Казахский национальный университет имени аль-Фараби

УДК 539:124.539+543:842 На правах рукописи

МАЛТАЙ АНАР БҰРХАТҚЫЗЫ

Создание наноструктурированных композитных материалов для хранения энергии

6D074000 – Наноматериалы и нанотехнологии

Диссертация на соискание степени
доктора философии (PhD)

Научные консультанты:
к. х. н., и.о. доцента
Лесбаев Б.Т.

профессор кафедры
Политехнического
института
Митчелл Джеффри

Республика Казахстан
Алматы, 2023

СОДЕРЖАНИЕ

	НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ	4
	ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ	5
	ВВЕДЕНИЕ	6
1	**ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ**	13
1.1	Актуальность использования возобновляемых источников энергии	13
1.2	Проблемы утилизации древесных отходов	15
1.3	Биополимер – лигнин	17
1.3.1	Методы извлечения лигнина	19
1.4	Получение волокон из лигнина методом электроспиннинга	22
1.5	Применение углеродных волокон из лигнина в батареях	26
1.6	Перспективы применения углеродных волокон из лигнина в суперконденсаторах	28
1.7	Активированные угли в суперконденсаторах	31
1.8	Постановка задачи исследования	36
2	**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ**	37
2.1	Получения лигнина органосольвентным методом из древесных отходов	37
2.2	Получения волокон из лигнина/ПАН методом электроспиннинга	38
2.2.1	Стабилизация и карбонизация полученных волокон	41
2.3	Изготовление электродов на основе углеродных нановолокон в качестве композиционных материалов для суперконденсаторов	43
2.4	Изготовление анодов на основе углеродных нановолокон для Li-ионных аккумуляторов	44
2.5	Получение активированных углей из опилок карагача и опилок сосны	47
2.6	Методы исследований	49
2.6.1	Сканирующая электронная и оптическая микроскопии	49
2.6.2	Измерение удельной поверхности	49
2.6.3	Инфракрасная спектроскопия	49
2.6.4	Рамановская спектроскопия	49
2.6.5	Термогравиметрический анализ	49
2.6.6	Ядерный магнитный резонанс	50
2.6.7	Метод определения диаметра волокон	50
3	**РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ**	51
3.1	Физические и химические характеристики лигнинов, полученных из древесных отходов	51
3.2	Физические и химические характеристики углеродных нановолокон на основе лигнина/ПАН	58
3.3	Физические и химические характеристики активированных углей на основе опилок из карагача и опилок сосны	70

3.4 Исследование электрических характеристик изготовленных электродов на основе нановолокон из лигнина/ПАН для суперконденсаторов с двойным электрическим слоем 75
3.5 Исследование электрохимических характеристик Li-ионных аккумуляторов из нановолокон на основе лигнина/ПАН 80
3.6 Исследование электрических характеристик электродов из активированных углей на основе опилок карагача и опилок сосны 87
ЗАКЛЮЧЕНИЕ 93
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ 95
ПРИЛОЖЕНИЕ А ПАТЕНТЫ 109

НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ

В настоящей диссертации использованы ссылки на следующие стандарты:

ГОСТ 7.32-2001 Отчет о научно - исследовательской работе. Структура и правила оформления.

ГОСТ 1770-74 Посуда мерная лабораторная стеклянная. Цилиндры, мензурки, колбы, пробирки. Общие технические условия.

ГОСТ 24104-88 Весы лабораторные.

ГОСТ 9147-80. Посуда и оборудование лабораторное фарфоровое. Технические условия.

ГОСТ 4517-87. Реактивы. Методы приготовления вспомогательных реактивов и растворов, применяемых при анализе.

ГОСТ 7.1-2003. Библиографическая запись. Библиографическое описание. Общие требования и правила составления.

ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

АУ – активированный уголь
АОС – активированные опилки сосны
АОК – активированные опилки карагача
БЭТ – Брунауэр, Эммет, Теллере
ГЗР – гальваностатический заряд-разряд
ДМФ – диметилформамид
ИК – инфракрасный
УНВ – углеродный нановолокна
ПАН – полиакрилонитрил
ПВДФ – поливинилиденфторид
СДО – смешанные древесные отходы
СЭМ – сканирующая электронная микроскопия
ТГА – термогравиметрический анализ
ЦВА – циклическая вольтамперометрия
ЭДРС – энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия
ЭИС – электрохимическая импедансная спектроскопия
ЯМР – ядерный магнитный резонанс

ВВЕДЕНИЕ

Оценка современного состояния решаемой научной или научно-технологической проблемы (задачи).

Проблема большинства возобновляемых источников энергии, таких как солнечная или ветровая, заключается в их прерывистом производстве, поэтому электроэнергия не обязательно генерируется тогда, когда она необходима для потребления, и, следовательно, ее необходимо хранить [1, 2]. За последние годы проявляется повышенный интерес к технологиям, которые позволяют хранить большое количество энергии и высвобождать ее при необходимости, например, суперконденсаторы, аккумуляторы, батареи и другие накопители энергии. В связи с этим возникает задача с поиском дешевых и эффективных прекурсоров для производства суперконденсаторов и батарей с высокими удельными емкостями. Углеродные нановолокна находят применение в качестве конструкционных материалов для высокоэффективных суперконденсаторов и батарей. Для получения нановолокон широко применяется метод электроспиннинга. Универсальность электроспиннинга и простота производства наноразмерных волокон из полимеров сделали его наиболее доступным методом производства нановолокон.

Высокая электропроводность и большая удельная поверхность углеродных нановолокон обеспечивает быструю диффузию ионов в системах накопления и хранения энергии [3, 4]. Получаемые методом электроспиннинга нановолокна с меньшим диаметром имеют большую площадь поверхности и обладают хорошей элетропроводностью. ПАН – хорошо известный исходный материал для производства углеродных нановолокон, однако он является дорогостоящим [5]. Углеродные волокна широко не используются из-за высокой цены продукта, связанной с расходами на ПАН. Углеродные волокна на основе ПАН также загрязняют окружающую среду и представляют угрозу для здоровья человека, обусловленную выбросом токсичных веществ в процессе их производства. Другим недостатком является его невозобновляемость. Широкодоступный недорогой прекурсор, такой как лигнин на основе древесных отходов, будет более перспективным по сравнению с ПАН или другим сырьем на основе нефти. Лигнин на основе древесных отходов следует рассматривать как один из дешевых и эффективных прекурсоров для производства углеродных нановолокон, используемых в изготовлении электродов для суперконденсаторов и батарей.

Однако до настоящего времени остаются недостаточно изученными вопросы гетерогенности лигнина, модификации структуры лигнина для получения существенного увеличения молекулярной массы, а также риски, связанные с производством волокон и их применением. Химическая гетерогенность, широкое распределение молекулярной массы и низкая растворимость распространенных типов коммерчески доступного лигнина препятствуют его использованию во многих областях применения. Получение наноматериалов с узким распределением по размерам и четко определенной структурой поверхности позволяет преодолеть эти проблемы.

Известны работы, описывающие получение чистого лигнина органосольвентным методом, при котором используют смесь органических растворителей. Согласно исследованию авторов работы [6] присутствие катализатора в реакции может повысить чистоту лигнина. Среди кислотных катализаторов актуально использование муравьиной кислоты, поскольку она обладает высокой способностью растворять лигнин при низкой температуре и давлении [7]. В работе [8] рассматриваются применение минеральных кислот, таких как серная и соляная кислота при синтезе лигнина.

Органический растворитель имеет меньшую температуру кипения и влияет на летучесть, а также создает риск работы при высоком давлении, что является основным недостатком метода предварительной обработки органосольвентным раствором. Вместе с тем такой тип лигнина, полученный органосольвентным способом, подвергается разложению и повторной конденсации [9]. Следует также отметить, что лигнин имеет температуру размягчения от 160 до 190 °C [10], и это приводит к самосплавлению во время нагревания и процесса карбонизации лигнинового волокна, за исключением реакции стабилизации, такой как окисление кислородом. Авторы работы [11] удалили из лигнина низкомолекулярные компоненты при его обработке в вакууме при повышенной температуре, а неорганические вещества восстановили путем тщательной промывки водной кислотой или органическими растворителями.

В качестве электродных материалов для суперконденсаторных устройств авторами работы [12] были предложены электроформованные лигниновые углеродные волокна.

Также в качестве электродных материалов для накопителей энергии широко используются активированные угли. Активированные угли представляют собой пористые углеродные материалы с очень большой площадью поверхности и очень маленьким объемом пор. Они обладают интересными свойствами, такими как высокая термостабильность, высокая химическая стойкость и высокая адсорбционная способность. Другими важными свойствами активированного угля являются электрическая проводимость, удельная емкость, мощность и плотность энергии. Эти свойства зависят от структуры микропористости и распределения пор углеродного материала.

Несмотря на то, что в каждой технологии имеется множество новых инноваций, все еще существуют проблемы, которые необходимо устранить с помощью исследований, связанных с технико-экономическими и экологическими недостатками.

Исходя из изложенного, можно заключить, что лигнин из древесных отходов является альтернативном прекурсором, который показывает значительное снижение сокращение выбросов CO_2 при производстве углеродного волокна. Стоимость лигнина из древесных отходов ниже, чем у ПАН, а процесс получения углеродных нановолокон более безопасен для окружающей среды, поскольку отсутствуют выбросы вредных газов и летучих соединений.

Основание и исходные данные для разработки темы.

Основанием для разработки темы диссертации стали результаты исследования утилизации древесных отходов и лигнина с целью создания электродов для суперконденсаторов и Li-ионных аккумуляторов с высокой удельной емкостью. Углеродные нановолокна на основе лигнина из древесных отходов являются инновационным, конкурентоспособным прекурсором для производства электродов, которые смогут модернизировать существующую технологию накопления энергии. Наиболее важным является то, что низкая стоимость и доступность исходных продуктов для получения лигнина позволят снизить стоимость устройств хранения энергии и способствовать повышению экологической безопасности окружающей среды. Впоследствии это подход, который фокусируется на безопасных, экологически чистых химических процессах, минимизации выбросов, позволит создать новые потенциальные рыночные возможности и более продуктивно использовать ресурсы.

Обоснование необходимости проведения научно-исследовательской работы.

Необходимость проведения данной научно-исследовательской работы связана с отсутствием экономически выгодных и экологически безопасных углеродных материалов, полученных из растительного сырья, используемых для изготовления электродов в системах накопителей энергии с высокими удельными характеристиками, а также с вопросами утилизации древесных отходов, лигнина и улучшения экологической обстановки.

Сведения о планируемом научно-техническом уровне разработки, о патентных исследованиях и выводы из них.

В диссертационной работе приведен аналитический обзор литературы и патентных исследований в области создания наноструктурированных материалов для хранения энергии.

Патентный поиск был проведен в ретроспективе с 2001 по 2022 гг. Выявлены наиболее близкие к исследуемой теме охранные документы:

1. Патент № 2591939 РФ. Способ изготовления лигнинового волокна / Шехольм Э. и др., МПК D01F 9/17, C07G 1/00, опубл. 20.07.2016, бюл. № 20;

2. Патент №6503660 США. Литий-ионный аккумулятор, содержащий анод из графитовых углеродных нановолокон / R. Terry, K. Baker, Nelly M. Rodriguez, МПК H 01 M 4/587, опубл. 07.01.2003 г.;

3. Патент № 2166478 РФ. Способ получения модифицированного активного угля для изготовления электродов конденсаторов / Адрианов М.Н. и др., МПК C01B 31/08, C01B 31/16, опубл. 10.05.2001.

Проведенный анализ показывает, что вышеперечисленные технические решения имеют недостатки:

– диаметры волокон находятся в диапазоне 25-125 мкм;

– предлагаемый углеродсодержащий материал для Li-ионного аккумулятора низкоэффективен;

– изготовленные электроды для конденсаторов имеют нестабильные емкостные характеристики.

По результатам анализа научно-технической литературы и патентных

исследований выявлено, что несмотря на многочисленные успехи, пробелы все еще имеются. Разработка новых методов изготовления электродов для накопителей электроэнергии, таких как аккумуляторы и суперконденсаторы, имеет важное значение для широкого внедрения.

Сведения о метрологическом обеспечении диссертации.

Результаты исследования по теме диссертации получены с применением современных физико-химических методов анализа, выполненных на поверенных стандартных приборах и оборудовании лаборатории «Национальной нанотехнологической лаборатории открытого типа при КазНУ имени аль-Фараби», лаборатории «ЯМР-спектроскопии» Кокшетауского университета имени Ш. Уалиханова, ТОО «Институт аккумуляторов» в технопарке Назарбаев Университета.

Актуальность темы.

В настоящее время хранение электрической энергии является ключевым вопросом в стратегии устойчивого развития общества, и разработка новых методов производства эффективных устройств хранения электроэнергии, таких как аккумуляторы, батареи и суперконденсаторы, имеет важное значение. В этом направлении использование возобновляемых и доступных промышленных отходов является одним из приоритетных направлений, которое решает две проблемы: проблему утилизации отходов и проблему создания эффективных систем хранения энергии с низкой себестоимостью. Деятельность лесозаготовительных, лесопильных, деревообрабатывающих предприятий приводит к накоплению различных древесных отходов. Следует отметить, что несмотря на существующие способы переработки древесных отходов, из-за ряда технологических ограничений огромная часть отходов остается неиспользованной и в основном сжигается или вывозится на свалку, следовательно, в обоих случаях парниковые газы выбрасываются с одновременным загрязнением окружающей среды.

Лигнин также является крупнотоннажным древесным отходом, который в огромных количествах накапливается на целлюлозных и гидролизных заводах как побочный продукт с низкой стоимостью. На сегодняшний день накопление лигнина в мире составляет около 60 млн т в год, из которых в среднем перерабатывается и используется всего 5 %. Накопление лигнина в таких огромных количествах представляет экологическую опасность, поскольку лигнин содержит формальдегиды и фенолы, которые отравляют окружающую среду. Поэтому утилизация лигнина считается одной из актуальных задач. Лигнины являясь недорогим, распространенным биополимером и крупнотоннажным отходом, являются перспективным материалом для переработки с целью получения полимерных волокон. Получение волокон из недорогой и доступной биомассы поможет расширить использование углеродного волокна для создания композитных материалов в различных отраслях, включая транспорт и энергетику. Учитывая высокую прочность, высокую удельную поверхность, малый вес, тепло- и электропроводность углеродных волокон, перспективы их использования в качестве материалов для хранения энергии высоки. В основном для получения углеродных волокон

используется полиакрилонитрил (ПАН), недостатком которого является его дорогая себестоимость. Поэтому в диссертационной работе в качестве замены полимера ПАН для производства углеродных волокон предлагается экономически выгодный и экологически безопасный лигнин, полученный из древесных отходов. Ожидается, что в перспективе лигнин станет альтернативным сырьем, дополняющим коммерческие прекурсоры, таких как ПАН и пек из нефти и угля.

Новизна темы.

В данной работе были получены следующие результаты:

– оптимизированы условия получения лигнина из опилок карагача, сосны и их смеси органосольвентным методом с содержанием большего количества сирингильных (S) звеньев по сравнению с гваяцильными (G), что улучшает термическую переработку лигнина при карбонизации;

– определены оптимальные условия получения композитных наноразмерных волокон на основе лигнина и ПАН электроспиннингом, со средним диаметром 97 нм а также установлены режимы карбонизации получения углеродных нанволокон диаметром от 47 нм;

– разработаны и созданы электроды из углеродных нановолокон, полученных из лигнина на основе смеси опилок карагача, сосны и ПАН, для суперконденсаторов и Li-ионных батарей; определены их эксплуатационные и емкостные характеристики: электрическая удельная емкость УНВ 30/70 при температуре 800 °С 136,4 Ф/г и удельная электрохимическая емкость Li-ионного батарей начальная – 798 мАч/г, стабилизированная емкость при 500 циклах 400 мАч/г;

– выявлены условия получения активированного углерода из древесных отходов, на основе которых созданы высокоэффективные электроды суперконденсаторов с удельной емкостью – 202 Ф/г для карагача и 161 Ф/г для сосны.

Связь данной работы с другими научно-исследовательскими работами.

Работа выполнялась в рамках проекта грантового финансирования AP08856321 «Получение волоконных композитных материалов методом электроспиннинга и создание электродов на их основе для суперконденсаторов» (2020-2022 гг.), ИРН AP14972938 «Разработка и создание электродов для суперконденсаторов на основе наноструктурированных композитных материалов» (2022-2024) (Жас ғалым), финансируемого Комитетом науки МНВО РК.

Целью диссертационной работы является разработка способа создания наноструктурированных композитных материалов на основе древесных отходов, предназначенных для накопителей электрической энергии.

Объект исследования – наноструктурированные композитные материалы на основе древесных отходов.

Предмет исследования – нановолокна, полученные из лигнина на основе древесных отходов (опилки карагача, опилки сосны, смесь опилок карагача и сосны) и полимера.

Задачи исследования, их место в выполнении научно-исследовательской работы в целом. Для достижения цели поставлены следующие задачи:

1. Оптимизировать условия получения лигнина из опилок карагача, опилок сосны и их смеси органосольвентным методом, а также определить морфологические особенности и характеристики полученных лигнинов с помощью физико-химических методов исследования.
2. Определить условия формирования наноразмерных волокон на основе лигнина электроспиннингом и режимов их карбонизации для получения углеродных нановолокон.
3. Изготовить электроды для суперконденсаторов и Li-ионных батарей на основе полученных углеродных нановолокон и определить их эксплуатационные и емкостные характеристики.
4. Оптимизировать условия получения активированного угля из опилок карагача и сосны для создания высокоэффективных суперконденсаторных электродов и определить их электрические характеристики.

Положения, выносимые на защиту:

– оптимальным соотношением лигнин/ПАН по массе для получения наноразмерных волокон со средним диаметром 97 нм является соотношение 30:70 из которых при скорости нагрева 5 °С/мин и температуре карбонизации 800 °С нановолокна диаметром от 47 нм;

– электроды изготовленные на основе наноразмерных углеродных волокон карбонизованных при температуре 800 °С, начальной удельной емкостью 798 мАч/г и начальной кулоновской эффективностью 69,5 %, наноразмерные углеродные волокна полученные при температурах карбонизации 900 и 1000 °С, емкостью 668 мАч/г и 594 мАч/г, и начальной кулоновской эффективностью 52 % и 51 %, соответственно;

– электроды, изготовленные из активированного угля на основе опилок карагача и сосны полученные при температуре карбонизации 700 °С, при скорости сканирования 5 мВ/с обладают удельной емкостью – 202 Ф/г и 161 Ф/г и обеспечивают плотность энергии 26,0 и 22,1 Вт·ч/кг, соответственно.

Методы исследования.

Для достижения цели и решения поставленных задач использовались следующие методы исследования: термогравиметрический анализ, электронная сканирующая микроскопия, анализ Брунауэра-Эммета-Теллера, энергодисперсионный анализ, Рамановская спектроскопия (спектроскопия комбинационного рассеяния), инфракрасная спектроскопия, ядерный магнитный резонанс, оптическая микроскопия, циклическая вольтамперометрия, электрохимическая импедансная спектроскопия.

Теоретическая значимость диссертационной работы заключается в том, что восполнен пробел в исследовании основных параметров получения недорогих углеродных нановолокон, получаемых из смешанных древесных отходов и полимера, а также активированного угля на основе опилок карагача и

опилок сосны в качестве электродных материалов для использования в электрических накопителях.

Практическая значимость.

С практической точки зрения значимость работы заключается, с одной стороны, в разработке экологически безопасного способа утилизации древесных отходов и лигнина на основе смешанных опилок, а с другой стороны, в разработке способов получения лигнина, углеродных нановолокон и активированных углей, которые имеют альтернативу использования на практике в качестве электродов суперконденсаторов и Li-ионных аккумуляторов. Полученные углеродные и лигниновые нановолокна на основе древесных отходов являются перспективными в качестве электродного материала для систем хранения энергии.

Апробация работы.

Результаты диссертации докладывались и обсуждались на следующих международных, республиканских научно-технических конференциях и симпозиумах: Carbon-2022, London, United Kingdom, 2022; International Chemistry Conference, 2022; Международный казахстанско-российский симпозиум «Химическая физика и наноматериалы», 2021; XII Международный симпозиум по горению и плазмохимии, Алматы, 2021; Polymer Science and Composite Materials Conference, Portugal, 2020; XI Международный симпозиум по горению и плазмохимии, Алматы, 2019; X Международный симпозиум по физике и химии углерода и наноэнергетических материалов, Алматы, 2018.

Личный вклад докторанта в подготовку каждой публикации.

Личный вклад автора заключается в постановке и проведении экспериментов, обобщении и интерпретации полученных результатов, написании статей и отчетов. Цель и задачи, планирование экспериментов, обсуждение результатов и основные положения к защите были обсуждены с обоими научными консультантами.

Публикации.

Основные результаты диссертации опубликованы в 17 печатных работах, из которых: 3 – статьи, входящие в базу данных Scopus; 1 патент на изобретение; 1 патент на полезную модель; 2 – статьи, опубликованные в изданиях, рекомендованных Комитетом обеспечению качества в сфере науки и высшего образования МНВО РК; 9 – тезисы в сборниках международных и региональных научно-практических конференций; 1 – публикация в книге.

Объем и структура диссертации.

Диссертационная работа представлена на 112 страницах печатного текста и содержит 49 рисунков и 13 таблиц. Работа состоит из введения, обзора литературы, описания объектов и методов исследования, результатов и их обсуждения, заключения, списка использованных источников из 188 ссылок и приложения.

1 ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1 Актуальность использования возобновляемых источников энергии

Межправительственной группой экспертов по изменению климата (МГЭИК) в 2018 году был опубликован специальный доклад о последствиях потепления на 1,5 ºС, которое может привести к катастрофическому изменению климата и для предотвращения подобного явления требуются срочные глобальные действия беспрецедентного масштаба и скорости. В докладе указано, что декарбонизация энергетической системы должна быть проведена на всех уровнях в течение следующих 12 лет, для сохранения температуры на уровне менее 1,5 % от доиндустриального уровня [13]. Несмотря на постепенный рост использования экологически чистой энергии около 80 % мировых потребностей в энергии удовлетворяется за счет ископаемых видов топлива, таких как нефть и природный газ, в то время как около 50 % мировых потребностей в электроэнергии удовлетворяются за счет угля [14]. На сегодняшний день использование энергии в виде ископаемого топлива наносит катастрофический вред экологии нашей планете, поэтому растущий спрос на энергию требует развития устойчивых, возобновляемых и экологически чистых источников энергии [15, 16]. Альтернативными источниками экологически чистой энергии являются: солнечная энергия, геотермальная энергия, энергия воды, энергия ветра и т.д. Каждый из этих альтернатив имеет свои недостатки и преимущества. На саммите Земли в 1992 года в Рио-де-Жанейро Мунасингхом М. была предложена концепция так называемого «треугольника устойчивого развития» [17], которая напрямую влияет на социальную сферу, экономику и экологию. Каждый столп треугольника в этой концепции соответствует области, которая имеет свои собственные движущие силы и цели. Экономика ориентирована на улучшение благосостояния людей. Защита окружающей среды направлена на защиту целостности и устойчивости экологических систем. Социальная сфера фокусируется на обогащении человеческих отношений. Надо отметить, что энергия является ключевым ресурсом, которая необходима для устойчивого развития экономических, социальных и экологических аспектов. Это связано с тем, что энергия является основной движущей силой экономического прогресса, а ее использование напрямую влияет на окружающую среду. Недостаток энергии оказывает существенное влияние на социальное благополучие человечества, а интенсивная выработка энергии из ископаемых источников приводит к глобальному изменению климата [17]. Для обеспечения экономической, социальной и экологической устойчивости развития в энергетическом секторе экологически чистые возобновляемые источники энергии обладают значительным потенциалом [18]. В настоящее время проводятся интенсивные исследования по вкладу (по применению) возобновляемых источников энергии в устойчивое развитие [19-27]. В этих работах широко обсуждается вклад возобновляемых источников энергии на проблемы изменения климата, экологическую безопасность и экономическое развитие, а также их влияние на социальные и политические аспекты. Помимо этих исследований оценивалась

взаимосвязь между неравенством доходов, экономическим ростом и выбросами углекислого газа [28].

Устойчивая энергетика должна быть способна противостоять энергетическому кризису при растущем спросе. В связи с этим, исследования альтернативных источников энергии начались в конце 90-х годов, когда мир стал испытывать потрясение от роста цен на нефть. Проводимые исследования показывают, что в качестве альтернативных источников энергии выступают биоэнергия, солнечная энергия, геотермальная энергия, гидроэнергетика, энергия ветра и океана (приливы и волны) и широкомасштабное использование возобновляемых источников энергии поможет миру достичь идеи улучшения климата за счет декарбонизации [29]. Такие возобновляемые источники энергии пополняются естественным образом и не истощают ископаемые ресурсы. Основные виды возобновляемой энергии и их использование представлены в таблице 1 [29].

Таблица 1 – Виды возобновляемых источников энергии и области их использования [29]

Источники энергии	Варианты преобразования энергии и использования
Гидроэнергетика	Выработка энергии
Морденская биомасса	Выработка тепла и электроэнергии, пиролиз, газификация, сбраживание
Геотермальная	Городское отопление, производство электроэнергии, гидротермальные источники, горячие сухие породы
Солнечная	Солнечные домашние системы, солнечные сушилки, солнечные плиты
Прямая солнечная энергия	Фотоэлектричество, теплоэнергетика, водонагреватели
Ветер	Производство электроэнергии, ветрогенераторы, ветряные мельницы, водяной насос
Волна и прилив	Многочисленный дизайн, заграждение, приливное течение

В области экологии слово «биомасса» относится к живым существам, тогда как в области биоэнергетики оно относится к останкам существовавших на земле флоры и фауны. В последнем случае, определение биомассы может варьироваться в зависимости от того, к чему это относится (например, исключительно растения, водоросли или растения и животные). На сегодняшний день, в области биоэнергетики наиболее распространенным источником биомассы являются растения [30]. Среди них сельскохозяйственная биомасса остается распространенным сырьем-прекурсором для производства устойчивой энергии. Энергетическое содержание биомассы зависит от вида сельскохозяйственной культуры. Например, энергетическая ценность рисовой соломы составляет около 3015 ккал/кг (12,614 МДж/кг), а сена – около 3738

ккал/кг (15,639 МДж/кг). Биомасса представляет собой чрезвычайно сложную матрицу, содержащую различные пропорции химических компонентов, включая целлюлозу, гемицеллюлозу и лигнин, а также небольшие количества белка, жира, золы и фенольных соединений [30-38]. Состав основной сельскохозяйственной биомассы в процентном соотношении по массе сухого вещества подробно освящен в работе [39]. В вышеуказанных исследованиях рассматривается изготовление большей части анодов на основе углерода из биомассы путем ее термохимической обработки (пиролиза и гидротермальной карбонизации) с помощью или без помощи физических и химических предварительных обработок или процессов активации. Структурные характеристики и электрические свойства углерода, получаемого из биомассы, существенно зависят от состава биомассы и исследования в этой области требуют всестороннего изучения [40]. Поэтому одним из важных аспектов является выбор подходящей по свойствам конкретной биомассы в качестве предшественника углерода, а также она должна обладать разумной стоимостью, легкой обрабатываемостью и региональным изобилием.

1.2 Проблемы утилизации древесных отходов

Древесина в качестве сырья широко используется во многих отраслях промышленности. Ее переработка приводит к накоплению огромных отходов в виде опилок и неконденционного пиломатериала, поэтому проблема утилизации древесных отходов является одной из актуальных [41]. Несмотря на то, что в настоящее время хорошо освоены такие способы переработки отходов, как производство древесных плит, пеллетов, топливных брикетов, однако в связи с рядом технологических ограничений и требованием дополнительных затрат, огромная часть древесных отходов остается без использования. Не подлежащие переработке отходы древесины в основном сжигают или вывозят на свалку, следовательно, в обоих случаях происходит выброс парниковых газов с одновременным загрязнением окружающей среды.

Химический состав сухой древесины различных пород по результатам многочисленных исследований практически одинаков: 49,5 % – углерод, 6,3 % – водород, 44,2 % – кислород [42]. Клеточную оболочку сухой древесины 90-95 % составляют целлюлоза, лигнин, гемицеллюлоза. Содержание лигнина в хвойных породах, по сравнению с лиственными породами, высокое. Поэтому древесные отходы и побочные продукты деревообрабатывающей промышленности могут быть использованы для производства широкого спектра полезных промышленных продуктов. По данным проведенных анализов [43, 44], при переработке древесных отходов в последние годы используются экотехнологии. Главное преимущество экотехнологии заключается в доведении до минимума вреда окружающей среде и человеку при утилизации и получении полезных экологически безвредных продуктов промышленности.

Ряд исследований выявил множество решений преобразования древесных отходов в полезные продукты. Например, исследование, проведенное в Финляндии, выявило несколько новых рынков для изделий из древесины (текстиль, химикаты, биотопливо и заменители пластика) [45]. Другое

исследование в Японии показало, что мебельные фирмы создали 15 миллионов кубических метров древесных отходов, из которых более 90 % были переработаны для производства древесных плит и топлива [46]. Супергидрофобная магнитная опилка была разработана учеными для эффективного отделения масла от воды [47]. Ряд углеродов, активированных азотом и KOH, были приготовлены с использованием опилок в качестве источника углерода для суперконденсаторов [48, 49]. В качестве альтернативы топлива была предложена термическая конверсия рисовой шелухи и опилок в жидкое топливо [50]. Биомасло, полученное в результате совместного пиролиза древесины тополя и резины из отходов шин, для оживления сильно состарившегося битума было использовано путем изменения баланса ароматических соединений и кетонов в биомасле [51]. В работе [52] изучалась возможность производства полигидроксиалканотов (ПГА) из сосновых опилок путем химической и микробной конверсии. В исследовании [53] сообщается о приготовлении и применении нанокристаллов целлюлозы, полученных из опилок, с добавлением оксида цинка в качестве нового адсорбента для удаления метиленового синего из воды. Как сообщается в работе [54], древесные опилки могут быть полезны в качестве восстановителя для экологически чистого синтеза наночастиц и их гибридов. В зависимости от вида древесины опилки могут стать идеальным наполнителем при приготовлении различных видов цемента или композитов [55, 56].

Что касается варианта использования древесных отходов для целей производства энергии, то это предлагается и считается необходимым по следующим причинам:

– сжигание древесины обеспечивает нейтральный баланс выбросов CO_2, что вносит значительный вклад в сокращение общего объема выбросов парниковых газов;

– отходы переработки и транспортировки древесины не могут нанести серьезный ущерб окружающей среде из-за аварий или каким-либо другим способом;

– широкое использование древесных отходов в промышленных котлах способствует замене ископаемого топлива возобновляемым источником энергии и, следовательно, к сохранению внутренних топливных ресурсов;

– во многих странах вводится в действие радикальное сокращение количества биоразлагаемых твердых бытовых отходов, которые выбрасываются на свалки. Следовательно, потребность в рекуперации материалов и энергии из отходов в ближайшем будущем будет становиться все более и более необходимой [57].

Хорошая механическая стабильность, шероховатая поверхность, высокая пористость, высокая поверхностная площадь, меньший удельный вес, хорошая удерживающая способность жидкости, высокое содержание углерода, легкость биоразложения и модификации – вот некоторые из исключительных свойств древесных отходов [47, 58, 59].

1.3 Биополимер – лигнин

Опилки или древесные отходы в основном состоят из целлюлозы (45-50 %), лигнина (23-30 %), гемицеллюлозы (20-30 %) и различных экстрактивных веществ (кислоты, растворимый сахар, смолы, воски, масло и т.д.) (1,5-5 %) [55, 60-63]. Целлюлоза, лигнин и гемицеллюлоза состоят из длинных цепочек молекул глюкозы, сложного полимера, содержащего фенилпропановые звенья и разветвленные полимеры ксилозы, галактозы, арабинозы, глюкозы и маннозы соответственно. Следовательно, в его структуре присутствуют различные функциональные группы, например, гидроксилы, фенолы и карбоксилы (рис. 1) [64-66].

Лигнин – сложный трехмерный ароматический биополимер, который по распространенности занимает второе место и является вторым возобновляемым природным ресурсом после целлюлозы [67]. До настоящего времени химическая структура лигнина точно не определена. С химической точки зрения лигнин является смесью ароматических полимеров родственного строения, исходными мономерами считаются н-кумариловый, конифериловый, синаповой спирты.

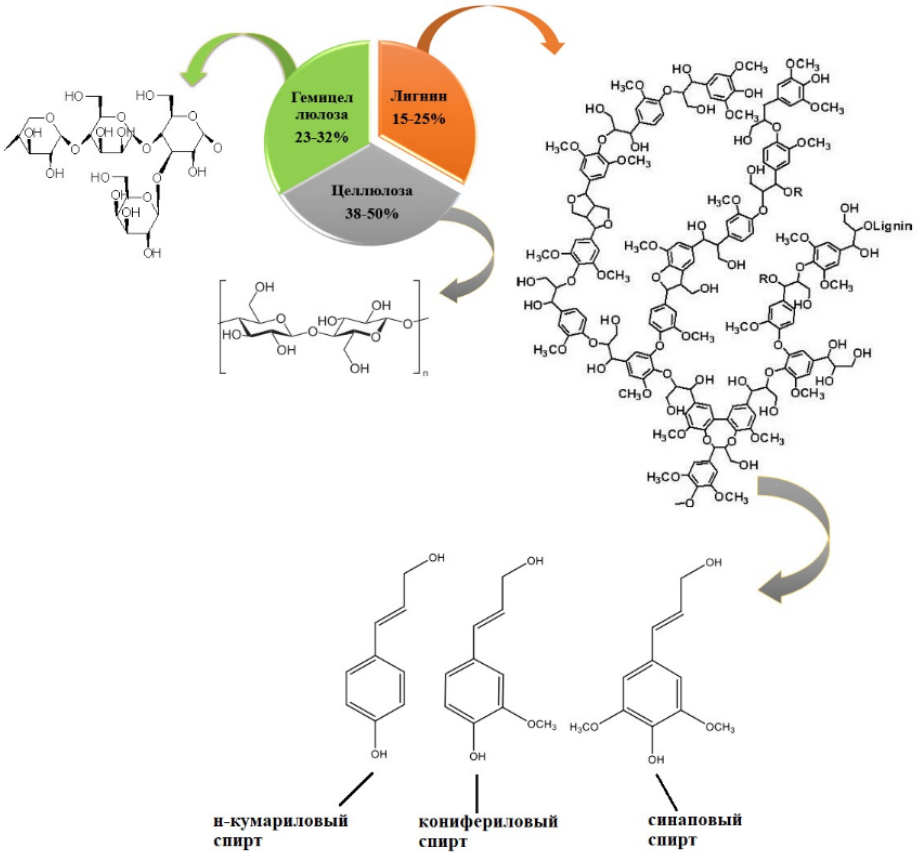


Рисунок 1 – Содержание лигнина в растительной ткани [66]

Кроме того, что лигнин содержится в древесных и травянистых клетках, лигнин как промышленное сырье является отходом деревоперерабатывающей промышленности и сельского хозяйства, также побочным продуктом в

бумажной промышленности [68]. По последним данным накопление лигнина в мире в год составляет около 60 млн т, что становится экологически опасным, используемое количество лигнина в год в среднем 5 %. Следовательно, утилизация лигнина на сегодняшний день считается одной из важнейших актуальных проблем.

В настоящее время возрастает спрос на лигнин, так как он обладает расширенным спектром применения [66]. На рисунке 2 показаны основные области применения лигнина, которые освещены в работах [69, 70].

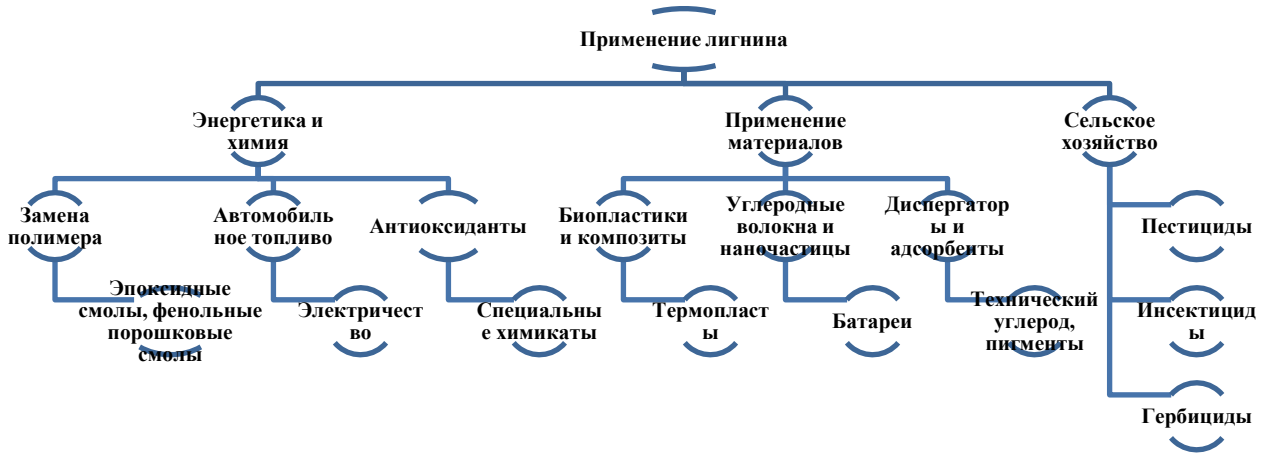


Рисунок 2 – Основные области применение лигнина

Благодаря физико-химическим свойствам, производные лигнина используются в разных областях: термостабильность [71], адгезивные и антиоксидантные свойства [72], антимикробные свойства и способность к разложению [73]. Несмотря на дешевизну широкое промышленное применение лигнина ограничено из-за нехватки поставок переработанного высококачественного лигнина. В бумажной промышленности промышленные лигнины (черный щелок) получают путем варки целлюлозы и сульфита [74]. Гидролизный лигнин используется в медицине, агропромышленности, строительных материалах и т.д. Также лигнин используется в качестве резинового усилителя, наполнителя, связующего, диспергирующего агента, загустителя вспомогательных веществ в самых разных областях.

В конце XX века лигнин нашел применение в качестве прекурсора углеродных материалов [66]. В последнее время лигнин своим преимуществом распространенности в природе и экологической безопасности нашел широкое применение в приложения в области хранения энергии. В течение последних нескольких лет лигнин и его производные использовались в качестве связующих, добавок к электролиту и электродных материалов при проектировании и изготовлении устройств для накопления энергии. Среди них, по сравнению с другими электродными материалами, использование лигнина в качестве электродных материалах накопителей энергии улучшает не только производительность этих устройств, но также снижает цену и токсичность, способствуя получению более экологически чистых энергетических устройств

[75]. Лигнин остается одним из перспективных возобновляемых источников углеродного материала. Основной проблемой при производстве углеродных материалов из лигнина является замещение кислородными функциональными группами, что часто приводит к образованию анизотропных углеродов.

1.3.1 Методы извлечения лигнина

Выделение лигнина из растений сопряжено с рядом проблем, которые вызваны сложной структурой клеточной стенки и взаимодействием ее различных компонентов [76, 77]. Следует отметить, что на свойства выделенного лигнина в значительной степени влияют включенные химические вещества и параметры обработки, такие как температура, давление и время обработки [78].

Существуют разные методы извлечение лигнина и их можно подразделить на химические и механические [79]. Химические методы делятся на сернистую и бессернистую экстракцию, механические состоит из процессов рафинирования и шлифовки, они обычно используются для производства этанола. К сернистым относятся крафт-процесс, который известен также как сульфатный процесс, и сульфитный процесс. К бессернистым относятся содовый процесс и органосольвентный метод. В зависимости от масштабов производства методы получения лигнина подразделяются на три группы: лабораторный процесс, процесс варки целлюлозы и биообработка (рисунок 3).

