

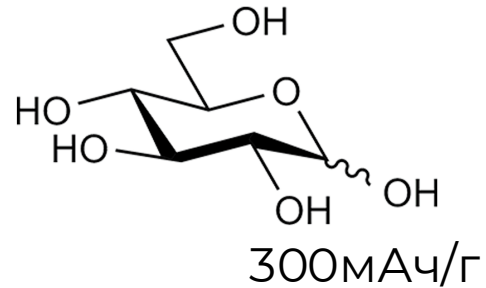
# Каталитическая графитизация микркристаллической целлюлозы

Корневский Алексей

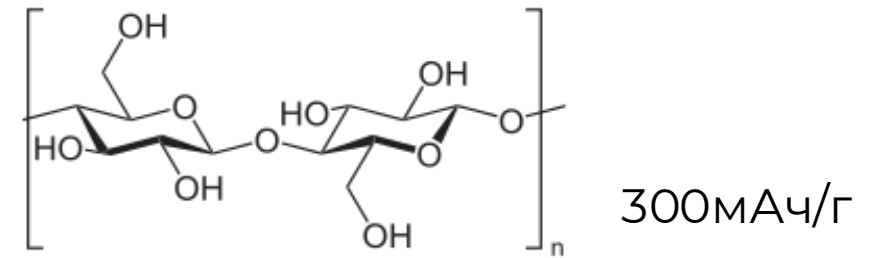


# Источники неграфитизируемого углерода для натрий-ионных аккумуляторов

Углеводы



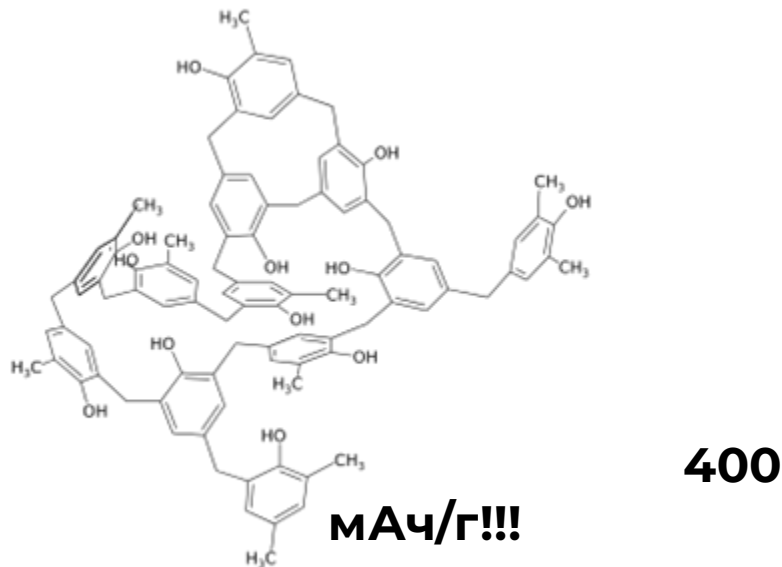
Биополимеры



Hard Carbon



Синтетические полимеры



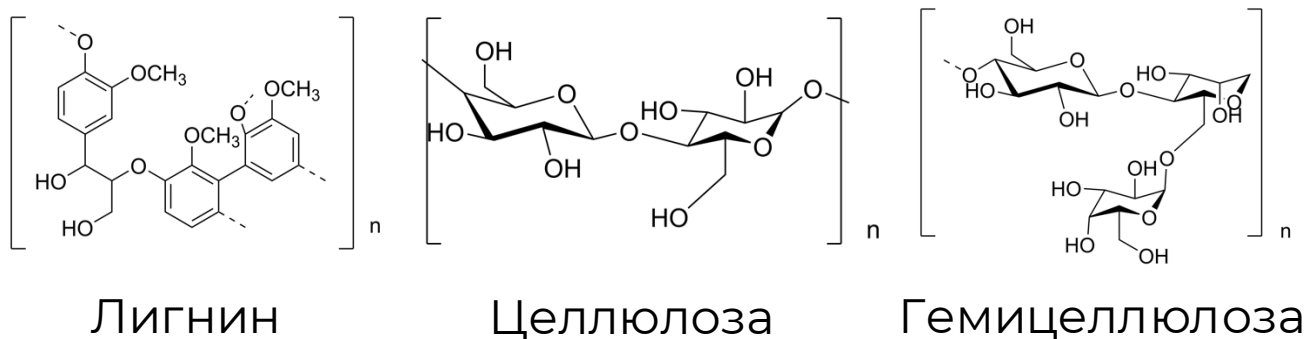
Биомасса



200 мАч/г ☹

# Недостатки материала из биомассы

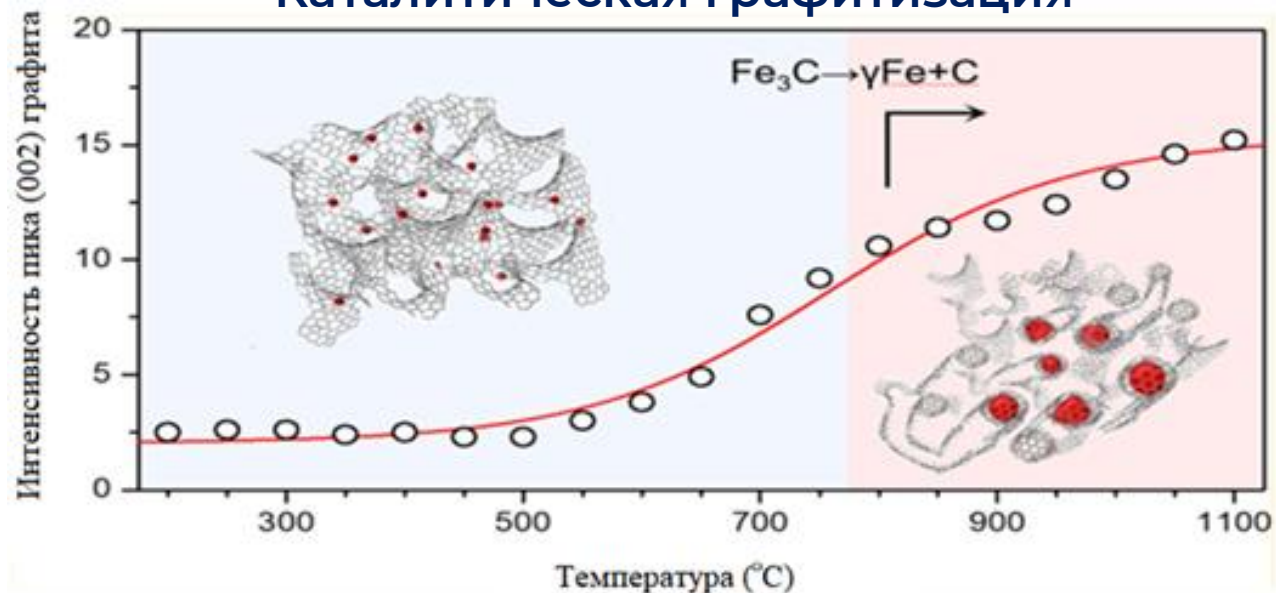
## Состав лигноцеллюлозной биомассы



+ Неорганические примеси

Фосфаты, нитраты, хлориды, гидроксиды щелочных/щелочноземельных металлов, а также переходных металлов

## Каталитическая графитизация



Gomez-Martin et al 'Structural Evolution in Iron-Catalyzed Graphitization of Hard Carbons'

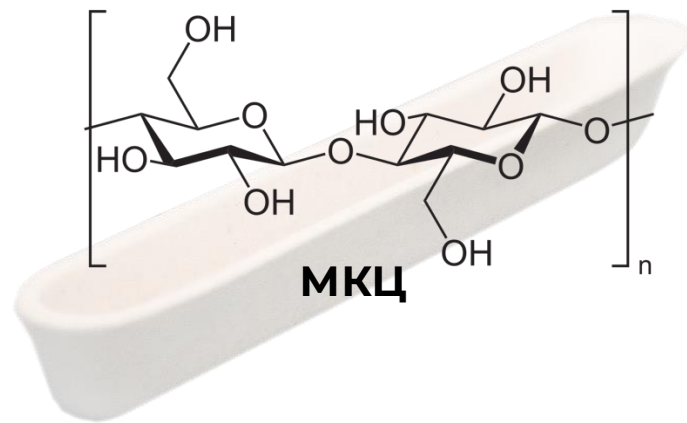
DOI: [10.1021/acs.chemmater.0c04385](https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.0c04385)

