

УДК 539.264, 539.213.27, 539.219.1, 539.25

ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ГАЗОВЫХ СРЕД В ПРОЦЕССЕ МИКРОВОЛНОВОЙ ПИРОЛИЗНОЙ КАРБОНИЗАЦИИ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ НА СВОЙСТВА ПОЛУЧЕННОГО АКТИВИРОВАННОГО УГЛЯ

© 2024 г. И. Г. Дьячкова^{1,*}, Д. А. Золотов¹, А. С. Кумсков¹, И. С. Волчков¹,
Е. В. Матвеев², В. В. Берестов², В. Е. Асадчиков¹

¹ Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова Курчатовского комплекса кристаллографии
и фотоники НИЦ “Курчатовский институт”, Москва, Россия

² Научно-исследовательский институт перспективных материалов и технологий, Москва, Россия

*E-mail: sig74@mail.ru

Поступила в редакцию 01.08.2024 г.

После доработки 01.08.2024 г.

Принята к публикации 16.08.2024 г.

Проведены сравнительные исследования характеристик высокомолекулярного органического вещества (хлопковый пух), подвергнутого пиролизической карбонизации в условиях высокоинтенсивного микроволнового излучения в различных газовых средах (N_2 , CO_2 , Ar). Используемые методы: определение адсорбционной активности по индикатору метиленовому синему, рентгенофлуоресцентный анализ, просвечивающая электронная микроскопия с микроанализом, рентгенофазовый анализ. Изготовлены электроды из углеродных материалов, полученных методом микроволновой карбонизации с использованием различных газов, и собраны симметричные ячейки по двухэлектродной схеме. Исследованы их электрохимические свойства с использованием методов циклической вольтамперометрии и гальваностатического заряд-разряда. Установлено, что наилучшими характеристиками обладают материалы, полученные с использованием газовой среды CO_2 .

DOI: 10.31857/S0023476124060052, EDN: YHVLJA

ВВЕДЕНИЕ

Традиционная технология получения высокоактивированных углеродных материалов включает в себя два отдельных технологических этапа – карбонизацию и активацию [1–3]. На каждом из этих этапов прекурсор проходит высокотемпературную обработку в определенной газовой среде. При карбонизации целлюлозы наиболее часто используется инертная среда аргона, а при активации поверхности полученного углеродного материала – среда углекислого газа [4–6]. Применение микроволн для целей пиролизной карбонизации и последующей активации отличается иными особенностями нагрева обрабатываемой среды, нежели традиционные методы [7, 8]. При этом важна возможность совмещения двух технологических этапов производства – пиролизной карбонизации и активации поверхности материала.

Однако, несмотря на подтвержденные достоинства применения микроволнового пиролиза для получения активированных углеродных материалов, следует отметить практические задачи, требующие решения. В частности, проблема получения

электродных материалов для высокеемкостных конденсаторов связана с необходимостью получения более дешевого сырья для их производства. Ранее [5, 6] была обоснована принципиальная возможность использования для этой цели сырья на основе хлопкового пуха. В настоящей работе рассмотрен вопрос о влиянии условий обработки такого сырья на его структуру, что позволяет улучшить электрические свойства получаемых электродных материалов. До настоящего времени вопрос как о химическом составе газовой среды, так и вообще о необходимости ее применения при рассматриваемом типе обработки остается малоизученным и не имеет однозначного решения. Цель настоящей работы – получение данных о влиянии газовой среды, в которой проводится микроволновая термообработка образцов целлюлозы (хлопкового пуха), на свойства полученного активированного угля. В работе рассмотрено влияние трех газовых сред: N_2 , CO_2 и Ar. Сделаны выводы о степени влияния каждого из газов на свойства конечного продукта. Исследования микроструктуры, элементного и фазового составов карбонизированных

в различных газовых средах образцов хлопкового пуха проводили методами рентгенофлуоресцентного и рентгенофазового анализа (РФА, РФА), просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и микроанализа. На основе материалов, синтезированных микроволновым методом, с использованием различных газов (N_2 , CO_2 , Ar) были созданы электродные материалы, проведены исследования их электрохимических свойств методами циклической вольтамперометрии (ЦВА) и гальваностатического заряда-разряда (ГЗР). Поскольку существует известная корреляция указанных электрофизических свойств и адсорбционной активности по метиленовому синему (МС), последняя была выбрана в качестве целевого показателя процесса микроволновой обработки наряду с массовым процентом выхода.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Методика получения образцов. В работе приведены результаты исследования образцов целлюлозы (хлопкового пуха), подвергшихся пиролизической карбонизации в условиях высокоинтенсивного микроволнового излучения. Разработана и произведена установка (ФГБНУ “НИИ ПМТ”), обеспечивающая максимально возможное для выбранного типа магнетрона значение напряженности электрической составляющей электромагнитного поля бегущей СВЧ-волны в области размещения образца. В волноводе с прямоугольным каналом сечением 45×90 мм при рабочей частоте электромагнитного поля 2450 МГц был создан режим бегущей волны основного типа H_{10} . В установке предусмотрены подвод в зону обработки технологических газов и отвод продуктов пиролизического разложения целлюлозы, а также измерение температуры карбонизируемого образца. Изучено влияние различных газовых сред (N_2 , CO_2 и Ar), в которых проводили микроволновую обработку образцов целлюлозы, на свойства получаемого активированного угля.

Исходные образцы представляли собой навеску массой 1 г из пушистой массы волокон хлопчатника различной длины от 5 до 20 мм (Ярцевский ХБК, Россия), переплетенных между собой в различных направлениях. Хлопковый пух является отходом текстильного производства, т.е. представляет собой материал, обработанный в щелочных средах и содержащий ряд загрязнений, полученных как природным, так и технологическим путем. При предварительной обработке образцов целлюлозы в качестве активирующего агента был выбран раствор ортофосфорной кислоты H_3PO_4 . Образцы для исследований были предварительно пропитаны 5%-ной кислотой H_3PO_4 , высушены и измельчены ножницами до фрагментов менее 2 мм (“крошка” хлопкового пуха). Из фрагментов пуха

формировали валик диаметром 14–16 мм и длиной 45 мм, который затем помещали в кварцевую трубку-реактор для проведения СВЧ-карбонизации. Использовали следующий процесс СВЧ-обработки. На первом этапе проводили карбонизацию образцов в течение 60 с в одной из сред: Ar, N_2 , CO_2 . Затем следовал перерыв 120 с, в течение которого среда полностью выносилась потоком воздуха, а далее выполняли второй этап (дожигание с активацией) в окислительной воздушной среде в течение 50 с. В результате двухэтапной обработки образцов происходит их полная карбонизация с частичной активацией. Образцы измельчали в ступке, полученный материал использовали для исследований, а также для прокатки из него электродных лент.