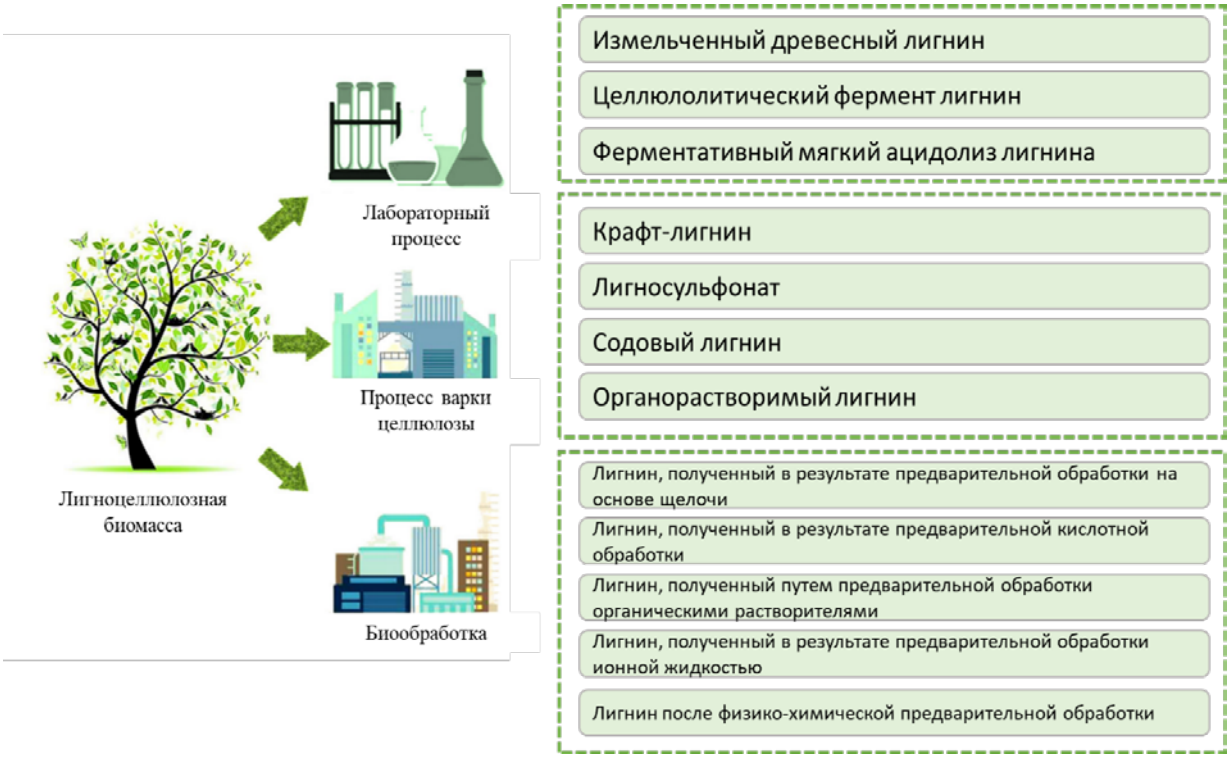


Рисунок 3 – Получение лигнина из лигноцеллюлозной биомассы различными способами [80]

Фодил Ч. и др. в работе [81] сравнили физико-химические свойства и термическую стабильность органосольвентного метода и крафт-лигнина из

биомассы лиственных и хвойных пород. Авторами установлено, что лигнин, извлеченный из древесины лиственных пород с помощью крафт-процесса, имеет наибольший выход. В работе [82] авторами предложена кинетическая модель для описания выхода крафт-лигнина, который деполимеризован в сверхбыстрым реакторе непрерывного действия.

Сульфитный процесс состоит из реакции сульфита металла и диоксида серы, экстрагированный таким способом лигнин называют лигносульфонатом (рисунок 4) [83].

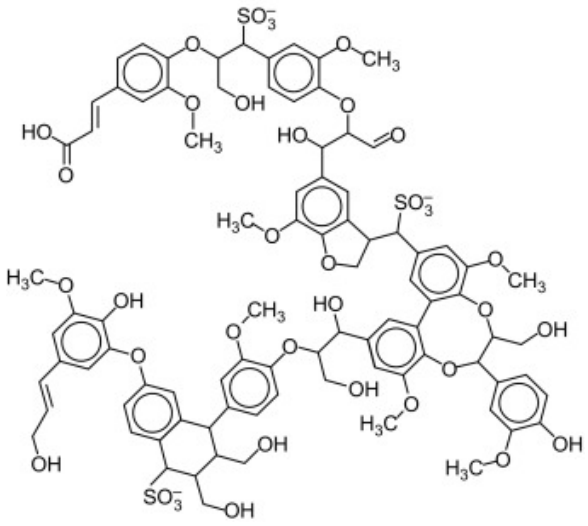


Рисунок 4 – Модельная структура лигносульфонатов хвойных пород [84]

В структуре лигносульфонатов содержатся функциональные группы, например, фенольный гидроксил, карбоксильные группы, серосодержащие группы, им свойственны гидрофильные свойства [85]. Лигносульфонаты получают в результате сульфитной варки целлюлозы.

На рисунке 5 показаны реакции в типичных процессах сульфитной варки в кислых условиях.

На рисунке 6 показана реакция сульфирования, происходящая при варке целлюлозы, из нейтрального сульфита с получением лигносульфонатов.

Мохамад А. и др. [87] получили лигнин тремя методами экстракции: крафт-процесс, содовый процесс и органосольвентный. По результату, наименьший размер частиц показал крафт-лигнин – 40,41 мкм, содовый лигнин – 63,85 мкм, органосольвентный лигнин – 66,85 мкм. Также высокую молекулярную массу и высокую термическую стабильность показал крафт-лигнин по сравнению с содовой и органосольвентным лигнинами.

Для извлечения лигнина сначала потребуется предварительная обработка, разрушающая связь между лигнином и углеводными компонентами.

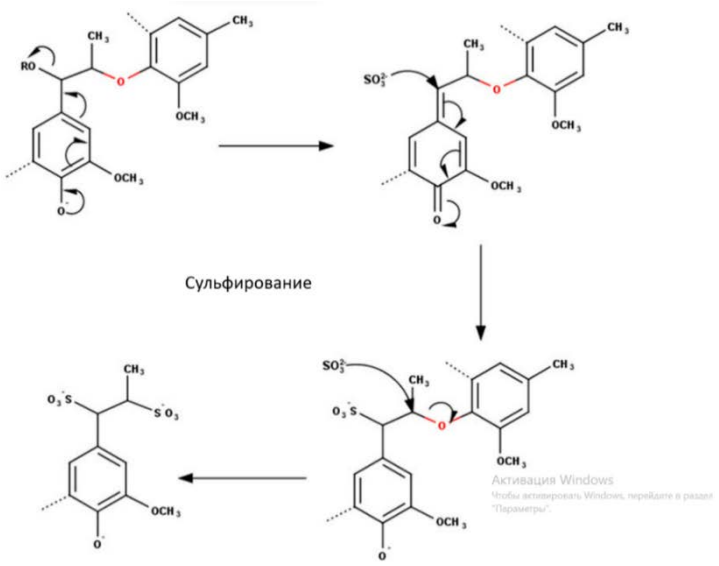


Рисунок 5 – Реакции, происходящие при варке кислой сульфитной массы с получением лигносульфонатов [86]

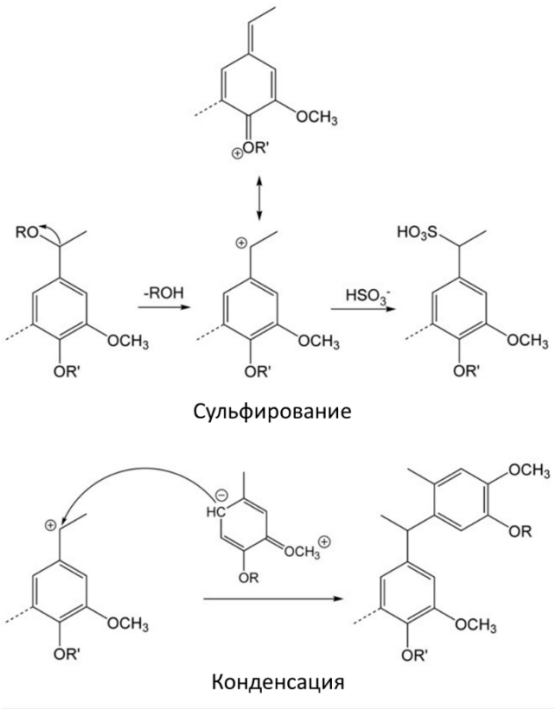


Рисунок 6 – Реакции, происходящие при варке нейтральной сульфитной массы с получением лигносульфонатов [86]

Существуют несколько методов извлечения лигнина из биомассы: обработка щелочью [88], окисление [89], органосольвентные процессы [90], биологическая очистка [91] и т.д.

При извлечении лигнина биологической очисткой и мокрым окислением качество продукта ухудшается, что отрицательно влияет на его свойства и чистоту. Извлечение лигнина органосольвентным методом позволяет получать высококачественный отличающийся чистотой продукт. Суть этого метода

заключается в обработке с органическими кислотами и катализатором или без катализатора [92]. Сущность широко используемого органосольвентного метода, предложенного французской компанией CIMV (Compagnie Industrielle de la Matière Végétale – Промышленная компания на биомассе), заключается в обработке смесью муравьиной и уксусной кислотами и водой (30/55/15) [93]. Извлеченный лигнин таким способом легче деполимеризуется по сравнению с другими методами, однако при использовании кислотных катализаторов происходит повторная конденсация [94].

Авторы работы [95] предложили метод получения лигнина из не древесной целлюлозной биомассы, а из соломы пшеницы с помощью предварительной обработки муравьиной и уксусной кислотами в соотношении (70:30) при определенной температуре и дальнейшей обработкой пероксиформовой и пероксиуксусной кислотами в водяной бане при постоянной температуре 80 °C в течение 2 часов. Авторы проводили дополнительный процесс обесцвечивания 35 % раствором H_2O_2 в водяной бане. Лигнин, извлеченный из соломы пшеницы предложенным методом, отличается более высокой термической стабильностью и высоким выходом полукокса – 40, 41 %.

В работе [96] разработан процесс удаления лигнина из щелочных растворов. Авторам удалось извлечь влажный лигнин с низкой температурой размягчения. В работе [97] были установлены оптимальные условия извлечения лигнина с максимальным выходом из соломы пшеницы органосольвентным методом.

Таким образом, характеристика и свойства лигнина зависят от химического состава, происхождения исходного продукта и метода извлечения. Сравнение методов показывает, что при использовании органосольвентного способа получают высококачественный чистый лигнин.

1.4 Получение волокон из лигнина методом электроспиннинга

Волокна из лигнина могут быть получены формованием из расплава, формованием из раствора, электроформованием или другими способами, такими как выдувание из расплава, центробежное формование, барабанное формование, экструзия с инверсией фаз и т.д., которые различаются по диаметру, морфологии и механическим свойствам [78]. С помощью метода электроформования растворенные суспензии лигнина можно перерабатывать в субмикронные и наноразмерные волокна. После опубликования работы Лаллав М. и др. [98] об использовании электропрядения для изготовления углеродных волокон на основе лигнина, количество исследований, связанных с преобразованием лигнина в углеродные нановолокна, неуклонно растет.

Для получения нановолокон с помощью электроспиннинга необходимы определенные условия. На конечные характеристики и морфологию электропряденых лигниновых волокон в значительной степени влияют свойства раствора, условия электропрядения и окружающая среда, включая вязкость, проводимость и поверхностное натяжение прядильного раствора, приложенное напряжение, расстояние фильеры от целевой подложки, скорость впрыска, температура, влажность и летучесть растворителя [99, 100]. Более низкая или

более высокая вязкость приводят к образованию гранул или отсутствию волокон вообще. В первой публикации, посвященной электропрядению лигнина, для получения лигниновых волокон без какого-либо дополнительного полимера использовали раствор лигнин:этанол в соотношении по массе 1:1 с диапазоном вязкости от 350 до 400 сантипуаз. Добавление фосфорной кислоты H_3PO_4 в аналогичный раствор лигнин:этанол (массовое соотношение H_3PO_4: лигнин: этанол: 0,3:1:1) привело к получению более вьющихся волокон диаметром ≤1 мкм. Авторы предполагают, что причиной образования вьющихся волокон является H_3PO_4, которая повышает вязкость до 450 сантипуаз, и повышенная электропроводность прядильного раствора [101]. Полимеры чаще всего используются в качестве технологических средств для достижения необходимого переплетения цепей при получении нановолокон электроспиннингом [102]. Лигнин имеет относительно низкую молекулярную массу в зависимости от его растительного источника и метода экстракции. Несмотря на то, что несколько исследовательских групп сообщили об успешном получении нановолокон лигнина электроспиннингом и получении из них углеродных нановолокон (УНВ) путем карбонизации, в большинстве случаев при электроформовании лигнина вместо волокон из спрея формируются капли. Следовательно, при электроспиннинге необходимо присутствие другого полимера с более высокой молекулярной массой. Обычно применяют полиакрилонитрил (ПАН), поливиниловый спирт (ПВС) или полиэтиленгликоль (ПЭГ). ПАН очень распространен в качестве связующего полимера для изготовления УНВ на основе лигнина из-за его легкой формуемости, высокой молекулярной массы и возможности превращения в углеродные волокна с относительно высокой механической прочностью. Недостатки ПАН в том, что он дорогой (181315-50G Полиакрилонитрил, 50 грамм стоит 223 815,00 тг; поставщик ТОО «Elementum») и его утилизация требует дополнительных материальных затрат. Электросплавляемые УНВ на основе лигнина/ПАН широко используются в качестве анодов для перезаряжаемых батарей [103]. Как правило, ПАН используется для электропрядения нановолокон из-за его превосходной растворимости, перепутывания цепей в растворе и стабильности процесса формирования волокон [104-107].

Поливинилацетат (ПВА) также очень часто комбинируют с лигнином для приготовления электропрядильных растворов. Хотя при обработке при повышенных температурах он дает очень низкий выход углерода (<10 мас. %), растворим в воде, следовательно, ПВА обладает высокой технологичностью и можно избежать использования токсичных растворителей. Более того, как и в случае с лигнином, атомы кислорода в его макромолекуле способствуют образованию микропористости [108]. В работе [103] подробно сообщалось о производстве электросплавляемых УНВ на основе лигнина/ПВА и их применении в адсорбции, катализе и накоплении энергии.

Небольшее количество ПЭО (обычно 1-10 мас. %) часто добавляют в лигнин для улучшения его формуемости. ПЭО образует водородные связи с гидроксильными группами макромолекул лигнина; исследования показали, что эти взаимодействия зависят от типа лигнина (древесина хвойных/лиственных

пород) [109]. Следовательно, ПЭО обеспечивает необходимое переплетение цепей, облегчающее электроспиннинг, и в то же время не препятствует превращению лигнина в углерод [110]. Помимо ПАН, ПВА и ПЭГ, которые являются наиболее распространенными связующими полимерами для электроформования лигнина, для этой цели успешно используются и другие полимеры, каждый из которых придает различные свойства электроформованию и карбонизированным волокнам [111-115].

Растворимость лигнина в органических растворителях упоминается как решающая характеристика химической модификации [116]. При уменьшении растворимости молекулярные цепи лигнина имеют тенденцию сворачиваться в группы, что приводит к снижению вязкости и повышению нестабильности прядильного раствора [78]. Растворители, которые часто используются для растворения и электропрядения лигнинового волокна, включают диметилформамид (ДМФ), диметиацетамид (ДМА), диметилсульфоксид (ДМСО) и 2-метоксиэтанол [117, 118]. Другие растворители лигнина включают монобутиловый эфир диэтиленгликоля (бутилкарбитол) и 1-метокси-2-пропанол (Дованол ПМ) [119]. Растворимость в органических растворителях также можно улучшить путем фракционирования растворителя [120, 121].

Углеродные волокна из лигнина формируются в процессе термостабилизации и карбонизации. В процессе стабилизации молекулярные цепи лигнина сшиваются без размягчения лигниновых волокон. В процессе дальнейшего пиролиза в инертном газе за счет карбонизации удаляются летучие углеводороды как показано на рисунке 7.

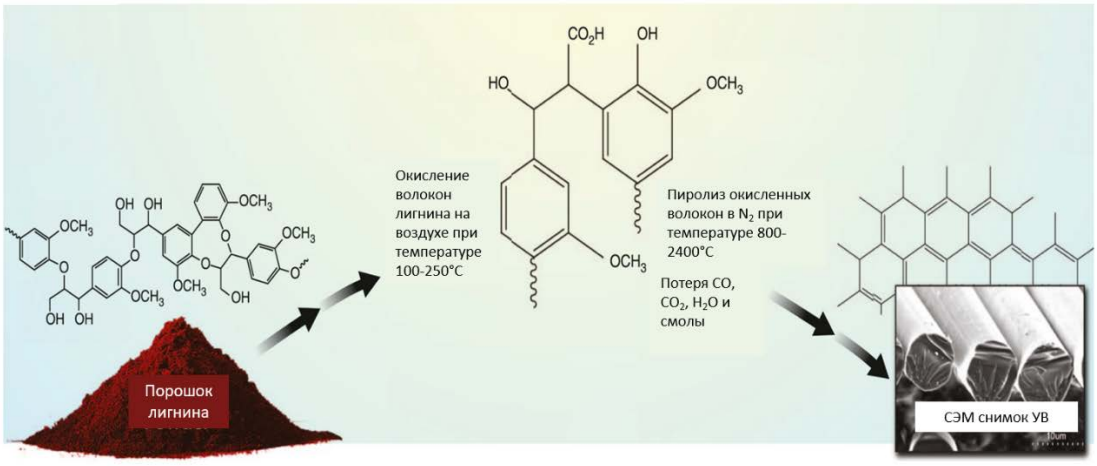


Рисунок 7 – Стабилизация и карбонизация лигниновых волокон [78]

Стабилизация является промежуточным этапом в формировании УНВ на основе лигнина. На этом этапе волокнистый материал подвергается циклизации, окислению и дегидрированию. Следовательно, структура межмолекулярных атомных связей перестраивается и лигнин превращается из термопластика в материал термореактивного типа в диапазоне температур около 200-300 °C. В результате процедуры стабилизации размер волокон уменьшается, а цвет слегка темнеет [122]. Термостабилизация включает медленное окисление на воздухе и

образование поперечных связей материала для повышения или устранения точек его теплового перехода. Это предотвращает плавление волокон во время карбонизации [123]. Время стабилизации является важным параметром для промышленного производства углеродного волокна. Для достижения полного окисления волокнистого материала в условиях стабилизации предпочтителен более низкий уровень нагрева, составляющий 0,05-5 °C мин$^{-1}$ [124]. Руководство по контролю параметров стабилизации для контроля над изменениями в химической структуре лигнина во время стабилизации подробно освящено в работах [125, 126]. Сообщается, что можно получить однородные углеродные нановолокна на основе лигнина без стадии термостабилизации путем добавления небольших количеств нанокристаллической целлюлозы [127], либо без этой стадии [128-130].

Второй процесс термической обработки и заключительный этап переработки УНВ на основе лигнина, известный как карбонизация, предназначен для получения окончательного карбонизированного углеродного волокна. Здесь атомы углерода сшиваются при температуре от 600 до 1500 °C в инертной атмосфере. Неуглеродистые элементы испаряются в виде смеси различных газов в применяемом диапазоне высоких температур. Оставшийся материал представляет собой почти на 100 % чистый УНВ. В результате процедуры карбонизации размер волокнистого мата еще больше уменьшается, а цвет становится черным. Кроме того, наблюдалось уменьшение диаметра волокна по мере повышения температуры карбонизации [131]. Было обнаружено, что более высокая температура карбонизации приводит к более высокой степени структурного упорядочения углерода [132], и углеродные волокна на основе лигнина с более высокой электропроводностью были получены путем увеличения температуры карбонизации с 600 до 900 °C [133]. Анализ выделяющихся газов во время карбонизации лигнина показал, что неуглеродные атомы разрушают образец и выделяют газы CO_2, CO и CH_4, а также H_2O. При карбонизации молекулы воды высвобождаются при температуре от 100 до 600 °C. Гидроксильные (-OH) группы разрушаются при высоких температурах, однако влага в образцах выделяется при более низких температурах ~100 °C. Выделение CO_2 происходит в температурном диапазоне подобно десорбции воды. CO образуется в диапазоне температур от 200 до 800 °C в результате разрыва карбонильных или карбоксильных групп или реакций образования угля, зависящих от типа лигнина. Условия карбонизации, описанные в литературе, включают скорость нагрева 5 или 10 °C/мин и максимальную температуру в диапазоне от 600 до 2200 °C с временем пребывания при максимальной температуре от 60 до 150 мин [123]. Недавнее исследование показало, что время карбонизации лигнинового углеродного волокна сократилось с 708 до 24 минут без потери механических свойств [134]. Различия в микроструктуре, вызванные разными параметрами карбонизации, могут напрямую приводить к вариациям механических свойств углеродных волокон на основе лигнина. Исследование влияния температуры карбонизации и скорости нагрева на механические свойства углеродных волокон на основе лигнина показали, что прочность волокон карбонизированного лигнина начала увеличиваться при температуре

выше 600 °C, а дальнейшее повышение температуры от 1000 °C до 1300 °C не показало повышения прочности [78].

1.5 Применение углеродных волокон из лигнина в батареях

Недавний прогресс в области углеродных нановолокон на основе лигнина значительно увеличил возможности их использования для технических приложений, таких как накопление энергии (сенсибилизированные красителем солнечные элементы, батареи, конденсаторы и суперконденсаторы) [135-138]. Связующее вещество, сепаратор, электролит, анод и катод являются основными элементами перезаряжаемых батарей (рисунок 8) и лигнин может использоваться в качестве этих компонентов в различных химических элементах батарей.

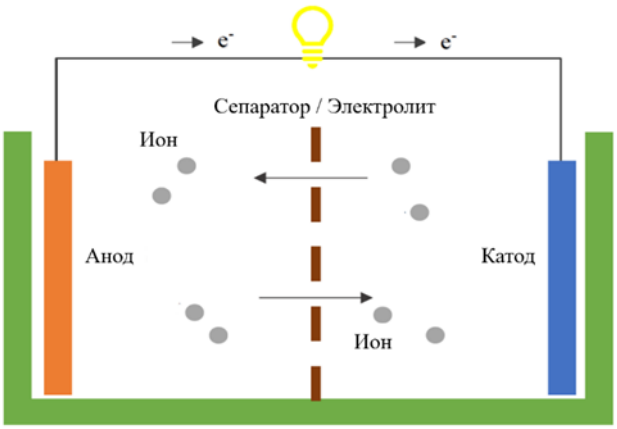


Рисунок 8 – Схематическая иллюстрация перезаряжаемых батарей

Сепаратор разделяет анод и катод, чтобы предотвратить прямой контакт, обеспечивая поток электронов во внешней цепи. В щелочно-металлических и металл-ионных батареях дендриты, образующиеся на поверхности электрода, могут вызывать внутреннее короткое замыкание, что приводит к серьезным проблемам безопасности, таким как тепловой выход из строя, газообразование и взрыв. Мембраны на основе полиолефинов широко используются в аккумуляторной промышленности благодаря их превосходной механической прочности и электрохимической стабильности. Однако плохая термическая стабильность и ионная проводимость должны быть дополнительно улучшены для перезаряжаемых батарей следующего поколения. Лигнин является перспективным сепараторным материалом, так как его мембрана обладает высокой термической стабильностью, ионной проводимостью и механической прочностью [139]. Недорогой, экологически чистый сепаратор из нановолокна лигнин-поливиниловый спирт (лигнин-ПВС) продемонстрировал наличие трехмерной структуры и разветвленной системы пор, которые обеспечивают превосходные механические свойства и высокое поглощение электролита [140]. Также в работе [141] лигнин-полиакрилонитрильные (лигнин-ПАН) сепараторы были получены путем электроформования смеси лигнина и ПАН в весовых

соотношениях 0:10, 1:9, 3:7 и 5:5. Мембрана лигнин-ПАН также имеет высокую пористость, которая увеличивается с увеличением доли лигнина [141].

Анод, на котором происходят окислительно-восстановительные реакции, является отрицательным полюсом во время разряда в перезаряжаемой батарее. Углеродные материалы являются хорошо известными окислительно-восстановительными анодными материалами с высокой электронной проводимостью в перезаряжаемых батареях. Углеродные нановолокна на основе лигнина, полученные методом электропрядения, могут обеспечить более низкое сопротивление переносу заряда и большое количество реакционных центров [139]. Углеродный волокнистый материал, изготовленный из смеси лигнин-полиэтиленоксид (ПЭО) в соотношении 90:10, показал высокую удельную емкость до 445 мАч/г при плотности тока 30 мА/г (сравнимо с углеродными нановолокнами, полученными из полиакрилонитрила (ПАН)), и хорошую циклическую стабильность при различных плотностях тока [142].

Также наноуглеродный сетчатый материал был синтезирован из нановолокон электропрядного крафт-лигнина и смеси ацетата целлюлозы после карбонизации при 1000 °C в атмосфере азота и его электрохимические характеристики были оценены в качестве материала анода в натрий-ионных батареях. Помимо своей уникальной сетчатой структуры, углеродный материал обладает высоким содержанием кислорода 13,26 %, широким межплоскостным расстоянием 0,384 нм и большой удельной поверхностью 540,95 $м^2$/г. Результаты электрохимических испытаний показывают, что эта новая сетчатая структура из наноуглерода обеспечивает обратимую емкость 340 мАч/г при плотности тока 50 мА/г после 200 циклов и демонстрирует высокую пропускную способность, обеспечивая емкость 103 мАч/г при повышенной плотности тока 400 мА/г [143].

Углеродные нановолокнистые полотна на основе лигнина рассматривались в качестве отдельно стоящих анодов без связующего вещества для натрий-ионных аккумуляторов. Анод обладал высокой пропускной способностью (210 и 80 мАч/г при 0,4 и 1 А/г соответственно) и превосходной циклической стабильностью (обратимая емкость 247 мАч/г с коэффициентом сохранения емкости 90,2 % при 0,1 А/г более 200 циклов) [144].

Были получены углеродные нановолокна из смеси лигнин/ПАН в растворителе N-диметилформамид путем электроформования и термической обработки. Содержание лигнина изменялась от 0 до 50 мас. %. Все электроды на основе полученных углеродных нановолокон показали стабильное сохранение емкости (≈150 мАч/г) в течение 50 циклов [145]. Также были получены углеродные нановолокна из смеси лигнин/ПАН в растворителе N-диметилформамид путем электроформования и содержание лигнина изменялась от 0 до 100 мас. %. Электроды на основе полученных углеродных нановолокон лигнин/ПАН 30/70 показали емкость 366 мАч/г в течение 240 циклов [146].

Анод из углеродного волокна на основе лигнина, карбонизированного при различных температурах в диапазоне от 800 °C до 1700 °C, для натрий-ионных аккумуляторов был получен шведскими учеными. Удельная емкость анода – свыше 310 мАч/г и впервые был достигнут кулоновский КПД – 89 % [147].

1.6 Перспективы применения углеродных волокон из лигнина в суперконденсаторах

Суперконденсаторы, также известные как электрохимические конденсаторы или ультраконденсаторы, широко используются в электрических/гибридных транспортных средствах и других устройствах [80]. Среди всех накопителей энергии суперконденсаторы вызывают значительный интерес из-за их высокой удельной мощности, быстрой скорости заряда/разряда, длительного срока службы и относительно простой конфигурации. Как правило, суперконденсаторы состоят из двух электродов, изготовленных из одного и того же углеродного материала и погруженных в электролит, как показано на рисунке 9 [78].



Рисунок 9 – Схематическая иллюстрация суперконденсаторов [148]

Углеродные материалы (графен, активированный уголь, углеродные нанотрубки) являются наиболее распространенными материалами, используемыми в электродах, благодаря их химической стабильности, нетоксичности и простоте обработки.

В суперконденсаторах емкость пропорциональна площади поверхности электрода (граница раздела электрод/электролит). Однако эта площадь поверхности не эквивалентна площади поверхности углеродного материала, измеренной, например, с помощью адсорбции N_2, поскольку он не является на 100 % электрохимически доступным при контакте с электролитом. Здесь характеристики пористости углеродного материала определяют рабочие характеристики суперконденсатора. Большое количество микропор увеличивает площадь поверхности и это повышает энергию, плотность и емкость устройства. С другой стороны, наличие мезопор имеет решающее значение для быстрого переноса ионов, особенно в случае крупных молекул электролита, и эта особенность повышает энергетические возможности суперконденсаторов.

Более того, поры такого размера могут содержать псевдоконденсирующие частицы (проводящие полимеры, оксиды переходных металлов), которые

значительно увеличивают энергетический потенциал производительности этих устройств. Следовательно, УНВ на основе лигнина подходят для изготовления электродов для суперконденсаторов, поскольку регулируемая пористость является одним из их ключевых свойств, одновременно пустоты между волокнами облегчают перенос ионов. Однако следует отметить, что повышенная высокая пористость снижает электропроводность, поэтому следует соблюдать баланс.

Хотя УНВ, как правило, не обладают высокой электрической проводимостью по сравнению с другими материалами, такими как графен или углеродные нанотрубки, их преимущества заключаются в больших электрохимически доступных площадях поверхности, межволоконной пористости, которая ускоряет перенос ионов, и легкости легирования или функционализации. Для УНВ, легированных оксидами металлов, присущи относительно высокие значения емкости (>300 Ф/г) [103].

В таблице 2 приведены данные из литературных источников, которые позволяют сравнить электрические характеристики углеродных микро- и нановолокон на основе лигнина, полученных электропряденнием и использованных в качестве электродного материала суперконденсаторов.

Таблица 2 – Применения углеродных волокон из лигнина в суперконденсаторах

Наименование материала	Средний иаметр волокна, нм	Электрические характеристики	Ссылка
1	2	3	4
Крафт-лигнин эвкалипта	769	155 Ф/г при 0,1 А/г, превосходная пропускная способность с 113 Ф/г при 250 А/г и хорошее сохранение емкости 94 % после 6000 циклов	[149]
H_3PO_4-лигниновые волокна	1000-4000	48 Ф/г при 2 А/г	[150]
Лигнин/ПАН	79-184	удельная емкость 128 Ф/г при 1 А/г, плотность энергии 59 Вт·ч/кг и удельная мощность 15 кВт/кг	[151]
Лигнин/нановискеры MnO_2	~200	гравиметрическая емкость 83,3 Ф/г, плотность энергии 84,3 Вт·ч/кг и удельную мощность 5,72 кВт/кг	[152]
Лигнин/ПАН с ZnO	~370	удельная емкость 165 Ф/г при 1 мА/см^2 с сохранением емкости 88 %	[153]
УНВ на основе лигнина с введением O/N	175-253	удельная емкость 344,6 Ф/г при 1,0 А/г	[154]
УНВ на основе лигнина/MnO_2	310-470	удельная емкость 212 Ф/г при низкой плотности тока и высокой плотности энергии 26,5 Вт·ч/кг при плотности мощности 400 Вт/кг	[155]

Продолжение таблицы 2

1	2	3	4
УНВ на основе лигнина с осаждением MnO_2	920-1520	удельная емкость 131,28 Ф/г, плотностью энергии 14,77 Вт·ч/кг и удельной мощностью 135,01 Вт/кг при удельном токе 0,3 А/г	[156]
Лигнин/ПВА нановискеры MnO_2	182	удельная гравиметрическая емкость ~ 240 Ф/г	[157]
Нановолокна на основе оксида железа/лигнина	400-600	удельная емкость 121 Ф/г при 0,5 А/г	[158]
Крафт-лигнин в присутствии окисляющей соли $NaNO_3$	172-478	гравиметрическая емкость 192 Ф/г при 0,1 А/г	[159]
УНВ на основе лигнина, декорированных частицами оксида железа	400-500	72,1 Ф/г, при плотности тока 0,5 А/г	[160]
Волокна лигнина активированные NaOH	490	180 Ф/г при 1 А/г	[161]
УНВ на основе лигнина SnO_2	210-310	удельная емкость 406 Ф/г при плотности тока 0,5 А/г	[114]

В последнее время производство суперконденсаторов с нетрадиционными механическими свойствами привлекло к себе внимание. В связи с этим, суперконденсаторы, которые являются гибкими, растягиваемыми или сжимаемыми, могут проложить путь к разработке передовой носимой электроники или искусственной кожи. Следовательно, гибкие УНВ на основе лигнина открывают многообещающие перспективы для этих устройств накопления энергии. На рисунке 10 представлены гибкие УНВ на основе лигнина, карбонизированного при температуре 1000 °С, приготовленные из крафт-лигнина/ПВС в массовом соотношении 75/25 с удельной емкостью 241,4 Ф/г (при 5 мВ/с) и плотности энергии 6,5 Вт·ч/кг [103].

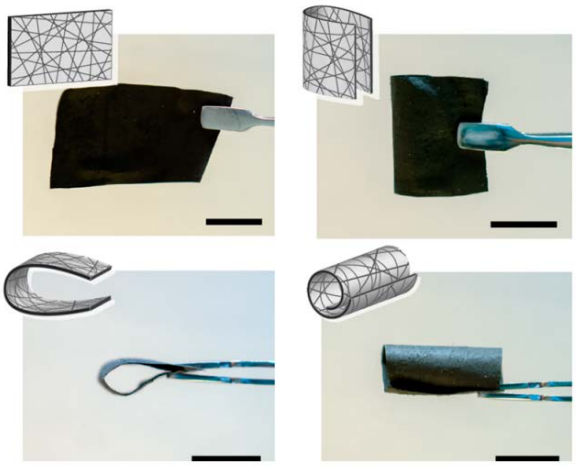


Рисунок 10 – Примеры гибких УНВ-матов на основе лигнина [103]

Гибкие маты УНВ, изготовленные из крафт-лигнина/ПВС с массовым соотношением 80/20, складываются и сгибаются в течение 50 циклов без разрушения [157]. Таким образом, лигниновые углеродные волокна благодаря высокой удельной поверхности, хорошей электропроводности, высокой химической стабильности остаются одним из перспективных материалов для изготовления гибких углеродных электродов.

1.7 Активированные угли в суперконденсаторах

Активированный уголь (АУ) является одним из самых универсальных материалов, используемых в качестве электродного материала для суперконденсаторов. Приготовление АУ из различных биомасс в последнее время привлекло внимание научного сообщества. Синтез АУ из биоотходов демонстрирует разнообразие морфологии и текстуры поверхности. Карбонизация и активация являются основными этапами синтеза АУ. Благодаря настраиваемому размеру пор и высокой удельной поверхности по сравнению с другими углеродсодержащими материалами АУ широко используется в качестве электродного материала для суперконденсаторов. Большая площадь поверхности, иерархическая структура пор и различная морфология позволяют формировать бислой ионов на границе раздела электрод-электролит [162].

Материал с АУ изготавливается с помощью двух процессов, а именно карбонизации и последующей активации [163] либо путем прямой активации сухого исходного сырья [164]. Чтобы избежать внезапного интенсивного теплового воздействия на биологические отходы, перед карбонизацией применяется низкая температура термообработки (от 300 °C до 700 °C), называемая процессом предварительной карбонизации. После предварительной карбонизации материалы могут быть активированы с помощью физических, химических и микроволновых методов.

В физическом методе предварительно карбонизированные биоотходы подвергаются термической конверсии (400-850 °C) с последующей активацией в газовой среде, такой как CO_2, воздух и пар. Процесс физической активации при высокой температуре полезен для удаления дезорганизованных и менее пористых неорганических материалов. Среди различных физических активаторов активация воздухом и паром не может осуществляться при высокой температуре. Между тем, CO_2 является наиболее полезным агентом, поскольку может осуществлять контролируемый процесс активации при высокой температуре (примерно 800 °C). Кроме того, образование пор зависит от степени обжига материала, уровня активации и других экспериментальных параметров. Активация CO_2 включает контролируемую газификацию предварительно карбонизированного материала при высокой температуре, при которой CO_2 свободно проникает в микро- и мезопоры.

При химической активации активируемый продукт смешивают или пропитывают с нужными химическими активирующими агентами, такими как KOH, NaOH, $ZnCl_2$, H_3PO_4 и $FeCl_3$ [165]. Активация происходит в среде инертных газов, часто используют азот или аргон и процесс осуществляют при высоких температурах. Механизм активации с помощью $ZnCl_2$ отдает приоритет

извлечению молекул воды из структуры лигноцеллюлозы. Механизм с фосфорной кислотой (H_3PO_4) химически объединяет структуру лигноцеллюлозы. Механизм действия KOH заключается в активации углерода, который является более сложным и включает в себя разрушение структуры с последующим внедрением газообразного кислорода из гидроксидной группы. KOH в качестве активатора увеличивает пористость не только АУ, а также углеродных волокон, углеродных нанотрубок и графена, что оказывает существенное влияние на электрические характеристики суперконденсаторов, созданных на их основе. На величину емкости также влияет размер частиц АУ, используемого в качестве электрода суперконденсатора. Например, установлено, что при использовании пористого углерода, полученного из нефти, с увеличением размеров частиц увеличивается удельная площадь поверхности и как следствие достигаются большие значения емкости в электродах суперконденсатора [163]. При обычном способе нагрева источник тепла размещается снаружи от источника углерода. Это создает внутренний положительный температурный градиент, приводящий к неоднородной и искаженной структуре пор переменной плотности. Напротив, при активации с помощью микроволновой печи температурный градиент возникает в обратном направлении, что приводит к более быстрой реакции. Преимущества активации, вызванной микроволновой печью, включают в себя, главным образом, объемный и внутренний нагрев, быструю передачу энергии, мгновенный запуск и выключение, а также повышенную эффективность. К сожалению, этот метод в настоящее время ограничен лабораторными масштабами и возможности применения этого метода в промышленных технологических процессах находится в стадии изучения.

Богатые углеродом биоотходы с естественной иерархической структурой, содержанием гетероатомов и огромным природным изобилием являются идеальным сырьем для синтеза АУ. Среди различных ресурсов биомассы растительная биомасса может стать перспективной, если она обладает высокой степенью графитизации наряду с контролируемыми дефектами, низким содержанием кислорода и высоким содержанием азота, обеспечивает высокую электропроводность и лучший выход. В таблице 3 приведены электрические характеристики отходов растительной биомассы. Ресурсы биомассы животных и микроорганизмов также становятся перспективными благодаря их естественному изобилию и химической стабильности. Биоотходы становятся одним из важных прекурсоров для использования в качестве электродного материала для электрических накопителей энергии, в частности суперконденсаторов. Он легко доступен в нашем ежедневном базовом продукте с низкой или почти нулевой стоимостью, что мотивирует ученых и промышленников [165].

Таблица 3 – Сравнение электрических характеристик АУ из растительной биомассы [163, 165]

Биомасса	Активирующий агент	S_{BET} ($м^2$/г)	C_s (Ф/г)	Электролит
Пальмовая оболочка	KOH	27,253	12,69	0,3 M HNO_3
Банановое волокно	$ZnCl_2$	686	74	1 M Na_2SO_4
Гороховая кожура	–	1253.1	102	$LiClO_4$
Кукурузная шелуха	–	1370	127	6 M KOH
Гнилая морковка	–	1253	134,5	6 M KOH
Кокосовое волокно	–	2898	142	6 M KOH
Огурец	–	389	143	6 M KOH
Банановое волокно	KOH	135	156	1 M KOH
Кофейная кожура	$ZnCl_2$	842	156	6 M KOH
Кукурузный шелк	–	2885	160	6 M KOH
Гороховая кожура	–	1253.1	192	1 M H_2SO_4
Банановая кожура	–	1357	210	6 M KOH
Рисовая шелуха	NaOH	1886	210	3 M KCl
Остатки сои	–	1088	215	2 M KOH
Скорлупа кокосового ореха	пар	1532	228	6 M KOH
Картофель	–	–	236	2 M KOH
Гриб	–	935.8	253	1 M Na_2SO_4
Остатки сои	–	2100	260	1 M H_2SO_4
Апельсиновая корка	–	350	268	2 M KOH
Кукурузный початок	–	1471	293	6 M KOH
Чайный лист	KOH	2841	330	2 M KOH
Рисовая шелуха	–	3831	350	6 M KOH
Рисовая шелуха	–	3145	367	1 M $LiPF_6$
Кофейное зерно	$ZnCl_2$	1019	368	1 M H_2SO_4
Апельсиновая корка	–	–	311	3.5 M KOH
Кукурузный початок	–	–	390	$EMIMBF_4$
Апельсиновая корка	–	2521	407	6 M KOH

С точки зрения устойчивого развития, леса играют заметную роль в обеспечении древесиной как возобновляемого источника. Опилки или древесная стружка – побочный продукт обработки древесины, получаемый при различных деревообрабатывающих операциях, например, распиливании, строгании, шлифовании и фрезеровании древесины. Это относительно распространенное, дешевое и лигноцеллюлозное соединение, которое встречается в больших количествах и имеет проблемы с утилизацией. В последние десятилетия он в основном утилизировался на бумажных фабриках, а остальная часть выбрасывалась в окружающие земли без обработки [166]. Учитывая, что ежегодное производство древесных отходов лесной промышленностью во всем мире огромно, повторное использование древесных отходов для производства материалов специального назначения может быть как экологически, так и экономически выгодно. В работе [167] легкодоступные опилки китайской пихты (древесные отходы) использовались в качестве источника углерода для приготовления пористого материала – АУ по экономичному способу,

сочетающему карбонизацию с активацией H_3PO_4 в одну стадию. В работе подробно исследованы морфологические и структурные характеристики для оценки физико-химических свойств полученного углерода. Результаты исследований показали, что материал имеет высокую удельную поверхность 621 $м^2/г$ и большой объем иерархических пор 0,35 $см^3/г$, что благоприятствует его высокой энергетической эффективности. Электрод показывает максимальную удельную емкость (244,1 Ф/г при 1,0 А/г), превосходные скоростные характеристики (129,06 Ф/г при 20 А/г) и цикличность (87,03 % удерживания в течение 10 000 циклов при 10 А/г). Примечательно, что симметричный суперконденсатор обеспечивает максимальную плотность энергии 19,9 Вт·ч/кг при плотности мощности 650 Вт/кг с длительным сроком службы [167].

