

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

Берестов Валентин Викторович

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

1.3.8 – «Физика конденсированного состояния»

Автореферат диссертации
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

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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 H_3PO_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 20000 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 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 20000 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 CO_2 , длительность активации на воздухе, роль предварительной пропитки H_3PO_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:

– 81-я Международная научно-техническая конференции «Актуальные проблемы современной науки, техники и образования», 17-21 апреля 2023г., МГТУ им. Носова, г. Магнитогорск, Россия.

– III Международная конференция «Физика конденсированного состояния», посвященная 60-летию ИФТТ РАН, 29 мая – 3 июня 2023 г., ИФТТ РАН, г. Черноголовка, Россия.

– 15-й Международная конференция «Взаимодействие излучений с твердым телом», 26-29 сентября 2023 г., БГУ, г. Минск, Республика Беларусь.

– XXII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии, 7-12 октября, 2024, Федеральная территория «Сириус», Россия.

– XIII Международная конференции «Фазовые превращения и прочность кристаллов» памяти академика Г.В. Курдюмова, 28 октября – 1 ноября 2024 г., ИФТТ РАН, г. Черноголовка, Россия.

Публикации

По материалам диссертационного исследования опубликованы 10 научных статей в рецензируемых журналах, входящих в перечень ВАК и входящих в библиографические базы данных цитирования WoS/Scopus.

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 H_3PO_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.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность выбранной темы исследования, сформулирована цель и поставлены задачи. Сформулирована научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы, положения, выносимые на защиту, также представлена степень достоверности и приведены конференции и публикации, являющиеся апробацией данной работы.

В первой главе приведён аналитический обзор литературы, в котором рассмотрены современные углеродные материалы для электродов суперконденсаторов, включая получаемые из биомассы и целлюлозы. Проанализированы механизмы накопления заряда в пористых углеродных материалах, роль микропор, мезопор и иерархической пористости, а также кинетика процессов переноса и накопления ионов в пористых структурах. Рассмотрены методы получения углеродных материалов из биомассы: термическая карбонизация, физическая и химическая активация, выявлены ограничения классических методов синтеза. Особое внимание уделено микроволновой карбонизации и активации: фундаментальным отличиям СВЧ-нагрева от традиционной термической обработки, влиянию микроволновой карбонизации на структуру, пористость и кинетику электродных процессов, роли газовой среды, а также типам СВЧ-систем (камерные, волноводные) и особенностям структурообразования при микроволновом воздействии.

Вторая глава посвящена описанию объектов и методов исследования. В качестве исходного сырья использовали хлопковый пух – отход текстильного производства, представляющий собой волокна длиной 15-20 мм с содержанием целлюлозы около 95 %. Для обеспечения эффективного поглощения СВЧ-энергии и контролируемого протекания процессов пиролиза образцы предварительно пропитывали в растворе ортофосфорной кислоты (5-10 %) с последующей сушкой. В зависимости от геометрии рабочей зоны экспериментальных установок изготавливали образцы различных типов: шарики, цельные цилиндры, цилиндры с поперечными надрезами, а также цилиндры из измельчённого сырья, что позволяло варьировать условия газообмена и тепломассопереноса в процессе карбонизации.

Для реализации микроволновой карбонизации использовали две экспериментальные установки. Установка камерного типа (ЭУ1) (рисунок 1 (а)) представляла собой многомодовый резонатор объёмом $\sim 0,2 \text{ м}^3$ с магнетроном мощностью 500 Вт, внутри которого размещался кварцевый реактор с образцом. Данная конфигурация позволила провести предварительные исследования влияния газовой среды, влажности и пропитки на процесс карбонизации. Основные эксперименты выполнены на оригинальной установке волноводного типа с бегущей волной (ЭУ2) (рисунок 1 (б)), в которой образец помещался

в кварцевую трубку, пересекающую прямоугольный волновод перпендикулярно его оси. Такое решение обеспечивает локализацию максимума напряжённости электрического поля в зоне образца в режиме бегущей волны. Для сравнения использовали традиционную термическую обработку в трубчатой печи (ЭУ-Т) (рисунок 1 (в)).

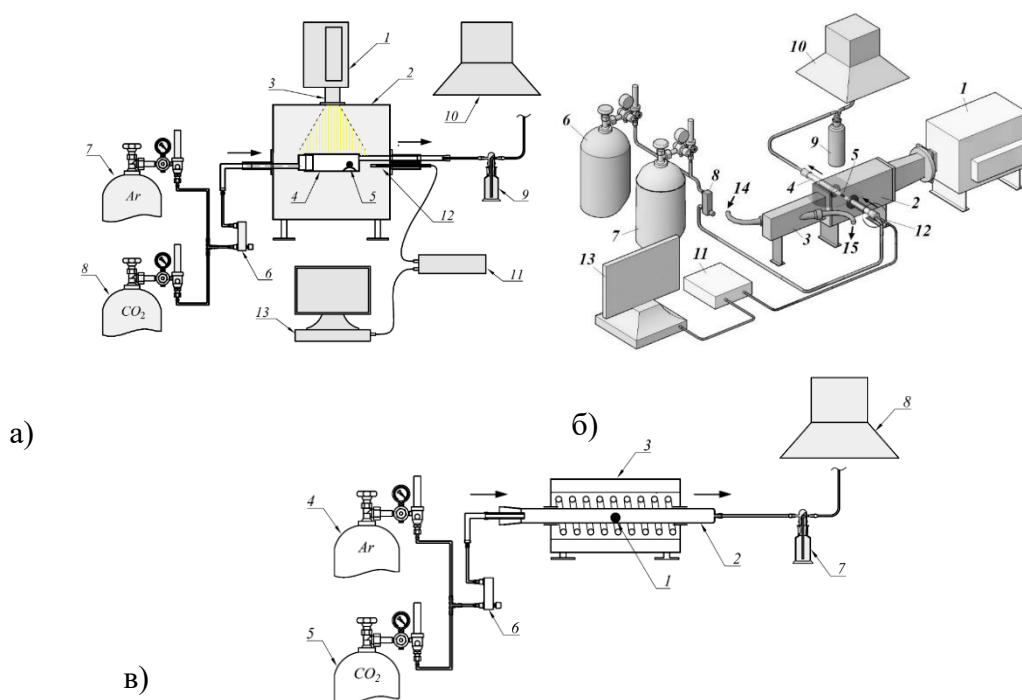


Рисунок 1 – Схемы экспериментальных установок: а) – Установка камерного типа (ЭУ1); б) – Установка волноводного типа (ЭУ2); в) – Термическая установка (ЭУ-Т).