Исследование адсорбционной активности карбонизированных образцов хлопка проводили по индикатору МС согласно ГОСТ 4453-74 [9]. Для этого навеску высушенного и измельченного материала массой 0.1 г помещали в 25 мл раствора МС (1500 мг/л). Перемешивание раствора с измельченным материалом осуществляли в конической колбе на орбитальной мешалке (шейкере) со скоростью 200 об./мин в течение 40 мин, после чего отстаивали раствор в течение 15 мин. Затем 1 мл отстоявшегося осветленного образцом раствора разбавляли водой до 10 мл, полученный раствор заливали в кювету с толщиной поглощающего слоя 1 мм и снимали спектр пропускания в диапазоне от 400 до 800 нм. Фиксируемые на длине волны 665 нм интенсивности проходящего светового потока I для разбавленного раствора и дистиллированной воды I_0 позволяют определить оптическую плотность пропускания исследуемого раствора по формуле $D = \lg(I_0/I)$. Концентрацию разбавленного раствора вычисляли из уравнения экспериментально полученной линеаризованной калибровочной кривой зависимости оптической плотности от концентрации раствора МС (15, 30, 45, 60, 120, 150 мг/л) по формуле $C = (D - b)/k$, где D – оптическая плотность исследуемого раствора, b и k – коэффициенты линейной функции $y = kx + b$, полученные линеаризацией калибровочной кривой.

Адсорбционную активность по индикатору МС (X) в миллиграммах на 1 г продукта определяли по формуле

$$X = \frac{(C_1 - C_2 K) \cdot 0.025}{m}, \quad (1)$$

где C_1 – массовая концентрация исходного раствора индикатора [мг/л], C_2 – массовая концентрация раствора после осветления материалом образца [мг/л], K – коэффициент разбавления раствора (в проведенных исследованиях $K = 10$), 0.025 – объем раствора индикатора, взятого для осветления [л], m – масса навески образца [г].

В настоящей работе адсорбционную активность определяли методом интегральной оценки.

Для этого образец измельчали целиком, получившийся порошок тщательно перемешивали, затем отбирали нужный объем пробы. Полагали, что для частично активированных образцов медианное значение адсорбционной активности по МС не должно быть меньше 300 мг/г.

Определение элементного состава методом РФЛА. Для получения качественной информации об элементном составе карбонизированных образцов хлопкового пуха применяли метод РФЛА. Исследования проводили на дифрактометре “ДИТОМ-М” [10] с использованием детектора-спектрометра X-123SDD (Amptek, США). Источник излучения – рентгеновская трубка с медным анодом ($\text{CuK}_{\alpha 1}$, 8.04 кэВ), монохроматор – высокосовременный кристалл кремния (111). После отражения от кристалла-монохроматора пучок рентгеновских лучей был сфокусирован до размеров пятна на образце $\sim 6 \times 1$ мм (по вертикали и горизонтально соответственно). Диапазон получаемых флуоресцентных спектров составил от 1 до 8.04 кэВ ($\text{CuK}_{\alpha 1}$ -линия) с энергетическим разрешением ~ 150 эВ, время получения спектров – 1200 с.

Исследование структуры и химического состава методами ПЭМ и микроанализа

Карбонизированные образцы хлопкового пуха исследовали методами ПЭМ, просвечивающей-растровой электронной микроскопии (ПРЭМ), элементного картирования и энергодисперсионной рентгеновской (ЭДР) спектроскопии с помощью микроскопа FEI Tecnai Osiris (Thermo Fisher Scientific, США) при ускоряющем напряжении 200 кВ. Просвечивающий электронный микроскоп оборудован ЭДР-анализатором (Super-X SDD, Silicon Drift Detectors, США) с возможностью построения карт распределения элементов в образце с разрешением менее 1 нм. Образцы для ПЭМ-исследований диспергировали в ацетоне ультразвуком и наносили на медные сетки с микродырчатыми аморфными пленками углерода (SPI, США).

Метод РФА. Исследования фазового состава образцов выполнены на рентгеновском дифрактометре MiniFlex 600 (Rigaku, Япония) при следующих параметрах эксперимента: CuK_{α} -излучение, $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$, $E = 8.047$ кэВ, ускоряющее напряжение 40 кВ и ток 15 мА. Измерения проводили в геометрии Брэгга–Брентано (режим θ – 2θ -сканирования) в интервале углов 2θ от 10° до 50° с шагом 0.01° и временем экспозиции 1 с на шаг. Идентификацию фаз осуществляли с использованием баз данных ICDD PDF-2 [11].

Методы исследования электрохимических свойств электродных материалов

Получение электродных материалов и изготовление электродов. Для изготовления электродов

применяли углеродные материалы, полученные методом СВЧ-карбонизации с использованием различных газов (Ar , N_2 , CO_2). К порошкам полученных материалов добавляли углеродную сажу Vulcan XC72 (Cabot, США) и перемешивали в присутствии 95%-ного раствора этанола (“Ферейн”, Россия) в течение 8 мин. Затем в колбы добавляли 60%-ную водную суспензию политетрафторэтилена (Aldrich, США) и перемешивали в течение 2 мин. Углеродный материал, сажу и суспензию брали в массовом соотношении 8 : 1 : 1. Полученную однородную массу отфильтровывали, затем прокатывали на вальцах до получения ленты толщиной не более 200 мкм.

Из прокатанных лент вырезали круглые электроды диаметром 12.5 мм и пропитывали электролитом (водный раствор 1 М KNO_3), для чего их погружали в него на 15 мин. Затем аналогичным образом пропитывали сепаратор (диаметром 16 мм) и собирали симметричные ячейки по двухэлектродной схеме в корпусах пуговичных (галетных) элементов CR2025 из нержавеющей стали.

Метод ЦВА. Испытания методом ЦВА проводили на потенциостате P-30S (Elins, Россия). В ходе ЦВА фиксировали силу тока при постоянном изменении потенциала с заданной скоростью, называемой скоростью развертки потенциала. Собранные ячейки исследовали со скоростями развертки: 1, 2, 5, 10, 25, 50, 100, 250, 500, 1000 мВ/с.

Вольт-амперные характеристики, полученные методом ЦВА, были пересчитаны в вольт-фарадные зависимости, приведенные на единицу площади электрода, по формуле

$$C = \frac{2I}{mv}, \quad (2)$$

где C – удельная емкость [Ф/г], I – сила тока [А], m – средняя масса электродов [г], v – скорость развертки напряжения [В/с].

Вклады “внутренней” (ассоциируемой с псевдоемкостью) C_i и “внешней” (ассоциируемой с емкостью двойного электрического слоя) C_o емкостей в общую предельную (при стремящейся к нулю скорости развертки потенциала) удельную электроемкость C_T электродных материалов оценивали методом Тразатти [12]. Общую электроемкость определяли из результатов ЦВА по формуле

$$C = \frac{A}{2v\Delta U}, \quad (3)$$

где A – площадь под кривой ЦВА, v – скорость развертки [В/с], ΔU – диапазон напряжений при ЦВА [В]. Полученные значения емкости пересчитывали в нормированную на массу удельную емкость.

