

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 621.794;620.193;536.49;661.846

ТВЕРДЫЙ УГЛЕРОД ДЛЯ НАТРИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ:
ПРОГРЕСС И ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ

© 2025 г. А. Б. Подгорбунский^a, Д. П. Опра^a, В. В. Железнов^a,
С. Л. Синебрюхов^a, С. В. Гнеденков^a

^aИнститут химии ДВО РАН, пр-т 100-летия Владивостока, 159, Владивосток, 690022 Россия

*e-mail: pab@ich.dvo.ru

Поступила в редакцию 18.09.2024

После доработки 30.11.2024

Принята к публикации 01.12.2024

Отражены перспективы применения неграфитизированного (твердого) углерода в качестве активного материала отрицательного электрода для натрий-ионных аккумуляторов. Представлен краткий обзор наиболее важных достижений в области переработки биомассы органических предшественников с целью получения твердого углерода, приведена оценка параметров электрохимических ячеек на основе таких материалов. Перечислены последние достижения в области производства металлических аккумуляторов следующего поколения и причины, обуславливающие необходимость подобного перехода.

Ключевые слова: неграфитизируемый углерод, биомасса, натрий-ионный аккумулятор, анодный материал, энергетический переход

DOI: 10.31857/S0044457X25020086, EDN: ICMNAB

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

BEV	battery electric vehicle (электромобиль на аккумуляторе)
EV	electric vehicle (электромобиль)
HDV	heavy-duty vehicle (автомобиль большой грузоподъемности)
HEV	hybrid electric vehicle (гибридный электромобиль)
LFP	LiFePO ₄ (lithium iron phosphate) – феррофосфат лития
MaaS	mobility as a service – мобильность как услуга
NMC	LiNi _x Mn _y Co _z O ₂ (lithium nickel manganese cobalt oxide) – литированный тройной оксид никеля, марганца, кобальта; наиболее распространенные модели аккумуляторов включают NMC с химическим составом $x + y + z = 1$
OEM	original equipment manufacturer (производитель оригинального оборудования)
PBA	Prussian Blue Analogue (аналог берлинской лазури)
PHEV	plug-in hybrid electric vehicle (подключаемый гибридный электромобиль)
SEI	solid electrolyte interphase – пассивирующий слой из продуктов разложения электролита на отрицательном электроде

SLAM	simultaneous localization and mapping (одновременная локализация и построение карты)
АКБ	аккумуляторная кислотная батарея
ВИЭ	возобновляемые источники энергии
ДВС	двигатель внутреннего сгорания
ИИ	искусственный интеллект
к.э.	кулоновская эффективность
КИА	калий-ионные аккумуляторы
ЛИА	литий-ионные аккумуляторы
НИА	натрий-ионные аккумуляторы
ПК	пропиленкарбонат
ТУ	твердый углерод

ВВЕДЕНИЕ

Повсеместный переход ряда отраслей (металлургия, химическая, целлюлозно-бумажная, деревообрабатывающая промышленность и т.д.) на производство с низким углеродным следом стимулировал рост спроса на возобновляемые источники энергии в мире. В 2020 г. рост данной отрасли достиг максимума за 20 лет, составив 45% (280 ГВт). На фоне колоссальной потребованности портативных информационных устройств, компонентов для электромобилей, а также пандемии COVID-19 спрос на интегральные схемы в 2020–2022 гг. превышал предложение

на 10–30%. Последствием этого стал повсеместный дефицит чипов, что привело к сокращению и удорожанию производства автомобилей, медицинского оборудования, датчиков интернета вещей, беспроводной связи и всех остальных отраслей [1]. Учитывая, что неотъемлемым компонентом в указанных отраслях являются преобразователи и системы хранения энергии – весьма вероятно формирование дефицита, удорожания компонентов для производства литий-ионных источников тока (сырье для получения катодных материалов, электролитов) в ближайшие десятилетия. Запасы лития в земной коре ограничены и имеют неравномерное географическое распределение. Схожим образом обстоит ситуация и со вторым ключевым компонентом литий-ионного аккумулятора – кобальтом. По данным Международного энергетического агентства, к 2040 г. спрос на кобальт вырастет более чем в 20 раз. Сегодня спрос на литий значительно опережает предложение, что вынуждает крупные концерны помимо собственных линий сбора аккумуляторов организовывать добычу этого металла (Tesla, General Motors, NIO и др.). Одновременно, согласно базовому сценарию энергетического прогноза Института энергетических исследований РАН и Аналитического центра при Правительстве РФ, к 2040 г. в связи с дальнейшим ростом народонаселения планеты и ускорением темпов роста мирового валового внутреннего продукта спрос на энергоносители вырастет приблизительно на 40% по сравнению с 2010 г. По некоторым данным даже при существующем уровне добычи столь необходимых для развития индустрии ВИЭ разведанных запасов кобальта, лития и редкоземельных металлов хватит на 50, 200 и 450 лет соответственно [2]. В прошлом столетии одним из ключевых элементов энергетической безопасности государств (важнейшего компонента национальной безопасности) являлось ископаемое топливо. В XXI веке литий, а также некоторые другие стратегически важные ресурсы играют эквивалентную или даже более значимую роль. Масштабный сдвиг от ископаемого топлива к производству энергии от ВИЭ означает гораздо более широкое использование электротяговых двигателей, повышенное потребление редкоземельных элементов и, как следствие, разработку принципиально иных, чем сейчас, технических решений в области эффективного аккумулирования электрической энергии. Правительства развитых стран стимулируют автоконцерны к переходу на выпуск электротранспорта, ограничить или запретить

продажи машин с двигателем внутреннего сгорания планируют в Канаде, Великобритании, штате Калифорния, ряде азиатских стран. С 2040 г. традиционных моторов лишатся все новые грузовики, продаваемые в Европе. На этом фоне крупнейшие автопроизводители все более активно декларируют о намерении сосредоточиться на производстве электромобилей, ускоренном переходе к инновационным технологиям и инвестировании в EV-стартапы.

В связи с этим, все более востребованным становятся направления, связанные с разработкой новых электрохимических систем, способствующих расширению области эксплуатации автономных источников питания в целом. Особое значение имеют те, которые обладают схожим с литий-ионными аккумуляторами принципом работы, не подвержены проблеме ограниченности ресурсов и обеспечивают возможность существенного снижения стоимости производства. На сегодняшний день наиболее перспективными электрохимическими системами следующего поколения *de facto* являются натрий-ионные и, в отдаленной перспективе, калий-ионные аккумуляторы. Основным доводом в пользу замены лития его аналогами щелочных металлов является их низкая стоимость, доступность сырья, а также возможность удешевления производства аккумуляторов за счет использования в качестве токосъемника алюминиевой фольги. Но ключевым моментом, определяющим внедрение аналога систем хранения и преобразования энергии на основе лития в промышленность, все же является *ultima ratio* экономический фактор. А именно принципиальная схожесть технологий ЛИА, НИА и КИА, что позволяет применять разработанные для ЛИА технологические решения к натриевым и калиевым аналогам: производство электродов, элементов, аккумуляторов, систем мониторинга и контроля, в т.ч. на базе искусственного интеллекта [3]. По этой причине развитие полностью твердотельных систем накопления и преобразования энергии хоть и остается перспективной технологией (в первую очередь для разработки электрических самолетов с точки зрения плотности энергии), но до сих пор не обрело массовый коммерческий характер [4–7].

Характеристики щелочных металлических батарей во многом зависят от материалов катода и анода. Для положительных электродов разработаны различные типы катодных материалов, основанных на обратимом внедрении/

экстракции ионов щелочных металлов, в т.ч. оксиды переходных металлов, фториды, фосфаты, гексацианоферраты и сульфаты и т.д. В то время как катодные материалы являются ключевым фактором, определяющим стоимость литий-ионных аккумуляторов, в натрий-ионных системах, по некоторым данным [8], *анод и сепаратор являются самыми дорогими компонентами*¹. Некоторые дополнительные сведения о стоимости материалов и компонентов металл-ионных аккумуляторов приведены в разделе, посвященном роли аккумуляторов в электротранспорте и мировой экономике. Впрочем, вопрос оценки стоимости аккумуляторной ячейки является дискуссионным, и выходит за рамки данного обзора [9]. Прогресс в исследовании анодных материалов относительно медленный по сравнению с катодными; многие из них не могут продемонстрировать желаемую плотность энергии и циклические характеристики [1]. В ЛИА в качестве активного материала анода используются графит, углеродные и углеграфитовые материалы со слоистой структурой. Однако натрий не образует соединения NaC_x низшего порядка при взаимодействии с графитом; формируются интеркалаты с высокими порядковыми числами, вплоть до NaC_{64} [10]. Для натрий-ионных систем существует достаточно обширный класс анодных материалов, где реализуются реакции (де)интеркаляции: некоторые модификации диоксида титана, титанаты натрия и ряд полационных соединений, например, со структурой NASICON. Эти соединения отличаются стабильным циклированием даже при высоких плотностях тока (вплоть до $\sim 10\text{ C}$) ввиду малого изменения объема при интеркаляции ионов натрия. К сожалению, емкость данных материалов не превышает 200 $\text{mA}\cdot\text{ч}/\text{г}$. Другой класс — неинтеркационных анодных материалов (оксиды, сульфиды, фосфиры переходных металлов, олово, кремний, фосфор) — демонстрирует крайне высокую удельную емкость. Но главным их недостатком остается большое изменение объема в ходе циклирования.

Отдельно можно выделить различные формы разупорядоченного углерода, прежде всего — неграфитируемый (т.н. *твёрдый*) углерод. Этот материал характеризуется турбостратной упаковкой нанографеноподобных слоев, которые

¹ При оценке стоимости и производительности различных технологий аккумуляторов важно учитывать, что методология, область применения и конструкция ячеек для каждого исследования сильно влияют на общую стоимость ячеек даже с одинаковым наполнением.

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 поверхности графеноподобных слоев и накапливаются в микропорах [11, 12]. В целом, твердый углерод демонстрирует обратимую емкость 250–300 $\text{mA}\cdot\text{ч}/\text{г}$ при невысокой плотности тока. При этом его электрохимические свойства во многом зависят от микропористости, которая также может являться причиной высокой необратимой емкости на начальных циклах.

