

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования  
«Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС»

На правах рукописи

Берестов Валентин Викторович

Структура и функциональные свойства углеродных материалов электродов  
суперконденсаторов, полученных микроволновой карбонизацией целлюлозных материалов

1.3.8 – «Физика конденсированного состояния»

Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук

Научный руководитель: к.ф.-м.н., доцент кафедры  
Физической химии НИТУ МИСИС Кречетов Илья Сергеевич

Москва – 2026

## ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение.....	6
Глава 1. Литературный обзор.....	14
1.1 Углеродные материалы для электродов суперконденсаторов .....	14
1.1.1 Типы углеродных материалов для электродов суперконденсаторов .....	15
1.1.2 Материалы, получаемые из биомассы и целлюлозы.....	16
1.2 Механизмы и роль пористой структуры в процессах накопления заряда в электродах СК.....	18
1.2.1 Механизмы накопления заряда .....	18
1.2.2 Роль микропор в накоплении заряда.....	21
1.2.3 Роль мезопор и иерархической пористости в накоплении заряда .....	23
1.2.4 Кинетика процессов переноса и накопления ионов в пористых структурах.....	24
1.3 Методы получения углеродных материалов из биомассы .....	26
1.3.1 Термическая карбонизация.....	26
1.3.2 Физическая и химическая активация.....	27
1.3.3 Ограничения классических методов синтеза .....	31
1.4 Микроволновая карбонизация и активация .....	32
1.4.1 Фундаментальные отличия СВЧ-нагрева от традиционной термической обработки.....	32
1.4.2 Влияние микроволновой карбонизации на структуру, пористость и кинетику электродных процессов синтезируемых материалов .....	34
1.4.3 Влияние атмосферы карбонизации на свойства углеродных материалов .....	36
1.4.4 Типы СВЧ-систем для карбонизации: обзор аппаратурных решений .....	36
1.4.5 Особенности структурообразования при микроволновой карбонизации.....	39
Глава 2. Материалы и методы исследования .....	40
2.1 Исходные материалы и подготовка образцов.....	40
2.1.1 Характеристика исходного сырья .....	40
2.1.2 Типы исследуемых образцов .....	40
2.1.3 Подготовка образцов к карбонизации .....	43
2.2 Экспериментальные установки для карбонизации и активации .....	43
2.2.1 Установки для микроволновой карбонизации.....	43
2.2.2 Установка для термической карбонизации .....	47

2.3	Методы исследования структуры и свойств углеродных материалов .....	50
2.3.1	Определение выхода по массе .....	50
2.3.2	Определение адсорбционной ёмкости по метиленовому синему .....	50
2.3.3	Исследование структуры .....	52
2.4	Методы электрохимических исследований .....	52
2.4.1	Подготовка электродных материалов .....	52
2.4.2	Сборка электрохимических ячеек .....	53
2.4.3	Методики электрохимических измерений .....	54
2.5	Вспомогательные методики исследования и калибровки оборудования .....	58
2.5.1	Методика непрерывного измерения массы образца в процессе СВЧ обработки .....	58
2.5.2	Методика измерения температуры образца при СВЧ обработке на основе спектральной пирометрии .....	60
2.5.3	Методика оценки рассеиваемой мощности и напряженности СВЧ поля в образце на основе водяной нагрузки .....	61
2.5.4	Оценка неоднородности распределения мощности СВЧ поля термоиндикаторным методом .....	63
2.5.5	Визуальная оценка качества карбонизированных материалов .....	64
Глава 3.	Экспериментальное исследование микроволновой карбонизации и активации ...	65
3.1	Характеристика экспериментальных установок и режимов обработки .....	65
3.1.1	Температурные режимы и выход по массе .....	65
3.1.2	Результаты калибровки СВЧ-установок методом водяной нагрузки .....	67
3.1.3	Оценка неоднородности распределения СВЧ поля в установке ЭУ1 термоиндикаторным методом .....	70
3.1.4	Оценка распределения поля в установке ЭУ2 термоиндикаторным методом ...	72
3.2	Исследование процессов в установке камерного типа .....	73
3.2.1	Предварительные эксперименты и выбор режимов .....	73
3.2.2	Одноэтапная карбонизация в инертной среде .....	74
3.2.3	Многоцикловая карбонизация .....	75
3.2.4	Использование воздушной среды для активации .....	76
3.2.5	Двухэтапная обработка (инертный газ/воздух) .....	77
3.2.6	Термогравиметрический анализ в процессе СВЧ-обработки .....	79
3.2.7	Выводы по установке ЭУ1 .....	81
3.3	Исследование процессов в установке волноводного типа .....	81

3.3.1 Предварительные испытания и адаптация методики.....	81
3.3.2 Одноэтапная карбонизация в различных газовых средах.....	82
3.3.3 Влияние мощности СВЧ-излучения на процесс карбонизации .....	83
3.3.4 Оптимизация геометрии образцов .....	84
3.3.5 Двухэтапная обработка .....	85
3.3.6 Влияние газовой среды на температуру процесса.....	86
3.3.7 Оптимизация диаметра и плотности образцов из измельченного сырья.....	86
3.3.8 Обобщенные результаты по установке ЭУ2 .....	88
3.4 Сравнительный анализ методов получения углеродных материалов.....	89
3.4.1 Термическая обработка в трубчатой печи.....	89
3.4.2 Сравнение адсорбционных характеристик .....	90
3.4.3 Сопоставление с коммерческими образцами.....	91
3.5 Углеродные материалы для исследования электрохимических свойств.....	91
Глава 4. Структура и морфология синтезированных углеродных материалов.....	93
4.1 Исходное сырье: морфология и элементный состав.....	93
4.1.1 Морфология хлопкового волокна .....	93
4.1.2 Элементный состав и примеси .....	94
4.2 Влияние предварительной обработки на структуру волокон .....	96
4.2.1 Карбонизация без предварительной подготовки.....	96
4.2.2 Обработка в ортофосфорной кислоте .....	97
4.3 Начальные стадии СВЧ-карбонизации.....	98
4.3.1 Локальный характер процесса.....	98
4.4 Структура полностью карбонизированных образцов.....	100
4.4.1 Трехзонная структура образца .....	100
4.4.2 Миграция примесей и формирование приповерхностного слоя.....	101
4.4.3 Переходная область .....	103
4.4.4 Область глубокого черного цвета (активированные волокна).....	104
4.5 Влияние геометрии образца на структуру .....	106
4.5.1 Области с высоким содержанием примесей .....	106
4.5.2 Морфологическое разнообразие активированных волокон .....	109
4.5.3 Монолитные углеродные отложения.....	114
4.6 Влияние газовой среды на структуру .....	114
4.6.1 Первый этап карбонизации.....	114
4.6.2 Второй этап карбонизации.....	117

4.7 Вторичные микро- и наноструктуры .....	121
4.7.1 Примесные микроструктуры .....	122
4.7.2 Фосфорсодержащие волокнистые структуры .....	122
4.7.3 Углеродные нановолокна и нанотрубки .....	122
4.8 Фазовая структура и текстурные характеристики .....	128
4.8.1 Рентгенофазовый анализ .....	128
4.8.2 Удельная поверхность и пористость .....	130
Глава 5. Электрохимические свойства синтезированных углеродных материалов .....	132
5.1 Циклическая вольтамперометрия .....	132
5.1.1 Форма вольтамперограмм .....	132
5.1.2 Зависимость емкости от скорости развертки .....	133
5.1.3 Анализ методом Тразатти .....	133
5.2 Гальваностатический заряд-разряд .....	134
5.2.1 Форма кривых ГЗР и омический скачок напряжения .....	134
5.2.2 Зависимость удельной емкости от плотности тока .....	135
5.2.3 Отдача по энергии .....	136
5.2.4 Диаграмма Рэгоуни .....	137
5.2.5 Ресурсные испытания .....	137
5.3 Электрохимическая импедансная спектроскопия .....	138
5.3.1 Общий вид диаграмм Найквиста .....	138
5.3.2 Количественный анализ параметров импеданса .....	138
5.3.3 Интерпретация параметров в терминах структуры материала .....	139
5.4 Сравнение с литературными данными .....	140
Заключение .....	142
Список использованных источников .....	144

## ВВЕДЕНИЕ

**Актуальность работы.** Суперконденсаторы (СК), занимающие промежуточное положение между традиционными конденсаторами и аккумуляторами, обладают уникальными характеристиками, такими как высокие удельная мощность и скорость заряда/разряда, длительный срок службы. Эти свойства делают их перспективными для применения в системах накопления энергии, включая рекуперацию энергии в транспортных средствах, поддержку работы аккумуляторов и использование в устройствах с импульсным энергопотреблением. Однако широкое внедрение СК ограничивается необходимостью разработки электродных материалов, сочетающих высокую удельную ёмкость, низкую стоимость и экологичность. Ключевым фактором, определяющим ёмкость СК, является структура электродного материала, включая удельную поверхность, распределение пор и наличие функциональных групп. Традиционно используемые пористые углеродные материалы, такие как активированный уголь, графен и углеродные нанотрубки, обладают высокой электропроводностью и развитой поверхностью, но их производство связано с высокими энергозатратами и использованием дорогостоящего сырья. В этой связи актуальной задачей является поиск возобновляемых и доступных источников углерода, таких как лигноцеллюлозные отходы, включая хлопковые отходы текстильного производства.

Для получения углеродных материалов из органического сырья, в том числе из лигноцеллюлозных отходов, применяются различные методы, включающие карбонизацию исходного сырья для получения углеродного материала с его последующей активацией химическими или физическими методами. Однако традиционные методы требуют длительного времени обработки и значительных энергозатрат. В этой связи особый интерес представляет метод микроволновой карбонизации, который, в отличие от традиционных термических методов, позволяет значительно сократить время обработки до десятков минут и менее, снизить энергопотребление и при этом сравнительно прост в реализации. Считается, что микроволновая обработка позволяет достичь равномерного нагрева материала, что способствует формированию однородной пористой структуры и улучшению электрохимических характеристик конечного продукта. Также концентрированное высокоэнергетическое воздействие на углеродный материал при микроволновой обработке позволяет ожидать образования необычных микроструктур или иных аллотропических форм углерода, помимо аморфной и графитированной. Однако существующие микроволновые установки резонаторного типа характеризуются сравнительно невысокой концентрацией электромагнитного поля, что может

быть преодолено путём использования волноводных систем, что в свою очередь позволит достичь повышения производительности и эффективности процесса.

Таким образом, разработка метода микроволновой карбонизации хлопковых отходов в установке волноводного типа для получения активированных углеродных материалов для электродов электрохимических конденсаторов с двойным электрическим слоем, сравнимых по характеристикам с материалами, получаемыми методом традиционного нагрева, представляет собой актуальное направление исследований, направленное на создание экономичных и экологически безопасных решений для энергонакопительных систем.

**Цель диссертационной работы.** Установить взаимосвязи между условиями микроволновой карбонизации целлюлозных отходов в волноводной системе с бегущей волной со структурой и функциональными свойствами формируемых в ней углеродных материалов, а также разработать высокоэффективный метод синтеза углеродных материалов для электродов суперконденсаторов с иерархической пористой структурой, обеспечивающей высокие электрохимические характеристики.

**Для достижения указанной цели были сформулированы следующие задачи:**

1. Провести предварительные исследования микроволновой карбонизации хлопковых отходов в установке камерного типа для выявления ключевых параметров (влияние влажности, пропитки  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , газовой среды), влияющих на формирование пористой структуры углеродного материала, и обосновать переход к системе волноводного типа с бегущей волной.

2. Разработать метод микроволновой карбонизации в электродинамической системе волноводного типа с бегущей волной и провести ее калибровку для определения энергетических характеристик (напряженность поля, распределение мощности).

3. Определить для использованной конфигурации волноводной системы оптимальные режимы обработки (мощность, время, газовая среда, геометрия образца), обеспечивающие получение углеродных материалов с высокими адсорбционными характеристиками.

4. Исследовать структурные особенности (морфологию, фазовый состав, текстурные характеристики) углеродных материалов, полученных в волноводной СВЧ-установке, и сопоставить их с материалом традиционного термического синтеза.

5. Изучить электрохимические характеристики синтезированных материалов методами циклической вольтамперометрии, импедансной спектроскопии и

гальваностатического заряда-разряда в нейтральном водном электролите. Установить корреляции между условиями СВЧ-синтеза в волноводной системе, структурными параметрами и электрохимическими характеристиками полученных материалов, определив физические факторы, обеспечивающие преимущества в кинетике ионного транспорта и циклической стабильности.

### **Научная новизна**

1. Впервые методом микроволновой карбонизации хлопковых отходов в электродинамической системе волноводного типа с бегущей волной, обеспечивающей высокую концентрацию электромагнитного поля и равномерность нагрева получены углеродные материалы для электродов суперконденсаторов.

2. Обнаружено, что в условиях концентрированного СВЧ-воздействия в углеродных материалах, наряду с аморфной фазой, формируются уникальные микро- и наноструктуры (многостенные углеродные нанотрубки, фосфорсодержащие волокнистые структуры) и фаза  $C_{70}$ , не наблюдаемые при традиционной термической карбонизации.

3. Впервые установлено влияние газовой среды ( $Ar$ ,  $N_2$ ,  $CO_2$ ) на стадии карбонизации в волноводной СВЧ-системе; показано, что использование  $CO_2$ , выступающего в роли мягкого окислителя, позволяет получать материалы с наиболее развитой иерархической пористостью и наилучшими мощностными характеристиками.

4. Обнаружено, что микроволновая карбонизация, в отличие от термической, позволяет сформировать в материале иерархическую пористую структуру, которая, несмотря на меньшую удельную поверхность ( $500-750 \text{ м}^2/\text{г}$  против  $2050 \text{ м}^2/\text{г}$ ), обеспечивает близкие значения удельной ёмкости и наилучшую кинетику ионного транспорта, что проявляется в более высокой циклической стабильности, выражающейся в лучшем сохранении ёмкости при высоких токах нагрузки ( $95,5\%$  против  $93\%$  после  $20\ 000$  циклов).

### **Теоретическая значимость**

Работа вносит вклад в понимание механизмов физико-химических процессов при быстрой карбонизации и активации целлюлозных материалов под воздействием концентрированного СВЧ-поля в волноводных системах с бегущей волной. Установлены закономерности влияния газовой среды ( $Ar$ ,  $N_2$ ,  $CO_2$ ) на формирование иерархической пористой структуры и возможности возникновения вторичных наноструктур. Полученные данные расширяют фундаментальные представления о процессах структурообразования углеродных материалов в неравновесных условиях высокоинтенсивного нагрева.

### **Практическая значимость работы**

1. Разработаны научно-технические основы для эффективного и быстрого (единицы минут) метода получения углеродных материалов для суперконденсаторов из отходов хлопкового производства, позволяющего пропорционально сократить энергопотребление и расход технологических газов, что делает процесс экономически и экологически привлекательным.

2. На основе полученных экспериментальных данных определены оптимальные режимы (мощность СВЧ, время обработки, газовая среда, геометрия образца) для синтеза активированного угля с высокими удельными характеристиками в разработанной волноводной СВЧ-установке, что создает основу для масштабирования технологии.

3. Создан конкурентоспособный углеродный материал из вторичного сырья (хлопковый пух), который в нейтральном водном электролите (1М  $\text{KNO}_3$ ) обладает удельной ёмкостью до 80 Ф/г, работоспособностью при высоких токах (до 20 А/г) и высокой циклической стабильностью (сохранение 95,5 % ёмкости после 20 000 циклов), что подтверждает его перспективность для создания экологичных систем накопления электрической энергии.

### **Положения, выносимые на защиту**

1. В установке камерного типа установлены ключевые факторы, определяющие формирование пористой структуры углеродных материалов из хлопкового пуха при микроволновой карбонизации: необходимость предварительной пропитки сырья ортофосфорной кислотой, проведение процесса в две отдельные стадии (карбонизация и активация), а также выявлена неоднородность распределения СВЧ-поля в камере, ограничивающая воспроизводимость результатов, что обуславливает необходимость разработки системы с более высокой концентрацией и однородностью СВЧ-поля в рабочей зоне.

2. Разработан и апробирован метод микроволновой карбонизации в оригинальной электродинамической системе волноводного типа с бегущей волной, которая обеспечивает высокую напряженность поля в зоне расположения образца, интенсивный и равномерный нагрев, позволяя синтезировать углеродные материалы с иерархической пористой структурой за время порядка минут, что более чем на порядок сокращает длительность синтеза по сравнению с традиционным термическим методом.

3. Для использованной конфигурации волноводной системы определены оптимальные параметры двухэтапного синтеза, обеспечивающие наилучшие характеристики материала: длительность карбонизации в среде  $\text{CO}_2$ , длительность активации на воздухе, роль предварительной пропитки  $\text{H}_3\text{PO}_4$  и влажности сырья для инициации процесса.

4. Микроволновая карбонизация в волноводной системе приводит к формированию углеродных материалов с иерархической пористой структурой, в отличие от преимущественно микропористого материала, полученного термическим методом; в условиях концентрированного СВЧ-воздействия обнаружено самопроизвольное образование вторичных наноструктур (многостенных углеродных нанотрубок и фазы  $C_{70}$ ), обусловленное каталитическим действием природных примесей и высокоэнергетическим воздействием излучения.

5. Материалы, полученные микроволновым методом в волноводной системе, обладая меньшей удельной поверхностью ( $500 \text{ м}^2/\text{г}$ ) по сравнению с термическим аналогом ( $2050 \text{ м}^2/\text{г}$ ), благодаря иерархической пористости обеспечивают более низкое сопротивление переносу ионов, работоспособность при высоких токах и высокую ресурсную стабильность.

**Апробация результатов исследования.** Основные результаты и положения диссертации были представлены на следующих российских и международных конференциях:

1. Высокопористый активированный уголь из отходов текстильного производства для адсорбции метиленового синего / Нгуен К.Т., Берестов В.В., Кречетов И.С. // В книге: Актуальные проблемы современной науки, техники и образования. Тезисы докладов 81-й международной научно-технической конференции. – 2023. – С. 244.

2. Microporous activated carbon from textile waste as supercapacitor electrode material. / Thach N.K., Berestov V.V., Krechetov I.S. // В книге: Physics of condensed states. Сборник тезисов III Международной конференции, посвященной 60-летию ИФТТ РАН. Под редакцией Б.Б. Страумала. – Черногловка, 2023. – С. 79.

3. Сравнительный анализ результатов СВЧ и термической пиролизной карбонизации образцов целлюлозы. / Дьячкова И.Г., Золотов Д.А., Кумсков А.Л., Волчков И.С., Берестов В.В., Матвеев Е.В., Васильев А.Л., Асадчиков В.Е. // В книге: Физика конденсированных состояний. Сборник тезисов III Международной конференции, посвященной 60-летию ИФТТ РАН. Под редакцией Б.Б. Страумала. – Черногловка, – 2023. – С. 320.

4. Особенности карбонизации образцов хлопкового пуха с помощью микроволнового излучения. / Дьячкова И.Г., Золотов Д.А., Кумсков А.С., Волчков И.С., Берестов В.В., Матвеев Е.В. // В сборнике: Взаимодействие излучений с твердым телом. материалы 15-й Международной конференции. – Минск, – 2023. – С. 224-226.

5. Сравнительные исследования характеристик хлопкового пуха, карбонизированного микроволновым методом в различных газовых средах. / Дьячкова И.Г., Золотов Д.А., Кумсков А.С., Волчков И.С., Матвеев Е.В., Берестов В.В., Асадчиков В.Е. // В

книге: Фазовые превращения и прочность кристаллов. Сборник тезисов XIII Международной конференции памяти академика Г.В. Курдюмова. – Черногоровка, – 2024. – С. 88.

6. Материалы для электродов суперконденсаторов, полученные микроволновой карбонизацией отходов хлопкового производства. / Берестов В.В., Кречетов И.С., Лепкова Т.Л., Матвеев Е.В., Стаханова С.В. / XXII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии, 7-12 октября, 2024, Федеральная территория «Сириус», Россия. Сборник тезисов докладов в 7 томах. Том 4. – М.: ООО «Буки Веди», 2024. – С. 160

Основные положения диссертационной работы опубликованы в 10 научных статьях, входящих в перечень изданий, рекомендованных ВАК РФ и индексируемых базой данных Scopus и Web of Science:

1. Ultrafast synthesis of activated carbons from cotton waste via in-waveguide high-intensity microwave carbonization for supercapacitors / Berestov V. V., Matveev E. V., Lepkova T. L., Krechetov I.S. //Journal of Energy Storage. – 2026. – V. 142. – P. 119539.

2. Определение температуры облучаемого микроволнами объекта методом спектральной пирометрии / Лапшинов Б. А., Матвеев Е. В., Гайдар А. И., Берестов В. В. // Измерительная техника. – 2024. – №. 4. – С. 54-61.

3. Влияние предварительной подготовки исходного материала и состава газовой среды на характеристики активированных углей из хлопкового пуха при двухэтапном сверхвысокочастотном нагреве / Матвеев Е.В., Гайдар А.И., Лапшинов Б.А., Берестов В.В. // Перспективные материалы. – 2024 – №. 9. – С. 75-84.

4. Матвеев Е. В., Берестов В. В. Методика расширения возможностей термоиндикации стандартной термобумаги для исследования распределения поля в микроволновой камере //Измерительная техника. – 2023. – №. 5. – С. 35-40.

5. Вторичные микро- и наноструктуры на поверхности свч карбонизированных хлопковых волокон / Матвеев Е.В., Гайдар А.И., Лапшинов Б.А., Берестов В.В. // Физика и химия обработки материалов. – 2023. – № 6. – С. 57-74

6. Возможности СВЧ-метода активации углеродных материалов в сравнении с традиционным термическим / Дьячкова И. Г., Золотов Д. А., Кумсков А. С., Волчков И. С., Берестов В. В., Матвеев Е. В. //Успехи физических наук. – 2023. – Т. 193. – №. 12. – С. 1325-1334.

7. Матвеев Е. В., Берестов В. В. Разработка и апробация методики непрерывного измерения массы образцов диэлектрических материалов при микроволновой термообработке // Измерительная техника. – 2023. – №. 12. – С. 30-34.

8. Структура, состав и свойства образцов хлопкового пуха в зависимости от методов карбонизации / Асадчиков В.Е., Дьячкова И.Г., Золотов Д.А., Кумсков А.С., Васильев А.Л., Берестов В.В. // Кристаллография. – 2022. – № 4. – С. 597-607

9. Температурная динамика карбонизации хлопковых волокон микроволновым излучением на воздухе / Матвеев Е.В., Гайдар А.И., Лапшинов Б.А., Мамонтов А.В., Берестов В.В. // Физика и химия обработки материалов. – 2022. – № 5. – С. 63-74

10. СВЧ карбонизация хлопкового волокна для получения углеродных материалов / Матвеев Е. В., Гайдар А. И., Лапшинов Б. А., Мамонтов А. В., Берестов, В. В. // Перспективные материалы. – 2021. – №. 11. – С. 54-68.

### **Достоверность полученных результатов**

Достоверность полученных результатов обеспечена использованием комплекса взаимодополняющих методов исследования, реализованных на современном аналитическом оборудовании, и проведением статистической обработки результатов измерений. Полученные результаты не противоречат известным данным, имеющимся в существующей отечественной и зарубежной литературе. Результаты исследований опубликованы в отечественных и зарубежных рецензируемых журналах, апробированы в ходе докладов на международных и российских конференциях.

### **Личный вклад автора**

Автор принимал непосредственное участие в разработке и адаптации методик подготовки сырья (пропитка  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , формование образцов), в калибровке экспериментальных СВЧ-установок (камерного и волноводного типа) с использованием методов водяной нагрузки и термоиндикации. Основной объем экспериментов по микроволновой и термической карбонизации, включая подбор и оптимизацию режимов (время, мощность, газовая среда), выполнен лично автором. Автором лично проведены эксперименты по термогравиметрическому анализу в процессе СВЧ-обработки. Автор лично выполнил подготовку образцов и интерпретацию результатов исследований методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), адсорбционной ёмкости по метиленовому синему. При участии автора проводились рентгенофазовый анализ и исследования пористости методом низкотемпературной адсорбции азота. Автором лично проведен полный цикл электрохимических испытаний (ЦВА, ГЗР, ЭИС, ресурсные испытания), включая подготовку электродов, сборку ячеек и обработку полученных данных. Автором выполнена систематизация, статистическая обработка и интерпретация всех экспериментальных данных, выявлены корреляции «условия синтеза – структура – свойства»,

сформулированы научные положения и выводы диссертации. Постановка задач, обсуждение ключевых результатов и выводов проводились совместно с научным руководителем.

### **Благодарности**

Хочу выразить искреннюю признательность всем, кто помогал мне на пути к написанию диссертации. В первую очередь я благодарен своей семье: моим родителям и сестре за их любовь и участие. Особую благодарность хочу выразить моему научному руководителю, Кречетову Илье Сергеевичу, за мудрое руководство и помощь на всех этапах исследования. Я глубоко признателен моим друзьям и коллегам: отдельное спасибо Петрову И.С. и Давдянну Г.С. – ваша помощь и дружеское плечо были для меня бесценны; я благодарен Матвееву Е.В. за совместную работу над экспериментами, Лапшинову Б.А. – за помощь в освоении и адаптации метода спектральной пирометрии, а также Гайдар А.И. за содействие в проведении микроскопических исследований; выражаю признательность Мамонтову А.В. за создание благоприятных условий для работы. Спасибо Лепковой Т.Л., чей оптимизм вселял надежду и помогал не опускать руки. Светлая память Астахову М.В., заведовавшему кафедрой ФХ – именно он когда-то направил меня работать в НИИ ПМТ, во многом определив мой профессиональный путь и тематику работы. Всем вам моя искренняя и глубокая благодарность!

### **Объем и структура диссертации**

Объем диссертации 153 страницы. Работа состоит из введения, 5 глав, заключения и списка использованных источников, состоящего из 149 наименований. В работе содержится 24 формулы, 19 таблиц и 98 рисунков.

## Глава 1. Литературный обзор

### 1.1 Углеродные материалы для электродов суперконденсаторов

В условиях стремительного роста глобального спроса на энергию и необходимости перехода от ископаемого топлива к возобновляемым источникам, разработка эффективных и недорогих систем накопления энергии стала одной из важнейших задач современной науки [1]. Суперконденсаторы (СК) занимают уникальную нишу в иерархии накопителей энергии, заполняя разрыв между традиционными диэлектрическими конденсаторами, обладающими высокой удельной мощностью, и аккумуляторами, характеризующимися высокой энергоёмкостью [2]. Их можно заряжать и разряжать высокой силой тока и они обладают чрезвычайно длительным сроком службы (до  $10^6$  циклов), что делает их незаменимыми в таких областях, как электротранспорт, портативная электроника и системы стабилизации энергосетей [2].

Ключевую роль в формировании эксплуатационных характеристик суперконденсаторов играет материал электродов [1]. Электродный материал напрямую определяет электрическую ёмкость ( $C$ ), которая, в свою очередь, ограничивает энергоёмкость ( $E$ ) устройства по формуле (1) [3]:

$$E = 1/2 CV^2, \quad (1)$$

где  $E$  – запасаемая энергия, кВт·ч;

$C$  – электрическая ёмкость, Ф;

$V$  – рабочее напряжение, В.

Мощность суперконденсатора ( $P$ ) лимитируется внутренним сопротивлением, существенно зависящим от электропроводности материала и доступности его пористой структуры для ионов электролита [3]. Кроме того, высокая химическая и механическая стабильность электрода обеспечивает исключительную ресурсную стабильность, достигающую сотен тысяч циклов без существенной потери ёмкости [3].

Углеродные материалы (УМ) доминируют в коммерческих технологиях для создания электродов СК и остаются наиболее перспективными для дальнейшего развития благодаря уникальному сочетанию физико-химических свойств [2]. Прежде всего, они обладают высокой

электропроводностью, что минимизирует потери энергии и обеспечивает высокую мощность [4]. Развитая удельная поверхность (часто превышающая 1000–3000 м<sup>2</sup>/г) позволяет накапливать значительный заряд за счет формирования двойного электрического слоя (ДЭС) [5]. Однако, сверхвысокая удельная поверхность не всегда является синонимом максимальной эффективности, особенно при работе СК в режимах высоких мощностей, и ключевую роль играет архитектура пор, обеспечивающая баланс между высокой ёмкостью и высокой скоростью ионного транспорта [6, 7]. Не менее важны высокая химическая и термическая стабильность углерода в различных электролитах, а также относительная доступность и низкая цена сырья, особенно при использовании биомассы в качестве прекурсора [8].

### 1.1.1 Типы углеродных материалов для электродов суперконденсаторов

УМ, применяемые в СК, классифицируются по их размерности (от 0D до 3D), морфологии и способам получения, определяющими их механизмы хранения заряда и электрохимическую эффективность [9].

Активированные угли (АУ) являются наиболее распространенным материалом для коммерческих двойнослойных электрохимических суперконденсаторов (ДЭСК) благодаря огромной удельной поверхности (до 3000 м<sup>2</sup>/г) и низкой стоимости (менее 500 руб./кг) [10]. Их характеристики напрямую зависят от выбора прекурсора и метода активации [2]. В качестве сырья широко используются различные виды биомассы (скорлупа кокоса, древесина, рисовая шелуха, скорлупа орехов [11] и ископаемые угли [5]). Активация (физическая с помощью CO<sub>2</sub>, пара или химическая с использованием КОН, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, ZnCl<sub>2</sub>) создает разветвленную сеть микропор (диаметром меньше 2 нм), обеспечивающих основной вклад в ёмкость (до 200 Ф/г в водных электролитах), мезопор (от 2 до 50 нм), служащих транспортными каналами для ионов, и макропор (более 50 нм), выступающих в роли резервуаров для электролита [3, 8].

Углеродные нанотрубки (УНТ) и нановолокна представляют собой одномерные материалы с уникальными транспортными свойствами [2]. Благодаря sp<sup>2</sup>-гибридизации и бесшовной структуре, УНТ обладают исключительной электропроводностью (>10<sup>5</sup> См/м) и механической прочностью, что позволяет использовать их как в качестве активного материала (ёмкость до 100 Ф/г), так и в роли проводящей добавки [2]. В отличие от АУ, поверхность нанотрубок легко доступна для электролита, что обеспечивает высокую скорость заряда-разряда [9]. УНТ, получаемые методом электропрядения, формируют свободные от связующего гибкие электродные маты с высокой пористостью [9].

Графен и его производные – двумерный (2D) монослой атомов углерода – рассматривается как идеальный материал для СК благодаря теоретической удельной поверхности  $2630 \text{ м}^2/\text{г}$ , что соответствует предельной емкости ДЭСК около  $550 \text{ Ф/г}$  [12, 13]. Однако в практических условиях листы графена имеют сильную тенденцию к агломерации из-за ван-дер-ваальсовых взаимодействий, что значительно снижает доступную поверхность (реальная ёмкость часто меньше  $200\text{--}300 \text{ Ф/г}$ ) [13, 14]. Для преодоления этой проблемы разрабатываются методы создания трехмерных графеновых гидрогелей, аэрогелей и композитов с наноразмерными «распорками» (частицами металлов, УНТ) [14]. Оксид графена и восстановленный оксид графена являются более масштабируемыми производными графена, позволяющими контролировать свойства материала электрода за счет функциональных групп (карбоксильных, гидроксильных, эпоксидных) [3].

Углеродные квантовые точки – нульмерные (0D) наночастицы размером менее  $10 \text{ нм}$  – обладают высокой концентрацией активных краевых участков, что позволяет использовать их в качестве активных добавок к электролиту или как компонент композитных электродов [15]. Углеродные аэрогели и пены, представляющие собой трехмерные (3D) структуры с иерархической пористостью, обеспечивают высокую механическую стабильность и эффективный транспорт заряда во всех направлениях [2, 16].

Таким образом, выбор конкретного типа углеродного материала позволяет балансировать между высокой удельной энергией, мощностью, стабильностью и стоимостью конечного устройства [8].

### **1.1.2 Материалы, получаемые из биомассы и целлюлозы**

Использование биомассы и ее основных компонентов, в частности целлюлозы, для синтеза электродных материалов представляет собой одно из наиболее динамично развивающихся направлений. Углеродные материалы, полученные из биомассы, обладают рядом уникальных преимуществ, делающих их привлекательной альтернативой ископаемому сырью. Прежде всего, биомасса является возобновляемым и повсеместно доступным ресурсом (годовая продукция целлюлозы на Земле оценивается в  $10^{11}\text{--}10^{12}$  тонн), что обеспечивает экологическую устойчивость производства и низкую стоимость конечного продукта [3, 8, 17].

Электрохимические свойства конечного углерода предопределяются биологическим происхождением и химическим составом сырья. Растительная биомасса (лигноцеллюлоза) состоит из целлюлозы ( $40\text{--}50\%$ ), гемицеллюлозы ( $20\text{--}40\%$ ) и лигнина ( $10\text{--}40\%$ ) [18, 19].

Целлюлоза и гемицеллюлоза при термическом разложении способствуют формированию макропор, в то время как лигнин, обладающий стабильной полиароматической структурой, обеспечивает высокий выход углеродного остатка (до 50%) и развитие микропористости [5, 10]. Животное сырье (кости, кожа) богато азотсодержащими компонентами (коллаген) и минералами (гидроксиапатит  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ ). Например, минерал апатита в костях может выступать в роли естественного шаблона для формирования мезо- и макропор, а высокое содержание азота (до 4–5% в конечном продукте) способствует самодопированию углеродной матрицы, увеличивая псевдоемкость [3, 9]. Водоросли (альгомаасса) содержат меньше лигнина, но богаты липидами (до 20–40% сухой массы) и белками. Липиды при пиролизе способствуют формированию транспортных мезопор, а белки служат источником азота, улучшающего смачиваемость электрода [5].

Целлюлоза является наиболее распространенным природным полимером и зачастую используется в качестве прекурсора для создания пористых углеродных материалов [8, 16]. Процесс ее термического разложения включает дегидратацию и разрушение гликозидных связей (200–400 °C) с образованием левоглюкозана и других летучих продуктов, и формирование при температурах выше 600–800 °C аморфной углеродной матрицы с начальными признаками графитизации [8, 9, 20].

Интенсивное выделение газов ( $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2$ , пары  $\text{H}_2\text{O}$ ) в процессе карбонизации способствует созданию развитой системы микропор непосредственно в углеродной матрице [8, 20]. Содержание целлюлозы в исходном сырье напрямую коррелирует с формированием иерархических пористых сетей, обеспечивающих эффективную пропитку электролитом и быстрый ионный транспорт [8, 10].

Особую ценность представляет способность биомассы выступать в роли «естественного шаблона». Природа наделяет растения сложной системой каналов и пор (сосуды ксилемы, поры в клеточных стенках), необходимых для транспорта питательных веществ [10]. При пиролизе углеродный продукт наследует эту уникальную морфологию, сохраняя открытые каналы для диффузии ионов, что позволяет избежать использования дорогостоящих искусственных структурообразователей (например  $\text{SiO}_2$  или полимеров) [3, 5, 10, 17]. На основе наноприбрилл целлюлозы создаются углеродные аэрогели – трехмерные пористые материалы с ультравысокой удельной поверхностью (до 2000 м<sup>2</sup>/г и выше) и отличной электропроводностью [16, 20].

Отдельно стоит отметить использование отходов хлопкового пуха. Природный хлопок, состоящий практически из чистой целлюлозы (>95 %), является одним из наиболее перспективных и доступных видов сырья для получения активированных углей [21, 22]. Быстрое развитие текстильной промышленности приводит к накоплению значительных объемов отходов

хлопкового волокна. В контексте экономических проблем и охраны окружающей среды, переработка этих отходов в ценные продукты, такие как активированные угли для адсорбентов, катализаторов и электродов суперконденсаторов, является крайне актуальной задачей [23, 24]. Высокое содержание целлюлозы и уникальная волокнистая морфология хлопка делают его идеальным прекурсором для синтеза углеродных материалов с контролируемой пористой структурой, которая может быть эффективно использована для создания электродов суперконденсаторов.

## **1.2 Механизмы и роль пористой структуры в процессах накопления заряда в электродах СК**

Накопление энергии в суперконденсаторах происходит за счет двух основных механизмов: формирования ДЭС и протекания обратимых фарадеевских реакций, обуславливающих псевдоёмкость [6, 25]. В большинстве реальных углеродных материалов оба механизма могут сосуществовать, однако их вклад варьируется в зависимости от структуры и химического состава поверхности электрода [6, 26]. Понимание этих механизмов и их взаимосвязи с текстурными характеристиками материала (размером пор, удельной поверхностью) является ключевым для целенаправленного создания высокоэффективных электродов.

### **1.2.1 Механизмы накопления заряда**

#### **1.2.1.1 Двойной электрический слой**

Основным механизмом накопления заряда в углеродных материалах является физическая адсорбция ионов электролита на поверхности раздела фаз электрод/электролит [27, 28]. Для наглядного представления структуры двойного электрического слоя на рисунке 1 приведена его классическая схема, предложенная Грэмом, и объединяющая более ранние представления Гельмгольца, Гуи-Чепмена и Штерна [29]. Этот процесс является чисто электростатическим, не сопровождается переносом заряда через границу раздела, что обеспечивает высокую обратимость (КПД 95–99%), быструю скорость заряда-разряда (секунды) и исключительно длительный срок службы (более  $10^5$ – $10^6$  циклов) [25, 30].



Рисунок 1 – Схема строения двойного электрического слоя на поверхности положительно заряженного электрода в водном электролите [29]

Теоретически ёмкость электрического двойного слоя ( $C$ ) описывается моделью плоского конденсатора [25, 31] по формуле (2):

$$C = \epsilon_r \epsilon_0 A / d, \quad (2)$$

где  $\epsilon_r$  – относительная диэлектрическая проницаемость электролита;

$\epsilon_0 = 8.85 \times 10^{-12}$  Ф/м – диэлектрическая постоянная вакуума,

$A$  – площадь поверхности электрода, доступной для ионов ( $\text{м}^2/\text{г}$ );

$d$  – эффективная толщина двойного слоя (0,3–0,5 нм для концентрированных электролитов) [25, 31].

Хотя данная формула предполагает прямую пропорциональность ёмкости и удельной площади поверхности ( $S_{\text{уд}}$ ), на практике корреляция между последней, измеренной методом низкотемпературной адсорбции азота, и реальной электрохимической ёмкостью часто не является линейной [6, 7, 30]. Например, угли с  $S_{\text{уд}}$  около 3000  $\text{м}^2/\text{г}$  могут показывать ёмкость не 600 Ф/г (как следовало бы из модели), а лишь 300–400 Ф/г. Это связано с тем, что не вся

поверхность углеродного материала электрохимически доступна для ионов электролита из-за ограничений, связанных с их размером, сольватной оболочкой и подвижностью внутри пор различного диаметра [28, 30].

Несмотря на то, что основное накопление заряда происходит в двойном слое, итоговые макроскопические характеристики устройства – максимальная запаасаемая энергия  $E$  и достижимая мощность  $P$  – определяются не только удельной ёмкостью материала, но и конструктивными параметрами ячейки. Эти фундаментальные соотношения задаются выражениями (1) и (3):

$$P_{\max} = V^2/4R_{\text{ESR}} \quad (3)$$

где  $P_{\max}$  – максимальная удельная мощность (Вт/кг);

$R_{\text{ESR}}$  – эквивалентное последовательное сопротивление (Ом), включающее в себя сопротивление электролита, электродного материала и контактов [3, 25].

Именно минимизация  $R_{\text{ESR}}$  за счет оптимизации пористой структуры является ключом к созданию высокомоощных суперконденсаторов.

### 1.2.1.2 Псевдоёмкость

Псевдоёмкость возникает за счет быстрых и обратимых фарадеевских окислительно-восстановительных реакций (ОВР), происходящих на поверхности или в приповерхностном слое электродного материала [6, 25, 28]. В отличие от ДЭС, этот механизм предполагает перенос заряда через границу раздела, что позволяет получать значения емкости, в 10–100 раз превышающие емкость двойного слоя на единицу поверхности (до 1000–2000 Ф/г для оксидов металлов) [25, 31]. Однако материалы с преобладанием псевдоёмкости часто обладают меньшей стабильностью из-за механических напряжений, возникающих при протекании ОВР, и более низкой электропроводностью [31].

В углеродных материалах, допированных гетероатомами, выделяют три основных типа псевдоёмкости:

1. Реакции поверхностного окисления-восстановления с участием адсорбированных ионов (например, хинон/гидрохинон в кислых средах) [25, 32].

2. Интеркаляционная псевдоёмкость – внедрение ионов ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{OH}^-$ ) в слоистую структуру без изменения фазового состояния [25, 32, 33].
3. Адсорбционная псевдоёмкость, связанная с электрохимической адсорбцией ионов (например,  $\text{H}^+$ ) на поверхности металлоподобных материалов [32].

В чистых углеродных материалах вклад псевдоёмкости обычно незначителен (1–5% от общей ёмкости) [25]. Однако он может быть существенно увеличен путем введения в углеродный скелет гетероатомов (азота, кислорода, серы, фосфора, бора) [30]. Азотные функциональные группы (пиррольные N-5, пиридиновые N-6) создают дополнительные активные центры для ОВР, улучшают электронную проводимость и смачиваемость поверхности [30]. Кислородсодержащие группы (хиноны, карбоксилы, фенольные гидроксилы) обеспечивают протонную псевдоёмкость за счет обратимых реакций, таких как гидрохинон-хиноновое превращение ( $\text{C}=\text{O} + \text{H}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{C}-\text{OH}$ ) [6, 30]. Другие элементы (S, P, B) изменяют локальную электронную плотность, создают дефекты и могут работать синергетически, дополнительно повышая удельную ёмкость на 20–50% [6, 30].

### 1.2.2 Роль микропор в накоплении заряда

Согласно классификации IUPAC, к микропорам относятся поры с диаметром менее 2 нм [25, 30]. Они являются основными центрами адсорбции ионов и местами накопления заряда, обеспечивая подавляющую часть (до 80–90%) удельной поверхности, доступной для формирования двойного электрического слоя [25, 30].

Особый интерес представляют ультрамикропоры размером менее 1 нм, в которых наблюдается аномальное увеличение удельной ёмкости [28]. Этот эффект, впервые экспериментально подтвержденный в 2006 году [34], объясняется десольватацией ионов: когда размер поры становится сопоставим с размером десольватированного иона (0,3–0,4 нм для  $\text{K}^+$ , 0,36 нм для  $\text{Cl}^-$ ), его гидратная (сольватная) оболочка искажается или частично утрачивается [28].

Процесс десольватации и последующее поведение иона в субнанометровом пространстве наглядно иллюстрирует рисунок 2. Преодоление энергетического барьера десольватации ( $\Delta G_{\text{desolv}}$ ), который может достигать десятков кДж/моль [35], позволяет эффективному радиусу иона ( $r_{\text{eff}}$ ) приблизиться к его кристаллографическому размеру, значительно меньшему, чем радиус гидратированного иона ( $r_{\text{hydr}}$ ). Это уменьшает эффективное расстояние разделения зарядов ( $d$ ) и, согласно формуле ёмкости плоского конденсатора, ведет к её росту. В узких цилиндрических порах ионы могут выстраиваться в цепочку, что описывается моделью «провод

в цилиндре» (рисунок 2 (в)). Это позволяет центру ионного заряда подойти ближе к поверхности углерода, что, согласно модели плоского конденсатора, уменьшает эффективное расстояние разделения зарядов ( $d$ ) и резко увеличивает емкость [6, 28, 36]. Например, для ионных жидкостей этот эффект может приводить к росту емкости в 2–3 раза.

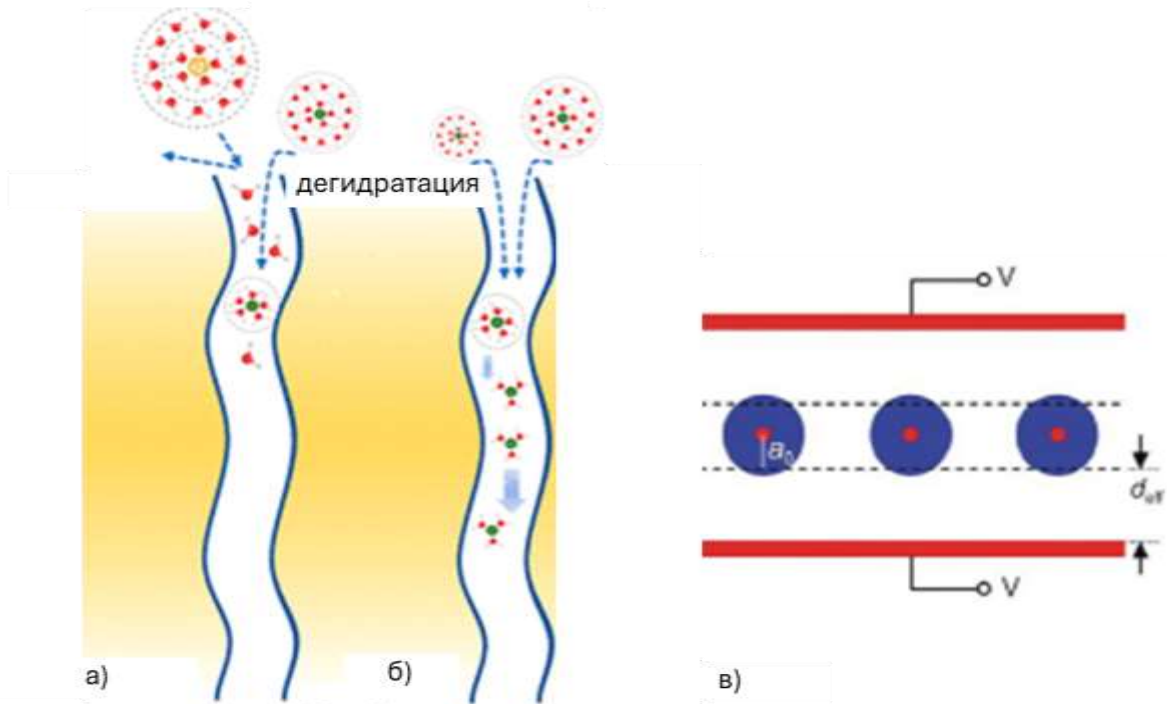


Рисунок 2 – Схема, иллюстрирующая поведение ионов в микропорах: (а) гидратированный ион ( $r_{hydr}$ ) не может войти в пору из-за стерических затруднений; (б) десольватированный ион ( $r_{eff} \approx r_{ion}$ ) внутри ультрамикропоры, его центр заряда максимально приближен к стенке; (в) модель «провод в цилиндре» для цилиндрических пор, где ионы выстраиваются в цепочку. (Составлено на основе [7, 28, 36])

Однако использование микропор сопряжено с проблемами доступности. Сильно гидратированные ионы (с диаметром гидратной оболочки около 0,6–0,8 нм) сталкиваются со значительными энергетическими барьерами при входе в узкие поры [37]. Если диаметр поры слишком мал (менее 0,5 нм), она может стать полностью недоступной даже для десольватированных ионов, что делает поверхность внутри таких пор электрохимически неактивной [6, 7, 31]. Кроме того, в микропорах затруднен транспорт ионов (коэффициент диффузии падает на 2–3 порядка), что при высоких плотностях тока приводит к резкому снижению ёмкости и ограничивает мощностные характеристики устройства [38, 39]. Это фундаментальное ограничение чисто микропористых материалов объясняет, почему в ряде случаев (особенно при высоких скоростях заряда/разряда) угли с очень высокой удельной поверхностью ( $S_{уд} > 2000 \text{ м}^2/\text{г}$ ) могут не демонстрировать ожидаемого превосходства над

материалами с более скромной, но оптимально организованной пористостью. Таким образом, микропоры являются необходимым условием высокой емкости, но для ее реализации в широком диапазоне режимов работы требуется эффективная система подвода ионов.

### 1.2.3 Роль мезопор и иерархической пористости в накоплении заряда

Мезопоры (диаметр 2–50 нм) играют критически важную роль транспортных каналов, обеспечивая быструю доставку ионов из объема электролита к активным центрам, расположенным в микропорах [25, 30, 31]. В отличие от микропор, мезопоры не создают серьезных пространственных ограничений для движения сольватированных ионов, функционируя как «магистрали» для диффузии [38, 40]. Наличие оптимального объема мезопор (обычно 0,3–0,8 см<sup>3</sup>/г) минимизирует сопротивление переносу массы, позволяя СК сохранять высокую ёмкость (например, 80–90% от исходной) даже при больших плотностях тока (10–20 А/г), что напрямую определяет достижимую плотность мощности устройства [26, 27, 40]. Именно развитая сеть мезопор является ключевым фактором, обеспечивающим высокую мощностную характеристику электродных материалов.

Количественно влияние архитектуры пор на скорость доставки ионов можно оценить через характерное время диффузии ( $\tau_{\text{diff}}$ ), которое прямо пропорционально квадрату эффективной длины диффузионного пути ( $L$ ) и обратно пропорционально коэффициенту диффузии ( $D$ ) по формуле (4):

$$\tau_{\text{diff}} \propto DL^2 \quad (4)$$

Высокая извилистость чисто микропористой структуры увеличивает  $L$ , в то время как развитая сеть мезопор, действуя как скоростные магистрали, резко сокращает этот путь и может способствовать увеличению эффективного  $D$ . Это минимизирует  $\tau_{\text{diff}}$ , что и обеспечивает высокую мощностную характеристику электродов с иерархической пористостью [38, 40].

Для достижения максимальных электрохимических характеристик современные углеродные материалы проектируются с иерархической пористой структурой, включающей все три типа пор [30, 40]: микропоры ( $\ll 2$  нм) обеспечивают высокую удельную емкость (основные центры накопления); мезопоры (2–50 нм) выступают в роли транспортных каналов, гарантирующих высокую мощность (быстрый ионный транспорт); макропоры ( $\gg 50$  нм)

выполняют функцию резервуаров электролита, обеспечивая его быстрое проникновение во всем объеме электрода и дополнительно сокращая диффузионные пути [25, 41].

Синергия различных типов пор позволяет объединить преимущества высокой удельной ёмкости и высокой мощности [6, 40]. Именно такая иерархическая структура, даже с умеренной общей  $S_{уд}$ , часто оказывается более эффективной в реальных устройствах, работающих в широком диапазоне токовых нагрузок, чем структура с экстремально высокой микропористостью. Оптимизация соотношения и взаимосвязи пор разных размеров является ключевым подходом к созданию электродов с низким внутренним сопротивлением, высокой циклической стабильностью и сбалансированными характеристиками плотности энергии и мощности [25, 26, 27].

#### **1.2.4 Кинетика процессов переноса и накопления ионов в пористых структурах**

Скорость транспорта ионов в пористой среде существенно отличается от их подвижности в свободном объеме электролита [7, 26]. Ключевым фактором является соотношение между размером поры и размером иона [28, 42]. Если диаметр поры меньше диаметра сольватированного иона, его проникновение становится затрудненным [28, 41, 43]. В условиях наноразмерных ограничений эффективный коэффициент диффузии ионов может снижаться с  $10^{-9}$  м<sup>2</sup>/с в объеме до  $10^{-12}$ – $10^{-13}$  м<sup>2</sup>/с в порах размером 1–2 нм [43, 44]. При вхождении в ультрамикропоры (менее 1 нм) ионы вынуждены терять сольватную оболочку, что требует преодоления энергетического барьера (десятки кДж/моль) и может становиться лимитирующей стадией [35, 45].

Помимо размера, критическую роль играет геометрия порового пространства [28, 40, 42]. Высокая извилистость активированных углей (коэффициент извилистости  $\tau = 4$ – $10$ ) увеличивает эффективную длину диффузионного пути и внутреннее сопротивление [43, 44]. Дополнительные кинетические препятствия также создает т.н. эффект «бутылочного горлышка» – узкие входы в поры [7, 43]. Количественно и качественно оценить эти кинетические ограничения позволяет, например, метод электрохимической импедансной спектроскопии (ЭИС), в частности – анализ наклона кривой на диаграмме Найквиста в среднечастотной области (коэффициент  $k_{вс}$ ), который чувствителен к структуре мезопор и коррелирует с диффузионным сопротивлением ионного транспорта. Типичный вид диаграммы Найквиста для суперконденсатора и соответствие его характерных участков различным физическим процессам показаны на рисунке 5 [46].

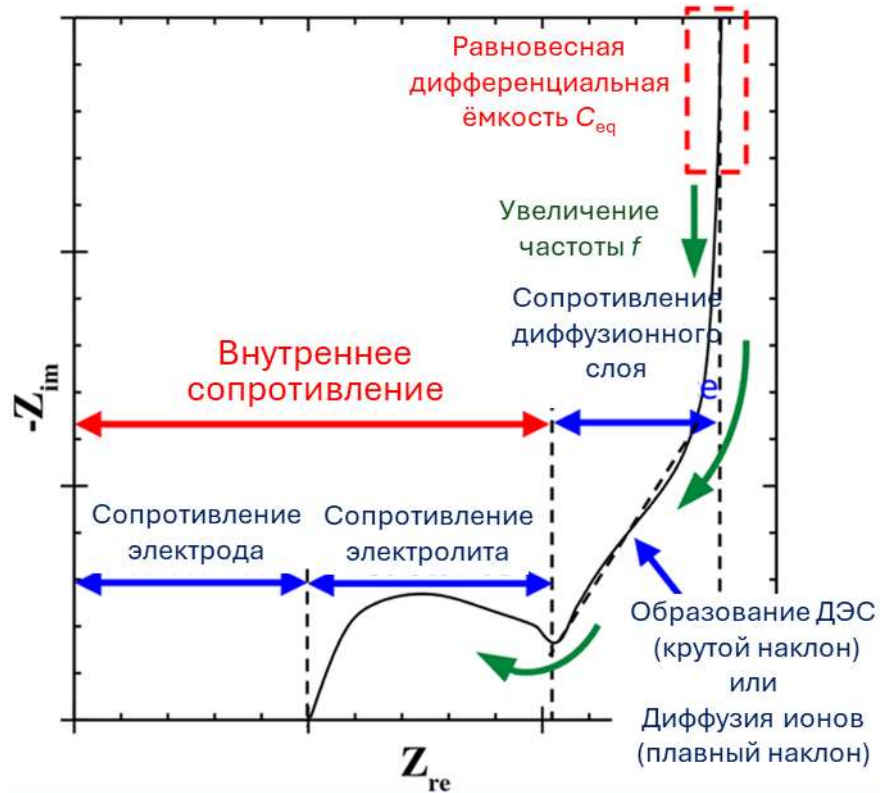


Рисунок 3 – Типичная диаграмма Найквиста для суперконденсатора с двойным электрическим слоем. (Адаптировано из [46])

Ключевым современным открытием является концепция «суперионного состояния» [28]. Высокая, почти металлическая электропроводность стенок пор углеродных материалов создает силы изображения, которые экранируют кулоновское отталкивание между одноименными ионами, позволяя им упаковываться значительно плотнее (до  $10^{21}$  ион/см<sup>3</sup>), что ведет к аномально высокой плотности заряда. В то же время, в определенных 2D-наноканалах может наблюдаться и «эффект левитации», когда силы взаимодействия со стенками и растворителем взаимно компенсируются, способствуя сверхбыстрой диффузии [44].

