



Рис. 3 – Оригинальная конструкция суперконденсаторных элементов

неограниченное количество циклов заряд–разряд (миллионы циклов). Суперконденсаторы обладают огромной удельной мощностью (~10 кВт/л), при этом время их заряда измеряется минутами и даже секундами, что делает их крайне востребованными в силовых агрегатах и системах рекуперации энергии [2]. Немаловажным достоинством является также тот факт, что в суперконденсаторах отсутствуют токсичные и дорогостоящие компоненты.

В процессах промышленного производства суперконденсаторов наибольшее распространение получило использование активированных углей. Это связано с тем, что емкость суперконденсаторов прямо пропорциональна площади обкладок электродов, в то время как площадь удельной поверхности одного грамма активированного угля может достигать нескольких тысяч квадратных метров. Для эффективного применения в составе электродных композитов активированные угли должны удовлетворять ряду требований, среди которых выделяют высокую электропроводность, а также нанометровый размер пор, в которых возможна электросорбция ионов электролита [3].

Результаты исследований, проведенных для получения высокоэффективного активированного угля на основе экологически чистого возобновляемого сырья, показали целесообразность использования растительной клетчатки на основе рисовой шелухи и скорлупы грецкого ореха [4]. Данные материалы являются отходами сельскохозяйственного хозяйства, объем производства которых достигает сотен тысяч тонн в год. Таким образом, настоящая работа направлена на разработку и реализацию технологии получения химически инертных активированных углей, имеющих низкую себестоимость, но обладающих высокой удельной поверхностью и способностью к электрохимической поляризации.

Экспериментальная часть

Для получения активированного угля в работе применялся метод химической активации растительной клетчатки на основе рисовой шелухи и скорлупы грецких орехов. Метод заключался в пропитке рисовой шелухи, а также измельченной фракции (< 2 мм) скорлупы грецких орехов соответствующим объемом ортофосфорной кислоты ($\rho = 1,54 \text{ г/см}^3$) с последующим пиролизом полученной смеси в атмосфере инертного газа при температуре 500 °С. После окончания соответствующих процессов активации, углеродные материалы отмывались горячей дистиллированной водой до нейтральной реакции рН.

Изотермы адсорбции/десорбции азота определяли с помощью прибора Autosorb-1 (Quantachrome instruments, UK) в диапазоне относительных давлений от 0,005 до 0,991. Данные анализировали с помощью программного обеспечения Quantachrome с использованием модели равновесных пор NLDFT.

Морфология поверхности активированного угля изучалась методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с использованием микроскопа QUANTA 3D 200i (FEI, США) при ускоряющем напряжении 30 кВ.

Электрохимические исследования электродных композитов, функционирующих в составе двухэлектродных ячеек суперконденсатора, проводились с использованием многоканального потенциостата VMP-3/гальваностата BioLogic Instruments, Франция. Гравиметрическая емкость ($\text{Ф} \cdot \text{г}^{-1}$) рассчитывалась по гальваностатическим характеристикам разряда двухэлектродных ячеек по формуле:

$$C = (2)I / [(dU / dt)_{m_{am}}],$$

где I – ток (А); dU / dt – наклон кривой разгрузки ($\text{В} \cdot \text{с}^{-1}$); m_{am} – средняя масса активированного угля на одном электроде (г).

Результаты и обсуждение

Активированный уголь, полученный в ходе химической активации растительной клетчатки, обладает ярко выраженной макропористой текстурой поверхности с большим количеством выбоин и трещин, расположенных на внешней стенке углеродных кристаллитов. Предполагается, что развитие макроканальной пористой структуры достигается путем удаления летучих соединений, а также наиболее разупорядоченных форм углерода в процессе высокотемпературной обработки растительной клетчатки, приводящей к раскрытию естественных пор и каналов, сформированных в процессе эволюции. На рисунке 1 представлены снимки, полученные методом СЭМ, на которых представлена поверхность активированного угля до и после обработки с помощью акустической мельницы фирмы LabRam. Необходимо отметить, что рост дисперсности гранул активированного угля наряду с развитием макропористой текстуры его поверхности приводит к улучшению способности ионов электролита диффундировать вглубь структуры электродов суперконденсаторов.

Особенности нанопористой структуры активированного угля, полученного путем химической активации растительной клетчатки импрегнированной фосфорной кислотой, демонстрируют изотермы адсорбции азота при $-196 \text{ }^\circ\text{C}$ и распределение пор по размерам, которые представлены на рисунке 2. Площадь удельной поверхности, рассчитанная методом БЭТ для активированного угля, полученного на основе скорлупы грецкого ореха и рисовой шелухи, составляет $1266 \text{ м}^2/\text{г}$ и $1433 \text{ м}^2/\text{г}$ соответственно. Изотерма адсорбции образца активированного угля, полученного на основе рисовой шелухи, представляет собой комбинацию 1-го и 4-го типов. Гистерезис на этой изотерме свидетельствует о наличии мезопор (диаметр пор $> 2 \text{ нм}$), при этом наблюдается относительно широкое распределение пор по размерам. В свою очередь изотерма для активированного угля, полученного из скорлупы грецкого ореха, относится к 1-му типу, что характерно для микропористых материалов. Для данного образца зафиксирован максимум распределения пор в районе $0,45 \text{ нм}$.

Микронизированные порошки активированного угля в дальнейшем использовались в производстве суперконденсаторных элементов, оригинальная конструкция которых представлена на рисунке 3. В качестве электролита использовалась ионная жидкость состава этил-метилимидазолий бис (трифторметилсульфонил) имид, его использование позволило увеличить окно допустимых потенциалов эксплуатации суперконденсаторов до 4 Вольт.

Циклические вольтамперограммы, измеренные при скорости развертки потенциалов от 10 до 100 мВ/с, представлены на рисунке 4. Оба образца имеют коробчатые формы кривых цикловольтамперометрии, что характерно для суперконденсатора. Отмечено, что при более высокой скорости развертки потенциалов форма кривой для ячейки суперконденсатора на основе активированного угля из рисовой шелухи сохраняет свою форму больше, чем в случае использования активированного угля на основе скорлупы грецкого ореха.

Амплитудно-частотная характеристика (диаграмма Никвиста) для суперконденсаторных элементов, измеренная в