Следует отметить, что многочисленные исследования последних лет сосредоточены на использовании твердого углерода в качестве анодного материала именно в натрий-ионных электрохимических системах. Это обусловлено достаточно высокими эксплуатационными характеристиками твердого углерода, такими как удельная емкость, циклическая устойчивость, кулоновская эффективность. Кроме того, сама технология НИА отличается более высокой зрелостью по сравнению с КИА: разработанные еще в 60–70-х гг. прошлого столетия решения для стационарных приложений хранения энергии используются и по сей день (ZEBRA² [13], перезаряжаемые батареи на основе BASE³-твёрдого электролита [14], натрий-серные аккумуляторы и пр. [15–17]). Начиная с 2010-х гг., технология НИА вновь привлекла внимание, когда возрастание цены на источники лития стало очевидным, что вынудило научное и технологическое сообщество найти аналог литий-ионной системе. По мнению экспертов, НИА способны заменить более дорогостоящие литий-ионные системы накопления энергии, по крайней мере в ряде областей: сфера возобновляемой энергетики, резервные системы электроснабжения, транспорт. При этом перспективы КИА пока достаточно туманны, на сегодняшний день известны лишь единичные случаи коммерческого внедрения КИА в производство в основном с использованием соединений на основе берлинской лазури в качестве катода и графитовым анодом [18–20].

² Zeolite Battery Research Africa — разработка перезаряжаемой батареи на основе расплавленной соли в рамках проекта, начатого в Южной Африке в 1985, и послужившему названием натрий-никель-хлоридному аккумулятору.

³ Beta-alumina solid electrolyte — твёрдый электролит на основе $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$; для использования в химических источниках тока, образует комплекс с A_xO_y , где A — одно-, двух и трехвалентные катионы.

Углеродные анодные материалы

Наблюдаемое сегодня снижение цен на карбонат лития [9], ожидание ускоренной электрификации большинства отраслей в долгосрочной перспективе и риск уменьшения субсидий в развитие натрий-ионных технологий – все это может снизить ценовое преимущество натрия. Одной из проблем, сдерживающей создание конкурентоспособных натрий-ионных аккумуляторов, является недостаточная эффективность по совокупности показателей (себестоимость получения, энергоемкость, длительность циклирования, безопасность и т.д.) предложенных на сегодняшний день материалов для применения в качестве отрицательного электрода. При этом электрохимические свойства анодов на основе твердого углерода в существенной мере зависят и от его структуры, определяемой не только способом получения, но и *типов* используемого прекурсора [21]. Твердоуглеродные материалы получают из различных прекурсоров, таких как синтетические полимеры, биополимеры и сырья биомасса. Начиная с 2000-х гг., наблюдается возрастающий интерес к получению неграфитизируемого углерода из широкого спектра прекурсоров: биологические отходы, канализационный ил, сахароза, глюкоза, целлюлоза, хлопок, полианилин, полиакрилонитрил, фенольные смолы и биомасса различного происхождения. Уголь и нефтепродукты являются прекурсорами для получения синтетического графита и мягкого углерода, как наиболее распространенного материала для анодов литий-ионных аккумуляторов. Твердый углерод с его развивающейся цепочкой поставок на сегодняшний день дороже графита – что представляет собой одно из основных препятствий в производстве натрий-ионных вторичных источников тока.

И если твердоуглеродные материалы, получаемые из синтетических полимеров, зачастую характеризуются токсичностью (фенол и формальдегид) и достаточно высокой стоимостью, то прекурсоры из биомассы и биополимеров относятся к широкодоступному, возобновляемому дешевому классу материалов. Твердый углерод, получаемый из биомассы, относительно недорог и легко производится в больших количествах; источником могут служить отходы с/х культур (например, шелуха зерновых, кожура овощей и фруктов, ореховая скорлупа, борщевик и т.п.), лигнин, водоросли и т.п. [22–26]. К недостаткам данного типа прекурсоров можно отнести необходимость дополнительной стадии промывки (как правило, кислотами и щелочами) для

удаления примесей (чаще всего содержащих K, Ca, Mg, Si), малый выход готового продукта и выделение большого количества CO_x в ходе пиролиза. Также следует принять во внимание тот факт, что масштаб применения некоторых успешных наработок по получению твердого углерода из конкретных прекурсоров биомассы ограничен регионом их распространения. Следовательно, различным государствам необходимо находить собственные решения в этой области. Однако усилия по разработке и масштабированию способов получения неграфитизируемого углерода из возобновляемого сырья, например, биомассы растений и животных, крайне необходимы и относятся к актуальному направлению исследований. Вместе с тем, среди отечественных коллективов ощущается некоторый недостаток исследований и разработок в этой области; единичные работы вроде [22] только подтверждают сложившуюся ситуацию. Настоящий краткий обзор призван отразить современные представления о взаимосвязи между параметрами переработки биомассы и производительности твердых углеродов в натрий-ионных аккумуляторах. Кроме того, в рамках настоящего обзора представлены некоторые экономические аспекты современного состояния производства литиевых и натриевых аккумуляторов, а также электротранспорта как основного драйвера производства НИА и возможные предпосылки для развития данных отраслей.

Для использования в качестве анодных материалов в металло-ионных аккумуляторах рассматриваются в основном графит и углеродные материалы, близкие по своей структуре к графиту, с преимущественно sp^2 -гибридизацией [27]. Как правило, это аморфные формы углерода, отличающиеся в зависимости от способности к графитизации. Применение подобных соединений среди прочего [28] обусловлено их относительно высокой электронной проводимостью, коррозионной устойчивостью в жидких средах, низкой стоимостью. Устоявшиеся в англоязычной литературе термин “hard carbon”⁴ подразумевает неграфитизируемую форму углерода, которую невозможно превратить в графит даже при очень высоких температурах [29]. Он характеризуется сильно неупорядоченной структурой и чрезвычайно высокой микропористостью (диаметр пор $< 2 \text{ нм}$). Твердый углерод обычно про-

⁴ От англ. *soft carbon* и *hard carbon* – две разные формы аморфного углерода отличающиеся структурными и физическими свойствами.

изводят путем нагревания углеродсодержащих прекурсоров, таких как органические полимеры (поливинилиденхлорид) или биомасса (лигнин, сахароза, целлюлоза, танин и пр.), при температуре более 1000°C в инертной атмосфере. К мягкому углероду (продукт пиролиза пеков, поливинилхлорида, полиэтилена) относится тип углеродного материала, который может быть полностью графитизирован при 3000°C [27, 29]. При этом степень неупорядоченности и расстояние между слоями в данных материалах

увеличиваются в ряду графит → мягкий углерод → твердый углерод (рис. 1). Известны работы по созданию “гибридного” углеродного анодного материала [30]. При создании композитных материалов твердый-мягкий углерод для НИА, как правило, используются продукты нефтепереработки и угольной промышленности совместно с фенольной смолой, лигнином, целлюлозой [31].

Поскольку класс графитизируемых углеродных материалов обладает относительно упорядоченной структурой и малыми межслоевыми

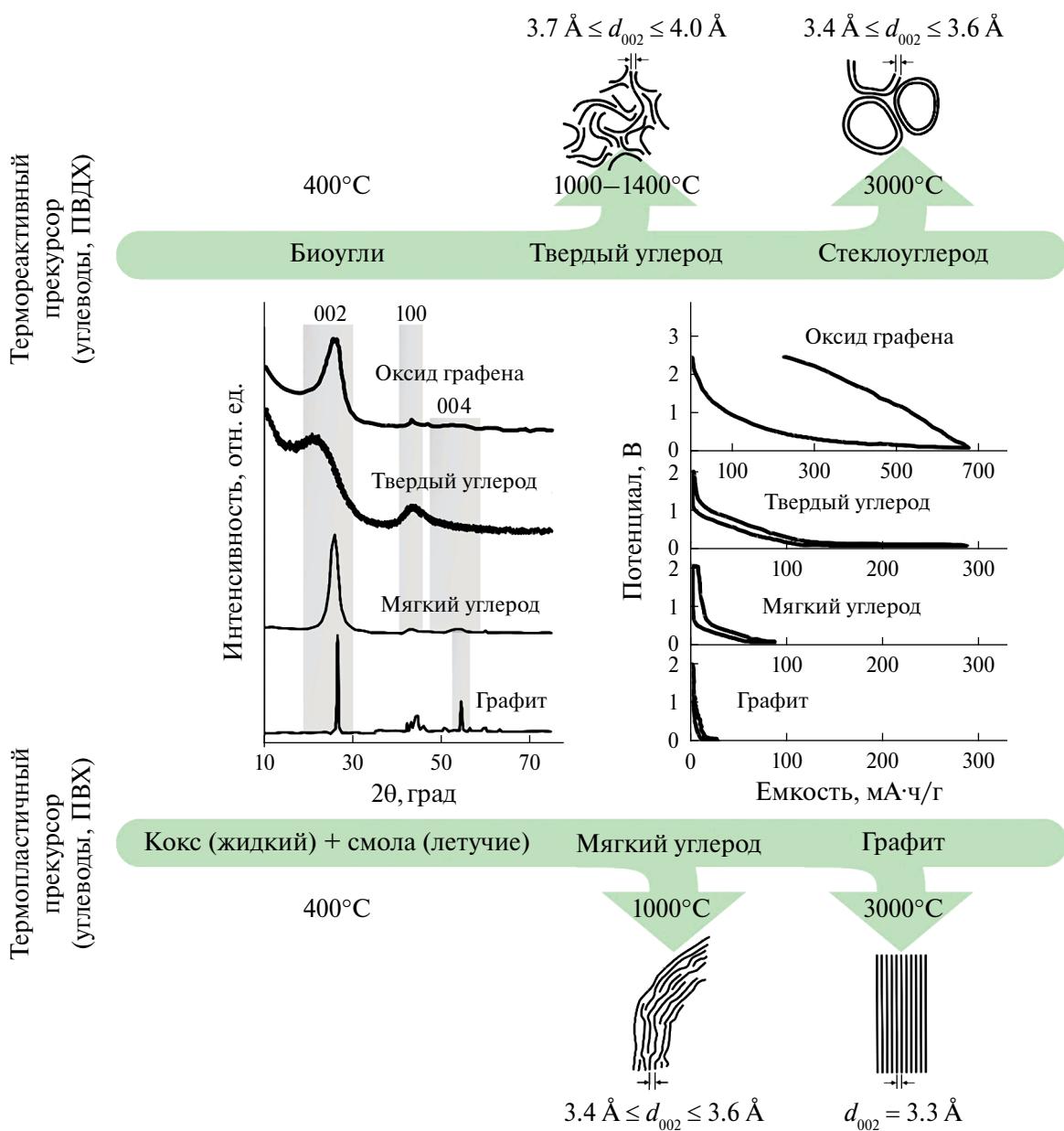


Рис. 1. Схема структурных превращений при пиролизе различных прекурсоров, рентгенограммы и типичные профили заряда-разряда в натриевых полужачайках из графита, мягкого и твердого углерода, восстановленного оксида графена [32].

