

УДК 544.6.076.324.1; 661.666.1; 546.05

АНОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ИЗ МОРСКИХ ВОДОРОСЛЕЙ И ТРАВ ДЛЯ МЕТАЛЛ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ: ПРОБЛЕМЫ РАЗРАБОТКИ И ПОСЛЕДНИЕ ДОСТИЖЕНИЯ

© *Д.П. Опра^{*}, А.Б. Подгорбунский, В.В. Железнов, С.В. Гнеденков*

*Институт химии ДВО РАН, пр. 100-летия Владивостока, 159,
Владивосток, 690022, Россия, dp.opra@ich.dvo.ru*

Углеродные материалы применяются и рассматриваются в качестве электроактивных компонентов для отрицательных электродов различных металл-ионных аккумуляторов. К достоинствам углеродных материалов относятся доступность и дешевизна сырья для получения, что обеспечивает преимущества при масштабировании технологий на их основе. В последнее время в числе наиболее перспективных источников углерода рассматривается биомасса, поскольку это возобновляемый и общедоступный ресурс. В обзоре обобщены за последнее десятилетие и систематизированы результаты исследований углеродных материалов и углеродсодержащих композитов, полученных из биомассы морских водорослей и трав, в качестве отрицательных электродов для металл-ионных (литий-, натрий-, калий-ионных) аккумуляторов. Проведен и анализ работ, посвященных получению и изучению таких анодных материалов из полисахаридов, извлекаемых из морских водорослей. Проанализирована взаимосвязь между условиями получения углеродных материалов и углеродсодержащих композитов, их характеристиками (удельной поверхностью, пористостью, расстоянием между графеновыми слоями, степенью упорядоченности и др.) и электрохимическими свойствами для металл-ионных аккумуляторов (начальной эффективностью, обратимой емкостью, стойчивостью к токовым нагрузкам и т.д.). Обсуждены способы модификации таких материалов для улучшения их функциональных свойств.

Ключевые слова: металл-ионный аккумулятор, анод, углерод, биомасса, морские водоросли, полисахариды, морские травы.

Для цитирования: Опра Д.П., Подгорбунский А.Б., Железнов В.В., Гнеденков С.В. Анодные материалы из морских водорослей и трав для металл-ионных аккумуляторов: проблемы разработки и последние достижения // Химия растительного сырья. 2026. №1. С. 76–105. <https://doi.org/10.14258/jcprm.20260117247>.

Введение

Вопросы снижения негативного воздействия промышленных производств на окружающую среду и улучшения экологической ситуации мегаполисов побуждают к декарбонизации и модернизации ряда отраслей, таких как транспорт, промышленность, электроэнергетика и др. Реализация этого сценария на сегодняшний день невозможна без использования электрохимических технологий и устройств преобразования и накопления энергии, среди которых передовые позиции занимают металл-ионные аккумуляторы (МИА) [1–3]. Для Российской Федерации глобальный переход к низкоуглеродной энергетике представляет вызов, обусловленный рисками снижения спроса на ископаемые виды топлива или введения ‘углеродных’ барьеров в торговле и т.п. Вместе с тем текущая ситуация стимулирует и появление новых возможностей, связанных с развитием новых разработок и инноваций, которые будут востребованы в мире. К числу таких технологий относятся и МИА, рынок которых огромен и продолжает расти. Повсеместное применение МИА требует поиска новых источников и способов получения сырья для их производства.

Одним из ведущих трендов развития данной индустрии является применение возобновляемых сырьевых источников для создания необходимых компонентов МИА, например, углеродных электроактивных материалов для отрицательного электрода (анода), полимерного электролита, связующего вещества, электропроводной добавки и пр. [4–7]. Биомасса, крупнейший возобновляемый ресурс, представляет собой в этом смысле крайне перспективный вид сырья. К числу наиболее недооцененных и больших по объему

* Автор, с которым следует вести переписку.

запасов возобновляемых ресурсов России относится биомасса морских водорослей и трав. Значительная часть запасов этого сырья сосредоточена в дальневосточных морях, среди которых лидируют Охотское и Японское [8]. Сегодня в России, в Приморском и Хабаровском краях, Сахалинской области сосредоточена добыча и индустриальное культивирование морских макрофитов. В последние годы в нашей стране развитию этого направления уделяется все большее внимание. Так, например, в рамках этих усилий в статусе резидентов территории опережающего развития в Приморском крае недавно создано несколько предприятий-производителей морских водорослей*. †. Очевидно, разработка инновационных отечественных решений в области применения такого сырья является актуальной и важной задачей. Одновременно с этим Россия сегодня стремится обеспечить независимость от импорта, в том числе в такой чувствительной для безопасности сфере, как электрохимическая энергетика. Для этого в Калининградской области и в Москве ведется строительство гигафабрик по производству литий-ионных аккумуляторов‡. Это значит, что разработка новых технологий получения материалов для производства таких систем в нашей стране востребована.

Литий-ионные аккумуляторы (ЛИА) в настоящее время являются наиболее распространенным и востребованным типом электрохимических систем накопления электрической энергии. К преимуществам ЛИА по сравнению с другими видами электрохимических аккумуляторов относятся внушительные показатели удельной энергии и мощности, долговечность, низкий саморазряд, экологичность, безопасность (при соблюдении рекомендуемых условий эксплуатации) [9, 10]. Однако ввиду природно-ресурсных ограничений и экономических факторов в последнее время назрела необходимость создания новых пост-литиевых систем электрохимического преобразования и накопления энергии, таких как, например, натрий- (НИА) и калий-ионные аккумуляторы (КИА). В отличие от лития, натрий и калий относятся к числу наиболее распространенных на планете элементов (рис. 1) [11]. Стоимость натрий- и калийсодержащего сырья в десятки раз дешевле литиевых аналогов, цена на которые к тому же продолжает расти.

НИА и КИА имеют ряд отличительных особенностей от ЛИА (табл. 1) [12–14]. Электродный потенциал лития равен -3.045 В относительно нормального водородного электрода. Стандартный электродный потенциал натрия больше на 331 мВ и составляет -2.714 В. Для аккумулятора это означает потери в энергии. Стандартный электродный потенциал калия равен -2.924 В, т.е. разница между ЛИА и КИА в этом смысле минимальна. Натрий и калий тяжелее лития. Ионы натрия и калия больше иона лития; ионные радиусы, соответственно, равны 1.02, 1.38 и 0.76 Å [15]. Это предъявляет повышенные требования к устойчивости структуры материалов, используемых в качестве активных веществ анода и катода. В то же время малый радиус иона Li^+ является причиной более сильной сольватации этого иона в электролите нежели ионов натрия и калия (радиусы сольватированных ионов Li^+ , Na^+ и K^+ в пропиленкарбонате равны 4.8, 4.6 и 3.6 Å соответственно) [14]. Это означает меньшую энергию активации (энергетический барьер) и более быструю диффузию при переходе ионов натрия и калия через пассивирующие твердоэлектролитные слои на электродах в сравнении с ионами лития. В отличие от лития, натрий и калий не сплавляются с алюминием, т.е. в НИА и КИА на отрицательном электроде может использоваться алюминиевый токоотвод (в ЛИА эта роль отведена меди). Алюминий примерно в 3.3 раза легче меди (и к тому же дешевле), из чего следует, что удельная емкость, по крайней мере, НИА может быть сопоставима с таковой для ЛИА [16].

На сегодняшний день считается, что НИА способны заменить более дорогостоящие литий-ионные системы накопления энергии в ряде областей: сфера возобновляемой энергетики, резервные системы электроснабжения, транспорт. Калий-ионные аккумуляторы вряд ли имеют перспективу реального применения в ближайшие годы, тем не менее сегодня для нашей страны собственные разработки в рассматриваемой области исследований крайне важны с целью создания конкурентоспособных и передовых технологий, не уступающих и опережающих таковые у иностранных партнеров.

* Водоросли – ключ к инновационному будущему рыбной отрасли России // Газета «Конкурент», 21 октября 2024. <https://konkurent.ru/article/72063>

† Импортозамещение. В Приморье будут выпускать полезную продукцию для здоровья и красоты из водорослей // Корпорация развития Дальнего Востока и Арктики, 20 февраля 2023. <https://erdc.ru/news/importozameshchenie-v-primore-budut-vypuskat-poleznyyu-produktsiyu-dlya-zdorovyya-i-krasoty-iz-vodoro/>

‡ Покатом в 2026 году намерен наладить выпуск батарей на 100 тыс. электромобилей в год // ТАСС, 4 ноября 2024. <https://tass.ru/ekonomika/22304901>

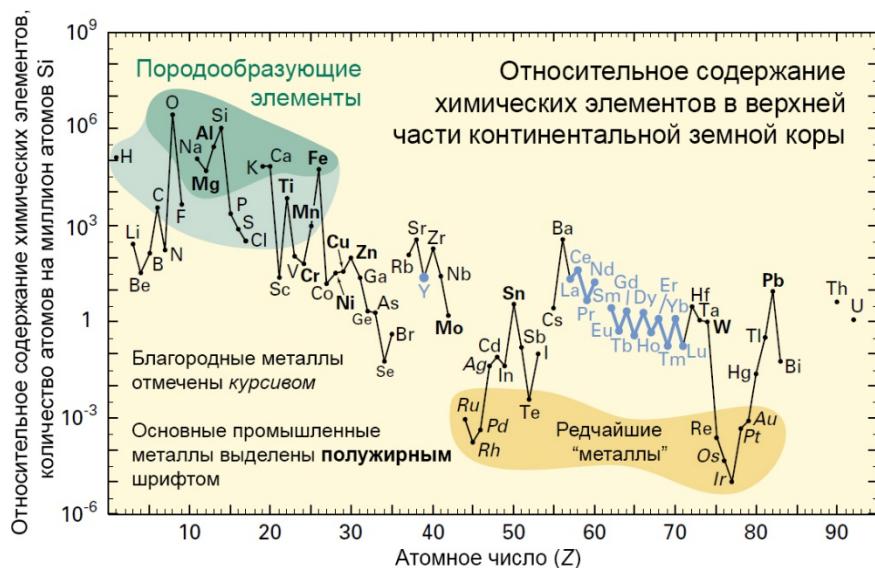


Рис. 1. Относительное содержание химических элементов в верхней части континентальной земной коры (выраженное через количество атомов, приходящееся на миллион атомов кремния) как функция атомного номера. Некоторые элементы классифицированы по категориям: породообразующие элементы (большинство элементов в зеленой и некоторые в светло-зеленой областях); редкоземельные элементы (лантаноиды, La–Lu и Y; отмечены синим цветом); основные промышленные металлы (выделены полужирным шрифтом); благородные металлы (отмечены курсивом); девять самых редких «металлов» – шесть из платиновой группы, а также Au, Re и Te (металлоид) (в желтой области)*

Таблица 1. Свойства и особенности лития, натрия и калия [12–14]

Элемент	Литий (Li)	Натрий (Na)	Калий (K)
Год открытия	1817	1807	1807
Содержание элементов в земной коре, мг/кг	20	23600	20900
Плотность, г/см ³	0.53	0.97	0.86
Относительная атомная масса	6.94	22.99	39.10
Ионный радиус (по Шенонну) для координационного числа 6, Å	0.76	1.02	1.38
Температура плавления, °C	180.5	97.7	63.7
Стандартный электродный потенциал, В	-3.045	-2.714	-2.924
Потенциал, мВ отн. Li/Li ⁺	0	331	121
Энергия десольватации в пропиленкарбонате, кДж/моль	215.8	158.2	119.2
Стоксовский радиус в пропиленкарбонате, Å	4.8	4.6	3.6

В рамках настоящего обзора обобщены и проанализированы последние достижения в направлении создания углеродных материалов и композитов из биомассы морских макрофитов, а также полисахаридов, получаемых из водорослей, с целью применения в литий-, натрий- и калий-ионных аккумуляторах. Рассмотрены методы и особенности получения таких материалов, систематизированы их электрохимические показатели для МИА.

Углеродные анодные материалы

Роль отрицательного электрода современного ЛИА в основном выполняет углеродный материал (графит или графитированные материалы, такие как искусственный графит, мезопористый углерод [17]). Графитовые материалы имеют высокую электропроводность и обладают способностью интеркалировать один ион лития на шесть атомов углерода с максимальной емкостью 372 мАч/г при потенциалах ниже 0.3 В отн. Li/Li⁺ и сравнительно небольших изменениях объема (9–10%) [18, 19]. В то же время рост спроса на литий-

* Rare earth elements – critical resources for high technology // U.S. Geological Survey Fact Sheet 087-02, November 20, 2002. <https://pubs.usgs.gov/fs/2002/fs087-02/>

ионные аккумуляторы способствовало удорожанию стоимости сырья; в этой связи востребованы альтернативные электроактивные углеродные материалы.

Натрий, в отличие от лития, с графитом не образует соединений NaC_x низшего порядка, а переходит в растворимые формы интеркалятов с высокими порядковыми числами (вплоть до NaC_{64} [20]). Поэтому для НИА ведется поиск подходящих на роль отрицательного электрода углеродных материалов.

Что касается калия, то он интеркалируется в графит с образованием соединения KC_8 [21]. Однако внедрение в межслоевое пространство графита такого большого иона как K^+ вызывает значительные объемные изменения. Электрохимическая интеркаляция ионов калия в графит протекает при потенциалах ниже 0.1 В отн. K/K^+ , что приводит к разложению электролита на поверхности анода с образованием слоя из продуктов распада, т.н. твердоэлектролитного слоя или SEI (от англ. solid electrolyte interphase). Объемные изменения графита в ходе (де-)калирования приводят к нарушению целостности (растрескиванию) слоя SEI, из-за чего снова происходит разложение электролита [21]. Следовательно, подбор альтернативных графиту материалов анода для КИА является актуальной задачей.

Среди широкого круга предлагаемых на роль анодов МИА электроактивных веществ привлекают внимание различные углеродные материалы с разупорядоченной структурой из графеноподобных слоев, состоящих преимущественно из sp^2 -гибридизованных атомов С [22, 23]. По способности к графитизации такие материалы подразделяются на неграфитизируемые и графитизируемые (рис. 2а). В литературе для данных классов углеродных материалов распространены термины «твёрдый» углерод (от англ. «hard» carbon) и «мягкий» углерод (от англ. «soft» carbon). Твёрдый углерод характеризуется турбостратной упаковкой нанографенподобных слоев, которые образуют нанографитовые частицы, отделенные друг от друга микропорами. В этом случае ионы щелочного металла не только интеркалируются в межслоевое пространство графитоподобных доменов, но и адсорбируются на поверхности графеноподобных слоев, а также накапливаются в микропорах [24, 25]. На рисунке 2б приведены типичные зарядно-разрядные профили анодов НИА на основе графита, мягкого и твёрдого углерода. Как видно, удельная емкость снижается с увеличением степени структурной упорядоченности углеродных материалов. Мягкий углерод имеет удельную емкость на уровне 100 $\text{mA}\cdot\text{ч}/\text{г}$ при низких плотностях тока, тогда как твёрдый углерод в среднем показывает 250–300 $\text{mA}\cdot\text{ч}/\text{г}$. Электрохимические показатели твёрдого углерода, к важнейшим из которых относятся удельная емкость и начальная эффективность, зависят от его физических и химических свойств. Химический состав твёрдого углерода представлен углеродом, кислородом и азотом. Несмотря на то, что кислород и азот присутствуют в небольших количествах, их роль существенна. Присутствие гетероатомов изменяет условия упорядочения углеродного каркаса, влияет на пористость (открытую и закрытую), электронные и другие свойства твёрдого углерода [26, 27].

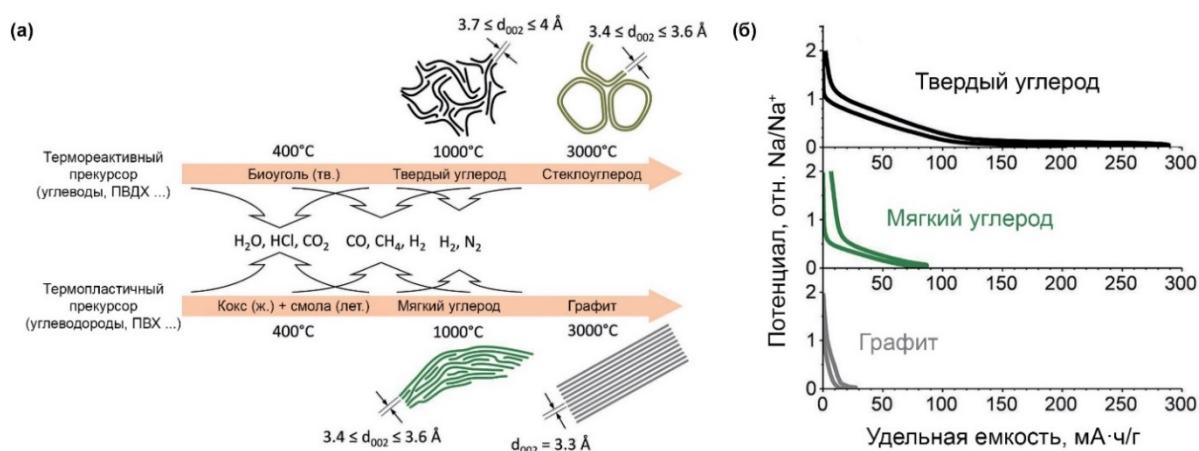


Рис. 2. (а) Схематическое изображение процесса карбонизации при пиролизе термореактивных и термопластичных полимеров, ведущего к получению неграфитизируемого и графитизируемого углерода соответственно; микроструктура (с характерными значениями межплоскостных расстояний) углеродных материалов, получаемых при 1000 и 3000 °C. (б) Зарядно-разрядные кривые второго цикла в натриевых полуячейках графита, мягкого и твёрдого углерода [23]

Твердый углерод получают термообработкой в бескислородной среде (пиролиз) термореактивных углеродсодержащих полимерных материалов (рис. 2а) [23]. Прекурсорами для мягкого углерода и графита выступают термопластичные полимеры. Биомасса относится к группе термореактивных материалов. Твердый углерод, получаемый из биомассы, относительно недорог и легко производится в больших количествах. Надо отметить, что сложный состав такого сырья, содержащиеся в нем примеси требуют зачастую внедрения дополнительных стадий по его химической очистке. Описаны способы получения твердого углерода из отходов сельскохозяйственных культур (например, шелухи зерновых, кожуры овощей и фруктов, ореховой скорлупы и т.п.), лигнина, борщевика и т.п. [28–31]. Актуальным является использование морских водорослей и трав для получения углеродных электроактивных материалов для МИА. В таблице 2 суммированы основные результаты научных работ, направленных на получение углеродных материалов для МИА из биомассы и некоторых производных морских макрофитов.

