

Научная статья

1.3.8. Физика конденсированного состояния (физико-математические науки)

УДК 546.05; 546.26; 544.653

doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2024.04.008

КОМПОЗИЦИОННЫЙ МАТЕРИАЛ НА ОСНОВЕ ТВЕРДОГО УГЛЕРОДА И ДИСУЛЬФИДА МОЛИБДЕНА ДЛЯ ОТРИЦАТЕЛЬНОГО ЭЛЕКТРОДА НАТРИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

Вениамин Викторович Железнов¹, Денис Павлович Опра², Никита Сергеевич Саенко³,
Сергей Александрович Сарин⁴, Александр Александрович Соколов^{5†},
Валерий Георгиевич Курявый⁶, Александр Юрьевич Устинов⁷,
Александра Григорьевна Завидная⁸, Ирина Викторовна Лукиянчук⁹,
Сергей Васильевич Гнеденков¹⁰

1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 Институт химии Дальневосточного отделения РАН, пр. 100-летия Владивостока, 159, 690022, Владивосток, Россия

¹ zhvv53@mail.ru

² dp.opra@ich.dvo.ru, <https://orcid.org/0000-0003-4337-5550>

³ saenko@ich.dvo.ru, <https://orcid.org/0000-0002-1242-6792>

⁴ zveroboy82@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0003-3149-3744>

⁵ aa.sokolov@ich.dvo.ru[†], <https://orcid.org/0000-0002-5063-1404>

⁶ kvg@ich.dvo.ru

⁷ all_vl@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-4562-017X>

⁸ zavidnaya@ich.dvo.ru

⁹ lukiyanchuk@ich.dvo.ru, <https://orcid.org/0000-0003-1680-4882>

¹⁰ svg21@hotmail.com, <https://orcid.org/0000-0003-1576-8680>

Аннотация. В работе двухстадийным методом получен композиционный материал на основе волокон твердого углерода, модифицированных наночастицами дисульфида молибдена. Твердый углерод, используемый в качестве основы, получен термообработкой вискозы при 810 °С. Осаждение на волокнах наночастиц MoS₂ выполнено гидротермальным способом. Структура и состав композита установлены с использованием методов рентгеновской дифракции, малоуглового рентгеновского рассеяния, спектроскопии комбинационного рассеяния света, сканирующей электронной микроскопии, энергодисперсионной спектроскопии, спектрофотометрии и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Исследованы электрохимические характеристики композита как анодного материала для натрий-ионных аккумуляторов. Обнаружено, что за счет эффекта синергизма композиционный материал обладает преимуществами над твердым углеродом и нанокристаллическим MoS₂ в отдельности. По сравнению с твердым углеродом композит демонстрирует более высокие значения удельной емкости, в том числе при высоких плотностях тока. Так, при 1000 и 2000 мА/г композиционный материал показал удельную емкость 139 и 84 мА·ч/г, тогда как твердый углерод при тех же плотностях тока обеспечивает только 73 и 45 мА·ч/г. По отношению к MoS₂ композит демонстрирует лучшую циклируемость. Для MoS₂ наблюдается деградация энергозапасяющих свойств уже после 90 цикла. Композиционный материал, напротив, сохраняет стабильность даже на 150 цикле с емкостью 204 мА·ч/г при 200 мА/г.

Ключевые слова: твердый углерод, MoS₂, натрий-ионные аккумуляторы, анод, композиционный материал, наноструктура.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 23-23-00455). Экспериментальные профили рентгеновской дифракции получены в Дальневосточном центре структурных исследований (Институт химии ДВО РАН).

Для цитирования: Железнов В.В., Опра Д.П., Саенко Н.С., Сарин С.А., Соколов А.А., Курявый В.Г., Устинов А.Ю., Завидная А.Г., Лукиянчук И.В., Гнеденков С.В. Композиционный материал на основе твердого углерода и дисульфида молибдена для отрицательного электрода натрий-ионных аккумуляторов // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2024. Т. 21, № 4. С. 475–487. doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2024.04.008.

Original article

COMPOSITE MATERIAL BASED ON HARD CARBON AND MOLYBDENUM DISULFIDE AS A NEGATIVE ELECTRODE FOR SODIUM-ION BATTERIES**Veniamin V. Zheleznov¹, Denis P. Opra², Nikita S. Saenko³, Sergey A. Sarin⁴, Alexander A. Sokolov^{5†}, Valery G. Kuryavy⁶, Alexander Yu. Ustinov⁷, Alexandra G. Zavidnaya⁸, Irina V. Lukiyanchuk⁹, Sergey V. Gnedenkov¹⁰**^{1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10} Institute of Chemistry, Far Eastern Branch of RAS, 100-letiya Vladivostoka Pr., 159, Vladivostok, 690022, Russia¹ zhvv53@mail.ru² dp.opra@ich.dvo.ru, <https://orcid.org/0000-0003-4337-5550>³ saenko@ich.dvo.ru, <https://orcid.org/0000-0002-1242-6792>⁴ zveroboy82@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0003-3149-3744>⁵ aa.sokolov@ich.dvo.ru[†], <https://orcid.org/0000-0002-5063-1404>⁶ kvg@ich.dvo.ru⁷ all_vl@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-4562-017X>⁸ zavidnaya@ich.dvo.ru⁹ lukiyanchuk@ich.dvo.ru, <https://orcid.org/0000-0003-1680-4882>¹⁰ svg21@hotmail.com, <https://orcid.org/0000-0003-1576-8680>

Abstract. In this work, a composite material based on hard carbon fibers modified with molybdenum disulfide nanosheets was prepared using a two-step method. The hard carbon, acts as a substrate, was obtained by heat treatment of viscose fibers at 810 °C. MoS₂ nanoparticles were deposited on fibers by a hydrothermal method. The structure and composition of prepared material were determined using X-ray diffraction, small-angle X-ray scattering, Raman spectroscopy, scanning electron microscopy, energy dispersive spectroscopy, spectrophotometry, and X-ray photoelectron spectroscopy. The electrochemical characteristics of the composite as an anode material for sodium-ion batteries were studied. It was found that due to synergistic effect the composite has advantages over both hard carbon and nanocrystalline MoS₂. As compared to hard carbon, the composite exhibits higher specific capacity even at high current densities. In particular at 1000 and 2000 mA g⁻¹, the composite material showed a specific capacity of 139 and 84 mAh g⁻¹, while hard carbon provides only 73 and 45 mAh g⁻¹. As compared to MoS₂, the composite demonstrates better cyclability. A significant degradation of sodium storage ability is observed for MoS₂ already after the 90th cycle. In contrast, the composite material remains stable even upon 150-fold cycling with a capacity of 204 mAh g⁻¹ at 200 mA g⁻¹.

Keywords: hard carbon, MoS₂, sodium-ion batteries, anode, composite material, nanostructure.

Acknowledgements: This work was carried out with the financial support of the Russian Science Foundation (project No. 23-23-00455). Experimental X-ray diffraction profiles were obtained at the Core Faculty «Far Eastern Center of Structural Investigations» (Institute of Chemistry FEB RAS).

For citation: Zheleznov, V. V., Opra, D. P., Saenko, N. S., Sarin, S. A., Sokolov, A. A., Kuryavy, V. G., Ustinov, A. Yu., Zavidnaya, A. G., Lukiyanchuk, I. V. & Gnedenkov, S. V. (2024). Composite material based on hard carbon and molybdenum disulfide as a negative electrode for sodium-ion batteries. *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedeniya (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, 21(4), 475–487. (In Russ.). doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2024.04.008.