расстояниями, зачастую он не является подходящим материалом для интеркаляции ионов Na^+ без предварительной обработки. Основным преимуществом графитизируемого углерода как анодного материала для НИА является его способность работать с минимальными потерями емкости даже при больших плотностях тока. На текущий момент средние величины емкости материалов графитизируемого углерода в случае НИА находятся в пределах 210–260 мА·ч г⁻¹ [32–34]. Однако для достижения указанных значений емкости данный тип материала требует непременной модификации или предварительной обработки. Твердоуглеродный материал характеризуется более низким выходом углерода при переработке сырья, значительной необратимой емкостью и более высокой стоимостью по сравнению с мягким углеродом (табл. 1). В то же время неграфитизируемый углерод относится к одним из наиболее перспективных анодных материалов для НИА благодаря простоте синтеза, доступности и невысокой стоимости прекурсоров, высокой удельной емкости (на уровне 300 мА·ч/г). В ряде источников сообщается о достигнутых для твердого углерода рекордных величинах емкости >400 мА·ч/г [35]. При высокотемпературном отжиге неграфитизируемый углерод переходит в стеклоуглеродную форму (рис. 1), имеющую структуру, родственную фуллерену [36].

На сегодняшний день большое количество обзорных работ посвящено моделям, с той или иной степенью адекватности описывающим микроструктуру твердого углерода [37]. Основной трудностью, связанной с построением подходящей модели, является неупорядоченная структура прекурсора биомассы, зачастую сшитая и насыщенная кислородом, часть из ее объема

подвержена графитизации. К настоящему моменту предполагается, что основными структурными единицами ТУ являются хаотически ориентированные стопки гексагональных слоев углерода [38, 39]. Их разрозненная ориентация приводит к образованию нанографитовых доменов с упорядоченными графеновыми слоями, которые и обеспечивают позиции для внедрения ионов натрия (рис. 2) [27, 40, 41]. И если для интеркалированных соединений большинства щелочных металлов и графита существуют термодинамически стабильные соединения состава AC_6 или AC_8 ($\text{A} = \text{Li}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) [42], то интеркаляция атомов Na в графит определяется как термодинамически невыгодная [43, 44].

По мнению ряда исследователей, для большинства типов ТУ существуют основные механизмы взаимодействия с ионами металла и запасания заряда: (1) интеркаляция между графеноподобными слоями (межслоевое пространство), (2) адсорбция на краях поверхности и дефектах таких слоев и (3) заполнение микропор [39, 48–54]. Они находят свое отражение на различных участках гальваностатической кривой в ходе заряда/разряда при использовании неграфитизируемого углеродного материала в качестве анодного материала для НИА (рис. 2).

Существуют работы, в которых исследуются электрохимические характеристики неграфитизируемых углеродов, в т.ч. допированных атомами бора, фосфора и серы, азота [31, 55, 56]. Часть из них посвящена исследованию вопроса о природе наклонного участка гальваностатической кривой [57, 58], который часто связывают с процессами хемо- или адсорбции ионов натрия на поверхности и дефектах доменов из

Таблица 1. Стоимость и процент выхода готового продукта для различных типов углеродсодержащих прекурсоров [71, 109]

Прекурсор	Тип готового продукта	Стоимость, \$/т*	Содержание углерода, %
Графит	Графит	500–2000	100
Смолы (искусств.)	Мягкий углерод	300	56
Антрацит	Мягкий углерод	50–200	90
Смолы (растит.)	Твердый углерод	2000	~40
Целлюлоза	Твердый углерод	1000	<10
Сахароза	Твердый углерод	400	<10
Крахмал	Твердый углерод	500	<10
Лигнин	Твердый углерод	450	43
Углеводороды	Твердый углерод	300	~10

* Датирована периодом 2015–2016 гг.

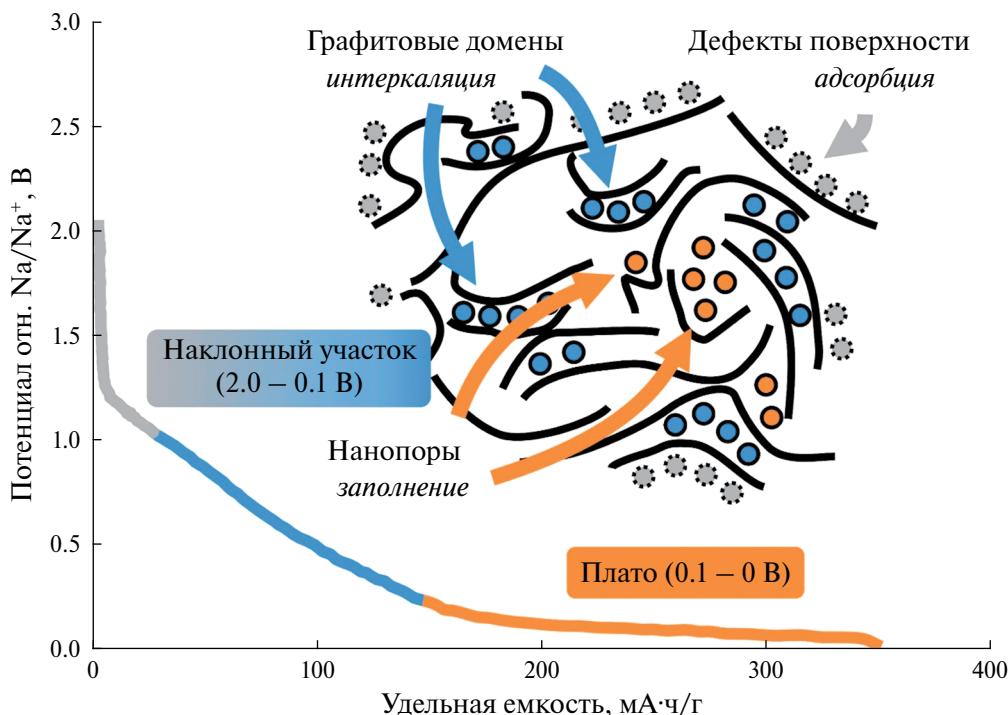


Рис. 2. Типичная кривая процесса начального электрохимического натрирования неграфитизируемого углерода с иллюстрацией механизмов взаимодействия натрия с углеродом [45–47].

графеноподобных слоев. Другие отражают результаты изучения электрохимических процессов, происходящих в анодном материале при потенциалах, близких к 0 В (на участке плато от 100 мВ до 0 В гальваностатической кривой в натрий-ионных системах).

Некоторые исследования указывают на то, что процесс внедрения натрия не ограничивается потенциалом ниже 100 мВ. Например, Тараксон и др. [59] исследовали углерод, полученный пиролизом полиакрилонитрила при различных температурах. Было обнаружено, что натрий адсорбируется, а не интеркалируется между неупорядоченными графеноподобными слоями, и этот процесс происходит в области потенциалов 0.1–1.0 В. Эйхнер и др. [48] на основе данных комбинационного рассеяния света *in situ* и расчетов с использованием теории функционала плотности показали, что ионы Na^+ интеркалируются в углерод с образованием NaC_{24} после заполнения поверхности и дефектов при высоких потенциалах [45]. В области плато гальваностатической кривой (рис. 2) происходит заполнение пор ионами Na^+ с образованием кластеров квазиметаллического натрия. Следовательно, необходим контроль этого параметра с целью установления оптимальных показателей.

Исследование механизма накопления натрия в ТУ [60], полученном пиролизом при 1400°C сахарозы, показало, что графеноподобные слои начинают раздвигаться, когда содержание натрия достигает 50–60%. Обобщение экспериментальных результатов позволяет уточнить механизм накопления натрия различными углеродными материалами. В частности, можно указать, что процесс интеркаляции не ограничен строгой стадией при потенциалах ниже 100 мВ, а процесс заполнения пор может осуществляться в области плато наравне с интеркаляцией натрия. Наклонный участок гальваностатической кривой отражает совокупность процессов – взаимодействие с поверхностью и дефектами, а также интеркаляцию в межслоевое пространство [38]. Показано в работе [61], что размер металлических кластеров натрия не превышает 13–15 Å независимо от радиуса пор в материале. При этом внедрение ионов натрия в межслоевое пространство может происходить за счет присутствия пяти- и семичленных колец в микроструктуре неграфитизируемого углерода. Расхождения между существующими моделями отчасти объясняются различиями в структуре твердого углерода, которая в значительной степени зависит как от предшественника, так и от условий процесса карбонизации. Тем не менее,

определенный консенсус относительно процесса накопления натрия, связанного с областью наклонного участка, демонстрирует, что поверхностная адсорбция имеет более высокую кинетику, чем процесс накопления в области плато. Более подробно современные достижения в области разработки анодных материалов на основе твердого углерода для высокопроизводительных НИА отражены в работах [31, 37, 59, 62, 63]. На текущий момент строение неграфитизированного углерода остается актуальным вопросом, решение которого будет способствовать установлению особенностей микроструктуры и пониманию механизмов электрохимического взаимодействия с щелочным металлом.

Получение твердого углерода из биомассы

По сравнению с другими прекурсорами ТУ, такими как сахара и полимеры, прекурсоры из биомассы характеризуются обилием источников происхождения, низкой стоимостью и экологичностью. Выбор подходящего и надежного сырья биомассы в зависимости от географических условий имеет решающее значение для производства твердого углерода. Под исходной биомассой понимается биомасса общего происхождения, которая используется непосредственно при получении ТУ после сбора: морские водоросли [64], хлопок [65], древесина [66] и пр. Исходная биомасса обычно имеет большой объем и высокое содержание воды, такие материалы требуют предварительной термообработки, обычно на воздухе при температуре от 100 до 300°C. Предварительная термообработка не является обязательной манипуляцией, но позволяет управлять удельной поверхностью получаемого ТУ – важнейшим фактором, определяющим начальную эффективность работы НИА. В работах [67–69] описывается роль предобработки органических предшественников в сольво- и гидротермальных условиях, микроволновым воздействием. За счет этого авторам удалось увеличить выход конечного продукта, уменьшить выбросы CO_x при пиролизе, повысить электрохимическую емкость (благодаря увеличению количества дефектов и микропор), снизить начальные необратимые потери емкости (ввиду создания материалов с преимущественно закрытыми микропорами). Кроме указанного стоит отметить, что содержащиеся в биомассе примеси (чаще всего содержащие калий, кальций, кремний и магний) требуют внедрения дополнительных стадий по ее химической очистке (промывка кислотами и щелочами) [70]. Важнейшим аспектом при

получении твердого углерода из каких бы то ни было источников вообще является подбор оптимальных условий пиролиза. Из анализа литературы следует, что при использовании биомассы как предшественника лучшие показатели зачастую демонстрируют образцы твердого углерода, полученные при температурах 1200–1500°C [1, 23, 71–73]. Это объясняется достижением баланса между структурными параметрами (количество дефектов, межслоевое расстояние, латеральный размер упорядоченных областей углеродного каркаса и т.д.) ТУ с одной стороны и открытой поверхностью и закрытой пористостью — с другой. Ясно и то, что повышение температуры пиролиза отрицательно сказывается на энергозатратах и себестоимости получения ТУ. Касательно времени пиролиза сведения достаточно разрознены, в целом можно говорить о нескольких часах. В роли защитной атмосферы при синтезе ТУ обычно выступают Ar или N₂. В статье [74] в результате сравнительного анализа выяснено, что в среде аргона формируются материалы с меньшей открытой поверхностью, как следствие, с большими начальной эффективностью и обратимостью емкости, нежели в среде N₂.