Метод ГЗР. Испытания методом ГЗР проводили на потенциостате P-30S (Elins, Россия) при токах 0.8, 1.6, 8, 16, 32, 48, 80, 160, 240 мА.

Емкость ячеек C [Ф] и удельная емкость материала C^* в расчете на 1 г электрода [Ф/г], которая используется для описания способности электродного материала накапливать заряд, вычисляли по результатам испытаний методом ГЗР в соответствии с формулами

$$C = \frac{I \Delta t_{\text{disch}}}{\Delta U}, \quad (4)$$

$$C^* = \frac{2C}{m}, \quad (5)$$

где I — ток разряда [А], Δt_{disch} — время разряда [с], ΔU — изменение напряжения на ячейке за время разряда за вычетом омического скачка напряжения в начале разряда [В], m — средняя масса электродов [г].

Удельную запасаемую энергию оценивали по формуле

$$E = \frac{1}{2m} CV^2 = \frac{1}{2m} QV, \quad (6)$$

где E — плотность энергии [Вт·ч/кг], m — масса ячейки [кг]; C — емкость [Ф]; V — напряжение между двумя электродами [В]; Q — общий накопленный заряд [Кл].

Удельную мощность оценивали по формуле

$$P = \frac{1}{4R_s m} V^2, \quad (7)$$

где R_s — эквивалентное внутреннее сопротивление [Ом].

АНАЛИЗ РЕЗУЛЬТАТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование адсорбционной активности образцов в зависимости от газовой среды

При исследовании зависимости адсорбционной активности образцов хлопкового пуха от вида газовой среды при двухэтапном режиме обработки (Ag, CO₂, N₂ + воздух) в волноводной СВЧ-установке обнаружено, что полученные значения слабо зависят от применяемой газовой среды. Отметим, что наиболее высокой адсорбционной активностью обладают образцы, выполненные из “крошки” пропитанного 5%-ной кислотой H₃PO₄ и высушенного хлопкового пуха и карбонизированные в окислительной среде CO₂. Среднее значение адсорбционной активности по МС данных образцов — 349 мг/г, образцов, карбонизированных в нейтральной среде N₂, — 315.3 мг/г. Самое низкое значение адсорбционной активности получено для образцов, карбонизированных в газовой среде Ar, — 310.1 мг/г.

Отметим, что независимо от типа газовой среды медианное значение адсорбционной активности

по МС превышает значение 300 мг/г для всех образцов, что свидетельствует об их активации при СВЧ-обработке в указанных режимах.

Исследование структуры и элементного состава образцов в зависимости от газовой среды

По данным метода ПЭМ образец, прошедший СВЧ-карбонизацию в среде CO₂, представляет собой аморфные частицы с включениями размером от 50 до 250 нм (рис. 1а, 1б). Обнаружены зарождающиеся луковичные или фуллереноподобные частицы (рис. 1в) [13, 14] и многостенные углеродные нанотрубки (рис. 1г) [6].

Частицы состоят из углерода, включения — из фосфора, кислорода, калия, кальция, кремния, натрия, магния, что подтверждается картами распределения элементов (рис. 2а) и ЭДР-спектром (рис. 2б). Присутствие пиков меди в спектре связано с использованием медной сетки для электронно-микроскопических исследований.

Образец, карбонизированный в нейтральной среде N₂, представляет собой аморфные частицы с включениями размером от 50 до 400 нм (рис. 3а). Также в поле зрения попало большое количество нанолуковиц — луковичная форма углерода (рис. 3б, 3в).

По данным, полученным из карт распределения элементов (рис. 4а) и ЭДР-спектра (рис. 4б), частицы состоят из углерода, а включения — из фосфора, кислорода, алюминия, серы, хлора, кремния, калия, натрия и кальция.

Наконец, образец, карбонизированный в среде Ar, представляет собой аморфные частицы с включениями размером от 50 до 150 нм (рис. 5).

Как видно из карты распределения элементов (рис. 6а) и ЭДР-спектра (рис. 6б), частицы состоят из углерода, включения — из кислорода, кремния, кальция, магния, фосфора и железа.

Анализируя полученные карты распределения элементов и ЭДР-спектры (рис. 2, 4, 6), отметим, что во всех исследуемых образцах практически все элементы минерального питания, а также примеси, привносимые в пух на этапе предобработки, обнаруживаются в углеродном остатке. Однако все эти примеси и загрязнения не распределены по всему объему образцов, а локализованы в виде сферических наночастиц диаметром от десятков до сотен нанометров, что уменьшает негативное влияние на их адсорбционную активность. Этот факт был установлен в проведенных ранее исследованиях [15].

По данным РФЛА элементные составы примесей во всех исследуемых образцах идентичны (рис. 7). Наиболее трудно удаляемыми примесями являются фосфор и кальций. Значительный пик фосфора обусловлен предобработкой образцов в ортофосфорной кислоте.