Легкое изготовление электродов из пористого углеродного монолита в качестве суперконденсатора было продемонстрировано с использованием отходов каучуковой древесины в качестве исходных материалов, обработанных NaOH или H_3PO_4. Использовали различные концентрации обрабатывающих растворов (5 и 10 % мас./об.). Также изучалось влияние пористой структуры пористых углеродных электродов на их электрохимические характеристики и параметры, играющие важную роль в удельной емкости. Результаты показали, что образцы, активированные H_3PO_4, обладали микропористой структурой с удельной поверхностью 605-693 $м^2/г$, а образцы, активированные NaOH, обладали мезопористой структурой с объемом развитых мезопор 0,27 $см^3/г$. Удельная площадь поверхности имела тенденцию к увеличению с повышением концентрации H_3PO_4, но уменьшалась с увеличением концентрации NaOH. По данным рентгенофотоэлектронной спектрофотомерии во всех образцах обнаружены оксигенированные функциональные группы (ОГФ). Электрохимические измерения образцов проводились при 1 мВ/с с использованием в качестве электролита 1 М раствора H_2SO_4. Обработанная каучуковая древесина показала максимальную гравиметрическую емкость 129 Ф/г, объемную емкость 104 $Ф/см^3$, плотность энергии 14,2 Вт·ч/кг и плотность мощности 500 Вт/кг. Результаты также показали, что объем мезопор и средний размер пор, а не величина удельной площади поверхности, играли важную роль в повышении удельной емкости, но только тогда, когда процентная разница в удельной площади поверхности между двумя образцами не превышала 41 % [168].

Опилки каучукового дерева, отходы деревообрабатывающей промышленности использовались в качестве прекурсора для синтеза АУ с использованием гидроксида калия (КОН) в качестве активирующего агента. Карбонизацию проводили при 400 °С в атмосфере азота. Согласно исследованиям, АУ при соотношении пропитки 1:3 и температуре активации 900 °С имел наибольшую площадь поверхности, общий объем пор и средний диаметр пор 1574,39 $м^2/г$, 0,6906 $см^3/г$ и 1,89 нм соответственно. Результат циклической вольтамперометрии (ЦВА) показал высокое значение удельной емкости 54,08 Ф/г при скорости сканирования 5 мВ/с в случае соотношения пропитки 1:3 при температуре активации 900 °С [169].

В этом исследовании [170] АУ из сосновых опилок сначала карбонизировали путем пиролиза, а затем активировали с помощью КОН при трех различных температурах активации (700, 800 и 900 °C) и использовали в суперконденсаторах. Увеличение температуры активации с 700 до 900 °C приводит к увеличению площади поверхности (с 1728,66 до 2330,89 $м^2/г$) и общего объема пор (с 0,671 до 1,914 $см^3/г$). Среди трех образцов АУ, полученный при 900 °C, демонстрирует максимальную удельную емкость 175,6 Ф/г и высокую плотность энергии 24,39 Вт·ч/кг при 0,5 А/г [170].

Трехмерный нанопористый электрод, полученный из АУ на основе древесины акации в работе [171], для высокопроизводительного суперконденсатора прост в изготовлении, имеет низкую стоимость и обладает превосходными характеристиками, такими как структурная стабильность и большая удельная поверхность. Активирующие агенты, такие как KOH, $ZnCl_2$ и H_3PO_4, использовались для преобразования углерода древесины акации в АУ. Образцы, активированные KOH, имеют высокий выход АУ до 69,8 % от исходного материала, обладают удельной площадью поверхности 1563,43 $м^2/г$. Электроды на их основе показали удельную емкость 224,92 Ф/г при 0,5 А/г с электролитом 2 М КОН. Кроме того, созданное из этих электродов симметричное суперконденсаторное устройство демонстрирует высокую плотность энергии до 23,98 Вт·ч/кг при мощности 450 Вт/кг и обладает превосходной стабильностью на уровне 93,2 % после 10000 циклов с использованием 0,5 М Na_2SO_4 в качестве электролита [171].

АУ с большой площадью поверхности из опилок был получен норвежскими учеными. Опилки химически активировали KOH, а алюминий (Al) использовали в качестве добавки для настройки процесса активации и структуры пор. Al был выбран в качестве добавки из-за его доступности, простоты обращения с ним при термообработке и удаления после активации. Варьируя интенсивность добавки (мас. %), изучали влияние на свойства полученного АУ, такие как площадь поверхности, объем микропор и уровень дефектов. Конечной целью являлось увеличение удельной энергии собранного суперконденсатора с использованием электрода из АУ, работающего в окне высокого напряжения. Однако обширная оптимизация условий процесса не проводилась, потому что исследование было направлено на изучение жизнеспособности метода и потенциала использования опилок для устройств хранения энергии. Выбранный образец с добавкой Al сравнивали с эталонным образцом без добавки для изучения улучшения неразрушающего действия АУ при использовании в качестве электродных материалов для суперконденсаторов. Добавление Al в процессе активации привело к увеличению объема микропор, уменьшению структурных дефектов, превосходным емкостным характеристикам и стабильности АУ при высоком рабочем напряжении. Были достигнуты высокая удельная емкость 160 Ф/г, а также сохранение емкости на 97 % после 5000 циклов [172]. В работе [173] оптимизированы условия получения активированных углей из опилок сосны (161 Ф/г) и опилок карагача (202 Ф/г). Также в работе [174] было изучено влияние свойств активированных углей из различного растительного сырья, таких как абрикосовая косточка, рисовая

шелуха, скорлупа грецкого ореха, на их электрохимические свойства. Аккумулятор с угольным электродом из скорлупы грецкого ореха показал наивысшую емкость 1000 мАч·г$^{-1}$ за 150 циклов.

Вышерассмотренные исследования демонстрируют перспективность использования древесных отходов для производства высококачественного пористого АУ, которые могут быть использованы при создании устройств для эффективного накопления энергии.

1.8 Постановка задачи исследования

Таким образом, в результате анализа литературных источников установлено, что получение лигнина и углеродных материалов из древесных отходов имеет ограниченное применение ввиду недостаточной изученности. Исследование получения лигниновых волокон и применение углеродных электродных материалов для суперконденсаторов и Li-ионных аккумуляторов, предлагаемых в настоящей работе, представляет значительный научный и практический интерес.

В связи с этим в данной работе поставлены следующие задачи:

1. Оптимизировать условия получения лигнина из опилок карагача, опилок сосны и их смеси органосольвентным методом, а также определить морфологические особенности и характеристики полученных лигнинов с помощью физико-химических методов исследования.

2. Определить условия формирования наноразмерных волокон на основе лигнина электроспиннингом и режимов их карбонизации для получения углеродных нановолокон.

3. Изготовить электроды для суперконденсаторов и Li-ионных батарей на основе полученных углеродных нановолокон и определить их эксплутационные и емкостные характеристики.

4. Оптимизировать условия получения активированного угля из опилок карагача и сосны для создания высокоэффективных суперконденсаторных электродов и определить их электрические характеристики.

2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

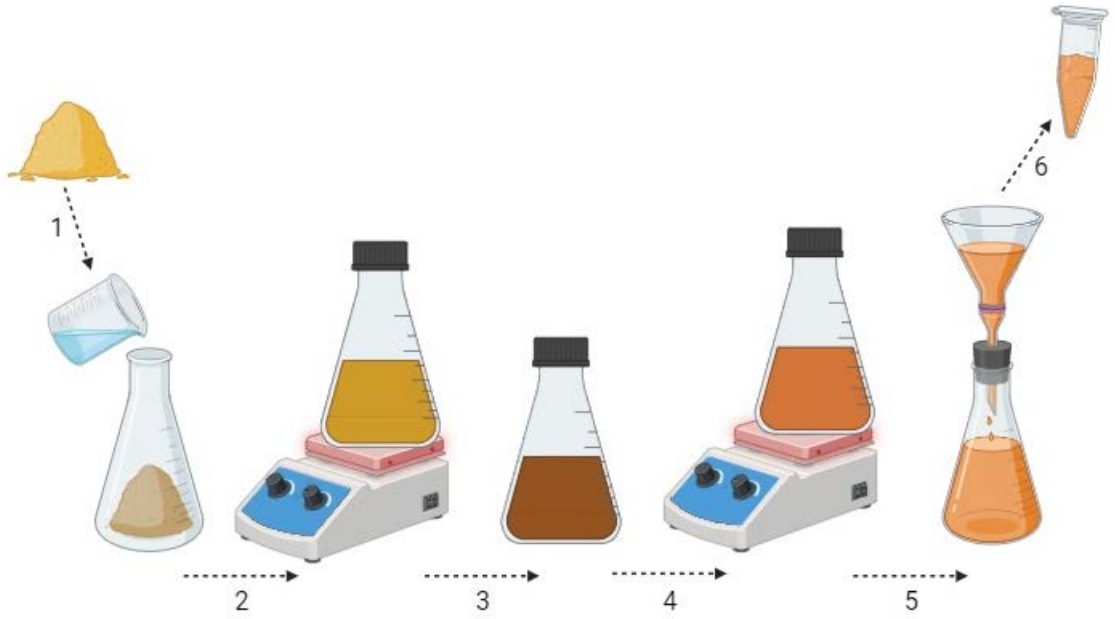
2.1 Получения лигнина органосольвентным методом из древесных отходов

В диссертации в качестве сырья для получения лигнина использовали опилки сосны и опилки карагача, которые в больших количествах накапливаются в мебельных цехах г. Алматы. Как уже отмечалось, существует несколько методов извлечения лигнина из древесных отходов. К одним из распространенных методов получения бессернистого лигнина из биомассы относится органосольвентный процесс. Извлечение лигнина органосольвентным способом является экологически чистым, низкозатратным, отличается минимальным использованием сильных кислот/оснований и металлических катализаторов, не загрязняет воду и не выделяет диоксид серы (SO_2).

Лигнин, полученный органосольвентным способом с применением разных растворителей, обладает высокой степенью чистоты и низкой молекулярной массой, хорошо растворяется в органических растворителях, но нерастворим в воде благодаря чему его можно восстанавливать и осаждать, добавляя к раствору воду. Кроме того, органосольвентный способ позволяет фракционировать биомассы на три отдельных основных компонента – целлюлозу, гемицеллюлозу и лигнин. Целлюлозу отделяют в виде остатка твердого вещества, гемицеллюлозу вымывают водой, а лигнин в чистом виде извлекают из фазы органического растворителя. Лигнин, полученный органосольвентным способом, не содержит серы, отличается высокой чистотой и низкой зольностью (1,75 мас. %), т.е. высококачественный лигнин, который легко деполимеризуется. Таким образом, лигнин, полученный органосольвентным способом, является идеальным продуктом для производства различных материалов функционального назначения.

Основной алгоритм получения лигнина органосольвентным способом, который применялся в данной работе, приведен на рисунке 11. В сосуд помещали определенное количество древесных опилок, заливали раствором муравьиной и уксусной кислот, в объемном соотношении 70:30, и полученную смесь при постоянном перемешивании обрабатывали в течение 2,5 часов при температуре 115 °С. Первые признаки реакции разложения наблюдали уже через 5 минут после начала нагревания раствора. На первом этапе наблюдали интенсивное изменение цвета раствора, начиная от светло-коричневого до темно-красного (рисунок 11 (3). По мере развития реакции цвет становился темнее, также рассеивались древесные скопления. Далее смесь охлаждали до 25 °С и отфильтровывали от нерастворенных примесей. В полученный концентрированный экстракт заливали воду в соотношении 5:1 и смесь нагревали до температуры 105 °С, далее проводили осаждение лигнина. После добавления воды в смесь цвет менялся на светло-оранжевый и наблюдалось образование более крупных агломератов лигнина (рисунок 11, (4). По истечении 30 мин лигнин осаждался в виде агломератов. Полученную смесь охлаждали до комнатной температуры, затем лигнин отделяли с помощью центрифуги (5 минут, 5000 об/мин). Выделенный осадок лигнина промывали

дистиллированной водой до достижения нейтрального pH и сушили в течение 24 часов при температуре окружающей среды и затем дополнительно сушили в вакуумном сушильном шкафу в течение 1 часа при температуре 60 °C. Лигнин, полученный органосольвентным способом, не содержит углеводов и серы, что очень важно для дальнейшей переработки лигнина в углеродные волокна.



1 – опилки; 2 – вид раствора сразу после добавления опилок; 3 – вид раствора после 1 ч; 4 – вид раствора после добавление воды; 5 – фильтрация; 6 – лигнин

Рисунок 11 – Процесс получения лигнина из древесных отходов

Вышеописанным методом получали три вида лигнина: из смешанных древесных отходов (СДО), опилок карагача и опилок сосны. В зависимости от используемой древесины цвет высушенного экстрагированного лигнина различается: коричневый (образец СДО), насыщенный темно-коричневый (образец опилок карагача) и темно-коричневый (образец опилок сосны).

2.2 Получения волокон из лигнина/ПАН методом электроспиннинга

В настоящее время применяются три основных способа получения полимерных волокон: вытягивание, темплатный синтез и электроформование методом электроспиннинга. Однако наноразмерные волокна можно получать только методом электроспиннинга. На рисунке 12 приведено общее схематическое изображение установки для получения волокон методом электроспиннинга.

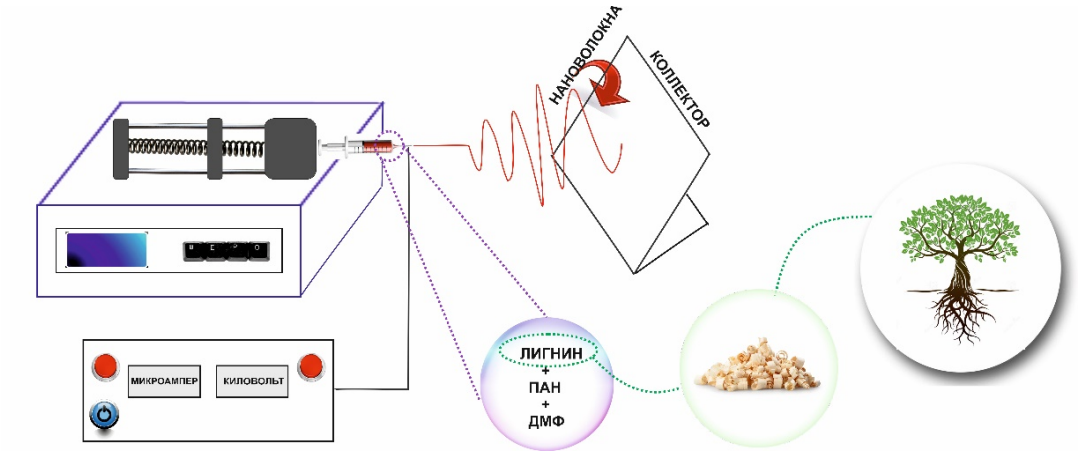


Рисунок 12 – Схема экспериментальной установки электроспиннинга

Несмотря на простоту, синтез волокон электроспиннингом зависит от множества процессов на молекулярном уровне и ряда технических параметров. На процесс образования волокон методом электроспиннинга основное влияние оказывают три параметра – свойства раствора, технические характеристики установки и условия окружающей среды. К первому параметру относятся вязкость, электропроводимость, поверхностное натяжение, молекулярная масса полимера, дипольный момент и диэлектрическая проницаемость раствора. Технические характеристики установки должны учитывать скорость подачи полимерного раствора, напряженность электрического поля, конструкцию иглы и ее расстояние от подложки. К параметрам окружающей среды относятся температура, влажность и флуктуации в окружающей атмосфере. Процесс формирования волокон при электроспиннинге состоит из трех основных стадий: образование струи из полимерного раствора в сопле иглы, расщепление струи полимера и отверждение волокон на подложке. Рассмотрим эти стадии подробнее. В первой стадии полимерный раствор за счет создания избыточного давления вытекает через капиллярное сопло, к которому подведено высоковольтное постоянное напряжение. Ось струи за счет совпадения с направлением электрического поля образует стационарную и утончающуюся свободную струю в виде, так называемого, «конуса Тэйлора». Вторая стадия включает в себя несколько одновременно протекающих процессов. Флуктуации объёмной плотности электрических зарядов, возникающие во времени и пространстве, приводят к изменению колебаний напряженности электрического поля по величине и направлению, что, в свою очередь, меняет направление движения зарядов по отношению к направлению движения струи. В результате направление движения струи разворачивается поперек направления электрического поля и, за счет дополнительного торможения сопротивлением окружающей газовой среды, образует расталкиваемое одноименными электрическими зарядами облако от начала вершины «конуса Тэйлора», состоящее из волокон. Одновременно за счет резкой интенсификации процесса испарения растворителя струя отверждается и сформировавшиеся волокна дрейфуют в электрическом поле. В третьей стадии происходит осаждение

волокон на подложку. Наиболее важное значение для синтеза наноразмерных волокон электроспиннингом имеет именно вторая стадия, когда в пространстве между иглой и подложкой происходит расщепление струи полимера. На этой стадии происходит интенсивное последовательное расщепление начальной струи на несколько пар, каждая из которых в последующем претерпевает дальнейшее расщепление и в конечном результате струя расщепляется до наноразмеров. Этот процесс существенно зависит от параметров вязкости, поверхностного натяжения и плотности электрических зарядов в объеме струи. Дополнительно на морфологию поверхности, форму, дефектность и качество формирующихся волокон оказывает влияние поверхностная капиллярная неустойчивость струи, которая возникает в результате конкуренции сил поверхностного натяжения и электростатических сил.

В работе для получения лигнинсодержащих волокон были использованы следующие материалы: полиакрилонитрил $(-CH_2-CH-(CN)-)_n$ с молекулярной массой 100 000 г/моль, Sigma-Aldrich); диметилформамид ($(CH_3)_2NC(O)H$, Sigma Aldrich, 99,8 %).

Синтез волокон из полученных прядильных растворов проводили на настольной системе электропрядения NanoFiber для лабораторных исследований фирмы AME Energy, Шэньчжэнь, Китай, номер модели AME-11, мощность 220 В, частота тока 50/60 Гц (рисунок 13). Параметры процесса синтеза волокон варьировались в следующих пределах: рабочее напряжение 13 кВ, скорость потока подаваемого прядильного раствора менялась от 0,4 мл/час до 0,8 мл/час, расстояние между иглой и подложкой менялось от 100 до 180 мм. Формирующиеся волокна осаждали на подложку, представляющую собой вращающийся барабан.



Рисунок 13 – Настольная система электропрядения NanoFiber для лабораторных исследований

Прядильный раствор для вытягивания лигнинсодержащих волокон электроспиннингом состоит из трех компонентов: ПАН, лигнин и растворитель ДМФ. Следует отметить, что универсального рецепта для приготовления прядильного раствора не существует. Экспериментальными исследованиями

было изучено влияние соотношения лигнина, ПАН и растворителя ДМФ на процесс образования нановолокон и их качество при электроспиннинге. Для чего предварительно готовили смесь ПАН и лигнина с содержанием лигнина в процентном соотношении от 10 до 90 %. Для приготовления прядильного раствора в определенную навеску смеси ПАН и лигнина при постоянном перемешивании добавляли ДМФ и, доводя температуру до 40 °С, выдерживали в течение 30 мин до полного растворения компонентов, затем полученный прядильный раствор охлаждали до комнатной температуры. Также были проведены исследования с прядильным раствором из чистого лигнина. Прядильный раствор помещали в пластиковый шприц с металлической иглой 22-го калибра и подвергали электропрядению при приложенном высоком напряжении для получения оптимальных условий.

2.2.1 Стабилизация и карбонизация полученных волокон

Лигниновые волокна без нарушения их морфологии были преобразованы в углеродные волокна путем термостабилизации (воздух) с последующей карбонизацией (азот). Процессы термостабилизации и карбонизации проводились в трубчатой CVD печи (Zhengzhou Protech Technology Co., Ltd, Китай, модель PT-T1600-L6012CB3) с тремя температурными зонами до 1600 ℃ (рисунок 14). Точность/диапазон регулирования температуры ± 1 ℃, скорость нагрева 0-10 °С/мин, максимально 20 °С/мин.



Рисунок 14 – Трубчатая CVD печь с тремя температурными зонами до 1600 ℃

При термической стабилизации в объеме волокна за счет процессов циклизации, окисления и дегидрирования происходит перестройка структуры межмолекулярных атомных цепей и удаляются летучие побочные продукты. Молекулы лигнина и ПАН циклизуются с образованием неплавкой лестничной структуры, что считается одним из важных этапов при процессе циклизации для предотвращения плавления во время карбонизации. Известно, что нитрильные группы в ПАН инициируются термически по свободно радикальному механизму, приводя к образованию циклизованной сети гексагональных углерод-азотных колец. Кроме того, нитрильные группы в ПАН с большим диполем обеспечивают высокую плотность энергии когезии и жесткость цепи,

что приводит к превосходной прочности на разрыв. Для полного удаления влаги, а также для достижения полного окисления полученные непрерывные волокна помещали в фарфоровый тигель и проводили термостабилизацию в атмосфере воздуха при скорости нагрева 2 °C/мин от комнатной температуры до 250 °C. Из литературных источников известно, что скорость стабилизации лигниновых волокон находится в диапазоне от 0,05 до 2,0 °C/мин в зависимости от растительного источника, способа получения. Скорость нагрева лигниновых волокон во время термостабилизации оказывает значительное влияние на стабильность и сплавление волокон. Во время процесса стабилизации происходят три основных процесса – теплопередача, массоперенос и усадка. Массоперенос включает диффузию кислорода в волокне и выделение газа водорода. Поскольку стабилизация лигнина контролируется кислородом, наиболее подходящей скоростью нагрева будет скорость, способствующая увеличению содержания кислорода. Недостаточная диффузия кислорода приводит к образованию структуры «оболочка-сердцевина». Во время стабилизации желательны скорости реакции, позволяющие избежать образования структуры «оболочка-сердцевина». Более низкие скорости нагрева способствуют увеличению содержания кислорода при низких температурах, но при высоких температурах происходит обратное.

Из литературных источников известно, что окисление лигнина преобладает при медленных скоростях нагрева и температурах не выше 250 °C. Существует пороговая температура стабилизации, выше которой протекают радикальные реакции, приводящие к созданию новых реакционных центров. Исходя из изложенного, температуру термостабилизации поддерживали на уровне 250 °C в течение 1 часа. После естественного охлаждения до температуры окружающей среды в трехзонной трубчатой CVD печи в инертной атмосфере проводили процесс карбонизации. Для получения углеродных нановолокон с хорошими механическими свойствами следует учитывать температуру карбонизации и скорость нагрева.

С целью удаления кислорода и водорода, также для уменьшения диаметров волокон, карбонизацию проводили в инертной среде при различных температурах. Из литературных источников известно, что карбонизированные волокна из лигнинов при более низкой температуре (600 и 700 °C) содержат значительное количество групп карбоновых кислот, исходя из этого, карбонизацию волокон проводили, начиная от 800 °C. Пористость волокон лигнина увеличивалась в процессе карбонизации за счет удаления летучих веществ. При достижении температуры выше 1000 °C наблюдали противоположный эффект. Поэтому для процесса карбонизации были выбраны температуры 800, 900 и 1000 °C, поскольку наибольшие площади поверхности были получены в этом диапазоне. На этом этапе выбрали низкую скорость нагрева 5 °C/мин для обеспечения медленного массопереноса, приводящего к образованию пористой структуры. Затем при достижении температуры 800, 900 и 1000 °C выдерживали образец в течение 1 ч в среде азота, расход азота составляет 120 мл/мин. При процессе карбонизации происходят дегидратация, декарбоксилирование, реакции ароматизации, атомы

углерода сшиваются, и большая часть неуглеродных элементов высвобождается.

Структурная характеристика и морфология углеродных волокон исследованы с помощью методов СЭМ, БЭТ, ТГА, элементного анализа и Рамановской спектроскопии.

2.3 Изготовление электродов на основе углеродных нановолокон в качестве композиционных материалов для суперконденсаторов

Для изготовления электрода были использованы следующие материалы: проводящая ацетиленовая сажа (EQ-Lib -SuperC45, MTI Corporation); поливинилиденфторид (ПВДФ) (EQ-Lib-PVDF, MTI Corporation); 1-метил-2-пирролидон (NMP) (≥99,0 %, Sigma Aldrich); фольга из нержавеющей стали (SS 316L).

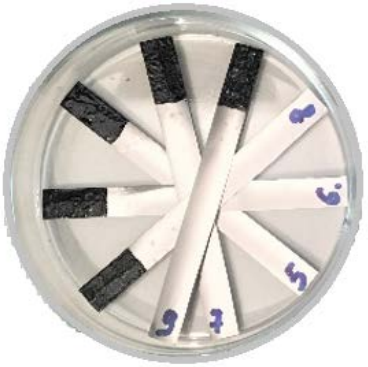
Традиционная технология изготовления электродов для суперконденсаторов состоит из следующих стадий. Первая стадия – создание шероховатой поверхности на исходной металлической поверхности, которая обеспечивает высокую адгезию. Для получения подложки использовали фольгу из нержавеющий стали (толщина фольги – 0,4 мм; марка SS 316L). Толщина и равномерность исходной фольги, а также фольги с нанесенным углеродным материалом контролировали толщинометром, оснащенным микрометром. Для получения шероховатой поверхности металлическую фольгу предварительно обрабатывали с двух сторон механически (наждачная бумага зернистостью Р1000 и паста ГОИ №3), которая обеспечивает хорошую адгезию пористого слоя токосъёмника и электрический контакт. Также механическая обработка поверхности является экологически чистым методом, так как в процессе не используются кислоты. Отполированная фольга разрезалась на несколько образцов токосъемников прямоугольной формы.

Вторая стадия – процесс обезжиривания обработанной подложки с помещением её в ультразвуковую ванну с этанолом, а затем промывали дистиллированной водой, сушили в сушильном шкафу при температуре 120 ^{o}C в течение 2 часов.

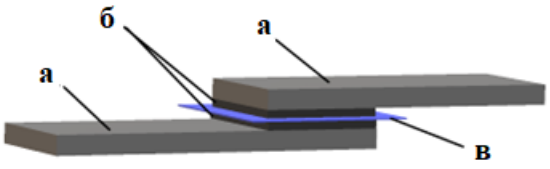
Третья стадия – процесс нанесения слоя суспензии на предварительно подготовленную металлическую фольгу толщиной ≈ 400 мкм и площадью 1×2 см^2 с помощью лабораторных шпателей как показано на рисунке 15. Предварительно подготовленная суспензия состояла из углеродного волокна и пластификатора. Эффективность и стабильность работы суперконденсатора зависит от пластификатора, который играет важную роль как полимерное связующее электродной массы. Основная функция и роль полимерного связующего заключается в создании хорошей адгезии с поверхностью токосъемника, в механическом соединении компонентов и совместимости с электрохимической системой в целом. Учитывая вышеуказанное, нами в качестве связующего был выбран полимер – поливинилиденфторид (ПВДФ), обладающий химической стойкостью (способен ограниченно расширяться под действием электролита и способствует переносу носителей зарядов), высокой электрической стабильностью и температурой плавления. В ходе проведенных экспериментов было подобрано оптимальное соотношение компонентов

электродного материала следующего состава: 70 % – углеродного нановолокна, 15 % – ацетиленовая сажа для повышения электропроводимости, 15 % – связующий полимер ПВДФ. Суспензию готовили в агатовой ступке при интенсивном перемешивании в течение 5 мин, для получения однородной вязкой смеси добавляли растворитель 1-метил-2-пирролидон по каплям.

Заключительная четвертая стадия включала сушку нанесенного слоя суспензии в вакуумном сушильном шкафу в течение 12 часов при температуре 120 °С.



1



2

а) токоноситель; б) электрод; в) сепаратор

Рисунок 15 – Токосъемники с нанесенным электродным материалом (1) и схема симметричного электрода (2)

Измерения электрических характеристик и тестирование изготовленных электродов проводили с помощью одноканального потенциостат-гальваностата Р-40Х (фирмы Electro chemical instruments, Россия) методами циклической вольтамперометрии (ЦВА), гальваностатического заряд-разряда (ГЗР), электрохимической импедансной спектроскопии (ЭИС).

2.4 Изготовление анодов на основе углеродных нановолокон для Li-ионных аккумуляторов

Для изготовления анода Li-ионного аккумулятора были использованы следующие реактивы аналитической чистоты: проводящая сажа (EQ-Lib - SuperC45, MTI Corporation); поливинилиденфторид (EQ-Lib-PVDF, MTI Corporation); 1-метил-2-пирролидон (≥99,0 %, Sigma Aldrich); соляная кислота (HCl, 36,6 %); этанол (99,5 %, Sigma Aldrich); гексафторфосфат лития (Sigma Aldrich) и медная фольга (MTI Corporation).

Для изготовления анода были использованы углеродные нановолокна на основе лигнина/ПАН : 30/70, полученные при 800, 900 и 1000 °С как описано в разделе 2.2. Работа Li-ионного аккумулятора основана на повторной передаче ионов лития между анодом и катодом. Анод, также называемый отрицательный электрод, высвобождает ионы лития в электролит, что приводит к их транспортировке на катод, также называемым положительным электродом,

который поглощает ионы в процессе разряда. В процессе зарядки ионы лития перемещаются с катода на анод через электролит.

Изготовление анода для Li-ионного аккумулятора схоже с процессом получения токосъёмника для суперконденсаторов. Первая стадия, как отмечалось выше, – процесс обезжиривания медной фольги с этанолом, затем промывание дистиллированной водой с последующей сушкой в вакуумной печи в течение 12 ч при 120 °С.

Вторая стадия – процесс нанесения слоя суспензии на поверхность медной фольги толщиной 47,25 мкм с использованием лезвий «Doctor Blade». Предварительно подготовленная суспензия состояла из углеродных нановолокон, ПВДФ и ацетиленовой сажи в весовом соотношении 70:20:10 (рисунок 16).



а – 800 ℃ б – 900 ℃ в – 1000 ℃

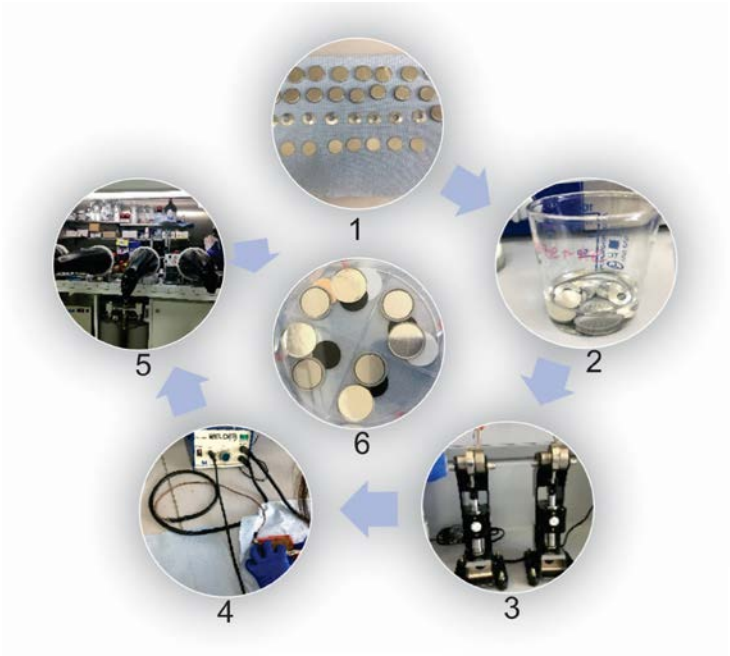
Рисунок 16 – Изготовленные рабочие электроды

Третья стадия включает сушку нанесенного слоя суспензии в вакуумном сушильном шкафу в течение 12 часов при температуре 120 °С. Затем фольгу с активным материалом прессовали на Lab Pressing (Hohsen Corporation, Япония) и прокатывали между двумя вращающимися металлическими роликами на электрическом роликовом прессе для увеличения электродной проводимости за счет увеличения контакта между частицами электрода. С помощью дискового резака Heavy Duty Disc Cutter MSK-T-06 (Mti Corporation, США), который приведен на рисунке 17а (3), нарезали электроды диаметром 16 мм и сепаратор диаметром 18 мм. В качестве сепаратора использовали полипропилен Celgard 2400.

Четвертая стадия – сборка элементов. Для предотвращения окислительных процессов все операции по сборке элементов проводили в перчаточном боксе, заполненным аргоном (Ar 99,999 %, LAB master Pro Glovebox, <0,1 ppm H_2O и O_2, MBraun, Германия), при комнатной температуре (рисунок 17 а, 5).

Li-ионный аккумулятор типа «таблетка» CR2032 состоит из следующих компонентов: пружина корпуса монетоприемника (spring), распорка (spacer), положительный и отрицательный корпус. Все компоненты обрабатывали в ультразвуковой ванне с этанолом (рисунок 17 а, 1-2) в течение 30 минут. С помощью точечной сварки Welder (рисунок 17 а, 4) соединяли необходимые детали. В качестве электролита использовали 1М раствор гексафторфосфата

лития ($LiPF_6$) в этиленкарбонате, диметилкарбонате и диэтилкарбонате (EC/DEC/EMC = 1:1:1). Работоспособность собранных «таблеток» CR2032 предварительно изучали с помощью мультиметра (1,2-3,6 В), который представлен на рисунке 17, б. На рисунке 18 представлен общая графическая абстракция создания аккумулятора.



а

1 и 2 – компоненты для изготовления электрода (пружинки и распорка); 3 – дисковый резак (диаметры 16, 18 мм); 4 – точечная сварка Welder; 5 – перчаточный бокс Pro Glovebox; 6 - Li-ионный аккумулятор



б

Мультиметр

Рисунок 17 – Фотографии процесса сборки аккумулятора типа «таблетка» CR2032 (а) и показание мультиметра (б)

Измерения гальваностатического заряда/разряда проводили в диапазоне напряжений 0,01-3 В (относительно Li/Li+) при различных мА. Измерение ЭИС проводили в диапазоне частот от 0,1 Гц до 100 кГц при напряжении холостого хода. Скорость сканирования циклической вольтамперометрии (ЦВА) составляла 0,1 мВ $с^{-1}$ в диапазоне напряжений 0,01-2,8 В.

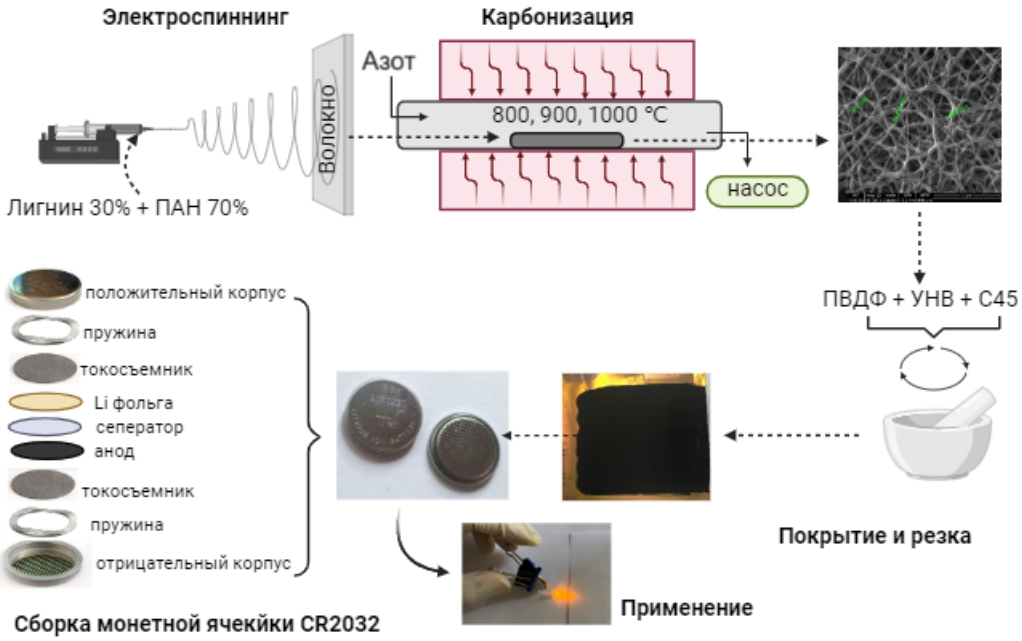


Рисунок 18 – Графическая абстракция создании батареи

2.5 Получение активированных углей из опилок карагача и опилок сосны

В работе для получения АУ из опилок карагача и опилок сосны использовались реактивы аналитической чистоты: соляная кислота (HCl, 36,6 %); гидроксид калия (KOH, ≥85 %, Sigma Aldrich, Сент-Луис, Миссури, США); поливинилиденфторид (PVDF, EQ- Lib-PVDF, MTI Corporation); токопроводящая сажа (EQ-Lib-SuperC45, MTI Corporation), 1-метил-2-пирролидон (NMP, ≥99,0 %, Sigma Aldrich, Сент-Луис, Миссури, США); аргон (99,993 % Ихсан Техногаз), а также титановая фольга (MF-Ti-Foil-700L-105, MTI Corporation).

В работе были получены АУ из двух разных образцов – опилок карагача (разновидность вяза, растущего в Казахстане) и опилок сосны для сравнения структурных особенностей и определения влияния прекурсора и температуры карбонизации на емкостные характеристики электродов для суперконденсаторов. Принимая во внимание, что термическое преобразование биомассы в экологически чистое топливо и АУ на сегодняшний день является единственным применимым способом производства энергии в промышленности. Метод гидротермального синтеза позволяет в водных растворах с помощью закрытых систем получить различные химические соединения и материалы. Для получения АУ опилки карагача и опилки сосны промывали и сушили при 105 ℃ в течение 12 часов. Гидротермальный синтез проводили в специально сконструированном автоклаве объемом 500 мл, изготовленном из термостойкой нержавеющей стали AVESTA 253 MA производства Avesta Stainless Inc., Портленд, штат Орегон, США. В качестве активирующего реагента был выбран

КОН, который является перспективным из-за низкой температуры активации.

Гомогенизированный раствор (2 образца – 5 г опилок карагача и 5 г опилок сосны суспендировали в 100 мл водного раствора КОН (5 мас. %)) вводили в автоклав, который нагревали до 120 °С в течение 2 ч для получения достаточного давления в системе. Затем полученный суспензионный раствор отделяли фильтрованием через воронку Бюхнера DURAN Group 500 мл, диаметр 106 мм. Полученный продукт сушили без промывки при 105 °С до затем измельчали и карбонизовали при температуре 700, 800 и 900 °С в ч в инертном газе аргоне со скоростью нагрева 5 °С/мин. Увеличение температуры карбонизации приводит к уменьшению выхода продукта. Далее карбонизированные образцы промывали 2 М раствором HCl и дистиллированной водой до нейтральной pH, а затем сушили при 100 °С до результате получали пористый углерод из опилок карагача и опилок сосны, который измельчали на шаровой мельнице и просеивали через лабораторное сито 400x65 мм HAVER Test Sieve 260 меш.

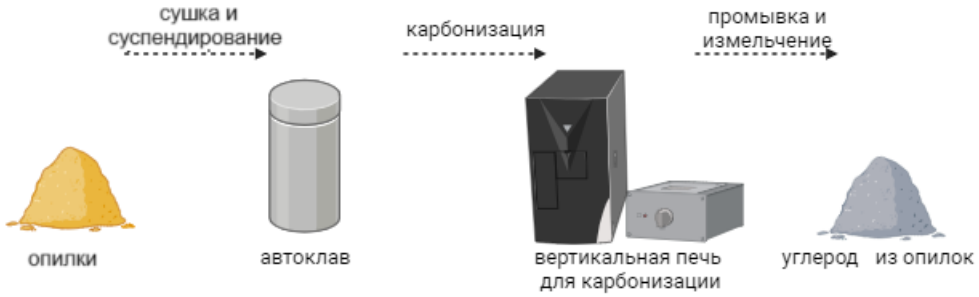


Рисунок 19 – Получение АУ из опилок

Полученные образцы обозначили как АОК-700, АОК-800, АОК-900 и АОС-700, АОС-800, АОС-900 – активированные опилки карагача и активированные опилки сосны, карбонизированные при температурах 700, 800 и 900 °С.

Для детального исследования морфологии, структурных свойств и измерения диаметров полученных образцов были сделаны снимки сканирующей электронной микроскопии (СЭМ, модель JSM-6490LA, FEI, США). Элементный анализ полученных образцов определяли с помощью энергодисперсионного рентгеновского анализа (ЭДРС, JSM-6490LA, FEI, США). Удельную поверхность определяли методом физической адсорбции азота при -196 °С с использованием анализатора площади поверхности и адсорбции (СОРБТОМЕТР-М, Катакон, Новосибирск, Россия). Площадь поверхности рассчитывали по модели Брунауэра-Эммета-Теллера (БЭТ).

Токосъёмники изготавливали по методике, описанной в подразделе 2.3 данной работы. Оптимальное соотношение компонентов электродного материала – АУ (75 мас. %), поливинилиденфторид (ПВДФ) (15 мас. %), ацетиленовая сажа (10 мас. %).

2.6 Методы исследований

2.6.1 Сканирующая электронная и оптическая микроскопии

Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) позволяет определить качество волокон, характеризуя гладкость, шероховатость или пористость поверхности волокна. Для исследования поверхностных морфологических особенностей лигнина и лигниновых волокон использовали сканирующий электронный микроскоп марки «Quanta 200i 3D» (компания FEI, США) Национальной нанотехнологической лаборатории открытого типа КазНУ им. аль-Фараби. СЭМ-снимки образцов получали при следующих параметрах съемки: ускоряющее напряжение – 15 кВ, рабочее расстояние – 10 мм, режим высокого вакуума – 10^{-3} Па. Также определяли элементный состав нановолокон с помощью энергодисперсионной спектроскопии (EDAX TEAM (Ametek, США)) при следующих параметрах: ускоряющее напряжение – 20 кВ, рабочее расстояние – 15 мм.