Безусловно, биомасса имеет и другие применения и по своей сути является ценным сырьем. Например, стоимость 1 м³ пиломатериала достигает \$290 [46]. Однако указанные расчеты справедливы преимущественно для стран с рыночной экономикой, где высокая конкуренция и стоимость услуг способствуютциальному ценобразованию. Россия с ее переходной моделью экономики и высоким вкладом государственных компаний в валовой внутренний продукт обладает колоссальными объемами невостребованных ресурсов, в т.ч. возобновляемых. К примеру, отходы древесины от лесозаготовок, оставляемые на лесосеке, составляют 31.5%, от переработки круглого леса – 30%. В России при объеме лесозаготовок в 236 млн м³ (на 2018 г.) объем побочных остатков составил 74.3 млн м³. Запасы невостребованных одних только древесных ресурсов, пригодных для использования в биоэнергетике и производстве продукта с высокой добавленной стоимостью, могут составлять десятки млн м³ [75].

Множество исследований свидетельствует о высоких электрохимических характеристиках анодных материалов из твердого углерода, полученного посредством переработки продуктов биомассы. В работе [76] получали анод на

Таблица 2. Сравнение характеристик твердоуглеродных анодов, полученных из биомассы различных видов [37, 110–112]

Прекурсор	Температура карбонизации, °C	Емкость, мА·ч/г	к.э., %	Обратимая емкость, мА·ч/г
Кожура помело [37, 111]	800–1200	180–800	50–80	380
Побеги хвойных (шишки) [46]	1400	370	85	334
Стебель лотоса [50]	1200–1600	501	70–94	315–351
Кокосовая скорлупа [112]	1000–1300	292	63–92	254–270
Отходы пробки [37]	1600	358	81	254
Козий мех [111]	1400–1600	327–350	86–90	295–310
Семя одуванчика	1200	267	48	126
Стебли конопли [111]	800–1200	945	69–83	463–535
Кофейная гуща [111]	600	250	98	173
Бурые водоросли [112]	800	532	97	473–385
Хитин [111]	1500	1507	24	282
Хитозан [113]	700–950	285	67–82	244
Лигнин и эпоксидная смола [112]	800–1300	292–316	70–82	247
Использованные чайные пакетики [110] [110]	600–1000	230	61	152–193

основе неграфитизируемого углерода с емкостью 290 мА·ч/г и к.э. 70%, используя в качестве прекурсора выжимку сахарного тростника. Лигнин, побочный продукт целлюлозно-бумажной промышленности, также является широко используемым материалом-прекурсором для получения ТУ [77], равно как и других функциональных углеродных материалов, в том числе графитированных [78]. К таковым также относятся опилки, корни и кора, по сравнению с древесиной они имеют аналогичный состав, но более доступны по цене. К побочным продуктам сельского хозяйства в основном относятся остатки переработки сельскохозяйственных культур: солома, стебли и листья, оставшиеся после сбора урожая, а также скорлупа, кожура. Данную категорию можно отнести к наиболее разнообразным и богатым источникам биомассы отходов; большая часть может выступать в качестве материала-прекурсора ТУ (табл. 2). Электрохимические характеристики подобных материалов после соответствующей обработки (в т.ч. допирования) обеспечивают зачастую емкость выше 250 мА·ч/г и к.э. более 70%. Использование исходной биомассы, равно как и побочных продуктов промышленности, лесного и сельского хозяйства является крайне перспективным и востребованным направлением получения материалов на основе твердого углерода для нашей страны.

В сфере биологических ресурсов морей России ситуация схожая. Среди большого разнообразия промысловых биологических ресурсов дальневосточных морей важное хозяйственное значение представляют разнообразные морские водоросли, занимающие после рыб и моллюсков третье место по возможному объему вылова. Объем основных промысловых и потенциально промысловых видов морских водорослей в России составляет более 30 млн т сырой массы. При этом часть предполагаемых к добыче водорослей вообще не охватываются промыслом. Благодаря ценным свойствам продуктов их переработки водоросли можно считать сырьем стратегического назначения. Данная категория ресурсов относится к быстро возобновляемым, но этот ценный ресурс в нашей стране практически не востребован [79]. В Белом море добывается более 1 тыс. т ламинариевых, в Баренцевом – около 150 т при запасах соответственно 750 и 200–250 тыс. т. Добыча литоральной бурой водоросли (*Ascophyllum nodosum*)⁵ в Белом море ведется в объеме 0.3–0.5 тыс. т при общем запасе литоральных фукоидов ~250 тыс. т. Между тем, в зарубежных странах, к примеру, в Норвегии, ежегодная добыча ламинарии северной (*Laminaria hyperborea*)⁶ со-

⁵ Служит в качестве экстракта источника альгината, производства удобрений, подкормки животных, производства косметической продукции.

⁶ Используется для получения альгината.

ставляет 140–175 тыс. т. Во Франции с береговой линией в 3,5 тыс. км добывают около 15 тыс. т *Laminaria digitate* и *L. hyperborea*, характерных и для вод Белого и Баренцева морей. Среди морей России по разнообразию морской растительности выделяется Японское море. Здесь произрастает более 800 видов водорослей. Ввиду благоприятных условий это море является одним из лучших мест для индустриального культивирования водорослей. Биомасса водорослей в России используется как удобрение для сельскохозяйственных культур и корм для животных, для получения агар-агара, изготовления бумаги и тканей, получения витаминов и микроэлементов [80–84]. Имеются и работы по отработке технологии производства биотоплива из морских водорослей [85].

Вместе с тем, работы по использованию водорослей для получения функциональных материалов для электрохимической энергетики в нашей стране практически не ведутся. За рубежом этому вопросу уделяется значительное внимание. Так, в статье китайских ученых [86] сообщается об исследовании твердого углерода из бурых водорослей порядка ламинариевых, полученном пиролизом при 1300°C в атмосфере азота, в качестве электродного материала для натрий-ионных аккумуляторов. Удельная емкость его после 300 циклов при 200 mA/g составила около 205 mA·ч/g. При высокой токовой нагрузке 1 A/g материал имел емкость на уровне 96 mA·ч/g. Использование как анода для ЛИА графитоподобного аморфного углерода, полученного отжигом при температуре 900°C в среде аргона пре-хелатированных ионами с Ni²⁺ водорослей рода Порфира, предложено американо-китайским коллективом [87]. При допировании азотом такой материал показал рекордный энергозапас (около 950 mA·ч/g при 100 mA/g), отличную стойкость к токовым нагрузкам (352 mA·ч/g при 10 A/g) и выдающуюся циклическую стабильность (348 mA·ч/g при 5 A/g после 3000 циклов). В работе южнокорейских коллег [64] сырьем для получения пористого углерода послужили водоросли, собранные на побережье Корейского пролива. Материал получали методом термохимической активации с использованием KOH при 750°C в атмосфере N₂. При тестировании в качестве анода для НИА такой материал показал удельную емкость около 300 и 190 mA·ч/g после 100 и 500 циклов при 100 и 200 mA/g соответственно. В поисковой статье российских ученых [88] для применения в роли анодов ЛИА предложены углеродистые продукты (биоугли),

полученные пиролизом при 500°C в среде азота красных водорослей рода Анфельция и двух видов морской травы, собранных в Охотском море. Данные о фазовом составе и структуре полученных материалов в публикации не приведены. Достигнутые на таких материалах электрохимические характеристики в общем оказались невысокими. Удельная емкость оказалась ниже, чем у коммерческого графита, а ее падение при циклировании существенным. Это объясняется неоптимальными условиями получения, в том числе отсутствием химобработки для удаления примесей, прежде всего, щелочных и щелочноземельных металлов.

Несмотря на то, что основными источниками энергии в мире по-прежнему остаются невозобновляемые ресурсы: нефть, газ, уголь, атомное топливо, – развитию биоэнергетики стали уделять достаточное внимание, ее доля составляет около 10%. При этом доля энергии, производимой из возобновляемых источников, также растет: в некоторых странах ее генерация превышает 30–50% (если не брать в расчет те страны, где выработка ВИЭ объясняется богатыми природными ресурсами: Дания, Норвегия, Исландия). Россия, обладающая самыми большими запасами лесных ресурсов, использует менее 1% от объема мирового потребления биотоплива. При этом объем лесозаготовок древесины хвойных пород с каждым годом увеличивается и, соответственно, возрастает количество образующихся древесных отходов. Большая часть побочных продуктов биомассы сельскохозяйственных отходов потенциально может выступать в качестве биотоплива и материала-прекурсора для получения ТУ. Таким образом, использование исходной биомассы, равно как и побочных продуктов промышленности, лесного и сельского хозяйства является крайне перспективным и востребованным направлением получения материалов на основе твердого углерода для нашей страны.

Аккумуляторы и электротранспорт в мировой экономике

Несомненно, технологии создания натрий-ионных аккумуляторов на сегодняшний день представляют собой стремительно развивающееся направление [21, 63, 89]. Ряд коммерческих компаний уже приступили к массовым выпускам НИА для различных нужд, активно внедряя свои решения в области электротранспорта (CATL, BYD) и систем хранения энергии различного масштаба (Northvolt, NaTRIUM Energy, TerraPower) (табл. 3).

Таблица 3. Существующие и прогнозируемые производственные мощности НИА в мире (в т.ч. перезаряжаемых батарей на расплавах солей Na) [114]

Производитель	Год	Текущее производство (ГВт·ч)	Базовая мощность, ожидаемая к 2030 г. (ГВт·ч)	Возможная прогнозируемая дополнительная мощность к 2030 г. (ГВт·ч)	Примечания
HiNa Battery (Китай)	2022	1–5	5	5	Производство НИА в масштабе ГВт·ч.
CATL (Китай)	2023	>10	10	20	Планируемое производство в масштабе ГВт·ч в 2023 г.
Zhong Na Energy (Китай)	2023	5	5	6	Строящийся завод (Цзянсу, Китай)
Farasis Energy (Китай, Германия)	2023	—	—	10	Сотрудничество с JMEV для создания электромобиля НИА.
BYD (Китай)	2023	—	—	20	Представлен электромобиль на НИА в 2023 г.
SVolt (Китай)	2023	—	600 (в т.ч. ЛИА)	10	Планирование производства НИА в 2023 г.
Natron Energy (США)	2023	0.6	~1	5	Производство НИА совместно с Clarios.
Li-Fun Tech Ltd. (Китай)	2023	—	—	5	Планирование производства НИА
TIAMAT (Франция)	2020-е	6	6	—	Ранние стадии расширения производства (совместно с Neogy).