В высококонцентрированных электролитах («вода-в-соли», с концентрацией  $>20$  моль/кг) транспорт осложняется образованием ионных кластеров и трехмерной сети водородных связей [47]. В таких системах транспорт ионов перестает подчиняться классическим законам, и решающую роль играет прецизионное соответствие размера пор размеру десольватированных ионов, что обеспечивает оптимальный баланс между плотностью энергии и скоростью отклика [47].

### 1.3 Методы получения углеродных материалов из биомассы

Получение углеродных материалов из биомассы для применения в суперконденсаторах представляет собой многостадийный процесс, ключевыми этапами которого являются карбонизация (пиролиз) и последующая активация. Выбор параметров этих стадий определяет конечную структуру, пористость и электрохимические характеристики продукта.

#### 1.3.1 Термическая карбонизация

Термическая карбонизация, или пиролиз, является фундаментальным процессом термохимического разложения органической биомассы при высоких температурах (обычно 300–700 °С, иногда до 1000 °С) в инертной атмосфере (N<sub>2</sub>, Ar) или при строго ограниченном доступе кислорода [48, 49]. В ходе этого процесса сложные биополимеры подвергаются деструкции с удалением неуглеродных компонентов (H, O, N) в составе летучих продуктов (H<sub>2</sub>O, CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, смолы), что приводит к формированию первичной углеродной матрицы [50, 51, 52]. Последовательные стадии дегидратации, декарбоксилирования и деоксигенации приводят к значительному возрастанию доли углерода в твердом остатке (с 40–50 % в исходной биомассе до 80–90 % в биоугле) и снижению соотношений O/C и H/C [52].

В зависимости от условий проведения различают несколько типов пиролиза:

– Медленный пиролиз (низкие скорости нагрева, <10–30 °С/мин, длительное время выдержки от часов до суток, 300–700 °С) максимизирует выход твердого остатка (биоугля), но он характеризуется невысокой удельной поверхностью (обычно <200–400 м<sup>2</sup>/г) [48, 51, 53].

– Быстрый пиролиз (высокие скорости нагрева 10–200 °С/с, малое время пребывания паров <2 с, 400–800 °С) ориентирован на получение жидкого топлива (бионефти), а твердый углеродный остаток является побочным продуктом [51, 54, 55].

– Гидротермальная карбонизация протекает в водной среде при относительно низких температурах (180–250 °С) и автогенном давлении (до 2 МПа). Ключевым преимуществом гидротермальной карбонизации является возможность переработки влажного сырья без предварительной сушки [48, 56]. Получаемый гидроуголь отличается высоким выходом и наличием многочисленных кислородсодержащих функциональных групп, но уступает пиролитическому биоуглю в термической стабильности и пористости [48].

Ключевые параметры пиролиза (температура и скорость нагрева) критически влияют на свойства продукта. Повышение температуры снижает выход угля (с 50% при 300°С до 25% при

900°C), но увеличивает содержание фиксированного углерода и степень его упорядоченности (ароматизации) [49, 50, 52]. При температурах 800–1000 °С начинается формирование графитоподобных доменов (турбостратный углерод) [57]. Скорость нагрева также играет важную роль: низкие скорости способствуют укреплению углеродной матрицы за счет реакций полимеризации, тогда как высокие – ведут к ее быстрому разрушению с выходом летучих продуктов [53, 57].

Важно подчеркнуть, что карбонизация сама по себе обеспечивает лишь ограниченное развитие пористости [49, 58]. Выделение газов создает первичные поры, однако их объем недостаточен ( $S_{уд}$  обычно  $< 500 \text{ м}^2/\text{г}$ ), и при высоких температурах возможно их блокирование смолистыми продуктами вторичного разложения [55, 58]. Это фундаментальное ограничение делает необходимой последующую стадию активации для формирования развитой микро- и мезопористой структуры, требуемой для эффективного накопления заряда [4, 49].

### 1.3.2 Физическая и химическая активация

Продукты прямой карбонизации обладают удельной поверхностью ( $S_{уд}$ ), редко превышающей несколько сотен  $\text{м}^2/\text{г}$ , что часто недостаточно для эффективного применения в качестве электродных материалов (многие материалы показывают значимые величины удельной ёмкости при  $S_{уд} > 1000\text{--}1500 \text{ м}^2/\text{г}$ ) [49, 59]. Активация является критическим этапом, предназначенным для "раскрытия" пористой структуры путем удаления неупорядоченных углеродных фрагментов и создания разветвленной сети пор, способной обеспечить как высокую емкость (микропоры), так и быструю диффузию ионов (мезо- и макропоры) [60, 61].

#### 1.3.2.1 Физическая активация

Физическая (газовая) активация заключается в высокотемпературной (700–1100 °С) обработке углеродного материала в присутствии слабых окислительных газов – как правило, водяного пара ( $\text{H}_2\text{O}$ ) или диоксида углерода ( $\text{CO}_2$ ) [55, 56]. При этих температурах протекают реакции частичной газификации углерода:



В ходе этих реакций происходит "выжигание" наиболее реакционноспособных атомов углерода, что приводит к открытию закрытых пор, расширению существующих и образованию новых [55]. Выбор газа позволяет влиять на текстуру:  $\text{CO}_2$ , будучи более мягким окислителем (из-за меньшего размера молекулы и более низкой скорости диффузии), способствует преимущественному созданию узких микропор (ультрамикропор), тогда как более реакционноспособный пар расширяет их, увеличивая долю мезопор [49, 55]. Ключевым достоинством физической активации является её экологичность – процесс не вносит загрязнений, не требует последующей отмывки продукта от реагентов и не вызывает сильной коррозии оборудования [62].

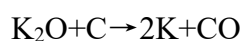
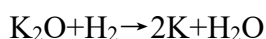
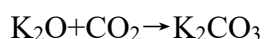
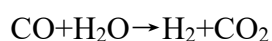
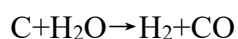
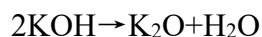
### 1.3.2.2 Химическая активация

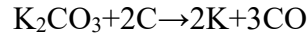
Химическая активация предполагает пропитку исходного сырья или биоугля химическими реагентами с последующей термической обработкой в инертной среде [49, 55]. Наиболее распространенными активирующими агентами являются щелочи ( $\text{KOH}$ ,  $\text{NaOH}$ ), кислоты ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) и соли ( $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ) [49, 59].

**Активация с использованием KOH.** Механизм действия включает сложные реакции травления углеродного каркаса. В общем случае химическую реакцию между  $\text{KOH}$  и углеродом можно записать следующим образом [55, 59, 63]:



Однако процесс протекает через ряд последовательных стадий. При разложении  $\text{KOH}$  до  $\text{K}_2\text{O}$ , а также в ходе его последующего восстановления углеродом происходят дополнительные реакции:





Образующийся металлический калий (температура кипения 759 °С) интеркалирует в графеновые слои, вызывая их "раздвигание". Последующее удаление калия и промывка от карбонатов приводят к формированию исключительно развитой сети микро- и ультрамикропор [55, 64]. Пар, образующийся на промежуточных стадиях, также способствует удалению аморфного углерода в виде CO, что ведет к образованию пор.

**Активация с использованием  $\text{H}_3\text{PO}_4$**  широко применяется для активации лигноцеллюлозных материалов [65, 66, 67]. Кислота способствует деполимеризации, дегидратации и перераспределению полимеров в лигноцеллюлозе [68, 69]. Реакция с фосфорной кислотой стабилизирует структуру целлюлозы за счет ингибирования процесса образования левоглюкозана, разложение которого приводит к образованию летучих продуктов. Образование сложных эфиров фосфорной кислоты в результате реакции целлюлозы с  $\text{H}_3\text{PO}_4$  приводит к встраиванию фосфатных групп между цепями целлюлозы, что вызывает расширение структуры и разделение органических частиц (Рисунок 3) [65]. При последующем нагреве кислота удаляется, оставляя развитую пористую структуру.  $\text{H}_3\text{PO}_4$  выполняет две важные функции: улучшает пиролитическое разложение исходного материала и формирует сшитую сетчатую структуру [68, 70]. Важно отметить, что избыток кислоты из-за образования изолирующего слоя на поверхности не способствует увеличению пористости [71]. Активация  $\text{H}_3\text{PO}_4$  может приводить и к включению фосфора в структуру углерода (до 5–10 мас.%), что может создавать дополнительные псевдоемкостные центры [72]. По сравнению с KOH, активация  $\text{H}_3\text{PO}_4$  требует более низких температур (400–600 °С), а кислота менее токсична и коррозионно-активна [68, 73].

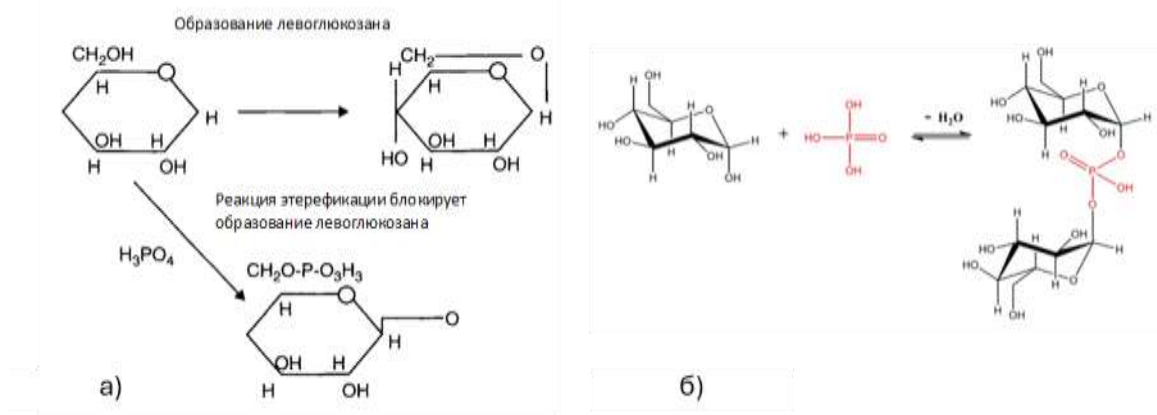
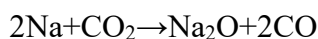
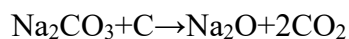


Рисунок 4 – а) Возможные пути протекания химических реакций, происходящих при нагреве целлюлозы с или без  $\text{H}_3\text{PO}_4$  б) Образование сложных эфиров фосфорной кислоты

**Активация с использованием NaOH** протекает по схожему с KOH механизму, включая образование карбоната натрия и его последующее взаимодействие с углеродом [74, 75]:



NaOH также может действовать как дегидратирующий агент, удаляя кислородсодержащие функциональные группы с поверхности углерода, что создает новые реактивные центры для адсорбции [69]. Активация с использованием NaOH может способствовать увеличению основности поверхности угля за счет образования натриевых оксидов, что улучшает адсорбцию кислотных молекул [68, 76].

Химическая активация позволяет достигать сверхвысоких значений  $S_{\text{уд}}$  (свыше 2000-3000 м<sup>2</sup>/г), что делает получаемые угли одними из лучших материалов для электродов суперконденсаторов [49]. Однако обратной стороной медали является высокая стоимость и коррозионная активность реагентов, а также необходимость тщательной и дорогостоящей промывки продукта, порождающей большие объемы загрязненных сточных вод [4, 56, 58].

Выбор между физической и химической активацией, таким образом, представляет собой компромисс между экологичностью и технологической простотой, с одной стороны, и способностью формировать чрезвычайно высокую удельную поверхность, с другой [61].

Различные механизмы формирования пористой структуры при физической и химической активации схематично обобщены на рисунке 4. Физическая активация основана на частичном «выжигании» углеродных атомов окислительным газом, тогда как химическая активация, например, с использованием KOH, включает более сложные процессы интеркаляции и травления, приводящие к образованию преимущественно микропор.

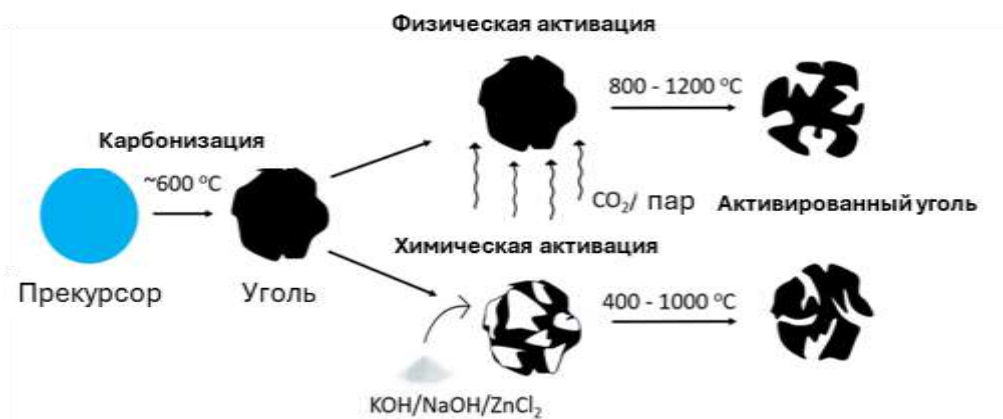


Рисунок 5 – Схема механизмов активации углеродных материалов: (а) физическая активация  $\text{CO}_2$ : молекула газа реагирует с дефектным атомом углерода ( $\text{C} + \text{CO}_2 \rightarrow 2\text{CO}$ ), удаляя его и создавая пору; (б) химическая активация  $\text{KOH}$ : интеркаляция металлического калия между графеновыми слоями, их раздвигание с последующим удалением промывкой, приводящее к формированию микропор. (Составлено на основе [77])

### 1.3.3 Ограничения классических методов синтеза

Несмотря на высокую степень разработки, классические методы карбонизации и активации (проводимые в муфельных или трубчатых печах) обладают рядом фундаментальных недостатков, ограничивающих их применение для создания материалов следующего поколения.

Традиционный нагрев основан на передаче тепла от внешних нагревателей к материалу за счет конвекции и теплопроводности. Это требует затрат энергии на разогрев всего объема реактора и приводит к значительным потерям тепла (КПД часто  $<30\text{--}40\%$ ), обуславливая низкую скорость нагрева (обычно  $5\text{--}10\text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$ ) и длительное (часы) время процесса [53, 54, 78]. Градиентный характер нагрева «снаружи внутрь» неизбежно создает значительный перепад температур (до  $100\text{--}200\text{ }^\circ\text{C}$ ) между поверхностью и внутренними областями биомассы [51, 53]. Такая термическая неоднородность ведет к неравномерному протеканию реакций, локальным перегревам или, наоборот, недожогу, что отрицательно сказывается на структурной однородности и воспроизводимости свойств конечного углеродного материала [78]. Классические методы плохо поддаются тонкой настройке для создания иерархических пористых структур с заданным соотношением микро-/мезопор. При физической активации сложно контролировать этот параметр, а в ходе пиролиза летучие продукты могут подвергаться вторичному разложению с осаждением пиролитического углерода, блокирующего уже сформированные поры [55, 58, 59]. Использование агрессивных реагентов ( $\text{KOH}$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) и необходимость их последующего удаления (многократная промывка кислотой/водой) создают

серьезные экологические риски (большие объемы токсичных сточных вод) и удорожают производство из-за сложных стадий очистки и утилизации [4, 56, 58].

Таким образом, классические подходы, будучи эффективными в определенных рамках, сталкиваются с неустраняемыми ограничениями в области энергопотребления, равномерности обработки, прецизионного контроля структуры и экологической безопасности. Это создает объективную необходимость поиска и внедрения альтернативных методов синтеза. Микроволновая карбонизация и активация представляется перспективным направлением, способным преодолеть указанные недостатки за счет объемного, селективного и быстрого нагрева, открывая путь к созданию углеродных материалов с уникальными, трудно достижимыми иными способами характеристиками [53, 56, 62].

## **1.4 Микроволновая карбонизация и активация**

Микроволновая карбонизация представляет собой высокоэффективную альтернативу традиционным термическим методам синтеза углеродных материалов. Ключевое отличие данной технологии заключается в ином механизме передачи энергии, который напрямую определяет уникальные физико-химические свойства получаемого продукта [79, 80].

### **1.4.1 Фундаментальные отличия СВЧ-нагрева от традиционной термической обработки**

Переход от традиционной термической обработки к микроволновой карбонизации открывает новые возможности для синтеза углеродных материалов [19, 53, 81]. Традиционный нагрев в электрических или топливных печах основан на внешнем подводе тепла [53, 82]. Энергия передается от нагревательных элементов к поверхности материала за счет конвекции и излучения, после чего тепло медленно проникает вглубь за счет теплопроводности [83, 84]. Это неизбежно создает крутой температурный градиент (режим «снаружи-внутри»), при котором поверхность перегревается, а ядро остается холодным, что приводит к неравномерности процесса и термическому запаздыванию [53, 84, 85].

Микроволновый нагрев принципиально отличается тем, что является объемным и бесконтактным [19, 86]. Электромагнитные волны (частотой 915 МГц или 2,45 ГГц) проникают непосредственно внутрь материала, преобразуя энергию в тепло на молекулярном уровне [53]. Основными физическими механизмами являются:

– Дипольное вращение: Полярные молекулы (например, воды) под воздействием переменного электрического поля начинают вращаться с его частотой (до  $2,45 \times 10^9$  раз в секунду), генерируя тепло за счет межмолекулярного трения [53, 84, 87, 88].

– Ионная проводимость: Ионы и заряженные частицы (например, в электролитах или солевых растворах) ускоряются полем и при столкновениях с соседними молекулами преобразуют кинетическую энергию в тепловую [53, 84].

– Межфазная поляризация (эффект Максвелла-Вагнера) имеет решающее значение для гетерогенных систем, включая углеродные материалы, за счет накопления зарядов на границах раздела фаз с разными диэлектрическими свойствами [88, 89].

Благодаря этим механизмам возникает инвертированный по отношению к традиционному нагреву температурный градиент: тепло выделяется внутри объема быстрее, чем рассеивается с поверхности, поэтому ядро материала становится горячее его внешних слоев (режим «изнутри-наружу») [84, 86].

Способность материала нагреваться в СВЧ-поле характеризуется тангенсом угла диэлектрических потерь [53, 83] по формуле (5):

$$\tan \delta = \varepsilon''/\varepsilon', \quad (5)$$

где  $\varepsilon''$  – фактор потерь (характеризует диссипацию энергии в тепло);

$\varepsilon'$  – диэлектрическая проницаемость (способность запасать энергию).

Материалы с высоким  $\tan \delta$  (вода, углеродные материалы, некоторые оксиды металлов) нагреваются эффективно, тогда как материалы с низким значением (кварц, тефлон, большинство керамик) являются «прозрачными» для микроволн [82, 83].

Способность материала преобразовывать энергию электромагнитного поля в тепло количественно описывается мощностью, рассеиваемой в единице объема. Для материала, помещенного в переменное электрическое поле с частотой  $f$  и напряженностью  $E$ , эта мощность ( $P_v$ ) определяется следующим соотношением (6):

$$P_v = 2\pi f \varepsilon_0 \varepsilon'' |E|^2 \quad (6)$$

где  $\varepsilon_0 = 8,85 \times 10^{-12}$  Ф/м – диэлектрическая постоянная;

$\varepsilon''$  – фактор диэлектрических потерь, характеризующий долю энергии поля, необратимо переходящую в тепло [53, 83].

Из этой формулы следует два ключевых вывода: во-первых, материалы с высоким  $\varepsilon''$  (и, соответственно, высоким  $\tan \delta$ ) нагреваются эффективнее; во-вторых, мощность нагрева пропорциональна квадрату напряженности поля ( $|E|^2$ ). Именно это объясняет, почему системы, способные создавать высокую концентрацию поля (например, волноводные), обеспечивают экстремально быстрый нагрев.

Различие  $\tan \delta$  для разных материалов обуславливает селективность нагрева: в СВЧ-поле нагреваются преимущественно компоненты с высокими диэлектрическими потерями [83, 87, 90]. Данный эффект позволяет использовать внутреннюю влагу биомассы ( $\tan \delta$  воды  $\sim 9$  при 25 °C) как первичный источник нагрева, инициируя пиролиз изнутри, а также вводить специальные поглотители, такие как SiC, углерод (биоуголь, графит) или карбиды металлов, которые эффективно поглощают микроволны и создают локальные «горячие точки» (hot spots) [19, 83, 90, 91]. В этих микроразонах температура может на сотни градусов превышать среднюю, инициируя реакции, недостижимые при обычном нагреве, и ускоряя карбонизацию.

СВЧ-нагрев обеспечивает экстремально высокие скорости подъема температуры – до 100–330 °C/с, сокращая время процесса с часов до минут [53, 87]. Микроволны способны снижать кажущуюся энергию активации реакций пиролиза на 20–50 % за счет более эффективного подвода энергии к реагирующим центрам [53, 87, 92]. Отсутствие тепловой инерции и прямая передача энергии материалу повышают КПД системы до 80–98 %, снижая общее энергопотребление до 80 % по сравнению с традиционными печами [53, 84, 87].

#### **1.4.2 Влияние микроволновой карбонизации на структуру, пористость и кинетику электродных процессов синтезируемых материалов**

Быстрый объемный нагрев оказывает глубокое влияние на структуру углерода. Сравнение с термическим методом выявляет ключевые структурные преимущества СВЧ-карбонизации. Микроволновая карбонизация и активация, особенно в сочетании с химическими активаторами (например,  $ZnCl_2$  или KOH), способствует формированию иерархической пористой структуры с высокой долей мезопор (до 70–78%) [31, 93]. Механизм «внутреннего взрыва» – быстрое выделение летучих веществ под высоким внутренним давлением (пары воды, CO, CO<sub>2</sub>, смолы) – предотвращает блокировку пор смолами, «выметает» продукты разложения и действует как

физический «вспенивающий агент», формируя чистую, развитую поверхность [79, 84]. Это позволяет достигать значений  $S_{уд}$  2500–3000 м<sup>2</sup>/г за считанные минуты [3].

Для материалов, полученных с использованием микроволнового нагрева (СВЧ-материалы) характерно повышенное содержание дефектов (высокое соотношение D/G-пилов в спектрах комбинационного рассеяния,  $I_D/I_G > 1$ ), которые могут служить дополнительными активными центрами для адсорбции ионов и протекания псевдоёмкостных реакций [3, 94, 95]. В ряде случаев, несмотря на общую аморфность, наблюдается локальное повышение степени графитизации (образование нанокристаллитов), улучшающее электронную проводимость материала [94, 96].

Быстрый нагрев и короткое время обработки позволяют сохранить на поверхности углерода ценные кислородсодержащие функциональные группы (карбокисильные, гидроксильные, карбонильные), которые при длительном традиционном нагреве разрушаются. Эти группы улучшают смачиваемость электрода электролитом и могут давать дополнительный вклад в псевдоёмкость [9, 79, 84].

Влияние микроволнового метода получения УМ на кинетику электродных процессов отражается в оптимизации компонентов электрохимического импеданса:

– Сопротивление переноса заряда ( $R_{ct}$ ) снижается благодаря развитой сети мезопор (обеспечивающей легкий доступ ионов к поверхности) и повышенной проводимости графитизированных доменов [96, 97].

– Варбургское сопротивление ( $Z_w$ ) минимизируется за счет снижения извилистости диффузионных путей в иерархической пористой структуре, что проявляется в сокращении протяженности наклонного (45°) участка на диаграмме Найквиста и более быстром (т.е. при более высоких частотах) переходе к вертикальной ёмкостной линии в области низких частот [35, 98].

– Время релаксации ( $\tau$ ) уменьшается (до нескольких секунд), что указывает на высокую скорость доставки энергии и способность материала быстро отдавать заряд [38, 98].

Благодаря синергии микро- и мезопор, СВЧ-материалы эффективно преодолевают диффузионные ограничения, характерные для чисто микропористых углей. Наличие мезопор обеспечивает быстрый подвод ионов к активным центрам даже при высоких плотностях тока, что позволяет достигать высокого сохранения емкости – до 80–91 % при увеличении плотности тока до 10 А/г и выше [31, 93, 99]. Кроме того, быстрое удаление летучих продуктов при микроволновом получении формирует прочный углеродный скелет, устойчивый к коллапсу пор при интенсивном циклировании [94, 96].

### 1.4.3 Влияние атмосферы карбонизации на свойства углеродных материалов

Важным параметром микроволновой карбонизации, как и традиционной, является состав газовой среды. Выбор газа (Ar, N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>) влияет не только на создание инертной атмосферы, но и на процессы формирования пористой структуры и химию поверхности [3].

Аргон, как более тяжелый инертный газ, способствует более эффективному отводу летучих продуктов из зоны реакции и может влиять на теплопередачу.

Азот, хотя и считается инертным, при высоких температурах в присутствии углерода и каталитических примесей может частично вступать в реакции, образуя азотсодержащие поверхностные группы (C-N), что может повышать псевдоёмкость конечного материала [9, 30].

CO<sub>2</sub> не является полностью инертным газом при температурах карбонизации. Он может выступать в роли мягкого окислителя, вступая в реакцию с углеродом ( $C + CO_2 \rightarrow 2CO$ ). Эта реакция газификации, известная как физическая активация, начинает играть роль уже в процессе карбонизации, способствуя дополнительному "травлению" углеродной матрицы и развитию микропористости [49, 55]. Таким образом, использование атмосферы CO<sub>2</sub> позволяет совместить стадии карбонизации и первичной активации.

### 1.4.4 Типы СВЧ-систем для карбонизации: обзор аппаратурных решений

Инженерная реализация микроволновой карбонизации требует выбора типа аппликатора (устройства, подводящего СВЧ-энергию к образцу), от чего зависит равномерность нагрева и возможность масштабирования процесса [89, 100].

**Камерные (мультимодовые) системы (рисунок 6 (а)).** Это закрытые объемы (резонаторы), размеры которых значительно превышают длину волны (12,24 см для 2,45 ГГц) [100, 101]. Микроволны многократно отражаются от стенок, создавая сложную интерференционную картину с множеством зон максимумов и минимумов поля [91, 100]. К их преимуществам можно отнести гибкие требования к обрабатываемым материалам (можно обрабатывать образцы разной формы и размера), возможность обработки больших объемов, технологическая простота и масштабируемость за счет установки нескольких магнетронов (до 6-10 и более) [100, 101, 102]. Главная проблема таких систем – неравномерность нагрева из-за хаотичного распределения поля [92, 100]. Для ее компенсации применяются вращающиеся подставки или системы принудительного перемешивания материала (шнеки, конвейерные ленты) [90, 91, 95].

**Волноводные (одномодовые) системы (рисунок 6 (б)).** В таких системах геометрия камеры (волновода) строго сопоставима с длиной волны, что позволяет поддерживать только один тип колебаний (моду), например,  $H_{10}$  в прямоугольном волноводе [83, 100]. Это создает в камере стоячую волну с четко локализованным и предсказуемым максимумом поля [89, 91]. Преимущества таких систем заключаются в экстремально высокой плотности мощности и скорости нагрева (до  $330\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{с}$ ), прецизионном контроле поля. Они идеальны для фундаментальных исследований кинетики процессов карбонизации [87, 89, 91]. Главный недостаток – малый объем зоны обработки (несколько сантиметров), что делает их сложными для прямого промышленного масштабирования [84, 87, 100].

Сравнение двух подходов показывает их функциональное разделение: одномодовые системы – для лабораторных исследований и прецизионного синтеза, мультимодовые – для крупнотоннажного производства [91, 100].

**Установки с бегущей волной** представляют собой перспективное направление для преодоления фундаментальных ограничений резонансных систем по масштабированию и равномерности нагрева [81, 92]. В резонансных системах намеренно создается интерференционная картина стоячей волны для достижения высокой плотности энергии, что неизбежно ведет к неравномерности нагрева [81, 91, 92, 103]. В установках с бегущей волной конструкция (например, длинный волновод с поглощающей нагрузкой на конце) оптимизируется для непрерывного распространения энергии вдоль реактора с минимальными отражениями (коэффициент отражения может быть снижен до 3–4 %) [92].

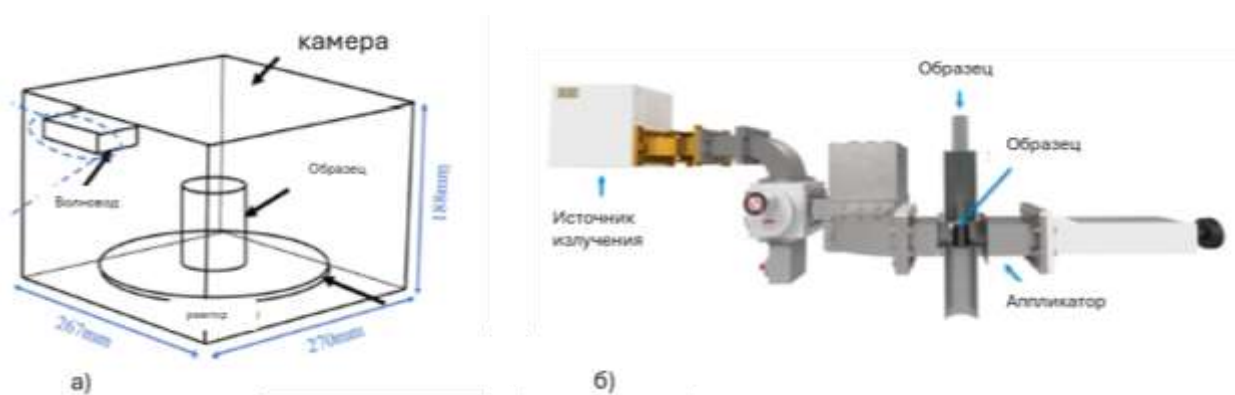


Рисунок 6 – Схематичное представление электродинамических систем использующихся для карбонизации и активации биомассы панель (а) камерная/мультимодовая система; (б) волноводная/одномодовая система со стоячей волной [89, 104]

Ключевые преимущества установок с бегущей волной:

– Равномерность нагрева: отсутствие паттернов стоячей волны исключает чередование горячих и холодных зон [81, 92]. Это достигается применением специального источника СВЧ энергии с волноводным выходом, а также согласованной водяной нагрузки, не допускающей отражения бегущей электромагнитной волны в сторону источника СВЧ.

– Высокая концентрация поля: в волноводе можно добиться значительно более высокой плотности мощности в зоне расположения образца по сравнению с камерными системами, где энергия распределена по всему объему. Наиболее просто это условие можно реализовать в прямоугольном волноводе, работающем на основном типе волны  $H_{10}$ . Для этого волновода в его поперечном сечении распределение электрической составляющей электромагнитного поля изменяется по синусоидальному закону [105] по формуле (7):

$$E_y \sim \sin\left(\frac{\pi}{a} x\right) \quad (7)$$

где  $E_y$  – составляющая напряженности поля вдоль оси  $Oy$ , В/м;  
 $a$  – длина широкой стенки волновода, м;

При этом максимум напряжённости электрического поля приходится на середину широкой стенки волновода  $a$ , как показано на рисунке 7:

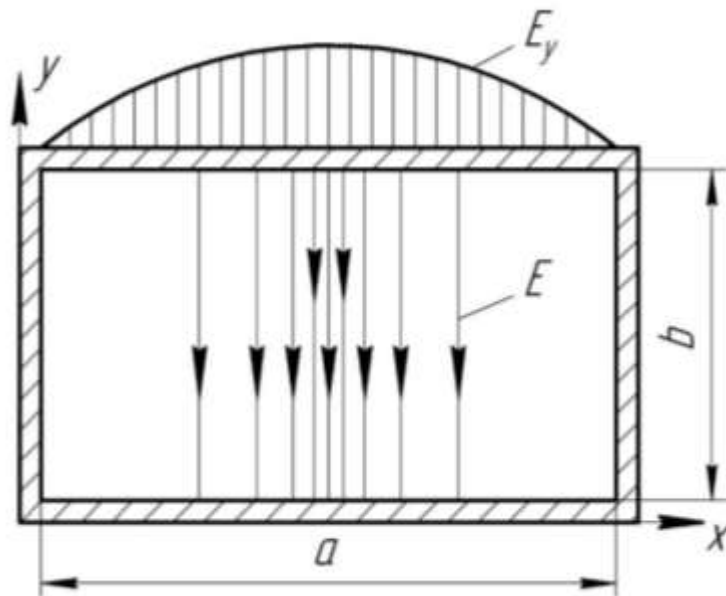


Рисунок 7 – Эпюра и структура электрического поля в поперечном сечении прямоугольного волновода для волны типа  $H_{10}$

– Аппликаторы бегущей волны можно удлинять вдоль оси распространения или использовать несколько излучателей без потери эффективности, в отличие от жестко ограниченных по размеру резонансных систем [92].

Таким образом, микроволновая карбонизация выступает не просто как ускоритель процесса, но как мощный инструмент создания углеродных материалов с уникальными свойствами (высокая иерархическая пористость, дефектность, сохранение функциональных групп), перспективными для создания высокоэффективных электродов суперконденсаторов [53, 84].

#### **1.4.5 Особенности структурообразования при микроволновой карбонизации**

Концентрированное высокоэнергетическое воздействие микроволнового излучения на углеродный материал может приводить не только к формированию аморфной или турбостратной углеродной матрицы, но и к образованию более сложных наноразмерных углеродных структур. В литературе описаны случаи обнаружения фуллеренов и углеродных нанотрубок в продуктах СВЧ-обработки углеродсодержащих прекурсоров при определенных условиях [88]. Механизм их образования может быть связан с локальными перегревами, достигающими температур, достаточных для разрыва и перестройки углеродных связей с образованием замкнутых структур. Обнаружение таких фаз, например,  $C_{60}$  или  $C_{70}$ , в углеродных материалах, полученных микроволновым методом, представляет значительный научный интерес, так как они могут влиять на электронные свойства и электрохимическое поведение материала.

## Глава 2. Материалы и методы исследования

### 2.1 Исходные материалы и подготовка образцов

#### 2.1.1 Характеристика исходного сырья

В работе использовали хлопковый пух (gossypium) производства ООО «Ярцевский хлопчатобумажный комбинат» (г. Ярцево, Россия) с длиной волокон 15–20 мм, являющийся отходом текстильного производства. Исходный пух обработан в щелочных средах и содержит ряд загрязнений как природного, так и технологического происхождения, что, однако, не препятствует его использованию в качестве прекурсора для синтеза углеродных материалов.

Материалы на основе хлопковых волокон гигроскопичны и активно поглощают влагу из воздуха. Содержание влаги критически важно, так как тангенс угла диэлектрических потерь ( $\text{tg } \delta = \epsilon''/\epsilon'$ ), определяющий эффективность преобразования СВЧ-энергии в тепло, для воды значительно выше, чем для сухого хлопкового волокна. При температуре 20 °С для воды диэлектрическая проницаемость  $\epsilon'$  составляет 78,72, фактор потерь  $\epsilon'' = 10,76$ , а  $\text{tg } \delta = 0,137$  [23]. Для сухой хлопковой ткани (абсолютная влажность  $\sim 6\%$ ) соответствующие значения составляют:  $\epsilon' = 1,4$ ,  $\epsilon'' = 0,05$  и  $\text{tg } \delta = 0,04$  [106].

Абсолютная влажность материалов из хлопковых волокон  $W_0$  в первом приближении прямо пропорциональна относительной влажности воздуха  $\phi$  и изменяется от 3,8 % (при  $\phi = 30\%$ ) до 8,4 % (при  $\phi = 80\%$ ) [106].

#### 2.1.2 Типы исследуемых образцов

В зависимости от размеров рабочей зоны внутри кварцевого реактора, используемого в экспериментальных установках, а также способа подготовки образцов для обеспечения оптимальных условий карбонизации, были изготовлены несколько видов образцов, которые можно классифицировать по следующим признакам:

- по материалу: ХП – хлопковый пух, ХПК – хлопковый пух-крошка;
- по состоянию: в – влажный, с – сухой (комнатной влажности);
- по форме: 1 – шарик ( $m_{\text{исх}} \sim 3,0$  г), 2 – цилиндр цельный ( $m_{\text{исх}} = 1,0$  г), 3 – цилиндр с поперечными надрезами ( $m_{\text{исх}} = 1,0$  г).

Для краткого описания каждого типа образцов использованы сокращения. Например, запись ХПв-1 означает, что образец выполнен из влажного хлопкового пуха в виде шарика.

В СВЧ установке камерного типа (ЭУ1) исследовались только влажные и сухие образцы типа ХПс-1 и ХПв-1 в форме шариков с небольшой «ножкой» для крепления, исходной массой  $m_{\text{исх}} = 3,0$  г и массой во влажном состоянии 9,6–10 г.

В СВЧ установке волноводного типа с бегущей волной (ЭУ2) исследовались влажные и сухие образцы в виде цельных цилиндров (ХПс-2, ХПв-2), цилиндров с надрезами (ХПс-3, ХПв-3) и цилиндров, выполненных из измельченных навесок («крошки») хлопкового пуха (ХПКс-2) исходной массой 1,0 г и массой во влажном состоянии около 3,0 г.

В термической установке (ЭУ-Т) исследовались только образцы ХПс-1 и ХПв-1, аналогичные использованным в ЭУ1.

Основные варианты исследованных в работе образцов из хлопкового волокна (пуха и ваты, до СВЧ обработки) представлены на рисунке 8. Характерный вид образцов из влажного хлопкового пуха до начала СВЧ обработки, в процессе СВЧ обработки и после окончания этапа СВЧ карбонизации и активации показан на рисунке 9.

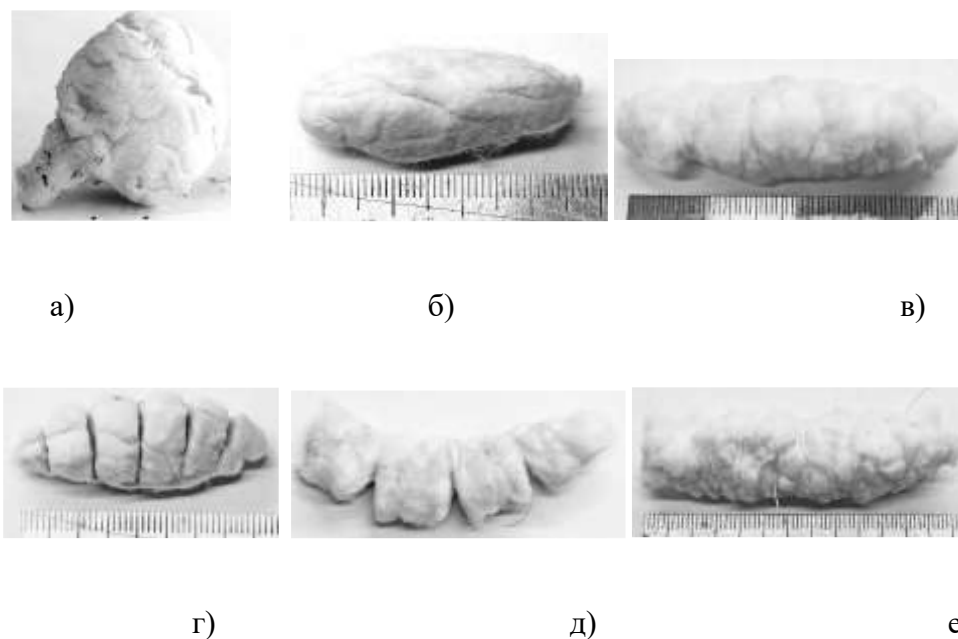


Рисунок 8 – Фотографии образцов из хлопкового пуха, исследованных в работе: а) – ХПв-1, ХПс-1; б) – ХПв-2, в) – ХПс-2; г) – ХПв-3; д) – ХПс-3; е) – ХПКс-2

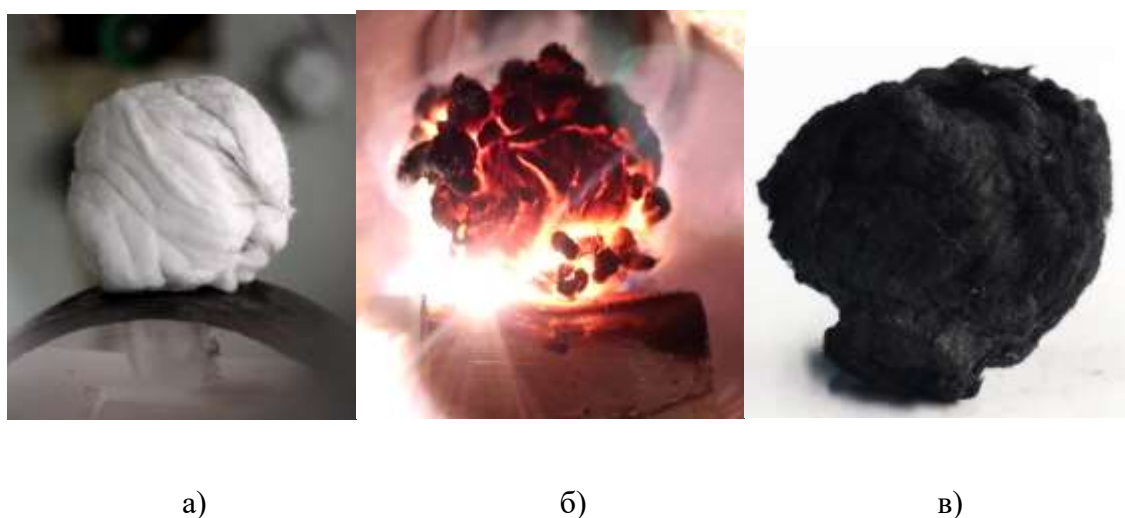


Рисунок 9 – Внешний вид образцов из хлопкового пуха: а) – до начала СВЧ обработки; б) – в процессе СВЧ обработки; в) – после окончания СВЧ обработки (карбонизации и активации)

В тексте приняты обозначения  $m_{исх}$ ,  $m_{вл}$ ,  $m_{выс}$ ,  $m_{карб}$  для массы исходного, пропитанного (влажного), высушенного и карбонизированного образцов (г).

В рамках исследования были введены следующие обозначения для режимов обработки: Ar, N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, возд – обработка образца в газовых средах аргона, азота, углекислого газа и воздуха соответственно; пер – перерыв. При указании длительности обработки использованы символы ' и '' для обозначения минут и секунд. Например, обозначение 7,5'CO<sub>2</sub>/40''возд означает, что СВЧ

обработка образца проводилась 7,5 мин в среде  $\text{CO}_2$ , затем подача газовой среды прекращалась и с минимальным перерывом производилась обработка на воздухе в течение 40 секунд. В случае, когда обработка производилась в одной среде за несколько циклов без извлечения образца, наряду с окончательным временем приводится время одного цикла и их количество. Например, запись 900"(150"x6)/Ar означает, что обработка проводилась 6 циклов по 150 секунд в среде аргона. Понятие «цикл» предполагает, что обработка проводится в одной газовой среде без извлечения образца, а «этап» предполагает смену газовой среды с некоторым перерывом, необходимым для полного замещения в системе одного газа другим.

### **2.1.3 Подготовка образцов к карбонизации**

а) Подготовка навесок:

- навеска хлопкового пуха массой 3,0 г (ХПв-1, ХПс-1) или 1,0 г (остальные типы);

б) Химическая обработка:

- пропитка навесок в 5% или 10% растворе  $\text{H}_3\text{PO}_4$  в течение 60 мин при 85 °С;
- ручное отжатие образцов;

в) Формование и механическая обработка:

- формование влажных образцов в виде шариков (ХПв-1, ХПс-1) или цилиндров (ХПв-2,3);
- выполнение поперечных надрезов на образцах ХПс-3, ХПв-3;
- «распушивание» материала (ХПс-2,3; ХПКс-2, ХВКс-2);
- измельчение высушенных навесок до фрагментов 2–3 мм (ХПКс-2);

г) Сушка и фиксация формы:

- сушка при 70–100 °С до постоянной массы (или 1 сутки в сушильном шкафу);
- формование высушенных навесок в цилиндры обмоткой лавсановой нитью.

## **2.2 Экспериментальные установки для карбонизации и активации**

### **2.2.1 Установки для микроволновой карбонизации**

#### **2.2.1.1 Экспериментальная установка камерного типа (ЭУ1)**

Как показано на рисунке 10 камерная экспериментальная СВЧ установка ЭУ1 лучевого типа (частота 2,45 ГГц, мощность ~500 Вт) состоит из СВЧ модуля 1, включающего магнетрон,

источник питания и блок управления, зафиксированного на верхней стенке камеры 2 размерами  $\sim 0,6 \times 0,6 \times 0,6$  м с помощью отрезка прямоугольного волновода 3 сечением  $72 \times 34$  мм [107].

Увеличенные габариты СВЧ камеры позволили разместить внутри разъемный кварцевый цилиндрический реактор из кварцевого стекла 4 размерами  $\varnothing 92 \times 300$  мм, аналогичный реактору для традиционного метода карбонизации в термической печи.

Подготовленные образцы хлопкового пуха 5 фиксировали на подставке и помещали в реактор, располагаемый горизонтально внутри СВЧ камеры и подключали его к газовой системе. Затем производили регулируемую ротаметром 6 в пределах  $0,2-0,8$  л/мин продувку газовой системы рабочим газом из баллонов 7 (Ar) или 8 ( $\text{CO}_2$ ). Фильтрацию выделяемых в процессе карбонизации пиролизных газов осуществляли с помощью склянки Дрекселя 9 с дальнейшим выведением в вытяжку 10.

Зона обработки образцов в СВЧ установке ЭУ1 ограничена внутренним объемом реактора ( $\varnothing 87 \times 315$  мм). Расположение образца внутри реактора установки ЭУ1 показано на рисунке 11 (а).

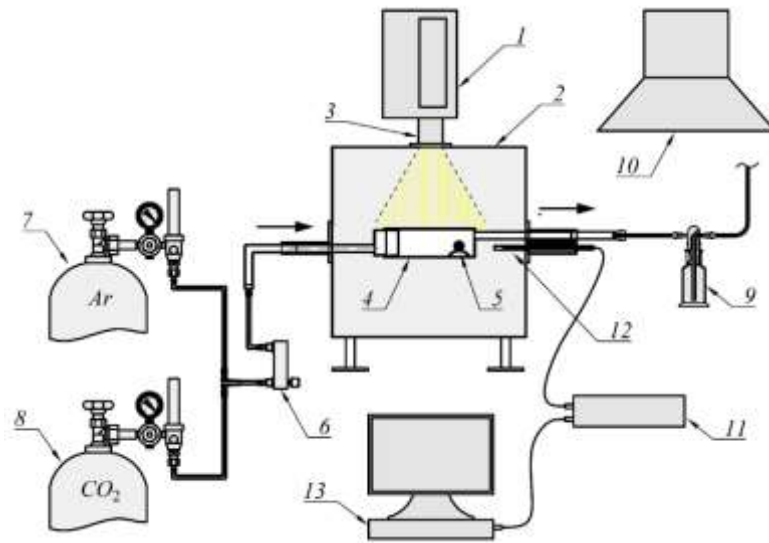


Рисунок 10 – Схема экспериментальной установки ЭУ1 для СВЧ-карбонизации: 1 – СВЧ модуль с частотой 2,45 ГГц и мощностью ~500 Вт; 2 – СВЧ камера габаритами ~0,6x0,6x0,6 м; 3 – отрезок волновода прямоугольного сечения 72x34 мм; 4 – разъемный реактор из кварцевого стекла; 5 – образец хлопкового волокна на подставке; 6 – ротаметр LZM-6Т (до 0,8 л/мин); 7,8 – баллоны с рабочим газом (Ar,CO<sub>2</sub>); 9 – склянка Дрекслея; 10 – принудительная вытяжка; 11 – спектрометр серии HR 2000+; 12 – зонд спектрометра в запредельном волноводе; 13 – компьютер с программой «Spectral pyrometry» [107]

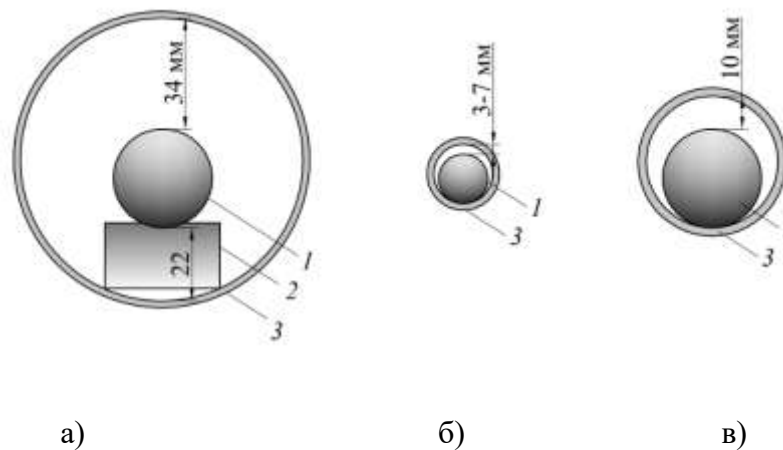


Рисунок 11 – Поперечный разрез кварцевых реакторов с образцом в различных установках: а) – ЭУ1; б) - ЭУ2; в) –ЭУ-Т; цифрами обозначены: 1 – образец; 2 - подставка; 3 – стенка реактора

### 2.2.1.2 Экспериментальная установка волноводного типа с бегущей волной (ЭУ2)

Как показано на рисунке 12 экспериментальная установка ЭУ2 волноводного типа (частота 2,45 ГГц, максимальная мощность ~ 600 Вт) состоит из СВЧ модуля 1, включающего генератор магнетронного типа, источник и блок управления, прямоугольного волновода 2 и

блока водяной нагрузки 3. Блок водяной нагрузки предназначен для поглощения избыточной СВЧ энергии при отсутствии согласования полных сопротивлений источника и СВЧ нагрузки (образца). СВЧ нагрев образца 5 происходит внутри кварцевой трубки 4, вставленной перпендикулярно оси волновода через отверстия в его боковых стенках. Через трубку проходит поток рабочего газа из баллонов 6 (Ar, N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>) с расходом 0,2 л/мин или 7 (воздух) с расходом 0,8 л/мин, регулируемый ротаметром 8. Поток выходящих пиролизных газов фильтруется в склянке Дрекселя 9 и удаляется в вытяжку 10 [108].

Зона обработки образцов в СВЧ установке ЭУ2 ограничена объёмом отрезка кварцевой трубки (Ø18x45 мм) внутри волновода. Расположение образца внутри реактора установки ЭУ2 показано на рисунке 11 (б). Максимальная ширина воздушного зазора вокруг образца в форме цилиндра длиной 45 мм и Ø10-15 мм составляет от 3 до 8 мм, что необходимо учитывать в виду затруднённости протекания рабочих газов и отвода продуктов пиролиза и поэтому точно подбирать диаметр образцов [108].

Блок водяной нагрузки охлаждался с помощью водопроводной воды, ее ввод 14 и вывод 15 в трубку водяной нагрузки осуществлялся через переходники.

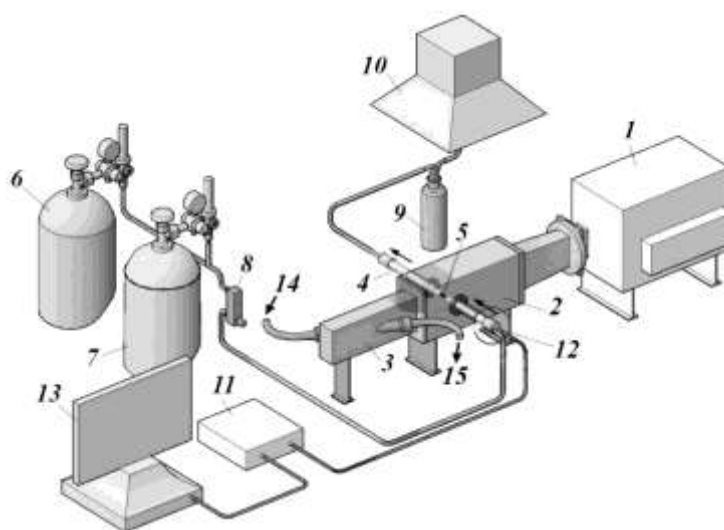


Рисунок 12 – Схема волноводной установки для СВЧ нагрева: 1 – источник СВЧ энергии магнетронного типа; 2 – блок волновода; 3 – водяная нагрузка; 4 – трубка из кварцевого стекла; 5 – образец хлопкового пуха; 6 – баллон с газом для первого этапа СВЧ нагрева (Ar, N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>); 7 – баллон с газом для второго этапа СВЧ нагрева (воздух); 8 – ротаметр LZM-6T, 9 – склянка Дрекселя; 10 – принудительная вытяжка; 11 – спектрометр HR2000+ (ближний ИК диапазон); 12 – зонд спектрометра; 13 – компьютер; 14 – вход воды; 15 – выход воды [108].

### 2.2.1.3 Режимы микроволновой обработки

В установке ЭУ2 применялись два основных режима обработки:

1. **Одноэтапный режим (карбонизация):** Образец подвергался СВЧ-нагреву в течение 120 с в потоке (0,2 л/мин) одного из газов: Ar, CO<sub>2</sub> или N<sub>2</sub>.
2. **Двухэтапный режим (карбонизация + активация):**
  - 1-й этап: СВЧ-нагрев в течение 60 с в среде Ar, CO<sub>2</sub> или N<sub>2</sub> (расход 0,2 л/мин).
  - Пауза (120 с) для смены газовой среды на воздух без СВЧ-нагрева.
  - 2-й этап: СВЧ-нагрев в течение 50 с в токе воздуха (расход 0,8 л/мин) для частичной активации материала.

После окончания процесса СВЧ нагрева и выдержки в реакторе в течение 5 мин, образец извлекали и взвешивали. Затем образец разделяли на несколько частей для проведения исследований микроструктурных и адсорбционных свойств.