Введение

Усовершенствование существующих и разработка новых способов преобразования и накопления электрической энергии является одной из важных задач на пути к созданию передовых технологий в различных сферах, включая портативную и бытовую электронику, автотранспорт, системы сглаживания нагрузок в электросетях, беспилотные аппараты, устройства автономного и резервного энергообеспе-

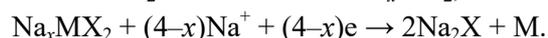
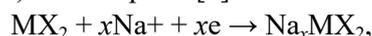
чения и пр. Значительное место в этом направлении отводится аккумуляторам, основанным на принципе электрохимической энергоконверсии. В новейших разработках доминируют литий-ионные аккумуляторы (ЛИА), выгодно отличающихся от прочих электрохимических источников тока по таким параметрам, как удельная энергия и мощность, долговечность, срок службы, экологичность. Однако с учетом экономических факторов и геополитических рисков, в последнее время назрела необходимость

создания новых, пост-литиевых систем электрохимического преобразования и накопления энергии, таких как натрий-ионные аккумуляторы (НИА). В отличие от лития, натрий – один из наиболее распространенных на планете элементов [1]. Натрийсодержащее сырье в десятки раз дешевле литиевых аналогов, цена на которые к тому же продолжает неуклонно расти. По своим физико-химическим свойствам натрий похож на литий. Их электродные потенциалы близки: -3,02 В для лития и -2,71 В для натрия относительно нормального водородного электрода [2]. Натрий в 1,8 раза тяжелее лития, что отражается на удельном энергозапасе активных материалов анода и катода. В то же время, в отличие от лития, натрий не сплавляется с алюминием. Это позволяет использовать алюминиевый токоотвод на отрицательном электроде в НИА (в ЛИА эта роль отведена меди) [3]. Алюминий примерно в 3,3 раза легче меди (и к тому же дешевле), из чего следует, что удельная емкость НИА может быть сопоставима с таковой для ЛИА. Ионный радиус натрия (1,02 Å) больше, чем лития (0,76 Å) [2]. Это обязывает подбирать энергоактивные материалы для электродов с приемлемой устойчивостью структуры в процессах заряда-разряда и отражается на объемной плотности энергии и размерах НИА.

Неграфитизируемый, или т.н. твердый, углерод сегодня уже нашел применение в производстве НИА как активный материал для отрицательного электрода (например, в аккумуляторах компании CATL). Данный материал можно получать из широкого спектра углеродсодержащего сырья, в т.ч. отходов обработки и переработки древесины, растениеводства и животноводства. Характерной особенностью твердого углерода является способность устойчиво циклироваться. Электрохимическая емкость твердого углерода по натрию составляет около 250 мА·ч/г при невысоких плотностях тока [4]. К недостаткам твердого углерода относятся недостаточная емкость при высоких токовых нагрузках и риск осаждения дендритов натрия при заряде (интеркаляция ионов Na^+ в твердый углерод происходит главным образом при низких потенциалах меньше 0,1 В) [5].

Другим классом материалов, привлекающих внимание для изготовления отрицательного электрода НИА, являются дихалькогениды переходных металлов с общей формулой MX_2 , где М – переходный металл, X – халькоген. Ди-

халькогениды переходных металлов, как и графит, зарекомендовавший себя в роли анода для ЛИА, являются двумерными слоистыми структурами. Особенностью представителей этого класса веществ является высокая электрохимическая емкость по натрию. Накопление заряда в таких материалах осуществляется ступенчато за счет реакций интеркаляции (при высоких потенциалах) и конверсии [6]:



На сегодняшний день на предмет использования в НИА изучены такие дихалькогениды переходных металлов как NbSe_2 , MoS_2 , WS_2 , WSe_2 , TiS_2 , FeS_2 и др. Среди них одним из наиболее перспективных вариантов является дисульфид молибдена. Структура MoS_2 представлена чередующимися слоями из двух гексагональных плоскостей, образованных атомами серы, и плоскости атомов молибдена в тригонально-призматической координации между ними. В единой структуре слои удерживаются за счет сил Ван-дер-Ваальса. Расстояние между слоями MoS_2 , равное примерно 0,62 нм, достаточно для интеркаляции ионов натрия. При реализации конверсионной реакции электрохимическая емкость дисульфида молибдена по натрию составляет около 670 мА·ч/г [7]. Достоинством MoS_2 является и его небольшая стоимость. К числу недостатков дисульфида молибдена относятся невысокая электронная проводимость и плохая циклируемость. Переход к наноразмерным структурам и создание композитов с углеродными материалами могут решить обозначенные проблемы [8].

Целью настоящего исследования являлась разработка способа получения композита за счет выращивания наноструктур MoS_2 на волокнах твердого углерода, исследование электрохимических характеристик такого материала для отрицательного электрода натрий-ионных аккумуляторов.

Экспериментальная часть

Синтез твердого углерода

Твердый углерод (здесь и далее – образец НС) получали из вязких волокон производства фабрики «Пехорский текстиль» (Россия) в две стадии. Вначале выполняли термическую предобработку волокон со ступенчатым подъемом температуры до 220, 280 и 360 °С (скорость набора температуры 1-3 °С/мин, выдержи-

ка при каждой из температур в течение 30 мин), т.е. в зонах, где согласно [9] протекают процессы дегидратации, деполимеризации, декарбонирования и декарбоксилирования. Далее осуществляли отжиг волокон в потоке аргона при 810 °С на протяжении 30 мин, скорость нагрева 3 °С/мин.

Синтез композита на основе MoS₂ и твердого углерода

Навеску твердого углерода массой 0,4 г вместе с аммонием молибденовокислым (х.ч.; «Реахим», Россия) в количестве 0,4 г и тиомочевинной (1,25 г) диспергировали при интенсивном перемешивании в 40 мл смеси H₂O и C₂H₅OH (объемное соотношение 1:1). Далее смесь помещали в автоклав с фторопластовой футеровкой объемом 100 мл и подвергали нагреву при 200 °С в течение 18 ч. По окончании реакции и остывания, смесь отфильтровывали через бумажный фильтр (синяя лента) и промывали деионизированной водой. Осадок сушили на воздухе без нагревания. Затем продукт подвергали термообработке в атмосфере аргона при 810 °С в течение 2 ч, скорость подъема температуры 3 °/мин. Образец здесь и далее обозначен как MoS₂@HC.

Синтез наноструктурированного MoS₂

Наноструктурированный дисульфид молибдена (образец MoS₂-NS) получали тем же способом, что и композиционный материал MoS₂@HC, но без добавления в исходную смесь твердого углерода.

Характеризация материалов

Исследование фазового состава методом рентгеновской дифракции (РД) проводили на дифрактометре STADI-P («STOE», Германия); CuK_α-излучение ($\lambda = 0,15418$ нм), Геммохроматор. Дифрактограммы записывали в геометрии «на просвет» в диапазоне углов 2 θ от 3 до 90° при шаге 0,01°. Идентификацию фаз выполняли с помощью банка данных ICDD PDF-2. Структурный анализ осуществляли путем аппроксимации экспериментальной дифрактограммы набором компонент лоренцевой формы и функции представленной полиномом четвертой степени от 1/2 θ , которая учитывает вклад фонового рассеяния (в частности вклады малоуглового рассеяния, рассеяния на неупорядоченных атомах, рассеяния молекулами воздуха) [10]. С помощью уравнений Брэгга и формулы Шеррера по параметрам соответст-

вующих компонент в аппроксимациях были определены размеры и межатомные расстояния упорядоченных областей в образцах.