2.6.2 Измерение удельной поверхности

Удельную поверхность определяли методом Брунауэра-Эммета-Теллера (БЭТ) с помощью изотерм адсорбции N_2, измеренных при 77 К с использованием анализатора Quantachrome Autosorb. Изотермы адсорбции и десорбции азота сняты при температуре испарения жидкого азота (77,40 К) в области относительно низких давлений. Метод БЭТ основан на получении зависимости изотермы адсорбции от давления. После нахождения изотермы величину вычисляют с помощью уравнения БЭТ. Измерение в сорбтометрах происходит автоматически.

2.6.3 Инфракрасная спектроскопия

Функциональные свойства и чистоту полученных лигнинов изучили неразрушающим методом ИК-спектроскопии. Полученные колебательные спектры в определенных областях свидетельствуют о наличии в молекуле функциональных групп, соответствующих лигнину. Анализ образцов проводили на ИК спектрометре, модель Spectrum 65, Perkin Elmer, США в диапазоне длин волн от 450 до 4000 $см^{-1}$ с разрешением 4 $см^{-1}$.

2.6.4 Рамановская спектроскопия

Для изучения фазового состава образца были проведены исследования с помощью рамановской спектроскопии. Этот метод определяет степень графитизированности и упорядоченности структуры углерода. Анализ проводили на рамановском спектрометре Solver Spectrum (NT-MDT) (длина волны 473 нм, время накопления сигнала 30 с) в Национальной нанотехнологической лаборатории открытого типа при КазНУ им. аль-Фараби.

2.6.5 Термогравиметрический анализ

Термостабильность и разложение органических полимеров исследовали методом термогравиметрического анализа (ТГА). ТГА основан на измерении разницы в весе, образующейся при нагревании. С повышением температуры

кривые ТГА (TG) получают путем непрерывной регистрации потери массы, а производные термогравиметрические кривые (dTG) – путем дифференцирования кривых TG. Одним словом, dTG – скорость изменения массы образца в зависимости от повышения температуры. Термогравиметрический анализ проводили на анализаторе Seteram Labsys Evo. Результаты ТГА были получены в атмосфере азота при температурах, начиная от комнатной до 1000 °C, при скорости нагрева 20 °C/мин.

2.6.6 Ядерный магнитный резонанс

Для качественного и количественного определения различных функциональных групп были проведены исследования методом ядерного магнитного резонанса (ЯМР).

Спектры ЯМР ^{1}H были сняты на спектрометре JNM-ECA Jeol 400 (частота 399,78 МГц) с использованием растворителя ДМСО-d_6 в лаборатории «ЯМР-спектроскопии» Кокшетауского университета имени Ш. Уалиханова. Химические сдвиги измеряли относительно сигналов остаточных протонов или атомов углерода дейтерированного диметилсульфоксида.

2.6.7 Метод определения диаметра волокон

С помощью программного обеспечения «Image J» были определены размеры частиц по набору СЭМ изображений и построена гистограмма распределения диаметров волокон. Программное обеспечение с открытым доступом, предназначенное для анализа и обработки изображений, позволяет автоматически рассчитывать средний диаметр/размер частиц.

3 РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

3.1 Физические и химические характеристики лигнинов, полученных из древесных отходов

Исследуемый лигнин является ароматическим полимером без запаха, его относительно низкая стоимость, возобновляемость и высокая распространенность (содержится в клетках сосудистых растений и в некоторых водорослях) делает его ценным в качестве полимера. Органосольвентный метод получения лигнина направлен на максимально возможное фракционирование лигноцеллюлозной биомассы на ее отдельные основные фракции. Лигнин, полученный таким методом, имеет высокую чистоту. Он имеет ограниченное количество остаточных углеводов и минералов из-за процесса изоляции. Спектр применения чистого лигнина шире по сравнению с нечистыми лигнинсодержащими остатками, полученными в результате обычной предварительной обработки. Экстрагированные лигнины органосольвентным методом имеют относительно низкую молекулярную массу, узкое молекулярно-массовое распределение и не содержит серу. Следует отметить, что характеристика лигнина очень сложна из-за разнообразия химического состава и структуры лигнина в отношении происхождения и метода экстракции. Эта сложная гетерогенная природа связана с различиями в составе, размере, сшивке, функциональных группах и типе связи между мономерами фенилпропана. Применение определенных методов исследования для характеристики лигнина является обязательным условием для успешного промышленного применения лигнина и продуктов лигнина. С другой стороны, переработка лигнина в конечные продукты, такие как углеродные волокна и активированный уголь, оказывает существенное влияние на структуру, состав и свойства конечного продукта.

Характеристика материала является важным аспектом материаловедения, поскольку она не только обеспечивает оценку качества материалов, но также обеспечивает понимание материала с точки зрения структуры, состава и свойств. Влияние параметров обработки на структуру и, следовательно, полученные свойства, можно определить с помощью физико-химических методов. Свойства материала, как правило, определяются его структурой, химическим составом и обработкой, которые все взаимосвязаны. Ключом к пониманию их взаимосвязи является характеристика, поэтому для изучения физических и химических характеристик полученных лигнинов были проведены исследования методами ИК, СЭМ, ТГА и ЯМР. Важной характеристикой лигнина является наличие функциональных групп, входящих в структуру лигнина, которые определяют с помощью метода ИК-спектроскопии. В инфракрасной спектроскопии (ИК) переходы, вызванные поглощением или испусканием электромагнитного излучения, измеряются и используются для характеристики материала. Когда образец облучают пучком падающего излучения, он поглощает энергию на определенных частотах, характерных для вибрации химических связей, присутствующих в молекулах. Эта энергия, поглощаемая вибрацией химических связей, приводит к появлению спектра, называемого инфракрасным спектром, с

сигнатурами, характерными для типа связи и группы атомов, участвующих в вибрации. ИК спектроскопия используется при изучении смешивания лигнина с другими полимерами, при изучении характеристик водородных связей лигнина. Результаты неразрушающего метода ИК-спектроскопии лигнинов из СДО, опилок сосны, опилок карагача приведены на рисунке 20.

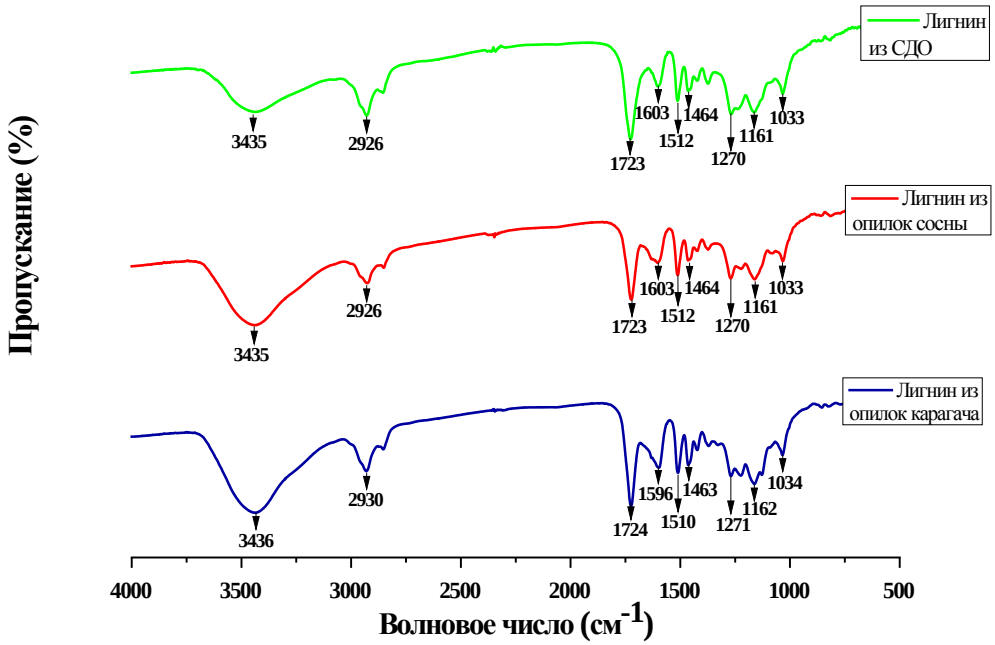


Рисунок 20 – ИК-спектры полученных лигнинов

В таблице 4 приведены характерные полосы инфракрасных спектров полученных лигнинов.

Таблица 4 – Характерные полосы ИК-спектров лигнина

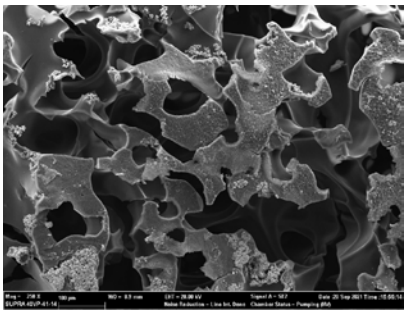
Волновое число, $см^{-1}$	Функциональная группа
3435	O – H (фенольный), водородная связь
2926	C – H (алкан) в метильных группах
1723	C = O (несопряженные карбонил/карбоксильные растяжения)
1603	C = C (ароматический)
1512	C = C (ароматический)
1464	C – H (деформация, асимметричная)
1270	C – O (эфир)
1161	C – H (ароматический) при плоской деформации
1033	C – O (эфир)

ИК спектры полученных лигнинов, приведенные на рисунке 20,

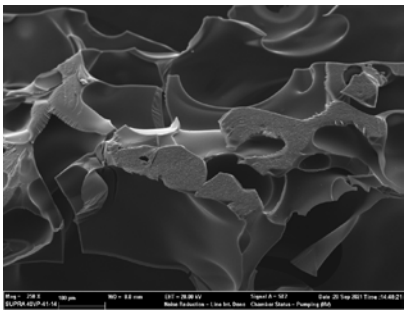
свидетельствует о наличии функциональных групп, которые характерны для древесины хвойных пород и чистоте полученных лигнинов. Известно, что лигнин хвойной древесины содержит большее количество углерод-углеродных связей и меньшее количество эфирных связей, чем лигнин лиственной древесины. Это означает, что лигнин лиственных пород имеет более уплотненную структуру чем лигнин хвойных пород. Основное различие между лигнином лиственных и хвойных пород заключается в функциональных группах. В ИК спектре лигнина присутствуют полосы поглощения при 3435 $см^{-1}$, относящиеся к гидроксильным группам в фенольных и алифатических структурах, и 2926 $см^{-1}$ полосы, возникающие в результате растяжения CH в ароматических метоксильных и метильных группах. Поскольку алифатические группы образуют межмолекулярные водородные связи ожидается, что лигнин хвойных пород обладает более высокой сетью водородных связей чем лигнин лиственных пород. Лигнин хвойных пород обладает более высокой полосой OH, которая соответствует более жесткой структуре, что также предполагает более высокую температуру стеклования лигнина хвойных пород. Полосы в области 1603 и 1512 $см^{-1}$ соответствуют ароматическим соединениям (фенольные гидроксильные группы), возникающим в результате скелетных колебаний ароматических колец лигнина. Эти полосы используются для определения типа лигнина и содержании лигнина в волокнах хвойных пород. Содержание лигнина в волокнах хвойных пород с высокой точностью определяют по интенсивности колебательных полос C = C связей ароматического кольца при 1512 $см^{-1}$. Спектры всех лигнинов показывают полосу, которая характерна для сирингилового (S) кольца плюс гваяцилового (G) кольца в конденсированном состоянии. Колебательные полосы при 1375 $см^{-1}$ (сирингил – S) и 1270 $см^{-1}$ (гваяцил – G) указывают на присутствие как сирингила, так и гваяцила в химической структуре лигнина [175]. Эти единицы образуют основные строительные блоки, из которых состоит лигнин из любого источника. Также важно отметить, что единица G облегчают сшивание, это влияет на реакционную способность и термическую стабильность лигнина с большим количеством G-звеньев. Исходя из полученных результатов спектрограммы, можно сказать, что экстрагированный продукт является лигнином и не содержит других органических включений.

Поверхностное и морфологическое исследования полученных лигнинов являются очень важным аспектом анализа. Для характеристики лигнина очень важны поверхностные и морфологические исследования во время процессов обработки раствора, стабилизации, карбонизации. Дефекты поверхности углеродных волокон нежелательны, поскольку они являются отправной точкой для механического разрушения. Это подчеркивает важность исследования поверхности лигниновых углеродных волокон. Поверхностное и морфологическое исследования проводят методами микроскопии. Обычно методы микроскопии представляют собой световую, оптическую или электронную микроскопию. Для характеристики лигнина наиболее часто используемым методом является электронная микроскопия. Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) исследует микроскопическую структуру

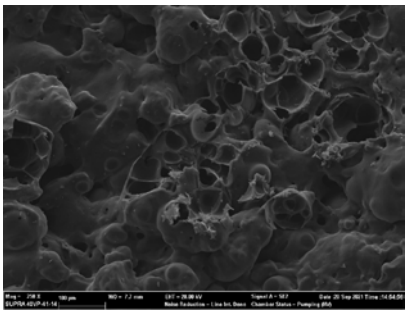
материала путем сканирования поверхности сфокусированным электронным пучком. Морфологию и поверхность полученных лигнинов изучали с помощью метода СЭМ, которые показаны на рисунке 21.



а – лигнин из СДО



б – лигнин из опилок сосны



в – лигнин из опилок карагача

Рисунок 21 – СЭМ-снимки полученных лигнинов

На рисунке 21 показан СЭМ-снимки лигнинов, полученных органосольвентным методом, на которых наблюдаются макропоры: в образце лигнина из опилок карагача (в) размеры пор составляют приблизительно до 100 мкм, в образце лигнина из опилок сосны (б) размеры пор – от 100 мкм, в образце лигнина из СДО (а) размеры пор – около 100 мкм.

Реакция лигнина на изменение температуры является очень важной характеристикой, которой нельзя пренебрегать при его переработке в углеродные волокна. Эта реакция проявляется в виде изменения массы, переноса температуры, разницы тепла, деформации, изменения размеров (усадка или набухание), изменения объема и разложения. При термическом анализе применяют несколько методов, отличающихся друг от друга измеряемым свойством. Когда изменение массы с изменением температуры является желаемой величиной, используют термогравиметрический анализ. Когда разница в теплоте, выделяемой или поглощаемой при изменении температуры, равна необходимой величине, используется дифференциальная сканирующая калориметрия и т.д. Что касается других методов определения характеристик, для получения желаемого количества можно комбинировать два метода. Эти методы основаны на том факте, что при нагревании материала происходят определенные изменения, которые могут быть видимы или невидимы глазу. В любом случае, какое бы изменение не происходило при нагревании материала, оно говорит о химическом составе, структуре и прочности связи, способности поглощать тепловую энергию и т.д. ТГА в основном измеряет общее изменение веса. Информацию о термической стабильности материала обычно получают с помощью зависимости потери массы от температуры, записанной непосредственно с оборудования ТГА. В данной работе проведен термогравиметрический анализ (ТГА) лигнина, полученного из различных источников, для изучения изменения массы материала в зависимости от температуры. Полученные в результате ТГА кривые приведены на рисунке 22.

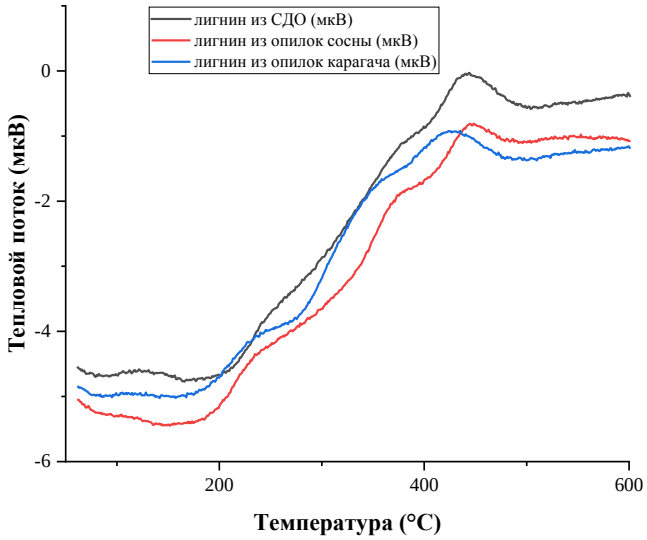


Рисунок 22 – Кривые ТГА полученных лигнинов из СДО (а), опилок сосны (б), опилок карагача (в)

Кривые ТГА показывают процент потери массы материала по отношению к температуре термического разложения. Молекулярная структура лигнина состоит в основном из ароматических колец, имеющих различное разветвление, эти химические связи приводят к широкому диапазону температур разложения от 100 до 500 °C. По результатам ТГА разложение образцов лигнина можно разделить на три этапа [176]. На первом этапе начальная потеря веса происходила при температуре 50-173 °C из-за испарения воды в составе. Вторая стадия потери веса происходит при температуре около 190-280 °C и объясняется разложением компонентов углеводов в образцах лигнина, которые превращаются в летучие газы, такие как CO, CO_2 и CH_4. Заключительная стадия деградации происходила в широком диапазоне температур выше 320 °C. На этой стадии начинается разложение лигнина и удаляются разложенные летучие продукты, полученные из лигнина, включая фенольные соединения, спирты, альдегидные кислоты, вместе с образованием газообразных продуктов. По кривой ТГА также можно наблюдать, что термическое разложение не началось до тех пор, пока материалы не поглотили определенное количество тепловой энергии. Можно предположить, что тепловые свойства лигнина зависят от его источника.

Сравнение полученных результатов ТГА показали, что, в целом, кривые производной ТГА обнаруживаются от 320 и 360 °C для всех образцов лигнина. В этой области ожидается пиролитическая деградация. Этот процесс разложения включает фрагментацию межэлементных связей, высвобождение мономеров и производных фенола в паровую фазу. Наконец, при температурах выше 500 °C процесс связан с разложением ароматических колец [176]. По кривым ТГА экстрагированных лигнинов из различных источников результаты практически

идентичны.

Метод ядерного магнитного резонанса (ЯМР) используется для исследования структуры, состава и физических свойств. Высокая смешанная молекулярная масса, высокая вязкость и низкая растворимость лигнина по сравнению с малыми молекулами создают низкую подвижность, что приводит к коротким временам релаксации, расширению спектральных линий и ограничивает детальную характеристику лигнина. Характеристика лигнина в основном требует фракционирования и выделения каждого компонента, чтобы получить качественную и количественную информацию о его составе и структуре. Фракционирование и выделение приводят к изменениям в исходной структуре лигнина.

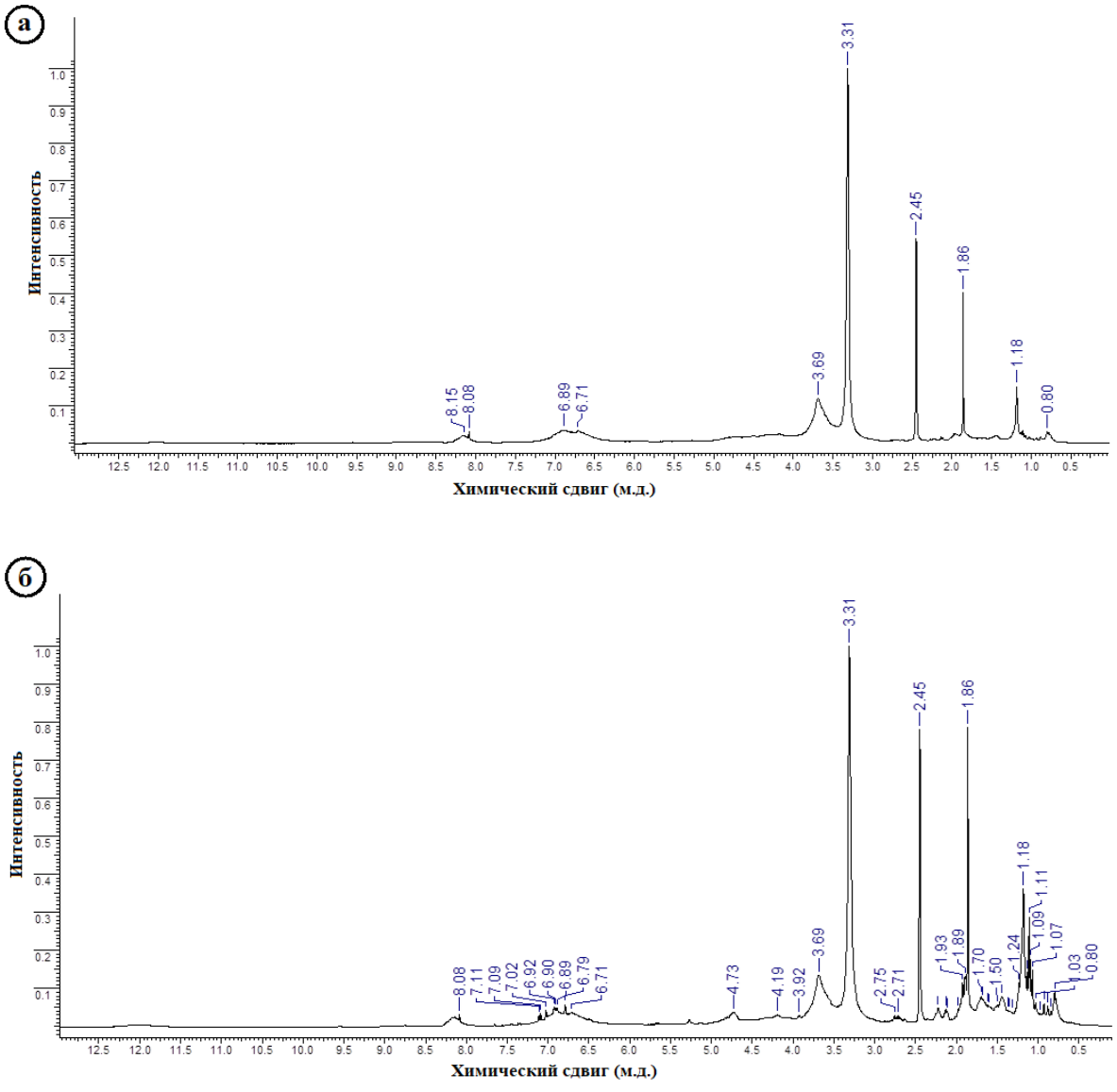


Рисунок 23 – Спектры ЯМР полученных лигнинов (1H_DMSO) из СДО (а), опилок сосны (б) и опилок карагача (в), лист 1

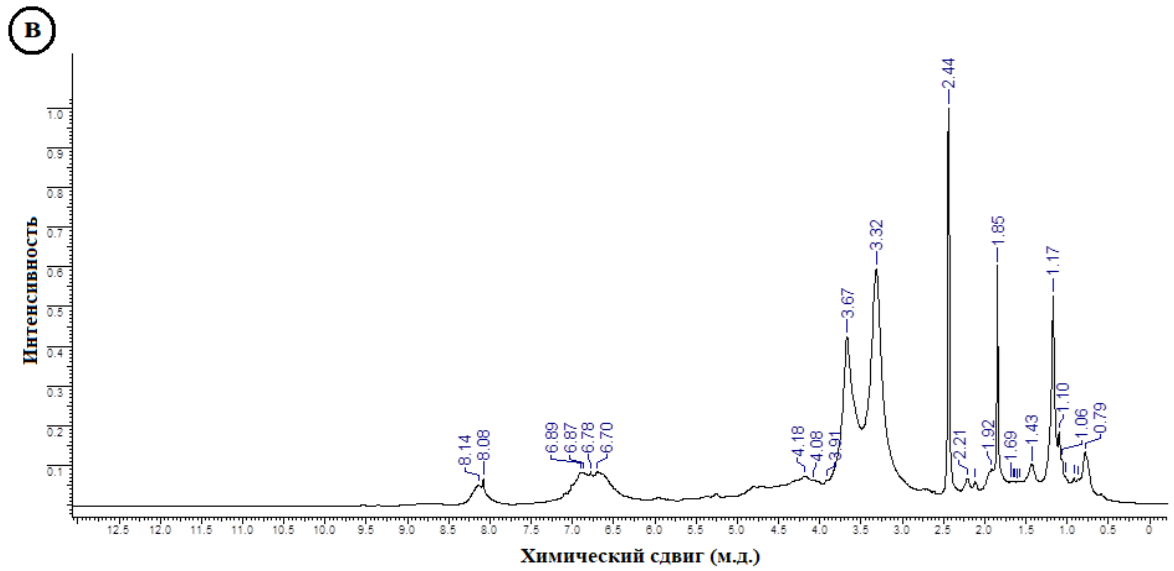


Рисунок 23, лист 2

ЯМР методом исследовали структурные составляющие лигнина и относительные гидроксильные группы, полученные спектры ЯМР лигнинов показаны на рисунке 23, характерные отнесения полученных сигналов и химические сдвиги в спектре 1Н ЯМР лигнинов приведены в таблице 5.

Таблица 5 – Характерные отнесение сигналов и химические сдвиги в спектре 1Н ЯМР экстрагированных лигнинов

Химический сдвиг, м.д.	Назначение
0,80-1.2	протоны метила и метилена
2,21	ароматический ацетат
2,45-4,73	сигналы в этой области относятся к двум ароматическим протонам в структурах сирингила и гваяцилпропана
6,70-7,11	ароматические протоны
8,08-8,15	фенольный гидроксил сирингила

Согласно результатам ЯМР, приведенным на рисунке 23, спектры лигнинов показывают появление сигналов в области 6,7 м.д., которые характеризуют наличие ароматических протонов в структурах сирингилпропановых и гваяцилпропановых фрагментов лигнина [177]. Интенсивность протонных сигналов в области 6,7-6,8 м.д. свидетельствует о большем содержании сирингильных (S) звеньев по сравнению с гваяцильными (G) в исследуемом лигнине [178]. Увеличение количества звеньев S, имеющихся в структуре лигнина, улучшает термическую переработку лигнина. Наличие фенольных гидроксилов сирингила определяется присутствием химических сдвигов при 8,08-8,15 м.д. исследуемых трех образцах лигнина [179]. Доли фенольных гидроксильных групп непосредственно ответственны за

термическую подвижность лигнина. Присутствие фенольного гидроксила способствует плавкости лигнина, это связано с тем, что внутримолекулярные водородные связи могут образовываться между соседними фенольными гидроксильными звеньями, а также между фенольными гидроксильными звеньями и метоксильными группами. Однако отмечается, что алифатические гидроксильные единицы имеют более высокую склонность к образованию водородных связей чем фенольные гидроксильные единицы. Интенсивные сигналы в спектре в области 3,32-3,67 м.д. подтверждают наличие метоксильных ($-OCH_3$) и метиленокси- ($-CH_2O-$) фрагментов, которые играют важную роль в пиролизе лигнина. Метоксильные группы предотвращают сшивание и увеличивают свободный объем, ингибируя перепутывание цепей, что приводит к более высокой подвижности цепи. Спектры показывают появление сигналов при химических сдвигах 2,45-4,73 м.д., что соответствует двум ароматическим протонам в структурах сирингила и гваяцилпропана. Сигналы при 0,80 и 1,2 м.д. относятся к метильным и метиленовым протонам в насыщенных алифатических боковых цепях лигнина. Между алифатическими гидроксильными группами образуются более прочные межмолекулярные водородные связи, что приводит к более высоким температурам стеклования, влияющим на плавкость лигнина. Прочность водородной связи в лигнине зависит от количества алифатических гидроксильных групп, которое зависит от реакций расщепления во время экстракции и обработки волокон.

Исходя из изложенного, можно заключить, что значительный прогресс в работе углеродных волокон лигнина зависит от очень четкого понимания структуры, химического состава и изменений структуры лигнина при переработке его в конечные продукты. Как показали результаты проведенных исследований методами ИК, СЭМ, ТГА, ЯМР, лигнин, полученный из опилок карагача, опилок сосны, смешанных опилок, практически одинаков. В связи с этим для получения волокон выбраны опилки из смешанных отходов, поскольку утилизация смешанных отходов является более актуальным вопросом. Это связано с тем, что разнотипные опилки образуются во время деревообрабатывающих операций из различных пород деревьев в больших количествах, которые наносят вред окружающей среде. И во время производства опилки не сортируются по виду дерева, а просто собираются в одну кучу как отход и занимают огромные площади. В развивающихся странах с каждым годом увеличиваются накопления древесных отходов из разного типа деревьев, например, при лесопилении остается 40 % отходов. С связи с нехваткой места для захоронения древесных отходов и с экологической точки зрения наносящийся вред окружающей среде признан одним из актуальных вопросов, который требует их переработки или утилизации.

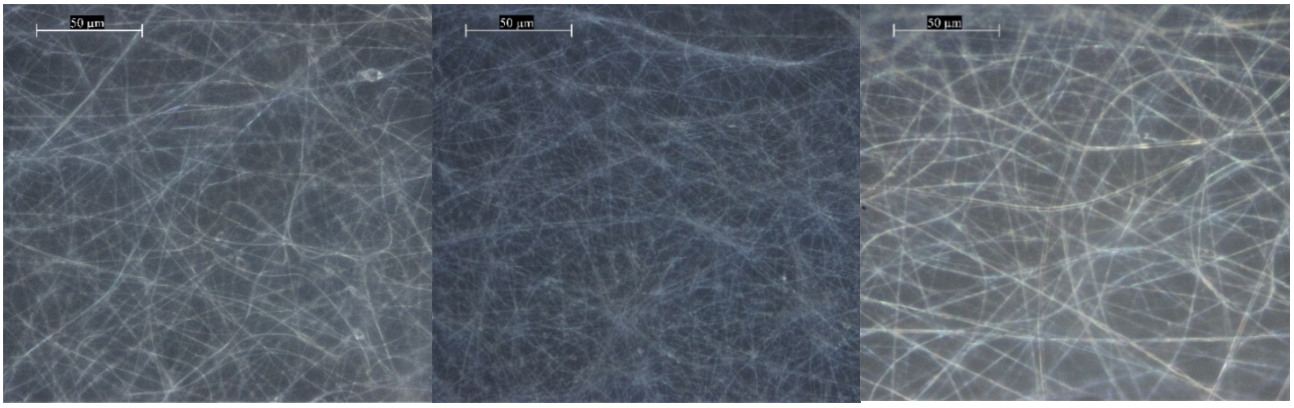
3.2 Физические и химические характеристики углеродных нановолокон на основе лигнина/ПАН

Лигнин представляет собой гетерогенный материал с низким молекулярно-массовым распределением и разветвленной структурой. Лигнин не может создать в растворе необходимое количество цепных переплетений,

поэтому раствор лигнина не обладает достаточной эластичностью. Лигнин имеет более высокое содержание кислорода, что способствует развитию очень высокой пористости. Однако по сравнению с ПАН лигнин дает более низкий выход при карбонизации, в то время как его относительно низкая молекулярная масса приводит к проблемам с прядением, которые требуют присутствия связующего полимера. Исходя из изложенного, при приготовлении прядильного раствора для электроспиннинга использовали лигнин и ПАН.

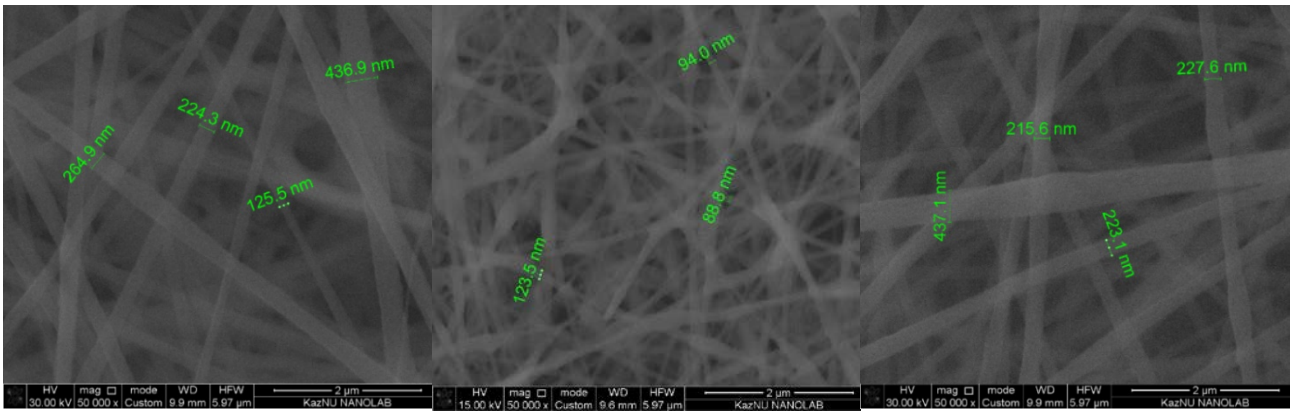
Основной проблемой при попытке отрегулировать идеальную концентрацию твердой фазы, растворенной в жидкости, для осуществления стабильного процесса электропрядения был определен узкий диапазон окна жизнеспособной вязкости.

Прядильный раствор для электроформования содержит 7, 8 и 9 мас. % смеси лигнина и ПАН, и, соответственно, 93, 92 и 91 мас. % растворителя ДМФ. Поверхность, структуру и морфологию полученных лигниновых волокон анализировали с помощью оптического (рисунок 24 а) и сканирующего микроскопов (рисунок 24 б).



7 % 8 % 9 %

а



7 % 8 % 9 %

б

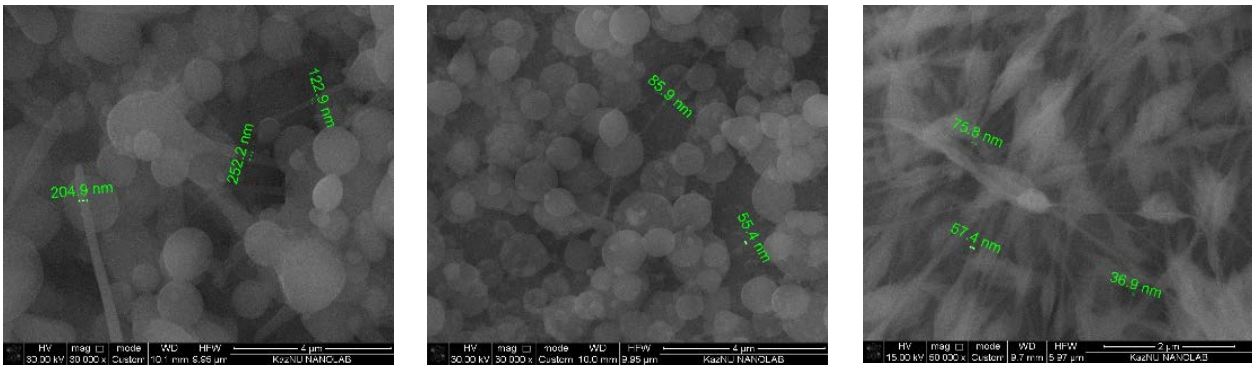
Рисунок 24 – Оптические (а) и СЭМ-снимки (б) лигниновых волокон

В результате сравнения оптических снимков, которые приведены на

рисунке 24а, можно сказать, что лигниновые волокна являются примером одномерного наноматериала в виде длинных непрерывных однородных нановолокон.

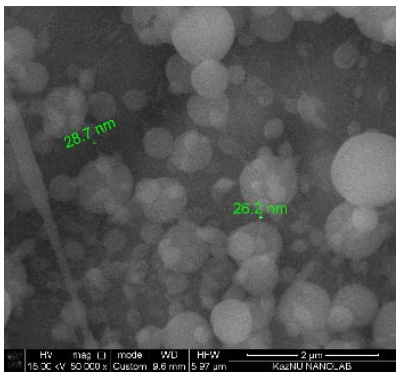
Проведенные исследования показали, что при использовании прядильного раствора из 8 мас. % смеси лигнина и ПАН для электроспиннинга формируются непрерывные наноразмерные волокна (рисунок 24 б). Согласно СЭМ-снимкам, диаметры полученных непрерывных лигниновых волокон составляют при 7 мас. % от 125 до 440 нм, при 8 мас. % – от 88 до 123 нм, при 9 мас. % – от 215 до 440 нм. Следует отметить, что с уменьшением диаметра полученных волокон их функциональные и механические свойства возрастают. Это связано с тем, что, когда диаметр электроспряденого полимерного нановолокна меньше порогового значения, его предел прочности при растяжении и осевой модуль резко увеличиваются. В ходе проведенных исследований было установлено, что оптимальным условием для формирования непрерывных нановолокон является концентрация 8 мас. %.

Влияние массы лигнина на вязкость раствора лигнин/ПАН было зарегистрировано при содержании 0, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80 90 и 100 мас. % лигнина (по отношению к массе ПАН). Структурные свойства полученных смесей лигнин/ПАН с различными составами были определены с помощью метода СЭМ (Quanta 200i 3D) с целью идентифицирования морфологии электроформованных волокон с различными концентрациями лигнина (рисунок 25). Полученные изображения СЭМ были дополнительно изучены с использованием программного обеспечения ImageJ для измерения диаметров волокон.

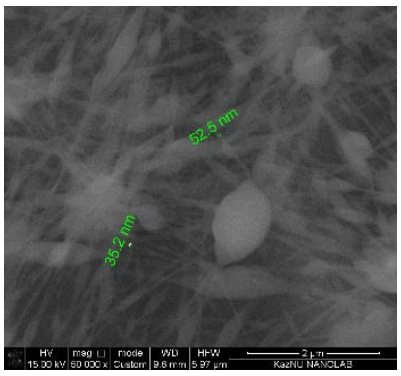


а – чистый лигнин б – лигнин/ПАН 90/10 в – лигнин/ПАН 80/20

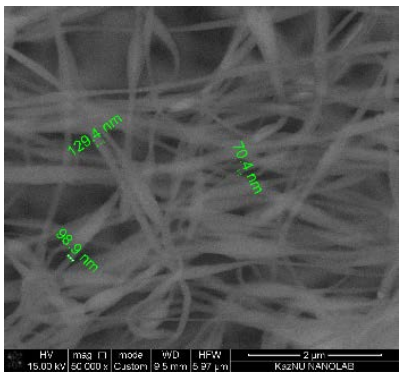
Рисунок 25 – СЭМ-снимки лигининовых волокон, лист 1



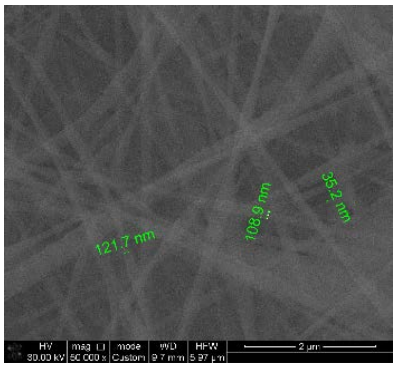
г – лигнин/ПАН
70/30



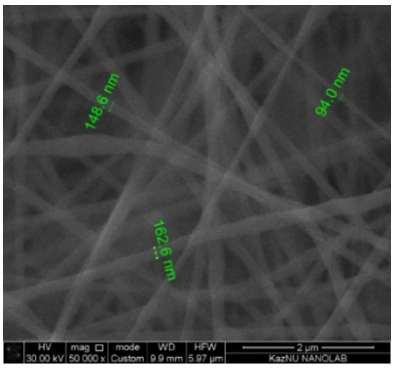
д – лигнин/ПАН
60/40



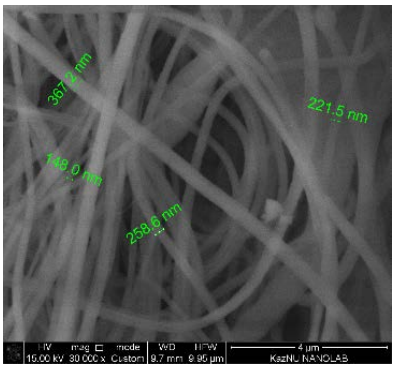
е – лигнин/ПАН
50/50



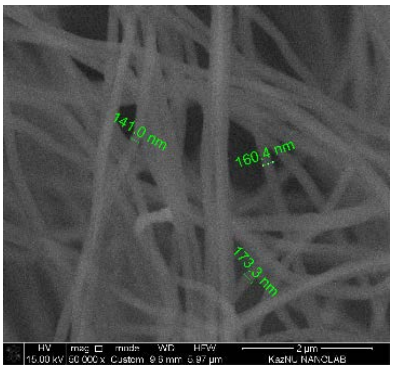
ж – лигнин/ПАН
40/60



з – лигнин/ПАН
30/70



и – лигнин/ПАН
20/80



к – лигнин/ПАН
10/90

Рисунок 25, лист 2

Нами было подробно изучено влияние процентного соотношения лигнина и ПАН на процесс формирования волокон методом электроспиннинга. Волокна, полученные из лигнина/ПАН при соотношении 10/90, 20/80 и 30/70, соответственно, демонстрируют гладкую и бездефектную морфологию поверхности с диаметрами волокон от 90 нм. При соотношении лигнин/ПАН 40/60 и 50/50 получаются волокна с диаметром от 70 нм, однако в полученных образцах наблюдается образование в небольших количествах дефектов в форме

шариков. А при соотношении лигнин/ПАН 60/40, 70/30 и 80/20 в волокнах наблюдается образование дефектов в виде бисера. Образование бисера мы связываем с описываемым в литературе процессом формирования структуры «шарик на струне», который является неблагоприятным явлением во время электроспиннинга и возникает, когда поверхностное натяжение прядильного раствора превалирует над эффектами электростатического отталкивания и вязкоупругой силы, т.е. двух взаимосвязанных факторов, которые регулируют формирование волокон при электроспиннинге. При более высоком соотношении лигнин/ПАН 90/10 наблюдалось образование микросфер и микрочастиц лигнина. Стоит отметить, что для прядильного раствора с ПАН поверхностное натяжение умеренно изменяется в зависимости от концентрации полимера, тогда как вязкость и проводимость раствора могут значительно варьироваться, чтобы влиять на образование шариков в электроформованных волокнах. При получении волокон из лигнина без добавления ПАН образуются неоднородные связанные между собой шарики в виде микросфер и микрочастиц лигнина диаметром от 122 нм. Низкомолекулярный лигнин не может образовывать эффективное перепутывание цепей, в результате чего при формировании волокна появляется тенденция к разрыву.

