

ДИАГНОСТИКА БРОМИРОВАННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ И ИХ МАГНИТНЫЕ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

**Федосеева Ю.В., Шляхова Е.В., Ворфоломеева А.А., Гребёнкина М.А.,
Булусева Л.Г., Окотруб А.В.**

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия

В настоящее время активно разрабатываются методы синтеза и химической функционализации углеродных наноструктур для получения материалов с новыми функциональными свойствами. Однако сравнительно мало внимания посвящено модификации углеродных образцов галогенами для улучшения их электрохимических и магнитных применений. В данной работе был разработан метод синтеза пористых азотсодержащих углеродных материалов методом химического осаждения из газовой фазы с использованием паров ацетонитрила и карбоновых солей кальция. Образцы характеризуются иерархической пористой структурой с высоким содержанием мезопор размером 1-30 нм, объемом пор около $1 \text{ см}^3 \text{ г}^{-1}$, большой удельной площадью поверхности около $400\text{--}800 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$. Было обнаружено около 4 ат% азота в образцах в трех химических состояниях. Бромирование полученных образцов проводилось при комнатной температуре в насыщенных парах молекулярного брома. Исследование морфологии, состава, особенностей структуры и электронного строения бромированных образцов осуществлялось методами электронной микроскопии, спектроскопии комбинационного рассеяния света, инфракрасной спектроскопии, рентгеновской дифракции, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и ближней тонкой структуры рентгеновского поглощения. Было обнаружено, что общая концентрация брома в образцах составляет 2–3 ат%. Атомы брома находятся в двух основных состояниях: ковалентно связанный с углеродом на краях графеновых фрагментов и молекулярный бром хемосорбированный в межслоевом пространстве и порах. Соотношением двух состояний брома можно управлять, меняя количество дефектов и кислород-содержащих групп в образцах. Было проведено тестирование бромированных азотсодержащих углеродных образцов в качестве анодных материалов в литий- (ЛИА) и натрий-ионных аккумуляторах (НИА) в конфигурации полужеек с металлическими литиевыми и натриевыми противоэлектродами. Установлено, что емкость исходных образцов в НИА составляет $100\text{--}137 \text{ мА} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$ при плотности тока $1 \text{ А} \cdot \text{г}^{-1}$ и $160\text{--}205 \text{ мА} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$ при $0.05 \text{ А} \cdot \text{г}^{-1}$, а в ЛИА – $165\text{--}230 \text{ мА} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$ при $1 \text{ А} \cdot \text{г}^{-1}$ и $338\text{--}500 \text{ мА} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$ при $0.05 \text{ А} \cdot \text{г}^{-1}$. Емкость бромированных образцов существенно превышает значения емкости, полученные для исходных образцов, а также емкость графита. В НИА емкость составляет $148\text{--}216 \text{ мА} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$ при $1 \text{ А} \cdot \text{г}^{-1}$ и $254\text{--}330 \text{ мА} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$ при $0.05 \text{ А} \cdot \text{г}^{-1}$, а в ЛИА – $320\text{--}450 \text{ мА} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$ при $1 \text{ А} \cdot \text{г}^{-1}$ и $572\text{--}845 \text{ мА} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$ при $0.05 \text{ А} \cdot \text{г}^{-1}$. Увеличение емкости бромированных электродных материалов было связано с улучшенной адсорбцией ионов щелочных металлов вблизи центров локализации брома, что подтверждается анализом циклических вольтамперограмм и результатами квантово-химических расчетов. Было рассмотрено влияние бромирования графитоподобных материалов их магнитные свойства. Обнаружено, что бромирование привело к увеличению концентрации парамагнитных центров, вызванных наличием атомов углерода с ненасыщенными связями или наличия ионов $\text{Br}^\cdot$.

Работа была выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 19-73-10068).