Структуру и свойства материалов исследовали комплексом методов. Выход по массе определяли гравиметрически, адсорбционную способность – по поглощению метиленового синего. Фазовый состав анализировали средствами рентгеновской дифрактометрии, морфологию – средствами сканирующей электронной микроскопии, текстурные характеристики (удельную поверхность, объём и распределение пор) — методом низкотемпературной адсорбции азота с обработкой изотерм по моделям БЭТ, ВЛН и МР.

Электрохимические исследования проводили в двухэлектродных ячейках пуговичного типа с нейтральным водным электролитом (1 М КНО₃). Электродную массу готовили смешением активного материала, сажи VULCAN XC72 и связующего ПТФЭ в массовом соотношении 8:1:1 с последующей прокаткой до толщины 150-170 мкм. Циклическую вольтамперометрию выполняли в диапазоне скоростей развёртки 1-1000 мВ/с, гальваностатический заряд-разряд — при удельных токах 0,05-20 А/г. Электрохимическую импедансную спектроскопию проводили в диапазоне частот от 50 кГц до 10 мГц с амплитудой 10 мВ. Ресурсные испытания включали 20000 циклов заряда-разряда.

С использованием тензометрической системы, как показано на рисунке 2 (а), реализовано непрерывное измерение массы образца в процессе СВЧ-обработки, что позволило получить кинетические кривые потери массы. Температуру в зоне облучения определяли методом спектральной пирометрии по схеме, приведенной на рисунке 2 (б), по сплошному спектру теплового излучения, что исключает погрешности, связанные с неизвестным коэффициентом излучения. Калибровку установок по энергетическим параметрам проводили методом водяной нагрузки. Для визуализации распределения СВЧ-поля использовали термоиндикаторные сборки.

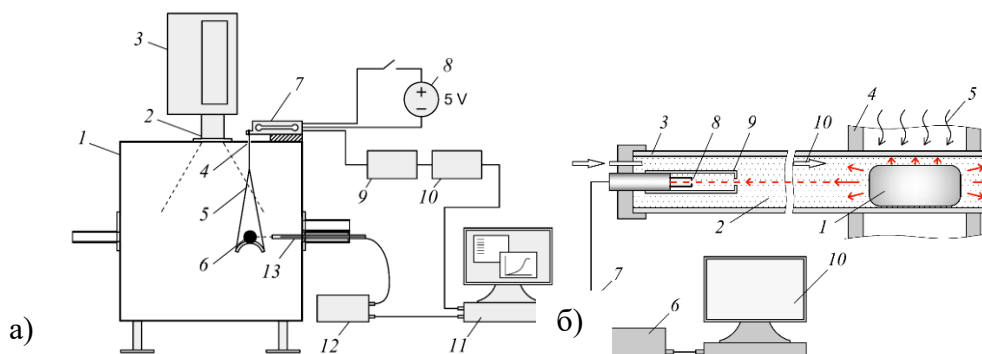


Рисунок 2 – (а) Схема установки ЭУ1 с системой непрерывного измерения массы; (б) – Схема фиксации тепловых спектров образца при СВЧ воздействии

Третья глава посвящена экспериментальному исследованию процессов микроволновой карбонизации и активации хлопкового пуха. Калибровка установок методом водяной нагрузки позволила определить оптимальное расположение образца в ЭУ1 (высота 300 мм от дна камеры, расстояние 172 мм от правой стенки) и рассчитать среднеквадратичную напряжённость поля: 1124 В/м в ЭУ1. Среднеквадратичная напряжённость поля в области образца в ЭУ2 оказалась в 4 раза выше и составила 4475 В/м. Термоиндикаторная визуализация выявила крайне неравномерное распределение СВЧ-поля в камерной установке ЭУ1: напряжённость в локальных максимумах превышала среднюю на 91 % (рисунок 3 (а)). В установке волноводного типа поле распределено равномерно, максимум приходится на центр рабочей зоны, а нагрев термоиндикаторной сборки до температуры карбонизации происходит за 35-45 с, что согласуется с расчётными данными (рисунок 3 (б)).

В ходе исследований с использованием установки камерного типа установлено, что одноэтапная карбонизация в инертной среде не обеспечивает достаточного развития пористости (адсорбционная ёмкость q_m около 100 мг/г). Использование воздушной среды на этапе активации позволяет достичь значений $q_m > 225$ мг/г, однако выход по массе снижается до 4-6 %. Оптимальный режим (5 мин CO_2 / 40 с воздух) обеспечивает $q_m = 327$ мг/г при выходе 14 %. Промежуточное измельчение образца перед активацией

увеличивает q_m до 489 мг/г. Анализ динамики изменения температуры и массы в реальном времени позволил выделить характерные стадии (временные области) процесса: «сушка» – область низкой температуры, «высокотемпературные вспышки» – область нестабильной, скачкообразно изменяющейся температуры и «стабилизация температуры» – область, где температура почти не меняется и замедляется скорость снижения массы образца (рисунок 4). Выявленная неоднородность СВЧ-поля и высокий разброс результатов обусловили необходимость разработки системы с более высокой концентрацией и однородностью СВЧ-поля в рабочей зоне, что было реализовано в установке волноводного типа.