Таким образом, для электропрядения раствор должен иметь минимальную концентрацию лигнина, ниже которой образуются бисерные волокна. Увеличение содержании ПАН уменьшает образование дефектов в виде шариков, но в то же время приводит к увеличению диаметра волокон. Исходя из вышеописанных данных, установлено, что оптимальным процентным соотношением лигнина и ПАН для формирования непрерывных наноразмерных волокон без содержания дефектов являются соотношения лигнин/ПАН : 30/70 и 50/50.

Из анализа литературных источников известно, что удельные емкости при соотношении лигнин/ПАН 50/50 были ниже, поэтому были предварительно изготовлены электроды из УНВ при соотношении лигнин/ПАН : 50/50 и протестированы их электрические характеристики с помощью потенциостат-гальваностата 40-РХ. Как показывают методы ЦВА и ГЗР, удельная емкость при таком соотношении низкая – 57 Ф/г, следуя из этого, для дальнейших исследований было выбрано соотношение лигнин/ПАН : 30/70.

Для изучения изменения массы полученных нановолокон был использован метод термогравиметрического анализа (ТГА). Для получения дополнительной информации также построен график зависимости потери веса от температуры. Этот график называется кривой ДСК и может использоваться для определения максимальной температуры каждого продукта разложения. Он очень полезен при характеристике лигнина, поскольку его можно использовать для указания температуры, при которой разлагается компонент лигнинового волокна. Результаты ТГА были получены в атмосфере азота при температуре, начиная от комнатной, до 1000 °С при скорости нагрева 20 °С/мин, и показаны на рисунке 26.

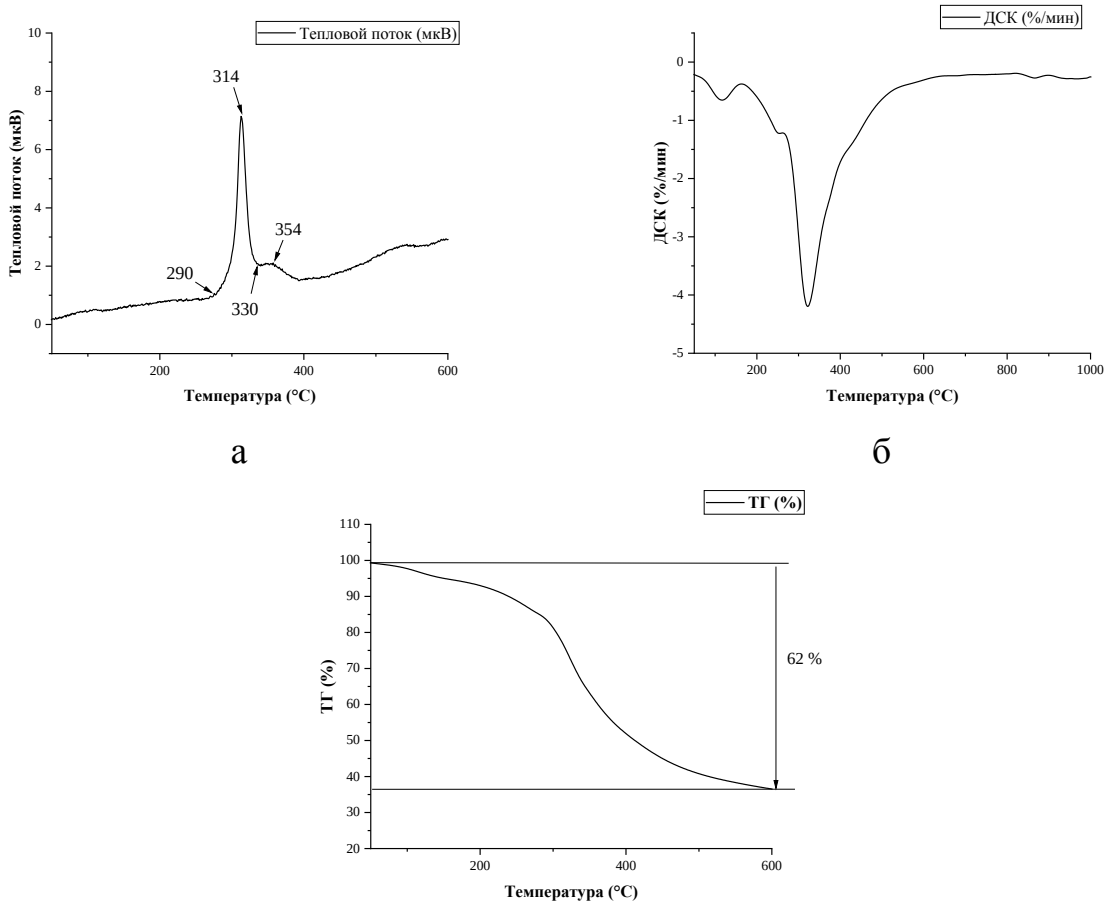
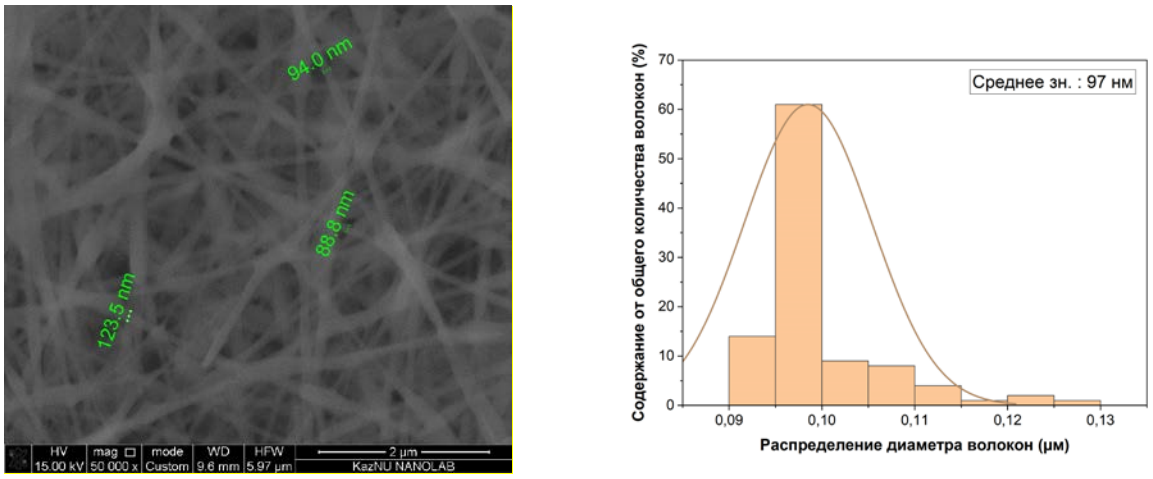


Рисунок 26 – Кривые ТГА и ДСК нановолокна из лигнин/ПАН : 30/70

Кривые ТГА показывают, что при 290 °С начинается разложение ПАН, при 330 °С – разложение лигнина (рисунок 26 а). Снижение веса волокна ниже 100 °С объясняется потерей адсорбированной воды (рисунок 26 б). Присутствие воды может вызвать соединение отдельных молекул лигнина посредством водородных связей. Они также приводят к образованию полукокса при обработке лигнина при высоких температурах, поскольку в таких условиях вода выступает в качестве восстановителя. В температурном диапазоне от 100 и при 500 °С волокна из лигнина/ПАН показали двухступенчатую деградацию из-за различий термической стабильности в их кислородсодержащих функциональных группах. Присутствие низкотемпературных летучих веществ снижает температуру термического разложения, что приводит к образованию пор. Летучие вещества в лигниновых волокнах могут возникать из-за примесей углеводов, алифатического гидроксильного звена, которые выделяют воду и формальдегид при относительно более низких температурах, а также фенолы с более низкой молекулярной массой. Во-вторых, присутствие большого количества гидроксильных групп может привести к более низкому термическому разложению, так как они склонны к водопоглощению и теряют воду при низких температурах во время термической обработки. Как показывают кривые ДСК (рисунок 26 в), процент потери массы лигниновых волокон по

отношению к температуре термического разложения составляет 62 %, выход полукокса – 38 %.

Диаметры нановолокон по набору СЭМ изображений определены с использованием программного обеспечения ImageJ. Распределение электроспряденых волокон по диаметру приведен на рисунке 27. Согласно гистограмме, распределение волокон по диаметру, расчетные средние диаметры волокон, полученных из раствора при соотношении лигнин/ПАН : 30/70, находится в диапазоне между 90-128 нм при среднем диаметре волокон 97 нм.



а б

Рисунок 27 – СЭМ-микрофотография (а) лигнинового волокна с распределением волокон по размеру (б)

Для карбонизации лигниновых волокон температура стеклования должна быть выше температуры карбонизации. Температура стеклования, то есть температура, при которой лигнин претерпевает переход из стеклообразного состояния в эластичное, является очень важным параметром при переработке лигнина. При непрерывном нагревании полимерных материалов с очень низкой скоростью нагрева температура стеклования полимера может увеличиваться достаточно быстро, чтобы поддерживать материал в стеклообразном состоянии при повышении температуры. Для лигнина температура стеклования значительно меньше, чем температура карбонизации, поэтому необходимо проводить предварительную обработку, которая предотвратит размягчение при карбонизации. Лигнин трансформируется из термопластичного в термореактивный, на этой концепции основана термостабилизация лигнина. Скорость нагрева лигниновых волокон во время термостабилизации оказывает существенное влияние на стабильность и сплавление волокон. При термостабилизации волокна лигнина подвергали ступенчатому повышению температуры с медленной скоростью. В процессе стабилизации особое значение имеют три основных явления – теплоперенос, массоперенос и усадка. Массоперенос включает диффузию кислорода в волокна и выделение газов, в основном водорода. Поскольку стабилизация в лигнине регулируется кислородом, скорость нагревания, которая будет способствовать увеличению

содержания кислорода, будет наиболее подходящей скоростью. Одной из основных целей стабилизации является сшивание структуры волокна после формования, которое обеспечивает отсутствие потери молекулярной и фибриллярной ориентации в процессе карбонизации, поэтому термостабилизация лигниновых волокон проводилась при температуре 250 °С со скоростью нагрева 2 °С мин$^{-1}$ (рисунок 28 (4).



1 – волокна из лигнин/ПАН : 30/70 на подложке; 2, 3 – вид волокон, снятых с подложки; 4 – волокна после процесса термостабилизации; 5 – волокна после процесса карбонизации

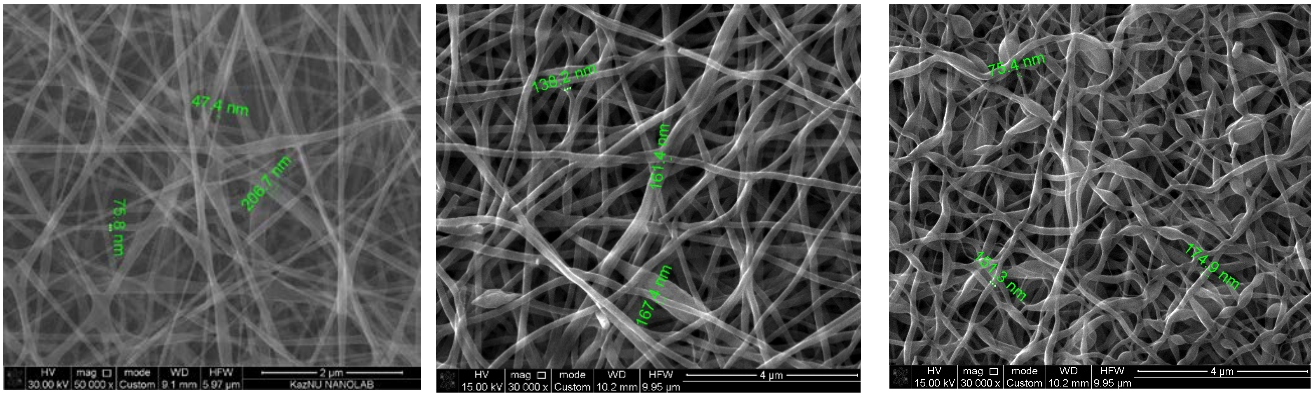
Рисунок 28 – Фотографии волокон после процессов термостабилизации и карбонизации

Выявлено, что проблемы массопереноса во время карбонизации в основном связаны с выделением летучих продуктов, а это означает, что увеличение скорости карбонизации приводит к появлению дефектов в волокнах, которые могут создать волновой эффект при распространении трещин. Скорость нагрева карбонизации является важным параметром при производстве углеродных волокон, поскольку она сильно влияет на характеристики получаемых углеродных волокон. Известно также влияние скорости нагрева на степень упорядоченности волокон в зависимости от температуры карбонизации. Учитывая вышеизложенное, стабилизированные лигниновые волокна карбонизовали термообработкой в инертной атмосфере при высоких температурах – 800, 900 и 1000 °С. Процесс скоро стабилизация повышает термическую стабильность волокна, что предотвращает их плавление, спекание и агломерацию в процессе карбонизации. Предотвращение процессов плавления, спекания и агломерации волокон достигается за счет протекания реакций оксигенации, дегидрирования и поперечной сшивки. Однако наблюдается массоперенос кислорода в структуре волокна, который оказывает существенное влияние на прочность волокон при разрыве. Поэтому время и температура являются важными факторами, которые необходимо учитывать. Нужно отметить, что время, затрачиваемое на процесс стабилизации, зависит от природы и характеристик волокна, поэтому это

является важным фактором, который необходимо учитывать при получении углеродных волокон из полимерных волокон. После термостабилизации волокон поверхностная концентрация кислорода увеличивается за счет окисления и кислород присутствует в карбонильных, карбоксильных, ангидридных и сложноэфирных группах.

После стабилизации лигниновые волокна содержат конденсированные структуры с боковыми метокси- и гидроксильными группами, связанными с ароматическими кольцами. Предполагается, что при карбонизации метоксигруппы отрываются от ароматических колец при повышении температуры посредством свободнорадикальной цепной реакции. С другой стороны, гидроксильные группы также отделяются от ароматических колец. Дальнейшее повышение температуры приводит к увеличению соотношения ароматического/алифатического углерода с образованием высоко-конденсированных ароматических колец и углеродной структуре.

Полученные углеродные волокна были дополнительно изучены методами СЭМ, рентгеноструктурного анализа, Рамановской спектроскопии и БЭТ. Поверхности и морфологические особенности полученных лигниновых волокон на основе лигнин/ПАН проанализировали с помощью СЭМ (SEM, модель JSM-6490LA), снимки которых приведены на рисунке 29. Спектры КР измеряли на приборе Solver Spectrum (NT-MDT) с использованием лазера с длиной волны 473 нм. Лазерный луч направлялся на образец с помощью линз Mitutoyo 100 × 0,75 NA, обеспечивающих диаметр лазерного пятна <2 мкм.



а – лигнин/ПАН 30/70 б – лигнин/ПАН 30/70 в – лигнин/ПАН 30/70

Рисунок 29 – СЭМ-микрофотографии углеродных волокон, карбонизованных при температурах: а) 800 °С; б) 900 °С; в) 1000 °С

Согласно СЭМ-микрофотографиям, диаметр непрерывных лигниновых волокон до карбонизации составлял от 88 нм, а после карбонизации заметно уменьшение диаметра полученных непрерывных углеродных волокон: от 47 нм при температуре карбонизации 800 °С (рисунок 29 а); от 130 нм при 900 °С (рисунок 29 б); от 75 нм при 1000 °С (рисунок 29 в). В процессе карбонизации неуглеродные атомы покидают материал в виде летучих веществ и испарения. В ходе этого процесса содержание метокси- и карбонильных атомов углерода

уменьшается, а доля арильных и конденсированных арильных атомов углерода увеличивается. По представленным СЭМ-микрофотографиям на рисунке 29, наблюдаются изменения в структуре полученных волокон в виде дефекта при увеличении температуры карбонизации. Это объясняется образованием арильных структур при низких температурах карбонизации 800 °C и предполагается, что карбонизация при высоких температурах около 900 и 1000 °C приводит к разрушению некоторых арильных структур, образующихся при более низких температурах (около 800 °C). Ожидается, что разрыв арилэфирных связей приведет к уменьшению алифатических гидроксильных групп и увеличению фенольных гидроксильных звеньев. Уменьшение количества алифатических гидроксильных звеньев приводит к снижению прочности водородных связей и, следовательно, к высокой термической подвижности. Наличие более высокой концентрации арилэфирных связей увеличивает термическую подвижность лигнина и снижает температуру стеклования.

Структурную характеристику углеродных волокон определяли методом дифракции рентгеновских лучей (XRD) с излучением Cu K α λ = 1,54 Å (Bruker). Спектры рентгеноструктурного анализа углеродных волокон представлены на рисунке 30.

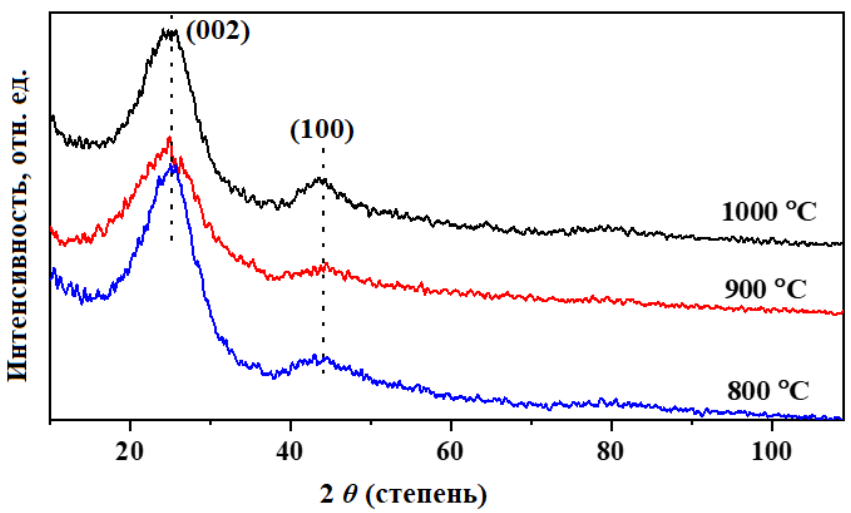


Рисунок 30 – Рентгеноструктурный анализ углеродных волокон

Для определения состава кристаллического и аморфного состояний углеродных нановолокон (УНВ) их исследовали с помощью рентгеноструктурного анализа (рисунок 30). Рентгеноструктурный анализ УНВ иллюстрирует наличие двух характерных широких пиков углерода, в том числе дифракцию от плоскостей {002}, расположенных под углом 24,7°, что свидетельствует о неупорядоченной структуре углерода [180], и дифракцию от плоскостей {100} под углом 43,6°, соответствующим турбостратной углеродной плоскости [181]. Широкая форма пика около 24,1° указывает на то, что углеродные нановолокна в основном состоят из аморфного углерода. Среднее

расстояние между слоями {002} и {100} рассчитывается по уравнению Брэгга (таблица 6).

Таблица 6 – Параметры межслоевого расстояния углеродных нановолокон

Образцы	{002}		{100}	
	2 θ	D расстояние, нм	2 θ	D расстояние, нм
УНВ 800	24,7251	0,356245	43,6751	0,207083
УНВ 900	24,9251	0,357655	43,8751	0,26185
УНВ 1000	24,9751	0,35979	44,2251	0,204634

Для изучения фазового состава полученных углеродных волокон были проведены исследования с помощью Рамановской спектроскопии (Solver Spectrum, NT-MDT).

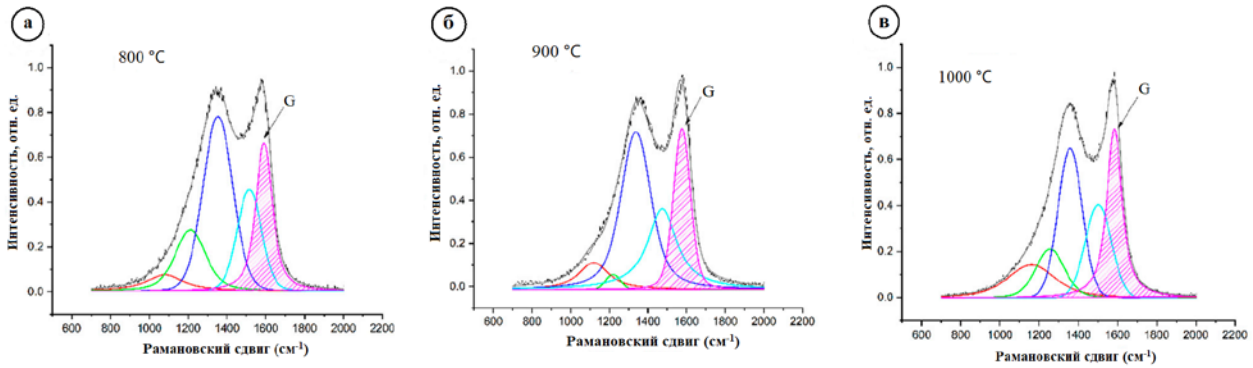


Рисунок 31 – Раман-спектры углеродных волокон

В спектре два основных широких пика 1360 и 1585 см$^{-1}$ – это полосы D и G, соответствующих аморфному углероду. Пик D соответствует респираторным модам углеродного кольца C_6, который относится к гибридной колебательной моде, связанной со слоями графена. G-пик – это колебательные моды sp^2-связанного углерода. Отношение интенсивности полосы D к интенсивности полосы G является мерой степени упорядоченности углеродной структуры. Из рисунка 31 видно, что степень графитизации рассчитывается по отношению площади пика G к общей площади спектра в диапазоне от 700 см$^{-1}$ до 2000 см$^{-1}$ и составляет ~22% в при 800 °C, 26,7% при 900 °C и 26,7% при 1000 °C. Степень графитизации рассчитывали по формуле (1):

$$G_f = \frac{A(G)}{\sum_{500}^{2000} A} \times 100\ \% \qquad (1)$$

где: G_f — степень графитизации;
A(G) – площадь пика G;
∑A – полная область спектра.

Определение пористости структуры полученных углеродных волокон является одним из основных факторов эффективности электродов суперконденсатора. В таблице 7 приведена характеристика пористости полученного углеродного волокна методом БЭТ. Также приведены изотермы адсорбции и десорбции N_2, которые представлены на рисунке 32.

Таблица 7 – Результат БЭТ полученного углеродного волокна при температуре карбонизации 800 ℃

№	Наименование	Удельная поверхность, $м^2/г$
1	углеродное волокно на основе лигнин/ПАН : 30/70	549,7

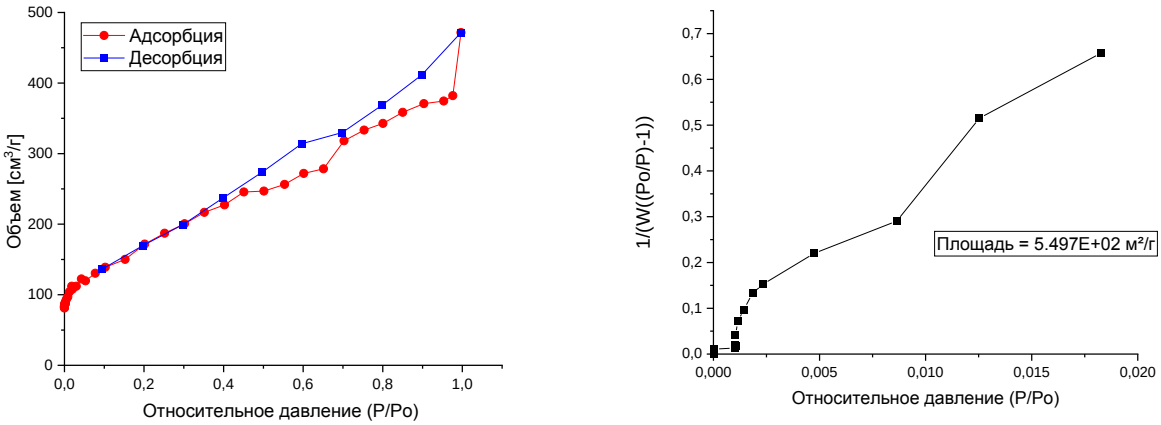


Рисунок 32 – Изотерма адсорбции-десорбции N_2 и график БЭТ углеродного волокна на основе лигнин/ПАН : 30/70

Объем пор и площадь внутренней поверхности обычно определяют с помощью изотерм адсорбции. Изотерма адсорбции представляет собой зависимость количества молекул, адсорбированных углеродным материалом, от относительного равновесного давления адсорбции, определенного при постоянной температуре. По представленному результату БЭТ, удельная поверхность непрерывного нановолокна составляет 549,7 $м^2/г$.

Обобщающий анализ затрат на переработку лигниновых углеродных волокон затруднен, поскольку на разных этапах используются разные методы обработки и оборудование. В стандартном анализе себестоимости обычно учитываются ключевые входные данные, этапы обработки, выходные данные, стоимость оборудования, накладные расходы, капитальные затраты, вероятная доходность и этапы ограничения ставки. В случае углеродных волокон лигнина ключевым вводом являются предшественник лигнина и этапы обработки. Основные этапы обработки при производстве углеродных волокон из лигнина

включают экстракцию, обработку расплавов, стабилизацию, карбонизацию. В нашей работе очистка лигнина не требуется. Лигнины из лиственных и хвойных пород имеют наибольшую перспективу для экономии средств по сравнению с прекурсорами на основе ископаемых, стоимость которых колеблется в зависимости от стоимости сырой нефти. Таким образом, стоимость предшественника лигнина, время стабилизации и выход после карбонизации оказывают наибольшее влияние на общую стоимость производства.

Для изучения воздействия производства углеродных волокон из лигнина на окружающую среду важно учитывать потребность в энергии, выбросы и стоимость управления выбросами. Эти выбросы преобладают на этапах обработки расплава, стабилизации и карбонизации. Прекурсоры на основе лигнина выделяют менее летучие органические соединения и парниковые газы, что приводит к меньшему потреблению энергии.

Таким образом, были получены непрерывные нановолокна на основе лигнина/ПАН и изучены их физико-химическое свойства методами СЭМ, оптика, ЭДРС, ТГА, Раман, БЭТ для создания электродов. Выявлено, что по распределению диаметра волокон среднее значение составляет 97 нм. Определено, что после карбонизации увеличивается содержание углерода, уменьшается диаметр полученных волокон на основе лигнина/ПАН и выравнивание структуры волокна улучшается, соответственно улучшается характеристика прочности на растяжение. Качество карбонизированного волокна зависит от условий процесса карбонизации, таких как температура, скорость нагрева, расход газа и газовая среда. Полученные из растительных отходов углеродные волокна экономически эффективны и легкодоступны.

3.3 Физические и химические характеристики активированных углей на основе опилок из карагача и опилок сосны

Гидротермальная предварительная обработка и последующая высокотемпературная активация использовались для производства АУ из отходов карагача и сосны, а КОН служил в этом процессе химическим активатором. Активация представляет собой своего рода процесс химической реакции и протекает через ряд реакций, таких как реакции дегидратации, газификации и восстановления. Химический активатор, используемый при активации, оказывает большое влияние на производительность процесса. Химическая активация предполагает использование активирующих агентов, таких как гидроксиды, например, КОН, который обеспечивает оптимальную текстуру и химические свойства получаемого АУ. Химическая активация рассматривается как реакция между твердым предшественником и химическим веществом, поэтому температура и время активации являются основными факторами, определяющими степень реакции. Также известно, что степень пропитки, температура и время активации влияют на свойства поверхности углеродного материала. Время выдержки оказывает влияние как на площадь поверхности, так и на объем пор получаемого АУ.

Первым этапом активации КОН осуществляется окислительно-восстановительная реакция, которая происходит при температуре около 400 °C

и определяется общей реакцией (1):

$$6KOH + C = 2K + 3H_2 + 2K_2CO_3. \quad (1)$$

При температурах выше 700 °C протекают следующие реакции (2)-(5):

$$K_2CO_3 + C = 2\ K_2O + 2CO, \quad (2)$$

$$K_2CO_3 = K_2O + CO_2, \quad (3)$$

$$2K + CO_2 = K_2O + CO, \quad (4)$$

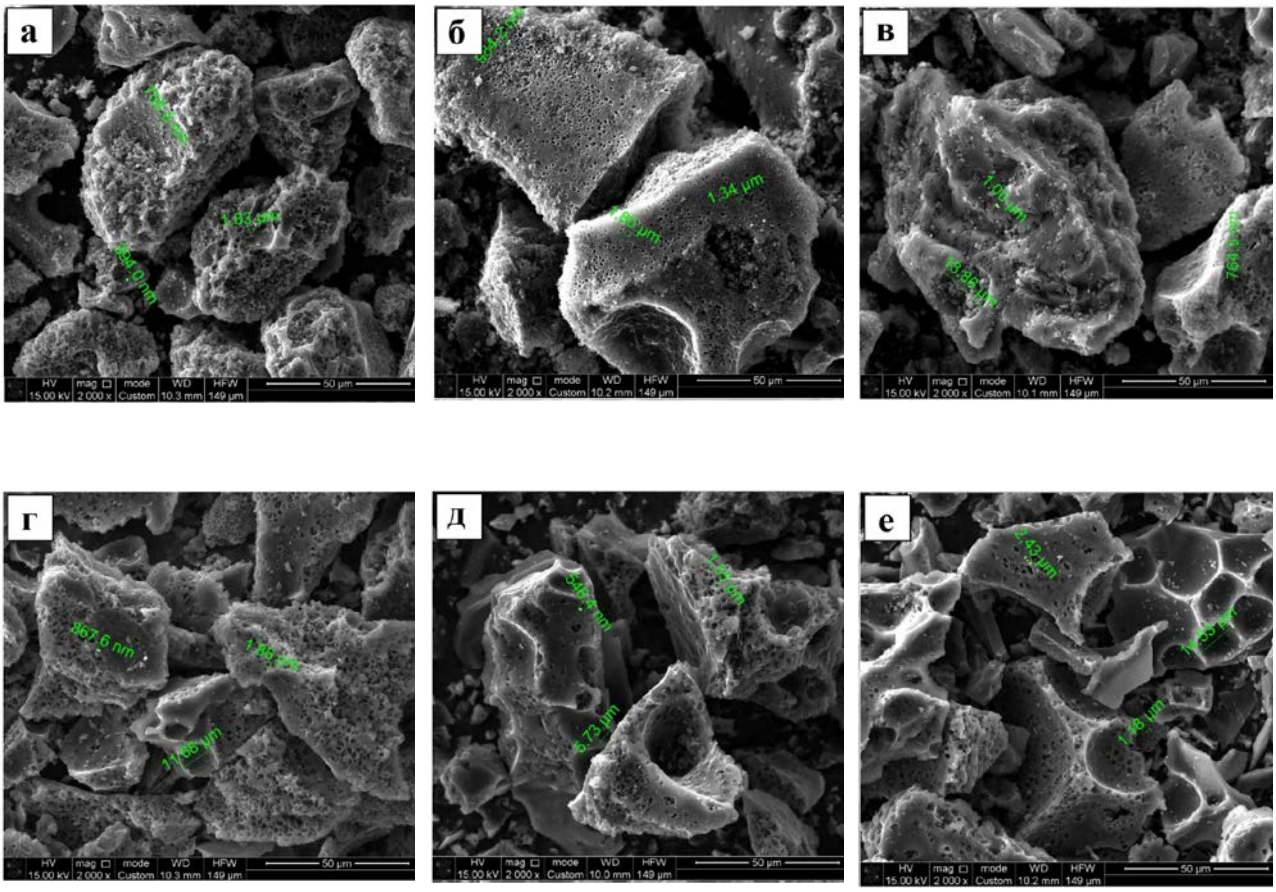
$$K_2O + C = 2K + CO, \quad (5)$$

$$K_2O + H_2 = 2K + CO. \quad (6)$$

Здесь (5) и (6) представляют собой важные реакции активации, протекающие при образовании металлического калия с отрицательной свободной энергией. Они напрямую связаны с образованием субнанометровых пор и проникновением свободного металлического калия в решетку углерода. Решетка углерода расширяется за счет интеркалированного калия и происходит быстрое удаление интеркалата из углеродной матрицы (одновременная интеркаляция и деинтеркаляция). Расширение соответствует увеличению площади поверхности и пористости. Таким образом, активация КОН следует за каталитической газификацией С в СО и CO_2 с последующей интеркаляцией металлического калия между графитовыми слоями и, наконец, быстрым удалением интеркалированных слоев.

АУ характеризуется обширной системой пор внутри углеродной частицы. Эти поры обычно имеют молекулярные размеры и составляют основные характеристики материала. Они состоят из неполярных слоев углерода, что характеризует наличие пористости и ее структуру по всему углеродному материалу. АУ представляет собой пористый материал с малым диаметром пор и увеличенной площадью поверхности. По данным Международного союза теоретической и прикладной химии, пористые материалы могут быть макропористыми, мезопористыми и микропористыми. Количественный анализ микро-, мезо- и макропор АУ обычно проводят многочисленными аналитическими методами, применяемыми к данным по адсорбции N_2.

Для изучения морфологии и структуры АОК-700, АОК-800, АОК-900 и АОС-700, АОС-800, АОС-900 проведен СЭМ анализ (рисунок 33).



а – АОК-700 °С; б – АОК-800 °С; в – АОК-900 °С; г – АОС-700 °С; д – АОС-800 °С; е – АОС-900 °С

Рисунок 33 – СЭМ-изображения углеродных материалов, активированных при разных температурах

На СЭМ-изображениях видно, что размеры пор АУ из опилок относятся к мезопорам. Образование пор на поверхности АУ связано с протеканием процесса дегидратации активатора – КОН. Следует отметить, что одним из основных решающих факторов развития пористой структуры АУ является содержание КОН. Активация КОН приводит к резкому увеличению площади поверхности углеродного материала, это указывает на то, что развитие пор при активации КОН происходит во внутри микродоменной области. Кроме того, в процессе промывки удалялись остатки щелочи, неупорядоченные углеродистые кристаллиты не могут вернуться в начальное положение, создавая пустое пространство и поры. Формирование структур углеродных материалов зависит от активатора, точнее его количества, химическая активность и подвижность активирующего агента на прямую влияют на образование структурных элементов. Эти структуры могут способствовать переносу ионов, выступая в качестве интерфейсов накопления заряда. Предполагается, что развитие пор во время активации углеродных материалов происходит путем первоначального удаления летучих веществ с поверхности материала и последующей реакции

активирующего агента для удаления атомарного углерода с поверхности. Традиционное описание развития пор при активации в ранних исследованиях показывает, что мезопоры образуются из микропор в результате ряда процессов, включая расширение пор, слияние.

Для определения площади внутренней поверхности АУ известно несколько методов, в том числе уравнение Гиббса, более точное для многокомпонентных систем, Ленгмюра, Фрейндлиха, Брунауэра-Эммета-Теллера (БЭТ), Дубинина-Радушкевича и Барретта, уравнения Джойнера и Халенды. Эти методы используются для описания распределения пор по размерам и оценки площади внутренней поверхности АУ. Метод БЭТ представляет собой процесс мультимолекулярной адсорбции, используемый для определения площади поверхности пористых материалов, и является наиболее распространенным методом характеристики площади поверхности пористых материалов. В таблице 8 приведена удельная поверхность образцов углерода, рассчитанная по методу БЭТ.

Таблица 8 – Удельная поверхность АУ на основе опилок карагача и опилок сосны

Образцы	АОК-700	АОК-800	АОК-900	АОС-700	АОС-800	АОС-900
$S_{БЭТ}$, $м^2г^{-1}$	505	557	532	494	715	666

АУ из опилок сосны имеет высокую удельную поверхность – 715 $м^2г^{-1}$ по сравнению с 557 $м^2г^{-1}$ АУ из опилок карагача, которые близки с теоретическими предельными значениями.

Химический состав АОК и АОС определяли методом элементного анализа ЭДРС, результаты представлены в таблице 9.

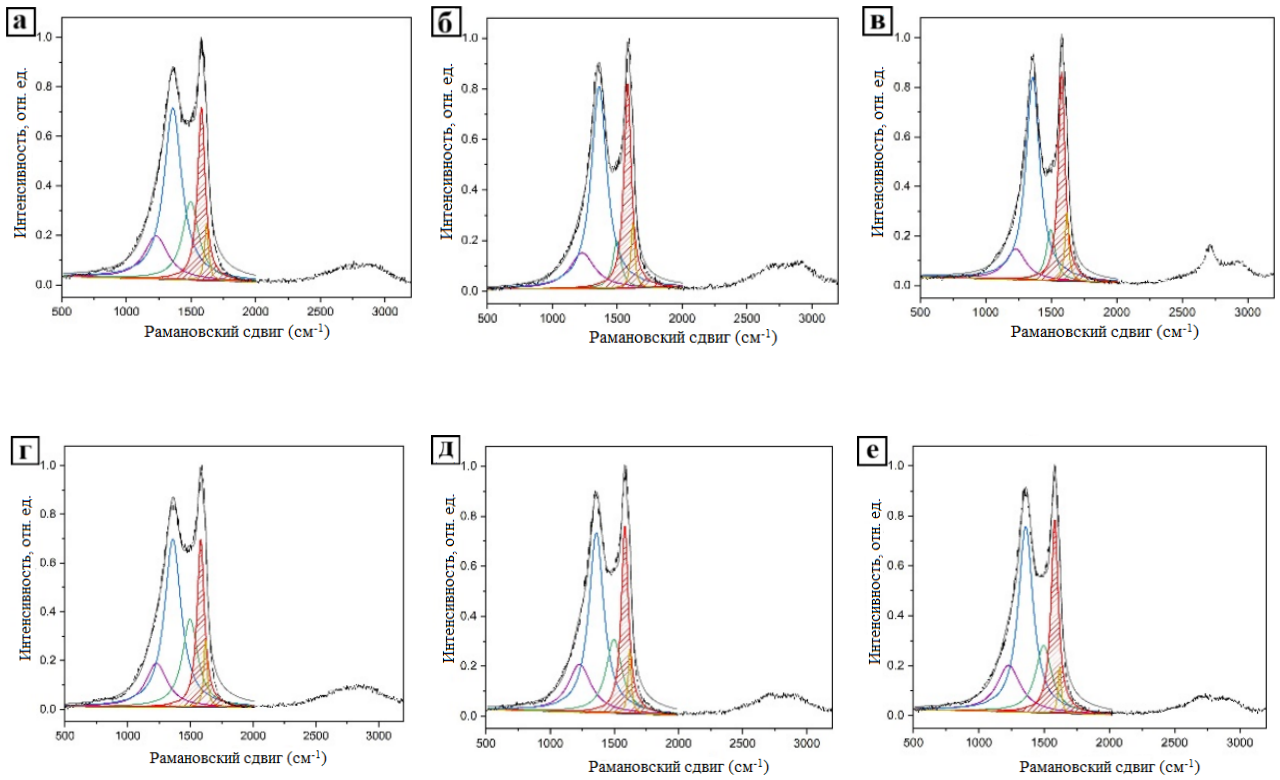
Таблица 9 – Элементный состав образцов АОК и АОС (атомная концентрация, ат. %)

Образцы	C	O	K	Ca	Fe	Ni
АОК-700	90,29	7,30	1,80	0,57	–	–
АОК-800	85,37	14,63	–	–	1,80	0,57
АОК-900	84,69	10,90	1,17	–	1,41	1,83
АОС-700	87,14	12,86	–	–	–	–
АОС-800	93,87	6,13	–	–	–	–
АОС-900	87,065	12,95	–	–	–	–

Элементное содержание опилок (карагача и сосны) было оценено с помощью элементного анализа ЭДРС, АУ из опилок карагача состоят из C, O, K, Ca, Fe и Ni, а АУ из опилок сосны – C, O, K.

Спектры КР опилок на основе карагача и сосны представлены на рисунке

34.



а – АОК-700 °С; б – АОК-800 °С; в – АОК-900 °С; г – АОС-700 °С; д – АОС-800 °С; е – АОС-900 °С

Рисунок 34 – Рамановские спектры углеродного материала

Степень графитизации рассчитывали по формуле (1), указанной выше в подразделе 3.2 данной работы.

Зависимость степени графитизации от температуры представлена на рисунке 35.

