

РАЗДЕЛ 1. ФИЗИКА КОНДЕНСИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ

Научная статья

1.3.8. Физика конденсированного состояния (физико-математические науки)

УДК 546.05; 546.26; 544.653

doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2026.02.001

ТВЕРДЫЙ УГЛЕРОД ИЗ БУРЫХ ВОДОРОСЛЕЙ КАК МАТЕРИАЛ ОТРИЦАТЕЛЬНОГО ЭЛЕКТРОДА ДЛЯ НАТРИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

Денис Павлович Опра¹, Вениамин Викторович Железнов², Анна Владимировна Скрипцова³,
Александр Александрович Соколов⁴, Ирина Викторовна Лукиянчук⁵,
Никита Сергеевич Саенко⁶, Валерий Георгиевич Курявый⁷,
Владимир Владимирович Короченцев⁸, Сергей Леонидович Синебрюхов⁹,
Сергей Васильевич Гнеденков¹⁰

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

³ Национальный научный центр морской биологии им. А. В. Жирмунского Дальневосточного отделения РАН, ул. Пальчевского, 17, 690041, Владивосток, Россия

¹ dp.opra@ich.dvo.ru, <https://orcid.org/0000-0003-4337-5550>

² zhvv53@mail.ru

³ askriptsova@mail.ru

⁴ aa.sokolov@ich.dvo.ru, <https://orcid.org/0000-0002-5063-1404>

⁵ lukiyanchuk@ich.dvo.ru, <https://orcid.org/0000-0003-1680-4882>

⁶ saenko@ich.dvo.ru, <https://orcid.org/0000-0002-1242-6792>

⁷ kvg@ich.dvo.ru

⁸ korochentsev.vv@dvfu.ru

⁹ sls@ich.dvo.ru, <https://orcid.org/0000-0002-0963-0557>

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

Аннотация. В настоящей работе изучена возможность получения из бурых водорослей *Sargassum pallidum* и *Costaria costata* твердого углерода (ТУ) для применения в качестве анодного материала в натрий-ионных аккумуляторах. Обнаружено, что карбонизация водорослей при температуре 810 °С является оптимальной для получения ТУ с наилучшими электрохимическими характеристиками. Представлены результаты исследования влияния очистки от примесей на показатели ТУ как анодного материала. Очистку осуществляли путем последовательной обработки ТУ в соляной кислоте (для удаления соединений щелочных и щелочноземельных металлов) и гидротермальным методом в среде гидрофторида аммония (для удаления диоксида кремния). Извлечение примесей из ТУ обеспечило прирост в несколько раз удельной емкости и увеличение начальной кулоновской эффективности. Продемонстрировано положительное влияние окислительной функционализации ТУ в смеси концентрированных азотной и соляной кислот в соотношении 1:3 по объему (царская водка) на электрохимические свойства. Окисленный ТУ показал емкость около 210 и 100 мА·ч/г при 20 и 1000 мА/г соответственно, что является здесь наилучшим результатом. В ходе проведенных исследований не выявлено значительных различий в характеристиках ТУ, полученного из разных видов бурых водорослей.

Ключевые слова: твердый углерод, анодный материал, натрий-ионные аккумуляторы, биомасса, водоросли.

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

Для цитирования: Опра Д.П., Железнов В.В., Скрипцова А.В., Соколов А.А., Лукиянчук И.В., Саенко Н.С., Курявый В.Г., Короченцев В.В., Синебрюхов С.Л., Гнеденков С.В. Твердый углерод из бурых водорослей как материал отрицательного электрода для натрий-ионных аккумуляторов // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2026. Т. 23, № 2. С. 143-159. doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2026.02.001.

Original article

HARD CARBON DERIVED FROM BROWN SEAWEED AS ANODE MATERIAL FOR SODIUM-ION BATTERIES**Denis P. Opra¹, Veniamin V. Zheleznov², Anna V. Skriptsova³, Alexander A. Sokolov⁴,
Irina V. Lukiyanchuk⁵, Nikita S. Saenko⁶, Valery G. Kuryavy⁷, Vladimir V. Korochentsev⁸,
Sergey L. Sinebryukhov⁹, Sergey V. Gnedenkov¹⁰**^{1, 2, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10} Institute of Chemistry, Far Eastern Branch of RAS, 100-letiya Vladivostoka pr., 159, Vladivostok, 690022, Russia³ A.V. Zhirmunsky National Scientific Center of Marine Biology, Far Eastern Branch of RAS, Palchevskogo str., 17, Vladivostok, 690041, Russia¹ dp.opra@ich.dvo.ru, <https://orcid.org/0000-0003-4337-5550>² zhvv53@mail.ru³ askriptsova@mail.ru⁴ aa.sokolov@ich.dvo.ru, <https://orcid.org/0000-0002-5063-1404>⁵ lukiyanchuk@ich.dvo.ru, <https://orcid.org/0000-0003-1680-4882>⁶ saenko@ich.dvo.ru, <https://orcid.org/0000-0002-1242-6792>⁷ kvg@ich.dvo.ru⁸ korochentsev.vv@dvfu.ru⁹ sls@ich.dvo.ru, <https://orcid.org/0000-0002-0963-0557>¹⁰ svg21@hotmail.com, <https://orcid.org/0000-0003-1576-8680>

Abstract. In this research, the possibility of using hard carbon (HC) derived from *Sargassum pallidum* and *Costaria costata* brown seaweeds as an anode material for sodium-ion batteries has been studied. It was found that carbonization of seaweed at a temperature of 810 °C is optimal for obtaining HC with the best electrochemical performance. The results of studying the effect of impurity removal on the performance of HC as an anode material are presented. The HC was purified through sequential acid leaching in HCl (to remove alkali and alkaline earth impurities), followed by hydrothermal treatment in ammonium hydrogen fluoride solution (to remove silicon dioxide). Impurity removal from HC resulted in a several-fold increase in specific capacity and an improvement in initial Coulombic efficiency. It has been shown that oxidative functionalization of HC using a mixture of concentrated nitric and hydrochloric acids in a 1:3 v/v ratio (aqua regia) positively impacts its electrochemical properties. The oxidized HC exhibited specific capacities of approximately 210 and 100 mA·h/g at current densities of 20 and 1000 mA/g respectively, representing the best performance in this study. The studies revealed no significant differences in the characteristics of hard carbon derived from different species of brown seaweed.

Keywords: hard carbon, anode material, sodium-ion battery, biomass, seaweed.

Acknowledgements. This work was supported by the Russian Science Foundation (grant №25-23-00232).

For citation: Opra D.P., Zheleznov V.V., Skriptsova A.V., Sokolov A.A., Lukiyanchuk I.V., Saenko N.S., Kuryavy V.G., Korochentsev V.V., Sinebryukhov S.L., Gnedenkov S.V. (2026). Hard carbon derived from brown seaweed as anode material for sodium-ion batteries. *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedeniya (Basic Problems of Material Science (BPMS))*, 23(2), 143-159. (In Russ.). doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2026.02.001.

Введение

Разработка способов преобразования и накопления электрической энергии является одной из важнейших задач на пути к созданию передовых технологий в различных сферах, включая мобильную электронику, автотранспорт, системы сглаживания нагрузок в электросетях, беспилотные аппараты, устройства автономного и резервного энергообеспечения и пр. В этом контексте важная роль отводится аккумуляторам, основанным на принципе электрохимической энергоконверсии. Среди существующих на сегодняшний день доминируют

литий-ионные аккумуляторы (ЛИА), выгодно отличающиеся от прочих по таким параметрам, как удельная энергия и мощность, долговечность, срок службы. Однако с учетом экономических факторов, в последнее время назрела необходимость создания новых, пост-литий-ионных систем электрохимического преобразования и накопления энергии, таких как, например, натрий-ионные аккумуляторы (НИА) [1,2].

В отличие от лития, натрий – один из наиболее распространенных на планете химических элементов [3,4]. Стоимость натрийсодержащего сырья в десятки раз ниже литиевых аналогов. Натрий-ионные аккумуляторы имеют

схожий с литий-ионными принцип работы. Существующие для выпуска ЛИА производственные мощности могут быть переориентированы на изготовление НИА при минимальных издержках. В НИА на отрицательном электроде может использоваться алюминиевый токоотвод, тогда как в ЛИА эта роль отведена более дорогостоящей и тяжелой меди [5]. В то же время, НИА имеют ряд недостатков: больший электродный потенциал ($E_{\text{Na}^+/\text{Na}^0}^0 = -2,71 \text{ В}$ относительно нормального водородного электрода против $E_{\text{Na}^+/\text{Na}^0}^0 = -3,04 \text{ В}$ у лития), что означает потери энергоемкости, большие ионный радиус (1,02 против 0,76 Å у лития) и массу иона (22,99 против 6,94 а.е.м. у лития) [6].

В качестве активной составляющей отрицательного электрода (анода) в металл-ионных аккумуляторах используются углеродные материалы: природный и искусственный (графитированный углерод) графит в ЛИА, неграфитизируемый углерод с разупорядоченной структурой, т.н. твердый углерод (ТУ), в НИА. Последний характеризуется турбостратной упаковкой нанографеноподобных слоев, которые образуют нанографитовые частицы, отделенные друг от друга микропорами. В отличие от графита в твердом углероде ионы щелочного металла не только интеркалируются в межслоевое пространство графитоподобных доменов, но и адсорбируются на их поверхности и накапливаются в микропорах [7,8]. ТУ можно получать из широкого спектра углеродсодержащих источников. Актуальным направлением является разработка получения твердого углерода из биомассы.

