/10.1002/aenm.202000093
188. E.V.Beletskii, E.V.Alekseeva, O.V.Levin. *Russ. Chem. Rev.*, **91** (3), RCR5030 (2022); https://doi.org/10.1070/RCR5030
189. H.S.Hirsh, B.Sayahpour, A.Shen, W.Li, B.Lu, E.Zhao, M.Zhang, Y.S.Meng. *Energy Storage Mater.*, **42**, 78 (2021); https://doi.org/10.1016/j.ensm.2021.07.021
190. X.Yi, X.Li, J.Zhong, S.Wang, Z.Wang, H.Guo, J.Wang, G.Yan. *Adv. Funct. Mater.*, **32**, 2209523 (2022); https://doi.org/10.1002/adfm.202209523
191. J.Pan, Y.Sun, Y.Yan, L.Feng, Y.Zhang, A.Lin, F.Huang, J.Yang. *JACS Au*, **1**, 1208 (2021); https://doi.org/10.1021/jacsau.1c00158
192. D.H.Kim, B.Kang, H.Lee. *J. Power Sources*, **423**, 137 (2019); https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2019.03.047
193. T.Hosaka, K.Kubota, A.S.Hameed, S.Komaba. *Chem. Rev.*, **120**, 6358 (2020); https://doi.org/10.1002/9783527610426.bard110019
194. K.Takada, Y.Yamada, E.Watanabe, J.Wang, K.Sodeyama, Y.Tateyama, K.Hirata, T.Kawase, A.Yamada. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **9**, 33802 (2017); https://doi.org/10.1021/acsami.7b08414
195. J.Patra, H.T.Huang, W.Xue, C.Wang, A.S.Helal, J.Li, J.K.Chang. *Energy Storage Mater.*, **16**, 146 (2019); https://doi.org/10.1016/j.ensm.2018.04.022
196. D.M.C.Ould, S.Menkin, C.A.O'Keefe, F.Coowar, J.Barker, C.P.Grey, D.S.Wright. *Meet. Abstr.*, **MA2022-01**, 498 (2022); https://doi.org/10.1149/MA2022-013498mtgabs
197. Y.Morikawa, Y.Yamada, K.Doi, S.I.Nishimura, A.Yamada. *Electrochemistry*, **88**, 151 (2020); https://doi.org/10.5796/electrochemistry.19-00073
198. L.O.S.Colbin, R.Mogensen, A.Buckel, Y.Wang, A.J.Naylor, J.Kullgren, R.Younesi. *Adv. Mater. Interfaces*, **8**, 2101135 (2021); https://doi.org/10.1002/admi.202101135
199. J.Welch, R.Mogensen, W.van Ekeren, H.Eriksson, A.J.Naylor, R.Younesi. *J. Electrochem. Soc.*, **169**, 120523 (2022); https://doi.org/10.1149/1945-7111/acaa5e
200. K.Niitani, S.Ushiroda, H.Kuwata, H.N.Ohata, Y.Shimo, M.Hozumi, T.Matsunaga, S.Nakanishi. *ACS Energy Lett.*, **7**, 145 (2021); https://doi.org/10.1021/acsenergylett.1c02307
201. G.Yan, D.Alves-Dalla-Corte, W.Yin, N.Madern, G.Gachot, J.M.Tarascon. *J. Electrochem. Soc.*, **165**, A1222-30 (2018); https://doi.org/10.1149/2.0311807jes
202. G.Yan, K.Reeves, D.Foix, Z.Li, C.Cometto, S.Mariyappan, M.Salanne, J.M.Tarascon. *Adv. Energy Mater.*, **9**, 1901431 (2019); https://doi.org/10.1002/aenm.201901431
203. N.S.Katorova, S.Y.Luchkin, D.P.Rupasov, A.M.Abakumov, K.J.Stevenson. *J. Chem. Phys.*, **152**, 194704 (2020); https://doi.org/10.1063/5.0003257
204. N.S.Katorova, S.S.Fedotov, D.P.Rupasov, N.D.Luchinin, B.Delattre, Y.M.Chiang, A.M.Abakumov, K.J.Stevenson. *ACS Appl. Energy Mater.*, **2**, 6051 (2019); https://doi.org/10.1021/acsaem.9b01173
205. H.Dai, Z.Zeng, X.Yang, M.Jiang, Y.Wang, Q.Huang, L.Liu, L.Fu, P.Zhang, Y.Wu. *Carbon*, **179**, 60 (2021); https://doi.org/10.1016/j.carbon.2021.03.058
206. Z.Wu, J.Zou, S.Shabanian, K.Golovin, J.Liu. *Chem. Eng. J.*, **427**, 130972 (2022); https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.130972
