

ПОЛУЧЕНИЕ ЭЛЕКТРОДНОГО МАТЕРИАЛА С РАЗВИТОЙ ПОВЕРХНОСТЬЮ И ВЫРАЖЕННОЙ ЭЛЕКТРОАКТИВНОСТЬЮ ПУТЕМ КАРБОНИЗАЦИИ СКОРЛУПЫ ОРЕХА *JUGLANS REGIA*

© Т. А. Писарева, А. М. Ризванова, С. М. Решетников

Удмуртский государственный университет,
426034, г. Ижевск, ул. Университетская, д. 1
E-mail: tatianaapisareva@gmail.com

Поступила в Редакцию 15 марта 2024 г.
После доработки 4 октября 2024 г.
Принята к публикации 4 октября 2024 г.

*В работе исследован высокодисперсный углеродный материал, полученный карбонизацией скорлупы грецкого ореха *Juglans Régia* с последующей парогазовой активацией. Показано, что с увеличением температуры карбонизации размер частиц порошка уменьшается, частицы порошка приобретают хлопьевидную развитую пористую структуру со средним размером частиц 20 мкм. Порошки содержат 77–87% углерода, около 9–15% кислорода и небольшое количество включений Al, Ca, и K (до 5%). Максимальная емкость электродов суперконденсаторов из полученного материала составила $21.82 \text{ Ф} \cdot \text{г}^{-1}$, что позволяет исследовать их в качестве основы суперконденсаторов с использованием органических электролитов.*

Ключевые слова: суперконденсатор; двойной электрический слой; высокодисперсный углеродный материал; карбонизация

DOI: 10.31857/S0044461824050013; EDN: DRMONG

Одним из современных направлений в области разработки перезаряжаемых химических источников электроэнергии являются исследования по созданию суперконденсаторов (СК), использующих процессы перезарядки двойного электрического слоя (ДЭС) на поляризуемых электродах с высокой удельной поверхностью [1]. СК используются в электронике, пусковых конденсаторных системах зажигания и пуска двигателей внутреннего сгорания, а также как импульсные накопители в электромобилях. К достоинствам СК можно отнести: высокую обратимость зарядно-разрядных процессов (порядка сотен тысяч циклов), способность отдавать высокие мощности порядка $1\text{--}10 \text{ кВт} \cdot \text{кг}^{-1}$ в течение коротких промежутков времени в очень широком интервале температур ($-50\text{--}+60^\circ\text{C}$), герметичность и др.

Основной электродный материалом для СК — углерод в его различных полиморфных модификациях. Работы [2–4] направлены на изучение углерода, однако электрохимическое поведение и природа реакций на высокодисперсных углеродных материалах (ВУМ) остаются недостаточно исследованными.

Процесс получения активированных углей (АУ) состоит обычно из карбонизации и последующей активации целого ряда природных и синтетических углеродсодержащих материалов. Растительным и животным сырьем для изготовления активированных углей служат: древесина, сахар, кокос, скорлупа орехов, фруктовые косточки, кофе, кости и др. [5]. Материалом для АУ может быть и минеральное сырье: торф, угли, пек, смола, кокс, а также синтетические смолы и полимеры. В процессе карбониза-

ции происходит разложение прекурсоров и удаление примесей. Для получения АУ обычно поводят газовую активацию водяным паром, диоксидом углерода или кислородом при температурах 500–900°C. В ходе этого процесса происходит выгорание части несвязанного углерода и формирование пористой структуры.

Авторы работы [6] в качестве прекурсора для получения активированного углерода использовали обрезки миндального дерева. В работах [7–9] авторы рассматривали в качестве перспективного материала для создания электродов растительное сырье — скорлупу грецкого ореха. Технологический процесс во всех работах примерно одинаков: очистка, промывка, сушка и карбонизация при различных температурах (от 250 до 800°C). В работе [8] для полученной после карбонизации скорлупы грецкого ореха проводили активацию водяным паром при температуре от 400 до 700°C в течение 30 мин.

Актуальность создания и модернизации современных накопителей энергии требует глубокого и всестороннего изучения электрохимических и физико-химических свойств ВУМ, среди которых наиболее важными являются механизмы процессов заряжения и кинетические характеристики, ограничивающие скорость накопления энергии.