Fe способствует локальной графитизации

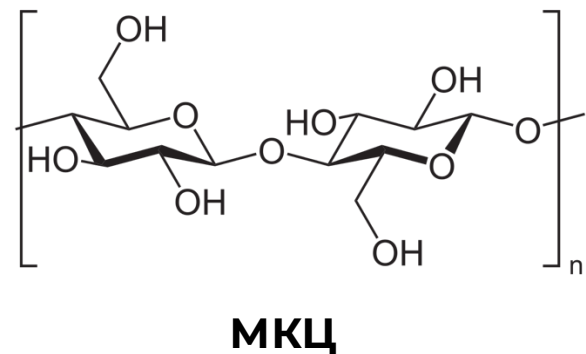


Низкая удельная ёмкость

# Синтез



Пиролиз при 1300°C в атмосфере Ar



10 г МКЦ + 100мл раствора  
соли  $Fe^{3+}$  с заданной  
концентрацией отн. Fe



Выпаривание при постоянном  
перемешивании

Пиролиз при 1300°C  
в атмосфере Ar

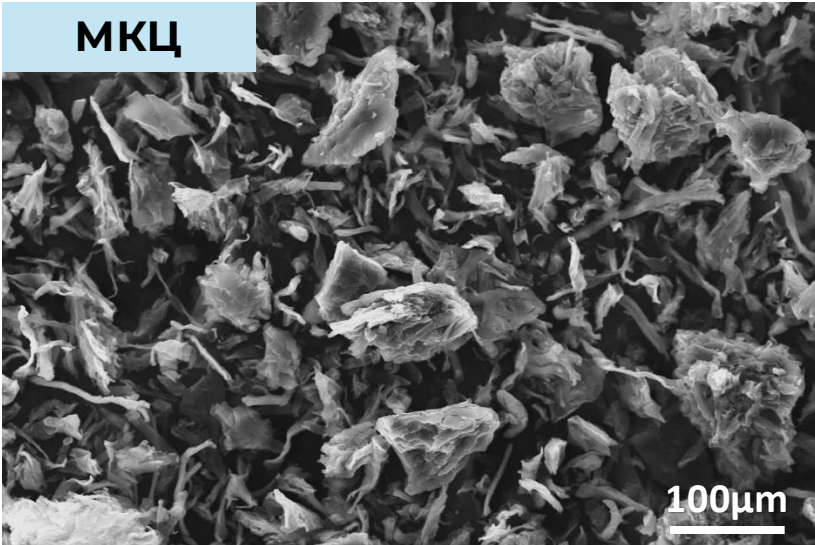


Допированный  
неграфитизируемый  
углерод

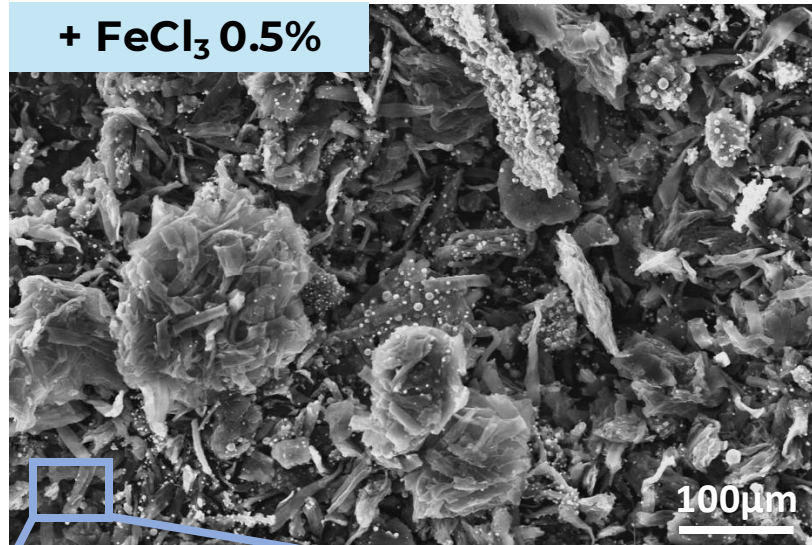


# Морфология материалов

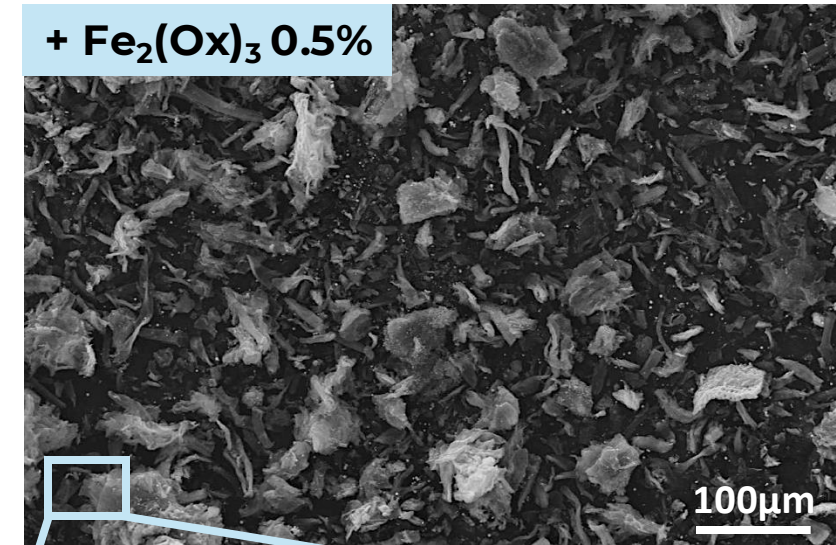
МКЦ



+ FeCl<sub>3</sub> 0.5%

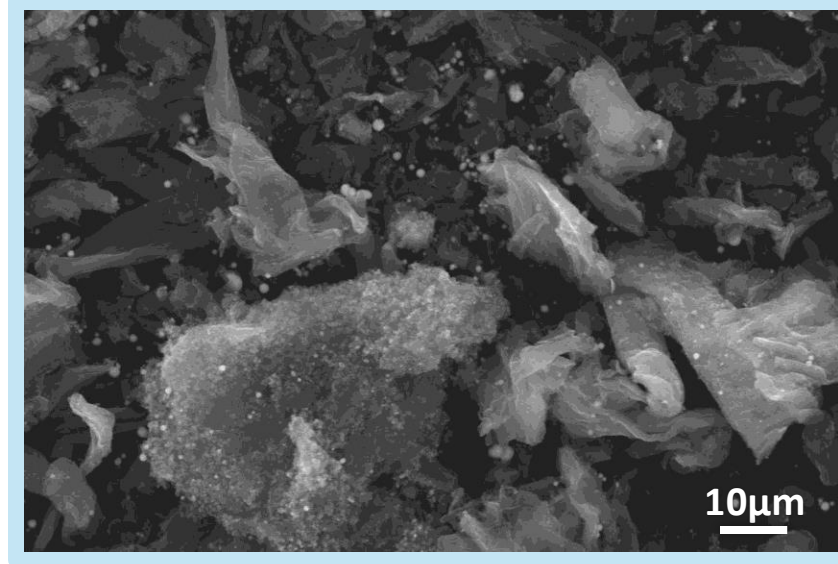
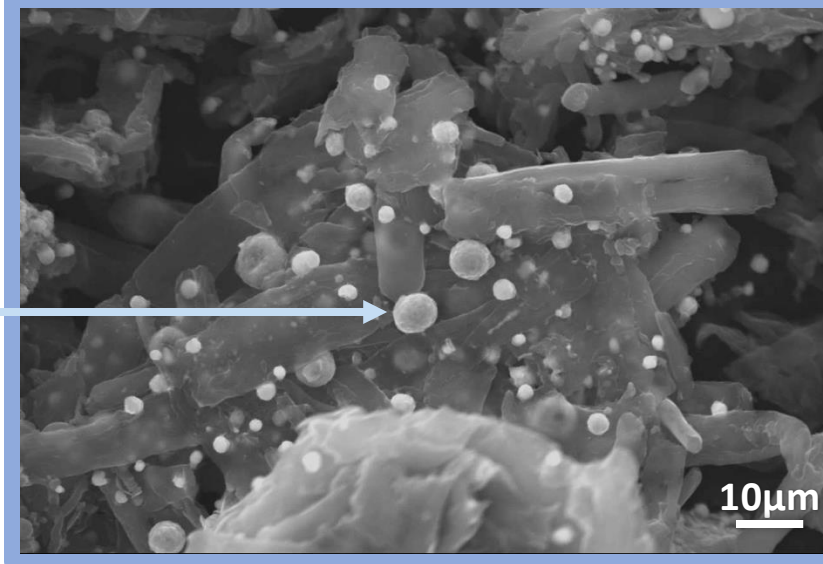