Методы малоуглового рентгеновского рассеяния (МУРР) и спектроскопии комбинационного рассеяния света (КР) использовали для уточнения углеродной структуры. МУРР-исследования проводили на спектрометре S3-MicroPIX фирмы «Necus XRS» (Австрия) с источником излучения CuK_α. Фокусировку монокроматического луча в точечной геометрии производили с помощью рентгеновского зеркала (FOX 2D Cu10_30P). Образцы толщиной 0,15 мм помещали в ячейку с окном из полиимидной пленки. Спектры МУРР записывали с использованием газоразрядного детектора PSD-50M с размером окна 50×10 мм и размером пикселя 54 мкм. Измерения проводили в геометрии «на просвет», расстояние от образца до детектора составляло 268 мм, время накопления спектров рассеяния составляло 3200 с. Диапазон волновых векторов $0,0019 < q < 0,62 \text{ \AA}^{-1}$. Бегенат серебра использовали в качестве калибровочного стандарта. КР-исследования выполняли на спектрометре Alpha 500 («WITec», Германия) с Nd:YAG-лазером с длиной волны 532 нм; время накопления сигнала 100 с, погрешность измерения 4 см^{-1} . Обработку данных КР проводили в программном пакете Origin (версия b9.5.1.195).

Морфологию поверхности и элементный состав материалов изучали методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС) с помощью микроскопа Hitachi S5500 (Япония) с приставкой для электронно-зондового микроанализа.

Удельную поверхность материалов определяли по методу низкотемпературной (77 К) адсорбции азота из азотно-гелиевой смеси с помощью анализатора Сорбтометр-М («Каталон», Россия). Предварительно образцы нагревали в потоке азота при температуре 100 °С в течение 30 мин для удаления адсорбированных молекул воды и кислорода. Анализ данных выполняли по 5-точечному методу Брунауэра-Эммета-Тейлора в линейном диапазоне относительных давлений ($p/p_0 < 0,3$).

Анализ химического состава поверхности образцов проводили методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) с использованием спектрометра от «SPECS» (Германия) с полусферическим электростатическим

анализатором Phoibos-150. Спектры регистрировали при постоянной энергии пропускания анализатора, равной 20 эВ с шагом сканирования 0,1 эВ. Привязку энергетической шкалы проводили по линии C 1s с энергией связи 285,0 эВ.

Оптические свойства материалов изучали с помощью спектрофотометра UV2600 («Shimadzu», Япония). Спектры регистрировали в режиме диффузного отражения в диапазоне длин волн от 200 до 800 нм, эталоном служил сульфат бария.

Электрохимические испытания

Для приготовления рабочих электродов полученные материалы (85 вес. %) смешивали с углеродной ацетиленовой сажой (13 вес. %) марки Super P («Alfa Aesar», США) и одностенными углеродными нанотрубками (2 вес. %) в виде дисперсии Tuball Vat NMP 0,4 % («OCSiAl», Россия) в 1-Метил-2-пирролидоне («Экос», Россия). Перед этим синтезированные продукты измельчали в планетарной мельнице Pulverisette 7 premium line («Fritch», Германия) со скоростью 300 об/мин в течение 40 мин. Пастообразную массу наносили слоем толщиной 70 мкм на алюминиевый токоотвод с углеродным покрытием с помощью устройства EQ-AFA-I («MTI Corp», США) и сушили до постоянного веса. Сформированные таким путем слои подпрессовывали с использованием роллер-пресса GN-MR-100 («Gelon», Китай). Электроды диаметром 15 мм вырубали с помощью инструмента CP60 («TMAX», Китай) и обрабатывали термически в вакууме при 110 °С в течение 12 ч.

Сборку ячеек формата CR2032 производили в камере станции VBOX PRO («Вилитек», Россия) в атмосфере очищенного и осушенного аргона (O_2 , $H_2O < 1$ мд). Противозлектродом/электродом сравнения служил металлический натрий. 1 М раствор $NaClO_4$ в пропиленкарбонате с добавкой 2 вес. % фторэтиленкарбоната использовали в качестве электролита. Стекловолоконная мембрана Whattman служила сепаратором.

Электрохимические испытания проводили при комнатной температуре в пределах по потенциалу 0,01 и 2,5 В отн. Na/Na^+ с помощью систем от «Solartron» (Великобритания) и «Элинс» (Россия). Зарядно-разрядные исследования выполняли в гальваностатическом режиме при различных токах от 20 до 2000 мА/г.

Здесь и далее терминам “заряд” и “разряд” отвечают, соответственно, процессы натрирования и денатрирования. Циклические вольтаграммы (ЦВА записывали при скорости развертки потенциала 100 мкВ/с.

Результаты и обсуждение

На рис. 1а представлены результаты исследования материалов методом рентгеновской дифракции. Профиль РД образца НС содержит лишь три широких малоинтенсивных пика при ~ 24 , 43 и 80°, наблюдающихся на фоне интенсивного вклада от неупорядоченной углеродной фазы, что является характерным для содержащих нанограниты материалов. Оценка размеров по положению и ширине этих пиков, полученных из аппроксимации дифрактограммы НС, указывает, что углеродные частицы в нем в среднем состоят из 4-х слоев расположенных на расстоянии $\sim 0,374$ нм, средние латеральные размеры которых $\sim 2,22$ нм. Согласно [11], углеродные материалы с размерами структурных блоков до 5 нм являются неграфитизируемыми или труднографитизируемыми, т.е. могут быть отнесены к твердому углероду. На рис. 1а показана дифрактограмма кристаллического графита (литейный графит марки ГЛ-1) для иллюстрации отличий от дифрактограммы НС в относительной интенсивности неупорядоченных и структурированных областей, числе наблюдаемых отражений, их положениях и ширинах. В профиле рентгеновской дифракции образца $MoS_2@NC$ можно отчетливо различить интенсивные отражения (002), (100), (103), (110) от слоистых частиц гексагонального дисульфида молибдена (JCPDS No. 37-1492). Как и в случае с образцом НС, на дифрактограмме композита $MoS_2@NC$ отсутствуют узкие полосы, которые могли бы отвечать графитизируемому (мягкому) углероду. Пики гексагонального дисульфида молибдена на дифрактограмме образца $MoS_2@NC$ наблюдаются на фоне сильно уширенных и слабо различимых пиков твердого углерода и неупорядоченной углеродной фазы. Согласно оценке по параметрам отражений (002) и (100) частицы дисульфида молибдена в образце $MoS_2@NC$ имеют межплоскостное расстояние $\sim 0,633$ нм и среднюю толщину 7,3 нм, что отвечает 12-13-ти слоям со средним латеральным размером 10,9 нм.