Буквально за последние пять лет достигнут колоссальный прогресс в области разработки и коммерчески доступных натрий-ионных аккумуляторов с относительно высокой плотностью энергии. Если в 2015–2017 гг. на рынке были представлены единичные экземпляры аккумуляторов с удельной емкостью около 90 Вт·ч/кг, то на сегодняшний день существуют решения с плотностью энергии 120 Вт·ч/кг [90] и 160 Вт·ч/кг [91]. Работы по синтезу новых анодных материалов на основе твердого углерода для НИА интенсивно ведутся учеными всего мира, а чем свидетельствует высокая публикационная активность в научометрических базах Scopus и WoS. Анализ литературы [72, 92–94] позволяет выделить ряд достаточно успешных результатов в указанной сфере. В данном направлении работают и отечественные исследователи из таких организаций, как Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Сколковский институт науки и технологий, Институт общей и неорганической химии имени Н.С. Курнакова РАН, Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Самарский государственный технический университет и др.

Вместе с тем, можно отметить, что технология производства НИА переживает критический

период коммерциализации благодаря значительным усилиям автопроизводителей и активной поддержке правительства Китая. Прежде чем натрий-ионные аккумуляторы смогут составить полноценную конкуренцию существующим свинцово-кислотным АКБ и ЛИА на основе *LFP*, *NMC*-технологий (табл. 4), необходимо снизить стоимость технологии за счет улучшения технических характеристик, создания цепочек поставок и масштабирования производства. Несмотря на прогресс в разработке НИА, сохраняется существенный разрыв между их энергетической плотностью иенным параметром коммерческих ЛИА. Согласно BloombergNEF, в 2023 г. средняя цена ЛИА составила ~\$139/кВт·ч, что в пять раз меньше, чем в 2013 г. (~\$780/кВт·ч). Чтобы электромобили сократили разрыв с автомобилями с ДВС с точки зрения паритета цен, цена ЛИА должна быть значительно ниже ~\$100/кВт·ч, что на сегодняшний день выполнимо для аккумуляторов на основе *LFP*, которые стоят в среднем на треть меньше, чем аналогичные аккумуляторы на основе *NMC*-технологии. Средняя цена НИА на 2023 г. уже составляет менее \$80/кВт·ч, а к 2030 г. ожидается, что она достигнет \$40/кВт·ч. Однако данная стоимость складывается из расчета НИА, используемых в стационарных

Таблица 4. Ведущие производители аккумуляторов в мире* и России

Компания	Мощность заводов, ГВт·ч	Расположение
CATL (Contemporary Amperex Technology Co., Limited)	390	Основная штаб-квартира: Нингда, Китай Доп. объекты: Германия, др. части Китая
BYD (Build Your Dreams)	200	Основная штаб-квартира: Шэньчжэнь, Китай Основные производственные предприятия: Китай, Бразилия, Индия.
LG Energy Solution	180	Основная штаб-квартира: Сеул, Южная Корея Значительные производственные предприятия: Польша, США (Мичиган), Китай
Panasonic	80	Основные производственные мощности: Япония Значительная часть деятельности: США (Невада) в партнерстве с Tesla
Samsung SDI	50	Штаб-квартира: Сеул, Южная Корея Основные заводы: Венгрия, Китай, Малайзия
Лиотех	1 (находится в стадии банкротства)	Новосибирск, Россия
ГК Росатом (в т.ч. ДК Рэнера)	2–4 (14; планируемая мощность к 2030 г.)	Калининград, Московская область, Россия
ООО Таврида Электрик	0.5	Центральный офис: Москва, Калининград, Россия
ЗАО “АКОМ”	0.3	Тольятти, Самарская обл., Россия
Revolta	0.2	Санкт-Петербург, Россия

*Представлены первые пять компаний, ранжированные по количеству производимых элементов питания, эквивалентных суммарной мощности подконтрольных заводов.

системах хранения энергии, а также малопроизводительных транспортных средствах. При этом коммерческие ЛИА демонстрируют плотность энергии порядка 150–200 Вт·ч/кг [95]. Что касается НИА, с данным параметром связана основная сложность: многие компании надеются достичь значений 200 Вт·ч/кг к 2030–2035 гг. При этом большинство заявляемых характеристик в 160–200 Вт·ч/кг для НИА на сегодняшний день публикуются лишь в пресс-релизах компаний и используются в прототипах автомобилей или моделях электрокаров, производимых для внутреннего рынка Китая.

Ассортимент коммерческих производителей компонентов металло-ионных накопителей энергии в последние годы дополнился углеродом различного типа для создания эффективных быстрозарядных накопителей энергии (табл. 5). В цепочке поставок материалов для аккумуляторов участвуют также BASF, Panasonic, Solid Power, Soulbrain, Faradion, Altris и множество других компаний: от стартапов до концернов с более чем 80-летней историей производства. Помимо перечисленных в табл. 5, все большее количество коммерческих предприятий специализируется на производстве твердого углерода и биотоплива для нужд энергетики. В их числе как концерны, задействованные в добыче углеродного сырья,

так и компании, занимающиеся его переработкой: Xiamen Tob New Energy (Китай), Kuragay (Япония), Stora Enso – Lignode® совместно с Altris и Northvolt (Европа), Aekyung Chemical (Юж. Корея), Indi Energy – BioBlack™ (Индия) и ряд других. Зачастую компании, специализирующиеся на разработке и коммерциализации экономически эффективной и устойчивой альтернативы традиционным свинцово-кислотным АКБ и ЛИА, работают в бизнес-инкубаторах, технопарках или экономических зонах со льготными налоговыми и прочими условиями. И если концепция бизнес-инкубаторов предполагает государственное финансирование лишь на стадии открытия проекта (как запрос от экономики инновационного типа), то технопарки или особые экономические зоны используют несколько иной подход, что может затруднять производство конкурентной высокотехнологичной продукции [96]. Возможно, в связи с этим в настоящее время НИА до сих пор являются относительно незрелой коммерческой технологией, о чем свидетельствует значительный акцент исследовательских групп в пользу разработок технологий, а не на производство или масштабирование готовых решений.

На сегодняшний день с точки зрения стоимости НИА не слишком отличаются от

Таблица 5. Некоторые крупнейшие мировые поставщики материалов для литий- и натрий-ионных аккумуляторов

Компания	Тип и особенности производимой продукции	Область применения	Примечания
BTR New Energy Materials, Китай	Анодные материалы на основе графита, кремния; <i>LFP</i> , <i>NMC</i> -катодные материалы, аналоги берлинской лазури, электролиты, сепараторы для ЛИА и НИА, гибридных конденсаторов и пр.	Анодные материалы на основе мягкого (BSC) и твердого углерода (BHC): BHC (до 450 мА·ч/г), BSHC (до 295 мА·ч/г); кремний, кремний-углеродные композиты DXA5 – DXA8-LA, DXB8 (до 650 мА·ч/г)	Входит в тройку крупнейших производителей анодных материалов для ЛИА в Китае
Ningbo Shanshan Co., Ltd. (Shanshan), Китай	Электролиты, катодные и анодные материалы для литиевых аккумуляторов – от синтетического до природного графита, композиты. Инновации в области графита и материалов на основе углерода	Массовый сегмент материалов для ЛИА – от портативной электроники до систем хранения энергии	Поставщик основных мировых производителей ЛИА: ATL, LGC, CATL, BYD, Gotion, SDI, Farasis Energy, Lishen и т.д.
Shanghai Putailai New Energy Technology Co., Ltd., Китай	Широкий ассортимент материалов для аккумуляторов: анодных на основе оксида кремния/кремния, углерода/твердого углерода, сепараторов с покрытиями и т.д., оборудование для изготовления электродов	Позволяют реализовать скорость зарядки более 4С (NK-SC), обеспечивает термостойкость до 150°C (UCCS)	Один из ведущих поставщиков материалов для аккумуляторов в Китае, тесно сотрудничает с CATL
Mitsubishi Chemical Corporation (MCC), Япония	Крупнейший производитель продукции с высокой добавленной стоимостью, в т.ч. в области фармацевтики и высокотехнологичных материалов	Коксовая смола, сажа, анодные материалы на основе природного и искусственного графита (MPG, ICG), электролиты для ЛИА, ионообменные смолы и пр.	Крупнейшая химическая корпорация Японии; крупнейший производитель кристаллического графита в Европе
Nippon Carbon Co., Ltd., Япония	Широкий спектр изделий на основе графита и углеродного волокна	Емкость >350 мА·ч/г, удельная площадь поверхности >3 м ² /г, КПД ≥89 (AZB-3, S6, S12)	NICABEADS®, Nicalon™, RESBON®
LG Chem, Южная Корея	Связующие, углеродные нанотрубки, компоненты для катодных материалов ЛИА	NMC811, NMC622 катодные материалы, анодные материалы на основе композита Si/графит, твердого углерода	Один из ведущих поставщиков <i>NMC</i> -катодных материалов в мире
Cabot Corporation, США	Сегмент добавок на основе проводящего углерода	Серия LITX® проводящих добавок для ЛИА электродов; PBX®, CAB-O-SIL® для различных отраслей	Основное присутствие в Северной Америке, Европе, Азии
Imerys Graphite & Carbon, Франция	Промышленная переработка полезных ископаемых	Мировой лидер токопроводящих добавок для ЛИА (C-NERGY™ и др.); покрытия для алюминиевых токосъемников и пр.	Потенциально крупнейший разработчик литиевого месторождения в Европе
SGL Carbon SE, Германия	Производитель графита, углеродного волокна и композитных материалов	Материалы для Redox-проточных аккумуляторов, ЛИА; графитовые фольги, листы, токосъемники	Производство продукции для полупроводниковой и автомобильной промышленности

Таблица 5. Окончание

Компания	Тип и особенности производимой продукции	Область применения	Примечания
OCSiAl, Россия	Одностенные углеродные (графеновые) нанотрубки TUBALL™, широкая номенклатура электропроводных и антистатических добавок на их основе	Связующие токопроводящие электродные добавки для электродов ЛИА, в том числе композитных Si/C анодов; концентраты, мастербатчи и сусpenзии с диспергированными нанотрубками для силиконов и каучуков, латексов, композитов и покрытий, термопластов	Основана в 2009 г. Один из ведущих производителей и поставщиков углеродных нанотрубок. Производственная мощность может составлять несколько десятков тонн в год