+ Fe<sub>2</sub>(Ox)<sub>3</sub> 0.5%

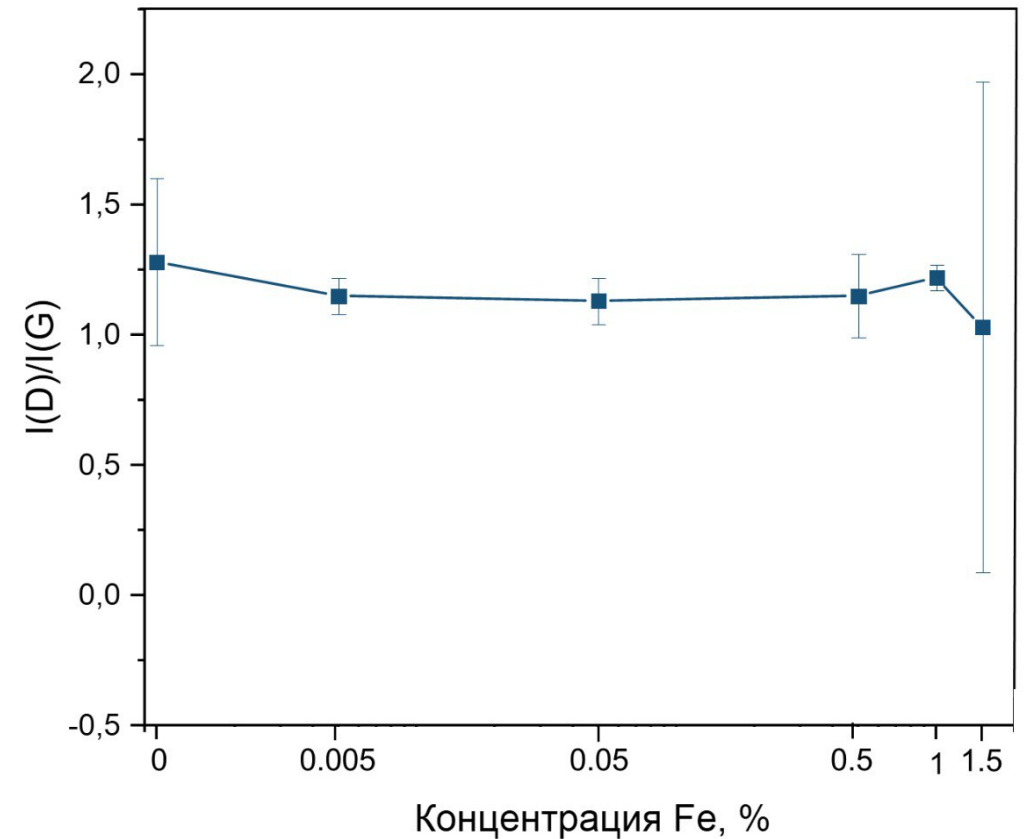
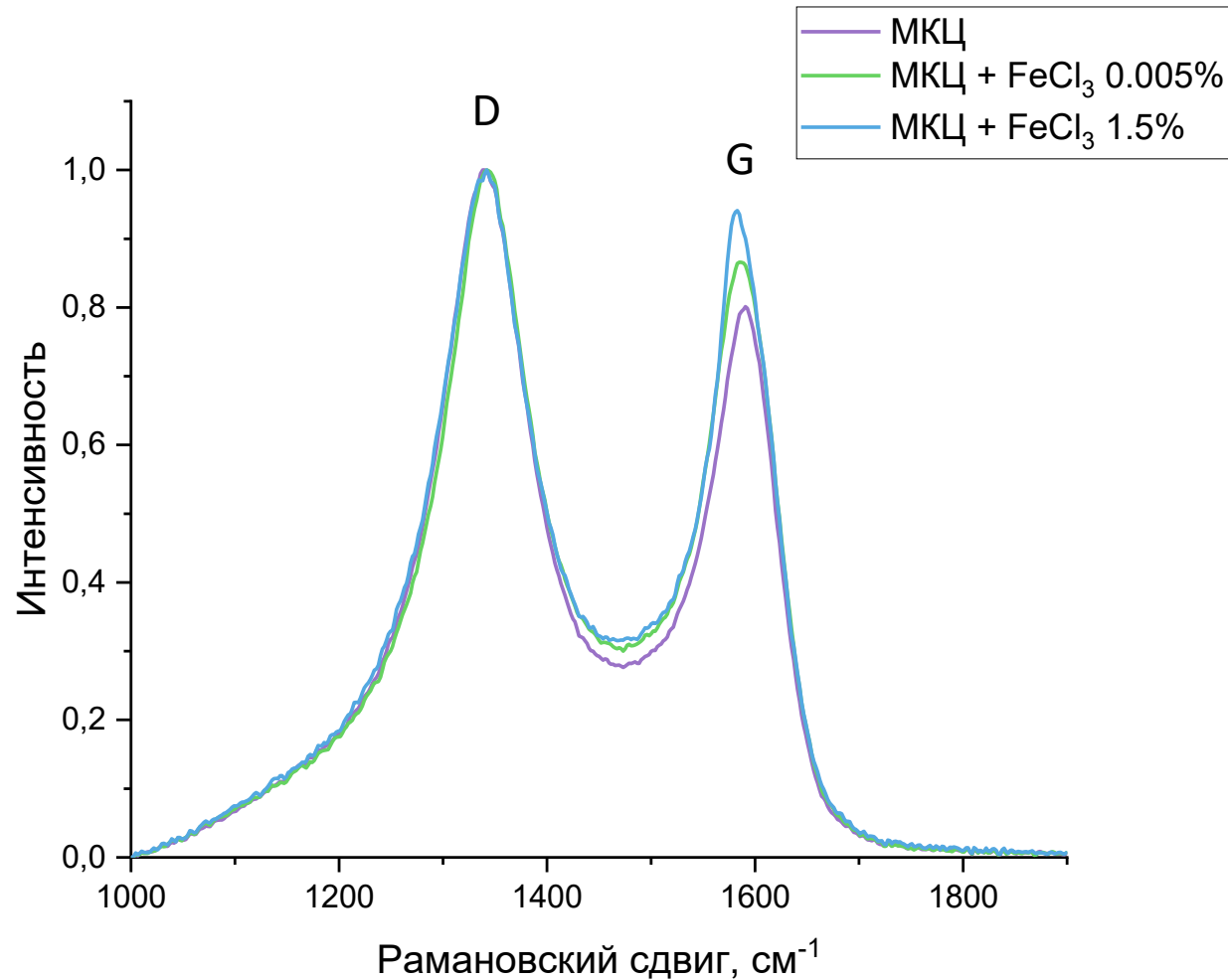


Fe

По данным  
энергодисперсионной  
рентгеновской спектроскопии

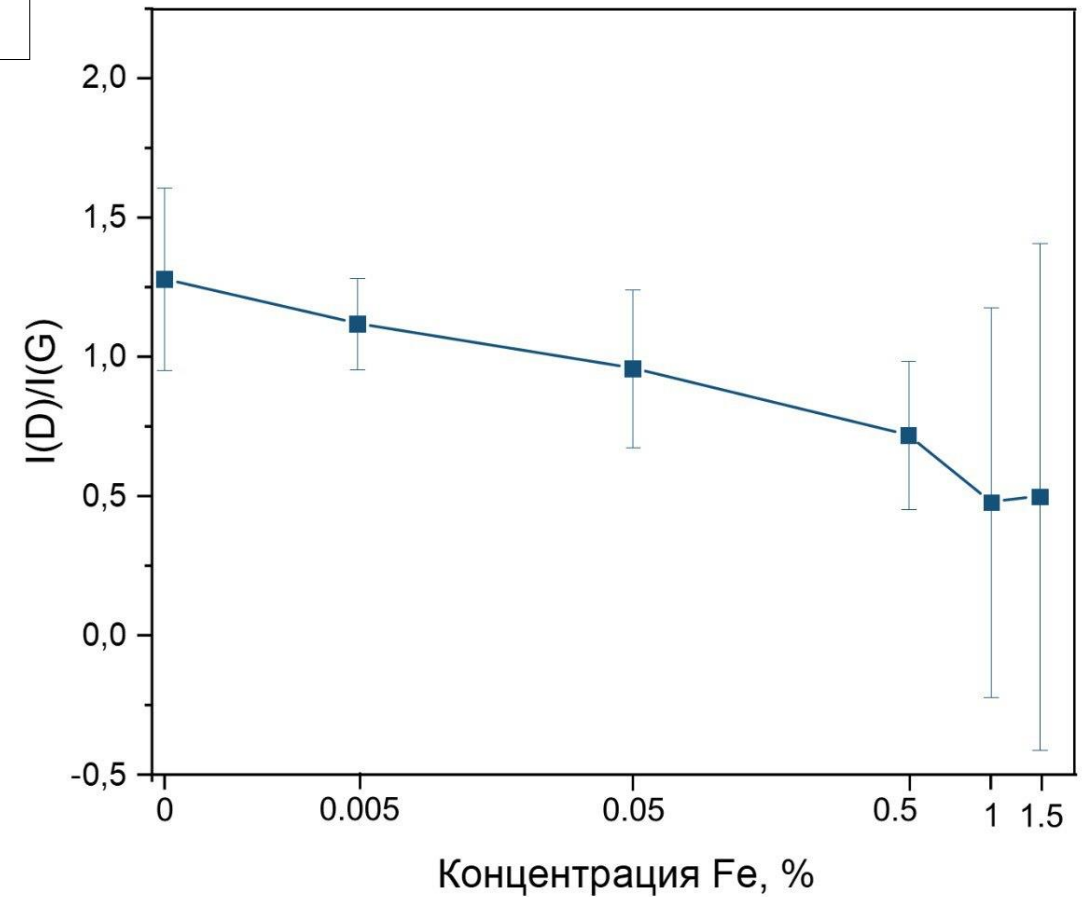
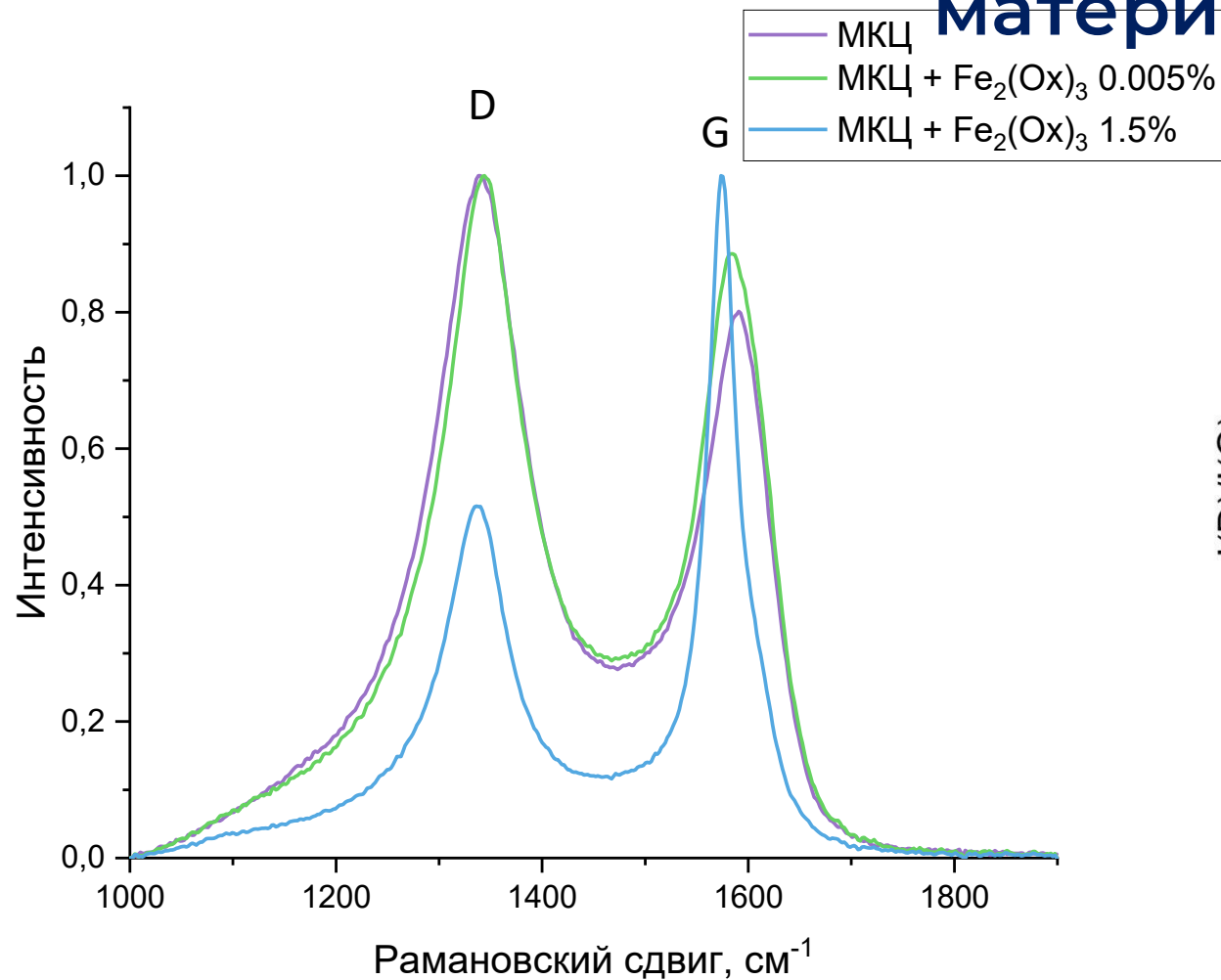