Выбор двухэтапной схемы обработки (карбонизация в инертной среде или CO<sub>2</sub> с последующей активацией на воздухе) основан на следующих соображениях. Кислород, содержащийся в воздушной среде, является дешевым и доступным газообразным окислителем, однако его использование в традиционной термической технологии приводит к резкому снижению выхода по массе и ухудшению качества поровой структуры вследствие неконтролируемого выгорания материала [38, 109]. При микроволновом нагреве, за счет объемного характера энерговыделения и быстрого протекания процессов, удастся использовать кислород воздуха для активации при сохранении приемлемого выхода по массе. Проведение карбонизации в инертной среде или CO<sub>2</sub> на первом этапе позволяет сформировать первичную углеродную матрицу, а кратковременное воздействие воздуха на втором этапе обеспечивает развитие пористой структуры без сильного выгорания материала.

### 2.2.2 Установка для термической карбонизации

Экспериментальная установка для термической карбонизации (ЭУ-Т) на базе трубчатой печи электросопротивления LF-50/500-1200 была использована для сопоставления результатов СВЧ карбонизации с результатами, полученными традиционным термическим методом [110].

Схема установки ЭУ-Т представлена на рисунке 13. Газовая система в целом аналогична использованной для установок ЭУ1 и ЭУ2. Поток газа (Ar, N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>) из баллонов 4, 5 выходит со скоростью (расходом) 0,8 л/мин, регулируемой ротаметром 6, проходит через реактор (кварцевая трубка внешним диаметром 50 мм и длиной 900 мм) с образцом, где смешивается с выделяющимися в ходе карбонизации и активации пиролизными газами, затем фильтруется в склянке Дрекселя 7 и выходит в вытяжку 8.

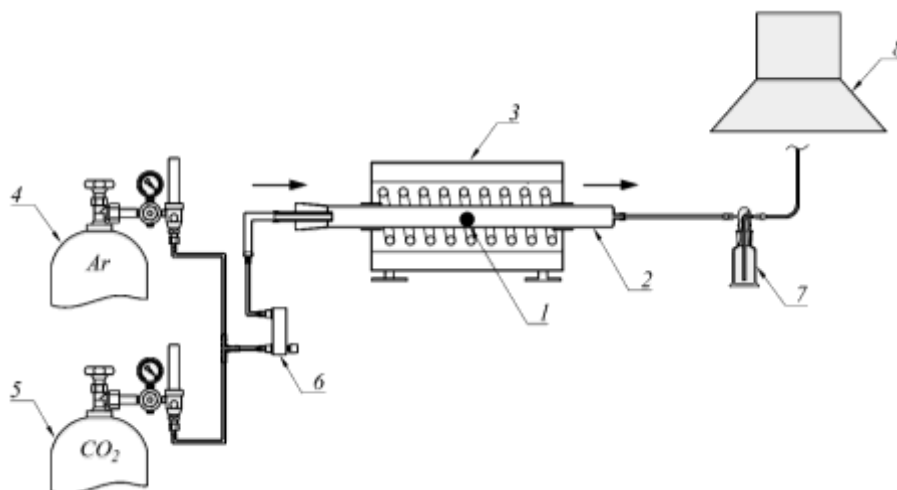


Рисунок 13 – Схема установки ЭУ-Т термической карбонизации образцов хлопкового пуха:  
 1 - образец, 2 - кварцевый реактор; 3 - печь электросопротивления LF-50/500-1200 (ЛОИП, Россия); 4 - газовый баллон (Ar); 5 - газовый баллон (CO<sub>2</sub>); 6 - ротаметр; 7 - склянка Дрекслея;  
 8 – принудительная вытяжка

Зона обработки образцов в установке ЭУ-Т ограничена объёмом кварцевой трубки (Ø40x450 мм) внутри канала печи. Воздушный зазор вокруг образца составляет 10 мм, что является достаточным для обеспечения необходимого расхода рабочего газа и эвакуации продуктов пиролиза (рисунок 11 (в)).

### 2.2.2.1 Режимы термической обработки

Для карбонизации и активации образцы типа 1 ( $m_{исх} = 3$  г), пропитанные 5% раствором H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, отжимали вручную и затем либо высушивали в сушильном шкафу SNOL 75/350 в течение 1 суток (ХПс-1), либо во влажном состоянии (ХПв-1) помещали в кварцевый реактор, который затем вставляли в трубчатую печь и нагревали [108, 110].

**Режим карбонизации (рисунок 14):** Для удаления воздуха реактор продували потоком Ar в течение 15 мин при расходе газа 0,8 л/мин (участок 1). Затем печь нагревали от комнатной температуры до 900 °С со скоростью 15 °С/мин при том же расходе Ar (участок 2). По достижении 900 °С печь выключали. Реактор извлекался из печи и остывал до комнатной температуры при постоянном потоке Ar в течение 15 мин (участок 3). После остывания реактора подачу Ar прекращали, карбонизированный образец извлекали, взвешивали.

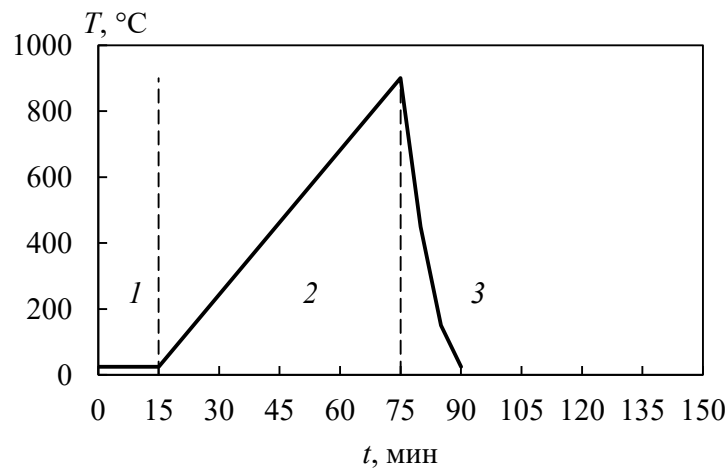


Рисунок 14 – График температурного воздействия на образец при карбонизации в установке ЭУ-Т

**Режим карбонизации с последующей активацией (рисунок 15):**

Для эвакуации воздуха реактор продували Ar в течение 15 мин при расходе 0,8 л/мин (участок 1). Затем печь нагревалась от комнатной температуры до 900 °C со скоростью 15 °C/мин при том же расходе Ar (участок 2). По достижении 900 °C поток Ar перекрывался и проводилась активация в окислительной атмосфере в потоке CO<sub>2</sub> расходом газа 0,8 л/мин в течение 40 мин (участок 3). После окончания процесса активации поток CO<sub>2</sub> перекрывался и начиналась продувка Ar с расходом 0,8 л/мин. Реактор при этом извлекался из печи и остывал до комнатной температуры при непрекращающемся токе Ar в течение 15 минут (участок 4). После остывания реактора прекращали подачу Ar, и вынимали полученный карбонизированный и активированный образец, который затем взвешивали.

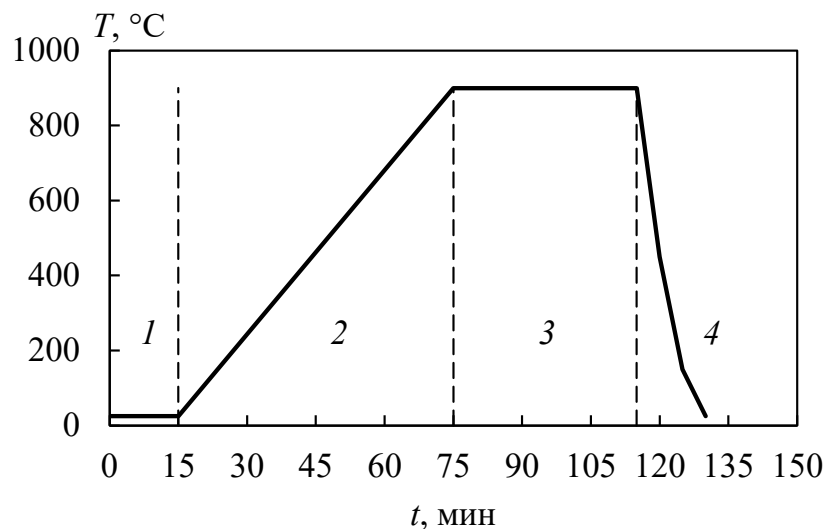


Рисунок 15 – График температурного воздействия на образец при карбонизации и активации в установке ЭУ-Т

## 2.3 Методы исследования структуры и свойств углеродных материалов

### 2.3.1 Определение выхода по массе

Выход по массе активного углеродного материала ( $Y_m$ , %) определяли как отношение массы образца АУ после обработки  $m_{\text{карб}}$  к сухой массе исходного образца  $m_{\text{исх}}$ , выраженное в процентах по формуле (8):

$$Y_m = m_{\text{карб}}/m_{\text{исх}} \times 100\% \quad (8)$$

Измерение массы образцов проводилось на весах ВМ213М-II с точностью до 1 мг.

### 2.3.2 Определение адсорбционной ёмкости по метиленовому синему

Метод адсорбции красителя метиленового синего является одним из наиболее доступных методов определения удельной поверхности активированных углей. Достоинствами метода является надежность, простота и достаточно высокая точность при проведении сравнительной оценки удельной поверхности материалов одного происхождения. При сравнении поверхностей одного происхождения (например, растительной биомассы) данный метод может считаться приемлемым [107].

Согласно ГОСТ 33614–2015 адсорбционная активность по индикатору метиленовому синему (мг/г) является одним из основных показателей качества осветляющих активированных углей. Согласно ГОСТ 4453-74 минимально допустимым значением адсорбционной ёмкости древесных порошкообразных активированных углей ОУ-А считается не менее 225 мг/г. Это значение в данной работе использовано в качестве одного из критериев прохождения активации – образец считается активированным (или частично активированным), если его интегральная адсорбционная ёмкость превышает 225 мг/г.

Для проведения исследований образцы измельчали в мелкий порошок. Затем 50 мг порошка засыпали в 25 мл водного раствора МС концентрации 1500 мг/л, перемешивали на орбитальной мешалке 40 мин со скоростью 200 об/мин, отстаивали 15 мин. После этого 1 мл полученного раствора разбавляли дистиллированной водой до 10 мл и определяли интенсивность света на длине волны 665 нм с помощью спектрометра Ocean Optics HR2000+.

Оптическую плотность исследуемого раствора  $D$  определяли по формуле (9) [111]:

$$D = \lg\left(\frac{I_0}{I}\right). \quad (9)$$

Массовую концентрацию  $C$  разбавленного раствора МС вычисляли по формуле (10):

$$C = \frac{D-b}{k}, \quad (10)$$

где  $D$  – оптическая плотность раствора МС;

$b$  и  $k$  – коэффициенты линейной функции  $y = kx + b$ , полученные линеаризацией калибровочной кривой  $I(C)$ , построенной для водных растворов МС концентрации 15, 30, 45, 60, 90 мг/л.

Адсорбционную ёмкость по индикатору МС  $q_m$  (мг/г) рассчитывали по формуле (11):

$$q_m = (C_1 - C_2 l) \cdot \frac{V}{m}, \quad (11)$$

где  $C_1$  – массовая концентрация раствора МС, мг/л;

$C_2$  – массовая концентрация раствора МС после осветления материалом образца, мг/л;

$l$  – коэффициент разбавления раствора (в данной работе  $l = 10$ );

$V$  – объём раствора МС, л (в данной работе 0,025 л);

$m$  – масса карбонизированного образца, г.

По умолчанию, для определения интегральной ёмкости весь объём образца измельчали целиком до мелкого порошка, перемешивали и по навеске массой 50 мг определяли интегральную адсорбционную ёмкость  $q_m$ . Для образцов ХПв-1 и ХПс-1 определяли также локальную адсорбционную ёмкость  $q_m^{\text{лок}}$ , измеренную для навески той же массы из областей образца, имеющих характерный «глубокий чёрный» цвет [107].

Для оперативной качественной оценки адсорбционной способности малых количеств материала (например, из локальных областей образца) использовался экспресс-тест. Небольшая навеска исследуемого материала помещалась в кювету со слабым раствором метиленового синего (концентрация 150 мг/л). Полное или частичное осветление раствора в течение

нескольких минут свидетельствовало о высокой адсорбционной способности материала и служило основанием для дальнейшего количественного анализа по стандартной методике.

В связи с большим разбросом экспериментальных данных, характерным для исследований процессов СВЧ-обработки, для наглядного представления результатов использовались диаграммы размаха («ящик с усами») [112]. На диаграмме отображаются: медиана (горизонтальная линия внутри блока), среднее значение (крест), нижний и верхний квартили (границы блока), а также минимальное и максимальное значения выборки (нижние и верхние «усы»). Такой способ представления позволяет оценить не только центральную тенденцию, но и разброс данных при различных режимах обработки.

### **2.3.3 Исследование структуры**

Фазовый состав образцов анализировали на рентгеновском дифрактометре MiniFlex 600 (Rigaku, Япония) с излучением  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ ,  $E = 8,047 \text{ кэВ}$ ) при ускоряющем напряжении 40 кВ и силе тока 15 мА. Измерения проводили в геометрии Брэгга-Брентано (режим сканирования  $\theta-2\theta$ ) в диапазоне углов  $2\theta$  от  $10^\circ$  до  $50^\circ$  с шагом  $0,01^\circ$  и временем счета 1 с на шаг. Идентификацию фаз выполняли с использованием справочных баз данных ICDD PDF-2 [113].

Микроструктуру образцов, карбонизированных микроволновым и термическим методами, исследовали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на микроскопе EVO 40 (ZEISS, Германия).

Удельную поверхность и параметры пористости углеродных материалов, синтезированных различными методами, определяли методом низкотемпературной адсорбции азота на анализаторе Microtrac Belsorp miniX (MicrotracBEL Corp., Япония). Перед анализом образцы дегазировали в вакууме (4 мбар) при  $250^\circ\text{C}$  в течение 24 часов. Общую удельную поверхность рассчитывали по методу БЭТ [114], объем микропор определяли по методу МР [115], а распределение мезопор по размерам анализировали по методу ВЈН [116].

## **2.4 Методы электрохимических исследований**

### **2.4.1 Подготовка электродных материалов**

Все синтезированные углеродные материалы измельчали в агатовой ступке до получения порошка. К порошкам добавляли сажу VULCAN XC72 (CABOT, США), этиловый медицинский

спирт «Экстра» 95 % (ФЕРЕЙН, Россия) и перемешивали в течение 8 минут. После этого в колбы добавляли водную суспензию политетрафторэтилена 60 % масс. (ALDRICH, США) и перемешивали еще две минуты. Углеродный материал, сажу и суспензию брали в массовом соотношении 8:1:1 [108].

Полученную однородную массу отфильтровывали и затем прокатывали на ювелирных вальцах В9 («ЮМО», Россия) (рисунок 16 (а)). Прокатку проводили следующим образом: навеску полученной массы помещали между валками с установленным зазором на 10 делений по механизму валков (1 деление примерно соответствует 0,1 мм), прокатывали, полученную ленту складывали пополам, поворачивали на 90° и повторяли прокатывание. После 10 прокатываний зазор между валками уменьшали на 2 деления и повторяли предыдущие операции. Для предотвращения быстрого высыхания прокатываемой массы, после каждого уменьшения зазора между валками на прокатываемый образец и на валки наносили по капле жидкости, полученной на этапе фильтрации. Прокатку прекращали при достижении толщины ленты 150–170 мкм (рисунок 16 (б)).



а)

б)

Рисунок 16 – Ручные ювелирные вальцы (а) и внешний вид прокатанных электродных лент (б)

#### 2.4.2 Сборка электрохимических ячеек

Из полученных электродных лент вырезали круглые электроды диаметром 12,5 мм с помощью круглого пробойника, которые сушили на воздухе в течение суток и взвешивали. Из мембранного материала 3501 1240M-A (Celgard, США) – сепаратора для водных электролитов –

вырезали круги диаметром 16 мм. Электроды и сепаратор пропитывали электролитом в течение 15 мин, погружая их в водный раствор на основе  $\text{KNO}_3$  (х.ч., ГОСТ 4217-77) с концентрацией 1 М, приготовленный с использованием дистиллированной воды (ГОСТ 6709-72).

Для сборки электрохимических ячеек использовали корпуса пуговичных (галетных) элементов CR2025 из нержавеющей стали (XIAMEN AOT ELECTRONICS TECHNOLOGY CO., LTD. КНР). Как показано на рисунке 17, последовательно на анодный контакт корпуса укладывали пружину и прокладку из нержавеющей стали из комплекта, на которые сверху с помощью пинцета помещали первый электрод, сепаратор и второй электрод. Затем полученную сборку накрывали катодным контактом корпуса, помещали в держатель гидравлического прессы для пуговичных элементов GN-MSK110 Hydraulic Crimper (GELON, КНР) и обжимали с усилием  $1000 \text{ кг/см}^2$ .

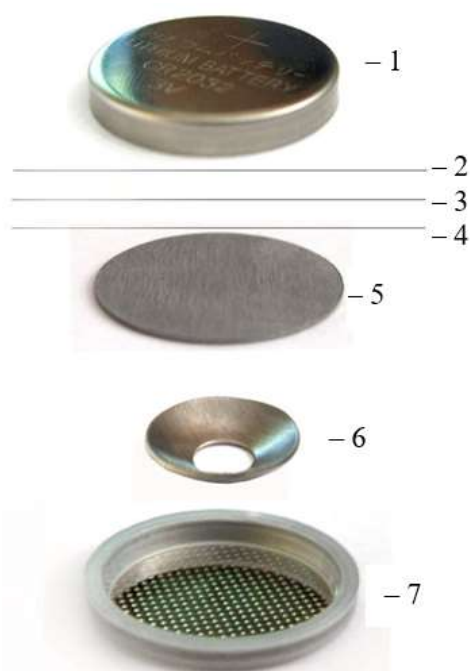


Рисунок 17 – Схема сборки ячеек в корпусах CR2025: 1 – катодный контакт корпуса; 2 – катод; 3 – сепаратор; 4 – анод; 5 – прокладка из нержавеющей стали; 6 – пружина; 7 – анодный контакт корпуса

### 2.4.3 Методики электрохимических измерений

#### *Циклическая вольтамперометрия (ЦВА)*

Электрохимические испытания методом циклической вольтамперометрии проводили на многоканальном потенциостате P-20X8 (Elins, Россия). Измерения ЦВА выполняли при скоростях развертки от 1 до  $1000 \text{ мВ/с}$  в диапазоне напряжений от 0 до  $1000 \text{ мВ}$  [108].

Зависимости силы тока от напряжения ( $I-U$ ), полученные методом ЦВА, пересчитывали в зависимости мгновенной ёмкости от напряжения, где мгновенную ёмкость ячейки рассчитывали по уравнению (12). Среднюю ёмкость ячейки во всём диапазоне напряжений при каждой выбранной скорости развертки определяли по результатам ЦВА с использованием уравнения (13). Пересчёт измеренной ёмкости ячейки ( $C$ ) в удельную ёмкость материала ( $C^*$ ) выполняли в соответствии с уравнением (14):

$$C = \frac{I}{v}, \quad (12)$$

$$C = \frac{A}{2 \cdot v \cdot V}, \quad (13)$$

$$C^* = \frac{2C}{m}, \quad (14)$$

где  $I$  – сила тока, А;

$v$  – скорость развертки, В/с;

$A$  – площадь под кривой ЦВА;

$V$  – рабочий диапазон напряжений при проведении ЦВА, В;

$m$  – средняя масса электрода, г.

Площадь  $A$  под кривой ЦВА рассчитывали путём численного интегрирования методом трапеций, примененным к вольт-амперной зависимости, зарегистрированной во время измерений ЦВА.

Вклад «внутренней» емкости (связанной с псевдоемкостью,  $C_i$ ) и «внешней» емкости (связанной с емкостью двойного электрического слоя (ДЭС),  $C_o$ ) в общую предельную удельную емкость  $C_T$  (при скоростях развертки, приближающихся к нулю) оценивали в соответствии с методом Тразатти, описанным в работе [117].

#### *Гальваностатический заряд-разряд (ГЗР)*

Измерения ГЗР проводили в диапазоне напряжений 0–1000 мВ, с удельными токами заряда/разряда от 0,05 до 20 А/г. Ёмкость ячейки ( $C$ , Ф) и отдачу по энергии ( $\eta_E$ , %) рассчитывали по результатам ГЗР с использованием уравнений (15) и (16), а удельную ёмкость материала ( $C^*$ ) находили из ёмкости ячейки в соответствии с уравнением (14):

$$C = \frac{I \cdot \Delta t_{\text{разр}}}{\Delta V}, \quad (15)$$

$$\eta_E = \frac{W_{\text{разр}}}{W_{\text{зар}}} \cdot 100\%, \quad (16)$$

где  $I$  – ток разряда, А;

$\Delta t_{\text{разр}}$  – время разряда, с;

$\Delta V$  – максимальное напряжение за вычетом омического падения напряжения, В;

$W_{\text{разр}}$  – энергия разряда, Дж;  $W_{\text{зар}}$  – энергия заряда, Дж.

Энергию, извлечённую из ячейки при разряде  $W_{\text{разр}}$  и энергию, потраченную на её заряд  $W_{\text{зар}}$ , рассчитывали численным интегрированием методом трапеций зависимостей произведения мгновенного тока и мгновенного напряжения от времени на участках разряда и заряда кривых ГЗР соответственно. Удельная энергия  $E$  (Вт·ч/кг) рассчитывалась по уравнению (17), пиковая удельная мощность  $P_p$  (Вт/кг) – по уравнению (18), а средняя активная удельная мощность  $P_a$  (Вт/кг) – по уравнению (19):

$$E = \frac{W_{\text{разр}}}{3,6 \cdot 2m} \quad (17)$$

$$P_p = \frac{1000}{8R_S m} V^2, \quad (18)$$

$$P_a = \frac{1000 W_{\text{разр}}}{2 \Delta t_{\text{разр}} m}, \quad (19)$$

где  $R_S$  – эквивалентное последовательное сопротивление, определенное по омическому скачку напряжения в начале разрядной кривой, Ом.

#### *Электрохимическая импедансная спектроскопия (ЭИС)*

Измерения методом электрохимической импедансной спектроскопии (ЭИС) проводили с использованием потенциостата Р-45Х («Элинс», Россия) с амплитудой синусоидального сигнала 10 мВ в диапазоне частот от 50 кГц до 10 МГц при напряжении на ячейке 0 В. Перед измерениями ячейки полностью разряжали в режиме линейной развёртки напряжения со скоростью 25 мВ/с с последующей выдержкой в течение 5 минут в потенциостатическом режиме при потенциале 0 В. Ёмкость ячейки ( $C$ ) определяли по данным ЭИС на самой низкой приложенной частоте с использованием уравнения (20) [118]:

$$C = \frac{1}{2\pi f \operatorname{Im}(Z)}, \quad (20)$$

где  $f$  – частота, Гц;

$\operatorname{Im}(Z)$  – значение мнимой составляющей импеданса на частоте  $f$ , Ом.

Анализ диаграмм Найквиста проводили в соответствии с работой [46], в которой предложена физическая интерпретации результатов ЭИС вместо формальной подгонки к модели эквивалентной цепи. Этот подход был выбран в виду возможности напрямую количественно оценивать вклад в общий импеданс таких ключевых составляющих, как сопротивление объемного электролита в сети пор и сопротивление электролита в области ДЭС, что даёт более явное понимание процессов переноса ионов внутри пористых углеродных электродов. В работе использованы обозначения, принятые для определяемых параметров в [46]:  $R_A$  («сопротивление электрода», представляющее собой суммарное сопротивление токосъемников, собственно углеродных электродных материалов и контактов между ними),  $R_{AB} = R_B - R_A$  («сопротивление объемного электролита»  $R_\infty$ , соответствующее сопротивлению электролита внутри макро- и мезопор электрода),  $R_{BC}$  («сопротивление диффузного слоя»  $R_D$ , связанное с сопротивлением плотной и диффузной частей двойного слоя вблизи стенок пор) и  $k_{BC}$  (угловой коэффициент наклона участка кривой диаграммы Найквиста между точками В и С). Точка А соответствует пересечению кривой Найквиста с осью действительных значений импеданса на высокой частоте ( $f \rightarrow \infty$ ), точка В представляет собой значение действительного значения импеданса в минимуме кривой при переходе от области полуокружности к линейному наклонному участку, а точка С соответствует действительному значению импеданса на частоте, равной  $1/20$  частоты в точке В. Коэффициент  $k_{BC}$  определяли методом наименьших квадратов как угловой коэффициент прямой, проходящей через точки на диаграмме Найквиста между точками В и С.

#### *Ресурсные испытания*

Ресурсные испытания проводили с помощью анализатора ХИТ АСК2.5.10.8 (ООО «ЯРОСТАНМАШ», Россия) посредством циклирования в режиме ГЗР в диапазоне от 0 до 1000 мВ в количестве 20 000 циклов. Ток выбирали таким образом, чтобы достичь времени заряда/разряда 60 секунд, характерного для работы суперконденсаторов, при которой достигается отдача по энергии порядка 70–80 %.

## 2.5 Вспомогательные методики исследования и калибровки оборудования

### 2.5.1 Методика непрерывного измерения массы образца в процессе СВЧ обработки

В работе для непрерывного измерения массы образца в ходе СВЧ термообработки использована методика, основанная на методе термогравиметрического анализа. В работе [119] предложена схема непрерывного измерения массы, в рамках которой образец размещается на кварцевой подставке, подвешенной на балке тензодатчика с помощью нити из базальтового волокна. В работе использован тензодатчик одноточечного типа (Beijing XNQ Electric Co, КНР), класс точности С3 по ГОСТ 8.631-2013, наибольший предел измерения 30 г, рабочий коэффициент передачи  $0,50 \pm 0,05$  мВ/В, комбинированная погрешность не более  $\pm 0,02$  % максимального измеряемого значения.

Модифицированная схема ЭУ1 с системой непрерывного измерения массы представлена на рисунке 18. В верхней стенке камеры выполнено отверстие диаметром 3 мм для пропускания нити подвеса, с помощью которой кварцевая подставка с образцом закрепляется на балке тензодатчика. Для измерения потери массы образца  $\Delta m$  к тензодатчику прикладывается постоянное электрическое напряжение 5 В от источника, а выходной сигнал с тензодатчика снимается с помощью модуля аналого-цифрового преобразователя (АЦП 24-bit ADS1256), подвергается предварительной обработке микроконтроллером (Arduino Nano v 3.0) и далее передаётся на персональный компьютер для дальнейшей обработки программой CoolTerm [119].

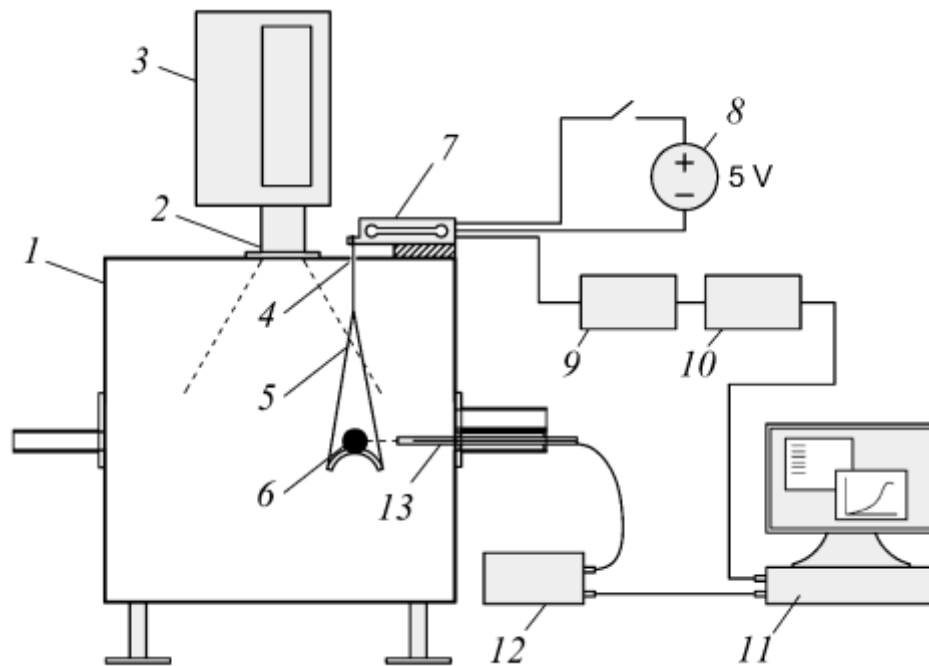


Рисунок 18 – Схема установки ЭУ1 с системой непрерывного измерения массы: 1 – СВЧ камера; 2 – отрезок волновода прямоугольного сечения; 3 – источник микроволновой энергии магнетронного типа; 4 – отверстие для ввода нити в камеру; 5 – нить из базальтового волокна; 6 – образец на подставке; 7 – тензодатчик; 8 – источник питания тензодатчика; 9 – модуль АЦП; 10 – микроконтроллер; 11 – персональный компьютер с приложениями CoolTerm и Multi Spectral Pyrometry; 12 – спектрометр; 13 – оптический зонд спектрометра [119]

При проведении экспериментов образцы типа ХПс-1, пропитанные в 3% растворе  $\text{H}_3\text{PO}_4$  и высушенные до массы  $\sim 3,1$  г, размещались на подставке, подвешенной на нити из базальтового волокна к балке тензодатчика, расположенной с наружной стороны верхней стенки СВЧ камеры. Оптимальное по высоте расположение образцов (250 мм), обеспечивающее наибольшую мощность СВЧ воздействия, было предварительно определено методом водяной нагрузки [119].

Построенная градуировочная зависимость выходного напряжения от массы стандартных грузиков-разновесов  $m_p$  (от 10 мг до 10 г) имеет вид:

$$U = 5,57 \cdot 10^{-5} \cdot m_p + 1,12 \cdot 10^{-3},$$

где  $U$  – выходное напряжение, В;

$m_p$  – масса грузиков, г.

### 2.5.2 Методика измерения температуры образца при СВЧ обработке на основе спектральной пирометрии

Для определения температуры образцов, находящихся под воздействием СВЧ-энергии, используется метод спектральной пирометрии [120]. Метод основан на регистрации широкого (сплошного) спектра излучения объекта в определенном диапазоне длин волн и определении по нему температуры без знания его коэффициента излучения  $\epsilon$  [121].

Схема фиксации спектров теплового излучения с параллельной видеофиксацией на установке ЭУ1 показана на рисунке 19. Ввод оптического волокна в СВЧ камеру осуществляется через запредельный волновод для пирометрических измерений, рассчитанном по методике [122]. Угол сбора информации оптоволоконного кабеля составляет порядка  $20^\circ$ , а торцевая поверхность волокна расположена на расстоянии около 155 мм от образца [121].

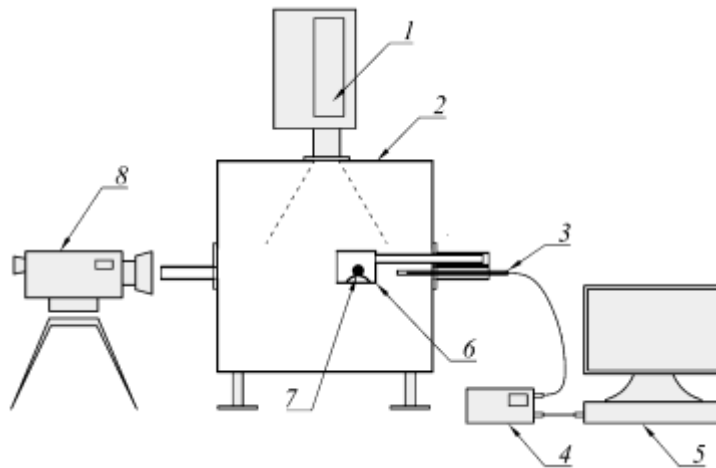


Рисунок 19 – Схема фиксации тепловых спектров установки ЭУ1: 1 – источник СВЧ энергии магнетронного типа; 2 – СВЧ камера; 3 – оптическое волокно; 4 – малогабаритный спектрометр; 5 – компьютер; 6 – полуоткрытый кварцевый реактор; 7 – образец; 8 – видеокамера [121]

На рисунке 20 представлена аналогичная схема для установки ЭУ2. Торцевая поверхность волокна расположена на расстоянии порядка 110 мм от образца. Для уменьшения поля визирования в ЭУ2 применяли дополнительную диафрагму диаметром 1 мм, удалённую примерно на 14 мм от торцевой поверхности волокна. Данная диафрагма уменьшает поле визирования (угол сбора информации уменьшается до  $4^\circ$ ) и обеспечивает фиксацию спектров только облучаемого образца [121].

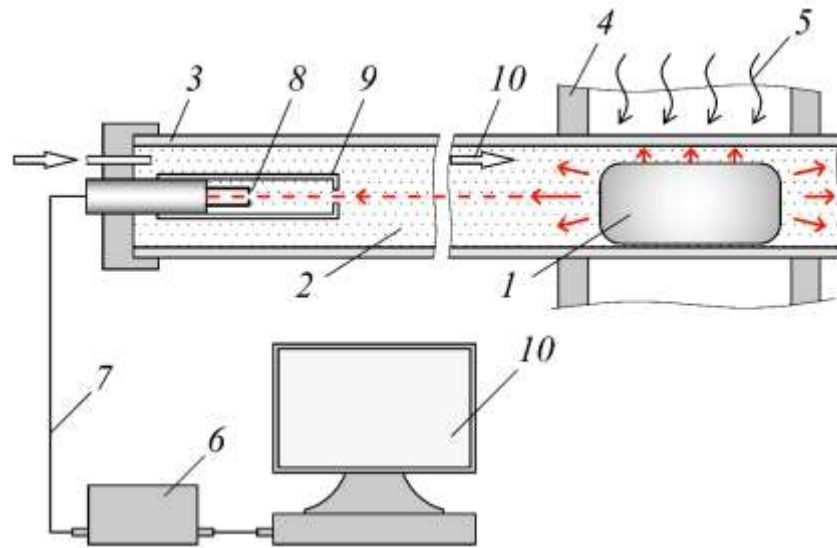


Рисунок 20 – Схема фиксации тепловых спектров образца при СВЧ воздействии: 1 – образец; 2 – газовая среда; 3 – кварцевый реактор (трубка); 4 – СВЧ камера (волновод); 5 – СВЧ излучение; 6 – спектрометр; 7 – оптоволоконный кабель; 8 – торцевая поверхность оптического волокна; 9 – диафрагма; 10 – персональный компьютер [121]

Спектры от образца передаются в спектрометр по оптоволоконному кабелю QP600-2-VIS-NIR (Ocean Optics, США) с диаметром оптического волокна 600 мкм, спектральная характеристика которого показана на рисунке 2.14. Для фиксации спектров устанавливалось время накопления спектра (время интеграции  $T_{\text{инт}}$ ), частота снятия спектров и общее количество записываемых спектров  $N$ . Наиболее часто в процессе облучения образца спектрометр фиксировал спектры излучения с периодом 175 мс, время накопления сигнала изменялось от 20 до 80 мс [121].

### 2.5.3 Методика оценки рассеиваемой мощности и напряженности СВЧ поля в образце на основе водяной нагрузки

Для определения энергетических характеристик СВЧ воздействия на образец использована методика, основанная на калориметрическом методе с применением водяной нагрузки [123, 124]. Суть методики заключается в следующем.

Для диэлектрических материалов средняя поглощённая мощность  $P_{\text{ср}}$  (Вт) определяется выражением (21):

$$P_{\text{ср}} = 2\pi f \varepsilon_0 \varepsilon'' E_{\text{СКВ}}^2 V \quad (21)$$

где  $f$  – частота СВЧ поля (2,45 ГГц);

$\varepsilon_0$  – электрическая постоянная ( $\varepsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$  Ф/м),

$\varepsilon''$  – мнимая часть комплексной диэлектрической проницаемости, т.н. фактор потерь;

$E_{\text{СКВ}}$  – среднеквадратичное значение напряженности поля (В/м);

$V$  – объём образца ( $\text{м}^3$ ).

С другой стороны, мощность, необходимая для нагрева образца (нагрузки) теплоёмкостью  $c$  и массой  $m$  на температуру  $\Delta T = T_{\text{к}} - T_{\text{н}}$  за время  $t$  (калориметрический метод) определяется по формуле (22):

$$P_{\text{ср}} = \frac{cm\Delta T}{t} \quad (22)$$

Объединяя обе формулы, получим выражение (23)

$$2\pi f \varepsilon_0 \varepsilon'' E_{\text{СКВ}}^2 V = \frac{cm\Delta T}{t}. \quad (23)$$

Данное выражение позволяет, в первом приближении, определить напряжённость СВЧ поля по данным измерений с использованием аналогичной по объёму и массе с образцом водяной нагрузки, диэлектрические свойства которой предполагаются известными.

Преобразуя формулу (3.9), получим выражение (24) для оценки среднеквадратичного значения напряжённости поля в рабочей зоне установки ЭУ2 при нагреве пробной нагрузки (цилиндра) с дистиллированной водой:

$$E_{\text{СКВ}} = \sqrt{\frac{cm\Delta T}{2\pi f \varepsilon_0 \varepsilon'' V t}} \quad (24)$$

где  $c$  – теплоёмкость (для воды  $c = 4180$  Дж/(кг·°С) при 25°С);

$m$  – масса водяной нагрузки ( $5 \cdot 10^{-3}$  кг);

$\Delta T$  – разность конечной (средней по 10 измерениям)  $T_{\text{к}} = 50,8$  °С и начальной  $T_{\text{н}} = 14,3$  °С температур (°С);

$f$  – частота СВЧ поля (2,45 ГГц);

$\epsilon_0$  – электрическая постоянная ( $\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$  Ф/м),  $\epsilon''$  – мнимая часть комплексной диэлектрической проницаемости, т.н. фактор потерь (для воды среднее значение  $\epsilon'' = 8,0$  в диапазоне от 14 до 50°C);

$V$  – объём нагрузки ( $5 \cdot 10^{-6}$  м<sup>3</sup>);  $t$  – время СВЧ воздействия (7 с).

Цилиндрическая ёмкость для воды выполнена из пластика, свойствами которого можно пренебречь.

Рассчитанное по приведённым экспериментальным данным значение  $E_{\text{свч}} = 4475$  В/м, а средняя мощность, поглощённая 5 мл воды при СВЧ нагреве с 14,3 до 50,8 °С за 7 с, составляет 109 Вт.

Данные значения представляют собой предварительную оценку, поскольку указанное количество воды, обусловленный малым объёмом рабочей зоны (11 см<sup>3</sup>), не позволяет провести более точные измерения.

#### **2.5.4 Оценка неоднородности распределения мощности СВЧ поля термоиндикаторным методом**

Для получения качественных, стабильных и воспроизводимых результатов при СВЧ обработке необходимо добиваться равномерности распределения поля по объёму камеры. Для оценки неоднородности СВЧ поля внутри многомодовой камеры установки ЭУ1 использован термоиндикаторный метод с применением термобумаги [125].

В работе использована термобумага Lomond плотностью 55 г/м<sup>2</sup>, толщиной 65 мкм по ГОСТ Р 58079-2018 и стандартный упаковочный гофрокартон толщиной 3 мм. Поскольку сухой лист термобумаги практически не нагревается от действия СВЧ поля из-за низкого значения тангенса угла диэлектрических потерь, использовалась трёхслойная термоиндикаторная сборка (ТИС), состоящая из листа термобумаги, зажато между двух слоев гофрокартона, что увеличивает количество тепловой энергии, запасаемой внутри материала при СВЧ обработке.

Разработанная методика основана на соответствии температуры нагрева термобумаги (в составе ТИС) и оптической плотности отражения ее поверхности. Измерение оптической плотности поверхности образца в отражённом свете выполнено с помощью денситометра Barbieri Densy 150/USB S4 в соответствии с требованиями стандартов ISO 5-4:2009, ASTM F 2036-05:2007, ГОСТ Р ИСО 12647-1-2009. Калибровочная зависимость оптической плотности термобумаги от температуры нагрева была установлена с помощью электронагревательного

устройства с терморегуляцией [125]. Измерение текущей температуры термобумаги осуществлялось термопарным термометром, параллельно осуществлялось измерение оптической плотности отражательным денситометром [125].

В ходе измерений было выявлено шесть этапов (градаций) изменения оптической плотности поверхности термобумаги при нагревании: 1 – исходная поверхность ( $T < 70$  °С); 2 – начальный этап потемнения (70–90 °С); 3 – максимальное потемнение с гладкой поверхностью (100–150 °С); 4 – максимальное потемнение с бархатистой поверхностью (150–210 °С); 5 – обесцвечивание термочувствительного слоя (210–290 °С); 6 – карбонизация слоя бумажной основы (более 290 °С).

### **2.5.5 Визуальная оценка качества карбонизированных материалов.**

В процессе исследований было установлено, что области образцов, имеющие характерный «глубоко чёрный» цвет с текстурой, напоминающей «чёрный бархат», обладают повышенной адсорбционной ёмкостью. Количественным критерием для идентификации таких областей служит оптическая плотность на отражение  $D_r > 1,95$ , измеренная с помощью отражательного денситометра. Этот визуальный критерий использовался для предварительной оценки качества карбонизированных материалов и отбора проб для локального измерения адсорбционной ёмкости  $q_m^{\text{лок}}$ .

### **Глава 3. Экспериментальное исследование микроволновой карбонизации и активации**

В данной главе представлены результаты экспериментального исследования процессов микроволновой карбонизации и активации образцов из хлопкового пуха. Исследования проводились на двух экспериментальных установках: камерного типа (ЭУ1) и волноводного типа с бегущей волной (ЭУ2). Основными контролируруемыми параметрами процесса являлись адсорбционная ёмкость по метиленовому синему ( $q_m$ , мг/г), выход по массе ( $Y_m$ , %), температура образца в процессе обработки, а также визуальные характеристики (цвет, текстура) полученных материалов. Целью экспериментов являлась оптимизация режимов СВЧ-обработки для получения углеродных материалов с высокими адсорбционными характеристиками, пригодных для использования в качестве электродов суперконденсаторов. На завершающем этапе проводилось сравнение свойств материалов, полученных микроволновым методом, с материалами, синтезированными традиционным термическим методом, а также с коммерческими образцами активированных углей.

#### **3.1 Характеристика экспериментальных установок и режимов обработки**

##### **3.1.1 Температурные режимы и выход по массе**

В ходе микроволновой карбонизации и активации фиксируемая методом спектральной пирометрии температура процесса в первые секунды меняется сложным образом, после чего устанавливается в некоторое характерное значение, определяемое условиями процесса [126].

Типичная температурная динамика облучаемого образца показана на рисунке 21. На всех полученных температурных графиках можно выделить три характерные области: 1 – область низкой температуры (сушки образца), 2 – область нестабильной температуры и 3 – область относительной стабилизации температуры [126].

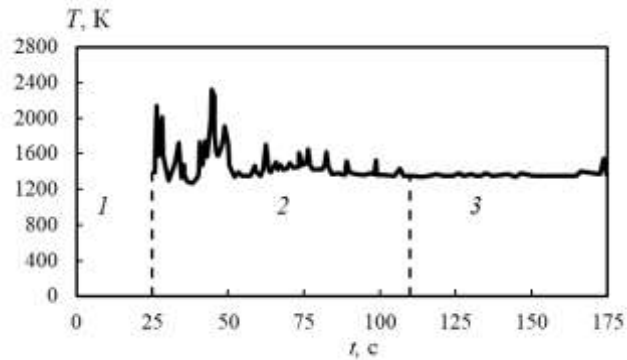


Рисунок 21 – Динамика изменения температуры облучаемого образца [126]

В области низкой температуры 1 происходит интенсивное испарение свободной или связанной влаги, сопровождаемое потерей веса образца. Температура образца низкая и спектрометр не фиксирует тепловое излучение.

В области нестабильной температуры 2 происходят процессы, связанные со спонтанным образованием и воспламенением горючих газов, возникновением электрических разрядов и появлением так называемых «горячих точек», что вызывает значительные колебания температуры. Предполагается, что наблюдающееся искрение и образование микродуговых разрядов является результатом электронного возбуждения, происходящего при микроволновом облучении проводящих реагирующих материалов и приводящего к ионизации окружающей атмосферы и возникновению газовой плазмы, являющейся дополнительным источником локализованного нагревательного эффекта.

Для более детального исследования этой области было снижено время интеграции спектрометра до  $T_{\text{инт}} = 6$  мс. Тепловые спектры фиксировались с периодом 65 мс, общее количество зафиксированных спектров  $N = 2770$ . Полученное изменение температуры в области 2 показано на рисунке 22.

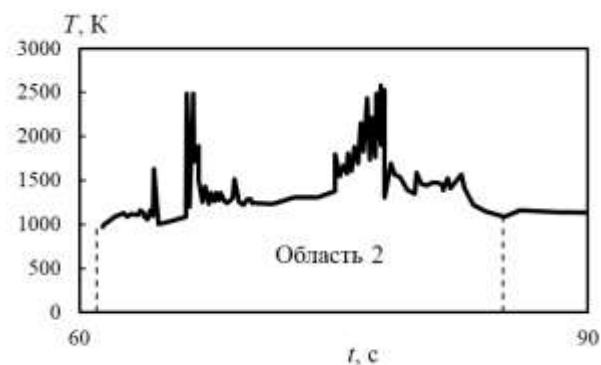


Рисунок 22 – Область нестабильной температуры (область 2 при времени интегрирования 6 мс) [126]

Реальная температура в области вспышек, вероятно, выше, но используемый нами спектрометр не фиксирует спектры с более высокой температурой.

*Область 3* характеризуется установлением относительно стабильной температуры, значение которой зависит от материала образца, его формы, плотности, условий подготовки и условий облучения. Установлено, что чем выше процентное содержание раствора  $H_3PO_4$ , используемого для предварительной обработки образцов, тем ниже их температура в данной области. Вероятно, высокая концентрация  $H_3PO_4$  способствует снижению поглощения СВЧ излучения образцом, поскольку фосфорсодержащие вещества обладают антипиреновыми свойствами. Для образцов, пропитанных 10%  $H_3PO_4$  в этой области, наблюдается плавное понижение температуры (рисунок 23).

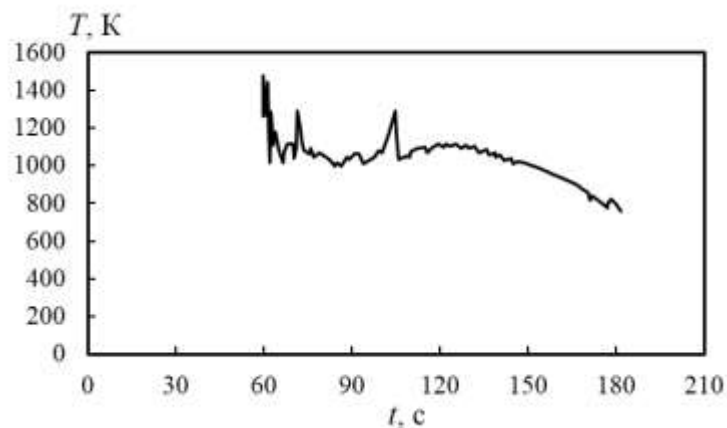


Рисунок 23 – Температурная кривая образца типа ХПв-1 (0916а-1), пропитанного 10%  $H_3PO_4$  [126]

Различие температурной динамики в установках ЭУ1 и ЭУ2 заключается в том, что в установке ЭУ2 заметно сокращение по времени (в 2-3 раза) области сушки; области 2 и 3 имеют различную продолжительность в зависимости от условий облучения, в частности от состава газовой среды.

### 3.1.2 Результаты калибровки СВЧ-установок методом водяной нагрузки

#### 3.1.2.1 Определение оптимального расположения образца в установке ЭУ1

С использованием водяной нагрузки была проведена оценка распределения мощности СВЧ поля в камере установки ЭУ1 для определения оптимального положения образца.

На рисунке 24 представлены схемы для определения оптимального места для размещения образцов для различных видов испытаний в установке ЭУ1.

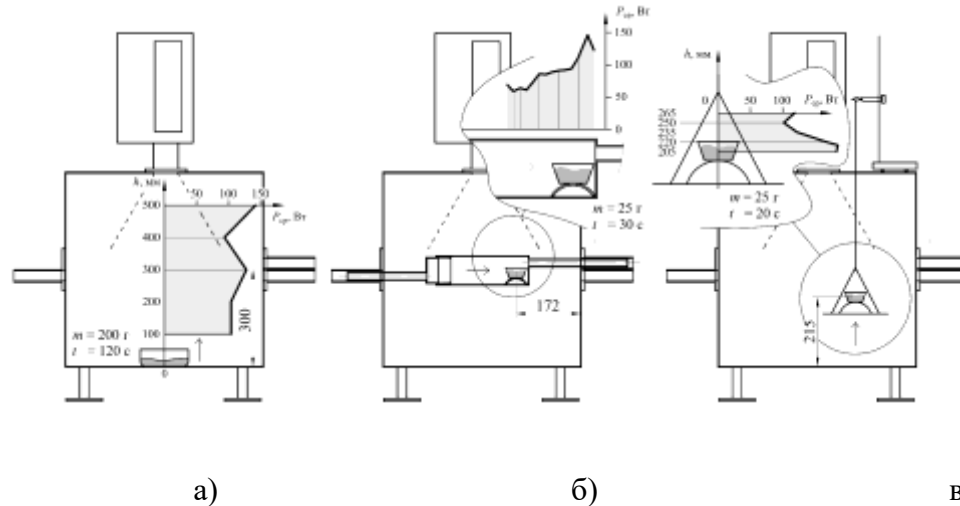


Рисунок 24 – Определение оптимального расположения образцов внутри установки ЭУ1 с использованием водяной нагрузки: а) – в центре СВЧ камеры; б) – внутри кварцевого реактора; в) – на подвесе для непрерывного измерения массы

*Распределение по высоте камеры.* При размещении ёмкости с 200 мл дистиллированной воды в центре камеры на различных высотах  $h$  от 100 до 500 мм от дна (рисунок 3.1а) и фиксированном времени нагрева 120 с, calorиметрическим методом определялась средняя мощность тепловыделения. Установлено, что оптимальное по критерию СВЧ воздействия расстояние от центра образца до дна камеры составляет 300 мм. Распределение средних значений мощности  $P_{cp}$  и напряжённости СВЧ поля  $E$  внутри образца в зависимости от высоты представлено в таблице 3.2 (оптимальное значение выделено полужирным шрифтом).

Таблица 1. Распределение средних значений мощности  $P_{cp}$  и напряжённости СВЧ поля  $E$  внутри образца на различной высоте  $h$  от дна СВЧ камеры (ЭУ1)

$h$ , мм	$T_n$ , °C	$T_k$ , °C	$\Delta T$ , °C	$P_{cp}$ , Вт	$E$ , В/м
100	25,6	55,3	29,7	207	1012
200	25,8	55,6	29,7	207	1014
<b>300</b>	<b>25,7</b>	<b>62,3</b>	<b>36,6</b>	<b>255</b>	<b>1124</b>
400	25,8	52,7	26,9	187	964
500	25,9	66,6	40,7	284	1186

*Распределение вдоль оси реактора.* При размещении водяной нагрузки (25 мл) на подставке внутри кварцевого реактора на различном расстоянии  $L$  от правой стенки камеры (рисунок 3.1б) и времени нагрева 30 с, определялась средняя мощность тепловыделения.

Установлено, что оптимальное расстояние от правой стенки СВЧ камеры до центра образца составляет 172 мм. Результаты представлены в таблице 3.

Таблица 2. Распределение средних значений мощности  $P_{\text{ср}}$  и напряжённости СВЧ поля  $E$  внутри образца на различном расстоянии  $L$  от правой стенки СВЧ камеры (ЭУ1)

$L$ , мм	$T_{\text{н}}$ , °С	$T_{\text{к}}$ , °С	$\Delta T$ , °С	$P_{\text{ср}}$ , Вт	$E$ , В/м
162	22,8	58,1	35,3	123	781
<b>172</b>	<b>21,2</b>	<b>63,0</b>	<b>41,9</b>	<b>146</b>	<b>850</b>
187	21,3	53,1	31,8	111	741
197	21,4	48,3	26,9	94	682
207	21,5	47,9	26,4	92	675
217	21,4	47,4	26,0	91	670
227	21,6	47,2	25,6	89	665
237	21,8	46,1	24,3	85	648
247	22,0	46,9	24,9	87	656
257	22,1	42,9	20,9	73	600
267	22,0	39,6	17,6	61	551
277	22,3	40,6	18,3	64	562
287	22,3	39,2	16,9	59	540
297	22,5	42,2	19,7	69	584

*Распределение по высоте для системы непрерывного измерения массы.* При размещении водяной нагрузки (25 мл) на подставке системы непрерывного измерения массы на различной высоте  $h$  от дна камеры (рисунок 3.1в) и времени нагрева 20 с, определялась средняя мощность тепловыделения. Установлено, что оптимальное расстояние от центра образца до дна камеры составляет 215 мм. Результаты представлены в таблице 4.

Таблица 3. Распределение средних значений мощности  $P_{\text{ср}}$  и напряжённости СВЧ поля  $E$  внутри образца при его расположении на различной высоте  $h$  от дна камеры (система непрерывного взвешивания, ЭУ1)

$h$ , мм	$T_{\text{н}}$ , °С	$T_{\text{к}}$ , °С	$\Delta T$ , °С	$P_{\text{ср}}$ , Вт	$E$ , В/м
205	14,8	50,0	35,2	184	955
<b>215</b>	<b>16,1</b>	<b>51,8</b>	<b>35,7</b>	<b>186</b>	<b>961</b>
220	16,0	48,4	32,4	169	916
235	16,5	40,0	23,5	123	780
250	15,7	35,3	19,6	102	713
265	15,8	38,6	22,8	119	769

### 3.1.2.2 Оценка напряжённости поля в установках ЭУ1 и ЭУ2

На основе полученных калориметрических данных были рассчитаны значения среднеквадратичной напряжённости поля.

Для установки ЭУ1 при расположении водяной нагрузки (200 мл) в центре камеры на оптимальной высоте ( $\Delta T = 36,6$  °С,  $t = 120$  с,  $m = 0,2$  кг), с использованием формулы (2.10) получено значение  $E_{\text{СКВ}} = 1124$  В/м, а рассеиваемая мощность составила 255 Вт.