Таблица 2. Обзор последних результатов в области создания из биомассы и производных морских макрофитов углеродных анодных материалов для металло-ионных аккумуляторов

Прекурсор	Метод и условия получения	Площадь поверхности и объем пор, расстояние между графеновыми слоями	Тип МИА и электролит	Начальная емкость и эффективность	Циклический ресурс	Устойчивость к токовым нагрузкам	Ссылка и год
1	2	3	4	5	6	7	8
Бурые водоросли порядка Ламинариевые (<i>Laminariales</i>)	Кислотная обработка: смесь HCl и HF. Карбонизация: 1300 °C, 2 ч, атмосфера N ₂ .	1.3 м ² /г, 3.90 Å	НИА, 1 М NaClO ₄ в ЭК/ДЭК	521/334 мА·ч/г и 64% при 25 мА/г	205 мА·ч/г после 300 циклов при 200 мА/г	96 мА·ч/г при 1 А/г	[32]; 2017
Красные водоросли рода Порфира (<i>Porphyra</i>)	Хелатирование с ионами Ni ²⁺ . Карбонизация: 900 °C, 1 ч, поток Ar. Кислотная обработка.	515.7 м ² /г и 0.50 см ³ /г, 3.42 Å	ЛИА, 1 М LiPF ₆ в ЭК/ДМК	~1485/965 и ~65% при 100 мА/г	348 мА·ч/г после 3000 циклов при 5 А/г	352 мА·ч/г при 10 А/г	[33]; 2020
Красная водоросль Полисифония фукоидная (<i>Polysiphonia fucoides</i>)	Кислотно-щелочная очистка и обработка 10%-ным раствором глюкозы. Карбонизация: 900 °C, 2 ч, атмосфера Ar.	н/д	ЛИА, 1 М LiPF ₆ в ЭК/ДМК	1157/679 мА·ч/г и ~59% при ~19 мА/г	157 мА·ч/г после 100 циклов при 372 мА/г		[35]; 2014
Водоросли из выбросов Японского моря	Карбонизация: 450 °C, 4 ч, поток N ₂ . Активация: KOH, 750 °C, 4 ч, поток N ₂ .	1641 м ² /г и 1.31 см ³ /г, 3.74 Å	НИА, NaClO ₄ в ЭК/ПК с ФЭК	1342/287 мА·ч/г и 21% при 100 мА/г	192 мА·ч/г после 500 циклов при 200 мА/г	67 мА·ч/г при 3 А/г	[36]; 2022
Зеленая водоросль Энтероморфа прорастающая (<i>Enteromorpha prolifera</i>)	Обработка подкисленным NaClO ₂ . Карбонизация: 700 °C, 4 ч, поток N ₂ .	2202.0 м ² /г и 1.28 см ³ /г	ЛИА, 1 М LiPF ₆ в ЭК/ДМК/ДЭК	2349/937 мА·ч/г и ~40% при 100 мА/г	523 мА·ч/г после 300 циклов при 500 А/г	271 мА·ч/г при 5 А/г	[37]; 2016

Продолжение таблицы 2

I	2	3	4	5	6	7	8
Зеленые водоросли рода Энтероморфа (<i>Enteromorpha</i>)	Карбонизация и активация KOH: 800 °C, 1 ч, атмосфера N ₂	1879 м ² /г и 0.99 см ³ /г, 3.60 Å	ЛИА, 1 М LiPF ₆ в ЭК/ДЭК	2721/1660 мА·ч/г и 61% при 100 А/г	~350 мА·ч/г после 500 циклов при 2 А/г	~170 мА·ч/г при 10 А/г	[38]; 2016
Бурая водоросль Ламинария японская (<i>Laminaria japonica</i>)	Карбонизация и активация KOH: 700 °C, 1 ч, атмосфера N ₂ . Кислотная обработка: HCl.	1900 м ² /г и 1.04 см ³ /г, 3.83 Å	НИА, 1 М NaClO ₄ в ЭК/ДМК	652/336 мА·ч/г и 51.5% при 100 мА/г	214 мА·ч/г после 300 циклов при 100 мА/г	120 мА·ч/г при 5 А/г	[39]; 2019
Зеленая водоросль Ульва латук (<i>Ulva lactuca</i>)	Без обработки.	н/д	ЛИА, 1 М LiPF ₆ в ПК	141 мА·ч/г при 14 мА/г	~50 мА·ч/г после 100 циклов при 14 мА/г	н/д	[40]; 2024
Зеленая водоросль Кладофора скученная (<i>Cladophora glomerata</i>)	Хелатирование с ионами Fe ³⁺ . Карбонизация: 500 °C, 4 ч, поток Ar. Кислотная обработка.	296.4 м ² /г и 0.41 см ³ /г	ЛИА, 1 М LiClO ₄ в ЭК/ДЭК	740/555 мА·ч/г и 75% при 100 мА/г	395 мА·ч/г после 500 циклов при 100 мА/г	180 мА·ч/г при 1 А/г	[42]; 2019
Красная водоросль Анфельция тобучинская (<i>Ahnfeltia tobuchiensis</i>)	Карбонизация: 700 °C, 0.5 ч, поток N ₂ .	88.4 м ² /г и 0.05 см ³ /г	ЛИА, 1 М LiPF ₆ в ЭК/ДМК/ДЭК	~900/400 мА·ч/г и ~44% при 36 мА/г	293 мА·ч/г после 25 циклов при 36 мА/г	73 мА·ч/г при 400 мА/г	[44]; 2023
Морская трава Взморник морской (<i>Zostera marina</i>)	Карбонизация: 700 °C, 0.5 ч, поток N ₂ .	111.9 м ² /г и 0.07 см ³ /г	ЛИА, 1 М LiPF ₆ в ЭК/ДМК/ДЭК	~900/380 мА·ч/г и ~42% при 36 мА/г	~220 мА·ч/г после 25 циклов при 36 мА/г	н/д	[44]; 2023
Альгинат натрия от Bright Moon Seaweed Group, (Циндао, Китай)	Приготовление геля из альгината в этаноле. Сублимационная сушка. Карбонизация: 800 °C, 2 ч, атмосфера N ₂ . Активация: KOH, 750 °C, 10 мин, поток N ₂ . Допиривание азотом: 650 °C, 1 ч, атмосфера NH ₃ . Кислотная обработка: HCl. Карбонизация: 1500 °C, 6 ч, атмосфера Ar. Сшивка альгината ионами Co ²⁺ . Карбонизация и допиривание азотом: 600 °C, 1 ч, атмосфера NH ₃ . Кислотная обработка.	2136 м ² /г, 217 м ² /г, 3.66 Å, 283 м ² /г	ЛИА, 1 М LiPF ₆ в ЭК/ДМК/ДЭК	1877/930 мА·ч/г и 49% при 372 мА/г 420/255 мА·ч/г и ~61% при 0.7C	~550 мА·ч/г после 300 циклов при 372 мА/г 80 мА·ч/г после 1500 циклов при 45C	190 мА·ч/г при ~7.5 А/г	[45]; 2017

Окончание таблицы 2

I	2	3	4	5	6	7	8
Альгинат натрия от Aladdin (Шанхай, Китай)	Сшивка альгината ионами Fe^{3+} . Сублимационная сушка. Карбонизация и со-допирирование серой и азотом: 700 °C, 2 ч, атмосфера Ar, в присутствии $\text{C}_2\text{H}_5\text{NS}$. Кислотная обработка: HCl.	401.5 м ² /г, 4.08 Å	КИА, 1 М KPF ₆ в ЭК/ДМК	668/356 мА·ч/г и 53% при 100 мА/г	168 мА·ч/г после 1000 циклов при 2 А/г	112 мА·ч/г при 5 А/г	[50]; 2019
Альгинат натрия от Sinopharm Chemical Reagent (Шанхай, Китай)	Карбонизация: 800 °C, 2 ч, вакуум. Кислотная обработка: HCl.	3.90 Å	НИА, 1 М NaClO ₄ в ЭК/ДЭК	554/217 мА·ч/г и 37% при 100 мА/г	160 мА·ч/г после 340 циклов при 100 мА/г	66 мА·ч/г при 5 А/г	[48]; 2016
Альгинат натрия (производитель не указан)	Карбонизация: 550 °C, 2 ч, среда Ar.	226.8 м ² /г, 3.70 Å	ЛИА, 1 М LiPF ₆ в ЭК/ДМК/ДЭК	1033/659 мА·ч/г и ~64% при 100 мА/г	223 мА·ч/г после 5000 циклов при 1 А/г	120 мА·ч/г при 3 А/г	[51]; 2023
Каррагинан (Жичжао, Китай)	Карбонизация и активация KOH: 700 °C, 1 ч, атмосфера N ₂ .	852 м ² /г и 0.65 см ³ /г, 3.70 Å	ЛИА, 1 М LiPF ₆ в ЭК/ДЭК	~2300/1426 мА·ч/г и 62% при 100 мА/г	488 мА·ч/г после 500 циклов при 1 А/г	228 мА·ч/г при 10 А/г	[49]; 2017
Агар от Aladdin (Шанхай, Китай)	Карбонизация, активация KOH и допирирование азотом (допирирующий агент CH ₄ N ₂ O): 750 или 900 °C, 2 ч, среда N ₂	2914 м ² /г и 2.35 см ³ /г, 3.76 Å	ЛИА, н/д	1619/938 мА·ч/г и 58% при 100 мА/г	837 мА·ч/г после 500 циклов при 1 А/г	219 мА·ч/г при 10 А/г	[53]; 2023
Агар от Sigma-Aldrich (Сент-Луис, Миссури, США)	Карбонизация и активация KOH: 800 °C, 2 ч, атмосфера Ar. Карбонизация, активация KOH и допирирование фосфором (допирирующий агент C ₆ H ₁₈ O ₂₄ P ₆): 750 °C, 2 ч, поток N ₂ .	3991 м ² /г и 3.05 см ³ /г, 4.12 Å 2417.5 м ² /г 706 м ² /г и 0.68 см ³ /г, 3.91 Å	НИА, 1 М NaPF ₆ в диглиме ЛИА, 1 М LiPF ₆ в ЭК/ДЭК НИА, 1 М NaClO ₄ в ЭК/ДЭК	561/420 мА·ч/г и 75% при 100 мА/г 836/360 мА·ч/г и ~43% при 0.1C 934/394 мА·ч/г и 42% при 100 мА/г	243 мА·ч/г после 5000 циклов при 1 А/г 326 мА·ч/г после 100 циклов при 0.1C 178 мА·ч/г после 10000 циклов при 5 А/г	162 мА·ч/г при 5 А/г ~100 мА·ч/г при 2C	[54]; 2025 [52]; 2021
						90 мА·ч/г при 10 А/г	[55]; 2024

Примечание: ЭК – этиленкарбонат; ПК – пропиленкарбонат; ДЭК – диэтилкарбонат; ДМК – диметилкарбонат; ФЭК – фторэтиленкарбонат.

В статье [32] сообщается об образцах твердого углерода, полученных отжигом при температуре в интервале от 900 до 1600 °C в среде азота бурых водорослей порядка ламинариевых (лат. *Laminariales*), распространенных в северной части Восточно-Китайского моря. Водоросли подвергали предварительной обработке в смеси HCl и HF для очистки от примесей. Авторы отмечают, что с ростом температуры карбонизации уменьшается межплоскостное расстояние в графитоподобных доменах, повышается степень

структурной упорядоченности, увеличиваются латеральные размеры упорядоченных углеродных слоев, снижается количество кислородсодержащих функциональных групп (их избыток ведет к росту необратимой емкости и снижению эффективности на первом цикле). Оптимальными характеристиками в рамках указанной работы обладал твердый углерод, полученный при 1300 °C. В НИА анод из такого материала показал на первом цикле эффективность примерно 64% и обратимую емкость 334 mA·ч/г. Емкость материала после 300 циклов при токовой нагрузке 200 mA/g составила 205 mA·ч/г. При высокой плотности тока 1 A/g материал продемонстрировал емкость около 96 mA·ч/г. Применение в роли анода ЛИА аморфного углерода с графитоподобной структурой, полученного пиролизом при температуре 700–1000 °C в потоке аргона предхелатированных с ионами никеля красных водорослей рода Порфира (лат. *Porphyra*), предложено в [33, 34]. Никель играл роль катализатора, позволяющего контролировать степень структурной упорядоченности получаемого углерода и темплата, регулирующего удельную поверхность. Рисунок 3а показывает последовательность этапов в рамках процесса получения такого материала. Авторы провели глубокие исследования влияния температуры на характеристики материала, а именно межслоевое расстояние в графитоподобных доменах, степень структурного разупорядочения, удельную поверхность и пористость, особенности, связанные с присутствием гетероатомных функциональных групп (рис. 3б–3в). Полученный при 900 °C углеродный материал продемонстрировал высокую емкость (950 mA·ч/г при 100 mA/g), стойкость к большим токовым нагрузкам (352 mA·ч/г при 10 A/g) и отличительные циклические характеристики (сохранение 83% первоначальной емкости после 3000 циклов при 5 A/g). Начальная эффективность анода на основе такого материала составила около 65%. Авторы исследования [35] сообщают о способе получения и аттестации на роль анода ЛИА углеродного материала, полученного из красной водоросли Полисифония фукоидная (лат. *Polysiphonia fucoides*), содержащей скопления диатомовых (лат. *Diatomophyceae*). Пробы взяты из Балтийского моря. Сыре подвергали кислотно-щелочной очистке от примесей, обрабатывали раствором (3–10% по массе) глюкозы и отжигали в атмосфере аргона при 900 °C. Авторы отслеживали влияние концентрации глюкозы в исходной пробе на характеристики получаемого углерода. Обратимая емкость и эффективность углеродного материала, полученного с использованием 10% раствора глюкозы, на первом цикле составили 679 mA·ч/г и ~59% при ~19 mA/g. После 100 циклов заряда–разряда при плотности тока 372 mA/g емкость материала составила 157 mA·ч/г.

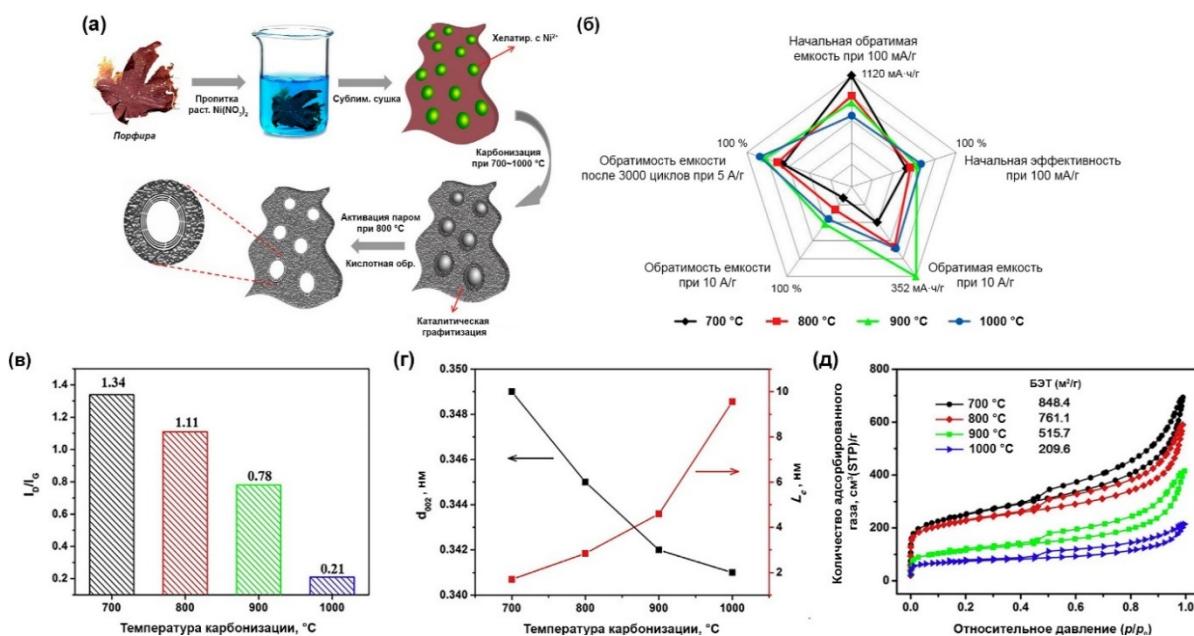


Рис. 3. (а) Схематическое изображение процесса получения аморфного углерода из красных водорослей рода Порфира, пре-хелатированных с ионами Ni^{2+} . Графики зависимости (б) электрохимических характеристик углеродного анода в ЛИА, (в) степени структурного разупорядочения и (г) межслоевого расстояния для углеродного материала от температуры получения [33]

В работе [36] из водорослевых выбросов, собранных вдоль береговой линии Корейского пролива, с применением химической активации получен пористый углеродный материал. Карбонизацию сырья выполняли при 450 °C в потоке N₂. Активацию полученного углеродного материала проводили в атмосфере азота в присутствии KOH при температуре 750 °C. Указано, что содержащийся в исходном сырье азот служил роль допанта, улучшающего электронные свойства и создающего дополнительные центры взаимодействия с ионами натрия. Испытания показали, что такой материал, как анод для НИА, имеет низкую начальную эффективность около 21%. Емкость после 100 циклов при плотности тока 100 mA/g равна 303 mA·ч/g. После 500 зарядно-разрядных циклов при токовой нагрузке 200 mA/g емкость материала составила 192 mA·ч/g. Материал был аттестован и в составе полной аккумуляторной ячейки с катодом из O₃-Na_{0.9}[Cu_{0.22}Fe_{0.30}Mn_{0.48}]O₂ в диапазоне потенциалов 1.5–4.3 В. Удельная энергоемкость такого аккумулятора в teste красным светодиодом составила 163 Вт·ч/kg в расчете на общую массу анода и катода. В публикации [37] для литий-ионных систем предложен анодный материал на основе углеродного аэрогеля, полученного путем пиролиза ульвофициевой водоросли вида Энтероморфа прорастающая (лат. *Enteromorpha prolifera*) отдела зеленых. Пиролиз водоросли, прошедшей предварительную подготовку (обработку подкисленным хлоритом натрия) и лиофилизацию, проводили в потоке азота при 700 °C. Полученный таким образом углеродный аэрогель далее подвергали активации гидроксидом калия. Авторы изучали влияние температуры химической активации в диапазоне 700–900 °C на характеристики получаемого продукта. Углеродный материал, активированный при температуре 800 °C, показал наивысшую среди прочих начальную эффективность около 40% и обратимую емкость около 937 mA·ч/g при 100 mA/g, сохранив примерно 88% на 70 цикле. После 300 циклов при 500 mA/g материал имел емкость 523 mA·ч/g. При высокой плотности тока 5 A/g на электроде из такого углеродного аэрогеля была получена емкость около 271 mA·ч/g. Об анодном материале для ЛИА, созданном из собранной в Желтом море водоросли рода Энтероморфа (лат. *Enteromorpha*), сообщается в [38]. Высокопористый углеродный материал получен путем карбонизации и химической активации с использованием KOH при 800 °C в атмосфере N₂. Авторы сообщают о влиянии присутствующих в составе исходного сырья азота и кислорода на характеристики получаемого углеродного продукта, в том числе дефектность и электронные свойства. В задачи исследования входило установление оптимального для получения углеродного анодного материала содержания гидроксида калия: весовое соотношение KOH к сухой массе водорослевого прекурсора варьировали в ряду 0.5 : 1, 0.7 : 1 и 1 : 1. Наилучшие параметры были зарегистрированы для углерода, полученного при соотношении 1 : 1. Начальная обратимая емкость и эффективность такого самодопированного азотом и кислородом углеродного материала составили примерно 1660 mA·ч/g и 61% при 100 mA/g. При плотности тока 2 A/g материал показал обратимую емкость ~350 mA·ч/g после 500 зарядно-разрядных циклов. При больших токовых нагрузках 5 и 10 A/g емкость материала снижалась до ~220 и 170 mA·ч/g соответственно. О самодопированном серой и азотом пористом углероде в виде нанолистов, полученным из бурой водоросли Ламинария японская (лат. *Laminaria japonica*), для отрицательного электрода НИА упоминается в [39]. Карбонизацию сырья проводили при 600, 700 или 800 °C в атмосфере аргона. Материал обрабатывали раствором HCl. Модифицирование азотом улучшает электронную проводимость углерода и увеличивает количество внешних дефектных участков, доступных для взаимодействия с ионами натрия. При додировании серой увеличивается межслоевое расстояние в графитоподобных доменах, что облегчает интеркаляцию натрия между графеновыми слоями. Авторы отслеживали влияние температуры на межслоевое расстояние, с одной стороны, и насыщенность гетероатомами – с другой. Наилучшие показатели были зафиксированы для материала, карбонизированного при 700 °C. Такой материал показал начальную эффективность на уровне 51.5% и обратимую емкость около 336 mA·ч/g при 100 mA/g с сохранением ~64% (214 mA·ч/g) после 300 циклов. При плотностях тока 1 и 5 A/g обратимая емкость материала составила 210 и 120 mA·ч/g соответственно. Следует отметить работу [40], в которой электроактивным веществом для анода ЛИА выступила необработанная зеленая водоросль Ульва латук (лат. *Ulva lactuca*), собранная на побережье залива Золотой Рог пролива Босфор. Водоросль, смешанная с техническим углеродом в планетарной мельнице со скоростью вращения 1000 об./мин, показала начальную обратимую емкость по литию около 141 mA·ч/g при 14 mA/g, с сохранением примерно 36% после 100 циклов заряда–разряда. Такой анодный материал не имеет практической ценности.