# Допирование $\text{FeCl}_3$ . Степень упорядоченности материалов



С увеличением концентрации Fe из хлорида интенсивность G-пика растет, следовательно, уменьшается  $I_D/I_G$ , что свидетельствует о повышении упорядоченности в структуре материала. Однако разница незначительна

# Допирование $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ . Степень упорядоченности материалов

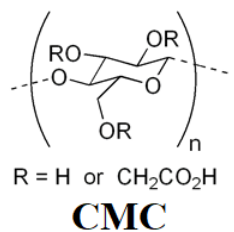
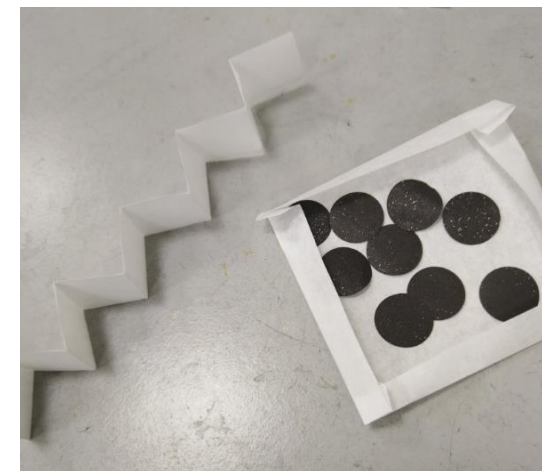
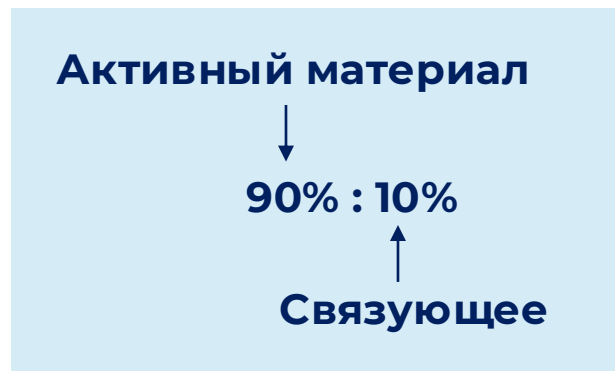


С увеличением концентрации Fe интенсивность G-пика растет, следовательно, уменьшается  $I_D/I_G$ , что свидетельствует о повышении упорядоченности в структуре материала.

# Приготовление электродной пасты и электродов



Неграфитизируемый  
углерод



+ карбоксиметилцеллюлоза (CMC)  
+ вода



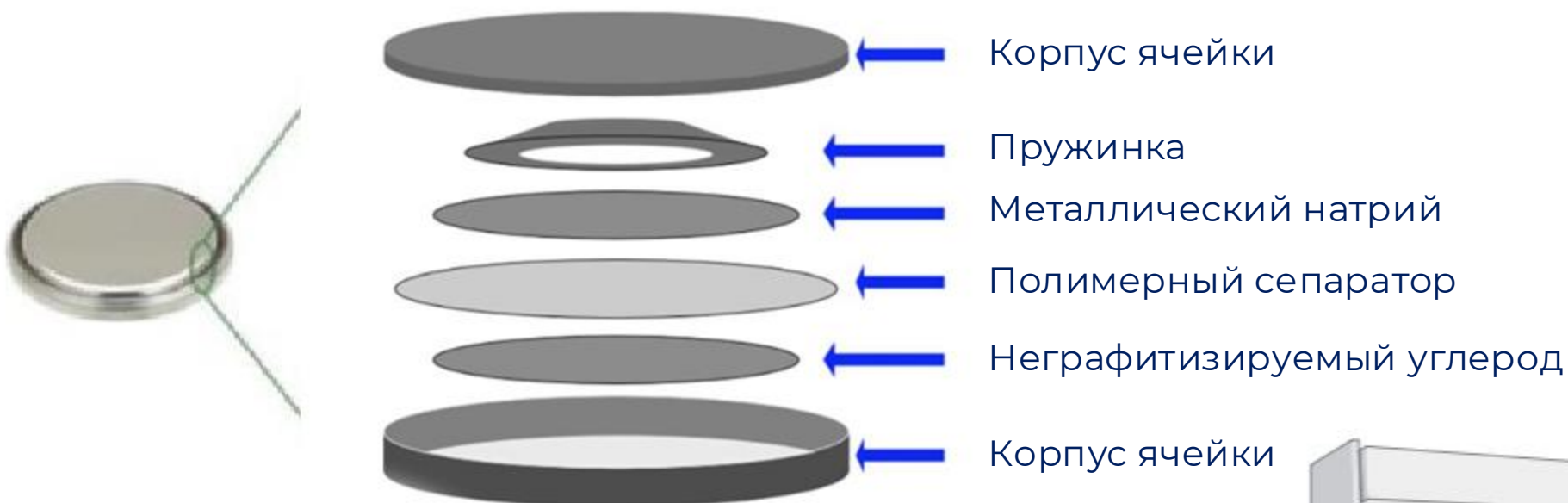
Нанесение пасты на  
алюминиевую фольгу



Сушка при 70°C, прокатка  
на вальцах, вырезание  
электродов диаметром  
15мм



# Электрохимический эксперимент

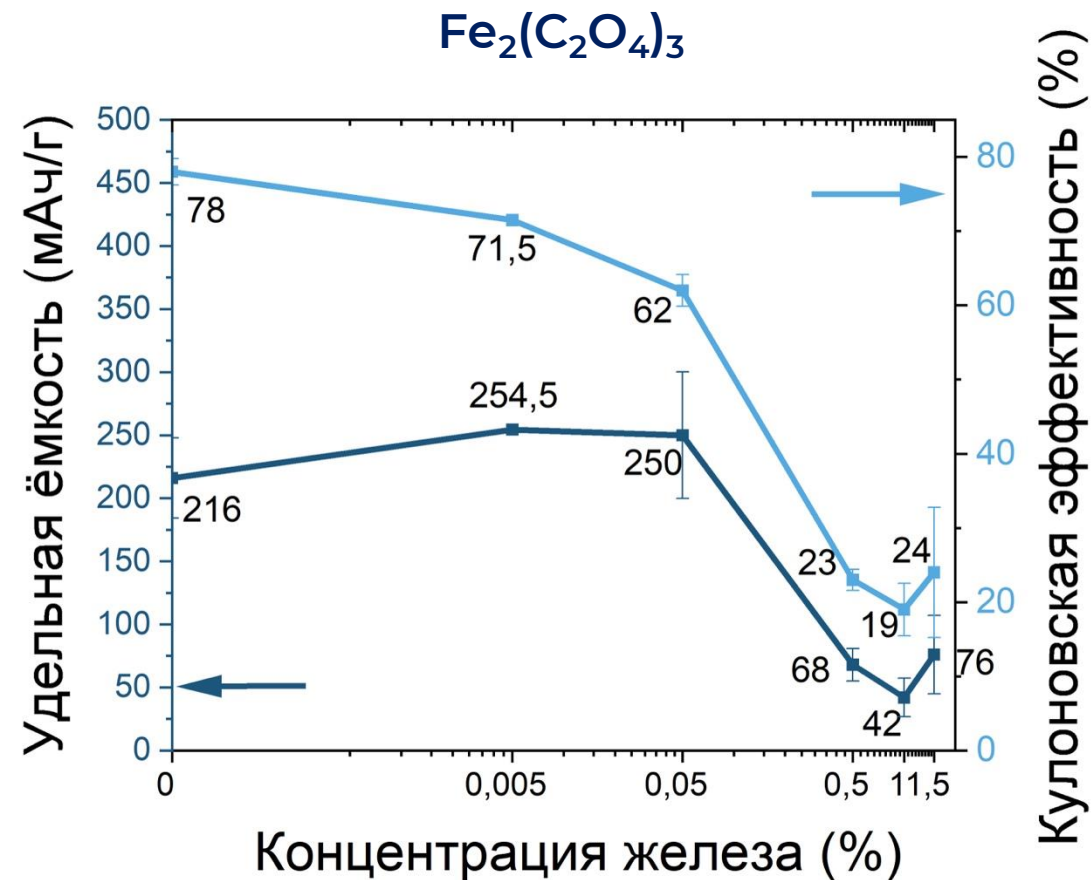
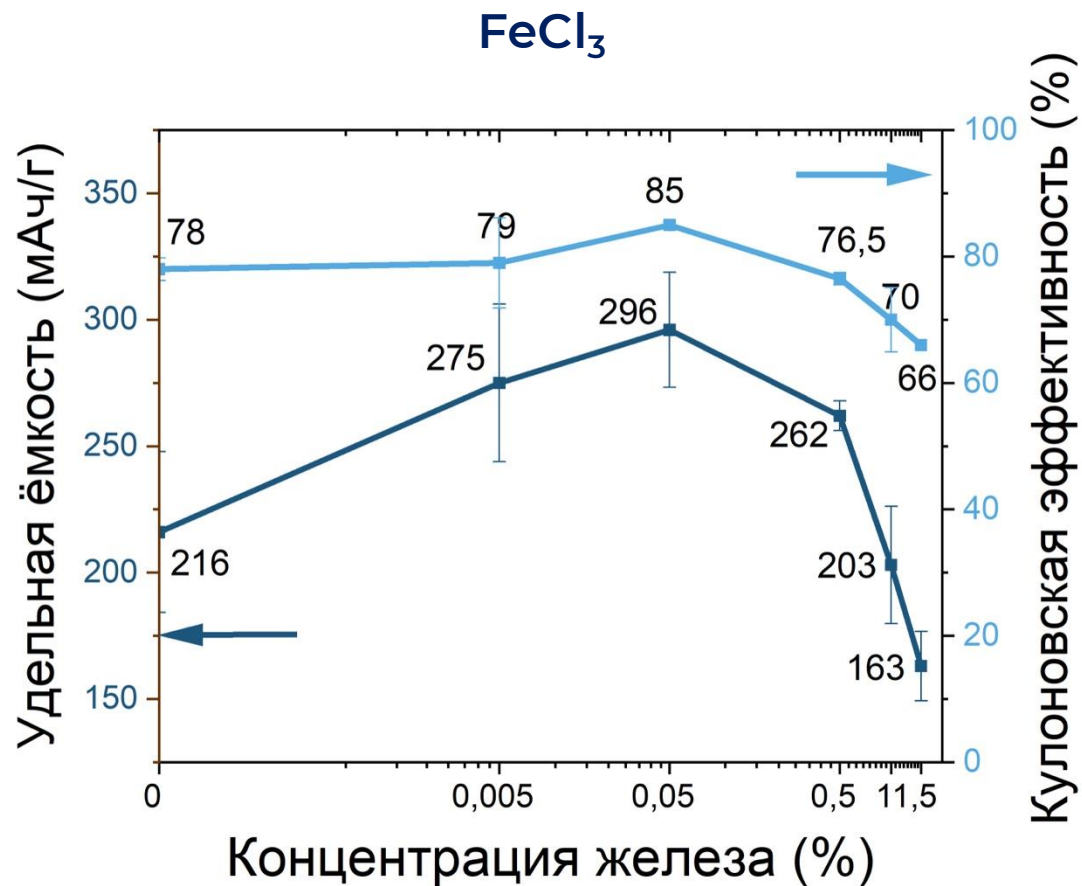