Для установки ЭУ2 при нагреве 5 мл воды в кварцевой трубке ( $\Delta T = 36,5$  °С,  $t = 7$  с,  $m = 5 \cdot 10^{-3}$  кг) получено значение  $E_{\text{СКВ}} = 4475$  В/м, а средняя мощность, поглощённая водой, составила 109 Вт.

### 3.1.3 Оценка неоднородности распределения СВЧ поля в установке ЭУ1 термоиндикаторным методом

С использованием термоиндикаторныхборок (ТИС) была проведена визуализация распределения СВЧ-мощности внутри камеры установки ЭУ1 в горизонтальных плоскостях на различных высотах [125]. Трёхслойная ТИС размерами  $\sim 590 \times 615 \times 8$  мм помещалась горизонтально в СВЧ-камеру на подставки таким образом, чтобы высота размещения термобумаги составляла 20, 150, 250, 280, 400 и 520 мм от дна камеры. Время экспозиции составляло 180 с при максимальной СВЧ мощности. При снятии термограммы на высоте 250 мм в камеру был помещен кварцевый реактор для оценки его влияния на распределение поля.

Полученные термограммы представлены на рисунке 25. Термограммы для лучшей читаемости обработаны на компьютере, рядом с рисунками приведена цветовая градация температур и схема расположения ТИС в ЭУ1. Термограммы иллюстрируют распределение мощности СВЧ поля, рассеиваемой в сборке и приводящей к ее нагреву, в горизонтальной плоскости. При этом нижняя граница термограммы соответствует передней стенке камеры, а верхняя – дальней стенке камеры.

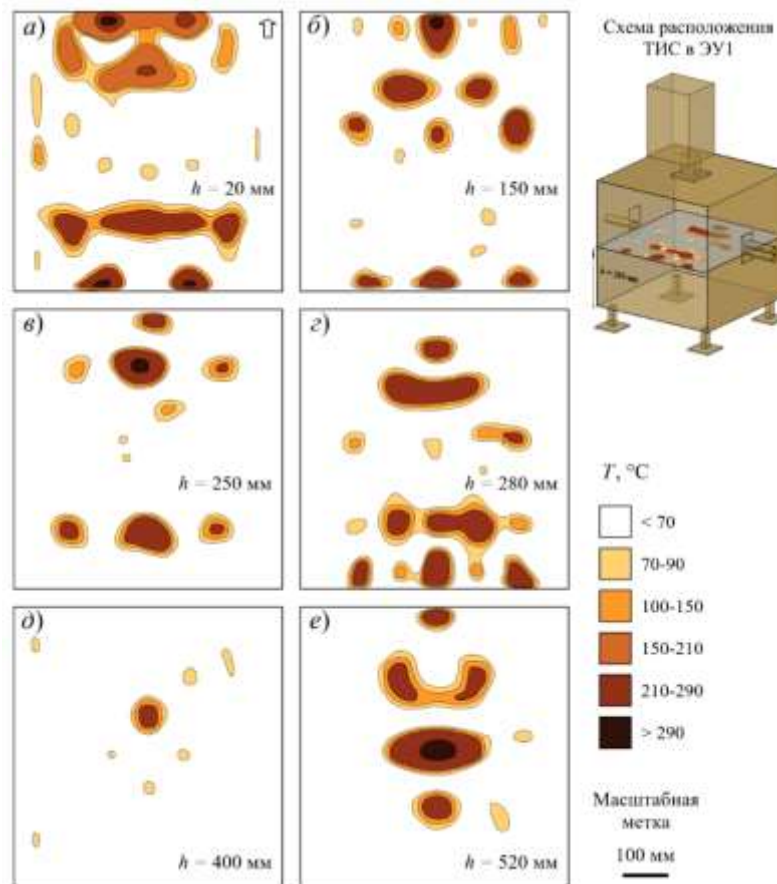


Рисунок 25 – Картины распределения мощности СВЧ поля (термограммы) на заданной высоте от дна СВЧ-камеры ЭУ1: а) – 20 мм; б) – 150 мм; в) – 250 мм (на уровне низа реактора) ; г) – 280 мм; д) – 400 мм; е) – 520 мм

Как видно на термограммах, распределение СВЧ мощности в ЭУ1 неоднородно. Максимальные значения плотности рассеиваемой СВЧ мощности в виде локальных «пятен» на термограммах располагаются вблизи дальней и ближней стенок камеры, а также в центральной зоне на высотах 400–520 мм и выше.

На основе полученных термограмм и данных калориметрических измерений была проведена количественная оценка напряжённости поля в областях локальных максимумов. Рассчитанное по водяной нагрузке значение  $E_{\text{скв}}$  в центре камеры составило 1081 В/м, а рассеиваемая мощность  $P_{\text{ср}} = 235$  Вт. Для ТИС с параметрами: объём  $V = 3,27 \cdot 10^{-3}$  м<sup>3</sup>, средняя плотность  $\rho = 136$  кг/м<sup>3</sup>, масса  $m = 0,44$  кг, теплоёмкость  $c = 1157$  Дж/(кг·°С), фактор потерь  $\epsilon'' = 0,40$ , при том же значении напряжённости расчётная конечная температура составила лишь 98 °С, что соответствует области потемнения, но не карбонизации основы термобумаги.

Областям карбонизации основы термобумаги соответствует температура не менее 290 °С. Предполагая минимальную разность температур  $\Delta T = 265$  °С, можно оценить, что в данных областях напряжённость поля составляет не менее  $E_{\text{скв}} = 2059$  В/м (при  $P_{\text{ср}} = 755$  Вт). Таким

образом, вследствие неоднородности распределения СВЧ поля в ЭУ1 напряжённость в локальных максимумах превышает среднюю напряжённость поля внутри камеры почти вдвое (на 91%).

### 3.1.4 Оценка распределения поля в установке ЭУ2 термоиндикаторным методом

Для установки ЭУ2 с использованием той же методики была проведена оценка времени нагрева ТИС до температуры карбонизации основы [125]. Параметры области ТИС, располагающейся в рабочей зоне волновода: объём  $V = 5,67 \cdot 10^{-6}$  м<sup>3</sup>, плотность  $\rho = 136$  кг/м<sup>3</sup>, теплоёмкость  $c = 1157$  Дж/(кг·°С), фактор потерь  $\epsilon'' = 0,40$ . При расчётном значении напряжённости поля  $E_{\text{скв}} = 4475$  В/м определено, что нагрев ТИС до температуры 300 °С произойдёт примерно за 40 с.

Экспериментальные данные, представленные на рисунке 26, подтверждают данные расчетов. На полученных термограммах видно, что обесцвечивание термокрасителя и карбонизация основы термобумаги происходит за время 35–45 с от начала СВЧ нагрева, а максимум интенсивности воздействия располагается в центре рабочей зоны. На рисунке 26 (а) представлена термограмма при горизонтальном расположении ТИС внутри кварцевой трубки, на рисунке 26 (б) – при вертикальном расположении.

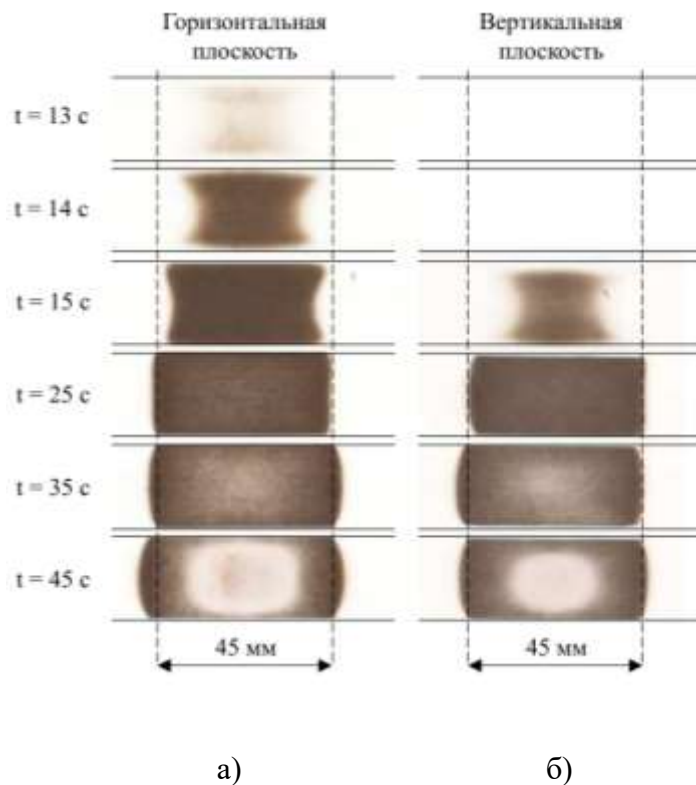


Рисунок 26 – Термограммы при различном расположении ТИС внутри кварцевой трубки в установке ЭУ2: а) – в горизонтальной плоскости; б) – в вертикальной плоскости

### 3.2 Исследование процессов в установке камерного типа

#### 3.2.1 Предварительные эксперименты и выбор режимов

Предварительные исследования, проведенные в малогабаритной коммерческой микроволновой печи, показали принципиальную возможность карбонизации исходных и обработанных (пропитанных 5%  $\text{H}_3\text{PO}_4$  и затем высушенных) образцов хлопкового пуха в СВЧ поле. Навески хлопкового пуха, сформованные в виде шариков исходной массой 160 мг, карбонизировались при максимальной мощности (~600 Вт) в воздушной среде. Установлено, что карбонизация (с воспламенением) образцов из исходного пуха происходит за 36,4 с, а из обработанного – за 6,6 с. При этом для обработанных образцов наблюдается резкая граница между карбонизированной и некарбонизированной областями, в то время как образцы без обработки имели однородный бурый цвет. Это свидетельствует о проявлении антипиренных свойств пропитки раствором  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , смещающих процесс карбонизации в область более высоких температур и делающих его более контролируемым.

### 3.2.2 Одноэтапная карбонизация в инертной среде

Первым типом образцов, обработанных в установке ЭУ1, были сухие шарики хлопкового пуха (тип ХПс-1) исходной массой 3,0 г, пропитанные 3–5%  $\text{H}_3\text{PO}_4$  и высушенные до постоянной массы. Образцы карбонизировались за один цикл в среде Ar (0,8 л/мин) при максимальной мощности СВЧ. Визуально образцы после обработки имели однородный графитно-серый цвет и плотную текстуру, что свидетельствовало о полном прохождении карбонизации. Однако адсорбционная ёмкость составляла менее 100 мг/г (таблица 5), что значительно ниже целевых значений. Температура в процессе обработки, измеренная методом спектральной пирометрии, не превышала 700 °С.

Таблица 4. Характеристики образцов ХПс-1 после одноэтапной карбонизации в Ar

Номер образца	$q_m$ , мг/г	$Y_m$ , %	Режим обработки
20317-3	41,8	22	5'Ar
20317-1	66,3	15	10'Ar

Анализ температурных зависимостей (рисунок 27) позволил выделить три характерных этапа СВЧ-обработки: первый этап (0–25 с) – резкий рост температуры до ~1000 °С, связанный с удалением остаточной влаги; второй этап (25–100 с) – область нестабильной температуры с периодическими вспышками до 1200 °С; третий этап (после 100 с) – стабилизация температуры на уровне около 700 °С. Низкая температура стабилизации объясняет недостаточно высокие адсорбционные характеристики полученных материалов.

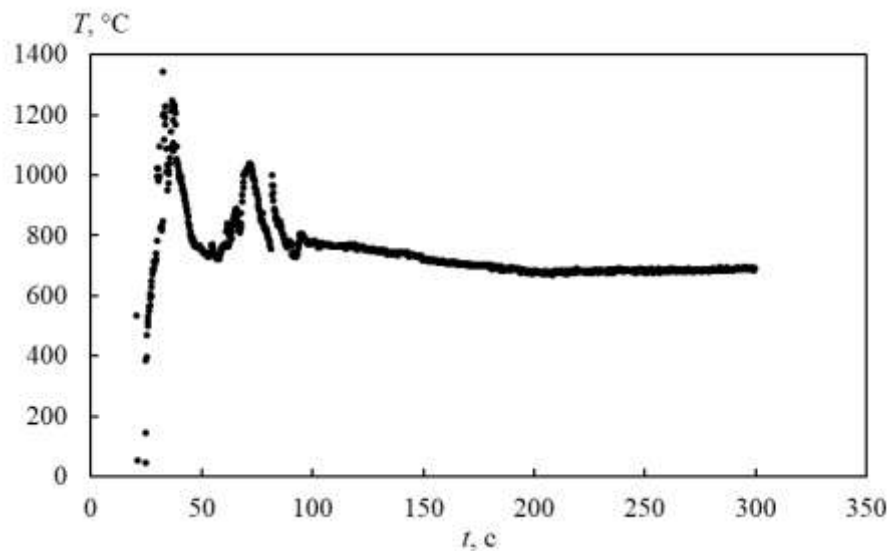


Рисунок 27 – Характерные этапы температурной зависимости при СВЧ обработке образца – сушка ( $0 < t < 25$  с), этап нестабильной температуры ( $100 < t < 300$  с) и этап стабилизации температуры ( $100 < t < 300$  с)

### 3.2.3 Многоцикловая карбонизация

Для повышения температуры обработки и, как следствие, улучшения свойств материалов, были использованы влажные образцы (тип ХПв-1), имеющие более высокий тангенс угла диэлектрических потерь за счет остаточной влаги. Обработка проводилась в среде Ar за несколько последовательных циклов без извлечения образца.

Установлено, что многоцикловая обработка позволяет повысить температуру до  $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$  и более (рисунок 28). При увеличении суммарного времени воздействия до 10–18 мин в центральной части образцов наблюдалось образование областей «глубокого черного» цвета, по текстуре напоминающих черный бархат. Эти области обладали повышенной локальной адсорбционной ёмкостью ( $q_m^{\text{лок}}$  до  $366\text{ мг/г}$ ), однако интегральная адсорбционная ёмкость по всему объёму образца оставалась невысокой (таблица 6). Дальнейшее увеличение времени обработки не приводило к существенному росту локальных характеристик, что свидетельствует о достижении предела для данного типа установки.

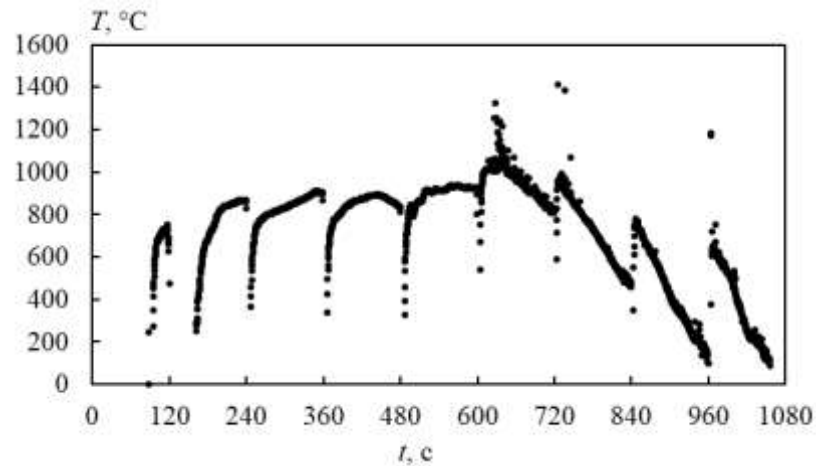


Рисунок 28 – Зависимость температуры образца ХПв-1 (0823а-2) от времени СВЧ обработки в режиме 1080'' (120''x9) в среде Ar

Таблица 5. Зависимость адсорбционных характеристик образцов ХПв-1 от длительности многоциклового обработки в Ar

Номер образца	$q_m^{\text{лок}}$ , мг/г	$q_m$ интегральная, мг/г	$Y_m$ , %	Режим обработки
0421а-1	362,5	111,1	42	10'(2,5'x4)
0421-2	348,6	250,2	19	15'(2,5'x6)
0823а-2	366,2	–	13	18'(2'x9)

### 3.2.4 Использование воздушной среды для активации

Следующим логичным шагом стало использование кислородсодержащих сред (воздух) для интенсификации процесса активации. Исследования показали, что при обработке влажных образцов (ХПв-1) в воздушной среде адсорбционная ёмкость возрастает с увеличением времени обработки, достигая значений  $>225$  мг/г (минимальное значение для активированных углей по ГОСТ 4453-74) при времени обработки 7,5–9 мин (таблица 7). При этом наблюдается обратно пропорциональная зависимость выхода по массе от времени обработки. Установлено, что увеличение времени обработки на 1 мин приводит к росту адсорбционной ёмкости в среднем на 17 мг/г.

Таблица 6. Зависимость характеристик образцов ХПв-1 от длительности обработки в воздушной среде

Номер образца	$q_m$ , мг/г	Концентрация $H_3PO_4$ , %	$Y_m$ , %	Режим обработки
20124-2	129,4	5	24	3'возд
20124-4	229,5	5	5	7,5'возд
20124-5	229,3	5	6	9'возд
20121-4	233,7	3	4	6'возд

### 3.2.5 Двухэтапная обработка (инертный газ/воздух)

Для повышения выхода по массе при сохранении высокой адсорбционной ёмкости была предложена двухэтапная схема: первый этап – карбонизация в инертной среде или  $CO_2$ , второй этап – кратковременная активация на воздухе.

Обработка в режиме  $Ar/воздух$  (5'Ar + 30''возд) показала, что пропитка исходного материала  $H_3PO_4$  играет ключевую роль. Для непропитанного образца выход по массе составил всего 5% при  $q_m = 230,5$  мг/г, в то время как для пропитанного (3%  $H_3PO_4$ ) образца выход по массе достиг 25%, а локальная адсорбционная ёмкость внутренних областей – 353,7 мг/г. Визуально пропитанный образец имел более однородную структуру и меньшую усадку (рисунок 29). Это подтверждает, что пропитка  $H_3PO_4$  не только ускоряет карбонизацию, но и защищает материал от чрезмерного выгорания на этапе активации [110].



а)

б)

Рисунок 29 – Внешний вид образцов (разрезаны пополам) типа ХПв-1 с разным процентом пропитки, карбонизированных в ЭУ1 в режиме 5'Ar + 30''возд: а) – 20316-2, 0%  $H_3PO_4$ ; б) – 20317-2, 3%  $H_3PO_4$

Наиболее перспективные результаты были получены при использовании  $CO_2$  на первом этапе. В режиме 5' $CO_2$ /40''возд средняя адсорбционная ёмкость образцов составила 327 мг/г при выходе по массе 14%. Увеличение времени активации до 60'' приводило к росту  $q_m$  до 368 мг/г, но снижало выход до 7% (таблица 8). Исследование влияния концентрации  $H_3PO_4$  показало, что оптимальной является 5% концентрация.

Ключевым улучшением методики стало дополнительное измельчение образцов перед этапом активации (рисунок 30). Разрезание карбонизированного образца на части обеспечивало доступ кислорода к внутренним областям. В результате средняя адсорбционная ёмкость в режиме 5' $CO_2$ /(1'+1')возд возросла до 441,6 мг/г (таблица 9). Увеличение времени активации до 4 мин приводило к снижению  $q_m$  до 372 мг/г, что свидетельствует о начале процесса переактивации (выгорания).

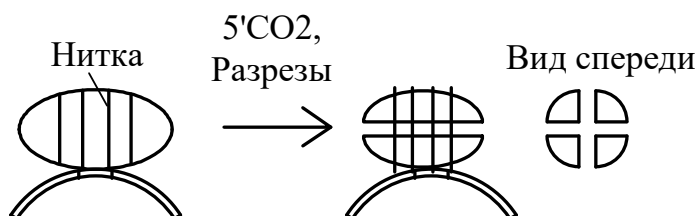


Рисунок 30 – Схема дополнительной подготовки образцов типа ХПв-1 для проведения активации в воздушной среде после этапа карбонизации в  $CO_2$

Таблица 7. Влияние режима двухэтапной обработки CO<sub>2</sub>/воздух на свойства образцов ХПв-1

Режим обработки	Конц. Н <sub>3</sub> РO <sub>4</sub> , %	$q_m$ , мг/г	$Y_m$ , %
5'CO <sub>2</sub> /40''возд	5	327,2	14
5'CO <sub>2</sub> /60''возд	5	367,8	7
5'CO <sub>2</sub> /40''возд	7	266,0	20
5'CO <sub>2</sub> /40''возд	10	292,6	14

Таблица 8. Результаты двухэтапной обработки с промежуточным измельчением

Номер образца	$q_m$ , мг/г	$Y_m$ , %	Режим обработки
20325-1	489,1	12	5'CO <sub>2</sub> /(1'+1')возд
20328-1	450,5	12	5'CO <sub>2</sub> /(1'+1')возд
20329-2	457,6	12	5'CO <sub>2</sub> /(1'+1')возд

### 3.2.6 Термогравиметрический анализ в процессе СВЧ-обработки

С использованием разработанной системы непрерывного измерения массы были получены кинетические кривые потери массы и температурные зависимости для сухих (ХПс-1) и влажных (ХПв-1) образцов (рисунок 31 и 32, соответственно). Для сухих образцов наблюдается быстрое снижение массы на начальном этапе (до 50 с) со скоростью ~50 мг/с, сопровождающееся резким ростом температуры до ~1000 °С. Затем скорость потери массы замедляется на порядок (до ~5 мг/с), что соответствует стадии карбонизации с образованием углеродного остатка. Для влажных образцов кинетика потери массы более плавная, а на температурной зависимости четко выделяются три этапа: сушка (до 50 с), нестабильная температура с высокотемпературными вспышками (50–150 с) и стабилизация температуры на уровне ~1000 °С (после 150 с). Адсорбционная ёмкость влажных образцов, обработанных в течение 2–3 мин, составила 297–417 мг/г (таблица 10), что подтверждает эффективность использования влажного сырья [119].

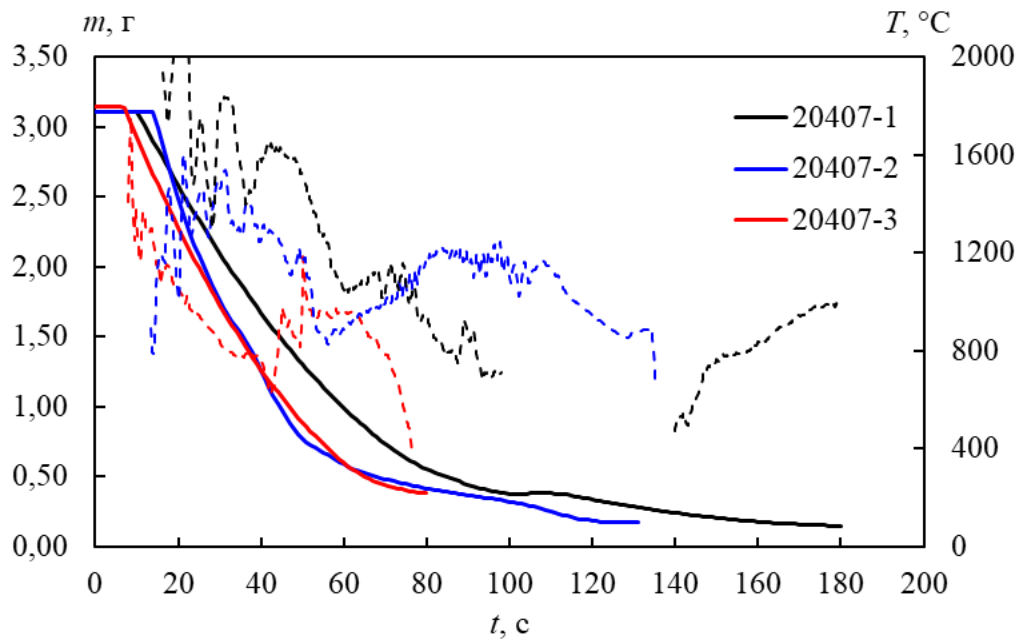


Рисунок 31 – Зависимость массы и температуры образцов типа ХПс-1 от времени СВЧ обработки; сплошными линиями показаны изменения масс, пунктирными – графики температуры [119]

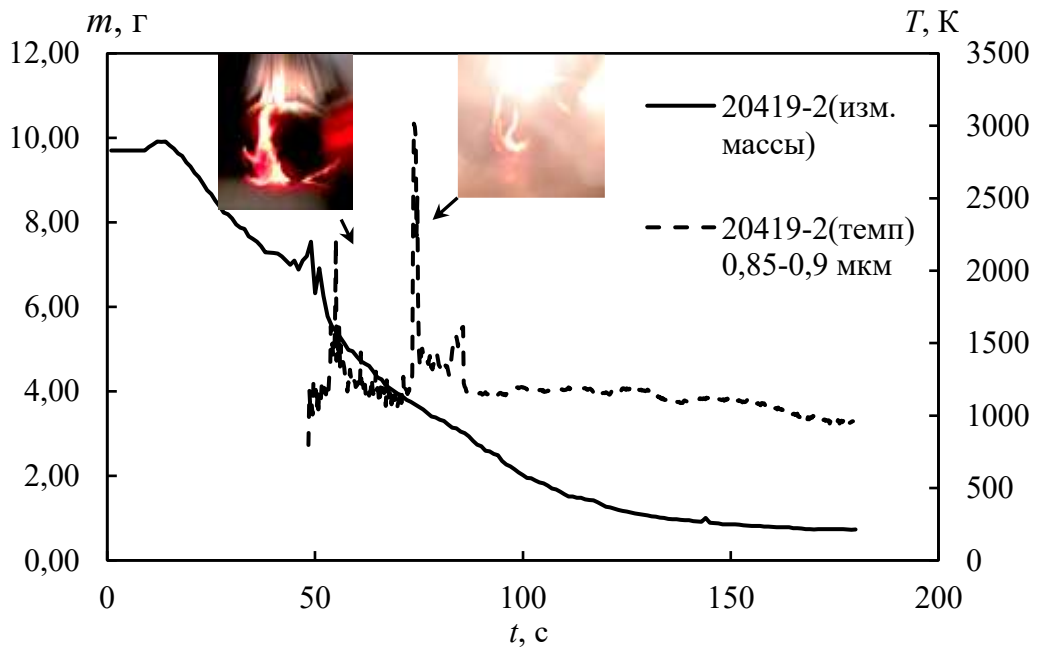


Рисунок 32 – Зависимость измерения массы и температуры при СВЧ обработке образца типа ХПв-1 в установке ЭУ1 с системой измерения массы [119]

Таблица 9. Характеристики образцов, обработанных в ЭУ1 с системой непрерывного взвешивания

Номер образца	Тип	$q_m$ , мг/г	$Y_m$ , %	Режим
20407-2	ХПс-1	452,0	7	2'возд
20419-4	ХПв-1	417,5	8	3'возд
20419-2	ХПв-1	341,3	10	3'возд

### 3.2.7 Выводы по установке ЭУ1

Эксперименты на установке ЭУ1 доказали принципиальную возможность получения активированных углей с адсорбционной ёмкостью  $>400$  мг/г методом двухэтапной СВЧ-обработки (карбонизация в  $\text{CO}_2$  с последующей активацией на воздухе). Ключевыми факторами, влияющими на свойства конечного продукта, являются: использование пропитки  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (оптимально 5%), влажность исходного сырья, наличие кислорода на этапе активации и доступ активирующего агента к внутренним областям материала. Однако неоднородность распределения СВЧ-поля в камере ЭУ1, низкая средняя мощность и связанная с этим нестабильность выходных показателей потребовали перехода к установке волноводного типа с бегущей волной (ЭУ2), обеспечивающей более равномерное и интенсивное воздействие.

## 3.3 Исследование процессов в установке волноводного типа

### 3.3.1 Предварительные испытания и адаптация методики

Переход к экспериментальной установке волноводного типа (ЭУ2) потребовал изменения геометрии образцов (с шарообразной на цилиндрическую) и адаптации методики подготовки. Предварительные испытания подтвердили эффективность использования воздушной среды для активации: образец, обработанный на воздухе (рисунок 33), имел характерные области «глубоко черного» цвета, качественный тест с метиленовым синим показал практически полное осветление раствора при контакте с материалом из этих областей (рисунок 34), что свидетельствует о высокой адсорбционной способности.



а)

б)

Рисунок 33 – Пробные образцы ХПс-2 после СВЧ обработки в установке ЭУ2: а) – образец (20823-3) после этапа карбонизации (без доступа кислорода); б) – образец (20823-4) после этапа карбонизации и активации на воздухе с областями «глубоко чёрного» цвета



а)

б)

Рисунок 34 – Результаты качественного экспресс-теста по оценке  $q_m$  на слабом (150 мг/л) растворе индикатора метиленового синего: а) – отсутствие осветления раствора метиленового синего (150 мг/л) при погружении в него навески, полученной из «серой» области образца, обработанного без доступа кислорода; б) – полное осветление раствора метиленового синего после помещения в кюветку аналогичной по объёму навески из «чёрной» области образца

### 3.3.2 Одноэтапная карбонизация в различных газовых средах

Исследована зависимость адсорбционной ёмкости влажных цельных образцов (ХПв-2) от времени одноэтапной обработки в средах  $\text{CO}_2$ ,  $\text{Ar}$  и  $\text{N}_2$  (рисунок 35). Зависимости носят немонотонный характер. Максимальные значения  $q_m$  составили 233, 293 и 235 мг/г для  $\text{CO}_2$ ,  $\text{Ar}$  и  $\text{N}_2$  соответственно. Наиболее высокие значения и наименьшее время достижения максимума наблюдаются для  $\text{Ar}$ .

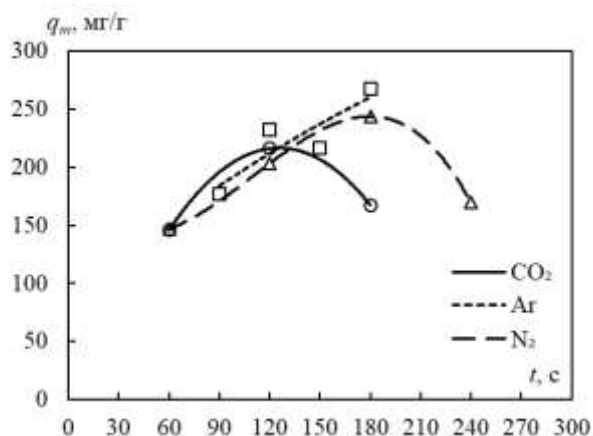


Рисунок 35 – Зависимость  $q_m$  для образцов ХПв-2 от длительности СВЧ обработки для газовых сред CO<sub>2</sub>, Ar, N<sub>2</sub>

### 3.3.3 Влияние мощности СВЧ-излучения на процесс карбонизации

Исследование влияния уровня мощности СВЧ-излучения (рисунок 36) показало наличие положительной корреляции между мощностью и адсорбционной ёмкостью. Снижение мощности с 100% до 65% приводит к снижению  $q_m$  на 31–38%. Для образцов с надрезами (ХПв-3) при обработке в течение 150 с увеличение мощности на 20% приводит к росту  $q_m$  в среднем на 40–70 мг/г в зависимости от газовой среды (рисунок 37 (а)). При более длительной обработке (300 с) рост мощности эффективен только до 50–60%, дальнейшее увеличение не приводит к значимому росту  $q_m$  (рисунок 37 (б)). Это указывает на существование оптимальной применимой мощности обработки микроволнами, после которой процесс лимитируется другими факторами.

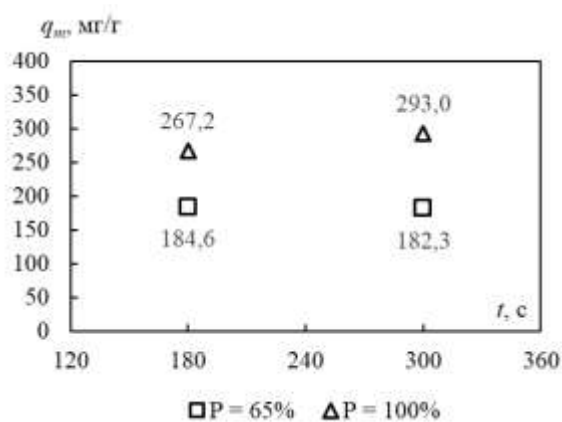
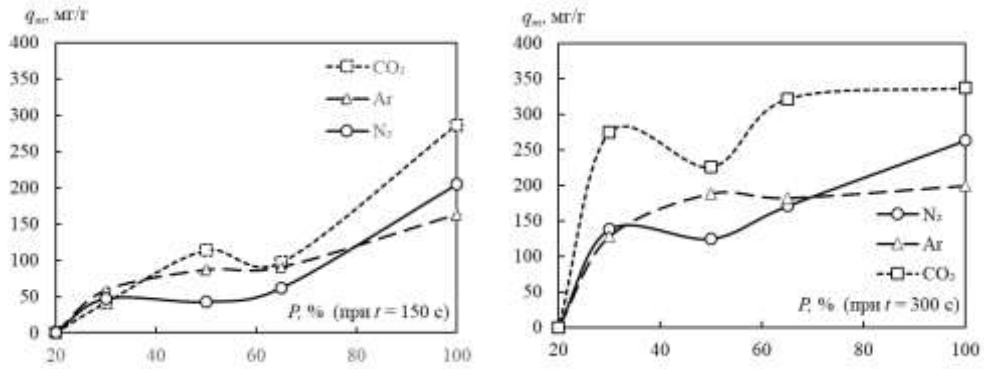


Рисунок 36 – Зависимость  $q_m$  для образцов типа ХПв-2 от длительности СВЧ обработки (180 с и 300 с) в среде Ar при различных значениях мощности (100% и 65%).



а)

б)

Рисунок 37 – Зависимости  $q_m(P)$  для образцов ХПв-3 после СВЧ обработки в средах  $\text{CO}_2$ , Ar,  $\text{N}_2$  в течение 150 и 300 с

### 3.3.4 Оптимизация геометрии образцов

Выполнение поперечных надрезов на образцах (тип ХПв-3) значительно улучшило газообмен и повысило однородность свойств. Зависимости  $q_m(t)$  для образцов с надрезами (рисунок 38) также носят экстремальный характер, но максимальные значения выше, чем для цельных образцов: до 310 мг/г для  $\text{CO}_2$ , 250 мг/г для Ar и 230 мг/г для  $\text{N}_2$ . Наилучшие результаты (до 310 мг/г за 130–140 с) достигнуты в среде  $\text{CO}_2$ .

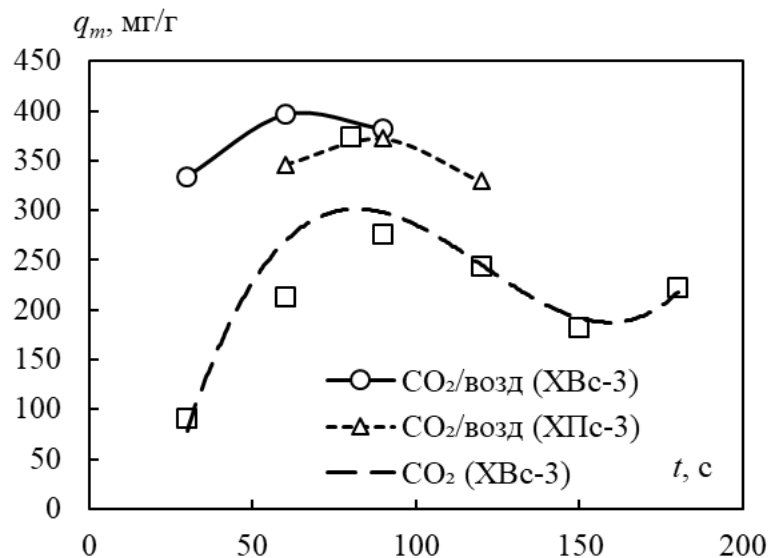


Рисунок 38 – Зависимость  $q_m(t)$  для образцов ХПс-3 и ХВс-3, прошедших одноэтапную ( $\text{CO}_2$ ) и двухэтапную ( $\text{CO}_2/\text{возд}$ ) СВЧ обработку

### 3.3.5 Двухэтапная обработка

Двухэтапная обработка (60 с в  $\text{CO}_2/\text{Ar}/\text{N}_2$  + пауза + 50 с на воздухе) для высушенных образцов с надрезами (ХПс-3, ХВс-3) позволила существенно повысить адсорбционную ёмкость по сравнению с одноэтапной (рисунок 39). Наибольший эффект достигнут для  $\text{CO}_2$ :  $q_m$  возрастает на 38%, достигая 364 мг/г при 60 с на первом этапе. Для Ar и  $\text{N}_2$  рост составил 34% и 95% соответственно. Выход по массе при двухэтапной обработке закономерно снижается (рисунок 40), наиболее значительно – для  $\text{N}_2$  (на 49%).

Исследование зависимости  $q_m$  от длительности первого и второго этапов показало, что оптимальное время карбонизации составляет 60 с для  $\text{CO}_2$  и  $\text{N}_2$  и 90 с для Ar, а оптимальное время активации на воздухе – 50 с.

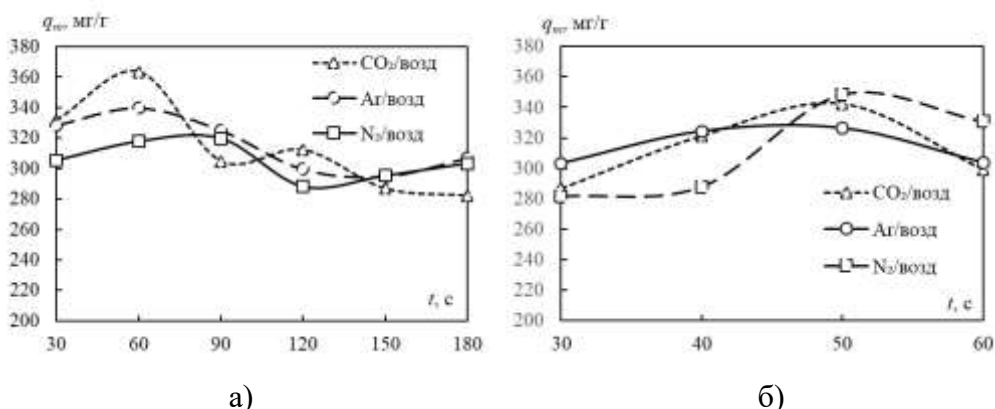


Рисунок 39 – Зависимость адсорбционной ёмкости  $q_m(t)$  от длительности СВЧ обработки на каждом из двух этапов: а) – первый этап в среде  $\text{CO}_2$ , Ar,  $\text{N}_2$  (карбонизация); б) – второй этап в воздушной среде (активация)

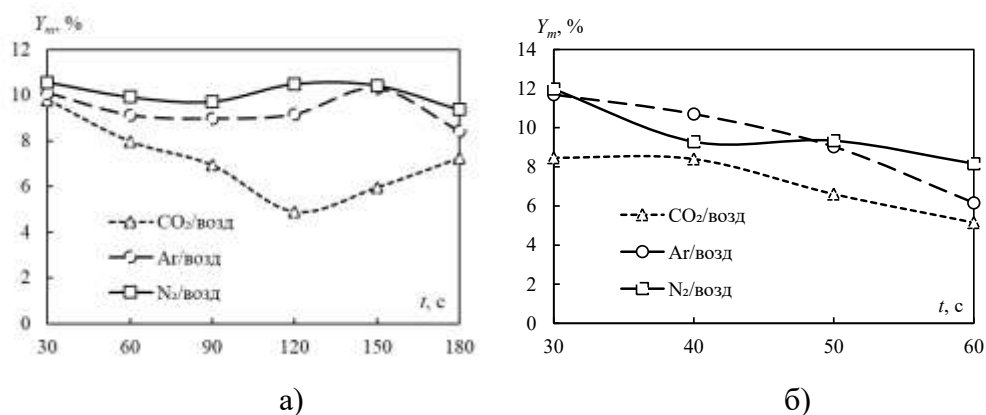


Рисунок 40 – Зависимость выхода по массе  $Y_m(t)$  от длительности СВЧ обработки на каждом из двух этапов: а) – первый этап в среде  $\text{CO}_2$ , Ar,  $\text{N}_2$  (карбонизация); б) – второй этап в воздушной среде (активация)

### 3.3.6 Влияние газовой среды на температуру процесса

Измерение температуры образцов из измельченного сырья (ХПКс-2, ХВКс-2) на этапе стабилизации (40–60 с) показало, что температура существенно зависит от газовой среды (рисунок 41). Наибольшая температура (1100 °С) достигается в среде CO<sub>2</sub>, в Ar – 950 °С, в N<sub>2</sub> – 750 °С. Это является одной из причин более высокой адсорбционной ёмкости образцов, обработанных в CO<sub>2</sub>: более высокая температура способствует более полной карбонизации и развитию пористой структуры [127].

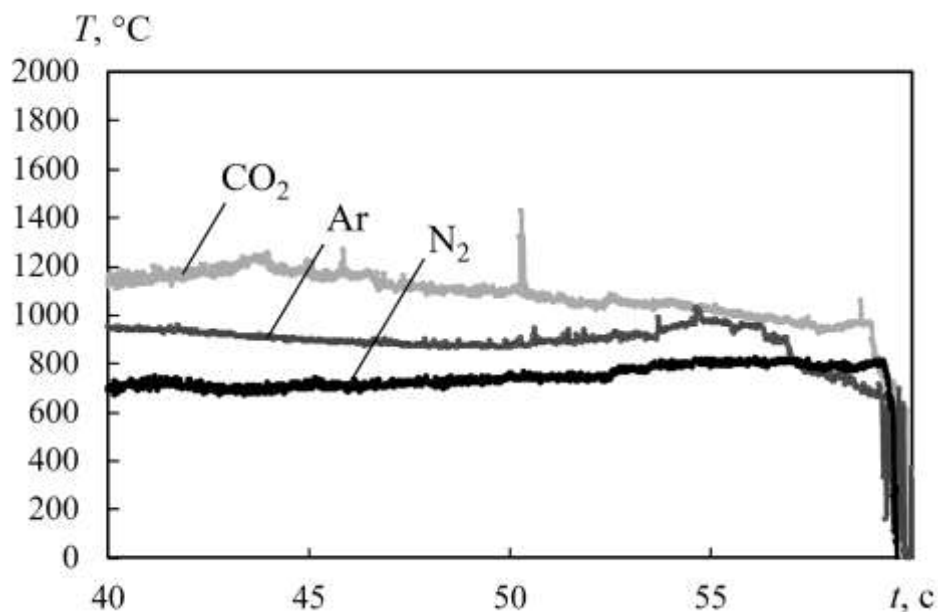
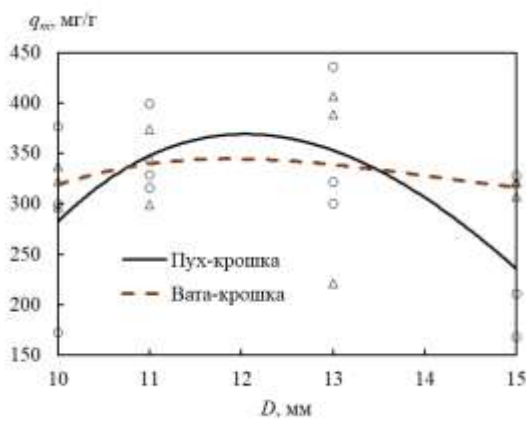


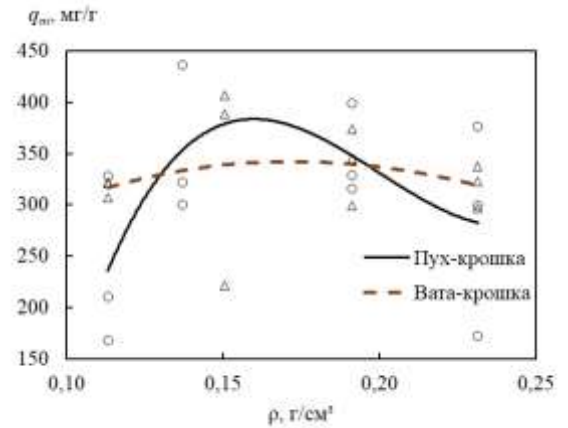
Рисунок 41 – Зависимость температуры карбонизации образцов типа ХПКс-2, ХВКс-2 (этап стабилизации температуры) от времени для различных газовых сред на первом этапе СВЧ нагрева (CO<sub>2</sub>, Ar, N<sub>2</sub>)

### 3.3.7 Оптимизация диаметра и плотности образцов из измельченного сырья

Исследование образцов из измельченного хлопкового пуха и ваты (тип ХПКс-2, ХВКс-2) показало, что их адсорбционная ёмкость существенно зависит от геометрических параметров. Установлено наличие оптимального диапазона диаметра (11–13 мм) и соответствующей ему плотности (0,14–0,20 г/см<sup>3</sup>), при которых достигаются максимальные значения  $q_m$  (рисунок 42). При меньшем диаметре (высокой плотности) затруднен газообмен, при большем – происходит перекрытие просвета трубки-реактора, что также ухудшает условия активации.



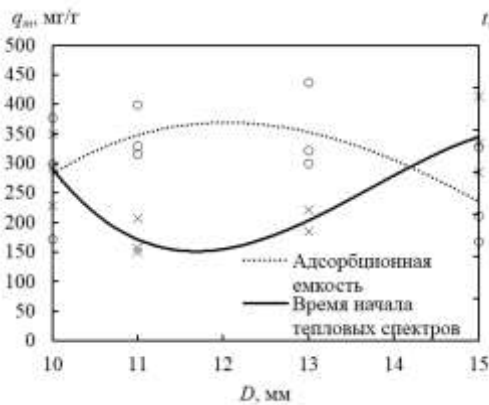
а)



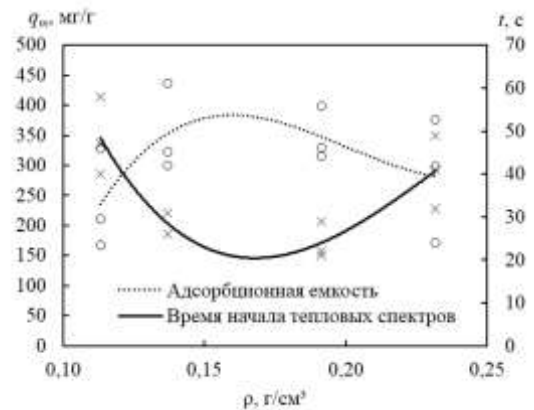
б)

Рисунок 42 – Зависимость  $q_m$  от параметров образцов типа ХПКс-2 и ХВКс-2 при двухэтапной обработке: а) – диаметра образца; б) – плотности материала

Обнаружена положительная корреляция между адсорбционной ёмкостью и временем появления первых тепловых спектров (рисунок 43). Минимальное время выхода на температурный режим соответствует максимальным значениям  $q_m$ , что подчеркивает важность интенсивного высокотемпературного воздействия на начальном этапе процесса.



а)



б)

Рисунок 43 – Зависимость  $q_m$  и времени появления тепловых спектров от параметров образцов типа ХПКс-2 и ХВКс-2 при двухэтапной обработке: а) – диаметра образца; б) – плотности материала

### 3.3.8 Обобщенные результаты по установке ЭУ2

Обобщение результатов по ~150 образцам (рисунок 44, 45) подтверждает, что двухэтапная обработка по схеме «CO<sub>2</sub> (60 с) + воздух (50 с)» является оптимальной, обеспечивая медианное значение адсорбционной ёмкости 349 мг/г. Обработка в Ar и N<sub>2</sub> дает более низкие результаты (310 и 315 мг/г соответственно) [127].

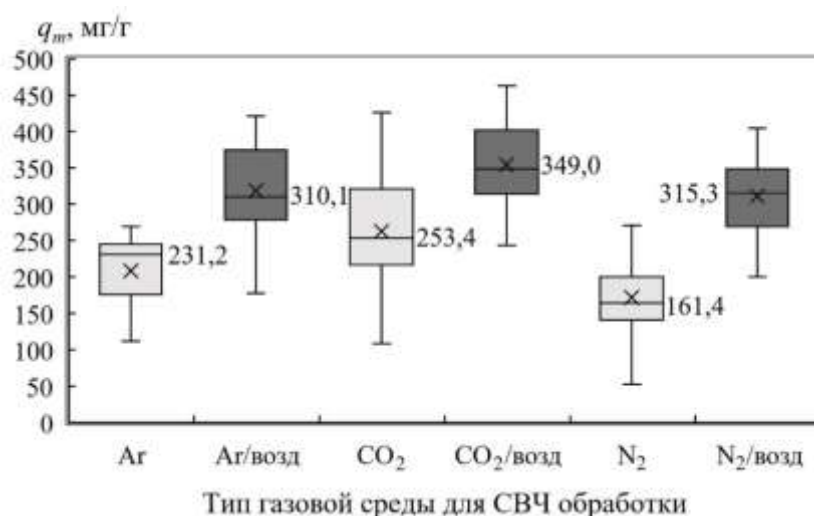


Рисунок 44 – Зависимость  $q_m$  (мг/г) образцов ХПс-3 и ХВс-3, полученных методом одно- и двухэтапного СВЧ нагрева от состава газовой среды: 1 – Ar, 2 – Ar/воздух, 3 – CO<sub>2</sub>, 4 – CO<sub>2</sub>/воздух, 5 – N<sub>2</sub>, 6 – N<sub>2</sub>/воздух

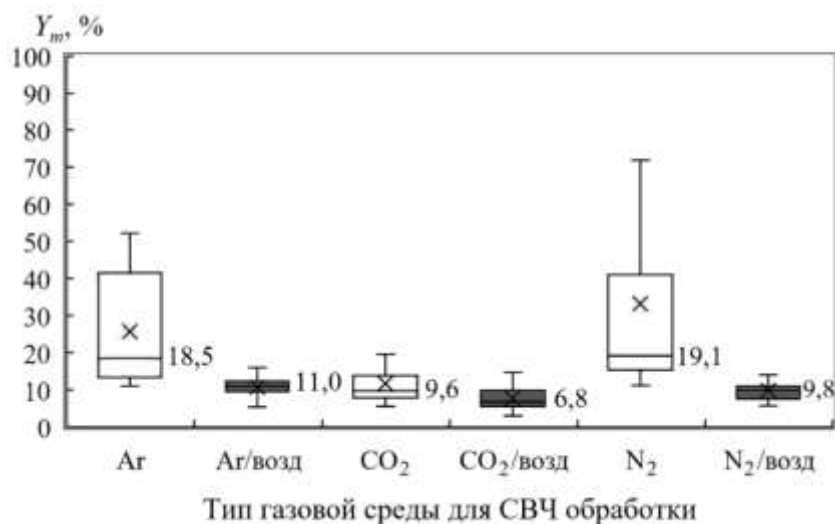


Рисунок 45 – Зависимость выхода по массе  $Y_m$  (%) образцов типа ХПс-3, ХВс-3, полученных при одно- и двухэтапном СВЧ нагреве от состава газовой среды: 1 – Ar, 2 – Ar/воздух, 3 – CO<sub>2</sub>, 4 – CO<sub>2</sub>/воздух, 5 – N<sub>2</sub>, 6 – N<sub>2</sub>/воздух

Сравнение различных способов подготовки образцов (рисунок 46) показало, что наилучшие результаты достигаются при использовании измельченного сырья (тип ХПКс-2, ХВс-2). Медианное значение  $q_m$  для них на 17% выше, чем для образцов с надрезами, и на 69% выше, чем для цельных образцов [127].

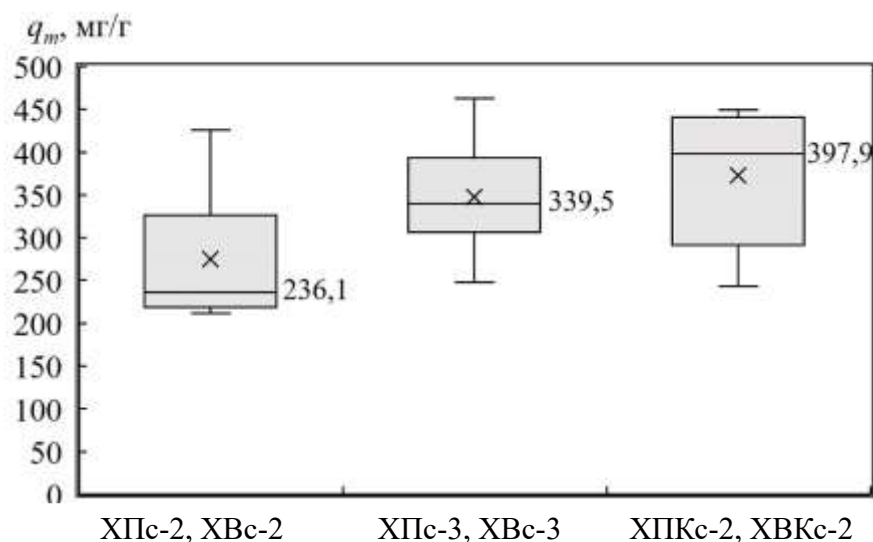


Рисунок 46 – Диаграмма зависимости адсорбционной ёмкости от способа подготовки образцов из хлопкового пуха

### 3.4 Сравнительный анализ методов получения углеродных материалов

#### 3.4.1 Термическая обработка в трубчатой печи

Для сравнения эффективности микроволнового метода образцы типа ХПв-1 подвергались термической обработке в трубчатой печи. Карбонизация в среде Ar (до 900 °С) дала материал с  $q_m = 20$  мг/г и выходом 31,5%. Двухэтапная обработка (карбонизация в Ar + активация в CO<sub>2</sub> при 900 °С в течение 40 мин) позволила получить материал с  $q_m = 577$  мг/г и выходом 9,5% (рисунок 47).



Рисунок 47 – Общий вид образцов после термической обработки в установке ЭУ-Т: а) – после прохождения этапа карбонизации в среде Ar; б) – после прохождения карбонизации в среде Ar и активации в CO<sub>2</sub>

### 3.4.2 Сравнение адсорбционных характеристик

Сравнение лучших образцов, полученных микроволновым методом в установках ЭУ1 и ЭУ2, с образцами термической обработки представлено в таблице 11.

Таблица 10. Сравнительные характеристики лучших образцов

Метод получения	Установка	Режим обработки	$q_m$ , мг/г	$Y_m$ , %
Термический	ЭУ-Т	Ar/CO <sub>2</sub> , 900°C, 40 мин	577	9,5
Микроволновый	ЭУ1	5'CO <sub>2</sub> /(1'+1')возд	489	12
Микроволновый	ЭУ2	60"CO <sub>2</sub> /50"возд	489	8

Видно, что микроволновые методы позволяют достичь адсорбционной ёмкости, сопоставимой с термическим методом (489–577 мг/г), но за значительно более короткое время (несколько минут против десятков минут). При этом выход по массе для материалов полученных микроволновым методом несколько ниже, что связано с более интенсивным воздействием.