Применение для отрицательного электрода ЛИА биоугля (или биочара от англ. biochar), полученного из Каспийской зеленой водоросли рода Кладофора (лат. *Cladophora*), а именно Кладофоры скученной (лат. *Cladophora glomerata*), описано в [41]. Биоуголь изготовлен пиролизом при температуре 500 °C в потоке Ar,

и авторы сообщают о негативном влиянии примесей щелочных и щелочноземельных металлов, содержащихся в материале, на его характеристики. В своей следующей работе авторы продемонстрировали возможность улучшения электрохимических показателей получаемого биоугля за счет предварительной обработки водоросли хлоридом железа(III) [42]. При плотности тока 100 мА/г такой материал показал начальную обратимую емкость около 555 мА·ч/г. Эффективность первого цикла составила около 75%. После 500 циклов в таком режиме биоуголь имел емкость около 395 мА·ч/г. При токовой нагрузке 1 А/г емкость материала равна примерно 180 мА·ч/г. В статье [43] этими же исследователями рассмотрено влияние модификации электролита состава 1 M LiPF₆ в ЭК/ДЭК (1 : 1, об.%) за счет введения различных ионных жидкостей на производительность полученного ими биоугля в ЛИА. Наилучшие значения эффективности на первом цикле, емкости и циклируемости, в том числе при температурах 45 и 65 °C, были получены при использовании электролита с добавкой 40 мас.% гексафторфосфата 1,3-диметокси-2-метилимидазолия [(OM)₂MImPF₆]. В статье [44] в качестве анодов ЛИА рассмотрены биоугли, полученные в ходе отжига при 500–700 °C в токе азота красной водоросли рода Анфельция (лат. *Ahnfeltia*) и морских трав из родов Зостера (лат. *Zostera*) и Руппия (лат. *Ruppia*), собранных в лагунах Охотского моря у берегов острова Сахалин. Из исследуемого ряда наилучшие показатели зарегистрированы для биоугля, полученного из красной водоросли. Эффективность на первом цикле составила около 44%, начальная обратимая емкость – около 400 мА·ч/г при 36 мА/г. После 25 циклов при данной плотности тока емкость такого биоугля равна 293 мА·ч/г. При 400 мА/г емкость материала составила 73 мА·ч/г. Биоуголь содержит некоторое количество примесей (соединения Mg, K, Ca, Na). Его невысокие электрохимические показатели подтверждают выводы, сделанные в [41], о необходимости очистки материала перед применением в качестве анода МИА.

Углеродные анодные материалы для МИА могут быть изготовлены не только из биомассы морских макрофитов, но и выделяемых из них полисахаридов, в частности, альгинатов, каррагинанов и агароидов. В статье [45] разработан способ получения для ЛИА анодного материала на основе аэрогеля с пористой структурой из допированного азотом углерода. Аэрогель получен из альгината натрия путем его суспенсирования в этаноле для приготовления гидрогеля, лиофилизации, карбонизации 500 °C и отжига при 800 °C в атмосфере азота, активации гидроксидом калия при 750 °C в потоке N₂. Для доприрования азотом углеродный материал обрабатывали в атмосфере аммиака при 650 °C. На первом цикле аэрогель имел обратимую емкость и эффективность около 930 мА·ч/г и 49% соответственно. Емкость аэрогеля на 300 цикле при плотности тока 372 мА/г составила примерно 550 мА·ч/г. При токовых нагрузках ~3.7 и ~7.5 А/г удельная емкость равна 260 и 190 мА·ч/г. Работа [46] посвящена разработке анодного материала для ЛИА на основе пористых углеродных волокон с иерархической структурой. Материал получен пиролизом обработанных в растворе HCl альгинатных волокон при 1500 °C в атмосфере аргона. При 0.7C (величина, принятая за C в работе не указана) начальная обратимая емкость такого материала составила 255 мА·ч/г, а эффективность – около 61%. Углеродный материал характеризуется хорошей циклируемостью при высоких плотностях тока: при 45C после 1500 циклов емкость равна примерно 80 мА·ч/г. В статье [47] представлена возможность получения пористого углерода, допированного азотом из сшитых ионами Co²⁺ альгинатных волокон путем пиролиза в среде NH₃ при температуре 600–800 °C с последующей кислотной обработкой. Авторы изучали влияние температуры карбонизации на свойства получаемого материала. По их данным, рост температуры карбонизации сопровождается увеличением степени упорядочения и удельной поверхности, снижением пористости. Оптимальным выбором по данным авторов при карбонизации в среде аммиака является температура 600 °C. При тестировании в ЛИА первоначальная обратимая емкость полученного этим способом углеродного анодного материала оказалась равна ~495 мА·ч/г при 1 А/г. Эффективность на первом цикле составила примерно 57%. В ходе последующего циклизования емкость материала подросла и составила на 300 цикле при данной токовой нагрузке ~625 мА·ч/г. При высокой плотности тока 10 А/г после 100 зарядно-разрядных циклов материал показал обратимую емкость ~260 мА·ч/г. Следует отметить, что в обсуждаемой статье для обоснования важности допирования азотом описан и углеродный материал, полученный схожим способом, но с тем отличием, что карбонизацию проводили в атмосфере аргона. Характеристики такого материала оказались хуже, чем у допированного азотом. О твердом углероде в форме нанолистов, изготовленном из альгината натрия в результате термообработки при 800 °C в вакууме и последующей химической обработки в HCl для отрицательного электрода НИА, сообщается в [48]. Электрохимическая емкость по натрию нанолистов твердого углерода на начальном цикле при 100 мА/г составила 217 мА·ч/г, соответствующая эффективность – около 37%. Материал показал обратимую емкость 160 мА·ч/г на 340 цикле при плотности тока

100 мА/г. При 5 А/г материал имел емкость 66 мА·ч/г. В исследовании [49] как анодный материал для ЛИА и НИА исследован пористый самодопированный азотом, кислородом и серой углерод, полученный из каррагинана. Карбонизацию и активацию гидроксидом калия для развития пористой структуры проводили при 700 °С в атмосфере азота. Авторы исследовали влияние соотношения масс KOH и углеродного прекурсора (1 : 10, 2 : 10 и 3 : 10) на характеристики получаемого активированного углерода. Как обнаружено, зависимость удельной площади и пористости от этого параметра имеет колоколообразный характер. Начальная обратимая емкость по литию такого материала оказалась равной примерно 1426 мА·ч/г при 100 мА/г, соответствующая эффективность составила 62%. При высокой плотности тока 10 А/г материал показал емкость около 228 мА·ч/г. После 500 зарядно-разрядных циклов при 1 А/г материал имел емкость на уровне 488 мА·ч/г. В НИА такой самодопированный пористый углерод на первом цикле при 100 мА/г показал обратимую емкость 337 мА·ч/г при эффективности около 33%. На 500 цикле при плотности тока 1 А/г материал продемонстрировал емкость 157 мА·ч/г. При больших токовых нагрузках 5 и 10 А/г емкость материала по натрию составила примерно 128 и 109 мА·ч/г соответственно. Авторами работы [50] изготовлен аэрогель на основе углерода допированного совместно серой и азотом. Материал получали путем карбонизации в атмосфере аргона в присутствии тиоацетамида при 700 °С сшитого ионами Fe³⁺ и лиофилизированного альгината натрия с последующей кислотной обработкой. В исследовании отмечается, что во время отжига железо способствует графитизации. Допирование серой, по данным авторов, способствует увеличению расстояния между графеновыми слоями. Азот улучшает электронные свойства углеродного материала. Полученный аэрогель прошел аттестацию как анодный материал для калий-ионных аккумуляторов. На первом цикле при 100 мА/г его эффективность составила 53%, начальная обратимая емкость – 356 мА·ч/г. После 1000 зарядно-разрядных циклов при 2 А/г углеродный аэрогель показал емкость 168 мА·ч/г. При высокой плотности тока 5 А/г его емкость равна 112 мА·ч/г. Полная аккумуляторная ячейка с анодом из такого углеродного материала и катодом на основе одного из калиевых аналогов берлинской лазури в интервале между 2 и 4.2 В показала начальную емкость 198 мА·ч/г (в расчете на массу анода) при 200 мА/г. После 60 зарядно-разрядных циклов при этой нагрузке аккумулятор продемонстрировал сохранение 92% от первоначальной емкости. О полученном пиролизом альгината натрия при 550 °С в среде аргона самодопированном кислородом углероде с иерархической пористой структурой для отрицательного электрода ЛИА сообщается в [51]. Кислород способствует упорядочению углеродной структуры при термообработке. Начальные обратимая емкость и эффективность такого материала равны 659 мА·ч/г и ~64% при токовой нагрузке 100 мА/г. Авторы отмечают хороший циклический ресурс материала. Так, после 5000 зарядно-разрядных циклов при плотностях тока 500 и 1000 мА/г он показал емкость около 238 и 223 мА·ч/г соответственно. При высокой токовой нагрузке 3 А/г емкость материала составила 120 мА·ч/г. Применение в качестве анодного материала для ЛИА активированного углерода, полученного из агара, описано в [52]. В роли активирующих агентов в рамках данного исследования были опробованы H₂SO₄, H₃PO₄, KOH и ZnCl₂. С использованием активатора готовили агарозный гель, который после сублимационной сушки подвергали карбонизации при 800 °С в среде аргона. При аттестации в ЛИА наилучшие характеристики продемонстрировал углеродный материал, изготовленный активацией с KOH. В начале циклирования при 0.1C (величина, взятая за C в статье не указана) материал имел обратимую емкость по литию около 360 мА·ч/г. Эффективность на первом цикле равна примерно 43%. По результатам 100-кратного циклирования при токовых нагрузках 0.1C и 1C емкость материала составила 326 и 190 мА·ч/г соответственно. При токовой нагрузке 2C он имел емкость ~100 мА·ч/г. Авторы сообщают, что при активации с помощью KOH степень структурного разупорядочения выше, что подразумевает большее количество дефектов в графеноподобных слоях. Кроме этого, природа активатора определяет удельную площадь поверхности и размер пор материала. В работе [53] описан способ получения анодного материала для ЛИА на основе пористого углерода, допированного азотом. Для получения материала готовили гель на основе агара, гидроксида калия и карбамида, который термически обрабатывали при температуре 750 °С в среде N₂. Карбамид выполнял роль дипирирующего агента. В роли анода ЛИА полученный материал на первом цикле показал обратимую емкость и эффективность 938 мА·ч/г и 58% соответственно при плотности тока 100 мА/г. В результате 500-кратного циклирования при 1 А/г материал продемонстрировал емкость 837 мА·ч/г. При высокой плотности тока 10 А/г материал показал емкость, равную 219 мА·ч/г, после 5000 зарядно-разрядных циклов. В своей следующей статье [54] авторы обсуждают влияние температуры карбонизации на механизм формирования допированного азотом углерода, на его пористость, удельную поверхность и микроструктурные особенности. Сделан вывод, что карбонизация при

[55] разработан способ изготовления анодного материала на основе допированного фосфором твердого углерода для применения в НИА. Материал получен пиролизом в потоке азота при 750 °C композиции, состоящей из агара, гидроксида калия и фитиновой кислоты, взятой в различных количествах (рис. 4а). Авторы указывают, что допирование фосфором влияет на структурные характеристики твердого углерода: увеличивается межслоевое расстояние и уменьшается латеральный размер упорядоченных областей в углеродном каркасе, повышается степень структурного упорядочения (рис. 4б). На первом цикле лучший образец показал эффективность около 42%. Первоначальная обратимая емкость материала при 100 mA/g составила 394 mA·ч/g, после 500 циклов – 310 mA·ч/g. Материал проявил устойчивость к продолжительному циклированию высокими плотностями тока; после 10000 циклов при 5 A/g его емкость составила 178 mA·ч/g. При токовой нагрузке 10 A/g емкость допированного фосфором твердого углерода составила 90 mA·ч/g. Материал прошел испытания и в полной натрий-ионной ячейке с катодом из $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$. В диапазоне потенциалов 1.5–3.9 В при плотности тока 50 mA/g емкость такого аккумулятора составила 132 mA·ч/g, энергоемкость – 261 Вт·ч/кг. После 100 циклов заряда–разряда емкость снизилась до 86%. При высоких токовых нагрузках 1 и 1.5 A/g емкость ячейки равна 54 и 47 mA·ч/g соответственно.

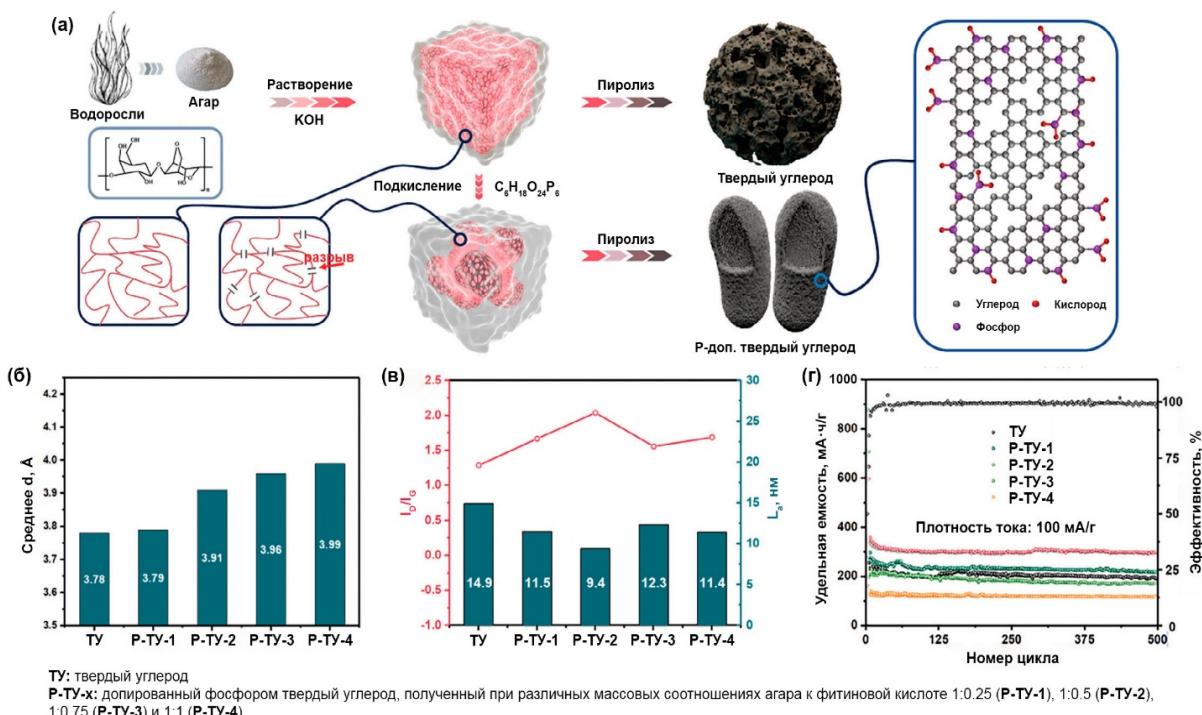


Рис. 4. (а) Схема получения из агара допированного фосфором твердого углерода. Влияние уровня допирования фосфором на (б) расстояние между графеноподобными слоями, (в) степень структурного разупорядочения и (г) электрохимическую емкость по натрию [55]

Углеродсодержащие композитные анодные материалы

Уже довольно долгое время для МИА исследуются анодные материалы на основе кремния, олова, фосфора, сурьмы, различных соединений переходных металлов и некоторых других веществ [56]. Такие материалы характеризуются высокой теоретической удельной емкостью. Например, удельная емкость кремния составляет до 4212 mA·ч/g (для состава $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$) [57], что в ~11 раз выше, чем у графита. Теоретическая удельная емкость фосфора равна 2596 mA·ч/g (для Li_3P) [58]. Среди соединений переходных металлов перспективными для МИА являются в основном оксиды и сульфиды, такие как MnO (756 mA·ч/g), Co_3O_4 (890 mA·ч/g), MoS_2 (670 mA·ч/g), FeS (609 mA·ч/g), Fe_3O_4 (926 mA·ч/g) и некоторые другие [59–62]. К недостаткам данного класса веществ относятся неудовлетворительная циклируемость из-за значительных

объемных изменений при (де-)металлировании и зачастую плохая электронная проводимость (например, электронная проводимость красного фосфора составляет 10^{-14} См/см) [63–65]. Перспективными направлениями в решении этих проблем являются уменьшение размеров частиц и формирование композитов с электропроводящими веществами, к примеру, различными видами углерода. Важным здесь является применение доступных материалов-прекурсоров. Таблица 3 отражает результаты исследований последних лет в направлении создания композитных материалов с использованием разнообразных высокоеемких веществ и углерода, полученного из водорослей и их производных.