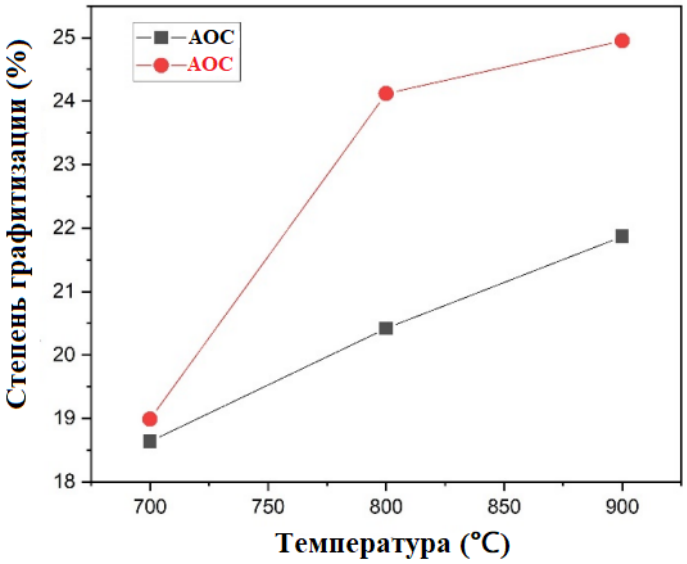


Рисунок 35 – Зависимость степени графитизации от температуры

Рассчитанная по спектрам степень графитизации увеличивается с повышением температуры карбонизации и в случае опилок карагача достигает максимального значения ~25 %. Эти углеродсодержащие материалы с частичной графитизацией очень подходят для применения в качестве электродов благодаря их высокой электронной проводимости.

Таким образом, АОК-700, АОК-800, АОК-900 и АОС-700, АОС-800, АОС-900 были получены гидротермальным методом путем пропитки опилок химическим активатором КОН в закрытой системе автоклава. Химический активатор КОН способствует образованию мезопор во время последующего процесса карбонизации, о чем свидетельствуют полученные СЭМ-микрофотографии образцов. Характеристику пористости полученных АУ анализировали методом БЭТ. Удельная поверхность АУ близка с теоретическими предельными значениями. Следует отметить, что, как показывает представленные результаты, полученные АУ с иерархическими порами обычно демонстрируют лучшие характеристики для суперконденсаторов. Таким образом, в диссертации предложен способ использования опилок карагача и опилок сосны для получения углеродного материала и существенным преимуществом является низкая стоимость биоотходов, простота процесса активации.

3.4 Исследование электрических характеристик изготовленных электродов на основе нановолокон из лигнина/ПАН для суперконденсаторов с двойным электрическим слоем

Расчет электрической емкости по данным циклической вольтамперометрии проводили по следующей формуле 2:

$$C = \frac{A}{2\,m\,\nu\,\Delta V}, \qquad (2)$$

где: C – электрическая емкость суперконденсатора, Ф/г;

A – площадь гистерезиса (C);

m – масса активного вещества одного электрода (г), то есть масса АУ или композита;

ν – скорость сканирования, мВ/с;

ΔV – потенциальное окно, В.

Скорости циклической развертки во время измерений электрических характеристик методом ЦВА составляют 10; 20; 40; 80; 160 мВ/с. Потенциальная окно, указанное в формуле (2), – это разность потенциалов, установленная во время измерения циклической ячейки (например, если V_2 = 0,8 В и V_1 = - 0,2 В, тогда V_2 -V_1 = 0,8 - (- 0,2) = 1 В).

Удельные емкости электродных материалов на основе УНВ, рассчитанные по данным ЦВА по формуле (2) при разной скорости развертки, приведены в таблице 10.

Таблица 10 – Показатели электрической удельной емкости по данным циклической вольтамперометрии

Образцы	Скорость сканирования, мВ/с				
	10	20	40	80	160
	удельная емкость, Ф/г				
УНВ 30/70 800 ℃	92,3	71,4	53,6	44,4	48,4
УНВ 30/70 900 ℃	41,7	35,1	28,1	21,1	15,2
УНВ 30/70 1000 ℃	14,8	10,7	7,5	5,5	3,9

Расчет электрической емкости по данным гальваностатического заряда-разряда проводили по следующей формуле:

$$C_s = \frac{2I \times t}{m \times (V_2 - V_1)}, \quad (3)$$

где: C – электрическая емкость суперконденсатора, Ф / г;

I – ток разряда, мА;

t – время заряда-разряда, с;

m – масса активного вещества одного электрода, г;

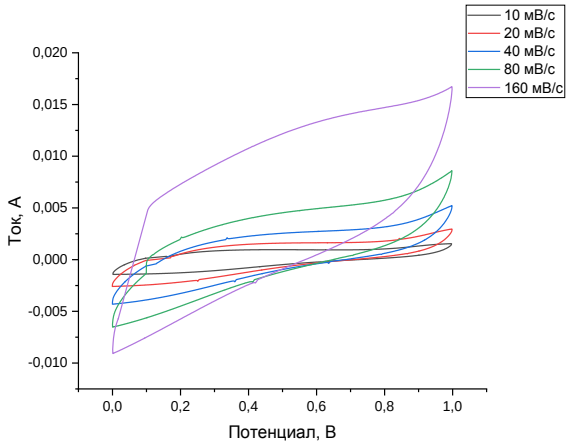
V_2 - V_1 – потенциальное окно, В.

Удельные емкости электродных материалов на основе УНВ, рассчитанные по данным ГЗР по формуле (3) при разной плотности тока, приведены в таблице 11.

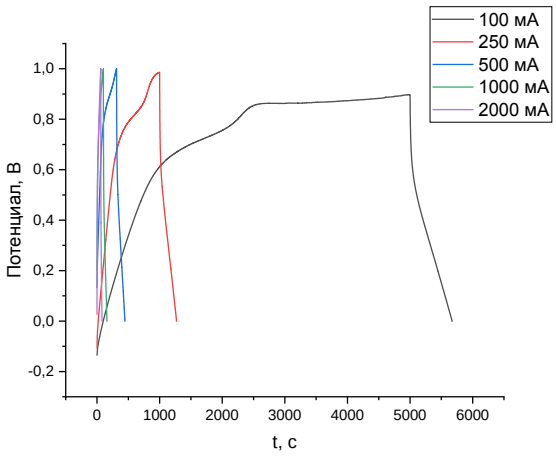
Таблица 11 – Показатели электрической удельной емкости по данным гальваностатического заряда-разряда

Образцы	Плотность тока, мА/г				
	2000	1000	500	250	100
	удельная емкость, Ф/г				
УНВ 30/70 800 ℃	79,6	112,4	133,5	135,2	136,4
УНВ 30/70 900 ℃	50,44	66,0	75,1	85,5	92,6
УНВ 30/70 1000 ℃	5,6	7,6	10,2	20,5	38,0

На рисунке 36 представлены характеристики циклической вольтамперометрии (а) и гальваностатического заряда-разряда (б) для электродного материала из углеродного нановолокна на основе лигнина/ПАН: 30/70 в растворе 6 М КОН.



а – Кривые ЦВА при разной скорости развертки



б – Кривые ГЗР при разных токах заряда/разряда

Рисунок 36 – Электрические характеристики электродного материала из УНВ на основе лигнина/ПАН 30/70, 800 ℃

Кривые показывают приблизительно равнобедренные треугольники, которые типичны для емкости двойного электрического слоя. Из данных таблицы 11, наиболее высокую удельную емкость показал УНВ 30/70 800 ℃ 136,4 Ф/г при 100 мА/г.

Для определения погрешности серии последовательных измерений емкостей было рассчитано стандартное отклонение (среднеквадратическое отклонение) для самого высокого значения (136,4 Ф/г).

$m_{ср}$=136,4 Ф/г (m_1=137,0 Ф/г; m_2=135,5 Ф/г; m_3=136,7 Ф/г)

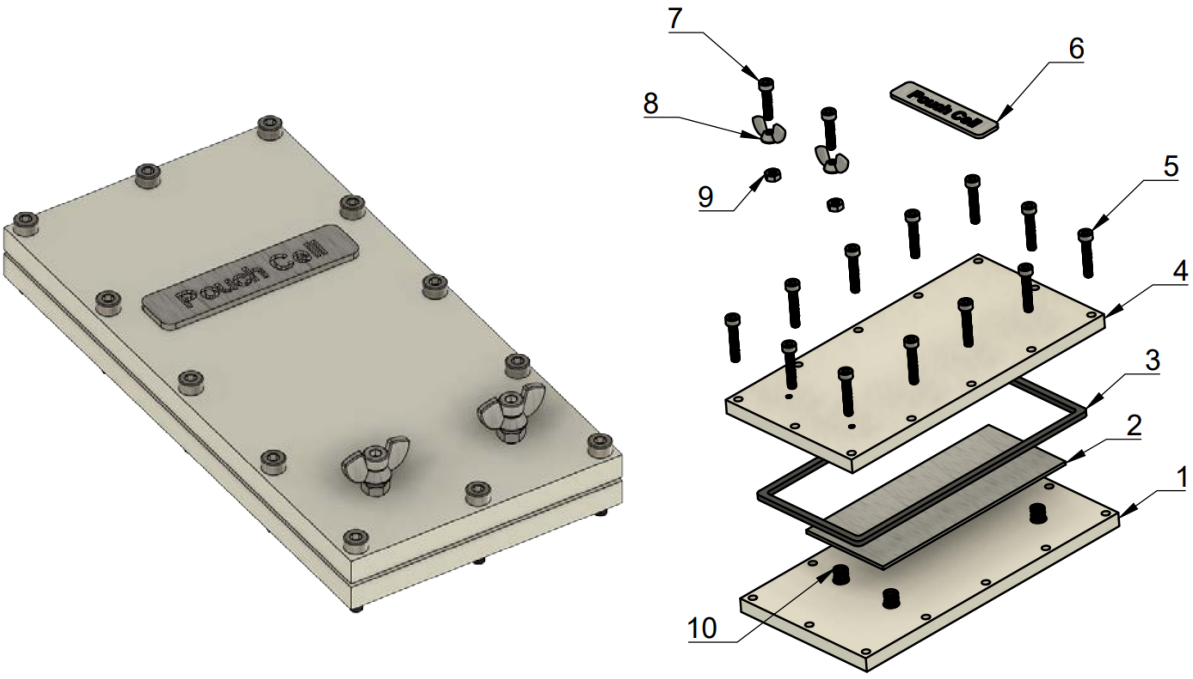
m_1= (136,6-137)^2=(0,4)^2=0,16
m_2= (136,6-135,5)^2+(1,1)^2=1,21
m_3= (136,6-136,7)^2=(0,1)^2=0,01

$$S^2 = \frac{0{,}16 + 1{,}21 + 0{,}01}{3 - 1} = 0{,}69$$

S= 0,4761≈ ±0,5

Как показано выше, определена погрешность серии последовательных измерений удельной емкости, среднеквадратическое отклонение составляет 136,4 ± 0,5 Ф/г.

Были изготовлены экспериментальные лабораторные образцы суперконденсаторов из лигниновых углеродных нановолокон (УНВ) двух разных конструкций: с монетным типом ячейки (coin cells) и ламинарный с плоскими электродами (pouch cells). На рисунке 37 представлено 3D изображение собранного и разобранного ячеек суперконденсатора.



1 – нижняя часть ячейки суперконденсатора; 2 – spacer (распорка); 3 – силиконовая прокладка; 4 – верхняя часть ячейки суперконденсатора; 5 – винт с головкой под торцевой ключ М4, L18 мм из коррозионностойкой нержавеющей стали 316, 12 шт.; 6 – бирка из нержавеющей стали, "Pouch Cell"; 7 – винт с головкой под торцевой ключ М4, L16 мм из коррозионностойкой нержавеющей стали 316, 12 шт.; 8 – гайка-барашек из нержавеющей стали, М4, 2 шт.; 9 – шестигранная гайка из нержавеющей стали, М4, 14 шт.; 10 – коррозионностойкие пружины сжатия из нержавеющей стали, d8 мм

Рисунок 37 – 3D изображение собранного и разобранного ячеек суперконденсатора

Корпус планарного суперконденсатора спроектировали в программе Auto Desk Fusion 360 с соблюдением всех норм и допусков.

Изготовление электродов суперконденсаторов осуществляют в следующем порядке:

1. Качество нанесения токосъемника со слоем активных электродных материалов зависят от размера и дисперсности частиц: чем меньше дисперсность и меньше размер частиц, тем однороднее и плотнее слой активного материала электрода. Для этого углеродный материал измельчают в агатовой ступке в течение 30-40 мин.

2. Для нанесения активного электродного слоя на поверхность токосъемника готовят суспензию, состоящую обычно из смеси активного электродного материала, электропроводящего углеродного материала, связующего полимера и полимерного растворителя. Полученную суспензию после смешивания компонентов в ступке обрабатывают в вакуумном миксере в течение 30 минут для получения равномерно перемешанных компонентов, в которых отсутствуют газообразные вещества.

3. Полученную суспензию наносят на поверхность металлического токосъемника, который представляют собой нержавеющую сталь толщиной 50 мкм. Равномерный слой электродного материала на поверхности токосъемника, размещенного на плоской стеклянной поверхности, создают с помощью ракеля, что позволяет покрыть поверхность токосъемника активным электродным материалом толщиной 75 мкм. После нанесения смеси электроды высушивают в течение 10 ч при температуре 130 °С в вакуумной сушилке. Полученные электроды в дальнейшем используют для создания экспериментальных лабораторных образцов суперконденсаторов.

Электроды вырезают квадратной формы (2х2 см) с помощью лазерного гравера, чтобы рассчитать массовую нагрузку слоя активного электродного материала на квадратный сантиметр токосъемника.

Суперконденсаторы монетного типа были собраны нами по стандартной методике. Электроды для суперконденсатора монетного типа вырезали в виде диска диаметром 15 мм с помощью волоконного лазерного гравера. Все компоненты для создания лабораторных образцов суперконденсаторов монетного типа и изготовленный суперконденсатор монетного типа показаны на рисунке 38.

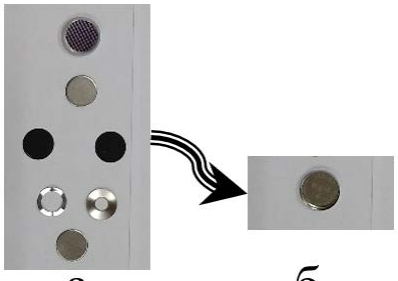


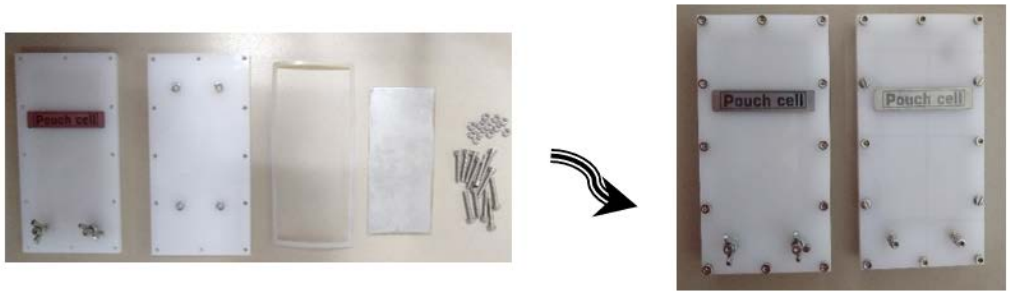
Рисунок 38 – Компоненты для создания лабораторных образцов

суперконденсаторов монетного типа (а) и изготовленный суперконденсатор монетного типа (б)

Полиметилметакрилат (акрил) применяли для изготовления наружных корпусов, он позволяет использовать водные электролиты на основе КОН, Li_2SO_4. Изготовление корпусов из акрила осуществляли на фрезерном станке с числовым программным управлением (ЧПУ).

Силиконовое уплотнение было изготовлено из силиконового листа толщиной 3 мм на лазерном станке с ЧПУ. Spacer (распорка) была изготовлена из листа нержавеющей стали толщиной 3 мм на лазерном станке с ЧПУ.

Процесс изготовления суперконденсаторов планарного типа состоит из нескольких стадий: нарезание токосъёмника и сепаратора; изготовление корпусов и комплектующих элементов; закрепление сепаратора между двумя электродами и пропитка электролитом; сборка верхней и нижней части с помощью винтов и гаек из нержавеющей стали. Силиконовый каучук помещали между верхней и нижней частью корпуса для герметизации. Процесс сборки лабораторных образцов и созданные лабораторные образцы суперконденсаторов планарного типа показаны на рисунке 39.



а б

Рисунок 39 – Компоненты для сборки лабораторных образцов суперконденсаторов планарного типа (а) и созданные лабораторные образцы суперконденсаторов планарного типа (б)

Таким образом установлено, что созданные электроды на основе лигнина/ПАН : 30/70 для суперконденсаторов по данным ЦВА показывают удельную емкость 92,3 Ф/г при скорости сканирования 10 мВ/с и по данным ГЗР – 136,4 Ф/г при плотности тока 100 мА/г. Определено, что стандартное отклонение при измерении электрических характеристик изготовленного электрода для суперконденсатора составляет ±0,5. Также нами были изготовлены лабораторные образцы суперконденсаторов монетного и планарного типа.

3.5 Исследование электрохимических характеристик Li-ионных аккумуляторов из нановолокон на основе лигнина/ПАН

Как уже отмечалось, изготовленные Li-ионные батареи типа «таблетка»

CR2032 из УНВ, карбонизованных при температурах 800, 900 и 1000 ℃ тестировали методом ЦВА. Измерения электрохимических характеристик изготовленных трех электродов регистрировали при скорости сканирования 0,1 мВс$^{-1}$ в диапазоне от 0,001 до 2,8 В показаны на рисунке 40. Конечные результаты измерений ЦВА получали после нескольких циклов заряд-разряда. Поэтому в образцах не наблюдаются пики при формировании межфазного слоя твердого электролита. Все три цикла образцов практически одинаковы. Это свидетельствует о том, что межфазный слой (SEI) уже сформировался и хорошо защищает электрод от прямого контакта с электролитом. При литировании и делитировании межфазный слой хорошо выдерживает зарядно-разрядные (обратимые) реакции.

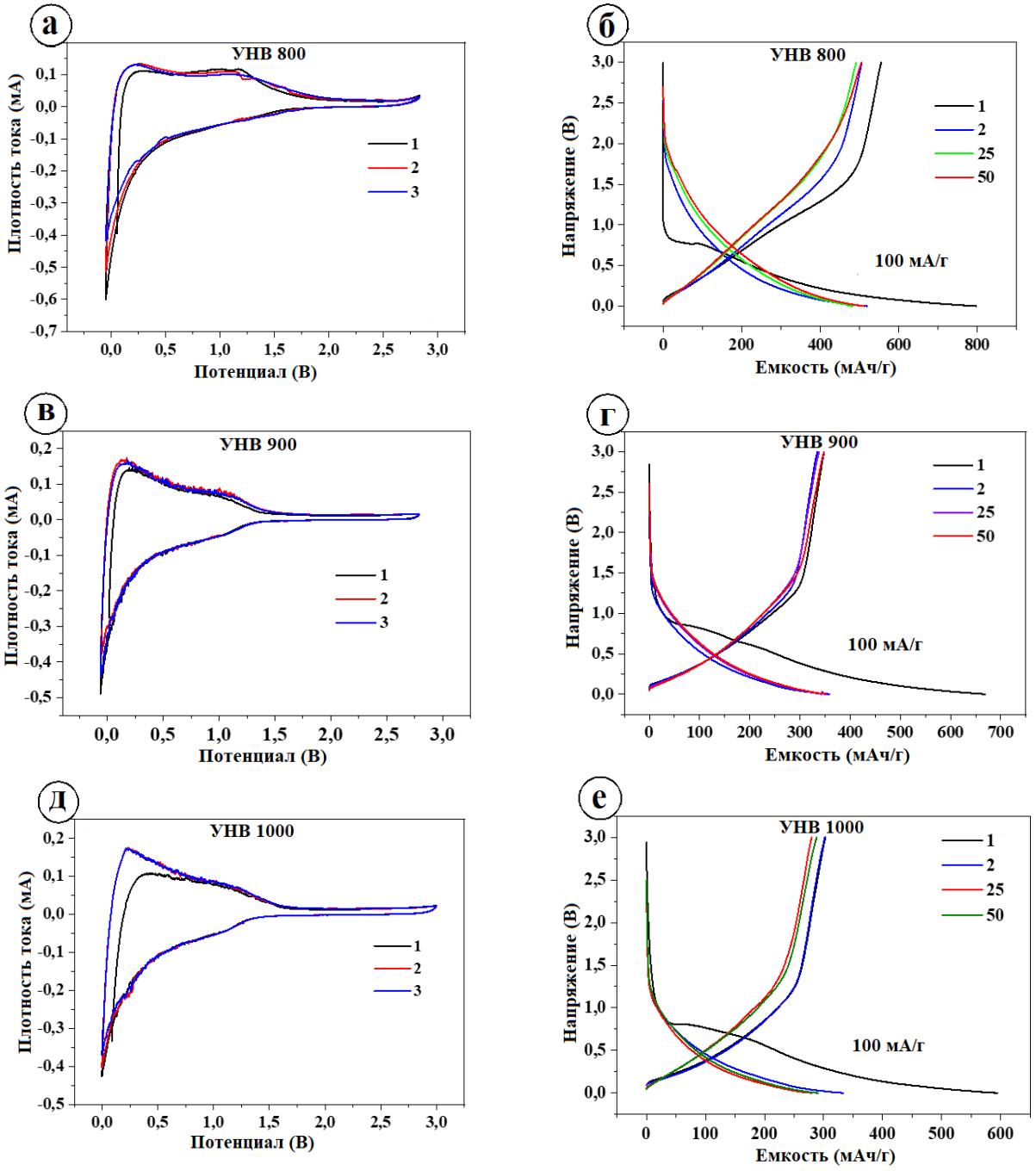


Рисунок 40 – Кривые циклической вольтамперометрии (а, в, д) и кривые заряда-разряда (б, г, е) электродов из УНВ

Гальваностатические профили заряда/разряда при комнатной температуре строили от 1 до 50 циклов при плотности тока 100 мА/г при напряжении 0,01-3,0 В. Все образцы имеют плато в первом цикле разряда в области 0,7 В и мощность намного выше по сравнению со следующими циклами. Разрядная емкость УНВ 800 при 100 мА/г составляет 798 мАч/г, а зарядная емкость – 555 мАч/г (рисунок 40 б); для УНВ 900 при 100 мА/г разрядная емкость составляет 668 мАч/г, а зарядная емкость – 354 мАч/г (рисунок 40 г); а для УНВ 1000 при 100 мА/г – 594 мАч/г и зарядная емкость – 303 мАч/г (рисунок 40 е). По сравнению с другими образцами УНВ 1000 показывает несколько меньшую мощность. Разница емкостей в первом цикле обусловлена образованием слоя SEI на поверхности электродов. Кулоновский КПД для УНВ 1000 составляет 51 %, УНВ 900 – 52 % и УНВ 800 – 69 %. Начиная со второго и последующих циклов, емкость стабильна, а кулоновская эффективность для всех образцов возрастает до 99 %. Все три образца демонстрируют хорошую стабильную цикличность при различных плотностях тока (рисунок 40 г).

Однако образец, зауглероженный при 1000 °С, удельную емкость 594 мАч/г по сравнению с результатами, представленными в работе [182]: анод УНВ, полученный при 1000 °С, 271,7 мАч/г.

Для определения кинетики собранных ячеек из УНВ 800, УНВ 900 и УНВ 1000 были выполнены измерения электрохимической импедансной спектроскопии (ЭИС) до циклирования и после 100 циклов. На рисунке 41а показан импеданс до циклирования. График Найквиста кривых ЭИС с синусоидальными сигналами возбуждения находится в диапазоне частот от 0,1 Гц до 100 кГц. Внутреннее сопротивление при температурах 800 и 900 °С равно 2,4 Ом, а при температуре 1000 °С 3,6 Ом. Для всех трех образцов собственные сопротивления несильно различаются (2,4-3,6 Ом), что свидетельствует о высокой проводимости. Сопротивление переноса заряда при температуре 800 °С составляет 250 Ом, при 900 °С 490 Ом, при температуре 1000 °С 3,5 кОм. Это может быть связано как с нарастанием пассирующей пленки на поверхности электродов, так и со структурой образцов. После 100 циклов внутреннее сопротивление трех образцов практически не меняется, а сопротивление переноса заряда сильно уменьшается (рисунок 41 б). По сравнению с первым циклом сопротивление переноса заряда становится равным 19 Ом при температуре 800 °С, 40 Ом при температуре 900 °С и 60 Ом при температуре 1000 °С. Это может быть связано с тем, что пассирующая пленка на поверхности электрода после циклирования разрушается, а материалы поверхности электрода перестраиваются.

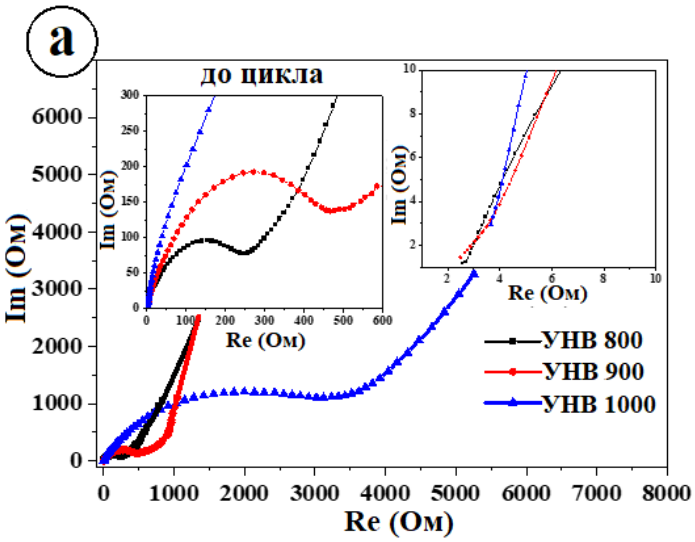


Рисунок 41 – Кривые импеданса УНВ до (а) и после (б) циклирования, лист 1

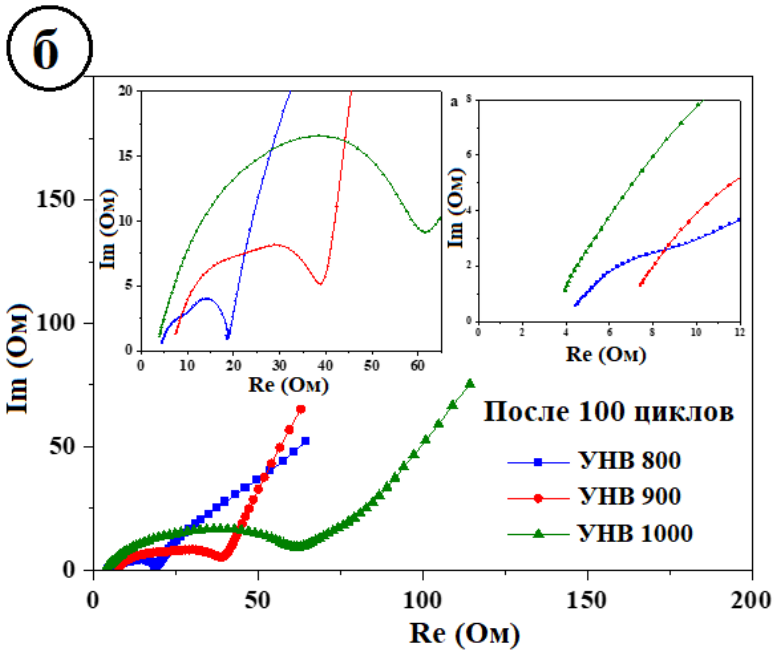
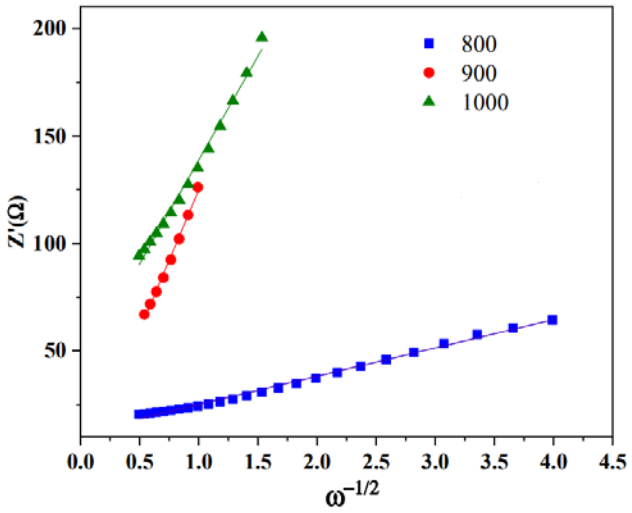


Рисунок 41, лист 2

Коэффициент диффузии Li+УНВ рассчитывается по формулам 4 и 5 [183]. Соотношение между Z' (действительное сопротивление) и ω (угловая частота) показаны на рисунке 42.

$$Z' = R_1 + R_{ct} + \sigma\omega^{(-1/2)} \quad (4)$$

$$D = \frac{R^2T^2}{2A^2n^4F^4C^2\sigma^2} \quad (5)$$



800 $D_{Li^+} = 1,6089 \times 10^{-10}$ см^2/с
900 $D_{Li^+} = 1,0764 \times 10^{-12}$ см^2/с
1000 $D_{Li^+} = 2,6058 \times 10^{-12}$ см^2/с

Рисунок 42 – Соотношение между Z' – сопротивлением действительной части и ω – угловой частотой

Фактор Варбурга (σ) определяется по наклону и рассчитывается с помощью уравнений (4) и (5) [183],

где: R – газовая постоянная;

T – абсолютная температура;

A – площадь поверхности электрода;

F – постоянная Фарадея;

C – представляет собой молярную концентрацию иона лития в активном материале.

При длинных циклах при плотности тока 500 мА/г образец с температурой 1000 °C показал увеличение емкости после 110 циклов при плотности тока 100 мА/г и стабилизировалась на уровне плотности тока около 160-175 мА/г при 200 циклах (рисунок 43). Но после 400 циклов емкость начала падать и на 600 циклах показала емкость около 120 мАч/г. Образец с температурой 900 °C показал стабильное увеличение емкости в течение первых 100-150 циклах и постоянно демонстрировал емкость 180-200 мАч/г до 250 циклов. После начала падения емкости и в 600 цикле показал емкость 118 мАч/г. Образец при 800 °C показал падение емкости с 420 мАч/г до примерно 350-370 мАч/г за первые 10 циклов, а 240 циклов показали емкость 366 мАч/г после того, как емкость начала медленно падать. Кулоновский КПД всех трех образцов остается около 100 %.

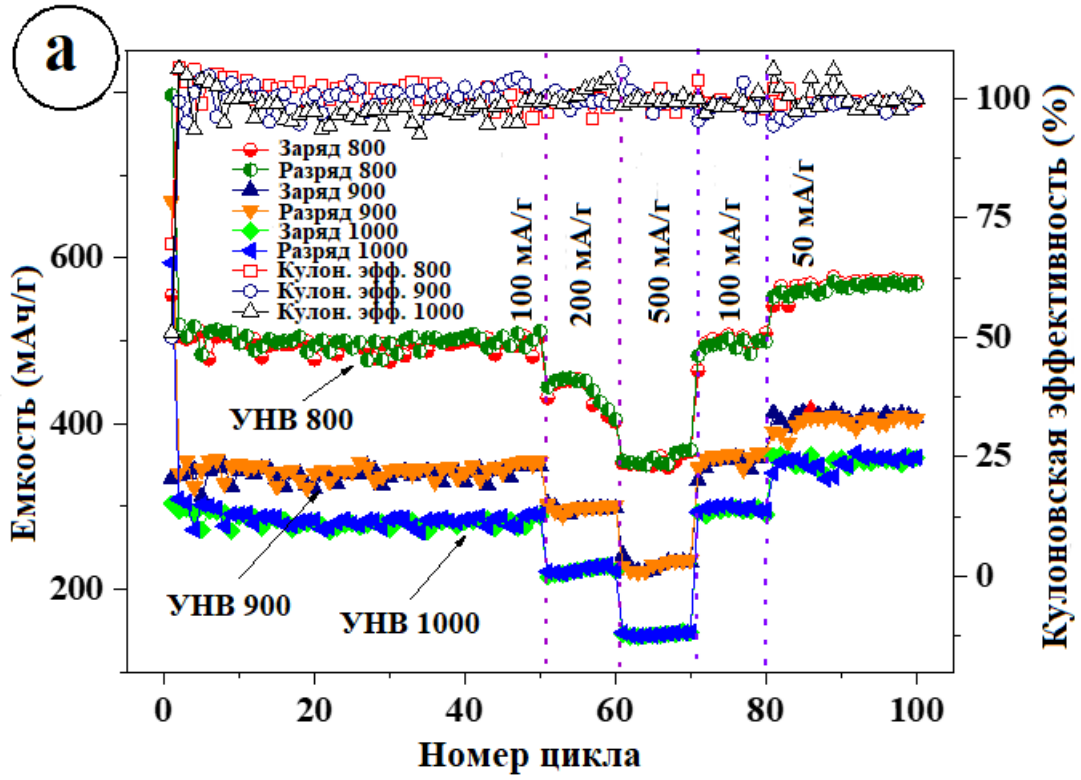


Рисунок 43 – Цикличность УНВ при различных плотностях токов (а) и длительные циклы при плотности тока 500 мА/г (б), лист 1

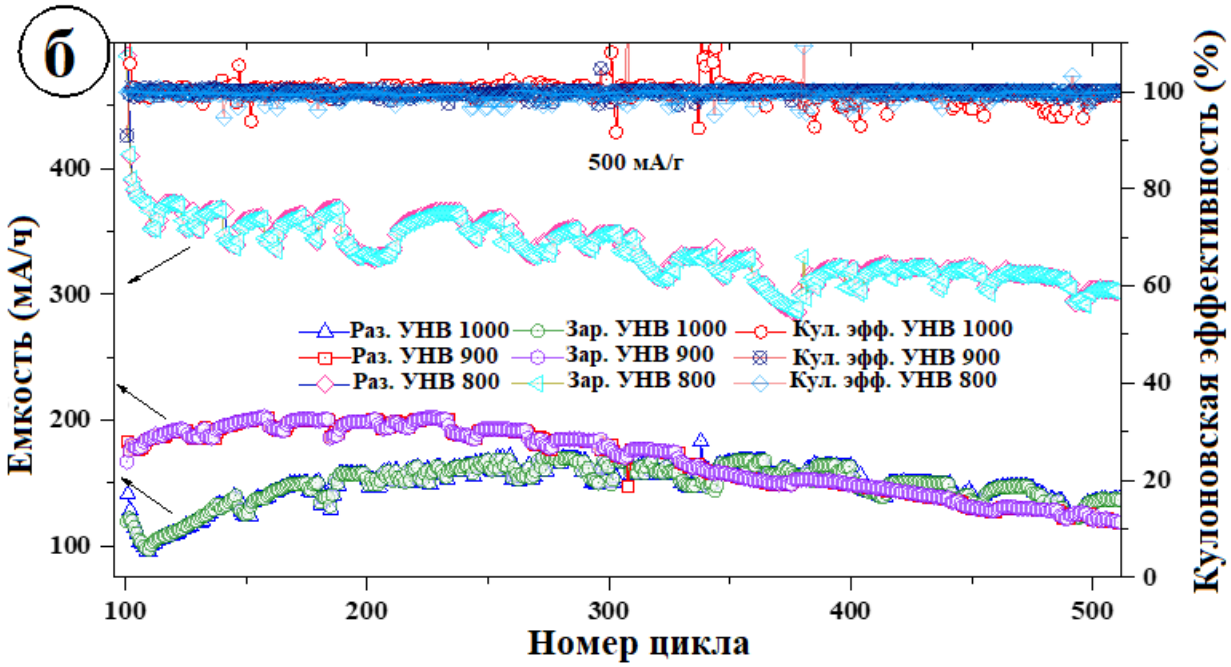


Рисунок 43, лист 2

Для дополнительной демонстрации разницы электродов из УНВ, карбонизованных при температурах 800, 900 и 1000 ℃, тестированный электрод исследовали после 600 циклов с помощью методов СЭМ и ЭДРС (рисунок 44).

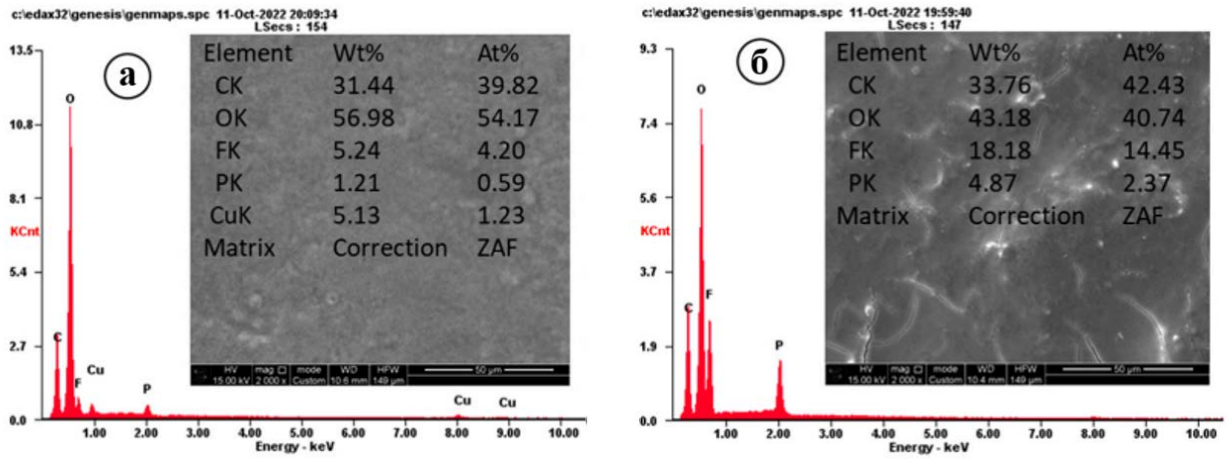


Рисунок 44 – ЭДРС и СЭМ изображения электродов из УНВ после 600 циклов: 800 °С (а), 900 °С (б), 10

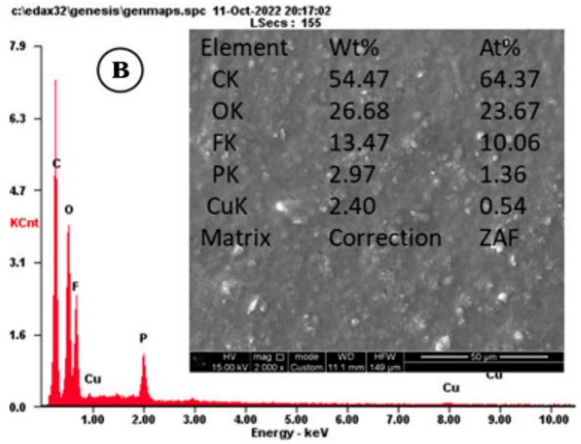


Рисунок 44, лист 2

Анализ поверхности по методу ЭДРС показывает содержание углеродного материала в образце при 800 °С 31,44 мас. %, 900 °С 33,76 мас. % и 1000 °С 54,47 мас. %. Морфология УНВ, полученных при 800 °С (рис. 44 а), согласуется с характеристиками в циклических испытаниях, даже после циклирования электрод имеет гладкую поверхность. На рисунке 44 б на поверхности УНВ, полученного при 900 °С, наблюдаются структурные разрушения (трещины), что согласуется с показателями при длительных циклических испытаниях. На рисунке 44в представлены электроды из УНВ, полученные при 1000 °С. Для сравнения, разрушение на электроде, изготовленном при 800 °С меньше, чем на электроде, изготовленном при 900 °С, наблюдается появление дендритов на поверхности электрода, изготовленном при 1000 °С.

Работоспособность созданных Li-ионных батарей типа «таблетка» CR2032 из УНВ на основе лигнина, синтезированного из древесных отходов, и ПАН

протестировали простым светодиодом, который изображен на рисунке 45.

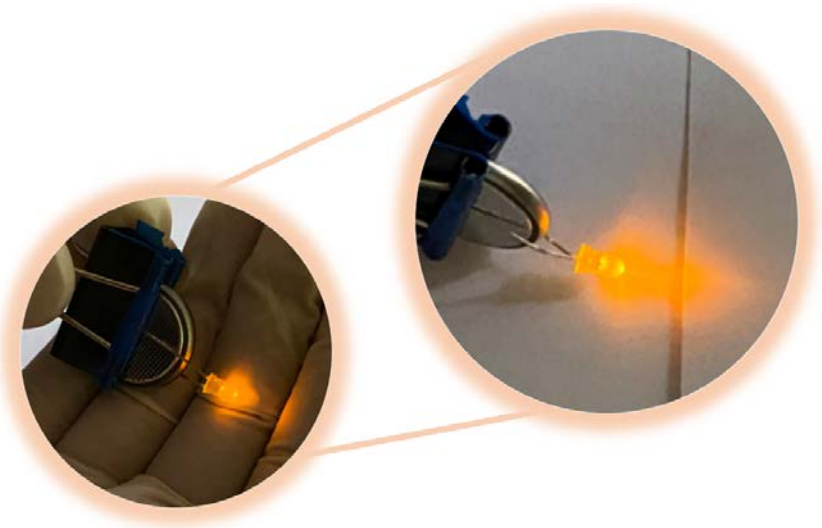


Рисунок 45 – Работоспособность собранной Li-ионной батареи

Батареи типа «таблетка» – самый безопасный вариант, поскольку они не вырабатывают достаточного количества тока, вызвающего повреждение. Тестирование с использованием батареи любого другого типа может привести к перегоранию светодиодов.