### 3.4.3 Сопоставление с коммерческими образцами

Полученные в работе значения адсорбционной ёмкости сопоставимы или превышают значения для серийно выпускаемых активированных углей: БАУ (березовый активированный уголь) – 386 мг/г и КАР (углеродистый войлок Карбопон) – 198 мг/г. Это свидетельствует о высокой перспективности разработанного метода СВЧ-обработки для получения активированных углей из целлюлозосодержащих отходов.

### 3.5 Углеродные материалы для исследования электрохимических свойств

Для создания электродов СК и изучения электрохимических свойств использовали обладавшие наибольшей адсорбционной ёмкостью, полученные в оптимизированных режимах. Основные параметры процессов получения этих углеродных материалов микроволновым и термическим методами, характерные температуры процессов и выход по массе указаны в таблице 1. Здесь и далее в работе использованы следующие сокращения: СВЧ-Ar, СВЧ-CO<sub>2</sub> и СВЧ-N<sub>2</sub> – углеродные материалы, полученные методом микроволновой карбонизации в средах Ar, CO<sub>2</sub> и N<sub>2</sub> соответственно; «термические материалы» – углеродные материалы, полученные с помощью термической карбонизации в трубчатой печи.

Время получения углеродных материалов микроволновым методом составляет менее 4 минут, в то время как термическим – более полутора часов. При использовании различных газов на этапе карбонизации в микроволновом методе характерная температура процесса оказалась различной и возрастала с ростом молекулярной массы и плотности газа. Вероятнее всего, это связано с изменением скорости потока газа и скорости отведения им тепла от нагретого образца. При установке скорости потока в ходе эксперимента был использован поплавковый ротаметр со шкалой, отградуированной по воздуху. Это означает, что скорость потока газа с иной плотностью будет отличаться от показаний ротаметра, и при одинаковых показаниях скорость потока будет меньше у газа с большей плотностью.

Наиболее высокой температурой характеризуется процесс микроволновой карбонизации в CO<sub>2</sub> с наибольшей плотностью, т.е. с наименьшей скоростью потока, и наоборот, наименьшая температура была достигнута в процессах с N<sub>2</sub>, обладающим наименьшей плотностью и наибольшей скоростью потока. Одинаковая сравнительно высокая температура процесса активации на воздухе, при том, что его плотность близка к плотности азота, может быть

объяснена выделением дополнительного тепла при экзотермической реакции окисления материалов кислородом воздуха.

По причине высокой интенсивности окисления, вероятно, выход по массе для углеродных материалов, полученных микроволновым методом, оказывается ниже, чем для материала, полученного термическим методом, при котором воздействие окислителя ( $\text{CO}_2$ ) при высокой температуре было намного более продолжительным. Среди материалов, полученных микроволновым методом, выход по массе оказывается одинаковым при использовании инертных газов  $\text{N}_2$  и  $\text{Ar}$ , но уменьшается при использовании  $\text{CO}_2$ , вероятно из-за того, что  $\text{CO}_2$  окисляет часть материала ещё на этапе карбонизации.

Таблица 11. Время и температура процессов карбонизации и активации, и средний выход по массе

Тип обработки	Время обработки	Характерная температура при карбонизации, °C	Характерная температура при активации, °C	Выход по массе, %
СВЧ- $\text{Ar}$ /воздух	1 мин + 2 мин + 50 с	950	1000	$7,0 \pm 0,3$
СВЧ- $\text{N}_2$ /воздух	1 мин + 2 мин + 50 с	750	1000	$7,0 \pm 0,3$
СВЧ- $\text{CO}_2$ /воздух	1 мин + 2 мин + 50 с	1100	1000	$5,0 \pm 0,4$
Термический ( $\text{Ar}/\text{CO}_2$ )	60 мин + 40 мин	Подъём от 25 до 900	900	$9,0 \pm 0,3$

\* – время СВЧ-воздействия составляет 1 мин 50 с (60 с на первом этапе, 50 с на втором).

Дополнительные 2 минуты – это пауза для смены газовой среды без СВЧ-нагрева. Суммарное время процесса (с учетом паузы) – 3 мин 50 с.

## Глава 4. Структура и морфология синтезированных углеродных материалов

### 4.1 Исходное сырье: морфология и элементный состав

#### 4.1.1 Морфология хлопкового волокна

В качестве основного сырья использовали хлопковый пух (ХП) – короткие хлопковые волокна длиной ~15–20 мм и толщиной ~10–20 мкм, являющиеся отходом текстильного производства (рисунок 48) [107].

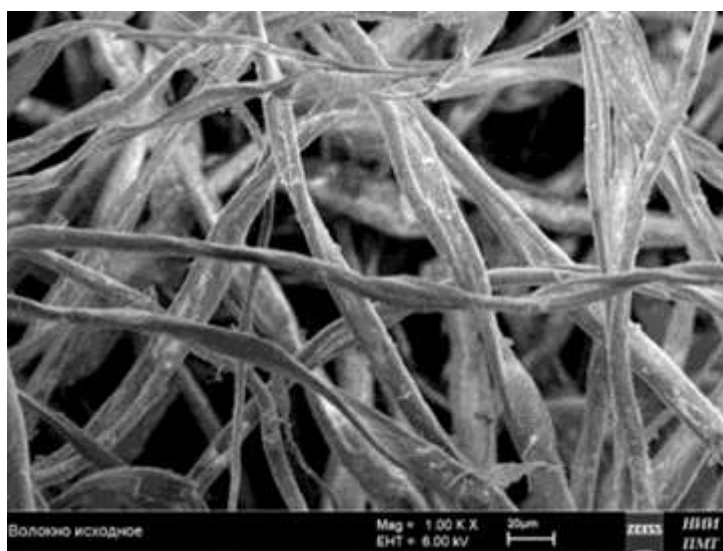


Рисунок 48 – Волокна исходного хлопкового пуха

Отдельное хлопковое волокно представляет собой сильно вытянутую растительную клетку с внутренним каналом. Стенка волокна более чем на 95% состоит из целлюлозы I и имеет сложную слоистую структуру. В процессе биосинтеза формируется первичная стенка (кутикула) и вторичная стенка, состоящая из микрофибрилл целлюлозы. Скорость синтеза целлюлозы в дневное и ночное время различается, что приводит к слоистой структуре вторичной стенки [128]. Толщина вторичной стенки и диаметр внутреннего канала зависят от степени зрелости волокна (рисунок 4.9) [107].

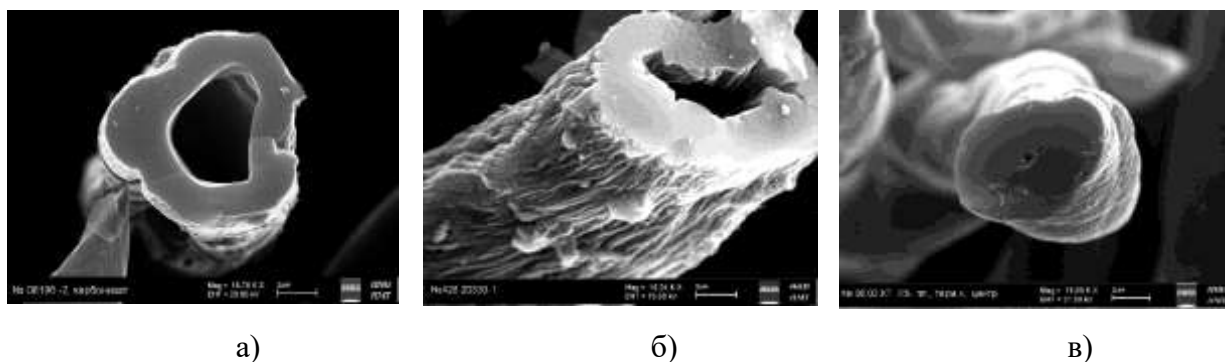


Рисунок 49 – Поперечный срез карбонизированного хлопкового волокна:  
а), б) – волокно нормальной зрелости; в) – перезревшее волокно

На СЭМ-изображениях вторичной стенки просматривается фибриллярная надмолекулярная структура. Во внешних слоях фибриллы перекрещиваются, образуя сетчатую структуру, во внутренних – располагаются параллельно, спирально закручиваясь вокруг продольной оси волокна (рисунок 50). Между фибриллами и слоями имеются несплошности (поры, микрощели), обуславливающие высокую адсорбционную способность и способность к набуханию хлопкового волокна [129, 130].

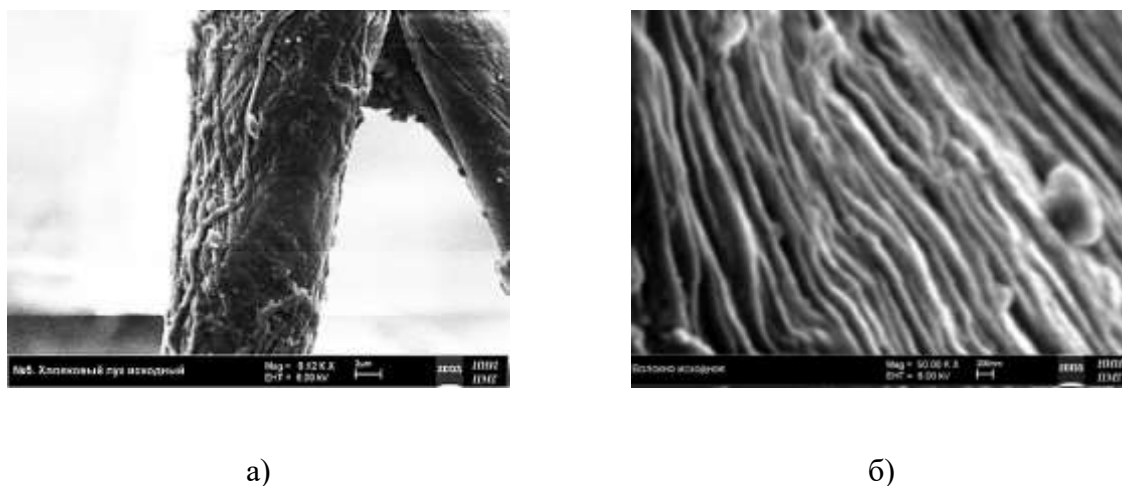


Рисунок 50 – Надмолекулярная структура вторичной стенки хлопкового волокна: а) – перекрещивающиеся фибриллы наружного слоя; б) – параллельные пачки фибрилл во внутренних слоях

#### 4.1.2 Элементный состав и примеси

Помимо углерода, кислорода и водорода, в состав хлопкового волокна входят элементы минерального питания растения ( $\leq 5\%$ ): макроэлементы (N, P, Ca, Mg, K, S) и микроэлементы (Fe, Cu, Zn, B, Mn, Mo). Эти элементы сохраняются между макромолекулами и фибриллами, в

суточных слоях и на стенках внутреннего канала после созревания волокна [131]. Катионы Ca, связываясь с пектиновым гелем клеточной стенки, придают ей жесткость.

На поверхности волокон исходного пуха присутствуют многочисленные частицы загрязнений природного происхождения (пыльца, остатки растений, частицы песка, глиноземы) (рисунок 51 (а)). Дополнительное загрязнение связано с химическими реагентами, применяемыми при первичной обработке хлопка-сырца. Элементный состав зольного остатка исходного хлопкового пуха представлен в таблице 12. Присутствие натрия в золе объясняется обработкой сырца в растворе NaOH. Рентгеновский спектр с характерной частицы загрязнения показан на рисунке 51 (б).

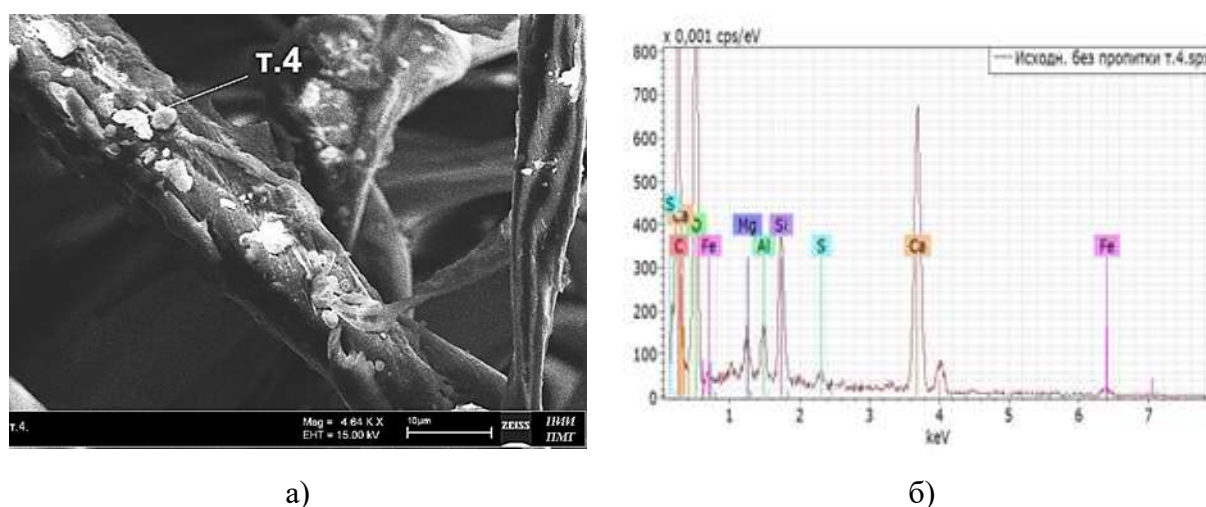


Рисунок 51 – Исходное хлопковое волокно: а) – частицы загрязнений на поверхности хлопкового волокна; б) – рентгеновский спектр с частицы

Таблица 12. Элементный состав зольного остатка хлопкового пуха

	C	O	Na	Mg	Al	Si	P	S	K	Ca	Fe
Вес. %	2.70	49.27	1.19	2.78	1.61	2.80	0.53	1.36	0.35	32.54	4.86
$\sigma$	$\pm 0.87$	$\pm 7,11$	$\pm 0,12$	$\pm 0,19$	$\pm 0,11$	$\pm 0,15$	$\pm 0,05$	$\pm 0,09$	$\pm 0,05$	$\pm 1,00$	$\pm 0,20$

Важной особенностью хлопкового пуха является неоднородность свойств отдельных волокон даже в пределах одного образца. Волокна различаются степенью зрелости, толщиной вторичной стенки, содержанием целлюлозы, степенью ее полимеризации и кристалличности, размерами внутреннего канала и количеством примесных элементов. Это приводит к неодинаковому поведению волокон при химической и термической обработке и может являться причиной локальной неоднородности процессов карбонизации [107].

## 4.2 Влияние предварительной обработки на структуру волокон

### 4.2.1 Карбонизация без предварительной подготовки

Исследование образцов хлопкового пуха, карбонизированных без предварительной обработки, показало, что волокна сохраняют целостность, однако их толщина уменьшается на 20–25% (до ~10 мкм). Наблюдается резкое увеличение скрученности волокон: с 8–9 витков на 1 мм в исходном состоянии до ~200 витков на 1 мм после карбонизации (рисунок 52 (а, б)). Это приводит к значительному продольному расщеплению волокон по пачкам фибрилл. Мезопористость на поверхности волокон не обнаруживается. На поверхности сохраняются многочисленные частицы загрязнений, которые частично разлагаются и карбонизируются (рисунок 52 (в, г)). Адсорбционные свойства таких материалов низкие.

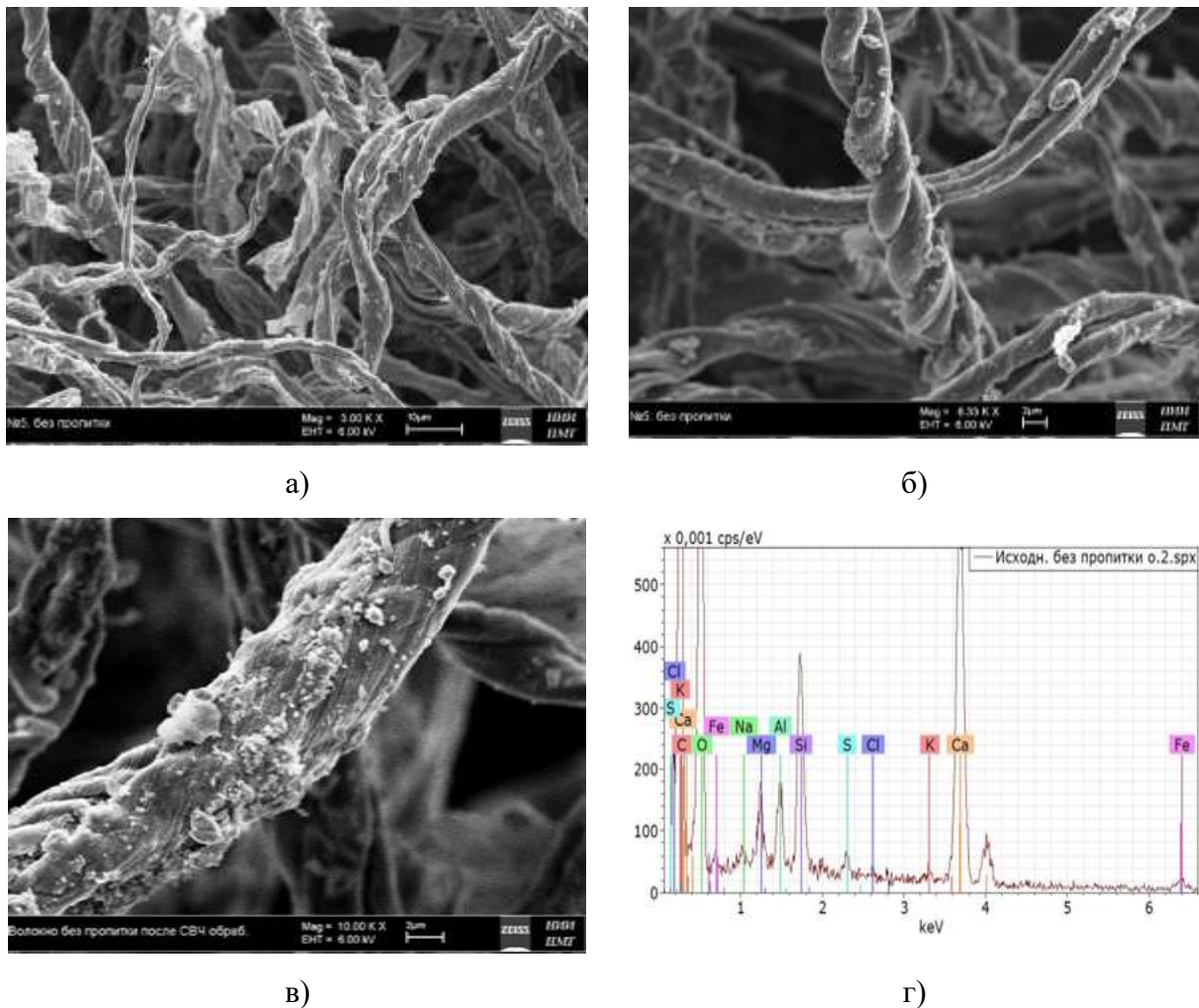


Рисунок 52 – Хлопковые волокна, карбонизированные без предварительной подготовки: а) – общий вид; б) – волокно с высокой скрученностью; в) – частицы загрязнений на волокне; г) – рентгеновский спектр с области загрязнений

#### 4.2.2 Обработка в ортофосфорной кислоте

Предварительная обработка исходного хлопкового пуха в растворе ортофосфорной кислоты значительно снижает количество загрязнений на поверхности волокон за счет химического взаимодействия с образованием растворимых соединений и механической смывки (рисунок 53 (а)). На поверхности волокон после пропитки формируется плотный слой фосфорсодержащих соединений (рисунок 53 (б–г)), образующихся при взаимодействии  $H_3PO_4$  с функциональными группами целлюлозы. Обработка повышает поверхностную проводимость волокон, что позволяет проводить СЭМ-исследования без напыления токопроводящего слоя [132]. Под воздействием электронного пучка на поверхности пропитанных волокон образуются вздутия и трещины (рисунок 54), что свидетельствует о структурных изменениях, индуцированных кислотной обработкой [107]

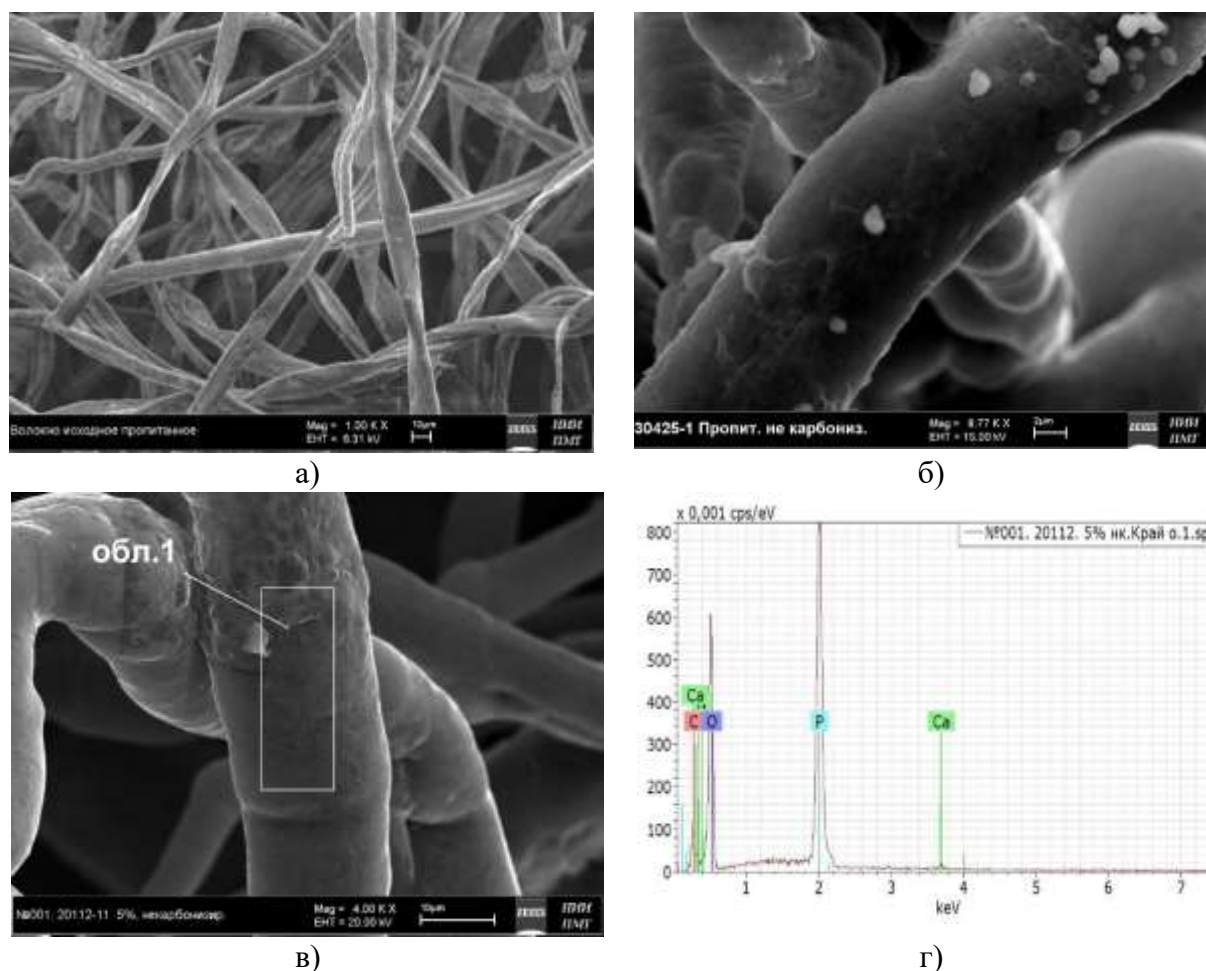


Рисунок 53 – Хлопковое волокно после обработки в растворе  $H_3PO_4$ : а) – общий вид; б) – частицы  $H_3PO_4$  на волокне; в) – поверхность волокна; г) – спектр с поверхности

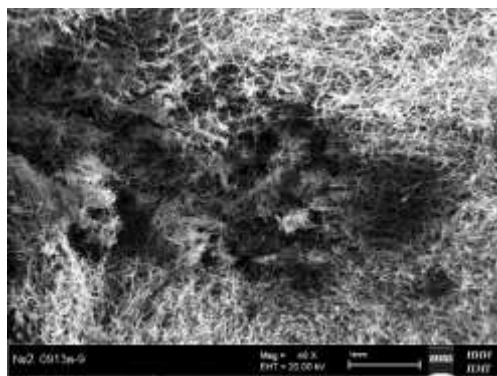


Рисунок 54 – Волокно, пропитанное раствором  $\text{H}_3\text{PO}_4$ : а) – вздутие; б) – трещина, образовавшиеся под воздействием электронного зонда СЭМ

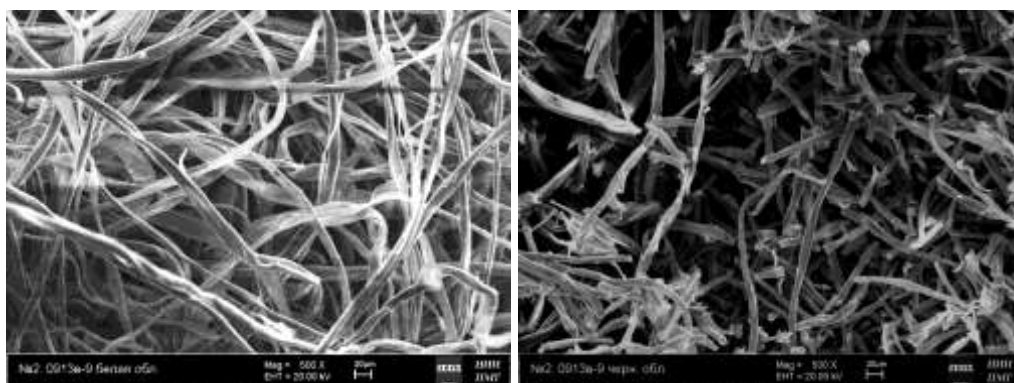
### 4.3 Начальные стадии СВЧ-карбонизации

#### 4.3.1 Локальный характер процесса

Исследование образцов на начальных этапах карбонизации (90 с на воздухе) показало, что процесс возникает и стремительно протекает в локальных областях, не затрагивая близлежащие участки (рисунок 55 (а)). Карбонизированные области имеют четкие границы, что свидетельствует о высоком температурном градиенте на границе раздела и больших скоростях протекания процессов. В карбонизированной области наблюдается истончение и разрушение волокон, многочисленные поперечные изломы и раскрашивание стенок (рисунок 55 (б, в)). Элементный анализ показывает значительное снижение содержания кислорода относительно углерода в карбонизированной области (таблица 13).



а)



б)

в)

Рисунок 55 – Сечение образца: а) – центральная часть сечения с карбонизированной областью; б) – волокна не карбонизированной области; в) – волокна карбонизированной области

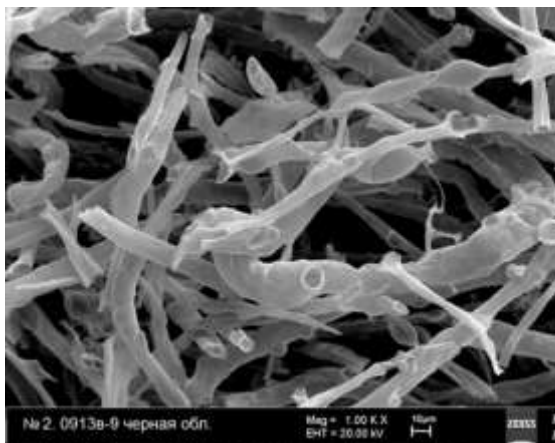
Таблица 13. Элементный состав поверхности волокон из некарбонизированной и карбонизированной областей (вес. %)

Элементный состав, вес. %	С, вес. %	О, вес. %	Р, вес. %
Некарбонизированная область	34,45±5,47	60,52±8,48	5,03±0,25
Карбонизированная область	60,88±5,20	29,01±2,88	10,10±0,28

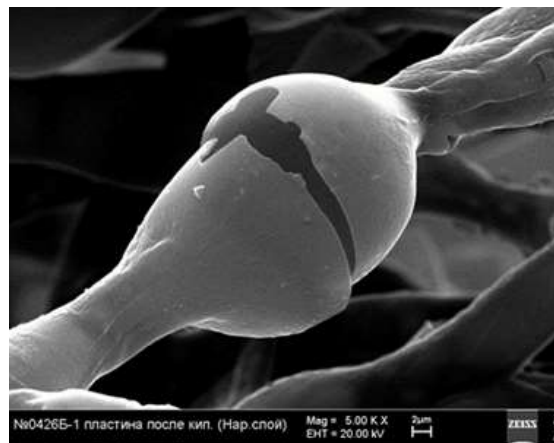
#### 4.4.2 Механизм разрушения волокон

На волокнах карбонизированной области наблюдаются локальные вздутия с кратным увеличением диаметра, приводящие к разрушению стенок (рисунок 56). Предложен механизм такого разрушения: при резком повышении температуры происходит интенсивное выделение паров и летучих продуктов пиролиза, что вызывает резкое повышение давления во внутреннем канале волокна. Стенки волокна в местах вздутий растягиваются, утончаются до 150–300 нм, что часто приводит к их разрушению или поперечному излому. Подобные разрушения не наблюдались в образцах, карбонизированных без предварительной пропитки, что позволяет

предположить, что появлению вздутий способствует гидролиз клеточной стенки под действием ортофосфорной кислоты.



а)



б)

Рисунок 56 – Волокна карбонизированной области: а) – общий вид; б) – поперечный излом волокна по вздутию

#### 4.4 Структура полностью карбонизированных образцов

##### 4.4.1 Трехзонная структура образца

При визуальном осмотре сечений полностью карбонизированных образцов ХП-1 и ХП-2 выявляются три области, различающиеся оттенком черного цвета (рисунок 57 (а)) [133, 134]:

- белёсый приповерхностный слой;
- переходная область графитно-серого цвета;
- область глубокого черного цвета ("черный бархат").

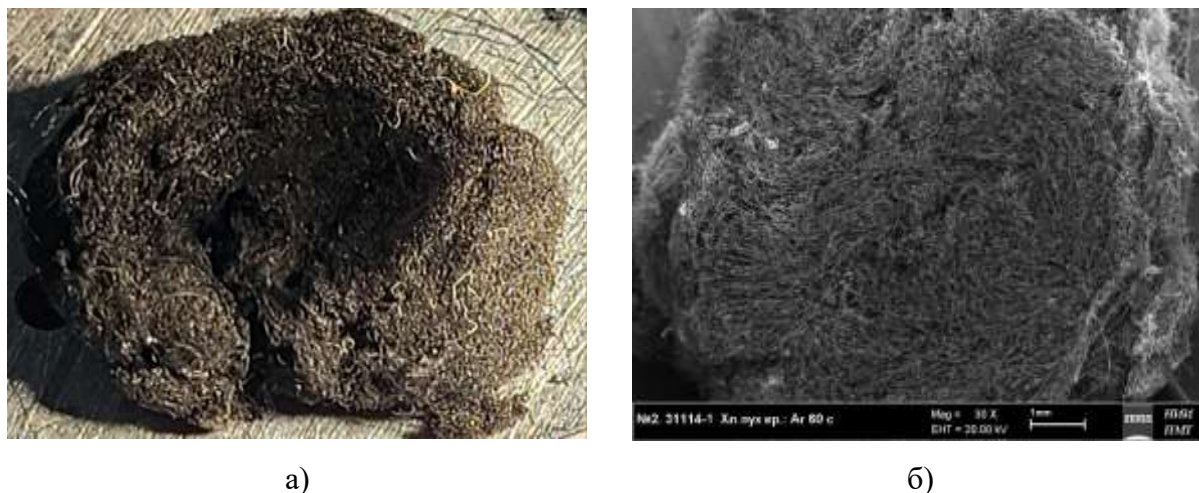


Рисунок 57 – Фотографии сечения полностью карбонизированного образца: а) – макроснимок; б) – электронно-микроскопический снимок

На СЭМ-изображениях отчетливо виден насыщенный примесными элементами приповерхностный слой (рисунок 57 (б)). Исследования выявили существенные различия в структуре, элементном составе и адсорбционной емкости этих областей (таблица 14) [133].

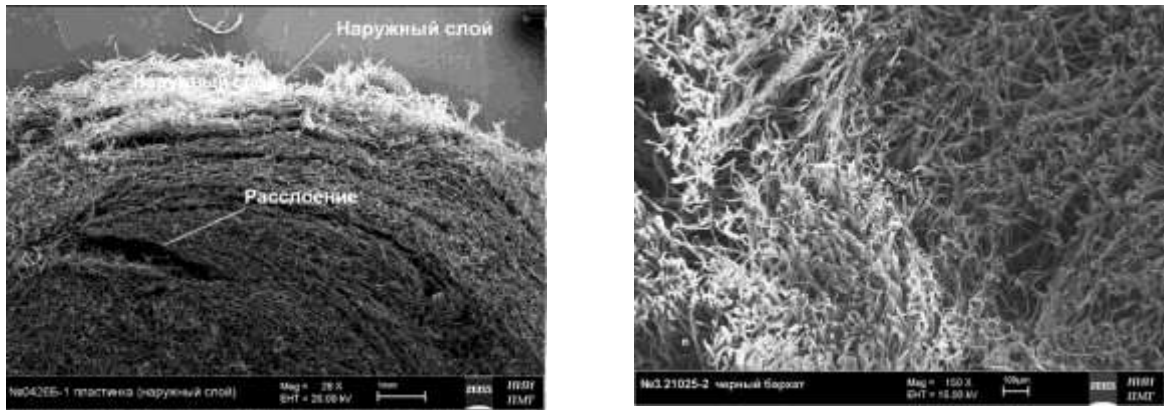
Таблица 14. Весовое содержание С, О, Р на поверхности сечения СВЧ карбонизированного образца ХП

Область на сечении образца	Элемент, весовое содержание в %		
	С	О	Р
Приповерхностная область	11,94 ± 3,84	65,34 ± 9,10	22,72 ± 0,84
Область графитно-серого цвета	89,59 ± 12,87	9,09 ± 3,26	1,30 ± 0,10
Область глубокого чёрного цвета	91,52 ± 12,82	7,52 ± 2,83	0,88 ± 0,08

#### 4.4.2 Миграция примесей и формирование приповерхностного слоя

В процессе СВЧ-карбонизации примесные элементы (элементы минерального питания и поверхностных загрязнений) вместе с водяным паром и продуктами термодеструкции мигрируют к наружной поверхности образца – границе раздела образец-атмосфера (рисунок 58). Основная масса примесей осаждается на волокнах наружной поверхности и приповерхностного слоя толщиной 1–2 мм, которые охлаждаются потоком рабочего газа, не нагревающегося СВЧ-излучением. Накопление примесей наблюдается также в местах расслоения материала. Благодаря

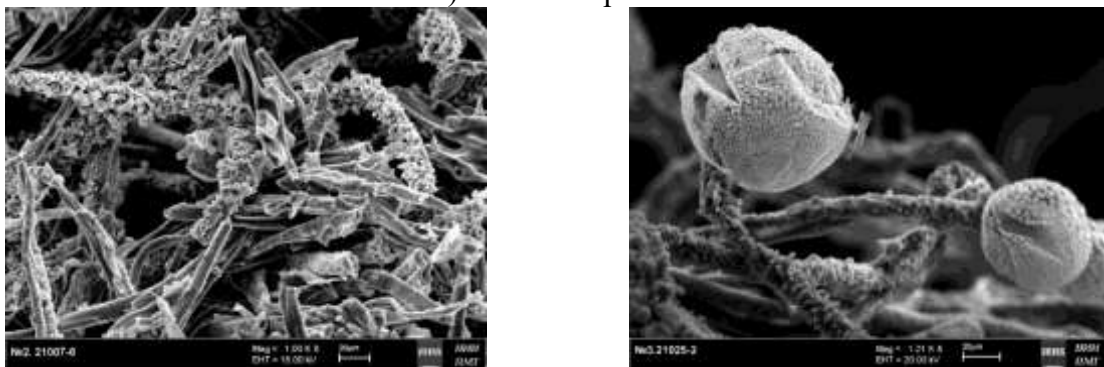
этому процессу центральная часть образца в значительной степени освобождается от примесей. Элементный состав приповерхностного слоя представлен на рисунке 59 [133].



а)

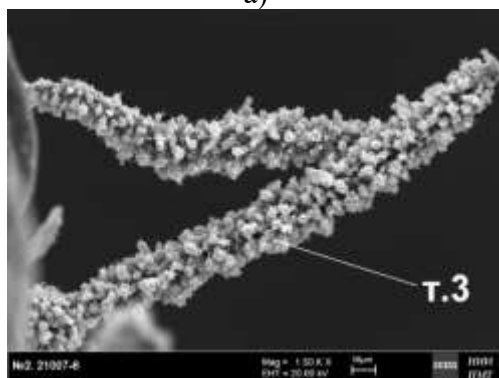
б)

Рисунок 58 – Места локализация примесей на поверхности среза образца: а) – наружный слой; б) – область расслоения

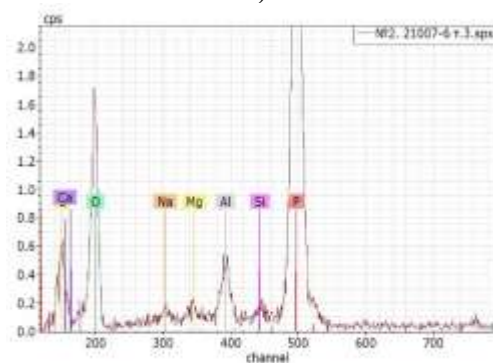


а)

б)



в)



г)

Рисунок 59 – Приповерхностный слой образца: а) – примесный слой; б), в) – микроструктуры на волокнах примесного слоя; г) – рентгеновский спектр с выделенной точки.

Толщина и плотность примесного слоя зависят от типа установки (рисунок 11): в установке ЭУ2 с меньшим зазором между образцом и стенкой реактора формируется более плотная и толстая примесная корка (рисунок 61). При термической карбонизации примесный

слой практически не образуется из-за меньших скоростей процесса и иного направления температурного градиента (нагрев "снаружи-внутри").

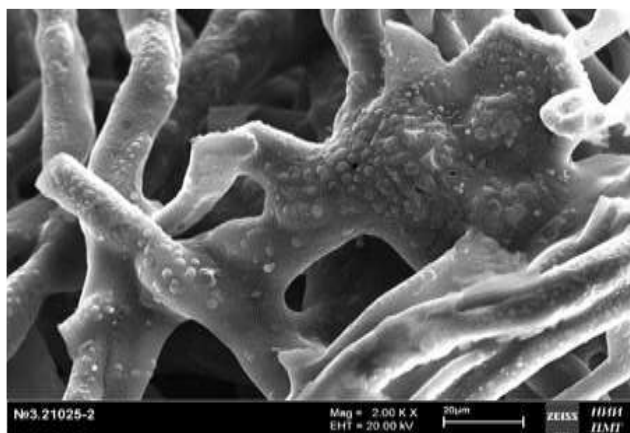


Рисунок 60 – Сплошная корка из примесей на поверхности образца, карбонизированного в установке ЭУ2

#### 4.4.3 Переходная область

Волокна в переходной области значительно чище, чем в приповерхностном слое; скопления примесей отсутствуют (рисунок 62). Наблюдаются разрушения волокон в виде вздутий, хрупких изломов и расщеплений по пучкам фибрилл. В этой области обнаружены тонкие пленки, прозрачные на СЭМ-изображениях, покрывающие поверхность волокон или растянутые между ними (рисунок 63).

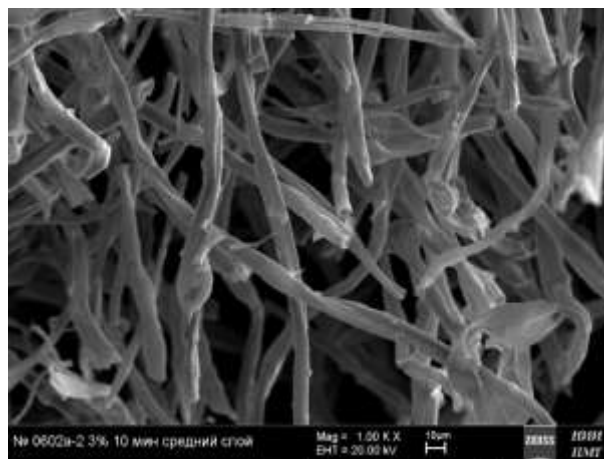
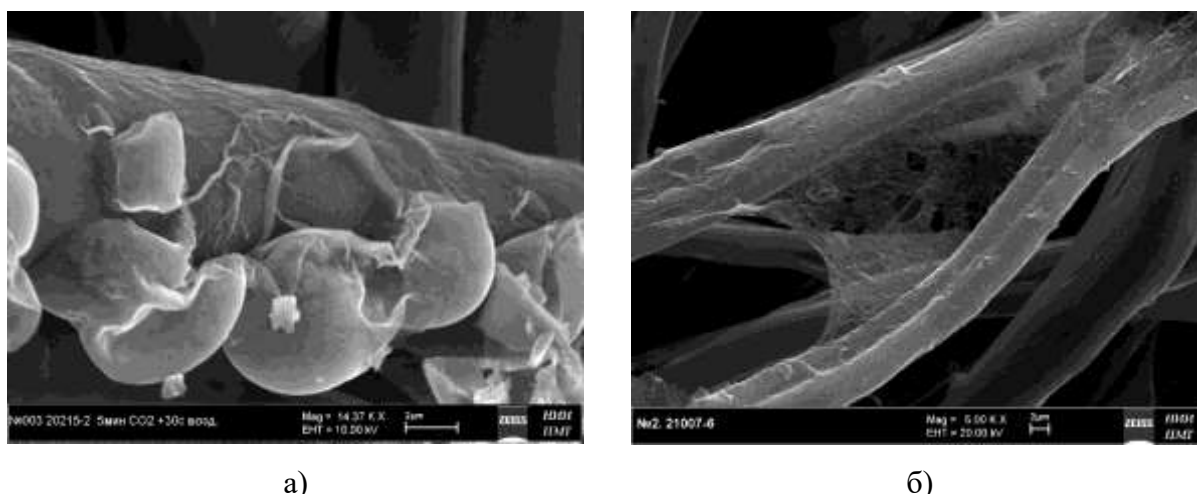


Рисунок 61 – Волокна области графитно-серого цвета



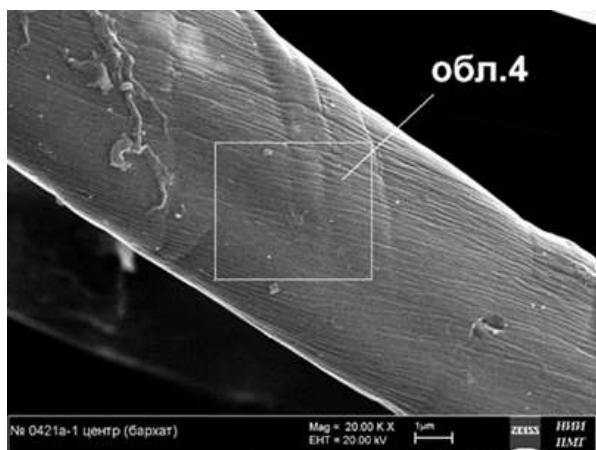
а)

б)

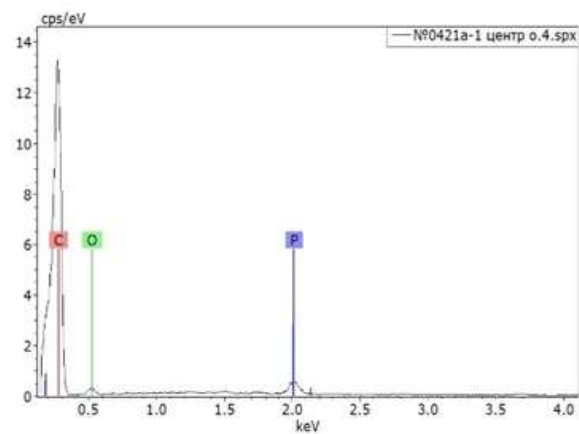
Рисунок 62 – Тонкая пленка на волокнах образца ХПв-1: а) – на поверхности волокна; б) – между волокнами

#### 4.4.4 Область глубокого черного цвета (активированные волокна)

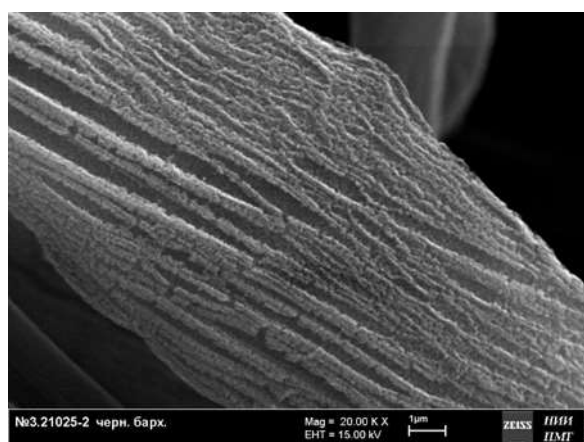
Волокна из области глубокого черного цвета характеризуются наиболее чистым элементным составом: из примесей на поверхности присутствует только Р ( $\leq 4\%$ ) и иногда следы Са, К, Si ( $\leq 2\%$ ). Большая часть волокон сохраняет целостность и следы фибриллярной структуры (рисунок 64 (а, в)). Наблюдаются расслоения между пачками фибрилл с образованием щелей и радиальное расщепление слоистой структуры вторичной стенки, приводящее к формированию пор размером 50–200 нм (рисунок 64 (г)). Наиболее характерная структура поверхности – развитая, с многочисленными порами размером 50–100 нм (рисунок 65 (а)). Для сравнения, поверхность термически активированных волокон имеет более мелкую пористость ( $\leq 50$  нм) (рисунок 65 (б)).



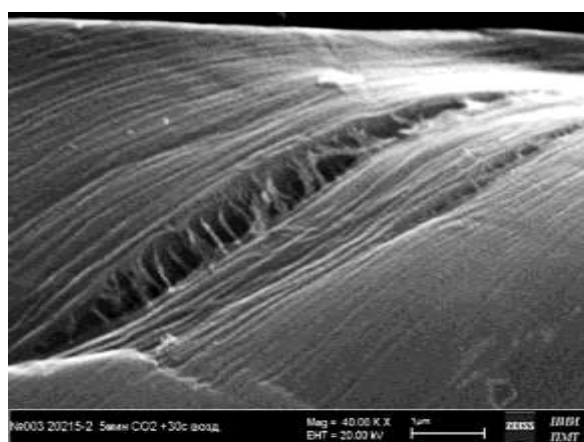
а)



б)

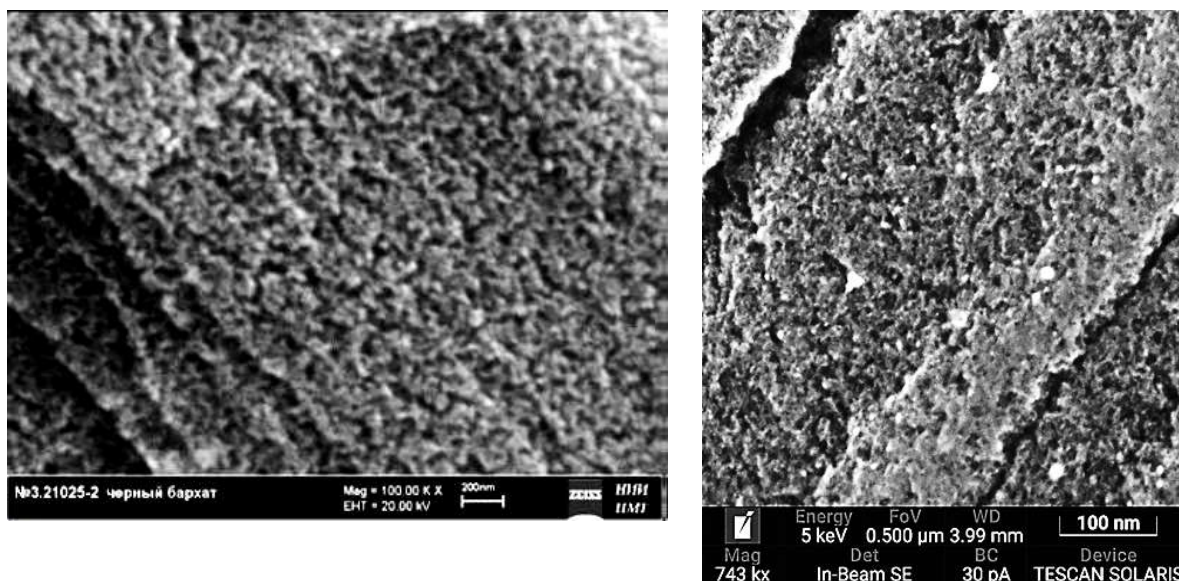


в)



г)

Рисунок 63 – Волокна из областей глубокого чёрного цвета: а) – общий вид волокна; б) – рентгеновский спектр с поверхности волокна; в) – фибриллярная структура на поверхности волокна; г) – расщепление по пачкам фибрилл



а)

б)

Рисунок 64 – Морфология поверхности: а) – СВЧ активированного волокна; б) – термически активированного волокна

#### 4.5 Влияние геометрии образца на структуру

##### 4.5.1 Области с высоким содержанием примесей

В образцах типа 3 (с поперечными надрезами) осаждение примесей происходит не только на наружной поверхности, но и на поверхностях надрезов, а также в местах расслоения материала (рисунок 66). В локальных областях наблюдается сильная деформация торцов волокон с образованием вспененных структур (рисунок 67 (а–в)). Элементный анализ показывает, что эти образования представляют собой фосфорсодержащие соединения с примесными элементами исходного сырья (Mg, Na, Si, Ca, K) (рисунок 67 (г)). Появление вспененных структур связано с действием фосфорорганических антипиренов, которые вспучиваются при контакте с огнем или в условиях локальных микрозарядов [135]. На поверхности надрезов присутствуют волокна, покрытые слоем фосфорорганических соединений, но сохранившие целостность (рисунок 68), что указывает на высокую неоднородность условий пиролиза в различных микрообластях.