Таблица 3. Сравнение электрохимических характеристик анодных материалов МИА на основе различных композитов с углеродом, полученным из морских водорослей и их производных

Композит	Источник углерода	Метод получения	Площадь поверхности и объем пор, содержание углерода	Тип МИА и электролит	Начальная емкость и эффективность	Емкость после продолжительного циклирования	Емкость при больших токовых нагрузках	Ссылка и год
1	2	3	4	5	6	7	8	9
Наночастицы Si с покрытием из допированного азотом углерода	Альгинат натрия и желатин от Macklin (Шанхай, Китай).	Осаждение покрытия на Si из коллоидного раствора. Сублимационная сушка. Карбонизация: 800 °C, 2 ч, атмосфера Ar.	26.5 м ² /г, 15.2 мас. %	ЛИА, 1 M LiPF ₆ в ЭК/ДЭК/ДМК	~3860/3340 мА·ч/г и ~86% при 100 мА/г	580 мА·ч/г после 300 циклов при 1 A/g	687 мА·ч/г при 2 A/g	[66]; 2024
Нанокристаллический Si с покрытием из модифицированного азотом и фтором углерода	Агар (производитель не указан)	Приготовление геля из агара в присутствии Si и NH ₄ F. Сублимационная сушка. Карбонизация: 900 °C, 2 ч, атмосфера N ₂ .	14.3 мас.%	ЛИА, LiPF ₆ в ЭК/ДМК	2055/1350 мА·ч/г и 66% в ходе активационного цикла (ток не указан)	837 мА·ч/г после 200 циклов при 500 мА/г	~760 мА/г при 1 A/g	[67]; 2024
Микроразмерные частицы соединений кремния	Красная водоросль Полосифония фукоидная (<i>Polysyphonia fucoides</i>), покрытая диаматовыми водорослями	Кислотно-щелочная очистка: HCl и NaOH. Карбонизация: 900 °C, 2 ч, поток CO ₂ .	1.4 м ² /г и ~0.001 см ³ /г	ЛИА, 1 M LiPF ₆ в ЭК/ДМК	1490/580 мА·ч/г и 39% при C/20	521 мА·ч/г после 17 циклов при C/20	~460 мА/г при C/5	[68]; 2017
Композитная бумага на основе наночастиц кремния, углеродных нанотрубок иnanoцеллюлозы	Зеленые водоросли рода Кладофора (<i>Cladophora</i>)	Вакуумное фильтрование	н/д	ЛИА, 1 M LiPF ₆ в ЭК/ДМК с ФЭК	1563/766 мА·ч/г и 49% при 1 A/g	~460 мА·ч/г после 100 циклов при 1 A/g	~200 мА·ч/г при 5 A/g	[69]; 2015
Наночастицы Sn и Fe в углеродной матрице	Альгинат натрия от Aladdin (Шанхай, Китай)	Приготовление геля из альгината с использованием FeCl ₃ и SnCl ₂ . Сублимационная сушка. Карбонизация: 500 °C, 4 ч, среда 5% N ₂ .	102.6 м ² /г и 0.25 см ³ /г, ~38 мас.%	ЛИА, 1 M LiPF ₆ в ЭК/ДМК	2257/1489 мА·ч/г и ~66% при 200 мА/г	745 мА·ч/г после 1000 циклов при 1 A/g	357 мА·ч/г при 5 A/g	[70]; 2023

Продолжение таблицы 3

I	2	3	4	5	6	7	8	9
Углеродные волокна с импрегнированными в поры наночастицами красного фосфора	Альгинат натрия (производитель не указан)	Сшивка альгината ионами Ca^{2+} . Карбонизация: 900 °C, 1 ч, поток Ar. Кислотная обработка: HCl. Отжиг в присутствии красного P: 550 °C, 2 ч, воздух	131.3 $\text{m}^2/\text{г}$ и 0.85 $\text{cm}^3/\text{г}$, 63.3 мас. %	ЛИА, 1 M LiPF ₆ в ЭК/ДЭК/ДМК	1269/830 мА·ч/г и ~65.5% при 1 A/g	1300 мА·ч/г после 100 циклов при 100 мА/г	370 мА·ч/г при 5 A/g	[71]; 2018
Нанокомпозит интерметаллида Zn ₁₃ Co с углеродом	Агар (производитель не указан)	Электрохимическое осаждение: 6 В, 100 с. Карбонизация: 300 °C, 2 ч, атмосфера Ar	н/д	ЛИА, 1 M LiPF ₆ в ЭК/ДЭК	827/696 мА·ч/г и ~84% при 100 мА/г	524 мА·ч/г после 100 циклов при 100 мА/г	н/д	[72]; 2016
Наночастицы интерметаллида NiSb в углеродной матрице	Альгинат натрия (производитель не указан)	Сшивка альгината ионами Ni^{2+} . Сублимационная сушка. Карбонизация: 500 °C, 4 ч, атмосфера H ₂ /Ar. Гидротермальная обработка в присутствии SbCl ₃ : 120 °C, 6 ч	135.4 $\text{m}^2/\text{г}$, 12.3 мас. %	НИА, 1 M NaCl O ₄ в ПК с ФЭК	516/405 мА·ч/г и ~78.5% при 100 мА/г	345 мА·ч/г после 400 циклов при 1 A/g	248 мА·ч/г при 5 A/g	[73]; 2018
Наночастицы MnO в углеродной матрице	Бурые водоросли порядка Ламинариевые (<i>Laminariales</i>)	Пропитка MnCl ₂ . Карбонизация: 800 °C, 2 ч, атмосфера Ar	349 $\text{m}^2/\text{г}$, 47.1 мас. %	ЛИА, 1 M LiPF ₆ в ДМК/ЭМК/ЭК	1540/778 мА·ч/г и ~50% при 200 мА/г	554 мА·ч/г после 500 циклов при 2 A/g	139 мА·ч/г при 10 A/g	[74]; 2020
Микрокристаллический MnO на листах допированного серой углерода	Красная водоросль Гелидиум изящный (<i>Gelidium amansii</i>)	Обработка C ₄ H ₆ MnO ₄ . Карбонизация: 500 °C, 4 ч, среда N ₂	~6.7 $\text{m}^2/\text{г}$, 16.3 мас. %	ЛИА, 1 M LiPF ₆ в ЭК/ДМК/ЭМК	1272/877 мА·ч/г и ~69% при 200 мА/г	500 мА·ч/г после 1000 циклов при 2 A/g	390 мА·ч/г при 5 A/g	[75]; 2017
Наночастицы MnO в углеродном каркасе	Альгинат натрия (производитель не указан)	Сшивка альгината ионами Mn^{2+} . Карбонизация: 600 °C, 1 ч, поток N ₂	179.5 $\text{m}^2/\text{г}$ и 0.21 $\text{cm}^3/\text{г}$, 33.1 мас. %	ЛИА, 1 M LiPF ₆ в ЭК/ДМК	1080/745 мА·ч/г и ~69% при 100 мА/г	1625 мА·ч/г после 1000 циклов при 1 A/g	483 мА·ч/г при 5 A/g	[76]; 2016
Наночастицы Co ₃ O ₄ в каркасе из углеродных волокон	Альгинат натрия от Bright Moon Seaweed Group (Циндао, Китай)	Сшивка альгината ионами Ca^{2+} . Кислотная обработка: HCl. Карбонизация: 800 °C, 2 ч, атмосфера N ₂	408 $\text{m}^2/\text{г}$ и 0.45 $\text{cm}^3/\text{г}$, 14.5 мас. %	ЛИА, 1 M LiPF ₆ в ЭК/ДМК/ДЭК	1092/842 мА·ч/г и 77% при 89 мА/г	721 мА·ч/г после 100 циклов при 89 мА/г	220 мА·ч/г при 4.45 мА/г	[77]; 2014
Волокна углерода с внедренными наночастицами NiO и Ni	Альгинат натрия от Bright Moon Seaweed Group (Циндао, Китай)	Сшивка альгината ионами Ca^{2+} . Ионный обмен. Карбонизация: 800 °C, 2 ч, атмосфера N ₂ . Отжиг: 400 °C, 2–5 ч, воздух	158.1 $\text{m}^2/\text{г}$, 18.5 мас. %	ЛИА, 1 M LiPF ₆ в ЭК/ДМК/ДЭК	1174/781 мА·ч/г и ~66.5% при 72 мА/г	793 мА·ч/г после 200 циклов при 72 мА/г	401 мА·ч/г при 3.6 A/g	[78]; 2015
Волокна углерода с внедренными наночастицами C@Fe ₂ O ₃ со структурой типа птичьего яйца (yolk-shell)			294.5 $\text{m}^2/\text{г}$, 11.4 мас. %		1340/924 мА·ч/г и ~69% при 100 мА/г	1035 мА·ч/г после 200 циклов при 100 мА/г	450 мА·ч/г при 5 A/g	

Продолжение таблицы 3

I	2	3	4	5	6	7	8	9
Наночастицы CuO на углеродных волокнах с полостями			9.2 м ² /г, 0.9 мас.%		1004/604 мА·ч/г и ~60% при 67 мА/г	~690 мА·ч/г после 200 циклов при 67 мА/г	~230 мА·ч/г при 3.35 А/г	
Аэрогель из графена допированного азотом с внедренными наночастицами Fe ₂ O ₃	Альгинат натрия и графен от Aladdin (Шанхай, Китай)	Сшивка альгината ионами Fe ³⁺ в присутствии графена Сублимационная сушка Карбонизация: 250 °C, 1 ч, атмосфера N ₂ Допиравание азотом: 700 °C, 2 ч, NH ₃ Отжиг: 400 °C, 2 ч, воздух	179 м ² /г, 14 мас.%	ЛИА, н/д	1382/1016 мА·ч/г и ~64% при 100 мА/г	1483 мА·ч/г после 100 циклов при 100 мА/г	550 мА·ч/г при 5 А/г	[79]; 2016
Углеродный пористый материал, модифицированный частицами Fe ₂ O ₃	Альгинат натрия от Sinopharm Chemical Reagent (Шанхай, Китай)	Сшивка альгината ионами Fe ³⁺ Сублимационная сушка Карбонизация: 800 °C, 3 ч, вакуум	216.0 м ² /г, 16.1 мас.%	ЛИА, 1 M LiPF ₆ в ЭК/ДЭК	1193/772 мА·ч/г и ~65% при 100 мА/г	703 мА·ч/г после 50 циклов при 100 мА/г	160 мА·ч/г при 10 А/г	[80]; 2017
Биоуголь, модифицированный наночастицами Fe ₃ O ₄	Зеленая водоросль Cladophora glomerata	Карбонизация и активация KOH: 700 °C, 2 ч, среда не указана. Химическая функционализация: смесь H ₂ SO ₄ и HNO ₃ . Гидротермальная обработка в присутствии FeSO ₄ : 120 °C, 15 ч, дисст. H ₂ O	475 м ² /г, 15.5 мас.%	ЛИА, н/д	1307/814 мА·ч/г и 62% при 100 мА/г	552 мА·ч/г после 250 циклов при 500 мА/г	283 мА·ч/г при 1.6 А/г	[81]; 2019
Наночастицы FeS, встроенные в углеродный аэрогель	Йота-каррагинан от Bright Moon Seaweed Group (Циндао, Китай)	Сшивка каррагинана ионами Fe ³⁺ . Сублимационная сушка. Карбонизация: 600 °C, 1 ч, атмосфера Ar	383.4 м ² /г и 0.44 см ³ /г 26.7 мас.%	НИА, 1 M NaCl O ₄ ЭК/ДМК с ФЭК	780/439 мА·ч/г и 56% при 100 мА/г	280 мА·ч/г после 200 циклов при 500 мА/г	222 мА·ч/г при 5 А/г	[82]; 2016
Наночастицы FeS, покрытые углеродом	Йота-каррагинан от Haizhilin Biotechnology Development (Циндао, Китай)	Сшивка каррагинана ионами Fe ³⁺ . Двухстадийный пиролиз: 800 °C, 1 ч, атмосфера Ar и 600 °C, 1ч, среда CO ₂	265 м ² /г, 20.1 мас.%	НИА, 1 M NaCl O ₄ ЭК/ДМК с ФЭК	460/317 мА·ч/г и ~69% при 1 А/г	283 мА·ч/г после 400 циклов при 1 А/г	247 мА·ч/г при 5 А/г	[83]; 2018
Аэрогель из допированного серой углерода с внедренными частицами FeS	Альгинат натрия от Aladdin (Шанхай, Китай)	Сшивка альгината ионами Fe ³⁺ . Сублимационная сушка. Карбонизация: 800 °C, 2 ч, атмосфера Ar. Допиравание серой: 600 °C, 2 ч, пары серы	60.5 м ² /г, 56.4 мас.%	НИА, 1 M NaCF ₃ SO ₃ в диглиме	532/395 мА·ч/г и 74% при 2 А/г	385 мА·ч/г после 400 циклов при 2 А/г	221 мА·ч/г при 10 А/г	[84]; 2019

Окончание таблицы 3

I	2	3	4	5	6	7	8	9
Наночастицы FeS ₂ /Fe ₂ O ₃ , встроенные в полые углеродные наноструктуры	Альгинат натрия от Aladdin (Шанхай, Китай)	Сшивка альгината ионами Fe ³⁺ . Карбонизация: 500 °C, 2 ч, воздух. Пиролиз в присутствии S: 400 °C, 6 ч, смесь H ₂ /O ₂	н/д	НИА, 1 M NaCF ₃ SO ₃ в диглиме	483/341 мА·ч/г и ~71% при 100 мА/г	245 после 400 циклов при 1 А/г	241 мА·ч/г при 2 А/г	[85]; 2023
Углеродный аэрогель, модифицированный нанолистами MoS ₂	Агароза от Aladdin (Шанхай, Китай)	Приготовление геля из агарозы в присутствии Na ₂ MoO ₄ и C ₂ H ₅ NS. Сублимационная сушка. Карбонизация: 700 °C, 2 ч, атмосфера Ar	212.0 м ² /г, 58.7 мас. %	ЛИА, н/д	1054/664 мА·ч/г и ~63% при 100 мА/г	604 мА·ч/г после 1000 циклов при 1 А/г	335 мА·ч/г при 5 А/г	[86]; 2017
Углеродный аэрогель с внедренными наночастицами Ni ₃ S ₄	Йота-каррагинан от Bright Moon Seaweed Group (Циндао, Китай)	Сшивка каррагинана ионами Ni ²⁺ . Сублимационная сушка. Двухстадийный пиролиз: 700 °C, 1 ч, атмосфера N ₂ и 600 °C, 1 ч, среда CO ₂	485 м ² /г, 20.5 мас. %	НИА, 1 M NaCl O ₄ ЭК/ДМК с ФЭК	361/260 мА·ч/г и 72% при 1 А/г	297 мА·ч/г после 100 циклов при 1 А/г	179 мА·ч/г при 5 А/г	[87]; 2019
Микрочастицы Li ₃ V ₂ (PO ₄) ₃ на углеродном каркасе	Красные водоросли рода Порфира (<i>Porphyra</i>)	Золь-гель синтез Li ₃ V ₂ (PO ₄) ₃ на темплате из водорослей. Трехступенчатый отжиг в атмосфере N ₂ : 300 °C, 3 ч; 550 °C, 4 ч; 700 °C, 8 ч	2.2 мас.%	ЛИА, 1 M LiPF ₆ в ЭК/ДМК/ДЭК	н/д	127 мА·ч/г после 180 циклов при 2 А/г		[95]; 2016

Примечание: ЭК – этиленкарбонат; ПК – пропиленкарбонат; ДЭК – диэтилкарбонат; ДМК – диметилкарбонат; ФЭК – фторэтиленкарбонат.

В статье [66] описан способ изготовления пористого композитного материала со структурой ядро/оболочка (core–shell) на основе кремния и углерода. Нанесение покрытия на наночастицы кремния осуществляли из коллоидного раствора на основе желатина и альгината. Формирование пористой структуры достигалось путем сублимации. Карбонизацию выполняли при 800 °C в атмосфере аргона. Углеродный слой на кремни имел толщину 3–4 нм. На первом цикле при 100 мА/г материал показал высокие значения обратимой емкости 3340 мА·ч/г и эффективности ~86%. При больших плотностях тока 1 и 2 А/г композит на начальном этапе обеспечил ~1100 и 687 мА·ч/г. В последующих 100 циклах при 1 А/г наблюдалось быстрое снижение емкости, вероятно, вызванное деградацией материала. После 300-кратного циклирования в таком режиме композит имел емкость около 580 мА·ч/г; ее падение замедлилось, но не прекратилось. Авторами публикации [67] изготовлен композитный анодный материал для ЛИА из нанокристаллического кремния и углерода, модифицированного азотом и фтором. Источником углерода послужил агар. Фторид аммония являлся фторирующим и азотирующим агентом. Согласно полученным данным, фторирование приводит к формированию на первом цикле стабильного слоя SEI, обогащенного фторидом лития, на поверхности электрода. Вначале с помощью водяной бани готовили гель из агара, наноразмерного кремния и NH₄F. Далее агаровый гель подвергали сублимационной сушке и затем пиролизу при 900 °C в среде азота. Толщина углеродного покрытия составила 8 нм. Содержание углерода в композите равно ~14 мас.%. Эффективность и обратимая емкость композита в ходе активационного цикла (ток в статье не указан) составили ~65% и ~1350 мА·ч/г. После 200 циклов при 500 мА/г материал продемонстрировал емкость 837 мА·ч/г. При плотности тока 1 А/г емкость композита равна примерно 760 мА·ч/г. О получении кремнийсодержащего анодного материала для ЛИА из красной водоросли *Polysiphonia fucoides*, покрытой диаматовыми микроводорослями, сообщается в [68]. Последние и послужили источником кремния. Водоросли были собраны в Балтийском море. Сыре подвергали кислотно-щелочной очистке и пиролизу при 900 °C в потоке CO₂. Первичные эффективность и обратимая емкость материала равны примерно 39% и 580 мА·ч/г в режиме C/20

(величина, соответствующая C , в статье не приводится). После 17 зарядно-разрядных циклов емкость материала составила $521 \text{ mA}\cdot\text{ч}/\text{г}$ при $C/20$. Испытания материала при плотности тока $C/5$ показали емкость около $460 \text{ mA}\cdot\text{ч}/\text{г}$. В работе [69] описан способ создания анода для ЛИА в виде композитной «бумаги» на основе наночастиц кремния, углеродных нанотрубок и нанокристаллической целлюлозы, произведенной из зеленых водорослей рода Кладофора (лат. *Cladophora*). Материал получен из водных дисперсий компонентов путем их последовательного вакуумного фильтрования. Хорошая электропроводимость ($\sim 15 \text{ См}/\text{см}$) такого материала наряду с его формой (в виде «бумаги») не требовала дополнительных манипуляций по изготавлению из него анода. Содержание кремния в композите составило около 25 мас.%. Такая композитная бумага продемонстрировала на первом цикле обратимую емкость около $766 \text{ mA}\cdot\text{ч}/\text{г}$ при токовой нагрузке $1 \text{ A}/\text{г}$ и эффективность $\sim 49\%$. После 100 циклов при этой плотности тока емкость снизилась до $460 \text{ mA}\cdot\text{ч}/\text{г}$. При большой плотности тока $5 \text{ A}/\text{г}$ материал обеспечивал емкость около $200 \text{ mA}\cdot\text{ч}/\text{г}$.

Исследование [70] посвящено получению и исследованию в качестве анодного материала для ЛИА композита на основе наночастиц Sn и Fe, внедренных в углеродную матрицу. Композит изготовлен способом, включающим следующие стадии: приготовление альгинатного геля с использованием хлоридов железа и олова, лиофилизация геля и термообработка при 500°C в азотсодержащей среде. Массовая доля углерода в композите составила ~ 38 мас.%. На первом цикле материал продемонстрировал обратимую емкость $1489 \text{ mA}\cdot\text{ч}/\text{г}$ при $200 \text{ mA}/\text{г}$ с эффективностью $\sim 66\%$. После 200 циклов в таком режиме он имел емкость около $1134 \text{ mA}\cdot\text{ч}/\text{г}$. В результате 1000 циклов заряда–разряда при плотности тока $1 \text{ A}/\text{г}$ материал показал емкость $745 \text{ mA}\cdot\text{ч}/\text{г}$. При высокой плотности тока $5 \text{ A}/\text{г}$ емкость композита составила $357 \text{ mA}\cdot\text{ч}/\text{г}$. Созданию композита на основе углеродных волокон с импрегнированными в поры наночастицами красного фосфора для отрицательного электрода ЛИА посвящена статья [71]. Сначала авторы получали пористые углеродные волокна пиролизом при 900°C в потоке Ar сшитых ионами кальция альгинатных волокон. Далее углеродный материал подвергали кислотной обработке и отжигали на воздухе при 550°C в присутствии красного фосфора. Первичная обратимая емкость композита составила $830 \text{ mA}\cdot\text{ч}/\text{г}$, а эффективность на первом цикле – 65.5% . После 100-кратного циклирования при $100 \text{ mA}/\text{г}$ тока емкость материала оказалась равной $1300 \text{ mA}\cdot\text{ч}/\text{г}$. При большой токовой нагрузке $5 \text{ A}/\text{г}$ материал показал емкость $370 \text{ mA}\cdot\text{ч}/\text{г}$. В работе [72] для применения в литий-ионных аккумуляторах обсуждаются композитный анодный материал на основе углерода и интерметаллического соединения Zn_{13}Co . Электроактивным компонентом в интерметаллиде является цинк. Кобальт замедляет рост частиц Zn при взаимодействии с литием. Надо заметить, что теоретическая удельная емкость цинка по литию составляет $\sim 410 \text{ mA}\cdot\text{ч}/\text{г}$, что сопоставимо с графитированными материалами. При этом в отличие от последних литирование цинка сопровождается значительными объемными изменениями ($\sim 71\%$). Поэтому интерес к созданию цинкового анода для ЛИА неочевиден. Композит $\text{Zn}_{13}\text{Co}/\text{C}$ получали методом электрохимического осаждения на медную основу из раствора солей цинка и кобальта в присутствии агара. Карбонизацию выполняли в атмосфере аргона при 300°C . Частицы $\text{Zn}_{13}\text{Co}/\text{C}$ представляли собой агломераты наночешуйек. Преимуществом метода являлось то, что полученный материал далее был использован как электрод без каких-либо дополнительных манипуляций. Композит $\text{Zn}_{13}\text{Co}/\text{C}$ при плотности тока $100 \text{ mA}/\text{г}$ показал на первом цикле хорошую эффективность 84% и обратимую емкость $696 \text{ mA}\cdot\text{ч}/\text{г}$, сохранив около 75% от этого значения после 100 зарядно-разрядных циклов. Композитный материал из сплава Sb с Ni и углерода, источником которого послужил альгинат натрия, получен и испытан как анодный материал для НИА в исследовании [73]. Материал получали способом, включающим следующие основные стадии: сшивка альгината в присутствии ионов Ni^{2+} , лиофилизация геля альгината никеля, карбонизация при 500°C в среде H_2/Ar , гидротермальная обработка никель-углеродного композита в присутствии хлорида сурьмы(III). Полученный композит состоит из полых сфер интерметаллида NiSb размером несколько десятков нанометров, распределенных в углеродной матрице. Содержание углерода в композите равно ~ 12 мас.% (здесь и далее – по данным термогравиметрического анализа). На первом цикле материал продемонстрировал хорошую эффективность 78.5% и обратимую емкость $405 \text{ mA}\cdot\text{ч}/\text{г}$. При высокой плотности тока $5 \text{ A}/\text{г}$ емкость композита составила $248 \text{ mA}\cdot\text{ч}/\text{г}$. После 400 циклов при токовой нагрузке $1 \text{ A}/\text{г}$ материал показал емкость около $345 \text{ mA}\cdot\text{ч}/\text{г}$, что соответствовало сохранению 94.3% от начального значения.