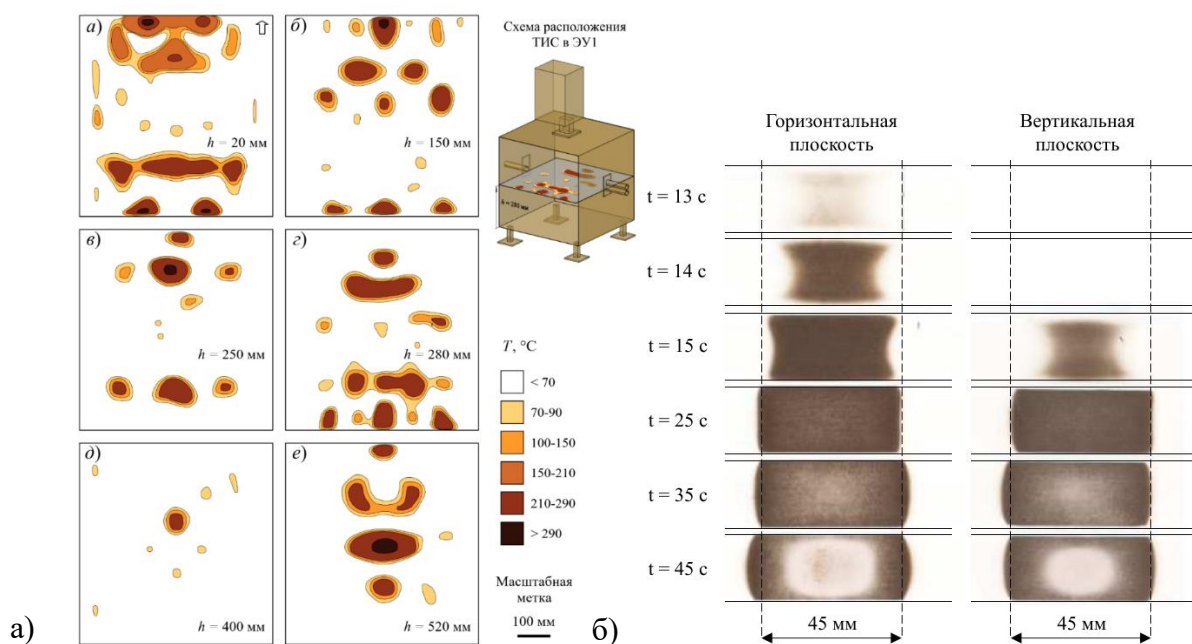


Рисунок 3 – (а) Картины распределения мощности СВЧ поля (термограммы) на заданной высоте от дна СВЧ-камеры ЭУ1; (б) Термограммы при различном расположении термоиндикаторной сборки внутри кварцевой трубки в установке ЭУ2

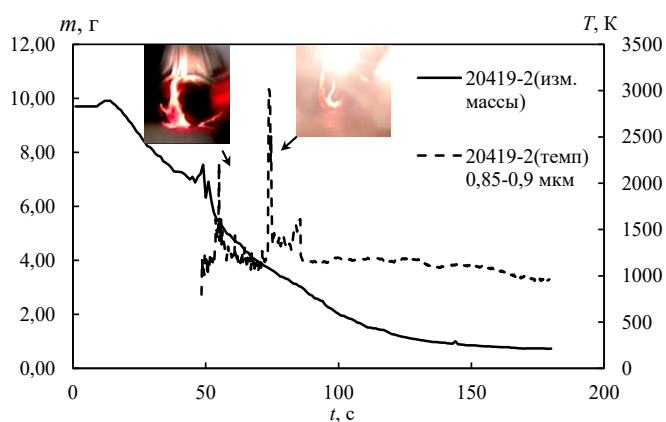


Рисунок 4 – Зависимость измерения массы и температуры при СВЧ обработке образца типа ХПв-1 в установке ЭУ1 с системой измерения массы

В ходе исследований с использованием установки волноводного типа определены оптимальные параметры обработки. Одноэтапная карбонизация позволяет достичь $q_m = 293$ мг/г (Ar) за 180 с (рисунок 5 (а)). Двухэтапная обработка существенно повышает эффективность: оптимальный режим – 60 с в CO_2 с последующей активацией на воздухе 50 с, что даёт q_m до 349 мг/г (медианное значение) при выходе по массе 8 %. Температурные измерения показали, что наибольшая температура стабилизации достигается в среде CO_2 (1100 °C) (рисунок 5 (б)), что способствует развитию пористости. Обобщение данных по примерно 150 образцам (рисунок 6) подтверждает, что двухэтапная обработка CO_2 /воздух является наиболее эффективной.

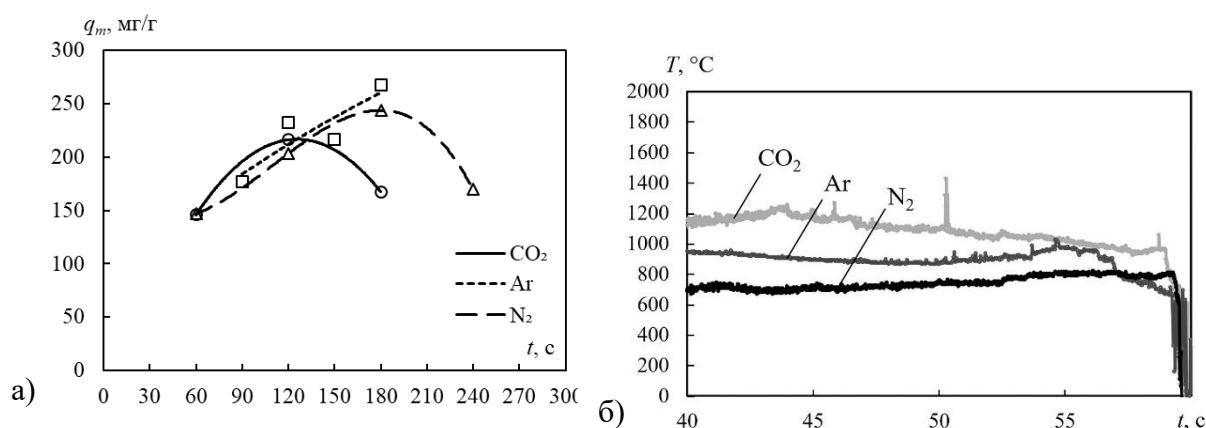


Рисунок 5 – (а) Зависимость q_m для образцов ХПв-2 от длительности СВЧ обработки для газовых сред CO_2 , Ar, N_2 ; (б) Зависимость температуры карбонизации образцов типа ХПКс-2, ХВКс-2 (этап стабилизации температуры) от времени для различных газовых сред на первом этапе СВЧ нагрева (CO_2 , Ar, N_2)