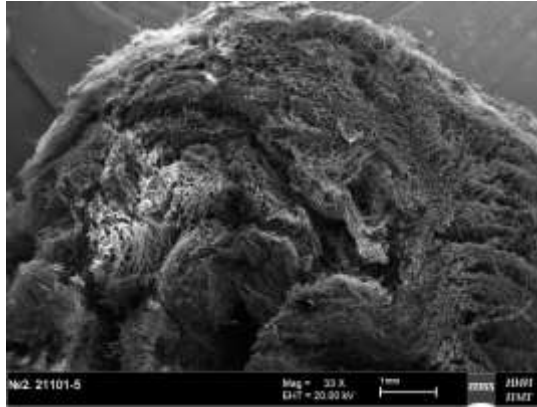
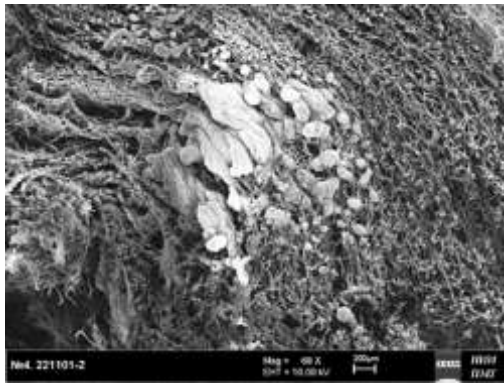
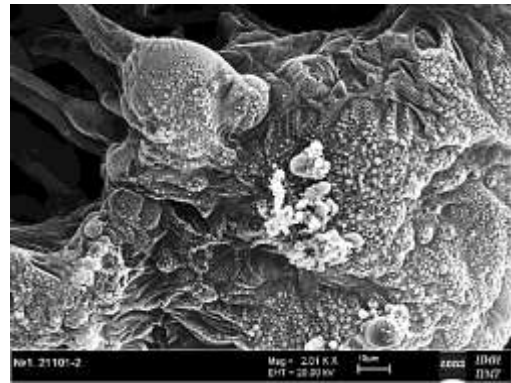


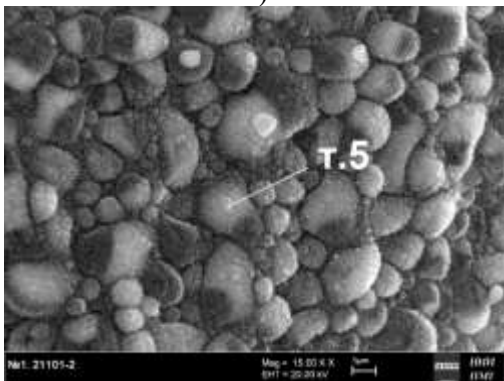
Рисунок 65 – Поверхность надреза карбонизированного образца ХПв-3



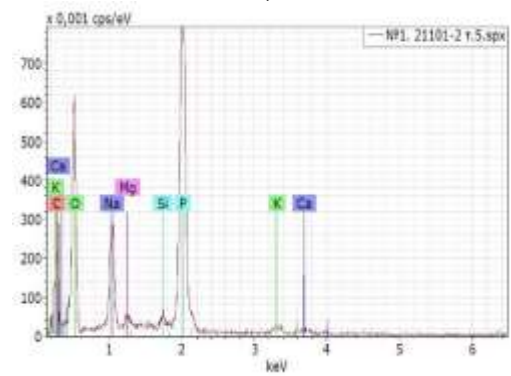
а)



б)

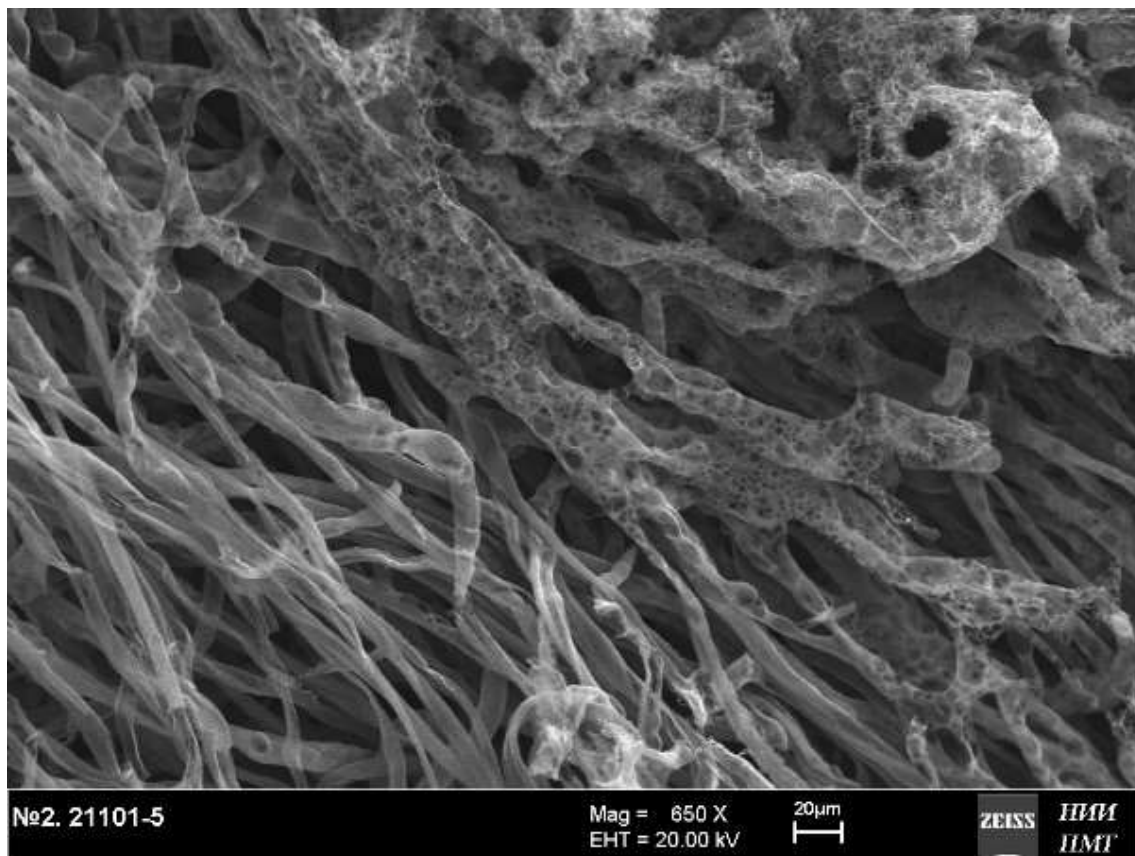


в)

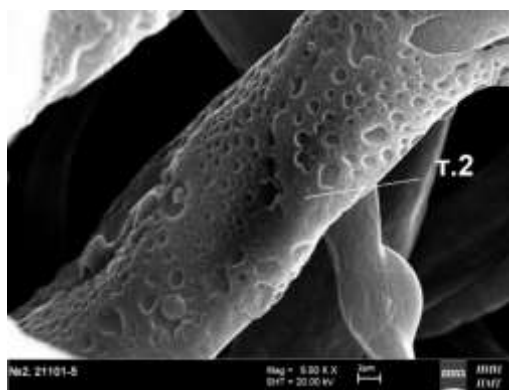


г)

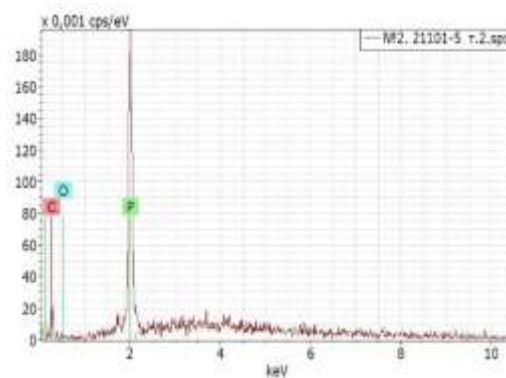
Рисунок 66 – Области с большим содержанием примесей на поверхности надреза: а), б), в) – примесные структуры; г) – рентгеновский спектр с частицы на поверхности вспененной структуры



а)



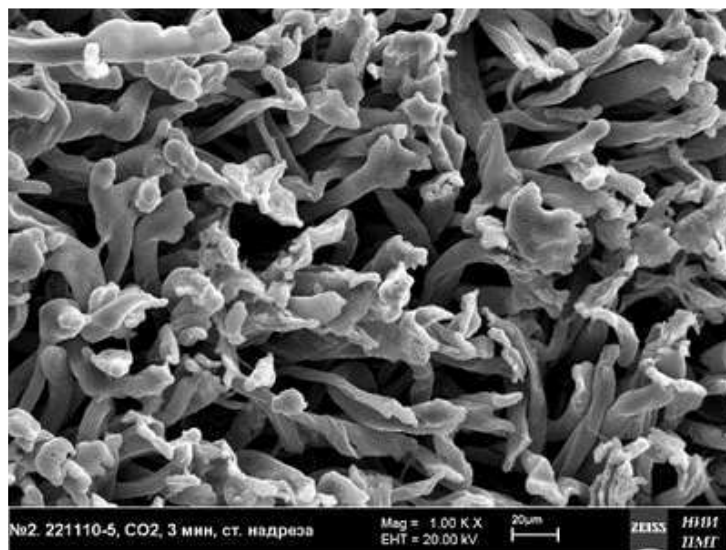
б)



в)

Рисунок 67 – Поверхность надреза: а) – микроснимок фрагмента поверхности; б) - поверхность волокна, покрытая слоем фосфора; в) – рентгеновский спектр с выделенной точки 2 на поверхности волокна

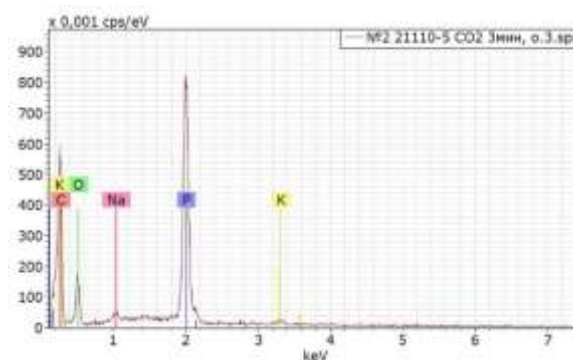
На торцах волокон, расположенных в плоскости надреза, формируются толстые "шапки" примесей (рисунок 4.22).



а)



б)



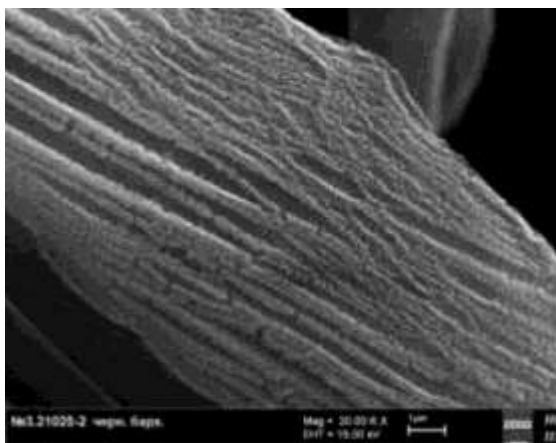
в)

Рисунок 68 – Поверхность надреза образца: а) – область из торцов волокон; б) – шапка примесей на торце волокна; в) – рентгеновский спектр с области 1

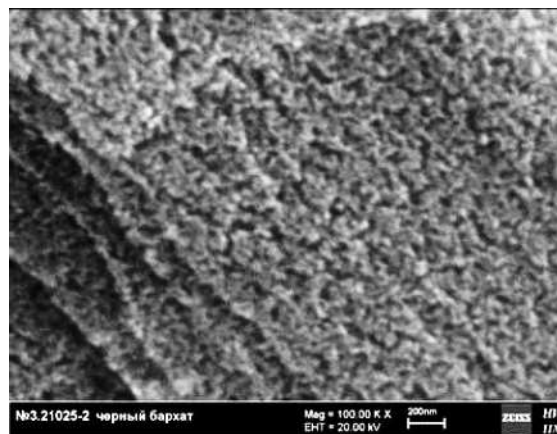
#### 4.5.2 Морфологическое разнообразие активированных волокон

В областях глубокого черного цвета на поверхностях надрезов выявлено пять характерных типов морфологии углеродных волокон, не содержащих примесных элементов [133]:

1. **Волокна с "обычной" структурой** – сохраняют целостность формы, на поверхности просматривается фибриллярная структура и поры размером 50–100 нм (рисунок 70).



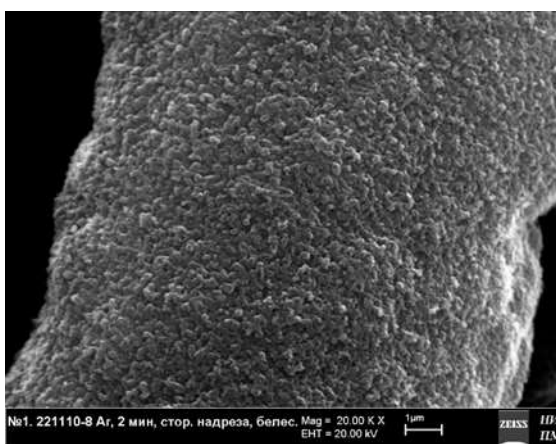
а)



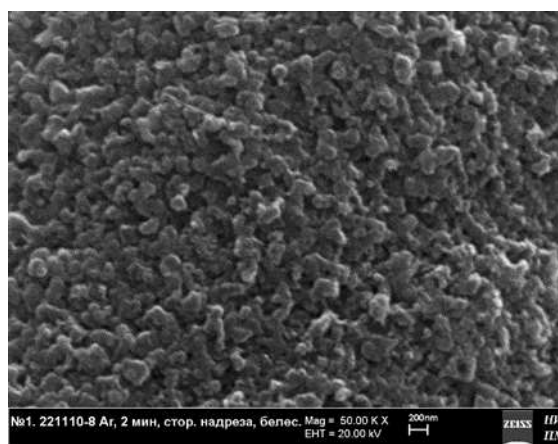
б)

Рисунок 69 – Волокно с «обычной» структурой: а) – фибриллярная структура; б) – морфология поверхности

2. **Волокна с зернистой структурой** – фибриллярная структура не просматривается, поверхность зернистая с размерами кристаллитов ~200 нм (рисунок 71).



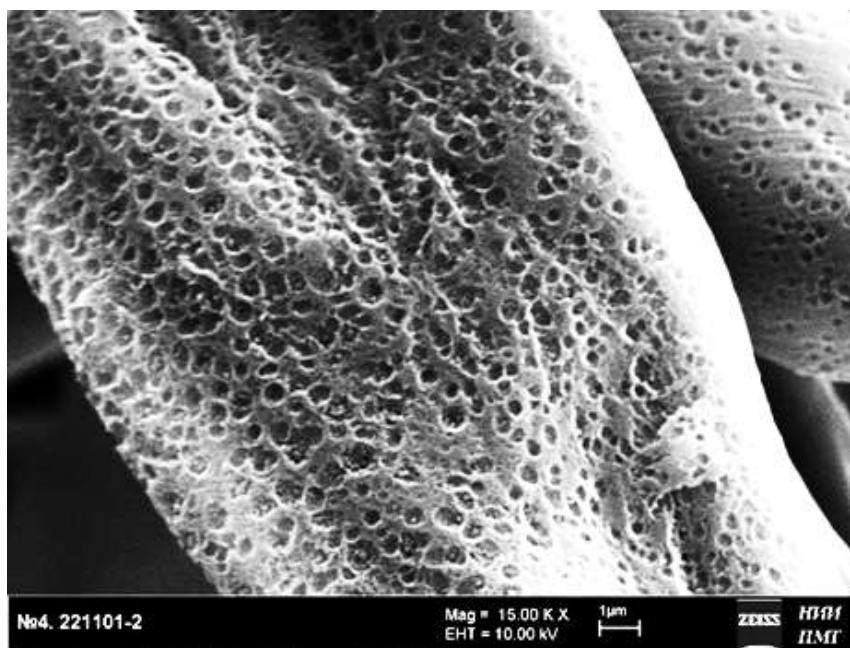
а)



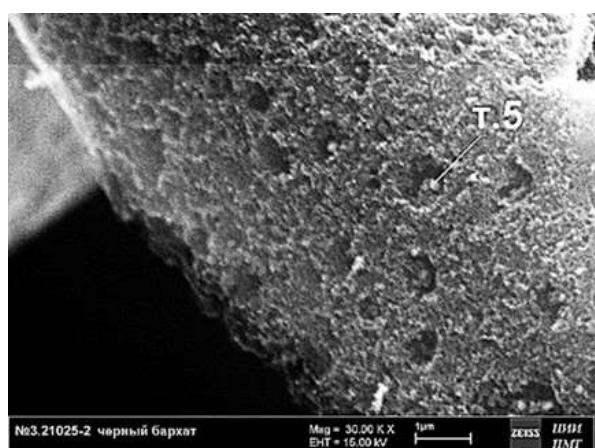
б)

Рисунок 70 – Волокно с зернистой структурой:  
а) - общий вид; б) – морфология поверхности

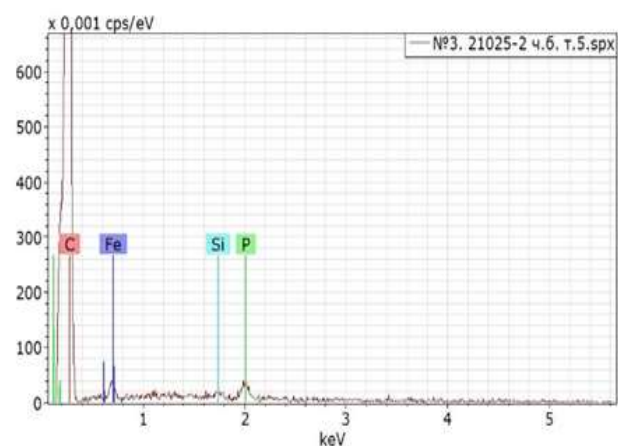
3. **Волокна с ямками на поверхности** – покрыты изолированными круглыми ямками диаметром 100–300 нм и глубиной 10–20 нм, на дне некоторых ямок видны наночастицы Fe (рисунок 72). Образование ямок связано с каталитической газификацией углерода на частицах катализаторов [136].



а)



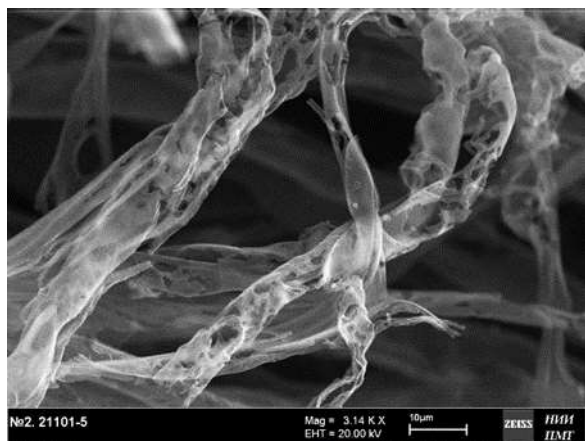
б)



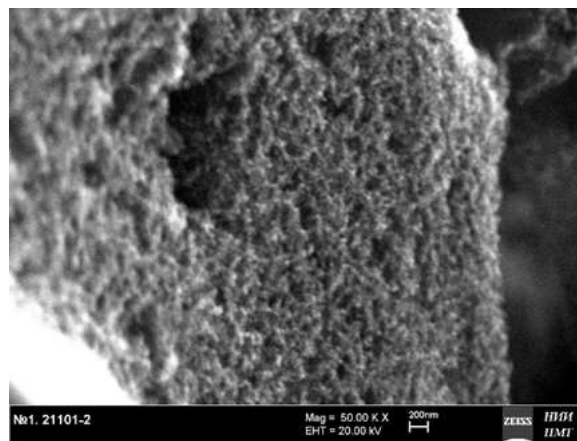
в)

Рисунок 71 – Волокно с ямками на поверхности: а) – общий вид; б) – ямка с частицей катализатора (Fe); в) – спектр с частицы

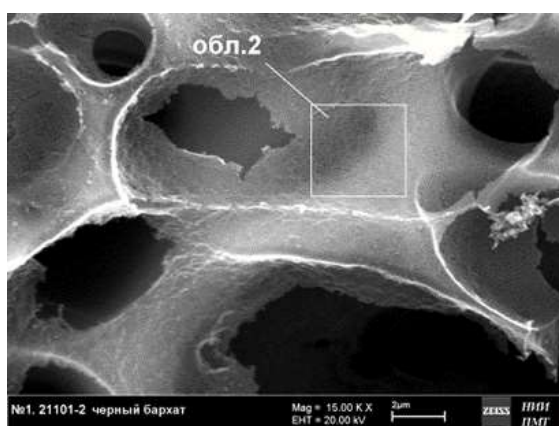
4. **Сильно разрушенные волокна** – толщина  $\leq 5$  мкм, многочисленные надломы, скручивания, сквозные отверстия (рисунок 73). Часть волокон имеет истонченные стенки и выглядит полупрозрачной.



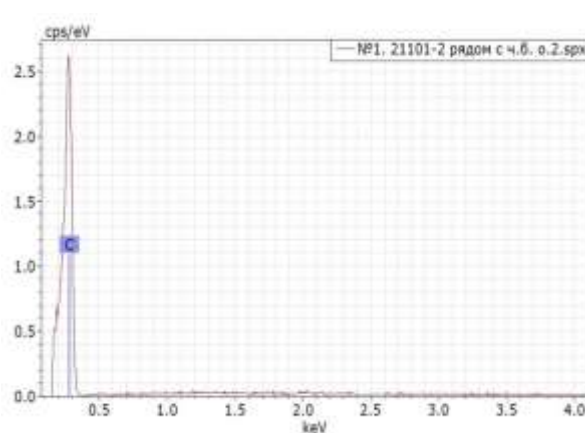
а)



б)



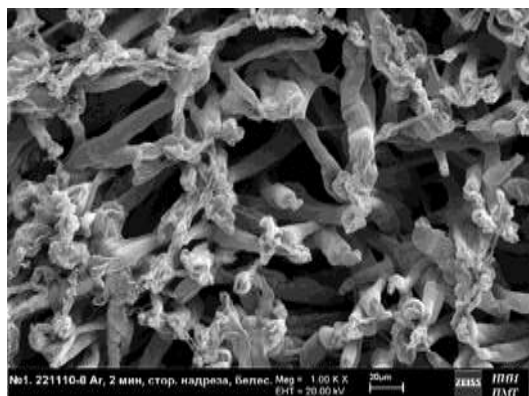
в)



г)

Рисунок 72 – Сильно разрушенное волокно: а) – общий вид; б) – морфология поверхности; в) – отверстия в стенке волокна; г) – рентгеновский спектр с выделенной области

5. **Торцы волокон в плоскости надреза** – концы волокон сжимаются, превращаясь в беспорядочно закрученные "жгутики" с мелкозернистой структурой (рисунок 74). На рентгеновских спектрах присутствует только пик углерода.



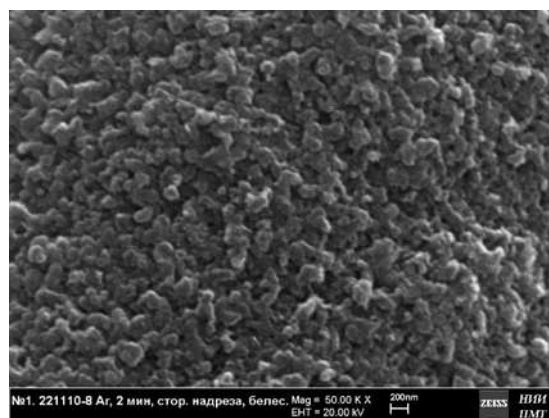
а)



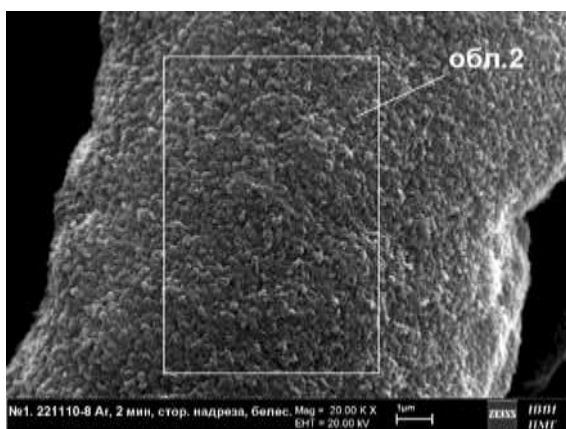
б)



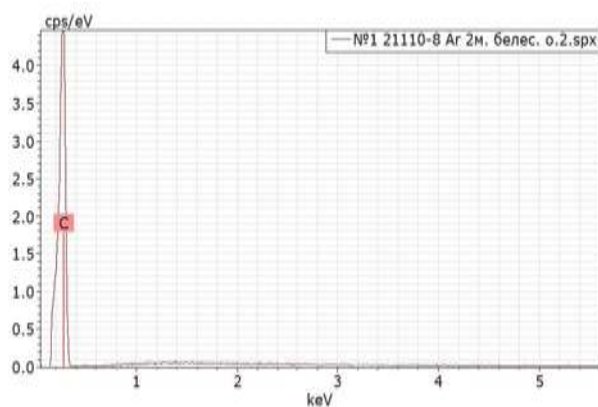
в)



г)



д)

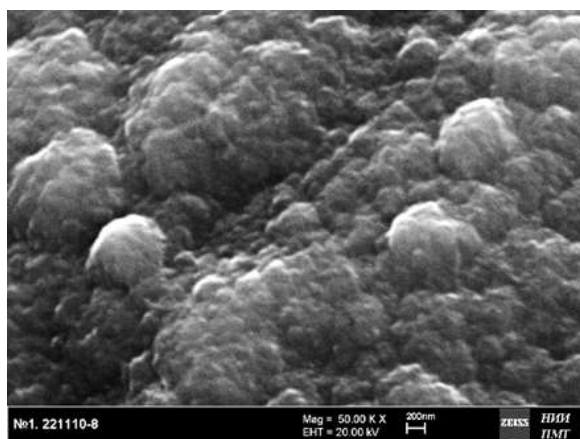


е)

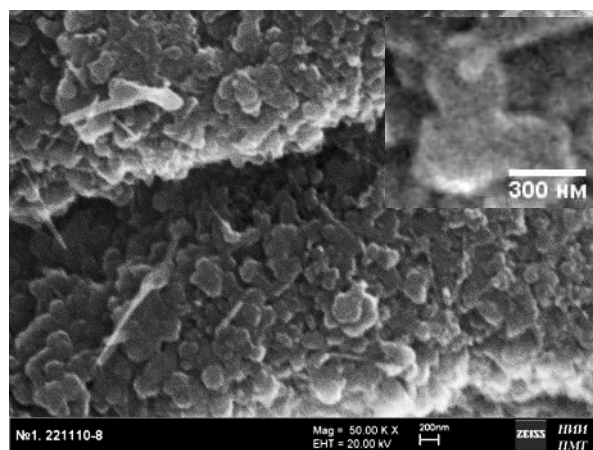
Рисунок 73 – Торцы карбонизированных волокон на поверхности надреза: а) – общий вид; б) — деформация и микроструктура торцевого конца волокна; в), г) – микроструктура и элементный состав в области смыкания торцов волокон; д) – увеличенный фрагмент волокна в области смыкания; е) – рентгеновский спектр с выделенной области 2

### 4.5.3 Монолитные углеродные отложения

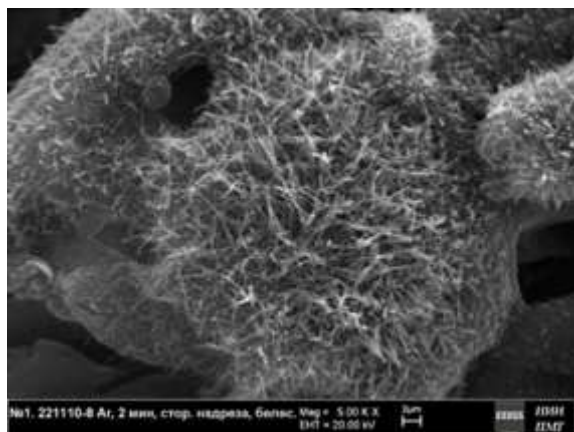
На поверхности надрезов обнаружены монолитные углеродные отложения двух типов: с плотной неупорядоченной мелкобугорчатой структурой и с упорядоченной мелкокристаллической пластинчатой структурой (рисунок 75 (а, б)). Переход к пластинчатой морфологии свидетельствует об увеличении степени графитизации. На поверхности отложений обнаружены углеродные нанотрубки различной морфологии (рисунок 75 (в, г)).



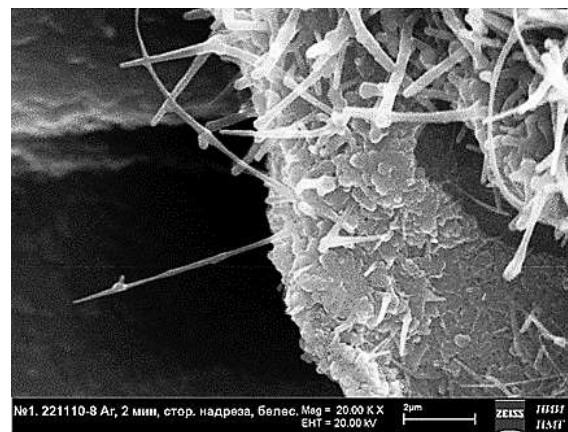
а)



б)



в)



г)

Рисунок 74 – Монолитные отложения углерода: а) – бугорчатая морфология; б) – мелкозернистая пластинчатая морфология; в) – нановолокна на поверхности бугорчатого монолитного отложения; г) – нановолокна на поверхности пластинчатого монолитного отложения

## 4.6 Влияние газовой среды на структуру

### 4.6.1 Первый этап карбонизации

Исследование образцов из измельченного хлопкового пуха ("крошки") после первого этапа карбонизации в различных газовых средах не выявило существенных различий в

морфологии волокон (рисунок 76). Во всех случаях наблюдается приповерхностный слой примесей, характерные разрушения волокон и отдельные наночастицы примесей в центральной области.

Морфология и количество тонких пленок также зависят от газовой среды: наиболее многочисленные, тонкие и прозрачные пленки образуются в среде  $\text{CO}_2$ , что свидетельствует о более интенсивном выгорании летучих продуктов в окислительной среде (рисунок 79).

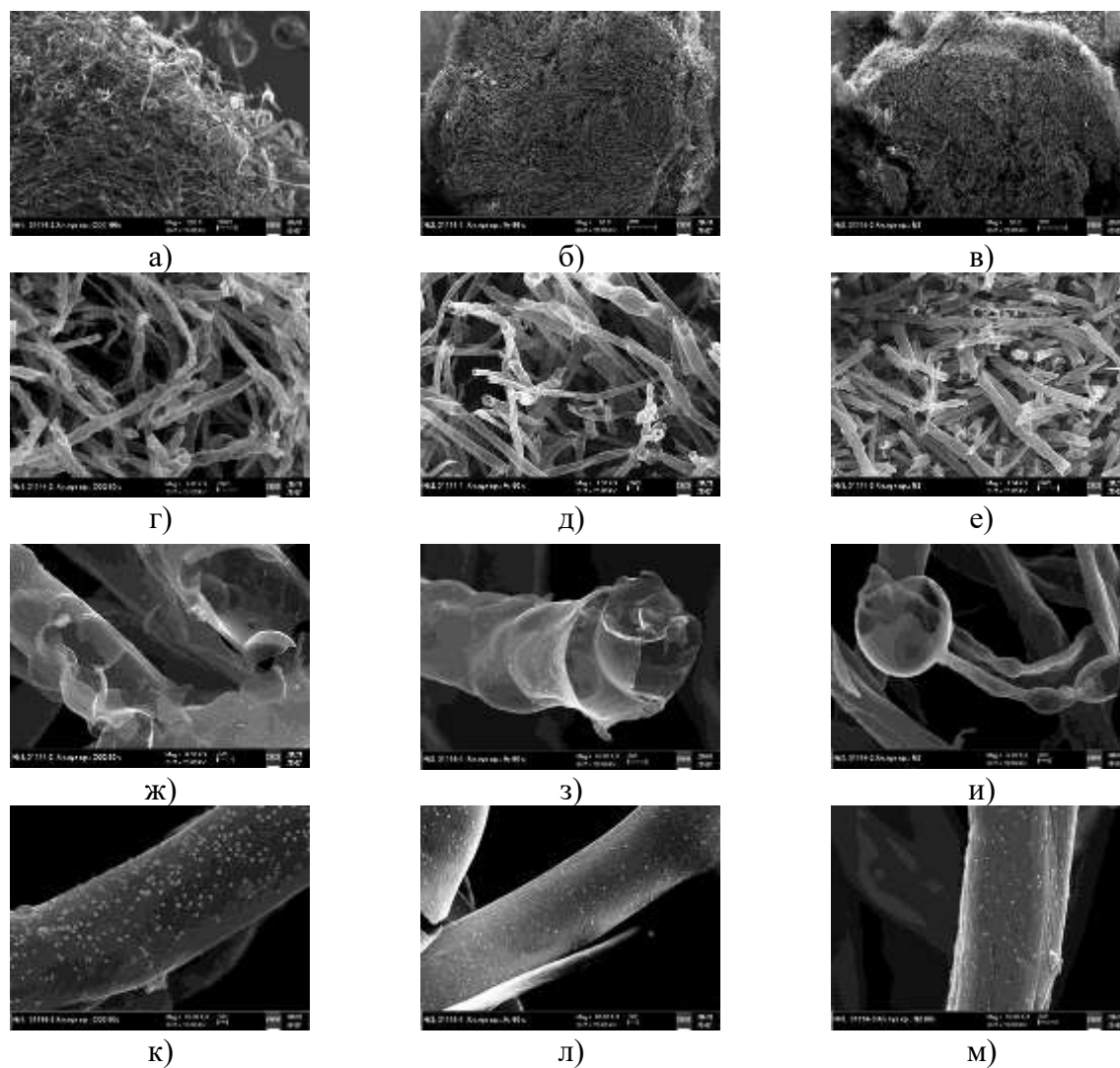


Рисунок 75 – Образцы ХПКс-2, карбонизированные в разных средах: левый столбик  $\text{CO}_2$ ; средний столбик Ar; правый столбик  $\text{N}_2$ ; а), б), в) -сечение образца; г), д), е) – переходная область; ж), з), и) – характер разрушения волокон; к), л), м) – частицы примеси на поверхности волокон

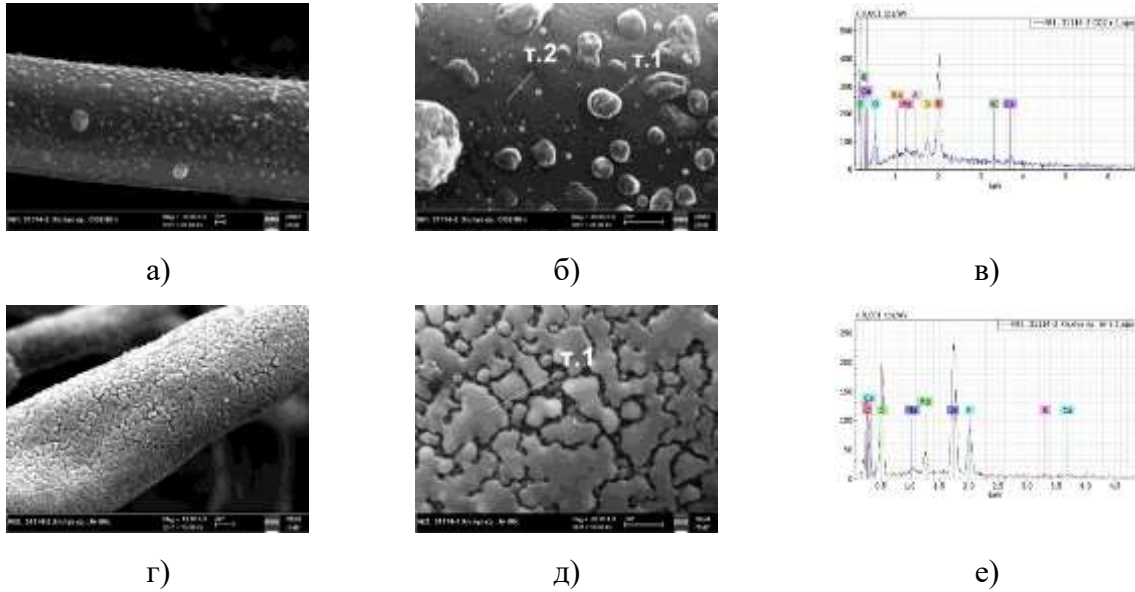


Рисунок 76 – Волокна из переходной области: а)–в) – карбонизированные в среде  $\text{CO}_2$ ; г)–е) – карбонизированные в среде  $\text{Ar}$ ; а), г) – волокно; б), д) – поверхность волокна; в), е) – спектр с поверхности

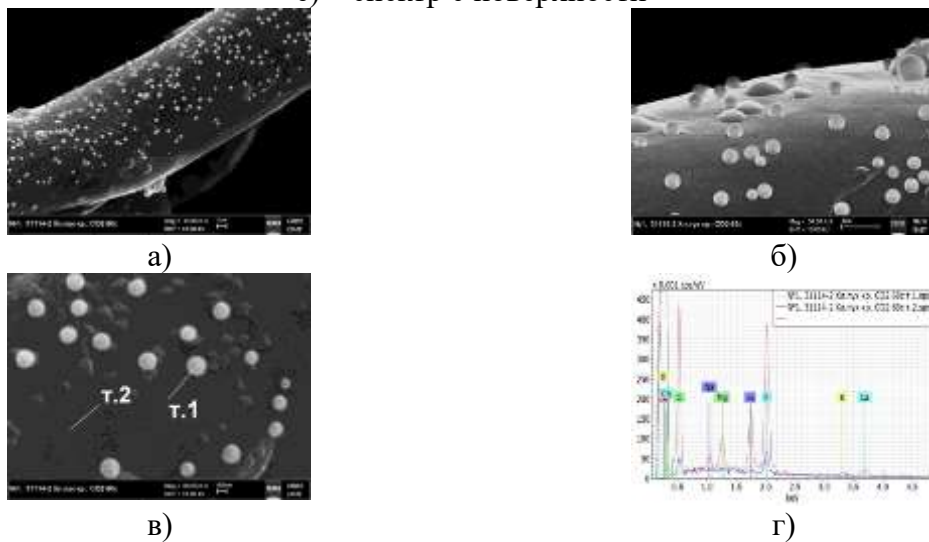


Рисунок 77 – Поверхность волокна крошки хлопкового пуха, карбонизированного в среде  $\text{CO}_2$ : а) – общий вид волокна; б), в) – поверхность волокна с частицами примесей фосфатов кальция; г) – рентгеновский спектр с точек 1 и 2

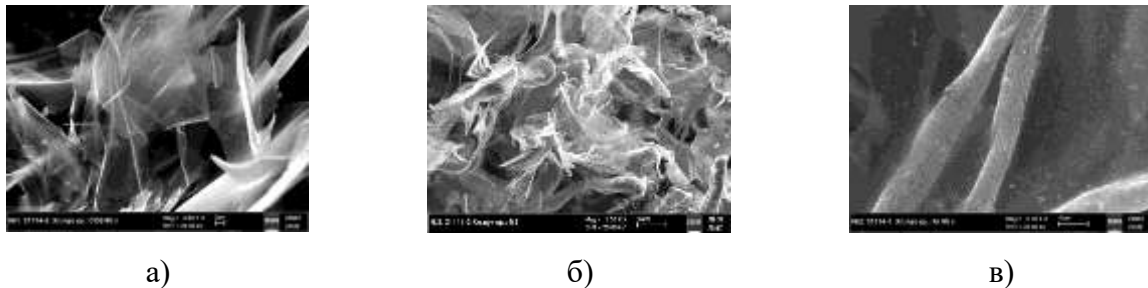


Рисунок 78 – тонкие пленки в образцах ХПКс-2, карбонизированных в среде: а) –  $\text{CO}_2$ ; б) –  $\text{N}_2$ ; в) –  $\text{Ar}$

#### 4.6.2 Второй этап карбонизации

После второго этапа (активации на воздухе) наблюдается значительное снижение количества примесей на поверхности волокон. Тонкая примесная пленка собирается в сферические частицы, обнажая чистую поверхность (рисунок 80).

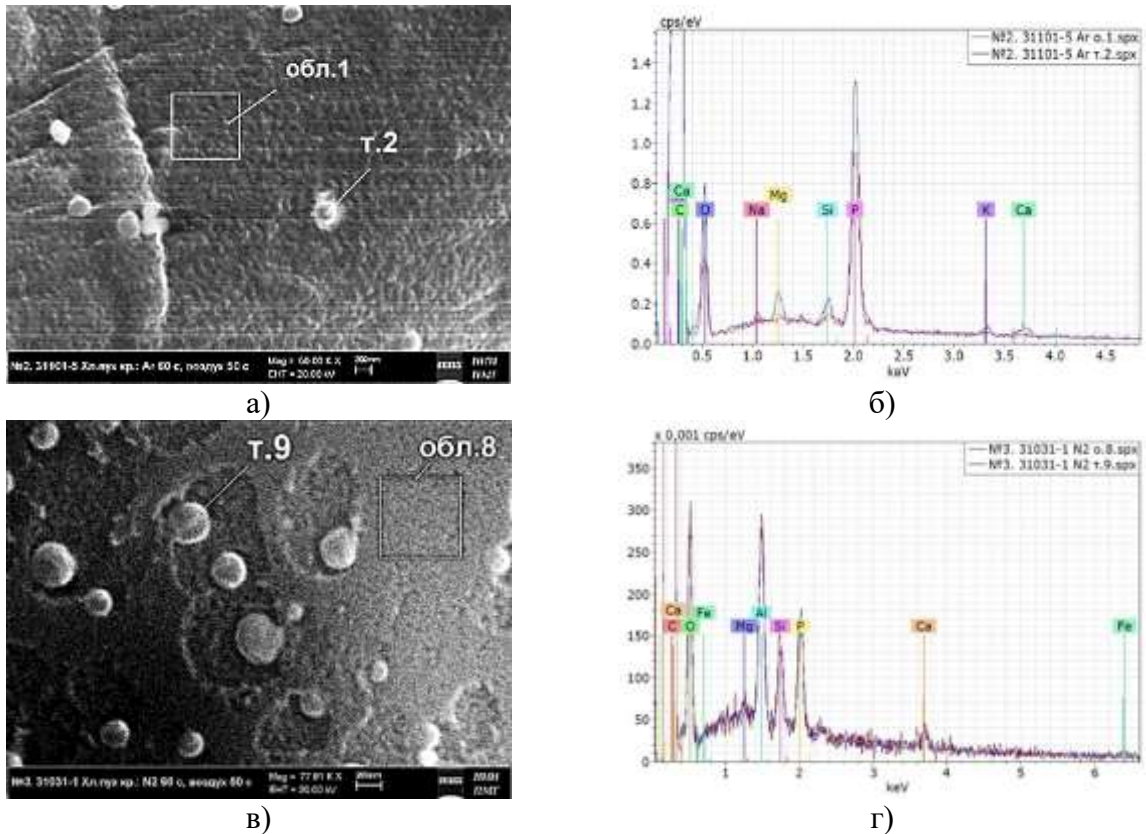
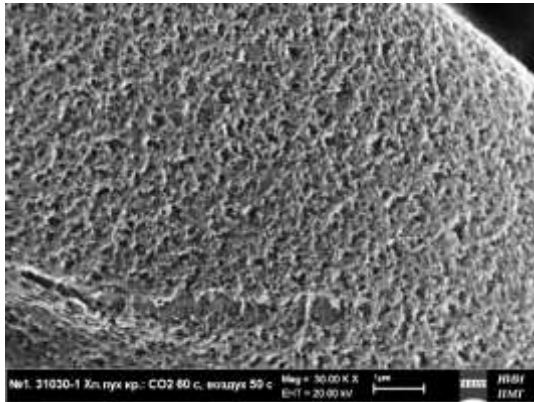
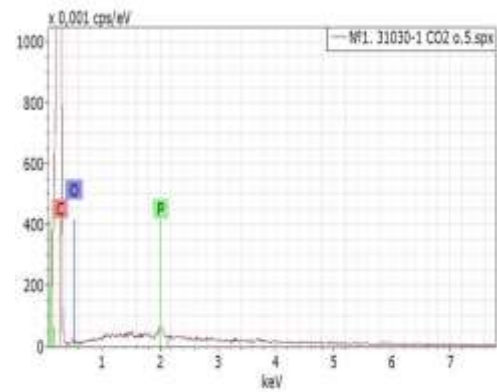


Рисунок 79 – Поверхность карбонизированных волокон ХПК после второго этапа: а), б) – первый этап в среде Ar; в), г) – в среде N<sub>2</sub>; а), в) – поверхность; б), г) – рентгеновские спектры с выделенных структур

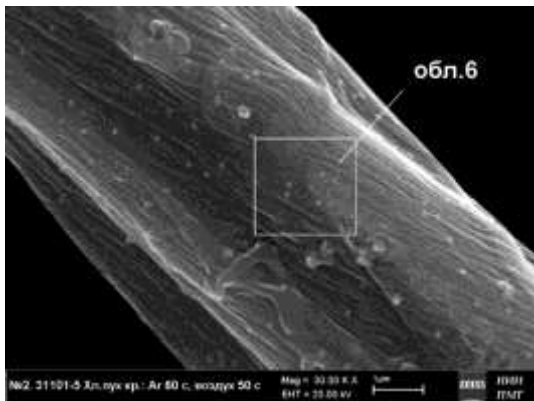
Морфология поверхности волокон после двухэтапной обработки различается в зависимости от газовой среды первого этапа (рисунок 81):



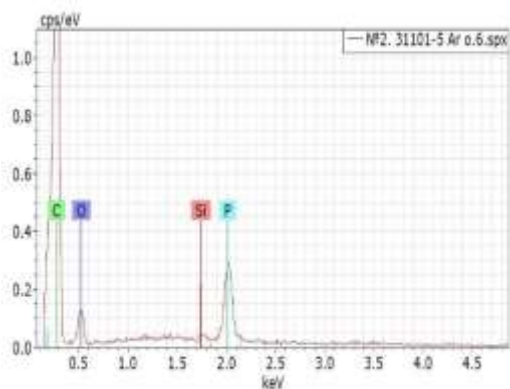
а)



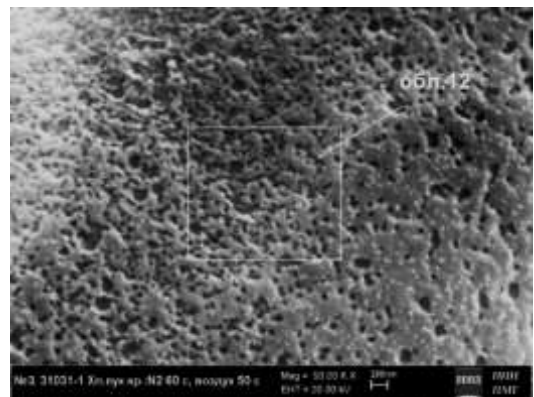
б)



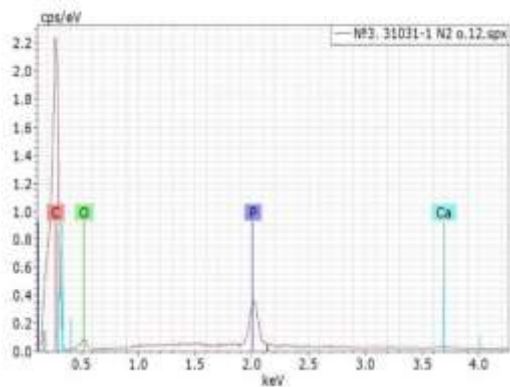
в)



г)



д)



е)

Рисунок 80 – Различия в морфологии поверхности волокон: а), в), д) – морфология поверхности волокон; б), г), е) – рентгеновские спектры; а), б) – газовая среда  $\text{CO}_2$ ; в), г) – газовая среда  $\text{Ar}$ ; д), е) – газовая среда  $\text{N}_2$

- **$\text{CO}_2$ /воздух:** поверхность наиболее развитая, рельефная, многоуровневая, высокопористая (поры  $\leq 100\text{--}150$  нм), следы фибриллярной структуры отсутствуют (рисунок 81 (а)).
- **$\text{Ar}$ /воздух:** хорошо просматривается фибриллярная структура, редко расположенные частицы примеси размером  $\leq 100$  нм (рисунок 81 (в)).

- **N<sub>2</sub>/воздух:** поверхность сглаженная, с порами неправильной формы размером  $\leq 200$  нм, частицы примеси размером 20–30 нм (рисунок 81 (д)).

Элементный состав наиболее чистых волокон представлен в таблице 15. Наименьшее содержание примесей и максимальное содержание углерода (95,33%) достигается при двухэтапной обработке CO<sub>2</sub>/воздух.

Таблица 15 – Элементный состав волокон образцов из «крошки» хлопкового пуха, карбонизированных в два этапа

Газовая среда	Элемент, весовое содержание в %					
	С	О	Р	Са	К	Si
CO <sub>2</sub> /воздух	95,33	3,68	0,58	0,32	0,09	0,00
Ar/воздух	77,43	18,32	3,86	0,10	0,13	0,17
N <sub>2</sub> /воздух	82,69	12,23	4,58	0,43	0,04	0,03

#### 4.8.3 Морфология углеродных порошков для электродов

Порошки, полученные перетиранием карбонизированных образцов, различаются по гранулометрическому составу (рисунок 82). Наибольшее количество мелкой фракции ( $\leq 5$  мкм) содержится в порошке из образца, карбонизированного в среде CO<sub>2</sub>, что свидетельствует о более высокой хрупкости волокон. На фрагментах волокон присутствуют щели, образующиеся при расслоении по пучкам фибрилл (рисунок 83). Мелкие частицы имеют неправильную осколочную форму (рисунок 84). Во всех порошках присутствуют загрязнения в виде отдельных включений (рисунок 85), наименьшее их количество – в порошке CO<sub>2</sub>.

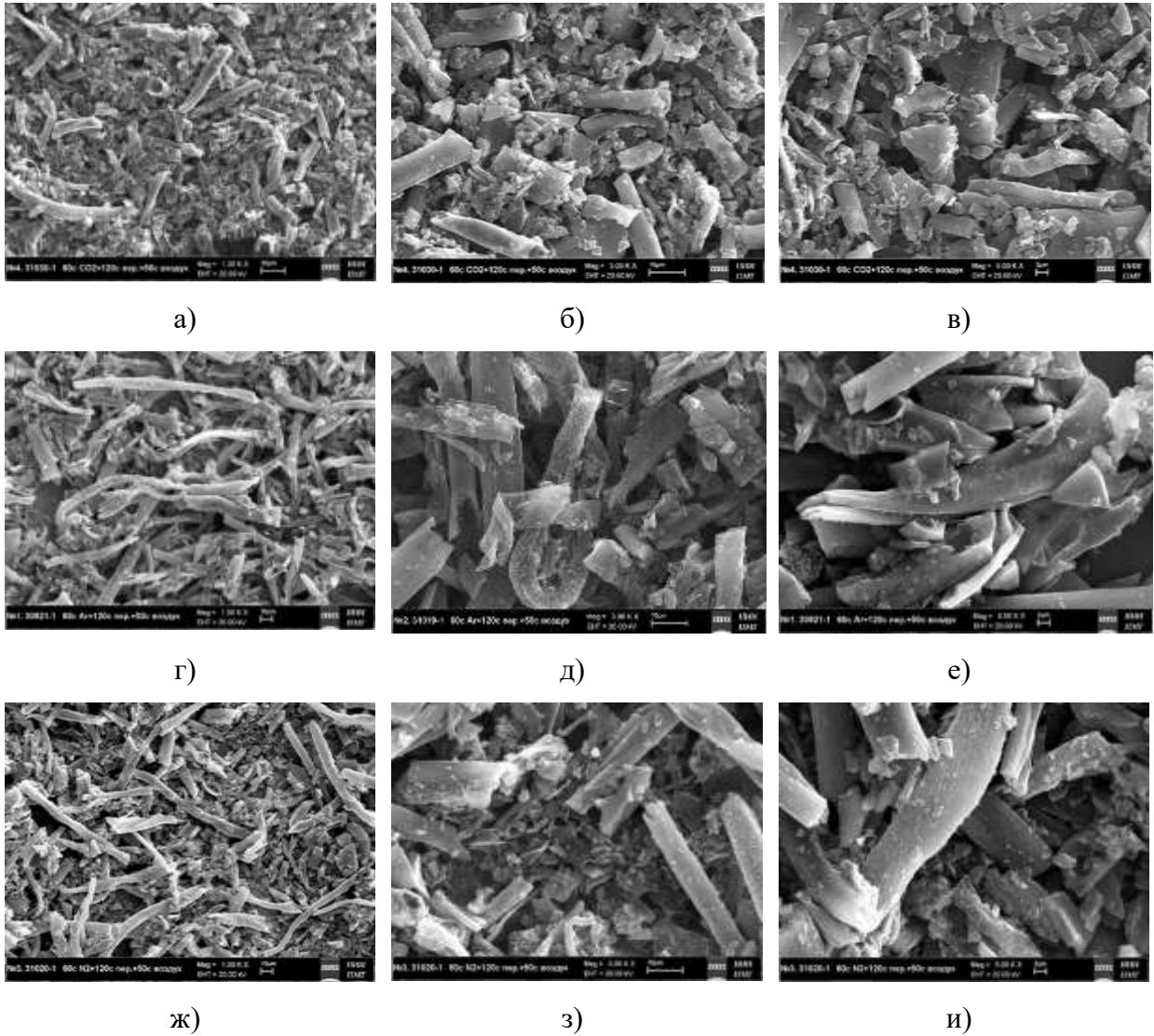


Рисунок 81 – Образцы ХПКс-2, карбонизированные в разных средах: а)–в) – порошок №1 ( $\text{CO}_2$ ); г)–е) – порошок №2 ( $\text{Ar}$ ); ж)–и) – порошок №3 ( $\text{N}_2$ )

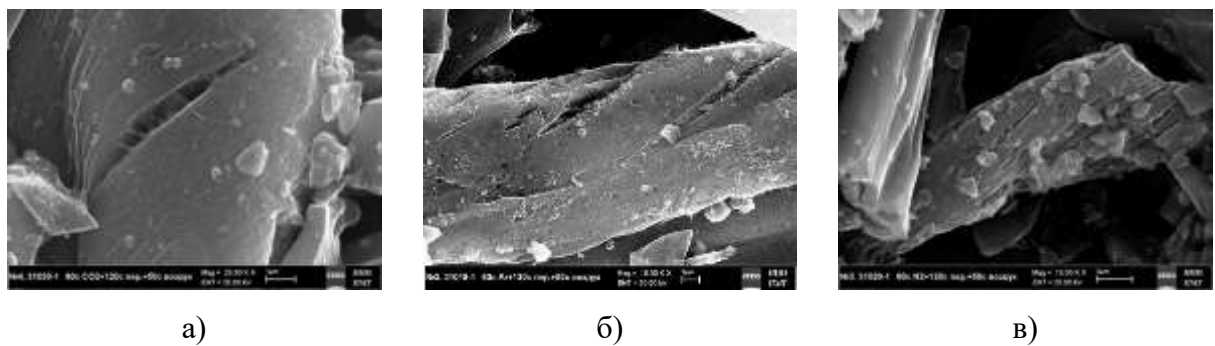
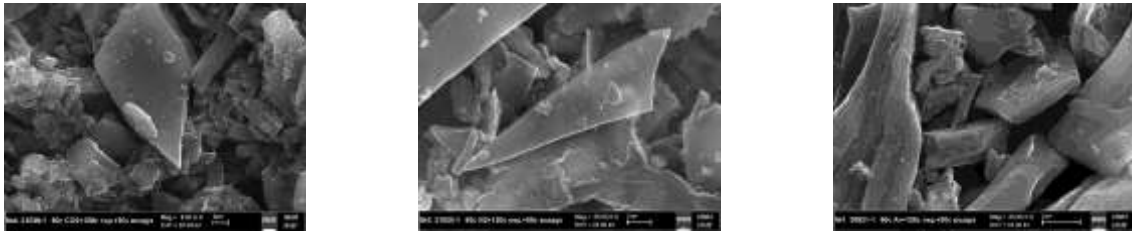


Рисунок 82 – Расщепление измельченных волокон по пучкам фибрилл: а) – волокно из порошка №1 ( $\text{CO}_2$ ); б) – волокно из порошка №2 ( $\text{Ar}$ ); в) – волокно из порошка №3 ( $\text{N}_2$ )

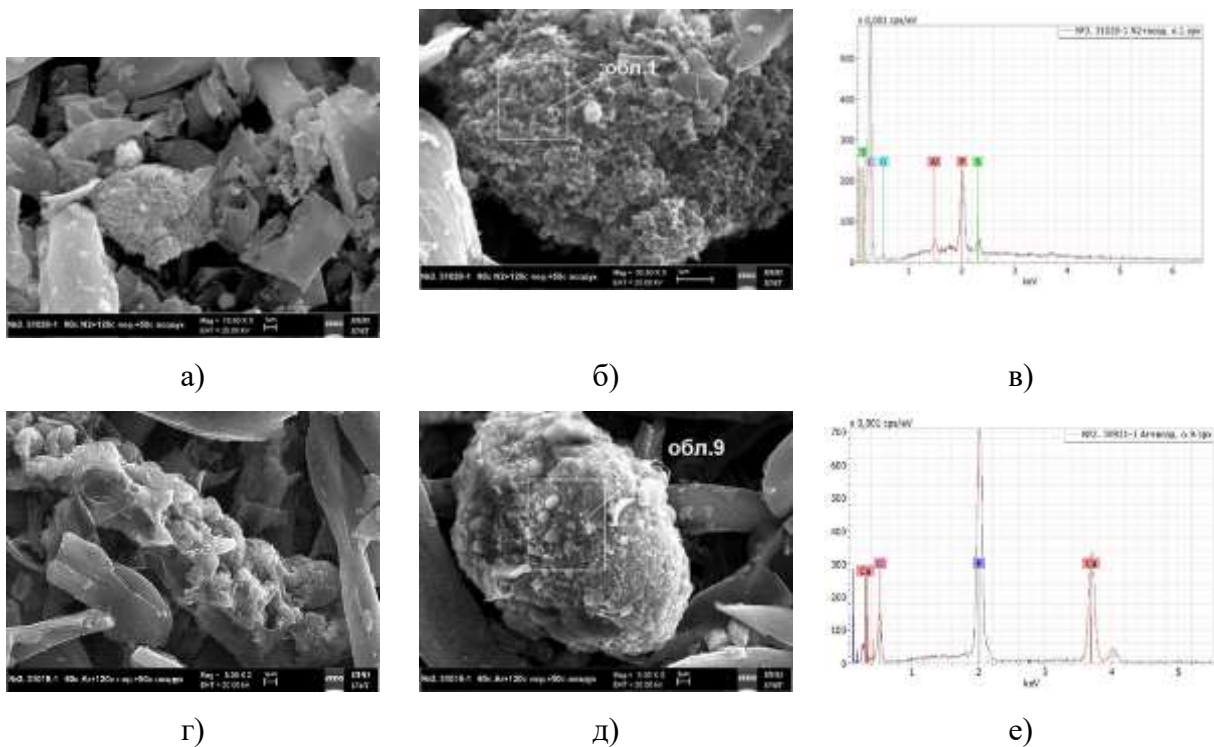


а)

б)

в)

Рисунок 83 – Форма частиц угольного порошка: а) – частица из порошка №1 (CO<sub>2</sub>); б) – частица из порошка №3 (N<sub>2</sub>); в) – частица из порошка №2 (Ar)



а)

б)

в)

г)

д)

е)

Рисунок 84 – Загрязнения в угольных порошках: а)–в) – порошок №3 (N<sub>2</sub>), г)–е) – порошок №2 (Ar)

#### 4.7 Вторичные микро- и наноструктуры

В процессе СВЧ-карбонизации на поверхности волокон всех типов образцов самопроизвольно формируются разнообразные вторичные структуры.