Одним из наиболее недооцененных и больших по объему ресурсов нашей страны является биомасса морских водорослей, которыми богаты моря российского Дальнего Востока, в особенности Охотское и Японское. Сегодня морские водоросли используются, в основном, как удобрение для сельскохозяйственных культур и корм для животных, для получения желирующих полисахаридов, изготовления бумаги и тканей, получения витаминов и микроэлементов [9–13]. Однако они могут служить сырьем и для разработки инновационных продуктов в сфере высоких технологий. К примеру, развиваются работы по созданию технологий производства биотоплива из морских водорослей [14]. А в последние годы актуальным стало ис-

пользование такого сырья с целью получения функциональных материалов для электрохимической энергетики [15,16]. Вместе с тем, среди отечественных коллективов ощущается недостаток исследований в этой области; единичные работы, на пример, [17] только подтверждают сложившуюся ситуацию.

Цель настоящего исследования состоит в разработке научных основ получения ТУ из биомассы бурых водорослей *Sargassum pallidum* и *Costaria costata*, широко распространенных в Японском море [18], для применения в качестве анодного материала НИА. В ходе выполнения работы установлены закономерности изменения состава, морфологии, текстуры и электрохимических характеристик ТУ от условий получения и химической постмодификации.

Материалы и методы

Синтез материалов

Исходным сырьем для получения образцов твердого углерода послужили бурые водоросли *Sargassum pallidum* (Саргассум бледный) порядка *Fucales* (фукусовые) и *Costaria costata* (Костария ребристая) порядка *Laminariales* (ламинариевые), собранные в марте 2024 г. в бухтах Гайдамак и Соболев залива Петра Великого Японского моря. Водоросли отмывали от загрязнений пресной водой и высушивали при температуре 30–60 °С в течение 10–12 ч. Сухие водоросли измельчали, просеивали через сито с размером отверстий 0,5 мм и сушили на воздухе при 120 °С в течение 2 ч. Перед карбонизацией проводили предварительную термическую обработку в аргоновой среде при ступенчатом нагреве до 220, 280 и 360 °С со скоростью 5 °С/мин с выдержкой при каждой обозначенной температуре 30 мин. Карбонизацию выполняли в атмосфере аргона при температуре 810, 1050 или 1300 °С в течение 30 мин. Здесь и далее полученные образцы ТУ обозначены как sp-t (*Sargassum pallidum*) и cc-t (*Costaria costata*), где t – температура карбонизации.

Очистку ТУ от примесей проводили в два этапа. На первом этапе для удаления примесей металлов ТУ (1 г) обрабатывали 3 М раствором соляной кислоты (100 мл) марки ос.ч. при нагревании с обратным холодильником на водяной бане при 75 °С в течение 3 ч. По окончании процесса материал отфильтровывали, про-

мывали деионизированной водой и сушили на воздухе при температуре 120 °С в течение 10–12 ч. Образцы ТУ, полученные таким способом, маркированы как *sp-t-K* и *ss-t-K*. На втором этапе с целью удаления примеси диоксида кремния проводили обработку гидрофторидом аммония (NH_4HF_2) в гидротермальных условиях. Для этого 1,5 г образца смешивали с 75 мл водного раствора (0,3 моль/л) NH_4HF_2 . Смесь помещали в автоклав с фторопластовым вкладышем объемом 100 мл, который герметизировали и выдерживали при температуре 180 °С в течение 18 ч. По завершении процесса материал отфильтровывали, промывали обильным количеством деионизированной воды и высушивали при 120 °С в течение 2 ч. Полученным образцам ТУ присвоены обозначения *sp-t-KГ* и *ss-t-KГ*.

Окислительную функционализацию (создание на поверхности химически активных кислородсодержащих групп) проводили путем обработки ТУ в царской водке (смесь концентрированных азотной и соляной кислот в соотношении 1:3 по объему). Навеску массой 0,5 г неочищенного твердого углерода, полученного из водорослей *Sargassum pallidum* и *Costaria costata* при температуре карбонизации 810 °С, заливали 100 мл царской водки и нагревали до 75 °С в колбе с обратным холодильником с выдержкой при этой температуре в течение 3 ч. После охлаждения до комнатной температуры, продукт отмывали деионизированной водой до отсутствия ионов Cl^- (контроль по реакции с AgNO_3), отфильтровывали и сушили на воздухе при температуре 100 °С. Окисленные таким способом образцы ТУ обозначены как *sp-810-O* и *ss-810-O*.

Характеризация

Фазовый состав образцов ТУ изучали методом рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре Stoe Stadi P (Германия): CuK_α -излучение, диапазон 2θ углов 10–80°, шаг 0,01°, время накопления 1 с. Идентификацию фаз проводили с использованием картотеки ICDD PDF-2 (2006 г.) в DIFFRAC.EVA от “Bruker” (Германия). Для определения параметров микроструктуры ТУ выполняли анализ экспериментальных дифрактограмм путем их аппроксимации набором компонент лоренцевой формы и функции представленной полиномом четвертой степени от $1/2\theta$, которая учитывает вклад фонового рассеяния (в частности вклады

малоуглового рассеяния, рассеяния на неупорядоченных атомах, рассеяния молекулами воздуха) [19]. Межплоскостное расстояние и размеры упорядоченных областей в образцах ТУ определяли соответственно с использованием уравнений Брэгга и выражения Шеррера по параметрам соответствующих компонент в аппроксимациях [20].

Морфологию поверхности и элементный состав материалов исследовали соответственно с помощью методов сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС) на микроскопах S5500 и TM3000 фирмы “Hitachi” (Япония) с приставками для ЭДС анализа.

Текстурные характеристики образцов ТУ изучали методом низкотемпературной адсорбции–десорбции азота из азотно-гелиевой смеси на приборе Сорбтометр-М производства “Каталкон” (Россия). Температура адсорбции составляла –195,6 °С (77,55 К), а температура десорбции – –50 °С (223,15 К). Перед исследованием образцы ТУ обрабатывали при температуре 100 °С в течение 30 мин в потоке азота для удаления адсорбированных молекул H_2O и O_2 . Удельную поверхность определяли многоточечным методом Брунауэра–Эммета–Тейлора (БЭТ) в интервале относительных давлений $p/p_0 < 0,3$. Для определения объема микропор использовали метод Дубинина–Радушкевича с учетом теории объемного заполнения микропор (ТОЗМ) и подход Киселева. В случае метода ТОЗМ выбирали участок кривой с $p/p_0 < 0,4$, для которого коэффициент корреляции R^2 был наибольшим. Оценку по Киселеву проводили с использованием в качестве эталона графитизированной сажи (carbon black) в области изотермы, ограниченной диапазоном $p/p_0 = 0,2–0,4$.

Химический состав поверхности изучали методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) с помощью станции SPECS (“SPECS”, Германия) с энергоанализатором Phoibos-150 с источником монохроматизированного Al K_α -излучения ($h\nu = 1486,6$ эВ). Энергетическое положение РФЭС-пиков калибровали по пику C 1s с энергией связи 284,9 эВ.

Электрохимические исследования

Рабочие электроды из образцов ТУ готовили по намазной технологии. Для этого сначала синтезированные материалы измельчали в планетарной мельнице Pulverisette 7 premium line

(“Fritch”, Германия) при скорости 300 об/мин в течение 15 мин. Электродную массу готовили из 78 мас.% ТУ, 12 мас.% сажи марки Super P (> 99 %; “Thermo Scientific Chemicals”, США) и 10 мас.% поливинилиденфторида (в виде добавки Tuball Bat NMP 0,4% от “OCSiAl”, Россия) в *N*-метилпирролидоне. В некоторых случаях (как указано ниже) долю электропроводной добавки довели до 22 мас.%. Массу наносили слоем заданной толщины на токо-съемную подложку из медной фольги с углеродным покрытием с помощью устройства AFA-III (“MTI Corporation”, США) и сушили при температуре 60 °С. Для уплотнения электродного слоя и улучшения его адгезии к токо-съемнику производили подпрессовку с применением пресс-станка горячей прокатки GN-MR-100 (“Gelon”, Китай). Electroды диаметром 15 мм вырубали с помощью инструмента GN-CP20 (“Gelon”, Китай) и подвергали термообработке в вакууме при температуре 110 °С в течение 10–12 ч.

Ячейки собирали в рабочей камере перчаточного бокса VBOX Pro (“Vilitek”, Россия) с контролируемой (O_2 , $H_2O < 2 \text{ млн}^{-1}$) атмосферой аргона с использованием корпусов «монетного» типа форм-фактора CR2032. Противозлектродом и электродом сравнения служил диск металлического натрия. В качестве сепаратора применяли стекловолоконную мембрану Whatman класса GF/D, а в качестве электролита – 1 М раствор $NaClO_4$ в пропиленкарбонате с добавкой 2 вес.% фторэтиленкарбоната.

Электрохимические исследования проводили при комнатной температуре в диапазоне потенциалов 0,01–2,5 В отн. Na/Na^+ с использованием систем Analytical Celltest System (“Solartron”, Великобритания) и P-20X8 (“Элинс”, Россия). Зарядно-разрядные испытания выполняли в гальваностатическом режиме при различных плотностях тока от 20 до 2000 мА/г. Циклическую вольтамперометрию (ЦВА) проводили при скоростях развертки потенциала 0,1, 0,2, 0,4, 0,6, 0,8, 1,0, 1,2, 1,5 и 2,0 мВ/с.