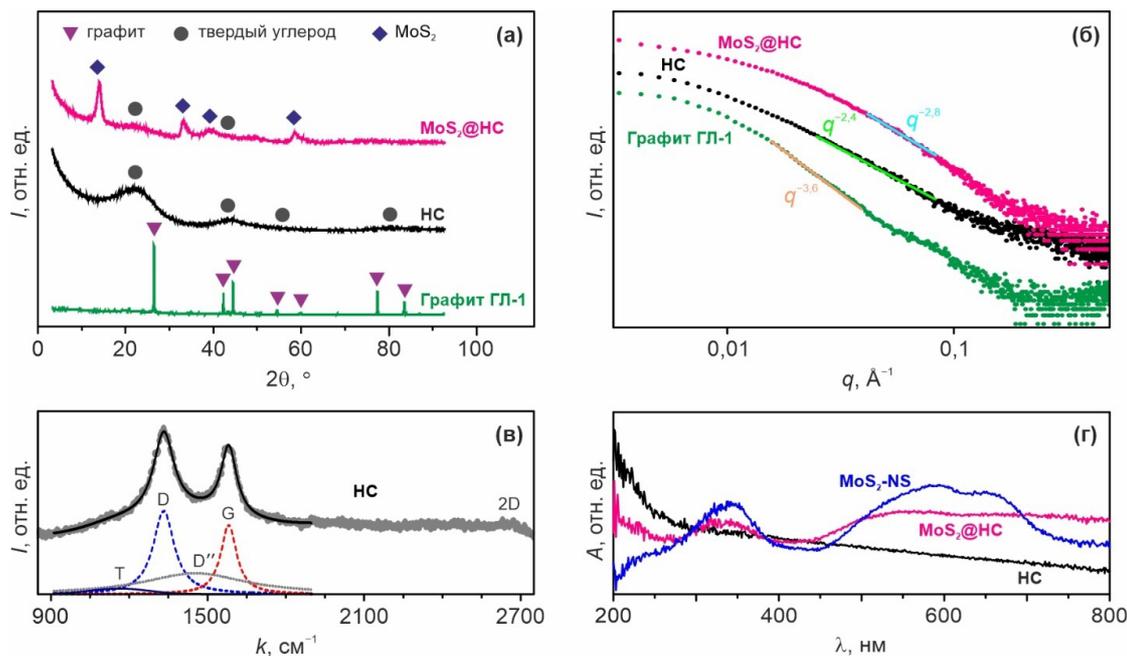


Рис.1. Профили рентгеновской дифракции (а) и спектры МУРР (б) для HC, MoS₂@HC и кристаллического графита ГЛ-1, спектр КР образца HC (в), оптические спектры поглощения материалов HC, MoS₂-NS и MoS₂@HC (г)

Fig.1. X-ray diffraction profiles (a) and SAXS spectra (б) for HC, MoS₂@HC and GL-1 crystalline graphite, Raman spectrum of the HC sample (в), optical absorption spectra of HC, MoS₂-NS and MoS₂@HC materials (г)

Рис.1б демонстрирует спектры рассеяния рентгеновского излучения на малых углах для графита ГЛ-1, образцов HC и MoS₂@HC. Согласно [12] степенная зависимость q^{-n} при малых углах рассеяния ($q < 0,1 \text{ \AA}^{-1}$) характеризует степень разупорядоченности графитовых слоев. В цитируемой работе указано, что показатель степени n для упорядоченных углеродных структур больше или равен $-3,5$, тогда как для углеродов с разупорядоченной структурой, к коим относится твердый углерод, показатель степени должен быть меньше -3 . Показатель степени n для ГЛ-1, HC и MoS₂@HC по данным МУРР составляет $-3,6$, $-2,4$ и $-2,8$, соответственно. Кроме этого, надо отметить, что для образца HC в диапазоне $q > 0,1 \text{ \AA}^{-1}$ наблюдается увеличение интенсивности рассеяния рентгеновского излучения. Такое поведение кривой рассеяния связывают с выраженной микропористостью [13].

На рис. 1в показан спектр КР образца HC. Обработка спектра показывает, что в нем содержатся полосы рассеяния при $\sim 1161 \text{ см}^{-1}$ (Т-полоса), $\sim 1332 \text{ см}^{-1}$ (D-полоса), $\sim 1453 \text{ см}^{-1}$ (D''-полоса), $\sim 1581 \text{ см}^{-1}$ (G-полоса) и $\sim 2665 \text{ см}^{-1}$ (2D-полоса). Наличие Т-полосы в КР-спектре свидетельствует о присутствии в образце угле-

рода в sp^3 -гибризованном состоянии [14]. Полосу D'' в литературе [15] обычно относят к sp^2 -гибризованному углероду, состоящему всего из нескольких шестиатомных колец. Интенсивность полосы D в спектре КР больше интенсивности полосы G. Средний латеральный размер углеродных частиц в данном материале, равный $5,25 \text{ нм}$, был оценен по соотношению интенсивностей полос D и G. Это значение, коррелирует с латеральным размером, определенным из данных рентгеновской дифракции. Все вышесказанное типично для разупорядоченных углеродных материалов, содержащих нанографиты, включая твердый углерод.

На рис.1г представлены оптические спектры поглощения изучаемых материалов. В спектре образца MoS₂-NS отчетливо проявляются три максимума поглощения: при ~ 330 , ~ 560 и $\sim 650 \text{ нм}$. Этот результат согласуется с литературными данными для дисульфида молибдена [16]. Максимальное поглощение для образца HC зарегистрировано в ультрафиолетовой области при $\sim 200 \text{ нм}$. Спектр поглощения материала MoS₂@HC содержит особенности спектров обоих образцов, что подтверждает формирование композиционной структуры.

На рис.2а приведены данные СЭМ-анализа

для образца НС. Из них следует, что твердый углерод имеет волокнистую структуру, диаметр большинства волокон равен примерно 10 мкм. Поверхность волокон сравнительно гладкая, имеются продольные трещины, что вызвано высокотемпературной обработкой. Рис.2б показывает морфологию поверхности волокон твердого углерода (образец $\text{MoS}_2@\text{HC}$) после обработки в гидротермальных условиях в присутствии молибден- и сера-содержащих прекурсоров. Видно, что в этом случае на поверхности

волокон твердого углерода содержатся наночастицы в форме изогнутых листов. Толщина этих нанолистов составляет 4-7 нм (рис.2в). Элементный анализ образца $\text{MoS}_2@\text{HC}$ методом ЭДС (рис.2г) демонстрирует наличие на его поверхности значительных количеств Мо и S. Это наблюдение, в совокупности с данными других методов, указывает на то, что фазовый состав нанолистов представлен дисульфидом молибдена.

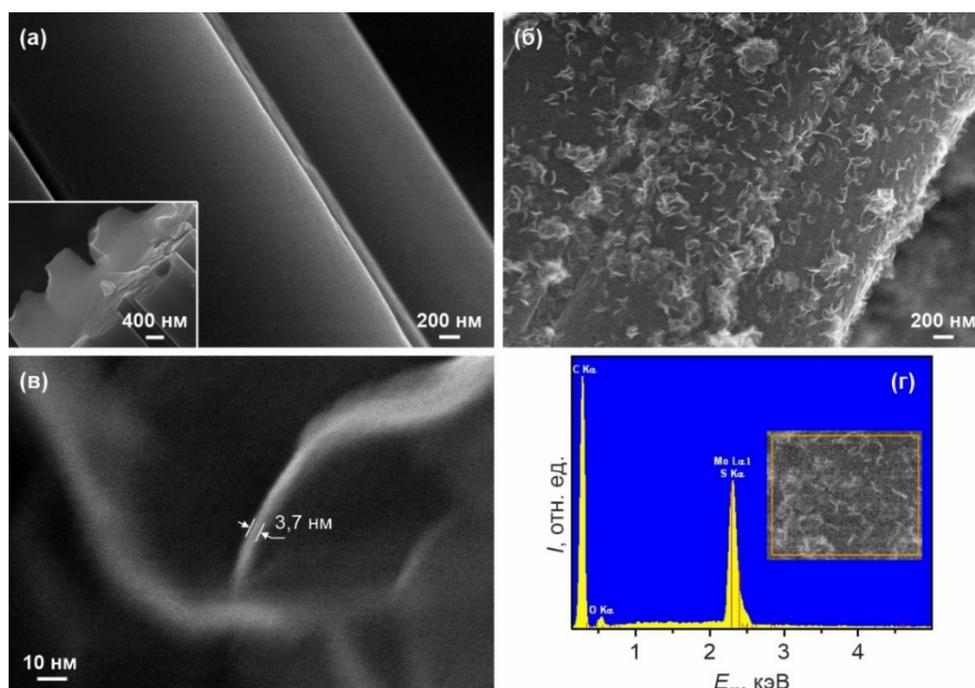


Рис.2. СЭМ-изображения поверхности образцов НС (а) и $\text{MoS}_2@\text{HC}$ (б, в). Результаты ЭДС-анализа композита $\text{MoS}_2@\text{HC}$ (г)

Fig.2. SEM images of the surface of HC (a) and $\text{MoS}_2@\text{HC}$ (б, в) samples. The results of the EDX analysis of the $\text{MoS}_2@\text{HC}$ composite (г)

Согласно результатам адсорбционных измерений по азоту при 77 К образец НС характеризуется большей удельной поверхностью ($123 \text{ м}^2/\text{г}$), чем композит $\text{MoS}_2@\text{HC}$ ($5,7 \text{ м}^2/\text{г}$). Это связано с тем, что в ходе гидротермальной обработки наночастицы дисульфида молибдена покрывают поверхность твердого углерода.