#### 4.7.1 Примесные микроструктуры

Максимальное количество вторичных структур образуется на волокнах приповерхностного слоя. Наблюдаются сферические, нитевидные, столбчатые частицы, правильные кристаллы, каплевидные образования (рисунок 86). Рентгеновский анализ показывает, что эти структуры содержат оксиды фосфора, аморфные и кристаллические фосфаты кальция, а также фосфаты и полифосфатные эфиры органических веществ [133].

#### 4.7.2 Фосфорсодержащие волокнистые структуры

На поверхности волокон обнаружены вторичные волокнистые структуры, содержащие значительное количество фосфора (рисунок 87). Выявлены структуры двух типов: крупные (диаметр 2–3 мкм, длина 10–20 мкм) с "бобовой" морфологией и тонкие (диаметр 120–150 нм, длина 15–30 мкм) с коническим основанием (рисунок 88). На концах волокон часто наблюдаются уплотнения, в которых инкапсулированы частицы Са, выступающие катализатором роста (рисунок 89). ПРЭМ-исследования подтвердили, что эти структуры являются многостенными углеродными нанотрубками [110]. Обнаружены также нановолокна со сферическими образованиями на концах (рисунок 90). В образцах хлопковой ваты выявлены нановолокна, формирующиеся рядом с порами, предположительно по механизму самоэкструзии [133, 137] (рисунок 91).

#### 4.7.3 Углеродные нановолокна и нанотрубки

На монолитных углеродных отложениях обнаружены скопления нановолокон ("ежи") и одиночные нанотрубки со "спичечной" морфологией (рисунок 92). Наличие частиц катализатора на концах нанотрубок подтверждает механизм их роста. Образование нанотрубок непосредственно на углеродной подложке представляет особый интерес для создания композиционных материалов с улучшенными свойствами [133, 138, 139].

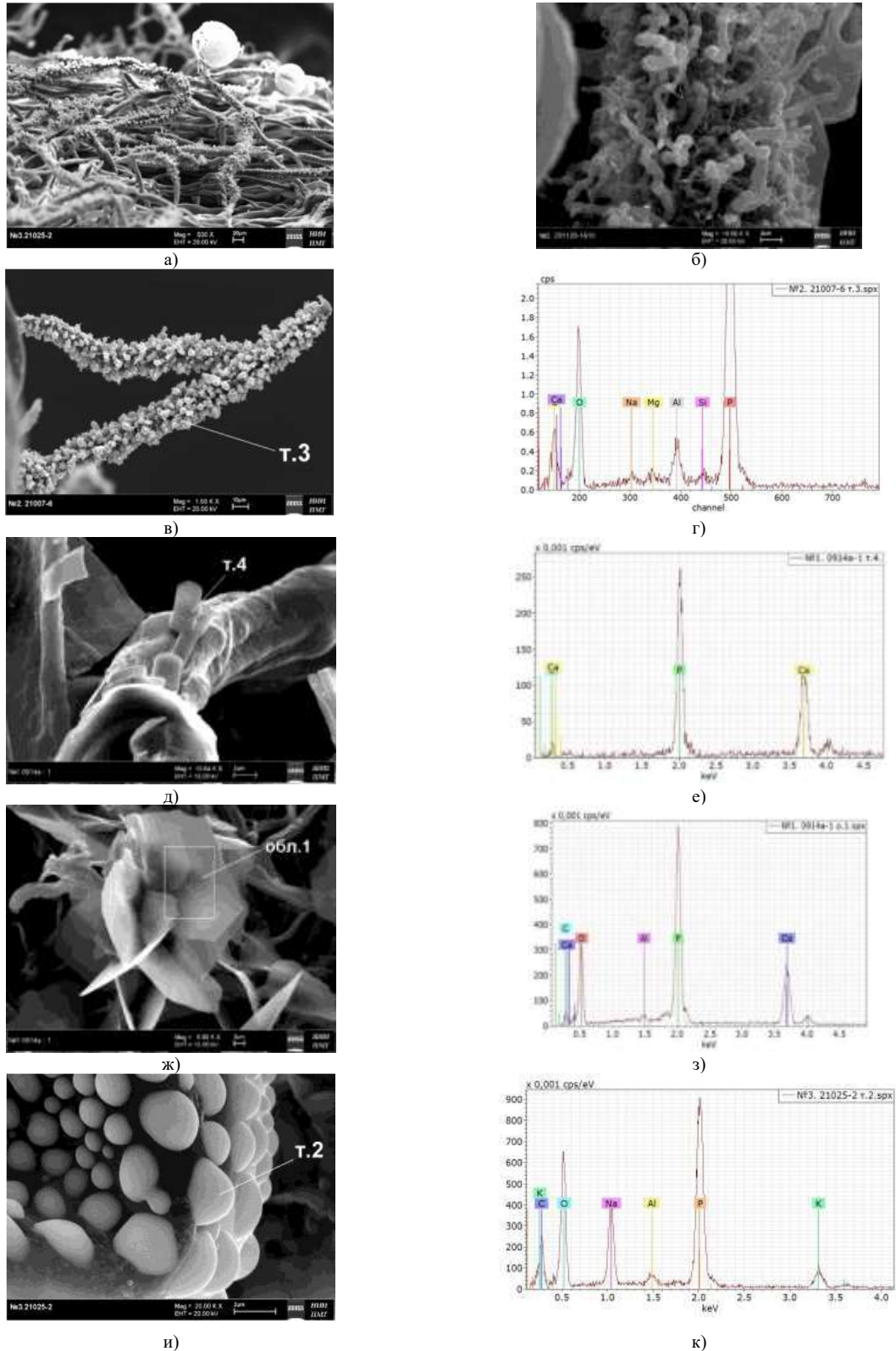
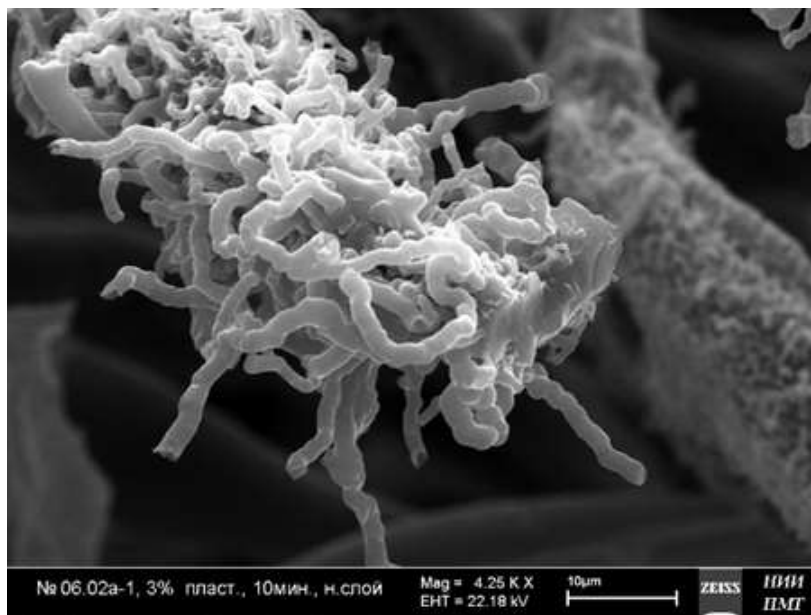
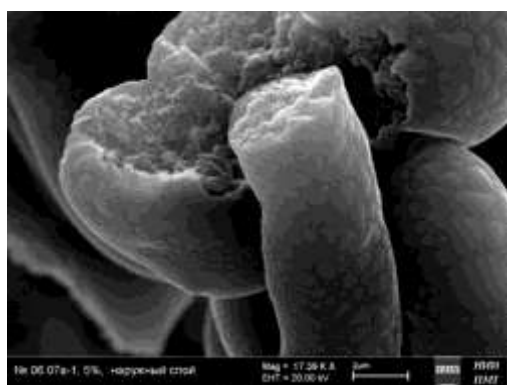


Рисунок 85 – Вторичные наночастицы с примесными элементами: а) – микрочастицы на волокнах примесного слоя; б), в) – волокнистые вторичные структуры; г) - элементный состав волокнистых структур, д)-з) – кристаллиты фосфатов кальция с различной морфологией и их элементный состав; и), к) – каплевидные частицы и их элементный состав



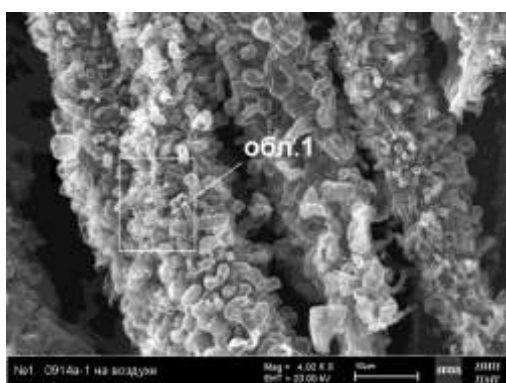
а)



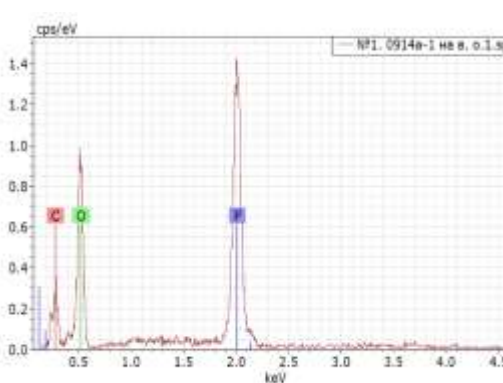
б)



в)

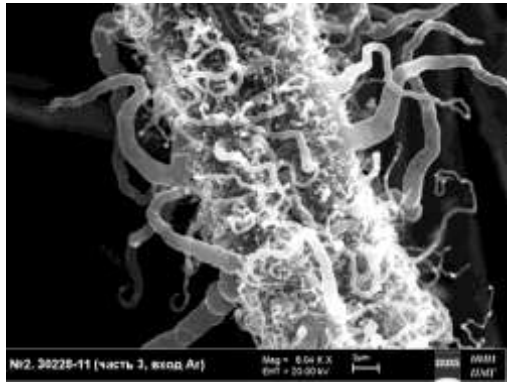


г)



д)

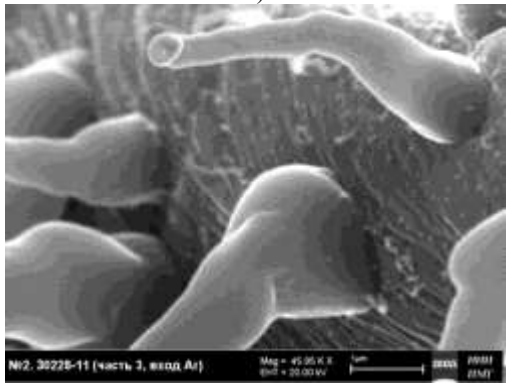
Рисунок 86 – Волокнистые вторичные структуры: а) – скопления на поверхности волокнистых структур; б) – сплошные по сечению волокнистые структуры; в) – полые волокнистые структуры; г) – переплетенные вторичные микроволокна; д) – рентгеновский спектр с области 1



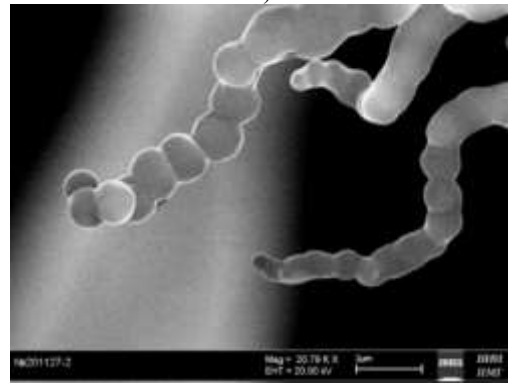
а)



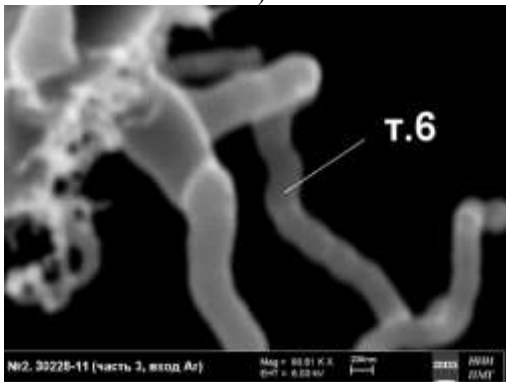
б)



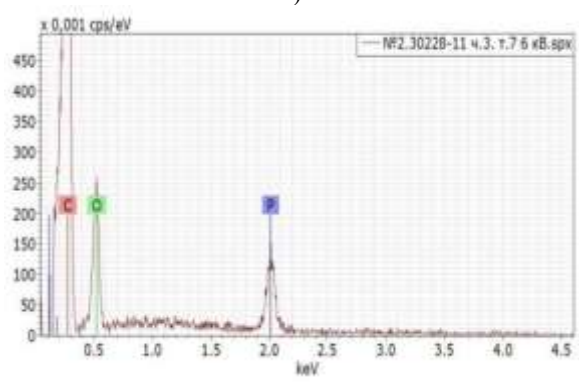
в)



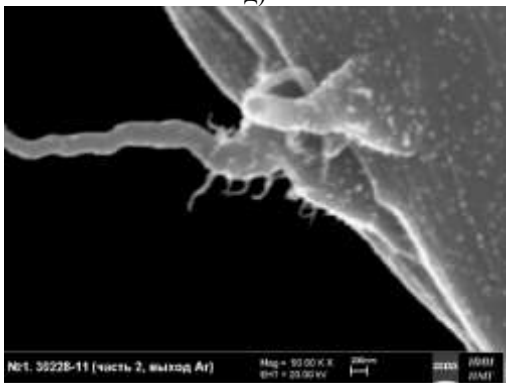
г)



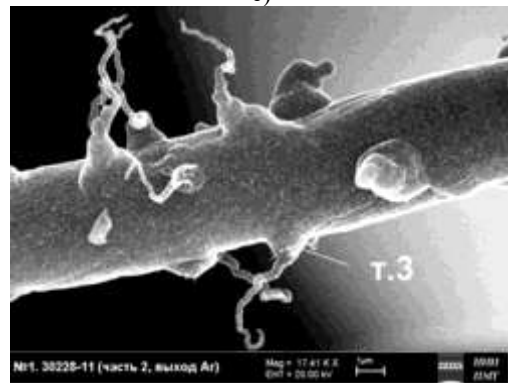
д)



е)



ж)



з)

Рисунок 87 – Вторичные волокнистые структуры: а), б) – тонкие вторичные волокнистые структуры на поверхности первичных волокон; в) – пустотелое волокно с коническим основанием; г) – бобовидная структура волокна; д), е) – вторичное волокно и его элементный состав; ж), з) – тонкие боковые волокна

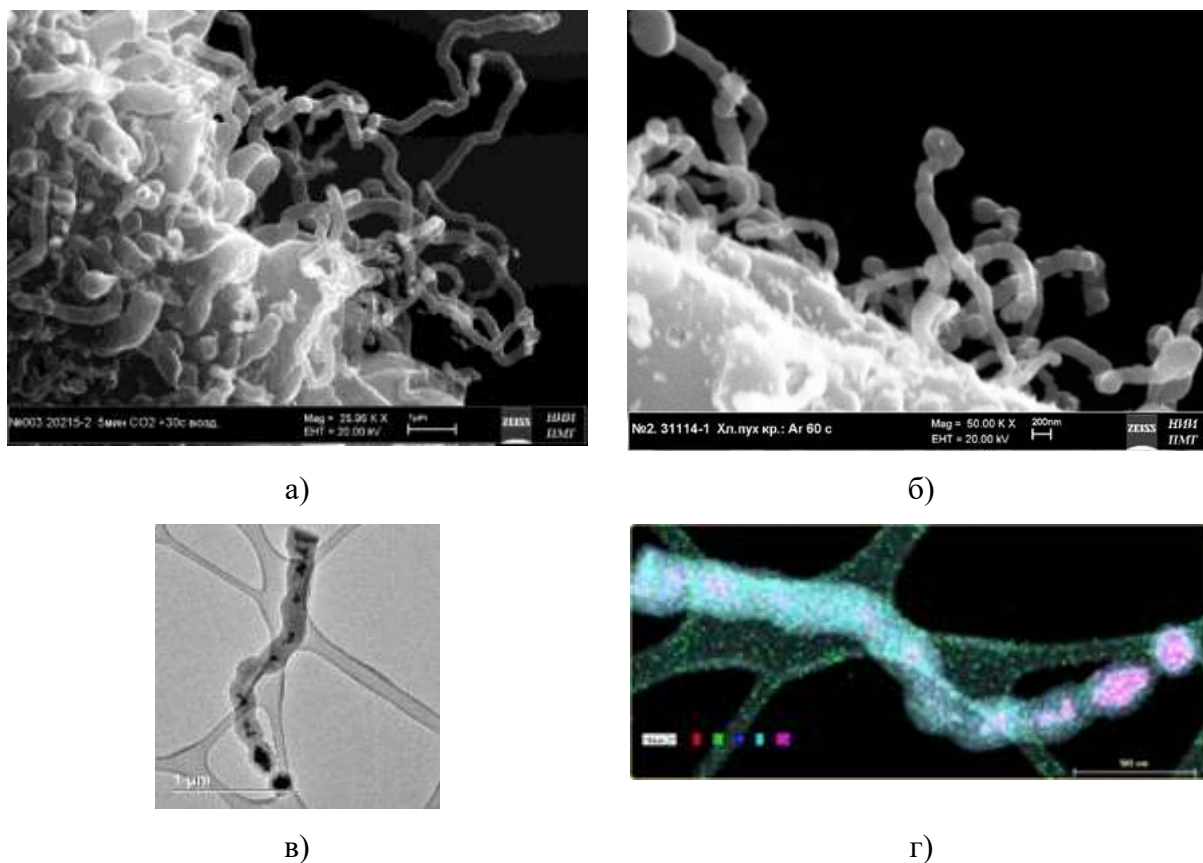


Рисунок 88 – Многостенные углеродные нанотрубки: а) – общий вид; б) – частицы катализатора на концах нанотрубок; в), г) – ПРЭМ изображение многостенной углеродной нанотрубки с инкапсулированными частицами и карта распределения элементов

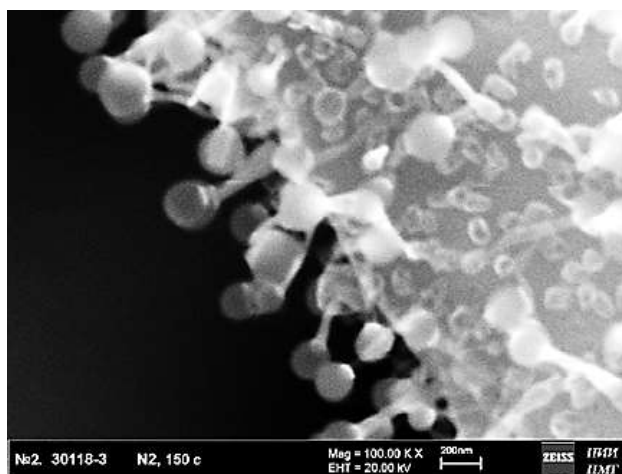
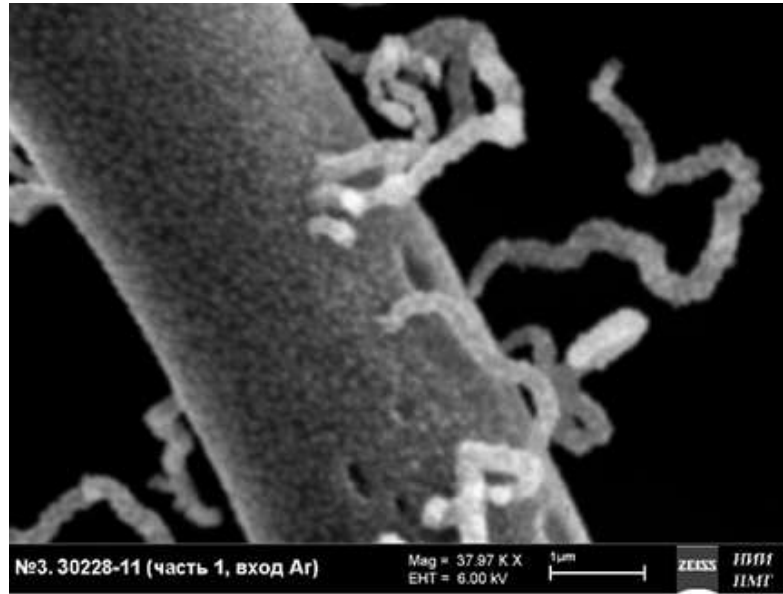
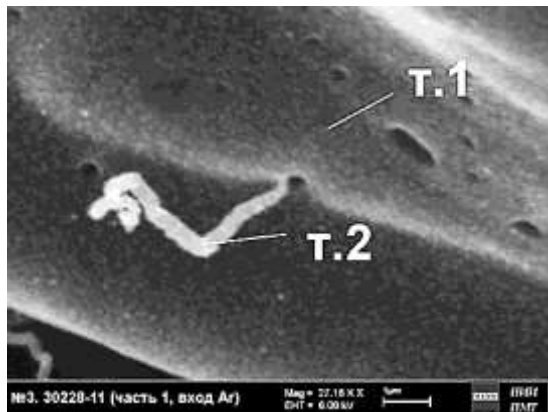


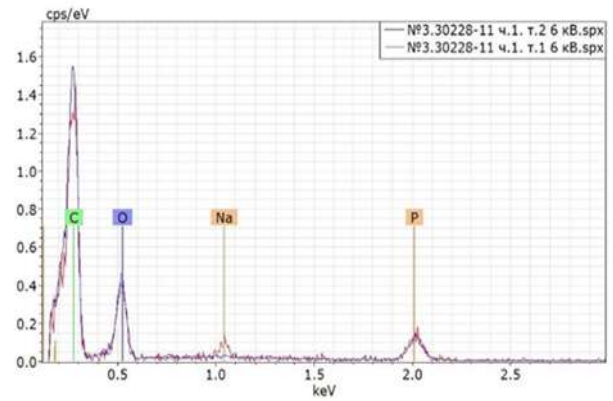
Рисунок 89 – Вторичные волокнистые наноструктуры со сферическими образованиями на концах



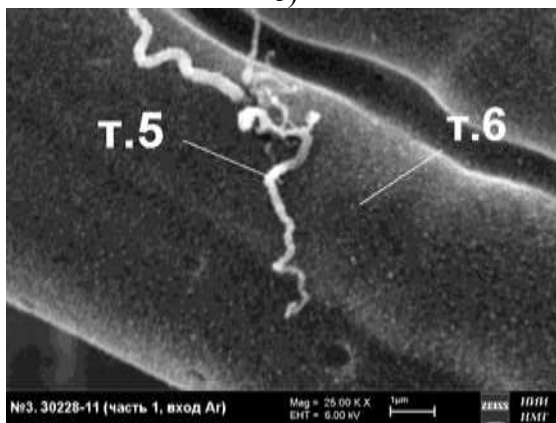
а)



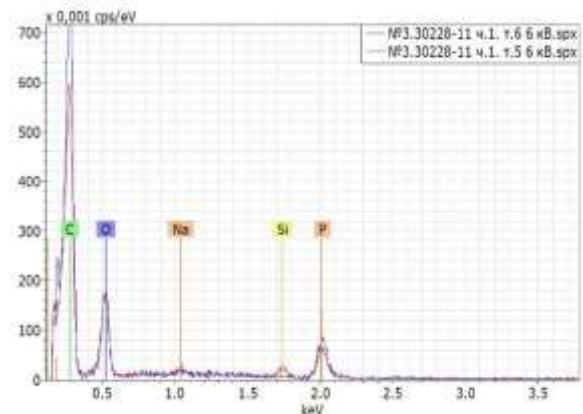
б)



в)

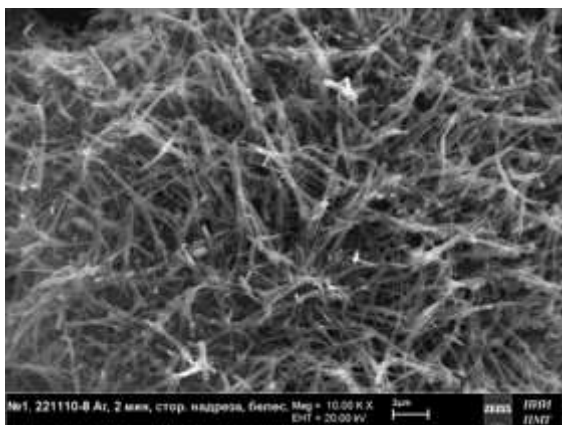


г)



д)

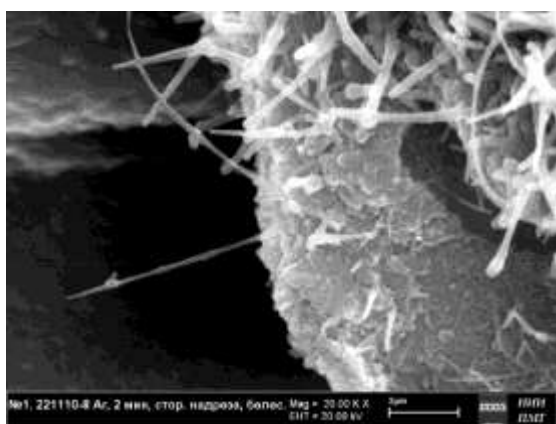
Рисунок 90 – Синтез нановолокон по механизму самоэкструзии: а) - общий вид нановолокон; б) - нановолокна с содержанием примесей Na и рентгеновский спектр с точек 1 и 2; в) - нановолокна с содержанием примесей Si и рентгеновский спектр с точек 5 и 6



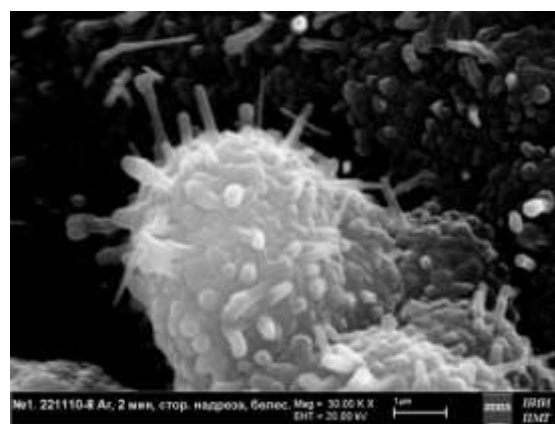
а)



б)



в)



г)

Рисунок 91 – Многостенные нанотрубки на монокристаллических углеродных отложениях: а), б) - скопления нанотрубок («ежей»); в), г) - одиночные нанотрубки со спичечной морфологией

## 4.8 Фазовая структура и текстурные характеристики

### 4.8.1 Рентгенофазовый анализ

Дифрактограммы всех образцов (рисунок 93) демонстрируют широкие диффузные пики в областях  $2\theta = 15\text{--}30^\circ$  и  $40\text{--}50^\circ$ , характерные для аморфного углерода, при этом во всех случаях наблюдается дополнительный низкоинтенсивный пик графита ( $2\theta \sim 27^\circ$ ). Кроме того, на дифрактограмме образцов, полученных в атмосфере аргона с микроволновой обработкой (СВЧ-Аг), видны два пика, характерные для фазы  $C_{70}$ . Учитывая их очень низкую интенсивность, фаза  $C_{70}$  присутствует лишь в следовых количествах. Её образование, вероятно, является побочным продуктом локальных высокотемпературных условий в аргоновой атмосфере в процессе микроволновой обработки, когда некоторые углеродные фрагменты могут подвергаться циклизации. Однако её пренебрежимо малая концентрация предполагает, что она

не вносит значимого вклада в общие электрохимические свойства материала. Рабочие характеристики в подавляющей степени определяются доминирующей фазой аморфного углерода и его пористой архитектурой. Хотя все материалы в основном аморфны, термический образец демонстрирует несколько более четкие диффузные пики, что свидетельствует об относительно более высокой степени структурной упорядоченности по сравнению с материалами, подвергнутыми микроволновой карбонизации. Уширение аморфных гало в образцах, синтезированных микроволновым методом, коррелирует со снижением температуры обработки [108].

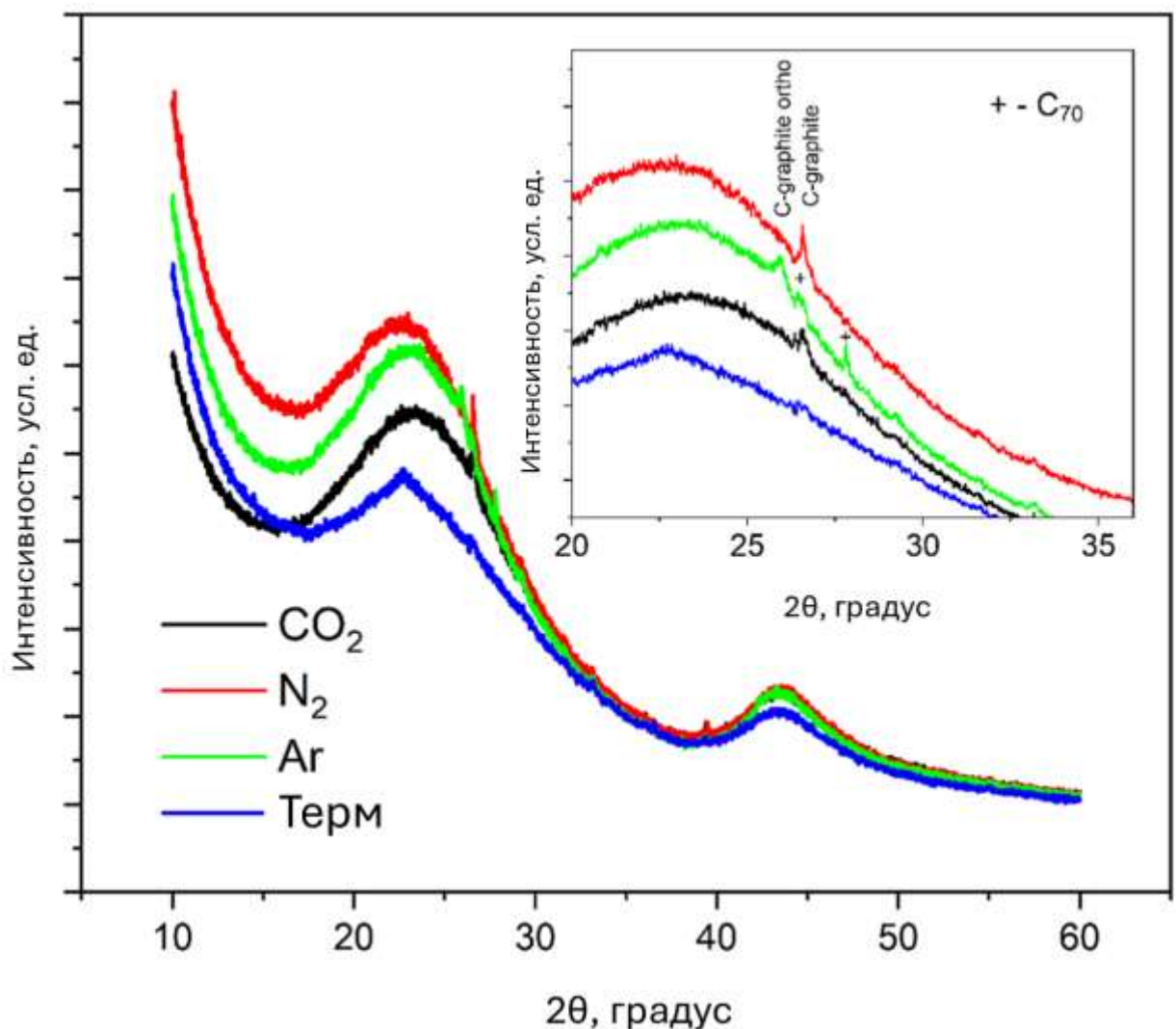


Рисунок 92 – Рентгенограммы всех полученных УМ для СК [108]

#### 4.8.2 Удельная поверхность и пористость

Изотермы адсорбции-десорбции азота (рисунок 94 (а)) относятся к I типу по классификации IUPAC, характерному для микропористых материалов. Небольшой гистерезис в области  $p/p_0 = 0,4-0,6$  для материалов, полученных микроволновым методом, свидетельствует о наличии узких щелевидных пор [108].

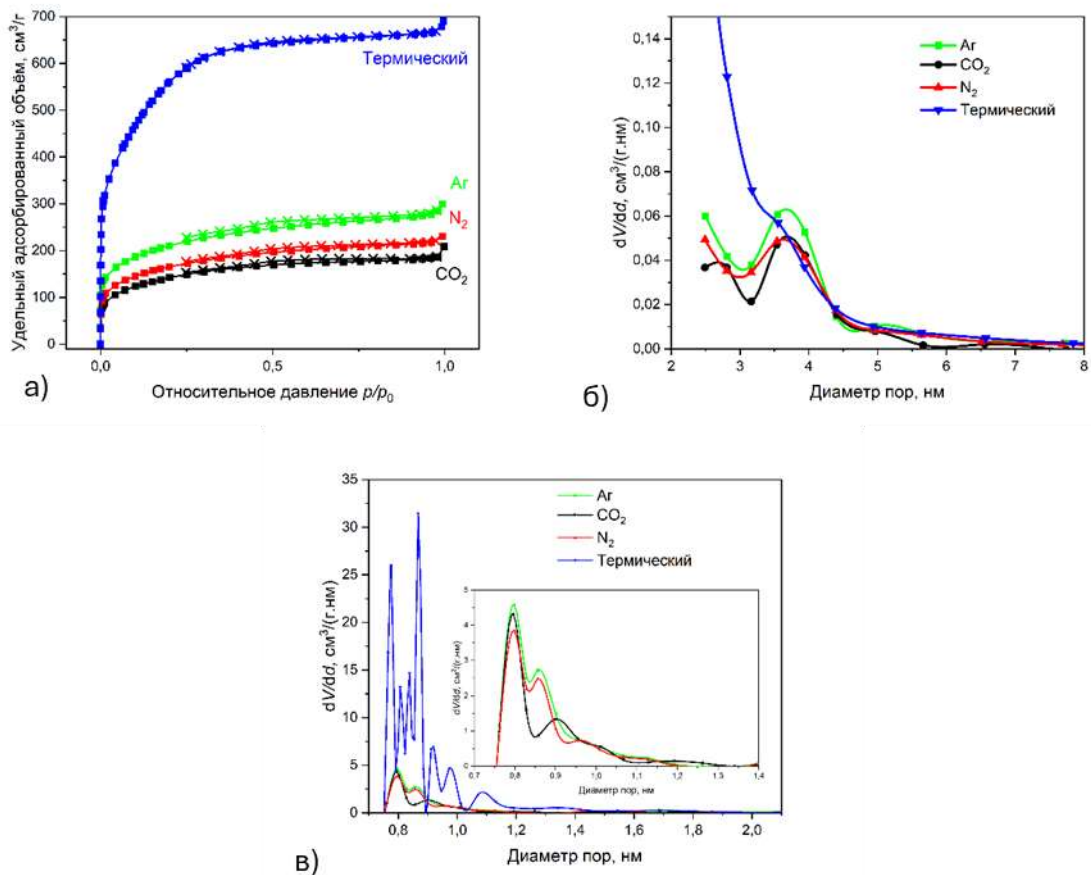


Рисунок 93 – (а) Изотермы низкотемпературной адсорбции ( $\square$ ) и десорбции ( $\times$ ) азота для полученных углеродных материалов; (б) Распределение мезопор по размерам для полученных углеродных материалов, определенное методом БЖХ; (с) Распределение микропор по размерам для полученных углеродных материалов, определенное методом МР [108].

Распределение мезопор по размерам (метод ВЖН, рисунок 94 (б)) показывает максимум при 3,7–3,8 нм для всех материалов, полученных микроволновым методом, что соответствует мезопорам. Для термического образца максимум смещен в область  $<2$  нм.

Распределение микропор по размерам (метод МР, рисунок 94 (в)) для материалов, полученных микроволновым методом, носит бимодальный характер: общий пик при 0,8 нм и

второй пик при 0,86 нм (для СВЧ-Ar и СВЧ-N<sub>2</sub>) или при 0,9 нм (для СВЧ-CO<sub>2</sub>). Термический образец демонстрирует пики в диапазоне 0,76–0,88 нм с объемом пор примерно в 3 раза большим.

Количественные текстурные характеристики представлены в таблице 16. Материал, полученный термическим методом, обладает наибольшей удельной поверхностью (2050 м<sup>2</sup>/г) и объемом пор. Среди материалов, полученных микроволновым методом, наименьшие значения  $S_{\text{ВЕТ}}$  и объема пор демонстрирует СВЧ-CO<sub>2</sub>, однако он же имеет наибольший медианный размер как микро-, так и мезопор. Эти различия обусловлены разными условиями синтеза: длительная (40 мин) активация CO<sub>2</sub> в термическом процессе развивает обширную микропористость, тогда как кратковременная (50 с) активация воздухом в СВЧ-поле формирует более открытую иерархическую структуру с меньшей общей пористостью, но более крупными порами [108].

Таблица 16. Результаты порометрии для УМ для СК, полученных разными методами.

Образец	$S_{\text{ВЕТ}}$ , м <sup>2</sup> /г	$V_{\text{р(ВЕТ)}}$ , см <sup>3</sup> /г	$V_{\text{р(ВЛН)}}$ , см <sup>3</sup> /г	$d_{\text{р(ВЛН)}}$ , nm	$V_{\text{р(МР)}}$ , см <sup>3</sup> /г	$d_{\text{р(МР)}}$ , nm
СВЧ-Ar	748	0,46	0,17	3,8	0,43	0,99
СВЧ-CO <sub>2</sub>	499	0,31	0,12	3,8	0,29	1,00
СВЧ-N <sub>2</sub>	582	0,35	0,13	3,7	0,34	1,00
Термический	2050	1,05	0,26	3,1	1,04	0,97

## Глава 5. Электрохимические свойства синтезированных углеродных материалов

### 5.1 Циклическая вольтамперометрия

#### 5.1.1 Форма вольтамперограмм

На рисунке 95 (а, б) представлены кривые ЦВА для всех исследуемых материалов при различных скоростях развертки потенциала. При малой скорости развертки (1 мВ/с, рисунок 95 (а)) все вольтамперограммы имеют практически идеальную прямоугольную форму, характерную для механизма накопления заряда в двойном электрическом слое [140]. Это свидетельствует о доминировании емкости двойного слоя и незначительном вкладе псевдоёмкостных процессов от поверхностных функциональных групп. Наибольшая площадь под кривой, а, следовательно, и наибольшая удельная емкость, наблюдается для термически синтезированных образцов, что коррелирует с их максимальной удельной поверхностью (2050 м<sup>2</sup>/г) и объемом микропор (таблица 16). Наименьшие значения емкости демонстрируют образцы СВЧ-N<sub>2</sub>.

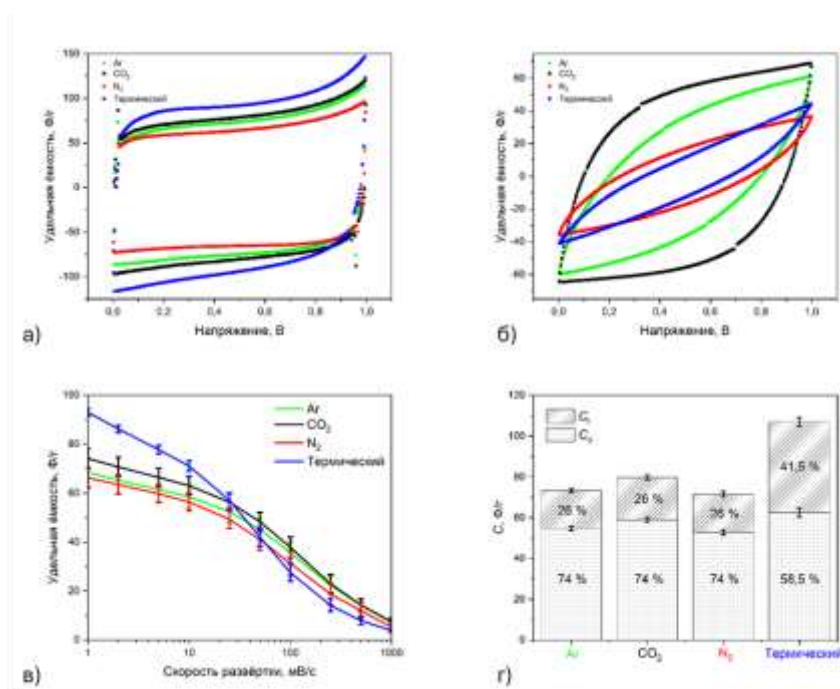


Рисунок 94 – (а) кривые ЦВА, полученные при скорости развертки 1 мВ/с; (б) кривые ЦВА, полученные при скорости развертки 100 мВ/с; (в) Усредненная удельная емкость, рассчитанная по данным ЦВА, в зависимости от скорости развертки напряжения; (г) результаты обработки данных ЦВА методом Тразатти для разделения вкладов «внутренней» (C<sub>i</sub>) и «внешней» (C<sub>o</sub>) емкостей. [108]

При увеличении скорости развертки до 100 мВ/с (рисунок 95 (б)) форма кривых претерпевает изменения. Наиболее заметное искажение (отклонение от прямоугольной формы) наблюдается для термических материалов, что указывает на возникновение кинетических ограничений: диффузия ионов в узкие микропоры не успевает за быстрым изменением потенциала, что ограничивает доступ к части активной поверхности [99]. Напротив, вольтамперограммы материалов, полученных микроволновым методом, особенно СВЧ-СО<sub>2</sub>, сохраняют форму, близкую к прямоугольной, демонстрируя лучшую доступность пористой структуры для ионов электролита.

### **5.1.2 Зависимость емкости от скорости развертки**

Зависимости удельной ёмкости от скорости развертки потенциала (рисунок 95 (в)) наглядно иллюстрируют различия между исследуемыми материалами в сохранении ёмкости при увеличении скорости заряда-разряда. Термические материалы, обладая максимальной емкостью при низких скоростях (до 25 мВ/с), демонстрируют наиболее быстрое падение ёмкости с ростом скорости развертки. Это обусловлено значительными диффузионными ограничениями в их преимущественно микропористой структуре: обширная внутренняя поверхность, доступная при медленных процессах, становится недоступной при быстром циклировании.

В противоположность этому, материалы, полученные микроволновым методом, характеризуются более пологим спадом емкости. Наилучшее сохранение емкости демонстрируют образцы СВЧ-СО<sub>2</sub>: несмотря на меньшую удельную емкость при низких скоростях, при скоростях выше 100 мВ/с они превосходят термические материалы. Это является прямым следствием их иерархической пористой структуры с развитой сетью мезопор (3,7–3,8 нм), которые служат эффективными транспортными магистралями, обеспечивающими быструю доставку ионов к микропорам [141].

### **5.1.3 Анализ методом Тразатти**

Для количественной оценки вклада различных типов пористости в общую емкость был применен метод Тразатти (рисунок 95 (г)), позволяющий разделить «внешнюю» емкость (доступную поверхность мезопор и внешнюю поверхность частиц) и «внутреннюю» емкость (поверхность микропор). Результаты анализа представлены в таблице 17.

Таблица 17. Результаты анализа методом Тразатти

Образец	Общая предельная емкость $C_T$ , Ф/г	Внешняя емкость $C_o$ , Ф/г	Внутренняя емкость $C_i$ , Ф/г	Доля внутренней емкости, %
Термический	105	61,5	43,5	41,5
СВЧ-CO <sub>2</sub>	81	60,0	21,0	26,0
СВЧ-Ar	79	58,5	20,5	26,0
СВЧ-N <sub>2</sub>	76	56,0	20,0	26,3

Термические материалы демонстрирует максимальную общую предельную емкость (105 Ф/г) и наибольшую долю внутренней емкости (41,5%), что хорошо согласуется с их высоким объемом микропор (1,04 см<sup>3</sup>/г). Однако именно эта обширная, но труднодоступная микропористость является причиной низкой сохраняемости ёмкости при повышении скорости развёртки.

Все материалы, полученные микроволновым методом, показывают близкие значения внешней ёмкости (~60 Ф/г), что указывает на сопоставимую развитость мезопористой структуры. Доля внутренней емкости для них составляет ~26%, что значительно ниже, чем у термических материалов. Это подтверждает, что микроволновая карбонизация формирует структуру с меньшим объемом микропор, но с лучшей их доступностью благодаря развитой сети транспортных мезопор.

## 5.2 Гальваностатический заряд-разряд

### 5.2.1 Форма кривых ГЗР и омический скачок напряжения

На рисунке 96 представлены кривые гальваностатического заряда-разряда при различных плотностях тока. При малых токах (0,05 А/г) все кривые имеют симметричную треугольную форму, характерную для идеального конденсатора. С увеличением плотности тока на кривых проявляется омическое падение напряжения в начале разряда, величина которого пропорциональна эквивалентному последовательному сопротивлению ячейки.

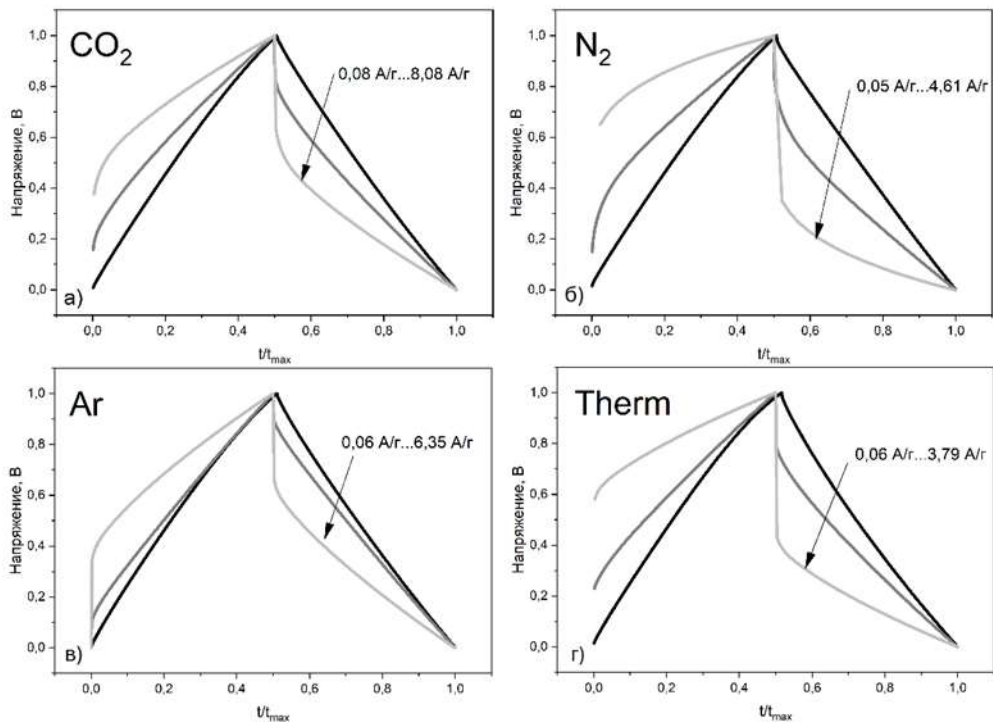


Рисунок 95 – Кривые гальваностатического заряда-разряда при различных удельных токах (от 0,05 А/г до ~8 А/г) для ячеек с электродами на основе: (а) СВЧ- $\text{CO}_2$ , (б) СВЧ- $\text{N}_2$ , (в) СВЧ- $\text{Ar}$ , (д) Therm. Измерения проводились в 1 М  $\text{KNO}_3$  в диапазоне от 0 до 1 В [108]

Наибольшее омическое падение напряжения наблюдается для термических материалов (рисунок 96 (г)), что свидетельствует об их повышенном внутреннем сопротивлении. Это является следствием затрудненной диффузии ионов в узких микропорах и высокой извилистости его поровой структуры. Образцы СВЧ- $\text{N}_2$  также демонстрируют заметное омическое падение напряжение, в то время как СВЧ- $\text{Ar}$  и, особенно, СВЧ- $\text{CO}_2$  характеризуются минимальным омическим падением напряжения даже при высоких плотностях тока (до 8 А/г), подтверждая их более низкое внутреннее сопротивление и хорошую кинетику ионного транспорта.

### 5.2.2 Зависимость удельной емкости от плотности тока

Зависимости удельной емкости от плотности тока (рисунок 97 (а)) полностью коррелируют с данными ЦВА. При малых плотностях тока (до 6 А/г) максимальную емкость (до 100 Ф/г) демонстрируют термические материалы. Однако с ростом тока его емкость резко падает, и при токах выше 9 А/г он уступает всем материалам, полученным микроволновыми методами.

Наибольшее сохранение емкости демонстрирует образец СВЧ-N<sub>2</sub>, который, несмотря на минимальные значения ёмкости при низких токах, превосходит другие материалы при токах выше 12 А/г. Образцы СВЧ-CO<sub>2</sub> и СВЧ-Ar занимают промежуточное положение, причем СВЧ-CO<sub>2</sub> сохраняют работоспособность до 20 А/г, что является наилучшим показателем среди всех исследуемых материалов.

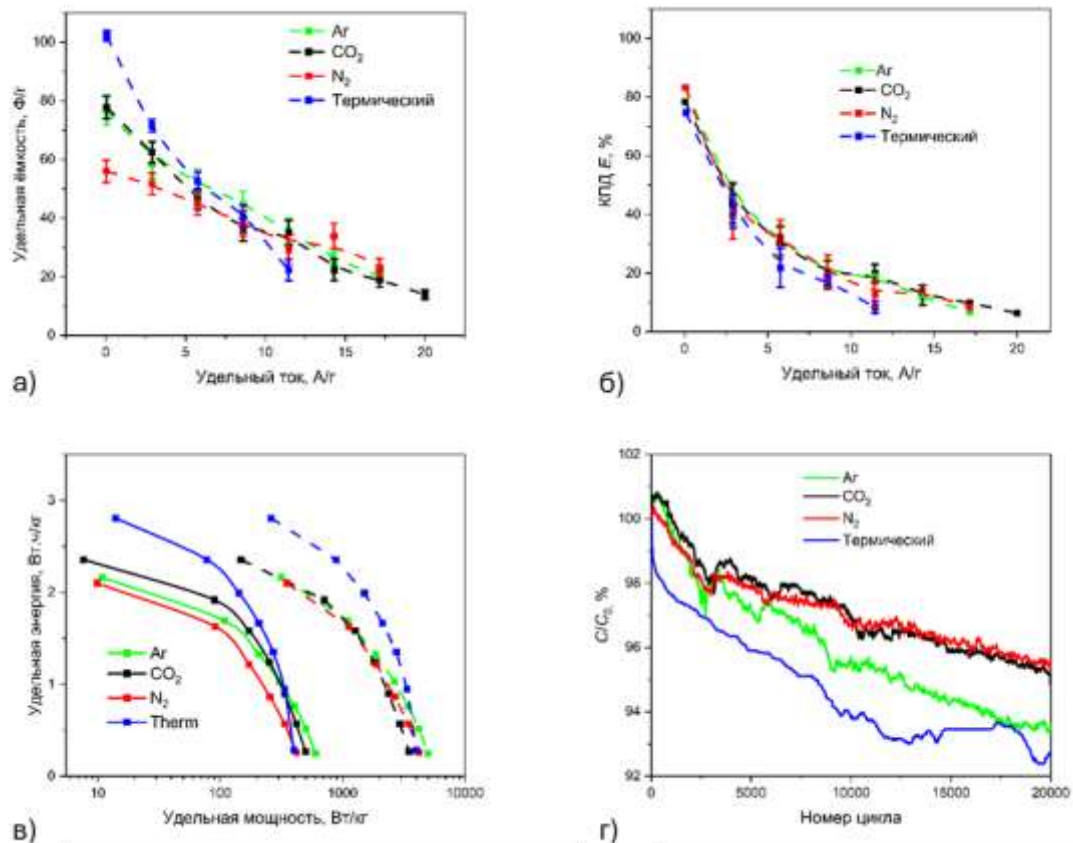


Рисунок 96 – Результаты гальваностатического заряда-разряда полученных материалов: (а) зависимость удельной емкости от плотности тока; (б) зависимость отдачи по энергии от плотности тока; (в) диаграмма Рэгоуни, представляющая зависимость удельной энергии от средней активной удельной мощности (сплошные линии) и пиковой удельной мощности (пунктирные линии); (г) результаты ресурсных испытаний [108]

### 5.2.3 Отдача по энергии

Зависимости отдачи по энергии от плотности тока (рисунок 97 (б)) показывают, что материалы, полученные микроволновым методом, имеют более высокие значения отдачи по энергии во всем диапазоне токов по сравнению с термическим материалом. Это связано с их меньшим внутренним сопротивлением и, как следствие, меньшими потерями энергии при заряде-

разряде. Значения отдачи по энергии для всех материалов, полученных микроволновым методом, близки между собой и слабо зависят от атмосферы карбонизации.