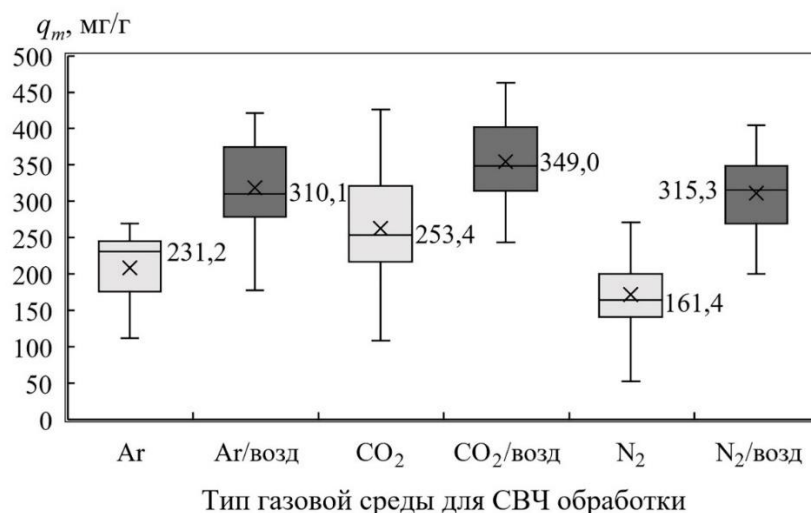


Рисунок 6 – Зависимость q_m (мг/г) образцов ХПс-3, полученных методом одно- и двухэтапного СВЧ нагрева от состава газовой среды

Сравнение с традиционным термическим методом показало, что последний позволяет достичь более высокой адсорбционной ёмкости (577 мг/г), однако требует более длительного времени для всего процесса. Микроволновый метод получения обеспечивает

сопоставимые значения q_m (отдельные образцы – до 489 мг/г) за время обработки, не превышающее 4 мин, при чистом времени СВЧ-воздействия 1 мин 50 с. Полученные значения превосходят показатели серийных активированных углей (БАУ – 386 мг/г), что подтверждает перспективность разработанного метода.

Для создания электродов СК и изучения электрохимических свойств использовали материалы, полученные в режимах, обеспечивающих наибольшую адсорбционную ёмкость. Основные параметры процессов получения этих углеродных материалов микроволновым и термическим методами, характерные температуры процессов и выход по массе указаны в таблице 1.

Таблица 1. Время и температура процессов карбонизации и активации, и средний выход по массе

Тип обработки	Время обработки	Характерная температура при карбонизации, °С	Характерная температура при активации, °С	Выход по массе, %
СВЧ-Аг/воздух	1 мин + 2 мин + 50 с	950	1000	7,0 ± 0,3
СВЧ-N ₂ /воздух	1 мин + 2 мин + 50 с	750	1000	7,0 ± 0,3
СВЧ-CO ₂ /воздух	1 мин + 2 мин + 50 с	1100	1000	5,0 ± 0,4
Термический (Аг/CO ₂)	60 мин + 40 мин	Подъём от 25 до 900	900	9,0 ± 0,3

Четвёртая глава посвящена исследованию структурных особенностей углеродных материалов, полученных микроволновым методом в установке волноводного типа, в сравнении с материалами традиционного термического синтеза.

Исходный хлопковый пух представляет собой волокна длиной 15-20 мм и толщиной 10-20 мкм со сложной слоистой стенкой, состоящей из микрофибрилл целлюлозы. Сканирующая электронная микроскопия выявила наличие на поверхности волокон частиц загрязнений природного (пыльца, силикаты) и технологического происхождения. Элементный анализ зольного остатка показал присутствие Са (до 32,5 %), Mg, Si, К, Fe, а также Na, связанного с обработкой сырца в щелочных средах (таблица 2).

Таблица 2. Элементный состав зольного остатка хлопкового пуха

	С	О	Na	Mg	Al	Si	P	S	К	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
σ	±0.87	±7,11	±0,12	±0,19	±0,11	±0,15	±0,05	±0,09	±0,05	±1,00	±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.

Карбонизация без предварительной обработки приводит к уменьшению толщины волокон на 20-25 % и резкому увеличению скрученности (до примерно 200 витков на 1 мм), однако загрязнения сохраняются на поверхности, а адсорбционные свойства остаются низкими (рисунок 7 (а, б)). Пропитка в растворе H_3PO_4 существенно изменяет морфологию: поверхность волокон очищается от исходных загрязнений, остаётся только плотный слой фосфорсодержащих соединений (рисунок 7 (в, г)).