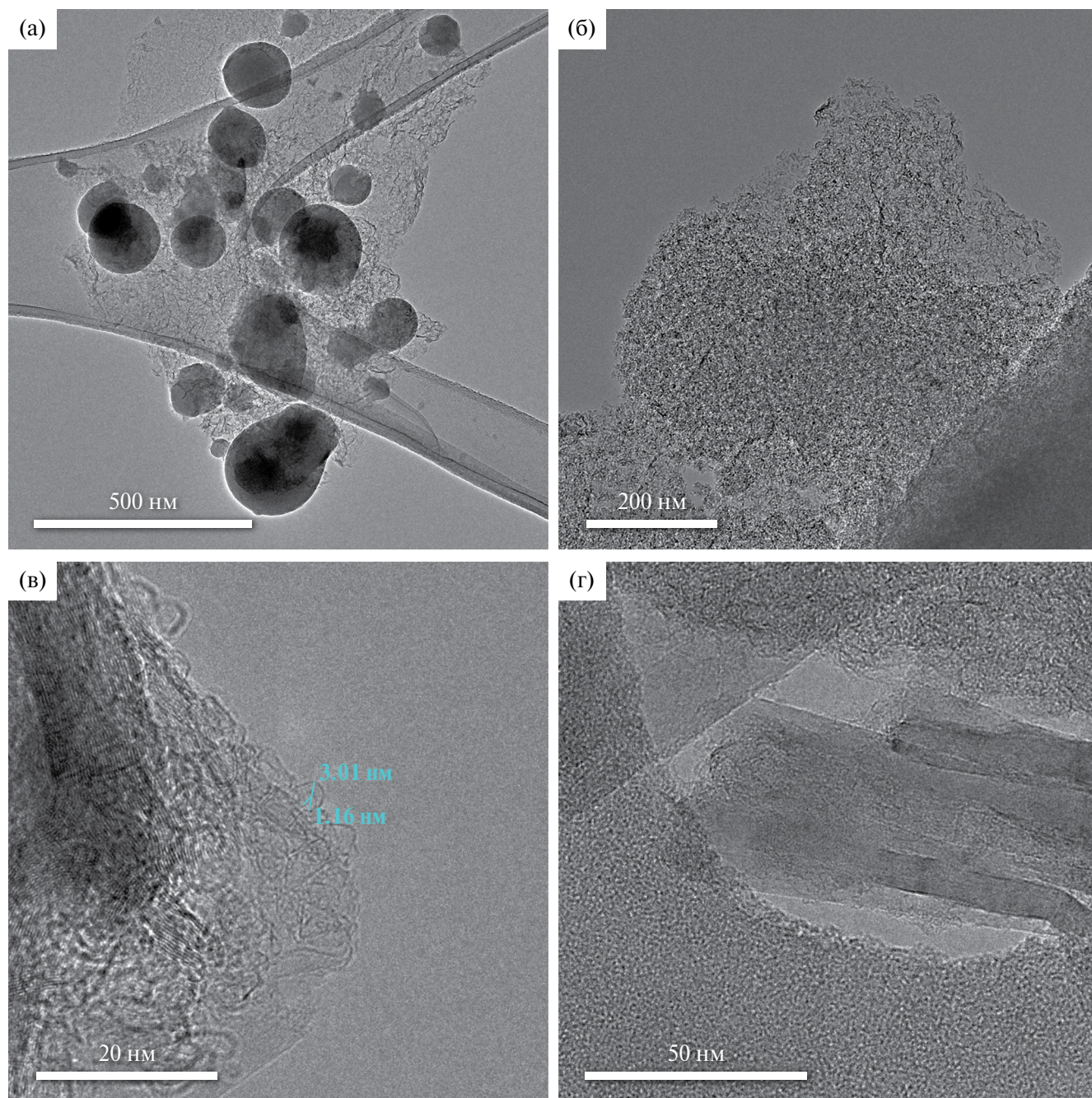


Рис. 1. ПЭМ-изображение образца, карбонизированного в среде CO_2 : а – общий вид частицы с включениями, область проведения элементного картирования (рис. 2а), б – аморфная частица с большим увеличением, в – углеродные луковичные (фуллереноподобные) частицы, г – многостенные углеродные нанотрубки.

Карбонизацию образцов хлопкового пуха проводили с целью получения меньшего количества примесей в конечном продукте. Соотнося величину пиков с концентрацией соответствующих примесных элементов, можно констатировать, что образец, карбонизированный в среде CO_2 (рис. 7, спектр 1), содержит меньшее количество примеси по сравнению с двумя другими образцами. Следовательно, карбонизация в данной окислительной

среде наиболее эффективна для получения высокоактивированного углеродного материала.

Исследование фазового состава образцов в зависимости от газовой среды

На рис. 8 представлены дифрактограммы всех исследуемых образцов после вычитания фона от аморфной составляющей. Проведен анализ

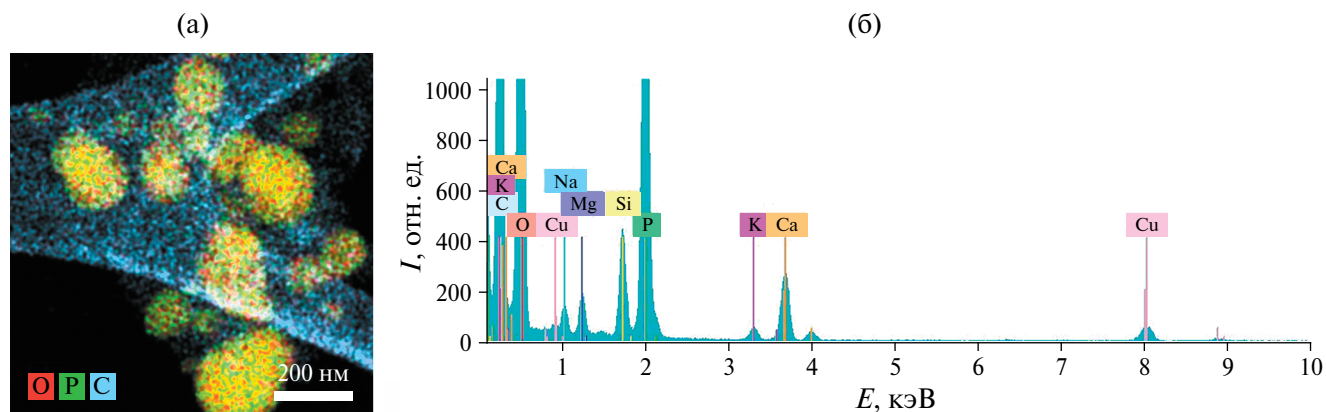


Рис. 2. Карта распределения элементов (а) и энергодисперсионный рентгеновский спектр (б) образца, карбонизированного в среде CO_2 .

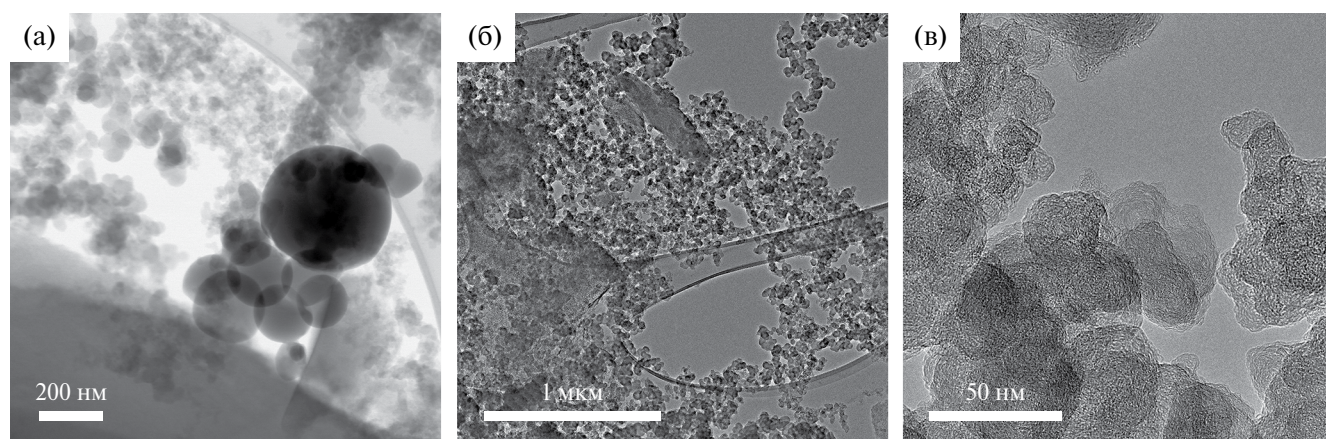


Рис. 3. Светлопольное ПРЭМ-изображение образца, карбонизированного в среде N_2 : а — общий вид частицы с включениями, область проведения элементного картирования (рис. 4а), б — общий вид нанолуковиц, в — луковичная структура углерода (высокое разрешение).