#### 5.2.4 Диаграмма Рэгоуни

Диаграмма Рэгоуни (рисунок 97 (в)) представляет соотношение между удельной энергией и удельной мощностью для исследуемых материалов. Для корректной оценки использованы два подхода к расчету мощности: средняя активная мощность (сплошные линии) и пиковая мощность (пунктирные линии). Пиковая мощность, рассчитанная по внутреннему сопротивлению, характеризует максимальную мощность, которую устройство способно отдать в коротком импульсе, но не отражает реально извлекаемую энергию при непрерывной работе. Средняя активная мощность дает более реалистичную оценку рабочих характеристик.

При низких уровнях мощности термические материалы обеспечивает наибольшую энергию. Однако с ростом мощности их энергия резко падает. Материалы, полученные микроволновым методом, напротив, сохраняют более высокие значения энергии в области повышенных мощностей. Диапазон достижимых значений пиковой мощности (до  $\sim 10$  кВт/кг) соответствует типичным значениям для суперконденсаторов [142].

#### 5.2.5 Ресурсные испытания

Результаты ресурсных испытаний (20000 циклов) представлены на рисунке 97 (г). Наилучшую ресурсную стабильность демонстрируют образцы СВЧ- $\text{CO}_2$  и СВЧ- $\text{N}_2$ , сохраняющие 95,5% и 94,5% начальной емкости соответственно. Образцы СВЧ- $\text{Ag}$  показывают сохранение ёмкости 94%, а термический образец – 93%.

Более быстрое снижение ёмкости для термических материалов может быть связано с их обширной микропористостью и высокой удельной поверхностью, которые способствуют накоплению большего количества поверхностных функциональных групп, обладающих повышенной реакционной способностью и участвующих в необратимых побочных процессах [143]. Более стабильная работа материалов, полученных микроволновым методом обусловлена их менее развитой, но более стабильной углеродной матрицей и меньшим количеством реакционноспособных центров.

## 5.3 Электрохимическая импедансная спектроскопия

### 5.3.1 Общий вид диаграмм Найквиста

Диаграммы Найквиста для всех исследуемых материалов (рисунок 98) имеют характерную для суперконденсаторов форму [29]: полукруг (или его фрагмент) в высокочастотной области, переходящий в линейный участок с наклоном  $\sim 45^\circ$  (Варбурговское сопротивление) и затем в почти вертикальную линию в низкочастотной области (чисто емкостное поведение).

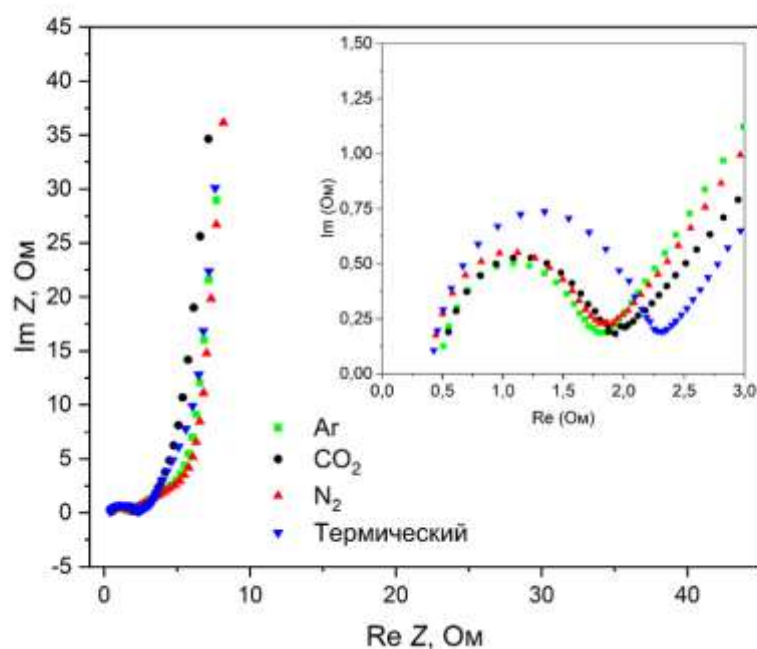


Рисунок 97 – Диаграммы Найквиста СК с электродами из УМ, синтезированных разными методами. Диаграммы Найквиста получены при напряжении на ячейке 0 В с наложением переменного потенциала амплитудой 10 мВ в диапазоне частот от 50 кГц до 10 мГц. На врезке показан увеличенный вид высокочастотной области [108]

### 5.3.2 Количественный анализ параметров импеданса

Количественный анализ диаграмм Найквиста проведен в соответствии с методикой, описанной в [46], позволяющей выделить вклады различных компонентов в общий импеданс. Результаты представлены в таблице 18.

Таблица 18. Параметры электродных материалов, полученные из анализа диаграмм Найквиста

Материал	$C_{\max}^{\text{EIS}}$ , Ф/Г	$R_A$ , Ом	$R_{AB}=R_{\infty}$ , Ом	$R_{BC}=R_d$ , Ом	$k_{BC}$
СВЧ-N <sub>2</sub>	57,3	0,34 ± 0,03	1,63 ± 0,25	0,51 ± 0,09	0,60 ± 0,03
СВЧ-Ar	58,1	0,31 ± 0,03	1,62 ± 0,31	0,43 ± 0,09	0,60 ± 0,03
СВЧ-CO <sub>2</sub>	64,4	0,33 ± 0,05	1,84 ± 0,56	0,48 ± 0,16	0,55 ± 0,02
Therm	81,3	0,32 ± 0,03	2,21 ± 0,36	0,56 ± 0,08	0,72 ± 0,01

Значения  $C_{\max}^{\text{EIS}}$ , определенные на низкой частоте, качественно согласуются с результатами ЦВА и ГЗР: максимальная ёмкость у термических материалов (81,3 Ф/Г), среди микроволновых – у СВЧ-CO<sub>2</sub> (64,4 Ф/Г). Количественные расхождения связаны с разной амплитудой измерительного сигнала (10 мВ в ЭИС против 1000 мВ в ЦВА/ГЗР) и известной зависимостью, согласно которой измеряемая ёмкость растёт с ростом напряжения [29, 144].

### 5.3.3 Интерпретация параметров в терминах структуры материала

Сопротивление  $R_A$ , соответствующее суммарному сопротивлению токоёмников, электродов и контактных сопротивлений, практически одинаково для всех материалов (~0,31-0,34 Ом). Это указывает на хорошую воспроизводимость сборки ячеек и позволяет корректно сравнивать остальные параметры.

Величина  $R_{AB} = R_B - R_A$  отвечает объёмному сопротивлению электролита  $R_{\infty}$  и характеризуется для исследованных УМ близкими значениями для всех материалов, полученных методом микроволновой карбонизации, для которых также близки значения диаметров и общего объёма пор (таблица 16), и заметно возрастает для АУ, полученного термическим методом, для которого также резко возрастает и общий объём пор. Т.е. увеличение общего объёма пор в материале, полученном термическим методом, не только сопровождается увеличением количества электролита в них, но и увеличением пути диффузии ионов и как следствие – возрастанием общего сопротивления, что находит отражение, например, в виде более выраженных: (1) искажении формы кривых заряда-разряда, (2) падении отдачи по энергии при ГЗР и (3) снижении средней интегральной удельной ёмкости при ЦВА.

Параметр  $R_{BC}$ , связанный с сопротивлением диффузной части двойного слоя, практически идентичен для всех материалов, что ожидаемо, так как он определяется в первую очередь свойствами электролита.

Угловой коэффициент  $k_{вс}$ , характеризующий диффузионные ограничения, минимален образцов СВЧ-СО<sub>2</sub> (0,55) и максимален для термических образцов (0,72). Это коррелирует с размерами мезопор: наиболее крупные мезопоры СВЧ-СО<sub>2</sub> (3,8 нм) обеспечивают наименьшие диффузионные затруднения, что подтверждает вывод о ключевой роли мезопор в кинетике ионного транспорта.

#### 5.4 Сравнение с литературными данными

Сравнение полученных результатов с опубликованными данными по активированным углям, синтезированным микроволновым методом (таблица 19), позволяет оценить конкурентные преимущества разработанного подхода. Следует отметить, что все известные литературные работы используют микроволновые установки резонаторного типа; применение волноводных систем с бегущей волной для синтеза электродных материалов суперконденсаторов описано впервые.

Прямое численное сравнение удельной емкости затруднено из-за использования разными авторами различных активирующих агентов и, что более важно, различных электролитов. Широко распространенные в литературе концентрированные щелочные электролиты (6 М КОН) обеспечивают высокие значения емкости, но имеют существенные недостатки: низкое рабочее напряжение (0,6 В) и высокую коррозионную активность. В настоящей работе сознательно использован мягкий нейтральный электролит 1 М КНО<sub>3</sub>, что соответствует требованиям к экологически безопасным и практичным устройствам. Благодаря более низкой реакционной способности этот электролит обеспечивает более высокую обратимость процессов заряда-разряда, более прямоугольные вольтамперограммы и высокую ресурсную стабильность.

Несмотря на использование менее концентрированного электролита, материал СВЧ-СО<sub>2</sub> демонстрирует вполне конкурентоспособную удельную емкость (80 Ф/г). Критически важным преимуществом является время синтеза: полный цикл обработки составляет всего 4 минуты, при этом чистое время СВЧ-воздействия – лишь 1 минута 50 секунд. Это на порядки меньше, чем сообщается в литературе для резонаторных систем, и подчеркивает исключительную эффективность концентрированного электромагнитного поля в волноводной установке с бегущей волной.

Значимым результатом является продемонстрированная ресурсная стабильность: сохранение 95 % емкости после 20000 циклов для СВЧ-СО<sub>2</sub>. Проведенные ресурсные испытания

(20000 циклов) значительно превосходит по длительности типичные ресурсные испытания, сообщаемые в литературе (1000–10000 циклов).

Таблица 19. Сравнение характеристик углеродных материалов, полученных с помощью микроволновой карбонизации в данной работе, с материалами, описанными в литературе

Прекурсор	Время обработки	Активация	$S_{\text{ВЕТ}}$ , м <sup>2</sup> /г	C, ф/г	Электролит	Ресурс, % (число циклов)	Ссылка
Водный гиацинт	10	КОН	1010	179.6	6 М КОН	94% (1000)	[145]
Кристаллическая наноцеллюлоза	8	ZnCl <sub>2</sub>	1800	66	0,5 М K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	83% (10,000)	[146]
Органический ксерогель	20	КОН	2166	180	1 М H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	87% (15,000)	[147]
Морковь	4	ZnCl <sub>2</sub>	1899	276	6 М КОН	90,9% (10,000)	[93]
Рисовая шелуха/сахароза	20	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	1399	160	6 М КОН	90% (500)	[148]
Квебрахо	30	–	724,8	182	6 КОН	95% (3000)	[149]
<b>Хлопковый пух*</b>							
<b>СВЧ-CO<sub>2</sub></b>			<b>499</b>	<b>80</b>		<b>96,5% (20,000)</b>	<b>Эта работа</b>
<b>СВЧ-N<sub>2</sub></b>	<b>4*</b>	<b>воздух</b>	<b>582</b>	<b>73</b>	<b>1 М KNO<sub>3</sub></b>	<b>96,5% (20,000)</b>	
<b>СВЧ-Ar</b>			<b>748</b>	<b>73</b>		<b>93,0% (20,000)</b>	

\* чистое время экспозиции 1 мин 50 с

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Проведено комплексное исследование процессов микроволновой карбонизации хлопкового пуха. На первом этапе в установке камерного типа экспериментально изучено распределение мощности СВЧ-поля в камере, и изменения этого распределения при внесении в внутрь реактора с образцом, установлены ключевые факторы, определяющие формирование пористой структуры: необходимость предварительной пропитки сырья ортофосфорной кислотой, а также проведения процесса в две отдельные стадии карбонизации и активации. Выявлено, что неоднородность СВЧ-поля в камерной установке ограничивает воспроизводимость результатов, что обусловило необходимость перехода на втором этапе к системе волноводного типа.

2. Разработан и апробирован метод микроволновой карбонизации в оригинальной электродинамической системе волноводного типа с бегущей волной. Данная конфигурация обеспечивает высокую напряженность поля в области, в которой располагается образец, что обеспечивает интенсивный и равномерный нагрев при карбонизации. Показано, что использование этой системы позволяет синтезировать углеродные материалы с иерархической пористой структурой за время порядка минут, что более чем на порядок сокращает время синтеза по сравнению с традиционным термическим методом.

3. Для использованной в работе конфигурации волноводной системы определены оптимальные параметры двухэтапного синтеза, обеспечивающие наилучшие характеристики материала: длительность карбонизации в среде  $\text{CO}_2$  – 60 с, длительность активации на воздухе – 50 с. Подтверждена критическая роль предварительной пропитки  $\text{H}_3\text{PO}_4$  и влажности сырья для инициации процесса в условиях интенсивного СВЧ-нагрева.

4. Методами электронной микроскопии и низкотемпературной адсорбции азота установлено, что микроволновая карбонизация в волноводной системе приводит к формированию материалов с иерархической пористой структурой: развитой сетью мезопор (3,7-3,8 нм) и бимодальным распределением микропор в отличие от преимущественно микропористого материала, полученного термическим методом. В условиях концентрированного СВЧ-воздействия обнаружено самопроизвольное образование вторичных наноструктур (многостенных углеродных нанотрубок и фазы  $\text{C}_{70}$ ), что обусловлено каталитическим действием природных примесей и высокоэнергетическим воздействием излучения.

5. Показано, что электрохимические характеристики синтезированных материалов определяются их структурой. Материал, синтезированный термическим методом, обладая

наиболее высокой удельной поверхностью ( $2050 \text{ м}^2/\text{г}$ ) демонстрирует наиболее высокую удельную ёмкость (до  $100 \text{ Ф}/\text{г}$ ) только при низких токах. При токах выше  $9 \text{ А}/\text{г}$  он уступает по удельной ёмкости всем материалам, полученным микроволновым методом. В то же время материалы, полученные микроволновым методом, с меньшей удельной поверхностью (СВЧ- $\text{CO}_2$ ,  $500 \text{ м}^2/\text{г}$ ), благодаря иерархической пористости имеют меньшие диффузионные ограничения, что позволяет достичь сохранения работоспособности при токах до  $20 \text{ А}/\text{г}$  и высокой ресурсной стабильности: так, материал СВЧ- $\text{CO}_2$  сохраняет  $95,5 \%$  ёмкости после  $20000$  циклов, что выше, чем у аналога, полученного термическим методом ( $93 \%$ ).

**СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ**

1. Askari, M. B. A review on activated carbon's role in next-generation supercapacitors / M. B. Askari, P. Salarizadeh // *Carbon Trends*. – 2026. – Vol. 23. – P. 100612.
2. Unveiling the advancements in electrochemical performance of 2D transition metal dichalcogenides as an electrode material in asymmetric supercapacitors / S. Alam, A. Jan, M. Z. Iqbal [et al.] // *Materials Chemistry and Physics*. – 2025. – Vol. 334. – P. 130444.
3. Biswal, B. K. Biomass-derived carbon as sustainable materials for application in clean energy storage technologies: Progress and outlook / B. K. Biswal, R. Balasubramanian // *Carbon*. – 2026. – Vol. 246. – Biomass-derived carbon as sustainable materials for application in clean energy storage technologies. – P. 120931.
4. Research progress on the preparation of high-value carbon materials by biomass pyrolysis / P. Li, Y. Chen, Y. Lin [et al.] // *Biomass and Bioenergy*. – 2025. – Vol. 193. – P. 107520.
5. Unlocking energy storage: Innovations in activated carbon for next-generation supercapacitors / K. Raja, A. Ali, R. P [et al.] // *Chemical Engineering Journal*. – 2025. – Vol. 525. – Unlocking energy storage. – P. 170487.
6. Materials design and preparation for high energy density and high power density electrochemical supercapacitors / W. Dong, M. Xie, S. Zhao [et al.] // *Materials Science and Engineering: R: Reports*. – 2023. – Vol. 152. – P. 100713.
7. Review on supercapacitors: Technologies and materials / A. González, E. Goikolea, J. A. Barrena, R. Mysyk // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. – 2016. – T. 58. – Review on supercapacitors. – C. 1189-1206.
8. Advanced biomass-derived carbon materials for supercapacitors: fabrication methods, structure-property relationships, modifications, and prospects / T. Byambadorj, J. Zhang, Y. Li [et al.] // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. – 2026. – Vol. 1000. – Advanced biomass-derived carbon materials for supercapacitors. – P. 119573.
9. Biomass-derived carbon for supercapacitors electrodes – A review of recent advances / Y. Zhang, H. Pan, Q. Zhou [et al.] // *Inorganic Chemistry Communications*. – 2023. – Vol. 153. – P. 110768.
10. Recent advances and challenges in biomass-derived carbon materials for supercapacitors: A review / C. Yuan, H. Xu, S. A. El-khodary [et al.] // *Fuel*. – 2024. – Vol. 362. – Recent advances and challenges in biomass-derived carbon materials for supercapacitors. – P. 130795.
11. Activated carbons from pine nut shells via CO<sub>2</sub> physical activation: Structural characteristics and supercapacitor performance / A. A. Bolotnikov, I. S. Krechetov, T. L. Lepkova, V. V. Berestov // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. – 2025. – Vol. 999. – Activated carbons from pine nut shells via CO<sub>2</sub> physical activation. – P. 119603.
12. Rapid conversion of biomass to hierarchical porous carbons via one-step microwave carbonization/activation for long cycle-stable supercapacitor and zinc-ion capacitor / Y. Cheng, M. Chen, K. Xia [et al.] // *Journal of Power Sources*. – 2024. – Vol. 624. – P. 235523.
13. Graphene and its derivatives in supercapacitors: a comparative review / P. Sagar, I. R. Hamdani, T. Levato [et al.] // *Materials Advances*. – 2026. – Vol. 7. – Graphene and its derivatives in supercapacitors. – № 1. – P. 83-108.
14. Graphene and carbon nanotubes for advanced energy storage and powering next-generation supercapacitors and batteries / R. B. Onyancha, U. O. Aigbe, K. E. Ukhurebor, F. Nemangwele // *Journal of Energy Storage*. – 2025. – Vol. 140. – P. 118970.
15. Shaker, M. A review on the superb contribution of carbon and graphene quantum dots to electrochemical capacitors' performance: Synthesis and application / M. Shaker, R. Riahifar, Y. Li // *FlatChem*. – 2020. – Vol. 22. – A review on the superb contribution of carbon and graphene quantum dots to electrochemical capacitors' performance. – P. 100171.

16. A review of biochar prepared by microwave-assisted pyrolysis of organic wastes / Y. Zhang, S. Fan, T. Liu [et al.] // *Sustainable Energy Technologies and Assessments*. – 2022. – Vol. 50. – P. 101873.
17. Upscaling biomass derived carbon for sustainable supercapacitors: an overview / S. B. Dhavale, S. S. Patil, A. P. Patil, P. S. Patil // *Journal of Power Sources*. – 2025. – Vol. 653. – Upscaling biomass derived carbon for sustainable supercapacitors. – P. 237712.
18. Valorization of biomass waste to engineered activated biochar by microwave pyrolysis: Progress, challenges, and future directions / S. Y. Foong, R. K. Liew, Y. Yang [et al.] // *Chemical Engineering Journal*. – 2020. – Vol. 389. – Valorization of biomass waste to engineered activated biochar by microwave pyrolysis. – P. 124401.
19. A review of comprehensive utilization of biomass to synthesize carbon nanotubes: From chemical vapor deposition to microwave pyrolysis / L. Ge, M. Zuo, Y. Wang [et al.] // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. – 2024. – Vol. 177. – A review of comprehensive utilization of biomass to synthesize carbon nanotubes. – P. 106320.
20. Structural design on microporous cellulose-derived carbon via freeze-drying and carbonization for enhancing energy storage performances / L. Li, Y. Wu, L. Jiang [et al.] // *Industrial Crops and Products*. – 2023. – Vol. 192. – P. 116097.
21. Chiu, K.-L. Synthesis and characterization of cotton-made activated carbon fiber and its adsorption of methylene blue in water treatment / K.-L. Chiu, D. H. L. Ng // *Biomass and Bioenergy*. – 2012. – Vol. 46. – P. 102-110.
22. Optimization of preparation of activated carbon from cotton stalk by microwave assisted phosphoric acid-chemical activation / H. Deng, G. Zhang, X. Xu [et al.] // *Journal of Hazardous Materials*. – 2010. – Vol. 182. – № 1-3. – P. 217-224.
23. Preparation of activated carbon from cotton stalk and its application in supercapacitor / M. Chen, X. Kang, T. Wumaier [et al.] // *Journal of Solid State Electrochemistry*. – 2013. – Vol. 17. – № 4. – P. 1005-1012.
24. Ekrami, E. Waste cotton fibers based activated carbon: Optimization of process and product characterization / E. Ekrami, F. Dadashian, M. Soleimani // *Fibers and Polymers*. – 2014. – Vol. 15. – Waste cotton fibers based activated carbon. – № 9. – P. 1855-1864.
25. Recent progress in supercapacitors: A critical review of energy storage mechanisms, electrode design strategies and future perspectives / C. Du, J. L. Chen-Qiu, Z. Zhao [et al.] // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2026. – Vol. 1054. – Recent progress in supercapacitors. – P. 186363.
26. Understanding intra-pore electrolyte resistances and distributed capacitances in carbon electrodes used in supercapacitors using a robust modeling process to separate the charge-storage occurring into macro-, meso-, and micro-pore structures / C. M. R. Moreira, R. Vicentini, R. Venâncio [et al.] // *Journal of Energy Storage*. – 2024. – Vol. 101. – P. 113924.
27. Innovative fabrication of hierarchically porous carbon materials via integrated template strategy for high-performance supercapacitors / J.-O. Jang, S.-Y. Kang, J.-M. Yun [et al.] // *Sustainable Materials and Technologies*. – 2025. – Vol. 45. – P. e01501.
28. Luo, X. A review of charge storage in porous carbon-based supercapacitors / X. Luo, Y. Chen, Y. Mo // *New Carbon Materials*. – 2021. – Vol. 36. – № 1. – P. 49-68.
29. Conway, B. E. AC Impedance Behavior of Electrochemical Capacitors and Other Electrochemical Systems / B. E. Conway // *Electrochemical Supercapacitors: Scientific Fundamentals and Technological Applications* / ред. B. E. Conway. – Boston, MA : Springer US, 1999. – C. 479-524.
30. Recent developments in the synthesis of heteroatom-doped and hierarchically porous carbon supercapacitor electrodes from sustainable sources / K. Aruchamy, S. Ramasundaram, N. Vijay [et al.] // *Journal of Energy Storage*. – 2025. – Vol. 123. – P. 116766.
31. Kumar, N. Bridging EDLC and pseudocapacitive mechanisms through materials design: recent advances in supercapacitor electrodes / N. Kumar, S.-Y. Lee, S.-J. Park // *Current Opinion in Solid State*

- and Materials Science. – 2026. – Vol. 41. – Bridging EDLC and pseudocapacitive mechanisms through materials design. – P. 101251.
32. Supercapacitors for energy storage applications: Materials, devices and future directions: A comprehensive review / A. Shuja, H. R. Khan, I. Murtaza [et al.] // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2024. – Vol. 1009. – Supercapacitors for energy storage applications. – P. 176924.
33. Recent trends in hierarchical electrode materials in supercapacitor: Synthesis, electrochemical measurements, performance and their charge-storage mechanism / G. Sriram, G. Hegde, K. Dhanabalan [et al.] // *Journal of Energy Storage*. – 2024. – Vol. 94. – Recent trends in hierarchical electrode materials in supercapacitor. – P. 112454.
34. Anomalous Increase in Carbon Capacitance at Pore Sizes Less Than 1 Nanometer / J. Chmiola, G. Yushin, Y. Gogotsi [et al.] // *Science*. – 2006. – Vol. 313. – № 5794. – P. 1760-1763.
35. Acceleration ion desolvation boosts the sodium ion storage capacity in coal-based hollow carbon nanofibers / D. Zhang, Q. Ma, W. Luo [et al.] // *Chemical Engineering Journal*. – 2026. – Vol. 527. – P. 172148.
36. Recent advancements in technology projection on electric double layer effect in battery recycling for energy storage / S. Sikiru, T. T. Dele-Afolabi, M. Yeganeh Ghotbi, Z. U. Rehman // *Journal of Power Sources*. – 2024. – Vol. 596. – P. 234056.
37. Solvation effects on aqueous ion adsorption and electrosorption in carbon micropores / R. J. Bragg, K. Griffiths, I. Hwang [et al.] // *Carbon*. – 2024. – Vol. 229. – P. 119531.
38. Biomass-derived microporous carbon with large micropore size for high-performance supercapacitors / Y. Li, D. Zhang, Y. Zhang [et al.] // *Journal of Power Sources*. – 2020. – Vol. 448. – P. 227396.
39. Exploring the effect of electrolyte on charge storage mechanisms in sustainable supercapacitor electrodes from sugarcane leaf-derived porous activated carbon / W. Wanchan, R. Yeetsorn, S. Kuboon, G. K. Yogesh // *Bioresource Technology*. – 2026. – Vol. 439. – P. 133303.
40. Radhakrishnan, K. Advances and challenges in biomass-derived supercapacitors / K. Radhakrishnan, A. Kumar // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. – 2026. – Vol. 229. – P. 116624.
41. Rahimi, M. Synthesis-feature-coupled machine learning approaches to predict the capacitance of biomass-derived carbon electrodes in supercapacitors / M. Rahimi, S. A. Salaudeen // *Materials Chemistry and Physics*. – 2026. – Vol. 348. – P. 131525.
42. Unravelling the role of pore structure of biomass-derived porous carbon in charge storage mechanisms for supercapacitors / M. S. Sayed, D. Aman, M. G. Fayed [et al.] // *RSC Advances*. – 2024. – Vol. 14. – № 34. – P. 24631-24642.
43. Supiyeva, Z. The critical role of nanostructured carbon pores in supercapacitors / Z. Supiyeva, X. Pan, Q. Abbas // *Current Opinion in Electrochemistry*. – 2023. – Vol. 39. – P. 101249.
44. Revealing ion transport in supercapacitors with Sub-2 nm two-dimensional graphene channels / Z. Bo, J. Yang, H. Qi [et al.] // *Energy Storage Materials*. – 2020. – Vol. 31. – P. 64-71.
45. Pore-size tailored biomass-derived hierarchical porous carbon coupled with a novel zinc trifluoroacetate electrolyte for high-performance aqueous zinc-ion hybrid supercapacitors / B. Yang, D. Zhang, Z. Liu [et al.] // *Journal of Energy Storage*. – 2026. – Vol. 145. – P. 119949.
46. Physical Interpretations of Nyquist Plots for EDLC Electrodes and Devices / B.-A. Mei, O. Munteshari, J. Lau [et al.] // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2018. – Vol. 122. – № 1. – P. 194-206.
47. Liu, H. Pore-structure control of porous carbon electrode materials and energy-storage performance in water-in-salt electrolytes / H. Liu, L. Zhang // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. – 2024. – Vol. 961. – P. 118233.
48. Ghosh, D. Comparative assessment of biochar reactor technologies for biomass conversion: Design, performance, and application suitability / D. Ghosh, N. Anderson, H.-S. Han // *Journal of*

Cleaner Production. – 2026. – Vol. 538. – Comparative assessment of biochar reactor technologies for biomass conversion. – P. 147269.

49. A review of the conversion of wood biomass into high-performance bulk biochar: Pretreatment, modification, characterization, and wastewater application / Y. Zhang, X. Zhang, Z. Zhou [et al.] // Separation and Purification Technology. – 2025. – Vol. 361. – A review of the conversion of wood biomass into high-performance bulk biochar. – P. 131448.

50. High-quality biochar from the catalytic pyrolysis of Brachychiton seeds: Optimization and characterization / A. Choukoud, H. El Farissi, L. Abdelouahed [et al.] // Fuel Processing Technology. – 2026. – Vol. 283. – High-quality biochar from the catalytic pyrolysis of Brachychiton seeds. – P. 108410.

51. Microwave-assisted pyrolysis of biomass to high-value products: Factors assessment, mechanism analysis, and critical issues proposal / B. Qiu, Y. Wang, D. Zhang, H. Chu // Chemical Engineering Journal. – 2024. – Vol. 498. – Microwave-assisted pyrolysis of biomass to high-value products. – P. 155362.

52. Effects of biomass components and pyrolysis temperature on the adsorption properties of biochar for heavy metals : A review / H. Lin, Y. Huang, Q. Jin [et al.] // Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. – 2025. – Vol. 192. – P. 107321.

53. Microwave-assisted pyrolysis of biomass for bioenergy production / P. Bisht, A. Mishra, V. Anand [et al.] // Renewable and Sustainable Energy Reviews. – 2026. – Vol. 226. – P. 116344.

54. Life cycle assessment of biomass conversion through fast pyrolysis: A systematic review on technical potential and drawbacks / S. Elfallah, A. Benzaouak, O. Bayssi [et al.] // Bioresource Technology Reports. – 2024. – Vol. 26. – Life cycle assessment of biomass conversion through fast pyrolysis. – P. 101832.

55. An overview on engineering the surface area and porosity of biochar / L. Leng, Q. Xiong, L. Yang [et al.] // Science of The Total Environment. – 2021. – Vol. 763. – P. 144204.

56. A comprehensive evaluation of synthesis methods for porous carbon materials and their applications in energy storage / S. Singh, M. B. Gumpu, S. K.N., S. K. Paramasivam // Diamond and Related Materials. – 2025. – Vol. 153. – P. 112033.

57. Effect of pyrolysis temperature and heating rate on the physicochemical properties of alkali lignin-derived biochar: A comparative study of fast and slow pyrolysis / Y. Song, J. Tan, M. Jin [et al.] // Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. – 2025. – Vol. 191. – Effect of pyrolysis temperature and heating rate on the physicochemical properties of alkali lignin-derived biochar. – P. 107236.

58. Biomass nanoarchitectonics of hierarchical porous carbon with ultrahigh surface area for direct air carbon capture and supercapacitor / Z. Zhuang, Z. Wang, Y. Xue [et al.] // Biomass and Bioenergy. – 2026. – Vol. 211. – P. 109160.

59. Ultrahigh surface area hierarchical porous carbon derived from biomass via a new KOH activation strategy for high-performance supercapacitor / Y. Li, J. Mei, L. Wu [et al.] // International Journal of Hydrogen Energy. – 2024. – Vol. 49. – P. 67-80.

60. Valorizing biomass into ultrahigh-surface-area porous carbon for sustainable next-generation energy storage / B. N. Choudari, S. S. Hegde, M. A. Herbert [et al.] // RSC Advances. – 2026. – Vol. 16. – № 12. – P. 10935-10943.

61. Rajeswari Yogamalar, N. Advancing sustainability through biomass-derived carbon activation for high porosity and surface area in electrochemical capacitance / N. Rajeswari Yogamalar, A. Chithambararaj, D. Bhagya Mathi // Journal of Power Sources. – 2025. – Vol. 647. – P. 237324.

62. Comparison of activated carbon prepared from Jatropha hull by conventional heating and microwave heating / D. Xin-hui, C. Srinivasakannan, P. Jin-hui [et al.] // Biomass and Bioenergy. – 2011. – Vol. 35. – № 9. – P. 3920-3926.

63. Facile, low-cost, and sustainable preparation of hierarchical porous carbons from ion exchange resin: An improved potassium activation strategy / B. Wang, C. Zhu, Z. Zhang [et al.] // Fuel. – 2016. –

- Vol. 179. – Facile, low-cost, and sustainable preparation of hierarchical porous carbons from ion exchange resin. – P. 274-280.
64. Sustainable valorization of crustacean wastes into N-doped porous carbon via synergistic bio-template and green activation for efficient CO<sub>2</sub> capture / S. Shao, Q. Li, X. Li, S. Wu // *Journal of Cleaner Production*. – 2026. – Vol. 543. – P. 147567.
65. Ahmad, A. A. Production of activated carbon derived from agricultural by-products via microwave-induced chemical activation: a review / A. A. Ahmad, M. Al-Raggad, N. Shareef // *Carbon Letters*. – 2021. – Vol. 31. – Production of activated carbon derived from agricultural by-products via microwave-induced chemical activation. – № 5. – P. 957-971.
66. Hemp-based adsorbents for sequestration of metals: a review / N. Morin-Crini, S. Loiacono, V. Placet [et al.] // *Environmental Chemistry Letters*. – 2019. – Vol. 17. – Hemp-based adsorbents for sequestration of metals. – № 1. – P. 393-408.
67. Yorgun, S. Activated carbon from paulownia wood: Yields of chemical activation stages / S. Yorgun, D. Yıldız, Y. E. Şimşek // *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*. – 2016. – Vol. 38. – Activated carbon from paulownia wood. – № 14. – P. 2035-2042.
68. Martínez De Yuso, A. Influence of activation atmosphere used in the chemical activation of almond shell on the characteristics and adsorption performance of activated carbons / A. Martínez De Yuso, B. Rubio, M. T. Izquierdo // *Fuel Processing Technology*. – 2014. – Vol. 119. – P. 74-80.
69. Yakout, S. M. Characterization of activated carbon prepared by phosphoric acid activation of olive stones / S. M. Yakout, G. Sharaf El-Deen // *Arabian Journal of Chemistry*. – 2016. – Vol. 9. – P. S1155-S1162.
70. Preparation and characterization of activated carbon from date stones by physical activation with steam / C. Bouchelta, M. S. Medjram, O. Bertrand, J.-P. Bellat // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. – 2008. – Vol. 82. – № 1. – P. 70-77.
71. Highly porous activated carbons prepared from carbon rich Mongolian anthracite by direct NaOH activation / N. Byamba-Ochir, W. G. Shim, M. S. Balathanigaimani, H. Moon // *Applied Surface Science*. – 2016. – Vol. 379. – P. 331-337.
72. Pallarés, J. Production and characterization of activated carbon from barley straw by physical activation with carbon dioxide and steam / J. Pallarés, A. González-Cencerrado, I. Arauzo // *Biomass and Bioenergy*. – 2018. – Vol. 115. – P. 64-73.
73. Yahya, M. A. Agricultural bio-waste materials as potential sustainable precursors used for activated carbon production: A review / M. A. Yahya, Z. Al-Qodah, C. W. Z. Ngah // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. – 2015. – Vol. 46. – Agricultural bio-waste materials as potential sustainable precursors used for activated carbon production. – P. 218-235.
74. The effect of chemical activation method on properties of activated carbons obtained from pine cones / P. Nowicki, I. Kuszyńska, J. Przepiórski, R. Pietrzak // *Open Chemistry*. – 2013. – Vol. 11. – № 1. – P. 78-85.
75. Demiral, I. Preparation and Characterisation of Activated Carbon From Pumpkin Seed Shell Using H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> / I. Demiral, C. Aydin Şamdan. – Текст : электронный // *Anadolu University Journal of Science and Technology-A Applied Sciences and Engineering*. – 2016. – Т. 17. – № 1. – URL: <http://dergipark.gov.tr/doi/10.18038/btda.64281> (дата обращения: 24.12.2024).
76. Impact of chemical activation on the adsorption performance of common reed towards Cu(II) and Cd(II) / M. Y. Abdelnaeim, I. Y. El Sherif, A. A. Attia [et al.] // *International Journal of Mineral Processing*. – 2016. – Vol. 157. – P. 80-88.
77. Organic Waste-Derived Activated Carbons for Supercapacitor Applications: Advances in Synthesis Strategies and Electrochemical Performance Enhancement / A. Güngör, D. Şentürk, D. Eşkin [et al.] // *physica status solidi (a)*. – 2026. – Vol. 223. – Organic Waste-Derived Activated Carbons for Supercapacitor Applications. – № 2. – P. e202400992.
78. Recent progress in microwave-assisted lignin conversion / Z. Luo, D. Cao, P. Jiang [et al.] // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. – 2025. – Vol. 219. – P. 115855.

79. Allende, S. Breakdown of biomass for energy applications using microwave pyrolysis: A technological review / S. Allende, G. Brodie, M. V. Jacob // *Environmental Research*. – 2023. – Vol. 226. – Breakdown of biomass for energy applications using microwave pyrolysis. – P. 115619.
80. Preparation of starch-derived porous carbon with improved yield by autogenic pressure carbonization and KOH activation for high-performance supercapacitor / X. Zhou, L. Zhu, Z. Li [et al.] // *Biomass Conversion and Biorefinery*. – 2024. – Vol. 14. – № 15. – P. 17289-17300.
81. Review on multiphysics simulation for microwave heating: Prediction mechanism and optimization effectiveness / W. Tang, H. Li, J. Xu [et al.] // *Chemical Engineering and Processing - Process Intensification*. – 2026. – Vol. 223. – Review on multiphysics simulation for microwave heating. – P. 110760.
82. Technical challenges in scaling up the microwave technology for biomass processing / I. J. Siddique, A. A. Salema, E. Antunes, R. Vinu // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. – 2022. – Vol. 153. – P. 111767.
83. Biochar produced from biosolids using a single-mode microwave: Characterisation and its potential for phosphorus removal / E. Antunes, J. Schumann, G. Brodie [et al.] // *Journal of Environmental Management*. – 2017. – Vol. 196. – Biochar produced from biosolids using a single-mode microwave. – P. 119-126.
84. Sustainable transformation of agricultural residues into high-value carbon materials via microwave-assisted pyrolysis: A review of energy efficiency, circular economy, and environmental applications / J. Liu, S. Allende, M. A. Zafar [et al.] // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. – 2026. – Vol. 196. – Sustainable transformation of agricultural residues into high-value carbon materials via microwave-assisted pyrolysis. – P. 107702.
85. Advances in multiphysics modelling and scale-up pathways for microwave-assisted pyrolysis in bioenergy applications / A. Shabruhi Mishamandani, F. Asfand, M. U. S. Akhtar [et al.] // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. – 2026. – Vol. 195. – P. 107613.
86. Microwave heating of biomass waste residues for sustainable bioenergy and biomass materials preparation: A parametric simulation study / B. Li, X. Fan, S. Yu [et al.] // *Energy*. – 2023. – Vol. 274. – Microwave heating of biomass waste residues for sustainable bioenergy and biomass materials preparation. – P. 127347.
87. Microwave-assisted pyrolysis: A review of tailored carbon materials and scale-up challenges / P. S. Wong, W. W. F. Chong, J. P. Tan [et al.] // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. – 2025. – Vol. 192. – Microwave-assisted pyrolysis. – P. 107241.
88. Microwave heating processes involving carbon materials / J. A. Menéndez, A. Arenillas, B. Fidalgo [et al.] // *Fuel Processing Technology*. – 2010. – Vol. 91. – № 1. – P. 1-8.
89. Microwave pyrolysis of waste biomass and synthesis of micro-mesoporous activated carbons: The role of textural properties for CO<sub>2</sub> and textile dye adsorption / G. Durán-Jiménez, J. Rodríguez, L. Stevens [et al.] // *Chemical Engineering Journal*. – 2024. – Vol. 488. – Microwave pyrolysis of waste biomass and synthesis of micro-mesoporous activated carbons. – P. 150926.
90. Hussain, A. I. Investigating reaction rates in microwave heating-assisted methane pyrolysis / A. I. Hussain, M. Monzavi, J. Chaouki // *Chemical Engineering Science*. – 2026. – Vol. 321. – P. 123027.
91. Investigation of microwave-assisted pyrolysis of biomass with char in a rectangular waveguide applicator with built-in phase-shifting / C. R. Ellison, R. Hoff, C. Mărculescu, D. Boldor // *Applied Energy*. – 2020. – Vol. 259. – P. 114217.
92. Microwave-assisted upcycling of waste plastics and biomass / S. Li, X. Huang, R. Dai [et al.] // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. – 2026. – Vol. 195. – P. 107653.
93. Molten salt synthesis of nitrogen and oxygen enriched hierarchically porous carbons derived from biomass via rapid microwave carbonization for high voltage supercapacitors / Y. Cheng, B. Li, Y. Huang [и др.] // *Applied Surface Science*. – 2018. – T. 439. – C. 712-723.

94. Microwave-assisted rapid activation of carbon nanoparticles for symmetrical supercapacitor electrode / V. Gairola, A. Uniyal, K. K. Kar, P. Chamoli // *Diamond and Related Materials*. – 2025. – Vol. 154. – P. 112120.
95. Comparative study on microwave and conventional pyrolysis characteristics of Tar-Rich coal / X. Huang, X. Ning, J. Mao [et al.] // *Fuel*. – 2026. – Vol. 405. – P. 136790.
96. Pore structure fabricated porous carbon from coal liquefaction residue via synergistic template-activation strategy for high-performance supercapacitor / Y. Rong, Y. Zhang, Y. Wang [et al.] // *Fuel*. – 2026. – Vol. 409. – P. 137871.
97. Rationally regulating pore structures of porous carbon anodes by sulfur-doped carbon coating for high-rate sodium-ion storage / K. Cao, Y. Ma, C. Sun [et al.] // *Applied Surface Science*. – 2025. – Vol. 702. – P. 163359.
98. Complex investigation of charge storage behavior of microporous carbon synthesized by zeolite template / M. Stojmenović, M. Vujković, L. Matović [et al.] // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2016. – Vol. 228. – P. 94-106.
99. Revitalizing carbon supercapacitor electrodes with hierarchical porous structures / T. Liu, F. Zhang, Y. Song, Y. Li // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2017. – Vol. 5. – № 34. – P. 17705-17733.
100. De La Cruz Iturbides, R. Recent technological innovations on continuous microwave assisted biomass pyrolysis and perspectives for industrial scale applications / R. De La Cruz Iturbides, U. Jauregui Haza, I. Polaert // *Bioresource Technology Reports*. – 2022. – Vol. 19. – P. 101202.
101. Comprehensive study on microwave pyrolysis process variables and operating modes for optimized biochar production / P. P. Paudel, S. Park, S. J. Kim [et al.] // *Bioresource Technology*. – 2025. – Vol. 437. – P. 133120.
102. Plasma-chemical mechanism and multi-objective optimization of microwave discharge plasma-driven methane pyrolysis enabling scalable carbon-negative hydrogen and high-quality graphene co-production / W. Wang, Z. Liu, B. Zhang [et al.] // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. – 2026. – Vol. 193. – P. 107473.
103. Scaled-up reactor for microwave induced pyrolysis of oil palm shell / Y. Pianroj, S. Jumrat, W. Werapun [et al.] // *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*. – 2016. – Vol. 106. – P. 42-49.
104. Characteristics and optimization strategy of microwave thermal regeneration of spent activated carbon based on a multi-physical field model / F. Huang, T. Wang, S. Wu, T. Li // *Chemical Engineering Journal*. – 2024. – Vol. 500. – P. 156950.
105. Лебедев, И. В. Лебедев И.В. Техника и приборы СВЧ. Т.1. Техника сверхвысоких частот : Учебник для вузов по специальности «Электронные приборы» / И. В. Лебедев ; Ред. Н. Д. Девятков. – 2-е изд., перераб. и доп. – М. : Высшая школа, 1970. – 440 с. / И. В. Лебедев.
106. Mukai Y. Dielectric properties of cotton fabrics and their applications. A dissertation submitted in the degree of PhD. North Carolina State University, 2019. 213 с.
107. Матвеев. СВЧ карбонизация хлопкового волокна для получения углеродных материалов // *Перспективные материалы*. – 2021. – №. 11. – С. 54-68. / Матвеев.
108. Ultrafast synthesis of activated carbons from cotton waste via in-waveguide high-intensity microwave carbonization for supercapacitors / V. V. Berestov, E. V. Matveev, T. L. Lepkova, I. S. Krechetov // *Journal of Energy Storage*. – 2026. – Vol. 142. – P. 119539.
109. Microwave assisted preparation of activated carbon from biomass: A review / W. Ao, J. Fu, X. Mao [et al.] // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. – 2018. – Vol. 92. – Microwave assisted preparation of activated carbon from biomass. – P. 958-979.
110. Возможности СВЧ-метода активации углеродных материалов в сравнении с традиционным термическим / И. Г. Дьячкова, Д. А. Золотов, А. С. Кумсков [и др.] // *Успехи физических наук*. – 2023. – Т. 193. – № 12. – С. 1325-1334.

111. Microwave carbonization of cotton fiber for production of carbon materials / E. Matveev, A. Gajdar, B. Lapshinov [и др.] // *Inorganic Materials: Applied Research*. – 2022. – Т. 13. – № 2. – С. 549-559.
112. Бослаф С. Статистика для всех. Москва, ДМК Пресс, 2015. 586 с.
113. Gates-Rector, S. The Powder Diffraction File: a quality materials characterization database / S. Gates-Rector, T. Blanton // *Powder Diffraction*. – 2019. – Vol. 34. – The Powder Diffraction File. – № 4. – P. 352-360.
114. Gates-Rector, S. ISO 9277:2022 Determination of the specific surface area of solids by gas adsorption — BET method, (2022). <https://www.iso.org/standard/71014.html> (accessed May 16, 2025). / S. Gates-Rector, T. Blanton // *Powder Diffraction*. – 2019. – Vol. 34. – The Powder Diffraction File. – № 4. – P. 352-360.
115. ISO 15901-2:2022 Pore size distribution and porosity of solid materials by mercury porosimetry and gas adsorption Part 2: Analysis of nanopores by gas adsorption. ISO 15901-2:2022. – 2022. – 29 p. – URL: <https://www.iso.org/standard/67586.html> (date accessed: 16.05.2025). – Text : electronic.
116. Barrett, E. P. The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms / E. P. Barrett, L. G. Joyner, P. P. Halenda // *Journal of the American Chemical Society*. – 1951. – Т. 73. – № 1. – С. 373-380.
117. Ardizzone, S. “Inner” and “outer” active surface of RuO<sub>2</sub> electrodes / S. Ardizzone, G. Fregonara, S. Trasatti // *Electrochimica Acta*. – 1990. – Т. 35. – № 1. – С. 263-267.
118. Zhang, S. Supercapacitors Performance Evaluation / S. Zhang, N. Pan // *Advanced Energy Materials*. – 2015. – Vol. 5. – № 6. – P. 1401401.
119. Матвеев, Е. Разработка и апробация методики непрерывного измерения массы образцов диэлектрических материалов при микроволновой термообработке / Е. Матвеев, В. Берестов // *Измерительная техника*. – 2023. – № 12. – С. 30-34.
120. Магунов А.Н. Спектральная пирометрия. Москва: Физматлит, 2012. 248 с.
121. Определение температуры облучаемого микроволнами объекта методом спектральной пирометрии / Б. Лапшинов, Е. Матвеев, А. Гайдар, В. Берестов // *Измерительная техника*. – 2024. – № 4. – С. 54-61.
122. Мамонтов А.В., Нефедов В.Н., Хриткин С.А. Применение запре-дельных волноводов для пирометрических измерений // *Измерительная тех-ника*. 2018. № 7. С. 55-57.
123. Kharkovsky, S. N. Measurement of mode patterns in a high-power microwave cavity / S. N. Kharkovsky, U. C. Hasar // *IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement*. – 2003. – Vol. 52. – № 6. – P. 1815-1819.
124. Mechanism of Increasing the Permeability of Water-Bearing Coal Rock by Microwave Steam Explosion / Q. Qi, W. Guan, X. Li [et al.] // *Geofluids*. – 2021. – Vol. 2021. – P. 1-13.
125. Матвеев, Е. Методика расширения возможностей термоиндикации стандартной термобумаги для исследования распределения поля в микроволновой камере / Е. Матвеев, В. Берестов // *Измерительная техника*. – 2023. – № 5. – С. 35-40.
126. Temperature dynamics of carbonization of cotton fibers by microwave radiation in air / Research Institute of Advanced Materials and Technologies, E. V. Matveev, A. I. Gajdar [и др.] // *Physics and Chemistry of Materials Treatment*. – 2022. – Т. 5. – С. 63-74.
127. Influence of preliminary preparation of starting material and composition of gaseous medium on characteristics of activated carbons from cotton fluff during two-stage microwave heating / Research Institute of Advanced Materials and Technologies, E. V. Matveev, A. I. Gajdar [и др.] // *PERSPEKTIVNYE MATERIALY*. – 2024. – Т. 9. – С. 75-84.
128. Никольская С.А. Химическое строение и свойства текстильных волокон учебное пособие / Никольская С.А., Циркина О.Г.//ИГТА, Иваново. 2003. 24 с.
129. Гальбрайт Л.С. Целлюлоза и ее производные //Соросовский обра-зовательный журнал. 1996. №11. С.47–53.

130. Пехташева Е.Л. Биоповреждаемость хлопковых волокон / Е.Л. Пехташева, А.Н. Неверов, Г.Е. Заиков и др. // Вестник Казанского Технологического университета. 2012. Том 15. №8. С. 173–177.
131. Пехташева Е.Л. Биостойкость натуральных и синтетических тек-стильных волокон / Е.Л. Пехташева, А.Н. Неверов, Г.Е. Заиков и др. // Все материалы. Энциклопедический справочник. М.: 2011. №11. С.21-30.
132. Antal, M. J. Biomass Pyrolysis: A Review of the Literature Part 2—Lignocellulose Pyrolysis / M. J. Antal. – Text : electronic // Advances in Solar Energy / eds. K. W. Böer, J. A. Duffie. – Boston, MA : Springer US, 1985. – Biomass Pyrolysis. – P. 175-255. – URL: [https://link.springer.com/10.1007/978-1-4613-9951-3\\_4](https://link.springer.com/10.1007/978-1-4613-9951-3_4) (date accessed: 04.02.2026).
133. Вторичные микро- и наноструктуры на поверхности СВЧ карбонизированных хлопковых волокон / Матвеев, Гайдар, Лапшинов, Берестов // Вторичные микро- и наноструктуры на поверхности СВЧ карбонизированных хлопковых волокон. – 2023. – № 6. – С. 57-74.
134. СТРУКТУРА, СОСТАВ И СВОЙСТВА ОБРАЗЦОВ ХЛОПКОВОГО ПУХА В ЗАВИСИМОСТИ ОТ МЕТОДОВ КАРБОНИЗАЦИИ / Текст : электронный // Кристаллография. – 2022. – URL: <https://elibrary.ru/item.asp?id=48621416> (дата обращения: 20.03.2024).
135. Мнускина Ю. В. Средства огнезащиты древесины / Ю.В. Мнускина, А.Р. Руденский // Пожарная и техноферная безопасность: проблемы и пути совершенствования. 2021. № 2(9). С. 258-263.
136. Marsh H., Reinoso F. R. Activated carbon. Elsevier Science & Technology Books. 2006. 542 p.
137. A review on the recent advances in the production of carbon nanotubes and carbon nanofibers via microwave-assisted pyrolysis of biomass / J. E. Omoriyeko СВЧан, A. Tahmasebi, J. Dou [et al.] // Fuel Processing Technology. – 2021. – Vol. 214. – P. 106686.
138. Lin, Y. Increased Interface Strength in Carbon Fiber Composites through a ZnO Nanowire Interphase / Y. Lin, G. Ehlert, H. A. Sodano // Advanced Functional Materials. – 2009. – Vol. 19. – № 16. – P. 2654-2660.
139. Suraya A. R. et al. Growth of carbon nanotubes on carbon fibres and the tensile properties of resulting carbon fibre reinforced polypropylene composites // J Eng Sci Technol. 2009. Vol. 4. No. 4. Pp. 400-408.
140. Conway, B. E. Double-layer and pseudocapacitance types of electrochemical capacitors and their applications to the development of hybrid devices / B. E. Conway, W. G. Pell // Journal of Solid State Electrochemistry. – 2003. – Vol. 7. – № 9. – P. 637-644.
141. Eftekhari, A. Surface Diffusion and Adsorption in Supercapacitors / A. Eftekhari // ACS Sustainable Chemistry & Engineering. – 2019. – Т. 7. – № 4. – С. 3692-3701.
142. Burke, A. Ultracapacitors: why, how, and where is the technology / A. Burke // Journal of Power Sources. – 2000. – Vol. 91. – Ultracapacitors. – № 1. – P. 37-50.
143. Frackowiak, E. Carbon materials for the electrochemical storage of energy in capacitors / E. Frackowiak, F. Béguin // Carbon. – 2001. – Vol. 39. – № 6. – P. 937-950.
144. Demarconnay, L. A symmetric carbon/carbon supercapacitor operating at 1.6 V by using a neutral aqueous solution / L. Demarconnay, E. Raymundo-Piñero, F. Béguin // Electrochemistry Communications. – 2010. – Т. 12. – № 10. – С. 1275-1278.
145. Carbon microsphere from water hyacinth for supercapacitor electrode / F. Kurniawan, M. Wongso, A. Ayucitra [и др.] // Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers. – 2015. – Т. 47. – С. 197-201.
146. Cellulose nanocrystal-derived carbon electrodes for sustainable potassium-ion charge storage systems / I. Ojeda, C. B. Arenas, R. Calle-Gil [и др.] // Sustainable Materials and Technologies. – 2024. – Т. 40. – С. e00932.
147. Microwave synthesis of micro-mesoporous activated carbon xerogels for high performance supercapacitors / E. G. Calvo, N. Ferrera-Lorenzo, J. A. Menéndez, A. Arenillas // Microporous and Mesoporous Materials. – 2013. – Т. 168. – С. 206-212.

148. One-step synthesis of mesoporous carbons from mixed resources by microwave-assisted phosphoric acid activation for supercapacitors / M. Yu, Z. Song, C. Zhang, X. He // *Materials Technology*. – 2017. – Vol. 32. – № 11. – P. 701-705.
149. Renewable Tannin-Based Dual-Doped Carbon Material and its Application as a Supercapacitor Electrode Material / Text : electronic // *Current Research in Materials Chemistry*. – 2019. – Vol. 1. – № 1. – URL: <https://gexinonline.com/archive/current-research-in-materials-chemistry/CRMC-101> (date accessed: 10.10.2025).