Авторами работы [74] разработан способ получения для отрицательного электрода ЛИА пористого композита, состоящего из диспергированных в углеродной матрице частиц MnO размером несколько десятков нанометров. Источником углерода послужили бурые водоросли, принадлежащие к порядку ламинариевых (лат. *Laminariales*). Материал получали путем пропитки водорослей раствором MnCl_2 с последующей обработкой NH_3 и термообработкой при 800°C в атмосфере аргона (рис. 5а). Авторы исследовали влияние

соотношения фаз MnO и C в композите на его характеристики (рис. 5б–5д). Продемонстрировано, что для композитов степень упорядочения в углеродной sp^2 решетке выше, чем в углеродном материале, площадь поверхности больше. Лучшие показатели достигнуты для композита MnO/C, доля углерода в котором оказалась равной ~47 мас.%. Такой композит на первом цикле при 200 мА/г показал эффективность на уровне 50%. Его начальная обратимая емкость составила 778 мА·ч/г. В ходе последующего циклирования в данном токовом режиме материал MnO/C продемонстрировал рост электрохимической емкости. На 250 цикле она оказалась равна 978 мА·ч/г. После 500 циклов заряда–разряда при нагрузке 2 А/г емкость композита составила 554 мА·ч/г. При больших плотностях тока 5 и 10 А/г материал показал емкость около 311 и 139 мА·ч/г. В статье [75] описан способ создания композита на основе сфер MnO диаметром ~150 нм, распределенных на листах допированного серой углерода. Для этого из обработанной ацетатом марганца(II) красной водоросли Гелидиум изящный (лат. *Gelidium amansii*) получали биогель, который после сублимационной сушки подвергали термообработке при 500 °C в среде N₂. Содержание углерода в полученном материале составило ~16 мас.%. Композит на первом цикле имел обратимую емкость, равную 877 мА·ч/г и эффективность ~69% при 200 мА/г. Материал продемонстрировал хорошую циклируемость (1100 мА·ч/г после 200 циклов при 200 мА/г и 500 мА·ч/г при 2 А/г после 1000 циклов) и устойчивость к большим токовым нагрузкам (485 и 390 мА·ч/г при 3 и 5 А/г). Еще один способ создания анодного материала на основе MnO и углерода для ЛИА предложен в [76]. В этом случае альгинатный гель, сшитый ионами Mn²⁺, отжигали при 600 °C в потоке азота. Композит имел пористую структуру и состоял из наночастиц MnO размером 5 нм, встроенных в углеродный каркас. Массовая доля углерода в материале равна ~33 мас.%. Первоначальная эффективность материала составила около 69%. Обратимая емкость на первом цикле при 100 мА/г оказалась равной 745 мА·ч/г. Как и в работе [74], данный материал продемонстрировал увеличение емкости в ходе циклирования и на 1000 цикле при плотности тока 1 А/г показал емкость 1625 мА·ч/г. При высоких плотностях тока 2 и 5 А/г композит сохранил емкость около 621 и 483 мА·ч/г соответственно. В исследовании [77] изготовлен и испытан в качестве анодного материала ЛИА композит, состоящий из наночастиц Co₃O₄ размером 30–50 нм и волокон аморфного углерода. Материал получен трехстадийным методом, включающим сшивку альгинатных волокон ионами кальция, их обработку в растворе HCl для замены Ca²⁺ на H⁺, пропитку волокон раствором хлорида кобальта(II), карбонизацию при 800 °C в атмосфере N₂. Углерод в композите Co₃O₄/C имел массовую долю 14.5 мас.%. Начальная обратимая емкость Co₃O₄/C при 89 мА/г составила 842 мА·ч/г, соответствующая эффективность – 77%. После 100 циклов при указанной плотности тока материал показал емкость 721 мА·ч/г, а при больших нагрузках 1.78 и 4.45 А/г – примерно 400 и 220 мА·ч/г.

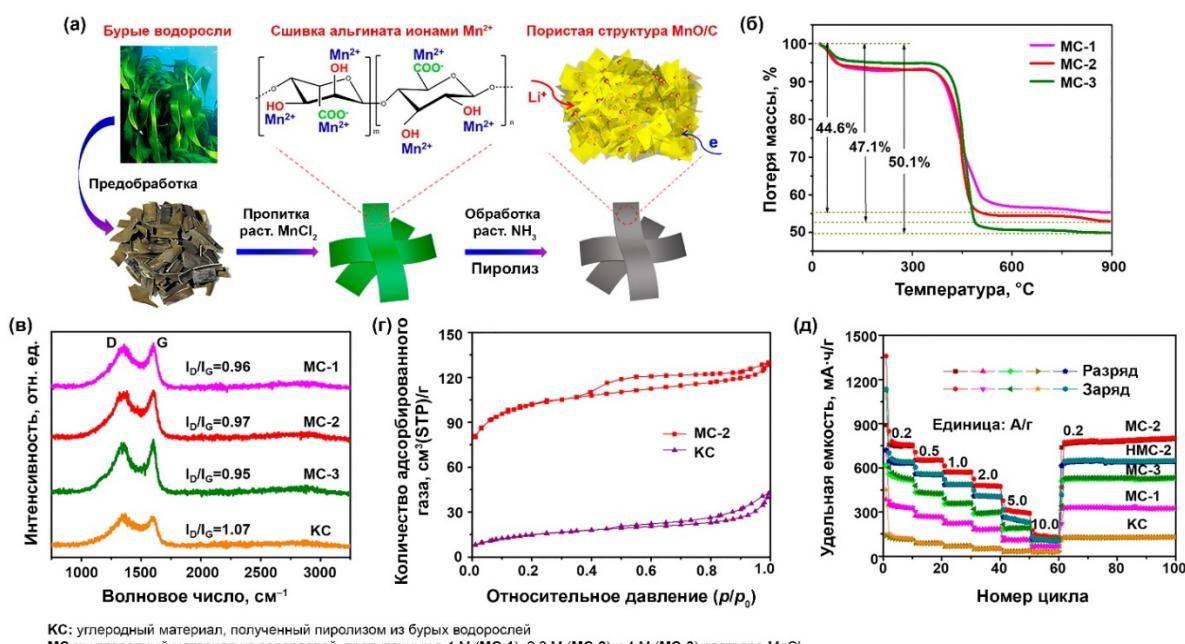


Рис. 5. (а) Схематическое изображение метода получения композита MnO/C. Данные (а) термогравиметрического анализа, (б) рамановской спектроскопии, (в) газадсорбционных измерений и (г) электрохимических испытаний в ЛИА [74]

В работе [78] разработан способ создания микроволокнистых композитных материалов на основе углерода и наноразмерных частиц (диаметром 20–50 нм) оксидов никеля, железа, меди из Ca-альгинатных волокон методом, включающим три основные стадии: ионный обмен с использованием растворов соответствующих солей, карбонизация при 800 °C в среде азота, отжиг на воздухе при 400 °C. Авторы сообщают о связи между использованием того или иного металла и особенностями морфологии получаемых композитов (рис. 6). Доля углерода в композитах с NiO и Fe₂O₃ составила ~11 и 18.5 мас.%, в композите на основе CuO – менее 1 мас.%. Лучшие показатели по совокупности при тестировании в качестве материала анода для ЛИА показал композит Fe₂O₃ с углеродом. Его начальные обратимая емкость и эффективность составили 924 mA·ч/г и ~69% соответственно при плотности тока 100 mA/g. В ходе дальнейшего циклирования в таком режиме материал продемонстрировал рост емкости (равно как и остальные композиты), на 200 цикле емкость составила 1035 mA·ч/г. При высокой плотности тока 5 A/g композит все еще имел емкость на уровне 450 mA·ч/г. Исследованию в роли анода для ЛИА композитного аэрогеля, состоящего из полых наночастиц Fe₂O₃ размером ~6 нм и графена, допированного азотом, посвящена публикация [79]. Для получения этого материала сначала готовили композитный гель из альгината натрия и графена в присутствии ионов Fe³⁺, из которого затем за счет лиофилизации изготавливали аэрогель. Карбонизацию проводили при 250 °C в атмосфере N₂. Далее выполняли допиравание азотом путем выдержки в среде аммиака при температуре 700 °C. Финальной стадией являлся отжиг на воздухе при 400 °C. Содержание графена в материале равно 14 мас.%. Емкость такого композитного аэрогеля на первом цикле при 100 mA/g составила 1016 mA·ч/г, эффективность – около 64%. Как и в ряде случаев, рассмотренных ранее, в результате последующего циклирования был зафиксирован прирост емкости материала, к 100 циклу составивший 46%. При большой токовой нагрузке 5 A/g материал показал емкость около 550 mA·ч/г. Еще один способ изготовления с использованием альгината натрия композитного анодного материала для ЛИА из Fe₂O₃ и углерода описан в статье [80]. Композит состоит из углеродной основы, содержащей мезо- и макропоры, на которой распределены частицы Fe₂O₃ размером 200 нм. Для получения материала авторы готовили гель альгината железа, который после сублимационной сушки отжигали в вакууме при 800 °C. Композит на первом цикле при плотности тока 100 mA/g продемонстрировал эффективность около 65% и обратимую емкость 772 mA·ч/г. После последующих 50 циклов заряда–разряда его емкость составила 703 mA·ч/г. При высоких токовых нагрузках 5 и 10 A/g емкость композита оказалась равна 250 и 160 mA·ч/г соответственно. В работе [81] предложен в качестве анодного материала для ЛИА композит на основе наноразмерных частиц Fe₃O₄, встроенных в матрицу биоугля, сырьем для получения которого послужила зеленая водоросль *Cladophora glomerata*. Биоуголь получен путем одномоментной карбонизации и химической активации с использованием KOH при 700 °C с последующей химической функционализацией. Модифицирование биоугля наночастицами Fe₃O₄ выполняли в гидротермальных условиях в присутствии сульфида железа(II) при 120 °C. Содержание углерода в композите составило 15.5 мас.%. Начальные обратимая емкость и эффективность композита Fe₃O₄/C равны 814 mA·ч/г и 62%. При плотности тока 1.6 A/g материал показал емкость 283 mA·ч/г. После 250 зарядно–разрядных циклов композит имел емкость 552 mA·ч/г при 500 mA/g.

Использованию наноразмерных частиц (диаметром 5–20 нм) сульфидов металлов и йота-каррагинана в роли углеродного источника для формирования композитных структур посвящена статья [82]. Авторами описан синтез композитных аэрогелей FeS/C, Co₉S₈/C, Ni₃S₄/C, CuS/C, ZnS/C и CdS/C. Вначале формировали гидрогель при добавлении к йота-каррагинану раствора соли соответствующего металла. За счет сублимационной сушки из каррагинанового гидрогеля получали аэрогель. Пиролиз аэрогеля проводили при 600 °C в атмосфере аргона. Массовая доля углерода в композитах составила 30–40 мас.%. На примере композитного аэрогеля FeS/C авторы продемонстрировали перспективность предложенного ими способа получения анодного материала для НИА. Первоначальная эффективность материала составила около 56%, а электрохимическая емкость – 439 mA·ч/г при плотности тока 100 mA/g. При 5 A/g композитный аэрогель продемонстрировал емкость 222 mA·ч/г. По результатам 200-кратного циклирования при 500 mA/g емкость FeS/C оказалась равной 280 mA·ч/г. Другой способ получения композита FeS с углеродом с применением йота-каррагинана для отрицательного электрода натрий-ионных аккумуляторов описан в работе [83]. За счет обработки в этанольном растворе хлорида железа(III) формировали Fe-каррагинановые волокна, которые далее подвергали двухстадийной пиролитической обработке, сначала при 800 °C в атмосфере Ar, а затем при 600 °C в среде CO₂. Доля углерода в композите FeS/C составила 21 мас.%. На первом цикле в НИА FeS/C имел эффективность примерно 69% и обратимую емкость 317 mA·ч/г при 1 A/g. После 400 циклов при данной токовой нагрузке емкость композита составила 283 mA·ч/г. При 5 A/g материал сохранял емкость, равную 247 mA·ч/г.

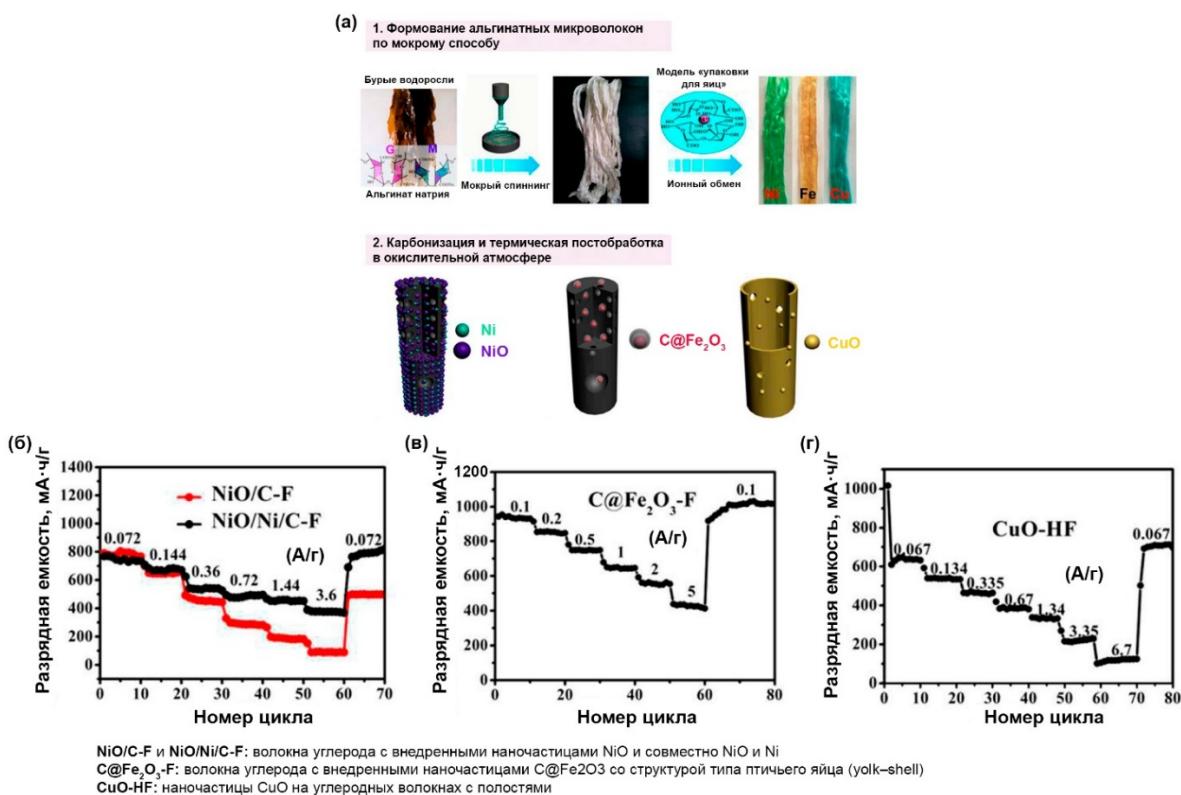


Рис. 6. (а) Схематическое изображение синтеза и строения композитных материалов на основе углеродных волокон и наночастиц NiO, Fe₂O₃, CuO. (б, в, г) Зависимость емкости таких композитов от номера цикла и плотности тока [78]

В статье [84] сообщается об аэрогеле из допированного серой углерода с иммобилизованными в нем частицами FeS размером 100–200 нм. Сначала получали сшитый ионами Fe³⁺ альгинатный гель, далее за счет лиофилизации из него изготавливали аэрогель, который затем последовательно обрабатывали при 800 °C в атмосфере Ar и при 600 °C в парах серы. Доля углерода в материале составляла ~56 мас.%. Как анодный материал для НИА композит FeS на начальном этапе показал обратимую емкость 395 mA·ч/г и эффективность 74% при 2 А/г. Материал сохранил 97% (385 mA·ч/г) от своей начальной емкости после 400 зарядно-разрядных циклов при этой плотности тока. Емкость композита при больших токовых нагрузках 5 и 10 А/г составила 291 и 221 mA·ч/г. Авторами работы [85] разработан способ получения из альгината натрия композитного материала на основе полых углеродных волокон, содержащих наночастицы FeS₂ и Fe₂O₃. Для этого из альгината натрия получали альгинат железа с использованием хлорида железа(III), который затем отжигали на воздухе при 500 °C, смешивали с серой и термически обрабатывали при 400 °C в водородно-воздушной смеси. Размер частиц FeS₂/Fe₂O₃ составил ~50 нм. На первом цикле, как анодный материал НИА, композит показал эффективность около 71% и обратимую емкость, равную 341 mA·ч/г при 100 mA/g. FeS₂/Fe₂O₃ продемонстрировал устойчивое циклирование при плотности тока 1 А/г с емкостью около 245 mA·ч/г на 400 цикле. При плотности тока 2 А/г его емкость составила 241 mA·ч/г. Статья [86] посвящена применению в ЛИА композитного аэрогеля на основе углерода из агарозы и нанолистов MoS₂. Вначале готовили гидрогель из агарозы в присутствии молибдата натрия и тиоацетамида. Аэрогель получали путем сублимационной сушки с последующим отжигом при 700 °C полученного агарозного геля в атмосфере аргона. На первом цикле композитный аэрогель MoS₂/C продемонстрировал емкость 664 mA·ч/г при 100 mA/g. Эффективность первого цикла равна ~63%. При высокой плотности тока 5 А/г емкость MoS₂/C составила около 335 mA·ч/г. После 1000 циклов заряда–разряда при 1 А/г материал показал емкость 604 mA·ч/г. Способ получения и использование в роли анодного материала для НИА аэрогеля Ni₃S₄/C описаны авторами статьи [87]. Аэрогель получали в четыре стадии: приготовление каррагинанового геля в присутствии ионов Ni²⁺, лиофилизация геля, отжиг при температуре 700 °C в атмосфере N₂ и затем при 600 °C в среде CO₂. Авторы сообщают, что присутствующие в структуре йота-каррагинана сульфатные

группы взаимодействуют с ионами никеля, образуя Ni_3S_4 . Размер частиц Ni_3S_4 равен примерно 20 нм. Первоначальная обратимая емкость такого материала составила 260 мА·ч/г при плотности тока 1 А/г. Начальная эффективность оказалась равна 72%. В ходе последующего 100-кратного циклирования композитный аэро-гель $\text{Ni}_3\text{S}_4/\text{C}$ продемонстрировал рост емкости до 297 мА·ч/г. В результате тестирования при большой токовой нагрузке 5 А/г для $\text{Ni}_3\text{S}_4/\text{C}$ была зафиксирована емкость около 179 мА·ч/г.

