

УДК 544.63

М.А. Мозылева<sup>1</sup>, П. М. Елецкий<sup>1,2</sup>, М. В. Лебедева<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Новосибирский государственный Университет, Новосибирск, Россия

<sup>2</sup> Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия

## **АКТИВИРОВАННЫЕ УГЛИ ИЗ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ КАК ЭЛЕКТРОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ С ВЫСОКОЙ ОБЪЕМНОЙ ЕМКОСТЬЮ ДЛЯ СУПЕРКОНДЕНСАТОРОВ**

Суперконденсаторы – электрохимические устройства хранения энергии, являющиеся одновременно накопителями электрической энергии и её источниками. Устройства могут использоваться отдельно или в дополнение к аккумуляторам или топливным элементам. Особенности сборки суперконденсаторов позволяет собирать устройства практически любого напряжения и размера, что обеспечивает широкий спектр применений от потребительской электроники до тяжелой промышленной техники.

С недавнего времени как для миниатюрных, так и для крупноразмерных устройств объемные характеристики (емкость на единицу объема, см<sup>3</sup> или литр) стали решающими, поскольку компоненты накопления энергии занимают значительную часть объема. Улучшение объемных характеристик элементов накопления энергии приведет к экономии места в оборудовании, что критически важно, например, для электромобилей.

В коммерчески доступных суперконденсаторах в качестве электродов используют углеродные материалы. Синтез активированных углеродных материалов из природного возобновляемого сырья находится в соответствии с современными тенденциями на «зеленые» технологии и привлекает к себе особое внимание вследствие низкой стоимости исходных материалов и их широкой доступности.

Растительная биомасса – перспективный тип предшественника. Особый интерес представляют косточки плодов и скорлупа орехов, обладающие повышенной плотностью и прочностью. Данные свойства могут наследоваться получаемыми углями. Скорлупа кедрового ореха – отход промышленной заготовки, образующийся в значительных количествах на территории Сибири и Дальнего Востока. При этом скорлупа кедрового ореха может рассматриваться как локальная замена скорлупы кокосового ореха, широко используемого для получения углей применяемых в суперконденсаторах.

В работе представлены данные по синтезу и исследованию углеродных материалов, полученных из карбонизированной скорлупы

кедрового ореха, в качестве электродов суперконденсаторов с электролитом на основе ионной жидкости. Определены условия активации, позволяющие получить углеродные материалы с высокой объемной емкостью.

Синтез активированных углеродных материалов из скорлупы кедрового ореха проводили в две стадии: (1) карбонизация в реакторе с кипящим слоем катализатора при  $T = 460\text{ }^{\circ}\text{C}$ , (2) активация карбонизированной СКО гидроксидом калия в соотношении 1 : 4 по массе, в диапазоне температур от 500 до 1000  $^{\circ}\text{C}$ , без выдерживания при температуре.

Было обнаружено, что при  $T_{\text{акт}} 500\text{ }^{\circ}\text{C}$  углеродный материал не успевает сформироваться. Материалы, полученные при 900 и 1000  $^{\circ}\text{C}$ , имеют близкие текстурные характеристики (данные представлены в Таблице 1), поэтому дальнейшее увеличение  $T_{\text{акт}}$  нецелесообразно. Более того с увеличением температуры падают выходы конечного продукта.

Таблица 1 – Текстурные характеристики углеродных материалов

Образец	$T_{\text{акт}},\text{ }^{\circ}\text{C}$	$A_{\text{ВЕТ}},\text{ м}^2\cdot\text{г}^{-1}$	$V_{\Sigma},\text{ см}^3\cdot\text{г}^{-1}$	$N_{\mu}$	$\langle d_{\text{pore}} \rangle,\text{ nm}$	Содержание кислорода, ат.%	Выход, масс. %
Свежеприготовленные образцы							
СК60	600	1145	0,52	0,84	1,8	15,0	24,8
СК70	700	1482	0,65	0,87	1,8	8,4	24,5
СК80	800	1718	0,82	0,82	1,9	6,3	20,8
СК90	900	2036	1,02	0,74	2,0	6,2	22,3
СК100	1000	1952	0,99	0,70	2,0	4,8	16,5

$T_{\text{акт}}$  – температура активации,  $A_{\text{ВЕТ/DFT}}$  – удельная площадь поверхности, рассчитанная методом БЭТ и НЛФП,  $V_{\Sigma}/V_{\mu}$  – суммарный объем пор и объем микропор,  $N_{\mu}$  – доля микропор,  $\langle d_{\text{pore}} \rangle$  – средний размер пор, содержание кислорода получено методом РФЭС.

С увеличением  $T_{\text{акт}}$  наблюдается рост удельной поверхности и суммарного объема пор. Образцы имеют преимущественно микропористую структуру, снижение доли микропор с 0,84 до 0,70 наблюдается с ростом  $T_{\text{акт}}$  с 600 до 1000  $^{\circ}\text{C}$ .