Цель данной работы — изготовить электродные материалы из растительного сырья (скорлупы грецкого ореха *Juglans Régia*) для исследования электрохимических параметров суперконденсаторов на их основе с использованием органических электролитов. Отметим, что скорлупа грецких орехов даже одного сорта может различаться по составу в зависимости от природно-климатических условий, по сорту и спелости в период формирования плодов (орехов). В связи с этим каждая новая партия скорлупы грецких орехов исследуется в лабораторных условиях для определения характеристик полученных наноуглеродных продуктов в виде действующей модели СК.

Экспериментальная часть

Поскольку активированный уголь является перспективным материалом для создания высокопористых электродов СК, определенный интерес представляло изучение сырьевой базы для получения древесного активированного угля и повышение его физико-технической характеристики. В данной работе в качестве исходного сырья была отобрана партия скорлупы спелого грецкого ореха *Juglans Régia*; территория произрастания — Ростовская область, Аксайский район, СТ Ростсельмашевец.

Основные этапы получения активированного угля из скорлупы грецкого ореха:

а) подготовка скорлупы, включающая многократную промывку в воде для удаления примесей и пыли, сушка при комнатной температуре в течение 24 ч и дробление до фракции 3–5 мм;

б) обработка в воде (85–95°C) для удаления фенольных, карбоксильных и карбонильных веществ.

Высокотемпературную обработку (карбонизацию) в среде аргона осуществляли без доступа воздуха при 800–900°C в камерной высокотемпературной электропечи ПТ 0.7 5/12.5 (ЗАО «Накал») в течение 20–30 мин. Полученный после отжига материал измельчали и просеивали через сито с размером ячейки 50 мкм.

Физическую активацию выполняли в печи с емкостью для выработки пара. Температура активации 500–700°C, время активации 15–30 мин.

На основе полученного материала в виде порошка были сформированы образцы электродов СК по планарной технологии с добавлением высокодисперсного порошка фторопласта 5 мас% (Sigma-Aldrich). Полученные электроды представляли собой пластины размером 1 см² толщиной примерно 0.1 мм. Все электроды взвешивали на электронных аналитических весах Vibra (ShinkoDenshi) AF-R220 CE с точностью ±0.1 мг.

Суммарная удельная емкость электродов измерена методом снятия циклической вольт-амперной характеристики (ВАХ) при различных скоростях развертки потенциала с использованием потенциостата EcoLAB 2A-100 (ООО «Эковектор»). Для измерения характеристик электродов и приближения к условиям работы суперконденсатора была изготовлена специальная электрохимическая ячейка с небольшой рабочей площадью. Схема подключения и электрохимическая ячейка описаны в работе [10]. В целях обеспечения одинаковой емкости использовали идентичные рабочий электрод (РЭ) и противоэлектрод (ПЭ) с видимой площадью 1 см², что позволило не применять электрод сравнения. В качестве электролита использовали одномолярный раствор тетрафторобораттетраэтиламония в ацетонитриле (1 М С₄Н₉·4NBF₄/ACN, Sigma-Aldrich), который чаще всего применяется при производстве промышленных суперконденсаторов. В качестве сепаратора служила ионопроницаемая мембрана на основе целлюлозы.

Для измерения сопротивления материала изготовлена ячейка с плоскопараллельными медными контактами, между которыми помещали образец. Измерение происходило четырехконтактным методом на потенциостате EcoLAB 2A-100.

Электронно-микроскопические исследования морфологических и размерных параметров частиц порошков и поверхности электродов получены на сканирующем электронном микроскопе в широком интервале увеличений при ускоряющем напряжении 15 кВ. Микроанализ химического состава проводили с помощью энергодисперсионного микроанализатора для определения элементного состава поверхности.

Пористость и удельную площадь поверхности сухих порошковых материалов измеряли методом адсорбции смеси газов в монослой пористого вещества при низких температурах на приборе SORBI-МС. В качестве газа-адсорбата использовали особо чистый азот чистотой 99.9%, в качестве носителя — гелий высокой чистоты марки 6.0 чистотой не менее 99.99%. Подготовка образцов включала в себя отжиг в атмосфере газа-носителя в течение 99 мин

при температуре 200°C для удаления водяных паров. Величину поверхности рассчитывали в приближении Брунауэра–Эммета–Теллера.

Обсуждение результатов

Из СЭМ-изображений видно, что частицы порошка имеют хлопьевидную развитую пористую структуру со средним размером частиц 20 мкм (рис. 1, а). Увеличение температуры карбонизации порошкового материала приводит к уменьшению размера частиц (рис. 1, б), т. е. крупные агломераты разрушаются.