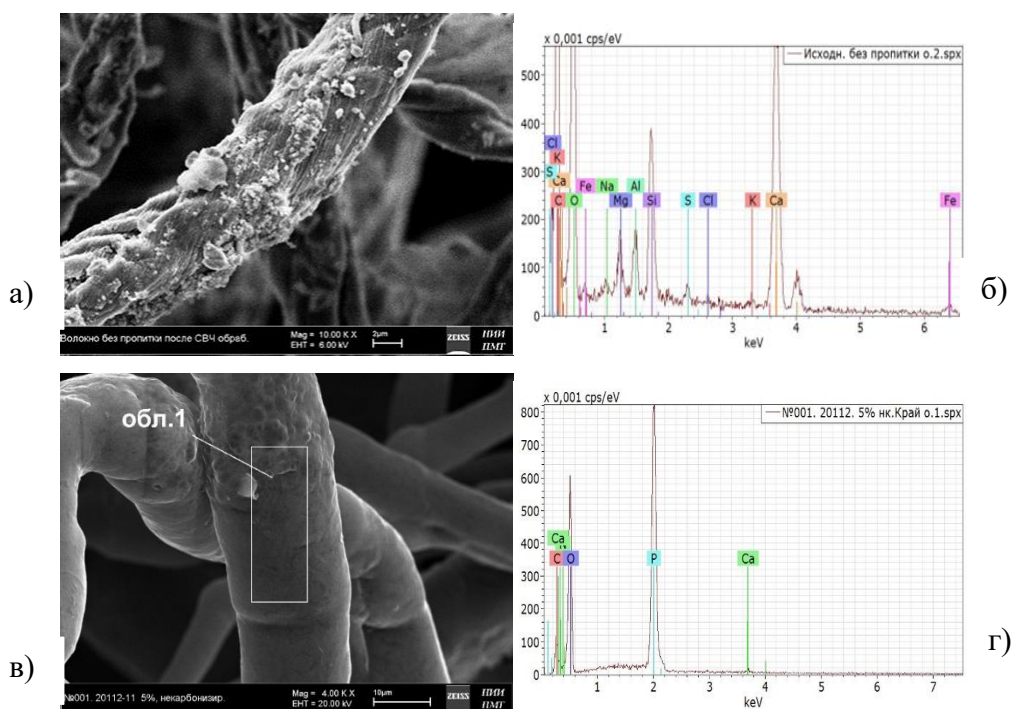
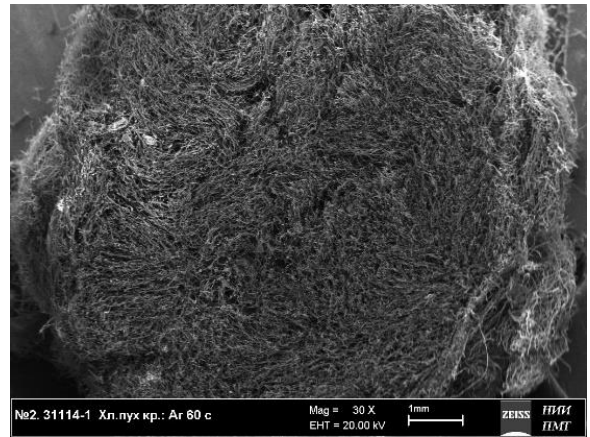


Рисунок 7 – а) общий вид хлопковых волокон, карбонизированных без предварительной подготовки; б) рентгеновский спектр с области загрязнений; в) хлопковое волокно после обработки в растворе H_3PO_4 ; г) спектр с поверхности такого волокна

При визуальном осмотре сечений полностью карбонизированных образцов выявляются три области черного цвета, различающиеся оттенком: белёсый приповерхностный слой, переходная область графитно-серого цвета и область глубокого чёрного цвета (рисунок 8). На СЭМ-изображениях отчетливо виден насыщенный примесными элементами приповерхностный слой (рисунок 9). Также выявляются существенные различия в структуре, элементном составе и адсорбционной емкости этих областей (таблица 3).



а)

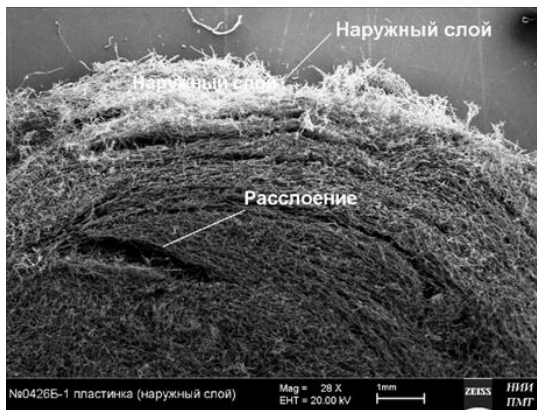


б)

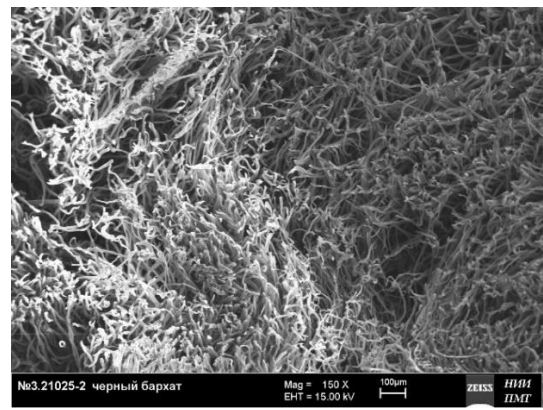
Рисунок 8 – Фотографии сечения полностью карбонизированного образца:
а) – макроснимок; б) – электронно-микроскопический снимок

Таблица 3. 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



а)



б)

Рисунок 9 – Места локализация примесей на поверхности среза образца: а) – наружный слой; б) – область расслоения

В процессе СВЧ-карбонизации примесные элементы вместе с водяным паром и продуктами термодеструкции мигрируют к наружной поверхности образца, осаждаясь на волокнах наружной поверхности и приповерхностного слоя толщиной 1–2 мм, которые охлаждаются потоком рабочего газа. Элементный состав приповерхностного слоя характеризуется низким содержанием углерода (12 %) и высоким — кислорода (65 %) и

фосфора (23 %). Благодаря этому процессу центральная часть образца в значительной степени освобождается от примесей: в области глубокого чёрного цвета содержание углерода достигает 92 %, кислорода – 7,5 %, фосфора – 0,9 %. Волокна переходной области практически свободны от примесей; наблюдаются вздутия, изломы и расщепления по пучкам фибрилл, а также тонкие углеродные плёнки. Волокна области глубокого чёрного цвета отличаются наибольшей чистотой с точки зрения элементного состава. Они сохраняют целостность и фибриллярную структуру; характерны расслоения между пачками фибрилл с образованием щелей и радиальное расщепление стенки, формирующее поры размером 50–200 нм. При этом поверхность термически активированных волокон имеет более мелкую пористость (≤ 50 нм).

В образцах с поперечными надрезами осаждение примесей происходит также на поверхностях надрезов и в местах расслоения. На торцах волокон образуются вспененные структуры — фосфорсодержащие соединения с примесями металлов (Mg, Na, Si, Ca, K), возникающие за счёт вспучивания фосфорорганических антипиренов в условиях локальных микроразрядов. В областях глубокого чёрного цвета на поверхностях надрезов выявлено несколько видов морфологии углеродных волокон: с «обычной» структурой; зернистой (кристаллиты ~200 нм); с углублениями-«ямками» (диаметр 100–300 нм, на дне — наночастицы Fe); сильно разрушенные (толщина не более 5 мкм, сквозные отверстия); а также трансформированные торцы волокон.