Представленный на рис.3а обзорный РФЭС-спектр композита $\text{MoS}_2@\text{HC}$ включает, как видно, линии углерода, молибдена, серы и кислорода. Спектр $\text{Mo } 3d$ (рис.3б) содержит спин-орбитальный дублет из пиков $\text{Mo } 3d_{5/2}$ и $\text{Mo } 3d_{3/2}$ с энергетическим положением 229,5 и 232,6 эВ, соответственно, что подразумевает нахождение молибдена в составе MoS_2 [8]. Спектр $\text{S } 2p$ (рис.3в) с компонентами спин-

орбитального дублета $\text{S } 2p_{3/2}$ (162,1 эВ) и $\text{S } 2p_{1/2}$, (163,4 эВ) характерен для серы в состоянии окисления S^{2-} , очевидно, входящей в состав дисульфида молибдена [8]. В спектре $\text{C } 1s$ (рис.3г) наряду с основной компонентой с энергией связи 285,0 эВ, обусловленной, по видимому, и твердым углеродом, и углеродом привнесенных извне контаминатов и адсорбатов, можно выделить пик при 286,6 эВ, относящийся к окисленному углероду адсорбированных групп ($-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$) [17]. Последним, а также, возможно, наличием $-\text{OH}$ содержащих адсорбатов, объясняется присутствие кислорода в спектре. На вставке к рис.3а приведено оцененное по спектрам РФЭС содержание элементов Мо, S, C и O.

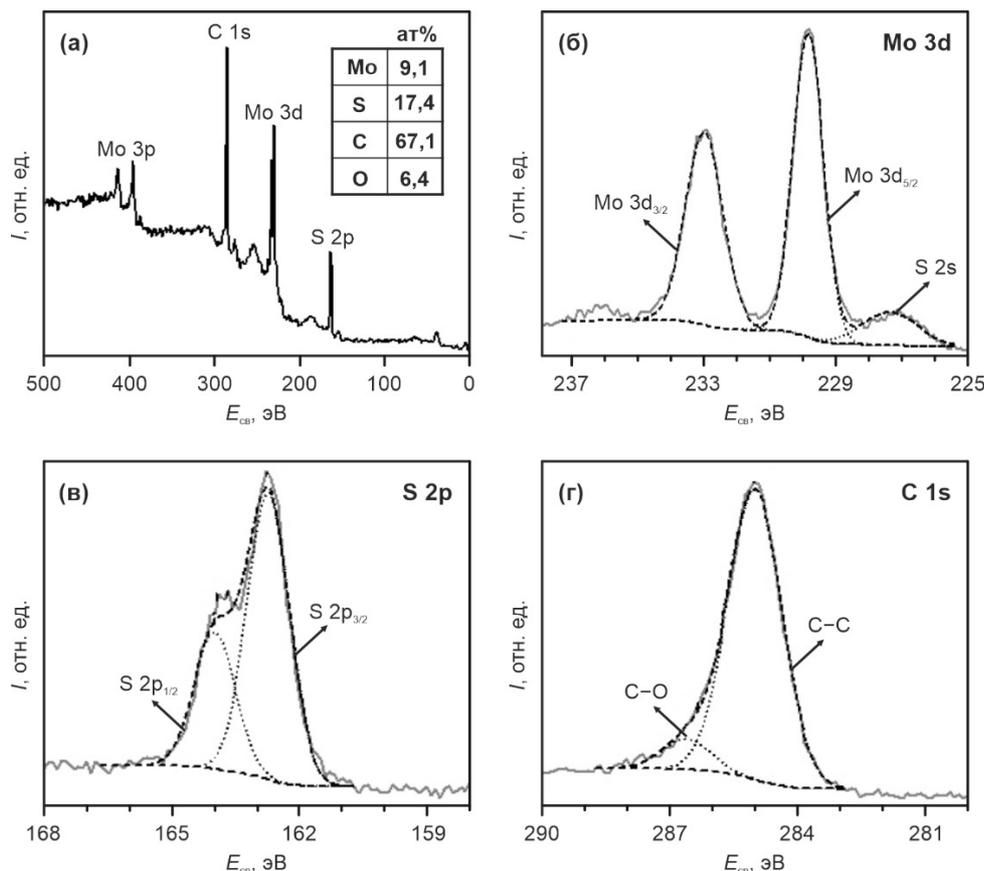
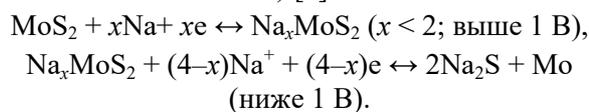


Рис.3. РФЭС-спектры композита MoS₂@HC: обзорный (а), Mo 3d (б), S 2p (в), C 1s (г). Вставка к рис.3а показывает содержание элементов в образце

Fig.3. XPS spectra of the MoS₂@HC composite: survey (a), Mo 3d (б), S 2p (в), C 1s (г). The insert to Fig.3a shows the content of elements in the sample

На рис.4а–4в приведены начальные кривые заряда–разряда электродов из образцов HC, MoS₂-NS и MoS₂@HC, полученные при плотности тока 20 мА/г. Из графиков видно, что профили всех материалов имеют различный вид. Форма зарядно-разрядных профилей электрода HC (рис.4а) совпадает с литературными данными для твердого углерода [18]. Наклонные участки и плато на первоначальной зарядной кривой отвечают процессам сорбции натрия на дефектах поверхности графеноподобных слоев, образования кластероподобных скоплений в микропорах и интеркаляции в пространство графитоподобных доменов. Разрядная кривая характеризует протекание этих реакций в обратном направлении. Удельная зарядная и разрядная емкость первого цикла для образца HC равна, соответственно, 298 и 236 мА·ч/г. Это отвечает эффективности на уровне 79 %. Механизм электрохимического накопления натрия для дисульфида молибдена включает две последовательных стадии, а

именно реакцию интеркаляции ионов Na⁺ в межслоевое пространство MoS₂ (в интервале потенциалов до 1 В) и реакцию конверсии (при потенциалах ниже 1 В) [7]:



В случае электрода MoS₂-NS (рис.4б) реализованная в ходе этих реакций начальная емкость (зарядная) составила 738 мА·ч/г. Это превышает теоретически возможную для дисульфида молибдена (670 мА·ч/г) и объясняется протеканием побочных реакций, связанных с образованием на электроде пассивирующего слоя SEI (от англ. Solid Electrolyte Interphase). В ходе обратного процесса MoS₂-NS демонстрирует удельную (разрядную) емкость 492 мА·ч/г. Соответствующая эффективность равна примерно 67 %. Забегая вперед, следует отметить, что MoS₂-NS имеет наибольшую среди исследуемых материалов необратимую емкость на первом цикле. Зарядно-разрядные кривые пер-

вого цикла электрода из $\text{MoS}_2@\text{HC}$ (рис 4в) имеют атрибуты присущие и HC, и $\text{MoS}_2\text{-NS}$. Удельная зарядная и разрядная емкость этого материала равна, соответственно, 516 и 390 $\text{mA}\cdot\text{ч}/\text{г}$. Это заметно больше, чем у мате-

риала HC, что связано с присутствием в составе композита такой энергоемкой фазы как MoS_2 . По этой же причине $\text{MoS}_2@\text{HC}$ демонстрирует худшую начальную эффективность (на уровне 76 %) в сравнении с образцом HC.