Порошок характеризуется низким содержанием минеральных компонентов, о чем свидетельствует спектр характеристического рентгеновского излучения углеродного материала (рис. 2). Содержание углерода возрастает с повышением температуры карбонизации, в результате количество углерода составляет

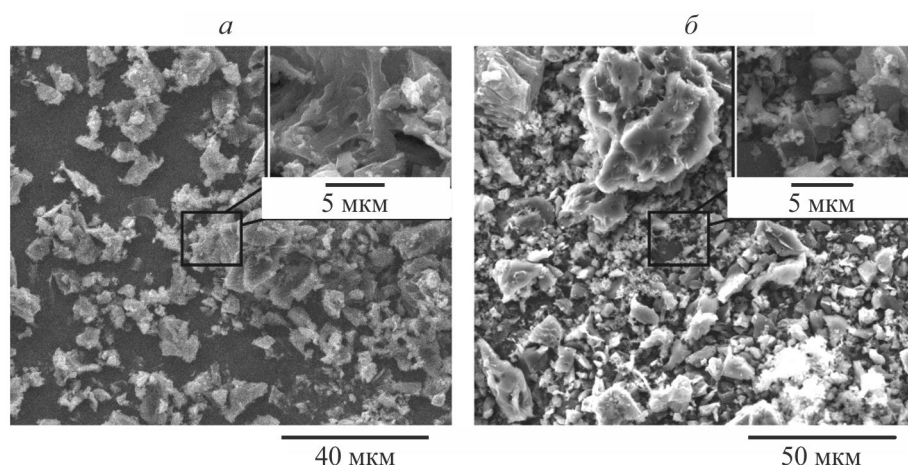


Рис. 1. СЭМ-изображение углеродсодержащих порошковых материалов, полученных методами карбонизации и парогазовой активации в течение 15 мин.

а — карбонизация при 900°C и парогазовая активация при 500°C, б — карбонизация при 800°C и парогазовая активация при 700°C.

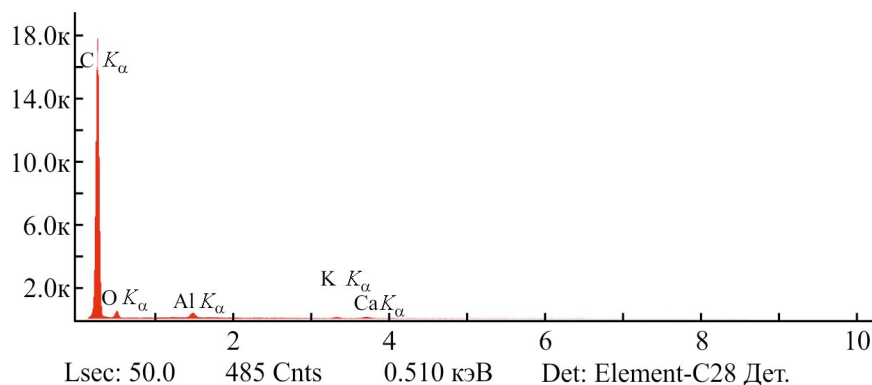


Рис. 2. Спектр характеристического рентгеновского излучения углеродного материала, полученного из грецкого ореха *Juglans Régia* методами карбонизации при температуре 900°C и парогазовой активации в течение 15 мин при температуре 500°C.

примерно 77–87% от общего количества элементов. Вторым по процентному содержанию после углерода является кислород, его содержание оценивается примерно в 9–15%.

Кислородсодержащие функциональные группы (ФГ) образуются при обычной активации и независимо получают на поверхности при окислении углерода кислородом. Необходимо отметить, что внедрение кислорода нежелательно для углеродных материалов, использующихся в неводных растворах электролитов. Это связано с тем, что кислородные соединения оказывают неблагоприятное воздействие на надежность конденсаторов в отношении стабильности напряжения, саморазряда, тока утечки и др. Таким образом, чем больше содержание кислорода в материале электрода, тем меньше результирующая емкость в СК. Например, для образца с содержанием кислорода в количестве 8.66% удельная емкость составила $16.92 \text{ Ф} \cdot \text{г}^{-1}$, в то время как для образца с содержанием кислорода 10.62% значение удельной емкости уменьшилось до $4.04 \text{ Ф} \cdot \text{г}^{-1}$. Это подтверждает вывод о неблагоприятном влиянии кислорода на результирующую емкость СК.

Элементный анализ порошковых материалов показал, что на поверхности активированного угля имеются небольшие включения, состоящие из соединений Al, Ca и K, их процентное содержание составляет всего 0.30–4.80% от общего количества, поэтому влияние данных элементов на электрохимические характеристики СК установить не удалось.