Результаты и обсуждение

Влияние условий карбонизации и очистки от примесей на свойства получаемого из водорослей твердого углерода

На рисунке 1 представлены данные рентгенодифракционного исследования образцов ТУ, полученных из обоих видов водорослей при разных температурах карбонизации (810, 1050 и 1300 °С), до и после химической очистки. Из результатов следует, что неочищенные материалы содержат в своем составе такие примеси как KCl , $NaCl$, MgO , CaS и SiO_2 . Солянокислотная обработка приводит к снижению содержания примесей щелочных и щелочноземельных металлов, что отражается в резком уменьшении интенсивности соответствующих дифракционных рефлексов. На дифрактограммах таких материалов проявляются размытые и слабоинтенсивные пики при ~ 24 и 43° , относящиеся к кристаллографическим плоскостям (002) и (101) в разупорядоченных углеродных структурах. Последующая гидротермальная обработка образцов ТУ (sp-810 КГ и cc-810 КГ) в среде NH_4HF_2 сопровождается исчезновением дифракционных рефлексов, относящихся к SiO_2 . Пики (002) и (101), соответствующие твердому углероду, при этом, не претерпевают изменений. Для выяснения влияния температуры пиролиза на микроструктуру получаемого ТУ проводили аппроксимацию дифрактограмм образцов cc-810-К, cc-1050-К и cc-1300-К набором лоренцианов. Основные результаты этого анализа и рассчитанные средние значения структурных параметров образцов представлены в таблице 1. Как следует из этих данных, увеличение температуры карбонизации приводит к уменьшению межплоскостного расстояния, увеличению степени графитизации и росту латеральных размеров упорядоченных слоев. Наибольшие среднее межплоскостное расстояние, средняя толщина упорядоченных блоков, среднее число слоев в них, а также наименьшие средний латеральный размер углеродных слоев наблюдаются в образце ТУ, полученном при наименьшей из рассматриваемых температуре (810 °С).

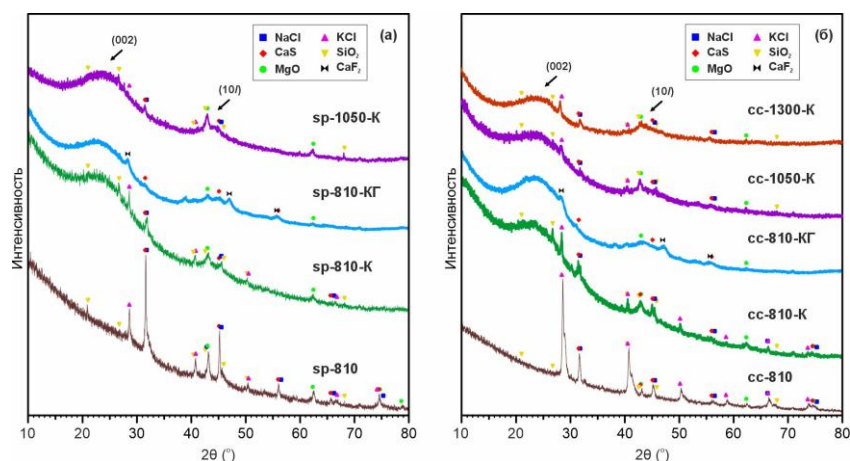


Рисунок 1. Диффрактограммы материалов, полученных пиролизом бурых водорослей *Sargassum pallidum* (а) и *Costaria costata* (б) при различной температуре, до и после химической очистки

Figure 1. XRD patterns of the materials derived by pyrolysis of *Sargassum pallidum* (a) and *Costaria costata* (б) brown seaweeds at different temperatures, before and after chemical purification

Таблица 1. Параметры лоренцианов в аппроксимациях диффрактограмм и вычисленные по ним значения структурных параметров образцов ТУ, полученных путем пиролиза водорослей *Costaria costata* при различной температуре, после соляно-кислотной очистки

Table 1. Lorentzian parameters in approximations of XRD patterns and calculated structural parameters of HC samples obtained by pyrolysis of *Costaria costata* seaweed at different temperatures after hydrochloric acid purification

Параметр	сс-810-К	сс-1050-К	сс-1300-К
Угловое положение максимума отражения (002) (°)	22,60	23,60	24,10
Угловое положение максимума отражения (10l) (°)	44,10	44,40	43,90
Ширина отражения (002) (°)	8,50	12,00	9,75
Ширина отражения (10l) (°)	8,82	7,97	6,79
Среднее межплоскостное расстояние для плоскостей (002) (Å)	3,931	3,766	3,689
Средняя толщина упорядоченных блоков (нм)	0,916	0,648	0,797
Средние латеральные размеры упорядоченных слоев (нм)	1,707	1,887	2,218
Среднее число слоев в упорядоченных блоках	3,33	2,72	3,16

Результаты изучения методом ЭДС элементного состава образцов ТУ, полученных из водорослей *Sargassum pallidum* и *Costaria costata* при 810 °С, до и после химической очистки, приведен в таблице 2. Для образцов сс-810, сс-810-К и сс-810-КГ на рисунке 2 показаны спектры ЭДС. Из этих данных следует, что неочищенные материалы (sp-810 и сс-810) включают соответственно 72,86 и 57,5 ат.% углерода. Кроме этого, в их состав входят кислород, фосфор, сера, хлор, натрий, магний, калий, кальций и кремний. Очистка ведет к увеличению массовой доли углерода и уменьшению содержания других элементов. В частности, в

результате обработки ТУ соляной кислотой (sp-810-К и сс-810-К) удается многократно снизить содержание Na, K и в несколько раз уменьшить концентрацию Mg, Ca, Si. Содержание углерода возрастает до 83,93 и 92,68 ат.% соответственно. Последующая обработка гидрофторидом аммония в гидротермальных условиях ведет к почти полному удалению кремния (sp-810-КГ и сс-810-КГ). Но после такой очистки в образцах обнаруживается фтор. Содержание углерода в материалах sp-810-КГ и сс-810-КГ равно 89,86 и 95,63 ат.%. Полученные методом ЭДС результаты в полной мере согласуются с

данными рентгенодифракционных исследований.

Таблица 2. Элементный состав (по данным ЭДС) материалов, полученных путем пиролиза водорослей *Sargassum pallidum* и *Costaria costata* при температуре 810 °С, до и после химической очистки или окислительной функционализации

Table 2. Elemental composition (according to EDX data) of the materials obtained by pyrolysis of *Sargassum pallidum* and *Costaria costata* seaweeds at a temperature of 810 °С, before and after chemical purification or oxidative functionalization

Образец	Содержание (ат.%)										
	C	O	P	S	Cl	Na	Mg	K	Ca	Si	F
sp-810	72,86	21,21	0,04	0,20	1,51	1,47	0,41	1,59	0,41	0,30	–
sp-810-K	90,62	7,57	0,04	0,39	0,50	0,30	0,14	0,08	0,30	0,06	–
sp-810-KГ	91,23	6,18	0,04	0,75	0,06	–	0,17	0,07	0,22	–	1,28
cc-810	57,50	25,83	0,16	0,13	5,26	5,62	0,90	3,38	0,70	0,52	–
cc-810-K	92,68	4,49	0,19	0,48	1,04	0,07	0,46	0,03	0,41	0,15	–
cc-810-KГ	95,63	1,72	0,22	0,76	–	–	0,15	0,05	0,33	0,02	1,12
cc-810-O	87,92	10,07	0,10	0,14	1,56	–	0,09	–	–	0,12	–
sp-810-O	87,46	11,25	0,04	0,17	0,74	0,02	0,17	–	0,13	0,03	–

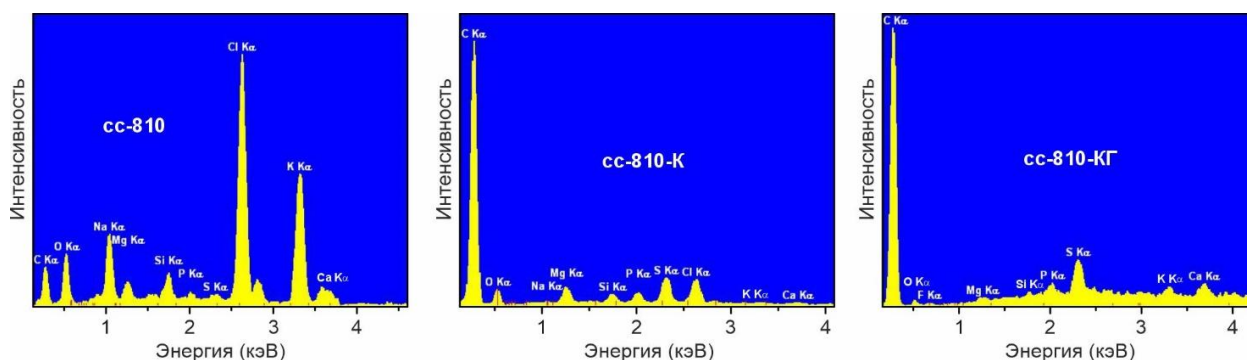


Рисунок 2. ЭДС-спектры образцов ТУ, полученных при 810 °С из водорослей *Costaria costata*, до и после химической очистки

Figure 2. EDX spectra of the HC samples obtained at 810 °С from *Costaria costata* seaweed, before and after chemical purification

На рисунке 3 приведены электронные микрофотографии образцов ТУ, полученных из водорослей *Costaria costata* при температуре 810 °С, до и после очистки. Неочищенный ТУ (cc-810) – волокнистый материал (рисунки 3а и 3б), содержащий на поверхности частицы округлой формы диаметром в несколько микрометров. Химическая очистка ТУ ведет к изменению морфологии. Так, в результате соляно-

кислотной обработки (рисунки 3в и 3г) на поверхности ТУ образуются полости размером от нано- до микрометров, происходит удаление округлых микрочастиц, формируется ячеистая структура (cc-810-K). Гидротермальная обработка (рисунки 3д и 3е) сопровождается частичным разрушением стенок ячеистых образований и приводит к образованию пор (cc-810-KГ).