207. B.Hou, Y.Wang, Q.Ning, W.Li, X.Xi, X.Yang, H.Liang, X.Feng, X.Wu. *Adv. Mater.*, **31**, 1903125 (2019); https://doi.org/10.1002/adma.201903125
208. H.Yang, R.Xu, Y.Yu. *Energy Storage Mater.*, **22**, 105 (2019); https://doi.org/10.1016/j.ensm.2019.01.003
209. X.Li, Y.Zhou, B.Deng, J.Li, Z.Xiao. *Front. Chem.*, **11**, 1162909 (2023); https://doi.org/10.3389/fchem.2023.1162909

210. J.Hu, Y.Xie, M.Yin, Z.Zhang. *J. Energy Chem.*, **49**, 327 (2020); https://doi.org/10.1016/j.jechem.2020.03.005
211. H.Gong, Y.Chen, S.Chen, C.Xu, Y.Yang, Y.Ye, Z.Huang, R.Ning, Y.Cui, Z.Bao. *ACS Energy Lett.*, **7**, 4417 (2022); https://doi.org/10.1021/acsenergylett.2c02130
212. K.Su, T.Jin, C.H.Zhang, R.Wang, S.Yuan, N.W.Li, L.Yu. *Chem. Eng. J.*, **450**, 138049 (2022); https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.138049
213. K.Wang, Y.Xu, H.Wu, R.Yuan, M.Zong, Y.Li, V.Dravid, W.Ai, J.Wu. *Carbon*, **178**, 443 (2021); https://doi.org/10.1016/j.carbon.2020.11.095
214. L.Xie, C.Tang, Z.Bi, M.Song, Y.Fan, C.Yan, X.Li, F.Su, Q.Zhang, C.Chen. *Adv. Energy Mater.*, **11**, 2101650 (2021); https://doi.org/10.1002/aenm.202101650
215. Z.V.Bobyleva, O.A.Drozhzhin, K.A.Dosaev, A.Kamiyama, S.V.Ryazantsev, S.Komaba, E.V.Antipov. *Electrochim. Acta*, **354**, 136647 (2020); https://doi.org/10.1016/j.electacta.2020.136647
216. D.A.Stevens, J.R.Dahn. *J. Electrochem. Soc.*, **148**, A803 (2001); https://doi.org/10.1149/1.1379565
217. S.Ahn, M.Lagnoni, Y.Yuan, A.Ogarev, E.Vavrinyuk, G.Voynov, E.Barrett, A.Pelli, A.Atrashchenko, A.Platonov, S.Gurevich, M.Gorokhov, D.Rupasov, A.W.Robertson, R.A.House, L.R.Johnson, A.Bertei, D.V.Chernyshov. *ACS Appl. Energy Mater.*, **6**, 8455 (2023); https://doi.org/10.1021/acsaem.3c01280
218. H.Hijazi, Z.Ye, L.Zhang, J.Deshmukh, M.B.Johnson, J.R.Dahn, M.Metzger. *J. Electrochem. Soc.*, **170**, 070512 (2023); https://doi.org/10.1149/1945-7111/ace4fa
219. D.A.Stevens, J.R.Dahn. *J. Electrochem. Soc.*, **147**, 1271 (2000); https://doi.org/10.1149/1.1393348
220. S.Komaba, W.Murata, T.Ishikawa, N.Yabuuchi, T.Ozeki, T.Nakayama, A.Ogata, K.Gotoh, K.Fujiwara. *Adv. Funct. Mater.*, **21**, 3859 (2011); https://doi.org/10.1002/adfm.201100854
221. R.Alcántara, P.Lavela, G.F.Ortiz, J.L.Tirado. *Electrochem. Solid State Lett.*, **8**, A222 (2005); https://doi.org/10.1149/1.1870612
222. K.Gotoh, T.Ishikawa, S.Shimadzu, N.Yabuuchi, S.Komaba, K.Takeda, A.Goto, K.Deguchi, S.Ohki, K.Hashi, T.Shimizu, H.Ishida. *J. Power Sources*, **225**, 137 (2013); https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.10.025
223. Y.Cao, L.Xiao, M.L.Sushko, W.Wang, B.Schwenzer, J.Xiao, Z.Nie, L.V.Saraf, Z.Yang, J.Liu. *Nano Lett.*, **12**, 3783 (2012); https://doi.org/10.1021/nl3016957
224. J.Ding, H.Wang, Z.Li, A.Kohandehghan, K.Cui, Z.Xu, B.Zahiri, X.Tan, E.M.Lotfabad, B.C.Olsen, D.Mitlin. *ACS Nano*, **7**, 11004 (2013); https://doi.org/10.1021/nn404640c
225. S.Qiu, L.Xiao, M.L.Sushko, K.S.Han, Y.Shao, M.Yan, X.Liang, L.Mai, J.Feng, Y.Cao. *Adv. Energy Mater.*, **7**, 1700403 (2017); https://doi.org/10.1002/aenm.201700403