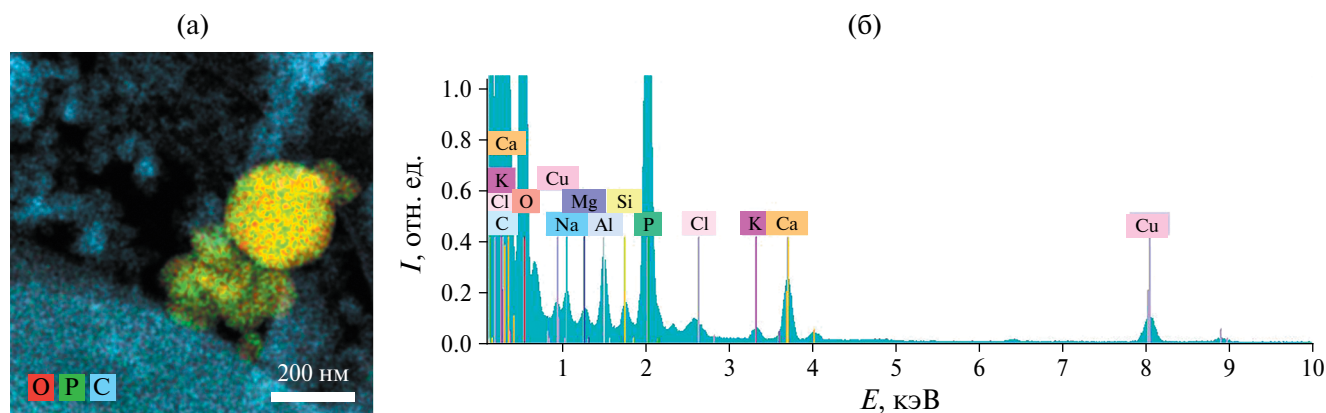


Рис. 4. Карта распределения элементов (а) и энергодисперсионный рентгеновский спектр (б) образца, карбонизированного в среде N_2 .

интенсивных рентгеновских пиков, относящихся к углеродным фазам. Интенсивность части пиков, по-видимому, относящихся к фазам фосфатов, мала по сравнению с фоном, поэтому ее не анализировали.

Образец, карбонизированный в газовой среде CO_2 (рис. 8, кривая 2), отвечает гексагональной фазе графита (PDF 03-065-6212) [16]. Пики этой фазы графита наблюдаются у всех образцов. Образец, карбонизированный в газовой среде N_2

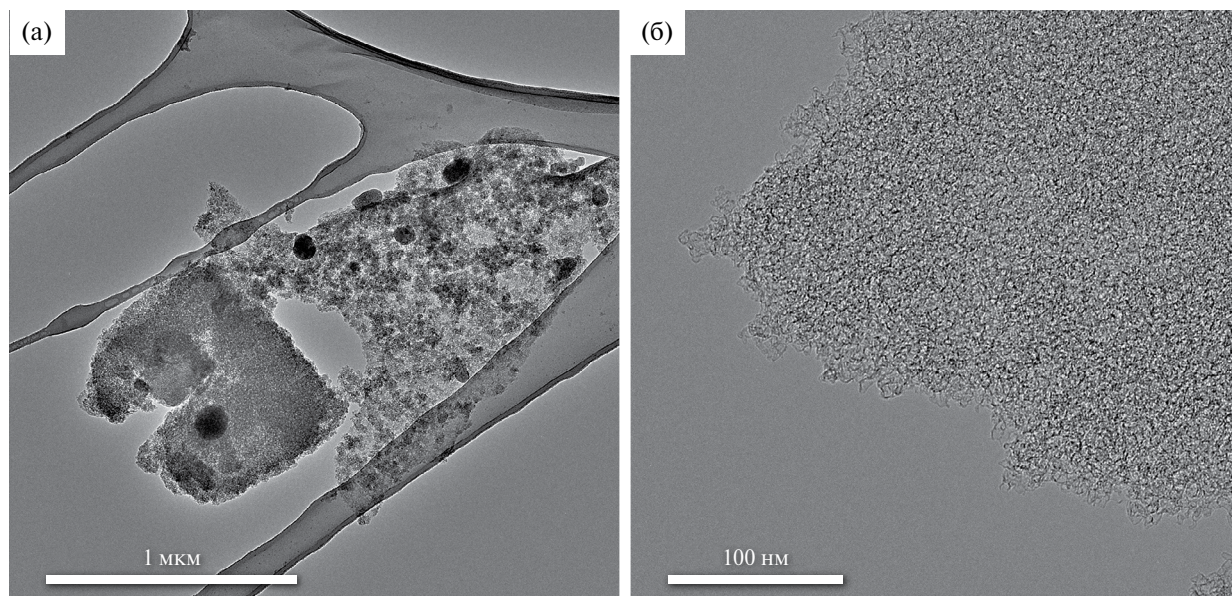


Рис. 5. ПЭМ-изображение образца, карбонизированного в среде Ag: а – общий вид частицы с включениями, область проведения элементного картирования (рис. 6а), б – аморфная частица с высоким разрешением.

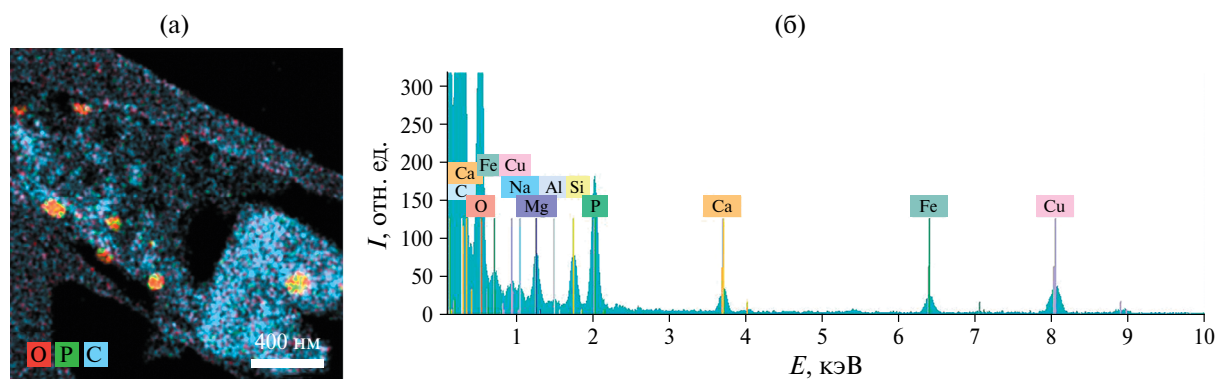


Рис. 6. Карта распределения элементов (а) и энергодисперсионный рентгеновский спектр (б) образца, карбонизированного в среде Ag.