Электролит:  
1 M  $\text{NaPF}_6$  в смеси растворителей  
этиленкарбоната и диэтиленкарбоната (1:1)

*Сборка производилась в перчаточном боксе с  
атмосферой Ar*

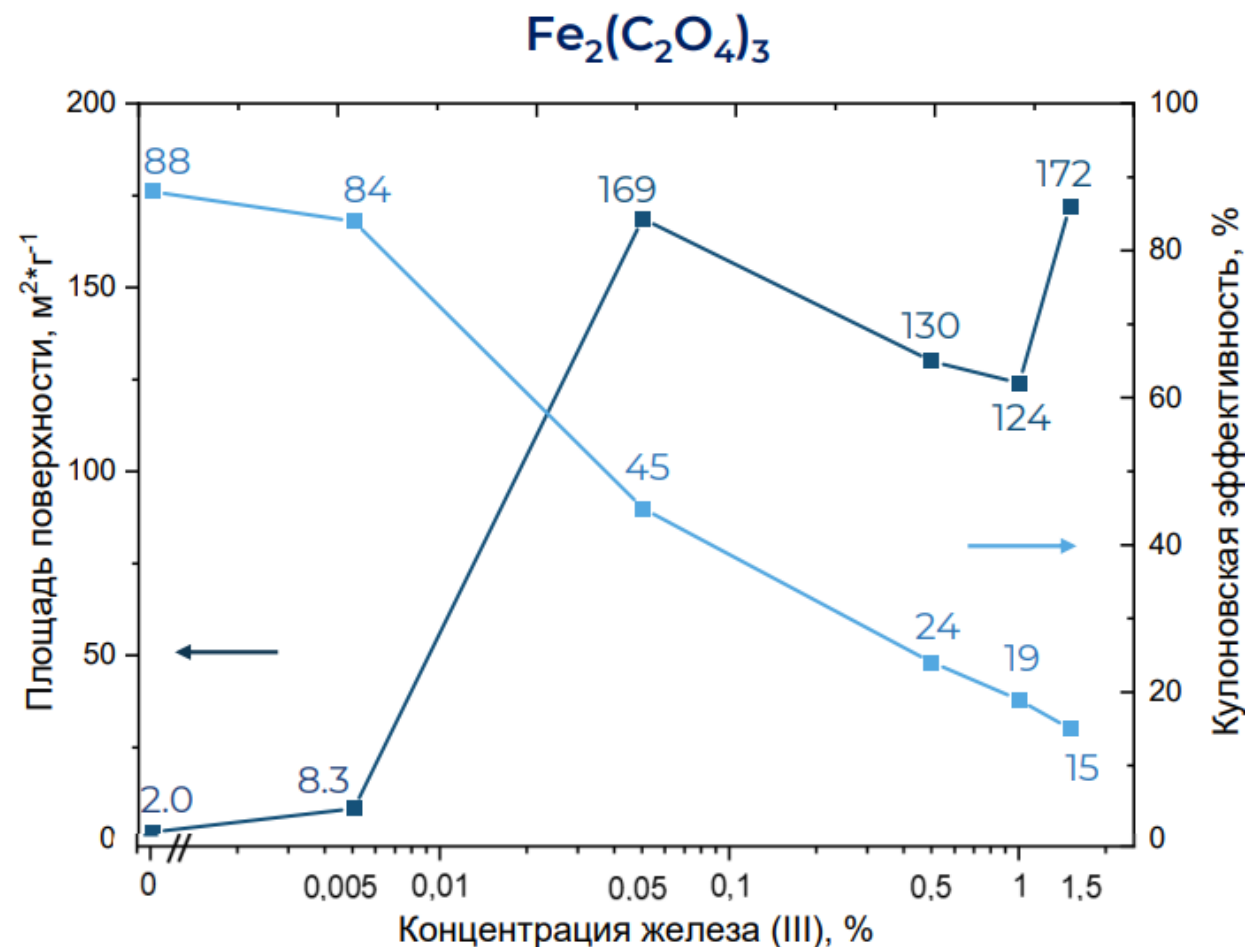
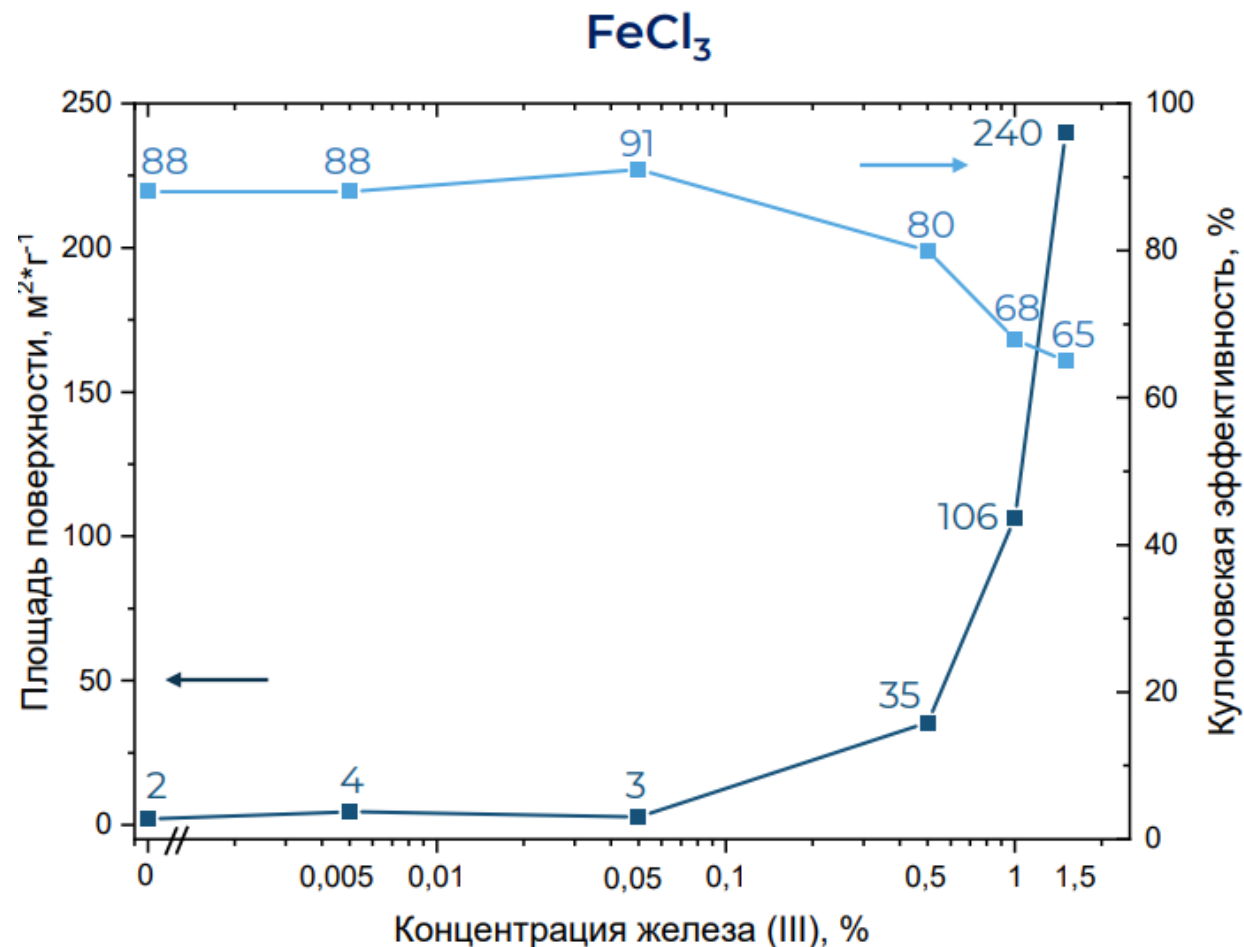


# Электрохимические характеристики



При увеличении концентрации железа материалы демонстрируют существенное ухудшение электрохимических характеристик. Материалы, допированные железом с концентрацией до 0,05% показывают характеристики выше недопированных образцов

# Взаимосвязь площади поверхности и кулоновской



Увеличение удельной площади поверхности материала приводит к уменьшению кулоновской эффективности на первом цикле.