Электрохимические свойства образцов исследовали в электролите ионная жидкость в ацетонитриле, BMIMBF<sub>4</sub>/ACN, в 3-х электродной ячейке и прототипе суперконденсатора в корпусе батарейки-таблетки CR2032 в симметричной и асимметричной по массе электродов конфигурациях. Циклические вольтамперные кривые и кривые заряжения/разряжения, полученные в 3-х электродной ячейке, приведены на рисунке 1.

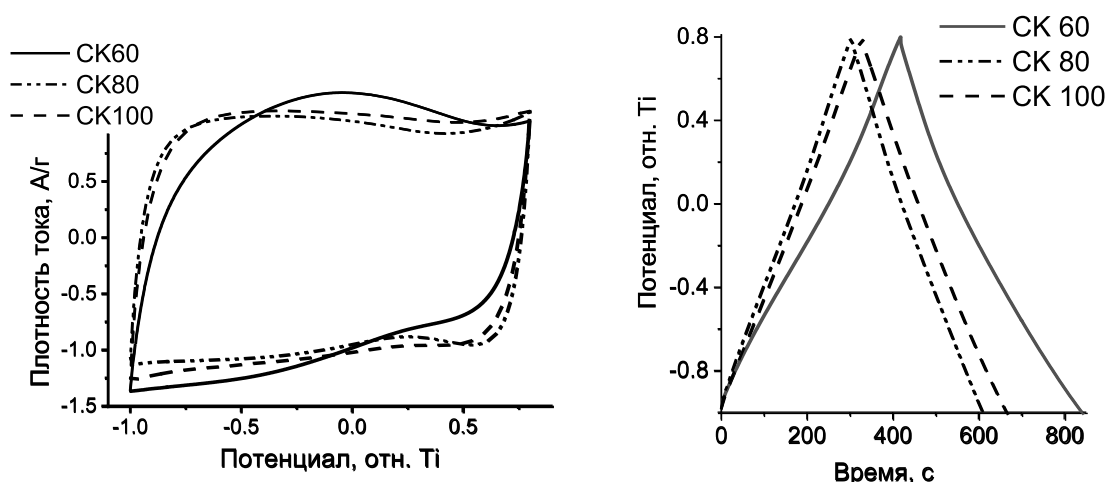


Рис 1. Циклические вольтамперные кривые при скорости развертки 10 мВ/с (слева) и кривые заряжения/разряжения (справа) при плотности тока 0,6 А/г. Электролит 1 М BMIMBF<sub>4</sub>/ACN, трех-электродная ячейка

Результаты электрохимических испытаний углеродных материалов в том числе длительных тестов в корпусах CR2032 приведены в таблице 2, так же приведены данные по плотности электродов.

Таблица 2 – Характеристики исследуемых углеродных материалов в 3-х электродной ячейке и батарее-таблетке CR2032

Образец	Плотность электродов, г/см <sup>3</sup>	Материал		Суперконденсатор			
				Объемная емкость, Ф/см <sup>3</sup>		Стабильность, C <sub>i</sub> /C <sub>1</sub>	
		C <sub>масс.</sub> Ф/г	C <sub>об.</sub> Ф/см <sup>3</sup>	Сим.	Асим.	Сим.	Асим.
СК60	0,85	132	112	28,1	14,4	0,39	-
СК70	0,79	120	95	24,5	13,4	0,60	-
СК80	0,71	107	75	20,6	12,1	0,63	0,89
СК90	0,54	116	74	16,2	10,8	0,70	0,87
СК100	0,58	118	68	15,7	10,4	0,80	0,91

C<sub>масс.</sub> – массовая емкость, C<sub>об.</sub> – объемная емкость, Симм. – симметричная конфигурация суперконденсатора, Асим. – асимметричная по массе электродов конфигурация суперконденсатора. Для симметричной конфигурации суперконденсатора было сделано 1000 циклов заряжения/разряжения, для асимметричной - 5000 циклов

Максимальная удельная емкость и плотность электродов наблюдается для материалов, полученных при температуре активации 600 и 700 °С, однако суперконденсаторные ячейки с электродами из

этих материалов в симметричной конфигурации быстро теряют емкость, а в асимметричной имеют очень высокое сопротивление.

С ростом температуры активации наблюдается снижение объемной емкости материалов вследствие уменьшения плотности электродов, однако при этом растет стабильность ячеек в обеих конфигурациях.

Таким образом, оптимальными с точки зрения баланса высокая объемная емкость-стабильность суперконденсатора являются углеродные материалы, полученные при температуре активации 800 °С.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания для Новосибирского государственного университета, проект № FSUS-2025-0014