После первого этапа карбонизации существенных различий в морфологии волокон в разных газовых средах не выявлено: во всех случаях присутствуют приповерхностный примесный слой, разрушения волокон и единичные наночастицы примесей. После второго этапа (активация на воздухе) количество примесей на поверхности значительно снижается.

В процессе СВЧ-карбонизации на поверхности волокон самопроизвольно формируются разнообразные вторичные структуры, преимущественно в приповерхностном слое. Наблюдаются сферические, нитевидные, столбчатые частицы, кристаллы и каплевидные образования. Рентгеновский анализ идентифицирует их как оксиды фосфора, аморфные и кристаллические фосфаты кальция, а также фосфаты и полифосфатные эфиры органических веществ.

Рентгенофазовый анализ (рисунок 10) показал, что дифрактограммы всех образцов 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 ($2\theta \sim 27^\circ$). На дифрактограмме образцов, полученных в атмосфере аргона с микроволновой обработкой (СВЧ-Ar), видны два пика, характерные для фазы C_{70} . Учитывая их очень низкую интенсивность, фаза C_{70} присутствует лишь в

следовых количествах. 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.

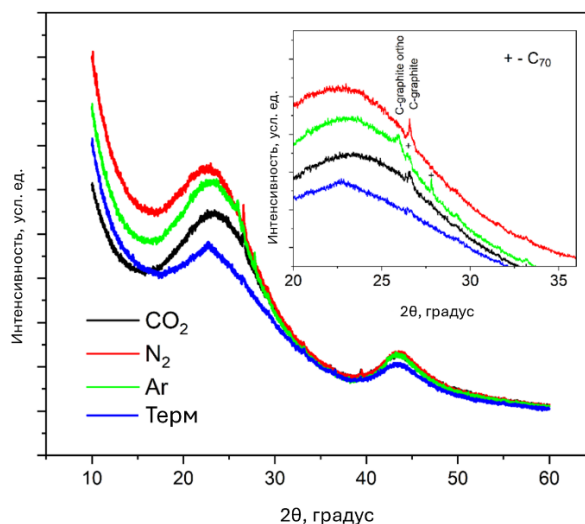


Рисунок 10 – Рентгенограммы всех полученных УМ для СК

Изотермы адсорбции-десорбции азота (рисунок 11 (а)) относятся к I типу по классификации IUPAC, характерному для микропористых материалов. Небольшой гистерезис в области $p/p_0 = 0,4-0,6$ для микроволновых образцов свидетельствует о наличии узких щелевидных пор. Распределение мезопор по размерам (метод ВЖН, рисунок 11 (б)) показывает максимум при 3,7-3,8 нм для всех микроволновых образцов, что соответствует мезопорам. Для термического образца максимум смещен в область < 2 нм. Распределение микропор по размерам (рисунок 11 (в)) для микроволновых образцов носит бимодальный характер: общий пик при 0,8 нм и второй пик при 0,86 нм (для СВЧ-Аг и СВЧ-N₂) или при 0,9 нм (для СВЧ-CO₂). Термический образец демонстрирует пики в диапазоне 0,76–0,88 нм с объемом пор примерно в 3 раза большим.

Материалы, полученные термическим методом, обладают наибольшей удельной поверхностью (2050 м²/г) и объемом пор. Среди микроволновых образцов наименьшие значения $S_{\text{вст}}$ и объема пор демонстрирует СВЧ-CO₂, однако он же имеет наибольший медианный размер как микро-, так и мезопор. Эти различия обусловлены разными условиями синтеза: длительная (40 мин) активация CO₂ 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.

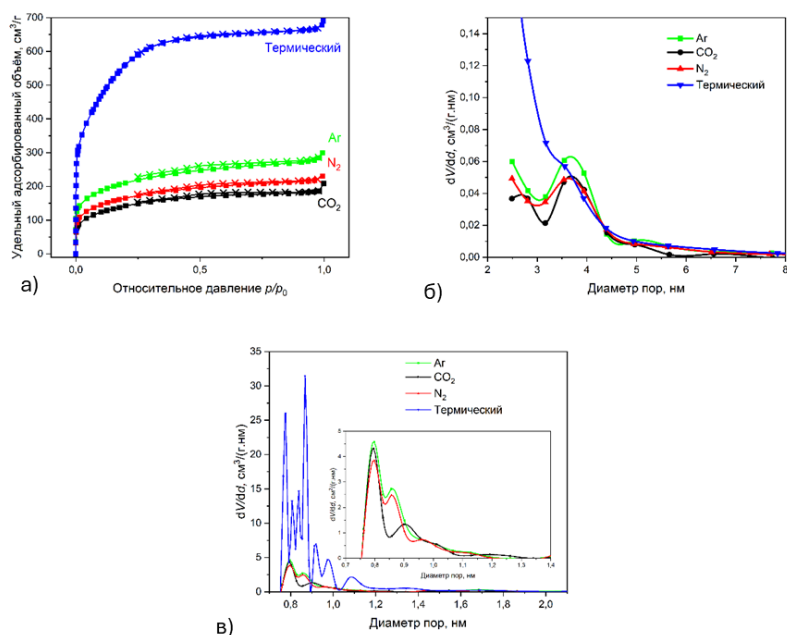


Рисунок 11 – (а) изотермы низкотемпературной адсорбции (\square) и десорбции (\times) азота для полученных углеродных материалов; (б) распределение мезопор по размерам для полученных углеродных материалов, определенное методом БЖХ; (в) распределение микропор по размерам для полученных углеродных материалов

Пятая глава посвящена исследованию электрохимических характеристик углеродных материалов, полученных микроволновым методом в волноводной системе, в сравнении с материалом традиционного термического синтеза.