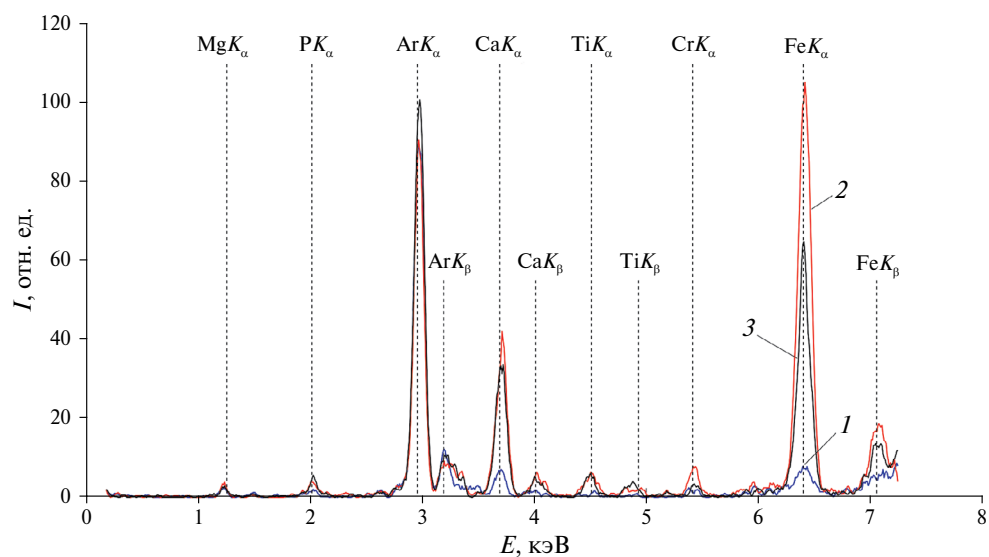


Рис. 7. Рентгенофлуоресцентные спектры исследуемых образцов в газовых средах: 1 – CO_2 , 2 – N_2 , 3 – Ag. Пики Ar (воздух) и Fe (коллиматор) – аппаратные.

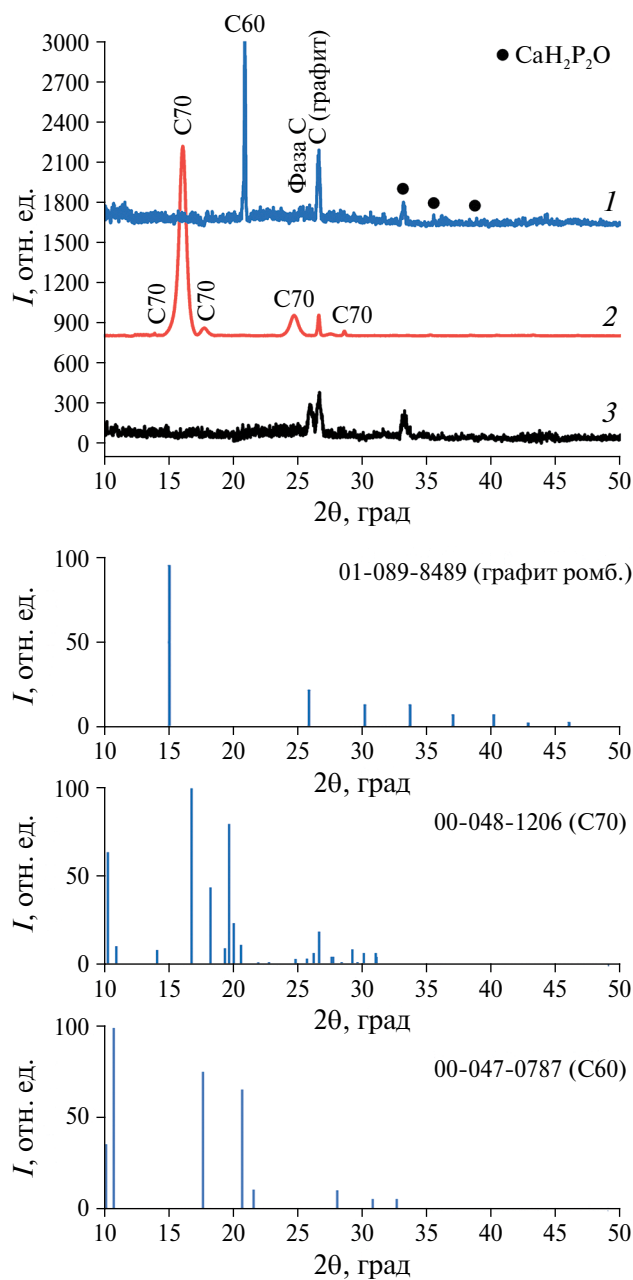


Рис. 8. Дифрактограммы исследуемых образцов в газовых средах: 1 – N_2 , 2 – CO_2 , 3 – Ar и штрихграммы соответствующих фаз.

(рис. 8, кривая 1), характеризуется большей степенью кристалличности. Однако присутствует крайне интенсивный пик, относящийся к фуллерену C_{60} (PDF 00-047-0787) [17], что согласуется с электронно-микроскопическими исследованиями (рис. 3б, 3в). При этом наиболее интенсивный пик 002 ($2\theta = 10.8^\circ$) отсутствует ввиду значительной величины аморфной компоненты на начальных углах съемки, удаленной на представленной рентгенограмме. В двух других образцах эта фаза

не обнаружена. Для образца, карбонизированного в среде CO_2 (рис. 8, кривая 2), установлено образование фуллерена C_{70} (PDF 00-048-1206) [18] в подтверждение обнаруженных методом ПЭМ фуллереноподобных частиц (рис. 1в, 1г). Отметим, что фуллерены обладают высокой адсорбционной способностью, как самостоятельный адсорбент они значительно эффективнее активированного угля [19, 20].

На дифрактограмме образца, карбонизированного в среде Ar (рис. 8, кривая 3), присутствует дополнительный пик при $2\theta = 25.8^\circ$, отмеченный на рентгенограмме фазой C. Его присутствие имеет два возможных объяснения: наблюдаемое раздвоение пиков может быть связано с искажением параметра решетки графита ($c = 6.84 \text{ \AA}$ против $6.71 \text{ \AA}$ для классического 2H-графита) из-за дефектности ряда волокон в общем массиве данного образца (дефектность может быть связана с особенностями приготовления волокон); данный пик может соответствовать рефлексу 110 теоретической ромбической фазы графитового углерода, переходной между фазами графита и алмаза [21, 22]. Эта фаза может образоваться в результате резкого повышения давления в канале волокна вследствие образования паров воды и летучих соединений в процессе СВЧ-карбонизации образца. Вероятно, в режиме карбонизации в среде Ar образование фуллеренов, также требующее высоких давлений, не успевает происходить.

Электрохимические исследования полученных ячеек

На рис. 9а приведены зависимости удельной емкости от скорости развертки потенциала, полученные методом ЦВА, для электродов, изготовленных в различных средах. Видно, что по мере увеличения скорости развертки емкость всех материалов падает. Наибольшей емкостью во всем исследуемом диапазоне скоростей разверток характеризуются электроды, полученные с использованием среды CO_2 . На рис. 9б представлены полученные методом ГЗР зависимости от удельного тока удельной емкости электродов, изготовленных в различных средах. Они аналогичны зависимостям удельной емкости от скорости развертки. Наибольшую емкость демонстрируют электродные материалы из угля, полученного с использованием CO_2 , однако с увеличением удельного тока от 0.04 до 2 А/г его удельная емкость резко падает, при дальнейшем увеличении тока она достаточно равномерно снижается.