# Заключение

---

1. Установлена корреляция между содержанием  $\text{Fe}^{3+}$ , удельной площадью поверхности и электрохимическими характеристиками. Увеличение содержания  $\text{Fe}^{3+}$  в источнике ухудшает электрохимические характеристики полученных материалов.
2. Показано улучшение электрохимических характеристик при добавлении низких концентраций железа (III) к МКЦ, что представляет интерес и требует дальнейшего изучения.
3. Выявлено различие в микроструктуре и эх свойствах образцов НС, полученными допированием хлоридом и оксалатом. Источник, допированный оксалатом более подвержен активации поверхности и каталитической графитизации, что существенно ухудшило электрохимические характеристики.
4. Большинство полученных материалов могут быть охарактеризованы как «композитные» (неоднородные) материалы, состоящие из фрагментов с разной степенью упорядоченности, определенной из КР-спектров, что доказывает явление локальной каталитической

**Спасибо за внимание!**

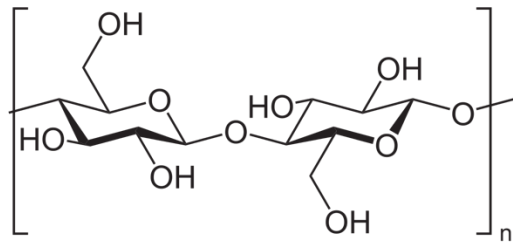


# План работы

Концентрация  $\text{FeCl}_3$  и  $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$  отн. Fe

0,005% 0,05% 0,5% 1% 1,5%

Допирование



МКЦ

Пиролиз  
1300 °C



Неграфитизируемый  
углерод

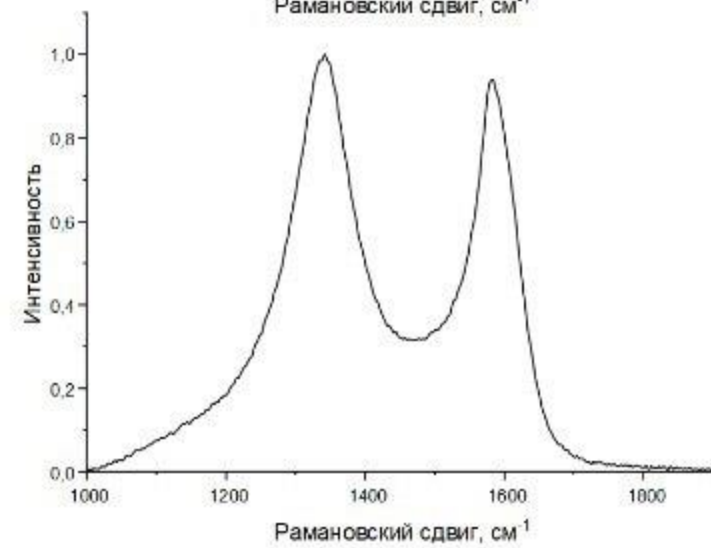
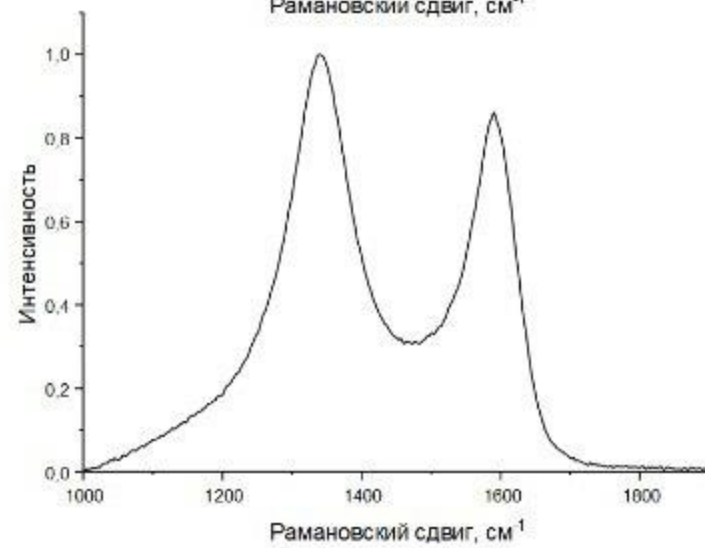
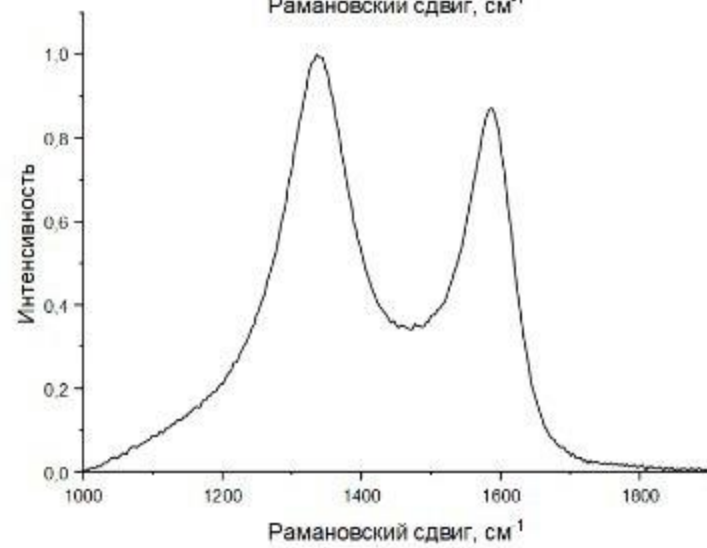
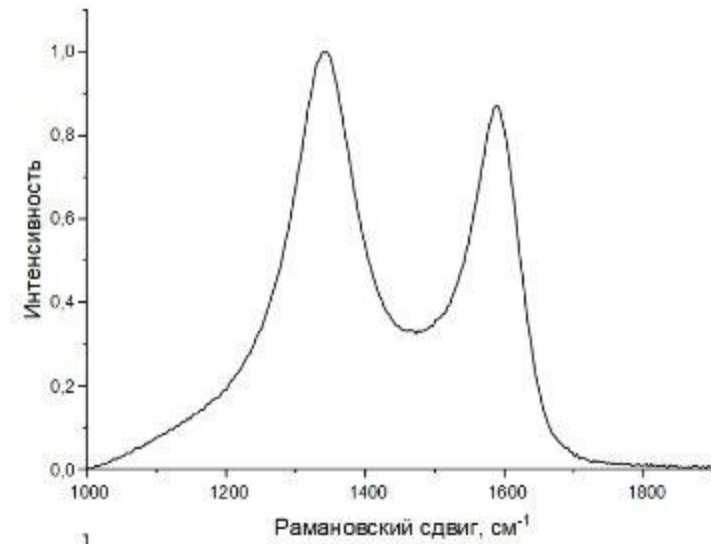
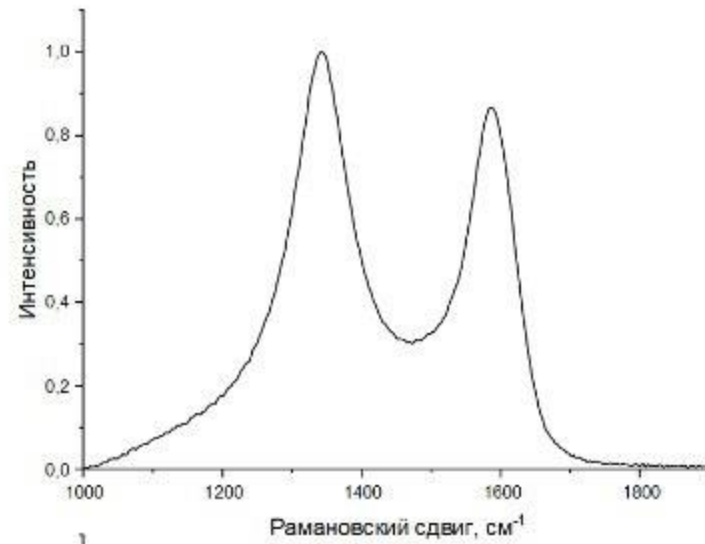
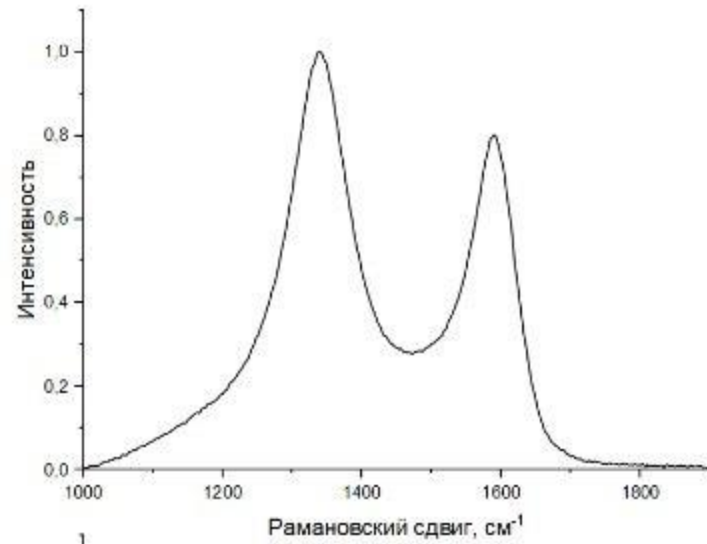
Приготовление  
электродов и  
сборка полужеек