В последние годы растет интерес к фосфатам и фторид-фосфатам ванадия-лития и ванадия-натрия со структурой NASICON для применения в МИА в качестве катодных материалов интеркаляционного типа благодаря низкой стоимости, доступности, нетоксичности, подходящим электрохимическим характеристикам [88, 89]. Например, $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ с электрохимической емкостью по натрию 128 мА·ч/г и рабочим потенциалом ~3.85 В [90] или $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ с теоретической удельной емкостью по литию 197 мА·ч/г при заряде до 4.8 В [91]. Как сообщается в [92, 93] фосфат ванадия(III)-лития может служить не только катодным, но и анодным материалом в ЛИА. Его основным недостатком считается низкая электронная проводимость (~ 10^{-7} См/см [94]). В работе [95] для изготовления композита $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ с биоуглем использованы красные водоросли «нори» (собирательное понятие, характеризующее несколько видов съедобных красных водорослей рода *Porphyra*). Материал получали золь-гель методом путем осаждения прекурсоров для синтеза $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ на темплате из водорослей с последующим отжигом в атмосфере азота последовательно при 300, 550 и 700 °С. Массовая доля углерода в композите составила ~2.2 мас.%. Авторы не приводят сведений о начальных значениях обратимой емкости и эффективности композита. На втором цикле обратимая емкость $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ составила 377 мА·ч/г при плотности тока 50 мА/г. Циклирование при 2 А/г показало, что материал после 180 циклов сохранил емкость около 127 мА·ч/г, что составляет ~81% от начального значения (~157 мА·ч/г) при данной токовой нагрузке.

Выходы

В настоящем обзоре рассмотрена перспектива использования биомассы морских водорослей и трав для производства углеродных материалов и композитов, которые могут быть применены в качестве электроактивных составляющих отрицательных электродов для литий-, натрий и калий-ионных аккумуляторов. Оценены также возможности использования полисахаридов морских водорослей для получения такого рода электродных материалов. Обобщены основные электрохимические показатели (эффективность на первом цикле, емкость, устойчивость к токовым нагрузкам, циклируемость), реализованные на этих углеродных и углеродсодержащих композитных анодных материалах. Как следует из литературных данных, получаемые из морских водорослей и трав анодные материалы для МИА, в большинстве, обладают хорошими показателями емкости (в том числе при высоких плотностях тока) и циклического ресурса. Основными параметрами, требующими контроля при получении углеродных анодных материалов, являются особенности микроструктуры (межслоевое расстояние в графитоподобных доменах, латеральные размеры упорядоченных областей в углеродном каркасе, степень структурной разупорядоченности), дефектность поверхности графеноподобных слоев, пористость различного типа (открытые и закрытые поры, их соотношение), химический состав (металлические примеси, гетероатомы, функциональные группы). С другой стороны, имеется ряд проблем, содержащих масштабное применение таких материалов на практике. Так, эти продукты зачастую демонстрируют недостаточную эффективность на первом цикле. Этот недостаток можно преодолеть путем управления методами получения углеродных материалов и композитов из макрофитов за счет оптимизации условий синтеза (температуры, времени и среды карбонизации, предыстории прекурсора) или введения дополнительных этапов (предобработка, химическая активация, химическая очистка, допиравание). В обзоре систематизированы данные, связанные с разработкой таких способов за последние десять лет. Часто, как показано в обзоре, получение перспективных образцов углеродных материалов и композитов требует сложных видов синтеза, поэтому в отношении пост-литий-ионных технологий важно уделять внимание тем методам, которые позволят сохранить экономические преимущества. Морские водоросли и травы содержат примеси, которые в ходе термообработки могут послужить для регулировки функциональных свойств получаемых углеродных материалов (так называемое самодопиравание), что экономически оправдано. В целом, достигнутые на сегодняшний день результаты демонстрируют перспективность использования данного типа возобновляемых ресурсов в качестве сырья для получения анодных материалов для метал-ионных аккумуляторов.

Финансирование

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 25-23-00232).

Конфликт интересов

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Открытый доступ

Эта статья распространяется на условиях международной лицензии Creative Commons Attribution 4.0 (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>), которая разрешает неограниченное использование, распространение и воспроизведение на любом носителе при условии, что вы дадите соответствующие ссылки на автора(ов) и источник и предоставите ссылку на Лицензию Creative Commons и укажете, были ли внесены изменения.

Список литературы

1. Nekahi A., Dorri M., Rezaei M., Bouguern M.D., Anil Kumar M.R., Li X., Deng S., Zaghib K. Comparative issues of metal-ion batteries toward sustainable energy storage: lithium vs. sodium // Batteries. 2024. Vol. 10. Article 279. <https://doi.org/10.3390/batteries10080279>.
2. Стенина И.А., Соболев А.Н., Кулова Т.Л., Десятов А.В., Ярославцев А.Б. Электрохимические свойства композитов на основе титаната лития и углеродных наноматериалов // Журнал неорганической химии. 2022. Т. 67. С. 829–835. <https://doi.org/10.31857/S0044457X2206023X>.
3. Ivanishchev A.V., Ivanishcheva I.A., Lee S., Kim J.-J., Kim Y.-J., Bae C., Nam S.-C., Song J.-H. Revealing the surface modification effect on Li-ion insertion into Ni-rich NCM cathode material by cyclic voltammetry // Journal of Electroanalytical Chemistry. 2023. Vol. 950. Article 117864. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2023.117864>.
4. Qiu Z., Cao F., Pan G., Li C., Chen M., Zhang Y., He X., Xia Y., Xia X., Zhang W. Carbon materials for metal-ion batteries // ChemPhysMater. 2023. Vol. 2. Pp. 267–281. <https://doi.org/10.1016/j.chphma.2023.02.002>.
5. Taskin O.S., Hubble D., Zhu T., Liu G. Biomass-derived polymeric binders in silicon anodes for battery energy storage applications // Green Chemistry. 2021. Vol. 23. Pp. 7890–7901. <https://doi.org/10.1039/D1GC01814K>.
6. Abbasi T., Abbasi S.A. Biomass energy and the environmental impacts associated with its production and utilization // Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2010. Vol. 14. Pp. 919–937. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2009.11.006>.
7. Xia Y., Wang L., Li X., Liao T., Zhai J., Wang X., Huo K. Biomass – based functional separators for rechargeable batteries // Battery Energy. 2024. Vol. 3. Article 20240015. <https://doi.org/10.1002/bte.20240015>.
8. Evseeva N.V., Matyushkin V.B., Berezina M.O., Melnik R.A., Levitsky A.L., Vlasov D.O., Saenko E.M., Zhiltsova L.V., Belyj M.N., Dulenin A.A., Prokhorova N.Y., Sologub D.O., Botnev D.A. State of resources and fishery of commercial seaweeds and seagrasses in the seas of Russia in 2000–2020 // Trudy VNIRO. 2024. Vol. 195. Pp. 232–248. <https://doi.org/10.36038/2307-3497-2024-195-232-248>.
9. Kulova T.L., Skundin A.M. Problems of development of lithium-ion batteries all over the world and in Russia // Electrochemical Energetics. 2023. Vol. 23. Pp. 111–120. <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2023-23-3-111-120>.
10. Hong Z., Tian H., Fang Z., Luo Y., Wu H., Zhao F., Li Q., Fan S., Wang J. Challenges and advances in wide - temperature electrolytes for lithium-ion batteries // ChemElectroChem. 2024. Vol. 11. Article e202300759. <https://doi.org/10.1002/celec.202300759>.
11. Izatt S.R., Izatt R.M., Bruening R.L., Krakowiak K.E., Navarro L. Platinum group metals: highly selective separations by MRTTM (molecular recognition technologyTM) – review of individual separations of platinum, palladium, rhodium, iridium, and ruthenium from industrial feedstocks and comparison with classical PGM separation processes // IPMI Journal. 2024. Vol. 4. Pp. 78–115.
12. Xu J., Dou Y., Wei Z., Ma J., Deng Y., Li Y., Liu H., Dou S. Recent progress in graphite intercalation compounds for rechargeable metal (Li, Na, K, Al)-ion batteries // Advanced Science. 2017. Vol. 4. Article 1700146. <https://doi.org/10.1002/advs.201700146>.
13. Zhao L., Zhang T., Li W., Li T., Zhang L., Zhang X., Wang Z. Engineering of sodium-ion batteries: opportunities and challenges // Engineering. 2023. Vol. 24. Pp. 172–183. <https://doi.org/10.1016/j.eng.2021.08.032>.
14. Kim E.J., Kumar P.R., Gossage Z.T., Kubota K., Hosaka T., Tatara R., Komaba S. Active material and interphase structures governing performance in sodium and potassium ion batteries // Chemical Science. 2022. Vol. 13. Pp. 6121–6158. <https://doi.org/10.1039/D2SC00946C>.
15. Gupta P., Pushpanth S., Haider M.A., Basu S. Understanding the design of cathode materials for Na-ion batteries // ACS Omega. 2022. Vol. 7. Pp. 5605–5614. <https://doi.org/10.1021/acsomega.1c05794>.
16. Григорьева О.Ю., Кулова Т.Л., Скундин А.М. Исследование электрохимической стабильности алюминия в электролитах натрий-ионных аккумуляторов // Электрохимическая энергетика. 2016. Т. 16. С. 30–33. <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2016-1-30-33>.
17. Marom R., Amalraj S.F., Leifer N., Jacob D., Aurbach D. A review of advanced and practical lithium battery materials // Journal of Materials Chemistry. 2011. Vol. 21. Pp. 9938–9954. <https://doi.org/10.1039/c0jm04225k>.
18. Li S., Wang K., Zhang G., Li S., Xu Y., Zhang X., Zhang X., Zheng S., Sun X., Ma Y. Fast charging anode materials for lithium-ion batteries: current status and perspectives // Advanced Functional Materials. 2022. Vol. 32. Article 2200796. <https://doi.org/10.1002/adfm.202200796>.
19. Ярославцев А.Б., Кулова Т.Л., Скундин А.М. Электродные наноматериалы для литий-ионных аккумуляторов // Успехи химии. 2015. Т. 84. С. 826–852. <https://doi.org/10.1070/RCR4497>.

20. Ge P., Fouletier M. Electrochemical intercalation of sodium in graphite // Solid State Ionics. 1988. Vol. 28-30. Pp. 1172–1175. [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(88\)90351-7](https://doi.org/10.1016/0167-2738(88)90351-7).
21. Li X., Li J., Ma L., Yu C., Ji Z., Pan L., Mai W. Graphite anode for potassium ion batteries: current status and perspective // Energy & Environmental Materials. 2022. Vol. 5. Pp. 458–469. <https://doi.org/10.1002/eem2.12194>.
22. Бобылева З.В. Неграфитизируемый углерод как анодный материал для натрий-ионных аккумуляторов: дис. ... канд. хим. наук. М., 2022. 113 с.
23. Saurel D., Orayech B., Xiao B., Carriazo D., Li X., Rojo T. From charge storage mechanism to performance: a roadmap toward high specific energy sodium - ion batteries through carbon anode optimization // Advanced Energy Materials. 2018. Vol. 8. Article 1703268. <https://doi.org/10.1002/aenm.201703268>.
24. Stevens D.A., Dahn J.R. The mechanisms of lithium and sodium insertion in carbon materials // Journal of The Electrochemical Society. 2001. Vol. 148. Article A803. <https://doi.org/10.1149/1.1379565>.
25. Dahn J.R., Zheng T., Liu Y., Xue J.S. Mechanisms for lithium insertion in carbonaceous materials // Science. 1995. Vol. 270. Pp. 590–593. <https://doi.org/10.1126/science.270.5236.590>.
26. Abramova E.N., Bobyleva Z.V., Drozhzhin O.A., Abakumov A.M., Antipov E.V. Hard carbon as anode material for metal-ion batteries // Russian Chemical Reviews. 2024. Vol. 93. Article RCR5100. <https://doi.org/10.59761/RCR5100>.
27. Beda A., Le Meins J.-M., Taberna P.-L., Simon P., Matei Ghimbeu C. Impact of biomass inorganic impurities on hard carbon properties and performance in Na-ion batteries // Sustainable Materials and Technologies. 2020. Vol. 26. Article e00227. <https://doi.org/10.1016/j.susmat.2020.e00227>.
28. Lakienko G.P., Bobyleva Z.V., Apostolova M.O., Sultanova Y.V., Dyakonov A.K., Zakharkin M.V., Sobolev N.A., Alekseeva A.M., Drozhzhin O.A., Abakumov A.M., Antipov E.V. Sosnowskyi hogweed-based hard carbons for sodium-ion batteries // Batteries. 2022. Vol. 8. Article 131. <https://doi.org/10.3390/batteries8100131>.
29. Liu P., Li Y., Hu Y.-S., Li H., Chen L., Huang X. A waste biomass derived hard carbon as a high-performance anode material for sodium-ion batteries // Journal of Materials Chemistry A. 2016. Vol. 4. Pp. 13046–13052. <https://doi.org/10.1039/C6TA04877C>.
30. Moon H., Innocenti A., Liu H., Zhang H., Weil M., Zarzabeitia M., Passerini S. Bio-waste-derived hard carbon anodes through a sustainable and cost-effective synthesis process for sodium-ion batteries // ChemSusChem. 2023. Vol. 16. Article e202201713. <https://doi.org/10.1002/cssc.202201713>.
31. Osman S., Peng C., Li F., Chen, H., Shen J., Zhong Z., Huang W., Xue D., Liu J. Defect-induced dense amorphous/crystalline heterophase enables high-rate and ultrastable sodium storage // Advanced Science. 2022. Vol. 9. Article 2205575. <https://doi.org/10.1002/advs.202205575>.
32. Wang P., Zhu X., Wang Q., Xu X., Zhou X., Bao J. Kelp-derived hard carbons as advanced anode materials for sodium-ion batteries // Journal of Materials Chemistry A. 2017. Vol. 5. Pp. 5761–5769. <https://doi.org/10.1039/C7TA00639J>.
33. Ouyang H., Ma Y., Gong Q., Li C., Huang J., Xu Z., Wei B. Tailoring porous structure and graphitic degree of seaweed-derived carbons for high-rate pperformance lithium-ion batteries // Journal of Alloys and Compounds. 2020. Vol. 823. Article 153862. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.153862>.
34. Ouyang H., Gong Q., Li C., Huang J., Xu Z. Porphyra derived hierarchical porous carbon with high graphitization for ultra-stable lithium-ion batteries // Materials Letters. 2019. Vol. 235. Pp. 111–115. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2018.10.020>.
35. Nowak A.P., Lisowska-Oleksiak A. Red algae – an alternative source of carbon material for energy storage application // International Journal of Electrochemical Science. 2014. Vol. 9. Pp. 3715–3724. [https://doi.org/10.1016/S1452-3981\(13\)08044-6](https://doi.org/10.1016/S1452-3981(13)08044-6).
36. Senthil C., Park J.W., Shaji N., Sim G.S., Lee C.W. Biomass seaweed-derived nitrogen self-doped porous carbon anodes for sodium-ion batteries: insights into the structure and electrochemical activity // Journal of Energy Chemistry. 2022. Vol. 64. Pp. 286–295. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2021.04.060>.
37. Cui J., Xi Y., Chen S., Li D., She X., Sun J., Han W., Yang D., Guo S. Prolifera-green-tide as sustainable source for carbonaceous aerogels with hierarchical pore to achieve multiple energy storage // Advanced Functional Materials. 2016. Vol. 26. Pp. 8487–8495. <https://doi.org/10.1002/adfm.201603933>.
38. Yu W., Wang H., Liu S., Mao N., Liu X., Shi J., Liu W., Chen S., Wang X. N, O-codoped hierarchical porous carbons derived from algae for high-capacity supercapacitors and battery anodes // Journal of Materials Chemistry A. 2016. Vol. 4. Pp. 5973–5983. <https://doi.org/10.1039/C6TA01821A>.
39. Zhao Q., Meng Y., Li J., Xiao D. Sulfur and nitrogen dual-doped porous carbon nanosheet anode for sodium ion storage with a self-template and self-porogen method // Applied Surface Science. 2019. Vol. 481. Pp. 473–483. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.03.143>.
40. Cetintasoglu M.E., Taskin O.S., Aksu A., Eryalcin K.M., Keles O., Calgar N. Applications of microalgae and macroalgae biomass as an anode active material and binder in lithium-ion batteries // Turkish Journal of Fisheries and Aquatic Sciences. 2024. Vol. 24. Article TRJFAS26528. <https://doi.org/10.4194/TRJFAS26528>.
41. Salimi P., Javadian S., Norouzi O., Gharibi H. Turning an environmental problem into an opportunity: potential use of biochar derived from a harmful marine biomass named Cladophora glomerata as anode electrode for Li-ion batteries // Environmental Science and Pollution Research. 2017. Vol. 24. Pp. 27974–27984. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-0181-1>.
42. Salimi P., Norouzi O., Pourhoseini S.E.M., Bartocci P., Tavasoli A., Di Maria F., Pirbazari S.M., Bidini G., Fantozzi F. Magnetic biochar obtained through catalytic pyrolysis of macroalgae: a promising anode material for Li-ion batteries // Renewable Energy. 2019. Vol. 140. Pp. 704–714. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.03.077>.