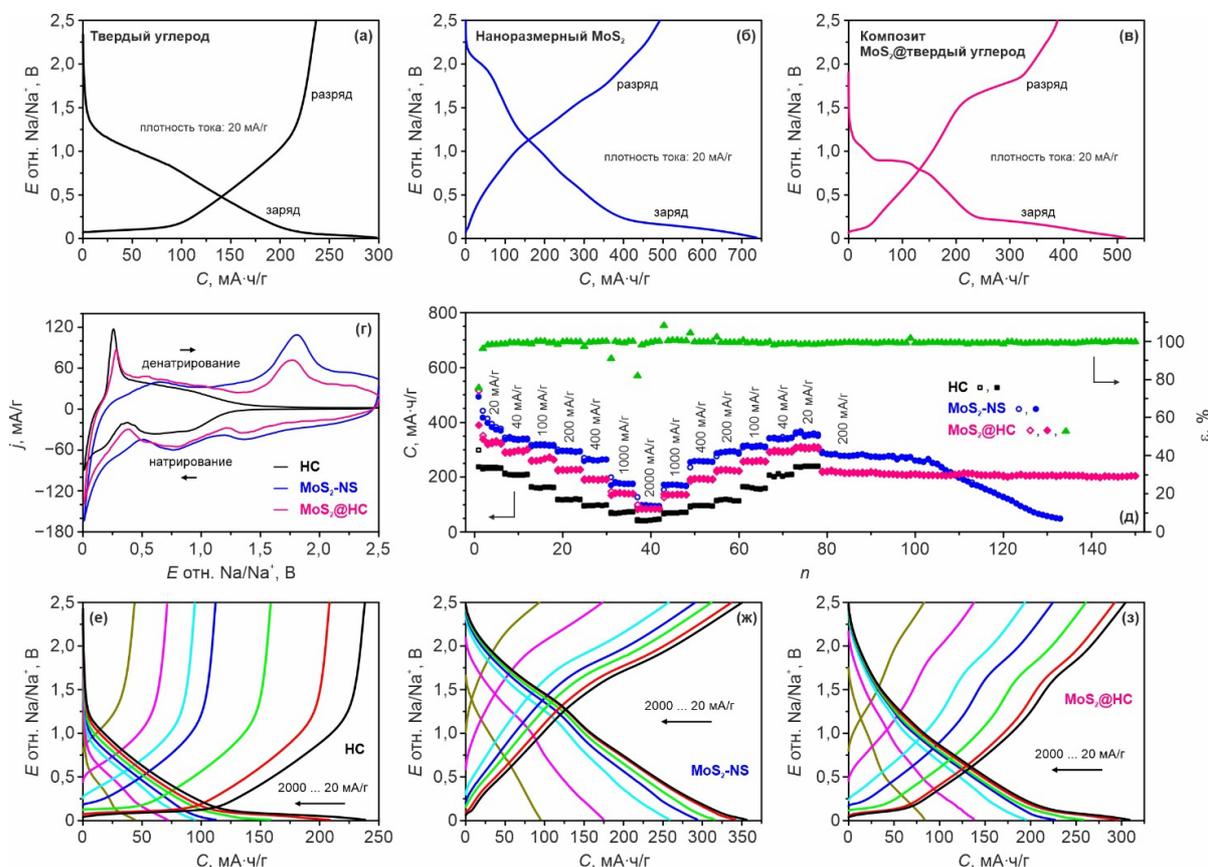


Рис.4. Начальные зарядно-разрядные профили при 20 $\text{mA}/\text{г}$ (а–в), ЦВА при 100 $\text{мкВ}/\text{с}$ (г), зависимость удельной емкости (пустые символы отвечают процессу заряда, заполненные – процессу разряда) и эффективности от номера цикла при различных токовых нагрузках (д), кривые заряда и разряда при различных плотностях тока для избранных циклов (е–з) для электродов на основе образцов HC, $\text{MoS}_2\text{-NS}$ и $\text{MoS}_2@\text{HC}$

Fig.4. Initial charge-discharge profiles at 20 mA g^{-1} (a–b), CVA at 100 $\mu\text{V s}^{-1}$ (g), dependence of specific capacity (empty symbols correspond to the charge process, filled ones correspond to the discharge process) and efficiency on the cycle number at various current loads (d), charge and discharge curves at different current densities for selected cycles (e–z) for electrodes based on HC, $\text{MoS}_2\text{-NS}$ and $\text{MoS}_2@\text{HC}$ samples

Рис.4г показывает циклические вольтамперограммы всех исследуемых образцов, записанные при скорости развертки потенциала 100 $\text{мкВ}/\text{с}$. На ЦВА образца HC видны несколько пиков в катодной (вблизи 0,01, 0,15 и 0,75 В) и анодной (0,25 и 0,7 В) областях, характерных для твердого углерода [18]. Катодная ветвь циклической вольтамперограммы $\text{MoS}_2\text{-NS}$ содержит пики тока вблизи 0,8 и 1,35 В. Пик при 1,35 В соответствует интеркаляции ионов натрия в MoS_2 , максимум при 0,8 В связан с восстановлением Na_xMoS_2 до Na_2S и Mo в ходе ре-

акции конверсии. Анодная ветвь ЦВА образца $\text{MoS}_2\text{-NS}$ представлена максимумами при 0,65 и 1,8 В, отвечающими протеканию токообразующих процессов в обратном направлении (окисление Na_2S с образованием полисульфидов) [19]. ЦВА композита $\text{MoS}_2@\text{HC}$ содержит максимумы тока, свойственные как для твердого углерода, так и для дисульфида молибдена. Это означает, что накопление натрия в $\text{MoS}_2@\text{HC}$ происходит с участием обеих фаз.

На рис.4д представлены результаты испытаний электродов на основе образцов HC,

MoS₂-NS и MoS₂@HC при различных токовых нагрузках. Из них следует, что вначале, при 20 мА/г, для образца MoS₂-NS наблюдается уменьшение удельной емкости с номером цикла. Это говорит о деградации энергозапасяющих свойств материала. Электрод из HC в аналогичных условиях демонстрирует стабильные значения емкости. Композит MoS₂@HC в течение первых циклов характеризуется более или менее устойчивым поведением. После шести циклов при 20 мА/г на электродах из HC, MoS₂-NS и MoS₂@HC получены следующие значения разрядной (обратимой) емкости: 231, 368 и 320 мА·ч/г. Увеличение плотности тока во всех случаях сопровождается снижением удельной емкости. Так электрод на основе MoS₂-NS при 40, 100, 200, 400, 1000 и 2000 мА/г показал обратимую емкость 337, 312, 291, 263, 172 и 93 мА·ч/г (данные приведены для последнего цикла каждого из токовых режимов), соответственно. Для образца HC при этих же величинах плотности тока зарегистрирована существенно меньшая разрядная емкость: 209, 161, 117, 97, 73 и 45 мА·ч/г. По сравнению с MoS₂-NS и HC для композита MoS₂@HC во всех исследуемых режимах фиксируются промежуточные значения емкости: 299, 263, 227, 192, 139 и 84 мА·ч/г. В ходе последующих тестов в противоположном направлении обнаружено, что все исследуемые материалы восстанавливают свою емкость.