Форма ВАХ полученных электродов отличается от прямоугольной и свидетельствует об отсутствии заметных фарадеевских окислительно-восстановительных реакций, приводящих к развитию псевдоемкости. Однако существующий наклон кривых свидетельствует о наличии токов утечки (рис. 3). Как видно из рис. 3, характерная прямоугольная форма циклической ВАХ для электродов заметно искажается с ростом скорости развертки потенциала. Такое явление свидетельствует о снижении эффективности СК при высоких скоростях развертки. Это объясняется тем, что при низких скоростях сканирования ионы адсорбируются на всей поверхности пористых электродов, в то время как часть внутренней поверхности микропор при высоких скоростях сканирования становится недоступной вследствие диффузионных затруднений.

Максимальная удельная емкость $21.82 \text{ Ф} \cdot \text{г}^{-1}$ была получена для электродов СК, активация которых проходила в течение 15 мин; в то время как электроды, активация которых проходила 30 мин, значительно уступают по значению емкости $6.23 \text{ Ф} \cdot \text{г}^{-1}$. Это можно объяснить тем, что для парогоазовой ак-

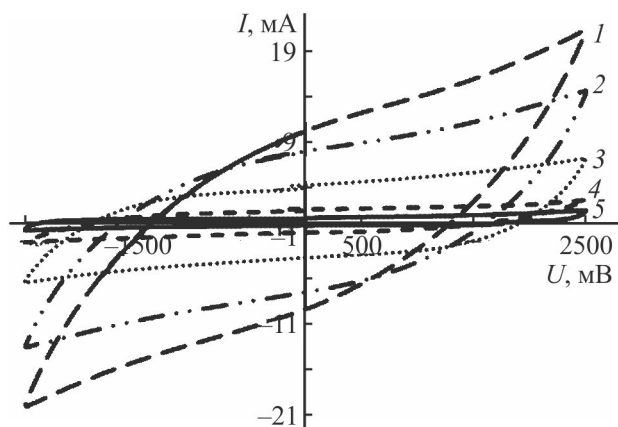


Рис. 3. Циклические вольт-амперные характеристики (ВАХ) электродов из скорлупы грецкого ореха, карбонизированных при 900°C в течение 30 мин с активацией при 500°C в течение 15 мин.

Скорость развертки потенциала ($\text{мВ} \cdot \text{с}^{-1}$): 1 — 400, 2 — 240, 3 — 80, 4 — 20, 5 — 5.

тивации исследуемых порошков достаточно 15 мин, при дальнейшей активации часть порошка просто выгорает.

При карбонизации электродов при температуре 800°C емкость СК заметно снижается (рис. 4). С увеличением скорости развертки и времени парогоазовой активации результирующая емкость резко падает. Исходя из полученных результатов, можно отметить, что температура карбонизации электродов и время газопаровой активации значительно влияют на электрохимические характеристики СК. Также опытным путем установлено, что увеличение времени активации приводит к ухудшению электрохимических свойств СК — с увеличением времени активации значительно возрастает сопротивление материала, в связи с этим резко снижается значение результирующей емкости. Удельное сопротивление электродов СК составило $350 \text{ Ом} \cdot \text{м}$.

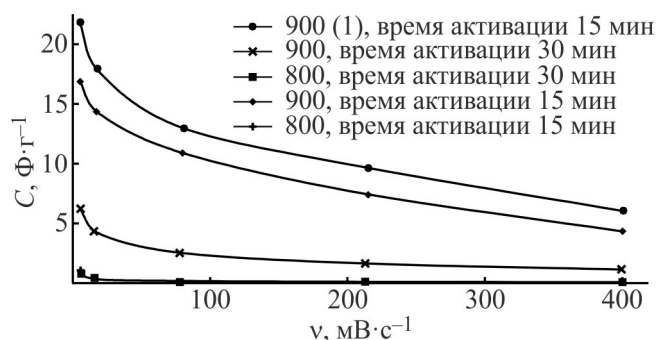


Рис. 4. Зависимость удельной емкости электродов от скорости развертки потенциала для электродов, карбонизированных при 800 и 900°C с активацией при температуре 500°C .

Измерения методом БЭТ удельной поверхности полученных углеродсодержащих порошковых материалов показывают естественную зависимость удельной поверхности готового порошка от содержания углерода в материале. С увеличением процентного содержания углерода в материале возрастает значение удельной поверхности электродов. Максимальное значение удельной поверхности, полученное методом БЭТ, составило $237 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ для электрода, карбонизация которого проходила при 900°C с активацией при 500°C , что делает данный материал перспективным в использовании при изготовлении электродов СК.

