

УДК 544.63

М.А. Мозылева¹, П. М. Елецкий^{1,2}, М. В. Лебедева^{1,2}

¹ Новосибирский государственный Университет, Новосибирск, Россия

² 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, см³ или л/итр) 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 $T = 460^{\circ}\text{C}$, (2) активация карбонизированной СКО гидроксидом калия в соотношении 1 : 4 по массе, в диапазоне температур от 500 до 1000°C , без выдерживания при температуре.

Было обнаружено, что при $T_{\text{акт}} 500^{\circ}\text{C}$ углеродный материал не успевает сформироваться. Материалы, полученные при 900 и 1000°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 | $T_{\text{акт}}, ^{\circ}\text{C}$ | $A_{\text{БЭТ}}, \text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ | $V_{\Sigma}, \text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ | N_{μ} | $\langle d_{\text{pore}} \rangle, \text{nm}$ | 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, $A_{\text{БЭТ/DFT}}$ – удельная площадь поверхности, рассчитанная методом БЭТ и НЛФП, V_{Σ}/V_{μ} – суммарный объем пор и объем микропор, N_{μ} - 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°C .

Электрохимические свойства образцов исследовали в электролите ионная жидкость в ацетонитриле, $\text{BMIMBF}_4/\text{ACN}$, 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.

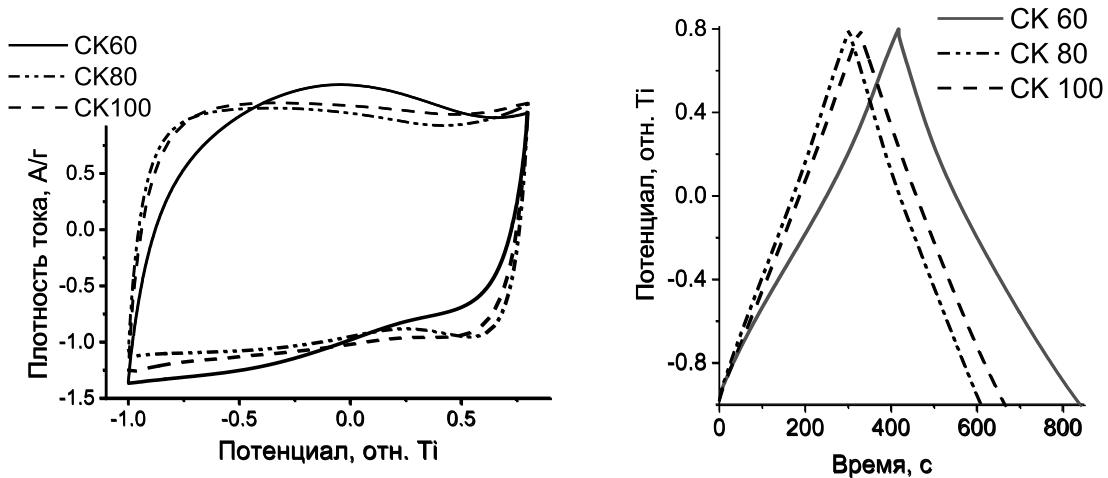


Рис 1. Циклические вольтамперные кривые при скорости развертки 10 мВ/с (слева) и кривые заряжения/разряжения (справа) при плотности тока 0,6 А/г. Электролит 1 М BMIMBF₄/ACN, трехэлектродная ячейка

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 батарейке-таблетке CR2032

| Образец | Плотность электродов, г/см ³ | Материал | Суперконденсатор | | | | |
|---------|---|----------|-------------------------------------|------------------------------------|--|-------|------|
| | | | Объемная емкость, Ф/см ³ | | Стабильность, C _i /C ₁ | | |
| | | | C _{масс.} Ф/г | C _{об.} Ф/см ³ | Сим. | Асим. | |
| CK60 | 0,85 | 132 | 112 | 28,1 | 14,4 | 0,39 | - |
| CK70 | 0,79 | 120 | 95 | 24,5 | 13,4 | 0,60 | - |
| CK80 | 0,71 | 107 | 75 | 20,6 | 12,1 | 0,63 | 0,89 |
| CK90 | 0,54 | 116 | 74 | 16,2 | 10,8 | 0,70 | 0,87 |
| CK100 | 0,58 | 118 | 68 | 15,7 | 10,4 | 0,80 | 0,91 |

C_{масс.} – массовая емкость, C_{об.} – 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 °C, 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 °C.

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