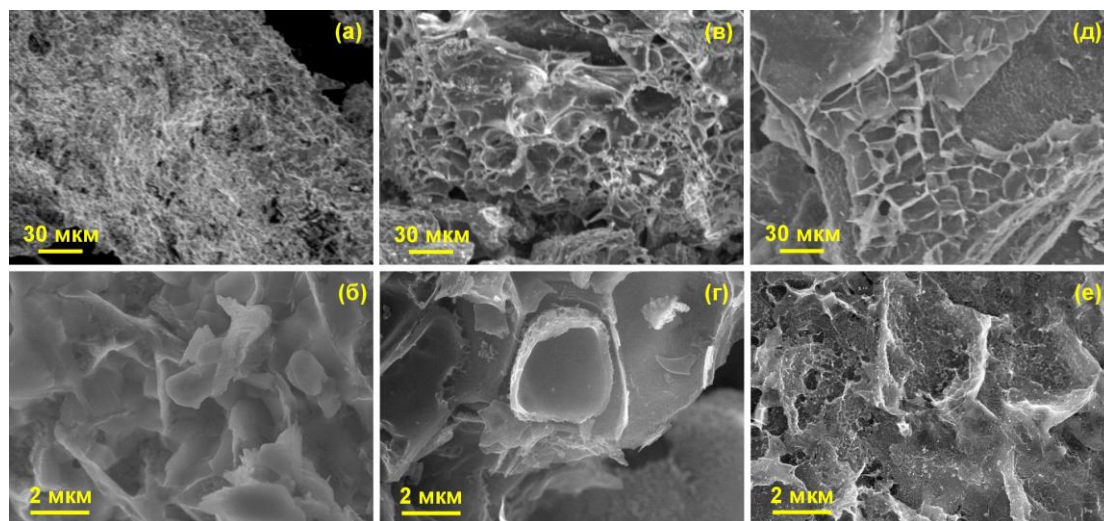


Рисунок 3. СЭМ-изображения поверхности образцов cc-810 (а, б), cc-810-K (в, г) и cc-810-KГ (д, е) при различном увеличении

Figure 3. SEM images of the cc-810 (а, б), cc-810-K (в, г), and cc-810-KГ (д, е) samples at different magnifications

Изучение влияния очистки на текстуру ТУ проводили методом низкотемпературной адсорбции–десорбции N_2 . В таблице 3 приведены значения текстурных параметров образцов ТУ, полученных из водорослей *Costaria costata* при 810 °С, до и после химической обработки. Как следует из этих данных, неочищенный ТУ (cc-810) характеризуется неразвитой поверхностью и отсутствием микропористости. Очистка с HCl (cc-810-K) сопровождается удалением примесей, что приводит к освобождению порового

пространства. Удельная площадь поверхности по БЭТ увеличивается до 340 м²/г (примерно в 28 раз), объем микропор по ТОЗМ достигает 0,173 см³/г. Применение гидротермальной обработки в среде NH_4HF_2 обеспечивает дальнейший рост текстурных характеристик твердого углерода (cc-810-KГ): удельная площадь поверхности и объем порового пространства увеличиваются в 1,5 и 1,4 раза соответственно по сравнению с материалом cc-810-K.

Таблица 3. Текстурные характеристики образцов ТУ из водорослей *Costaria costata*

Table 3. Textural characteristics of the HC samples obtained from *Costaria costata* seaweed

Параметр	Образец			
	cc-810	cc-810-K	cc-810-KГ	cc-810-O
Площадь поверхности по многоточечному методу БЭТ (м ² /г)	12	340	523	440
Удельный объем микропор по методу ТОЗМ (см ³ /г)	0,006	0,173	0,247	0,227
Удельный объем микропор по Кисилеву (см ³ /г)	0,004	0,158	0,214	0,218

Электрохимические характеристики полученных из водорослей образцов ТУ исследовали в натриевых полужелатках. Рисунок 4а демонстрирует зарядно-разрядные кривые первого цикла, зарегистрированные при плотности тока 20 мА/г, для материалов, полученных из водорослей *Sargassum pallidum* при 810 °С, до и после химической очистки. На рисунке 4б по-

казаны зависимости зарядной и разрядной емкостей от номера цикла при различных плотностях тока для исследуемых образцов ТУ. В таблице 4 приведены численные показатели обратимой емкости этих материалов при 20, 40, 100, 200, 400, 1000 мА/г и начальной кулоновской эффективности, характеризующей необратимые потери емкости на первом цикле.

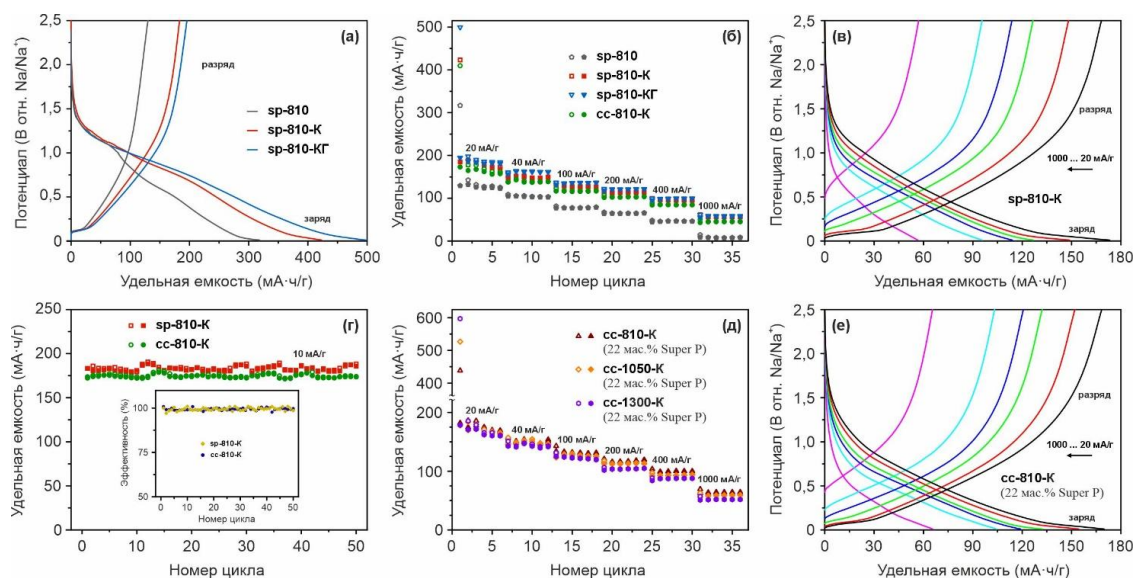


Рисунок 4. Начальные зарядно-разрядные кривые при 20 мА/г (а) и результаты исследований при разных токовых нагрузках (б) полученных пиролизом бурых водорослей при 810 °С образцов ТУ, до и после очистки. Зарядно-разрядные профили при различных плотностях тока электрода из sp-810-K (в).

Циклическая работоспособность электродов из sp-810-K и cc-810-K при плотности тока 10 мА/г (г); на вставке даны соответствующие значения кулоновской эффективности. Влияние температуры карбонизации на удельную емкость ТУ при различных плотностях тока заряда-разряда (д). Зарядно-разрядные профили при различных плотностях тока электрода из sp-810-K с 22 мас.% сажи Super P (е).

Figure 4. Initial charge-discharge curves at 20 mA/g (a) and rate capability performance (б) of the HC samples obtained by pyrolysis of brown seaweeds at 810 °C, before and after purification. Charge-discharge profiles at different current densities of the sp-810-K electrode (в). Cycling performance of the sp-810-K and ss-810-K electrodes at 10 mA/g (г) with the corresponding Coulomb efficiency values (insert). Influence of carbonization temperature on the specific capacity of HC at various current densities (д). Charge-discharge profiles of the sp-810-K electrode containing 22 wt.% Super P carbon black at different current densities (е).