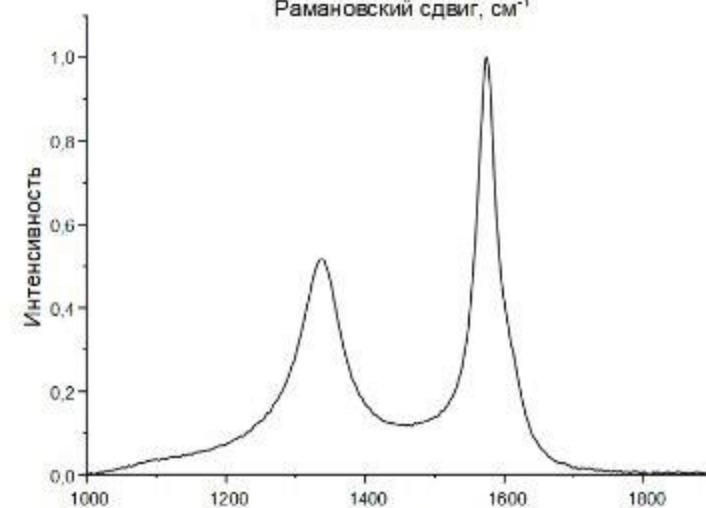
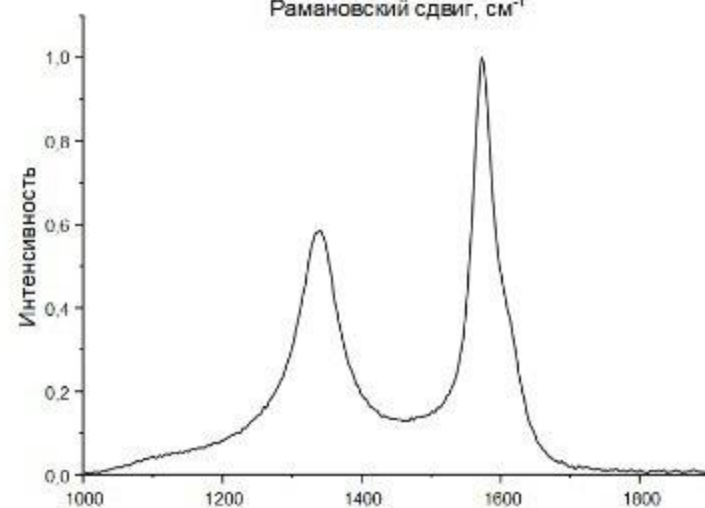
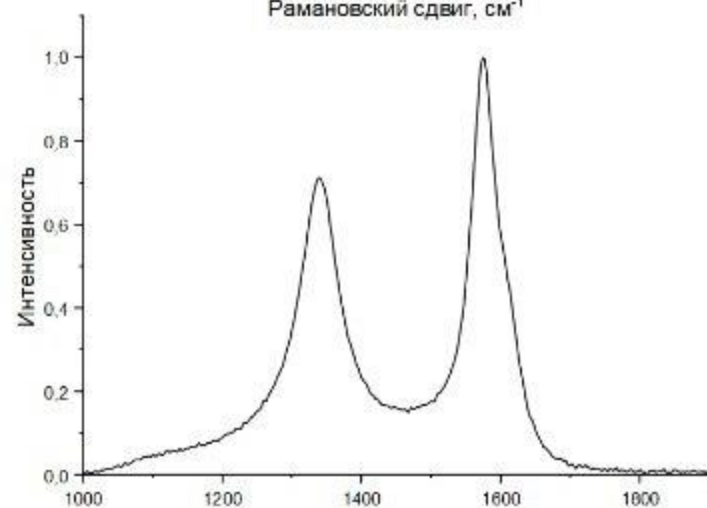
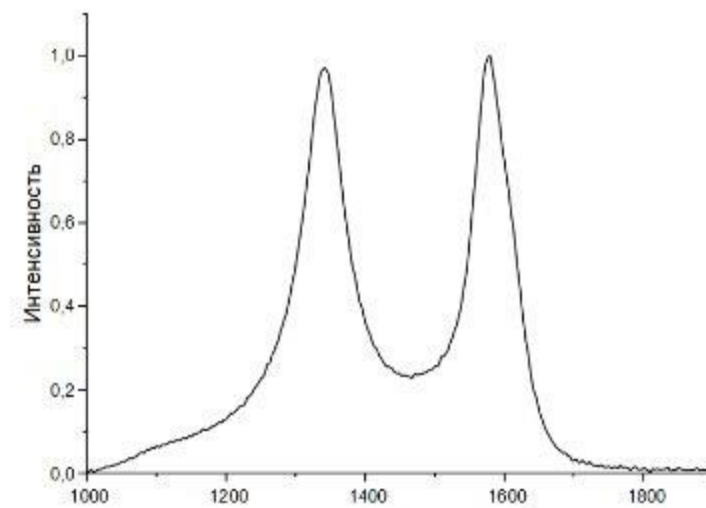
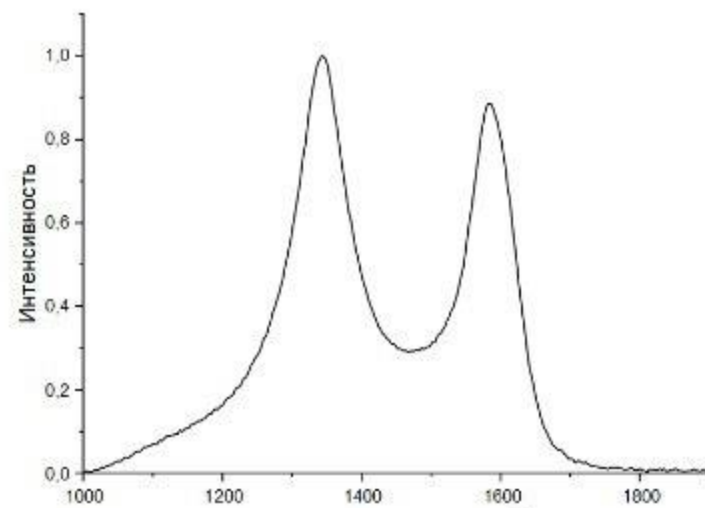
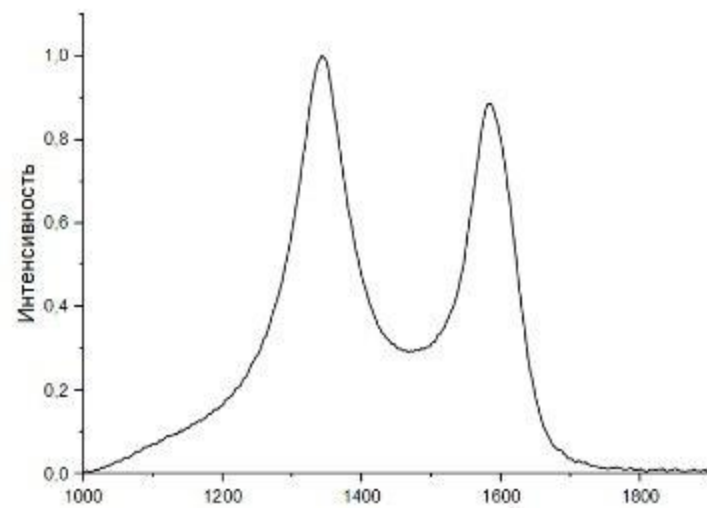
- КР – спектроскопия
- Растровая электронная микроскопия
- Энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия
- Низкотемпературная сорбция/десорбция азота
- Рентгенофазовый анализ

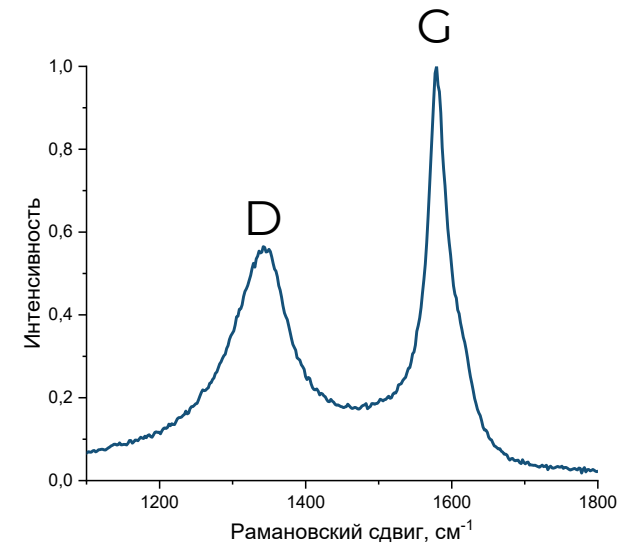
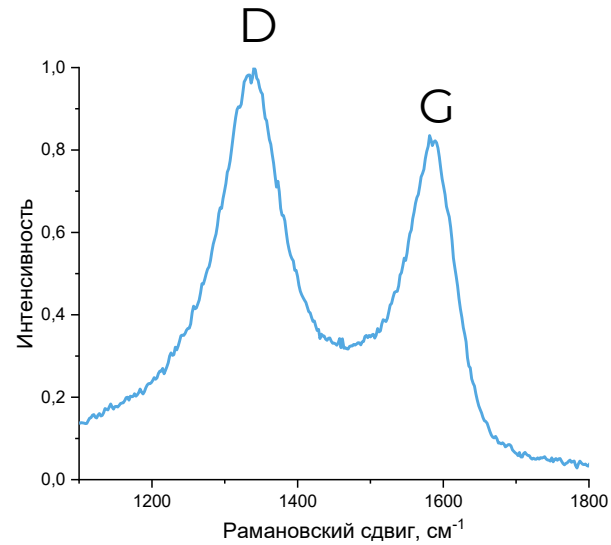
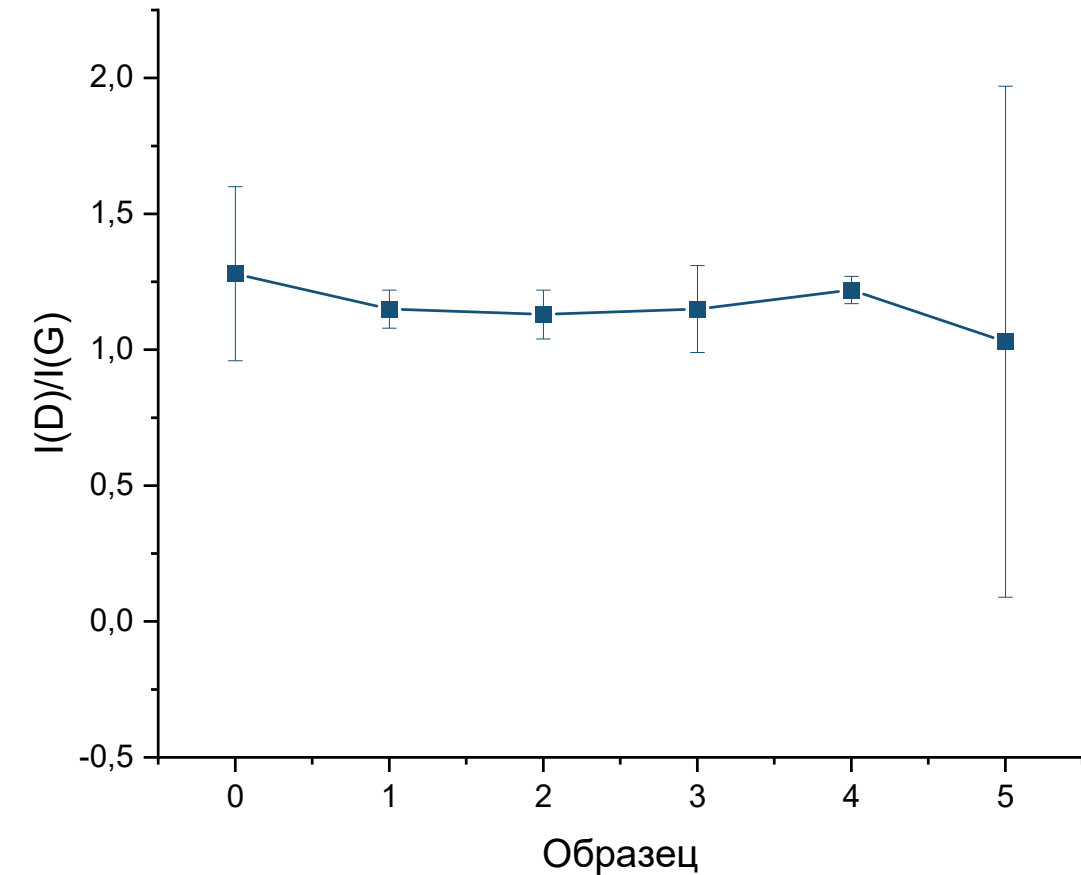
- Гальваностатическое циклирование