На рис.4е–4з показаны зарядно-разрядные кривые для электродов из HC, MoS₂-NS и MoS₂@HC, записанные в ходе циклирования при различных плотностях тока. Из этих данных следует, что во всех случаях за счет объединения с MoS₂ рабочий потенциал композита выше, чем потенциал твердого углерода. Это может иметь как отрицательные (снижение энергии), так и положительные (повышение безопасности эксплуатации) последствия для аккумулятора.

По окончании нагрузочных испытаний материалы, показавшие наилучшие характеристики (т.е. MoS₂-NS и MoS₂@HC), подвергли продолжительному циклированию при плотности тока 200 мА/г (рис.4д). Из полученных данных следует, что после примерно 90 циклов заряда/разряда для электрода из MoS₂-NS наблюдается уменьшение разрядной емкости. Такое поведение характерно для дисульфида молибдена и связано с диффузией продуктов обратимой реакции конверсии (полисульфидов) в электро-

лит и их миграцией к противоположному электроду (т.н. челночный перенос), что приводит к коррозии последнего и потере активного материала [20]. В отличие от MoS₂-NS композит MoS₂@HC сохраняет стабильное циклирование. Его разрядная емкость в ходе ресурсных испытаний не опускалась ниже 200 мА·ч/г. На 150 цикле при токовой нагрузке 200 мА/г электрод на основе MoS₂@HC сохраняет емкость, равную 204 мА·ч/г, и эффективность на уровне 99,8 %. По-видимому, структура композиционного материала предотвращает челночный перенос полисульфидов.

Улучшенные электрохимические показатели композиционного материала, а именно большая чем у твердого углерода разрядная емкость и лучшая по сравнению с нанокристаллическим MoS₂ стабильность при циклической работе, объясняются синергетическим эффектом и подтверждают эффективность такой интеграции.

Выводы

Разработан метод получения композиционного материала, состоящего из волокон твердого углерода, покрытых нанолитами дисульфида молибдена. Синтез композита включает две стадии: получение твердого углерода из вязкой термообработкой при 810 °С, его модифицирование наночастицами MoS₂ в гидротермальных условиях. Материал испытан как анодный для натрий-ионных аккумуляторов. Выявлено, что такая композиционная структура имеет большую в сравнении с твердым углеродом удельную разрядную емкость. При плотности тока 20, 40, 100, 200, 400, 1000 и 2000 мА/г композит демонстрирует емкость 321, 299, 263, 227, 192, 139 и 84 мА·ч/г, тогда как твердый углерод – 231, 209, 161, 117, 97, 73 и 45 мА·ч/г, соответственно. Это обусловлено вкладом высокоэнергоемкой фазы MoS₂. Одновременно с этим, композит, хотя и уступает на начальном этапе в емкости нанокристаллическому MoS₂, обладает лучшей производительностью при продолжительной работе. В частности, уже после 90 циклов заряда/разряда для MoS₂ фиксируется многократное снижение емкости, тогда как композиционный материал сохраняет стабильную удельную емкость вблизи 200 мА·ч/г даже на 150 цикле при плотности тока 200 мА/г. Полученный композит представляет интерес как материал отрицательного электро-

да для электрохимических систем следующего поколения на базе натриевого иона.

Список литературы

1. Tan S., Yang H., Zhang Z., Xu X., Xu Y. et al. The progress of hard carbon as an anode material in sodium-ion batteries // *Molecules*. 2023. V. 28, N 7. P. 3134.
2. Gupta P., Pushpakanth S., Haider M.A., Basu S. Understanding the design of cathode materials for Na-ion batteries // *ACS Omega*. 2022. V. 7, N 7. P. 5605–5614.
3. Григорьева О.Ю., Кулова Т.Л. Исследование электрохимической стабильности алюминия в электролитах натрий-ионных аккумуляторов // *Электрохимическая энергетика*. 2016. V. 16, № 1. С. 30–33.
4. Lakienco G.P., Bobyleva Z. V., Apostolova M.O., Sultanova Y. V., Dyakonov A.K. et al. Sosnowski hogweed-based hard carbons for sodium-ion batteries // *Batteries*. 2022. V. 8, N 10. P. 131.
5. Bobyleva Z. V., Drozhzhin O.A., Alekseeva A.M., Dosaev K.A., Peters G.S. et al. Caramelization as a key stage for the preparation of monolithic hard carbon with advanced performance in sodium-ion batteries // *ACS Applied Energy Materials*. 2023. V. 6, N 1. P. 181–190.
6. Wei C., Qu D., Li Q., Sun Z., Song Z. et al. Recent advances on transition metal chalcogenide for sodium-ion batteries // *Batteries*. 2023. V. 9, N 9. P. 467.
7. Wu J., Liu J., Cui J., Yao S., Ihsan-Ul-Haq M. et al. Dual-phase MoS₂ as a high-performance sodium-ion battery anode // *Journal of Materials Chemistry A*. 2020. V. 8, N 4. P. 2114–2122.
8. Wu J., Lu Z., Li K., Cui J., Yao S. et al. Hierarchical MoS₂/Carbon microspheres as long-life and high-rate anodes for sodium-ion batteries // *Journal of Materials Chemistry A*. 2018. V. 6, N 14. P. 5668–5677.
9. Litvinskaya V.V., Khokhlova G.P., Kryazhev Y.G. Preparation of carbon fiber sorbents based on cellulose hydrate with additives of transition metal compounds // *Solid Fuel Chemistry*. 2003. V. 2. P. 51–55.
10. Sisu C., Iordanescu R., Stanciu V., Stefanescu I., Vlaicu A.M. et al. Raman spectroscopy studies of some carbon molecular sieves // *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures*. 2016. V. 11, N 2. P. 435–442.
11. Chemistry & Physics of Carbon / ed. Thrower P.A., Radovic L.R. New York, NY: Marcel Dekker Inc., 1999. 424 p.
12. Saurel D., Segalini J., Jauregui M., Pendashteh A., Daffos B. et al. A SAXS outlook on disordered carbonaceous materials for electrochemical energy storage // *Energy Storage Materials*. 2019. V. 21. P. 162–173.
13. Stevens D.A., Dahn J.R. The mechanisms of lithium and sodium insertion in carbon materials // *Journal of the Electrochemical Society*. 2001. V. 148, N 8. P. A803.
14. Ferrari A.C. Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron-phonon coupling, doping and nonadiabatic effects // *Solid State Communications*. 2007. V. 143, N 1–2. P. 47–57.
15. Cuesta A., Dhamelincourt P., Laureyns J., Martinez-Alonso A., Tascon J.M.D. Raman microprobe studies on carbon materials // *Carbon*. 1994. V. 32, N 8. P. 1523–1532.
16. Gao H., Liu Y., Wang L., Zhu J., Gao S. et al. Synthesis of a reticular porous MoS₂/g-C₃N₄ heterojunction with enhanced visible light efficiency in photocatalytic degradation of RhB // *Research on Chemical Intermediates*. 2019. V. 45, N 7. P. 3687–3703.
17. Gengenbach T.R., Major G.H., Linford M.R., Easton C.D. Practical guides for x-ray photoelectron spectroscopy (XPS): Interpreting the carbon 1s spectrum // *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*. 2021. V. 39, N 1. 013204.
18. Bobyleva Z.V., Drozhzhin O.A., Dosaev K.A., Kamiyama A., Ryazantsev S.V. et al. Unveiling pseudocapacitive behavior of hard carbon anode materials for sodium-ion batteries // *Electrochimica Acta*. 2020. V. 354. P. 136647.
19. Li W., Bashir T., Wang J., Zhou S., Yang S. et al. Enhanced sodium-ion storage performance of a 2D MoS₂ anode material coated on carbon nanotubes // *ChemElectroChem*. 2021. V. 8, N 5. P. 903–910.
20. Новикова С.А., Воропаева Д.Ю., Ярославцев А.Б. Направления развития низкотемпературных натрий-серных аккумуляторов // *Неорганические материалы*. 2022. Т. 58, № 4. С. 351–366.