Исходя из изложенного, можно заключить, что вышеописанным методом получают нановолокна на основе лигнина из древесных отходов и ПАН, которые после процесса карбонизации при температурах 800, 900 и 1000 °C используют в изготовлении анодов для Li-ионных аккумуляторов. По представленным результатам электрохимических исследований выявлено влияние температуры карбонизации на емкость материала. Установлено, что УНВ, карбонизированные при температуре 800 °C, имеют разрядную емкость 797 мАч/г, обладают отличными характеристиками и устойчивы к длительным циклам. УНВ, карбонизированные при температуре 900 °C, показывает емкость 668 мАч/г. Из трех образцов наименьшую емкость демонстрирует образец, карбонизированный при температуре 1000 °C, емкость составляет 594 мАч/г. Установлено, что оптимальная температура карбонизации – 800 °C [184]. При этой температуре карбонизации формируется хорошо развитая пористая структура, распределенная преимущественно в области микропор.

3.6 Исследование электрических характеристик электродов из активированных углей на основе опилок карагача и опилок сосны

Результаты удельной емкости электродов из активированных углей на основе опилок карагача и опилок сосны, полученных при различных температурах активации (700, 800, 900 °C), приведены в таблицах 12 и 13. Из полученных данных видно, что температура активации является важным параметром, влияющим на электрические характеристики электродов на основе АОК и электродов на основе АОС.

Таблица 12 – Показатели удельной емкости электродов на основе АОК и на основе АОС, рассчитанная по данным метода ЦВА при различных скоростях сканирования

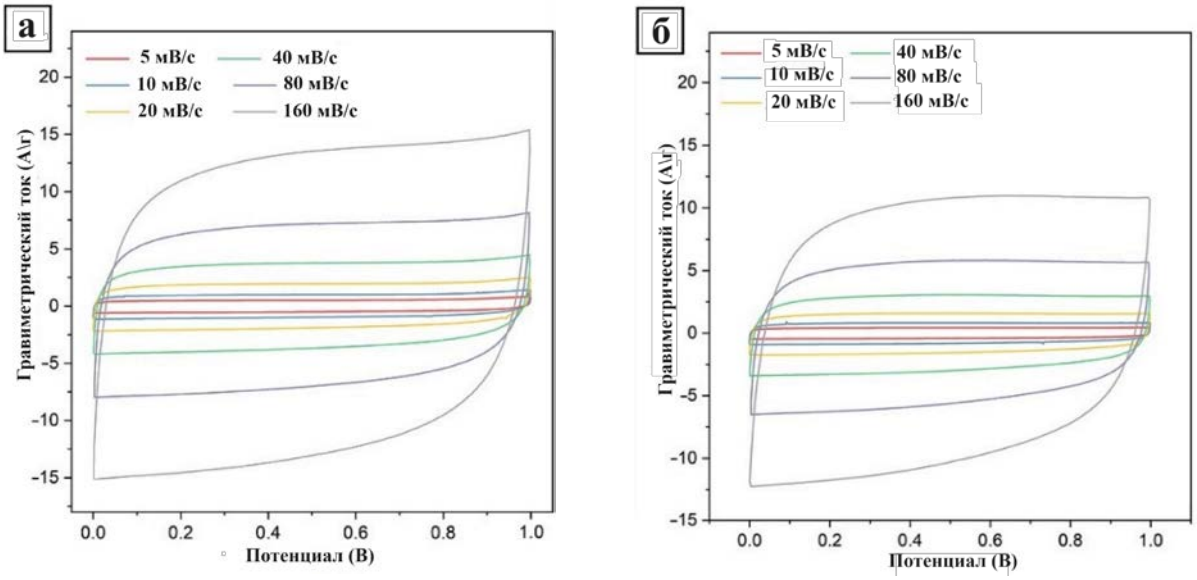
Образцы	Скорость сканирования, мВ/с					
	5	10	20	40	80	160
	удельная емкость, Ф/г					
АОК-700	202	194	185	175	162	147
АОК-800	128	111	91	65	42	28
АОК-900	121	113	105	102	99	92
АОС-700	161	155	148	139	127	114
АОС-800	146	142	135	126	115	104
АОС-900	115	108	99	87	73	59

Установлено, что электроды на основе АОК-700 и на основе АОС-700 демонстрируют наибольшую удельную емкость при различных скоростях развертки ЦВА (таблица 12) и плотности тока ГЗР (таблица 13) по сравнению с АУ, полученными при температурах активации 800 и 900 °С. Такое поведение в основном может быть связано с уменьшением емкости двойного электрического слоя из-за уменьшения доступной поверхности порового пространства для ионов электролита при повышении температуры активации.

Таблица 13 – Удельная емкость электродов на основе АОК и на основе АОС, рассчитанная по данным метода ГЗР при различных плотностях тока

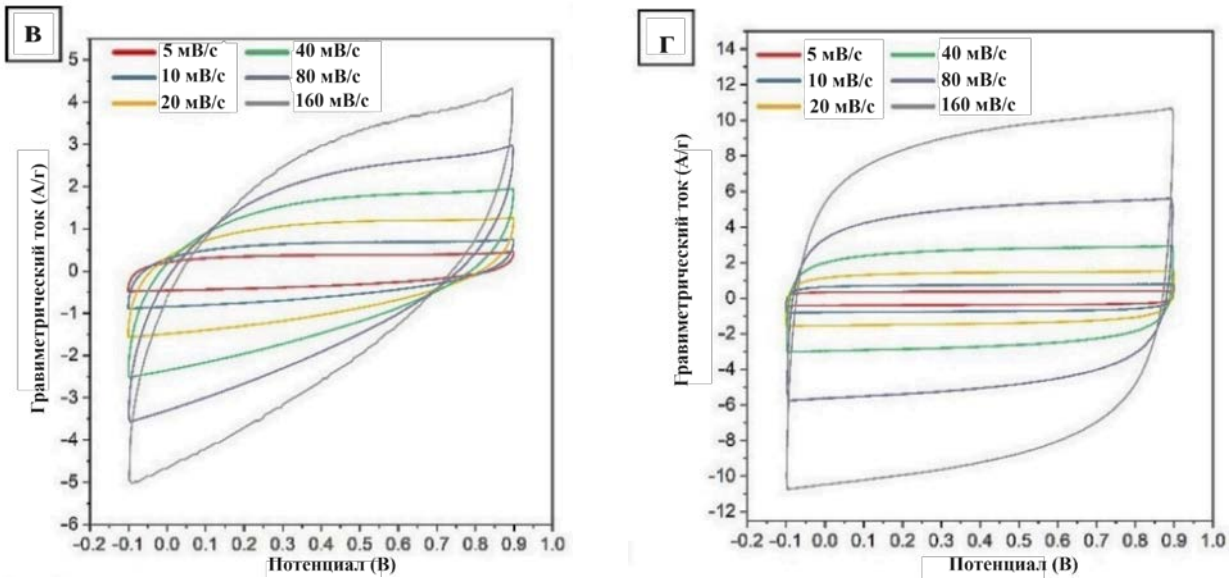
Образцы	Плотность тока, мА/г				
	2000	1000	500	250	100
	удельная емкость, Ф/г				
АОК-700	178	183	187	189	193
АОК-800	106	111	117	131	148
АОК-900	102	104	105	106	104
АОС-700	131	140	147	153	159
АОС-800	109	115	120	123	126
АОС-900	91	104	112	118	118

Общий вид экспериментальных кривых ЦВА при различных скоростях развертки (5-160 мВ/с) для электродных материалов на основе АОК-700 и на основе АОС-700 представлен на рисунках 46 а и 46 б. Вольтамперные характеристики электродов на основе АОК и на основе АОС исследовали в диапазоне потенциалов 0,0-1,0 В.



а – АОК-700; б – АОС-700; в – АОК-800; г – АОС-800; д – АОК-900; е – АОС-900

Рисунок 46 – Циклические вольтамперометрические кривые электродов из АУ при различных скоростях сканирования: 5, 10, 20, 40, 80, 160 мВ/с, лист 1



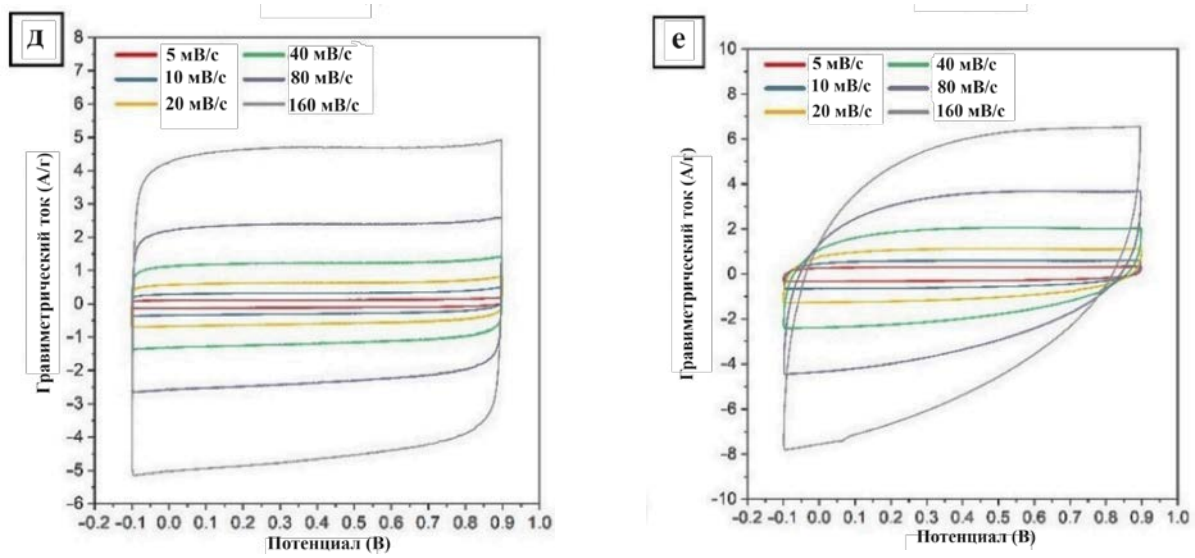
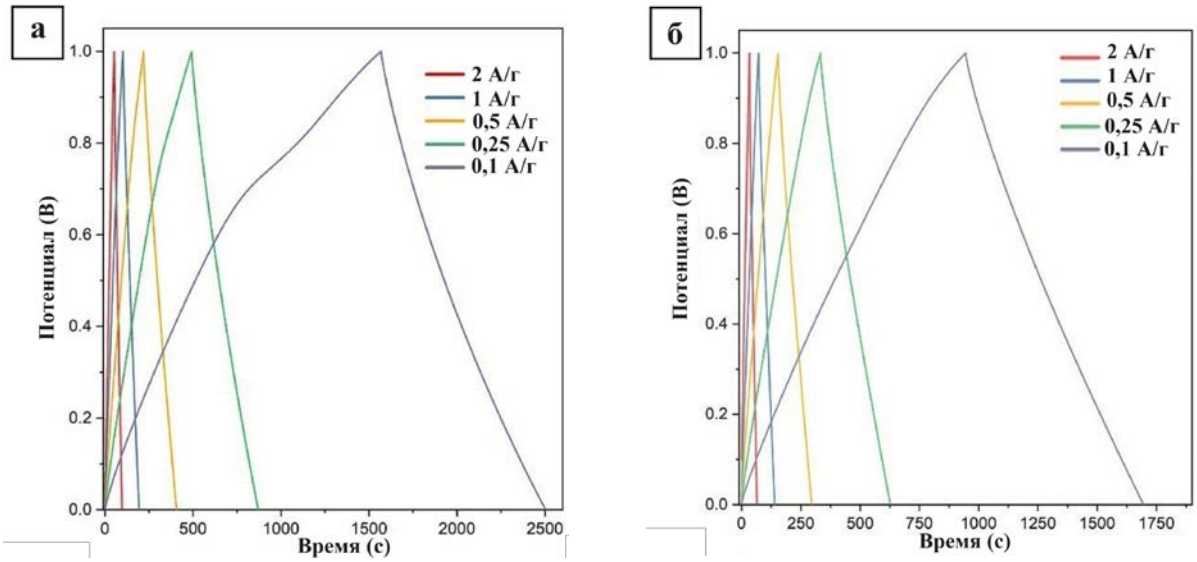
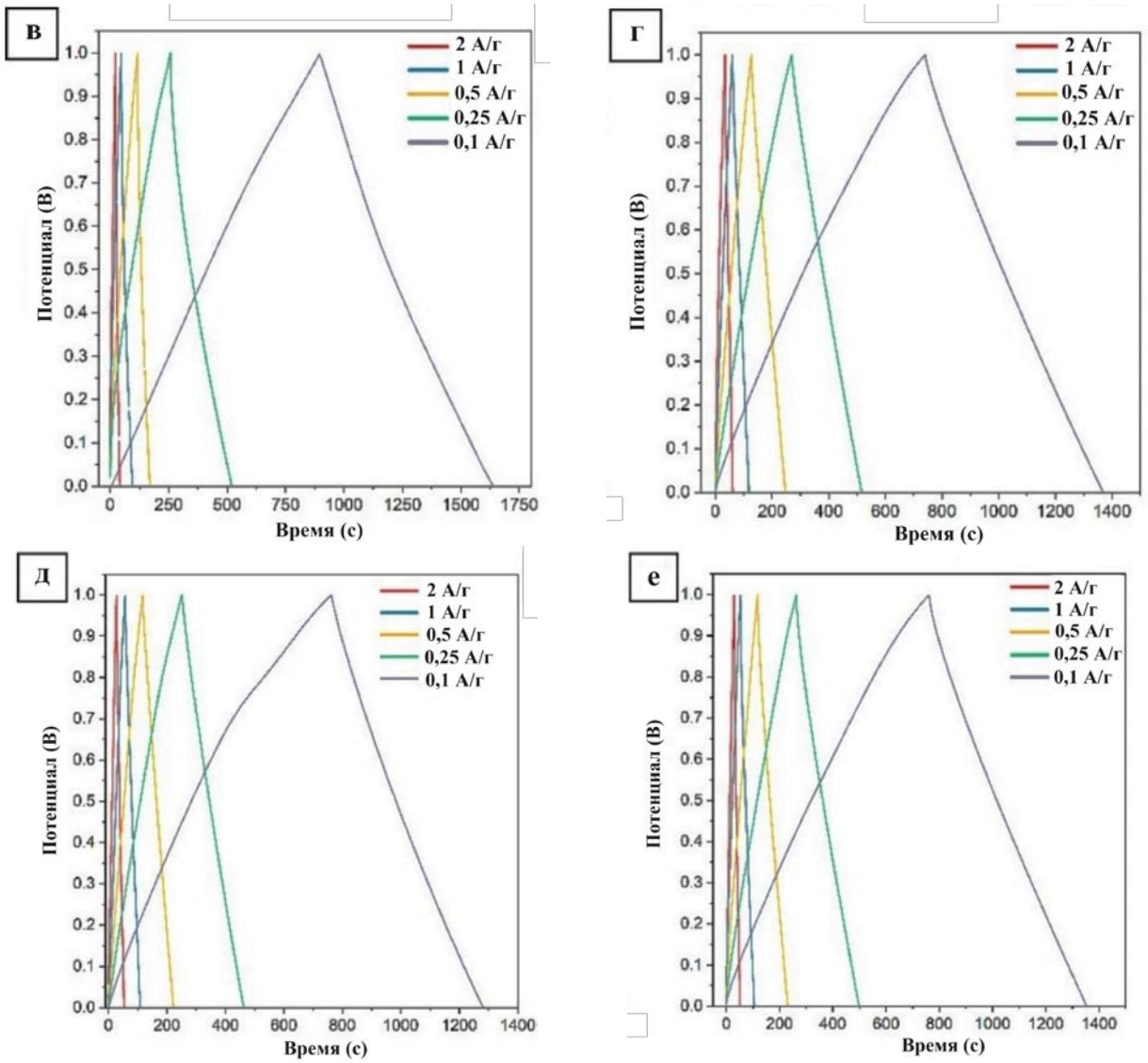


Рисунок 46, лист 2

ЦВА для обеих пар электродов, изготовленных на основе АОК-700 и на основе АОС-700, имеют почти прямоугольную форму. Это указывает на то, что материалы функционируют как электрические двухслойные суперконденсаторы. Видно, что ЦВА-кривая образца АОК-700 показывает большую площадь поверхности прямоугольника по сравнению с образцом АОС-700, что свидетельствует о большей емкости образца АОК-700 (рисунок 46).

На рисунке 47 представлены ГЗР-характеристики электродного материала на основе АОК-700 и на основе АОС-700 в диапазоне потенциалов от 0 до 1 В в 6 М растворе КОН при различных токах заряда/разряда. Кривые показывают примерно равнобедренные треугольники, которые типичны для емкости двойного электрического слоя. Это также согласуется с информацией, полученной из кривых ЦВА (без пика, указывающего на фарадеевские процессы) (рисунок 46). Время заряда-разряда у электродов на основе АОК-700 больше, чем у электродов на основе АОС-700, что свидетельствует о более высокой удельной емкости электродов на основе АОК-700 (рисунок 47).





а – АОК-700; б – АОС-700; в – АОК-800; г – АОС-800; д – АОК-900; е – АОС-900

Рисунок 47 – Кривые ГЗР при различных плотностях тока (0,1; 0,25; 0,5; 1,0; 2,0 А/г) для электродов из АУ с 6 М электролитом КОН

На рисунке 47а при гравиметрической плотности тока 100 мА/г появилось необратимое явление – длительное время зарядки при коротком времени разрядки. Необратимое явление, заключающееся в том, что время разряда короче времени зарядки, характерно для многих суперконденсаторов при низких плотностях тока. Весьма вероятно, что внутреннее сопротивление устройства относительно велико, которое приводит к значительному падению напряжения. Кроме того, суперконденсатор по-прежнему имеет сильное явление саморазряда и даже некоторые другие микро короткие замыкания приведут к потере емкости и сокращению времени разряда. Это один из основных недостатков суперконденсатора. Разница между временем заряда и разряда незначительна при высокой плотности тока. По этой причине суперконденсаторы используются в приложениях, где требуется высокая удельная мощность.

На рисунке 48а изображены кривые удельных емкостей электродов на

основе АОК-700 и на основе АОС-700, рассчитанные по кривым ГЗР при различных плотностях тока разряда. По сравнению с работами [185-187], удельная емкость полученных электродных материалов без дополнительной модификации значительно выше при высоких плотностях тока и скоростях развертки. Выявлено, что удельная емкость электрода на основе АОК-700 несколько уменьшается с увеличением плотности тока. Эта тенденция характерна для суперконденсаторов и отражает тот факт, что с увеличением плотности тока некоторые участки активной поверхности становятся непригодными для накопления заряда. Однако в исследованных поверхностях электродов незначительное уменьшение емкости при увеличении тока заряда-разряда характеризует лучшие процессы перезарядки по сравнению с традиционными материалами.

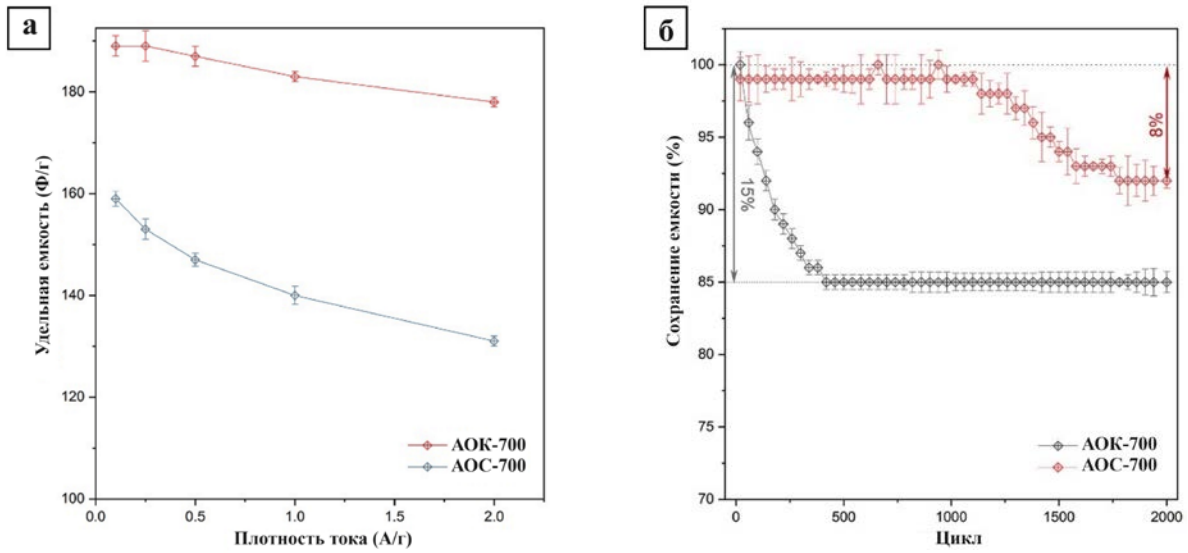


Рисунок 48 – Значения удельной емкости электродов, измеренные при различных плотностях тока (а) и сохранение емкости электродов на основе АОК-700 и на основе АОС-700 в течение 2000 циклов при постоянном токе циклического заряда-разряда, плотность тока 1 А/г (б)

Изучение фундаментального поведения углерода в суперконденсаторе проведено методом ЭИС с использованием потенциала разомкнутой цепи. Полукруг с высокой частотой указывает на сопротивление диффузии/массоперенос ионов через пористый углерод (рисунок 49).

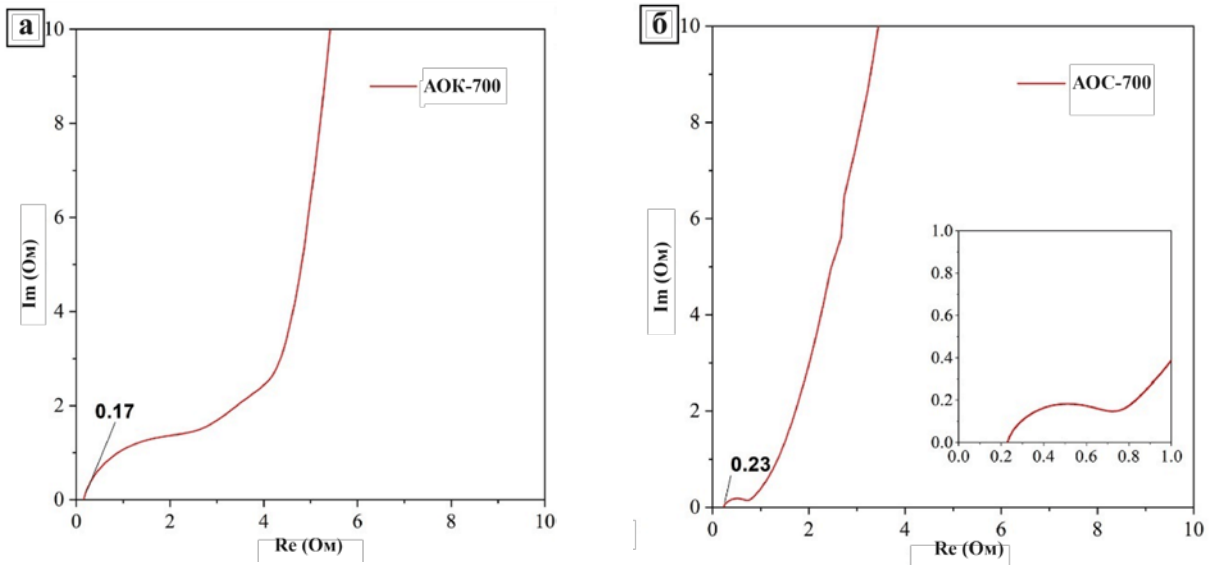


Рисунок 49 – График Найквиста для электродов из АУ на основе АОК-700 (а) и на основе АОС-700 (б)

Сопротивление раствора (Rs), соответствующее началу полуокружности, образца АОК-700 составляет 0,17 Ом, тогда как Rs образца АОС-700 – 0,23 Ом. Величина сопротивления переноса заряда (Rct) может быть получена из диаметра полукруга. Rct для образца АОС-700 составляет примерно 0,6 Ом [173, 184, 188].

Электрические характеристики АУ зависят от структуры, электропроводности, распределения частиц по размерам и т.д. На все эти свойства в основном влияет процесс синтеза и природа прекурсоров. Несмотря на то, что синтез обоих прекурсоров (АОК-700, АОС-700) одинаков, их исходные свойства различны. По этой причине образцы АОК и АОС демонстрируют разные электрические характеристики.

Исследования электрических свойств указывают на потенциал использования АУ из опилок карагача и опилок сосны в качестве эффективного накопителя энергии, что снизит глобальный спрос на энергию и экологические проблемы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Синтезирован лигнин из древесных отходов (опилок сосны и карагача), которые в больших количествах накапливаются в мебельных цехах г. Алматы. Проведено комплексное исследование характеристик полученных лигнинов ИК и ЯМР спектроскопией. ИК-спектроскопией установлено, что полученный лигнин содержит ароматические, фенольные, гидроксильные, метильные и метоксильные группы. Результаты ЯМР-спектроскопии, показало наличие большого содержания сиринги льных (S) звеньев по сравнению с гваяцильными (G), которые способствуют повышению эффективности при термической переработке лигнина.

2. Установлены оптимальные технологические параметры получения непрерывных лигнинсодержащих волокон методом электроспиннинга. Выявлено что соотношение лигнин/ПАН 30:70 позволяет синтезировать наноразмерные волокна со средним диаметром 97 нм на основе которых путем термической карбонизации при 800 °C
60 минут в среде азота, можно получать пористые углеродные нановолокна диаметром от 47 нм.

3. На основе полученных наноразмерных углеродных волокон изготовлены электроды для суперконденсаторов. Установлено, что удельная емкость рассчитанная по данным гальваностатического заряда-разряда и плотности тока 0,1 А/г для электродов на основе наноразмерных углеродных волокон, полученных при температуре 800 °C
емкость рассчитанная по данным циклической вольтамперометрии при скорости сканирования 10 мВ/с составляет 92,3 Ф/г. На основе полученных наноразмерных углеродных волокон, полученных при температурах карбонизации 800, 900 и 1000 °C изготовле
аккумуляторов, которые обладают начальной удельной емкостью 798 мАч/г, 668 мАч/г и 594 мАч/г и кулоновской эффективностью 69,5 %, 52 % и 51 %, соответственно. Выявлено, что после 500 циклов заряд-разряда все три образца демонстрируют циклическую стабильность при различных плотностях тока и сохраняют начальное значение кулоновской эффективности.

4. Оптимизированы условия получения активированного угля на основе опилок карагача и сосны и на их основе созданы электроды суперконденсаторов обладающие удельной емкостью – 202 Ф/г и 161 Ф/г и с плотностью энергии 26,0 и 22,1 Вт·ч/кг, соответственно при скорости сканирования 5 мВ/с.

В работе поставленные задачи выполнены в полном объеме, а именно: получены лигнины из опилок карагача, опилок сосны и смеси опилок карагача и опилок сосны органосольвентным методом, определены морфологические особенности и характеристики с помощью физико-химических методов исследования полученных лигнинов; определены оптимальные условия получения наноразмерных нанопористых волокон на основе лигнина и полимера электроспиннингом, установлены режимы карбонизации получения углеродных волокон; изготовлены электроды из углеродных нановолокон, полученного из лигнина на основе смеси опилок карагача, сосны и полимера, методом

электроспиннинга для суперконденсаторов и Li-ионных батарей; определены их эксплутационные и емкостные характеристики: удельная электрическая емкость (начальная – 798 мАч/г, стабилизированная емкость при 500 циклах 400 мАч/г); получен активированный уголь из опилок карагача, опилок сосны; изготовлены электроды; определены их электрические характеристики; установлено, что электроды из активированных углей обладают более высокими эксплуатационными характеристиками и имеет удельную емкость емкостью – 202 Ф/г для карагача и 161 Ф/г для сосны.

Наноструктурированные композитные материалы на основе древесных отходов являются перспективными и эффективными при изготовлении устройств и систем для хранения и накопления энергии.

Результаты диссертационного исследования могут быть использованы при изготовлении электродов для суперконденсаторов и Li-ионных батарей, а также в учебном процессе при чтении лекций и элективных курсов по специальности «Наноматериалы и нанотехнологии».

Диссертационная работа выполнялась в рамках государственного грантового финансирования по проекту ИРН AP08856321 «Получение волоконных композитных материалов методом электроспиннинга и создание электродов на их основе для суперконденсаторов» (2020-2022 гг.). На основании полученных результатов в диссертационной работе реализуется проект грантового финансирования (Жас ғалым) КН МНВО РК ИРН AP14972938 «Разработка и создание электродов для суперконденсаторов на основе наноструктурированных композитных материалов» (2022-2024).

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1 Wang J., Nie P., Ding B., Dong S., Hao X., Dou H., Zhang X. Biomass derived carbon for energy storage devices // J. Mater. Chem. – 2017. – Vol. 5. – P. 2411-2428.

2 Parasuraman A., Lim T.M., Menictas C., Skyllas-Kazacos M. Review of material research and development for vanadium redox flow battery applications // Electrochim. Acta. – 2013. – Vol. 101. – P. 27-40.

3 Wang S.X., Yang L., Stubbs L.P., Li X., He C. Lignin-Derived Fused Electrospun Carbon Fibrous Mats as High Performance Anode Materials for Lithium Ion Batteries // ACS Applied Materials Interfaces. – 2013. – Vol. 5. – P. 12275-12282.

4 Choi D., Lee J.N., Song J., Kang P.H., Park J.K., Lee Y. Fabrication of polyacrylonitrile/lignin-based carbon nanofibers for high-power lithium ion battery anodes // Journal of Solid State Electrochemistry. – 2013. – Vol. 17. – P. 2471-2475.

5 Ruiz-Rosas R., Bedia J., Lallave M., Loscertales I.G., Barrero A., et al. The production of submicron diameter carbon fibers by the electrospinning of lignin // Carbon. – 2010. – Vol. 48. – P. 696-705.

6 Zhang K., Pei Z., Wang D. Organic solvent pretreatment of lignocellulosic biomass for biofuels and biochemicals: A review // Bioresource Technology. – 2016. – Vol. 199. – P. 21-33.

7 Zhao X. and Liu D. Fractionating pretreatment of sugarcane bagasse by aqueous formic acid with direct recycle of spent liquor to increase cellulose digestibility-the Formiline process // Bioresource Technology. – 2012. – Vol. 117. – P. 25-32.

8 Agnihotri S., Johnsen I.A., Boe M.S., Oyaas K., Moe S. Ethanol organosolv pretreatment of softwood (Picea abies) and sugarcane bagasse for biofuel and biorefinery applications // Wood Science and Technology. – 2015. – Vol. 49. – P. 881-896.

9 Hernandez-Beltran J.U., Lira I.O., Cruz-Santos M.M., Saucedo-Luevanos A., Hernandez-Teran F., Balagurusamy N. Insight into pretreatment methods of lignocellulosic biomass to increase biogas yield: Current state, challenges, and opportunities // Applied Sciences. – 2019. – Vol. 9, №18. – P. 1-29.

10 Long J., Xu Y., Wang T., Yuan Z., Shu R., Zhang Q., Ma L. Efficient base-catalyzed decomposition and in situ hydrogenolysis process for lignin depolymerization and char elimination // Applied Energy. – 2015. – Vol. 141. – P. 70-79.

11 Kubo S., Kadla J.F. Lignin-based Carbon Fibers: Effect of Synthetic Polymer Blending on Fiber Properties // J. Polym. Environ. – 2005. – Vol. 13. – P. 97-105.

12 Berenguer R., García-Mateos F.J., Ruiz-Rosas R., Cazorla-Amorós D., Morallón E., Rodríguez-Mirasol J., Cordero T. Biomass-derived binderless fibrous carbon electrodes for ultrafast energy storage // Green Chem. – 2016. – Vol. 18. – P. 1506-1515.

13 Wasi Ul Hassan S., Hao G., Yan H., Zhu N., Yasmeen R., Dinca G. Role of renewable, non-renewable energy consumption and carbon emission in energy efficiency and productivity change: Evidence from G20 economies // Geoscience

Frontiers. – 2023. – P. 1-20.

14 Liu X., Zhang S., Bae J. The impact of renewable energy and agriculture on carbon dioxide emissions: Investigating the environmental Kuznets curve in four selected ASEAN countries // J. Clean. Prod. – 2017. – Vol. 164. – P. 1239-1247.

15 Mirjana R. Energy and sustainable development // Sustainable Energy Management. – Berlin: Springer, 2023. – P. 9-34.

16 Brynhildur D., Gudni A. Sustainable Geothermal Development // Comprehensive Renewable Energy. – 2022. – Vol. 7. – P. 291-314.

17 Mohan M. Sustainable Development: Basic Concepts and Application to Energy // Encyclopedia of Energy. – 2004. – Vol. 5. – P. 789-808.

18 Algarni S., Tirth V., Alqahtain T., Alshehery S., Kshirsagar P. Contribution of renewable energy sources to the environmental impacts and economic benefits for sustainable development // Sustainable Energy Technologies and Assessments. – 2023. – Vol. 56. – P. 103098.

19 Yolcan O.O. World energy outlook and state of renewable energy: 10-Year evaluation // Innovation and Green Development. – 2023. – Vol. 2, №4. – P. 1-6.

20 Aleixandre-Tudo J.L., Castello-Cogollos L., Aleixandre J.L., Aleixandre-Benavent R. Renewable energies: Worldwide trends in research, funding and international collaboration // Renewable Energy. – 2019. – Vol. 139. – P. 268-278.

21 Ansari M.A., Haider S., Masood T. Do renewable energy and globalization enhance ecological footprint: An analysis of top renewable energy countries? // Environmental Science and Pollution Research. – 2021. – Vol. 28. – P. 6719-6732.

22 Becker B., Fischer D. Promoting renewable electricity generation in emerging economies // Energy Policy. – 2013. – Vol. 56. – P. 446-455.

23 Ben Jebli M., Ben Youssef S. Output, renewable and non-renewable energy consumption and international trade: Evidence from a panel of 69 countries // Renewable Energy. – 2015. – Vol. 83. – P. 799-808.

24 Bilgen S., Kaygusuz K., Sari A. Renewable energy for a clean and sustainable future // Energy Sources. – 2004. – Vol. 26. – P. 1119-1129.

25 Carley S., Baldwin E., MacLean L.M., Brass J.N. Global expansion of renewable energy generation: An analysis of policy instruments // Environmental and Resource Economics. – 2017. – Vol. 68. – P. 397-440.

26 Chen C., Pinar M., Stengos T. Determinants of renewable energy consumption: Importance of democratic institutions // Renewable Energy. – 2021. – Vol.179. – P. 75-83.

27 Dey S., Sreenivasulu A., Veerendra G.T.N., Rao K.V., Babu P.S.S. A. Renewable energy present status and future potentials in India: An overview // Innovation and Green Development. – 2022. – Vol. 1. – P. 100006.

28 Wang Q., Yang T., Li R. Does income inequality reshape the environmental kuznets curve (EKC) hypothesis? A nonlinear panel data analysis // Environmental Research. – 2023. – Vol. 216. – P. 114575.

29 Vivek C.M., Ramkumar P., Srividhya P.K., Sivasubramanian M. Recent strategies and trends in implanting of renewable energy sources for sustainability – A review // Materials Today: Proceedings. – 2021. – Vol. 46. – P. 8204-8208.

30 Manikandan S., Vickram S., Sirohi R., Subbaiya R., Krishnan R.Y.,

Karmegam N., Sumathijones C., Rajagopal R., Chang S.W., Ravindran B., Awasth M.K. Critical review of biochemical pathways to transformation of waste and biomass into bioenergy // Bioresource Technology. – 2023. – Vol. 372. – P. 128679.

31 Saleem M. Possibility of utilizing agriculture biomass as a renewable and sustainable future energy source // Heliyon. – 2022. – Vol. 8. – P. 1-11.

32 Wang Z., Shen D., Wu C., Gu S. State-of-the-art on the production and application of carbon nanomaterials from biomass // Green Chemistry. – 2018. – Vol. 20. – P. 5031-5057.

33 Asomaning J., Haupt S., Chae M., Bressler D.C. Recent developments in microwaveassisted thermal conversion of biomass for fuels and chemicals // Renewable and Sustainable Energy Reviews. – 2018. – Vol. 92. – P. 642-657.

34 Suliman W., Harsh J.B., Abu-Lail N.I., Fortuna A.M., Dallmeyer I., Garcia-Perez M. Influence of feedstock source and pyrolysis temperature on biochar bulk and surface properties // Biomass Bioenergy. – 2016. – Vol. 84. – P. 37-48.

35 De Jong W. Biomass composition, properties, and characterization // Biomass as a sustainable energy source future. – New York, 2014. – P. 36-68.

36 Liu C., Wang H., Karim A.M., Sun J., Wang Y. Catalytic fast pyrolysis of lignocellulosic biomass // Chemical Society Reviews. – 2014. – Vol. 43. – P. 7594-7623.

37 Bridgwater A.V. Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading // Biomass Bioenergy. – 2012. – Vol. 38. – P. 68-94.

38 Huang J., Liu C., Tong H., Li W., Wu D. Theoretical studies on pyrolysis mechanism of xylopyranose // Computational and Theoretical Chemistry. – 2012. – Vol. 100. – P. 44-50.

39 Ali M., Saleem M., Khan Z., Watson I. A., The Use of Crop Residues for Biofuel Production // Biomass, Biopolymer-Based Materials, and Bioenergy. – New York, 2019. – P. 369-395.

40 Sun L., Tian C., Li M., Meng X., Wang L., Wang R., Yin J., Fu H. From coconut shell to porous graphene-like nanosheets for high-power supercapacitors // Journal of Materials Chemistry A. – 2013. – Vol. 1. – P. 6462-6470.

41 Кильпеляйнен С.А., Марков В.И., Виноградова Ж.С. Использование древесных отходов как перспективное экологическое направление // Современные наукоемкие технологии. – 2006. – № 8. – С. 82-82.

42 Михайлов Г.М., Серов Н.А. Пути улучшения использования вторичного древесного сырья. – М.: Лесная промышленность, 1988. – 224 с.

43 Полянская О.А., Моисеева Е.Е., Шишмарёва А.В. Направления использования древесных отходов на основе экотехнологий // Креативная экономика. – 2022. – Т. 16, № 11. – С. 4409-4422.

44 Иванов И.С. Развитие инновационных экотехнологий, базирующихся на использовании древесных отходов // Экономика и экономические науки. – 2009. – №12. – С. 64.

45 Cai Z., Rudie A.W., Stark N. M., Sabo R. C., Ralph S. A. New products and product categories in the global forest sector // The global forest sector: changes, practices, and prospects. – Boca Raton: CRC Press, 2013. – P. 129-150.

46 Pandey S. Wood waste utilization and associated product development from

under-utilized low-quality wood and its prospects in Nepal // SN Applied Sciences. – 2022. – Vol. 4, №6. – P. 1-8.

47 Yin Z., Li Y., Song T., Bao M., Li Y., Lu J., Fan M. Preparation of superhydrophobic magnetic sawdust for effective oil/water separation // Journal of Cleaner Production. – 2020. – Vol. 253. – P. 120058.

48 Guo D., Xin R., Wang Y., Jiang W., Gao Q., Hu G. N-doped carbons with hierarchically micro- and mesoporous structure derived from sawdust for high performance supercapacitors // Microporous Mesoporous Materials. – 2019. – Vol. 279. – P. 323-33.

49 Yang L., Feng Y., Cao M., Yao J. Two-step preparation of hierarchical porous carbon from KOH-activated wood sawdust for supercapacitor // Mater Chem Phys. – 2019. – Vol. 238. – P. 1-7.

50 Zheng J-L., Zhu X-F., Guo Q-X., Zhu Q-S. Thermal conversion of rice husks and sawdust to liquid fuel // Waste Management. – 2006. – Vol. 26. – P. 1430-1435.

51 Li C., Rajib A., Sarker M., Liu R., Fini E. H., Cai J. Balancing the aromatic and ketone content of bio-oils as rejuvenators to enhance their efficacy in restoring properties of aged bitumen // ACS Sustainable Chemistry & Engineerin. – 2021. – Vol. 9. – P. 6912-6922.

52 Mohan G., Johnson R.L., Yu J. Conversion of pine sawdust into polyhydroxyalkanoate bioplastics // ACS Sustainable Chemistry & Engineerin. – 2021. – Vol. 9. – P. 8383-8392.

53 Oyewo O.A., Adeniyi A., Sithole B.B., Onyango M.S. Sawdust-based cellulose nanocrystals incorporated with zno nanoparticles as efficient adsorption media in the removal of methylene blue dye // ACS Omega. – 2020. – Vol. 5. – P. 18798-18807.

54 Bayat M., Beyki M.H., Shemirani F. One-step and biogenic synthesis of magnetic Fe_3O_4–fir sawdust composite: application for selective preconcentration and determination of gold ions // Journal of Industrial and Engineering Chemistry. – 2015. – Vol. 21. – P. 912-919.

55 Abdul Awal A.S.M., Mariyana A.A.K., Hossain M.Z. Some aspects of physical and mechanical properties // International Journal of Geomate. – 2016. – Vol. 10. – P.1918-1923.

56 Aminullah A., Mustafa S.J.S., Nor Azlan M.R, Hafizi N.M., Ishak Z.A.M., Rozman H.D. Effect of filler composition and incorporation of additives on the mechanical properties of polypropylene composites with high loading lignocellulosic materials // Journal of Reinforced Plastics and Composites. – 2010. – Vol. 29. – P. 3115-3124.