Таблица 4. Электрохимические показатели образцов ТУ, полученных из водорослей *Sargassum pallidum* и *Costaria costata*

Table 4. Electrochemical parameters of the HC samples derived from *Sargassum pallidum* and *Costaria costata* seaweeds

Электрод	Удельная обратимая (разрядная) емкость (мА·ч/г)							Начальная кулоновская эффективность (%)
	20 мА/г, 1 цикл	20 мА/г, 6 цикл	40 мА/г, 12 цикл	100 мА/г, 18 цикл	200 мА/г, 24 цикл	400 мА/г, 30 цикл	1000 мА/г, 36 цикл	
sp-810	129,4	122,7	102,7	79,0	65,7	46,3	8,4	40,9
sp-810-K	184,9	167,7	149,3	126,4	113,8	95,4	56,6	43,7
sp-810-KГ	195,0	180,9	161,2	136,2	121,3	99,6	58,0	40,1
cc-810-K	173,0	157,5	139,0	116,8	103,6	84,5	45,2	42,2
cc-810-K(22 мас.% Super P)	182,0	168,5	150,8	131,3	119,3	99,9	64,2	41,6
cc-1050-K (22 мас.% Super P)	177,9	163,8	145,0	124,9	113,1	94,3	59,3	33,8
cc-1300-K (22 мас.% Super P)	178,4	160,0	141,6	119,4	104,7	87,7	51,9	29,9
sp-810-O	226,8	210,1	191,4	168,9	156,4	138,2	99,5	38,3

Из этих данных следует, что в результате очистки ТУ с использованием HCl (sp-810-K и cc-810-K) фиксируется ощутимое повышение удельных емкостных характеристик во всем ис-

следуемом диапазоне токовых нагрузок. Необратимые потери емкости на первом цикле в ходе такой обработки уменьшаются. Последующая обработка гидрофторидом аммония в гидротермальных условиях также способствует увеличению удельной емкости (sp-810-КГ). Однако этот прирост небольшой. Кроме того, эта процедура ведет к уменьшению начальной кулоновской эффективности, что может быть связано с увеличением развитости поверхности материала (таблица 3). Учитывая эти факторы и принимая в расчет энергозатратность методики можно сделать вывод, что доочистка водорослей от кремния не является необходимой. В целом, как следует из результатов измерений (рисунок 4б), нет существенной разницы в показателях ТУ, полученного из бурых водорослей *Sargassum pallidum* и *Costaria costata*.

Рисунок 4в показывает зарядно-разрядные кривые для материала sp-810-К, зарегистрированные в ходе испытаний при разных токовых нагрузках. Кривые содержат несколько участков, которые согласно литературе [21,22], отвечают различным механизмам накопления ионов Na^+ в твердом углероде. В области высоких потенциалов преобладает сорбция натрия на дефектах поверхности графеноподобных слоев. При средних потенциалах преимущественно имеет место накопление натрия в микропорах. В интервале потенциалов менее 200 мВ происходит, в основном, интеркаляция ионов Na^+ в межслоевое пространство графитоподобных доменов. Важно подчеркнуть, что указанные процессы не ограничиваются конкретными диапазонами потенциалов и протекают параллельно, конкурируя между собой.

Образцы ТУ, очищенные с помощью HCl, после экспериментов при больших токовых нагрузках были подвергнуты циклированию при 10 мА/г (рисунок 4г). Из полученных данных следует, что испытываемые материалы демонстрируют хорошую стабильность при циклировании. За 50 зарядно-разрядных циклов в таком режиме сколь-нибудь значимой деградации емкости для электродов из sp-810-К и ss-810-К не наблюдается. Обратимая емкость на 50 цикле для этих материалов соответственно равна 185,7 и 173,5 мА·ч/г.

К факторам, оказывающим влияние на электрохимические показатели твердого углерода, особенно при больших токовых нагрузках, относится электронная проводимость. Рисунок 4д демонстрирует данные исследований

электрода из образца ss-810-К с повышенным содержанием сажи Super P (22 мас.%). Анализ этих результатов показывает увеличение удельной емкости за счет такой манипуляции до 150,8, 131,3, 119,3, 99,9 и 64,2 мА·ч/г при плотностях тока соответственно 40, 100, 200, 400 и 1000 мА/г. Кроме этого, фиксируется снижение уровня поляризации электрода с ростом токовой нагрузки (рисунки 4в и 4е).

Варьирование температуры карбонизации, как известно, сказывается на электрохимических свойствах твердого углерода, поскольку позволяет оптимизировать его микроструктуру, управлять удельной поверхностью. На рисунке 4д и в таблице 4 приведены результаты тестирования электродов с 22 мас.% сажи Super P из образцов ТУ, полученных пиролизом водорослей *Costaria costata* при 1050 и 1300 °С. Повышение температуры карбонизации в исследуемом диапазоне отрицательно влияет на емкостные показатели ТУ. Достигнутые на таких электродах значения обратимой емкости ниже, чем у электрода из образца ss-810-К с аналогичным содержанием электропроводной добавки. Наблюдается взаимосвязь между этими данными и результатами рентгенодифракционных исследований, показывающая, что полученный при 810 °С твердый углерод обладает наиболее подходящими для внедрения натрия параметрами микроструктуры. Помимо этого, как следует из анализа данных, приведенных в таблице 4, с увеличением температуры карбонизации возрастают и необратимые потери емкости на первом цикле. Это может быть связано с особенностями морфологии и текстуры материалов. Таким образом, из исследуемых температур пиролиза водорослей оптимальной для получения анодного материала для НИА является 810 °С.

Окислительная функционализация твердого углерода с целью улучшения его электрохимических свойств для НИА

Одним из способов улучшения свойств углеродных анодных материалов является модификация их поверхности различными функциональными группами. Так в работах [23,24] показано, что ионы Na^+ способны обратимо взаимодействовать с кислородсодержащими группами, находящимися на поверхности окисленного твердого углерода, способствуя увеличению его электрохимической емкости. В этом отношении, как отмечается в литературе, важ-

ную роль играют карбонильные и карбоксильные группы. В качестве окислителей обычно используются азотная кислота, перекись водорода, перманганаты [25,26]. В данной работе в качестве окислительной среды использовали царскую водку.

Дифрактограммы материалов, полученных из водорослей *Sargassum pallidum* и *Costaria costata* при 810 °C и окисленных царской водкой (sp-810-O и cc-810-O), представленные на рисунке 5а, содержат характерные для твердого углерода уширенные рентгеновские максимумы (002) и (10l). Кроме того, как и после очистки в HCl и гидротермальным методом в среде

NH_4HF_2 , на дифрактограммах обработанных в царской водке образцов различаются слабоинтенсивные дифракционные пики от SiO_2 и MgO. Результаты исследования элементного состава окисленных ТУ методом ЭДС приведены на рисунках 5б, 5в и в таблице 2. Согласно этим данным, содержание кислорода на поверхности ТУ, обработанного царской водкой, выше, чем при соляно-кислотной обработке: атомное отношение O/C для образцов sp-810-K и sp-810-O составляет ~0,08 и 0,13 соответственно. В случае образцов cc-810-K и cc-810-O атомное отношение O/C равно 0,05 и 0,11.

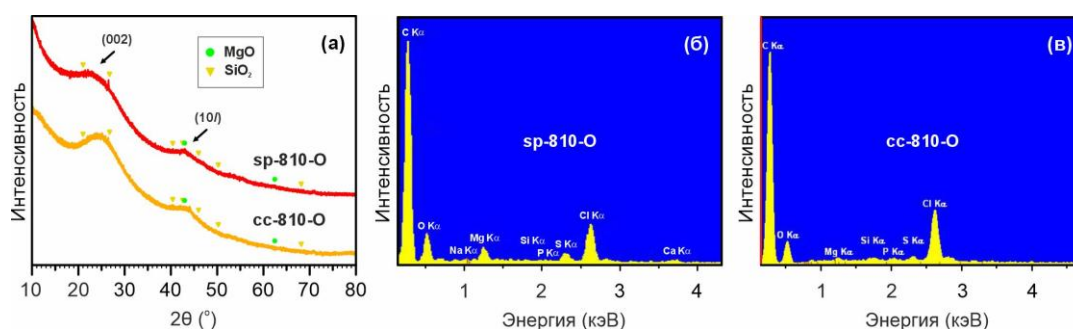


Рисунок 5. Дифрактограммы (а) и ЭДС-спектры (б, в) образцов ТУ, полученных пиролизом водорослей *Sargassum pallidum* и *Costaria costata* при 810 °C и обработанных в царской водке

Figure 5. XRD patterns (a) and EDX spectra (б, в) of the HC samples obtained by pyrolysis of *Sargassum pallidum* and *Costaria costata* seaweeds at 810 °C and treated in aqua regia

На рисунках 6а и 6б показаны РФЭС-спектры 1s-электронов кислорода в образцах ТУ, обработанных в HCl (sp-810-K) и царской водке (sp-810-O) соответственно. Разложение показывает, что кислород на поверхности ТУ в обоих случаях содержится в составе кислородсодержащих групп трех типов: пики с энергией связи около 531,5 и 533 эВ отвечают кислороду в составе двойных (C=O) и одинарных (C–O) углерод-кислородных химических связей, компонента с энергетическим положением вблизи 536 эВ относится к адсорбированной воде [25,27]. По данным РФЭС суммарное содержание кислорода на поверхности ТУ, обработанного соляной кислотой, равно 10,0 ат.% (атомное отношение O/C равно 0,12). После обработки в царской водке общее содержание кислорода на поверхности ТУ выше – 13,3 ат.% (атомное отношение O/C равно 0,16). РФЭС спектры C 1s для образцов sp-810-K и sp-810-O приведены на рисунках 6в и 6г. Детальный анализ показывает, что спектры 1s-электронов углерода аппроксимируются четырьмя компонен-

тами. Интенсивный пик при 284,9 эВ соответствует C=C, C–C и C–H связям. Компоненты с энергией связи около 286 и 288 эВ отвечают углероду в составе C–O и C=O групп [28]. Наиболее высокоэнергетическое состояние спектров C 1s связано с присутствием на поверхности образцов CO_3^{2-} групп [28]. Из анализа данных следует, что для материала, обработанного в царской водке, количество углерод-кислородных групп на поверхности выше, а вклад от бескислородных форм углерода ниже, чем для обработанного в соляной кислоте ТУ. Полученные результаты означают, что обработка в царской водке приводит к модификации поверхности ТУ функциональными кислородсодержащими группами.