226. C.M.Ghimbeu, J.Górka, V.Simone, L.Simonin, S.Martinet, C.Vix-Guterl. *Nano Energy*, **44**, 327 (2018); https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2017.12.013
227. F.Xie, Z.Xu, Z.Guo, M.M.Titirici. *Prog. Energy*, **2**, 042002 (2020); https://doi.org/10.1088/2516-1083/aba5f5
228. K.Gotoh, H.Ishida. *Carbon*, **78**, 633 (2014); https://doi.org/10.1016/j.carbon.2014.06.067
229. R.Morita, K.Gotoh, M.Fukunishi, K.Kubota, S.Komaba, N.Nishimura, T.Yumura, K.Deguchi, S.Ohki, T.Shimizu, H.Ishida. *J. Mater. Chem. A*, **4**, 13183 (2016); https://doi.org/10.1039/C6TA04273B
230. Y.Morikawa, S.Nishimura, R.Hashimoto, M.Ohnuma, A.Yamada. *Adv. Energy Mater.*, **10**, 1903176 (2019); https://doi.org/10.1002/aenm.201903176
231. J.S.Weaving, A.Lim, J.Millichamp, T.P.Neville, D.Ledwoch, E.Kendrick, P.F.Mcmillan, P.R.Shearing, C.A.Howard, D.J.L.Brett. *ACS Appl. Energy Mater.*, **3**, 7474 (2020); https://doi.org/10.1021/acsaem.0c00867
232. M.A. Reddy, M.Helen, A.Groß, M.Fichtner, H.Euchner. *ACS Energy Lett.*, **3**, 2851 (2018); https://doi.org/10.1021/acsenergylett.8b01761
233. H.Euchner, B.P.Vinayan, M.A.Reddy, M.Fichtner, A.Groß. *J. Mater. Chem. A*, **8**, 14205 (2020); https://doi.org/10.1039/D0TA04868B
234. N.Shimodaira, A.Masui. *J. Appl. Phys.*, **92**, 902 (2002); https://doi.org/10.1063/1.1487434
235. T.W.Surta, E.Koh, Z.Li, D.B.Fast, X.Ji, P.A.Greaney, M.R.Dolgos. *Adv. Energy Mater.*, **12**, 2200647 (2022); https://doi.org/10.1002/aenm.202200647
236. S.Alvin, H.S.Cahyadi, J.Hwang, W.Chang, S.K.Kwak, J.Kim. *Adv. Energy Mater.*, **10**, 1 (2020); https://doi.org/10.1002/aenm.202000283
237. L.Tao, L.Liu, R.Chang, H.He, P.Zhao, J.Liu. *J. Power Sources*, **463**, 228172 (2020); https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2020.228172
238. J.Xu, C.Fan, M.Ou, S.Sun, Y.Xu, Y.Liu, X.Wang, Q.Li, C.Fang, J.Han. *Chem. Mater.*, **34**, 4202 (2022); https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.2c00646
239. W.Li, R.Zhang, Z.Chen, B.Fan, K.Xiao, H.Liu, P.Gao, J.Wu, C.Tu, J.Liu. *Small*, **17**, 2100397 (2021); https://doi.org/10.1002/smll.202100397
240. X.Lin, J.Huang, B.Zhang. *Carbon*, **143**, 138 (2019); https://doi.org/10.1016/j.carbon.2018.11.001
241. A.Tyagi, S.Puravankara. *Mater. Adv.*, **3**, 810 (2022); https://doi.org/10.1039/D1MA00731A
242. Y.Huang, Y.Wang, P.Bai, Y.Xu. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **13**, 38441 (2021); https://doi.org/10.1021/acsami.1c12150
243. Т.Г.Гульмисарян, В.М.Капустин, И.П.Левенберг. В кн. *Технический углерод: морфология, свойства, производство*. (Москва: Каучук и резина, 2017). 586 с.
244. K.Bowal, J.W.Martin, A.J.Misquitta, M.Kraft. *Combustion Sci. Technol.*, **191**, 747 (2019); https://doi.org/10.1080/00102202.2019.1565496
245. R.M.Mironenko, V.A.Likholobov, O.B.Belskaya. *Russ. Chem. Rev.*, **91** (1) RCR5017 (2022); https://doi.org/10.1070/RCR5017
246. Z.Xu, Z.Guo, R.Madhu, F.Xie, R.Chen, J.Wang, M.Tebyetekerwa, Y.S.Hu, M.M.Titirici. *Energy Environ. Sci.*, **14**, 6381 (2021); https://doi.org/10.1039/D1EE01346G