57 Kakaras E., Karlopoulos E., Pavloudakis F. The Use of Waste Wood for Energy Production // Technical Aspects and Management Issues. – Ptolemais, 2002. – P. 615-625.

58 Priyan V.V., Shahnaz T., Suganya E., Sivaprakasam S., Narayanasamy S. Ecotoxicological assessment of micropollutant Diclofenac biosorption on magnetic sawdust: phyto, microbial and fish toxicity studies // Journal of Hazardous Material. – 2021. – Vol. 403. – P. 123532.

59 Zhang Q., Wang L., Yu Z., Zhou T., Gu Z., Huang Q., Xiao B., Zhou W.,

Ruan R., Liu Y. Pine sawdust as algal biofilm biocarrier for wastewater treatment and algae-based byproducts production // Journal of Cleaner Production. – 2020. – Vol. 256. – P. 120449.

60 Sciban M., Radetic B., Zarko K., Klasnja M. Adsorption of heavy metals from electroplating wastewater by wood sawdust // Bioresource Technology. – 2007. – Vol. 8. – P. 402-409.

61 Anwar Siddiqui N., Tauseef S. M., Dobhal R Advances in Water Pollution Monitoring and Control: Select Proceedings from HSFEA 2018. – Boston, 2018. – P. 615.

62 Ouafi R., Rais Z., Taleb M., Benabbou M., Asri M. Sawdust in the treatment of heavy metals-contaminated wastewater // Environmental Research. – 2017. – Vol. 11. – P. 111-131.

63 Chikri R., Elhadiri N., Benchanaa M., El Maguana Y. Efficiency of sawdust as lowcost adsorbent for dyes removal // Journal of Chemistry. – 2020. – Vol. 2020. – P. 1-17.

64 Gogoi H., Leiviska T., Heiderscheidt E., Postila H., Tanskanen J. Removal of metals from industrial wastewater and urban runoff by mineral and bio-based sorbents // Journal of Environmental Management. – 2018. – Vol. 209. – P. 316-327.

65 Sadeghi B., Bouslik M., Shishehbore M. R. Nano-sawdust-OSO_3H as a new, cheap and effective nanocatalyst for one-pot synthesis of pyrano[2,3-d] pyrimidines // Journal of the Iranian Chemical Society. – 2015. – Vol. 12. – P. 1801-1808.

66 Сазанов Ю.Н. Лигнин – прекурсор углеродных материалов // Вестник ТвГУ. – 2017. – № 2. – С. 96-116.

67 Min D., Smith S.W., Chang H., Jameel H. Influence of isolation condition on structure of milled wood lignin characterized by quantitative 13 ℃ n resonance spectroscopy // BioResources. – 2013. – Vol. 8, №2. – P.1790-1800.

68 Fang Z., Richard L., Smith Jr. Production of bioflues and Chemicals from Lignin. – New York, 2016. – 450 p.

69 Xiaofei T., Zhen F., Richard L. Smith Jr., Zhenqiang W., Mingyou L. Properties, Chemical Characteristics and Application of Lignin and Its Derivatives // Production of Biofuels and Chemicals from Lignin. – New York, 2016. – P. 3-33.

70 Wang M., Leitch M., Xu C. Synthesis of phenol–formaldehyde resol resins using organosolv pine lignins // European Polymer Journal. – 2009. – Vol. 4, №12. – P. 3380-3388.

71 Argyropoulos D.S., Sadeghifar H., Cui C., Sen S. Synthesis and Characterization of Poly(arylene ether sulfone) Kraft Lignin Heat Stable Copolymers // Chem. Eng. – 2014. – Vol. 2. – P. 264-271.

72 Hon D.N.S. (Ed.) Chemical Modification of Lignucellulosic Material, Library of congress Cataloging in Publication Data. – New York, 1996. – P. 129-150.

73 Amina N., Shazia T., Khalid M., Mohammad Z., Muhammad A., Aqdas N. Lignin-derivatives based polymers, blends and composites: A review // International Journal of Biological Macromolecules. – 2016. – Vol. 93. – P. 296-313.

74 Fernandez-Costas C., Gouveia S., Sanroman M.A., Moldes D. Structural characterization of Kraft lignins from different spent cooking liquors by 1D and 2D Nuclear Magnetic Resonance spectroscopy // Biomass and Bioenergy. – 2014. – Vol.

63. – P.156-166.

75 Liu H., Xu T., Liu K., Zhang M., Li H., Du H., Si C. Lignin-based electrodes for energy storage application // Industrial Crops and Products. – 2021. – Vol. 165. – P. 113425.

76 Chatterjee S., Saito T. Lignin-Derived Advanced Carbon Materials // Chemsuschem. – 2015. – Vol. 8. – P. 3941-3958.

77 Zhang R., Du Q., Wang L., Zheng Z., Guo L., Zhang X.Y., Yang X.L., Yu H.B. Unlocking the response of lignin structure for improved carbon fiber production and mechanical strength // Green Chemistry. – 2019. – Vol. 21. – P. 4981-4987.

78 Wang S., Bai J., Innocent M. T., Wang Q., Xiang H., Tang J., Zhu M. Lignin-based carbon fibers: Formation, modification and potential applications // Green Energy & Environment. – 2022. – Vol. 7. – P. 578-605.

79 Xabier E. and et.al. Lignin extraction and isolation methods // Lignin-Based Materials for Biomedical Applications. – Elsevier, 2021. – P. 61-104.

80 Zhu J., Yan C., Zhang X., Yang C., Jiang M., Zhang X. A sustainable platform of lignin: From bioresources to materials and their applications in rechargeable batteries and supercapacitors // Progress in Energy and Combustion Science. – 2020. – Vol. 76. – P. 100788.

81 Fodil Ch., Trache D., Brosse N., Benaliouche F., Tarchoun A.F. Comparison of the physicochemical properties and thermal stability of organosolv and kraft lignins from hardwood and softwood biomass for their potential valorization // Waste and Biomass Valorization. – 2020. – Vol. 11. – P. 6541-6553.

82 Abad-Fernandez N., Perez E., Martín A., Cocero M.J. Kraft lignin depolymerisation in sub- and supercritical water using ultrafast continuous reactors. Optimization and Reaction Kinetics // The Journal of Supercritical Fluids. – 2020. – Vol. 165. – P. 104940.

83 Bajpai P. Pulping Fundamentals // Biermann's Handbook of Pulp and Paper. – 2018. – Vol. 1. – P. 295-351.

84 Liu J., Li X., Li M., Zheng Y., Lignin biorefinery: Lignin source, isolation, characterization, and bioconversion // Advances in Bioenergy. – 2022. – Vol. 7. – P. 211-270.

85 Areskogh D., Li J., Gellerstedt G., Henriksson G. Structural modification of commercial lignosulphonates through laccase catalysis and ozonolysis // Industrial Crops and Products. – 2010. – Vol. 32, №3. – P. 458-466.

86 Aro T. Fatehi P. Production and application of lignosulfonates and sulfonated lignin // ChemSusChem. – 2017. – Vol. 10. – P. 1861-1877.

87 Mohamad A.N.A., Othman N., Hussin M.H., Sahakaro K., Hayeemasae N. Effect of extraction methods on the molecular structure and thermal stability of kenaf (Hibiscus cannabinus core) biomass as an alternative bio-filler for rubber composites // International Journal of Biological Macromolecules. – 2020. – Vol. 154. – P. 1255-1264.

88 Akhtar N., Gupta K., Goyal D., Goyal A. Recent Advances in Pretreatment Technologies for Efficient Hydrolysis of Lignocellulosic Biomass // Environ. Prog. Sustain. Energy. – 2016. – Vol. 35, №2. – P. 489-511.

89 Luck F.A. A review of industrial catalytic wet air oxidation processes //

Catal. Today. – 1996. – Vol. 27. – P. 195-202.

90 Alvira P., Tomas-Pejo E., Ballesteros M., Negro M.J. Pretreatment technologies for an efficient bioethanol production process based on enzymatic hydrolysis: A review // Bioresour. Technol. – 2010. – Vol. 101, №13. – P. 4851-4861.

91 Sun Y., Cheng J. Hydrolysis of Lignocellulosic Materials for Ethanol Production: A Review // Bioresour. Technol. – 2002. – Vol. 83. – P. 1-11.

92 Li J., Henriksson G., Gellerstedt G. Lignin depolymerization/ repolymerization and its critical role for delignification of aspen wood by steam explosion // Bioresour. Technol. – 2007. – Vol. 98. – P. 3061-3068.

93 Joffres B., Laurenti D., Charon N., Daudin A., Quignard A., Geantet C. Thermochemical Conversion of Lignin for Fuels and Chemicals: A Review // Oil Gas Sci. Technol. Rev. IFP Energies Nouv. – 2013. – Vol. 68, №4. – P. 753-763.

94 Güvenatam B., Heeres E.H.J., Pidko E.A., Hensen E.J.M. Hydrodeoxygenation of mono- and dimeric lignin model compounds on noble metal catalysts // Catal. Today. – 2016. – Vol. 259. – P. 460-466.

95 Dereca W., Nuruddin Md., Mahesh H., Alfred Tcherbi-Narteh, Shaik J. Extraction and characterization of lignin from different biomass resources //Journal of Materials Research and Technology. – 2015. – Vol. 4, №1. – P. 26-32.

96 Per T. The lignoboost process // Cellulose Chemistry and Technology. – 2010. – Vol. 44, №1. – P. 53-58.

97 Nasim R., Mohini S. Thermal and Physiochemical Characterization of Lignin Extracted from Wheat Straw by Organosolv Process // Journal of Polymers and the Environment. – 2018. – Vol. 26. – P. 3109-3116.

98 Lallave M., Bedia, J., Ruiz-Rosas R., Rodríguez-Mirasol J., Cordero T., Otero J. C., Marquez M., Barrero A., Loscerales I. G. Filled and hollow carbon nanofibers by coaxial electrospinning of alcell lignin without binder polymers // Advanced Materials. – 2007. – Vol. 19. – P. 4292-4296.

99 Theron S.A., Zussman E., Yarin A.L. Experimental investigation of the governing parameters in the electrospinning of polymer solutions // Polymer. – 2004. – Vol. 45. – P. 2017-2023.

100 Ramakrishna S., Fujihara K., Teo W-E., Lim T-C., Ma Z. An Introduction to Electrospinning and Nanofibers // World Scientific Publishing. – Singapore, 2005. – P. 396.

101 García-Mateos F. J., Berenguer R., Valero-Romero M. J., Rodríguez-Mirasol J., and Cordero T. Phosphorus functionalization for the rapid preparation of highly nanoporous submicron-diameter carbon fibers by electrospinning of lignin solutions // Journal of Materials Chemistry. – 2018. – Vol. 6, № 29. – P. 1219-1233.

102 Poursorkhabi V., Mohanty A. K., and Misra M. Electrospinning of aqueous lignin/poly(Ethylene Oxide) complexes // Journal of Applied Polymer Science. – 2015. – Vol. 132, №2. – P. 41260.

103 Svinterikos E., Zuburtikudis I., and Al-Marzouqi M. Electrospun Lignin-Derived Carbon Micro- and Nanofibers: A Review on Precursors, Properties, and Applications // ACS Sustainable Chemistry & Engineering. – 2020. – Vol. 8. – P. 13868-13893.

104 Sun J., Jiang H.R., Wu M.C., Fan X.Z., Chao C.Y.H., Zhao T.S. A novel

electrode formed with electrospun nano- and micro-scale carbon fibers for aqueous redox flow batteries // Journal of Power Sources. – 2020. – Vol. 470. – P. 228441.

105 Ali W., Shabani V., Linke M., Sayin S., Gebert B., Altinpinar S., Hildebrandt M. Gutmann J. S., Mayer-Gall T. Electrical conductivity of silver nanoparticle doped carbon nanofibres measured by CS-AFM // RSC Advances. – 2019. – Vol. 9, №8. – P. 4553-4562.

106 Su C., Tong Y., Zhang M., Zhang Y., Shao C. TiO_2nanoparticles immobilized on polyacrylonitrile nanofibers mats: a flexible and recyclable photocatalyst for phenol degradation // RSC Advances. – 2013. – Vol. 3. – P. 7503-7512.

107 Khayyam H., Jazar R.N., Nunna S., Golkarnarenji G., Badii K., Fakhrhoseini S.M., Kumar S., Naebe M. PAN precursor fabrication, applications and thermal stabilization process in carbon fiber production: Experimental and mathematical modelling // Progress in Materials Science. – 2020. – Vol. 107. – P. 100575.

108 Beck R. J., Zhao Y., Fong H., Menkhaus T. J. Electrospun Lignin Carbon Nanofiber Membranes with Large Pores for Highly Efficient Adsorptive Water Treatment Applications // Journal of Water Process Engineering. – 2017. – Vol. 16. – P. 240-248.

109 Kubo S., Kadla J. F. Kraft Lignin/Poly(Ethylene Oxide) Blends: Effect of Lignin Structure on Miscibility and Hydrogen Bonding // Journal of Applied Polymer Science. – 2005. – Vol. 98. – P. 1437-1444.

110 Hu S., Hsieh Y.-L. Ultrafine Microporous and Mesoporous Activated Carbon Fibers from Alkali Lignin // Journal of Materials Chemistry A. – 2013. – Vol. 1. – P. 11279.

111 Jia H., Sun N., Dirican M., Li Y., Chen C., Zhu P., Yan C., Zang J., Guo J., Tao J., Wang J., Tang F, Zhang X. Electrospun Kraft Lignin-Cellulose Acetate Derived a Nano Carbon Network as an Anode for High-Performance Sodium-Ion Batteries // ACS Applied Materials & Interfaces. – 2018. – Vol. 10. – P. 44368-44375.

112 Ma C., Li Z., Li J., Fan Q., Wu L., Shi J., Song Y. Lignin Based Hierarchical Porous Carbon Nanofiber Films with Superior Performance in Supercapacitors // Applied Surface Science. – 2018. – Vol. 456. – P. 568-576.

113 Cao Q., Zhang Y., Chen J., Zhu M., Yang C., Guo H., Song Y., Li Y., Zhou J. Electrospun Biomass Based Carbon Nanofibers as High-Performance Supercapacitors // Industrial Crops and Products. – 2020. – Vol. 148. – P. 112181.

114 Cao M., Cheng W., Ni X., Hu Y., Han, G. Lignin-Based Multi-Channels Carbon Nanofibers SnO_2 Nanocomposites for High-Performance Supercapacitors // Electrochimica Acta. – 2020. – Vol. 345. – P. 136172.

115 Svinterikos E., Zuburtikudis I., Al-Marzouqi M. Fabricating Carbon Nanofibers from a Lignin/r-PET Blend: The Synergy of Mass Ratio with the Average Fiber Diameter. Appl // Nanoscience. – 2020. – Vol. 10. – P. 1331-1343.

116 Scarica C., Suriano R., Levi M. Turri S., Griffini G. Lignin functionalized with succinic anhydride as building block for biobased thermosetting polyester coatings // ACS Sustainable Chemistry & Engineering. – 2018. – Vol. 6. – P. 3392-3401.

117 Khan I., Hararak B., Fernando G. F. Improved procedure for electro-spinning and carbonisation of neat solvent-fractionated softwood Kraft lignin // Scientific Reports. – 2021. – Vol. 11. – P. 16237.

118 Dastpak A., Lourençon T. V., Balakshin M., Farhan Hashmi S., Lundström M., Wilson B. P. Solubility study of lignin in industrial organic solvents and investigation of electrochemical properties of spray-coated solutions // Industrial Crops and Products. – 2020. – Vol. 148. – P. 112310.

119 Dastpak A., Lourençon T. V., Balakshin M., Farhan Hashmi S., Lundström M. Wilson B. P. Solubility study of lignin in industrial organic solvents and investigation of electrochemical properties of spray-coated solutions // Industrial Crops and Products. – 2020. – Vol. 148. – P. 112310.

120 Scarica C., Suriano R., Levi M., Turri S., Griffini G. Lignin functionalized with succinic anhydride as building block for biobased thermosetting polyester coatings // ACS Sustainable Chemistry & Engineering. – 2018. – Vol. 6. – P. 3392-3401.

121 Passoni V., Scarica C., Levi M., Turri S., Griffini G. Fractionation of Industrial Softwood Kraft Lignin: Solvent Selection as a Tool for Tailored Material Properties // ACS Sustainable Chemistry & Engineering. – 2016. – Vol. 4. – P. 2232-2242.

122 Kumar M., Hietala M., Oksman K. Lignin-Based Electrospun Carbon Nanofibers // Frontiers in Materials. – 2019. – Vol. 6. – P. 1-6.

123 Poursorkhabi V., Abdelwahab M. A., Misra M., Khalil H., Gharabaghi B., Mohanty A. K. Processing, Carbonization, and Characterization of Lignin Based Electrospun Carbon Fibers: A Review // Frontiers in Energy Research. – 2020. – Vol. 8, №208. – P. 1-24.

124 Huang X. Fabrication and properties of carbon fibers // Materials. – 2009. – Vol. 2. – P. 23692403.

125 Braun J.L., Holtman K.M., Kadla J.F. Lignin-based carbon fibers: Oxidative thermostabilization of kraft lignin // Carbon. – 2005. – Vol. 43. – P. 385-394.

126 Li Y., Cui D., Tong Y., Xu L. Study on structure and thermal stability properties of lignin during thermostabilization and carbonization // International Journal of Biological Macromolecules. – 2013. – Vol. 62. – P. 663-669.

127 Cho M., Karaaslan M., Chowdhury S., Ko F., Renneckar S. Skipping oxidative thermal stabilization for lignin-based carbon nanofibers // ACS Sustainable Chemistry & Engineering. – 2018. – Vol. 6. – P. 6434-6444.

128 Hu S., Hsieh Y.-L. Ultrafine microporous and mesoporous activated carbon fibers from alkali lignin // Journal of Materials Chemistry. – 2013. – P. 11279-11288.

129 Poursorkhabi V., Mohanty A. K., Misra M. Electrospinning of aqueous lignin/poly (ethylene oxide) complexes // Journal of Applied Polymer Science. – 2015. – Vol. 132. – P. 41260.

130 Schlee P., Herou S., Jervis R., Shearing P. R., Brett D. J. L., Baker D., Hosseinaei O., Tomani P., Mangir Murshed M., Li Y., Mostazo-López M. J., Cazorla-Amorós D., Jorge Sobrido A. B., Titirici M-M. Free-standing supercapacitors from Kraft lignin nanofibers with remarkable volumetric energy density // Chemical

Science. – 2019. – Vol. 10. – P. 2980-2988.

131 Ruiz-Rosas R., Bedia J., Lallave M., Loscertales I.G., Barrero A., Rodríguez-Mirasol J., Cordero T., The production of submicron diameter carbon fibers by the electrospinning of lignin // Carbon. – 2010. – Vol. 48. – P. 696-705.

132 Rodríguez-Mirasol J., Cordero T., Rodríguez J.J. High-temperature carbons from kraft lignin // Carbon. – 1996. – Vol. 34. – P. 43-52.

133 Aslanzadeh S., Ahvazi B., Boluk Y., and Ayranci C. Carbon fiber production from electrospun sulfur free softwood lignin precursors // Journal of Engineered Fibers and Fabrics. – 2017. – Vol. 12. – P. 33-43.

134 Bengtsson A., Hecht P., Sommertune J., Ek M., Sedin M., and Sjöholm E. Carbon fibers from lignin-cellulose precursors: effect of carbonization conditions // ACS Sustainable Chemistry & Engineering. – 2020. – Vol. 8. – P. 6826-6833.

135 Fang W., Yang S., Wang X.L., Yuan T.Q., and Sun R.C. Manufacture and application of lignin-based carbon fibers (LCFs) and lignin-based carbon nanofibers (LCNFs) // Green Chemistry. – 2017. – Vol. 19. – P. 1794-1827.

136 Турганбай А.Б. (Малтай А.Б.), Лесбаев Б.Т., Нажипкызы М., Джеффри Митчелл Создание наноструктурированных композитных материалов для хранения энергии // Горение и плазмохимия. – 2019. – № 17. – С. 158-166.

137 Турганбай А.Б. (Малтай А.Б.), Нажипкызы М., Жапарова А.А., Султахан Ш. Получение лигниновых волокон из опилок методом электроспиннинга // Вестник КазНИТУ. – 2021. – №4. – С. 127-132.

138 Малтай А., Жапарова А., Нажипкызы М. Получение волокон из лигнина методом электроспиннинга. Белая книга по нанотехнологиям, 2022. – С. 87-94.

139 Jung H.Y., Lee J.S., Han H.T., Jung J., Eom K., Lee J.T. Lignin-Based Materials for Sustainable Rechargeable Batteries // Polymers (Basel). – 2022. – Vol. 14, №4. – P. 673-696.

140 Uddin M.J., Alaboina P.K., Zhang L., Cho S.J. A low-cost, environment-friendly lignin-polyvinyl alcohol nanofiber separator using a water-based method for safer and faster lithium-ion batteries // Materials Science and Engineering. – 2017. – Vol. 223. – P. 84-90.

141 Zhao M., Wang J., Chong C., Yu X., Wang L., Shi Z. An electrospun lignin/polyacrylonitrile nonwoven composite separator with high porosity and thermal stability for lithium-ion batteries // RSC Advances. – 2015. – Vol. 5. – P. 101115-101120.

142 Wang S.X., Yang L., Stubbs L. P., Li X., He C. Lignin-Derived Fused Electrospun Carbon Fibrous Mats as High Performance Anode Materials for Lithium Ion Batteries // ACS Applied Materials Interfaces. – 2013. – Vol. 5. – P. 12275-12282.

143 Jia H., Sun N., Dirican M., Li Y., Chen C., Zhu P., Yan C., Zang J., Guo J., Tao J., Wang J., Tang F., Zhang X. Electrospun kraft lignin/cellulose acetate-derived nanocarbon network as an anode for high-performance sodium-ion batteries // ACS ACS Applied Materials Interfaces. – 2018. – Vol. 10, №51. – P. 44368-44375.

144 Jan J., Yu B., Shi Z., Wang C., Chong C. Lignin-based electrospun carbon nanofibrous webs as free-standing and binder-free electrodes for sodium ion batteries // Journal of Power Sources. – 2014. – Vol. 272. – P. 800-807.

145 Choi D.I., Lee J.N., Song J., Kang P.H., Park J.K., Lee Y.M. Fabrication of polyacrylonitrile/lignin-based carbon nanofibers for high-power lithium ion battery anodes // Journal of Solid State Electrochemistry. – 2013. – Vol. 17. – P. 2471-2475.

146 Nazhipkyzy M., Maltay A., Askaruly K., Assylkhanova D., Seitkazinova A., Mansurov Z. Biomass-Derived Porous Carbon Materials for Li-Ion Battery // Nanomaterials. – 2022. – Vol. 12, № 20. – P.3710.

147 Peuvot K., Hosseinaei O., Tomani P., Zenkert D., Lindbergh G. Lignin Based Electrospun Carbon Fiber Anode for Sodium Ion Batteries // Journal of The Electrochemical Society. – 2019. – Vol. 166. – P. 1984-1990.

148 Jiang L., Yuan L., Wang W., Zhang Q. Soft materials for wearable supercapacitors // Soft Science. – 2021. – Vol. 1, №5. – P. 1-34.

149 Schlee P., Hosseinaei O., Baker D., Landmer A., Tomani P., Mostazo-Lopez M., Cazorla-Amoros D., Herou S., Titirici M.-M. From Waste to Wealth: From Kraft Lignin to Free-Standing Supercapacitors // Carbon. – 2019. – Vol. 145. – P. 470-480.

150 García-Mateos F. J., Ruiz-Rosas R., María Rosas J., Morallon´ E., Cazorla-Amorós D., Rodríguez-Mirasol J., Cordero T. Activation of Electrospun Lignin-Based Carbon Fibers and Their Performance as Self-Standing Supercapacitor Electrodes // Separation and Purification Technology. – 2020. – Vol. 241. – P. 116724.

151 Perera Jayawickramage R.A., Balkus K.J., Ferraris J.P. Binder Free Carbon Nanofiber Electrodes Derived from Polyacrylonitrile-Lignin Blends for High Performance Supercapacitors // Nanotechnology. – 2019. – Vol. 30. – P. 355402.

152 Ma X., Kolla P., Zhao Y., Smirnova A.L., Fong H. Electrospun Lignin-Derived Carbon Nanofiber Mats Surface Decorated with MnO_2 Nanowhiskers as Binder-Free Supercapacitor Electrodes with High Performance // Journal of Power Sources. – 2016. – Vol. 325. – P. 541-548.

153 Yun S.I., Kim S.H., Kim D.W., Kim Y.A., Kim B.H. Facile Preparation and Capacitive Properties of Low-Cost Carbon Nanofibers with ZnO Derived from Lignin and Pitch as Supercapacitor Electrodes // Carbon. – 2019. – Vol. 149. – P. 637-645.

154 Zhang W., Yang P., Luo M., Wang X., Zhang T., Chen W., Zhou X. Fast Oxygen, Nitrogen Co-Functionalization on Electrospun Lignin-Based Carbon Nanofibers Membrane via Air Plasma for Energy Storage Application // Int. J. Biol. Macromol. – 2020. – Vol. 143. – P. 434-442.

155 Jeong J.H., Lee Y.H., Kim B.H. Relationship between Microstructure and Electrochemical Properties of 2lignin-Derived Carbon Nanofibers Prepared by Thermal Treatment // Synthetic Metals. – 2020. – Vol. 260. – P. 116287.

156 Guo C., Ma H., Zhang Q., Li M., Jiang H., Chen C., Wang S. Min, D. Nano MnO_2 Radially Grown on Lignin-Based Carbon Fiber by One-Step Solution Reaction for Supercapacitors with High Performance // Nanomaterials. – 2020. – Vol. 10. – P. 594.

157 Wei J., Geng S., Pitkanen O., Jarvinen T., Kordas K., Oksman K. Green Carbon Nanofiber Networks for Advanced Energy Storage // ACS Applied Energy Materials. – 2020. – Vol.3. – P. 3530-3540.

158 Yu B., Gele A., Wang L. Iron Oxide/Lignin-Based Hollow Carbon

Nanofibers Nanocomposite as an Application Electrode Materials for Supercapacitors // International Journal of Biological Macromolecules. – 2018. – Vol. 118. – P. 478-484.

159 Schlee P., Herou S., Jervis R., Shearing P. R., Brett D. J. L., Baker D., Hosseinaei O., Tomani P., Murshed M. M., Li Y., Mostazo-López M.J., Cazorla-Amorós D., Jorge Sobrido A.B., Titirici M-M. Free-Standing Supercapacitors from Kraft Lignin Nanofibers with Remarkable Volumetric Energy Density // Chemical Science. – 2019. – Vol. 10. – P. 2980-2988.

160 Wang L., Aorigele, Sun Y. Preparation of Iron Oxide Particle-Decorated Lignin-Based Carbon Nanofibers as Electrode Material for Pseudocapacitor // Journal of Wood Chemistry and Technology. – 2017. – Vol. 37. – P. 423-432.

161 Herou S., Crespo M., Titirici M. Investigating the Effects of Activating Agent Morphology on the Porosity and Related Capacitance of Nanoporous Carbons // Cryst. Eng. Comm. – 2020. – Vol. 22. – P. 1560-1567.

162 Sinha P., Banerjee S., Kar K.K. Activated Carbon as Electrode Materials for Supercapacitors // Handbook of Nanocomposite Supercapacitor Materials II. – 2020. – Vol. 302. – P. 113-144.

163 Surawan T., Priambodo P.S. Supercapacitor Based On Active Carbon Electrode: Review // 2019 16th International Conference on Quality in Research (QIR): International Symposium on Electrical and Computer Engineering. – Padang, Indonesia, 2019.

164 Luo L., Lan Y., Zhang Q., Deng J., Luo L., Zeng Q., Gao H., Zhao W. A review on biomass-derived activated carbon as electrode materials for energy storage supercapacitors // Journal of Energy Storage. – 2022. – Vol. 55. – P. 105839.

165 Sundriyal S., Shrivastav V., Pham H. D., Mishra S., Deep, A., Dubal D. P. Advances in bio-waste derived activated carbon for supercapacitors: Trends, challenges and prospective // Resources, Conservation and Recycling. – 2021. – Vol. 169. – P. 105548.

166 Mallakpour S., Sirous F., Hussain C. M. Sawdust, a versatile, inexpensive, readily available bio-waste: From mother earth to valuable materials for sustainable remediation technologies // Advances in Colloid and Interface Science. – 2021. – Vol. 295. – P. 102492.

167 Zhou Y., Li J., Hu S., Qian G., Shi J., Zhao S., Wang Y., Wang C., Lian J. Sawdust-Derived Activated Carbon with Hierarchical Pores for High-Performance Symmetric Supercapacitors // Nanomaterials. – 2022. – Vol. 12. – P. 810.

168 Thubsuang U., Laebang S., Manmuanpom N., Wongkasemjit S., Chaisuwan C. Tuning pore characteristics of porous carbon monoliths prepared from rubber wood waste treated with H_3PO_4 or NaOH and their potential as supercapacitor electrode materials // Journal of Materials Science. – 2017. – Vol. 52. – P. 6837-6855.

169 Phainuphong S., Taweekun J., Maliwan K., Theppaya T., Reza M.S., Azad A.K. Synthesis and Characterization of Activated Carbon Derived from Rubberwood Sawdust via Carbonization and Chemical Activation as Electrode Material for Supercapacitor // Journal of Advanced Research in Fluid Mechanics and Thermal Sciences. – 2022. – Vol. 94. – P. 61-76.

170 Quan C., Su R., Gao N. Preparation of activated biomass carbon from pine

sawdust for supercapacitor and CO_2 capture // International Journal of Energy Research. – 2020. – Vol. 44, №2. – P. 1-17.

171 Hamouda H.A., Abdu H.I., Hu Q, Abubaker M.A., Lei H., Cui S., Alduma A.I., Peng H., Ma G., Lei Z. Three -dim
electrode derived from acacia wood for high -per
in Chemistry. – 2022. – Vol. 10. – P. 1024047.

172 Eleri O.E., Azuatalam K.U., Minde MW., Trindade A. M., Muthuswamy N., Lou F., Yu Z. Towards high-energy-density supercapacitors via less-defects activated carbon from sawdust // Electrochimica Acta. – 2020. – Vol. 362. – P. 137152.

173 Nazhipkyzy M., Yeleuov M., Sultakhan Sh.T., Maltay A.B., Zhaparova A.A., Assylkhanova D.D., Nemkayeva R.R. Electrochemical Performance of Chemically Activated Carbons from Sawdust as Supercapacitor Electrodes // Nanomaterials. – 2022. – Vol. 12, №19. – P.3391.

174 Nazhipkyzy M., Assylkhanova D., Maltay A., Dinistanova B., Tureshova G., Issanbekova A., Kudyarova Zh. Use of Vegetable Raw Materials as Electrode Materials for Li-Ion Batter // Chemical Engineering. – 2022. – Vol. 95. – P. 247-252.

175 Boeriu C.G. et al. Characterisation of structure-dependent functional properties of lignin with infrared spectroscopy // Industrial Crops and Products. – 2004. – Vol. 20. – P. 205-218.

176 Tejado A., Pena C., Labidi J., Echeverria J.M., Mondragon I. Physico-chemical characterization of lignins from different sources for use in phenol-formaldehyde resin synthesis // Bioresour Technol. – 2007. – Vol. 98. – P. 1655-1663.

177 Lundquist K. NMR studies of lignins. Investigation of spruce lignin by 1H NMR spectroscopy // Acta Chem Scand. – 1980. – Vol. 34. – P. 21-26.

178 Saliba E.D., Rodriguez N.M., de Morais A., Piló-Veloso D. Ligninas: métodos de obtenção e caracterização química // Ciência Rural. – 2001. – Vol. 31, №5. – P. 917-928.

179 Lundquist K. Proton (1H) NMR spectroscopy // Methods in lignin chemistry. – Berlin: Springer, 1992. – P. 242-249.

180 Ji L., Zhang X. Manganese oxide nanoparticle-loaded porous carbon nanofibers as anode materials for high-performance lithium-ion batteries // Electrochem. Commun. – 2009. – Vol. 11. – P. 795-798.

181 Peng Y.T., Lo C.T. Effect of Microstructure and Morphology of Electrospun Ultra-Small Carbon Nanofibers on Anode Performances for Lithium Ion Batteries // J. Electrochem. Soc. – 2015. – Vol. 162. – P. 1085-1093.

182 Tao L., Huang Y., Yang X., Zheng Y., Liu C., Di M., Zheng Z. Flexible anode materials for lithium-ion batteries derived from waste biomass-based carbon nanofibers: I. Effect of carbonization temperature // RSC Adv. – 2018. – Vol. 8. – P. 7102-7109.

183 Lee Y.S., Ryu K.S. Study of the lithium diffusion properties and high rate performance of TiNb6O17 as an anode in lithium secondary battery // Sci. Rep. – 2017. – Vol. 7. – P. 16617.

184 Получение волоконных композитных материалов методом электроспиннинга и создание электродов на их основе для суперконденсаторов: отчет о НИР (заключит.) / рук. Нажипкызы М., 2022. – 71 с. – № АР08856321.

– № 0222РК00524.

185 Chengkai X., Subramani S., Seulgi J., Kim D. A sulfur self-doped multifunctional biochar catalyst for overall water splitting and a supercapacitor from Camellia japonica flowers // Carbon Energy. – 2022. – Vol. 4. – P. 491-505.

186 Ahmed S., Ahmed A., Rafat M. Investigation on activated carbon derived from biomass Butnea monosperma and its application as a high performance supercapacitor electrode // J. Energy Storage. – 2019. – Vol. 26. – P. 100988.

187 Cao L., Li H., Xu Z., Gao R., Wang S., Zhang G., Jiang S., Xu W., Hou H. Camellia pollen-derived carbon with controllable N content for high-performance supercapacitors by ammonium chloride activation and dual N-doping // Chem. Nano. Mat. – 2021. – Vol. 7. – P. 34-43.

188 Разработка и создание электродов для суперконденсаторов на основе наноструктурированных композитных материалов: отчет о НИР (промеж.) / рук. Малтай А.Б., 2022. – 71 с. – № АР14972938. – № 0322РК01343.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

ПАТЕНТЫ

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ РЕСПУБЛИКА КАЗАХСТАН

REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

ПАТЕНТ
PATENT

№ 35439

ӨНЕРТАБЫСҚА / НА ИЗОБРЕТЕНИЕ / FOR INVENTION

(21) 2020/0345.1

(22) 27.05.2020

(45) 31.12.2021

(54) Лигнинді наноталшықтарды алу тәсілі
Способ получения лигниновых нановолокон
Method for producing lignin nanofibers

(73) Қазақстан Республикасы Білім және ғылым министрлігінің "әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті" шаруашылық жүргізу құқығындағы республикалық мемлекеттік кәсіпорны (KZ)
Республиканское государственное предприятие на праве хозяйственного ведения "Казахский национальный университет имени аль-Фараби" Министерства образования и науки Республики Казахстан (KZ)
"Al-Farabi Kazakh National University" Republican State Enterprise on the Right of Economic Management of the Ministry of Education and Science of the Republic of Kazakhstan (KZ)

(72)

Тұрғанбай Анар Бұрхатқызы (KZ)	Turganbay Anar Burkhatkyzy (KZ)
Нажипқызы Меруерт (KZ)	Nazhipkyzy Meruyert (KZ)
Лесбаев Бахытжан Тастанович (KZ)	Lesbayev Bakhytzhan Tastanovich (KZ)
Сейтказинова Айгерім Рахатқызы (KZ)	Seitkazinova Aigerim Rakhatqyzy (KZ)

ЭЦҚ қол қойылды Е. Куантыров
Подписано ЭЦП Е. Куантыров
Signed with EDS Y. Kuantyrov

«Ұлттық зияткерлік меншік институты» РМК директоры
Директор РГП «Национальный институт интеллектуальной собственности»
Director of the «National Institute of Intellectual Property» RSE

Патентті күшінде ұстау ақысы уақытылы төленген жағдайда патенттің күші
Қазақстан Республикасының бүкіл аумағында қолданылады.

Патентке өнертабыстың толық сипаттамасы www.kazpatent.kz ресми сайтында
«Қазақстан Республикасының өнертабыстарының мемлекеттік тізілімі» бөлімінде қолжетімді.

* * *

Действие патента распространяется на всю территорию Республики Казахстан
при условии своевременной оплаты поддержания патента в силе.

Полное описание изобретения к патенту доступно на официальном сайте www.kazpatent.kz
в разделе «Государственный реестр изобретений Республики Казахстан».

* * *

Subject to timely payment for the maintenance of the patent in force
the patent shall be effective on the entire territory of the Republic of Kazakhstan.

Full description of the patent for invention are available on the official website www.kazpatent.kz
in the section «State Register of Inventions of the Republic of Kazakhstan».

Қазақстан Республикасы Әділет министрлігінің
«Ұлттық зияткерлік меншік институты» РМК
Нұр-Сұлтан қаласы, Мәңгілік Ел даңғылы, ғимарат 57А

РГП «Национальный институт интеллектуальной собственности»
Министерства юстиции Республики Казахстан
Город Нур-Султан, проспект Мангилик Ел, здание 57А

«National Institute of Intellectual Property» RSE,
Ministry of Justice of the Republic of Kazakhstan
Nur-Sultan, 57A Mangilik El Avenue

Тел./Tel.: +7 (7172) 62-15-15
E-mail: kazpatent@kazpatent.kz
Website: www.kazpatent.kz

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ

РЕСПУБЛИКА КАЗАХСТАН

REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

ПАТЕНТ
PATENT

№ 7505

ПАЙДАЛЫ МОДЕЛЬГЕ / НА ПОЛЕЗНУЮ МОДЕЛЬ / FOR UTILITY MODEL

(21) 2022/0726.2

(22) 24.08.2022

(45) 07.10.2022

(54) Гибридті суперконденсатордың электродын дайындау тәсілі
Способ изготовления электродов для гибридных суперконденсаторов
Method of manufacturing electrodes for hybrid supercapacitors

(73) Қазақстан Республикасы Білім және ғылым министрлігі Ғылым комитетінің «Жану проблемалары институты» шаруашылық жүргізу құқығындағы республикалық мемлекеттік кәсіпорыны (KZ)
Республиканское государственное предприятие на праве хозяйственного ведения «Институт проблем горения» Комитета науки Министерства образования и науки Республики Казахстан (KZ)
«Institute of Combustion Problems» Republican State Enterprise on the Right of Economic Management of the Committee of Science of the Ministry of Education and Science of the Republic of Kazakhstan (KZ)

(72)
Лесбаев Бахытжан Тастанович (KZ)
Әуелханқызы Мөлдір (KZ)
Рахымжан Нургали Балгабайұлы (KZ)
Устаева Гаухар Сакеновна (KZ)
Елеуов Мухтар Ауезович (KZ)
Толынбеков Айдос Бейбитбекулы (KZ)
Марал Еркебұлан Маралұлы (KZ)
Малтай Анар Бурхаткызы (KZ)

Lesbayev Bakhytzhan Tastanovich (KZ)
Auelkhankyzy Moldir (KZ)
Rakhymzhan Nurgali Balgabaiuly (KZ)
Ustayeva Gaukhar Sakenovna (KZ)
Yeleuov Mukhtar Auezovich (KZ)
Tolynbekov Aidos Beibitbekuly (KZ)
Maral Yerkebulan Maraluly (KZ)
Maltay Anar Burkhatkyzy (KZ)

ЭЦҚ қол қойылды
Подписано ЭЦП
Signed with EDS

Е. Оспанов
Е. Оспанов
Y. Ospanov

«Ұлттық зияткерлік меншік институты» РМК директоры
Директор РГП «Национальный институт интеллектуальной собственности»
Director of the «National Institute of Intellectual Property» RSE

Патентті күшінде ұстау ақысы уақытылы төленген жағдайда патенттің күші
Қазақстан Республикасының бүкіл аумағында қолданылады.

Патентке пайдалы модельдің толық сипатта масы www.kazpatent.kz ресми сайтында
«Қазақстан Республикасының пайдалы модельдерінің мемлекеттік тізілімі» бөлімінде қолжетімді

* * *

Действие патента распространяется на всю территорию Республики Казахстан
при условии своевременной оплаты поддержания патента в силе.

Полное описание полезной модели к патенту доступно на официальном сайте www.kazpatent.kz
в разделе «Государственный реестр полезных моделей Республики Казахстан».

* * *

Subject to timely payment for the maintenance of the patent in force
the patent shall be effective on the entire territory of the Republic of Kazakhstan.

Full description of the patent for utility model are available on the official website www.kazpatent.kz
in the section «State Register of Utility Models of the Republic of Kazakhstan».

Қазақстан Республикасы Әділет министрлігінің
«Ұлттық зияткерлік меншік институты» РМК
Астана қаласы, Мәңгілік Ел даңғылы, ғимарат 57А

РГП «Национальный институт интеллектуальной собственности»
Министерства юстиции Республики Казахстан
Город Астана, проспект Мангилик Ел, здание 57А

«National Institute of Intellectual Property» RSE,
Ministry of Justice of the Republic of Kazakhstan
Astana, 57A Mangilik El Avenue

Тел./Tel.: +7 (7172) 62-15-15
E-mail: kazpatent@kazpatent.kz
Website: www.kazpatent.kz