Кривые ЦВА, как показано на рисунке 12 (а), при скорости развёртки 1 мВ/с имеют практически идеальную прямоугольную форму для всех материалов, что характерно для доминирования механизма накопления ёмкости в двойном электрическом слое. Наибольшая удельная ёмкость (105 Ф/г) у термических образцов, что коррелирует с их максимальной удельной поверхностью (2050 м²/г). При увеличении скорости до 100 мВ/с (рисунок 12 (б)) форма кривых термических образцов заметно искажается из-за диффузионных ограничений в узких микропорах, тогда как вольтамперограммы микроволновых материалов, особенно СВЧ-СО₂, остаются близкими к прямоугольной, что демонстрирует большую доступность пористой структуры. Зависимости удельной ёмкости от скорости развёртки показывают, что термические образцы, обладая максимальной ёмкостью при низких скоростях, наиболее быстро теряют её с ростом скорости (рисунок 12 (в)). Материалы, полученные микроволновым методом, характеризуются более пологим спадом, а СВЧ-СО₂ при скоростях выше 100 мВ/с превосходит термический аналог благодаря иерархической пористости с развитой сетью мезопор (3,7-3,8 нм), обеспечивающих быструю доставку ионов к микропорам. Анализ методом Тразатти показал (рисунок 12 (г)), что доля «внутренней» ёмкости у термических образцов

составляет около 42 %, у микроволновых – около 26 %, тогда как «внешняя» ёмкость у всех микроволновых образцов близка и составляет около 60 Ф/г.

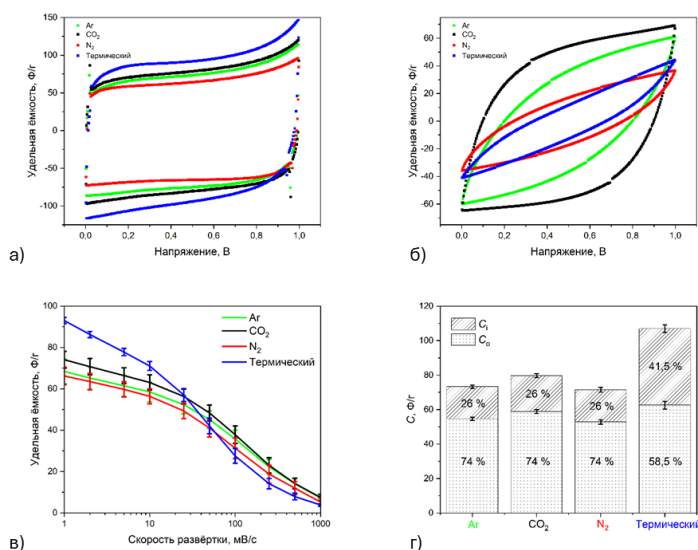


Рисунок 12 – (а) кривые ЦВА, полученные при скорости развертки 1 мВ/с; (б) кривые ЦВА, полученные при скорости развертки 100 мВ/с; (в) Усредненная удельная емкость, рассчитанная по данным ЦВА, в зависимости от скорости развертки напряжения; (г) результаты обработки данных ЦВА методом Тразатти для разделения вкладов «внутренней» (C_i) и «внешней» (C_o) емкостей

Кривые гальваностатического заряда-разряда при малых токах (0,05 А/г) имеют симметричную треугольную форму. Наибольшее омическое падение напряжения вначале заряда или разряда наблюдается у термических образцов, что свидетельствует об их повышенном внутреннем сопротивлении из-за затруднённой диффузии ионов в узких микропорах. Образцы СВЧ-Аг и СВЧ-СО₂ характеризуются минимальным омическим падением даже при высоких токах (до 8 А/г). Зависимости удельной ёмкости от плотности тока коррелируют с данными ЦВА (рисунок 13 (а)): при малых токах (до 6 А/г) максимальную ёмкость (до 100 Ф/г) даёт термический материал, однако при токах выше 9 А/г он уступает по этому параметру всем микроволновым материалам, при этом СВЧ-СО₂ сохраняет работоспособность до 20 А/г. Материалы полученные микроволновым методом имеют более высокую отдачу по энергии во всём диапазоне токов (рисунок 13 (б)).

Диаграмма Рэгоуни (рисунок 13 (в)) показывает, что при низкой мощности термические материалы обеспечивают наибольшую энергию, но с ростом мощности их энергия резко падает, тогда как микроволновые материалы сохраняют более высокие значения энергии в области повышенных мощностей. Диапазон достижимых значений пиковой мощности (до 10 кВт/кг) соответствует типичным значениям для суперконденсаторов.

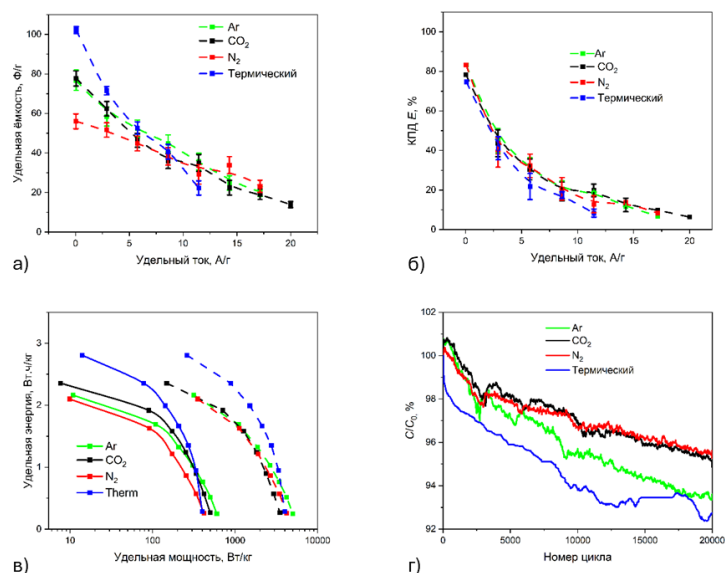


Рисунок 13 – Результаты гальваностатического заряда-разряда полученных материалов: (а) зависимость удельной емкости от плотности тока; (б) зависимость отдачи по энергии от плотности тока; (в) диаграмма Рэгоуни, представляющая зависимость удельной энергии от средней активной удельной мощности (сплошные линии) и пиковой удельной мощности (пунктирные линии); (г) результаты ресурсных испытаний

Результаты ресурсных испытаний (20000 циклов, рисунок 13 (г)) показали, что наилучшую ресурсную стабильность демонстрируют материалы СВЧ- CO_2 и СВЧ- N_2 , сохраняющие 95,5 % и 94,5 % начальной ёмкости соответственно. Образцы СВЧ- Ar показывает сохранение 94 %, а термический образец – 93 %. Более быстрое снижение ёмкости термического материала может быть связано с его обширной микропористостью и высокой удельной поверхностью, которые способствуют накоплению большего количества поверхностных функциональных групп, обладающих повышенной реакционной способностью и участвующих в необратимых побочных процессах.