На рис. 10 представлены результаты исследования методом Тразатти электродов, полученных методом микроволновой карбонизации в различных средах, а также для сравнения полученных классическим термическим методом [6]. Наибольшую

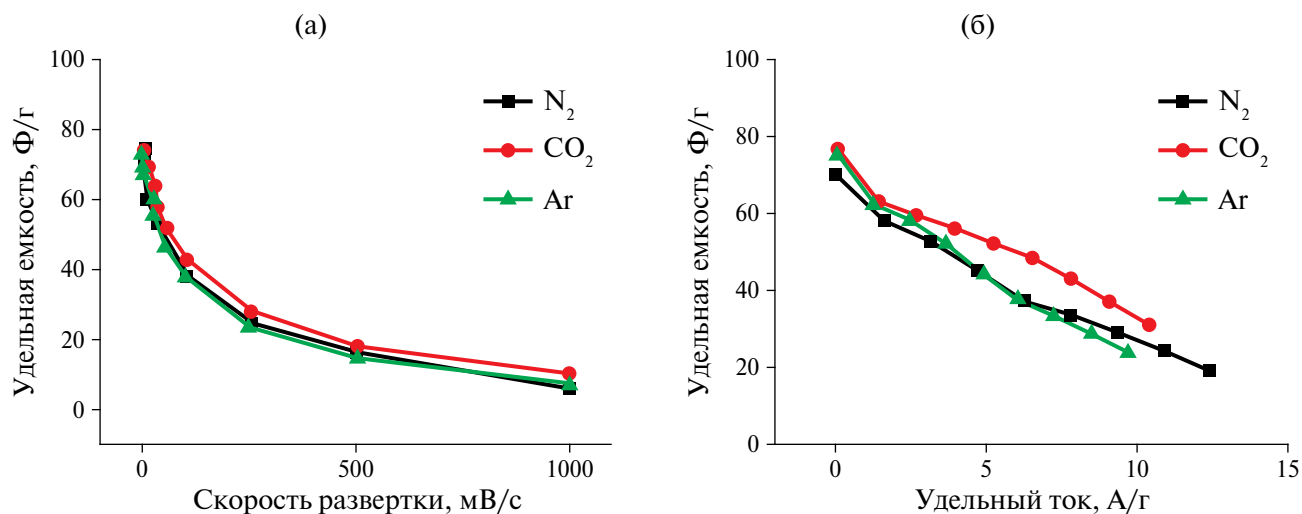


Рис. 9. Зависимости удельной емкости от скорости развертки при ЦВА (а) и от удельного тока при ГЗР (б) для электродов, полученных с использованием различных газовых сред.

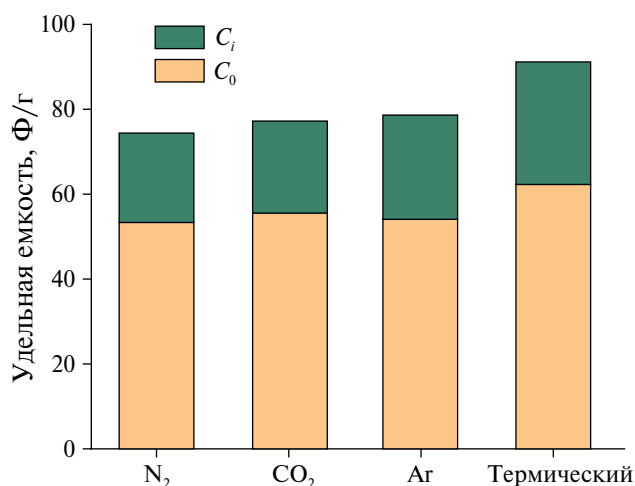


Рис. 10. Результаты исследования методом Тразатти.

общую емкость ($C_T = C_i + C_0$) $\sim 90 \Phi/g$ показывают электроды, полученные традиционным термическим методом. В случае электродов, полученных микроволновым методом, это значение ниже и лежит в пределах от 70 до 80 Φ/g . Значение C_0 , ассоциирующееся с механизмом накопления заряда в двойном электрическом слое, для всех электродов лежит в диапазоне от 50 до 60 Φ/g . Однако в случае электродов, полученных микроволновым методом, на псевдоемкость приходится $\sim 25\%$ от общей емкости, а в случае материала, полученного термическим методом, $\sim 33\%$.

Для сравнения эксплуатационных характеристик (удельной мощности и удельной запасаемой энергии) различных источников тока на рис. 11 приведена диаграмма Рейгона. Характеристики всех полученных электродов лежат в типичных

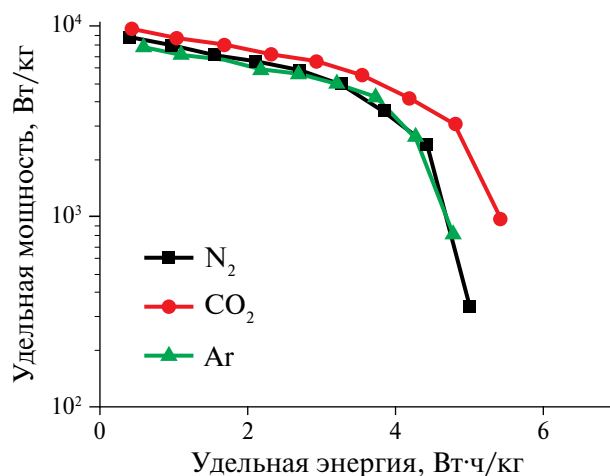


Рис. 11. Диаграмма Рейгона.

диапазонах для суперконденсаторов с двойным электрическим слоем: удельная мощность — от 1000 до 10000 Вт/кг, удельная энергия — от 1 до 10 Вт·ч/кг. Лучшим сочетанием этих характеристик обладает материал, полученный с использованием CO_2 .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате исследований установлено, что проведение двухэтапной СВЧ-обработки образцов целлюлозосодержащих материалов в газовых средах Ar, N_2 и CO_2 приводит к значительному повышению адсорбционной емкости углеродного материала. Для всех образцов среднее значение адсорбционной активности по МС превышает 300 мг/г, что свидетельствует об их активации при СВЧ-обработке в указанных режимах. Наиболее высокой адсорбционной активностью 349 мг/г обладают

образцы, выполненные из “крошки” пропитанного 5%-ной кислотой H_3PO_4 и высушенного хлопкового пуха, карбонизированные в окислительной среде CO_2 . Это, видимо, связано, во-первых, с тем, что в образцах, карбонизированных в среде CO_2 , максимальное содержание углерода и минимальное содержание примесей (по данным РФЛА). И, во-вторых, с обнаружением в данных образцах методами ПЭМ и РФА фуллереноподобных частиц, а именно фуллеренов C_{70} и многостенных углеродных нанотрубок, которые обладают высокой адсорбционной способностью.