Выводы

Высокодисперсный углеродный материал, полученный карбонизацией скорлупы грецкого ореха с последующей парогазовой активацией, имеет хлопьевидную развитую пористую структуру со средним размером частиц 20 мкм, удельной поверхностью $237 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ и характеризуется низким содержанием минеральных компонентов. Максимальная емкость электродов суперконденсаторов $21.82 \text{ Ф} \cdot \text{г}^{-1}$ получена для карбонизированных углеродных материалов при 900°C в течение 30 мин с 15-минутной активацией при температуре 500°C . Увеличение времени активации и уменьшение температуры карбонизации приводит к снижению емкости электродов суперконденсаторов, росту сопротивления материала, что ведет к резкому снижению значения результирующей емкости.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация об авторах

Писарева Татьяна Александровна, к.т.н., доцент
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8381-2674>

Ризванова Алсу Маратовна
ORCID: <https://orcid.org/0009-0003-2107-130X>

Решетников Сергей Максимович, д.х.н., проф.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3072-2341>

Список литературы

- [1] Дамаскин Б. Б., Петрий О. А., Цирлина Г. А. Электрохимия. 2-е изд., испр. и перераб. М.: Химия, КолосС, 2006. С. 298–410.
- [2] Тарасевич М. Р. Электрохимия углеродных материалов. М.: Наука, 1984. С. 18–67.
- [3] Вольфович Ю. М., Сердюк Т. М. Электрохимические конденсаторы // Электрохимия. 2002. Т. 38. № 9. С. 1043–1068. <https://www.elibrary.ru/misstp> [Vol'fkovich Yu. M., Serdyuk T. M. Electrochemical capacitors // Russ. J. Electrochem. 2006. V. 38. N 9. P. 935–958. <http://doi.org/10.1023/A:1020220425954> <https://www.elibrary.ru/lhhpyrj>].
- [4] Филалов А. С. Углерод в химических источниках тока // Электрохимия. 2000. Т. 36. № 4. С. 389–414. <https://www.elibrary.ru/kcziwu>
- [5] Атаманюк И. Н., Вервикишко Д. Е., Саметов А. А., Тарасенко А. Б., Школьников Е. И., Янилкин И. В. Исследование перспективных электродных материалов суперконденсаторов для применения в энергетических установках на основе возобновляемых источников энергии // Альтернативная энергетика и экология. 2013. Т. 11. № 133. С. 92–98. <https://www.elibrary.ru/rqdhzb>
- [6] Şentorun-Shalaby C. D., Uçak-Astarlıoğlu M. G., Artok L., Sarıcı Ç. Preparation and characterization of activated carbons by one-step steam pyrolysis/activation from apricot stones // Micropor. Mesopor. Mater. 2006. V. 88. N 1–3. P. 126–134. <http://doi.org/10.1016/j.micromeso.2005.09.003>
- [7] Токторбаева Г. П. Процессы пиролиза скорлупы *Juglans Regia* L. в интервале температур $250\text{--}550^\circ\text{C}$ с получением древесного угля // Бюллетень науки и практики. 2019. Т. 5. № 7. С. 135–140. <http://doi.org/10.33619/2414-2948/44/17>
- [8] Куасси Б. Г. Обоснование технологии и технических средств получения активированных углей из отходов ореха анакард для очистки вод: Автореф. канд. дис. Ростов-на-Дону, 2019. 20 с.
- [9] Темирханов Б. А., Султыгова З. Х., Арчакова Р. Д., Медова З. С.-А. Синтез высокоэффективных сорбентов из скорлупы грецкого ореха // Сорбцион. и хроматограф. процессы. 2012. Т. 12. № 6. С. 1025–1032. <https://www.elibrary.ru/pjoqov>
- [10] Писарева Т. А., Харанжевский Е. В., Решетников С. М. Синтез нанокристаллического графита для электродов суперконденсаторов методом короткоимпульсной лазерной обработки полиимидной пленки // ЖПХ. 2016. Т. 89. № 6. С. 736–743 [Pisareva T. A., Kharanzhevskii E. V., Reshetnikov S. M. Synthesis of nanocrystalline graphite for supercapacitor electrodes by short-pulse laser processing of a polyimide film // Russ. J. Appl. Chem. 2016. V. 89. N 6. P. 897–903. <https://doi.org/10.1134/S1070427216060082>].