Информация об авторах

В. В. Железнов – доктор технических наук, ведущий научный сотрудник Института химии ДВО РАН.

Д. П. Опра – кандидат химических наук,

заведующий лабораторией Института химии ДВО РАН.

Н. С. Саенко – младший научный сотрудник Института химии ДВО РАН.

С. А. Сарин – научный сотрудник Института химии ДВО РАН.

А. А. Соколов – младший научный сотрудник Института химии ДВО РАН.

В. Г. Курявый – кандидат химических наук, старший научный сотрудник Института химии ДВО РАН.

А. Ю. Устинов – доктор физико-математических наук, заведующий лабораторией Института химии ДВО РАН.

А. Г. Завидная – кандидат химических наук, научный сотрудник Института химии ДВО РАН.

И. В. Лукиянчук – кандидат химических наук, старший научный сотрудник Института химии ДВО РАН.

С. В. Гнеденков – член-корреспондент РАН, профессор, заведующий отделом Института химии ДВО РАН.

References

1. Tan, S., Yang, H., Zhang, Z., Xu, X. & Xu, Y. et al. (2023). The progress of hard carbon as an anode material in sodium-ion batteries. *Molecules*, 28(7), 3134.
2. Gupta, P., Pushpakanth, S., Haider, M. A. & Basu, S. (2022). Understanding the design of cathode materials for Na-ion batteries. *ACS Omega*, 7(7), 5605–5614.
3. Grigorieva, O. Yu., Kulova, T. L. & Skundin, A. M. (2016). Study of electrochemical stability of aluminum in sodium-ion battery electrolytes. *Electrochemical Energetics*, 16(1), 30–33. (In Russ.).
4. Lakienko, G. P., Bobyleva, Z. V., Apostolova, M. O., Sultanova, Y. V. & Dyakonov, A. K. et al. (2022). Sosnowskyi hogweed-based hard carbons for sodium-ion batteries. *Batteries*, 8(10), 131.
5. Bobyleva, Z. V., Drozhzhin, O. A., Alekseeva, A. M., Dosaev, K. A. & Peters, G. S. et al. (2023). Caramelization as a key stage for the preparation of monolithic hard carbon with advanced performance in sodium-ion batteries. *ACS Applied Energy Materials*, 6(1), 181–190.
6. Wei, C., Qu, D., Li, Q., Sun, Z. & Song, Z. et al. (2023). Recent advances on transition metal chalcogenide for sodium-ion batteries. *Batteries*, 9(9), 467.
7. Wu, J., Liu, J., Cui, J., Yao, S. & Ihsan-Ul-Haq, M. et al. (2020). Dual-phase MoS₂ as a high-performance sodium-ion battery anode. *Journal of Materials Chemistry A*, 8(4), 2114–2122.
8. Wu, J., Lu, Z., Li, K., Cui, J. & Yao, S. et al. (2018). Hierarchical MoS₂/Carbon microspheres as long-life and high-rate anodes for sodium-ion batteries. *Journal of Materials Chemistry A*, 6(14), 5668–5677.
9. Litvinskaya, V. V., Khokhlova, G. P. & Kryazhev, Y. G. (2003). Preparation of carbon fiber sorbents based on cellulose hydrate with additives of transition metal compounds. *Solid Fuel Chemistry*, 2, 51–55.
10. Sisu, C., Iordanescu, R., Stanciu, V., Stefanescu, I. & Vlaicu, A. M. (2016). Raman spectroscopy studies of some carbon molecular sieves. *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures*, 11(2), 435–442.
11. Thrower, P. A. & Radovic, L. R. (Eds.). (1999). *Chemistry & Physics of Carbon*. Marcel Dekker Inc. P. 424.
12. Saurel, D., Segalini, J., Jauregui, M., Pendashteh, A. & Daffos, B. (2019). A SAXS outlook on disordered carbonaceous materials for electrochemical energy storage. *Energy Storage Materials*, 21, 162–173.
13. Stevens, D. A. & Dahn, J. R. (2001). The mechanisms of lithium and sodium insertion in carbon materials. *Journal of The Electrochemical Society*, 148(8), A803.
14. Ferrari, A. C. (2007). Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron-phonon coupling, doping and nonadiabatic effects. *Solid State Communications*, 143(1–2), 47–57.
15. Cuesta, A., Dhamelincourt, P., Laureyns, J., Martinez-Alonso, A. & Tascon, J. M. D. (1994). Raman microprobe studies on carbon materials. *Carbon*, 32(8), 1523–1532.
16. Gao, H., Liu, Y., Wang, L., Zhu, J. & Gao, S. et al. (2019). Synthesis of a reticular porous MoS₂/g-C₃N₄ heterojunction with enhanced visible light efficiency in photocatalytic degradation of RhB. *Research on Chemical Intermediates*, 45(7), 3687–3703.
17. Gengenbach, T. R., Major, G. H., Linford, M. R., & Easton, C. D. (2021). Practical guides for X-ray photoelectron spectroscopy (XPS): Interpreting the carbon 1s spectrum. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 39(1). 013204.
18. Bobyleva, Z. V., Drozhzhin, O. A.,

Dosaev, K. A., Kamiyama, A. & Ryazantsev, S. V. et al. (2020). Unveiling pseudocapacitive behavior of hard carbon anode materials for sodium-ion batteries. *Electrochimica Acta*, 354, 136647.

19. Li, W., Bashir, T., Wang, J., Zhou, S. & Yang, S. et al. (2021). Enhanced sodium-ion storage performance of a 2D MoS₂ anode material coated on carbon nanotubes. *ChemElectroChem*, 8(5), 903–910.

20. Novikova, S. A., Voropaeva, D. Yu., & Yaroslavtsev, A. B. (2022). Directions of development of low-temperature sodium-sulfur batteries. *Inorganic Materials*, 58(4), 351–366. (In Russ.).

Information about the authors

V. V. Zheleznov – Doctor of Technical Sciences, Leading Researcher, Institute of Chemistry FEB RAS.

D. P. Opra – Candidate of Chemical Sciences, Head of the Laboratory, Institute of Chemistry FEB RAS.

N. S. Saenko – Junior Researcher, Institute of Chemistry FEB RAS.

S. A. Sarin – Researcher, Institute of Chemistry FEB RAS.

A. A. Sokolov – Junior Researcher, Institute of Chemistry FEB RAS.

V. G. Kuryavy – Candidate of Chemical Sciences, Senior Researcher, Institute of Chemistry FEB RAS.

A. Yu. Ustinov – Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Head of the Laboratory, Institute of Chemistry FEB RAS.

A. G. Zavidnaya – Candidate of Chemical Sciences, Researcher, Institute of Chemistry FEB RAS.

I. V. Lukiyanchuk – Candidate of Chemical Sciences, Senior Researcher, Institute of Chemistry FEB RAS.

S. V. Gnedenkov – Corresponding Member of RAS, Professor, Head of the Department of the Institute of Chemistry FEB RAS.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

The authors declare that there is no conflict of interest.

Статья поступила в редакцию 03.09.2024; одобрена после рецензирования 14.10.2024; принята к публикации 02.12.2024.

The article was received by the editorial board on 03 Sept. 2024; approved after reviewing 14 Oct. 2024; accepted for publication 02 Dec. 2024.