Диаграммы Найквиста для всех исследуемых материалов (рисунок 14) имеют характерную для суперконденсаторов форму: 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 ёмкостное поведение).

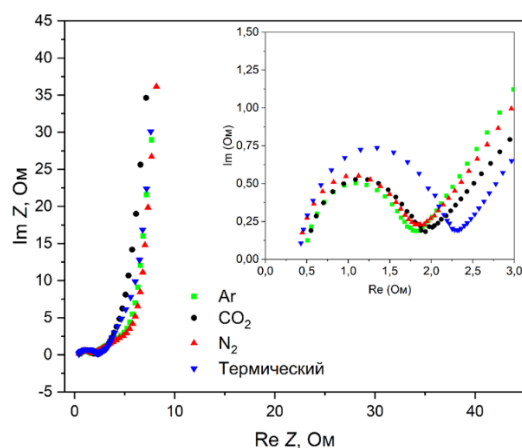


Рисунок 14 – Диаграммы Найквиста СК с электродами из УМ, синтезированных разными методами. Диаграммы Найквиста получены при напряжении на ячейке 0 В с наложением переменного потенциала амплитудой 10 мВ в диапазоне частот от 50 кГц до 10 мГц. На врезке показан увеличенный вид высокочастотной области

Из результатов (таблица 4) анализа диаграммы Найквиста, следует, что сопротивление R_A , соответствующее суммарному сопротивлению токоусъемников, электродов и контактных сопротивлений, практически одинаково для всех образцов (0,31-0,34 Ом), что указывает на хорошую воспроизводимость сборки ячеек и позволяет корректно сравнивать остальные параметры. Величина R_{AB} , отвечающая объёмному сопротивлению электролита в порах R_{∞} , заметно возрастает для термических образцов (2,21 Ом) по сравнению с микроволновыми образцами (1,62–1,84 Ом). Это свидетельствует о том, что увеличение общего объёма пор в термическом материале сопровождается не только увеличением количества электролита, но и удлинением пути диффузии ионов, что приводит к возрастанию общего сопротивления. 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.

Таблица 4. Параметры электродных материалов, полученные из анализа диаграмм Найквиста

Материал	C_{\max}^{EIS} , Ф/Г	R_A , Ом	$R_{AB}=R_{\infty}$, Ом	$R_{BC}=R_d$, Ом	k_{BC}
СВЧ-N ₂	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 ₂	64,4	0,33 ± 0,05	1,84 ± 0,56	0,48 ± 0,16	0,55 ± 0,02
Термический	81,3	0,32 ± 0,03	2,21 ± 0,36	0,56 ± 0,08	0,72 ± 0,01

Угловой коэффициент $k_{ВС}$, характеризующий диффузионные ограничения, минимален для образца СВЧ-СО₂ (0,55) и максимален для термического образца (0,72). Это коррелирует с размерами мезопор: наиболее крупные мезопоры СВЧ-СО₂ (3,8 нм) обеспечивают наименьшие диффузионные ограничения, что подтверждает вывод о ключевой роли мезопор в кинетике ионного транспорта.

Сравнение полученных результатов с опубликованными данными по активированным углям, проведено в таблице 5. Следует отметить, что известные литературные работы используют микроволновые установки резонаторного типа; описаний применения волноводных систем с бегущей волной для синтеза углеродных материалов для электродов суперконденсаторов обнаружено не было.

Таблица 5. Сравнение характеристик углеродных материалов, полученных с помощью микроволновой карбонизации в данной работе, с материалами, описанными в литературе

Прекурсор	Время обработки	Активация	$S_{ВЕТ}$, м ² /г	C, ф/г	Электролит	Ресурс, % (число циклов)
Водный гиацинт	10	КОН	1010	179.6	6 М КОН	94% (1000)
Кристаллическая наноцеллюлоза	8	ZnCl ₂	1800	66	0,5 М К ₂ SO ₄	83% (10,000)
Органический ксерогель	20	КОН	2166	180	1 М Н ₂ SO ₄	87% (15,000)
Морковь	4	ZnCl ₂	1899	276	6 М КОН	90,9% (10,000)
Рисовая шелуха/сахароза	20	Н ₃ РО ₄	1399	160	6 М КОН	90% (500)
Квебрахо	30	–	724,8	182	6 КОН	95% (3000)
Хлопковый пух						
СВЧ-СО ₂			499	80		96,5% (20,000)
СВЧ-N ₂	4	воздух	582	73	1 М КNO₃	96,5% (20,000)
СВЧ-Ar			748	73		93,0% (20,000)

Несмотря на использование нейтрального электролита, материал СВЧ-СО₂ демонстрирует вполне конкурентоспособную удельную ёмкость (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 подчёркивает исключительную эффективность концентрированного электромагнитного поля в волноводной установке с бегущей волной. Значимым результатом является продемонстрированная ресурсная стабильность: сохранение 95,5 % ёмкости после 20000

циклов для СВЧ-СО₂, что значительно превосходит по длительности типичные ресурсные испытания, сообщаемые в литературе (1000-10000 циклов).

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 вовнутрь 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 СО₂ – 60 с, длительность активации на воздухе – 50 с. Подтверждена критическая роль предварительной пропитки Н₃РО₄ 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 С₇₀), 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 м²/г) демонстрирует наиболее высокую удельную ёмкость (до 100 Ф/г) только при низких токах. При токах выше 9 А/г он уступает по удельной ёмкости всем микроволновым образцам. В то же время материалы, полученные микроволновым методом, с меньшей удельной поверхностью (СВЧ-СО₂, 500 м²/г), благодаря иерархической пористости имеют меньшие диффузионные ограничения, что позволяет достичь сохранения работоспособности при токах до 20 А/г и высокой ресурсной стабильности: так, материал СВЧ-СО₂ сохраняет 95,5 % ёмкости после 20000 циклов, что выше, чем у аналога, полученного термическим методом (93 %).

ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ

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.