литий-ионных аналогов. Стоимость литий-ионных ячеек NMC111 и *LFP* составляет 126 и 113 \$/кВт·ч, в то время как стоимость ячеек на основе оксида натрия и Na-PBA составляет 125 и 148 \$/кВт·ч [8]. Хотя затраты сопоставимы, низкая плотность энергии натриевых ячеек сводит на нет более низкую стоимость материалов. Так, объемная плотность энергии натриевых ячеек почти вдвое меньше, чем у литиевых “аналогов”: 293 и 248 кВт·ч/л (катодные материалы на основе оксида натрия и Na-PBA соответственно) против 520 и 416 кВт·ч/л (Li-NMC и *LFP*). Разрыв существенно меньше, если рассматривать гравиметрическую плотность энергии: Li-NMC и Li-LFP обеспечивают 190 и 155 кВт·ч/кг, соответственно – против 120 и 128 кВт·ч/кг у НИА ячеек с оксидом натрия и Na-PBA [97]. *В результате более низкой плотности энергии ячеек на базе натрий-ионной технологии – материалы, которые не вносят прямого вклада в емкость ячейки, становятся более существенными факторами стоимости.* Сепаратор становится критическим компонентом стоимости в натриевых ячейках, составляя до трети стоимости, поскольку для удовлетворения потребностей в энергии требуется большое количество ячеек. Согласно выкладкам, приведенным в [8], стоимость анода в НИА с $\text{Na}_{0.9}[\text{Cu}_{0.22}\text{Fe}_{0.30}\text{Mn}_{0.48}]\text{O}_2$ и $\text{Na}_2\text{MnFe}(\text{CN})_6$ катодами – составляет 17.81 \$/кВт·ч по сравнению со стоимостью графитового анода 11.04 и 12.3 \$/кВт·ч для ЛИА с Li-NMC и Li-LFP катодами соответственно. Учитывая, что твердый углерод для аккумуляторов был коммерциализирован относительно недавно, его стоимость может снизиться по мере развития отрасли. Однако на текущий момент ТУ анод оказывается дороже, чем графитовые аноды, используемые в ЛИА (что, среди прочего, обусловлено высокой

температурой синтеза, применением защитной атмосферы при пиролизе).

Но, несмотря на существующие сложности, затрудняющие выход на глобальный рынок источников автономного питания, натрий-ионные аккумуляторы постепенно становятся эффективной альтернативой источникам тока на основе литий-ионной технологии. По крайней мере в сфере электротранспорта и стационарных накопителей энергии НИА уже могут составить конкуренцию литиевым источникам тока. По данным международного энергетического агентства, к 2030 г. прогнозируется рост производственных мощностей этого типа устройств почти на 350%, с текущих 42 до 186 ГВт·ч/год. По последним данным, CATL, крупнейший производитель аккумуляторов для электротранспорта, систем накопления энергии и лидер в области инновационных энергетических технологий, заявил о разработке НИА с плотностью энергии 200 Вт·ч/кг. Для сравнения литий-ионный аккумулятор в электрокарах американского концерна Tesla (*NCM*-технология) имеет энергоемкость 260 Вт·ч/кг и считается одним из лучших в отрасли. Для ячейки ЛИА современной конструкции уже почти достигнуты пределы емкостных характеристик (300–330 Вт·ч/кг) [98], в связи с чем все чаще заходит речь о “возврате” к использованию металлического лития в качестве анода [99]. На сегодняшний день, благодаря активным разработкам и инвестициям ведущих мировых производителей электрокаров и аккумуляторов (CATL, LGES, Panasonic, BYD, Northvolt и др.), в исследование натрий-ионных технологий накопления и хранения энергии, современный EV-транспорт может значительно упасть в стоимости. Тенденции развития пост-литиевых технологий указывают на возможность

использования регионального производства, не зависимого от традиционных цепочек создания стоимости аккумуляторной индустрии. Это, в свою очередь, способно дать толчок к производству НИА в масштабах, сопоставимых с гигафабриками, более чем 20 гигаватт-часов в год, открывая новые пути для внедрения возобновляемой энергетики [100].

Тем не менее, переход к чистым энергетическим технологиям, обозначенный в ряде стран как непременный к 2050 г., остро ставит вопрос добычи таких металлов, как Li, Ni, Co, редкоземельных элементов и редких металлов. Редкоземельные элементы, относящиеся к критически важным материалам, используются в производстве электромобилей, аккумуляторов, в энергосистемах на основе возобновляемых источников и целом ряде других технологий. В премиальных электрокарах американского производителя Tesla (Tesla Model 3), используются Li-ion аккумуляторы, поэтому основную массу РЗЭ “принимают” на себя Li и Co. Учитывая, что только упомянутый американский концерн произвел в 2023 г. порядка 1846 тысяч электромобилей, расход РЗЭ может составлять более 4 тыс т и около 48 тыс т Li и Co. Кроме того, общемировой тренд производителей на сборку крупных электромобилей, автобусов (Европа, Китай) и внедорожников (США) может оказывать значительное влияние на цепочки поставок аккумуляторов и вызвать критически высокий спрос на полезные ископаемые. Предполагается, что к 2040 г. индустрия электромобилей может опередить производство нержавеющей стали по расходу никеля, став крупнейшим потребителем. Например, европейские OEM-производители мусоровозов (около 10% всех моделей) и среднетоннажных грузовиков уже конкурентоспособны по стоимости со своими аналогами с ДВС [101]. При сравнении электрических внедорожников и электромобилей среднего размера, которые в 2023 г. предлагали аналогичный запас хода, батарея внедорожника все равно оказалась на 25% больше. Внедрение в массовое производство дронов различного назначения и беспилотного такси пассажирского класса уже не представляется столь отдаленной перспективой с учетом современных достижений в области ИИ и алгоритмов на основе SLAM, совершенствования и удешевления сенсоров, в т.ч. лидаров [102, 103]. Беспилотное такси (т.н. robotaxi, cybercab и др.) различных производителей – Tesla, Baidu, Waymo, Avride (ранее Yandex SDG) – в последние годы получило мощный импульс к развитию,

повышая популярность транспорта как услуги (MaaS) по сравнению с индивидуальным владением автомобилем. Во многом это обусловлено значительно более низкими прогнозируемыми тарифами на грузо- и пассажироперевозки в беспилотных транспортных средствах подобного типа (более чем в 4 раза ниже по сравнению с такси, управляемом человеком). За последние четыре года от тестовых систем и прототипов автономных автомобилей, компании в различных странах продвинулись к разработке правил эксплуатации коммерческих роботакси, их тестовой коммерциализации и производству (роботакси Apollo Go от Baidu, Cybergab от Tesla) [104, 105].

Ключевым игроком в области производства электротранспорта является Китай, в т.ч. благодаря наличию надежных цепочек поставок⁷, объемному рынку сбыта и, как следствие, многообразию моделей и конкурентной среде OEM в данной сфере. По данным Фонда Росконгресс, Китай доминирует в производстве аккумуляторов, контролируя до 80% мировых мощностей производства катодных материалов на основе NCM технологий (95% LFP-катодов) и до 87% – анодных. На сегодняшний день Китай производит более половины электромобилей в мире, ведя агрессивную экспансионистскую политику в данной сфере. По итогам 2023 г., количество электромобилей в этой стране составило 20.41 млн (в т.ч. 15.52 млн BEV – работающих только от аккумуляторов) из общего количества 435 млн автотранспортных средств.

Несмотря на обилие мировых запасов РЗЭ в России (третье место в мире наравне с Бразилией: 21 млн т), добыча редкоземельных и редких металлов в нашей стране в 2022 г. оценивается в 2.6 тыс т. До сих пор отрасль не развивалась, в частности из-за малого внутреннего спроса, а 90% необходимых предприятиям компонентов импортировались [106]. В 2025 г. правительство планирует увеличить добычу до 2.7 тыс т и снизить зависимость от импорта РЗЭ на 50%. К 2030 г. целевой показатель – 7.5 тыс т в год и полное самообеспечение. Здесь нельзя не отметить Вьетнам с его запасами в 22 млн т (вторые в мире); в 2022 г. эта страна нарастила производство РЗЭ почти в одиннадцать (!) раз. Правительство страны ставит амбициозную цель – увеличить ежегодную добычу до 2 млн т к 2030 г. Что касается

⁷ Китай обладает самыми крупными запасами РЗМ – 44 млн т (90% мировых запасов редкоземельных металлов). В 2022 г. добыча составила 210 тыс. т, в то время как у ближайшего конкурента США – 43 тыс. т.

индустрии электромобилей в нашей стране, российский рынок демонстрирует существенное отставание: на 2023 г. парк электромобилей в РФ насчитывает до 40 тыс единиц. К концу 2024 г. в планах произвести 17.5 тыс единиц данного вида транспорта. В Концепции по развитию производства и использования электрического автомобильного транспорта, утвержденной Правительством РФ на период до 2030 г., запланирован ряд целевых показателей в отрасли. По производству электрического автомобильного транспорта – до 120 тыс в год; по развитию зарядной инфраструктуры – до 144 тыс зарядных станций (господдержка до 60% расходов) на период до 2030 г. К этому времени, как прогнозируется, объем потребления новых электромобилей может превысить 250 тыс штук. Сектор разработки и производства электротранспортных средств в РФ представлен такими компаниями, как "КАМАЗ", "ГАЗ", "Волгбас" – электробусы; "Кама" (ДК "КАМАЗ"), "Автотор" – легкий коммерческий транспорт; "Концерн Калашников" – электромотоциклы. Планируется разработка масштабируемых технологий производства катодных и анодных материалов (в т.ч. для НИА на основе соединений ванадия).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Углеродные материалы как отдельная категория анодов для натрий-ионных аккумуляторов представляют наибольший интерес с точки зрения их практического использования. Именно неграфитизируемый или твердый углерод является одним из самых перспективных анодов НИА, так как он сочетает в себе простоту синтеза, низкую стоимость прекурсоров, высокую электрохимическую емкость ($>250 \text{ мА ч/г}$). Механизм накопления заряда у представителей этой категории материалов сложный и зависит от особенностей микроструктуры. Установление взаимосвязей параметров материала (размер частиц, расстояние между слоями, концентрация дефектов, и т.д.) от условий синтеза (типа прекурсора, метода предобработки, режима отжига и пр.) остаются нетривиальными прикладными и научными задачами.

Несомненно, контроль добычи редких и редкоземельных металлов и влияние на страны, имеющие богатые запасы этих месторождений, предопределяют сохранение статус-кво национальной безопасности, повышение энергетической эффективности экономики [107] и могут определять геополитическую обстановку

ближайших десятилетий. На этом фоне еще одним острым недостатком перехода к чистым энергетическим технологиям и производству с низким углеродным следом является утилизация отработанных источников тока [108]. Учитывая чрезмерные инвестиции в производство аккумуляторов, к концу 2025 г. запланированные мощности по их производству могут более чем в пять раз превысить мировой спрос. Данная проблема остро стоит перед автоконцернами, равно как и перед мировым сообществом, постепенно по значимости вырастая до масштабов проблемы глобального потепления. В этом ключе практическое использование также биомассы различного происхождения для получения функциональных материалов для электрохимической энергетики выглядит весьма многообещающим.