Рисунок 7а демонстрирует результаты циклирования натриевой полуячейки с электродом на основе ТУ, полученного из водорослей *Sargassum pallidum* при 810 °C, после обработки в царской водке (sp-810-O). На первом цикле при плотности тока 20 мА/г разрядная емкость

этого материала оказалась равна 226,8 мА·ч/г, что является лучшим результатом среди изучаемых в данной работе образцов ТУ. Начальная кулоновская эффективность окисленного ТУ составила 38,3%. Сопоставление результатов для sp-810-К, sp-810-КГ и sp-810-О показывает, что в случае окисленного ТУ необратимая емкость на первом цикле не зависит исключительно от удельной площади поверхности (таблица 3). Вероятно, часть поверхностных центров образца sp-810-О взаимодействуют с натрием необратимо, внося свой вклад. На рисунке 7б представлены зарядно-разрядные профили для первых 6 циклов, записанные для электрода sp-810-О при 20 мА/г. Из анализа данных следует, что начальная зарядная кривая отличается по форме от последующих. Это связано с протеканием побочных процессов на электроде на первом катодном полуцикле, связанных с образованием слоя SEI (от англ. solid electrolyte interphase).

Увеличение плотности тока (рисунок 7а) ожидаемо сопровождается снижением удельной емкости sp-810-О. Зарегистрированные в ходе этих экспериментов значения обратимой емкости окисленного ТУ приведены в таблице 4. Из этих данных следует, что и при токовых нагрузках 40–1000 мА/г материал sp-810-О сохраняет свое первенство. Таким образом, окислительная функционализация получаемого из морских водорослей ТУ царской водкой явля-

ется эффективным способом увеличения его удельной емкости, обеспечивая ее прирост примерно в два раза при низких и средних плотностях тока и более чем в десять раз при высоких токовых нагрузках (для ТУ после соляно-кислотной очистки соответствующий прирост емкости составил около 1,5 и 6 раз). Работоспособность окисленного ТУ в условиях больших токовых нагрузок была дополнительно изучена при плотности тока 2000 мА/г (рисунок 7а). Материал продемонстрировал способность стабильно работать и в этом режиме с обратимой емкостью 65,0 мА·ч/г.

Последующие циклические испытания электрода из окисленного ТУ (рисунок 7а) показали, что материал имеет емкость 134,3 мА·ч/г и кулоновскую эффективность более 99% на 100 цикле заряда–разряда при токовой нагрузке 400 мА/г.

Зарядно-разрядные профили электрода из sp-810-О, полученные при разных плотностях тока представлены на рисунке 7в. Сравнение с электродом из образца sp-810-К (рисунок 4в), показывает различия во внешнем виде зависимостей. В частности, профили окисленного ТУ характеризуются меньшей различимостью участков, отвечающих разным стадиям электрохимического процесса взаимодействия натрия с твердым углеродом. Это означает, что механизм накопления натрия в sp-810-К и sp-810-О неодинаков.

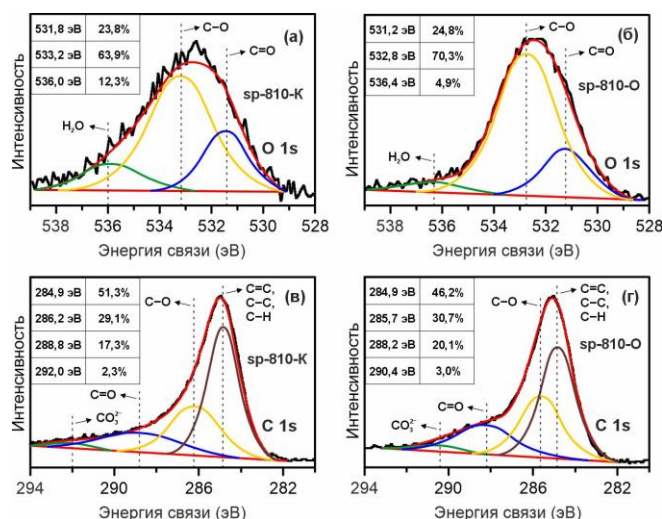


Рисунок 6. РФЭС спектры высокого разрешения O 1s (а, б) и C 1s (в, г) для образцов ТУ после обработки в соляной кислоте (sp-810-К) и в царской водке (sp-810-О)

Рисунок 6. XPS high-resolution spectra of O 1s (а, б) and C 1s (в, г) for the HC samples after treatment in hydrochloric acid (sp-810-К) and in aqua regia (sp-810-О)

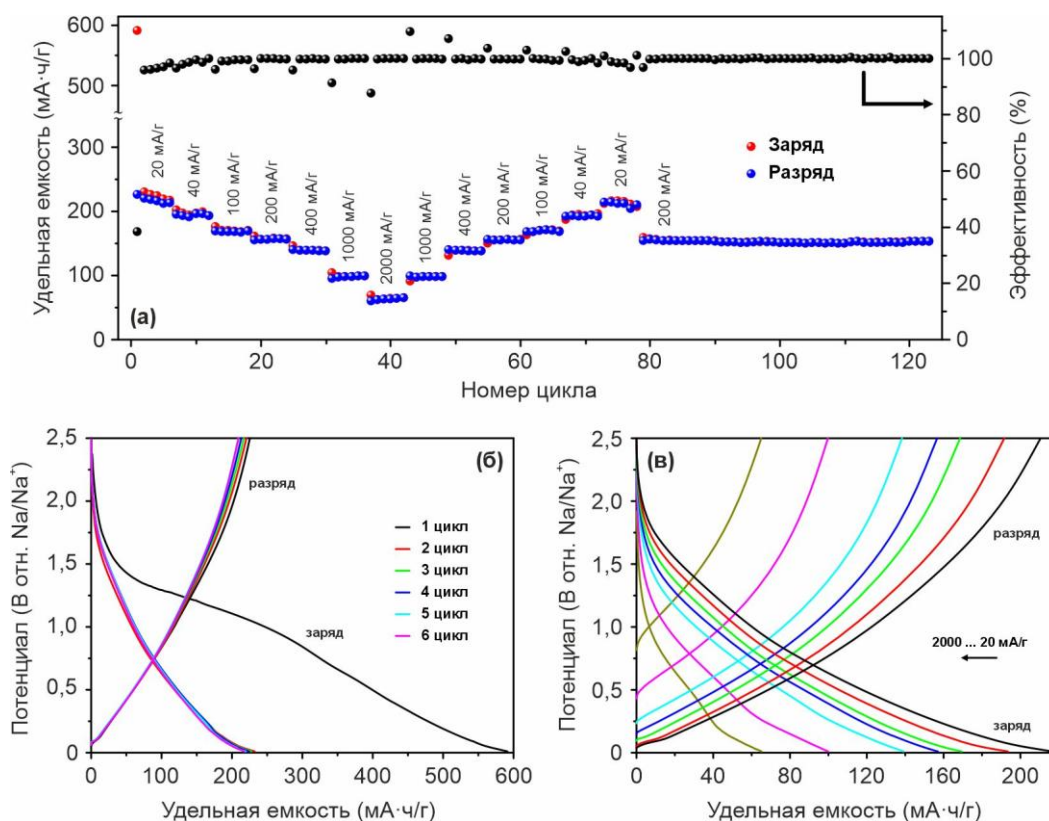


Рисунок 7. Зависимость удельной емкости и кулоновской эффективности от токовой нагрузки и цикла (а), зарядно-разрядные профили первых 6 циклов при 20 мА/г (б) и при разных плотностях тока (в) для электрода на основе образца sp-810-О

Figure 7. Dependence of specific capacity and Coulombic efficiency on the current load and cycle (а), charge-discharge profiles of the first 6 cycles at 20 mA/g (б) and at different current densities (в) of the sp-810-О electrode

Рисунки 8а и 8б показывают ЦВА-кривые для электродов из обработанного в соляной кислоте и в царской водке ТУ, зарегистрированные при разных скоростях развертки потенциала от 0,1 до 2,0 мВ/с. В обоих случаях, в целом, форма кривых не изменяется с ростом скорости развертки, а повышение интенсивностей пиков тока сопровождается увеличением площади под ЦВА-кривой. Несмотря на общее сходство внешнего вида ЦВА-кривых образцов sp-810-К и sp-810-О, между ними наблюдаются определенные различия. На рисунке 8в представлены графики зависимости максимума тока (i_p) анодного пика (анализ катодной области выполнить затруднительно из-за наложения откликов от разных стадий) от скорости развертки потенциала (v) в логарифмическом масштабе

для материалов sp-810-К и sp-810-О. Оценка по наклону этих зависимостей значений показателя степени характеризует, с учетом уравнений $i_p = a \cdot v^b$ и $\lg i = b \lg v + \lg a$, природу тока, обусловленного электрохимическим процессом. Как известно, если $b = 1$, процесс контролируется поверхностными явлениями (псевдоемкость, емкость двойного электрического слоя). Когда же $b = 0,5$, ток имеет диффузионную природу. Значения b для sp-810-К и sp-810-О определены как 0,76 и 0,88 соответственно. Следовательно, в обоих случаях можно сделать вывод о смешанной природе тока. В то же время, для окисленного царской водкой ТУ процесс электрохимического накопления натрия протекает с большим вкладом поверхностно-контролируемой компоненты.