+ FeCl<sub>3</sub>

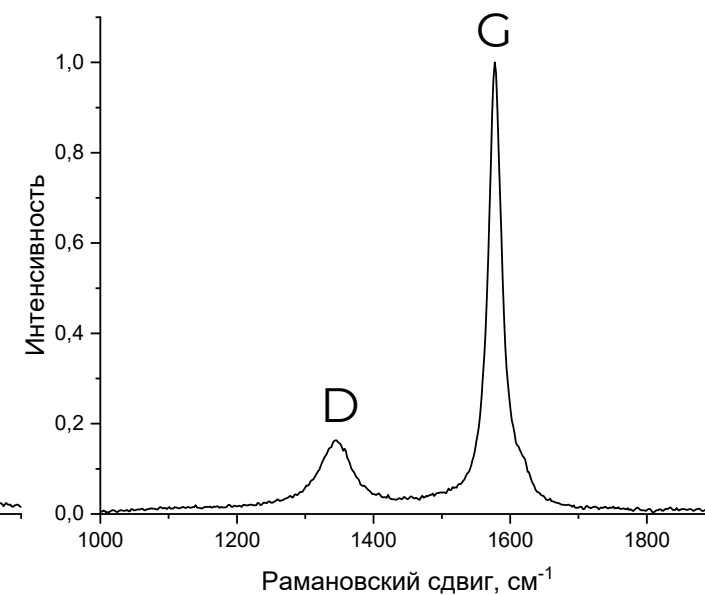
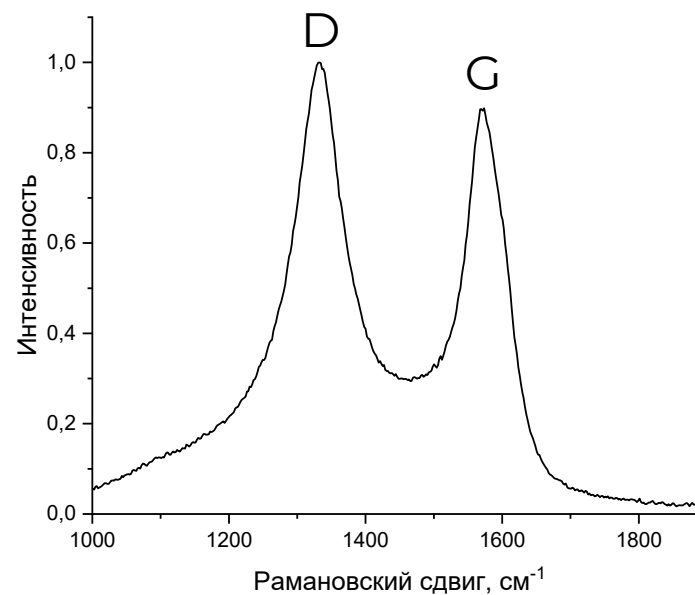
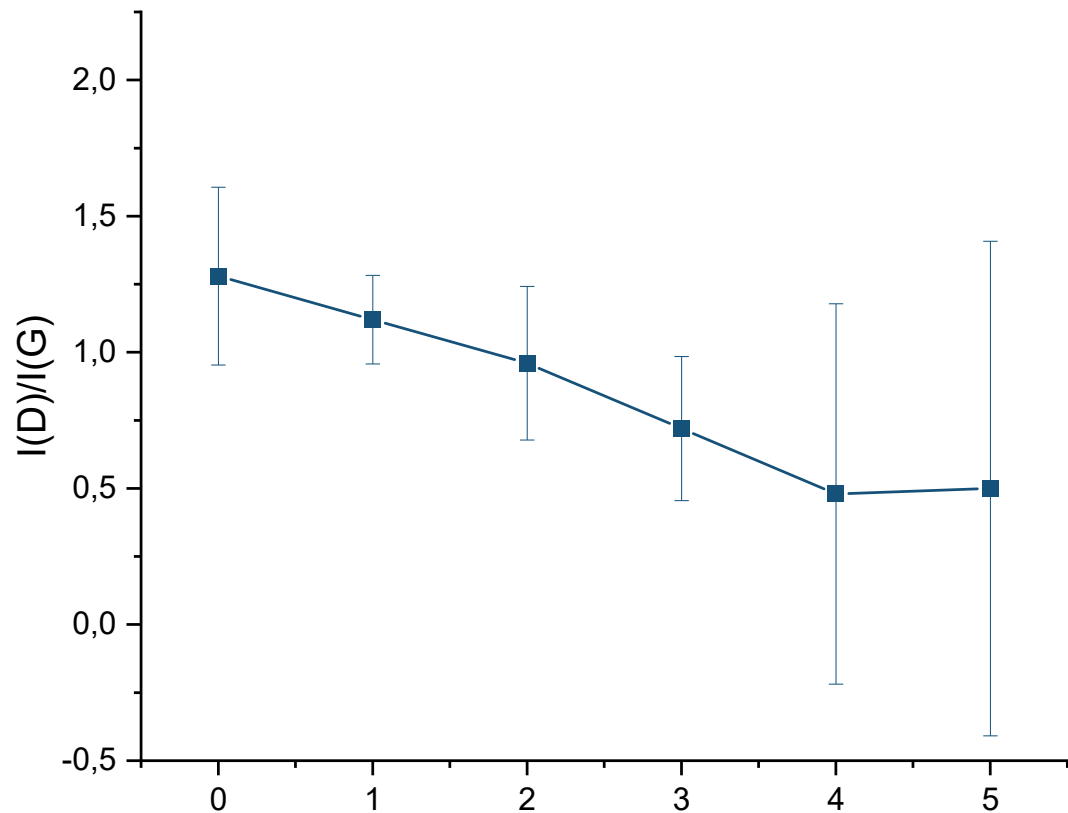


+  $\text{Fe}_2(\text{Ox})_3$





Среди КР-спектров материала были участки с типичными спектрами НС, так участки с типичными спектрами, характерными для упорядоченной формы углерода, что свидетельствует о локальной графитизации материала



Среди КР-спектров материала были участки с типичными спектрами НС, так участки с типичными спектрами, характерными для упорядоченной формы углерода, что свидетельствует о локальной графитизации материала



### MKЦ + Fe<sub>2</sub>(Ox)<sub>3</sub> 1%

Spectrum	In stats.	C	O	Al	Si	Ca	Fe	Cu	Total
Spectrum 1	Yes	56.04	5.51	0.27	0.09	0.10	37.75	0.24	100.00
Spectrum 2	Yes	88.46	3.18	0.11			8.01	0.23	100.00
Spectrum 3	Yes	63.15		0.24		0.10	36.31	0.20	100.00
Max.		88.46	5.51	0.27	0.09	0.10	37.75	0.24	
Min.		56.04	3.18	0.11	0.09	0.10	8.01	0.20	

### MKЦ + FeCl<sub>3</sub> 1.5%

Spectrum	In stats.	C	O	Na	Al	Si	S	Cl	Ca	Cr	Mn	Fe	Cu	Zr
Spectrum 1	Yes	52.30	13.30		0.21	0.63	0.23	1.38	0.14	0.09	0.06	31.60	0.08	
Spectrum 2	Yes	79.52	19.67	0.06		0.05	0.09	0.05	0.03			0.48	0.01	0.03
Spectrum 3	Yes	62.79	-0.25		0.29	0.16	0.04			0.09		36.79	0.11	
Max.		79.52	19.67	0.06	0.29	0.63	0.23	1.38	0.14	0.09	0.06	36.79	0.11	0.03
Min.		52.30	-0.25	0.06	0.21	0.05	0.04	0.05	0.03	0.09	0.06	0.48	0.01	0.03