43. Salimi P., Askari K., Norouzi O., Kamali S. Improving the electrochemical performance of carbon anodes derived from marine biomass by using ionic-liquid-based hybrid electrolyte for LIBs // Journal of Electronic Materials. 2019. Vol. 48. Pp. 951–963. <https://doi.org/10.1007/s11664-018-6826-0>.
44. Belmesov A.A., Glukhov A.A., Kayumov R.R., Podlesniy D.N., Latkovskaya E.M., Repina M.A., Ivanov N.P., Tsvetkov M.V., Shichalin O.O. Using aquatic plant-derived biochars as carbon materials for the negative electrodes of Li-ion batteries // Coatings. 2023. Vol. 13. Article 2075. <https://doi.org/10.3390/coatings13122075>.
45. Zhang J., Zhang L., Yang S., Li D., Xie Z., Wang B., Xia Y., Quan F. Facile strategy to produce N-doped carbon aerogels derived from seaweed for lithium-ion battery anode // Journal of Alloys and Compounds. 2017. Vol. 701. Pp. 256–261. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.01.082>.
46. Wu X., Chen L., Xin S., Yin Y., Guo Y., Kong Q., Xia Y. Preparation and Li storage properties of hierarchical porous carbon fibers derived from alginic acid // ChemSusChem. 2010. Vol. 3. Pp. 703–707. <https://doi.org/10.1002/cssc.201000035>.
47. Li D., Lv C., Liu L., Xia Y., She X., Guo S., Yang D. Egg-box structure in cobalt alginate: a new approach to multifunctional hierarchical mesoporous N-doped carbon nanofibers for efficient catalysis and energy storage // ACS Central Science. 2015. Vol. 1. Pp. 261–269. <https://doi.org/10.1021/acscentsci.5b00191>.
48. Hu H., Cao L., Xu Z., Zhou L., Li J., Huang J. Carbon nanosheet frameworks derived from sodium alginate as anode materials for sodium-ion batteries // Materials Letters. 2016. Vol. 185. Pp. 530–533. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2016.08.110>.
49. Lu M., Yu W., Shi J., Liu W., Chen S., Wang X., Wang H. Self-doped carbon architectures with heteroatoms containing nitrogen, oxygen and sulfur as high-performance anodes for lithium- and sodium-ion batteries // Electrochimica Acta. 2017. Vol. 251. Pp. 396–406. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.08.131>.
50. Lv C., Xu W., Liu H., Zhang L., Chen S., Yang X., Xu X., Yang D. 3D sulfur and nitrogen codoped carbon nanofiber aerogels with optimized electronic structure and enlarged interlayer spacing boost potassium-ion storage // Small. 2019. Vol. 15. Article 1900816. <https://doi.org/10.1002/smll.201900816>.
51. Sun X., Chen Y., Li Y., Luo F. Biomass alginate derived oxygen-enriched carbonaceous materials with partially graphitic nanolayers for high performance anodes in lithium-ion batteries // Nanomaterials. 2022. Vol. 13. Article 82. <https://doi.org/10.3390/nano13010082>.
52. Issatayev N., Kalimuldina G., Nurpeissova A., Bakenov Z. Biomass-derived porous carbon from agar as an anode material for lithium-ion batteries // Nanomaterials. 2021. Vol. 12. Article 22. <https://doi.org/10.3390/nano12010022>.
53. Wang T., Sha J., Wang W., Ji Y., Zhang Z.-M. Agar-derived nitrogen-doped porous carbon as anode for construction of cost-effective lithium-ion batteries // Chinese Chemical Letters. 2023. Vol. 34. Article 107929. <https://doi.org/10.1016/j.cclet.2022.107929>.
54. Ji Y., Wang T., Yao X., Gao J., Chu Y., Sun J., Dong H., Sha J. Regulating microstructure in agar-derived N-doped hard carbon towards enhanced sodium ion storage // Journal of Energy Storage. 2025. Vol. 106. Article 114640. <https://doi.org/10.1016/j.est.2024.114640>.
55. Wang T., Liu L., Wei Y., Gao Y., Wang S., Jia D., Zhang W., Sha J. Agar-derived slope-dominated carbon anode with puparium like nano-morphology for cost-effective SIBs // Small. 2024. Vol. 20. Article 2309809. <https://doi.org/10.1002/smll.202309809>.
56. Agostini M., Brutti S., Hassoun J. High voltage Li-ion battery using exfoliated graphite/graphene nanosheets anode // ACS Applied Materials & Interfaces. 2016. Vol. 8. Pp. 10850–10857. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b01407>.
57. Чемезов О.В., Исаков А.В., Аписаров А.П., Брежестовский М.С., Бушкова О.В., Баталов Н.Н., Зайков Ю.П., Шапкин А.П. Электролитическое получение нановолокон кремния из расплава KCl-KF-K₂SiF₆-SiO₂ для композиционных анодов литий-ионных аккумуляторов // Электрохимическая энергетика. 2013. Т. 13. С. 201–204.
58. Jin H., Huang Y., Wang C., Ji H. Phosphorus-based anodes for fast charging lithium-ion batteries: challenges and opportunities // Small Science. 2022. Vol. 2. Article 2200015. <https://doi.org/10.1002/smssc.202200015>.
59. Subalakshmi P., Sivashanmugam A. Nano Co₃O₄ as anode material for Li-ion and Na-ion batteries: an insight into surface morphology // ChemistrySelect. 2018. Vol. 3. Pp. 5040–5049. <https://doi.org/10.1002/slct.201702197>.
60. Wan S., Liu Q., Chen H., Zhu H., Wang Y., Cao S. Bimetallic sulfides SnS/FeS particles anchored on tremella-like carbon as advanced anode material for sodium ion storage // Journal of Power Sources. 2022. Vol. 542. Article 231804. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2022.231804>.
61. Choi I., Ha S., Kim K.-H. Review and recent advances in metal compounds as potential high-performance anodes for sodium ion batteries // Energies. 2024. Vol. 17. Article 2646. <https://doi.org/10.3390/en17112646>.
62. Zhang H., Fang S., Guo M., Fang Z., Qi L., Guo L., Qin Y., Bao H. Heterostructure MnO/MnSe nanoparticles encapsulated in a nitrogen-doped carbon shell for high-performance lithium/sodium-ion batteries // Journal of Energy Storage. 2024. Vol. 82. Article 110584. <https://doi.org/10.1016/j.est.2024.110584>.
63. Chen J., Mu H., Ding J., Zhang Y., Wang W., Wang G. Stretchable sodium-ion capacitors based on coaxial CNT supported Na₂Ti₃O₇ with high capacitance contribution // Nanoscale. 2022. Vol. 14. Pp. 8374–8384. <https://doi.org/10.1039/D2NR01720B>.
64. Beletskii E., Pinchuk M., Snetov V., Dyachenko A., Volkov A., Savelev E., Romanovski V. Simple solution plasma synthesis of Ni@NiO as high-performance anode material for lithium-ion batteries application // Chempluschem. 2024. Vol. 89. Article e202400427. <https://doi.org/10.1002/cplu.202400427>.
65. She J., Jin H., Ji H. Opportunities and challenges of phosphorus-based anodes for practical battery application // ChemElectroChem. 2024. Vol. 11. Article e202300706. <https://doi.org/10.1002/celc.202300706>.

66. Lin L., Li M., Yan Y., Tian Y., Qing J., Chen S. Gelatin and sodium alginate derived carbon/silicon composites as high-performance anode materials for lithium-ion batteries // Dalton Transactions. 2024. Vol. 53. Pp. 16871–16878. <https://doi.org/10.1039/D4DT02623C>.
67. Li Z., Wu Q., Zhou J., Qin H., Miao L., Liu W., Lei X., Ang Z., Lu A., Mo Z. Agar-coated and NH₄F modified nanosilicon as anode material for lithium-ion battery // Journal of Ceramics. 2024. Vol. 45. Pp. 501–507. <https://doi.org/10.13957/j.cnki.txcb.2024.03.008>.
68. Nowak A.P., Lisowska-Oleksiak A., Wicikowska B., Gazda M. Biosilica from sea water diatoms algae – electrochemical impedance spectroscopy study // Journal of Solid State Electrochemistry. 2017. Vol. 21. Pp. 2251–2258. <https://doi.org/10.1007/s10008-017-3561-z>.
69. Wang Z., Xu C., Tammela P., Huo J., Strømme M., Edström K., Gustafsson T., Nyholm L. Flexible freestanding cladophora nanocellulose paper based Si anodes for lithium-ion batteries // Journal of Materials Chemistry A. 2015. Vol. 3. Pp. 14109–14115. <https://doi.org/10.1039/C5TA02136G>.
70. Yang D., Xiong D., Feng Z., Wen K., Wu K., He M., Feng Y. Fe-doped Sn@3D carbon lithium-ion battery anode mesoporous material with sodium alginate as the carbon source // Ionics. 2023. Vol. 29. Pp. 505–518. <https://doi.org/10.1007/s11581-022-04833-8>.
71. Xu T., Li D., Chen S., Sun Y., Zhang H., Xia Y., Yang D. Nanoconfinement of red phosphorus nanoparticles in seaweed-derived hierarchical porous carbonaceous fibers for enhanced lithium ion storage // Chemical Engineering Journal. 2018. Vol. 345. Pp. 604–610. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.01.099>.
72. Sivagami I.N., Prasanna K., Santhoshkumar P., Jo Y.N., Seo G.Y., Lee C.W. Agar templated electrodeposition of binary zinc-cobalt alloy and formation of zinc-cobalt-carbon nanocomposite for application in secondary lithium batteries // Journal of Alloys and Compounds. 2017. Vol. 697. Pp. 450–460. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.08.177>.
73. Lin Z., Wang G., Xiong X., Zheng J., Ou X., Yang C. Ni-polymer gels-derived hollow NiSb alloy confined in 3D interconnected carbon as superior sodium-ion battery anode // Electrochimica Acta. 2018. Vol. 269. Pp. 225–231. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.03.010>.
74. Zhang Y., Song X., Huang R., Ye Y., Cheng F., Li H. A sustainable route from kelp to a porous MnO/C network anode for high-capacity lithium-ion batteries // Journal of Materials Science. 2020. Vol. 55. Pp. 10740–10750. <https://doi.org/10.1007/s10853-020-04680-w>.
75. Yang H., Liu W., Zhang Y., Wang H., Liu S., Chen S., Cheng F., Zhao S., Hao E. Biogel-derived polycrystalline MnO spheres/S-doped carbon composites with enhanced performance as anode materials for lithium-ion batteries // ChemElectroChem. 2017. Vol. 4. Pp. 1411–1418. <https://doi.org/10.1002/celec.201700066>.
76. Kang D., Liu Q., Si R., Gu J., Zhang W., Zhang D. Crosslinking-derived MnO/carbon hybrid with ultrasmall nanoparticles for increasing lithium storage capacity during cycling // Carbon. 2016. Vol. 99. Pp. 138–147. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2015.11.068>.
77. Li D., Yang D., Zhu X., Jing D., Xia Y., Ji Q., Cai R., Li H., Che Y. Simple pyrolysis of cobalt alginate fibres into Co₃O₄/C nano/microstructures for a high-performance lithium ion battery anode // Journal of Materials Chemistry A. 2014. Vol. 2. Pp. 18761–18766. <https://doi.org/10.1039/C4TA03052D>.
78. Lv C., Yang X., Umar A., Xia Y., Jia Y., Shang L., Zhang T., Yang D. Architecture-controlled synthesis of M_xO_y (M = Ni, Fe, Cu) microfibres from seaweed biomass for high-performance lithium ion battery anodes // Journal of Materials Chemistry A. 2015. Vol. 3. Pp. 22708–22715. <https://doi.org/10.1039/C5TA06393K>.
79. Liu L., Yang X., Lv C., Zhu A., Zhu X., Guo S., Chen C., Yang D. Seaweed-derived route to Fe₂O₃ hollow nanoparticles/N-doped graphene aerogels with high lithium ion storage performance // ACS Applied Materials & Interfaces. 2016. Vol. 8. Pp. 7047–7053. <https://doi.org/10.1021/acsmi.5b12427>.
80. Zhang T., Zhu C., Shi Y., Li Y., Zhu S., Zhang D. Synthesis of Fe₂O₃ *in situ* on the surface of mesoporous carbon from alginate as a high-performance anode for lithium-ion batteries // Materials Letters. 2017. Vol. 205. Pp. 10–14. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2017.06.020>.
81. Salimi P., Norouzi O., Pourhosseini S.E.M. Two-step synthesis of nanohusk Fe₃O₄ embedded in 3D network pyrolytic marine biochar for a new generation of anode materials for lithium-ion batteries // Journal of Alloys and Compounds. 2019. Vol. 786. Pp. 930–937. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.02.048>.
82. Li D., Yang D., Wang Y., Guo Z., Xia Y., Sun S., Guo S. Double-helix structure in carrageenan–metal hydrogels: a general approach to porous metal sulfides/carbon aerogels with excellent sodium-ion storage // Angewandte Chemie International Edition. 2016. Vol. 55. Pp. 15925–15928. <https://doi.org/10.1002/anie.201610301>.
83. Li D., Sun Y., Chen S., Yao J., Zhang Y., Xia Y., Yang D. Highly porous FeS/carbon fibers derived from Fe-carrageenan biomass: high-capacity and durable anodes for sodium-ion batteries // ACS Applied Materials & Interfaces. 2018. Vol. 10. Pp. 17175–17182. <https://doi.org/10.1021/acsmi.8b03059>.
84. Liu H., Lv C., Chen S., Song X., Liu B., Sun J., Zhang H., Yang D., She X., Zhao X. Fe-alginate biomass-derived FeS/3D interconnected carbon nanofiber aerogels as anodes for high performance sodium-ion batteries // Journal of Alloys and Compounds. 2019. Vol. 795. Pp. 54–59. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.04.213>.
85. Wang Y., Liu M., Liu H., Ding J., Wang T., Dong J., Wang B., Tian X., Xia Y. Synthesis of FeS/Fe₂O₃ hollow fibers derived from Fe-alginate fibers as anodes for high performance sodium-ion batteries // Journal of Alloys and Compounds. 2023. Vol. 952. Article 169908. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2023.169908>.

86. Zhang Y., He T., Liu G., Zu L., Yang J. One-pot mass preparation of MoS₂/C aerogels for high-performance supercapacitors and lithium-ion batteries // *Nanoscale*. 2017. Vol. 9. Pp. 10059–10066. <https://doi.org/10.1039/C7NR03187D>.
87. Guo R., Li D., Lv C., Wang Y., Zhang H., Xia Y., Yang D., Zhao X. Porous Ni₃S₄/C aerogels derived from carrageenan-Ni hydrogels for high-performance sodium-ion batteries anode // *Electrochimica Acta*. 2019. Vol. 299. Pp. 72–79. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.01.011>.
88. Nithya C. Transition metal phosphates/phosphonates for lithium-ion batteries // *Metal Phosphates and Phosphonates. Fundamental to Advanced Emerging Applications*. Springer; Cham, Switzerland, 2023. Pp. 283–299. https://doi.org/10.1007/978-3-031-27062-8_16.
89. Xu S., Dong H., Yang D., Wu C., Yao Y., Rui X., Chou S., Yu Y. Promising cathode materials for sodium-ion batteries from lab to application // *ACS Central Science*. 2023. Vol. 9. Pp. 2012–2035. <https://doi.org/10.1021/acscentsci.3c01022>.
90. Ягудин Л.Д., Жуков А.В., Чижевская С.В. Влияние механоактивации на твердофазный синтез Na₃V₂(PO₄)₂F₃ // Успехи в химии и химической технологии. 2022. Т. 36. С. 55–57.
91. Makhov S.V., Ushakov A.V., Ivanishchev A.V., Gridina N.A., Churikov A.V., Gamayunova I.M., Volynskii V.V., Klyuev V.V. Peculiarities of lithium pentatitanate and lithium–vanadium(III) phosphate joint operation in the lithium-accumulating system // *Electrochemical Energetics*. 2017. Vol. 17. Pp. 99–119. <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2017-17-2-99-119>.
92. Rui X.H., Yesibolati N., Chen C.H. Li₃V₂(PO₄)₃/C composite as an intercalation-type anode material for lithium-ion batteries // *Journal of Power Sources*. 2011. Vol. 196. Pp. 2279–2282. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.09.024>
93. Zhang X., Kühnel R.-S., Schroeder M., Balducci A. Revisiting Li₃V₂(PO₄)₃ as an anode – an outstanding negative electrode for high power energy storage devices // *Journal of Materials Chemistry A*. 2014. Vol. 2. Pp. 17906–17913. <https://doi.org/10.1039/C4TA03845B>.
94. Pan A., Liu J., Zhang J.-G., Xu W., Cao G., Nie Z., Arey B.W., Liang S. Nano-structured Li₃V₂(PO₄)₃/carbon composite for high-rate lithium-ion batteries // *Electrochemistry Communications*. 2010. Vol. 12. Pp. 1674–1677. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2010.09.014>.
95. Wei C., He W., Zhang X., Wang Y. Fabricating Li₃V₂(PO₄)₃/biocarbon anode using nori for lithium ion batteries // *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 2016. Vol. 27. Pp. 11814–11824. <https://doi.org/10.1007/s10854-016-5322-7>.

Поступила в редакцию 20 апреля 2025 г.

После переработки 21 мая 2025 г.

Принята к публикации 2 июля 2025 г.

Opra D.P., Podgorbunsky A.B., Zhelezov V.V., Gnedenkov S.V. ANODE MATERIALS DERIVED FROM MARINE SEAWEEDS AND SEAGRASSES FOR METAL-ION BATTERIES: PROBLEMS AND ACHIEVEMENTS*

*Institute of Chemistry, Far Eastern Branch of RAS, ave. 100-letiya Vladivostoka, 159, Vladivostok, 690022, Russia,
dp.opra@ich.dvo.ru*

Carbon materials are considered and used as electroactive components for negative electrodes of various metal-ion batteries. The advantages of carbon materials are availability and low cost of raw materials for their production, which provides benefits in scaling technologies based on them. Recently, biomass has been considered among the most promising sources of carbon, since it is a renewable and available resource. The review summarizes and systematizes the results of studies over the last decade on carbon materials and carbon-based composites derived from the biomass of seaweeds and seagrasses for negative electrodes of the metal-ion (lithium-, sodium-, potassium-ion) batteries. An analysis of researches devoted to the production and study of such anode materials from seaweed-extracted polysaccharides was also performed. The relationship between the conditions for producing carbon materials and carbon-based composites, their characteristics (specific surface area, porosity, distance between graphene layers, degree of ordering, etc.) and electrochemical properties for metal-ion batteries (initial Coulombic efficiency, reversible capacity, rate performance, etc.) is analyzed. Methods for modifying such materials to improve their functional properties are discussed.

Keywords: metal-ion batteries, anode, carbon, biomass, marine seaweed, polysaccharides, seagrass.

For citing: Opra D.P., Podgorbunsky A.B., Zhelezov V.V., Gnedenkov S.V. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya*, 2026, no. 1, pp. 76–105. (in Russ.). <https://doi.org/10.14258/jcprm.20260117247>.

* Corresponding author.