Все электродные материалы, созданные на основе материалов, синтезированных микроволновым методом с использованием различных газовых сред (Ar , CO_2 , N_2), в ходе исследований их электрохимических свойств проявили себя как типичные двухслойные пористые электроды. Наилучшими характеристиками среди них обладают материалы, полученные с использованием газовой среды CO_2 .

Результаты исследования позволили сделать вывод о перспективности применения микроволн и хлопкового пуха в качестве прекурсора для получения высокоактивированного углеродного материала методом пиролизной карбонизации. Удалось установить оптимальный режим пиролитической микроволновой карбонизации для данного прекурсора, при котором изготовленные на их основе ячейки характеризуются наилучшими необходимыми параметрами.

Работа проведена в рамках государственного задания НИЦ “Курчатовский институт” в части рентгеновских и электронно-микроскопических исследований, в рамках задания Минобрнауки России FNER-2022-0002 в части получения углеродных образцов и электрохимических исследований. Электронно-микроскопические исследования и рентгенофазовый анализ проведены с использованием оборудования ЦКП “Структурная диагностика материалов” Курчатовского комплекса кристаллографии и фотоники.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Савельева Ю.Р., Кряжов А.Н., Богомолов М.С. и др. // Химия растительного сырья. 2003. № 4. С. 61.
2. Yakout S., El-Deen G.S. // Arab. J. Chem. 2016. V. 9. P. 1155.
<https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2011.12.002>
3. Kosheleva R.I., Mitropoulos A.C., Kyzas G.Z. // Environ. Chem. Lett. 2019. V. 17. P. 429.
<https://doi.org/10.1007/s10311-018-0817-5>
4. Yahya M.A., Al-Qodah Z., Ngah C.W.Z. // Renew. Sust. Energ. Rev. 2015. V. 46. P. 218.
<https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.02.051>
5. Асадчиков В.Е., Дьячкова И.Г., Золотов Д.А. и др. // Кристаллография. 2022. Т. 67. № 4. С. 597.
<https://doi.org/10.31857/S002347612204004X>
6. Дьячкова И.Г., Золотов Д.А., Кумсков А.С. и др. // Успехи физ. наук. 2023. Т. 193. № 12. С. 1325.
<https://doi.org/10.3367/UFNr.2023.02.039323>
7. Villota E.M., Lei H., Qian M. et al. // ACS Sustainable Chem. Eng. 2018. V. 6. № 1. P. 1318.
<https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.7b03669>
8. Gopinath A., Kadirvelu K. // Environ. Chem. Lett. 2018. V. 16. P. 1137.
<https://doi.org/10.1007/s10311-018-0740-9>
9. ГОСТ 4453-74 “Уголь активный осветляющий древесный порошкообразный: технические условия”: Государственный стандарт Союза ССР: дата введения 01.01.1976. М.: Издательство стандартов, 1993. 21 с.
10. Асадчиков В.Е., Бузмаков А.В., Дымищ Ю.М. и др. Установка для топо-томографических исследований образцов. Пат. № 2674584 (Россия). 2018.
11. Gates-Rector S., Blanton T. // Powder Diffr. 2019. V. 34. № 4. P. 352.
<https://doi.org/10.1017/S0885715619000812>
12. Ardizzone S., Fregonara G., Trasatti S. // Electrochim. Acta. 1990. V. 35. № 1. P. 263.
[https://doi.org/10.1016/0013-4686\(90\)85068-X](https://doi.org/10.1016/0013-4686(90)85068-X)
13. Bartelmess J., Giordani S. // Beilstein J. Nanotechnol. 2014. V. 5. № 1. P. 1980.
<https://doi.org/10.3762/bjnano.5.207>
14. Zeiger M., Jäckel N., Mochalin V.N., Presser V. // J. Mater. Chem. A. 2016. V. 4. № 9. P. 3172.
<https://doi.org/10.1039/c5ta08295a>
15. Дьячкова И.Г., Золотов Д.А., Кумсков А.С. и др. // ЖТФ. 2024. Т. 94. № 6. С. 871.
<https://doi.org/10.61011/JTF.2024.06.58128.266-23>
16. Trucano P., Chen R. // Nature. 1975. V. 258. P. 136.
<https://doi.org/10.1038/258136a0>
17. Kratschmer W., Lamb L., Fostiropoulos K., Huffman D. // Nature. 1990. V. 347. P. 354.
<https://doi.org/10.1038/347354a0>
18. Rao G.N., Sastry V.S., Premila M. et al. // Powder Diffr. 1996. V. 11. № 1. P. 5.
<https://doi.org/10.1017/S0885715600008782>
19. Самонин В.В., Никонова В.Ю., Ким А.Н., Грун Н.А. // Изв. СПбГТИ (ТУ). 2010. № 8. С. 77.
20. Березкин В.И., Викторovsky И.В., Вуль А.Я. и др. // Физика и техника полупроводников. 2003. Т. 37. № 7. С. 802.
21. Fayos J. // J. Solid State Chem. 1999. V. 148. № 2. P. 278.
<https://doi.org/10.1006/jssc.1999.8448>
22. Correia S.F., Fu L., Dias L.M. et al. // Nanoscale Adv. 2023. V. 5. № 13. P. 3428.
<https://doi.org/10.1039/d3na00136a>

EFFECT OF DIFFERENT GASEOUS MEDIUMS IN THE PROCESS OF MICROWAVE PYROLYSIS CARBONIZATION OF CELLULOSE ON THE PROPERTIES OF THE OBTAINED ACTIVATED CARBON

I. G. Dyachkova^{a,*}, D. A. Zolotov^a, A. S. Kumskov^a, I. S. Volchkov^a,
E. V. Matveev^b, V. V. Berestov^b, V. E. Asadchikov^a

^a *Shubnikov Institute of Crystallography of Kurchatov Complex of Crystallography and Photonics of NRC
"Kurchatov Institute, Moscow 119333, Russia"*

^b *FSBSI "Research Institute of Advanced Materials and Technologies" Moscow, 105187, Russia*

^{*}*e-mail: sig74@mail.ru*

Abstract. A comparative study of the characteristics of high-molecular organic matter (cotton lint) subjected to pyrolytic carbonisation under conditions of high-intensity microwave radiation in various gaseous media (N₂, CO₂, Ar) has been conducted. The methods employed included the determination of adsorption activity through the use of a methylene blue indicator, X-ray fluorescence analysis, transmission electron microscopy with microanalysis, and X-ray phase analysis. Electrodes derived from carbon materials produced through microwave carbonisation with varying gases were constructed, and symmetric cells were assembled in accordance with the two-electrode configuration. The electrochemical properties were investigated using cyclic voltammetry and galvanostatic charge-discharge methods. The results demonstrated that the materials obtained using a CO₂ gaseous medium exhibited the most optimal characteristics.