В целом будущее технологий хранения и преобразования энергии неразрывно связано с литий-ионными и натрий-ионными технологиями – с акцентом на повышение плотности энергии, безопасности и устойчивости. Определяющим трендом можно назвать химию высокоэнтропийных соединений как новую парадигму, обещающую повысить плотность энергии и ускорить развитие аккумуляторных технологий для удовлетворения растущих потребностей в энергии. Разработка новых материалов и химических веществ имеет решающее значение для создания эффективных и безопасных накопителей электрической энергии. Усилия концернов по коммерциализации натрий-ионных накопителей энергии должны ставить в приоритет развитие эффективных методов извлечения потенциально токсичных компонентов (в т.ч. фторированных соединений и электролитов), а также разработку стандартов переработки и утилизации НИА.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 23-23-00455).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zhao L.F., Hu Z., Lai W.H. et al. // *Adv. Energy Mater.* 2021. V. 11. № 1. P. 1.
<https://doi.org/10.1002/aenm.202002704>
2. Mingaleeva R.D. // *Vestn. Univ.* 2023. № 5. P. 37.
<https://doi.org/10.26425/1816-4277-2023-5-37-45>

3. *Jia S., Abdolhosseini M., Liu C. et al.* // *Adv. Energy Sustain. Res.* 2024. V. 5. <https://doi.org/10.1002/aesr.202400051>
4. *Alkhalidi A., Khawaja M.K., Ismail S.M. et al.* // *Sci. Talks* 2024. V. 11. P. 100382. <https://doi.org/10.1016/j.sctalk.2024.100382>
5. *Goodenough J.B.* // *Energy Storage Mater.* 2015. V. 1. P. 158. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2015.07.001>
6. *Yang H.L., Zhang B.W., Konstantinov K. et al.* // *Adv. Energy Sustain. Res.* 2021. V. 2. P. 1. <https://doi.org/10.1002/aesr.202000057>
7. *Barrios E.A., Rains A.A., Lin Y. et al.* // *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2022. V. 14. № 18. P. 21363. <https://doi.org/10.1021/acsmami.2c03012>
8. *Kiran Alva S.* Manufacturing & Regional Cost Competitiveness of Commercial Sodium Ion Cells: A bottom-up cost analysis of Lithium and Sodium Ion Battery Storage. Stockholm: KTH Royal Institute of Technology (2023) P. 98.
9. *Mauler L., Duffner F., Zeier W.G. et al.* // *Energy Environ. Sci.* 2021. V. 14. № 9. P. 4712. <https://doi.org/10.1039/d1ee01530c>
10. *Ge P., Fouletier M.* // *Solid State Ionics* 1988. V. 28–30. № PART 2. P. 1172. [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(88\)90351-7](https://doi.org/10.1016/0167-2738(88)90351-7)
11. *Stevens D.A., Dahn J.R.* // *J. Electrochem. Soc.* 2001. V. 148. № 8. P. A803. <https://doi.org/10.1149/1.1379565>
12. *Dahn J.R., Zheng T., Liu Y. et al.* // *Science* 1995. V. 270. № 5236. P. 590. <https://doi.org/10.1126/science.270.5236.590>
13. *Coetzer J.* // *J. Power Sources* 1986. V. 18. № 4. P. 377. [https://doi.org/10.1016/0378-7753\(86\)80093-3](https://doi.org/10.1016/0378-7753(86)80093-3)
14. *Kummer J.T.* // *Prog. Solid State Chem.* 1972. V. 7. № C. P. 141. [https://doi.org/10.1016/0079-6786\(72\)90007-6](https://doi.org/10.1016/0079-6786(72)90007-6)
15. *Lu X., Xia G., Lemmon J.P. et al.* // *J. Power Sources* 2010. V. 195. № 9. P. 2431. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.11.120>
16. *Whittingham M.S.* // *MRS Bull.* 2021. V. 46. № 2. P. 168. <https://doi.org/10.1557/s43577-021-00034-2>
17. *Kummer J.T., Weber N.* // *SAE Tech. Pap.* 1967. P. 1003. <https://doi.org/10.4271/670179>
18. *Min X., Xiao J., Fang M. et al.* // *Energy Environ. Sci.* 2021. V. 14. № 4. P. 2186. <https://doi.org/10.1039/D0EE02917C>
19. *Xue L., Li Y., Gao H. et al.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2017. V. 139. № 6. P. 2164. <https://doi.org/10.1021/jacs.6b12598>
20. *Xu K.* // *Chem. Rev.* 2014. V. 114. № 23. P. 11503. <https://doi.org/10.1021/cr500003w>
21. *Kulova T.L., Skundin A.M.* // *Electrochim. Energ.* 2016. V. 16. № 3. P. 122. <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2016-16-3-122-150>
22. *Lakienko G.P., Bobyleva Z. V., Apostolova M.O. et al.* // *Batteries* 2022. V. 8. № 10. P. 131. <https://doi.org/10.3390/batteries8100131>
23. *Liu P., Li Y., Hu Y.S. et al.* // *J. Mater. Chem. A* 2016. V. 4. № 34. P. 13046. <https://doi.org/10.1039/c6ta04877c>
24. *Moon H., Innocenti A., Liu H. et al.* // *ChemSusChem* 2023. V. 16. № 1. P. e202201713. <https://doi.org/10.1002/cssc.202201713>
25. *Gibertini E., Liberale F., Dossi C. et al.* // *J. Appl. Electrochem.* 2021. V. 51. № 12. P. 1665. <https://doi.org/10.1007/s10800-021-01609-2>
26. *Chen M., Luo F., Liao Y. et al.* // *J. Electroanal. Chem.* 2022. V. 919. P. 116526. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2022.116526>
27. *Dou X., Hasa I., Saurel D. et al.* // *Mater. Today* 2019. V. 23. P. 87. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2018.12.040>
28. *Фиалков А.С.* // Электрохимия 2000. V. 36. № 4. P. 389.
29. *E. F.R.* // *Proc. R. Soc. London. Ser. A. Math. Phys. Sci.* 1951. V. 209. № 1097. P. 196. <https://doi.org/10.1098/rspa.1951.0197>
30. *Xu H., Cheng B., Du Q. et al.* // *Nano Res.* 2023. V. 16. № 8. P. 10985. <https://doi.org/10.1007/s12274-023-5853-1>
31. *Xie F., Xu Z., Guo Z. et al.* // *Prog. Energy* 2020. V. 2. № 4. P. 042002. <https://doi.org/10.1088/2516-1083/aba5f5>
32. *Saurel D., Orayech B., Xiao B. et al.* // *Adv. Energy Mater.* 2018. V. 8. № 17. <https://doi.org/10.1002/aenm.201703268>
33. *Zhang H., Huang Y., Ming H. et al.* // *J. Mater. Chem. A* 2020. V. 8. № 4. P. 1604. <https://doi.org/10.1039/C9TA09984K>
34. *Pendashteh A., Orayech B., Suhard H. et al.* // *Energy Storage Mater.* 2022. V. 46. P. 417. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2022.01.030>
35. *Youn Y., Gao B., Kamiyama A. et al.* // *npj Comput. Mater.* 2021. V. 7. № 1. P. 48. <https://doi.org/10.1038/s41524-021-00515-7>
36. *Harris P.J.F.* // *Int. Mater. Rev.* 1997. V. 42. № 5. P. 206. <https://doi.org/10.1179/imr.1997.42.5.206>
37. *Alvira D., Antorán D., Manyà J.J.* // *Chem. Eng. J.* 2022. V. 447. P. 137468. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.137468>
38. *Au H., Alptekin H., Jensen A.C.S. et al.* // *Energy Environ. Sci.* 2020. V. 13. № 10. P. 3469. <https://doi.org/10.1039/d0ee01363c>
39. *Stevens D.A., Dahn J.R.* // *J. Electrochem. Soc.* 2000. V. 147. № 4. P. 1271. <https://doi.org/10.1149/1.1393348>
40. *Asfaw H.D., Tai C.-W., Valvo M. et al.* // *Mater. Today Energy* 2020. V. 18. P. 100505. <https://doi.org/10.1016/j.mtener.2020.100505>