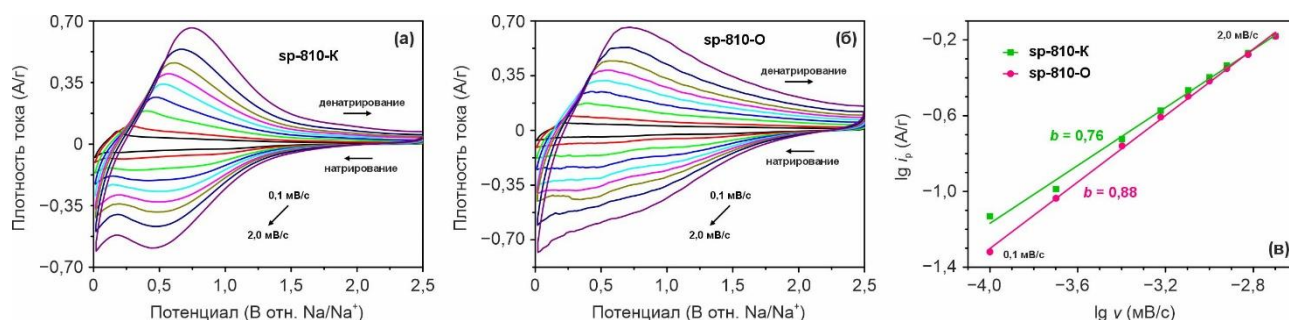


Рисунок 8. ЦВА-кривые при скоростях развертки потенциала от 0,1 до 2,0 мВ/с для электродов на основе sp-810-K (а) и sp-810-O (б). Соответствующие графики зависимости между десятичным логарифмом максимума тока (анодный процесс) и десятичным логарифмом скорости развертки потенциала (в)

Figure 8. CV curves registered at different potential scan rates for the sp-810-K (а) and sp-810-O (б) electrodes. Corresponding logarithmic plots of anodic peak current versus scan rate (в)

Выводы

Предложена методика получения твердого углерода из бурых водорослей *Sargassum pallidum* и *Costaria costata* для применения в качестве анодного материала для натрий-ионных аккумуляторов. Исследовано влияние температуры карбонизации водорослевого сырья на характеристики получаемого твердого углерода. Установлено, что предпочтительной является температура 810 °С. Для улучшения характеристик материала разработан метод очистки от примесей, путем соляно-кислотной и гидротермальной в среде NH_4HF_2 обработки. В ходе этих экспериментов выяснено влияние каждого из этапов обработки на состав, морфологические и текстурные характеристики материала. Полученные данные демонстрируют важность стадии кислотной очистки ТУ перед применением в его в качестве анодного материала, позволяющей многократно снизить содержание соединений щелочных и щелочноземельных металлов. Такой подход обеспечивает увеличение в несколько раз удельной емкости материала и рост кулоновской эффективности на первом цикле. Несмотря на то, что доочистка в гидротермальных условиях от SiO_2 ведет к улучшению удельных емкостных характеристик материала, этот прирост невелик. Учитывая трудоемкость в реализации этого способа, можно сделать вывод о его нецелесообразности. Разработан способ усовершенствования получаемого твердого углерода за счет обработки в царской водке. Показано, что такой подход совмещает в себе очистку от примесей металлов и окислительную функционализацию

поверхности. Окисленный твердый углерод показал емкость около 210 $\text{mA}\cdot\text{ч}/\text{г}$ при 20 $\text{mA}/\text{г}$ и 100 $\text{mA}\cdot\text{ч}/\text{г}$ при 1000 $\text{mA}/\text{г}$, что является наилучшим результатом среди исследуемых в данной работе материалов. Выяснено, что электрохимические показатели твердого углерода для НИА, полученного из бурых водорослей *Sargassum pallidum* и *Costaria costata* сопоставимы, что указывает на возможность их использования в качестве унифицированного сырья.

Список литературы

1. Скундин А.М., Кулова Т.Л., Ярославцев А.Б. Натрий-ионные аккумуляторы (ОБЗОР) // Электрохимия. 2018. №2. С. 131–174.
2. Кулова Т.Л., Скундин А.М. От литий-ионных к натрий-ионным аккумуляторам // Электрохимическая энергетика. 2016. Т. 16, №3. С. 122–150.
3. Tan S., Yang H., Zhang Z., Xu X., Xu Y., Zhou J., Zhou X., Pan Z., Rao X., et al. The progress of hard carbon as an anode material in sodium-ion batteries // *Molecules*. 2023. V. 28, №7. P. 3134.
4. Zhao L., Zhang T., Li W., Li T., Zhang L., Zhang X., Wang Z. Engineering of sodium-ion batteries: Opportunities and Challenges // *Engineering*. 2023. V. 24. P. 172–183.
5. Григорьева О.Ю., Кулова Т.Л., Скундин А.М. Исследование электрохимической стабильности алюминия в электролитах натрий-ионных аккумуляторов // Электрохимическая энергетика. 2016. Т. 16, №1. С. 30–33.
6. Gupta P., Pushpakanth S., Haider M.A., Basu S. Understanding the design of cathode materials for na-ion batteries // *ACS Omega*. 2022. V. 7, №7. P. 5605–5614.

7. Stevens D.A., Dahn J.R. The mechanisms of lithium and sodium insertion in carbon materials // *Journal of The Electrochemical Society*. 2001. V. 148, №8. P. A803.
8. Dahn J.R., Zheng T., Liu Y., Xue J.S. Mechanisms for lithium insertion in carbonaceous materials // *Science*. 1995. V. 270, №5236. P. 590–593.
9. Yang Y., Hassan S.H.A., Awasthi M.K., Gajendran B., Sharma M., Ji M.-K., Salama E.-S. The recent progress on the bioactive compounds from algal biomass for human health applications // *Food Bioscience*. 2023. V. 51. P. 102267.
10. Федотова Е.Е., Корчагин В.П., Виноградова Д.Д. Использование бурых водорослей *Sargassum pallidum* в качестве сырья для выделения фукоксантина // *Известия ТИНРО*. 2020. Т. 200, №4. С. 1008–1015.
11. Подкорытова А.В., Рощина А.Н. Морские бурые водоросли – перспективный источник БАВ для медицинского, фармацевтического и пищевого применения // *Труды ВИНРО*. 2021. Т. 186, № 4. С. 156–172.
12. Клочкова Т.А., Климова А.В., Клочкова Н.Г. Перспективы использования камчатских ламинариевых водорослей в региональном растениеводстве // *Вестник КамчатГТУ*. 2019. № 48. С. 90–103.
13. Baghel R.S., Reddy C.R.K., Singh R.P. Seaweed-based cellulose: Applications, and future perspectives // *Carbohydrate Polymers*. 2021. V. 267. P. 118241.
14. Shurin J.B., Burkart M.D., Mayfield S.P., Smith V.H. Recent progress and future challenges in algal biofuel production // *F1000Research*. 2016. V. 5. P. 2434.
15. Joshi J.S., Langwald S.V., Ehrmann A., Sabantina L. Algae-based biopolymers for batteries and biofuel applications in comparison with bacterial biopolymers – A Review // *Polymers*. 2024. V. 16, № 5. P. 610.
16. Dongre M., Varma P., Parthasarathy A., Kandasubramanian B. Algae-derived precursors for sustainable electrochemical energy storage // *Energy Technology*. 2025. V. 13, № 3.
17. 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. V. 13, № 12. P. 2075.
18. Суховеева М.В., Подкорытова А.В. Промысловые водоросли и травы морей Дальнего Востока: биология, распространение, запасы, технология переработки. Владивосток: ТИНРО-центр, 2006. 243 с.
19. Sisu C., Iordanescu R., Stanciu V., Stefanescu I., Vlaicu A.M., Grecu V.V. Raman spectroscopy studies of some carbon molecular sieves // *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures*. 2016. V. 11, № 2. P. 435–442.
20. Saenko N.S., Ziatdinov A.M. The small-angle γ -band of the X-ray diffraction for nanographite powder and its approximation by full-profile analysis // *Materials Today: Proceedings*. 2018. V. 5, № 12. P. 26052–26057.
21. Bobyleva Z. V., Drozhzhin O.A., Dosaev K.A., Kamiyama A., Ryazantsev S. V., Komaba S., Antipov E. V. Unveiling pseudocapacitive behavior of hard carbon anode materials for sodium-ion batteries // *Electrochimica Acta*. 2020. V. 354. P. 136647.
22. Подгорбунский А.Б., Опра Д.П., Железнов В.В., Синябрюхов С.Л., Гнеденков С.В. Твердый углерод для натрий-ионных аккумуляторов: прогресс и перспективы использования // *Журнал неорганической химии*. 2025. Т. 70, №2. С. 212–231.
23. Xu Y., Guo D., Luo Y., Xu J., Guo K., Wang W., Liu G., Wu N., Liu X., et al. Constructing abundant oxygen-containing functional groups in hard carbon derived from anthracite for high-performance sodium-ion batteries // *Nanomaterials*. 2023. V. 13, №23. P. 3002.
24. Li Y., Yang Y., Lin R., Zhang C., Xiao T., Ma Z., Zhang Q., Ma X. Enhancing electrochemical performance in sodium-ion batteries: Strategic modification of oxygen-containing functional groups in hard carbon // *Fuel*. 2025. V. 381. P. 133397.
25. Богдановская В.А., Радина М.В., Корчагин О.В., Капустина Н.А., Казанский Л.П. Углеродные нанотрубки, модифицированные кислород- и азотсодержащими группами, – перспективные катализаторы электровосстановления кислорода // *Электрохимия*. 2020. Т. 56, №10. С. 896–908.
26. Капустина Е.В. Функциональные группы на поверхности окисленного углерода // *Вестник Приазовского государственного технического университета. Серия: Технические науки*. 2000. №10. С. 289–292.
27. Nartova A. V., Ananina A.A., Semikolenov S. V., Dmitrachkov A.M., Kvon R.I., Bukhtiyarov V.I. Carbon catalyst support modification by nitrogen via nitric oxide treatment // *Kinetics and Catalysis*. 2023. V. 64, №4. P. 466–472.
28. Стенькин Ю.А., Несов С.Н., Соколов Д.В., Корусенко П.М. Функционализация многостенных углеродных нанотрубок в окислительных средах // *Омский научный вестник*. 2020. Т. 171, №3. С. 106–110

Информация об авторах

Д. П. Опра – кандидат химических наук, заведующий лабораторией Института химии ДВО РАН.