References

1. Nekahi A., Dorri M., Rezaei M., Bouguern M.D., Anil Kumar M.R., Li X., Deng S., Zaghib K. *Batteries*, 2024, vol. 10, article 279. <https://doi.org/10.3390/batteries10080279>.
2. Stenina I.A., Sobolev A.N., Kulova T.L., Desyatov A.V., Yaroslavtsev A.B. *Zhurnal neorganicheskoy khimii*, 2022, vol. 67, pp. 829–835. <https://doi.org/10.31857/S0044457X2206023X>. (in Russ.).
3. Ivanishchev A.V., Ivanishcheva I.A., Lee S., Kim J.-J., Kim Y.-J., Bae C., Nam S.-C., Song J.-H. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2023, vol. 950, article 117864. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2023.117864>.
4. Qiu Z., Cao F., Pan G., Li C., Chen M., Zhang Y., He X., Xia Y., Xia X., Zhang W. *ChemPhysMater*, 2023, vol. 2, pp. 267–281. <https://doi.org/10.1016/j.chphma.2023.02.002>.
5. Taskin O.S., Hubble D., Zhu T., Liu G. *Green Chemistry*, 2021, vol. 23, pp. 7890–7901. <https://doi.org/10.1039/D1GC01814K>.
6. Abbasi T., Abbasi S.A. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2010, vol. 14, pp. 919–937. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2009.11.006>.
7. Xia Y., Wang L., Li X., Liao T., Zhai J., Wang X., Huo K. *Battery Energy*, 2024, vol. 3, article 20240015. <https://doi.org/10.1002/bte2.20240015>.
8. Evseeva N.V., Matyushkin V.B., Berezina M.O., Melnik R.A., Levitsky A.L., Vlasov D.O., Saenko E.M., Zhiltsova L.V., Belyj M.N., Dulenin A.A., Prokhorova N.Y., Sologub D.O., Botnev D.A. *Trudy VNIRO*, 2024, vol. 195, pp. 232–248. <https://doi.org/10.36038/2307-3497-2024-195-232-248>.
9. Kulova T.L., Skundin A.M. *Electrochemical Energetics*, 2023, vol. 23, pp. 111–120. <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2023-23-3-111-120>.
10. Hong Z., Tian H., Fang Z., Luo Y., Wu H., Zhao F., Li Q., Fan S., Wang J. *ChemElectroChem*, 2024, vol. 11, article e202300759. <https://doi.org/10.1002/celc.202300759>.
11. Izatt S.R., Izatt R.M., Bruening R.L., Krakowiak K.E., Navarro L. *IPMI Journal*, 2024, vol. 4, pp. 78–115.
12. Xu J., Dou Y., Wei Z., Ma J., Deng Y., Li Y., Liu H., Dou S. *Advanced Science*, 2017, vol. 4, article 1700146. <https://doi.org/10.1002/advs.201700146>.
13. Zhao L., Zhang T., Li W., Li T., Zhang L., Zhang X., Wang Z. *Engineering*, 2023, vol. 24, pp. 172–183. <https://doi.org/10.1016/j.eng.2021.08.032>.
14. Kim E.J., Kumar P.R., Gossage Z.T., Kubota K., Hosaka T., Tatara R., Komaba S. *Chemical Science*, 2022, vol. 13, pp. 6121–6158. <https://doi.org/10.1039/D2SC00946C>.
15. Gupta P., Pushpakanth S., Haider M.A., Basu S. *ACS Omega*, 2022, vol. 7, pp. 5605–5614. <https://doi.org/10.1021/acsomega.1c05794>.
16. Grigor'yeva O.Yu., Kulova T.L., Skundin A.M. *Elektrokhimicheskaya energetika*, 2016, vol. 16, pp. 30–33. <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2016-1-30-33>. (in Russ.).
17. Marom R., Amalraj S.F., Leifer N., Jacob D., Aurbach D. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, vol. 21, pp. 9938–9954. <https://doi.org/10.1039/c0jm04225k>.
18. Li S., Wang K., Zhang G., Li S., Xu Y., Zhang X., Zhang X., Zheng S., Sun X., Ma Y. *Advanced Functional Materials*, 2022, vol. 32, article 2200796. <https://doi.org/10.1002/adfm.202200796>.
19. Yaroslavtsev A.B., Kulova T.L., Skundin A.M. *Uspekhi khimii*, 2015, vol. 84, pp. 826–852. <https://doi.org/10.1070/RCR4497>. (in Russ.).
20. Ge P., Fouletier M. *Solid State Ionics*, 1988, vol. 28–30, pp. 1172–1175. [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(88\)90351-7](https://doi.org/10.1016/0167-2738(88)90351-7).
21. Li X., Li J., Ma L., Yu C., Ji Z., Pan L., Mai W. *Energy & Environmental Materials*, 2022, vol. 5, pp. 458–469. <https://doi.org/10.1002/eem2.12194>.
22. Bobyleva Z.V. *Negrafitsiziruyemyy uglerod kak anodnyy material dlya natriy-ionnykh akkumulyatorov: dis. ... kand. khim. nauk*. [Non-graphitizable carbon as anode material for sodium-ion batteries: diss. ... Cand. of Chemical Sciences]. Moscow, 2022, 113 p. (in Russ.).
23. Saurel D., Orayech B., Xiao B., Carriazo D., Li X., Rojo T. *Advanced Energy Materials*, 2018, vol. 8, article 1703268. <https://doi.org/10.1002/aenm.201703268>.
24. Stevens D.A., Dahn J.R. *Journal of The Electrochemical Society*, 2001, vol. 148, article A803. <https://doi.org/10.1149/1.1379565>.
25. Dahn J.R., Zheng T., Liu Y., Xue J.S. *Science*, 1995, vol. 270, pp. 590–593. <https://doi.org/10.1126/science.270.5236.590>.
26. Abramova E.N., Bobyleva Z.V., Drozhzhin O.A., Abakumov A.M., Antipov E.V. *Russian Chemical Reviews*, 2024, vol. 93, article RCR5100. <https://doi.org/10.59761/RCR5100>.
27. Beda A., Le Meins J.-M., Taberna P.-L., Simon P., Matei Ghimeu C. *Sustainable Materials and Technologies*, 2020, vol. 26, article e00227. <https://doi.org/10.1016/j.susmat.2020.e00227>.
28. Lakienko G.P., Bobyleva Z.V., Apostolova M.O., Sultanova Y.V., Dyakonov A.K., Zakharkin M.V., Sobolev N.A., Alekseeva A.M., Drozhzhin O.A., Abakumov A.M., Antipov E.V. *Batteries*, 2022, vol. 8, article 131. <https://doi.org/10.3390/batteries8100131>.
29. Liu P., Li Y., Hu Y.-S., Li H., Chen L., Huang X. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, vol. 4, pp. 13046–13052. <https://doi.org/10.1039/C6TA04877C>.
30. Moon H., Innocenti A., Liu H., Zhang H., Weil M., Zarabeitia M., Passerini S. *ChemSusChem*, 2023, vol. 16, article e202201713. <https://doi.org/10.1002/cssc.202201713>.

31. Osman S., Peng C., Li F., Chen, H., Shen J., Zhong Z., Huang W., Xue D., Liu J. *Advanced Science*, 2022, vol. 9, article 2205575. <https://doi.org/10.1002/advs.202205575>.
32. Wang P., Zhu X., Wang Q., Xu X., Zhou X., Bao J. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, vol. 5, pp. 5761–5769. <https://doi.org/10.1039/C7TA00639J>.
33. Ouyang H., Ma Y., Gong Q., Li C., Huang J., Xu Z., Wei B. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, vol. 823, article 153862. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.153862>.
34. Ouyang H., Gong Q., Li C., Huang J., Xu Z. *Materials Letters*, 2019, vol. 235, pp. 111–115. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2018.10.020>.
35. Nowak A.P., Lisowska-Oleksiak A. *International Journal of Electrochemical Science*, 2014, vol. 9, pp. 3715–3724. [https://doi.org/10.1016/S1452-3981\(23\)08044-6](https://doi.org/10.1016/S1452-3981(23)08044-6).
36. Senthil C., Park J.W., Shaji N., Sim G.S., Lee C.W. *Journal of Energy Chemistry*, 2022, vol. 64, pp. 286–295. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2021.04.060>.
37. Cui J., Xi Y., Chen S., Li D., She X., Sun J., Han W., Yang D., Guo S. *Advanced Functional Materials*, 2016, vol. 26, pp. 8487–8495. <https://doi.org/10.1002/adfm.201603933>.
38. Yu W., Wang H., Liu S., Mao N., Liu X., Shi J., Liu W., Chen S., Wang X. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, vol. 4, pp. 5973–5983. <https://doi.org/10.1039/C6TA01821A>.
39. Zhao Q., Meng Y., Li J., Xiao D. *Applied Surface Science*, 2019, vol. 481, pp. 473–483. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.03.143>.
40. Cetintasoglu M.E., Taskin O.S., Aksu A., Eryalcin K.M., Keles O., Calgar N. *Turkish Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, 2024, vol. 24, article TRJFAS26528. <https://doi.org/10.4194/TRJFAS26528>.
41. Salimi P., Javadian S., Norouzi O., Gharibi H. *Environmental Science and Pollution Research*, 2017, vol. 24, pp. 27974–27984. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-0181-1>.
42. Salimi P., Norouzi O., Pourhoseini S.E.M., Bartocci P., Tavasoli A., Di Maria F., Pirbazari S.M., Bidini G., Fantozzi F. *Renewable Energy*, 2019, vol. 140, pp. 704–714. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.03.077>.
43. Salimi P., Askari K., Norouzi O., Kamali S. *Journal of Electronic Materials*, 2019, vol. 48, pp. 951–963. <https://doi.org/10.1007/s11664-018-6826-0>.
44. Belmesov A.A., Glukhov A.A., Kayumov R.R., Podlesniy D.N., Latkovskaya E.M., Repina M.A., Ivanov N.P., Tsvetkov M.V., Shichalin O.O. *Coatings*, 2023, vol. 13, article 2075. <https://doi.org/10.3390/coatings13122075>.
45. Zhang J., Zhang L., Yang S., Li D., Xie Z., Wang B., Xia Y., Quan F. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, vol. 701, pp. 256–261. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.01.082>.
46. Wu X., Chen L., Xin S., Yin Y., Guo Y., Kong Q., Xia Y. *ChemSusChem*, 2010, vol. 3, pp. 703–707. <https://doi.org/10.1002/cssc.201000035>.
47. Li D., Lv C., Liu L., Xia Y., She X., Guo S., Yang D. *ACS Central Science*, 2015, vol. 1, pp. 261–269. <https://doi.org/10.1021/acscentsci.5b00191>.
48. Hu H., Cao L., Xu Z., Zhou L., Li J., Huang J. *Materials Letters*, 2016, vol. 185, pp. 530–533. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2016.08.110>.
49. Lu M., Yu W., Shi J., Liu W., Chen S., Wang X., Wang H. *Electrochimica Acta*, 2017, vol. 251, pp. 396–406. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.08.131>.
50. Lv C., Xu W., Liu H., Zhang L., Chen S., Yang X., Xu X., Yang D. *Small*, 2019, vol. 15, article 1900816. <https://doi.org/10.1002/smll.201900816>.
51. Sun X., Chen Y., Li Y., Luo F. *Nanomaterials*, 2022, vol. 13, article 82. <https://doi.org/10.3390/nano13010082>.
52. Issatayev N., Kalimuldina G., Nurpeissova A., Bakenov Z. *Nanomaterials*, 2021, vol. 12, article 22. <https://doi.org/10.3390/nano12010022>.
53. Wang T., Sha J., Wang W., Ji Y., Zhang Z.-M. *Chinese Chemical Letters*, 2023, vol. 34, article 107929. <https://doi.org/10.1016/j.ccl.2022.107929>.
54. Ji Y., Wang T., Yao X., Gao J., Chu Y., Sun J., Dong H., Sha J. *Journal of Energy Storage*, 2025, vol. 106, article 114640. <https://doi.org/10.1016/j.est.2024.114640>.
55. Wang T., Liu L., Wei Y., Gao Y., Wang S., Jia D., Zhang W., Sha J. *Small*, 2024, vol. 20, article 2309809. <https://doi.org/10.1002/smll.202309809>.
56. Agostini M., Brutti S., Hassoun J. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, vol. 8, pp. 10850–10857. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b01407>.
57. Chemezov O.V., Isakov A.V., Apisarov A.P., Brezhestovskiy M.S., Bushkova O.V., Batalov N.N., Zaykov Yu.P., Shashkin A.P. *Elektrokhimicheskaya energetika*, 2013, vol. 13, pp. 201–204. (in Russ.).
58. Jin H., Huang Y., Wang C., Ji H. *Small Science*, 2022, vol. 2, article 2200015. <https://doi.org/10.1002/smss.202200015>.
59. Subalakshmi P., Sivashanmugam A. *ChemistrySelect*, 2018, vol. 3, pp. 5040–5049. <https://doi.org/10.1002/slct.201702197>.
60. Wan S., Liu Q., Chen H., Zhu H., Wang Y., Cao S. *Journal of Power Sources*, 2022, vol. 542, article 231804. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2022.231804>.
61. Choi I., Ha S., Kim K.-H. *Energies*, 2024, vol. 17, article 2646. <https://doi.org/10.3390/en17112646>.
62. Zhang H., Fang S., Guo M., Fang Z., Qi L., Guo L., Qin Y., Bao H. *Journal of Energy Storage*, 2024, vol. 82, article 110584. <https://doi.org/10.1016/j.est.2024.110584>.
63. Chen J., Mu H., Ding J., Zhang Y., Wang W., Wang G. *Nanoscale*, 2022, vol. 14, pp. 8374–8384. <https://doi.org/10.1039/D2NR01720B>.

64. Beletskii E., Pinchuk M., Snetov V., Dyachenko A., Volkov A., Savelev E., Romanovski V. *Chempluschem*, 2024, vol. 89, article e202400427. <https://doi.org/10.1002/cplu.202400427>.
65. She J., Jin H., Ji H. *ChemElectroChem*, 2024, vol. 11, article e202300706. <https://doi.org/10.1002/cecl.202300706>.
66. Lin L., Li M., Yan Y., Tian Y., Qing J., Chen S. *Dalton Transactions*, 2024, vol. 53, pp. 16871–16878. <https://doi.org/10.1039/D4DT02623C>.
67. Li Z., Wu Q., Zhou J., Qin H., Miao L., Liu W., Lei X., Ang Z., Lu A., Mo Z. *Journal of Ceramics*, 2024, vol. 45, pp. 501–507. <https://doi.org/10.13957/j.cnki.txb.2024.03.008>.
68. Nowak A.P., Lisowska-Oleksiak A., Wicikowska B., Gazda M. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2017, vol. 21, pp. 2251–2258. <https://doi.org/10.1007/s10008-017-3561-z>.
69. Wang Z., Xu C., Tammela P., Huo J., Strømme M., Edström K., Gustafsson T., Nyholm L. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, vol. 3, pp. 14109–14115. <https://doi.org/10.1039/C5TA02136G>.
70. Yang D., Xiong D., Feng Z., Wen K., Wu K., He M., Feng Y. *Ionics*, 2023, vol. 29, pp. 505–518. <https://doi.org/10.1007/s11581-022-04833-8>.
71. Xu T., Li D., Chen S., Sun Y., Zhang H., Xia Y., Yang D. *Chemical Engineering Journal*, 2018, vol. 345, pp. 604–610. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.01.099>.
72. Sivagami I.N., Prasanna K., Santhoshkumar P., Jo Y.N., Seo G.Y., Lee C.W. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, vol. 697, pp. 450–460. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.08.177>.
73. Lin Z., Wang G., Xiong X., Zheng J., Ou X., Yang C. *Electrochimica Acta*, 2018, vol. 269, pp. 225–231. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.03.010>.
74. Zhang Y., Song X., Huang R., Ye Y., Cheng F., Li H. *Journal of Materials Science*, 2020, vol. 55, pp. 10740–10750. <https://doi.org/10.1007/s10853-020-04680-w>.
75. Yang H., Liu W., Zhang Y., Wang H., Liu S., Chen S., Cheng F., Zhao S., Hao E. *ChemElectroChem*, 2017, vol. 4, pp. 1411–1418. <https://doi.org/10.1002/cecl.201700066>.
76. Kang D., Liu Q., Si R., Gu J., Zhang W., Zhang D. *Carbon*, 2016, vol. 99, pp. 138–147. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2015.11.068>.
77. Li D., Yang D., Zhu X., Jing D., Xia Y., Ji Q., Cai R., Li H., Che Y. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, vol. 2, pp. 18761–18766. <https://doi.org/10.1039/C4TA03052D>.
78. Lv C., Yang X., Umar A., Xia Y., Jia Y., Shang L., Zhang T., Yang D. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, vol. 3, pp. 22708–22715. <https://doi.org/10.1039/C5TA06393K>.
79. Liu L., Yang X., Lv C., Zhu A., Zhu X., Guo S., Chen C., Yang D. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, vol. 8, pp. 7047–7053. <https://doi.org/10.1021/acsmami.5b12427>.
80. Zhang T., Zhu C., Shi Y., Li Y., Zhu S., Zhang D. *Materials Letters*, 2017, vol. 205, pp. 10–14. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2017.06.020>.
81. Salimi P., Norouzi O., Pourhosseini S.E.M. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, vol. 786, pp. 930–937. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.02.048>.
82. Li D., Yang D., Yang X., Wang Y., Guo Z., Xia Y., Sun S., Guo S. *Angewandte Chemie International Edition*, 2016, vol. 55, pp. 15925–15928. <https://doi.org/10.1002/anie.201610301>.
83. Li D., Sun Y., Chen S., Yao J., Zhang Y., Xia Y., Yang D. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, vol. 10, pp. 17175–17182. <https://doi.org/10.1021/acsmami.8b03059>.
84. Liu H., Lv C., Chen S., Song X., Liu B., Sun J., Zhang H., Yang D., She X., Zhao X. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, vol. 795, pp. 54–59. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.04.213>.
85. Wang Y., Liu M., Liu H., Ding J., Wang T., Dong J., Wang B., Tian X., Xia Y. *Journal of Alloys and Compounds*, 2023, vol. 952, article 169908. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2023.169908>.
86. Zhang Y., He T., Liu G., Zu L., Yang J. *Nanoscale*, 2017, vol. 9, pp. 10059–10066. <https://doi.org/10.1039/C7NR03187D>.
87. Guo R., Li D., Lv C., Wang Y., Zhang H., Xia Y., Yang D., Zhao X. *Electrochimica Acta*, 2019, vol. 299, pp. 72–79. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.01.011>.
88. Nithya C. *Metal Phosphates and Phosphonates. Fundamental to Advanced Emerging Applications*. Springer; Cham, Switzerland, 2023, pp. 283–299. https://doi.org/10.1007/978-3-031-27062-8_16.
89. Xu S., Dong H., Yang D., Wu C., Yao Y., Rui X., Chou S., Yu Y. *ACS Central Science*, 2023, vol. 9, pp. 2012–2035. <https://doi.org/10.1021/acscentsci.3c01022>.
90. Yagudin L.D., Zhukov A.V., Chizhevskaya S.V. *Uspekhi v khimii i khimicheskoy tekhnologii*, 2022, vol. 36, pp. 55–57. (in Russ.).
91. Makhov S.V., Ushakov A.V., Ivanishchev A.V., Gridina N.A., Churikov A.V., Gamayunova I.M., Volynskii V.V., Klyuev V.V. *Electrochemical Energetics*, 2017, vol. 17, pp. 99–119. <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2017-17-2-99-119>.
92. Rui X.H., Yesibolati N., Chen C.H. *Journal of Power Sources*, 2011, vol. 196, pp. 2279–2282. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.09.024>.
93. Zhang X., Kühnel R.-S., Schroeder M., Balducci A. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, vol. 2, pp. 17906–17913. <https://doi.org/10.1039/C4TA03845B>.
94. Pan A., Liu J., Zhang J.-G., Xu W., Cao G., Nie Z., Arey B.W., Liang S. *Electrochemistry Communications*, 2010, vol. 12, pp. 1674–1677. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2010.09.014>.

95. Wei C., He W., Zhang X., Wang Y. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2016, vol. 27, pp. 11814–11824. <https://doi.org/10.1007/s10854-016-5322-7>.

Received April 20, 2025

Revised May 21, 2025

Accepted July 2, 2025

Сведения об авторах

Опра Денис Павлович – кандидат химических наук, заведующий лабораторией, dp.opra@ich.dvo.ru

Подгорбунский Анатолий Борисович – кандидат химических наук, старший научный сотрудник, pab@ich.dvo.ru

Железнов Вениамин Викторович – доктор технических наук, ведущий научный сотрудник, zhvv53@mail.ru

Гнеденков Сергей Васильевич – доктор химических наук, член-корреспондент РАН, профессор, заведующий отделом, svg21@hotmail.com

Information about authors

Opra Denis Pavlovich – Candidate of Chemical Sciences, Head of the Laboratory, dp.opra@ich.dvo.ru

Podgorbunsky Anatoly Borisovich – Candidate of Chemical Sciences, Senior Researcher, pab@ich.dvo.ru

Zheleznov Veniamin Viktorovich – Doctor of Technical Sciences, Leading Researcher, zhvv53@mail.ru

Gnedenkov Sergey Vasilyevich – Doctor of Chemical Sciences, Corresponding Member of the Russian Academy of Sciences, Professor, Head of Department, svg21@hotmail.com