41. Asfaw H.D., Gond R., Kotronia A. et al. // Sustain. Mater. Technol. 2022. V. 32. P. E00407. <https://doi.org/10.1016/j.susmat.2022.e00407>
42. Liu Y., Merinov B. V., Goddard W.A. // Proc. Natl. Acad. Sci. 2016. V. 113. № 14. P. 3735. <https://doi.org/10.1073/pnas.1602473113>
43. Wang Z., Selbach S.M., Grande T. // RSC Adv. 2014. V. 4. № 8. P. 4069. <https://doi.org/10.1039/c3ra47187j>
44. Lenchuk O., Adelhelm P., Mollenhauer D. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2019. V. 21. № 35. P. 19378. <https://doi.org/10.1039/C9CP03453F>
45. Anji Reddy M., Helen M., Groß A. et al. // ACS Energy Lett. 2018. V. 3. № 12. P. 2851. <https://doi.org/10.1021/acsenergylett.8b01761>
46. Jin Y., Shi Z., Han T. et al. // Processes 2023. V. 11. № 3. P. 764. <https://doi.org/10.3390/pr11030764>
47. Qiu S., Xiao L., Sushko M.L. et al. // Adv. Energy Mater. 2017. V. 7. № 17. <https://doi.org/10.1002/aenm.201700403>
48. Dahbi M., Kiso M., Kubota K. et al. // J. Mater. Chem. A 2017. V. 5. № 20. P. 9917. <https://doi.org/10.1039/c7ta01394a>
49. Cao Y., Xiao L., Sushko M.L. et al. // Nano Lett. 2012. V. 12. № 7. P. 3783. <https://doi.org/10.1021/nl3016957>
50. Zhang N., Liu Q., Chen W. et al. // J. Power Sources 2018. V. 378. P. 331. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2017.12.054>
51. Bommier C., Surta T.W., Dolgos M. et al. // Nano Lett. 2015. V. 15. № 9. P. 5888. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.5b01969>
52. Yin X., Zhao Y., Wang X. et al. // Small 2022. V. 18. № 5. P. 2105568. <https://doi.org/10.1002/smll.202105568>
53. Sun N., Guan Z., Liu Y. et al. // Adv. Energy Mater. 2019. V. 9. № 32. P. 1901351. <https://doi.org/10.1002/aenm.201901351>
54. Bai P., He Y., Zou X. et al. // Adv. Energy Mater. 2018. V. 8. № 15. P. 1703217. <https://doi.org/10.1002/aenm.201703217>
55. Li Z., Bommier C., Chong Z.S. et al. // Adv. Energy Mater. 2017. V. 7. № 18. P. 1602894. <https://doi.org/10.1002/aenm.201602894>
56. Alvin S., Chandra C., Kim J. // Chem. Eng. J. 2020. V. 391. P. 123576. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.123576>
57. Bommier C., Luo W., Gao W.Y. et al. // Carbon N. Y. 2014. V. 76. P. 165. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2014.04.064>
58. Matei Ghimbeu C., Górká J., Simone V. et al. // Nano Energy 2018. V. 44. P. 327. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2017.12.013>
59. Zhang B., Ghimbeu C.M., Laberty C. et al. // Adv. Energy Mater. 2016. V. 6. № 1. P. 1501588. <https://doi.org/10.1002/aenm.201501588>
60. Morikawa Y., Nishimura S., Hashimoto R. et al. // Adv. Energy Mater. 2020. V. 10. № 3. P. 1903176. <https://doi.org/10.1002/aenm.201903176>
61. Stratford J.M., Kleppe A.K., Keeble D.S. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2021. V. 143. № 35. P. 14274. <https://doi.org/10.1021/jacs.1c06058>
62. Shao W., Shi H., Jian X. et al. // Adv. Energy Sustain. Res. 2022. V. 3. № 7. P. 2200009. <https://doi.org/10.1002/aesr.202200009>
63. Abramova E.N., Bobyleva Z. V., Drozhzhin O.A. et al. // Russ. Chem. Rev. 2024. V. 93. № 2. P. RCR5100. <https://doi.org/10.59761/rccr5100>
64. Senthil C., Park J.W., Shaji N. et al. // J. Energy Chem. 2021. V. 64. P. 286. <https://doi.org/10.1016/j.jecchem.2021.04.060>
65. Tan M., Zhang W., Fan C. et al. // Energy Technol. 2019. V. 7. № 3. P. 1801164. <https://doi.org/10.1002/ente.201801164>
66. Zheng Y., Lu Y., Qi X. et al. // Energy Storage Mater. 2019. V. 18. P. 269. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2018.09.002>
67. Xu Z., Wang J., Guo Z. et al. // Adv. Energy Mater. 2022. V. 12. № 18. P. 2200208. <https://doi.org/10.1002/aenm.202200208>
68. Yang B., Wang J., Zhu Y. et al. // J. Power Sources 2021. V. 492. P. 229656. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2021.229656>
69. Li Z., Chen Y., Jian Z. et al. // Chem. Mater. 2018. V. 30. № 14. P. 4536. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.8b00645>
70. Prabakar S.J.R., Han S.C., Park C. et al. // J. Electrochem. Soc. 2017. V. 164. № 9. P. A2012. <https://doi.org/10.1149/2.1251709jes>
71. Li Y., Hu Y.-S., Li H. et al. // J. Mater. Chem. A 2016. V. 4. № 1. P. 96. <https://doi.org/10.1039/C5TA08601A>
72. Izanzar I., Dahbi M., Kiso M. et al. // Carbon N. Y. 2018. V. 137. P. 165. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2018.05.032>
73. Liu Z.T., Hsieh T.H., Huang C.W. et al. // J. Taiwan Inst. Chem. Eng. 2024. V. 154. P. 104889. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2023.104889>
74. Xu Z., Chen J., Wu M. et al. // Electron. Mater. Lett. 2019. V. 15. № 4. P. 428. <https://doi.org/10.1007/s13391-019-00143-w>
75. Корначев В.П., Пережилин А.И., Андрияс А.А. и др. // Хвойные бореальной зоны 2019. Т. 37. № 5. С. 295.
76. Rath P.C., Patra J., Huang H. et al. // ChemSusChem 2019. V. 12. № 10. P. 2302. <https://doi.org/10.1002/cssc.201900319>
77. Zhang W., Qiu X., Wang C. et al. // Carbon Res. 2022. V. 1. № 1. P. 14. <https://doi.org/10.1007/s44246-022-00009-1>
78. Prusov A.N., Prusova S.M., Radugin M.V. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2022. V. 67. № 12. P. 2069. <https://doi.org/10.1134/S0036023622700061>

79. Вилкова О.Ю. // Рыбпром: технологии и оборудование для переработки водных биоресурсов. 2010. № 3. С. 4.
80. Yang Y., Hassan S.H.A., Awasthi M.K. et al. // Food Biosci. 2023. V. 51. P. 102267.
<https://doi.org/10.1016/j.fbio.2022.102267>
81. Fedotova E.E., Korchagin V.P., Vingorodova D.D. // Izv. TINRO 2020. V. 200. № 4. P. 1008.
<https://doi.org/10.26428/1606-9919-2020-200-1008-1015>
82. Podkorytova A.V., Roshchina A.N. // Tr. VNIRO 2021. V. 186. № 4. P. 156.
<https://doi.org/10.36038/2307-3497-2021-186-156-172>
83. Клочкова Т.А., Климова А.В. Клочкова Н.Г. // Вестник Камчатского государственного технического университета 2019. V. 48. P. 90.
84. Baghel R.S., Reddy C.R.K., Singh R.P. // Carbohydr. Polym. 2021. V. 267. P. 118241.
<https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2021.118241>
85. Shurin J.B., Burkart M.D., Mayfield S.P. et al. // F1000Research 2016. V. 5. P. 2434.
<https://doi.org/10.12688/f1000research.9217.1>
86. Wang P., Zhu X., Wang Q. et al. // J. Mater. Chem. A 2017. V. 5. № 12. P. 5761.
<https://doi.org/10.1039/c7ta00639j>
87. Ouyang H., Ma Y., Gong Q. et al. // J. Alloys Compd. 2020. V. 823. P. 153862.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.153862>
88. Belmesov A.A., Glukhov A.A., Kayumov R.R. et al. // Coatings 2023. V. 13. № 12. P. 2075.
<https://doi.org/10.3390/coatings13122075>
89. Скундин А.М., Кулова Т.Л., Ярославцев А.Б. // Электрохимия 2018. № 2. Р. 131.
<https://doi.org/10.7868/s0424857018020019>
90. Bischof K., Marangon V., Kasper M. et al. // J. Power Sources Adv. 2024. V. 27. P. 100148.
<https://doi.org/10.1016/j.powera.2024.100148>
91. Chen Y., Ye C., Zhang N. et al. // Mater. Today 2024. V. 73. P. 260.
<https://doi.org/10.1016/j.mattod.2024.01.002>
92. Bobyleva Z. V., Drozhzhin O.A., Dosaev K.A. et al. // Electrochim. Acta 2020. V. 354. P. 136647.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2020.136647>
93. Li Y., Lu Y., Zhao C. et al. // Energy Storage Mater. 2017. V. 7. P. 130.
<https://doi.org/10.1016/j.ensm.2017.01.002>
94. Górká J., Vix-Guterl C., Matei Ghimbeu C. // C 2016. V. 2. № 4. P. 24.
<https://doi.org/10.3390/c2040024>
95. Zhao G., Wang X., Negnevitsky M. // iScience 2022. V. 25. № 2. P. 103744.
<https://doi.org/10.1016/j.isci.2022.103744>
96. Romanovich M.A., Ospishev P.I., Romanovich L.G. et al. // Krasn. Sci. 2020. V. 9. № 2. P. 206.
<https://doi.org/10.12731/2070-7568-2020-2-206-223>
97. Li M. // Energies 2023. V. 16. № 24. P. 8004.
<https://doi.org/10.3390/en16248004>
98. Xia S., Wu X., Zhang Z. et al. // Chem 2019. V. 5. № 4. P. 753.
<https://doi.org/10.1016/j.chempr.2018.11.013>
99. Fei Pei, Yan X., Lei F. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2024.
<https://doi.org/10.1134/S0036023624601491>
100. Zhang S., Steubing B., Karlsson Potter H. et al. // Resour. Conserv. Recycl. 2024. V. 202. P. 107362.
<https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2023.107362>
101. Alšauskas O., Connelly E., Huismans M. et al. // Global EV Outlook 2024: annual report. 2024. P. 1.
102. Royo S., Ballesta-Garcia M. // Appl. Sci. 2019. V. 9. № 19. P. 4093.
<https://doi.org/10.3390/app9194093>
103. Liu Z., Zhang F., Hong X. // IEEE/ASME Trans. Mechatronics 2022. V. 27. № 1. P. 58.
<https://doi.org/10.1109/TMECH.2021.3058173>
104. Zhou Y., Xu M. // Res. Transp. Econ. 2023. V. 100. P. 101326.
<https://doi.org/10.1016/j.retrec.2023.101326>
105. Selim T.H., Gad-El-Rab M. Artificial Intelligence and the Global Automotive Industry. Cham: Springer Nature Switzerland (2024) 237.
https://doi.org/10.1007/978-3-031-49979-1_3
106. Каульбарс А.А. // Отчет счетной палаты Российской Федерации. 2021. С. 113.
107. Samsonov N. // Spat. Econ. 2018. V. 3. P. 43.
<https://doi.org/10.14530/se.2018.3.043-066>
108. Salomatin A.M., Zinov'eva I. V., Zakhodyaeva Y.A. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2024.
<https://doi.org/10.1134/S0036023624601144>
109. Li Y., Hu Y.-S., Qi X. et al. // Energy Storage Mater. 2016. V. 5. P. 191.
<https://doi.org/10.1016/j.ensm.2016.07.006>
110. Yu P., Tang W., Wu F.F. et al. // Rare Met. 2020. V. 39. № 9. P. 1019.
<https://doi.org/10.1007/s12598-020-01443-z>
111. Baskar A.V., Singh G., Ruban A.M. et al. // Adv. Funct. Mater. 2023. V. 33.
<https://doi.org/10.1002/adfm.202208349>
112. Bartoli M., Piovano A., Elia G.A. et al. // Renew. Sustain. Energy Rev. 2024. V. 194. P. 114304.
<https://doi.org/10.1016/j.rser.2024.114304>
113. Idamayanti D., Rochliadi A., Iqbal M. et al. // J. Energy Storage 2024. V. 89. P. 111491.
<https://doi.org/10.1016/j.est.2024.111491>
114. Sprenkle V., Li B., Zhang L. et al. // Flow Batteries Technology Strategy Assessment: summary report. 2023. P. 1.

HARD CARBON FOR SODIUM-ION BATTERIES: PROGRESS AND PROSPECTS FOR APPLICATION

A. B. Podgorbunsky^a, *, D. P. Opra^a, V. V. Zhelezov^a, S. L. Sinebryukhov^a, S. V. Gnedenkov^a

^aInstitute of Chemistry Far-Eastern Branch, Russian Academy of Sciences, Vladivostok, 690022 Russia

*e-mail: pab@ich.dvo.ru

A brief overview of the prospects for the use of non-graphitizable (hard) carbon as an active material for the negative electrode of sodium-ion batteries is presented. It summarizes the most important achievements in the processing organic precursor biomass area to obtain the hard carbon and provides an assessment of the parameters of electrochemical cells based on such materials. The latest progress in production of next-generation metal-ion batteries is discussed and the reasons for the need for such a transition are listed.

Keywords: non-graphitizable carbon, biomass, sodium-ion battery, anode material, energy transition