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

А. В. Скрипцова – кандидат биологических наук, старший научный сотрудник Национального научного центра морской биологии им. А. В. Жирмунского ДВО РАН.

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

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

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

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

В. В. Короченцев – доктор физико-математических наук, заведующий лабораторией Института химии ДВО РАН.

С. Л. Синебрюхов – член-корреспондент РАН, доктор химических наук, доцент, заместитель директора Института химии ДВО РАН.

С. В. Гнеденков – академик РАН, доктор химических наук, профессор, директор Института химии ДВО РАН.

References

- Skundin, A. M., Kulova, T. L., & Yaroslavtsev, A. B. (2018). Sodium-Ion Batteries (a Review). *Russian Journal of Electrochemistry*, 54(2), 113–152. (In Russ.).
- Kulova, T. L., & Skundin, A. M. (2016). From lithium-ion to sodium-ion batteries. *Electrochemical Energetics*, 16(3), 122–150. (In Russ.).
- Tan, S., Yang, H., Zhang, Z., Xu, X., Xu, Y., Zhou, J., Zhou, X., Pan, Z., Rao, X., Gu, Y., Wang, Z., Wu, Y., Liu, X., & Zhang, Y. (2023). The progress of hard carbon as an anode material in sodium-ion batteries. *Molecules*, 28(7), 3134.
- Zhao, L., Zhang, T., Li, W., Li, T., Zhang, L., Zhang, X., & Wang, Z. (2023). Engineering of sodium-ion batteries: Opportunities and challenges. *Engineering*, 24, 172–183.
- Grigorieva O. Yu., Kulova, T. L., & Skundin, A. M. (2016). Study of aluminum electrochemical stability in electrolytes of sodium-ion batteries. *Electrochemical Energetics*, 16(1), 30–33. (In Russ.).
- Gupta, P., Pushpakanth, S., Haider, M. A., & Basu, S. (2022). Understanding the design of cathode materials for na-ion batteries. *ACS Omega*, 7(7), 5605–5614. <https://doi.org/10.1021/acsomega.1c05794>
- Stevens, D. A., & Dahn, J. R. (2001). The mechanisms of lithium and sodium insertion in carbon materials. *Journal of The Electrochemical Society*, 148(8), A803.
- Dahn, J. R., Zheng, T., Liu, Y., & Xue, J. S. (1995). Mechanisms for lithium insertion in carbonaceous materials. *Science*, 270(5236), 590–593.
- Yang, Y., Hassan, S. H. A., Awasthi, M. K., Gajendran, B., Sharma, M., Ji, M.-K., & Salama, E.-S. (2023). The recent progress on the bioactive compounds from algal biomass for human health applications. *Food Bioscience*, 51, 102267.
- Fedotova, E. E., Korchagin, V. P., & Vingerodova, D. D. (2020). Using of brown algae *Sargassum pallidum* as raw materials for extraction of fucoxanthin. *Izvestiya TINRO*, 200(4), 1008–1015. (In Russ.).
- A.V., P., & A.N., R. (2021). Marine brown algae – perspective source of BAS for medical, pharmaceutical and food use. *Trudy VNIRO*, 186(4), 156–172. (In Russ.).
- Klochkova, T. A., Klimova, A. V., & Klochkova, N. G. (2019). Prospects of using laminariacean algae from kamchatka in the regional horticulture. *Bulletin Of Kamchatka State Technical University*, 48, 90–103. (In Russ.).
- Baghel, R. S., Reddy, C. R. K., & Singh, R. P. (2021). Seaweed-based cellulose: Applications, and future perspectives. *Carbohydrate Polymers*, 267, 118241.
- Shurin, J. B., Burkart, M. D., Mayfield, S. P., & Smith, V. H. (2016). Recent progress and future challenges in algal biofuel production. *F1000Research*, 5, 2434.
- Joshi, J. S., Langwald, S. V., Ehrmann, A., & Sabantina, L. (2024). Algae-based biopolymers for batteries and biofuel applications in comparison with bacterial biopolymers – A Review. *Polymers*, 16(5), 610.
- Dongre, M., Varma, P., Parthasarathy, A., & Kandasubramanian, B. (2025). Algae-derived precursors for sustainable electrochemical energy storage. *Energy Technology*, 13(3), 2401465
- 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. (2023). Using aquatic plant-derived biochars as carbon materials for the negative electrodes of Li-ion batteries. *Coatings*, 13(12), 2075.
- Sukhoveeva, M. V., & Podkorytova, A. V. (2006). Promyslovye vodorosli i travy morei Dalnego Vostoka: biologiya, rasprostranenie, zapasy, tekhnologiya pererabotki. *TINRO-tsentr*, 243 p. (In Russ.).
- Sisu, C., Iordanescu, R., Stanciu, V., Stefanescu, I., Vlaicu, A. M., & Grecu, V. V. (2016). Raman spectroscopy studies of some carbon molecular sieves. *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures*, 11(2), 435–442.

20. Saenko, N. S., & Ziatdinov, A. M. (2018). The small-angle γ -band of the X-ray diffraction for nanographite powder and its approximation by full-profile analysis. *Materials Today: Proceedings*, 5(12), 26052–26057.
21. Bobyleva, Z. V., Drozhzhin, O. A., Dosaev, K. A., Kamiyama, A., Ryazantsev, S. V., Komaba, S., & Antipov, E. V. (2020). Unveiling pseudocapacitive behavior of hard carbon anode materials for sodium-ion batteries. *Electrochimica Acta*, 354, 136647.
22. Podgorbunsky, A. B., Opra, D. P., Zheleznov, V. V., Sinebryukhov, S. L., & Gnedenkov, S. V. (2025). Hard Carbon for Sodium-Ion Batteries: Progress and Prospects for Application. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 70(2), 198–213.
23. Xu, Y., Guo, D., Luo, Y., Xu, J., Guo, K., Wang, W., Liu, G., Wu, N., Liu, X., & Qin, A. (2023). Constructing Abundant Oxygen-Containing Functional Groups in Hard Carbon Derived from Anthracite for High-Performance Sodium-Ion Batteries. *Nanomaterials*, 13(23), 3002.
24. Li, Y., Yang, Y., Lin, R., Zhang, C., Xiao, T., Ma, Z., Zhang, Q., & Ma, X. (2025). Enhancing electrochemical performance in sodium-ion batteries: Strategic modification of oxygen-containing functional groups in hard carbon. *Fuel*, 381, 133397.
25. Bogdanovskaya, V. A., Radina, M. V., Korchagin, O. V., Kapustina, N. A., & Kazansky, L. P. (2020). Carbon nanotubes modified with oxygen- and nitrogen-containing groups as perspective catalysts for the oxygen electroreduction reaction. *Electrochemistry*, 56(10), 809–820. (In Russ.).
26. Kapustina, E. V. (2000). Funktsionalnye gruppy na poverkhnosti okislennogo ugleroda. *Vestnik Priazovskogo Gosudarstvennogo Tekhnicheskogo Universiteta. Seriya: Tekhnicheskie Nauki*, 10, 289–292. (In Russ.).
27. Nartova, A. V., Ananina, A. A., Semikolenov, S. V., Dmitrachkov, A. M., Kvon, R. I., & Bukhtiyarov, V. I. (2023). Carbon Catalyst Support Modification by Nitrogen via Nitric Oxide Treatment. *Kinetics and Catalysis*, 64(4), 466–472.
28. Stenkin, Yu. A., Nesov, S. N., Sokolov, D. V., & Korusenko, P. M. (2020). Functionalization of multi-walled carbon nanotubes by oxidizing agents. *Omsk Scientific Bulletin*, 3(171), 106–110. (In Russ.).

Information about the authors

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

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

A. V. Skriptsova – Candidate of Biological Sciences, Senior Researcher A.V. Zhirmunsky National Scientific Center of Marine Biology FEB RAS.

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

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

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

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

V. V. Korochentsev – Doctor of Physico-Mathematical Sciences, Head of the Laboratory, Institute of Chemistry FEB RAS.

S. L. Sinebryukhov – Corresponding Member of RAS, Doctor of Chemical Sciences, Associate Professor, Deputy Director, Institute of Chemistry FEB RAS.

S. V. Gnedenkov – Academician of RAS, Doctor of Chemical Sciences, Professor, Director, Institute of Chemistry FEB RAS.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.
The authors declare that there is no conflict of interest.

Статья поступила в редакцию 30.01.2026; одобрена после рецензирования 25.05.2026; принята к публикации 01.06.2026.

The article was received by the editorial board on 30 Jan. 2026; approved after reviewing 25 May 2026; accepted for publication 01 Jun. 2026.